

**T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ODUNDA YANMAYI GECİKTİRİCİ EMPRENYE
MADDELERİNİN DIŞ ORTAM DAYANIMLARI**

Osman Emre ÖZKAN

Danışman	Prof. Dr. Hasan VURDU
II. Danışman	Prof. Dr. Ali TEMİZ
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Gökhan GÜNDÜZ
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Hüseyin YÖRÜR
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Alperen KAYMAKÇI
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Önder TOR

**DOKTORA TEZİ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

KASTAMONU – 2018

TEZ ONAYI

Osman Emre ÖZKAN tarafından hazırlanan "**Odunda Yanmayı Geciktirici Emprenye Maddelerinin Dış Ortam Dayanımları**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde savunulmuş ve **oy birliği** ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Orman Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalı**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman

Prof. Dr. Hasan VURDU
Kastamonu Üniversitesi

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Gökhan GÜNDÜZ
Bartın Üniversitesi

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Hüseyin YÖRÜR
Karabük Üniversitesi

Jüri Üyesi

Dr. Öğr. Üyesi Alperen KAYMAKÇI
Kastamonu Üniversitesi

Jüri Üyesi

Dr. Öğr. Üyesi Önder TOR
Kastamonu Üniversitesi

26/12/2018

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Hasbi YAPRAK

TAAHHÜTNAME

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildirir ve taahhüt ederim.



Osman Emre ÖZKAN

ÖZET

Doktora Tezi

ODUNDA YANMAYI GECİKTİRİCİ EMPRENYE MADDELERİNİN DIŞ ORTAM DAYANIMLARI

Osman Emre ÖZKAN
Kastamonu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Orman Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hasan VURDU

II. Danışman: Prof. Dr. Ali TEMİZ

Odunun yangına karşı güvenli bir şekilde kullanımını sağlamak amacıyla yanmaya karşı koruyucu önlemlerin alınması büyük önem taşımaktadır. Odunda yangına karşı koruyucu olarak alınabilecek en önemli tedbirlerden biri odunun yanmayı geciktiriciler ile muamele edilmesidir. Ancak, yanmayı geciktirici inorganik emprenye maddelerinin yıkanmaya karşı dayanımının düşük olması bu maddelerin dış ortamda kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu çalışmada, karaçam (*Pinus nigra* ssp. *pallasiana*) odunu %10, %20 ve %30 oranlarında hazırlanan inorganik yangın geciktiriciler (di-amonyum fosfat, boraks ve borik asit) ve kullanılan glikoz ile emprenye edilmiştir. Daha sonra odunlar Maillard reaksiyonu için 1 saat süre ile 120, 150 ve 180 °C sıcaklıkta ısı uygulamasına tabi tutulmuştur. Karaçam odun numunelerinin pH değeri, kristalite oranı, yıkanma miktarı, yoğunluğu, su alması, hacimsel genişlemesi, mekanik direnç özellikleri, renk değişimleri ve termal özellikleri incelenmiştir. İstatistik sonuçlarına göre yıkanma direnci, termal dayanım, su alma ve hacimsel genişleme açısından en iyi performansı veren ısı işlem sıcaklığı olarak 180 °C tespit edilmiştir. Ancak, 180 °C’de gibi yüksek sıcaklıklarda ısı işleme tabi tutulan emprenyeli odunun pH’ı ve eğilme direnci gibi mekanik özellikleri bir miktar düşük çıkmıştır. Bundan dolayı, ahşap birleştirmelerinde korozyona dayanıklı bağlantı elemanlarının kullanılması önerilmektedir. Sonuç olarak yanmayı geciktirici emprenye işlemi ve ardından yapılan ısı uygulamasının dış ortamda kullanılacak karaçam odunları için uygulanabilir olduğu kanaatine varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Yanmayı geciktirici, emprenye, yaşlandırma, karaçam

2018, 137 sayfa
Bilim Kodu: 1204

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

THE PERFORMANCE OF FIRE RETARDANT TREATED WOOD IN OUTDOOR CONDITIONS

Osman Emre ÖZKAN
Kastamonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Forest Industrial Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hasan VURDU

Co-Supervisor: Prof. Dr. Ali TEMİZ

Abstract: It is very important to take fire safety and prevention measures in order to ensure safety in the usage of wood against fire. One of the most important precautions is to impregnation of wood with fire retardants. However, there is a limitation of using fire retardant for wood in outdoor environment because of the low leach resistance of the inorganic fire retardants. In this study, black pine (*Pinus nigra* ssp. *pallasiana*) wood was impregnated with 10%, 20% and 30% aqueous solution of fire retardants (di-ammonium phosphate, borax and boric acid) along with the Maillard reaction agent (glucose) mixture. Then, heat treatment was applied on the wood samples at 120, 150 and 180 °C for 1 hour. Both Impregnated and heat treated black pine wood specimens was evaluated for the pH value, crystallinity ratio, leaching rate, density, water absorption, volumetric swelling, mechanical properties, color changes and thermal properties. The statistical analyses indicated that the temperature of heat treatment at 180 °C had better performance of leach resistance, thermal properties, water absorption and volumetric swelling. Conversely, pH value and mechanical properties as bending strength of the impregnated wood that was heat treated at this temperature exhibited the lower performance. Therefore, it is recommended that the corrosion-resistant fasteners can be used as having the acidic pH value which affects fastener performance in the wooden joints. It is concluded that heat treatment is applicable for fire retardant treated black pine wood to be used in the external environment.

Key words: Fire retardants, impregnation, weathering, black pine

2018, 137 pages

Science Code: 1204

TEŞEKKÜR

Doktora tez danışmanlığımı üstlenerek çalışmalarımın her aşamasında yardım ve tecrübelerini esirgemeyen ve kendime örnek edindiğim Sayın Hocalarım Prof. Dr. Hasan VURDU ve Prof. Dr. Ali TEMİZ 'e, ayrıca, bilgi ve tavsiyelerinden yararlandığım Sayın Hocalarım, Prof. Dr. Gökhan GÜNDÜZ, Prof. Dr. Hüseyin SİVRİKAYA, Doç. Dr. Hüseyin YÖRÜR, Dr. Öğr. Üyesi Alperen KAYMAKÇI, Dr. Öğr. Üyesi Önder TOR laboratuvar çalışmalarında yardımcı olan Arş. Gör. Dr. Ahmet CAN, Arş. Gör. Çağrı OLGUN, Arş. Gör. Mustafa ÖNCEL, Dr. Öğr. Üyesi Özkan EVCİN ve diğer emeği olan hocalarıma teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımda bana yardımlarını esirgemeyen tüm mesai arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmanın hazırlanmasında başta Kastamonu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine ve Merkezi Laboratuvarına teşekkür ederim. Ayrıca, bu doktora çalışması TUBİTAK 2211-D sanayiye yönelik doktora burs programı kapsamında desteklenmiştir. Bundan dolayı TUBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Her zaman bana manevi ve maddi destek olarak çalışmalarımı teşvik eden Eşim Kübra'ya, kızım Zehra'ya ve bütün Aileme sonsuz teşekkürlerimi tüm kalbimle sunarım.

Osman Emre ÖZKAN
Kastamonu, Aralık, 2018

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ ONAYI.....	ii
TAAHHÜTNAME.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
TABLolar DİZİNİ	xii
GRAFİKLER DİZİNİ.....	xiii
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	4
2.1. Kullanılan Ağaç Malzeme Özellikleri.....	4
2.2. Karaçam.....	4
2.3. Odunun Anatomik Yapısı.....	6
2.4. Odunun Kimyasal Yapısı	7
2.4.1. Selüloz	7
2.4.2. Hemiselüloz	7
2.4.3. Lignin.....	8
2.4.4. Ekstraktifler ve İnorganik Maddeler.....	9
2.5. Odunun Yanması ve Isı ile Olan Reaksiyonu	10
2.5.1. Odunda Tutuşma.....	13
2.5.2. Isı ve Alev Yayılması	15
2.5.3. Duman ve Zehirli Gaz Oluşumu.....	16
2.5.4. Kor Halinde Yanma ve Kömürleşme	16
2.5.5. Hemiselüloz ve Selülozun Pirolyzi.....	17
2.5.6. Ligninin Pirolyzi.....	21
2.6. Ahşap Binalarda Yangın Güvenliği	22
2.7. Yanmayı Geciktiricilerin Tarihsel Gelişimi	25
2.8. Yanmayı Geciktirici Emprenye Maddeleri	26
2.8.1. Yanmayı Geciktirici Emprenye Maddelerinin Etki Mekanizmaları	27
2.8.2. Organik Yanmayı Geciktiriciler	28
2.8.3. İnorganik Yanmayı Geciktiriciler.....	30
2.8.4. Di-amonyum Fosfat.....	31
2.8.5. Borik Asit/Boraks	33
2.8.6. Glikoz	35
2.8.7. Yanmayı Geciktirici Emprenye Maddeleri ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	35
2.8.8. Yanmayı Geciktirici Emprenye Maddelerinin Odun Üzerindeki Etkileri	38
2.9. Maillard Reaksiyonu	45

3. YÖNTEM.....	46
3.1. Ağaç Malzeme.....	46
3.2. Emprenye Maddeleri	46
3.3. Emprenye Yöntemi.....	46
3.4. Isı Uygulaması.....	47
3.5. Kimyasal Deneyler	48
3.5.1. Odun ve Emprenye Çözeltileri pH Ölçümü	48
3.5.2. Kristalinite Tayini	49
3.6. Fiziksel Deneyler.....	50
3.6.1. Yıkanma Deneyi ve ICP Analizi	50
3.6.2. Tam Kuru Yoğunluk Tayini	51
3.6.3. Hacimsel Genişleme ve Su Alma Tayini.....	51
3.7. Mekanik Deneyler	52
3.7.1. Statik Eğilme Direnci	52
3.7.2. Statik Eğilmede Elastikiyet Modülü	53
3.7.3. Liflere Paralel Basınç Direnci	53
3.8. Hızlandırılmış Yaşlandırma Deneyi	54
3.8.1. Renk Ölçümü	55
3.9. Termogravimetrik Analiz (TGA)	56
3.10. İstatistiksel Yöntem	57
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	58
4.1. Odunda Retensiyon Oranları	58
4.2. Yanmayı Geciktirici İşlemlerin Odunun pH Değeri Üzerine Etkisi	59
4.3. Yanmayı Geciktirici İşlemlerin Selülozun Kristalin Özellikleri Üzerine Etkisi	61
4.4. Yanmayı Geciktirici İşlemlerin Odunun Yıkanma Özellikleri Üzerine Etkisi	66
4.5. Yıkanma Sonrası Odunda Kalan Fosfor ve Bor Miktarı	73
4.6. Odunun Tam Kuru Yoğunluğu, Su Alma Oranı ve Hacimsel Genişlemesi	78
4.6.1. Tam Kuru Odun Yoğunluğu Varyans Analizi.....	80
4.6.2. Su Alma Oranı Varyans Analizi	82
4.6.3. Hacimsel Şişme Varyans Analizi	84
4.7. Yanmayı Geciktirici İşlemlerin Odunun Mekanik Dirençleri Üzerine Etkisi	87
4.7.1. Statik Eğilme Direnci Varyans Analizi	88
4.7.2. Statik Eğilmede Elastikiyet Modülü Varyans Analizi.....	91
4.7.3. Liflere Paralel Basınç Direnci Varyans Analizi	93
4.8. Hızlandırılmış Yaşlandırmanın Odunun Renk Özellikleri Üzerine Etkisi.....	96
4.9. Yanmayı Geciktirici İşlemlerin Odunun Termal Özellikleri Üzerine Etkisi	112
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	120
KAYNAKLAR	123
ÖZGEÇMİŞ	135

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Al	Alüminyum
AS	Amonyum sülfat
ASTM	Amerikan test ve malzeme kurumu
AWPA	Amerika odun koruma birliği
B	Bor
BA	Borik asit
BX	Boraks
C	Karbon
CCB	Bakır krom bor
CLA	Çapraz lamine ahşap
cm	Santimetre
DAP	Di-amonyum fosfat
Fe	Demir
H	Hidrojen
Hg	Civa
HG	Homojen gruplar
ICP-OES	İndüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
K	Potasyum
Lin (cps)	Logarithm of intensity (counts per second)
LOI	Limit oksijen indeksi
LPBD	Liflere paralel basınç direnci
LVL	Tabakalı ahşap kaplama
M.Ö	Milad öncesi
MAP	Mono-amonyum fosfat
MDF	Orta yoğunluklu liflevha
mm	milimetre
Na	Sodyum
O	Oksijen
OSB	Yönlendirilmiş yonga levha
P	Fosfor
pH	Suyun asit ve alkalitesini anlatan logoritmik ölçü birimi
S	Sülfür
SED	Statik eğilme direnci
SEEM	Statik eğilmede elastikiyet modülü
TGA	Termogravimetrik analiz
TG-MS	Termogravimetri- kütle spektrometrisi
Ti	Titanyum
TS	Türk standartı
UV	Mor ötesi
W/mK	Isı iletkenlik katsayısı
XRD	X-ışınları difraktometresi
Zn	Çinko
ΔE	Toplam renk değişimi
$\bar{x}$	Ortalama değer

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Odun ve bileşenlerinin termogravimetrik diyagramı	12
Şekil 2.2. Ksilozun piroliz reaksiyonları.....	18
Şekil 2.3. Selülozun piroliz aşamaları.....	19
Şekil 2.4. Selülozun hidrolizi sonucu oluşan 3 farklı glukozan ünitesi	20
Şekil 2.5. Glukozan ünitesinin hidroliz reaksiyonu	21
Şekil 2.6. Binalarda yangın aşamaları.....	24
Şekil 2.7. Bazı yapı malzemelerinin ısıya karşı direnci	25
Şekil 2.8. Yanmayı geciktiricilerle farklı maddeler ile muamele edilmiş odunların termogravimetrik analizi	33
Şekil 4.1. L*, a*, b* renk koordinatları	96

TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Odunun farklı sıcaklıklardaki ısı ile olan tepkimesi	13
Tablo 2.2. Bazı yapı malzemelerinin ısı iletkenliği	14
Tablo 3.1. Isı uygulaması parametreleri.....	47
Tablo 4.1. Karaçam odununun pH değerleri.....	59
Tablo 4.2. Selüloz kristalinite oranları	62
Tablo 4.3. Yanmayı geciktirici uygulanmış numunelerde yıkanma miktarları (ppm)	66
Tablo 4.4. Isıl işlem uygulaması ve yıkanma sonrası odunlardaki fosfor ve bor miktarı (%).....	73
Tablo 4.5. Deney grubu özelliklerine göre odunun yoğunluk (gr/cm ³), su alma (%) ve hacimsel şişme değerleri (%)	78
Tablo 4.6. Yoğunluk değerleri varyans analizi	79
Tablo 4.7. Yoğunluk değerleri Duncan testi	80
Tablo 4.8. Su alma oranı varyans analizi	81
Tablo 4.9. Su alma deneyi Duncan testi.....	83
Tablo 4.10. Hacimsel şişme sonuçları varyans analizi	84
Tablo 4.11. Hacimsel şişme Duncan testi	85
Tablo 4.12. Mekanik direnç değerleri (N/mm ²)	86
Tablo 4.13. Statik eğilme direnci varyans analizi	88
Tablo 4.14. Statik eğilme direnci Duncan testi	89
Tablo 4.15. Statik eğilmede elastikiyet modülü varyans analizi.....	91
Tablo 4.16. Statik eğilmede elastikiyet modülü Duncan testi.....	92
Tablo 4.17. Liflere paralel basınç direnci deneyi varyans analizi.....	94
Tablo 4.18. Liflere paralel basınç direnci deneyi Duncan testi.....	95
Tablo 4.19. Hızlandırılmış Yaşlandırma Deneyi Renk Değerleri.....	96
Tablo 4.20. Renk değişimi	98
Tablo 4.21. Emprenye ve ısıl işlem sonrası toplam renk değişimi varyans analizi	102
Tablo 4.22. Emprenye ve ısıl işlem sonrası toplam renk değişimi Duncan testi	103
Tablo 4.23. 0-300 saat yaşlandırma sonucu toplam renk değişimi varyans analizi	107
Tablo 4.24. 0-300 saat yaşlandırma sonucu toplam renk değişimi Duncan testi	108
Tablo 4.25. 300-600 saat yaşlandırma varyans analizi	112
Tablo 4.26. 300-600 saat yaşlandırma Duncan testi	113
Tablo 4.27. 0-600 saat yaşlandırma varyans analizi	117
Tablo 4.28. 0-600 saat yaşlandırma Duncan testi	118
Tablo 4.29. TGA deney sonuçları	119

GRAFİKLER DİZİNİ

	Sayfa
Grafik 4.1. Grafik 4.1. Karaçam odununun deney grup özelliklerine göre pH değişimi	60
Grafik 4.2. %10, %20 ve %30 oranlarında yanmayı geciktirici karışım ile emprenye edilmiş ve 120°C’de ısı uygulaması yapılmış numunelerde XRD analizi.....	63
Grafik 4.3. %10, %20 ve %30 oranlarında yanmayı geciktirici karışım ile emprenye edilmiş ve 150°C’de ısı uygulaması yapılmış numunelerde XRD analizi.....	64
Grafik 4.4. %10, %20 ve %30 oranlarında yanmayı geciktirici karışım ile emprenye edilmiş ve 180°C’de ısı uygulaması yapılmış numunelerde XRD analizi.....	65
Grafik 4.5 Sadece 120, 150 ve 180°C’de ısı uygulaması yapılmış numunelerde XRD analizi.....	65
Grafik 4.6. 6 saat sonunda yıkanan fosfor miktarı	68
Grafik 4.7. 24 saat sonunda yıkanan fosfor miktarı	69
Grafik 4.8. 7 gün sonunda yıkanan fosfor miktarı	70
Grafik 4.9. 6 saat sonunda yıkanan bor miktarı	71
Grafik 4.10. 24 saat sonunda yıkanan bor miktarı	72
Grafik 4.11. 7 gün sonunda yıkanan bor miktarı	72
Grafik 4.12. Isı uygulaması sonrası odunda kalan fosfor miktarı	75
Grafik 4.13. Isıl uygulaması sonrası odunda kalan bor miktarı	75
Grafik 4.14. Yıkanma deneyi sonucu odunda kalan fosfor miktarı (%)	77
Grafik 4.15. Yıkanma deneyi sonucu odunda kalan bor miktarı (%)	77
Grafik 4.16. Tam kuru odun yoğunluğu	80
Grafik 4.17. Statik eğilme direnci	88
Grafik 4.18. Statik eğilmede elastikiyet modülü.....	91
Grafik 4.19. Liflere paralel basınç direnci	94
Grafik 4.20. Emprenye ve ısı uygulaması sonrası odunda toplam renk değişimi (ΔE^*)	100
Grafik 4.21. 300 saat yaşlandırma sonrası renk değişimi (ΔL^*).....	102
Grafik 4.22. 300 saat yaşlandırma sonunda renk değişimi (Δa^*)	103
Grafik 4.23. 300 saat yaşlandırma sonunda renk değişimi (Δb^*)	104
Grafik 4.24. 300 saat yaşlandırma sonunda renk değişimi (ΔE^*).....	105
Grafik 4.25. 600 saat yaşlandırma sonunda renk değişimi (ΔL^*).....	107
Grafik 4.26. 600 saat yaşlandırma sonunda renk değişimi (Δa^*)	108
Grafik 4.27. 600 saat yaşlandırma sonunda renk değişimi (Δb^*)	109
Grafik 4.28. 600 saat yaşlandırma sonunda renk değişimi (ΔE^*).....	110
Grafik 4.29. %10, %20 ve %30 oranlarında emprenye edilmiş ve 120°C’de ısı uygulaması yapılmış numunelerde yanma sonucu ağırlık kaybı	115
Grafik 4.30. %10, %20 ve %30 oranlarında emprenye edilmiş ve 150°C’de ısı uygulaması yapılmış numunelerde yanma sonucu ağırlık kaybı	115
Grafik 4.31. %10, %20 ve %30 oranlarında yanmayı geciktirici karışım ile emprenye edilmiş ve 180°C’de ısı uygulaması yapılmış numunelerde TG analizi.....	116

GRAFİKLER DİZİNİ DEVAMI

	Sayfa
Grafik 4.32. Sadece %10, %20 ve %30 oranlarında yanmayı geciktirici karışım ile emprenye edilmiş numunelerde TG analizi	117
Grafik 4.33. Sadece 120 °C, 150 °C ve 180°C’de ısı uygulaması yapılmış numunelerde TG analizi	117

FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

	Sayfa
Fotoğraf 2.1. Avrupa ve Amerika'daki yüksek katlı ahşap yapılar	23
Fotoğraf 3.1. X-ışınları difraktometresi (XRD)	49
Fotoğraf 3.2. Inductively coupled plasma (ICP) cihazı	50
Fotoğraf 3.3. Statik eğilme direnci ve elastikiyet modülü deney cihazı	53
Fotoğraf 3.4. Liflere paralel basın direnci deneyi	54
Fotoğraf 3.5. Hızlandırılmış (UV) yaşlandırma cihazı	55
Fotoğraf 3.6. Renk ölçüm cihazı	56
Fotoğraf 3.7. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı.....	57

1. GİRİŞ

İnsanoğlunun ahşabı geçmişten günümüze kadar çok farklı alanlarda değişik şekillerde kullandığı bilinmektedir. Hatta Anadolu’da ahşabın beşikten mezara ihtiyaç duyulan önemli bir malzeme olarak ifade edildiği değişik tabirler kullanılmaktadır. Bunun yanında, ahşabın kullanımını kısıtlayıcı faktörler arasında en önemli faktör olarak ahşabın yanma özelliği bilinmektedir. Ahşabın yangınlara karşı güvenli bir şekilde kullanımını sağlamak amacıyla yanmaya karşı koruyucu önlemleri belirlemeye yönelik çalışmalara hız kazandırılması büyük önem taşımaktadır. Günümüzde gelişen ahşap yapı teknolojileri ile son yıllarda tüm Dünya’da kullanımı hızla artmakta olan tabakalanmış kereste (glulam), çapraz lamine ahşap (CLT) ve ahşap beton kompozit (WCC) gibi ahşap yapı malzemelerin sadece mantar ve böcek tahribatlarına karşı dayanıklı hale getirmenin yanında yanmaya karşı koruyucu önemlerin alınmış olması gerekmektedir. Ayrıca, son yıllarda lamine ahşaptan yapılan I- kirişlerin ahşap konut inşaatlarında kullanımının hızlı bir şekilde arttığı bilinmektedir (1). Çünkü, yanmayı geciktirici kimyasal maddeler ile emprenye edilen I-kirişlerin diğer yanmayan yapı malzemeleri ile rekabet edebilir bir özellik kazandığından bunlara alternatif bir malzeme olacağı tahmin edilmektedir. Benzer şekilde, yanmayı geciktirici emprenye maddeleri ile muamele edilmiş olan çatı elemanları ve bina dış cephe kaplaması gibi dış ortam şartlarına uygun odun ürünlerinin kullanımı artış göstermektedir (1, 2).

Yanmayı geciktirici kimyasallar ile muamele edilmiş ahşabın kullanım yeri olarak yangın kapıları, dekoratif paneller, iç döşeme ürünleri, stadyumlar, çatı iskeletleri, zemin döşemeleri, sanat galerileri ve depolar gösterilebilir. Ounda yanmayı geciktirici olarak kullanılan kimyasallardan bazıları sodyum klorid, sodyum dikromat, sodyum tetraborat, borik asit, boraks, mono-amonyum fosfat, di-amonyum fosfat, amonyum sülfat, çinko klorür’dür (3). Bunlar arasında en yaygın olarak kullanılan yanmayı geciktirici inorganik emprenye maddeleri mono-amonyum fosfat (MAP), di-amonyum fosfat (DAP), amonyum sülfat, boraks ve borik asittir (4). Fosfor içeren amonyum tuzları MAP ve DAP ahşaba uygulanmasının kolaylığı ve etkinliğinin yüksek olması bakımından genellikle tercih edilmektedir (5). Buna

karşın, söz konusu bu amonyum tuzları uygulandığı odunlardan dış ortam şartlarında kolaylıkla yıkanması, rutubetini artırması, zaman ile odunun asitliğini artırarak korozyona ve odunda direnç düşüşlerine neden olmaktadır. Fakat, yanmayı geciktirici olarak di-amonyum fosfat (DAP) iç ortamda kullanılacak ahşabın emprenyesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (6). Buna karşın, dış ortamda kullanılacak ağaç malzemedede DAP'ın kullanılması su ile yıkanmasının kolaylığı, metal bağlantı elemanlarında korozyon oluşturmaması, odun mekanik dirençlerini azaltması ve mantar zararlılarına karşı koruma sağlayamaması nedeni ile uygun bulunmamaktadır (4). Özellikle, di-amonyum fosfat gibi geleneksel yanmayı geciktirici inorganik tuzlar dış ortamda kullanıldıklarında odundan su ile çözünüp etkinliklerini zamanla kaybetmektedirler. Son yıllarda, bor bileşiklerinin kompozit malzemelerin yanmaya karşı dayanımını artırmada ve biyolojik zararlılara karşı korumasındaki etkisinin belirlenmesiyle birlikte kullanımı giderek artmaktadır (7). Ayrıca, çevre sağlığı bakımından bor bileşiklerinin endüstride kullanımı esnasında herhangi bir tehlikesi de bulunmamaktadır (1, 2).

Yıkanmaya dayanıklı amino reçine sistemlerinden oluşan üre, melamin ve siyanogüinidin polimerleştirme ve direk selüloza bağlanma sayesinde suya dayanıklı yanmayı geciktiricilerdir (6). Ancak, odunda kullanılan amino reçine tipi yanmayı geciktiricilerin pahalı olması ve çevreye zararlı olması gibi dezavantajları yüzünden daha ekonomik ve çevreye zararsız olan di-amonyum fosfat, boraks ve borik asit gibi inorganik tuzların suya karşı dayanımını artırmak amacıyla yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Sonuç olarak, suda çözünen yanmayı geciktirici emprenye maddelerinin kullanım miktarlarının yakın gelecekte artacağı tahmin edilmektedir. Yalnız, söz konusu suda çözünen yanmayı geciktirici emprenye maddelerinin seçiminde yıkanmaya karşı dayanıklı olanlar ile emprenye yönteminin seçimine özen gösterilmelidir.

Odunda kullanılan yanmayı geciktirici maddelerin performansı; tutuşabilirlik, alev yayılma hızı, duman oluşumu ve oluşan gazların zehirlilik etkisi gibi farklı yöntemler ile tespit edilmektedir (7). Bir taraftan, yanmayı geciktiricilerin odun üzerinde tutuşma ve alev yayılmasındaki etkisi olumlu sonuçlar vermesine karşın, diğer

tarafından duman oluşumu ve zehirli gaz salınımı bakımından insan sağlığına zararlı etkisi söz konusu olabilmektedir (8). Genel bir kural olarak, a) düşük sıcaklıklarda erime etkisi gösteren, b) yanma esnasında yoğun duman üreten ve c) zehirli buhar salınımı yapan herhangi bir yangın geciktirici kimyasal madde odunun korunmasında kullanılmamalıdır (3). Buna ilave olarak, ahşaba uygulanmak üzere seçilen yanmayı geciktirici kimyasalların odunda meydana getirebileceği fiziksel, mekanik değerleri, su alıp verme ve yaşlandırma özelliklerinin belirlenmesi de ayrıca tavsiye edilmektedir.

Bu doktora tez çalışmasının amacı, karaçam odununa uygulanan yanmayı geciktirici emprenye maddelerinin yıkanmaya karşı direnç kazanması için glikozun ısıtılması işlemi yardımıyla yapılan Maillard reaksiyonunun odunda meydana getirdiği dış ortam koşullarına karşı dayanım özelliklerinin laboratuvar ortamında belirlenmesidir. Bu amacı gerçekleştirmek için, yanmayı geciktirici emprenye işleminden sonra Maillard reaksiyonu için ısıtılması işlemi uygulanan karaçam odununun bazı fiziksel ve mekanik özellikleri ile yaşlandırmaya karşı dayanım özellikleri belirlenmiştir. Burada yapılan deneyler sonucu odunun; yoğunluğu, su alması, hacimsel genişlemesi, yıkanma özellikleri (ICP), statik eğilme direnci, statik eğilmede elastikiyet modülü ve liflere paralel basınç direnci özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca, pH ölçümü, kristallite ölçümleri X-ışınları difraktometresi (XRD) cihazı ile ve odunda meydana getirdiği termal özellikleri tespit etmek için termogravimetrik analiz (TGA) deneyleri yapılmıştır. İlave olarak, yanmayı geciktirici uygulamasının dış ortam performansını belirlemek için hızlandırılmış yaşlandırma deneyi uygulanmıştır. Hızlandırılmış yaşlandırma deneyi ile birlikte odun numunelerinde meydana gelen renk değişimleri ise renk ölçüm cihazı ile tespit edilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Kullanılan Ağaç Malzeme Özellikleri

Bu çalışmada, Türkiye’de doğal olarak yetişen karaçam (*Pinus nigra*) odunu kullanılmıştır. Bilindiği üzere Dünyada özellikle Kuzey Yarımkürede geniş bir coğrafi yayılışa sahip olan çam türleri koniferler içerisinde 40’dan fazla türle temsil edilmesiyle en zengin bir ağaç türü olarak bilinmektedir. Çam türleri daimi yeşil ağaç veya ender olarak ağaççık halinde bulunur. Genç yaşlarda dallar gövdeye çevrel olarak dizilmekte ancak, ileri yaşlarda dağılan tepe formu oluşmakta ve dalların dizilişi bozulmaktadır. Ağaç yaşlandıkça kabuğu kalınlaşır ve bazı türlerinde derin çatlaklar oluşturmaktadır. Kağıt üretiminden kerestelik odun üretimine kadar geniş bir yelpazede kullanım alanı bulan çam odunları genel olarak homojen bir yapıya sahiptir. Bunun yanında, çam ağaçlarından odun dışı orman ürünleri olarak terebentin yağı, çam yağı, odun katranı, kolofan ve reçine elde edilmektedir (9, 10).

Çamlar yapraklarındaki iletim demeti sayısına, odun özelliklerine ve kozalak özelliklerine göre; a) yumuşak çamlar, b) sert çamlar olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Türkiye’de doğal olarak yetişen 5 çam türü bulunmaktadır. Bu çam türlerinin hepsi sert çamlar grubuna girmektedir (9). Türkiye’de doğal olarak yetişen çam türlerinin sırası ile yayılış alanları kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) 5,6 milyon ha., karaçam (*Pinus nigra* Arnold.) 4,25 milyon ha., sarıçam (*Pinus silvestris* L.) 1,5 milyon ha., fıstık çamı (*Pinus pinea* L.) 90 bin ha.ve Halep çamı (*Pinus halepensis* Mill.) 715 ha. şeklindedir (11, 12).

2.2. Karaçam

Karaçam’ın (*Pinus nigra* ssp. *pallasiana*) doğal yayılış alanı olarak, Türkiye, Avrupa, Balkanlar ve Kuzeybatı Afrika olarak görülmektedir. Türkiye’de doğal olarak yetişen karaçam 4,25 milyon hektar (genel ormanlık alana oranı %19) yayılış alanı ile iğne yapraklı ağaçlar içerisinde kızılçamdan sonra en fazla yayılışı göstermektedir (11).

Karaçamın Türkiye’de dört varyetesi bulunmaktadır. Bu varyeteler; Anadolu karaçamı (*Pinus nigra* ssp. *pallasiana* var. *pallasiana*), ebe karaçamı (*Pinus* ssp. *pallasiana* var. *şeneriana*), büyük kozalaklı karaçam (*Pinus* ssp. *pallasiana* var. *yaltirikiana*), ehrami karaçamı (*Pinus* ssp. *pallasiana* var. *pyramidata*)’dır (9, 11, 13).

Karaçam (*Pinus nigra* Arnold. subsp. *pallasiana* (Lamb.) Holmboe) ülkemizin doğal çam türleri arasında en yaygın ve ekonomik açıdan da en önemli türlerinden biridir. Ülkemiz ormanlarının bulunduğu tüm coğrafik bölgelerde % 19’lık alanda doğal yayılışa sahip olan karaçam, kurak ve verimsiz sahaları yeniden ormanlaştırma çalışmalarında stepe en fazla giren tür olması nedeniyle, en çok tercih edilen çam türlerimizden biridir. Ülkemizde 1994 yılı sonuna kadar 400.000 hektar karaçam ağaçlandırması yapılmış olup, bu toplam yapılan ağaçlandırma alanlarının % 34’ünü teşkil etmektedir (14–16).

Karaçam 400-2100 m yükseltiler arasında Türkiye’nin hemen hemen her bölgesin de görülmektedir. Yaşlı karaçam ağacının kabuğu derin çatlaklı, kalın ve boz rengindedir. Genellikle, karaçam ağacı 40 metreye kadar boy ve 1 metreden çok çap yapabilen silindir biçiminde düzgün gövdeye sahiptir. Toprak isteği bakımından fazla seçici olmayan karaçamın büyümesi genç yaşlarda daha hızlı olmaktadır. Derin topraklarda kazık kök, sıg ve sert topraklar da kalp kök sistemini geliştirme özelliğine sahiptir. Dona ve kuraklığa dayanıklı olan karaçam odunları sert, dayanıklı, çivi ve vida tutma direnci iyi ve işlenmesi kolay olduğundan yaygın bir şekilde yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır (12). Karaçam odunu reçineli olduğundan bazı kullanım yerleri için dikkatli olunmalıdır.

Öz odunu koyu renkli olan karaçam diri odunu kırmızımsı ve sarımsı renktedir. Koyu renkli öz oduna sahiptir. Karaçam ağacı yaşlandıkça diri odun kısmı daralmaktadır. Öz ışınları radyal kesitte görülmeyecek kadar belirsiz iken teğet kesitte ise kahverengi şeritler şeklinde görülmektedir. Karaçam odununun boyuna traheidleri ile paranşim hücreleri arasındaki karşılaşma yeri geçitleri pencere tipindedir (17).

2.3. Odunun Anatomik Yapısı

Traheid hücre çeperinin farklı boyut ve özellikteki tabakalardan oluştuğu bilinmektedir. Hücre çeper tabakaları, selüloz fibrillerinin farklı şekilde düzenlenmiş olmaları ve kimyasal bileşenlerinin farklı olması nedeni ile birbirinden ayrılmaktadır. Odunda hücre tabakası primer çeper ile başlar. Primer çeperde selüloz fibrilleri ince ve örgü şeklindeki tabakalar halindedir. Bu fibril düzeni, primer çeperin yüzey alanı bakımından genişlemesine imkân sağlamaktadır (18). Primer çeperden sonra sekonder çeper tabakaları oluşmaktadır. Buna karşın, parانشim ve epitel hücreleri sadece primer hücre çeperinden oluşmaktadır. Traheid hücrelerinde sekonder çeper S₁, S₂ ve S₃ adı verilen tabakalarından meydana gelmektedir (19).

İki komşu hücrenin primer çeperleri orta lamel tabakası ile birbirine bağlanmaktadır. Orta lamelden komşu hücre çeperlerine geçiş belirgin değildir. Bu nedenle orta lamel ve komşu iki hücrenin primer çeperlerinin oluşturduğu tabaka tek bir isim verilerek bileşik orta lamel olarak bilinmektedir (18).

S₁ tabakasında mikrofibriller hücre eksenine ile 50° ile 60° derecelik bir açı yapmaktadır. Ayrıca, mikrofibriller birbirine paralel olacak şekilde uzanmaktadırlar. Sekonder çeperin en kalın ve en fazla selüloz içeren tabakası S₂ tabakasıdır. Bu tabakada mikrofibriller, hücre eksenine ile 10° ile 30° arasında açı yaparak uzanmaktadır. Sekonder çeperin en içte ve ince tabakası S₃ tabakasıdır. S₃ tabakası mikrofibrilleri hücre eksenine ile 60°-90° arasında açı yapmaktadır (20).

Hücre çeperinde bulunan tabakalardaki mikrofibrillerin hücre eksenine ile belli bir açı yaparak ilerlemesi odun hücrelerine direnç kazandırmaktadır. S₂ tabakasındaki mikrofibrillerin hücre eksenine ile hemen hemen paralel seyretmesi hücreye liflere paralel yöndeki gerilmelere karşı direnç kazandırır. S₁ tabakasındaki mikrofibrillerin ise hücre eksenine ile daha dik açı yapması odun hücrelerine enine yönde çekme direnci sağlamaktadır (18).

2.4. Odunun Kimyasal Yapısı

2.4.1. Selüloz

Selüloz molekülünün yapı taşları 1,4- β -glikozidik bağlarla bağlanmış glikoz anhidrit birimlerinden oluşur. Selüloz molekülü, 2 mol glikoz ünitesinden 1 mol suyun ayrılması ve ardı ardına sıralanan birimlerin birbirlerine 180° dönmesi sonucu meydana gelir. Doğal selüloz molekülünde yapı taşlarının sayısı yani polimerleşme derecesi 15.000'e kadar ulaşır. Selüloz molekülü doğrusal ve doğal bir polimer olup üzerinde oksitlenmeye karşı hassas olan hidroksil grupları bulunur. Bu grupların sayısı ortadaki anhidro glikoz birimlerinde üç tane, uçlardaki birimlerde ise 4 tane dir. Bu hidroksil grupları başka selüloz birimlerindeki hidroksil gruplarıyla bağlanma özelliğine sahiptir. Literatürde bu bağlara hidrojen bağları denilmekte olup, glikoz halkasının 3 nolu yerinde bulunan hidroksil grubunun, komşu glikoz halkasının halka oksijenine bağlanmasıyla oluşan hidrojen bağına moleküller içi, 6 nolu karbon atomuna bağlı olan hidroksil grubunun komşu selüloz molekülünün köprü oksijenine bağlanmasıyla oluşan hidrojen bağına da moleküller arası hidrojen bağları adı verilir (21).

Selülozun molekül yapısı selülozun sadece kimyasal özelliklerini değil ayrıca mekanik ve fiziksel özellikleriyle lifsel yapısını da belirler. Selülozda da diğer tüm hidrofilik polimerlerde olduğu gibi elementer fibril oluşturma eğilimi vardır. Elementer fibriller, aynı yönde uzanmış olan molekül zincirlerinin birbirlerine güçlü hidrojen bağlarıyla bağlanması ile oluşur. Elementer fibrillerde selüloz molekülleri tamamen düzenli, kısmen düzenli ve düzensiz kısımlarda oluşur. Düzenli kısımlar kristalit, düzensiz kısımlar ise amorf adını alır. Kristalit ve amorf kısımlar arasında kesin sınırlar bulunmamaktadır. Selüloz zinciri bu amorf ve kristal kısımlar arasından geçerek bu kısımları birbirine kovalent bağlarla bağlamaktadır (21).

2.4.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz odun hücre çeperinde bulunan polisakkaritlerin % 35-50'sini, toplam kuru ağırlığın % 20-35'ini oluşturmaktadır (19). Hemiselülozlar, çok daha kısa moleküler zincirlere sahip olmaları, molekül zincirlerinin dallanmış halde olmaları ve çeşitli şeker birimlerinin bileşimi şeklinde olmaları sebebiyle selülozlardan ayrılmışlardır. Hemiselülozlar pentozlar, hegsozlar, hegzüronik asitler ve deoksi hegsozlar şeklinde alt gruplara ayrılan şeker birimlerinden oluşmaktadır (18).

Hemiselülozlar üç boyutlu düzlemde dallanmış polimerler olup hücre çeperinde fibriller ve mikrofibriller arasındaki boşluklarda bulunur. Dolayısıyla hemiselülozlar hidrofobik lignin ile hidrofilik özellikteki selülozun birlikteliğini sağlamaktadır. Hemiselülozlar selülozda olduğu gibi kristal yapıya değil amorf yapıya sahiptirler (22).

2.4.3. Lignin

Kompleks organik bir polimer olan lignin üç boyutlu fenilpropan ünitelerinden oluşmaktadır. Lignin odun hücre ve orta lamellerinde bulunmaktadır. Hücreler arasındaki orta lamelde bulunan lignin hücrelerin bir arada kalmasına yardımcı olur. Hücre çeperinde bulunan lignin, hücreye sertlik verme, basınç direncini artırma ve hidrofobik yani su itici özellik kazandırmada etkili olmaktadır (23). Ligninin iğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunlarının hücre çeperlerinde bulunma oranları değişiklik göstermektedir. Lignin ağacın dip ve en üst bölgeleri, gövdenin en iç kısımları, ayrıca iğne yapraklı ağaçlarda dallar, kabuk ve basınç odununda daha fazla oranlarda bulunmaktadır (18).

Odunun en önemli bileşenlerinden biri olan lignin iğne yapraklı ağaç odunlarının %30'unu, yapraklı ağaç odunlarının da % 20'sini oluşturmaktadır (24). Lignin amorf ve hoş kokulu yapıya sahip bir bileşik olup selüloz gibi kristal yapıya sahip değildir. Selüloz yakıldığında geniz yakıcı bir koku verirken, lignin yakıldığında hoş bir koku vermektedir. Lignin selüloza göre çok az polimerleşmiş bir yapıya sahip olup bundan dolayı daha az molekül ağırlığına sahiptir (25). Molekül düzeyindeki kimyasal yapısı tam olarak açıklığa kavuşamamış ligninin polimerizasyon derecesi de tam olarak

belirli değildir. Lignin, selüloz ve hemiselüloz gibi hidrofilik (su alan) özellikte olmayıp hidrofobik (su iten) özellik gösterir. Ligninin bu özelliği ile odun sert ve katı bir görünüme sahip olmaktadır. Yoğunluğu $1,37 \text{ g/cm}^3$ olan ligninin yumuşamaya başladığı sıcaklık değeri 135 C° 'nin üzerinde olup bu sıcaklığın üzerinde lignin termoplastik fenol reçinesi gibi davranmaktadır (24).

Odun hücre çeper iskeleti selülozdan oluşmakta ve lignin sayesinde hücre çeperinin odunlaşması sağlanmaktadır. Selüloz odunda eğilme ve çekme direncini sağlamakta, lignin de basınca karşı dayanım özelliği kazandırmaktadır. Yüksek boylu ağaçların kendi ağırlıklarını rahatça taşıyabilmesi ligninin bu özelliği sayesinde (22).

Lignin iki ana gruba ayrılmıştır. İğne yapraklı ağaçlarda bulunan “guayasil lignini” ve yapraklı ağaçlarda bulunan “guayasil-siringil lignin” dir. Yıllık bitkilerde bulunan lignin, yapraklı ağaçlardaki lignine benzemektedir (24).

Lignin iğne yapraklı ağaçlarda en fazla orta lamelde bulunmaktadır. Sekonder çeperin lignin oranı yaklaşık % 22 civarındadır. Orta lameldeki lignin oranı yaklaşık % 70 civarı olmasına rağmen bu miktar tüm hücre çeperindeki ligninin ancak % 19-22'sini oluşturmaktadır. Bunun nedeni orta lamelin sekonder çeperden çok daha ince olmasıdır. Ancak, yapraklı ağaçlarda ligninin büyük oranda sekonder çeperde yer aldığı bilinmektedir (21).

2.4.4. Ekstraktifler ve İnorganik Maddeler

Ekstraktif maddeler genellikle odun ağırlığının %3 ile %8' ini oluşturmaktadırlar. Ekstraktifler içerisinde; sıvı yağ, reçine, vaks, yağ, tanen, şeker, nişasta, boya maddeleri, pektin, protein, zambak ve organik asitler gibi maddeler bulunmaktadır. Ekstraktif maddeler hücre çeperinde değil, daha çok hücre boşluklarında bulunmaktadır. İğne yapraklı ağaç odunlarında genellikle önemli miktarda reçineli madde (yağ ve reçine) bulunur, bu da eter ekstraktında yüksek oranların çıkmasına sebep olmaktadır. Ladinde, bu reçineli maddenin miktarı genellikle % 1'den düşük iken, çamlarda reçine oranı % 2-6 kadardır (22).

Odunda bulunan inorganik maddeler, organik maddelerin yakılmasından sonra geride kalan külün bileşimidir. Ilıman bölgelerde yetişen ağaçların odunlarında yaklaşık % 0,1-1,0 arasında kül bulunurken, tropikal bölgelerde yetişen ağaçların odunlarında % 5 oranında mineral madde yani kül bulunmaktadır. Odunun içerdiği kül miktarı, ağacın yetiştirme yerine ve iklimine bağlı olarak değişmektedir. Ağacın mineral madde bakımından en zengin kısımları sırasıyla yapraklar, kabuk, kökler, dallar ve gövde şeklinde sıralanmaktadır. Ilıman bölgelerdeki ağaç odunlarında külün ara bileşenleri kalsiyum, potasyum ve magnezyum gibi toprak alkali metalleridir. Ayrıca kül içerisinde, mangan, sodyum ve fosfor gibi elementleri içeren bileşikler bulunur. Külün yaklaşık % 50'sini kalsiyum bileşikleri oluşturur. Ayrıca odunda çok az miktarda B, Al, Fe, Zn, Cu, Ti gibi elementler de bulunmaktadır. Tropik bölgelerde yetişen ağaçların odunlarında külün büyük bir kısmını silisyum bileşikleri oluşturur (22).

2.5. Odunun Yanması ve Isı ile Olan Reaksiyonu

Odunun yanma süreci üç aşamadan oluşmaktadır. Bunlar; ısınma evresi, ısısal bozulma ve yanma evreleridir. Birinci aşamada; odunun sıcaklığı dışarıdaki bir ısı kaynağının etkisi ile artırılmaktadır. Sıcaklığın artması ile birlikte odundaki kimyasal bağlarda kopmalar meydana gelmektedir. Kimyasal bağların kopması sonucu odunda ısı artışı hızlanmaktadır. Eğer bu ısısal bozulma oksijensiz veya çok az oksijenli bir ortamda meydana gelirse buna piroliz denilmektedir. Odunda, piroliz olayı sırasında ortaya çıkan uçucu gazlar yanıcı özellikte olup tutuşması için ortamda oksijenin bulunması ve tutuşma sıcaklığının yeterli olması gerekmektedir. Bu şartların sağlanması ile birlikte ekzotermik reaksiyon olan yanma olayı başlamaktadır. Gaz fazında meydana gelen ekzotermik reaksiyon sonucu oluşan ısı odunda piroliz reaksiyonunu da desteklemektedir. Böylece, daha fazla miktarda uçucu gaz açığa çıkmaktadır.

Ağaç malzemedeki yanma, yüksek sıcaklık derecelerinde meydana gelen kimyasal bir olay olup, fotosentez ile depolanan kimyasal enerjinin radyan (ışın), kinetik ve termal enerjiye dönüşmesi olayıdır. Genel olarak fotosentez ve yanma olaylarının kimyasal denklemleri;

a) Fotosentez: $6\text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O} + \text{Güneş enerjisi} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 673 \text{ Kalori}$

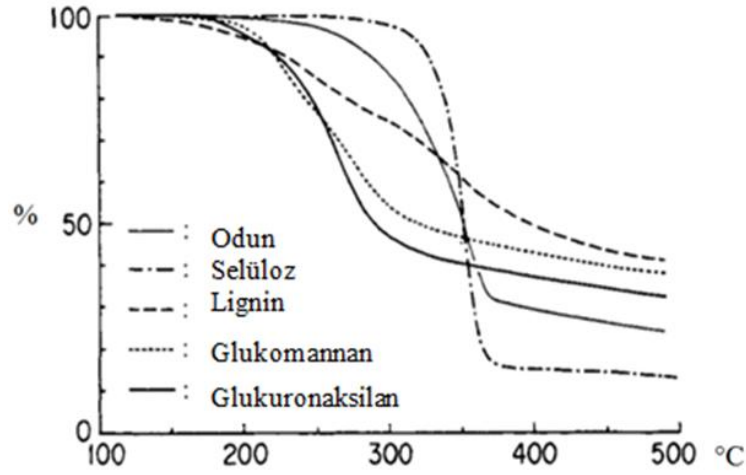
$n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - n(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow n(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \text{ Selüloz}$

b) Yanma: $n(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) + \text{O}_2 + \text{Tutuşma sıcaklığı} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Isı}$ şeklindedir (26, 27).

Fotosentezde enerjinin oluşması ve birikimi yıllar almasına karşın, yanma olayında enerji çok hızlı bir şekilde açığa çıkmaktadır. Ancak, yanmanın meydana gelebilmesi için yanıcı madde, oksijen ve en düşük tutuşma sıcaklığının varlığı gerekmektedir. Sıcaklık, oksijen ve yanıcı madde dengesindeki değişiklikler ise yanmanın şiddetini belirlemektedir. Malzemenin tutuşmasına engel olmak veya mevcut bir yanmayı durdurmak için bu üç öğeden birini ortadan kaldırmak ya da aralarındaki dengeyi bozmak gerekmektedir (28).

Günümüzde binaların iç kısımlarında kullanılan odun ve odun esaslı ürünlerin yangının büyümesine olan katkısında odunun rutubet miktarı, yoğunluğu ve ısı iletkenliği gibi fiziksel özellikleri etkili olmaktadır. Bunun yanında odunun 1) tutuşma, 2) ısı yayılma miktarı, 3) alev yayılma indeksi, 4) duman ve zehirli gaz oluşumu, 5) alevin şiddetlenme noktası ile 6) kömürleşme oranı yangının büyümesine etki etmektedir. Özellikle, ilk dört madde yangın esnasında önemli kriterler olup yanma süresiyle ilişkilendirilmektedir. Söz konusu bu altı faktörden ilk dördü yangında son derece önem arz etmekte ve süre ile birlikte ifade edilmektedir (28).

Şekil 2.1.'de yer alan termogravimetrik analiz (TGA) sonucuna göre odun, selüloz, hemiselüloz ve lignindeki termal degradasyonun her birinin farklı sıcaklıklarda meydana geldiği görülmüştür (8).



Şekil 2.1. Odun ve bileşenlerinin termogravimetrik diyagramı

Odunun oda sıcaklığından 100 °C'ye kadar ısıtılması esnasında hemen hemen herhangi bir kimyasal reaksiyon meydana gelmemektedir. 100 °C gibi bir sıcaklıkta sadece odundaki rutubet ve uçucu yağlar buharlaşmaktadır. Sıcaklık biraz daha artırılarak 200 °C'ye çıkıldığında ise odundaki kimyasal bağlarda dehidrasyon reaksiyonları ile birlikte kopmalar ve yavaş yavaş bozulma reaksiyonları oluşmaktadır. 250 °C'de ise bütün odun bileşenleri termal bozulmaya maruz kalmaktadır (7). Odunun kendi kendine yanabilmesi için sıcaklığın yaklaşık 275°C'ye çıkarılması gerekmektedir (29). 300 ile 375 °C arasında karbonhidrat bileşenlerinin çoğu bozulmakta ancak, geriye lignin kalmaktadır (30).

Odun bileşenlerinin düşük sıcaklıklardaki termal dayanım sıralaması; hemiselüloz < lignin < selüloz şeklinde olurken, yüksek sıcaklıklarda ise; hemiselüloz < selüloz < lignin şeklinde bir sıralanış söz konusudur. Hemiselülozların termal bozunması 180-200 °C'de başlamaktadır. Selülozun termal bozunması 210-220 °C'de başlayıp 270-280 °C'de en yüksek seviyeye çıkmakta ve 300 °C ile 340 °C arasında tamamlanmaktadır. Lignin ise 220 °C ile 280 °C arasında bozunmaya başlayıp 400 °C ile 450 °C arasında bozunmanın tamamlandığı bildirilmektedir (31).

Hızlı pirolizde, hemiselülozun bozunması ile metanol, asetik asit, furan ve furfural açığa çıkmaktadır. Selülozun bozunması ile levoglukosan (1,6- anhidro-beta-D glukopiranoz) açığa çıkmaktadır. Ligninin bozunması ile açığa çıkan fenoller, ksilenoller, guaiakoller, kresoller ve katesoller gibi aromatik parçalar hızlı piroliz ürünleridir. 400 °C ile 500 °C arasında karbonizasyonun tamamlanmasıyla ve tutuşucu gazların uzaklaşması sonucu geriye odun kömürü kalmaktadır (32). Tablo 2.1.'de odunun farklı sıcaklıklardaki ısı ile olan tepkimesi ve oluşan ürünler verilmektedir (29, 33).

Tablo 2.1. *Odunun farklı sıcaklıklardaki ısı ile olan tepkimesi*

SICAKLIK	OLUŞAN REAKSİYONLAR
<200 °C	Odun bu sıcaklıklarda ağırlık kayıplarına maruz kalmaktadır. Yavaş devam eden piroliz sonucu ortama yanıcı olmayan karbon dioksit, formik asit, asetik asit ve su buharı vermektedir.
200-260 °C	Ekzotermik reaksiyonlar başlaması ile birlikte uçucu gazlar ve yüksek kaynama noktasına sahip katran açığa çıkmaktadır. Ayrıca, düşük kaynama noktasına sahip hidrokarbonların olduğu lokal yerlerde yanma olayı görülebilmektedir.
275-280 °C	KontROLSÜZ olarak yüksek miktarda ısı açığa çıkmaktadır. Metanol, etanoik asit türevleri olan gaz ve sıvı ürünler açığa çıkmaktadır.
>280 °C	Odundan gaz çıkışı artmaktadır. Bunun yanında, kömür oluşumu da hızlanmaktadır.
>300 °C	Bu aşamada, ortamda yeterli oksijen var ise açığa çıkan gaz karşımı tutuşabilmektedir. Ancak, yanma olayı odunun kendinden ziyade bir miktar yüzeyden yukarıda gerçekleşmektedir. Isı kaynağı odundan uzaklaştırılsa dahi odun yanmasına devam etmektedir. Odunun özelliklerine bağlı olarak yanma olayı 300-400 °C arasında devam etmektedir. Bu süreç odunun tüm bileşenlerinin ve uçucu gazların 450 °C'ye kadar ısınmasına kadar devam etmektedir.
>450 °C	Odundan geriye kömürleşmiş tabaka kalır. Daha ileriki reaksiyonlarda ise karbondioksit, karbon monoksit ve su oksidasyona uğramaktadır.

2.5.1. Odunda Tutuşma

Odunun tutuşma sıcaklığı, çevre şartları ve odunun sıcaklığa maruz kalma şiddetine bağlı olarak, odun özellikleri ile ilgili diğer faktörlerden de etkilenmektedir. Bu faktörler genel olarak; ağaç türü, yoğunluk, rutubet miktarı, malzeme kalınlığı ve yüzey alanı, yüzey absorpsiyonu, piroliz karakteristikleri, ısı iletkenliği, spesifik ısı ve ekstraktif madde miktarıdır. Rutubet ve yoğunluk gibi odunun fiziksel özelliklerinin farklılık göstermesi bakımından tüm odun türleri için ortak bir tutuşma

sıcaklığı yoktur. Bunun için, tutuşma ile ilgili yapılacak hesaplamalarda kullanılabilecek net bir tutuşma değerini vermek mümkün değildir. Selülozik maddelerin radyan ısıtılması (ısının belirli dalga boyları arasında ışıma ile transferi) sonucu kontrolsüz geçici tutuşma sıcaklığı 600 °C olarak tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, selülozik maddelerin konveksiyonel (taşınım yoluyla) ısıtılması sonucu elde edilen kontrollü tutuşma sıcaklığı 270 °C ile 470 °C aralığında belirlenmektedir. Odun tutuştuğunda yüzeyinde alevin ilerleme hızı büyük ölçüde odunun ısı iletimine ve ısı kapasitesine bağlıdır. Ayrıca, odun yoğunluğu ile alev yayılma hızı arasında ters bir ilişki bulunmaktadır (34, 35).

Yanıcı malzemeler yangın sonucu tutuştuklarında yakınlarında bulunan diğer yanıcı malzemeleri tutuşturmak için gerekli olan sıcaklığa çıkararak yangının devam etmesine ve büyümesine neden olacak ısı enerjisini ortama vermektedirler. Odunun kalori değerinin ortalama 18600-19750 kJ/kg arasında olduğu bilinmektedir. Bu kalori değerinin yarısı veya üçte ikisi odunun yanması esnasında ortama verilirken, geri kalan ısı enerjisi kor halindeki yanma sırasında serbest kalmaktadır (35).

Odunun yukarıda açıklanan kompleks yapısı yanma davranışının matematiksel bir fonksiyon olarak açıklanmasını zorlaştırmaktadır. Odun özellikleri lif yönü ile birlikte değişmektedir. Örneğin, liflere paralel termal iletkenlik değeri liflere dik iletkenlik değerinin yaklaşık iki katıdır. Gaz permeabilitesinde daha da büyük farklar vardır. Liflere paralel yöndeki gaz permeabilitesi, liflere dik yöndeki gaz permeabilitesinin 10^4 katıdır (36). Dolayısı ile uçucu maddelerin odundan lif yönü doğrultusunda uzaklaşmaları daha kolaydır. Yanan bir tomruk enine kesitinde oluşan yoğun alevlerin nedeni olarak yanıcı uçucu gazların bu noktalardan daha fazla miktarda çıkması gösterilebilir (37).

Ağaç malzemenin ısı iletkenliği, çelik ve bakır ile kıyaslandığında çeliğin %0,4'ü, bakırın %0,05'i kadardır (3). Bu nedenle ağaç malzeme, yalıtım malzemelerinden olan mantar ve alçı plasterle ile aynı yalıtım malzemeleri grubuna girmektedir (4). Tablo 2.2.'de normal oda sıcaklığında bazı yapı malzemelerinin ısı iletkenlik değerleri verilmiştir (35).

Tablo 2.2. Bazı yapı malzemelerinin ısı iletkenliği

Malzeme	W/mK
Alüminyum	208
Çelik	45,4
Çimento, kum ve taş	1,5-2,3
Tuğla	0,69
Alçı	0,43
Ahşap (liflere paralel)	0,23-0,42
Ahşap (liflere dik)	0,09-0,165
Amyant (asbest)	0,115
İzolasyon lif levhası	0,039-0,046

2.5.2. Isı ve Alev Yayılması

Odunun yanması sırasında görülen alev, odun yüzeyi dışına yayılan gaz ortamında meydana gelmektedir. Yanma olayının devamı için yüzeyde görülen bu alevden malzeme yüzeyine yeterli ısının taşınması gerekmektedir. Aksi takdirde yanma olayı durmaktadır. Bu nedenle, büyük boyutlu ahşap konstrüksiyonlar yangın sırasında dış tabakada oluşan kömür tabakası sayesinde yeterli ısının iç kısımlara ulaşamadığı için yanmaya daha dayanımlı olmaktadır. Odundan ayrılan yanıcı gazlar, odun yüzeyinden serbest kalarak havaya karıştığında, ortamın sıcaklığına bağılı olarak alev kaynaklı veya kaynaksız tutuşabilme özelliğindedir (28).

Ağaç malzeme yüzeyinde alevin yayılması bir uçtan diğeri uca bir seri tutuşma olayı ile gerçekleşir ve bu olayda yanan kısım bitişik yanmayan kısım için bir tutuşma başlatıcısı durumundadır. Ancak, bu olay odunun yoğunluğu, anatomik özellikleri ve kimyasal bileşimi gibi faktörler ile ilişkilidir. Yanmayı geciktirici kimyasal işlemler odun kökenli ürünlerin termik bozunmalarını değiştirerek malzemenin tutuşmasını geciktirme ve alevin yayılmasını önlemede başarılı olmaktadır (34).

2.5.3. Duman ve Zehirli Gaz Oluşumu

Odunda tam bir yanmanın gerçekleşmesi, kontrollü koşullarda bile güçtür. Bu nedenle malzemenin yanması az veya çok dumanlı olup, kısmi yanmadan çıkan katı ve sıvı partiküller yanma gazlarına karışmaktadır. Duman zararlı ve zehirli maddeleri içermesinden ve görmeyi engellemesinden dolayı tehlikelidir. Dumanla ilgili iki genel yaklaşım vardır. Bunlardan birincisi; duman oluşumunu engellemektir. Diğeri ise, oluşan dumanının kontrol altına alınmasıdır. Duman akışının kontrolü uzun ve geniş binaların inşasında ve tasarımında önemli bir konudur (38).

Yanan eşyalardan çıkan gazların ne derece zehirli olduğu önemli bir konudur. Yangınlarda yaşamını yitirenlerin %75-80'inin alevle temas etmemesine rağmen, dumana ve zehirli gazlara maruz kalmaları neticesinde ya da mevcut oksijenin tükenmesinden dolayı öldükleri tespit edilmiştir (34).

Ağaç malzemenin hızlı pirolizi, yavaş pirolize oranla yanma ısını arttırdığından daha az kömürleşmeye ve daha fazla yanıcı gaz çıkmasına yol açmaktadır. Yavaş piroliz de ise, daha fazla kömürleşme ve daha az yanıcı gaz çıkışı olmaktadır. Odunda, selülozun yanması ile çoğu tutuşucu özellikte gazların çıkışına ve ligninin yanmasıyla da kor halinde yanan maddelerin oluşmasına neden olmaktadır (39).

2.5.4. Kor Halinde Yanma ve Kömürleşme

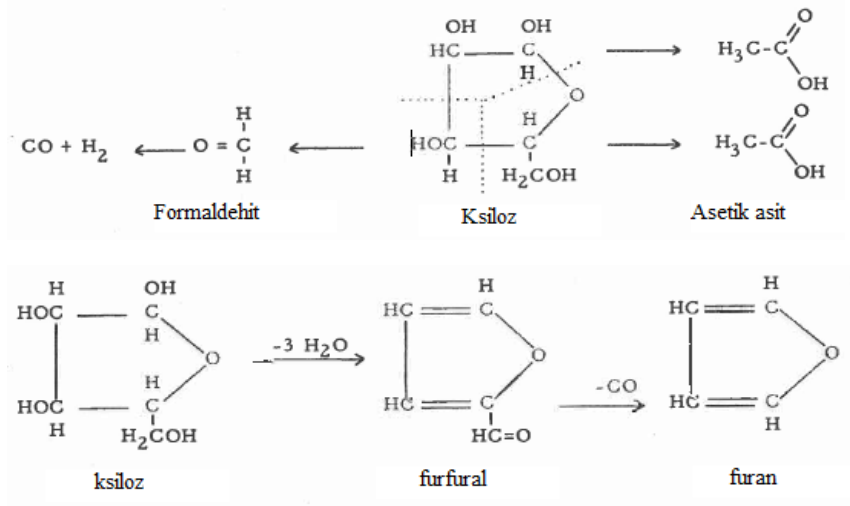
Odunun yüksek sıcaklıklarda ısınması sonucunda odundan ayrılan yanıcı gazlar, odun yüzeyinden ayrılarak havaya karıştığında, ortamın sıcaklığına bağlı olarak alev kaynaklı veya kaynaksız tutuşabilme özelliğine sahiptir (28). Yanıcı ve uçucu gazların yanmasıyla oluşan sıcaklık tekrar odun yüzeyine dönmekte ve bir yanma döngüsünü başlatmaktadır. Bu yanma döngüsü sonucu odunun yüzeyi tamamen kömürleşmektedir (7, 33). Bazı odun ve kağıt gibi malzemelerde, gaz fazın yanında katı fazda da yanma olayı meydana gelebilmektedir. Bu tür yanma olayı odunun kor halinde yanması diye ifade edilir. Kor halinde yanma sonucunda odun yüzeyinde yalıtım etkisi yapan bir tabaka meydana gelir (7).

Odun ve odun esaslı malzemelerin kömürleşme oranı yapısal ahşap elemanların yanmaya karşı koyma direnci ile çok yakından ilgilidir. Odunun kömürleşme oranı çok fazla değişmemekle birlikte odun özelliklerine bağlıdır. Yanmayı geciktirici kimyasallar odunda kömürleşme oranı üzerinde küçük bir etkiye sahip olmalarına karşın kömürleşme hızını arttırmada etkili olmaktadırlar. Yanmakta olan odunun yüzeyindeki ısı daha soğuk olan iç kısımlara doğru ilerlerken gittikçe bir azalma göstermekte ve uçucu ve yanıcı olan gazların bu bölgelerden çıkışı azalmaktadır. Bunun sonucu olarak kömürleşmiş tabaka kısmının altına dışarıdan yeterli bir ısı gelmedikçe alevler bir süre sonra sönmektedir. Kömürleşmiş tabakanın en iç bölgesinde sıcaklık ortalama 300°C civarında olup, odunun düşük ısı iletimi nedeniyle bu tabakadan 6 mm iç tarafa doğru sıcaklık yaklaşık 180°C'ye kadar düşmektedir. Sıcaklıktaki bu ani azalma düşük sıcaklık derecelerinde büyük ahşap yapı elemanlarının enine kesitinde henüz kömürleşmemiş kısımların kaldığını ve yük taşımaya devam edebileceğini göstermektedir (6, 28).

2.5.5. Hemiselüloz ve Selülozun Piroliizi

Odunun yanması sırasında ısının artması ile selüloz ve hemiselülozda pirolitik ve oksidatif reaksiyonların meydana gelmesi sonucu yanıcı gazlar açığa çıkmaktadır. Selülozun yanma reaksiyonlarına katılması sonucu asetaldehit, propanol, metanol, bütandion ve asetik asit gibi yanıcı gazlar açığa çıkmaktadır. Bu yanıcı gazlar oksijen ile karıştıktan sonra yanma ısısı altında ekzotermik reaksiyonu başlatmaktadırlar. Bu reaksiyondan çıkan ısı ile odunda alevli yanma olayı devam etmektedir. 300°C'de selüloz molekülü depolimerizasyon reaksiyonları ile levoglukazon gibi anhidromonosakkarit birimlerine indirgenmektedir. Hemiselülozda ise 225 ile 325 °C arasında bozulma reaksiyonu görülmektedir (30).

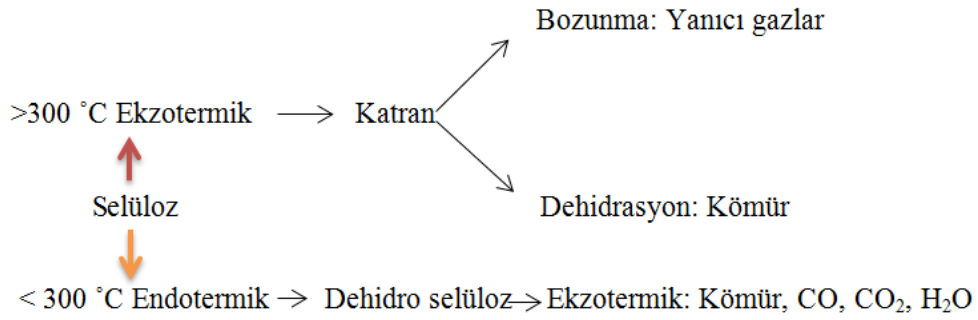
Hemiselülozun pirolizi sırasında selüloza göre daha fazla gaz açığa çıkarken daha az miktarda katran oluşmaktadır. Ayrıca, piroliz sürecinde hemiselüloz, selüloz kadar sıvı distile ürünleri vermektedir. Ancak, hemiselüloz selüloz gibi levoglukazon üniteleri oluşturmamaktadır. Odunun pirolizi sırasında açığa çıkan asetik asitin oluşumunda çoğunlukla hemiselüloz sorumludur. Pentoz da bulunan karbon oksijen bağlarının kopması ile asetik asit, formaldehit, karbon monoksit ve hidrojen açığa çıkabilir. Benzer şekilde, heksozun pirolizi sonucu asetik asit açığa çıkmaktadır. Pentozlar furfural ve diğer furan türevlerinin de kaynağı olarak bilinmektedirler. Şekil 2.2.'de ksilozun piroliz reaksiyonu sonucu oluşan ürünler görülmektedir (40).



Şekil 2.2. Ksilozun piroliz reaksiyonları

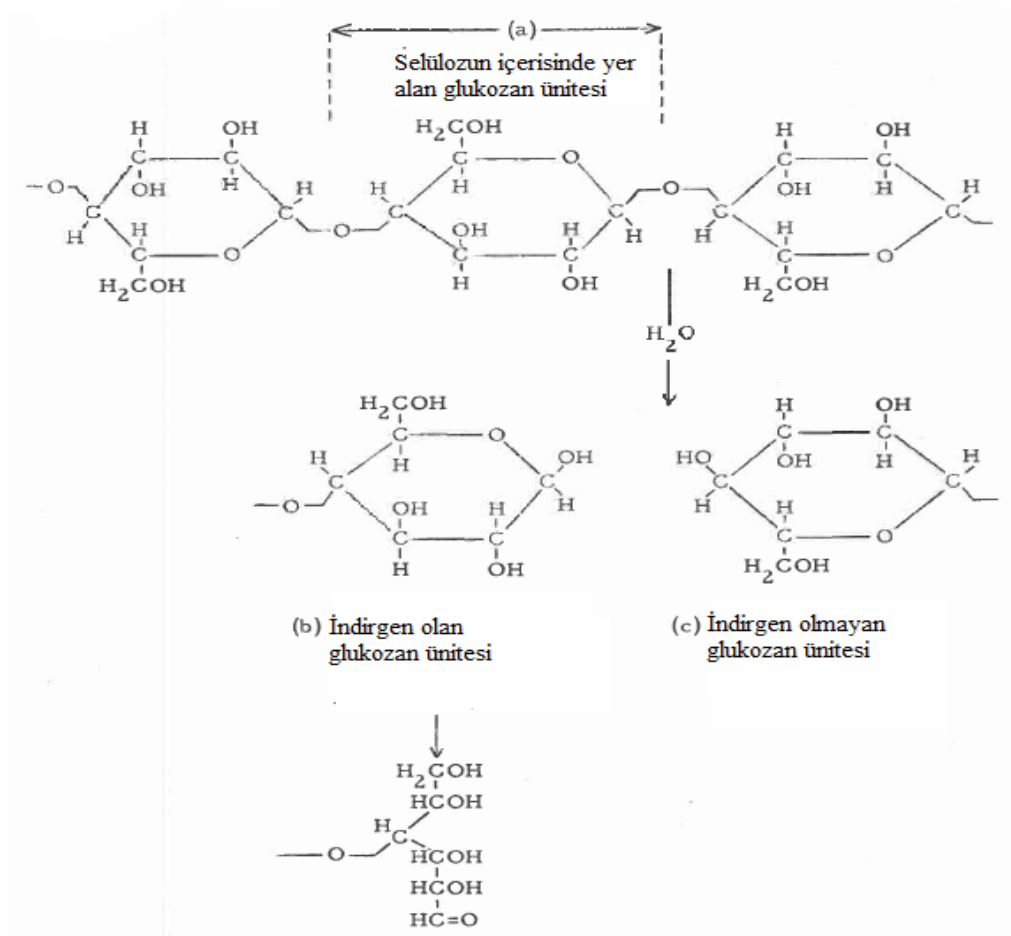
Selülozun, 300 °C gibi düşük sıcaklıklarda yavaş yavaş bozunması ile dehidrasyon, depolimerizasyon ve oksidasyon reaksiyonları meydana gelir, bunun sonucunda ise karbon monoksit ve karbon dioksit salınımı, karbonil ve karboksil grupların oluşumu ile karbonlaşmış kalıntılar ortaya çıkmaktadır. 300 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda selüloz bozularak, ana bileşeni levoglukazon olan katranımsı bir maddeye dönüşmektedir. Levoglukazonun bozunması ile birlikte uçucu ve yanıcı bileşikler oluşmaktadır. Bu aşamada selülozda meydana gelen bozulma alevli yanma şeklinde oluşmaktadır. Daha sonraki aşamada ise kor halinde yanma aşaması gözlemlenmektedir (41).

Selülozun termogravimetrik (TG) analizi sonucunda ağırlık kaybının 300 °C'nin üzerinde başladığı ve diğer odun bileşenlerine göre hızlı bir şekilde tamamlandığı tespit edilmiştir. Ayrıca, ağırlık kaybı sırasında selüloz diğer odun bileşenlerine göre yüksek miktarda yanıcı özelliğe sahip uçucu gaz salınımı yapmaktadır. Diğer odun bileşenlerinden olan lignin ve hemiselülozun selüloza göre avantajı daha düşük oranlarda bozunması ile daha önce kömürleşme safhasına geçmesidir. Lignin ve hemiselülozun dezavantajı ise ağırlık kaybı sırasındaki eşik sıcaklık değerinin selüloza göre daha düşük olmasıdır. Sonuç olarak, selülozun yukarıda sayılan özellikleri ve yüksek piroliz oranından dolayı diğer odun bileşenlerine göre yangın sırasında alevli yanmayı daha fazla destekleyici etkisi bulunduğu söylenebilir (8). Selülozun bu ısısal bozulma süreci Şekil 2.3.'de gösterilmektedir (42).



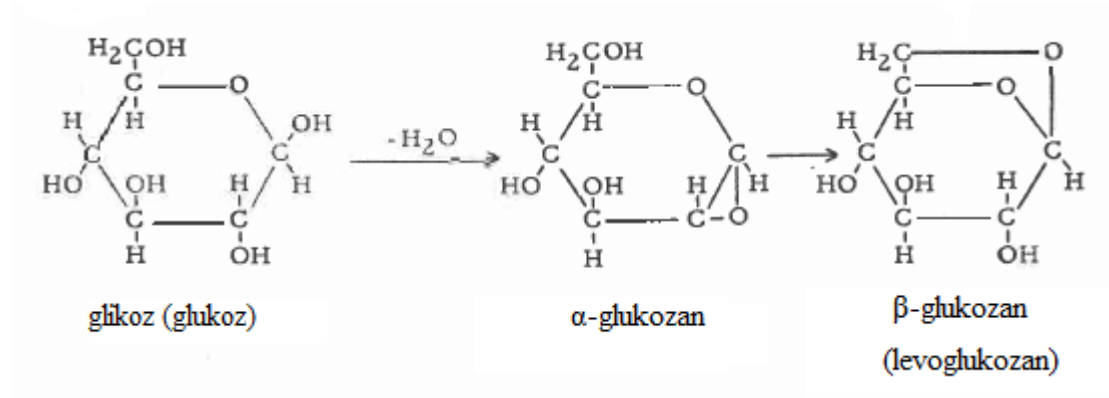
Şekil 2.3. Selülozun piroliz aşamaları

Selülozun glukozan birimlerinde yer alan karbon-oksijen bağları erken piroliz aşamalarında zincir boyunca rastgele kopmalar göstermektedir. Selülozun hidroliz reaksiyonuna hemiselülozun pirolizi sonucu açığa çıkan asit ve su yardımcı olmaktadır. Selülozun karbon ile oksijen bağları arasında olan hidroliz reaksiyonu sonucu iki farklı kısa makromolekül oluşmaktadır. Bunlardan biri indirgen uç diğeri ise indirgen olmayan uca sahip ikincil alkolik gruptur (40). Şekil 2.4.'de selülozun hidrolizi sonucu oluşan 3 farklı glukozan ünitesi gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Selülozun hidrolizi sonucu oluşan 3 farklı glukozan ünitesi (40)

Söz konusu bu üç farklı glukozan ünitesinin piroliz reaksiyonuna karşı vereceği tepkiler farklı olmaktadır. Örneğin; selüloz içerisinde yer alan glukozan ünitelerinden birisi hidrolize olduğu zaman bir molekül glikoz açığa çıkmaktadır. Oluşan bu glikoz ise dehidrasyon reaksiyonu sonucu α -glukozan birimine dönüşmektedir. α -glukozan ise $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde β -glukozana yani levoglukozan birimine dönüşmektedir (40). Şekil 2.5.'de glukozan ünitesinin hidroliz reaksiyonu sonucu oluşan α -glukozan ve β -glukozan gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Glukozan ünitesinin hidroliz reaksiyonu

Levoglukozan birimleri selülozun pirolizi sonucu açığa çıkan birinci derecede bir üründür. Levoglukozan 180 °C’de erir ve 270 °C’ye kadar sabit kalır. Daha sonraki piroliz reaksiyonunda ise su, formik asit, asetik asit ve fenollere ayrışır (40).

İndirgen uç olup olmamasına bağlı olarak selüloz makro moleküllerinde hidroliz reaksiyonu ve pirolitik kopmalar sonucu farklı parçacıklar oluşabilir. İndirgen uca sahip glukozan ünitesinin pirolizi sonucu daha basit yapıdaki hidroksi aldehit, keton ve asitler oluşmaktadır. Bu tür reaksiyonlar sonucunda; formaldehit, aseton, gliksal, glikolik aldehit, glikolik asit, laktik asit, dilaktik asit, formik asit, asetik asit, su, karbon monoksit ve karbon dioksit oluşumu gerçekleşmektedir (40).

2.5.6. Ligninin Pirolizi

Ligninin pirolizi sonucu aromatik bileşikler oluşmaktadır. Ligninin pirolizi sonucu oluşan ürünler selülozda açığa çıkan levoglukozan gibi bir ana bileşik vermemektedir. Ligninin yapısına göre piroliz ürünleri de değişmektedir. Ligninin pirolizi sonucu oluşan aromatik ürünler; vanilin, sirenaldegit ve gayasil gruplarıdır. Aromatik ürünlerin oluşumu fenoller, ksilenoller, gayakol, krezol ve katekol ürünlerinin oluşumunu artırmaktadır. Ayrıca, ligninin pirolizinde karbon dioksit, hidrokarbon, formik asit, asetik asit, yüksek yağ asitleri ve metanol oluşumu da gerçekleşmektedir (40). Ligninin pirolizi sonucunda selülozun pirolizinden daha fazla kalıntı kömür oluşur. Ligninin termal degradasyonunun 200°C civarındaki sıcaklıklarda meydana gelen dehidrasyon reaksiyonlarından kaynaklandığı belirlenmiştir. 150°C ile 300°C sıcaklık bağlarda kırılma olur. 300°C civarında

alifatik kenar zincirleri aromatik halkadan ayrılmaya başlar. Daha sonra, lignin yapı birimleri arasındaki C-C bağları 370°C ile 400°C arasındaki sıcaklıklarda kırılır. Ligninin degradasyon reaksiyonu bir ekzotermik reaksiyondur (7).

Eğer lignin 400 ile 450°C üzeri sıcaklıklara kadar ısıtılırsa, yaklaşık %50'lik kısmı buharlaşır. Buharlaşan kısım ligninin yapısındaki uçucu bileşenlerdir. Odunun yanması ile oluşan kömürleşmiş tabakanın çoğu lignin bileşeninden kaynaklanmaktadır. Ligninin bu kömürleşmiş tabakaya olan katkısı %10 ile %12 arasında olmaktadır (20). Ligninin yanması sırasında kömür oluşum oranı selüloz ve hemiselüloza göre yüksek olmaktadır. Böylece, lignin ısıya daha dayanıklı bir yapı sergilemektedir. Ligninin kömür oluşturma oranının yüksek olması yanıcı gaz oluşumunu azaltmakta ve böylece odunda meydana gelecek daha ileriki ısısal bozulmaları engellemektedir (43).

2.6. Ahşap Binalarda Yangın Güvenliği

İnsan hayatını ve mal güvenliğini tehdit eden yangın tehlikesi bütün binalarda bulunmaktadır. Yangını tamamen ortadan kaldırmak mümkün değildir. Dahası, inşaat hataları ve evde yanıcı eşyaların bulunması bu tehlikeyi artırmaktadır. Yangın tehlikesine örnek olarak, odun gibi yanıcı maddelerin ısıtma aletlerine çok yakınında olması ve ahşap evlerde bulunan elektrik tesisatının iyi yalıtılmamış olması gösterilebilir. Yangın genellikle konutun içerisinde bulunan bir eşyadan başlamakta ve binaya hızlı bir şekilde yayılmaktadır. Bu hızlı yayılmayı engellemek için alınabilecek önlemler arasında binada kullanılan yapı malzemelerinin iyi seçilmesi ve bina planının yangın emniyetine göre oluşturulması yer almaktadır. Böylece, yangın sonucunda meydana gelen can ve mal kayıplarını en aza indirmek mümkün olabilir (44, 45).

Bina planında yangın emniyeti pasif ve aktif olmak üzere ikiye ayrılır. Pasif güvenlik önlemleri mimari proje aşamasında tasarlanarak, bina inşaatında yapılır ve kalıcı işlevleri bulunmaktadır. Bunlar, zehirleyici gaz ve dumanın bina içerisinden tahliyesi, yangından kaçış rotasının belirlenmesi, evdeki yanıcı malzemelerin geniş alan kaplayan elemanların bir bölümünden diğerine geçişini engellemek için

sızdırmaz pencere ve kapı sistemleri kullanarak alev ve dumanın geçişine engel olmak, büyük risk taşıyan yerlerde ise çift kapı yapmak (44), yanıcı olmayan veya tutuşabilirliği düşük yapı malzemelerinin kullanılması, taşıyıcı sistemlerin yüksek sıcaklık derecelerine dayanmasını kapsamaktadır. Aktif yangın güvenlik önlemleri ise pasif önlemleri tamamlayıcı olarak yangın durumunda işlevi olan duman detektörleri ve yangın alarmlarını kapsamaktadır (45). Ülkemizde 2007 yılında Bakanlar Kurulu tarafından kabul edilen “Binaların Yangından Korunması Hakkında Yönetmelik” ile yapı yüksekliği 30 metreden yüksek olan binalar yüksek bina olarak kabul edilmiştir. Bu yönetmeliğe göre, yüksek olarak kabul edilen binalarda döşeme kaplamaları en zor alevlenici malzemeden, dış cephe zor yanıcı malzemelerden, çatı taşıyıcı sistemi ve çatı kaplamaları ise yanmaz malzemeden yapılması gerekmektedir.

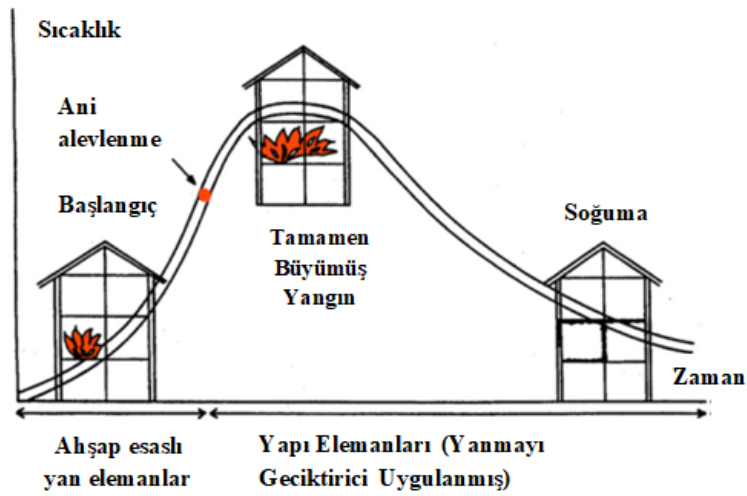
Yangın güvenliği binalarda kullanılan yapı elemanlarının seçilmesinde önemli bir ölçüttür. Ahşabın yanabilir olması, binalarda kullanımını kısıtlayan ve kullanımında birçok standart ve düzenlemelere uyulmasını zorunlu kılmaktadır. Dolayısıyla, ahşap yapı malzemelerinin binalarda kullanılmasında en önemli güvenlik faktörü malzemelerin yangın güvenliğinden geçmiş olmasıdır (46). Yanmayı geciktirici önlemler alınmış ahşap malzemeler ile yapılan çok katlı ahşap binalar Fotoğraf 2.1.’de gösterilmiştir (47, 48).



Fotoğraf 2.1. Avrupa ve Amerika’daki yüksek katlı ahşap yapılar

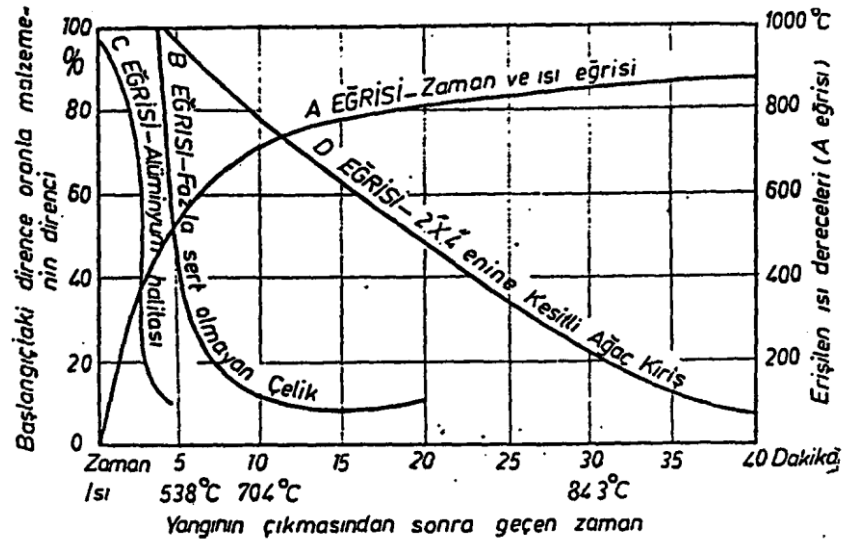
Binalarda yangın güvenliği açısından iki farklı yangın tipi vardır. Yapılarda kapalı ortamlarda meydana gelen yangınlar, başlangıç safhası ve tamamen büyümüş safha olmak üzere iki farklı aşama içermektedir (Şekil 2.6.). Başlangıç aşamasında olan bir yangın için binada bulunan mobilya gibi ahşap esaslı diğer malzemeler yangının

ilerlemesi için büyük öneme sahiptir. Ancak, bu tür bina yan elemanlarının yangın güvenliği açısından kodlamaları bulunmamaktadır. Ayrıca, yangının başlangıç safhasında bina veya odaların iç duvar ahşap kaplama malzemeleri, bu safhada özellikle çıkış koridorlarında önem arz etmektedir. Gelişimini tamamlamış bir yangında ise taşıyıcı kolonlar ve duvarlar yanmaya dayanıklılık ve diğer odalara sıçrama açısından önem arz etmektedir. Yanmayı geciktirici kimyasallar ile muamele edilmiş odunlar yangına karşı en iyi etkiyi yangının henüz başlarında yani alevin şiddetlendiği noktaya ulaşmadığı safhada göstermektedir (49).



Şekil 2.6. Binalarda yangın aşamaları

Çeliğin termal genişmesi ahşap malzemeye göre çok daha yüksektir. Bundan dolayı, betonarme binalarda yangın sırasında taşıyıcı kolon içerisindeki demir çubuklar ergime noktasına ulaşarak veya genişleyerek binalarda büyük tahribatlara neden olduğu için binanın çökmesine sebebiyet verebilmektedir. Örneğin; genişmesi için imkan olmayan sabit bir çelik putrelin 50 °C'ye ısıtılması sonucu 1200 kg/m³ bir basınç gerilmesi meydana getirmektedir. Düşük sıcaklıklarda bu tür genişmeden doğan gerilmelerin yanında çelik malzeme yüksek sıcaklıklarda ise yumuşama ile birlikte eğilme ve çekmede kırılma dirençlerinde kayıplar gerçekleşmektedir. Örneğin; çelik 500 °C 'de başlangıçtaki taşıma yükünün %50'sini, 700 °C 'de %80'ini kaybetmektedir (50, 51) (Şekil 2.7.).



Şekil 2.7. Bazı yapı malzemelerinin ısıya karşı direnci

Ağaç malzeme yeterli kalınlıkta kullanılırsa yangın sırasında yüzeyleri kömürleşerek iç kısımları sağlam kalabilmekte ve taşıma gücünü uzun süre koruyabilmektedir. Metal ile karşılaştırıldığında ahşap malzemenin binalarda yangın sırasında can ve mal kurtarma şansını artırdığı görülmüştür. Ancak, küçük boyutlu ahşap malzemelerin yeterli koruma sağlaması için yanmayı geciktiriciler ile muamelesi gerekmektedir (51).

2.7. Yanmayı Geciktiricilerin Tarihsel Gelişimi

Odunun yanmaya karşı dayanımının artırılması için yapılan çalışmalar eski çağlara kadar uzanmaktadır. Eski Yunanlıların M.Ö. 700 yılında ağaç malzemeyi deniz suyuna daldırması suretiyle ve suda bulunan minerallerden faydalanarak odunun yanmaya karşı dayanıklı hale getirmesi buna örnek olarak gösterilmektedir. Ayrıca, Eski Mısırlılar şap ($KAl(SO_4)_2$) ile muamele ettikleri ağaç malzemeyi bir nebze yanmaya karşı dayanıklı hale getirmişlerdir. Romalılar ise teknelerini yanmaya karşı korumak amacıyla yine şap ve sirke çözeltilerinin karışımını malzeme yüzeylerine sürme işlemi uygulamışlardır (28, 52). 1625 yılında İngiltere’de gemilerdeki ahşap ve halat kısımları yangına karşı korumak amacıyla geliştirilen yöntemin patenti alınmıştır. Bu tarihten sonra birçok yöntem denenmiş olmasına karşın çok azı başarılı bir ticari ürün haline dönüşmüştür (52).

Gay Lussac 1821’de selülozik malzemeleri yanmaya karşı korumada amonyum fosfat ve boraksı kullanmıştır (53). 1800-1870 yılları arasında yanmayı geciktirici inorganik kimyasalların birçoğu ortaya çıkarılmıştır. Bu tarihten sonra bu konuda yapılan çalışmalar büyük bir önem ve hız kazanmıştır. Yanmayı geciktirici kimyasalların ilk olarak ticari anlamda kullanımı, 1895 yılında Amerikan Deniz Kuvvetlerinde gemi inşaatında kullanılan ağaç malzemelerde ve 1899 yılında New York ’da inşa edilen 12 kat ve üzeri yapılarda olmuştur (7). 1900’lü yıllardan sonra yangınlardan dolayı insan ölümlerini azaltmak amacıyla binalarda kullanılan odunun korunmasına önem verilmiştir. Günümüzde birçok ülkede yüksek katlı yapılardaki kapı ve mobilya gibi ahşap malzemeden yapılan ürünlerin yanmayı geciktirici kimyasallarla muamele edilmesi neredeyse zorunluluk haline getirilmiştir (28).

2.8. Yanmayı Geciktirici Emprenye Maddeleri

Genel olarak, yanmayı geciktirici emprenye maddelerinin odunda alevlenmeyi, alevin yayılmasını ve kor halindeki yanmasını önleyici özellikleri taşıması gerekir. Ayrıca, tutuşmayı geciktirmeli ve alev kaynağı yokluğunda ya da alevi söndürme sonrası odunda yanmanın devamını önlemelidir. Diğer taraftan, yangın geciktirici maddelerin ucuz, temini ve uygulanmasının kolay olması, etkisini uzun süre devam ettirmesi, korozyon, üst yüzey işlemlerini bozma, ahşapta direnç azalması ve çevre sağlığına olumsuz etkisinin olmaması gerekir (51). Emprenye maddeleri nadiren tek bir kimyasal maddeden oluşabileceği gibi, çoğunlukla çeşitli kimyasal bileşimlerin karışımından oluşmaktadır (39).

Odunda kullanılan yanmayı geciktirici kimyasal maddeler etkinliklerine göre beş temel sınıfa ayrılmaktadır (28, 52).

Bunlar;

- A) Mekanik olarak,
- B) Eriyik halinde madde oluşturarak,
- C) Köpük tabakası oluşturarak,
- D) Söndürücü gaz meydana getirerek,
- E) Odunu kömürleştirerek etki yapan yanmayı geciktirici kimyasal maddeler olarak sınıflandırılmaktadır.

2.8.1. Yanmayı Geciktirici Emprenye Maddelerinin Etki Mekanizmaları

Yanmayı geciktirici uygulamalarının çalışma mekanizmaları hakkında birçok teori bulunmaktadır. Bu teorilere paralel olarak yapılan çalışmalar odunda piroliz ve yanma olayının engellenmesi konusunda yoğunlaşmaktadır. Yanmayı geciktirici mekanizmalar konusundaki teoriler altı kategoride sınıflandırılmaktadır (7).

Bunlar;

1-Bariyer teorisi ile odunun yanması esnasında oluşan uçucu gazların çıkışını camsı bir bariyer ile engellediği şeklinde açıklanmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda oluşan bu izolasyon özellikli bariyer aynı zamanda odun içerisine oksijenin ulaşmasını da engellemektedir.

2-Termal teorisi, ısı iletkenliği veya ısıyı emme özelliği çok yüksek olan yanmayı geciktirici kimyasalların oduna gelen ısıyı her yönde çok çabuk yayılmasını sağlayarak veya emerek odunun yanma sıcaklığına çıkmasını engellemesi şeklinde açıklanmaktadır.

3-Yanıcı olmayan gazlar ile karışım oluşturma teorisi, kimyasalların yangın sırasında ısı ile reaksiyona girerek yanıcı olmayan bazı gazların ortama salınımı şeklinde açıklanmaktadır. Örneğin; borlu bileşikler yanma sırasında büyük miktarlarda su buharı açığa çıkartmaktadırlar. Bu teorinin eksik yönü ise uçucu gazların yeterince yanıcı olmayan gazlar ile karışım oluşturmamasıdır. Ancak, yanıcı olmayan gazların odun yüzeyindeki oksijeni ve açığa çıkan yanıcı gazları uzaklaştırması gaz fazındaki reaksiyonların etkinliklerinin azaltılması açısından olumlu görülmektedir.

4-Serbest radikal yakalama teorisi, tutuşmayı destekleyici kimyasal zincirlerin kopması olayını engelleyici bir takım yanmayı geciktirici maddelerin kullanılmasını kapsamaktadır.

5-Kömür oluşumunu artırma ve yanıcı gazları azaltma teorisi, uygulanan yanmayı geciktirici kimyasalların piroliz sıcaklığını düşürmesi sonucu daha fazla kömür oluşturma ve daha az uçucu gaz salınımı yapması esasına dayanmaktadır. Yaygın

olarak kullanılan yanmayı geciktirici kimyasal maddeler bu teorenin esaslarına uygun şekilde bir davranış göstermektedir. Yangın geciktirici olarak kullanılan bu maddeler odunda yanma esnasında kömür, su ve yanıcı olmayan gaz oluşum oranını artırmaktadır. Buna karşın, yanma esnasında selülozun en büyük yanma ürünü olarak yanıcı özelliğe sahip olan levoglukozanın oluşumunu da azaltmaktadır. Yanma esnasında selülozda dehidrasyon reaksiyonlarının yardımı ile oluşan kömürde çapraz bağlı ve ısıya dayanıklı polisilik aromatik yapılar oluşturmaktadır.

6-Uçucu gazların ısı içeriklerini düşürme teorisi, kömür oluşumunun artırılması ve daha az uçucu bileşiğin açığa çıkması ile birlikte ısı içeriğini düşürme esasına dayanmaktadır. Bu teoride kullanılan yanmayı geciktiriciler odunun ısısal bozulma sıcaklığını düşürerek kömür oluşumunu artırmakta ve uçucu gazların çıkışını engellemektedir.

Odunun alevli yanmasında selülozun yüksek piroliz oranından dolayı diğer bileşenlere göre daha önemli bir kilit rol oynamaktadır. Böylece, yanmayı geciktiricileri maddeler odunda selülozun kömürleşme oranını artırarak yanıcı gazların salınımını azaltmaktadır. İyi bir yanmayı geciktirici madde 300 °C'nin altındaki sıcaklıklarda bozunma reaksiyonlarını başlatarak daha fazla kömür oluşumunu sağlamakta ve yanıcı gaz salınımını azaltmaktadır (42).

Ayrıca, odunda yanmayı geciktirici kimyasal maddeleri özelliklerine göre organik ve inorganik olmak üzere bir gruptandırma yapılmaktadır (28, 54).

2.8.2. Organik Yanmayı Geciktiriciler

Organik yanmayı geciktirici maddelerin yapısında karbon, halojen, nitrojen ve fosfat olması, doğal yapılarına ilave bir yanıcı özellik vermektedir. Bu gruptaki organik maddeleri aşağıdaki gibi sınıflandırmak mümkündür:

- Polimerler ve reçineler, reçinelerin yanmayı geciktirici olarak ilk kullanımı inorganik bazı tuz karışımlarını odunda bağlama amaçlı olmuştur. Örneğin, di-

amonyum fosfat tuzu üre-formaldehit reçinesinde çözündürülerek güç yıkanan bir özellik kazandırılarak yanmayı geciktirici kimyasal madde olarak üretilmiştir.

- Reaktif bileşikler ve diğer organik kimyasallar, organik yanmayı geciktirici emprenye maddeleri, bazı halojenleşmiş organik maddeler ile organofosforların organik çözücüler içerisinde çözündürülmesi ile elde edilir. Bu maddelere örnek olarak, bis (2-bromoetil) 2- bromoetanfosfonat, bis (2-halo-alkil) alkenil fosfonat, klorlanmış alkil fosfonatlar, klorlanmış fosforik ve fosforlu asit diesterleri, klorlanmış naftalenler, fosfat triesterler, katı klorlu hidrokarbonlar, triaril fosfatlar verilebilir (39).

Yanma esnasında yüzeye sürülen yanmayı geciktirici kimyasallar genişleyerek yoğunluğu düşük olan bir film tabakası oluşturmaktadır. Bu durum ısı iletimini azaltmakta odunun doğrudan alevle olan temasını önlemektedir. Dolayısıyla, bu özellikleri taşıyan kaplama malzemeleri günümüzde yaygın olarak binalarda kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklık altında odun yüzeyinde film tabakası oluşturan kimyasallar olmak dehidratlanma özelliği taşıyan poli-amonyum fosfat içeren karışımlardır.

Organik yüzey örtücüler, odun yüzeyinde katman yapma özelliği taşımaktadır. Bu organik maddeler, genel olarak iki grupta incelenir. Bunlardan biri, odun yüzeyinde ısı etkisi ile köpürüp sünger gibi kabararak bir yalıtım tabakası oluşturan örtücülerdir. Diğer ikinci grupta olanlar yanıcı olmayan ve ısı geçirmeyen özellikteki köpük tabakası oluşturmeyen örtücülerdir (38). Köpük tabakası oluşturan örtücüler, bir dehidratlanma elamanı, kömür oluşturan bir madde ve bir genişleme alanı içermektedir. Mevcut dehitranlanma maddeleri poli-amonyum fosfat içermektedir. Kömür oluşturan karışımlar; nişasta, glukoz ve di-pentaeritritol'den oluşmaktadır. Genişleme elamanları ise üre, melamin ve klorinat parafinler içermektedir. Köpük tabakası oluşturmada alevlenmeyi önleyen kaplama ürünleri ise di-amonyum fosfat, amonyum sülfat ve boraks gibi suda çözünen tuz formüllerinden oluşmaktadır (55).

Selülozun yanmayı geciktiriciler ile muamelesinde di-amonyum fosfat, mono-amonyum fosfat, amonyum sülfat gibi inorganik amonyum tuz asitleri ile birlikte

siyanoguinidin, üre, heksametilen, tetramin benzeri nötr veya hafif alkali bir asit düzenleyicinin veya alkali suda çözünen borlu bir bileşiğin kullanılması önerilmektedir. Çünkü, yanmayı geciktirici olarak borik asit ve boraksın diğer yanmayı geciktirici fosforlu veya amin bileşikleri ile birlikte kullanılması durumundaki karışımın yanmayı geciktirici etkinliğini artırdığı belirlenmiştir (30). Benzer şekilde, odun plastik kompozitlerinde mekanik özelliklerin ve yanma dayanımının yüksek olması için borik asit, boraks ve amonyum poli fosfatın birlikte kullanımı önerilmektedir (56).

2.8.3. İnorganik Yanmayı Geciktiriciler

İnorganik yanmayı geciktirici maddeler arasında amonyum tuzları, alkali tuzları, borlu bileşikler ve bazı metal bileşikler bulunmaktadır.

Amonyum tuzları, ısınma ile birlikte yanıcı olmayan amonyak gazı salınımı yapmaktadır. Böylece, odundan çıkan yanıcı özellikteki gazların yoğunluğu düşer. Ayrıca, ısınma sonrası açığa çıkan asitler odunda kömürleşmenin hızlanmasını sağlamaktadır. En önemli amonyum tuzu yanmayı geciktiriciler;

- Diamonyum fosfat $((\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4)$,
- Monoamonyum fosfat $(\text{NH}_4\text{H}_2 \text{HPO}_4)$,
- Amonyum sülfat $((\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4)$,
- Amonyum klorür $(\text{NH}_4 \text{Cl})$,
- Amonyum tetraborat $((\text{NH}_4)_2\text{B}_4 \text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 'dır.

Alkali Tuzları, odundaki alkalinite derecesini artırmaktadır. Bunun sonucunda, odunda yanma olayı ile birlikte kömürleşme oranında artış görülmektedir. Alkali tuzlarının en önemlileri;

- Potasyum karbonat $(2\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$,
- Potasyum fosfat $(\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$,
- Sodyum asetat $(\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 'dır.

Borlu bileşikler arasında;

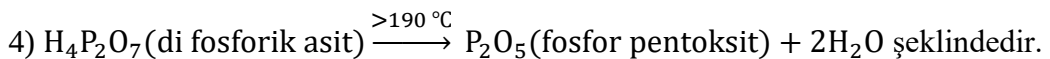
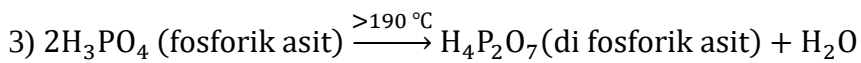
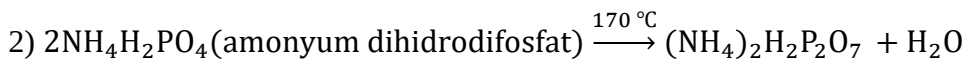
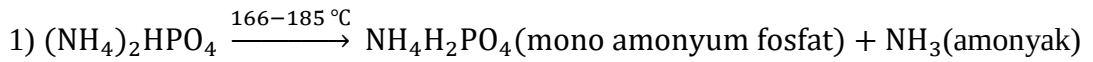
- Sodyum tetraborat veya boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$),
- Borik asit (H_3BO_3),
- Disodyum oktaborat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)'tır

Bazı metal bileşikleri olarak;

- Alüminyum klorür ($\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$),
- Alüminyum sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$),
- Potasyum alüminyum sülfat veya şap ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$),
- Alüminyum trihidrat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),
- Çinko klorür ($\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),
- Çinko borat ($2\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) söylenmektedir.

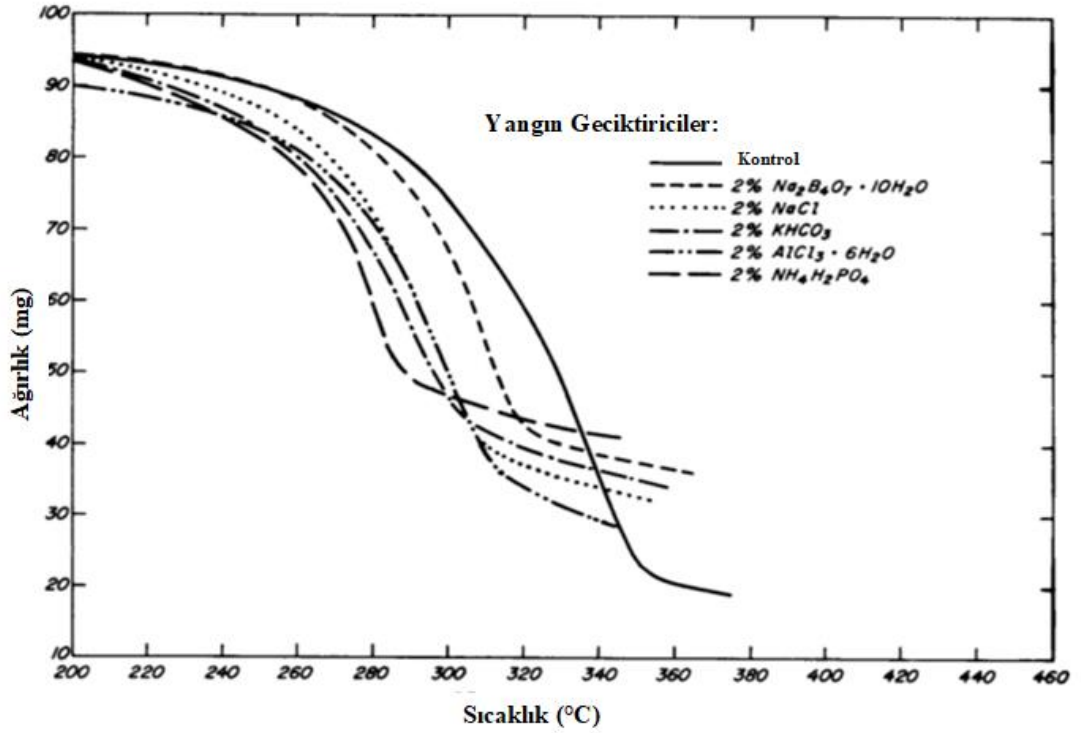
2.8.4. Di-amonyum Fosfat

Yıkanmaya dayanıksız olmasına rağmen di-amonyum fosfat yaygın olarak kullanılan yanmayı geciktirici emprenye maddelerinden birisidir. Di-amonyum fosfat 170°C 'de endotermik reaksiyon ile birlikte mono-amonyum fosfata dönüşmektedir. İkinci endotermik reaksiyon ise 190°C 'de mono-amonyum fosfatın erimesi ile birlikte olmaktadır. 185°C 'de di-amonyum fosfatın %13'lük bir kısmı amonyak gazı (NH_3) çıkmaya başlaması nedeniyle azalma göstermektedir. Daha yüksek sıcaklık altında fosforik asit çıkışı gözlemlenmektedir. Di-amonyum fosfatın sıcaklık karşısındaki detaylı reaksiyon aşamaları (5);



Yanmayı geciktirici di-amonyum fosfatın ısı ile olan reaksiyonu sonucu ortaya çıkan fosforik asit odundaki polisakkaritleri esterleştirmekte ve su buharı çıkışına neden olmaktadır. Dolayısıyla, fosfatın fonksiyonu odundaki dehidrasyon reaksiyonunu desteklemekte ve kömür oluşumunu artırmaktadır (57). Amonyum fosfat ve diğer farklı yanmayı geciktirici kimyasallar ile emprenye edilmiş odun numuneleri üzerinde yapılan yanma deneyleri sonucuna göre amonyum fosfatın buharlaşan yanıcı gazların oluşumunu ve bu ürünlerin oluşturduğu ısı yayılımını azalttığı tespit edilmiştir (7, 30). Yanmayı geciktirici kimyasallar arasında di-amonyum fosfat yanmayı geciktirici etkinlik açısından sırası ile mono-amonyum fosfat, amonyum klorid, amonyum sülfat, boraks ve çinko klorid kimyasalları takip etmiştir (7). Mono-amonyum fosfatın odundaki 75 kg/m³ tutunumu halinde odunun yanması esnasında alev yayılma hızının azaldığı gözlemlenmiştir (58).

Di-amonyum fosfatın yaygın bir şekilde yanmayı geciktirici kimyasal olarak kullanılmasının sebebi; a) ısı ile temas etmesi sonucu yanıcı olmayan amonyak gazı ve su buharı oluşturmaması, b) ısı ile tepkime sonucu ortaya çıkan fosforik asidin odunda kömür oluşumunu hızlandırması, c) levoglukazon oluşumunu azaltmasıdır. Tüm bu tepkimeler odunda alevin yayılma hızını düşürmekte ve yanma süresini artırmaktadır. İlave olarak, amonyum fosfat ile emprenye edilen odunun diğer inorganik yanmayı geciktiriciler ile karşılaştırıldığında, 300°C'den yüksek sıcaklıklardaki odun meydana gelen ağırlık kaybının daha az olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.8.).



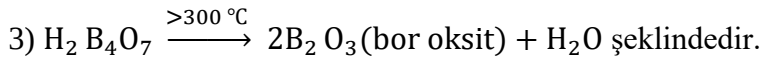
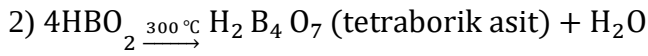
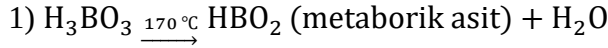
Şekil 2.8. Yanmayı geciktiricilerle farklı maddeler ile muamele edilmiş odunların termogravimetrik analizi (7)

2.8.5. Borik Asit/Boraks

Odunda yanmayı geciktirici olarak bazı borlu bileşikler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yanmayı geciktirici olarak yaygın kullanılan boraks ve borik asit düşük erime sıcaklığına sahip ve yüksek sıcaklıklarda camsı eriyik halini alma özelliğine sahiptir. Boraks, odunda yüzey alev yayılma hızını düşürmesine rağmen içten içe kor halinde yanmayı engelleyememektedir. Borik asit ise boraksın aksine kor halinde yanmayı yavaşlatmasına karşın alev yayılma hızını düşürmede boraks kadar etkili olmamaktadır. Dolayısıyla, boraksın ve borik asidin yanmayı geciktirici madde olarak beraber kullanılması tavsiye edilmektedir. Ayrıca, diğer asidik özellikteki yanmayı geciktiricilere oranla boraks ve borik asit karışımının kullanılması mekanik dirençlerdeki düşüş, korozyon ve higroskopisite oluşumunun engellenmesi açısından daha olumlu bulunmuştur. Günümüzde, boraks ve borik asit maddeleri yaygın bir şekilde yanmayı geciktirici olarak polibor ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) adı altında piyasada bulunmaktadır. Boraks doygun haldeki borik asit çözeltisine eklendiğinde, borik asidin çözünürlüğü artmaktadır. Borlu bileşiklerin, dış ortamda

kullanılması durumunda suda yıkanma özelliğine dikkat edilmelidir. Dolayısıyla, borlu bileşiklerin yanmayı geciktirme mekanizmaları konusunda daha detaylı araştırmaların yapılmasına ihtiyaç vardır (7).

Borik asidin (H_3BO_3) sıcaklık artışı ile tepkimeye girmesi sonucu oluşan dehidrasyon reaksiyonları;



Burada, 1. aşama borik asit $170\text{ }^{\circ}C$ 'de su kaybederek metaborik aside dönüşmektedir. Metaborik asit suda çok az çözünürlüğü olan bir maddedir. Daha sonraki aşamada, $300\text{ }^{\circ}C$ 'de reaksiyona giren metaborik asit, tetraborik asidi oluşturmaktadır. Daha ileriki aşamada ise boroksit ve su oluşmaktadır.

Selülozun yanmayı geciktiriciler ile muamelesinde di-amonyum fosfat, mono-amonyum fosfat ve amonyum sülfat gibi inorganik amonyum tuz asitlerinin yanında siyanogüinidin, üre, heksametilen ve tetramin gibi nötr veya hafif alkali bir asit düzenleyicilerin kullanılması veya suda çözünen borlu bir bileşiğin katılması önerilmektedir (59). Ayrıca, borik asit ve boraksın diğer yanmayı geciktirici fosforlu veya amin bileşikleriyle beraber kullanılması durumunda yanmayı geciktirici etkisini artıracakları belirlenmiştir (30). Benzer şekilde, odun plastik kompozitlerinde mekanik özelliklerin ve yanma dayanımının iyi olması için borik asit, boraks ve amonyum poli-fosfatın birlikte kullanımı önerilmektedir (56).

2.8.6. Glikoz

Yanmayı geciktirici maddelerin birçoğu fosfor içerikli bileşikler kullanılarak üretilmektedir. Yalnız, dış ortamlarda kullanılacak fosfor içerikli yanmayı geciktiricilerin yıkanmaya karşı dayanıksız olmalarından dolayı dirençlerinin artırılması gerekmektedir (7). Amino resin tipi yanmayı geciktiricilerin etkinliklerini artırmak için nişasta, glikoz, mono-amonyum fosfat ve üre kullanılmaktadır (60). Ayrıca, yanmayı geciktirici di-amonyum fosfatın odundan yıkanmasını azaltmak için emprenye karışımına glikoz katılması ve emprenye işleminden sonra yapılan ısı uygulama sonucu emprenye maddesinin yıkanmaya karşı daha mukavemetli olduğu tespit edilmiştir (60, 61).

2.8.7. Yanmayı Geciktirici Emprenye Maddeleri ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Farklı guanidin bileşikleri ile muamele edilen odunun yanma özelliklerini tespit incelenmiştir. Farklı guanidin bileşikleri odunda, aktivasyon enerjisi 116'dan 54 kJ/mol'e düşürmüştür, odunda kömür oluşumunu %5.6'dan %34.9'a ve limit oksijen index değeri (LOI) 18'den 41.5'e yükseltmiştir. Böylece, guanidin bileşiklerinin odunda uygulanması sonucu yanmayı geciktirici özelliklerin iyileştiği belirlenmiştir (42).

Odun yongalarından üretilen levhaların yanmaya karşı dayanımını artırmak için yanmayı geciktirici farklı kimyasallardan oluşan karışımlar denenmiştir. Bu nedenle, yonga levha 'ya yanmayı geciktirici magnezyum hidroksit, mono-amonyum fosfat (MAP) / alüminyum hidroksit karışımı ve mono-amonyum fosfat/borik asit (BA) karışımı ilave edilmiştir. Yanmayı geciktiricilerin etkinlikleri konik kalorimetre cihazı ile ölçülmüştür. Deney sonucunda, yanmayı geciktirici uygulanmış yonga levha numunelerinde ısı yayılım miktarında azalma tespit edilmiştir. Deneyde kullanılan yanmayı geciktiriciler arasında en etkili olanın mono-amonyum fosfat ile borik asit karışımı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, yanma sırasında duman oluşumu açısından mono-amonyum fosfatın duman yoğunluğunu artırıcı özelliğinin aksine MAP ve BA karışımının duman yoğunluğunu artırmadığı tespit edilmiştir. Bunun sebebi olarak, MAP ve BA karışımının sinerji oluşturması gösterilmiştir (62).

Yanmayı geciktirme potansiyeline sahip bazı dörtlü amonyum bileşikleri ile mono-amonyum fosfat (MAP), di-amonyum fosfat (DAP) ve amonyum sülfatın (AS) performansı alev borusu, konik kalorimetre ve mikolojik deneyleri ile karşılaştırılmıştır. Konik kalorimetre deneyi sonucunda, MAP, DAP ve AS kullanılarak emprenye edilmiş odunda ısı yayılım miktarı dörtlü amonyum bileşikleri ve kontrol numunelerine göre düşük çıkmıştır. Dörtlü amonyum bileşiklerinde tespit edilen ısı yayılım miktarı ise kontrol numunelerine göre düşük olmuştur. Alev borusu deneyi sonucunda, MAP ve DAP kömür oluşumunu artırmada diğer bileşiklere göre daha etkili bulunmuştur. Mikolojik deneyde, MAP, DAP ve AS 'nin odunu çürütücü mantarlara karşı korumada dörtlü amonyum bileşikleri kadar etkili olmadığı gibi mantarların zararını artırdığı tespit edilmiştir. MAP, DAP ve AS 'in odunda yanmayı geciktirici olarak kullanımında biyolojik zararlıları göz önünde bulundurulması ve bunlara karşı gerekli koruyucu emprenye maddelerinin eklenmesi önerilmektedir (63).

Tabakalı ahşap kaplama (LVL) üretimi için hazırlanan kayın kaplama plakası boraks-borik asit karışımı, di-amonyum fosfat ve mono-amonyum fosfat ile emprenye edilmiştir. Elde edilen bu lamine ahşap malzemenin yanma özellikleri tespit edilmiştir. Sonuç olarak, yanma sıcaklığı ve ağırlık kaybı parametreleri dikkate alındığında en iyi performansı DAP uygulanmış tabakalı ahşap malzeme vermiştir. Bunun sebebi olarak, DAP kimyasalının erime sıcaklığının diğer deney kimyasallarına göre daha düşük olması sebebi ile odundaki yanma olayını etkilediği ve DAP'ın MAP ve BX-BA göre odunda erken kömürleşme sürecini başlatması gösterilmiştir (1).

Isı ve ses yalıtımına sahip yanmaya dayanıklı odun kompoziti üretiminde odun talaşı ve Hint keneviri liflerine yanmayı geciktirici olarak sodyum poliborat ve amonyum carbamid polifosfat değişen oranlarda katılmıştır. Elde edilen bu kompozit malzemenin dikey, yatay ve 45° açı ile yanma deneyleri ile konik kalorimetre cihazında ısı yayılım oranları tespit edilmiştir. Yanma deneyleri sonucunda, bor eklenen kompozit malzemenin amonyum katkılı olana göre az da yanmaya dayanıklı daha olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, bor kaynaklı yanmayı geciktirici kimyasalların,

yanmayı geciktirici özelliklerinin yanı sıra biyolojik zararlılara karşıda olduğu bilinmektedir (64).

Kayın odunundan hazırlanmış tabakalardan üretilen kontrplakların tutkallarına yanmayı geciktirici magnezyum hidroksit ve polifosfat katılmıştır. Ayrıca, di-amonyum fosfat ise kayın tabakalarına emprenye edilmiştir. Konik kalorimetre deneyinde ölçülen; ısı yayılım oranı, toplam ağırlık kaybı, yanma süresi ve duman salınımı gibi faktörler ele alındığında en etkili yanmayı geciktirici uygulama şartlarının magnezyum hidroksit katkılı tutkal ve di-amonyum fosfat ile emprenye edilmiş kayın tabakası kullanılarak üretilen kontrplaklarda olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında, karbon monoksit salınımında di-amonyum fosfatın olumsuz etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebi olarak, di-amonyum fosfatın yanma esnasında odunda oksidasyonu teşvik ettiği ve böylece karbon monoksit ve karbon dioksit salınımını bir miktar artırdığı şeklinde açıklanmaktadır (57).

Douglas göknarı odunlarının yanmaya karşı dayanımını artırmak için boraks, borik asit ve doğal ekstraktif maddeleri ve ayrıca deneylerde kontrol olarak ticari olarak bilinen bakır krom bor (CCB) emprenye maddesi de kullanılmıştır. Yanma deneyinde incelenen, yanma sıcaklığı ve ağırlık kaybı faktörleri sonucunda, boraks ve borik asit (7:3 oranında) karışımı ile emprenye edilen numunelerin diğerlerine göre daha iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, deneylerde kullanılan doğal ekstraktif maddelerinin ve CCB'nin odunda yanmayı geciktirici olarak bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir (65).

Kızılağaç ve sarıçam odunları boraks, borik asit ve boraks/borik asit karışımının %1, %3 ve %5'lik çözeltileri ile emprenye edildikten sonra yanma dayanımı ASTM E160'a göre belirlenmiştir. Sonuç olarak, ağırlık kaybı ve yanma sıcaklığı değerleri açısından en iyi sonucu genel olarak %5 boraks/borik asit karışımı ile emprenye edilen odunlar vermiştir. Buna karşın, sadece %5 oranında boraks ve borik asit 'in tek başlarına uygulandığı numunelerdeki yanma dayanımı sonuçları daha düşük çıkmıştır (66).

Ladin, göknar, kızılâğaç ve iroko ağaç odunları %1 ve %3'lük amonyum tetrafluoro borat ve %6 ve %9'luk çimento ve boraks karışımı gibi yanmayı geciktirici kimyasal maddeler ile emprenye edildikten sonra yanma dayanımını ve çürüklük deneyleri yapılmıştır. Deney sonucunda, çürüklüğe karşı dayanımın emprenye maddesinin oduna tutunum miktarının artması ile birlikte arttığı tespit edilmiştir (67).

Pamuklu kumaşlarda yanmayı geciktirici olarak boraks, borik asit veya amonyum fosfatın tek başına kullanılmasından ziyade birlikte karışım olarak kullanılması yanmaya karşı daha etkili olmaktadır. Örneğin, bu yanmayı geciktirici maddelerde tek başına boraksın yanmaya karşı kullanılması durumunda %34, boraks ve borik asit karışımının kullanılması durumunda %20, son olarak boraks, borik asit ve amonyum fosfatın birlikte kullanılması durumunda %10 oranında kullanılması yanı etkiyi göstermektedir (68). Buna göre, asidik karakterdeki yanmayı geciktirici maddelerin selüloz üzerindeki olumsuz etkilerini en aza indirmek ve sinerji oluşturmak için bazik karakterdeki borlu bileşikler ile birlikte kullanılması önerilmektedir.

Ağırlıkça %0,05 ile %25 arasında değişen oranlarda di-amonyum fosfat ve di-amonyum sülfat ile muamele edilen selülozun TGA analizine dayanarak meydana gelen piroliz ve yanma eşik değerlerindeki değişimler karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, ham selülozun piroliz eşik değeri 290 °C çıkarken di-amonyum fosfat ile muamele edilen selülozda bu değer %5 ağırlık oranında di-amonyum fosfat emdirilen selüloz için 286 °C, %10 için 189 °C ve %25 için 186 °C olarak tespit edilmiştir. Yanma eşik değerleri ise selüloz için 298 °C olarak bulunurken di-amonyum fosfat ile muamele edilmiş selülozda artan retensiyon oranları ile birlikte sırası ile 294 °C, 206°C ve 193 °C olarak bulunmuştur (5).

Arkansas çam (*Pinus taeda*) odununun yanma dayanımını arttırmak için fosfor pentoksit-amin ile emprenye edilmiştir. Yanmayı geciktirici maddelerle emprenye edilen ağaç malzemelerin selüloz ve hemiselüloz gibi kimyasal yapılarında meydana gelecek termal değişimleri incelemek için TGA cihazı kullanılarak fosfor pentoksit-amin uygulaması sonucunda odunda yanma ısısının ve ısı akışının azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca, kömürleşme oranının kontrol numunesine göre arttığı görülmüştür (69).

Amonyum klorür, di-amonyum sülfat ve amonyum fosfat ile emprenye edilen odun liflerinin termal bozunma karakteristikleri TG-MS cihazı ile belirlenmiştir. Buna göre, emprenye işlemi ile muamele edilmiş liflerde piroliz sırasında levoglukozan oluşumunun azalması ile birlikte en yüksek ağırlık kaybının 300 °C sıcaklığın altında meydana geldiği, buna karşın kömürleşme oranının arttığı tespit edilmiştir (70).

Borik asit ve boraks karışımı ile emprenye edilmiş sarıçam odununun sitiren, metil metakrilat ve bunların karışımı ile işlem görmesi sonucu elde edilen odun polimer kompozit malzemesinin fiziksel, biyolojik, mekanik ve yanma özellikleri incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, vinil monomerlerin malzemenin fiziksel özelliklerini önemli derecede iyileştirdiği, aynı zamanda elastikiyet modülü, eğilme direncini arttırdığı ve biyolojik dayanımı olumlu yönde geliştirdiği belirlenmiştir. Buna karşın, katkı maddesi olarak kullanılan monomerlerin odunda yanma sonucu meydana gelen ağırlık kaybını artırdığı kullanılan borik asit ve boraksın bu ağırlık kaybını bir miktar engellediği tespit edilmiştir (71).

Di-amonyum fosfat (DAP), mono-amonyum fosfat (MAP), borik asit (BA) ve boraks (BX) maddeleri ile muamele edilen MDF, OSB ve kontrplakların tutuşma süresi, alev boyu, alev kaynağı kapatıldıktan sonra sönme süresi ve yanma yüzeyi alanı gibi yanma özellikleri incelemiştir. Sonuç olarak, di-amonyum fosfat ile muamele edilmiş levhalar tutuşma süresi ve yanma yüzey alanı bakımından diğer levha grupları arasında daha iyi sonuçlar vermiştir. Buna karşın, boraks grubu levhalar alev boyu bakımından ve alev kaynağı kapatıldıktan sonra sönme süresi bakımından diğer levha grupları arasında daha iyi sonuçlar vermiştir. Böylece, di-amonyum fosfatın ve boraksın yangın geciktirici olarak birlikte kullanılmasının avantaj sağladığı tespit edilmiştir (28).

2.8.8. Yanmayı Geciktirici Emprenye Maddelerinin Odun Üzerindeki Etkileri

Yanmayı geciktirici emprenye maddeleri ile işleme tabi tutulmuş odun özelliklerinde bazı değişimler meydana geldiği bilinmektedir. Örneğin, odun daha higroskopik hale gelmekte ve mekanik özelliklerinde direnç kayıpları oluşabilmektedir. Ayrıca,

yangın geciktirici ile emprenye edilmiş odunun tutkallama, boyama gibi bazı işlemlere tabi tutulması esnasında sorunlar yaşanabilmektedir.

Büyük oranda yangından etkilenmiş canlılar bazen doğrudan alevlere temas etmemesine karşın duman, zehirli gaz ve düşük oksijen seviyesi gibi durumlardan etkilenmektedirler. Bundan dolayı, yanmayı geciktirici kimyasalların yanma esnasında ortama yaydıkları duman ve zehirli gaz gibi yan ürünleri dikkatle incelenmelidir (7).

Yanmayı geciktirici kimyasal maddeler ağaç malzemeye tamamen yanmazlıktan koruma özelliği kazandıramazlar. Bununla birlikte, odunun tutuşmasını güçleştirip, yanma olayı başladıktan sonra ateşin hızla yayılmasını geciktirebilirler (52). Bilindiği üzere, yanmayı geciktirici ile emprenye edilmiş ağaç malzemelerin önemli kullanım alanları olarak; yangın kapılarının karkasları, dekoratif paneller, iç mekân süs eşyaları, stadyumlar, çatı karkasları, taban döşemeleri, gösteri alanları ve depolar örnek verilebilir (3).

Yanmayı geciktirici boraks/borik asit, di-amonyum fosfat ve mono-amonyum fosfat uygulanmış lamine keresteler (LVL) 120, 140 ve 180 °C sıcaklıkta 15 dk. kurutmaya tabi tutulduktan sonra odun ile suyun temas açısı ölçülerek ıslanabilirlik deneyi yapılmıştır. Deney sonucunda, yanmayı geciktirici uygulanmış lamine kerestelerde suyun temas açısı kontrol numunelerine göre daha düşük çıkmıştır. Böylece, deneylerde kullanılan higroskopik karakteristikteki inorganik yanmayı geciktirici kimyasalların odunun ıslanabilirliğini artırdığı tespit edilmiştir (2).

UV yaşlandırma cihazı kullanılarak amonyum polifosfat ve alüminyum hidroksit katkılı odun plastik kompozitlerinin dış ortam faktörlerine karşı dayanımı renk ölçümü ile tespit edilmiştir. Sonuç olarak, odunda yanmayı geciktirici kimyasallarından özellikle amonyum polifosfat ile hazırlanan odun plastik kompozitlerinin UV yaşlandırmasına karşı dayanıksız olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun, amonyum polifosfatın suyu seven polar yapısının odun plastik kompozitlerinde renk değişimini desteklediği şeklinde açıklanmaktadır (72).

Birçok yanmayı geciktirici kimyasal madde asidik özellikte olup, termal degradasyon esnasında asit açığa çıkarmaktadır. Yanmayı geciktirici kimyasallarla muamele edilen odunda direnç değerlerindeki azalma, açığa çıkan rutubet artışı ve sıcaklığın sinerjik etkisiyle daha da fazla olmaktadır. Bu durumun asidik bileşiklerin reaksiyonu nedeniyle odun yapısında meydana gelen erken dehidrasyon ve selülozun depolimerizasyonu sonucunda oluştuğu belirtilmektedir (29, 73). İğne yapraklı ağaç odunları genellikle asitlere karşı yapraklı ağaçlara göre daha dirençli olduğu için yanmaya karşı dayanımı yüksek kontrplağın iğne yapraklı ağaç odunu kaplamalarından üretilmesinin faydalı olacağı tavsiye edilmektedir (73).

Guanil üre fosfat/borik asit ve mono-amonyum fosfat gibi yanmayı geciktirici kimyasallar ile muamele edilmiş çam kaplamalarından üretilen kontrplağın fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine yapılan yaşlandırma deney sonuçlarına göre %6 ve %12 denge rutubetlerinde bekletilen kontrplakların eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü kontrol levhalarına göre önemli bir değişiklik göstermez iken, %12 rutubette bekletilen numunelerin eğilme direnci %6 rutubette bekletilenlerden biraz daha düşük çıkmıştır (74).

Shorea macroptera ve *Pinus radiata* kaplamalarının amonyum fosfat, amonyum sülfat, amonyum bromid ve bor klorit gibi yanmayı geciktirici kimyasallarla muamele edilmesi ile üretilen 3 katlı kontrplağın termal dayanım ve yaşlandırma özelliklerinin belirlenmesi için yapılan deney sonuçlarına göre 77°C ve %50 bağıl nemde 80 gün bekletilen kontrplakların eğilme direncinde ve yapışma direncinde azalma olduğunu tespit edilmiştir. Ayrıca, yanmayı geciktirici kimyasallar ile muamele edilen kontrplakların işlemiden hemen sonra kurutmaya tabi tutulduklarında, mekanik özelliklerinde belirgin bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. Buna neden olarak yanmayı geciktirici kimyasallarla muamele edilen kontrplaklarda oluşan asidik hidrolizin hızlandığı ve böylece odunun daha kısa sürede bozunması na neden olduğu şeklinde açıklanmaktadır (75).

Glukoz ve diamonyum fosfat karışımının yanmaya ve çürümeye karşı etkinliğinin üzerine yaptıkları çalışmada, emprenye işlemi sonrası yapılan ısı uygulamanın

yıkanma direncini artırdığı yanmaya karşı direnç gösterdiği, ayrıca esmer ve beyaz çürüklüğe karşı dayanıklılık kazandığı ortaya konmuştur (61).

Amonyum fosfatlar, amonyum borat, borik asit ve çinko klorür gibi inorganik tuzların sulu çözeltileri yanmaya karşı en yaygın kullanılan yanmayı geciktirici emprenye maddeleri olarak bilinmektedir. Bu kimyasalların hepsi, suda çözündüklerinden dolayı, açık havada rutubet etkisiyle ve yağmurla yıkanabilmektedir. Ayrıca, dış mekânda kullanılan ağaç malzemelerin emprenyesinde kullanılan yanmaya karşı koruyucu kimyasal maddeler, higroskopik maddeler olduğundan ve ağaç malzemeye oranla daha çok rutubet çekme eğilimleri nedeniyle, üst yüzey işlemleri ile oluşan film katmanları hızla bozulur (4).

Poliamonyum fosfat (PAP), melamin fosfat (MP), trikloroetil fosfat (TCEP), tetrabromobisfenol (TBA) ve dekabromodifenol (DBDO) gibi farklı yanmayı geciktirici kimyasallar ile emprenye edilmiş odun talaşlarında yapılan TGA analizine göre yanmayı geciktirici kimyasalların odunun ağırlık kaybındaki eşik sıcaklık değerini düşürerek ağırlık kaybını hızlandırdığı belirlenmiştir. PAP ile emprenye edilen odun numunesinde yanma sonucu kalan kömür oranının diğer yanmayı geciktiricilerden ve kontrol numunesinden farklı olarak yüksek miktarda olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, yanmayı geciktiricilerin genellikle odunda yanma için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşürdüğü tespit edilmiştir (8).

Önce boraks ile emprenye edilen Japon sedir odunu (*Cryptomeria japonica*) daha sonra çinko sülfat, kalsiyum klorid ve kurşun asetat trihidratın değişik konsantrasyonlardaki sulu çözeltileri ile ikinci bir emprenye işlemine tabi tutulmuştur. Sonuç olarak, yıkanma değeri oldukça düşük olan metaborat bileşikleri elde edilmiştir. Buna ilave olarak, odunda metaboratların termit ve mantarlara karşı daha iyi bir koruma sağladığı görülmüştür (76). Borun odundan yıkanmasını engellemek için su itici maddelerle ikinci emprenye işleminin uygulandığı başka bir çalışmada ise önce Douglas göknarı odunu (*Pseudotsuga menziesii* var. *viridis*) borik asit/boraks karışımı ile emprenye edilmiştir. Daha sonra, sitiren, metil metakrilat, izosiyanat ve parafin ile ikinci bir emprenye işlemine tabi tutulmuştur. Sonuç olarak, su itici maddelerle yapılan ikinci emprenye işleminin odundan borun yıkanmasını

önlemede önemli derecede etkili olduğu belirtilmiştir (77). Benzer şekilde, tall yağı emülsiyonu ve saf tall yağı ile emprenye edilen sarıçam odununun su iticilik özelliğinin eşit olduğu tespit edilmiştir (78).

Dış ortamda kullanılan yanmayı geciktirici inorganik tuzların büyük çoğunluğu odundan kolayca yıkanıp uzaklaşmaktadır. Özellikle, ahşap çatı elemanlarının yıkanmaya karşı dayanıklı yanmayı geciktirici maddeler ile emprenye edilmesi istenilmektedir. Bundan dolayı, yıkanmaya dayanıklı özellik taşıyan bazı yanmayı geciktirici kimyasal formülasyonlar geliştirilmiştir. Bunlar arasında polimerleştirme ve direk selüloza bağlanma gibi amino reçine sistemlerinden oluşan üre, melamin ve siyanogüinidin gibi kimyasallar yer almaktadır (6). Ancak, bu kimyasallar arasında yer alan melamin de bulunan fosforik asit kullanım esnasında bozunmakta ve dayanıksız bir yapı sergilemekte ve dolayısıyla yanmayı geciktirici özelliğinde bir azalma gözlemlenmektedir. Ayrıca, amino reçine tipi yanmayı geciktiricilerdeki formaldehit salınımı ve fosforik asidin odunu bozundurması yönünde bazı dezavantajları da bulunmaktadır (7, 30, 60, 61). Amino reçine tipi yanmayı geciktiricilerin bazı dezavantajları yüzünden inorganik tuzların yıkanmaya karşı dayanımını geliştirme yönünde yapılan çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır. Günümüzde kullanılan yanmayı geciktirici emprenye maddelerinin birçoğunun içeriğinde fosfor bulunmaktadır. Ancak, fosfor içerikli yanmayı geciktiricilerin odunda yıkanmaya karşı dirençlerinin artırılması halen büyük bir sorun olarak devam etmektedir (7).

Bilindiği üzere glikoz ve di-amonyum fosfat karışımı odun tutkalı olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında, amino reçine tipi yanmayı geciktirici maddelerin etkinliklerini artırmak için yine nişasta, glikoz, mono-amonyum fosfat ve üre kullanılmaktadır (60). Di-amonyum fosfat ve glikoz karışımının ısı uygulaması sonunda suya dayanıklı polifosforamid bileşiklerinin oluşturduğu bilinmektedir. Söz konusu bu bileşikler odunun yanması esnasında odunda kömür oluşumunu artırarak uçucu gazların salınımını azaltmasında etkili olmaktadır (79). Benzer şekilde, yanmayı geciktirici di-amonyum fosfatın odundan yıkanmasını azaltmak için emprenye karışımına glikoz ilave edildikten sonra reaksiyonun gerçekleşmesi için ısı uygulaması yapılan çalışmalarda 160 °C’de 2 saat ve 190 °C’de 15 dakika

sürelerinde uygulanan ısıнын odundan yıkanmasına karşı olumlu etkisinin olduğu belirlenmiştir (60, 61).

Borik asit buharı ile emprenye edilen Japon sediri odununun (*Cryptomeria japonica*) yüksek sıcaklık altında preslenmesi sonucunda yıkanmaya karşı olumlu yöndeki etkinliğin iyileştiği görülmüştür (80). Benzer şekilde, boraks, borik asit ve diğer bor ürünlerinin farklı konsantrasyonları ile emprenye edilen sarıçam ve kayın odunları farklı bitkisel yağlar ile muamele edilmiştir. Odun türlerinde meydana gelen yıkanma, su alma, su iticilik ve bazı mekanik özellikleri belirlenmiştir. Sonuç olarak, borik asit ile emprenye edildikten sonra kaplanan odunlarda yapılan bitkisel yağ uygulamasının borun odundan yıkanmasını azalttığı belirlenmiştir (81). Yapılan başka bir çalışmada yanmayı geciktirici olarak çinko klorür, alüminyum klorür ve borik asit ile emprenye edilen kestane ve sarıçam odunları yıkanmaya karşı dayanım sağlamak amacıyla sodyum silikat ve sodyum bikarbonat ile ikinci bir emprenye işlemine tabi tutulduktan sonra propionik anhidrit ile esterleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, propionillendirme işlemi sonucu yanmayı geciktirici olarak kullanılan emprenye maddelerinde yıkanma dayanımında artış meydana gelmiş, buna karşın yanmayı geciktirme özelliğinde düşüş meydana gelmiştir (38).

Bu doktora tez çalışmasının amacı, karaçam odununa uygulanan yanmayı geciktirici emprenye maddelerinin yıkanmaya karşı direnç kazanması için glikozun ısıl işlemi yardımıyla yapılan Maillard reaksiyonunun odunda meydana getirdiği dış ortam koşullarına karşı dayanım özelliklerinin laboratuvar ortamında belirlenmesidir. Bu amacı gerçekleştirmek için, odunun; pH değeri, selüloz kristalitesi, yoğunluğu, su alması, hacimsel genişlemesi, yıkanma özellikleri (ICP), statik eğilme direnci, statik eğilmede elastikiyet modülü, liflere paralel basınç direnci, renk ve termal özellikleri belirlenmiştir.

2.9. Maillard Reaksiyonu

Gıda teknolojisinde esmerleşme reaksiyonu olarak bilinen Maillard reaksiyonu ilk defa Fransız kimyager Louis Maillard tarafından keşfedilmiş ancak 1953 yılında sistematığı Hodge tarafından ortaya konulmuştur (82, 83). 3 tip esmerleşme reaksiyonundan en yaygın olan Maillard karbonil-amino reaksiyonu; aldehitler, ketonlar ve indirgenmiş şekerler ile birlikte aminleri, amino asitleri, peptitleri ve proteinleri içermektedir (83). Burada, glikoz gibi indirgenbilir şekerler ile birlikte amino asit gibi serbest amino grubuna sahip bileşikler yoğunlaşma reaksiyonuna girerek glikozamine bileşiklerini oluşturmaktadır (84). Daha ileriki aşamada, zincir reaksiyonu, dehidrasyon, retroaldolizasyon, düzenleştirme tepkimesi, izomerleştirme ve ileri yoğunlaşma gibi bir dizi reaksiyon sonucu esmerleşmiş azotlu polimerler ve kopolimerler oluşmaktadır (85). Bir diğer esmerleşme reaksiyonu olan karamelizasyonda ise şeker ve polihidroksikarboksilik asit bileşikleri oldukça yüksek sıcaklıklarda amino bileşikleri ile birlikte ısıtılmaktadır. Asit ve bazlar karamelizasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadırlar (83).

Radiata çamı diri odununda Maillard reaksiyonunun gerçekleşmesi için yeterli miktarda amino asit ve indirgenmiş şeker bulunduğu daha önce yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir. Burada, amino sakkaritler zincir reaksiyonu ile piroller ve piridinoller gibi renkli heterosiklik bileşiklere dönüşmektedir (86). Odunda kurutma sırasında meydana gelen sararmanın Maillard reaksiyonu sonucu olduğu bilinmektedir. Burada, depolama veya yüksek sıcaklıklarda kurutma sonucu indirgenmiş şeker ve amino bileşikleri reaksiyona girerek fenoller, furanlar, azotlu heterosiklik bileşikler ve esmerleşmiş polimerleri oluşturmaktadır (87). Diri odunda kurutmanın ilk aşamaları sırasında oluşan sararma, şeker ve azotlu bileşiklerin odun yüzeyine toplanarak burada ısınması sonucu Maillard ve karamelizasyon benzeri reaksiyonları gerçekleştirmeleri sonucu oluşan esmerleşmiş bozunma ürünlerine bağlanmıştır (88, 89). Fosforamide ile selüloz reaksiyona sokularak farklı ürünler elde edilmiştir. TG analizleri sonucuna göre elde edilen selülozun fosforamid ürünlerindeki bağlanması arttıkça aktivasyon enerjilerinin düştükleri tespit edilmiştir (79).

3. YÖNTEM

3.1. Ağaç Malzeme

Bu çalışmada, odun hammaddesi olarak kolay emprenye edilebilirliği, kullanım yerlerinin yaygınlığı ve bulunabilirliğinin yüksek olmasından dolayı karaçam (*Pinus nigra* Arnold.) odunu seçilmiştir. Deney numuneleri Kastamonu yöresinden sağlanan karaçam tomruklarının diri odunlarından TS 2470'e göre düzgün lifli, budaksız, çatlaksız, renk farkı olmayan, reaksiyon odunu bulunmayan, mantar ve böcek zararına uğramamış kısımlarından radyal kesiş ile kesilen kerestelerinden seçilmiştir (90).

3.2. Emprenye Maddeleri

Bu tez çalışmasında, odunda yanmayı geciktirici kimyasal olarak di-amonyum fosfat, boraks ve borik asit kullanılmıştır. Yanmayı geciktirici kimyasallara ilave olarak eklenen glikoz ise Maillard ve karemelizasyon reaksiyonları için kullanılmıştır. Yanmayı geciktirici emprenye maddesi; % 43.5 di-amonyum fosfat, % 43.5 glikoz, % 8.5 boraks ve % 4.5 borik asit karışımından toz halinde hazırlanmıştır. Bu emprenye karışımından ağırlık/hacim olarak suda %10, %20 ve %30 oranlarında suda çözündürülerek emprenye çözeltisi hazırlanmıştır. Yanmayı geciktirici emprenye maddeleri TEKKİM® firmasından teknik kalite olarak satın alınmıştır.

3.3. Emprenye Yöntemi

Daldırma ve yüzeye sürme şeklinde uygulanan emprenye yöntemlerinde yüzeysel aşınmalar ile yer yer emprenye kayıpları oluşacağından uygulanan yanmayı geciktiricilerin etkisi kısa sürede yok olacaktır. Buna karşın, basınçlı emprenye yöntemlerinde yüzeysel aşınmalar olsa bile ağaç malzemenin içerisine nüfuz eden emprenyenin etkinliği sürmektedir. Bundan dolayı, dolu hücre yöntemi diğer emprenye yöntemlerine göre bir miktar daha maliyetli olmasına rağmen daha çok kullanılır (7). Dolu hücre yöntemi sayesinde emprenye maddesi oduna en yüksek seviyede emdirilerek üst düzey koruma sağlanmaktadır. Bunun için emprenye öncesi

odun hücre lümeninde bulunan havanın mümkün olduğunca vakum ile çıkartılması gerekmektedir. Böylelikle hücre lümeni ve çeperi emprenye maddesi ile dolmaktadır (91). Bu çalışmada, emprenye işlemi vakum-basınç yöntemine göre çalışan Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi pilot emprenye tesisinde dolu hücre yöntemine göre yapılmıştır. Bu yöntemle göre, emprenye kazanı içerisine yerleştirilen %12 rutubete sahip odun numunelerinin hücre lümenlerindeki havayı almak için ilk olarak 15 dk. boyunca -40 mmHg vakum uygulandıktan sonra emprenye çözeltisi ile birlikte 5 bar basınç 45 dk. boyunca uygulanmıştır. Literatürde verilen yanmayı geciktirici kimyasalların retensiyon değerleri de göz önünde bulundurularak bu çalışma için, yanmayı geciktirici karışımın odundaki retensiyon miktarı 45, 90 ve 135 kg/m³ olarak ayarlanmıştır (29, 57, 58). Emprenye den sonra yapılacak olan ısı işlem için numuneler etüvde 40 °C 'de 48 saat kurutulmuştur.

Odunda emprenye retensiyon miktarı TS 5986'da verilen Eşitlik 3.1'e göre 5'er adet numune üzerinden hesaplanmıştır (92).

$$Retensiyon = \frac{G \times C}{V} \times 10 \left(\frac{kg}{m^3} \right) \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte;

G= Örnek tarafından emilen emprenye maddesi miktarı (gr),

C= Emprenye maddesi çözeltisinin konsantrasyonu (%),

V= Örnek hacmi (cm³) dir.

3.4. Isı Uygulaması

Yanmayı geciktirici di-amonyum fosfat, boraks, borik asit çözeltisine yıkanmayı engellemek için eklenen glikozun oduna emprenyesinden sonra Maillard ve karemelizasyon reaksiyonları için 1 saat süre ile 120, 150 ve 180 °C sıcaklıkta ısı uygulaması yapılmıştır. Benzer şekilde daha önce yapılan çalışmalarda, glikoz-amonyum fosfat karışımının yıkanmaya karşı direnç kazanması için kısa süreli ısı uygulaması denenmiş ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir (60, 61). Odun numunelerinde ısı uygulaması 103 °C'den başlatılmış ve belirlenen işlem sıcaklığına ulaşınca kadar sıcaklık yükseltilmiş ve geçen süre kayıt altına alınmıştır. İşlem

sıcaklığında 1 saat süre ile yapılan ısı uygulaması sonrası bekletilen numuneler ortam sıcaklığı tekrar 105 °C'ye düşene kadar etüvde bekletilmiştir. Bütün bu uygulanan sıcaklık parametreleri Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. *Isı uygulaması parametreleri*

İşlem Sıcaklığı	Emprenye Sonrası Kurutma	103 °C'den İşlem Sıcaklığına Geçen Süre	İşlem Süresi
120 °C		6.5 dk.	60 dk.
150 °C	40 °C'de 48 saat	16.5 dk.	60 dk.
180 °C		25 dk.	60 dk.

3.5. Kimyasal Deneyler

3.5.1. Odun ve Emprenye Çözeltili pH Ölçümü

Odunda yanmayı geciktirici inorganik amonyum tuzlarının kullanımını sınırlayan faktörlerden biride odunun pH dengesini zamanla asidik duruma doğru değiştirmesidir. Bu nedenle, pH değişikliklerin belirlenmesi için ısı uygulaması ile oluşan Maillard reaksiyonu ve yaşlandırma deneyleri sonrası odun numunelerinde pH ölçümleri yapılmıştır. pH ölçümü için hava kurusu hale getirilen deney numunelerinden, laboratuvar tipi Willey değirmeninde öğütülerek 40 mesh (420μ) elekten geçen ve 60 mesh (250μ) elekten geçmeyen kısmı deney örneği olarak kullanılmıştır. Hazırlanan deney örneğinden alınan yaklaşık 2 gr odun unu, içinde 60 ml saf su bulunan plastik şişelere yerleştirilerek bir karıştırıcı ile 24 saat karıştırılmış ve süre sonunda elde edilen çözelti filtre kâğıdında süzildükten sonra bunun pH değeri pH metre ile ölçülmüştür (21).

3.5.2. Kristalinite Tayini

Odunun kristalinitesi, odundaki kristalen selülozun ağırlık dağılımı ile tanımlanır. X-ışınları difraktometresi (XRD) kısmen kristalen olan malzemelerin kristalinitesini tespit etmek için iyi bir yöntemdir (93, 94). Numunelerin kristalinite derecelerinin tespiti için, Kastamonu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Laboratuvarlarında bulunan X-ışınları difraktometresi (XRD) Bruker D8 Advance cihazı kullanılmıştır (Fotoğraf 3.1). D/tex Dedektör, X- Işını tüpünün bakır hedefi vardır (2 kW, λ : 1,54 Å) ve tüp voltajı 40 kV, 30mA'dır. Tarama hızı 1°/dak ve tarama aralığı ile 5°-35° arasında olacak şekilde belirlenmiştir. Kristallik indeksi Eşitlik 3.2'ye göre hesaplanmıştır.

$$Kristalite (\%) = \frac{I_{22} - I_{18}}{I_{22}} \times 100 \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte;

I_{22} = 20 açısının en yüksek olduğu pik değeri,

I_{18} = 20 açısının taban çizgisindeki kristal olmayan bölgede meydana gelen kırınım yoğunluğunun değeridir.



Fotoğraf 3.1. X-ışınları difraktometresi (XRD)

3.6. Fiziksel Deneyler

3.6.1. Yıkanma Deneyi ve ICP Analizi

Yıkanma deneyi, AWP A E11-06'ya göre yapılmıştır (95). Yanmayı geciktirici emprenye çözeltisi ile emprenye edilmiş 19 mm³ boyutlarındaki deney numuneleri saf su içerisinde toplam 14 gün süre ile bekletilmiştir. Bu 14 günlük bekletme esnasında kullanılan saf su ilk 6 ve 24 saat sonunda ve daha sonraki sürede 48 saatte bir olmak üzere periyodik olarak değiştirilmiştir. Saf suyun periyodik değişimlerinden ilk 6 saat, 24 saat ve 7. günde alınan yıkanma sularının içerisindeki bor ve fosfor miktarının tespiti için Kastamonu Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan SPECTROBLUE® marka Inductively Coupled Plasma (ICP) cihazı kullanılmıştır (Fotoğraf 3.2.). Yıkanma deneyinden sonra saf sudan çıkarılan deney numuneleri 20±2 °C ve % 65±5 bağıl nemdeki klima odasına konularak denge rutubetine gelene kadar bekletilmiştir.



Fotoğraf 3.2. Inductively coupled plasma (ICP) cihazı

Emprenye işleminden sonra odun içerisinde kalan bor ve fosfor miktarının belirlenmesi AWP A A7-04'e göre yapılmıştır (96). Bunun için, mikrodalga yakma yöntemi kullanılarak 40 mesh elekten geçip 60 mesh elekten geçmeyen 0,5 gr odun ununa %70'lik 8 ml nitrik asit ve %50'lik 3 ml hidrojen peroksit ilave edilerek sıvılaştırılan odun unu 100 ml'ye saf su ile tamamlanmak suretiyle seyreltilmiştir. Daha sonra, hazırlanan bu seyreltilmiş numuneler de kalan bor ve fosfor miktarı

Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan ICP-OES cihazında belirlenmiştir.

3.6.2. Tam Kuru Yoğunluk Tayini

Karaçam odun numunelerinin tam kuru yoğunluğu yanmayı geciktirici kimyasallar ile emprenye edilmeden önce ve sonra TS 2472'e göre hesaplanmıştır (97). Bunun için etüv içerisinde 103 ± 2 °C'de değişmez ağırlığa gelinceye kadar kurutulan 2x2x3 cm (teğet x radyal x boyuna kesit) boyutlarındaki odun numunelerinin tam kuru ağırlığı hassas terazi ve tam kuru hacimleri elektronik kumpas kullanılarak belirlenmiştir. Tam kuru yoğunluk değerleri Eşitlik 3.3'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Tam Kuru Yoğunluk} = \frac{TKA}{TKH} \text{ (gr/cm}^3\text{)} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte;

TKA: Tam kuru ağırlık (gr),

TKH: Tam kuru hacim (cm³) dir.

3.6.3. Hacimsel Genişleme ve Su Alma Tayini

Odunda hacimsel genişleme ve su alma özelliğinin tayini TS 4084'e göre yapılmıştır (98). Burada, deney ve kontrol numuneleri 2-2-3 cm boyutlarında teğet, radyal ve boyuna yönde olmak üzere hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin tam kuru ağırlıkları ve tam kuru hacimleri deney öncesi tespit edilmiştir. Daha sonra bu numuneler saf su içerisine batırılarak 6 saat, 24 saat ve 72 saat süre aralıkları ile ağırlık ve radyal ve teğet yöndeki boyutsal değerleri ölçülmüştür. Eşitlik 3.4 ve Eşitlik 3.5 yardımı ile odun numunelerinde su alma oranı ve hacimsel genişleme miktarları tespit edilmiştir.

$$\text{Su Alma Oranı (\%)} = \frac{A2 - A1}{A1} \times 100 \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte;

A1: Tam kuru ağırlık (gr),

A2: Belirli periyotlarla suda bekleyen numune ağırlığı (gr) dır.

$$\text{Hacimsel Genişleme (\%)} = \frac{B2 - B1}{B1} \times 100 \quad (3.5)$$

Bu eşitlikte;

B1: Tam kuru hacim (cm³),

B2: Su alma deneyinden sonra bulunan hacim (cm³) dır.

3.7. Mekanik Deneyler

3.7.1. Statik Eğilme Direnci

Statik eğilme direnci, 20±2 °C ve % 65±5 bağıl nemde %12 denge rutubetine gelene kadar bekletilen 15 adet 2x2x30 cm (teğet x radyal x lif yönü) boyutlarındaki deney numunelerine yük radyal yüzeye gelecek şekilde TS 2474'e göre uygulanmıştır (99). Bu deneyde Shimadzu® Universal Test Cihazı ile kullanmıştır (Fotoğraf 3.3.). Statik eğilme direncinin hesaplanması Eşitlik 3.6'ya göre yapılmıştır.

$$\text{SED} = \frac{3 \times F_{\max} \times L}{2 \times b \times h^2} \quad (3.6)$$

Bu eşitlikte;

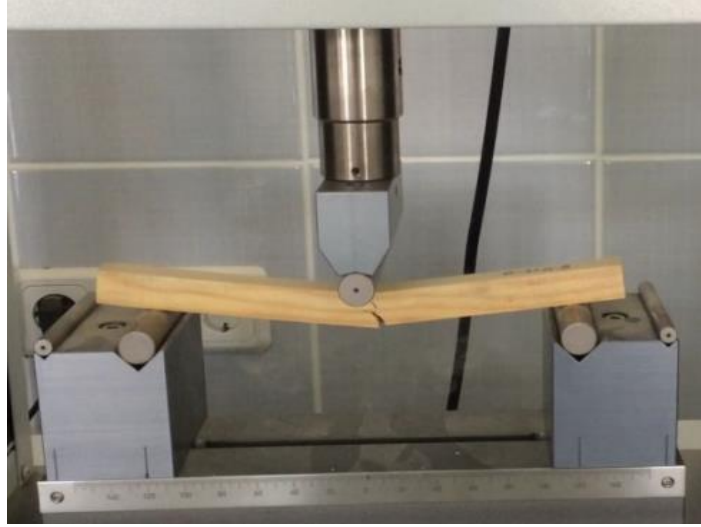
SED: Statik Eğilme Direnci (N/mm²),

F_{max}: Kırılma anındaki en yüksek kuvvet (N),

L: Dayanak noktaları arasındaki açıklık (mm),

b: Örneğin genişliği (mm),

h: Örneğin kalınlığı (mm) dır.



Fotoğraf 3.3. Universal test cihazı

3.7.2. Statik Eğilmede Elastikiyet Modülü

Statik eğilmede elastikiyet modülünün belirlenmesinde, statik eğilme direnci için hazırlanan 15 adet deney numunesinden elde edilen veriler kullanılmıştır. TS 2478'e göre yapılan SEEM Eşitlik 3.7'ye göre hesaplanmıştır (100).

$$SEEM = \frac{(F_2 - F_1) \times L^3}{4 \times b \times h^3 \times s} \left(\frac{N}{mm^2} \right) \quad (3.7)$$

Bu eşitlikte;

SEEM: Statik eğilmede elastikiyet modülü,

$F_2 - F_1$: Yük sehim diyagramı oranlılık bölgesi yük artışı (N),

F_2 : Maksimum kuvvetin yaklaşık olarak %40'ı (N),

F_1 : Maksimum kuvvetin yaklaşık olarak %10'u olarak kabul edilmiştir (N),

s: $F_2 - F_1$ kuvvetleri anındaki uzama miktarlarının farkı, sehim farkı (mm) dur.

3.7.3. Liflere Paralel Basınç Direnci

Liflere paralel basınç direnç değerleri TS 2595'e (101) göre 20 ± 2 °C ve % 65 ± 5 bağıl nemde %12 denge rutubetine gelene kadar bekletilen 2x2x3 cm boyutlarında hazırlanan 15 adet numune kullanılarak Shimadzu® marka Universal Test cihazında belirlenmiştir (Fotoğraf 3.4.). Örneklerin enine kesit boyutları 0,01 mm duyarlı bir

kumpasla ölçülmüştür. Kırılma anındaki kuvvet (F_{max}) ölçülerek liflere paralel basınç direnci (LPBD) Eşitlik 3.8'e göre hesaplanmıştır.

$$LPBD = \frac{F_{max}}{a \times b} \text{ (N/mm}^2\text{)} \quad (3.8)$$

Bu eşitlikte;

LPBD: Liflere paralel basınç direnci,

F_{max} : Kırılma anı maximum kuvvet (N),

$a \times b$: Teğet ve radyal kenar uzunluğu (mm) dur.



Fotoğraf 3.4. Liflere paralel basınç direnci deneyi

3.8. Hızlandırılmış Yaşlandırma Deneyi

Hızlandırılmış yaşlandırma deneyinde kullanılmak üzere 7,5 x 1 x 15 cm (teğet x radyal x lif yönü) boyutlarında olacak şekilde her bir değişken grup için 3'er adet deney numunesi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu numuneler Bartın Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği bölümü laboratuvarlarında bulunan QUV-Lab Product® marka hızlandırılmış yaşlandırma cihazında 365-295 nm dalga boyunda çalışan UVA-340 lambası kullanılarak toplam 600 saat süre tutulmuştur. Bu yaşlandırma süresi içerisinde deney numuneleri üçlü döngü 0,85 W/m² UV ışığı

altında 8 saat, 50 °C’de 3 saat 45 dk. kondisyonlama ve 15 dk. su spreyi şeklinde devam eden bir program ile deneye tabi tutulmuştur (Fotoğraf 3.5.).



Fotoğraf 3.5. Hızlandırılmış (UV) yaşlandırma cihazı

3.8.1. Renk Ölçümü

Hızlandırılmış yaşlandırma numunelerinde oluşan renk farklılıkları SCE ($L^*a^*b^*$) renk ölçüm yöntemine göre Konica Minolta® CM2500d cihazı ile belirlenmiştir (Fotoğraf 3.6.). 3 tekrarlı olarak hazırlanan numunelerden 9’ar adet ölçüm alınarak elde edilen renk koordinat bilgileri sayesinde toplam renk değişimi (ΔE) Eşitlik 3.9’a göre hesaplanmıştır.

$$\Delta L^* = L_f^* - L_i^* \quad (3.9)$$

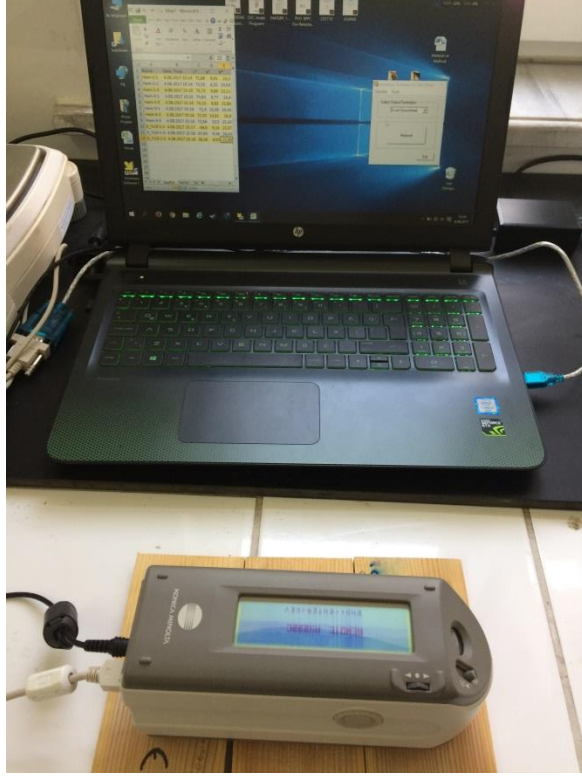
$$\Delta a^* = a_f^* - a_i^* \quad (3.10)$$

$$\Delta b^* = b_f^* - b_i^* \quad (3.11)$$

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (3.12)$$

ΔL^* , Δa^* , Δb^* başlangıç (i) ve belirli bir süre sonra (f) ölçülen renk değişikliklerini belirtmektedir. Renk ölçümleri öncesi odun numuneleri 20 ± 2 °C ve % 65 ± 5 bağıl nemdeki klima odasında 1 hafta bekletilmiştir. L^* renk koordinatı siyah (0)’dan

beyaza (100); a* renk koordinatı kırmızıdan (+) yeşile (-) ve b* ise sarı renkten (+) maviliğe (-) doğru olan renkleri belirtmektedir (102, 103).



Fotoğraf 3.6. Renk ölçüm cihazı

3.9. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz, polimerik veya diğer numunelerin belirli bir sıcaklık artış hızında ağırlığında meydana gelen azalmanın hassas bir şekilde tespit edildiği bir analiz yöntemidir. Bu yöntemin başlıca kullanım alanları içerisinde polimerik maddelerinin ısısal bozunması ve bozunmalarda meydana gelen kinetik olayların analizi yer almaktadır (7). Benzer şekilde bu çalışmada, yanmayı geciktirici emprenye maddesi uygulanmış odunların termal analizleri için termogravimetrik analiz yöntemi kullanılmıştır. İzotermal TG analizi yapılan deney numunelerinde meydana gelen ağırlık farklılıkları sabit sıcaklığın bir fonksiyonu olarak tespit edilmektedir. Buna karşın, izotermal olmayan TG analizindeki numunelerdeki ağırlık değişimleri süre ve sıcaklığın belirli bir sıcaklık artışı altındaki fonksiyonudur (7). İzotermal olmayan TGA analizi ASTM E1131-08'e göre (104) 40 mesh elekten geçen 60 meshlik elekten geçmeyen yaklaşık 10 mg odununu, 50 mL/dk. akış

hızındaki nitrojen gazı altında, 10 °C/dk. sıcaklık artış hızı ile 25 °C'den 700 °C'ye çıkarılarak uygulanmıştır. Deney sonucunda, en yüksek sıcaklık noktasında numunede meydana gelen yüzde ağırlık kaybı, anlık ağırlık kaybı miktarının en yüksek olduğu zaman dilimi, hızlı piroliz sıcaklık noktası değerleri incelenmiştir. Ayrıca sıcaklığa bağlı ağırlık kaybı eğrileri grafik olarak elde edilmiştir. TGA analizi Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Hitachi® STA7300 cihazı kullanılarak yapılmıştır (Fotoğraf 3.7.).



Fotoğraf 3.7. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı

3.10. İstatistiksel Yöntem

Bu tez çalışmasında elde edilen verilerin varyans analizi SPSS 22 istatistik paket programı kullanılarak %95 güven düzeyinde yapılmıştır. Varyans analizi sonuçlarına göre anlamlı çıkan farklılıkların şiddetlerinin belirlenmesinde ise ayrıca Duncan homojen gruplar testi uygulanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Odunda Retensiyon Oranları

Karaçam odununun emprenye retensiyon değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. *Odunda retensiyon oranları*

Numune Boyutları (cm)	Emprenye Maddesi Miktarı (gr)	Örnek Hacmi (cm ³)	Çözelti Oranı (%)	Retensiyon Oranı (kg/m ³)	Odunun Alabileceği En Yüksek Su Miktarı
2x2x30	56,53 (2,75)	124,87 (2,74)	10	45,29 (2,56)	%185,98 (6,86)
			20	90,58 (5,11)	
			30	135,87 (7,67)	
1x10x20	95,61 (4,61)	211,34 (3,62)	10	45,25 (2,29)	Hava Boşluğu Oranı
			20	90,51 (4,58)	%70,45 (0,75)
			30	135,90 (6,87)	

Karaçam odununa yangın geciktirici emprenye karışımının %10, %20 ve %30 oranlarındaki çözeltisi emprenye edilmiş ve bunun sonucunda sırası ile ortalama 45, 90 ve 135 kg/m³ retensiyon oranı tespit edilmiştir. Benzer şekilde literatürde, odunda alev yayılma hızını azaltmada kullanılan yangın geciktirici mono amonyum fosfatın odundaki retensiyonu 75 kg/m³ olarak önerilmiştir (58).

Odununun emprenye işlemlerinde önemli bir faktör olan bünyesine alabileceği en yüksek su miktarı, odunun hücre çeperi ve hücre boşluklarının su ile doygun olması halidir (105). Bu durumda hava boşluğu oranı ortalama %70,45 olarak tespit edilen karaçam odununun alabileceği en yüksek su miktarı ortalama %185,98 olarak tespit edilmiştir. Daha önce Camiyanı karaçamı üzerinde yapılan bir çalışmada hava boşluğu oranı ortalama %64 olurken alabileceği en yüksek su miktarı ise ortalama %150 olarak tespit edilmiştir (106).

4.2. Yanmayı Geciktirici İşlemlerin Odunun pH Değeri Üzerine Etkisi

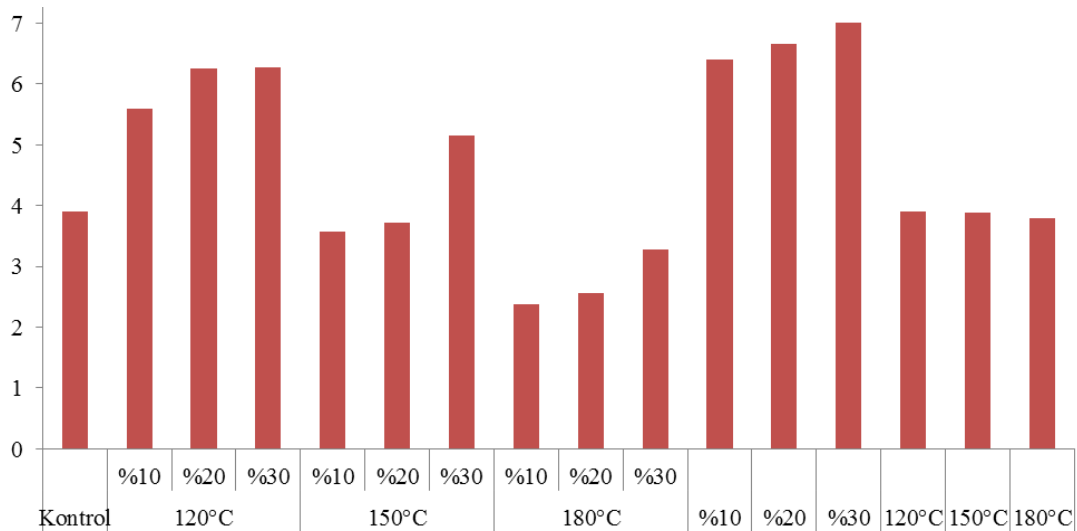
Yanmayı geciktirici emprenye karışımı ile emprenye edilen ve ısı uygulaması yapılan karaçam odununun pH değerleri Tablo 4.2.'de ve Grafik 4.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. *Karaçam odununun pH değerleri*

Deney Grubu Özellikleri	Isı Uygulaması Sıcaklığı (°C)	Çözelti Oranı (%)	Emprenye Çözeltisinin pH Değeri	pH*
1) Kontrol	25	0	-	3,90
2) Emprenye ve Isı Uygulanmış	120	10	7,7	5,59
		20	7,7	6,25
		30	7,6	6,28
	150	10	7,7	3,58
		20	7,7	3,71
		30	7,6	5,16
	180	10	7,7	2,38
		20	7,7	2,56
		30	7,6	3,27
3) Sadece Emprenye Edilmiş	25	10	7,7	6,40
		20	7,7	6,66
		30	7,6	7,00
4) Sadece Isı Uygulanmış	120	0	-	3,90
	150			3,89
	180			3,79

*: pH deneyinde kullanılan saf suyun pH değeri 6.00

Literatürde radiata çam odununun pH değeri 3,83 ile 5,70 arasında değişiklik göstermesine rağmen, karaçam odunun pH değeri ise 5,5 olarak tespit edilmiştir (107, 108). Buna karşın, bu çalışmada kullanılan karaçam odununun pH değeri 3,90 olarak ölçülmüştür. Literatürdeki karaçam odunun pH değeri ile bu çalışmadaki karaçam odununun pH değerleri arasındaki farkın karaçam odununun yetiştirme şartlarındaki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Tablo 4.2. ve Grafik 4.1.'de yanmayı geciktirici emprenye maddeleri ile emprenye edildikten sonra ısı uygulamasına tabi tutulan karaçam odunlarının pH değerleri; 120 °C'de %10, %20 ve %30 çözelti oranlarına sahip numuneler için sırası ile 5.59, 6.25 ve 6,28 olarak tespit edilerek kontrol numunesine göre daha bazik bulunmuştur. 150 °C'de %10 ve %20 çözelti oranlarındaki karaçam odunlarının pH değerleri 3,58 ve 3,71 ile kontrol numunesine göre daha asidik çıkmıştır. Buna karşın, 150°C'de ısı uygulamaya tabi tutulan %30 çözeltiye sahip numunenin pH değeri 5,16 ile kontrol numunesine göre daha bazik bulunmuştur. 180°C'de ısı uygulanan emprenyeli numunelerde pH değerleri kontrol numunesine göre daha asidik çıkmıştır. Ancak, sadece emprenye edilmiş deney grubu numunelerinin pH değerleri kontrol numunesine göre daha bazik bir özelliğe sahip olurken sadece ısı uygulamasına tabi tutulmuş numunelerdeki pH değeri kontrol numunesi ile benzer çıkmıştır.



Grafik 4.1. Karaçam odununun deney grup özelliklerine göre pH değişimi

Oduna emprenye edilen yanmayı geciktirici di-amonyum fosfat ve borik asit bileşiklerinin ısı ile olan reaksiyonu sonucu bir miktar fosforik asit ve metabolik asit açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan bu asit, odunun pH'ını düşürerek daha asidik yapmaktadır. Ayrıca yapılan diğer çalışmalarda, emprenye işleminden sonra yapılan ısı işlem uygulamasının da sıcaklık artışının odunda pH değerlerini düşürerek daha asidik yaptığı belirlenmiştir (108, 109). Ancak, sadece emprenye edilmiş deney grubu numunelerinin pH değerleri kontrol numunesine göre daha bazik bir özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Buradaki bazik özelliğin emprenye maddesi olarak kullanılan çözeltilerin bazik yapıda olmasından kaynaklandığı şeklinde açıklanabilir. Benzer şekilde, boraks ve borik asit karışımı ile emprenye edilen karaçam odunlarının pH değerleri de bazik yönde olmuştur (108). Bunun yanında, boraksın tamponlayıcı etkisi nedeniyle odunda ısı işleminden kaynaklanan direnç azalmalarını da iyileştirdiği bildirilmektedir (110). Sadece ısı işlem deney grubu numunelerinde ölçülen pH değerlerinin kontrol numunesi pH değerlerine daha yakın sonuçlar verdiği görülmektedir. Elde edilen bu sonucun diğer bazı yüksek sıcaklıkta yapılan ısı işlemli odunlarda ölçülen pH değerlerinin asidik yönde olduğu sonucu ile ters düşmektedir (108). Söz konusu bu aykırılığın nedeni ise, bu çalışmada, ısı işlemde uygulanan sıcaklık ve süre faktörlerinin daha düşük tutulması sonucu ile açıklanabilir.

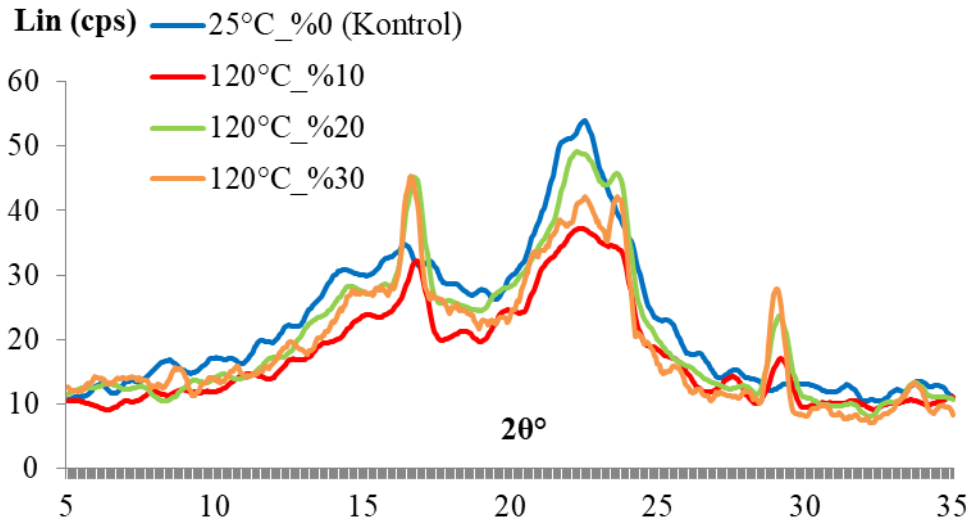
4.3. Yanmayı Geciktirici İşlemlerin Selülozun Kristalin Özellikleri Üzerine Etkisi

Yanmayı geciktirici emprenye karışımı ile muamele edilmiş ve ısı uygulaması yapılmış karaçam odununda bulunan selülozun kristalinite oranları Tablo 4.3.'de verilmiş ve Grafik 4.2., Grafik 4.3., Grafik 4.4. ve Grafik 4.5.'de gösterilmiştir. Bu şekilde, 22° civarında bulunan pik kristalin bölgeyi 18° civarında bulunan pik ise amorf bölgeyi temsil etmektedir. Selülozun kristalinite oranları Eşitlik 2'ye göre kristalin ve amorf bölge yoğunluk değerleri yardımı ile hesaplanmıştır.

Tablo 4.3. Selüloz kristalinite oranları

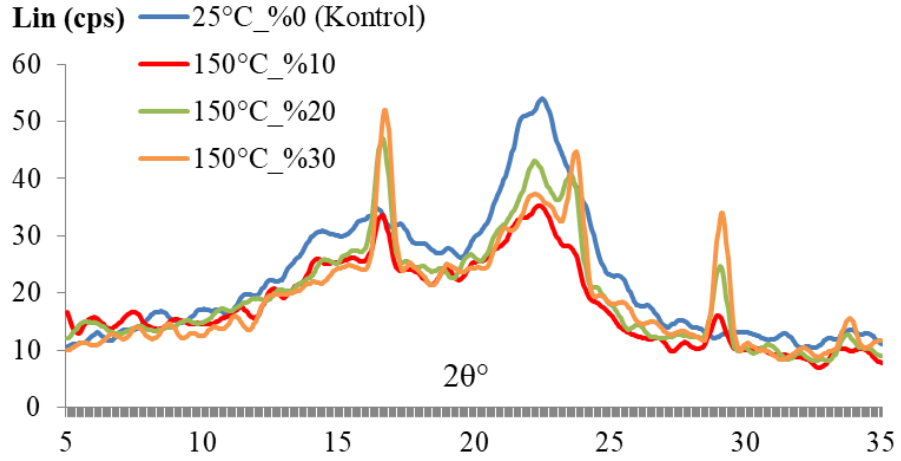
Deney Grubu Özellikleri	Isı Uygulaması Sıcaklığı (°C)	Çözelti Oranı (%)	Kristalinite (%)
1) Kontrol	25	0	57,87
2)Emprenye ve Isı Uygulanmış	120	10	57,79
		20	58,54
		30	61,16
	150	10	57,07
		20	58,79
		30	61,80
	180	10	59,67
		20	58,57
		30	60,86
3) Sadece Isı Uygulanmış	120	0	56,89
	150		55,00
	180		62,00

Grafik 4.2.'de karaçam kontrol numunesi ile 120 °C ısı uygulaması yapılmış %10, %20 ve %30 çözelti oranına sahip numunelerin XRD analizi görülmektedir. Karaçam odunu kontrol numunesinde selülozun kristalinite oranı %57,87 olarak tespit edilmiştir. %10'luk çözeltide emprenye edilmiş ve ardında 120 °C'de ısı uygulaması yapılan odunda selülozun kristalinite değeri kontrol numunesine göre daha düşük çıkarak %57,79 olarak tespit edilmiştir. Ancak, %20'lik çözeltide 120 °C'de ısı uygulama yapılan odunda selülozun kristalinite değeri kontrol numunesine göre daha fazla çıkarak %58,54 olarak tespit edilmiştir. Benzer şekilde, %30'luk çözeltide 120 °C'de ısı uygulama yapılan odunda selülozun kristalinite değeri kontrol numunesine göre daha fazla çıkarak %61,16 bulunmuştur.



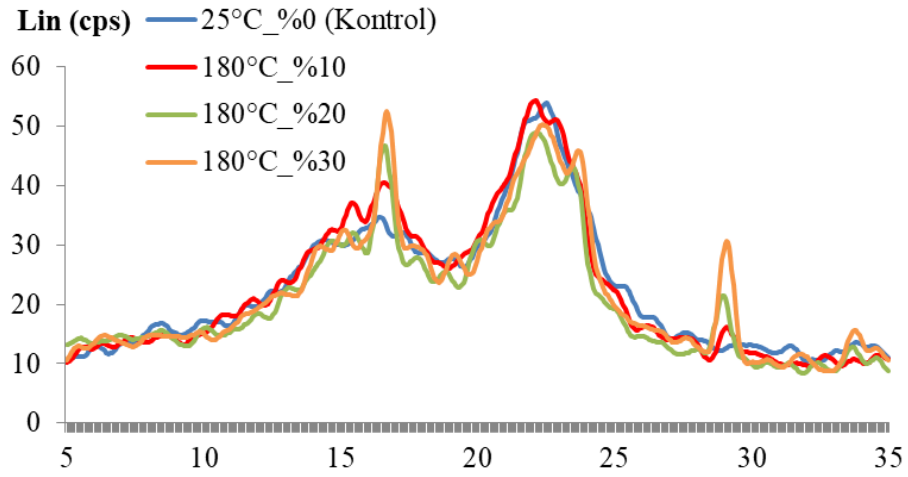
Grafik 4.2. %10, %20 ve %30 oranlarında yanmayı geciktirici karışım ile emprenye edilmiş ve 120°C’de ısı uygulaması yapılmış numunelerde XRD analizi

Grafik 4.3.’de karaçam kontrol numunesi ile 150 °C ısı uygulaması yapılmış %10, %20 ve %30 çözelti oranına sahip numunelerin XRD analizi görülmektedir. Kontrol odunu ile kıyaslandığında %10 çözeltide emprenye edildikten sonra 150 °C’de ısı uygulaması yapılan odunun selüloz kristalinitesi daha düşük bulunarak %57,07 değerlerini almıştır. Ancak, %20 ve %30’luk çözeltide emprenye edilmiş ardından 150 °C’de ısı uygulamasına tabi tutulan odunun selüloz kristalinitesi kontrol numunesine göre daha yüksek olarak sırası ile %58,79 ve %61,80 olarak tespit edilmiştir.



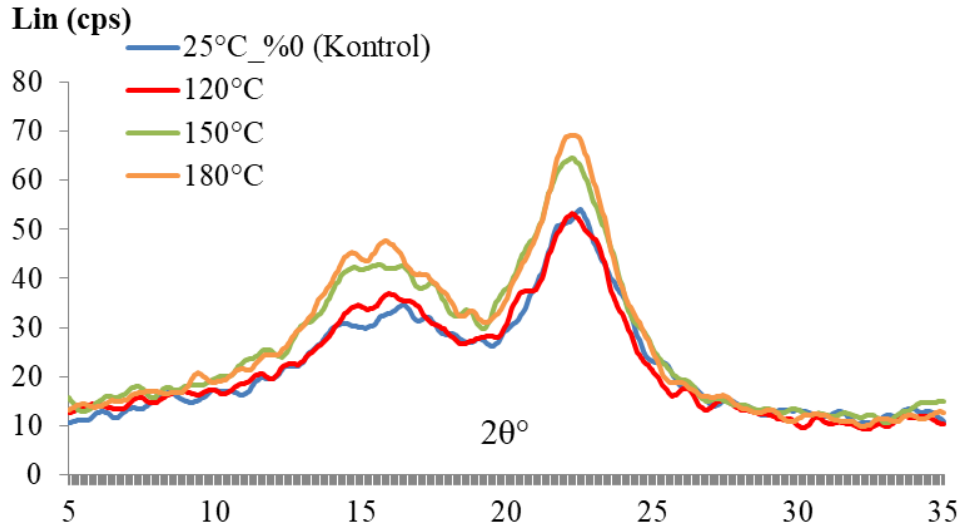
Grafik 4.3. %10, %20 ve %30 oranlarında yanmayı geciktirici karışım ile emprenye edilmiş ve 150°C’de ısı uygulaması yapılmış numunelerde XRD analizi

Grafik 4.4.’de ’de karaçam kontrol numunesi ile 180 °C ısı uygulaması yapılmış %10, %20 ve %30 çözelti oranına sahip numunelerin XRD analizi görülmektedir. %10, %20 ve %30 çözelti oranlarında emprenye edilen ardından 180 °C’de ısı uygulamasına tabi tutulan odunda emprenye edilmemiş kontrol odununa göre daha yüksek oranda kristalinite değeri tespit edilmiştir. Örneğin, %10’luk çözeltide emprenye edilmiş ve ardından 180 °C’de ısı uygulaması yapılan odunda selülozun kristalinite değeri kontrol numunesine göre daha yüksek çıkarak %59,67 olarak tespit edilmiştir. Benzer şekilde, %20’lik çözeltide emprenye edilmiş ve ardından 180 °C’de ısı uygulaması yapılan odunda selülozun kristalinite değeri kontrol numunesine göre daha yüksek çıkarak %58,57 bulunmuştur. %30’luk çözeltide emprenye edilmiş ve ardından 180 °C’de ısı uygulaması yapılan odunda selülozun kristalinite değeri kontrol numunesine göre daha yüksek çıkarak %60,86 değerini vermiştir.



Grafik 4.4. %10, %20 ve %30 oranlarında yanmayı geciktirici karışım ile emprenye edilmiş ve 180°C’de ısı uygulaması yapılmış numunelerde XRD analizi

Grafik 4.5.’de 120 °C ve 150 °C’de 1 saat ısı uygulamasına tabi olan numunelerin kristalinite değeri kontrol numunesine göre %56,89 ve %55 değerleri ile daha düşük çıkmıştır. Ancak, 180 °C’de ısı uygulaması yapılan numunenin kristalinite değeri %62 değeri ile kontrol numunesine kıyasla yüksek çıkmıştır.



Grafik 4.5. Sadece 120, 150 ve 180°C’de ısı uygulaması yapılmış numunelerde XRD analizi

Odunda ısı uygulaması sonucu amorf selülozun bozunması ve/veya kristalleşmesi sebebiyle yüksek derecede düzenli kristalimsi selüloz oluşarak selülozun kristalinite oranının arttığı söylenebilir. Benzer şekilde, diğer çalışmalarda da ısı işlem sıcaklığının artması ile odunda bulunan selülozun kristalinite oranının arttığı sonucuna varılmıştır (111). Ancak, uzun süreli uygulanan ısı işlem sonucu selülozda meydana gelen bozulmalar ile birlikte selülozun kristalinite oranı da düşmektedir (31). Yapılan bazı çalışmalarda da buharlı ısı işlemin kuru ısı işleme göre selüloz kristalinitesini daha fazla artırdığı tespit edilmiştir (112, 113). Diğer taraftan, odundaki ksilan ve mannan'ın ısı işlem sonucu kristalinite özelliği kazanabileceği ve böylece odunun toplam kristalinite değerini artabileceği buna karşın ısı işlem sonucu meydana gelen depolimerizasyon reaksiyonları ile kristalen bölgelerde meydana gelecek kayıpların ise kristaliniteyi düşürebileceği tespit edilmiştir (113). Selülozun kristalinite oranı selüloz fibrillerinin mekanik özelliklerini katı ve rijit yapısından dolayı etkilemektedir. Örneğin, elastikiyet modülü, basınç direnci ve sertlik değerleri artan kristalinite ile birlikte artmaktadır (114) . Ayrıca, odunun ısı işlemi sırasında selüloz kristalinitesinin genellikle arttığı ve kristalitlerin boyutlarının değiştiği tespit edilmiştir.

Emprenye işlemi yapılmış odunların XRD grafiklerinde yer alan 16° ve 29° civarı pikler tespit edilmiştir (Grafik 4.2., Grafik 4.3. ve Grafik 4.4.). Söz konusu bu pikler emprenye yapılmamış ancak sadece ısı uygulaması yapılmış numunelerde ise görülmemektedir (Grafik 4.5.). Söz konusu bu piklerin emprenye edilmiş numunelerde görülme nedeninin emprenye işlemi sırasında kullanılan yanmayı geciktirici fosfor ve bor esaslı kimyasallardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

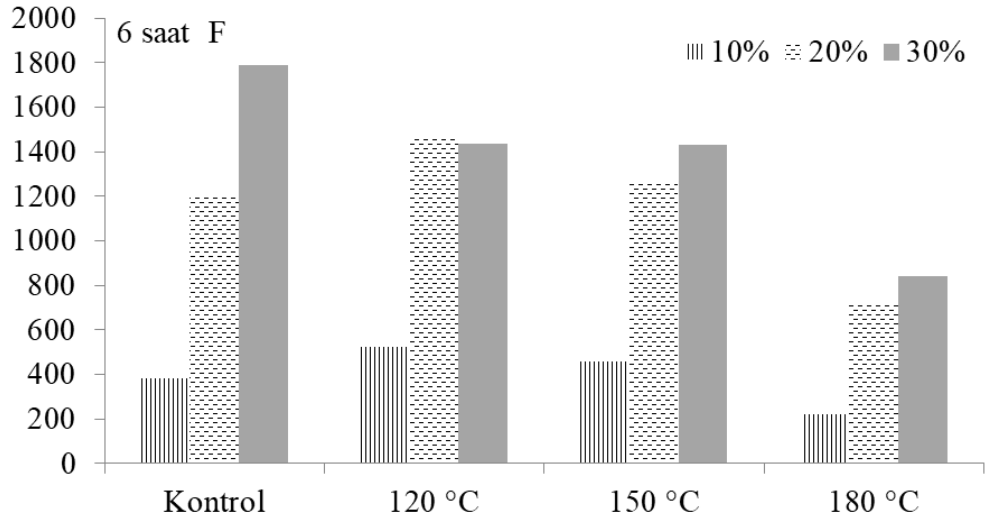
4.4. Yanmayı Geciktirici İşlemlerin Odunun Yıkanma Özellikleri Üzerine Etkisi

%10, %20 ve %30 çözelti oranlarında hazırlanan yanmayı geciktirici emprenye karışımı ile emprenye edildikten sonra ısı uygulaması yapılmış karaçam odunundaki fosfor ve borun 6 saat, 24 saat ve 7 gün süre suda bekletilmesi sonunda yıkanma miktarları Tablo 4.4.'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Yanmayı geciktirici uygulanmış numunelerde yıkanma miktarları (ppm)

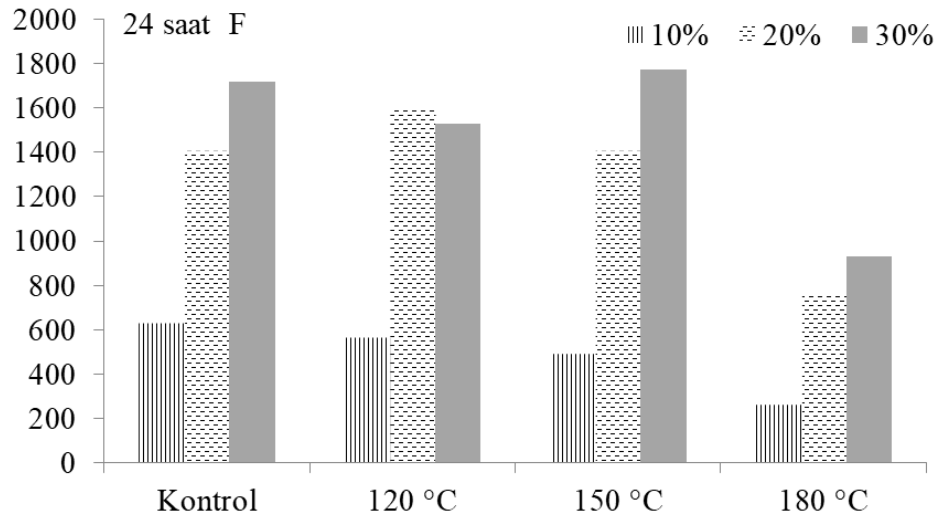
Deney Grubu Özellikleri	Isı Uygulaması Sıcaklığı (°C)	Çözelti Oranı (%)	Yıkanma Miktarı (ppm)					
			6 saat		24 saat		7 gün	
			Fosfor	Bor	Fosfor	Bor	Fosfor	Bor
2)Emprenye ve Isı Uygulanmış	120	10	523,4	5,4	563,0	8,6	0,6	7,3
		20	1472,6	73,4	1606,2	93,2	2,8	14,7
		30	1433,8	80,2	1527,6	88,6	4,0	19,5
	150	10	455,8	4,4	489,4	3,4	0,4	11,1
		20	1261,6	63,4	1408,4	80,4	2,8	14,7
		30	1430,0	79,6	1770,8	109,2	3,6	15,8
	180	10	220,2	4,4	258,8	2,6	2,1	30,2
		20	723,8	46,6	766,4	48,8	4,3	39,3
		30	838,4	82,6	930,1	86,2	6,4	56,7
3) Sadece Emprenye Edilmiş	25	10	380,4	7,4	631,8	3,8	1,8	9,3
		20	1207,0	41,4	1407,6	63,0	8,1	11,2
		30	1789,8	74,0	1718,2	88,6	12,5	16,3

Grafik 4.6.'ya göre sadece %10, %20 ve %30'luk çözeltilerde emprenye edilmiş kontrol numunelerinin 6 saat süre ile suda bekletilmesinden sonra fosforun yıkanma miktarı sırası ile 380,4 ppm; 1207 ppm ve 1789,8 ppm olarak tespit edilmiştir. %10, %20 ve %30'luk çözeltilerde emprenye edilmiş ve sonra 120 °C'de ısı uygulanmış odunlarda ise fosforun 6 saat sonundaki yıkanma miktarı sırası ile 523,4; 1472,6; 1433,8 ppm olarak tespit edilmiştir. %10, %20 ve %30'luk çözeltilerde emprenye edilmiş ardından 150 °C'de ısı uygulaması yapılmış odunlarda fosforun yıkanma miktarı 6 saat sonunda sırası ile 455,8; 1261,6 ve 1430 ppm olarak tespit edilmiştir. %10, %20 ve %30'luk çözeltilerde emprenye edilmiş ardından 180 °C'de ısı uygulaması yapılmış odunlarda fosforun yıkanma miktarı 6 saat sonunda sırası ile 220,2; 723,8 ve 838,4 ppm bulunmuştur.



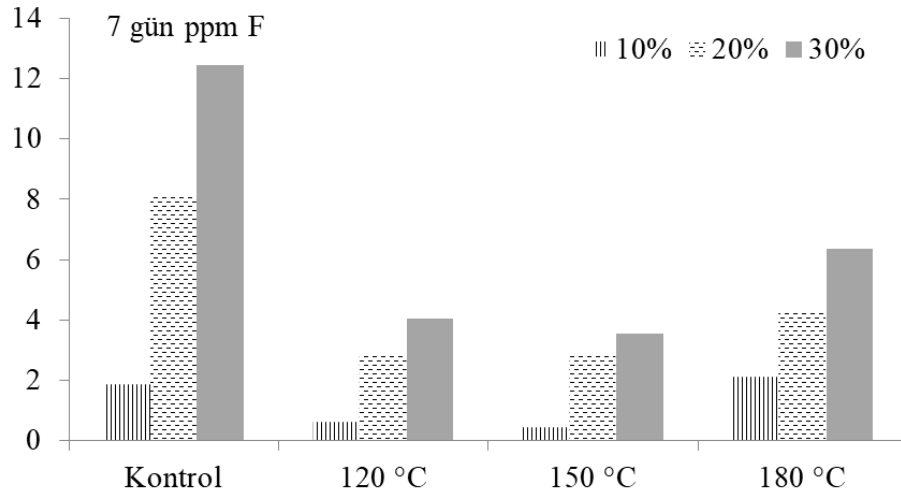
Grafik 4.6. 6 saat sonunda yıkanan fosfor miktarı

Grafik 4.7.'e göre sadece %10, %20 ve %30'luk çözeltide emprenye edilmiş odun numunelerinde 24 saat sonunda fosforun yıkanma miktarı sırası ile 631,8; 1407,6 ve 1718,2 ppm olarak tespit edilmiştir. %10, %20 ve %30'luk çözeltide emprenye edilmiş ardından 120 °C'de ısı uygulaması yapılmış odunlarda fosforun yıkanma miktarı 24 saat sonunda sırası ile 563,0; 1606,2 ve 1527,6 ppm olarak tespit edilmiştir. %10, %20 ve %30'luk çözeltide emprenye edilmiş ardından 150 °C'de ısı uygulaması yapılmış odunlarda fosforun yıkanma miktarı 24 saat sonunda sırası ile 489,4; 1408,4 ve 1770,8 ppm olarak tespit edilmiştir. %10, %20 ve %30'luk çözeltide emprenye edilmiş ardından 180 °C'de ısı uygulaması yapılmış odunlarda fosforun yıkanma miktarı 24 saat sonunda sırası ile 258,8; 766,4 ve 930,1 ppm bulunmuştur.



Grafik 4.7. 24 saat sonunda yıkanan fosfor miktarı

Grafik 4.8.'e göre sadece %10, %20 ve %30'luk çözeltide emprenye edilmiş odun numunelerinde 7 gün sonunda fosforun yıkanma miktarı sırası ile 1,828; 8,144 ve 12,446 ppm olarak tespit edilmiştir. %10, %20 ve %30'luk çözeltide emprenye edilmiş ardından 120 °C'de ısı uygulaması yapılmış odunlarda fosforun yıkanma miktarı 7 günün sonunda sırası ile 0,568; 2,790 ve 4,040 ppm olarak tespit edilmiştir. %10, %20 ve %30'luk çözeltide emprenye edilmiş ardından 150 °C'de ısı uygulaması yapılmış odunlarda fosforun yıkanma miktarı 7 günün sonunda sırası ile 0,409; 2,790 ve 3,560 ppm olarak tespit edilmiştir. %10, %20 ve %30'luk çözeltide emprenye edilmiş ardından 180 °C'de ısı uygulaması yapılmış odunlarda fosforun yıkanma miktarı 7 günün sonunda sırası ile 2,060; 4,249 ve 6,361 ppm bulunmuştur.

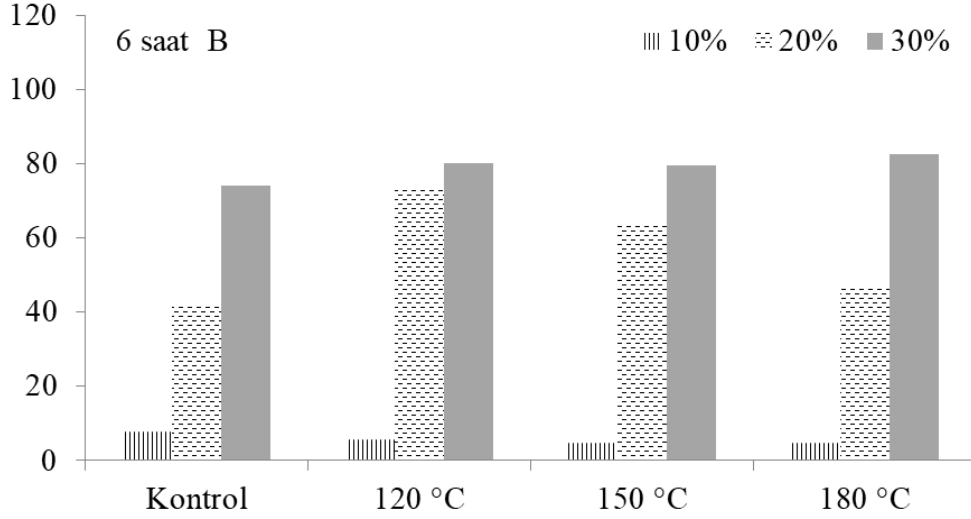


Grafik 4.8. 7 gün sonunda yıkanan fosfor miktarı

6 saat ve 24 saat süre sonunda alınan yıkanma sularında yapılan ICP analizi sonucu, %30'luk çözeltide emprenye edilmiş ve ardından 120 ve 150 °C'de ısı uygulaması yapılmış numunelerde genellikle fosforun yıkanma miktarında kontrol numunesine göre düşüşler gözlemlenmiştir. Ancak, %10 ve %20 çözelti oranlarında emprenye edilmiş ve 120, 150 °C'de ısı uygulaması yapılmış ve numunelerde bir miktar artış gösterdiği tespit edilmiştir. Isı uygulaması yapılmayan numunelere kıyasla ısı uygulaması yapılan odunlarda genellikle fosforun yıkanma miktarının azaldığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, ısı uygulaması yapılmamış odunlarda artan çözelti oranı ile birlikte emprenye maddesi tutunum miktarı da yükselmekte ve böylece yıkanan fosfor miktarı da artış göstermektedir. 7. günün sonunda alınan yıkanma sularında yapılan ICP analizi sonucu fosforun yıkanma miktarı, ısı uygulaması yapılmayan kontrol numunelerine göre %10, %20 ve %30 çözelti oranında emprenye edildikten sonra 120, 150 ve 180 °C'de ısı uygulamasına tabi tutulan numunelerin hepsinde daha düşük çıkmıştır.

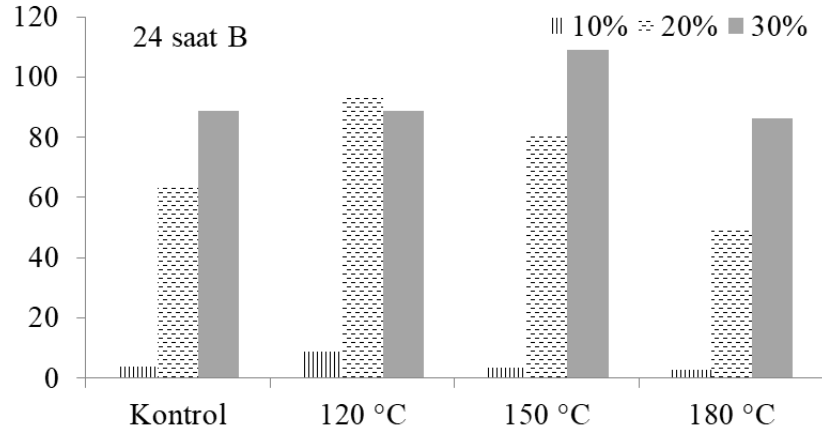
Grafik 4.9.'a göre sadece %10, %20 ve %30'luk çözeltide emprenye edilmiş odun numunelerinde 6 saat sonunda borun yıkanma miktarı sırası ile 7,4; 41,4 ve 74 ppm olarak tespit edilmiştir. %10, %20 ve %30'luk çözeltide emprenye edilmiş ardından 120 °C'de ısı uygulaması yapılmış odunlarda fosforun yıkanma miktarı 6 saat sonunda sırası ile 5,4; 73,4 ve 80,2 ppm olarak tespit edilmiştir. %10, %20 ve %30'luk çözeltide emprenye edilmiş ardından 150 °C'de ısı uygulaması yapılmış

odunlarda fosforun yıkanma miktarı 6 saat sonunda sırası ile 4,4; 63,4 ve 79,6 ppm olarak tespit edilmiştir. %10, %20 ve %30'luk çözeltide empenye edilmiş ardından 180 °C'de ısı uygulaması yapılmış odunlarda fosforun yıkanma miktarı 6 saat sonunda sırası ile 4,4; 46,6 ve 82,6 ppm bulunmuştur.



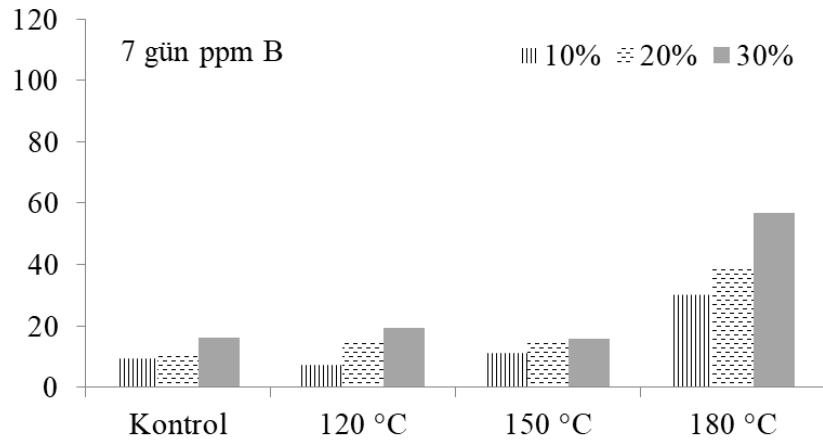
Grafik 4.9. 6 saat sonunda yıkanan bor miktarı

Grafik 4.10.'a göre sadece %10, %20 ve %30'luk çözeltide empenye edilmiş odun numunelerinde 24 saat sonunda borun yıkanma miktarı sırası ile 9,306; 11,211 ve 16,279 ppm olarak tespit edilmiştir. %10, %20 ve %30'luk çözeltide empenye edilmiş ardından 120 °C'de ısı uygulaması yapılmış odunlarda borun yıkanma miktarı 24 saat sonunda sırası ile 89,306; 11,211 ve 16,279 ppm olarak tespit edilmiştir. %10, %20 ve %30'luk çözeltide empenye edilmiş ardından 150 °C'de ısı uygulaması yapılmış odunlarda borun yıkanma miktarı 24 saat sonunda sırası ile 9,306; 11,211 ve 16,279 olarak tespit edilmiştir. %10, %20 ve %30'luk çözeltide empenye edilmiş ardından 180 °C'de ısı uygulaması yapılmış odunlarda borun yıkanma miktarı 24 saat sonunda sırası ile 2,6; 48,8 ve 86,2 ppm bulunmuştur.



Grafik 4.10. 24 saat sonunda yıkanan bor miktarı

Grafik 4.11.'e göre sadece %10, %20 ve %30'luk çözeltide emprenye edilmiş odun numunelerinde 7 gün sonunda borun yıkanma miktarı sırası ile 9,306; 11,211 ve 16,279 ppm olarak tespit edilmiştir. %10, %20 ve %30'luk çözeltide emprenye edilmiş ardından 120 °C'de ısı uygulaması yapılmış odunlarda borun yıkanma miktarı 7 gün sonunda sırası ile 7,306; 14,676 ve 19,474 ppm olarak tespit edilmiştir. %10, %20 ve %30'luk çözeltide emprenye edilmiş ardından 150 °C'de ısı uygulaması yapılmış odunlarda borun yıkanma miktarı 7 gün sonunda sırası ile 11,102; 14,676 ve 15,797 ppm olarak tespit edilmiştir. %10, %20 ve %30'luk çözeltide emprenye edilmiş ardından 180 °C'de ısı uygulaması yapılmış odunlarda borun yıkanma miktarı 7 gün sonunda sırası ile 30,164; 39,331 ve 56,670 ppm bulunmuştur.



Grafik 4.11. 7 gün sonunda yıkanan bor miktarı

Kontrol numunesi ile karşılaştırıldığında %10 çözelti oranında emprenye edildikten sonra 120, 150 ve 180 °C’de ısı uygulaması yapılmış odunda borun 6 saat sonundaki yıkanma miktarında düşüş gözlemlenmiştir. Ancak, diğer sıcaklık ve çözelti oranlarında borun 6 saat süredeki yıkanma miktarında bir miktar artış görülmüştür. 24 saat sonunda meydana gelen borun yıkanma miktarı kontrol numunesi ile karşılaştırıldığında 150°C’de %10 çözelti oranına sahip numune ile 180 °C’de %10, %20 ve %30 çözelti oranına sahip numunelerde düşüş göstermiştir.

Suda kolay çözündüklerinden dolayı amonyum fosfat, amonyum borat, borik asit ve çinko klorür gibi yanmayı geciktirici inorganik tuzlar açık havada rutubet etkisiyle ve yağmurla odundan yıkanabilmektedir. Ayrıca, dış mekânda kullanılan ağaç malzemelerin emprenyesinde kullanılan yanmaya karşı koruyucu inorganik tuzlar, higroskopik olduğundan üst yüzey işlemlerinde problem çıkarmaktadırlar (4). Bu çalışmada, yanmayı geciktirici emprenye maddelerinin odundan yıkanmasını azaltmak amacıyla 180°C’de yapılan ısı uygulaması fosforun odundan yıkanmasını azaltma açısından en etkili sıcaklık olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklıkta, yanmayı geciktirici emprenye karışımının daha kuvvetli ve yüksek oranlarda Maillard ve karemelizasyon reaksiyonlarına girdiği böylece yıkanmayı azaltıcı etkisinin yükseldiği düşünülmektedir. Literatürde oduna emprenye edilen di-amonyum fosfat, glikoz karışımına uygulanan ısı sonucunda suya dayanıklı bileşiklerin oluştuğu tespit edilmiştir (60). Buna karşın, borun odundan yıkanmasının azaltılmasında ise ısı uygulamasının etkinliği sınırlı kalmıştır. Hatta bazı durumlarda borun yıkanma miktarı artmıştır.

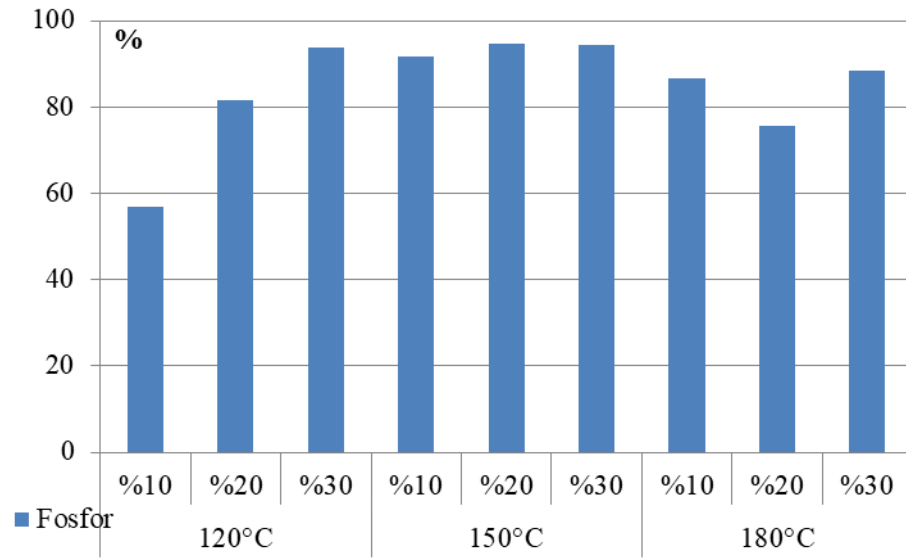
4.5. Yıkanma Sonrası Odunda Kalan Fosfor ve Bor Miktarı

Yanmayı geciktirici emprenye maddesi ile muamele edilmiş karaçam odununa ısı uygulamasının ve yıkanma deneyi sonrası odunda kalan fosfor ve bor miktarları Tablo 4.5.’da verilmiştir.

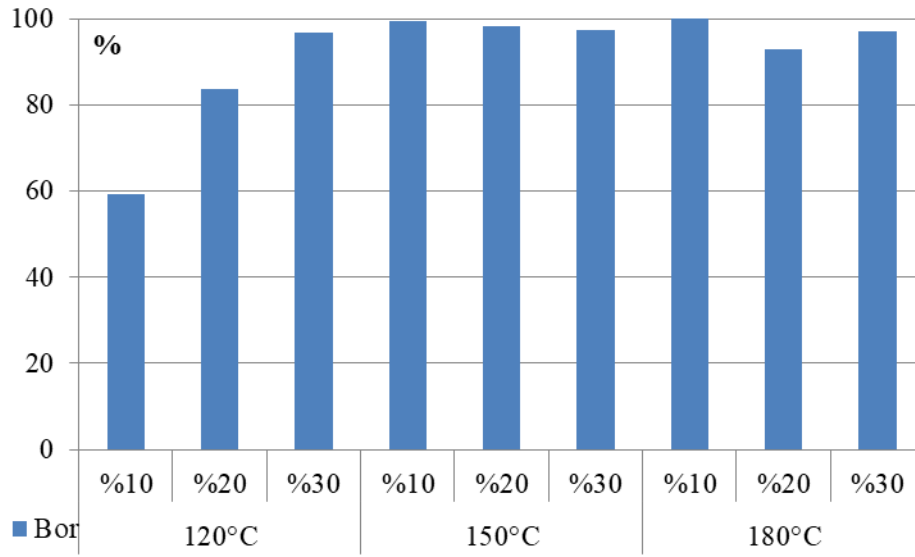
Tablo 4.5. Isıl işlem uygulaması ve yıkanma sonrası odunlardaki fosfor ve bor miktarı (%)

Deney Grubu Özellikleri	Isı Uygulaması Sıcaklığı (°C)	Çözelti Oranı (%)	Isı Uygulaması Sonrası (%)		Yıkanma Sonrası (%)	
			Fosfor	Bor	Fosfor	Bor
2)Emprenye ve Isı Uygulanmış	120	10	57,00	59,34	1,34	0,10
		20	81,61	83,73	0,56	0,11
		30	93,68	96,65	0,66	0,14
	150	10	91,85	99,48	2,22	0,07
		20	94,80	98,26	0,58	0,06
		30	94,26	97,31	0,71	0,11
	180	10	86,70	99,89	41,03	0,08
		20	75,70	92,82	24,17	0,07
		30	88,32	97,08	27,27	0,16
3) Sadece Emprenye Edilmiş	25	10	-	-	1,95	0,24
		20	-	-	0,44	0,21
		30	-	-	0,26	0,30

Yanmayı geciktirici emprenye ve ısı uygulaması yapılmış karaçam odununda kalan fosfor miktarı en düşük %57,00 değeri ile 120 °C’de %10 çözelti oranına sahip numunede tespit edilmiştir (Tablo 4.5.,Grafik 4.12.). En yüksek fosfor miktarı ise 150 °C’de %20 çözelti oranına sahip numunelerde %94,80 olarak tespit edilmiştir. Grafik 4.13.’e göre borun ısı uygulaması sonucu odunda kalan miktarı en düşük 120 °C’de %10 çözelti oranının da %59,84 olarak bulunmuştur. En yüksek bor tutunum oranı ise 180°C’de %10 çözelti oranında %99,89 olarak tespit edilmiştir. 120 °C’de %30, 150 °C’de %10, %20 ve %30 numunelerinde hem fosfor hem de borun tutunum oranını %90 ve üzeri, çıkarak her iki yanmayı geciktirici element açısından olumlu sonuçlar vermiştir. Söz konusu bu numuneleri tutunum oranları açısından %80 ve üzeri tutunum oranları ile 120 °C’de %20, 180 °C’de %10 ve %30 numuneleri izlemektedir.



Grafik 4.12. Isı uygulaması sonrası odunda kalan fosfor miktarı

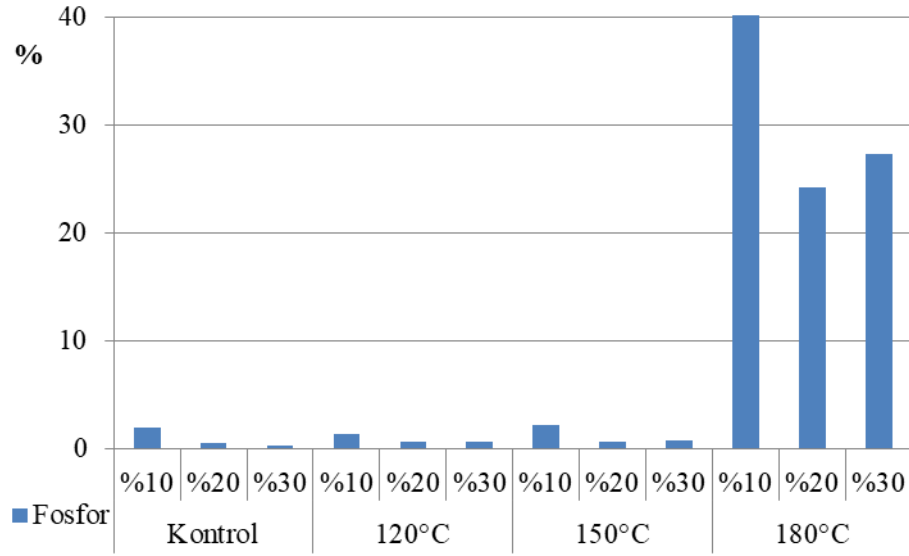


Grafik 4.13. Isıl uygulaması sonrası odunda kalan bor miktarı

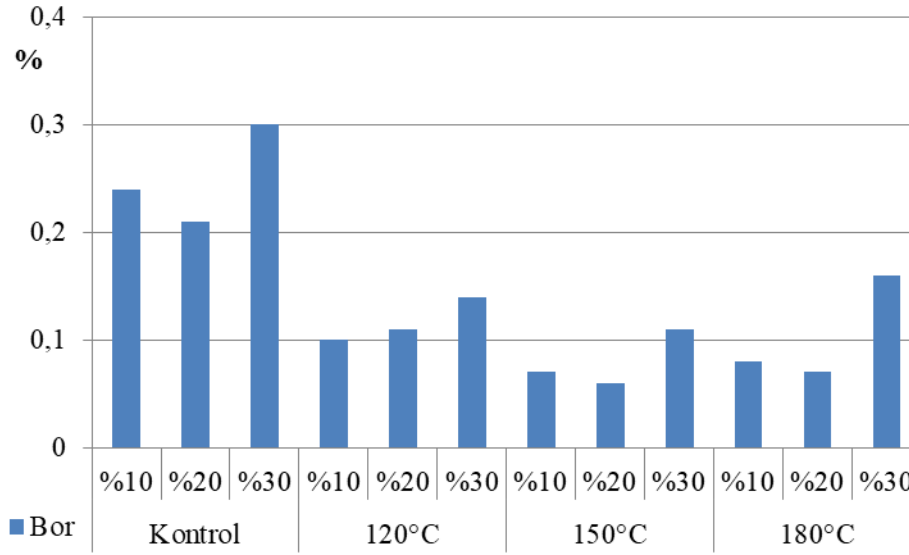
Yapılan diğer bazı çalışmalarda, borik asit ile emprenye edilen karaçam odununda uygulanan ısıdan sonra odunda borun %40'ı, boraks ile emprenye edilen odun numunelerinde ise kalan bor miktarının %80 olduğu belirlenmiştir (108). Sonuç olarak, boraksın borik aside göre ısıl işlem uygulaması esnasında daha dayanıklı bir yapı sergilemiş olabileceği ve bunun nedeninin boraksın bazik yapısına karşın borik asidin asidik bir yapı sergilemesinden kaynaklanmış olabileceği şeklinde açıklanmıştır (108). Buna karşın tez çalışmasında, odunda kalan bor miktarının

genellikle %80'nin üzerinde olmuştur. Söz konusu bu iki çalışmadaki bor tutunma miktarları arasındaki farklılığın ısı uygulaması esnasında uygulanan sıcaklık derecelerinin düşük olması ve ısıya daha dayanıklı olan boraksın emprenye işleminde daha fazla oranda kullanılması gösterilebilir.

Oduna uygulanan yanmayı geciktirici maddelerin yıkanma dayanımlarını artırmak amacıyla yapılan ısı uygulamasının etkisinin belirlenmesi için odun numunelerinde kalan fosfor ve bor elementlerinin tayininde numuneler önce mikrodalga yöntemi ile yakılmış ve sonra ICP cihazı ile ölçümleri yapılmıştır (Grafik 4.14. ve Grafik 4.15.). Bu deneyler sonucunda, ısı uygulaması yapılmayan kontrol numunelerinde kalan fosfor miktarı %0,26 ile %1,95 arasında çıkmıştır. Kontrol numunelerinde kalan bor miktarı ise %0,21 ile %0,30 arasında olmuştur. Buradan, kontrol numunelerindeki fosfor ve borun neredeyse tamamına yakınının yıkanıp uzaklaşmış olduğu söylenebilir. Buna ilaveten, deney numunelerinde kalan borunda hemen hemen hepsi yıkanıp odundan uzaklaşmıştır. Buna karşın, 120 °C ve 150 °C'de ısı uygulaması yapılmış odunlarda fosforun bir kısmının yıkanmayıp odunda kalmış ve bunun yanında 180°C'de ısı uygulamasına tabi tutulan odun numunelerinde fosforun yıkanması kayda değer miktarda engellenmiştir. Yıkanma sonrası odunda en yüksek fosfor tutunum oranı 180°C'de %10 çözelti oranında %41,03 olarak tespit edilmiştir. Yine 180°C sıcaklıkta %20 ile %30 çözeltilerde odundaki fosfor tutunum miktarı sırasıyla %24,17 ve %27,27 olmuştur. Yapılan diğer çalışmalarda, di-amonyum fosfat ve glikoz karışımı ile emprenye edilmiş oduna 160°C ve 190°C'de farklı sürelerde yapılan ısı uygulamasının di-amonyum fosfatın yıkanmasını benzer şekilde yaklaşık olarak %50 oranında azalttığı görülmüştür (60).



Grafik 4.14. Yıkanma deneyi sonucu odunda kalan fosfor miktarı (%)



Grafik 4.15. Yıkanma deneyi sonucu odunda kalan bor miktarı (%)

Yapılan diğer bazı çalışmalarda da borun yıkanmaya karşı dayanıksız olduğu sonucuna varılmıştır (115). Bor bileşikleri oduna kolaylıkla emprenye edilebilen, ancak hücre çeperine kimyasal olarak bağlanamayan maddelerdir. Buna paralel olarak su ile temas ettiklerinde odundan kolayca yıkanabilmektedir. Borik asit ve boraks ile odun arasındaki bağlanmada fiziksel adsorbsiyon söz konusu olup, borlu bileşikler Van der Waals ve hidrojen bağları oluşturmakta, bu zayıf bağlar da borun odundan su ile temas eden dış koşullarda kolayca yıkanmasını sağlamaktadır (116).

4.6. Odunun Tam Kuru Yoğunluğu, Su Alma Oranı ve Hacimsel Genişlemesi

Deney grubu özelliklerine göre hazırlanan 20 adet karaçam odun numunesinin tam kuru yoğunluk, su alma ve hacimsel genişleme deneyine ait ortalama değerler ile bunların standart sapmaları Duncan testi homojen grupları ile birlikte Tablo 4.6.'da verilmiştir. Deney grubu özellikleri olarak; 1) Herhangi bir işleme tabi olmayan kontrol grubu, 2) Emprenye ve ısı uygulanmış veya bu işlemlerden birisinin uygulanmadığı gruplar incelenmiştir.

Tablo 4.6.'e göre 25 °C oda sıcaklığında bekletilen ve emprenye işlemi yapılmayan (%0) odunun yoğunluk ortalaması 0,443 gr/cm³ olarak hesaplanmıştır. 120 °C'de ısı uygulaması yapılan ve %0, %10, %20, %30 çözelti oranlarına sahip odunlarda yoğunluk ortalamaları sırası ile 0.455, 0.462, 0.468 ve 0,502 gr/cm³ olarak tespit edilmiştir. 150 °C'de %0, %10, %20 ve %30 çözelti oranlarında ise bu ortalamalar 0.449, 0.451, 0.479 ve 0,493 gr/cm³ olarak bulunmuştur. En yüksek sıcaklığa sahip ısı uygulaması olan 180 °C'de ise %0, %10, %20 ve %30 çözelti oranları için odun yoğunluk ortalaması 0.437, 0.463, 0.479 ve 0,484 gr/cm³ olarak tespit edilmiştir. Böylece, oduna uygulanan emprenye çözeltisi miktarının artmasıyla odunun yoğunluk değerinin arttığı görülmektedir.

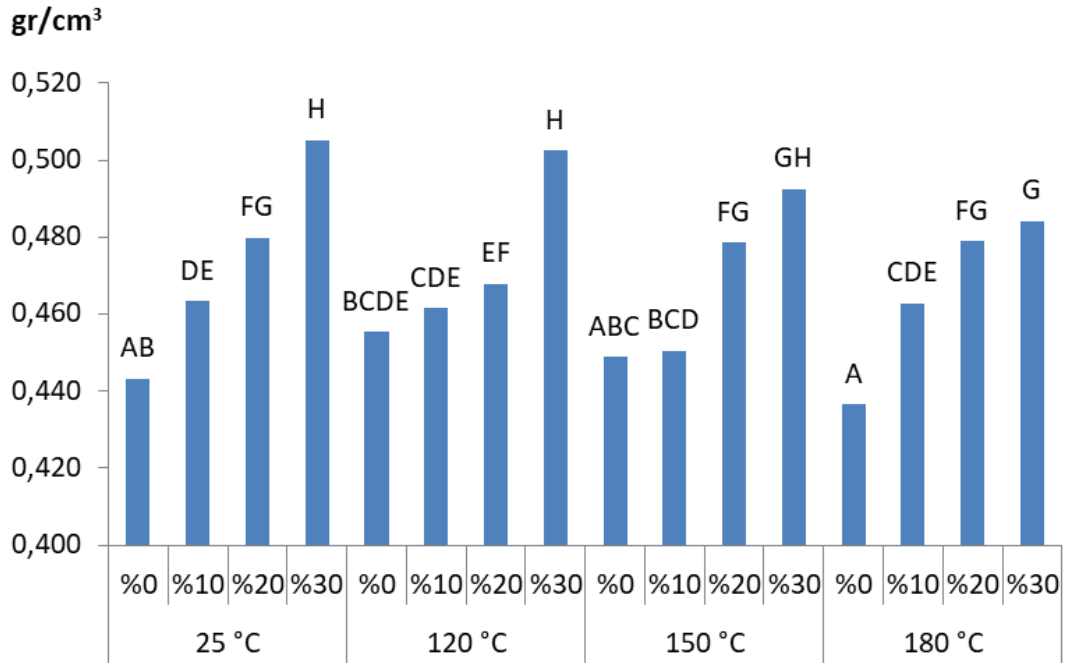
Tablo 4.6. Deney grubu özelliklerine göre odunun yoğunluk (gr/cm³), su alma (%) ve hacimsel genişleme değerleri (%)

Isı Uygulaması Sıcaklığı (°C)	Çözelti Oranı (%)	Tam Kuru Yoğunluk (gr/cm ³)		SU ALMA (%)			HACİMSSEL ŞİŞME (%)	
				6 SAAT	24 SAAT	96 SAAT	6 SAAT	24 SAAT
25	0	$\bar{X}^*$ $\pm^{**}$	0,443ab (0,011)	62,80d (4,39)	67,03e (4,06)	94,56g (3,78)	11,16f (1,59)	11,22e (1,59)
	10	$\bar{X}$ $\pm$	0,463de (0,016)	57,39c (4,94)	68,10e (3,05)	84,75e (3,89)	8,22e (1,60)	9,39d (1,83)
	20	$\bar{X}$ $\pm$	0,480fg (0,013)	50,34b (3,37)	61,94c (2,28)	76,02b (3,55)	6,63cd (1,42)	7,556c (1,52)
	30	$\bar{X}$ $\pm$	0,505h (0,016)	41,14a (4,50)	56,58b (4,10)	69,36a (4,12)	5,28ab (0,95)	7,14bc (1,20)
120	0	$\bar{X}$ $\pm$	0,455bcde (0,026)	62,80d (4,70)	67,24e (4,25)	96,45gh (5,30)	11,06f (1,60)	11,21e (1,72)
	10	$\bar{X}$ $\pm$	0,462cde (0,019)	68,47e (6,05)	74,18f (6,83)	89,14f (5,93)	8,57e (1,71)	9,25d (1,73)
	20	$\bar{X}$ $\pm$	0,468ef (0,020)	59,48cd (6,02)	67,11e (6,31)	83,26de (5,93)	6,50cd (1,50)	7,31bc (1,55)
	30	$\bar{X}$ $\pm$	0,502h (0,029)	43,03a (6,53)	53,34a (4,30)	67,67a (4,78)	5,18ab (1,26)	6,13ab (1,56)
150	0	$\bar{X}$ $\pm$	0,449abc (0,020)	61,46d (4,41)	66,33de (3,98)	95,70g (4,45)	8,77e (1,44)	9,44d (1,84)
	10	$\bar{X}$ $\pm$	0,451bcd (0,012)	63,33d (6,14)	72,72f (4,29)	93,06g (4,94)	7,11d (1,75)	8,02c (1,84)
	20	$\bar{X}$ $\pm$	0,479fg (0,021)	52,00b (6,78)	61,45c (4,70)	79,27c (5,15)	4,95ab (1,82)	5,56a (1,80)
	30	$\bar{X}$ $\pm$	0,493gh (0,024)	48,47b (8,12)	57,99b (6,79)	74,47b (6,77)	4,73a (1,52)	5,67a (1,85)
180	0	$\bar{X}$ $\pm$	0,437a (0,024)	67,91e (4,83)	73,76f (5,03)	99,26h (4,54)	9,17e (1,71)	9,79d (2,10)
	10	$\bar{X}$ $\pm$	0,463cde (0,015)	62,05d (5,66)	72,13f (4,55)	93,77g (4,89)	6,91cd (1,92)	7,56c (2,31)
	20	$\bar{X}$ $\pm$	0,479fg (0,027)	50,66b (5,41)	63,82cd (4,87)	84,62e (6,73)	5,96bc (1,57)	7,12bc (1,76)
	30	$\bar{X}$ $\pm$	0,484g (0,022)	44,10a (5,47)	58,35b (3,36)	80,18cd (4,35)	4,78a (1,04)	5,61a (1,82)

*: ($\bar{X}$) ortalama değer, **: ($\pm$) standart sapma değeri

4.6.1. Tam Kuru Odun Yoğunluğu Varyans Analizi

Odun numunelerinin emprenyesi sırasında kullanılan emprenye maddesinin çözelti oranının artması ile birlikte odun yoğunluk değerleri de artmaktadır. Bu artış her bir çözelti oranı için anlamlı düzeyde farklılık oluşturmuştur. Diğer taraftan, yanmayı geciktirici emprenye işlemi yapılan odun numunelerinde yoğunluk değerleri, emprenye uygulanmayan (%0) odun ile kıyaslandığında daha yüksek olarak tespit edilmiştir. Emprenye de kullanılan çözeltinin oranının artması ile birlikte odun yoğunluğundaki bu yükselişte devam etmektedir (Grafik 4.16.).



Grafik 4.16. Tam kuru odun yoğunluğu

Uygulanan yanmayı geciktirici emprenye işlemi ve ardından yapılan ısı uygulaması parametrelerinin odunda meydana getirdiği yoğunluk değerleri üzerindeki etkilerini belirlemek için varyans analizi yapılmıştır (Tablo 4.7.). Varyans analizi sonuçlarına göre sıcaklık faktörünün yoğunluk değerleri üzerindeki etkisi anlamsız bulunmuştur. Ancak, çözelti ve sıcaklık $\times$ çözelti faktörlerinin yoğunluk değerleri üzerindeki etkisi % 95 güven düzeyinde anlamlı bulunmuştur. Bunun için, etkileri anlamlı çıkan varyans kaynaklarını karşılaştırmak amacıyla Duncan testi uygulanmıştır (Tablo 4.8.).

Tablo 4.7. Yoğunluk değerleri varyans analizi

Varyans Kaynakları	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F	Önem Düzeyi*
Sıcaklık	,003	3	,001	2,292	,078
Çözelti	,112	3	,037	90,065	,000
Sıcaklık × Çözelti	,011	9	,001	2,855	,003

*: Önem Düzeyi; ≤ 0.05 ise varyans kaynağının etkisi anlamlı, > 0.05 ise etkisi anlamsız

Tablo 4.8.'de verilen odunun yoğunluk değerleri ile ilgili Duncan test sonuçlarına göre herhangi bir ısı uygulamasına tabi tutulmadan oda sıcaklığında (25 °C) bekletilen odun numuneleri en yüksek yoğunluk değerini alarak 120 ve 150 °C ile aynı homojen grupta yer almıştır. Buna karşın, 180°C gibi daha yüksek sıcaklıkta ısı uygulaması yapılan numunelerde ise yoğunluk değeri daha düşük olarak farklı homojen grupta yer aldığı tespit edilmiştir.

Tablo 4.8. Yoğunluk değerleri Duncan testi

Isı Uygulaması Faktörleri		
Sıcaklık	$\bar{X}^*$	HG**
25°C	0,473	B
120°C	0,471	AB
150°C	0,468	AB
180°C	0,465	A
Emprenye Faktörleri		
Çözelti Oranı	$\bar{X}$	HG
%0	0,446	A
%10	0,460	B
%20	0,476	C
%30	0,496	D

*: ($\bar{X}$) ortalama değer (gr/cm³), **: (HG) homojen gruplar

Emprenye ve ardından uygulanan ısı uygulaması sonucu odun numunelerindeki yoğunluk değerleri artış göstermiştir. Bu yoğunluk artışının sebebi, emprenye işlemi ile oduna emdirilen yanmayı geciktirici kimyasal maddelerin meydana getirdiği ilave

ağırlıktan kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla, odundaki retensiyon oranının artması ile birlikte odun yoğunluğu istatistiksel olarak anlamlı düzeyde artış göstermektedir. Buna karşın, ısı uygulama sıcaklığının artması ile odun yoğunluğunda azalmalar görülmüştür. Yalnız, bu yoğunluk düşüşünün istatistiksel olarak sadece 180 °C’de anlamlı düzeyde olduğu tespit edilmiştir. Diğer sıcaklıklardaki yoğunluk değişimleri ise istatistiksel olarak anlamsız düzeyde çıkmıştır (Tablo 4.8.).

4.6.2. Su Alma Oranı Varyans Analizi

Yanmayı geciktirici emprenye işlemi ve ardından yapılan ısı uygulamasında kullanılan parametrelerinin odunun su alma oranları üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Bunun için yapılan varyans analizi sonuçları Tablo 4.9.’de verilmiştir. Tablo 4.9.’e göre 6, 24 ve 96 saat sürelerde suyun içine daldırılan odunların su alma oranları üzerindeki sıcaklık, çözelti ve sıcaklık $\times$ çözelti faktörlerinin % 95 güven düzeyinde anlamlı bir etkisi olduğu görülmektedir. Varyans analizine göre etkileri anlamlı çıkan varyans kaynaklarının karşılaştırılması için ayrıca Duncan testide uygulanmıştır (Tablo 4.10.).

Tablo 4.9. Su alma oranı varyans analizi

Suya Daldırma Süresi	Varyans Kaynakları	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F	Önem Düzeyi*
6 saat	Sıcaklık	1161,795	3	387,265	12,806	,000
	Çözelti	19355,800	3	6451,933	213,347	,000
	Sıcaklık $\times$ Çözelti	1923,928	9	213,770	7,069	,000
24 Saat	Sıcaklık	545,574	3	181,858	8,314	,000
	Çözelti	10313,239	3	3437,746	157,162	,000
	Sıcaklık $\times$ Çözelti	1243,120	9	138,124	6,315	,000
96 Saat	Sıcaklık	2720,464	3	906,821	35,225	,000
	Çözelti	24365,918	3	8121,973	315,496	,000
	Sıcaklık $\times$ Çözelti	1185,124	9	131,680	5,115	,000

*: Önem Düzeyi; ≤ 0.05 ise varyans kaynağının etkisi anlamlı, > 0.05 ise etkisi anlamsız

Tablo 4.10.'a göre 6 saat süreli su alma deneyinin Duncan testi sonucunda, ısı uygulamasına tabi tutulmadan 25 °C oda sıcaklığında bekletilen odun numunesi %52,92 değeri ile en düşük su alma oranını alarak A homojen grubunda yer almıştır. Bunun aksine, 120, 150 ve 180 °C'de ısı uygulamasına tabi tutulmuş odun numuneleri, herhangi bir ısı uygulamasına tabi tutulmadan oda sıcaklığında bekletilen odun numunesine göre daha yüksek su alma oranları ile B homojen grubunda yer almışlardır. Bu durum, 24 saat suya daldırılan odun numuneleri su almaya devam etmiştir. Örneğin, 25 °C'de herhangi bir ısı uygulamasına tabi olmayan odunlar ortalama %63,41 su alma oranı ile A homojen grubunda yer alırken, benzer şekilde 120 °C'de ısı uygulaması görmüş odunlar ortalama %65,58 su alma oranı ile AB homojen grubunda yer almıştır. Ancak, 150 ve 180 °C'de ısı uygulaması görmüş odunlar ortalama %64,79 ve %67,06 su alma oranları ile birlikte sırası ile B ve C farklı homojen gruplarında yer almışlardır. Su alma deneyi 96. saat ölçümleri %81,32 değeri ile A homojen grubunda yer alırken 120 °C (%84,5) ve 150 °C (%85,9) B homojen grubunda, 180 °C ise %88,99 değerini alarak diğerlerinden farklı olarak C homojen grubunda yer almıştır. Genel olarak, oduna uygulanan ısı uygulama sıcaklığının artmasıyla birlikte odunda su alma oranı literatürün aksine olarak artmaktadır (117, 118). Bu durum, emprenyede kullanılan di-amonyum fosfatın ısı uygulaması sonucu rutubet çekme özelliğine sahip fosfor pentoksit gibi bileşikler oluşturmasına bağlanabilir.

Tablo 4.10.'a göre emprenye işlemi uygulanmayan %0 çözeltideki odunda 6 saat suya daldırma sonunda en yüksek su alma oranı ortalaması %63,74 bulunarak C homojen grubunda yer almıştır. Benzer şekilde, %10'luk çözelti oranında emprenye edilen odun %62,51 su alma oranı ile C homojen grubunda yer almıştır. %20 ve %30 çözelti oranında emprenye edilen odunlar sırası ile B ve A homojen grubunda yer almışlardır. 24 saat suya daldırma sonunda %30'luk çözeltide emprenye edilen odun %56,57 en düşük su alma oranı ile A homojen grubuna yer almıştır. Bunu %20, %0 ve %10 çözelti grupları sırası ile %63,49, %68,59 ve %71,78 su alma oranı değerlerini alarak farklı homojen gruplarda yer almışlardır. 96 saat suya daldırma sonunda ise su alma oranları yine en yüksek orandaki çözelti grubunda en düşük çıkmıştır. Örneğin, %30'luk çözeltide emprenye edilmiş odunların ortalama su alma oranı %73,06 değeri A homojen grubunda yer alırken %20 grubu %80,71 değeri ile

B homojen grubunda yer almıştır. %10 grubu ise %90,19 su alma değeri ile C homojen grubunda ve son olarak %0 grubu ise %96,35 en yüksek su alma oranı ile D homojen grubunda yer almıştır. Genel olarak, oduna uygulanan emprenye çözelti miktarının artmasıyla odun su alma oranı azalmaktadır.

Tablo 4.10. Su alma deneyi Duncan testi

Suya Daldırma	Isı Uygulaması Faktörleri			Emprenye Faktörleri		
	Sıcaklık	$\bar{X}$	HG	Çözelti	$\bar{X}^*$	HG**
6 saat	25 °C	52,92	A	%0	63,74	C
	120 °C	57,76	B	%10	62,51	C
	150 °C	56,86	B	%20	52,55	B
	180 °C	56,25	B	%30	43,96	A
24 saat	Sıcaklık	$\bar{X}$	HG	Çözelti	$\bar{X}$	HG
	25 °C	63,41	A	%0	68,59	C
	120 °C	65,58	AB	%10	71,78	D
	150 °C	64,79	B	%20	63,49	B
96 saat	180 °C	67,06	C	%30	56,57	A
	Sıcaklık	$\bar{X}$	HG	Çözelti	$\bar{X}$	HG
	25 °C	81,32	A	%0	96,35	D
	120 °C	84,50	B	%10	90,19	C
	150 °C	85,90	B	%20	80,71	B
	180 °C	88,99	C	%30	73,06	A

*: ($\bar{X}$) ortalama değeri (%), **: (HG) homojen gruplar

4.6.3. Hacimsel Genişleme Varyans Analizi

Uygulanan yanmayı geciktirici emprenye işlemi ve ardından yapılan ısı uygulaması faktörlerinin odunun hacimsel genişlemesi üzerinde meydana getirdiği etkilerini belirlemek için Tablo 4.11.'da yer alan varyans analizi yapılmıştır. Varyans analizi sonuçlarına göre 6 ve 24 saat suya daldırma sürelerinde ölçümü alınan odunların hacimsel genişleme değerleri üzerinde sıcaklık ve çözelti faktörlerinin istatistiksel olarak % 95 güven düzeyinde anlamlı bir etkisi bulunmuştur. Buna karşın sıcaklık × çözelti faktörünün birlikte olan etkisi ise anlamsız olarak bulunmuştur. Varyans

analizi sonuçlarına göre etkileri anlamlı çıkan varyans kaynaklarını karşılaştırmak için Duncan testi uygulanmıştır (Tablo 4.12).

Tablo 4.11. *Hacimsel genişleme sonuçları varyans analizi*

Suya Daldırma Süresi	Varyans Kaynakları	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F	Önem Düzeyi*
6 Saat	Sıcaklık	128,358	3	42,786	18,115	,000
	Çözelti	1055,646	3	351,882	148,981	,000
	Sıcaklık × Çözelti	35,640	9	3,960	1,677	,094
24 Saat	Sıcaklık	142,397	3	47,466	15,251	,000
	Çözelti	835,576	3	278,525	89,494	,000
	Sıcaklık × Çözelti	33,413	9	3,713	1,193	,299

*: Önem Düzeyi; ≤ 0.05 ise varyans kaynağının etkisi anlamlı, > 0.05 ise etkisi anlamsız

Tablo 4.12.'de yer alan odunda hacimsel genişleme Duncan testi sıcaklık faktörüne göre 6 saat suya daldırma süresi sonunda 180 °C ve 150 °C grubu en düşük hacimsel genişleme oranlarını A homojen grubunda sırası ile %6,44 ve %6,30 ortalama değerlerini alarak yer almışlardır. B homojen grubunda ise 120 °C ve 25 °C grubu %7,78 ve %7,82 hacimsel genişleme değerleri ile yer almıştır. Hacimsel genişleme deneyinde 24 saat sonunda 180 °C ve 150 °C grubunda sırası ile %7,18 ve %7,46 oranında gözlemlenerek A homojen grubunda yer almıştır. B homojen grubunda ise 120 °C ve 25 °C %8,44 ve %8,76 hacimsel genişleme değerlerini alarak diğer homojen gruptan anlamlı düzeyde bir fark oluşturmuşlardır. Sonuç olarak, yanmayı geciktirici uygulanmış odunlarda 180 ve 150 °C'de ısı uygulamasının 120 °C ve 25 °C kıyasla hacimsel genişleme değerlerini istatistiksel olarak anlamlı düzeyde düşürdüğü tespit edilmiştir.

Tablo 4.12. *Hacimsel genişleme Duncan testi*

Suya Daldırma Süresi	Isı Uygulaması Faktörleri			Emprenye Faktörleri		
	Sıcaklık	$\bar{X}$	HG	Çözelti	$\bar{X}^*$	HG**
6 saat	25°C	7,82	B	%0	10,17	D
	120°C	7,78	B	%10	7,74	C
	150°C	6,30	A	%20	6,01	B
	180°C	6,44	A	%30	5,00	A
24 saat	Sıcaklık	$\bar{X}$	HG	Çözelti	$\bar{X}$	HG
	25°C	8,76	B	%0	10,40	D
	120°C	8,44	B	%10	8,58	C
	150°C	7,46	A	%20	6,88	B
	180°C	7,18	A	%30	6,14	A

*: ($\bar{X}$) ortalama değer (%), **: (HG) homojen gruplar

Tablo 4.12.'de yer alan çözelti faktörü incelendiğinde 6 saat suya daldırma süresi sonunda %30 çözelti grubunun en düşük hacimsel genişleme oranı %5 değeri ile A homojen grubunda yer almıştır. Diğer %20, %10 ve %0 grupları sırası ile %6,01, %7,74 ve %10,17 değerlerini alarak farklı homojen gruplarda yer almışlardır. Çözelti faktörünün 24 saat süre sonunda hacimsel genişleme değerleri grup sıralaması aynı kalmak koşulu artarak devam etmiştir. Buradan da, çözelti artışı ile birlikte yanmayı geciktirici uygulanmış odun numunelerinin hacimsel genişleme değerlerinin istatistiksel olarak anlamlı bir düzeyde düştüğü tespit edilmiştir.

Özet olarak, hem yanmayı geciktirici emprenye işlemi sırasında artan çözelti oranı hem de daha sonra yapılan ısı uygulama sıcaklığının artması ile birlikte odun numunelerinde hacimsel genişleme değerlerinde düşüşler gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, daha önce yapılan çalışmada bor ile emprenye edilen odunlarda yapılan polimerleştirme sonucu su alma oranı değerlerinin düştüğü bunun sebebi olarak odun hücre boşluklarının ve hücre çeperlerinin hidrofobik özellikteki monomerler ile dolması gösterilmiştir (71).

4.7. Yanmayı Geciktirici İşlemlerin Odunun Mekanik Dirençleri Üzerine Etkisi

Yanmayı geciktirici madde ile emprenye edilmiş ve ısı uygulaması yapılmış karaçam odun numunelerinin statik eğilme direnci, statik eğilmede elastikiyet modülü ve liflere paralel basınç direnci değerleri Tablo 4.13.'de verilmiştir.

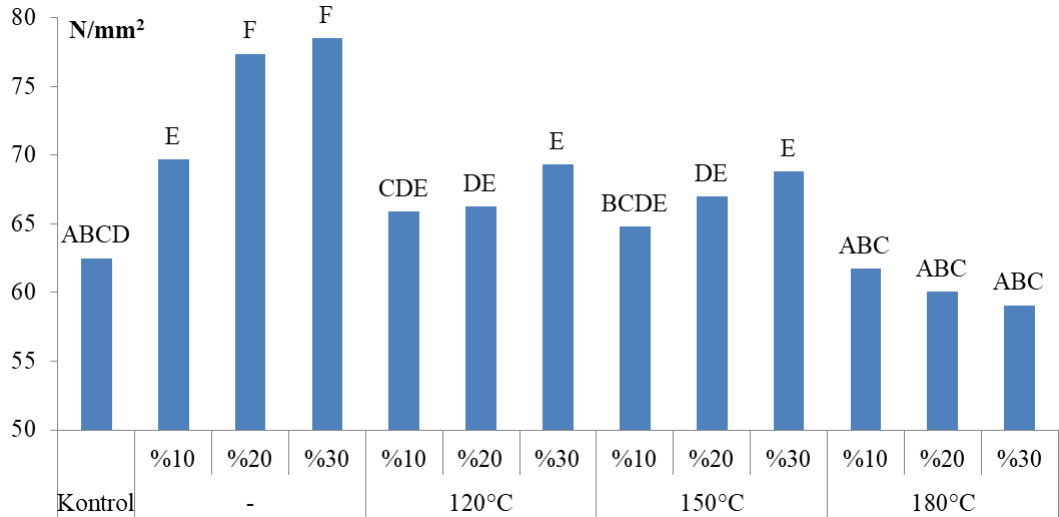
Tablo 4.13. *Mekanik direnç değerleri (N/mm²)*

Deney Grubu Özellikleri	Isı Uygulaması Sıcaklığı (°C)	Çözelti Oranı (%)	Statik Eğilme Direnci	Eğilmede Elastikiyet Modülü	Liflere Paralel Basınç Direnci
			$\bar{X}$ (±)	$\bar{X}$ (±)	$\bar{X}^*$ (±)**
1) Kontrol	25	0	62,51 abcd (3,50)	6602,97 ab (675,00)	36,84 ab (2,28)
2) Emprenye ve Isı Uygulanmış	120	10	65,92 cde (2,76)	7094,43 abc (434,15)	41,26 c (1,03)
		20	66,26 de (6,10)	6956,27 abc (560,17)	43,22 cd (3,11)
		30	69,33 e (3,51)	6870,21 abc (596,00)	43,52 d (2,38)
	150	10	64,79 bcde (5,87)	7179,38 abc (595,80)	38,85 b (2,50)
		20	67,01 de (3,54)	6802,86 abc (591,32)	47,68 f (1,11)
		30	68,83 e (4,11)	6542,91 a (754,14)	44,48 de (1,17)
	180	10	61,73 abc (5,59)	7198,23 abc (500,11)	43,81 d (2,42)
		20	60,04 ab (5,93)	6828,82 abc (577,63)	46,36 ef (2,76)
		30	59,08 a (3,52)	6737,94 abc (594,21)	54,75 g (2,69)
3) Sadece Emprenye Edilmiş	25	10	69,72 e (2,38)	6637,75 ab (776,90)	38,42 b (1,73)
		20	77,39 f (2,38)	7275,99 bc (413,59)	35,24 a (1,97)
		30	78,54 f (5,27)	7354,60 c (456,45)	38,66 b (0,85)

*: ($\bar{X}$) ortalama değer, **: (±) standart sapma değeri

4.7.1. Statik Eğilme Direnci Varyans Analizi

Yanmayı geciktirici emprenye uygulamasından sonra 120 ve 150°C’de yapılan ısı uygulamasının artan çözelti oranları ile birlikte odunda statik eğilme direncini arttığı tespit edilmiştir (Tablo 4.13.). Örneğin, 25°C oda sıcaklığında bekletilen ve emprenye edilmemiş odunun statik eğilme direnç değeri 62,513 N/mm² iken 120°C’de ısı uygulamasına tabi tutulan %10, %20 ve %30 çözelti oranlarına sahip odunların statik eğilme direnci değerleri sırası ile 65.919, 66.264 ve 69.326 N/mm² olarak tespit edilmiştir. Benzer şekilde, 150°C’de %10, %20 ve %30 çözelti oranları için statik eğilme direnci değerleri 64.791, 67.012 ve 68.832 N/mm² olarak bulunmuştur. Bunun aksine, statik eğilme direnci değerleri 180°C’de %10, %20 ve %30 çözelti oranlarında sırası ile 61.732, 60.038 ve 59.038 N/mm² bulunarak 25°C oda sıcaklığında bekletilen emprenye edilmemiş oduna göre düşüş gösterdiği tespit edilmiştir. Buna karşın, ısı uygulaması yapılmamış yani sadece %10, %20 ve %30 çözelti oranlarında yanmayı geciktirici karışım ile emprenye edilmiş numunelerde sırası ile statik eğilme direnci değerleri artış göstererek 69.715, 77.385 ve 78.542 N/mm² olarak tespit edilmiştir (Grafik 4.17.).



Grafik 4.17. Statik eğilme direnci

Uygulanan yanmayı geciktirici emprenye işlemi ve ardından yapılan ısı uygulaması parametrelerinin odunda meydana getirdiği statik eğilme direnci değerleri üzerindeki etkilerini belirlemek için varyans analizi yapılmıştır (Tablo 4.14.). Varyans analizi sonuçlarına göre statik eğilme direnci değerleri üzerinde sıcaklık, çözelti ve sıcaklık $\times$ çözelti faktörünün % 95 güven düzeyinde anlamlı bir etkisi bulunduğu görülmüştür. Buna göre etkileri anlamlı çıkan varyans kaynaklarını karşılaştırmak için Duncan testi uygulanmıştır (Tablo 4.15.).

Tablo 4.14. *Statik eğilme direnci varyans analizi*

Varyans Kaynakları	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F	Önem Düzeyi*
Sıcaklık	3136,061	3	1045,354	43,956	,000
Çözelti Oranı	1156,737	3	385,579	16,213	,000
Sıcaklık $\times$ Çözelti Oranı	369,290	6	61,548	2,588	,022

*: Önem Düzeyi; ≤ 0.05 ise varyans kaynağının etkisi anlamlı, > 0.05 ise etkisi anlamsız

Tablo 4.15.'de verilen statik eğilme direnci Duncan testi sıcaklık faktörü sonuçlarına göre herhangi bir ısı uygulamaya tabi tutulmadan 25°C oda sıcaklığında bekletilen odun en yüksek 73,40 N/mm² statik eğilme direnci değerini alarak D homojen grubunda yer almıştır. 120, 150 ve 180°C'de ısı uygulamasına tabi tutulmuş odunların statik eğilme direnci değerleri ise anlamlı bir düşüş göstererek sırasıyla C, D ve A homojen grubunda yer almıştır. Bunun aksine, statik eğilme direnci Duncan testi çözelti faktörü için incelendiğinde emprenye edilmemiş odunda en düşük değer A homojen grubunda %10, %20 ve %30 çözelti oranlarına sahip odunların statik eğilme direnci değerleri anlamlı bir artış göstererek sırasıyla B, C ve D homojen grubunda yer almıştır. Böylece, yakanmayı geciktirici ısı uygulamasında kullanılan sıcaklığın artması ile birlikte odun numunelerinin statik eğilme direnci değerlerinin istatistiksel olarak anlamlı bir düzeyde düştüğü tespit edilmiştir. Bunun aksine, yanmayı geciktirici emprenye işlemi sırasında oduna uygulanan emprenye çözelti oranının artması sonucu odun numunelerinin statik eğilme direnci değerlerinin istatistiksel olarak anlamlı bir düzeyde arttığı belirlenmiştir.

Tablo 4.15. Statik eğilme direnci Duncan testi

Isı Uygulama Faktörü		
Sıcaklık	$\bar{x}^*$	HG**
25°C	73,40	D
120°C	67,25	C
150°C	66,80	B
180°C	60,40	A
Emprenye Faktörü		
Çözelti	$\bar{x}$	HG
%0	62,51	A
%10	65,33	B
%20	68,41	C
%30	70,01	D

*: ($\bar{x}$) ortalama değer (N/mm²), **: (HG) homojen gruplar

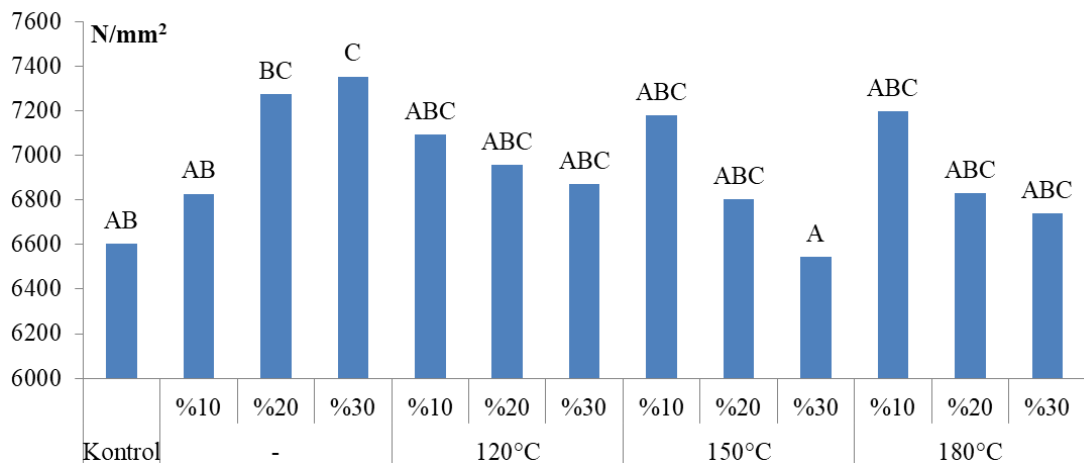
Sadece emprenye işlemi uygulanan odun numunelerinin SED değerlerinde artış görülmektedir. Benzer şekilde, emprenye sonrası 120 ve 150 °C’de uygulanan ısı uygulaması ile birlikte SED değerlerinde artış devam etmektedir. Ayrıca, borik asit ve boraks ile emprenye edilen odunlarda uygulanan ısı uygulaması sonrası eğilme direnci değerlerinde artışlar gözlemlenmiştir (108). Ancak 180°C gibi yüksek sıcaklıklarda ise kontrol numunesine göre SED değerinde düşüş göstermektedir. Literatürde de yüksek sıcaklıklardaki ısıl işlemin odunlarda statik eğilme direnci üzerinde olumsuz etki gösterdiği tespit edilmiştir (119, 120). Buradan da, genel olarak emprenye işleminin SED değerini düşük sıcaklıklarda artırdığı, yüksek sıcaklık değerlerinde ise olumsuz etkilediği söylenebilir.

Bu çalışmada, artan emprenye çözelti oranı ile birlikte SED değerlerinde meydana gelen artışın yanmayı geciktirici emprenye karışımının ısı uygulaması ile Maillard ve karamelizasyon reaksiyonlarına girerek oluşturduğu sert yapıların odun hücre boşluklarını doldurarak mekanik özellikler üzerinde olumlu etkileri olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, daha önce yapılan çalışmalarda bor ile emprenye edilmeyen ısıl işlem görmüş odunun edilen oduna göre daha düşük statik eğilme ve statik eğilmede elastikiyet modülü değeri tespit edilmiştir. Bunun açıklaması olarak, bor ile emprenye edilen odunun ısıl işlem esnasında odunda oluşabilecek asidik

etkiyi azalttığından odunda meydana gelen bozulmaları da azaltacağından mekanik özelliklerdeki bu farklılıkların olabileceği şeklindedir (110).

4.7.2. Statik Eğilmede Elastikiyet Modülü Varyans Analizi

Grafik 4.18.'ye göre 25°C'de bekletilen ve emprenye edilmemiş odunun statik eğilmede elastikiyet modülü değeri 6602,97 N/mm² iken 120°C'de ısı uygulamasına tabi tutulan %10, %20 ve %30 çözelti oranlarına sahip odunların elastikiyet modülü değerleri sırası ile 7094.43, 6956.27 ve 6870,21 N/mm² olarak tespit edilmiştir. Benzer şekilde, 150°C'de ısı uygulaması görmüş %10, %20 ve %30 çözelti oranları için statik eğilmede elastikiyet modülü değerleri sırasıyla 7179.38, 6802.86 ve 6542.91 N/mm² olarak bulunmuştur. 180°C'de ısı uygulaması görmüş %10, %20 ve %30 çözelti oranları için statik eğilmede elastikiyet modülü değerleri sırası ile 7198.23, 6828.82 ve 6737,94 N/mm² olarak tespit edilmiştir. Buna karşın, %10, %20 ve %30 çözelti oranlarında emprenye işleminden sonra ısı uygulanmadan 25°C'de bekletilen odunların sırası ile statik eğilmede elastikiyet modülü değerleri 6637.75, 7275.99 ve 7354,60 N/mm² olarak tespit edilmiştir. Böylece, yanmayı geciktirici emprenye ve ısı uygulaması sonucu odun numunelerinin statik eğilmede elastikiyet modülü değerlerinde anlamlı bir farklılık olmamasına rağmen genel olarak bir miktar artış görülmektedir.



Grafik 4.18. Statik eğilmede elastikiyet modülü

Yanmayı geciktirici emprenye işlemi ve ardından yapılan ısı uygulaması parametrelerinin odunda meydana getirdiği statik eğilmede elastikiyet modülü üzerindeki etkilerini belirlemek için varyans analizi yapılmıştır (Tablo 4.16.). Buna göre, statik eğilmede elastikiyet modülü değerleri üzerinde sıcaklık ve çözelti faktörlerinin % 95 güven düzeyinde anlamlı bir etkisi bulunmamıştır. Ancak, sıcaklık $\times$ retensiyon faktörlerinin birlikte etkileşiminin % 95 güven düzeyinde anlamlı bir etkisi bulunmuştur. Buna göre etkileri anlamlı çıkan varyans kaynaklarını görmek için Duncan testi uygulanmıştır (Tablo 4.17.).

Tablo 4.16. *Statik eğilmede elastikiyet modülü varyans analizi*

Varyans Kaynakları	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F	Önem Düzeyi*
Sıcaklık	916418,325	3	305472,775	,879	,455
Çözelti Oranı	1739920,045	3	579973,348	1,669	,179
Sıcaklık $\times$ Çözelti Oranı	5728355,015	6	954725,836	2,747	,016

*: Önem Düzeyi; ≤ 0.05 ise varyans kaynağının etkisi anlamlı, > 0.05 ise etkisi anlamsız

Tablo 4.17.'da verilen statik eğilmede elastikiyet modülü Duncan testi sıcaklık faktörü sonuçlarına göre herhangi bir ısı uygulamasına tabi tutulmadan 25°C oda sıcaklığında bekletilen odun en yüksek 6997,41 N/mm² değerini alarak A homojen grubunda yer almıştır. Benzer şekilde, 120, 150 ve 180°C'de ısı uygulaması görmüş odunların statik eğilmede elastikiyet modülü değerleri A homojen grubuna girmiştir. Statik eğilmede elastikiyet modülü Duncan testi çözelti faktörü sonucuna göre %0, %10, %20 ve %30 çözelti oranlarında odunların homojen grupları aynı A grubunda yer almıştır. Buradan da, emprenyenin ardından yapılan ısı uygulamasının statik eğilmede elastikiyet modül değerleri üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir fark oluşturmamakla birlikte olumsuz yönde etkilemediği sonucuna varılabilir.

Tablo 4.17. Statik eğilmede elastikiyet modülü Duncan testi

Isı Uygulaması Faktörü		
Sıcaklık	$\bar{x}^*$	HG**
25°C	6997,41	A
120°C	6975,03	A
150°C	6841,71	A
180°C	6896,52	A
Emprenye Faktörü		
Çözelti Oranı	$\bar{x}$	HG
%0	6602,97	A
%10	7000,9	A
%20	6979,71	A
%30	6893,54	A

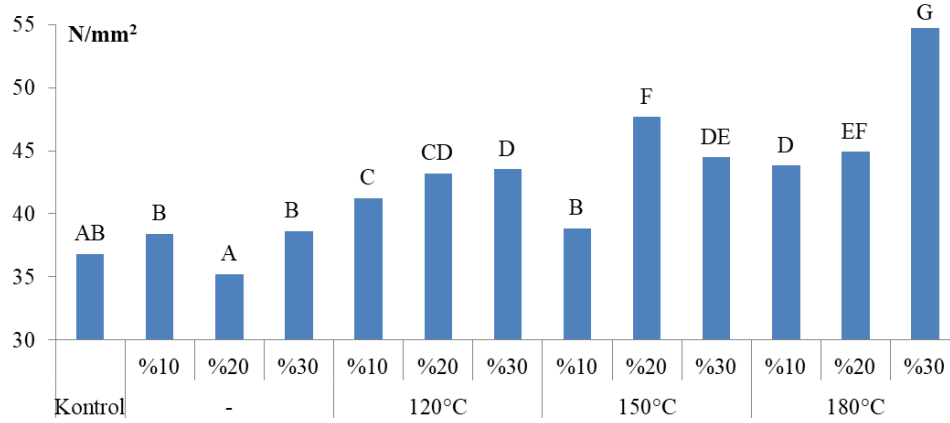
*: ($\bar{x}$) ortalama değeri (N/mm²), **: (HG) homojen gruplar

4.7.3. Liflere Paralel Basınç Direnci Varyans Analizi

Grafik 4.19.'e göre 25°C oda sıcaklığında emprenye edilmeden bekletilen odunun liflere paralel basınç direnç değeri (LPBD) 36,84 N/mm² iken 120°C'de %10, %20 ve %30 retensiyon değerleri için sırası 41.26, 43.21 ve 43.52 N/mm² olarak tespit edilmiştir. 150°C'de %10, %20 ve %30 retensiyon oranları için LPBD değerleri 38.85, 44.48 ve 47.68 N/mm²'dir. 180°C'de LPBD değerleri %10, %20 ve %30 retensiyon oranlarında sırası ile 43.81, 46.36 ve 54.75 N/mm² olarak tespit edilmiştir. Bunun aksine, sadece emprenye yapılan numunelerin LPBD değerleri kontrol numunelerine yakın sonuçlar vermiştir. Buradan sadece emprenye uygulamasının odun numunelerinin LPBD değerlerini istatistiksel olarak önemli düzeyde artırmadığı fakat emprenye işlemi sonrası yapılan ısı işlemin LPBD değerlerini istatistiksel olarak anlamlı düzeyde artırdığı söylenebilir.

Yanmayı geciktirici emprenye işlemi ve ardından yapılan ısı uygulaması parametrelerinin odunda liflere paralel basınç direnci değerleri üzerindeki etkilerini belirlemek için varyans analizi yapılmıştır (Tablo 4.18.). Buna göre odunun liflere paralel basınç direnci değerleri üzerinde sıcaklık, çözelti ve sıcaklık $\times$ çözelti faktörlerinin istatistiksel olarak % 95 güven düzeyinde anlamlı bir etkisi bulunmuştur.

Varyans analizi sonuçlarına göre etkileri anlamlı çıkan varyans kaynaklarını karşılaştırmak için Duncan testi uygulanmıştır (Tablo 4.19.).



Grafik 4.19. Liflere paralel basınç direnci

Tablo 4.18. *Liflere paralel basınç direnci deneyi varyans analizi*

Varyans Kaynakları	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F	Önem Düzeyi*
Sıcaklık	1286,362	3	428,787	81,388	,000
Çözelti Oranı	367,354	3	122,451	23,242	,000
Sıcaklık × Çözelti Oranı	608,700	6	101,450	19,256	,000

*: Önem Düzeyi; ≤ 0.05 ise varyans kaynağının etkisi anlamlı, > 0.05 ise etkisi anlamsız

Tablo 4.19.'de yer alan liflere paralel basınç direnci Duncan testi sıcaklık faktörü sonuçlarına göre herhangi bir ısı uygulamasına tabi tutulmadan 25°C oda sıcaklığında bekletilen odun 37,22 N/mm² ile en düşük ortalama liflere paralel basınç direnci değerini alarak A homojen grubunda yer almıştır. 120 ve 150 °C'de ısı uygulamasına tabi tutulmuş odunlarda ise ortalama liflere paralel basınç direnci değerleri 25°C'ye göre daha yüksek çıkarak ikisi de B homojen grubunda yer almıştır. 180 °C ise en yüksek liflere paralel basınç direnci değerini alarak C homojen grubunda yer almıştır. Genel olarak, ısı uygulamasında kullanılan sıcaklığın artması ile birlikte odun numunelerinin liflere paralel basınç direnci değerlerinin istatistiksel olarak anlamlı bir düzeyde arttığı tespit edilmiştir. Daha önce yapılan

çalışmalarda da ısı uygulaması odunun liflere paralel basınç direncini, odunda bağlı suyun azalması ve ligninde oluşan çapraz bağlanma sonucu arttığı tespit edilmiştir (120).

Tablo 4.19. *Liflere paralel basınç direnci deneyi Duncan testi*

Isı Uygulaması Faktörü		
Sıcaklık	$\bar{x}^*$	HG**
25°C	37,22	A
120°C	42,62	B
150°C	43,67	B
180°C	47,95	C
Emprenye Faktörü		
Çözelti Oranı	$\bar{x}$	HG
%0	36,84	A
%10	40,58	B
%20	42,66	C
%30	45,35	D

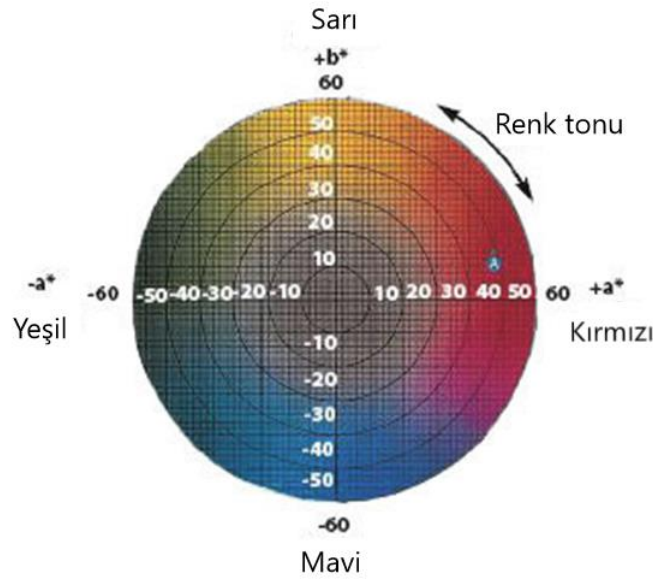
*: ($\bar{x}$) ortalama değer (N/mm²), **: (HG) homojen gruplar

Liflere paralel basınç direnci Duncan testi çözelti faktörü için incelendiğinde emprenye edilmemiş odunda liflere paralel basınç direnci en dūřuk ortalama değeri 36,84 ile A homojen grubunda yer almıştır. %10, %20 ve %30 çözelti oranlarına sahip odunların liflere paralel basınç direnci değerleri anlamlı bir artış göstererek sırasıyla B, C ve D homojen grubunda yer almıştır. Emprenye işlemi sırasında oduna uygulanan emprenye çözelti oranının artması ile birlikte odun numunelerinin liflere paralel basınç direnci değerlerinin istatistiksel olarak anlamlı bir düzeyde arttığı tespit edilmiştir. Daha önce ısıl işlem ve bor bileşiklerinin kombine etkisi üzerine yapılan bir çalışmada emprenye maddesi olarak yüksek bazik (pH=9) özellikte olan sodyum borat kullanılmıştır. 180, 200 °C’de 2 ve 4 saat süre ile yapılan ısıl uygulama sonucunda sodyum borat ile emprenye edilmiş örneklerin dirençlerindeki dūřuř, sadece ısıl işleme tabi tutulan örneklerde meydana gelen direnç kaybından daha az bulunmuştur. Bunun nedeni olarak, bazik özellikteki sodyum borat ile emprenye edilen odunun ısıl işlem sonucu oluşan asidik yapıyı tamponlayıcı etkisi gösterilmiştir (110).

4.8. Hızlandırılmış Yaşlandırmanın Odunun Renk Özellikleri Üzerine Etkisi

Tablo 4.20.'da karaçam odunlarında hızlandırılmış yaşlandırma öncesi ve yaşlandırmada 300 ile 600 saat sürelerinde ölçülen L^* , a^* , b^* renk değerlerinin ortalaması verilmiştir. Elde edilen bu renk değerlerinde yola çıkılarak hesaplanan emprenye ve ısı uygulaması ile hızlandırılmış yaşlandırmanın odunda meydana getirdiği renk değişimleri ΔL^* , Δa^* , Δb^* ile ayrıca bu odunlarda meydana gelen toplam renk değişimleri ΔE^* Tablo 4.21.'de verilmiştir. ΔE^* renk ve ışık farklılıklarını göstermektedir. ΔE^* 'de fark edilebilir bir renk değişim olması için en az 4 birimlik fark olması gerekmektedir.

Tablo 4.20.'daki renk değerleri incelendiğinde karaçam odununun yaşlandırma öncesi siyahtan (0) beyaza (100) olan L^* değerinin 36,8 ile 82,3 arasında, kırmızıdan (+) yeşile (-) olan a^* değerinin 4,7 ile 11,2 arasında, sarıdan (+) maviye (-) olan b^* değerinin ise 16,7 ile 31,7 değerleri arasında olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde, karaçam odununun yaşlandırma sonrası kırmızıdan (+) yeşile (-) olan a^* değerinin ve sarıdan (+) maviye (-) olan b^* değerinin pozitif değerlerde çıktığı tespit edilmiştir. Buradan, odun renginin kırmızı ve sarı renk koordinatlarında çıktığı görülmüştür (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1. L^* , a^* , b^* renk koordinatları

Tablo 4.20. Hızlandırılmış Yaşlandırma Deneyi Renk Değerleri

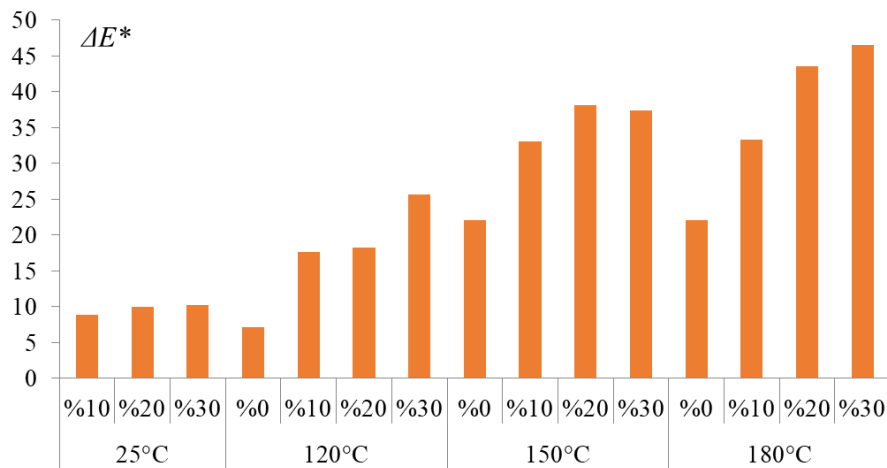
Sıcaklık (°C)	Çözelti (%)		Yaşlandırma Öncesi			300 Saat Yaşlandırma Sonrası			600 Saat Yaşlandırma Sonrası		
			L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
25	0	$\bar{X}^i$	82,3	4,7	24,4	73,1	9,7	24,0	70,7	6,3	15,5
		$\pm^{ii}$	0,7	0,2	1,2	0,7	0,8	2,1	2,0	0,7	1,8
	10	$\bar{X}$	75,7	5,9	30,0	69,2	9,1	22,8	71,4	6,1	14,8
		$\pm$	1,5	0,7	1,1	1,0	0,7	1,2	1,1	0,9	2,5
120	20	$\bar{X}$	75,7	6,3	31,5	63,6	11,5	28,3	67,2	7,7	18,2
		$\pm$	0,7	0,4	1,2	2,3	1,2	2,9	1,5	0,4	1,4
	30	$\bar{X}$	75,2	6,2	31,7	60,2	13,4	33,2	60,9	11,3	28,1
		$\pm$	1,4	0,6	1,0	2,0	0,6	0,7	0,9	0,8	0,9
150	0	$\bar{X}$	76,5	5,6	28,4	71,5	9,5	24,3	69,7	6,2	14,9
		$\pm$	1,5	0,6	1,8	1,8	0,5	0,7	1,2	0,7	2,0
	10	$\bar{X}$	66,7	9,3	31,2	67,1	10,1	27,9	69,3	8,0	19,6
		$\pm$	1,0	0,5	1,1	2,5	1,4	0,8	1,4	2,1	4,8
180	20	$\bar{X}$	66,1	9,5	31,1	63,4	11,5	29,9	66,7	8,0	20,4
		$\pm$	2,3	0,8	1,0	2,1	0,7	1,4	2,8	0,7	1,1
	30	$\bar{X}$	57,8	9,4	30,0	57,2	13,0	32,5	67,6	11,8	28,4
		$\pm$	0,7	0,6	1,2	2,6	0,6	1,0	1,1	0,5	0,9
225	0	$\bar{X}$	61,0	8,9	28,8	67,7	8,8	25,7	70,2	5,5	15,6
		$\pm$	0,9	0,8	1,0	0,6	0,8	2,3	1,9	0,9	2,3
	10	$\bar{X}$	49,7	10,2	23,2	60,3	7,8	20,9	65,4	5,5	14,9
		$\pm$	2,4	1,2	3,7	2,9	1,0	2,5	4,4	0,7	2,0
270	20	$\bar{X}$	45,0	9,4	17,9	53,7	10,1	25,9	61,9	6,4	18,2
		$\pm$	0,6	1,1	3,3	4,2	1,3	2,4	3,8	0,8	1,6
	30	$\bar{X}$	45,6	11,2	23,9	54,1	11,5	29,7	59,2	9,1	25,2
		$\pm$	2,5	1,1	2,4	1,8	0,8	1,8	1,8	1,0	2,4
315	0	$\bar{X}$	61,2	9,1	28,8	65,9	8,4	24,3	67,6	5,8	15,0
		$\pm$	1,4	0,8	0,9	1,6	0,4	0,8	1,2	0,1	0,9
	10	$\bar{X}$	49,4	9,3	22,4	61,8	7,3	20,4	61,8	5,4	14,2
		$\pm$	2,1	0,6	1,7	2,1	0,5	1,5	2,8	0,7	1,0
360	20	$\bar{X}$	39,4	8,9	18,7	56,6	9,5	21,9	58,6	6,5	19,4
		$\pm$	1,5	0,8	0,6	1,6	1,2	0,4	2,5	0,7	1,0
	30	$\bar{X}$	36,8	10,3	16,7	51,4	10,0	25,9	59,9	6,7	20,6
		$\pm$	1,2	0,9	1,8	2,1	0,6	1,9	0,8	0,7	1,9

i: ($\bar{X}$) ortalama değer, ii: ($\pm$) standart sapma değeri

Tablo 4.21. Renk değişimi

Sıcaklık (°C)	Çözelti Oranı (%)	Emprenye ve Isı Uygulaması Sonrası				300 Saat Yaşlandırma Sonrası				600 Saat Yaşlandırma Sonrası			
		ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
25	0	-	-	-	-	-9,2	4,9	-0,4	10,5	-11,6	1,6	-8,9	14,7
	10	-6,7	1,2	5,6	8,8	-6,4	3,2	-7,2	10,2	-4,2	0,2	-15,2	15,8
	20	-6,6	1,6	7,1	9,9	-12,1	5,2	-3,2	13,5	-8,5	1,4	-13,3	15,8
	30	-7,1	1,5	7,3	10,3	-15,1	7,2	1,6	16,8	-14,3	5,1	-3,6	15,6
120	0	-5,8	0,9	4,0	7,1	-5,0	3,9	-4,1	7,5	-6,8	0,5	-13,5	15,1
	10	-15,6	4,6	6,8	17,6	0,4	0,7	-3,3	3,4	2,5	-1,3	-11,6	12,0
	20	-16,2	4,8	6,7	18,2	-2,6	2,0	-1,2	3,5	0,6	-1,5	-10,7	10,8
	30	-24,5	4,7	5,6	25,6	-0,6	3,6	2,5	4,5	9,8	2,4	-1,6	10,2
150	0	-21,3	4,1	4,4	22,1	6,7	0,0	-3,0	7,3	9,1	-3,4	-13,1	16,3
	10	-32,6	5,5	-1,1	33,0	10,5	-2,4	-2,3	11,1	15,7	-4,7	-8,4	18,4
	20	-37,3	4,7	-6,5	38,1	8,6	0,6	8,0	11,8	16,8	-3,1	0,3	17,1
	30	-36,7	6,5	-0,5	37,3	8,5	0,3	5,8	10,3	13,6	-2,1	1,3	13,9
180	0	-21,1	4,3	4,4	22,0	4,7	-0,7	-4,5	6,6	6,5	-3,2	-13,8	15,5
	10	-33,0	4,6	-2,0	33,3	12,5	-2,0	-2,1	12,8	12,4	-3,9	-8,2	15,4
	20	-42,9	4,2	-5,6	43,5	17,2	0,6	3,2	17,5	19,2	-2,4	0,7	19,3
	30	-45,5	5,6	-7,7	46,5	14,6	-0,3	9,2	17,2	23,1	-3,6	3,9	23,7

Grafik 4.20.'da emprenye ve ısı uygulaması sonucu odunlarda meydana gelen en yüksek toplam renk değişimi (45,5) 180 °C'de ısı uygulaması görmüş %30 çözelti oranına sahip odunda, buna karşın en düşük toplam renk değişimi (5,8) ise 120 °C'de ısı uygulaması görmüş %0 çözelti oranına sahip odunda bulunmuştur. Sadece emprenye işlemi sonucu odunlarda meydana gelen toplam renk değişimi ΔE^* %10, %20, %30 çözelti oranları için sırası ile -6,7, -6,6 ve -7,1'dir. Dahası, sadece ısı uygulaması sonucu odunlarda meydana gelen toplam renk değişimi ΔE^* 120, 150 ve 180 °C için sırası ile -5,8, -21,3 ve -21,1'dir. Emprenye ve ısı uygulaması yapılan odunlarda meydana gelen toplam renk değişimi incelendiğinde 120 °C'de ısı uygulaması görmüş %10, %20 ve %30 çözelti oranlarına sahip odunlar için toplam renk değişimi değerleri sırası ile -15,6, -16,2 ve -24,5'dir. 150 °C'de ısı uygulaması görmüş %10, %20 ve %30 çözelti oranlarına sahip odunlar için toplam renk değişimi değerleri sırası ile -32,6, -37,3 ve -36,7'dir. Buradaki renk değişim değerlerindeki farklılıkların muhtemelen odundaki ekstraktif bileşenlerinin değişimlerinden ve odunun homojen olmayan yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir (121). Son olarak, 180 °C'de ısı uygulaması işlem görmüş %10, %20 ve %30 çözelti oranlarına sahip odunlar için toplam renk değişimi değerleri sırası ile -33,0, -42,9 ve -45,5 olarak tespit edilmiştir. Böylece, tek başına emprenye ve ısı uygulamasından ziyade birlikte olan emprenye ve ısı uygulaması sonucu odunlarda daha fazla renk değişimi meydana geldiği görülmektedir.



Grafik 4.20. Emprenye ve ısı uygulaması sonrası odunda toplam renk değişimi (ΔE^*)

Uygulanan yanmayı geciktirici emprenye işlemi ve ardından yapılan ısı uygulaması parametrelerinin odunda meydana getirdiği toplam renk değişimi değerleri üzerindeki etkilerini belirlemek için varyans analizi yapılmıştır (Tablo 4.22.). Buna göre toplam renk değişimi değerleri üzerinde sıcaklık, çözelti ve sıcaklık $\times$ çözelti faktörünün % 95 güven düzeyinde anlamlı bir etkisi bulunmuştur. Varyans analizi sonuçlarına göre etkileri anlamlı çıkan varyans kaynaklarını karşılaştırmak için Duncan testi uygulanmıştır (Tablo 4.23).

Tablo 4.22. *Emprenye ve ısı uygulaması sonrası toplam renk değişimi varyans analizi*

Varyans Kaynakları	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F	Önem Düzeyi*
Sıcaklık	21791,275	3	7263,758	694,686	,000
Çözelti Oranı	6215,015	3	2071,672	198,129	,000
Sıcaklık $\times$ Çözelti Oranı	1191,275	8	148,909	14,241	,000

*: Önem Düzeyi; ≤ 0.05 ise varyans kaynağının etkisi anlamlı, > 0.05 ise etkisi anlamsız

Tablo 4.23.'de verilen emprenye ve ısı uygulaması sonrası toplam renk değişimi Duncan testi sıcaklık faktörü sonuçlarına göre herhangi bir ısı uygulamasına tabi tutulmadan 25°C oda sıcaklığında bekletilen odunlar en düşük ortalama 9,48 toplam renk değişimi değeri ile A homojen grubunda yer almıştır. 120, 150 ve 180°C'de ısı uygulamasına tabi tutulmuş odunların ortalama toplam renk değişimi değeri ise anlamlı bir artış göstererek sırasıyla B, C ve D homojen grubunda yer almıştır. Benzer şekilde, çözelti faktörü için emprenye edilmemiş odun en düşük toplam renk değişimi değerini 17,08 alarak A homojen grubunda %10, %20 ve %30 çözelti oranlarına sahip odunların toplam renk değişimi değerleri de anlamlı bir artış göstererek sırasıyla B, C ve C homojen grubunda yer almıştır.

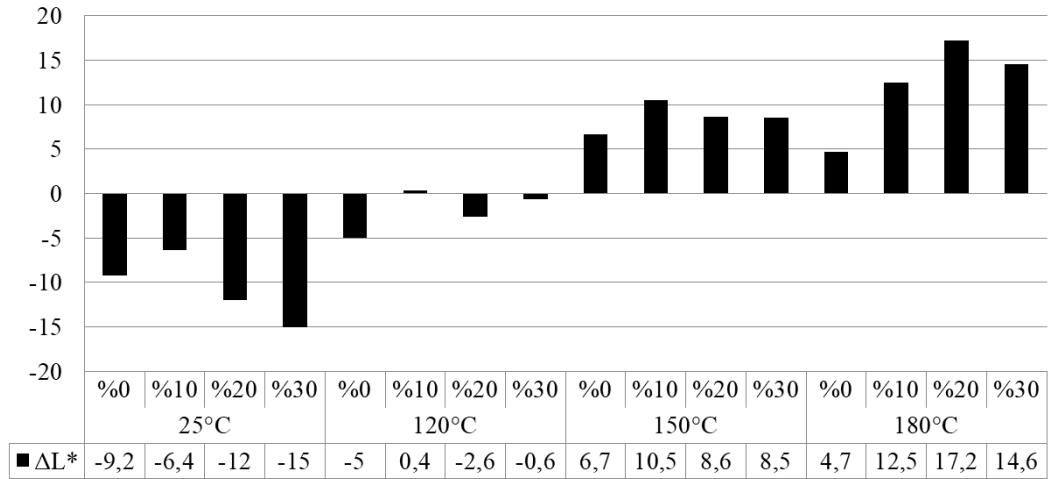
Tablo 4.23. *Emprenye ve ısı uygulaması sonrası toplam renk değişimi Duncan testi*

Isı Uygulaması Faktörü		
Sıcaklık	$\bar{X}$	HG
25°C	9,48	A
120°C	15,63	B
150°C	34,99	C
180°C	37,32	D
Emprenye Faktörü		
Çözelti Oranı	$\bar{X}$	HG
%0	17,08	A
%10	23,53	B
%20	29,78	C
%30	28,93	C

*: ($\bar{X}$) ortalama değer, **: (HG) homojen gruplar

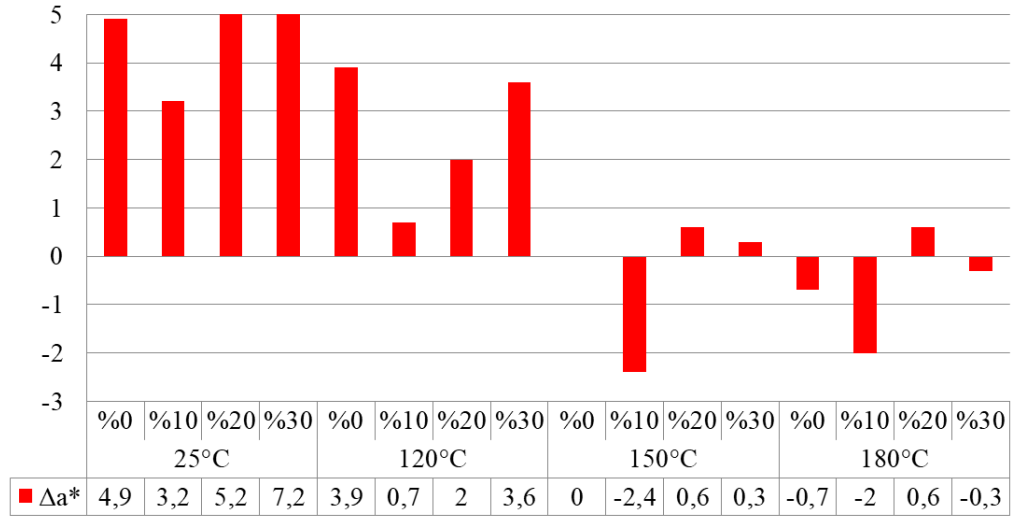
Grafik 4.21.'de 300 saat süre yaşlandırma sonrası odunlardaki siyahtan beyaza olan (ΔL^*) renk değişim değerleri incelendiğinde 25 °C'de oda sıcaklığında bekletilen ve %0, %10, %20, %30 çözelti oranlarında emprenye edilen odunlarda ΔL^* renk değerleri sırası ile -9.2, -6.4, -12.1 ve -15,1 olarak tespit edilmiştir. 120 °C'de ısı uygulaması görmüş %0, %10, %20, %30 çözelti oranlarında emprenye edilen odunlarda ΔL^* değerleri pozitif olarak sırası ile -5.0, 0.4, -2.6 ve -0,6 olarak bulunmuştur. Buna karşın, 150 °C'de ısı uygulaması görmüş %0, %10, %20, %30 çözelti oranlarında emprenye edilen odunlarda ΔL^* değerleri negatif olarak sırası ile 6.7, 10.5, 8.6 ve 8,5 olarak tespit edilmiştir. Benzer şekilde, 180 °C'de ısı uygulaması görmüş %0, %10, %20, %30 çözelti oranlarında emprenye edilen odunlarda ΔL^* değerleri sırası ile 4.7, 12.5, 17.2 ve 14,6'dir. Buradan, 25 °C'de bekletilen ve 120 °C'de ısı uygulamasına tabi tutulan odunlarda 300 saat süre yaşlandırma sonucu ΔL^* renk değişimi negatif değerde çıkarak siyaha yaklaşmıştır. Bunun aksine, 120 ve 150 °C'de ısı uygulamasına tabi tutulan odunlarda 300 saat süre yaşlandırma sonucu ΔL^* renk değişimi pozitif değerde çıkarak beyaza yaklaşmıştır. Bunun sebebi olarak, düşük sıcaklıklara göre yüksek sıcaklıklarda ısı uygulamasına tabi tutulan odunlarda daha koyu renge sahip olan yüzeylerin yaşlandırma sonucu beyazlaşması gösterilebilir. Daha önceki yapılan çalışmalarda, yaşlandırma koşullarına maruz kalan ısı işlem görmüş odunlarda lignin bozunması nedeniyle L^* renk değerlerinin arttığı bildirilmektedir. Bu renk değişimi ısı işlem

uygulanmış odunda ısı işlem uygulanmamış oduna göre çok daha belirgindir (103). Benzer şekilde, daha önce yapılan çalışmada yaşlandırma deneyi süresince herhangi bir işleme tabi tutulmayan kontrol odunu koyulaşmıştır. Odunun yaşlandırılmasında ΔL^* değeri, odunun yüzey kalitesini ölçmede en önemli parametre olarak bilinmektedir (121).



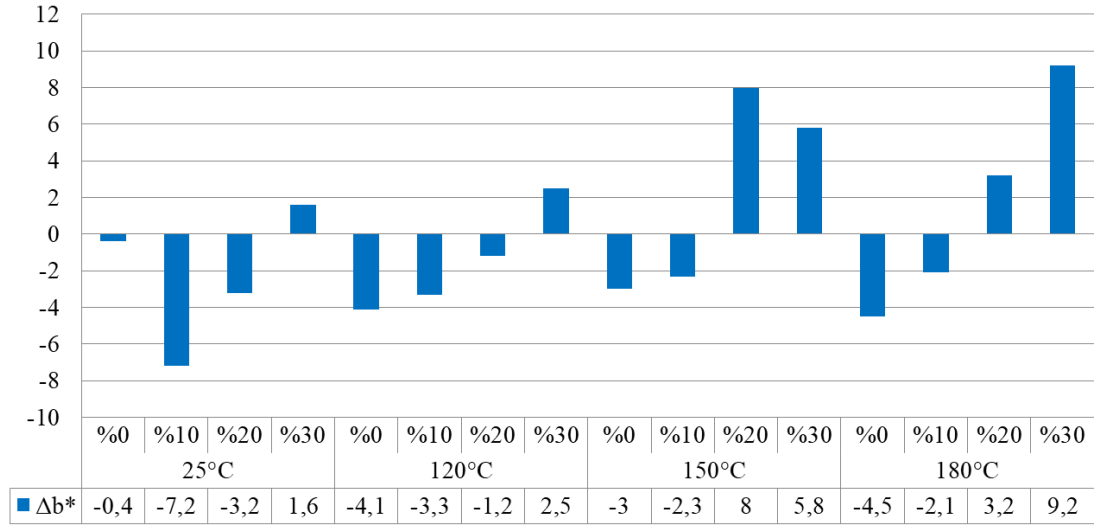
Grafik 4.21. 300 saat yaşlandırma sonrası renk değişimi (ΔL^*)

Grafik 4.22.'de 25 °C'de oda sıcaklığında bekletilen ve %0, %10, %20, %30 çözelti oranlarında emprenye edilen odunlarda (+) kırmızıdan, (-) yeşile olan Δa^* renk değişim değerleri sırası ile 4.9, 3.2, 5.2 ve 7,2 çıkarak yeşil renkten kırmızıya doğru değişim göstermiştir. Benzer şekilde, 120 °C'de ısı uygulanmış %0, %10, %20, %30 çözelti oranlarında emprenye edilen odunlarda Δa^* değerleri sırası ile 3.9, 0.7, 2.0 ve 3,6 olarak yeşil renge doğru bir geçiş görülmüştür. Bunun aksine, 150, 180 °C'de ısı işlem görmüş %0 ve %10 oranlarında emprenye edilen odunlarda Δa^* değerleri negatif yönlü çıkarak kırmızı renge doğru bir geçiş görülmüştür. Ancak, 150, 180 °C'de ısı uygulanmış ve %20 ve %30 gibi yüksek çözelti oranlarında emprenye edilen odunlarda Δa^* değerleri negatif çıkarak yeşil renge yaklaşmıştır.



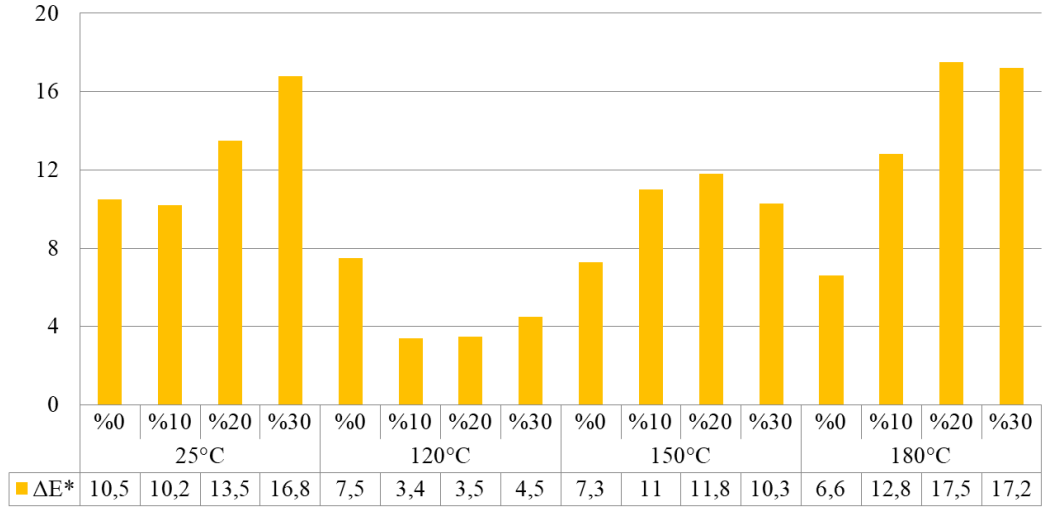
Grafik 4.22. 300 saat yaşlandırma sonunda renk değişimi (Δa^*)

Grafik 4.23.'de 25 °C'de oda sıcaklığında bekletilen ve %0, %10, %20 çözelti oranlarında emprenye edilen odunlarda (+) sarıdan, (-) maviye olan Δb^* renk değişimi sırası ile -0.4, -7.2 ve -3.2 değerlerini alarak sarı renge yaklaşmasına rağmen %30 çözelti oranında 1,6 değeri çıkarak mavi renge yaklaşmıştır. 120 °C'de ısı uygulanmış ve %0, %10, %20 çözelti oranlarında emprenye edilen odunlarda Δb^* değerleri sırası ile -4.1, -3.3 ve -1.2 çıkarak sarı renge yaklaşmasına rağmen %30 çözelti oranında 2,50 çıkarak mavi renge yaklaşmıştır. 150, 180 °C'de ısı uygulanmış ve %0, %10 oranlarında emprenye edilen odunlarda Δb^* değerleri negatif yönlü çıkarak sarı renge doğru bir geçiş görülmüştür. Ancak, 150, 180 °C'de ısı uygulanmış ve %20, %30 gibi yüksek çözelti oranlarında emprenye edilen odunlarda Δb^* değerleri pozitif çıkarak mavi renge yaklaşmıştır.



Grafik 4.23. 300 saat yaşlandırma sonunda renk değişimi (Δb^*)

Grafik 4.24.'de 25 °C'de oda sıcaklığında bekletilen ve %0, %10, %20, %30 çözelti oranlarında empenye edilen odunlarda 300 saat yaşlandırma sonucunda ΔE^* toplam renk değişimleri sırası ile 10,5, 10,2, 13,5 ve 16,8 olarak tespit edilmiştir. 120 °C'de ısı uygulanmış ve %0, %10, %20, %30 çözelti oranlarında empenye edilen odunlarda ΔE^* toplam renk değişimi sırası ile 7,5, 3,4, 3,5 ve 4,5'dir. 150 °C'de ısı uygulanmış ve %0, %10, %20, %30 çözelti oranlarında empenye edilen odunlarda ΔE^* toplam renk değişimi sırası ile 7,3, 11,1, 11,8 ve 10,3'dir. 180 °C'de ısı uygulanmış ve %0, %10, %20, %30 çözelti oranlarında empenye edilen odunlarda ΔE^* toplam renk değişimi sırası ile artarak 6,6, 12,8, 17,5 ve 17,2 çıkmıştır.



Grafik 4.24. 300 saat yaşlandırma sonunda renk değişimi (ΔE^*)

Uygulanan yanmayı geciktirici emprenye işlemi ve ardından yapılan ısı uygulaması faktörlerinin odunda meydana getirdiği renk değişimi değerleri üzerindeki etkilerini belirlemek için varyans analizi yapılmıştır (Tablo 4.24.). Buna göre, toplam renk değişimi değerleri üzerinde bütün faktörlerin % 95 güven düzeyinde anlamlı bir etkisi bulunmuştur. Varyans analizi sonuçlarına göre etkileri anlamlı çıkan varyans kaynaklarını karşılaştırmak için ayrıca Duncan testi uygulanmıştır (Tablo 4.25.).

Tablo 4.24. 300 saat yaşlandırma sonucu toplam renk değişimi varyans analizi

Varyans Kaynakları	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F	Önem Düzeyi*
Sıcaklık	871,788	3	290,596	24,302	,000
Çözelti Oranı	540,275	3	180,092	15,061	,000
Sıcaklık × Çözelti Oranı	939,453	9	104,384	8,729	,000

*: Önem Düzeyi; ≤ 0.05 ise varyans kaynağının etkisi anlamlı, > 0.05 ise etkisi anlamsız

Tablo 4.25.'de verilen yapay yaşlandırma deneyinde 300 saat süre bekletilen odunlarda toplam renk değişimi üzerinde etkili olan ısı uygulaması sıcaklığı ve emprenye çözelti oranı faktörlerinin Duncan testi sonuçları verilmiştir. Buna göre, 120°C'de ısı uygulaması yapılan odunda ortalama toplam renk değişimi 7,32 en düşük değeri ile A homojen grubunda yer almıştır. Bunun aksine, 25°C oda sıcaklığında bekletilen ve 150, 180 °C'de ısı uygulaması yapılan odunlarda ortalama toplam renk değişimi değeri sırası ile 13,09, 13,09 ve 12,79 olmuş ve B homojen grubunda yer almıştır. Ayrıca, Duncan testi çözelti faktörü için emprenye edilmemiş (%0) odun en düşük toplam renk değişimi değerini 8,36 alarak A homojen grubunda ancak %10, %20 ve %30 çözelti oranlarına sahip odunların toplam renk değişimi değerleri de anlamlı bir artış göstererek B homojen grubunda yer almıştır.

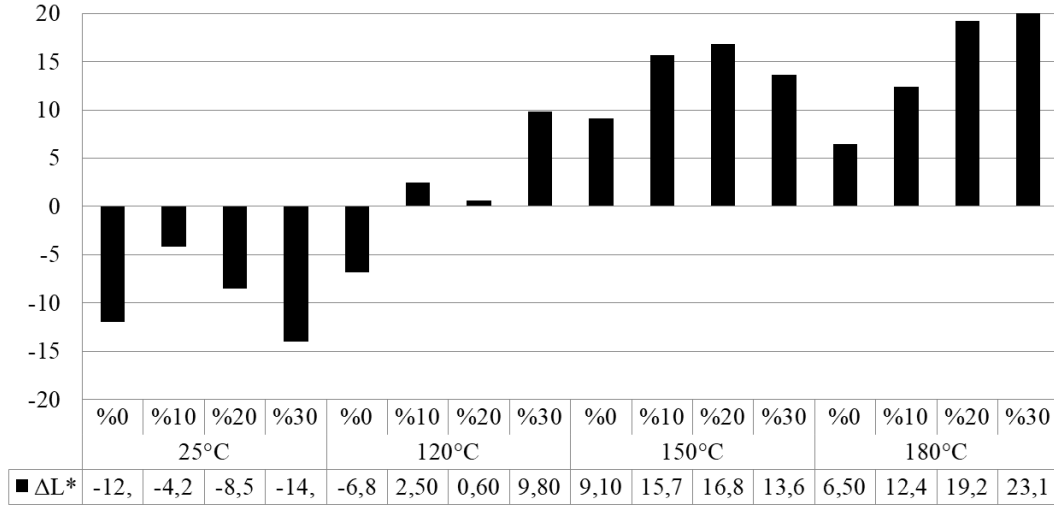
Tablo 4.25. 300 saat yaşlandırma sonucu toplam renk değişimi Duncan testi

Isı Uygulaması Faktörü		
Sıcaklık	$\bar{x}$	HG
25°C	13,09	B
120°C	7,32	A
150°C	13,09	B
180°C	12,79	B
Emprenye Faktörü		
Çözelti Oranı	$\bar{x}$	HG
%0	8,36	A
%10	11,74	B
%20	13,02	B
%30	13,18	B

*: ($\bar{x}$) ortalama değer, **: (HG) homojen gruplar

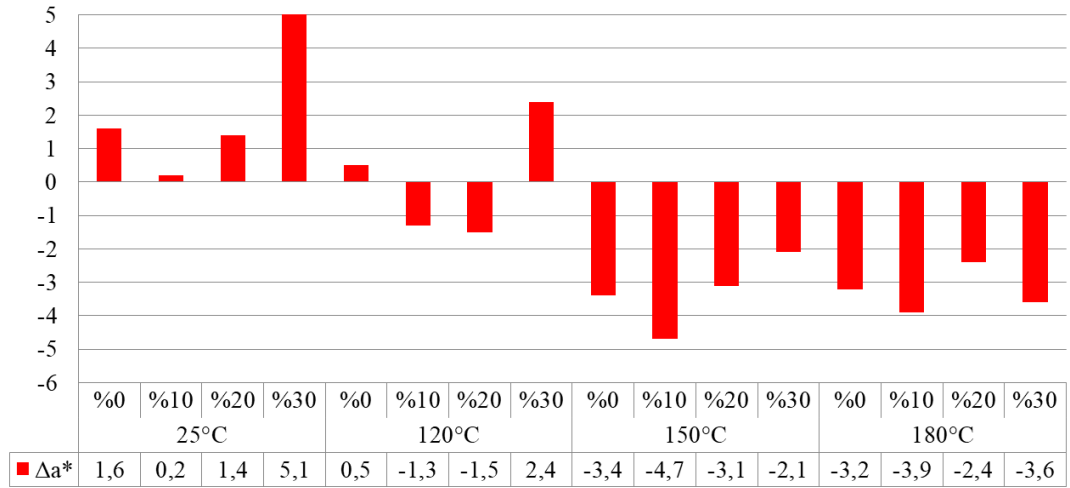
Grafik 4.25.'de 600 saat süre yaşlandırma sonucu siyahtan beyaza olan (ΔL^*) renk değişim değerleri verilmiştir. Burada, 25 °C'de oda sıcaklığında bekletilen %0, %10, %20, %30 çözelti oranlarında emprenye edilen odunlarda ΔL^* renk değişimi sırası ile -11,6, -4,2, -8,5 ve -14,3 bulunmuştur. 120 °C'de ısı işlem görmüş odunlarda ΔL^* renk değişimi değerleri incelendiğinde %0, %10, %20, %30 çözelti oranlarında odunlarda ΔL^* renk değişim değerleri sırası ile -6,8, 2,5, 0,6 ve 9,8 olmuştur. %0, %10, %20, %30 çözelti oranlarında emprenye edildikten sonra 150 °C'de ısı işlem görmüş odunlarda ΔL^* renk değişim değerleri sırası ile 9,1, 15,7, 16,8 ve 13,6 olmuş

ve böylece renk beyaza doğru açılmıştır. Benzer şekilde, 180 °C’de ısı uygulanmış odunlarda ΔL^* renk değerleri beyaz renk yönünde artmaktadır.



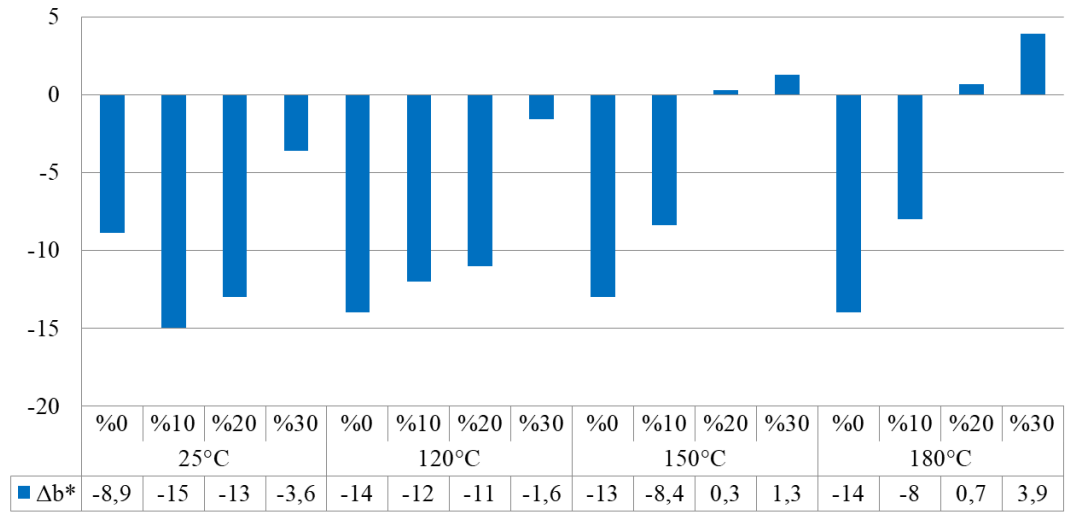
Grafik 4.25. 600 saat yaşlandırma sonunda renk değişimi (ΔL^*)

Grafik 4.26.’da 600 saat yaşlandırma sonucu kırmızıdan yeşile olan (Δa^*) renk değişim değerleri verilmiştir. Burada, %0, %10, %20 ve %30 çözelti oranlarında empenye edildikten sonra 25 °C’de bekletilen odunlarda Δa^* renk değişimi değerleri sırası ile 1.6, 0.2, 1.4 ve 5,1 olarak hesaplanarak odunların renk koordinatı yeşilden kırmızıya doğru yaklaşmıştır. Bunun aksine, 150 ve 180 °C’de ısı uygulanmış odunlarda Δa^* renk değişimi değerleri pozitif çıkmış ve böylece renk koordinatı kırmızıdan yeşile doğru bir miktar yaklaşmıştır.



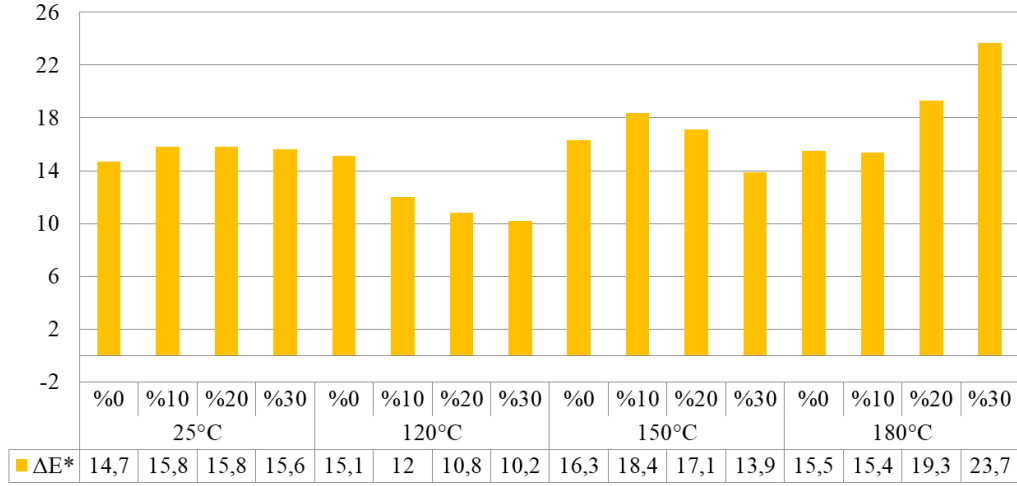
Grafik 4.26. 600 saat yaşlandırma sonunda renk değişimi (Δa^*)

Grafik 4.27.'da 600 saat yaşlandırma sonucu sarı renkten maviye olan (Δb^*) renk değişim değerleri verilmiştir. Burada, %0, %10, %20 ve %30 çözelti oranlarında emprenye edildikten sonra 25 °C'de bekletilen odunlarda Δb^* renk değişimi değerleri sırası ile -8.9, -15.2, -13.3 ve -3,6 bulunmuştur. 120 °C'de ısı uygulanan %0, %10, %20 ve %30 çözelti oranlı odunlarda renk değişim değerleri sırası ile -13.5, -11.6, -10.7 ve -1,6 olmuştur. 150 °C için bu değerler sırası ile -13.1, -8.4, -0.29 ve -1,32 bulunmuştur. En yüksek sıcaklık olan 180 °C için bu değerler 13.44, 7.84, -0.3 ve 1.3'dir. Böylece, negatif değerlerde çıkan Δb^* mavi renk koordinatlarına pozitif değerlerde çıkan Δb^* değerlerinde ise sarı renk koordinatına geçiş görülmüştür.



Grafik 4.27. 600 saat yaşlandırma sonunda renk değişimi (Δb^*)

Grafik 4.28.'de 600 saat yaşlandırma sonucu meydana gelen toplam renk değişim değerleri verilmiştir. Burada, %0, %10, %20 ve %30 çözelti oranlarında emprenye edildikten sonra 25 °C'de bekletilen odunlarda ΔE^* toplam renk değişimi değerleri sırası ile 14,7, 15,8, 15,8 ve 15,6'dir. 120 °C'de ısı uygulanmış ve %0, %10, %20, %30 çözelti oranına sahip odunlarda toplam renk değişim değerleri sırası ile 15,1, 12,0, 10,8 ve 10,2 bulunmuştur. 150 °C'de ısı uygulaması yapılmış ve %0, %10, %20, %30 çözelti oranlarında emprenye edilen odunlarda 16,3, 18,4, 17,1 ve 13,9 olarak tespit edilmiştir. 180 °C'de ısı uygulaması yapılmış ve %0, %10, %20, %30 çözelti oranlarında emprenye edilen odunlarda toplam renk değişimi 15,5, 15,4, 19,3 ve 23,7'dir.



Grafik 4.28. 600 saat yaşlandırma sonunda renk değişimi (ΔE^*)

Uygulanan yanmayı geciktirici emprenye işlemi ve ardından yapılan ısı uygulaması faktörlerinin odunda meydana getirdiği renk değişimi değerleri üzerindeki etkilerini belirlemek için varyans analizi yapılmıştır (Tablo 4.26.). Buna göre, toplam renk değişimi değerleri üzerinde sıcaklık, çözelti oranı ve sıcaklık $\times$ çözelti oranı % 95 güven düzeyinde anlamlı bir etkisi bulunmuştur. Varyans analizi sonuçlarına göre etkileri anlamlı çıkan varyans kaynaklarını karşılaştırmak için ayrıca Duncan testi uygulanmıştır (Tablo 4.27.).

Tablo 4.26. 600 saat yaşlandırma varyans analizi

Varyans Kaynakları	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F	Önem Düzeyi*
Sıcaklık	1605,804	3	535,268	56,398	,000
Çözelti Oranı	315,045	3	105,015	11,065	,000
Sıcaklık $\times$ Çözelti Oranı	1424,605	9	158,289	16,678	,000

*: Önem Düzeyi; ≤ 0.05 ise varyans kaynağının etkisi anlamlı, > 0.05 ise etkisi anlamsız

Tablo 4.27’de verilen yapay yaşlandırma deneyi 600 saat süre ile bekletilen odunlarda toplam renk değişimi üzerinde etkili olan ısı uygulamasının sıcaklığı ve emprenye çözelti oranı faktörlerinin Duncan testi sonuçları verilmiştir. Buna göre,

25°C oda sıcaklığında bekletilen odunlar ortalama 15,90 toplam renk değişimi değeri ile B homojen grubunda yer almıştır. 120, 150 ve 180 °C’de ısı uygulaması yapılmış odunların ortalama toplam renk değişimi değeri ise anlamlı bir farklılık göstererek sırasıyla A, C ve C homojen grubunda yer almıştır. Ayrıca, Duncan testi çözelti faktörü için emprenye edilmemiş (%0) ve %10 çözelti oranına sahip odunlarda toplam renk değişimi değeri B homojen grubunda yer almıştır. Bunun aksine, %10 ve %30 çözelti oranlarına sahip odunların toplam renk değişimi değerleri C ve A homojen grubunda yer almıştır.

Bu çalışma ile benzer şekilde daha önce yapılan bir çalışmada kitosan ile muamele edilmiş odunun 800 saat yapay yaşlandırılması sonucu meydana gelen renk değişimi kitosan ile muamele edilmiş odunda kontrol odunundan daha fazla bulunmuştur. Bunun sebebi olarak, odunda düşük miktarda meydana gelen kimyasal bağlanmanın odun yapısında bulunan mikro çatlaklardan yaşlandırma boyunca uygulanan su sprey ile yıkanıp uzaklaşması gösterilmiştir (122). Odunun fotodegradasyonu sonucu meydana gelen renk değişimi sadece bir görüntü kusuru değil aynı zamanda odunun kimyasal bileşenlerinde de değişiklik olduğunu göstermektedir. Buradaki renk değişimi ligninin modifikasyonu sonucu oluşan konjuge ketonların karbonil grubu, aldehitler ve kinonlar tarafından sağlanmaktadır. Odun bileşikleri arasında yaşlandırmaya karşı en dayanıksız olan lignindir. Yaşlandırma sonucunda odun bileşikleri olumsuz etkilenerek odunun fiziksel, mekanik, kimyasal ve biyolojik dayanım özelliklerini düşürmektedir (121, 122).

Tablo 4.27. 600 saat yaşlandırma Duncan testi

Isı Uygulaması Faktörü		
Sıcaklık	$\bar{X}$	HG
25 °C	15,90	B
120 °C	11,26	A
150 °C	19,21	C
180 °C	19,58	C
Emprenye Faktörü		
Çözelti Oranı	$\bar{X}$	HG
%0	15,99	B
%10	16,72	B
%20	18,66	C
%30	14,56	A

*: ($\bar{X}$) ortalama değer, **: (HG) homojen gruplar

4.9. Yanmayı Geciktirici İşlemlerin Odunun Termal Özellikleri Üzerine Etkisi

Yanmayı geciktirici emprenye karışımı ile muamele edilmiş ardından ısı uygulaması yapılmış karaçam odun numunelerinin TGA deney sonuçları Tablo 4.28.'de gösterilmektedir.

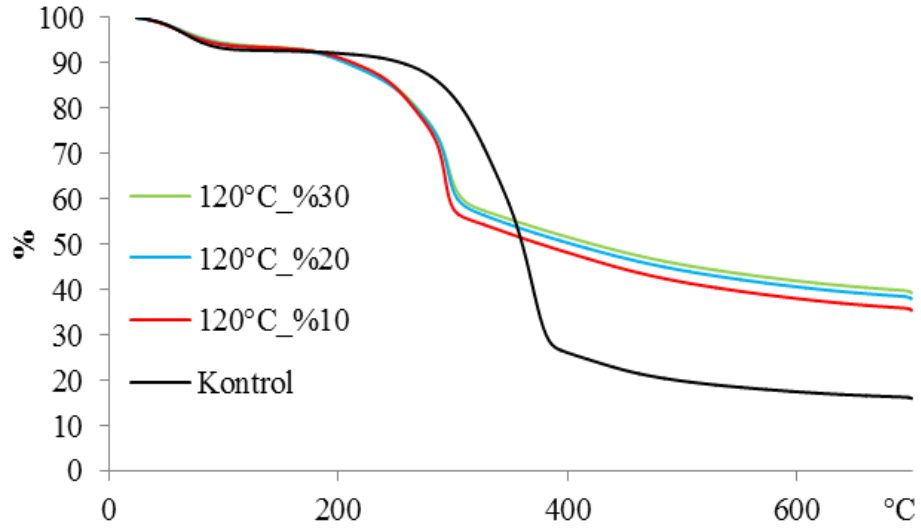
Tablo 4.28. TGA deney sonuçları

Deney Grubu Özellikleri	Isı Uygulaması Sıcaklığı (°C)	Çözelti Oranı (%)	İlk Sıcaklık (°C)	En Yüksek Sıcaklık (°C)	Kalan Miktar (%)	Ağırlık kaybı (%)
1) Kontrol	25	0	134,3	321,4	16,1	83,9
2) Emprenye ve Isı Uygulaması	120	10	128,2	271,2	35,6	64,4
		20	133,6	270,4	38,2	61,8
		30	138,5	267,7	39,3	60,7
	150	10	139,4	268,7	36,0	64
		20	139,9	267,2	39,7	60,3
		30	141	267,6	41,4	58,6
	180	10	140,9	275,6	36,7	63,3
		20	147,3	269,6	41,2	58,8
		30	149,7	271,5	41,6	58,4
3) Sadece Emprenye Edilmiş	25	10	129,6	271,2	31,4	68,6
		20	121,2	267,7	37,3	62,7
		30	128	266,3	40,1	59,9
4) Sadece Isı Uygulanmış	120	0	120,9	315,6	14,6	85,4
	150		128	321	15,6	84,4
	180		129,8	317,7	16,3	83,7

Tablo 4.28.'de yer alan TGA deney sonuçlarına göre kontrol numunesinde ağırlık kaybının başladığı ilk sıcaklık değeri olarak 134,3 °C tespit edilmiştir. Odunda ağırlık kaybının başladığı ilk sıcaklık değeri %10, %20 ve %30 oranlarında emprenye edilmiş ve 120 °C'de ısı uygulaması yapılmış karaçam odunları için sırası ile 128,2 °C; 133,6 °C ve 138,5 °C olarak bulunmuştur. Odunda ağırlık kaybı miktarının en yüksek olduğu andaki sıcaklık kontrol numunesi için 321,4 °C buna karşın %10, %20 ve %30 oranlarında emprenye edilmiş ve 120°C'de ısı uygulaması yapılmış karaçam odunları için sırası ile 271,2 °C; 270,4 °C ve 267,7 °C olduğu tespit edilmiştir. Tablo 4.28.'de yer alan TGA deney sonuçlarına göre odunda ağırlık kaybının başladığı ilk sıcaklık değeri %10, %20 ve %30 oranlarında emprenye edilmiş ve 150 °C'de ısı uygulaması yapılmış karaçam odunları için sırası ile 139,4 °C; 139,9 °C ve 141 °C olarak bulunmuştur. Odunda ağırlık kaybı miktarının en yüksek olduğu andaki sıcaklık %10, %20 ve %30 oranlarında emprenye edilmiş ve 150 °C'de ısı uygulaması yapılmış karaçam odunları için sırası ile 268,7 °C; 267,2 °C ve 267,6 °C olduğu tespit edilmiştir.

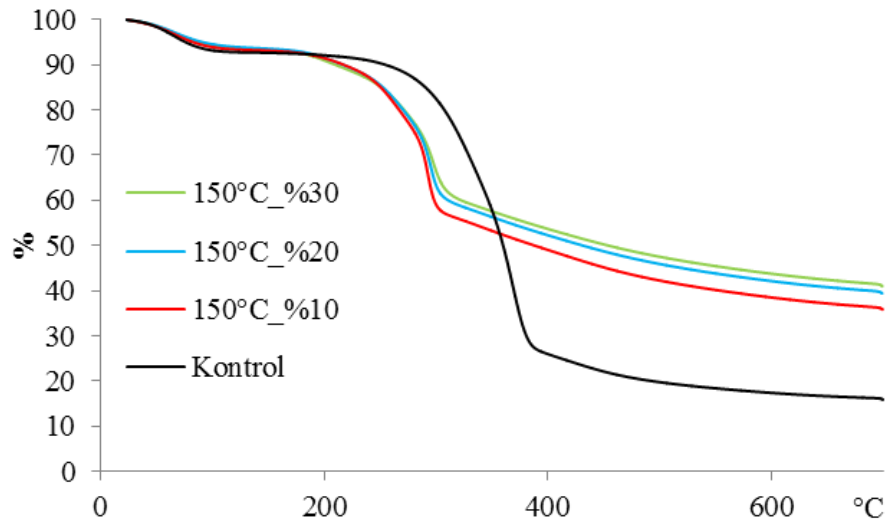
Tablo 4.28.'de yer alan TGA deney sonuçlarına göre odunda ağırlık kaybının başladığı ilk sıcaklık değeri %10, %20 ve %30 oranlarında emprenye edilmiş ve 180°C'de ısı uygulaması yapılmış karaçam odunları için sırası ile 140,9 °C; 147,3 °C ve 149,7 °C olarak tespit edilmiştir. Odunda ağırlık kaybı miktarının en yüksek olduğu andaki sıcaklık %10, %20 ve %30 oranlarında emprenye edilmiş ve 180 °C'de ısı uygulaması yapılmış karaçam odunları için sırası ile 275,6 °C; 269,6 °C ve 271,5 °C olduğu tespit edilmiştir. Odunda ağırlık kaybının başladığı ilk sıcaklık değeri sadece %10, %20 ve %30 oranlarında emprenye edilmiş karaçam odunları için sırası ile 129,6 °C; 121,2 °C ve 128 °C iken sadece 120 °C, 150 °C ve 180 °C'de ısı uygulaması yapılanlar için 120,9 °C; 128 °C ve 129,8 °C olarak tespit edilmiştir. Odunda ağırlık kaybı miktarının en yüksek olduğu andaki sıcaklık değeri sadece %10, %20 ve %30 oranlarında emprenye edilmiş karaçam odunları için sırası ile 271,2 °C; 267,7 °C ve 266,3 °C iken sadece 120 °C, 150 °C ve 180 °C'de ısı uygulaması yapılanlar için 315,6 °C; 321 °C ve 317,7 °C olarak tespit edilmiştir.

Grafik 4.29.'de yer alan ağırlık kaybı sonuçlarına göre kontrol numunesinde %83,9 oranında ağırlık kaybı gerçekleşirken %10, %20 ve %30 oranlarında emprenye edilmiş ve 120 °C'de ısı uygulaması yapılmış karaçam odunlarında meydana gelen ağırlık kaybı sırası ile %64,4; %61,8 ve %60,7 olarak tespit edilmiştir.



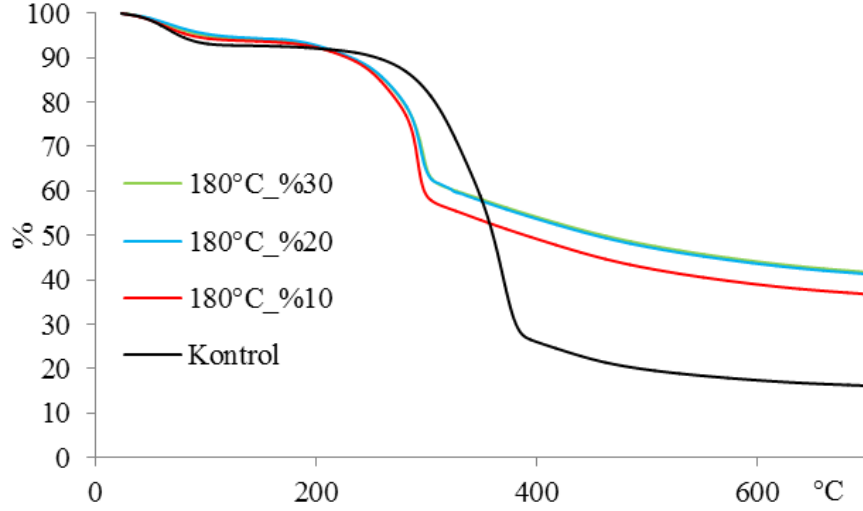
Grafik 4.29. %10, %20 ve %30 oranlarında emprenye edilmiş ve 120°C'de ısı uygulaması yapılmış numunelerde yanma sonucu ağırlık kaybı

Grafik 4.30.'da yer alan ağırlık kaybı sonuçlarına göre kontrol numunesinde %83,9 oranında ağırlık kaybı gerçekleşirken %10, %20 ve %30 oranlarında emprenye edilmiş ve 150 °C'de ısı uygulaması yapılmış karaçam odunlarında meydana gelen ağırlık kaybı sırası ile %64, %60,3 ve %58,6 bulunmuştur.



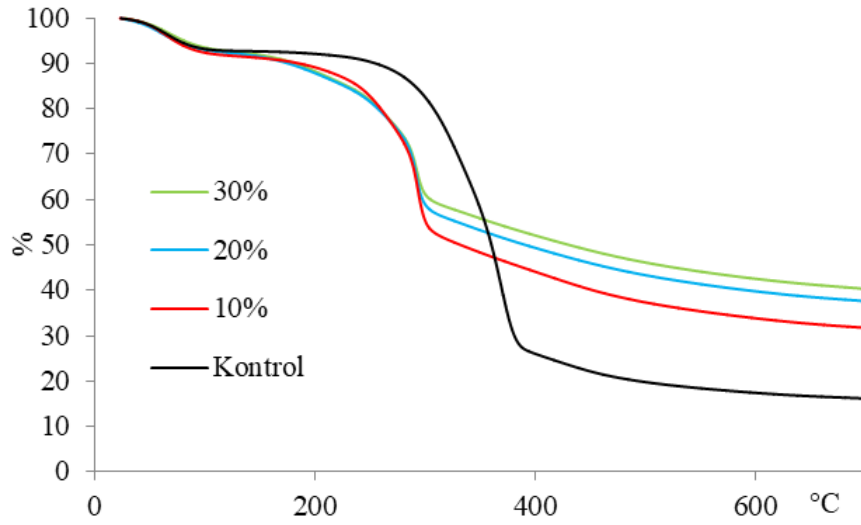
Grafik 4.30. %10, %20 ve %30 oranlarında emprenye edilmiş ve 150°C'de ısı uygulaması yapılmış numunelerde yanma sonucu ağırlık kaybı

Grafik 4.31.'de yer alan ağırlık kaybı sonuçlarına göre kontrol numunesinde %83,9 oranında ağırlık kaybı gerçekleşirken %10, %20 ve %30 oranlarında emprenye edilmiş ve 180 °C'de ısı uygulaması yapılmış karaçam odunlarında meydana gelen ağırlık kaybı sırası ile %63,3; %58,8 ve %58,4 bulunmuştur.



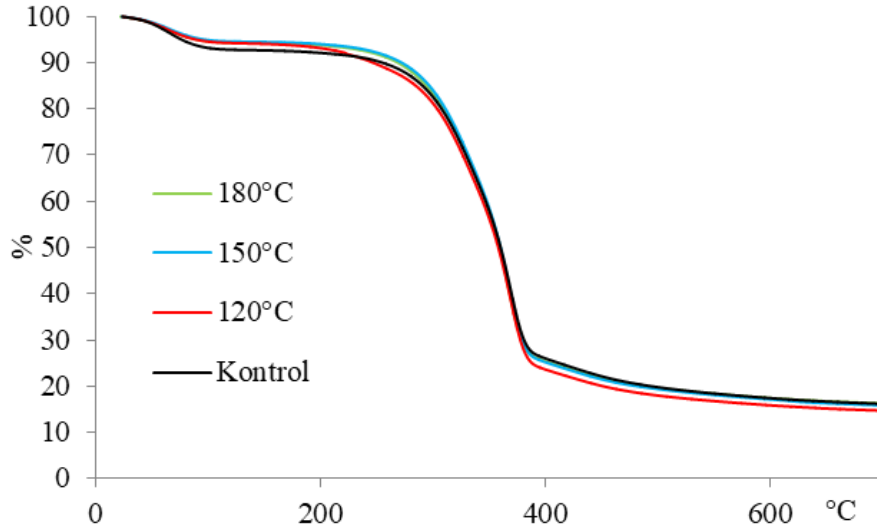
Grafik 4.31. %10, %20 ve %30 oranlarında yanmayı geciktirici karışım ile emprenye edilmiş ve 180°C'de ısı uygulaması yapılmış numunelerde TG analizi

Grafik 4.32.'de yer alan ağırlık kaybı sonuçlarına göre kontrol numunesinde %83,9 oranında ağırlık kaybı gerçekleşirken sadece %10, %20 ve %30 oranlarında emprenye edilmiş karaçam odunlarında meydana gelen ağırlık kaybı sırası ile %68,6; %62,7 ve %59,9 bulunmuştur. Beklendiği gibi kullanılan yanmayı geciktirici emprenye maddelerinin konsantrasyon artışına bağlı olarak odundaki bozunma azalmış, dolayısıyla bu örneklerdeki ağırlık kayıpları da azalmıştır. Daha önceki yapılan çalışmalarda, oduna uygulanan bor miktarı arttıkça kor halindeki yanma, ağırlık kaybı ve yanmanın yayılması ile duman oluşumu azalmıştır (81).



Grafik 4.32. Sadece %10, %20 ve %30 oranlarında yanmayı geciktirici karışım ile emprenye edilmiş numunelerde TG analizi

Grafik 4.33.'de yer alan ağırlık kaybı sonuçlarına göre kontrol numunesinde %83,9 oranında ağırlık kaybı gerçekleşirken sadece 120°C, 150°C ve 180°C'de ısı uygulaması yapılan karaçam odunlarında yanma sonrası meydana gelen ağırlık kaybı sırası ile %85.4, %84,4 ve %83,7 bulunmuştur.



Grafik 4.33. Sadece 120 °C, 150 °C ve 180°C'de ısı uygulaması yapılmış numunelerde TG analizi

Odunda 100 °C'den 200 °C'ye doğru artan sıcaklık ile kimyasal yapıda değişimlerin başladığı bilinmektedir (123). Ancak, bu çalışmadaki termal analiz grafikleri incelendiğinde 100 °C öncesi odunda az miktarda bir ağırlık kaybının meydana geldiği görülmektedir. Bunun sebebi olarak odunda bulunan rutubetin uzaklaşması gösterilmektedir (30). Deney numunelerine termal analiz grafikleri incelendiğinde yanmayı geciktirici uygulama yapılmış numunelerde 200 °C'de bozulmanın başladığı, 300 °C 'ye kadar hızla devam ettiği ve daha sonra yavaşlayan bir eğri şeklinde görülmektedir (Grafik 4.29., Grafik 4.30., Grafik 4.31., Grafik 4.32.). Bunu aksine kontrol numunesinde meydana gelen ağırlık kaybı 300 °C civarında başlamakta ve 400 °C'ye kadar şiddetli bir şekilde devam etmektedir. Literatürde odunda 350 °C'de yanıcı gaz çıkışının azalmasından dolayı, kömür halinde yanmanın gözlemlendiği ve böylece ağırlık kayıplarında keskin düşüşler yaşandığı tespit edilmiştir (124). Ayrıca, 300 °C'den 400 °C'ye kadar ısıtılan karaçam odununda meydana gelen yüksek ağırlık kayıpları hemiselülozların düşük sıcaklık derecelerinde bozunmasına bağlanmıştır (125). TGA deneyi sonuçlarına göre, odunda ısısal bozunma mekanizmasında ağırlık kayıplarının 300-400°C arasında keskin bir seyir izlediği; ancak yanmayı geciktirici madde ilavesine bağlı olarak iyileşme gösterdiği bulunmuştur.

Yanmayı geciktirici emprenye ve ısı uygulaması yapılan numuneler arasında en yüksek ağırlık kaybı değeri 120 °C'de %10 retensiyona sahip numunelerde tespit edilmiştir. Bunun aksine, 180 °C'de %30 retensiyona sahip numunelerde ise en düşük ağırlık kaybı görülmüştür. Buna benzer olarak, ağırlık kaybının zirvede olduğu andaki en yüksek sıcaklık değeri kontrol numunesinde 321,4 °C ile en yüksek çıkarken, deney numunelerinde bu sıcaklık 267,2 °C ile 275,6 °C arasında bulunmuştur. Aynı zamanda, en yüksek ağırlık kaybının görüldüğü kontrol numunesinin o andaki sıcaklığının da diğer numunelere göre en yüksek seviyede olduğu söylenebilir. Buna karşın, yanmayı geciktirici uygulamanın yapıldığı numunelerde ise bu sıcaklık değerleri daha düşük çıkmıştır. Ayrıca, sadece ısı uygulaması yapılan numunelerin TGA sonuçlarına bakıldığında kontrol numunesi ile benzer sonuçlar verdiği görülmektedir. Sonuç olarak, yanmayı geciktirici emprenye ile birlikte uygulanan ısı uygulamasının odun numuneleri üzerinde termal dayanım özelliklerini artırdığı söylenebilir. Böylece, yüksek sıcaklıklara ulaşmadan odundaki

bozulma reaksiyonu tamamlanmakta ve yüzde ağırlık kaybı miktarı düşük çıkmaktadır.

700 °C sıcaklık sonucunda meydana gelen yüzde ağırlık kaybı değeri en yüksek %83,9 ile kontrol numunesinde görülürken; bu oran yanmayı geciktirici uygulanmış deney numunelerinde ise daha düşük olarak %58,4 ile %64,4 arasında gözlemlenmiştir. Bunun sebebi olarak di-amonyum fosfatın fosforik asit salınımı yapması sonucu odunda dehidrasyon reaksiyonunu desteklemesi ve kömür oluşumunu artırmasıdır (57). Ayrıca, yanmayı geciktirici olarak kullanılan borun ısı ile birlikte eriyerek fiziksel bir bariyer oluşturmak sureti ile malzemeye sıcaklığın ve oksijenin ulaşmasını engellemesi ile etki sağlamaktadır (126). Ayrıca yanmayı geciktirici emprenye maddesi odunda piroliz hızını düşmektedir. Böylece, odunda daha fazla kömürleşme ve daha az yanıcı gaz çıkışı olmaktadır (39). BA ve BX'in odunun dehidrasyon reaksiyonlarını katalizleyerek kömürleşme formu oluşturduklarını ifade etmiştir. Yanmayı geciktirici emprenye maddeleri yanmanın yayılmasını engelleyerek, asit katalizli dehidrasyon reaksiyonlarına neden olur böylece yanma ısısı azalır, açığa çıkan ısı ve yayılma hızı azalır (127). Selülozun depolimerizasyonu ile daha fazla uçucu bileşikler oluşurken daha az kömürleşmiş yapı oluşmaktadır, ancak borlu bileşikler ile emprenyeli örneklerde kömürleşmiş yapı artmakta, böylece odun ısıl bozunmaya karşı daha kararlı olmaktadır (128). Borlu bileşik içeren odun örnekleri düşük sıcaklıklarda yüksek ağırlık kaybı gösterirken, yüksek sıcaklıklarda düşük ağırlık kaybı göstermiş ve endotermik bir reaksiyon meydana gelmesiyle yanmaya karşı daha iyi bir dayanım özelliği sergilemiştir (129).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

“Odunda yanmayı geciktirici emprenye maddelerinin dış ortam dayanımları” isimli bu çalışmada, yanmayı geciktirici emprenye uygulamasının ardından yapılan ısı uygulaması sonucu karaçam odunlarında meydana gelen pH değerleri, kristalite oranı, yıkanma miktarı, su alma oranı, hacimsel genişleme oranı, yoğunluk değerleri, mekanik direnç özellikleri, yapay yaşlandırma sonucu renk değişimleri ve termal özelliklerde ki değişimler incelenmiş ve sonuçları aşağıda verilmiştir.

Bu çalışmada, endüstriyel yapı kerestesi olarak kullanılabilirliği yüksek olan karaçam odunu yanmayı geciktirici di-amonyum fosfat, boraks, borik asit ve glikoz karışımından oluşan emprenye maddesi ile emprenye edildikten sonra yıkanmayı geciktirme maksadıyla Maillard reaksiyonları için ısı uygulamasına tabi tutulmuştur. Bunun sonucunda, odunlarda pH değerlerinde değişimler meydana gelmiştir. Sadece emprenye işlemi uygulanan odunlarda pH değerleri artarak bazik özellik alırken sadece ısı uygulaması yapılan odunların pH değerleri önemli bir değişim göstermemiştir. Ancak, hem emprenye hem ısı uygulanan odunlarda ısı uygulaması sıcaklığı ile doğru orantılı olarak pH değerleri düşerek asidik bir yapıya sahip olmuştur.

Emprenye ve ısı uygulaması sonucunda genel olarak, ısı uygulamasındaki sıcaklığın artması ile birlikte odun numunelerindeki selülozun kristalinite oranı artmıştır. Selülozun kristalite oranı odunun mekanik direnç özellikleri ve bazı fiziksel özellikleri etkilemesi açısından önemlidir. Emprenye ve ısı uygulaması sonucunda karaçam odununun artan kristalite oranına paralel olarak su alma ve mekanik direnç özellikleri olumlu bulunmuştur.

Yıkanmayı geciktirme amacıyla yapılan ısı uygulaması sonucu emprenye edilmiş karaçam odunlarının yıkanma dayanımları artış göstermiştir. Buna göre, özellikle fosforun yıkanma suyuna geçen miktarı yapılan ısı uygulamasının etkisi ile azalmış ve böylece odunda fosforun tutunma miktarı artış göstermiştir. Sadece emprenye işlemi uygulanan odunda yıkanma deneyi sonucunda emprenye maddesinin

neredeyse tamamı odundan yıkanıp uzaklaşırken %10 çözelti oranında emprenye edildikten sonra 180 °C’de ısı uygulamasına tabi tutulan odunda yüksek fosfor tutunum oranı %41,03 olarak tespit edilmiştir. Buna karşın, odundan borun yıkanmasını önlemede yapılan ısı uygulamasının etkisi yetersiz kalmıştır. Bundan dolayı, odundan borun yıkanmasını önlemede ekstra tedbirler alınması gerekebilir.

Emprenye işlemi sonucu odununda yoğunluk değerleri, artan çözelti oranı ile birlikte doğru orantılı olarak artış göstermiştir. Bunun aksine, 180 °C’de ısı uygulamasına tabi tutulan odunlarda yüksek sıcaklığın etkisi ile yoğunluk değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Emprenye ve ısı uygulaması sonucunda odunda su alma değerleri ise artan çözelti oranı ile birlikte düşüş göstermiştir. Benzer şekilde, hem yanmayı geciktirici emprenye işlemi sırasında artan çözelti oranı hem de daha sonra yapılan ısı uygulama sıcaklığının artması ile birlikte odun numunelerinde hacimsel genişleme değerlerinde düşüşler gözlemlenmiştir.

Odunda mekanik direnç değerlerinden statik eğilme direncinin ısı uygulama sıcaklığının artması ile birlikte istatistiksel olarak anlamlı bir düzeyde düştüğü tespit edilmiştir. Bunun aksine, emprenye çözelti oranının artması ile birlikte odunun statik eğilme direnci değerlerinin istatistiksel olarak anlamlı bir düzeyde arttığı belirlenmiştir. Uygulanan yanmayı geciktirici emprenye ve yıkanmayı geciktirici ısı uygulamanın statik eğilmede elastikiyet modül değerlerini istatistiksel olarak anlamlı bir fark oluşturmamakla birlikte olumsuz yönde etkilemediği sonucuna varılmıştır. Ayrıca, genel olarak ısı uygulamasında kullanılan sıcaklığın artması ile birlikte odun numunelerinin liflere paralel basınç direnci değerlerinin istatistiksel olarak anlamlı bir düzeyde arttığı tespit edilmiştir.

Uygulanan emprenye ve ısı uygulaması odunda renk değişikliğine neden olmuştur. Dahası, tek başına emprenye ve tek başına ısı uygulamasından ziyade bu iki işlemin birlikte uygulanması sonucu odunun rengi siyaha doğru koyulaşmış ve böylece toplam renk değişimi değerleri yüksek çıkmıştır. Renk kararlılığı bakımından en iyi ısı uygulama sıcaklığı olarak 120 °C %30 çözelti oranına sahip odunda tespit edilmiştir.

Termogravimetrik analiz sonuçlarına göre, yanmayı geciktirici emprenye maddesi konsantrasyon artışı ile doğru orantılı olarak odundaki termal bozunmayı azaltarak odunda meydana gelen ağırlık kayıplarını azaltmıştır. Toplam ağırlık kaybı herhangi bir işlem yapılmayan kontrol numunesinde %83 olarak tespit edilirken yanmayı geciktirici emprenye işlemi ve ısı uygulaması yapılan odunlarda bu oran %64,47 ile 58,4 arasında çıkmıştır. Ayrıca, en yüksek yanma sıcaklığı herhangi bir işlem yapılmayan kontrol numunesinde 321,4 °C olurken, 180 °C %30 çözelti oranındaki odunda ise 266,3 °C olmaktadır.

Bu çalışmada yapılan yanmayı geciktirici emprenye ve ısı uygulaması sonucu odunların termal analiz sonuçları olumlu bulunmuştur. Yanmayı geciktirici emprenye maddesi ile muamele edilen odunlar dış ortam veya rutubetli yerlerde kullanılacaksa yıkanmayı engellemek için ısı uygulamaya tabi tutulmalıdırlar. Özellikle fosforun odundan su ile kolayca yıkanıp uzaklaşmasının önüne geçilebilecektir. Ancak, yapılacak bu yanmayı geciktirici emprenye ve ısı uygulaması sonucu 180 °C’de odunun pH’ı bir miktar asidik olmaktadır. Bundan dolayı bu odunların kullanımında metal bağlantı elemanlarının korozyona dayanıklı olmaları önerilmektedir. Ayrıca, yapılan bu işlemler odunun fiziksel ve mekanik özelliklerini olumsuz yönde çok fazla etkilememektedir. Sonuç olarak yanmayı geciktirici emprenye işlemi ve ardından yapılan ısı uygulamasının dış ortamda kullanılacak karaçam odunları için uygulanabilir olduğu kanaatine varılmıştır.

KAYNAKLAR

- 1.Candan, Z., Ayırmis, N., Dunder, T., and Atar, M. (2012). Fire performance of LVL panels treated with fire retardant chemicals. *Wood Research*, 57 (4), 651–658.
- 2.Ayırmis, N., Dunder, T., Candan, Z., and Akbulut, T. (2009). Wettability of fire retardant treated laminated veneer lumber (LVL) manufactured from veneers dried at different temperatures. *BioResources*, 4 (4), 1536–1544.
- 3.Vurdu, H. (1985). *Wood as a material*. Lecture outline for Bio. 260. METU, Ankara.
- 4.Uysal, B. (1997). Çeşitli kimyasal maddelerin ağaç malzemenin yanmaya dayanıklılığı üzerine etkileri. Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- 5.George, C. W., and Susott, R. A. (1971). *Effects of ammonium phosphate and sulfate on the pyrolysis and combustion of cellulose*. Intermountain Forest & Range Experiment Station, Forest Service, US Department of Agriculture.
- 6.White, R. H., and Dietsberger, M. A. (2010). Fire safety of wood construction. *General Technical Report*, FPL-GTR-190, 18, 3.
- 7.LeVan, S. L. (1984). *Chemistry of fire retardancy. The chemistry of solid wood*. American Chemical Society, Washington, DC, pp 531–574.
- 8.Hirata, T., Kawamoto, S., and Nishimoto, T. (1991). Thermogravimetry of wood treated with water insoluble retardants and a proposal for development of fire retardant wood materials. *Fire and materials*, 15 (1), 27–36.
- 9.Sarıbaş, M. (2008). *Dendroloji I Gymnospermae*. Dönmez Ofset. Ankara.
- 10.Kayacık, H. (1966). *Orman ve park ağaçlarının özel sistematiği, I. Cilt. Gymnospermae (Açık Tohumlular)*. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, İstanbul.
- 11.Orman Genel Müdürlüğü (2015). *Orman varlığımız*. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Orman Genel Müdürlüğü Yayınları, Ankara.
- 12.OGM (2007). *Orman atlası*. TC Çevre ve Orman Bakanlığı Orman Genel Müdürlüğü Yayınları, Ankara.

- 13.Ünaldı, Ü. E. (2004). *Nesli tehlikedeki ağaç: Ehrami Karaçam (Pinus nigra ssp. pallasiana var. pyramidata)*. Fırat üniversitesi sosyal bilimler dergisi, 14 (1), 67-80.
- 14.Anonim, V. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ormancılık Özel İhtisas Komisyonu Raporu.
15. Şimşek, Y., Erkuloğlu, Ö. S., ve Tosun, S. (1995). Türkiye’de karaçam (*P. nigra* Arn. ssp. *pallasiana* (Lamb.) Holmboe) orijin denemelerinin ilk sonuçları. *Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları*, 247.
- 16.Anonim, *Moleküler belirteçler yardımıyla karaçam (Pinus nigra Arnold. subspecies pallasiana (Lamb.) Holmboe) tohum meşçerelerinde, tohum bahçelerinde ve ağaçlandırmalarında bulunan genetik çeşitliliğin karşılaştırılması*. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Orman Genel Müdürlüğü Yayınları, 190, 23, Ankara.
- 17.Göker, Y. (1977). *Dursunbey ve Elekdağ karaçamlarının fiziksel ve mekanik özellikleri ve kullanım yerleri hakkında araştırmalar*. Orman Genel Müdürlüğü Yayını, 613–622.
- 18.Fengel, D., & Wegener, G. (1989). *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter, New York.
- 19.Bozkurt, A. Y., & Erdin, N. (2000). *Odun anatomisi*. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları.
- 20.Terzi, E. (2008). Amonyum bileşikleri ile emprenye edilen ağaç malzemenin yanma özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, *İ. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*. İstanbul.
- 21.Hafizoğlu, H., ve Deniz, İ. (2011). *Odun kimyası ders notları*. KTÜ Orman Fakültesi Yayınları, Trabzon.
- 22.Akgün, H. C. (2005). Anadolu kestanesi odununun kimyasal bileşimi ve kâğıt yapımına uygunluğu, Yüksek Lisans Tezi, *Z. K. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bartın.
- 23.Rowell, R. M. (2012). *Handbook of wood chemistry and wood composites*. CRC press.
- 24.Kırcı, H. (2006). *Kağıt hamuru endüstrisi ders notları*. KTÜ Orman Fakültesi Yayınları, 86, Trabzon.
- 25.Eroğlu, H., ve Usta, M. (2000). *Lif levha üretim teknolojisi*, KTÜ, Orman Fakültesi Yayınları, 200 (30), Trabzon.

- 26.Omi, P. N. (2005). *Forest fires: a reference handbook*. ABC-CLIO, Santa Barbara, CA.
- 27.Özkaya, K. (2002). Farklı kimyasal maddelerle işlem görmüş ahşap esaslı levha malzemelerin yangına karşı dayanımlarının tespiti üzerine araştırmalar. Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- 28.Ayrilmis, N. (2006). Çeşitli kimyasalların bazı ahşap levha ürünlerinde yanma ve teknolojik özellikler üzerine etkisi. Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
29. LeVan, S. L., & Winandy, J. E. (1990). Effects of fire retardant treatments on wood strength: a review. *Wood and Fiber Science*, 22 (1), 113–131.
- 30.Rowell, R. M., & LeVan-Green, S. L. (2005). *Thermal properties*. Handbook of wood chemistry and wood composites, 121.
- 31.Hill C. (2006). *Wood modification chemical , thermal and other processes*. John Wiley & Sons.
- 32.Goldstein, I. S. (1982). *Degradation and protection of wood from thermal attack*. Syracuse University Press, New York.
- 33.Russell, L. J., Marney, D. C. O., Humphrey, D. G., Hunt, A. C., Dowling, V. P., & Cookson, L. J. (2007). Combining fire retardant and preservative systems for timber products in exposed applications—state of the art review. *Australian Forest and Wood Products*, R & D Corporation, Victoria.
- 34.White, R. H., & Dietenberger, M. A. (1999). Fire safety. Wood handbook, wood as an engineering material. Forest Products Laboratory, USDA Forest Service, Madison, Wisconsin.
- 35.Reh, R. (1992). The fire performance of wood-based panel products. Master Thesis. *Technická univerzita*.
- 36.Roberts, A. F. (1971). Problems associated with the theoretical analysis of the burning of wood. *International Symposium on Combustion*, 13(1) 893–903.
- 37.Drysdale, D. (2011). *An introduction to fire Dynamics*. John Wiley & Sons.
- 38.Altun, S. (2008). Yerli ağaç türlerinde yangın geciktirici emprenye malzemelerinin yıkanmaya karşı dayanıklılığı. Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

- 39.Yalınkılıç, M. K. (1993). Ağaç malzemenin yanma, higroskopisite ve boyutsal stabilite özelliklerinde çeşitli emprenye maddelerinin neden olduğu değişiklikler ve bu maddelerin odundan yıkanabilirlikleri. Doçentlik Tezi, *KTÜ Orman Fakültesi*, Trabzon.
- 40.Browne, F. L. (1958). *Theories of the combustion of wood and its control*. Forest Products Laboratory, USDA Forest Service, Madison, Wisconsin.
- 41.Hämäläinen, K., & Kärki, T. (2014). Effects of wood flour modification on the fire retardancy of wood–plastic composites. *European Journal of Wood and Wood Products*, 72 (6), 703–711.
- 42.Gao, M., Sun, C., & Zhu, K. (2004). Thermal degradation of wood treated with guanidine compounds in air: Flammability study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 75 (1), 221–232.
- 43.Rowell, R. M., Susott, R. A., DeGrott, W. F., & Shafizadeh, F. (1984). Bonding fire retardants to wood. Part I. Thermal behavior of chemical bonding agents. *Wood and Fiber Science*, 16 (2), 214–223.
- 44.Küçükosmanoğlu, A. (1993). Ahşap malzemenin yanma özellikleri ve binalarda yangın güvenliği. *İstanbul üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 43 (3–4), 145–152.
- 45.Başdemir, H., & Demirel, F. (2010). Binalarda pasif yangın güvenlik önlemleri bağlamında bir literatür araştırması. *Politeknik Dergisi*, 13 (2),
- 46.Östman, B., E. Mikkola, R. Stein, A. Frangi, J. König, D. Dhima, T. Hakkarainen, & J. B. (2010). *Fire safety in timber buildings*. Technical guideline for Europe.
- 47.URL-1 (2017). <http://mpd.midroc.se/en/>
- 48.URL-2 (2017). <https://continuingeducation.bnppmedia.com>
- 49.Östman, B. A.-L. (2017). Fire performance of wood products and timber structures. *International Wood Products Journal*, 8 (2), 74–79.
- 50.Stamm, A. J., & Baechler, R. H. (1960). Decay resistance and dimensional stability of five modified woods. *Forest Products Journal*, 10 (1), 22–26.
- 51.Peker, H. (1994). Değişik ağaç türlerinde yangın geciktirici kimyasal maddelerin eğilme direnci üzerine etkileri. Yüksek Lisans Tezi, *KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon.

- 52.Berkel, A. (1970). *Ağaç malzeme teknolojisi*. İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları.
- 53.Gay-Lussac, J. L. (1821). Note on properties of salts for making fabrics incombustible. *Annales de Chimie et de Physique*, 2 (18), 211–217.
- 54.İlhan, R. (1988). Prefabrik konut yapımında yangına karşı alınması gereken önlemler. *Milli Prodüktivite Yayınları*, 338.
- 55.Colak, S., Temiz, A., Yıldız, U. C., & Colakoglu, G. (2002). Fire retardant treated wood and plywood: A comparative study. Part III. Combustion properties of treated wood and plywood. Annual Conference, IRG/WP.
- 56.Kurt, R., & Mengeloglu, F. (2011). Utilization of boron compounds as synergists with ammonium polyphosphate for flame retardant wood-polymer composites. *Turk J Agric For*, 35 (2), 155–163.
- 57.Grexa, O., Horváthová, E., Besinova, O., & Lehocký, P. (1999). Flame retardant treated plywood. *Polymer Degradation and Stability*, 64 (3), 529–533.
- 58.Abdul Rashid, A. M., & Murphy, R. J. (1992). Pyrolysis and heat release of inorganic flame-retardants. *Journal of Tropical Forest Science*, 5 (3), 322–336.
- 59.Aarons, R., Del, W., Baumgartner, W., Ford, C., & Englis, D. (1960). Flame retardant composition. United States Patent Office.
- 60.Chen, G. C. (2009). In situ thermal condensation of glucose-diammonium phosphate in wood for fire and fungal decay protection. *Wood and Fiber Science*, 41 (2), 105–116.
- 61.Chen, G. C. (2002). Treatment of wood with glucose-diammonium phosphate for fire and fungal decay protection. *The 6th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium Workshop on The Chemical Modification of Cellulosics*, 2.
- 62.Grexa, O., & Lübke, H. (2001). Flammability parameters of wood tested on a cone calorimeter. *Polymer Degradation and Stability*, 74 (3), 427–432.
- 63.Terzi, E., Kartal, S. N., White, R. H., Shinoda, K., & Imamura, Y. (2011). Fire performance and decay resistance of solid wood and plywood treated with quaternary ammonia compounds and common fire retardants. *European Journal of Wood and Wood Products*, 69 (1), 41–51.

- 64.Fukuta, S., Nomura, M., Nishizawa, M., Yamasaki, M., & Sasaki, Y. (2014). Evaluation and fireproofing treatment of wooden heat-insulating/acoustic absorbing materials. *European Journal of Wood and Wood Products*, 72 (6), 713–720.
- 65.Baysal, E., Altinok, M., Colak, M., Ozaki, S. K., & Toker, H. (2007). Fire resistance of Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii*) treated with borates and natural extractives. *Bioresource Technology*, 98 (5), 1101–1105.
- 66.Temiz, A., Gezer, E. D., Yildiz, U. C., & Yildiz, S. (2008). Combustion properties of alder (*Alnus glutinosa* L.) Gaertn. subsp. *barbata* (CA Mey) Yalt.) and southern pine (*Pinus sylvestris* L.) wood treated with boron compounds. *Construction and Building Materials*, 22(11), 2165–2169.
- 67.Atilgan, A., Peker, H., & Ulusoy, H. (2012). Effects of different impregnation chemicals on combustion characteristics and decay resistance of wood. *International Journal of Physical Sciences*, 7 (47), 6149–6157.
- 68.Lewin, M., & Sello, S. B. (1975). *Flame-Retardant Polymeric Materials*. Springer, 19–136.
- 69.Lee, H., Chen, G. C., & Rowell, R. M. (2004). Thermal properties of wood reacted with a phosphorus pentoxide–amine system. *Journal of Applied Polymer Science*, 91 (4), 2465–2481.
- 70.Liu, Q., Lv, C., Yang, Y., He, F., & Ling, L. (2004). Investigation on the effects of fire retardants on the thermal decomposition of wood-derived rayon fiber in an inert atmosphere by thermogravimetry–mass spectrometry. *Thermochimica Acta*, 419 (1), 205–209.
- 71.Baysal, E., Yalinkilic, M. K., Altinok, M., Sonmez, A., Peker, H., & Colak, M. (2007). Some physical, biological, mechanical, and fire properties of wood polymer composite (WPC) pretreated with boric acid and borax mixture. *Construction and Building Materials*, 21 (9), 1879–1885.
- 72.Garcia, M., Hidalgo, J., Garmendia, I., & García-Jaca, J. (2009). Wood–plastics composites with better fire retardancy and durability performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40 (11), 1772–1776.
- 73.LeVan, S., & Collet, M. (1989). *Choosing and applying fire-retardant-treated plywood and lumber for roof designs*. USDA General Technical Report GTR-62. USDA Forest Service, Forest Product Laboratory, Madison.

74. LeVan, S. L., Kim, J. M., Nagel, R. J., & Evans, J. W. (1996). Mechanical properties of fire-retardant-treated plywood after cyclic temperature exposure. *Forest Products Journal*, 46 (5), 64.
75. Wang, S.-Y., & Rao, Y.-C. (1999). Structural performance of fire-retardant treated plywood: effect of elevated temperature. *Holzforschung*, 53 (5), 547–552.
76. Furuno, T., Lin, L., & Katoh, S. (2003). Leachability, decay, and termite resistance of wood treated with metaborates. *Journal of Wood Science*, 49 (4), 344–348.
77. Baysal, E., Sonmez, A., Colak, M., & Toker, H. (2006). Amount of leachant and water absorption levels of wood treated with borates and water repellents. *Bioresource Technology*, 97 (18), 2271–2279.
78. Hyvönen, A., Piltonen, P., & Niinimäki, J. (2006). Tall oil/water-emulsions as water repellents for Scots pine sapwood. *European Journal of Wood and Wood Products*, 64 (1), 68–73.
79. Kaur, B., Gur, I. S., & Bhatnagar, H. L. (1986). Studies on thermal degradation of cellulose and cellulose phosphoramides. *Journal of Applied Polymer Science*, 31 (2), 667–683.
80. Baysal, E., & Yalinkilic, M. K. (2005). A new boron impregnation technique of wood by vapor boron of boric acid to reduce leaching boron from wood. *Wood Science and Technology*, 39 (3), 187–198.
81. Tomak, E. D. (2011). Masif odundan bor bileşiklerinin yıkanmasını önlemede yağlı ısıtılmanın ve emülsiyon teknikleri ile emprenye işleminin etkisi. Doktora Tezi, *KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon.
82. Maillard, L. (1912). Action des acides amines sur les sucres; formation des melanoidines par voie methodique. *Comptes R. Acad. Sci. (Paris)*, 154, 66–68.
83. Hodge, J. E. (1953). Dehydrated foods, Chemistry of Browning Reactions in Model Systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1 (15), 928–943.
84. Martins, S. I. F. S., Jongen, W. M. F., & Van Boekel, M. A. J. S. (2000). A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. *Trends in Food Science and Technology*, 11 (9–10), 364–373.
85. Ames Jennifer, M. (1998). Applications of the Maillard reaction in the food industry. *Food Chemistry*, 62 (4), 431–439.

- 86.McDonald, A. G., Fernandez, M., Kreber, B., & Laytner, F. (2000). The chemical nature of kiln brown stain in radiata pine. *Holzforschung*, 54 (1), 12–22.
- 87.Theander, O., Bjurman, J., & Boutelje, J. B. (1993). Increase in the content of low-molecular carbohydrates at lumber surfaces during drying and correlations with nitrogen content, yellowing and mould growth. *Wood Science and Technology*, 27 (5), 381–389.
- 88.Terziev, N., Boutelje, J., & Söderström, O. (1993). The influence of drying schedules on the redistribution of low-molecular sugars in pinus sylvestris L. *Holzforschung*, 47 (1), 3–8.
- 89.Terziev, N. (1995). Migration of low-molecular sugars and nitrogenous compounds in *Pinus sylvestris* L. during kiln and air drying. *Holzforschung*, 49 (6), 565–574.
- 90.TS 2470 (2005). Wood - sampling methods and general requirements for physical and mechanical tests. TSE, Ankara.
- 91.Erdin, N. ve Bozkurt, A. Y. (2011). *Ağaç teknolojisi ders kitabı*. İstanbul Üniversitesi Yayını, İstanbul.
- 92.TS 5986 (2005). Ahşap koruma-Emprenye maddelerinin etkinliklerinin arazi deneyleri ile tayini. TSE, Ankara.
- 93.Alexander, L. E. (1969). *X-ray diffraction methods in polymer science*. Wiley, New York.
- 94.Balta-Calleja, F. J., & Vonk, C. G. (1989). *X-ray scattering of synthetic polymers*. Elsevier, Amsterdam.
- 95.AWPA E11-06 (2010). Standart method of determining the leachability of wood preservatives, American Wood-Preservers' Association Standard, Birmingham, AL.
- 96.AWPA A7-04 (2010). Standart for wet ashing procedures for preparing wood for chemical analysis. American Wood-Preservers' Association Standard, Birmingham, AL.
- 97.TS 2472 (2005). Odunda, fiziksel ve mekanik deneyler için birim hacim ağırlığı tayini. TSE, Ankara.
- 98.TS 4084 (2005). Odunda radyal ve teğet doğrultuda şişmenin tayini. TSE, Ankara.

- 99.TS 2474 (2005). Odunun statik eğilme dayanımının tayini. TSE, Ankara.
- 100.TS 2478 (2005). Odunun statik eğilmede elastikiyet modülünün tayini. TSE, Ankara.
- 101.TS 2595 (2005). Odunun liflere paralel doğrultuda basınç dayanımı tayini. TSE, Ankara.
- 102.Dubey, M. K., Pang, S., & Walker, J. (2011). Effect of oil heating age on colour and dimensional stability of heat treated *Pinus radiata*. *European Journal of Wood and Wood Products*, 69 (2), 255–262.
- 103.Özgenç, Ö. (2014). Doğu Karadeniz bölgesi yayla evlerinde kullanılan ahşap malzemenin dış hava koşullarına karşı dayanımının artırılması. Doktora Tezi, *KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon.
- 104.ASTM.E1131-08 (2014). *Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry*. American Society for Testing and Materials.
- 105.Bozkurt, Y., Göker, Y., & Kurtoğlu Ahmet (1990). Sığla odununun fiziksel ve mekanik özellikleri. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 40 (2).
- 106.Gündüz, G. (1999). *Camiyanı karaçamı (Pinus nigra Arn. subsp. pallasiana var. pallasiana) ’nın bazı anatomik, teknolojik ve kimyasal özellikleri*. Z. K. Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın.
- 107.Hernández, V. (2013). Radiata pine pH and buffering capacity: Effect of age and location in the stem. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 15 (1), 73–78.
- 108.Can, A. (2011). Endüstriyel ölçekli ısıtma işlem ve borlu bileşiklerle emprenyenin odunun bazı fiziksel, mekanik ve biyolojik özelliklerine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, *Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bartın.
- 109.Korkut, S., & Kocaefe, D. (2009). Isıtma işlemin odun özellikleri üzerine etkisi. *Düzce Üniversitesi Ormancılık Dergisi*, 5 (2), 11–34.
- 110.Awoyemi, L., & Westermarck, U. (2005). Effects of borate impregnation on the response of wood strength to heat treatment. *Wood Science and Technology*, 39 (6), 484–491.
- 111.Ucuncu, T., Durmaz, E., & Kaymakci, A. (2017). Characteristics of hot-compressed poplar wood boards. *BioResources*, 12 (4), 9038–9049.

- 112.Dwianto, W., Tanaka, F., Inoue, M., & Norimoto, M. (1996). Crystallinity changes of wood by heat or steam treatment. *Wood Research*, 83, 47–49.
- 113.Bhuiyan, M. T. R., Hirai, N., & Sobue, N. (2000). Changes of crystallinity in wood cellulose by heat treatment under dried and moist conditions. *Journal of Wood Science*, 46 (6), 431–436.
- 114.Lee, C. L. (1961). Crystallinity of wood cellulose fibers studies by X-ray methods. *Forest Products Journal*, 11 (11), 108–112.
- 115.Baysal, E., Ozaki, S. K., & Yalinkilic, M. K. (2004). Dimensional stabilization of wood treated with furfuryl alcohol catalysed by borates. *Wood Science and Technology*, 38 (6), 405–415.
- 116.Ramos, A. M., Jorge, F. C., & Botelho, C. (2006). Boron fixation in wood: Studies of fixation mechanisms using model compounds and maritime pine. *Holz als Roh - und Werkstoff*, 64 (6), 445–450.
- 117.Ates, S., Akyildiz, M., & Ozdemir, H. Effects of heat treatment on calabrian pine (*Pinus brutia* Ten.) wood. *Bioresources*, 4 (3), 1032–1043.
- 118.Akyildiz, M., & Ates, S. (2008). Effect of heat treatment on equilibrium moisture content (EMC) of some wood species in Turkey. *Research Journal of Agriculture and Biological Sciences*, 4 (6), 660–665.
- 119.Esteves, B., & Pereira, H. (2008). Wood modification by heat treatment: A review. *BioResources*, 4 (1), 370–404.
- 120.Boonstra, M. J., Acker, J., Tjeerdsma, B. F., & Kegel, E. V. (2007). Strength properties of thermally modified softwoods and its relation to polymeric structural wood constituents. *Annals of Forest Science*, 64 (7), 679–690.
- 121.Temiz, A., Yildiz, U. C., Aydin, I., Eikenes, M., Alfredsen, G., & Çolakoglu, G. (2005). Surface roughness and color characteristics of wood treated with preservatives after accelerated weathering test. *Applied Surface Science*, 250 (1–4), 35–42.
- 122.Temiz, A., Terziev, N., Eikenes, M., & Hafren, J. (2007). Effect of accelerated weathering on surface chemistry of modified wood. *Applied Surface Science*, 253 (12), 5355–5362.
- 123.Wang, Q., Li, J., & Li, S. (2006). Fire-retardant mechanism of fire-retardant FRW by FTIR. *Frontiers of Forestry in China*, 1 (4), 438–444.

- 124.Yunchu, H., Peijang, Z., & Songsheng, Q. (2000). TG-DTA studies on wood treated with flame-retardants. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 58 (1–2), 35–38.
- 125.Ustaömer, D. (2008). Çeşitli yanmayı geciktirici kimyasal maddelerle muamele edilerek üretilmiş orta yoğunluktaki lif levhaların (MDF) özelliklerindeki değişimlerin belirlenmesi. Doktora Tezi, *KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon.
- 126.Gao, M., Sun, C. Y., & Wang, C. X. (2006). Thermal degradation of wood treated with flame retardants. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 85(3), 765–769.
- 127.LeVan, S., & Tran, H. (1990). The role of boron in flame-retardant treatments. *International conference on wood protection with diffusible preservatives*, 39–41.
- 128.Chen, G. C. (2008). Synthesis and evaluation of aminoborates derived from boric acid and diols for protecting wood against fungal and thermal degradation. *Wood and Fiber Science*, 40 (2), 248–257.
- 129.Wang, Q., Li, J., & Winandy, J. E. (2004). Chemical mechanism of fire retardance of boric acid on wood. *Wood Science and Technology*, 38 (5), 375–389.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Osman Emre ÖZKAN
Doğum Yeri ve Tarihi : Çorum, 1988
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : oeoalkan@hotmail.com



Eğitim Durumu

Lise : Çorum Anadolu Lisesi, 2006
Lisans : KTÜ Orman Endüstri Mühendisliği, 2006-2010
Yüksek Lisans : Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Orman Endüstri Mühendisliği A.B.D., 2011-2013

Mesleki Deneyim

İş Yeri : Kastamonu Üniversitesi Orman Fak. Arş. Gör. 2010-halen

Yayınları

- Muğlu, H., Şener, N., Emsaed, H. A. M., Özkınalı, S., Özkan, O. E., & Gür, M. (2018). Synthesis and characterization of 1, 3, 4-thiadiazole compounds derived from 4-phenoxybutyric acid for antimicrobial activities. *Journal of Molecular Structure*. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.03.116>
- Gür, M., Şener, N., Kaştaş, Ç. A., Özkan, O. E., Muğlu, H., & Elmaswari, M. A. (2017). Synthesis and Characterization of Some New Heteroaromatic Compounds Having Chirality Adjacent to a 1, 3, 4-Thiadiazole Moiety and Their Antimicrobial Activities. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2017, 54(6), 3578-3590.
- Özkan, O. E., Temiz, A., & Vurdu, H. (2017). Effects of heat treatment on Turkish fir wood properties. *Wood Research*, 62(5), 783-794.
- Olgun, Ç., Özkan, O. E., Güney, B., Pattabanoglu, E. S., Güney, K., & Gür, M. (2017). Chemical Composition and Antimicrobial Activity in Cold Press Oil of Fennel, Anise, White and Black Mustard Seeds. *Indian J of Pharmaceutical Education and Research*, 51(3), S200-204.

- Gür, M., Şener, N., Muğlu, H., Çavuş, M. S., Özkan, O. E., Kandemirli, F., & Şener, İ. (2017). New 1, 3, 4-thiadiazole compounds including pyrazine moiety: Synthesis, structural properties and antimicrobial features. *Journal of Molecular Structure*, 1139, 111-118.
- Kesik, H. I., Özkan, O. E., & Öncel, M. (2017). Characteristics of a protective layer on oil heat-treated Scots pine and fir wood, *BioRes*, 12(2), 3067-3075.
- Sener, N., Özkinali, S., Gür, M., Güney, K., Özkan, O. E., & Khalifa, M. M. (2017). Determination of Antimicrobial Activity and Chemical Composition of Pimento & Ginger Essential Oil. *Indian J of Pharmaceutical Education and Research*, 51(3), Suppl:S230-33.
- Özkan, O. E., Güney, K., Gür, M., Pattabanoglu, E. S., Babat, E., & Khalifa, M. M. (2017). Essential Oil of Oregano and Savory; Chemical Composition and Antimicrobial Activity. *Indian J of Pharmaceutical Education and Research*, 51(3), Suppl:S205-08.
- Özkan, O. E., Zengin, G., Akça, M., Baloğlu, M. C., Olgun, Ç., Altuner, E. M., Ateş, S., Aktümsek, A., Vurdu, H. (2015). DNA protection, antioxidant, antibacterial and enzyme inhibition activities of heartwood and sapwood extracts from juniper and olive woods. *RSC Advances*, 5(89), 72950-72958.
- Ateş, S., Gür, M., Özkan, O. E., Akça, M., Olgun, C., and Güder, A. (2015). Chemical contents and antifungal activity of some durable wood extractives vs. *Pleurotus ostreatus*, *BioResources*, 10(2), 2433-2443.
- Ates, S., Kara, H. R., Olgun, C. & Ozkan, O. E. (2015). Effects of heat treatment on some properties of MDF (medium-density fiberboard). *Wood Material Science & Engineering*, 12(3), 158-164.
- Kesik, H. İ., Vurdu, H., Çağatay, K., Özkan, O. E., Öncel, M. (2015). Yağlı Isıl İşlem Görmüş Sarıçam Odununda Koruyucu Katmanların Yapışma ve Sertlik Özellikleri. *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 15(2), 261- 266.
- Kaymakci, A., Ayırmis, N., Ozkan, O. E., Güler T. (2018). Some properties of wood plastic nanocomposites reinforced with multi walled carbon nanotubes. *The World Conference on Carbon*, 1st-6th July, Madrid, Spain.
- Kaymakci, A., Ozkan E. R. (2018). Hygrothermal aging properties of wood plastic nanocomposites. *The World Conference on Carbon*, 1st-6th July, Madrid, Spain.
- Özkan, O. E., Vurdu, H., Temiz, A., Tor, Ö. (2018). Leaching and Thermal Properties of Fire Retardants Treated Wood. *The Second International Conference on Eco-Friendly Flame Retardant Additives and Materials*, 28-29th March, Metz, France.

- Öncel, M., Vurdu, H., Özkan, O. E. and Aydoğan, H. (2017). Taşköprü yöresinde doğal olarak yetişen boylu ardıç (*Juniperus excelsa* M. Bieb.) ağacının uçucu yağ özellikleri. *Uluslararası Taşköprü Pompeiopolis Bilim Kültür Sanat Araştırmaları Sempozyumu*, Taşköprü, Kastamonu.
- Öncel, M., Vurdu, H., Kaymakçı, A., Aydoğan, H., Özkan, O., E., (2017). Varnishing Properties of Crimean Juniper (*Juniperus excelsa* M. BIEB.). *The International Forestry and Environment Symposium on "Climate Change and Tree Migration*, 7-10 November, Trabzon, Turkey.
- Özkan, O. E. (2016). Inorganic fire retardants of wood. *International Forestry Symposium*, 7-10 December, Kastamonu, Turkey.
- Kesik, H. İ., Aydoğan, H., Özkan, O. E. (2016). Combustion properties of Turkish Fir Impregnated with Firetex. *International Furniture Congress*, 13-15 October, Muğla, Turkey.
- Kesik, H. İ., Vurdu, H., Öncel, M., Özkan, O. E., Çağatay, K., Aydoğan, H. (2015). The Effects of Varnish and Paint Coatings on Oil Heat Treated Turkish Fir Wood. 27. *International Conference Research for Furniture Industry*, 17th-18th, September, Gazi University, Ankara.
- Kesik, H. İ., Aydoğan, H., Çağatay, K., Özkan, O. E., Maraz, E. (2015). Fire Properties of Scots Pine Impregnated with Firetex, *International Conference on Environmental Science and Technology*, 9-13 Sept 2015, Sarajevo, BH.
- Özkan, O. E., Baloğlu, M. C., Temiz, A., Vurdu, H. Akça, M. (2015). DNA Protective and Antimicrobial Activity of Juniper and Olive Wood Extracts. *Annual Meeting of Society of Experimental Biology*, 30th June-3rd July, Prague, Czech Republic.
- Köse, G., Temiz, A. Demirel, S. Ozkan, O. E. (2014). "Using Commercial Water Repellent Chemicals on Wood Protection" *Int. Research Group of Wood Protection 45th IRG Annual Meeting*, 11-15 May St. George, Utah, USA.
- Özkan, O. E., Vurdu, H., Temiz, A. & Köse, G. (2014). "The Physical Properties of Heat Treated Fir Wood and Outdoor Durability" *Int. Research Group of Wood Protection 45th IRG Annual Meeting*, St. George, 11-15 May St. George, Utah, USA.
- Ates, S., Gür, M., Akca, M., Ozkan, O., E. (2014). Determination of olive (*Olea europaea* var. *sylvestris*) and juniper (*Juniperus foetidissima*) woods phenolic components and antifungal activity, *3rd. International non-wood forest products symposium*, 08-10 May 2014, Kahramanmaraş University, Kahramanmaraş, Turkey.

- Köse, G., Temiz, A., Akbaş, S., Özkan, O. E. (2013). Effect of climate factors on wood veneers exposed to outdoor conditions in black sea region. *International Caucasias Forestry Symposium*, 24-26 October, 2013, pp. 870- 877, Artvin-Turkey.
- Vurdu, H., Kesik, H. İ., Kurtuluş, O. Ç., & Ozkan, O. E. (2013). "Some physical and mechanical properties of antique and fresh cut *Pinus sylvestris* and *Abies nordmanniana* subsp. *bornmulleriana* woods", *Int. Conference "Wood Science and Engineering in the Third Millennium-ICWSE 2013"*, November 7-9, 2013, Pro Ligno, 9(4), pp. 562-567, Brasov-Romania.
- Esen, R., Özcan C., Likos E., & Özkan, O. E. (2012). The effects of exposed to sea water steam on thermal conductivity of varnished fir wood. *IUFRO-14th International Fir Symposium*, 12-14 September, 2012. Kastamonu-Turkey.
- Özkan, O., E., Akça, M., Altuner, E., M., Temiz, A., "Zeytin Odunu Ekstraktiflerinin Anti-mikrobiyal Aktivitesi", 22. *Ulusal Biyoloji Kongresi*, UBK 2014, 23-27 Haziran 2014, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Akça, M., Özkan, O., E., Olgun, Ç., "Kokulu Ardıç (*Juniperus foetidissima*) Odunu Ekstraktiflerinin Anti-Mikrobiyal Aktivitesi" *II. Ulusal Akdeniz Orman Ve Çevre Sempozyumu*, 22-24 Ekim 2014, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta
- Olgun, Ç., Özkan, O. E., & Vurdu, H. (2012). Kastamonu'da yetişen mürver türlerinin botanik ve kullanım özellikleri. *Kastamonu'nun Doğal Zenginlikleri Sempozyumu*, 46-49 sf.