



**BORİK ASİTİN MİKROENKAPSÜLASYONU VE
AĞAÇ MALZEMEYE EMPRENYESİ**

**2023
DOKTORA TEZİ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ**

Sema AYSAL KESKİN

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Hamiyet ŞAHİN KOL**

**BORİK ASİTİN MİKROENKAPSÜLASYONU VE AĞAÇ MALZEMEYE
EMPRENYESİ**

Sema AYSAL KESKİN

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Hamiyet ŞAHİN KOL**

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında
Doktora Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Temmuz 2023**

Sema AYSAL KESKİN tarafından hazırlanan “BORİK ASİTİN MİKROENKAPSÜLASYONU VE AĞAÇ MALZEMEYE EMPRENYESİ” başlıklı bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Hamiyet ŞAHİN KOL
Tez Danışmanı, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir. 26/07/2023

<u>Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)</u>	<u>İmzası</u>
Başkan : Prof. Dr. Hüseyin SİVRİKAYA (BARÜ)
Üye : Prof. Dr. Hamiyet ŞAHİN KOL (KBÜ)
Üye : Doç. Dr. Suat ALTUN (KBÜ)
Üye : Doç. Dr. Gökhan ERKAN (DEÜ)
Üye : Doç. Dr. Ahmet CAN (BARÜ)

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Müslüm KUZU
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Sema AYSAL KESKİN

ÖZET

Doktora Tezi

BORİK ASİTİN MİKROENKAPSÜLASYONU VE AĞAÇ MALZEMEYE EMPRENYESİ

Sema AYSAL KESKİN

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Hamiyet ŞAHİN KOL

Temmuz 2023, 85 sayfa

Bu çalışmada, odun korumada oldukça etkin olarak kullanılan ancak hala yıkanma sorununa çözüm aranan borik asidin ağaç malzemedeki yıkanmasını azaltabilecek potansiyel bir yöntem olarak mikroenkapsülasyon yönteminin etkinliği incelenmiştir. Mikroenkapsülasyonda çekirdek malzemesi olarak borik asit, kabuk malzemesi olarak sıcaklık ile küreleşerek oduna tutunabilen melamin üre formaldehit reçinesi kullanılmıştır. İlk etapta, farklı çekirdek:kabuk oranı (ç:k) (1:2, 1:1 ve 2:1), reaksiyon sıcaklığı (50 °C ve 75 °C) ve reaksiyon süresi (80 ve 120 dk) kullanılarak, kontrollü salınımı sağlayan optimum mikrokapsül üretim parametreleri belirlenmiştir.

İkinci etapta ise, emprenye işlemi sonrasında mikrokapsülün odun içerisinde, penetrasyon derinliğinin arttırılması ve yeknesak dağılımının sağlanması amacıyla farklı sıcaklıklar kullanılarak optimum ısıtma parametreleri belirlenmiştir. Bu çalışma ile yıkanma gibi abiyotik faktörler ile ağaç malzemedен kolayca uzaklaşabilen, bunun sonucu biyolojik etkinliği azalan borik asitin, ağaç malzeme içerisinde bulunan mikrokapsüllerden yavaş bir şekilde salındığı ve ağaç malzemedен yıkanma oranının bir miktar azaldığı gözlemlenmiştir. Mantar inhibisyon testi sonucunda ise mikrokapsül tozları mantar gelişimini engellemiş, çürüklük testi sonuçlarında da borik asit ile eş değer bir koruma sağlamıştır. Yıkanmış numunelerdeki çürüme sonrası ağırlık kayıpları özellikle borik asit ile emprenye edilmiş numunelerde daha fazla olmuştur. Mikroenkapsülasyon ile borik asidin yıkanması bir miktar azaltılmış ve ağaç malzeme korunmaya devam etmiştir.

Anahtar Sözcükler : Mikroenkapsülasyon, emprenye, odun koruma, çürüklük, yıkanma

Bilim Kodu : 120413

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

MICROENCAPSULATION OF BORIC ACID AND IMPREGNATION TO THE WOOD MATERIAL

Sema AYSAL KESKİN

**Karabük University
Institute of Graduate Programs
Department of Forest Industrial Engineering**

Thesis Advisor:

Prof. Dr. Hamiyet ŞAHİN KOL

July 2023, 85 pages

In this study, the effectiveness of microencapsulation as a potential method to reduce the leaching of boric acid, which is commonly used for effective wood preservation but still faces challenges related to leach from the wooden materials, has been investigated. Boric acid was used as the core material, and melamine urea formaldehyde resin, which can adhere to wood through curing with heat, was used as the shell material for microencapsulation. Initially, various core-to-shell ratios (c:s) (1:2, 1:1 and 2:1), reaction temperatures (50 °C and 75 °C) , and reaction times (80 and 120 min) were employed to determine the optimal microcapsule production parameters that ensure controlled release.

In the second stage, after impregnation process, different heating parameters were employed at varying temperatures to enhance penetration depth and ensure uniform distribution of microcapsules within the wood. Through this study, it has been observed that boric acid, which is prone to leaching from wood due to abiotic factors such as washout, and as a result, experiences a decrease in biological efficacy, is released slowly from the microcapsules present within the wood material. This leads to a reduction in the rate of leaching from the wood material. The microcapsules also exhibited inhibition of fungal growth in a fungal inhibition test and provided protection similar to that of boric acid in decay test results. Weight losses following decay in leached samples were more pronounced, particularly in samples impregnated with boric acid. Microencapsulation contributed to a somewhat reduction in the leaching of boric acid, thereby continuing the preservation of the wooden material.

Key Word : Microencapsulation, impregnation, wood protection, decay, leachability.

Science Code : 120413

TEŞEKKÜR

Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü KBÜBAP-21-KP-088 numaralı projesi kapsamında yapılan bu doktora tez çalışması Karabük Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda gerçekleştirilmiştir. Tez dahilinde yapılmış çalışmalardan, SCI uluslararası hakemli dergilerde bir makale yayınlanmıştır.

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın danışman hocam Prof. Dr. Hamiyet ŞAHİN KOL'a, tez süreci boyunca değerli bilgi ve tecrübelerini paylaşan sayın Doç. Dr. Suat ALTUN, Prof. Dr. Hüseyin SİVRİKAYA, Doç. Dr. Ahmet CAN ve Doç. Dr. Gökhan ERKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mikroenkapsülasyon ile beni tanıştıran Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Fakültesi öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Sennur ALAY AKSOY'a teşekkür ederim.

Hammadde tedarikinde yardımlarını esirgemeyen Karabük Orman İşletme Müdürlüğüne, AGT Orman Ürünleri San. Tic. A.Ş.'ye ve Sefer SAMANCI'ya teşekkür ederim.

Bu çalışma KBÜBAP21-KP-088 numaralı Kapsamlı Araştırma projesi kapsamında desteklenmiştir. Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne destekleri için teşekkürlerimi sunarım.

Gerek bilimsel gerekse manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen meslektaşlarım Arş. Gör. Kübra GÜNDÜZ VAYDOĞAN, Dr. Tuğçe YILDIZ ve Dr. Güldane ATEŞOĞLU'na sonsuz teşekkür ederim.

Sevgili eşim Yunus KESKİN, canım oğlum Yusuf Aras KESKİN'e ve canım kardeşlerime maddi manevi hiçbir yardımı esirgemedен yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu tezi beni bugünlere getiren en kıymetlilerim merhum annem ve babam Sabriye ve Osman AYSAL'a ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
GENEL BİLGİLER	3
2.1. BORİK ASİT.....	3
2.2. MİKROENKAPSÜLASYON TEKNİKLERİ	6
2.2.1. Fiziko-Mekanik Yöntemler	6
2.2.2. Kimyasal Yöntemler.....	8
2.2.3. Fiziko-Kimyasal Yöntemler	9
2.3. KAPSÜLLEME VERİMİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER	10
2.4. MİKROKAPSÜLLERİN AĞAÇ MALZEMEYE EMPRENYESİ.....	12
2.6. MİKROENKAPSÜLASYONUN ORMAN ENDÜSTRİSİNDEKİ UYGULAMALARI	12
BÖLÜM 3	16
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	16
3.1. MATERYAL.....	16
3.1.1. Mikrokapsül Üretiminde Kullanılan Kimyasallar	16

3.1.2. Ağaç malzeme: Karaçam.....	17
3.2. METOD.....	19
3.2.1. Melamin üre formaldehit (MUF) reçinesinin hazırlanması.....	19
3.2.2. Mikrokapsül Üretimi	20
3.2.3. Mikrokapsülleme Veriminin Belirlenmesi	22
3.2.4. Mikrokapsüllerin Karakterizasyonu	23
3.2.4.1. Mikrokapsüllerin Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi.....	23
3.2.4.2. Mikrokapsüllerin İç ve Kabuk Yapısının İncelenmesi	24
3.2.4.2. Partikül Boyut Analizi	25
3.2.5. Mikrokapsüllerin Mantar İnhibisyonu Deneyleri	26
3.2.5. Mikrokapsüllerin Ağaç Malzemeye Emprenyesi	29
3.2.4.1. Emprenye işlemi için ağaç malzeme örneklerinin hazırlanması: ...	29
3.2.4.2. Emprenye işlemi	29
3.2.6. Emprenye İşlemi sonrası örneklerin ısıtılması	30
3.3. MİKROKAPSÜLLERİN AĞAÇ MALZEME İÇİNDE YERLEŞİMİNİN İNCELENMESİ	31
3.3.2. FT-IR Analizi.....	31
3.3.1. SEM Analizi	32
3.3.3. Yıkanma Testi ve ICP Analizi.....	32
3.3.4. Çürüklük Dayanımı	33
BÖLÜM 4	36
BULGULAR VE TARTIŞMA	36
4.1. BORİK ASİT/MUF MİKROENKAPSÜLLERİNİN KARAKTERİZASYONU	36
4.1.1. Kabuk/Çekirdek Oranının Mikrokapsüllerin Karakteriteri Üzerine etkisi	36
4.1.2. Sıcaklığın Mikrokapsüllerin Karakteri Üzerine etkisi.....	45
4.1.3. Sürenin Mikrokapsüllerin Karakterizasyonu Üzerine etkisi	50
4.1.4. Optimum Parametrelerin Belirlenmesi	56
4.1.5. Optimum Parametrelerde Üretilen Mikrokapsüllerin FT-IR; Ortalama Tanecik Boyut Analizi ve Mantar İnhibisyon Testi	57
4.1.6. Borik Asit /MUF Mikrokapsüllerinin Ağaç Malzeme İçinde Yerleşimi	60

4.1.6.1. Retensiyon Miktarı.....	60
4.2.2. Mikrokapsüllerin Ağaç Malzeme içerisine Yerleşiminde Son Isıtmanın Etkisi.....	62
4.2.3. Yıkanma Performansı	65
4.2.4. Mantar Dayanımı	66
BÖLÜM 5	68
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	68
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ	84

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Borik asit kimyasal formülü [34]	4
Şekil 3.1. Kerestelerin hazırlanması.....	18
Şekil 3.2. MUF reçinesinin hazırlanması	19
Şekil 3.3. Mikrokapsül üretim şeması	21
Şekil 3.4. Elde edilen mikrokapsül solüsyonu ve süzülmesi.....	22
Şekil 3.5. DSC, Perkin Elmer DSC8000, (Eskişehir, Türkiye).....	23
Şekil 3.6. SEM Carl Zeiss Ultra Plus Gemini (üstte), numunelerin üzerine konulduğu grid (altta) (Karabük, Türkiye).....	24
Şekil 3.7. TEM; JEOL JEM-1220 (üstte), numunelerin üzerine konulduğu formwar grid (altta) (Eskişehir, Türkiye).....	25
Şekil 3.8. Partikül Boyutu Ölçüm Cihazı, Malvern Mastersizer 3000 (Bartın, Türkiye).....	26
Şekil 3.9. Balonlar içerisinde PDA ile besi ortamı hazırlanması (1), petri kaplarına dökülmesi (2) ve aşılama sonrası petri kaplarının iklimlendirme dolabına yerleştirilmesi (3)	28
Şekil 3.10. Emprenye düzeneği (A) Vakum Pompası, (B) Desikatör, (C) Emprenye kimyasalı	30
Şekil 3.11. Mikrokapsüllerin ağaç malzemeye emprenyesi ve ısı ile ağaç malzeme içinde olası yerleşimi [88]	31
Şekil 3.12. ICP-MS, (Eskişehir, Türkiye)	33
Şekil 3.13. Çürüklük dayanım testleri	34
Şekil 4.1. Farklı çekirdek:kabuk oranlarına sahip mikrokapsüllerin kurutulduktan sonraki görünüşleri	37
Şekil 4.2. Borik asit çözeltisi (üstte) ve farklı çekirdek:kabuk oranına sahip mikrokapsül solüsyonuna ait (altta) DSC eğrileri	38
Şekil 4.3. 1:2 çekirdek:kabuk oranında üretilen mikrokapsül mikrografı.....	39
Şekil 4.4. 1:1 çekirdek:kabuk oranına sahip mikrokapsül mikrografı	40
Şekil 4.5. 2:1 çekirdek:kabuk oranına sahip mikrokapsüllerin SEM mikrografı.....	41
Şekil 4.6. 1:2 çekirdek:kabuk oranına sahip mikrokapsüllerin TEM mikrografı.....	42
Şekil 4.7. 1:1 çekirdek:kabuk oranına sahip mikrokapsüllerin TEM mikrografı.....	42
Şekil 4.8. 2:1 çekirdek:kabuk oranına sahip mikrokapsüllerin TEM mikrografı.....	43

Şekil 4.9. Çekirdek / kabuk katılım oranının mikrokapsüllerin morfolojisi üzerine etkisi ((a): 1-3, (b): 1-2, (c): 1-1 numaralı numuneler (Reaksiyon sıcaklığı 50 °C ve süresi 120 dk)	44
Şekil 4.10. Katılım oranının mikrokapsül kabuk yapısındaki etkisi, (a) 2:1 çekirde:kabuk, (b) 1:1 çekirde:kabuk, (c) 1:2 çekirde:kabuk oranı (50°C reaksiyon sıcaklığı ve 120 dk reaksiyon süresinde üretilmiş mikrokapsüller)	45
Şekil 4.11. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında üretilmiş mikrokapsüllerin kurutulduktan sonraki görünümü	46
Şekil 4.12. Farklı reaksiyon sıcaklığına sahip mikrokapsül solüsyonlarına ait DSC eğrileri	46
Şekil 4.13. 50 °C reaksiyon sıcaklığında üretilmiş mikrokapsül mikrografi	47
Şekil 4.14. 75°C reaksiyon sıcaklığında üretilmiş mikrokapsül SEM mikrografi	48
Şekil 4.15. 50°C reaksiyon sıcaklığında üretilmiş mikrokapsül TEM mikrografi	48
Şekil 4.16. 75°C reaksiyon sıcaklığında üretilmiş mikrokapsüllerin TEM mikrografi	49
Şekil 4.17. Reaksiyon sıcaklığının mikrokapsüllerin morfolojisi üzerine etkisi ((a) 75 °C, (b) 50 °C’de elde edilen mikrokapsüller-katılım oranı 1:1 ve reaksiyon süresi 120 dk’da sabit tutulmuştur)	49
Şekil 4.18. Katılım oranının mikrokapsül kabuk yapısındaki etkisi, (a) 2:1 çekirde:kabuk, (b) 1:1 çekirde:kabuk, (c) 1:2 çekirde:kabuk oranı (50°C reaksiyon sıcaklığı ve 120 dk reaksiyon süresinde üretilmiş mikrokapsüller)	50
Şekil 4.19. Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilmiş mikrokapsüllerin kurutulduktan sonraki görünümü.....	51
Şekil 4.20. Farklı reaksiyon süresine sahip mikrokapsül solüsyonlarına ait DSC eğrileri	51
Şekil 4.21. 80dk reaksiyon süresinde üretilen mikrokapsüllerin SEM mikrografi	52
Şekil 4.22. 120 dk reaksiyon süresinde üretilen mikrokapsüllerin SEM mikrografi .	53
Şekil 4.23. 80 dk reaksiyon süresinde üretilmiş mikrokapsül TEM mikrografi	53
Şekil 4.24. 120 dk reaksiyon süresinde üretilmiş mikrokapsül TEM mikrografi	54
Şekil 4.25. Reaksiyon süresinin mikrokapsüllerin morfolojisi üzerine etkisi ((a) 80 dk, (b) 120 dk’da elde edilen mikrokapsüller-Katılım oranı 1:1 ve reaksiyon sıcaklığı 50 °C’de sabit tutulmuştur)	55
Şekil 4.26. Reaksiyon süresinin mikrokapsül kabuk yapısındaki etkisi, (a) 120 dk, (b) 80 dk reaksiyon süresinde üretilmiş mikrokapsüller (1:1 Katılım oranında, 50 °C reaksiyon sıcaklığında üretilmiş mikrokapsüller).....	55
Şekil 4.27. Optimum olarak belirlenen mikrokapsülün TEM ve SEM mikrografları (çekirdek: kabuk oranı, 1:1; reaksiyon sıcaklığı 50 °C ve reaksiyon süresi 120 dk.....	56
Şekil 4.28. Borik asit ve borik asit içeren mikrokapsüllere ait FT-IR grafikleri.....	58

Şekil 4.29. Optimum olarak belirlenen mikrokapsüle ait partikül boyut analizine ait grafik ve veriler	59
Şekil 4.30. C. puteana mantarının gelişimi A: optimum mikrokapsül (1-2 nolu mikrokapsül numunesi), B: Biyosid içermeyen besi ortamı (Kontrol), C: borik asit.....	60
Şekil 4.31. T. versicolor mantarının gelişimi A: optimum mikrokapsül (1-2 nolu mikrokapsül numunesi), B: Biyosid içermeyen besi ortamı (Kontrol), C: borik asit.....	60
Şekil 4.32. Mikrokapsüller ile empenye edilmiş odunun SEM ve SEM-EDX harita mikrografları (A: Birkaç mikrokapsül ile dolmuş olan bir odun traheidi, B ve C: Azotun elementel dağılımını gösteren EDX haritalaması)	61
Şekil 4.33. Karaçam odununun FT-IR spektrum grafiği.....	62
Şekil 4.34. Mikrokapsül solüsyonu ile empenye edilmiş odun örneklerinin kimyasal yapısının sıcaklık ile değişimi	63
Şekil 4.35. Borik asit (a) ve MUF (b) ile empenye edilmiş odun örneklerinin sıcaklığın etkisi ile kimyasal değişimi	64
Şekil 4.36. Borik asit çözeltisi ve mikrokapsül solüsyonu (MC) ile empenye edilmiş odun örneklerindeki bor miktarları (a: Yıkanma öncesinde odunda bulunan bor miktarlarının sıcaklıkla değişimi, b: yıkanma sonrası odunda kalan bor miktarlarının sıcaklıkla değişimi.....	66
Şekil 4.37. Mantar dayanım testi sonunda Trametes versicolor mantarının sebep olduğu ağırlık kayıpları, (a) yıkanmış odun örnekleri, (b) yıkanmamış (kontrol) odun örnekleri	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1. Melamin üre formaldehit hazırlamada kullanılan kimyasalların teknik özellikleri	17
Çizelge 3.2. Mikroenkapsül üretiminde kullanılan çekirdek malzemesinin teknik bilgileri	17
Çizelge 3.3. Mikroenkapsülasyon parametreleri	20
Çizelge 4.1. Emprenye sonunda elde edilen ortalama retensiyon miktarları	61
Çizelge 4.2. Yıkama öncesi ve sonrası odunda bulunan bor miktarı (ppb)	65

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

B	: Bor
Cu	: Bakır
O ₂	: Oksijen
Au	: Altın
H ₂	: Hidrojen
°C	: Santigrat derece
%	: Yüzde

KISALTMALAR

ACQ	: Alkaline Copper Quaternary (Alkali Bakır Kuat)
ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerika Deneme ve Malzeme Topluluğu)
AWPA	: American Wood Protection Association (Amerika Odun Koruma Derneği)
dk	: Dakika
CA	: Bakır azol
CCA	: Bakır krom arsenik
CCB	: Bakır krom bor
cm	: Santimetre
DOT	: Disodyum oktaborat tetrahidrat
DSC	: Differential Scanning Calorimeter (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi)
G	: Gram
ICP-MS	: Inductively coupled plasma mass spectrometry (İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi)

kg : Kilogram
MC : Mikrokapsül
MF : Melamin formaldehit
MUF : Melamin Üre Formaldehit
PDA : Patates dekstroz agar
SEM : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskopy)
TEM : Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskopy)
UF : Üre formaldehit

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Ağaç malzeme kullanım yerinde karşılaştığı abiyotik ve biyotik faktörlerce tahrip olabilen bir malzemedir. Bu tahribatlar servis ömrünün kısalmasına ve ciddi ekonomik kayıplara neden olur. Bu nedenle ağaç malzemenin çeşitli koruma yöntemleri ile dayanıklılığının artırılması gerekmektedir. Bu yöntemler arasında, özellikle mantar, böcek, termit ve deniz organizmaları gibi biyotik faktörlere karşı en etkili yöntem, kullanım alanına uygun biyositlerle emprenye işlemidir.

Günümüzde kullanılan biyositlerin %75'ini oluşturan suda çözünen emprenye maddeleri, dünyada en yaygın kullanım alanı bulunan biyositlerdendir. Suyun ekonomik bir çözücü olması, aynı zamanda bu biyositlerin boyanabilir, temiz bir yüzey bırakması ve atmosfere salınan zararlı uçucu bileşik miktarının az olması gibi olumlu özellikleri, tercih edilme sebeplerinin başında gelmektedir [1].

Suda çözünen emprenye maddeleri arasında boratlar hem mantar hem de böcek zararına karşı etkin olabilmeleri gibi önemli özellikleri sebebiyle odun korumada geniş ve etkili bir kullanıma sahiptir. Odundan yıkanarak uzaklaşması toprak ve suyla temas edebileceği alanlarda etkinliğinin azalması kullanım alanının sınırlı olmasına neden olmaktadır [2]. Ancak geçmişten bu yana bu olumsuz özelliğinin iyileştirilmesine yönelik pek çok çalışma yapılmıştır [3], [4]. Bu çalışmalardan bir kısmında, boratların oduna fikse edilmesi sağlanarak yıkanmaları engellenmiş ancak bu durumda da mantar ve böceklere karşı olan etkinlikleri azalmış ya da tamamen kaybolmuştur [5], [6], diğer bir kısmında ise boratların hareketlilik mekanizmasının engellemeyen kısmi fiksasyon sistemleri geliştirilmeye çalışılmış [7]–[9] fakat bu sistemlerin de ticarileşmeleri konusunda çok fazla ilerleme kaydedilmemiştir. Ancak yine de yıkanmayı azaltmaya yönelik farklı stratejiler geliştirmek adına pek çok gelişme mevcuttur [10].

Tam bu noktada mikroenkapsülasyon suda çözünen borik asitin odun içinde daha uzun süre kalması ve yıkanmasının azalması, bunun yanında odun zararlılarına karşı etkisinin devamını sağlamak için uygun bir yöntem olabilir. Literatür incelendiğinde; yangın geciktirici olarak kullanılan bazı amonyum tuzlarının ve oduna ısı depolama özelliği vermek adına bazı suda çözünebilir maddelerin başarılı bir şekilde kapsüllenerek yıkanmasının azaltıldığı görülmüştür [11]–[15]. Yine benzer şekilde odunu zararlılara karşı korumada etkili bazı maddelerin kapsüllenebildiği [16], [17], ve belirli sıcaklıklarda ısıtma ile bu mikrokapsüllerin oduna fiksasyonunun mümkün olduğu görülmüştür [17]. Ancak borik asidin kapsüllenmesine dair bir çalışmaya rastlanamamıştır. Bu noktada MUF ile mikroenkapsülasyon işleminin borik asidin yıkanmasını azaltabileceği, gözenekli duvar yapısı ve su içerisinde hazırlanması gibi özellikleri sayesinde biyolojik etkinliklerini kaybetmeden odun içerisinde daha uzun süreler kalarak farklı tehlike sınıflarında (UC4 gibi) kullanılabilmesi öngörülmektedir.

Literatürde, mikroenkapsülasyon ile çekirdek maddesi olarak kullanılan pek çok kimyasalın kapsül içerisinde uzaklaşmasının önemli ölçüde azaldığı ve salınım süresinin uzayabildiği belirtilmektedir [18], [19]. Mikroenkapsülasyon, sıvı damlalarının veya katı partiküllerin koruyucu bir kabuk ile çevrelendiği bir polimerizasyon reaksiyonudur. Bu proses hem hidrofobik hem de hidrofilik olan pek çok hedef materyal için uygundur. Mikroenkapsülasyonda kullanılan kabuk materyali, mikrokapsülün birçok özelliğini (morfolojisi, büyüklüğü, yapısı, salınım ve mekanik özellikleri vb.) belirlemede büyük önem taşımaktadır [20], [21]. Melamin-üre formaldehit reçineleri kontrol edilebilir hazırlama şekilleri ile, maliyetlerinin düşük ve uyumlu olmalarından dolayı mikroenkapsülasyonda kabuk materyali olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir [12], [15], [17], [21], [22]. Aynı zamanda MF reçineleri, melaminin halka yapısı nedeniyle UF reçinelerine göre daha sert, suya ve hava koşullarına karşı daha dirençlidir ancak MF reçineleri melamin kullanımı nedeniyle pahalıdır. MF reçinelerinin maliyetini azaltmak için, performansından çok da ödün vermeden en fazla yarı yarıya olacak şekilde melamin ve üre birlikte kullanılabilir [15], [23], [24]. Ayrıca, melamin üreden daha yüksek reaktiviteye sahip olduğundan daha fazla formaldehit ile reaksiyona girebilir ve sonrasında formaldehit emisyonunu

azaltabilir, bu nedenle de MUF reçineleri mikroenkapsülasyonda kabuk malzemesi olarak sıklıkla kullanılır [25], [26].

Mikroenkapsülasyonda kullanılan çeşitli üretim yöntemleri bulunmaktadır. Bunlar Fiziko-mekanik, kimyasal ve fiziko-kimyasal metotlar olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Her yöntemin avantajının yanı sıra dezavantajı da bulunmaktadır. Örneğin püskürterek kurutma yönteminde partikül boyutunu kontrol etmek zordur aynı zamanda yüksek sıcaklığa duyarlı bileşikler bozabilmektedir. Emülsiyon polimerizasyonunda kapsül formasyonunu kontrol etmek zordur. Koaservasyon yöntemi pahalı ve karmaşık olmasının yanı sıra kapsül üzerinde topaklanmalara sebep olmaktadır. Sol-gel metodu ise hem pahalı hem de uzun işlem süresine sahiptir [27]. Bu yöntemlerden kimyasal bir yöntem olan *in-situ* polimerizasyonu kolay çalışması (hafif sıcaklık ve basit ekipman), net boyut dağılımı ve istikrarlı üretim şekli nedeniyle, ticari mikrokapsül üretimi için kullanılan en yaygın teknolojilerden biridir [28].

Bu çalışmada, mantar çürüklüğüne karşı oldukça yüksek etkinliğe sahip ancak hala yıkanma sorununa çözüm aranan borik asidin odundan yavaş salınımını sağlayacak potansiyel bir yöntem olarak mikroenkapsülasyon merceğe altına alınmıştır. Her ne kadar etki mekanizması tam açıklanmamış olsa bile MUF reçinesinin odun hücre çeperine tutunabileceği bilinmektedir. Bu kapsamda birinci aşamada, farklı reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve çekirdek/kabuk oranı kullanılarak, kontrollü salınımı sağlayan optimum mikrokapsül üretim parametreleri belirlenmiştir. İkinci aşamada ise, optimum olarak belirlenen mikrokapsüller ile emprenye işlemi sonrasında mikrokapsülün odun içerisinde, penetrasyon derinliğinin artırılması ve yeknesak dağılımının sağlanması amacıyla optimum ısıtma parametreleri (sıcaklık ve süre) belirlenmiştir. Bu çalışma ile literatürdeki bu açığın kapatılmasının yanı sıra, yıkanma gibi abiyotik faktörler ile odundan uzaklaşabilen, böylece odunu biyolojik olarak savunmasız bırakan borik asidin odun içerisinde bulunan mikrokapsüllerden yavaş bir şekilde salınarak, çok daha uzun yıllar etkisinin devam edebileceği [29], odundan uzaklaşmasının çok daha uzun süreler alabileceği öngörülmüştür.

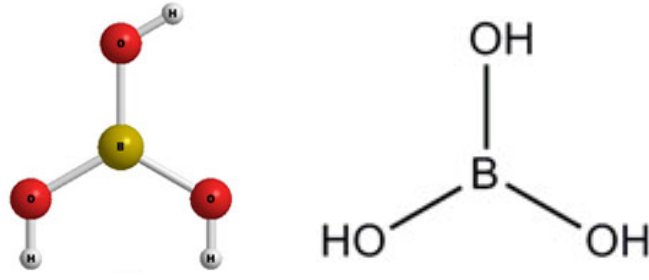
BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. BORİK ASİT

Borik asit ağaç malzemeyi tahrip eden mantarlara ve böceklere karşı hem fungusit hem de insektisit olarak kullanılabilen tek koruyucu kimyasaldır[30]. Sulu çözeltilerinde tetrahidroksiborat iyonu $[B(OH)_4]^-$ veren borik asit mantarların salgılamış olduğu enzimler ile kovalent bağlar yapabilmekte[31], [32] ve böylece mantarların hüf ve sporlarının gelişiminde anomalilere ve üreme esnasında gametlerin ayrılmasına engel olarak mantar gelişimini durdurmakta ve mantarın metabolik sistemi bor iyonları sayesinde açlığa maruz kalarak zehirlenmektedir [33]. Bakırı tolere edebilen mantarlara karşı da etkili olduğundan bakırlı emprenye maddelerinin formülasyonlarında da kullanılmaktadır [29]. Borik asit ekolojik olarak daha güvenlidir. Bakırlı bileşiklere oranla daha düşük toksisiteye sahip, insan ve hayvan sağlığına karşı daha güvenli kabul edilmektedir. Ağaç malzemeye zarar veren organizmalara karşı bu kadar zehirli olan borik asidin insan sağlığına etkisi tuzdan daha fazla değildir [30]. Bunun yanı sıra 1900'lü yılların başlarından bu yana ağaç malzemenin yanma dayanımını arttırmak amacıyla da kullanılmaktadır [5].

Zayıf bir Lewis asidi olan borik asidin kimyasal formülü H_3BO_3 ya da $B(OH)_3$ şeklindedir (Şekil 2.1) ve beyaz toz halinde suda çözünebilir formda bulunmaktadır. Sıcak sudaki çözünürlüğü, soğuk sudakinden fazladır.



Şekil 2.1. Borik asit kimyasal formülü [34]

Borik asit oduna hidrojen ve Van der Wals bağları gibi zayıf bağlar ile fiziksel olarak bağlanmaktadır. Bu nedenle de su ile temas ettiğinde odundan kolayca uzaklaşabilmektedir [35]. Bu özelliği özellikle dış mekân kullanımını sınırlandırmaktadır. Bor bileşiklerinin ağaç malzemeyi tahrip eden mantar ve böceklerle karşı olan etkinliğini kaybetmeden odundan yıkanmasını önlemek için çok sayıda çalışma yapılmıştır [7], [36]–[41]. Bu çalışmalar ile boratlar oduna fikse edilmiş, yıkanmaları engellenmiş ancak mantar ve böceklerle karşı olan etkinlikleri azalmış ya da tamamen kaybolmuştur [5], [6]. Bu nedenle boratların hareketlilik mekanizmasının engellemeyen kısmi fiksasyon sistemleri geliştirilmeye çalışılmıştır [3], [4], [8], [9], [42]. Geliştirmeye çalışılan sistemlerin ticarileşmeleri konusunda çok fazla ilerleme kaydedilmemiş olsa da yıkanmayı azaltmaya yönelik farklı stratejiler geliştirmek adına pek çok gelişme mevcuttur [10].

Literatür incelendiğinde, bor yıkanmasını azaltmayı konu alan ve amaçlayan pek çok çalışmanın var olduğu görülmektedir. Örneğin, Pizzi ve Beacker [43] borik asidin flavonoid tanenlerin otokondenzasyonunu indüklediği yeni bir reaksiyona dayanan bir bor fiksasyon mekanizmasının varlığından bahsetmiştir. Bu mekanizma ile borik asit odunda kendiliğinden yoğunlaşan tanen tarafından kısmen ağ yapısına sabitlenmektedir, ancak koruyuculuğunu sürdürebilmek için yeterli hareketliliğini korumaktadır. Sonuç olarak, çevre dostu bu işlemin doğal bir malzeme kullanarak borun ahşapta kalıcılığını artırdığı ve bunun sonucunda odundan yıkanmasını üç ila altı kat arasında azalttığı sonucuna varılmıştır ancak yine de toprak üstü uygulamalarda kullanıma uygun olduğu belirtilmiştir. Diğer bir çalışmada ise borik asit ve bazı proteinler birlikte kullanılarak bor tuzlarının odundan yıkanması önemli ölçüde azaltılmış ve koruyuculuğunu da kaybetmemiştir. Çalışmada protein ile birlikte bir bor tuzu oluşturulur ve bu daha sonra ısı kaynaklı pıhtılaşma ile çözünmez hale gelir.

Biyolojik test sonuçlarına göre, bu koruyucular uzun süreli, geniş spektrumlu, zeminle temas eden odun koruyucular olarak sınıflandırılabilen [44]. Yalınkılıç ve diğ. [45] borik asit ile emprenye ettikleri odun örneklerini bir katalizör ve çapraz bağlayıcı kullanarak vinil monomer ile tekrar emprenye etmişler ve ardından polimerizasyon işlemi için 90°C'de 4 saat boyunca ısı radyasyonu maruz bırakmışlardır. Bu işlemde sonra vinil monomerlerin bor yıkanmasını azalttığını, mantar ve termitlere karşı on yaşlandırma döngüsünden sonra bile dayanım gösterdiğini belirtmişlerdir. Diğer bir sistem ise Envelop sistemi yani kreozot ile borik asidin birlikte kullanıldığı sistemdir. Bu sistem traverslerde hali hazırda kullanılmaya devam edilen, ticarileşmiş ve AWPAs kullanım kategori sisteminde tehlike sınıfı 4 ve 5'de kullanılmasının uygun olduğu belirtilmiştir [46]. Ancak bu sistem hem pahalı hem de odunda istenmeyen yüzey özelliklerine sebep olmaktadır. Boratların fiziksel ve kimyasal özellikleri, bakır, krom, kuantlar veya organik liganlar gibi çok farklı bileşikler ile kombine edilerek daha karmaşık formülasyonlar oluşturmasına olanak sağlamaktadır [10]. Son on yıllık süre içinde bor yıkanmasını azaltacak yeni çalışmalar da yapılmıştır. Bunların bir kısmı borun odundan yıkanmasını azaltmışken bir kısmı ise başarılı olamamıştır. Borik asidi; melamin formaldehit reçinesi, akrilik bazlı organik polimerler ve tanenler gibi maddeler ile karıştırılması suretiyle kullanılan çalışmalarda yıkanmaların azaldığı gözlemlenmiştir [37]. Tanen ve bor kompleksleri ile hazırlanan kayın kontrplaklarının yıkanma direnci ve çürüklük dayanımları araştırılmış ve yıkanmanın azaldığı bunun yanında mantar dayanımının arttığı sonucuna varılmıştır [37]. Balmumu ve borik asit ile emprenye edilen kavak odunda yıkanma sonrasında da mantar dayanımı devam etmiş ancak bu yöntemin pahalı olduğu için sanat eserleri için daha uygun olacağı sonucuna varılmıştır [48]. Ermeydan ve diğ. [49]'nin yapmış oldukları bir çalışmada ise ϵ -caprolakton ve borik asit ile emprenye edilen odundan bor yıkanmasının azaltılabileceği düşünülmüş ancak başarılı sonuç elde edilememiştir. Sonuç olarak biyosit olmayan diğer bileşikler ile boratların kullanımının mümkün olduğu ve daha geniş yelpazede bor esaslı koruyucular üretilebileceği anlaşılmaktadır.

2.2. MİKROENKAPSÜLASYON TEKNİKLERİ

Mikroenkapsülasyon, bir katı partikülün, sıvı damlasının veya gaz kabarcığının etrafını sararak bir film tabakası oluşturacak kabuk malzemesi ile çevrelenmesidir. Kapsüllemiş malzemeye çekirdek, çekirdeği çevreleyen malzemeye ise kabuk veya duvar malzemesi denir. Mikroenkapsülasyon, çekirdek maddesinin iyi muhafaza edilerek istenmeyen etkilerden korunmasını sağlayan özel bir paketleme şekli olarak değerlendirilebilir. Kapsüllerin, 1 µm'den küçük olanları nanokapsül, 1000 µm'den büyük olanları makro kapsüller olarak tanımlanırlar. Ticari kapsüller ise genellikle 3 ile 800 µm arasında bir büyüklüğe ve %10 ile %90 arasındaki oranlarda çekirdek malzemeye sahiptir. Tarihsel olarak mikrokapsülleme çalışmaları 1930'lu yılların sonlarında Ohio'da Baret Green isimli bir kimyacının çalışmalarıyla başlamış olup günümüzde ilaç, kozmetik, tekstil ve matbaa gibi pek çok sektörde kullanılmaktadır [50]. Mikroenkapsülasyon özellikle, dış ortam koşullarından kolayca etkilenebilecek hassas maddeleri dış ortamdan korumak, maddenin rengi, tadı, kokusu gibi organoleptik özelliklerini gizlemek, eğer yavaş etki göstermesi isteniyorsa, maddenin kontrollü salınımını sağlamak, toksik maddelerin güvenli bir şekilde işlemek, maddenin hedeflenen salınımını sağlamak ve istenmeyen etkilerden kaçınmak için kullanılmaktadır [51].

Mikroenkapsülasyonda kullanılan çeşitli üretim yöntemleri bulunmaktadır. Mikroenkapsülasyon yöntemleri temel prensiplerine ve işlemlere göre genellikle üç ana kategoriye ayrılır. Bunlar Fiziko-mekanik, kimyasal ve fiziko-kimyasal yöntemler olarak isimlendirilir.

2.2.1. Fiziko-Mekanik Yöntemler

Mikrokapsülleme yöntemleri arasında fiziko-mekanik yöntemler, çekirdek malzemenin etrafında koruyucu bir kabuk oluşturmak için fiziksel kuvvetler ve mekanik işlemler kullanır. Kimyasal reaksiyonlar olmadan yapılan bu yöntemler, basitliği ile bilinir. Püskürerek kurutma, elektro-püskürtme ve elektrostatik yöntemler gibi tekniklerle, çekirdek malzeme kabuk içine alınır ve böylece koruma ve kontrollü salınım özellikleri elde edilir. Bu yöntemler, ilaç, gıda ve kozmetik gibi pek çok

sektörde yaygın olarak kullanılır çünkü uygulamaları çok çeşitlidir ve kolayca uygulanabilirler. Fiziko-mekanik yöntemler, ölçeklenebilirlik, ekonomiklik ve geniş bir malzeme yelpazesini kapsayabilme gibi avantajlar sunar [52]. Püskürterek kurutma yönteminde, ilk olarak uygun bir çözücü içinde kabuk maddesi çözündürülür. Sonrasında bu çözelti içinde çekirdek maddesi dağıtılır ya da emülsifiye edilir. Bu karışım sıcak olan kazana yüksek basınçlı bir sis şeklinde püskürtülerek kurutulur ve çözücü maddenin buharlaşması ile kabuk maddesi çekirdeği bir film tabakası şeklinde çevreler ve kuru toz halinde mikrokapsüller elde edilir. Kabuk maddesi için çoğunlukla suda çözünen proteinler tercih edilir (jelatin, arap zıncı vs. gibi) [53]. Bu yöntemin maliyeti düşüktür ancak yüksek sıcaklığa duyarlı bileşiklerin yapısını bozabilmektedir ve bu yöntemde kapsül boyutunu kontrol etmek zordur [54], [55].

Diğer bir fiziko-mekanik yöntem olan elektro-püskürtme yöntemi ise gelişmekte olan bir yöntemdir. Bu yöntemde, bir elektrostatik alan kullanılarak çekirdek malzemesi, ince bir kabukla kaplanır. Çekirdek malzemesi, bir çözelti veya süspansiyon halinde bulunurken, kabuk malzemesi ise çözücü içinde çözülüp elektro-püskürtme cihazı aracılığıyla çekirdek malzemesinin üzerine püskürtülür [56]. Düşük konsantrasyondaki polimer çözeltisi Taylor konisi şeklinde jet oluşturur ve bunun sonunda kapsüller elde edilir. Elektro-püskürtme, çeşitli kabuk malzemeleri kullanılarak gerçekleştirilebilir. Elektro-püskürtme yönteminde tercih edilen kabuk malzemeleri çoğunlukla proteinler, lipitler, selüloz türevleri, polimerler, sentetik ve doğal polisakkaritlerdir. Bu yöntem kendi kendini stabilize edebilmesi nedeniyle bir stabilizatöre gerek duymamakta, farklı çekirdek malzemelerinin kullanılmasına izin vermektedir. Ancak bu yöntemde prosesin kontrolü zordur ve proses ve malzeme parametrelerinin karmaşık etkileşimi söz konusu olmaktadır [56].

Fiziko-mekanik yöntemlerden bir diğeri olan akışkan yatak teknolojisi, mikrokapsülleme için çekirdek malzemeleri koruyucu bir kabukla kaplama sürecini içerir. Kapsüllenecek çekirdek malzeme, akışkan yataklı bir oda içinde yukarı doğru hareket eden bir hava akımında asılıdır. Asılı olan çekirdek malzeme, püskürtülen kabuk malzemesi ile kaplanır. Bu kaplama işlemi, kontrollü özelliklere sahip mikrokapsüllerin oluşturulmasına izin verir. Mikrokapsüllerin kontrol edilebilir salınım özellikleri, kabuk malzemesinin kalınlığının ayarlanması gibi avantajlara

sahiptir. Ayrıca, akışkan yatak teknolojisi ölçeklenebilir ve endüstriyel üretim için uygundur [56].

2.2.2. Kimyasal Yöntemler

Mikroenkapsülasyon yöntemleri arasında, arayüzey, süspansiyon, dispersiyon, emülsiyon ve in situ polimerizasyonları kimyasal yöntemler olarak bilinmektedir.

Bu yöntemlerden arayüzey polimerizasyonu kapsül kabuğu sıvı damlasının yüzeyinde ya da katı partikülün üzerinde reaktif monomerlerin polimerizasyonu ile şekillenir ve kapsüllenecek malzeme ile organik bir fazın (poli-fonksiyonel monomerler ve/veya oligomerler içeren) sulu bir fazın içinde (kolloid stabilizatörler ve emülsifiyer karışımını içeren) dispersiyonu olarak açıklanabilmektedir [57]. Ancak bu yöntemde çekirdek ve monomeri çözmek için organik bir çözücüye ihtiyaç duyulmaktadır. Genel olarak, kullanılan kabuk maddeleri, silisyum oksit ve poliüre sistemleridir [58].

Süspansiyon polimerizasyon prosesinde, monomer uygun bir dağıtma ortamında süspansiyon haline getirilmekte ve dağıtma ortamı olarak genellikle su kullanılmaktadır. Başlatıcı suda dağılmış halde bulunan monomer damlacıklarının içinde çözünmektedir. Ortam sürekli karıştırılarak monomer süspansiyonunun devamlılığı sağlanmaktadır [59].

Dispersiyon polimerizasyonu, tek adımlı prosesin doğasında var olan basitliği nedeniyle çok çekici bir metottur. Bu yöntemin tipik örnekleri, stirenin hidrokarbonlar, alkoller, alkol-eter ve alkol-su karışımları içindeki dispersiyon polimerizasyonudur. Bu metodolojide başlatıcı, monomer, stabilizatör konsantrasyonu gibi parametrelerin ve nihai partiküllerin karakteristikleri üzerinde reaksiyon süresi gibi parametrelerin bu metodoloji ile kontrol edilmesi önemlidir[59].

Emülsiyon polimerizasyonunda, monomerler, sulu bir çözelti içinde kapsüller oluşturmak üzere polimerize edilmektedir. Polimer yağlı bir sistem içinde karıştırılmakta ve bir emülsifiyer eklenmektedir. Bundan sonra, bir su/yağ emülsiyonu oluşturmak ve çapraz bağlı bir sistem oluşturmak için (kimyasal, termal veya

enzimatik bir şekilde) bir emülsifikasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Son adım ise izole edilmiş mikrokapsüller elde etmek için emülsiyonu yıkayarak yağı uzaklaştırmaktır [59]. Ancak bu yöntemde kapsül formasyonunun kontrolü zor olmaktadır.

In-situ polimerizasyonun yönteminde, reaktöre eklenen monomerlerin polimerizasyonu nedeniyle kapsül kabuğu oluşumu meydana gelir. Bu süreçte çekirdek malzemeye hiçbir reaktif madde eklenmez ve polimerizasyon yalnızca sürekli fazda gerçekleşir. Başlangıçta düşük moleküler ağırlıklı bir prepolimer oluşacaktır, zaman geçtikçe prepolimerin boyutu büyüdükçe, dağılmış çekirdek malzemesinin yüzeyinde birikerek katı kapsül kabuğu oluşturur. Bu ön polimer, emülsiyona damlacıklar halinde eklenirken, emülsiyon belirli bir süre karıştırılır. Emülsiyon soğutulur ve kurutulması gereken mikrokapsüller elde edilerek süzülür [58], [59]. *In-situ* polimerizasyonu kolay çalışması (hafif sıcaklık ve basit ekipman), net boyut dağılımı ve istikrarlı üretim şekli nedeniyle, ticari mikrokapsül üretimi için kullanılan en yaygın teknolojilerden biridir [28].

2.2.3. Fiziko-Kimyasal Yöntemler

Fiziko-kimyasal yöntemlerden bir olan koaservasyon yöntemi, basit ve kompleks olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Her ikisi için de mikrokapsül oluşum mekanizması, faz ayrımının gerçekleştirilme şekli dışında aynıdır. Basit koaservasyon için, faz ayrımı için bir çözündürme (desolvation) ajanı eklenmektedir. Bunun aksine, kompleks koaservasyon, zıt yüklü iki polimer arasındaki kompleksleşmeyi içermektedir. Ancak bu yöntem karmaşık bir proses olmasının yanı sıra maliyeti de yüksektir. Çoğunlukla kullanılan kabuk polimeri, jelatin, arap zamkıdır [58], [59].

Diğer bir fiziko-kimyasal yöntem olan sol-gel yöntemi, moleküler bir öncünün, bir sıvı içinde polikondenzasyon reaksiyonlarına girerek bir oksit ilişkisinin oluşması olarak tanımlanır. Sol, polimerlerin veya koloidal parçacıkların bir çözücü içinde kristalin veya amorf olabildiği kararlı bir dispersiyondur. Öte yandan, Jel, koloidal parçacıkların topaklanmasını sağlayan, sıvı bir faz içeren üç boyutlu sürekli bir ağdan oluşmaktadır. Ayrıca, bir polimer jelde parçacıklar, alt koloidal parçacıkların

agregatlarından oluşan bir polimerik alt yapıya sahiptir. Genel olarak, sol parçacıkları Van der Vals kuvvetleri veya hidrojen bağları ile etkileşime girmekte, fakat aynı zamanda birbirine bağlanan polimer zincirlerinden de oluşturulabilmektedir. Sol gel metodunun başlatıcılarının maliyetli olması ve uzun işlem süreleri gibi dezavantajları mevcuttur. Kabuk malzemesi olarak silikon dioksit çoğunlukla tercih edilmektedir [16], [60]–[62].

Süperkritik karbondioksit (CO₂) destekli mikroenkapsülasyon yöntemi, mikrokapsüllerin oluşumunu kolaylaştırmak için süperkritik karbondioksitin anti çözücü veya çözücü madde olarak kullanılmasını içermektedir. Bu yöntem etkili ve çevre dostu sentetik bir yöntem olduğu için geleneksel yöntemlere alternatif olarak büyük ilgi görmüştür. Süperkritik CO₂ destekli yöntem, düşük kritik sıcaklık değerine sahip olması, toksik olmaması ve alev almaz özelliklere sahip olması nedeniyle polimerik kompozitlerin sentezinde büyük ilgi kazanmıştır. Ayrıca, kolaylıkla temin edilebilir, son derece uygun maliyetlidir [63].

2.3. KAPSÜLLEME VERİMİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Mikrokapsüllerin kapsülleme verimi farklı parametrelerden etkilenmektedir. Bu parametrelerden bazılarını, çekirdek ve kabuk maddesinin seçimi ve birbirleri ile uyumu, reaksiyon esnasında uygulanan sıcaklık ve süre, hazırlamada kullanılan karıştırma hızı ve reaksiyonun pH düzeyi şeklinde özetlemek mümkündür.

Çekirdek-Kapsül Malzeme İlişkisi: Mikroenkapsülasyon sürecinde çekirdek ve kabuk malzemelerinin seçimi ve uyumu önemli faktörlerdir. Çekirdek ile kabuk maddesi arasında uyum sağlamak için benzer kimyasal özelliklere sahip malzemeler seçilebilir. Bu şekilde kapsülleme verimi artırılabilir. Uyumluluk, çekirdek ve kabuk malzemelerinin birbiriyle uyumlu bir ara yüz oluşturma yeteneği olarak tanımlanır ve bu, çekirdek malzemesinin mikroenkapsülasyon süreci ve depolama sırasında sızmasını önler [64]. Literatürdeki pek çok çalışma, çekirdek ve kabuk malzemelerinin doğru bir şekilde seçilmesinin ve uyumlu bir şekilde birleştirilmesinin, başarılı kapsülleme ve mikrokapsüllerin stabilitesi için kritik olduğunu göstermiştir [64]–[66].

pH seviyesi: Reaksiyon ortamının pH seviyesi, kapsülleme verimini etkileyen kritik bir faktördür. Çekirdek ve kabuk materyallerinin çözünürlüğü ve yükü üzerinde etkili olabilir, bu nedenle kapsülleme sürecinde önemli bir rol oynar. Özellikle proteinlerin kapsülleme işleminde, pH seviyesi, protein molekülleri ile kabuk malzemesi arasındaki elektrostatik etkileşimleri etkileyerek kapsülleme verimini etkileyebilir. Ayrıca, pH seviyesi çekirdek materyalinin kararlılığını ve yapısını da etkileyerek kapsülleme verimini artırabilir veya azaltabilir. Mikrokapsülleme sürecinde pH seviyesinin dikkatlice kontrol edilmesi ve optimize edilmesi, yüksek kapsülleme verimine ulaşmak için önemlidir. Aynı şekilde, kapsüllemiş enzimlerin davranışı ve aktivitesi de pH seviyesine bağlı olarak değişebilir. Kapsüllemiş enzimlerin pH'ya bağlı katalitik aktiviteleri, çözeltideki enzimlere göre daha yüksek pH derecelerine sahip olabilir. pH seviyesinin dikkatli bir şekilde düşünülmesi ve kontrol edilmesi, kapsülleme verimini optimize etmek ve kapsüllemiş materyallerin işlevselliğini korumak için önemlidir [67]. Reaksiyon sırasında pH seviyesinin kontrol edilmesi, çekirdek ve kabuk materyalleri arasındaki elektrostatik etkileşimlerin manipüle edilmesine olanak tanır. pH'nın ayarlanması, çekirdek ve kabuk arasındaki çekici etkileşimleri destekleyecek şekilde yapılırsa, kapsülleme verimini artırabilir. Ancak, aşırı pH değerleri, kimyasal reaksiyonlara veya agregasyona neden olarak genel kapsülleme sürecini etkileyebilir [68].

Karıştırma Hızı: Mikrokapsüllerin hazırlanması sırasında kullanılan karıştırma hızı, çekirdek malzemenin kabuk malzemesi içindeki karışım ve dağılımı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir ve sonuç olarak mikrokapsüllerin kalitesini belirler. Doğru karıştırma işlemi, çekirdek malzemenin kabuk içinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlayarak, daha tutarlı mikrokapsüllerin elde edilmesine olanak tanır. Bu nedenle, mikrokapsüllerin kalitesini artırmak ve istenilen özelliklere sahip ürünler elde etmek için uygun karıştırma hızının dikkatlice belirlenmesi ve uygulanması önemlidir [69].

Kapsülleme Sıcaklığı ve Zamanı: Mikrokapsül üretim işleminin sıcaklık ve süresi, mikrokapsül verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Sıcaklık, kabuk malzemesinin viskozitesini ve çekirdek malzemesinin difüzyon hızını etkiler, bu da kapsülleme sürecini belirler. Daha yüksek sıcaklıklar, çekirdek malzemesinin kabuk malzemesine daha hızlı bir şekilde yayılmasına yol açarak kapsülleme verimini artırabilir. Ancak,

aşırı sıcaklıklar, çekirdek malzemesinin bozulmasına veya kabuk malzemesinin denatürasyonuna neden olabilir, bu da mikrokapsüllerin genel stabilitesini olumsuz yönde etkileyebilir. Bu nedenle, mikrokapsül oluşturma işleminde uygun sıcaklık ve sürenin dikkatlice kontrol edilmesi önemlidir [70], [71].

Özet olarak, bu parametreler, istenen kapsülleme verimliliğini elde etmek ve çeşitli uygulamalar için kararlı ve işlevsel mikrokapsüller üretmek için dikkatli değerlendirme ve optimizasyon gerektirmektedir.

2.4. MİKROKAPSÜLLERİN AĞAÇ MALZEMEYE EMPRENYESİ

Mikrokapsüllerin ağaç malzemeye emprenyesinde standartlaşmış herhangi bir emprenye metodu henüz bulunmamaktadır. Yapılan çalışmalarda vakum-basınç yöntemi, daldırma ve batırma yönteminin yanı sıra [14], [16], [17], [72], yüzey işlem kimyasalı içerisine eklenen mikrokapsüller söz konusu ise fırça ile sürme ve püskürtme metodunun kullanıldığı da görülmüştür [73], [74][75]. Bunun yanında yonga ve lif levha gibi, ağaç malzeme ile elde edilmiş kompozit malzemelerde koruyucu özellik taşıyan mikrokapsüller, malzemenin üretimi aşamasında eklenebilmektedir [15].

2.6. MİKROENKAPSÜLASYONUN ORMAN ENDÜSTRİSİNDEKİ UYGULAMALARI

Orman endüstrisinde mikroenkapsülasyon çok yeni bir teknolojidir. Farklı kullanım alanlarına göre mikrokapsül özellikleri değişkenlik göstermekte ve bu özelliklere bağlı olarak farklı üretim parametreleri tercih edilerek amacına uygun şekilde mikrokapsül elde edilebilmektedir. Kapsamlı bir literatür araştırması sonrasında orman endüstrisinde mikroenkapsülasyonun faz değişimi, yangın geciktirici, renk değişimi ve çürüklük dayanımını sağlamak amacıyla kullanıldığı görülmüştür. Aşağıda bugüne kadar gerçekleştirilen çalışmaların bir özeti verilmiştir.

Faz değiştiren maddeler (FDM), sıvıdan katıya veya katıdan sıvıya faz geçişi sırasında yüksek miktarda ısının depolanmasına veya salınmasına izin vererek, termal enerjinin

gizli ısı olarak depolanmasına izin veren yeni nesil enerji depolama malzemeleridir. FDM'ler, faz değişimi sırasında hacimlerini korumak için makro veya mikro/nano ölçekte kapsüllenmelidir [76]. Odun plastik kompozitlerinde ısı depolama özellikli mikrokapsüllerin kullanılmasıyla, üretilen malzemenin ısı depolama özelliğine sahip olarak, enerji tasarrufu sağlayan yapı malzemeleri geliştirmek amaçlı kullanımı mümkün olmaktadır. Isı depolama özellikli mikrokapsüllerin kullanılmasıyla, enerji tasarrufu sağlayan, yapı malzemesi olarak da kullanılabilen odun plastik kompozitleri geliştirilmiştir [77]. Mathis vd., [78] ise USDA'nın %100 biyo-esaslı ürün olarak nitelendirdiği, Mikrotek firmasından Nextek29 (çekirdek maddesi Puretemp, duvar materyali melamin formaldehit esaslı reçine) isimli ısı depolayan mikrokapsüleri kullanarak odunu emprenye etmişlerdir. Sonuç olarak, elde ettikleri ürünlerin, enerji tasarrufu sağlayabilen yer döşeme malzemesi olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Ağaç malzemenin yanmaya karşı hassasiyetini azaltmada, tutuşmayı geciktiren bazı kimyasal tuzlar mevcuttur. Yaygın olarak kullanılan bazı yangın geciktirici tuzlar amonyum sülfat, amonyum klorür, boraks, borik asit, fosforik asit ve çinko klorürdür. Bu maddeler, yanma esnasında ağaç malzemenin hızla kömürleşmesini sağlamakta, oluşan bu kömür tabakası yanma sırasında, izolasyon görevi görmekte ve kolay tutuşabilen gazların oluşumunu engellemektedir. Ancak bu tuzlar su ile karşılaştıklarında kolayca yıkanabilmektedir. Bu nedenle yıkanmasını engellemek amacıyla bazı çalışmalar yapılmıştır. Yangın geciktiricilerde genellikle fiziksel veya mekanik bir etki ile patlaması, öncesinde hiçbir şekilde sızıntı yapmaması dolayısıyla da mikrokapsül duvarının pürüzsüz ve kalın olması istenir. Sıcaklığın etkisi ile patlaması isteniyorsa, kabuk materyalin ısıya dayanımının yüksek olması istenir. Wang vd., [12] tarafından yapılan bir çalışmada, yangın geciktirici olarak kullanılan, su ile yıkanması fazla olan amonyum polifosfat tuzları, melamin formaldehit (MF) reçinesi ile mikrokapsül içerisine hapsedilmiş ve yanma esnasına kadar yıkanması azaltılacak ve yanma esnasında patlaması gerçekleşecek şekilde mikroenkapsülasyon işlemi optimize edilmiştir. Yıkanma sonucunda odundan kolayca uzaklaşabilen amonyum fosfat tuzları mikrokapsüller vasıtasıyla daha derinlere nüfuz etmiş ve MF kabuk sayesinde suya dayanımları artmıştır.

Ağaç malzemede istenmeyen ve önlenmeye çalışılan bir diğer özellik ise renk solmasıdır. Ultraviyole ışınları ve sıcaklığın etkisi ile ağaç malzemede renk solmaları olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar ahşabın boyalarla renklendirilmesi, daha basit ve daha pratik olduğu için hala en çok tercih edilen yöntemdir. Çok sayıda renklendirici arasında, fotokromik/termokromik malzeme, çeşitli sıcaklıklarda farklı renkler sunabilen akıllı bir malzemedir. Üstün renk ve geri dönüşüm özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Fotokromik yani ısı ya da ultraviyole etkisiyle renk değiştiren mikrokapsüller, odun yüzey işlem kimyasallarına (boya, vernik vb.) karıştırılarak, malzemenin renk değiştirici özelliğe sahip olmasını sağlayan çalışmalar da mevcuttur [75]. Huang ve diğerlerinin [73] yaptıkları araştırmanın sonuçları, fotokromik mikrokapsülün boyaya geri dönüşümlü bir renk değiştirme işlevi kazandırabildiğini ve boyanın bazı mekanik özelliklerini iyileştirebildiğini ve ahşapta yüzey kaplama malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Bunun yanında lignini uzaklaştırarak ağaç malzemeyi daha şeffaf yapan ve mikrokapsüller ile emprenye ederek ona renk değiştirebilir özellik kazandıran çalışmalar da mevcuttur [79].

Diğer taraftan ağaç malzemenin en büyük sorunlarından olan çürüme problemine çözüm sunabilecek, çevre ve insan sağlığına negatif etkileri azaltabilecek, ağaç malzemenin hizmet ömrünü uzatabilecek mikrokapsüllerin kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır. Örneğin, antibakteriyel etkilerinin olduğu bilinen tesbih ağacı tohumu ekstraktı (neem ekstraktı), MUF ile enkapsüle edilmiş, ardından, kavak odununa batırma yöntemiyle emprenye edilmiş ve sonrasında farklı sıcaklıklar kullanılarak mikroenkapsülasyon işleminin etkinliği incelenmiştir. Çalışmanın sonunda neem ekstraktının MUF ile mikroenkapsüle edilebildiği ve emprenye işlemi sonrası mikrokapsüllerin, odun içinde şekillenmesi için uygulanan sıcaklığın artışıyla nüfuz derinliğinin arttığı, mikrokapsül dağılımının daha yeknesak olduğu belirtilmiştir. Ayrıca bu işlem sonrasında yıkanma ve mantar dayanımının arttığı belirtilmiştir [80]. Son zamanlarda yapılmış olan bir çalışma incelendiğinde, iyi odun koruyucu özelliğe sahip salisilik asitin hem oduna uygulanması zor hem de suda kolayca çözünmediğinden silika ile enkapsüle edildiği, elde edilen bu yeni 0,5 µm - 1 µm boyutlarındaki mikrokapsüller ile odun emprenye edilmiş, sonuç olarak da odundaki retensiyon miktarının arttığı, salisilik asit kapsüllerinin odundan yıkanmasının az

olduğu, odun ile hidrojen bağları yaptığı ve ürüklük dayanımının arttığı görülmüştür [16].

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. MATERYAL

3.1.1. Mikrokapsül Üretiminde Kullanılan Kimyasallar

Kabuk materyali olarak ayarlanabilir hazırlama formülasyonları, düşük maliyeti ve uyumlu yapısı [18], [21], [27], [28], [73] sebebiyle melamin üre formaldehit (MUF) reçinesi tercih edilmiştir. Çekirdek maddesi olarak ise odunu pek çok zararlıya karşı oldukça iyi şekilde koruyan [39], [40], [44] ancak hala yıkanma sorununa çözüm aranan suda çözünen odun koruyucu maddelerden olan borik asit kullanılmıştır.

MUF reçinesi hazırlamada kullanılan melamin ve üre AGT Orman Ürünleri San. Tic. A.Ş firmasından temin edilmiştir. Formaldehit ile mikrokapsül ve MUF reçinesi hazırlama aşamasında pH dengelemek amacıyla kullanılan asetik asit ve trietanolamin TEKKİM Kimya San. ve Tic. Ltd. Şti.'nden, Sodyum Hidroksit ise Merck KGaA'dan temin edilmiştir. Borik asit, TEKKİM Kimya San. ve Tic. Ltd. Şti.'nden temin edilmiştir. Mikrokapsül kabuğu üretiminde kullanılan kimyasallar çizelge 3.1 ve çekirdek malzemesi olarak kullanılan borik asitin özellikleri çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Melamin üre formaldehit hazırlamada kullanılan kimyasalların teknik özellikleri

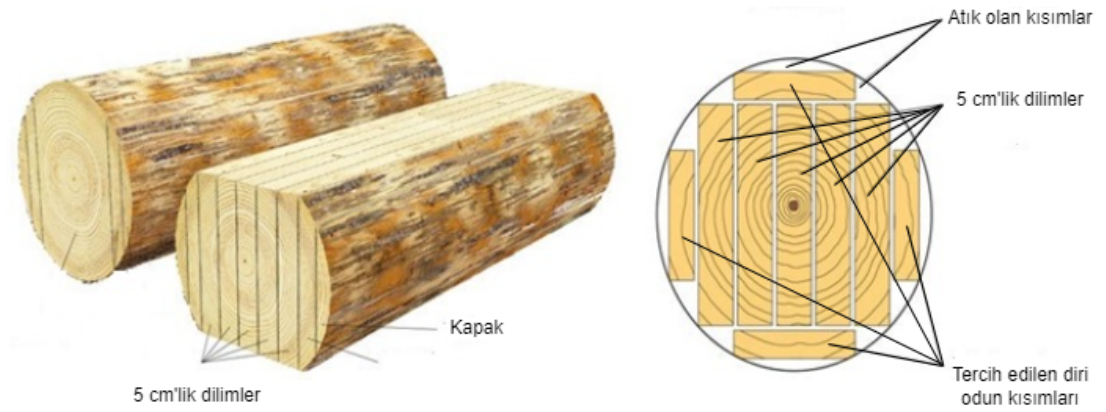
Melamin	Üre	Formaldehit	Trietanolamin
Renk: Beyaz, Saflık: %99,8, Rutubet: %0,02 max, pH: 8,1, Erime nok.: 350-355 °C, Yoğunluk: 800 kg/m ³	Renk: Beyaz, Total nitrojen: kütlece %46, pH: 9,1, Biüre: %0,92	Saflık: %37, stabilizasyon min: %10 metanol, erime: <-15 °C, kaynama: 93-96 °C	M:149,19 g/mol, Erime: 21 °C, Kaynama: 360 °C, Yoğunluk:1,12-1,16 g/cm ³ , diolanamin: <=%10,8, su: <=%0,2

Çizelge 3.2. Mikroenkapsül üretiminde kullanılan çekirdek malzemesinin teknik bilgileri

Ticari adı	Borik Asit
Görünüm	Beyaz pudra
Yoğunluk	1,44 g/cm ³
pH	3,5-5
Kompozisyon	Bor trioksit, Sülfat, Klor, Demir, Sodyum oksit, Kalsiyum oksit, Magnezyum oksit

3.1.2. Ağaç malzeme: Karaçam

Ağaç malzeme olarak karaçam (*Pinus nigra* ssp. *pallasiana* var. *Pallasiana*) kullanılmıştır. Karabük Bölgesinde yaygın olarak yetişen ve endüstriyel olarak yaygın kullanılan Karaçam odunu Karabük Orman İşletmesi Cemaller deposundan 2 m uzunluğunda 24 cm çapında ortalama 10 cm öz odununa sahip tomruk şeklinde temin edilmiştir. Karaçam tomruğu ilk olarak 5 cm kalınlıkta ve 100 cm uzunlukta kereste olarak dilimlenmiş, ardından keresteler oda koşullarında hava kurusu hale gelinceye kadar kurumaya bırakılmıştır. Testlerde kullanılan örneklerin hazırlanmasında kabuğa yakın, diri odun kısımlarından elde edilen keresteler kullanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Kerestelerin hazırlanması

3.1.2.1. Karacamın özellikleri

Karaçam yayılış alanı olarak, Kuzey batı Afrika'da Cezayir ve Fas bölgesinde küçük alanlar halinde; Avrupa'da ise Güney ve Doğu İspanya'dan başlayarak parçalar şeklinde Pireneler, Güney Fransa, Korsika, Güney ve Kuzeydoğu İtalya, Avusturya, Balkanlar ardından Kırım ve Anadolu'da yer alır. Esas yayılışını Anadolu'da gösteren *Pinus nigra* ssp. *pallasiana* 3313 706 hektarlık yayılış alanı ile en geniş yayılışa sahip olan çam türümüzdür. Türkiye'de dört varyetesi bulunmaktadır. Bunlar; Anadolu Karaçamı (*Pinus nigra* ssp. *pallasiana* var. *pallasiana*), Ebe Karaçamı (*Pinus nigra* ssp. *pallasiana* var. *şeneriana*), Büyük Kozalaklı Karaçam (*Pinus nigra* ssp. *pallasiana* var. *yaltirikiana*), Ehrami karaçamı (*Pinus nigra* ssp. *pallasiana* var. *pyramidata*)'dır [81].

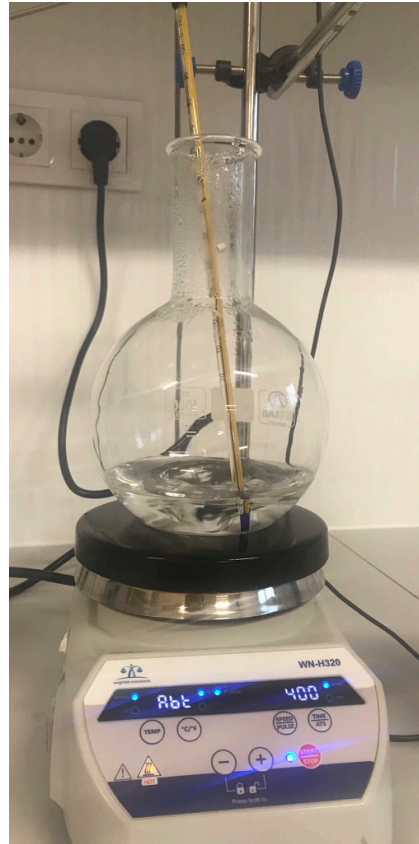
Diri odunu kırmızımsı ve sarımsı, öz odunu ise koyu renktedir. Diri odun yaşlı ağaçlarda dar iken, genç ağaçlarda oldukça geniştir. Karaçamda reçine kanalları diri odunda reçine ile, öz odundakiler ise reçine ve tylosid denilen zarcıklarla tıkalıdır (Göker, 1977). İlkbahar odunu traheidlerinin öz ışını paranzim hücreleri ile karşılaşma yerlerinde geniş pencere şeklinde geçitler bulunmaktadır. Geniş pencere şeklindeki geçitlerin açıklıkları ortalama 26 μ çaptadır. Radyal kesitten, ilkbahar odunu kenarlı geçitlerinin çapları ortalama 22 μ , yaz odunu kenarlı geçitlerinin çapları ortalama 9,55 μ dur. Enine kesitte, boyuna reçine kanallarının çapları ortalama 124 μ , 'dur. 1 mm² deki traheid sayısı ortalama 998 adettir. Teğet kesitte 1cm² ye giren yatay reçine kanalı sayısı 56 adet, tek sıralı öz ışınlarının yüksekliği maksimum 460 μ , 1 mm² deki

öz ışını sayısı 21, 1 mm² deki öz ışını hücre sayısı 188 adettir. Traheid uzunluk, genişlik ve hücre çeper kalınlıkları sırasıyla ortalama 4,20 µm, 48 µm ve 9 µ'dur [82].

3.2. METOD

3.2.1. Melamin üre formaldehit (MUF) reçinesinin hazırlanması

Kabuk materyali olarak kullanılan MUF reçinesinin hazırlanmasında Han vd. [83] tarafından belirtilen metot modifiye edilerek uygulanmıştır. 0,06 L distile su içerisine, 4,16 mol/L üre, 2,05 mol/L melamin ve 0,06 L formaldehit eklenerek karıştırılmıştır. Ardından karışımın pH'ı trietanolamin ile 8~9 civarına ayarlanıp sonra karışım 70°C'ye kadar ısıtılmıştır. Karıştırma işlemi şeffaf bir MUF pre-polimeri elde edilene kadar devam etmiştir (Şekil 3.2). Sonrasında karışım 25 °C'ye soğutulmuştur ve ardından 0,375 L distile su eklenerek kütlece %10'luk MUF pre-polimeri elde edilmiştir.



Şekil 3.2. MUF reçinesinin hazırlanması

3.2.2. Mikrokapsül Üretimi

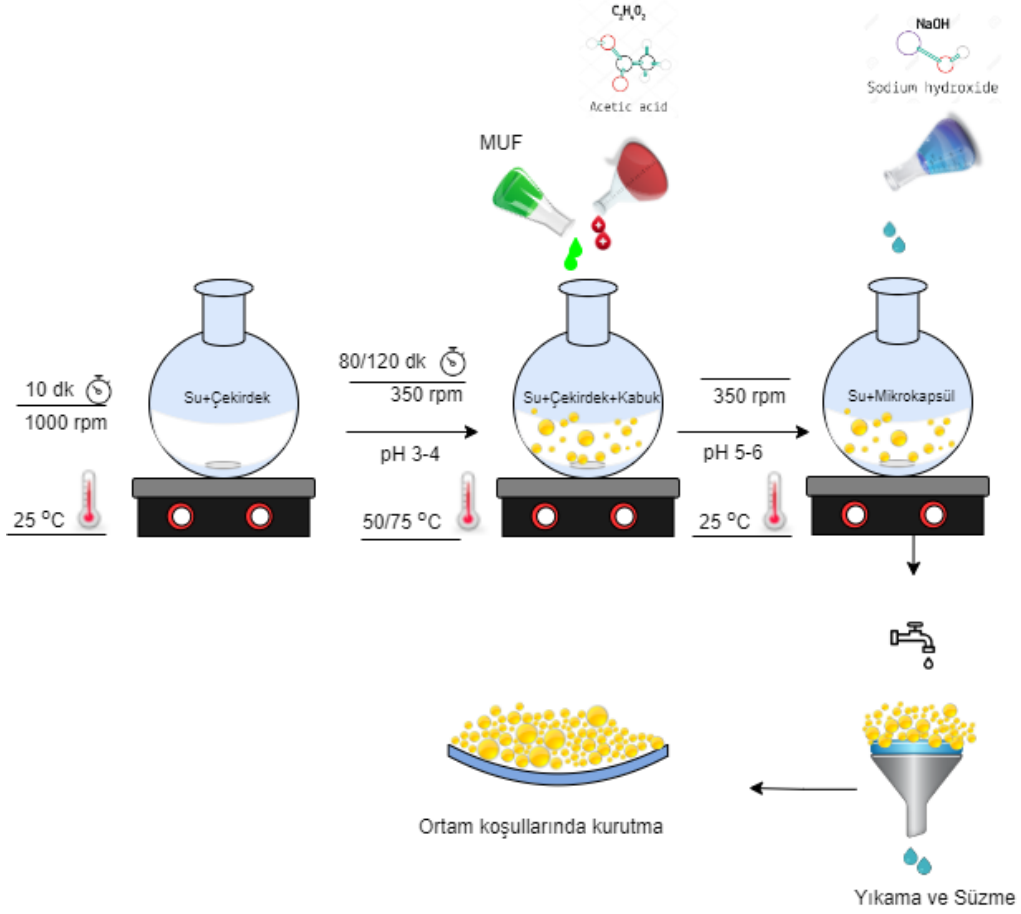
Mikrokapsüllerin üretiminde üç farklı çekirdek:kabuk oranı (2:1, 1:1, 1:2) kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı olarak MUF reçinesinin 75°C'nin altındaki reaksiyon sıcaklığında nispeten daha ince ve gözenekli bir kabuk yapısı oluşturabileceği varsayımıyla [83], [84], 50 °C ve 75 °C tercih edilmiştir. Reaksiyon süresi olarak 80 ve 120 dk kullanılmıştır. Mikrokapsül üretiminde pH (5-6) ve karıştırma hızı (350 devir) sabit tutulmuştur. Mikrokapsüllerin hazırlama deseni Çizelge 3.3. de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Mikroenkapsülasyon parametreleri

Örnek Kodu	Çekirdek / Kabuk oranı	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (dk.)	Son Reaksiyon pH	Karıştırma hızı (rpm)
1-1	2:1	50	120	5-6	350
1-2	1:1	50	120	5-6	350
1-3	1:2	50	120	5-6	350
1-2	1:1	50	120	5-6	350
2-1	1:1	75	120	5-6	350
3-1	1:1	50	80	5-6	350
1-2	1:1	50	120	5-6	350

Mikrokapsüllerin üretiminde, çalışma kolaylığı (düşük sıcaklık ve basit ekipman), net boyut dağılımı ve kararlılığı nedeniyle ticari mikrokapsül üretimi için yaygın kullanılan teknolojilerden biri olan *in-situ* (yerinde) polimerizasyon metodu tercih edilmiştir [42], [50]. Mikrokapsüllerin hazırlanmasında, Wang vd. [85] nin yöntemi modifiye edilerek kullanılmıştır. Her bir mikrokapsül karışımı için ilk olarak 100 ml su içerisine 2:1 ç:k oranı için 50 g, 1:1 ç:k oranı için 37,5 g, 1:2 ç:k oranı için 25 g borik asit ilave edilerek 1000 devirde 10 dakika karıştırılmıştır. Hazırlanan çekirdek malzeme karışımına 2:1 ç:k oranı için 25 g, 1:1 ç:k oranı için 37,5 g, 1:2 ç:k oranı için 50 g MUF eklenmiştir. Elde edilen karışımın pH'ı asetik asit (%20'lik) ile 3~4 olarak ayarlanmıştır. Karışım belirlenen süre (80 veya 120 dk) ve belirlenen sıcaklıkta (50°C veya 75°C) 350 devirde karıştırılmıştır (Şekil 3.3). Elde edilen karışım süzölmüş, kapsüller distile su ile yıkanmıştır (Şekil 3. 4). Filtrelenen kapsüller sabit ağırlığa

ulaşana kadar ortam sıcaklığında kurutulmuştur. Bu kurutulan mikrokapsüller üzerinde karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir.



şekil 3.3. Mikrokapsül üretim şeması



Şekil 3.4. Elde edilen mikrokapsül solüsyonu ve süzülmesi

3.2.3. Mikrokapsülleme Veriminin Belirlenmesi

Mikrokapsüllerin kapsülleme veriminin belirlenmesinde Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizi kullanılmıştır. Analiz için Eskişehir Osman Gazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Perkin Elmer Diamond marka-model diferansiyel tarama kalorimetrisinden faydalanılmıştır (Şekil 3.5). Farklı üretim parametreleri ile elde edilen mikrokapsül ve borik asit tozları %1'lik konsantrasyonda olacak şekilde distile su ile karıştırılarak analiz örnekleri hazırlanmıştır. DSC analizleri, -50 °C ila +80 °C'de nitrojen gazı altında, 10 °C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Mikrokapsüllerin kapsülleme verimleri (η) denklem 3.1 ile hesaplanmıştır [83].

$$\eta = \frac{\Delta H_{m,MC} + \Delta H_{c,MC}}{\Delta H_m + \Delta H_c} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada, $\Delta H_{m,MC}$ ve $\Delta H_{c,MC}$, sırasıyla borik asit/MUF mikrokapsüllerinin erime ve kristalleşme entalpileri, ΔH_m ve ΔH_c sırasıyla borik asidin erime ve kristallenme entalpileridir.



Şekil 3.5. DSC, Perkin Elmer DSC8000, (Eskişehir, Türkiye)

3.2.4. Mikrokapsüllerin Karakterizasyonu

3.2.4.1. Mikrokapsüllerin Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi

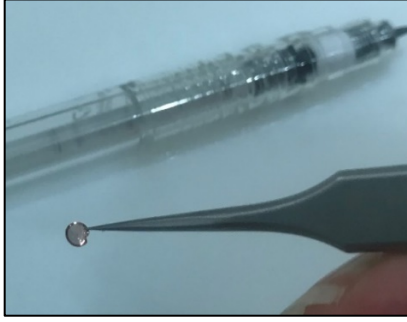
Mikrokapsüllerin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılmıştır. Bu amaçla Karabük Üniversitesi Malzeme Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarında bulunan Carl Zeiss Ultra Plus Gemini Fesem marka taramalı elektron mikroskobundan faydalanılmıştır (Şekil 3.6). Toz halindeki numuneler, üzerinde yapışkan bir kâğıt bulunan grid üzerine serpilmiş, yalıtkan malzemelere uygulanan yöntemle Quorum Q150R-ES marka kaplama cihazında platin ile kaplanmıştır. Bu işlemleri takiben SEM analizleri gerçekleştirilerek belirli alanların mikrografileri alınmıştır.



Şekil 3.6. SEM Carl Zeiss Ultra Plus Gemini (üstte), numunelerin üzerine konulduğu grid (altta) (Karabük, Türkiye)

3.2.4.2. Mikrokapsüllerin İç ve Kabuk Yapısının İncelenmesi

Mikrokapsüllerin iç ve kabuk yapısının ve ayrıca kabuk kalınlığının belirlenmesi amacıyla TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Eskişehir Osman Gazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan JEOL JEM-1220 marka geçirimli elektron mikroskobundan faydalanılmıştır (Şekil 3.7-üstte). TEM incelemeleri için örnek hazırlamada öncelikle mikrokapsül tozu, ultrasonikasyon ile distile su içinde dağıtılmıştır. Dispersiyon, 300 gözenekli Formwar/karbon grid üzerine damlatılmış ve inceleme için kurutulmuştur (Şekil 3.6-altta). Daha sonra TEM incelemeleri gerçekleştirilmiş ve belirli alanlardan mikrografiler alınmıştır.



Şekil 3.7. TEM; JEOL JEM-1220 (üstte), numunelerin üzerine konulduğu formvar grid (altta) (Eskişehir, Türkiye)

3.2.4.2. Partikül Boyut Analizi

Partikül boyut analizi mikrokapsüllerin ortalama boyut dağılımlarını belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Analizler Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan mikrokapsüllerin ortalama tanecik boyutunun belirlenmesinde Malvern marka Mastersizer 3000 model cihaz kullanılmıştır (Şekil 3.8). Cihazda toplam 63 dedektör bulunmaktadır ve 0.01-3500µm aralığında ölçüm yapılabilmektedir. Lazer kırım teknolojisi ile yaş ölçüm yapmaktadır. Tanecik boyutu dağılımının belirlenmesinde optik mikroskop aracılığıyla alınan görüntülerden yararlanılmıştır.



Şekil 3.8. Partikül Boyutu Ölçüm Cihazı, Malvern Mastersizer 3000 (Bartın, Türkiye)

Mikrokapsül boyutlarını tespit etmek için Image J programı kullanılmıştır. Mikrokapsül boyutları bu program ile piksel olarak ölçülerek bu ölçüm uzunluğu daha sonra mikron değerine çevrilmiş ve boyut dağılımı bu değerlerden elde edilmiştir. Her deney seti için toplam olarak 100 adet mikrokapsül çapı ölçümü yapılmıştır.

3.2.5. Optimum mikrokapsüllerin belirlenmesi

DSC, SEM, TEM ve partikül boyutu analizleri sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda yavaş salınım yapabilecek, ağaç malzemenin hücreler arası geçitlerinin birçoğundan geçebilecek boyutlara sahip, boyut spektrumu dar, optimum mikrokapsüller belirlenmiştir. Daha sonraki mantar inhibisyon, emprenye işlemi ve sonrasında yapılacak testlere yalnızca optimum mikrokapsüllerle devam edilmiştir.

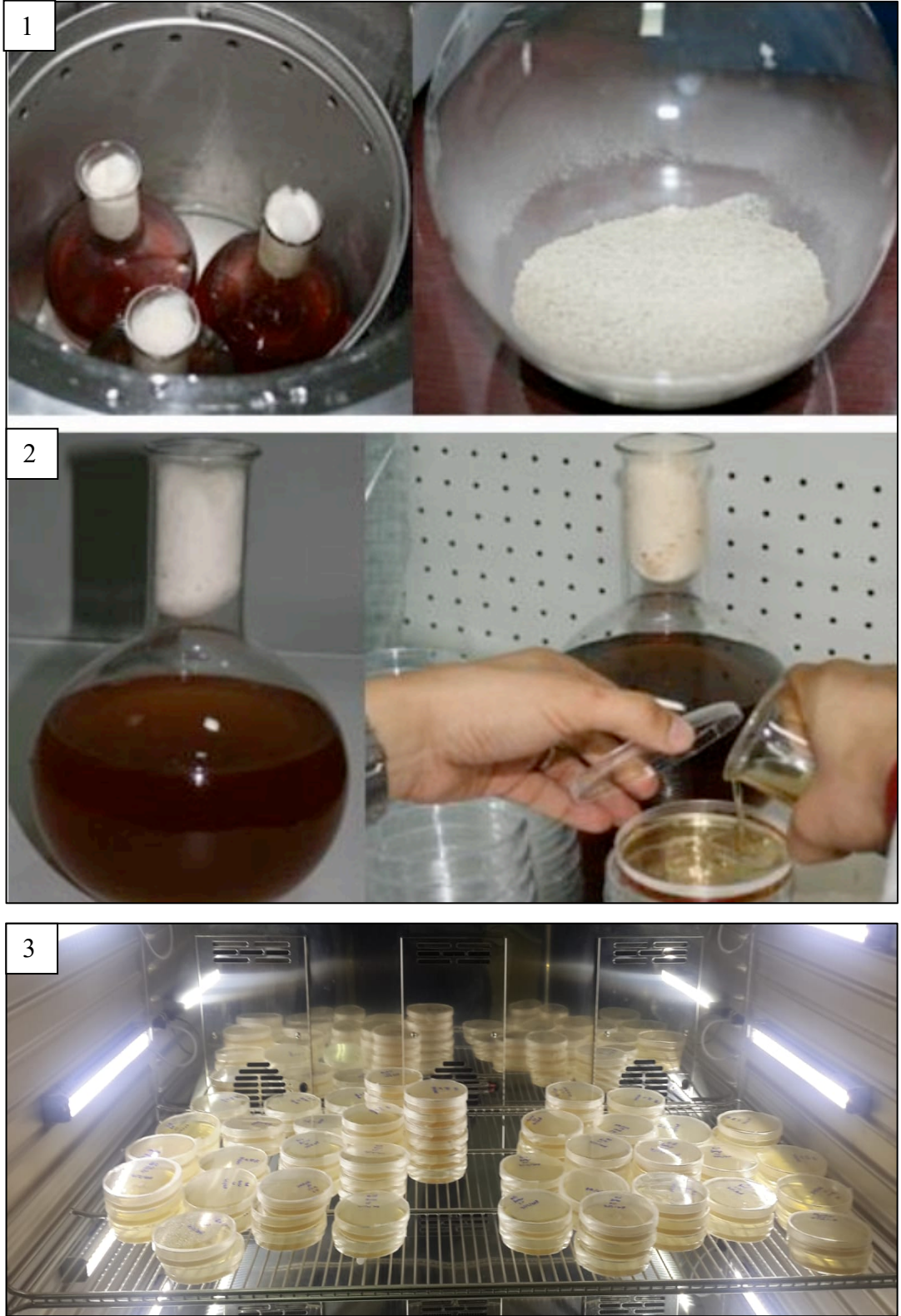
3.2.5. Mikrokapsüllerin Mantar İnhibisyonu Deneyleri

Mikrokapsüllerin mantarlara karşı etkinliği için beyaz çürüklük mantarı *Trametes versicolor* ve esmer çürüklük mantarı *Coniophora puteana* kullanılmıştır. Besi ortamı

hazırlamada patates dekstroz agar (PDA; Merck, Darmstadt, Germany) kullanılmıştır. Bir litrelik besi ortamı için 39 g PDA kullanılmıştır. 1 lt distile su içerisine 39 g PDA eklenmiş ve su içinde tamamen çözününceye kadar karıştırılmıştır. Ardından otoklav içerisinde 121°C sıcaklık ve 103,4 kPa basınç altında 15 dk süre ile sterilize edilmiş ve besi ortamı hazırlanmıştır (Şekil 3.8-1). Steril kabin içerisinde petri kaplarının içerisine her birinde 30 ml olacak şekilde dökülmüş ve optimum mikrokapsüller ve sadece borik asit, her bir petri kabına dökülen besi ortamının %1'i olacak şekilde ilave edilmiş ve donması beklenmiştir (Şekil 3.8-2). Tüm besi ortamlarının donmasının ardından test mantarından alev ile steril edilmiş pens yardımıyla miseller alınıp numune kaplarındaki PDA ortamının tam ortasına bırakılmıştır. Petri kaplarının kapakları kapatılarak parafilm ile sarılmıştır. Mantar miselleri, 25±1°C'de ve %70±2 bağıl nemde 7 ila 8 günlük inkübasyon sonunda kontrol grubu petrilerinin (biyosit içermeyen) kenarlarına ulaştığında test sona erdirilmiştir (Şekil 3.8-3). Tüm testler 3 defa tekrarlanmıştır. Koloni çapı testin sonunda aşağıdaki denklem 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$I, \% = (C - T)/C \times 100 \quad (3.2)$$

Burada; I inhibisyon oranı (%), C kontrol petrisindeki miselyumun koloni çapı (cm), T ise biyosit (mikrokapsül ve sadece çekirdek) içeren petri kaplarındaki miselyumun koloni çapıdır (cm). İnhibisyon oranı %20'den büyük olduğu takdirde, test mantarının inhibe edildiği kabul edilmiştir [86].



Şekil 3.9. Balonlar içerisinde PDA ile besi ortamı hazırlanması (1), petri kaplarına dökülmesi (2) ve aşılama sonrası petri kaplarının iklimlendirme dolabına yerleştirilmesi (3)

3.2.5. Mikrokapsüllerin Ağaç Malzemeye Emprenyesi

3.2.4.1. Emprenye işlemi için ağaç malzeme örneklerinin hazırlanması:

Mikrokapsüllerin emprenyesinde kullanılan ağaç malzeme örnekleri hava kurusu karaçam kerestelerinin diri odun kısmından elde edilmiştir. Yıkanma (19x19x19 mm) ve agar blok (19x19x19 mm) testleri için ortalama hacmi $6.9 \pm 0.2 \text{ cm}^3$ olacak şekilde örnekler hazırlanmıştır. Örneklerin seçiminde budak, reçine ve gözle görülebilecek küf, renk ya da çürüklük mantarı ve öz odun içermemesine dikkat edilmiştir. Keresteden elde edilen her bir örneğin ağırlığı tartılmış ve kaydedilmiştir. Emprenye işlemi için 4 farklı grup (MUF, borik asit, borik asit+MUF ve Mikrokapsül solüsyonu) örnek hazırlanmıştır. Her bir grup 32 adet örnekten oluşmaktadır (16 adet yıkanma, 16 adet kontrol grubu olmak üzere). Gruplamada, örnek grupları içindeki ve arasındaki ağırlık spektrumunun dar olmasına dikkat edilmiştir. Emprenye öncesi tüm örnekler 40° C sıcaklıkta değişmez ağırlığa gelinceye kadar kondisyonlanmış ve emprenye öncesi ağırlıkları (T1) belirlenmiştir.

3.2.4.2. Emprenye işlemi

Emprenye maddesi (MUF, borik asit, borik asit+MUF, mikrokapsül solüsyonu) konsantrasyonlarının belirlenmesinde optimum mikrokapsül kabuk ve/veya çekirdek miktarı esas alınmıştır. Optimum mikrokapsül kabuk ve çekirdek oranını veren solüsyon süzülmeden distile su ile 1000 g'a tamamlanmış ve emprenye maddesi olarak kullanılmıştır.

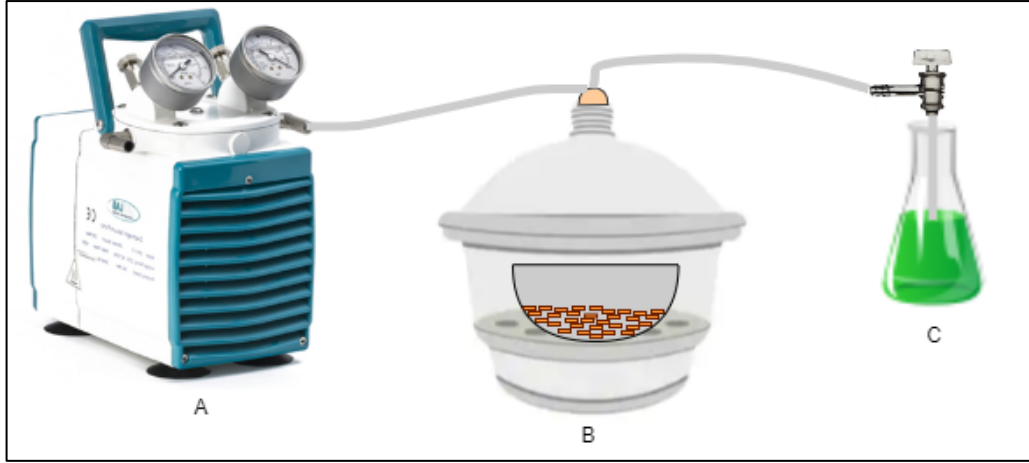
Ağaç malzeme örneklerinin emprenye işlemi Karabük Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Örnekler vakum yöntemiyle emprenye edilmiştir. Çalışmada kullanılan emprenye sistemi Şekil 3.10'da verilmiştir. Hazırlanan emprenye maddeleri, örneklerin içinde bulunduğu behere aktarılmadan önce 30 dakika 660 mmHg vakum uygulanmış ve ardından emprenye maddesi aktarılmıştır. Bu şekilde 30 dk beklenmiş, ardından desikatörden çıkarılan ve emprenye maddesi içine batırılmış vaziyetteki örnekler 15 saat daha bu şekilde

bekletilmiştir. Emprenye işlemi sonunda örnekler, üzerinde kalan fazla maddeler yavaşça silinerek emprenye sonrası ağırlıkları (T2) belirlenmiştir. Retensiyon miktarları denklem 3.3 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$Retensiyon (R), kg / m^3 = \frac{G \times C}{V} \times 10 \quad (3.3)$$

$$G = T2 - T1$$

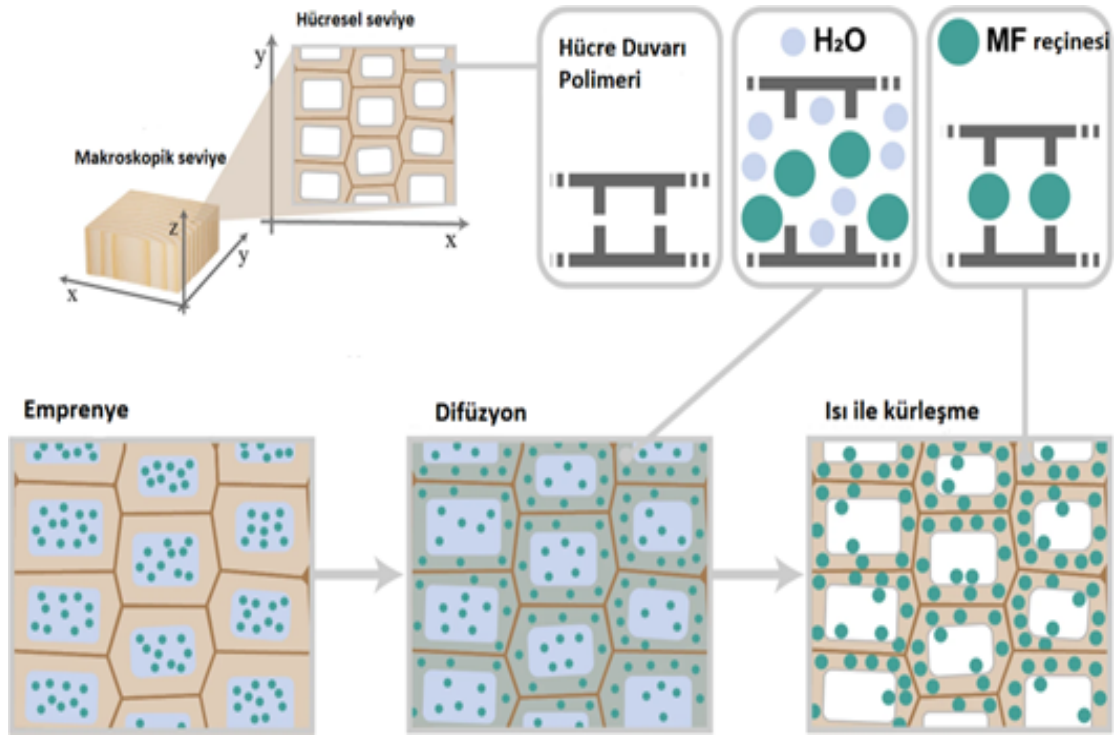
Burada, T2: Örneklerin emprenye sonrası ağırlıkları (g), T1: Örneklerin emprenye öncesi ağırlıkları (g), V: örneğin hacmi (cm³), C: 100 g emprenye sıvısındaki koruyucu katı madde miktarı (konsantrasyon) (%).



Şekil 3.10. Emprenye düzeneği (A) Vakum Pompası, (B) Desikatör, (C) Emprenye kimyasalı

3.2.6. Emprenye İşlemi sonrası örneklerin ısıtılması

Mikrokapsüllerin kabuk materyali olan MUF, ağaç malzeme içinde çoğunlukla ısı ile kürleşerek bağlanmaktadır [87] (Şekil 3.11). Bu nedenle vakumla emprenye işlemi takiben, mikrokapsüllerin ağaç malzeme içinde yeknesak dağılımı ve yeterli nüfuz derinliğinin sağlanması için, örnekler 40°C, 60°C ve 80°C derece sıcaklıkta 5 saat süre ile ısıtılmıştır. Ardından etüv sıcaklığı 40°C derecede sabitlenmiş ve örnekler değişmez ağırlığa gelinceye kadar beklenmiştir.



Şekil 3.11. Mikrokapsüllerin ağaç malzemeye emprenyesi ve ısı ile ağaç malzeme içinde olası yerleşimi [88]

3.3. MİKROKAPSÜLLERİN AĞAÇ MALZEME İÇİNDE YERLEŞİMİNİN İNCELENMESİ

3.3.2. FT-IR Analizi

Emprenye işlemini takiben gerçekleştirilen, ısıtma işleminde kullanılan farklı sıcaklıkların, mikrokapsülün hücre çeperi ile oluşturduğu kimyasal bağlar üzerine etkisi FT-IR analizi ile belirlenmiştir. Bu amaçla Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü'nde bulunan Bruker ALPHA Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopi (ATR-FTIR) mikroskobu kullanılmıştır. FT-IR analizlerinde 40-60 mesh'lik öğütülmüş ağaç malzeme tozları kullanılmıştır. Örneklerin FT-IR spektroskopisi 4 cm^{-1} çözünürlükte, $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu arasında gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. SEM Analizi

Emprenye işlemi sonrası, mikrokapsüllerin ağaç malzeme içindeki mikroskobik düzeydeki yerleşimlerini belirleyebilmek amacıyla Karabük Üniversitesi Malzeme Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarında bulunan Carl Zeiss Ultra Plus Gemini Fesem marka-model taramalı elektron mikroskobundan faydalanılmıştır. Mikrokapsüller ile emprenye edilen ve normal şartlarda bekletilen ağaç malzeme örneklerinden Leica SM200R marka-model mikrotom yardımıyla enine yüzeylerinden 0,8 mm kalınlıkta kesitler alınarak kodlanmıştır. Alınan kesitler yalıtkan malzemelere uygulanan yöntemle Quorum Q150R-ES marka-model kaplama cihazında platin ile kaplanmış ve elektron mikroskobunda incelenmiştir. Emprenye maddesi olarak kullanılan mikrokapsüllerin yerleşimi SEM-Mapping yardımıyla azot elementinin yayılışının haritalamaları ile analiz edilmiştir.

3.3.3. Yıkanma Testi ve ICP Analizi

Yıkanma testi, mikrokapsüller ile emprenye edilen örneklerin yanı sıra kontrol niteliği taşıyan MUF ve borik asit çözeltileri ile de emprenye edilen, ardından son ısıtma işlemine (ısı ile şekillenme) tabi tutulan ve 40°C’de değişmez ağırlığa gelen örnekler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Yıkanma testi AWPA E11-06 standardına benzer şekilde uygulanmıştır. Her bir varyasyon için 16 adet örnek cam bir kavanoz içine yerleştirilmiş ve (her bir örnek için 50 ml olmak üzere) 800 ml saf su içine batırılmıştır. Örneklerin su üzerinde yüzmelerini engellemek amacıyla üzerlerine ağırlık konulmuştur. 6, 24, 48 saat ve sonrasındaki her 48 saatte ve toplam 14 gün boyunca kavanozların içindeki su yenisiyle değiştirilmiştir.

Yıkanma sonucu odun örneğinde kalan bor miktarının belirlenmesi için İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektroskopisi (ICP) ile analizleri gerçekleştirilmiştir. ICP analizleri Eskişehir Osman Gazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Thermo iCAP RQ ICP-MS cihazında kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.12). Katı örneklerin ICP analizi için hazırlanmasında AWPA A21 (2000) standardı esas alınmıştır. Odun örneğindeki bor miktarının belirlenmesi için hem yıkanma işlemine tabi tutulmamış hem de 14 gün sonunda sudan

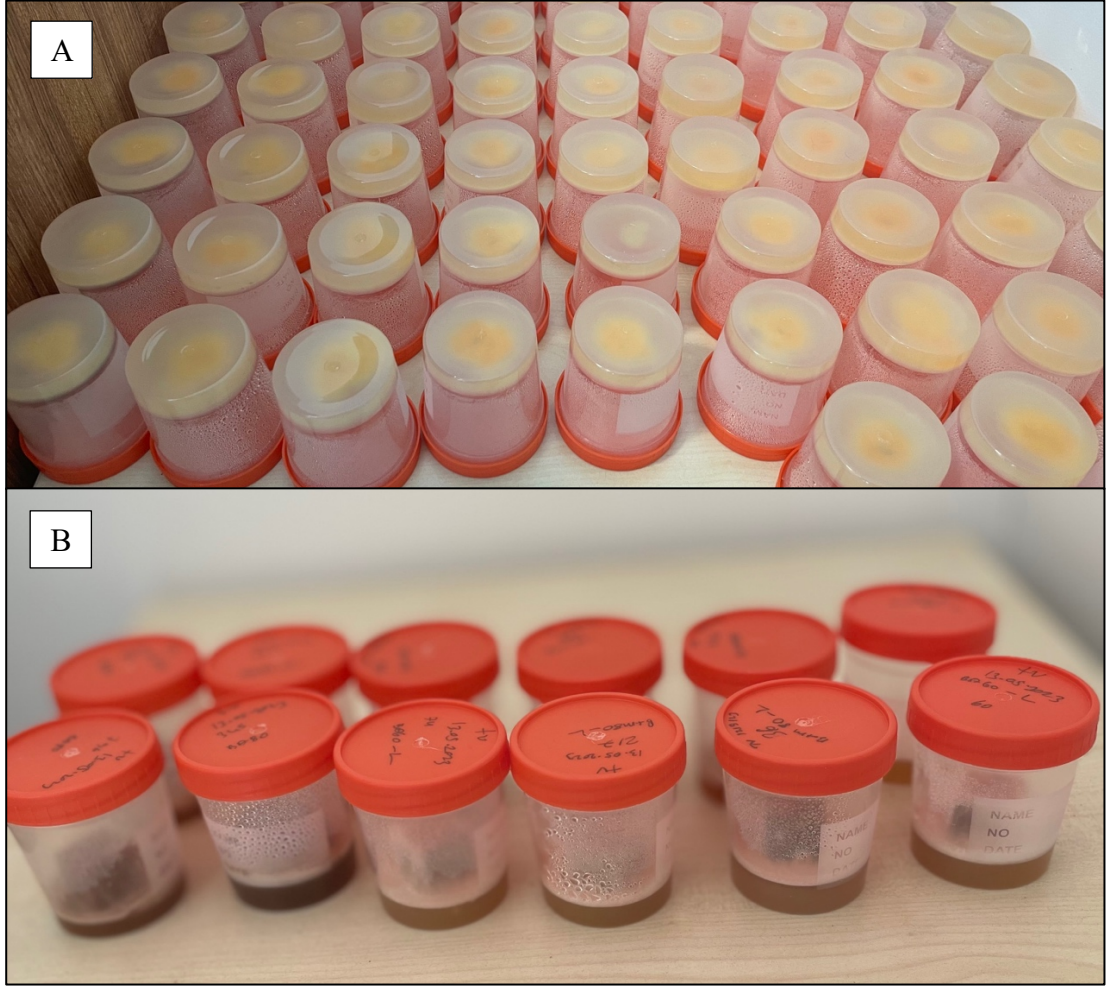
Çıkarılmış rnekler kullanılmıştır. Tüm rnekler 40 C’de kondisyonlanmıştır. Her bir varyasyon için 5’er adet odun numunesi gtlp homojen bir karışım elde edilmiş ve daha sonra nitrik asit ile mikrodalgada yakılarak sıvılaştırılmıştır. Elde edilen sıvılardaki bor miktarı belirlenmiştir.



şekil 3.12. ICP-MS, (Eskişehir, Türkiye)

3.3.4. rrlk Dayanımı

Yıkama testinin ardından kondisyonlanan örnekler rrlk dayanım testi BS-EN 113 standardı modifiye edilerek gerçekleştirilmiştir. rrlk mantarı olarak standartta belirtilen hem iğne yapraklı hem de geniş yapraklı ağaç türü odununa arız olan *Trametes versicolor* mantarı kullanılmıştır.



Şekil 3.13. Çürüklük dayanım testleri

Besi ortamı hazırlamada patates dekstroz agar (PDA; Merck, Darmstadt, Germany) kullanılmıştır. Bir litrelik besi ortamı için 39 g PDA kullanılmıştır. 1 lt distile su içerisine 39 g PDA eklenmiş ve su içinde tamamen çözününceye kadar karıştırılmıştır. Ardından otoklav içerisinde 121°C sıcaklık ve 103,4 kPa basınç altında 15 dk süre ile sterilize edilmiş ve besi ortamı hazırlanmıştır. Steril kabin içerisinde numune kaplarının içerisine her birinde 30 ml olacak şekilde dökülmüştür ve donması beklenmiştir. Tüm besi ortamlarının donmasının ardından test mantarından alev ile steril edilmiş pens yardımıyla miseller alınıp numune kaplarındaki PDA ortamının tam ortasına bırakılmıştır. Numune kaplarının kapakları kapatılarak 5-6 gün inkübe edilmiştir (Şekil 3.1-A). Numune kabı kenarına kadar tüm besi ortamının yüzeyi mantar miselleri ile kaplanınca, odun numunelerinin ortama konulmasına uygun hale gelmiştir.

40°C sıcaklıkta etüv içerisinde değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilerek ilk ağırlıkları (T3) belirlenen odun örnekleri bir kavanoz içerisinde 103,4 kPa basınç altında 121°C’de 20 dk. boyunca buhar ile sterilize edilmiş ardından mantar gelişiminin olduğu numune kaplarına, her kaba bir örnek olacak şekilde dikkatlice yerleştirilmiştir. Yerleştirme işleminin bitiminde bütün kaplar iklimlendirme dolabı içerisinde 25°C sıcaklık ve %70±2 bağıl nemde 8 hafta süre ile bekletilmiştir (Şekil 3.1-B). 8 haftalık inkübasyonun ardından örnekler kaplardan çıkarılarak yüzeydeki miseller yumuşak bir fırça yardımıyla temizlenmiş. Temizlenen örnekler tekrar 40°C sıcaklıkta etüv içerisinde değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilmiş son ağırlıkları (T4) belirlenmiştir. Örneklerde mantar sebebiyle gerçekleşen ağırlık kayıpları denklem 3.4 yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\text{Ağırlık Kaybı (AK), \%} = (T3 - T4)/T3 \times 100 \quad (3.4)$$

Burada; T3: Test öncesi 40°C’deki değişmez ağırlık (g), T4: Test sonrası 40°C’deki değişmez ağırlık (g).

BÖLÜM 4

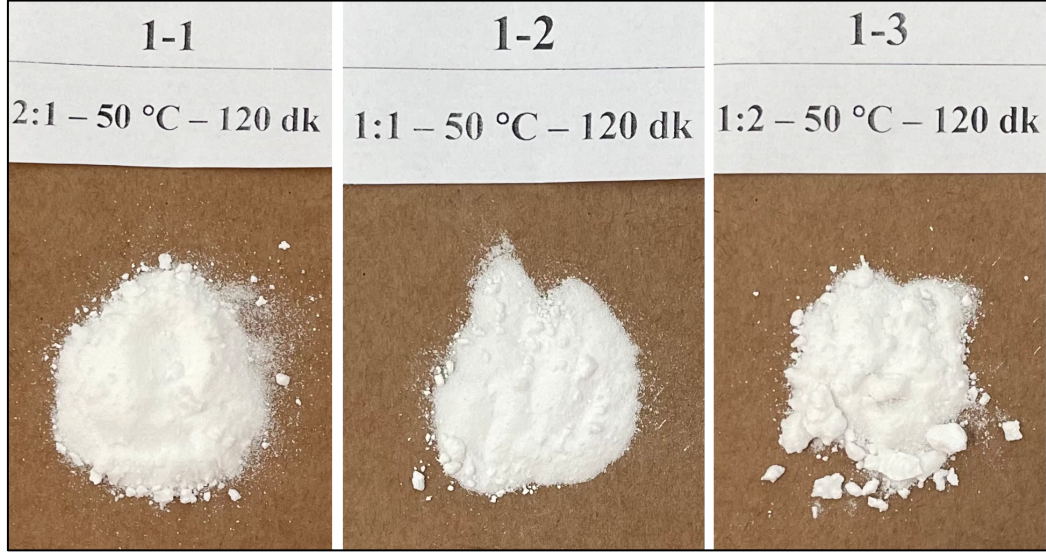
BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmamızın amacı, ağaç malzemeyi mantarlara karşı korumada yaygın olarak kullanılan ancak yıkanma problemi olan borik asidi MUF ile mikrokapsüllemek suretiyle, ağaç malzemeye fikse ederek, yıkanmasını azaltmaktır. Borik asit iyon halinde etkinlik gösterdiğinden, mikrokapsüllerden kimyasalın yavaş salınması gereklidir. Bu nedenle çalışmanın ilk aşamasında, yavaş salınım yapan, ağaç malzemenin hücreler arası geçitlerinin birçoğundan geçebilecek boyutlara sahip, boyut spektrumu dar, optimum mikrokapsül üretim parametreleri belirlenmesi için farklı parametrelerde üretilen mikrokapsüllerin SEM, TEM, partikül boyutu ve DSC analizleri yapılmıştır. Bu analizlere ait bulgular aşağıda verilmiştir.

4.1. BORİK ASİT/MUF MİKROENKAPSÜLLERİNİN KARAKTERİZASYONU

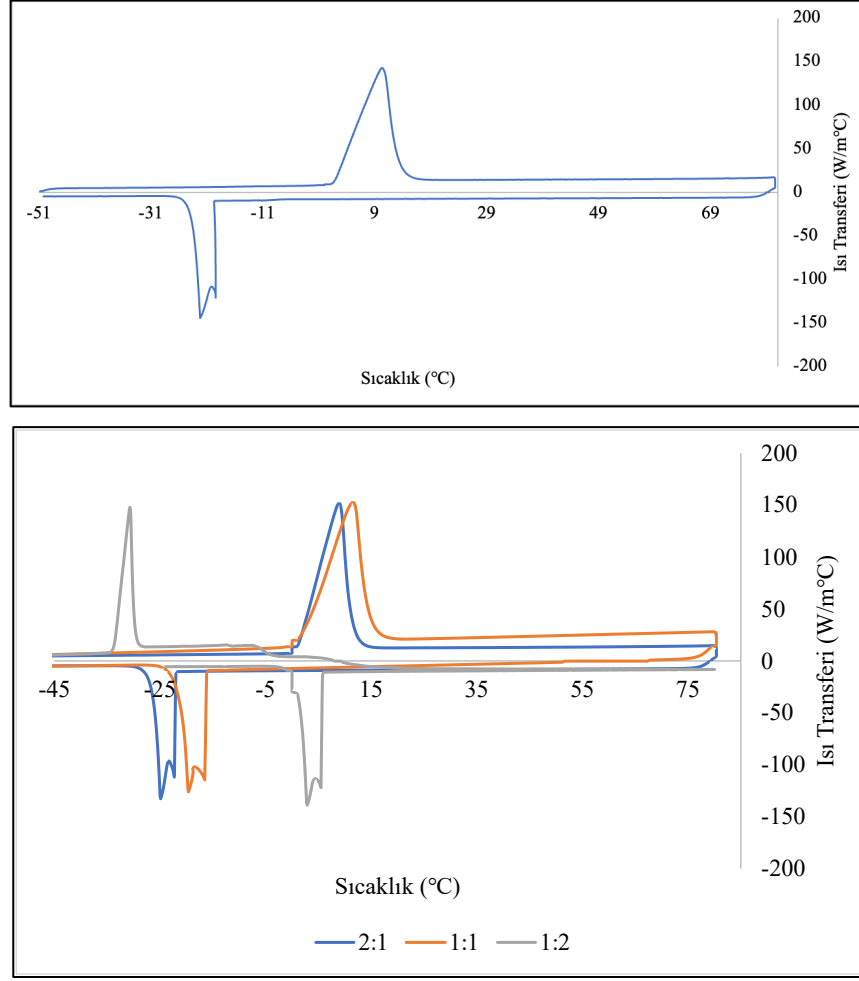
4.1.1. Kabuk/Çekirdek Oranının Mikrokapsüllerin Karakteri Üzerine etkisi

Farklı çekirdek kabuk oranlarına sahip mikrokapsül tozları Şekil 4.1’de görülmektedir. 1:1 çekirdek kabuk oranına sahip kapsül tozlarının daha pudramsı ve ince toz halinde olduğu gözlemlenmiştir. Bu mikrokapsül üretimi sonunda makroskopik olarak yapılan ilk incelemede istenen bir özelliktir. Diğer iki kapsülünde topaklanmış olduğu açıkça görülmektedir. Mikrokapsüllerin kapsüllenme verimleri DSC analizi ile elde edilen erime ve kristallenme entalpileri kullanılarak hesaplanmıştır. Farklı çekirdek kabuk oranlarına sahip mikrokapsüllerin DSC eğrileri Şekil 4.2’de görülmektedir. 1:2, 1:1, ve 2:1 çekirdek-kabuk oranlarında üretilmiş mikrokapsüller için kapsüllenme verimleri sırasıyla %98,01, % 92,84 ve % 99,7 olarak hesaplanmıştır.



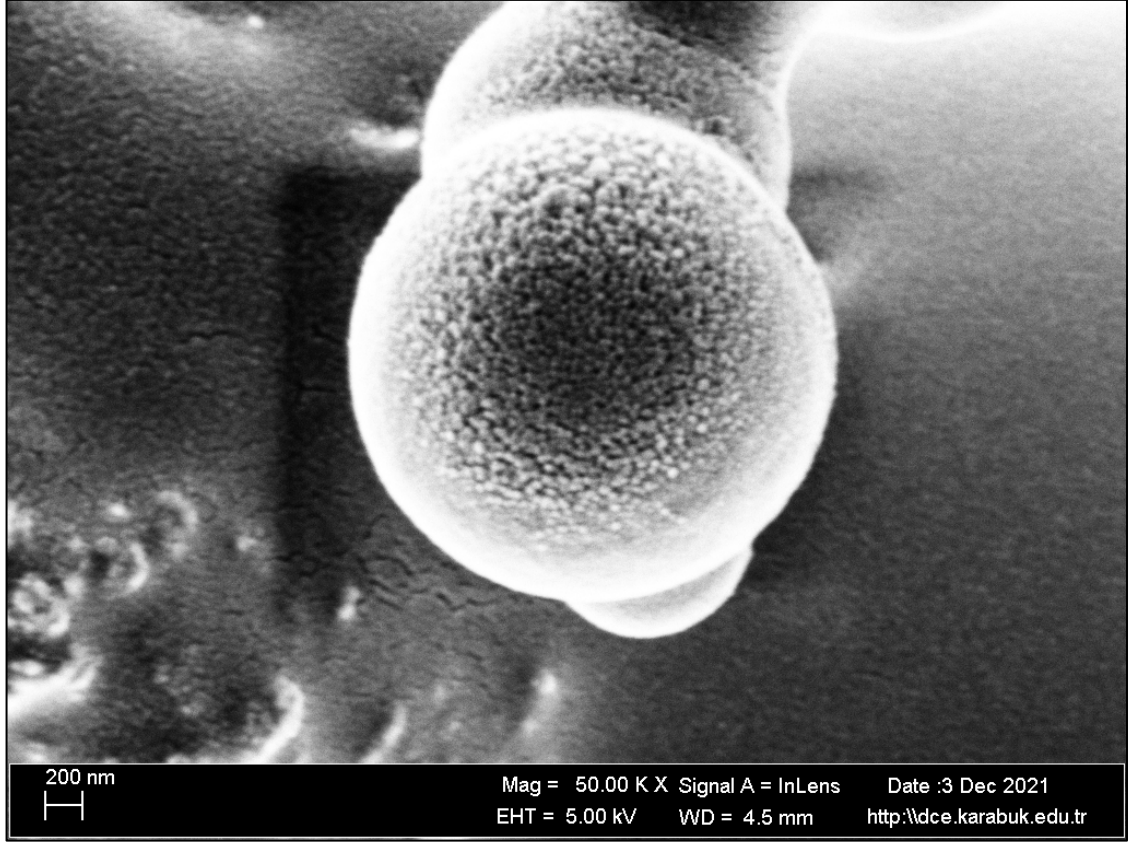
Şekil 4.1. Farklı çekirdek:kabuk oranlarına sahip mikrokapsüllerin kurutulduktan sonraki görünüşleri

DSC analizi sonucunda elde edilen verilere göre borik asitin erime entalpisinin 341,0971 J/g, kristallenme entalpisinin ise -12,3790 J/g olduğu, 1:1 kabuk çekirdek oranına sahip mikrokapsülün erime entalpisinin 314,2179 J/g, kristallenme entalpisinin ise -9,0269 J/g olduğu, 2:1 kabuk çekirdek oranına sahip mikrokapsülün erime entalpisinin 336,4780 J/g, kristallenme entalpisinin ise -14,2915 J/g olduğu, 1:2 kabuk çekirdek oranına sahip mikrokapsülün ise erime entalpisinin 336,9131 J/g, kristallenme entalpisinin ise -8,9431 J/g olduğu belirlenmiştir.



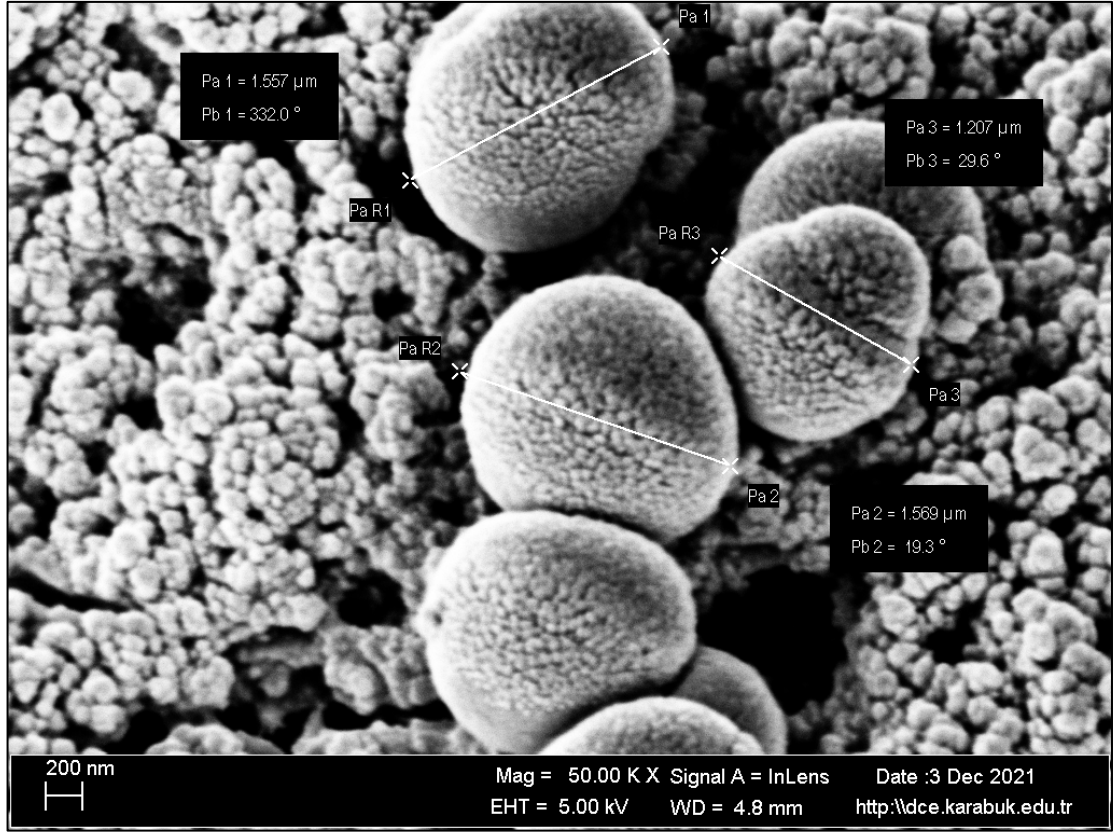
Şekil 4. 2. Borik asit çözeltisi (üstte) ve farklı çekirdek:kabuk oranına sahip mikrokapsül solüsyonuna ait (altta) DSC eğrileri

Farklı çekirdek ve kabuk oranına sahip mikrokapsüllerin SEM mikrografları incelendiğinde, 1:2 ç:k oranına sahip mikrokapsüllerin yapısının küresel olduğu gözlenmiş ancak birtakım kapsüllenmemiş borik asit yığılmalarının (aglomerasyon) olduğu da görülmüştür. Kabuk yapısı gözenekli, boyut spektrumu geniş (0.49 ila 3.82 μm arasında) ve ortalama kapsül boyutu 1,93 μm olmuştur (Şekil 4.3).



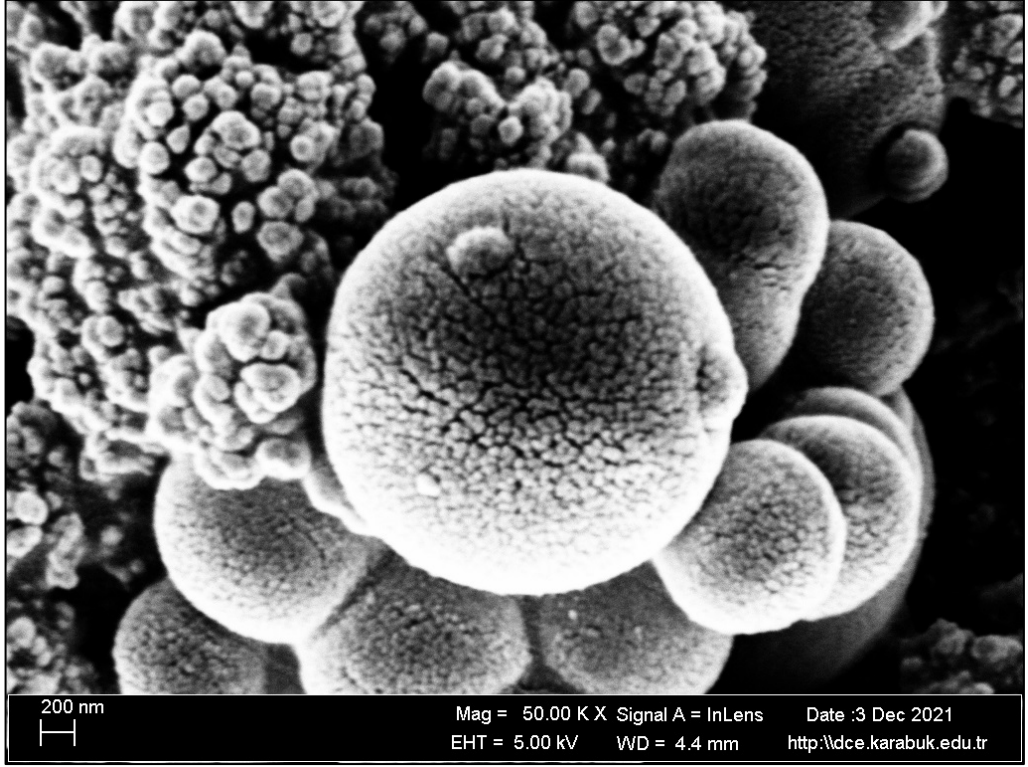
Şekil 4. 3. 1:2 çekirdek:kabuk oranında üretilen mikrokapsül mikrografı

1:1 ç:k oranına sahip mikrokapsüllerin genellikle küresel ve gözenekli bir duvar yapısına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Homojen bir boyut dağılımına sahip olan mikrokapsüllerin boyut spektrumu çoğunlukla dar (0,53-1,90 μm) ve ortalama mikrokapsül boyutunun 1,22 μm olduğu görülmüştür (Şekil 4.4).



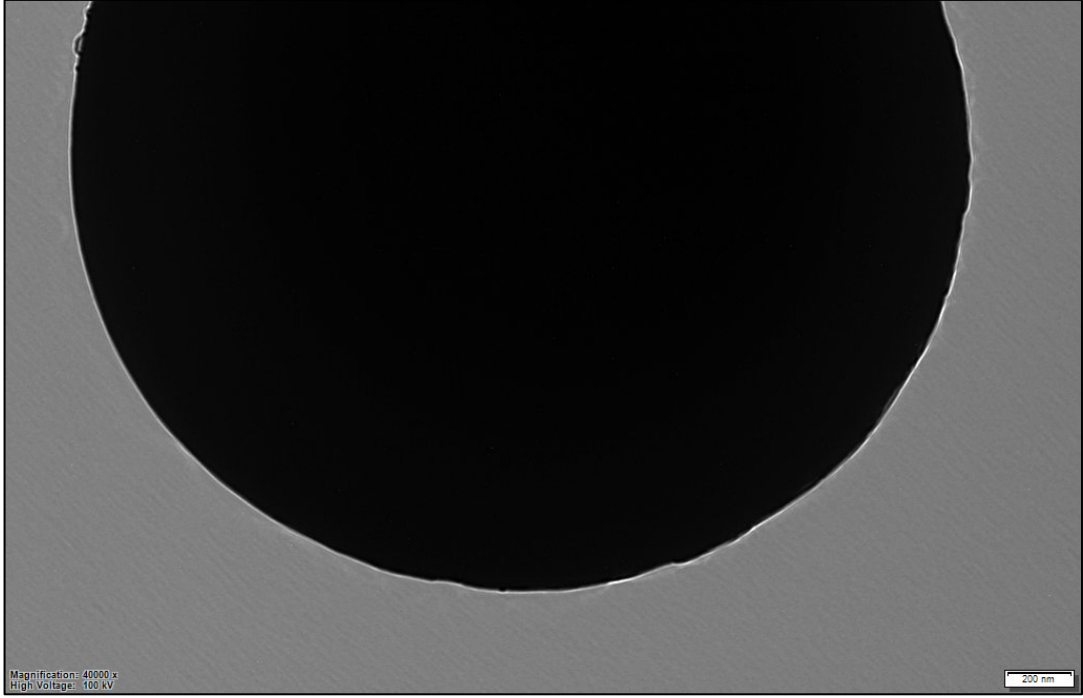
Şekil 4.4. 1:1 çekirdek:kabuk oranına sahip mikrokapsül mikrografı

Çekirdek-kabuk oranı 2:1 olan kapsüller küresel ve duvar yapısının gözenekli olduğu görülmüştür. Kapsül duvar yüzeyinde bazı damlacık formlardaki MUF birikiminin olduğu görülmektedir. Boyut spektrumu geniş (0.25 ila 3.40 m), ortalama mikrokapsül boyutu ise 1,55 µm olmuştur (Şekil 4.5).



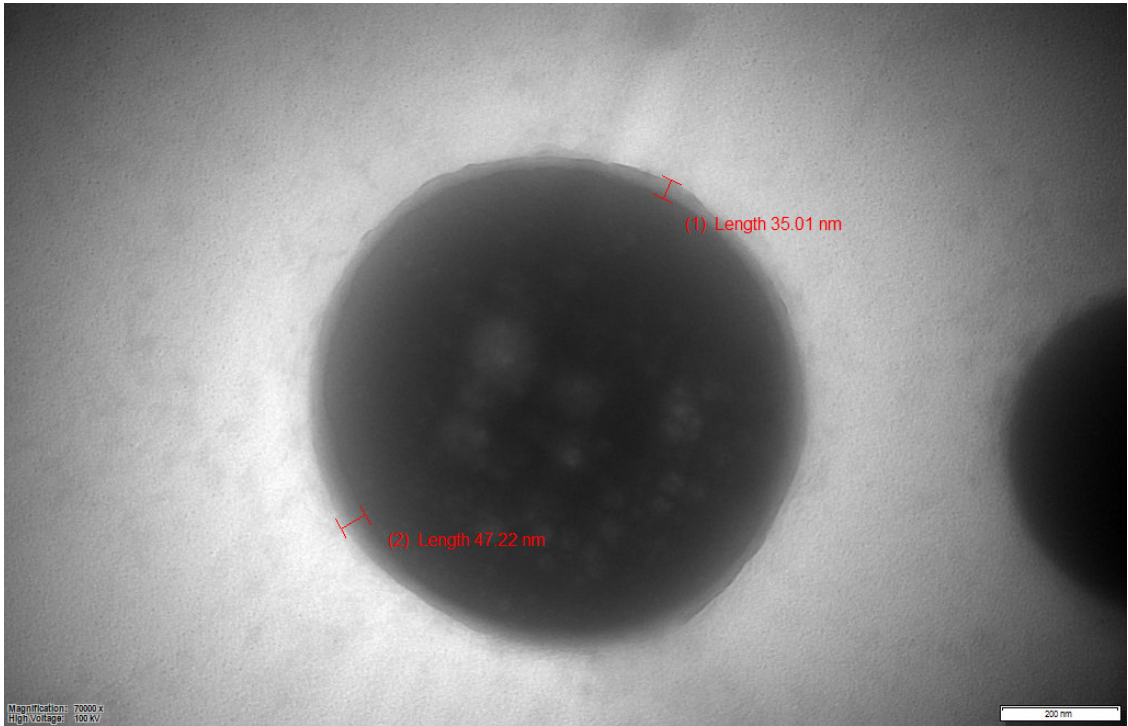
Şekil 4.5. 2:1 çekirdek:kabuk oranına sahip mikrokapsüllerin SEM mikrografı

Farklı çekirdek ve kabuk oranına sahip mikrokapsüllerin TEM mikrografları incelendiğinde, 1:2 oranı incelendiğinde ise oldukça kalın ve yoğun bir kabuğun varlığından söz etmek mümkün olmuştur (Şekil 4.6).



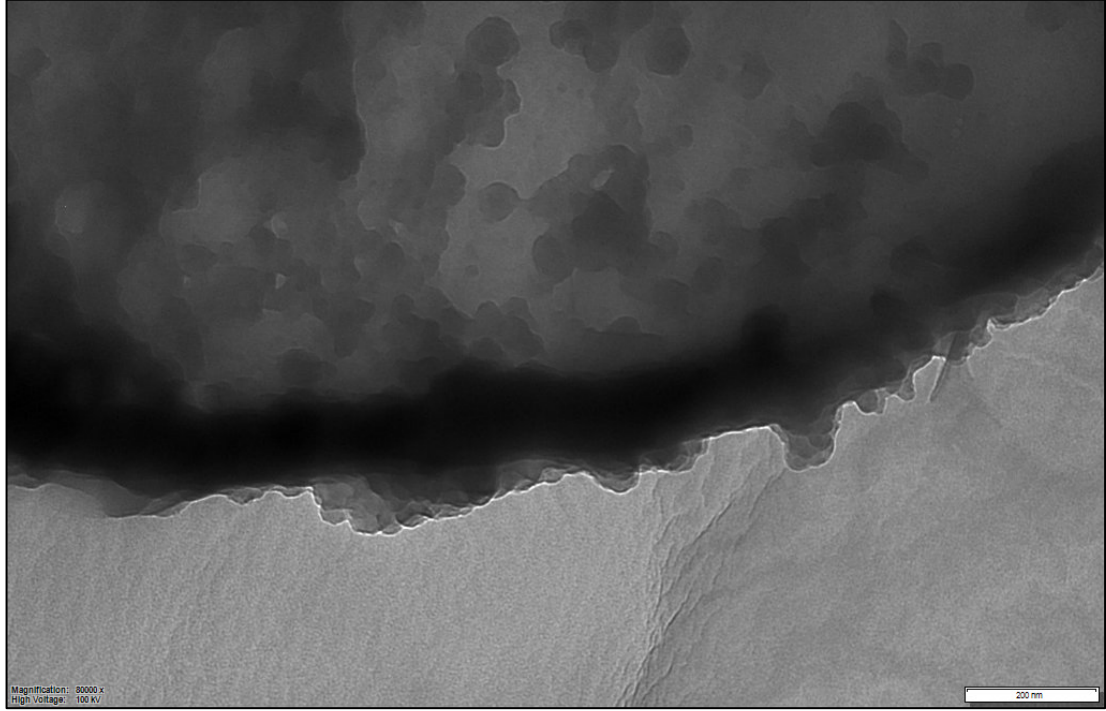
Şekil 4.6. 1:2 çekirdek:kabuk oranına sahip mikrokapsüllerin TEM mikrografi

En optimum katılım oranı olduğu düşünülen 1:1 oranı incelendiğinde ise çeperin ne ince ne kalın poröz bir yapıda olduğu çekirdek maddesinin kapsülün içerisinde dağılmış vaziyette olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. 1:1 çekirdek:kabuk oranına sahip mikrokapsüllerin TEM mikrografi

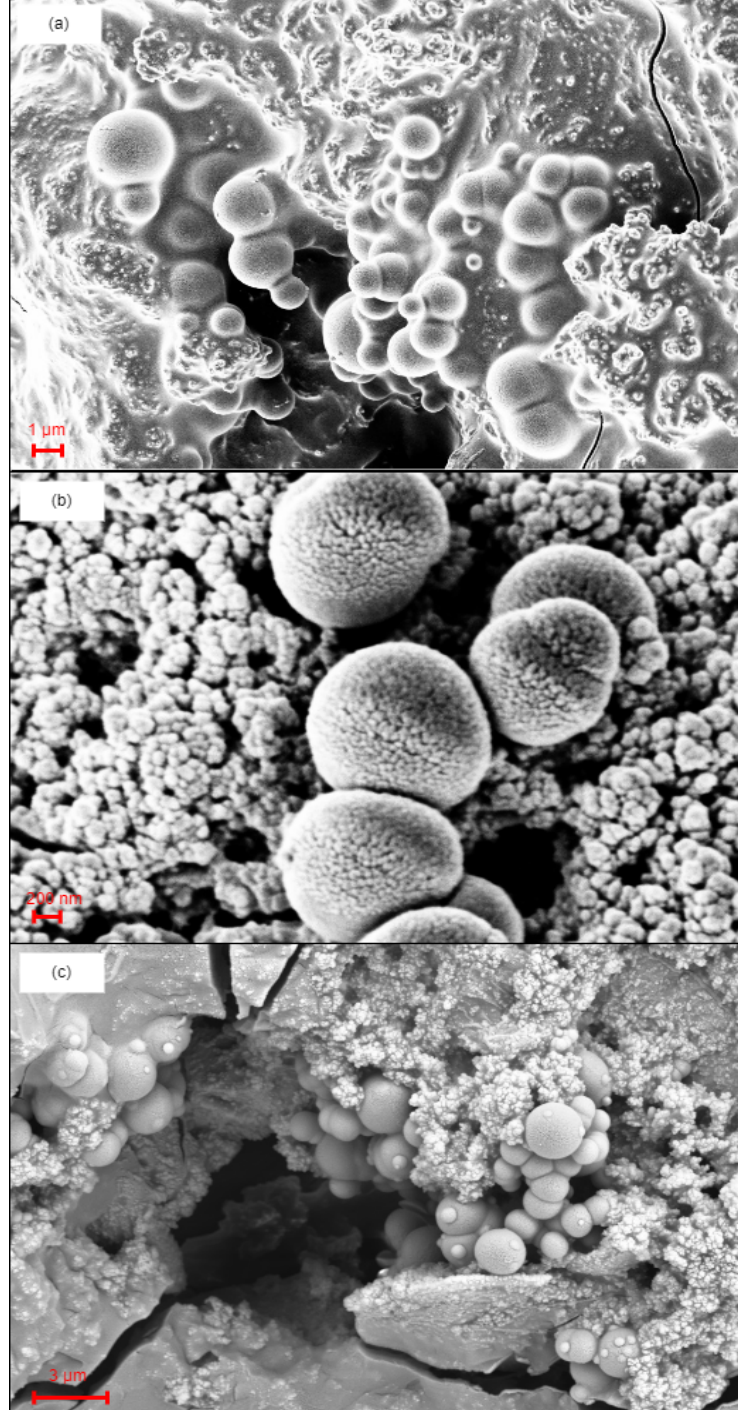
2:1 oranında çekirdek kabuk oranına sahip mikrokapsüller incelendiğinde çekirdek maddesinin fazla kabuk maddesinin az olması sebebiyle mikrokapsüllerin duvarı daha zayıf ve mikrokapsüllerin tam olarak tamamlanmamış olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. 2:1 çekirdek:kabuk oranına sahip mikrokapsüllerin TEM mikrografi

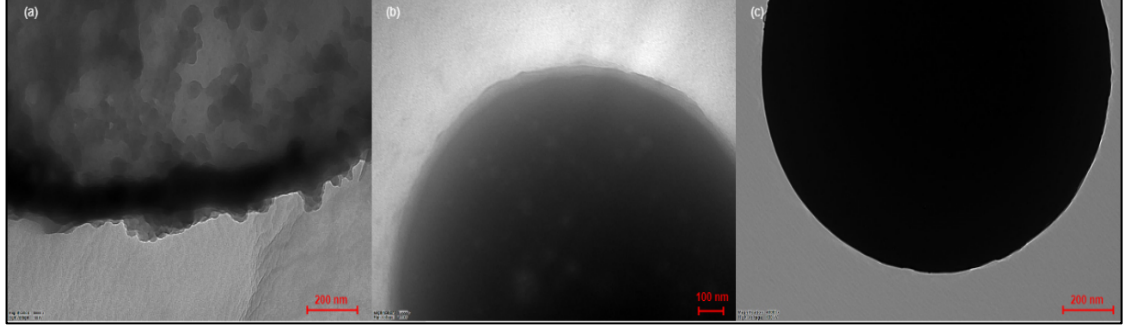
Genel olarak farklı çekirdek ve kabuk oranına sahip mikrokapsüllerin yapısı birlikte değerlendirildiğinde (Şekil 4.9), 1:2 çekirdek-kabuk oranına sahip numuneden daha bireysel ancak 1:1 çekirdek-kabuk oranına sahip numuneden daha az bireysel olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.9-a). Bu aglomerasyon (birikim, toplanma) miktarındaki farklılıklar, kapsülleme verimini de etkilemektedir. Buna paralel olarak Etbach ve diğ. [89] aglomerasyonun gözlemlendiği mikrokapsüllerde verimin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Çekirdek oranının katılım oranının azalması ile çekirdek malzemesinin yüzeyinde fazla MUF kabuğu toplanarak kalın ve pürüzsüz bir kabuk yapısı elde edilmiştir. Bunun tersine, çekirdeğin kabuğa oranla daha fazla olması, daha ince bir kabuk oluşturması nedeniyle mikrokapsüllerin kırılmasına neden olmaktadır. 1:1 çekirdek kabuk katılım oranına sahip mikrokapsüller, dar boyut spektrumları, gözenekli yüzeyleri ve bireysel yapıları nedeniyle optimum mikrokapsül olarak kabul edilmiştir (Şekil 4.9-b). Mikrokapsüllerin yüzey özellikleri, çekirdek-kabuk oranına

göre önemli ölçüde değişim göstermektedir. Kapsül yüzeyinin morfolojisi ve mikro gözenekli yapısı bu oran ayarlanarak kontrol edilebilir [90], [91].



Şekil 4. 9. Çekirdek / kabuk katılım oranının mikrokapsüllerin morfolojisi üzerine etkisi ((a): 1-3, (b): 1-2, (c): 1-1 numaralı numuneler (Reaksiyon sıcaklığı 50 °C ve süresi 120 dk)

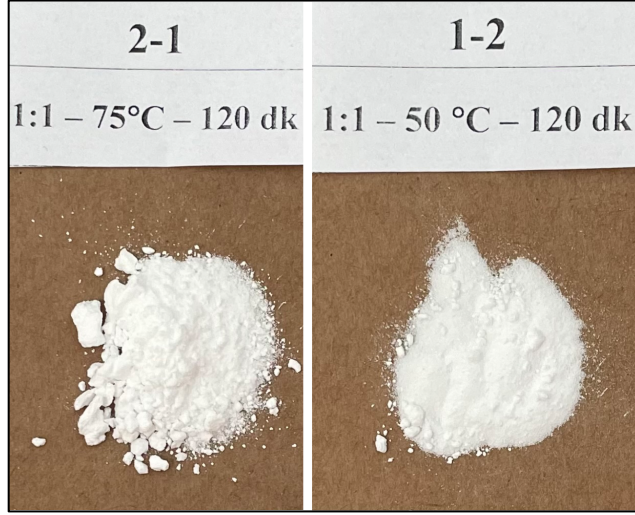
Farklı katılım oranlarında üretilen mikrokapsüllerin iç morfolojisi ve kabuk yapısı TEM ile birlikte incelendiğinde (Şekil 4.10) literatür ile benzer sonuçların elde edildiği ve kabuk maddesinin katılım miktarı arttıkça mikrokapsül kabuğunun kalınlaştığı görülmüştür [91].



Şekil 4. 10. Katılım oranının mikrokapsül kabuk yapısındaki etkisi, (a) 2:1 çekirde:kabuk, (b) 1:1 çekirde:kabuk, (c) 1:2 çekirde:kabuk oranı (50°C reaksiyon sıcaklığı ve 120 dk reaksiyon süresinde üretilmiş mikrokapsüller)

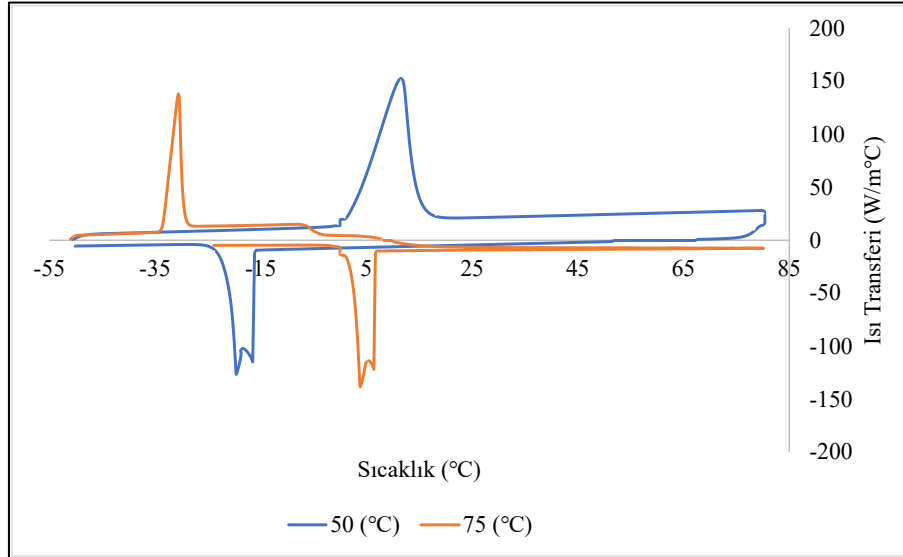
4.1.2. Sıcaklığın Mikrokapsüllerin Karakteri Üzerine etkisi

İki farklı reaksiyon sıcaklığı sonucunda elde edilen mikrokapsül tozlarına ait fotoğraflar Şekil 4.11’de görülmektedir. 50°C sıcaklıkta elde edilen kapsül tozlarının 75°C sıcaklıkta elde edilenlere kıyasla daha pudramsı ve ince toz halinde olduğu görülmektedir. Mikrokapsüllerin kapsüllenme verimleri DSC analizi ile elde edilen erime ve kristallenme entalpileri kullanılarak hesaplanmıştır ve DSC eğrileri Şekil 4.12’de verilmiştir. 50°C ve 75°C reaksiyon sıcaklıklarında üretilmiş mikrokapsüller için kapsüllenme verimleri sırasıyla % 92,84 ve %98,55 olarak hesaplanmıştır.



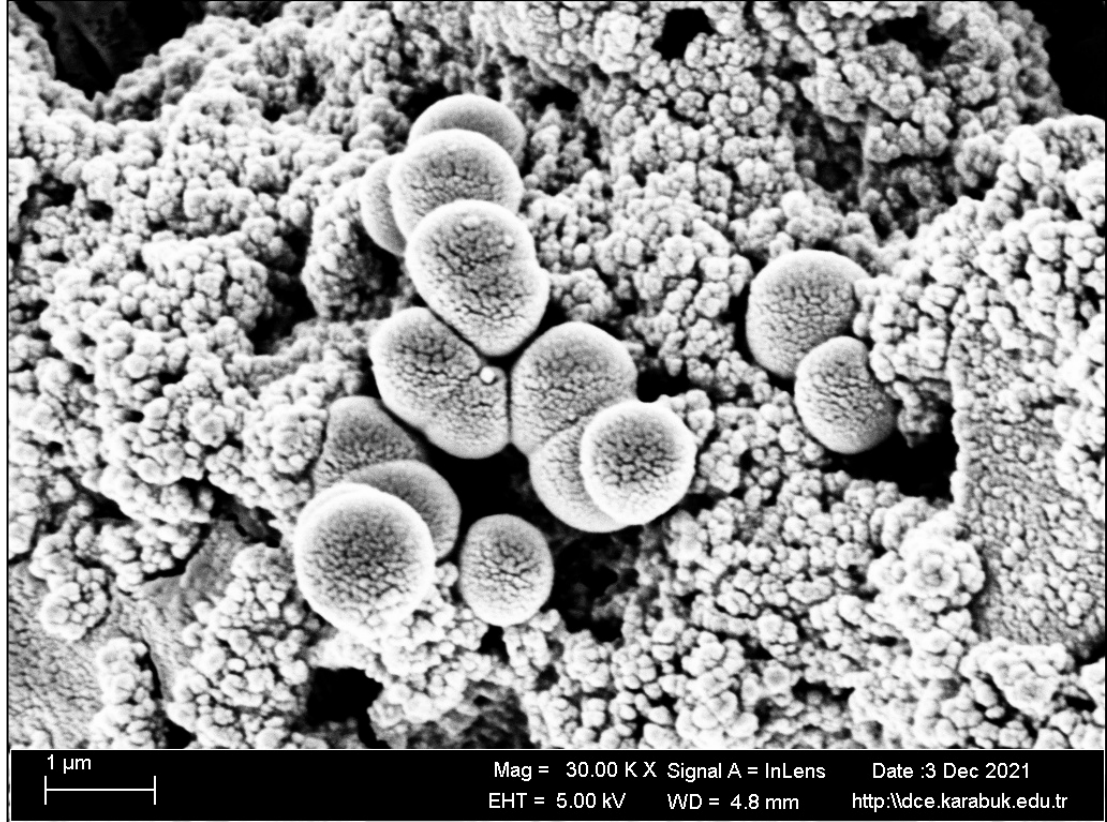
Şekil 4.11. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında üretilmiş mikrokapsüllerin kurutulduktan sonraki görünümü

Reaksiyon sıcaklığı 50 °C olan mikrokapsüllerin erime entalpisi 314,2179 J/g, kristallenme entalpisi ise -9,0269 J/g olurken, reaksiyon sıcaklığı 75 °C olan mikrokapsüllerin erime entalpisi 332,4262 J/g, kristallenme entalpisi ise -8,4619J/g olmuştur.



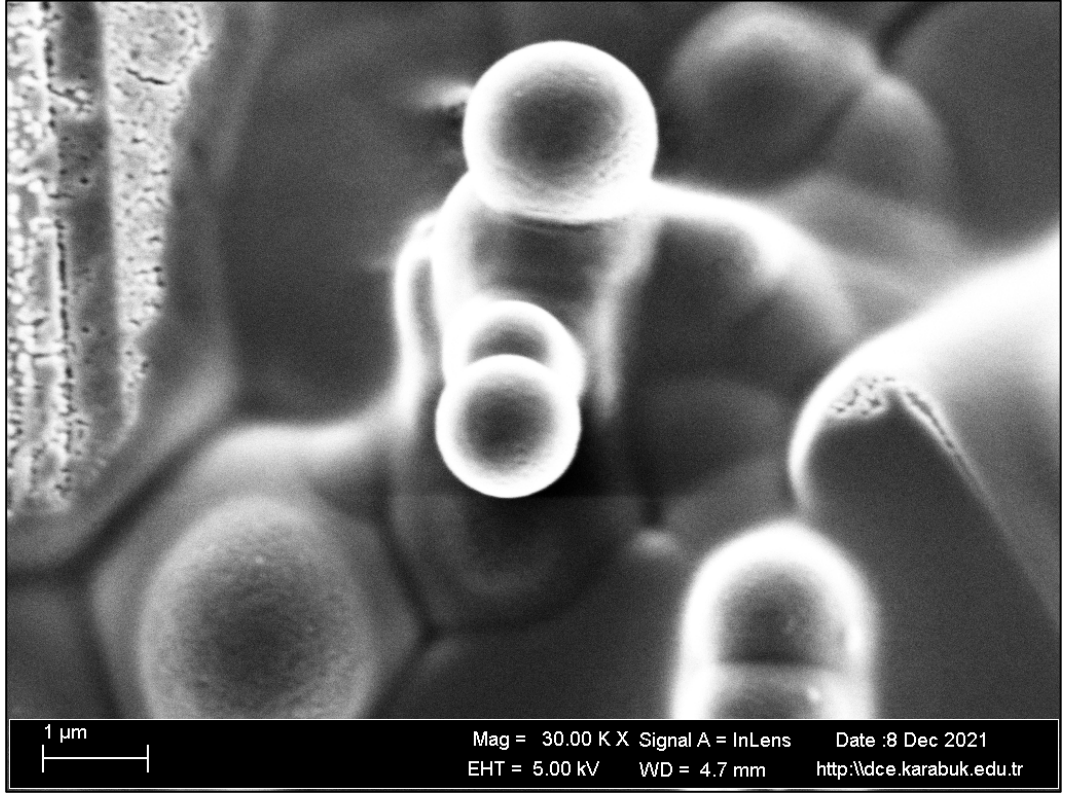
Şekil 4.12. Farklı reaksiyon sıcaklığına sahip mikrokapsül solüsyonlarına ait DSC eğrileri

Şekil 4.13’de 50°C reaksiyon sıcaklığı kullanılarak, üretilen mikrokapsüllerin SEM mikrografı verilmiştir. 50 °C’de üretilen mikrokapsüller gözenekli yüzeyleri ve bireysel yapıları nedeniyle optimum kabul edilmiştir (Şekil 6.2-a). Mikrokapsül boyutları 0,53 ve 1,90 µm arasında değiştiği ve ortalama mikrokapsül boyutunun 1,22 µm olduğu görülmüştür.

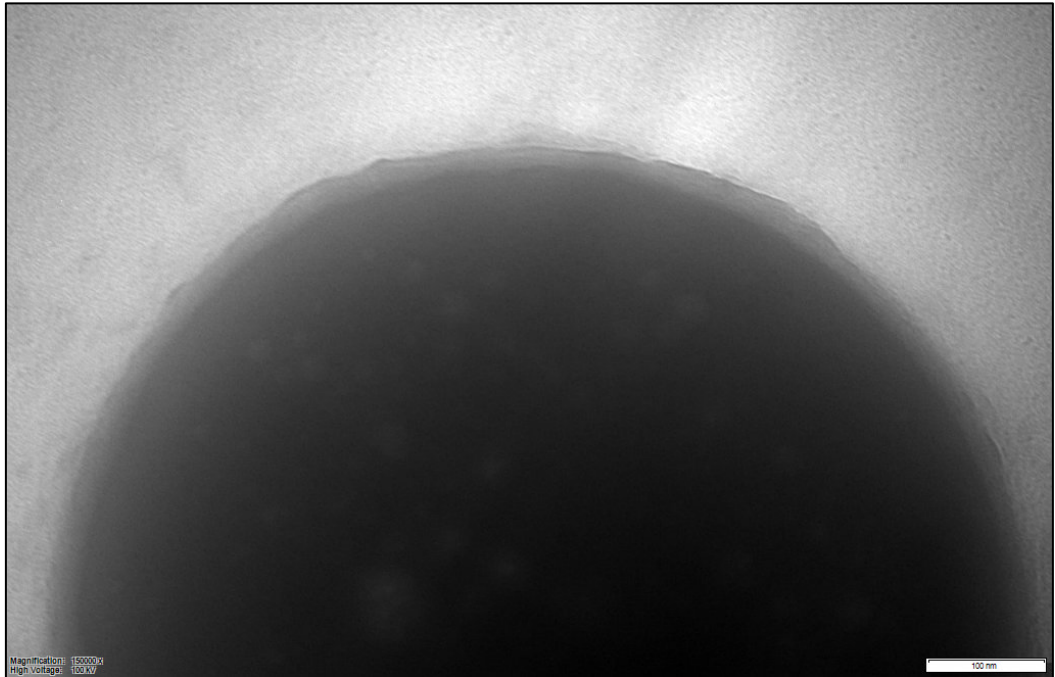


Şekil 4.13. 50 °C reaksiyon sıcaklığında üretilmiş mikrokapsül mikrografı

75°C’de üretilen mikrokapsüllerin kabuk yapısında bulunan MUF’in polimerizasyon reaksiyonunun sıcaklık artışı ile hızlanması mikrokapsüllerin birbirine yapışmasına neden olmuştur (Şekil 4.17-b). 75 °C’de üretilen mikrokapsüllerin dış yüzeyleri daha pürüzsüz olmuştur. Mikrokapsüllerin boyut spektrumu 75 °C’de 0,84 ila 3,51 µm arasında değişmiş ve ortalama mikrokapsül boyutu 1,69 µm olmuştur.

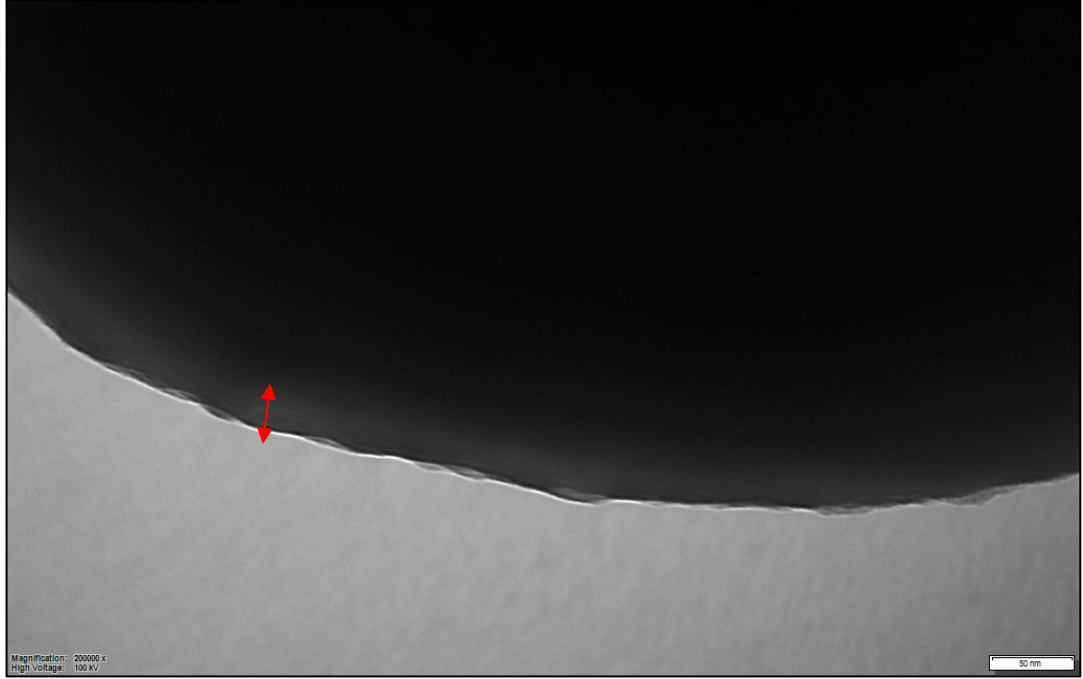


Şekil 4.14. 75°C reaksiyon sıcaklığında üretilmiş mikrokapsül SEM mikrografı



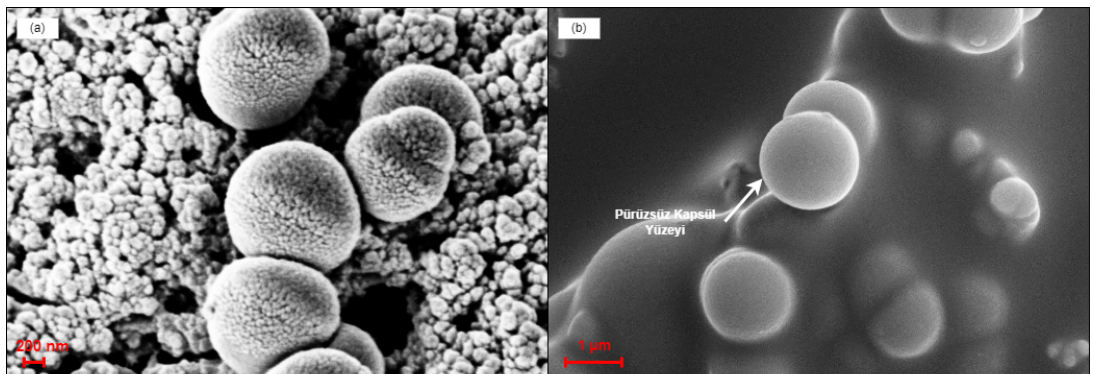
Şekil 4.15. 50°C reaksiyon sıcaklığında üretilmiş mikrokapsül TEM mikrografı

50°C reaksiyon sıcaklığında elde edilmiş mikrokapsüllerin (Şekil 4.15) kabukları ince ve pürüzlü bir yapıdadır. Aynı zamanda dağılmış çoklu çekirdek maddesi içermektedir (Şekil 4.18 a).

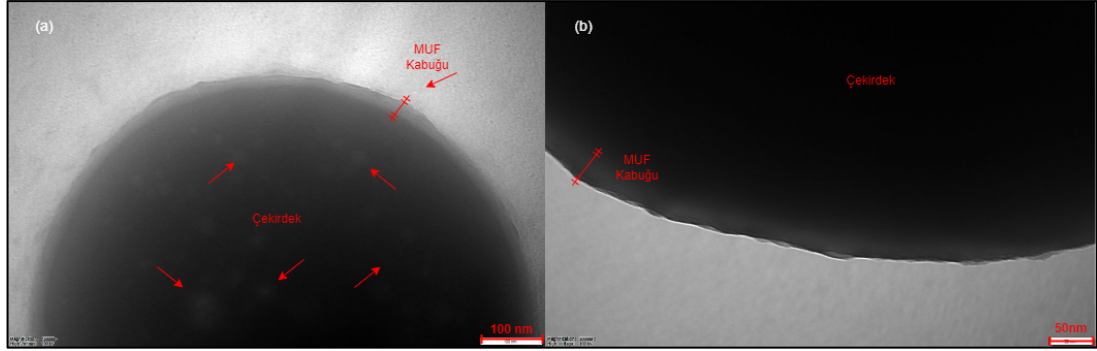


Şekil 4.16. 75°C reaksiyon sıcaklığında üretilmiş mikrokapsüllerin TEM mikrografı

75°C reaksiyon sıcaklığında elde edilmiş mikrokapsüllerin kabuk yapısı incelendiğinde nispeten daha kalın, daha yoğun ve pürüzsüz olduğu görülmüştür (Şekil 4.16).



Şekil 4.17. Reaksiyon sıcaklığının mikrokapsüllerin morfolojisi üzerine etkisi ((a) 75 °C, (b) 50 °C’de elde edilen mikrokapsüller-katılım oranı 1:1 ve reaksiyon süresi 120 dk’da sabit tutulmuştur)

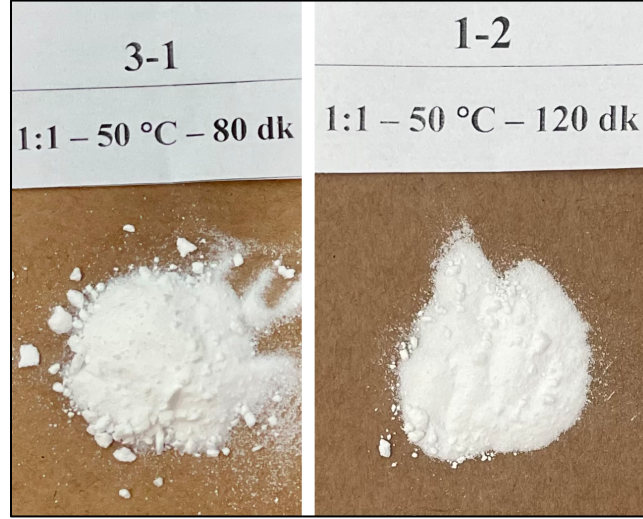


Şekil 4.18. Katılım oranının mikrokapsül kabuk yapısındaki etkisi, (a) 2:1 çekirde:kabuk, (b) 1:1 çekirde:kabuk, (c) 1:2 çekirde:kabuk oranı (50°C reaksiyon sıcaklığı ve 120 dk reaksiyon süresinde üretilmiş mikrokapsüller)

Her iki reaksiyon sıcaklığında elde edilmiş mikrokapsüller kıyaslandığında 50°C’de elde edilen kapsüllerin kabuğunun daha pürüzlü ve ince bir yapıya sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.18). Literatür incelendiğinde, sıcaklık artışı ile mikrokapsül kabuğunun kalınlaştığı ve yoğunlaştığı görülmüştür [83].

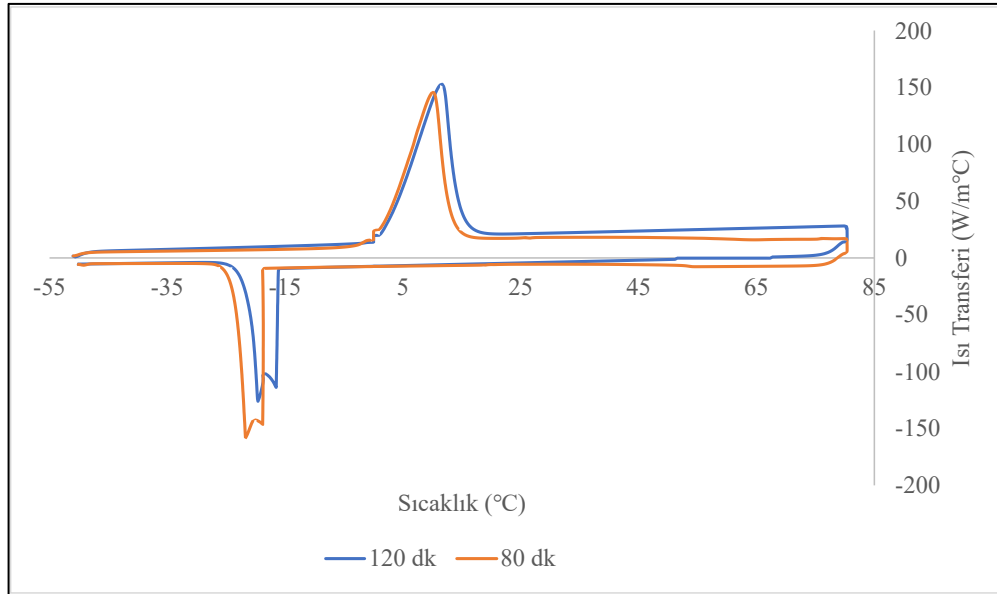
4.1.3. Sürenin Mikrokapsüllerin Karakterizasyonu Üzerine etkisi

Farklı reaksiyon süreleri sonucunda elde edilen mikrokapsül tozlarına ait fotoğraflar Şekil 4.19’da verilmiştir. 80 dk sonunda elde edilen kapsül tozlarının 120 dk sonunda elde edilenlere oranla daha kalın ve büyük partiküller şeklinde olduğu görülmektedir. Mikrokapsüllerin kapsüllenme verimleri DSC analizi ile elde edilen erime ve kristallenme entalpileri kullanılarak hesaplanmıştır. Yine bu mikrokapsüllere ait DSC eğrileri Şekil 4.20’de verilmiştir. 80 dk ve 120 dk reaksiyon sürelerinde üretilmiş mikrokapsüller için kapsüllenme verimleri sırasıyla %98,89 ve %92,84 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.19. Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilmiş mikrokapsüllerin kurutulduktan sonraki görünümü

Reaksiyon süresi 120 dk olan mikrokapsüllerin erime entalpisi 332,4262 J/g, kristallenme entalpisi ise -8,4619J/g iken, reaksiyon süresi 80 dk olan mikrokapsüllerin erime entalpisi 328,8293 J/g, kristallenme entalpisi ise -3,7667 J/g olmuştur.

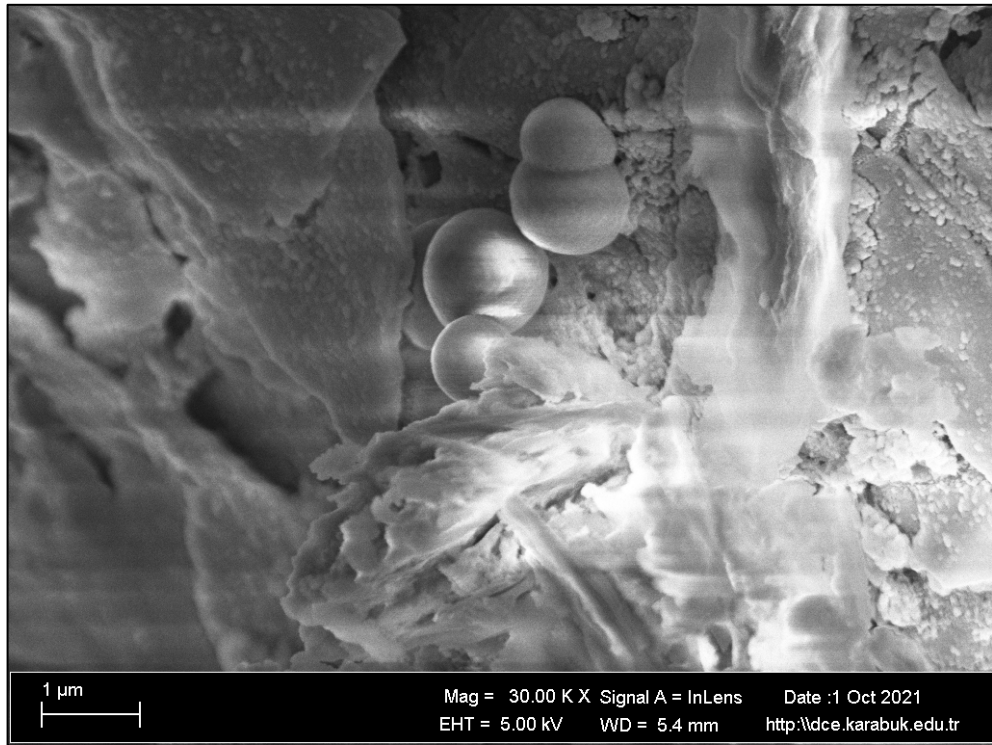


Şekil 4.20. Farklı reaksiyon süresine sahip mikrokapsül solüsyonlarına ait DSC eğrileri

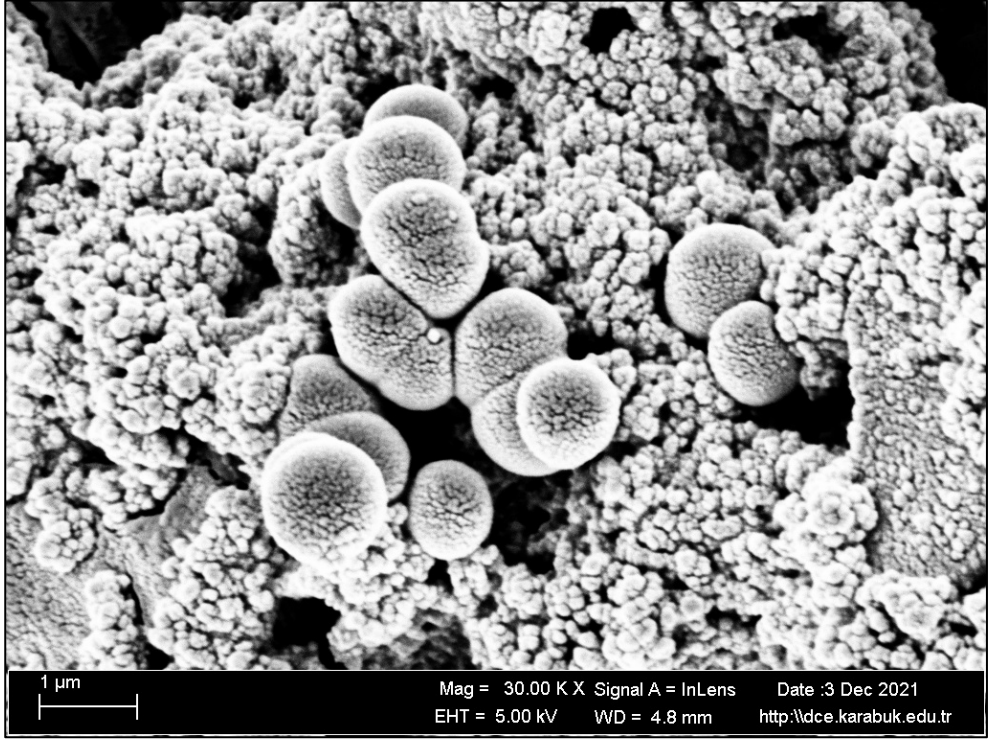
Reaksiyon süresi mikrokapsüllerin özellikle de kabuk yapısı üzerinde önemli etkiye sahiptir. Reaksiyon süresi 80 dk olarak belirlenen MC'ler küresel bir yapıya sahip ancak dış yüzeyi (kabuk) pürüzsüz bir yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Boyut spektrumu dar (0.39 ila 1.72 μm) ve ortalama mikrokapsül boyutu 0.90 μm olmuştur (Şekil 4.21).

120 dk sonunda elde edilen MC'ler genellikle küresel olmuş ve gözenekli bir duvar yapısına sahiptir. Boyut spektrumu geniş (0,84 ila 3,51 μm) ve ortalama kapsül boyutununun 1,21 μm 'ye sahip olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.22).

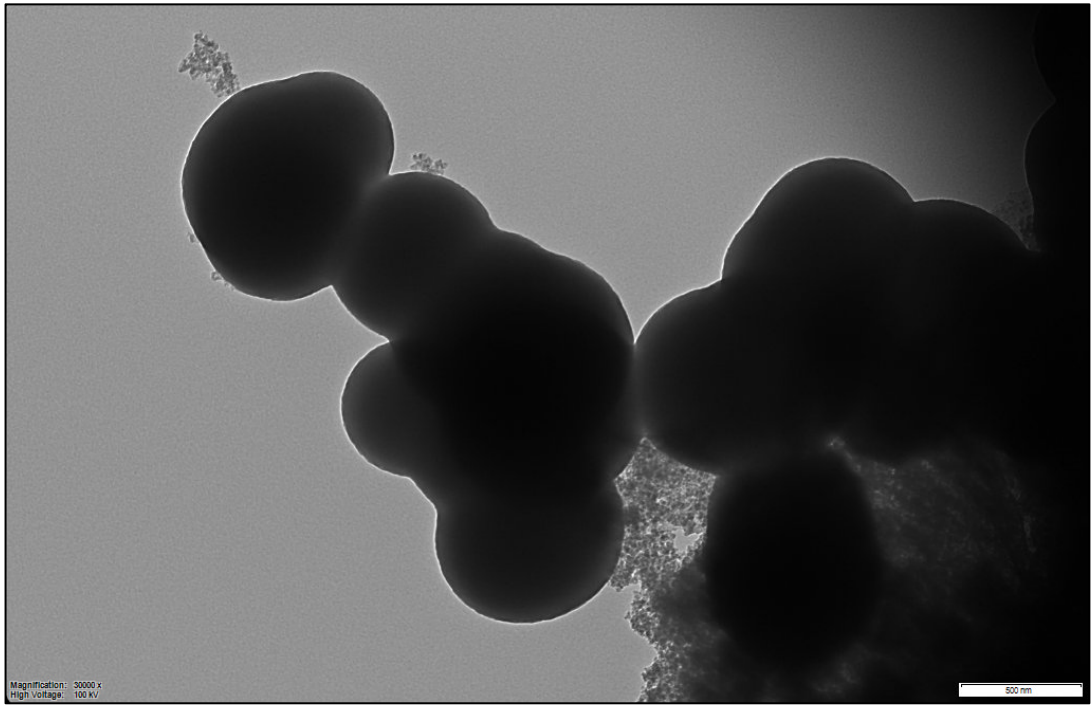
80 dk reaksiyon süresi sonunda elde edilen mikrokapsüllerin daha düzensiz bir kabuk yapısına sahip olduğu, kabuğun belli belirsiz olduğu görülmektedir (Şekil 4.23). 120 dk reaksiyon süresi sonunda elde edilen mikrokapsüllerin iç kısmındaki çekirdek maddeleri daha belirgin bir şekilde gözlemlenmektedir (Şekil 4.24).



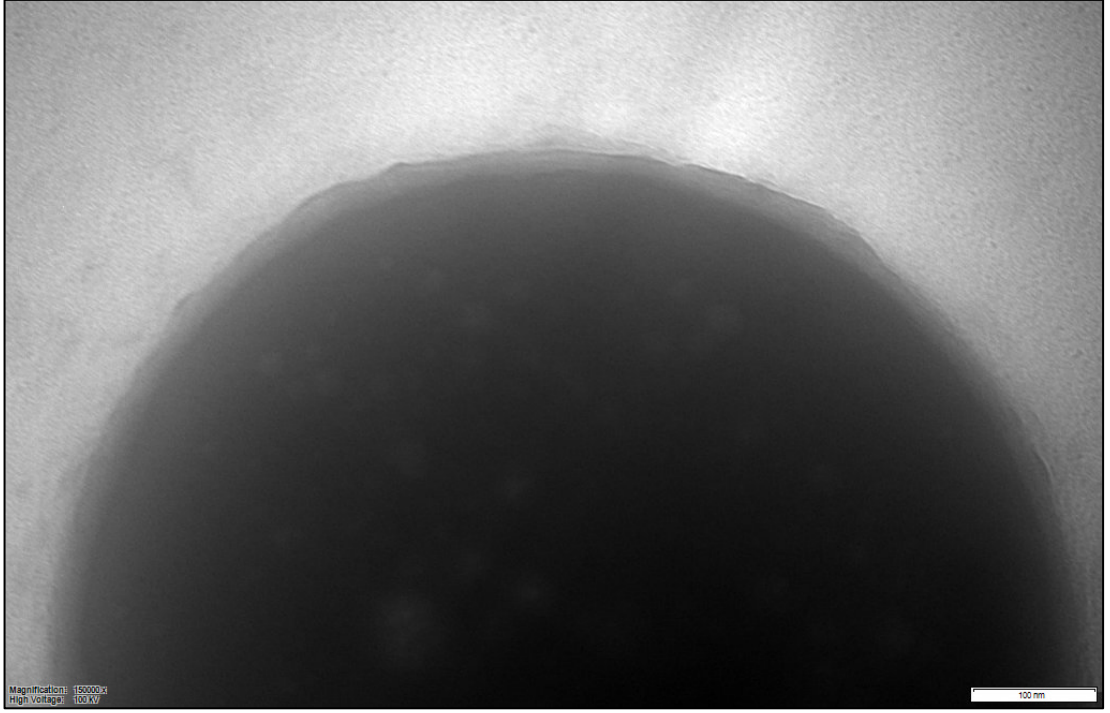
Şekil 4.21. 80dk reaksiyon süresinde üretilen mikrokapsüllerin SEM mikrografı



Şekil 4.22. 120 dk reaksiyon süresinde üretilen mikrokapsüllerin SEM mikrografi

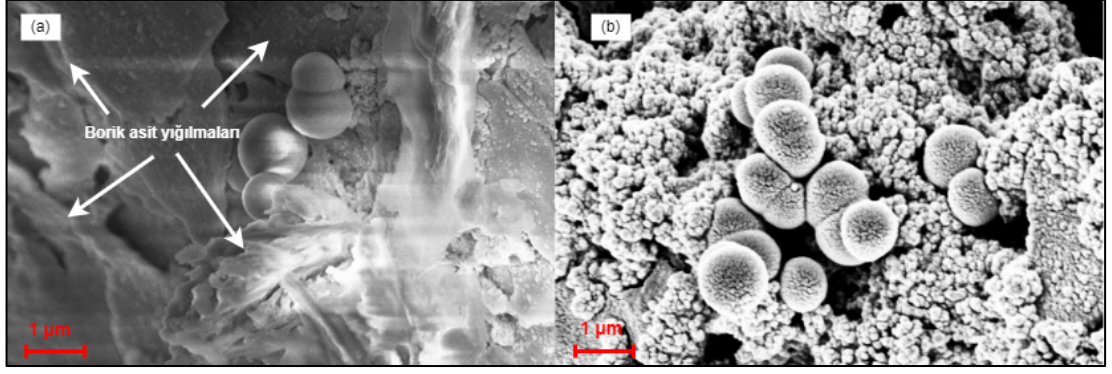


Şekil 4.23. 80 dk reaksiyon süresinde üretilmiş mikrokapsül TEM mikrografi

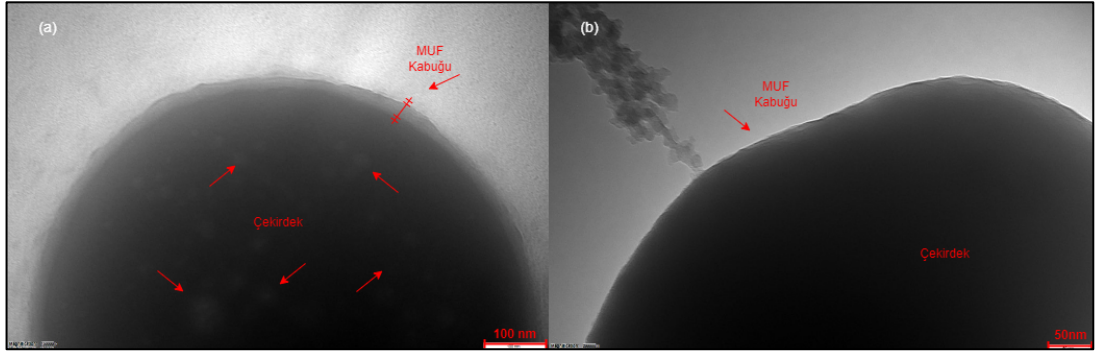


Şekil 4.24. 120 dk reaksiyon süresinde üretilmiş mikrokapsül TEM mikrografı

Reaksiyon süresi mikrokapsüllerin morfolojisi üzerindeki etkileri SEM ile incelenmiş ve mikrografları şekil 4.25’de gösterilmiştir. 80 dk sonunda üretilen kapsüllerin enkapsülasyon verimi %98.89, 120 dakikada üretilen kapsüllerin ise %92.84 olmuştur. Bu yüksek kapsülleme verimi, tamamlanmamış reaksiyon sonucu oluşan borik asit yığılmalarına (Şekil 4.25-a) bağlı gerçekleşmiş olabilir. 120 dk sonunda üretilen mikrokapsüller, gözenekli yüzeyleri ve bireysel yapıları nedeniyle optimum kabul edilmiştir (Şekil 4.25-b). Artan reaksiyon süresiyle birlikte mikrokapsül boyutlarında önemli olmayan hafif bir artış olmuş, ancak 120 dk reaksiyon süresiyle elde edilen mikrokapsüllerin daha bireysel yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Benzer sonuçları Leskovšek ve diğ. [25] yapmış oldukları çalışmada, MF mikrokapsüllerinin ortalama boyutunun reaksiyon süresiyle önemli ölçüde değişmediği şeklinde belirtmişlerdir.



Şekil 4.25. Reaksiyon süresinin mikrokapsüllerin morfolojisi üzerine etkisi ((a) 80 dk, (b) 120 dk'da elde edilen mikrokapsüller-Katılım oranı 1:1 ve reaksiyon sıcaklığı 50 °C'de sabit tutulmuştur)



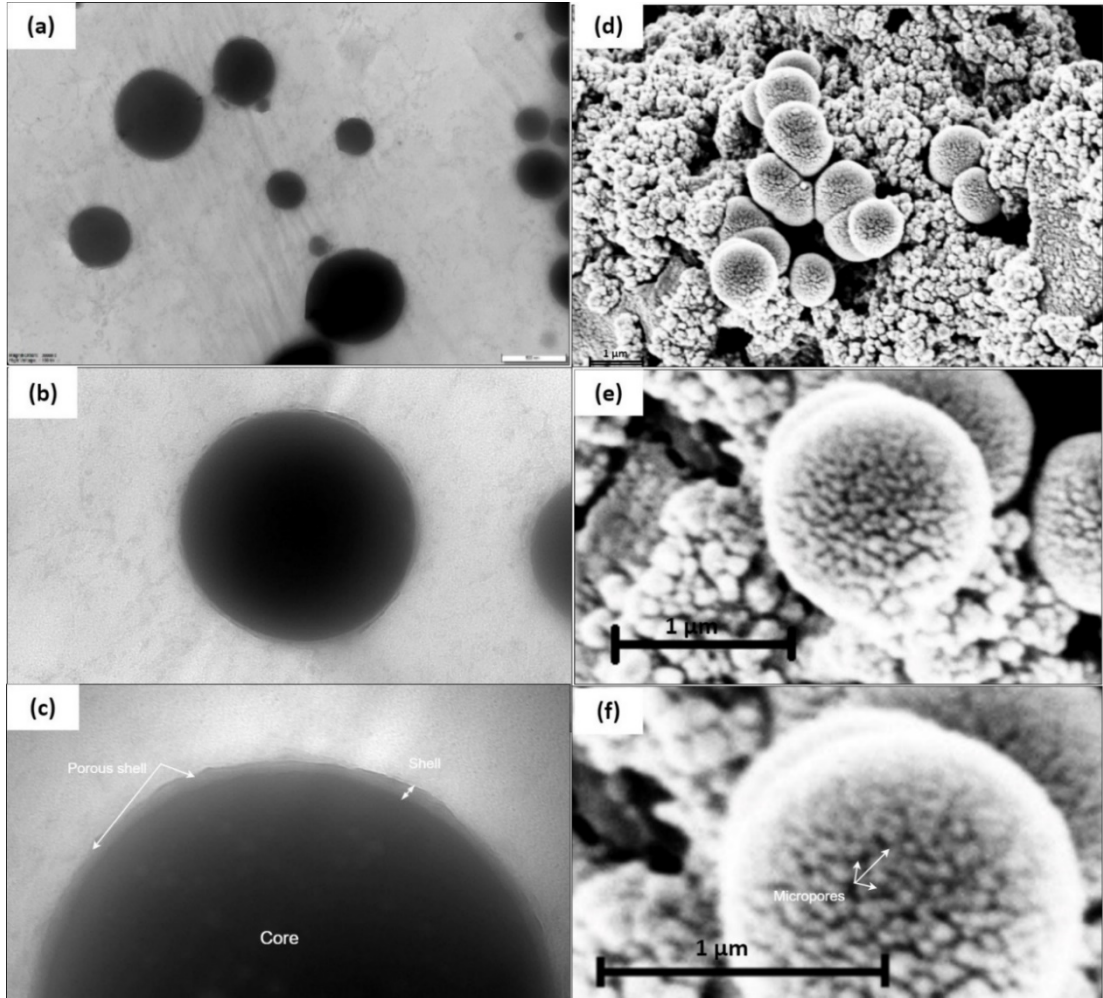
Şekil 4.26. Reaksiyon süresinin mikrokapsül kabuk yapısındaki etkisi, (a) 120 dk, (b) 80 dk reaksiyon süresinde üretilmiş mikrokapsüller (1:1 Katılım oranında, 50 °C reaksiyon sıcaklığında üretilmiş mikrokapsüller)

Reaksiyon süresinin artışı ile mikrokapsülün kabuk yapısının daha belirgin olduğu gözlemlenmiştir. Reaksiyon süresinin artışı ile kabuğun yoğunlaşarak daha belirgin olduğu sonucuna literatürdeki çalışmalarda da raslanmıştır [83].

Şekil 4.27-c'de, mikrokapsül kabuğu ve çekirdek malzemesi açıkça ayırt edilebilmektedir. Kabuktaki gözenekli yapı oldukça belirgin ve kabuk kalınlığı ortalama 40 nm'dir. Borik asit, kapsül yüzeyindeki mikroporlardan yavaşça kapsül dışına salınacak ve ahşabı tahrip eden mantarlara karşı etki mekanizmasında herhangi bir değişiklik olmayacağı düşünülmektedir (Şekil 4.27-f).

4.1.4. Optimum Parametrelerin Belirlenmesi

Farklı çekirdek: kabuk oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametreleri göz önünde bulundurularak elde edilen mikrokapsüllerden kullanım amacına uygun olarak belirlenen mikrokapsül bahsi geçen parametrelerden çekirdek: kabuk oranı, 1:1; reaksiyon sıcaklığı 50 °C ve reaksiyon süresi 120 dk olan mikrokapsüller optimum olarak belirlenmiştir. Şekil 4.27’de TEM ve SEM mikrografları verilmiştir.



Şekil 4.27. Optimum olarak belirlenen mikrokapsülün TEM ve SEM mikrografları (çekirdek: kabuk oranı, 1:1; reaksiyon sıcaklığı 50 °C ve reaksiyon süresi 120 dk

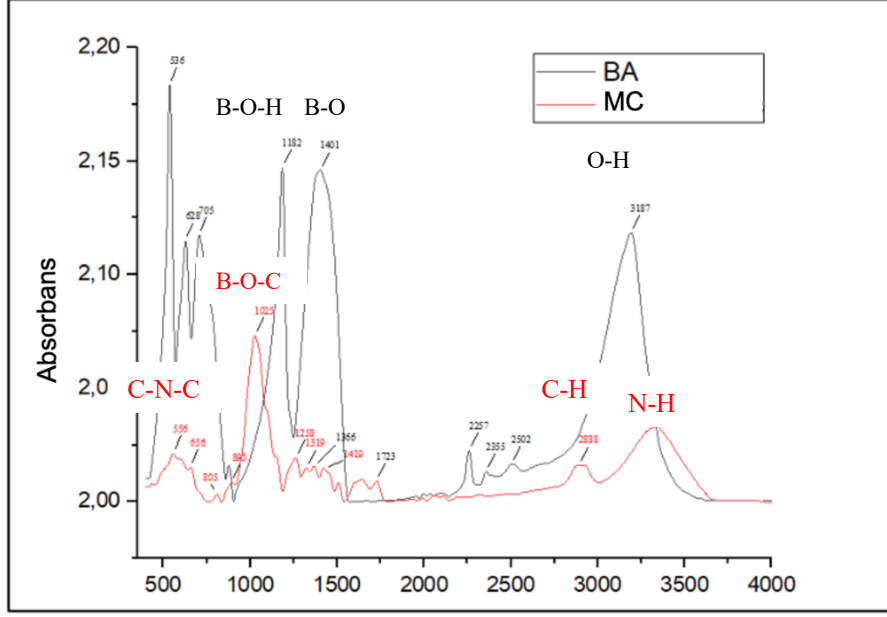
Optimum MC’lerin boyutları 530 nm ile 1900 nm arasında değişmektedir. Empenye maddesinin oduna tam olarak nüfuz etmesi ve eşit şekilde dağılması, empenye kimyasalının boyutlarının, paranzim hücrelerinin karşılaşma yeri (10 µm) geçitleri, kenarlı geçitlerin margo bölgesindeki (400-600nm) ve kenarlı geçit açıklıkları (5-

10µm) gibi odun boşluklarının çapından daha küçük olması durumunda mümkün olabilmektedir [15]. Tüm bunların ışığında, optimum koşullarda üretilen MC'lerin büyük çoğunluğunun karaçam odununun pencere tipi geçitlerinden geçebildiği ve daha küçük olanların traheidler arasındaki kenarlı geçitlerin margo bölgesinden geçebildiği sonucuna varılabilir. Alternatif olarak, mikrokapsüllerle emprenye edilmeden önce, odunun permabilitesi, mikrodalga işlemleri ile buhar patlaması (microwave-induced steam explosion) gibi yeni yöntemler kullanılarak arttırılabilir.

4.1.5. Optimum Parametrelerde Üretilen Mikrokapsüllerin FT-IR; Ortalama Tanecik Boyut Analizi ve Mantar İnhibisyon Testi

Mikrokapsül ve borik asit tozlarının FT-IR analizi sonuçlarına ait grafik Şekil 4.28.'de gösterilmektedir. Borik asite ait spektrum incelendiğinde $2500\text{ cm}^{-1} - 3300\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pik borik asitte bulunan hidroksil gruplarındaki (-OH) O-H bağlarının gerilme titreşimleri ile ilişkilidir [92]. 1401 cm^{-1} 'deki absorpsiyon piki borik asite ait karakteristik piklerdendir ve B-O bağlarındaki simetrik gerilme titreşimlerini ifade etmektedir. 1182 cm^{-1} 'deki absorpsiyon piki ise B-O-H bağının eğilme titreşimi ile ilişkilidir. Bu bağ borik asit içindeki hidroksil gruplarının varlığını göstermektedir.

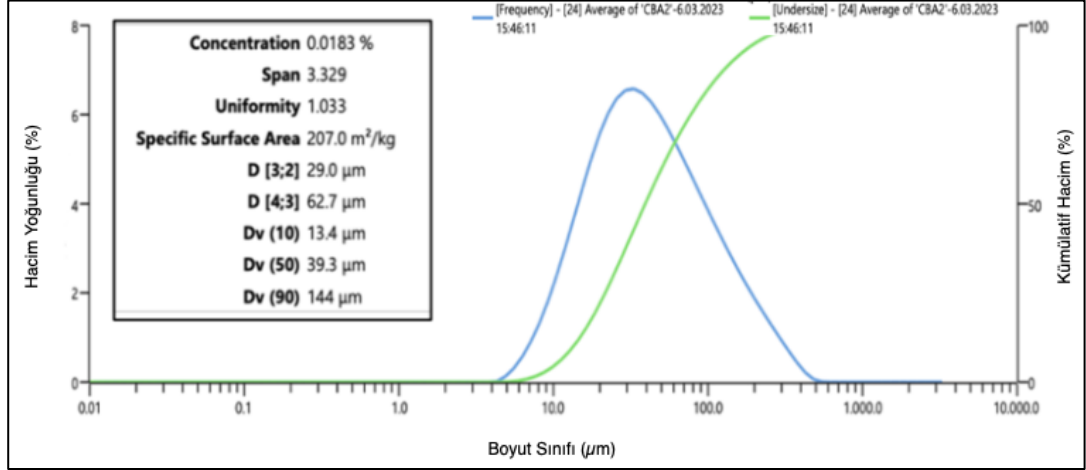
Mikrokapsüle ait FT-IR grafiği incelendiğinde, $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ bandındaki melamin molekülündeki N-H bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelen pik görülmektedir [93]. 2888 cm^{-1} çevresinde bulunan pik, reçinenin formaldehit bileşeninde bulunan metil (-CH₃) gruplarındaki C-H bağlarının gerilme titreşimleriyle ilişkilendirilebilir. $1010-1040\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen pik, üredeki C-N-C bağlarının eğilme titreşimlerine karşılık gelmektedir [94].



Şekil 4.28. Borik asit ve borik asit içeren mikrokapsüllere ait FT-IR grafikleri

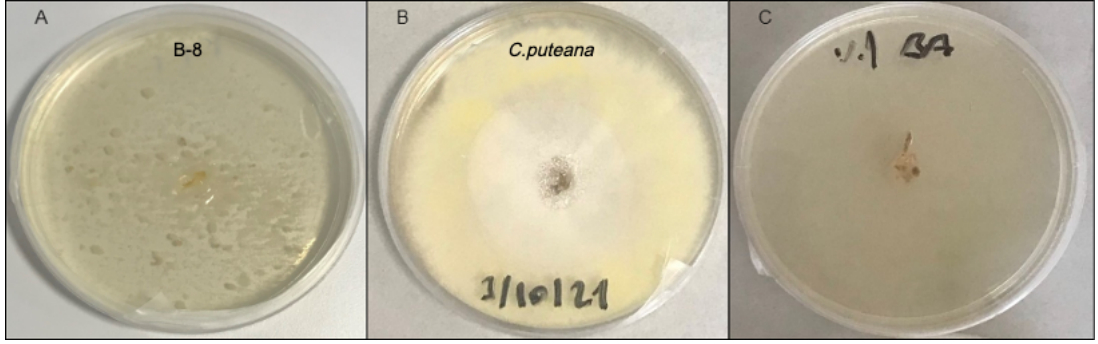
Grafikler incelendiğinde borik asidin FT-IR spektrum grafiği ile mikrokapsülün FT-IR spektrum grafiği birbirinden oldukça farklı görünmektedir. Borik asit içeren mikrokapsülün FT-IR grafiğinde borik aside ait piklere rastlanmadığı, buna karşılık melamin, üre ve formaldehite ait piklerin ortaya çıktığı görülmüştür. Sonuç olarak borik asit piklerine rastlanmadığına göre MUF ile kapsülleme işleminin başarı ile sonuçlandığına dair bir varsayımda bulunmak mümkün olmaktadır.

Mikrokapsüllerin partikül boyut analizlerine grafik şekil 4.29.'da gösterilmektedir. Şekil 4.29 a göre optimum mikrokapsüllerin partikül boyutunun 5.21-454 mikrometre arasında bulunduğu ve %50'sinin 39,3 mikrometrenin altında olduğu belirlenmiştir. Ancak partikül boyut analizi sonuçları ile SEM taramaları sırasında aglomerasyonun olmadığı bölgelerden alınan mikrografiler üzerinde yapılan ölçümler sonucunda elde edilen mikrokapsül boyutları (0,53-1,90 μm arasında ve ortalama mikrokapsül boyutu 1,22 μm) karşılaştırıldığında (Şekil 4.4), partikül boyut analizi ile elde edilen sonuçların oldukça yüksek olduğu görülmüştür. SEM mikrografilerinde de açıkça görülen aglomerasyonun partikül boyutu analizlerinde çıkan yüksek boyutlara nedeni olduğu düşünülmektedir.

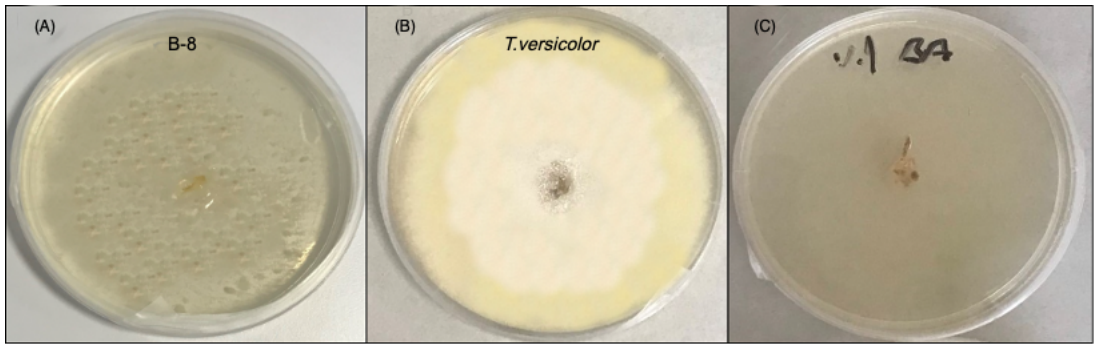


Şekil 4.29. Optimum olarak belirlenen mikrokapsüle ait partikül boyut analizine ait grafik ve veriler

Optimum mikrokapsül ve borik asidin %1'lik konsantrasyonu kullanılarak, *Coniophora puteana* ve *Trametes versicolor* mantarları ile gerçekleştirilen inhibisyon testlerinin görüntüleri şekil 4.30 ve şekil 4.31'de verilmiştir. Optimum mikrokapsül ve borik asidin mantar inhibisyon sonuçları oldukça benzerdir (Şekil 4.30-A ve C, Şekil 4.31-A ve C). Mikrokapsüller kullanılarak gerçekleştirilen test sonucunda besi ortamında hiçbir mantar miseline rastlanmadığı görülmüş ve %100 inhibisyon elde edilmiştir. Yani mikrokapsüller, borik asit ile aynı ölçüde inhibisyon aktivitesi göstermiştir. Boratların koruyucu özellikleri ancak suya maruz kaldıklarında oluşan tetrahidroksiborat $[B(OH)]^4$ iyonundan kaynaklanmaktadır. Bu iyonun hareketliliği mantarın salgıladığı enzim inhibisyonu için gereklidir [5], [6]. Test sonucunda mantar gelişiminin engellenmesi, borik asidin mikrokapsülden yavaşça salındığını ve mikrokapsülün gözenekli duvar yapısından geçerek iyon hareketliliğini gerçekleştirdiğini göstermektedir (Şekil 4.30-A, şekil 4.31-A).



Şekil 4.30. *C. Puteana* mantarının gelişimi A: optimum mikrokapsül (1-2 nolu mikrokapsül numunesi), B: Biyosid içermeyen besi ortamı (Kontrol), C: borik asit.



Şekil 4.31. *T. Versicolor* mantarının gelişimi A: optimum mikrokapsül (1-2 nolu mikrokapsül numunesi), B: Biyosid içermeyen besi ortamı (Kontrol), C: borik asit.

4.1.6. Borik Asit /MUF Mikrokapsüllerinin Ağaç Malzeme İçinde Yerleşimi

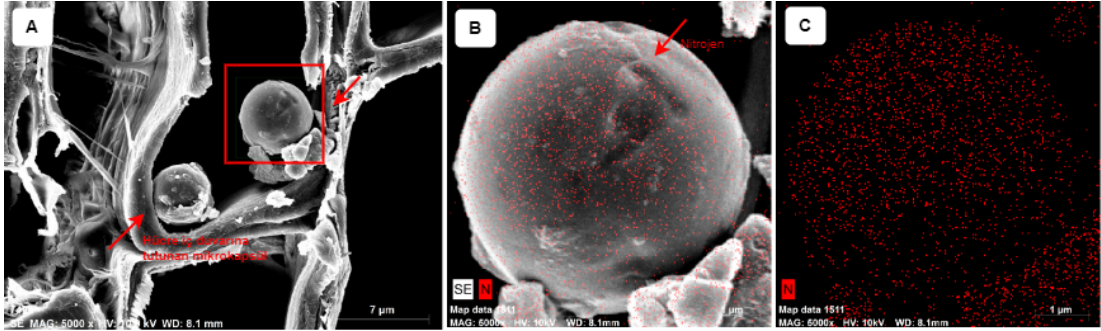
4.1.6.1. Retensiyon Miktarı

Mikrokapsül solüsyonu, MUF çözeltisi, borik asit çözeltisi ve borik asit+MUF çözeltileri ile emprenye edilen ağaç malzeme örneklerine ait retensiyon değerleri çizelge 4.1'de verilmiştir. Retensiyon sonuçları değerlendirildiğinde mikrokapsül solüsyonu ile gerçekleştirilen emprenye işleminde ortalama $13,05 \text{ kg/m}^3$ retensiyona ulaşılmıştır. Borik asitle ($11,99 \text{ kg/m}^3$) karşılaştırıldığında daha yüksek retensiyona ulaşılmıştır. Mikrokapsül ile elde edilen bir miktar daha yüksek retensiyon miktarları ise mikrokapsüllü sistemde kontrol örneklerine (borik asitle emprenye edilen) kıyasla, borik aside ek olarak sistemde ağırlık olarak ekstra MUF reçinesi bulunmasına atfedilmiştir.

Çizelge 4.1. Emprenye sonunda elde edilen ortalama retensiyon miktarları

Emprenye Maddesi	Retensiyon (kg/m ³)
MC	13.047±1.133
MUF	11.396±1.197
BORİK ASİT	11.987±1.015
BORİK ASİT+MUF	12.442±0.625

Buna ek olarak, emprenye işleminin sonrası normal şartlarda (40 °C) kondisyonlanan emprenyeli ağaç malzeme içerisinde mikrokapsüllerin penetrasyonu hakkında fikir edinmek amacıyla enine kesit üzerinde SEM analizi gerçekleştirilmiştir ve mikrografiler Şekil 4.32’de verilmiştir. Mikrokapsüllerin ağaç malzeme hücre çeperinin iç yüzeyinde küre şeklinde yerleşmiş olduğu Şekil 4.30-A’da açık bir şekilde görülmektedir. Mikrokapsüllerin kabuk malzemesinde bulunan azot dağılımı, dolayısıyla da mikrokapsüllerin varlığı, SEM mapping ile gözlemlenmiştir (Şekil 4.32- B ve C). SEM mapping, mikrokapsüllerin odunun boşluklarına girebildiğini ve hücre duvarına tutunabildiğini göstermiştir.

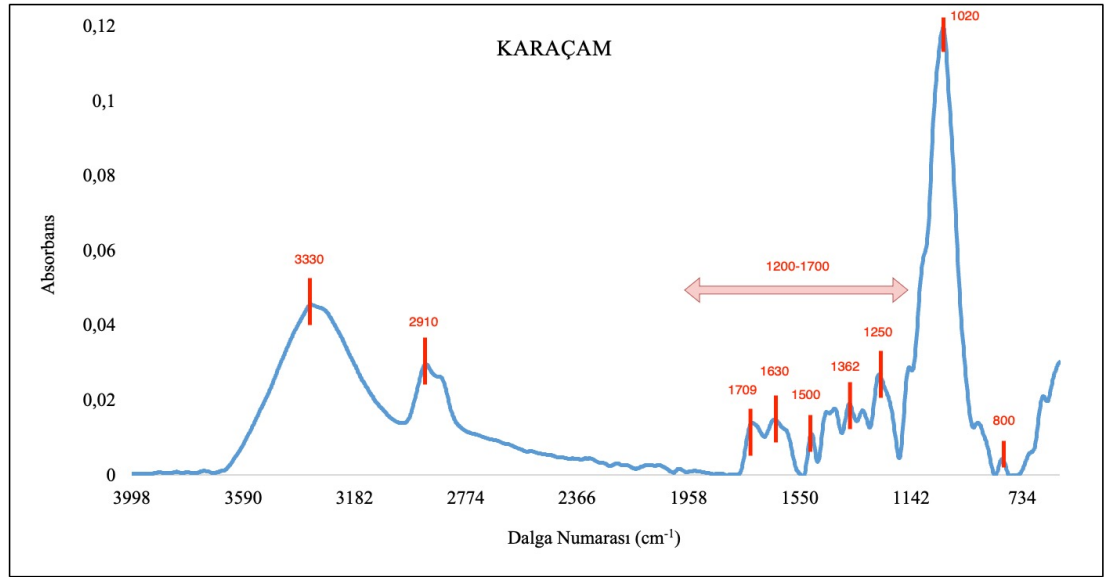


Şekil 4. 32. Mikrokapsüller ile emprenye edilmiş odunun SEM ve SEM-EDX harita mikrografıları (A: Birkaç mikrokapsül ile dolmuş olan bir odun traheidi, B ve C: Azotun elementel dağılımını gösteren EDX haritalaması)

4.2.2. Mikrokapsüllerin Ağaç Malzeme içerisinde Yerleşiminde Son Isıtmanın Etkisi

MUF reçinesinin ağaç malzeme içinde çoğunlukla ısı ile kürleşerek bağlandığı bilinmektedir [87] (Şekil 3.9). Bu nedenle vakumla emprenye işlemi takiben, örnekler 40°C, 60°C ve 80°C derece sıcaklıkta 5 saat ısıtılarak, mikrokapsüllerin ağaç malzeme içinde yerleşimini sağlayan optimum sıcaklığın bulunması amaçlanmıştır.

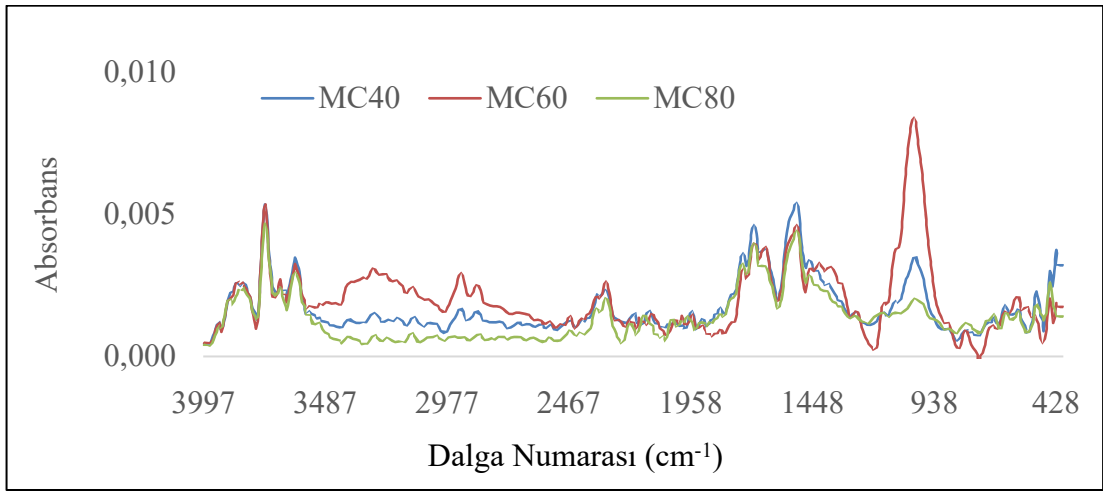
Mikrokapsüllerin odun yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile etkileşimi üzerine ısıtmanın etkisini anlamak için FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir ve Şekil 4.33'de öncelikle odunun karakteristik piklerinin belirlenmesi için Karaçamın FT-IR spektrum grafiği verilmiştir. Mikrokapsül solüsyonu ile emprenye sonrası uygulanan ısı ile birlikte, odunun karakteristik piklerindeki değişime bağlı olarak mikrokapsüllerin odunun yüzey fonksiyonel grupları ile ilişkisi yorumlanmıştır.



Şekil 4.33. Karaçam odununun FT-IR spektrum grafiği

3600 cm⁻¹ ile 3000 cm⁻¹ arasındaki bant lignin ve polisakkaritlerdeki O–H gerilmesini ifade etmektedir [92]. 2900 cm⁻¹ ile 2820 cm⁻¹ bandındaki absorpsiyon pikleri odunda bulunan metilen gruplarındaki asimetric ve simetric C–H gerilmelerini göstermektedir. 1020 cm⁻¹ ile 1050 cm⁻¹ bandındaki absorpsiyon pikleri lignindeki düzlem içi C–H eğilmesi, primer alkoldeki C–O gerilmesi ve polisakkaritlerdeki

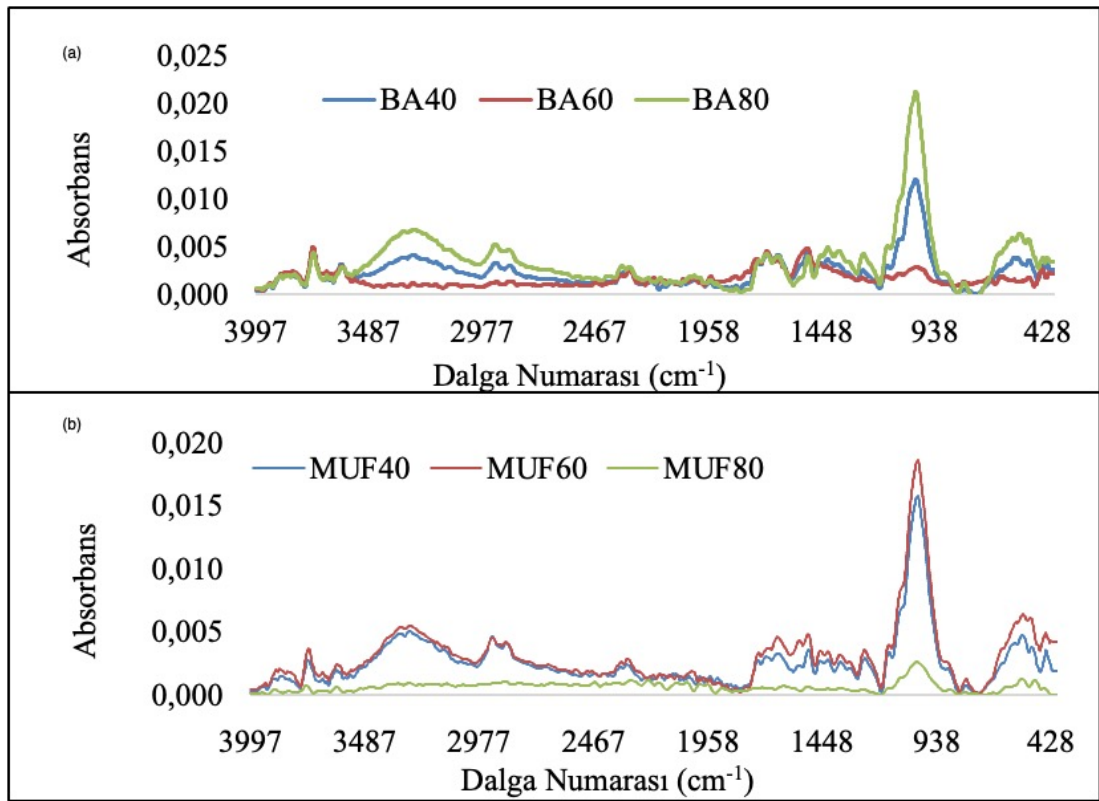
C–O–C gerilmesini ifade etmektedir. 1709 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1} bandındaki pikler COOH gruplarının C=O birleşim titreşimini, 1500 cm^{-1} bandındaki pik lignindeki aromatik halkalarda bulunan C=C gerilmesini [95], 1362 cm^{-1} bandında bulunan absorpsiyon piki selüloz ve hemiselülozlarda bulunan C–H gerilme titreşimini, 1250 cm^{-1} 'deki absorpsiyon piki ise ligninde bulunan C=O gerilimini ifade etmektedir [96]. Mikrokapsül ile emprenye işlemini takiben üç farklı sıcaklıkta ısıtıldıktan sonra 40°C sıcaklıkta kondisyonlanmış odun örneklerinin FT-IR spektrumlarına ait grafik şekil 4.34'te verilmiştir.



Şekil 4.34. Mikrokapsül solüsyonu ile emprenye edilmiş odun örneklerinin kimyasal yapısının sıcaklık ile değişimi

Mikrokapsüller ile emprenye işlemi sonrasında karaçamın karakteristik piklerinde (özellikle 1020 cm^{-1} -1030 cm^{-1} , 2910 cm^{-1} , 3330 cm^{-1}) ısıya göre değişim oldukça belirgin olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum mikrokapsül solüsyonu ile emprenye edilmiş odunun yüzey fonksiyonel gruplarına ait karakteristik piklerinin yoğunluğunda azalma şeklinde gözlemlenmiştir. En belirgin değişimler 80°C'de ısıtılmış örneklerde rastlanmıştır. Bunu 40°C 'deki örnekler takip etmektedir. 60°C'de ısıtılmış örneklerde özellikle 1030 piki odunun karakteristik piki ile oldukça benzerdir. Şekil 4.28'de verilen borik asite ait FTIR spektrum grafiği incelendiğinde borik asitin 1182 karakteristik bir pikinin olduğu görülmektedir. Aynı şekilde odunun 1020'de karakteristik bir piki vardır. Bu iki pik çakışmış olabilir. Aynı durumun 40°C'de ısıtılmış örneklerde belirgin olmaması sıcaklık ile birlikte 60°C'ye kadar

mikrokapsülden borik asitin salınım gösterdiği ancak 60°C'den sonra ısının artışının mikrokapsülün MUF kabuk materyalinin kürleşmesiyle birden düştüğü şeklinde açıklanmıştır. Sonuç olarak FT-IR analizleri sonucunda mikrokapsül solüsyonu ile emprenye sonrası 80°C ısı uygulamasının mikrokapsüllerin oduna tutunması için en uygun sıcaklık olduğu ifade edilebilir. Ayrıca, borik asit ve MUF'un sıcaklığın etkisiyle, odunun karakteristik pikleri üzerindeki etkisinin anlaşılması için FT-IR spektrumu incelenmiş ve şekil 4.35'te verilmiştir.



Şekil 4.35. Borik asit (a) ve MUF (b) ile emprenye edilmiş odun örneklerinin sıcaklığın etkisi ile kimyasal değişimi

Borik asit ile emprenye sonrasında (Şekil 4.35-a) oduna ait karakteristik piklerde (Şekil 4.33) değişimin olduğu belirlenmiştir. Bu değişimin 80°C'de en az, 60°C'de en fazla olduğu görülmektedir. 80°C'de borik asit çözeltisindeki ve odundaki suyun buharlaşma hızının en yüksek olması sebebiyle borik asit çözeltisinin odun yüzeyindeki etkisinin daha az olacağı düşünülmektedir. 40°C'de emprenyeli odundaki su daha yavaş buharlaşmaktadır. Buna bağlı olarak 40 °C'de borik asitin odun yüzeyindeki etkisinin 60 °C ve 80°C'ye göre daha fazla olması beklenirken 60 °C'de

daha yüksek olmuştur. Bunun nedeni olarak 60°C’de borik asit çözeltisinin sıcaklık ve su etkileşimi ile birlikte emprenyeli odunda daha etkin değişime neden olması şeklinde açıklanabilir.

MUF ile emprenye edilmiş odunun FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.35-b) 40°C ve 60°C’deki etkinin mikrokapsül solüsyonu ile emprenye edilen odundakine benzer olduğu ancak 80°C’de bu etkinin en belirgin olduğu görülmektedir. 80°C’deki odunun karakteristik pik yoğunluğundaki azalmanın sebebi ise MUF’un kürleşmesi sonucunda, odundaki serbest radikaller ile bağ yapmasına atfedilebilir.

4.2.3. Yıkanma Performansı

Mikrokapsül ve borik asit çözeltisi ile emprenye edilmiş ve ardından farklı sıcaklıklarda ısıtılmış örneklerde yıkanma öncesi ve yıkanma sonrası bulunan bor miktarları ICP-MS analizi ile tespit edilmiş ve çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

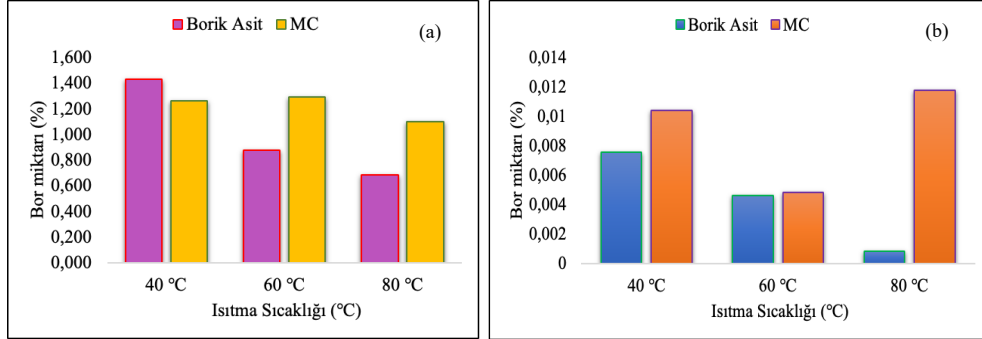
Çizelge 4.2. Yıkanma öncesi ve sonrası odunda bulunan bor miktarı (ppb)

Son Isıtma Sıcaklığı	Yıkanma Öncesi Bor Konsantrasyonu (ppb)		Yıkanma Sonrası Bor Konsantrasyonu (ppb)	
	Borik Asit	Mikrokapsül	Borik Asit	Mikrokapsül
40 °C	679,349	585,59	3,528	4,853
60 °C	408,809	600,408	2,158	2,291
80 °C	319,687	509,839	0,392	5,517

Çizelge 4 incelendiğinde borik asit ile emprenye edilmiş odun örneklerine uygulanan son ısıtmanın odundaki bor miktarını önemli oranda düşürdüğü belirlenmiştir. Mikrokapsül ile emprenye edilmiş odun örneklerinde emprenye sonrası uygulanan ısıtma ile odundaki bor miktarının yine bir miktar düştüğü görülmüştür. Bu durum mikrokapsül emprenye solüsyonunda bulunan olası kapsüllenmemiş borik asitten kaynaklanmış olabilir.

Emprenye sonrası uygulanan ısının 80°C olması durumunda mikrokapsüllerden yıkanan bor miktarının bir miktar azaldığı ve bu sıcaklıktaki işlem gören kapsüllerin optimum olduğu belirlenmiştir. Borik asit ile emprenye sonrası 40°C’de ısıtılan

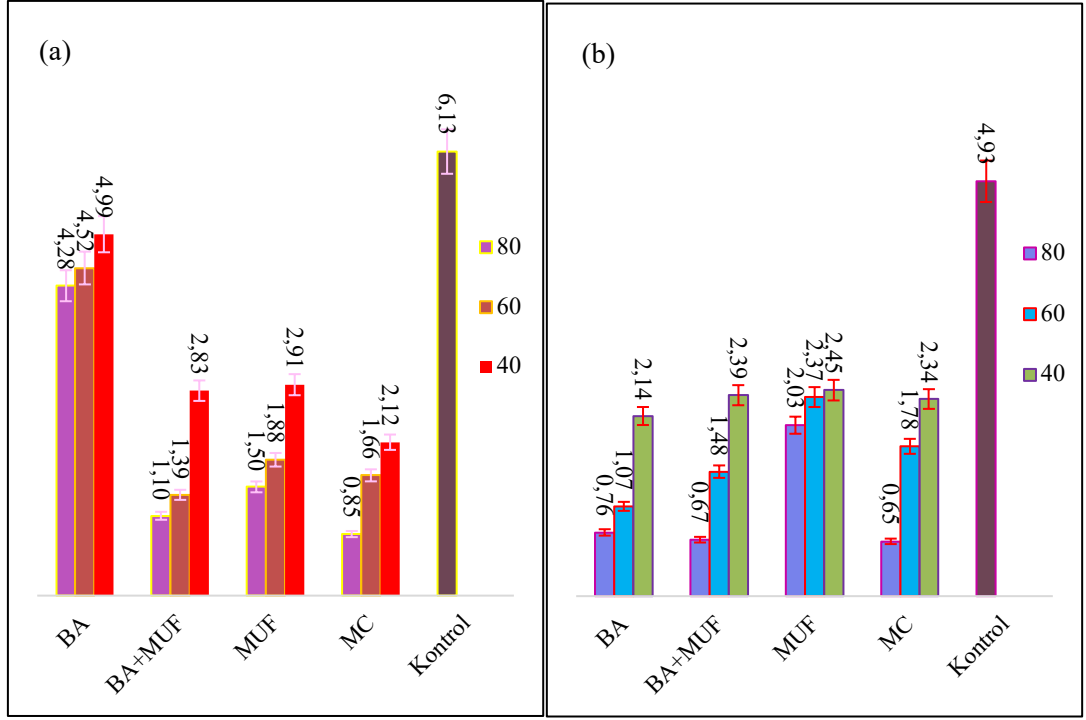
örneklerle karşılaştırıldığında, mikrokapsüller ile empenye edildikten sonra 80°C’de ısıtılan örneklerde kalan bor miktarının daha fazla olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.36. Borik asit çözeltisi ve mikrokapsül solüsyonu (MC) ile empenye edilmiş odun örneklerindeki bor miktarları (a: Yıkanma öncesinde odunda bulunan bor miktarlarının sıcaklıkla değişimi, b: yıkanma sonrası odunda kalan bor miktarlarının sıcaklıkla değişimi)

4.2.4. Mantar Dayanımı

Mikrokapsül, MUF, MUF+borik asit karışımı ve borik asit çözeltisi ile empenye edilmiş, farklı sıcaklıklarda ısıtılmış ve ardından yıkanma testine maruz bırakılmış ağaç malzeme örnekleri ile kontrol grubu (yıkanmamış) 8 hafta süre ile mantar dayanım testine (agar-blok) tabi tutulmuştur. Test bitiminde örneklerde meydana gelen ağırlık kayıpları şekil 4.36’da verilmiştir.



Şekil 4. 37. Mantar dayanım testi sonunda *Trametes versicolor* mantarının sebep olduğu ağırlık kayıpları, (a) yıkanmış odun örnekleri, (b) yıkanmamış (kontrol) odun örnekleri

Grafikler incelendiğinde tüm emprenye maddeleri ile emprenye edilen odun örneklerindeki ağırlık kayıpları arasında çok önemli sayılabilecek bir farklılık bulunamamıştır. Ancak karaçam odunu kontrol örneklerindeki ağırlık kayıplarına oranla her bir emprenye maddesi, odun örneklerindeki mantar sebebiyle oluşan ağırlık kaybını hemen hemen yarı yarıya azaltmıştır (şekil 4.37-b). Yıkamamış örneklere ait grafik incelendiğinde sıcaklığın etkisi ile emprenye maddelerinin etkinliği de artmıştır. Bu şu şekilde açıklanabilir; borik asit ile emprenye edilmiş örneklerde, sıcaklık artışı ile odunda çürüme ile oluşan ağırlık kaybının azalması, ısı ile borik asit odun yüzeyine doğru ilerleyerek mantar hüflerinin arız olmasını, ilerlemesini azaltabilir. Yıkamış örneklere ait grafik incelendiğinde mikrokapsül solüsyonu ile emprenye edilmiş ardından 80°C’de ısıtılan örneklerdeki ağırlık kayıpları en az olmuştur. Bunun nedeni daha önce de bahsedildiği üzere mikrokapsül kabuğunun küreleşerek odun hücre yapısına tutunabilmesi olarak açıklanabilir. Literatürdeki borik asitin yıkanmasını azaltma ve çürümeye karşı olan dayanımının azalmamasına yönelik MUF gibi amino reçinelerin kullanılması ile yapılan çalışmalarda da reçinelerin odun içinde küreleşerek tutunabildiği görülmüştür [88], [92].

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sonuçları iki aşamalı olarak değerlendirmek gerekmektedir. İlk aşamada farklı parametrelerde elde edilen mikrokapsüllere ait sonuçlar verilmiş olup optimum mikrokapsülün özellikleri belirlenmiştir. İkinci aşamada ise optimum kabul edilen mikrokapsüller ile emprenye edilmesinin ardından farklı ısıtma sıcaklıklarında işlem gören odun örneklerine ait test sonuçları verilmiştir.

Mikrokapsüllerin değerlendirilmesi:

1. Çekirdek:kabuk oranı, mikrokapsüllerin bireysel oluşunu etkilemiştir. En bireysel mikrokapsüllerin 1:1 çekirdek-kabuk oranına sahip olanlar olduğu belirlenmiştir.
2. Reaksiyon sıcaklığı özellikle mikrokapsüllerin yüzey porozitesini ve boyut spektrumunu etkilemiştir. Reaksiyon sıcaklığı 50 °C olarak belirlenen ve üretilen kapsüllerin kabuk yüzeyi poröz ve boyut spektrumunun dar olduğu gözlemlenmiştir.
3. 1:1 çekirdek:kabuk oranındaki mikrokapsüllerin reaksiyon süresinin mikrokapsül boyutu üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.
4. Mikrokapsül boyut spektrumu, incelenen parametrelerde (çekirdek:kabuk oranı, sıcaklık, zaman) değişiklik gösterse de, ortalama mikrokapsül boyutlarının iğne yapraklı ağaç odunu hücre boşluklarından (paranşim hücrelerinin karşılaşma yeri (10 µm) geçitleri, kenarlı geçitlerin margo bölgesindeki açıklıklar (400-600nm) ve kenarlı geçit açıklıkları (5-10µm) gibi odun boşlukları) geçebilecek kadar küçük olduğu tespit edilmiştir.
5. Borik asitin mikrokapsülden yavaş salınımı için belirlenen optimum mikrokapsülleme parametreleri 1:1 çekirdek: kabuk oranı, 50 °C reaksiyon sıcaklığı ve 120 dakikalık reaksiyon süresi olmuştur.

6. Optimum mikrokapsülleme parametrelerinde üretilen kapsüllerin *C. puteana* ve *T. vericolor* mantarına karşı biyolojik olarak en az borik asit kadar aktif olduğu görülmüştür.

7. Geniş yapraklı hızlı büyüyen ve/ veya büyük makro gözeneklere (>500 nm) sahip ağaç türleri mikrokapsül karışımı ile çok daha kolay emprenye edilebilir.
8. Ortalama tanecik boyut analizi sonuçları ile SEM görüntüleri sonucunda elde edilen mikrokapsül boyutlarının birbiri ile uyumsuz olmasının sebebinin aglomerasyon olduğu düşünülmektedir.

Emprenyeli odun örneklerine ait değerlendirme:

1. Borik asit, mikrokapsül karışımı ile emprenye edilmiş odundan, sadece borik asit çözeltisi ile emprenye edilmiş oduna kıyasla daha düşük bir oranda yıkanmıştır. Odunda kalan bor miktarı daha yüksek olmuş, mikroenkapsülasyon ve son ısıtma işlemi ile yıkanma miktarı azalmıştır. Emprenye sonrası uygulanan ısının 80°C olması durumunda mikrokapsüllerden yıkanan bor miktarının bir miktar azaldığı ve bu sıcaklıktaki işlem gören kapsüllerin optimum olduğu belirlenmiştir.
2. Mikrokapsüller ile emprenye işlemi sonrasında karaçamın karakteristik piklerinde ısıya göre değişim oldukça belirgin olduğu gözlenmiştir. Bu durum mikrokapsül solüsyonu ile emprenye edilmiş odunun yüzey fonksiyonel gruplarına ait karakteristik piklerinin yoğunluğunda azalma şeklinde gözlemlenmiştir. En belirgin değişimler 80°C'de ısıtılmış örneklerde rastlanmıştır.
3. Çürüklük dayanım testi sonucunda, tüm emprenye maddeleri ile emprenye edilen odun örneklerindeki ağırlık kayıpları arasında çok önemli sayılabacak bir farklılık bulunamamıştır. Ancak karaçam odunu kontrol örneklerindeki ağırlık kayıplarına oranla her bir emprenye maddesi, odun örneklerindeki mantar sebebiyle oluşan ağırlık kaybını hemen hemen yarı yarıya azalmıştır.
4. Yıkanma sonrasında mikrokapsül solüsyonu ile emprenye edilmiş ardından 80°C'de ısıtılan örneklerdeki ağırlık kayıpları en az olmuştur. Bunun nedeni daha önce de bahsedildiği üzere mikrokapsül kabuğunun kürleşerek odun hücre yapısına tutunabilmesi olarak açıklanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Pan, H., Zhong, Y., Zhang, Z. ve Pan, C., “Tannin Resins for Wood Preservatives: A Review,” *Research and Application of Materials Science*, 1(1): 48–53, (2019).
- [2] Lloyd, J. D. , Fogel, J. L. ve Vizel, A., “The use of zirconium as an inert fixative for borates in preservation,,” in *International Research Group on Wood Preservation* Stockholm: IRG secretariat,, (2001).
- [3] Lin, L., Furuno, T. ve Katoh, S., “Leachability and decay resistance of tetraphenylborate salt-treated wood,” *Holzforschung*, 55 (4): 355–357, (2001)
- [4] Liu, X., Laks, P. ve Pruner, M., “A preliminary report on the wood preservative properties of phenylboronic acid,” *Forest products journal* , 44(6): 46, (1994).
- [5] Lloyd, J. D., “Borates and their biological application,” *International Research Group on Wood Preservation* Stockholm: IRG secretariat, (1998).
- [6] Lloyd, J. D., Dickinson, D. J. ve Murphy, R. J., “The probable mechanisms of action of boric acid and borates as wood preservatives,,” in *International Research Group on Wood Preservation* Stockholm: IRG secretariat, (1990).
- [7] Baysal, E. ve Yalinkilic, M. K, “A new boron impregnation technique of wood by vapor boron of boric acid to reduce leaching boron from wood,” *Wood Sci Technol*, 39 (3):187–198, (2005).
- [8] Kartal, S. N. ve Green, F., “Leachability of boron from wood treated with natural and semi-synthetic polymers and calcium precipitating agent,” *Holz als Roh-und Werkstoff*, 6: 88–91, (2003).

- [9] Kartal, S. N. ve Imamura, Y., “Leaching characteristics, decay and termite resistance of treated wood with boron compounds, N'-N-(1, 8-Naphthalyl) hydroxylamine (NHA-Na), and hydroxynaphthalimide (NHA-H),” in *International Research Group on Wood Preservation*. Stockholm: IRG secretariat, (2003).
- [10] Obanda, D. N., Shupe, T. F. ve Barnes, H. M., “Reducing leaching of boron-based wood preservatives - A review of research,” *Bioresour Technol*, 99 (15):7312–7322, (2008).
- [11] Saihi, D., Vroman, I., Giraud, S. ve Bourbigot, S. “Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell part I: Coacervation technique,” *React Funct Polym*, 64 (3):127–138, (2005).
- [12] Wang, W., Zhang, S., Wang, F., Yan, Y., Li, J. ve Zhang, W., “Effect of microencapsulated ammonium polyphosphate on flame retardancy and mechanical properties of wood flour/polypropylene composites,” *Polym Compos*, 37 (3):666–673, (2016).
- [13] Yu, S., Xiao, S. Z. Zhao, X. Huo, ve Wei, J., “Microencapsulated ammonium polyphosphate by polyurethane with segment of dipentaerythritol and its application in flame retardant polypropylene,” *Chin J Chem Eng*, 27 (7): 1735–1743, (2019).
- [14] Can, A., Erkan, G., Duran, H., ve Sivrikaya, H. “Microencapsulated diammonium hydrogen phosphate (DAHP) with a polyurethane shell: characterization and its properties in wood”, *European Journal of Wood and Wood Products*, 79(6): 1405-1417, (2021).
- [15] Wu, K., Wang, Z., ve Hu, Y., “Microencapsulated ammonium polyphosphate with urea–melamine–formaldehyde shell: preparation, characterization, and its flame retardance in polypropylene”, *Polymers for Advanced Technologies*, 19(8): 1118-1125, (2008).

- [16] Yan, L., Zeng, F., Chen, Z., Chen, S., ve Lei, Y. “Improvement of wood decay resistance by salicylic acid/silica microcapsule: Effects on the salicylic leaching, microscopic structure and decay resistance”, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 156:105134, (2021).
- [17] Liu, L., ve Xu, G., “Preparation and stability of microcapsule wood preservative from neem extract”, *BioResources*, 14(2): 3352-3363, (2019).
- [18] Hack, B., Egger, H., Uhlemann, J., Henriët, M., Wirth, W., Vermeer, A. W., ve Duff, D. G., “Advanced agrochemical formulations through encapsulation strategies?”, *Chemie Ingenieur Technik*, 84(3):223-234, (2012).
- [19] Shim, T. S., Kim, S. H., ve Yang, S. M., “Microcarriers: Elaborate Design Strategies Toward Novel Microcarriers for Controlled Encapsulation and Release (Part. Part. Syst. Charact. 1/2013)”. *Particle & Particle Systems Characterization*, 30(1): 1-1, (2013).
- [20] Su, J. F., Wang, L. X., Ren, L., ve Huang, Z., “Mechanical properties and thermal stability of double-shell thermal-energy-storage microcapsules”, *Journal of applied polymer science*, 103(2), 1295-1302, (2007).
- [21] Keller, M. W., ve Sottos, N. R., “Mechanical properties of microcapsules used in a self-healing polymer”, *Experimental Mechanics*, 46, 725-733, (2006).
- [22] Gao, C., Donath, E., Möhwald, H., ve Shen, J., “Spontaneous Deposition of Water-Soluble Substances into Microcapsules: Phenomenon, Mechanism, and Application”, *Angewandte Chemie International Edition*, 41(20): 3789-3793, (2002).
- [23] Yuan, L., Liang, G., Xie, J., Li, L., ve Guo, J., “Preparation and characterization of poly (urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins”, *Polymer*, 47(15): 5338-5349, (2006).

- [24] Yuan, L., Liang, G. Z., Xie, J. Q., Guo, J., ve Li, L., “Thermal stability of microencapsulated epoxy resins with poly (urea–formaldehyde)”, *Polymer degradation and stability*, 91(10): 2300-2306, (2006).
- [25] Leskovšek, M., Kortnik, J., Stankovič Elesini, U., ve Šumiga, B., “Characterisation of melamine formaldehyde microspheres synthesised with prolonged microencapsulated reaction time”, *Journal of Polymer Engineering*, 42(4): 288-297, (2022).
- [26] Li, W., Zhu, X., Zhao, N., ve Jiang, Z., “Preparation and properties of melamine urea-formaldehyde microcapsules for self-healing of cementitious materials”, *Materials*, 9(3): 152, (2016).
- [27] Suganya, V., ve Anuradha, V., “Microencapsulation and nanoencapsulation: a review”, *Int. J. Pharm. Clin. Res*, 9(3): 233-239, (2017).
- [28] Brown, E. N., Kessler, M. R., Sottos, N. R., ve White, S. R., “In situ poly (urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene”, *Journal of microencapsulation*, 20(6): 719-730, (2003).
- [29] Caldeira, F., “Boron in wood preservation. A review in its physico-chemical aspects”, *Silva Lusitana*, 18(2): 179-196, (2010).
- [30] Kartal, S. N., ve Imamura, Y., “Borlu Bileşiklerin Emprenye Maddesi Olarak Ağaç Malzeme ve Kompozitlerde Kullanımı”, *3. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eylül, Eskişehir, Bildiriler Kitabı: 333, 338, (2004).
- [31] Del Rosso, J. Q., ve Plattner, J. J., “From the test tube to the treatment room: fundamentals of boron-containing compounds and their relevance to dermatology”, *The Journal of clinical and aesthetic dermatology*, 7(2): 13, (2014).

- [32] Estevez-Fregoso, E., Farfán-García, E. D., García-Coronel, I. H., Martínez-Herrera, E., Alatorre, A., Scorei, R. I., ve Soriano-Ursúa, M. A., “Effects of boron-containing compounds in the fungal kingdom”, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 65: 126714, (2021).
- [33] Yamaguchi, H., “Silicic acid: boric acid complexes as wood preservatives: ability of treated wood to resist termites and combustion”, *Wood Science and Technology*, 37(3-4): 287-297, (2003).
- [34] Zumreoglu-Karan, B., ve Kose, D. A., “Boric acid: a simple molecule of physiologic, therapeutic and prebiotic significance”, *Pure and Applied Chemistry*, 87(2): 155-162, (2015).
- [35] Ramos, A. M., Caldeira Jorge, F., ve Botelho, C., “Fixierung von Bor im Holz: Untersuchung von Fixierungsmechanismen an holztypischen Modellsubstanzen und an Strandkiefer”, *Holz als Roh-und Werkstoff*, 64: 445-450, (2006).
- [36] Lin, C. F., Karlsson, O., Mantanis, G. I., Jones, D., ve Sandberg, D., “Fire retardancy and leaching resistance of pine wood impregnated with melamine formaldehyde resin in-situ with guanyl-urea phosphate/boric acid”, *In Wood & Fire Safety: Proceedings of the 9th International Conference on Wood & Fire Safety*, 83-89, Eylül (2020).
- [37] Efhamisisi, D., Thevenon, M. F., Hamzeh, Y., Pizzi, A., Karimi, A., ve Pourtahmasi, K., “Tannin-boron complex as a preservative for 3-ply beech plywoods designed for humid conditions”, *Holzforschung*, 71(3): 249-258, (2017).
- [38] Kartal, Z. N., “Borik asit ve polikaprolakton modifikasyonunun ahşabın biyolojik dayanım ve boyut stabilizasyonu ile bor yıkanmasına etkisi” Yüksek Lisans Tezi, *Bursa Teknik Üniversitesi*, (2019).

- [39] Kartal, S. N., Green III, F., ve Clausen, C. A., “Do the unique properties of nanometals affect leachability or efficacy against fungi and termites?”, *International biodeterioration & biodegradation*, 63(4): 490-495, (2009).
- [40] Temiz, A., Alfredsen, G., Eikenes, M., ve Terziyev, N., “Decay resistance of wood treated with boric acid and tall oil derivatives”, *Bioresource technology*, 99(7): 2102-2106, (2008).
- [41] Yalinkilic, M. K., Gezer, E. D., Takahashi, M., Demirci, Z., Ilhan, R., ve Imamura, Y., “Boron addition to non-or low-formaldehyde cross-linking reagents to enhance biological resistance and dimensional stability of wood”, *Holz als Roh-und werkstoff*, 57: 351-357, (1999).
- [42] Baysal, E., Ozaki, S. K., ve Yalinkilic, M. K., “Dimensional stabilization of wood treated with furfuryl alcohol catalysed by borates”. *Wood Science and Technology*, 38: 405-415, (2004).
- [43] Pizzi, A., ve Baecker, A., “A new boron fixation mechanism for environment friendly wood preservatives”, *Holzforschung*, 50 (6): 507–510, (1996).
- [44] Thevenon, M. F., Pizzi, A., & Haluk, J. P., “Non-toxic albumin and soja protein borates as ground-contact wood preservatives”, *European Journal of Wood and Wood Products*, 55(5): 293-296, (1997).
- [45] Yalinkilic, M. K., Tsunoda, K., Takahashi, M., Gezer, E. D., Dwianto, W., ve Nemoto, H., “Enhancement of biological and physical properties of wood by boric acid-vinyl monomer combination treatment”, *Holzforschung*, 52 (6): 667–672, (1998).
- [46] Gauntt, J. C., ve Amburgey, T. L., “Decay in Wood Ties. Problem Solved!”, *The American Railway Engineering and Maintenance of Way Association (AREMA) Manuscript*, (2005).

- [47] Efhamisisi, D., ve Ahmadi, P., “Effect of the beeswax and its combination with boric acid on the dimensional stability and fungal resistance of poplar wood”, *Forest and Wood Products*, 71(2):173-184, (2018).
- [48] Ermeýdan, M. A., Kartal, Z. N., ve Tomak, E. D., “Effect of process variations of polycaprolactone modification on wood durability, dimensional stability and boron leaching”. *Holzforchung*, 73(9): 847-858, (2019).
- [49] Oliveira, A. C., Moretti, T. S., Boschini, C., Baliero, J. C. C., Freitas, L. A. P. D., Freitas, O. D., ve Fávoro-Trindade, C. S., “Microencapsulation of *B. lactis* (BI 01) and *L. acidophilus* (LAC 4) by complex coacervation followed by spouted-bed drying”, *Drying Technology*, 25(10): 1687-1693, (2007).
- [50] Jyothi, N. V. N., Prasanna, P. M., Sakarkar, S. N., Prabha, K. S., Ramaiah, P. S., ve Srawan, G. Y., “Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. *Journal of microencapsulation*, 27(3):187-197, (2010).
- [51] Zhao, Y., Li, Y., Demco, D. E., Zhu, X., ve Möller, M., “Microencapsulation of hydrophobic liquids in closed all-silica colloidosomes”, *Langmuir*, 30(15): 4253-4261, (2014).
- [52] Ghosh, S. K., “Functional coatings and microencapsulation: a general perspective”, *Functional Coatings: by polymer microencapsulation*, 1:28, (2006).
- [53] Calvo, P., Hernández, T., Lozano, M., ve González-Gómez, D., “Microencapsulation of extra-virgin olive oil by spray-drying: Influence of wall material and olive quality”, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(8): 852-858, (2010).

- [54] Mohammed, N. K., Tan, C. P., Manap, Y. A., Muhiaddin, B. J., ve Hussin, A. S. M., “Spray drying for the encapsulation of oils—A review”, *Molecules*, 25(17): 3873, (2020).
- [55] Bakry, A. M., Abbas, S., Ali, B., Majeed, H., Abouelwafa, M. Y., Mousa, A., ve Liang, L., “Microencapsulation of oils: A comprehensive review of benefits, techniques, and applications”, *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 15(1): 143-182, (2016).
- [56] Pascu, O., Garcia-Valls, R., ve Giamberini, M., “Interfacial polymerization of an epoxy resin and carboxylic acids for the synthesis of microcapsules”, *Polymer International*, 57(8): 995-1006, (2008).
- [57] Jyothi, N. V. N., Prasanna, P. M., Sakarkar, S. N., Prabha, K. S., Ramaiah, P. S., ve Srawan, G. Y., “Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency”, *Journal of microencapsulation*, 27(3): 187-197, (2010).
- [58] Giro-Paloma, J., Martínez, M., Cabeza, L. F., ve Fernández, A. I., “Types, methods, techniques, and applications for microencapsulated phase change materials (MPCM): A review”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53: 1059-1075, (2016).
- [59] Azmi, W. H., Sharma, K. V., Mamat, R., Najafi, G., ve Mohamad, M. S., “The enhancement of effective thermal conductivity and effective dynamic viscosity of nanofluids—A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53: 1046-1058, (2016).
- [60] Fang, G., Li, H., & Liu, X., “Preparation and properties of lauric acid/silicon dioxide composites as form-stable phase change materials for thermal energy storage”, *Materials Chemistry and Physics*, 122(2-3): 533-536, (2010).

- [61] Tang, B., Qiu, M., ve Zhang, S., “Thermal conductivity enhancement of PEG/SiO₂ composite PCM by in situ Cu doping”, *Solar energy materials and solar cells*, 105: 242-248, (2012).
- [62] Soh, S. H., ve Lee, L. Y., “Microencapsulation and nanoencapsulation using supercritical fluid (SCF) techniques”, *Pharmaceutics*, 11(1): 21, (2019).
- [63] Jiang, Z., Yang, W., He, F., Xie, C., Fan, J., Wu, J., ve Zhang, K., “Microencapsulated paraffin phase-change material with calcium carbonate shell for thermal energy storage and solar-thermal conversion”, *Langmuir*, 34(47): 14254-14264, (2018).
- [64] Beyhan, B., Cellat, K., Konuklu, Y., Gungor, C., Karahan, O., Dundar, C., ve Paksoy, H., “Robust microencapsulated phase change materials in concrete mixes for sustainable buildings”, *International Journal of Energy Research*, 41(1): 113-126: (2017).
- [65] Chen, Z., Cao, L., Fang, G., ve Shan, F., “Synthesis and characterization of microencapsulated paraffin microcapsules as shape-stabilized thermal energy storage materials”, *Nanoscale and microscale thermophysical engineering*, 17(2): 112-123, (2013).
- [66] Bhatia, R. B., Brinker, C. J., Gupta, A. K., ve Singh, A. K., “Aqueous sol–gel process for protein encapsulation”, *Chemistry of Materials*, 12(8): 2434-2441, (2000).
- [67] Sekarningtyas, F. C., Purwajanti, S., Mardiyati, E., ve Ningsih, S., “Preparation of curcumin-liposomes using pH-Driven method to enhance stability and encapsulation efficiency”, *Jurnal Kefarmasian Indonesia*, 10(2): 120-129, (2020).
- [68] Xiao, Z., Liu, W., Zhu, G., Zhou, R., ve Niu, Y., “Production and characterization of multinuclear microcapsules encapsulating lavender oil by

- complex coacervation”, *Flavour and Fragrance Journal*, 29(3): 166-172, (2014).
- [69] Li, H., Cui, Y., Wang, H., Zhu, Y., ve Wang, B., “Preparation and application of polysulfone microcapsules containing tung oil in self-healing and self-lubricating epoxy coating”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 518: 181-187, (2017).
- [70] Mak, W. C., Cheung, K. Y., ve Trau, D., “Influence of different polyelectrolytes on layer-by-layer microcapsule properties: Encapsulation efficiency and colloidal and temperature stability”, *Chemistry of Materials*, 20(17): 5475-5484, (2008).
- [71] Hayward, P. J., Rae, W. J., ve Black, J. M., “Encapsulated wood preservatives” *U.S. Patent*, Application No: 12/918,953, (2011).
- [72] Huang, N., Yan, X., ve Zhao, W., “Influence of photochromic microcapsules on properties of waterborne coating on wood and metal substrates”, *Coatings*, 12(11): 1750, (2022).
- [73] Qian, T., Dang, B., Chen, Y., Jin, C., Qian, J., ve Sun, Q., “Fabrication of magnetic phase change n-eicosane@ Fe₃O₄/SiO₂ microcapsules on wood surface via sol-gel method”, *Journal of Alloys and Compounds*, 772: 871-876, (2019).
- [74] Hu, L., Lyu, S., Fu, F., ve Huang, J., “Development of photochromic wood material by microcapsules”, *Bioresources*, 11(4): 9547-9559, (2016).
- [75] Mert, H. H., ve Mert, M. S., “Faz Değiştiren Madde Olarak n-Hekzadekan Esaslı Mikrokapsüllerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Isıl Performansının T-Kayıt Yöntemiyle Belirlenmesi”, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (18): 148-161, (2020).

- [76] Wang, W., Cao, H., Liu, J., Jia, S., Ma, L., Guo, X., ve Sun, W., “A thermal energy storage composite by incorporating microencapsulated phase change material into wood”, *RSC advances*, 10(14): 8097-8103, (2020).
- [77] Mathis, D., Blanchet, P., Landry, V., ve Lagi re, P., “Impregnation of wood with microencapsulated bio-based phase change materials for high thermal mass engineered wood flooring”, *Applied Sciences*, 8(12): 2696, (2018).
- [78] Guo, X., Daka, S., Fan, M., Lin, X., ve Sun, W., “Reversibly thermochromic wood”, *Journal of Materials Science*, 58(5): 2188-2197, (2023).
- [79] Liu, L., ve Xu, G., “Preparation and stability of microcapsule wood preservative from neem extract”, *BioResources*, 14(2): 3352-3363, (2019).
- [80]  naldı,  . E., “Nesli tehlikedeki ağaç: Ehrami Karaçam (*Pinus nigra* ssp. *pallasiana* var. *pyramidata*)”, *Firat  niversitesi sosyal bilimler dergisi*, 14(1): 67-80.
- [81] Göker, Y., “Dursunbey ve Elekda  Kara amları (*Pinus nigra* var: *Pallasina*)’nın fiziksel, mekanik özellikleri ve kullanım yerleri hakkında araştırmalar,” *Journal of the Faculty of Forestry Istanbul University*, (1969).
- [82] Han, S., Chen, Y., Lyu, S., Chen, Z., Wang, S., ve Fu, F., “Effects of processing conditions on the properties of paraffin/melamine-urea-formaldehyde microcapsules prepared by in situ polymerization”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 585: 124046, (2020).
- [83] Kage, H., Kawahara, H., Hamada, N., Kotake, T., Oe, N., ve Ogura, H., “Effects of core material, operating temperature and time on microencapsulation by in situ polymerization method”, *Advanced Powder Technology*, 13(4): 377-394, (2002).

- [84] Wang, W., Zhang, S., Wang, F., Yan, Y., Li, J., ve Zhang, W., “Effect of microencapsulated ammonium polyphosphate on flame retardancy and mechanical properties of wood flour/polypropylene composites”, *Polymer Composites*, 37(3):, 666-673, (2016).
- [85] Terzi, E., Kartal, S. N., Yılıgör, N., Rautkari, L., ve Yoshimura, T., “Role of various nano-particles in prevention of fungal decay, mold growth and termite attack in wood, and their effect on weathering properties and water repellency”, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 107: 77-87, (2016).
- [86] Allan, G. G., ve Neogi, A. N., “The mechanism of adhesion of phenol-formaldehyde resins to cellulosic and lignocellulosic substrates”, *The Journal of Adhesion*, 3(1): 13-18, (1971).
- [87] Altgen, M., Awais, M., Altgen, D., Klüppel, A., Mäkelä, M., ve Rautkari, L., “Distribution and curing reactions of melamine formaldehyde resin in cells of impregnation-modified wood”, *Scientific reports*, 10(1): 3366, (2020).
- [88] Eitzbach, L., Meinert, M., Faber, T., Klein, C., Schieber, A., ve Weber, F., “Effects of carrier agents on powder properties, stability of carotenoids, and encapsulation efficiency of goldenberry (*Physalis peruviana* L.) powder produced by co-current spray drying”, *Current Research in Food Science*, 3: 73-81, (2020).
- [89] Qian, C., Li, R., Wang, Y., ve Yan, X., “Preparation and characterization of 2, 4-D butyl ester capsule suspension for mitigation of its drift risk”, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 54(2):118-123, (2017).
- [90] Zhong-Qing, Z., Qiang, G., Jing-Min, Y., Yan, W., Jing-Yi, Y., Xue, Z., ... ve Hong-Ge, S., “Fabrication and release behavior of nitrapyrin microcapsules: Using modified melamine-formaldehyde resin as shell material”, *Science of the Total Environment*, 704: 135394, (2020).

- [91] Lin, C. F., Karlsson, O., Martinka, J., Rantuch, P., Garskaite, E., Mantanis, G. I., ... ve Sandberg, D., “Approaching highly leaching-resistant fire-retardant wood by in situ polymerization with melamine formaldehyde resin”, *ACS omega*, 6(19): 12733-12745, (2021).
- [92] Lin, W. S., ve Lee, W. J., “Influence of curing temperature on the bonding strength of heat-treated plywood made with melamine-urea-formaldehyde and phenol–formaldehyde resins”, *European journal of wood and wood products*, 76: 297-303, (2018).
- [93] Fan, H., Ionescu, I., Annesley, C., Cummins, J., Bowers, M., Xin, J., ve Reid, S. A. “On the Renner– Teller Effect and Barriers to Linearity and Dissociation in HCF (ÅÅ “)”. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(17): 3732-3738, (2004).
- [94] Akyildiz, M. H., Ates, S., ve Özdemir, H., “Technological and chemical properties of heat-treated Anatolian black pine wood”, *African Journal of Biotechnology*, 8(11): 2572, (2009).
- [95] Can, A., “Su İtici Maddeler İle Kombine Edilmiş Bazı Emprenye Maddelerinin Performansının İncelenmesi,” Doktora Tezi, *Bartın Üniversitesi*, (2018).

ÖZGEÇMİŞ

Sema AYSAL KESKİN, 2005 yılında İstanbul Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü'nde öğrenime başlayıp 2011 yılında iyi derece ile mezun oldu. 2011 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisans eğitimine başlayıp 2014 yılında bu eğitimini tamamladı. 2012 yılında Karabük Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başlayan Aysal Keskin, 2022 yılı itibari ile aynı kurumun Orman Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.

BİLİMSEL YAYINLAR

Hakemli dergilerde yayımlanmış veya kabul edilmiş makaleler

Ulusal

1. Kol, H.Ş., Aysal Keskin, S., Vaydoğan, K.G., "Effect Of Heat Treatment On The Mechanical Properties And Dimensional Stability Of Beech Wood", Journal of Advanced Technology Sciences, 6 (3): 820-830, (2017).
2. Kol, H.Ş., Keskin, S.A., Vaydoğan, K.G. (2017) "Some surface characteristic of artificially weathered heat-treated wood ", Journal of Advanced Technology Sciences, 6 (3) pp. 831-838

Uluslararası

1. Özçifçi, A., Özbay, G. ve Aysal Keskin, S., "Pyrolysis of beech wood catalysed by FeCl₃ production and characterisation of bio oil", *Proligno*, 9 (4): 78-81, (2013).

SCI, SSCI ve AHCI tarafından taranan dergilerde yayımlanmış veya kabul edilmiş makaleler

Uluslararası

1. Keskin, S.A. ve Kol, H.Ş., "Effects of Manufacturing Conditions on the Properties of Boric Acid/Melamine-Urea-Formaldehyde Microcapsules Prepared By in situ Polymerization: Its Inhibition Behavior on Wood Destroying Fungi", *Bioresources*, 17 (4): 15, (2022).
2. Kurt, Ş., Korkmaz, M., Aysal Keskin, S., "Borik Asit İlave Edilen Bazı Tutkalların Kayın Odununun Yanma Özelliklerine Etkisinin Belirlenmesi", *Kast. Uni. Orman Fakültesi Dergisi*, 14 (2):182-190, (2014).
3. Kartal, S.N., Aysal Keskin, S., Terzi, E., Yılgör, N., Yoshimura, T., ve Tsunoda, K., "Wood and bamboo PP composites Fungal and termite resistance water absorption and FT IR analyses", *BioResources*, 8 (1): 1222-1244, (2013).

