

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS

PVA-GLYOXAL-NFC NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

Abdultalib KALCA

TEZ DANIŞMANI
Dr. Öğr. Üyesi Evrin TUĞAY
JÜRİ ÜYELERİ
Prof. Dr. Mete AVCI
Prof. Dr. Sedat ONDARAL

RİZE-2022
Her Hakkı Saklıdır

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PVA-GLYOXAL-NFC NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Dr. Öğr. Üyesi Evrin TUĞAY danışmanlığında, Abdultalib KALCA tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararı ile oluşturulan jüri tarafından 02/03/2022 tarihinde Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvanı, Adı Soyadı

İmza

Başkan

: Prof. Dr. Mete AVCI

Üye

: Prof. Dr. Sedat ONDARAL

Üye

: Dr. Öğr. Üyesi Evrin TUĞAY

Doç. Dr. Ahmet YANIK
ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

ÖNSÖZ

Polimer ürünlerin kullanımının artması, çevre üzerindeki etkilerinin tartışılmasına sebep olmaktadır. Son yıllarda petrol bazlı üretilen polimerlerden oluşan kompozit malzemelerin yerini, doğal polimerlerden oluşan kompozit malzemeler almaktadır. Doğal polimerlerden elde edilen kompozitler biyolojik olarak parçalanıyor olması çevreye olan zararlı etkiyi azaltmaktadır.

Yüksek lisans tezi kapsamında, nanofibrillenmiş selüloz lifleri (NFS) TEMPO destekli oksidasyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Biyolojik olarak parçalanabilir NFS (nanofibrillenmiş selüloz) ile güçlendirilmiş PVA (polivinil alkol) ve Glioksal'ın kompozit malzeme üretimi üzerine çalışmalar yapılmış ve üretilen kompozitlerin yapısal - termal özellikleri incelenmiştir.

Yüksek lisans eğitimim süresince, her zaman görüş ve desteğini gördüğüm değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Evrin TUĞAY'a teşekkürlerimi bir borç bilirim. Deneysel çalışmalar esnasında her türlü desteği sağlayan Sayın Prof. Dr. Sedat ONDARAL'a en içten dileklerimle teşekkür ederim. Bu süreçte yardımını ve desteğini esirgemeyen kıymetli eşim Arş. Gör. Aleyna AĞIRMAN KALCA'ya teşekkür ederim.

Hayatım boyunca desteklerini yanımda hissettiğim aileme sonsuz teşekkür ederim.

Abdualib KALCA

Rize 2022

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “PVA-Glyoxal-NFC Nanokompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu tezi, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. 11/02/2022

İmza

Abdualtalib KALCA

Uyarı: Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

PVA-GLYOXAL-NFC NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Abdualtalib KALCA

**Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Dr. Öğr. Üyesi Evrin TUĞAY**

Son zamanlarda, çevresel krizler ve sürdürülebilirlik sorunları nedeniyle, doğal liflerin biyokompozit malzemelerde kullanılmasına olan ilgi önemli ölçüde artmaktadır. Selüloz, dünya çapında bitkilerden veya alglerden elde edilen çevre dostu bir malzemedir. Mikro ve nanofibrillenmiş selüloz lifleri, üstün biyolojik bozunma, yüksek termal ve güçlü mekanik özelliklerinden dolayı kompozit malzemelerde takviye malzemesi olarak kullanılabilir. Tez kapsamında, takviye elemanı olarak mikrofibrillenmiş selüloz lifleri (MFS) ve nanofibrillenmiş selüloz lifleri (NFS) kullanılarak biyokompozit malzemeler üretildi. Matris malzemesi olarak yeşil bir polimer olan polivinil alkol (PVA) seçildi. PVA'yı suda çözünmez hale getirmek ve polimerlerin bağlanmasında etkili olması için çapraz bağlayıcı olarak Glioksal malzemesi seçildi. Bu çalışmada nanofibrillenmiş selüloz lifleri (NFS) elde edilirken yüksek verimli ve daha düşük mekanik enerji tüketimi nedeniyle TEMPO destekli oksidasyon yöntemi kullanılmıştır. Seyretilmiş TOS örnekleri Homojenizatör cihazına tabi tutularak TEMPO-destekli oksitlenmiş nanofibril selüloz (TONS) süspansiyonu üretilmiştir. Üretilen biyokompozit malzemelerin yapısal ve termal özelliklerini belirlemek üzere, Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), X-ışını kırınımı (XRD) cihazlarına tabi tutulmuştur. SEM sonuçlarında çoğu örneğin yüzeyi düzgün ve pürüzsüz MFS ve NFS filmlerin yüzeyinde ve içeriğinde tek düze olarak dağılmaktadır. XRD sonuçlarında glioksal çapraz bağlayıcı içermeyen MFS-PVA ve NFS-PVA kompozitleri kristal yapısını korumaktadır. TGA sonuçlarında ise Glioksal çapraz bağlayıcı içermeyen MFS-PVA ve NFS-PVA örnekleri Glioksal içeren MFS-PVA-Glioksal ve NFS-PVA-Glioksal örneklerine karşı daha kararlıdır.

2022, 76 sayfa

Anahtar Kelimeler: Selüloz, Nanoselüloz, TEMPO Oksidasyon, Biyokompozit, Karakterizasyon

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF PVA-GLYOXAL-NFC NANOCOMPOSITES

Abdualtalib KALCA

**Recep Tayyip Erdogan University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering
Master Thesis
Assist. Prof. Dr. Evrin TUĞAY**

Recently, the interest in using natural fibers in biocomposite materials has increased significantly due to environmental crises and sustainability issues. Cellulose is an environmentally friendly material derived from plants or algae around the world. Micro and nano-fibrillated cellulose fibers can be used as reinforcement materials in composite materials due to their superior biodegradation, high thermal and strong mechanical properties. Within the scope of the thesis, biocomposite materials were produced by using microfibrillated cellulose fibers (MFC) and nanofibrillated cellulose fibers (NFC) as reinforcement elements. Polyvinyl alcohol (PVA) which is a green polymer, was chosen as the matrix material. Glyoxal material was chosen as crosslinker to render PVA insoluble in water and to be effective in binding polymers. In this study, TEMPO assisted oxidation method was used to obtain nanofibrillated cellulose fibers (NFC) due to its high efficiency and lower mechanical energy consumption. Diluted TOC samples were subjected to Homogenizer device to produce TEMPO-supported oxidized cellulose nanofibril (TOCN) suspension. It has been subjected to scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) in order to determine the structural and thermal properties of the produced biocomposite materials. In the SEM results, most samples are uniformly distributed on the surface and content of the smooth and smooth MFS and NFS films. In XRD results, MFC-PVA and NFC-PVA composites without glyoxal crosslinker preserve their crystal structure. In TGA results, MFC-PVA and NFC-PVA samples without Glyoxal crosslinker are more stable against MFC-PVA-Glyoxal and NFC-PVA-Glyoxal samples containing glyoxal.

2022, 76 pages

Keywords: Cellulose, Nanocellulose, TEMPO Oxidation, Biocomposite, Characterization

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ	II
ÖZET	III
ABSTRACT	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ	IX
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	X
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Selüloz	2
1.2.1. Selülozun Yapısı ve Türevleri	4
1.2.2. Selülozun Fiziksel Özellikleri	5
1.2.3. Selülozun Kimyasal Özellikleri	7
1.3. Nanoselüloz	8
1.3.1. Nanoselüloz Türleri	8
1.3.1.1. Nanofibrillenmiş Selüloz	8
1.3.1.2. Nanokristal Selüloz	10
1.3.1.3. Bakteriyel Selüloz	11
1.3.2. Nanoselüloz Üretim Yöntemleri	13
1.3.2.1. Mekanik Yöntemler	14
1.3.2.1.1. Homojenleştiriciler ve Mikro-akışkanlaştırıcılar	14
1.3.2.1.2. Öğütme İşlemi	15
1.3.2.1.3. Rafine Etme İşlemi	16
1.3.2.1.4. Ultrasonikasyon İşlemi	16
1.3.2.2. Kimyasal Yöntemler	17
1.3.2.2.1. Asit Hidrolizi	18
1.3.2.2.2. Karboksimetilasyon	19
1.3.2.2.3. TEMPO Destekli Oksidasyon	19
1.3.3. TEMPO Destekli Oksidasyon Yöntemi	20
1.3.3.1. Bazik Ortam	21

1.3.3.2.	Asidik Ortam	22
1.3.3.3.	Nötral Ortam.....	23
1.4.	Nanoselüloz Tabanlı Nanokompozitler ve Bileşenleri	23
1.4.1.	NFS Takviye Elemanı	24
1.4.2.	PVA Polimer Matrisi	26
1.4.3.	Gliksal Çapraz Bağlayıcısı	28
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	29
2.1.	Kullanılan Malzemeler.....	29
2.2.	MFS-PVA-Gliksal Kompozitlerinin Üretimi.....	29
2.2.1.	MFS Süspansiyonun Hazırlanması.....	30
2.2.2.	MFS-PVA Kompozitlerinin Elde Edilmesi.....	30
2.2.3.	MFS-PVA-Gliksal Kompozitlerinin Elde Edilmesi.....	31
2.3.	Bazık Ortamda TEMPO/NaBr/NaClO Sistemiyle TONS Elde Edilmesi	32
2.3.1.	TOS Üretimi	33
2.3.2.	TONS Üretimi.....	34
2.4.	TONS-PVA-Gliksal Nanokompozitlerinin Üretimi	35
2.4.1.	TONS-PVA Nanokompozitlerinin Elde Edilmesi	35
2.4.2.	TONS-PVA-Gliksal Nanokompozitlerinin Elde Edilmesi	36
3.	BULGULAR	37
3.1.	SEM Analizi	37
3.2.	XRD Analizi.....	38
3.3.	FTIR Analizi.....	44
3.4.	TGA Analizi	50
3.5.	DSC Analizi.....	54
4.	TARTIŞMA VE SONUÇLAR	56
5.	ÖNERİLER.....	58
	KAYNAKLAR	749
	ÖZGEÇMİŞ	63

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	Odun selülozlarının hiyeraşik yapısı (Syverud vd., 2011).....	3
Şekil 2.	Selüloz molekül yapısının şeması; (a) temel selüloz zincir birimi, (b) İç ve zincirler arası hidrojen bağları (Gardner, 1974).....	4
Şekil 3.	Selüloz Ia (triklinik, kırmızı çizgi) ve Ib (monoklinik, mavi çizgi) için birim hücrelerin şematik gösterimi. (a) Selüloz I'in kristal yapısı; selüloz Ia ve Ib 'nin birim hücrelerine sahip ab düzlemine dik görüntüsü, (b) Ib birim hücrelerine göre Ia'nın nispi konfigürasyonu, (c) Ia 'nın birim hücrelerinin modeli ve (d) Ib 'nın birim hücrelerinin modeli (Syverud vd., 2011).....	5
Şekil 4.	Mikrofibrillerin farklı yönelimini gösteren hücre duvarı katmanları (Sehaqui, 2011)	7
Şekil 5.	Kimyasal ve mekanik işlem kombinasyonu ile selüloz nanolif üretimi (Chakrabarty ve Teramoto, 2018)	9
Şekil 6.	NKS'nin asit hidrolizi ile hazırlanması ve TEM görüntüsü (Chakrabarty ve Teramoto, 2018)	11
Şekil 7.	Geleneksel statik BS imalatının şematik gösterimi (Klemm vd., 2018)	12
Şekil 8.	(a) Homojenleştiricinin şematik gösterimi (1. Selüloz içeri akış, 2. Hücre dağıtım valfi, 3. Çıkış, 4. Darbe halkası, 5. Hücre dağıtıcı yuvası, 6. Piston, 7. Piston üzerindeki basınç kontrol edici), (b) Mikroakışkanlaştırıcı şematik gösterimi.....	15
Şekil 9.	Öğütme Cihazı Elemanları, (a) öğütme Şeması ve (b) öğütme Taşları (Sehaqui, 2011)	16
Şekil 10.	Ultrasonikasyon sistem şeması, (1) ultrasonik prob, (2) işlem beheri, (3) işlem sıvısı, (4) termostat ünitesi, (5) ultrasonik kontrol, (6) stant, (7) su borusu (Sivakumar vd., 2017).....	17
Şekil 11.	Asit hidrolizi ile selüloz nanokristal üretimi (Bahar, 2012).....	18
Şekil 12.	Hafif alkali bir ortamda TEMPO aracılı birincil alkollerin oksidasyon mekanizmasının görüntüsü (Johnson, 2010).....	20
Şekil 13.	Sulu ortamda pH 10-11'de TEMPO/NaBr/ NaClO oksidasyonu ile selülozun C6 primer hidroksillerinin C6-karboksilat gruplarına regioselektif olarak oksidasyonu (Isogai vd., 2011)	22
Şekil 14.	Sulu ortamda pH 4.8-6.8'de TEMPO/NaClO/NaClO ₂ oksidasyonu ile selülozun C6 primer hidroksillerinin karboksilat gruplarına seçici oksidasyonu (Isogai vd., 2011)	23
Şekil 15.	(a) Matris malzemelerine ve (b) takviye malzemelerine göre kompozit malzemelerin sınıflandırılması (Yang vd., 2012)	24
Şekil 16.	(a) Mekanik karıştırıcı (IKA, Model EURO-ST 20D, Almanya), (b) Ultrasonikasyon cihazı (Elmasonic, Model S 30 H, Almanya)	30

Şekil 17.	Kurutma işlemlerinden sonra ortaya çıkan film görselleri, (a) P0, (b) PG0, (c) M100, (d) MP10, (e) MP25, (f) MP50, (g) MPG10, (h) MPG25, (i) MPG50.....	32
Şekil 18.	TEMPO/NaClO/NaBr sistemiyle oksidasyon işlemi.....	33
Şekil 19.	TEMPO destekli oksidasyon yöntemi ile fibrillenmiş TOS üretim şeması.....	34
Şekil 20.	Homojenizatör cihazı ile TONS elde edilmesi	35
Şekil 21.	Kurutma işlemlerinin ardından ortaya çıkan film görselleri, (a) P0, (b) PG0, (c) N100, (d) NP10, (e) NP25, (f) NP50, (g) NPG10, (h) NPG25, (i) NPG50.....	36
Şekil 22.	NP, MP ve NPG, MPG tipik SEM görüntüleri	38
Şekil 23.	a) Sırf MFS (M100) ve b) sırf PVA (P0) filmlerin XRD deseninin karakteristik piklerine ayrıştırılması	41
Şekil 24.	Glioksal çapraz bağlayıcısı içermeyen (MP) kompozit filmlerin XRD deseninin MFS oranıyla değişimi	42
Şekil 25.	Glioksal çapraz bağlayıcısı içeren (MPG) ve içermeyen (MP) kompozit filmlerin XRD deseninin MFS oranıyla değişimi.....	43
Şekil 26.	Glioksal çapraz bağlayıcısı içeren MPG ve NPG kompozit filmlerin XRD deseninin selüloz boyutu ve oranıyla değişimi.....	44
Şekil 27.	Glioksal çapraz bağlayıcı içeren ve içermeyen sırf MFS sırf PVA kompozitlerinin FTIR desenleri	45
Şekil 28.	Glioksal çapraz bağlayıcı içermeyen MFS-PVA kompozitlerinin selüloz oranıyla FTIR desenlerinin değişimi	46
Şekil 29.	Glioksal çapraz bağlayıcı içermeyen MFS-PVA kompozitlerinin selüloz oranıyla FTIR desenlerinin değişimi	47
Şekil 30.	Glioksal çapraz bağlayıcı içeren MFS-PVA-Glioksal ve NFS-PVA-Glioksal kompozitlerinin FTIR spektromunun selüloz oranıyla değişimi.....	48
Şekil 31.	Glioksal çapraz bağlayıcı içeren (MFS-PVA-Glioksal ve NFS-PVA-Glioksal) ve içermeyen (MFS-PVA ve NFS-PVA) ve kompozitlerinin FTIR spektromunun selüloz oranıyla değişimi	49
Şekil 32.	Tipik TGA (sol) ve DTG (sağ) spektrumu (sağ üst: MP50 örneğinin termal bozunma süreci)	50
Şekil 33.	Glioksal çapraz bağlayıcı içermeyen MFS-PVA ve NFS-PVA kompozitlerinin selüloz oranıyla termal bozunma süreci	51
Şekil 34.	Glioksal çapraz bağlayıcı içeren (MFS-PVA-Glioksal) ve içermeyen (MFS-PVA) kompozitlerinin selüloz oranıyla termal bozunma sürecinin değişimi	52
Şekil 35.	Glioksal çapraz bağlayıcı içeren (MFS-PVA-Glioksal) - (NFS-PVA-Glioksal) kompozitlerinin selüloz oranıyla termal bozunma süreci ...	53
Şekil 36.	MPG25 örneğine ait tipik DSC (sol) ve DDSC (sağ) spektrumu.....	55

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1.	Nanoselülozların sınıflandırılması (Chun-Nan, 2014).....	8
Tablo 2.	Yaygın takviye elemanı türlerine örnekler (Miao ve Hamad, 2013) ..	25
Tablo 3.	P0, M100, MPG25 ve NPG25 kompozitlerinin ayrışma başlangıç sıcaklık değerleri ve ağırlık kayıp oranları	51



SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

BS	Bakteriyel Selüloz
CO ₂	Karbondioksit
CUA	Selüronik Asittin Azot Tozu
D	Çap
DP	Polimerizasyon Derecesi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
D _{hkl}	Kırınım düzlemine dik kristal boyut
FTIR	Zayıflatılmış Toplam Fourier Dönüşümü Kızılötesi
GA	Glutaraldehit
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
H ₃ PO ₄	Fosforik Asit
HCl	Hidroklorik Asit
HPC	Hidroksipropillenmiş Selüloz
I _{AM}	Amorf bölgenin kırınım açısı
I _{CR}	Kristallik İndeksi
I ₂₀₀	200 düzlemindeki kırınım açısı
L	Uzunluk
MA	Malonik Asit
MF	Melamin Formaldehit
MFS	Mikrofibrillenmiş Selüloz
MMK	Metal Matrisli Kompozitler
Na ₂ HPO ₄	Disodyum Fosfat
NaBr	Sodyum Bromür
NaOCl	Sodyum Hipoklorit
NaOCl ₂	Sodyum Klorit
NaOH	Sodyum Hidroksit
NKS	Nanokristalin Selüloz
NFS	Nanofibrillenmiş Selüloz
NH ₃	Amonyak
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans

OH	Hidroksit
PF	Fenol Formaldehit
PMK	Polimer Matrisli Kompozitler
PVA	Polivinil Alkol
Rpm	Dakikadaki tur sayısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
SiC	Silisyum Karbür
SMK	Seramik Matrisli Kompozitler
SO ₂	Kükürt dioksit
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskopu
TEMPO	2,2,6,6 tetrametilpiperidin-1-oksil
TGA	Termogravimetrik Analiz
TOS	TEMPO Oksitlenmiş Selüloz
TONS	TEMPO Oksitlenmiş Nanoselüloz
UV	Ultraviyole Işığı
VE	Vinil Ester
XRD	X-ışını Kırınım
ZnCl ₂	Çinko Klorür
θ	Kırınım açısı
β	Kırınım pikinin yarı-doruk genişliği
λ	X ışıının dalga boyu

1.GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Çok çeşitli özelliklere sahip polimerler, günlük yaşamımızda önemli bir rol oynamaktadır. Polimerik ürünlerin kullanımı, çevreye ilişkin endişelerin artmasına sebep olmaktadır. Her yıl ABD’de 30 milyon ton ve Batı Avrupa’da 15 milyon tonun üzerinde plastik atık üretilmektedir. Kullanım ömürlerinin sonunda, geleneksel plastiklerin ve kompozitlerin çoğu, onlarca yıl aynı kalabilecekleri çöp alanlarına atılmaktadır. Bugün üretilen petrolün yaklaşık % 6-7’si polimer, elyaf ve diğer kimyasalların yapımında kullanılmaktadır. Günümüzde, petrolü 'sürdürülemez' bir oranda doğanın yaratabileceğinden 100.000 kat daha hızlı tükettiğimiz tahmin edilmektedir. Mevcut tüketim oranında, petrol rezervlerinin sadece 50-60 yıl süreceği öngörülmektedir. Bu endişeler, son yıllarda çevre dostu, sürdürülebilir, biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin ve kompozitlerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Biyolojik olarak parçalanabilen polimerler genellikle doğal aerobik (oksijenli ortamda ayrışma) ve anaerobik (oksijensiz ortamda ayrışma) ortamlarda ayrışanlar olarak tanımlanmaktadır.

Selüloz, büyüleyici bir biyopolimer ve sürdürülebilir bir hammaddedir. En önemli doğal polimerlerden biridir ve endüstriyel ölçekte önemli bir yenilenebilir malzeme kaynağıdır. Nanofibrillenmiş Selüloz (NFS) ise, selüloz bazlı fibrillere kimyasal ön işlem uygulanarak veya uygulanmadan, mekanik işlemler ile elde edilmesidir. NFS, yüksek yönelim ve kristalliliğin bir sonucu olarak yüksek en boy oranına ve yüksek gerilme özelliklerine sahiptir.

Polivinil alkol (PVA), termoplastik ve biyouyumlu petrol bazlı bir polimerdir. Aynı zamanda tamamen biyolojik olarak parçalanabilen karbon-karbon tek bağ omurgasına sahip nadir polimerlerden biridir. Alternatif karbon atomları üzerindeki hidroksil (-OH) grupları nedeniyle, PVA güçlü bir şekilde hidrofiliktir ve suda çözünmektedir. Ayrıca, PVA'daki hidroksil gruplarının, bir araya getirildiğinde selüloz ve aldehitler gibi diğer malzemelerle hidrojen bağları ve asetal bağları oluşturmaları beklenmektedir.

Çapraz bağlama, iki veya daha fazla molekülü uzunlukları boyunca farklı yerlerde kovalent bağlarla kimyasal olarak birleştirme işlemidir. Genellikle çapraz bağlayıcılar, polimerler üzerinde bulunan işlevselliklerine ve kimyasal reaktivitelerine göre seçilmektedir. Glioksal, selüloz ve PVA dahil geniş bir polimer yelpazesini çapraz

bağlayabilen en küçük dialdehittir.

PVA ve NFS'nin tamamen biyolojik olarak parçalanabilir olması, her iki malzemenin kullanılmasıyla üretilen kompozitlerin de biyolojik olarak parçalanabilir olacağı ön görülmektedir. Bu çalışmanın amacı NFS-Glioksal-PVA nanokompozitlerin üretilmesi ve karakterize edilmesidir. Nanofibrilleştirilmiş selüloz (NFS), TEMPO destekli oksidasyon yöntemiyle üretilen kompozitlerin yapısal ve termal özellikleri SEM, XRD, FTIR, TGA ve DSC gibi karakterizasyon teknikleri kullanılarak incelenecektir.

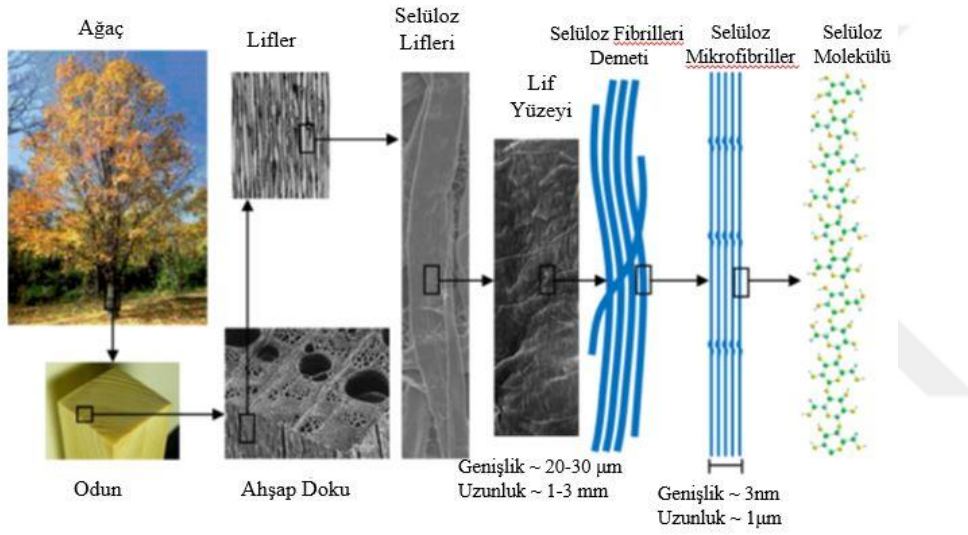
1.2. Selüloz

Selüloz, yeryüzünde en çok bulunan biyopolimerdir ve bitkilerin hücre duvarındaki birincil takviye bileşenidir. Sadece bitkiler tarafından değil, aynı zamanda mantarlar, bakteriler ve daha az derecede tunicata (küçük ve sapsız deniz hayvanları) tarafından da üretilmektedir. Selüloz, toplam yıllık biyokütle üretiminin yaklaşık 1.5×10^{12} tonunu karşılamaktadır.

Braconnot (1819)'un, bitki hücre duvarlarını oluşturan maddenin asit hidrolizi ile ilgili ilk çalışmaları 19. yüzyıla kadar dayansa da, Payen (1838) tüm bitki hücrelerinin lifli bileşeninin benzersiz bir kimyasal yapıya sahip olduğu gerçeğini ortaya koyan ve “selüloz” kelimesini ilk kullanan kişidir. Bir makromolekül olarak selüloz kavramı, yeni bir tartışmanın önünü açmıştır. Genel olarak kabul edilen fikir, kristal örgünün tam olarak bir molekül veya sınırlı sayıda molekülün kapladığı hacime karşılık geldiğidir. Selülozun makromoleküler doğasının tanınması ve kabul edilmesi Staudinger (1926)'in katkısıyla olmuştur. Bu belirlemenin ardından Freudenberg ve Braun (1928), 2,3,6-tri-O-metil glikozun, selülozun metilasyonu ve hidrolizinden kaynaklanan tek ürün olduğunu belirlemişlerdir. Araştırmacılar, selülozda C-2, C-3 ve C-6 karbon atomlarının reaksiyon için uygun serbest hidroksil grupları taşıdığını ortaya koymuşlardır. Tüm bu çalışmalar, D konfigürasyonuna sahip ve β -(1→4) glikosidik bağlarla bağlanan glikoz kalıntılarının doğrusal bir homopolimeri olarak selülozun birincil yapısını ortaya koymuştur (Perez ve Samain, 2010).

Günümüzde selüloz esas olarak endüstriyel kullanımda, %40-50 oranında odun ve %90 oranında pamuktan üretilmektedir. Selüloz nanolif üretimi, odun selülozlar için umut verici yeni bir kullanım olarak kabul edilmektedir. Odun talaşlarının izolasyonu ve

saflaştırılması (veya hamur haline getirilmesi ve ağartılması) ile hazırlanan odun selüloz lifleri 20-40 μm genişlik, 1-3 mm uzunluğa sahip olmakta ve çok sayıda selüloz mikrofibrillerinden oluşmaktadır. Ağaç gibi selüloz kaynakları, özellikle 30-40 selüloz zincirinden oluşan ~ 3 nm genişliğinde ultra ince selüloz mikrofibrilleri meydana getirmektedir (Şekil 1). Odun ve diğer bitki selülozlarından, selüloz nanoliflerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulamaları son yıllarda giderek yaygınlaşmaktadır. Hidrofiliklik, kimyasal kararlılık, biyolojik olarak parçalanabilirlik, biyoyumluluk ve yenilenebilirlik gibi olumlu özelliklerinden dolayı selüloz, tekstil, kâğıt hamuru ve kâğıt endüstrileri gibi çeşitli malzeme alanlarında da kullanılmaktadır (Isogai, 2018).



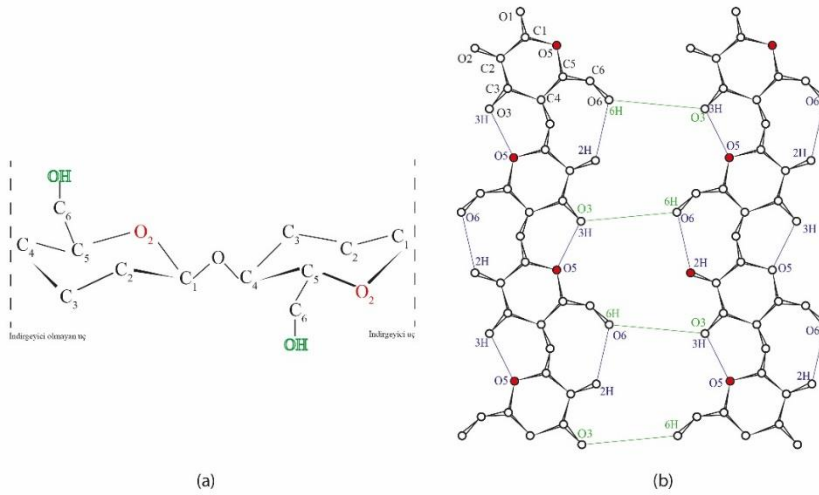
Şekil 1. Odun selülozlarının hiyerarşik yapısı (Syverud vd., 2011)

Odun hücre duvarlarının nano yapısı, selüloz, hemiselüloz ve ligninin güçlü bileşiminden meydana gelmektedir. Hemiselülozlar kapalı temel lifler içerisinde veya arasındadır. Hemiselülozlar temel liflere nazaran daha gevşek bir yapıya sahip olmakta ve selüloz molekülünden farklı olarak lineer ve dallanmış polisakkaritlerden meydana gelmektedir. Bu polisakkaritler 5 veya 6 karbonlu şekerleri oluşturduğu hetero ya da homopolimerik yapılar şeklinde olabilmektedir. Hemiselülozlar selüloza hidrojen bağlarıyla, lignine ise kovalent bağlar ile bağlıdır. Yapısal özelliklerine ek olarak, hemiselüloz hücre sinyali ve rezerv maddesi olarak başka fonksiyonlara da sahip olabilmektedir. Lignin fenolik esaslı bir bileşik olup bitkisel yapıyı mikrobiyal bozunmaya karşı korumaktadır. Kompleks bir yapıya sahip olan ve amorf karakterdeki lignin alifatik - aromatik gruplar içeren hidrokarbon polimeridir ve sarı kahve renktedir.

Ligninler, phidroksisinnamik asit alkollerinin serbest radikal polimerleşmesiyle ortaya çıkmakta ve kuru odun ağırlığının %10 ile 30'unu oluşturmaktadır. Bununla birlikte, bitki hücre duvarının mekanik kuvvetine katkıda bulunmakta ve patojenlere direnç göstermektedirler (Perez ve Samain, 2010).

1.2.1. Selüloz Yapısı ve Türevleri

Selülozun, ana bileşenleri karbon (%44,44), hidrojen (%6,17) ve oksijendir (%49,39) ve kimyasal formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ 'dir. Burada n, polimerizasyon derecesi (DP) olarak adlandırılmaktadır. Doğal selülozların polimerizasyon dereceleri (DP'ler) veya karşılık gelen molar kütleleri, kullanılan selüloz kaynaklarına ve izolasyon/saflaştırma koşullarına bağlı olarak DP ~800 – ~5000 arasında değişmektedir. Selüloz, düz şerit benzeri bir konformasyona sahip doğrusal bir glikoz moleküller zinciridir (Şekil 2a). Tekrar ünitesi, bir glikoz halkasının C1'ine ve bitişik glikoz halkasının C4'üne (1-4 bağlantı) kovalent olarak bağlanmaktadır. Bu durum, 1-4 glikozidik bağ olarak adlandırılan ve bir oksijen aracılığıyla birbirine bağlanan iki anhidroglikoz halkasından oluşmaktadır (Blanco vd., 2018).

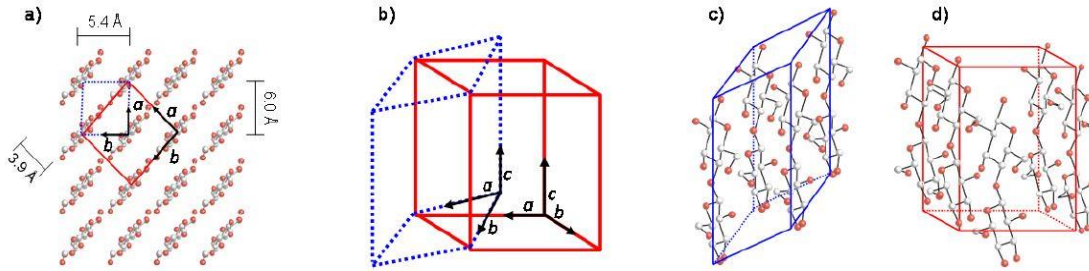


Şekil 2. Selüloz molekül yapısının şeması; (a) temel selüloz zincir birimi, (b) İç ve zincirler arası hidrojen bağları (Gardner, 1974)

Selüloz her biri, bir birincil hidroksil grubuna (C6–OH), iki ikincil hidroksil grubuna (C2–OH ve C3–OH) sahip ve β -(1→4) bağlı glikosil birimlerinden oluşan doğrusal bir homopolisakkarittir. Bu hidroksil grupları ve bunların hidrojen bağları

oluşturma yetenekleri, kristal birleşmede önemlidir ve selülozun fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Her selüloz lifi, moleküller arası hidrojen bağları ile yanal olarak stabilize edilmiş uzun iplik benzeri molekül demeti olan fibrillerin birleşmesi ile oluşmaktadır (Şekil 2b). Elementer fibriller β -1,4-glukan zincirinden meydana gelmekte ve bunlar plazma zarında biyosentez sırasında oluşmaktadır. Her bir fibril, düzensiz amorf alanlar tarafından fibril eksenine boyunca bağlanan bir dizi selüloz kristalidir (Isogai vd., 2018).

Selüloz, biyosentez yoluyla benzersiz kristal nanofibriller halinde düzenlenmektedir. Genellikle nanofibriller, selüloz mikrofibriller olarak adlandırılmaktadır. Bu mikrofibriller, selüloz moleküllerinin yanındaki en küçük elementlerdir ve toplu halde bulunan selüloz I_α (triklinik ve tek zincirli birim hücre) ve I_β (monoklinik iki zincirli birim hücre) olmak üzere iki farklı allomorftan (Şekil 3a-b) oluşmaktadır. I_α polimorfunun (Şekil 3c) I_β 'ye (Şekil 3d) dönüştürülmesi, alkali çözeltide hidrotermal işlemler, organik çözücüler ve helyum gazında yüksek sıcaklık işlemleri kullanılarak elde edilmektedir (Bajpai, 2017).



Şekil 3. Selüloz I_α (triklinik, kırmızı çizgi) ve I_β (monoklinik, mavi çizgi) için birim hücrelerin şematik gösterimi. (a) Selüloz I'in kristal yapısı; selüloz I_α ve I_β 'nin birim hücrelerine sahip ab düzlemine dik görüntüsü, (b) I_β birim hücrelerine göre I_α 'nın nispi konfigürasyonu, (c) I_α 'nın birim hücrelerinin modeli ve (d) I_β 'nin birim hücrelerinin modeli (Syverud vd., 2011)

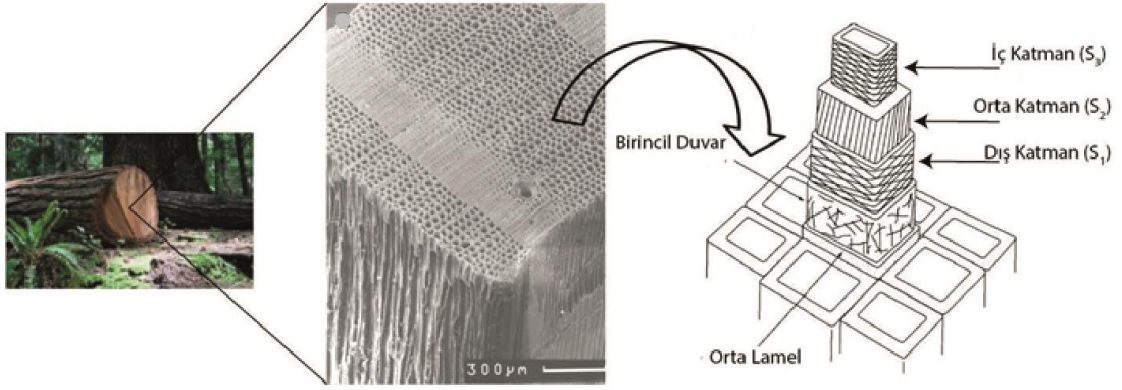
1.2.2. Selülozun Fiziksel Özellikleri

Selüloz toksik olmayan, biyolojik olarak parçalanabilen katı bir homopolimerdir. Saf halde beyaz renkte olmakta ve molekül kütlesi $1,44 \times 10^6$ - $1,8 \times 10^6$ gr aralığında değişmektedir. Ayrıca selüloz, yüksek çekme ve basınç dayanımına sahiptir. Selülozun yoğunluğu, $1,52$ - $1,54$ gr/cm³ (20 derecede) olarak bilinmektedir. Selüloz, higroskopik özelliğine rağmen suda çözünmemektedir, fakat %72 H₂SO₄, %40 HCl veya %85 H₃PO₄ derişik mineral asit çözeltilerinde çözünebilmektedir. Selüloz, 10 °C ile 25

°C sıcaklık aralığında mineral asit çözeltilerinde hidroliz olmaktadır. Ancak, hidroliz hızı düşük sıcaklıklarda oldukça yavaştır (Tuhin, 2015).

Isının selüloz üzerinde parçalayıcı etkisi bulunmakta ve 231-253°C'de termal yumuşama göstermektedir. Yüksek sıcaklıkta kurutulan selüloz lifleri su emiciliğinde ve şişme yeteneğinde kayıplar oluşturmaktadır. Kayıplar, bitişik selüloz molekülleri arasındaki kimyasal ve hidrojen bağları nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda selüloz liflerinin gerilme dayanımı azalmakta ve kolay şekilde kırılabilmektedir. Selüloz, termal iletimde çok kararlıdır. Bunun yanı sıra çok düşük iletkenlik ve yüksek elektrik direnci göstermektedir. Selüloz lifleri, sudan hidroksil absorbe etmektedir. Absorbe edilen hidroksil, liflere bitişik negatif yüklü bir tabaka oluşturmaktadır. Pozitif yüklü iyonlar çekildikten sonra dış kısımdaki pozitif iyon tabakası ile lif yüzeyi arasında potansiyel fark meydana gelmektedir. Bu potansiyel fark, zeta potansiyeli olarak adlandırılmaktadır (Tuhin, 2015). Ayrıca, selülozun suya karşı duyarlılığı da bulunmaktadır. Kuru selüloz, bilinen en nem çekici maddelerden biridir. Selüloz çözeltilerinin viskozitesi, selüloz ve türevlerinin karakterize edilebildiği en önemli özelliktir. Selüloz viskozitesinin artması, polimerizasyon derecesinin artmasıyla gerçekleşmektedir (Yaşar, 2005).

Tipik selüloz lifinin hücre duvarı 4-6 µm kalınlığına sahiptir ve birincil (P), ikincil (S) ve üçüncül (T) duvarlardan oluşmaktadır. Liflerin birincil ve üçüncül duvarları incedir ve yaklaşık 100 nm'dir. Hücre duvarının en dış tabakası ligninden oluşmakta ve tabakalar arasında yapışmayı sağlamaktadır. Orta lamel içinde, selüloz mikrofibrillerinin büyük ölçüde rastgele oryantasyonu ile karakterize edilen ince birincil duvar bulunmaktadır. Birincil hücre duvarında, ksiloglukan (bir hemiselüloz), selüloz fibrilleri ile sıkı bir şekilde ilişkilidir ve bitkiye mekanik fonksiyon sağlayan bir ağ oluşturmaktadır (Şekil 4). Kalan hücre duvarı alanı (S duvarı) 3-5 µm kalınlığa sahiptir ve S1, S2, S3 olarak adlandırılan üç katmandan oluşan ikincil hücre duvarıdır. S2 katmanı, birbirine paralel yerleştirilmiş ve fiber eksenine doğru dar bir açıyla yönlendirilmiş nanofibril demetleri ve lamelleri içermektedir. Selüloz açısından en zengin olan kalın S2 katmanı, hücrenin özelliklerini ve dolayısıyla odunun özelliklerini makroskopik düzeyde belirlemede en önemlisidir. Hücrenin içindeki boş alana lümen denmektedir ve bu, su iletimi için mevcut alan miktarı bağlamında önemli bir bileşendir (Bajpai, 2017).



Şekil 4. Mikrofibrillerin farklı yönelimini gösteren hücre duvarı katmanları (Sehaqui, 2011)

1.2.3. Selülozun Kimyasal Özellikleri

Selülozun yüksek bir molekül sel kohezyon özelliği vardır. Ancak, temas edici maddelerin polarlığı yüksek ise liflerde şişme olabilmektedir. SO_2 , NH_3 ve CO_2 vb. gazlar, polar olmayan gazlardan daha büyük ölçüde absorbe edilmektedir.

Selüloz kristallerinde, selüloz zincirleri paralel bir konfigürasyonla çok sıkı olmakta ve mikrofibriller yüksek kristallik sergilemektedir. Mikrofibriller 2~20 nm'lik küçük genişliklere sahiptir ve en boy oranları 300'den yüksektir. Bu boyutlar selüloz kökenin kaynağına bağlıdır. Kristal selülozun birkaç polimorfu mevcuttur. Selülozun, Selüloz I, Selüloz II, Selüloz III ve Selüloz IV olmak üzere dört ana polimorfu bulunmaktadır. Selüloz I, "doğal" selüloz olarak adlandırılan kristalli selülozdur. Doğal olarak ağaçlar, bitkiler, tunikler, algler ve bakteriler tarafından üretilmektedir. Bununla birlikte Selüloz I, Selüloz II veya III'e dönüştürülebilmektedir ve yapısı termodinamik olarak yarı kararlıdır. Selüloz II, bugüne kadar teknik açıdan en kararlı yapıya sahiptir. Selüloz II, rejenerasyon (çözündürme ve yeniden kristalleştirme) ve mersevizasyon (sulu sodyum hidroksit işlemleri) olmak üzere iki işlemle üretilebilmektedir. Selüloz II monoklinik bir yapıya sahiptir ve suni ipek, tencel (sentetik tekstil elyafları) ve selofan (şeffaf filmler) yapmak için kullanılmaktadır. Sıvı amonyak kullanılarak, Selüloz I veya II'den, Selüloz III oluşturulabilmektedir. Ardından, ısı işlemleri ile Selüloz IV elde edilebilmektedir (Syverud vd., 2011).

1.3. Nanoselüloz

Nanometre aralığında en az bir boyutu olan selülozik malzemeler, nanoselüloz olarak adlandırılmaktadır. Selülozun çeşitliliği nedeniyle, nanoselülozlar prensipte çok farklı kaynaklardan üretilmektedir. Nanoselülozlar, önemli selüloz özelliklerini nanomalzemelerin özellikleriyle birleştirmektedir. Bu sayede, çığır açan yeni biyomedikal, çevresel ve teknik uygulama alanlarının önünü açmaktadır. Aynı zamanda, nanoselülozlar biyolojik malzeme mühendisliğinin mükemmel örneklerini temsil etmektedir. Bu selülozlar, kaynaklarına ve hazırlama yöntemlerine göre nanofibrillenmiş selüloz (NFS), nanokristal selüloz (NKS) ve bakteriyel nanoselüloz (BS) olarak sınıflandırılmaktadır (Klemm vd., 2018). Nanoselülozların sınıflandırılması Tablo 1’de verilmektedir.

Tablo 1. Nanoselülozların sınıflandırılması (Chun-Nan, 2014).

Tür	Kaynağı	Hazırlık Yöntemi	Boyut
Nanofibrillenmiş Selüloz	Odun, Şeker Pancarı Kenevir, Keten	Kimyasal işlem önce ve/veya sonra Mekanik İşlemler	Çap: 5-60nm Uzunluk: Birkaç mikrometre
Nanokristal Selüloz	Odun, Pamuk Buğday Samanı	Selülozun Asit Hidrolizi Yöntemi	Çap: 5-70nm Uzunluk: 100-250 nm
Bakteriyel Selüloz	Düşük molekül ağırlıklı şekerler	Bakteri Sentezi	Çap: 20-100nm

1.3.1. Nanoselüloz Türleri

1.3.1.1. Nanofibrillenmiş Selüloz

Nanofibrillenmiş Selüloz (NFS), temel olarak selüloz mikrofibrillere dayanan bir maddedir. NFS 4-20 nm genişliğinde ve uzunluk/çap (L/D) oranı 100 den büyük olan lifli bir malzeme olarak tanımlanmaktadır (Capron, 2017). Genellikle, NFS selüloz olmayan bileşenler içermemektedir. Ağaç gibi selüloz kaynaklarının hücre duvarlarından NFS üretimi, mikrofibrillerin ayrışmasıyla gerçekleştirilmektedir. Ham bitki kaynaklarından selüloz üretim işlemi, saflaştırma ve fibrilleştirme işlemlerini içermektedir. Bitki ham

maddelerinin saflaştırma işlemi pektin, hemiselüloz ve lignin gibi hücre duvarında bulunan selüloz içermeyen bileşenlerin uzaklaştırılmasıdır. Hemiselüloz, fibrilasyon işlemini büyük ölçüde engellemese de hücre duvarında bulunan büyük miktardaki lignin fibrilasyon işlemini engellemektedir. Odunsu hammaddeler için, pişirme ve ağartma işlemleri kimyasal hamur haline getirme de yaygın kullanılan bir yöntemdir. (Chakrabarty ve Teramoto, 2018).

Fibrilasyon genellikle selülozik ham maddelerin, sulu süspansiyonunun çeşitli aparatlar ile işlenmesiyle elde edilmektedir. Hammadde üzerindeki mekanik enerji mümkün olduğunca mikrofibrillerin ayrışmasına harcanmaktadır. Bu enerji, mikrofibrillerin yok olmasına ve kırılmasına yol açmaktadır. Selülozun kristallliğini ve polimerizasyon derecesini düşürmeden, mümkün olduğu kadar dar lif genişlikleri dağılımına sahip bir NFS elde edilmesi hedeflenmektedir. Yumuşak ağaç hamurundan, ilk kez 1983 yılında yüksek basınçlı homojenleştirici kullanılarak mekanik fibrilasyon ile NFS üretilmiştir. Ardından, basınçlandırma yöntemleri olarak bir mikro-akışkanlaştırıcı ve sulu çarpışma yöntemleri ortaya çıkmıştır. Temel olarak, bu yöntemler sadece su kullanılan kimyasal içermeyen çalışmalardır ve moleküler yapıyı bozmadan moleküller arası etkileşimi bozmaktadırlar. NFS'nin hazırlanmasındaki genel prosedür Şekil 5'de verilmektedir (Chakrabarty ve Teramoto, 2018).

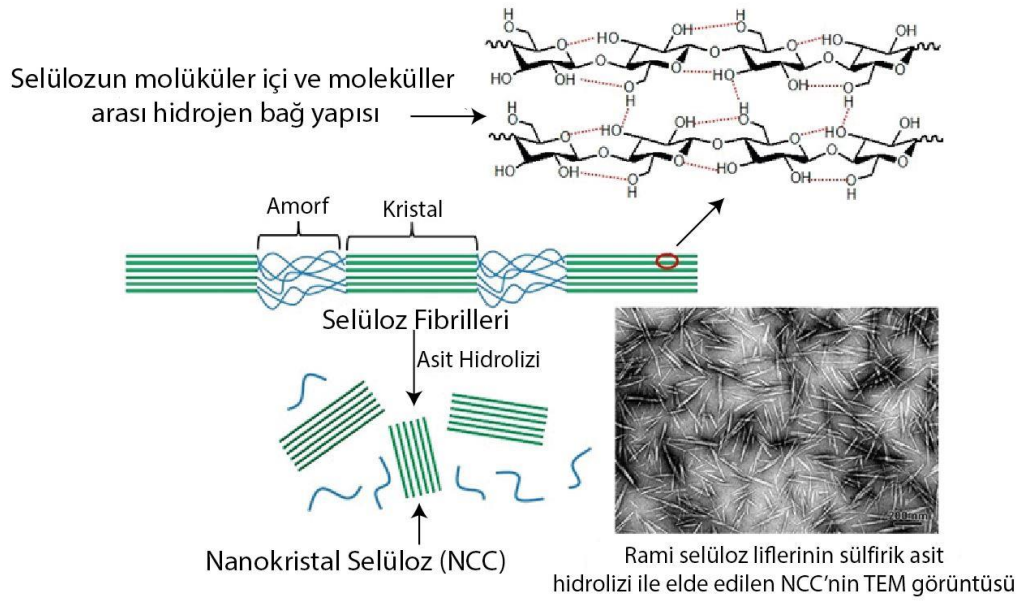


Şekil 5. Kimyasal ve mekanik işlem kombinasyonu ile selüloz nanolif üretimi (Chakrabarty ve Teramoto, 2018).

1.3.1.2. Nanokristal Selüloz

1940-1950 yılları arasında, Nickerson ve Habrle (1947) kaynayan asidik çözeltilerde selülozik liflerin bozunmasını araştırmışlardır. Ranby (1949), selülozik liflerin kontrollü sülfürik asit hidrolizini gerçekleştirmiş ve selülozik kristallerin kolloidal süspansiyonunu elde etmiştir. Mukherjee ve Woods (1953), hidrolize süspansiyonun, transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile yaptıkları gözlemler sonucunda, iğne benzeri parçacıkların oluşumunu ortaya çıkarmışlardır. Bu kristalimsi sert ve iğne benzeri selülozik segment artık nanokristal selüloz (NKS) veya çubuksu nano parçacıklar olarak adlandırılmaktadır. Marchessault (1959) tarafından yapılan çalışmada, kritik konsantrasyonun üzerindeki sulu dağılımın çift kırılması keşfedilmiş ve ardından Revol (1990) sistematik olarak kiral nematik sıvı kristalliği rapor etmiştir. 2000'li yıllarda ise, NKS'nin polimer kompozit malzemelerde dolgu maddesi olarak kullanılması üzerine araştırmalar önem kazanmıştır (Chakrabarty ve Teramoto, 2018).

Selüloz mikrofibrilleri, birbirini izleyen amorf ve kristal bölgelerden oluşmaktadır. Amorf bölgeler, selülozdaki yapısal kusurlar veya düzensiz bölgeler olarak kabul edilmektedir. Bu kusurlar, tercihen enzimatik ve asit hidroliz ile giderilebilmektedir. Amorf bölgeler, kristal segmentlere kıyasla daha hızlı hidrolize uğramaktadır. Bu nedenle, kontrollü hidroliz fikri kristalin kısmi bozulmadan ayrı olarak amorf bölgelerin bozulması için kullanılmaktadır (Şekil 6). Sonuç olarak, yüksek kristalli NKS elde edilebilmektedir. NKS'nin hazırlanması genellikle kuvvetli asidin tipine, yoğunluğuna, reaksiyon sıcaklığına ve zamana bağlıdır. Reaksiyondan sonra, elde edilen süspansiyon su ile seyreltilmekte ve tekrarlanan santrifüjleme ile yıkanmaktadır. Ardından, serbest asit moleküllerini uzaklaştırmak için damıtılmış suya karşı diyaliz yapılmaktadır. Hidroliz reaksiyonunu gerçekleştirmek için genellikle sülfürik asit (H_2SO_4) ve hidroklorik asitler (HCl) kullanılmaktadır. Sulu süspansiyonun stabilitesi açısından, sülfürik asit hidrolizi ile elde edilen NKS, hidroklorik asit kullanılarak elde edilenden daha iyidir. Sülfürik asit varlığında, NKS'nin yüzey -OH grupları, yüzeyinde yüklü sülfat ester grupları oluşturarak asit ile kısmen reaksiyona girmektedir. Bir yüzey yükünün varlığı, sulu süspansiyonda iyi dağılabilirlik sağlamaktadır. Pamuk, tunikat, sisal, ramî, yumuşak ağaç küspesi, şeker pancarı küspesi, pirinç samanı ve soya kabukları gibi çeşitli kaynaklardan elde edilen selüloz liflerinin asit hidrolizi ile NKS elde edilebileceği görülmektedir. (Chakrabarty ve Teramoto, 2018).



Şekil 6. NKS'nin asit hidrolizi ile hazırlanması ve TEM görüntüsü (Chakrabarty ve Teramoto, 2018)

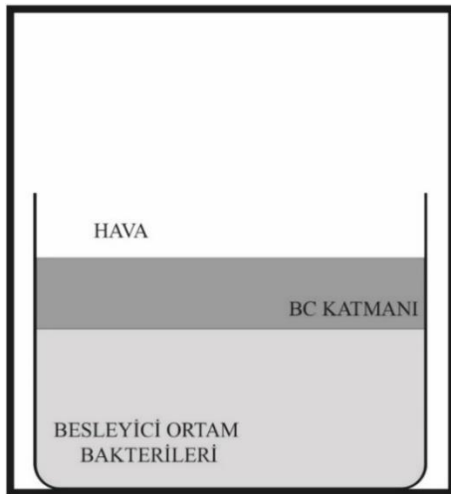
NKS'nin uzunluk (L), çap (D) ve uzunluk-çap oranı (L/D) ile gösterilen fiziksel boyutu, büyük ölçüde selülozik kaynağa ve hazırlama koşuluna bağlıdır. Genellikle, pamuktan elde edilen NKS'ler daha kısadır ve en-boy oranı 10-30 arasında iken, tuniklerden elde edilenlerde ise bu oran 70 civarındadır. Ahşap, pamuk ve tuniklerden üretilen NKS'lerin boyutları sırasıyla $L = 100-200 \text{ nm}/D=3-5 \text{ nm}$, $L=100-300\text{nm}/D=5-10 \text{ nm}$ ve $L=500-2000 \text{ nm}/D=10-20 \text{ nm}$ 'dir. Hidroliz süresindeki artışın polidispersite ile birlikte NKS uzunluğunu azalttığı gözlenmektedir. Benzer şekilde, hidroliz reaksiyonunun sıcaklığının artmasıyla daha kısa NKS'ler elde edilmektedir (Chakrabarty ve Teramoto, 2018).

1.3.1.3. Bakteriyel Selüloz

Bakteriyel Nanoselüloz (BS) doğada yaygın olarak bulunmaktadır. Mikroorganizmalar aracılığıyla şekerlerin ve bitki karbonhidratlarının fermantasyonunun gerçekleştiği her yerde üretilebilmektedir. Doğal BS'nin benzersiz özellikleri arasında yüksek saflık (saf selüloz), nanofiber ağ yapısı, mekanik ve termal kararlılık bulunmaktadır. Geleneksel bakteriyel selüloz imalatı Şekil 7'de gösterilmektedir.

Bakteriyel Selüloz (BS)'da, bakteri varyantı ve kültür ortamı olmak üzere hücre

kültüründe iki “hammadde” yer almaktadır. Selüloz üretimini arttıran yeni bir bakteri türü bulmak için bazı bakteri varyantını izole etmede farklı girişimlerde bulunulmuştur. En yaygın ve etkili bakteri varyantları, Komagataei bakteri cinsi olan Xylinus, Hansenii, Swingsii, Rhaeticus, Oxydans, Oboediens, Persimmonis’dir. Bu tür bakteriler; meyveler, çiçekler, fermente gıdalar, içecekler ve bitki karbonhidratlarının fermantasyonunun gerçekleştiği yerlerde bulunabilmektedir. Bakterilerin kültür ortamında büyümesinde karbon ve azot kaynakları olmak üzere iki ana bileşen bulunmaktadır. Glikoz sadece bir enerji kaynağı olarak değil, aynı zamanda bir selüloz öncüsü olduğundan dolayı en çok kullanılan karbon kaynağıdır. Öte yandan, yüksek azot içeriği ve büyüme faktörleri nedeniyle maya özütü ile pepton, azot kaynağında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu besinlerin miktarı, standart bir BS miktarı için nispeten yüksektir ve yüksek maliyetleri ile birlikte BS üretim sürecini endüstriyel ölçekte neredeyse imkânsız hale getirmektedir. Hestrin ve Schramm (1954), 20 g/L glikoz, 5 g/L pepton, 5 g/L maya özü, 2,7 g/L disodyum fosfat (Na_2HPO_4) ve 1,15 g/L sitrik asitten oluşan bir kültür ortamı geliştirmişlerdir. Ancak, belirli bakteri varyantları tarafından BS'nin üretkenliğini artırmada bu standart kültür ortamı için bazı varyasyonlar uyarlanmıştır. Bunlardan bazıları, biyodizel veya üzüm küspesinden elde edilen gliserol, konjak tozu hidrolizatı, pamuklu bez hidrolizatı, portakal suyu, bira fermantasyon suyundan gelen atıklar, ananas veya karpuz kabuklarıdır. Bunların çoğu, yalnızca besin maddelerinin maliyetini önemli ölçüde azaltmakla kalmaz, aynı zamanda Bakteriye selülozun verimini de artırarak süreci daha ekonomik hale getirmektedir (Blanco vd., 2018).



Şekil 7. Geleneksel statik BS imalatının şematik gösterimi (Klemm vd., 2018).

1.3.2. Nanoselüloz Üretim Yöntemleri

Odun en çok kullanılan selüloz kaynağıdır. Odun selülozunda, hemiselüloz, lignin ve nispeten az miktarda ekstraktif maddeler ve inorganik tuzlar birleşim halinde bulunmaktadır. Bu nedenle, odundan elde edilen selüloz, nanoselüloz üretiminde kullanılmadan önce selülozik olmayan materyali uzaklaştırmak için mekanik ve/veya kimyasal işlemlerin uygulanması gerekmektedir. Odun türleri anatomik özelliklerine göre sert ve yumuşak odun olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Sert odun, yapı olarak yumuşak oduna kıyasla daha karmaşık ve heterojendir. Bundan dolayı, eşdeğer fibrilasyon seviyesi üretmek için daha sert mekanik işlem gerekmektedir (Blanco vd., 2018).

Odun hamurlarından nanoselüloz üretim süreci ve karakterizasyonu iyi bilinen yöntemlerdir. Odun malzemesinin kâğıt, inşaat ve mobilya endüstrilerinden yüksek talep görmesi, bu hammaddenin kullanım maliyetini artırmaktadır. Bu nedenle araştırmalar, yıllık bitkilerden, tarımsal ormancılık kalıntılarından, su bitkilerinden, otlardan ve diğer selüloz kaynaklarından nanoselüloz üretimine odaklanmaktadır. Bu malzemeler, kabul edilebilir özelliklere sahip nanoselüloz üretmek için etkili bir alternatif selüloz kaynağı olarak bilinmektedir. Oduna kıyasla, odunsu olmayan bitkiler ve mahsul artıkları genellikle daha düşük lignin ve hemiselüloz içeriğine sahiptir. Orta düzeyde sulama gereksinimleri, kısa büyüme süreleri, çevresel faydalar ve selüloz parçacıklarının izolasyonundaki düşük enerji tüketimi gibi çeşitli avantajlar sunmaktadır. Bununla birlikte, bu tür selülozun daha fazla fibrilasyonu da daha az enerji tüketmektedir. Odunsu olmayan bitkilerin fazlalığına rağmen, nanoselüloz üretiminde hammadde olarak kullanılmaları, gelişmiş ülkelerde toplama esnasında yüksek işçilik maliyeti ve bazı işlenebilirlik sorunlarına neden olan yüksek silisyum dioksit (SiO_2) içeriği gibi sınırlamalara sebep olmaktadır (Blanco vd., 2018).

Nanoselüloz üretiminde endüstriyel biyokalıntıların kullanılması, diğer selüloz besleme stoklarına kıyasla düşük maliyetli olması ve endüstride imha etme problemlerinin çözümü gibi birçok avantajları bulunmaktadır. Bu endüstriyel biyolojik atıklar, elektrik elde etmek için yakılmakta veya hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Biyolojik kalıntılardan nanoselüloz malzemeler gibi yeni katma değerli ürünlerin geliştirilmesi, tarımsal kaynakların değerini artırmak ve döngüsel bir ekonomiye katkıda bulunmak için potansiyel bir yol olarak sunulmaktadır. Nanoselüloz üretim aşamasında, elyaf parçalanması kimyasal ve/veya mekanik olarak sağlanabilmektedir. Mekanik

parçalanma, kimyasal veya enzimatik ön işleme tabi tutulmadan selüloz liflerinin mikro ve/veya nanofibrillere parçalanması anlamına gelmektedir.

1.3.2.1. Mekanik Yöntemler

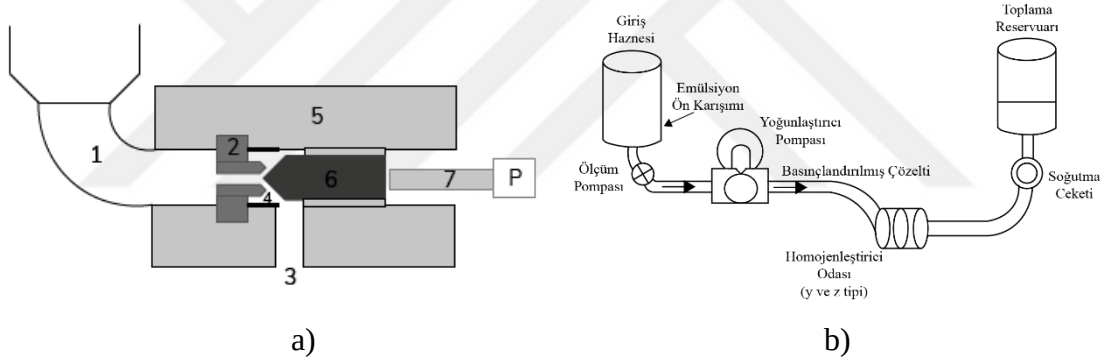
Kuru selüloz hamurları, mekanik yöntemler kullanılarak küçük parçalara fibrile edilebilir, ancak bu genellikle temel fibril delaminasyonundan ziyade elyafın parçalanmasına yol açmaktadır. Bunun sonucunda, nanofibriller düşük polimerizasyon derecesi (DP), düşük kristallik ve düşük en boy oranlarına sahip olmaktadır. Bu durum, nanofibrillerin zayıf mekanik özellikler göstermesine sebep olmaktadır. Nanofibrilleri ayırmak için fibriller arası hidrojen bağlanma enerjisinin aşılması gerekmektedir. Fibriller arası hidrojen bağını düşürmek için nanoselüloz üretimi sulu ortamlarda gerçekleştirilmektedir. Nanofibrillenmiş Selüloz (NFS) üretimi için kullanılan mekanik yöntemler; homojenleştirme, rafine etme, öğütme ve ultrasonikasyondur. Günümüzde, nanofibrillenmiş selülozun endüstriyel üretiminde bu yöntemlerin kombinasyonları veya çoğu zaman enzimatik, kimyasal ön işlemlere maruz bırakılması durumu, araştırma konularının temelinde yer almaktadır (Blanco vd., 2018).

1.3.2.1.1. Homojenleştiriciler ve Mikro-akışkanlaştırıcılar

Nanofibrillenmiş Selüloz (NFS), selüloz kaynağından parçalanmış mikrofibriller veya selüloz kümelerinden oluşmaktadır. Turbak ve arkadaşları (1983), odun hamuru süspansiyonunu bir homojenizatörden birkaç kez geçirerek selülozu yüksek kesme kuvvetlerine tabi tutmuşlardır (Şekil 8a). Selüloz süspansiyonu, yüksek basınçta pompalanmakta ve homojenleştirme valfi ile darbe halkası arasındaki küçük bir boşluktan geçmektedir. Yöntemin kullanılması sırasında, valfin ileri geri hareketi, büyük basınç düşüşüne neden olmaktadır. Bu işlem, aynı zamanda türbülans ve sıcaklığı arttırmakta ve liflerin, selüloz fibrilasyonunu sağlayan kesme-darbe kuvvetlerine maruz kalmasına sebep olmaktadır. Fibrilasyon derecesi, uygulanan basınca ve homojenizatörden geçiş sayısına bağlıdır. 25-100 nm çapında kalın bir sulu selüloz fibril dağılımı üretilmektedir. İşlem esnasında liflerde geri dönüşü olmayan değişiklikler meydana gelmektedir. Homojenizasyon koşulları (partiküllerin çarpışması, basınç düşüşlerinin büyüklüğü, türbülanslı akış ve yüksek kesme kuvvetleri) nanoliflerin boyutunu, en boy oranını ve

morfolojisini etkilemektedir. Ayrıca, enerji tüketimi, 12.000 – 70.000 kWh/t arasında değişmektedir (Sehaqui, 2011).

Homojenizatörün bir başka çeşidi de mikroakışkanlaştırıcıdır (Microfluidics, ABD) (Şekil 8b). Burada, hamur lifi süspansiyonu, hızını artırmak için bir pompadan geçmekte ve daha sonra parçalanmasına izin veren dar mikroyollara sahip bir odaya girmektedir. Mikro-akışkanlaştırıcıdaki enerji girişinin, homojenleştiricide gerekenden daha az olduğu bilinmektedir. Mikro-akışkanlaştırıcı yönteminde lif süspansiyonu, yüksek basınç altında ince kanallardan (100-400 μm) pompalanması işlemidir. Bu yöntemde, bulamaç hızlandırılması uygulanmakta ve ardından yüksek hızlarda sabit geometrik mikro kanallar bulunan etkişim odasına yönlendirilmektedir. Boyutları farklı z-y ince şekilli haznelere çarpma durumu olan lifler üzerine yüksek oranda darbe ve kesme kuvvetleri uygulanmaktadır. Bu yöntem sonunda, 100 nm'den az çapa ve birkaç mikrometre uzunluğuna sahip nanofibrillenmiş selülozlar üretilmektedir (Sehaqui, 2011).

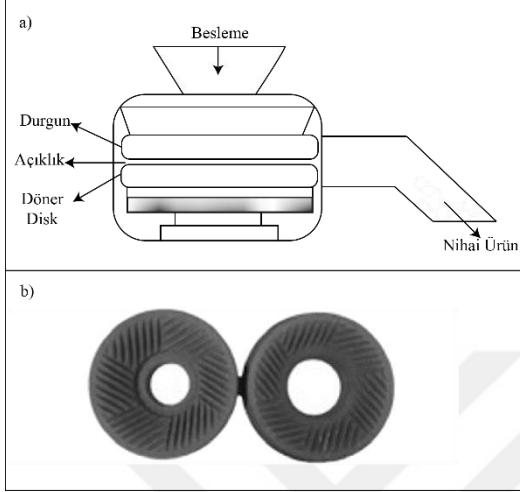


Şekil 8. (a) Homojenleştiricinin şematik gösterimi (1. Selüloz içeri akış, 2. Hücre dağıtım valfi, 3. Çıkış, 4. Darbe halkası, 5. Hücre dağıtıcı yuvası, 6. Piston, 7. Piston üzerindeki basınç kontrol edici), (b) Mikroakışkanlaştırıcı şematik gösterimi

1.3.2.1.2. Öğütme İşlemi

Mekanik çalışma prensibi, rotor-stator dönüşlü taşlama modeline dayanmaktadır. Öğütme işlemi, selüloz süspansiyonunun üst taşı statik ve alt taşı 1400-1500 rpm'de dönen bir ultra ince öğütücüden geçirilmesine dayanan bir işlemdir (Şekil 9). Öğütücü için boşluk açıklığının rafinerilere kıyasla daha dar olması, öğütücünün rotorunun ve statorunun seramik olmasından kaynaklanmaktadır. Öğütücü, sürtünme kuvvetleri ve rotorun öğütme hareketinin stator üzerindeki yüksek etkisini kullanarak lifleri parçalara ayırmaktadır. Öğütme işlemi, endüstriyel uygulamalarda kolay ölçek büyütme için kullanılabilir, basit ve sağlam teknoloji olarak kabul edilmektedir. Ayrıca, NFS üretimi

sırasında daha az tıkanmayı sağlamaktadır. Öğütme, endüstriyel ölçekte nanoselüloz üretim maliyetini düşürebilir. Ancak, bu işlemde genel olarak nanometre boyutunda değil, mikrometre boyutunda lifler elde edilmektedir (Blanco vd., 2018).



Şekil 9. Öğütme Cihazı Elemanları, (a) öğütme Şeması ve (b) öğütme Taşları (Sehaqui, 2011).

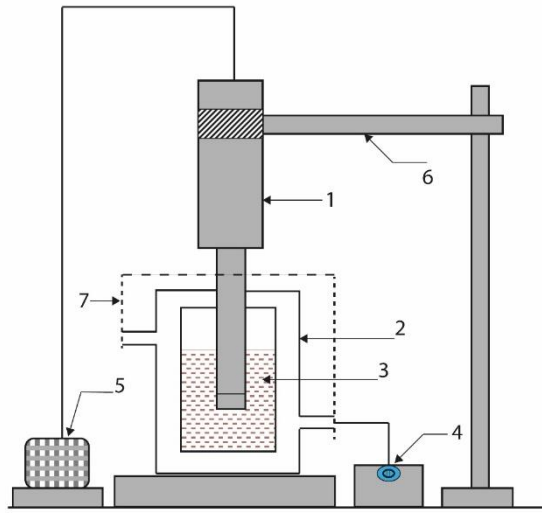
1.3.2.1.3. Rafine Etme İşlemi

Çalışma prensibi, seyreltilmiş fiber süspansiyonunun stator ve rotor diskleri arasındaki bir boşluktan geçirilmesidir. Bu disklerin yüzeyleri, hamurun ardışık döngüsel gerilimlere maruz kaldığı oluklar ve çubuklarla donatılmıştır. Bu işlem, 30-50 MPa gibi yüksek basınçta gerçekleşmektedir. Kâğıt endüstrisinde kraft hamuru için kullanılan geleneksel arıtma işlemi NFS üretmek için de kullanılmaktadır. Buna karşın, çok sayıda geçiş gerekmesinden dolayı yüksek enerji tüketimi ortaya çıkmaktadır. NFS üretmek için 125.000 devir PFI rafineri değeri gerekmektedir. Bu değer, kağıt yapımı için aynı tür hamurun yeniden işlenmesinde kullanılan arıtma enerjisi miktarının yaklaşık 50-100 katını temsil etmektedir (Blanco vd., 2018).

1.3.2.1.4. Ultrasonikasyon İşlemi

Ultrasonikasyon işlemi, ultrasonun hidrodinamik kuvvetleriyle selüloz fibrillerini ayırmak için salınım gücünün kullanıldığı mekanik işlemdir. Seyreltilmiş hamur süspansiyonu, ultrasonik dalgalara (> 20 kHz) maruz bırakılmaktadır. Bu durum,

alternatif düşük ve yüksek basınçlı dalgaları yaratarak küçük vakum kabarcıklarının oluşmasına ve çökmesine yol açmaktadır. Fibrilasyon verimliliği; fiber konsantrasyonu, cihaz gücü, sıcaklık, süre ve fiber boyuta göre değişmektedir. Ultrasonikasyon işleminin dezavantajı düşük hacimli üretim yapılmasıdır. Bunun yanı sıra, işlem esnasındaki kavitasyon, yüksek yoğunluklu dalgaların oluşmasına yol açmaktadır. Sonuç olarak, mikroskobik gaz kabarcıkları genişlemekte ve gaz kabarcıklarının genişlemesiyle selüloz lifleri parçalanmaktadır (Blanco vd., 2018). Ultrasonikasyon sisteminin şematik gösterimi Şekil 10'da verilmektedir.



Şekil 10. Ultrasonikasyon sistem şeması, (1) ultrasonik prob, (2) işlem beheri, (3) işlem sıvısı, (4) termostat ünitesi, (5) ultrasonik kontrol, (6) stant, (7) su borusu (Sivakumar vd., 2017).

1.3.2.2. Kimyasal Yöntemler

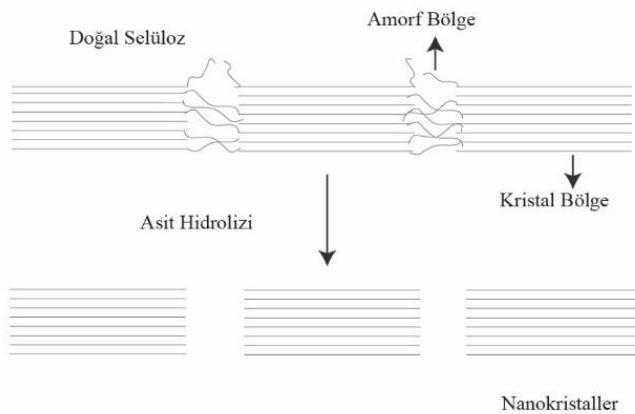
Mekanik yöntemler, hamur haline getirilmiş odun hücrelerini selüloz mikrofibrillerine parçalamak için önemli enerji girdilerine ihtiyaç duymaktadır. Mekanik parçalanma, kimyasal veya enzimatik olarak ön işleme tabi tutulduğunda, mikrofibriller arasındaki kohezif etkileşimleri azaltmaktadır. İstenilen özelliklere sahip nano ölçekli selülozların kimyasal olarak hazırlanmasında yapısal özelliklerin (kristal veya amorf yapı, boyut, şekil, morfoloji) ve kimyasal özelliklerin (yığın bileşimi, arayüz ve yüzey) dikkate alınması gerekmektedir. Ayrıca, kimyasal işlemede potansiyel zorluklar da bulunmaktadır.

Paakko vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada, NFS parçalanma prosesinden önce

selüloza enzimatik işlem yapılmış olup, bu durum geliştirilmiş ürün homojenliği ve azaltılmış enerji tüketimi ile sonuçlanmıştır. Bununla birlikte, araştırmacılar tarafından elde edilen SEM görüntüleri, kimyasal işlemlerin hücre duvarı mikrofibrillerinin yüzeylerinden ve aralarındaki boşluklardan sert bir tabaka malzemesi çıkardığını ve böylece parçalanma sürecini kolaylaştırdığını ortaya koymuşlardır. Kimyasal ön arıtma yöntemleri; asit hidrolizi, karboksimetilasyon ve TEMPO aracılı oksidasyondur (Johnson, 2010).

1.3.2.2.1. Asit Hidrolizi

Kimyasal ön işlem olarak bilinen sülfürik asit hidrolizi, odun hamurunu nano kristal selüloza (NKS) dönüştürmektedir. Şekil 11'de görüldüğü gibi, asit hidrolizi düzensiz (amorf) bölgeleri parçalamakta ve nanokristalleri ayrıştırmaktadır. Asit hidroliz ürünleri, doğal olarak demetler halinde toplanan kısa çubuk benzeri tüyler olarak oluşmaktadır. Bu çubuksu nano parçacıkların mekanik parçalanması için kullanılan uygulama, birkaç dakikaya kadar ultrasonikasyon işlemine tabi tutulmasıdır. Ranby (1949), sülfürik asit hidrolize selülozu ~90 dakikalık ultrasonikasyona tabi tuttukten sonra iyi dağılmış nanokristaller elde etmiştir. Sülfürik asit NKS süspansiyonları, nispeten düşük katı konsantrasyonlarında (ağırlıkça ~%4) anizotropik sıvı kristal (kiral nematik) yapılar oluşturmalarıyla bilinmektedirler (Johnson, 2010).



Şekil 11. Asit hidrolizi ile selüloz nanokristal üretimi (Bahar, 2012).

1.3.2.2.2. Karboksimetilasyon

Selülozik yüzeyler, karboksilik asitler oluşturan işlemler kullanılarak çok daha hidrofilik hale getirilebilmektedir. pH 3.5'un üzerinde olduğu sürece, yüzeyler negatif yükte çok daha yüksek olmakta ve böylece gruplar konjuge baz formlarında (karboksilatlar olarak) bulunmaktadır. Karboksimetilasyon prosesi, sulu solüsyonda stabil bir süspansiyonu desteklemenin yanı sıra, selülozik lifli materyalin nano elementlerine parçalanmasını sağlayan bir metottur. Saito vd. (2005), elde edilen nanolif süspansiyonlarının kolloidal stabilitesinin, pH ve tuz konsantrasyonlarındaki ayarlamalara duyarlı olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca, araştırmacılar yüksek derecede negatif yüklü nanoliflerin polielektrolitlerle (zıt yüklü) güçlü bir şekilde etkileşime girdiğini tespit etmiş ve nanolifler üzerinde polielektrolit tabakaları üretmenin mümkün olduğunu belirlemişlerdir. Saito vd. (2007) tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, 0.1'e kadar bir oksidasyon derecesi ile numunelerin doğal kristalliklerinin yanı sıra başlangıçtaki morfolojik bütünlüklerini koruduklarını, ancak yüzeylerinde hidroksil metil gruplarının, seçici olarak karboksilik gruplara dönüştürüldüğünü ve böylece çubuksu nano parçacıklara negatif bir yüzey yükü verdiği sonucuna varmışlardır.

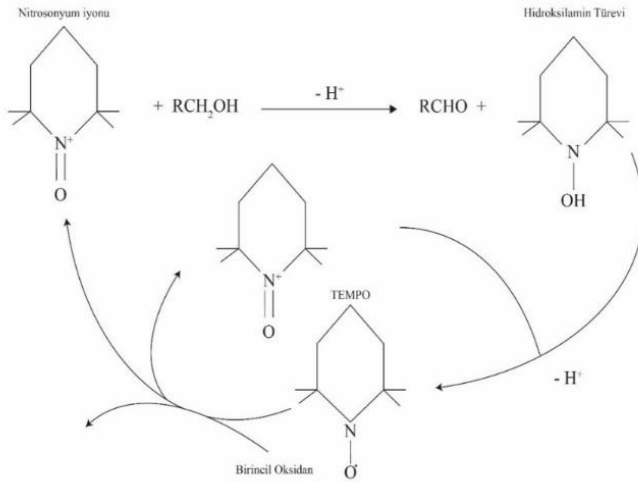
Eyholzer vd. (2010), rafine, ağartılmış kayın ağacı küspesi üzerinde homejenizasyondan önce ve sonra karboksimetilasyonun etkisini değerlendirmişlerdir. Homejenizasyon öncesi karboksimetilasyon kullanılarak üretilen malzemelerin kristallik indeksi homejenizasyon sonrasına kıyasla daha düşük olduğunu gözlemlemişler ve 1595 cm^{-1} 'deki Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisinin liflerin karboksimetilasyonunu gösterdiğini ortaya koymuşlardır.

1.3.2.2.3. TEMPO Destekli Oksidasyon

2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil (TEMPO), oldukça kararlı nitroksil veya nitroksit radikal bileşikler sınıfına aittir ve düşük erime noktasına (36-38 °C) sahip kırmızı-turuncu renkli bir katıdır. Genellikle TEMPO, organik sentezde reaktif elemanı ve katalizör olarak da kullanılmaktadır. TEMPO oksidasyonu, nanoliflerin izolasyonunu kolaylaştıran bir tür ön işlemdir. Bu oksidasyon yöntemi, birincil hidroksil grubunu yüklü bir aldehit veya karboksilat fonksiyonel grubuna dönüştürebilmekte ve bu işlem, selüloz molekülünde bulunan ikincil hidroksil kısımları etkilememektedir.

TEMPO ilk olarak Lebedev ve Kazarnovskii (1960) tarafından bulunmuştur. De Nooy vd. (1995), C6 birincil hidroksillerin karboksilat gruplarına bölgesel seçici dönüşümü için nişasta, amilodekstrin ve pullulan gibi suda çözünür polisakkaritlere ilk olarak TEMPO aracılı oksidasyonu uygulamışlardır. Selülozun TEMPO oksidasyon mekanizması Isogai vd., (1998) tarafından ve TEMPO ile oksitlenmiş NFS'nin reolojik özellikleri ise Lasseuguette vd., (2001) tarafından analiz edilmiştir (Bajpai, 2017).

Önerilen TEMPO aracılı oksidasyon mekanizması (Şekil 12), substratın esas oksidasyonunun, birincil oksitleyici tarafından TEMPO radikalinden türetilen bir nitrosonyum iyonu tarafından etkilendiğini varsaymaktadır. Reaksiyon sırasında nitrosonyum iyonu bir hidroksilamin molekülüne indirgenir, daha sonra 2 molekül TEMPO radikali ve su oluşturmak için bir molekül nitrosonyum iyonu (alkali ortamda) ile reaksiyona girer. Alkali ortamda TEMPO aracılı oksidasyon, genellikle birincil oksidan - sodyum hipoklorit (NaOCl) ve ko-oksidan (yardımcı oksitleyici) - sodyum bromür (NaBr) ile gerçekleştirilmektedir. NaBr ilavesi, reaksiyonu hızlandırdığını gösteren daha reaktif hipobromit (OBr^-) molekülünü üretmektedir (Johnson, 2010).



Şekil 12. Hafif alkali bir ortamda TEMPO aracılı birincil alkollerin oksidasyon mekanizmasının görüntüsü (Johnson, 2010).

1.3.3. TEMPO Destekli Oksidasyon Yöntemi

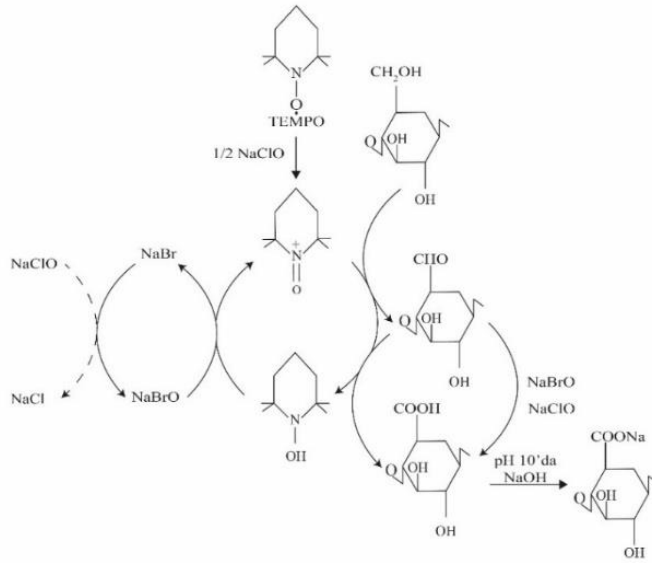
TEMPO aracılı oksidasyon; pamuk lifleri, hamur ve bakteri selülozu gibi polisakkaritlerin oksitlenmesinde etkili bir yöntemdir. TEMPO oksidasyonu, jel elde etmek için geçiş döngülerini azaltmakta, fibrilasyonu kolaylaştırmakta ve ayrıca

homojenleştiricilerin tıkanmasını önlemektedir. Selülozun TEMPO aracılı oksidasyonunun çoğu, alkali pH (9 - 11) 'de sulu ortamda gerçekleşmektedir. Bunun yanı sıra, selülozun TEMPO aracılı oksidasyonu, asidik pH (4.8-6.8)'de ve nötral pH (7)'de sulu ortamda gerçekleşmektedir.

1.3.3.1. Bazik Ortam

TEMPO/NaBr/NaClO sisteminin, sulu ortamda ve pH 10'da, 90 dakika etkileşiminden sonra yumuşak odun selüloz (yani yaklaşık %90 hemiselüloz, %10 selüloz içeren ve Karboksilat içeriğinin yaklaşık 0,01 mmol/g olan ağırtılmış yumuşak odun, Kraft hamuru), başlangıç selüloz kaynağı olarak kullanıldığında yüksek seviyede Sodyum Karboksilat grupları oluşturmaktadır. Odun selülozun TEMPO oksidasyon işleminde, oksidasyon süreci daha uzun tutulduğunda bile daha yüksek karboksilat içeriği elde edilememektedir. Dolayısıyla, oksidasyon işleminden sonra orijinal selüloza kıyasla oksitlenmiş selülozda karboksilat içeriği yaklaşık 170 kat artmaktadır.

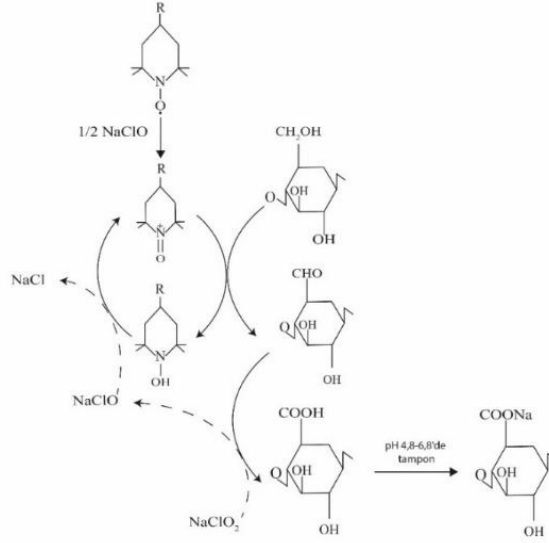
Selülozun C6 primer hidroksillerinin, pH 10-11'de ve sulu ortamda TEMPO/NaBr/NaClO oksidasyonu ile C6 karboksilat gruplarına yükseltilmesi Şekil 13'de gösterilmektedir. Oksitleme işlemi, oksidasyon sırasında pH'ı 10'da tutmak için reaksiyon karışımına sürekli eklenen sulu NaOH ilavesi ile izlenebilmektedir. TEMPO/NaBr/NaClO oksidasyonu, sert oksidasyon koşulları altında veya uzun reaksiyon sürelerinde bile, pamuk linterleri, ağartılmış kâğıt hamurları ve bakteri selülozu gibi doğal selülozlara uygulandığında, neredeyse hiç çözünmeyen veya az miktarda suda çözünür ürün elde edilmektedir. Bazik ortamda selülozun TEMPO aracılı oksidasyonu, oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta gerçekleşmektedir. Selüloz mikrofibrillerin ayrıştırılması sonucunda, karboksilat içeriği 0,9 mmol/g'dan yüksek olan TEMPO ile oksitlenmiş selülozlar elde edilebilmektedir (Isaogai, 2015).



Şekil 13. Sulu ortamda pH 10-11’de TEMPO/NaBr/ NaClO oksidasyonu ile selülozun C6 primer hidroksillerinin C6-karboksilat gruplarına regioselektif olarak oksidasyonu (Isogai vd., 2011).

1.3.3.2. Asidik Ortam

TEMPO ve NaClO'nun birincil oksitleyici olarak NaClO₂ ile birleştirildiğinde sulu-organik çözücülerdeki TEMPO/NaClO/NaClO₂ oksidasyon sistemleri alternatif olarak önerilmektedir. Bu TEMPO/NaClO/NaClO₂ oksidasyon sistemi, pH 4.8-6.8 aralığında, bir tampon içinde süspanse edilmiş viskozite ortalaması DP 680 olan ticari rejenere bir selüloza uygulanmaktadır. DP değerleri 490'dan yüksek olan CUA (Selüronik Asit Azot Tozu)'lar nicel olarak suda çözünmektedir. Bu durumda, saf CUA nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrumuna göre, pH 4.8'de TEMPO/NaClO/NaClO₂ oksidasyonu ile elde edilmektedir (Şekil 14). CUA, asit hidrolizine karşı önemli derecede direnç göstermekle birlikte, alkalın koşullar altında alıkonmaya duyarlıdır. Bu özellikler, asit hidrolizine duyarlı olan orijinal selülozlarınkine ters orantılıdır, ancak alkali koşullar altında nispeten kararlı olmaktadır. Asidik ortamda selülozun TEMPO aracılı oksidasyonu, C6-OH'de yüksek derecede bölgesel seçici reaksiyon sağlamaktadır. Elde edilen oksitlenmiş selüloz ürünlerinde aldehit bulunmamaktadır. Selüloz mikrofibrillerinin ayrıştırılması karboksilat içeriği 0,6 mmol/g yüksek olan TEMPO ile oksitlenmiş selülozlar elde edilebilmektedir (Isogai vd., 2011).



Şekil 14. Sulu ortamda pH 4.8-6.8’de TEMPO/NaClO/NaClO₂ oksidasyonu ile selülozun C6 primer hidroksillerinin karboksilat gruplarına seçici oksidasyonu (Isogai vd., 2011).

1.3.3.3. Nütral Ortam

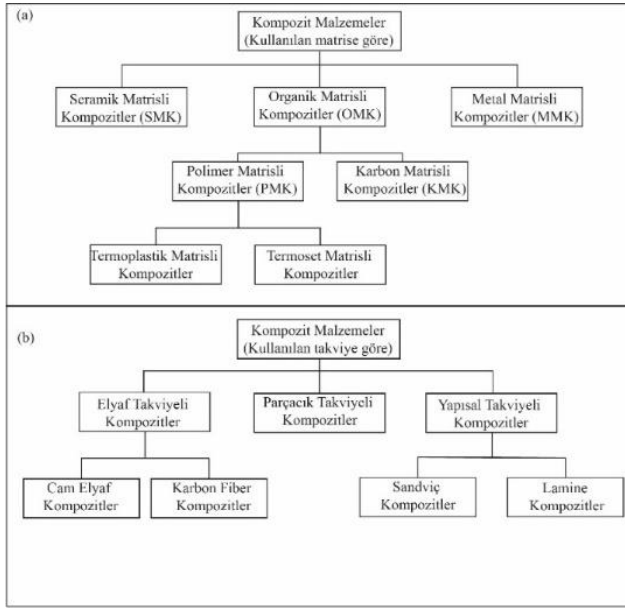
Ozmotik etkiler ve/veya elektrostatik itme, suda anyonik olarak yüklü TEMPO ile oksitlenmiş selüloz mikrofibriller arasında etkili bir şekilde çalışmaktadır ve böylece tamamen ayrıştırılmış TONS'lerin (TEMPO ile oksitlenmiş nanoselüloz) oluşumuyla sonuçlanmaktadır. Sulu ortamda sadece pH 10'daki TEMPO/NaBr/NaClO sistemi, pH ~ 7'de sulu ortamda TEMPO/NaClO/NaClO₂ sistemi TEMPO elektro aracılı oksidasyon, herhangi bir klor içeren birincil oksidan kullanılmadan önerilmemektedir. (Isaogai, 2015).

1.4. Nanoselüloz Tabanlı Nanokompozitler ve Bileşenleri

Kompozitler, önemli ölçüde farklı fiziksel ve/veya kimyasal özelliklere sahip iki veya daha fazla farklı bileşenden oluşan bir malzeme sınıfıdır. Kompozit, gelişmiş mekanik performansa ve/veya yeni işlevselliklere sahip olabilir. Genellikle, kompozit malzeme güçlü ve sert bir bileşen olan takviye elamanı içine gömülü matristen meydana gelmektedir. Bu şekilde kompozit, takviye ve matris arasındaki mukavemet özelliklerine sahip olmaktadır.

Kompozitlerin çoğunda, doymamış polyester, fenolik reçine, epoksi reçine, kauçuk gibi ısıyla sertleşen reçineler ve polimerler kullanılmaktadır. Sürdürülebilirlik ve çevre

koruma konusundaki artan endişeler nedeniyle biyobozunur polimer kompozitler üretmek için çaba sarf edilmektedir. Kompozit malzemeler, özellikle mukavemet olmak üzere belirgin özellik iyileştirmeleri elde etmek için takviyenin ve matrisin özelliklerini kullanmaktadır. Bununla birlikte, kompozit malzemeler yapısındaki malzemelerin formuna göre sınıflandırılmaktadır. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması Şekil 15’de verilmektedir (Miao ve Hamad, 2013).



Şekil 15. (a) Matris malzemelerine ve (b) takviye malzemelerine göre kompozit malzemelerin sınıflandırılması (Yang vd., 2012)

Polimer kompozitlerin dayanıklılığı dört faktöre bağlıdır; matrisin özellikleri, takviyenin özellikleri, takviye-matris uyumluluğu ve etkileşimi, kısa elyaf veya parçacık takviyeli sistemler için takviyenin matris içindeki dağılımı. Nanokompozitlerde selülozik takviyelerin kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Ucuz, geri dönüştürülebilir, yenilenebilir bir kaynak ve yüksek dayanım-ağırlık oranına sahip olmaları nedeniyle kompozit malzemelerde yük taşıyıcı bileşenler olarak selülozik malzemelerin kullanılmasına olan ilgi artmaktadır (Miao ve Hamad, 2013).

1.4.1. NFS Takviye Elemanı

Bir kompozit malzemede takviye elemanının esas fonksiyonu; yükü taşıyarak matrisin rijitliği ve dayanımını artırmaktır. Matris malzeme içinde bulunan takviye

elemanları, kompozit malzemenin temel mukavemet elemanlarıdır. Takviye elemanına göre kompozit malzemeler elyaf takviyeli kompozitler, parçacık takviyeli kompozitler ve tabakalı kompozitler olmak üzere üç başlık altında incelenmektedir. Bu kompozit malzemeler arasında bulunan elyaf takviyeli kompozitler, kompozit malzemeyi meydana getiren elemanlardan biri olmakta ve değişik elyaf malzemelerinden meydana gelmektedir. Elyaf, makroskobik açıdan homojen, boyu kesitinin en az 100 katı olan esnek malzemeler şeklinde yapılmakta ve değişik elyaflar kompozit malzemelerde takviye amacıyla kullanılmaktadır. Parçacık takviyeli kompozitler, parçacık bileşenlerinin bir başka matris içerisinde yerleşmesi ile ortaya çıkmaktadır. Parçacık takviyeli kompozit özellikleri, kompoziti oluşturan bileşenlerin oranlarına ve özelliklerine bağlı olmaktadır. Tabakalı (yapısal) kompozitler ise, en az iki değişik malzemenin (levha malzeme) tabakalar halinde dizilmesiyle oluşmaktadır. Tabakalar halinde bulunması durumu her tabakayı ayrı bir kompozit oluşması anlamına gelmektedir (Şahin, 2000).

Marfolojik olarak fiziksel boyutları dikkate alındığında kullanılan takviye elemanına göre kompozit malzemeler; makroskobik, mikroskobik veya nanoskopik olarak sınıflandırılmaktadır. Bir nanokompozitteki takviye, nanometre aralığında, genellikle 100 nm'den küçük ve en az bir boyuta sahiptir. Nano takviyelerin eklenmesi, takviyenin yüksek spesifik yüzey alanından (yüzlerce m^2/g malzeme) dolayı kompozitlerin özelliklerini iyileştirebilmektedir. Bazı takviye elemanı örnekleri Tablo 2 de listelenmektedir. (Miao ve Hamad, 2013).

Tablo 2. Yaygın takviye elemanı türlerine örnekler (Miao ve Hamad, 2013).

Türler	d(μm)	L(μm)	Örnekler
Monofilamentler (geniş çaplı tek lifler)	100-150	∞	SiC (Silisyum Karbür), Bor
Mikro çubuksular (gevşek agregalarda ince tek kristaller)	0,1-1	5-100	SiC, Al_2O_3
Mikro partikül (tozlar)	5-20	5-20	SiC, Al_2O_3 , Mikrokristal Selüloz
Nano-takviyeler (lifler, çubukcu nano yapı)	0,002-0,1	0,1-2	Karbon nanotüpler, Selüloz nanokristaller

Nanoselülozun takviye olarak kullanılması kavramı, kompozit uygulamalarda selüloz liflerinin, yüksek sertlik ve mukavemetinden yararlanma olasılığından

kaynaklanmaktadır. Nanoselülozun polipropilen, polistiren ve yüksek yoğunluklu polietilen dâhil olmak üzere çeşitli polimerlerin takviye olarak kullanımı ilk kez Boldizar vd. (1987) tarafından keşfedilmiştir. Ardından, küçük miktarlardaki nanoselülozun güçlü etkileri, Favier vd. (1995) tarafından ortaya koyulmuştur. Dufresne ve Vignon (1998), bir homojenleştirici kullanarak elde ettikleri patates küspesinden üretilen nanofibrillenmiş selülozun (NFS), elastomerik haldeki nişasta matrisinde benzer gelişmeler gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu çalışma, yüksek performanslı ve/veya çok işlevli nanoselüloz takviyeli polimer kompozitlerin üretimi için yapılan çalışmalara olan ilgiyi artırmıştır.

Nanofibrillenmiş selülozun, bir polimerin (patates nişastası) mekanik performansını iyileştirdiği ilk kez Dufresne vd. (2000) tarafından açıklanmıştır. Ayrıca Zimmermann vd. (2004), NFS'nin hidrokspipillenmiş selülozun (HPC) özelliklerini geliştirmişler, Henriksson vd. (2007) ise nanokağıdı emprenye etmek için melamin formaldehit (MF) kullanmışlardır. Nakagaito ve Yano (2004), NFS ile takviye edilmiş fenol-formaldehit (PF) reçine esaslı kompozitlerin mekanik özelliklerini araştırmış ve sıradan ağaç lifleri ile takviye edilmiş kompozitlerin sonuçlarıyla karşılaştırmışlardır (Miao ve Hamad, 2013).

1.4.2. PVA Polimer Matrisi

Matris, fiber takviyeli kompozitin önemli bir parçasıdır. Zıt ortamlara karşı bariyer sağlar, liflerin yüzeyini mekanik aşınmadan korur ve liflere yük aktarmaktadır. NFS'lerde kullanılan en yaygın matrisler, hafif oldukları ve düşük sıcaklıkta işlenebildikleri için polimerlerdir. Doğal lifli matrisler için hem termoplastik hem de termoset polimerler kullanılmıştır.

Fiber ve matris arasındaki ara yüzey bağlanması, kompozitlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde hayati bir rol oynamaktadır. Ara yüzey boyunca matris ve lifler arasında gerilim aktarıldığından, optimum takviyeyi elde etmek için iyi bir arayüzey bağlanması gerekmektedir ancak bu durum, çok güçlü bir arayüze sahip olmakla mümkündür. Ara yüzeysel bağlanma, mekanik kilitleme, elektrostatik bağlanma, kimyasal bağlanma ve difüzyon arası bağlanma mekanizmaları aracılığıyla meydana gelebilir. Mekanik kilitleme, elyaf yüzeyi pürüzlü olduğunda ve ara yüzey kesme mukavemetini arttırdığında daha büyük ölçüde meydana gelir, ancak enine çekme mukavemeti üzerinde daha az etkiye sahip olmaktadır. Elektrostatik bağlamanın yalnızca

metalik arayüzler için önemli bir etkisi vardır. Kimyasal bağ, lif yüzeyinde ve matriste bağ oluşturmak üzere reaksiyona girebilen kimyasal gruplar olduğunda meydana gelir ve sonuç olarak ortaya çıkan ara yüzey kuvveti bağların tipine ve yoğunluğuna bağlıdır. Kimyasal bağlanma, elyaf ve matris arasında bir köprü görevi gören bir bağlama maddesinin kullanılmasıyla sağlanabilir. Difüzyon bağı, fiber ve matrisin atomları ve molekülleri arayüzde etkileşime girdiğinde meydana gelmektedir. Polimer arayüzleri için bu, polimer zincirlerinin dolanmasını içerebilir ve dolaşmış zincirlerin uzunluğuna, dolaşma derecesine ve birim alan başına zincir sayısına bağlıdır. Aynı arayüzde aynı anda birden fazla tipte bağlanmanın meydana gelmesinin mümkün olduğu bilinmektedir. Bugüne kadar yapılan çalışmalar, kimyasal yaklaşımlar literatürde fizikselden daha fazla temsil edildiğini göstermektedir. Kimyasal işlemler arasında alkali, asetil, silan, benzil, akril, permanganat, peroksit, izosiyanat, titanat, zirkonat ve akrilonitril işlemleri ve maleatlanmış anhidrit aşılansmış birleştirme maddesinin kullanımı yer almaktadır (Pickering, 2016).

Matris seçimi, doğal liflerin indirgendiği sıcaklıkla sınırlı olmaktadır. Doğal elyaf kompozitinde takviye için kullanılan elyafların çoğu, bazı durumlarda kısa bir süre için daha yüksek sıcaklıkta işlenmeleri mümkün olsa da, 200 C'nin üzerinde termal olarak kararsızdır. Bu sınırlama nedeniyle, yalnızca polietilen, polipropilen, poliolefin, polivinil klorür, poli(vinil alkol) ve polistiren gibi bu sıcaklığın altında yumuşayan (bu sıcaklığın altında kürlenebilen) termoplastikler ve termosetler matris olarak kullanılabilir. Bu matrisler arasında yer alan Polivinil alkol (PVA), vinil asetatın polimerizasyonundan sonra alkolizden hazırlanan termoplastik ve biyouyumlu bir polimerdir. PVA'nın çekici özelliklerinden dolayı film, lif, kağıt kaplama ve yapıştırıcı yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, petrol bazlı polimerlerin çoğundan farklı olarak, uygun şekilde iklimlendirilmiş mikroorganizmalar ve enzimlerinin varlığında tamamen biyolojik olarak parçalanabilen, karbon-karbon tek bağ omurgasına sahip nadir polimerlerden biridir. Ek olarak, değişen karbon atomları üzerindeki hidroksil (-OH) grupları nedeniyle PVA, güçlü bir şekilde hidrofiliktir ve suda çözünür (molekül ağırlığına bağlı olarak), bu da hidroliz yoluyla bozulmasını desteklemeye yardımcı olmaktadır (Qui, 2012).

1.4.3. Glioksal Çapraz Bağlayıcısı

Çapraz bağlama, iki veya daha fazla molekülü, kovalent bağlar veya iyonik bağlarla polimer zincirleri boyunca farklı konumlarda kimyasal olarak birleştirme (bağlama) işlemidir. Çapraz bağlama, mekanik ve termal özellikleri iyileştirmenin yanı sıra polimerlerin çözücüler içinde çözünmesini ortadan kaldırmak veya azaltmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Reçine olarak kullanıldıklarında, çapraz bağlı polimerler aynı zamanda kompozit özelliklerini de geliştirebilmektedir. Reçinelerde olduğu gibi, kompozitlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinde ortaya çıkan modifikasyonlar, büyük ölçüde çapraz bağ yoğunluğuna bağlıdır. Çok düşük çapraz bağ yoğunlukları, polimer eriyiklerinin viskozitelerini azaltabilmektedir. Ara çapraz bağ yoğunlukları, yapışkan polimerleri elastomerik özelliklere ve potansiyel olarak yüksek mukavemetlere sahip malzemelere dönüştürmektedir. Çok yüksek çapraz bağ yoğunluğu, malzemelerin cam geçiş sıcaklıklarını artırarak daha güçlü, sert veya camsı olmasına neden olabilmektedir.

Çapraz bağlanma normalde termoplastik olan polimerlerde elektron ışınına maruz kalma, gama radyasyonu veya ultraviyole ışık (UV) gibi radyasyon kaynağına bırakılarak indüklenebilmektedir. Daha yaygın olarak, reaktif (fonksiyonel) gruplara sahip polimerler için çapraz bağlar, ısı, basınç, pH değişikliği veya radyasyonla başlatılan çapraz bağlayıcılarla kimyasal reaksiyonlarla oluşturulmaktadır. Çapraz bağlayıcılar genellikle polimerler üzerinde bulunan işlevselliklerle kimyasal reaktiviteleri temelinde seçilmektedir. Glutaraldehit (GA) ve glioksal, polimerler ve bunların proteinleri, PVA, selüloz gibi amin ve hidroksil grupları içeren nanokompozitleri için evrensel olarak kullanılan iki çapraz bağlayıcıdır. Her iki bileşik de polimerlerin çapraz bağlanmasında etkili olarak kullanılmaktadır (Qui, 2012).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Malzemeler

a. Kompozit Üretiminde Kullanılan Malzemeler

MFS (KY-100G) Daicel Chemical Industries, (Japonya) temin edilmiştir. Glioksal ($C_2H_2O_2$), Fosforik Asit (H_3PO_4) ve Polivinil Alkol (Tamamen Hidrolize, Almanya) alındığı gibi kullanıldı. Tempo Oksitlenmiş Nanoselüloz (TONS) laboratuvar ortamında elde edildi.

b. TONS Üretiminde Kullanılan Malzemeler

TEMPO aracılı oksidasyon için selüloz kaynağı olarak ağırlıkça % 10 MFS, Daicel Chemical Industries, (Japonya) temin edilmiştir. Laboratuvar dereceli TEMPO, sodyum hidroksit (NaOH), sodyum bromür (NaBr), hidroklorik asit (HCl) ve %13 sodyum hipoklorit (NaClO) çözeltisi (Sigma-Aldrich, Almanya) alındığı gibi kullanıldı.

2.2. MFS-PVA-Glioksal Kompozitlerinin Üretimi

Bu çalışmada, iki tür ince membran benzeri MFS ile güçlendirilmiş biyolojik olarak parçalanabilir MFS-PVA kompozitleri ile glioksal çapraz bağlı MFS-PVA kompozitleri imal edilecek ve karakterizasyon tekniklerine tabi tutulacaktır. Bu kompozitlerdeki PVA içeriği kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. MFS-PVA-Glioksal kompozitleri üretimi laboratuvar ortamında gerçekleştirilecektir. Kompozitlerin üretimi esnasında bir mekanik karıştırıcı (IKA, Model EURO-ST 20D, Almanya) ve Ultrasonikasyon (Elmasonic, Model S 30 H, Almanya) cihazları kullanılmıştır (Şekil 16 a-b).



(a)



(b)

Şekil 16. (a) Mekanik karıştırıcı (IKA, Model EURO-ST 20D, Almanya), (b) Ultrasonikasyon cihazı (Elmasonic, Model S 30 H, Almanya).

2.2.1. MFS Süspansiyonunun Hazırlanması

Mikrofibrillenmiş Selüloz (MFS) süspansiyonunun hazırlanmasında ilk olarak, 600 ml Saf su-MFS karışımı (MFS oranı ağırlıkça %0,5 oranında) elde edildi. Hazırlanan karışım, bir mekanik karıştırıcı (IKA, Model EURO-ST 20D, Almanya) kullanılarak 80 °C ve 600 rpm’de bir saat boyunca karıştırıldı ve ardından, 70 °C’de bir saat boyunca Ultrasonikasyon (Elmasonic, Model S 30 H, Almanya) cihazına tabi tutuldu.

2.2.2. MFS-PVA Kompozitlerinin Elde Edilmesi

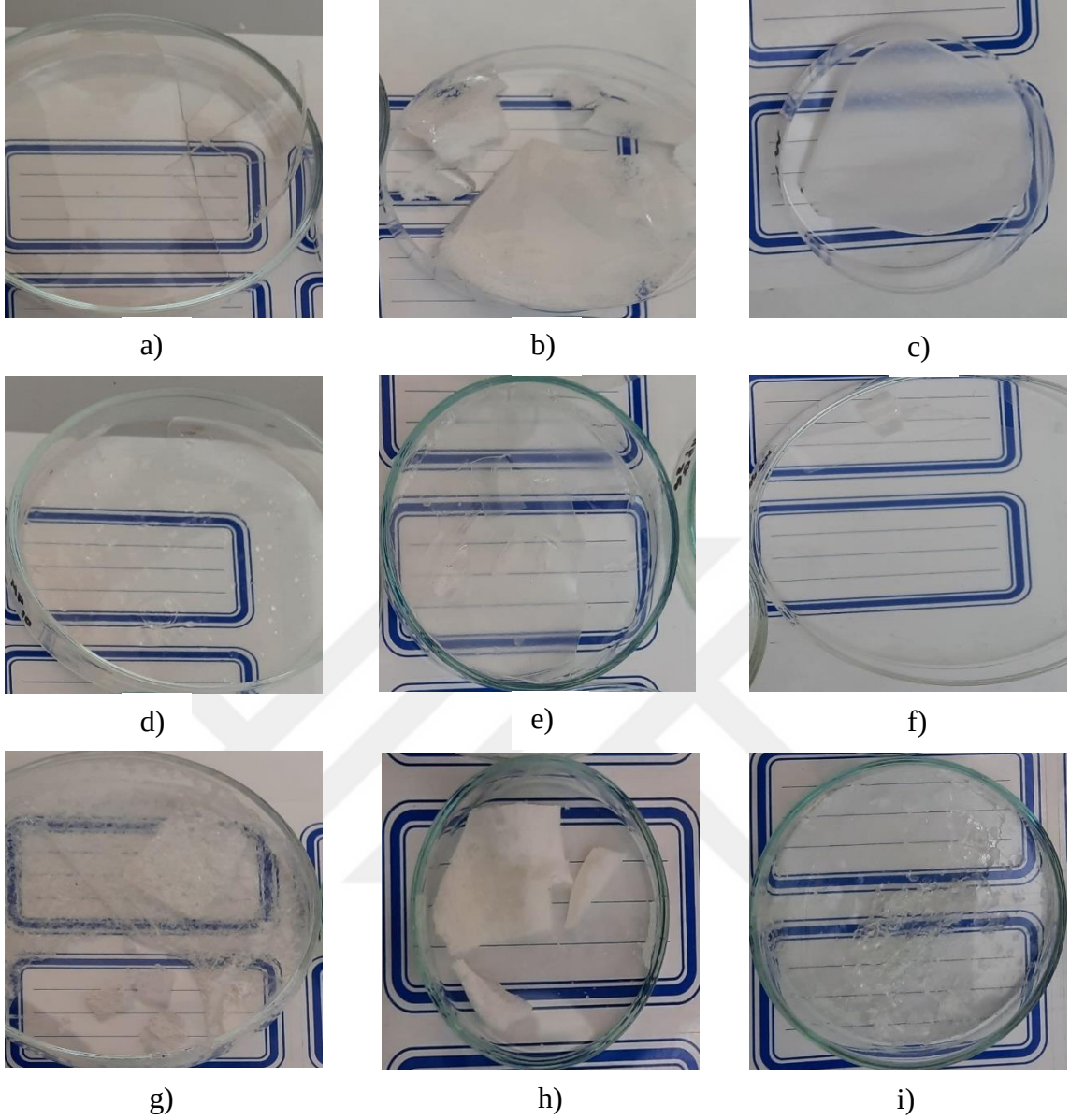
Hazırlanan MFS-Saf su süspansiyonu 200 ml’lik üç adet ölçü kablarına ayrıldı. Elde edilen MFS-Saf su karışımlarının içerisinde %10, %25 ve %50 oranında MFS içeriği oluşturmak için gerekli miktarda PVA tozu eklendi. Ardından, her bir karışım 80 °C ve 600 rpm’de bir saat boyunca mekanik karıştırıcıya, daha sonra 70 °C’de bir saat boyunca Ultrasonikasyon cihazına tabi tutuldu. Bu aşamalardan sonra üç ölçü kabında yer alan karışımların yarısı (100 ml) cam plak üzerine konuldu ve MP10, MP25 ve MP50 numuneleri elde edildi.

Yapılan çalışmalara ek olarak, 200 ml MFS-Saf su süspansiyonu ve 200 ml PVA-Saf su süspansiyonları 80 °C ve 600 rpm’de bir saat boyunca mekanik karıştırıcıya, daha sonra 70 °C’de bir saat boyunca Ultrasonikasyon cihazına tabi tutulduktan sonra

karışımların yarısı (100 ml) cam plak üzerine konuldu ve referans örnekler olan M100 ve P0 numuneleri hazırlandı. Elde edilen numuneler iki gün boyunca oda sıcaklığında bekletildi. Bu aşamadan sonra numuneler iki gün 45 °C’de ve bir gün 65 °C’de vakumsuz fırında bekletilerek ön kurutma işlemine tabi tutuldu. Ardından, numunelere 80 °C’de ve 1MPa basınç altında bir saat boyunca sıcak pres uygulandı.

2.2.3. MFS-PVA-Gliksal Kompozitlerinin Elde Edilmesi

Çalışmanın ilk aşamasında, üç adet ölçü kabında 200 ml MFS-Saf su (suda ağırlıkça %0,5 oranında) karışımı elde edildi ve her bir 200 ml MFS-Saf su-PVA karışımı ikiye bölünerek cam plakalara koyuldu. Geriye kalan 100 ml MFS-Saf su-PVA karışımlarına Gliksal eklendi. Süspansiyonların pH değeri, bir pH ölçer Adwa (Model AD 8000, Macaristan) cihazı ile takip edildi ve pH=3’de sabit tutmak için her bir karışıma gerekli miktarda Fosforik Asit (H_3PO_4) eklendi. Sonuç olarak, MPG10, MPG25 ve MPG50 numuneleri elde edildi. Aynı işlemler ilk aşamada oluşturulan M100 ve P0 numunelerine de uygulandı ve MG100 ile PG0 numuneleri elde edildi. İkinci aşamadaki numuneler ilk aşamada olduğu gibi aynı kurutma işlemlerine tabi tutuldu. Kurutma işlemlerinden sonra ortaya çıkan film görselleri Şekil 17’de verilmektedir.



Şekil 17. Kurutma işlemlerinden sonra ortaya çıkan film görselleri, (a) P0, (b) PG0, (c) M100, (d) MP10, (e) MP25, (f) MP50, (g) MPG10, (h) MPG25, (i) MPG50

2.3. Bazık Ortamda TEMPO/NaBr/NaClO Sistemiyle TONS Elde Edimesi

Selüloz bazlı nanofibril, oda sıcaklığında ve pH 10'da sulu koşullar altında TEMPO aracılı oksidasyon ile doğal selülozdan hazırlanmıştır. TEMPO ile oksitlenmiş selüloz lifi/su bulamaçları mekanik karıştırıcı ve ultrasonikasyon cihazları ile elde edilmiştir. Bu bölüm içerisinde TEMPO destekli oksitlenmiş selüloz (TOS) ve TEMPO oksidasyonlu nanoselüloz (TONS) hazırlanması ele alınmıştır.

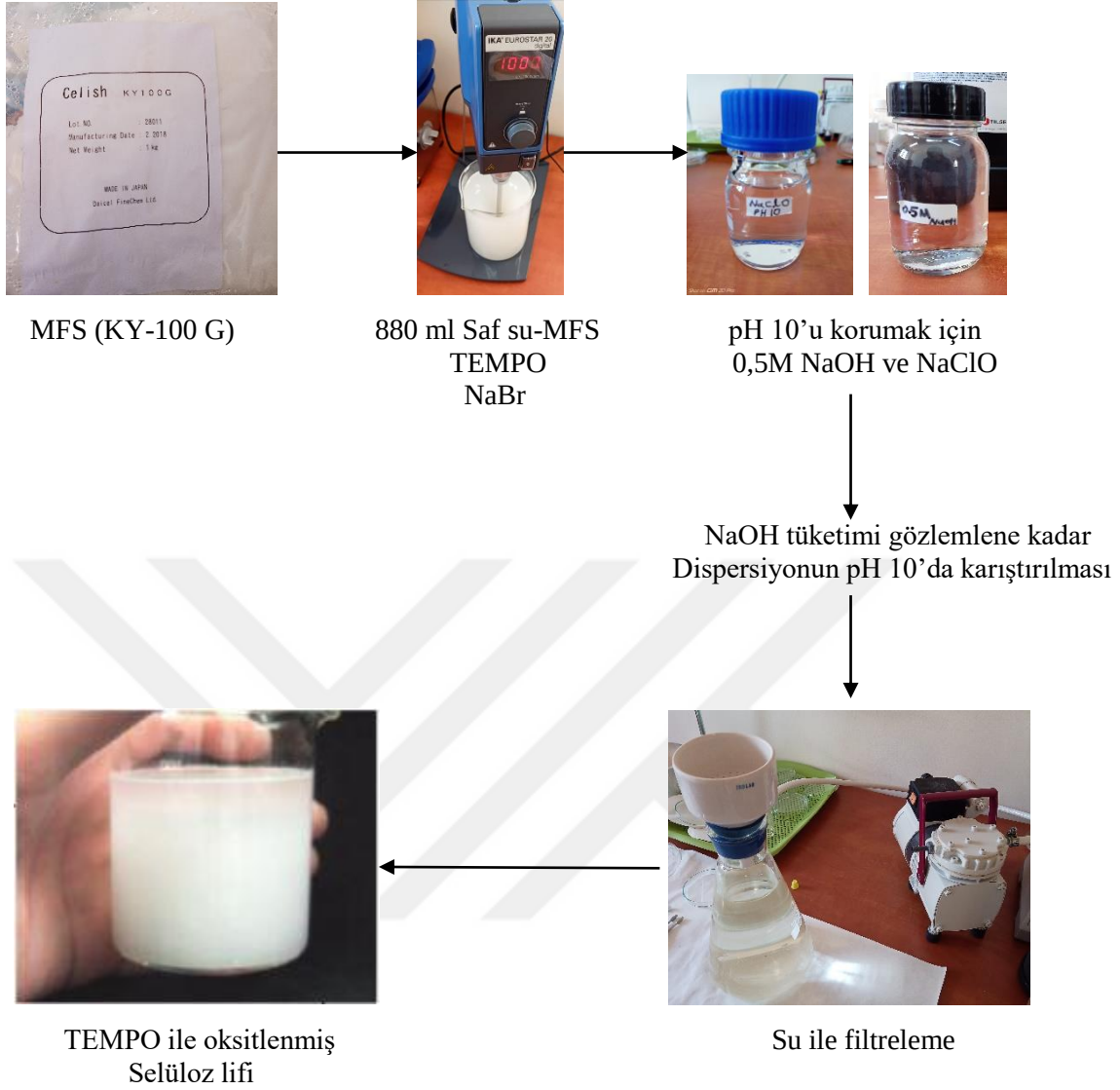
2.3.1. TOS Üretimi

880 ml'lik TEMPO ile oksitlenmiş selüloz (TOS) süspansiyonu için ilk olarak, MFS (ağırlık oranı %10) ve 836 ml saf sudan oluşan saf su-MFS karışımı elde edildi. Karışıma eklenmesi gereken 100 ml'de TEMPO/NaBr/NaClO miktarı 0,1/1/10 mmol/gr şeklinde belirlenmiştir. Bu orana bağlı olarak karışıma gerekli miktarda TEMPO ve NaBr ilave edildi. Karışım 1000 rpm de manyetik karıştırıcıya tabi tutuldu (Şekil 18). TEMPO destekli oksidasyon işleminin pH 10'da gerçekleşmesi için 8,8 ml NaClO ve oda sıcaklığında karışım NaOH tüketimi durana kadar 0,5 M NaOH ilave edildi. NaOH tüketimi bittiği anda karışımı durdurmak için 0,5 M HCl eklendi.



Şekil 18. TEMPO/NaClO/NaBr sistemiyle oksidasyon işlemi

Elde edilen TEMPO destekli oksitlenmiş selüloz (TOS) bir bücher hunisi kullanılarak filtrasyona tabi tutulmuş ve bu işlem üç kez tekrarlanmıştır. Ardından numune 4 °C 'de saklandı. TOS üretim şeması Şekil 19'da gösterilmektedir.



Şekil 19. TEMPO destekli oksidayson yöntemi ile fibrillenmiş TOS üretim şeması

2.3.2. TONS Üretimi

TEMPO destekli oksitlenmiş selülozun (TOS) sulu bir bulamacı çıkış gücü 300 W olan APV-1000 Homojenizatör (SN 119531, Danimarka) cihazına 800 bar basınç altında otuz dakika boyunca tabi tutuldu (Şekil 20). Bu işlem sonucunda jel benzeri TEMPO oksidasyonlu nanofibrillenmiş selüloz (TONS) dispersiyonları elde edildi.



Şekil 20. Homojenizatör cihazı ile TONS elde edilmesi.

2.4. TONS-PVA-Glioksal Nanokompozitlerinin Üretimi

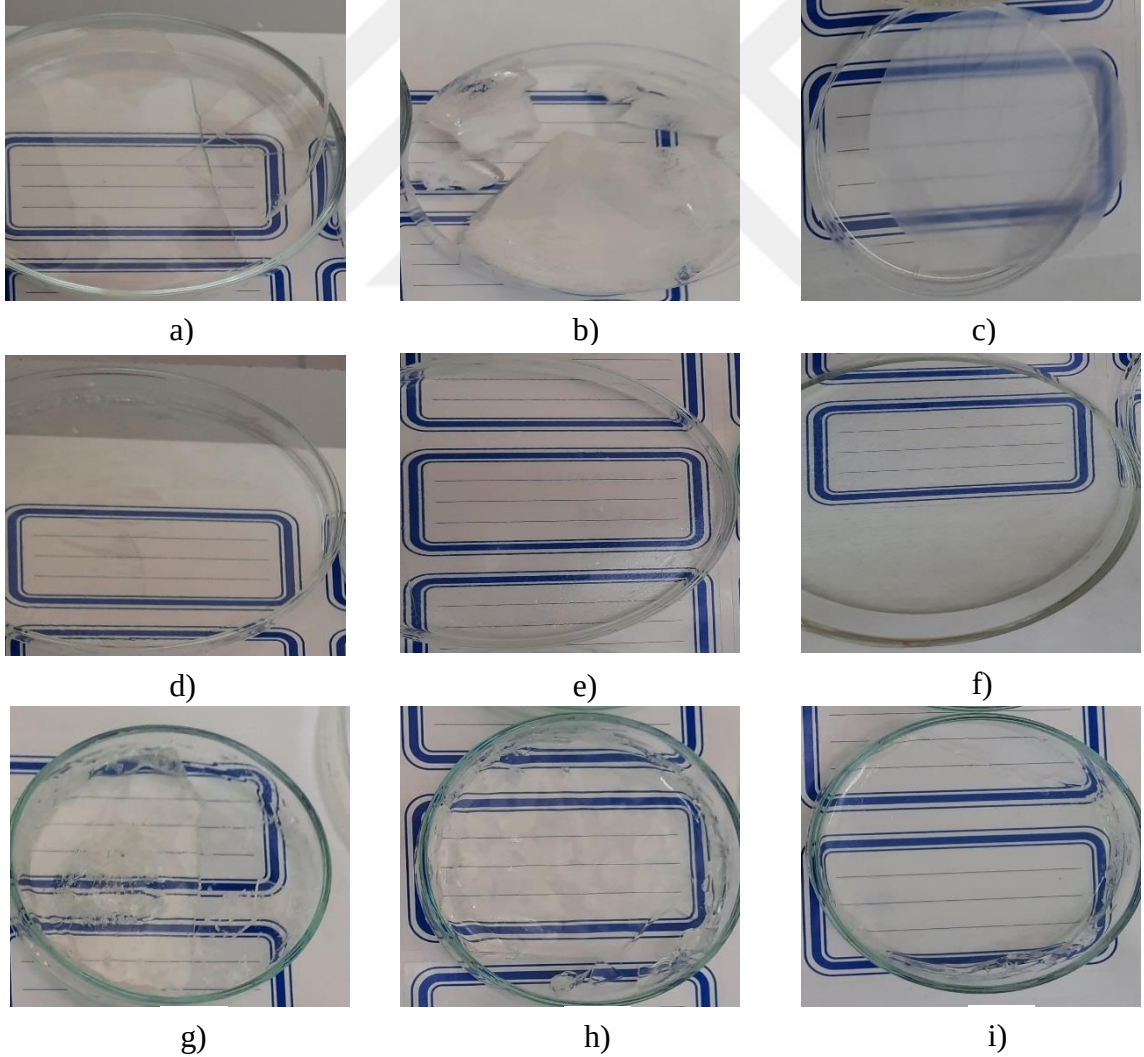
Bu bölümde laboratuvar ortamında elde edilen TEMPO oksidasyonlu nanoselüloz TONS (NFS)-PVA nanokompozitler ile çapraz bağlayıcı Glioksal kullanılarak NFS-PVA-Glioksal nanokompozitlerinin üretimi gerçekleştirilecektir. Nanokompozitlerin üretimi esnasında mekanik karıştırıcı (IKA, Model EURO-ST 20D, Almanya) ve Ultrasonikasyon (Elmasonic, Model S 30 H, Almanya) cihazları kullanılmıştır.

2.4.1. TONS-PVA Nanokompozitlerinin Elde Edilmesi

4 adet 200 ml'lik TONS (NFS) - Saf su (suda ağırlıkça %0,5 oranında) süspansiyonuna, %10, %25 ve %50 oranında NFS içeriği oluşturmak için gerekli miktarda PVA tozu eklendi. Ardından, her bir karışım 80 °C ve 500 rpm'de bir saat boyunca mekanik karıştırıcıya, daha sonra 70 °C'de bir saat boyunca Ultrasonikasyon cihazına tabi tutuldu. Bu aşamalardan sonra dört ölçü kabında yer alan karışımların yarısı (100 ml) cam plak üzerine konuldu ve NP10, NP25, NP50 ve NP100 numuneleri elde edildi. Numuneler iki gün boyunca oda sıcaklığında bekletildikten sonra iki gün 45 °C'de ve bir gün 65 °C'de vakumsuz fırında bekletilerek ön kurutma tabi tutuldu. Ardından, 80 °C sıcaklık ve 1MPa basınç koşulları altında numunelere bir saat boyunca sıcak pres işlemi uygulandı.

2.4.2. TONS-PVA-Glioksal Nanokompozitlerinin Elde Edilmesi

Çalışmanın ilk aşamasında, üç adet ölçü kabında 200 ml TONS (NFS)-Saf su (suda ağırlıkça %0,5 oranında) karışımı elde edildi ve her bir 200 ml NFS-Saf su-PVA karışımı ikiye bölünerek cam plakalara koyuldu. Geriye kalan 100 ml NFS-Saf su-PVA karışımlarına Glioksal eklendi. Süspansiyonların pH değeri, bir pH ölçer Adwa (Model AD 8000, Macaristan) cihazı ile takip edildi ve pH=3'de sabit tutmak için her bir karışıma gerekli miktarda Fosforik Asit (H_3PO_4) eklendi. Sonuç olarak, NPG10, NPG25, NPG50 ve NG100 numuneleri elde edildi. İkinci aşamadaki numuneler ilk aşamada olduğu gibi aynı kurutma işlemlerine tabi tutuldu. Kurutma işlemlerinin ardından ortaya çıkan film görselleri Şekil 21'de gösterilmektedir.



Şekil 21. Kurutma işlemlerinin ardından ortaya çıkan film görselleri, (a) P0, (b) PG0, (c) N100, (d) NP10, (e) NP25, (f) NP50, (g) NPG10, (h) NPG25, (i) NPG50

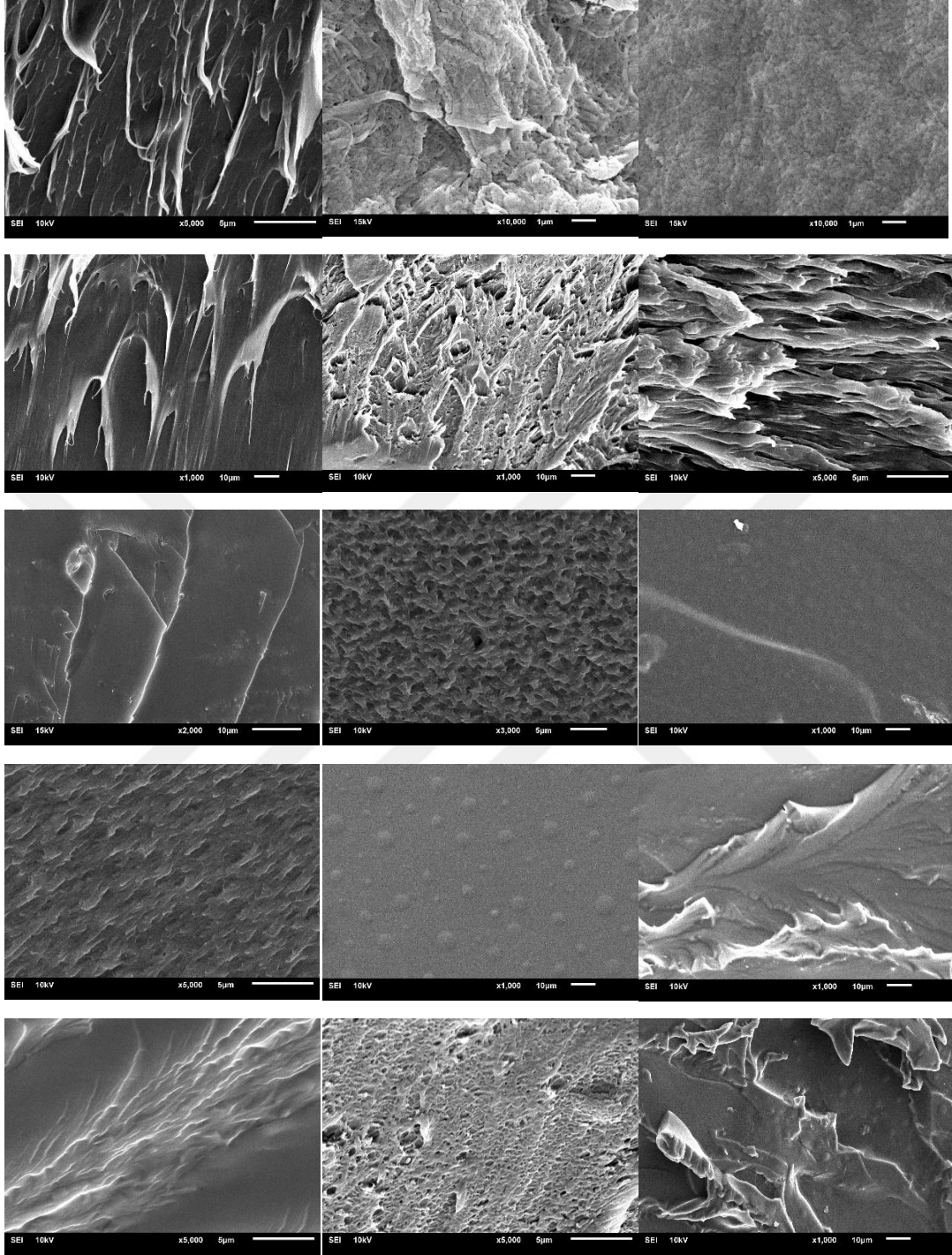
3. BULGULAR

Polimer matris içindeki nanomalzemelerin morfolojisi, nanokompozitlerin özelliklerini etkileyen temel faktörlerden biridir. Nanokompozitlerin kimyasal yapılarının yanı sıra elementel yapısı, kristal, termal, çekme ve çözünme özellikleri de büyük önem arz etmektedir. Bu nedenle, nanokompozitlerin özelliklerini karakterize etmek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Polimer nanokompozitleri karakterize etmek için kullanılan yöntemler arasında taramalı elektron mikroskobu (SEM), Zayıflatılmış toplam yansıma Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisini (FTIR), X-ışını (XRD) analizi, termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) yer almaktadır.

3.1. SEM Analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM); tıp, biyoloji, biyoteknoloji ve endüstri dâhil olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılan en iyi analiz yöntemlerinden biridir. Bu yöntem, mikro ve nano boyutlu malzemelerde kimyasal analizlerin yanı sıra malzeme yüzeylerini inceleme imkânı sunmaktadır. SEM ile yapılan çalışmalar genellikle mikroskobik ve spektroskopik gruplar olarak ikiye ayrılmaktadır. Birincisi fazları, parçacıkları ve morfolojiyi değerlendirirken, ikincisi ise yüzeyler gibi dış katmanların kimyasal analizi için kullanılmaktadır. Bu sistem, numuneleri elektron ışınları aracılığıyla vakumdan ayırarak iyi hidratlaştırılmış numunelerin kapsamlı bir şekilde görüntülenmesine olanak tanımaktadır (Golinejad ve Mirjalili, 2020).

Elde edilen numunelerin morfolojik ve yapısal özellikleri üniversitemizin Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazıyla (JEOL JSM 6610, ABD) 15 kV voltaj altında incelendi. SEM görüntüsü alabilmek için numunelerden parçalar alınarak karbon bant üzerinde vakum altında kurutulduktan sonra, 1000 volt, 15 mA akım ve $10^{-1} - 10^{-2}$ mbar vakum şartları altında altın kaplama işlemi iyon sputter (saçtırma) kaplama cihazıyla (Quorum SC7620) gerçekleştirildi. Numunelerin SEM görüntüleri Şekil 22’de verilmektedir.



Şekil 22. NP, MP ve NPG, MPG tipik SEM görüntüleri

3.2. XRD Analizi

X-ışını kırınımı, kristal malzemeleri karakterize etmek için kullanılan güçlü bir tahribatsız tekniktir. Yapılar, fazlar, tercih edilen kristal yönelimleri, ortalama tane

boyutu, kristallik, gerinim ve kristal kusurları gibi diğer yapısal parametreler hakkında bilgi sağlamaktadır. XRD tepe noktaları, bir numunedeki her bir kafes düzlemi kümesinden belirli açılarda saçılan monokromatik bir X-ışınları demetinin yapısal müdahale ile elde edilmektedir. Pik yoğunlukları, kafes düzlemleri içindeki atomik konumlar tarafından belirlenmektedir. X-ışını kırınımı, selüloz ve türevlerinin ile nanokompozit bazlı selülozun karakterizasyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen numunelerin kristal yapısı ve boyutu X-ışın kırınım yöntemiyle (X-ray diffraction, XRD) üniversitemizin Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan X-ray diffractometer (Rigaku D/max-III A) cihazıyla belirlendi. Ölçümler, CuK α radyasyonu altında X-ışını dalga boyu 0,1541 nm, çalışma voltajı 45 kV ve akım 100 mA’de gerçekleştirildi. 2 θ ’nın 4-50° Aralığında, 1°/dk hızında ve 0.05° çözünürlük şartları altında kırınım taraması gerçekleştirildi. Ölçümler bir gece boyunca dondurucuda bekletildi. Ardından iki gün boyunca Liyofilizatörde (Labconco FreeZone 2,5, ABD) -60 °C’de kurutulmuş numuneler 750 MPa basınç altında 1 dakika boyunca preslenme işlemine tabi tutuldu.

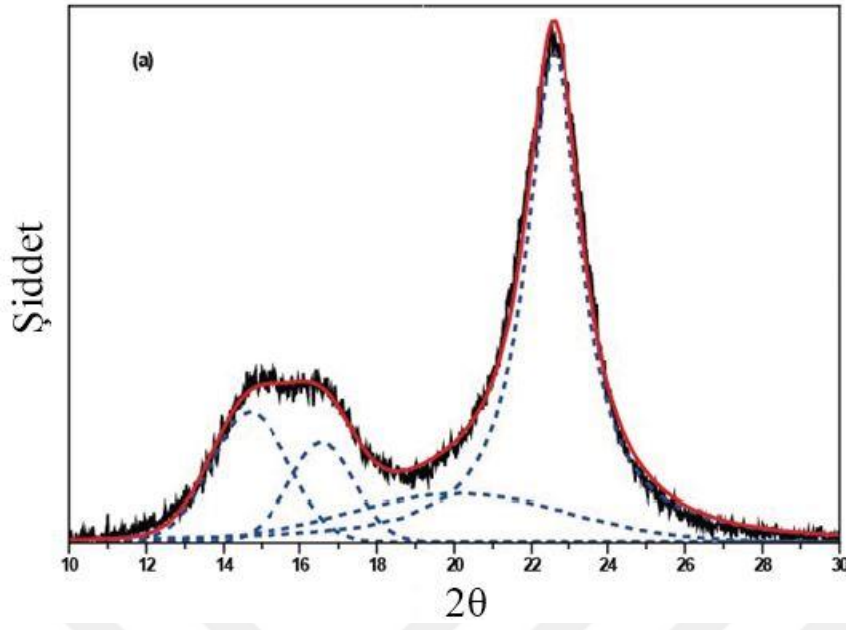
XRD analiziyle kristallik indeksi, geleneksel pik şiddeti yöntemiyle hesaplanmış olup, aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir. (Poletto, 2014):

$$I_{CR} = \frac{I_{200} - I_{AM}}{I_{200}} \quad (1)$$

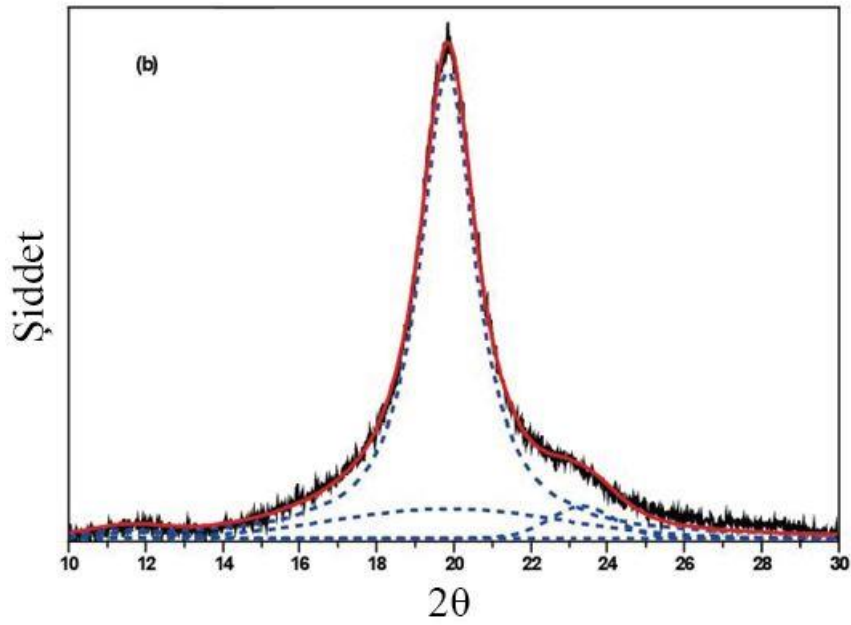
burada I_{CR} kristallik indeksini, I_{200} (200) düzlemindeki pikin maksimum şiddetini ($2\theta \sim 22.5^\circ$) ve I_{AM} amorf kısma ait pikin minimum şiddetini ($2\theta \sim 18^\circ$) temsil etmektedir. Bununla birlikte, elde edilen kompozit numunelerine ait selüloz fiberlerin enlerinin boyutu Scherrer denkleminde elde edildi (Poletto, 2014):

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

θ kırınım açısı, β kırınım pikinin yarı-doruk genişliği, λ X ışının dalgaboyu ve D_{hkl} kırınım düzlemine dik kristal boyutudur. M100 ve P0 filmlerinin XRD görüntüleri Şekil 23’de verilmiştir.



Pik İndeks	Pik Tipi	Alan Intg	FWHM	Maks. Yükseklik	Ağırlık Merkezi	Alan IntgP
1.	Lorentz	7892.68853	1.77809	3007.65606	-	59.38422
2.	Gaussian	2017.19345	2.38083	795.95447	14.69166	15.17727
3.	Gaussian	1283.58717	1.98086	608.75166	16.5702	9.65765
4.	Gaussian	2097.41645	6.71741	293.46134	20.1138	15.78086



Pik İndeks	Pik Tipi	Alan Intg	FWHM	Maks. Yükseklik	Ağırlık Merkezi	Alan IntgP
1.	Lorentz	10190.6576	1.74694	3931.81362	-	79.89
2.	Gaussian	155.62371	2.08556	73.07174	11.54517	1.22002
3.	Gaussian	572.93123	2.00169	268.88955	23.33818	4.49151
4.	Gaussian	1836.64957	6.96555	247.88971	19.84468	14.39847

Şekil 23. a) Sırf MFS (M100) ve b) sırf PVA (P0) filmlerin XRD deseninin karakteristik piklerine ayrıştırılması

Şekil 23, 2θ 10-30° aralığında sırf mikrofibrillenmiş selüloz içeren M100 referans örneği (Şekil 23a) ve sırf PVA içeren P0 referans örneğinin (Şekil 23b) X-ışını kırınım desenlerini göstermektedir. Şekil 23a'daki sırf M100 referans örneğinin 2θ 10-30° aralığındaki deseninde, selüloz-I türünün (1-10), (110), (200) ve (004) düzlemlerine denk kırınımlara ait pikler 2θ 14.5°, 16.4° ve 22.5°'de gözlemlenmektedir. (1-10) ve (110) düzlemlerine ait örtüşen kırınımın ve amorf selülozun katkılarını belirlemek ve kristallik indeksini hesaplamak için deneysel veri üzerine ayrıştırma ve fit işlemi uygulanmıştır. Şekil 23b'deki referans P0 örneğinin 2θ 10-50° aralığındaki deseninde, kristalimsi PVA polimerinin örtüşen (10-1) ve (101) düzlemlerine denk kırınımlara ait güçlü pik 19.4°'de, (100), (200) ve (202) düzlemlerine denk kırınımlara ait pikler ise 2θ 11.5°, 22.5° ve 40.6°'de gözlemlenmektedir.

Şekil 23a'da pikin en yüksek olduğu $2\theta \approx 22.5^\circ$ kırınım açısında yer alan M100 numunesinin kristallik indeksinin, geleneksel pik şiddeti yöntemiyle hesaplanması aşağıda verilmektedir.

$$I_{CR} = \frac{I_{Kristal} - I_{AM}}{I_{200}} \quad (3)$$

$$I_{CR} = \frac{7892.68 + 2017.19 + 1283.58 - 2097.41}{7892.68 + 2017.19 + 1283.58}$$

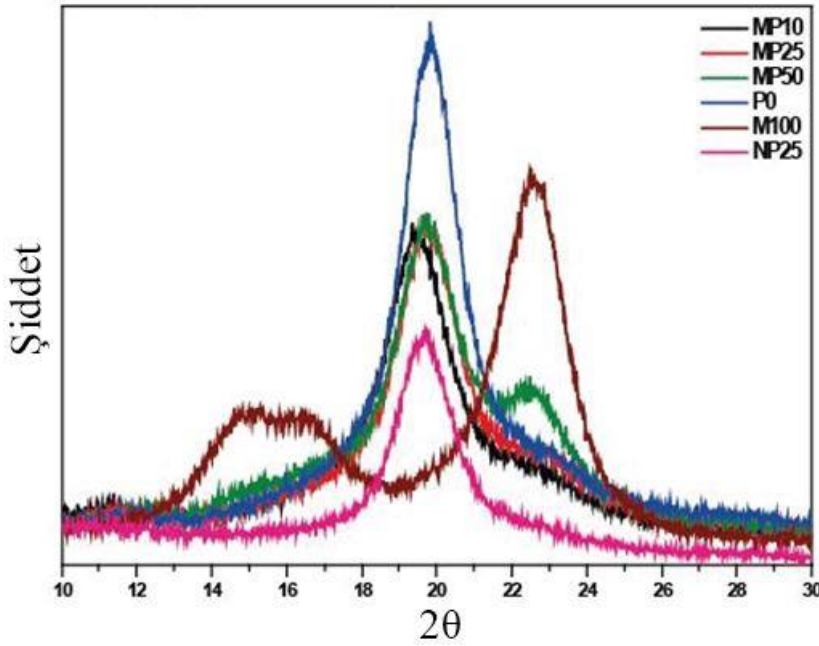
$$I_{CR} = 0.812$$

Benzer şekilde, pikin en yüksek olduğu $2\theta \approx 22.5^\circ$ kırınım açısında selüloz fiberlerin enlerinin boyutu Scherrer denklemiyle hesaplanmaktadır.

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6)$$

$$D_{hkl} = \frac{0.9 \times 0.1541}{0.031033 \times \cos 11.25} \quad (7)$$

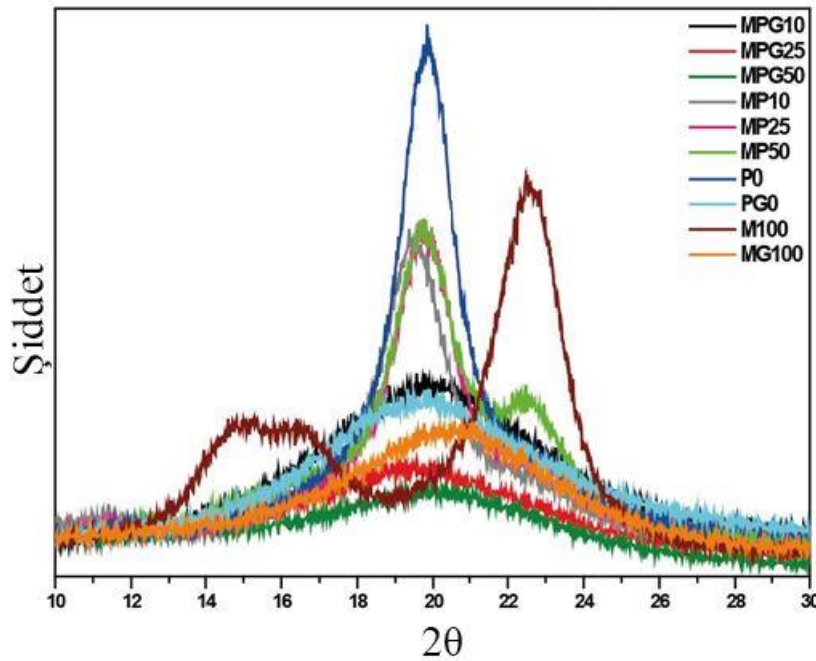
$$D_{hkl} = 17.758 \text{ nm} \quad (8)$$



Şekil 24. Glioksal çapraz bağlayıcısı içermeyen (MP) kompozit filmlerin XRD deseninin MFS oranıyla değişimi

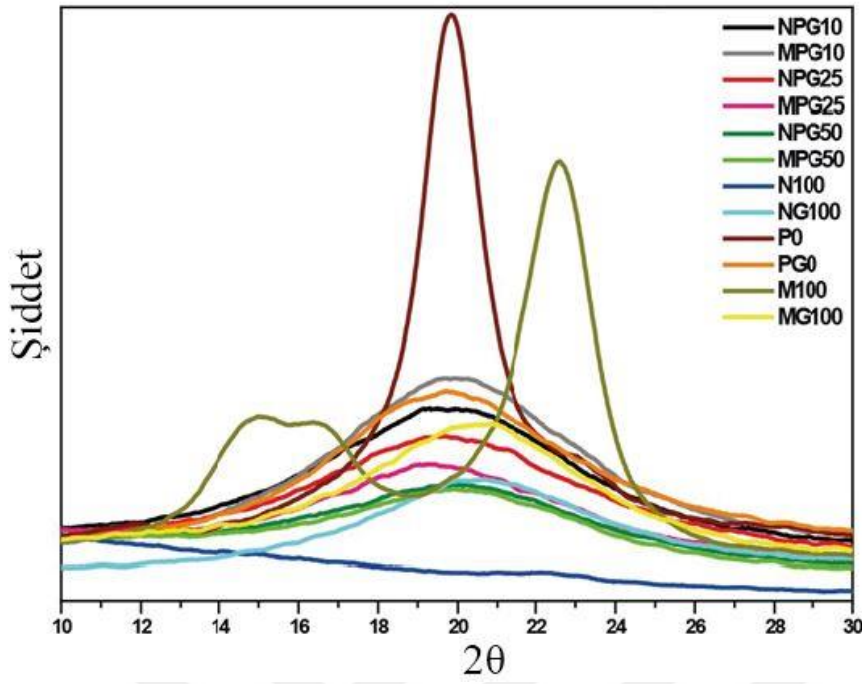
Şekil 24, 2θ 10-30° aralığında glioksal çapraz bağlayıcısı içermeyen ve katı ağırlığına göre %10, %25 ve %50 MFS içeren ve sırasıyla MP10, MP25 ve MP50 adlandırılan MFS-PVA kompozit filmlerin kırınım desenini göstermektedir. Bu örneklerin MFS oranıyla evrimini incelemek için P0 ve M100 örneklerinde XRD kırınım deseni görsele eklenmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi kompozit malzemeler kristal yapıya sahipler ve kırınım desenlerinin en güçlü piki, P0 filminin en güçlü pikine ait 2θ 19.40°'de bulunmaktadır. Bunun anlamı MFS-PVA kompozit filmlerinin kristal yapısının P0 filmine benzer olduğu ve baskın polimer yöneliminin (10-1) düzlemi yönündedir. Bu kompozitlerin, kristalin yapılarının korudukları ve yönelimlerinin P0 ile aynı olduğuna rağmen kristallik oranın düşmesi de ayrıca gözlemlenmektedir. Mikro/nanoselüloz gibi fiber ilavesiyle PVA ve diğer polimerlerin kristallik indeksinin düşmesi literatürde rapor edilmiş ve genellikle selüloz fiberlerinin geometrisinden dolayı PVA polimerlerinin hareketliliğini azalttığı ve böylece daha iyi bir kristal yapı

oluşturmasını kısmen engellediğine atıf edilmektedir. Bu şekilde gözlemlenen ilginç olay ise diğer örneklerden farklı olarak MFS oranının en yüksek olduğu MPG50 örneğinde, M100 örneğinin yani selüloz-I'in (200) düzlemine denk 22.5° 'deki piki bariz bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Bu, MFS-PVA karışımı fazına ilaveten MFS'nin yoğun olduğu bölgelerin oluşabilmesini göstergesi olarak değerlendirilebilir. Benzer yapı bir sonraki bölümde anlatılacak olan NPG25 örneğinin kırınım deseninde de gözlemlenmektedir. İki farklı yoğunluk fazın oluşabilme olasılığı SEM görüntüleriyle de desteklenmektedir (Şekil 22). Görsele aynı oranda MFS yerine NFS eklenmesiyle elde edilen nanokompozitleri temsi örneği NP25'e ait XRD kırınım deseninde eklenmiştir. Görüldüğü gibi MFS-PVA kompozitleri gibi kristal yapının P0 filmine benzer olduğu ve baskın polimer yönelimlerinin (10-1) düzlemi yönündedir. Ayrıca, pikin şiddetinin düştüğü gözlemlenmektedir.



Şekil 25. Gliksal çapraz bağlayıcısı içeren (MPG) ve içermeyen (MP) kompozit filmlerin XRD deseninin MFS oranıyla değişimi

Şekil 25, katı ağırlığına göre %10, %25 ve %50 MFS içeren MFS-PVA-Gliksal kompozit filmlerin ve gliksal çapraz bağlayıcısı içermeyen MFS-PVA kompozit filmlerin kırınım desenini göstermektedir.



Şekil 26. Glioksal çapraz bağlayıcısı içeren MPG ve NPG kompozit filmlerin XRD deseninin selüloz boyutu ve oranıyla değişimi

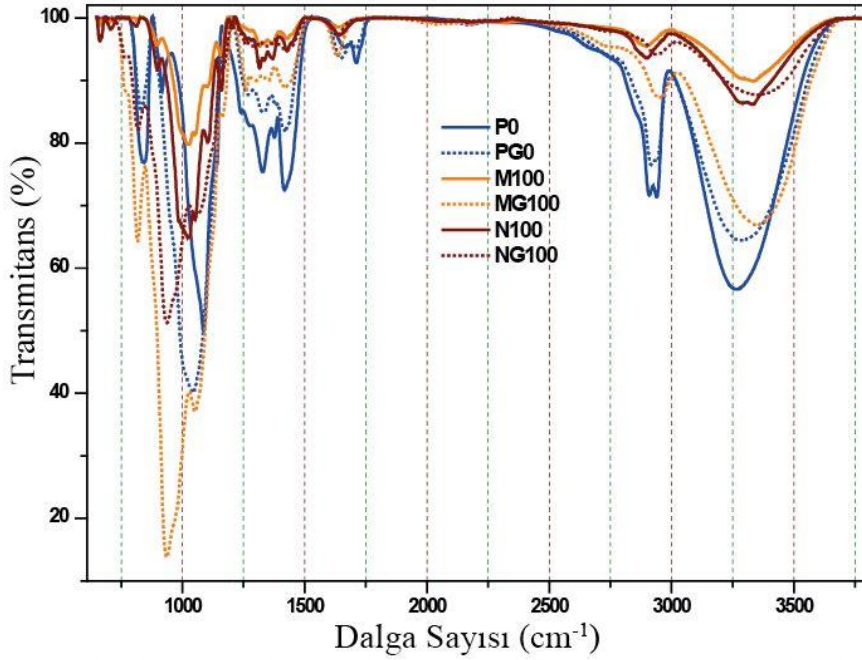
Şekil 26, katı ağırlığına göre %10, %25 ve %50 MFS içeren MFS-PVA (veya NFS içeren NFS-PVA) karışımlarına 3:100 oranında glioksal çapraz bağlayıcısı eklenen MFS-PVA-Glioksal ve NFS-PVA-Glioksal nanokompozit filmlerin kırınım desenini göstermektedir.

3.3. FTIR Analizi

Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), polimer malzemelerin kimyasal yapısı ile ilgili bilgiler vermektedir. Ayrıca bu yöntem, bilim ve teknolojinin çeşitli alanlarında sınıflandırma ve ölçme işlemleri için kullanılmaktadır. Transmittans bantlarının frekansındaki kaymalar ve bağıl bant yoğunluklarındaki değişiklikler, numunenin çevresindeki kimyasal yapıdaki değişiklikleri göstermektedir. Bu nedenle, FTIR spektroskopisi, özellikle indüklenen kimyasal veya fiziksel modifikasyonları takiben ortaya çıkan yüzey kimyasını belirlemek için kullanılmaktadır (Anderson ve Voskerician, 2010).

Numunelerin FTIR spektrumları, Perkin Elmer Spectrum 100 markalı cihaz ile kaydedildi. FTIR spektroskopisinde, moleküllerinde titreşim salınımı yapan her bir grubun titreşimine uygun absorbe ettiği enerji IR spektrumları ile elde edilmekte ve yapı

aydınlatılmasında kullanılmaktadır. IR spektrumları, KBr peletleri kullanılarak 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında bir Mattson FTIR spektrometresi ile elde edildi. Kızıl ötesi ışıma iki molekülün aynı olup olmadığı ve moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi vermektedir.

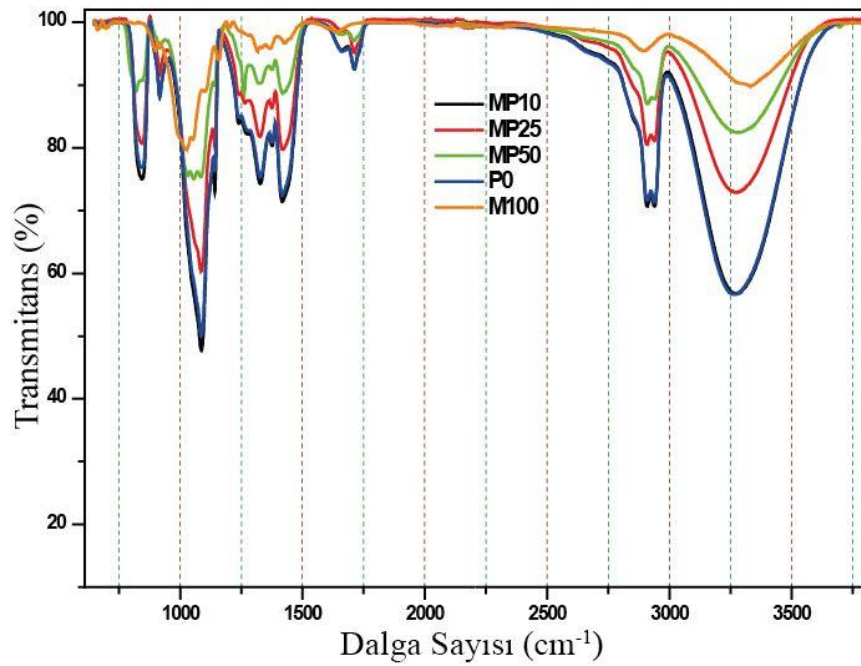


Şekil 27. Glioksal çapraz bağlayıcı içeren ve içermeyen sırf MFS sırf PVA kompozitlerinin FTIR desenleri

Şekil 27, içeriğine %100 oranında çapraz bağlayıcı içermeyen mikrofibrillenmiş selüloz (M100), %100 oranında polivinil alkol içeren (P0) ve içeriğinde %100 oranında nanofibrillenmiş selüloz bulunan (N100) numunelerin FTIR spektrum grafiğini göstermektedir.

Şekilde görüldüğü gibi, 3100 - 3375 cm^{-1} dalga sayısı aralığında en düşük transmittans değerinin P0 numunesinde olduğu gözlemlenmektedir. Bu numuneye Glioksal ilave edilmesi transmittans değerinde artış olduğunu göstermektedir. Ancak sırf MFS olan M100 numunesinde Glioksal eklenmesi transmittans değerinde artış sağlamaktadır. Sırf NFS olan N100 numunesine Glioksal ilavesi transmittans değerini yüksek oranda değiştirmemiştir. Bu dalga sayısı aralığında, tüm numunelerde güçlü molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarından kaynaklanan hidroksil (O-H) gerilme titreşimleri meydana gelmektedir. Numunelerin 2750-3000 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki P0 ve PG0'ın transmittans değerleri artmaktadır. Sırf MFS olan M100

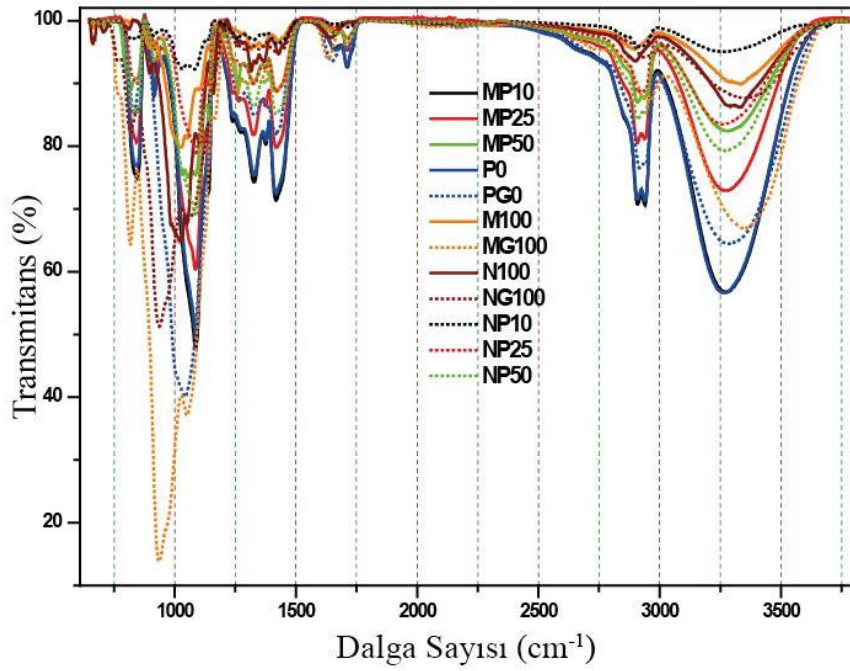
numunesi ve glioksal bağı MG100 numunesindeki transmittans değerlerindeki artış, sırf NFS olan N100 numunesi ve Glioksal eklenmiş NG100 numunesinde de gözlemlenmektedir. Bu dalga sayısı aralığında gözlemlenen transmittans bandı, alifatik C-H bağının gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Numunelerin 1640-1750 cm^{-1} dalga sayısı aralığında transmittans değerlerinin maksimum olduğu gözlemlenmektedir. Bunun sebebi çapraz bağı kompozitlerin reçinesinde güçlü bir C=O varlığından kaynaklanmaktadır. Hidrolize edilmemiş vinil asetat gruplarına ek olarak, çapraz bağı PG0, MG100 ve N100 kompozitlerinde glioksalden bazı artık reaksiyona girmemiş aldehit gruplarının da bulunduğu ve her üçünün de daha güçlü C=O ikili bağlara katkı sağlamaktadır. Burada Glioksal, yarı (bir grup) reaksiyona girmiş veya tamamen reaksiyona girmemiş olarak bulunabilir. Numunelerin 800-1100 cm^{-1} dalga sayısı aralığında numunelerin en düşük transmittans değerlerine ulaştığı gözlemlenmektedir. Bu dalga sayısı aralığındaki transmittans değerleri, asetat gruplarından C-O germe titreşiminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 28. Glioksal çapraz bağlayıcı içermeyen MFS-PVA kompozitlerinin selüloz oranıyla FTIR desenlerinin değişimi

Şekil 28, %10, %25 ve %50 MFS içeren MFS-PVA kompozitlerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Kompozitlerin spektrum analizleri değerlendirilmek üzere referans örnekleri olan P0 ve M100 numuneleri de grafiğe eklenmiştir. Şekil incelendiğinde, 3100 - 3375 cm^{-1} dalga sayısı aralığında en düşük transmittans değerleri

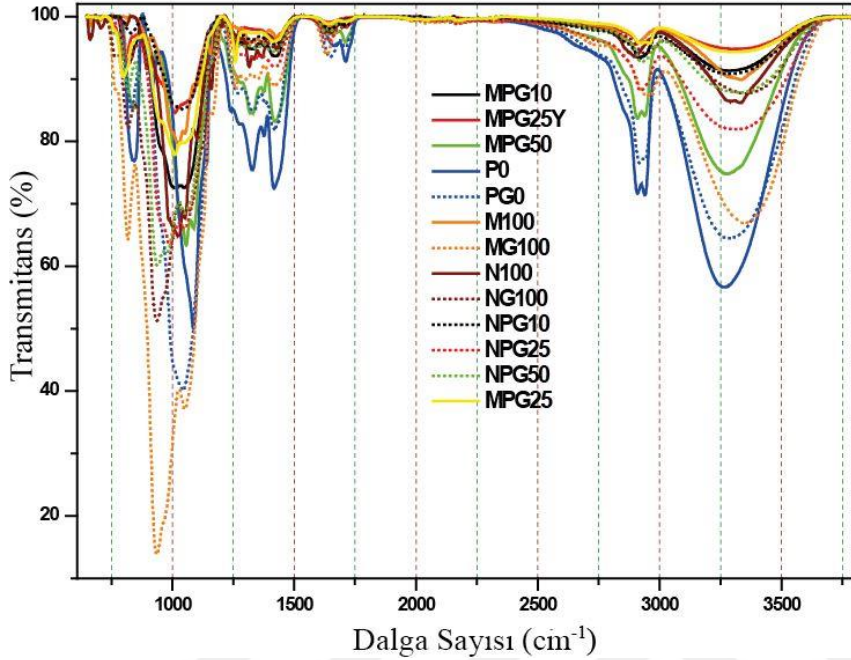
P0 ve PVA oranı en yüksek olan MP10 numunesinde gözlemlenmektedir. En yüksek transmitans değeri de M100 numunesine aittir. MP10 kompozitinde, PVA ile MFS etkileşime girmekte ve buna rağmen ortada fazla PVA bağları kalmaktadır. Bir diğer nokta ise, kompozit içeriğinde MFS oranı arttıkça transmitans değerlerinin artmasıdır. Bu dalga sayısı aralığında kompozitlerde molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarından kaynaklanan hidroksil (O-H) gerilme titreşimleri meydana gelmektedir.



Şekil 29. Glioksal çapraz bağlayıcı içermeyen MFS-PVA ve NFS-PVA kompozitlerinin FTIR spektromunun selüloz oranıyla değişimi

Şekil 29, %10, %25 ve %50 MFS içeren MFS-PVA kompozitlerinin, %10, %25 ve %50 NFS içeren NFS-PVA kompozitlerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Kompozitlerin spektrum analizleri değerlendirilmek üzere referans örnekleri olan P0, M100, N100 numuneleri ve referans numunelerinin Glioksal eklenmiş PG0, MG100 ve NG100 numuneleri de grafiğe eklenmektedir. 3100 - 3375 cm^{-1} geniş dalga sayısı aralığında en düşük transmitans değerleri P0 ve PVA oranı en yüksek olan MP10 numunesinde gözlemlenmektedir. En yüksek transmitans değeri olan numune ise NP10 numunesi olmaktadır. NFS içeriğine sahip numunelerin transmitans değerleri MFS numunelerin transmitans değerlerinden daha yüksektir. Burada, NFS örnekleri PVA numuneleri ile bağ yapısı kurduğunu ifade etmektedir. Şekil 29'da, içeriğinde yüksek oranda PVA olan numuneler de daha çok C-O bağ yapılarına rastlanmaktadır. Aynı

zamanda, içeriğinde MFS olan numunelerin NFS numunelerine kıyasla daha yüksek C-O bağ yapılarına sahip olduğu gözlemlenmektedir.

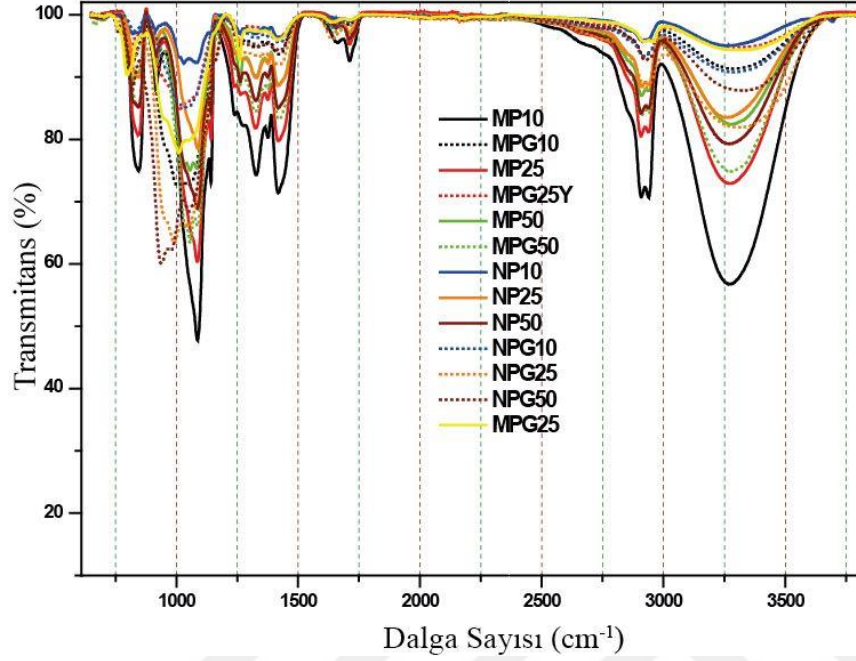


Şekil 30. Glioksal çapraz bağlayıcı içeren MFS-PVA-Glioksal ve NFS-PVA-Glioksal kompozitlerinin FTIR spektromunun selüloz oranıyla değişimi

Şekil 30, %10, %25 ve %50 MFS içeren glioksal bağlı MFS-PVA-Glioksal kompozitlerinin ve %10, %25 ve %50 NFS içeren glioksal bağlı NFS-PVA-Glioksal kompozitlerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Kompozitlerin spektrum analizleri değerlendirilmek üzere referans örnekleri olan P0, M100, N100 numuneleri ve referans numunelerinin Glioksal eklenmiş PG0, MG100 ve NG100 numuneleri de grafiğe eklenmiştir.

Şekilde, 1700-1750 cm^{-1} dalga sayıları arasında yüksek transmittans değerleri, kompozitlerin çapraz bağlı reçinesinde güçlü bir karbon-oksijen ikili bağ varlığına işaret etmektedir. Hidrolize edilmemiş vinil asetat gruplarına ek olarak, çapraz bağlı MFS-PVA kompozitlerinde glioksalden bazı artık reaksiyona girmemiş aldehit gruplarının da bulunduğunu ve her ikisinin de daha güçlü karbon-oksijen ikili bağ yapısına katkıda bulunduğunu göstermektedir. Glioksal, yarı (bir grup) reaksiyona girmiş veya tamamen reaksiyona girmemiş olarak bulunabilir. Glioksalın normalde ikili bağ yapıları etkileşime girdiğinde çözünmekte ve tekli bağlar oluşmaktadır. Bunun sonucunda numunelerin 800-1100 cm^{-1} dalga sayısı aralığında numunelerin en düşük transmittans değerlerine sahip olduğu gözlemlenmektedir. Bu dalga sayısı aralığındaki transmittans değerlerinin düşük

olması asetat grubunda bulunan karbon-oksijen tekli bağ yapısının germe titreşiminden kaynaklanmaktadır.



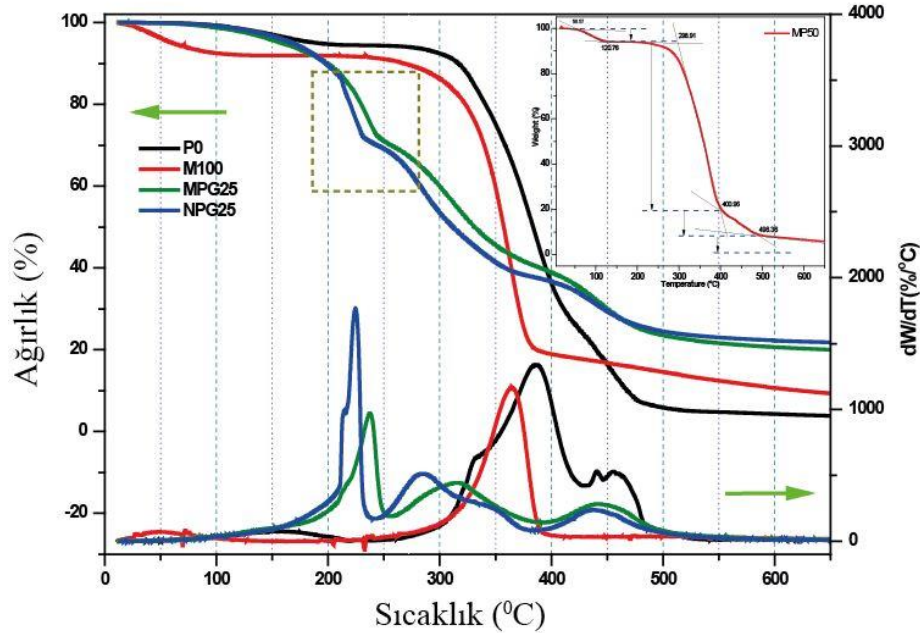
Şekil 31. Glioksal çapraz bağlayıcı içeren (MFS-PVA-Glioksal ve NFS-PVA-Glioksal) ve içermeyen (MFS-PVA ve NFS-PVA) ve kompozitlerinin FTIR spektromunun selüloz oranıyla değişimi

Glioksal çapraz bağlayıcı içeren (MFS-PVA-Glioksal ve NFS-PVA-Glioksal) ve içermeyen (MFS-PVA ve NFS-PVA) ve kompozitlerinin FTIR spektromunun selüloz oranıyla değişimi Şekil 31’de görülmektedir. Şekil incelendiğinde, içeriğinde PVA oranı yüksek olan MP10 numunesinin $800-1100\text{ cm}^{-1}$ ile $3100 - 3375\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki transmitans değerlerinin yakın olduğu gözlemlenmektedir. Glioksal eklenmiş NFS kompozitleri ile Glioksal eklenmiş MFS kompozitlerinin $3100-3375\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki transmitans değerleri kıyaslandığında, Glioksal eklenmiş MFS kompozitlerin genel olarak transmitans değerlerinin daha yüksek olduğu gözlemlenmektedir. Diğer FTIR sonuçlarında da gözlemlendiği gibi, $1700-1750\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında tüm kompozitlerin en yüksek transmitans değerlerine ulaştığı görülmektedir.

3.4. TGA Analizi

Termogravimetrik Analiz (TGA), zaman ve sıcaklığın fonksiyonu olarak miktarı bilinen katı numunenin ağırlığındaki değişikliklerin izlenmesini sağlamaktadır. Genel olarak, bu analiz gaz-katı reaksiyonlarının termal analizi için kullanılan önemli bir araçtır. TGA, kömür, biyokütle, tıbbi atıklar, atık araba lastikleri, baskılı devre kartları gibi diğer malzemelerin nem ve uçucu içeriğini karakterize etmek için tercih edilmektedir. Termogravimetrik analiz, izotermal veya izotermal olmayan koşullar altında süreçlerin incelenmesi için hızlı nicel yöntemler sağladıkları ve çeşitli ayrışma reaksiyonları için etkili kinetik parametrelerin tahminine olanak oluşturmaları sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Jain vd., 2015).

Çalışma kapsamında termik analiz cihazı olarak, SII marka TG/DTA termik analizörlü A6 6300 model kullanıldı. TG eğrileri dinamik hava atmosferi koşulu altında, ısıtma sıcaklığı 0-800 °C aralığında eşzamanlı olarak kaydedildi. Analizde, numunelerin sıcaklıkları arttırılırken kütlelerindeki değişim sürekli olarak izlenmekte ve kütlenin sıcaklığa bağlı değişim sonuçları grafiksel olarak elde edilmektedir. Cihaza tabi tutulan numune ağırlıkları 0,9 – 6,5 mg aralığında değişmektedir.

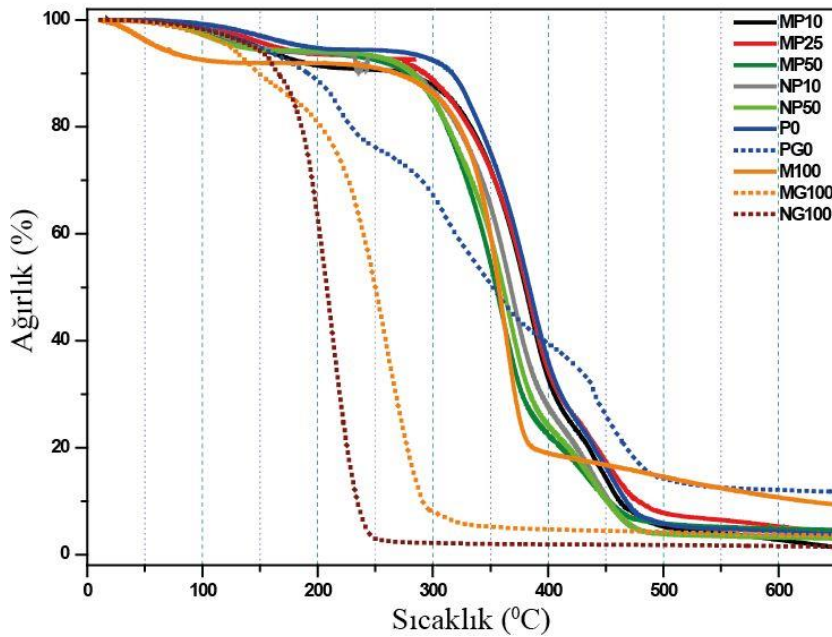


Şekil 32. Tipik TGA (sol) ve DTG (sağ) spektrumu (sağ üst: MP50 örneğinin termal bozunma süreci)

Şekil 32, referans örnekleri P0, M100 kompozitleri ile gliksal çapraz bağlı MP25 ve NP25 kompozitlerinin tipik TGA termogramlarını göstermektedir. Tablo 3, kompozitlerin ayrışmaya başlangıç sıcaklıklarını ve belirli sıcaklıklarda meydana gelen ağırlık kayıp değerlerini ifade etmektedir.

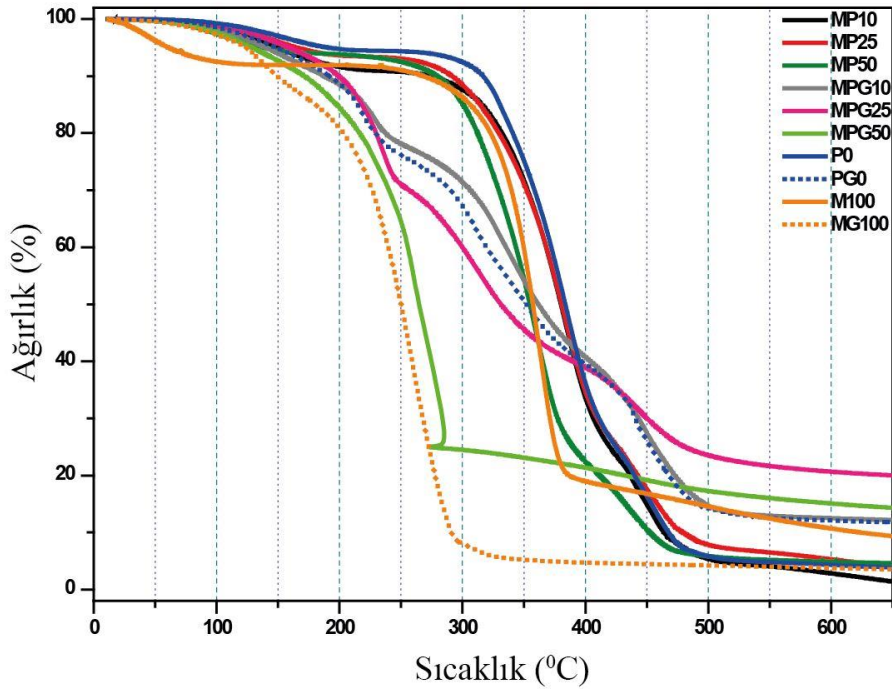
Tablo 3. P0, M100, MPG25 ve NPG25 kompozitlerinin ayrışma başlangıç sıcaklık değerleri ve ağırlık kayıp oranları

Kompozit	Ayrışma başlangıç sıcaklık değerleri	Ağırlık kaybı olan sıcaklık değerleri	Ağırlık kayıp oranları
P0	300-450°C	300°C 400°C 500°C	%5 %60 %90
M100	300-390°C	300°C 390°C 500°C	%10 %75 %90
MPG25	200-400°C	250°C 350°C 500°C	%25 %60 %75
NPG25	200-400°C	250°C 350°C 500°C	%25 %63 %77



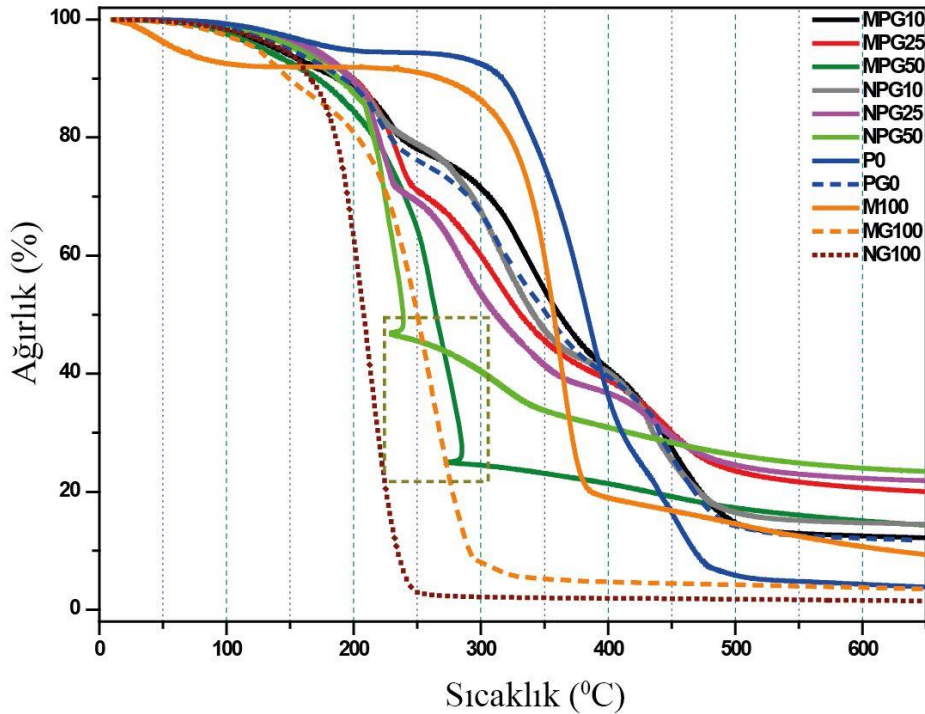
Şekil 33. Gliksal çapraz bağlayıcı içermeyen MFS-PVA ve NFS-PVA kompozitlerinin selüloz oranıyla termal bozunma süreci

Şekil 33, Glioksal çapraz bağlayıcı içermeyen MFS-PVA ve NFS-PVA kompozitlerinin selüloz oranıyla termal bozunma sürecini göstermektedir. Analiz sonuçlarında, referans örneği M100 için ağırlık kaybı 390 °C de yaklaşık olarak %75 oranında ve Glioksal eklenmesi ile elde edilen MG100 için ağırlık kayıpları 300 °C de %90 oranında olduğu tespit edilmektedir. Glioksal eklenmesi bu durumda olumlu sonuç vermemektedir. Referans örneği olan P0 için ağırlık kaybı 300 °C de yaklaşık olarak %5 oranında ve Glioksal eklenmesi ile elde edilen PG0 için ise ağırlık kaybı 300 °C de yaklaşık olarak %25 oranındadır. Ancak, P0 ve PG0'ın 400 °C de ağırlık kayıplarının %60 oranında olması, P0 numunesine glioksal eklenmesi sonucunda düşük sıcaklık değerlerinde ağırlık kaybının yüksek olduğu ve artan sıcaklık değerlerinde P0 numunesine benzer ağırlık kaybı yaşandığı gözlemlenmektedir. MP50 ile NP50 kompozitlerinin 300 °C de yaklaşık olarak %10 ağırlık kaybı yaşadığı, 400 °C de bu değerin yaklaşık olarak %75 olduğu tespit edilmektedir. Sonuç olarak her iki kompozit de artan sıcaklık değeri ile ağırlık kayıpları benzerlik göstermektedir. MP10 ile NP10 kompozitlerinin 300 °C de yaklaşık olarak %10 ağırlık kaybı yaşadığı, 400 °C de ise MP10 kompozitinin ağırlık kaybı yaklaşık olarak %70 iken NP10 kompozitinin ağırlık kaybı %75 olduğu tespit edilmektedir.



Şekil 34. Glioksal çapraz bağlayıcı içeren (MFS-PVA-Glioksal) ve içermeyen (MFS-PVA) kompozitlerinin selüloz oranıyla termal bozunma sürecinin değişimi

Şekil 34, MP10 ile MPG10 kompozitlerinin 300 °C de ağırlık kayıpları kıyaslandığında, MP10 da kayıp %10 olduğu, MPG10 da ise bu değerin yaklaşık olarak %30 olduğu tespit edilmektedir. 400 °C de ağırlık kayıpları kıyaslandığında ise MP10 %70, MPG10 ise %58 olduğu görülmektedir. Glioksal ilavesi düşük sıcaklık değişiminde olumlu sonuç vermediği ancak artan sıcaklık değeri ile beraber ağırlık kaybını glioksal eklenmeyen kompozit ile dengelendiği sonucuna varılmaktadır. MP25 ile MPG25 kompozitlerinin 300 °C de ağırlık kayıpları kıyaslandığında, MP25 in kayıp oranı %10 olduğu, MPG25 de ise bu değerin yaklaşık olarak %40 olduğu ve 400 °C de ağırlık kayıpları kıyaslandığında ise her iki numunenin de %60 oranında ağırlık kaybı yaşadığı tespit edilmektedir. Glioksal ilavesi düşük sıcaklık değişiminde olumlu sonuç vermediği ancak artan sıcaklık değeri ile beraber ağırlık kaybını glioksal eklenmeyen kompozit ile dengelendiği ortaya çıkmaktadır. MP50 ile MPG50 kompozitlerinin 300 °C de ağırlık kayıpları kıyaslandığında, MP50 in kayıp oranı %10 olduğu, MPG50 de ise bu değerin yaklaşık olarak %65 olduğu ve 400 °C de ağırlık kayıpları kıyaslandığında ise yaklaşık olarak %75 olduğu tespit edilmektedir.



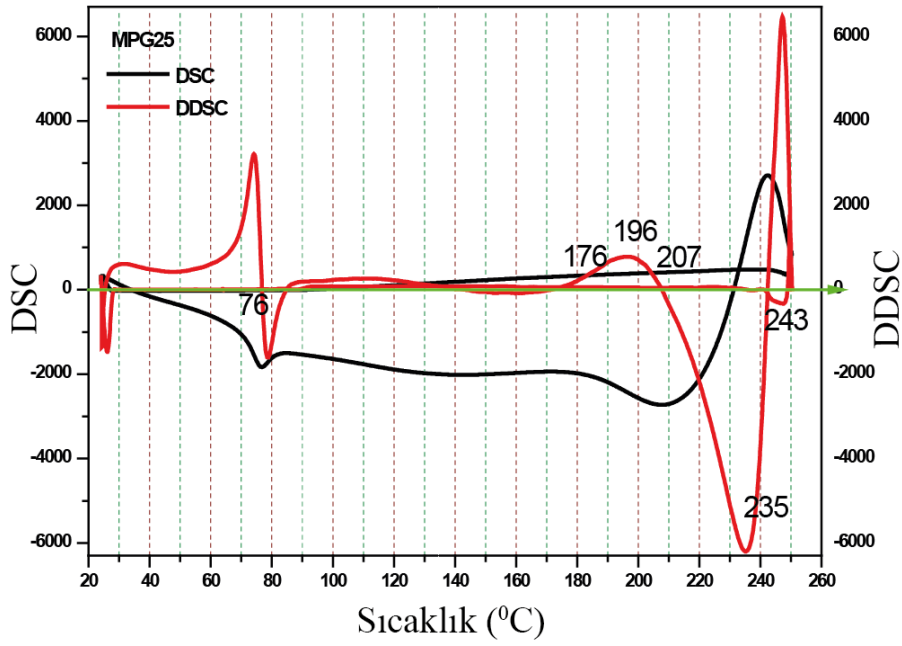
Şekil 35. Glioksal çapraz bağlayıcı içeren (MFS-PVA-Glioksal) - (NFS-PVA-Glioksal) kompozitlerinin selüloz oranıyla termal bozunma süreci

Şekil 35, Glioksal çapraz bağlayıcısı içeren MFS-PVA ile NFS-PVA kompozitlerinin TGA görüntüsünü vermektedir. Şekil 35, yorumlayabilmek için referans örnekleri olan P0, PG0, M100, MG100 ve NG100 örnekleri de grafiğe eklenmiştir. Şekil 35 incelendiğinde referans örneklere Glioksal eklenmesi ağırlık kayıplarını artırdığını göstermektedir. Glioksal çapraz bağlayıcısı içeren ve yapılarında yüksek oranda PVA bulunan MPG10 ve NPG 10 numuneleri aynı sıcaklıklarda benzer kayıplar yaşadığı gözlemlenmektedir. 400 °C de ağırlık kayıpları sırf PVA bulunan P0 numunesi ile benzerlik gösterdiği tespit edilmektedir. Glioksal çapraz bağlayıcısı içeren MPG25 ve NPG25 kompozitleride aynı sıcaklık değerlerinde benzer ağırlık kaybı yaşandığı görülmektedir. Glioksal çapraz bağlayıcısı içeren MPG50 ve NPG50 kompozitleride farklı davranışlar sergilemektedir. 300 °C de ağırlık kayıpları NPG50 de %60 oranındadır, MPG50 de ise %75 oranındadır.

3.5. DSC Analizi

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), yarı kristal polimerlerin erime sıcaklığının ve entalpisinin değerlendirilmesi için kullanılan bir tekniktir. Doğru ölçümler elde edebilmek için, işlemin termodinamik olarak tersinirliğini sağlamak amacıyla çok yavaş ısıtma hızları altında kalorimetrik ölçümler yapılmaktadır. Bununla birlikte, malzemenin erime veya kristalleşme davranışının, tipik olarak polimer işlemeye dâhil olanlar gibi daha yüksek ısıtma veya soğutma hızlarında karakterize edilmesi gerekiyorsa, DSC deneyleri daha yüksek tarama hızlarında (5-50 K/dak) gerçekleştirilmektedir (Greco ve Maffezzoli, 2008).

Deneysel çalışma sonucunda elde edilen numunelerin erime noktası (veya aralığı), füzyon entalpisi, katı ve sıvı hal spesifik ısıları gibi termofiziksel özellikler DSC analiziyle gerçekleştirildi. Analizler, Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında yapıldı. Deney boyunca numuneler azot gazı altında, 25-250 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Standart pan malzemesi olarak Alüminyum seçilmiş olup numune ağırlıkları 5 – 10 mg aralığında değişmektedir.



Şekil 36. MPG25 örneğine ait tipik DSC (sol) ve DDSC (sağ) spektrumu

Camsı Geçiş Sıcaklığı, "T_g" polimerik malzemelerin temel ayırt edici özelliklerinden birisidir. Maddenin camsı özelliklerini kaybedip viskoz özellikler kazanmaya başladığı sıcaklık sınırıdır. Erime sıcaklığından her zaman daha düşüktür. Camsı geçiş sıcaklığını etkileyen faktörler; dallanma ve çapraz bağlardır. Çapraz bağ varsa bağ dönmesi zorlaşır ve camsı geçiş sıcaklığı artar. Dallanma varsa hacim artar, yoğunluk ve camsı geçiş sıcaklığı azalır. Yapılan ölçümler sonucunda bir örnekte veri elde edildi. Şekil 36'da T_g (Camsı Geçiş Sıcaklığı) 77 °C, T_m (Erime Noktası) 235 °C olarak tespit edildi.

4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Bu çalışmada selüloz takviye elemanı ile dört PVA membran gibi kompoziti üretilip yapısal ve termal özellikleri incelenmiştir. Bunlar, Glioksal çapraz bağlayıcısı içeren ve içermeyen MFS ile takviye edilen MP ve MPG kompozitleri ve Glioksal çapraz bağlayıcısı içeren ve içermeyen NFS ile takviye edilen NP ve NPG kompozitleridir. Her grup için üç farklı selüloz oranı kullanarak selüloz boyutu, oranı ve çapraz bağlayıcı ekkisi sistematik incelemeye tabii tutulmuştur. Ayrıca, referans örnekleri olarak glioksal içeren ve içermeyen sırf PVA, sırf MFS ve sırf NFS örnekleri üretilmiştir. Yapısal ve morfolojik karakterizasyonu için SEM, XRD ve FTIR ölçümleri, termal karakterizasyonu için TGA ve DSC yöntemleri uygulanmıştır.

SEM sonuçlarında görüldüğü gibi çoğu örneğin yüzeyi düzgün ve pürüzsüz MFS ve NFS filmlerin yüzeyinde ve içeriğinde tek düze olarak dağılmaktadır. Ayrıca NP10 ve MP10 gibi örneklerden kesit yapısı glioksal içermeyen P0 örneğine benzer iken MP25, MPG25, NP25 ve NPG 10 örneklerinde çok gözenekli yapılar oluşmaktadır. Diğer bir gözlem ise MP50, MPG25 gibi örneklerde polimerlerde örneğin yüzeyine doğru bir yönelim gözlenmektedir. En ilginç olay ise selülozun yoğun olduğu örneklerde MPG50, NPG25 gibi örneklerde yüzeyde ve kesit kısımlarında bile yarım küreye benzer topaklar oluşmakta bu gözlem XRD sonuçlarında da sırf PVA ve sırf selüloz örneklerinin bariz pikleri bulunduğu 19,4° ve 22,5° derecede iki ayrı pik olarak ortaya çıkmakta buda o örneklerde PVA-Selüloz karışımı dışında selüloz ağırlıklı ve PVA ağırlıklı bölgelerin oluşabileceğini göstermektedir. Konuyla ilgili net bilgi edinmek için EDX ölçümlerini yapılması uygun olacaktır.

XRD sonuçlarında görüldüğü gibi glioksal çapraz bağlayıcı içermeyen MP ve NP kompozitleri kristal yapısını korumakta ve yukarıda bahsedildiği gibi oranın yüksek olduğu örneklerde iki kristal yapıya sahip bölgelerin oluşabileceği gözlemlenmiştir. Fakat selüloz oranına bakmaksızın çapraz bağlayıcısı içeren MPG ve NPG örneklerinin XRD deseni şiddet olarak düşük ve FWHM oldukça geniş gözlenmiştir. Bu da çok küçük boyuta sahip nano kristallerin oluşmasından ziyade amorf yapı oluştuğunu göstergesi olabilir. Tüm örneklerin şiddeti ve pikin konumu neredeyse değişmezdir.

FTIR sonuçlarında sırf PVA, sırf selüloz ve glioksalın karakteristik piklerin yanı sıra oluşan PVA-Glioksal, PVA-Selüloz ve Selüloz-Glioksal bağlanmasına işaret eden yeni bantların ortaya çıkması önem arz etmektedir. Özellikle 3000-3600 cm⁻¹ arasındaki

O-H gerilme titreşiminin şiddeti azalmakta ve asetal gruplarına ait C-O gerilme titreşimlerinin bulunduğu 1050-1150 cm^{-1} arası şiddetin artması, 1600 cm^{-1} civarındaki selülozun karboksil (COO) gruplarına ait C=O gerilme titreşimi oluşması TEMPO destekli oksidasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Glioksal çapraz bağlayıcısının PVA, Selüloz veya Selüloz-PVA ile asetal bağlarının oluştuğuna dair titreşimleri ise 800-1050 cm^{-1} arasında gözlemlenmektedir.

Termal özelliklerine gelince DSC ölçümleri ilgili birkaç örnek üzerinde ölçüm yapılsa da ne yazık ki ölçüm kaynaklı olarak çoğu örnekte başarılı sonuç elde edilememiştir. Bu yüzden sadece MPG25 örneğe ait sonuçlar verilmiştir.

TGA sonuçları ise XRD sonuçlarına benzer olarak glioksal çapraz bağlayıcısı içermeyen NP ve MP örneklerinde olduğu gibi benzer davranış gözlemlenmektedir. Örnekler termal olarak daha kararlıdır ve termal bozunmaları ise selüloz oranına bağlı olarak sırf PVA ve sırf selüloz örneği arasında değişmektedir. En kararlısı ise PVA ya en çok benzeyen ve az oranda selüloz içeren MP10 örneğidir. Ayrıca, MP örnekleri NP örneklerinden daha kararlıdır. Bu termal bozunma örneklerin kristalin yapısıyla olduğu düşünülmekte ve yüksek kristallığe sahip örnekler daha kararlıdır. NP örnekleri ile karşılaştırdığımızda XRD sonuçlarında gösterdiği gibi kristallik derecesi azalmaktadır. Bu da genellikle selüloz ve polimer arasında yeni düzen oluşması esnasında kristal yapının kısmen deforme olduğundan kaynaklı olarak termal kararlılık kısmen azalmıştır. Çapraz bağlayıcı içeren MPG ve NPG örnekleri ise çapraz bağlayıcı içeren PVA örneği gibi davranmakta ve termal bozunma süreçleri 100 °C altındaki buhardan kaynaklı kütle kaybının dışında iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama 310 °C de başlar ve 380 °C de biter. Bu bozulma selüloz polimerinin kenar kollarının ayrışması ile ilgilidir. 380-500 °C arası bozunma ise ana PVA zincirini bozulmasıyla ilgilidir. Görüldüğü gibi Glioksal çapraz bağlayıcı içermeyen MP ve NP örnekleri Glioksal içeren MPG ve NPG örneklerine karşı daha kararlıdır. Yukarıda bahsedildiği gibi kararlı termal davranış sergileyen örneklerin kristallik derecesi de daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

5. ÖNERİLER

XRD ve SEM sonuçlarında gözlemlenen olası faz ayrışmanın kesin belirlenmesi için EDX ve Raman gibi ölçümlerin yapılması faydalı olacaktır. SEM görüntülerinden gözlemlenen tekdüze gözenekli yapılar olası termal ısı depolama ve yük depolama süper kapasitör uygulamalarına yönelik faz değıştiren malzemelerin ilavesi ve elektrokimyasal özelliklerin incelenmesi için çalışmalara başlatılabilir. Ayrıca filmlerimizin kurutma süresi öncesi aşamasında jel durumunda iken kendi kendine onaran (self-healing) yapının gözlemlenmesi esnek ve katlanabilir malzemelerin üretiminde uygulanabilmesi gözlemlenmiştir.



KAYNAKLAR

- Anderson, J. M. and Voskerician, G. (2010). The challenge of biocompatibility evaluation of biocomposites. *Biomedical Composites*, 325–353.
- Bahar, E. (2012). Preparation and characterization of polypropylene nanocomposite materials reinforced with cellulose nano whiskers by solvent casting. M.Sc. Thesis. İstanbul Teknik Üniversitesi, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı, İstanbul, Türkiye, 87 s.
- Bajpai, P. (2017). Structure and Properties of Cellulose and Nanocellulose. *Pulp and Paper Industry*, 27–40. doi:10.1016/b978-0-12-811101-7.00003-4
- Blanco, L., Monte, M., Campano, C., Balea A., Merayo, N. and Negro, C. (2018). Nanocellulose for Industrial Use: Cellulose Nanofibers (CNF), Cellulose Nanocrystals, and Bacterial Cellulose (BC). *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*, 74-126. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813351-4.00005-5>
- Boldizar, A., Klason, C., Kubat, J., Naslund, P. and Saha, P. (1987). Prehydrolyzed cellulose as reinforcing filler for thermoplastics. *Int J Polym Mater.*, 11(4):229–62.
- Braconnot, H. (1819). Sur la conversion du corps ligneux en gomme, en sucre, et en un acide d'une nature particulière, par le moyen de l'acide sulfurique conversion de la même substance ligneuse en ulmine par la potasse. *Ann. Chim.* 172–195.
- Capron, I., Rojas, O.J. and Bordes, R. (2017). Behavior of nanocelluloses at interfaces. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 29, 83-95.
- Chakrabarty, A. and Teramoto, Y. (2018). Recent Advances in Nanocellulose Composites with Polymers: A Guide for Choosing Partners and How to Incorporate Them. *Polymers*, 10(5), 517. doi:10.3390/polym10050517
- Chun-Nan W. (2014). Studies on structures and properties of nanocellulose/layered silicate composites. Doctoral Thesis. The University of Tokyo, Department of Biophysics and Biochemistry, Tokyo, Japan, 80 s.
- de Nooy, A.E.J., Besemer, A.C. and van Bakkum, H. (1995). Highly selective nitroxyl radical-mediated oxidation of primary alcohol groups in water soluble glucans. *Carbohydrate Research*, 269, 89–98.
- Dufresne, A., Dupeyre, D. and Vignon, MR. (2000) Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. *J Appl Polym Sci*, 76(14), 2080–92.
- Dufresne, A. and Vignon, MR. (1998). Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils. *Macromolecules*, 31(8):2693–6.

- Eyholzer, C.H., Bordeanu, N., Lopez-Suevos, F., Rentsch, D., Zimmermann, T. and Oksman, K., 2010. Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form. *Cellulose*, 17, 19–30.
- Favier, V., Chanzy, H. and Cavaille, JY. (1995). Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules*, 28(18):6365–7.
- Freudenberg, K. and Braun, E. (1928). Methyl cellulose, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 460–288–304.
- Gardner, K. H. and Blackwell, J. (1974). The hydrogen bonding in native cellulose. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 343, 232–237.
- Golinejad, S. and Mirjalili, M. H. (2020). Fast and cost-effective preparation of plant cells for scanning electron microscopy (SEM) analysis. *Analytical Biochemistry*, 113920.
- Greco, A. and Maffezzoli, A. (2008). Correction of melting peaks of different PE grades accounting for heat transfer in DSC samples. *Polymer Testing*, 27(1), 61–74.
- Henriksson, M. and Berglund, L.A. (2007). Structure and properties of cellulose nanocomposite films containing melamine formaldehyde. *J Appl Polym Sci*, 106(4):2817–24.
- Hestrin, S. and Schramm, M. (1954). Synthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum*. 2. Preparation of freeze-dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose, *Biochem J.*, 58, (2), 345.
- Isogai, A. (2015). Structural characterization and modifications of surface-oxidized cellulose nanofiber. *Journal of the Japan Petroleum Institute*. 58, 365–375.
- Isogai, A. (2018). Development of completely dispersed cellulose nanofibers. *Proc Jpn Acad Ser B Phys Biol Sci.*, 94(4), 161–179. doi:10.2183/pjab.94.012.
- Isogai, A., Hänninen, T., Fujisawa, S. and Saito, T. (2018). Review: Catalytic oxidation of cellulose with nitroxyl radicals under aqueous conditions. *Progress in Polymer Science*, 86, 122–148. doi:10.1016/j.progpolymsci.2018.07.007
- Isogai, A., Sato, T. and Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 3, 71–85.
- Jain, A. A., Mehra, A. and Ranade, V. V. (2016). Processing of TGA data: Analysis of isoconversional and model fitting methods. *Fuel*, 165, 490–498.
- Johnson, R. (2010). Tempco-oxidized nanocelluloses: surface modification and use as additives in cellulosic nanocomposites. Doctoral Thesis. Virginia Polytechnic Institute and State University, Macromolecular Science and Engineering, Blacksburg, USA, 144 s.
- Klemm, D., Cranston, E. D., Fischer, D., Gama, M., Kedzior, S. A., Kralisch, D. and Rauchfuß, F. (2018). Nanocellulose as a natural source for groundbreaking

- applications in materials science: Today's state. *Materials Today*. doi:10.1016/j.mattod.2018.02.001
- Lebedev, O. and Kazarnovskii, S. (1960). Catalytic oxidation of aliphatic amines with hydrogen peroxide. *Zh Obshch Khim.*, 30, 1631–5.
- Miao, C. and Hamad, W. Y. (2013). Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review. *Cellulose*, 20(5), 2221–2262. doi:10.1007/s10570-013-0007-3
- Mukherjee, S. M. and Woods, H. J. (1953). X-ray and electron microscope studies of the degradation of cellulose by sulphuric acid. *Biochimica et Biophysica Acta*, 10, 499–511. doi:10.1016/0006-3002(53)90295-9
- Nakagaito, A.N. and Yano, H. (2004). Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nanoorder-unit web-like network structure. *Appl Phys A Mater Sci Process*, 80(1), 155–159.
- Nakagaito, AN. and Yano, H. (2004). The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of highstrength plant fiber based composites. *Appl Phys A-Mater Sci Process*, 78(4), 547–52.
- Nickerson, R.F. and Habrle, J.A. (1947). Cellulose Intercrystalline Structure. *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1507–1512.
- Paakko, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykanen, A., Ahola, S., Osterberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P. T., Ikkala, O. and Lindstrom, T. (2007). Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 8 (6), 1934-1941.
- Payen A. (1838). Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux. *Compt. Rend.*, 7, 1052–1056.
- Perez, S. and Samain, D. (2010). Structure and Engineering of Celluloses. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 25–116. doi:10.1016/s0065-2318(10)64003-6.
- Pickering, K. L., Efendy, M. G. A. and Le, T. M. (2016). A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 83, 98–112. doi:10.1016/j.compositesa.2015.08.
- Qui, K. (2012). Biobased and biodegradable polymer nanocomposites. Doctoral Thesis. Cornell University, A Dissertation Presented to the Faculty of the Graduate School, New York, USA, 197 s.
- Poletto, M., Ornaghi, H. and Zattera, A., 2014. Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties. *Materials*, 7(9), 6105–6119.

- Rånby, B.G. (1949). Aqueous Colloidal. Solutions of Cellulose Micelles. *Acta Chem. Scand.*, 3, 649–650.
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y. and Isogai, A. (2007). Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 8, 2485–2491.
- Saito, T., Yanagisawa, M. and Isogai, A. (2005). TEMPO-mediated oxidation of native cellulose: SEC-MALLS analysis of water-soluble and -insoluble fractions in the oxidized products. *Cellulose*, 12, 305–315.
- Sehaqui, H. (2011). Nanofiber networks, aerogels and biocomposites based on nanofibrillated cellulose from wood. Doctoral Thesis. Kungliga Tekniska Högskolan, KTH School of Chemical Science and Engineering Department, STOSkholm, Sweden, 82 s.
- Staudinger, H. (1926). Die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 59, 3019–3043.
- Suh, D. S., Lee, K. S., Chang, P. S. and Kim, K. O. (2007). Physicochemical properties of cellulose selectively oxidized with the 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxoammonium ion. *Journal of Food Science*, 72 (5), C235-C242.
- Syverud, K., Xhanari, K., Yu, Y. and Stenius, P. (2011). Thin film of cellulose nanofibrils: surface modification by adsorption of cationic surfactant and evaluation by computer-assisted electron microscopy. *Journal of Nanoparticle Research*, 13-2, 773-782. doi: 1388-0764.
- Şahin, Y. (2000). Kompozit Malzemeye Giriş. Seçkin Yayıncılık, 1. Baskı, ISBN: 9789750203282, 424 s., 104-124.
- Tuhin, H. (2015). Forrest and Wood Technology Discipline. Master Thesis. Khulna Universty, Khulna, Bangladesh.
- Turbak, A. F., Snyder, F. W. and Sandberg, K. R. (1983). Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, 37, 815.
- Yang, Y., Boom, R., Irion, B., van Heerden, D.-J., Kuiper, P. and de Wit, H. (2012). Recycling of composite materials. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 51, 53–68. doi:10.1016/j.cep.2011.09.007.
- Yaşar, F. (2005). Portakal kabuğu selülozundan elde edilen karboksimetil selülozun reolojik davranışı. Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Türkiye, 98 s.
- Zimmermann, T., Pöhler, E. and Geiger, T. (2004). Cellulose fibrils for polymer reinforcement. *Adv Eng Mater*, 6(9), 754–61.