

T.C.

MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AĞAÇ İŞLERİ ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

SELÜLOZ NANOLİF (CNF) TAKVİYELİ BİYO-
YAPIŞTIRICI NANOFİLM GELİŞTİRİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU

BERK DALKILIÇ

DOKTORA TEZİ

NİSAN 2024
MUĞLA

MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

BERK DALKILIÇ tarafından hazırlanan **SELÜLOZ NANOLİF (CNF) TAKVİYELİ BİYO-YAPIŞTIRICI NANOFİLM GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU** başlıklı tezinin, 17/04/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ağaç İşleri Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora derecesi için gerekli şartları sağladığı oybirliği ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JURİSİ

Prof. Dr. Yusuf Ziya ERDİL (Jüri Başkanı)

İmza:

Ağaç İşleri Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Prof. Dr. Ertan ÖZEN (Danışman)

İmza:

Ağaç İşleri Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Prof. Dr. Zeki CANDAN (Üye)

İmza:

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı,
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, İstanbul

Doç. Dr. Erkan AVCI (Üye)

İmza:

Ağaç İşleri Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Doç. Dr. Mustafa ZOR (Üye)

İmza:

Çaycuma Meslek Yüksekokulu, Ormancılık Bölümü
Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak

ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Doç. Dr. Mehmet YENİOCAK (Bölüm Başkanı)

İmza:

Ağaç İşleri Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Prof. Dr. Ertan ÖZEN (Danışman)

İmza:

Ağaç İşleri Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Savunma Tarihi: 17/04/2024

Tez çalışmalarım sırasında elde ettiğim ve sunduğum tüm sonuç, belge, bilgi ve belgelerin tarafımdan bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde edildiğini; akademik ve bilimsel etik kurallarına uygun olduğunu beyan ederim. Ayrıca, akademik ve bilimsel etik kuralları gereği bu tez çalışması sırasında elde edilmemiş başkalarına ait tüm orijinal bilgi ve sonuçlara atıf yapıldığını da beyan ederim.

Berk DALKILIÇ

17/04/2024

ÖZET
SELÜLOZ NANOLİF (CNF) TAKVİYELİ BİYO-YAPIŞTIRICI NANOFİLM
GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Berk DALKILIÇ

Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ağaç İşleri Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ertan Özen

Nisan 2024, 155 sayfa

Günümüzde ahşap bazlı kompozit levha üretiminde, mobilya birleştirmelerinde ve kenar bantlama işlemlerinde kullanılan ticari yapıştırıcılar petrol esaslı kaynaklardan sentezlenmektedir. Bu yapıştırıcıların kullanımı benzen, tolüen ve formaldehit gibi zehirli uçucu bileşenlerin salınmasına yol açarak çevre ve insan sağlığı için risk oluşturmaktadır. Diğer taraftan, sıvı formdaki yapıştırıcıların kullanım öncesi, sırası ve sonrasında bazı problemlere karşılaşılmaktadır. Yüzeylerde leke bırakma, cumbalardan sızma, dökülerek fire verme ve yüksek sıcaklarda bağ oluşturma bu problemlerden bazılarıdır.

Tez kapsamında belirlenen problemlerin giderilmesi için çalışmanın ana amacı insan ve çevre sağlığına toksik etkisi olmayan, yüksek performans özelliklerine sahip film formunda yapıştırıcı geliştirmek ve ağaç işleri endüstrisinde kullanılabilirliğini araştırmaktır. Bununla birlikte alt amaçları ise geliştirilecek filmleri karakterize ederek sonuçları değerlendirmek, analiz etmek, mevcut ticari yapıştırıcılar ile karşılaştırmak ve biyo-yapıştırıcıların sürdürülebilirliğine katkı sağlamaktır. Tez çalışmasında “kitosan (CS) ve polivinil alkol (PVA) polimerleri selüloz nanolif (CNF) ile takviye edilerek yapıştırıcı nanofilm geliştirilebilir” hipotezi ileri sürülmüştür.

Tez çalışmasının kapsamı CS/PVA ve CNF takviyeli biyo-yapıştırıcı nanofilmlerin deney tasarımının hazırlanması, CS/PVA ve CNF takviyeli biyo-yapıştırıcı nanofilmlerin laboratuvar ortamında üretilmesi ve karakterize edilmesi, CS/PVA ve CNF takviyeli biyo-yapıştırıcı nanofilmlerin etkinliğinin değerlendirilmesi, mevcut çalışmalar ile karşılaştırılması ve potansiyel kullanım alanları için önerilerin getirilmesidir.

Tez çalışmasının yönteminde ise ilk olarak CS/PVA matrisine ağırlıkça %0 (Kontrol), %3, %5, %7 ve %8 oranında CNF takviyesi yapılmıştır. Yapıştırıcı solüsyonları solvent casting (döküm) metoduyla ile hazırlandıktan sonra etüvde kurutularak nanofilmler elde edilmiştir. Farklı oranlardaki CNF takviyesinin CS/PVA nanofilmlerin performans özelliklerine etkisi incelenmiştir. CS/PVA ve CNF takviyeli

nanofilmlerin fiziksel (Film kalınlığı, suda çözünme miktarı, rutubet miktarı ve temas açısı), morfolojik (Taramalı elektron mikroskobu-SEM, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi-FTIR), termal (Termogravimetrik analiz-TGA, Diferansiyel taramalı kalorimetre-DSC), viskoelastik (Dinamik mekanik ve termal analiz-DMTA), mekanik (Çekme testi) ve yapışma (Çekme-makaslama testi-Single lap shear) özellikleri belirlenmiştir.

Tez çalışmasında gerçekleştirilen test ve analiz sonuçlarına göre CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin su ile aktive edilmesiyle ahşap yüzeylerde yapışma sağladığı anlaşılmıştır. CNF takviyesi CS/PVA nanofilmlerin fiziksel, termal, viskoelastik, mekanik ve yapışma özelliklerini belirli oranlarda geliştirmiştir. SEM görüntüleri CNF'lerin ağırlıkça %7 oranına kadar matris içerisinde homojen olarak dağıldığını, %8 oranında ise istenmeyen topaklaşmalar oluşturduğunu göstermiştir. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen kayın sandviç biyo-kompozitlerin yüksek sıcaklıklarda ($>125^{\circ}\text{C}$) masif kayından daha yüksek depolama modülü (E') ve kayıp modülü (E'') değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. %3CNF takviyeli CS/PVA nanofilmlerin (4.20 MPa) ticari D3-PVAc tutkalı (4.42 MPa) ile yakın yapışma direncine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, ayrılan yüzeylerde kalan nanofilmlerin aktive edildiğinde tekrar yapışma sağladığı aynı deney örneğine 2.çekme-makaslama testi ile anlaşılmıştır.

CS/PVA ve CNF takviyeli yapıştırıcı nanofilmlerin homojen yapıda olması, istenilen kalınlıkta ve ölçüde üretilebilmesi, düşük fire sağlaması, düşük taşıma maliyetine sahip olması, geniş hammadde kaynağına sahip olması, biyo-esaslı olması ve yüksek yapışma direncine sahip olması en güçlü yanlarıdır. Bu yüzden ağaç işleri endüstrisinde kullanılan sentetik yapıştırıcılara iyi bir alternatif olması beklenmektedir. CS/PVA ve CNF takviyeli yapıştırıcı filmlerin, kontrplak üretiminde, mobilya birleştirmelerinde ve kenar bandı birleştirmelerinde kullanılması ön görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Selüloz Nanolif (CNF), Kitosan, PVA, Biyo-yapıştırıcı, Nanofilm, Çevreye Duyarlı Malzemeler, Sürdürülebilirlik.

ABSTRACT
**DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF CELLULOSE
NANOFIBRIL (CNF) REINFORCED BIO-ADHESIVE NANOFILM**

Berk DALKILIÇ

Doctor of Philosophy (PhD.)

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Woodworking Industrial Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ertan ÖZEN

April 2024, 155 pages

Today, commercial adhesives used in wood-based composite boards, furniture joints and edge banding processes, are synthesized from petroleum-based sources. These adhesives pose a risk to the environment and human health by causing the release of toxic volatile compounds such as benzene, toluene, and formaldehyde. Additionally, some problems occur before, during, and after using liquid-form adhesives. These *problems* include leaving stains on surfaces, leaking from bay windows, shedding and wastage, and bonding at high temperatures.

The main *purpose* of this thesis is to develop adhesive in film form with high-performance properties that do not have toxic effects on human and environmental health and to investigate its usability in the woodworking industry. Also, its *sub-goals* are characterizing the adhesive films, evaluating, and analyzing the results, comparing them with current commercial adhesives, and contributing to the sustainability of the bio-adhesives. Components to be used in the adhesive formulation; it must be abundant in nature, easily obtainable, and sustainable. In this regard, the *hypothesis* that "water-activatable adhesive film can be developed from cellulose nanofiber (CNF), chitosan (CS) and polyvinyl alcohol (PVA) polymers" was put forward in the thesis study.

The *scope* of this thesis; is preparing the design of the experiment of CS/PVA and CNF reinforced bio-adhesive nanofilms, manufacturing and characterization of CS/PVA and CNF reinforced bio-adhesive nanofilms in the laboratory environment, evaluation of the effectiveness of CS/PVA and CNF reinforced bio-adhesive nanofilms, comparison with existing studies and present suggestions for potential usage areas.

The *method* of this thesis; the bio-adhesive nanofilms were prepared by solvent casting, reinforcing the CS/PVA matrix with 0% (Control), 3%, 5%, 7%, and 8% CNF by weight. The effect of CNF reinforcement at different rates on the performance properties of CS/PVA nanofilms was examined. The physical (Film thickness, 24h water solubility, moisture content, and water contact angle), morphological (Scanning electron microscopy-SEM, Fourier transform infrared spectroscopy-FTIR), thermal (Thermogravimetric analysis-TGA, Differential scanning calorimetry-DSC),

viscoelastic (Dynamic mechanical and thermal analysis-DMTA), mechanical (Tensile test) and adhesion (Single lap-shear) properties of the CS/PVA and CNF reinforced adhesives were determined. The adhesion resistance of CS/PVA and CNF-reinforced nanofilms was compared with commercial D3 PVAc (Polyvinyl Acetate) adhesive.

According to the test and analysis *results*, CS/PVA and CNF-reinforced nanofilms provided adhesion on wooden surfaces when activated them with water. CNF reinforcement improved the physical, thermal, viscoelastic, mechanical, and adhesion properties of CS/PVA nanofilms to certain extents. SEM images showed that CNFs were distributed homogeneously in the matrix up to 7% loading by weight and formed undesirable agglomerations at 10%. The sandwich bio-composites produced with beech veneer and nanofilm presented higher E' and E'' values than beech wood at high temperatures ($>125^{\circ}\text{C}$). It was determined that 3%CNF reinforced CS/PVA nanofilms (4.20 MPa) had adhesion strength close to that of commercial D3-PVAc adhesive (4.42 MPa). It was found by the second tensile-shear test on the same test sample that the nanofilms remaining on the separated surfaces provided adhesion again when activated.

CS/PVA and CNF-reinforced adhesive nanofilms have a homogeneous structure, can be produced in the desired thickness and size, provide low wastage, have low transportation costs, have a wide raw material source, are bio-based, and have high adhesive strength. Therefore, it is expected to be a good alternative to synthetic adhesives used in the woodworking industry. CS/PVA and CNF-reinforced adhesive films are expected to be used in wooden toy joints, plywood production, furniture joints, and edge band joints.

Keywords: Cellulose Nanofibril (CNF), Chitosan, PVA, Bio-adhesive, Nanofilm, Green materials, Sustainable.

Sevgili Eşime...



ÖNSÖZ

Doktora sürecimin ve tez çalışmasının tüm aşamalarında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, bilimsel çalışmanın gerekliliklerini öğrendiğim, akademik ve sosyal yaşantımda değerli katkılarını gördüğüm, değerli hocam tez danışmanım Prof. Dr. Ertan ÖZEN'e, şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmasının hatlarının belirlenmesinde, planlanmasında ve uygulanmasında yol gösteren, değerli katkılarını ve yardımlarını aldığım, bilimsel çalışmalarımda katkılarını gördüğüm, sahip olduğu imkanları esirgemeyen Prof. Dr. Zeki CANDAN'a minnetlerimi sunarım.

Akademik birikimi, deneyimi ve gösterdiği perspektif ile doktora sürecimin ve tez çalışmasının şekillenmesinde ve gelişmesinde değerli katkılarını gördüğüm Prof. Dr. Yusuf Ziya ERDİL'e minnetlerimi sunarım. Ayrıca tüm jüri üyelerine değerleri katkıları için teşekkür ederim.

Doktora sürecimde değerleri katkılarını esirgemeyen Doç.Dr. Nadir YILDIRIM'a, Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Emin ERGÜN'e ve Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Ağaç İşleri Endüstri Mühendisliği Bölümünde bulunan bütün hocalarıma çok teşekkür ederim. Doktora sürecimde desteğini esirgemeyen Öğr.Gör. Erkan CEYLAN'a teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmasında katkılarını gördüğüm TSE Türk Standartları Enstitüsü Ahşap ve Mobilya Lab. Bölüm Sorumlusu Sayın Hasan AKSU'ya teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmasında analiz ve testlerde yardımlarını esirgemeyen Yıldız Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Safa BODUR'a teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmasında katkılarını gördüğüm Çukurova Üniversitesi ÇÜMERLAB personeli Öğr. Gör. Dr. Halil EŞGİN'e teşekkürlerimi sunarım. Doktora sürecimde destek olan ve anlayış gösteren mesai arkadaşlarım Sinop Üniversitesi Ayancık Meslek Yüksekokulu Tasarım Bölümü akademik personeli Öğr. Gör. Nedim ALİCİ, Öğr. Gör. Salih KAYA ve Yüksekokul Müdürü Öğr. Gör. Dr. Recep AYKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmasına olan maddi desteklerinden dolayı Türkiye Bilimler Akademisi'ne (TÜBA) üyesi olan Prof. Dr. Zeki CANDAN vasıtası ile teşekkür ederim. Tez çalışmalarımda destek olan üyesi olduğum Biyomalzeme ve Nanoteknoloji Araştırma Grubu-BioNanoTeam'e teşekkür ederim.

Ayrıca bu süreçte ve öğrenim hayatım boyunca maddi manevi yanımda olan, desteklerini ve duydukları güveni her an yanımda hissettiğim, kelimelerle daha fazla ifade edilemeyecek bu destek için çok değerli aile üyelerime minnettar olduğumu belirtmek isterim. Beni sabırla destekleyen, yanımda olan sevgili eşim Merve DALKILIÇ'a teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ix
İÇİNDEKİLER	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Motivasyon	1
1.2. Problem.....	2
1.2.1. Sentetik yapıştırıcılara yönelik çevresel problemler.....	2
1.2.2. Sentetik yapıştırıcılara yönelik teknik problemler	3
1.2.3. Biyo-esaslı yapıştırıcılara yönelik problemler	4
1.3. Hipotez.....	4
1.4. Amaç ve Hedefler	5
1.5. Araştırma Soruları	5
1.6. Kapsam ve Yöntem.....	6
1.7. Literatür Boşluğu ve Özeti	7
2. KAVRAM ÇERÇEVESİ.....	19
2.1. Kompozit Malzemeler	19
2.1.1. Polimer kompozitler.....	20
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	21
2.2.1. Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması.....	21
2.2.1.1. Doğal polimerler.....	21
2.2.1.2. Sentetik polimerler	21
2.2.2. Polimerlerin yapılarına göre sınıflandırılması	22
2.2.2.1. Doğrusal polimerler	22
2.2.2.2. Dallanmış polimerler	22
2.2.2.3. Çapraz bağlı polimerler.....	22
2.2.3. Polimerlerin sıcaklığa karşı davranışlarına göre sınıflandırılması.....	23
2.2.3.1. Termoplastikler	23
2.2.3.2. Termosetler	23

2.2.4. Polimerlerde termal geçişler	23
2.2.4.1. Kristalizasyon	23
2.2.4.2. Erime sıcaklığı (T_m)	24
2.2.4.3. Camı geçiş sıcaklığı (T_g).....	25
2.2.5. Polimerlerde mekanik davranışlar	25
2.3. Polimer içerikli biyo-yapıştırıcılar.....	26
2.3.1. Protein esaslı biyo-yapıştırıcılar	26
2.3.2. Polisakkarit esaslı biyo-yapıştırıcılar	27
2.3.2.1. Nişasta esaslı biyo-yapıştırıcılar	28
2.3.2.2. Kitosan esaslı biyo-yapıştırıcılar.....	29
2.3.3. Lignin esaslı biyo-yapıştırıcılar	30
2.3.4. Tanen esaslı biyo-yapıştırıcılar	31
2.3.5. Selüloz ve nanoselüloz esaslı yapıştırıcılar.....	32
2.3.6. Polivinil alkol (PVA) esaslı biyo-yapıştırıcılar.....	36
2.4. Yapışma Teorisi.....	37
2.4.1. Adezyon ve kohezyon.....	37
2.4.2. Yapışma direncini etkileyen faktörler.....	39
2.5. Ticari Yapıştırıcılar.....	41
2.5.1. Termoset tutkallar	42
2.5.1.1. Üre formaldehit tutkalı	42
2.5.1.2. Melamin formaldehit tutkalı	42
2.5.1.3. Fenol formaldehit tutkalı	43
2.5.2. Termoplastik Tutkallar.....	43
2.5.2.1. Polivinil asetat tutkalı (PVAc)	43
2.5.2.2. Hot-Melt tutkallar	44
2.5.2.3. Kontakt tutkalı.....	45
3. MATERYAL VE METOT	46
3.1. Materyal.....	46
3.1.1. Kitosan	46
3.1.2. Selüloz nanolif (CNF).....	46
3.1.3. Polivinil alkol [$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$] $_n$ (PVA)	46
3.1.4. Ahşap malzemeler ve kimyasallar	47
3.2. Metot.....	47

3.2.1. Ahşap deney örneklerinin hazırlanması.....	47
3.2.1.1. <i>Sandviç biyo-kompozit ve kayın deney örneklerinin hazırlanması</i>	48
3.3. Deney Tasarımı.....	48
3.4. Biyo-yapıştırıcı Nanofilmlerin Hazırlanması	50
3.5. Biyo-yapıştırıcı Nanofilmlerin Karakterizasyonu	55
3.5.1. Fiziksel özelliklerin belirlenmesi.....	55
3.5.1.1. <i>Film kalınlıkları ve deney örneklerinin ölçülendirmesi</i>	55
3.5.1.2. <i>Rutubet miktarı</i>	55
3.5.1.3. <i>Suda çözünürlük miktarları</i>	56
3.5.1.4. <i>Temas açısı</i>	57
3.5.2. Morfolojik özelliklerin belirlenmesi	58
3.5.2.1. <i>Taramalı elektron mikroskobu (SEM) Analizi</i>	58
3.5.2.2. <i>Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)</i>	59
3.5.3. Termal özelliklerin belirlenmesi	59
3.5.3.1. <i>Termogravimetrik analiz (TGA)</i>	59
3.5.3.2. <i>Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi</i>	60
3.5.4. Viskoelastik özelliklerin belirlenmesi.....	61
3.5.4.1. <i>Nanofilmlerin dinamik mekanik termal analizi (DMTA)</i>	61
3.5.4.2. <i>Sandviç biyo-kompozitlerin dinamik mekanik termal analizi (DMTA)</i>	62
3.5.5. Mekanik özelliklerin belirlenmesi	64
3.5.5.1. <i>Çekme testi</i>	64
3.5.6. Yapışma özelliklerinin belirlenmesi	65
3.5.6.1. <i>Çekme-makaslama testi</i>	65
3.5.6.2. <i>Yinelenen yapışma özelliğinin belirlenmesi</i>	68
3.5.7. İstatistiksel Analiz.....	69
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	70
4.1. Fiziksel Özelliklere Yönelik Bulgular	70
4.1.1. Film kalınlığı, rutubet ve çözünürlük miktarı	70
4.1.2. Temas Açısı	73
4.2. Morfolojik Özelliklere Yönelik Bulgular	76
4.2.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR).....	76
4.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri	77
4.3. Termal Özelliklere Yönelik Bulgular	80

4.3.1. Termogravimetrik analiz (TGA).....	80
4.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DSC)	83
4.4. Viskoelastik Özelliklere Yönelik Bulgular.....	84
4.4.1. Nanofimlerin dinamik mekanik termal analizi (DMTA).....	84
4.4.2. Sandviç biyo-kompozitlerin dinamik mekanik termal analizi (DMTA).....	89
4.5. Mekanik Özelliklere Yönelik Bulgular	95
4.5.1. Çekme direnci	95
4.5.2. Çekmede elastikiyet modülü.....	97
4.5.3. Kopma anında uzama (%).....	99
4.6. Yapışma Özelliklerine Yönelik Bulgular	102
4.6.1. Yapışma direnci	102
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	110
5.1. Hipoteze ve Alt Hipotezlere Dayalı Sonuçlar	110
5.2. Amaca ve Alt Amaçlara Dayalı Sonuçlar.....	112
5.3. Öneriler.....	115
5.3.1. Çalışma sonuçlarına yönelik öneriler.....	115
5.3.2. Gelecek çalışmalara ve alana dayalı öneriler.....	115
6. KAYNAKLAR	118

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Literatür çalışmalarında kullanılan CNF takviye oranları	49
Çizelge 3.2. Deney tasarımı tablosu.....	50
Çizelge 3.3. Yapışma alanındaki CS/PVA nanofilm miktarları ve su miktarları	68
Çizelge 4.1. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin fiziksel özellikleri	70
Çizelge 4.2. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilm örneklerinin kalınlık değerlerine ilişkin tek yönlü varyans analizi sonuçları	71
Çizelge 4.3. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilm örneklerinin rutubet miktarına ilişkin tek yönlü varyans analizi sonuçları	71
Çizelge 4.4. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilm örneklerinin çözünürlük miktarına ilişkin tek yönlü varyans analizi sonuçları	73
Çizelge 4.5. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin temas açısı değerleri	74
Çizelge 4.6. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin termal değerleri.....	82
Çizelge 4.7. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin camsı geçiş ısısı (T _g) ve erime ısısı (T _m) değerleri	84
Çizelge 4.8. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin depolama modülü değerleri .	86
Çizelge 4.9. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin kayıp modülü değerleri.....	88
Çizelge 4.10. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin kayıp modülü değerleri.....	91
Çizelge 4.11. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin kayıp modülü değerleri.....	93
Çizelge 4.12. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin çekme direnci, elastikiyet modülü ve kopma anında uzama yüzdelikleri	95
Çizelge 4.13. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilm örneklerinin çekme direnci değerlerine ilişkin tek yönlü varyans analizi sonuçları	96
Çizelge 4.14. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilm örneklerinin elastikiyet modülü değerlerine ilişkin tek yönlü varyans analizi sonuçları	99
Çizelge 4.15. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilm örneklerinin kopma anında uzama (%) değerlerine ilişkin tek yönlü varyans analizi sonuçları	100
Çizelge 4.16. Literatür çalışmaları ve nanoselüloz türü takviye oranları	101
Çizelge 4.17. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin çekme makaslama (yapışma) direnci değerleri ve bazı fiziksel özellikleri	103

Çizelge 4.18. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilm örneklerinin kopma anında uzama (%) değerlerine ilişkin tek yönlü varyans analizi sonuçları	103
Çizelge 4.19. Literatürde yer alan biyo-yapıştırıcı çalışmaları ve elde edilen çekme-makaslama direnci değerleri.....	109



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Tez çalışmasında geliştirilen yapıştırıcı filmlerin grafik özeti	1
Şekil 1.2. CS/CC yapıştırıcı film uygulaması: Sanandiya vd., (2018).....	9
Şekil 1.3. Çalışmada geliştirilen CS/Nişasta yapıştırıcı film uygulamasının grafiksel gösterimi.....	10
Şekil 2.1. Kompozit malzemenin yapısal gösterimi	19
Şekil 2.2. Kompozit malzemelerin takviye elemanlarına göre sınıflandırılması	20
Şekil 2.3. Farklı yapılardaki polimerlerin yük-deformasyon eğrilerinin gösterilmesi	26
Şekil 2.4. Kitin ve kitosanın kimyasal formülü.....	30
Şekil 2.5. Odunda selülozun gösterimi (Biermann, 1993).....	33
Şekil 2.6. CNF ve CNC görüntülemeleri	33
Şekil 2.7. Nanoselülozun boyutsal olarak gösterimi.....	34
Şekil 2.8. PVA görünümü	36
Şekil 2.9. Adezyon ve kohezyon bağlarının gösterilmesi	37
Şekil 3.1. Düşük molekül ağırlıklı kitosan (a); %3 v/w CNF (b); PVA (c).....	46
Şekil 3.2. Deney örneklerinin deney ölçülerine göre lazer makinesinde kesilmesi (a); ve %65 bağıl nem ve 20±2’de kondisyonlanması (b).....	47
Şekil 3.3. CSPVA ve CNF takviyeli biyo-yapıştırıcı nanofilmlerin üretim aşamaları	50
Şekil 3.4. Kitosanın asidik asit ve saf su çerisinde çözündürülmesi	51
Şekil 3.5. PVA (a); PVA çözündürülmesi (b); %3 PVA solüsyonu (c).....	51
Şekil 3.6. CS ve PVA solüsyonlarının 1:1 oranında karıştırılması	52
Şekil 3.7. CNF solüsyonunun hazırlanması	52
Şekil 3.8. CS/PVA solüsyonuna CNF takviyesi (a); CS/PVA/CNF solüsyonunun karıştırılması (b)	53
Şekil 3.9. CS/PVA/CNF final solüsyonu	53
Şekil 3.10. CS/PVA/CNF solüsyonu (a); CS/PVA/CNF solüsyonlarının kurutulması (b)	53
Şekil 3.11. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin görünüşü	54
Şekil 3.12. Deney örneklerinin ölçülendirilmesi.....	55

Şekil 3.13. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin etüvde kondisyonlanması	56
Şekil 3.14. Nanofilmlerin falkon tüplere yerleştirilmesi (a); 24 sa sonunda sudan alınan deney örneklerinin kurutmaya hazırlanması	57
Şekil 3.15. Deney çalışmalarında kullanılan temas açısı cihazı (a); deney örneği filmler (b)	58
Şekil 3.16. SEM cihazı görüntüsü.....	58
Şekil 3.17. FTIR cihazı görüntüsü	59
Şekil 3.18. Deney örneği filmlerin ağırlık tartımları (a) deneylerde kullanılan TGA cihazı (b).....	60
Şekil 3.19. Deney örneği nanofilmlerin DSC robotuna yerleştirilmesi (a) DSC analiz cihazı (b).....	61
Şekil 3.20. DMTA cihazı	62
Şekil 3.21. Sandviç biyo-kompozit üretimi grafik özet	63
Şekil 3.22. Nanofilm ile birleştirilen (1.5+1.5 mm) sandviç kompozitler (a); 2. Kontrol grubu 3 mm kayın deney örnekleri (b).....	63
Şekil 3.23. Çekme testlerinin gerçekleştirilmesi (a); Çekme deneyi örneği filmler (b)	65
Şekil 3.24. Çekme-makaslama testlerinin gerçekleştirilmesi	66
Şekil 3.25. Çekme-makaslama deney örneği hazırlanması grafik özet	66
Şekil 3.26. Yapışma alanlarının su ile nemlendirilmesi (a); yapışma alanlarına 20x20 mm nanofilm yerleştirilmesi (b); PVAc sürülmesi (c); deney örneklerinin preslenmesi (d)	67
Şekil 3.27. Yapışma alanlarından ayrılan çekme-makaslama deney örnekleri.....	68
Şekil 3.28. Ayrılan yapışma yüzeylerinin tekrar saf su ile aktive edilmesi	69
Şekil 4.1. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin çözünürlük miktarları	72
Şekil 4.2. CNF takviyesi vs. temas açısı ilişkisi	75
Şekil 4.3. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin FTIR spektrumları	76
Şekil 4.4. CNF takviyeli CS/PVA nanofilmlerin SEM görüntüleri CS/PVA (a); CS/PVA%3CNF (b); CS/PVA%5CNF (c); CS/PVA%7CNF (d); ve CS/PVA%8CNF (e)	78
Şekil 4.5. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin TGA ve DTG eğrileri	81
Şekil 4.6. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin DSC eğrileri	83
Şekil 4.7. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin depolama modülü (E') eğrisi ...	84
Şekil 4.8. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin kayıp modülü (E'') eğrisi	87
Şekil 4.9. Masif kayın (kontrol) ve sandviç biyo-kompozitlerin depolama modülü (E') eğrileri	89

Şekil 4.10. Masif kayın ve sandviç biyo-kompozitlerin (E') eğrileri	92
Şekil 4.11. CNF takviyesinin nanofilmlerin çekme direncine etkisi	96
Şekil 4.12. CS/PVA ve CNF takviyeli grupların gerilim-şekil değiştirme eğrisi	97
Şekil 4.13. CNF takviyesinin nanofilmlerin elastikiye modülü değerlerine etkisi	98
Şekil 4.14. CNF takviyesinin nanofilmlerin gerinim (%) değerlerine etkisi	99
Şekil 4.15. CS/PVA%7CNF nanofilmlerin literatür çalışmaları ve sentetik filmler ile karşılaştırılması	102
Şekil 4.16. CNF takviyesinin CS/PVA nanofilmlerin yapışma direnci değerine etkisi	104
Şekil 4.17. CNF takviyeli nanofilm yüzeyleri ve ahşap yüzeylerde yapışma etkinliği	105
Şekil 4.18. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin, CS/PVA%7-R ve ticari PVAc tutkalının yapışma direnci değerleri ve istatistiksel analizleri ile karşılaştırılması	106
Şekil 4.19. Çekme-makaslama testleri ardından yapışma alanındaki lif kopmalarının görüntülenmesi	107

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklama
AC	Amina Selüloz
BC	Bakteriyel Selüloz
CC	Selüloz
CMC	Karboksimetil Selüloz
CNC	Selüloz Nanokristal
CNF	Selüloz Nanolif
CS	Kitosan
DAC	Kadrandehit Selüloz
DMTA	Dinamik Mekanik Ve Termal Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTG	Diferansiyel Termal Gravimetrik Analiz
FF	Fenol Formaldehit
FLAM	Mantar Benzeri Yapıştırıcı Malzeme
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HP	Poliamid
L-CNF	Lignin içerikli-Selüloz Nanolif
MCC	Mikrokristalin Selüloz
MDF	Orta Yoğunluklu Liflevha
MÜF	Melamin Formaldehit
PEA	Polieteramin
PVA	Polivinil Alkol
PVAc	Polivinil Asetat
RPM	Devir/Dakika
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
ST	Nişasta
TGA	Termal Gravimetrik Analiz

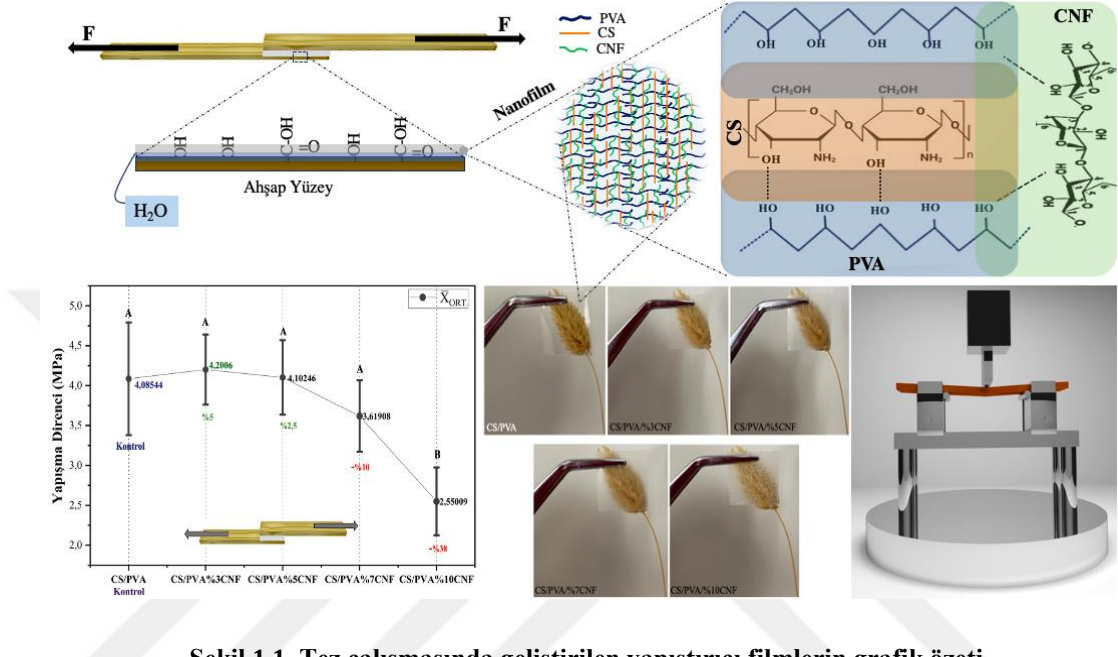
TSE	Türk standartları enstitüsü
ÜF	Üre Formaldehit
XRD	X Işını Kristalografisi

Simgeler

Açıklama

σ	Yapışma Direnci (MPa)
σ_c	Çekme Direnci (MPa)
E	Elastikiyet Modülü
E'	Depolama Modülü
E''	Kayıp Modülü
F	Kuvvet, (N)
GPa	Gigapaskal
g	gram
M_0	Tam kuru ağırlık, (g)
MPa	Megapascal
M_r	Rutubetli (Hava kurusu) ağırlık , (g)
N	Newton
T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
T_m	Erime Noktası Sıcaklığı
T_{onset}	Başlangıç bozunma sıcaklığı
$\bar{X}$	Ortalama Değer
X_{max}	En büyük değer
E	Gerinim
μm	Mikrometre

1. GİRİŞ



Şekil 1.1. Tez çalışmasında geliştirilen yapıştırıcı filmlerin grafik özeti

Tez çalışmasının giriş bölümünde bilimsel araştırma yönteminin ilk üç basamağı olan “güçlüğün hissedilmesi, tanımlanması ve çözümün tahmin edilmesine” yönelik kavramlar sırasıyla araştırma motivasyonu, problemi, hipotezi, amacı-hedefleri, araştırma soruları ve kapsam-yöntemi başlıkları altında açıklanmıştır. Son kısımda araştırma konusu ile ilgili literatür boşluğu açıklanarak; tez çalışmasının ana girdileri olan biyo-yapıştırıcılar ve biyo-kompozit filmler üzerine uluslararası ve ulusal çalışmalar üzerine literatür özeti sunulmuştur.

1.1. Motivasyon

Biyo-yapıştırıcılar, son yıllarda çevre problemleri ve insan sağlığına ilişkin artan endişelere atfedilerek büyük ilgi görmüştür. Akademide ve endüstride birçok araştırma projesi ve bilimsel yayın literatüre sunulmuştur. Örneğin, biyo-esaslı yapıştırıcılara

ilişkin patentlerin sayısı son yirmi yılda %400 artmıştır (Babu vd., 2013). Selüloz ve kitin, yeryüzünde en çok bulunan birinci ve ikinci polimerlerdir ve dolayısıyla potansiyel kullanım alanları için araştırma çalışmaları oldukça fazladır. Bu polimerlerin çeşitli türevlerinin (kitosan, nanoselüloz vd.) film oluşturma yeteneğine sahip olması başlıca üstün özelliklerinden birisidir. Polivinil alkol (PVA) toksik olmayan, yapıştırma ve film oluşturma özelliğiyle biyolojik uyumlu bir polimerdir. Başlıca medikal uygulamalar olmak üzere biyo-yapıştırıcı, biyo-kompozit film, biyo-nanokompozit film ve hidrojel üretiminde matris veya takviye elemanı olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Biyo-kompozit filmlerin matris ve takviye elemanlarında kullanılan polimerler incelendiğinde biyo-yapıştırıcı üretiminde kullanılan polimerler ile temelde benzer özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Bu bağlamda kitosan ve selüloz türevlerinin film oluşturabilme kapasitesine sahip olması, doğada bol miktarda bulunabilmesi, selülozik bileşenlere yapışma özelliğinin keşfedilmesi, geleneksel tutkalların uygulama zorlukları ve çevreye olan etkileri araştırma motivasyonunu sağlayan en önemli faktörlerdir.

1.2. Problem

1.2.1. Sentetik yapıştırıcılara yönelik çevresel problemler

Sentetik tutkallar petrol esaslı kimyasal maddelerden üretilmektedir. Bu durum, petrol rezervlerinin azalmasına, maliyetlerin artmasına ve çevresel problemlere yol açmaktadır. Kullanılan yapıştırıcı formülasyonları genellikle uçucu organik bileşikler ve diğer toksik maddeler içermektedir. Özellikle, formaldehit bazlı yapıştırıcılar yüksek performans özelliklerine ve düşük maliyete sahip olmasından dolayı ağaç işleri endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır (Cunha ve Matos, 2010; Moya vd., 2015; Tenorio-Alfonso vd., 2017). Ancak, formaldehitin kullanım dozuna bağlı olarak toksik özellikler sergilediği literatür çalışmalarında gösterilmiştir (Solt vd., 2019; Liu ve Li, 2007).

1.2.2. Sentetik yapıştırıcılara yönelik teknik problemler

Ligno-selülozik kompozit levha ve mobilya üretiminde kullanılan yapıştırıcı elemanlar bilindiği üzere sıvı formda üretilen üretilmektedir. Bu yapıştırıcıların kullanım öncesi, sırası ve sonrasında çeşitli problemlerle karşılaşmaktadır.

Uygulama Öncesi: Yapıştırıcıların bazıları (PVAc gibi) kullanım öncesinde su ile ve diğer bileşenler (sertleştirici) ile karıştırılarak hazırlanmaktadır. Yapıştırıcıların hazırlanmasında çevresel şartların değişmesi (sıcaklık, nem), viskozitenin tam olarak istenilen aralığa ulaşmasını etkilemektedir. Başka bir problem ise sıvı yapıştırıcılar taşıma maliyetine sahiptir. Film formundaki yapıştırıcılar ise kullanım yerindeki su ile aktive edilerek kullanılabilir.

Uygulama Sırasında: Sıvı tutkallar kullanım sırasında yüzeylerde ve cumbalarda leke, sızma oluşturabilmektedir. Yine kullanım sırasında dökülme taşma gibi durumlarda fire miktarları artmaktadır. Kullanım sırasında ortam şartlarının, pres sıcaklık ve miktarının ayarlanması gerekmektedir. Tutkallı yüzey açık bırakıldığında işlem sırasında ortam şartlarına bağlı olarak hızlıca kurumakta ve yapışma performansını etkilemektedir. Kenar bantlama işlemlerinde kullanılan hot-melt boncuk tutkallar sızma sonucu kurudukları yüzeyden ekstra solüsyonlar ile temizlenmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıkta eriyerek enerji ihtiyacını arttırmaktadır. Bununla birlikte, sıvı formdaki tutkalların çeşitli birleştirmelerde yetersiz kaldığı görülmüştür. Örneğin, kapı pervazlarına ahşap kaplamaların kavis verilerek yapıştırılması tela yardımıyla mümkün olmaktadır. Burada önce ahşap kaplama tela ile yapıştırılır ardından pahlı pervaz yüzeylerine yapıştırılarak işlem sonlandırılır ve montaj yerine gönderilir. Burada kullanılan tela bir katman oluşturarak ahşap kaplamanın rahat kavis almasını sağlamaktadır. Bu katman film formundaki yapıştırıcı ile sağlanabilir ve tela maliyetinden tasarruf edilebilir.

Uygulama Sonrasında: Kullanılan tutkalın kalan kısımlarını hava almayacak şekilde, belirlenen sürede ve uygun çevre şartlarında depo edilmesi gerekmektedir. Aksi durumlarda tutkalın bayatlaması son tüketim tarihinin geçmesi söz konusu olmaktadır. Ayrıca kullanım sonrasında geri dönüşüme gönderilmeyen plastik yapıştırıcı kovalarının çevreye atılması çevre sağlığına zarar vermektedir. Film forumda yapıştırıcılar ilse plastik kovalara ihtiyaç duyulmadan rulo şekilde kullanılabilir. Yine

sentetik yapıştırıcıların yapısındaki uçucu organik bileşenlerin (VOC) zamanla havaya salınımı ile insan sağlığı için risk oluşturmaktadır (Gao vd., 2023)

1.2.3. Biyo-esaslı yapıştırıcılara yönelik problemler

Literatür çalışmalarında yer alan ve sentetik ve petrol esaslı yapıştırıcılara alternatif olarak geliştirilen polimer matrisli veya takviyeli biyo-yapıştırıcıların (sıvı) büyük bir bölümü yüksek miktarda su içeriğine sahiptir. Bu durum viskozitenin istenilen değere ulaşmasını engellemektedir. Ahşap esaslı kompozit levha üretiminde ise ek ön işlemlerle suyun buharlaştırılması gerekmektedir. Bu da enerji tüketimini, iş süreçlerini ve maliyeti arttırmaktadır.

1.3. Hipotez

Bu çalışmada ‘kitosan (CS) ve polivinil Alkol (PVA) polimerleri selüloz nanolif (CNF) ile takviye edilerek film formunda yapıştırıcı geliştirilebilir.’ hipotezi ileri sürülmüştür.

Buna ilave olarak;

- CNF oranına bağlı olarak performans özellikleri iyileştirilebilir.
- Su ile aktive edilerek ahşap yüzeylerde yapışma özelliği sağlanabilir.
- İstenilen ölçüde ve kalınlıkta üretilebilir olmasından dolayı sıvı tutkallara göre daha az fire sağlanabilir.
- Sıvı tutkallarda görülen sızma, akma gibi problemler ortadan kaldırılabilir.
- Kullanım yerinde su ile aktive edilerek taşıma maliyeti düşürülebilir.
- Petrol esaslı bileşenler içermemesi ve biyo-esaslı malzemelerden üretilmesi sebebiyle insan ve çevre sağlığına olan etkiler azaltılabilir.
- Yapıştırıcı nanofilmler PVC kenar bantlarına entegre edilerek, yüksek sıcaklıkta eriyen boncuk (hot-melt) tutkalların kullanımına alternatif sunulabilir. Daha düşük enerji ile birleştirmeler sağlanabilir.

1.4. Amaç ve Hedefler

Bu çalışmanın ana amacı ağaç işleri endüstrisinde kullanılan yapıştırıcıların sahip olduğu çevresel ve teknik problemlere yanıt olarak; insan ve çevre sağlığına toksik etkisi olmayan, yüksek performans özelliklerine sahip film formunda yapıştırıcı geliştirmek ve kullanılabilirliğini araştırmaktır. Bununla birlikte, alt amaçları ise; geliştirilecek filmleri karakterize ederek, sonuçları değerlendirmek, analiz etmek, mevcut ticari yapıştırıcılar ile karşılaştırmaktır.

Bu amaca aşağıda sıralanan hedefler aracılığıyla ulaşılmıştır.

- Akademide ve endüstride yer alan ilgili çalışmaları incelemek ve çıkarımları belirlemek.
- Kitosan (CS) ve polivinil alkol (PVA) ve selüloz nanolif (CNF) ile karışabilir ve homojen solüsyonlar hazırlamak.
- CS/PVA ve CNF karışım solüsyonundan casting (döküm) metoduyla istenilen şekilde film elde etmek.
- CS/PVA ve CNF takviyeli filmlerin ahşap yüzeylere uygulama yöntemini belirlemek.
- CS/PVA ve CNF takviyeli filmleri karakterize etmek.
- CS/PVA ve CNF takviyeli filmleri ticari sentetik tutkallar ile karşılaştırmak.

1.5. Araştırma Soruları

Bu tez çalışmasında aşağıda yer alan araştırma sorularına cevap aranmıştır.

- Ahşap malzemelerin birleştirilmesinde sentetik yapıştırıcılara alternatif olabilecek yüksek yapışma direncine sahip, çevre ve insan sağlığına zararı olmayan film formunda yapıştırıcı geliştirilebilir mi?
- Kitosan (CS), polivinil alkol (PVA) matrisi ve selüloz nanolif (CNF) karışımından yapıştırıcı film elde edilebilir mi?
- Geliştirilecek yapıştırıcı filmler ahşap yüzeylere nasıl uygulanabilir?

- CNF takviyesinin yapıştırıcı filmlerin performans özelliklerine etkisi nedir?
- Geleneksel sentetik yapıştırıcılar ile bu çalışmada geliştirilecek biyo-yapıştırıcı nanofilmlerin yapışma özellikleri arasında benzerlikler var mıdır?

1.6. Kapsam ve Yöntem

Tez çalışmasının ana amacı ağaç işleri endüstrisinde kullanılan yapıştırıcıların sahip olduğu çevresel ve teknik problemlere yanıt olarak; insan ve çevre sağlığına toksik etkisi olmayan, yüksek performans özelliklerine sahip film formunda yapıştırıcı geliştirmek ve kullanılabilirliğini araştırmaktır. Bu bağlamda elde edilecek yapıştırıcı filmler; (i) Yüksek miktarda -OH grupları içeren polar bileşenlerden oluşmalıdır; (ii) Doğal ve toksik olmayan bileşenlerden oluşmalıdır; (iii) Bol miktarda ve kolay elde edilebilen bileşenlerden oluşmalıdır; (iv) Ahşap yüzeylerde yapıştırma etkisine sahip olmalıdır; (v) Su ile aktive olmalıdır.

Tez çalışmasında belirlenen amaca göre ilk aşamada; literatürde yer alan çalışmalar incelenerek deney tasarımı hazırlanmıştır. İkinci aşamada; tez çalışmasında kullanılacak malzemeler temin edilmiştir. Üçüncü aşamada; biyo-yapıştırıcı nanofilmler CS/PVA matrisine ağırlıkça %0 (Kontrol), %3, %5, %7 ve %8 oranında CNF takviyesi yapılarak solvent döküm metoduyla üretilmiştir. Dördüncü aşamada; CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin fiziksel (Film kalınlığı, 24 sa. suda çözünme miktarı, rutubet miktarı ve temas açısı), morfolojik (Taramalı elektron mikroskobu-SEM, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi-FTIR), termal (Termogravimetrik analiz-TGA, Diferansiyel taramalı kalorimetre-DSC), viskoelastik (Dinamik mekanik ve termal analiz-DMTA), mekanik (Çekme testi) ve yapışma direnci (Çekme makaslama testi-Single lap shear) özellikleri belirlenmiştir. Beşinci aşamada; elde edilen bulgular irdelenerek literatür çalışmaları ile karşılaştırılmıştır.

1.7. Literatür Boşluğu ve Özeti

İlgili literatür çalışmaları incelendiğinde film formunda biyo-yapıştırıcılar üzerine sınırlı sayıda araştırma yürütüldüğü görülmüştür. Bu çalışmalarda yapıştırıcı filmler, diğer alanlarda kullanılan biyo-kompozit film, biyo-nanokompozit üretiminde kullanılan solvent-casting yöntemiyle ile üretilmiştir. Kalan çalışmalarda ise büyük oranda sıvı formda biyo-yapıştırıcılar geliştirildiği görülmektedir.

Selüloz ve kitin, yeryüzünde en çok bulunan birinci ve ikinci polimerlerdir ve dolayısıyla potansiyel kullanım alanları için araştırma çalışmaları oldukça fazladır. Bu polimerlerin çeşitli türevlerinin (kitosan, nanoselüloz vd.) film oluşturma yeteneğine sahip olması başlıca üstün özelliklerinden birisidir. Nanoselüloz, biyo-yapıştırıcı çalışmalarda sınırlı alanlarda kullanılmıştır. Bu çalışmalarda çoğunlukla formaldehit esaslı yapıştırıcıları modifiye etmek amacıyla kullanılmıştır. Kitosan biyo-kompozit film, antimikrobiyal film üretiminde sıklıkla tercih edilmektedir. Sadece son yıllarda biyo-yapıştırıcı üretiminde ve geliştirilmesinde kitosana olan ilgi artmıştır. Doğada bol miktarda bulunan, sürdürülebilir, kolay elde edilebilen bu iki polimerin ağaç işleri endüstrisinde kullanılabilecek biyo-yapıştırıcı film üretiminde kullanımı literatürde sınırlıdır.

Son olarak, literatür çalışmalarında biyo-polimerler ağırlıklı olarak formaldehit esaslı yapıştırıcıları modifiye etmek amacıyla kullanılmaktadır. Diğer yapıştırıcıların modifiye edilmesi ve geliştirmesi üzerine literatür çalışmaları azdır. Örneğin, kenar bantlama işlemlerinde kullanılan hot-melt yapıştırıcılara alternatif biyo-yapıştırıcı çalışmaları literatürde oldukça sınırlıdır. Bu bağlamda, diğer alanlarda (metal, havacılık, yüzey kaplama vd.) kullanılan yapıştırıcı filmlerin ağaç işleri endüstrisinde kullanılabilirliği araştırılarak literatüre katkı sağlanacaktır.

Biyo-yapıştırıcılar son yıllarda çevre sorunları ve insan sağlığına ilişkin artan endişelere atfedilerek büyük ilgi görmüştür. Akademi ve endüstride birçok araştırma projesi ve bilimsel yayın literatürü sunulmuştur. Biyo-yapıştırıcılar üzerine yapılan araştırmaların çoğu, formaldehit bazlı yapıştırıcıların kısmen veya tamamen yerini almak için biyo-esaslı hammaddeleri kullanmayı amaçlamaktadır. Literatür çalışmaları incelendiğinde; yapıştırıcıların matris ve/veya takviye elemanlarında sentetik bileşenler yerine, ekolojik değeri yüksek biyo-esaslı malzemelerin kullanıldığı

görülmektedir. Bu çalışmalarda tanen (Jiang vd., 2023), lignin (Siahkamari vd., 2022; Hemmilä vd., 2017) nişasta (Lamaming vd., 2020), bitki özleri, tohum yağları (Addis vd., 2020), selüloz türevleri (Gadhane vd., 2020; Sanandiya vd., 2018) ve kitosan (Jiang vd.,2023 ; Sanandiya vd. 2018; Umemura, vd. 2010; Patel vd., 2013) gibi yenilebilir biyo-polimerler kullanılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları ticari ürün olarak geliştirilebilmiştir (Hemmilä vd., 2017). Biyo-esaslı yapıştırıcıların henüz sentetik reçinelere göre “büyük oranda” üstün performans özelliklerine sahip olmaması ve üretim koşullarının farklı olması, seri üretime entegre edilmesi önündeki engellerdir. Bu engellerin aşılabilmesi için çeşitli çalışmalar bulunmakla beraber, bu çalışmaların çoğu henüz laboratuvar şartlarında test edilmektedir (Antov vd., 2020). Diğer taraftan, disiplinler arası çalışmalar ile organizmalardan üretilen malzemeler yeni bir çalışma konusu olarak ortaya çıkmaktadır. Burada organizmalara kendi yapıları veya ekosistemdeki var olan işlevleri dışında özgün ve yeni fonksiyonlar kazandırılması yolu ile yenilikçi malzemeler geliştirmek mümkün olmaktadır.

Bu çalışmanın başlıca girdileri olan biyo-yapıştırıcılar ile ilgili literatür çalışmaları (film ve sıvı) ve sentetik yapıştırıcıların modifiye edilmesi ile elde edilen biyo-takviyeli yapıştırıcılar, aşağıdaki gibi sıralanmıştır. Bununla birlikte, diğer alanlarda kullanılan biyo-kompozit filmlere ait literatür çalışmalarına yer verilmiştir.

Sun vd., (2020) tarafından yapılan çalışmada, miselyumun film formuna getirilerek ahşap yüzeylerde yapıştırıcı olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. *Trametes versicolor* miselyumu mısır maserasyon sıvısı (corn steep liquor) kaplı huş kaplamaların tek yüzeyinde farklı sürelerde inkübe edilmiştir. Buna bağlı olarak yüzey miselyumunun gelişim davranışı, kaplamaların yüzey özelliklerinin değişimi ve çekme-makaslama mukavemeti üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışmada üç farklı deneme grubu oluşturulmuştur. Ayrıca miselyumun tek başına yapıştırıcı olarak kullanılmak üzere huş kaplama yüzeylerinden ayrılabilceği rapor edilmiştir. Çalışmada, çekme-makaslama testi (lap-shear) ile yapışma mukavemeti incelenmiştir. Çekme-makaslama testlerinden önce miselyum ile birleştirilen deney örnekleri sıcak preslenmiştir. Çalışmada karşılaştırma amacıyla ticari ahşap tutkalının çekme-makaslama mukavemeti 1,72 ($\pm 0,54$) MPa olarak belirlenmiştir. 8 gün inkübe edilen çalışma grubunun çekme-makaslama mukavemeti (1.50-2 MPa) benzer değerlere ulaşılmıştır. Ayrıca deney örnekleri suya batırıldıktan sonra, çekme-makaslama mukavemeti

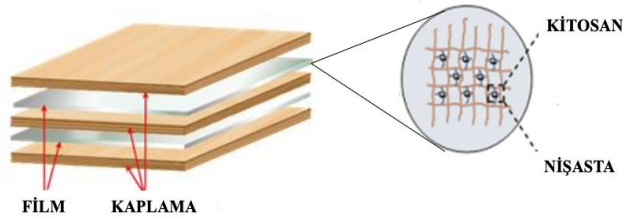
belirlenmiştir. Ticari ahşap tutkalı ile hazırlanan numuneler tamamen ayrılırken, miselyum ile yapıştırılan numuneler mukavemetinin çoğunu kaybetmesine rağmen (çekme-makaslama mukavemeti: $0,27 \pm 0,10$), iki ahşap parçasını bir arada tutabilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre miselyumun tek başına ahşap yüzeye birleştirmelerinde yapıştırıcı malzeme olarak kullanılabileceği, ticari ahşap tutkalı ile benzer çekme-makaslama mukavemeti değerine sahip olduğu belirtilmiştir. Yapışma mekanizmasında ana bağlanma mekanizmasının hidrojen bağları ve Van der Waals etkileşimleri olduğunu açıklanmıştır.

Sanandiya vd., (2018) kitosan ve selüloz karışımından FLAM (mantar karakterine benzer yapıştırıcı malzeme) olarak adlandırdıkları su ile aktive edilen film yapıda yapıştırıcı malzeme geliştirmiştir (Şekil 1). Çalışmada orta molekül ağırlıklı kitosan (CS) ve yüksek saflıkta selüloz (lif boyu $<200 \mu\text{m}$) kullanılmıştır. Kitosanın %1 (v/v) asetik asit içerisinde çözülmesiyle kitosan çözeltisi (%3w/w) hazırlanmıştır. FLAM kitosan çözeltisi ve selülozun (CS:CC) 1:1, 1:2, 1:4, 1:6, 1:8 ve 1:10 değişen oranlarda (kuru ağırlık/ağırlık) karıştırılmasıyla geliştirilmiştir. Çalışmada optimum oran 1:8 (CS:CC) olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yapıştırıcı malzemenin maksimum mukavemete yapıştıktan 1 saat sonra ulaştığı, burada $9,3 \times 9,3 \text{ mm}$ 'lik bir alanı kaplayan 21 mg kuru (100 mg ıslak) FLAM malzemenin $29,02 \pm 6,35 \text{ kg'a}$ eşdeğer yapışma gücüne sahip olduğu belirlenmiştir. FLAM maliyetinin yaklaşık 2 \$/kg olduğu, Young's modülü değerinin 0,26 Gpa ve yoğunluğunun $0,37 \text{ g/cm}^3$ olduğu belirtilmiştir. Çalışma kitosan ve selülozun birlikte kullanıldığında üç boyutlu yapıya ve yapışma özelliğine sahip malzeme üretilebileceği gösterilmiştir.



Şekil 1.2. CS/CC yapıştırıcı film uygulaması: Sanandiya vd., (2018)

Li vd., (2020) yaptıkları çalışmada kontrplak üretiminde kullanmak amacıyla nişastanın kitosan ile kimyasal modifikasyonu ile yapıştırıcı film geliştirmiştir (Şekil 1.3). Çalışmada kitosan %1'lik asetik asit çözeltisinde çözülmüştür ve nişasta kuru ağırlığına göre %0, %5, %8, %15, %20, %25, %30, %35 ve %40'a göre nişasta çözeltisine ilave edilmiştir. Her bir karışıma sodyum hipoklorit (0,45 g), sodyum sülfat (0,045 g), tribütil fosfat (0,015 g), sodyum klorür (0,45 g) ilave edilmiştir. Kontrplak üretiminde üç adet çam kaplamalar dikey bir düzende yerleştirilmiştir. Yapıştırıcı film miktarı 20 g/m² olacak şekilde kullanılmıştır. Yapışkan filmi uygulamadan önce, elde edilen filmin kütlesinin %25'ini oluşturacak şekilde yüzeylere su püskürtülmüştür. Daha sonra yapışkan filmler iç kaplamanın her iki tarafına da uygulanmıştır. Son olarak kaplamalar sıcak press altında basılmıştır. Sıcak basınç parametreleri 145°C, 180s ve 1,2 MPa'dır. Çalışma sonuçlarına göre kitosanın miktarı, nişastanın kuru ağırlığının %30'u olduğunda geliştirilen yapıştırıcı filmin çekme-makaslama mukavemeti, 0,80 MPa olarak belirlenmiştir. Ticari yapıştırıcılarla karşılaştırıldığında kitosana modifiye edilmiş nişasta esaslı yapıştırıcı filmin düşük maliyetli, toksik olmayan, çevre dostu ve iyi ekonomik fizibiliteye sahip olduğu rapor edilmiştir.



Şekil 1.3. Çalışmada geliştirilen CS/Nişasta yapıştırıcı film uygulamasının grafiksel gösterimi

Addis vd., (2020) keten tohumu yağı ve trietilamin karışımının ahşap yapıştırıcı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada çapraz bağlayıcı olarak pentaerythritol tetra (3-mercaptopropionate), trimethylolpropanetris (3-mercaptopropionate) ve dipentaerythritol hexakis (3-mercaptopropionate) kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı seçimi, açık zaman, pres süresi ve yapıştırıcı yayılma hızı dahil olmak üzere, çeşitli deneysel parametrelerin etkileri değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda üretilen yapıştırıcının suya karşı üstün performans özelliklerine sahip olduğu belirtilmiştir.

Lamaming vd., (2020) modifiye edilmiş nişasta ve PVA karışımından elde ettikleri yapıştırıcıyı yonga levha üretiminde kullanmıştır. Çalışmada nişasta-PVA tutkalının

ve üretilen yonga levhaların performans özellikleri incelenmiştir. Polivinil alkol (MSPVAB) ile karıştırılmış modifiye nişasta ile üretilen yonga levhaların, modifiye nişasta (MSB) ile birleştirilmiş yonga levhalara kıyasla, daha yüksek eğilme direnci (16,9 MPa), elastiklik modülü (3,16 GPa) sergilemiştir. Çalışma sonucunda modifiye edilmiş nişasta-PVA tutkalının çevre dostu yonga levha üretiminde kullanılabilme karakterine sahip olduğu belirtilmiştir.

Siahkamari vd., (2002) yaptıkları çalışma ile lignin ve glioksal (biyobazlı bir kadrandehit) esaslı, formaldehit yapıştırıcıları tamamen ikame edebilecek bir biyo-yapıştırıcı geliştirdiğini rapor etmiştir. Lignin-glioksal reçineleri, lignin molar oranına sahip bir alkalın katalizör kullanılarak sentezlenmiştir. Lignin-glioksal yapıştırıcısı çekme-makaslama testlerinde %90'ın üzerinde ahşaptan kopma ile nispeten yüksek bir yapışma mukavemetine (3,9 MPa) sahip iken, ıslak yapışma testinde (kaynar su testi) başarısız olmuştur. Formüle edilen lignin-glioksal yapıştırıcı, kaynar su testinde başarısız olmasına rağmen, oda sıcaklığındaki suda stabiliteye sahip olduğu ve suya daldırma testi sırasında 1 hafta parçaların ayrılmadan kaldığı belirtilmiştir.

Gadhavé vd., (2020) polivinil alkol (PVA) ve mikrokristalin selüloz (MCC) karışımının ahşap yapıştırıcı olarak uygulanabilirliğini incelemiştir. Çalışmada çapraz bağlayıcı olarak borik asit kullanılarak, yapıştırıcının termal ve mekanik özelliklerine etkisi değerlendirilmiştir. Çalışmada %15 PVA %3 MCC %82 su karışımına %0 (Kontrol) %0.1 ve %0.2 oranında borik asit eklenmiş ve biyo-yapıştırıcının fiziksel, termal ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

Kitosan, yengeç karides gibi kabuklu su ürünlerinin ana bileşeni, böceklerin iskeletinde ve mantarların hücre duvarlarının yapısında da bulunan kitinin en önemli bir türevidir (Demir ve Seventekin, 2009). Kitosan, değiştirilebilen fonksiyonel gruplara sahip olduğundan dolayı selüloz gibi diğer polimerlerle karıştırılarak modifiye edilebilir, böylece karışımın yapısal kararlılığı artırılabilir (Abdul Khalil vd, 2016). Kitosan genel olarak biyomedikal çalışmalarda kullanılan bir polimer olmasına rağmen, yapıştırıcı üretim ile ilgili çalışmalarda da kullanılmıştır.

Cai vd., (2024) yaptıkları çalışmada yüksek performanslı, viskozite kontrollü sitrik asit/kitosan biyo-yapıştırıcı geliştirmiştir. Yapıştırıcının sentez süreci kolay, düşük karbonlu ve çevre dostu olduğu belirtilmiştir. Çalışmada sitrik asit/kitosan kullanılarak

Üretilen kontrplak, LVL ve sunta malzemelerin kaynar suya dayanıklı olduğu ve ilgili standartların (GB/T 9846-2015 ve GB/T 20241-2021) en yüksek gereksinimlerini karşıladığı belirtilmiştir. Ayrıca sitrik asit/kitosan yapıştırıcı ve ahşap parçacıklarından üretilen yonga levhaların, 24 saatlik suda bekletildiğinde kalınlığına %20 oranında şiştiği gösterilmiştir. Kontrplak testi sonuçlarına göre, sitrik asit/kitosan yapıştırıcının kuru ve ıslak kesme mukavemetlerinin in Ulusal Standardını (GB/T 9846-2015, ≥ 0.7 MPa) karşılayarak sırasıyla 2,1 ve 1,1 MPa'ya ulaştığını gösterilmiştir. Sitrik asit/kitosan yapıştırıcılar, mevcut petrol türevli reçinelerle aynı viskozite kontrollü özelliğe ve mkemmek yapışma özelliğine sahip olduğu rapor edilmiştir.

Jiang vd., (2023) yaptıkları çalışmada kitosan ve tanen karışımlarından geliştirdikleri yapıştırıcının (CST) performans özeliklerini incelemiştir. Deney rneklerine 160°C sıcak pres sıcaklığı uygulandıktan sonra çekme-makaslama testlerinden elde edilen değerler 5,00 MPa olarak rapor edilmiştir. CST yapıştırıcısı, 100 °C'lik düşük sıcak pres sıcaklığı uygulanmasına rağmen, suda 3 saatlik kaynatma sonrasında elde edilen 2,37 MPa'lık yüksek ıslak kesme mukavemetine sahip olduğu belirtilmiştir. CST yapıştırıcısı kayda değer bir su direncine ve düşük sertleşme sıcaklığına sahip olduğu rapor edilmiştir.

Patel vd., (2012) tarafından yapılan çalışmada kitosanın (CS) ahşap yapıştırıcısı olarak kullanım potansiyeli araştırılmıştır. Farklı CS bazlı formülasyonların yapışma direnci ölçümleri double çekme-makaslama testi ile belirlenmiştir. Çalışmada en yüksek yapışma direncine %6 CS, %1 gliserol ve 5 mmol/L trisodyum sitrat dehidrattan oluşan formülden ulaşılmıştır. Bu formülasyondan elde edilen en yüksek yapışma direnci, oda koşullarda 6,0 MPa ve ıslak koşullarda 1,6 MPa olarak bulunmuştur (numuneler, 30°C sıcaklıkta 3 saat boyunca suda bekletilmiştir). Çalışmada ekme-makaslama testlerindeki kopmaların çoğunun ahşaptan meydana geldiği belirtilmiştir. Son olarak, rodamin etiketli CS'nin am ağacı matrisine %4 oranında nüfuz etmesi, CS bazlı yapıştırıcı ve ahşap arasındaki etkileşimleri göstermek için mikrotom ve mikroskopi teknikleri kullanılarak da incelenmiştir.

Liu vd., (2021) mikrokristalin selüloz ve poliaminlerden türetilen kadrandehit selüloz (DAC) arasındaki Maillard reaksiyonu yoluyla ařırđ dallanmış çapraz bağlanan selüloz bazlı bir yapıştırıcı (HCCA) geliştirmiştir. HCCA, saf DAC yapıştırıcıya kıyasla

yapışma direnci %123,8'lik bir artış sergilemiştir. 63 °C'deki suda 3 saat kaynatıldıktan sonra yapışma direnci 3,36 MPa olarak belirlenmiştir.

Addis vd., (2020) keten tohumu yağı esaslı biyo-yapıştırıcı geliştirerek ahşap yüzeylerde yapışma özelliklerini incelemiştir. Çapraz bağlayıcı seçiminin, açık kalma süresinin, pres süresinin ve yapıştırıcı yayılma hızının yapışma sisteminin yapışma mukavemeti üzerindeki etkisini değerlendirmiştir. Bununla birlikte, yapışma sisteminin su direnci testlerinden elde edilen sonuçlar rapor edilmiştir. Keten tohumu yağı yapıştırıcısının suya karşı mükemmel direnci sergilediği belirtilmiştir. Sonuç olarak, geliştirilen keten tohumu esaslı yapıştırıcının ahşap uygulamalarında kullanılması için umut verici olduğu belirtilmiştir.

Gong vd., (2020), tersinir ekleme-parçalanma zincir transferi (RAFT) polimerizasyonu ile Schiff bazlarının kombinasyonu yoluyla etil selüloz, yağ asidi ve vanilin kullanarak biyo bazlı kendi kendini onaran bir yapıştırıcı film sentezlemiştir. Yapıştırıcı filmin özellikleri kopolimerlerdeki vanilin miktarına göre ayarlanabilmektedir. Yapıştırıcı film, polieteramin (PEA) ile çapraz bağlanma reaksiyonu yoluyla elde edilen kendi kendini iyileştirme özelliğine sahiptir. Ahşap yüzeylerde yapışma direnci 0,81 MPa olarak belirlenmiştir. Yapıştırıcı film %98,7 oranında kendi kendini iyileştirme özelliği sergilemiştir.

Jin vd., (2023) tarafından yapılan çalışmada mikrokristalin selülozun (MCC) modifiye edilmesi ve doğal sitrik asit ile reaksiyona sokulması yoluyla yeni bir tür poliamid yapıştırıcı reçinesi geliştirilmiştir. Spesifik olarak tolüensülfonil selüloz (TS) sentezlenerek, fonksiyonel amino selüloz (AC), aşırı dallanmış poliamid (HP) ile bir nükleofilik ikame reaksiyonu yoluyla hazırlanmıştır. Daha sonra sitrik asit ile polikondensasyon yoluyla selüloz bazlı aşırı dallanmış poliamid reçinesi hazırlanmıştır. Reçine içerisinde aşırı dallanmış çapraz bağlı ağ yapısının oluşması nedeniyle hazırlanan kontrplak deney örneklerinin oda şartlarında çekme-makaslama mukavemeti 2,24 MPa'ya, 63 °C ve 93 °C'deki suda 3 saat bekletildikten sonra 1,25 ve 1,31 MPa'ya ulaşmıştır. Çalışmada, yapıştırıcı reçinenin basit ve bir hazırlama sürecine sahip olması ön plana çıkarılmıştır.

Biyo-yapıştırıcıların çeşitli performans özellikleri, ara yüzey kimyasının değiştirilmesi yoluyla geliştirilmektedir (Heinrich, 2019). Nanoselüloz esaslı ahşap yapıştırıcıların

kimyasal modifikasyonu (Vieeth vd., 2019; Muslimi vd., 2022; Amini vd., 2017; Amini vd., 2019; Yıldırım vd., 2022), nişasta bazlı ahşap yapıştırıcıların silan modifikasyonu (Chen vd., 2017) veya nişastanın çapraz bağlanması (Gadhane vd., 2020) gibi yöntemler ahşap yapıştırıcılarının özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılmaktadır. Çapraz bağlama, biyo-esaslı yapıştırıcı üretiminde sıklıkla kullanılan tekniklerden biridir. Nanoselüloz üstün özellikleri, yüksek en boy oranı, yüksek yüzey alanı, yapısal özellikleri ve çevre dostu yapısı nedeniyle birçok araştırmada incelenmiştir. Sentetik nanopartiküllerin aksine nanoselüloz tamamen yenilenebilir, yoğunluğu yaklaşık $1,5 \text{ g/cm}^3$ olan hafif bir malzemedir, üretimi daha ucuzdur ve sentetik nano partiküllerle karşılaştırıldığında işlenmesi daha güvenlidir. Selüloz nanokristalleri (CNC), selüloz nanolifler (CNF'ler) ve lignin içeren selüloz nanolifler (L-CNF'ler) büyük ilgi uyandırmıştır. Nanoselüloz türevleri iki ana yöntem ile elde edilmektedir. Birincisi, amorf fraksiyonların tamamen çözünmesinden sonra liflerden ekstrakte edilirken ikincisinde, hücre duvarının mekanik parçalanmasından üretilmektedir. Nanoselüloz orijinal sulu hallerine dahil edilmesi çeşitli faydalar sağlamaktadır; nihai ürünün imalatından önce malzemenin kurutulmasına gerek yoktur, bu şekilde enerji tasarrufu sağlamaktadır. Nihai üründe nano ölçekli boyutları korumak ve bu tür malzemelerin yüksek takviye kapasitesinden yararlanmak mümkün olup, yapılan üründe daha fazla miktarda nanoselüloz kullanma şansını mümkün kılmaktadır. Genel olarak nanolif terimi, çapı 1 ile 100 nm arasında ve en boy oranı 100'ün üzerinde olan nano boyutlu lifler olarak tanımlanmaktadır (Kojima vd., 2014). Ayrıca mevcut bilgilere göre nanoselüloz, toksik olmayan (Vartiainen vd, 2011) tamamen biyolojik olarak parçalanabilen ve çevreye herhangi bir olumsuz etkisi olmayan bir malzeme olarak sınıflandırılmaktadır. Bu faydalar, nanoselülozun kullanımını kolaylaştırmakta ve mineral, karbon gibi nano malzemelerde yaygın olarak karşılaşılan güvenlik endişelerini ortadan kaldırmaktadır.

Moslemi vd., (2022) yaptıkları çalışmada orta yoğunlukta lif levha (MDF) üretimi için UF (Üre Formaldehit) yapıştırıcıları CNF ile modifiye etmiştir. UF reçinesini, ürenin katı ağırlığına dayalı olarak ağırlıkça %0,5, 1,5 ve 2 oranında CNF ile takviye etmiştir. Çalışma sonuçlarına göre UF'ye %2 CNF takviyesi, MDF'nin eğilme direncinde, elastikiyet modülünde (MOE) %32,8 oranında kayda değer bir artış sağlarken formaldehit emisyonlarını da %45,6 azaltmıştır.

Iglesias vd., (2021) yonga levha üretiminde kullanılacak UF reçinesini ağırlıkça %1 oranında CNF ile takviye etmiştir. Kullanılan yapıştırıcının F/U oranı %65 olarak belirtilmiştir. Panel ağırlığına göre %8,4 UF içerikli yonga levhalar üretilmiştir. UF'nin yalnızca %1'i, daha önce karakterize edilen iki farklı nanoselüloz türü olan CNF veya LCNF kullanılarak modifiye edilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre; yonga levha deney örneklerinin hidrofobik özelliği CNF takviyesiyle arttırılmıştır. Kalınlığına şişme değerleri iyileştirilmiştir.

Kawalerczyk vd., (2020) fenol-formaldehit (PF) reçineleriyle reaksiyona girecek şekilde kontrplak panellere CNC (Selüloz nanokristal) ilavesinin etkisini incelemiştir. PF yapıştırıcısına %3 oranında CNC takviyesinin, reçinenin bağlanma hattı boyunca stresin etkili bir şekilde aktarılmasına yardımcı olacak optimum oran olduğu ve bu oranda panellerin daha iyi mekanik özelliklerinin olduğu gözlemlenmiştir.

Yıldırım vd., (2022) iki tip lignosülfonatla modifiye edilmiş üre-formaldehit yapıştırıcının beş katmanlı kontrplak panellerin performans özellikleri üzerindeki etkisini incelemiştir. Kontrplak panellerin imalatına lignosülfonatın eklenmesinin sadece mekanik özellikleri değil aynı zamanda fiziksel özellikleri de arttırdığı görülmüştür. Ayrıca lignosülfonat takviyesi serbest formaldehit içeriğinde azalmaya neden olduğu anlaşılmıştır.

Lengowski vd., (2021), fenol-formaldehit formülasyonuna CNF takviyesinin *Pinus taeda* kontrplak panellerinin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemiştir. Kontrplak üretmek için kullanılan yapıştırıcı formülasyonuna üç farklı oranda CNF (%1 nanolifli) eklenmiştir: Katı/lif içeriği %0,026; %0,038 veya %0,064. Mekanik testlerde %0,038 CNF en iyi sonuçları vermiştir. Kullanılan fenol-formaldehit reçinesinin katı içeriği %52,4'tür.

Tez çalışmasında geliştirilen yapıştırıcı nanofilmlere benzer olarak CS, PVA ve CNF polimerleri kullanılarak solvent-casting yöntemi ile üretilen farklı alanlara uygun (yüzey kaplama, ambalajlama ve tıp) biyo-kompozit filmlere ait literatür özeti aşağıda verilmiştir.

Solikhin vd., (2018) polivinil alkol (PVA) ve kitosan esaslı filmlere amorf nanoselüloz ilavesinin etkisini incelemiştir. Çalışmada hazırlanan PVA (ağırlıkça %5) ve kitosan

(ağırlıkça %1) solüsyonları karıştırılmıştır ve sırasıyla ağırlıkça %0, 0,5, 1, 2,5, 5, 7,5, ve 10 oranlarında amorf nanoselüloz takviyesi gerçekleştirilmiştir. Süspansiyonlar film kalıplarına dökülerek 45°C'de 12 saat kurutulmuştur ve film üretimi gerçekleştirilmiştir. Amorf nanoselüloz takviyesinin PVA/kitosan filmlerin kalınlığını önemli ölçüde etkilemiş ancak filmlerin suda şişme miktarını etkilememiştir. Amorf nanoselüloz takviyesinin %0,5, 1 ve 2,5 oranında eklenmesi filmlerin çekme mukavemetini büyük ölçüde artırırken, %5, 7,5 ve 10 oranında amorf nanoselüloz konsantrasyonunun eklenmesi filmlerin çekme mukavemetini azaltmıştır.

Choo vd., (2021) tarafından yapılan çalışmada modifiye edilmiş bakteriyel selüloz (mBC) ve 4-heksilresorsinol (4-HR) ile birleştirilmiş polivinil alkol-kitosan (CS) kompozit filmleri, döküm tekniği (casting) kullanılarak üretilmiştir. Çalışmada filmlerin nem içeriği, kopma anındaki uzaması ve su buharı geçirgenliği mBC ve 4-HR'nin eklenmesiyle iyileştirilirken, suda çözünürlük ve çekme mukavemetinin azaldığı belirlenmiştir. mBNC'ler ve 4-HR ile birleştirilen PVA/CS kompozit filmler, gıda endüstrisinde aktif ambalaj malzemesi olarak kullanılma konusunda büyük bir potansiyele sahip olduğu gösterilmiştir.

Lan vd., (2018) tarafından yapılan çalışmada sodyum alginat iyi su alma ve su buharı geçirgenliği ve film oluşturma yeteneği, karboksimetil selülozun yüksek mukavemeti ve kitosanın antibakteriyel özellikleri ön plana çıkarılarak, döküm (casting) yöntemi ile kompozit filmi üretilmiştir. Kompozit filmler, *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus*'a karşı sırasıyla $95,7 \pm 5,4$ ve $93,4 \pm 4,7$ oranında antibakteriyel özellikler göstermiştir. Bu nedenle, geliştirilen kompozit filmlerin antibakteriyel özelliklerinden dolayı gıda ambalajlama uygulamaları için umut verici olduğu rapor edilmiştir.

Zhu vd., (2022) nanoselüloz takviyesinin polivinil alkol (PVA) filmlerin performans özelliklerine etkisini incelemiştir. Ağırlıkça %10 Polivinil alkol çözeltisi saf suda çözündürülerek hazırlanmıştır. Nanoselüloz süspansiyonu sırasıyla %0, %0,2, %0,4, %0,6, %0,8 ve %1 orana göre %10 polivinil alkol ile ultrasonik yöntemle karıştırılmıştır. Süspansiyonlar film kalıplarına dökülerek 45°C'de 12 saat kurutulmuştur ve film üretimi gerçekleştirilmiştir. Nanoselülozun takviyesinin kompozit filmlerin sertliğini ve yırtılma direncini arttırdığı belirtilmiştir.

Yadav vd., (2020) gerçekleştirdikleri çalışmada selüloz nanokristal/kitosan (CNC/CS) esaslı çevre dostu kompozit filmleri çözelti döküm (solvent-casting) yöntemiyle üretmiştir. Hazırlanan filmlerin yapısını ve morfolojisini belirlemek amacıyla TIR, XRD, SEM ve TEM karakterizasyonları yapılmıştır. CS filmine yalnızca ağırlıkça %4 CNC eklenmesi, çekme mukavemetini ve Young's modülünü sırasıyla %39 ve %78'e kadar arttırdığı görülmüştür. Çalışmada biyo-kompozit filmlere CNC takviyesi UV emilimini iyileştirdiği gösterilmiştir. Biyo-kompozit kompozitler, kontrole kıyasla açıkça daha düşük geçirgenlik göstermiştir. CNC/CS biyo-kompozit filmlerin kimyasal yapısındaki modifikasyon, FTIR ve XRD çalışmaları ile analiz edilerek, CNC ve CS arasında hidrojen bağlarının oluşumunun olduğu ortaya çıkarmıştır. Çalışma sonuçlarında ise CNC/CS biyo-nanokompozit film, gıda paketlenme alanındaki potansiyel uygulamalara aday olabileceği belirtilmiştir.

Shahi vd., (2020) yaptıkları çalışmada siyah yulaftan türetilmiş rejenere selüloz (RC) ile güçlendirilmiş PVA bazlı kompozit filmleri üretmiştir. RC ve PVA'dan homojen bir karışım elde etmek için kompozit karışımın çözeltisi ultrasonik yöntemle karıştırılmıştır. Çalışma bulgularına göre PVA matrisine %3 oranında RC eklenmesinin optimal olduğunu gösterilmiştir. PVA bazlı biyo-kompozit filmlerin nem bariyeri özelliği, su alma miktarı ve termal özellikleri RC takviyesi ile iyileştirilmiştir. Ancak PVA bazlı RC kompozit filmler ile kontrol PVA filmi arasındaki çekme mukavemeti farklılıkları anlamlı olmadığı belirlenmiştir.

Patel ve Joshi (2020) yaptıkları çalışmada PVA/CNF biyo-kompozit filmleri casting yöntemiyle hazırlamıştır. Bu tez çalışmasına benzer olarak; CNF konsantrasyonu arttıkça filmin biraz bulanık veya yarı saydam hale geldiği bulunmuştur. Kompozit filmin çözünürlüğü, polivinil alkol içindeki %2 CNF takviyesinde %92,54 olarak belirlenmiştir. %10 polivinil alkol filmde %2 nanoselüloz ilavesinde çekme mukavemeti 59,16 N/mm² olarak bulunmuştur. PVOH'a CNF'nin daha fazla eklenmesi, kompozit filmin gerilme mukavemetinde ciddi bir kayıpla sonuçlanmıştır. Son olarak, %2 oranında CNF (PVA/CNF kompozit film) ilavesiyle PVOH filmi, çözünür ambalaj malzemesi olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

Espinosa vd., (2022) gerçekleştirdikleri çalışmada PVA çözeltisi (v/w %3) saf su içinde hazırlanmış ve mekanik çalkalamayla 4 saat boyunca 90°C'de karıştırılmıştır.

Bu tez çalışmasına benzer olarak CNF %1, 3, 5 ve 7 (v/w) gibi çeşitli konsantrasyonlarda eklenmiştir. Karışımlar oda sıcaklığında 4 saat daha karıştırılmıştır ve süspansiyonlar polipropilen petri kaplarına ($\phi = 9$ cm) döküldü ve buharlaşana kadar oda sıcaklığında bekletilmiştir. Biyo-kompozit filmlerin mekanik özellikleri CNF ilavesiyle önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Ancak %5'ten yüksek miktarlarda CNF takviyesinin potansiyel topaklaşmasından dolayı mekanik özellikleri azalttığı görülmüştür. TEMPO oksidasyon, liflerin bozulmasına ve kısalmasına bağlı olarak CNF'nin takviye edici etkisini azaltır. Filmlerin su buharına ve oksijene karşı bariyer özellikleri de CNF eklenmesiyle geliştirilmiştir.

El Miri vd., (2015) yaptıkları çalışmada solvent-casting yöntemini kullanarak selüloz nanokristalleri (CNC) ile güçlendirilmiş karboksimetil selüloz (CMC)/nişasta (ST) polisakarit matrisinden oluşan biyo-nanokompozit film geliştirilmiştir. Çalışmada CNC'nin CMC/ST karışımına homojen dağılımı nedeniyle biyo-nano-kompozit filmler iyi bir optik şeffaflık (%80-95) göstermiştir. Aynı zamanda biyo-nano-kompozit filmlerde CNC'nin varlığı, saf CMC ve CMC/ST karışımının su buharı geçirgenliğini önemli ölçüde azaltmıştır. Çekme testleri, CMC/ST karışımı bazlı biyo-nanokompozit filmlerin elastik modülü ve çekme mukavemetinin, ağırlıkça %5 CNC eklendiğinde sırasıyla %94,77 ve %65,86 arttığını göstermiştir. Çalışma sonuçlarına göre üretilen biyo-nanokompozit filmlerin ambalajlama uygulamaları için gerekli olan temel özellikler, optik şeffaflık ve geliştirilmiş çekme özellikleri sergilemiştir.

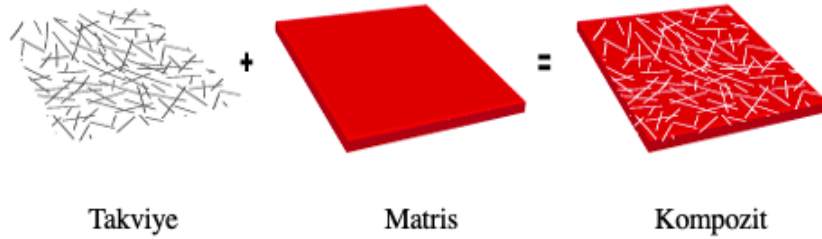
Govindasamy vd., (2014) yaptıkları çalışmada sırasıyla karboksimetil selüloz (KMS), mikrokristalin selüloz (MKS) ve haloisit nanotüpler (HNTs) ile güçlendirilmiş filmler solvent casting metoduyla üretmiştir. Çalışmada filmlerin mekanik, kimyasal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. En iyi sonuçları $79,98 \pm 8,12$ MPa çekme direnci ve $2,44 \pm 0,21$ GPa Young modülü (E) ile kitosan ve mikrokristalin selüloz karışimli filmlerin verdiği belirtilmiştir.

2. KAVRAM ÇERÇEVESİ

Bu bölümde tez konusunda ile ilgili temel kavramlar hakkında genel bilgilere yer verilmiştir. Tez çalışmasının girdileri genelden özele olacak şekilde açıklanmıştır.

2.1. Kompozit Malzemeler

Kompozit malzemeler birbirinden ayrı farklı karakteristiklere sahip olan malzemelerden oluşmaktadır. Bu malzemeler iki ana yapıyı temsil etmektedir. Biri matris (ağırlıkça malzemenin büyük bir bölümünü oluşturan kısım), diğeri ise takviyedir. Kompozit malzemeler temel malzemeyi temsil eden malzemenin türüne göre polimerik kompozitler, seramik kompozitler ve metal kompozitler olmak üzere üç an gruba ayrılmaktadır (Crawfer, 1987; Callister ve Rethwisch, 2018).

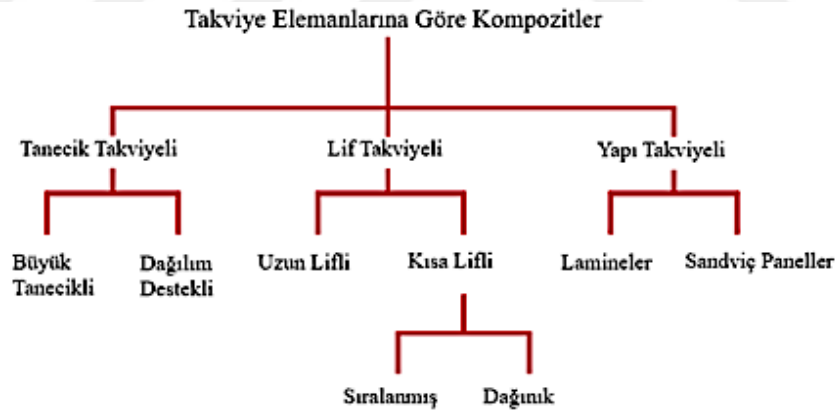


Şekil 2.1. Kompozit malzemenin yapısal gösterimi

Üretim metotları incelendiğinde döküm (casting), santrifüj döküm, örgü (eski üzerine), sürekli döküm, filament sarma, pres kalıplama, transfer kalıplama, yer almaktadır. Genellikle kalıplanan ürüne panel adı verilmektedir. Belirli geometriler ve malzeme kombinasyonları için döküm yöntemi kullanılmaktadır (Web-2).

2.1.1. Polimer kompozitler

Matris malzemesi olarak polimer reçine, takviye elemanı olarak ise elyaf kullanılmaktadır. Polimer matrisli kompozitler, üretimlerinin kolay olması ve maliyetinin düşük olması nedeniyle en yaygın kullanılan kompozitlerdir. Polimer malzemeler termosetler, termoplastikler ve elastomerler olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Kompozit malzemelerde matris malzemesi olarak kullanılan reçineler, polimer malzemelerin termoset grubunda yer alır. Şekil 2.2’de gösterildiği gibi kompozit malzemeler takviye elemanlarına göre üç farklı gruba ayrılmaktadır (Callister ve Rethwisch, 2018). Cam elyafı, karbon elyafı, bor elyafı, selüloz ve aramit elyafı gibi takviyeler kullanılmaktadır. Bu malzemeler, üretim kolaylığı ve düşük maliyetinin yanı sıra yoğunluğa göre yüksek mekanik özellikleri nedeniyle en iyi kompozit malzeme sınıfına girmektedir. Deniz araçlarının imalatı, uçak parçaları ve rüzgâr türbin kanatlarının imalatı gibi birçok endüstride kullanılması nedeniyle son zamanlarda bu malzemelere olan ilgi önemli ölçüde artmıştır. Hafif olmaları ve yüksek dayanıklılıkları nedeniyle ideal malzemelerin elde edilmesine yol açmıştır (Autar, 2006).



Şekil 2.2. Kompozit malzemelerin takviye elemanlarına göre sınıflandırılması

Polimer kompozitler, iyi mekanik özelliklerinden dolayı uçak endüstrisi, deniz taşımacılığı endüstrisi, rüzgâr türbin kanadı endüstrisi ve diğer endüstriler gibi birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerik kompozitlerin mekanik özellikleri nem, sıcaklık ve ultraviyole radyasyon gibi çevresel koşullardan etkilenir, bu nedenle çevre koşullarının polimerik kompozitlerin çekme dayanımı, basınç dayanımı ve sertlik gibi mekanik özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi

gerekmektedir (Crawfer, 1987). En yaygın olarak kullanılan polimer kompozitler, hafiflik gibi üstün mekanik ve fiziksel özelliklerinden dolayı, şekil verebilme kabiliyetine sahip, dielektrik malzeme olarak kabul edilir ve ısı iletkenlikleri düşüktür. Polimerik kompozitler, temel malzeme olarak güçlendirilmiş fiber veya parçacıklar olarak polimerik bir malzeme içermektedir. Polimer termoplastik polimerler ve termoset polimerler olmak üzere de iki türe ayrılmaktadır (Crawfer, 1987).

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Bir polimer çok sayıda sıralanmış birim tarafından temsil edilen uzun zincirli bir molekül olarak bilinmektedir. Tekrarlanan bu birimler birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmaktadır. Polimerler çeşitli kriterlere göre literatürde sınıflandırılmaktadır. Polimerleri genel olarak bunların kökeni, monomer bileşimi, polimer yapısı ve sıcaklığa karşı reaksiyonlarına göre sınıflandırılmaktadır (Braun vd., 2005).

2.2.1. Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması

2.2.1.1. Doğal polimerler

Doğal polimerler, doğada mevcut kaynaklardan, biyo-kütleden edilmektedir. Bitkilerden elde edilebileceği gibi hayvanların kabuklarından veya iskeletlerinden de sentezlenmektedir. Polisakkaritler, proteinler, nükleik asitler doğal polimerler olarak bilinmektedir. Selüloz, kitin, gomalak, nişasta, ipek, yün, proteinler, jelatin, doğal polimerlerin en yaygın örnekleridir (Braun vd., 2005).

2.2.1.2. Sentetik polimerler

Sentetik polimerler insan tarafından laboratuvar şartlarında üretilebilen polimerler olarak bilinir. Bu tür polimerler farklı polimerizasyon teknikleri kullanılarak sentezlenmektedir. Plastikler, sentetik kauçuk veya sentetik elyaflar yaygın olarak

kullanılan sentetik polimerlerdir. Naylon, polietilen, polipropilen, polistiren, polivinil klorür, bakalit sentetik polimerlerin en yaygın örnekleridir (Braun vd., 2005).

2.2.2. Polimerlerin yapılarına göre sınıflandırılması

2.2.2.1. Doğrusal polimerler

Doğrusal polimerlerde monomerik birimler, herhangi bir dallanma olmadan doğrusal bir zincir oluşturacak şekilde birbirine bağlanmaktadır. Doğrusal polimer yüksek yoğunluk, yüksek çekme mukavemeti ve yüksek erime noktası özellikleri sergilemektedir. Polivinil asetat (PVA), polistirenler doğrusal polimerlerin en çok bilinen örnekleridir (Young RJ, ve Lovell PA., 2011).

2.2.2.2. Dallanmış polimerler

Dallanmış polimerlerde monomerik birimler yan dallanmış zincirlere sahip doğrusal bir zincir oluşturacak şekilde birbirine bağlanmaktadır. Dallanmış polimerler doğrusal polimerlerle karşılaştırıldığında daha düşük yoğunluk, daha düşük gerilme mukavemeti ve daha düşük erime noktası özellikleri sergiler. Düşük yoğunluklu polietilen ve glikojen dallanmış polimerlere örnektir (Young RJ, ve Lovell PA., 2011).

2.2.2.3. Çapraz bağlı polimerler

Çapraz bağlı polimerlerde monomerik birimler kimyasal olarak birbirine bağlanarak üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturmaktadır. Çapraz bağlı polimerler, doğrusal ve dallanmış polimerlerle karşılaştırıldığında daha yüksek bir erime noktasına sahiptir ve daha sert ve daha kırılmandır. Bakalit, formaldehit ve epoksi reçineler çapraz bağlı polimerlerin yaygın örnekleridir (Young R.J, ve Lovell PA., 2011).

2.2.3. Polimerlerin sıcaklığa karşı davranışlarına göre sınıflandırılması

2.2.3.1. Termoplastikler

Termoplastikler, ısı yardımıyla reaksiyona girebilecek ve ısıyla yumuşayan plastikler olarak bilinmektedir. Termoplastikler ısıtıldığında eritilip akabilir ve kolaylıkla istenilen şekillerde kalıplanabilmektedir. Yeniden ısıtma, yeniden soğutma ve yeniden şekillendirme döngüsü, özelliklerini kaybetmeden birçok kez tekrarlanabilir. Polipropilen, polietilen, polivinilklorür, polistiren, polietilenteraftalat ve polikarbonat yaygın termoplastiklerdir (Braun vd., 2005).

2.2.3.2. Termosetler

Termoset plastikler sıcaklık ve basınç altında kürlenir veya istenilen şekillerde sertleşmektedir. Kürlenme molekül zincirleri arasında kalıcı çapraz bağlı köprülerin oluşturulduğu ve üç boyutlu bir ağ oluşturan kimyasal işlemlerdir. Termoset plastikler, ısıtılmasına rağmen şeklini korumaktadır. Termoset plastikler, çapraz bağlanan polimer zincirleri nedeniyle termoplastiklere göre daha stabil ve dayanıklıdır. Kimyasal direnci, dayanıklılığı, mekanik dayanımı, sertliği ve termal kararlılığı nedeniyle termoset plastikler geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Epoksiler, fenolik reçineler ve kauçuk, endüstride yaygın olarak kullanılan ısıyla sertleşen polimerlerin örnekleridir (Braun vd., 2005).

2.2.4. Polimerlerde termal geçişler

2.2.4.1. Kristalizasyon

Polimerler katı haldeyken %100 kristalin yapı yerine amorf ve kristalin yapı karışımı göstermektedir. Kristal bölgeler malzemenin katılığını oluştururken, amorf bölgeler tokluğu arttırmaktadır. Kristal polimerlerin özellikleri camsı geçiş ısından çok kristallik derecesiyle ilgilidir. Kristallik, yapıya sertlik, termal ve mekanik özellikler kazandırmaktadır. Buna karşın polimerin geçirgenliği, çözünürlüğü, boyanabilirliği, plastikleştiriciyi kabul etme gibi özelliği kristallik derecesiyle ters orantılıdır. %5-10

kristallikte malzeme esnektir. %20-60 kristallikte ise malzeme toktur. %60-80 kristallikte ise yapı sert ve dayanıklıdır.

Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı-kristal ya da amorf olmasıyla yakından ilişkilidir.

-Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılandırılar (cam gibi). Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özellikleri gösterir. Isıtılması sürdürülürse polimer kauçuğumsu davranışı da bırakarak yavaş yavaş zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır.

-Yarı-kristal polimerler de amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklıkları altında kırılandırılar. Belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığında kristal yapıları bozularak viskoz bir sıvı verecek bir şekilde erirler.

-Tam-kristal polimerler serttirler, camsı geçiş göstermezler, belirli bir sıcaklıkta erirler.

Kristalizasyon, polimerlerin molekül zincirlerinin kısmi hizalanması ile ilişkili bir işlemdir. Polimerler, erime, mekanik gerdirme veya çözücü buharlaşmasından soğutma üzerine kristalleşebilmektedir. Bir polimerin kristallik derecesi %10 ila %80 arasında değişebilir ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), X-Işını Kırınımı (XRD), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) vb. gibi farklı tekniklerle değerlendirilebilmektedir. Kristalleşme, polimerin mekanik, optik, termal ve kimyasal özelliklerini etkilemektedir. Yüksek derecede kristallik gösteren polimerler daha yüksek cam geçiş sıcaklıklarına sahiptir ve daha yüksek mekanik mukavemet ve kırılma dayanıklılığı sergilemektedir (Progelhof R, ve Throne JL., 1993).

2.2.4.2. Erime sıcaklığı (T_m)

Birinci dereceden geçiş sıcaklığı olan erime sıcaklığı, kristal durumdan sıvı amorf duruma faz geçişinin gerçekleştiği sıcaklıktır. Erime noktası (T_m) civarında, polimer omurgasındaki zincirler veya yan gruplar kısa mesafeli hareketlere serbestçe maruz kalır. Erime sıcaklığı kristal polimerler için spesifik bir özelliktir (Progelhof R, ve Throne JL., 1993).

2.2.4.3. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g)

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 dūřuktur. Camsı geçiş sıcaklığını etkileyen faktörler; dallanma ve çapraz bağlanma şekilleridir. Çapraz bağlanma var ise baę dönmesi zorlaştırmakta ve camsı geçiş sıcaklığı artma eğilimi göstermektedir. Dallanma varsa hacim artar ve yoğunluk almaktadır ve camsı geçiş sıcaklığı da azalmaktadır. (Progelhof R, ve Throne JL., 1993).

2.2.5. Polimerlerde mekanik davranışlar

Polimerler genel olarak hem elastik katı hem de viskoz sıvı özellikleri sergileyen viskoelastik malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Bir polimer tamamen elastik bir katı veya tamamen viskoz bir sıvı gibi davranmamaktadır. Polimerler, yükleme altında farklı deformasyonlara yol açan farklı tepkiler göstermektedir (Ian vd., 2013). Polimerik malzemelerin mekanik özelliklerini tanımlamak için tanımlanması gereken birkaç önemli terim bulunmaktadır.

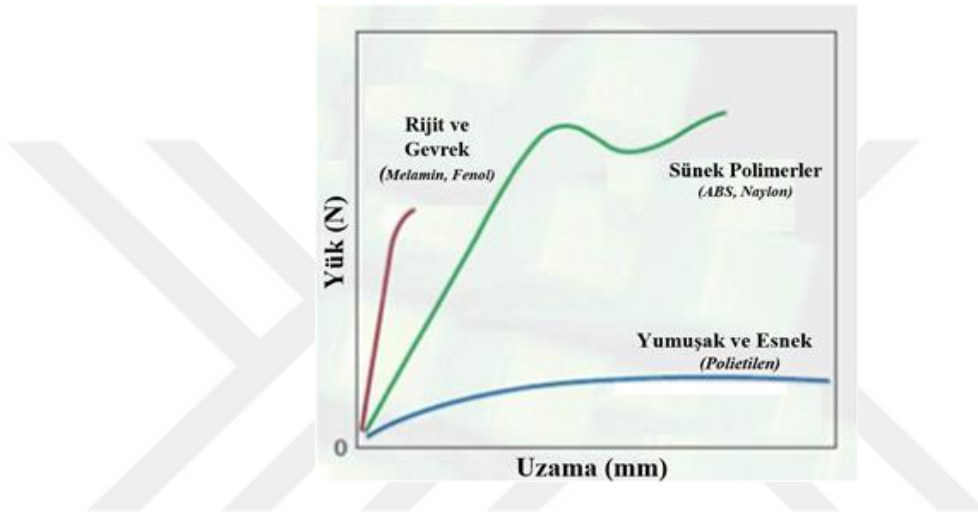
Cisimler artan dış zorlamalar altında önce şekil değiştirir, daha sonra dayanımını yitirerek kırılır. Malzemeler dūřuk gerilmeler altında çoğunlukla lineer elastik davranış sergilerler. Bu davranış Hooke kuralı ile ifade edilmektedir. Gerilme türleri Basınç, ekme, kayma (kesme):

-Gerilme (σ), polimerik bir malzemenin birim kesit alanı başına uygulanan kuvvet olarak tanımlanır. Gerilme uygulandıktan sonra birim uzunluktaki deformasyonun lusne gerinim (ϵ) adı verilir. Mekanik zellikler, polimerik bir malzemenin mukavemetini, kırılma gcsini, yumuşaklığını, sertliğini vb. içermektedir.

-Gerilim-gerinim diğer adıyla yük deformasyon eğrisi, polimerik bir malzemenin mekanik davranışı hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bir polimerin mukavemetini etkileyen çeşitli faktörler bulunmaktadır. Örneęin, bir malzemenin mukavemeti, moleküler ağırlılığın, kristalliliğin ve çapraz bağlanmanın artmasıyla artmaktadır. Polimerler için dūřuk sıcaklıklarda deformasyon elastik olabilir ama sıcaklık özellikle

camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üzerine çıkınca viskoz veya sıvı, ara sıcaklıklarda ise polimer viskoelastik denilen iki extreme durum arasında özellik göstermektedir.

-Young modülü, polimerik bir malzemenin sertliğinin ölçüsüdür. Gerilmenin gerinime oranı olarak tanımlanmaktadır. Young modülündeki artış polimerik malzemenin sertliğini arttırmaktadır. Gerinim, malzemenin uzunluğundaki yüzde değişim olarak ifade edilir. Kopma anında uzama, polimerik bir malzemenin esnekliğinin ölçüsü olarak tanımlanabilir. Farklı tipteki polimerik malzemelerin genel gerilim-gerinim davranışı şekil 2.3'te gösterilmektedir.



şekil 2.3. Farklı yapılarıdaki polimerlerin yük-deformasyon eğrilerinin gösterilmesi

2.3. Polimer içerikli biyo-yapıştırıcılar

2.3.1. Protein esaslı biyo-yapıştırıcılar

Proteinler uzun zamandır ahşap yapıştırıcılarda bağlayıcı olarak kullanılmış ancak maliyet ve zayıf yapışma mukavemeti ve suya dayanıklılık gibi yetersiz özellikleri nedeniyle bunların yerini fosil bazlı polimerler almıştır (Frihart CR, 2005). Polipeptit zincirinin yan zincirleri, amino asidi hidrofilik veya hidrofobik yapan fonksiyonel gruplar içermektedir ve ahşaptaki hidroksil veya karboksil gruplarıyla etkileşim ve çapraz bağlanma olanakları sağlamaktadır. Genel olarak, protein esaslı yapıştırıcılar yüksek viskoziteye sahiptir, dolayısıyla düşük katı içeriği gerektirir ve zayıf su direnci nedeniyle yalnızca i mekn uygulamalarının gereksinimlerini karşılamaktadır (Vnucec vd., 2017; Norström vd., 2018).

Soya proteini, soya yağı ve soya küspesi üretimi sırasında soya fasulyesinden elde edilebilir. Soya yağı gıda endüstrisinde, soya küspesi ise hayvan yemi olarak kullanılmaktadır (Kumar vd., 2002). Soya proteini, bulunabilirliği, kolay işlenmesi ve düşük maliyeti nedeniyle fosil bazlı yapıştırıcılara umut verici bir alternatiftir. Soya proteini esaslı yapıştırıcılar günümüzde bazı uygulamalar için kullanılmaktadır: yonga levhalar, lamine kontrplak ve finger-joint birleştirmeler gibi. Şimdiye kadar soya proteininin yapıştırıcılarda kullanımı düşük su direnci ve yüksek viskozite nedeniyle sınırlı kalmıştır (Vnucec vd., 2017, Norström vd., 2018).

Proteinler ayrıca formaldehit, üre formaldehit (UF), melamin üre formaldehit (MUF) gibi sentetik polimerler ve reçineler ve polivinil asetat (PVAc) gibi sentetik reçineler ile takviye edilmektedir (Hemmilä vd., 2017; Zeng vd., 2012). Protein yapıştırıcıların suya direnci, poliamidoamin-epiklorohidrin (PAE) reçinesi veya polimerik difenilmetan diizosinat (pMDI) gibi çapraz bağlayıcıların eklenmesiyle geliştirilebilmektedir (Hemmilä vd., 2017)

Soya proteini, farklı molekül ağırlıklarına sahip etilen glikol, dietilen glikol ve polietilen glikollerle takviye edilmektedir. Etilen glikol, yapıştırıcının su direncini arttırmıştır; bunun, artan hidrojen bağına bağlı olduğu ileri sürülmüştür. Ancak daha yüksek molekül ağırlıklı polioller yapıştırıcıların su direncini azaltmıştır (Chen vd., 2015).

Soya fasulyesi proteini ayrıca yapıştırıcının suya direncini arttırmak için lignin ile birleştirilmiştir (Luo vd., 2015). Lignin partikül boyutu ve protein/lignin oranı bağlanma performansını önemli ölçüde etkilemiştir. Daha küçük parçacık boyutuna sahip lignin, yapıştırıcının su direncini arttırmıştır (Pradyawong vd., 2017) Lignin amini, Fenton oksidasyonu ve ardından indirgeyici aminasyon yoluyla hazırlanmıştır (Xin vd., 2017). Soya proteini bazlı yapıştırıcılara lignin amininin eklenmesinin aynı zamanda bağlanma performansını ve suya direnci arttırdığı da gösterilmiştir.

2.3.2. Polisakkarit esaslı biyo-yapıştırıcılar

Glikosidik bağlarla bir araya getirilen hidroksil-fonksiyonlu monosakkaritlerden oluşan polisakkaritler, ahşap yapıştırıcılar için bağlayıcı olarak potansiyel gösteren bir polimer grubudur. Yüksek moleküler ağırlığa sahip bir polisakkarit, yapıştırıcıya

yapışma mukavemeti sağlayacaktır; ancak yüksek moleküler ağırlık aynı zamanda daha yüksek viskozite oluşturmaktadır. Polisakkarit ve substrattaki (lignoselülozik malzemeler) hidroksil grupları arasında hidrojen bağlarının oluşması, ahşaba güçlü bir yapışma sağlar. Bununla birlikte, hidroksil grupları aynı zamanda polisakkariti hidrofilik hale getirir ve bu da nihai yapıştırıcının suya dayanıklılığı üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir. Polisakkaritlerin suya dayanıklılığının artırılması, pek çok araştırmaya konu olan bir zorluktur (Norström vd., 2017).

2.3.2.1. Nişasta esaslı biyo-yapıştırıcılar

Nişasta, ahşap yapıştırıcılar için bağlayıcı olarak büyük potansiyel gösteren bir polisakkarittir (Hemmilä vd., 2017; Ferdosian vd., 2017; Gadhane vd., 2017). Nişasta bolluğu, yenilenebilirliği ve düşük fiyatı nedeniyle bilimsel ve sanayi çalışmalarında büyük ilgi görmektedir. Nişasta amiloz ve amilopektinden oluşmaktadır. Amiloz, alfa-1,4'e bağlı d-glikopiranozun uzun, doğrusal bir polimeridir ve amilopektin, amilozdan çok daha büyük, alfa-1,6'ya bağlı glikoz segmentleri ile bağlı alfa-1,4'e bağlı glikoz bölümlerine sahip dallanmış bir polimerdir. Amilozun amilopektine oranı ahşap yapıştırıcının özelliklerini etkilemektedir.

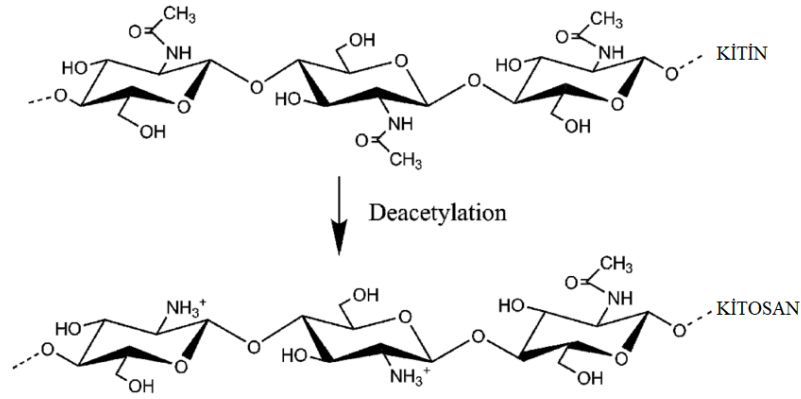
Nişasta ahşap için çok iyi bir bağlayıcıdır ancak modifikasyonlar gerektiğinde suya karşı dayanıklılığı yetersizdir. Nişasta bazlı ahşap yapıştırıcıların özelliklerini geliştirmek için birçok strateji uygulanmıştır. Nişasta genellikle suya direnci arttırmak için polivinil alkol veya polivinil asetat gibi başka bir bileşenle birleştirilmektedir (Imam vd., 2001; Wang vd., 2012). Nişastanın asit hidrolizi, nişastayı değiştirmek ve yapıştırıcının çözünürlüğünü ve viskozitesini geliştirmek için kullanılabilecek yaygın bir yöntemdir. Asit hidrolizi, nişasta molekülleri arasındaki hidrojen bağlarının kırılmasıyla sonuçlanır ve nişasta moleküllerinin çapraz bağlayıcılarla veya aşı monomerleriyle reaksiyona girmesini kolaylaştırır. Ancak aşırı asit hidrolizi yapıya zarar verebilir. Daha yakın zamanlarda, yapıştırıcının bağlanma performansını, suya direncini, ısı direncini ve depolama stabilitesini geliştirmek için asit hidrolizinin nasıl kullanılabileceğini daha iyi anlamak için çalışmalar yapılmıştır (Wang vd., 2017; Yu vd., 2016). Nişasta esaslı yapıştırıcıların su direncini arttırmak amacıyla nişastayı çapraz bağlamak için bir izosiyanat ön polimeri kullanılmıştır. Nişasta, kristallliği azaltmak ve reaktiviteyi arttırmak için oksidasyon veya esterifikasyon yoluyla

hazırlanmış ve daha sonra izosiyanat ile çapraz bağlanmıştır (Qiao vd., 2015; Qiao vd., 2016; Wang vd., 2015). Karboksimetil selüloz (CMC), viskoziteyi, katı içeriğini, bağlanma performansını ve nişasta ile izosiyanat ön polimeri arasındaki ara yüz uyumluluğunu uyarlamak için polivinil alkol ve boraks ile bir nişasta/izosiyanat yapıştırıcısına eklenen diğer bir bileşendir (Qiao vd., 2014).

2.3.2.2. *Kitosan esaslı biyo-yapıştırıcılar*

Kitosan, karides, yengeç gibi kabuklu hayvanlarda ve böceklerde bulunan bir polisakkarit olan deasetillenmiş kitindir. Doğal olarak kitosan yalnızca Mucoraceae mantarlarında bulunur, ancak kitosan da kitinden kolay ve kolaylıkla türetilmesi sayesinde kolaylıkla temin edilebilir ve bol miktarda bulunabilmektedir. İlgili organizmalar tarafından her yıl 10 milyar ton kitinin sentezlendiği tahmin edilmektedir. Kitosan, β -(1,4)-bağlı 2-asetamido-2-deoksi-d-glikopiranoz (N-asetil glukozamin) ve 2-amino-2-deoksi-d-glikopiranozdan (glukozamin) oluşan bir polisakarittir. Ekonomik olarak uygulanabilir bir biyolojik kaynak olmasının yanı sıra, kitosan biyolojik olarak parçalanabilir, biyo-uyumlu, toksik olmayan, antimikrobiyal ve kimyasal modifikasyona izin veren reaktif amino yan gruplara sahip olduğundan çok çeşitli ticari uygulamalarda büyük ilgi görmüştür (Pantaleone vd.,1992; Dodane V. ve Vilivam V.D., 1998; Hirano S., 1996).

Kitosan üç fonksiyonel grup içermektedir. Bunlar, glukozamin birimi başına iki hidroksil grubu (-OH) ve bir amino grubudur (-NH₂) (Crini, 2006). Ancak saf kitosan malzemelerinin zayıf kimyasal direnç, düşük mekanik dayanım ve zor geri kazanım gibi bazı belirgin dezavantajları vardır (L. Wang ve A. Wang, 2008). Ek olarak çapraz bağlı kitosanın adsorpsiyon kapasitesi, serbest kitosanla karşılaştırıldığında fonksiyonel grubun (-NH₂) çapraz bağlı olması nedeniyle daha düşüktür (Shawky, 2009).



Şekil 2.4. Kitin ve kitosanın kimyasal formülü

2.3.3. Lignin esaslı biyo-yapıştırıcılar

Lignin ağaç, tarım artıkları ve diğer bitkiler de dahil olmak üzere liginoselülozik esaslı yapışarda mevcuttur. Yoğun çapraz bağlı bir yapıdaki fenilpropan birimlerine dayanan yüksek moleküler ağırlıklı aromatik bir polimerdir. Liginoselüloz yapısına sıkı bir şekilde serpiştirilmiş olan lignin, selüloz ve hemiselülozu birbirine bağlayan bir "yapıştırıcı" görevi görür, böylece hücre duvarına sertlik ve mikrobiyal direnç sağlamaktadır (Kirk ve Farrell, 1987). Literatür çalışmalarında ligninin kimyasal modifikasyonu kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Laurichesse ve Averous, 2014). Yapıştırıcı uygulamalarında lignin aktif olarak araştırılmaktadır ve yakın zamanda bu konuyla ilgili çeşitli makaleler yayınlanmıştır (Hemmilä vd., 2017; Ferdosian vd., 2017; Ghaffar SH ve Fan M. 2014; Pizzi, 2006). Yapıştırıcı olarak ligninlere olan ilgi, fenol ile olan yapısal benzerliğinden kaynaklanmaktadır ve bu da onların fenol-formaldehit (PF) reçinelerinin yerine kullanılabileceğini düşündürmektedir (İbrahim vd.,2011). Yapıştırıcı araştırmalarında, maliyeti ve formaldehit emisyonunu azaltmak için lignin sıklıkla PF ve/veya üre-formaldehit (UF) reçineleri (Podschun vd., 2016) gibi sentetik reçinelerle birleştirilmiştir (Norström vd., 2017).

Lignin, kontrplak uygulamaları için değerlendirilen bir reçinenin sentezinde fenol yerine herhangi bir kimyasal değişiklik yapılmadan kullanılmıştır (Tachon vd.,2016). Bir PF reçinesinde fenolün lignin ile değiştirilmesini içermektedir. Formaldehit oranının etkisi incelenmiş ve hazırlanan kontrplakların çok düşük formaldehit emisyonu sergilediği görülmüştür. Termomekanik özellikler açısından lignin bazlı reçinenin PF referansına benzer olduğu bildirilmiştir. Lignin ayrıca soya proteini

ve/veya kitosan gibi diğer biyo bazlı polimerlerle de birleştirilerek yapıştırıcı üretiminde kullanılmıştır (Xin vd., 2017; Ibrahim vd.,2015). Lignin amini, ligninin bir Fenton oksidasyon reaksiyonu yoluyla oksitlendiği, ardından lignin amini vermek üzere indirgeyici bir aminasyonun takip ettiği etkili iki aşamalı bir işlemle hazırlanmıştır. Soya proteini-lignin amin sistemi, kontrplak için kuru ve ıslak şartlarda yüksek yapışma mukavemet sergilemiştir. Geliştirilmiş özellikler, sistemdeki deniz yapışkan proteinlerini taklit eden katekol benzeri işlevlere atfedilmiştir. Lakkazla modifiye edilmiş ligninin soya proteini veya kitosan ile birleştirilmesi ve ardından NaBH₄ ile indirgenmesi, ucuz ve güvenli yapıştırıcı sistemler olarak değerlendirilmiştir (Ibrahim vd., 2015). Lignin-kitosan formülasyonunun yapışma mukavemeti, lakkazla muamele edilmiş lignin kullanıldığında biraz artmış, ancak daha sonraki azalma, bağlanma mukavemetini büyük ölçüde azaltmıştır. Lakkaz ile muamele edilmiş ve indirgenmiş lignin-soya proteini yapıştırıcısı, ticari bir poliüretan yapıştırıcıya kıyasla yarıdan fazla mukavemet sergilemiş ve iyi bir su direncine sahip olmuştur.

2.3.4. Tanen esaslı biyo-yapıştırıcılar

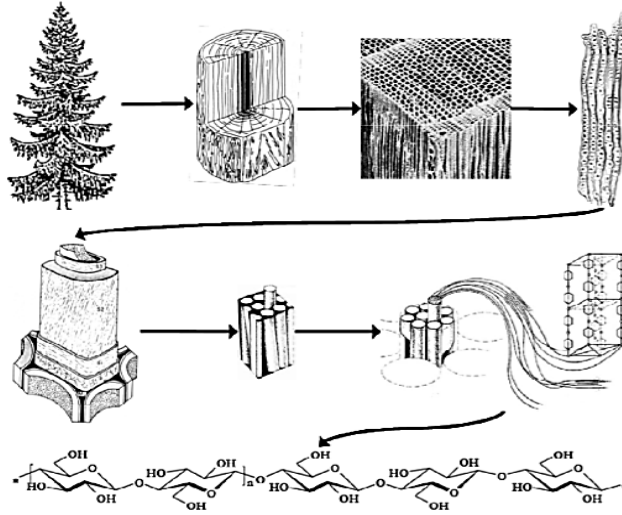
Tanenler, çam gibi çeşitli ağaçların kabuğunda doğal olarak bulunan polifenollerdir (Pinto vd., 2013;). Doğal tanenler iki ana sınıfa ayrılır: hidrolize olabilen tanenler ve yoğunlaştırılmış poliflavonoid tanenler. Yoğunlaştırılmış tanenler, ticari tanenlerin toplam üretiminin %90'ından fazlasını oluşturur (Pizzi, 2014). Tanenler suda çözünür bileşiklerdir (Faris vd., 2016) ve lignine benzer (Faris vd., 2017), fenolik bileşiklere benzer kimyasal yapıları ve formaldehit ile reaksiyona girme yetenekleri nedeniyle fenolik reçinelerin değiştirilmesinde özellikle ilgi çekicidirler. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada tanenlerin MF reçinelerindeki formaldehit indirgeyicisi olduğu rapor edilmiştir. Tanen ilavesiyle formaldehit emisyonu azaltılmıştır (Kim vd., 2017). PF ve MF reçinelerine tanen ilavesinin etkisi de araştırılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre yapıştırıcının su direncinin arttığı ve formaldehit emisyonunun azaldığı belirtilmiştir (Gangi vd., 2013)

Son zamanlarda tanenli yapıştırıcılar da yonga levhaların hazırlanmasında incelenmiştir (Konai vd., 2015; Santos vd., 2017; Fitzken vd., 2016). Yonga levhaların iç bağ (IB) mukavemetleri farklı tanen bazlı yapıştırıcı formülasyonları ile

araştırılmıştır. Sertleştirici olarak paraformaldehit tozu içeren formülasyonla üretilen yonga levhaların en iyi IB mukavemetini sergilediği rapor edilmiştir. Yonga levhaların üretimi için tanen bazlı formaldehit içermeyen bir yapıştırıcı da geliştirilmiştir. Sertleştiricilerin türü ve konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Sertleştirici olarak formaldehit yerine tris(hidroksimetil)nitrometan (TRIS), glioksal (GLY) ve heksametilentetramin (HEX) kullanılmıştır. Üç katmanlı laminadan elde edilen Glulam, tanen ekstraktı ve formaldehitten oluşan maun tanen-yapıştırıcı sistemi kullanılarak üretilmiştir. Sonuçlar, yapıştırıcının mekanik ve fiziksel özellikler açısından tutkallı film üretimine yönelik geleneksel yapıştırıcıyla aynı seviyede olduğunu ve düşük formaldehit emisyonuna sahip olduğunu göstermiştir.

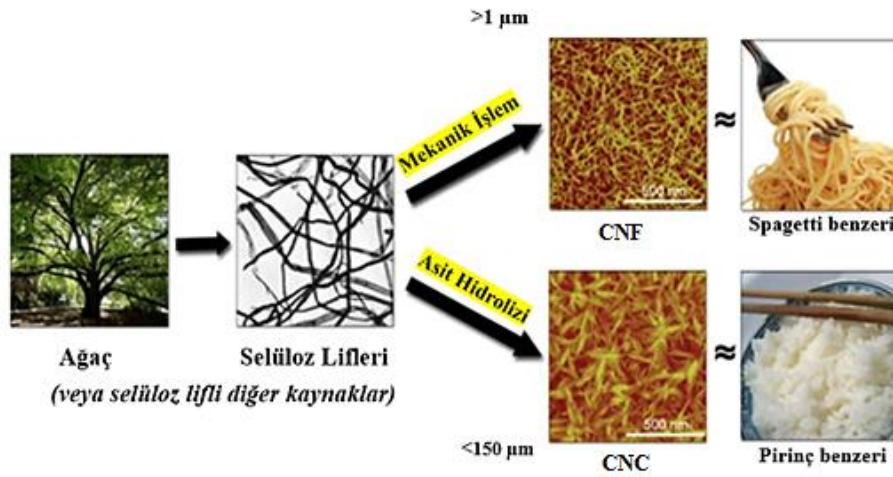
2.3.5. Selüloz ve nanoselüloz esaslı yapıştırıcılar

Selüloz, dünya üzerinde en çok bulunan biyopolimer olarak bilinmektedir (Abushammala ve Mao, 2019). Bitki hücre duvarının yaklaşık %35-50'sini oluşturan lignoselülozik malzemelerin ana bileşenidir. Yoğun hidroksil grupları ve güçlü hidrojen bağları nedeniyle selüloz yüksek mekanik ve termal özellikler göstermektedir (Phanthong vd., 2018; Dufresne, 2012). Bununla birlikte, biyolojik olarak parçalanabilir olmasından dolayı yeni nesil kompozit malzeme üretiminde iyi bir alternatiftir (Ribeiro vd., 2018). Selülozun yapıştırıcı özellikleri son zamanlarda çalışılan konulardan bir tanesidir. Sanandiya vd., (2018) yaptıkları çalışmada film benzeri yapıda yapıştırıcı malzeme üretiminde selüloz miktarının etkisini incelemiştir. Çalışmada kitosan matrisine 1:1, 1:2, 1:4, 1:6, 1:8 oranında selüloz takviyesi yapılmıştır. Geliştirilen film benzeri yapıştırıcı malzemenin maksimum mukavemete yapıştıktan 1 saat sonra ulaştığı, bu noktadan itibaren $9,3 \times 9,3$ mm'lik bir alanı kaplayan 21 mg kuru FLAM, $29,02 \pm 6,35$ kg'a eşdeğer yapışma gücüne sahiptir. Bu özelliklere 1:8 oranında selüloz takviyesinde ulaşıldığı rapor edilmiştir. Ağaç malzemenin yapısında bulunun hidrojen grupları ile güçlü bağlar kurulduğu belirtilmiştir.



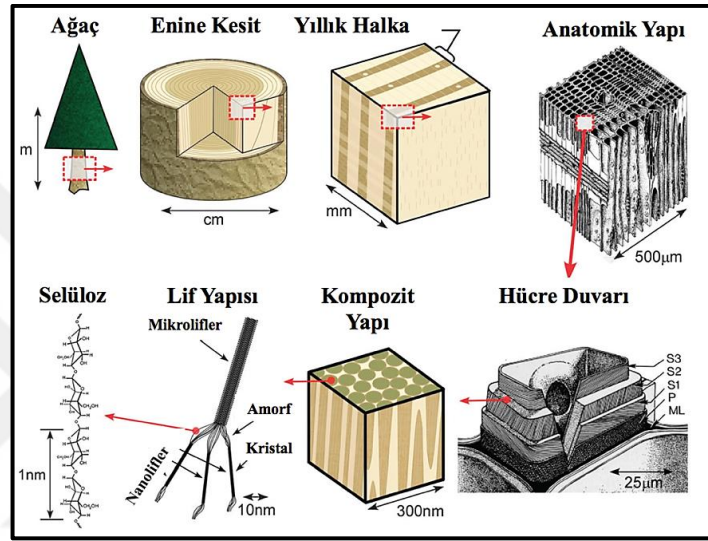
Şekil 2.5. Odunda selülozun gösterimi (Biermann, 1993)

Nanoselüloz, selülozdan çeşitli yöntemlerle boyutlarından en az birinin nano ölçekte olduğu selülozdan izole edilen bir malzemedir (Ribeiro vd., 2019). Genel olarak, selüloz nanolifleri (CNF), selüloz nanokristalleri (CNC) ve bakteriyel nanoselüloz (BC) dahil olmak üzere üç çeşittir. Bu türlerin kısaltmaları ve adlandırmaları bazı çalışmalarda farklı olarak belirtilmiştir. Yapılan çalışmalarda elde edilen türler, ürünün boyutuna (nano, micro), üretim yöntemine ve kaynağına (bitki, alg, bakteri gibi) göre isimlendirilmektedir. Elde edilen her tanecik tipi birbirinden farklı olmakla birlikte, karakteristik ölçülere, morfolojilere, kristallığe ve özelliklere sahiptir (Moon vd., 2010). Şekil 2.6’da CNF ve CNC ayrımı gösterilmiştir (Gray., 2014)



Şekil 2.6. CNF ve CNC görüntülemeleri

Genel olarak ayrıştırma tekniği olarak mekanik işlem ve asit hidrolizi kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bazı çalışmalarda ultrasonik (Chen vd.,2012) ve enzimatik (Meyabadi ve Dadashian, 2012) işlemler de temel ayrıştırma tekniği olarak kullanılmıştır. Ancak hangi teknik kullanılırsa kullanılsın, selülozun yani hammaddenin bazı ön işlemler uygulanması gerekmektedir. (Li vd., 2015). Şekil 2.7’de. Moon vd. (2010) yaptıkları derleme çalışmalarından referans gösterilerek düzenlenmiştir. Ağaç malzemeden başlayarak nanoselüloza indirgenen resme dönüştürülmüştür.



Şekil 2.7. Nanoselülozun boyutsal olarak gösterimi

Nanoselüloz normal selüloz liflerine göre daha yüksek bir yüzey alanına, kristallığe, daha iyi optik şeffaflığa, gelişmiş mekanik, termal ve bariyer özelliklerine sahiptir. Ayrıca nanoselüloz yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilir, biyoyumlu ve toksik bir malzeme değildir (Arrieta vd.,2016; Kim vd., 2019) Bu öne çıkan özellikler, nanoselülozun polimer nanokompozitlerde takviye için umut verici bir kaynak olmasını sağlamıştır (Ribeiro vd., 2019). Süspansiyon olarak üretilmiş olan nanoselüloz liflerin morfolojisi incelendiğinde çaplarının 10 nm ve 200 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Daha açıklayıcı bir şekilde; nanoselüloz lif çapları ortalama insan saçı kalınlığından 5- 10 bin kat daha küçüktür (Fahma vd., 2021).

Nanoselülozun takviye olarak kullanılmasıyla hafif, şeffaf, yüksek mekanik ve termal özelliklere sahip nanokompozit malzemeler üretilebileceği bilimsel çalışmalarda rapor edilmiştir (Dufresne vd., 2012; Abdul Khalil vd., 2012; Abitbol vd., 2016).

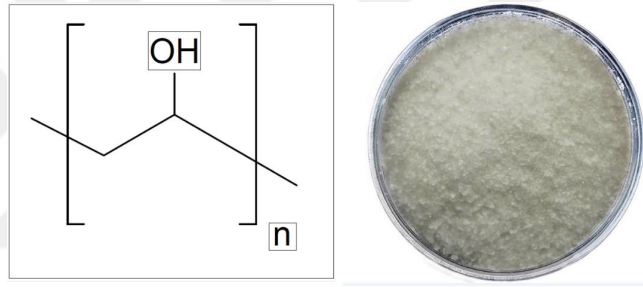
Nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi, polimer matrisi ile moleküller arası ve molekül içi güçlü hidrojen bağlarının varlığından kaynaklanmaktadır (Luong vd., 2013). Nanokompozitlerin çekme mukavemeti ve Young modülü nanoselüloz ilavesi ile belli bir değere kadar artırılabilir. Ancak nanoselülozun daha fazla eklenmesi, nanokompozitlerin mekanik özelliklerini azaltacak topaklaşmaya neden olmaktadır (Mondal, 2017). Bununla birlikte, nanoselüloz ile polimer matris arasında güçlü hidrojen bağlarının oluşması nanokompozitin termal özelliklerini geliştirebilmektedir. Nanoselüloz ilavesi aynı zamanda nanokompozitin bariyer özelliklerini de arttırmaktadır. Nanoselüloz polimer matrisinde iyi bir şekilde dağıldığında, nanoselüloz ve polimer matrisi arasında güçlü bir ara yüzey etkileşimi oluşmaktadır, böylece zincir segmental hareketliliği basit bir hale dönüşerek ve penetrant difüzyonu azalmaktadır (Dufresne, 2013). Çeşitli çalışmalarda ahşap kompozit levhaların üretiminde veya ahşap yüzeylerin birleştirmesinde kullanılan yapıştırıcılarda takviye olarak nanoselüloz kullanılmıştır. Burada, yapışma sisteminin mekanik ve fiziksel özelliklerinde iyileştirme, yapıştırıcıların formaldehit emisyonlarında ise azalma gözlemlenmiştir. Çalışmalarda tutkal içerisine selüloz nanokristallerinin (CNC) eklenmesi yüzdesinin artmasıyla birlikte viskozitede değişiklik gözlemlenmiştir (Hakkarainen vd., 2016). J. Cui vd., (2014) tanen bazlı yonga levhaların NS ile performansının artırılmasını araştırmak için bir çalışma gerçekleştirmiştir. %2 oranında NS eklenmesiyle bağlanma kuvveti ve viskozitenin arttığı gözlemlenmiştir. Ahşap panellerin kalınlığına şişme değerleri etkilenmezken, reçinelerin elastiklik modülü ve kopma modülü de önemli ölçüde artmıştır.

Nanoselüloz polimerin doğal ve organik olmasının yanı sıra birçok performans avantajları da bulunmaktadır. Yoğunluklarının az olmasına rağmen gösterdikleri yüksek direnç birçok malzemeye nazaran geniş kullanım alanlarında kullanılmasına yardımcı olmaktadır. Çelikten birkaç kat hafif olması ve çelik kadar yüksek mekanik özellikler gösterebilme yetisi birçok araştırmacı tarafından dikkat çekmiştir (Lee vd., 2014). Mekanik özelliklerinin yanı sıra stabil termal özellikler sağlaması da nanoselüloz polimerinin diğer malzemelere karşı gösterdiği başka bir avantajdır. Önceki çalışmalarda incelenen CNC ve CNF'lerin ısıl bozunma sıcaklıkları 250°C-350°C arasında bulunmuştur (Rebouillat ve Pla, 2013). Tüm bu avantajlarına rağmen nanoselülozun da doğası gereği sahip olduğu bazı dezavantajlar bulunmaktadır. Ağaç

malzemeden yapılması dolayısı ile hidrofilik (suyu sever) karaktere sahip olan nanoselüloz aynı zamanda da yanabilen bir malzemedir. Araştırmacılar bu dezavantajlara çözümler üretmiş ve yangına, suya dayanaklı nanoselüloz malzemeler üretmişlerdir.

2.3.6. Polivinil alkol (PVA) esaslı biyo-yapıştırıcılar

Polivinil Alkol büyük miktarlarda hidroksil grupları içeren, suda çözünabilen bir malzemedir. PVA, düşük maliyet, toksik olmama, biyo uyumluluk, yüksek dayanıklılık ve kimyasal stabilite gibi birçok avantaja sahip olduğundan yaygın olarak uygulanmaktadır (Khoo ve Ting, 2001; Kao vd., 2009). PVA son derece hidrofiliktir, toksik olmayan, yapıştırma özelliğine sahip ve mükemmel film oluşturma özelliğiyle biyolojik olarak uyumludur.



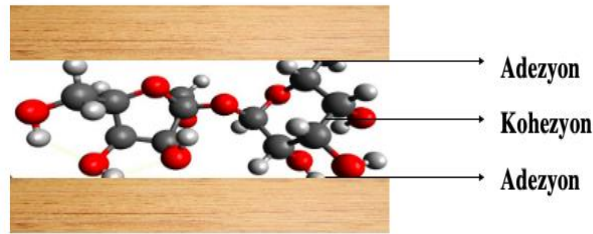
Şekil 2.8. PVA görünümü

PVA filmleri iyi mekanik dayanıma, uzun süreli termal ve pH stabilitesine sahiptir. PVA'nın bu özellikleri tıbbi ve farmasötik uygulama alanlarında kullanılmasına yol açmıştır. Çapraz bağlı PVA membranları iyi şişme özelliği gösterir ve ilaç salınımının sürdürülmesinde de faydalıdır (Gholap vd., 2004). Lamaming vd., (2019) modifiye edilmiş nişasta ve PVA karışımından elde edilen tutkalın yonga levha üretiminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre elde edilen yapıştırıcının yonga levha üretiminde kullanılabilecek karaktere sahip olduğu belirtilmiştir. Polivinil alkolün modifiye nişasta ile karıştırılması, modifiye nişastanın viskozitesini azaltır ve modifiye nişastanın katı içeriğini artırmıştır. Polivinil alkol ile karıştırılmış modifiye nişasta ile birleştirilmiş yonga levha, modifiye nişasta ile birleştirilmiş panellere kıyasla kopma modülü (16,9 MPa), elastikiyet modülü (3,16 GPa) ve iç bağ mukavemeti (0,54 MPa) açısından daha iyi mekanik özellikler göstermiştir.

2.4. Yapışma Teorisi

2.4.1. Adezyon ve kohezyon

Adezyon, farklı parçacıkların veya yüzeylerin birbirine bağlanma eğilimidir. Yapışmadan sorumlu olan moleküller arasındaki iç kuvvetler kimyasal, ayrık bağlanma ve yayılmalı şekilde bağlanmaktadır. Bu moleküller arası kuvvetler kümülatif bağlanma oluşturur ve ortaya çıkan bazı mekanik etkileri beraberinde getirmektedir. Kohezyon kuvveti benzer moleküllerin birbirine yapışma eğilimini ifade etmektedir. Bu moleküller karşılıklı olarak birbirini çekim kuvveti uygulamaktadır. Moleküllerin şekli ve yapısından kaynaklanan yapışma kuvveti, moleküller birbirine yaklaştığında yörüngedeki elektronların dağılımını düzensiz hale getirerek su damlası gibi mikroskobik bir yapıyı koruyabilen elektriksiz çekim yaratmaktadır. Yapışma ve yapışma için zincir bağlantı analojisi Şekil 2.9'da gösterilmektedir. Yapışkan ve yapışma tanımı, yapıştırıcıyı alt tabakayla (yapışma) ve yapıştırıcıyı kendi kendisiyle (yapışma) bir arada tutan kuvvetleri ifade eder. Bu kuvvetler kimyasal ve moleküler arası kuvvetlerdir (Ülker, 2016).



Şekil 2.9. Adezyon ve kohezyon bağlarının gösterilmesi

Yapışma, yapıştırıcının iki ahşap yüzeyi bir arada tutma kabiliyetini kontrol eden hem mekanik hem de kimyasal faktörleri içermektedir. Ahşap gözenekli bir yapıda olduğundan, yapışmanın bir faktörü mekanik bağlanmadır. Etkili mekanik bağlanma, bir yapıştırıcı yüzeydeki hasarlı liflerin ötesine geçerek sağlam ahşabın iki ila altı hücre derinliğine nüfuz ettiğinde gerçekleşir. Hücre duvarı mikro yapısına daha fazla nüfuz etmek, mekanik bağlanmayı ve yapıştırıcının ahşapla temas ettiği yüzey alanını arttırmaktadır. Birçok yapıştırıcı ile en dayanıklı, suya dirençli bağlar, yapıştırıcı hücre boşluklarına derinlemesine aktığında ve hücre duvarlarının içine sızdığında gerçekleşmektedir. Güçlü bir bağlanmanın kanıtı olarak, ahşaptan kopmaların

gerçekleşmesi ve yapışma mukavemetinin masif ahşabın mukavemetine eşit olması gerekmektedir (Frihart ve Hunt, 2010).

Yapıştırıcı ve ahşap molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri yapışmaya büyük ölçüde katkıda bulunmaktadır. Kovalent bağlar yapıştırıcı ve ahşap arasındaki kimyasal bağlar, bazı yapıştırıcılarda makul görünse de bunların yapıştırıcı bağlarının gücüne katkıda bulunduğu dair hiçbir kanıt yoktur. Bununla birlikte, Van der Waal kuvvetleri, dipol-dipol kuvvetleri ve hidrojen bağı gibi moleküller arası kuvvetler o kadar sık meydana gelmektedir, Özellikle yapıştırıcının ahşap ile yüksek temas alanı göz önüne alındığında, bağ mukavemeti için çok önemli rol almaktadırlar (Frihart ve Hunt, 2010).

Maksimum yapıştırma mukavemeti için, sıvı yapıştırıcı ahşap yüzeyini "ıslatmalı", ahşabın üzerinden akmalı ve ahşaba nüfuz etmelidir. Yapıştırıcı ve ahşap arasında en iyi mekanik kenetlenmeyi ve moleküller arası çekimi sağlamak için yapıştırıcı molekülleri ahşap molekülleriyle doğrudan temas etmelidir. Ahşap yüzeyler pürüzsüz ve düz görünebilir, ancak mikroskobik incelemede gevşek lifler ve diğer kalıntılarla dolu kısımlar görülmektedir. Bu tür yüzey koşulları, yapıştırıcı tarafından tamamen ıslatılmayı önleyen ve yapıştırıcı kürlendiğinde stres konsantrasyonlarına neden olan hava ceplerine ve blok yaşlarına neden olur. Buna ek olarak, ahşabın farklı özellikleri (lif açısı, doğal kusurlar ve ekstraktifler gibi) geniş ölçüde farklı yüzey enerjilerine, pürüzlülüğe ve kimyaya yol açmaktadır. Bu farklı yüzeyleri ıslatmanın veya tamamen kaplamanın yanı sıra, yapıştırıcıların ahşabın mikroskobik deliklerine veya kılcal yapısına akacak kadar akışkan olması gerekir. Basınç, sıvı yapıştırıcıyı yüzeyler üzerinde akmaya, hava bloklarını yerinden oynatmaya ve sağlam ahşaba nüfuz etmeye zorlayarak ıslanmayı arttırmaktadır. Yapıştırıcı katılaştığında yapıştırıcı bağı oluşur, ancak tam mukavemetin oluşması saatler ile günler sürebilir. Uygulanan yapıştırıcı üç mekanizmadan biri veya daha fazlası ile sıvıdan katıya dönüşür: (a) buharlaşma ve ahşaba difüzyon yoluyla yapıştırıcıdan çözücü kaybı, (b) erimiş yapıştırıcının soğuması veya (c) ısıtıldığında yumuşamaya direnç gösteren çapraz bağlı yapılara kimyasal polimerizasyon. Su, çoğu ahşap yapıştırıcısı için ortak bir taşıyıcı olduğundan, su kaybı ve kimyasal polimerizasyon genellikle aynı anda gerçekleşir (Frihart ve Hunt, 2010).

2.4.2. Yapışma direncini etkileyen faktörler

Yapışma direncini etkileyen faktörler yapıştırılacak malzemeye (ahşap), yapıştırıcı malzemeye (tutkal) ve pres parametrelerine yönelik olmak üzere üç başlık altında değerlendirilmektedir. Malzemeye yönelik faktörler başlıca odunun yapısı, yüzey morfolojisidir. Yapıştırıcı malzemeye yönelik olan faktörler açık zaman, yayılma hızı, viskozite, pH değeri, dinlendirilme süresi ve tüketilme süresidir. Prese yönelik faktörler ise basınç miktarı ve süresidir.

Odun yapısı incelendiğinde dağınık trahelere sahip olanlar halkalı trahelilere göre farklı yapışma özelliklerine sahiptir. Tekstür olarak adlandırılan ilkbahar ve yaz odunlarının yıllık halka içindeki bulunma oranı ile oluşan diri ve öz odun miktarı yapışma özelliklerine doğrudan etki etmektedir. Diğer taraftan tutkallanma diri odun ve ilkbahar odununda genellikle daha kolay, odun yoğunluğu arttıkça daha zor olmaktadır (Chung, 1968).

Yüksek yoğunluklu odunların yapıştırılması çeşitli nedenlerden dolayı zordur. Daha kalın hücre duvarları ve daha küçük çaplı hücre boşlukları nedeniyle, yapıştırıcılar ahşabın içine kolayca nüfuz edemez ve mekanik bağlanmayı iki hücreden daha az derinlikle sınırlar. Ahşap yüzeyler ve yapıştırıcı arasında temas sağlamak için daha güçlü, daha sert, yüksek yoğunluklu ahşabı sıkıştırmak için çok daha fazla basınç gerekmektedir. Yapıştırıcıların kürlenmesini engelleyebilecek daha yüksek ekstraktif konsantrasyonu, özellikle meşe ve geniş yapraklı gibi yüksek yoğunluklu türlerde yaygındır. Bu tür odunlarda yapışma diğer odunlara göre daha zordur (Frihart ve Hunt, 2010). Son olarak, yüksek yoğunluklu ahşaplar düşük yoğunluklu ahşaplara göre nem değişikliklerinde daha fazla genişleme ve daralma eğilimindedir.

Ağaç malzemedeki nem, yapıştırıcıdaki su ile birleştiğinde su bazlı ahşap yapıştırıcılarının ıslanmasını, akışını, penetrasyonunu ve kürlenmesini büyük ölçüde etkilemektedir. Genel olarak, optimum yapışma özellikleri ahşap %6 ila %14 nem içeriğine sahip olduğunda ortaya çıkmaktadır (Frihart ve Hunt, 2010). Özel formülasyonlar genellikle bu aralığın dışında kullanılır. Sulu yapıştırıcılar %6 nem içeriğinin altında ahşaba uygulandığında kuruma eğilimi gösterir. Ahşap, yapıştırıcıdaki suyu o kadar hızlı emer ki, yüksek basınç altında bile yapıştırıcı akışı ve ahşaba nüfuz etmesi büyük ölçüde engellenir. Ahşap %3 nem içeriğinin altında

geçici olarak ıslanmaya direnç gösterecek kadar kuruyabilmektedir (Frihart ve Hunt, 2010).

Yüzey yapısı ve düzgünlüğü yapışmayı etkileyen önemli faktörlerden biridir. Yüzeylerde ezilme, yanma, dalgalanma, makine izi, pürüz vb. işleme kusurları yapışmayı zorlaştırmaktadır. Bununla birlikte yüzeylerde bulunan yan bileşikler (toz, talaş artıkları) ve yağlanma gibi durumlar gibi yapışmayı olumsuz etkilemektedir. (Duran, 2005).

Prese yönelik faktörler incelediğinde basınç kuvveti ve süresi önemli iki faktör olarak değerlendirilmektedir. Yapıştırıcı-ahşap birleşimine press uygulamak, yapıştırıcı ve yüzey arasındaki moleküler seviyedeki teması kolaylaştıran bir etmendir. Bununla beraber kürlenme sürecinde birleşimin bir arada kalmasını sağlamaktadır. En uygun pres zamanı sıcaklığa, yapıştırıcının kimyasına ve ağaç türüne göre değişmektedir (Frihart vd., 2010). Presleme işlemi iyi bir adezyonun sağlanabilmesi için gereklidir. Uygulanan tutkalın hücre boşluklarına akmasını ve en önemlisi sertleşme sağlanana kadar birleştirilecek yüzeyin sabit tutulmasını sağlamaktadır. Pres basıncı, kullanılan ağaç malzemenin türüne ve yüzey yapısına göre değişiklik göstermektedir. Burada, yumuşak ağaçlarda $0,8-1 \text{ N/mm}^2$ sert ağaçlarda $0,2 - 1,6 \text{ N/mm}^2$ arasında olması tavsiye edilmektedir. Soğuk preslemede uygulanan pres süresi, tutkal türüne ve ortamın sıcaklığına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Sıcak preslemede ise tutkalın türünden başka, sıcaklık ve parça kalınlığı da presleme süresini etkilemektedir (Bozkurt ve Göker, 1986).

Yapışma direncini etkileyen faktörlerden birisi de yapıştırıcı yani tutkal ile ilgili faktörlerdir. Bunlar, tutkalın kimyasal yapısı ve buna bağlı olarak türü, tutkal karışım formülü ve yüzeylere uygulanan tutkal miktarı (yayılma hızı) ve uygulama biçimidir (Çolakoglu, 1998). Tutkalın viskozitesi kohezyon ve adezyonu doğrudan etkileyen, istenilen doğru ve dirençli bir birleşmenin olmasını belirleyen önemli bir etkidir. İyi bir tutkalı yüzeyde ince bir film oluşturacak şekilde yüzeyi ıslatmalıdır. Yapıştırıcıların yayılma hızı genellikle üretici firma tarafından belirlenmektedir. Bu miktar tutkalın türüne göre değişiklik göstermektedir. Yayılma hızı, birim alana uygulanan yapıştırıcı miktarını (g/m^2) ifade etmektedir. Addis vd., (2020) yaptıkları çalışmada yayılma hızı ile yapışma mukavemeti ilişkisini incelemiştir. Çalışmada 150-600 g/m^2 yayılma hızına sahip deney örneklerinin yapışma mukavemetleri

incelenmiştir. 450 g/m² değerinden sonraki artışların yapışma mukavemetini büyük oranda etkilemediği anlaşılmıştır. Deney sonucuna göre üretilen tutkalın yayılma hızı 300-450 g/m² olarak önerilmiştir.

Açık zaman, yapıştırıcının malzemeye uygulandığı andan itibaren iyi bir yapışma sağlanana kadar geçen süre açık zaman olarak adlandırılmaktadır. Addis vd., (2020) yaptıkları çalışmada açık zaman süresinin yapışma mukavemeti ilişkisini inceleyerek, optimum açık zamanı belirlemiştir. Çalışmada üretilen yapıştırıcının açık zaman süresi arttığında yapışma mukavemetinin azaldığı belirtilmiştir. Tutkalın pH değeri de yapışmayı etkilemektedir. Asitler, tanenli ahşapları renklendirip boyamaktadır. Bu yüzden tutkalların asit etkili olması istenmez. Baz etkili tutkallar ise doğrudan renk koyulaşmasına neden olmaktadır. Özetle tutkalın ne asidik ne de bazik olması istenmektedir.

Dinlendirilme süresi tutkala bağlı olan faktörlerden biridir. Bazı tutkallar katkı maddeleri ile karıştırıldıktan sonra, ahşap yüzeylere uygulamadan önce kısa bir süre bekletilmelidir. Dinlendirilen tutkal karışımı homojen, kendi molekülleri arasında uyumlu bir sıvı özelliğine sahip olur. Uygulanacağı yüzeylere kolaylıkla sürülmektedir. (Çelik ve Topçu, 2003).

Tutkalın tüketilme süresi tutkal çözeltisinin kullanıma hazır olduğu an ile özelliklerini kaybetmeye başladığı an arasında geçen zamandır. Bekletilen tutkal çevresel şartların etkisiyle kimyasal özelliklerini kaybetmektedir. Tutkal bu duruma gelmeden kullanılmalıdır (Malkoçoğlu, 1994).

2.5. Ticari Yapıştırıcılar

Ağaç işleri endüstrisinde direnç kaynağı olarak sentetik reçinelerden üretilen yapıştırıcılar “terminolojik ismiyle tutkallar” sıvı formundadır. Tutkallar, termoset ve termoplastik olmak üzere iki başlık altında sınıflandırılır. Bunların tanımlanmasında fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri önem taşımaktadır. Bu tutkalların uygulanma öncesinde, anında ve sonrasında çeşitli problemler ile karşılaşmaktadır. Tutkal üretiminde geçmişte kazein, kan albümin gibi protein esaslı yapılar kullanılırken, daha sonra bunların yerini sentetik reçineler almıştır. Sentetik reçinelerin, çeşitli avantajları

olmasına rağmen petrol esaslı maddelerden üretilmesi, yapısında uçucu organik bileşiklerin bulunması sahip olduğu önemli dezavantajlar arasında yer almaktadır (Tenorio-Alfonso vd., 2017). Örneğin, ahşap esaslı levha ve kontrplak üretiminde kullanılan reçineler (Üre Formaldehit, Fenol Formaldehit gibi) çoğunlukla yenilenemeyen petrokimyasal kaynaklara dayanmaktadır (Addis vd., 2020; Solt vd., 2019; Liu vd Li, 2007). Bu yapıştırıcılar formaldehit ve uçucu organik bileşikler gibi toksik kimyasallardan üretilmektedir (Cunha ve Matos, 2010; Moya vd., 2015).

2.5.1. Termoset tutkallar

2.5.1.1. Üre formaldehit tutkalı

Üre formaldehit tutkalları veya reçineleri yonga levha ve kontrplak üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. UF reçinesi, uygun üre ve formaldehitin 115°C'de 5 saat ısıtılmasıyla üretilmektedir. Genellikle yüksek kaliteli tutkal üretimi sırasında E3 formaldehit emisyonları ortaya çıkmaktadır. UF reçinesi, farklı tip ve miktarlarda katalizör kullanılarak sıcak presleme veya oda sıcaklığında kürlendirme için formüle edilmektedir. UF reçineleri çeşitli düşük maliyetli genişleticiler veya dolgu maddeleri ile uyumludur, dolayısıyla hem kalite hem de maliyet açısından farklılıklara izin vermektedir. Yaklaşık yüzde 40-70 oranında katı içerikli olarak piyasada bulunmaktadır (Selbo, 1975; Ülker, 2016).

UF reçinesinin çeşitli avantajlarına rağmen dezavantajları da bulunmaktadır. UF reçineleri özellikle düşük nem ve yüksek sıcaklıkta yüksek yapışma mukavemeti sergilememektedir. Bu nedenle yalnızca iç mekânda kullanıma uygundur. Sıcaklığın nem ile birleşimi, ürünlerdeki üre formaldehit ve melamin üre formaldehit yapıştırıcıların yapışkanlık özelliğini azaltmakta ve formaldehit gazı emisyonuna yol açmaktadır.

2.5.1.2. Melamin formaldehit tutkalı

Melamin-formaldehit tutkalı, melamin ve formaldehitin polikondensasyonundan elde edilmektedir. Formaldehit ile melamin arasındaki reaksiyonda melamin (2, 4, 6 - triamino-1, 3, 5-triazin), amin grubuna katılan farklı sayıda metil grubu içeren türevleri vermektedir. Metil gruplarının sayısı altıya kadar artabilmektedir. Yüksek

sıcaklıklarda metilen veya eter köprüleri üzerinden çapraz bağlanan suda çözünür metil melamin, formaldehit reçinesine dönüştürülmektedir.

MF reçineleri genellikle emprenye edilmiş dekor kağıdında, bariyer astarında korumada ve kaplamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca sert ağaçtan kraft kağıt emprenye kaplama ve kaplamalarının üretiminde de kullanılmaktadır. MUF reçine tutkalları mobilya pazarında toz halinde satılmaktadır. MUF yapıştırıcıları su ile karıştırılarak hazırlanır veya MUF sertleştirici ile kullanılmaktadır. MUF yapıştırıcının rengi neredeyse beyazdır ancak dolgu maddesinin eklenmesi genellikle onlara üre reçinelerine benzer açık ten rengi bir renk vermektedir. MUF reçineleri, UF reçinelerinden önemli ölçüde daha pahalıdır. (Selbo, 1975; Kardashov, 1973; Ülker, 2016).

2.5.1.3. Fenol formaldehit tutkalı

Fenolün bir asit katalizör ortamında formaldehit ile reaksiyonunu ile üretilmektedir. Reaksiyonda formaldehitfenol mol oran 0.8:1 ile 1:1 arasındadır. Böylece iyi sertleşen tutkal üretmek mümkün olmaktadır. Son toz haline %15 oranında hegzametilentetramin eklenmektedir. Pres sırasında sıcaklık etkisiyle erimekte, amonyak ve formaldehite parçalanmaktadır. Kontrplak, lif levha ve glulam üretiminde fenol formaldehit tutkalı kullanılmaktadır. Fenol Formaldehit tutkalının bağ direnci yüksektir ve yüksek sıcaklıklarda rutubet karşısındaki bozulma oranı UF tutkalı ile karşılaştırıldığında çok daha azdır. Reçine maliyeti yüksektir. UF reçinelerinden yaklaşık 2-3 kat daha yüksektir (Pizzi, 1983).

2.5.2. Termoplastik Tutkallar

2.5.2.1. Polivinil asetat tutkalı (PVAc)

Polivinil reçine emülsiyonları termoplastik olup, sıcaklık belirli bir seviyeye yükseltildiğinde yumuşamakta ve soğutulduğunda tekrar sertleşmektedir. PVA tutkalları kopolimer bazlıdır. PVA tutkalı buharlaşma veya suyun yapıştırıcı malzeme tarafından emilmesi yoluyla katılaşmaktadır. Katılaşma süresi nispeten kısadır

(yaklaşık 45 sn). PVAc tutkalları, Poliadiyon – Polimerizasyonu ile üretilen tutkallar olup, soğuk olarak uygulanan, termoplastik özellikli tutkallardır (Sayıl, 1996).

Piyasada plastik tutkal, beyaz tutkal, formika tutkalı vb. gibi değişik isimler altında adlandırılmaktadır. Kimyasal olarak, polivinil asetat su, kömür, kireç ve sirke asidinden kimyasal yollarla elde edilmektedir (Özçifçi, 2005).

PVAc tutkalları tek bileşen olarak D3, sertleştirici ile D4 normunda kullanılmaktadır. Yüzeylere uygulandıktan sonra çok hızlı bir şekilde kuruyarak ve yapışmaktadır. Sıcaklık da uygulanırsa, çok kısa pres süreleri elde güçlü yapışma yüzeyleri elde edilmektedir. D3 normunda PVAc tutkalı iç mekanlarda kısa zamanlı su veya su buharına maruz kalan veya rutubetli ortamlarda kullanılırken, D4 normunda PVAc tutkalı ise iç mekanlarda uzun zamanlı su veya su buharına maruz kalan veya rutubetli ortamlarda kullanılmaktadır. Ayrıca dış mekanlarda uygun bir yüzey koruma ile açık hava şartlarına maruz kalan ortamlarda da tercih edilmektedir. Uygulama alanı olarak, kaplamalar, plastik laminatlar ve kalın masif parçaların kenar bantlaması, montaj ve karkas tutkallama, kalas, kereste gibi malzemelerin, iğne yapraklı ağaç, yonga levha ve geniş yapraklı ağaçların bütün veya ek olarak yapıştırılmasında kullanılmaktadır (Ülker, 2016).

2.5.2.2. Hot-Melt tutkallar

Bu tip tutkallar %100 termoplastik yapıştırıcılar olup, oda sıcaklığında katı ve yapıştırma özelliği bulunmayan ancak eritmek suretiyle kullanması halinde süratle katılaşıp yapıştırılan tutkallardır (Huş, 1992). Sıcak eritmeli bugün için her ne kadar yapıştırmada fazla kullanım alanı bulmamakta ise de birçok özel nitelikler getirdiğinden kullanılmaları giderek artmaktadır. Sıcak eritmeli, etilen-vinil asetat polimerleri, termoplastik kauçuklar (blok kopolimerler) veya benzeri sentetik polimerler ile reçine benzeri termoplastik katkı maddelerinden oluşmaktadır. Sıcak eritmeli yapıştırma yüzeylerine erimiş olarak 121⁰C ile 232⁰C sürülmektedir. Bileşenleri en iyi yapıştırma kalitesi elde etmek üzere birkaç saniye içinde olgunlaştırılmalıdır. Yapıştırıcı termoplastik olduğundan soğutma ile katılaşmaktadır. Yapıştırıcı genellikle karşılıklı yüzeylerden sadece birine uygulanmaktadır. Basınç, çizgi ya da basınç silindirleri yardımı ile ve tutkallama hattının soğuyup yeterli koheziv kuvvet oluşturmaya için yeterli süre uygulanmaktadır. Sıcak eritmeli tutkallar modüler

veya portatif evlerde masa, tezgâh üstü kaplama kenarlarının yapıştırılması, çatı birleştirmelerinde sızdırmazlık ve yapıştırma maksatları için kullanılmaktadır (Ülker, 2016).

2.5.2.3. *Kontakt tutkalı*

Kontakt tutkalı genellikle uygun sıvılarda çözündürülerek elde edilen sentetik kauçuk esaslı bir tutkaldır. Tutkalın içerdiği akının buharlaşması sonucu tutkal kurumaktadır. Geniş yüzeylerin kontakt yapıştırıcı ile yapıştırılması zordur. Kontak tutkal yüzeye sürüldükten sonra bir süre bekletilerek havalandırılmaktadır. Bekleme süresi, tutkalın kimyasal yapısına bağlı olarak değişmektedir. Tutkal, fabrikanın önerisine uyularak kullanılmalıdır. Kimyasal yapısına ve kullanılma koşullarına uygun sıvılarda eritilen yapay kauçuk, çeşitli isimlerle piyasaya sürülmektedir. (Derby, Bally, Pattex vb.) Metal levhaların, yapay reçine plakalarının, plastik profillerin ahşaba yapıştırılmasında ve oturma mobilyalarının döşenmesi işlerinde kullanılmaktadır. Yonga levha kenarlarına plastik bantların ve kaplamaların yapıştırılmasında da kontak tutkaldan yararlanılmaktadır. Dekorasyon işlerinde, yerine montajlı işlerdeki eklenti parçaları kontak tutkalla yapıştırılmaktadır (Şanıvar ve Zorlu, 1980).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kitosan

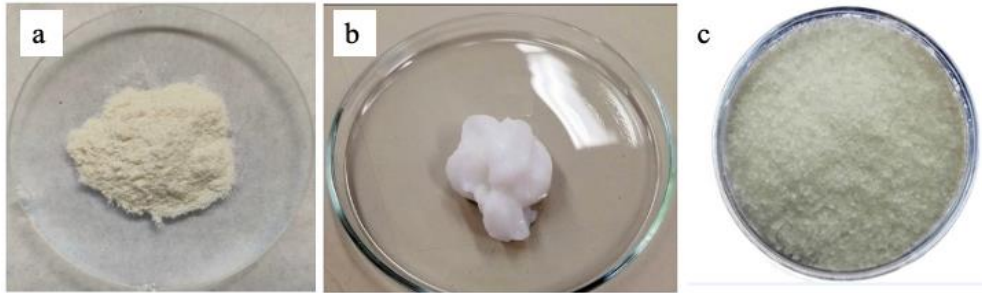
Tez çalışmasında yengeç kabuklarından sentezlenen toz halde düşük molekül ağırlıklı (CAS: 9012-76-4; 20-300 cps; 50000-190000 Da; Erime Noktası: 102,5°C) kitosan Sigma-Aldrich (Almanya) firmasında satın alma yoluyla temin edilmiştir (Şekil 3.1a).

3.1.2. Selüloz nanolif (CNF)

Tez çalışmasında odun hamurundan mekanik öğütme ile elde edilen hidrojel formunda %3 w/v lif oranına sahip selüloz nanolif (CNF) kullanılmıştır. CNF'lerin çapı yaklaşık 20 nm ve uzunluğu 1 mikrondur. CNF'ler İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesinde yer alan Nanoteknoloji laboratuvarlarından temin edilmiştir (Şekil 3.b).

3.1.3. Polivinil alkol $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$ (PVA)

Tez çalışmasında kullanılan Polivinil Alkol (Beyaz renkli, kokusuz, toz; alkoliz derecesi %87,66; viskozite 26,5cps; yoğunluk 1,19-1,31 g/cm³) Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Laboratuvarından temin edilmiştir (Şekil 3.1c).



Şekil 3.1. Düşük molekül ağırlıklı kitosan (a); %3 v/w CNF (b); PVA (c)

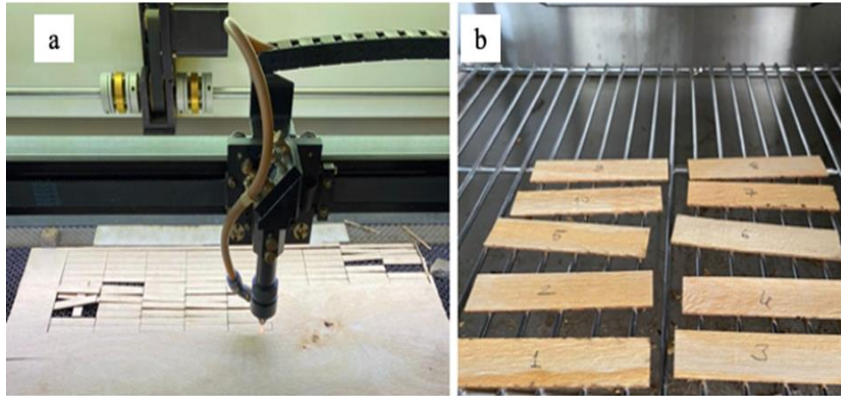
3.1.4. Ahşap malzemeler ve kimyasallar

Tez çalışmasında yer alan mekanik ve termal deneylerde 1,5 mm kayın kaplamalar kullanılmıştır. Sinop ili sanayi bölgesinde yer alan fabrikadan (Ayancık, Türkiye) rastgele satın alma yoluyla temin edilmiştir. Çekme-makaslama deneylerinde karşılaştırma amacıyla kullanılacak olan ticari DÜFA-PVAc beyaz ahşap tutkalı (Kimyasal Yapı: Vinil Asetat Homopolimeri pH 25 °C: 5,5- 6, Katı: % 52–56 Yoğunluk g/cm³ 25°C: 1,18 – 1,24 Viskozite 25°C: 25.000-50.000 Brookfield LVT-1(cps, 4/6) piyasadan satın alma yoluyla temin edilmiştir. Kitosanın çözünmesi için kullanılacak olan asetik asit (CH₃COOH) Sinop Üniversitesi Ayancık Meslek Yüksekokulu Tasarım Bölümü Laboratuvarı'ndan temin edilmiştir.

3.2. Metot

3.2.1. Ahşap deney örneklerinin hazırlanması

Çekme-makaslama testlerinde 80×20 mm ve dinamik mekanik ve termal analizlerde (DMTA) kullanılacak 50×10 mm ölçülerindeki kayın kaplamalar Sinop Üniversitesi Tasarım Bölümü Ahşap Atölyesinde yer alan lazer kesim makinesinde (Ayka Lazer Makine San.Tic.Ltd.Şti İstanbul-Türkiye) kesilerek hazırlanmıştır (Şekil 3.2a). Araştırma desenine göre hazırlanan kayın deney örnekleri iklimlendirme kabiniinde %65 bağıl nem ve 20±2 °C sıcaklıkta değişmez ağırlığa gelince kadar 24 saat boyunca (%12 higroskopik denge) bekletilmiştir.



Şekil 3.2. Deney örneklerinin deney ölçülerine göre lazer makinesinde kesilmesi (a); ve %65 bağıl nem ve 20±2’de kondisyonlanması (b)

3.2.1.1. Sandviç biyo-kompozit ve kayın deney örneklerinin hazırlanması

Dinamik mekanik ve termal analizlerde kullanılmak üzere $50 \times 10 \times 1,5$ mm ölçülerindeki kayın kaplamalar $50 \times 10 \times 0,1$ mm ölçülerinde kesilen (25 ± 2 mg) nanofilmler ile yapıştırılarak sandviç kompozitler üretilmiştir.

50×10 mm ölçülerindeki kayın kaplama yüzeyleri, hassas terazi üzerinde fırça ile sürme yöntemiyle 60 ± 2 mg su ile nemlendirildikten sonra 50×10 mm ölçülerinde kesilen nanofilmler yapışma yüzeyine yerleştirilmiştir. Daha sonra diğer yüzey ile kapatılarak 130 kg basınç altında oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir.

Buna ek olarak Sinop Üniversitesi Tasarım Bölümü Ahşap Uygulama Atölyesinde hazırlanan $50 \times 10 \times 3$ mm ölçülerinde masif kayın deney örneği 2. Kontrol grubu olarak eklenerek, nanofilm ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitler ile karşılaştırılmıştır.

3.3. Deney Tasarımı

CS/PVA karışım oranları ve CNF takviye miktarlarının literatüre uygun, karşılaştırılabilir olması amacıyla ilgili çalışmalar incelenmiş ve deney tasarımı oluşturulmuştur.

Sanandinya vd., (2018) ve Li vd., (2022) tarafından yapılan çalışmada kitosan ve selüloz birleşiminin film oluşturabilme kapasitesine sahip olması ve selülozik bileşenlere yapışma özelliği deneysel çalışmalarla belirlemiştir. Bununla birlikte, PVA yüksek miktarda hidroksil grupları içermektedir. PVA hidrofilik, toksik olmayan, yapıştırma ve film oluşturma özelliğiyle biyolojik olarak uyumludur (Zhifeng ve Kun, 2007).

Optimum bir yapışma için yapıştırıcı malzemenin ve yapıştırılan malzemenin polaritelerinin eşit olması gerekmektedir. Bu da yapıştırıcı ve yapıştırılan malzemelerin ikisinin de polar olması durumunda güçlü bir bağın elde edilebileceği anlamına gelmektedir (Zhifeng ve Kun, 2007). Bununla birlikte, yapıştırıcı üretiminde matris olarak polar bir polimer kullanıldığında, nanoselülozun (her iki malzemenin aynı hidrofilik doğasından dolayı) matris içinde dağılımı homojen olmaktadır

(Oksman vd., 2015). Tez çalışmasında biyo-kompozit nanofilm üretiminde matris olarak polar CS ve PVA polimerleri CNF ile takviye edilmiştir. Nanofilmlerin ahşap malzemede yer alan polar selüloz lifleri ile bağ oluşturması beklenmektedir.

Polimer nanokompozitler, matris fazı olarak polimerlerden ve dolgu/takviye fazı olarak da nanomateriyallerden oluşan malzemeler olarak tanımlanmaktadır (Mondal, 2017). Nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi, takviye ile polimer matrisin moleküller arası ve molekül içi güçlü hidrojen bağlarının varlığından kaynaklanmaktadır (Fahma vd., 2021; Luong vd., 2013).

Nanoselülozun polimerik matrise çok düşük konsantrasyonda bile takviye edilmesiyle, final nanokompozitlerin mekanik, termal ve bariyer özelliklerinin geliştirilebileceğini bildirilmiştir (Solikhin vd., 2018; Fahma vd., 2021). Burada oluşan hidrojen bağlarının yanı sıra, selüloz nanoliflerin yüksek en-boy oranı nanokompozitteki etkileşime katkıda bulunarak mekanik özellikleri iyileştirebilmektedir (Luong vd., 2013).

Diğer taraftan nanoselülozun fazla miktarlarda eklenmesi nanokompozitlerin mekanik özelliklerini azaltacak olan topaklanmaya neden olabilmektedir (Mondal, 2017).

Tez çalışmasında biyo-kompozit nanofilm üretiminde matris olarak polar CS ve PVA polimerleri polar CNF ile takviye edilmiştir. Matriste kullanılan polimer miktarına ve literatür çalışmaları göre takviye CNF takviye oranı belirlenmiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde toplam solüsyon ağırlığına göre maksimum %7, optimum %3 veya 5 oranında CNF takviyesi yapıldığı görülmüştür (Çizelge 3.1). %7 oranında CNF takviyesinin ise Espinosa vd., (2022) tarafından yapılan çalışmada PVA matrisi üzerinde topaklanma oluşturduğu belirtilmiştir.

Çizelge 3.1. Literatür çalışmalarında kullanılan CNF takviye oranları

Literatür	Matris	CNF Takviye Oranı
Lee vd., 2009	PVA	%1, 3 (<i>Optimum</i>) ve 5
Espinosa vd., 2022	PVA	%1, 3, 5 (<i>Optimum</i>) ve 7 (<i>Topaklanma mevcut</i>)
Ching vd., 2015	PVA/Nanosilican	%1, 3, 5 (<i>Optimum</i>) ve 7
Patel vd Joshi, 2022	PVA	%0, 1, 2 (<i>Optimum</i>) ve 5
Perumal vd., 2018	PVA/CS	%1, 3, ve %5 (<i>Optimum</i>)

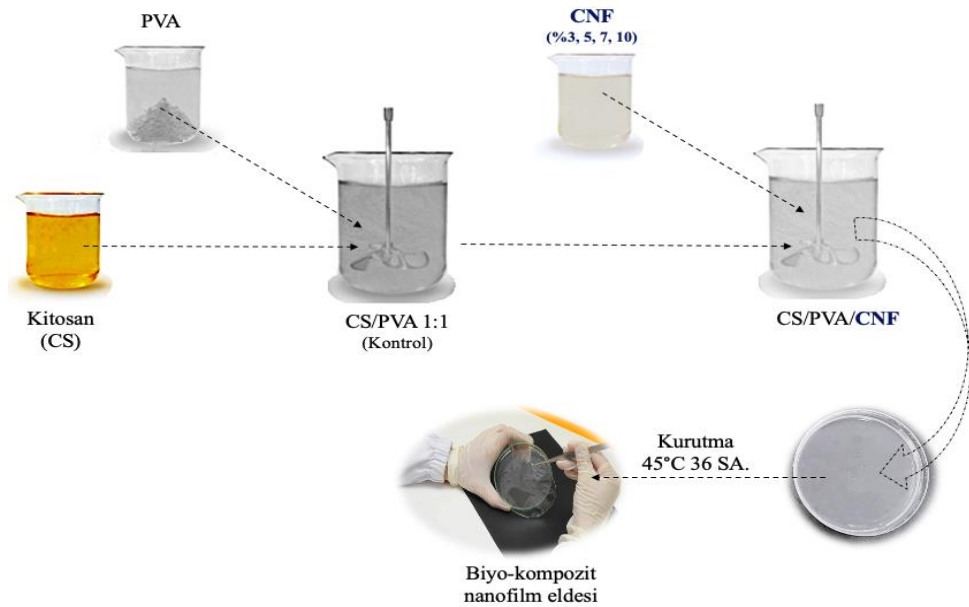
Bu bağlamda tez çalışmasında CS/PVA (Kontrol), CS/PVA/%3CNF, CS/PVA/%5CNF, CS/PVA/%7CNF ve CS/PVA/%8CNF çalışma grupları oluşturularak CNF takviyesinin CS/PVA filmlerin performans özelliklerine etkisi

incelenmiştir (Çizelge 3.2). Literatür çalışmaları CNF takviyesinin artırılması, biyo-kompozit malzemelerin performans özelliklerini lineer olarak geliştirmedeğini göstermektedir. Bu durumu tez çalışmasında da gösterebilmek amacıyla uç değer olarak CS/PVA%8CNF çalışma grubu oluşturulmuştur. Tez çalışmasında üretilen nanofilmlerin çeşitli fiziksel, morfolojik, termal, viskoelastik ve mekanik özellikleri kullanım alanına uygun olarak belirlenmiş ve analiz edilmiştir.

Çizelge 3.2. Deney tasarımı tablosu

Çalışma Grupları	PVA	PVA Solüsyon(Oran)	CS	CS Solüsyon(Oran)	CNF Hidrojel	CNF Solüsyon(Oran)
CS/PVA (Kontrol)	%1	1	%0,6	1	-	-
CS/PVA %3CNF	%1	1	%0,6	1	%3	1
CS/PVA %5CNF	%1	1	%0,6	1	%5	1
CS/PVA %7CNF	%1	1	%0,6	1	%7	1
CS/PVA %8CNF	%1	1	%0,6	1	%8	1

3.4. Biyo-yapıştırıcı Nanofilmlerin Hazırlanması



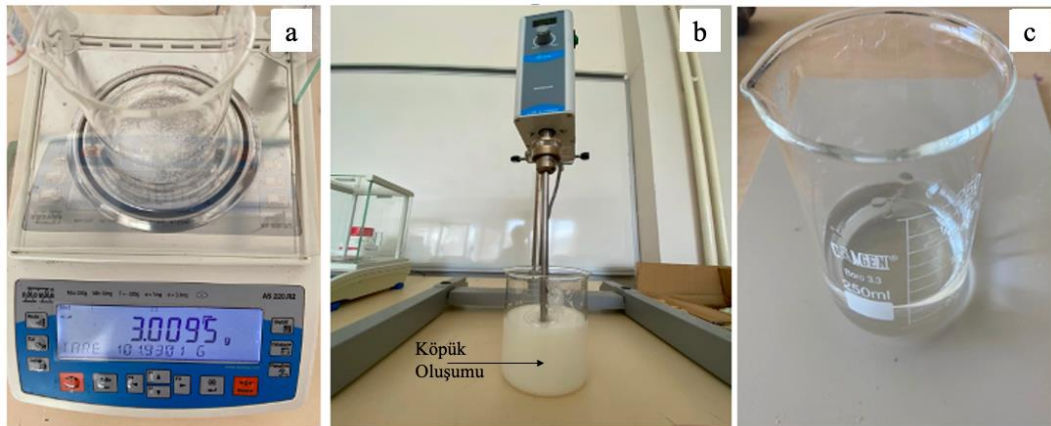
Şekil 3.3.CSPVA ve CNF takviyeli biyo-yapıştırıcı nanofilmlerin üretim aşamaları

Tez çalışmasında CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmeler döküm (solvent casting) yöntemiyle üretilmiştir. İlk olarak, kitosanın (CS) çözünmesi için ağırlıkça %2 asetik asit/saf su çözücüsü hazırlanmıştır. Ardından, 2 g kitosana 98 ml saf su ilave edilerek mekanik karıştırıcı ile 1000 rpm hızında 2 saat boyunca karıştırılarak çözündürülmüştür (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Kitosanın asidik asit ve saf su içerisinde çözündürülmesi

Ağırlıkça %3 PVA solüsyonu hazırlamak için 3 g PVA (Şekil 3.5a) ile 97 ml 80°C saf su 1000 rpm hızında 2 saat boyunca karıştırılarak (Şekil 3.5b) PVA solüsyonu (Şekil 3.5c) elde edilmiştir (Lee vd., 2009). Ardından, elde edilen CS ve PVA solüsyonları 1:1 oranında mekanik karıştırıcı ile 1000 rpm hızında 2 saat boyunca karıştırılmıştır (Şekil 3.6).

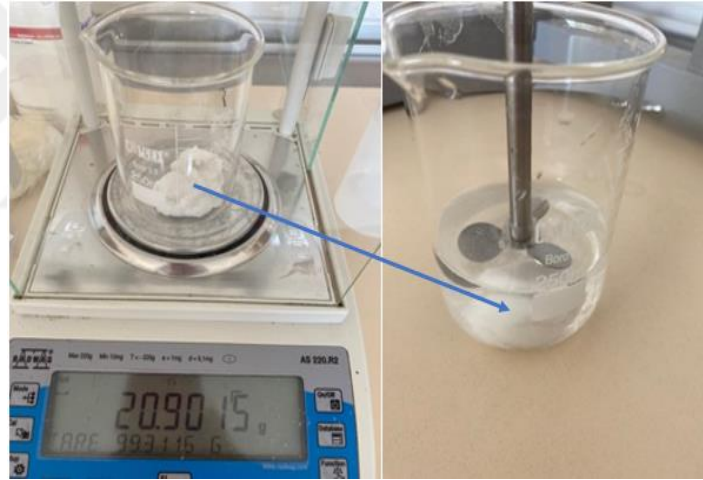


Şekil 3.5. PVA (a); PVA çözündürülmesi (b); %3 PVA solüsyonu (c)



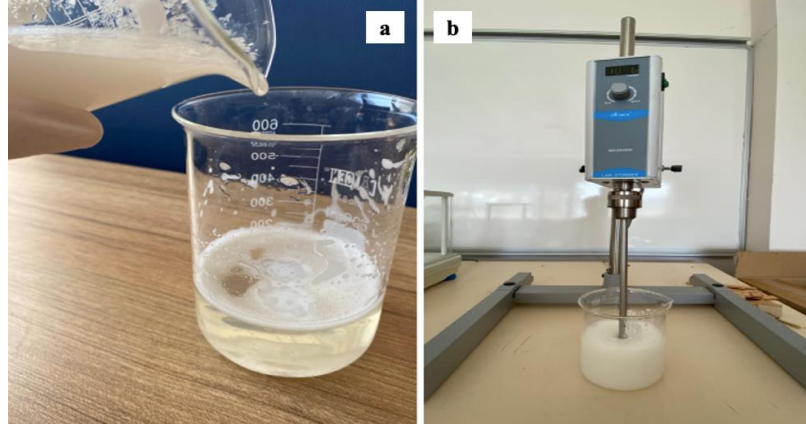
Şekil 3.6. CS ve PVA solüsyonlarının 1:1 oranında karıştırılması

Farklı oranlarda CNF'ler saf su içerisinde 1000 rpm hızında 2 saat boyunca karıştırılarak CNF solüsyonları hazırlanmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. CNF solüsyonunun hazırlanması

CNF takviyesi ağırlıkça %0 (Kontrol), %3, %5, %7 ve %8 oranlarında olacak şekilde CS/PVA karışımına takviye edilerek (Şekil 3.8a), 1000 rpm hızında 3 saat boyunca karıştırılmıştır (Şekil 3.8b).

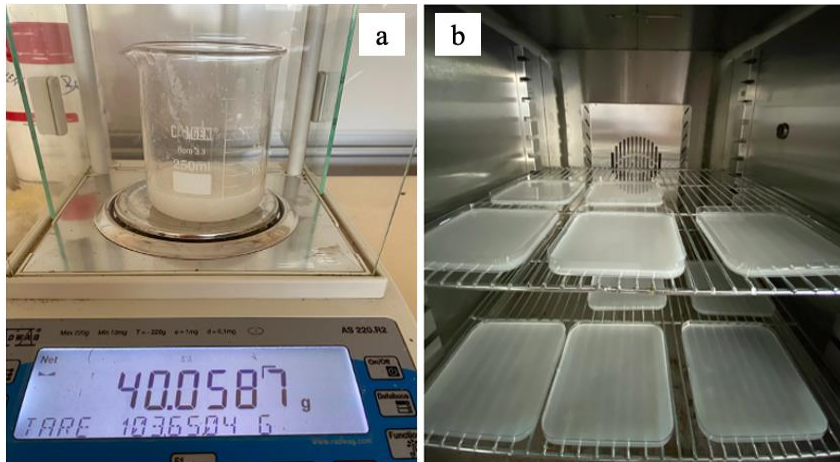


Şekil 3.8. CS/PVA solüsyonuna CNF takviyesi (a); CS/PVA/CNF solüsyonunun karıştırılması (b)



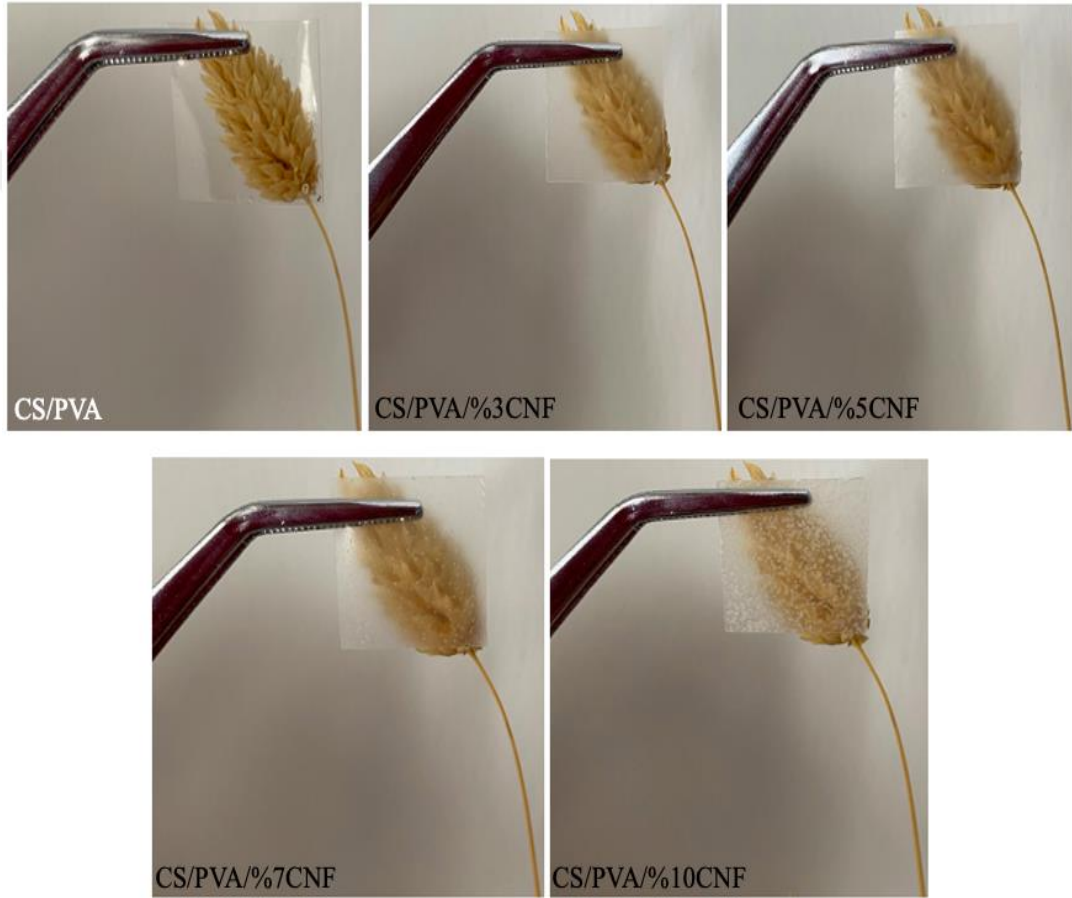
Şekil 3.9. CS/PVA/CNF final solüsyonu

Final solüsyonları üzerinde biriken köpükten arındırılarak, her bir 120x120 mm kare plastik petrilere 40 ml dökülerek (Şekil 3.10a) 45°C’de 36 saat boyunca etüvde bekletilmiştir (Şekil 3.10b).



Şekil 3.10. CS/PVA/CNF solüsyonu (a); CS/PVA/CNF solüsyonlarının kurutulması (b)

Şekil 3.11’de elde edilen CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmler incelendiğinde CS/PVA nanofilmlerin şeffaf bir görünüme sahip olduğu anlaşılmaktadır. CNF takviye oranı arttıkça CS/PVA nanofilmlerin şeffaflığı azalmıştır. %3CNF ve %5CNF takviyeli nanofilmler şeffaf-yarı şeffaf bir görünüm sergilerken liflerin düzgün ve homojen dağıldığı anlaşılmaktadır. %7CNF nanofilmlerde yarı şeffaf bir görünüm elde edilmiştir. %8CNF takviyeli nanofilmlerde ise topaklaşmaların olduğu bir yüzeylerinin düz pürüzsüz (CS/PVA benzeri), diğer yüzeyinin ise pürüzlü olduğu görülmüştür.



Şekil 3.11. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin görünüşü

3.5. Biyo-yapıştırıcı Nanofilmlerin Karakterizasyonu

3.5.1. Fiziksel özelliklerin belirlenmesi

3.5.1.1. Film kalınlıkları ve deney örneklerinin ölçülendirilmesi

Film kalınlığı ölçümleri İstanbul Üniversitesi-Cerrapaşa Orman Endüstri Mühendisliği Nanoteknoloji Laboratuvarlarında (İstanbul, Türkiye) gerçekleştirilmiştir. Film kalınlığı 0.001 hassasiyetli mikrometre kullanılarak ölçülmüştür. Her bir çalışma grubundan nanofilm ve sandviç panel örneğinin kalınlığını tespit etmek için 3 adet rastgele noktadan ölçüm alınmış ve ortalama değer kaydedilmiştir (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. Deney örneklerinin ölçülendirilmesi

3.5.1.2. Rutubet miktarı

Tez çalışmasında CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmler 12 x 12 cm ölçülerinde petrilere kurutulduktan sonra, standart ölçülere uygun olarak kesilmiştir. Deney örneği nanofilmler 65 ± 5 bağıl nem ve $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat boyunca değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilmiştir (Şekil 3.13). Son olarak rutubet miktarları ölçülmüştür. İlk olarak rutubetli ağırlıkları (M_r) ölçülmüştür. Ardından nanofilmler etüvde 80°C 'de 24 saat boyunca tam kuru hale gelinceye kadar kurutulmuştur.

Ağırlıklar 6 saat aralıklarla kontrol edilmiştir. Ön kontrollerde deney örneklerinin ortalama rutubet miktarı aşağıdaki formüle göre (3.1) ölçülmüştür.

$$r = \frac{M_r - M_r}{M_0} \times 100 \quad (3.1)$$

r= Rutubet miktarı

M_r=Rutubetli Ağırlık

M₀=Tam Kuru Ağırlık



Şekil 3.13. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin etüvde kondisyonlanması

3.5.1.3. Suda çözünürlük miktarları

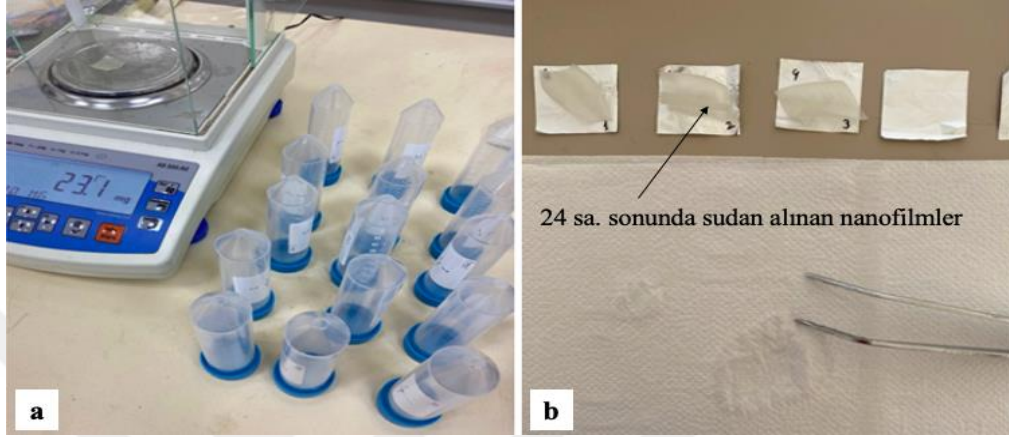
Deney örneği filmlerin suda çözünürlük miktarları Valizadeh vd., (2019) tarafından yapılan çalışmada yer alan yöntemle göre hesaplanmıştır. 2 cm x 2 cm boyutlarında kesilen deney örneği filmler 105 °C'deki etüvde 1 saat boyunca kurutulmuştur. Deney örnekleri kuruduktan sonra tartılarak ağırlıkları (M₀) kaydedilmiştir. Daha sonra deney örneği filmler 50 ml saf su içeren falkon tüplere yerleştirilmiş ve falkon tüpler 25°C'deki su banyosunda 24 saat boyunca bekletilmiştir (Şekil 3.14a). 24 saat sonunda falkon tüpten çıkarıldıktan sonra 105°C'deki etüvde kurutmaya bırakılmıştır (Şekil 3.14b). Kurutma sonucunda nanofilm deney örnekleri tartılarak ağırlıkları (M₁) kaydedilmiştir.

Suda çözünürlük miktarları aşağıdaki formüle göre (3.2) hesaplanmıştır.

$$\%SÇ = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100 \quad (3.2)$$

M_0 =İlk kuru film ağırlığı

M_1 =24 saat suda bekletilip kurutulan film ağırlığı



Şekil 3.14. Nanofilmlerin falkon tüplere yerleştirilmesi (a); 24 sa sonunda sudan alınan deney örneklerinin kurutmaya hazırlanması

3.5.1.4. Temas açısı

Temas açısı ıslanabilirlik derecesini ifade etmektedir. Katı yüzey ile temas eden sıvı belli bir açı oluşturmaktadır. Bu açının büyüklüğüne kohezyon ve adezyon kuvvetlerinin büyüklüğüne bağlıdır.

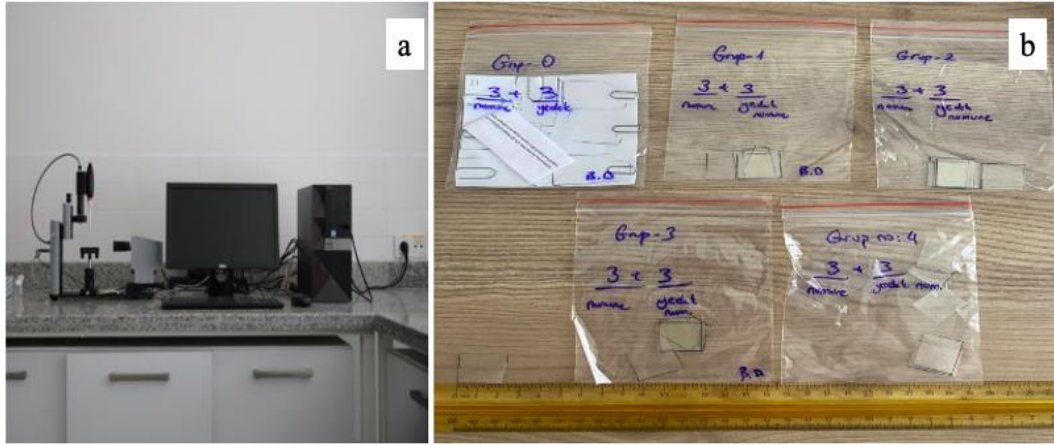
Temas açısı 90 dereceden büyükse; hidrofobik

Temas açısı 140 dereceden büyükse; süper hidrofobik

Temas açısı 90 dereceden düşükse; hidrofilik

Temas açısı 0 dereceye çok yakınsa; süper hidrofilik olarak değerlendirilmektedir (Devi ve Dutta, 2019).

Temas açıları ölçümleri Abdullah Gül Üniversitesi Nano Görüntüleme ve Analiz Laboratuvarı'nda (Kayseri, Türkiye) yer alan Biolin Scientific Attension Theta Lite marka cihaz kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 3.15a). Temas açıları su (Milli-Q) kullanılarak Sessile damla yöntemiyle ölçülmüştür. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Deney örneği filmler 2 x 2 cm ölçülerinde hazırlanmıştır (Şekil 3.15b).



Şekil 3.15. Deney çalışmalarında kullanılan temas açısı cihazı (a); deney örneği filmler (b)

3.5.2. Morfolojik özelliklerin belirlenmesi

3.5.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) Analizi

Tez çalışmasında üretilen biyo-kompozit nanofilmlerin yüzey morfolojisi, matris yapısı ve takviye CNF dağılımlarının görüntülenmesi, ayrıca çalışma gruplarının diğer özelliklerinin morfolojik yapıya bağlı olarak yorumlanabilmesi amacıyla SEM görüntüleri alınmıştır.

SEM analizleri Çukurova Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda (Adana, Türkiye) yer alan FEI- Quanta 650 Field Emission SEM marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.16). Deney örneği filmler Au (altın) tozuyla kaplandıktan sonra 15 kV akselerasyon voltajı uygulanarak görüntüler ekrana yansıtılmıştır. Deney örneği filmlerin 500x, 5.000x ve 10.000x büyütme görüntüleri alınmıştır.



Şekil 3.16. SEM cihazı görüntüsü

3.5.2.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FTIR)

Tez çalıştırmasında geliştirilen deney örneği filmlerin kimyasal bağ oluşumlarının tespiti için Numunelerin Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FTIR) analizleri, Çukurova Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda (Adana, Türkiye) yer alan FT-IR 6700 Jasco model cihaz (Şekil 3.17) ile gerçekleştirilmiştir. Film numuneleri elmas kristal üzerine yerleştirilmiş, 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığının taranmasıyla spektrumlar kaydedilmiş ve kimyasal etkileşimler incelenmiştir. Her çalışma grubundan 0.5 x 0.5 cm ölçülerinde deney örnekleri hazırlanmıştır.



Şekil 3.17. FTIR cihazı görüntüsü

3.5.3. Termal özelliklerin belirlenmesi

3.5.3.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetri, malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımlarının belirlenmesinde kullanılan bir analizdir.

Tez çalışmasında analizler İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Nanoteknoloji Laboratuvarı & Termal Analiz Laboratuvarı'nda (İstanbul, Türkiye) yer alan Hitachi (Japan) marka TG/DTA cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.18). TGA analizi için 5 mg deney örneği parçacıkları, azot atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızında 30°C'den 800°C'ye kadar ısıtılmıştır. Analiz sonrasında çalışma gruplarının TGA eğrileri ve

elde edilen birim sıcaklık başına kütle kaybının türevini gösteren DTG eğrileri oluşturulmuştur.

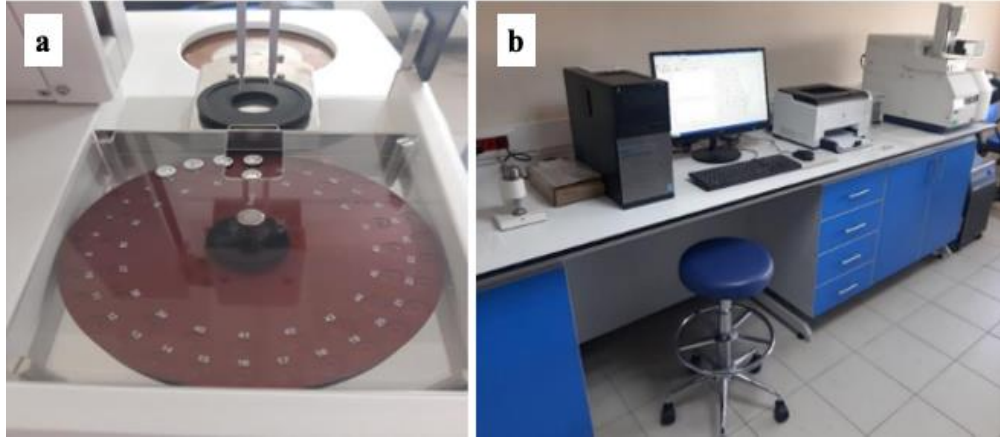


Şekil 3.18. Deney örneği filmlerin ağırlık tartımları (a) deneylerde kullanılan TGA cihazı (b)

3.5.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi

DSC bir malzemenin ısı kapasitesinin (C_p) sıcaklıkla nasıl değiştiğini inceleyen bir termal analiz tekniğidir. Kütleleri bilinen bir numune ısıtılır veya soğutulur ve ısı kapasitesindeki değişiklikler ısı akışında değişiklikler olarak izlenir. Bu sayede, erime, cam geçişi, faz değişikliği ve kürlenme gibi geçişler saptanabilmektedir. Bu teknikte, referans ile numuneden gelen veya uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir.

Tez çalışmasında biyo-kompozit nanofilmlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve erime noktası sıcaklıkları (T_m) DSC analizi ile belirlenmiştir. Analizler İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Termal Analiz Laboratuvarı'nda (İstanbul, Türkiye) DSC analiz cihazı (Hitachi, Japan) ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.19). DSC analizi için önceden hazırlanan numunelerden 3 mg alınarak alüminyum bir tavaya yerleştirilmiştir. Numuneler, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında 30°C ile 300°C arasında ısıtılmıştır. Veri toplama ve işleme için özel termal analiz yazılımı kullanılmıştır.



Şekil 3.19. Deney örneği nanofilmlerin DSC robotuna yerleştirilmesi (a) DSC analiz cihazı (b)

3.5.4. Viskoelastik özelliklerin belirlenmesi

3.5.4.1. Nanofilmlerin dinamik mekanik termal analizi (DMTA)

DMTA, farklı deformasyon modları (Dual Cantilever Bending, Tension) kullanılarak çeşitli tipteki polimer malzemelerin viskoelastik özelliklerini ölçmektedir. DMTA analizi ile:

-Depolama modülü: (E')

-Kayıp modülü: (E'')

-Teğet kaybı: $\tan\delta$ ($=E''/E'$) ölçülmekte sıcaklığa ve frekansa olan bağımlılıkları analiz edilmektedir.

Tez çalışmasında CS/PVA ve CNF takviyeli CS/PVA nanofilmlerin viskoelastik özellikleri DMTA yardımıyla belirlenmiştir. Analizler İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Nanoteknoloji Laboratuvarı & Termal Analiz Laboratuvarı'nda (İstanbul, Türkiye) yer alan Hitachi (Japan) marka DMTA analiz cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.20). Nanofilm deney örnekleri 50 mm × 10 mm ölçülerinde hazırlanarak depolama modülü (E') ve kayıp modülü (E'') değerleri belirlenmiştir. Nanofilmlere çekme yükleri (tension mod) uygulanarak 1 Hz frekansında analiz edilmiştir. Sıcaklık aralığı, 20°C'den 250°C'ye kadar 5°C/dk olacak şekilde ayarlanmıştır.



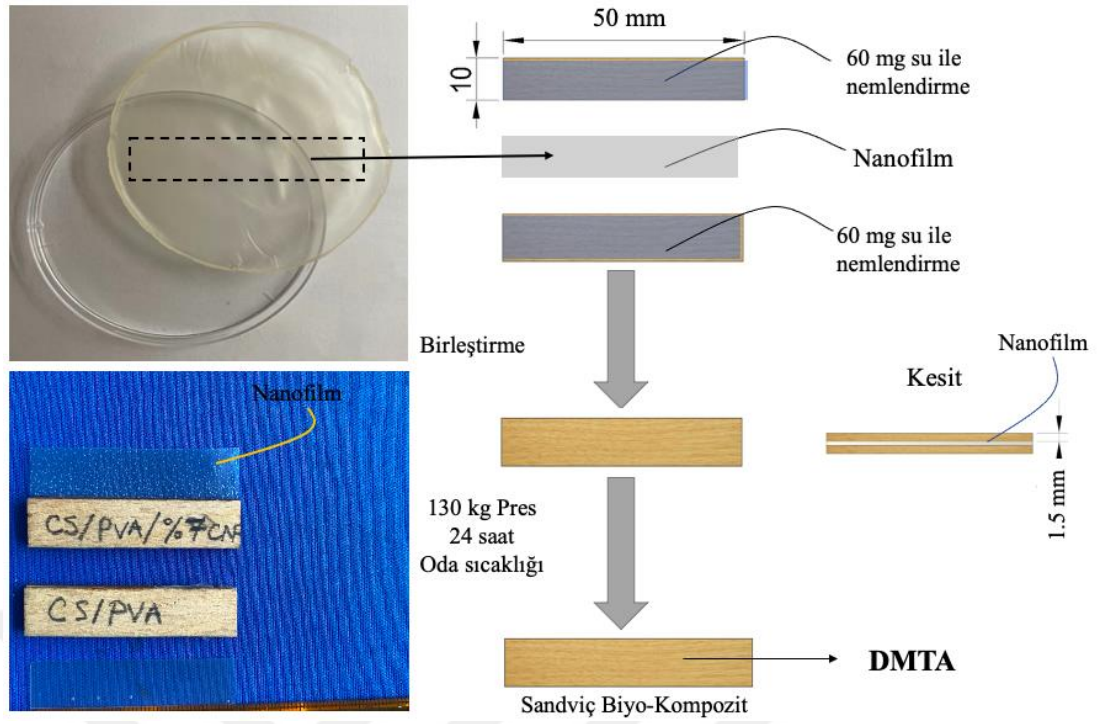
Şekil 3.20. DMTA cihazı

3.5.4.2. Sandviç biyo-kompozitlerin dinamik mekanik termal analizi (DMTA)

Dinamik Mekanik Termal Analiz İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Nanoteknoloji Laboratuvarı & Termal Analiz Laboratuvarı'nda (İstanbul, Türkiye) yer alan Hitachi (Japan) marka DMTA analiz cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.20).

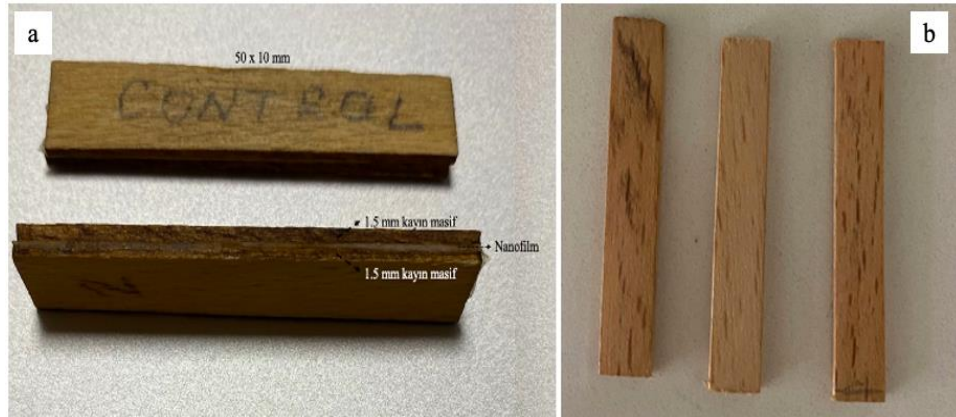
Nanofilmler ile birleştirilen 50 mm × 10 mm × 3 mm ölçülerindeki kayın sandviç kompozitlerin ve kayın masiflerin (Kontrol-2) depolama modülü (E') ve kayıp modülü (E'') belirlenmiştir. Sandviç biyo-kompozitler, eğilme yükleri (Dual Cantilever Bending) uygulanarak 1 Hz frekansında analiz edilmiştir. Sıcaklık aralığı, 20°C'den 250°C'ye kadar 5°C/dk olacak şekilde ayarlanmıştır.

Deney örneklerinin hazırlanması grafik olarak aşağıda yer alan Şekil 3.21'de gösterilmiştir.



Şekil 3.21. Sandviç biyo-kompozit üretimi grafik özet

Buna ek olarak $50 \times 10 \times 3$ mm ölçülerinde masif kayın deney örneği 2. Kontrol grubu olarak eklenerek, nanofilm ile birleştirilen kayın sandviç biyo-kompozitler ile karşılaştırılmıştır (Şekil 3.22).



Şekil 3.22. Nanofilm ile birleştirilen (1.5+1.5 mm) sandviç kompozitler (a); 2. Kontrol grubu 3 mm kayın deney örnekleri (b)

3.5.5. Mekanik özelliklerin belirlenmesi

3.5.5.1. Çekme testi

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin çekme testleri, İstanbul Yıldız Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nde (İstanbul, Türkiye) yer alan Instron Universal (Model 5900, ABD) cihazı kullanılarak, 5 mm/dk çekme hızında ASTM D882-12 standardına göre gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.23a). Deney örneği nanofilmler 25 mm × 100 mm ölçülerinde kesilmiştir (Şekil 3.23b). Testler oda sıcaklığında ve her bir çalışma grubundan 8 adet hazırlanarak gerçekleştirilmiştir. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin çekme direnci (MPa) ve çekmede elastikiyet modülü (MPa) ve kopma noktasında uzama (%) değerleri belirlenmiştir.

Deney örneği nanofilmlerin çekme direnci aşağıdaki formül 3.3.'e göre hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{F_{max}}{A} \quad (3.3)$$

σ = Yapışma direnci (MPa)

F_{max} = Maksimum kuvvetlerin ortalaması (N)

A = Deney örneğinin kesit alanı (mm²)

Deney örneği nanofilmlerin elastik modülü değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F/A}{\Delta L/L_0} \quad (3.4)$$

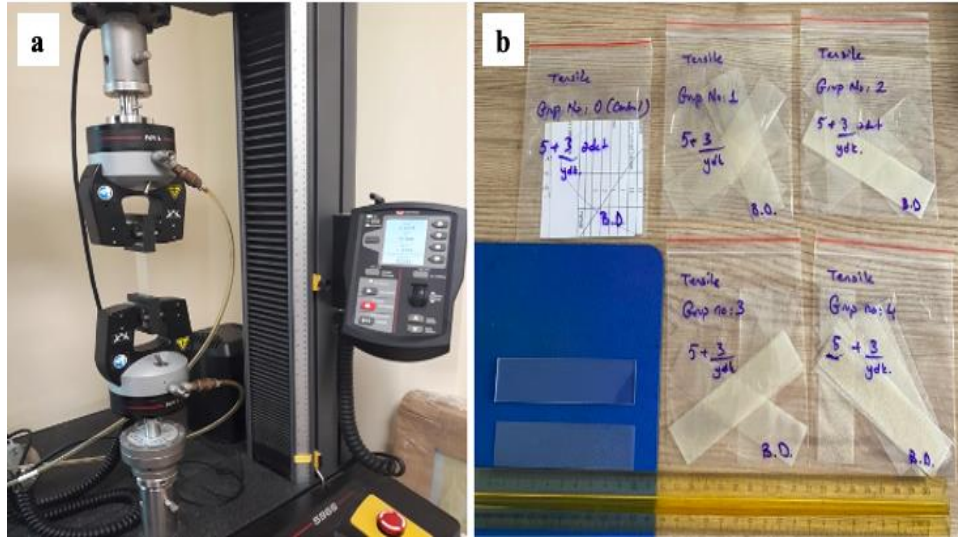
E = Elastikiyet Modülü (MPa)

F = Cisme uygulanan max. kuvvetlerin ortalaması (N)

A = Deney örneğinin kesit alanı (mm²)

ΔL = Deney örneğinin uzama farkı

L_0 = Deney örneğinin başlangıç uzunluğu



Şekil 3.23. Çekme testlerinin gerçekleştirilmesi (a); Çekme deneyi örneği filmler (b)

3.5.6. Yapışma özelliklerinin belirlenmesi

3.5.6.1. Çekme-makaslama testi

Çekme-makaslama testleri Wang vd., (2020) tarafından yapılan çalışma referans alınarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler Türk Standartları Enstitüsü-TSE Ahşap Laboratuvarlarında (Ankara, Türkiye) yer alan 10 kN load-cell kapasiteye sahip Zwick (Z010) marka test cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.24). Başlık hızı 0,5 mm/dk olarak ayarlanmıştır. Her bir çalışma grubundan 10 adet deney örneği hazırlanmıştır.

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen deney örneklerinin yapışma direnci formül 3.5'e göre hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{F_{max}}{A} \quad (3.5)$$

σ = Yapışma Mukavemeti (MPa)

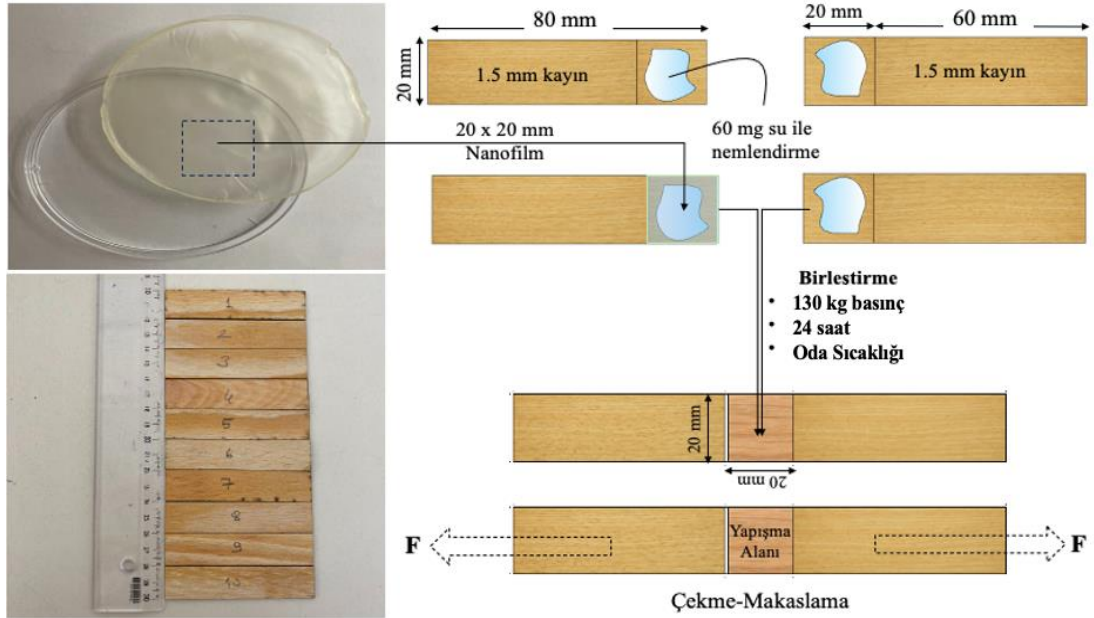
F_{max} = Maksimum kuvvetlerin ortalaması (N)

A = Yapışma Alanı (20x20 mm)



Şekil 3.24. Çekme-makaslama testlerinin gerçekleştirilmesi

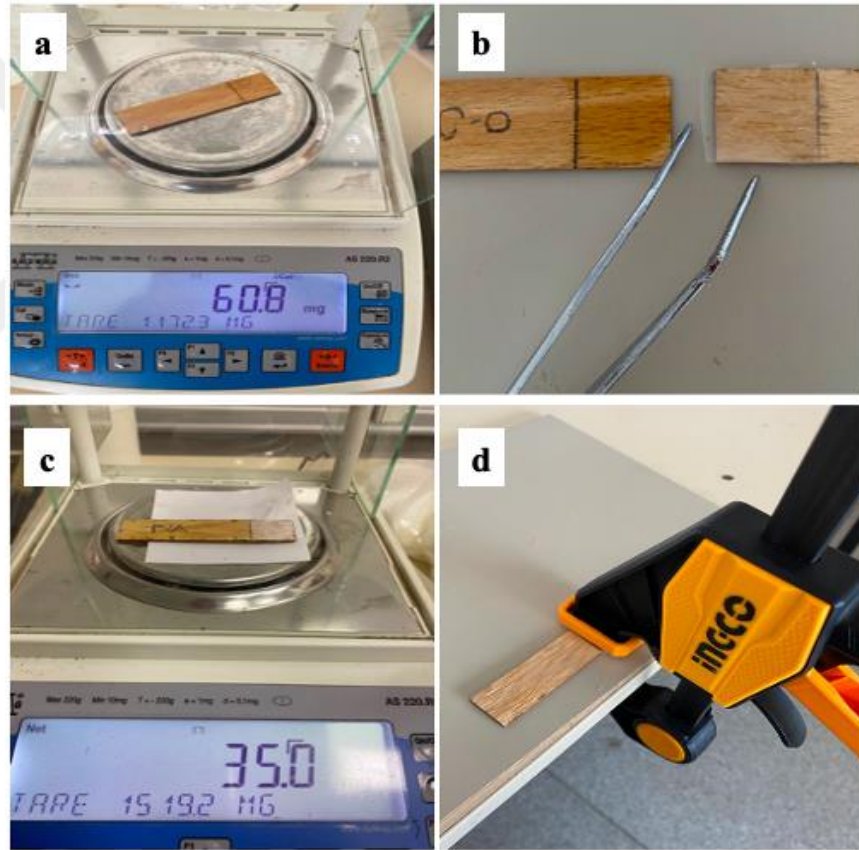
Çekme-makaslama deneyleri için $80 \times 20 \times 1,5$ mm ölçülerindeki kayın kaplamalar, tez çalışmasında üretilen 20×20 mm CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin su ile aktive edilmesiyle (Li vd., 2020; Sanandiya vd., 2018) yapıştırılmış ve hazır hale getirilmiştir (Şekil 3.25).



Şekil 3.25. Çekme-makaslama deney örneği hazırlanması grafik özet

Yapışma alanları (20 × 20 mm) 60 mg su ile nemlendirildikten sonra (Şekil 3.26a) 20 × 20 mm ölçülerinde hazırlanan nanofilm (20-25 mg) yapışma alanına yerleştirilmiştir (Şekil 3.26b). Ön denemelerde yapışma alanlarının nemlendirilebilmesi için minimum 60 mg su uygulanması gerektiği anlaşılmıştır.

Son olarak yapışma alanları birleştirilerek 130 kg basınç altında oda sıcaklığında 24 saat preslenmiştir (Şekil 3.26d). Yapışma alanlarındaki suyun buharlaşması ile tam yapışma sağlanmıştır. Buna ek olarak, nanofilm (20-25 mg) yayılma hızında sürülerek yüzeyler yapıştırılmıştır (Şekil 3.26c). Nanofilmlere uygulanan yöntem ile 130 kg basınç altında, oda sıcaklığında ve 24 saat preslenmiştir.



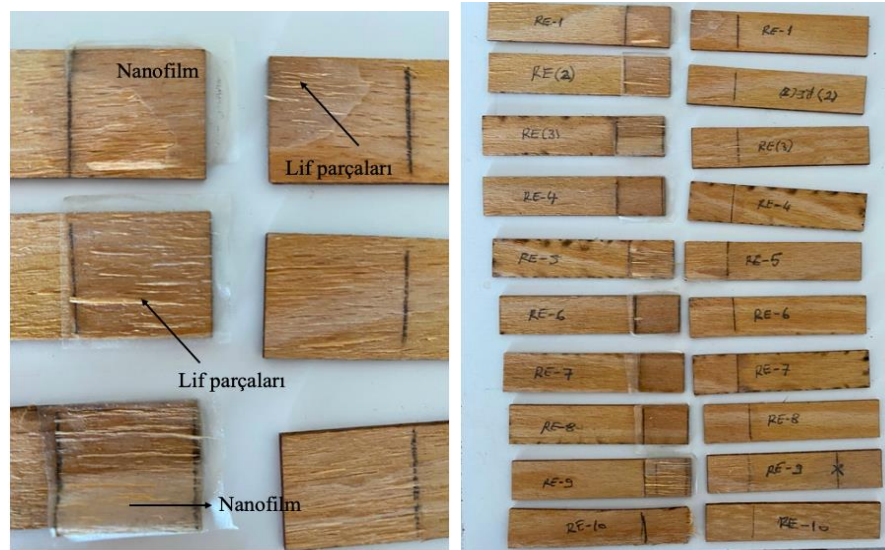
Şekil 3.26. Yapışma alanlarının su ile nemlendirilmesi (a); yapışma alanlarına 20x20 mm nanofilm yerleştirilmesi (b); PVAc sürülmesi (c); deney örneklerinin preslenmesi (d)

Çizelge 3.3. Yapışma alanındaki CS/PVA nanofilm miktarları ve su miktarları

Çalışma Grupları	Yapışma Alanı Nanofilm ve Tutkal Miktarı	Yapışma Alanının Nemlendirilmesi	Rutubet Miktarları
(CS/PVA) Kontrol	20±2 mg	60+60=120 mg	10,1
(CS/PVA/%3CNF)	22±2 mg	60+60=120 mg	10,6
(CS/PVA/%5CNF)	22±2 mg	60+60=120 mg	10,3
(CS/PVA/%7CNF)	22±2 mg	60+60=120 mg	10,2
(CS/PVA/%8CNF)	23±2 mg	60+60=120 mg	10,6
PVAc	70 mg	-	%48-50

3.5.6.2. Yinelenen yapışma özelliğinin belirlenmesi

Tez çalışmasında gerçekleştirilen ön denemelerde nanofilmler ile yapıştırılan ahşap yüzeylerin birbirinden ayrıldıktan sonra yeni bir yapıştırıcı nanofilme ihtiyaç duymadan, yüzeyin tekrar su ile aktive edilmesiyle yapıştırılabileceği gözlemlenmiştir. Nanofilmlerin tekrar yapışma özelliğine sahip olup olmadığının deneysel yöntemler ile belirlenmesi amacıyla; çalışma gruplarında CS/PVA/%7CNF deney grubu olarak seçilmiştir. Daha önce çekme-makaslama testleri için hazırlanan CS/PVA/%7CNF nanofilm ile birleştirilen deney örneklerinden aynı yöntem ile 10 adet hazırlanmıştır. Yöntemde sadece pres süresi 12 saate düşürülmüştür. Deney örneklerine çekme-makaslama kuvveti uygulanmış ve yapışma alanları birbirinden ayrılmıştır (Şekil 3.27).



Şekil 3.27. Yapışma alanlarından ayrılan çekme-makaslama deney örnekleri

Daha sonra birbirinden ayrılan yapışma yüzeyleri 60 mg saf su ile tekrar aktive edilerek birleştirilmiştir (Şekil 3.28). En son olarak birleştirilen deney örnekleri 130 kg basınç altında oda sıcaklığında 24 saat boyunca preslenmiştir.



Şekil 3.28. Ayrılan yapışma yüzeylerinin tekrar saf su ile aktive edilmesi

3.5.7. İstatistiksel Analiz

Tez çalışmasındaki istatistikler ve istatistiksel grafikler OriginLab Pro 2024 (Origin Lab Co., New Castle, DE, ABD) programı kullanılarak elde edilmiştir.

Film kalınlığı, rutubet miktarı, suda çözünürlük miktarı, çekme testi ve çekme-makaslama testlerinden elde edilen verilerin

- Ortalama değerleri,
- Varyasyon katsayıları hesaplanmıştır.

Takviye elemanının (CNF) nanofilmlerin performans özellikleri üzerinde etkisini belirlemek amacıyla:

- Tek yönlü varyans analizi (ANOVA)
- Homojenlik gruplarını belirlemek amacıyla Tukey-Kramer (HSD) anlamlı farklılık testi uygulanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Fiziksel Özelliklere Yönelik Bulgular

Tez çalışmasında CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin fiziksel özelliklerden; kalınlık, rutubet miktarı, çözünürlük miktarı ve temas açısı değerleri belirlenmiştir. CNF'nin nanofilmlerin fiziksel özelliklerine etkisi istatistiksel sonuçları ile irdelenmiştir. Literatür çalışmaları incelenerek bulgular karşılaştırılmıştır.

4.1.1. Film kalınlığı, rutubet ve çözünürlük miktarı

Tez çalışmasında CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin kalınlıkları, 65 ± 5 bağıl nemde ve 23 ± 2 °C 24 saat boyunca kondisyonlandıktan sonra ön kontrollerde ölçülen rutubet miktarları ve 24 saat 25°C'deki suda çözünürlük miktarları istatistiksel analizleriyle Çizelge 4.1'te verilmiştir.

Çizelge 4.1. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin fiziksel özellikleri

Çalışma Grupları	Film Kalınlığı (mm)		Rutubet Miktarı (%)		Suda Çözünürlük (%)	
Kontrol(CS/PVA)	0,04 (2,82)	B	10,16 (6,46)	A	98,77 (0,30)	A
(CS/PVA/%3CNF)	0,06 (13,21)	A	10,60 (16)	A	57,36(1,14)	B
(CS/PVA/%5CNF)	0,06 (10,7)	A	10,39 (10,7)	A	55,79 (0,63)	B
(CS/PVA/%7CNF)	0,06 (5,91)	A	10,20 (5,91)	A	48,44 (16,82)	C
(CS/PVA/%8CNF)	0,07 (6,35)	A	10,66 (6,35)	A	40,29 (3,14)	D

NOT: Çizelge 4.1'de ilk veriler ortalama değerleri, parantez içindeki veriler varyasyon katsayısını (%COV); A, B, C, D harfleri ise homojenlik gruplarını ifade etmektedir.

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin kalınlık değerleri incelendiğinde; CS/PVA (Kontrol) nanofilmlerin en düşük (0,04 mm), %8CNF takviyeli nanofilmlerin ise en yüksek kalınlık değerine (0,07 mm) sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu durum, CNF takviyesi ile yapıdaki katı madde miktarındaki artıştan dolayı gerçekleşmektedir.

CS/PVA nanofilmeler ile CNF takviyeli nanofilmeler arasında istatistiksel analizler sonucunda örnekler arasında anlamlı farklılıklar vardır. CS/PVA nanofilmeler, CNF takviyeli nanofilmelerden (%3, 5, 7, 10) farklı homojenlik grubunda yer almaktadır. CNF miktarındaki artışın kalınlık üzerinde istatistiksel olarak önemli bir değişiklik sağlamadığı anlaşılmaktadır. Burada CNF'lerin CS/PVA matrisi ile düzgün karışım sağlaması ve homojen bir yapı oluşturması nedeniyle kalınlık değerlerinde önemli bir değişiklik gerçekleşmemiştir (Solikhin vd., 2018). Ancak CNF%8 nanofilmelerdeki 0,01 mm artışın, yüzeylerdeki mikro ila nano boyutlu topaklanmalardan gerçekleştiği düşünülmektedir.

CS/PVA ve CNF takviyeli örneklerde CNF miktarının kalınlık değerleri üzerindeki etkisi tek yönlü varyans analizi ile değerlendirilmiş ve 0,05 hata payı ile istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilm örneklerinin kalınlık değerlerine ilişkin tek yönlü varyans analizi sonuçları

	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler	F Değeri	Hata İhtimali>F
Model	4	0,00134	3,33767E-4	17,32353	1,71287E-4
Hata	10	1,92667E-4	1,92667E-5		
Total	14	0,00153			

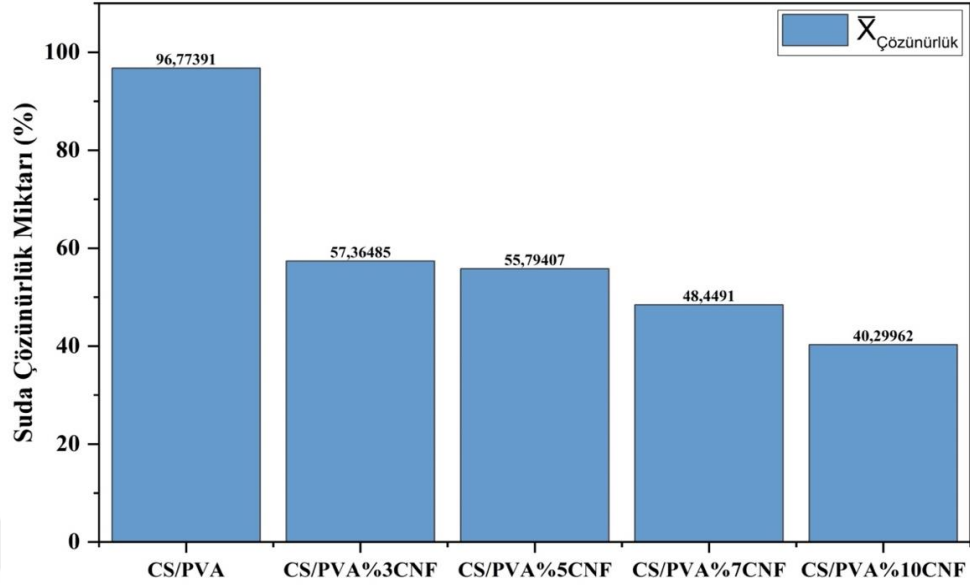
CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmelerin rutube değerleri incelendiğinde; 65 ± 5 bağıl nemde ve 23 ± 2 °C ortamda kondisyonlandıktan sonra ön kontrollerde ölçülen rutubet miktarları %10,16-10,66 arasındadır. CNF takviyesine bağlı olarak rutubet miktarlarında istatistiksel olarak önemli bir değişiklik sağlamadığı anlaşılmıştır.

CS/PVA ve CNF takviyeli örneklerde CNF miktarının rutubet miktarı üzerindeki etkisi tek yönlü varyans analizi ile değerlendirilmiş ve 0,05 hata payı ile istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilm örneklerinin rutubet miktarına ilişkin tek yönlü varyans analizi sonuçları

	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler	F Değeri	Hata İhtimali>F
Model	4	9490,6749	2372,66873	0,14562	0,96272
Hata	20	42,01157	2,10058		
Total	24	9532,68647			

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin 24 saat 25°C’de saf suda çözünürlük miktarları değerleri Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin çözünürlük miktarları

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin 24 saat 25°C’de çözünürlük miktarları değerleri incelendiğinde CS/PVA nanofilmler ile CNF takviyeli (%3, 5, 7, 10) nanofilmler arasında istatistiksel analizler sonucunda anlamlı farklılıklar vardır. %3CNF ve %5 CNF takviyesinin çözünürlük miktarlarında istatistiksel olarak önemli değişiklik gerçekleştirmediği ve aynı homojenlik gruplarında yer aldığı anlaşılmaktadır.

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin 24 saat suda bekletildikten sonra çözünen miktarları incelendiğinde CS ve PVA kolaylıkla suda çözünebilen polimerler olduğu için (Khoo ve Ting, 2001; Crini, 2006) CS/PVA nanofilmler beklendiği gibi büyük oranda (%98,77) suda çözünmüştür. En az oranda %8CNF (%40,24) takviyeli nanofilmler çözünmüştür. En düşük miktardaki %3CNF takviyesini nanofilmlerin çözünme miktarlarını %41 oranında, %8 CNF takviyei ise %58 oranında azalttığı sağlamıştır (Şekil 4.1). Bu azalmanın, CNF’nin kristal özelliğinden ve CNF ile CS/PVA matrisi arasındaki moleküller arası kuvvetlerden olduğu düşünülmektedir (Patel ve Joshi, 2020). CNF takviyesi CS/PVA matrisindeki hidrofilik grupların bir kısmında polimer zincirlerinin hareketini kısıtlamaktadır. Qui ve Netravali (2012) tarafından, PVA’nın sahip olduğu karbon atomları üzerindeki hidroksil (-OH)

gruplarının güçlü bir şekilde hidrofilik olduğu ve suda çözünmediği, bunun da hidroliz yoluyla bozunmayı desteklediği yönünde benzer bir gözlem rapor edilmiştir.

Ayrıca PVA'daki -OH gruplarının selüloz ve aldehitler gibi diğer malzemelerle hidrojen bağları ve asetil bağları oluşturmaktadır. -OH grupları arasındaki hidrojen bağları, PVA/CS ve CNF içeren nanofilmlerin suda çözünürlüğünün belirlenmesinde önemli bir rol oynamıştır.

CS/PVA ve CNF takviyeli örneklerde CNF miktarının çözünürlük miktarı üzerindeki etkisi tek yönlü varyans analizi ile değerlendirilmiş ve 0,05 hata payı ile istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Çizelge 4.4). P değeri 0,0001'den küçük olduğundan model istatistiksel olarak anlamlıdır. F Değeri (1129,53104), değişkenler arasında güçlü bir ilişkiyi göstermektedir.

Çizelge 4.4. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilm örneklerinin çözünürlük miktarına ilişkin tek yönlü varyans analizi sonuçları

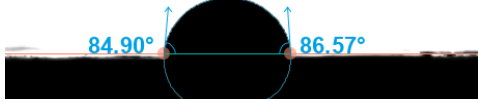
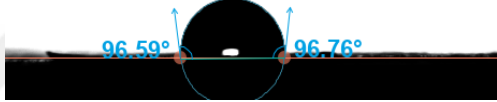
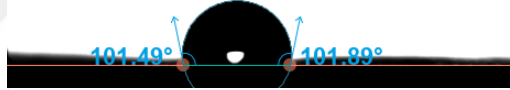
	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler	F Değeri	Hata İhtimali>F
Model	4	9490,6749	2372,66873	1129,53104	<0.0001
Hata	20	42,01157	2,10058		
Total	24	9532,68647			

4.1.2. Temas Açısı

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin temas açısı ölçümlerinden elde edilen değerler Çizelge 4.5'te verilmiştir. Temas açısı vs. CNF takviye miktarı ilişkisi Şekil 4.2'deki çizgi grafiğinde gösterilmiştir.

Temas açısının 90°'den büyük olması filmlerin hidrofobik (su itici) yüzeylere sahip olduğunu, 90°'den küçük olması durumunda hidrofilik (su çekici) yüzeylere sahip olduğu göstermektedir. Polimerik yüzeylerdeki su temas açısı, C=O ve -OH gibi polarizasyonun genişlemesi nedeniyle azalmaktadır. Bu gruplar, su molekülleri ile bağ oluşturur ve daha yüksek miktarda ıslanabilirliğe neden olmaktadır (Pimanpang vd., 2006).

Çizelge 4.5. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin temas açısı değerleri

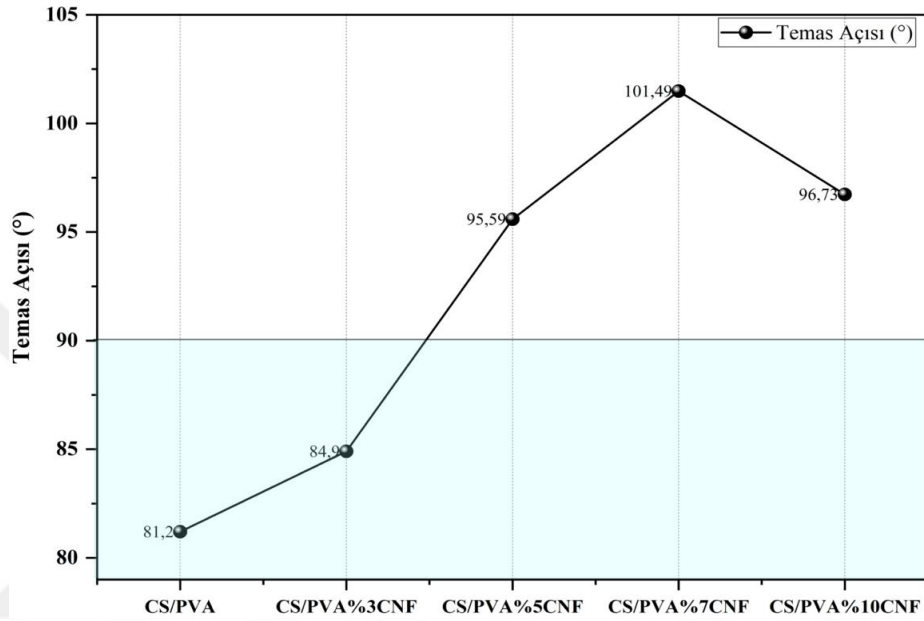
Nanofilmler	Temas Açıları (°)
Kontrol (CS/PVA)	
(CS/PVA/%3CNF)	
(CS/PVA/%5CNF)	
(CS/PVA/%7CNF)	
(CS/PVA/%8CNF)	

CS ve PVA polimerleri de yüzeylerdeki yüksek hidroksil grupları nedeniyle hidrofilik yapılara sahiptir. Literatür çalışmaları incelendiğinde (Semenova vd., 2016; Zhu vd., 2022) doyma noktasına kadar CNF takviyesinin PVA matrisli polimer kompozitlerin hidrofobikliğini arttırdığını göstermektedir. Bunun nedeni, CNF ve PVA arasındaki hidroksil gruplarının iki hidrojen bağı oluşturmasıdır. Bu da CNF ile PVA arasındaki ilişkinin moleküller arası olmaktan ziyade hidrojen bağları yoluyla olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.2 incelendiğinde literatür ile benzer şekilde, CNF takviyesinin CS/PVA nanofilmlerin yüzey özelliklerini değiştirerek hidrofobikliğini belirli bir orana kadar attırdığı belirlenmiştir. CNF ile CS/PVA kombinasyonu doygunluğa ulaştığında, CNF liflerinin CS/PVA filmde topaklaşıp eşit olmayan bir şekilde dağıldığı, bunun da temas açılarında azalmasına meydana getirdiği anlaşılmıştır. Elde edilen bulgulara göre

temas açısı değerlerinin %7 CNF takviyesine kadar yükseldiği, %8 CNF takviyesinin nanofilmelerin temas açısı değerlerini azalttığı anlaşılmıştır. CS/PVA, CS/PVA%3 çalışma gruplarının hidrofilik, CS/PVA%5, CS/PVA%7 ve CS/PVA%8 gruplarının ise hidrofobik yapıda olduğu anlaşılmıştır.

Temas açısı vs. CNF takviye miktarı ilişkisi Şekil 4.2'deki çizgi grafiğinde gösterilmiştir.



Şekil 4.2. CNF takviyesi vs. temas açısı ilişkisi

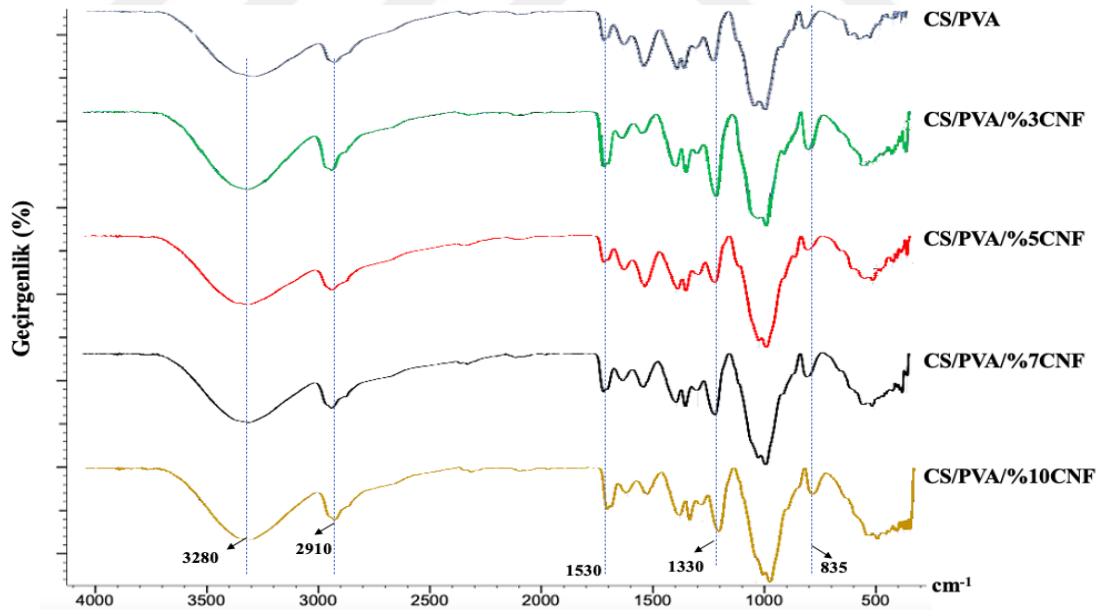
Literatür çalışmaları incelendiğinde tez çalışmasında elde edilen bulgular ile benzer sonuçlara ulaşıldığı anlaşılmaktadır. CS/PVA matrisli nanofilm çalışmaları incelendiğinde, CS takviyesinin PVA filmlerin temas açısı değerlerini yükselttiği görülmüştür. El-Hefian vd., (2012) tarafından yapılan çalışmada PVA filmlerin temas açısı yaklaşık 65° iken, 1:1 CS: PVA filmlerde ise 80° olarak ölçülmüştür. Temas açılarındaki artış, CS'den gelen –OH ve –NH₂ grupları ile PVA'nın –OH grupları arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır (El-Hefian vd., 2012). Chen vd., (2007) tarafından yapılan çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. PVA filmin temas açısı değerlerinin (68°), CS filmlerden (83°) daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum, PVA'nın CS'den daha hidrofilik yapıda olduğunu ifade etmektedir. CS/PVA filmlerde CS takviyesi artırıldığında CS/PVA karışım filminin temas açısı başlangıçta azalırken, daha sonra arttığı görülmüştür. Karışım filmi ağırlıkça %50 CS ulaştığında minimum temas açısı değerine (56°) varılmıştır. Jianghao vd., (2021) tarafından

yapılan diğerk bir çalışmada ise PVA filmlerin temas açısı değerlerinin (22°), CS filmlerden (87°) daha düşük olduğu grlmştş. CS/PVA filmlerde ise temas açısı değeri 77° olarak llmştş. Zhu vd., (2022) tarafından yapılan çalışmada CNC takvyesinin PVA matrisli filmlerin temas açısı değerlerini belirli orana kadar arttırdığı, daha sonrasında ise topaklanmadan ve dağılımdan dolayı azalttığını belirlemiştir.

4.2. Morfolojik zelliklere Yönelik Bulgular

4.2.1. Fourier dönüşümlü kızılıtesi spektroskopisi (FTIR)

Tez alışmasında CS, PVA ve CNF arasındaki potansiyel etkileşimleri ve kimyasal bağları araştırmak için FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Film yapıdaki bileşenler arasında moleküler düzeyde etkileşimler olduğunda pik şiddetlerindeki değişiklikler spektruma yansımaktadır. CS/PVA, CS/PVA/%3CNF, CS/PVA/%5CNF, CS/PVA/%7CNF, CS/PVA/%8CNF nanofilmlerin FTIR spektrumları şekil 4.3'te verilmektedir.



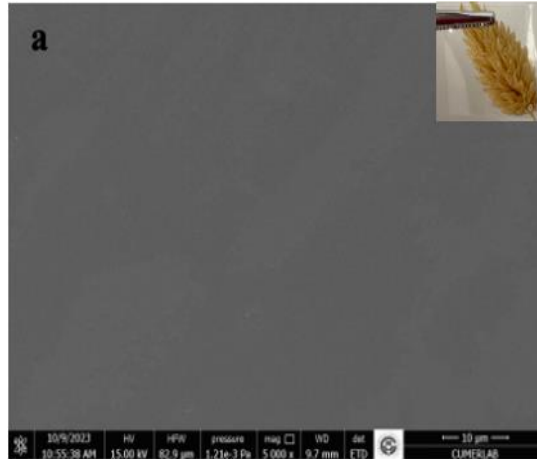
şekil 4.3. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin FTIR spektrumları

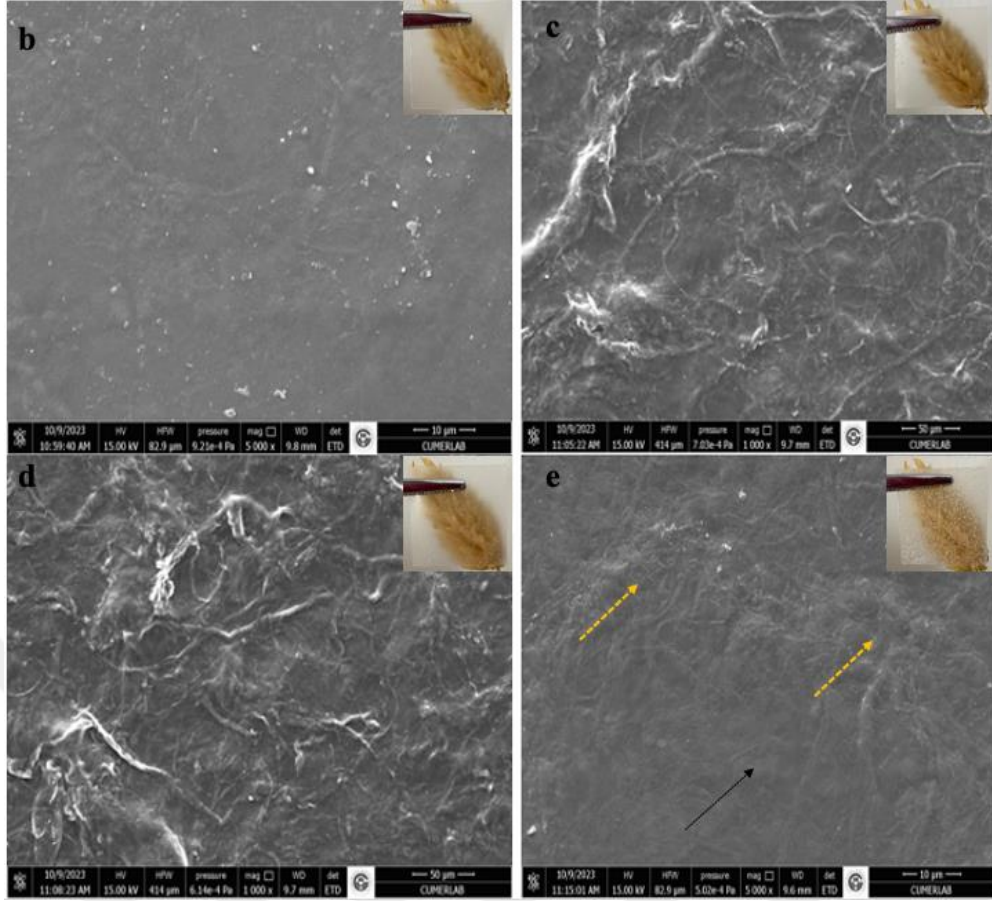
Tüm spektrumlar $3280-3300\text{ cm}^{-1}$ de CS, PVA ve CNF'nin güçlü moleküller arası bağları nedeniyle O-H ve N-H gruplarının geniş gerilme titreşimlerini gösteren pikler oluşturmuştur. 3300 cm^{-1} bandındaki PVA pikleri, PVA/CS/CNF film spektrumunda

da gözlenmiştir; bu da farklı CNF ilavesinin PVA'nın moleküler yapısı üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir (Espinosa vd., 2019). Bunun nedeni, CNF yüzeyindeki -OH gruplarının, PVA-CS matrisindeki -OH grupları arasındaki bağı etkilemeden bitişik -OH gruplarıyla etkileşime girmesi olabilmektedir. 2910 cm^{-1} 'deki tepe noktası, C-H'nin metil veya metilen gruplarından gerilme titreşimi ile ilişkilidir. 1500–800 cm^{-1} aralığında, 1425 cm^{-1} 'de simetrik bükülmeli birkaç pikler tanımlanmıştır. 1530 cm^{-1} band gerilmesi kitosanın N-H grupları ile ilişkilidir (Choo vd., 2016). 1330 ve 1043 cm^{-1} 'de asetatın C=O gruplarının deformasyonu ile ilişkili, 920 cm^{-1} 'de CH₂ gruplarının taktisite yapısına ve 835 cm^{-1} 'de C=C gruplarının gerilme titreşimleri spektruma yansımıştır (Sarwar vd., 2018). CS-PVA karakteristik spektral pikleri, PVA'daki amino-hidroksil grubu ile kitosandaki hidroksil grubu arasındaki homojen karışabilirlik ve kimyasal etkileşimin varlığını göstermektedir (Hajji vd., 2016). CS/PVA filmin -OH gerilme titreşimi 3260 cm^{-1} bandından %7 CNF takviyesi ile 3280 cm^{-1} bandına yükselmiş %8 CNF takviyesinde ise düşük bir miktarda 3272 cm^{-1} bandına gerilemiştir. Bu da %7 CNF takviyesine kadar ile matris elemanlarının fonksiyonel grupları arasında güçlü hidrojen bağlarının oluştuğunu göstermektedir.

4.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

Tez çalışmasında üretilen CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin morfolojik özellikleri SEM ile incelenerek elde edilen görüntüler Şekil 4.4'te verilmiştir. CS/PVA nanofilmlerin yüzey yapısı ve CS/PVA matrisine CNF takviyesi ile lif dağılımlarının homojen olup olmadığı incelenmiştir.





Şekil 4.4. CNF takviyeli CS/PVA nanofilmlerin SEM görüntüleri CS/PVA (a); CS/PVA%3CNF (b); CS/PVA%5CNF (c); CS/PVA%7CNF (d); ve CS/PVA%8CNF (e)

SEM genel olarak kompozitin homojenliği, topaklaşma ve boşluk/gözenek olup olmadığı, takviyelerin matris içindeki dağılımları ve ölçüleri hakkında bilgi vermektedir. SEM ile elde edilen görüntüler CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmler için ayrı olarak yorumlanmıştır.

CS/PVA (kontrol) nanofilm yüzeyleri incelendiğinde CS/PVA (kontrol) nanofilmlerin yüzey yapısının pürüzsüz, çatlaksız ve gözeneksiz olduğu görülmektedir (Şekil 4.4a). Bununla birlikte, yüzeylerde kısmi faz geçişlerinin olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum solüsyonların karıştırma süresi ile ilgili olduğu, daha uzun bir karıştırma sağlanması gerektiği göstermektedir. Genel olarak CS ve PVA büyük oranda homojen bir yapı oluşturmuştur. Yüzeylerde gözeneklerin olmaması, nanofilmlerde kabarcık oluşmadığını ve kurutma sırasında havanın sıkışmadığını göstermektedir (Jadeh vd., 2017).

CNF takviyeli yüzeyler genel olarak incelendiğinde CS/PVA yüzeylerine kıyasla daha pürüzlü ve düzensiz yüzeylerin olduğu görülmektedir. Bireysel olarak dağılan CNF'ler görülmektedir. Bununla birlikte, yüzeylerde beyaz noktaların ve bazı gruplarda mikro ve nano boyutta topaklaşma kümelerinin olduğu görülmüştür. Bu durumun, CNF'nin hidrofilik yapısından dolayı, hidrojen bağlarının büyüklüğü ve Van der Waals kuvvetleri nedeniyle nanopartiküller arası etkileşimden dolayı meydana gelmektedir. CNF'lerin hidrofilik doğası, bol miktarda hidroksil grubuna sahip olan amorf selüloz ve destek maddelerinden (hemiselüloz ve pektin) oluşmaktadır (Solikhin vd., 2018). %5 takviyeli ile CNF'nin karakteristiğinden dolayı polikristal yapı dominant hale gelmiştir.

%3 CNF takviyeli yüzeyler incelendiğinde (Şekil 44b) bireysel selüloz nanoliflerinin çeşitli kalınlıklarda ve boyutlarda olduğu görülmektedir. %3CNF takviyeli nanofilmlerin yüzeylerinde seyrek ve homojen dağılan selüloz nanolifleri görülmektedir. Bununla birlikte, nanofilmlerin özelliklerini etkileyecek topaklaşmalar oluşmamıştır.

%5CNF takviyeli nanofilmlerin yüzeylerinde selüloz nanoliflerin daha yoğun, yüzeye yakın ve büyük oranda homojen dağıldığı görülmektedir (Şekil 4.4c). CS/PVA matrisinin CNF ile uyumlu ve düzenli oluşumlar meydana getirdiği anlaşılmaktadır. %5 CNF takviyesi ile daha net pürüzlü yüzeylerin olduğu görülmektedir. Pürüzlülük, CNF'nin CS/PVA matrisinin kompakt yapısını bozmasından kaynaklanmaktadır; CNF'nin dahil edilmesi matrisin serbest hacmini en aza indirerek mikro yapıyı yoğunlaştırmaktadır.

%7CNF takviyeli nanofilmlerin homojen olarak yoğun bir şekilde CS/PVA matrisinde dağıldığı görülmektedir. CS/PVA matrisinin CNF ile yeteri miktarda bağ kurduğu ve doyduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.4d). Bu durumun CS/PVA nanofilmlerin fiziksel, termal ve mekanik özelliklerini iyileştirmesi beklenmektedir. Bununla birlikte, serbest matris hacminin en aza indiği ve polikristal yapının daha baskın olduğu yüzeyler görülmektedir. Kısmi olarak az miktarda topaklaşmalar mevcuttur.

Son olarak, %8 CNF takviyeli yüzeyler incelendiğinde beklendiği gibi CNF'lerin homojen bir dağılmadığı, yüzeylerde mikro boyutta topaklaşmaların meydana geldiği görülmüştür (Şekil 4.4e). Şekil 4.4e'deki sarı oklar CNF topaklaşmalarının olduğu yüzeyleri, siyah oklar ise CNF'lerin seyrek dağılım gösterdiği yüzeyleri

göstermektedir. Yüzeylerin %5 ve %7CNF yüzeylerine göre daha pürüzsüz olduğu ve CS/PVA matrisinin daha net görüldüğü anlaşılmaktadır. Bu durumun CS/PVA nanofilmlerin fiziksel, termal ve mekanik özelliklerini düşürmesi beklenmektedir.

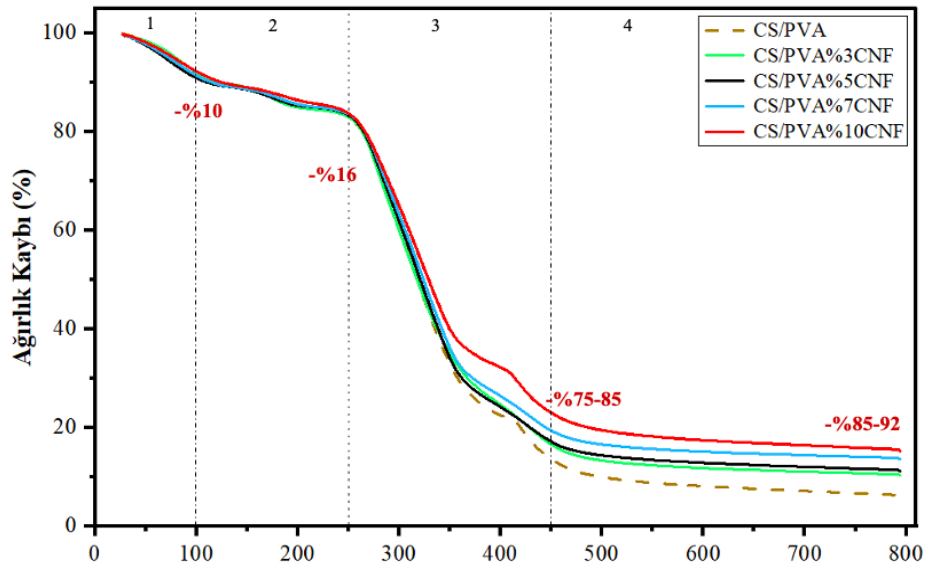
4.3. Termal Özelliklere Yönelik Bulgular

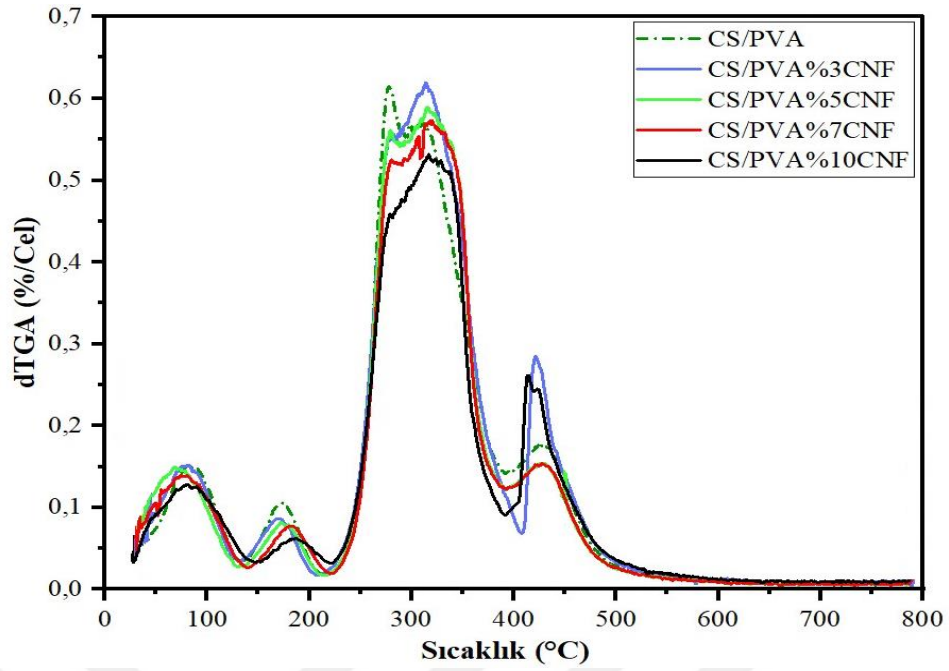
CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin termal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi (DSC) ve incelenmiştir.

4.3.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin TGA ve birim sıcaklık başına kütle kaybının türevi olan DTG eğrisi Şekil 4.5'te gösterilmiştir.

Başlangıç bozunma sıcaklığı (T_{onset}), maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}), DTG değerleri ve son olarak kalan kül/kalıntı miktarı Çizelge 4.6'da verilmiştir.





Şekil 4.5. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin TGA ve DTG eğrileri

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin TGA ve DTG eğrileri incelendiğinde çok basamaklı bozunmalar gerçekleştiği görülmektedir. İlk olarak 100°C’de absorbe edilen suyun buharlaşması ve molekül ağırlığının azalması ile 220°C’ye kadar hafif bir düşüş gerçekleşmiştir. Ardından CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin tümünde başlangıç bozunma sıcaklığı (T_{onset}) 220°C etrafında gerçekleşmiştir. Burada 220°C-450°C arasında hızlı bir düşüş ile majör bozunma gerçekleştiği görülmüştür. Bu durum, polimer omurgasının kırılması ile PVA ve CS'nin polimer segmentlerinin hızlı ayrışması sonucu oluşmaktadır. 450°C-800°C arasında ise stabil bir düşüş ile bozunma devam etmiştir. Bu düşüş karbon zincirinin kırılmasından ve polimerlerin faz geçişinden dolayı kütle kaybına yol açmıştır (Okubo vd., 2009; Zhu vd., 2022).

Çizelge 4.6. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin termal değerleri

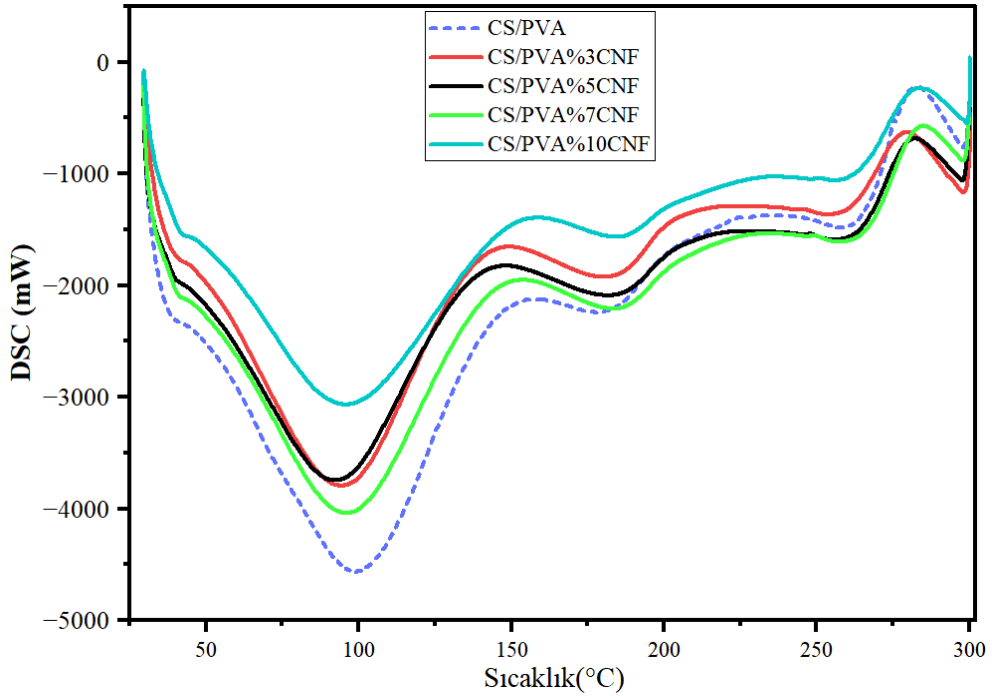
Çalışma Grupları	Tonset (°C)	Tmax (°C)	DTG (%/cel)	Kalan Kül Miktarı (%)
(CS/PVA) Kontrol	213	277	0,60	6,43
(CS/PVA/%3CNF)	214	313	0,61	10,58
(CS/PVA/%5CNF)	218	316	0,58	11,49
(CS/PVA/%7CNF)	223	320	0,57	14
(CS/PVA/%8CNF)	222	317	0,53	15,43
Choo vd., 2016	272-276	293-299	0,10-0,45	%18-22
Shahi vd., 2020	250	250-350	0,40-0,62	%10-12
Perumal vd., 2018	200-250	200-400	0,50-0,65	%5-20
Solikhin vd., 2018	200-240	240-350	-	-

Çizelge 4.6’da yer alan termal değerler incelendiğinde CNF takviyesinin CS/PVA nanofilmlerin (kontrol) termal stabilitesini iyileştirdiği görülmektedir. CS/PVA nanofilmlerin T_{onset} değeri 213°C ’den %7CNF takviyesi ile 223°C ’ye yükselmiştir. T_{max} değerlerinde de benzer trend görülmüştür. CS/PVA nanofilmlerin T_{max} değeri 277°C ’den %3CNF takviyesi ile 313°C , %5 CNF takviyesi ile 316°C , %7CNF takviyesi ile 320°C ve %8CNF takviyesi ile de 317°C ’ye yükselmiştir. Bu durum CNF’lerin -OH grupları ile PVA/CS filmlerinin -OH -OH ve -NH₂ grupları arasında hidrojen bağının oluşmasından ileri gelmektedir (Choo vd., 2016). CS/PVA ve CNF yüzeyleri arasındaki arayüzlerde polimer matrisinin hareketinde bir kısıtlamaya neden olarak termal stabiliteyi yükseltmektedir. CS/PVA filmlerinin yüksek termal stabilitesi, kristal yapının varlığı ve CNF ile PVA/CS arasındaki kompakt yapıya da atfedilmektedir (Soni vd., 2016).

Diğer taraftan, %7CNF takviyeli nanofilmler ile %8CNF takviyeli nanofilmlerin T_{onset} ve T_{max} değerleri arasında anlamlı farklılıklar görülmemiştir. Kalan kül miktarları incelendiğinde ise CNF takviyeli nanofilmlerin daha yüksek miktara sahip olduğu anlaşılmaktadır. %8CNF nanofilmlerde topaklaşmalar görünmesine rağmen CNF’lerin varlığı kalan kül miktarı değerini artırmıştır. CS/PVA (kontrol) nanofilmlerin kalan kül miktarı %6,43 olarak belirlenmiştir. %7CNF ve %8CNF takviyeli nanofilmler sırasıyla %14 ve %15,43 olmak üzere yakın kül miktarına sahiptir. Tez çalışmasında elde edilen bulguların literatürde yer alan CS/PVA veya CS/PVA%CNF film çalışmaları ile benzer değerlere sahip olduğu anlaşılmıştır.

4.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DSC)

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin camsı geçiş ısısı (T_g) ve erime noktası ısısı (T_m) değerleri Şekil 4.6'da yer alan DSC eğrisi üzerinden belirlenmiştir.



Şekil 4.6. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin DSC eğrileri

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin DSC eğrileri dört termal geçiş göstermiştir. CS/PVA nanofilmlerin camsı geçiş ısısı (T_g) PVA'dan dolayı 39°C olarak belirlenmiştir. CNF takviyeli nanofilmlerde T_g değerleri birbirine yakın olup %7CNF ve %8CNF takviyesi ile maksimum 43°C'ye kadar yükselmiştir (Çizelge 4.7).

İkinci geçiş yaklaşık 90–120°C'de meydana gelmiştir. Bu durum absorbe edilen suyun kaybını işaret etmektedir. Üçüncü geçiş yaklaşık 178°C'de meydana gelmiştir. Bu geçiş PVA polimerinin erimesine işaret etmektedir (El Miri vd., 2015). CNF takviyeli filmlerin erime noktası ısısı (T_m) %7CNF takviyesi ile maksimum 186°C'ye yükselmiştir. Bunun nedeni çapraz bağlanma ağının oluşması ve CNF ile CS/PVA polimer karışımı arasındaki etkileşimin artmasıdır. CS/PVA matrisi ile CNF'ler arasında oluşan hidrojen bağları CS/PVA makromoleküler polimer zincirlerinin hareketliliğinin kısıtlayarak T_g ve T_m değerlerini iyileştirmiştir (Azeredo vd.,2010). Dördüncü termal geçiş ise polimerlerin bozunmasını ifade etmektedir.

Çizelge 4.7. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin camsı geçiş ısısı (T_g) ve erime ısısı (T_m) değerleri

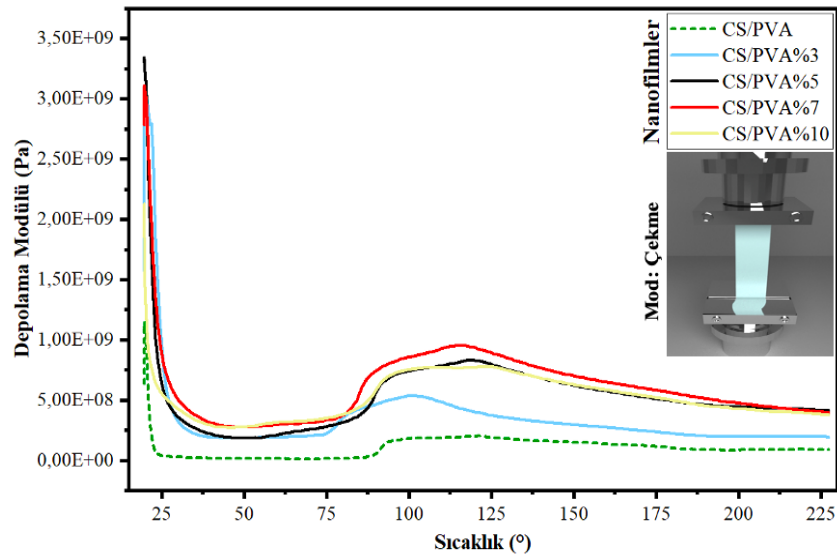
Çalışma Grupları	Camsı Geçiş Isısı (T _g) DSC	Camsı Geçiş Isısı (T _g) DMTA	Erime Noktası Isısı (T _m) DSC
(CS/PVA) Kontrol	39°C	26°C	178°C
(CS/PVA/%3CNF)	39,50°C	37°C	182°C
(CS/PVA/%5CNF)	40°C	43°C	183°C
(CS/PVA/%7CNF)	42,5°C	46°C	186°C
(CS/PVA/%8CNF)	43°C	46°C	186°C
Solikhin vd., 2018	56-63°C	-	175-200°C
El Miri vd., 2015	88	-	214-217°C

4.4. Viskoelastik Özelliklere Yönelik Bulgular

4.4.1. Nanofilmlerin dinamik mekanik termal analizi (DMTA)

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin depolama modülü (E') ve kayıp modülü (E'') değerleri DMTA ile elde edilmiştir. Analizler çekme (tension) modunda gerçekleştirilmiştir.

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin **depolama modülü (E')** eğrisi Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin depolama modülü (E') eğrisi

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin depolama modülü (E') eğrileri incelendiğinde CNF takviyesinin CS/PVA nanofilmlerin depolama modülü (E') değerlerini maksimum %7CNF takviyesi ile arttığı belirlenmiştir. %8CNF takviyesine ulaşıldığında ise E' değerlerinde düşüş görülmüştür. CNF takviyeli nanofilmlerin yüksek sıcaklıklarda bile (100-125°C) tekrar yüksek depolama modülü değerlerine ulaştığı görülmüştür. Sonrasında ise 225 °C etrafında kopana kadar E' değeri hafifçe azalmıştır.

CS/PVA (Kontrol) nanofilmler sırasıyla birinci düşüş, yükseliş ve ikinci düşüş olmak üzere üç farklı geçiş davranışı sergilemiştir. İlk olarak 25°C'de ani bir düşüş görülmektedir. Bu düşüş, cam-sıvı geçişinin amorf faz özelliği ile ilişkilidir. Spagnol vd., (2018) tarafından yapılan çalışmada saf PVA filmlerin ilk düşüş sıcaklığı 30-60°C arasında belirlenmiştir. Sonrasında 90°C etrafında meydana gelen yükseliş yarı-kristalin CS polimerinin tipik davranışını göstermektedir. Khouri vd, (2019) tarafından yapılan çalışmada saf CS filmler 100°C etrafında yükseliş piki sergilemiştir. İkinci düşüş incelendiğinde; CS ve PVA kristal bölgelerinin erimesi (Uddin vd., 2011) nedeniyle nanofilmler 225 °C etrafında kopana kadar E' değeri yavaşça azalmıştır.

CNF takviyeli nanofilmler incelendiğinde CS/PVA nanofilm eğrileri ile benzer trendi göstermiştir. CNF'ler hem amorf hem de kristal bölgelerden oluşmaktadır. İlk olarak yaklaşık 40°C'de etrafında ani bir düşüş görülmektedir. Bu sıcaklık değeri CS/PVA nanofilmlere göre bir miktar daha fazladır. İkinci olarak 90°C-125°C arasında CS/PVA nanofilmlerde çok hafif bir yükseliş görülmüşken, CNF takviyeli nanofilmler çok daha yüksek E' değerlerine ulaşmıştır. Burada CNF'ler matris CS/PVA ana zincirinin hareketini kısıtlayarak; nanofilmlerin sertliği arttırmıştır (Spagnol vd., 2018). Son olarak CNF takviyeli nanofilmler kristal bölgelerin erimesi nedeniyle 225°C etrafında kopana kadar E' değeri hafif bir düşüş sergilemiştir.

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin başlangıç sıcaklığı 20°C ve geçiş sıcaklıkları 50°C, 100°C, 150°C ve en son 225°C bitiş sıcaklığındaki depolama modülü değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.

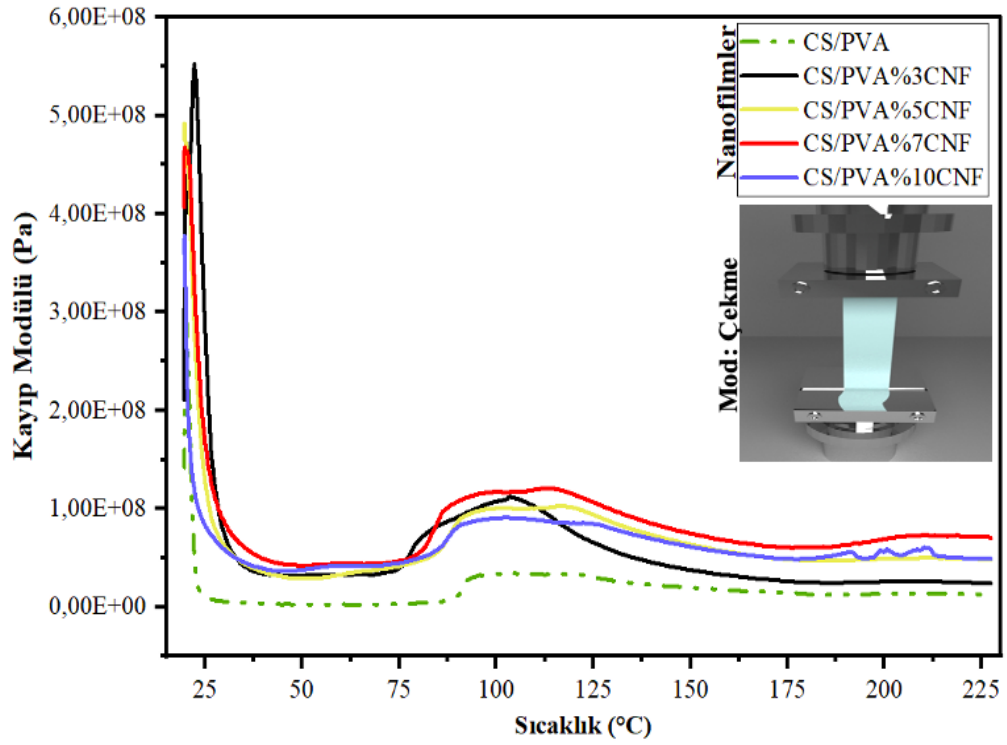
Çizelge 4.8. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin depolama modülü değerleri

Nanofilm	20 °C	Değişim (-%)	50 °C	Değişim (+%)	100 °C	Değişim (-%)	150 °C	Değişim (-%)	225 °C
CS/PVA Kontrol	638,3 MPa	-97	14,5 MPa	1150	182,3 MPa	-22	148,3 MPa	-40	88,1 MPa
CS/PVA %3CNF	1569,1 MPa	-88	185,6 MPa	188	535,8 MPa	-83	292,6 MPa	-33	193 MPa
CS/PVA %5CNF	3317,8 MPa	-94	185,1 MPa	304	748,3 MPa	-20	618,6 MPa	-33	411 MPa
CS/PVA %7CNF	2285,1 MPa	-90	276 MPa	211	860* MPa	-23	696,2 MPa	-42	398 MPa
CS/PVA %8CNF	2059 MPa	-86	280 MPa	170	755,6 MPa	-21	623,9 MPa	-39	375 MPa

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin başlangıç sıcaklığı 20°C ve geçiş sıcaklıkları 50°C, 100°C, 150°C ve en son 225°C bitiş sıcaklığındaki depolama modülü değerleri incelendiğinde 50°C’de E’ değerleri %97 azalma ile en düşük CS/PVA nanofilmlerde 14 MPa, en yüksek ise %86 azalma ile %8CNF nanofilmlerde 280 MPa olarak belirlenmiştir.

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin tümünde E’ değerleri 100°C’de etrafında artış göstermiştir. 100°C’de E’ değeri %1150 artışla en düşük CS/PVA (kontrol) nanofilmlerde 182 MPa, en yüksek ise %211 artışla %7CNF takviyeli nanofilmlerde 860 MPa olarak belirlenmiştir. Bu değer aynı zamanda CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerden elde edilen maksimum E’ değeridir. 150°C’de E’ değeri %22 azalma ile en düşük CS/PVA (kontrol) nanofilmlerde 148,3 MPa, en yüksek ise %23 azalma ile %7CNF takviyeli nanofilmlerde 696 MPa olarak belirlenmiştir. 225°C’de E’ değeri %40 azalma ile en düşük CS/PVA (kontrol) nanofilmlerde 81,1 MPa, en yüksek ise %42 azalma ile %5CNF takviyeli nanofilmlerde 411 MPa olarak belirlenmiştir.

Kayıp modülü (E’') malzemelerin viskoz özelliğini ifade etmektedir. Aynı zamanda malzemelerin kendisine uygulanan enerjiyi dağıtma eğilimi olarak kabul edilir. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin kayıp modülü (E’’) değerleri Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin kayıp modülü (E'') eğrisi

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin kayıp modülü (E'') eğrileri incelendiğinde depolama modülü (E') eğrileri ile benzer bir trend gözlenmiştir.

CNF takviyesinin CS/PVA nanofilmlerin kayıp modülü (E'') değerlerini maksimum %7CNF takviyesi ile arttırdığı belirlenmiştir. %8CNF takviyesine ulaşıldığında ise E' değerlerinde düşüş görülmüştür. CNF takviyeli nanofilmlerin yüksek sıcaklıklarda dahi (85-125°C) tekrar yüksek depolama modülü değerlerine ulaştığı görülmüştür. CS/PVA (kontrol) nanofilmlerde ise hafif bir artış görülmüştür. Son olarak CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin E' değeri 225 °C etrafında kopana kadar hafifçe azalmıştır (Şekil 4.8).

CS/PVA (kontrol) nanofilmler incelendiğinde E'' değerleri E'(depolama modülü) değerleriyle benzer bir şekilde sırasıyla birinci düşüş, yükseliş ve ikinci düşüş olmak üzere üç farklı geçiş davranışı sergilemiştir. İlk olarak 25°C'de ani bir düşüş görülmektedir. Sonrasında 90°C etrafında çok hafif bir yükseliş görülmektedir. E'' değerlerindeki ikinci düşüş ise 130°C'de başlayıp 225°C etrafında kopana kadar devam etmiştir.

CNF takviyeli nanofilmeler incelendiğinde CS/PVA nanofilm eğrileri ile benzer trendi göstermiştir. İlk olarak 35-40°C’de ani bir düşüş görülmektedir. Bu sıcaklık değeri CS/PVA nanofilmlere göre bir miktar daha fazladır. İkinci olarak CNF takviyeli nanofilmler 90°C-125°C arasındaki çok daha yüksek E’ değerlerine ulaşmıştır. Son olarak CNF takviyeli nanofilmler kristal bölgelerin erimesi nedeniyle 225°C etrafında kopana kadar E’’ değeri hafif bir düşüş sergilemiştir.

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin başlangıç sıcaklığı 20°C ve geçiş sıcaklıkları 50°C, 100°C, 150°C ve en son 225°C bitiş sıcaklığındaki E’’ değerleri Çizelge 4.9’da verilmiştir

Çizelge 4.9. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin kayıp modülü değerleri

Nanofilm	20 °C	<i>Değişim (-%)</i>	50 °C	<i>Değişim (+%)</i>	100 °C	<i>Değişim (-%)</i>	150 °C	<i>Değişim (-%)</i>	225 °C
CS/PVA Kontrol	142 MPa	98	2,70 MPa	1168	34,1 MPa	42	19,6 MPa	35	12,8 MPa
CS/PVA %3CNF	210 MPa	85	32,16 MPa	236	108 MPa	65	37,3 MPa	36	24 MPa
CS/PVA %5CNF	475,7 MPa	94	29,03 MPa	247	100 MPa	37	63,1 MPa	23	48,3 MPa
CS/PVA %7CNF	406,6 MPa	90	42,49 MPa	176	117 MPa	37	74,3 MPa	6	69,9 MPa
CS/PVA %8CNF	359,2 MPa	89	38,45 MPa	136	90 MPa	33	60,7 MPa	19	49,3 MPa

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin başlangıç sıcaklığı 20°C ve geçiş sıcaklıkları 50°C, 100°C, 150°C ve en son 225°C bitiş sıcaklığındaki kayıp modülü değerleri incelendiğinde 50°C’de E’’ değerleri %98 azalma ile en düşük CS/PVA nanofilmlerde 2,70 MPa, en yüksek ise %90 azalma ile %7CNF nanofilmlerde 42 MPa olarak belirlenmiştir.

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin tümünde E’’ değerleri 100°C’de etrafında artış göstermiştir. 100°C’de E’ değeri %1168 artışla en düşük CS/PVA (kontrol) nanofilmlerde 34 MPa, en yüksek ise %176 artışla %7CNF takviyeli nanofilmlerde 117 MPa olarak belirlenmiştir. Bu değer aynı zamanda CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerden elde edilen maksimum E’’ değeridir. 150°C’de E’’ değeri %42 azalma

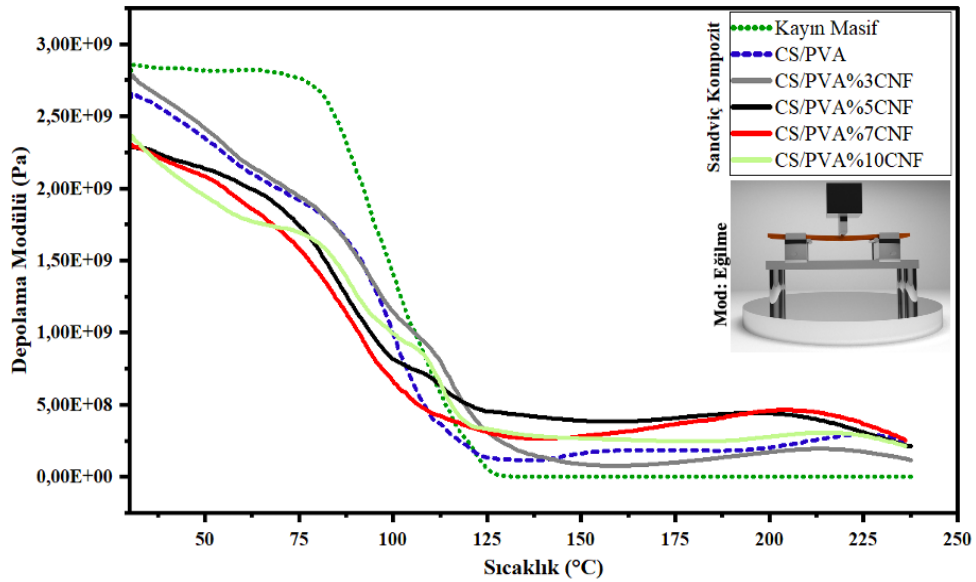
ile en düşük CS/PVA (kontrol) nanofilmlerde 148,3 MPa, en yüksek ise %23 azalma ile %7CNF takviyeli nanofilmlerde 19,6 MPa olarak belirlenmiştir.

225°C’de E” değeri %35 azalma ile en düşük CS/PVA (kontrol) nanofilmlerde 12,8 MPa, en yüksek ise %6 azalma ile %7CNF takviyeli nanofilmlerde 69,9 MPa olarak belirlenmiştir.

4.4.2. Sandviç biyo-kompozitlerin dinamik mekanik termal analizi (DMTA)

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitlerin depolama modülü (E’) ve kayıp modülü (E”) değerleri eğilme modu kullanılarak DMTA ile belirlenmiştir. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitlerin viskoelastik özellikleri masif (kayın) malzeme ile karşılaştırılmıştır.

Kayın masif (Kontrol-2), CS/PVA, CS/PVA (Kontrol) ve CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitlerin **depolama modülü (E’)** eğrisi Şekil 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.9. Masif kayın (kontrol) ve sandviç biyo-kompozitlerin depolama modülü (E’) eğrileri

Masif kayın, CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitlerin E’ eğrisi incelendiğinde masif malzeme ve nanofilmler ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitlerin E’ değerleri, odun hücre duvarı polimerik bileşenlerinin

(yani selüloz, hemiselüloz ve lignin) zincir hareketliliğinin artması nedeniyle artan sıcaklıkla birlikte azalmıştır. Masif (kayın) malzemenin (Kontrol-2) E' değeri başlangıç sıcaklığı olan 30°C'den 75°C'ye kadar stabil seyretmiştir. Sonrasında 75°C'den itibaren ani bir düşüş gerçekleşmiştir. 125°C'den itibaren stabil bir şekilde mukavemetini kaybetmiş ve son sıcaklığa kadar stabil devam etmiştir. E' değerindeki ani düşüş masif (kayın) malzemenin Tg değerini göstermektedir (75-125°C). E' değerindeki bu düşüş eğilimi genel olarak masif ahşabın viskoelastik davranışının tipik bir örneğidir.

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitler ise başlangıç sıcaklığından itibaren düşüş eğilimi göstermiştir. Bu düşüş artan sıcaklıkla beraber masif malzemede polimer zincirlerinin hareketlenmesi ve nanofilmlerin cam-sıvı geçişinin amorf faz özelliği ile ilişkilidir. E' değerlerinde 125°C-150°C arasında büyük bir düşüş gerçekleştikten sonra, 200°C'de %8-%113 arasında bir artış görülmüştür. 200°C'deki bu artışın nanofilmlerin erime noktası sıcaklıklarını (Tm: 178-186°C) aşması ile termoset özellik sergilemesinden ileri geldiği düşünülmektedir.

CS/PVA nanofilmler ve CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitlerin yüksek sıcaklıklarda (>125°C) masif kayından daha yüksek E' değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durumun, nanofilmler ve odun lifleri arasındaki arayüzey etkileşiminin ara fazda daha fazla yük transferine imkân vermesinden dolayı ileri geldiği düşünülmektedir (Cai vd., 2008; Islam vd, 2012). Bununla birlikte, CNF takviyesinin sandviç biyo-kompozitlerin E' değerlerini iyileştirdiği anlaşılmıştır. Burada en yüksek E' değerine %7CNF takviyeli nanofilmler ile yapıştırılan sandviç biyo-kompozitlerin sahip olduğu görülmüştür. Bu durumun CNF takviyeli nanofilmler ve odun lifleri arasında artan hidrojen bağ miktarına atfedilmektedir. CNF liflerinin homojen olarak dağıldığı nanofilmlerde stres transferi daha verimli şekilde gerçekleşmiş ve E' değerleri artmıştır.

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin başlangıç sıcaklığı 30°C ve geçiş sıcaklıkları 75°C, 150°C, 200°C ve en son 230°C bitiş sıcaklığındaki depolama modülü (E') değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin kayıp modülü değerleri

Çalışma Grupları	30 °C	Değişim m (-%)	75 °C	Değişim (-%)	150 °C	Değişim (+%)	200 °C	Değişim (-%)	230 °C
Masif (Kontrol-2)	2813 MPa	1	2763 MPa	99	0,58 MPa	-	0,25 MPa	-	0,20 MPa
CS/PVA Kontrol	2633 MPa	27	1914 MPa	91	162,8 MPa	39	203 MPa	24	282,8 MPa
CS/PVA %3CNF	2769 MPa	29	1942 MPa	95	86,9 MPa	113	171 MPa	16	154,9 MPa
CS/PVA %5CNF	2294 MPa	24	1740 MPa	77	388,8 MPa	10	440 MPa	36	217,1 MPa
CS/PVA %7CNF	2287 MPa	30	1579 MPa	82	281,1 MPa	64	459 MPa	29	323,8 MPa
CS/PVA %8CNF	2344 MPa	27	1694 MPa	84	266 MPa	9	277 MPa	11	258,6 MPa

Masif malzeme (Kontrol-2), CS/PVA (Kontrol) ve CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitlerin başlangıç sıcaklığı 30°C ve geçiş sıcaklıkları 75°C, 150°C, 200°C ve en son 230°C bitiş sıcaklığındaki depolama modülü değerleri incelendiğinde (Çizelge 4.10) başlangıç sıcaklığı olan 30°C'den sonra 75°C'de masif malzemenin E' değerinde değişim gerçekleşmediği görülmüştür. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitlerde %27-30 arasında düşüş gerçekleşmiştir.

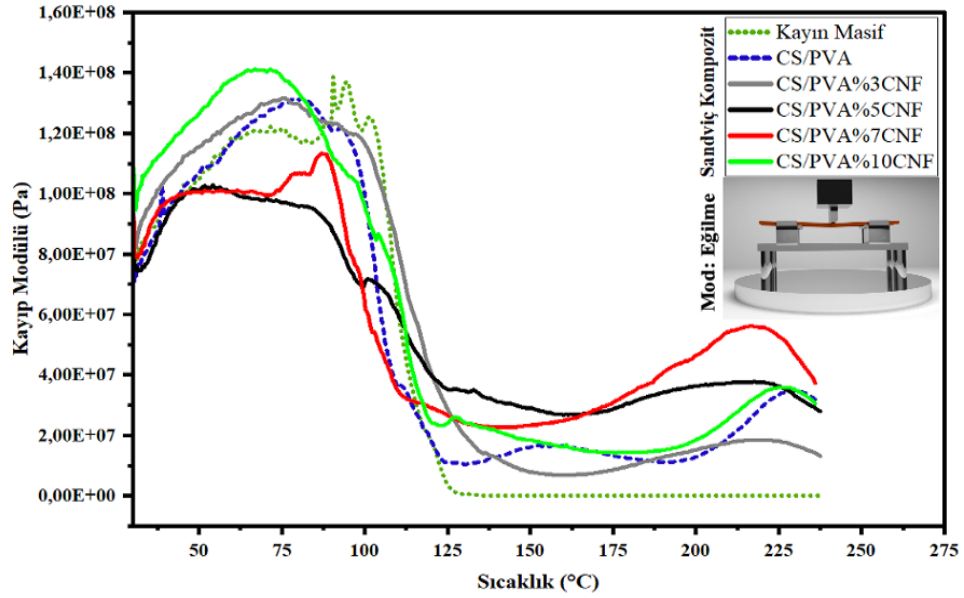
150°C'de masif malzeme tamamıyla mukavemetini kaybederek minimum E' modülü değerini sergilemiştir. Bu değer E' eğrisinden görüleceği gibi 125°C'den itibaren stabil devam etmiştir. 150°C'de CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitlerin E' değerleri %82-%91 arasında düşüş sergilemiştir.

200°C'de masif malzeme hariç tüm sandviç biyo-kompozitlerin E' değerleri %8-%113 arasında artmıştır. Burada en yüksek E' değeri %7CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitlerden 459 MPa olarak belirlenmiştir. %5CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitlerin E' değeri 440 MPa olarak belirlenmiştir. %8CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitlerin E' değeri 277,5 MPa olarak belirlenmiştir.

230°C'de tüm sandviç biyo-kompozitlerin E' değerleri %8-%36 arasında azalmıştır. Burada en yüksek E' değeri %7CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen sandviç

biyo-kompozitlerden 459 MPa olarak belirlenmiştir. CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitlerin E' değeri 258,6 MPa olarak belirlenmiştir.

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen kayın sandviç biyo-kompozitlerin (E'') değerleri Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10. Masif kayın ve sandviç biyo-kompozitlerin (E'') eğrileri

Masif kayın, CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitlerin kayıp modülü (E'') eğrisi incelendiğinde depolama modülü (E') değeri ile benzer bir trend sergilendiği görülmüştür. Masif (kayın) malzemenin (Kontrol-2) E'' değeri başlangıç sıcaklığı olan 30°C'den 100°C'ye kadar artış göstermiştir. Sonrasında masif malzemede 100°C'den itibaren ani bir düşüş gerçekleşmiştir. 125°C'den itibaren stabil bir şekilde mukavemetini kaybetmiş ve son sıcaklığa kadar stabil devam etmiştir. E'' değerindeki bu düşüş eğilimi genel olarak masif ahşabın viskoelastik davranışının tipik bir örneğidir.

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitler ise başlangıç sıcaklığından itibaren yükseliş eğimi göstermiştir. 90°C'den itibaren görülen düşüşün artan sıcaklıkla beraber masif malzemede polimer zincirlerinin hareketlenmesi ve nanofilmlerin cam-sıvı geçişinin amorf faz özelliği ile ilişkilidir. E'' değerlerinde 125°C-150°C arasında büyük bir düşüş gerçekleştikten sonra, 220°C'de büyük bir artış görülmüştür. 200°C'deki bu artışın nanofilmlerin erime noktası sıcaklıklarını (T_m: 178-186°C) aşması ile termoset özellik sergilemesinden ileri

geldiği düşünülmektedir. CS/PVA nanofilmler ve CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitlerin yüksek sıcaklıklarda ($>125^{\circ}\text{C}$) masif kayından daha yüksek E'' değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum, nanofilmler ve odun lifleri arasındaki arayüzey etkileşiminin ara fazda daha fazla yük transferine imkân vermesinden dolayı ileri geldiği düşünülmektedir (Cai vd., 2008; Islam vd, 2012). CNF takviyesinin sandviç biyo-kompozitlerin E'' değerlerini iyileştirdiği anlaşılmıştır. Burada en yüksek E' değerine % 7CNF takviyeli nanofilmler ile yapıştırılan sandviç biyo-kompozitlerin sahip olduğu görülmüştür. Bu durum, CNF takviyeli nanofilmler ve odun lifleri arasında artan hidrojen bağ miktarına atfedilmektedir. CNF liflerinin homojen olarak dağıldığı nanofilmlerde stres transferi daha verimli şekilde gerçekleşmiş ve E'' değerleri artmıştır.

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin başlangıç sıcaklığı 30°C ve geçiş sıcaklıkları 75°C , 150°C , 220°C ve en son 235°C bitiş sıcaklığındaki kayıp modülü (E'') değerleri Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11 CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin kayıp modülü değerleri

Çalışma Grupları	30 °C	Değişim (+%)	75 °C	Değişim (-%)	150 °C	Değişim (+%)	220 °C	Değişim (-%)	235 °C
Masif (Kontrol-2)	92,0 MPa	31	120,4 MPa	99	2,9 MPa	-	0,1 MPa	99	0,1 MPa
CS/PVA Kontrol	81,2 MPa	60	129,8 MPa	88	16 MPa	82	29 MPa	17	24,9 MPa
CS/PVA %3CNF	93,3 MPa	41	131,5 MPa	94	8 MPa	134	18 MPa	11	16,5 MPa
CS/PVA %5CNF	82,5 MPa	17	97,0 MPa	70	28 MPa	30	38 MPa	12	32 MPa
CS/PVA %7CNF	91,9 MPa	11	102,4 MPa	77	23 MPa	138	55 MPa	17	46,2 MPa
CS/PVA %8CNF	108 MPa	28	138 MPa	87	18 MPa	85	33 MPa	3	33 MPa

Masif malzeme (Kontrol-2), CS/PVA (Kontrol) ve CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitlerin başlangıç sıcaklığı 30°C ve geçiş sıcaklıkları 75°C , 150°C , 220°C ve en son 235°C bitiş sıcaklığındaki kayıp modülü değerleri (E'') incelendiğinde başlangıç sıcaklığı olan 30°C ’den sonra 75°C ’de masif malzemenin ve

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlemler ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitlerin E'' değerlerinde %11-%60 arasında artış geręekleřmiřtir.

150°C'de masif malzeme tamamıyla mukavemetini kaybederek minimum E'' modülü deęerini sergilemiřtir. Bu deęer E'' eęrisinden anlařılabileceęi gibi 125°C'den itibaren stabil devam etmiřtir. 150°C'de CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlemler ile birleřtirilen sandviç biyo-kompozitlerin E'' deęerleri %70-%94 arasında dūřuř sergilemiřtir.

220°C'de masif malzeme hariç tüm sandviç biyo-kompozitlerin E'' deęerleri %30-%138 arasında artıř gōstermiřtir. Burada en yūksek E'' deęeri %7CNF takviyeli nanofilmlemler ile birleřtirilen sandviç biyo-kompozitlerden 55 MPa olarak belirlenmiřtir. %5CNF takviyeli nanofilmlemler ile birleřtirilen sandviç biyo-kompozitlerin E' deęeri 38 MPa olarak belirlenmiřtir. CNF takviyeli nanofilmlemler ile birleřtirilen sandviç biyo-kompozitlerin E'' deęeri 33 MPa olarak belirlenmiřtir.

235°C'de tüm sandviç biyo-kompozitlerin E'' deęerleri %3-%17 arasında dūřuř gōstermiřtir. Burada en yūksek E'' deęeri %7CNF takviyeli nanofilmlemler ile birleřtirilen sandviç biyo-kompozitlerden 46 MPa olarak belirlenmiřtir. CNF takviyeli nanofilmlemler ile birleřtirilen sandviç biyo-kompozitlerin E'' deęeri 33,6 MPa olarak belirlenmiřtir.

Masif malzeme (Kontrol-2), CS/PVA (Kontrol) ve CNF takviyeli nanofilmlemler ile birleřtirilen sandviç biyo-kompozitlerin DTMA ile elde edilen depolama modülü (E') ve kayıp modülü (E'') deęerleri incelendięinde her ikisinin eęrilerinin benzer bir trend sergilendięi anlařılmıřtır. En yūksek E' ve E'' deęerleri %7CNF takviyeli nanofilmlemler ile birleřtirilen sandviç biyo-kompozitlerden elde edilmiřtir. Sandviç biyo-kompozitlerin masif kontrol grubuna gōre daha yūksek E' ve E'' deęerlerine sahip olduęu belirlenmiřtir. CNF takviyeli sandviç biyo-kompozitlerin CS/PVA (kontrol-1) ile birleřtirilen sandviç biyo-kompozitlerden daha yūksek E' ve E'' deęerlerine sahip olduęu anlařılmıřtır.

4.5. Mekanik Özelliklere Yönelik Bulgular

4.5.1. Çekme direnci

Tez çalışmasında CS/PVA nanofilmlerin ve CNF takviyeli nanofilmlerin çekme direnci (σ) ve çekmede elastikiyet modülü (E) değerleri ve kopma anında uzama (%) miktarları çekme testi belirlenmiştir.

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin mekanik özellikleri istatistiksel analizleriyle değerleri Çizelge 4.12’de verilmektedir.

Çizelge 4.12. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin çekme direnci, elastikiyet modülü ve kopma anında uzama yüzdeleri

Nanofilmler	Çekme Direnci (MPa) ($\bar{X}_{ORT.}$)		Elastikiyet Modülü (MPa) ($\bar{X}_{ORT.}$)		Kopma Anında Uzama (%) ($\bar{X}_{ORT.}$)	
(CS/PVA) Kontrol	25,22 (16,90)	C	1831 (25,02)	B	8,53 (19,37)	A
(CS/PVA/%3CNF)	29,73 (10,11)	BC	2238 (22,79,68)	B	5,83 (5,53)	B
(CS/PVA/%5CNF)	33,07 (9,37)	AB	2474 (14,87)	B	5,93 (16,40)	B
(CS/PVA/%7CNF)	38,45 (7,17)	A	5347 (7,34)	A	1,87 (22,63)	C
(CS/PVA/%8CNF)	32,06 (7,64)	AB	5648 (4,82)	A	1,19 (7,4)	C

NOT: Parantez içindeki değerler varyasyon katsayılarını (COV, %), A, B, C harfleri ise homojenlik gruplarını ifade etmektedir.

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin çekme direnci değerleri incelendiğinde CS/PVA nanofilmler ile CNF takviyeli (%3, 5, 7, 10) nanofilmler arasında istatistiksel analizler sonucunda anlamlı farklılıklar görülmüştür (Çizelge 4.12). CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin mekanik özellikleri incelendiğinde en yüksek çekme direnci CS/PVA%7CNF grubunda, en düşük çekme direnci değerleri ise CS/PVA (Kontrol) grubunda belirlenmiştir.

%7CNF (A) takviyesinin çekme direnci değerlerini istatistiksel olarak önemli ölçüde değiştirdiği ve CS/PVA (C) nanofilmlerden farklı homojenlik grubuna sahip olduğu görülmüştür.

%7CNF (A), %5CNF (AB) ve CNF (AB) takviyesinin çekme direnci değerlerini istatistiksel olarak önemli ölçüde değiştirdiği ve CS/PVA (C) nanofilmlerden farklı homojenlik grubuna sahip olduğu görülmüştür.

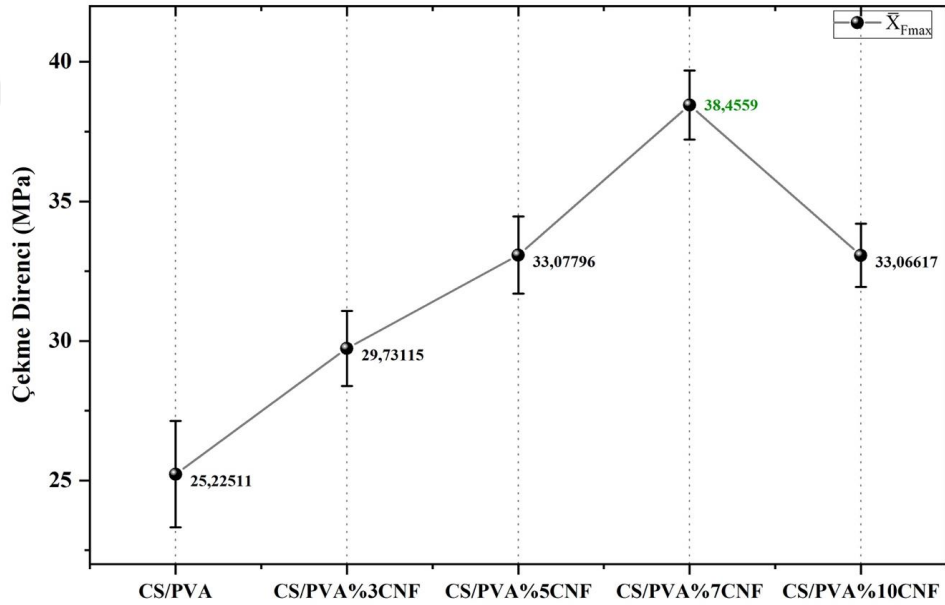
%3CNF (BC) takviyesinin çekme direnci değerlerini istatistiksel olarak önemli ölçüde değiştirmedeği ve CS/PVA (C) nanofilmler ile aynı homojenlik grubuna sahip olduğu görülmüştür.

CS/PVA ve CNF takviyeli örneklerde CNF miktarının çekme direnci üzerindeki etkisi tek yönlü varyans analizi ile değerlendirilmiş ve 0,05 hata payı ile istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Çizelge 4.13).

Çizelge 4.13. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilm örneklerinin çekme direnci değerlerine ilişkin tek yönlü varyans analizi sonuçları

	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler	F Değeri	Hata İhtimali>F
Model	4	474,92389	118,73097	11,67628	<0.0001
Hata	20	203,37124	10,16856		
Total	24	678,29513			

CNF takviyesinin CS/PVA nanofilmlerin çekme direnci üzerine olan etkisi Şekil 4.11’de çizgi grafiği ile gösterilmektedir.

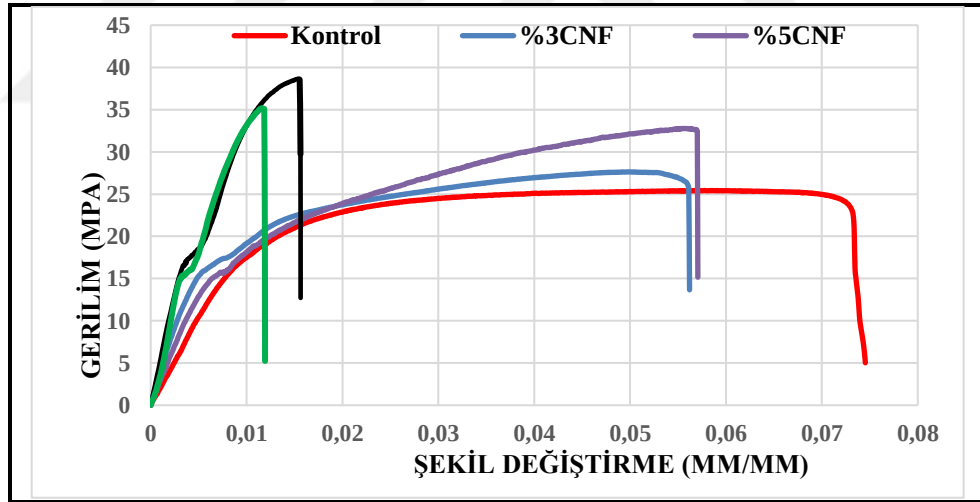


Şekil 4.11. CNF takviyesinin nanofilmlerin çekme direncine etkisi

Şekil 4.11 incelendiğinde SEM görüntülerinden de anlaşılaçağı gibi, %3 CNF takviyesi CS/PVA nanofilmlerin mekanik özelliklerini %15 oranında iyileştirirken, %5 CNF takviyesi %24, %7 CNF takviyesi ise %35 (maksimum) oranında iyileştirmiştir. CNF takviyesinin de CS/PVA filmlerin mekanik özelliklerini

iyileştirdiği, ancak %7 CNF takviyesine göre mekanik özellikleri %11 oranında düşürdüğü görülmektedir (Şekil 4.11). Bunun nedeni CNF nanofilmlerde meydana gelen topaklaşmalar ve homojen olmayan film yapısıdır. CNF'lerin düzgün ve homojen dağılımı CS/PVA zincirleri ile selüloz kristalleri arasında daha güçlü bir stres transferi oluşmaktadır. Bu nedenle nanofilmlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için, polimer matris ile CNF'ler arasında hidrojen bağlarının oluşumunun verimli bir şekilde oluşması gerekmektedir (Liu vd., 2013; Zhou vd., 2013). CNF nanofilmlerin çekme direncindeki azalma, topaklanmış CNF'lerin mikroskobik kümeleri ile homojenize edilmemiş film yapısının sonucudur (Liu vd., 2017). SEM görüntülerinde de belirlenen bu topaklaşmalar CNF'lerin CS/PVA matrisi ile daha az hidrojen bağı etkileşimine neden olarak nanofilmlerin yük taşıma kapasitesini olumsuz etkilemektedir (Pereira vd., 2014). Ancak, CNF%7 ve CNF takviyesinin aynı homojenlik grubunda yer aldığı görülmektedir.

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin gerilim-gerinim eğrişi Şekil 4.12'de verilmektedir.

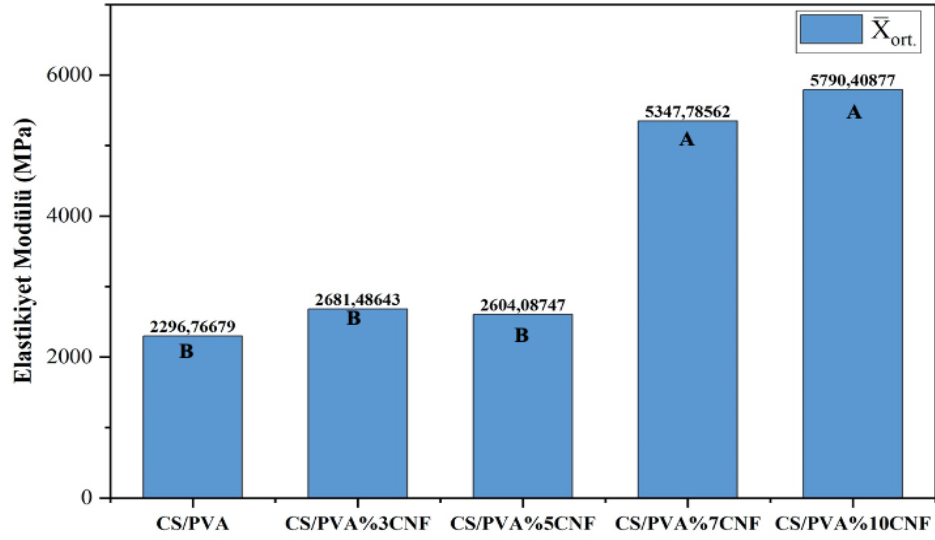


Şekil 4.12. CS/PVA ve CNF takviyeli grupların gerilim-şekil değiştirme eğrisi

4.5.2. Çekmede elastikiyet modülü

Young's modülü veya Elastikiyet modülü (E) bir malzemenin elastik deformasyona karşı ne kadar dirençli olduğunun bir ölçüsüdür. Gerilim-gerinim eğrilerinin doğrusal kısımlarının eğimleri filmlerin E değerlerini vermektedir. Elastikiyet modülü, diğer bir deyişle malzemenin elastik bölgede ne kadar rijit olduğunu ifade etmektedir. CNF

takviyesinin CS/PVA nanofilmlerin elastikiyet modülü üzerine olan etkisi Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.13. CNF takviyesinin nanofilmlerin elastikiye modülü değerlerine etkisi

CS/PVA nanofilmler ile CNF takviyeli (%3, 5, 7, 10) nanofilmler arasında istatistiksel analizler sonucunda örnekler arasında anlamlı farklılıklar olduğu görülmüştür (Şekil 4.13).

%7CNF (A) ve CNF (A) takviyesinin elastikiyet modülü değerlerini istatistiksel olarak önemli ölçüde değiştirdiği ve CS/PVA (C) nanofilmlerden farklı homojenlik grubuna sahip olduğu görülmüştür. Burada en yüksek elastikiyet modülü değeri CS/PVACNF nanofilmlerde 5790 MPa olarak belirlenmiştir. CNF takviyesi ile nanofilmlerdeki katı madde miktarını arttırmasından dolayı elastikiyet modülü değerlerinin yükseldiği düşünülmektedir.

%7CNF (A) ve CNF (A) takviyesinin elastikiyet modülü değerlerini istatistiksel olarak önemli ölçüde değiştirdiği ve %3CNF (B) ve %5CNF (B) nanofilmlerden farklı homojenlik grubuna sahip olduğu görülmüştür.

%3CNF (B) ve %5CNF (B) takviyesinin elastikiyet modülü değerlerini istatistiksel olarak önemli ölçüde değiştirmedikleri ve CS/PVA (C) nanofilmler ile aynı homojenlik grubuna sahip olduğu görülmüştür. Burada en düşük elastikiyet modülü değeri 2296 MPa olarak CS/PVA nanofilmlerde (Kontrol) belirlenmiştir.

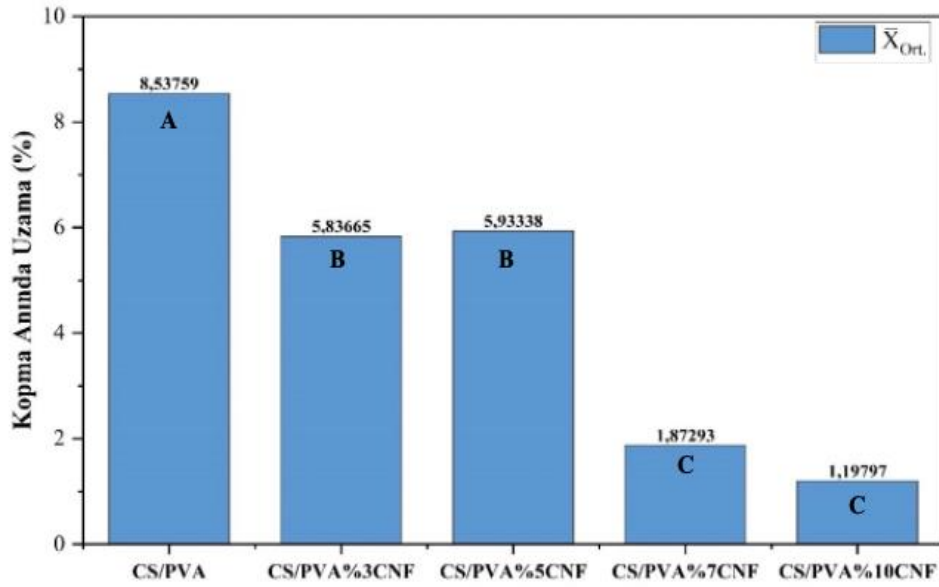
CS/PVA ve CNF takviyeli örneklerde CNF miktarının çekmede elastikiyet modülü üzerindeki etkisi tek yönlü varyans analizi ile değerlendirilmiş ve 0,05 hata payı ile istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Çizelge 4.14).

Çizelge 4.14. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmler örneklerinin elastikiyet modülü değerlerine ilişkin tek yönlü varyans analizi sonuçları

	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler	F Değeri	Hata İhtimali>F
Model	4	5,64108E7	1,41027E7	64,9407	<0.0001
Hata	20	4343253,95967	217162,69798		
Total	24	6,0754E7			

4.5.3. Kopma anında uzama (%)

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin kopma anındaki gerinimleri yüzdelik olarak hesaplanarak Şekil 4.14’de verilmiştir.



Şekil 4.14. CNF takviyesinin nanofilmlerin gerinim (%) değerlerine etkisi

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerde Shahi vd., (2021), Wang vd., (2018), Espinosa vd., (2022), Miri vd., (2015) ve Perumal vd., (2018) tarafından yapılan çalışmalarda benzer çekme direnci-kopma anında uzama (%) ilişkisi elde edilmiştir. CNF takviyesi ile kopma anında uzama (%) değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum çekme kuvvetleri sırasında polimer zincirlerinin kaymasını azaltan moleküller arası bağların oluşumundan ileri gelmektedir (Perumal vd., 2018).

CS/PVA nanofilmeler ile CNF takviyeli (%3, 5, 7, 10) nanofilmeler arasında istatistiksel analizler sonucunda örnekler arasında anlamlı farklılıklar olduğu görülmüştür (Şekil 4.14).

%3 CNF (B) ve %5CNF (B) takviyesinin kopma anında uzama (%) değerlerini istatistiksel olarak önemli ölçüde değiştirdiği ve CS/PVA (A) nanofilmeler ile farklı homojenlik grubuna sahip olduğu görülmüştür. Burada kopma anında en yüksek uzama miktarı %8,5 olarak CS/PVA nanofimlerde (Kontrol) belirlenmiştir.

%5CNF (B) takviyesinin %3CNF (B) takviyesine göre kopma anında uzama (%) değerlerini istatistiksel olarak önemli ölçüde değiştirmedeği, %3CNF takviyesi (B) ile aynı homojenlik grubunda yer aldığı belirlenmiştir.

%7CNF (C) ve CNF (C) takviyesinin kopma anında uzama (%) istatistiksel olarak önemli ölçüde değiştirdiği ve CS/PVA (A) nanofimlerden farklı homojenlik grubuna sahip olduğu görülmüştür. Burada en düşük kopma anında uzama (%) değeri CS/PVACNF nanofimlerde %1,2 olarak belirlenmiştir.

CNF (B) takviyesinin %7CNF (B) takviyesine göre kopma anında uzama (%) değerlerini istatistiksel olarak önemli ölçüde değiştirmedeği, %7CNF takviyesi (B) ile aynı homojenlik grubunda yer aldığı belirlenmiştir.

CS/PVA ve CNF takviyeli örneklerde CNF miktarının kopma anında uzama (%) değerleri üzerindeki etkisi tek yönlü varyans analizi ile değerlendirilmiş ve 0,05 hata payı ile istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Çizelge 4.15).

Çizelge 4.15. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilm örneklerinin kopma anında uzama (%) değerlerine ilişkin tek yönlü varyans analizi sonuçları

	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler	F Değeri	Hata İhtimali>F
Model	4	188,96924	47,24231	61,06332	<0.0001
Hata	20	15,47322	0,77366		
Total	24	204,44246			

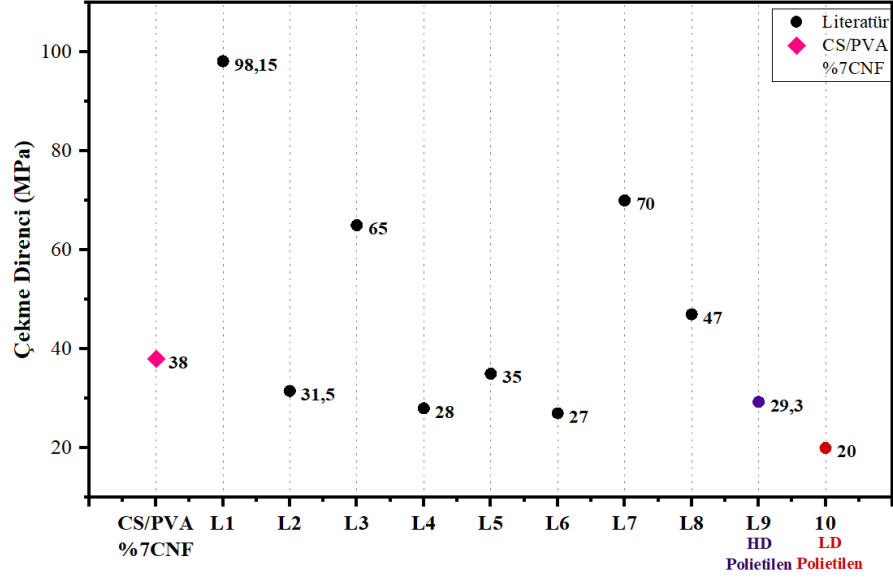
Literatür çalışmaları karşılaştırıldığında tez çalışmasında görülen CNF takviyesi vs. Çekme direnci ilişkisinin benzer çalışmalar ile örtüştüğü anlaşılmaktadır (Çizelge 4.16). CNF takviyesinin PVA ve CS/PVA matrisli filmlerin mekanik özelliklerin belirli bir orana kadar iyileştirdiği (%7CNF), bu orandan sonra ise (CNF) düşürdüğü görülmektedir. Tez çalışmasında elde edilen en yüksek çekme direnci değerinin (38,45

MPa) literatür çalışmaları içerisinde dağılımı ise Şekil 4.16'da yer alan grafikte gösterilmektedir. CS/PVA matrisine eklenen PVA vs CS miktarları yapışma direncini etkilemektedir. Tez çalışmasında film oluşturulabilecek minimum (3g PVA, 2g CS) katı madde kullanılmıştır. CS/PVA/%7CNF nanofilmler literatüre göre ortalama değerlerde çekme direncine sahip olduğu görülmektedir (Çizelge 4.16). Sentetik ambalajlar ile karşılaştırıldığında CS/PVA/%7 CNF nanofilmlerin daha yüksek veya benzer çekme direnci değerlerine ulaştığı görülmektedir. Su ve Zhang (2020) yüksek yoğunluklu polietilenin gerilme mukavemetinin 29,3 MPa, Boldt vd., (2020) düşük yoğunluklu polietilenin 20 MPa olarak belirlemiştir.

Çizelge 4.16. Literatür çalışmaları ve nanoselüloz türü takviye oranları

No	Literatür	Matris	Çekme Direnci (MPa)	NC (CNF&CNC) Takviye Oranı
L1	Perumal vd., 2018	CS/PVA	98.15	%1, 3, ve %5 (<i>Optimum</i>)
L2	Yusmaniar vd., 2023	CS/PVA	31.50	%5
L3	Solikhin vd., 2018	CS/PVA	65	%0,5
L4	Choo vd., 2016	CS/PVA	28	%0,5
L5	Ching vd., 2015	PVA/Nanosilican	35	%1, 3, 5 (<i>Optimum</i>) ve 7
L6	Shahi vd.2020	PVA	27	%3
L7	Espinosa vd., 2022	PVA	70	%1, 3, 5 (<i>Optimum</i>) ve 7 (<i>Topaklanma mevcut</i>)
L8	Lee vd., 2009	PVA	47	%1, 3 (<i>Optimum</i>) ve 5
L9	Su ve Zhangf 2020	Yüksek yoğunluklu Polietilenin	29,3	-
L10	Boldt vd, 2020	Düşük yoğunluklu Polietilenin	20	-

Tez çalışmasında elde edilen en yüksek çekme direnci değerinin (38,45 MPa) literatür çalışmaları içerisinde dağılımı ise Şekil 4.15'te yer alan grafikte gösterilmektedir.



Şekil 4.15. CS/PVA %7CNF nanofilmlerin literatür çalışmaları ve sentetik filmler ile karşılaştırılması

4.6. Yapışma Özelliklerine Yönelik Bulgular

4.6.1. Yapışma direnci

Tez çalışmasında CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin ahşap yüzeyleri yapıştırma etkinliğinin olup olmadığı çekme-makaslama (single lap-shear) testi ile belirlenmiştir. Bu testler ile:

- i) CNF takviyesi vs. yapışma direnci ilişkisi incelenmiştir (Çizelge 4.7; Şekil 4.16).
- ii) CNF takviyeli nanofilmler ile yapıştırılan ahşap yüzeyler ayrıldıktan sonra yüzeylerde kalan nanofilmlerin aktive edilmesiyle tekrar yapışma sağlayıp sağlamadığı aynı örneklere 2. kez uygulanan çekme-makaslama testi ile incelenmiştir (Şekil 4.18).
- iii) CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmler aynı şartlarda test edilen ticari PVAc tutkalı ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.18).
- iv) Çekme makaslama testleri sonrası yapışma alanlarının görüntüleri alınarak, lif kopmaları ve yapışma etkinliği analiz edilmiştir (Şekil 4.19).

v) CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmier ilgili literatür çalışmaları ile karşılaştırılmıştır.

CNF takviyesinin CS/PVA nanofilmierin yapışma direncine etkisi fiziksel özellikleri ile Çizelge 4.17’de verilmiştir. CS/PVA nanofilmier ile CNF takviyeli nanofilmier arasında istatistiksel analizler sonucunda örnekler arasında anlamlı farklılıklar olduğu görölmüştür.

Çizelge 4.17. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmierin çekme makaslama (yapışma) direnci değerleri ve bazı fiziksel özellikleri

Nanofilmier	Yapışma Direnci (MPa)	24 sa. Suda Çözünürlük (%)	Film Kalınlığı (mm)	Temas Açısı (°)
(CS/PVA) Kontrol	4,08 (17,25) A	98,77 (0,30) A	0,04 (2,82) B	81,2
(CS/PVA/%3CNF)	4,20 (10,44) A	57,36(1,14) B	0,06 (13,2) A	84,9
(CS/PVA/%5CNF)	4,10 (16,40) A	55,79 (0,63) B	0,06 (10,7) A	95,5
(CS/PVA/%7CNF)	3,61 (12,37) A	48,44 (16,8) C	0,06 (5,91) A	101,4
(CS/PVA/CNF)	2,25 (19,87) B	40,29 (3,14) D	0,07 (6,35) A	96,7

NOT: Parantez içindeki değerler varyasyon katsayılarını (COV, %), A, B harfleri ise homojenlik gruplarını ifade etmektedir. Yapışma alanı 20x20 mm²’dir.

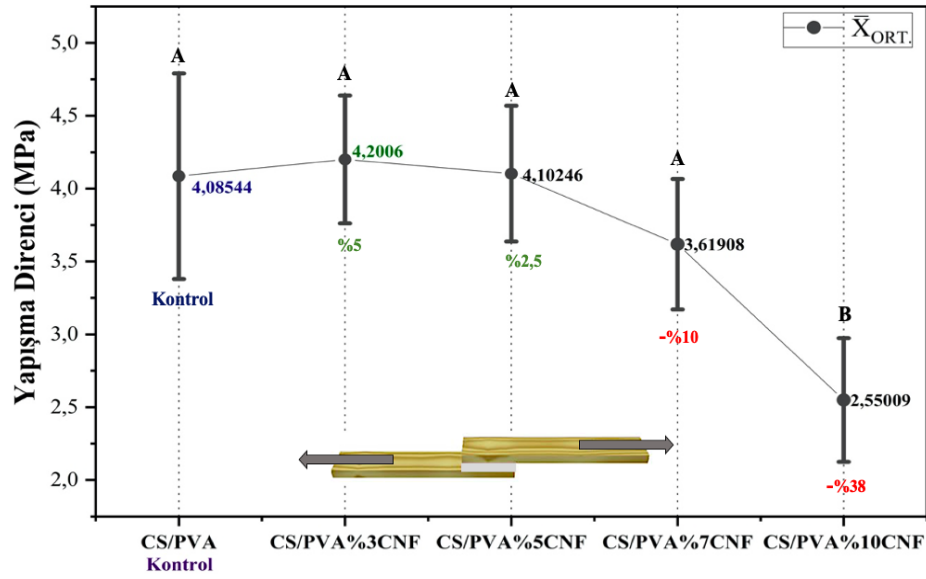
CS/PVA ve CNF takviyeli örneklerde CNF miktarının yapışma direnci değerleri üzerindeki etkisini tespit etmek amacıyla yapılan tek düzeyli varyans analizi (ANOVA) sonuçları Çizelge 4.18’de verilmiştir.

Çizelge 4.18. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilm örneklerinin kopma anında uzama (%) değerlerine ilişkin tek yönlü varyans analizi sonuçları

	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler	F Değerleri	Hata İhtimali>F
Model	4	188,96924	47,24231	61,06332	<0.0001
Hata	20	15,47322	0,77366		
Total	24	204,44246			

CS/PVA ve CNF takviyeli örneklerde CNF miktarının kopma anında uzama (%) değerleri üzerindeki etkisi tek yönlü varyans analizi ile değerlendirilmiş ve 0,05 hata payı ile istatistiksel olarak önemli bulunmuştur.

CNF takviyesinin CS/PVA nanofilmierin yapışma direncine etkisi aşağıda verilen grafikte istatistiksel analizleriyle irdelenmiştir. şekil 4.16’da ortalama değerler, homojenlik grupları (A, B) ve yüzdelik değişimler gösterilmektedir.



Şekil 4.16. CNF takviyesinin CS/PVA nanofilmlerin yapışma direnci değerine etkisi

CNF takviyesi ile yapışma direnci arasındaki ilişki incelendiğinde CNF takviyesinin %5 oranına kadar yapışma direncini arttırdığı, sonraki artışlarda ise yapışma direncini düşürdüğü görülmektedir (Şekil 4.16).

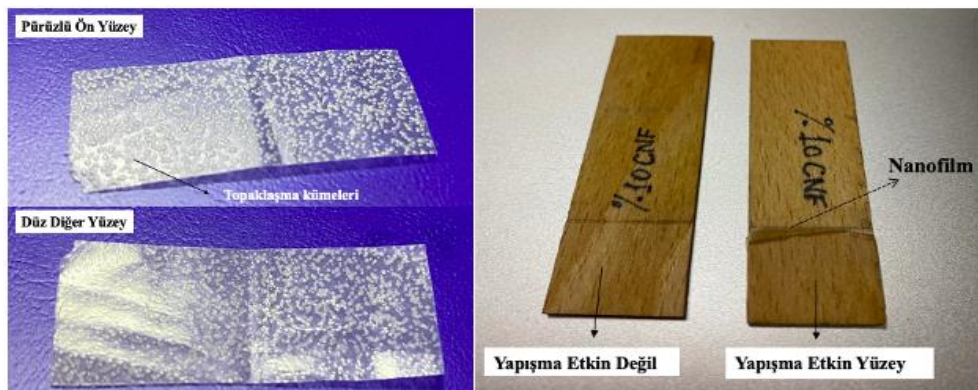
%3CNF (A), %5CNF (A) ve %7CNF (A) takviyeli nanofilmlerin yapışma direnci değerlerini istatistiksel olarak önemli ölçüde değiştirmedikleri ve kontrol CS/PVA (A) nanofilmler ile aynı homojenlik grubuna sahip olduğu görülmüştür. CS/PVA (Kontrol) nanofilmlerin yapışma direnci 4 MPa olarak elde edilmiştir. Burada en yüksek yapışma direnci (4,20 MPa) %3CNF takviyesi ile elde edilmiştir. %3CNF takviyesinin CS/PVA nanofilmlerin yapışma direncini %5 oranında arttırdığı görülmüştür. CS/PVA nanofilmlerin yapışma direnci en son olarak %5CNF takviyesi (4,10 MPa) ile %2,5 artış göstermiştir. %7CNF takviyesinin CS/PVA nanofilmlerin (3,60 MPa) yapışma direncini %10 azaltmıştır. CNF (B) takviyesinin yapışma direnci değerlerini istatistiksel olarak önemli ölçüde değiştirdiği ve CS/PVA (A) nanofilmlerden farklı homojenlik grubuna sahip olduğu görülmüştür. Burada CNF takviyesinin (2,55 MPa) CS/PVA nanofilmlerin yapışma direncini %38 oranında azaltmıştır.

CNF'ler çoğunlukla yapışma hatlarında birikmekle beraber, ahşap yüzeyler arasındaki yapışma üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir (Liu vd., 2014). CNF'ler yapışma hattından lümenler ve traheler yoluyla ahşabın mikro yapısına S2 katmanına (Liu vd., 2014) kadar nüfuz edebilmektedir (Kamke ve Lee 2007). Ayrıca, yapışma sistemi yüke maruz kaldığında CNF'ler yük taşıyıcı görevi görmekte ve böylece takviye ettikleri

matris içindeki stresi eşit şekilde dağıtmaktadır (Singha ve Thakur 2008). Tez çalışmasında maksimum çekme direncinin %3CNF takviyesi ile sağlanabileceği anlaşılmıştır. Sonraki miktarlarda ise çekme direncinde azalma görülmüştür. Bu durumun takviye edilen CNF'lerin sadece belirli miktarının ahşabın mikro yapısında yer alan selüloz lifleriyle kimyasal bağ oluşturabilmesinden ileri geldiği düşünülmektedir. Diğer CNF'lerin CS/PVA matrisiyle güçlü hidrojen bağları kurarak yapıyı bozmadığı ve yapışma hattında biriktiği anlaşılmıştır. Diğer taraftan, CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmler su ile aktive edilerek yapışma etkinliği sağlanmıştır. Bu yüzden nanofilmlerin fiziksel özellikleri önemli ölçüde yapışma direncini etkilemiştir. CS/PVA (Kontrol) ve %3CNF takviyeli nanofilmlerin hidrofilik olması, yüksek çözünürlük miktarlarına sahip olması daha kolay aktive olmalarını sağlayarak yapışma etkinliğini arttırmıştır (Bian vd., 2023).

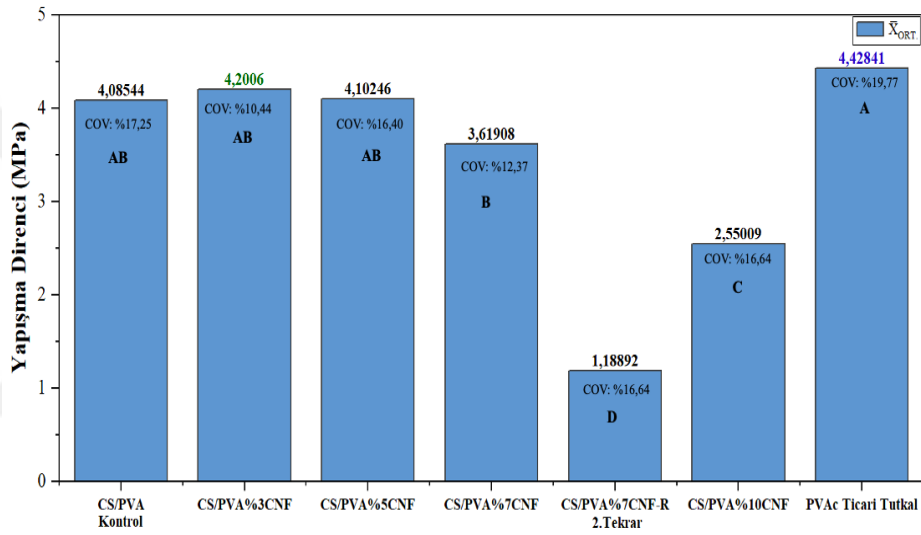
CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin sahip olduğu yüksek miktardaki hidroksil grupları, karboksil grupları ve amino gruplarının ahşap yüzeylerindeki hidroksil grupları ile hidrojen bağları oluşturduğu ve yapışma sağladığı anlaşılmaktadır (Bian vd., 2023). PVA'nın yüksek miktardaki hidroksil grupları ahşap yüzeylerdeki hidroksil grupları ile birçok hidrojen bağı kurarak, kitosanın amino grupları ile desteklenmiş ve yapışmada ana faktör olarak yer almıştır.

Son olarak CNF takviyeli nanofilmlerin bir yüzeyinde görülen topaklaşmaların da yapışma direncini düşürdüğü anlaşılmıştır. Çekme-makaslama testleri sonrası yapışma alanları incelendiğinde bu durumun bir ahşap yüzeydeki yapışma etkinliğini azalttığını ve sadece diğer yüzeyin yapışma sağladığı görülmüştür (Şekil 4.17).



Şekil 4.17. CNF takviyeli nanofilm yüzeyleri ve ahşap yüzeylerde yapışma etkinliği

Tez çalışmasında CNF takviyeli nanofilmler ile yapıştırılan ahşap yüzeyler birbirinden ayrıldıktan sonra yüzeylerde kalan nanofilmlerin aktive edilmesiyle tekrar yapışma sağlayıp sağlamadığı aynı örneklere 2. kez uygulanan çekme-makaslama testi ile araştırılmıştır. Bununla birlikte, CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmler aynı şartlarda test edilen ticari PVAc tutkalı ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.18). CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin, tekrar çekme-makaslama testi uygulanan nanofilmlerin (CS/PVA%7-R) ve ticari PVAc tutkalının yapışma direnci değerleri istatistiksel analizleri ile Çizelge 4.18’de verilmiştir. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmler, CS/PVA%7-R ve PVAc tutkalı arasında istatistiksel analizler sonucunda örnekler arasında anlamlı farklılıklar olduğu görülmüştür.



Şekil 4.18. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin, CS/PVA%7-R ve ticari PVAc tutkalının yapışma direnci değerleri ve istatistiksel analizleri ile karşılaştırılması

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin, tekrar çekme-makaslama testi uygulanan nanofilmlerin (CS/PVA%7-R) ve ticari PVAc tutkalının yapışma direnci değerleri karşılaştırıldığında; CS/PVA (AB) ve %3CNF (AB) ve %5CNF (AB) takviyeli nanofilmlerin PVAc tutkalı ile (A) istatistiksel analizler sonucunda önemli ölçüde farklılıklar olmadığı ve benzer homojenlik gruplarında yer aldıkları görülmüştür. Burada PVAc tutkalının yapışma direnci 4,42 MPa belirlenmiştir. PVAc tutkalına en yakın değer %3CNF takviyeli nanofilmlerden 4,20 MPa olarak elde edilmiştir.

%7CNF (B) ve CNF (C) takviyeli nanofilmlerin PVAc tutkalı ile (A) istatistiksel analizler sonucunda önemli ölçüde farklılıklar olduğu ve farklı homojenlik gruplarında yer aldıkları görülmektedir.

CS/PVA%7CNF-R (D) nanofilmlerin CNF takviyeli nanofilmler ve PVAc tutkalı ile istatistiksel analizler sonucunda önemli ölçüde farklılıklar olduğu ve farklı homojenlik gruplarında yer aldığı görülmektedir. %7CNF takviyeli nanofilmler test edildikten sonra yapışma alanlarında kalan nanofilmler su ile aktive edilerek tekrar test edilmiştir (CS/PVA%7CNF-R). 2. testlerden sonra %7CNF takviyeli nanofilmlerin yapışma direnci 1,18 MPa olarak belirlenmiştir. %7CNF takviyeli nanofilmlerin ilk yapışma direnci değerlerine göre (3,61 MPa) %65 düşüş gerçekleşmiştir. Burada önemli ölçüde azalma gerçekleşse de yüzeylerde kalan nanofilmlerin 2.kez yapıştırma özelliğinin olduğu belirlenmiştir. Bu durumun nanofilm yapısının ahşabın mikro yapısına tamamen nüfuz edememesi ve CNF'ler başta olmak üzere belirli bir miktarının yapışma yüzeylerinde kalmasından dolayı ve fazla miktarda lif birikmesinden ileri geldiği düşünülmektedir.

Çekme-makaslama testleri sonrası CS/PVA/CNF ile birleştirilen deney örneklerinin yapışma alanlarının görüntüsü Şekil 4.19.'de verilmiştir.



Şekil 4.19. Çekme-makaslama testleri ardından yapışma alanındaki lif kopmalarının görüntülenmesi

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen deney örneklerinin çekme-makaslama testlerinden sonra yüzey görüntüleri incelendiğinde kontrol, %3CNF, %5CNF ve PVAc ile birleştirilen deney örneklerinin çekme-makaslama yüklerinin ardından ahşap yüzeylerden ayrıldığı görülmektedir. Burada Kontrol, %3CNF, %5CNF ve PVAc yapıştırıcılarının yapıştırma direncinin ahşabın direncinden daha fazla olduğu anlaşılmıştır. Yüzeylerde kalan liflerin yapışma alanının büyük bir bölümünde kalın ve geniş bir şekilde olduğu görülmüştür. %7CNF, %7CNF-R, CNF birleştirilen deney örneklerinin çekme-makaslama yüklerinin ardından film yüzeylerden ayrıldığı görülmektedir. Burada yüzeylerde az miktarda kısmi ve ince liflerin koptuğu görülmektedir. Yapışma alanları incelendiğinde filmin bir yüzeyinin topaklaşmadan dolayı (CNF) zayıf yapışma direnci gösterdiği düşünülmektedir.

CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin yapışma direnci değerleri literatürde yer alan sıvı biyo-yapıştırıcılar, biyo-takviyeli yapıştırıcılar ve film-benzeri yapıştırıcılar ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.19).

Çizelge 4.19. Literatürde yer alan biyo-yapıştırıcı çalışmaları ve elde edilen çekme-makaslama direnci değerleri

Kod	Literatür ve Açıklama	Yapıştırıcı İçeriği	Yapışma Direnci	Çekme Direnci
LS1 Film	Li vd.,(2020) 20 g/m ² film; ¼ su ile aktive) Yüzeye Uygulama: Film+yüzeye su püskürtme Sıcak Press	Kitosan, Nişasta ve Çapraz Bağlayıcılar (Sodyum hipoklorit, Sodyum Sülfat, Tribütıl Fosfat, Sodyum Klorür)	N/A	2,2 MPa
LS2 Film	Sanandiya vd., (2018) Yapışma Alanı:9.8 x 9.8 cm 21 mg film;100 mg su ile aktive) Yüzeye Uygulama: Film ıslatma Soğuk Pres	Selüloz, Kitosan (1:8)	3 MPa	N/A
LS3 Misel Film	Sun vd., 2020 Yüzeyde miselyum film geliştirme Yüzeye Uygulama: Mısır nişastası + miselyum spawn Sıcak Press	<i>Trametes Versicolor</i> Miselyumu	1,5-1,75 MPa Karşılaştırma Ticari Tutkal 1,72 MPa	N/A
LS4	Gadhavé vd.,(2020) Sıvı Yapıştırıcı	PVA Mikrokristalin Selüloz Borik Asit	0,79-2,4 MPa	N/A
LS5	Addis vd., (2020) Sıvı Yapıştırıcı	Keten Yağı ve Çapraz Bağlayıcılar	0,80-1 MPa	N/A
LS6	Jiang vd., (2023) Sıvı Yapıştırıcı	Kitosan, Tanen, Sodyum hidroksit	5 MPa	N/A
LS7	Bian vd., (2023) Sıvı Yapıştırıcı	Karboksilmetil Selüloz Sodyum periodat (NaIO ₄), Dopamin (DOPA) hidrochloride, 4-(4,6- dimethoxytriazine)- 4-methylmorpholine chloride (DMTMM)	4,73 MPa	N/A
L8	Siahkamari vd.,(2022)	Lignin-Glioksal Ticari Fenol Formaldehit Lignin-Formaldehit	3.9 MPa 4.6 MPa 4 MPa	N/A
L9	Vineeth ve Gadhavé (2023)	PVA Mısır Nişastası	2 MPa	N/A

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu bölümde araştırmanın hipotezi, amacı ve alt amaçlarına ilişkin sonuçlara yer verilmiştir. Ayrıca araştırma sonuçlarına ve gelecek çalışmalara yönelik öneriler paylaşılmıştır.

5.1. Hipoteze ve Alt Hipotezlere Dayalı Sonuçlar

Bu çalışmada ‘kitosan (CS) ve polivinil Alkol (PVA) polimerleri selüloz nanolif (CNF) ile takviye edilerek film formunda yapıştırıcı geliştirilebilir.’ hipotezi ileri sürülmüştür.

- Buna göre CS ve PVA polimerlerinden homojen bir solüsyon elde edildiği görülmüştür. CS/PVA solüsyonu %7 CNF (toplam ağırlığa oranla) takviyesine kadar homojen bir şekilde karışmış ve kalıplara dökülerek kurutulmuştur. %8 CNF takviyeli solüsyonlar daha yoğun ve fazlasıyla dolgunluğa ulaşmıştır.
- CS/PVA (Kontrol) ve CNF takviyeli solüsyonlar kurutulduktan sonra %7 CNF takviyesine kadar topaklaşma, hava boşluğu olmayan filmler olduğu gözlenmiştir. %8 CNF takviyeli solüsyonlar istenilen şekilde film oluşturmamıştır. %8 CNF takviyeli filmlerde fazlasıyla topaklaşmalar mevcuttur.
- Çalışmada üretilen nanofilmlerin ahşap yüzeylerde yapışma etkinliği çekme-makaslama testi ile belirlenmiştir. Çalışmada üretilen CS/PVA (kontrol) ve CNF takviyeli nanofilmlerin 4,20 MPa ile PVAc tutkalının yapışma direnci 4,42 MPa yakın değerlere ulaştığı belirlenmiştir.

Bu çalışmada ‘Nanofilmler ile birleştirilecek olan ahşap yüzeyler, su ile aktive edildiğinde yapışma sağlanabilir.’ hipotezi ileri sürülmüştür.

- Buna göre nanofilmlerin su ile aktive edilmesiyle ahşap yüzeylerde yapışma sağladığı gözlenmiştir. Ahşap yüzeyler su ile nemlendirildikten sonra nanofilmler ile (3:1 oranında) kaplanarak preslenmiş ve yapışma gerçekleşmiştir.
- CS/PVA suda çözünen polimerler olmasından dolayı yüzeylerde su çözülmüş ve ahşap yüzeylerdeki -OH grupları ile bağ kurmuştur.
- CNF takviyesi ile su direncinin artması filmlerin ahşap yüzeylerde aktive olmasını engelleyerek yapışma kabiliyetini zayıflatmıştır.

Bu çalışmada ‘CNF takviye oranına bağlı olarak nanofilmlerin fiziksel, morfolojik, termal, viskoelastik, mekanik ve yapışma özellikleri iyileştirilebilir.’ hipotezi ileri sürülmüştür.

- Buna göre CNF takviyesi fiziksel özelliklerden temas açısı değerlerini %7 takviyesine kadar iyileştirmiştir. Ancak %8 CNF takviyesi temas açısı değerlerini düşürmüştür.
- CNF takviyesi fiziksel özelliklerden suda çözünme miktarını %8 takviyesine kadar iyileştirmiştir.
- CNF takviyesi nanofilmlerin termal stabilitesini %8 oranına kadar iyileştirmiştir.
- CNF takviyesi nanofilmlerin ve sandviç biyo-kompozitlerin viskoelastik özelliklerini %7 takviyesine kadar iyileştirmiştir. % 8CNF takviyesi visko-elastik özellikleri zayıflatmıştır.
- CNF takviyesi nanofilmlerin mekanik özelliklerini %7 takviyesine kadar iyileştirmiştir. %8 CNF takviyesi nanofilmlerin mekanik özelliklerini zayıflatmıştır.
- CNF takviyesi nanofilmlerin yapışma özelliklerini %3 takviyesine kadar iyileştirmiştir. Ancak sonrası artışlarda düşüş gerçekleşmiştir.

Bu çalışmada ‘Yüzeylerde kalan nanofilmler tekrar aktive edilerek kullanılabilir.’ hipotezi ileri sürülmüştür. Bu hipotez deneysel yöntemler ile doğrulanmıştır.

%7CNF takviyeli nanofilmler çekme-makaslam testlerinden sonra yapışma alanlarında kalan nanofilmler su ile aktive edilerek tekrar birleştirilmiş ve test edilmiştir (CS/PVA%7CNF-R).

- 2.testlerden sonra %7CNF takviyeli nanofilmlerin yapışma direnci 1,16 MPa olarak belirlenmiştir. %7CNF takviyeli nanofilmlerin ilk yapışma direnci değerlerine göre (3,61 MPa) %65 düşüş gerçekleşmiştir.
- Burada önemli ölçüde azalma gerçekleşse de yüzeylerde kalan nanofilmlerin 2.kez yapıştırma özelliğinin olduğu belirlenmiştir. İlk testten sonra yüzeydeki film miktarının azalması, yüzeylerin pürüzlü kalması, yapışma alanlarının zarar görmesi, temiz olmaması yapışma direncini azaltan önemli faktörlerdir.

5.2. Amaca ve Alt Amaçlara Dayalı Sonuçlar

Bu çalışmanın amacı ağaç işleri endüstrisinde kullanılan yapıştırıcıların sahip olduğu çevresel ve teknik problemlere yanıt olarak; insan ve çevre sağlığına toksik etkisi olmayan, yüksek performans özelliklerine sahip film formunda yapıştırıcı geliştirmek ve kullanılabilirliğini araştırmaktır. Bununla birlikte alt amaçları ise geliştirilecek nanofilmleri karakterize ederek, sonuçları değerlendirmek, analiz etmek, mevcut ticari yapıştırıcılar ile karşılaştırmaktır.

Bu çalışmada belirlenen amaca aşağıda yer alan test ve analiz sonuçları ile varılmıştır. Çalışmada hiçbir toksik etkiye sahip olmayan ve biyo-kütleden elde edilen polimerler ile takviye edilmiş nanofilmler, ahşap yüzeylerde su ile aktive edilerek yapışma sağlamıştır.

Fiziksel özelliklere yönelik test sonuçlara göre:

- CNF takviyesi, nanofilmlerin oda şartlarında 24 saat sudaki çözünürlük miktarını önemli ölçüde azaltmıştır. CNF takviyeli nanofilmlerde topaklaşmalar olmasına rağmen, CNF'lerin varlığından dolayı en düşük suda çözünme miktarını elde edilmiştir (%40,29).
- CS/PVA nanofilmlerin temas açısı değerleri CNF takviyesi ile iyileştirilmiştir. %7CNF takviyesi ile en yüksek temas açısı değerleri (101°) elde edilmiştir.
- CNF takviyesi ile yapıdaki katı madde miktarındaki artıştan dolayı CS/PVA kontrol grubuna göre daha fazla kalınlık değerleri elde edilmiştir. Ancak CNF takviye oranındaki artış, kalınlık miktarını değiştirmemiştir.

Morfolojik özelliklere yönelik analiz sonuçlarına göre:

- FTIR analizinde tüm spektrumlar $3280-3300\text{ cm}^{-1}$ 'de CS, PVA ve CNF'nin güçlü moleküller arası bağları nedeniyle O-H ve N-H gruplarının geniş gerilme titreşimlerini gösteren pikler oluşturmuştur. SEM görüntülemelerinden CS ve PVA'nın büyük oranda homojen bir yapı oluşturduğu anlaşılmıştır. Yüzeylerde gözeneklerin olmaması, nanofilmlerde kabarcık oluşmadığını ve kurutma sırasında havanın sıkışmadığını göstermektedir.
- CNF'lerin %7 oranına kadar homojen bir şekilde dağıldığı, takviyesi ile topaklaşmalar meydana geldiği görülmüştür. Bu durum, nanofilmlerin fiziksel, termal, viskoelastik, mekanik ve yapışma özelliklerini etkilemiştir.

Termal ve viskoelastik özelliklere yönelik analiz sonuçlarına göre:

- CNF takviyesinin CS/PVA nanofilmlerin (kontrol) termal stabilitesini iyileştirdiği anlaşılmıştır. En yüksek T_{onset} ve T_{max} değerlerine %8 CNF takviyesi ile ulaşılmıştır.
- CNF takviyeli nanofilmlerde camsı geçiş ısısı (T_g) değerleri birbirine yakın olup %7 CNF ve %8 CNF takviyesi ile en yüksek 43°C 'ye kadar ulaşmıştır. Erime noktası ısısı (T_m) değerleri de benzer şekilde %7 CNF ve %8 CNF takviyesi ile en yüksek 186°C 'ye kadar ulaşmıştır.
- CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin depolama modülü (E') değerleri en yüksek %7 CNF takviyesi ile 100°C 'de 860 MPa olarak belirlenmiştir. CS/PVA ve CNF takviyeli nanofilmlerin kayıp modülü (E'') değerleri en yüksek %7 CNF takviyesi ile 100°C 'de 117 MPa olarak belirlenmiştir.
- CNF takviyesinin sandviç biyo-kompozitlerin E' ve E'' değerlerini iyileştirdiği anlaşılmıştır. CS/PVA nanofilmler ve CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitlerin yüksek sıcaklıklarda ($>125^\circ\text{C}$) masif kayından daha yüksek E' değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir.
- En yüksek E' değerine 459 MPa olarak %7 CNF takviyeli nanofilmler ile yapıştırılan sandviç biyo-kompozitlerin sahip olduğu görülmüştür.
- Benzer şekilde, CNF takviyesinin sandviç biyo-kompozitlerin E'' değerlerini iyileştirdiği anlaşılmıştır. Burada en yüksek E'' değerine 55 MPa olarak %7 CNF

takviyeli nanofilmler ile yapıştırılan sandviç biyo-kompozitlerin sahip olduğu görülmüştür.

- CS/PVA nanofilmler ve CNF takviyeli nanofilmler ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitlerin yüksek sıcaklıklarda ($>125^{\circ}\text{C}$) masif kayından daha yüksek E'' değerlerine sahip olduğu anlaşılmıştır.

Mekanik özelliklere yönelik test sonuçlara göre:

- CNF takviyesinin CS/PVA nanofilmlerin çekme direnci değerlerini iyileştirdiği anlaşılmıştır.
- En yüksek çekme direnci değerine %7CNF takviyeli nanofilmlerden 38 MPa; en düşük çekme direnci değerleri ise CS/PVA (Kontrol) nanofilmlerde 25 MPa belirlenmiştir.
- CNF takviyesinin topaklaşmadan dolayı çekme direnci değerlerini düşürdüğü anlaşılmıştır. CNF takviyesi vs. çekme direnci ilişkisinin literatür çalışmaları ile örtüştüğü anlaşılmaktadır.
- Sentetik ambalajlar ile karşılaştırıldığında CS/PVA/%7 CNF nanofilmlerin daha yüksek çekme direnci değerlerine ulaştığı görülmektedir.

Yapışma özelliklerine yönelik test sonuçlarına göre:

- CNF takviyesi nanofilmlerin ahşap yüzeylerde yapışma direncini arttırmıştır.
- CNF takviyesi ile yapışma direnci arasındaki ilişki incelendiğinde CNF takviyesinin %3 ve %5 oranında yapışma direncini arttırdığı, sonraki artışlarda ise yapışma direncini düşürdüğü görülmektedir.
- CS/PVA (Kontrol) nanofilmlerin yapışma direnci 4 MPa olarak elde edilmiştir. Burada en yüksek yapışma direnci (4,20 MPa) %3CNF takviyesi ile elde edilmiştir.
- Çalışmada aynı şartlar altında test edilen ticari beyaz PVAc tutkalının yapışma direnci 4,42 MPa belirlenmiştir. PVAc tutkalına en yakın değer %3CNF takviyeli nanofilmlerden 4,20 MPa olarak elde edilmiştir.

5.3. Öneriler

5.3.1. Çalışma sonuçlarına yönelik öneriler

CS/PVA ve CNF takviyeli yapıştırıcı nanofilmlerin homojen yapıda olması, istenilen kalınlıkta ve ölçüde üretilebilmesi, düşük fire sağlaması, düşük taşıma maliyetine sahip olması, geniş hammadde kaynağına sahip olması, biyo-esaslı olması ve yüksek yapışma direncine sahip olması en güçlü yanlarıdır. Bu yüzden ağaç işleri endüstrisinde kullanılan sentetik yapıştırıcılara iyi bir alternatif olması beklenmektedir.

Tez çalışmasından elde edilen sonuçlara göre aşağıdaki öneriler sıralanmıştır.

- CS/PVA ve CNF takviyeli yapıştırıcı nanofilmlerin kontrplak üretiminde, yüzey kaplama işlemlerine ve iç mekân mobilya birleştirmelerinde kullanılabilir.
- Tekrar aktive edilerek kullanılabilmesinden dolayı kırılan parçala, ayrılan yüzeyler nemlendirilerek birleştirilebilir.
- Sıvı yapıştırıcılara göre işçilik, iş kalitesi arttırılabilir, üretim süreçleri azaltılabilir. Dökülme sızma, leke bırakma gibi problemler ortadan kaldırılabilir.
- İnsan eline sürülmeden yapıştırma işlemi sağlanabilir. Çevreye insan sağlığına olan zarar azaltılabilir.
- Çeşitli performans özellikleri geliştirilip, analiz edilerek PVC kenar bantlarına entegre edilebilir. Bu sayede hot-melt tutkallara alternatif kendinden yapışkanlı PVC kenar bantları seri üretime entegre edilebilir.
- Streç film gibi rulo şeklinde üretilerek endüstriye entegre edilebilir. Bu sayede geri dönüşüme gitmeyen plastik kova atıklarının çevreye vermiş olduğu zarar azaltılabilir.

5.3.2. Gelecek çalışmalara ve alana dayalı öneriler

Yapıştırıcılar, iki veya daha fazla malzemeyi adezyon ve kohezyonu yoluyla birbirine birleştirmek için kullanılan malzemelerdir. Ahşap işleme, mobilya, inşaat, havacılık, otomotiv, gemi yapımı, elektronik ve elektrikli aletler gibi çeşitli endüstrilerde ve giderek biyomedikal ve diğer alanlarda yaygın uygulamalara sahiptirler. Globe

Newswire (2023) verilerine göre, küresel yapıştırıcı pazarının 2022'den 2030'a kadar yıllık %4,9'luk bir bileşik büyüme oranı yaşayacağı ve 2030 yılına kadar yaklaşık 63,9 milyar ABD doları Pazar büyüklüğüne ulaşacağı tahmin edilmektedir.

Ağaç işleri endüstrisinde kullanılan ticari yapıştırıcılar büyük bir pazar hacmine sahiptir. Bu pazarın büyük bir kısmını üre formaldehit, fenol formaldehit ve melamin formaldehit oluşturmaktadır. Sentetik ticari yapıştırıcılar, yüksek su direnci, çeşitlilik, geniş pazar payı ve düşük maliyet gibi avantajlar sunmaktadır. Ancak çevreye ve insan sağlığına olumsuz etkisi olan uçucu organik bileşikler ve formaldehit gibi çeşitli zararlı uçucular açığa çıkarmaktadır.

Proteinler, nişasta, dekstrin, tanen, kitosan, lignin ve diğer çeşitli biyokütle malzemeleri ve bunların türevleri, biyo bazlı yapıştırıcıların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyo-yapıştırıcılar üzerine yapılan çalışmaların çoğu henüz araştırma aşamasındadır ve kabul edilebilir bir performansla ticarileştirilmesi için daha fazla AR-GE çalışması ihtiyaç duyulmaktadır. Enerji ve elektrik tüketimine ilişkin gerekli veriler, proses ekipman ve çevreye olan etkiler literatür çalışmalarında detaylı olarak çalışılmamaktadır. Çevre bilincinin artması ve çevresel yasa ve yönetmeliklerinin düzenlenmesi ile toksik hammaddelerin ve bunlardan üretilen yapıştırıcıların pazar payı azalacaktır. Biyokütle hammaddelerinin özelliklerinden yararlanılarak yüksek performanslı biyo-bazlı yapıştırıcıların geliştirilmesi gelecekteki trend konulardan biridir. Yapışma teorileri, teknolojileri ve yenilikler devam ettikçe, yeni yapıştırıcı türleri de sürekli olarak ortaya çıkacaktır. Gelecekteki araştırmalar esas olarak, sürdürülebilir kalkınmanın taleplerini karşılamak için düşük maliyetli, yüksek performanslı, yenilenebilir, işlevsel, düşük toksisiteli ve hatta toksik olmayan yapıştırıcılar geliştirmeye odaklanacaktır.

Buna göre gelecek çalışmalara ve konuya dayalı öneriler aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

- Biyo-yapıştırıcılar (sıvı) zayıf su direnci, viskozite hassasiyeti, yüksek su miktarı ve yüksek maliyet gibi bazı zorluklarla karşı karşıya kalsa da çeşitli modifikasyonlar veya takviyeler yoluyla performans özellikleri iyileştirilebilir.
- Biyo-bazlı yapıştırıcıların sahip olduğu yüksek su miktarlarının azaltılması için ön presleme gibi çeşitli yöntemler geliştirilebilir.
- Çapraz bağlayıcılar ile yapışma özellikleri artırılabilir.

- Doğada bol bulunan, kolay elde edilebilen kitosan ve nanoselüloz gibi polimerler daha fazla tercih edilebilir.
- Doğal polimerler çeşitli ligno-selülozik atıklardan, deniz atıklarından, tekstil atıklarından vd. çevresel atıklardan elde edilerek endüstriyel simbiyoz sağlanabilir.
- Formaldehit esaslı yapıştırıcıları takviye veya ikame etmek dışında diğer alanlarda kullanılan yapıştırıcılar da (PVAc, hot-melt) biyo-nanomalzemesler ile geliştirilebilir.
- Sıvı formunda biyo-yapıştırıcılar dışında film formunda yapıştırıcılar geliştirilebilir.
- Gelecek çalışmalarda ise biyo-nanofilm liflere dik yönde yapışma özellikleri test edilebilir.
- Sıcak pres altında zamana bağlı olarak yapışma özellikleri incelenebilir.
- Su, su buharı, güneş ve UV ışık gibi faktörlere maruz kaldıktan sonra yapışma özellikleri test edilebilir.
- Nanofilmler ile birleştirilen sandviç biyo-kompozitlerin viskoelastik özellikleri dışında fiziksel, mekanik özellikleri de test edilebilir.
- Farklı kaynaklardan elde edilen biyo-bazlı polimerlerden (Nanolignin, lignin içerikli selüloz nanolif-LCNF, CNC, nano-kitosan-ChNPs, nişasta,) yapıştırıcı nanofilm geliştirilebilir ve performans özellikleri araştırılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Abdul Khalil, H.P.S., vd. (2016) A review on chitosan-cellulose blends and nanocellulose reinforced chitosan biocomposites: Properties and their applications. *Carbohydrate Polymers* 150. 216-226
- Abitbol T., A. Rivkin, Y. Cao, Y. Nevo, E. Abraham, T. Ben-Shalom, S. Lapidot, Shoseyov O. (2016) Nano- cellulose, a tiny fiber with huge applications, *Current Opinion in Biotechnology* 39 76-88. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.01.002>
- Abushammala H., Mao J., (2019) A review of the surface modification of cellulose and nanocellulose using aliphatic and aromatic mono- and di-isocyanates, *Molecules* 24/15 (2019) 2782. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules24152782>
- Addis, C., Koh R., Gordon M. (2020) Preparation and characterization of a bio-based polymeric wood adhesive derived from linseed oil. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 10.1016/j.ijadhadh.2020.102655.
- Amini, E.; Tajvidi, M.; Bousfield, D.W.; Gardner, D.; Shaler, S. (2019). Dewatering Behavior of a Wood-Cellulose Nanofibril Particulate System. *Scientific Reports* 9: e14584. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51177-x>
- Antov P., Savov V., Neykov, N. (2020) Sustainable bio-based adhesives for eco-friendly wood composites. A review. *Wood Research*. 65 (1). DOI: 10.13140/RG.2.2.25834.26565
- Asi, D. (2018) Polimer matrisli kompozit malzemelerde ilave olarak kullanılan parçacıkların geometrisinin kompozit malzemelerin fiziksel ve mekaniksel özelliklerine etkisinin araştırılması (Doktora tezi, Uşak Üniversitesi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr>

- Autar K. Kaw, “Composite Materials”, Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
- Azeredo, H.M., Mattoso, L.H.; Avena-Bustillos, R.J.A.; Filho, G.C.; Munford, M.L.; Wood, D. (2010) McHugh, T.H. Nanocellulose reinforced chitosan composite films as affected by nanofiller loading & plasticizer content. J. Food Sci. 2010, 75, 19–28.
- Babu, R.P, O’Connor K, Seeram R. (2013) Current progress on bio-based polymers and their future trends. Prog Biomater 2013;2:8. <https://doi.org/10.1186/2194-0517-2-8>.
- Bian, S., Yong Chen, Xiaohua Huang, Yan Guo, He Xiao, Min Zhang, Kai Liu, Liulian Huang, Lihui Chen, Hui Wu, (2023) A catechol-containing dialdehyde cellulose adhesive with strong adhesion and biocompatibility, Reactive and Functional Polymers, Volume 185, 105542, ISSN 1381-5148, <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105542>
- Bierman, C.S., (1993). Essential of Pulping and Papermaking, Academic Press, Inc.,
- Boldt, R., Gohs, U., Wagenknecht, U., and Stamm, M. (2016) “Effect of electron-induced reactive processing on morphology and structural properties of high-density polyethylene.” *Polymer*, Vol. 95, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.04.044>
- Bozkurt, A.Y., Göker, Y., Erdin, N. (1993) *Emprenye Teknigi*, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi, _ . Ü. Yayın No: 3779, O.F. Yayın No: 425, ISBN 975-404-327-2, İstanbul.
- Braun, D. Cherdron H, Rehahn M, Ritter H, Voit B. (2005) Polymer Synthesis: Theory and Practice Fundamentals, Methods, Experiments. Fourth ed. Germany: Springer.
- Cai L, Chen Y, Lu Z, Wei M, Zhao X, Xie Y, Li J, Xiao S. (2024). Citric acid/chitosan adhesive with viscosity-controlled for wood bonding through supramolecular self-assembly. Carbohydr Polym. 2024 Apr 1;329:121765. doi: 10.1016/j.carbpol.2023.121765. Epub 2024 Jan 8. PMID: 38286541.
- Cai, X., Riedl B, Zhang SY, Wan H. (2008) The impact of the nature of nanofillers on the performance of wood polymer nanocomposites. Composites: Part A 2008; 39:727–37.

- Callister, W.D., Rethwisch, D.G. (2018). *Materials science and engineering: an introduction*. 9th edition, New York: Wiley.
- Chen L, Wang Y, Zia-Ud-Din, vd. (2017) Enhancing the performance of starch-based wood adhesive by silane coupling agent (KH570). *Int J Biol Macromol*. 2017; 104:137–144.
- Chen W.S, Yu H, Liu Yi, Hai Y, Zhang M, Chen P. (2011) Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose*; 18(2): 433–442. DOI: 10.1007/s10570-011-9497-z.
- Chen, M. Chen Y, Zhou X, Lu B, He M, Sun S, vd. (2015) Improving water resistance of soy-protein wood adhesive by using hydrophilic additives. *BioResources*. 2015;10(1):41-54, 14 pp
- Choo, K., Yern C. C., Cheng H. C., Sabariah J., and Nai-Shang L. (2016). "Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol-Chitosan Composite Films Reinforced with Cellulose Nanofiber" *Materials*, no. 8: 644. <https://doi.org/10.3390/ma9080644>
- Chung, Y. (1968) Glueability of southern pine early and late wood, *Forest Products Journal*, Vol. 18, No: 2. USA.
- Colakoglu, G. (1998) “Wood Adhesives”, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği, Lisansüstü Ders Notu, s.32-58
- Crawfer, R.J. "Plastic Engineering", 2nd ed., Pergamon press, V. K., (1987).
- Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*. 97, 1061–1085.
- Cui, J., Lu, X., Zhou, X. vd. (2015) Enhancement of mechanical strength of particleboard using environmentally friendly pine (*Pinus pinaster* L.) tannin adhesives with cellulose nanofibers. *Annals of Forest Science* 72, 27–32 <https://doi.org/10.1007/s13595-014-0392-2>
- Cunha, A.B.D., Matos, J.L.M.D., (2010). Bending stiffness and resistance of structural glulam beams and I - joist composed of different adhesives. *Ciencia Florest*. 20 (2), 345e356.

- Çelik, S. ve Topçu, Ş (2003), *Tutkallar ve Tutkal Testleri*, Lisans, Muğla Üniversitesi, Muğla
- Demir A. ve Seventekin N. (2009) Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi* 2009, 3(2) 92-103.
- Devi, N., Dutta, J., (2019). Development and in vitro characterization of chitosan/starch/halloysite nanotubes ternary nanocomposite films. *Int. J. Biol. Macromol.* 127, 222–231. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.047>
- Dodane, V., Vilivalam V.D. (1998) Pharmaceutical applications of chitosan. *Pharmaceutical Science & Technology Today*. 1(6):246-253
- Dufresne, A. (2013) Nanocellulose: a new ageless bionano- material, *Materials Today* 16/6 220-227. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.004>
- Dufresne, A. (2012) Nanocellulose: Potential Reinforcement in Composites, in: M.J. John, S. Thomas (eds.), *Natural Polymers: Volume 2: Nanocomposites*, Royal Society of Chemistry, Croydon, 1-32.
- El Miri, N., El Achaby, M., Fihri, A., Larzek, M., Zahouily, M., Abdelouahdi, K., & Solhy, A. (2016). Synergistic effect of cellulose nanocrystals/graphene oxide nanosheets as functional hybrid nanofiller for enhancing properties of PVA nanocomposites. *Carbohydrate polymers*, 137, 239-248.
- Elham, H., Omid M.J., Hossein R., (2023) Design and characterization of a novel supported epoxy film adhesive reinforced by Ti3C2Tx MXene nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 308, 128270, ISSN 0254-0584, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128270>.
- El-Hefian, A., Mohamed M. N., Yahaya A. H. (2012) Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) blended films: mechanical, thermal and surface investigations. *E-Journal of Chemistry* 8(1), 91-96
- Espinosa, E., Bascón-Villegas, I., Rosal, A., Pérez-Rodríguez, F., Chinga-Carrasco, G.; Rodríguez, A. (2019) PVA/(ligno)nanocellulose biocomposite films. Effect of residual lignin content on structural, mechanical, barrier and antioxidant properties. *Int. J. Boil. Macromol.*, 141, 197–206.

- Fahma, F, Febiyanti I., N. Lisdayana, I.W. Arnata, D. Sartika. (2021) Nanocellulose as a new sustainable material for various applications: a review, *Archives of Materials Science and Engineering* 109/2 49-64. DOI: <https://doi.org/10.5604/01.3001.0015.2624>
- Faris, A.H., Ibrahim, M.N.M., Rahim A.A. (2016) Preparation and characterization of greenadhesives using modified tannin and hyperbranched poly(amine-ester). *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 71:39-47
- Ferdosian, F. Pan Z, Gao G, Zhao B. (2017) Bio-based adhesives and evaluation for wood composites application. *Polymers (Basel, Switz)*. 2017;9(2):70/1-/29
- Fitzken, Da Vinci M, Niro, J., Kyriazopoulos, Bianchi S., Mayer I., Eusebio, Arboleda JR, et al. (2016) Development of medium- and low-density fibreboards made of coconut husk and bound with tannin-based adhesives. *International Wood Products Journal*. 7(4): 208-214
- Frihart, C, Hunt R., Christopher G. (2010). Adhesives with wood materials : bond formation and performance. *Wood handbook : wood as an engineering material: chapter 10*. Centennial ed. General technical report FPL ; GTR-190. Madison, WI : U.S. Dept. of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2010: p. 10.1-10.24.
- Frihart, Charles R, Hunt, & Christopher G. (2010). *Wood Handbook, Chapter 10: Adhesives with Wood Materials- Bond Formation and Performance*.
- Frihart, Charles R. 2005. Wood adhesion and adhesives. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. Boca Raton, Fla. : CRC Press, 2005: pages 215-278
- Gadhawe, R.V, Vineeth SK, Gadekar PT. (2020) Cross-linking of polyvinyl alcohol/starch blends by glutaraldehyde sodium bisulfite for improvement in thermal and mechanical properties. *J Mater Environ Sci*. 11:704–712.
- Gadhawe, V.R., Mahanwar PA, Gadekar PT. (2017) Starch-based adhesives for wood/wood composite bonding: Review. *Open Journal of Polymer Chemistry*. 7(2):19-32
- Gao, F., Yue, X., Yang, H., Yang, Y., Lam, S., Peng, W., and Chen, X. (2023). "Health damage and repair mechanism related to formaldehyde released from wood-based panels," *BioResources* 18(1), 2426-2439.

Garay, D., Nanocellulosic Materials. Fraunhofer IAP, 6th Biopolymer Colloquium, January 23, 2014, International Congress Center, Berlin.

Ghaffar S.H, Fan M. (2014) Lignin in straw and its applications as an adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 48:92-101

Gholap, S. G., Jog, J. P., & Badiger, M. V. (2004). Synthesis and characterization of hydrophobically modified poly(vinyl alcohol) hydrogel membrane. *Polymer* 45(17), 5863-5873.

Gong X., Cheng Z, Gao S, Zhang D, Ma Y, Wang J, Wang C, Chu F. (2020) Ethyl cellulose based self-healing adhesives synthesized via RAFT and aromatic schiff-base chemistry. *Carbohydrate Polym.* 250:116846. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116846>.

Gouri, C. (2002) Elastomer modification of epoxy-based film adhesives: adhesive and mechanical properties, *J. Adhes. Sci. Technol.* 16 (12) (2002) 1569–1583.

Govindasamy K, Ramli MH, Pasbakhsh P, Pushpamalar V, Salamatinia B. (2015) Chitosan/Cellulose/Halloysite Membranes Produced Using Solvent Casting Method. *Polymers and Polymer Composites*.;23(5):325-332. doi:10.1177/096739111502300506

Hakkarainen, T., Koivuniemi, R., Kosonen, M., Escobedo-Lucea, A. Sanz-Garcia, J. Vuola, J. Valtonen, P. Tammela, A. Mäkitie, K. Luukko, M. Yliperttula, H. Kavola, (2016) Nanofibrillar cellulose wound dressing in skin graft donor site, *Journal of Controlled Release* 244/B 292-301. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.07.053>

Heinrich, L.A. (2019) Future opportunities for bio-based adhesives-advantages beyond renewability. *Green Chem.* 2019;21(8):1866–1888.

Hemmilä, V., Adamopoulos, S., Karlsson, O., & Kumar, A. (2017). Development of sustainable bio-adhesives for engineered wood panels - A Review [Review]. *Rsc Advances*, 7(61), 38604-38630. <Go to ISI>://WOS:000407442000059 <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2017/ra/c7ra06598a>

Hirano, S. Chitin biotechnology applications. *Biotechnology Annual Review*. 1996;2: 237-258

- Huş, S. (1992) Ahşap Malzeme Tutkalları., İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası Kürsüsü., İstanbul.
- Ibrahim M, Zakaria N, Sipaut CS, Sulaiman O, Hashim R. (2011) Chemical and thermal properties of lignins from oil palm biomass as a substitute for phenol in a phenol form- aldehyde resin production. *Carbohydrate Polymers*. 86(1):112-119
- Iglesias, M.C., McMichael, P.S., Asafu-Adjaye, O. et al. (2021) Interfacial interactions between urea formaldehyde and cellulose nanofibrils (CNFs) of varying chemical composition and their impact on particle board (PB) manufacture. *Cellulose* 28, 7969–7979.
- Imam, S.H., Gordon SH, Mao L, Chen L. (2001) Environmentally friendly wood adhesive from a renewable plant polymer: Characteristics and optimization. *Polymer Degradation and Stability*. 73:529-533
- Islam, M.S., Hamdan, S.B., Talib, Z.A., Ahmed, A.S., & Rahman, M.R. (2012). Tropical wood polymer nanocomposite (WPNC): The impact of nanoclay on dynamic mechanical thermal properties. *Composites Science and Technology*, 72, 1995-2001.
- Jahed, E., Khaledabad, M. A., Almasi, H., & Hasanzadeh, R. (2017). Physicochemical properties of Carum copticum essential oil loaded chitosan films containing organic nanoreinforcements. *Carbohydrate Polymers*, 164, 325–338. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.022>
- Jiang, S., Shouqing Liu S., Guanben Du G., Shengtao W., Xiaojian Z., Jing Y., Zhengjun S., Zhaojin Y., Taohong L., (2023) Chitosan-tannin adhesive: Fully biomass, synthesis-free and high performance for bamboo-based composite bonding, *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 230,2023, 123115, ISSN 0141-8130, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.123115>.
- Jianghao Y., Min L., Huifang W., Xiaojie L., Yanying F., Zhigao X., Baolong N., Wenfeng L., (2021) Preparation and property studies of chitosan-PVA biodegradable antibacterial multilayer films doped with Cu₂O and nano-chitosan composites, *Food Control*, Volume 126, 2021,108049, ISSN 0956-7135, <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108049>.

- Jin, T. Zeng H., Huang, L. Liu, W. Yao, H. Guo, S. Shi, G. Du, Zhang L. (2023) Synthesis of biomass hyperbranched polyamide resin from cellulose and citric acid for wood adhesive, *Int. J. Biol. Macromol.* 253;126575.
- Kalpajian, S. ve Schmid S. R. *Manufacturing Processes for Engineering Materials* Pearson Education, Pearson Education, 2008 2008 1018 sayfa
- Kamke, F. A., and Lee, J. N. (2007). “Adhesive penetration in wood – A review,” *Wood and Fiber Science* 39, 205-220.
- Kardashov DA. Synthetic adhesives. No. FSTC-HT-23-1168-73. Army Foreign Science and Technology Center. Charlottesville, VA. 1973. 273p.
- Kawalerczyk, J.; Dziurka, D.; Mirski, R.; Siuda, J.; Szentner, K. (2020). The effect of nanocellulose addition to phenolformaldehyde adhesive in water-resistant plywood manufacturing. *BioResources* 15(3): 5388-5401. <https://doi.org/10.15376/biores.15.3.5388-5401>
- Khoo, K. M., & Ting, Y. P. (2001). Biosorption of gold by immobilized fungal biomass. *Biochemical Engineering Journal*, 8, 51–59.
- Khoury J, Penlidis A, Moresoli C. (2019) Viscoelastic Properties of Crosslinked Chitosan Films. *Processes.*; 7(3):157. <https://doi.org/10.3390/pr7030157>
- Kim, H.C, Kim D., J.Y. Lee, L. Zhai, J. Kim, J. (2019) Effect of wet spinning and stretching to enhance mechanical properties of cellulose nanofiber filament, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing – Green Technology* 6 (2019) 567-575. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40684-019-00070-z>
- Kirk T.K, Farrell R.L. Enzymatic “combustion”: The microbial degradation of lignin. *Annual Review of Microbiology* 1987;41(1):465-501
- Kojima, Y., vd. (2014) Evaluation of Binding Effects in Wood Flour Board Containing Ligno-Cellulose Nanofibers. *Materials (Basel)*, 6, 6853-6864
- Konai, N., Pizzi, A., Raidandi, D., Lagel, M., L’Hostis, C., Saidou, C, vd. (2015) Aningre(*Aningeria* spp.) tannin extract characterization and performance as an adhesive resin. *Industrial Crops and Products*. 2015;77:225-231

- Kwon, G.J.; Cho, S.-W.; Bandi, R.; Yang, B.-S.; Dadigala, R.; Han, S.Y.; Ma, S.Y.; Kim, J.K.; Kim, N.H.; Lee, S.H. (2023) Production of Lignocellulose Nanofibrils by Conventional and Microwave-Assisted Deep-Eutectic-Solvent Pretreatments: Mechanical, Antioxidant, and UV-Blocking Properties. Cellulose. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05164-1>.
- Lamaming, J. vd., (2020). Characterization of rubberwood particleboard made using carboxymethyl starch mixed with polyvinyl alcohol as adhesive, Composites Part B: Engineering, Volume 183, 107731, ISSN 1359-8368. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107731>
- Lan, W., Li H., ve Yaowen L. (2018). "Preparation and Properties of Sodium Carboxymethyl Cellulose/Sodium Alginate/Chitosan Composite Film" *Coatings* 8, no. 8: 291. <https://doi.org/10.3390/coatings8080291>
- Laurichesse S, Averous L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*. 2014;39(7):1266-1290
- Lengowski, E.C., Junior, E.A.B., Dallo, R., Nisgoski, S.; de Mattos, J.L.M.; Prata, J.G. (2021). Nanocellulose-reinforced phenol-formaldehyde resin for plywood panel production. *Maderas. Ciencia y Tecnología* 23: 1-10. <https://doi.org/10.4067/s0718-221x2021000100405>
- Li, B.F., Mascheroni, E., and Piergiovanni, L. (2015) The potential of nanocellulose in the packaging field: a review. *Packag. Technol. Sci.*, 28, 475–508.
- Li, D., Zhuang, B., Wang, X.A., Wu, Z., Wei, W., Aladejana, J.T., Hou, X.; Yves, K.G., Xie, Y., Liu, J. (2020) Chitosan Used as a Specific Coupling Agent to Modify Starch in Preparation of Adhesive Film. *J. Clean. Prod.*, 277, 123210.
- Liu C, Zhang Y, Wang S, Meng Y, Hosseinaei O. (2014) Micromechanical properties of the interphase in cellulose nanofiber-reinforced phenol formaldehyde bondlines. *Bioresources* 2014;9:5529–41
- Liu S., Du G., Yang H, Su H, Ran X, Li J, Zhang L, Gao W, Yang L. (2021) Developing high- performance cellulose-based wood adhesive with a cross-linked network. *ACS Sustainable Chem Eng* ;9(49):16849–61. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c07012>.

- Liu Y., Li K. (2007) Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood. *Int J Adhesion Adhes* 2007;27:59–67. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2005.12.004>
- Liu, D., Sun, X., Tian, H., Maiti, S., Ma, Z. (2013). Effects of Cellulose Nanofibrils on the Structure and Properties on PVA Nanocomposites. *Cellulose*, 20(6), 2981-2989.
- Luo, J. Li C, Li X, Luo J, Gao Q, Li J. (2015) A new soybean meal-based bioadhesive enhanced with 5,5-dimethyl hydantoin polyepoxide for the improved water resistance of ply- wood. *RSC Advances*. 2015;5(77):62957-62965
- Luong, N.D. Korhonen, J.T. Soininen, A.J., Ruokolainen, L.-S. Johansson, J. Seppälä, (2015) Processable polyaniline suspensions through in situ polymerization onto nanocellulose, *European Polymer Journal* 49/2 (2013) 335-344.
- Malkoçoğlu, A., Mobilya Endüstrisi., K.T.Ü., Orman Fakültesi TRABZON., 1994
- Meyabadi TF, Dadashian F. (2012) Optimization of enzymatic hydrolysis of waste cotton fibers for nanoparticles production using response surface methodology. *Fibers and Polymers* 13(3): 313–321. DOI: 10.1007/s12221-012-0313-7.
- Mondal, S. (2017) A review on nanocellulose polymer nanocomposites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 57/13 1377-1391. DOI: <https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1381253>
- Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J. and Youngblood J. (2010), Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* 40 (7): 3941-3944.
- Moslemi, A., Zolfagharlou A., K., Behzad, T., Pizzi, A. (2020) Addition of cellulose nanofibers extracted from rice straw to urea formaldehyde resin; effect on the adhesive characteristics and medium density fiberboard properties, *Int. J. Adhes. Adhes.* 99, 102582, <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102582>.
- Moya, R., Rodríguez-Zuniga, A., Vega-Baudrit, J., Alvarez, V., (2015). Effects of adding nano-clay (montmorillonite) on performance of polyvinyl acetate (PVAc) and urea-formaldehyde (UF) adhesives in *Carapaguianensis*, a tropical species. *Int. J.*

- Norström, E., Demircan, D., Fogelström, L., Khabbaz, F., Malmström, E., (2018) Green binders for wood adhesives. In *Applied adhesive bonding in science and technology*, pp. 49-71.
- Oksman, K., vd. (2015). Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 83, 2–18.
- Okubo, K., Fujii, T., Thostenson, E.T., (2009). Multi-scale hybrid biocomposite: processing and mechanical characterization of bamboo fiber reinforced PLA with microfibrillated cellulose. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 40, 469–475. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.01.012>.
- Özçifçi, A., (2005) Ahsap Tutkalları, Basılmamış Ders Notları, Z.K.Ü.Karabük Teknik Egtitim Fakültesi, Karabük
- Pal, R., Sudhi, S. Raghavan, R. (2019) Fabrication and evaluation of structural film adhesive using oxazolidinone modified novolac epoxy resin, *J. Appl. Polym. Sci.* 136 (19), 47520.
- Pantaleone, D. Yalpani M, Scollar M. Unusual susceptibility of chitosan to enzymic hydrolysis. *Carbohydrate Research*. 1992;**237**:325-332
- Patel AK, Michaud P, Petit E, de Baynast H, Grediac M, Mathias JD. (2013) Development of a chitosan-based adhesive. Application to wood bonding. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.127, No.6, 5014-5021. <https://doi.org/10.1002/app.38097>
- Patel, A.K, Mathias J-D, Michaud P. (2013) Polysaccharides as adhesives: a critical review. *Reviews of Adhesion and Adhesives*.;1(3):312-345
- Patel, B.H., Joshi, P.V. (2020) Banana Nanocellulose Fiber/PVOH Composite Film as Soluble Packaging Material: Preparation and Characterization. *J Package Technol Res* 4, 95–101. <https://doi.org/10.1007/s41783-020-00083-z>
- Pereira, A.L., Nascimento, D., Filho, M.S., Morais, J.P., Vasconcelos, N., Feitosa, J., Brígida, A.I., Rosa, M. (2014). Improvement of Polyvinyl Alcohol Properties by Adding Nanocrystalline Cellulose Isolated from Banana Pseudostems. *Carbohydr. Polym.*, 112, 165-172.

- Perumal, A.B, Sellamuthu, P.S., Reshma B Nambiar, Emmanuel Rotimi Sadiku, (2018) Development of polyvinyl alcohol/chitosan bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals isolated from rice straw, *Applied Surface Science*, Volume 449, Pages 591-602, ISSN 0169-4332, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.022>.
- Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, X., Abudula, A., Guan, A. (2018) Nanocellulose: extraction and application, *Carbon Resources Conversion* 1/1 32-43. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.05.004>
- Pinto, P.C, Sousa, G., Crispim, F., Silvestre AJ, Neto CP. (2013) Eucalyptus Globulus Barkas Source of tannin extracts for application in leather industry. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*.;1(8):950-955
- Pizzi A. Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: Opportunities and issues. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2006;20:829-846
- Pizzi A. Types, processing and properties of bioadhesives for wood and fibers. In: Waldron KW, editor. *Advances in Biorefineries: Biomass and Waste Supply Chain Exploitation*. Amsterdam: Elsevier; 2014. pp. 736-771
- Pradyawong, S. Qi G, Li N, Sun XS, Wang D. (2017) Adhesion properties of soy protein adhesives enhanced by biomass lignin. *International Journal of Adhesion and Adhesives*.;75:66-73
- Progelhof, R., Throne, JL. *Polymer Engineering Principles: Properties, Processes, Tests for Design*: Hanser; 1993.
- Qiao, Z. Gu J, Lv S, Cao J, Tan H, Zhang Y. (2015) Preparation and properties of isocyanate prepolymer/corn starch adhesive. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2015;29(13):1368-1381
- Ravindra, V. Gadhave , Vineeth S. K. , Prakash A. Mahanwar & Pradeep T. Gadekar (2020): Effect of addition of boric acid on thermo-mechanical properties of microcrystalline cellulose/polyvinyl alcohol blend and applicability as wood adhesive, *Journal of Adhesion Science and Technology*. <https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1832775>.

- Reiterer, A., Lichtenegger, H., Tschegg, S. & Fratzl, P. (1999) Experimental evidence for a mechanical function of the cellulose microfibril angle in wood cell walls. *Philosophical Magazine A* 79, 2173–2184, <https://doi.org/10.1080/01418619908210415>.
- Ribeiro, R.S.A. Pohlmann, B.C. Calado, V., Bojorge, N. Pereira N. Jr., (2019) Production of nanocellulose by enzymatic hydrolysis: trends and challenges, *Engineering in Life Sciences* 19/10 279-291. DOI: <https://doi.org/10.1002/elsc.201800158>
- Sanandiya, N. D., Vijay, Y., Dimopoulou, M., Dritsas, S., & Fernandez, J. G. (2018). Large-scale additive manufacturing with bioinspired cellulosic materials. *Scientific Reports*, 8(1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26985-2>
- Santos, H., Antorrena, G., Freire, MS, Pizzi, A, González-Álvarez J. (2017) Environmentally Friendly wood adhesives based on chestnut (*Castanea sativa*) shell tannins. *European Journal of Wood and Wood Products*. 2017;75(1):89-100
- Sayıl, B (1996) “Ahsap DoĞrama Köse Birleşimlerinin Rijitliğini Arttırma Yolları Üzerine Bir Arastırma”, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, s.63-79.
- Selbo, M.L. Adhesive bonding of wood. Technical Report. United States Department of Agriculture Technical Bulletin No. 15 12. U.S. Department of Agriculture. Drake, New York. 1975. 124 p.
- Semenova, M.V., Osadchenko, S.V., Mezhuev, Y.O., Shtil'man, M.I., Semenova, I.N., (2016) Synthesis of hemocompatible materials based on branched polyvinyl alcohol. *Russ. J. Appl. Chem.* 89, 1286–1291. <https://doi.org/10.1134/S1070427216080115>.
- Shahi, N., Gautam J., and Byungjin M. (2020). "Effect of Regenerated Cellulose Fibers Derived from Black Oat on Functional Properties of PVA-Based Biocomposite Film" *Processes* 8, no. 9: 1149. <https://doi.org/10.3390/pr8091149>
- Shahi, N., Wang P, Adhikari S, Min B, & Rangari VK (2021) Biopolymers fractionation and synthesis of nanocellulose/silica nanoparticles from agricultural byproducts, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(18), 6284-6295.

- Shawky, H. A. (2009). Synthesis of ion-imprinting chitosan/PVA crosslinked membrane for selective removal of Ag(I). *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 2608–2615.
- Siahkamari, M, Sasha, E., David, B. H., and Mojgan N., (2022) Lignin-Glyoxal: A Fully Biobased Formaldehyde-Free Wood Adhesive for Interior Engineered Wood Products. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 10 (11), 3430-344. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c06843
- Singha, A. S., and Thakur, V. K. (2008). “Mechanical properties of natural fiber reinforced polymer composites,” *Bulletin of Materials Science* 31(5), 791-799.
- Solikhin, A., Hadi, Y.S., Massijaya, M.Y. vd. (2018) Properties of Poly(Vinyl Alcohol)/Chitosan Nanocomposite Films Reinforced with Oil Palm Empty Fruit Bunch Amorphous Lignocellulose Nanofibers. *J Polym Environ* 26, 3316–3333. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1215-6>
- Solt, P, Johannes K., Wolfgang G., Wolfgang K., Johann M., Roland M., Hendrikus W.G. van Herwijnen (2019) Technological performance of formaldehyde-free adhesive alternatives for particleboard industry. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. Volume 94, Pages 99-131, ISSN 0143-7496. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.04.007>.
- Song, T, Tanpichai S, Oksman K. Cross-linked polyvinyl alcohol (PVA) foams reinforced with cellulose nanocrystals (CNCs). *Cellulose*. 2016;23(3):1925–1938.
- Soni, B.; Schilling, M.W.; Mahmoud, B. (2016) Transparent bionanocomposite films based on chitosan and tempo-oxidized cellulose nanofibers with enhanced mechanical and barrier properties. *Carbohydr. Polym.* 151, 779–789.
- Spagnol, C., Elizângela. H. F, Maria A. W, Heveline D.M. Follmann, Rafael Silva, Adley F. Rubira, (2019) Mechanically improved polyvinyl alcohol-composite films using modified cellulose nanowhiskers as nano-reinforcement, *Carbohydrate Polymers*, Volume 191, Pages 25-34, ISSN 0144-8617, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.001>.
- Su, J., Zhang, J. (2016) Comparison of rheological, mechanical, electrical properties of HDPE filled with BaTiO₃ with different polar surface tension.” *Applied Surface Science*, Vol. 388,, 531-538. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.156>

- Sun, W., Tajvidi, M., Hunt, C. G., McIntyre, G., & Gardner, D. J. (2019). Fully bio-based hybrid composites made of wood, fungal mycelium and cellulose nanofibrils. *Scientific Reports*, 9(1), 1-12. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/s41598-019-40442-8>
- Şanıvar, N., Zorlu, İ., Ahşap işleri Gereç Bilgisi., Yüksek Teknik Öğretmen Okulu, ANKARA, 1980
- Tenorio-Alfonso A, Sanchez MC, Franco JM. (2017) Preparation, characterization and mechanical properties of bio-based polyurethane adhesives from isocyanatefunctionalized cellulose acetate and Castor oil for bonding wood. *Polymers* 9:132. <https://doi.org/10.3390/polym9040132>.
- Uddin, A. J., Araki, J., & Gotoh, Y. (2011). Characterization of the poly(vinyl alcohol)/ cellulose whisker gel spun fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(7), 741–747.
- Umemura, K., Mihara, A. & Kawai, S. (2010) Development of new natural polymer-based wood adhesives III: effects of glucose addition on properties of chitosan. *J Wood Sci* 56, 387–394 (2010). <https://doi.org/10.1007/s10086-010-1117-2>.
- Ülker, O. (2016). Wood Adhesives and Bonding Theory. InTech. doi: 10.5772/65759
- Vartiainen, J., T. Pöhler, S. Sirola, L. Pylkkänen, H. Alenius, J. Hokkanen, U. Tapper, P. Lahtinen, A. Kapanen, K. Putkisto, P. Hiekkataipale, P. Eronen, J. Ruokolainen, A. Laukkanen, (2011) Health and environmental safety aspects of friction grinding and spray drying of microfibrillated cellulose, *Cellulose* 18,775–786.
- Veigel, S.; Rathke, J.; Weigl, M.; Gindl-Altmutter, W. (2012). Particle board and oriented strand board prepared with nanocellulose-reinforced adhesive. *Journal of Nanomaterials* 1:e158503. <https://doi.org/10.1155/2012/158503>
- Valizadeh, S., Naseri, M., Babaei, S., Hosseini, S. M. H., & Imani, A. (2019). Development of bioactive composite films from chitosan and carboxymethyl cellulose using glutaraldehyde, cinnamon essential oil and oleic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 134, 604–612. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.071>
- Vineeth, S.K, Gadhave, RçV, Gadekar, P. T. (2019) Chemical modification of nanocellulose in wood adhesive: review. *Open J Polym Chem*. 09(04):86–99.

- Vnućec, D., Kutnar, A., Goršek, A., (2017): Soy-based adhesives for wood-bonding – a review, *Journal of Adhesion Science and Technology* 31(8): 910-931.
- Wang, F. Wang J, Wang C, Chu F, Liu X, Pang J. Fabrication of soybean protein-acrylate composite mini-emulsion toward wood adhesive. *European Journal of Wood and Wood Products*. 2017: Ahead of Print
- Wang, L., & Wang, A. (2008). Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto N,O-carboxymethyl-chitosan. *Bioresource Technology*, 99, 1403– 1408.
- Xin, J. Zhang P, Wolcott MP, Zhang J, Hiscox WC, Zhang X. (2017) A novel and formaldehyde- free preparation method for lignin amine and its enhancement for soy protein adhesive. *Journal of Polymers and the Environment*. 2017;25(3):599-605
- Yadav, M., Kartik B., Yen-Hsiang C., and Fang C. C. (2020). "Cellulose Nanocrystal Reinforced Chitosan Based UV Barrier Composite Films for Sustainable Packaging" *Polymers* 12, no. 1: 202. <https://doi.org/10.3390/polym12010202>
- Yildirim, M. ., Candan, Z. ., Akbulut, T. ., Gardner, D. ., & Shaler, S. (2024). Performance characterization of plywood panels bonded with melamine-urea-formaldehyde resin and cellulose nanofibril/borax as an additive . *Maderas-Cienc Tecnol*, 26. <https://doi.org/10.22320/s0718221x/2024.23>
- Zhifeng, Z., & Kun, Q. (2007). Effects of the Molecular Structure of Polyvinyl Alcohol on the Adhesion to Fibre Substrates. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*.
- Zhou, Y.M., Fu, S.Y., Zheng, L.M., Zhan, H.Y. (2012). Effect of Nanocellulose Isolation Techniques on The Formation of Reinforced Poly (Vinyl Alcohol) Nanocomposite Films. *Express Polymer Letters*, 6, 794-804.
- Zhu, G, Giraldo Isaza L, Huang B, Dufresne A (2022) Multifunctional nanocellulose/carbon nanotube composite aerogels for high-efficiency electromagnetic interference shielding. *ACS Sustain Chem Eng* 10:2397–2408. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c07148>
- Zhu, L., Feng, L., Luo, H., Dong, R.-s, Wang, M.-y, Yao, G., Chen, J., (2022). Characterization of polyvinyl alcohol-nanocellulose composite film and its release effect on tetracycline hydrochloride. *Ind. Crops Prod.* 188.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : B*** D*****
Uyruk : T.C
Meslek : Ö***** G*****
Cep : +90 5** *** ** *9
E-posta : b*****@*****.***.*r

Eğitim

Alınan Derece	Aldığı Kurum/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lise	Tekirdağ Tuğlacılar Anadolu Lisesi	2011
Lisans	Mendel Üniversitesi Brno	2013-2014
Lisans	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	2015
Yüksek Lisans	Transilvanya Üniversitesi Braşov	2017
Yüksek Lisans	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	2018

Yabancı Dil:

Dil (İngilizce)	Başlangıç	Orta	İleri
Yazma			X
Konuşma			X
Anlama			X
Okuma			X

Ulusal ve Uluslararası Yayınlar

1. ERGÜN MEHMET EMİN, ÖZEN ERTAN, YILDIRIM NADİR, DALKILIÇ BERK, BAYSAL ERGÜN (2023). Mechanical and thermal properties of polyvinyl acetate foams reinforced with biopolymers. CELLULAR POLYMERS(42), 156-173., Doi: 10.1177/026248932311935 (Yayın No: 8583630)

2. YILDIRIM NADİR, ÖZEN ERTAN, ERGÜN MEHMET EMİN, DALKILIÇ BERK (2022). A Study on Physical, Morphological and Antibacterial Properties of Bio Polymers Reinforced Polyvinyl Acetate Foams. Materials Research Ibero-american Journal of Materials, 25, 1- 12., Doi: 10.1590/1980-5373-MR-2021-0579 (Yayın No: 7753935)
3. ALİCİ NEDİM, DALKILIÇ BERK (2022). Usage of Bio-Based Materials in Indoor Members. GRID - Architecture, Planning and Design Journal, 5(2), 325-346., Doi: 10.37246/grid.941882 (Yayın No: 7747083)
4. ÖZEN ERTAN, YILDIRIM NADİR, DALKILIÇ BERK, ERGÜN MEHMET EMİN (2021). Effects of microcrystalline cellulose on some performance properties of chitosan aerogels . Maderas-Ciencia y Tecnologia, 23(27), 1-18., Doi: 10.4067/s0718-221x2021000100426 (Yayın No: 6918828)
5. ÖZEN ERTAN, YILDIRIM NADİR, ERGÜN MEHMET EMİN, DALKILIÇ BERK (2020). Odun lifi takviyeli polivinil asetat rijit köpük tasarımı ve üretimi. Ormancılık Araştırma Dergisi, 1-9. (Yayın No: 6390958)