T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

KISA VE UZUN LİFLERİN TÜMÜ SELÜLOZ OLAN KOMPOZİT MALZEMENİN TERMO-MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Ayyüce Güzide TEKE

DANIŞMAN
Prof. Dr. Celil ATİK

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Orman Endüstri Mühendisliği Programı

İstanbul, 2022

Anneme ve oğluma ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

KISA VE UZUN LİFLERİN TÜMÜ SELÜLOZ OLAN KOMPOZİT MALZEMENİN TERMO-MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: 31746

TEŞEKKÜR

Kısa ve Uzun Liflerin Tümü Selüloz Esaslı Kompozit Malzemenin Termo-mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi" adlı bu çalışma İ.Ü.-Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulmuştur. Çalışma İ.Ü.-Cerrahpaşa Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojileri anabilim Dalı Laboratuvarları'nda gerçekleştirilmiştir.

Beni bu çalışmaya yönlendiren, zorlandığım her anda gerek sorduğu sorular gerek verdiği bilgilerle ufkumun genişlemesine büyük katkısı olan çok değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Celil ATİK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kıymetli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım çok değerli hocalarım sayın Prof. Dr. K. Bahattin GÜRBOY ve Prof. Dr. Sami İMAMOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Erasmus Hareketliliği kapsamında danışmanlığımı üstlenen Sayın Primož OVEN'e çalışmamın bir kısmını Ljubljana Üniversitesi'nde tamamlamama imkân tanıdığı için teşekkür ederim. Tüm süreç boyunca desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşım Jani BERTONCELJ'e minnettarım.

Arkadaşım Elif YURTTAŞ 'a her zaman gösterdiği destek ve özverili yardımları için teşekkürü bir borç bilirim. Dr. Ayşenur GÜRGEN'e desteği için teşekkür ederim.

Bu çalışmanın her anında tüm varlığı ile desteğini hissettiğim canım anneme ve canım teyzeme, kıymetli eşime anlayış ve sabırları için, her zaman yanımda olan abime ve ablama, yeğenim Ata Pars'ıma ve şansım Uraz'ıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2022 Ayyüce Güzide TEKE

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **ix**
TABLO LİSTESİ ..... **xiv**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xvi**
ÖZET ..... **xviii**
ABSTRACT ..... **xx**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **3**
2.1. Selüloz 3
2.1.1. Selülozun Yapısı 3
3. YÖNTEM **17**
3.1. Malzeme 17
3.2. Metot 17
3.3. Laboratuvarda Hamur ve Kâğıt Hazırlama 21
3.3.1. Selüloz Maddesinde Nem Tayini 21
3.3.2. Alfa Selüloz Tayini 21
3.3.3. Dövme işlemi 22
3.3.4. Drenaj Belirleme 22
3.3.5. Elde Kâğıt Yapımı 22
3.4. Kimyasal Analizler 23
3.4.1. Kül oranı 23
3.5. Fiziksel Analizler 23
3.5.1. Kâğıt Testleri için Şartlandırma Koşulları 23
3.5.2. Gramaj Tayini 23

3.5.3. Rutubet Tayini 23
3.5.4. Kalınlık Tayini 24
3.5.5. Yoğunluk Tayini 24
3.5.6. Çekme Direnci Belirleme 24
3.5.7. Patlama Direnci Belirleme 25
3.5.8. Yırtılma Direnci Belirleme 25
3.6. Termo-mekanik Analiz 26
3.7. Spektroskopik Analizler 28
3.7.1. Görünür Dalga Boyu Optik Niteliklerin Belirlenmesi 28
3.7.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR Analizi) 28
3.7.3. X Işını Kırınımı Spektrometresi (XRD Analizi) 29
4. BULGULAR 31
4.1. BİRİNCİ KISIM SONUÇLARI 31
4.1.1. Laboratuvar Kâğıtlarının Fiziksel Özellikleri 31
4.1.2. Laboratuvar Kâğıtlarının Fiziksel Direnç Testi Sonuçları 31
4.1.3. Termo-mekanik Analiz Sonuçları 32
4.1.4. Spektroskopik Analiz Sonuçları 49
4.2. İKİNCİ KISIM SONUÇLARI 52
4.2.1. Laboratuvar Kâğıtlarının Kimyasal Özellikleri 52
4.2.2. Laboratuvar Kâğıtlarının Fiziksel Test Sonuçları 52
4.2.3. Termo-Mekanik Analiz Sonuçları 55
4.2.4. Spektrometrik Analiz Sonuçları 67
5. TARTIŞMA 77
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 105
KAYNAKLAR 109
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI 114
ETİK KURUL İZİN YAZISI 115
KURUM İZNİ YAZILARI 116
ÖZGEÇMİŞ 117

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2-1 Selülozun polimerik zincir yapısı (Pullawan, 2012) 4

Şekil 2-2 Bir selüloz mikrofibrilinde kristal, yarı kristal ve amorf bölgeleri gösteren boyuna kesit görünümü (Stokke, 2014) 5

Şekil 3-1 Paslanmaz çelik elekler ve sirkülasyon sistemi 20

Şekil 3-2 TMA cihazı (Shimadzu TMA 60) 27

Şekil 4-1 Tüm grupların kalınlıkta maksimum daralma sıcaklıkları 33

Şekil 4-2 Kontrol grubu için kalınlıkta sıcaklık aralıklarında daralma oranı trendi 33

Şekil 4-3 %1 NaOH+Üre grubu için kalınlıkta sıcaklık aralıklarında daralma oranı trendi 34

Şekil 4-4 %3 NaOH+Üre grubu için kalınlıkta sıcaklık aralıklarında daralma oranı trendi 34

Şekil 4-5 %3 Nanoselüloz grubu için kalınlıkta sıcaklık aralıklarında daralma oranı trendi 35

Şekil 4-6 TEMPO grubu için kalınlıkta sıcaklık aralıklarında daralma oranı trendi 36

Şekil 4-7 Tüm grupların boyuna yönde maksimum büzülme sıcaklıkları 36

Şekil 4-8 Kontrol grubu için boyuna yönde sıcaklık aralıklarında büzülme oranı trendi 37

Şekil 4-9 %1 NaOH+Üre işlem görmüş hamur içeren kâğıtlar için boyuna yönde sıcaklık aralıklarında büzülme oranı trendi 37

Şekil 4-10 %3 NaOH+Üre işlem görmüş hamur içeren kâğıtlar için boyuna yönde sıcaklık aralıklarında büzülme oranı trendi 38

Şekil 4-11 %3 Nanoselüloz içeren kâğıtlar için boyuna yönde sıcaklık aralıklarında büzülme oranı trendi 39

Şekil 4-12 TEMPO modifiyeli hamurdan üretilen kâğıtlar için boyuna yönde sıcaklık aralıklarında büzülme oranı trendi 39

Şekil 4-13 Kontrol grubu için boyuna yönde hacimsel değişim durumu 40

Şekil 4-14 %1 NaOH+Üre grubu için boyuna yönde hacimsel değişim durumu 40

Şekil 4-15 %3 NaOH+Üre grubu için boyuna yönde hacimsel değişim durumu 41

Şekil 4-16 %3 Nanoselüloz grubu için boyuna yönde hacimsel değişim durumu 41

Şekil 4-17 TEMPO grubu için boyuna yönde hacimsel değişim durumu 42

Şekil 4-18 Kontrol grubu için boyuna yönde boyutsal değişim durumu 43

Şekil 4-19 %1 NaOH+Üre grubu için boyuna yönde boyutsal değişim durumu 44

Şekil 4-20 %3 NaOH+Üre grubu için boyuna yönde boyutsal değişim durumu 44

Şekil 4-21 %3 Nanoselüloz grubu için boyuna yönde boyutsal değişim durumu 45

Şekil 4-22 TEMPO grubu için boyuna yönde boyutsal değişim durumu 45

Şekil 4-23 Kontrol grubu için kalınlıkta boyutsal değişim durumu 46

Şekil 4-24 %1 NaOH+Üre grubu için kalınlıkta boyutsal değişim durumu 46

Şekil 4-25 %3 NaOH+Üre grubu için kalınlıkta boyutsal değişim durumu 47

Şekil 4-26 %3 Nanoselüloz grubu için kalınlıkta boyutsal değişim durumu 47

Şekil 4-27 TEMPO grubu için kalınlıkta boyutsal değişim durumu 48

Şekil 4-28 Tüm gruplar için dalga boylarındaki absorbans ve pik değerleri 51

Şekil 4-29 Hazırlanan numunelerin Kristalite Oranları 52

Şekil 4-30 45 ve 55 SR°'de dövülen liflerden kontrol grubu örneklerinde boyuna yönde boyutsal değişim durumu 56

Şekil 4-31 Farklı dövme kademelerindeki örneklerin %7 NaOH+%12 Üre ile 30 dk. işlem sonucu boyuna yönde boyutsal değişim durumu 57

Şekil 4-32 Farklı dövme kademelerindeki örneklerin %7 NaOH+%12 Üre ile 60 dk.işlem sonucu boyuna yönde boyutsal değişim durumu 57

Şekil 4-33 Farklı dövme kademelerindeki örneklerin %8 LiCl + DMAc ile işlem sonucu boyuna yönde boyutsal değişim durumu 58

Şekil 4-34 45 SR°'de dövülen kısa liften üretilen numunelere uygulanan yöntemlerin kıyaslanması 59

Şekil 4-35 45 SR°'de dövülen uzun liften üretilen numunelere uygulanan yöntemlerin kıyaslanması 60

Şekil 4-36 45 SR°'de dövülen kısa ve uzun liften harman olarak üretilen numunelere uygulanan yöntemlerin kıyaslanması 60

Şekil 4-37 45 ve 55 SR°'de dövülen liflerden kontrol grubu için üretilen numunelerin kalınlıkta boyutsal değişim durumu 61

Şekil 4-38 Farklı dövme kademelerindeki örneklerin %7 NaOH+%12 Üre ile 30 dk.işlem sonucu kalınlıkta boyutsal değişim durumu 62

Şekil 4-39 Farklı dövme kademelerindeki örneklerin %7 NaOH+%12 Üre ile 60 dk. işlem sonucu kalınlıkta boyutsal değişim durumu 62

Şekil 4-40 Farklı dövme kademelerindeki örneklerin %8 LiCl + DMAc ile işlem sonucu kalınlıktaki boyutsal değişim durumu 63

Şekil 4-41 Kısa liften üretilen örnekler için boyuna yönde boyutsal değişim durumu 64

Şekil 4-42 Harman liften üretilen örnekler için boyuna yönde boyutsal değişim durumu..... 64

Şekil 4-43 Uzun liften üretilen örnekler için boyuna yönde boyutsal değişim durumu..... 65

Şekil 4-44 Kısa liften üretilen örnekler için kalınlıkta boyutsal değişim durumu 66

Şekil 4-45 Harman liften üretilen örnekler için kalınlıkta boyutsal değişim durumu 66

Şekil 4-46 Uzun liften üretilen örnekler için kalınlıkta boyutsal değişim durumu 67

Şekil 4-47 45 SR° grubu numuneleri için dalga boylarındaki FTIR absorbans ve pik değerleri 69

Şekil 4-48 55 SR° grubu numuneleri için dalga boylarındaki absorbans ve pik değerleri..... 70

Şekil 4-49 45 SR°'de NaOH+Üre grubu 30 dakika bekletilen numuneler ve LiCl+DMAc grubu uzun ve harman lif örnekleri 120 dakika ve kısa lif örnekleri 60 dakika bekletilen numuneler için dalga boylarındaki absorbans ve pik değerleri 71

Şekil 4-50 45 SR°'de NaOH+Üre grubu 60 dakika bekletilen numuneler ve LiCl+DMAc grubu uzun ve harman lif örnekleri 120 ve kısa lif örnekleri 60 dakika bekletilen numuneler için dalga boylarındaki absorbans ve pik değerleri 72

Şekil 4-51 55 SR°'de NaOH+Üre grubu 30 dakika bekletilen numuneler ve LiCl+DMAc grubu 60 dakika bekletilen numuneler için dalga boylarındaki absorbans ve pik değerleri 73

Şekil 4-52 55 SR° 60 dakika NaOH+Üre işlem görennumuneleri ve 120 dakika LiCl+DMAc işlem görennumuneleri için FT-IR spektrumu 73

Şekil 4-53 45 SR° Kontrol Grubu Kısa, Harman ve Uzun liflerden üretilen numunelerin XRD Analizi 74

Şekil 4-54 45 SR° %7 NaOH + %12 Üre Grubu Kısa liflerden üretilen numunelerin kıyaslanması 74

Şekil 4-55 45 SR° %7 NaOH + %12 Üre Grubu Harman liflerden üretilen numunelerin kıyaslanması 75

Şekil 4-56 45 SR° %7 NaOH + %12 Üre Grubu Uzun liflerden üretilen numunelerin kıyaslanması 75

Şekil 4-57 45 SR° %8 LiCl + DMAc ile işlem gören kısa, harman ve uzun liften üretilen numunelerin kıyaslanması 76

Şekil 4-58 55 SR° %8 LiCl + DMAc ile işlem gören kısa, harman ve uzun liften üretilen numunelerin kıyaslanması 76

Şekil 5-1 Tüm grupların patlama ve çekme indisleri arasındaki ilişki 79

Şekil 5-2 Tüm gruplar için 6000 dev./dk. Dövülerek (45SR°) üretilen kâğıtların sıcaklık aralıklarında boyutsal değişim katsayısı değerleri 80

Şekil 5-3 Tüm gruplar için 6000 dev./dk. Dövülerek (45SR°) üretilen kâğıtların sıcaklık aralıklarında hacimsel değişim durumu 81

Şekil 5-4 TMA işlemi öncesi ve sonrası numuneler: (a): Kontrol grubu numuneleri, (b): TEMPO grubu numuneleri 81

Şekil 5-5 Kontrol Grubu kalınlık ve boyuna yöndeki değişim hızı 82

Şekil 5-6 %1 NaOH+Üre Grubu kalınlık ve boyuna yöndeki değişim hızı 83

Şekil 5-7 %3 NaOH+Üre Grubu kalınlık ve boyuna yöndeki değişim hızı 83

Şekil 5-8 %3 Nanoselüloz grubu kalınlık ve boyuna yöndeki değişim hızı 84

Şekil 5-9 TEMPO grubu kalınlık ve boyuna yöndeki değişim hızı 84

Şekil 5-10 Tüm gruplar için Lateral düzen indisi değişimi 85

Şekil 5-11 Tüm gruplar için hidrojen bağ yoğunluğuna bağlı toplam kristalite indisi değişimi 86

Şekil 5-12 Tüm gruplar için hidrojen bağ yoğunluğu değişimi 87

Şekil 5-13 Kısa, harman ve uzun liften üretilen örneklerin patlama ve çekme dirençleri arasındaki ilişki (%7 NaOH + %12 Üre işlem sonucu) 92

Şekil 5-14 Kısa, harman ve uzun liften üretilen örneklerin patlama ve çekme dirençleri arasındaki ilişki (%8 LiCl + DMAc işlem sonucu) 93

Şekil 5-15 Kısa lif grubu kalınlık ve boyuna yöndeki değişim hızı 95

Şekil 5-16 Harman lif grubu kalınlık ve boyuna yöndeki değişim hızı 95

Şekil 5-17 Uzun lif grubu kalınlık ve boyuna yöndeki değişim hızı 96

Şekil 5-18 Tüm gruplar için lateral düzen indisi değişimi 98

Şekil 5-19 Tüm gruplar için hidrojen bağ yoğunluğuna bağlı toplam kristalite indisi değişimi 98

Şekil 5-20 Tüm gruplar için hidrojen bağ yoğunluğu değişimi 99

Şekil 5-21 %100 Kısa Lif Harmanı ile Hazırlanan Numunelerde Kristalite Oranları ve Bağ Yoğunlukları (Değişik Yöntemlerle Hazırlanan) 100

Şekil 5-22 %100 Uzun Lif Harmanı ile Hazırlanan Numunelerde Kristalite Oranları ve Bağ Yoğunlukları (Değişik Yöntemlerle Hazırlanan) 101

Şekil 5-23 %50 Kısa-%50 Uzun Lif Harmanı ile Hazırlanan Numunelerde Kristalite Oranları ve Bağ Yoğunlukları (Değişik Yöntemlerle Hazırlanan) 102

Şekil 5-24 XRD sonuçlarında Numunelerin Kristalite Oranları 104

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4-1 Tüm grupların fiziksel özellikleri 31

Tablo 4-2 Tüm grupların indis değerleri 32

Tablo 4-3 Gruplarda Maksimum Küçülmenin Gerçekleştiği Sıcaklık Aralıkları 42

Tablo 4-4 Kontrol grubu CIE Lab değerleri 49

Tablo 4-5 Kontrol grubu bazı optik özellikler 49

Tablo 4-6 %1 NaOH grubu CIE Lab değerleri 49

Tablo 4-7 %1 NaOH+Üre grubu bazı optik özellikler 49

Tablo 4-8 %3 NaOH+Üre grubu CIE Lab değerleri 50

Tablo 4-9 %3 NaOH+Üre grubu bazı optik özellikler 50

Tablo 4-10 %3 Nanoselüloz grubu Lab değerleri 50

Tablo 4-11 %3 Nanoselüloz grubu bazı optik özellikler (D65/10° aydınlatma) 50

Tablo 4-12 TEMPO grubu Lab değerleri (D65/10° aydınlatma) 50

Tablo 4-13 TEMPO grubu bazı optik özellikler (D65/10° aydınlatma) 51

Tablo 4-14 Hammaddenin Kül Oranları 52

Tablo 4-15 Hammaddelerin Rutubet Oranı ve Alfa Selüloz Oranı 52

Tablo 4-16 Kontrol numunelerinin 45 ve 55 SR° Dövme Derecelerinde Numunelerin Fiziksel Özellikleri 53

Tablo 4-17 %7 NaOH + %12 Üre işlemi sonrası 45 ve 55 SR° Dövme Derecelerinde numunelerin fiziksel özellikleri 53

Tablo 4-18 %8 LiCl + DMAc işlemi sonrası 45 ve 55 SR° Dövme Derecelerinde numunelerin fiziksel özellikleri 53

Tablo 4-19 45 ve 55 SR° dövme dereceli %100 kısa lif harmanından üretilen numunelerin farklı işlemlere göre indis değerleri 54

Tablo 4-20 45 ve 55 SR° dövme dereceli %50 kısa ve %50 uzun lif harmanından üretilen numunelerin farklı işlemlere göre indis değerleri.....54

Tablo 4-21 45 ve 55 SR° dövme dereceli %100 uzun lif harmanından üretilen numunelerin farklı işlemlere göre indis değerleri.....55

Tablo 4-22 45 ve 55 SR° Dövme Derecelerinde Kontrol Numunelerin CIE Lab Değerleri....67

Tablo 4-23 45 ve 55 SR° Dövme Derecelerinde Kontrol Numunelerinin Bazı Optik Özellikleri.....67

Tablo 4-24 %7 NaOH + %12 Üre çözeltisi ile işlem sonrası CIE Lab Değerleri.....68

Tablo 4-25 %7 NaOH + %12 Üre çözeltisi ile işlem sonrası Bazı Optik Özellikleri.....68

Tablo 4-26 %8 LiCl + DMAc çözeltisi ile işlem sonrası CIE Lab Değerleri.....68

Tablo 4-27 %8 LiCl + DMAc çözeltisi ile işlem sonrası Bazı Optik Özellikleri.....69

Tablo 5-1 Farklı dövme kademeleri ve kimyasal işlem uygulanarak elde edilen numunelerin işlem sonrasında indis değerlerindeki % artış/azalış oranları.....79

Tablo 5-2 Kontrol grubuna kıyasla ΔE değerleri.....85

Tablo 5-3 %7 NaOH + %12 Üre çözeltisi ile işlem gören numunelerde gramaj kaybı.....87

Tablo 5-4 %8 LiCl + DMAc çözeltisi ile işlem gören numunelerde gramaj kaybı.....88

Tablo 5-5 45 ve 55 SR°'nde dövülen kısa liften elde edilen numunelerin işlem sonrasında direnç değerlerindeki % artış/azalış oranları.....89

Tablo 5-6 45 ve 55 SR°'nde dövülen harman liften elde edilen numunelerin işlem sonrasında direnç değerlerindeki % artış/azalış oranları.....90

Tablo 5-7 45 ve 55 SR° dövülen uzun liften elde edilen numunelerin işlem sonrasında direnç değerlerindeki değişim oranları.....91

Tablo 5-8 45 ve 55 SR° Dövme Derecelerinde Kontrol Numunelerinin ΔE Değerleri.....97

Tablo 5-9 NaOH+Üre çözeltisi ile işlem sonrası ΔE (D65) Değerleri (Kontrol grubuna kıyasla).....97

Tablo 5-10 %8 LiCl + DMAc çözeltisi ile işlem sonrası ΔE (D65) Değerleri (Kontrol grubuna kıyasla).....97

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	**Açıklama**
%	: Yüzde oran
ΔE	: CIE Renk farkı
°C	: Santigrad Derece
SR°	: Schopper-Riegler Serbestlik Derecesi
Cl	: Klor
C/2°	: CIE C/2° ışık kaynağı ve ölçün geometrisi özelikleri - ofis
g	: Gram
G	: Giga
D65/10°	: CIE D/10° ışık kaynağı ve ölçün geometrisi özelikleri – diş mekan
Li	: Lityum
m	: Metre
Pa	: Paskal
H_2SO_4	: Sülfat asidi
l	: Litre
M	: Mega
N	: Newton
Tg	: Camsı geçiş sıcaklığı
Kısaltmalar	**Açıklama**
****SR##^{xx}**	: Yapılan kimyasal madde işlemlerine ait kodlama; ******: Kimyasal İşlem türü SR##: Dövme Derecesi ^{xx} : Kimyasal madde ile işlem süresi
AHAÇ	**:** Asidik Hidroliz ve Alkali Çözünmesi
ATR	**:** Zayıflatılmış toplam yansıma
AÜS	**:** Alkali-Üre-Selüloz
CIE	: Uluslararası aydınlatama komisyonu – fr. Commission Internationale de l´Eclairage
LTGK	**:** Lineer termal genleşme katsayısı – ing. CLTE
ÇİS	: Çözücü İnfüzyon Sistemi – ing. Solvent Infusion Process
CrI	**:** Kristalite indisi
dk.	: Dakika
DMAc	: Dimetilasetamid
f.k.	: Fırın kurusu
FT-IR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
HBY	: Hidrojen bağ yoğunluğu
ISO	: Uluslararası Standartlar Örgütü
KGS	: Kendini güçlendiren selüloz – ing. Self Reinforced Cellulose
KGSK	**:** Kendini güçlendiren selüloz kompozit
LDİ	: Lateral düzen indisi

MERLAB : İ.Ü.C. Merkez Laboratuvarı
MFS : Mikrofibrillenmiş selüloz
MKS : Mikrokristalin selüloz
NaBr : Sodyum bromür
NaClO : Sodyum hipoklorit
NaOH : Sodyum Hidroksit
NFS : Nanofibrillenmiş selüloz
NMMO : N-Metilmorfolin N-oksit
PFI : Papirindustriens Forsknings Institutt
SHÜ : Sodyum hidroksit üre
SNF : selüloz nanolifi
SS : Standart sapma
TAPPI : Teknik Kağıt ve Kağıt Hamuru Endüstri Birliği
TEMPO : 2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-il oksil kimyasal işlem
TD : Termo-Dilometri
TKİ : Toplam kristalite indisi
TMA : Termomekanik Analiz
TMH : TEMPO modifiyeli hamur
TMNS : TEMPO modifiyeli nanoselüloz
TOSN : Tempo oksitli selüloz nanofibrilleri
TS : Türk Standardı
TSK : Tümü Selüloz Kompozit – ing. ACC
YKÇ : Yüzeyde kısmi çözünme
XRD : X-Işını Kırınım yöntemi (X-ray defraction)

ÖZET

DOKTORA TEZİ

KISA VE UZUN LİFLERİN TÜMÜ SELÜLOZ OLAN KOMPOZİT MALZEMENİN TERMO-MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Ayyüce Güzide TEKE

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Programı

Danışman: Prof. Dr. Celil ATİK

Son yıllarda selüloz lifi ile güçlendirilmiş kompozit malzemelerle ilgili çalışmalar artan bir ilgiye sahiptir. Selülozun doğada bol bulunan bir kaynak ve yeniden kullanılabilir bir malzeme olmasının yanında, düşük yoğunluklu yüksek mekanik mukavemet sağlaması bu araştırmaların temel nedenlerindendir. Yine de selüloz lifi karışımlı plastik esaslı kompozitler doğada tamamıyla bozunmadığından bu çalışmada, farklı oranlarda kısa ve uzun selüloz lifi kaynakları kullanılarak elde edilen kâğıt numunelerinden hem matris hem takviye kısımları selüloz olacak şekilde tümü selüloz esaslı biyokompozit malzeme üretiminin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Plastik ve selülozik lif arasındaki ayırıcı özelliklerden biri, bu iki ürünün termal davranışıdır. Selülozik lifin termal davranışı plastik lif yerine nasıl kullanılabileceğine bir ışık tutabilir. Çalışmada, bu amaçla çeşitli mekanik ve termo-mekanik özelliklerin belirlenmesi ve değişkenlerin termo-mekanik özellikler üzerindeki etkileri araştırılmıştır Mukavemet özellikleri kullanım amacına göre önem arz eden en önemli fiziksel davranış özellikleridir ve çalışmada sırası ile TEMPO modifiyeli nanoselüloz (ağ. %3) ve sodyum hidroksit (ağ. %1) modifiyeli örneklerin patlama ve yırtılma indisi değerlerinde artış tespit edilmiştir. TMH

örneklerinde mekanik, termo-mekanik ve optik özellikler bakımından belirgin düşüş saptanmıştır. 45 SR°'de YKÇ metodu ile üretilen örnekler arasında patlama ve çekme indislerinde sırası ile %74,76 ve %78,04'e kadar, yırtılma indisi için ise %89,93'e kadar iyileşme gerçekleşmiştir. 55 SR° ile dövülen liflerden üretilen örneklerde yırtılma indisi değerlerinde %84'e kadar iyileşme gerçekleşmiştir. Termo-mekanik analiz sonuçlarına göre TMH örneklerinde daha fazla boyuna yönde büzülme ve kalınlıkta daralma oluşmuş yani en yüksek deformasyon bu grupta gerçekleşmiştir. Bu kimyasal maddenin tümü selüloz esaslı kompozit üretiminde kullanılmaması önerilmektedir. Bununla birlikte TMN örneklerinin gösterdiği gelişim dikkat çekmektedir. İkinci kısımda uygulanan termo-mekanik analiz sonuçlarına göre en düşük deformasyonun 45 ve 55 SR°'de uzun lif ve 45SR°'de harman lif örnekleri üzerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Kâğıdın z yönü deformasyon ve boyutsal değişimin en fazla gerçekleştiği yöndür. Örneklerin kalınlıkta gerçekleşen daralma oranları incelendiğinde tüm örneklerde maksimum %-4'e kadar boyutsal değişim meydana gelmiştir. Minimum boyutsal değişim (%-1,5) 45 SR° uzun lif örneklerinde gerçekleşmiştir. Hem termo-mekanik özellikler bakımından boyutsal değişimin daha az gerçekleştiği hem de çeşitli fiziksel direnç özellikleri bakımından artışın en yüksek oranda olduğu görülen uzun ve harman lif örneklerinin tümü sabit bir sıcaklık ve nem dengesinde daha kararlı hale getirilerek tümü selüloz kompozit malzeme üretiminde kullanılabilir olduklarını göstermiştir.

Haziran 2022 , 138. sayfa.

Anahtar kelimeler: tümü selüloz kompozit, yenilenebilir kompozit, kâğıt kompozit, nanoselüloz

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

THE EFFECT OF SHORT AND LONG FIBERS ON THERMO-MECHANICAL PROPERTIES OF ALL CELLULOSE COMPOSITE

Ayyüce Güzide TEKE

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Forest Industry Engineering

Department of Forest Industry Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Celil ATİK

In recent years, studies on composite materials reinforced with cellulose fiber have had an increasing interest. Cellulose is not only an abundant resource in nature and a reusable material but also provides high mechanical strength with low density, which are the main reasons for these studies. However, since plastic-based composites with cellulose fiber do not completely decompose in nature, in this study it is aimed that producing all cellulose-based biocomposite materials by using short and long cellulose fibers at different rates, with both matrix and reinforcement parts being cellulose. One of the distinguishing features between plastic and cellulosic fiber is the thermal behaviour of these two products. The thermal behaviour of cellulosic fiber can light on how it can be used instead of plastic fiber. For this purpose, the determination of various mechanical and thermo-mechanical properties and the effects of variables on thermo-mechanical properties were investigated in this study. Strength properties are the most important physical behavior properties according to the purpose of use, and an increase in burst and tear index values of TEMPO modified nanocellulose (3% wt.) and sodium

hydroxide modified (1% wt.) samples were obtained, respectively. Significant decreases were observed in TMH samples in terms of mechanical, thermo-mechanical and optical properties. Among the samples produced by the YKÇ method at 45SR°, an improvement of 74.76%, 78.04% and 89.93% was achieved in burst, tensile and tear indexes, respectively. In the samples produced from fibers with 55 SR°, the tear index values improved up to 84%. According to the results of thermo-mechanical analysis, more longitudinal shrinkage and narrowing in thickness occurred in TMH samples, that is, the highest deformation occurred in this group. It is recommended that this chemical not be used in the production of cellulose-based composites. However, a remarkable development of TMN samples was obtained. According to the results of the thermo-mechanical analysis applied in the second part, it was determined that the lowest deformation occurred on the long fiber samples at 45 and 55 SR° and on the mixed fiber samples at 45SR°. The z-direction of the paper is the direction in which the deformation and dimensional change occur the most. When the shrinkage rates of the samples were examined, a dimensional change up to a maximum of -4% occurred in all samples. The minimum dimensional change (-1.5%) occurred in 45SR° long fiber samples. All of the long and mixed fiber samples, which were found to have a less dimensional change in terms of thermo-mechanical properties and the highest increase in terms of various mechanical properties, demonstrated the usability of all cellulose-based composite materials by making them more stable at a constant temperature and humidity balance.

June 2022, 138. pages.

Keywords: all cellulose composite, renewable composite, paper sheet composite

1. GİRİŞ

Kompozit kelime olarak, iki veya daha fazla parçadan oluşan bir malzeme anlamına gelmektedir. Kompozit malzemeler özet olarak ‘makro ölçüde birbirinden farklı iki veya daha fazla bileşenin bir ara yüzey boyunca bir araya gelmesiyle oluşan malzemeler’ şeklinde tanımlanabilir. Kompozit malzemeyi oluşturan bileşenler çoğunlukla özelliklerini korumaktadırlar (Kaya, 2016). Kompozit malzeme, temel olarak matris ve takviye kısımlarından oluşur. Burada, takviye kısım direnç ve yük taşıma işlevlerini yerine getirir. Matris kısım ise, takviye malzemesini bir arada tutar, takviye kısmın taşıdığı yükün homojen olarak aktarımında bir köprü görevi görür ve oluşabilecek çatlak ilerlemelerini önler. Kompozit malzeme kombinasyonlarının günümüzde tercih edilmesinin ve kullanımlarındaki artışın en önemli sebepleri sağlam oluşları, hafiflikleri ve geniş bir kullanım alanına sahip oluşlarıdır. Kullanım alanları arasında otomotiv, havacılık ve ulaşım gibi farklı sanayi kolları bulunur (Nishino ve Arimoto, 2007).

Dayanım özelliklerinin yanında yaygın ve çeşitli hammadde seçeneği bulunan kompozit malzemeler son dönemde “biyokompozit malzeme” haliyle üretime uygun formlarda araştırılmaktadır. Biyokompozit malzeme üretimine yönelimin en önemli nedeni çevresel ve sürdürülebilirlik ile ilgili kaygılar ve sürdürülebilir malzemelere karşı artan ihtiyaçlardır (Piltonen ve diğ., 2016; Hildebrandt ve diğ.; 2017, Li ve diğ., 2018). Bu malzemeler yapılarında bulunan farklı türdeki hammaddelerin biyolojik olarak çözünebilir olması ve doğaya zarar vermemeleri nedeni ile geliştirilmektedir.

Tümü selüloz kompozit malzemeler, takviye ve matris yapılarda kullanılan kaynağın selüloz gibi doğada çok yaygın bulunan bir biyomalzeme olması nedeni tam olarak bu ihtiyacı karşılar niteliktedir. Kâğıt kompozit malzemeler ile kâğıdın çeşitli fiziksel direnç özelliklerinin geliştiği yapılan çalışmalarla ortaya çıkarılmıştır (Nishino ve diğ., 2004; Gindl ve Keckes, 2005; Duchemin ve diğ., 2009b)

Bu tez çalışmasının birinci kısmında, farklı dövme kademeleri uygulanarak üretilen selüloz hamurları farklı kimyasal maddelere işlem görmüş ve bunlardan kâğıt safihaları üretilmiştir. İkinci kısımda ise, kâğıt üretiminde en büyük hammadde kaynağı olan kısa ve uzun liflerle yine farklı dövme kademeleri uygulanmış kâğıt hamurlarından farklı harman oranlarında kâğıt

safihaları üretilmiştir. Bu numuneler sodyum hidroksit ve üre çözeltisi, lityum klorür ve dimetilasetamid çözeltisi gibi selülozun çözünmesinde yaygın olarak kullanılan çeşitli kimyasal maddeler ile işlem görmüştür. Kimyasal işlem esnasında ortaya çıkan zorlukların giderilmesi için tez kapsamında kullanılmak üzere bir sirkülasyon sistemi planlanmış, numuneler seri bağlı paslanmaz çelik elek sistemi ile hazırlanmıştır. Bu sistem sayesinde kimyasal maddelerin, numuneler üzerinde eşit ve yeknesak dağılımı gerçekleştirilebilmiş, ayrıca yaşanabilecek lif kaybının minimuma indirilmesi sağlanabilmiştir. Her iki kısım için, farklı işlem sürelerinin yanında farklı dövme derecelerinin numuneler üzerinde, kimyasal madde nüfuzunu ne derece etkilediği ve dolayısı ile nihai ürün olan tümü selüloz esaslı kompozit malzemede mukavemet özelliklerini ne şekilde etkilediği araştırılmıştır. Fiziksel direnç özelliklerinin yanında spektroskopik özellikleri belirlenmiş ve tümü selüloz esaslı kompozit malzemede meydana gelen yapısal değişiklikler ortaya konmaya çalışılmıştır. Çalışma süresince, numunelerin mukavemet özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiş ve kısa ve uzun lif kaynaklarının kompozit malzeme üretiminde kullanılabilir olup olmadığı araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlarla üretilen bu yeni malzemenin direnç özelliklerindeki iyileşme ortaya konmuştur. Dolayısıyla kâğıt kompozit üretimine uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Bahsi geçen konu literatür çalışması kapsamında araştırıldığında bu çalışmanın amacı, kısa ve uzun lifler kullanılarak üretilen kâğıt hamurları/kâğıt safihalarının, farklı deney değişkenleri üzerinden mekanik ve termomekanik özelliklerinin değişimini araştırmak ve kısa ve uzun lif türlerinin kompozit malzemenin termo-mekanik özellikleri üzerine etkisini ortaya koymaktır.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. Selüloz

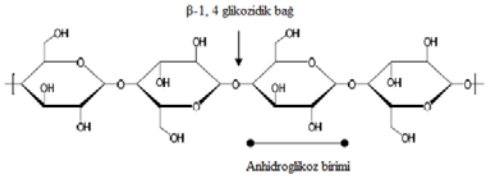
Selüloz dünyada en yaygın bulunan, çevre dostu ve biyo-uyumlu ürünlere yönelik artan talebi karşılayabilen ve neredeyse tükenmez kabul edilen yenilenebilir polimer kaynaklarından biridir (Soykeabkaew, 2007).

2.1.1. Selülozun Yapısı

Selüloz, aldehit yapılı şekerlerden oluşan uzun ve doğrusal bir polisakkarittir ve birçok monosakkaritin birleşmesi ile meydana gelmiş zincir bir yapıdır. Bu zincirde tekrar eden her bir birim "anhidroglikoz" adını alır (Pullawan, 2012; Huber, 2012). Tekrar eden anhidroglikoz birimleri düz bir zincir oluştururken birbirlerine β-1→4-glikozidik bağ ile bağlanırlar ve bu yapıya ise "selobiyoz" denir (Duchemin, 2008).

Her bir glikoz birimi sahip olduğu hidroksil grubunun konumuna bağlı olarak α veya β formlarından birini alır. Selüloz zincirinin glukoz ünitesindeki C2, C3 ve C6 atomlarının OH grupları hem molekül içi hem de moleküller arasında, yani aynı zincirdeki veya başka bir zincirde bitişik bir birim üzerindeki anhidroglukoz birimleri arasında hidrojen bağı yapabilir (Holding, 2016).

Selüloz birim hücresindeki 6 numaralı C atomuna bağlı hidroksil grubu, diğer zincirin köprü oksijeni ile moleküller arası hidrojen bağı yapabilir. Moleküller arası hidrojen bağı, farklı zincirlerdeki yanal olarak bitişik anhidroglikoz birimlerindeki C3 ve C6 hidroksil grupları arasında meydana gelirken molekül içi hidrojen bağı ise tipik olarak aynı zincir üzerinde yatay olarak bitişik anhidroglikoz birimlerindeki C2 ve C6 hidroksil grupları ve C3 ile bitişik glikoz monomerindeki piranoz halkası oksijeni arasında meydana gelir. Selüloz zinciri boyunca hafif bir sarmal bükülme gerçekleşmesi, molekül içi bağlardan ileri gelmektedir. (Holding, 2016)



Şekil 2-1 Selülozun polimerik zincir yapısı (Pullawan, 2012)

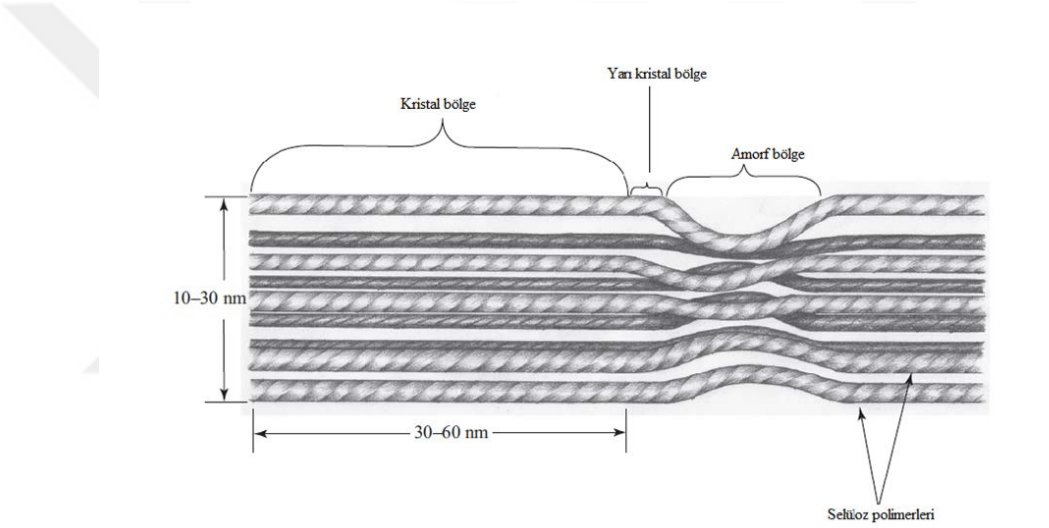
Molekül içi bağlar, selüloz molekülünün sertliğinden sorumludur (Richardson ve Gorton, 2003). Selüloz zincirleri yapılarında bulunan çok sayıda hidroksil grubu sebebi ile hidrofil yapıdadır (Huber, 2012). Dolayısıyla bireysel selüloz zincirleri hem moleküller içi hem de moleküller arası bağ oluşturmaya meyilli olmaları nedeni ile selülozun kristalli, güçlü ve katı bir yapıda olmasını sağlar (Huber, 2012).

Selüloz, belirgin şekilde daha düşük düzenli bölgelerle (amorf bölgeler) dönüşümlü olarak yüksek derecede düzenli bir mikrokristal yapı gösterir. Selülozun kristal yapısı, uzun bir zincir boyunca komşu selüloz zincirleri arasındaki moleküller arası kuvvetlerden kaynaklanır. Tüm doğal selülozlar, selüloz I olarak adlandırılan aynı kristal örgü yapısını gösterir. Bununla birlikte, doğal selülozun çeşitli modifikasyonları, bu örgü yapısını başka kristal türlerini verecek şekilde değiştirebilir (Richardson ve Gorton, 2003).

Kristalin alanlardaki moleküller arası kuvvetler, esas olarak aynı örgü düzleminde bulunan bitişik selüloz zincirleri arasındaki hidrojen bağlarıdır, bu da dizilmiş selüloz zincirlerinin tabaka benzeri bir yapı görünümü ile sonuçlanır. Ek olarak, tabakalar hidrojen bağları ve/veya van der Waals kuvvetleri ile birbirine bağlıdır. Selüloz moleküllerinin paralel olarak düzenlenmesi, kristalitlerin oluşumundan sorumludur. Bir elementer kristalitin uzunluğu 12 ila 20 nm (~24–40 glikoz birimi) ve genişliği 2,5 ila 4 nm arasında değişir (Richardson ve Gorton, 2003).

Hidrojen bağ sistemleri, selülozun çoğu çözücüdeki sınırlı çözünürlüğü, hidroksil gruplarının reaktivitesi ve selüloz numunelerinin kristalliği gibi özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Heinze, 2016).

Misel veya kristalitler olarak da bilinen selülozun kristal bölgeleri, selüloz polimerlerinin lineer agregasyonları ile tanımlanır. Kristalitlerle yüksek derecede bir üç boyutlu düzen korunur ve bu kristal düzen çözücüye karşı direncin ve mekanik mukavemetin önemli bir belirleyicisidir. Belirli bir selüloz polimer zincirinin uzunluğu boyunca uzamsal düzenin korunma derecesi, selülozun kristallik derecesini belirler. Bir birim hücre içindeki tüm selüloz polimerleri, tüm zincir boyunca mükemmel bir şekilde hizalansaydı, kristallik derecesi %100 olurdu. Bununla birlikte, doğal selüloz içinde, düzenli birim-hücre yapısal düzenlemesini noktalayan, dolayısıyla %100'den daha düşük kristallik değerlerini hesaba katan nispi düzensizlik bölgeleri bulunmaktadır. Bunlar, yarı kristal ve amorf bölgeler olarak adlandırılmaktadır (Stokke vd., 2014).



Şekil 2-2 Bir selüloz mikrofibrilinde kristal, yarı kristal ve amorf bölgeleri gösteren boyuna kesit görünümü (Stokke, 2014)

Selülozun Çözünmesi ve Kimyasal Maddeler

Bugüne kadar selülozun çözünmesinde kullanılan pek çok kimyasal madde olmuştur. Sodyum hidroksit (NaOH) içeren sulu baz çözeltileri (Le Moigne ve Navard, 2010; Isogai ve Atalla, 1998; Zhang ve diğ., 2010), ayrıca sodyum hidroksit ve üre ($NaOH/CH_4N_2O$) çözeltileri (Piltonen ve diğ., 2016; Duchemin ve diğ., 2016; Hildebrandt ve diğ., 2017) lityum klorür ve dimetil aset amid (LiCl+DMAc) organik tuz hidratları (Nishino ve diğ., 2004; Pullawan ve diğ., 2014a; Gindl ve Keckes, 2005) iyonik sıvılar (Swatloski ve diğ., 2002; Duchemin, 2008; Cuissinat ve Navard, 2006), Lityum perklorat trihidrat ($LiClO_4.3H_2O$) gibi inorganik tuz hidratları, amonyak ve amonyum tuzları, dinitrojen tetroksit (DMF/N_2O_4), N-metil morfolin-

N-oksit (NMMO) ve daha fazlası on yıllardır yapılan çalışmalarda kullanılagelen kimyasal maddelerden bazılarıdır (Holding, 2016).

Organik Çözücü

LiCl+DMAc selüloz çözünmesinde kullanılan organik çözücülerden bir tanesidir ve diğer çözücülere kıyasla daha hızlı ve kolay bir yöntemdir. LiCl+DMAc çözeltisinin çözünme mekanizması hidrojenler arası ve hidrojen içi bağları parçalayan ve oldukça aktif nükleofilik bazlar olan Cl^- iyonları aracılığıyla gerçekleşir. Selüloz yapısının sıkı bir şekilde bir araya gelmiş kristal bölgeleri nedeniyle, aktivasyon adımı, selüloz zincirlerini en gevşek zincir yapılarına dönüştürmek için önemlidir (Dupont, 2003; Pullawan, 2012). Daha önceki bazı çalışmalar polar çözücüler içerisinde şişmenin selülozik maddeler için en etkili aktivasyon yöntemi olduğu belirtilmiştir. İlk olarak su yapıyı şişirir ve açar, H_2O'dan gelen hidrojen molekül-içi ve moleküller arası hidrojen bağını oluşturur. Sonrasında DMAc molekül-içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını engelleyerek selülozun yeniden oluşumunu da engeller (Dupont, 2003; Pullawan, 2012).

Alkali Çözücü

Sodyum hidroksitin sulu çözeltileri ucuz oluşu ve pek çok kimyasal maddeye göre nispeten daha çevreci oluşu ile tercih edilmektedir (Pullawan, 2012). Selüloz için en etkili çözünme aralığının %7-10 NaOH konsantrasyonunda ve -4 °C ila -8 °C aralığında olduğu bildirilmektedir. Ayrıca üre ya da tiyoüre kullanımının selüloz çözünmesine katkı sağlayabileceği daha önceki çalışmalarda belirtilmiştir (Pullawan, 2012).

Ürenin NaOH veya selüloz ile doğrudan etkileşime girmediği, ancak dolaylı bir şekilde çalıştığını bildirilmiştir. Üre, çözeltide bulunan serbest suyu yakalayarak selüloz zincirlerinin hidrojen bağı oluşumu yoluyla etkileşime girmesini ve birleşmesini önler. Tiyoürenin rolünün üreninkine benzer olabileceği ifade edilmektedir (Egal ve diğ., 2008).

Selüloz önceden soğutulmuş sodyum hidroksit/üre çözücüsüne daldırıldığında, sodyum hidroksit ve üre hidratları, serbest su ve selüloz zincirleri çözeltide özel bir kompleks oluşturur. Alkali, üre hidratlar ve serbest su, selüloza nüfuz edebilir ve selüloz molekülleri arasındaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını yok edebilir. Üre hidratların işlevi çözücü molekülleri ile etkileşime girebilir ve selüloz moleküllerinin yeniden birleşmesini önleyebilir, böylece selülozun moleküler çözünmesine yol açar. Alkali, üre hidratlar ve serbest su, bir

kaplama görevi görerek selüloz zincirlerini sarar ve şeffaf bir çözelti oluşturmak için sulu çözelti içinde dağılır (Cai ve Zhang, 2005).

Suda Çözünür Çözelti

2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil (TEMPO) gibi suda çözünür ve kararlı nitroksil radikalleri, polisakkaritlerin birincil hidroksil gruplarının sulu koşullar altında katalitik ve seçici oksidasyonu için geniş çapta çalışılmıştır (Saito vd., 2004).

İlk olarak Nooy vd. (1995) TEMPO oksidasyonunu patates nişastası ve amilodekstrin gibi suda çözünür polisakkaritlere uygulamıştır. Çalışmada NaClO, pH 10-11'de katalitik miktarlarda NaBr ve TEMPO ile birincil oksidan olarak kullanılmıştır. Polisakkaritlerin C6 birincil hidroksil gruplarının karboksil gruplarına yüksek derecede seçici oksidasyon sağlanmıştır (Nooy vd., 1995; Saito vd., 2004).

Kısa Lif ve Uzun Lif Türleri

Lifin özellikleri, elde edildiği ağaç türüne bağlıdır. Kâğıt üretiminde, mukavemet ve dayanıklılık sağlayan ladin, köknar ve çam (iğne yapraklı türler) gibi nispeten uzun liflere sahip ağaçlar ile huş, okaliptüs, kavak (yapraklı türler) gibi yüksek hacim (düşük yoğunluk), doku yakınlığı ve yüzey pürüzsüzlüğü sağlayan daha kısa lifler tercih edilir (Kirwan, 2005).

"Uzun" ve "kısa" terimleri, odundan elde edilen liflerin uzunluklarına göre kullanılır. Kâğıt endüstrisi tarafından kullanılan uzun lifler yaklaşık 3-4 mm uzunluğunda ve kısa lifler ise 1-1,5 mm uzunluğundadır (Kirwan, 2005). Lif genişliği yumuşak odun lifleri için ortalama 30-40 μ iken sert odun lifleri için 10-20 μ şeklindedir (Shackford, 2003).

Genel olarak, yumuşak odun ağaçları uzun ve güçlü lif yapısından ötürü kutu ya da ambalaj üretiminde kullanılır. Öte yandan, sert odun ağaçları daha opak ve baskı için daha uygun kâğıt üretilmesini sağlar (Gibbons, 1989).

Hem yumuşak hem de sert odun lifleri kâğıt üretiminde bitmiş ürüne hem dayanıklılık hem de basılabilirlik özelliği sağlamak için karıştırılabilir (Gibbons, 1989).

Tümü Selüloz Kompozit Malzeme

Tümü selüloz olan kompozit malzeme, takviye ve matris kısmı selüloz liflerinden oluşan, ara yüzde birbiri ile olan uyumu nedeni ile iyi bir gerilim aktarımını ve yapışmayı sağlayan biyokompozit malzemedir. Sahip olduğu eşsiz direnç özellikleri ile diğer liflerle (cam,

polyester, kevlar gibi) üretilen kompozit malzemeden daha üstün özelliklere sahip olabilmektedir (Nishino ve diğ., 2004). Tümü selüloz kompozit malzeme üretiminde kullanılan farklı kimyasal maddeler bulunmaktadır. Sodyum hidroksit ve üre çözeltisi (Pullawan ve diğ., 2014b), lityum klorür ve N,n dimetilasetamid çözeltisi (Soykeabkaew ve diğ., 2008; Duchemin ve diğ., 2009b; Pullawan ve diğ., 2014b; Wei ve diğ., 2016), çeşitli iyonik sıvılar (Soykeabkaew, 2007; Duchemin, 2008) sahip oldukları selüloz çözme yeteneği nedeni ile tercih edilmektedirler. Selüloz kaynağı olarak da bir yıllık (Wei ve diğ., 2016) ya da çok yıllık (Nishino ve diğ., 2004; Piltonen ve diğ., 2016) bitkilerden elde edilen bireysel selüloz lifleri, mikrokristalin/mikrofibrillenmiş selüloz (Gindl ve Keckes, 2005; Gindl ve diğ., 2006; Duchemin ve diğ., 2009b) kullanıldığı gibi geleneksel filtre kâğıdı da (Nishino ve Arimoto, 2007; Duchemin ve diğ., 2009a; Han ve Yan, 2010) kullanılarak çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Tümü selüloz kompozitler doğal selüloz liflerini birbirine bağlamak için çözünmüş selülozun matris yapı olarak kullanıldığı nispeten yeni bir selülozik malzeme sınıfıdır. Tümü selüloz kompozitler çözünmüş selüloz ve selüloz liflerinin karıştırılması yoluyla üretilebildiği gibi, selüloz tabakalarının yüzeyde seçici çözünme, kısmi lif çözünmesi olarak adlandırılan rejenerasyon yöntemlerinin bulunduğu çözücü tabanlı modifikasyonlarla da üretilebilir (Sirviö ve diğ., 2017).

Bu kompozitlerin önemli avantajları, onları cam lif takviyeli kompozitlere potansiyel bir alternatif haline getiren çok yüksek lif hacim fraksiyonlarından dolayı mükemmel mekanik özelliklerle birlikte biyolojik bazlı ve biyolojik olarak parçalanabilir karakterleridir (Soykeabkaew ve diğ., 2008).

Bu konuda ilk yapılan araştırma ve tümü selüloz kompozit malzeme (ing. All Cellulose Composite - ACC) teriminin ortaya çıkışı Nishino ve diğ. (2004) tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarında, ön işlemden geçirilen, birbirine paralel olarak hizalanan ve her iki uçtan sabitlenen rami lifleri, indirgenmiş basınç altında ağırlıkça %3'lük bir selüloz konsantrasyonu ile ağırlıkça %8 LiCl+DMAc çözeltisinde çözündürülmüştür. 12 saat boyunca ortam koşullarına maruz bırakılarak jelleşen çözelti X-ışını kırınımı ve taramalı elektron mikrografında gözlemlenmiştir. Sonuçlar rami liflerinin ve lümenin matris selüloz tarafından çevrelendiğini, böylece selüloz liflerinin tamamen emprenye edilerek bir tümü selüloz kompozitinin üretildiğini göstermiştir. Oluşan yeni ürünün gerilme mukavemeti gibi özelliklerinde artış olmuştur. Bu sonuçlar, geleneksel cam/lif takviyeli kompozitlerle karşılaştırılabilir özellikte, hatta daha da yüksek değerlerdir. Tümü selüloz kompozit

malzemenin sürdürülebilir kaynaklardan oluşması, lif ile matris arasında daha az arabirim bulunması, kullanım sırasında mükemmele yakın mekanik ve termal performansa sahip olması ve servis sonrası biyolojik olarak parçalanabilmesi gibi önemli avantajları vurgulanmıştır.

Gindl ve Keckes (2005), mikrokristalin selülozu lityum klorür/N, N dimetilasetamid içinde kısmi çözünme yöntemi ile çözerek farklı selüloz I ve selüloz II oranlarına sahip selüloz esaslı nanokompozit malzeme üretmişlerdir. Çekme direnci ve elastikiyet modülü sonuçlarında artış elde etmişlerdir. Bu sonuçlar, tümü selüloz kompozit materyallerin diğer selülozik materyallerin mekanik direnç özellikleri ile karşılaştırılabilir sonuçlara sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Bir başka çalışma yine Nishono ve Arimoto (2007), tarafından gerçekleştirilmiştir. Seçici-çözünmüş lif yüzeyini bir matrise dönüştürerek geleneksel filtre kâğıdından bir tümü selüloz kompozit üretmiş ve elastikiyet modülü, çekme direnci ve kopmadaki uzama değerlerinin tümü selüloz kompozitler için filtre kâğıdına kıyasla daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Bu değer, geleneksel cam lifli mat takviyeli kompozitlerle karşılaştırılabilir ve hatta daha yüksek olabilir. Materyale optik şeffaflık getiren iyi bir ara yüz elde etmişlerdir. Tümü selüloz kompozitlerinde, lifler arasında etkili bir yapışma anlamına gelen gevrek çatlaklar belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçların, neredeyse mükemmel bir ara yüz ve iyi bir lif – lif yapışmasına bağlı olduğu düşünülmektedir.

Soykeabkaew ve diğ. (2008), hizalanmış ligoselülozik olan rami liflerini kullanarak yüzey seçici çözünme yöntemiyle başarılı bir şekilde tümü selüloz kompozit malzeme hazırlamıştır. Hazırlama sırasında hizalanmış liflerin çözücüye daldırma süresinin etkisi araştırılmıştır. Çalışmada daldırma süresinin optimizasyonu (2 saat), sırasıyla 460 MPa ve 28 GPa'lık bir uzunlamasına çekme mukavemetine ve Young modülüne sahip mükemmel mekanik özelliklerle selüloz kompozit malzeme elde edilmesini sağlamıştır. 22-40 MPa aralığında enine çekme mukavemetleri ile bu kompozitler için güçlü ve baskın ara yüzey etkileşimi gözlenmiştir.

Qin ve diğ. (2008), hizalanmış rami liflerine, LiCl+DMAc çözeltisinde çözünmüş lignoselülozik rami liflerinin emdirilmesi ile tümü selüloz kompozit malzeme üretimi gerçekleştirmiştir. Merserizasyon yöntemi kullanımı sonrası malzeme özelliklerinde meydana gelen değişimler araştırılmıştır. Merserizasyon sonrası kompozit malzemenin çekme direncinde %15-95 oranında iyileşme meydana gelmiştir. İşlem sonucunda geleneksel, rastgele ve tek

yönlü doğal lif esaslı kompozitlere kıyasla merserize olmayan kompozitlerde 440 MPa, merserize olan kompozitler için de 540 MPa'a kadar bir gelişim kaydedildiği bildirilmiştir.

Yine Soykeabkaew ve diğ. (2009), bu defa hizalanmış liyosel ve bosel lifleri yüzey seçici yöntemle tümü selüloz kompozit üretiminde kullanılmıştır. Farklı daldırma zamanları uygulandığında liyosel lifleri için optimum sürelerin 4 ve 10 dakika olduğu belirlenmiş ve bu kompozit malzemelerde çekme direnci 475 MPa, Young modülü 22 GPa ve kopma uzaması değerlerinin %25 arttığı belirtilmiştir. Bosel liflerinde ise kompozit formunun oluşması için gereken süre 1 saat olarak gözlemlenmiştir. En iyi mekanik özellikleri (çekme direnci 910 MPa, Young modülü 23 GPa ve kopma uzaması %8) gösterebilmesi için optimum 1,5 saatlik daldırma süresi gerektiği belirlenmiştir. Bu sonuçların liyosel lifleri kullanılarak elde edilen sonuçlardan daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

Yang ve diğ. (2015), pamuk linter lifi, yumuşak odundan ağartılmış kraft hamuru kullanarak TEMPO oksitli selüloz nanolifleri üretmiştir. TOSN ile AÜS çözeltisi karıştırılmış ve kompozit filmler elde edilmiştir. Bu filmlere uygulanan mekanik testlerde, Young modülü, çekme mukavemeti ve verim gücü, az miktarda TOSN'nin AÜS filmlerine dâhil edilmesi ile açıkça artmıştır. TOSN içeriği ağırlıkça %0'dan %1'e yükseldiğinde, Young modülü 3,2'den 6,2 GPa'ya, çekme direnci 111'den 167 MPa'ya ve verim gücü 94' den 150 MPa'ya yükselmiş, termal stabilitesi ve oksijen bariyer özellikleri yüksek kompozit filmler elde edilmiştir.

Wei ve diğ. (2016), sırasıyla ham saman selüloz lifi, alkali ile muamele edilmiş ve aktive edilmiş ile MKS kullanarak tümü selüloz kompozitleri hazırlamışlardır. Yüzeyi etkinleştirilmiş selüloz lifi ile ultra yüksek çekme direnci 650,2 MPa elde etmişlerdir. Bu, literatürdeki araştırmalarla karşılaştırıldığında, izotropik tümü selüloz kompozitlerin en yüksek gerilme mukavemeti olmuştur.

Duchemin ve diğ. (2016), kısmi çözünme yöntemi ile iki farklı selüloz kaynağı kullanarak tümü selüloz kompozit materyal üretmişlerdir. Filtre kâğıdı ve MFS, içten takviye ağının lif boyutlarının, kendinden güçlendirilmiş tümü selüloz kompozitlerin nihai mekanik özellikleri üzerindeki rolünü incelemek için kullanılmıştır. Filtre kâğıdı için çekme mukavemeti ve elastikiyet modülü, sadece 20 dakika sonra önemli ölçüde artmıştır (sırasıyla, %690 ve %528), MFS ise çözünme zamanının bir fonksiyonu olarak nispeten değişmeden kalmıştır.

Bir başka çalışmada, kendini KGS kompozitleri sulu sodyum hidroksit/üre çözücüsü kullanılarak kısmi çözünme yöntemi ile ticari olarak elde edilen çeşitli kimyasal hamur

liflerinden üretilmiştir. Çözücü işlemi sırasında lif yüzeylerinde çözülme meydana gelir ve bu, rejenerasyon aşamasında lifler arasında mekanik özellikleri iyileştiren bir matris yapı oluşmuş oluşturur. KGSK için hammadde olarak ağartılmış ladin, okaliptüs, ağartılmış ve ağartılmamış çam ve abaka türlerinin kullanım potansiyeli alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu, x-ışını kırınımı ve çekme testleri ile araştırılmıştır. Özellikle çekme testi sonuçlarında ağartılmış hamur türleri ve okaliptüsün mekanik direnç özelliklerinde 52 kNm/kg değerine kadar bir artış olduğu görülmüştür. Ağartılmamış çam türünde lignin varlığının çözünme sürecini engellemiş olduğu ve mekanik özelliklerde daha küçük gelişmelere yol açtığı belirtilmiştir. Çözücünün abaka türü liflerini çözemediği görülmüştür. İyi çözünürlük derecesinin ve yüksek oranda rejenere selüloz matrisinin KGSK'ler için her zaman daha iyi mekanik özellik anlamına gelmediği belirtilmiştir (Hildebrandt ve diğ., 2017).

Huber ve diğ., yaptığı bir başka çalışmada (2012), iyonik sıvı kullanılarak ÇİS olarak adlandırılan bir yöntem ile literatürde raporlanan kompozitlere kıyasla daha kalın (>1 mm) TSK üretimi gerçekleştirmiştir. ÇİS yöntemi, selüloz liflerinin dış yüzeyini kısmen çözmek amacıyla kullanılmıştır. Çözünen selüloz daha sonra, liflerin çözülmemiş kısmını birbirine bağlamaya yarayan yerinde bir matris fazı oluşturmak için çözücü değişimi ile yeniden üretilmiştir. Üç farklı kompozit üretilmiştir (L1, L2 ve L3). L1 için radyal infüzyon uygulanmış ve deney kabı kapatılarak 95 °C'de 60 dakika boyunca fırına yerleştirilmiş, sonrasında 500 ml destile su ile rejenerasyon sağlanmış, L2 için ise vakum basıncının 0,1 MPa 90 dakika boyunca her 30 dakikada bir 10 dakikalık süre ile uygulanması haricinde aynı yöntem kullanılmıştır. Ve L3 için doğrusal infüzyon ve düzeneğin fırına yerleştirilmesi ile 60 dakika boyunca 95 °C ve 0,2 MPa basınçta sıcak pres uygulanmış ve 2 l distile su ile rejenerasyon sağlanmıştır. Tabaka içi ve tabakalar arası boşluklarının gözlemlenmesi sonucu L1'in, L2'ye kıyasla daha büyük boşluklara sahip olduğu görülmüştür. L2'nin L1'e kıyasla daha gelişmiş kompakt bir yapı ve katman içi bağlanma özelliği göstermiştir. L3 en yüksek katmanlar arası bağlanmayı sergilemiştir. Basınç uygulaması ürünlerin çekme özelliklerinde iyileşme sağlamıştır. 91,12 MPa çekme direnci ve 4,1 GPa Young modülü ile L3, L1'e 64,99 MPa, 1,08 GPa ve L2'ye 71,61 MPa, 2,71 GPa kıyasla en yüksek sonuçları sergilemiştir. ÇİS, yöntemi ile yüksek hacimli sürekli lif fraksiyonuna (> hacimce %70) sahip kalın, boyutsal olarak kararlı TSK üretimi; (i) liflerin homojen ve kontrollü kısmi çözünmesi ile (ii) rejenerasyon ve kurutma sırasında yüksek düzeyde lif sıkıştırma sağlayan, böylece malzeme büzülmesiyle ilişkili boşluk oluşumunun üstesinden gelen basınç sayesinde başarılı bir şekilde sağlanmıştır. Daha kalın kompozit malzeme sayesinde TSK ürünlerinin kullanım amacının genişletilmesi hedeflenmiştir. Üretilen

kompozitlerde hiçbir boyutsal büzülme ve eğrilme gözlemlenmemiştir. Bu nedenle ÇİS yönteminin, ticari olarak daha kalın TSK'lerin yüksek ölçekli üretimi için uygun bir yol sağladığı belirtilmiştir. Yöntem sayesinde TSK'lerin tümü tabaka içi ve tabakalar arasında yüksek oranda bağlanma sergilemiştir. Mikro yapı ve çekme özellikleri arasında gözlemlenen ilişki sonucu, selüloz kaynağının hem çözülmesi hem de rejenerasyonu sırasında uygulanan basıncın nihai üründe yüksek düzeyde kompakt bir yapı elde edildiği ve çekme özelliklerinin iyileşmesi ile laminatların bükülmesini engelleyen bir sonuç ortaya çıktığı belirtilmiştir.

Venu ve diğ. (2012), pamuk linter lifi kullanarak rejenere selüloz/selüloz karışımı ile çevreci bir kompozit malzeme üretmiştir. Selüloz kompozitin çekme direncinin, kompozitte takviye kısımda rejenere selüloz kullanımı ile geliştiği ve matris ve takviye kısımdaki ara yüz bağlanmasının iyileştiği belirtilmiştir. Hem selüloz hem de üretilen kompozit filmler için termal kararlılığın sabit kaldığı, artan lif içeriğine sahip kompozit filmler için çekme direncinin %1-5 arasında arttığı ve optik netliğin azaldığı belirtilmiştir. Lifler ve selüloz arasındaki ara yüzey bağının iyi olduğu ifade edilmiştir.

Quajai ve Shanks (2009), tümü kenevir selüloz kompozit malzemesi üretmiştir. Tamamen kenevir selüloz kompozitleri, mekanik bir karıştırma tekniği ve sonrasında sıcak presleme ve su-etanol rejenerasyonu ile hazırlanmıştır. Alkali ile işlem görmüş lifler dövülmüş ve NMMO çözeltisi ile işleme tabi tutulmuştur. Selüloz, daha sonra NMMO ve su-etanol karışımı içinde rejenere edilmiştir. Farklı lif boyutlarının (45 ila 600 μm arası) mekanik özeliklere etkisi araştırılmıştır. Kompozitlerin mekanik özelliklerinin liflerin boyut, yüzey alanı, kristallik ve yapısal şişmesine bağlı olduğu tespit edilmiştir. 45 μm lif içeren kompozit, en yüksek mekanik özelliklerde gelişme göstermiştir. Bu davranış, 45 μm boyuttaki lifin daha büyük yüzey alanı ve gözenek hacminin, bu kompozitin mekanik özelliklerinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Ayrıca daha kısa lifler daha iyi dağılım özelliği sergilemiştir. Lif içeriğinin selülozun kısmen çözülmesiyle azalması, lifin ara yüz şişmesine neden olabileceğinden bu, selüloz lifi ve matris arasındaki ara yüz yapışmasını artıracağı ve bu nedenle 45 μm ve 100 μm lif içeren kompozitte bulunan yüksek derecede lif çözünmesinin mekanik özelliklerde artış sağladığı belirtilmiştir.

Yang ve diğ. (2010), tarafından farklı oranlardaki rami lifleri ile güçlendirilmiş tümü selüloz kompozit filmler, sulu sodyum hidroksit-üre çözücü sistemi kullanılarak hazırlanmıştır. Modifiye rami lifleri ve selüloz matrisi arasında iyi bir uyumluluğun mevcut olduğu ortaya konulmuştur. Rami lif içeriği arttıkça (%0'dan %15'e) çekme direncinin 98,4'ten 124,3 MPa'a

yükseldiği belirlenmiştir. Modifiye edilmiş rami lif içeriğinin artmasıyla, Young modülünün, kontrol grubu örneğinden %25'lik rami lif içeriği olan örneğe sırası ile 3930 MPa'dan 5940 MPa'a olacak şekilde yükselmiş, kopma uzamasının %8,9'dan %2'ye düşmüş olduğu belirlenmiştir. Tümü selüloz kompozit filmlerin saf selüloz filmlere kıyasla, yüksek gerilme mukavemeti, iyi optik geçirgenlik, termal kararlılık ve biyolojik olarak parçalanabilirlik sergilediği belirtilmiştir. Kompozit filmlerin çekme mukavemeti ve elastik modülü, rami liflerinin artmasıyla genel olarak artmıştır. Bu durum, modifiye edilmiş rami liflerinin iyi derecedeki iç mukavemeti ve hidrojen bağları yoluyla selüloz matrisiyle olan güçlü etkileşimleri ile açıklanabilir.

Yousefi ve diğ. (2011), çözücü olarak kullanılan 1-bütil-3-metilimidazolyum klorür içinde selüloz mikro liflerinin nano kaynağı kullanılarak doğrudan tümü selüloz nanokompozit üretmiştir. Başlangıç materyali olarak selüloz nanolifi yerine selüloz mikrolifleri kullanılarak üretimin daha kolay, kısa ve ucuz olması hedeflenmiştir. Yüksek mekanik özellikler (208 MPa'lık çekme mukavemeti ve 20 GPa'lık Young modülü), yüksek şeffaflık (800 nm dalga boyunda %76) ve hava ve biyolojik bozunmaya karşı tam bariyer gösteren bu malzemenin benzer makro-, mikro- ve nanoyapıları ve de öğütülmüş selüloz nanoliflerin çözücü bazlı kaynağından yapılan kompozitlerle aynı özellikleri gösterdiği belirtilmiştir.

Gindl-Altmutter ve diğ. (2012a), iyonik sıvı içinde kısmi çözündürme yöntemi ile hazırladıkları tümü selüloz kompozitleri epoksi matrisli kompozitlerle karşılaştırmıştır. Çekme testlerinde, liyosel lifi esaslı kompozitlerin, liyosel-epoksi kompozitlere kıyasla benzer mukavemet ve sertlik, ama daha üstün uzayabilirlik gösterdiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, keten lifleri kullanılan kompozitlerde, çekme özelliklerinin keten-epoksi kompozitten açıkça daha düşük mukavemet özelliklerinde olduğu ortaya konmuştur. Dinamik-mekanik ve termogravimetrik analiz sonuçlarında tümü selüloz kompozitlerin daha yaygın termal yumuşama ve termal bozulmaya karşı artan direnç açısından olumlu bir davranış sergilemiş olduğu belirtilmiştir.

Zhao ve diğ. (2014), takviye olarak doğal SNL ve matris olarak da LiCl+DMAc çözeltisi ile elde edilmiş rejenere selüloz kullanarak tümü selüloz nanokompozit film üretmişlerdir. Nanokompozit filmlerin, rejenere selüloz matrisine kıyasla daha iyi optik şeffaflık, termal kararlılık ve dikkate değer ölçüde gelişmiş mekanik özellikler sergilediği bildirilmiştir. SNL içeriği değiştirildiğinde (%0'dan %20'ye), nanokompozit filmlerin gerilme mukavemetinin 61.56 MPa'dan 99.92 MPa'ya ve Young modülünün de 0.76 GPa'dan (%0 SNL) 4.16 GPa'ya

(%20 SNL) yükseldiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, uzama kopması değerinin %29,38'den (%0 SNL) %6,93'e (%20 SNL) düştüğü ifade edilmiştir.

Adak ve Mukhopadhyay (2016), iyonik sıvı (1-butil-3-metil imidazolyum klorür) kullanarak liyosel liflerinden tümü selüloz kompozit laminat malzeme üretmiştir. İyonik sıvı ile emprenye edilmiş ve üst üste sekiz katman halinde dizilmiş malzeme üzerinde sıcak pres yardımı ile liflerin yüzeyde kısmi çözünmesi sağlanmıştır. Çözünen selüloz, bu sekiz katmanı bir arada tutmuş, sonrasında hazırlanan malzemeden iyonik sıvının uzaklaştırılması ve yerinde bir matris fazının yeniden oluşturulması için malzeme su ile yıkanmış ve sonuçta bir kompozit malzeme üretilmiştir. Çözünme süresinin artması ile kompozit içeriğindeki boşluğun azaldığı optik mikroskopi ve taramalı elektron mikroskobu ile belirlenmiştir. 2 saat ve 3 saat bekletilen numunelerde elde edilen en yüksek çekme mukavemeti ve en yüksek modül değeri sırasıyla 48,2 MPa ve 1,78 GPa şeklinde belirlenmiştir. Çekme mukavemetinin çözünme süresi arttıkça çözünmenin daha fazla oranda ve yüzeyden merkeze doğru ilerlemesine bağlı olarak azaldığı gözlemlenmiştir. 4 saat bekletilen örneklerde en yüksek eğilme mukavemeti ve modül değerleri sırasıyla 53,96 MPa ve 1,2 GPa olarak elde edilmiştir.

Dormans ve diğ. (2016), rejenere suni ipek lifini ağırlıkça %7 sodyum hidroksit / %12 üre çözeltisinin kullanımı ile ÇİS kullanarak tümü selüloz kompozit malzeme üretmişlerdir. Farklı çözünme sürelerinin mukavemet özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. 5 dakikalık kısa bir çözünme süresi ile, 114 ± 1,9 MPa'lık bir gerilme mukavemeti ve 7,8 ± 0,5 GPa'lık bir Young modülünün elde edildiği bildirilmiştir. 5 ila 60 dakika arasında artan çözünme süresi ile çekme mukavemetinde ve Young modülünde meydana gelen azalmanın, takviye edici suni ipek liflerinin kompozit mikro yapısındaki ve ince yapısındaki değişikliklerle ilgili olduğu ifade edilmiştir. Sulu sodyum hidroksit/üre çözeltisinin, iyonik sıvıların kullanımına kıyasla %25 daha güçlü laminatlar sağlarken daha kısa işlem süreleri ve %97 oranında azaltılmış çözücü maliyetleri avantajları sunduğu ifade edilmiştir.

Adak ve Mukhopadhyay (2018), tümü selüloz kompozit laminat üretirken liyosel lifi ve iyonik sıvı (1-butil-3-metil imidazolyum klorür) kullanmıştır. Gözenekliliğin azalması ve daha kompakt kompozit yapının oluşması nedeniyle artan çözünme süresinin kompozitlerin yoğunluğunu arttırdığı bildirilmiştir. Kompozitlerin çekme mukavemeti, çözünme süresi 2 saate kadar olan numunelerde artmış, fakat ilerleyen çözünme sürelerinde kısmen azalmış olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte, Young modülünün de artan çözünme süresi ile önemli ölçüde arttığı ifade edilmiştir. Çoğunlukla diğer çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada

kompozit laminatların su emiciliği hakkında bir test de yapılmıştır. Kompozitlerin yüzeyindeki su emme özelliğinin, hazırlanması sırasında artan çözünme süresi ile önemli ölçüde azalmış olduğu ve bunun 2 saat veya daha fazla çözünme süresi kullanılarak hazırlanan laminatlarda hafif hidrofobiklik sağlamış olduğu belirlenmiştir.

Tanpichai (2018), NFS ve MKS kullanarak %8 LiCl+DMAc çözücü sistemi ile tümü selüloz kompozit üretmiş ve bu malzemelerin kompozit malzemeyi güçlendirme yeteneklerini araştırmış ve karşılaştırmıştır. Çalışmada matris olarak çözünmüş MKS kullanılmış ve takviye kısım olarak NFS veya MKS eklenerek hazırlanan kompozitler kıyaslanmıştır. MKS ilavesi ile kompozitlerin çekme mukavemetinin azalmış olduğu (%10 MKS içeriğinde çekme direncinde 37.4 MPa'dan 34.4 MPa'a ve %20 MKS içeriğinde ise 32.8 MPa'a düşüş), NFS'li kompozitlerin artan NFS içeriği ile (%10 NFS ile 11.6 MPa'dan 49 MPa'a, %20 NFS içeriği ile 53.4 MPa' a yükseliş) daha yüksek çekme mukavemetine sahip olduğu bulunmuştur. Düşük takviye içeriğinde matris ve takviye fazı arasında güçlü ara yüzey etkileşimi elde edilebildiği gözlemlenmiştir. Ağırlıkça %20 takviye içeriğinde, NFS'li kompozitlerin çekme direncinin ve Young modülünün sırası ile 53.4 MPa'ya (%42 iyileşme) ve 2,2 GPa'ya (%57 iyileşme) yükselmiş olduğu, MKS'li kompozitlerin ise çekme direncinin 32.8 MPa'a (%12 azalma) düşmüş ve Young modülünün 2,1 GPa'a(%50 iyileşme) yükselmiş olduğu belirtilmiştir. Matriste %10'dan daha yüksek bir MKS veya NFS içeriğinin, liflerin toplanmasına neden olabildiğinden, bu durumun, düşük güçlendirme verimliliğine yol açabileceği belirtilmiştir. Genel olarak nanofibrillenmiş selülozun, mikro kristalin selülozdan daha yüksek bir takviye kabiliyetine sahip olduğu bildirilmiştir.

Zang ve arkadaşları (2021), atık kraft kâğıdı ve basılı kâğıt hamurlarını sodyum hidroksit/üre/tiyoüre çözücü sistemi kullanılarak çözünmüş rejenere selüloz ve çözünmemiş selüloz karışımı hazırlamış ve tümü selüloz kompozit üretmiştir. Farklı ön soğutma süreleri kullanarak çözünme oranını ve selüloz derecesini kontrol etmeye çalışmışlardır. Farklı çözünme sürelerinin beraberinde takviye kısmın matris kısmındaki boşlukları tam dolduramaması sonucunu ortaya çıkardığı ifade edilmiştir. 90 dakika bekletilen numunelerde en iyi mekanik özelliğin sergilendiği belirlenmiştir (13 MPa).

Tüm bu çalışmalarda görülmektedir ki, tümü selüloz esaslı kompozit malzemeler yapısı ve işlenme yöntemleri gereği referans örneklere kıyasla yapısal ve mekanik özellikler bakımından gelişim göstermiştir. Çalışmaların önemli orandaki bir kısmı kimyasal madde işlemlerini selüloz lifleri üzerinde yürütmüş olup mevcut tez çalışmasında özellikle açıkta kalan bir başka

kısım da çalışılmıştır. Kâğıt materyali üzerinde yüzeyde kısmi çözünme ile kompozit malzeme üretiminin selülozun mekanik özellikleri bakımından gelişimi incelenmiştir. Ayrıca, literatür çalışmalarında termomekanik özelliklerin değişimi ile ilgili yeterli veri bulunmadığı ve bu konuda bir açık olduğu tespit edilmiş ve bu boşluğun giderilmesine çalışılmıştır. Bu kapsamda ve mevcut çalışmaların ışığında, özellikle kâğıt materyalin işlem esnasında dağılmasının da önüne geçebilen bir metot geliştirilerek, 1-adımlı ve 2-adımlı tümü selüloz kompozit malzeme üretimi gerçekleştirilmiş, bu malzemenin kimyasal, mekanik, termo-mekanik ve spektroskopik birtakım özellikleri test edilmiştir.

3. YÖNTEM

3.1. Malzeme

Çalışmanın ilk kısmında kullanılan NaOH, CH_4N_2O, TEMPO modifiyeli nanoselüloz ve 2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-oksil, H_2SO_4, NaBr, NaClO kimyasal maddeleri Ljubljina Üniversitesi tarafından, ağartılmış yumuşak odun lif hamurları (ladin, çam ve karaçam) Papirnica Vevče Company, Slovenya'dan temin edilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında kullanılan kısa lif (okaliptüs) ve uzun lif (çam) tabakaları Viking Kâğıt ve Selüloz A.Ş. tarafından temin edilmiştir. NaOH, CH_4N_2O, LiCl ve DMAc kimyasal maddeleri ile Azot gazı İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü bünyesinde bulunan Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı tarafından sağlanmıştır.

3.2. Metot

Çalışma iki kısımdan oluşmaktadır. İlk kısım, Ljubljana Üniversitesi- Slovenya'da gerçekleştirilen bir dizi üretim ve deneyi kapsamaktadır. Burada tümü selüloz kompozit malzeme üretim yöntemlerinden biri olan iki farklı selüloz kaynağını takviye ve matris yapı olarak birleştirme yöntemi kullanılmıştır ve selüloz hammaddesinden biri sabit iken diğeri aynı hammaddeden çeşitli şekillerde muamele edilmiş selüloz kaynaklarıdır.

İkinci kısım ise İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa- Orman Fakültesi, Türkiye'de gerçekleştirilmiştir. İkinci kısımda tümü selüloz kompozit malzeme üretiminin bir diğer yöntemi olan tek bir selüloz kaynağı kullanılarak yüzeyde kısmi çözünme ile aynı kaynağın hem matris hem takviye işlevi görmesi esasına dayanan yöntem kullanılmıştır.

İlk kısmında kullanılan harman şekli %70 ladin, %25 çam ve %5 karaçam odun hamurundan oluşmaktadır. Odun hamuru PFI dövme cihazında ISO 5264-2 standardına göre 4 farklı dövme kademesinde (0, 4000, 6000, 8000 dev./dk.) hazırlanmıştır. Kimyasal madde ile işlem görmüş liflerin odun hamuruna eklenmesinin ardından laboratuvar tipi kâğıt numuneleri Rapid Köthen cihazında ISO 5269-2 standardına göre üretilmiştir.

İkinci kısımda harman grupları, 45 ve 55 SR° dövme derecelerinde dövülen kısa lif ve uzun liflerden %100 kısa lif, %50 kısa+%50 uzun lif, %100 uzun liften oluşmaktadır.

Birinci kısımda uygulanan kimyasal modifikasyonlar şu şekildedir:

i. Kimyasal işlem: AHAÇ Asidik Hidroliz uygulama koşulları: %4 kesafet, %50 H_2SO_4, 40 °C sıcaklık ve 10 dakika bekleme süresi (Gindl vd., 2006). Asidik hidroliz uygulamasından sonra hamur nötral pH'ya gelene kadar yıkanmıştır. Alkali ortamda kısmi çözünme sağlanmıştır. Çözelti (%7 NaOH + %12 Üre ve su) önceden -12 °C'ye kadar soğutulmuş ve kullanılmadan önce 1 dakika kadar karıştırıldıktan sonra hamur yavaş bir şekilde çözelti içine eklenmiş, 10 dakika sabit hızda karıştırılmıştır. Daha sonra hamur, fazla kimyasal maddeden arınana kadar yıkanmıştır. Yıkamadan sonra Ultraturrax (IKA T-25) cihazı ile homojenizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Üretilen malzeme yarı jel formunda olup kuru madde miktarı %2,7'dir. Üretilen malzeme dövülen kâğıt hamurlarına ağırlıkça %1 ve %3 oranlarında eklenmiştir.

ii. Kimyasal İşlem: TMNS 30 g f.k. selülozdan TEMPO kimyasal işlemi yardımı ile daha önce Isogai ve Saito (2004)'nin geliştirdiği yönteme göre nanoselüloz üretilmiştir. Kalıntı kimyasalın uzaklaştırılması için birkaç kere yıkama yapılmıştır. GEA Laboratuvar homojenizör (PandaPLUS-2000) cihazı ile homojenizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 3 tekrardan sonra elde edilen malzeme jel formunda olmuştur. TMNS dövülen odun hamurlarına %3 oranında ilave edilmiştir.

iii. Kimyasal İşlem: TEMPO modifiyeli lif: 30 g f.k. selüloz TEMPO kimyasal işlem ile daha önce geliştirilen yöntem (Isogai ve Saito, 2004) aracılığı ile modifiye edilmiştir. 30 g selüloz 1,8 litre distile suda dağıtılmış, ve 300 devirde 20 dakika boyunca karıştırılmıştır. 3 farklı zaman ve devirde karıştırma işlemi yapılmıştır. Gerekli miktarda TEMPO ve NaBr kimyasal maddeleri çözeltiye eklenmiş ve bir süre daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Sonunda çözeltiye NaClO eklenmiş ve çözelti karıştırılmaya devam edilmiştir. NaOH maddesi ile çözelti pH'ı belirli bir değerde (10 pH) sabitlenene kadar karıştırılmaya devam edilmiştir. Elde edilen hamur kalıntı kimyasal maddenin uzaklaşması için birkaç kere yıkanmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında kimyasal modifikasyon yöntemleri, geliştirilmiş olan paslanmaz elek sirkülasyon sistemi ile uygulanmıştır. Bu sistem, üçlü bir düzenek olarak; birbirine içerisinden kimyasal madde sirkülasyonunu ve yıkama sürecini kapsayacak giriş ve çıkışlar içeren seri bağlantılı bir düzenektir. Girişte sıvının eşit şekilde ve kontrollü olarak dağılabileceği delikler mevcuttur. Ayrıca sistemdeki, numune ölçüsünde olan iç çap sınırı,

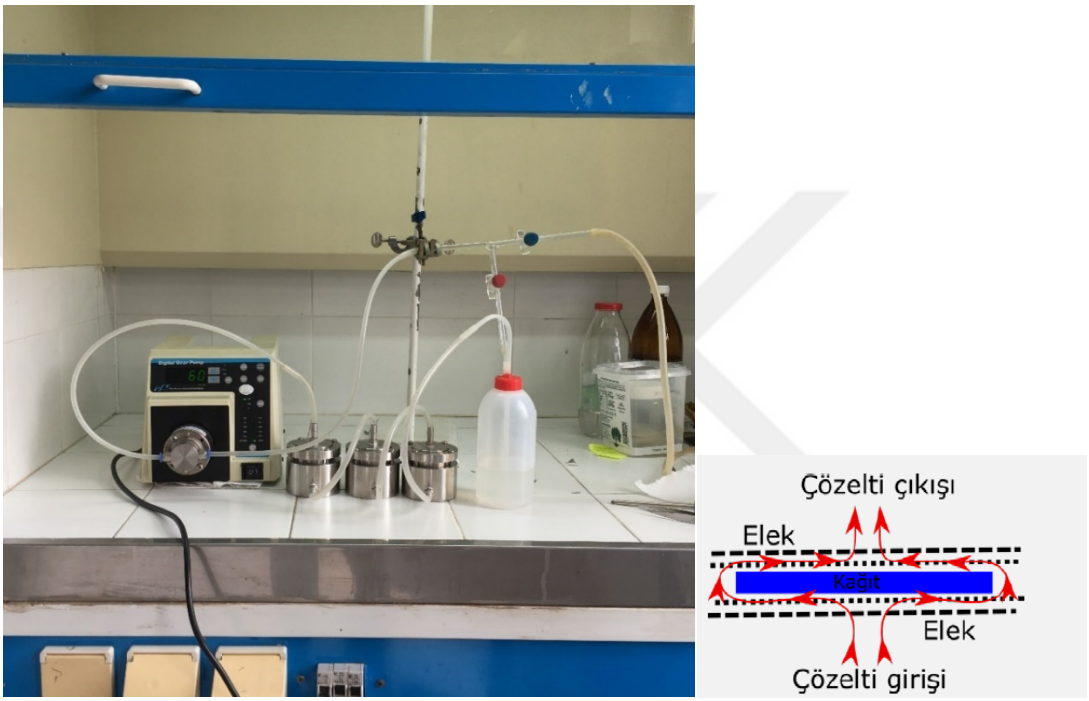
kâğıdı üst sistemle birlikte sabitlemektedir. Deliklerden giren sıvı ilk olarak üç farklı gözenek boyutuna sahip üç farklı elek tarafından karşılanmaktadır. Daha sonra kâğıt numunesine ulaşan sıvı devamında tekrardan aynı şekilde üç farklı elek ve üst sistemdeki çıkış deliklerine doğru hareket etmektedir. Sıvı bu şekilde ilk sistemden çıkış yapmaktadır. Tüm parçalar hortumlarla birbirine bağlıdır ve Cole-Parmer Instrument Company marka dijital pompa ile 60 mL/dk. akış ile kontrol edilmektedir. Üç düzeneği de sıra ile geçen sıvı, tekrardan depo haznesine geri dönmekte ve kimyasal madde için belirlenen zaman dilimi boyunca aynı hazneden giriş-çıkış yapmaktadır. Çalışmanın ikinci kısmında, kimyasal madde işlem ve yıkama için izlenen yöntemler şu şekildedir:

a. %7 Sodyum hidroksit + %12 Üre çözelti uygulamasında, sodyum hidroksit ve üre peletleri ile çözelti belirtilen oranda hazırlanmış ve uygulama boyunca kimyasal madde -18°C'de stok olarak saklanmıştır.

   Her iki dövme kademesi için tüm gruplarda 30 dakika ve 60 dakika kimyasal madde ile işlem ve devamında örnek nötrleşene kadar musluk suyu ile yıkama gerçekleştirilmiştir. Sonrasında fazla su ilk olarak kâğıt havlulara emdirilmiş, sonrasında bu örneklere 5'er dakika boyunca Lhomargy Draveil-France marka soğuk pres ile 4 Bar basınçta soğuk pres uygulaması yapılmıştır. Son olarak, Rapid Köthen laboratuvar tipi kurutucuda 93 °C'de 5'er dakika kurutulmuştur.

b. %8 LiCl + DMAc çözelti uygulamasında ise, çözelti hazırlanmadan önce, LiCl 160 °C'de bir gece boyunca etüvde kurutulmuştur. DMac ile çözelti oda koşullarında hazırlanmış ve yine oda koşullarında muhafaza edilmiştir. LiCl kimyasal maddesi neme karşı duyarlı olduğundan stok çözelti şişesi, tüm sistem ve hortumlardan ilk olarak azot gazı geçirilmiş, sistemin tüm boş kısımlarında hava ile azotun yer değiştirmesi sağlanarak kimyasal maddenin havadan nem alması engellenmiştir. Ön işlem olarak numuneler 24'er saat sırasıyla önce asetonda, daha sonra da DMAc sıvısında bekletilmiştir. 45 SR°'ne sahip uzun lif ve harman liften üretilen kâğıtlar 120'şer dakika, kısa liften üretilen kâğıtlar ise 60 dakika; 55 SR°'ne sahip kısa, uzun ve harman liften üretilen kâğıtlar 60'ar dakika kimyasal madde ile işlem görecek şekilde sirküle edilmiştir. Burada 45 SR°'ne sahip kısa liften üretilen kâğıtların aynı gruptaki diğer örnekler gibi 120 dakika işlem süresi fazla olduğu görülmüştür. İstenenden fazla miktarda çözünme ve elek altlarına kadar inen bir jelleşme ve dolayısı ile kâğıdın elek üzerine yapışması durumu tecrübe edildiğinden, bu grup için sürenin kısaltılması uygun görülmüştür. Yıkama sürecinde tüm gruplar için sistemden sırası ile 50 ml DMAc, 100

ml İzopropil alkol geçirilmiştir ve bu maddeler tahliye borusundan atık haznesine yönlendirilmiştir. İkinci olarak 250 ml izopropil alkol, 3 saat boyunca sistemler içerisinde sirküle olmuş ve sonrasında tahliye haznesine yönlendirilmiştir. Üçüncü olarak 300 ml izopropil alkol, her bir grup için bir gece boyunca tüm sistem içerisinde sirküle olmuştur. Son aşamada, örnekler aynı sistem içerisinde saf su ile yıkanıp kurutulmuştur.



Şekil 3-1 Paslanmaz çelik elekler ve sirkülasyon sistemi

Deneyin Sabit ve Değişkenleri

Lif Türü

Deneyde kısa ve uzun liflerden farklı yüzdelerle elde edilen harmanlar kullanılmıştır.

Dövme Derecesi

Deneyin ilk kısmında 0, 4000, 6000, 8000 devir olacak şekilde 4 farklı kademe kullanılmıştır. İkinci kısımda ise iki farklı dövme kademesi kullanılmıştır; 45 ve 55 SR °.

Kimyasal Madde

Tümü selüloz kompozit malzeme üretiminde en yaygın kullanılan sodyum hidroksit ve üre kimyasal maddeleri ile lityum klorür ve dimetilasetamid kimyasal maddeleri kullanılmıştır.

Süre

Deneyin ikinci kısmında tüm uygulamalar belirli sürelere tabi tutularak gerçekleştirilmiştir.

NaOH- CH_4N_2O çözeltisi kullanılan deneylerde, 30 dakika ve 60 dakika olmak üzere iki farklı seçenek kullanılmıştır.

LiCl-DMAc çözeltisi kullanılan deneylerde ise 60 dakika ve 120 dakika olmak üzere iki farklı seçenek kullanılmıştır.

Deneyde üretilen örneklerin test sonuçları gösterilirken ve yorumlanırken kullanılacak olan "**SR##^{xx}" örnekler üzerinde yapılan kimyasal işlemlere ait kodlama sistemidir.

3.3. Laboratuvarda Hamur ve Kâğıt Hazırlama

3.3.1. Selüloz Maddesinde Nem Tayini

Nem ölçümleri ISO 287 (2018) standardına uygun olarak belirlenmiştir. Tartı kapları boş şekilde 105 ºC'de etüvde bekletildikten sonra tam kuru boş ağırlıkları (m_1) belirlenmiştir. Boş kapların içerisine belirli bir miktar (m) örnek konularak etüvde sabit bir (fırın kurusu) ağırlığa gelene kadar bekletilmiş ve kuru örnek ile tartı kabının ağırlığı (m_2) belirlenmiştir. Nem miktarı (3.1)'e göre hesaplanmıştır:

$$\%\ Kuru\ Madde\ Oranı = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad \textbf{(3.1)}$$

100 – Kuru madde oranı = % Nem

m_1 : Boş fırın kurusu tartı kabı ağırlığı (g)
m: Numune ağırlığı (g)
m_2 : Dolu fırın kurusu tartı kabı ağırlığı (g)

3.3.2. Alfa Selüloz Tayini

Selülozun yapısındaki alfa selülozun oranı TAPPI T 203 (1999) standardına uygun olarak belirlenmiştir. Alfa selüloz oranı belirlenirken hazırlanması gereken çözeltiler ise TAPPI T 610 (2002) standart yöntemine göre hazırlanmıştır.

3.3.3. Dövme işlemi

Dövme işlemi ISO 5264-1 (1979) standart yönteme göre Valley Cihazında ve ISO 5264-2 standart yönteme göre PFI Cihazında gerçekleştirilmiştir.

Valley dövücüde dövme koşulları şu şekildedir:

- Tam kuru hamur miktarı: 360 g
- Hamur ıslatma: 5 litre suda
- Toplam hacim: 23 litre
- Hamur açma süresi: 5 dakika (yüksüz)
- Dövme süresi: Ön denemede (5-15-30-60-90 dk.)
- Dövme sırasında su sıcaklığı: 20 °C

Bu koşullarda oluşturulan zaman dövme eğirişinden 45 ve 55 SR° derecesine denk gelen süreler belirlenmiş ve uzun ile kısa lifler bu derecelere dövülerek stok oluşturulmuştur. Bu hamurlar tek başına veya harmanda karıştırılarak kâğıtlar yapılmıştır. Bu şekilde tüm kâğıtlar aynı dövme derecesine sahip liflerden elde edilmiştir.

PFI cihazında 30 g tam kuru lif farklı derecelerde dövülerek kâğıtlar yapılmıştır.

Farklı cihazlar ile dövmelerin yapılmış olmasının nedeni çalışmanın yapıldığı ortamdaki olanaklardan kaynaklanmıştır.

3.3.4. Drenaj Belirleme

Kâğıt hamuru drenajı ISO 5267-1 (2001) standart yöntemine göre Schopper-Riegler cihazında belirlenmiştir.

Yönteme göre %0,2 kesafette lif süspansiyonu Schopper-Riegler cihazına boşaltılarak süzülen su değeri özel olarak derecelendirilmiş bir kap aracılığı ile okunur. Cihaz eleği üzerinde toplanan hamur dikkatlice, kayıp olmayacak şekilde alınıp, fırın kurusu haldeki ağırlığı tartılır. Lif tutunumu belirlenir ve SR° değerinde gerektiği hallerde tablodan düzeltmeler yapılır.

3.3.5. Elde Kâğıt Yapımı

Laboratuvar test kâğıtları ilgili standart olan ISO 5269-2 (2006)'ye göre belirlenen şartlar ve ekipmanlarla üretilmiştir Kâğıtların yapımı için Rapid-Köthen kâğıt makinesi kullanılmıştır. Genellikle en çok tercih edilen kâğıt gramajı 80 g/m²'dir. Bu nedenle elde edilen sonuçları daha sağlıklı karşılaştırabilmek için elde kâğıt yapımında hedeflenen gramaj 80 g/m² olarak

belirlenmiştir. Kâğıtların optik niteliklerini etkilememesi için kâğıt yapımında kullanılan musluk suyu 0,45 μm seramik filtre ile arıtılmıştır.

3.4. Kimyasal Analizler

3.4.1. Kül oranı

Numunelerin kül yüzdesi 525 ˚C de TAPPI T 211 (2002) standart yöntemine uygun olarak, (3.2)'ye göre hesaplanmıştır.

$$A = m * \%\, kuru\ madde$$

$$\mathrm{B} = m_1 - m_0$$

$$x = \frac{B}{A} * 100 \qquad \textbf{(3.2)}$$

m: Başlangıçtaki örnek ağırlığı (g)

m_0: Boş kroze ağırlığı (g)

m_1: Kül dolu kroze ağırlığı (g)

A: Tam kuru madde ağırlığı (g)

B: kül ağırlığı (g)

x: % kül miktarı

3.5. Fiziksel Analizler

3.5.1. Kâğıt Testleri için Şartlandırma Koşulları

Üretilen kâğıtlarının fiziksel direnç testleri ISO187 (1996) standardına uygun olarak %50 ±2 bağıl nem ve 23 °C ±1 sıcaklık koşullarında gerçekleştirilmiştir.

3.5.2. Gramaj Tayini

Kâğıtların gramajları belirlenirken ISO 536 (2013) standart yöntemi kullanılmıştır Gramaj hassas elektronik terazilerle ölçülmektedir ve birimi g/m² olarak ifade edilir.

3.5.3. Rutubet Tayini

Rutubet, kâğıdın bünyesinde bulundurduğu su miktarıdır. Kâğıtların rutubet tayinleri belirlenirken ISO 287 (2018) standardı kullanılmıştır. Yönteme göre öncelikle şartlandırılmış

kâğıtların ağırlıkları, sonra da fırın kurusu kâğıtların ağırlıkları belirlenir ve (3.3)'e formüle göre hesaplanır.

$$R = \frac{A_0 - A}{A_0} * 100$$

(3.3)

R: Nem oranı (%)

A_0: şartlandırılmış haldeki kâğıt ağırlığı (g)

A: Fırın kurusu haldeki kâğıdın ağırlığı (g)

3.5.4. Kalınlık Tayini

Kalınlık, kâğıdın alt ve üst yüzeyi arasındaki mesafenin mikrometre cinsinden ölçüm sonucudur. Kâğıtların kalınlıkları belirlenirken ISO 534 (2012) standardı kullanılmıştır. Özel amaçlı mikrometre yardımıyla 10 kat kâğıdın 10 farklı noktasından ölçümler yapılıp, bu değerlerin ortalaması alınarak kalınlık değerleri μm birimi ile ifade edilir.

3.5.5. Yoğunluk Tayini

Kâğıt yoğunluğu tayininde ISO 534 (2012) standart yöntemi kullanılmıştır. Yoğunluk değeri (3.4)'e göre hesaplanır, birimi kg/m³ olarak ifade edilir.

$$Yoğunluk\ \left(\frac{kg}{m^3}\right) = \frac{Hava\ Kurusu\ gramaj\ \left(\frac{g}{m^2}\right)}{Kalınlık\ (\mu m)} * 1000$$

(3.4)

3.5.6. Çekme Direnci Belirleme

Kâğıtların çekme direnci değerleri ISO 1924-2 standardına göre, tek sütunlu Zwick/Roell üniversal Test Cihazı ile ölçülmüştür.

Yönteme göre, test için hazırlanan kâğıt örnekleri, 15 mm genişlikte ve test cihazının çene aralığı 100 mm'dir. Hazırlanan örnekler cihazın çeneleri arasına yerleştirilince bir çekme kuvvetine maruz kalır, kâğıdın koptuğu anda kaydedilen çekme kuvveti değerine 'çekme direnci' denir ve kN/m şeklinde ifade edilir. Çekme direncinin gramaja bölünmesiyle çekme indeksi değeri elde edilir, Nm/g birimi ile ifade edilir (Denklem (3.5)). Çalışmada kullanılan bazı örnekler kimyasal madde ile işlemleri nedeni ile belirlenen standart boyutlarında kullanılamamıştır, sodyum hidroksit ve üre çözeltisi uygulamasında kullanılan boyutlar numune genişliği 15 mm x çene aralığı 100 mm ve lityum klorür dimetilasetamid çözeltisi

uygulamasında kullanılan boyutlar numune genişliği 5 mm x çene aralığı 20 mm şeklindedir. Çekme direnci verileri indis olarak hesaplanmış, bulgular kısmında verilmiştir.

$$Çekme\ İndisi\ \left(\frac{N*m}{g}\right) = \frac{Çekme\ Direnci\ \left(\frac{kN}{m}\right)}{Gramaj\ \left(\frac{g}{m^2}\right)}$$

(3.5)

3.5.7. Patlama Direnci Belirleme

Kâğıtların patlama direnci değerleri ISO 2758 standardına göre, Zwick/Roell Test Cihazı ile ölçülmüştür.

Yönteme göre; sıkıştırılan kâğıt, kauçuk zara uygulanan hidrolik basınç yardımıyla patlatılır. Test sırasında basınç kuvvetinin düşey yönde ve zar üzerine eşit olacak şekilde uygulanması önemlidir. Patlama sırasında belirlenen direnç kâğıdın çekme direnci ve uzama nitelikleriyle ilişkili olup kPa cinsinden ifade edilir. Çalışmada kullanılan bazı örnekler kimyasal madde ile işlemleri nedeni ile belirlenen standart boyutlarında kullanılamamıştır, sodyum hidroksit ve üre çözeltisi uygulamasında kullanılan boyutlar numune genişliği 15 mm x çene aralığı 100 mm ve lityum klorür dimetilasetamid çözeltisi uygulamasında kullanılan boyutlar numune genişliği 5 mm x çene aralığı 20 mm şeklindedir.

Patlama direncinin kâğıdın gramajına bölünmesiyle elde edilen değer patlama indisidir. Patlama indisi denklem (3.6)'ya göre hesaplanır.

$$Patlama\ İndisi\ \left(kPa*\frac{m^2}{g}\right) = \frac{Patlama\ Direnci\ (kPa)}{Gramaj\ \left(\frac{g}{m^2}\right)}$$

(3.6)

3.5.8. Yırtılma Direnci Belirleme

Kâğıtların yırtılma direnci değerleri, Zwick/Roell Test Cihazı ile ölçülmüştür. Yırtılma direnci belirlenirken, kâğıtlar Atik ve Engin'in (2010) yaptığı çalışmada belirtilen şekilde hazırlanıp, yırtılma mesafesi 2 x 44 mm olacak şekilde ayarlanmış ve statik kuvvet uygulanarak, ISO 1924-2 (2013) standart yöntemine göre test gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan bazı örnekler kimyasal madde ile işlemleri nedeni ile belirlenen standart boyutlarında kullanılamamıştır, sodyum hidroksit ve üre çözeltisi uygulamasında kullanılan boyutlar numune genişliği 15 mm

x çene aralığı 100 mm ve lityum klorür dimetilasetamid çözeltisi uygulamasında kullanılan boyutlar numune genişliği 5 mm x çene aralığı 20 mm şeklindedir.

Yırtılma indisi (3.7)'ye göre hesaplanır.

$$Yırtılma\ İndisi\ \left(mN * \frac{m^2}{g}\right) = \frac{Yırtılma\ Direnci(mN)}{Gramaj\left(\frac{g^2}{m}\right)} \quad \textbf{(3.7)}$$

3.6. Termo-mekanik Analiz

TMA, belirli bir programa göre maddenin sıcaklığı değiştirilirken bir maddeye sıkıştırma, çekme, eğilme ve diğer titreşimsiz yüklerin uygulandığı bir yöntem olarak tanımlanır. Maddenin deformasyonu böylece sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür (Shimadzu Bilgi Kitapçığı, 2019).

Termo-mekanik analiz, atmosfer basıncında ve belirli bir yük uygulanarak sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak numune uzunluğundaki veya hacmindeki değişiklikleri ölçer. Genel olarak, statik veya değişken yük kullanılır. Bu teknik, önemsiz bir yükte ölçülürse Termo-Dilatometri (TD) olarak da bilinir. Sıkıştırma, çekme veya eğilme altındaki TMA deneyleri genellikle statik yük altında gerçekleştirilir. TMA'dan, polimer bazlı bir kompozitin lineer termal genleşme katsayısı (LTGK) ve Tg belirlenebilir.

Ayrıca bazı özel modlar ve çeşitli eklentiler uygulanarak daha fazla ölçümün tahmin edilmesi mümkündür. Bunlar arasında (i) yayılma (ii) stres gevşemesi, (iii) gerilme özellikleri (filmler ve lifler), (iv) eğilme özellikleri, (v) boyutsal kararlılık (hem tersinir hem de geri döndürülemez boyutsal değişim), (vi) hacim dilatometrisi ve (vii) paralel plaka reometrisi (Krishnasamy ve diğ., 2019). Bununla birlikte tümü selüloz kompozit malzemelerin boyutsal kararlılıklarını tanımlamak adına yapılan çalışmalar oldukça eksik ve nadirdir.

Bu tez çalışmasında tümü selüloz kompozit malzeme örneklerinde oluşan deformasyonları ölçmek için Shimadzu TMA 60H kullanılmıştır (Şekil 3-2). Çalışmada boyuna yönde örnek uzunluğu 20 mm ve genişliği 5 mm, örnek alanı yaklaşık 0,485 mm² olan numuneye 10 N çekme kuvveti uygulanmıştır. Kalınlıkta 5 mm genişlikte olan üst üste 5 kâğıt tabakasına 10 N basınç uygulanmıştır ve hava akış hızı 10 ml/dk. sıcaklık artışı 10 °C/dk.'dır.



Şekil 3-2 TMA cihazı (Shimadzu TMA 60)

TMA ölçümleri;

1. Birlikte çalışması gereken malzemelerin uyumluluğu hakkında bilgi verir. Örneğin, kaplamalar ve alt tabakaları, birleşik laminat katmanları, reçineler veya elastomerler ve bunların takviyeleri veya dolgu maddeleri, contalar veya enkapsülanlar ve bunların korudukları mekanik sistemler gibi.

Mevcut çalışmada termomekanik analizlerin çeşitli kimyasal madde işlemleri ile elde edilen tümü selüloz kompozit malzemelerde kullanılan kimyasal maddelerin ve metodun etkililiği ile uyumluluk/uygulanabilirlik açısından kompozit materyal çalışmalarına katkı sağlaması beklenmektedir.

2. Malzemelerin zorlu ortamlarda ve aşırı sıcaklıklarda kullanım için uygunluğu hakkında bilgi verir. Örneğin, fren balataları, otomotiv contaları, pencere contaları, lehim bağlantıları, yapıştırıcılar ve koruyucu kaplamalar.

Mevcut çalışma, tümü selüloz kompozit malzeme üretimi ile sanayinin farklı alanlarına kullanıma uygun kâğıt kompozit materyaller sağlamak hedeflenmiştir. Üretilen malzemenin yalıtım malzemesi olarak kullanılabilirliği tartışılmıştır.

3.7. Spektroskopik Analizler

3.7.1. Görünür Dalga Boyu Optik Niteliklerin Belirlenmesi

Optik özelliklerden en önemli kavramlar; beyazlık, ISO parlaklık ve opaklık (ışık geçirmezlik) olarak ortaya çıkmaktadır. Bunların hepsi selülozun ışığı yansıtma veya soğurma (absorblama) yeteneğini belirtir.

Kâğıtların parlaklık değerleri ISO 2470, CIE beyazlık değerleri ISO 11476, CIE L, a, b renk değerleri ise ISO 5631 standart yöntemlerine uygun olarak, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Orman Fakültesinde bulunan L&W Elrepho markalı spektrofotometre cihazı ile belirlenmiştir. Ölçülen CIE beyazlık değerleri D65/10° ve C/2°, ISO parlaklık değerleri C/2° ve CIE L, a, b değerleri ise C/2° aydınlatma koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Kâğıtların renkle ilgili ölçülen CIE L, a, b değerleri kullanılarak renk farkı (ΔE) değerleri de belirlenmiştir. Renk farkı değerleri belirlenirken (3.8) kullanılmıştır:

$$\Delta E^{*} = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2} \quad \textbf{(3.8)}$$

3.7.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR Analizi)

FT-IR analitik bir test metodu olup numunelerin organik ve inorganik bileşenlerini tespit etmede kullanılmaktadır. Absorbans bantları, grup frekansları ve parmak izi frekansları olmak üzere 2 farklı gruptan oluşur. Grup frekansları, spektrumda 1800 cm^{-1} dalga boyunun üzerinde görünen, atomların ya da fonksiyonel grupların küçük gruplarının karakteristiğini göstermektedir. Parmak izi frekansları ise 1800 cm^{-1} dalga boyunun altında görünen ve kimyasal bileşenleri tespit etmeye yarayan frekanslardır (Engin ve diğ., 2021).

Kristalite İndisi Değerlendirmesi

Literatüre kazandırılan bazı terimler şu şekildedir (Kruer-Zerhusen ve diğ., 2018, Nelson ve O'Connor, 1964):

Lateral Düzen İndisi A1430/A897 cm^{-1} bantlarının oranlanması ile elde edilen değerdir.

Toplam Kristalite İndisi A1372/A2900 cm^{-1} bantlarınn oranlanması ile elde edilen değerdir.

Hidrojen Bağ Yoğunluğu A3400/A1320 cm^{-1} bantlarınn oranlanması ile elde edilen değerdir.

FT-IR Analizi ile kâğıdın yapısındaki kimyasal bileşenler belirlenirken İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Orman Fakültesinde bulunan FT-IR cihazı kullanılmıştır. Analizler ATR metodu uygulanarak 4000-650 cm^{-1} dalga boyu arasında gerçekleştirilmiştir.

3.7.3. X Işını Kırınımı Spektrometresi (XRD Analizi)

Selüloz makro moleküllerinin molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı nedeniyle, tüm selüloz malzemelerinin kristal yapı kararlı ve dayanıklıdır. Bunun yanında, birincil hidrojen bağları selüloz-I'de O_2-H-O_6 ve selüloz-II'de O_2-H-O_6, O_2-H-O_2, O_6-H-O_6'dır. Birbirine paralel iki selüloz makromolekül zinciri hidrojen bağlarıyla birbirine bağlanarak üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturur. Bu nedenle, selülozik malzemelerin ve selüloz türevlerinin kristalite indisi düz zincirli polimerlerden daha yüksektir (Bian ve diğ., 2021). Selülozda kristallik, selülozun fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin, artan kristallik ile çekme mukavemeti, boyutsal kararlılık ve yoğunluk artarken kimyasal reaktiflik ve şişme gibi özellikler azalır. Selülozun kristallik derecesi ve kristalitlerin boyutları uzun yıllardır kapsamlı araştırmaların konusu olmuştur. Selüloz kristalliği, selülozda kristal bölge miktarının toplam selüloz miktarına oranı olarak tanımlanır ve farklı yapısal özelliklere dayanan çeşitli yöntemlerle ölçülebilir (Terinte ve diğ., 2011).

XRD Analizleri İstanbul Üniversitesi MERLAB tarafından Rigaku D/Max-2200/PC 2200 (Cu (40 kV, 40 mA), (A4 1L-Cu / 60 kV, 2,0 kw)) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Kristalite hesabında denklem (3.9) kullanılmaktadır (Roncero ve diğ., 2003).

$$CrI = 100 \times \left(1 - \frac{Ia}{Ic}\right)$$

(3.9)

Burada;

CrI: Kristalite indisi (%)

Ia: Selüloz I için 2θ açısında 18-19° aralığındaki minimum pik yoğunluğudur

Ic: Selüloz I için 2θ açısında 22-23° aralığındaki maksimumdaki pik yoğunluğudur.

Ham verilerin işlenmesinde Profex Version 4.3 yazılımı kullanılmıştır. BGMN programı ile toz X-ışını kırınım verilerinin Rietveld iyileştirmesi karakterizasyonunu gerçekleştirmek için kullanılan bir grafik kullanıcı ara yüzüdür.

4. BULGULAR

4.1. BİRİNCİ KISIM SONUÇLARI

4.1.1. Laboratuvar Kâğıtlarının Fiziksel Özellikleri

Kontrol grubu dahil olmak üzere, sırası ile, %1 NaOH+Üre işlem görmüş hamur, %3 NaOH+Üre işlem görmüş hamur, %3 TEMPO modifiyeli Nanoselüloz katkılı hamurdan ve TEMPO modifiyeli selüloz hamurundan elde edilen numunelerin ilgili standartlara uygun olarak belirlenen fiziksel özellikleri Tablo 4-1'de verilmiştir.

Tablo 4-1 Tüm grupların fiziksel özellikleri

Grup	Dövme devri	Gramaj (g/m^2)	Kalınlık (mm)	Yoğunluk (g/cm^3)	Hacimlilik (cm^3/g)
Kontrol	0	77,42	0,15	0,52	1,94
	4000	83,87	0,12	0,70	1,43
	6000	79,84	0,11	0,73	1,38
	8000	81,45	0,11	0,74	1,35
%1 NaOH+Üre	0	81,45	0,16	0,51	1,96
	4000	87,10	0,11	0,79	1,26
	6000	82,26	0,11	0,75	1,34
	8000	81,45	0,10	0,81	1,23
%3 NaOH+Üre	0	85,48	0,15	0,57	1,75
	4000	81,45	0,11	0,74	1,35
	6000	82,26	0,11	0,75	1,34
	8000	83,87	0,11	0,76	1,31
TEMPO Modifiyeli Nanoselüloz %3	0	77,42	0,09	0,86	1,16
	4000	75,00	0,10	0,75	1,33
	6000	76,61	0,10	0,77	1,31
	8000	78,23	0,10	0,78	1,28
TEMPO modifiyeli selüloz	0	79,84	0,15	0,53	1,88
	4000	81,45	0,12	0,68	1,47
	6000	83,87	0,11	0,76	1,31
	8000	83,87	0,11	0,76	1,31

4.1.2. Laboratuvar Kâğıtlarının Fiziksel Direnç Testi Sonuçları

Tüm gruplardan elde edilen numunelerin sırası ile patlama, çekme ve yırtılma indisleri Tablo 4-2'de verilmiştir. Kontrol grubu dahil, dövülen ve dövülmeyen hamurlardan elde edilen kâğıt numunelerinin fiziksel direnç sonuçlarında belirgin bir fark görülmektedir. Ayrıca dövülen ve çeşitli kimyasal maddelerle işlem gören selüloz hamuru ile takviye edilmiş hamurlardan elde edilen kâğıt numunelerinde daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir. En düşük mukavemet

değerleri TEMPO modifiyeli selüloz hamurundan üretilen kâğıt numunelerinden elde edilmiştir.

Tablo 4-2 Tüm grupların indis değerleri

Örnek	Devir	Patlama İndisi (kPa*m²/g)	Çekme İndisi (Nm/g)	Yırtılma İndisi (mN*m²/g)
Kontrol	0	1,25	32,76	18,43
%1 NaOH+Üre	0	1,47	34,60	22,00
%3 NaOH+Üre	0	1,36	32,22	20,02
TEMPO Modifiyeli Selüloz hamuru	0	1,13	53,60	1,90
TEMPO Modifiyeli Nanoselüloz %3	0	1,53	37,13	22,12
Kontrol	4000	5,03	95,47	15,21
%1 NaOH+Üre	4000	5,09	91,92	12,13
%3 NaOH+Üre	4000	4,60	110,28	15,74
TEMPO Modifiyeli Selüloz hamuru	4000	1,28	70,91	1,32
TEMPO Modifiyeli Nanoselüloz %3	4000	5,49	85,82	13,96
Kontrol	6000	5,20	103,95	15,12
%1 NaOH+Üre	6000	6,13	112,89	13,17
%3 NaOH+Üre	6000	5,30	111,12	12,84
TEMPO Modifiyeli Selüloz hamuru	6000	1,24	80,43	1,67
TEMPO Modifiyeli Nanoselüloz %3	6000	5,90	112,51	10,55
Kontrol	8000	5,57	102,48	11,95
%1 NaOH+Üre	8000	6,23	123,98	10,50
%3 NaOH+Üre	8000	5,12	102,98	11,65
TEMPO Modifiyeli Selüloz hamuru	8000	1,50	69,22	1,06
TEMPO Modifiyeli Nanoselüloz %3	8000	6,01	110,87	11,01

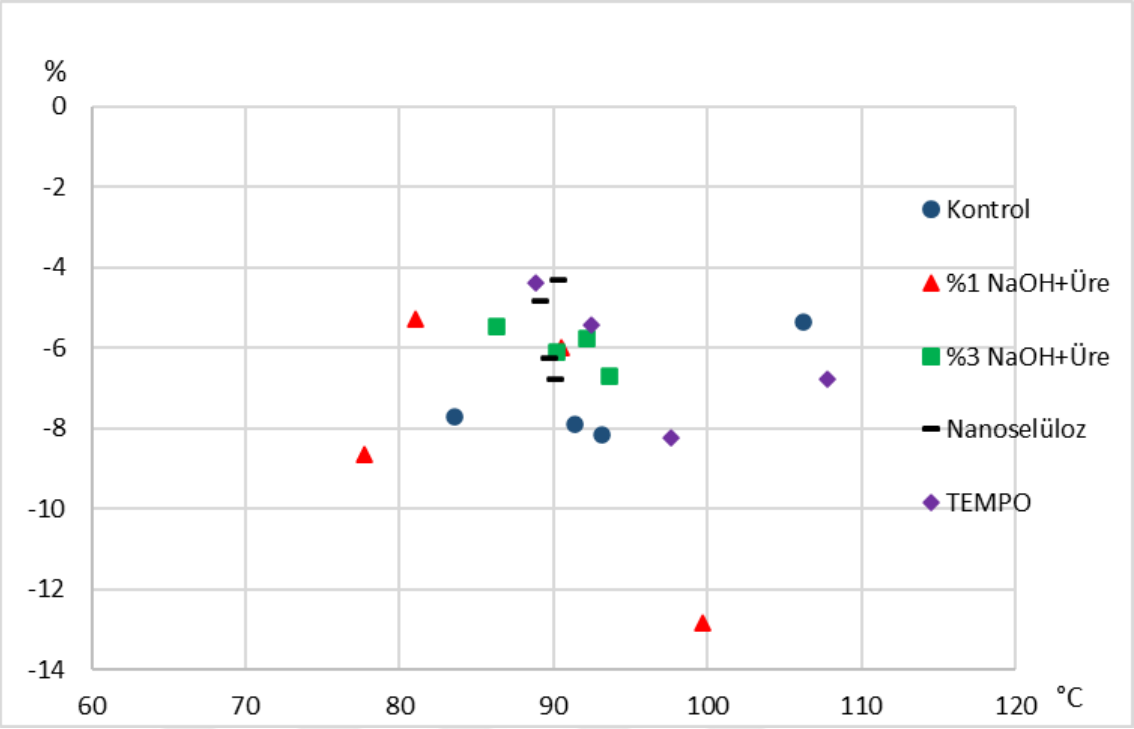
4.1.3. Termo-mekanik Analiz Sonuçları

Mevcut çalışmada üretilmiş numunelerle ölçülen belli başlı 4 farklı özellik ve özet sonuçlar aşağıdaki gibidir:

Kalınlıkta Daralma ve Boyuna Yönde Büzülme Sıcaklıkları

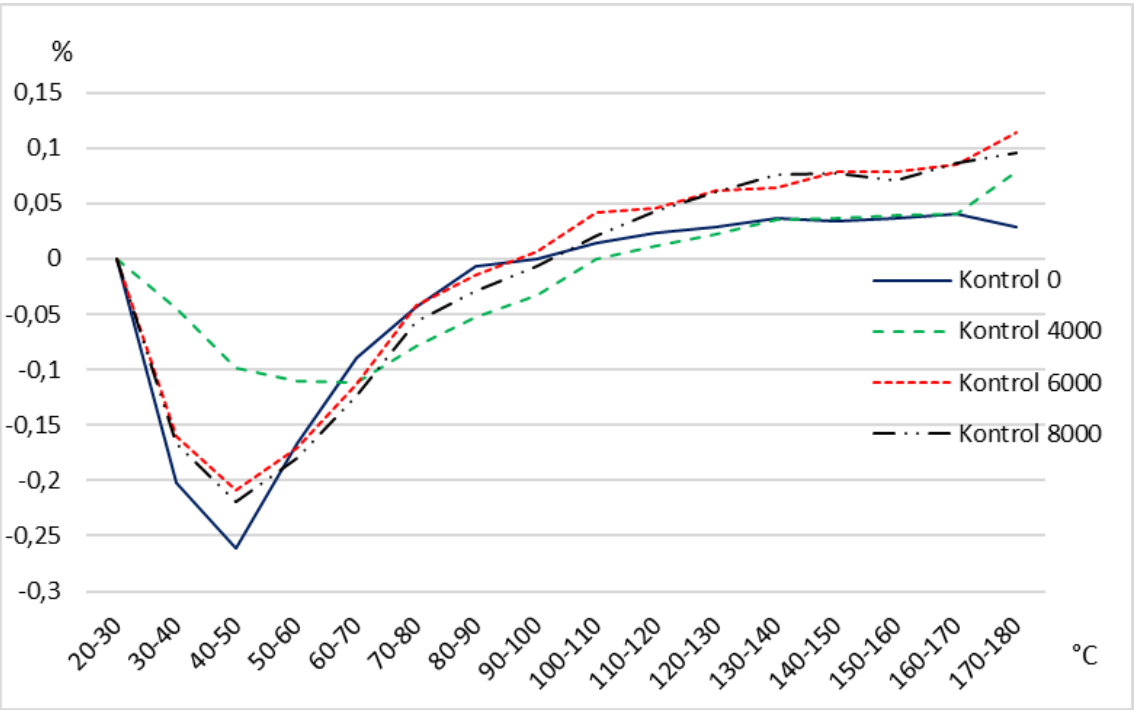
Kalınlıkta Gerçekleşen Daralma

Kalınlık açısından boyutsal değişimin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte en yüksek daralma sıcaklığı 110 °C olarak gözlemlenmiştir (Şekil 4-1).



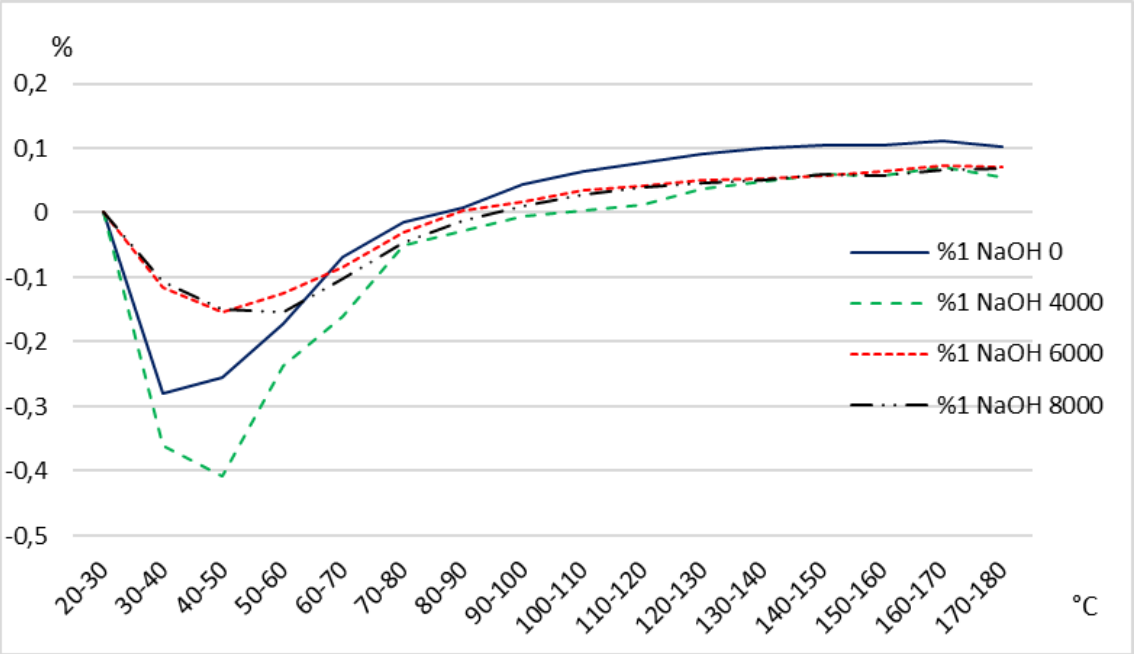
Şekil 4-1 Tüm grupların kalınlıkta maksimum daralma sıcaklıkları

Şekil 4-2'de 40-50 °C'lere kadar kalınlıkta negatif yönlü eğim, daralma oranı trendini belirlemektedir. 50 °C'den sonra daralmanın giderek azaldığı bir trend gerçekleşmiştir.

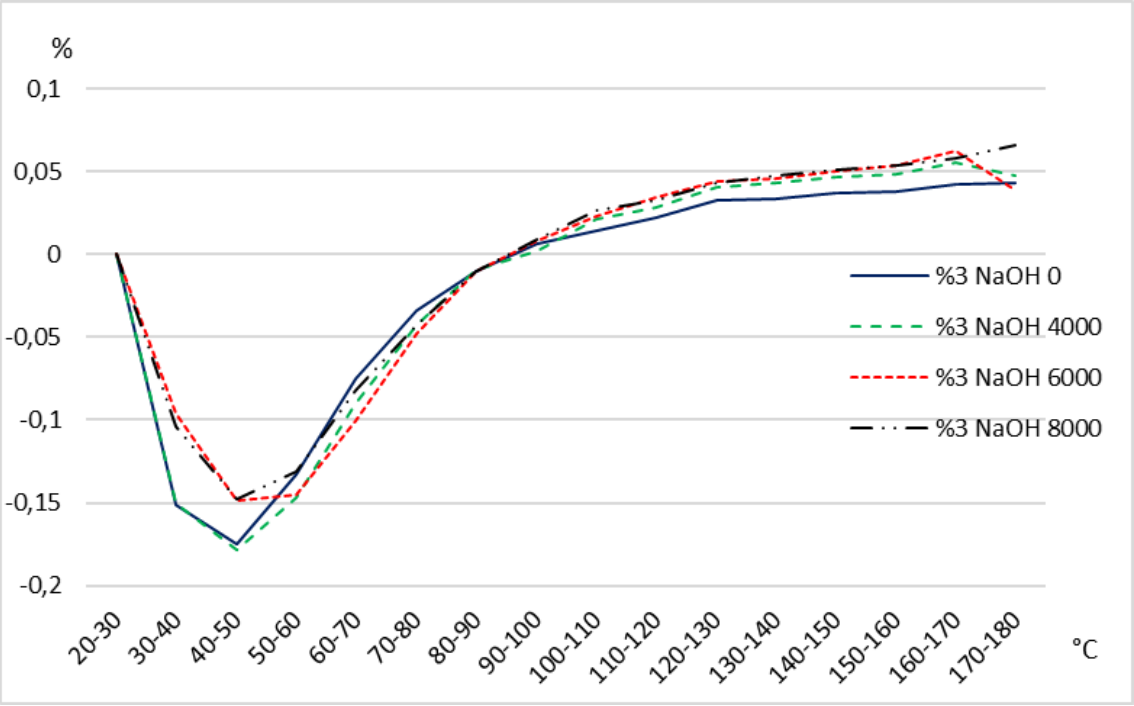


Şekil 4-2 Kontrol grubu için kalınlıkta sıcaklık aralıklarında daralma oranı trendi

Şekil 4-3'de 40-50 °C'ye kadar daralma oranı trendinin %1 NaOH 0 grubu hariç diğerlerinde artarak gerçekleştiği görülmektedir. Bu grupta ise giderek azalmakta ve sonunda her bir alt grupta eksenin pozitif tarafına geçen eğimlerle uzama gerçekleşmiştir.



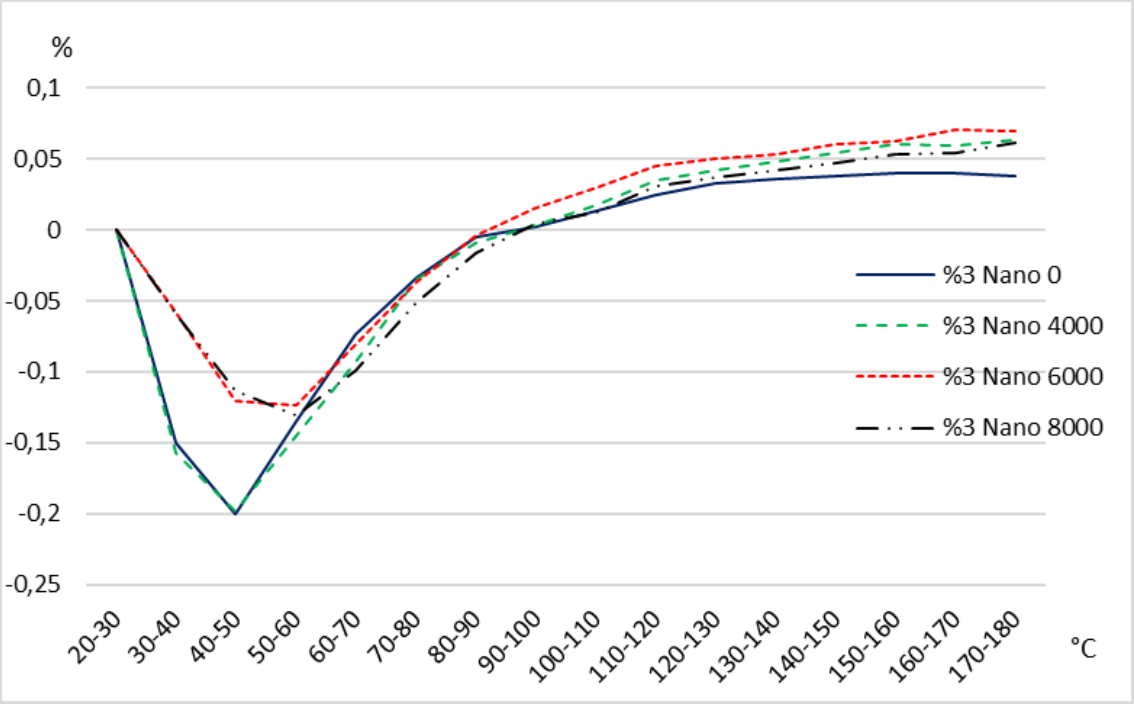
Şekil 4-3 %1 NaOH+Üre grubu için kalınlıkta sıcaklık aralıklarında daralma oranı trendi



Şekil 4-4 %3 NaOH+Üre grubu için kalınlıkta sıcaklık aralıklarında daralma oranı trendi

Şekil 4-4'de yine 40-50 °C aralığında daralma oranı trendi artarak devam etmekte ve bu sıcaklıktan sonra azalarak 0 eksenine ulaşmaktadır. Daha sonra numunelerde uzama meydana gelmektedir.

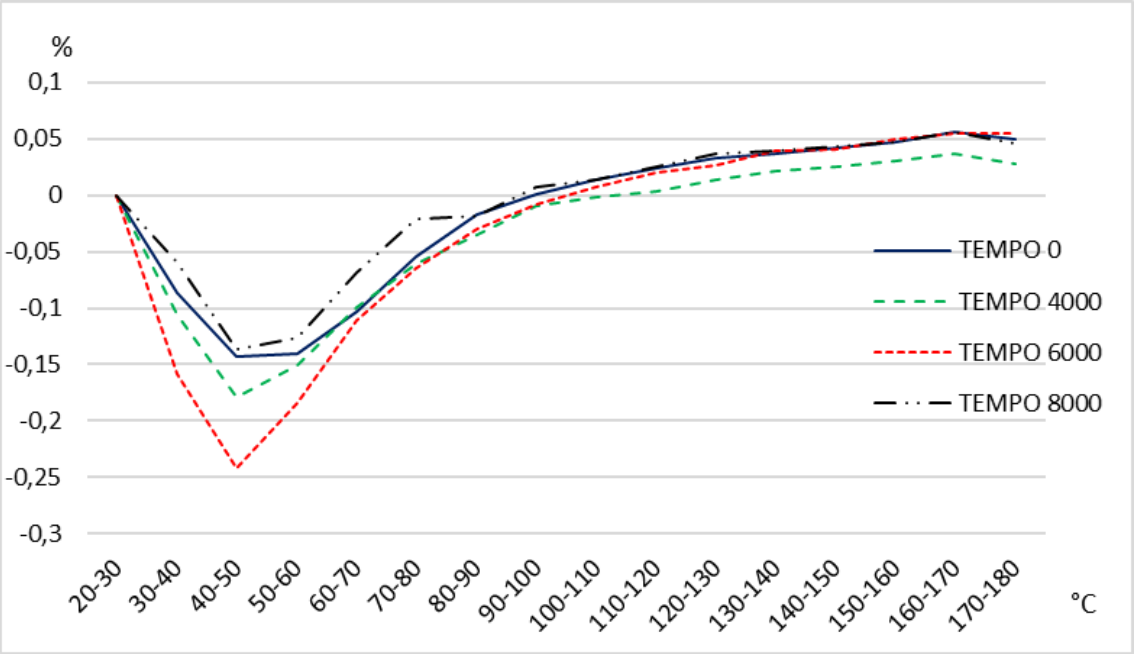
Şekil 4-5'de %3 Nanoselüloz 0 grubu ve %3 Nanoselüloz 4000 grubu yüzdesel olarak, daha yüksek bir daralma oranına sahiptir. Her bir alt grup, 40-50 °C'e kadar artan bir daralma oranı trendine sahiptir. Sonrasında 0 ve 4000 grubu için bu sıcaklıkta ve diğer gruplar için de 50-60 °C sıcaklıkta daralma oranının giderek azaldığı görülmektedir.



Şekil 4-5 %3 Nanoselüloz grubu için kalınlıkta sıcaklık aralıklarında daralma oranı trendi

Şekil 4-6'da her bir grup için daralma oranı trendi 40-50 °C'lere kadar artarak gerçekleşmiştir. TEMPO 4000 ve 6000 alt grupları ile, TEMPO 0 ve 8000 alt gruplarında değişimin benzer şekilde başlamış olduğu ve bir süre daralma oranının sabit devam ettiği görülmektedir. TEMPO 6000 grubunda yüzdesel olarak en yüksek daralma oranı gerçekleşmiştir.

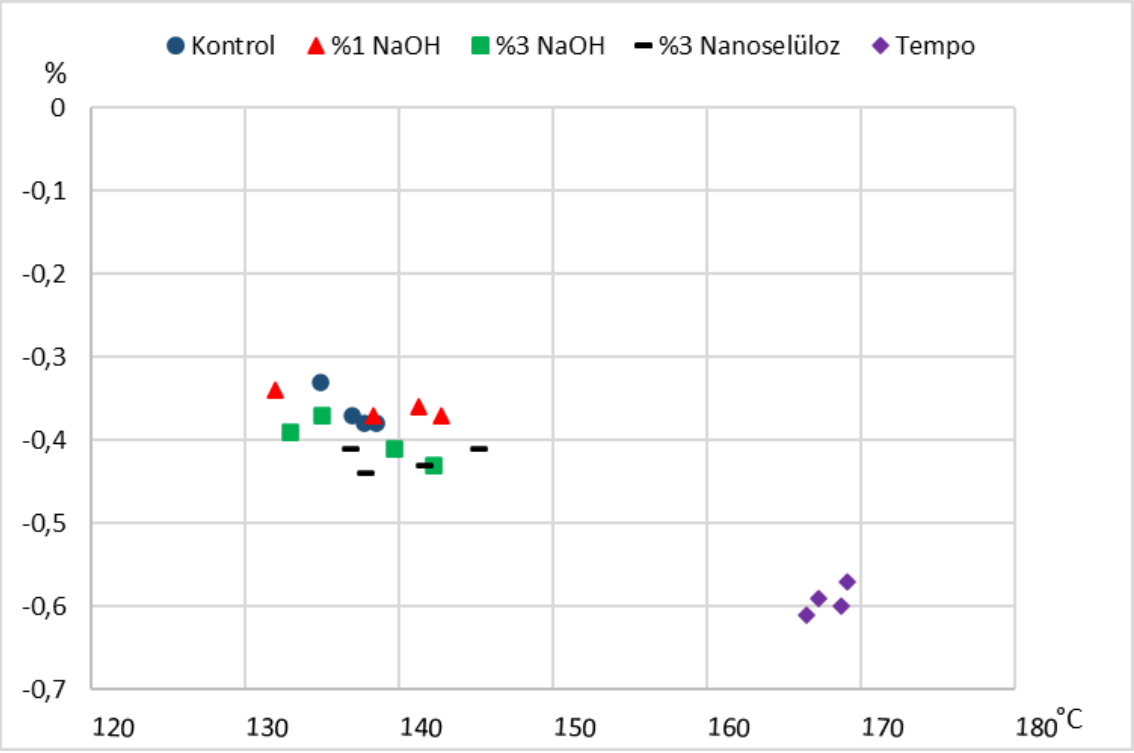
Her grupta, hemen her dövme kademesinde genel olarak 40-50 °C'lere kadar artarak devam eden benzer daralma oranları gözlemlenmiştir. 60 °C ile birlikte eğimler genellikle pozitif yönlüdür, daralma oranları giderek düşmekte, nihayetinde eğimlerin 0 ekseninin pozitif tarafına ulaşması ile birlikte bu durum uzama olarak değerlendirilmektedir. 160 °C ile eğim yatay bir hal almış olup, numunelerde bu sıcaklık üzerinde herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir.



Şekil 4-6 TEMPO grubu için kalınlıkta sıcaklık aralıklarında daralma oranı trendi

Boyuna Yönde Gerçekleşen Büzülme

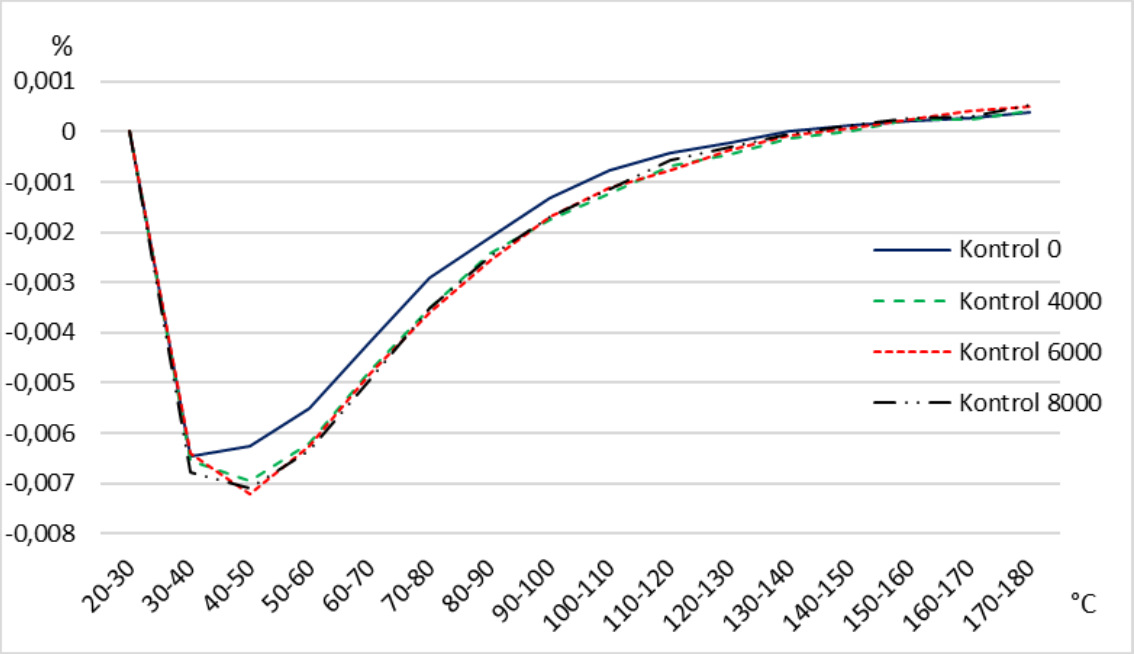
Şekil 4-7'de boyuna yönde durum incelendiğinde TEMPO modifiyeli selüloz katkılı kâğıt numunelerinde boyuna yönde maksimum büzülmenin olduğu görülmüştür.



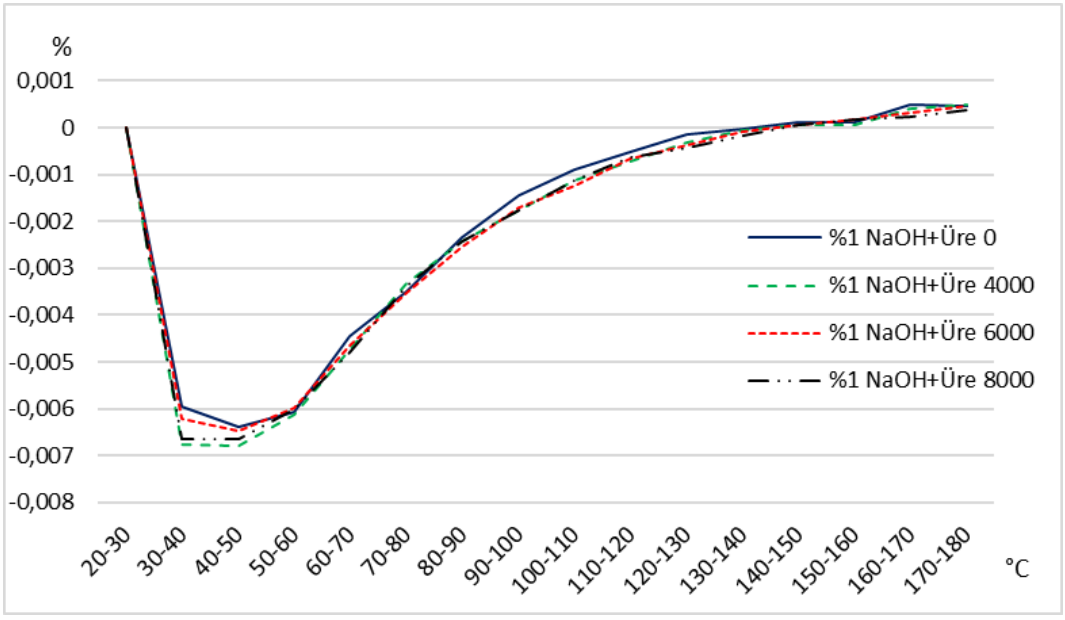
Şekil 4-7 Tüm grupların boyuna yönde maksimum büzülme sıcaklıkları

Sıcaklık Aralıklarında Boyuna Yönde Büzülme Oranı Trendleri

Kontrol grubunda, farklı dövme derecelerinde dövülmüş lif hamurlarından elde edilen kâğıtların büzülme oranları Şekil 4-8'de incelendiğinde, dövülmemiş kontrol grubunda büzülme oranı giderek azalırken diğer gruplarda artmaktadır. 40-50 °C'lerden sonra tüm gruplarda büzülme oranı azalarak devam etmiştir.



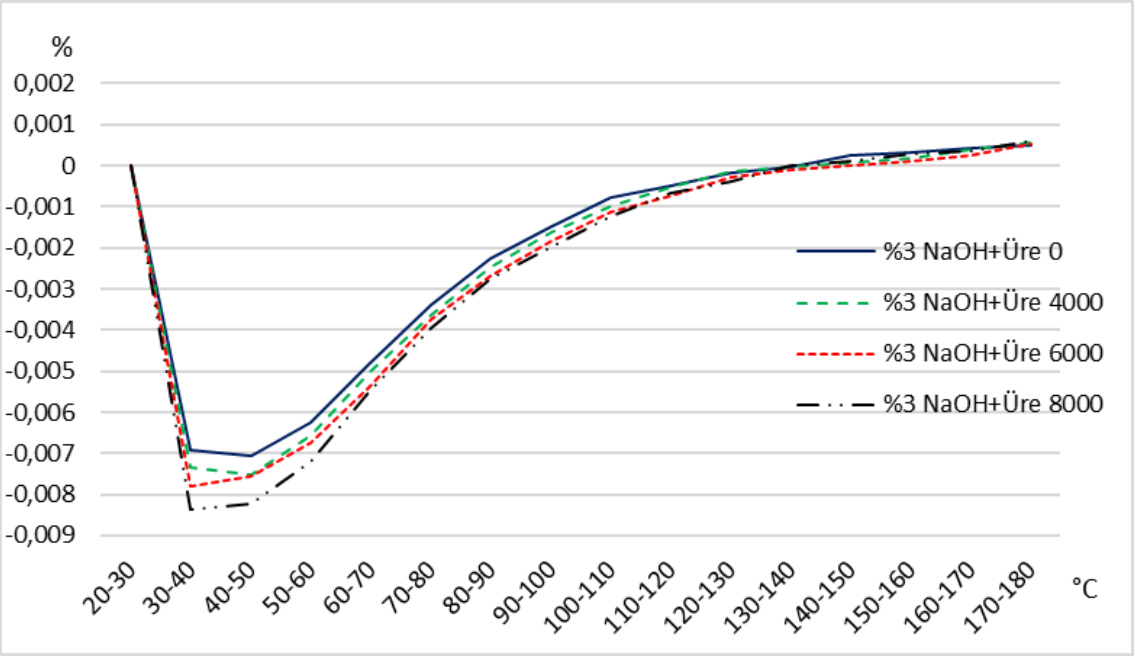
Şekil 4-8 Kontrol grubu için boyuna yönde sıcaklık aralıklarında büzülme oranı trendi



Şekil 4-9 %1 NaOH+Üre işlem görmüş hamur içeren kâğıtlar için boyuna yönde sıcaklık aralıklarında büzülme oranı trendi

Şekil 4-9 ve Şekil 4-10'da %1 ve %3 (ağırlıkça) NaOH+Üre grupları büzülme oranları incelendiğinde:

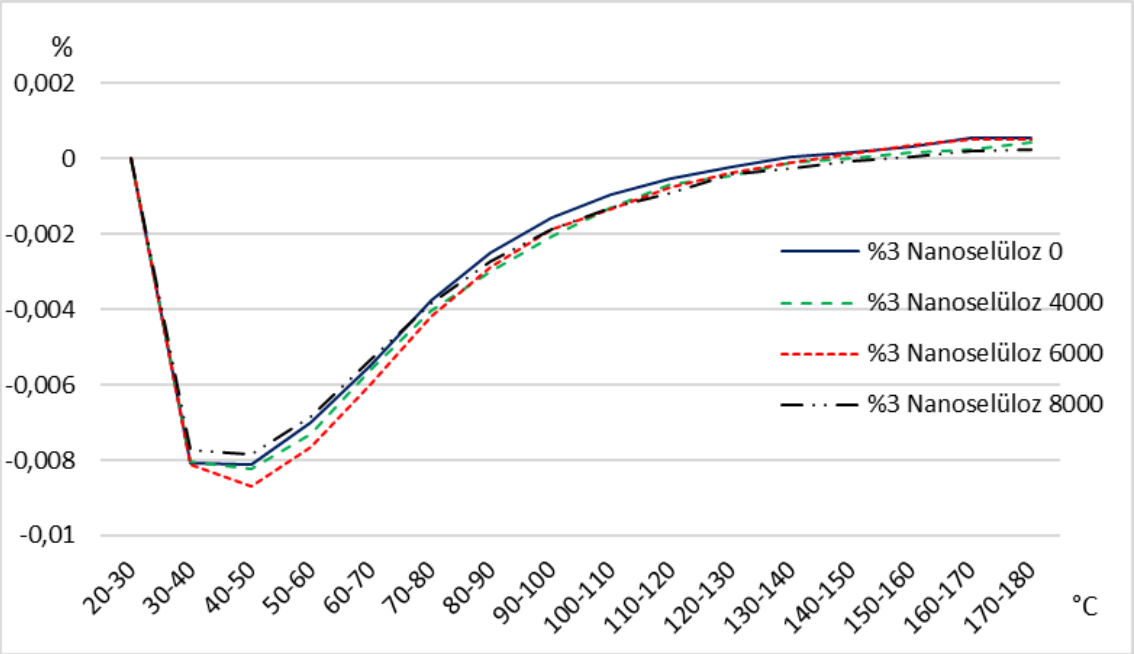
Büzülme oranının her bir dövme kademesi için farklı değerlerden başladığı görülmektedir (yüzdesel olarak), fakat hepsinde sıcaklık 40-50 °C'ye ulaşana kadar büzülme oranlarında artış görülmektedir. Genellikle 60 °C ve üzerinde, büzülme azalarak devam etmiştir. Eksenin pozitif yönüne geçen eğimlerle görüldüğü gibi, uzama gerçekleşmiştir.



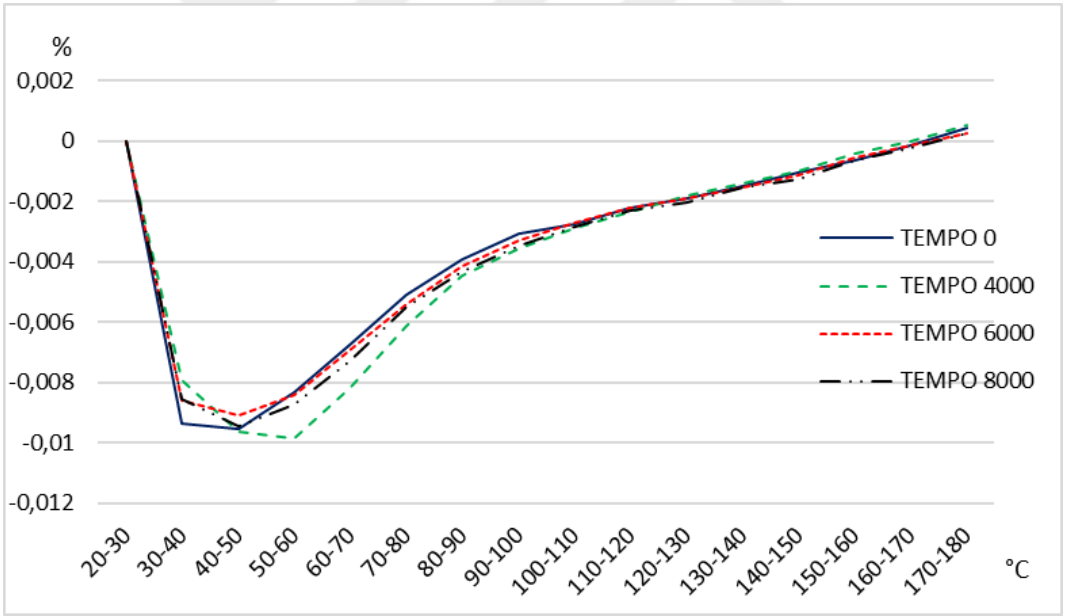
Şekil 4-10 %3 NaOH+Üre işlem görmüş hamur içeren kâğıtlar için boyuna yönde sıcaklık aralıklarında büzülme oranı trendi

%3 (ağırlıkça) Nanoselüloz grubu için Şekil 4-11 incelendiğinde: Özellikle %3 Nanoselüloz 6000 grubunda büzülme oranı artarak devam etmiş, diğer alt gruplarda daha hafif bir geçiş söz konusu olmuştur. 50 °C'den sonra büzülme azalarak devam etmiştir.

Şekil 4-12'de TEMPO modifiyeli grup grafiği incelendiğinde, 3 grupta 40-50 °C'lere ve TEMPO 4000 grubunda 60 °C'lere kadar büzülme oranı artarak devam etmiştir. Sonrasında artan sıcaklıkla büzülme oranı düşerek sürmüş, 0 ekseninin diğer tarafında uzama artarak devam etmiştir.



Şekil 4-11 %3 Nanoselüloz içeren kâğıtlar için boyuna yönde sıcaklık aralıklarında büzülme oranı trendi



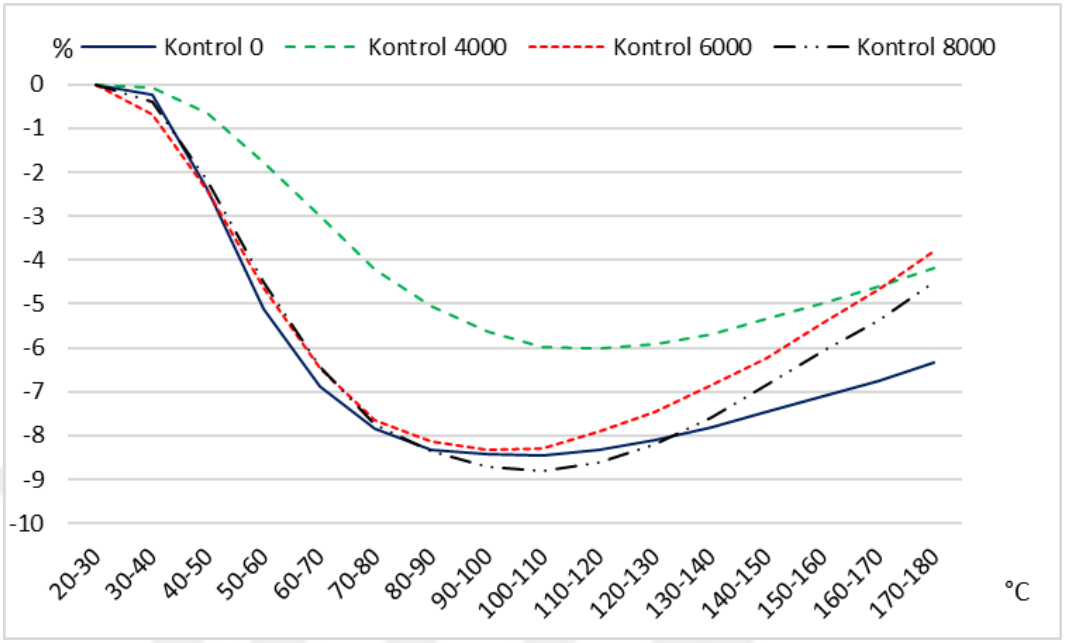
Şekil 4-12 TEMPO modifiyeli hamurdan üretilen kâğıtlar için boyuna yönde sıcaklık aralıklarında büzülme oranı trendi

Genel olarak boyuna yönde gerçekleşen büzülme oranı trendi, kalınlıkta gerçekleşen daralma oranı trendine göre yüzde olarak daha düşüktür.

Sıcaklık Aralıklarında Boyuna Yönde Hacimsel Değişim Durumu

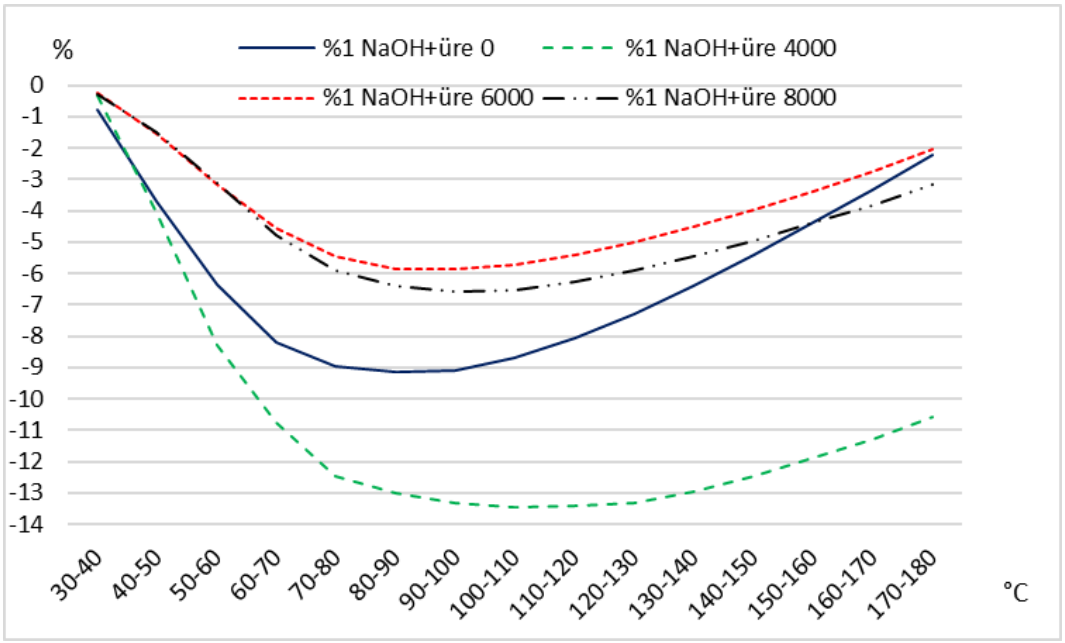
Şekil 4-13'de görüldüğü gibi, Kontrol grubunun 8000 devirde dövülmüş hamurdan elde edilen kâğıt numunelerinde maksimum küçülme 100-110 °C aralığında gerçekleşmiştir. En düşük

hacimsel değişim Kontrol 4000 grubunda gerçekleşmiştir. Sonrasında, 120 °C sıcaklık ve üzerinde küçülme oranları giderek azalmıştır.



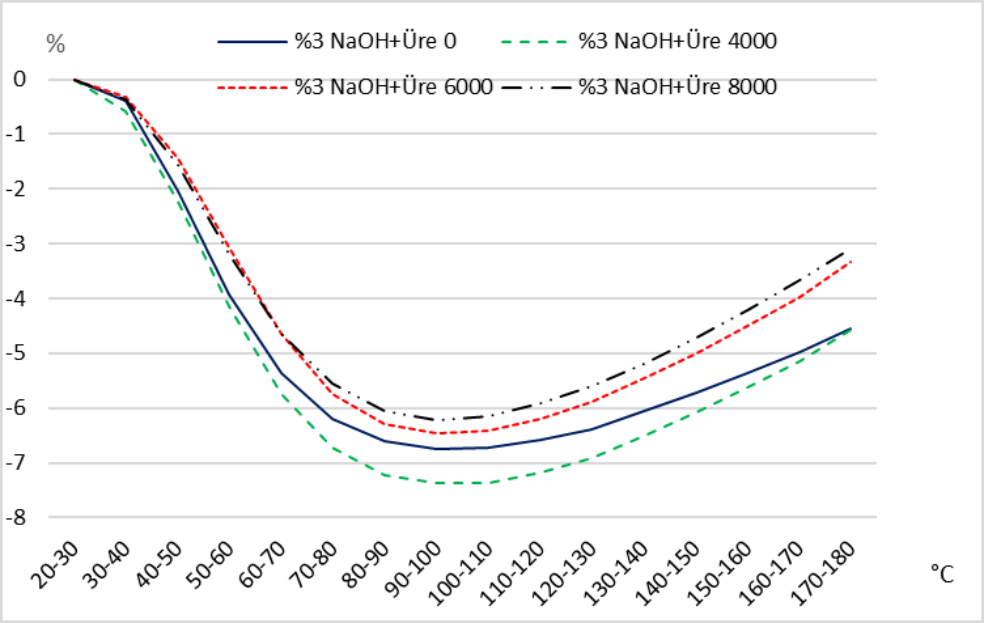
Şekil 4-13 Kontrol grubu için boyuna yönde hacimsel değişim durumu

Şekil 4-14'de görüldüğü üzere, %1 NaOH+Üre 4000 grubunda, maksimum yüzdede küçülme gerçekleşmiştir. Genel olarak 80-90 °C aralığına kadar artarak devam eden bu küçülme oranları daha sonraki sıcaklıklarda azalmıştır.



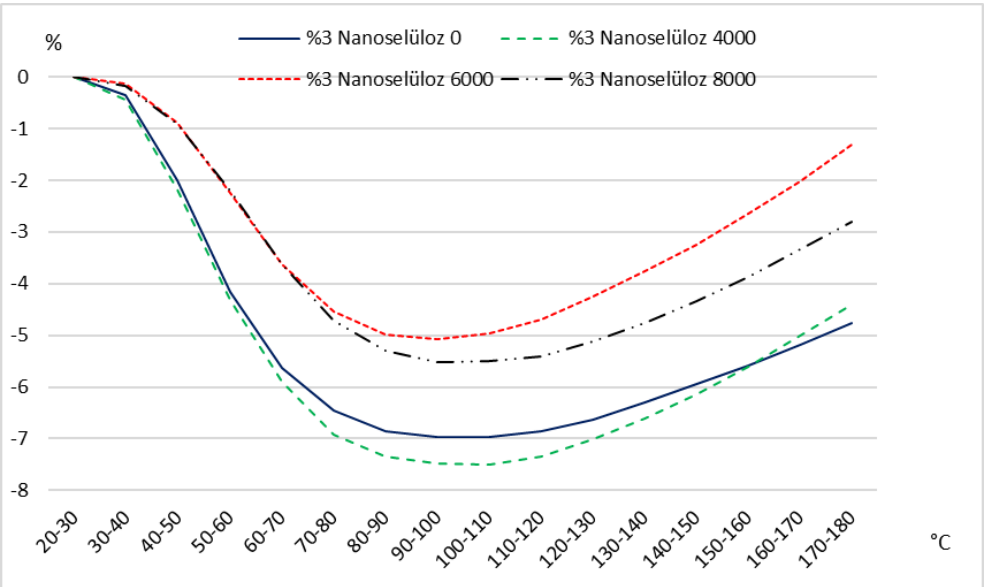
Şekil 4-14 %1 NaOH+Üre grubu için boyuna yönde hacimsel değişim durumu

Şekil 4-15, %3 NaOH+Üre grubunda ise yine 4000 devirde dövülmüş hamurdan elde edilen kâğıt numunelerinde maksimum küçülmeyi (en büyük yüzde ile) göstermektedir. Her bir alt grupta artarak devam eden bu hacimsel değişim, 100 °C'den sonra azalarak ilerlemiştir.



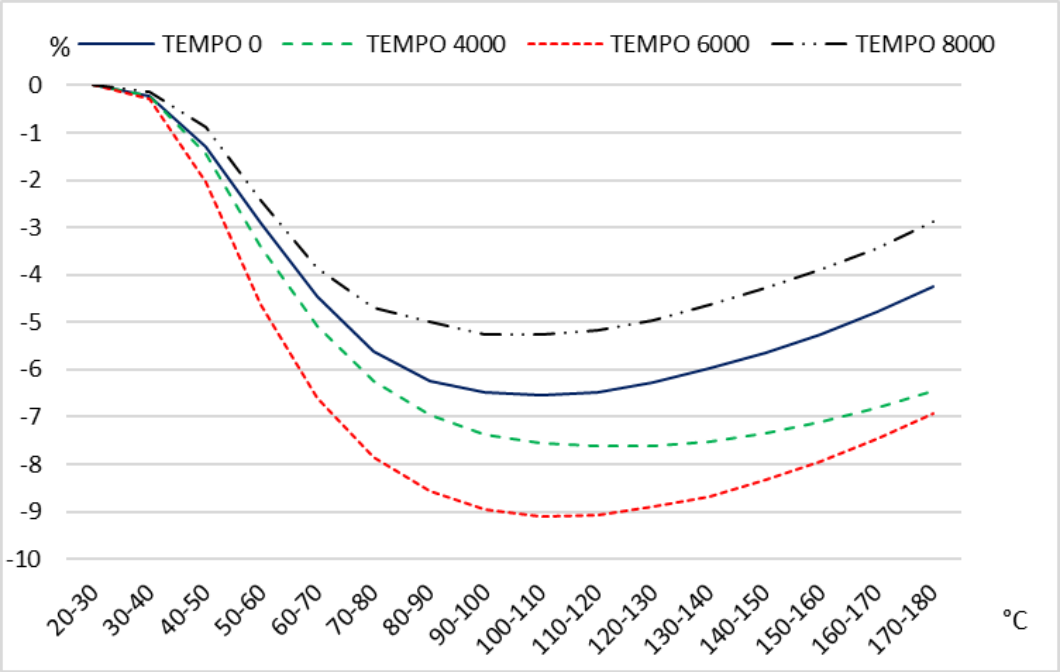
Şekil 4-15 %3 NaOH+Üre grubu için boyuna yönde hacimsel değişim durumu

%3 Nanoselüloz grubunda dövülmemiş ve 4000 devirde dövülmüş hamurdan elde edilen kâğıt numunelerinin maksimum küçülmeleri en yüksek oranda gerçekleşmiş, diğer iki grup için ise aynı şekilde küçülme daha küçük oranda gerçekleşmiştir (Şekil 4-16).



Şekil 4-16 %3 Nanoselüloz grubu için boyuna yönde hacimsel değişim durumu

Şekil 4-17 incelendiğinde, TEMPO grubunda ise 4000 ve 6000 grubu grafikte eğim olarak üst üste gelmiş ve en yüksek oranda küçülmenin gerçekleştiği görülmüştür. TEMPO 8000 grubunda ise en düşük küçülme oranı görülmektedir.



Şekil 4-17 TEMPO grubu için boyuna yönde hacimsel değişim durumu

Tablo 4-3'de maksimum küçülmeler, grupları ve dövme dereceleri görülmektedir.

Tablo 4-3 Gruplarda Maksimum Küçülmenin Gerçekleştiği Sıcaklık Aralıkları

Grup Adı	Kâğıt Hamuru Dövülme Derecesi	Maksimum küçülmenin gerçekleştiği sıcaklık aralığı
Kontrol	8000 devir	100-110 °C
%1 NaOH+Üre	4000 devir	110-120 °C
%3 NaOH+Üre	4000 devir	100-110 °C
%1 Nanoselüloz	4000 devir	100-110 °C
TEMPO	4000 devir	100-110 °C

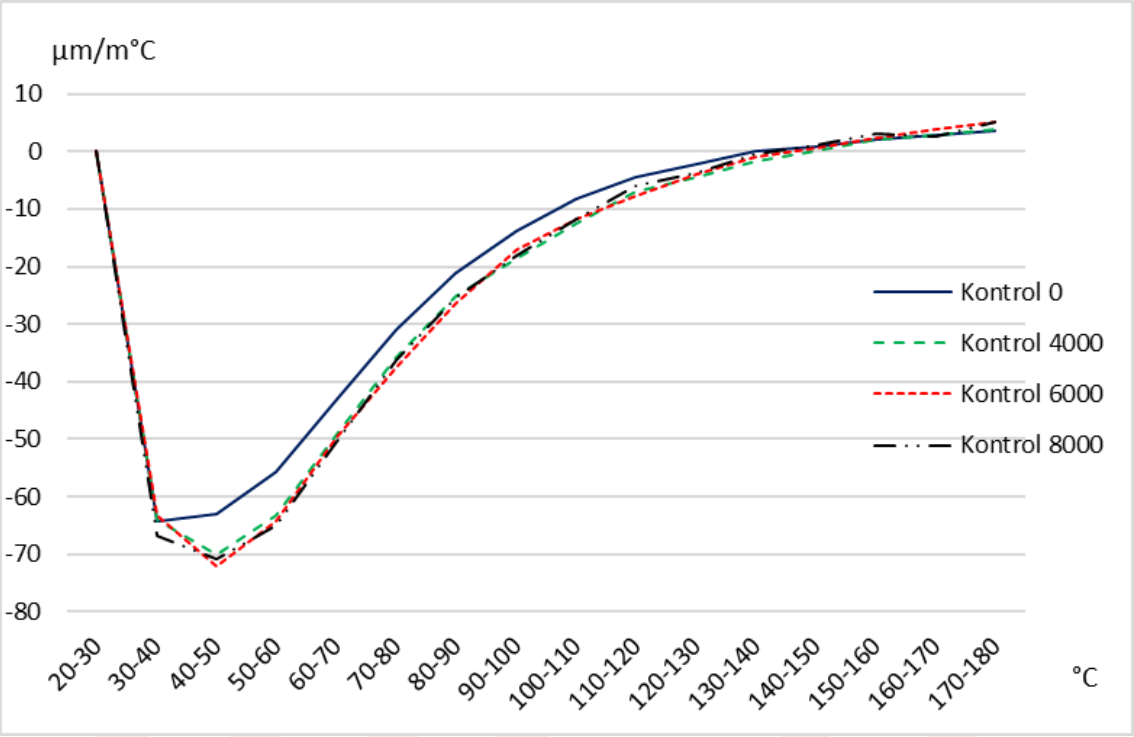
Sıcaklık Aralıklarında Boyutsal Değişim Katsayıları (Termal genleşme katsayısı)

Termal Genleşme katsayısı, malzemede 1 birim sıcaklık değişimi ile bir metrede meydana gelen µm bazındaki değişimlerin gözlemlenerek elde edildiği bir veridir.

Boyuna Yönde Boyutsal Değişim (Genleşme)

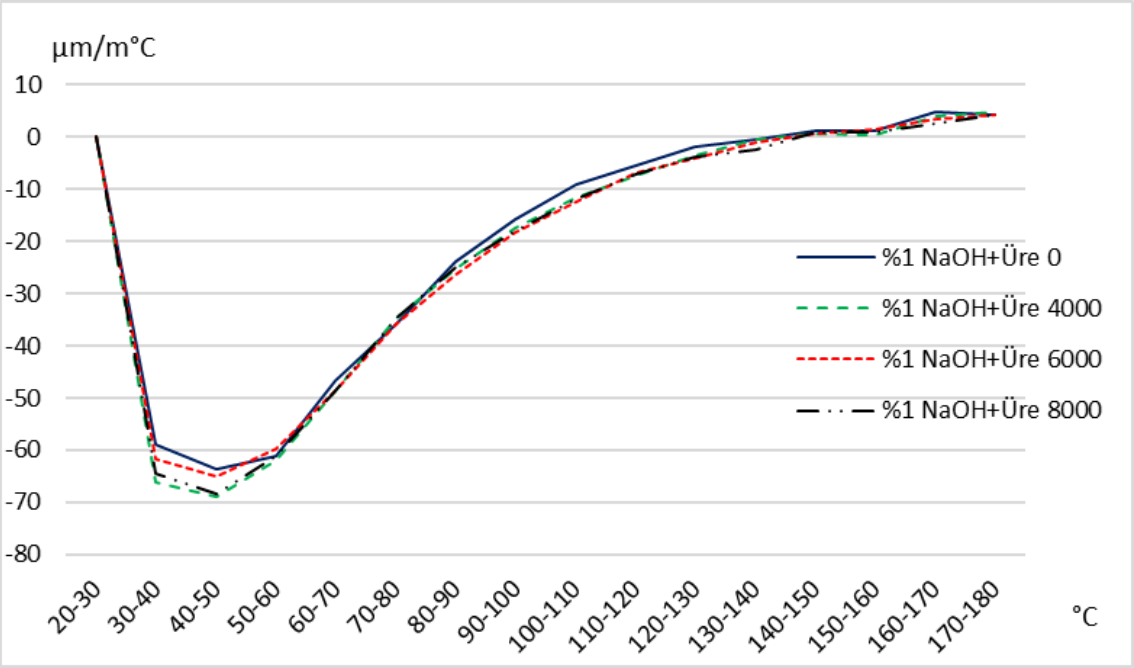
Şekil 4-18'de Kontrol 0 grubu dışındaki gruplarda malzemede termal genleşme meydana geldiği görülmektedir. Burada yalnızca kontrol 0 alt grubunun belirli bir noktada başlayan termal genleşmesi giderek azalmıştır, diğer alt grupların ise negatif yönlü eğimi genleşmenin

artışından kaynaklıdır. Her alt grup için, 40-50 °C'den sonra değişim azalarak devam etmiştir. Devam eden termal değişim durumunun etkisi malzeme yapısında mikro boyutta parçalanmalar meydana getirir.

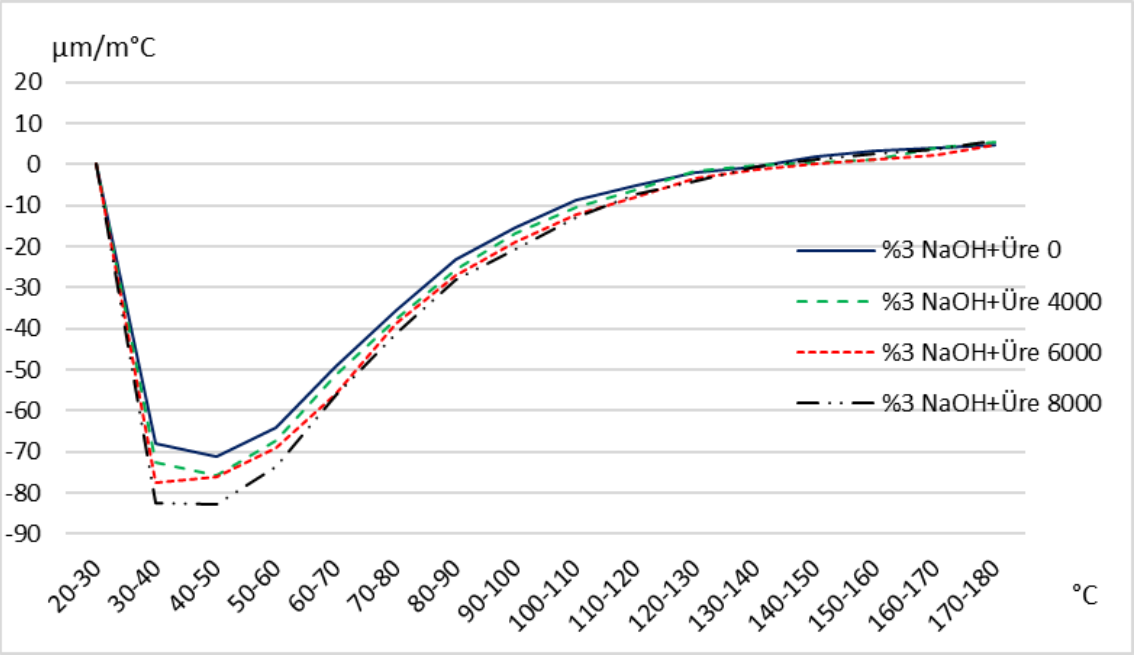


Şekil 4-18 Kontrol grubu için boyuna yönde boyutsal değişim durumu

Şekil 4-19 ve Şekil 4-20'de, %1 NaOH+Üre grubu ve %3 NaOH+Üre grubu numunelerinde de 40-50 °C'lere kadar benzer termal termal genleşme artışı gözlemlenmiştir, bu noktadan itibaren bu gruplarda değişim azalarak devam etmiş ve 0 ekseninde yine malzeme yapısının bozulması görülmüştür.

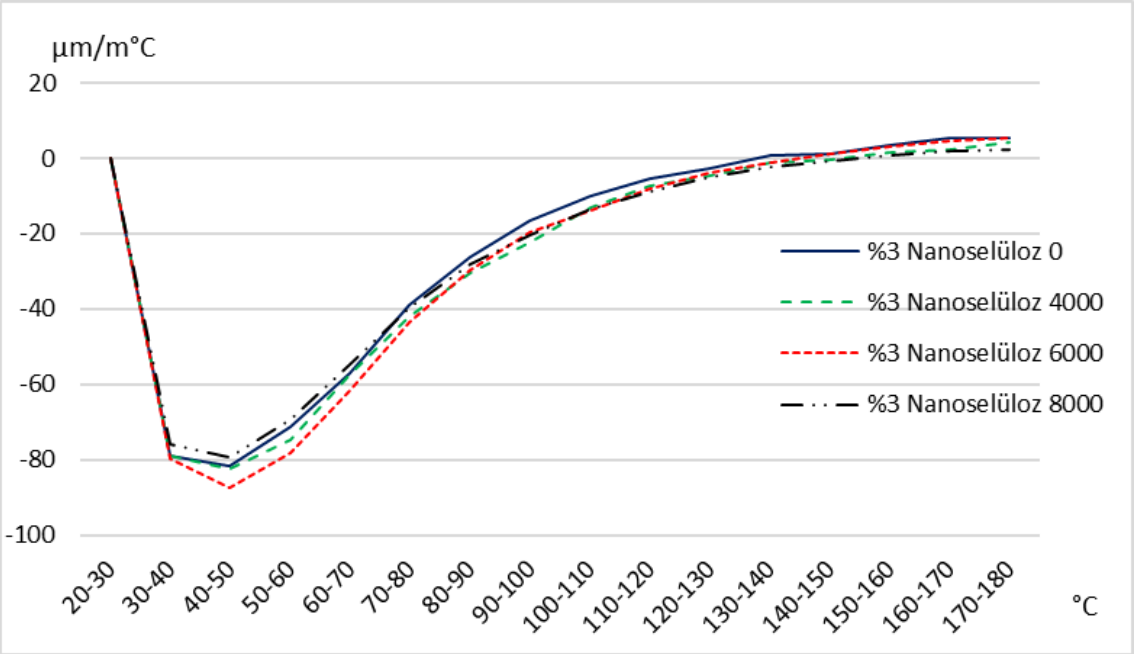


Şekil 4-19 %1 NaOH+Üre grubu için boyuna yönde boyutsal değişim durumu



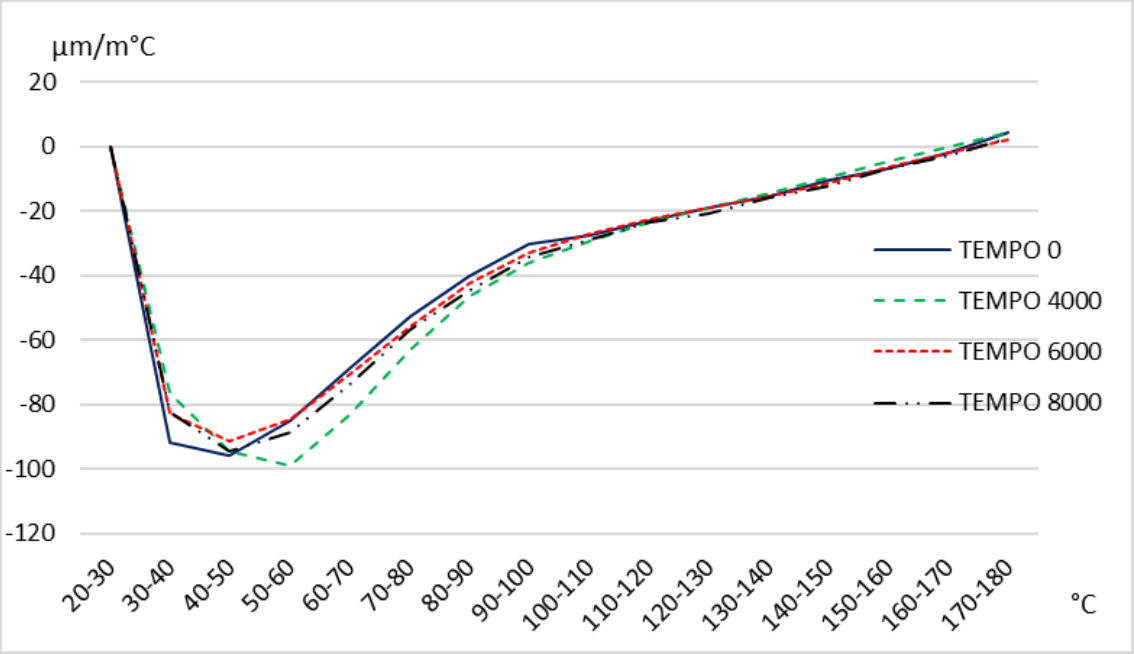
Şekil 4-20 %3 NaOH+Üre grubu için boyuna yönde boyutsal değişim durumu

%3 Nanoselüloz grubunda termal genleşme 40-50 °C'lere kadar devam etmiştir. Önce hızlı ilerleyen bir büzülme her grup numunesi için gözlemlenmiş ve sıcaklık 140-150 °C'lere geldikten sonra numunelerde yapısal bozulmalar olmuştur (Şekil 4-21).



Şekil 4-21 %3 Nanoselüloz grubu için boyuna yönde boyutsal değişim durumu

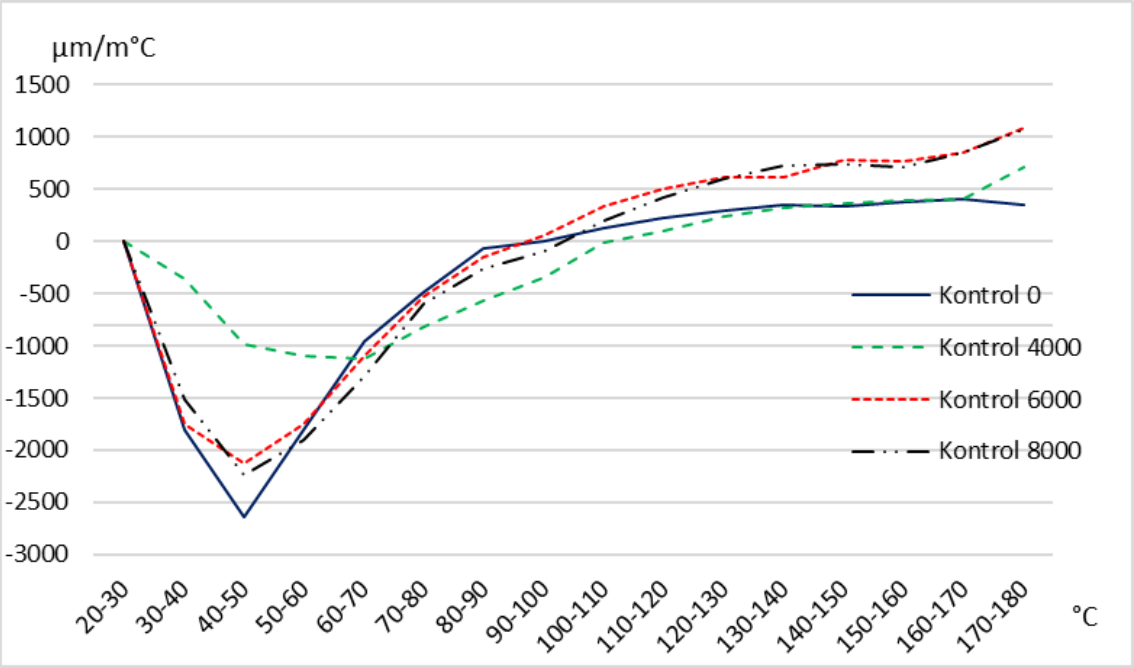
Boyutsal değişim katsayısı TEMPO grubunda 50-60 °C'lere kadar artarak devam etmiştir. Sıcaklık 170-180 °C'lere geldikten sonra numunelerde bozulma olmuştur (Şekil 4-22).



Şekil 4-22 TEMPO grubu için boyuna yönde boyutsal değişim durumu

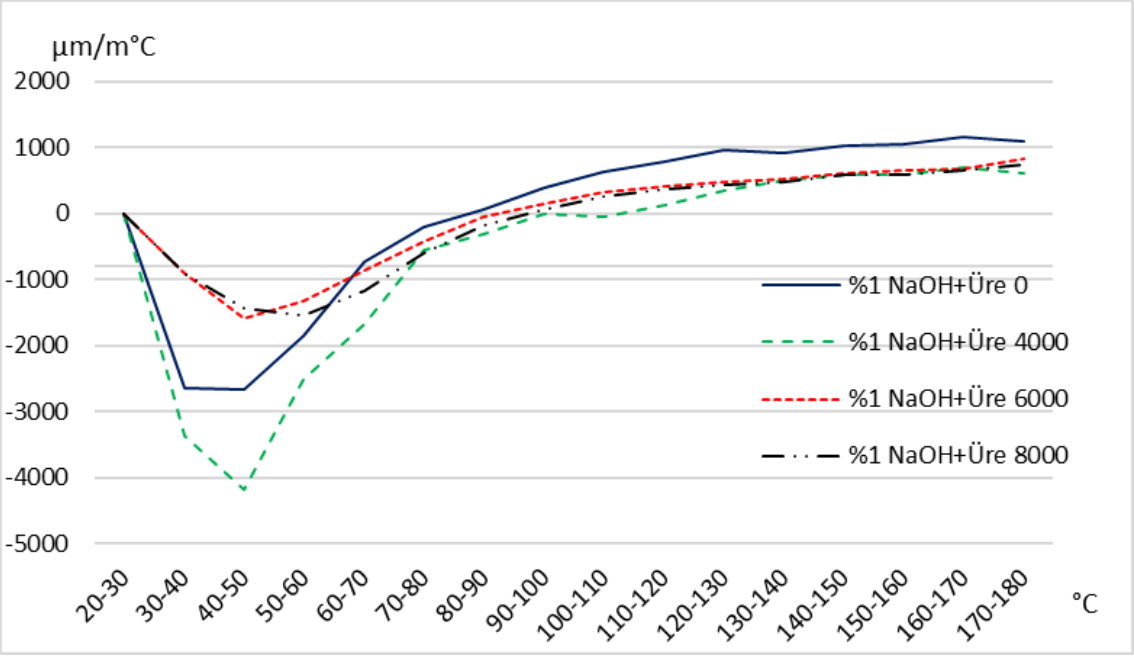
Kalınlıkta Boyutsal Değişim (Genleşme)

Kontrol grubunda, 40-50 °C'lere kadar artan bir daralma miktarı, sonrasında giderek azalan bir daralma miktarı görülmüştür. 80-90 °C'lerden itibaren yapıda bozulma olmuştur (Şekil 4-23).



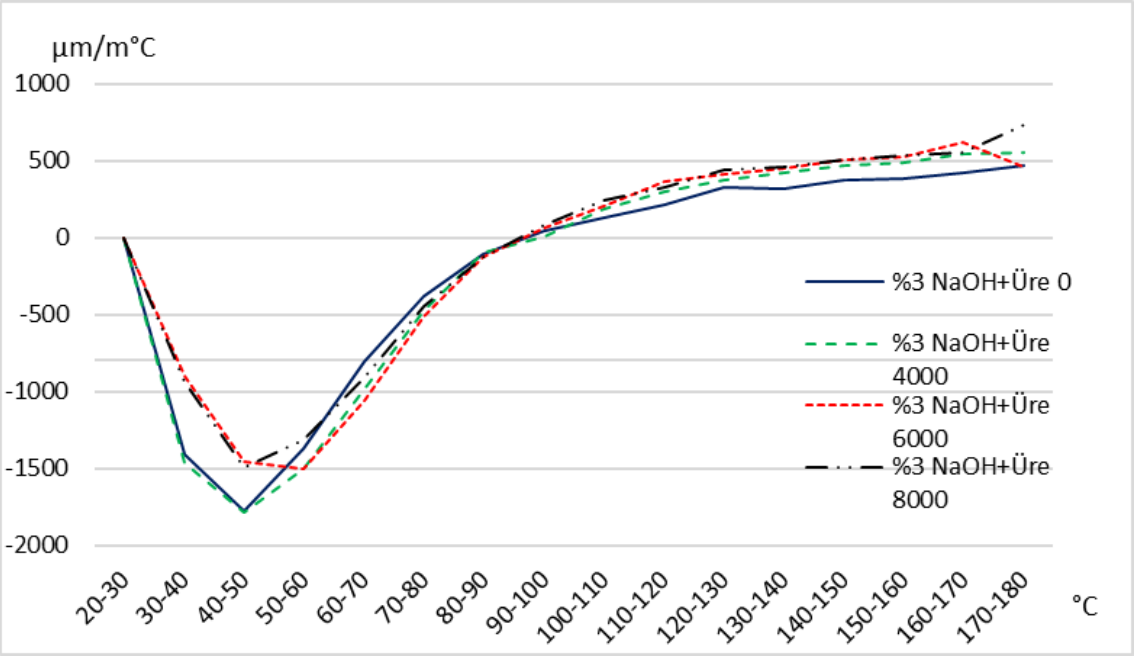
Şekil 4-23 Kontrol grubu için kalınlıkta boyutsal değişim durumu

Şekil 4-24'de görüldüğü üzere, kontrol grubuna göre daha yüksek bir daralma miktarı görülmektedir. Özellikle %1 NaOH 4000 grubu diğer alt gruplara göre daha hızlı miktarda daralma göstermiştir ve yine 80-90 °C'lerden itibaren yapıda bozulma olmuştur.

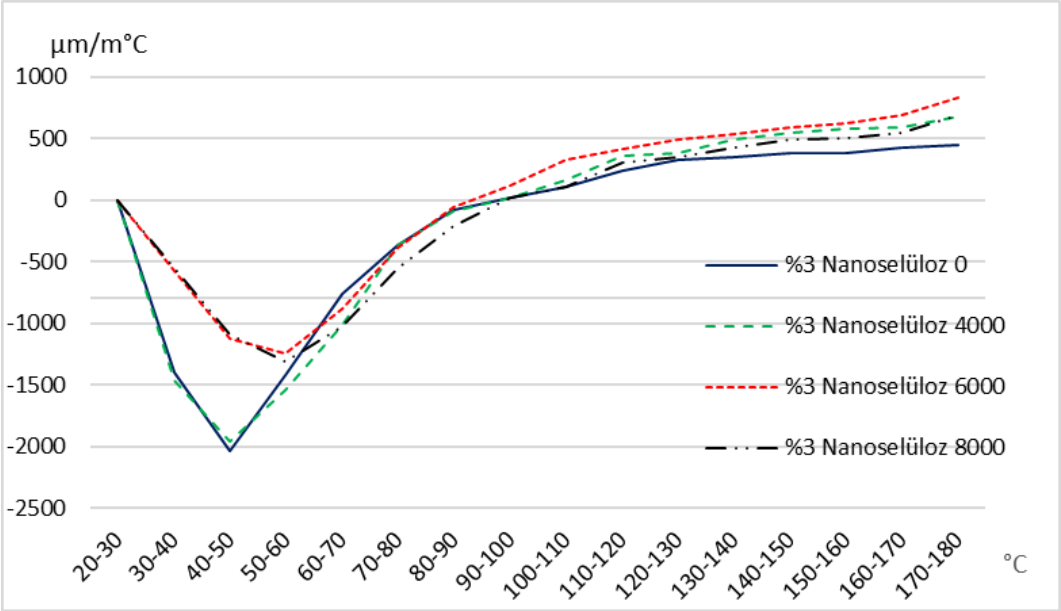


Şekil 4-24 %1 NaOH+Üre grubu için kalınlıkta boyutsal değişim durumu

Şekil 4-25 ’de %3 NaOH grubu hem kontrol hem de %1 NaOH grubuna göre daha düşük miktarda daralma göstermiştir. 80-90 °C’lerden itibaren 0 eksenine ulaşan numune grafiğinde genleşme yerine yapıda bozulmalara bırakmıştır.



Şekil 4-25 %3 NaOH+Üre grubu için kalınlıkta boyutsal değişim durumu

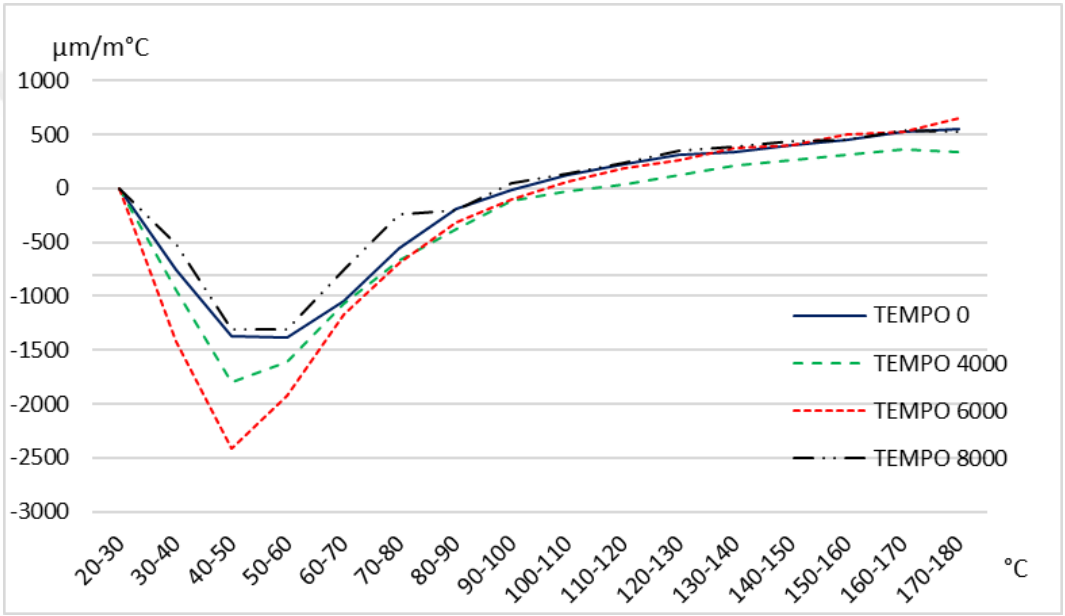


Şekil 4-26 %3 Nanoselüloz grubu için kalınlıkta boyutsal değişim durumu

%3 Nanoselüloz grubunda, %3 Nanoselüloz0 ve Nanoselüloz4000 alt grupları benzer daralma miktarı göstermiştir. %3 Nanoselüloz 6000 ve 8000 alt grupları da kendi içinde benzer sonuçlar göstermiştir ve diğer gruplara göre yapılarında daha fazla termal genleşme gerçekleşmiştir.

Eksenin pozitif kısmı incelendiğinde termal genleşmeden sonra malzeme yapısında diğer grupların örneklerine göre daha fazla malzemenin yapısal kendini bırakması yani parçalanma, gerçekleşmiştir (Şekil 4-26). Yine de bu değişim miktarları %1 NaOH+Üre grubundakinden daha fazla olmamıştır.

TEMPO 6000 ve 4000 gruplarında sırası ile en yüksek daralma miktarları gözlemlenmiştir. Diğer alt gruplar, belirli bir daralmadan sonra sabit olarak devam etmiş, sonrasında tüm numunelerde azalan daralma miktarı gözlemlenmiştir. Malzemeler 90-100 °C aralığından sonra yapısal olarak bozulmalar yaşamıştır (Şekil 4-27).



Şekil 4-27 TEMPO grubu için kalınlıkta boyutsal değişim durumu

Kâğıt lifleri bir polimer olan selüloz zincirlerinden oluşsa da bulunma düzeni liflerin ve dolayısıyla kâğıdın özelliklerini de etkilemektedir. Makine üretimi kâğıtlarda makine yönü, enine yön ve kalınlık yönünde farklılıklar gözlenir. El yapımı kâğıtlarda düzlem içinde kalan yönler arası fark olmamaktadır. Bu nedenle bu aşamada sadece düzlem içi ve düzlem dışı yönler incelenmiştir.

4.1.4. Spektroskopik Analiz Sonuçları

4.1.4.1. Görünür Dalga boyu Optik Ölçüm Analiz Sonuçları

Kontrol grubu optik özellik sonuçları Tablo 4-4 ve 4-5'de görülmektedir.

Tablo 4-4 Kontrol grubu CIE Lab değerleri

Devir	CIE L*	CIE a*	CIE b*	L* SS	a* SS	b*SS
0	96,39	-0,55	3,14	0,01	0,01	0,01
4000	95,37	-0,61	3,01	0,02	0,01	0,02
6000	95,06	-0,60	3,23	0,04	0,01	0,05
8000	95,08	-0,62	3,14	0,01	0,01	0,02

Tablo 4-5 Kontrol grubu bazı optik özellikler

Lif Türü	ISO Parlaklık %	CIE Floresan Etki D65/10°	CIE Beyazlık D65/10°	Sarılık D65/10°	Opaklık D65/10°
0	86,89	0,44	76,86	5,51	78,01
4000	84,69	0,42	74,86	5,26	72,47
6000	83,68	0,47	73,08	5,70	71,15
8000	83,87	0,45	73,52	5,52	70,25

%1 NaOH+Üre grubu optik özellik sonuçları Tablo 4-6 ve Tablo 4-7'de görülmektedir.

Tablo 4-6 %1 NaOH grubu CIE Lab değerleri

Devir	CIE L*	CIE a*	CIE b*	L* SS	a* SS	b*SS
0	96,38	-0,49	3,23	0,01	0,01	0,02
4000	95,44	-0,58	3,66	0,02	0,00	0,02
6000	95,28	-0,57	3,57	0,03	0,01	0,03
8000	95,16	-0,60	3,64	0,01	0,01	0,04

Tablo 4-7 %1 NaOH+Üre grubu bazı optik özellikler

Lif Türü	ISO Parlaklık %	CIE Floresan Etki D65/10°	CIE Beyazlık D65/10°	Sarılık D65/10°	Opaklık D65/10°
0	86,72	0,48	76,41	5,72	79,28
4000	84,03	0,48	72,10	6,49	71,58
6000	83,75	0,54	72,10	6,33	69,63
8000	83,38	0,52	71,45	6,46	68,93

%3 NaOH+Üre grubu optik özellik sonuçları Tablo 4-8 ve Tablo 4-9'da görülmektedir.

Tablo 4-8 %3 NaOH+Üre grubu CIE Lab değerleri

Devir	CIE L*	CIE a*	CIE b*	L* SS	a* SS	b*SS
0	96,48	-0,50	3,14	0,01	0,00	0,01
4000	95,53	-0,57	3,40	0,02	0,01	0,01
6000	95,29	-0,57	3,62	0,05	0,00	0,00
8000	94,33	-0,60	2,96	0,03	0,01	0,03

Tablo 4-9 %3 NaOH+Üre grubu bazı optik özellikler

Lif Türü	ISO Parlaklık %	CIE Floresan Etki D65/10°	CIE Beyazlık D65/10°	Sarılık D65/10°	Opaklık D65/10°
0	87,06	0,53	77,06	5,54	79,07
4000	84,54	0,47	73,50	6,01	71,81
6000	83,73	0,49	71,90	6,43	70,44
8000	82,35	0,51	72,52	5,22	71,39

%3 Nanoselüloz grubu optik özellik sonuçları Tablo 4-10 ve Tablo 4-11'de gösterilmektedir.

Tablo 4-10 %3 Nanoselüloz grubu Lab değerleri

Devir	CIE L*	CIE a*	CIE b*	L* SS	a* SS	b*SS
0	96,15	-0,54	2,85	0,03	0,01	0,02
4000	94,64	-0,65	2,89	0,04	0,01	0,01
6000	94,92	-0,68	3,44	0,03	0,01	0,02
8000	94,81	-0,66	3,35	0,02	0,00	0,04

Tablo 4-11 %3 Nanoselüloz grubu bazı optik özellikler (D65/10° aydınlatma)

Lif Türü	ISO Parlaklık (%)	CIE Floresan Etki	CIE Beyazlık	Sarılık	Opaklık
0	86,68	0,47	77,53	4,99	78,42
4000	83,15	0,48	73,59	5,04	72,24
6000	83,10	0,50	71,76	6,04	69,40
8000	82,96	0,49	71,91	5,88	68,34

TEMPO grubu optik özellik sonuçları Tablo 4-12 ve Tablo 4-13'de gösterilmektedir.

Tablo 4-12 TEMPO grubu Lab değerleri (D65/10° aydınlatma)

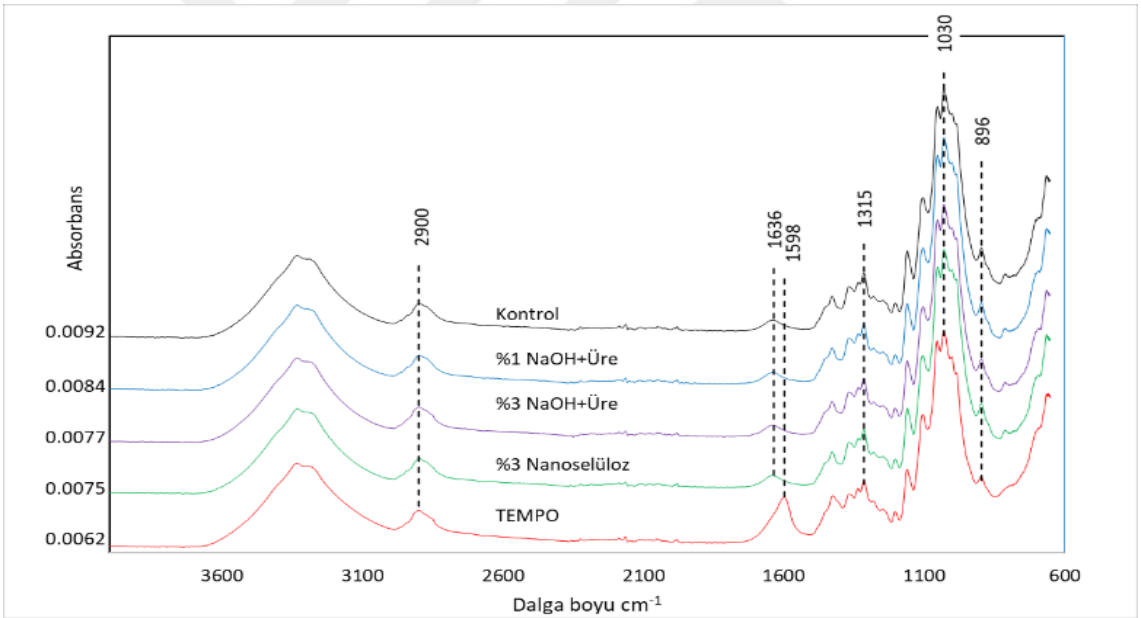
Devir	CIE L*	CIE a*	CIE b*	L* SS	a* SS	b*SS
0	93,73	-0,27	9,29	0,04	0,04	0,13
4000	91,86	-0,61	10,97	0,05	0,02	0,05
6000	91,90	-0,51	10,88	0,06	0,03	0,16
8000	91,80	-0,48	11,25	0,02	0,05	0,37

Tablo 4-13 TEMPO grubu bazı optik özellikler (D65/10° aydınlatma)

Lif Türü	ISO Parlaklık %	CIE Floresan Etki	CIE Beyazlık	Sarılık	Opaklık
0	73,46	0,41	41,94	17,11	74,19
4000	67,80	0,45	29,08	20,10	62,86
6000	67,96	0,44	29,62	20,01	62,21
8000	67,36	0,52	27,62	20,71	62,18

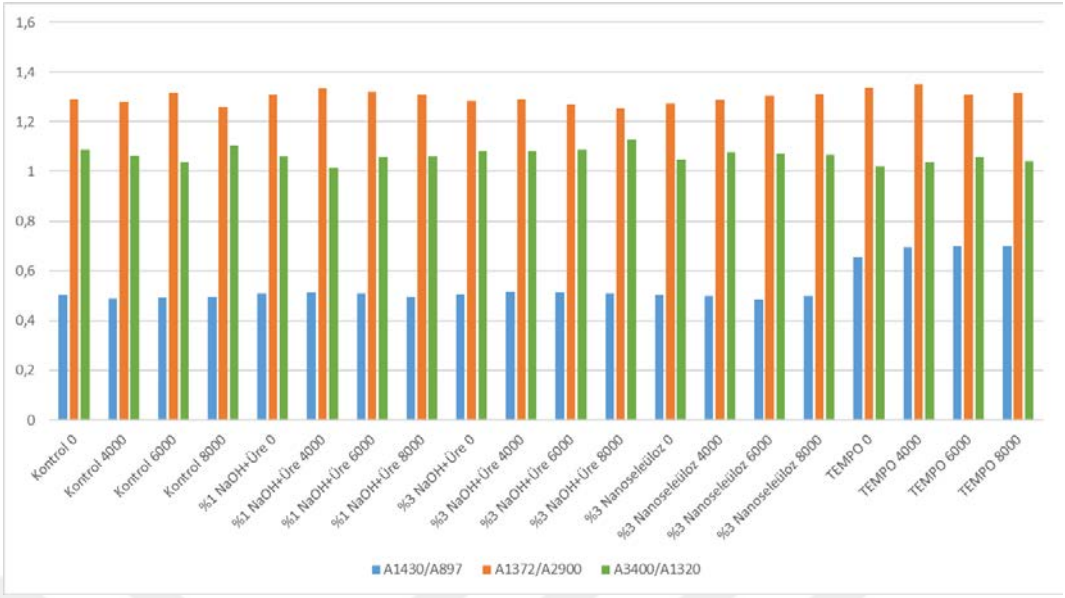
Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR Analizi)

Şekil 4-28'de görülen FT-IR spektrumu selüloz materyali için tipik bir görünüm sunmaktadır. 850-1150 cm^{-1} aralığı selüloz için parmak izi bölgesidir. 1336 cm^{-1} piki selülozda kristalin suda düzlem içi OH gerilmesidir. 1154 cm^{-1} piki β-glikozidik bağdaki C-O-C titreşimine karşılık gelmektedir. Tüm numunelerde 1100 cm^{-1}'de görünen pik β-glikozidik bağda C-O-C gerilme titreşimini ifade etmektedir (Huber ve diğ., 2016). 896 cm^{-1} piki monosakkaritler arası glikozidik bağları göstermektedir ve selülozda amorf bölgeyi temsil etmektedir (Oh ve diğ., 2005). Şekilde TEMPO grubu örnekleri için 896 ve 986 cm^{-1} piklerinde azalma görülmektedir.



Şekil 4-28 Tüm gruplar için dalga boylarındaki absorbans ve pik değerleri

Şekil 4-29'da hazırlanan numunelerin lateral düzen indisi, toplam kristalite indisi ve hidrojen bağ yoğunluğu özelliklerini ifade eden absorbans bant oranları gösterilmektedir.



Şekil 4-29 Hazırlanan numunelerin Kristalite Oranları

4.2. İKİNCİ KISIM SONUÇLARI

4.2.1. Laboratuvar Kâğıtlarının Kimyasal Özellikleri

4.2.1.1. Kül Oranı

Kontrol numunelerine ait kısa ve uzun lifli selülozların kül oranları Tablo 4-14'de verilmiştir.

Tablo 4-14 Hammaddenin Kül Oranları

Lif Türü	525 °C'de Kül Oranı (%)
Kısa Lif	0,15
Uzun Lif	0,12

4.2.2. Laboratuvar Kâğıtlarının Fiziksel Test Sonuçları

4.2.2.1. Laboratuvar Kâğıtlarının Temel Özellikleri

Hammaddelerin bazı temel özellikleri Tablo 4-15'de verilmiştir.

Tablo 4-15 Hammaddelerin Rutubet Oranı ve Alfa Selüloz Oranı

Lif Türü	Rutubet Oranı (%)	Alfa Selüloz Oranı (%)
Kısa lif	4,96	90,87
Uzun lif	4,86	87,28

Kontrol numunelerinin işlem öncesi standartlara uygun olarak belirlenen test sonuçları Tablo 4-16'da verilmiştir.

Tablo 4-16 Kontrol numunelerinin 45 ve 55 SR° Dövme Derecelerinde Numunelerin Fiziksel Özellikleri

Dövme Derecesi	Harman	Gramaj (g/m^2)	Kalınlık (mm)	Yoğunluk (kg/m^3)	Yoğunluk (g/cm^3)	Hacimlilik (cm^3/g)
SR° 45	%100 kısa	89,75	0,13	715,40	0,72	1,41
	%50 kısa %50 uzun	93,39	0,13	739,97	0,74	1,35
	%100 uzun	96,60	0,12	817,54	0,82	1,23
SR° 55	%100 kısa	84,18	0,11	750,14	0,75	1,33
	%50 kısa %50 uzun	87,29	0,11	775,96	0,78	1,29
	%100 uzun	92,68	0,11	817,12	0,82	1,22

Kimyasal madde ile işlem sonrası numunelerin fiziksel özellikleri Tablo 4-17 ve Tablo 4-18'de verilmiştir.

Tablo 4-17 %7 NaOH + %12 Üre işlemi sonrası 45 ve 55 SR° Dövme Derecelerinde numunelerin fiziksel özellikleri

SR°	Süre (dk.)	Harman	Gramaj (g/m^2)	Kalınlık (mm)	Yoğunluk (g/cm^3)	Hacimlilik (cm^3/g)
45	30	Kısa	79,14	0,10	0,78	1,28
		Harman	79,37	0,10	0,82	1,22
		Uzun	82,87	0,10	0,81	1,23
	60	Kısa	80,5	0,10	0,77	1,29
		Harman	78,67	0,10	0,78	1,27
		Uzun	81,03	0,10	0,84	1,20
55	30	Kısa	71,14	0,09	0,81	1,24
		Harman	72,29	0,10	0,71	1,41
		Uzun	80,46	0,10	0,82	1,22
	60	Kısa	70,18	0,09	0,80	1,25
		Harman	74,39	0,09	0,83	1,21
		Uzun	80,40	0,10	0,82	1,22

Tablo 4-18 %8 LiCl + DMAc işlemi sonrası 45 ve 55 SR° Dövme Derecelerinde numunelerin fiziksel özellikleri

Dövme Derecesi	Süre (dk.)	Harman	Gramaj (g/m^2)	Kalınlık (mm)	Yoğunluk (g/cm^3)	Hacimlilik (cm^3/g)
SR° 45	60	KISA	54,35	0,10	0,54	1,86
	120	HARMAN	64,54	0,10	0,67	1,50
		UZUN	93,42	0,10	0,92	1,09
SR° 55	60	KISA	56,05	0,09	0,64	1,57
		HARMAN	84,93	0,10	0,87	1,15
		UZUN	73,04	0,10	0,72	1,4

Tablo 4-18 incelendiğinde LiCl içeren çözelti ile işlem gören örneklerdeki gramaj kaybının yoğunluğu görülmektedir. Özellikle LiCl ve DMAc içeren çözelti kullanıldığında kâğıt safihalarının yüzeyinde süre ilerledikçe artan jelleşme meydana gelmiştir. Fakat bu çalışmanın amacı salt jelleşme elde etmek yerine, safiha yüzeyindeki liflerin kısmi çözünmesi ve kurutma

ile tekrar, daha iyi bağ kurmalarını sağlamak ve bu şekilde mekanik ve termomekanik dirençleri artırmak olduğundan, jelleşme uygulanan süreler ile kontrol altında tutulmak istenmiştir. Yine de bu kayıp, yüzeyde kısmi çözünme esnasında oluşan jelleşmenin bir miktar lifi yıkama ile sistemden uzaklaştırması nedeni ile oluşmuştur.

4.2.2.2. Laboratuvar Kâğıtlarının Fiziksel Direnç Testleri Sonuçları

Deneyde kullanılan kontrol grubu, NaOH+Üre grubu ve LiCl+DMAc grubunda bulunan numuneler için standartta belirtilen şekilde gerçekleştirilen direnç testleri sonucuna göre hesaplanan patlama, yırtılma ve çekme indisleri sırasıyla Tablo 4-19, 4-20 ve 4-21'de verilmiştir. Tablo 4-19 incelendiğinde, kısa lif numunelerinin kontrol grubuna göre her iki uygulama sonucu mekanik özelliklerinde iyileşme olduğu görülmektedir.

Tablo 4-20 ve Tablo 4-21'de sırası ile harman ve uzun liften üretilen numunelerin indis değerleri görülmektedir ve mekanik özelliklerindeki iyileşme uygulanan her iki yöntem sonucunda da gözlemlenmiştir.

Tablo 4-19 45 ve 55 SR° dövme dereceli %100 kısa lif harmanından üretilen numunelerin farklı işlemlere göre indis değerleri

İndis	45 SR°				55 SR°			
	Kontrol	NaOH + Üre		LiCl + DMAc	Kontrol	NaOH + Üre		LiCl + DMAc
		30 dk.	60 dk.	60 dk.		30 dk.	60 dk.	60 dk.
Patlama (kPa*m²/g)	3,32 (0,21)	4,62	3,81	3,91	3,59 (0,26)	3,51	3,31	2,38
Yırtılma (mN*m²/g)	7,14 (0,62)	12,51	12,33	12,13	7,65 (0,66)	13,02	13,69	12,88
Çekme (N·m/g)	63,59 (1,82)	62,64	70,25	58,95	63,08 (3,81)	75,35	81,47	79,57

*Parantez içi değerleri standart sapma değerleridir.

Tablo 4-20 45 ve 55 SR° dövme dereceli %50 kısa ve %50 uzun lif harmanından üretilen numunelerin farklı işlemlere göre indis değerleri

İndis	45 SR°				55 SR°			
	Kontrol	NaOH + Üre		LiCl + DMAc	Kontrol	NaOH + Üre		LiCl + DMAc
		30 dk.	60 dk.	120 dk.		30 dk.	60 dk.	60 dk.
Patlama (kPa*m²/g)	4,16 (0,40)	6,29	7,27	5,5	5,13 (0,34)	7,53	5,28	7,87
Yırtılma (mN*m²/g)	11,38 (0,90)	15,89	15,21	12,58	9,73 (1,65)	17,90	16,21	14,49
Çekme (Nm/g)	59,96 (6,50)	106,75	90,21	85,23	80,02 (5,51)	88,10	67,76	132,11

* Parantez içi değerleri standart sapma değerleridir.

Tablo 4-21 45 ve 55 SR° dövme dereceli %100 uzun lif harmanından üretilen numunelerin farklı işlemlere göre indis değerleri

İndis	45 SR°				55 SR°			
	Kontrol	NaOH + Üre		LiCl + DMAc	Kontrol	NaOH + Üre		LiCl + DMAc
		30 dk.	60 dk.	120 dk.		30 dk.	60 dk.	60 dk.
Patlama (kPa*m²/g)	5,07 (0,63)	7,79	8,25	9,84	6,38 (0,72)	6,10	7,76	7,62
Yırtılma (mN*m²/g)	10,33 (3,47)	18,67	19,62	19,79	12,38 (0,83)	18,91	17,31	12,61
Çekme (Nm/g)	80,36 (7,00)	92,21	105,09	145,36	92,70 (9,71)	99,97	105,51	161,44

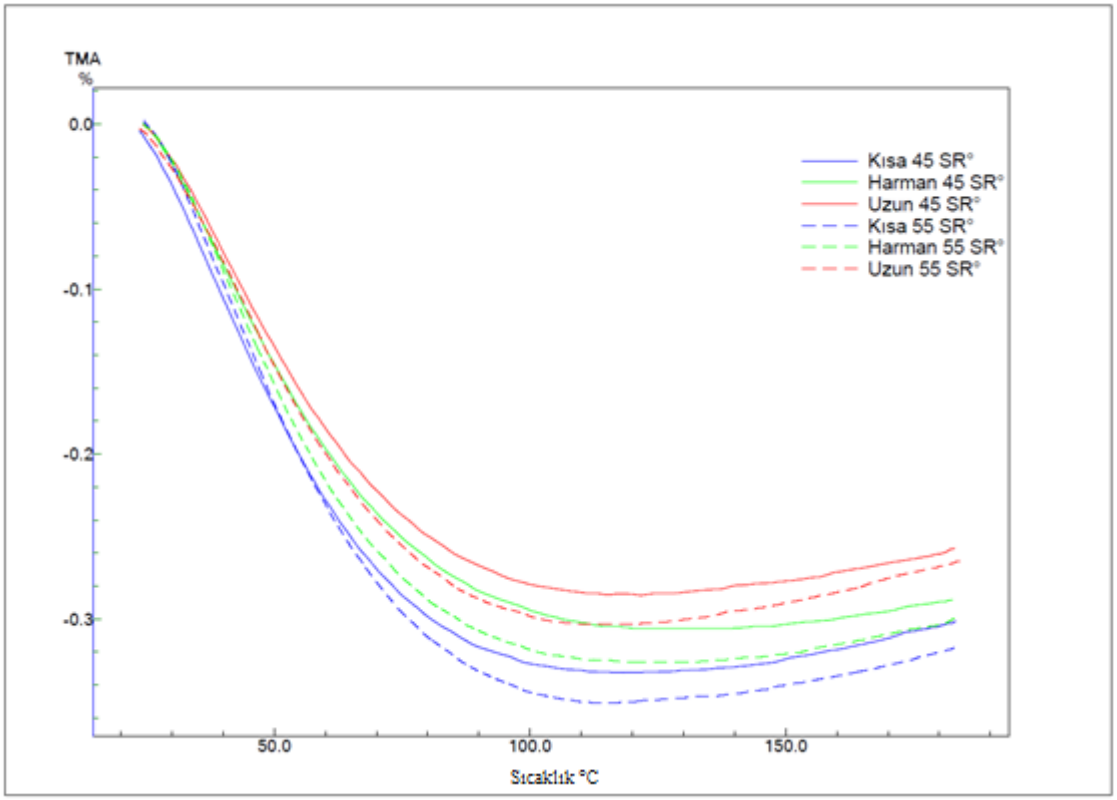
* Parantez içi değerleri standart sapma değerleridir.

4.2.3. Termo-Mekanik Analiz Sonuçları

Boyuna Yönde Büzülme

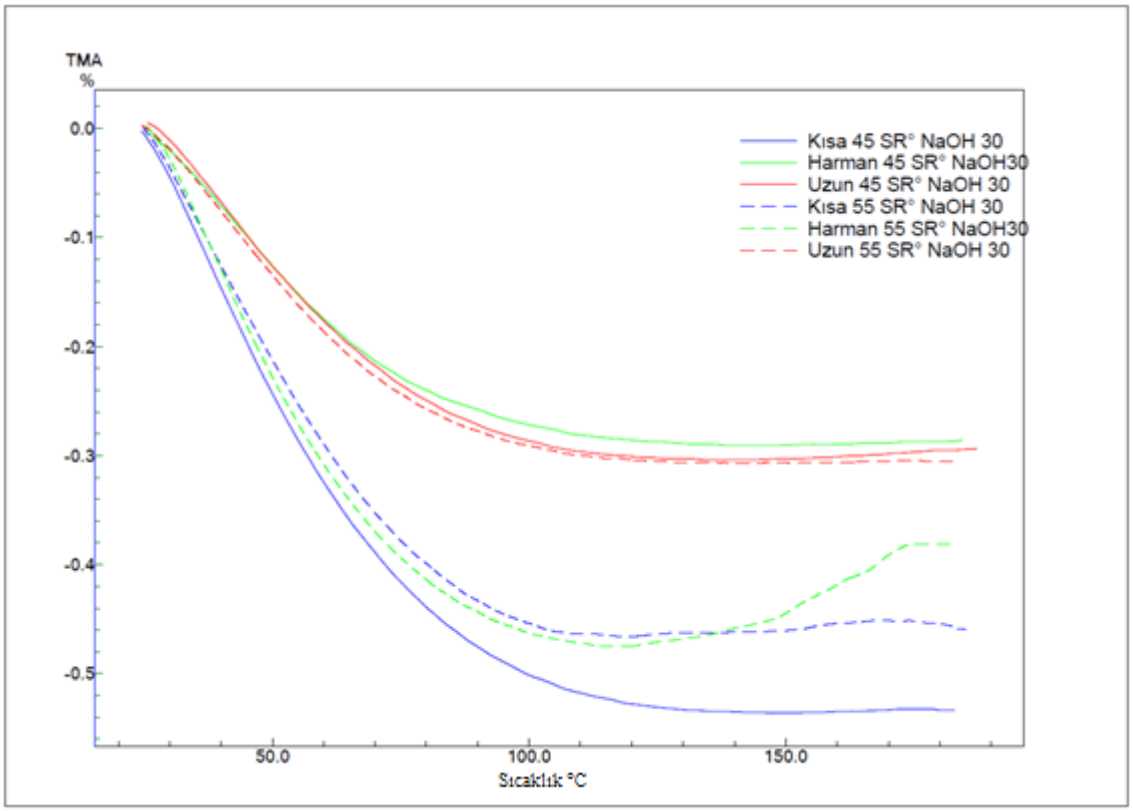
Şekil 4-30'de kontrol gruplarına ait boyuna yönde boyutsal değişim (büzülme) durumları kıyaslanmıştır. 45 SR°'de dövülmüş liflerden elde edilen kontrol grubu numunelerin sıcaklık artışı ile boyuna yönde meydana gelen termomekanik değişimleri görülmektedir. En yüksek büzülme oranı kısa liften üretilen numunelerde meydana gelmiştir. 150 °C'den sonra tüm örneklerde uzama meydana gelmiştir. 55 SR°'de dövülmüş liflerden üretilen numuneler incelendiğinde benzer şekilde en yüksek büzülme oranının kısa liften üretilen örneklerde olduğu görülmektedir. En düşük büzülme oranı ise uzun lif örneklerinde (45SR°) gerçekleşmiştir.

Şekil 4-31, her iki dövme kademesinde bulunan örneklerin sodyum hidroksit-üre çözeltisi ile 30'ar dakika boyunca işlem gördükten sonraki sonuçlarına göre elde edilen boyuna yöndeki boyutsal değişim grafiğidir. 100 °C'de kısa lif (45 SR°) örneklerinde diğerlerine göre yaklaşık 2 katı kadar daha fazla bir büzülmenin meydana geldiği görülmektedir. 55 SR° örneklerine bakıldığında, daha çok dövülen liflerde birkaç puan daha fazla yüzdesel değişim görülmektedir. Boyuna yönde büzülme oranları da daha yüksektir. Dövme miktarı arttıkça lifler daha çok büzülmekte, boyutsal değişim de artmaktadır.

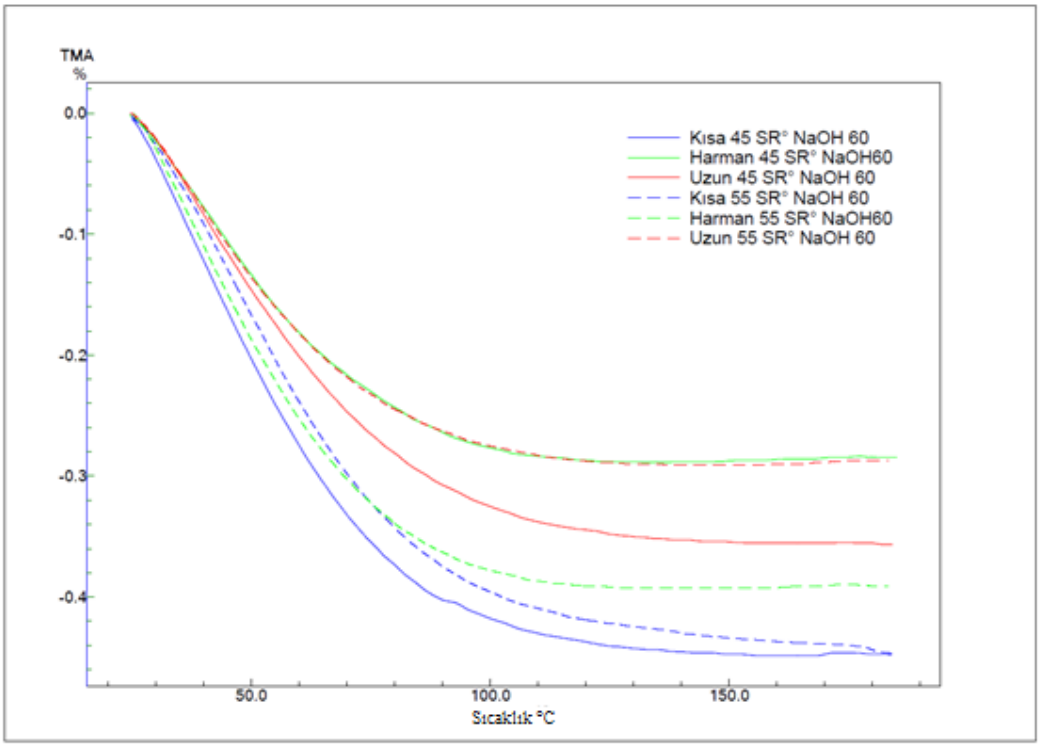


Şekil 4-30 45 ve 55 SR°'de dövülen liflerden kontrol grubu örneklerinde boyuna yönde boyutsal değişim durumu

Şekil 4-32, her iki dövme kademesi için sodyum hidroksit-üre kimyasal maddesi ile 60 dakika işlem süresi ile elde edilen boyuna yönde meydana gelen boyutsal değişim sonuçlarını göstermektedir. 45 ve 55 SR°'deki kısa lif örnekleri en yüksek oranda büzülme sergilemiştir. En düşük oranda ise 45 SR°'de harman ve 55 SR° uzun lif örneği sergilemiştir.

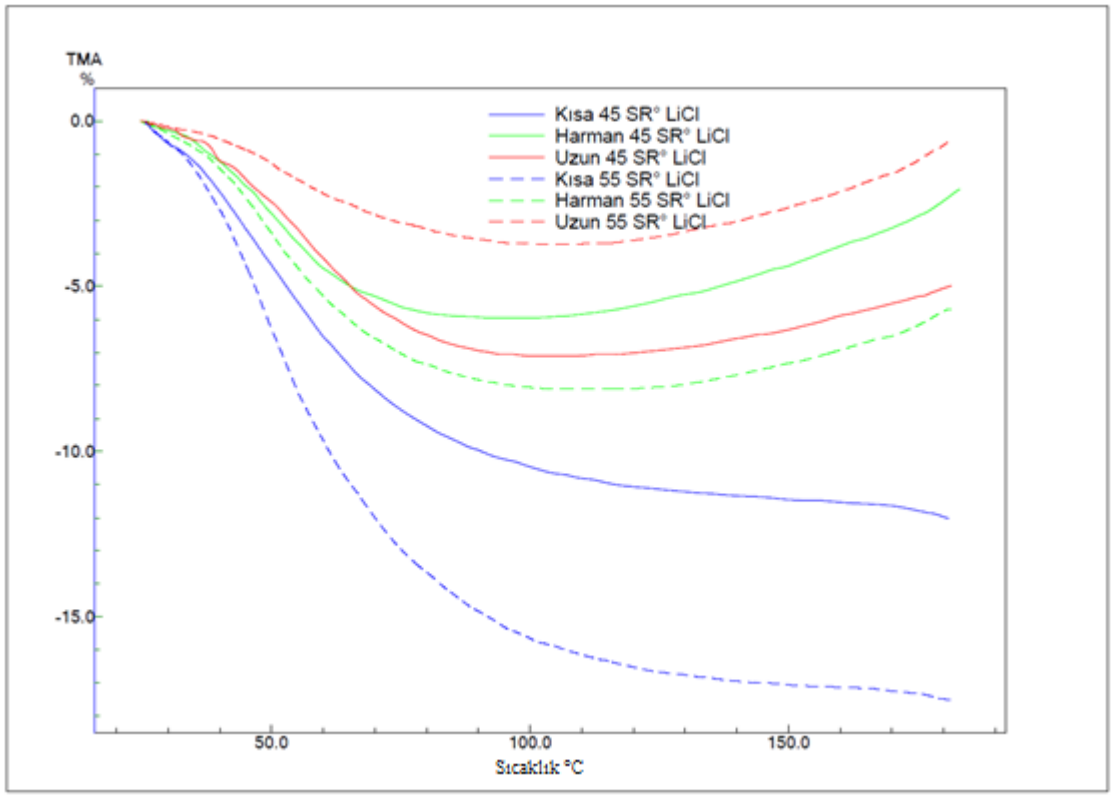


Şekil 4-31 Farklı dövme kademelerindeki örneklerin %7 NaOH+%12 Üre ile 30 dk. işlem sonucu boyuna yönde boyutsal değişim durumu



Şekil 4-32 Farklı dövme kademelerindeki örneklerin %7 NaOH+%12 Üre ile 60 dk. işlem sonucu boyuna yönde boyutsal değişim durumu

Şekil 4-33, 45 ve 55 SR° dövme kademelerinde dövülerek üretilen örneklerin %8 LiCl + DMAc çözeltisi ile işlenmesi sonucu meydana gelen boyuna yöndeki boyutsal değişimi göstermektedir. Bir önceki kimyasal madde ile kıyaslandığında, özellikle uzun liften üretilen numunelerde sıcaklık artışı ile yaşanan boyuna yöndeki büzülme çok düşüktür. Boyutsal stabilitesi kısa ve harman liften üretilen numunelere göre daha az değişime uğramıştır. Büzülme oranları her bir örnekte farklı olarak gerçekleşmiş, boyuna yönde büzülmenin zaman ve sıcaklığa bağlı olarak artmış olduğu ve maksimum büzülmenin 55 SR° kısa lif örneğinde gerçekleştiği görülmektedir. Minimum büzülme ise 55 SR° uzun lif örneğinde görülmüştür. Şekil 4-34, Şekil 4-35 ve Şekil 4-36'da her üç lif türünden üretilen (45 SR°) numunelere uygulanan farklı yöntemlerin kıyaslanmasını göstermektedir. Kısa lif ve harman liften üretilen numunelerde boyuna yönde değişim oranını en çok %8 LiCl+ DMAc çözeltisi etkilemiştir. Uzun liften üretilen numunelerde ise bu durum %7 NaOH+ %12 Üre çözeltisi ile gerçekleşmiştir.

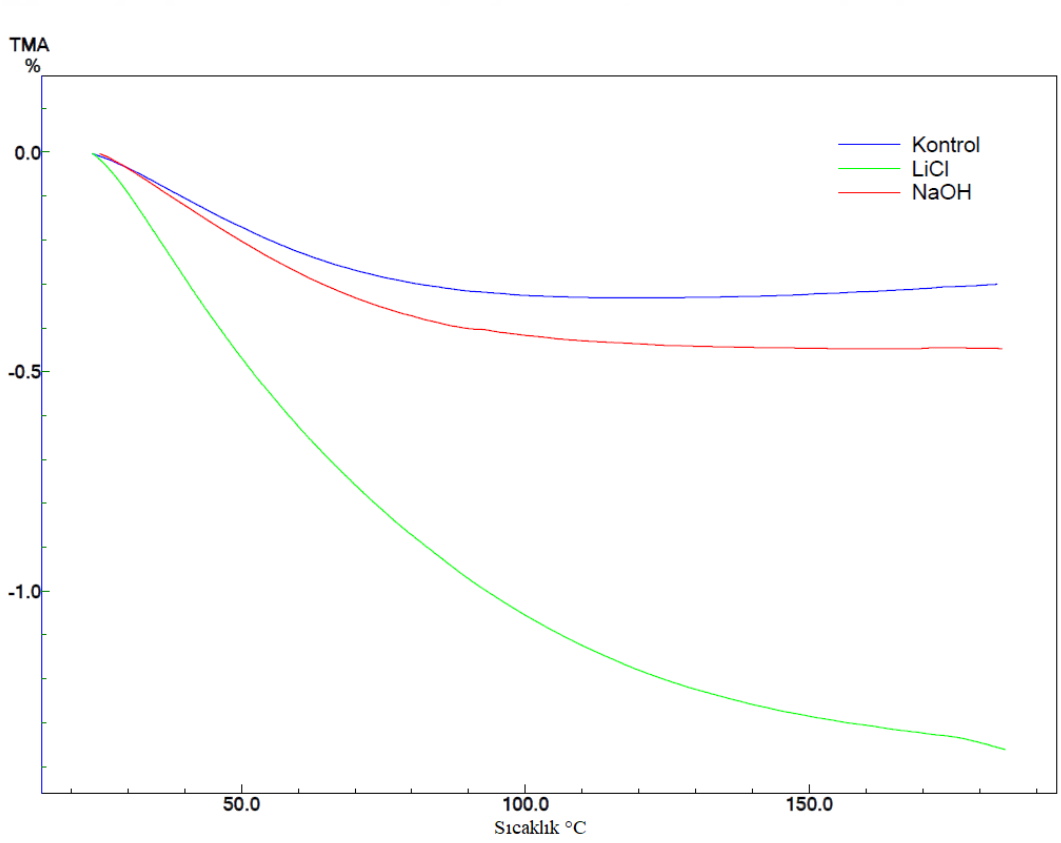


Şekil 4-33 Farklı dövme kademelerindeki örneklerin %8 LiCl + DMAc ile işlem sonucu boyuna yönde boyutsal değişim durumu

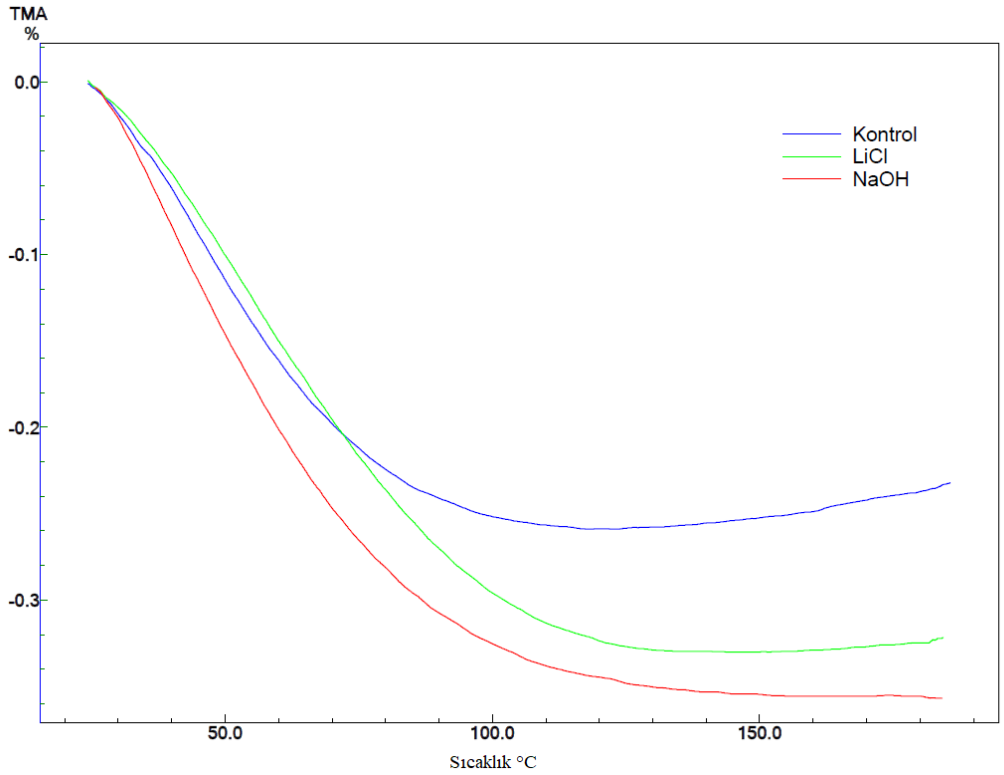
Şekil 4-34'de kısa lif numunelerinin kontrol grubu en düşük oranda kısalmayı göstermiştir. Bu grupta sodyum hidroksit içeren çözeltinin direnç özellikleri üzerine diğer çözeltiye göre daha çok etkisi olduğu düşünülebilir.

Uzun liften üretilen numunelerde, boyuna yönde büzülme en çok sodyum hidroksitli çözeltiye maruz kalan örneklerde görülmüştür (Şekil 4-35).

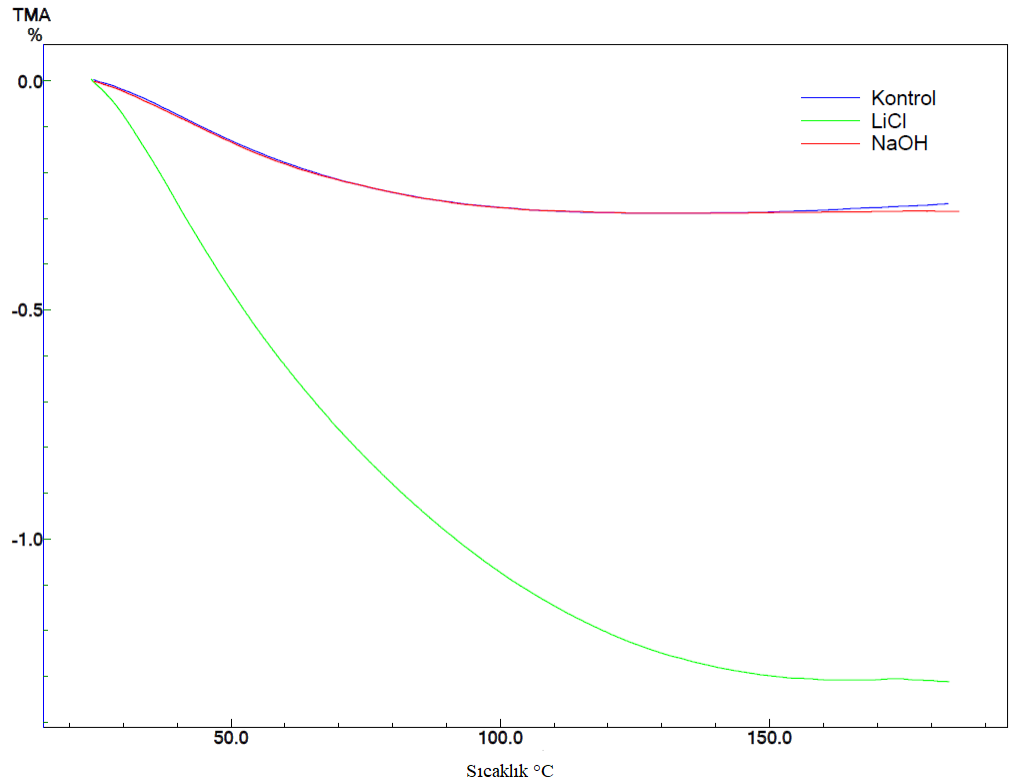
Harman liften üretilen numunelerde LiCl içeren çözelti kullanıldığında %1'in üzerinde boyuna yönde büzülme gözlemlenmiştir (Şekil 4-36).



Şekil 4-34 45 SR°'de dövülen kısa liften üretilen numunelere uygulanan yöntemlerin kıyaslanması



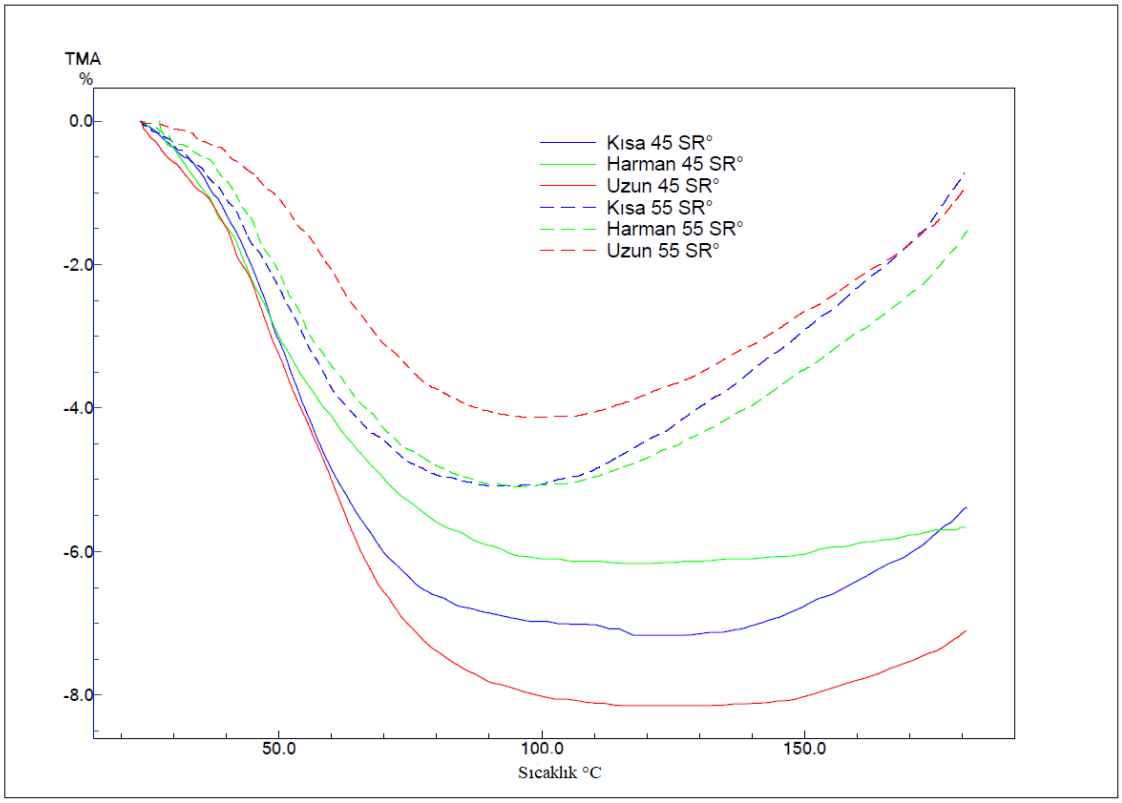
Şekil 4-35 45 SR°'de dövülen uzun liften üretilen numunelere uygulanan yöntemlerin kıyaslanması



Şekil 4-36 45 SR°'de dövülen kısa ve uzun liften harman olarak üretilen numunelere uygulanan yöntemlerin kıyaslanması

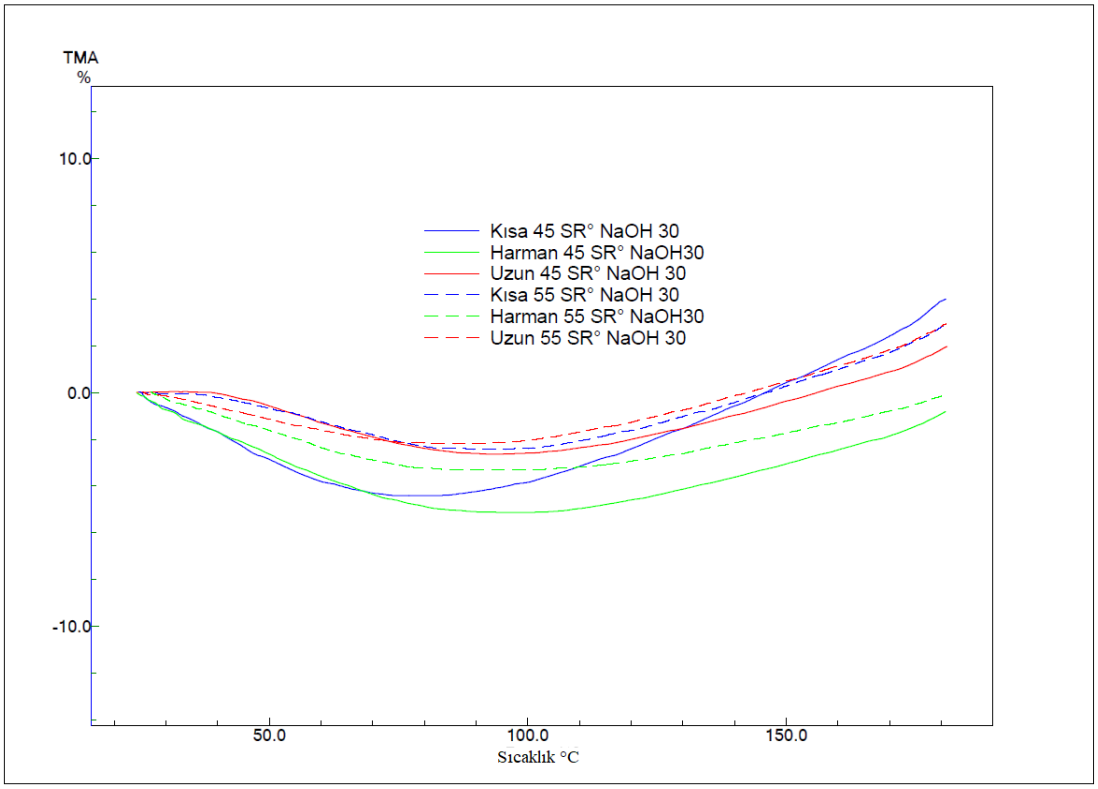
Kalınlıkta Daralma

Şekil 4-37'de kontrol grubu numunelerinin kalınlıkta daralma durumunu gösteren grafik yer almaktadır. 45 SR°'de dövülen liflerden elde edilen örneklerin kalınlık boyunca daha yüksek oranda daralma sergilediği görülmektedir. Maksimum daralma uzun lif örneklerinde gerçekleşmiştir. Minimum daralma 55 SR°'de dövülen uzun lif örneklerinde görülmüştür. Şekil 4-38 ise her iki dövme kademesi için sodyum hidroksit-üre kimyasal maddesi ile 30 dakika işlem süresi ile elde edilen kalınlıkta meydana gelen boyutsal değişim sonuçlarını göstermektedir. Sonuçlara bakıldığında her bir örnekte meydana gelen daralmanın birbirine yakın oranlarda olduğu görülmektedir.

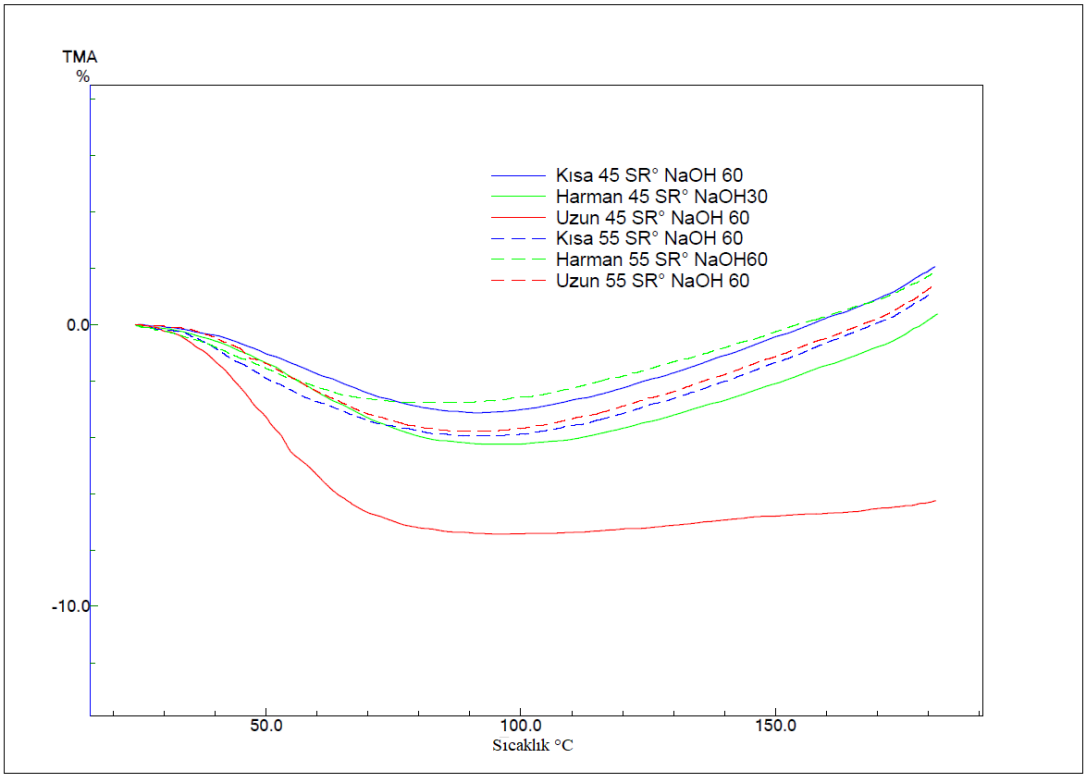


Şekil 4-37 45 ve 55 SR°'de dövülen liflerden kontrol grubu için üretilen numunelerin kalınlıkta boyutsal değişim durumu

Şekil 4-39 ise her iki dövme kademesi için sodyum hidroksit-üre kimyasal maddesi ile 60 dakika işlem süresi ile elde edilen kalınlıkta meydana gelen boyutsal değişim sonuçlarını göstermektedir. En yüksek oranda gerçekleşen daralma 45 SR° uzun grubunda meydana gelmiştir. Diğer grupların sonuçları birbiri ile benzerdir.

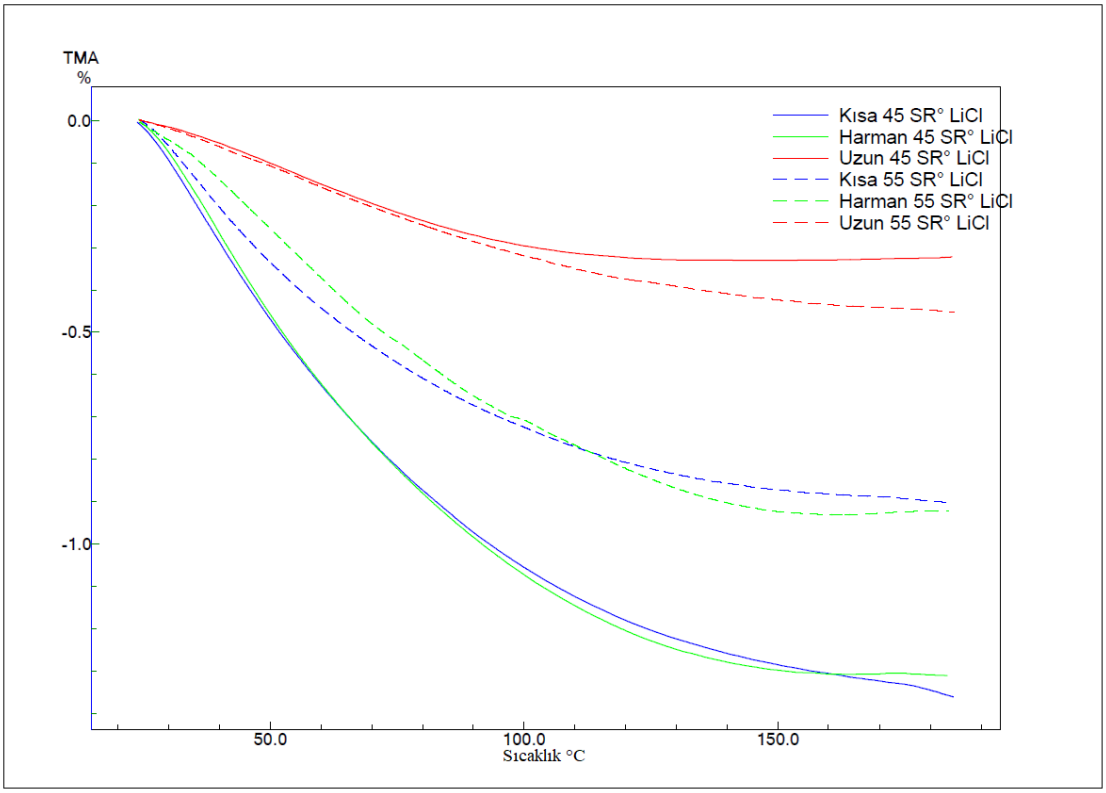


Şekil 4-38 Farklı dövme kademelerindeki örneklerin %7 NaOH+%12 Üre ile 30 dk. işlem sonucu kalınlıkta boyutsal değişim durumu



Şekil 4-39 Farklı dövme kademelerindeki örneklerin %7 NaOH+%12 Üre ile 60 dk. işlem sonucu kalınlıkta boyutsal değişim durumu

Şekil 4-40 ise, 45 ve 55 SR° dövme kademelerinde dövülerek üretilen örneklerin %8 LiCl + DMAc çözeltisi ile işlenmesi sonucu meydana gelen kalınlıktaki boyutsal değişimi göstermektedir. En yüksek oranda gerçekleşen daralmalar 45 SR°'de kısa ve harman liften üretilen örneklerde meydana gelmiştir. En düşük oranda gerçekleşen daralmalar ise uzun liften üretilen örneklerde (45 ve 55 SR°) meydana gelmiştir.

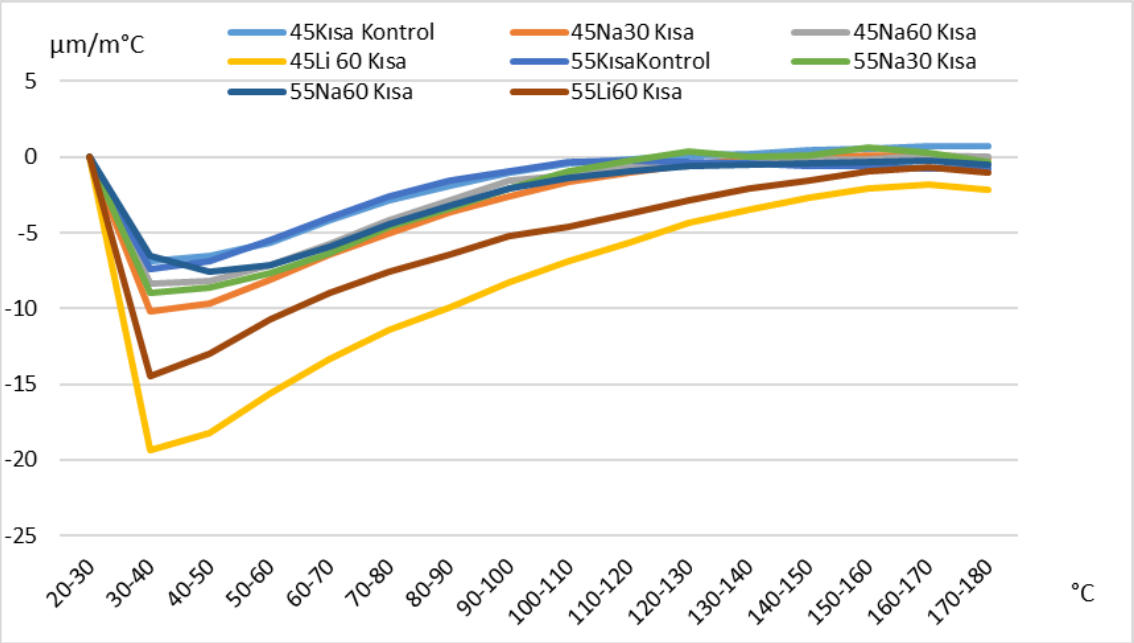


Şekil 4-40 Farklı dövme kademelerindeki örneklerin %8 LiCl + DMAc ile işlem sonucu kalınlıktaki boyutsal değişim durumu

Sıcaklık Aralıklarında Boyutsal Değişim Katsayıları (Termal genleşme katsayısı)

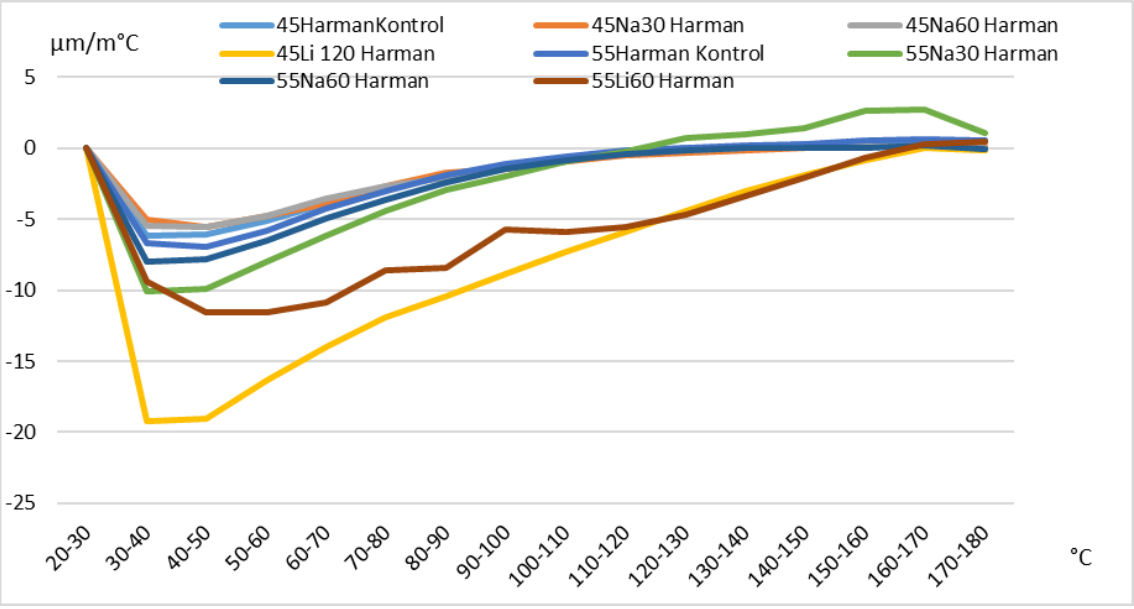
Boyuna Yönde Boyutsal Değişim (Genleşme)

Kısa liften üretilen ve farklı işlem gören tüm örnekler için boyuna yönde gerçekleşen termal genleşme incelendiğinde, en yüksek değişimlerin 45Li60 Kısa ve 55Li120 Kısa gruplarında gerçekleştiği görülmektedir. 30-40 °C aralığına kadar değişim maksimuma ulaşmış ve sonrasında azalarak devam etmiştir. Sıcaklık 180 °C'ye kadar gelmesine rağmen boyutsal değişim miktarı 45Kısa Kontrol ve 45Na60 Kısa grupları haricinde diğer gruplarda 0 noktasına ulaşamamıştır. Bu durumda devam eden termal değişim malzeme yapısında mikro parçalanmalar meydana getirecektir (Şekil 4-41).



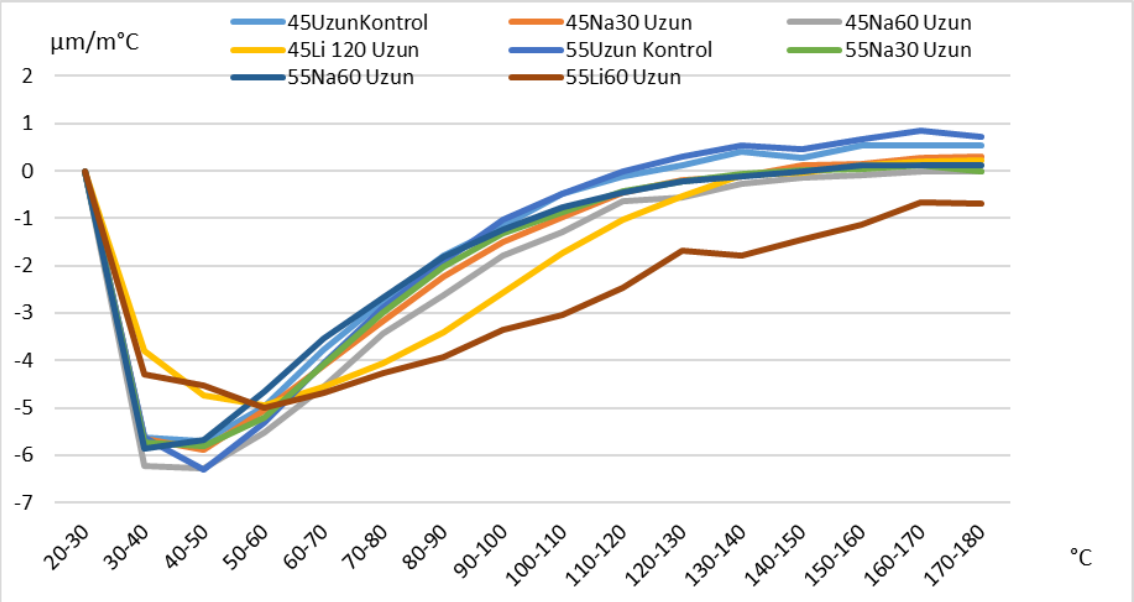
Şekil 4-41 Kısa liften üretilen örnekler için boyuna yönde boyutsal değişim durumu

Harman liften üretilen örneklerin boyuna yönde termal değişim durumu incelendiğinde en yüksek miktarda değişimin 45Li120 Harman grubunda meydana geldiği görülmektedir. Değişimin maksimuma ulaştığı sıcaklık aralığı genel olarak her numune için 30-40 °C aralığında olmakla birlikte bahsi geçen harman grubunda 40-50 °C aralığında sabit görülen çizgi değişimin bu aralıkta değişimin duraksaması ve 50 °C'den sonra deformasyonun azalarak devam ettiği görülmektedir. 55Na30 Harman grubu ise 0 noktasına ulaştıktan sonra yapısal olarak en çok bozulma yaşayan grup olmuştur (Şekil 4-42).



Şekil 4-42 Harman liften üretilen örnekler için boyuna yönde boyutsal değişim durumu

Uzun lif örneklerinin boyuna yönde termal değişim durumu incelendiğinde en az değişimin 45Li120 ve 55Li60 Uzun gruplarında görüldüğü tespit edilmiştir. Ve bu gruplarda yapısal bozulma da diğer örneklere göre daha az olmuştur (Şekil 4-43).

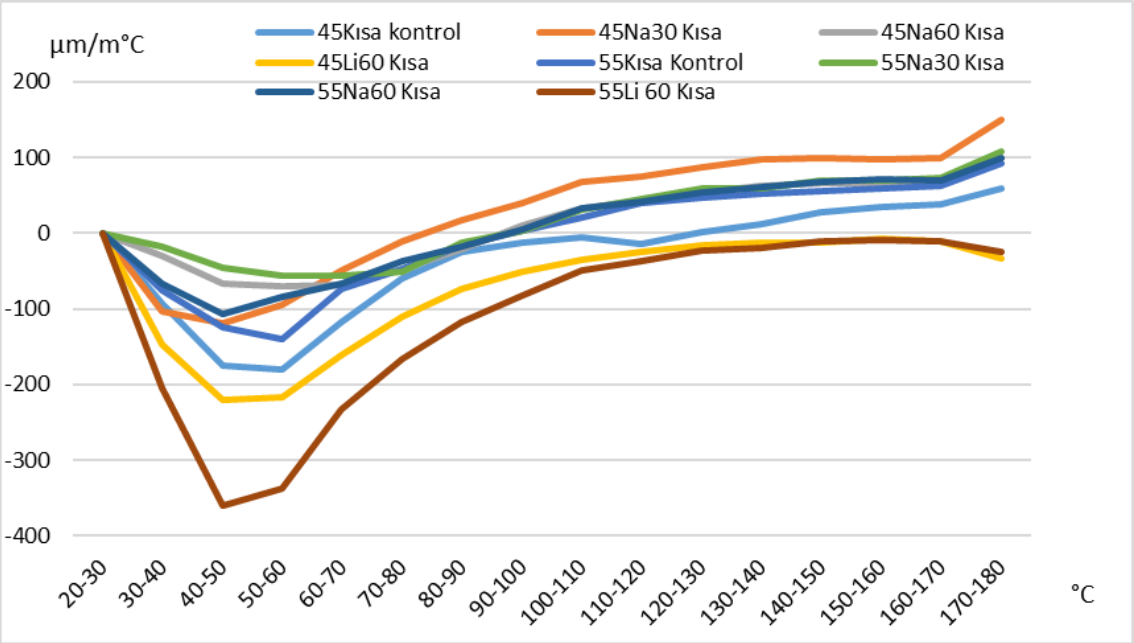


Şekil 4-43 Uzun liften üretilen örnekler için boyuna yönde boyutsal değişim durumu

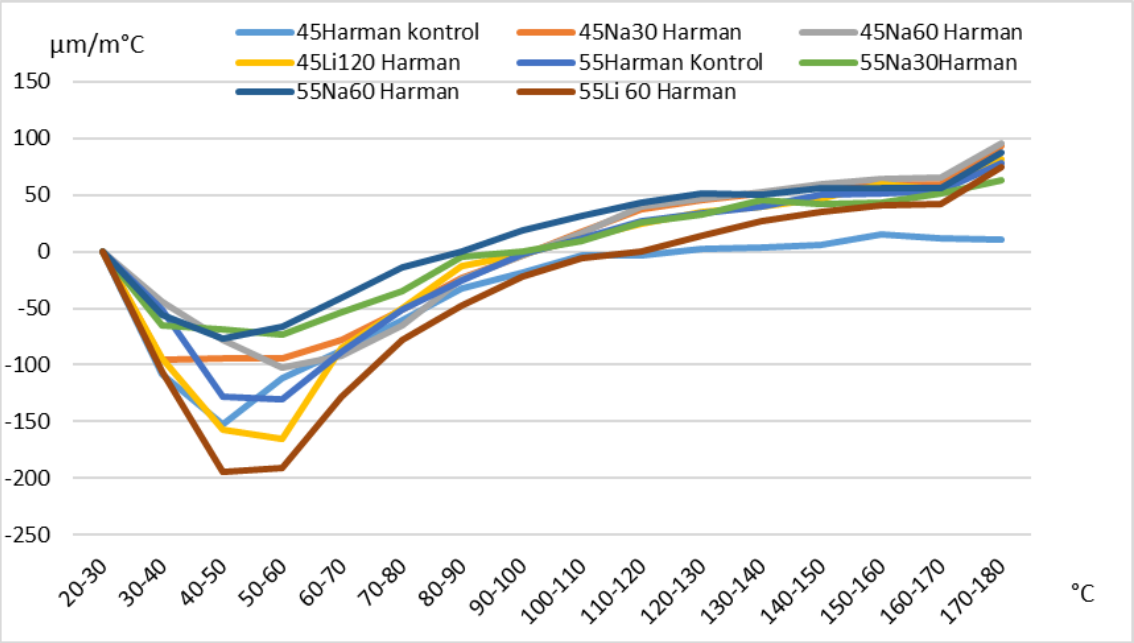
Kalınlıkta Boyutsal Değişim (Genleşme)

Şekil 4-44, kısa liften üretilen ve farklı kimyasal madde ile işlem gören örneklerin kalınlıkta boyutsal değişim durumunu göstermektedir. En yüksek miktardaki daralma 55Li60 Kısa grubunda ve sonrasında da 45Li60 Kısa grubunda görülmüştür. Deney sırasında kısa lif numunelerinde yaşanan aşırı çözünme ve jelleşme durumu nedeni ile liflerin sistemden ayrılması durumu göz önüne alındığında bu örneklerde en yüksek daralmanın görülmesi şaşırtıcı değildir. Ancak 0 noktasına ulaşmış diğer tüm örneklerde yapısal bozulma bu alt gruplara kıyasla daha fazla miktarda olmuştur.

Şekil 4-45 ise harman liften üretilen örneklerin kalınlıkta boyutsal değişim durumunu göstermektedir. Maksimum daralma 55Li60 Harman ve 45Li120 Harman gruplarında görülmüştür. Harman gruplarında kontrol grubu hariç kimyasal madde ile işlem görmüş tüm örneklerin yapılarında bozulmalar meydana gelmiştir.

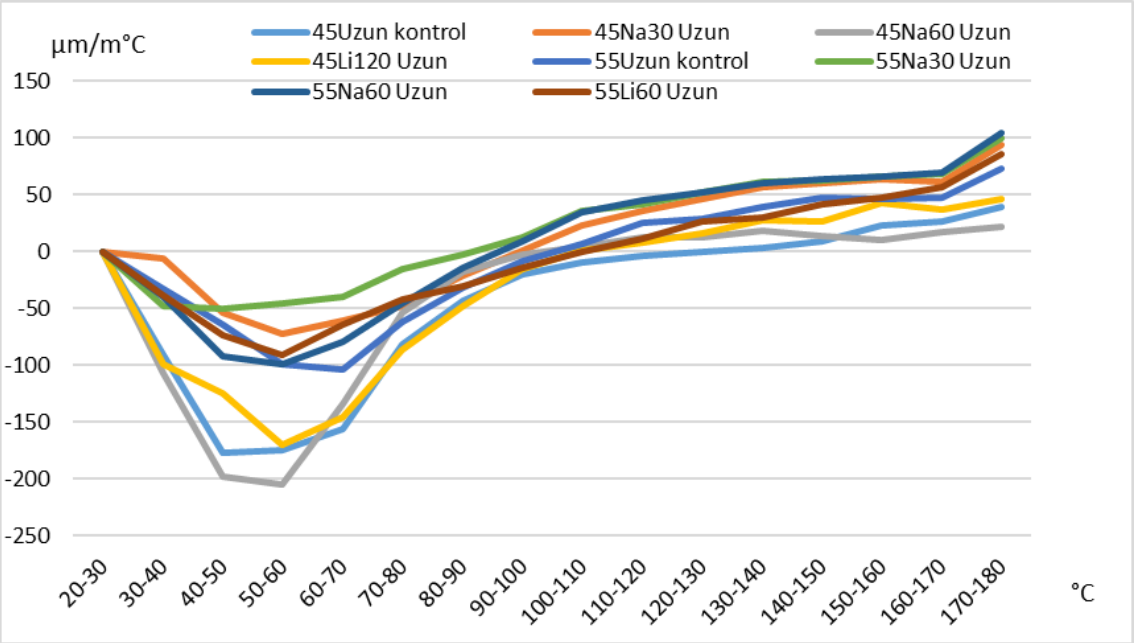


Şekil 4-44 Kısa liften üretilen örnekler için kalınlıkta boyutsal değişim durumu



Şekil 4-45 Harman liften üretilen örnekler için kalınlıkta boyutsal değişim durumu

Şekil 4-46 uzun liften üretilen örneklerin kalınlıkta boyutsal değişim durumu incelendiğinde genel olarak belirli miktarda daralma gerçekleşen tüm örneklerin hepsinin yapısal bozunma yaşadığı söylenebilir.



Şekil 4-46 Uzun liften üretilen örnekler için kalınlıkta boyutsal değişim durumu

4.2.4. Spektrometrik Analiz Sonuçları

4.2.4.1. Görünür Dalga Boyu Optik Niteliklerin Belirlenmesi

Kontrol grubu için yapılan testler sonucunda optik özellikler belirlenmiştir (Tablo 4-22 ve 4-23).

Tablo 4-22 45 ve 55 SR° Dövme Derecelerinde Kontrol Numunelerin CIE Lab Değerleri

Dövme	Harman	CIE L*	CIE a*	CIE b*	L* SS	a* SS	b*SS
SR45	%100 Kısa	95,07	0,04	4,97	0,13	0,18	0,68
	%50 Kısa %50 Uzun	94,40	0,03	5,75	0,16	0,06	0,35
	%100 Uzun	93,45	0,07	5,87	0,39	0,11	0,42
SR55	%100 Kısa	95,23	0,00	4,80	0,08	0,12	0,42
	%50 Kısa %50 Uzun	94,72	0,05	5,26	0,09	0,07	0,30
	%100 Uzun	94,23	0,21	5,57	0,09	0,12	0,44

Tablo 4-23 45 ve 55 SR° Dövme Derecelerinde Kontrol Numunelerinin Bazı Optik Özellikleri

Dövme	Harman	ISOParlaklık %	CIE Floresan Etki C/2°	CIE Beyazlık C/2°	Sarılık D65/10°	Opaklık D65/10°
SR45	%100 Kısa	81,03	0,91	63,73	9,40	83,95
	%50 Kısa %50 Uzun	78,91	0,38	58,98	10,88	82,51
	%100 Uzun	76,80	0,23	56,14	11,23	82,04
SR55	%100 Kısa	81,31	1,37	64,39	9,05	80,78
	%50 Kısa %50 Uzun	79,68	1,27	61,09	9,96	79,36
	%100 Uzun	77,80	1,96	57,55	10,70	77,34

%7 NaOH + %12 Üre çözeltisi ile işlem sonrasında numunelerin optik özellikleri Tablo 4-24 ve Tablo 4-25'de verilmiştir.

Tablo 4-24 %7 NaOH + %12 Üre çözeltisi ile işlem sonrası CIE Lab Değerleri

SR°	Süre	Lif Türü	CIE L*	CIE a*	CIE b*	L* SS	a* SS	b*SS
45	30	Kısa	93,91	-0,18	4,82	0,19	0,04	0,34
		Harman	93,66	-0,16	5,06	0,12	0,01	0,04
		Uzun	93,16	-0,06	4,84	0,13	0,06	0,27
	60	Kısa	94,01	-0,08	4,74	0,16	0,06	0,37
		Harman	93,89	-0,07	4,67	0,09	0,01	0,11
		Uzun	92,97	-0,07	5,01	0,26	0,03	0,30
55	30	Kısa	93,87	-0,34	4,86	0,02	0,04	0,12
		Harman	93,74	-0,21	4,48	0,08	0,06	0,37
		Uzun	93,99	0,16	4,19	0,09	0,05	0,21
	60	Kısa	94,54	-0,20	4,44	0,16	0,04	0,10
		Harman	93,92	0,04	4,61	0,12	0,06	0,20
		Uzun	94,23	0,29	3,37	0,25	0,19	1,00

Tablo 4-25 %7 NaOH + %12 Üre çözeltisi ile işlem sonrası Bazı Optik Özellikleri

SR°	Süre	Lif Türü	ISO Parlaklık %	CIE Floresan Etki C/2°	CIE Beyazlık C/2°	Sarılık D65/10°	Opaklık D65/10°
45	30	Kısa	79,04	0,25	62,27	9,06	75,26
		Harman	78,17	0,42	60,52	9,55	72,54
		Uzun	77,40	0,27	60,34	9,25	71,41
	60	Kısa	79,49	0,33	62,99	8,97	76,12
		Harman	79,19	0,30	62,97	8,86	74,77
		Uzun	76,83	0,24	59,20	9,57	72,96
55	30	Kısa	78,90	0,39	62,03	9,01	69,16
		Harman	79,11	0,33	63,61	8,42	71,99
		Uzun	79,41	1,21	64,42	8,13	74,09
	60	Kısa	81,00	0,16	65,89	8,28	75,13
		Harman	79,33	0,28	63,35	8,84	74,15
		Uzun	80,08	2,47	63,61	6,69	73,66

%8 LiCl + DMAc çözeltisi ile işlem sonrası numunelerin optik özellikleri Tablo 4-26 ve Tablo 4-27'de verilmiştir.

Tablo 4-26 %8 LiCl + DMAc çözeltisi ile işlem sonrası CIE Lab Değerleri

SR°	Süre	Lif Türü	CIE L*	CIE a*	CIE b*	L* SS	a* SS	b*SS
45	60	Kısa	76,93	0,33	11,00	0,27	0,03	0,26
	120	Harman	75,87	1,02	15,27	0,27	0,10	0,86
		Uzun	88,11	0,00	7,57	0,73	0,11	0,78
55	60	Kısa	80,83	0,58	13,41	0,28	0,07	0,70
		Harman	72,63	0,66	10,22	1,11	0,11	1,08
		Uzun	82,94	-0,18	10,10	0,58	0,03	0,80

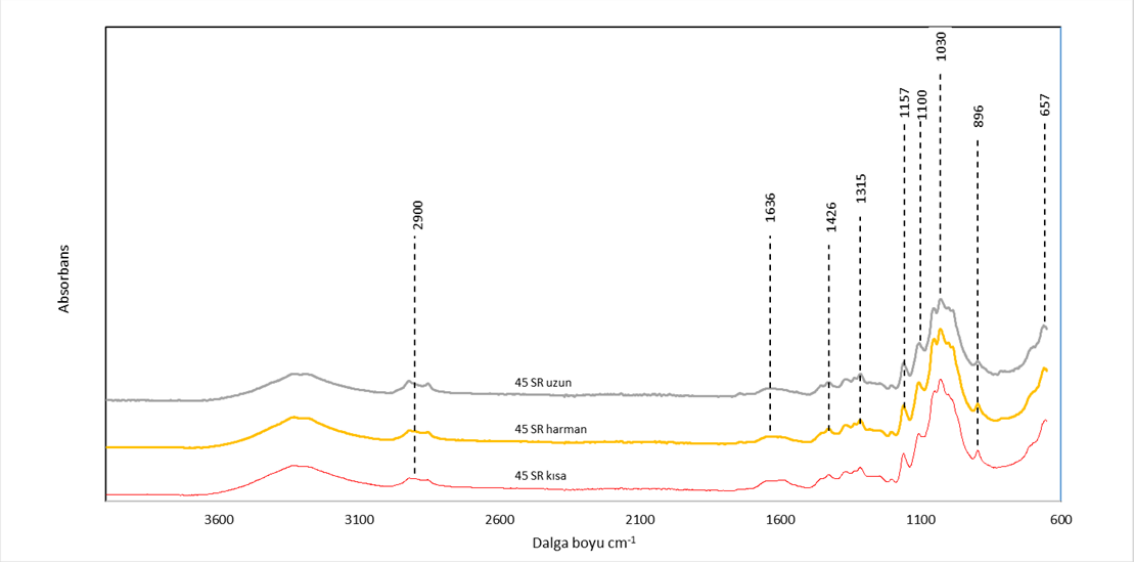
Tablo 4-27 %8 LiCl + DMAc çözeltisi ile işlem sonrası Bazı Optik Özellikleri

SR°	Süre	Lif Türü	ISO Parlaklık %	CIE Floresan Etki C/2°	CIE Beyazlık C/2°	Sarılık D65/10°	Opaklık D65/10°
45	60	Kısa	42,19	-0,06	0,00	24,03	38,46
	120	Harman	37,45	-0,25	0,00	33,32	40,94
		Uzun	64,16	0,10	34,87	15,04	81,10
55	60	Kısa	46,01	-0,04	0,00	27,95	46,24
		Harman	36,79	-0,08	0,00	23,81	46,48
		Uzun	52,48	-0,08	9,50	20,50	48,74

4.1.1.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR Analizi)

Yapılan FTIR analizi sonuçları Şekil 4-47, 4-48, 4-49, 4-50, 4-51 ve 4-52'de verilmiştir. Şekil 4-47 ve Şekil 4-48'de gösterilen 45 SR° ve 55 SR° kontrol grubu örneklerinin FT-IR spektrumu incelendiğinde Şekil 4-47'deki 657 cm^{-1} piki düzlem dışı C-OH eğilme titreşimine bağlanabilir (Engin ve diğ., 2021, Oh ve diğ., 2005). 896 cm^{-1} piki monosakkaritlerin, selülozda amorf bölgeleri (Engin ve diğ., 2021, Oh ve diğ., 2005) ve 1100 cm^{-1} piki de glikozidik halka gerilme titreşimini gösterir (Huber ve diğ., 2016) yani örnekte selüloz varlığına işaret etmektedir. 1157 cm^{-1} piki β-glikozidik bağlardaki C-O-C gerilme titreşimini göstermektedir (Huber ve diğ., 2016). 1315 cm^{-1} piki ise aromatik halkaların C-O gruplarının görüldüğü piktir.

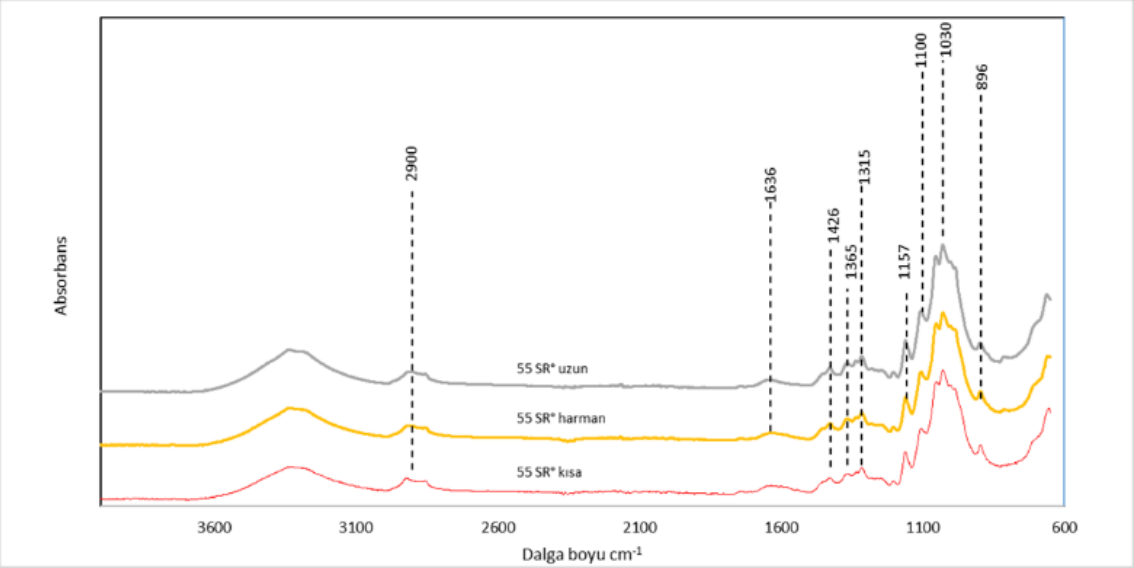
Kontrol grubu örnekleri herhangi bir kimyasal işlem uygulanmadığından yapılarında bozulmadan kalan selüloz bileşenleri hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 4-47 45 SR° grubu numuneleri için dalga boylarındaki FTIR absorbans ve pik değerleri

Şekil 4-48'de bulunan 1375 cm^{-1} piki aynı 1430 cm^{-1} piki gibi selülozda kristal yapıya daha duyarlıdır. Burada diğer gruplarda olmayan 1365 cm^{-1} piki görülmektedir. 1426 (1430) cm^{-1}

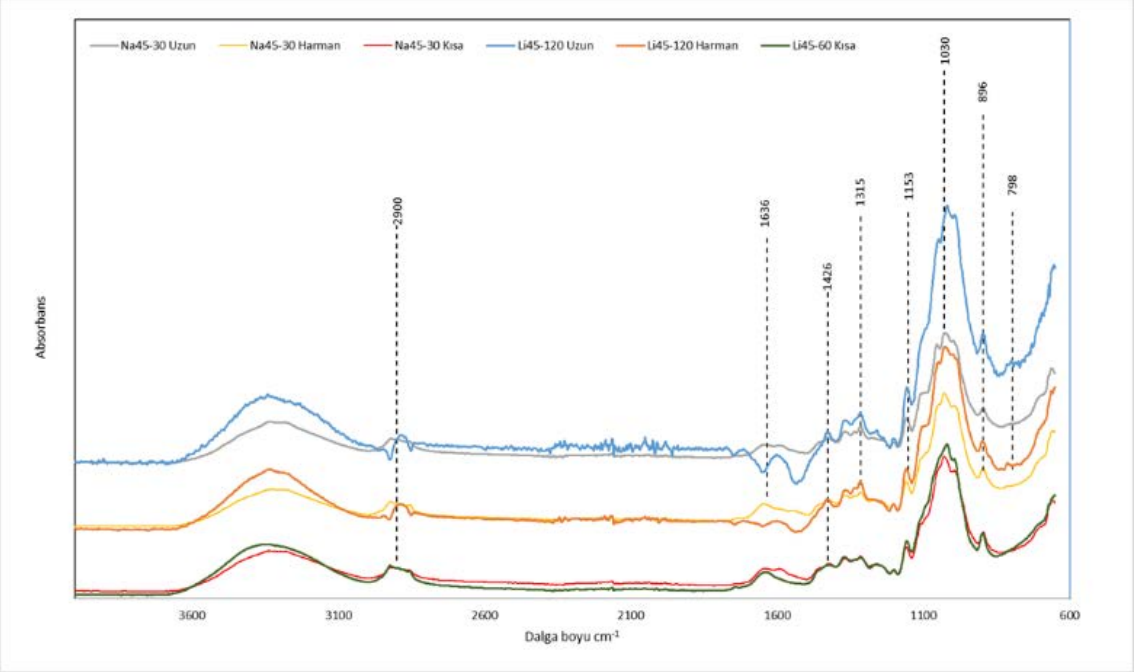
piki H-C-H ve O-C-H düzlem içi eğilme titreşimleridir. Bu bölge kristal yapıyı temsil eder. FT-IR, selülozun hem kovalent hem de kovalent olmayan etkileşimlerinin hızlı ve ekstra bir işlem gerektirmeyen miktar ölçümünü gerçekleştirebilir. Malzemenin "kristallik indisi" olarak ifade edilen kristallik ölçümünü mümkün kılar (Kruer-Zerhusen ve diğ., 2018). 1430 cm^{-1} ile 896 cm^{-1} pikleri selülozun parmak izi bölgesidir. Sp^3 tekli bağ titreşim modundan gelen sinyalleri içerir. Bu piklerin oranlanması selülozun kristallik indisi (kristal yapısının miktarı) için fikir verir. Kristallik indisi, kristalite ile ilgili olan bir pikin, spektrumda kristalite göstermeyen bir pike oranıdır (Kruer-Zerhusen ve diğ., 2018). Kristallik oranının değerlendirilmesi için TKİ olarak adlandırılan ve 1372 cm^{-1} ile 2900 cm-1 piklerinin oranlanması ile bulunan bir yöntem Nelson ve O'Connor tarafından önerilmiştir (Nelson ve O'Connor, 1964). 900 cm^{-1} ve 1430 cm^{-1} civarı dalga boylarındaki absorbans yoğunluğu, selülozun kristal miktarına, selülozun amorf yapısına kıyasla daha hassastır (Oh ve diğ., 2005). 1420-1430 cm^{-1} aralığı ile 896-897 cm^{-1} aralığı bir örnekte polisakkasarit varlığını işaret eder. 1636 cm^{-1} piki (1635 cm^{-1} ila 1638 cm^{-1} aralığı) adsorbe edilmiş suyun OH bükülmesidir. 2900 cm^{-1} piki C-H gerilmesini gösterir (Kruer-Zerhusen ve diğ., 2018). Kristal ve amorf bölgelerin durumuna daha duyarlıdır (diğer duyarlı pikler: 900 cm^{-1} / 1375 cm^{-1} / 1430 cm^{-1} / 2995 cm^{-1} / 4000 cm^{-1}).



Şekil 4-48 55 SR° grubu numuneleri için dalga boylarındaki absorbans ve pik değerleri

Şekil 4-49'da dövme derecesi 45 SR° olan, %7 NaOH+%12 Üre çözeltisi ile 30 dakikalık işleme tabi tutulmuş numuneler ile, %8 LiCl+DMAc çözeltisi ile 60 dakikalık işleme tabi tutulmuş numuneler bir arada verilmiştir. Burada, 798 cm^{-1} civarı görülen pik ibreli türe has olup Na45-30 ve Li45 Uzun gruplarında görülmüştür. Her grupta görülen 896 cm^{-1} piki

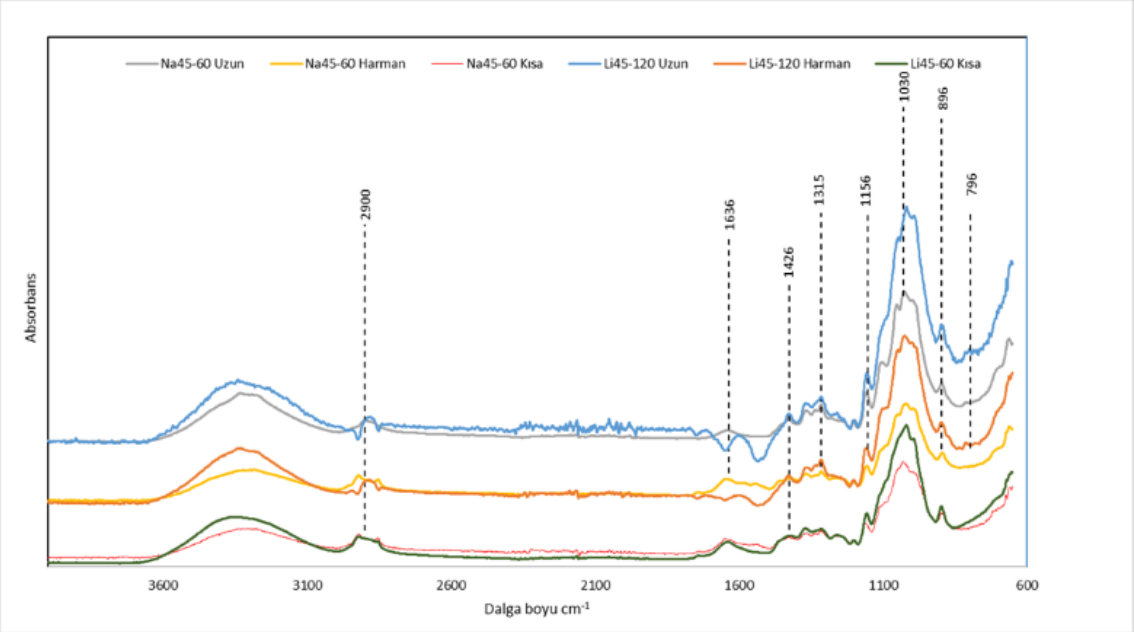
monosakkaritler arası glikozidik bağların varlığını göstermektedir ve amorf yapının bozulmadığına işarettir. Birincil ve ikincil alkolik grupların C-OH bağındaki gerilme titreşimlerini gösteren 1030 cm^{-1} civarı görünen piki ile örneklerde selüloz varlığına görülmektedir. İşlem sonrası Na45-30 Uzun grubu pikinde artış ve Li45 Kısa grubu pikinde azalış görülmektedir (Deney aşamasında, kısa liften üretilen örnekler LiCl+DMAc uygulamasına 120 dakika dayanamamıştır, aşırı jelleşme, parçalanma ve lif kaybı meydana gelmiştir. Bu yüzden süre 60 dakika ile sınırlandırılmıştır). 1153 cm^{-1} β-glikozidik bağdaki C-O-C gerilme titreşiminin, 1315 cm^{-1} piki aromatik halkaların C-O gruplarının görüldüğü piktir. Kristal yapıyı temsil eden 1426 cm^{-1} piki (H-C-H ve O-C-H d. İçi eğilme titreşimleri) her grupta görülmektedir. 1420-30 cm^{-1} aralığı 896-897 cm^{-1} aralığı örnekte polisakkasarit varlığını işaret eder. 1636 cm^{-1} piki (1635-1638 cm^{-1}) adsorbe edilmiş suyun OH bükülmesini temsil eder ve Li45120-uzun grubunda bu pikte bir artış olmuştur. C-H gerilmesini gösteren 2900 cm^{-1} piki her örnekte benzer sonucu göstermiştir. 3350 cm^{-1} piki Selüloz I yapısının β-glikozidik bağına bitişik 3OH-O5 arasındaki H bağı titreşimlerinden kaynaklanır.



Şekil 4-49 45 SR°'de NaOH+Üre grubu 30 dakika bekletilen numuneler ve LiCl+DMAc grubu uzun ve harman lif örnekleri 120 dakika ve kısa lif örnekleri 60 dakika bekletilen numuneler için dalga boylarındaki absorbans ve pik değerleri

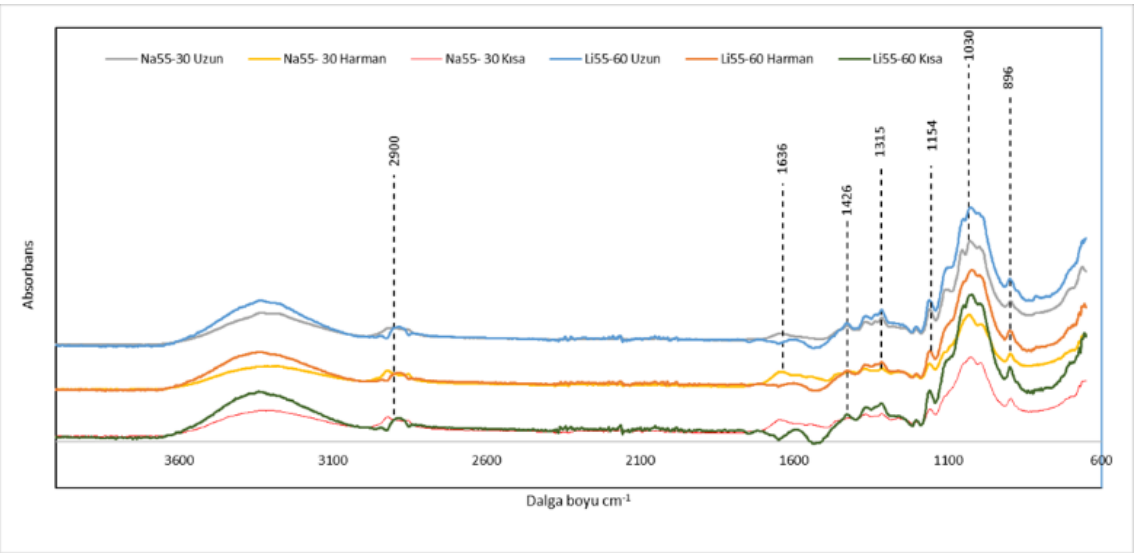
Şekil 4-50 ile dövme derecesi yine 45 SR° olan %7 NaOH+ %12 Üre grubunun 60 dakika işlem görmüş numuneler ve %8 LiCl+DMAc grubunun 120 dakika işlem görmüş numuneler kıyaslanmıştır. Birincil ve ikincil alkolik grupların C-OH germe titreşimlerini gösteren 1030

cm^{-1} civarı görünen piki ile örneklerde selüloz varlığına görülmektedir. Na45-60 Uzun grubunun pikinde artış olmuştur. 1153 cm^{-1} β-glikozidik bağdaki C-O-C gerilme titreşimi 1156 cm^{-1} pikine doğru hafif bir kayma yaşamıştır. 1371 cm^{-1} dolaylarında görülen pik aslında 1375 cm^{-1} de görülen ve 1430 cm^{-1} bandı ile aynı bilgileri veren piktir. Na45-60 Harman grubunda görülmüştür. 1636 cm^{-1} piki ile adsorbe edilmiş suyun OH bükülmesini ifade etmektedir ve LiCl+DMAc uygulaması yapılan örneklerde bu pikte artış olmuştur. 796 cm^{-1} civarı görülen pik, ibreli örneklere has olup Na45-60 ve Li45-120 Uzun gruplarında görülmüştür.



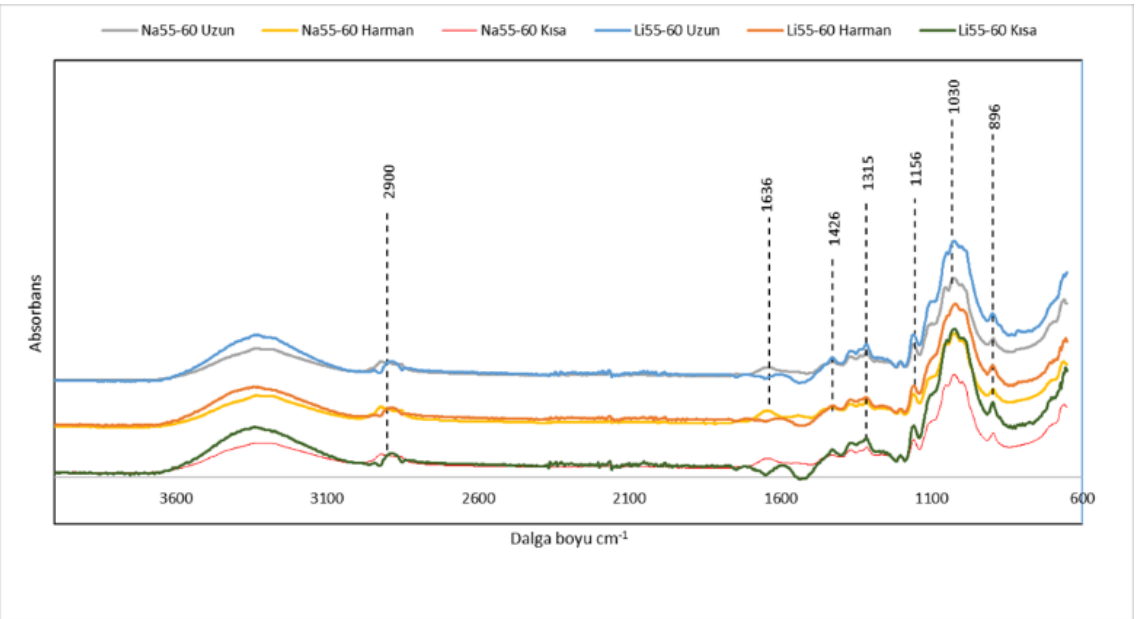
Şekil 4-50 45 SR°'de NaOH+Üre grubu 60 dakika bekletilen numuneler ve LiCl+DMAc grubu uzun ve harman lif örnekleri 120 ve kısa lif örnekleri 60 dakika bekletilen numuneler için dalga boylarındaki absorbans ve pik değerleri

Şekil 4-51'de dövme derecesi 55 SR° olan, %7 NaOH+%12 Üre kimyasal maddesi ile 30 dakikalık işleme tabi tutulmuş numunelerle, %8 LiCl+DMAc kimyasal maddesi ile 60 dakikalık işleme tabi tutulmuş numuneler bir arada verilmiştir. Önceki örneklerle kıyaslandığında belirgin bir farklılık görülmemektedir. Burada da Na55-30 Uzun grubunun 1030 cm^{-1} pikinde artış görülmüştür.



Şekil 4-51 55 SR°'de NaOH+Üre grubu 30 dakika bekletilen numuneler ve LiCl+DMAc grubu 60 dakika bekletilen numuneler için dalga boylarındaki absorbans ve pik değerleri

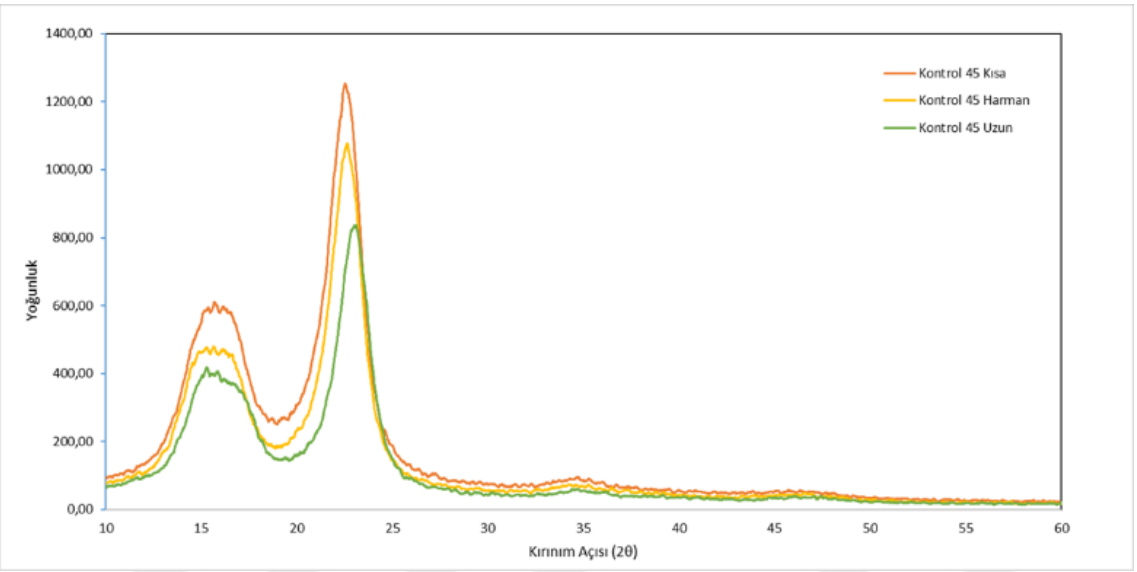
Şekil 4-52'de ise dövme derecesi 55 SR° olan, %7 NaOH+%12 Üre kimyasal maddesi ile 60 dakikalık işleme tabi tutulmuş numunelerle, %8 LiCl+DMAc kimyasal maddesi ile 120 dakikalık işleme tabi tutulmuş numuneler incelenmiştir. Önceki örneklerle kıyaslandığında belirgin bir farklılık görülmemektedir. Na55-60 Uzun grubunun 1111 ve 1030 cm^{-1} piklerinde artış görülmüştür.



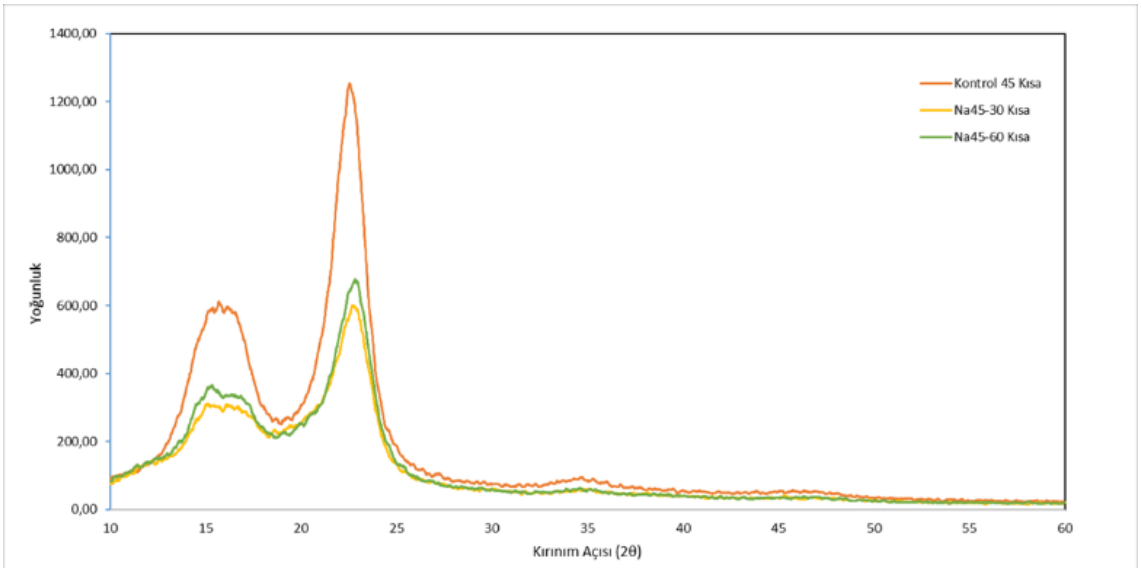
Şekil 4-52 55 SR° 60 dakika NaOH+Üre işlem gören numuneleri ve 120 dakika LiCl+DMAc işlem gören numuneleri için FT-IR spektrumu

4.2.4.2. X Işını Kırınımı Spektrometresi (XRD Analizi)

Numunelere ilişkin XRD analizi sonuçları sırasıyla verilmiştir (Şekil 4-53, 4-54, 4-55 ve 4-56). Şekil 4-53'de 45 SR°'de dövülen kısa, harman ve uzun liflerden üretilen numunelerin kıyaslaması görülmektedir. 2θ değerleri sırasıyla 18,98° ve 22,45°, 18,84° ve 22,62°, 19,50° ve 22,92° şeklindedir.

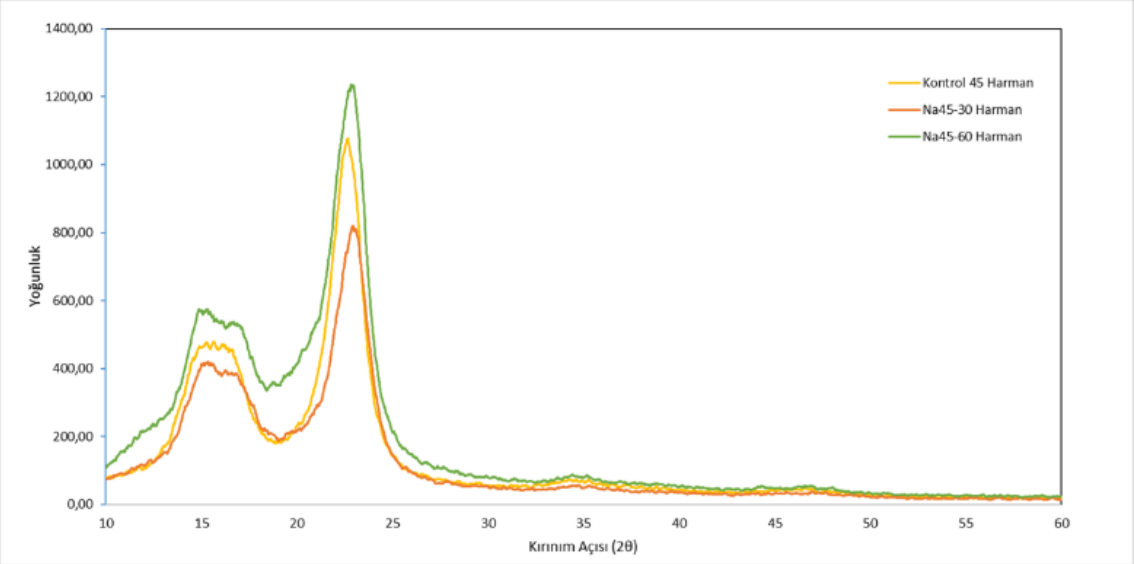


Şekil 4-53 45 SR° Kontrol Grubu Kısa, Harman ve Uzun liflerden üretilen numunelerin XRD Analizi



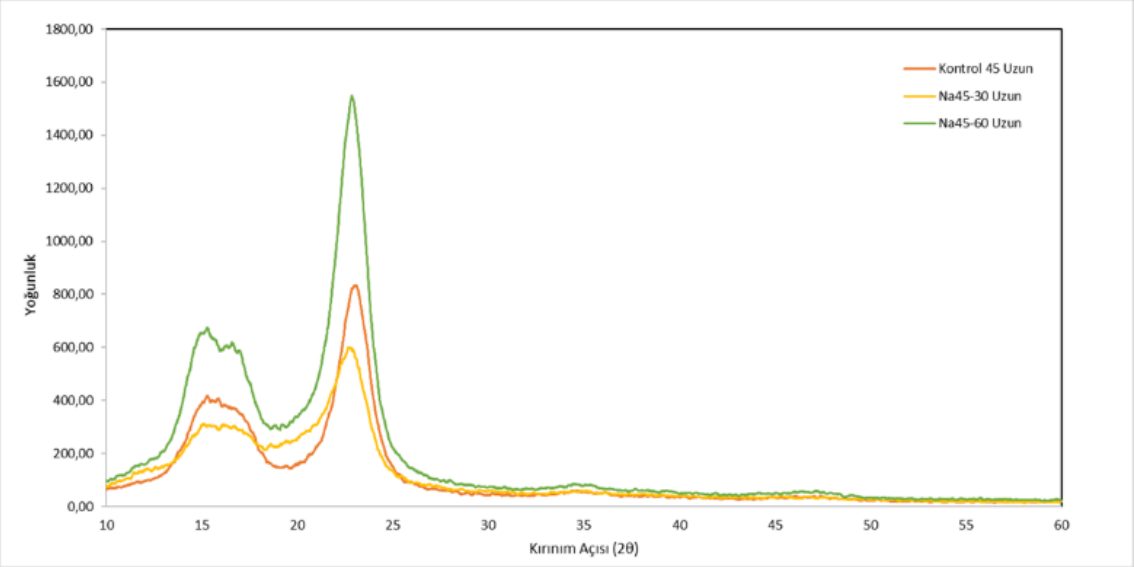
Şekil 4-54 45 SR° %7 NaOH + %12 Üre Grubu Kısa liflerden üretilen numunelerin kıyaslanması

Şekil 4-54'de kısa liften üretilen örneklerin kıyaslaması görülmektedir. Na30 grubu kristal bölge pik değerleri 18,37° ve 22,69°, Na60 grubu pik değerleri ise 18,72° ve 22,84° şeklindedir.



Şekil 4-55 45 SR° %7 NaOH + %12 Üre Grubu Harman liflerden üretilen numunelerin kıyaslanması

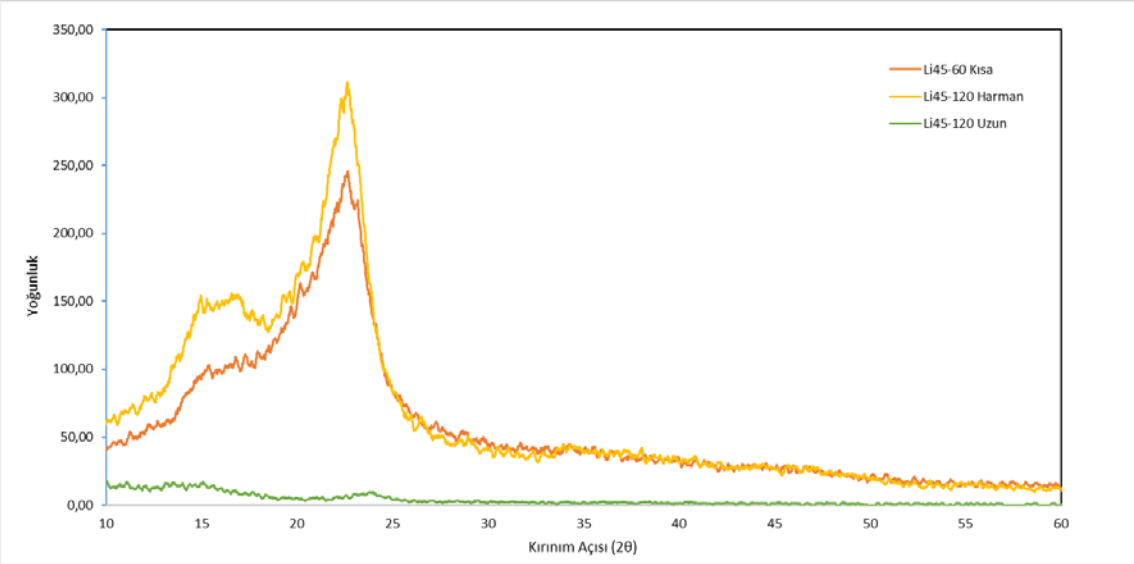
Şekil 4-55'de harman gruplarının kıyaslaması görülmektedir. Kristal bölge pik değerleri Na30 grubu için 18,03° ve 22,89°, Na60 grubu için 18,43° ve 22,82° şeklindedir.



Şekil 4-56 45 SR° %7 NaOH + %12 Üre Grubu Uzun liflerden üretilen numunelerin kıyaslanması

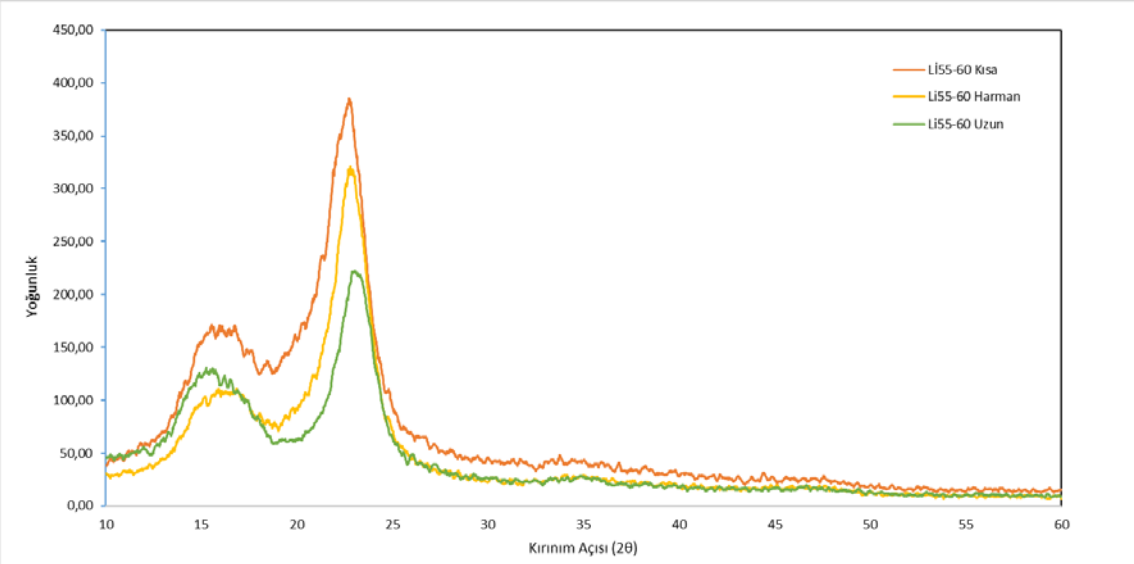
Şekil 4-56'da uzun liften üretilen örneklerin kıyaslaması görülmektedir; Na30 grubu için 18,52° ve 22,54°, Na60 grubu için 19,10° ve 22,86° şeklindedir.

Dövme derecesi 45 ve 55 SR° olan, %8 LiCl+DMAc çözeltisi ile işlenmiş örneklerin kıyaslaması Şekil 4-57 ve 4-58'de gösterilmiştir. Li4560 Kısa grubu için maksimum pik değerleri sırası ile 22,6° ve 17,8°, Li45120 Harman grubu için 22,7° ve 18,6°, Li45120 Uzun grubu için ise kristalite azalışı yoğunluğu nedeni ile net bir belirleme yapmak mümkün olmamıştır.



Şekil 4-57 45 SR° %8 LiCl + DMAc ile işlem gören kısa, harman ve uzun liften üretilen numunelerin kıyaslanması

Li5560 Kısa grubu için maksimum pik değerleri sırası ile 22,7° ve 18,6°, Li5560 Harman grubu için 22,7° ve 19°, Li5560 Uzun grubu için ise 23° ve 18,7° şeklindedir.



Şekil 4-58 55 SR° %8 LiCl + DMAc ile işlem gören kısa, harman ve uzun liften üretilen numunelerin kıyaslanması

5. TARTIŞMA

"Kısa ve Uzun Liflerin Tümü Selüloz Olan Kompozit Malzemenin Termo-Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi" adlı tez çalışmasında, literatürde tümü selüloz kompozit malzeme üretim yöntemi olarak belirtilen iki ayrı yöntem değerlendirilerek kâğıt tabanlı ürün elde edilmesi çalışmasıdır. Bu yöntemlerden birincisi selülozik liflerin takviye olarak kullanılması ve ayrıca çözünen selülozun matris olarak ilave edilmesine dayanmaktadır ve tezin ilk bölümünde buna yönelik çalışmalar yürütülmüştür. İkinci yöntem ise oluşturulan lif keçesi (kâğıt) kısmi olarak farklı kimyasal maddeler ile çözünerek lifin kendisinden matris oluşturmasına dayanmıştır. Her iki işlem sonunda malzemede meydana gelen değişiklikleri daha iyi anlayabilmek için temel, fiziksel direnç, kimyasal ve tezin ana konusunu oluşturan termo-mekanik özelikleri araştırılmış ve sebepleri yorumlanmaya çalışılarak gerçekleştirilmiştir.

Birinci Kısım Modifiye Matris Katkısı

Bölüm 4.1'de gösterilen sonuçlar incelendiğinde modifiye edilmiş takviye selülozun ilave edilmesi, yoğunluk ve hacimlilik değerlerinin değişiminde esas olarak dövme derecesinin beklenen etkisini değiştirmediğini ortaya koymuştur. Bunun belki başlıca nedeni ilave edilen modifiye malzemenin oranının nispeten düşük olması gösterilebilir.

%1 NaOH+Üre, %3 NaOH+Üre, TEMPO modifiyeli selüloz grubu örneklerinde dövülmemiş örneklerde kalınlık en yüksek değerde iken, beklendiği gibi dövme kademesi arttıkça liflerin esnek hale gelmesinden dolayı kâğıt kalınlıklarının azaldığı tespit edilmiştir. Yalnızca %3 TEMPO Modifiyeli Nanoselüloz ilaveli grup farklılık göstermiştir, ki bu da modifikasyon sonrası liflerin esnekliğini kaybettiğinin bir göstergesidir.

Patlama direnci verileri incelendiğinde hiç dövülmemiş hamur gruplarından %3 oranında TEMPO modifiyeli Nanoselüloz ilaveli grupta %22,40 gibi bir artış ile en yüksek değer elde edilmiştir. Dövme derecesine bağlı artışta maksimum direnç değerlerine 6000 dev./dk. dövülen örneklerde ulaşılırken TEMPO modifiyeli hamur grubunda azalma olmuştur ve bu azalma dövme ile daha da artmıştır. Esnekliğin azalması ve liflerde meydana gelen bozunma bu direnç

düşüşlerin sebebi olarak görülebilir. Direnç açısından modifiye lif ilavesi irdelendiğinde dövülmemiş örneklerde daha etkili olduğu görülmektedir.

Örneklerin yırtılma direnci verileri incelendiğinde dövmenin fazla olmasının direnci düşürücü etkisi olduğu görülmüştür. Yalnızca dövme işlemi uygulanmamış TEMPO modifiyeli selüloz hamurundan üretilen örneklerde %63,61'lik bir artış görülmüştür.

Çekme direnci verileri incelendiğinde en yüksek yüzde artış %20,02 ile dövme işlemi uygulanmamış %3 TEMPO modifiyeli Nanoselüloz ilaveli grupta görülmüştür. Ancak dövme ile çekme direnci değerlerinde azalma olmuştur. Bu, liflerin dövülmesinin önemini göstermektedir, burada ilave edilen malzemenin, lifler arası bağları kuvvetlendirici bir etkisi olmamış, engellemiştir. Sonuçta sadece dövülmemiş hamurlardaki sınırlı iyileşmenin dışında modifiye hamur ilavesi çekme direncine negatif etki yapmıştır.

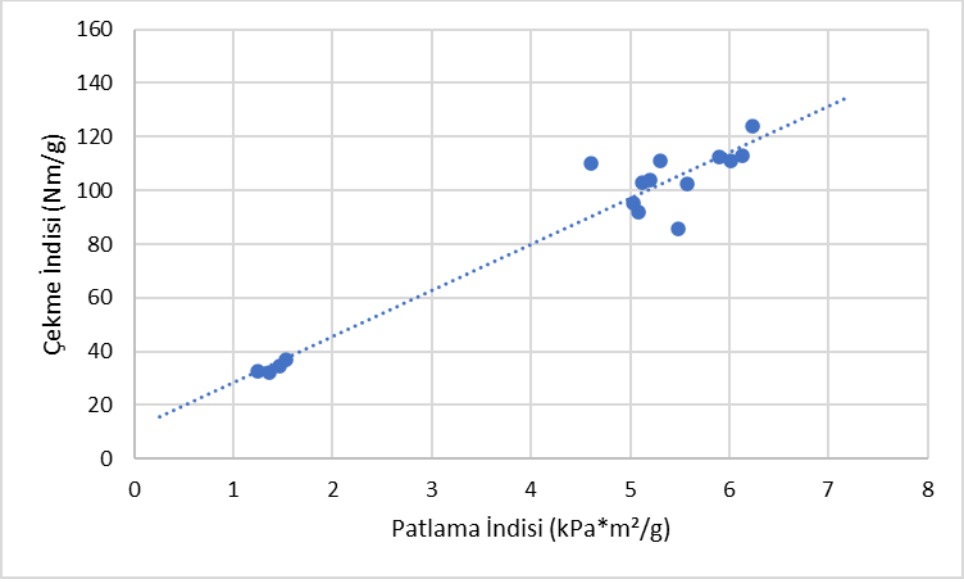
%3 Nanoselüloz katkılı örneklerin sonuçları incelendiğinde, mekanik ve termomekanik özelliklerinde iyileşme görülmüştür. Yapılan bir araştırmada nanoselülozun kâğıt yoğunluğunu ve bağ yapmış liflerinin alanını arttırdığı belirtilmiştir (Brodin vd., 2014). Yine bir başka çalışmada %10 oranında nanoselüloz eklenen kraft hamuru kağıtlarının çekme indisinde %25 iyileşme tespit edilmiştir (Madali vd., 2011). Mevcut çalışmada, literatürde nanoselülozun yüksek direnç özellikleri hakkında yapılan çalışmalarla benzer sonuçlar elde edilmiştir (Isogai ve diğ., 2011, Gindl-Altmutter ve diğ., 2012b).

TEMPO oksidasyonu uygulanan örneklerde mekanik, termomekanik özelliklerde düşüşler meydana gelmiştir. Bu işlem lifleri şişirerek liflerin mekanik etki ile bozulup hücre duvarının incelmesine neden olur. TEMPO modifiyeli selülozda fibrilasyonu kolaylaştıran ana mekanizma, fibrillere yüklenen negatif yüktür (Lenavic vd., 2021). Bununa birlikte TEMPO, selüloz lifi yüzeyindeki birincil alkolik gruplarını hafif alkalik şartlarda karboksil gruplarına dönüşmesi ve karboksil içeriğinin artması ile mekanik özelliklerde düşüşe neden olmaktadır (Lenavic vd., 2021).

Termomekanik özelliklerin gelişimi büyük ölçüde malzemenin mekanik özelliklerine bağlı olduğundan TEMPO modifiyeli örneklerde elde edilen TMA sonuçları mekanik direnç test sonuçları gibi düşüktür.

Tablo 5-1 Farklı dövme kademeleri ve kimyasal işlem uygulanarak elde edilen numunelerin işlem sonrasında indis değerlerindeki % artış/azalış oranları

Örnek	Devir	Patlama İndisi değişimi (%)	Yırtılma İndisi değişimi (%)	Çekme İndisi değişimi (%)
Kontrol	0	-	-	-
%1 NaOH+Üre	0	17,42	5,62	5,62
%3 NaOH+Üre	0	8,38	-1,64	-1,64
TEMPO	0	-9,43	63,62	63,62
TEMPO Modifiyeli Nanoselüloz %3	0	22,14	13,35	13,35
Kontrol	4000	-	-	-
%1 NaOH+Üre	4000	1,33	-3,72	-3,72
%3 NaOH+Üre	4000	-8,57	7,87	7,87
TEMPO	4000	-74,54	-25,73	-25,73
TEMPO Modifiyeli Nanoselüloz %3	4000	9,14	-10,11	-10,11
Kontrol	6000	-	-	-
%1 NaOH+Üre	6000	17,81	8,60	8,60
%3 NaOH+Üre	6000	1,78	6,91	6,91
TEMPO	6000	-76,15	-22,62	-22,62
TEMPO Modifiyeli Nanoselüloz %3	6000	13,37	8,24	8,24
Kontrol	8000	-	-	-
%1 NaOH+Üre	8000	11,88	20,98	20,98
%3 NaOH+Üre	8000	-7,99	7,61	7,61
TEMPO	8000	-73,13	-32,46	-32,46
TEMPO Modifiyeli Nanoselüloz %3	8000	7,98	8,19	8,19



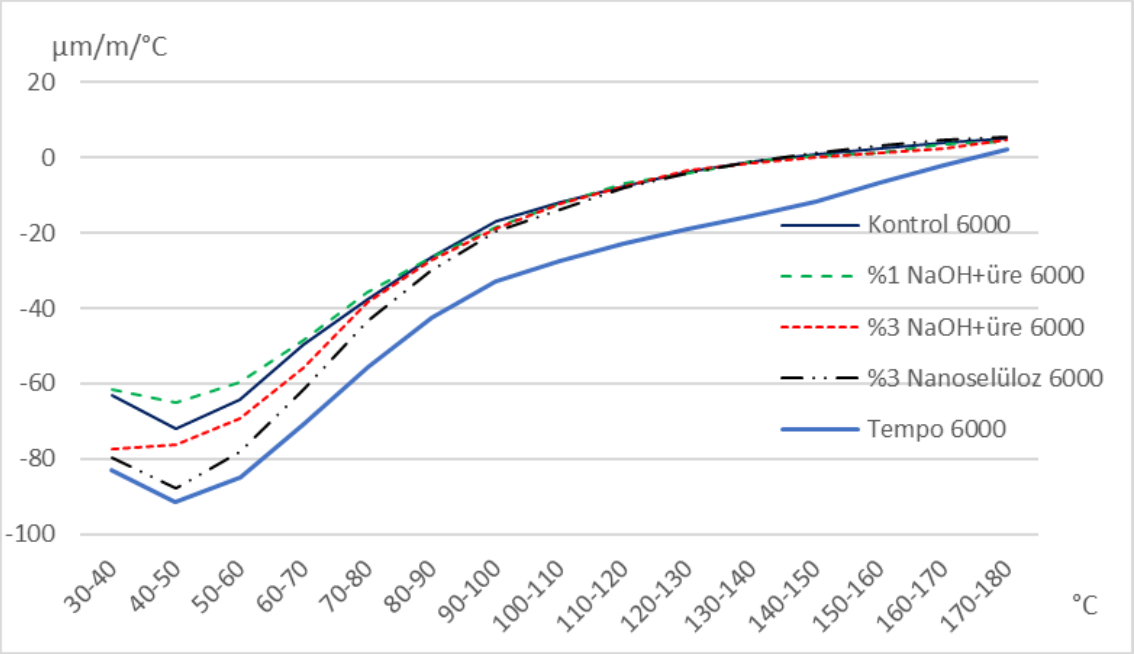
Şekil 5-1 Tüm grupların patlama ve çekme indisleri arasındaki ilişki

Şekil 5-1'de hiç dövülmemiş ve 4000, 6000 ve 8000 devirlerde dövülmüş liflerden üretilen numunelerin işlem sonrası ölçülen patlama ve çekme indisi değerleri arasındaki ilişkinin

araştırıldığı grafikler görülmektedir. Kontrol grubu örnekleri hariç işlem görmüş tüm örneklerde indisler arası doğrusal bir artış ve ilişki olduğu görülmektedir.

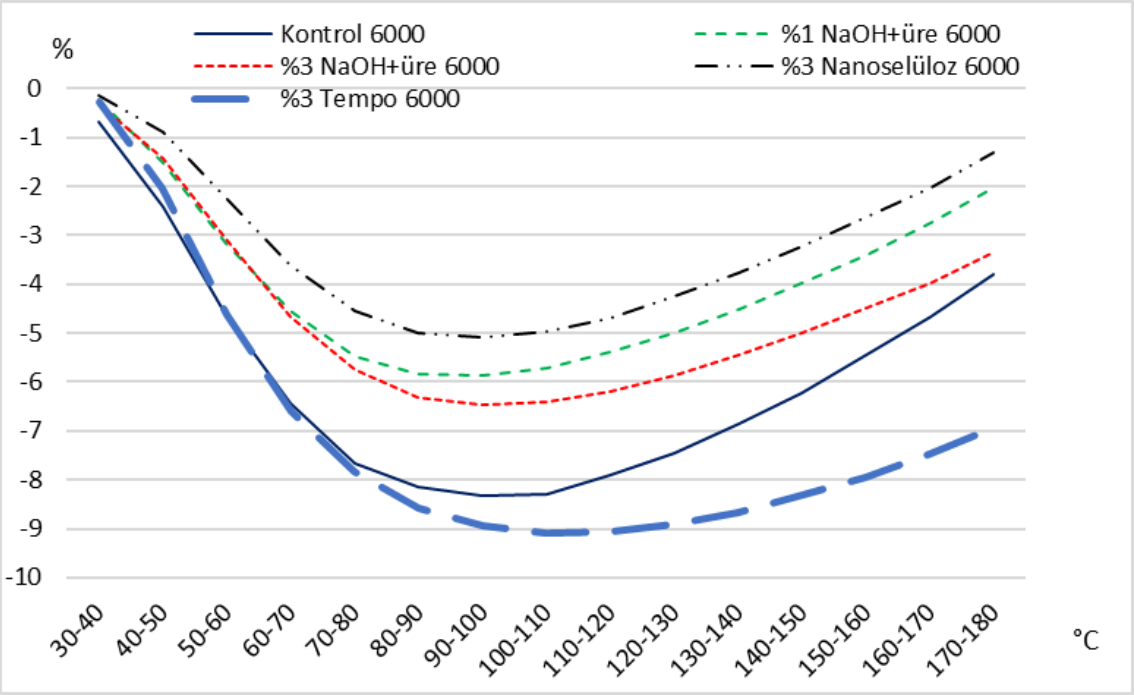
Termo-mekanik Analiz Sonuçları

Çalışmanın ilk kısmında 45 SR°'ye karşılık gelen 6000 dev./dk. dövülmüş lif ile üretilen tüm gruplar için sıcaklık aralıklarında boyutsal değişim katsayılarının kıyaslandığı grafik Şekil 5-2'de görülmektedir. Diğer tüm gruplar birbirine yakın değişim gösterirken maksimum boyutsal değişimin TEMPO grubunda gerçekleştiği görülmektedir.



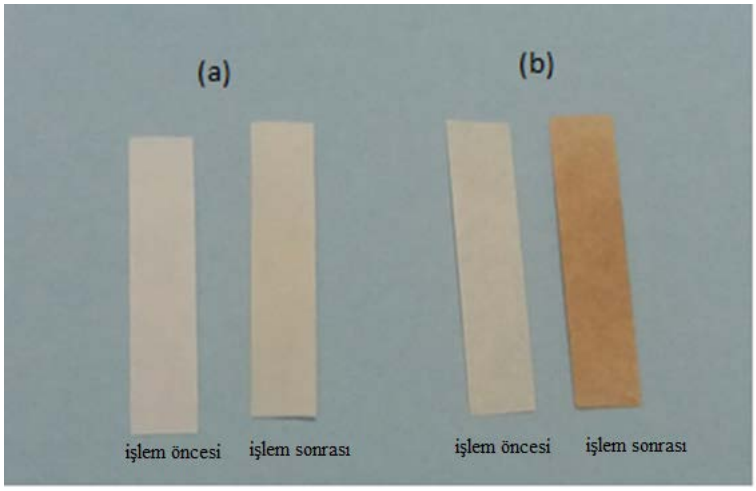
Şekil 5-2 Tüm gruplar için 6000 dev./dk. Dövülerek (45SR°) üretilen kâğıtların sıcaklık aralıklarında boyutsal değişim katsayısı değerleri

Şekil 5-3'de 45 SR°'ye denk gelen dövme gruplarından bir şekil oluşturulduğunda, TEMPO katkılı numunelerin 110-120 °C'lerde yaklaşık %-10 oranında boyutsal değişim gösterdiği görülmüştür. %3 nanoselüloz katkılı numuneler en düşük boyutsal değişimi göstermiş olup 90-100 °C'lerde maksimum %-5 oranında bir değişim sergilemiştir. Bu durumda en fazla nanoselülozun etkili olduğu görülmektedir, daha sonra %1 NaOH+Üre ve %3 NaOH+Üre katkılı gruplarının, son olarak da kontrol grubunun geldiği ve TEMPO uygulamasının ise negatif etkisi olduğu görülmektedir.



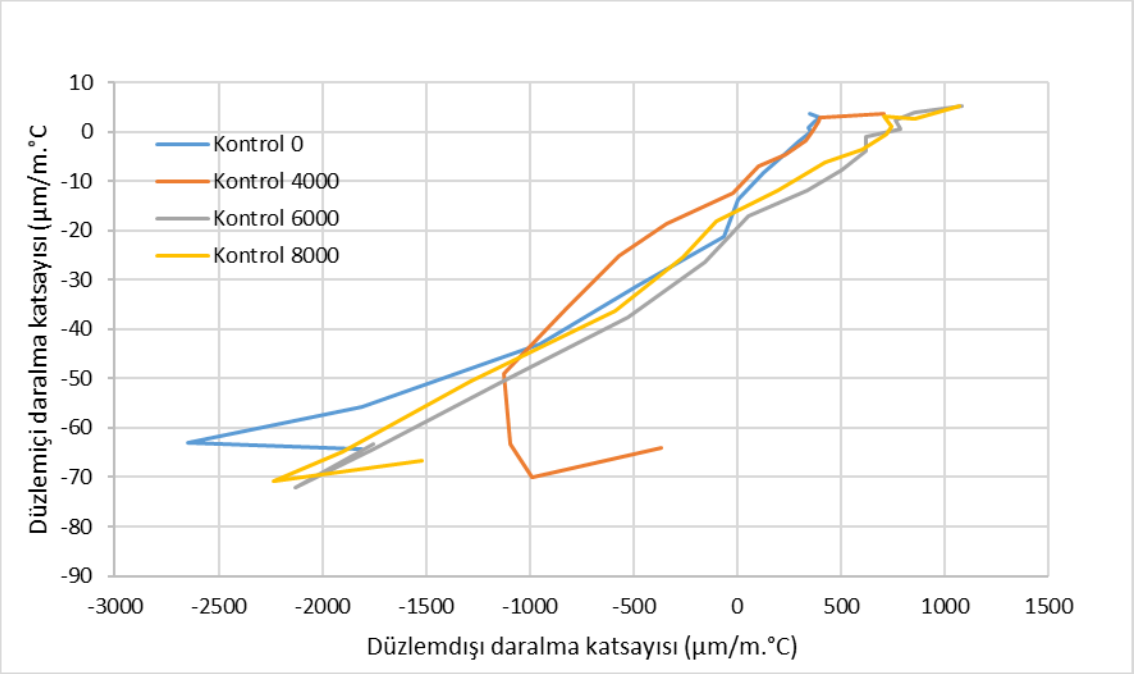
Şekil 5-3 Tüm gruplar için 6000 dev./dk. Dövülerek (45SR°) üretilen kâğıtların sıcaklık aralıklarında hacimsel değişim durumu

Şekil 5-4'de TMA işlemi öncesi/sonrası kontrol grubu örnekleri ile TEMPO grubuna ait örneklerin görselleri gösterilmektedir. TEMPO işlemi ile üretilen örneklerde ölçüm sırasında sıcaklık artışına bağlı olarak belirgin bir renk farkı (sararma) meydana gelmiştir.

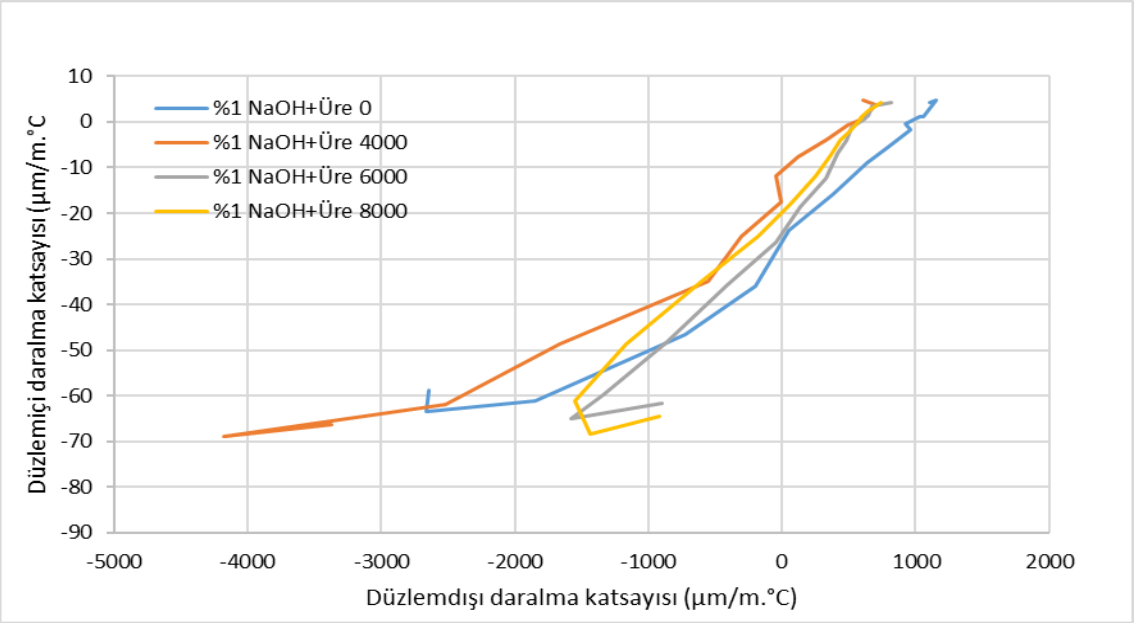


Şekil 5-4 TMA işlemi öncesi ve sonrası numuneler: (a): Kontrol grubu numuneleri, (b): TEMPO grubu numuneleri

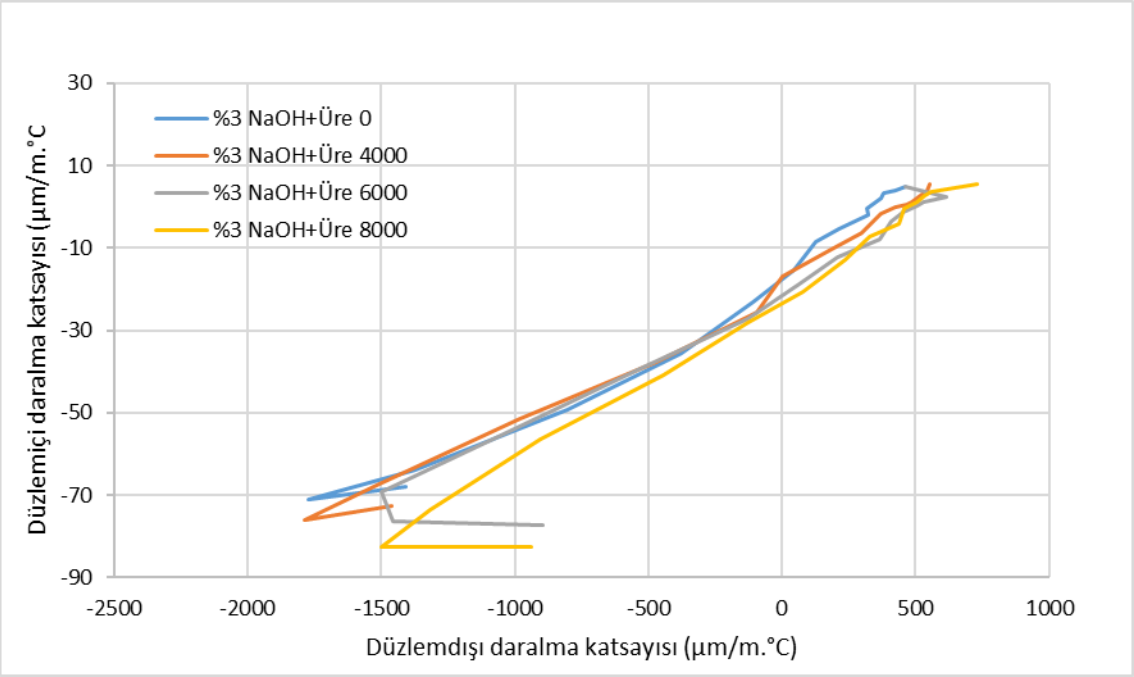
Sıcaklığa bağlı olarak lifte enine ve boyuna değişimlerin eşzamanlı olup olmadığını anlamak için Şekil 5-5, 5-6, 5-7, 5-8 ve 5-9 hazırlanmıştır. Tüm örneklerde görüldüğü üzere daralma katsayısındaki değişim miktarı enine yönde daha fazladır. Bununla birlikte daralmanın önce eninde yönde (düzlem dışı) durduğu ve malzemenin genişlemeye başladığı görülmektedir. Düşük sıcaklıklardaki daralmanın büyük ölçüde selüloz zincirleri arasındaki hidrojen bağı ile bağlı su moleküllerinin uzaklaştırılmasına bağlı olduğu bilinen bir gerçektir.



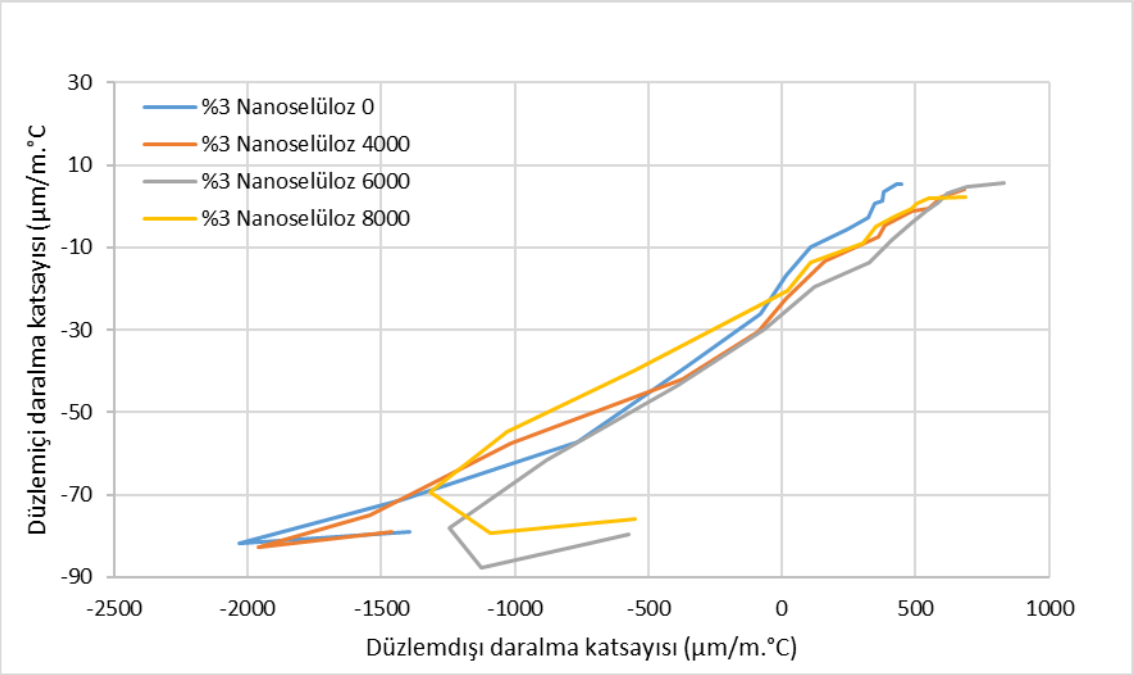
Şekil 5-5 Kontrol Grubu kalınlık ve boyuna yöndeki değişim hızı



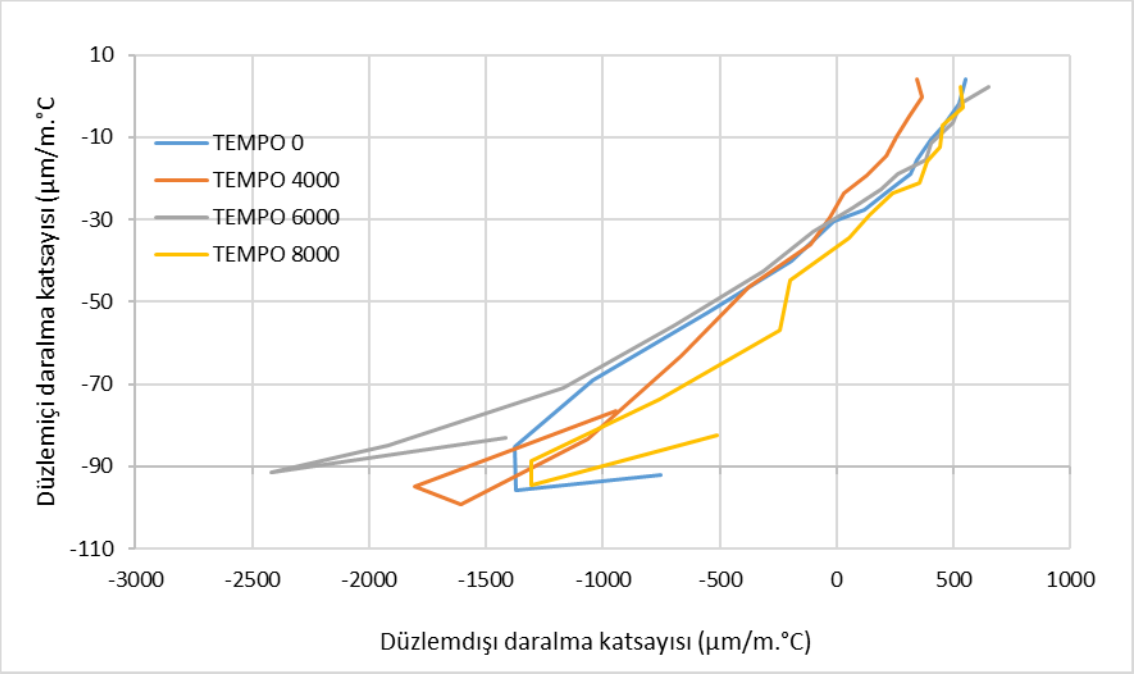
Şekil 5-6 %1 NaOH+Üre Grubu kalınlık ve boyuna yöndeki değişim hızı



Şekil 5-7 %3 NaOH+Üre Grubu kalınlık ve boyuna yöndeki değişim hızı



Şekil 5-8 %3 Nanoselüloz grubu kalınlık ve boyuna yöndeki değişim hızı



Şekil 5-9 TEMPO grubu kalınlık ve boyuna yöndeki değişim hızı

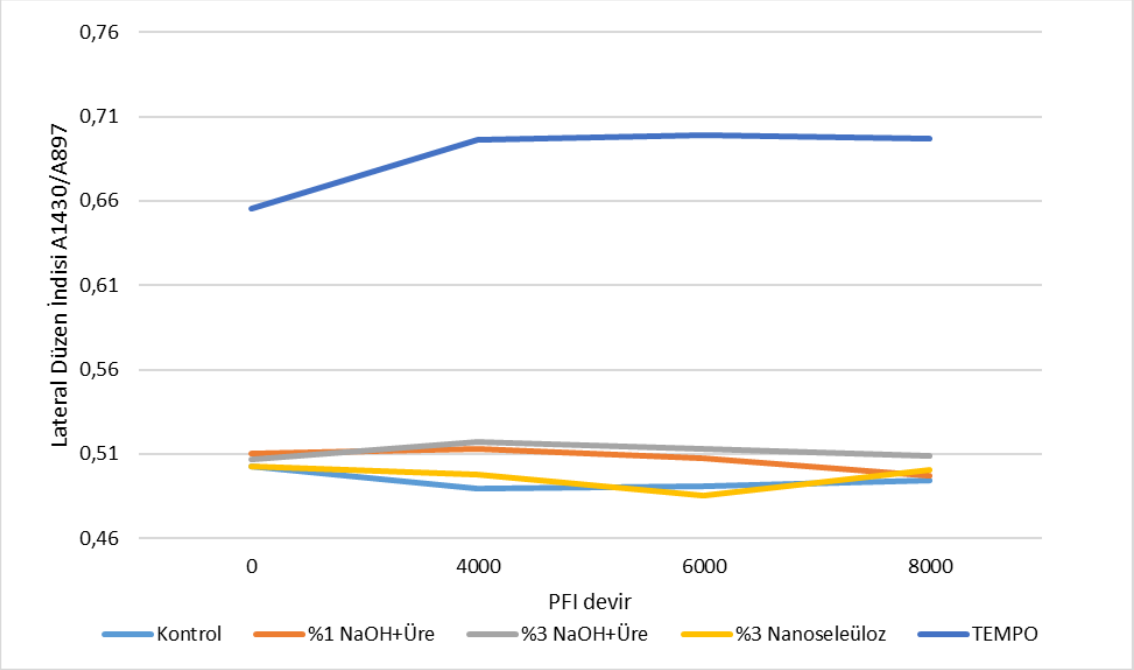
Örneklerde yapılan CIE L*a*b* renk ölçümleri Tablo 4-4'de görüldüğü üzere kontrol grubu dahil olmak üzere tüm gruplarda benzer sonuçlar vermiştir. Tüm gruplarda CIE a* değerleri negatif yönde kaymıştır, Sarı bölgeyi gösteren CIE b* değerleri dövme ile birlikte yükseldiği gözlemlenmiştir. TEMPO grubunda bu değişimler daha da belirgin hale gelmiştir. Renk

değişiminin somut ölçümü olan ΔE renk farkı değerleri Tablo 5-2'de verilmiştir. En yüksek renk farkı değerleri TEMPO grubunda tespit edilmiştir.

Tablo 5-2 Kontrol grubuna kıyasla ΔE değerleri

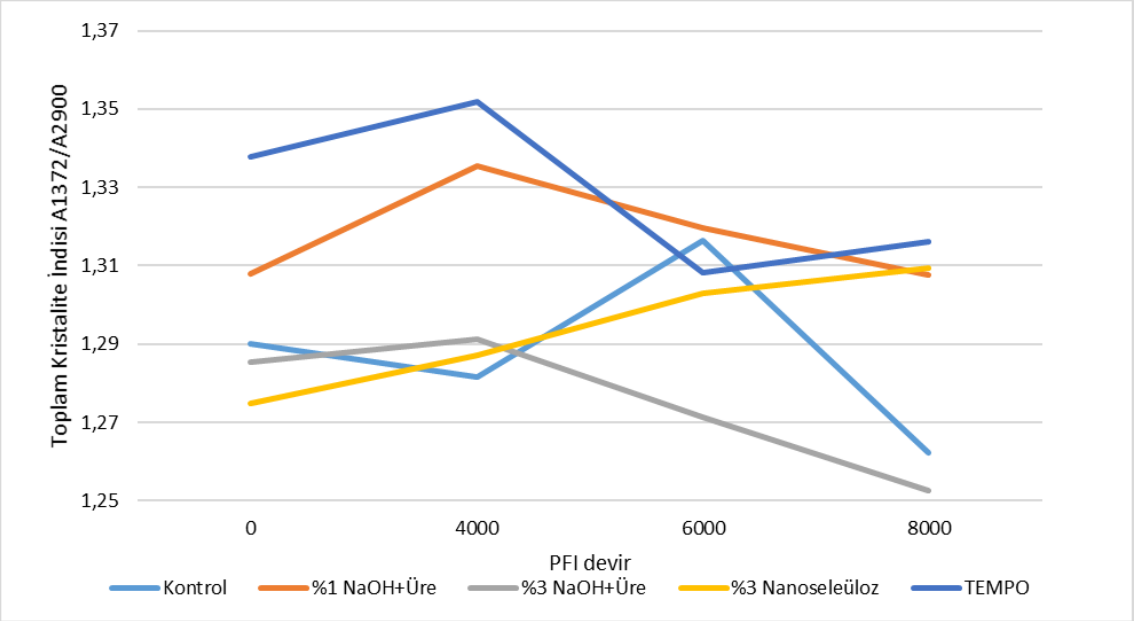
Devir	Kontrol	%1 NaOH	%3 NaOH	%3 Nanoselüloz	TEMPO
0	-	0,11	0,10	0,38	6,71
4000	1,03	0,65	0,42	0,74	8,70
6000	1,33	0,41	0,45	0,26	8,28
8000	1,31	0,51	0,77	0,34	8,75

Şekil 5-10, Şekil 5-11 ve Şekil 5-12 numunelerin kristallik düzeyi hakkında bilgiler içermektedir. TKİ, selülozun kristallik derecesi ile orantılı olup, LDİ ise selülozdaki genel düzen derecesi ile ilişkilidir (Poletto ve diğ., 2012). Şekil 5-10'da LDİ grafiğine bakıldığında düzenli selüloz yapısının dövme ve kimyasal madde işlemi ile azaldığı görülmektedir. Kristalite oranları bakımından TEMPO grubu hariç diğer gruplar nispeten sabit kalan kristallik derecesi ve benzer düzende selüloz yapısına sahiptir. Bu da modifiye lif oranının az olması ile açıklanabilir. TEMPO grubuna ait sonuçlarla bu grupta selüloz kristalitesinin diğer gruplara göre artış gösterdiği sonucuna varılmaktadır. Yani daha yüksek kristalite ve daha düzenli selüloz yapısını gösteren en yüksek LDİ ve TKİ değerlerini göstermiştir.



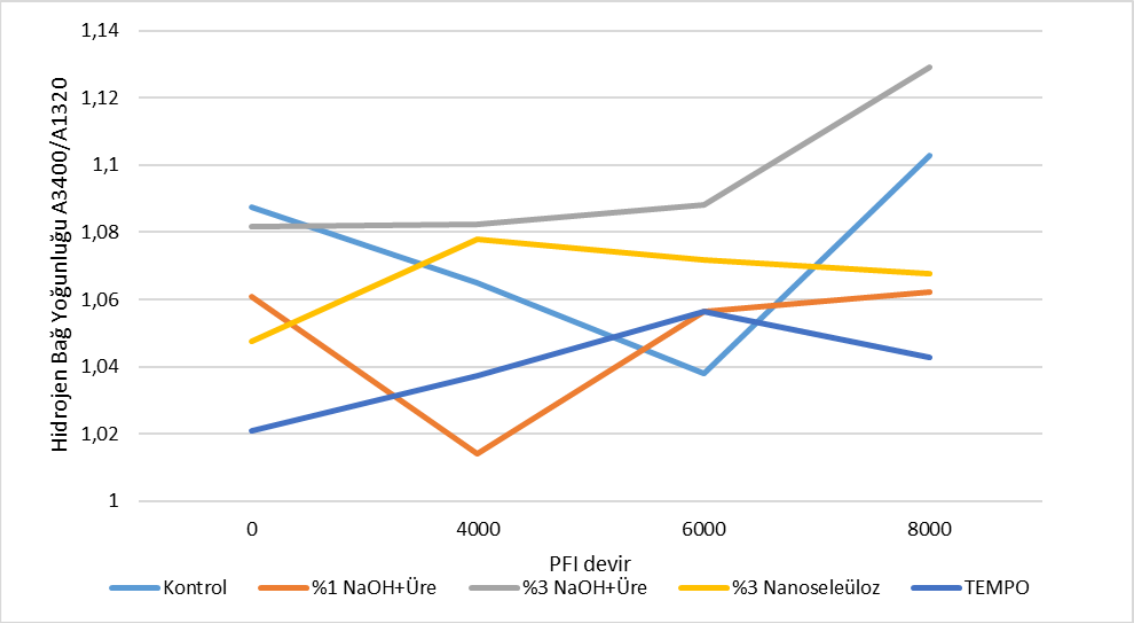
Şekil 5-10 Tüm gruplar için Lateral düzen indisi değişimi

TEMPO grubunun TKİ değeri diğer gruplardan daha yüksektir ve dövmenin devam etmesi ile azalan trendde artışını sürdürmüştür (Şekil 5-11). Buna benzer olarak %3 nanoselüloz grubunda da dövme kademesi arttıkça daha yüksek kristalite derecesi ve daha düzenli selüloz yapısı oluştuğu görülmektedir.



Şekil 5-11 Tüm gruplar için hidrojen bağ yoğunluğuna bağlı toplam kristalite indisi değişimi

Şekil 5-12'de genel trende bakıldığında, dövme ile HBY'nin arttığı görülmektedir. Zincir hareketliliği ve bağ mesafesi göz önüne alındığında, selülozun hidrojen bağ yoğunluğu (HBY), kristal sistem ve moleküller arası düzenlilik derecesi, yani kristallik derecesi ile yakından ilişkilidir (Poletto ve diğ., 2012). %3 NaOH+Üre katkılı kâğıtlarda HBY dövme kademesi arttıkça artmıştır. Sodyum hidroksit ve üre, su ile bir çözücü oluşturduğunda, bu çözücü içinde dağılmış selüloz OH^- grupları açısından zengin bir kimyasal ortam oluşturur ve bu da çeşitli H bağları dizileri üretir (Huber ve diğ., 2016). Bu sonuç ile sodyum hidroksit ve üre kimyasal maddelerinin de hidrojen bağ yapımındaki katkısıyla selüloz zincirleri arasında daha yüksek hidrojen bağı yoğunluğunun oluştuğu söylenebilir.



Şekil 5-12 Tüm gruplar için hidrojen bağ yoğunluğu değişimi

İkinci kısım- kısmi çözme ile matris oluşumu

Tablo 4-16, Tablo 4-17 ve Tablo 4-18'de sıyasıyla kontrol grubu örneklerinin, NaOH+Üre çözücüsü ile işlem görmüş örneklerin ve son olarak da LiCl+DMAc çözücüsü ile işlem görmüş örneklerin fiziksel özelikleri gösterilmiştir. Kontrol grubuna kıyasla işlem görmüş örneklerde hem gramaj hem de kalınlık bakımından azalma olduğu tespit edilmiştir. Azalmanın nedeni bir miktar madde kaybı ve liflerin esneyerek daha yoğun formasyon oluşturması olarak gösterilebilir.

Bu durum Tablo 5-3 ve Tablo 5-4'de verilen gramaj değişimlerinden anlaşılmaktadır. Çözücü ile işlem sırasında uzun lif içeren örneklerde işlemler daha kolay olmuştur, örneklerin daha yüksek ıslak direnci nedeni ile elek üzerinden daha başarılı bir şekilde ayrılmıştır. Kısa liften elde edilen numunelerde jelleşme etkisi ile liflerin eleğin içine girmesi sonucu örneği elekten ayırmada zorluklar yaşanmıştır.

Tablo 5-3 %7 NaOH + %12 Üre çözeltisi ile işlem gören numunelerde gramaj kaybı

SR°	Lif Türü	İşlem Öncesi Gramaj (g/m²)	İşlem Süresi (dk.)	İşlem Sonrası Gramaj (g/m²)	Kayıp (%)
45	Kısa	92,03	30	79,14	14,00
			60	80,50	12,53
45	Harman	94,1	30	79,37	15,65
			60	78,67	16,40
45	Uzun	96,88	30	82,87	14,46
			60	81,03	16,36

55	Kısa	85,03	30	71,14	16,34
			60	70,18	17,46
55	Harman	86,52	30	72,29	16,44
			60	74,39	14,01
55	Uzun	93,95	30	80,46	14,35
			60	80,40	14,42

Tablo 5-4 %8 LiCl + DMAc çözeltisi ile işlem gören numunelerde gramaj kaybı

SR°	**İşlem Süresi (dk.)**	**Lif Türü**	**İşlem öncesi Gramaj (g/m²)**	**İşlem sonrası Gramaj (g/m²)**	**Kayıp (%)**
45	60	Kısa	91,72	54,35	40,74
45	120	Harman	94,27	64,54	31,53
45	120	Uzun	96,82	93,42	3,51
55	60	Kısa	85,10	56,05	34,13
55	60	Harman	86,62	73,04	15,69
55	60	Uzun	93,76	84,93	9,42

Tablo 4-19, Tablo 4-20 ve Tablo 4-21'de sırası ile kısa, harman ve uzun liften üretilen numunelerin direnç değerleri verilmiştir ve mekanik dirençteki iyileşme uygulanan her iki yöntem için de gözlemlenmiştir. Dirençte meydana gelen değişimler Tablo 5-5, Tablo 5-6 ve Tablo 5-7 verilmiştir. Burada 45 SR° ile dövülmüş örneklerin patlama ve yırtılma direncindeki artış oranları dikkat çekmektedir. Bununla birlikte 55 SR° ile dövülmüş örneklerin patlama direncindeki azalma çözme ve dövme işlemlerinin direnç bakımından sınır noktasına ulaştığını göstermektedir Genel olarak dövme derecesinin artması numunelerin fiziksel dirençleri üzerinde olumlu bir etkiye neden olmuştur, farklı dövme derecelerine göre kıyaslandığında 30 dakikalık işlem süresi 60 ve 120 dakikalara göre patlama direnci verilerinde artış sağlamış, yırtılma direnci verilerinde sürenin sıkı bir etken olmadığı çıkan sonuçlarda görülmüştür. Çekme indisi verileri 30 dakikalık işlem sonucu 45 SR°'de azalma gösterirken, diğer sürelerde ve 55 SR° dövme derecesinde verilerde artış gözlemlenmiştir. NaOH+Üre 30 dakikalık işlemde patlama direncinde artış sağlanmıştır. 45 SR° ancak 60 dakikalık işlem sonucunda bu artış oranının azaldığı görülmektedir. LiCl+DMAc ile işlem gören örneklerde patlama direnci 45 SR° örneğinde bir miktar artmış olmakla birlikte 55 SR° örneklerde azalma meydana gelmiştir. Yırtılma direnci verileri incelendiğinde SR° birbirine yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. LiCl/DMAc çözücülü örneklerde bu artışın daha düşük olduğu görülmektedir. 55 SR° dövme derecesinde yırtılma direnci verileri incelendiğinde NaOH+Üre ile 60 dakika işlem gören numunelerde yırtılma direncindeki artışın en yüksek olduğu görülmektedir. LiCl+DMAc her iki dövme kademesi ve süre sonunda en düşük artışı sağlayan kimyasal çözücü olmuştur. Çekme direnci verileri incelendiğinde 45 SR°'de NaOH+Üre çözeltisi ile 30 dakika işlem

görmüş örneklerde çekme direnci hafif oranda düşerken 60 dakikalık işlem sonrası değerlerde artış olmuştur. 55 SR° dövme derecesinde ise her üç grupta da artış meydana gelmiştir.

Tablo 5-5 45 ve 55 SR°'nde dövülen kısa liften elde edilen numunelerin işlem sonrasında direnç değerlerindeki % artış/azalış oranları

Direnç Değeri	45 SR°			55 SR°		
	NaOH + Üre		LiCl + DMAc	NaOH + Üre		LiCl
	30 dk.	60 dk.	120 dk.	30 dk.	60 dk.	60 dk.
Patlama İndisi	39,16	14,76	17,77	-2,23	-7,80	-33,70
Yırtılma İndisi	75,21	72,69	69,89	70,20	78,95	68,37
Çekme İndisi	-1,49	10,47	-7,30	19,45	29,15	26,14

Tablo 5-6 incelendiğinde uzun liften üretilen numunelerin 45 SR° direnç değerlerindeki artışın, kısa liften üretilen numunelere kıyasla daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Özellikle 45 SR° dövme derecesinde 120 dakikalık lityum klorür ve dimetilasetamid çözeltisi uygulanan numunelerin direnç değerlerinde %80,89 ila %94,08 aralığında artış elde edilmiştir ve bu tüm numuneler arasında en iyi direnç değerlerini ifade etmektedir. Çıkan sonuçlarla görülmektedir ki, genel olarak lif uzadıkça numunenin direnci artmaktadır. Patlama direnci verilerinde dövme derecesinin artması ile aynı işlem sürelerindeki numunelerde artış oranı düşmüştür. Diğer tüm değişkenler aynı iken sadece dövme derecesi arttığında yırtılma ve çekme direnci sonuçlarında da belli oranda azalma görülmektedir. Dövme derecesi 45 SR° olduğunda 60 dakikalık işlem süresi 30 dakikalık işlem süresine göre daha iyi sonuç vermiştir. 55 SR° dövme derecesinde ise patlama direnci NaOH+Üre kullanıldığında 30 dakikalık işlem sonucu azalırken 60 dakikalık işlem sonucunda artış göstermiştir. Yırtılma direnci ise her iki sürede artmış fakat 30 dakikalık işlem sonucu daha büyük artış meydana gelmiştir. Çekme direnci ise 60 dakikalık işlem sonucu artış oranı daha fazladır. Elde edilen veriler diğer araştırmacıların verileri ile benzerlik göstermektedir. Wei ve arkadaşları (2016) benzer metot kullanarak saman lifleri ile yaptıkları çalışmada alkali ile işlem gören numunenin kontrol örneğine göre %46,9 ve MKS kullanarak yapılan örneğe göre ise %297,3 daha iyi çekme direnci sonucu verdiğini belirtmiştir. Bir başka çalışmada Nishino ve arkadaşları (2004) ise hizalanmış rami lifleri ile ürettikleri kompozit materyalin çekme direnci sonuçlarının 480 MPa ile tipik cam lifi kompozit ürünlerine göre daha iyi performans gösterdiğini belirtmiştir. Han ve Yan (2010) yaptıkları çalışmada sodyum hidroksit ve polietilen glikol çözeltisi ile ürettikleri kompozit malzemenin çekme direncinde işlem süresine bağlı olarak artış elde etmiş ve 59.3 MPa'a ulaşmışlardır. İşlem süresinin uzaması ile Young modülünde 8 MP'a kadar yükselme elde etmişlerdir. Piltonen ve arkadaşları

(2016) sodyum hidroksit ve üre çözeltisi kullanarak ürettikleri kompozit malzemede 3 MPa'lık bir çekme direnci değerinden işlem sonrası 49 MPa'lık bir çekme direncine ulaşmışlardır.

55 SR°'de LiCl+DMAc çözeltisi ile işlem sonuçlarında patlama direncinde artışı olmakla beraber bu artış NaOH+Üre çözeltisine 60 dakika kıyasla daha düşüktür. Yırtılma direnci verilerinde en düşük artış yine bu kimyasal madde grubunda meydana gelmiştir. Ancak çekme direnci verilerinde diğer kimyasal madde ve sürelere göre en yüksek artış LiCl+DMAc ile işlem gören örneklerden elde edilmiştir.

Tablo 5-6 45 ve 55 SR°'de dövülen harman liften elde edilen numunelerin işlem sonrasında direnç değerlerindeki % artış/azalış oranları

Direnç Değeri	45 SR°			55 SR°		
	NaOH + Üre		LiCl + DMAc	NaOH + Üre		LiCl
	30 dk.	60 dk.	120 dk.	30 dk.	60 dk.	60 dk.
Patlama İndisi	51,20	74,76	32,21	46,78	2,92	53,41
Yırtılma İndisi	39,63	33,66	10,54	83,97	66,60	48,92
Çekme İndisi	78,04	50,45	42,14	10,10	-15,32	65,10

Tablo 5-7 incelendiğinde ise harman liften elde edilen numunelerde, 45 SR°'de dövülen lif numunelerinin NaOH + Üre işlemi sonrası çekme direnci sonuçları hem kısa hem uzun lif numunelerine göre daha yüksek oranda artış göstermiştir. Grupta 60 dakikalık işlem sonucunda patlama direnci en yüksek oranda artışı göstermiştir. 30 dakikalık NaOH+Üre işlemi sonucu ise yırtılma ve çekme dirençleri en yüksek artışı göstermiştir. LiCl + DMAc ile işlem sonrası elde edilen direnç değerleri de %100 kısa liften üretilen numunelere göre daha yüksek oranda artış göstermiştir ancak grup içinde en düşük artış bu madde ile işlem gören numunelerde gerçekleşmiştir. Patlama ve çekme dirençleri için, 55 SR°'de NaOH+Üre ile işlem gören numunelerde artış oranı 45 SR°'deki numunelere göre daha düşük kalmıştır. Yırtılma direnci tam tersi olarak artmıştır. 55 SR°'de LiCl + DMAc ile işlem gören örnekler, aynı kimyasal madde için 45 SR°'de işlem gören örneklere göre daha iyi sonuçlar vermiştir.

NaOH'nin, NaOH+Üre sulu çözeltisinde selülozun çözünmesi sırasında öncü bir rol oynadığı iyi bilinmektedir, yani NaOH, selülozda molekül içi ve moleküller arası bağları yok etmek için sadece kristaller arasına değil, aynı zamanda kristaller içine de nüfuz edebilir. Bununla birlikte üre, selüloz moleküler zincirlerinin yeniden birleşmesini önlemek için hidrojen bağı donörü ve reseptörü olarak işlev görür (Zhou ve Zhang, 2000). Bu etkin çözücü sistemi kullanılarak elde

edilen sonuçlar arasında mekanik ve termomekanik özelliklerde iyileşme belirlenmiştir. Patlama direncinde %39, çekme direncinde %29 ve yırtılma direncinde %70'e kadar iyileşme elde edilmiştir. Bu veriler, literatürde bildirilen sonuçlarla uyumludur.

Bir LiCl+DMAc çözücü sisteminde selüloz liflerinin şişmesi heterojendir. Lifler, LiCl+DMAc çözeltisine yerleştirildiğinde, çözücü moleküller bir lifin yalnızca yarı geçirgen ve elastik kısımlarına nüfuz eder. Yayılan moleküller ikincil duvarı radyal olarak genişletir, bu da diğer birçok çözücüde görüldüğü gibi birincil duvarın genişlemesine ve patlamasına neden olur (Obradovic vd., 2015). Çoğu şişirme ajanında olduğu gibi, lifin şişmemiş kısımları hala fibrillerin sarmal düzenini içerir. Lifler şiştiğinde, şişme işlemi tarafından üretilen gerilimin bir sonucu olarak moleküller arası bağlar kırılır.

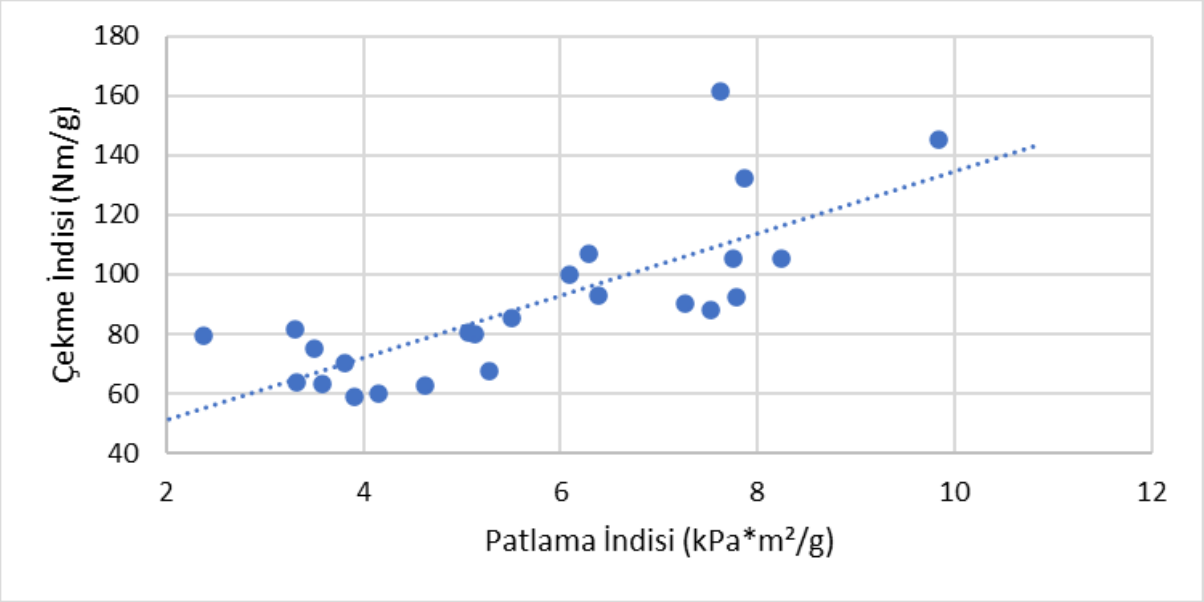
Çok güçlü bir çözücü ile tüm kristal yapıyı bozmak mümkündür (Obradovic vd., 2015). Bu çalışmada elde edilen sonuçlarda dövme kademesi, lif türü gibi etkenler mevcut çözücünün lif yüzeyinde istenenden daha fazla değişikliğe yol açmasına neden olmuştur. Bazı örneklerde fazla lif çözünmesi ve sistemden uzaklaşma durumu gerçekleşmiştir. Bu durum örnek gramajlarında %40'a kadar ulaşan lif kaybına neden olmuştur. Bununla birlikte patlama ve çekme indisi değerlerinde iyileşmeler görüşmüştür. Daha önce yapılan bir çalışmada (Gindl ve Keckes, 2005) LiCl+DMAc çözeltisi kullanılarak yüzeyde kısmi çözündürülme yöntemi ile üretilen kompozit malzemede 240 MPa'ya kadar çekme direnci ve 13,1 GPa'lık bir elastikiyet modülü elde edilmiştir. Bir başka çalışmada (Nishino ve Arimoto, 2007) aynı çözelti ve yöntem kullanılarak üretilen kompozit malzemenin çekme direnci 211 MPa ve elastikiyet modülü ise 8,2 GPa olarak bulunmuştur. Yine aynı çözelti ve yöntem kullanılarak yapılan bir diğer çalışmada (Soykeabkaew ve diğ., 2008) 480 MPa değerinde çekme direnci ve 28 GPa değerinde Young modülü değeri elde edilmiştir.

Tablo 5-7 45 ve 55 SR° dövülen uzun liften elde edilen numunelerin işlem sonrasında direnç değerlerindeki değişim oranları

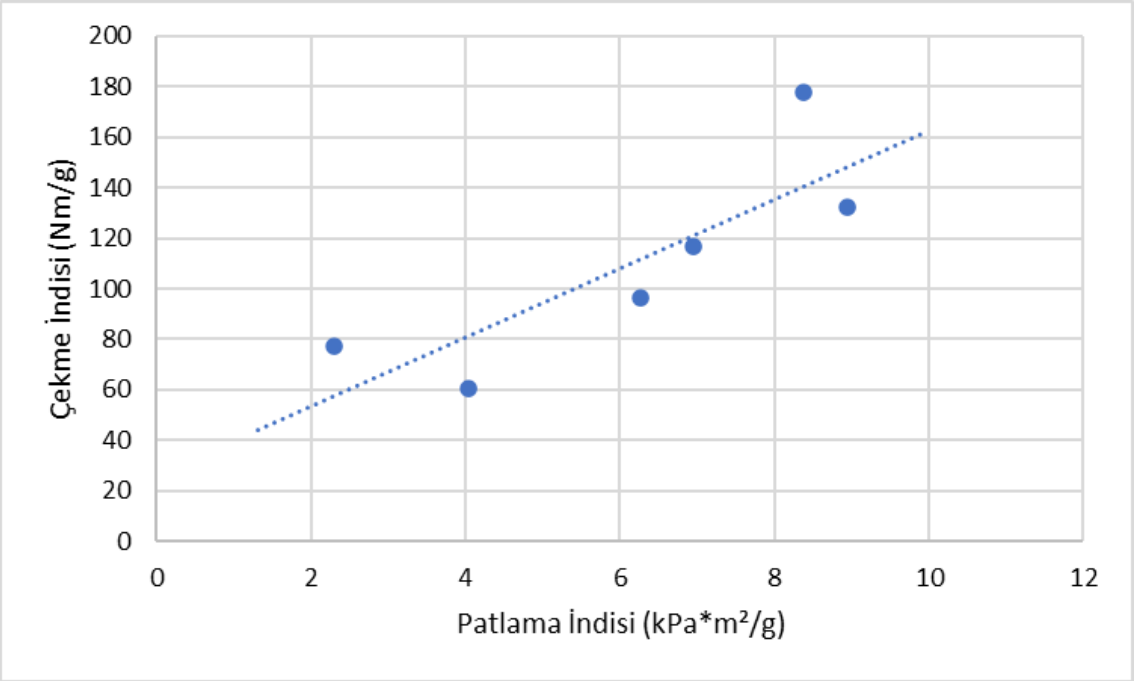
Direnç Değeri	**45 SR°**			**55 SR°**		
	NaOH + Üre		**LiCl + DMAc**	**NaOH + Üre**		**LiCl**
	30 dk.	**60 dk.**	**120 dk.**	**30 dk.**	**60 dk.**	**60 dk.**
Patlama İndisi	53,65	62,72	94,08	-4,39	21,63	19,44
Yırtılma İndisi	80,74	89,93	91,58	52,75	39,82	1,86
Çekme İndisi	14,75	30,77	80,89	7,84	13,82	74,15

Patlama ve Çekme Direnç Değerlerinin Birbiri ile İlişkisi

Şekil 5-13 ve Şekil 5-14 kısa, harman ve uzun liften üretilen örnekler için patlama ve çekme dirençleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Eğilim çizgisinin etrafında toplanan değerler, örneklerin patlama ve çekme indisleri arasında pozitif yönlü doğru orantılı bir ilişkinin olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle patlama direnci artarken çekme dirençleri de artmaktadır.



Şekil 5-13 Kısa, harman ve uzun liften üretilen örneklerin patlama ve çekme dirençleri arasındaki ilişki (%7 NaOH + %12 Üre işlem sonucu)



Şekil 5-14 Kısa, harman ve uzun liften üretilen örneklerin patlama ve çekme dirençleri arasındaki ilişki (%8 LiCl + DMAc işlem sonucu)

Bu çalışmada ise genel olarak takviye ve matris yapıda kullanılan kısa, uzun ve %50 kısa-%50 uzun oranında harman liflerden elde edilen kompozit malzemelerin belirli özellikleri incelenmiştir. Selülozik lif ile üretilen ürünlerde termomekanik analizler boyuna yönde büzülme ya da kalınlıkta daralma şeklinde araştırılmıştır. Değişimin sıcaklık ile olan ilişkisini daha iyi anlamak adına boyutsal değişim hızları incelenmiştir. Uygulanan termo-mekanik analiz sonuçlarına göre en düşük boyutsal değişimlerin 45 ve 55 SR°'de uzun lif örnekleri ile 45SR°'de harman lif örnekleri üzerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Gruplar arasında NaOH+Üre işlemi sonucunda boyuna yönde boyutsal değişim %-0,5'e kadar olurken LiCl+DMAc işlemi sonucunda %-15'e kadar gerçekleşmiştir.

Literatürde selüloz lifi katkılı hammaddelerle üretilen malzemenin termo-mekanik özelliklerinin ölçüldüğü farklı çalışmalar mevcuttur (Chee ve diğ., 2019, Asim ve diğ., 2018).

Yapılan bir çalışmada bambu/kenaf/epoksi malzemeleri ile değişen oranlarda hazırlanan hibrit kompozitlerin termomekanik davranışları araştırılmıştır (Chee ve diğ., 2019). Kenaf liflerinin bir mat şeklinde dokunarak epoksi matrise takviye edilmesi ile geliştirilmiş boyutsal stabilitenin elde edildiğini bildirmişlerdir. Bambu lifinin ağırlık oranının arttırılması ile termal stabilitede gelişme kaydetmişlerdir.

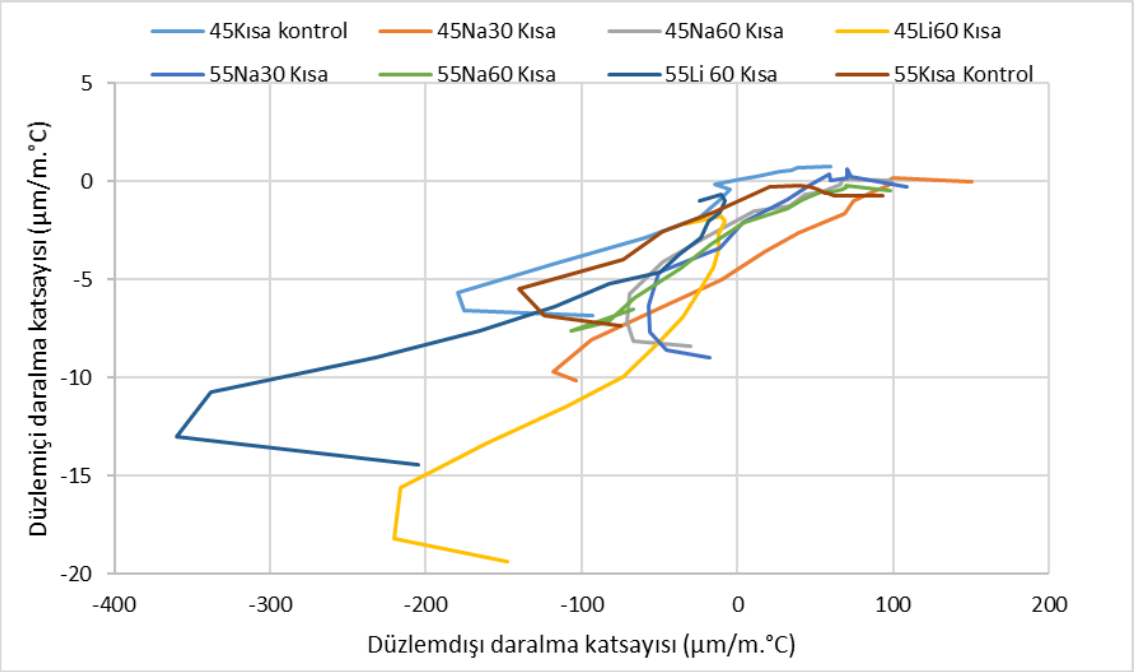
Farklı bir çalışmada hidrolik sıcak pres tekniği kullanılarak fenolik içerisine %30, %50 ve %70 gibi farklı ağırlıklarda katılan ananas yaprağı lifi ve kenaf lifi katılarak yapılan hibritleştirilmiş kompozitlerin termal genleşme katsayısı rapor edilmiştir (Asim ve diğ., 2018). Üretilen kompozit malzemeler silanla işlem gören kompozitlerle karşılaştırılmış ve sonuçta işlem görmüş olanların, işlem görmemiş muadillerine göre daha iyi termal stabilite sergilediği sonucuna varılmıştır. İşlem görmüş ananas lifi/kenaf lifi kompozitlerde 30:70 ve 70:30 lif oranlarında daha iyi termal stabilite gözlemlenmiştir. Buradan da anlaşılacağı üzere farklı kaynaklardan elde edilen liflerin (kısa, uzun vb.) farklı termal özeliklere sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Mylsamy ve Rajendran (2011) agave lifi takviyeli epoksi kompozit ve işlenmemiş agave lifi takviyeli epoksi kompozit üreterek analiz etmişlerdir. Sodyum hidroksit (NaOH) ile işlem gören agave lifleri ile güçlendirilmiş kompozitin, alkali ilem sırasında lifin büzülmesi olduğundan bu durumun lif-reçine ara yüzünün daha fazla noktada bir araya gelmesini kolaylaştırdığı için daha iyi sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir.

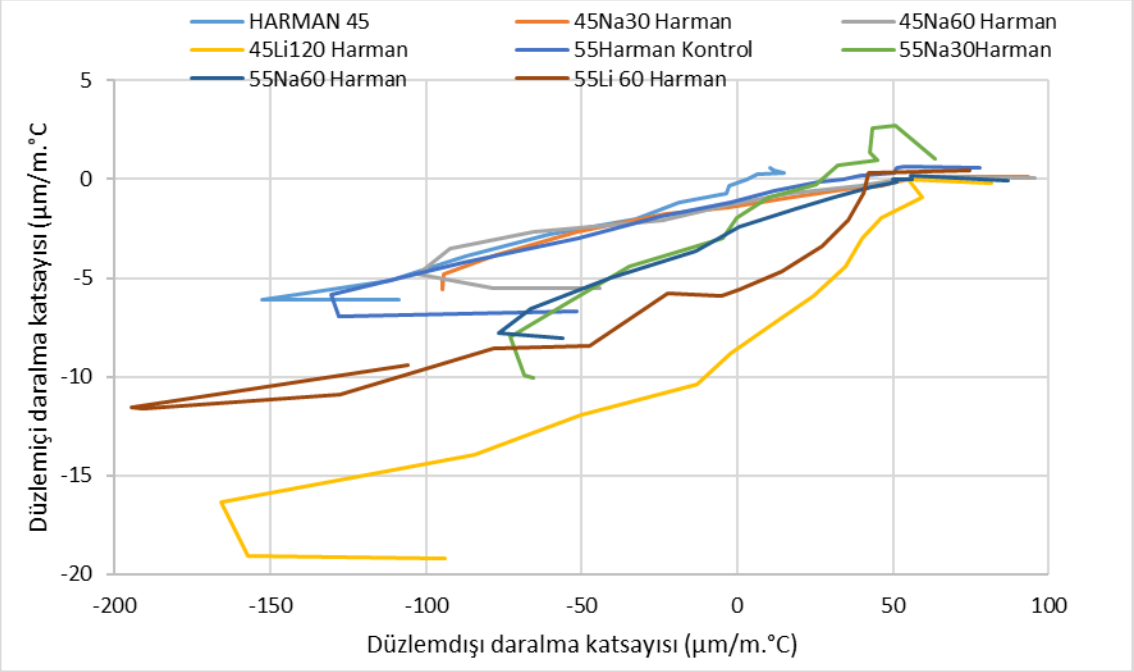
Şekil 5-15'de kısa liften üretilen ve farklı kimyasal maddelerle işlem gören örneklerin kalınlık ve boyuna yöndeki değişim hızları gösterilmektedir. Genel olarak kalınlıkta daralma önce başlamış ve devamında boyuna yönde büzülme meydana gelmiştir. Örneklerde belirgin bir uzama gerçekleşmemiştir.

Şekil 5-16'da harman liften üretilen örneklerin değişim hızları incelendiğinde yine kalınlıkta daralmanın boyuna yönde büzülmeden daha önce başladığı görülmektedir. Kısa lif örneklerine göre bu gruptaki örneklerde daha fazla uzama gerçekleşmiştir.

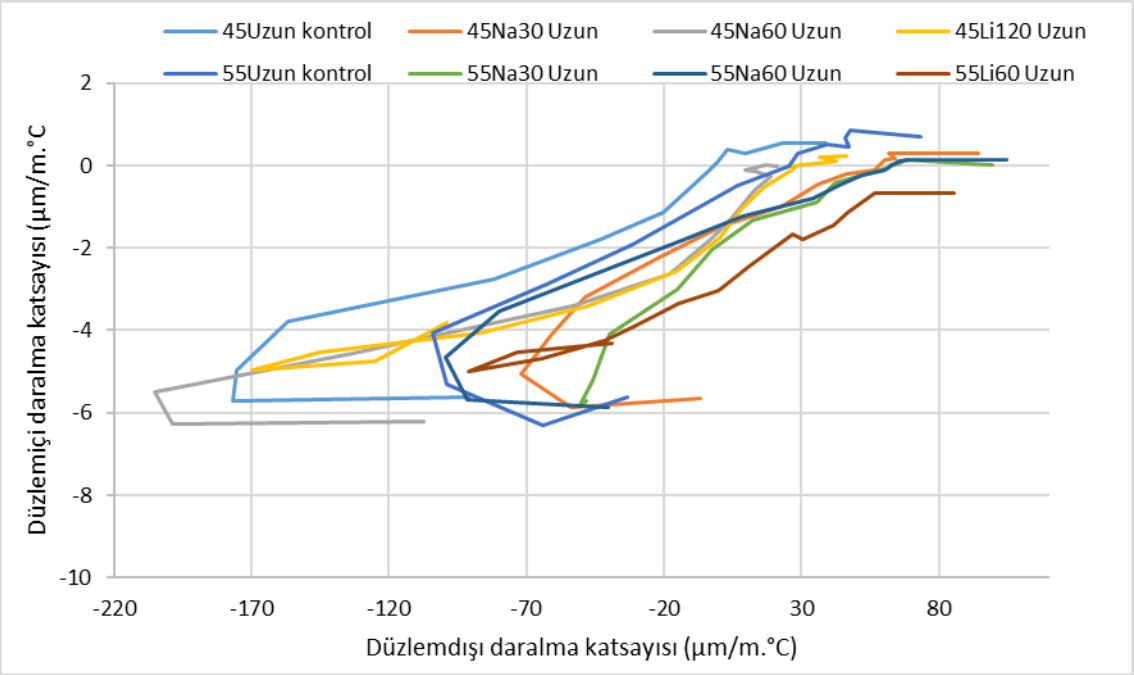
Şekil 5-17'de ise uzun lif örneklerinin değişim hızları görülmektedir. Burada da görüldüğü gibi düzlem dışı daralma katsayısı daha yüksek olmakla birlikte daha önce 0 değerine ulaşmaktadır.



Şekil 5-15 Kısa lif grubu kalınlık ve boyuna yöndeki değişim hızı



Şekil 5-16 Harman lif grubu kalınlık ve boyuna yöndeki değişim hızı



Şekil 5-17 Uzun lif grubu kalınlık ve boyuna yöndeki değişim hızı

Tablo 4-26'da 45 SR° ve 55 SR° dövülmüş kontrol grubu örnekleri ve işlem görmüş örnekler için verilen sonuçlar incelendiğinde CIE L* değerleri benzer ve 92,97 ile 95,07 aralığında olurken LiCl+DMAc grubunda ise bir miktar düşerek değerler 72,63 ile 88,11 aralığında değişmiştir.

Kontrol grubuna kıyasla NaOH+Üre örneklerinin CIE a* değerleri daha düşük çıkmıştır, LiCl+DMAc grubunda ise genellikle pozitif yönde bir artış göstermiştir.

Yine kontrol grubuna kıyasla NaOH+Üre örneklerinde CIE b* değerlerinde bir miktar azalmıştır ve LiCl+DMAc grubunda ise belirgin oranda sarılıkta artış olduğu belirlenmiştir.

Renk değişiminin daha iyi anlamak için renk farkı ΔE değerleri incelendiğinde kontrol grubu NaOH+Üre grubu ve %8 LiCl+DMAc grubu örneklerinin sonuçları Tablo 5-8, Tablo 5-9 ve Tablo 5-10'da verilmiştir. Tablo 5-8 dövmenin renk değişimi üzerine etkisi incelendiğinde en fazla etki 0,85 ile kısa liflerde görülmüştür.

Tablo 5-8 45 ve 55 SR° Dövme Derecelerinde Kontrol Numunelerinin ΔE Değerleri

SR°	Harman	ΔE (D65)
45 ve 55 SR°'in Kıyaslanması	**%100 Kısa**	0,85
	%50 Kısa %50 Uzun	0,58
	%100 Uzun	0,24

NaOH+Üre işlem gören örnekler arasında en yüksek değer 55 SR° ile dövülen uzun liften elde edilen örneklerin 60 dakika işlem sonucu elde edilmiştir (Tablo 5-9). Bu da uzun işlem süresinin renk üzerinde olumsuz etkisi olduğunu göstermektedir.

Tablo 5-9 NaOH+Üre çözeltisi ile işlem sonrası ΔE (D65) Değerleri (Kontrol grubuna kıyasla)

SR°	Süre (dk.)	Lif Türü	ΔE
45	30	Kısa	1,19
		Harman	1,03
		Uzun	1,08
	60	Kısa	1,09
		Harman	1,19
		Uzun	1,00
55	30	Kısa	1,40
		Harman	1,28
		Uzun	1,40
	60	Kısa	0,81
		Harman	1,23
		Uzun	2,20

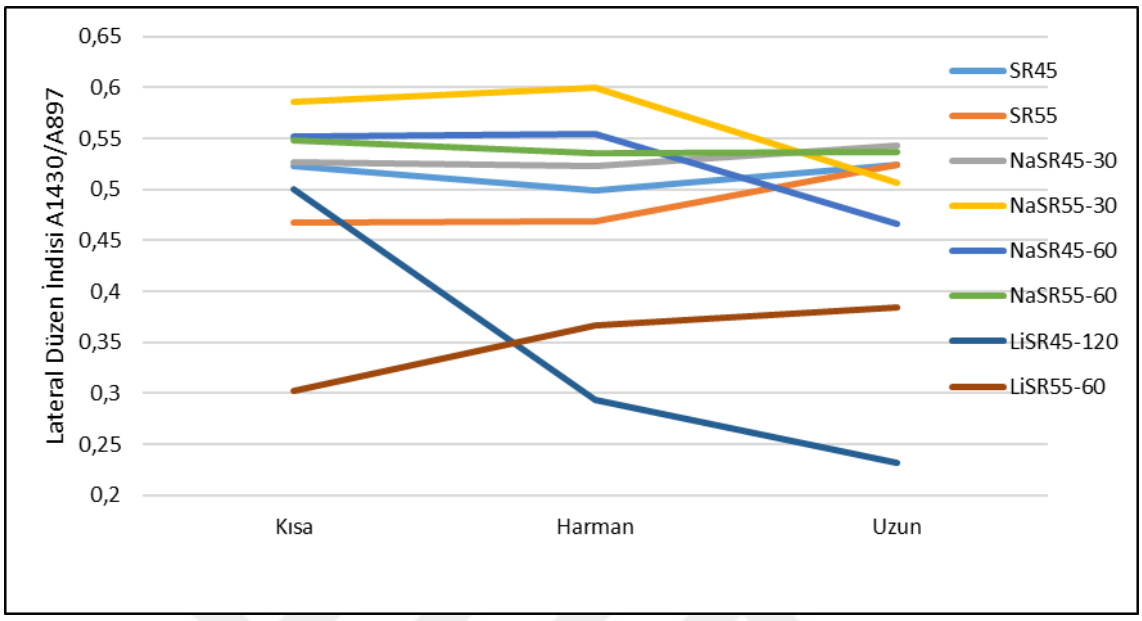
LiCl+DMAc ile işlem gören örneklerden elde edilen veriler arasında en yüksek değerin 55 SR° harman 60 grubunda elde edildiği görülmektedir (Tablo 5-10). Burada da işlem süresi ve dövmenin renk üzerinde olumsuz etkisi bir kez daha görülmüştür.

Tablo 5-10 %8 LiCl + DMAc çözeltisi ile işlem sonrası ΔE (D65) Değerleri (Kontrol grubuna kıyasla)

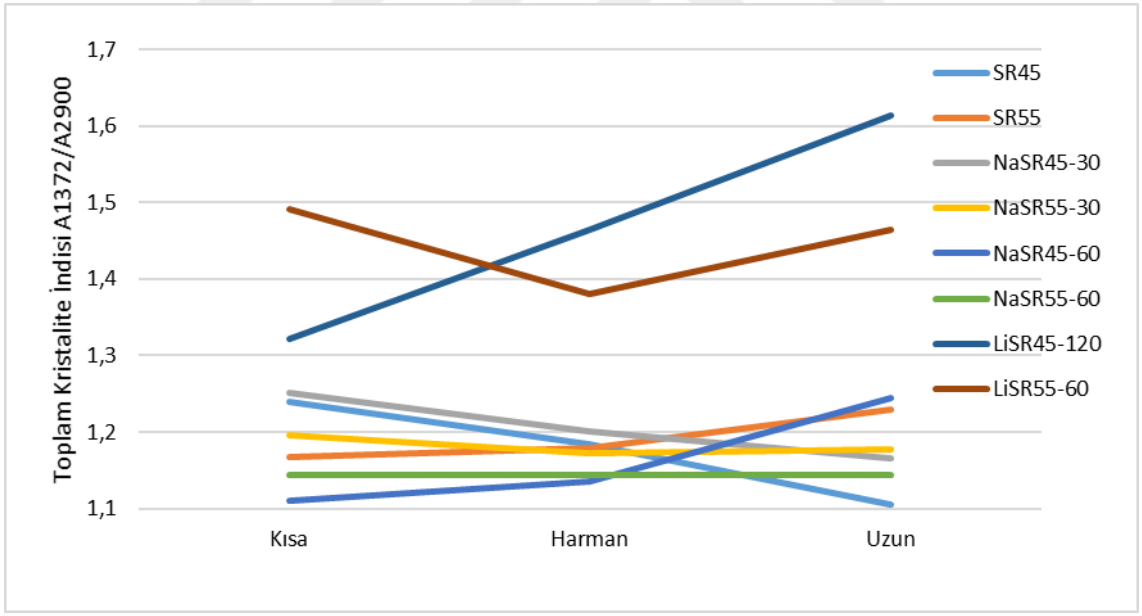
SR°	Lif Türü	ΔE
45	Kısa60	19,12
	Harman120	20,86
	Uzun120	5,61
55	Kısa60	16,79
	Harman60	22,65
	Uzun60	12,18

Lateral düzen indisi, toplam kristalite indisi ve hidrojen bağ yoğunluğu grafikleri Şekil 5-18, Şekil 5-19 ve Şekil 5-20'de verilmiştir. Şekil 5-18'de görüldüğü üzere, 45SR° ve 55 SR° için kontrol gruplarında uzun lif örneklerinin LDİ'si diğer örneklerin değerlerinden daha yüksektir. Genel olarak en yüksek değer 55 SR° dövülmüş 30 dakika NaOH+Üre örneklerinde belirlenmiştir. En düşük LDİ ise 45 SR° dövülmüş 120 dakika LiCl+DMAc işlem gören örneklerde görülmüştür. Bu durum ve kullanılan kimyasal madde ile işlem süresi uzadıkça

ortaya çıkan jelleşme ve liflerin sistemden ayrılmasıyla birlikte düzenli selüloz yapısının bozulduğunu göstermektedir.



Şekil 5-18 Tüm gruplar için lateral düzen indisi değişimi

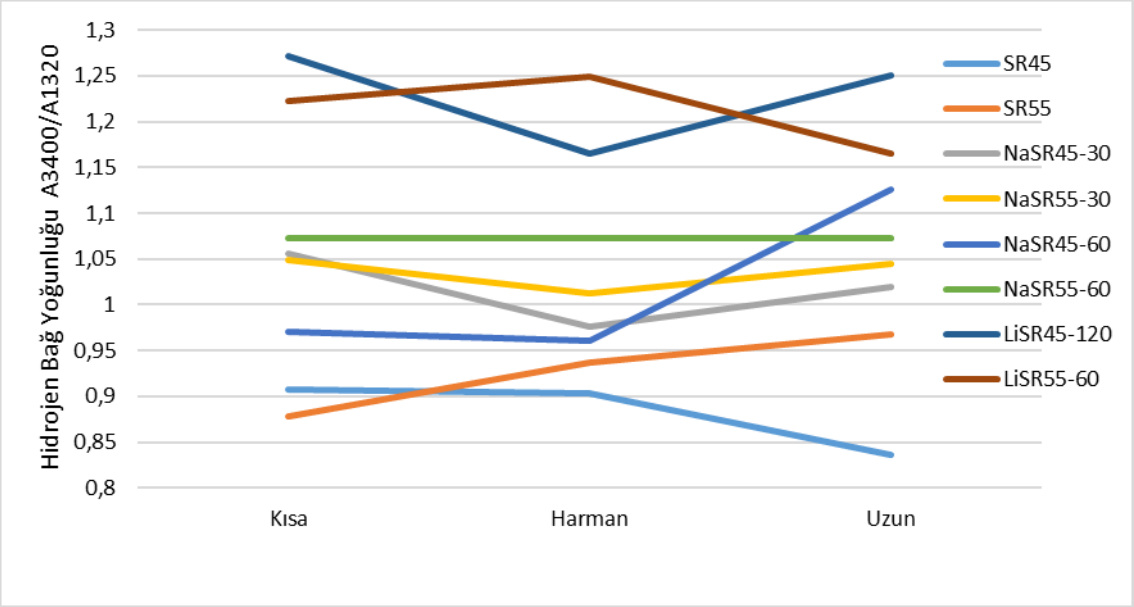


Şekil 5-19 Tüm gruplar için hidrojen bağ yoğunluğuna bağlı toplam kristalite indisi değişimi

Şekil 5-19'te sadece LiCl+DMAc gruplarından uzun lif ile üretilen örneklerde TKİ değerleri diğerlerine göre daha yüksektir. Diğer örneklerde ise benzer sonuçlar tespit edilmiştir.

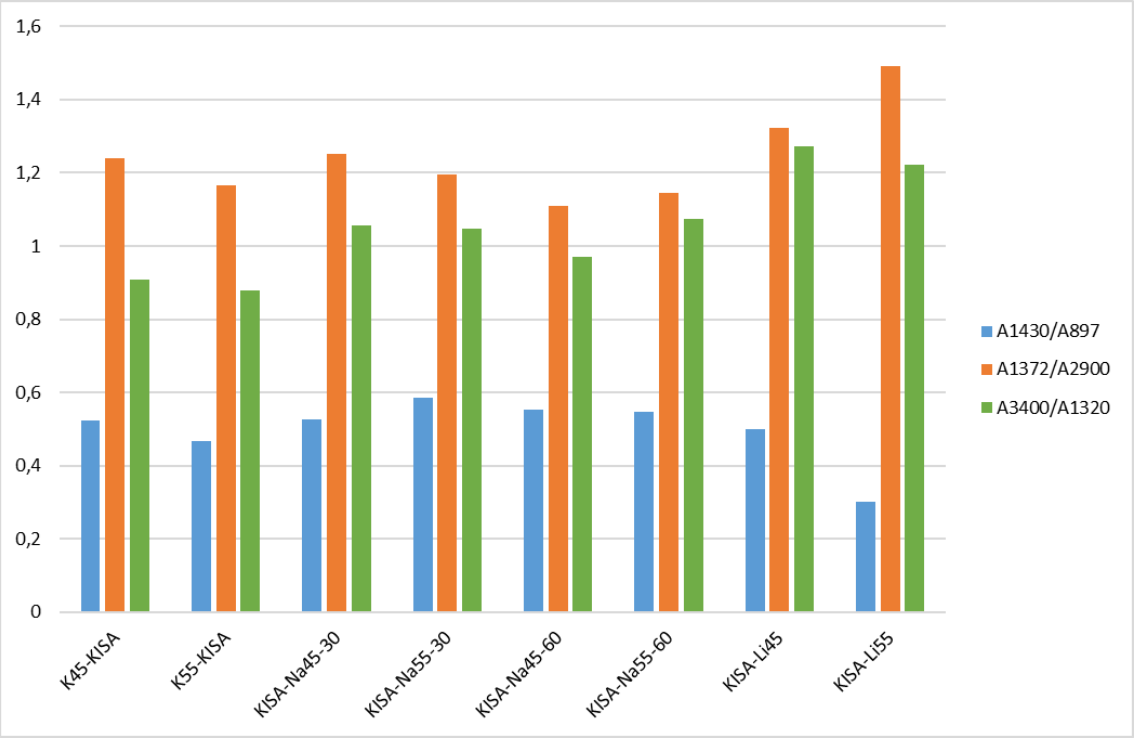
Şekil 5-20'de dövme ve kimyasal maddenin etkisi ile en yüksek HBY değerleri LiCl+DMAc için görülmektedir. Yüksek çözünme etkisi ile ortaya çıkan OH^- grupları yeni hidrojen bağları üretimini sağlar. Sonuçlara bakıldığında özellikle bu gruplarda kimyasal madde işlemi ile HBY

yoğunluğunun arttığı görülmektedir. Beklenebileceği gibi en düşük değerler kontrol gruplarında görülmüştür.



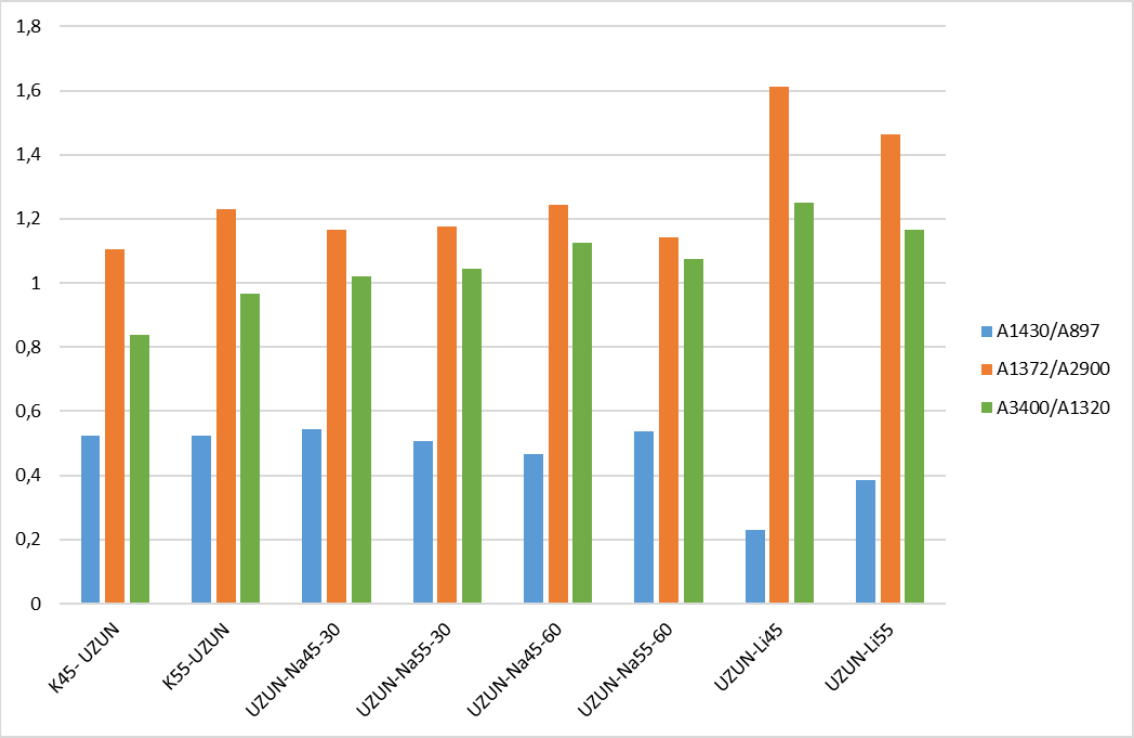
Şekil 5-20 Tüm gruplar için hidrojen bağ yoğunluğu değişimi

Örneklerin spektrumları ve bantları incelendiğinde %100 kısa liften üretilen örneklerde, yapılan işlemler sonrası değerlendirmeler şu şekildedir; LDİ en yüksek değeri 55 SR° dövülmüş LiCl+DMAC örneklerinde görülmüştür (0,491). En düşük değeri ise 45 SR° dövülmüş 30 dakika NaOH+Üre örneklerinde görülmüştür (0,428). TKİ değerlerine bakıldığında, 45 SR° LiCl+DMAc örneklerinde artış görülmüştür (1,339). En düşük veri ise 60 dakika işlem gören NaOH+Üre grubu örneklerinde görülmüştür (1,241). 45 SR° LiCl+DMAc örneklerinde HBY artışı (1,342) ve kontrol grubu 55 SR° örneklerinde ise en düşük 1,082 değeri görülmüştür.



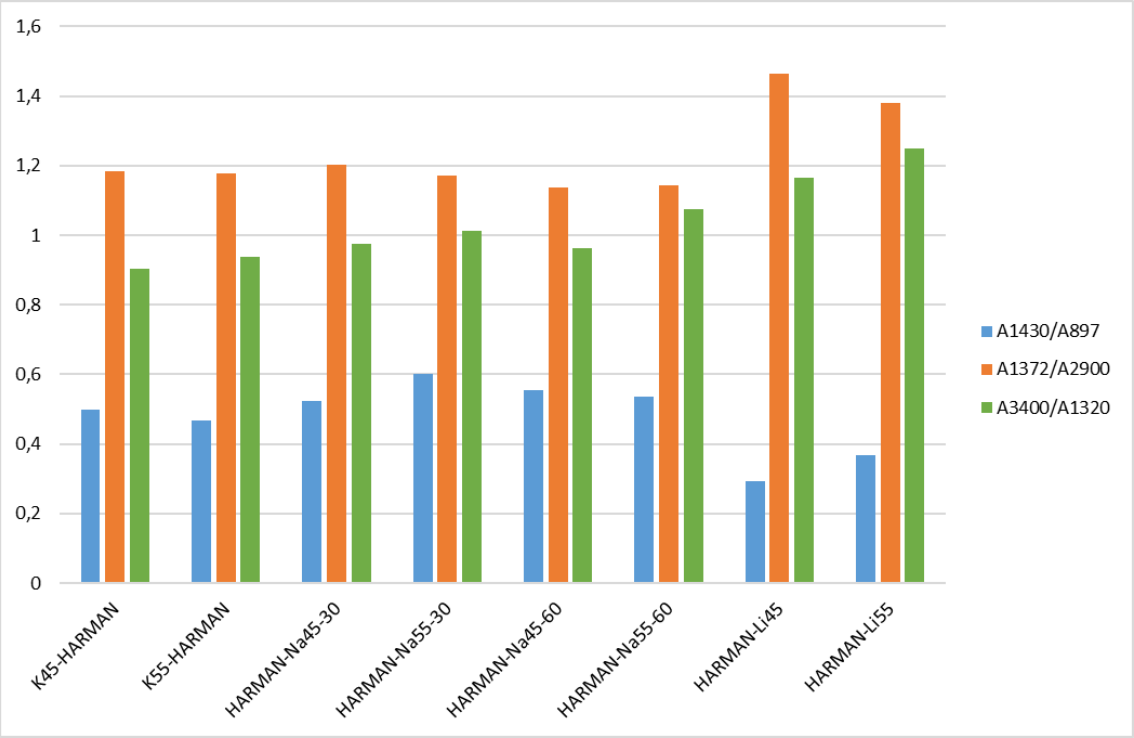
Şekil 5-21 %100 Kısa Lif Harmanı ile Hazırlanan Numunelerde Kristalite Oranları ve Bağ Yoğunlukları (Değişik Yöntemlerle Hazırlanan)

Şekil 5-22'de %100 uzun liften üretilen örneklerde, yapılan işlemler sonrası değerlendirmeler şu şekildedir. En düşük 0,459 değeri 55 SR° 30 dakika NaOH+Üre işlem görmüş örnekte görülüştür. TKİ incelendiğinde en yüksek değer 45 SR°'de dövülmüş kontrol grubunda (1,298) en düşük değer ise 1,226 ile 45 SR°'de dövülmüş LiCl+DMAc örneklerinde görülmüştür. HBY açısından incelendiğinde LiCl+DMAc örneklerinde 55 SR° de artış 45 SR° kontrol grubunda ise düşüş görülmüştür.



Şekil 5-22 %100 Uzun Lif Harmanı ile Hazırlanan Numunelerde Kristalite Oranları ve Bağ Yoğunlukları (Değişik Yöntemlerle Hazırlanan)

Şekil 5-23'de %50 kısa ve %50 uzun liften üretilen harman örneklerinde, yapılan işlemler sonucu kristalite değerleri incelendiğinde 55 SR° dövülmüş örneklerde LDİ artışı görülmüştür (0,504). 55 SR°'de 30 dakika NaOH+Üre işlemi gören örneklerde düşüş görülmüştür (0,434). TKİ en yüksek kontrol grubu 55 SR° ile dövülmüş örneklerde (1,356) ve en düşük 55 SR° dövülmüş 60 dakika NaOH+Üre örneklerinde görülmüştür (1,241). En yüksek HBY 55 SR°'de dövülmüş LiCl+DMAc örneklerinde gözlemlenmiştir.



Şekil 5-23 %50 Kısa-%50 Uzun Lif Harmanı ile Hazırlanan Numunelerde Kristalite Oranları ve Bağ Yoğunlukları (Değişik Yöntemlerle Hazırlanan)

Kristalite indisi, liflerin mukavemetini ve sertliğini etkileyebilir (Wang ve diğ., 2007) ve dolayısı ile kristallik özelliği selülozun fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Selüloz kristalitesi, kristalli selüloz miktarının numunenin toplam miktarına oranı olarak tanımlanır ve farklı yapısal özelliklere dayanan çeşitli yöntemlerle ölçülebilir (Terinte ve diğ., 2011). Mevcut çalışmada X-ray Kırınım tekniği kullanılarak elde edilen sonuçlar bulgular kısmında sunulmuştur.

Bulgular kısmında sunulan sonuçlara göre Şekil 4-54'te %100 kısa liften üretilen örneklerin sonuçları incelendiğinde kontrol grubuna kıyasla 30 dakika ve 60 dakika işlem yapılan gruplarda kristal bölgede azalma görülmektedir.

Şekil 4-55'de %50 kısa ve %50 uzun lif harmanı kullanılarak üretilen örneklerin sonuçları verilmiştir. 60 dakikalık işlem sonucu amorf bölgede azalış meydana gelmiş ve kristalite oranında artış olarak yansımıştır.

Şekil 4-56'da ise %100 uzun liften üretilen örneklerin sonuçlarının kıyaslaması görülmektedir; Kontrol grubuna göre 60 dakikalık işlem sonucu amorf bölgede azalma meydana geldiğinden bu durum kristal bölge nispi oranında artış olarak yansımıştır.

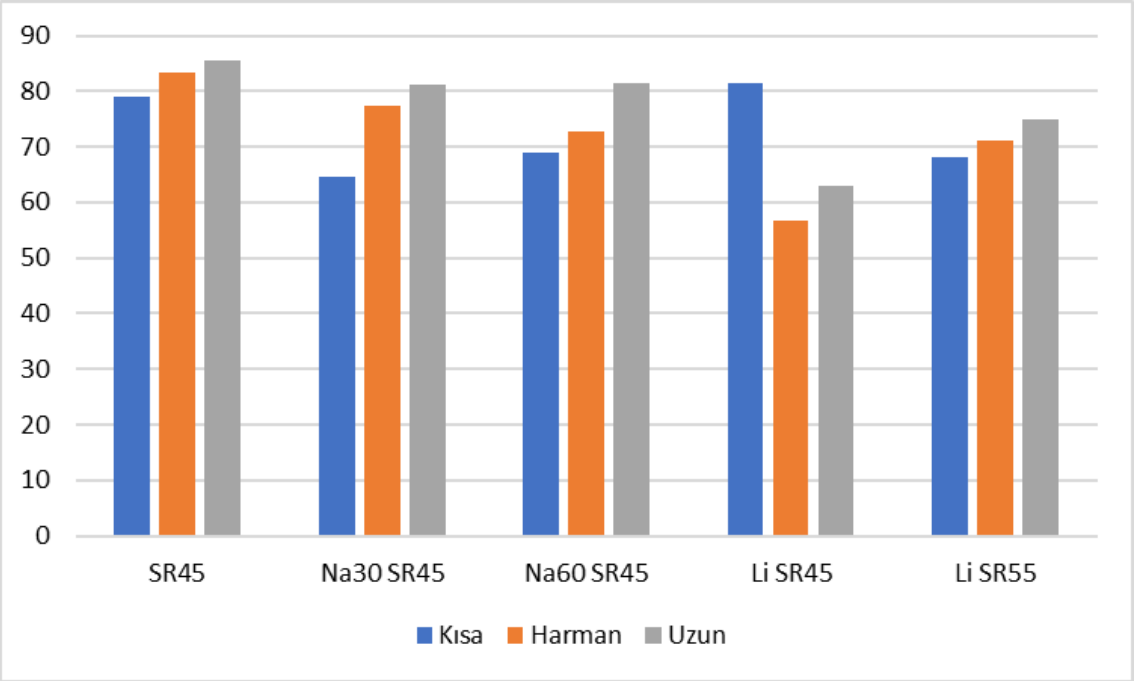
Şekil 5-24'de XRD analizi yapılan tüm numunelerin kristalite oranları verilmektedir. Dövme derecesi 45 SR° olan kontrol grubu örnekleri incelendiğinde kısa, harman ve uzun liften üretilen numunelerin kristalite oranları sırası ile %79,07, %83,22 ve %85,5'tir. Uzun lifte kristalite daha yüksek olduğundan numunelerde uzun lif oranı arttıkça kristalitenin artması olağandır.

Dövme derecesi 45 SR° olan ve NaOH+Üre çözeltisi ile 30 dakika boyunca işlem gören numunelerde kristalite oranları kısa, harman ve uzun için sırası ile %64,53, %77,28 ve %81,21 şeklinde olmuştur. Yani 30 dakikalık işlem sonucunda kontrol grubuna kıyasla meydana gelen azalış oranları kısa, harman ve uzun için sırası ile %18,39, %7,14 ve %5,02 şeklindedir.

Dövme derecesi 45 SR° olan ve %7 NaOH + %12 Üre çözeltisi ile 60 dakika reaksiyon süreli üretilen numunelerde kristalite oranları kısa, harman ve uzun için sırası ile %68,89, %72,85 ve %81,35 şeklindedir. 60 dakikalık işlem sonucunda kontrol grubuna kıyasla meydana gelen azalış oranları kısa, harman ve uzun için sırası ile %12,87, %12,46 ve %4,85 şeklindedir. 30 dakikalık işlemde kısa ve harman grubunda kristalite oranında daha fazla azalış meydana gelmişken 60 dakikalık işlem sonucu kısa ve harman grubunda daha az azalma meydana gelmiş, uzun grubunda ise bu oran artmıştır.

LiCl+DMAc çözeltisi ile işlem gören örnekler arasında, dövme derecesi 55 SR° olan numunelerde kristalite oranları kısa, harman ve uzun için sırası ile %67,74, %77,88 ve %72,31 şeklindedir. Bu grupta azalış oranları anlamlı derecede diğer gruplara göre daha fazla olup sırası ile %32,26, %22,12 ve %27,69 şeklindedir. Tüm örneklerin hesaplanan kristalite indis değerleri %64 ila %81 aralığında belirlenmiş olup, tüm değerler daha önce literatürde sunulmuş olan selülozdaki tipik kristalite değerleri ile uyumludur (Liu ve diğ., 2010).

Farklı kimyasal sistemler kullanılarak selülozun yerinde çözündürülüp tekrar bir araya getirilmesi ile elde edilen matris fazlar için, sodyum hidroksit ve üre çözelti sistemi kullanılan gruplarda kontrol grubuna göre kırınım desenleri arasında belirgin bir fark gözlemlenmemiştir. LiCl+DMAc çözelti sistemi kullanılan gruplar için ise kristalite oranlarında düşüş gözlemlenmiştir. Ölçüm yapılan örneklerin bulgular kısmında sunulan kristal pik değerlerine göre örneklerde selüloz I içeriği görülmektedir (Bian ve diğ., 2021).



Şekil 5-24 XRD sonuçlarında Numunelerin Kristalite Oranları

Çalışmanın Kısıtları

Çalışma iki farklı üniversite laboratuvarında yürütüldüğünden, her kısmın sonuçları laboratuvarların mevcut imkanları (hammadde, cihaz, test teknikleri vb.) dahilinde yürütülmüş ve tartışılmıştır.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

“Kısa ve Uzun Liflerin Tümü Selüloz Olan Kompozit Malzemenin Termo-Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi” adlı bu tez çalışması iki farklı yaklaşım kullanılarak tümü selüloz kompozit üretimi yapılmıştır. Birincisi matrisi oluşturacak selüloz malzeme çözülerek liflere ilave edilmiştir, ikincisi ise lifler kısmı çözünerek matris oluşturulmuştur. Tüm örneklerde genel özelliklerin yanı sıra fiziksel direnç testleri, optik, termo-mekanik ve spektroskopik analizler gerçekleştirilerek karakterizasyonlar yapılmıştır.

Hızla gelişen teknoloji ve artan dünya nüfusunun, sınırlı miktarda bulunan doğal kaynakların tüketimleri üzerinde önemli bir payı vardır. Kompozit malzemeler pek çok farklı sektörde özellikle dayanım gerektiren alanlarda ara malzeme olarak sıklıkla tercih edilmektedir. Cam lifi ya da petrol esaslı lif ile üretilerek kullanılan malzemelere alternatif olarak hala geliştirilmekte olan tümü selüloz esaslı kompozit malzemeler doğada bol miktarda ve yenilenebilir özellikte bulunan selüloz hammaddesi sayesinde gelecek vaat etmektedir.

Daha ucuz hammadde kaynaklarından elde edilen malzemeler sergiledikleri üstün mekanik ve termo-mekanik özellikleri sayesinde sınırlı kaynakların yerini alabilecek niteliktedir. Çevreye zararı minimum düzeyde olan kimyasal maddelerin tümü selüloz kompozit malzeme üretimindeki rollerinin araştırılması ve geliştirilmesi pek çok alana alternatif kullanım imkânları sunacak ve çevresel kaygıları belirli ölçüde azaltabilecektir.

Sürdürülebilirlik konusunda hammadde dışında üretimde harcanan enerjinin optimum düzeyde bulunması ortaya çıkacak fazla tüketim yani fazla atığın da önüne geçebilecektir.

Bu çalışmada kullanılan uzun ve kısa lif kaynakları morfolojik yapıları gereği farklı avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Farklı harmanlarda hangi lif türünün daha etkili bir sonuç ortaya koyduğu araştırılmış ve sonuçta %100 uzun ya da %50 kısa %50 uzun lif harmanı kullanımının daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Yıllık bitki lifleri ya da atık liflerden tümü selüloz kompozit malzeme üretimi denenerek mekanik ve termomekanik özellikler araştırılabilir.

Çalışmada lifler kompozit malzeme üretimine hazırlanırken dövme işlemi uygulanmıştır. Farklı dövme kademeleri uygulanarak belirli dövme derecesine ulaşan liflerden optimum faydanın

elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda yapılan araştırmalarla en uygun dövme kademeleri 45 ve 55 SR° olarak belirlenmiş ve uygulanmıştır, 45 SR° kâğıt makineleri için tipik bir değer olmakla birlikte dövmenin çözünme üzerine etkisini anlamak için 55 SR°'ye kadar dövülen lifler de araştırma konusu edilmiştir. 45 SR° ile hazırlanan örneklerde kimyasal madde ile işlem sonucunda mekanik özelliklerde gelişme meydana gelmiştir. Direnç özelliklerinin artırılması hedefleniyorsa bu dövme kademesi uygulanabilir. Daha az kimyasal madde kullanımı ve sürenin ön planda olduğu ayrıca yüksek derecede matris oluşturmanın hedeflendiği üretimlerde 55 SR° dövme denenmelidir. Dövme ile lifler saçaklandırılarak daha fazla OH^- grubu açığa çıkarılır ve su uzaklaştırıldıkça yeniden bağlanma ile lifler daha dirençli hale gelebilir. Dövme kademesi arttıkça patlama ve çekme dirençlerinde genel olarak artış görülmesi beklenen bir gelişmedir bununla beraber yırtılma dirençlerinde meydana gelen daha fazla düşüş de dövme esnasında lifler kesildiği için beklenen bir gelişmedir. Farklı dövme dereceleri hedeflenerek hazırlanan liflerle tümü selüloz kompozit malzeme üretimi denenebilir. Böylece farklı enerji tüketim düzeylerinde elde edilen sonuçlar kıyaslanabilir.

Kimyasal madde kullanımı hemen her alanda araştırmaların mihenk taşını oluşturmaktadır. Çalışmada literatürde en çok rastlanan, çevreci yaklaşımla ele alınan ve görece daha az çevreci olan farklı kimyasal maddeler denenmiştir. Birinci kısımda elde edilen sonuçlar göstermiştir ki, TEMPO kimyasal maddesi örnekler üzerinde ne mekanik ne de termomekanik direnç özelliklerini geliştirici bir rol oynamıştır. Optik özelliklerde de düşüş meydana getirmiştir. TEMPO oksidasyonu lifleri şişirerek liflerin mekanik etki ile bozulup hücre duvarının gevşemesine neden olduğundan ve TEMPO modifikasyonu ile karboksil içeriği arttığından mekanik özelliklerde de düşüş meydana gelmesi beklenen bir gelişmedir. TEMPO prosesi içeren örneklerde termo-mekanik özellikler bakımından diğerlerine kıyasla daha fazla boyuna yönde büzüşme ve kalınlıkta daralma gerçekleşmesi de diğer mekanik özellik sonuçlarıyla uyumludur. Dolayısı ile en yüksek boyutsal değişim bu grupta gerçekleşmiştir. Bu özelliklerin artırılması isteniyorsa bu kimyasal maddenin kullanılması önerilmemektedir. Nanoselüloz katkılı örneklerin direnç özelliklerinde sürekli artış ya da sürekli azalış trendi görülmemiştir. Lifler nanoselüloz boyutunda dövüldüğünde mikro kırıntı oluşmaktadır. Bu durum lif-lif temasına belli oranda engel olabilir. İki lif arasındaki temasta nanoselülozun arada bulunması şişkinlik yaratacak ve teması engelleyecektir, sonuç itibari ile direnç özelliklerinde de düşüşe neden olabilir. Bununla birlikte liflerin TEMPO ile modifiye edilmesinden ziyade TEMPO modifiyeli nanoselüloz kullanımı bazı özelikler üzerinde daha etkili olmuştur.

Direnç özellikleri bakımından sodyum hidroksit ve üre çözeltisi ile işlem gören örneklerde patlama ve çekme direncinde en yüksek artış işlem sonrası görülmüştür (sırası ile 45SR° 30 dk. %74,76 ve 55 SR° 60 dk. %78,04). Yırtılma direnci için ise en yüksek değer 45 SR° 60 dk. NaOH+Üre uzun lif grubunda elde edilmiştir. Yüzeyde kısmi çözünme ile fibrilleri esneterek lifler arasında daha iyi bir temas alanı sağlanmış olabilir. Örneklerde nispi bir direnç artışı gözlemlenmiştir. Çözeltide çözünmüş ve dağılmış selülozun daha fazla OH^- grubu açığa çıkarması ile daha fazla H bağı oluşturularak yapının güçlenmesi sağlanmıştır. Yaygın ulaşılabilirliği, çevreci ve ucuz oluşu nedeni ile bu çözelti her iki kısımda da kullanılmıştır ve direnç özelliklerinin ön planda olacağı durumlar için kullanımı önerilmektedir. Selülozun yerinde çözünmesi ve rejenere edilmesinde kullanılan bir diğer kimyasal madde LiCl+DMAc çözeltisi, kompozitlerin mekanik özelliklerden yırtılma özellikleri üzerinde, örneklerin termomekanik özellikleri üzerinde olumsuz etki etmiştir. Bu çözücü sisteminin, selülozun hidrojen bağı ağını bozduğu ve moleküler yapısını değiştirdiği bilinmektedir. Hedeflenen kısmi çözünme miktarı gerek dövme kademesi farklılıkları gerek lif özellikleri nedeni ile aşılmıştır ve daha çok lif çözünmesi gerçekleşmiştir. Bu durum çözünen liflerin sistemden uzaklaşmasına yol açmıştır. Lif kaybı bazı direnç özelliklerinde ve termomekanik özelliklerde düşüşe neden olmuştur.

LiCl+DMAc güçlü bir çözücü olduğu için NaOH+Üreye kıyasla kontrol edilmesinde daha hassas olunması gereklidir. Optimum koşulların daha dikkatli belirlenmesi gerekliliği ortaya çıkmıştır. Nispeten daha kontrollü bir çözünme isteniyorsa NaOH+Üre çözeltisi, daha hızlı ve derinlemesine bir çözünme isteniyorsa LiCl+DMAc çözeltisi kullanılmalıdır. Daha kalın çeperli liflerde LiCl+DMAc, daha ince çeperli liflerde NaOH+Üre kullanılmalıdır. Uzun lif direnç özelliklerini geliştirmektedir, bununla birlikte kısa lifler daha hızlı çözünmektedir. Bu yüzden matrisin oluşturulmasında, kısmi çözünme yapılacak yerlerde uzun life bir miktar ilave edilmesinde yarar vardır. TEMPO kimyasal maddesi mekanik, termo-mekanik ve optik özelliklerde ciddi bir düşüş meydana getirmiştir. Bu özelliklerin artırılması isteniyorsa bu kimyasal maddenin kullanılması önerilmemektedir. Nanoselülozun üretimde ne oranda ve hangi aşamada kullanılması gerekliliği geliştirilmelidir. Kimyasal madde reaksiyonunda ve sürede işlemi kolaylaştırmak adına lifler farklı dövme derecelerinde dövülmelidir. Böylece farklı enerji tüketim düzeylerinde elde edilen sonuçlar da kıyaslanabilir ve fazla tüketimin önüne geçilebilir. Üretilen bu malzemenin, selüloz polimerinin bozunmasından dolayı çok yüksek sıcaklık ve nem aralıklarında kullanılması önerilmemektedir. TSKM nispeten sabit

sıcaklıkta uygulamaya uygundur, ya da değişimlerden kaçınmak için havadaki nem uzaklaştırılırsa daha kararlı olacaktır. Plastik gibi camsı geçiş noktası düşük sıcaklıkta olmadığından kullanımı önemli bir avantaj sağlayabilir.

Kâğıt malzeme rutubet alışverişi sonucu boyutsal değişim gösterebilen bir malzemedir. Termo-mekanik özellikler bakımından üretilen malzemenin boyutsal değişiminde iyileşmeler tespit edilmiştir. Kalınlıkta meydana gelen boyutsal değişim yani mesafede meydana gelen değişim yalıtım malzemesi olarak kullanılan kâğıt malzemelerde yalıtkanlık özelliklerini değiştirebilir. Üretilen tümü selüloz kompozit malzeme, transformatör ve kondansatörlerde hali hazırda yalıtım amaçlı kullanılan kâğıt malzeme yerine rutubet değişimi kontrol altına alındığı takdirde başarılı bir şekilde kullanılabilir.

KAYNAKLAR

Adak, B., Mukhopadhyay, S. 2016, Effect of the dissolution time on the structure and properties of lyocell-fabric-based all-cellulose composite laminates, *Journal of Applied Polymer Science,* 133.

Adak, B., Mukhopadhyay, S. 2018, All-cellulose composite laminates with low moisture and water sensitivity, *Polymer,* 141**,** 79-85.

Asim, M., Paridah, M., Saba, N., Jawaid, M., Alothman, O. Y., Nasir, M., Almutairi, Z. 2018, Thermal, physical properties and flammability of silane treated kenaf/pineapple leaf fibres phenolic hybrid composites, *Composite Structures,* 202**,** 1330-1338.

Atik, C., Engin, M. 2010, Comparison of dynamic and static tearing resistance of different commercial papers, *Journal of the Faculty of Forestry Istanbul University*, 60**,** 1-5.

Bian, H., Yang, Y., Tu, P. 2021, Crystalline Structure Analysis of All-cellulose Nanocomposite Films Based on Corn and Wheat Straws, *BioResources,* 16**,** 8353-8365.

Brodin, F. W., Gregersen, Ø. W., Syverud, K., 2014, Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material–A review, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 29, 156-166.

Cai, J., Zhang, L. 2005, Rapid dissolution of cellulose in LiOH/urea and NaOH/urea aqueous solutions, *Macromolecular bioscience,* 5**,** 539-548.

Chee, S. S., Jawaid, M., Sultan, M., Alothman, O. Y., Abdullah, L. C. 2019, Evaluation of the hybridization effect on the thermal and thermo-oxidative stability of bamboo/kenaf/epoxy hybrid composites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* 137**,** 55-63.

Cuissinat, C., Navard, P., 2006, Swelling and Dissolution of Cellulose Part 1: Free Floating Cotton and Wood Fibres in N-Methylmorpholine-N-oxide–Water Mixtures, Macromolecular symposia, Wiley Online Library, 1-18.

De Nooy, A. E., Besemer, A. C., Van Bekkum, H., (1995), Highly selective nitroxyl radical-mediated oxidation of primary alcohol groups in water-soluble glucans, *Carbohydr. Res.*, 269, 89.

Dormanns, J. W., Schuermann, J., Müssig, J., Duchemin, B. J., Staiger, M. P. 2016, Solvent infusion processing of all-cellulose composite laminates using an aqueous NaOH/urea solvent system, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,* 82**,** 130-140.

Duchemin, B., Le Corre, D., Leray, N., Dufresne, A., Staiger, M. P. J. C. 2016, All-cellulose composites based on microfibrillated cellulose and filter paper via a NaOH-urea solvent system, 23**,** 593-609.

Duchemin, B. J.-C. 2008, Structure, property and processing relationships of all-cellulose composites, ;Thesis (PhD), University of Canterbury.

Duchemin, B. J., Mathew, A. P., Oksman, K., 2009a, All-cellulose composites by partial dissolution in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, J. C. P. A. A. S. Manufacturing, 40**,** 2031-2037.

Duchemin, B. J., Newman, R. H., Staiger, 2009b, Structure–property relationship of all-cellulose composites, M. P. J. C. S., Technology 69**,** 1225-1230.

Dupont, A.-L. 2003, Cellulose in lithium chloride/N, N-dimethylacetamide, optimisation of a dissolution method using paper substrates and stability of the solutions, *Polymer,* 44**,** 4117-4126.

Egal, M., Budtova, T., Navard, P. 2008, The dissolution of microcrystalline cellulose in sodium hydroxide-urea aqueous solutions. *Cellulose,* 15**,** 361-370.

Engin, M., Yılgör, N., Atik, C., 2021, Ageing mechanisms of the papers with zeolite and PCC fillers, *Nordic Pulp, Paper Research Journal*.

Gibbons, J. H., 1989, Technologies for reducing dioxin in the manufacture of bleached wood pulp, Background paper, *U.S. Government Printing Office*, USA, ISBN: 978-0145274993, 17-26.

Gindl-Altmutter, W., Keckes, J., Plackner, J., Liebner, F., Englund, K., Laborie, M.-P. 2012a, All-cellulose composites prepared from flax and lyocell fibres compared to epoxy–matrix composites, *Composites Science and Technology*, 72**,** 1304-1309.

Gindl-Altmutter, W., Veigel, S., Obersriebnig, M., Tippelreither, C., Keckes, J. 2012b, High-modulus oriented cellulose nanopaper, *Functional materials from renewable sources*, ACS Publications.

Gindl, W., Keckes, J., 2005, All-cellulose nanocomposite, J. P., 46**,** 10221-10225.

Gindl, W., Schöberl, T., Keckes, J., 2006, Structure and properties of a pulp fibre-reinforced composite with regenerated cellulose matrix, *J. A. P. A.*, 83**,** 19-22.

Han, D., Yan, L. J., 2010, Preparation of all-cellulose composite by selective dissolving of cellulose surface in PEG/NaOH aqueous solution, *C. P.*, 79**,** 614-619.

Heinze, T., 2016, Cellulose: Structure and Properties, Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials, In: Rojas, O. J. (ed.), 1, *Springer International Publishing*, Switzerland, ISBN 978-3-319-26015-0 (eBook), 2-44.

Hildebrandt, N. C., Piltonen, P., Valkama, J.-P., Illikainen, M. J., 2017, Self-reinforcing composites from commercial chemical pulps via partial dissolution with NaOH/urea, *I. C. Products*, 109**,** 79-84.

Holding, A. J. 2016, *Ionic Liquids and Electrolytes for Cellulose Dissolution*, Thesis (PhD), University of Helsinki.

Huber, T. 2012, *Processing of all cellulose composites via an ionic liquid route*, Thesis (PhD), University of Canterbury.

Huber, T., Bickerton, S., Müssig, J., Pang, S., Staiger, M. P., 2012, Solvent infusion processing of all-cellulose composite materials, *J. C. P.*, 90**,** 730-733.

Huber, T., Starling, K., Cen, W. S., Fee, C., Dimartino, S. 2016, Effect of urea concentration on the viscosity and thermal stability of aqueous NaOH/urea cellulose solutions, *Journal of Polymers*, 2016.

Isogai, A., Atalla, R. 1998, Dissolution of cellulose in aqueous NaOH solutions, *Cellulose*, 5**,** 309-319.

Isogai, A., Saito, T., 2004, TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose: The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions, *Biomacromolecule*, 5, 1983-1989.

Isogai, A., Saito, T., Fukuzumi, H. 2011, TEMPO-oxidized cellulose nanofibers, *Nanoscale*, 3**,** 71-85.

ISO 11476, 2010, Paper and board — Determination of CIE whiteness, C/2 degrees (indoor illumination conditions).

ISO 2470, 2021, Paper, board and pulps — Measurement of diffuse blue reflectance factor — Part 1: Indoor daylight conditions (ISO brightness).

ISO 5631, 2015, Paper and board — Determination of colour by diffuse reflectance — Part 2: Outdoor daylight conditions (D65/10 degrees).

Kaya, A. İ. 2016, Kompozit malzemeler ve özellikleri. *Composite Poliüretan ve Kompozit Sanayi Dergisi*, 29**,** 38-45.

Kirwan, M. J., 2005, Paper and Paperboard, Packagıng Technology, In: Giles, G. A. (ed.), 1, Blackwell Publishing Ltd., UK, ISBN-13: 978–1–4051–2503–1, 1-49.

Krishnasamy, S., Thiagamani, S. M. K., Kumar, C. M., Nagarajan, R., Shahroze, R., Siengchin, S., Ismail, S. O., Indira Devi. M.P., 2019, Recent advances in thermal properties of hybrid cellulosic fiber reinforced polymer composites, *International journal of biological macromolecules*, 141**,** 1-13.

Kruer-Zerhusen, N., Cantero-Tubilla, B., Wilson, D. B., 2018, Characterization of cellulose crystallinity after enzymatic treatment using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), *Cellulose*, 25**,** 37-48.

Le Moigne, N., Navard, P. 2010, Dissolution mechanisms of wood cellulose fibres in NaOH–water, *Cellulose*, 17**,** 31-45.

Levanic, J., Šenk, V. P., Nadrah, P., Poljanšek, I., Oven, P., Haapala, A., 2020, Analyzing TEMPO-oxidized cellulose fiber morphology: New insights into optimization of the oxidation process and nanocellulose dispersion quality, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8, 17752-17762.

Li, J., Nawaz, H., Wu, J., Zhang, J., Wan, J., Mi, Q., Yu, J., Zhang, J., 2018, All-cellulose composites based on the self-reinforced effect, *J. C. C.*, 9**,** 42-53.

Liu, H., Liu, D., Yao, F., Wu, Q., 2010, Fabrication and properties of transparent polymethylmethacrylate/cellulose nanocrystals composites., *Bioresource technology*, 101**,** 5685-5692.

Madani, A., Kiiskinen, H., Olson, J. A., Martinez, D. M., 2011, Paper physics: Fractionation of microfibrillated cellulose and its effects on tensile index and elongation of paper, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 26, 306-311.

Mylsamy, K., Rajendran, I. 2011, The mechanical properties, deformation and thermomechanical properties of alkali treated and untreated Agave continuous fibre reinforced epoxy composites, *Materials, Design*, 32**,** 3076-3084.

Nelson, M. L., O'connor, R. T., 1964, Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II, *Journal of Applied Polymer Science*, 8**,** 1325-1341.

Nishino, T., Arimoto, 2007, All-cellulose composite prepared by selective dissolving of fiber surface, *N. J. B.*, 8**,** 2712-2716.

Nishino, T., Matsuda, I., Hirao, K. 2004, All-Cellulose Composite, *Macromolecules*, 37.

Obradovic, J., Fardim, P., Lassila, L., Navard, P., Kronlund, D., 2015, High-pressure Treatment of DMAc/LiCl Swollen Softwood Pulp, *BioResources*, 10, 2143-2155.

Oh, S. Y., Yoo, D. I., Shin, Y. Seo, G., 2005, FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide, *Carbohydrate research*, 340**,** 417-428.

Ouajai, S., Shanks, R. A., 2009, Preparation, structure and mechanical properties of all-hemp cellulose biocomposites, *Composites Science and Technology*, 69**,** 2119-2126.

Piltonen, P., Hildebrandt, N. C., Westerlind, B., Valkama, J.-P., Tervahartiala, T., Illikainen, M., 2016, Green and efficient method for preparing all-cellulose composites with NaOH/urea solvent, *J. C. S. Technology*, 135**,** 153-158.

Poletto, M., Pistor, V., Santana, R. M. C., Zattera, A. J, 2012, Materials produced from plant biomass: part II: evaluation of crystallinity and degradation kinetics of cellulose, *Materials Research*, 15**,** 421-427.

Pullawan, T. 2012, *Interfacial micromechanics of all-cellulose nanocomposites using Raman spectroscopy*, Thesis (PhD), University of Manchester.

Pullawan, T., Wilkinson, A. N., Zhang, L. N., Eichhorn, S. J., 2014a, Deformation micromechanics of all-cellulose nanocomposites: comparing matrix and reinforcing components, *Carbohydrate polymers*, 100**,** 31-39.

Pullawan, T., Wilkinson, A. N., Zhang, L. N., Eichhorn, S. J. 2014b, Deformation micromechanics of all-cellulose nanocomposites: comparing matrix and reinforcing components, *J. C. P.*, 100**,** 31-39.

Qin, C., Soykeabkaew, N., Xiuyuan, N., Peijs, T., 2008, The effect of fibre volume fraction and mercerization on the properties of all-cellulose composites, *Carbohydrate polymers*, 71**,** 458-467.

Richardson, S., Gorton, L., 2003, Characterisation of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives, Analytica Chimica Acta, 497, 27-65.

Roncero, M., Torres, A., Colom, J., Vidal, T., 2003, TCF bleaching of wheat straw pulp using ozone and xylanase. Part A: paper quality assessment, *Bioresource technology*, 87**,** 305-314.

Sirviö, J. A., Visanko, M., Hildebrandt, N. J., 2017, Rapid preparation of all-cellulose composites by solvent welding based on the use of aqueous solvent, *E. P. J.*, 97**,** 292-298.

Shackford, L. D., 2003, A Comparison of Pulping and Bleaching of Kraft Softwood and Eucalyptus Pulps, 36th International Pulp and Paper Congress and Exhibition, October 13-16, 2003, Brasil.

Shimadzu Bilgi Kitapçığı, 2019.

Soykeabkaew, N., 2007, *All-cellulose composites*, Thesis (PhD)University of London.

Soykeabkaew, N., Arimoto, N., Nishino, T., Peijs, T., 2008, All-cellulose composites by surface selective dissolution of aligned ligno-cellulosic fibres, *J. C. S., Technology*, 68**,** 2201-2207.

Soykeabkaew, N., Nishino, T., Peijs, T., 2009, All-cellulose composites of regenerated cellulose fibres by surface selective dissolution, *J. C. P. A. A. S., Manufacturing*, 40**,** 321-328.

Stokke, D. D., Qinglin, W., Guangping, H., 2014, Introduction to Wood and Natural Fiber Composites, In: Stevens, C. V. (ed.), 2, John Wiley & Sons, Ltd., UK, ISBN 978-0-470-71091-3 (hardback), 19-57.

Swatloski, R. P., Spear, S. K., Holbrey, J. D., Rogers, R. D., 2002, Dissolution of cellose with ionic liquids, *Journal of the American chemical society*, 124**,** 4974-4975.

Tanpichai, S. 2018, A comparative study of nanofibrillated cellulose and microcrystalline cellulose as reinforcements in all-cellulose composites, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 28.

TAPPI T 203 cm-09, 1999, Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp, Test Method.

TAPPI T 211, 2002, Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C.

Terinte, N., Ibbett, R., Schuster, K. C., 2011, Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose I structure studied by X-ray diffraction (WAXD): Comparison between measurement techniques, *Lenzinger Berichte*, 89**,** 118-131.

TS EN ISO 2758, 2014, Paper – Determination of bursting strength.

TS 636 EN 20187, 1996, Paper, Board And Pulp-Standard Atmosphere For Conditioning And Testing And Procedure For Monitoring The Atmosphere And Conditioning of Samples.

TS EN ISO 1924-2 2013, Paper and board- Determination of tensile properties - Part 2: Constant rate of elongation method (20 mm/min).

TS EN ISO 287, 2018, Paper and board- Determination of moisture content of a lot - Oven-drying method.

TS EN ISO 287, 2018, Pulps- Determination of drainability- Part 1: Schopper- Reigler method (ISO 5267-1:2000).

TS EN ISO 5267-1, 2001, Pulps- Determination of drainability- Part 1: Schopper- Reigler method (ISO 5267-1:2000).

TS EN ISO 5269-2, 2006, Pulps- Preparation of laboratory sheets for physical testing - Part 1: Conventional sheet-former method.

TS EN ISO 534, 2012, Paper and board- Determination of thickness, density and specific volüme.

TS EN ISO 536, 2013, Paper and Board-Determination of Grammage.

TS ISO 5264-1, 1979, Pulps- Laboratory beating - Part 2: PFI mill method.

Venu Nadhan, A., Varada Rajulu, A., Li, R., Jie, C., Zhang, L., 2012, Properties of regenerated cellulose short fibers/cellulose green composite films, *Journal of Polymers and the Environment*, 20**,** 454-458.

Wang, L., Han, G., Zhang, Y., 2007, Comparative study of composition, structure and properties of Apocynum venetum fibers under different pretreatments, *Carbohydrate polymers*, 69**,** 391-397.

Wei, X., Wei, W., Cui, Y.-H., Lu, T.-J., Jiang, M., Zhou, Z.-W., Wang, Y. 2016, All-cellulose composites with ultra-high mechanical properties prepared through using straw cellulose fiber, *J. R. A.*, 6**,** 93428-93435.

Yang, Q., Lue, A., Zhang, L. 2010. Reinforcement of ramie fibers on regenerated cellulose films. *Composites science and technology,* 70**,** 2319-2324.

Yang, Q., Saito, T., Berglund, L. A., Isogai, A., 2015, Cellulose nanofibrils improve the properties of all-cellulose composites by the nano-reinforcement mechanism and nanofibril-induced crystallization, *J. N.*, 7**,** 17957-17963.

Yousefi, H., Nishino, T., Faezipour, M., Ebrahimi, G., Shakeri, A., 2011, Direct fabrication of all-cellulose nanocomposite from cellulose microfibers using ionic liquid-based nanowelding, *Biomacromolecules,* 12**,** 4080-4085.

Zhang, Q., Wang, Z., Hao, S., Huang, J., 2021, Preparation of All-Cellulose Composites Based on Controlled Dissolution Procedure, *Starch-Stärke,* 73**,** 2000280.

Zhang, S., Li, F.-X., Yu, J.-Y., Hsieh, Y.-L., 2010, Dissolution behavior and solubility of cellulose in NaOH complex solution, *Carbohydrate polymers,* 81**,** 668-674.

Zhao, J., He, X., Wang, Y., Zhang, W., Zhang, X., Deng, Y., Lu, C., 2014, Reinforcement of all-cellulose nanocomposite films using native cellulose nanofibrils, *Carbohydrate polymers,* 104**,** 143-150.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

KISA VE UZUN LİFLERİN TÜMÜ SELÜLOZ OLAN KOMPOZİT MALZEMENİN TERMO-MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

ORİJİNALLİK RAPORU

%4	%3	%0	%2
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	%1
2	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	%1
3	Submitted to Istanbul University Öğrenci Ödevi	<%1
4	nek.istanbul.edu.tr:4444 İnternet Kaynağı	<%1
5	avesis.istanbulc.edu.tr İnternet Kaynağı	<%1
6	Submitted to Erciyes Ãniversitesi Öğrenci Ödevi	<%1
7	DEMİRGAN, Ebru Burcu, EROL, Meltem, DEMİRGAN, Serdar, YİĞİT, Özgül and TÜRKAY, Meltem. "Çocuk acil polikliniğine başvuran ilaç ile zehirlenme olgularının retrospektif değerlendirilmesi", Logos Yayıncılık, 2014. Yayın	<%1