T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

KENEVİR LİFLERİNDEN ÇEVRE DOSTU TÜMÜ-SELÜLOZ KOMPOZİT ELDE EDİLMESİ

Sinem LALOĞLU

DANIŞMAN
Prof. Dr. Celil ATİK

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Orman Endüstri Mühendisliği, Doktora Programı

Ocak, 2026

TEZ KABUL VE ONAYI

Sinem LALOĞLU tarafından, **Prof. Dr. Celil ATİK** danışmanlığında hazırlanan **" KENEVİR LİFLERİNDEN ÇEVRE DOSTU TÜMÜ-SELÜLOZ KOMPOZİT ELDE EDİLMESİ "**başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **27/01/2026** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	Sonuç
DANIŞMAN	Prof. Dr. Celil ATİK İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Sami İMAMOĞLU Bursa Teknik Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Nural YILGÖR İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Ayşe AYTAÇ Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Mualla BALABAN UÇAR İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü		☒ Kabul ☐ Ret

Babam ’a ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

KENEVİR LİFLERİNDEN ÇEVRE DOSTU TÜMÜ-SELÜLOZ KOMPOZİT ELDE EDİLMESİ

Bu tez çalışması için herhangi bir kurumdan bütçe desteği alınmamıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamın hazırlanması sürecinde değerli bilgi, öneri ve yönlendirmeleri ile bana yol gösteren, desteği ve sabrı ile her zaman yanımda olan danışmanım Prof. Dr. Celil Atik'e teşekkür ederim. Tezimin her aşamasında katkılarını esirgemeyen Prof. Dr. Nural Yılgör ve Prof. Dr. Sami İmamoğlu'na şükranlarımı sunarım.

Çalışmam boyunca desteklerini esirgemeyen Arş. Gör. Kemal Parlak, Beyza Karabulut ve Nuray Acar'a teşekkür ederim.

Hayatımın her anında koşulsuz sevgi ve destekleriyle yanımda olan aileme, sabır ve motivasyonları için minnettarım.

Bu tez çalışmam boyunca, her zaman yanımda olmasını dilediğim, bana güç ve ilham veren sevgili babama minnetle teşekkür ederim. Onun sevgisi ve öğretileri, bu zorlu süreçte yolumu aydınlattı. Seni çok özlüyorum

Ocak 2026 **Sinem LALOĞLU**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **x**
TABLO LİSTESİ ..... **xiii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xiv**
ÖZET ..... **xvi**
ABSTRACT ..... **xviii**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **4**
2.1. Selüloz 4
2.1.1. Selülozun Yapısı ve Özellikleri 4
2.1.2. Selülozun Doğal Kaynakları ve Kullanım Alanları 4
2.1.3. Bitkisel Hücrelerin Kimyasal Yapıları 5
2.2. Kenevir 7
2.2.1. Kenevirin Yapısı ve Bileşenleri 7
2.2.2. Kenevir Liflerinin Özellikleri 8
2.3. Kenevir Liflerinin Saflaştırılması 9
2.4. Selülozun Çözünmesi 12
2.4.1. İyonik Sıvılar 13
2.5. Tümü-Selüloz Kompozit Malzeme 14
3. YÖNTEM **21**
3.1. Malzeme 21
3.2. Metot 22
3.2.1. Kenevir liflerinin saflaştırılması 22
3.3. Tümü-Selüloz Kompozit Malzeme Üretimi 24

3.4. Kimyasal Analizler 27
3.4.1. Kimyasal analiz için numuneler hazırlama 27
3.4.2. Nem tayini 27
3.4.3. Kül oranı tayini 27
3.4.4. Asitte Çözünmeyen Kül Tayini 28
3.4.5. Seyreltik alkali çözünürlüğü 28
3.4.6. 0,5 M NaOH çözünürlüğü 28
3.4.7. Sıcak su çözünürlüğü 29
3.4.8. Holoselüloz tayini 29
3.4.9. Alfa selüloz tayini 29
3.4.10. Polimerizasyon Derecesi 29
3.5. Fiziksel Analizler 31
3.5.1. Gramaj Tayini 31
3.5.2. Kalınlık Tayini 31
3.5.3. Yoğunluk Tayini 31
3.5.4. Çekme Direnci Belirleme 32
3.6. Termo-Mekanik Analiz 33
3.7. Renk Belirleme 34
3.8. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi 35
3.9. X Işını Kırınımı Spektrometresi 36
3.10. Taramalı Elektron Mikroskobu 37
4. BULGULAR 38
4.1. Suda Bekletme ve 0,5 M NaOH Çözünürlük Sonuçları 38
4.2. Saflaştırmış Liflerin Kimyasal Analiz Sonuçları 39
4.3. Optik analiz sonuçları 40
4.4. Fiziksel dirençleri sonuçları 43
4.5. Spektroskopik analiz sonuçları 44
4.6. X Işını Kırınımı Spektrometresi Bulguları 54
4.7. Termomekanik analiz sonuçları 56
4.8. Taramalı Elektron Mikroskobu Bulguları 61
5. TARTIŞMA 65
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 81
KAYNAKLAR 86
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI 94

ETİK KURUL İZİN YAZISI 95
KURUM İZNİ YAZILARI 96
ÖZGEÇMİŞ 97

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Selülozun stereo-kimyasal formülü. 5

Şekil 2.2: Hemiselüloz polimer dallı (L-arabino-D-ksilan) yapısının örneği. 6

Şekil 2.3: Ligninin kimyasal yapısının şematik gösterimi. 6

Şekil 2.4: Pektinin kimyasal yapısının şematik gösterimi. 7

Şekil 2.5: Kenevir gövdesinin enine kesitinin şematik gösterimi 8

Şekil 2.6: Tipik iyonik sıvı katyon ve anyonlarının yapısı, yaygın kısaltmalar ve isimlendirme (Holding, 2016). 13

Şekil 2.7: İki aşamalı (a) ve tek aşamalı (b) tümü-selüloz kompozit hazırlama şeması Tek aşamalı işlemin şematik gösterimi Nishino ve Arimoto'dan (Nishino ve Arimoto, 2007) uyarlanmıştır. 16

Şekil 3.1: Kenevir soymuk (floem) lifleri. 21

Şekil 3.2: Çalışmada kullanılan Ultrasonik Cihaz. 23

Şekil 3.3: Ters osmoz işleminde kenevir liflerinin yerleştirildiği hücre. 24

Şekil 3.4: Ters Osmoz Sistemi Çalışma Mekanizması. 24

Şekil 3.5: Liflerin mekanik olarak açılması amacıyla kullanılan manuel lif açma düzeneği. 25

Şekil 3.6: Deneysel sistemde kullanılan paslanmaz çelik elekli sirkülasyon ünitesi şematik görünümü 26

Şekil 3.7: PD tayini için otomatik süre ölçüm ve sabit sıcaklık su banyosu cihazı 31

Şekil 3.8: Zwick/Roell üniversal test cihazında lif numunesinin çekme testi uygulaması 32

Şekil 3.9: TMA cihazı (Shimadzu TMA 60). 33

Şekil 3.10: Elrepho spektrofotometre 34

Şekil 4.1: Kenevir soymuk lifinin enine kesiti. 38

Şekil 4.2: İşlem görmüş kenevir lif numuneleri. 39

Şekil 4.3: Taslak ve kompozitler (A) taslak, (B) [EMIM][Ac] kompozit, (C) taslak, (D) [BMIM][Cl] kompozit. 40

Şekil 4.4: Kontrol floem lifinin dalga sayılarındaki absorbans ve pik değerleri. 44

Şekil 4.5: Kontrol floem ve lif numunelerin spektrumları 46

Şekil 4.6: Saflaştırılmış numunelerin kristallilik oranları. 48

Şekil 4.7: Numunelerin FTIR spektrumu absorbans değerleri oranları 49

Şekil 4.8: [BMIM][Cl] ile elde edilen kompozit malzemesi FTIR spektrumu. 50

Şekil 4.9: [BMIM][Cl] ile elde edilen kompozit malzemenin farklı kristallilik oranları. 51

Şekil 4.10: [EMIM][Ac] ile elde edilen kompozit malzeme ve H5 lif numunenin FTIR spektrumu. 52

Şekil 4.11: [EMIM][Ac] ile elde edilen kompozit malzeme ve H5 lif numunesi kristallilik oranları. 53

Şekil 4.12: Kontrol floem lifine ait X-ışını kırınımı (XRD) difraktogramı. 54

Şekil 4.13: H5 numunesine ait X-ışını kırınımı (XRD) difraktogramı. 55

Şekil 4.14: H5-Tümü-selüloz kompozit malzeme X-ışını kırınımı (XRD) difraktogramı. 55

Şekil 4.15: Kontrol floem numunesinin TMA sonucu; zamanla değişen boyutsal büzülme eğrisi. 56

Şekil 4.16: H1 numunenin TMA sonucu; zamanla değişen boyutsal büzülme eğrisi. 56

Şekil 4.17: H2 numunenin TMA sonucu; zamanla değişen boyutsal büzülme eğrisi. 57

Şekil 4.18: H3 numunenin TMA sonucu; zamanla değişen boyutsal büzülme eğrisi. 58

Şekil 4.19: H4 numunenin TMA sonucu; zamanla değişen boyutsal büzülme eğrisi. 58

Şekil 4.20: H5 numunenin TMA sonucu; zamanla değişen boyutsal büzülme eğrisi. 59

Şekil 4.21: [EMIM][Ac] ile elde edilen H5 tümü-selüloz kompozit malzemenin TMA sonucu; zamanla değişen boyutsal büzülme eğrisi. 59

Şekil 4.22: [BMIM][CL] ile elde edilen H5 tümü-selüloz kompozit malzemenin TMA sonucu; zamanla değişen boyutsal büzülme eğrisi. 60

Şekil 4.23: [BMIM][CL] ile elde edilen H2 tümü-selüloz kompozit malzemenin TMA sonucu; zamanla değişen boyutsal büzülme eğrisi. 60

Şekil 4.24: Kontrol Floem lifi TEM görüntüsü. 61

Şekil 4.25: H5 lif numunesi TEM görüntüsü. 62

Şekil 4.26: H5 numunesinden elde edilen Tümü-selüloz kompozit malzemenin genel morfolojisini gösteren TEM görüntüsü 62

Şekil 4.27: H5 numunesinden elde edilen Tümü-selüloz kompozit malzemenin mikroyapısal detaylarını gösteren TEM görüntüsü 63

Şekil 5.1: Hammaddeye kıyasla lif örneklerinde kül oranı değişimi. 65

Şekil 5.2: Hammaddeye kıyasla lif örneklerinde asitte çözünmeyen kül oranı değişimi. 66

Şekil 5.3: Hammaddeye kıyasla lif örneklerinde sıcak su çözünürlük değişim oranı. 67

Şekil 5.4: Hammaddeye kıyasla lif örneklerinin %1NaOH ekstraksiyonu değişim oranları. .. 68

Şekil 5.5: Lif numunelerin holoselüloz oranı değişimi. 69

Şekil 5.6: Lif numunelerinin alfa selüloz oranı değişimi. 70

Şekil 5.7: Kontrol floem ve lif örnekleri için sıcaklık değerine göre düzlemsel boyutsal değişim katsayısı 78

Şekil 5.8: H5- [EMIM][Ac] ile elde edilen tümü-selüloz kompozit malzemenin sıcaklık değerlerine göre düzlemsel boyutsal değişim katsayısı..... 79

Şekil 5.9: H5 ve H2 [BMIM][CL] ile elde edilen tümü-selüloz kompozit malzemenin sıcaklık değerlerine göre düzlemsel boyutsal değişim katsayısı..... 80

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1:Farklı yazarlar tarafından bildirilen kenevir liflerinin kimyasal bileşimi. 7

Tablo 3.1: Liflerin saflaştırma kodları.....22

Tablo 4.1: 1, 3 ve 7 gün süreyle suda bekletme ve ultrason uygulaması 38

Tablo 4.2 Kontrol Floem ve lif örneklerinin kimyasal analiz sonuçları.....39

Tablo 4.3: Tümü-selüloz kompozit ve kenevir liflerinin polimerizasyon derecesi sonuçları ..39

Tablo 4.4: Kontrol floem ve liflerin CIE L*a*b* değerleri 41

Tablo 4.5: Kontrol floem ve liflerin bazı optik özellikleri 41

Tablo 4.6: Tümü-selüloz kompozit CIE L*a*b* değerleri 42

Tablo 4.7: Tümü-selüloz kompozit bazı optik özellikleri 42

Tablo 4.8: Elde edilen lif örneklerinin Fiziksel Direnç Sonuçları.....43

Tablo 4.9: Tüm grupların fiziksel özellikleri. 43

Tablo 4.10: Elde edilen tümü-selüloz kompozit örneklerinin fiziksel direnç test sonuçları. ...44

Tablo 4.11: Kontrol Floem Lifine ait FTIR Pikleri Açıklaması.....45

Tablo 5.1: Liflerin maksimum daralma ve gerçekleştiği sıcaklığı 76

Tablo 5.2: TSK numunelerinin maksimum daralma ve gerçekleştiği sıcaklık.....76

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
%	: Yüzde Oran
°	: Derece
A	: Amper
C	: Celsius sıcaklık
g	: Gram
J	: Jül
L	: Litre
m	: metre
Mesh	: Bir inç uzunluktaki elek üzerinde bulunan açıklık sayısı
N	: Newton
Pa	: Paskal
tex	: İplik (lif) yoğunluğunu gösteren birim ağırlık değeri. 1000 m lifin g olarak ağırlığı
V	: Volt
W	: Vat
η	: Viskozite

Kısaltmalar	Açıklama
AETEM	**:** Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
[BMIM][Cl]	: 1-butyl-3-methylimidazolium klorür
CIE	**:** Uluslararası Aydınlatma Koisyonu - Commission internationale de l'éclairage
CED	: Bakıretilendiamin – Cupri Ethilene Diamine
DMSO	**:** Dimetil Sülfoksit
[EMIM][Ac]	: 1-etil-3-metilimidazolyum asetat
EN	**:** Avrupa Normu – European Norm
FK	: Fırın Kurusu
FTIR	**:** Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

HBİ **:** Hidroen bağ indisi

ISO **:** Uluslararası Standardizasyon Örgütü – International Organisation for Standardisation

MERLAB **:** Merkez Araştırma Laboratuvarı

PD **:** Polimerizasyon Derecesi

pH : Bir çözeltinin asidik ya da bazik karakterini gösteren ölçek; hidrojen iyonu aktivitesinin negatif logaritması

TAPPI **:** Kağıt ve Selüloz Endüstrisi Teknik Birliği -Technical Association of the Pulp and Paper Industry

TEM **:** Taramalı elektron mikroskobu

TMA : Termomekanik Analiz

TS **:** Türk Standardı

TSK : Tümü-Selüloz Kompozit

TBAF : Tetrabütil-amonyum florür

TKİ : Toplam kristallilik indisi

YDİ **:** Yanal düzlem indisi

XRD **:** X-ışını kırınımı

ÖZET

DOKTORA TEZİ

KENEVİR LİFLERİNDEN ÇEVRE DOSTU TÜMÜ-SELÜLOZ KOMPOZİT ELDE EDİLMESİ

Sinem LALOĞLU

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Orman Endüstri Mühendisliği, Doktora Programı

Danışman: Prof. Dr. Celil ATİK

Bu çalışmada, kenevir bitkisinin floem lifleri kullanılarak çevre dostu tümü-selüloz kompozit (TSK) malzeme üretimi gerçekleştirilmiş ve farklı saflaştırma yöntemlerinin liflerin kimyasal, yapısal ve mekanik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Tümü-selüloz kompozitler hem takviye hem de matris fazının aynı kimyasal yapıdan oluşması nedeniyle yüksek ara yüzey uyumu sağlayan tek bileşenli sistemlerdir. Selüloz bazlı olmaları, biyobozunur ve yenilenebilir kaynaklı malzemeler olarak sürdürülebilir malzeme tasarımında dikkat çekmelerine neden olmaktadır.

Çalışmada kenevir lifleri alkali ekstraksiyon, ultrasonik işlem, enzimatik işlem ve ters osmoz gibi farklı saflaştırma yöntemleri ile işlenmiş; elde edilen lifler kimyasal analiz, FTIR-ATR, XRD, mekanik testler ve termo-mekanik analizler ile karakterize edilmiştir. Kimyasal analiz sonuçları, özellikle lignin ve hemiselüloz içeriğinde belirgin azalma ve α-selüloz oranında artış olduğunu göstermiştir. FTIR bulguları, selülozun temel β-1,4-glikozidik yapısının korunduğunu, buna karşılık amorf lignoselülozik bileşenlerin önemli ölçüde uzaklaştırıldığını doğrulamıştır.

XRD ve FTIR kristallilik değerlendirmeleri, saflaştırma işlemlerinin kristal yapı üzerinde etkili olduğunu göstermiş; ancak kristallilik artışının her durumda mekanik performansı doğrudan iyileştirmediği belirlenmiştir. Özellikle polimerizasyon derecesindeki düşüşün belirgin olduğu örneklerde mekanik dayanımın sınırlı kaldığı görülmüş, böylece kristallilik ile zincir bütünlüğü arasındaki dengenin performans açısından belirleyici olduğu ortaya konmuştur. İncelenen işlem koşulları arasında H5 protokolü, kimyasal saflık ile moleküler bütünlük arasında daha dengeli bir yapı sunmuştur.

Kompozit üretiminde kullanılan iyonik sıvı türünün yapısal ve mekanik özellikler üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. EMIM[Ac] ile hazırlanan kompozitlerde daha yüksek rijitlik ve dayanım değerleri elde edilirken, BMIM[Cl] kullanılan sistemlerde daha yüksek uzama değerleri gözlenmiştir. Bu farklılık, çözünme–rejenerasyon sürecinde kristal–amorf dengenin ve zincirler arası etkileşimlerin farklı biçimlerde yeniden düzenlenmesi ile ilişkilendirilmiştir.

Sonuç olarak, kenevir liflerinden elde edilen tümü-selüloz kompozitlerin sürdürülebilir malzeme tasarımı açısından potansiyel taşıdığı; ancak optimum performans için saflaştırma şiddeti, zincir bütünlüğü ve yeniden düzenlenme mekanizmasının birlikte değerlendirilmesi gerektiği belirlenmiştir. Çalışma, doğal lif esaslı tümü-selüloz kompozitlerin geliştirilmesinde işlem parametrelerinin çok boyutlu analizinin önemini ortaya koymakta ve ileri uygulama çalışmalarına bilimsel bir temel sunmaktadır.

Ocak 2026, 116 sayfa.

Anahtar kelimeler: Kenevir, Tümü-selüloz kompozit, İyonik sıvılar, Saflaştırma yöntemleri, sürdürülebilirlik

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY ALL-CELLULOSE COMPOSITE PRODUCTION FROM HEMP FIBERS

Sinem LALOĞLU

Istanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Forest Industry Engineering

Forest Industry Engineering Doctorate Program

Supervisor: Prof. Dr. Celil ATİK

In this study, environmentally friendly all-cellulose composite (ACC) materials were produced using hemp bast (phloem) fibers, and the effects of different purification methods on the chemical, structural, and mechanical properties of the fibers were systematically investigated. All-cellulose composites are single-component systems in which both the reinforcement and matrix phases share the same chemical structure, resulting in inherently high interfacial compatibility. Owing to their cellulose-based composition, biodegradability, and renewable origin, these materials have attracted considerable attention for sustainable material design.

In this study, hemp fibers were subjected to various purification treatments, including alkaline extraction, ultrasonic treatment, enzymatic processing, and reverse osmosis. The treated fibers were characterized by chemical analysis, FTIR-ATR, XRD, mechanical testing, and thermo-mechanical analysis. Chemical analysis revealed a significant reduction in lignin and hemicellulose content, accompanied by an increase in α-cellulose content. FTIR results

confirmed that the fundamental β-1,4-glycosidic backbone of cellulose was preserved, whereas amorphous lignocellulosic components were substantially removed.

Crystallinity assessments based on XRD and FTIR indicated that purification treatments influenced the crystalline structure of cellulose. However, increased crystallinity did not consistently translate into improved mechanical performance. In samples where a pronounced decrease in the degree of polymerisation was observed, the mechanical strength remained limited, demonstrating that the balance between crystallinity and molecular chain integrity plays a decisive role in determining performance. Among the investigated processing conditions, the H5 protocol provided a more balanced structure in terms of chemical purity and molecular integrity.

The type of ionic liquid used in composite fabrication significantly affected the structural and mechanical properties. Composites prepared with EMIM[Ac] exhibited higher stiffness and strength, whereas those prepared with BMIM[Cl] showed greater elongation at the break. These differences were attributed to variations in the crystal–amorphous balance and interchain interactions arising from the dissolution–regeneration process.

In conclusion, all-cellulose composites derived from hemp fibers demonstrate promising potential for sustainable material design. However, optimal performance requires careful consideration of purification severity, chain integrity, and structural reorganisation mechanisms. This study highlights the importance of a multidimensional evaluation of processing parameters in the development of natural fiber-based all-cellulose composites and provides a scientific basis for future application-oriented research.

January 2026, 115 pages.

Keywords: Hemp, All-cellulose composite, Ionic liquids, Purification methods, sustainability

1. GİRİŞ

Kompozit malzemeler, iki veya daha fazla farklı bileşenin bir araya getirilmesiyle oluşturulan, bileşenlerin özgün özelliklerini büyük ölçüde korurken sinerjik bir etkiyle yeni ve üstün nitelikler kazanan mühendislik ürünleridir. Genellikle bir matris (bağlayıcı faz) ve bir takviye edici fazdan (lif, partikül vb.) meydana gelirler. Kompozit malzeme teknolojisinin temel amacı, tekil malzemelerle elde edilmesi mümkün olmayan mekanik, fiziksel veya çevresel dayanım özelliklerini bir araya getirerek üstün performanslı sistemler geliştirmektir.

Matris fazı, polimer, seramik veya metal esaslı olabilmekte olup, polimer matrisler rejenere ya da sentetik kökenli olabilir. Bu faz, takviye elemanını çevreleyerek dış etkilere karşı koruma sağlamakta, yük transferini gerçekleştirmekte ve kompozitin bütünsel geometrik formunu belirlemektedir.

Takviye fazı ise genellikle cam, karbon veya doğal liflerden oluşmakta; matris içerisinde rastgele veya düzenli bir şekilde dağılmış olarak bulunur. Bu faz, kompozit malzemenin dayanım, rijitlik, darbe direnci ve diğer mekanik özelliklerini büyük ölçüde belirleyen ana unsurdur.

Liflerin kimyasal bileşimi, matris fazı ile etkin bir ara yüzey etkileşimi oluşturarak kompozit sistemin mekanik dayanımını ve bütünlüğünü önemli ölçüde artırmaktadır. Bununla birlikte, lif yüzeyinin kimyasal veya fiziksel modifikasyonu, matrisle olan adezyonu güçlendirmekte ve yük transfer etkinliğini artırarak kompozitin performansını optimize etmektedir. Bu tür yüzey iyileştirmeleri sonucunda, kenevir lifi takviyeli kompozitler daha yüksek yapısal kararlılık, uzun ömür ve güvenilirlik sergilemektedir (Pala, 2015). Hafiflik ve dayanıklılık özellikleri, enerji verimliliği sağlayan yapıların inşasında kenevir lifi kullanımını teşvik etmektedir.

Son yıllarda doğal liflerin kompozit sistemlerde kullanımı, çevresel sürdürülebilirlik, düşük karbon ayak izi, yenilenebilirlik ve biyobozunurluk gibi avantajları nedeniyle giderek artan bir ilgi görmektedir. Bu çerçevede, kenevir lifi, yüksek özgül dayanımı, düşük yoğunluğu ve çevre dostu karakteri ile en umut verici doğal takviye malzemelerinden biri olarak öne çıkmaktadır.

Tümü-selüloz kompozit (TSK) kavramı ise ilk olarak Nishino ve arkadaşları tarafından 2003 yılında tartışılmıştır (Nishino *vd.,* 2003). TSK'ler biyolojik olarak türetilmiş tek bileşenli

kompozitler olarak düşünülebilir. Kesin olarak söylemek gerekirse, takviye ve matris fazları için aynı selülozik malzeme kaynağının kullanılması gerekecektir. Geri dönüşüm kolaylığı termoplastik bazlı tek bileşenli kompozitler için önemli bir avantaj olsa da TSK'lerin geliştirilmesinin temel itici gücü, takviye-matris ara yüzündeki kimyasal bağları iyileştirmektir. TSK'lerin işlenmesi sırasında, iki veya daha fazla farklı alomorf mevcut olması oldukça olasıdır. Teoride, selüloz molekülleri hidrojen bağı yoluyla güçlü bir şekilde etkileşime girer, ancak farklı selüloz alomorf arasındaki etkileşim henüz niceliksel olarak belirlenmemiştir. Bu nedenle, TSK'lerde alomorf sınırlarındaki kimyasal bağların ayrıntıları belirsizliğini korumaktadır (Huber *vd.*, 2012).

Kenevir (*Cannabis sativa L.*), yenilenebilir ve çevresel sürdürülebilirlik açısından önemli avantajlar sunan bir bitki olarak, endüstriyel uygulamalarda giderek artan bir öneme sahiptir. Kenevir liflerinin sahip olduğu fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikler, bu doğal kaynağın tekstil, otomotiv, inşaat, havacılık ve daha pek çok sektörde yaygın bir şekilde kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Yüksek çekme dayanımı, düşük yoğunluğu ve biyobozunur özellikleri sayesinde kenevir lifli kompozitler, çevre dostu ve ekonomik malzeme çözümleri sunmaktadır. Bu liflerden üretilen kompozitler, karbon ayak izini azaltarak sürdürülebilir üretim süreçlerini desteklemekte ve döngüsel ekonomi modellerine katkı sağlamaktadır.

Selüloz, güçlü hidrojen bağları ağı ve yarı kristal moleküler yapısı nedeniyle erimeyen ve çözünmesi güç bir polimerdir. Bu nedenle, selülozun işlenebilmesi ve tümü-selüloz kompozit malzemelerin üretilebilmesi için etkin bir çözücü sisteminin seçimi kritik bir aşamayı oluşturmaktadır. Ancak, selülozun çözünmesinde geleneksel olarak kullanılan birçok kimyasal çözücü, çevreye zararlı yan ürünler üretmekte ve sürdürülebilir üretim hedefleriyle çelişmektedir. Bu durum, çevre dostu ve toksik olmayan yeşil çözücü sistemlerinin geliştirilmesini günümüz araştırmalarında öncelikli hâle getirmiştir (Uusi-Tarkka, Skrifvars ve Haapala, 2021).

Bununla birlikte, kullanılan hammadde türü, çözücü sistemi, kompozit üretim yöntemi, katkı maddeleri ve işleme parametreleri gibi değişkenler, elde edilen tümü-selüloz kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Dolayısıyla bu parametrelerin optimize edilmesi, özgün performans özelliklerine sahip tümü-selüloz kompozit malzemelerin geliştirilmesi açısından temel bir araştırma alanı oluşturmaktadır (Uusi-Tarkka, Skrifvars ve Haapala, 2021).

Bu çalışmanın temel amacı, kenevir liflerinden çevre dostu tümü-selüloz kompozitlerin elde edilmesini sağlamak ve bu süreçte iyonik sıvılar gibi alternatif çözücülerin selüloz çözünürlüğüne etkisini değerlendirmektir. Çalışmada, liflerin saflaştırılması için enzimatik, ultrasonik ve osmotik yöntemler kullanılmış; ardından, selülozun çözünmesi ve yeniden şekillendirilmesi süreçleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tümü-selüloz kompozit numuneler, çeşitli kimyasal, fiziksel ve mekanik testlerle karakterize edilmiştir.

Araştırma kapsamında yürütülen işlemler; düşük çevresel etki, yüksek geri kazanım oranı ve gelişmiş malzeme performansı açısından değerlendirilmiş; çalışmanın, sürdürülebilir tümü-selüloz kompozit üretimi alanına önemli katkılar sağlaması hedeflenmiştir.

Araştırma kapsamında kenevir bitkisinden elde edilen floem lifleri, farklı saflaştırma yöntemleri (alkali ekstraksiyon, ultrasonik işlem, enzimatik işlem ve ters osmoz) ile işlenmiştir. Elde edilen saflaştırılmış lifler, iyonik sıvılar ([EMIM][Ac] ve [BMIM][Cl]) kullanılarak kısmi çözündürülmüş ve yeniden şekillendirilerek tümü-selüloz kompozit yapılar üretilmiştir.

Bulgular, uygulanan saflaştırma yöntemlerinin liflerin kimyasal bileşimi üzerinde farklı etkiler yarattığını, özellikle hemiselüloz ve lignin miktarında önemli azalmalar sağladığını göstermektedir. FTIR analizleri, liflerin kristal yapı özelliklerinin saflaştırma ve çözündürme koşullarına bağlı olarak değiştiğini ortaya koymuştur. Sonuç olarak, kenevir liflerinden elde edilen tümü-selüloz kompozitlerin, biyobozunur ve çevre dostu özellikleriyle sürdürülebilir malzeme geliştirme çalışmalarına katkı sağlayabileceği belirlenmiştir.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. Selüloz

Selüloz, doğada en yaygın bulunan ve bitkisel hücre çeperinin temel bileşeni olan bir polisakkarittir. Ağaç, kenevir, pamuk ve benzeri bitkilerden elde edilen bu biyopolimer; yenilenebilir, biyobozunur ve çevre dostu yapısı sayesinde sürdürülebilir malzeme teknolojilerinde büyük bir potansiyel taşımaktadır (Siró ve Plackett, 2010).

2.1.1. Selülozun Yapısı ve Özellikleri

Selülozun yapısının ilk sistematik açıklaması 1833 yılında Fransız tarım kimyacısı Anselme Payen'in araştırmalarıyla başlamış ve sonunda Fransız Akademisi karbonhidrata "selüloz" adını vermiştir (Heinze ve Liebert, 2012).

Selüloz molekülü, β-(1→4)-glikozidik bağlarla birbirine bağlanmış D-glukopiranoz birimlerinden oluşmaktadır. Bu glukopiranoz halkaları, en düşük enerji konformasyonu olan $^4C_1$ sandalye konfigürasyonunda bulunur. Zincirdeki β-(1→4) bağlanma biçimi, her ikinci anhidroglikopiranoz ünitesinin zincir ekseni boyunca 180° dönmesine neden olur. Bu yapısal düzenleme sonucunda, selülozun tekrarlayan yapısal birimi uzunluğu yaklaşık 1,3 nm olan selobiyoz disakkariti şeklinde tanımlanır (Brownıng, 1967)

Selüloz zincirleri, yapılarında bulunan çok sayıdaki hidroksil (–OH) grubu nedeniyle yüksek derecede hidrofilik özellik göstermektedir. Bu hidroksil grupları, zincirler arasında ve aynı zincir içerisinde yoğun hidrojen bağlarının oluşmasına olanak tanımaktadır. Söz konusu molekül içi ve moleküller arası etkileşimler, selülozun dayanıklı, rijit ve kristalimsi yapısının temelini oluşturmaktadır (Klemm, Heublein, H. P. Fink, *vd.*, 2005; Huber, 2012).

2.1.2. Selülozun Doğal Kaynakları ve Kullanım Alanları

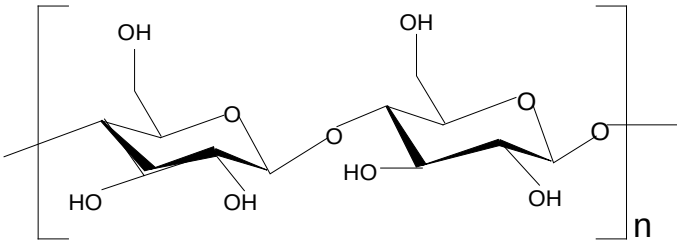
Doğada en bol bulunan yenilenebilir organik polimerlerden biri olan selüloz β-1,4-glikozidik bağlarla birbirine bağlanmış D-glukoz birimlerinden oluşan lineer bir yapıya sahiptir. Bu yapı selüloza yüksek kristallilikte, kimyasal kararlılık ve mekanik dayanım gibi özellikler kazandırmaktadır. Lignoselülozik biyokütle kaynaklarından elde edilen selüloz, sürdürülebilirlik açısından büyük önem taşımaktadır (Klemm, Heublein, H. Fink, *vd.*, 2005).

Başlıca doğal selülozik lif kaynakları; odun, pamuk, keten, kenevir, bambu ve jüt gibi bitkilerdir. Bu materyallerin bünyesindeki selüloz, lignin ve hemiselüloz gibi diğer yapısal bileşenlerden kimyasal veya biyolojik yöntemlerle ayrıştırılarak saflaştırılabilir. Selüloz aynı zamanda bazı bakteriler tarafından da sentezlenmektedir. Özellikle *Komagataeibacter xylinus* gibi türlerin ürettiği bakteriyel selüloz, yüksek saflığı, nanofibriler yapısı ve biyouyumluluğu nedeniyle medikal malzemeler, doku mühendisliği ve kontrollü ilaç salım sistemleri gibi ileri teknoloji uygulamalarında değerlendirilmektedir (Iguchi, Yamanaka ve Budhiono, 2000).

Selülozun kullanım alanları oldukça geniştir. Kâğıt ve karton üretimi, tekstil endüstrisinde rejenere lif, biyoplastikler, kompozit malzemeler gibi geleneksel uygulamaların yanı sıra, son yıllarda selüloz türevleri nanoteknoloji, biyomedikal mühendisliği ve sürdürülebilir malzeme tasarımı gibi alanlarda da önemli yer edinmiştir. Selüloz esaslı filmler, hidrojel yapılar, emici ürünler ve farmasötik taşıyıcı sistemler bu yenilikçi kullanım alanlarından bazılarını oluşturmaktadır (Moon *vd.*, 2011).

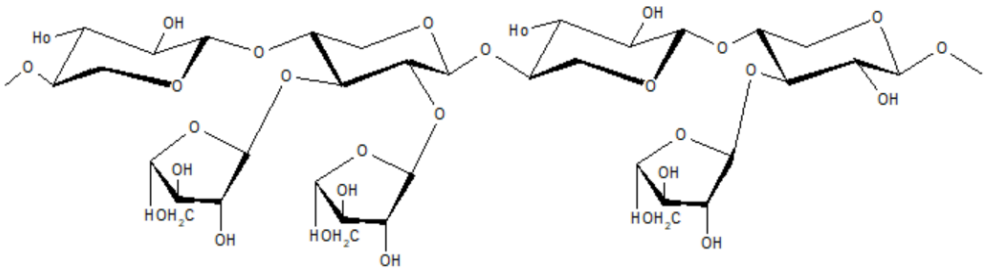
2.1.3. Bitkisel Hücrelerin Kimyasal Yapıları

Selüloz, glukanın homojen bir doğrusal polimeridir, yani glikozidik bağlarla bağlanan D-glikoz tekrarlayan birimlerdir (iki bitişik glikoz birimi, bir su molekülünün ortadan kaldırılmasıyla 1. ve 4. karbon atomlarındaki hidroksil grupları arasında bağlanır) (Santos, 2015). Şekil 2.1'de selülozun stereo-kimyasal formülü verilmiştir.



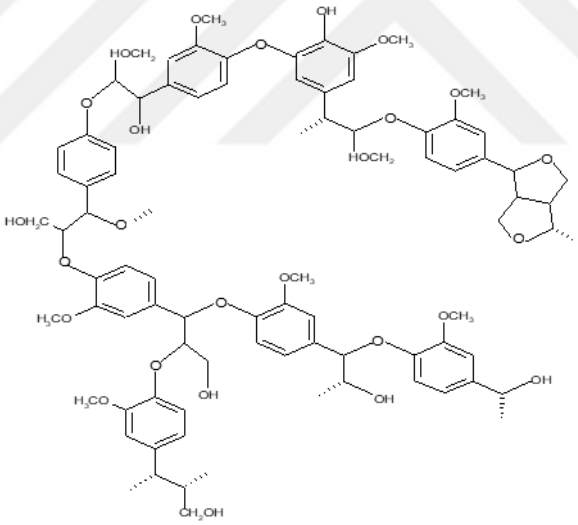
Şekil 2.1: Selülozun stereo-kimyasal formülü.

Hemiselüloz, β-1-4 glikozidik bağlarla bağlanmış doğrusal bir omurgaya sahip tamamen amorf bir polisakkarittir (Şekil 2.2). Selüloza kıyasla hemiselüloz daha kısa bir polimerdir (yani daha düşük polimerizasyon derecesi) ve ksiloz ve arabinoz gibi farklı pentoz şekerlerinden ve hatta mannoz gibi heksoz şekerlerinden oluşan heterojen ve çok dallı bir yapıya sahiptir. Hemiselüloz yapısındaki diğer yaygın gruplar asetil grupları ve glukuronik ve galakturonik asit gibi şeker asitleridir (Santos, 2015).



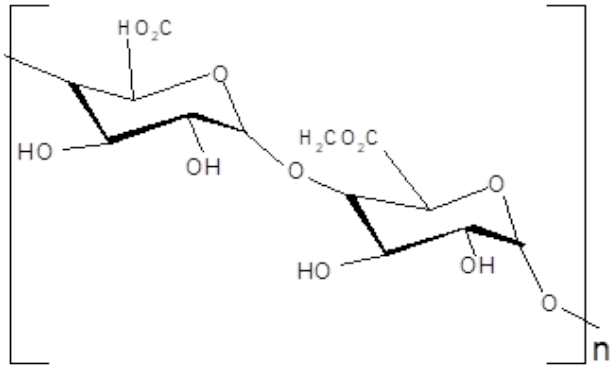
Şekil 2.2: Hemiselüloz polimer dallı (L-arabino-D-ksilan) yapısının örneği.

Lignin hem alifatik hem de aromatik bileşenler içeren karmaşık, üç boyutlu bir polimer yapısına sahiptir (Şekil 2.3). Lignin, özellikle orta lamelde yoğunlaşırken, birincil ve ikincil hücre çeperleri boyunca da düzensiz şekilde dağılım gösterir. Hemiselüloz ile birlikte lignin, selüloz mikrofibrilleri çevreleyen bir matris oluşturarak bitkiye yüksek mekanik dayanıklılık ve rijitlik kazandırır (Santos, 2015).



Şekil 2.3: Ligninin kimyasal yapısının şematik gösterimi.

Pektin, yüksek bitki dokularının yapısal bütünlüğünden ve kohezyonundan sorumlu olan karmaşık lineer polisakkaritlerin bir ailesidir (Pedrolli vd., 2009). Ayrıca bitki büyümesi, gelişmesi, morfogenez, savunma, hücre genişlemesi vb. gibi sayısız diğer işlevlerde yer alır. Pektik substratlar en çok birincil hücre çeperi ve orta lamel bölgesinde bol miktarda bulunur. Ana bileşenleri (yaklaşık %70), C1'de bir aldehit grubuna ve C6'da bir karboksilik asit grubuna sahip D-galaktozun oksitlenmiş bir formu olan şeker D-galakturonik asittir (Şekil 2.4) (Mohnen, 2008).



Şekil 2.4: Pektinin kimyasal yapısının şematik gösterimi.

2.2. Kenevir

2.2.1. Kenevirin Yapısı ve Bileşenleri

Kenevir lifleri kabuk kısmında demetler halinde düzenlenmiştir ve her bir demet yaklaşık 30 ile 50 lif hücresi içermektedir. Bireysel lif hücrelerinin çapı 20 ile 35 µm arasında değişmektedir (Stevulova *vd.*, 2014).

Tablo 2.1:Farklı yazarlar tarafından bildirilen kenevir liflerinin kimyasal bileşimi.

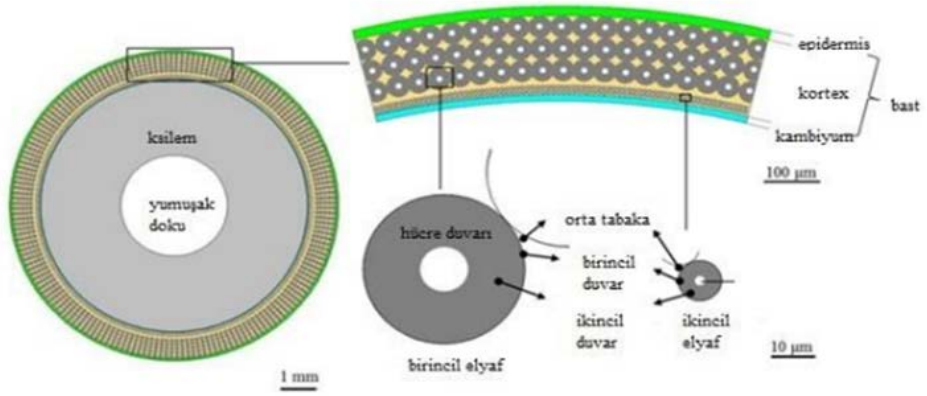
Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Pektin (%)	Lignin (%)	Mum (%)	Kaynak
70-74	15-20	0,8	3,5-5,7	1,2-6,2	(Demirbek ve Oktav Bulut, 2021)
74	18	1,0	4,0	-	(Kaya ve Oner, 2020)
67	16	0,8	3,3	0,7	(Bismarck *vd.*, 2002)
67-75	16–18	0,8	3,0–5,0	0,7	(Lee *vd.*, 2020a)
66–72,5	14–22	0,6–3,5	2,4–5,5	0,2–0,5	(Zimniewska *vd.*, 2018)
68	15	0,8	10	-	(John ve Anandjiwala, 2008)

Kenevirin gövdesi başlıca floem ve ksilem dokularında oluşmaktadır. Kenevir gövdesi ağırlıkça %20-40 oranında floem ve ağırlıkça %60-80 oranında ksilemden oluşmaktadır. Ksilem %40-%48 selüloz, %18-%24 hemiselüloz ve %21-%24 ligninden oluşur. Floem %57-%77 selüloz %9-%14 hemiselüloz ve %5-%9 lignin içerir (Stevulova *vd.*, 2014). Tablo 2.1'de farklı yazarlar tarafından bildirilen kenevir liflerinin kimyasal bileşimi verilmiştir.

Kenevir liflerinin bileşimi kültivarlar arasında ve gövdenin farklı kısımlarında değişiklik gösterir. Buna ek olarak, üretim alanı ve çevresel koşulların yanı sıra bitkinin olgunluk aşaması da kimyasal bileşimini etkilemektedir. Bununla birlikte, değerler oldukça benzerdir ve

lignoselülozik malzemeler (selüloz, hemiselüloz ve lignin) kuru ağırlığın %80-90'ını oluşturur. Diğer bileşenler arasında pektin, mumlar ve diğer ekstraktifler ve inorganik bileşenler yer almaktadır (Santos, 2015).

Floem lifleri, kenevir gövdesinin korteks bölgesinde yer almakta olup uygun makineler aracılığıyla ya da manuel olarak ksilem dokusunun yüzeyinden kolaylıkla ayrılabilmektedir. Kurutulmuş kenevir gövdesi, merkezinde "ilik" olarak adlandırılan boş bir alan bulunan silindirik bir yapıya sahiptir. Bu yapı, dış kabuk tarafından çevrelenmiş ksilem dokusundan oluşmaktadır. Söz konusu kabuk ise epidermis, korteks ve kambiyum olmak üzere üç temel katmandan meydana gelmektedir. Şekil 2.5 kenevir gövdesinin enine kesitinin, tek liflerin düzenini, farklı katmanlarını ve liflerin yerini gösteren şematik bir diyagramını verir (Alexandre Santos Silva *vd.*, 2015)



Şekil 2.5: Kenevir gövdesinin enine kesitinin şematik gösterimi
(Alexandre Santos Silva *vd.*, 2015)

2.2.2. Kenevir Liflerinin Özellikleri

Kenevir (*Cannabis sativa L.*) lifleri, doğal lifler arasında yüksek mekanik performansı ve sürdürülebilir yapısı nedeniyle önemli bir yere sahiptir. Düşük yoğunlukları (yaklaşık 1,4–1,5 g/cm³) sayesinde yüksek özgül dayanım göstermekte ve bu özellikleriyle sentetik takviye liflerine alternatif oluşturmaktadır (Bledzki ve Gassan, 1999; Faruk *vd.*, 2012)

Mekanik özellikler açısından değerlendirildiğinde kenevir liflerinin çekme dayanımı yaklaşık 300–900 MPa, elastikiyet modülü ise 30–70 GPa aralığında değişmektedir. Düşük uzama oranı (%1–3) liflerin rijit bir karakter sergilemesine neden olmaktadır (Pickering, Efendy ve Le, 2016). Bu mekanik performansın temelinde liflerin yüksek selüloz içeriği ve mikrofibril yönlenmesi yer almaktadır(Kabir *vd.*, 2012).

Kimyasal bileşim bakımından kenevir lifleri ağırlıklı olarak selüloz (%55–72), hemiselüloz (%10–20) ve lignin (%3–10) içermektedir. Selülozun bir bölümü kristal yapıdadır ve kristallilik oranının artması mekanik dayanımı olumlu yönde etkilemektedir (Faruk *vd.*, 2012; Pickering, Efendy ve Le, 2016).

Kenevir lifleri morfolojik olarak bir araya gelmiş lif hücrelerinden oluşmakta olup, özellikle floem lifleri uzun ve dayanıklı bir yapıya sahiptir. Lif yüzeyinin doğal pürüzlü yapısı, kompozit malzemelerde matris ile mekanik kenetlenmeyi artırarak ara yüzey aderansını iyileştirmektedir (Faruk *vd.*, 2012). Bu özellikler kenevir liflerini biyokompozit ve tümü-selüloz kompozit üretiminde uygun bir takviye malzemesi haline getirmektedir (Kabir *vd.*, 2012).

2.3. Kenevir Liflerinin Saflaştırılması

Saflaştırma süreci (zamk giderme, yapışkan madde giderimi, ing.- degumming), kenevir liflerinin doğal bağlayıcı bileşenlerinden — özellikle pektin, lignin ve mumsu maddelerden — arındırılmasını sağlayarak liflerin endüstriyel uygulamalara uygun hale getirilmesini amaçlayan temel bir aşamadır. Bu işlem, liflerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirerek yüksek mukavemet, elastikiyet ve homojenlik gibi arzu edilen özelliklerin kazandırılmasına olanak tanımaktadır. Ayrıca, selüloz oranının artırılmasıyla birlikte liflerin tekstil, kompozit ve diğer endüstriyel alanlardaki performans potansiyeli önemli ölçüde yükselmektedir. Özellikle kompozit malzeme üretiminde saflaştırma işlemi, lif-matris arayüzey etkileşiminin güçlendirilmesi açısından kritik bir öneme sahiptir. Liflerin saflık düzeyinin artması, matrisle kimyasal ve mekanik bağlanma kapasitesini geliştirerek kompozit yapıların genel mekanik dayanımını artırmaktadır. Bunun yanı sıra, saflaştırma süreci liflerin hidrofilik karakterini azaltarak su alma oranını düşürmekte; böylece çevresel koşullara karşı daha kararlı, dayanıklı ve uzun ömürlü kompozit malzemelerin elde edilmesine katkı sağlamaktadır (Wang ve Salmon, 2025).

Hasattan sonra, kenevir gövdeleri, soymuk demetlerinin odunsu kısımdan ayrılmasını kolaylaştırmak amacıyla ön işleme tabi tutulmalıdır. Bu işlem, kompozit ve tekstil endüstrileri için yüksek kaliteli liflerin elde edilmesini amaçlamaktadır. Nihai hedef, orta lamel bölgesinde bulunan ve bireysel lifleri birbirine bağlayan pektinler ve lignin olmak üzere bağlayıcı bileşenlerin parçalanarak uzaklaştırılmasıdır. Bu sayede bireysel lifler elde edilebilmektedir (Idler *vd.*, 2011; Ribeiro *vd.*, 2015).

Diğer yandan, liflerin hidrofobik özelliklerinin artırılmasını amacıyla, yapılarındaki hidrofilik olmayan selüloz dışı bileşenlerin uzaklaştırılması da önem arz etmektedir. Kenevir liflerinin saflaştırılmasında en geleneksel yöntemler arasında tarlada çürütme (ing. field retting) ve suda (havuzda) çürütme (ing. water retting) yer almakta olup, bu işlemler doğal süreçlere dayanmaktadır. Ancak bu yöntemlerin bazı dezavantajları nedeniyle, son yıllarda araştırmacılar, gelişmiş uygulamalar için lif kalitesini artırmaya yönelik daha kontrollü, verimli ve güvenilir yöntemler geliştirmeye odaklanmışlardır. Bu doğrultuda, kimyasal, mekanik ve enzimatik ön işlem yöntemleri kullanılmaya başlanmıştır. Bununla birlikte, uygulanacak yöntemin seçiminde, üretim yerinin koşulları ve nihai kullanım amacının dikkate alınması gerekmektedir (Horne, 2020) .

Enzim Bazlı Saflaştırma Yöntemleri

Kenevir liflerinin enzimatik saflaştırma yöntemleri, biyoteknolojik yaklaşımların kullanıldığı çevre dostu ve sürdürülebilir bir süreçtir. Geleneksel kimyasal yöntemlerin yerine, bu teknik doğal mikroorganizmalar veya biyolojik katalizörler aracılığıyla uygulanmaktadır. Enzimatik saflaştırma, liflerde bulunan pektin, lignin ve hemiselüloz gibi bileşenlerin etkin şekilde ayrıştırılmasını sağlayarak, liflerin mekanik performansını artırmaktadır (Kumar *vd.*, 2009; Manian, Cordin ve Pham, 2021).

Kimyasal ajanların kullanımına kıyasla, enzimatik işlemler daha yüksek seçiciliğe sahiptir; zira her enzim yalnızca belirli bir substrat üzerinde etki göstermektedir. Bu özellik sayesinde, teorik olarak diğer yapısal bileşenlere zarar vermeden, lif yapısındaki hidrofilik hemiselüloz ve pektinlerin seçici olarak uzaklaştırılması mümkün hale gelmektedir. Ayrıca, enzimatik sistemlerin enerji gereksinimi daha düşüktür ve süreç sonunda bu enzimlerin geri kazanımı da mümkündür (George, Mussone ve Bressler, 2014).

Ultrasonik Yöntemler

Ultrasonik dalgalar, insan kulağının duyabileceği aralığın ötesinde, 17 kHz üzerinde frekansa sahip titreşimlerdir. Yayılmaları için elastik özelliklere sahip bir ortama ihtiyaç duyarlar (Vouters *vd.*, 2004).

Bu dalgalar, kavitasyon mekanizması yoluyla işlev görmektedir. Bu süreçte, yüksek frekanslı ses dalgaları sıvı içerisindeki mikro kabarcıkların ani patlamalarına neden olur ve böylece lif yüzeyinde kuvvetli mekanik etkiler meydana getirir. Bu etki, liflerde hapsolmuş pektin ve lignin gibi bileşenlerin parçalanmasını sağlarken, aynı zamanda liflerin yüzey karakteristiklerini iyileştirmektedir. Ultrasonik dalgalar ayrıca, su bazlı çözeltiler içerisinde kimyasal reaksiyonları hızlandırarak daha etkin bir saflaştırma süreci sağlamaktadır (Blanco *vd.*, 2020).

Kenevir liflerinin saflaştırılması, liflerin mekanik ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi açısından kritik bir süreçtir. Bu kapsamda ultrasonik yöntemler, geleneksel kimyasal ve mekanik işlemlere çevre dostu ve yüksek verim sağlayan alternatifler olarak dikkat çekmektedir. Ultrasonik enerji, sıvı ortamında yüksek frekanslı dalgalar sayesinde akustik kavitasyon oluşturur ve böylece lif yüzeyindeki lignin, pektin ve hemiselüloz gibi istenmeyen bileşenlerin yapılarının bozulmasını hızlandırır. Bu etkiler sonucunda lifler daha saf, esnek ve yüksek mekanik dayanım gösteren nitelikler kazanır (Liu *vd.*, 2016; Seçinti Klopf, 2025).

Osmotik Yöntemler

Pektin, akan suda floemde bulunan diğer maddelerle birlikte seyreltilir ve çözünür. Lif ekstraksiyonu için kullanılan osmotik saflaştırma, suyla çürütülmüş liflere özgü koku olmadan, iyi temizlenmiş, yüksek kaliteli, yumuşak, uzun ve parlak renkli lifler elde edilmesini sağlar. Bu işlem, su banyosunda ultrason uygulamasının kullanılmasıyla desteklenir ve bu da lif saflaştırma etkinliğini önemli ölçüde artırır. Yöntemi daha sürdürülebilir hale getirmek için, işlem kapalı bir su sistemi ile donatılmıştır (Zimniewska, 2022; Różańska, Romanowska ve Rojewski, 2023).

2.4. Selülozun Çözünmesi

Günümüze kadar selülozun çözünmesi amacıyla çok sayıda farklı kimyasal madde ve çözücü sistem geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Selülozun çözünmesinde kullanılan kimyasallar, temelde selüloz zincirleri arasındaki güçlü hidrojen bağlarını kırarak polimerin amorf yapıya geçmesini sağlayan sistemlerdir. Literatürde bu amaçla alkali çözeltiler (NaOH, LiOH), asidik sistemler (H_2SO_4, HCl), inorganik tuz hidratları ($ZnCl_2 \cdot 3H_2O$, $LiClO_4 \cdot 3H_2O$, $Ca(SCN)_2 \cdot 3H_2O$), metal kompleksleri (örneğin, Schweizer çözeltisi [$Cu(NH_3)_4(OH)_2$]), organik çözücü-tuz karışımları (DMAc/LiCl, DMSO/TBAF), iyonik sıvılar ve derin ötektik çözücüler yaygın olarak kullanılmaktadır (Przypis, Wawoczny ve Gillner, 2023).

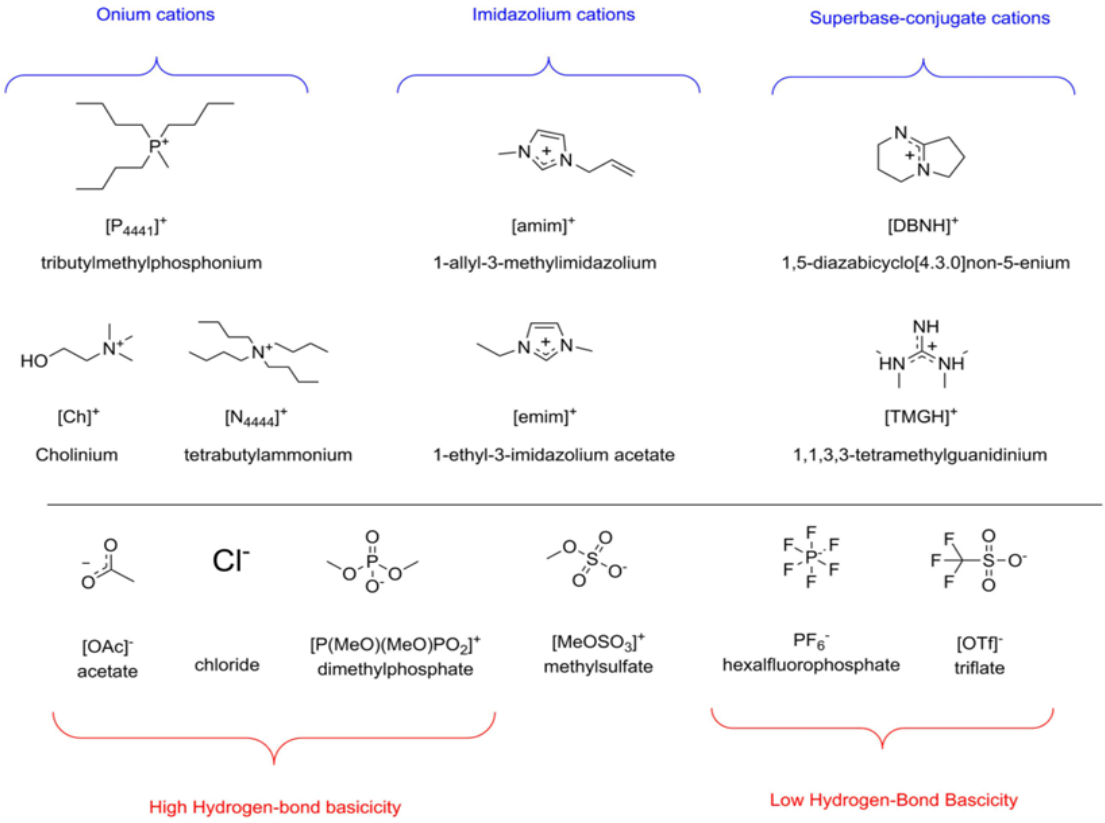
Graenacher (1934)erken bir tarihte, azot içeren bazların varlığında erimiş N-etilpiridinyum klorürün selülozu çözmek için kullanılabileceğini keşfetmiştir. Bu, iyonik sıvılar kullanılarak selüloz çözünmesinin ilk örneği olabilir. Ancak o dönemde iyonik sıvılar kavramı ortaya atılmadığı için bunun pratikte pek bir değeri olmadığı düşünülmüştür. Yakın zamana kadar, selülozun iyonik sıvılarla çözünmesinin değeri, iyonik sıvıların anlaşılmasına dayalı olarak yeniden değerlendirilmiştir (Zhu *vd.*, 2006).

Selüloz, fonksiyonel türevlerinin sentezinde ve rejenere lif üretiminde temel bir hammadde olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu uygulamaların büyük çoğunluğu, selülozun öncelikle çözülebilir hale getirilmesini gerektirmektedir. Çünkü selülozun kristal yapısı ve geniş hidrojen bağı ağı, doğrudan çözünmesini zorlaştırmakta; bu nedenle homojen çözelti elde etmek için özel çözücüler veya yöntemler gerekmektedir. Çözünme mekanizması ile ilgili olarak, yaygın olarak kabul gören görüşe göre, selülozun çözünmesi neredeyse sadece çözücünün biyopolimer molekülleri arasındaki moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağlarını ortadan kaldırma kabiliyetinden kaynaklanmaktadır (Medronho ve Lindman, 2015).

Selülozun yüksek mukavemetinden faydalanmak için odun lifi, kenevir lifi, yaprak lifi veya rejenere selüloz formundaki selüloz lifleri, kompozit bir malzeme oluşturma amacıyla bir termoset veya termoplastik matrisle karıştırılabilir. Ancak, bu kompozitlerin mekanik özellikleri genellikle sınırlıdır. Gerçekten de hidrofilik bir takviye ile hidrofobik bir matris arasında var olan zayıf kimyasal uyumluluk, zayıf arayüz gerilim transferlerine neden olur (Duchemin et al., 2009a).

Arayüz bağlama sorununu çözmek için, tamamen türevlendirilmemiş selülozdan oluşan yüksek mukavemetli ve yüksek sertlikte kompozit malzemeler, tümü-selüloz kompozitler adı altında tanıtılmış ve 150 yıllık vulkanize lif teknolojisi yeniden canlandırılmıştır. Tümü-selüloz kompozitlerde, rejenerasyonlu selüloz matrisini güçlendirmek için yüksek kristallilik derecesine sahip selüloz kullanılır. Bu nedenle, son derece yüksek mekanik özelliklere sahip kompozitler üretilebilir (Duchemin, Mathew ve Oksman, 2009).

2.4.1. İyonik Sıvılar



Şekil 2.6: Tipik iyonik sıvı katyon ve anyonlarının yapısı, yaygın kısaltmalar ve isimlendirme (Holding, 2016).

İyonik sıvılar, 100 °C sıcaklığın altında eriyen tuzlar olarak tanımlanır. Moleküler çözücüler ve malzemelerle karşılaştırıldığında, iyonik sıvılar onları çekici kılan bir dizi benzersiz özelliğe sahiptir. Ancak, katyon ve anyonların olası kombinasyonlarının sayısı çok fazla olduğundan, tüm iyonik sıvıların özellikleri hakkında genelleme yapmak doğası gereği zordur. Bir dizi katyon ve anyon kombinasyonu ve yaygın olarak incelenen genel katyon sınıfları bulunmaktadır. İyonik sıvı katyonlarının belki de en tipik sınıfı, imidazolium katyonu Şekil 2.6 ile halojenler, karboksilatlar (asetat gibi), triflatlar veya çeşitli sülfatlar veya fosfatlar ve diğer

birçok anyonun eşleştirilmesiyle oluşur. Nispeten hacimli, organik bir katyonun zayıf kafes paketlenmesine neden olan bir anyonla eşleştirilmesi, “süperiyonik sıvı” ile sonuçlanır. Nispeten hacimli bir organik katyonun, zayıf kafes paketlenmesine neden olan bir anyonla eşleştirilmesi, “iyonik sıvı” ile sonuçlanır (Holding, 2016).

İyonik sıvılar, selüloz çözünürlüğünü artıran etkili çözücüler olarak dikkat çekmektedir. İyonik sıvılar, düşük buhar basıncı, geniş sıvı sıcaklık aralığı ve yüksek çözünürlük kapasitesi gibi özellikleri ile selülozun çözünmesinde geleneksel çözücülere alternatif oluşturmaktadır(Çulfaz Emecen, 2018).

Selülozun iyonik sıvılarda çözünme süreci, selüloz zincirleri arasındaki güçlü hidrojen bağlarının kırılması, polimer zincirlerinin açılması ve çözücünün selülozun amorf bölgelerine nüfuz etmesiyle gerçekleşmektedir. Özellikle 1-bütil-3-metilimidazolyum klorür ([Bmim]Cl) gibi imidazol bazlı iyonik sıvılar, selüloz zincirleri arasındaki intramoleküler ve intermoleküler etkileşimleri zayıflatarak polimerin çözünmesini kolaylaştırmaktadır. Bu çözünme mekanizması, yeni nesil biyolojik esaslı malzemelerin tasarımı ve selüloz bazlı ürünlerin sürdürülebilir üretimi açısından büyük önem taşımaktadır (Zhao *vd.*, 2009; Li *vd.*, 2018; Owens, Du ve Sánchez, 2022).

2.5. Tümü-Selüloz Kompozit Malzeme

Tümü-selüloz kompozit malzemeler hem takviye hem de matris fazlarının kimyasal olarak benzer ya da özdeş selülozik malzemelerden oluştuğu tek bileşenli kompozit malzemelerdir (Wei *vd.*, 2020).

Kompoziti oluşturan iki ana bileşen takviye ve matristir; takviye kompozite mukavemet ve sertlik kazandırır ve matris takviye için bağlayıcı görevi görür ve takviye lifleri boyunca dış yükleri aktarır. Takviye ve matris arasındaki uyumluluk, lif boyutlarına, mikro yapıya ve morfolojiye; ayrıca arayüz bölgesinde bulunan farklı bileşenlerin mekanik, fiziksel, kimyasal ve termal özelliklerine bağlıdır. Kompozit üretimi sırasında bileşenin özelliklerindeki veya yapısındaki değişiklikler de arayüz etkileşimlerini etkiler (Uusi-Tarkka, Skrifvars ve Haapala, 2021; Toro *vd.*, 2022).

TSK'ler, selülozik takviye matris fazları arasında güçlü ara yüz yapışması sayesinde üstün mekanik özelliklerinin yanı sıra biyolojik olarak parçalanabilirlik göstermektedir. Bu özellikleri

söz konusu malzemeye tarımsal üretim, gıda ambalajı, ilaç endüstrisi vb. alanlarda yaygın uygulama potansiyeli kazandırır (Wei *vd.*, 2020).

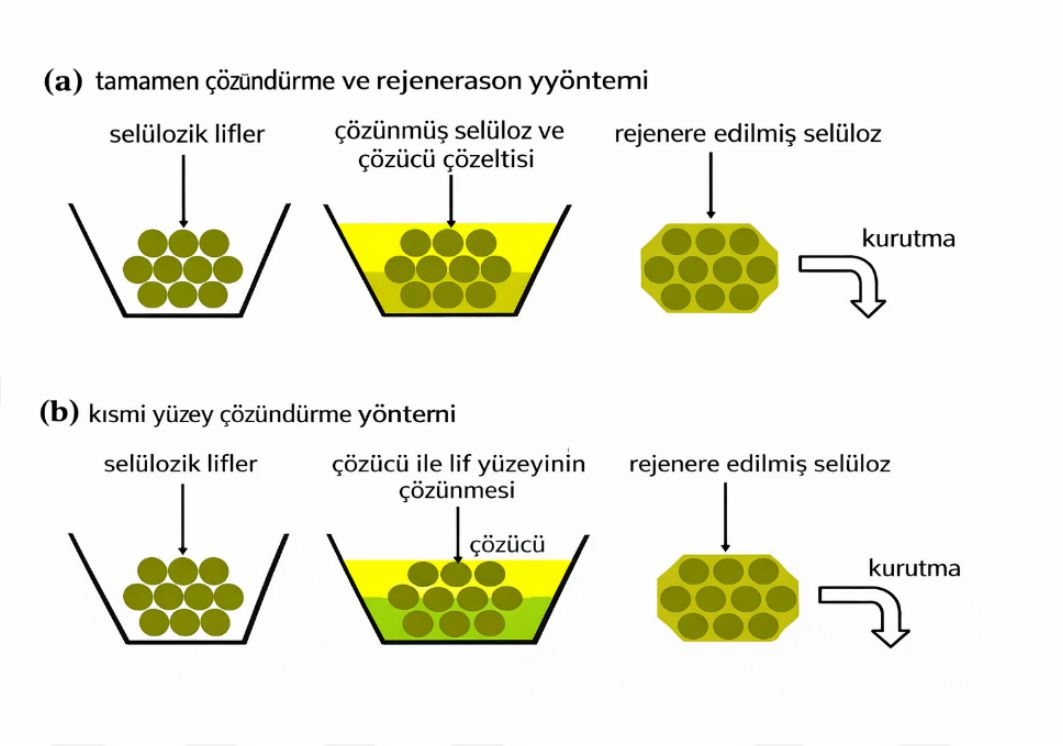
TSK'ler, biyouyumluluk, biyolojik olarak parçalanabilirlik, biyouyumlu ve hammaddelerin yenilenebilirliği gibi önemli özellikleri nedeniyle giderek daha fazla ilgi görmektedir. Kompozit sadece selülozdan oluştuğu için geri dönüşüm kolaylaştırılıyor. TSK'ler, kullanım ömürlerinin sonunda tamamen biyolojik olarak parçalanabilir. Çevre dostu ve sürdürülebilir olmaları, TSK'ler için en büyük çekiciliklerdir. TSK'ler, kullanım ömürlerinin sonunda çevreye zarar vermeden hem bertaraf edilmeye hem de kompostlanmaya uygundur veya enerji geri kazanımı yoluyla geri dönüştürülebilir (Baghaei ve Skrifvars, 2020).

Günümüzde kullanılan geleneksel kompozitlere kıyasla, TSK'ler belirgin avantajlar sunmaktadır. Birincil avantaj, TSK'lerin geliştirilmesinin temel itici gücü olan takviye-matris arayüzündeki neredeyse mükemmel kimyasal bağlanmadır. Matris ve takviye kimyasal olarak özdeştir ve birbirleriyle tamamen uyumludur, bu da arayüzlerinde verimli gerilim transferi ve yapışma sağlar (Baghaei ve Skrifvars, 2020).

TSK'ler son zamanlarda büyük ilgi görmektedir ve birçok araştırmacı bu heyecan verici konu üzerinde çalışmaktadır. TSK'leri işlemek için çeşitli selüloz türleri, selüloz çözücüleri ve anti-çözücüler uygulanmıştır. En yaygın kullanılan çözücüler *N*- metilmorfolin- *N* -oksit (NMMO), lityum klorür/ *N*, *N*- dimetilasetamid (LiCl/DMAc), iyonik sıvılar ve sodyum hidroksit (NaOH) sulu çözeltisidir (Huber, 2012), bunlardan LiCL/DMAc ve İyonik sıvılar şimdiye kadar yüksek molekül ağırlıklı selülozu çözme kapasitesine sahip en çok tercih edilen ve verimli çözücüler olmuştur (Gindl-Altmutter *vd.*, 2012).

Tümü-selüloz kompozit üretimi için iki ve tek aşamalı olmak üzere iki farklı strateji Şekil 2.7'de gösterilmiştir. İki aşamalı yöntem (Nishino, Matsuda ve Hirao, 2004) tarafından ele alınmıştır. Bu yöntem, selülozun uygun bir çözücü içerisinde tamamen çözünmesini ve çözünmemiş selüloz varlığında selülozun yeniden üretilmesini içerir. İki aşamalı yöntem ise, yeniden üretilen ve çözünmemiş selüloz fraksiyonlarının farklı doğal kaynaklardan elde edilmesine ve birleştirilmeden önce farklı işlemlerden geçmesine olanak sağlamaktadır (Yousefi, Nishino, *vd.*, 2011).

Tek adımlı yöntem, selülozun yalnızca kısmen çözündüğü ve ortamda yeniden üretildiği için kısmi çözünme yöntemi olarak da bilinir. Bu yöntemle, çözünmemiş selüloz fraksiyonu etrafında yeniden üretilmiş selüloz matris yapısı oluşturulur (Huber *vd.*, 2012).



Şekil 2.7: İki aşamalı (a) ve tek aşamalı (b) tümü-selüloz kompozit hazırlama şeması Tek aşamalı işlemin şematik gösterimi Nishino ve Arimoto'dan (Nishino ve Arimoto, 2007) uyarlanmıştır.

Tümü-selüloz kompozitler, diğer doğal lif bazlı kompozitlere kıyasla üstün mekanik özelliklere sahiptir (Zhou, 2010).

Örneğin, Gindl ve Keckes (2005), mikrokristalli selüloz kullanarak üretilen tümü-selüloz kompozitlerin, rastgele yönlendirilmiş biyolif takviyeli polimer kompozitlerin tipik elastik modülü 1-13 GPa ve çekme mukavemeti 15-140 MPa aralığında çekme özellikleri sergilediğini rapor etmiştir.

Yousefi ve arkadaşları (2011), İlk kez 1-butil-metilimidazolyum klorür çözücü içinde başlangıç malzemesi olarak selüloz mikrofiberlerin nano yapıya dönüştürülmesi yoluyla doğrudan üretilmiştir. Selüloz mikrofiberlerden doğrudan sentezlenen nanokompozit içindeki takviye fazını oluşturan (çözünmemiş nanofibrillerin) ortalama çapı 53 ±16 nm Selüloz mikrofiberlerden doğrudan üretilen nanokompozit içindeki takviye fazını oluşturan (çözünmemiş nanofibriller) ortalama çapı 53 ±16 nm idi. Yüksek mekanik özellikleri (208 MPa

çekme mukavemeti ve 20 GPa Young modülü), yüksek şeffaflığı (800 nm dalga sayısında %76) hava ve biyolojik bozunabilirliğe karşı tam bariyer niteliği göstermesi nedeniyle, nanokompozit yüksek performanslı bir malzeme olarak kabul edilmektedir.

Senthil Muthu Kumaar ve diğerleri (2018), 1-bütil-3-metilimidazolyum asetat adlı iyonik sıvı kullanılarak Sürekli lif takviyeli TSK laminatlar bir rayon (Cordenka^{TM}) tekstilden çözücü infüzyon işle mi adı verilen kullanımı kolay bir işlem yolu kullanılarak boyutsal olarak kalın (>1 mm) bir laminat formunda üretilmiştir. Bu yöntem, liflerin homojen ve kontrollü şekilde kısmi çözünmesi ile rejenerasyon ve kurutma sırasında uygulanan basıncın yüksek lif sıkılığı sağlayarak malzeme büzülmesine bağlı boşluk oluşumunu önlemesi sayesinde, %70'in üzerinde sürekli lif hacim fraksiyonuna sahip, kalın ve boyutsal olarak kararlı TSK laminatlarının üretimini mümkün kılmaktadır.

Duchemin ve arkadaşları (2009), yaptığı çalışmada, mikrokristalli selüloz tozunun %8'lik LiCl/DMAc çözeltisinde kısmen çözündürülmesiyle yenilikçi tümü-selüloz kompozit filmler hazırlanmıştır. Selüloz çözeltileri çökeltildi ve elde edilen jeller vakumlu bir torbada kurutularak yaklaşık 0,2-0,3 mm kalınlığında filmler elde edildi. Çözünme sürecinde, mikrokristalli selüloz lifli parçaları daha ince selüloz fibrillerine ayrıldı ve kristaller kademeli olarak daha küçük boyutlara ayrıldı. Kompozitler gerilim altında test edildi ve kırılma yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu ile incelendi. Tümü-selüloz kompozitlerin mekanik özelliklerinin ve son morfolojisinin çökelme hızı, başlangıç selüloz konsantrasyonu ve çözünme süresi tarafından kontrol edildiği bulundu. Çökelme koşullarının, diferansiyel büzülmenin neden olduğu kusur miktarını sınırlayarak mekanik özelliklerin optimizasyonunda büyük rol oynadığı bulunmuştur. 106 MPa'ya kadar çekme dayanımı ve 7,6 GPa'ya kadar çekme modülüne sahip tümü-selüloz kompozitler üretilmiştir.

Dormanns ve diğerleri (2016), yapmış oldukları çalışmada selüloz çözücü olarak %7 ağırlıkça NaOH/%12 ağırlıkça üre çözeltisinin kullanarak tümü-selüloz kompozit malzeme elde etmişlerdir. 5 dakikalık kısa bir çözünme süresi, 114 ±1,9 MPa çekme dayanımına ve 7,8 ±0,5 GPa Young modülüne sahip tüm selüloz kompozit laminatların elde edilmesini sağlamıştır. Çözünme süresinin 5 dakikadan 60 dakikaya çıkarılmasıyla çekme dayanımı ve Young modülündeki azalma, kompozitin mikro yapısında ve takviye rayon liflerinin ince yapısında meydana gelen değişikliklerle ilişkilendirilmiştir.

Ouajai ve Shanks (2009), çalışmalarında TSK'lar, öğütülmüş kenevir lifleri ile selüloz-NMMO-su çözeltisi arasında çözelti-bulamaç karışımı kullanılarak hazırlanmıştır. Lifin çözünmesi, X-ışını saçılmasıyla doğrulandığı üzere, selüloz I morfolojisini selüloz II'ye dönüştürmüştür. Liflerin eklenmesiyle rejenerasyonlu selüloz filmlerin mekanik özelliklerinde bir iyileşme sağlanmış ve iyileşmenin boyutu liflerin kristalliliğne ve yüzey alanına bağlı olmuştur. Karıştırma, özellikle düşük kristallilik liflerde lif yapısının kısmen çözünmesine ve şişmesine neden olmuştur. Termogravimetrik ve X-ışını saçılması teknikleri, kompozitlerdeki yapısal değişimi göstermek ve farklı kristal yapıya sahip selülozun bileşimini nicel olarak hesaplamak için özellikle yararlı olmuştur.

Bian ve diğerleri (2020), çalışmalarında mısır gövdesinden tümü-selüloz nanokompozitler üretmişlerdir. Bir mısır gövdesi çözeltisi hazırlamak için, 100 mL DMAc'ye 6 g LiCl eklenmiştir. Kurutulmuş bir mısır gövdesi numunesi (3 g) elle kırıntı haline getirilerek 120 °C'de manyetik karıştırıcıda 97 g DMAc/LiCl çözücüsüne eklenmiştir. 2 saat sonra sıcaklık 50 °C'ye düşürülmüş ve selüloz eriyip şeffaf bir çözelti oluşana kadar 5 saat bekletilmiştir. Çözelti, cam bir plaka üzerine yerleştirilmiş standart kalınlıktaki contalar arasına dökmüştür ve çözeltinin dikdörtgen alanı doldurarak bir CSC jeli oluşturmasına yardımcı olmak için bir doktor bıçağı kullanılmıştır. 300 mm uzunluğunda, 30 mm genişliğinde ve 0,4 mm kontrollü jel kalınlığında dikdörtgen bir alan oluşturulmuştur. CSC 120 °C'de 1 saat boyunca çözüldükten sonra, çözünmüş selüloza %0,1, %1,5 ve %3,0 ağırlık oranında selüloz nanolif eklenmiştir. Tüm selüloz nanokompozit jelleri hazırlamak için yukarıda açıklanan yöntem kullanılmıştır. Jeller 12 saat boyunca havada bekletilmiştir, ardından 50 mm uzunluğunda ve 30 mm genişliğinde dikdörtgen şeklinde kesilmiştir ve ardından her gün deiyonize suyu değiştirilerek DMAc/LiCl çözücüsünün yıkanması ve rejenerasyon mısır gövdesi çözeltisi oluşturulması için 5 gün boyunca deiyonize suda bekletilmiştir. Islatılmış jeller iki lam arasına yerleştirilerek, ortam koşullarında (23 °C, %45 bağıl nem) kuru bir film oluşana kadar lastik bantla sabitlenmiştir.

Zhu ve ark. (2025) kraft hamurunun soğuk NaOH ile şişirilmesi ve ardından vakum filtrasyonu ve presle kurutulmasıyla birleştirilmiş mekanik ön işlemler yoluyla TSK elde etmişlerdir. TSK'lerin, 89,0 MPa çekme dayanımı, %24,7 çekme gerilmesi ve 17,3 MJ/m³ kırılma kuvveti, mikrofibrillenmiş selüloz filmlere göre 1,3 kat daha güçlü, 1,5 kat daha esnek ve 3,8 kat daha dayanıklı olduğunu belirtmişlerdir.

Amini ve diğerleri (2023), Gerekli miktarda kurutulmuş kâğıt (hava ağırlığı 40 g/m², alan 64 cm²), kâğıt yüzeyine uygulama için nanokaynak ve UV engelleyici madde olarak kullanılacak nanolignin-iyonik sıvı çözeltisi hazırlandıktan sonra bir cam Petri kabına yerleştirilmiştir. Selülozun iyonik sıvı destekli kısmi çözünmesini hızlandırmak için, işlem 24 saat boyunca 80 °C'de bir fırında sürdürülmüştür. Çözünmeden sonra, elde edilen jel nanokompozit filmler fırından çıkarılmıştır ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra, her film şeffaf bir nanokompozit jel elde etmek için de-iyonize suda koagulasyon yoluyla yıkanmış, yenilenen numunede bulunan artık iyonik sıvı birkaç kez yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Daha sonra, her film iki cam plaka arasına yerleştirilmiş ve 1 saat boyunca 60 °C'de fırında kurutulmuştur. Son olarak, nanokompozit, en az 3 gün boyunca 25 °C'de %50 bağıl nem ortamında kuruması için filtre kâğıdı ve cam levha arasına yerleştirilmiştir. Kontrol numunesi olarak kullanılan tam selüloz kompozit film, lignin nanopartikülleri olmadan yukarıda açıklanan prosedür izlenerek elde edilmiştir. Lignin nanopartikülleri, özellikle incelenen daha yüksek dolgu yüklemelerinde, TSK filmine UV koruması, biyolojik bozunma, antioksidan ve anti bakteriyel özellikler kazandırmıştır. Dolayısıyla, %5 lignin nanopartikül formülasyonu mükemmel çekme dayanımı, Young modülü ve bariyer özellikleri sergilemiş. Nanopartiküller ayrıca filmlerdeki yüzey hidrofobikliği de değiştirmiştir. Bununla birlikte, rejenerasyonlu selüloz matrisine lignin nanopartiküllerinin eklenmesinin ışık geçirgenliği üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. Kısmi çözünme ve rejenerasyon, filmlerin X-ışını kırınımı desenlerine bakıldığında selülozun kristal yapısını değiştirmiştir. Dahası, TSK filmi, bazı lignin nanopartiküller içeren veya hiç lignin nanopartikül içermeyen selüloz II filmleriyle yapısal olarak aynı olduğu görülmüştür.

Piltonen ve diğerleri (2016), Bu çalışmada, yumuşak odun sülfitini çözen odun hamurundan TSK'ler hazırlamak için basit tek adımlı bir işlemde %7 ağırlıkça NaOH/%12 ağırlıkça üre içeren sulu bir çözeltinin kullanımı incelenmiştir. Makul miktarda selüloz çözünebilir ve böylece kısa (30 saniye) bir işlem süresi içinde TSK çekme özelliklerinde dikkate değer bir artış elde edilmiştir. AETEM görüntüleri, lif ağının işlem süresi arttıkça görünmez hale geldiğini gösterirken, X-ışını kırınımı sonuçları liflerin yalnızca kısmen çözündüğünü ve dolayısıyla lif ağının kompozitte hala mevcut olduğu sonucuna varılmasını sağlamıştır.

Baghaei ve diğerleri (2020) Bu çalışmada, ömrünü tamamlamış tekstiller için yeni ve uygulanabilir bir tümü-selüloz kompozit (TSK) geri dönüşüm tekniği geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, atık denim kumaşlar takviye fazı olarak kullanılmış; matris fazı

ise iki farklı selüloz kaynağından elde edilen çözünmüş selülozdan oluşturulmuştur. TSK'ler, kullanım ömrünü tamamlamış pamuklu denim dokuma kumaştan; matris fazı olarak ise polyester/pamuk atık kumaştan elde edilen saf ve geri kazanılmış pamuk selülozu kullanılarak hem taze hem de geri dönüştürülmüş [BMIM][Ac] iyonik sıvısı ile başarıyla hazırlanmıştır.

Elde edilen sonuçlar, TSK'lerin kullanım ömrünü tamamlamış tekstil atıklarından üretilebileceğini başarıyla göstermiştir. Bununla birlikte, TSK'lerin yapısal uygulamalarda kullanılabilmesi için mekanik özelliklerin daha da iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu doğrultuda, selülozun farklı ön işlemlerle kristallilik derecesinin kontrol edilmesi ve kompozit yapıdaki boşluk oranının azaltılması üzerine ek çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca, tekstil atıklarının parçalanma (lif açma) sürecinin TSK'lerin mekanik performansı üzerindeki etkisinin ayrıntılı olarak incelenmesi, malzemenin nihai özelliklerinin optimize edilmesi açısından büyük önem taşımaktadır.

Chen ve diğerleri (2020) bu çalışmada, 1-butyl-3-methylimidazolium klorür iyonik sıvısı kullanarak kenevir kumaşını çözündürüp, düşük sıcaklıkta sıcak presleme işlemiyle TSK üretmiştir. Elde edilen kompozitlerin çekme mukavemeti 81,1 MPa ve modülü 1,50 GPa olarak ölçülmüştür. Bu yöntem, düşük enerji tüketimiyle yüksek performanslı ve çevre dostu kompozitlerin endüstriyel uygulamaları için umut verici bir yol sunmaktadır. Makale, optik mikroskop, polarize mikroskop, TEM, X-ışını kırınımı, termogravimetrik analiz ve mekanik testler gibi çeşitli analiz yöntemleriyle TSK örneklerinin özelliklerini incelemiştir. Sıcak presleme sıcaklığının 120 °C'de en yüksek mekanik performansı sağladığı gözlemlenmiştir.

3. YÖNTEM

3.1. Malzeme

Bu çalışmada, kenevir lifinden çevre dostu tümü-selüloz kompozit malzemelerin elde edilmesi amacıyla deneysel bir yaklaşım benimsenmiştir. Uygulanan yöntemler genel olarak dört ana aşamada toplanmaktadır:

1) ham kenevir liflerinin hazırlanması ve saflaştırılması,
2) selülozun çözünmesi için uygun iyonik sıvıların kullanılması,
3) kompozit üretimi ve yeniden şekillendirme işlemleri,
4) elde edilen kompozitlerin karakterizasyonu.

Bu çalışmada kullanılan kenevir lifleri (Şekil 3.1), Samsun'da faaliyet gösteren HEPO firması aracılığıyla temin edilmiştir.



Şekil 3.1: Kenevir soymuk (floem) lifleri.

Deneysel çalışmalarda kullanılan sodyum hidroksit (NaOH), sodyum klorit ($NaClO_2$), asetik asit (CH_3COOH), potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$), dimetil sülfoksit (DMSO), Bakır-etilendiamin (CED) kimyasal analizlerde kullanılmak üzere analitik saflık derecesinde ve Merck marka

olarak temin edilmiştir. Söz konusu kimyasallar, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası Anabilim Dalı'ndan sağlanmıştır.

Tekstil enzimlerinden Texazym BFE**,** Çek Cumhuriyeti merkezli INOTEX spol. s.r.o. firmasından temin edilerek çalışma kapsamında kullanılmıştır.

3.2. Metot

Bu çalışmanın hedefi kenevirin soymuk liflerinden hem takviye hem de matris olarak yararlanarak iyonik sıvı yardımı ile tümü-selüloz kompozit malzeme elde etmek ve karakterize etmektir. Bu amaçla ham kenevir liflerinin kontrol edilebilir uygun endüstriyel saflaştırma yöntemi denemeleri ile başlamıştır. Yapılan ön denemelerden sonra Tablo 3.1 yer alan saflaştırma yöntemleri en iyi sonuç vererek burada elde edilen liflerin TSK için kullanılmasına karar verilmiştir.

Tablo 3.1: Liflerin saflaştırma kodları

Kod	İşlem 1	İşlem 2	İşlem 3	İşlem 4
H1	Kimyasal işlem ve ağartma	-	-	-
H2	Kimyasal işlem ve ağartma	Ters Osmoz	-	-
H3	Alkali ekstraksiyon	Enzim	Ters Osmoz	-
H4	Alkali ekstraksiyon	Ultrason	Enzim	-
H5	Alkali ekstraksiyon	Ultrason	Enzim	Ters Osmoz

3.2.1. Kenevir liflerinin saflaştırılması

Numune hazırlanması – Analizler öncesinde numuneler ön hazırlık işlemine tabi tutulmuştur. Çalışmada kuru ayırma yöntemi ile elde edilen lifler kullanılmıştır. Lifler üzerinde bulunan kalıntı ksilem dokuları manuel olarak ayıklanmış ve yabancı maddeler uzaklaştırılmıştır. Böylece analizlerde kullanılacak numunelerin homojenliği sağlanmış ve lif yapısının daha doğru temsil edilmesi amaçlanmıştır.

Geleneksel suda bekletme yöntemi: Bu uygulamanın ne ölçüde uygun olup olmadığını değerlendirebilmek için suda bekletme yöntemi ile saflaştırma denemesi yapılmıştır. Bu amaçla 10 g örnek suda 1, 3 ve 7 gün süreler ile oda sıcaklığında bekletilerek işleme tabi tutulmuştur. Süre sonunda çözünen malzeme ve mikroorganizmaları uzaklaştırmak için numuneler yıkanmıştır.

Alkali Ekstraksiyon: Tam kuru lif numunesi 1:10 oranında %1 NaOH çözeltisi ile 100 °C sıcaklıkta 3 saat süre ile işlem gördükten sonra 1:10 oranında su ile yıkama yapılmıştır.

Ultrasonik işlem: Tam kuru lif %5 olacak şekilde sulu numune, süre 24 saat süre ile 40 °C, %100 güç ile 40 Hz frekansında Ultrasonik işlem gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2).



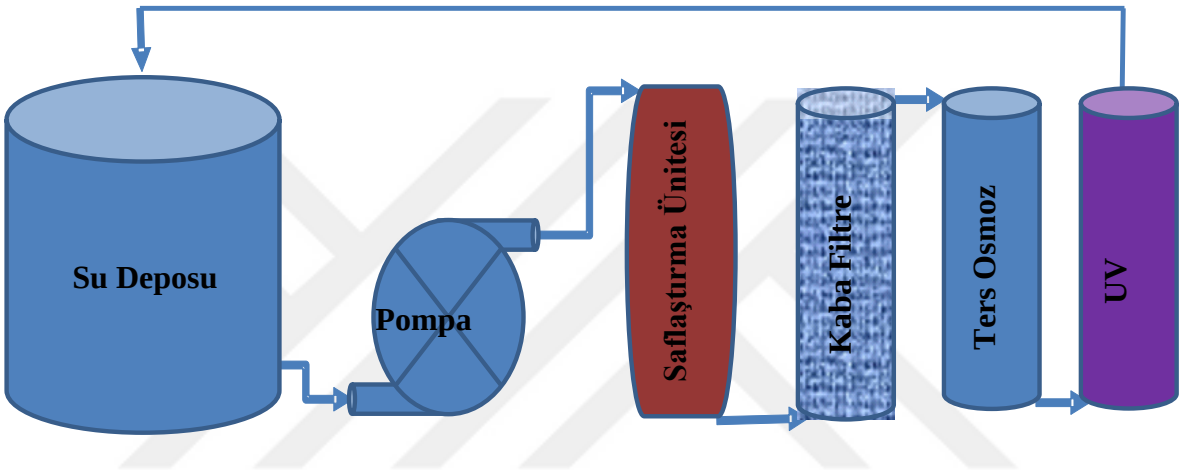
Şekil 3.2: Çalışmada kullanılan Ultrasonik Cihaz.

Enzimatik işlem: Enzim konsantrasyonu FK numune oranla %3 konsantrasyonda, %10 kesafette, pH, 7, 60 °C sıcaklıkta, 24 saat süre koşullarında gerçekleştirilmiştir. İşlem, numune kilitli plastik torbalar içine yerleştirilerek su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Eşit işlem için örnekler sıkılarak karıştırılmıştır.

Ters osmoz: Kenevir lifleri, 25 mm çapında silindirik bir hücreye (Şekil 3.3) yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir. Su giriş çıkışları silindirin iki ucundan yapılmıştır. Lifler, çözünmüş malzemenin kolayca çıkarılmasını sağlamak için cihaz eksenine paralel olarak yerleştirilmiştir. İşlem sırasında hücre yaklaşık 50 g kenevir lifi ile doldurulmuştur. Kullanılan saf sunun sıcaklığı 40 °C sabit tutulmuştur. Su devridaim diyagramı Şekil 3.4 verilmiştir. Buna göre temiz su depodan lif hücresine pompalanmıştır, hazneden çıkan su sırasıyla kaba filtre ve ters osmoz geçtikten sonra dekontaminasyon için UV filtreden geçerek su deposuna alınmıştır. Arıtma süresi 96 saat olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3: Ters osmoz işleminde kenevir liflerinin yerleştirildiği hücre.



Şekil 3.4: Ters Osmoz Sistemi Çalışma Mekanizması.

Ters osmoz, çözelti içerisindeki su moleküllerinin yarı geçirgen bir membran üzerinden, doğal osmotik basıncın tersine doğru zorlanarak geçirilmesi prensibine dayanan bir ayırma teknolojisidir. Doğal osmozda su, düşük konsantrasyonlu ortamdan yüksek konsantrasyonlu ortama doğru hareket ederken; ters osmozda bu akış yönü tersine çevrilir. Bunu sağlamak için çözeltiye osmotik basınçtan daha yüksek bir hidrolik basınç uygulanır.

3.3. Tümü-Selüloz Kompozit Malzeme Üretimi

Saflaştırma işlemi sonrasında elde edilen lifler tamamen bireysel hale gelmemiştir. Liflerin herhangi bir amaçla kullanılmadan önce içerisinde kalan safsızlıklardan arındırmak ve tekdüze ürün elde etmek için taranması gerekmektedir. Kenevir lifleri bu amaç için yapılan pimli manuel bir lif açma düzeneğinde taranmıştır (Şekil 3.5). Birbirinden ayrışan lifler kompozit üretimi için hazırlanan örneklerin homojenliği ve aynı zamanda 90 çapraz yerleştirme işlemini kolaylaştırmıştır.



Şekil 3.5: Liflerin mekanik olarak açılması amacıyla kullanılan manuel lif açma düzeneği.

Bu çalışmada, saflaştırılmış takviye selüloz lifleri kullanılarak, iki farklı iyonik sıvı olan 1-etil-3-metilimidazolyum asetat ([EMIM][Ac]) ve 1-butil-3-metilimidazolyum klorür ([BMIM][Cl]) aracılığıyla tümü-selüloz kompozit malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Uygulanan yöntem, literatürde yer alan kontrollü çözünme esasına dayanan teknikler dikkate alınarak tasarlanmıştır. Kompozit üretiminde temel hedef, selülozun tamamen çözündürülmesi değil; takviye liflerinin yüzeyinde jelimsi bir yapı oluşturarak kısmi çözünmenin sağlanmasıdır. Böylece, çözünmemiş selüloz lifleri yapıda takviye fazı olarak kalırken, kısmen çözünmüş selüloz ise matris fazını oluşturmaktadır.

[EMIM][Ac] ile Kompozit Üretimi

İyonik sıvı olarak 10 g [EMIM][Ac] ve 4 g DMSA karıştırılarak homojen bir çözücü ortam hazırlanmıştır. Önceden hazırlanmış selüloz lifleri bu çözücü ortamda 60 °C sıcaklıkta 3,5 saat boyunca tutulmuştur. Bu işlem süresince, lif yüzeylerinde jelimsi bir yapı oluşacak şekilde kısmi çözünme sağlanmıştır. Elde edilen sistemde, çözücünün uzaklaştırılması ve çözünmüş selülozun yeniden kristalleşerek rejenerasyon için saf su kullanılmıştır. Su, jel yapıyı bozmayacak şekilde düşük ve sabit bir akış hızıyla uygulanmış, böylece çözünmeyen selüloz lifleri ile kısmen çözünmüş selüloz fazı aynı ortamda korunarak tümü-selüloz kompozit yapı oluşturulmuştur.

[BMIM][Cl] ile Kompozit Üretimi

Bir diğer yöntemde, iyonik sıvı olarak 10 mL [BMIM][Cl] kullanılmış ve işlem 80 °C sıcaklıkta 4,5 saat boyunca sürdürülmüştür. Bu işlem sırasında da yalnızca lif yüzeyinde kısmi çözünme hedeflenmiş, selülozun tamamının çözünmesi engellenmiştir. Kısmi çözünmenin ardından, çözeltideki iyonik sıvı saf su ile uzaklaştırılmış ve aynı koşullar altında selülozun rejenerasyonu sağlanmıştır. Su uygulaması bu yöntemde de jelimsi yapıyı bozmadan gerçekleştirilmiş ve çözünmemiş liflerle rejenerasyona uğrayan selüloz fazı bir arada tutularak kompozit yapı tamamlanmıştır.



Şekil 3.6: Deneysel sistemde kullanılan paslanmaz çelik elekli sirkülasyon ünitesi şematik görünümü

İşlem Şekil 3.6'te gösterilen ve bu amaç için tasarlanan paslanmaz çelik hücrelerde gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda elde edilen yapı, [EMIM][Ac] ve [BMIM][Cl] iyonik sıvı kalıntılarını uzaklaştırmak amacıyla bol miktarda saf su ile yıkanmış; ardından kurutma aşaması uygulanarak tümü-selüloz kompozit malzeme elde edilmiştir.

Çözücü yıkamak için sabit akış (ml/min) hızında saf su peristaltik pompa aracılığıyla sirküle edilerek yapılmıştır. Bu sistem sayesinde iyonik sıvının uzaklaştırılması ve kısmen çözünmüş selülozun yeniden kristalleşerek rejenerasyonu kontrollü biçimde gerçekleştirilmiştir. Numunenin kurutulması hücreden çıkartılmadan hava verilerek oda sıcaklığında yapılmıştır.

3.4. Kimyasal Analizler

3.4.1. Kimyasal analiz için numuneler hazırlama

Kimyasal analizler için numunelerin hazırlanması işlemleri TAPPI T 264 cm-97 standart yönteme uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Buna göre, numuneler öğütülerek 40–60 mesh aralığında elenmiş, 105 ± 3 °C'de sabit kütleye gelinceye kadar kurutulmuş ve hava geçirmez kaplarda saklanmıştır. Elde edilen bu homojen analiz numuneleri kimyasal analizlerinde kullanılmıştır.

3.4.2. Nem tayini

Nem miktarının belirlenmesi, TAPPI T 264 cm-97 standart yöntem esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, tartım kapları öncelikle 105 °C sıcaklıktaki etüvde kurutularak tam kuru boş ağırlıkları (m_1) tespit edilmiştir. Daha sonra, her bir tartım kabına belirli miktarda örnek (m) yerleştirilmiş ve numuneler, sabit kütleye ulaşıncaya kadar aynı sıcaklıkta etüvde bekletilmiştir. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra, kuru örnek ile tartım kabının toplam kütlesi (m_2) ölçülmüş ve bu veriler nem oranının hesaplanmasında kullanılmıştır. Nem oranı Denklem 3.1 göre hesaplanmıştır.

$$kuru\ madde\ oranı\ (\%) = \frac{m_2 - m_1}{m} x100$$

Denklem 3.1

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

3.4.3. Kül oranı tayini

Numunelerin kül içeriği, TAPPI T 211om-93 standart yönteme uygun olarak 525 °C sıcaklıkta belirlenmiştir. Elde edilen veriler ilgili standart prosedüre göre Denklem 3.2 verilen şekilde hesaplanmış ve kül oranı bu formülasyon temel alınarak hesaplanmıştır.

$$\boldsymbol{KO}\ (\%) = \frac{\boldsymbol{A}}{\boldsymbol{B}} \boldsymbol{x100}$$

Denklem 3.2

A: Tam kuru madde ağırlığı (g)
B: kül ağırlığı (g)
KO: % kül oranı

3.4.4. Asitte Çözünmeyen Kül Tayini

Asitte çözünmeyen kül tayini ISO 245 standardına göre yapılmıştır. Numuneler 105 ± 2 °C'de sabit ağırlığa kadar kurutulmuş, ardından yaklaşık 525 ± 25 °C'de kül fırınında yakılarak toplam kül elde edilmiştir. Elde edilen kül, hidroklorik asit (HCl) ile muamele edilerek asitte çözünebilen mineral fraksiyonlar uzaklaştırılmıştır. Süzme, yıkama ve yeniden yakma işlemlerinin ardından kalan kalıntı tartılmış ve asitte çözünmeyen kül oranı, kuru numune miktarına göre oran olarak Denklem 3.3 göre hesaplanmıştır.

$$AÇKO\ \ (\%) = \frac{m_2}{m_0} \times 100$$

Denklem 3.3

m_2 : Etüv kuru numune miktarı (g)
m_0 : Asit muamelesi, süzme ve yeniden yakma sonrası elde edilen kalıntı miktarı (g)

3.4.5. Seyreltik alkali çözünürlüğü

Seyreltik alkali %1 NaOH çözünürlüğü TAPPI T 212 om-98 standardında belirtilen yönteme göre belirlenmiştir. Çözünürlük oranı Denklem 3.4 göre hesaplanarak belirlenmiştir.

$$\boldsymbol{S}\ (\%) = \frac{\boldsymbol{A - B}}{\boldsymbol{A}}\boldsymbol{x100}$$

Denklem 3.4

A = ekstraksiyondan önce test numunesinin fırında kuru ağırlığı, g
B = ekstraksiyondan sonra test numunesinin fırında kuru ağırlığı, g

3.4.6. 0,5 M NaOH çözünürlüğü

Teknik lif üretiminde soymuk lifleri ingilizce gum olarak ifade edilen yapışkan malzemelerden (bazı araştırmacılar hemiselüloz olarak ifade etmekte) arındırılması lazım. Saflaştırmanın yeterli olup olmadığının kontrolü için 0,5 M NaOH çözünürlüğü uygulanmaktadır. Yaklaşık 4 g numune 150 mL 0,5 MNaOH çözelti ile geri soğutucu altında 3 saat süre ile kaynatılmaktadır. Kalan lif etüvde kurutularak kayıp oranı belirlenerek yapışkan madde oranı Denklem 3.5 (Sharma, Mandhan ve Sharma, 2011; Fang *vd.*, 2021).

$$\boldsymbol{YM}\ (\%) = \frac{\boldsymbol{G_0 - G}}{\boldsymbol{G_0}}\boldsymbol{x100}$$

Denklem 3.5

YM = yapışkan madde
G_0 = başlangıçtaki örnek ağırlığı (g)
G = ekstraksiyondan sonraki örnek ağırlığı (g)

3.4.7. Sıcak su çözünürlüğü

Numunelerin sıcak su çözünürlüğü, TAPPI T 207 cm-22 standardına uygun olarak belirlenmiştir. Bu yöntem, lignoselülozik malzemelerdeki sıcak suda çözünebilen bileşenlerin miktarının tespit edilmesine dayanmaktadır. Çözünürlük oranı Denklem 3.6 göre hesaplanmıştır.

$$\boldsymbol{SSÇO}\ (\%) = \frac{\boldsymbol{A - B}}{\boldsymbol{A}}\boldsymbol{x100}$$

Denklem 3.6

A = başlangıçtaki örnek ağırlığı (g)
B = ekstraksiyondan sonraki örnek ağırlığı (g)

3.4.8. Holoselüloz tayini

Holoselüloz tayini, TAPPI T 249 cm-85 standart yöntemde göre belirlenmiştir. Örneğin önce sodyum klorit ($NaClOO_2$) ve asetik asit (CH_3COOH) karışımı uygulanarak lignin uzaklaştırılmıştır. Ligninin oksidatif olarak uzaklaştırılmasından sonra geriye selüloz ve hemiselülozdan oluşan fraksiyon kalmaktadır. Bu işlem bütünü, holoselüloz tayini olarak adlandırılmaktadır. Kimyasal reagentler TAPPI T 610 sp-97 standart yönteme göre hazırlanmıştır.

3.4.9. Alfa selüloz tayini

Numunelerin α-selüloz oranları, TAPPI T 203 cm-99 standart yönteme uygun olarak belirlenmiştir. Bu yöntem, örneklerin %17,5 NaOH çözeltisiyle reaksiyon sonrası çözünmeyen fraksiyonun α-selüloz olarak değerlendirilmesini esasına dayanmaktadır. Titrasyonda dönüm noktası potansiyometrik titrasyon yöntemi ile tayin edilmiştir. Elde edilen değerler, lignoselülozik liflerin selüloz saflığı ve kimyasal dayanıklılığının göstergesi olarak kullanılmıştır

3.4.10. Polimerizasyon Derecesi

Polimerizasyon derecesinin (PD) tayininde numune miktarının hassas olarak tayin edilmesi önem arz etmektedir. Bu amaçla numunelerin nem içerikleri ISO 287 (2018) standart yöntem esas alınarak tespit edilmiştir. Numuneler 105 °C sıcaklıktaki etüvde sabit ağırlığa ulaşıncaya

kadar kurutulmuş ve başlangıç ile son ağırlık değerleri arasındaki fark dikkate alınarak kuru madde oranı hesaplanmıştır.

PD tayini ise ISO 5351 (2010) standart yöntem kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemle, tartımı yapılan lif örnekleri, belirli konsantrasyonda bakır etilen diamin (BED) (Cupriethylenediamine – CED $C_4H_{12}CuN_4$) çözeltisi içerisinde çözündürülmüştür. Çözünme işlemi sırasında homojenliği sağlamak amacıyla çözelti içerisine bakır parçaları konulmuş ve manyetik karıştırıcı üzerinde belirli süre karıştırma işlemi uygulanmıştır. Böylece selülozun tamamen çözünmesi ve homojen bir çözelti elde edilmesi sağlanmıştır.

Hazırlanan çözeltiler analiz sıcaklığı olan 25 ± 0,1 °C'de termostatlı su banyosunda dengelenmiştir. Viskozite ölçümleri TV 2000 AKV cihazı ve Ubbelohde tipi kapiler viskozimetre (viskozimetre sabiti: 0,3) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.7). Viskozite ölçümlerinde ISO 5351 (2010) standardına uygun olarak 0,5 mol/L konsantrasyonda BED çözeltisi kullanılmıştır. Öncelikle saf BED çözeltisinin akış süresi ölçülmüş, ardından selüloz çözeltisinin akış süresi aynı koşullarda belirlenmiştir. Ölçümler en az üç tekrar halinde yapılmış ve ortalama değerler hesaplamalarda kullanılmıştır.

Elde edilen akış sürelerinden bağıl viskozite (ηr) ve özgül viskozite (ηsp) değerleri hesaplanmış, buradan içsel viskozite ([η]) belirlenmiştir (Denklem 3.7). İçsel viskozite değerleri kullanılarak viskoziteye dayalı PD hesaplamaları, Staudinger Mark Houwink eşitliği temel alınarak literatürde bildirilen farklı katsayılara göre de ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir (Evans ve Wallis, 1989; Bu *vd.*, 2019)

$$[\boldsymbol{\eta}] = \boldsymbol{K} \times \boldsymbol{Mv}^{\boldsymbol{a}}$$

Denklem 3.7

η : içsel viskozite
K : deneysel sabite
Mv : viskozite ortalama molekül ağırlık
a : Polimer zincirinin çözelti içerisindeki konformasyonunu belirleyen üstel sabit

Polimerizasyon derecesi, selüloz zincir uzunluğunu ve moleküler yapının bütünlüğünü gösteren önemli bir parametre olup, uygulanan işlemlerin selüloz yapısı üzerindeki etkisinin değerlendirilmesinde kullanılmıştır.



Şekil 3.7: PD tayini için otomatik süre ölçüm ve sabit sıcaklık su banyosu cihazı

3.5. Fiziksel Analizler

3.5.1. Gramaj Tayini

Tümü-selüloz kompozit malzemelerin gramajları (birim alan örneğin birim ağırlıkları), ISO 536 (2013) standardına uygun olarak belirlenmiştir. Ağırlıklar hassas terazide belirlenerek sonuçlar g/m² olarak ifade edilmiştir.

3.5.2. Kalınlık Tayini

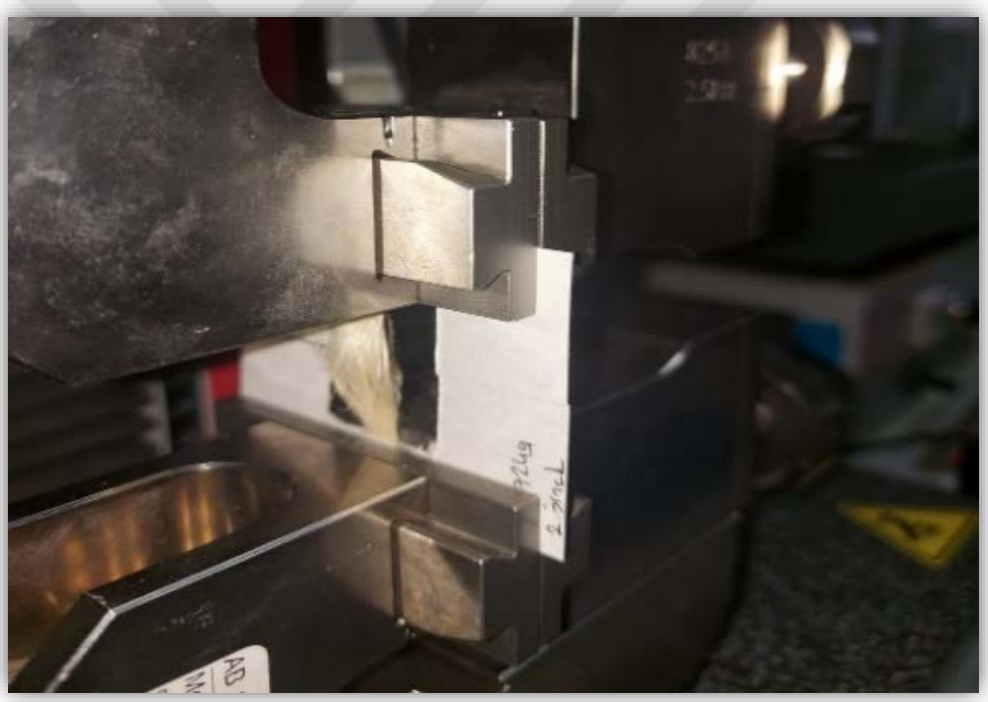
Kalınlık, tümü-selüloz kompozit malzemenin üst ve alt yüzeyleri arasındaki mesafenin mm cinsinden ölçülmesiyle belirlenmiştir. Bu ölçümler, ISO 534 (2012) standardına uygun olarak kâğıt mikrometresinde gerçekleştirilmiştir.

3.5.3. Yoğunluk Tayini

Tümü-selüloz kompozit malzemenin yoğunluk tayini, ISO 534 (2012) standardına uygun olarak hesaplanmıştır. Yoğunluk değerleri kg/m³ birimiyle ifade edilmiştir.

3.5.4. Çekme Direnci Belirleme

Tümü-selüloz kompozit malzemenin çekme direnci değerleri ISO 1924-2 standardına koşullarına göre, tek sütunlu 2,5 kN Zwick/Roell üniversal Test Cihazında (Almanya) gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.8). Test esnasında, numuneler 20 mm/dak. sabit hızda çene uzaklaşması ile kuvvet uygulanmıştır ve örneğin kopma anında kaydedilen maksimum kuvvet değeri çekme direnci olarak belirlenmiştir. Deney elde edilen kompozit malzeme örneklerinin boyutları küçük olması nedeniyle standart dışı boyutlarında hazırlanarak yapılmıştır. Numuneler 5 mm genişliğinde kesilerek 30 mm çene aralığında test edilmiştir. Kontrol floem lif örnekleri ise kompozit örnekler ile kıyaslanabilmesi için lif demetleri de 30 mm çene aralığında test edilmiştir (Şekil 3.8). Literatür verileri ile kıyaslanabilmesi için direnç değerleri mN/dtex olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.8: Zwick/Roell üniversal test cihazında lif numunesinin çekme testi uygulaması.

Hazırlanan numuneler, cihazın özel lif çekme aparatlarına yerleştirilerek belirlenen çekme hızında test edilmiştir. Deney sırasında maksimum yük, uzama (%) ve kopma davranışları kaydedilmiştir.

3.6. Termo-Mekanik Analiz

Tümü-selüloz kompozit malzemelerin TMA İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı, laboratuvarında bulunan Shimadzu TMA 60 (Japonya) cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9: TMA cihazı (Shimadzu TMA 60).

Bu yöntem, Uluslararası Termal Analiz ve Kalorimetri Konfederasyonu (Lever *vd.*, 2014) tarafından, numunenin deformasyonunun sabit yük altında ölçüldüğü bir teknik olarak tanımlanmıştır.

Bu tez kapsamında, tümü-selüloz kompozit malzemelerde meydana gelen termomekanik deformasyonların belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda, boyuna

yönde 5 mm genişliğe sahip numuneler 20 mm çene aralığında ve 10 N çekme kuvveti koşulları uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Kalınlık yönündeki ölçümlerde ise tek bir kompozit katmana 10 N basınç tatbik edilerek uygulanmıştır. Deney süresince hava akış hızı 10 ml/dk olarak sabit tutulmuş, sıcaklık ise 10 °C/dk oranında 200 °C kadar artırılmıştır.

3.7. Renk Belirleme



Şekil 3.10: Elrepho spektrofotometre

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 Elrepho 070 markalı spektrofotometre cihazı ile belirlenmiştir (Şekil 3.10). Cihaz dağınık aydınlatma ve 0° ölçüm geometrisine sahiptir. Ölçmede numune alanı 32 mm XLAV aydınlatma D65 10° kullanılarak CIE L*a*b* değerleri tespit edilmiştir. Burada CIE L* parlaklık değerini, CIE a* kırmızı–yeşil eksenindeki, CIE b* ise sarı–mavi eksenindeki bileşenlerini temsil etmektedir.

ISO parlaklık ölçümü, numunenin mavi ışığı yansıtma oranını belirleyerek optik parlaklığını değerlendirmek için yapılmıştır.

Sarılık ölçümü değerleri kullanılarak numunenin ışık altında gösterdiği sararma eğilimini nicel olarak belirlemek amacıyla uygulanmıştır.

3.8. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi

Maddenin ışığı nasıl yaydığını ve soğurduğunu inceleyen bilime spektroskopi denir (Al-Kelani ve Buthelezi, 2024).

FTIR spektroskopisinde çok sayıda absorpsiyon piki görülebilir ve bu pikler, genellikle moleküllerde belirli fonksiyonel grupların varlığını araştırmak için kullanılır. Bu, lipopolisakkaritler, lipitler, karbonhidratlar, nükleik asitler ve proteinler gibi maddeler tarafından kızılötesi ışık absorpsiyonunu değerlendiren fenotipik bir yaklaşımdır. Çeşitli grupların absorpsiyon grupları genellikle bilindiğinden, elde edilen spektrum bilinen değerlerle ilişkilendirilerek materyal tanımlanabilir (Al-Kelani ve Buthelezi, 2024).

Ölçümler, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Orman Fakültesinde bulunan Perkin Elmer Spektrum 100 FTIR-ATR tekniği kullanılarak 4000–650 cm^{-1} dalga sayısı aralığında 4 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Kristallilik İndis Değerlendirmesi

Literatürde kristal yapının değerlendirilmesinde kullanılan bazı parametreler şu şekilde tanımlanmaktadır(Nelson ve O'Connor, 1964; Carrillo *vd.*, 2004)

Yanal Düzen İndisi (YDİ), FTIR spektrumunda 1430 cm^{-1} ve 897 cm^{-1} bantlarına ait absorbans değerlerinin oranlanması (A1430/A897) ile hesaplanmıştır.

Toplam Kristalite İndisi (TKİ), 1372 cm^{-1} ve 2900 cm^{-1} bantlarına karşılık gelen absorbans değerlerinin oranı (A1372/A2900) kullanılarak belirlenmiştir.

Hidrojen Bağ İndisi (HBİ) ise 3400 cm^{-1} ve 1320 cm^{-1} bantlarına ait absorbans değerlerinin oranlanması (A3400/A1320) ile hesaplanmıştır.

Para Kristallilik Düzenlilik İndisi (PDİ) ise 1730 cm^{-1} 897 cm^{-1} bantlarına ait absorbans değerlerinin oranlanması (A1730/A897) ile hesaplanmıştır.

Bağıl Düzenlilik İndisi (BDİ) A1371/A670 ise 1371 cm^{-1} 670 cm^{-1} bantlarına ait absorbans değerlerinin oranlanması (A1371/A670) ile hesaplanmıştır.

Kristal/Amorf Dağılım İndisi (KADİ) A1370/A690 ise 1370 cm^{-1} 670 cm^{-1} bantlarına ait absorbans değerlerinin oranlanması (A1370/A690) ile hesaplanmıştır.

Kimyasal Yapıya Yönelik Değerlendirme

Selülozun kristalin ve amorf bölgelerine ilişkin yapısal değişimlerin değerlendirilmesinde literatürde yaygın olarak kullanılan absorbans değerlendirme oranlarından yararlanılmıştır (Renouard *vd.,* 2014). Bu kapsamda;

A1375/A897 oranı kristalin selüloz göstergesi olarak,

A897/A1595 oranı amorf selüloz göstergesi olarak,

A1089/A1595 oranı ksilan varlığının belirlenmesinde,

A1078/A1595 oranı ksiloglokan içeriğinin değerlendirilmesinde,

A1729/A1595 oranı ise pektin ve ester gruplarının göstergesi olarak kullanılmıştır.

Absorbans oranları, absorbans değerlerinin birbirine oranlanmasıyla hesaplanmıştır. Elde edilen değerler karşılaştırmalı olarak değerlendirilerek uygulanan işlemlerin liflerin kimyasal bileşimi üzerindeki etkileri analiz edilmiştir.

3.9. X Işını Kırınımı Spektrometresi

Selüloz, β-(1→4) glikozidik bağlarla birbirine bağlanmış D-glukoz birimlerinden oluşan lineer bir polisakkarittir. Zincir boyunca yer alan hidroksil grupları hem molekül içi hem de moleküller arası yoğun hidrojen bağlarının oluşmasına olanak tanır. Bu hidrojen bağı sistemi, selüloz zincirlerinin düzenli ve sıkı bir şekilde bir araya gelmesini sağlayarak yüksek derecede kristal bir yapı ve yapısal kararlılık kazandırır. Doğal form olan selüloz-I'de zincirler paralel dizilim gösterirken, rejenerasyon veya alkalileştirme sonrası oluşan selüloz-II'de antiparalel konfigürasyon görülür ve hidrojen bağı düzeni buna bağlı olarak farklılaşır (Klemm, Heublein, H. P. Fink, vd., 2005).

Selülozda kristallilik derecesi, kristal bölgelerin toplam selüloz yapısı içindeki oranı olarak tanımlanır ve malzemenin fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri üzerinde belirleyici rol oynar. Kristallilik arttıkça çekme dayanımı, elastik modül ve boyutsal kararlılık gibi mekanik özellikler artış gösterirken; amorf bölgelerin azalmasına bağlı olarak kimyasal reaktivite, su alma kapasitesi ve şişme davranışı genellikle azalır. Bu nedenle kristallilik, selülozik malzemelerde yapı-özellik ilişkisinin anlaşılmasında temel bir parametre olarak kabul edilmektedir (Park vd., 2010).

XRD analizleri, İstanbul Üniversitesi MERLAB laboratuvarında bulunan Rigaku D/Max-2200/PC 2200 model X-ışını difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde Cu-Kα radyasyon kaynağı tercih edilmiş olup cihaz 40 kV gerilim ve 40 mA akım altında çalıştırılmıştır (A4 1L-Cu, maksimum 60 kV, 2,0 kW).

Kristalite hesabında **Denklem 3.8** kullanılmaktadır.

$$\text{Krl} = \mathbf{100} \times \left(\mathbf{1} - \frac{\boldsymbol{la}}{\boldsymbol{lc}}\right)$$

Denklem 3.8

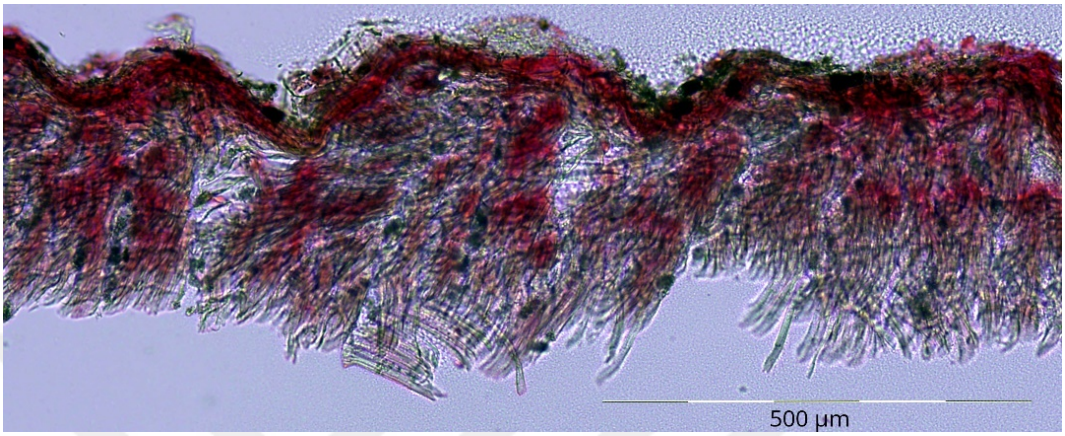
KrI: Kristalite indisini (%) ifade etmektedir.
Ia: Selüloz I yapısında, 2θ = 18–19° aralığında gözlenen minimum pik yoğunluğunu temsil etmektedir.
Ic: Selüloz I yapısında, 2θ = 22–23° aralığında gözlenen maksimum pik yoğunluğunu ifade etmektedir.

3.10. Taramalı Elektron Mikroskobu

Numunelerin yüzey morfolojisi ve mikro yapısal özellikleri, Taramalı Elektron Mikroskobu (TEM) kullanılarak incelenmiştir. Görüntüleme işlemi, farklı büyütme oranlarında yapılmıştır. Elde edilen TEM görüntüleri kullanılarak kontrol floem, lif ve kompozit numunelerin yüzey pürüzlülüğü, lif-matris ara yüzey uyumu, boşluk oluşumu ve yapısal bütünlüğü değerlendirilmiştir.

TEM analizleri Bursa Teknik Üniversitesi MERLAB laboratuvarında bulunan Gemini SEM 300 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR



Şekil 4.1: Kenevir soymuk lifinin enine kesiti.

Kenevir soymuk demeti enine kesitinin ışık mikroskobu görüntüsü Şekil 4.1 gösterilmiştir. Düzgün bir hat şeklinde olmayan dış bölümde kütikül tabaka yer aldığı görülmektedir. Bu tabaka, bitki gövdesini dış etkenlerden koruyan ve doğal bir hidrofobik bariyer oluşturan mumlar, yağ asidi esterleri ve lipofilik ekstraktifler içeren bir tabakadır. Bu tabaka, kenevirin işlenebilirliğini ve kimyasal maddeler ile reaksiyona girme özeliklerini doğrudan etkileyen bir yapıdır (Lee *vd.*, 2020b). Daha iç kısımlarda yer alan liflerde bir farklılaşma gözlemlenmemektedir.

4.1. Suda Bekletme ve 0,5 M NaOH Çözünürlük Sonuçları

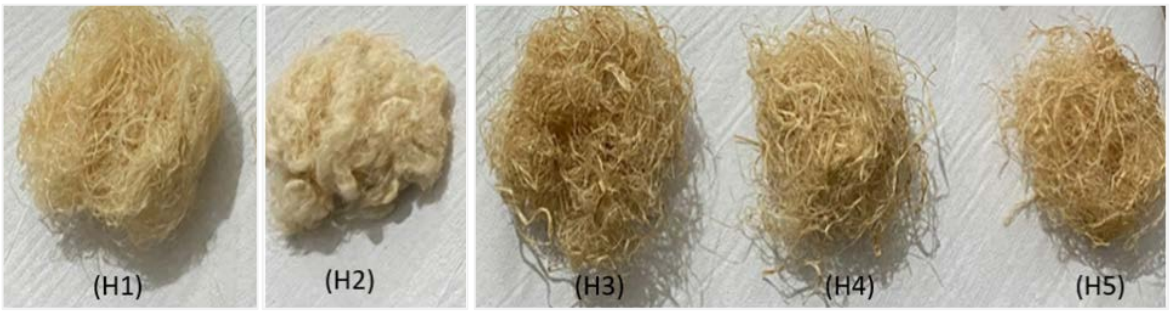
Tablo 4.1: 1, 3 ve 7 gün süreyle suda bekletme ve ultrason uygulaması

İşlem	**Toplam madde kaybı (%)**		
	1 gün	**3 gün**	**7 gün**
Suda bekletme	3,2	4,3	11,6
Suda bekletme + 10 dak. ultrason uygulaması	3,9	4,2	12,2
10 dak. Ultrason + suda bekletme	4,4	4,0	11,2
5 dak. ultrason + suda bekletme + 5 dak. ultrason	4,5	5,2	11,3

Suda beklemiş örneklerin bekleme üresine balı olarak madde kaybı değerlileri Tablo 4.1 verilmiştir.

0,5 M NaOH çözünürlüğü kontrol örneklerinde %35 olurken, kimyasal saflaştırma sonrası %15 kadar inmiştir. Kimyasal işlem sonrası uygulanan osmoz ile çözünürlük %10 kadar düşmüştür.

4.2. Saflaştırmış Liflerin Kimyasal Analiz Sonuçları



Şekil 4.2: İşlem görmüş kenevir lif numuneleri.

Saflaştırma işlemi sonrasında elde edilen liflerin didikleme düzeneğinde açıldıktan sonra elde edilen ürünlerin görüntüsü Şekil 4.2 verilmiştir. Kırılmaları engellemek için malzeme hafif nemlendirilerek işlemlenmiştir.

Kenevir liflerinin kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.2'de ve viskozite ile PD sonuçları Tablo 4.3'te sunulmuştur.

Tablo 4.2 Kontrol Floem ve lif örneklerinin kimyasal analiz sonuçları.

Örnek kodu	**Kül oranı (%)**	**Asitte çözünmeyen kül oranı (%)**	**%1 NaOH çözünürlüğü (%)**	**Sıcak su çözünürlüğü (%)**	**Holoselüloz oranı (%)**	**α-Selüloz oranı (%)**
Kontrol Floem	5,67	0,84	22,80	15,00	78,8	66,75
H1	1,65	0,57	4,49	0,35	99,80	94,73
H2	1,20	0,58	4,39	0,05	99,97	94,14
H3	1,95	0,69	19,63	1,30	96,48	84,71
H4	2,07	0,69	17,75	1,28	97,58	84,05
H5	1,65	0,63	18,61	1,27	98,24	83,57

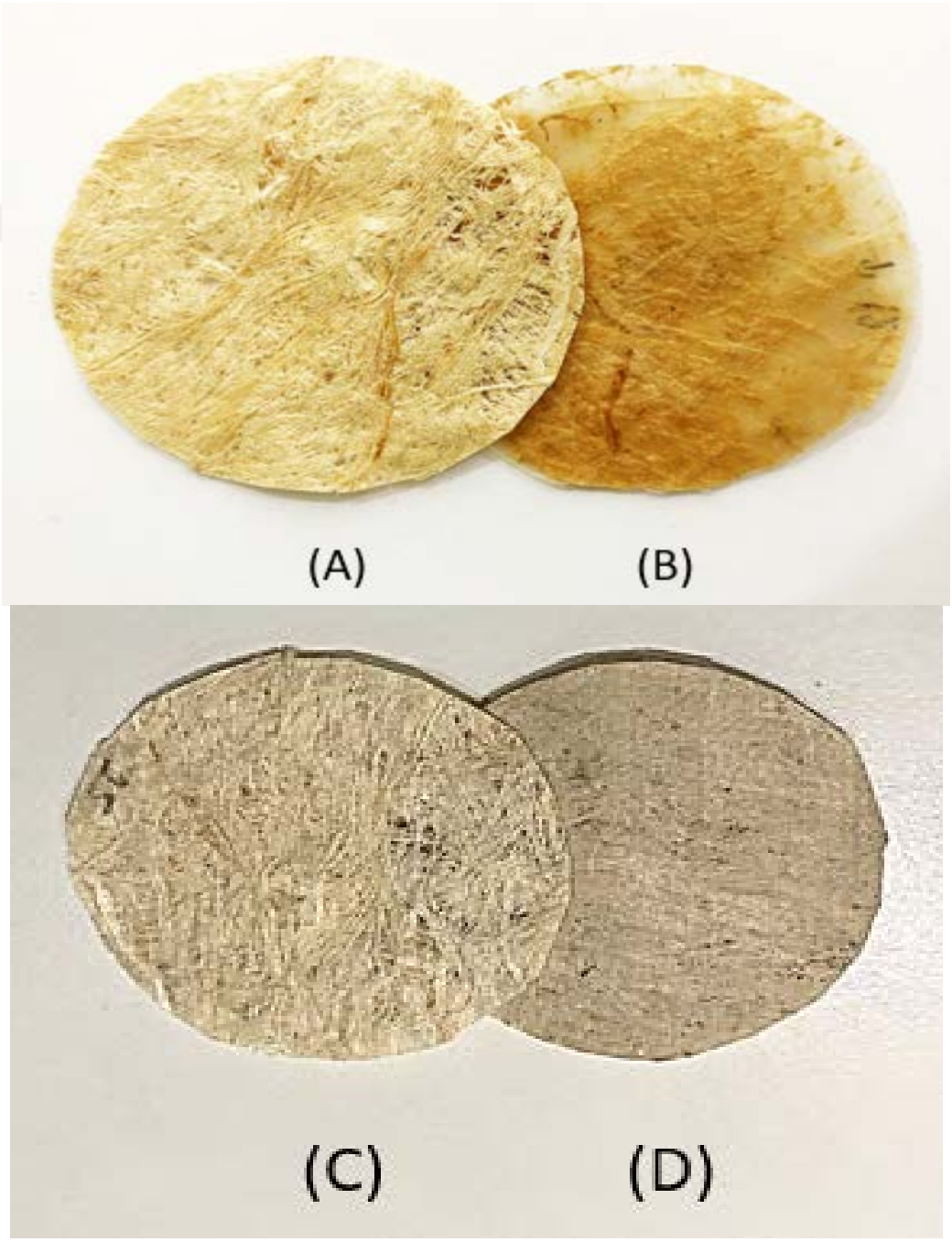
Tablo 4.3: Tümü-selüloz kompozit ve kenevir liflerinin polimerizasyon derecesi sonuçları

Örnekler	**Viskozite (η)**		**Polimerizasyon Derecesi (DP)**			
	cSt	**Gerçek viskozite (ml/g)**	Bu	Staudinger-Mark-Houwink Denklemi	Evans ve Wallis	Immergut
H2	10,53	1162,89	3653,56	3648,76	1459,12	1778,57
H5	9,15	1073,71	3293,11	3288,85	1336,61	1630,03
H5-Kompozit	9,81	959,30	2839,28	2835,67	1179,32	1439,21

4.3. Optik analiz sonuçları

Optik analizlerde kullanılan numune örnekleri ve sonuçları aşağıda verilmiştir.

[EMIM][Ac], iyonik sıvısı ile elde edilen Tümü-selüloz kompozit malzeme Şekil 4.3 (B)'de gösterilmiştir. [BMIM][Cl] iyonik sıvısı ile elde edilen Tümü-selüloz kompozit malzeme Şekil 4.3 (D)'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3: Taslak ve kompozitler (A) taslak, (B) [EMIM][Ac] kompozit, (C) taslak, (D) [BMIM][Cl] kompozit.

Kontrol floem lifi, lif örnekleri ve elde edilen tümü-selüloz kompozit malzemeye ait optik özellikler belirlenmiş ölçüm sonuçları değerlendirilmiştir.

Tablo 4.4: Kontrol floem ve liflerin CIE L*a*b* değerleri

Grup	CIE L*	CIE a*	CIE b*	ΔE
Kontrol floem	66,72	7,62	29,07	-
H1	76,07	3,79	20,57	13,20
H2	82,33	2,49	17,11	20,32
H3	73,77	4,45	20,42	11,60
H4	73,72	4,27	20,10	11,86
H5	79,21	3,36	20,51	15,73

Tablo 4.4'de kontrol floem ve liflerin CIE L*a*b* değerleri karşılaştırıldığında, saflaştırma işleminin optik özelliklerini belirgin şekilde iyileştirdiği görülmektedir. Kontrol floem lifin düşük CIE L* değeri 66,72 lif yüzeyinin daha koyu bir tona sahip olduğunu gösterirken, lif gruplarda CIE L* değerinin belirgin şekilde artması liflerin daha açık bir görünüm kazandığını ortaya koymaktadır. CIE a* değerlerinin kontrol floem lifte 7,62 iken lif gruplarda 2–4 aralığına düşmesi, kırmızılık tonunun belirgin biçimde azaldığını göstermektedir. Benzer şekilde CIE b* değerlerinin kontrol floem lifte 29,07'den lif gruplarda yaklaşık 17–21 aralığına gerilemesi sarılığın azaldığını ve liflerin daha nötr bir renge ulaştığını göstermektedir. H5 grubu, lifler arasında CIE L* değerinin yüksekliği 79,21 ve CEI a* ve CIE b* değerlerinin düşüklüğü 3,36 ve 20,51 ile hem açıklık hem de renk nötrlüğü açısından en dengeli ve iyileştirilmiş optik performansı gösteren gruplardan biri olmuştur. Renk farkı değerleri ΔE incelendiğinde en yüksek olarak H2 olurken onu H5 grubu takip etmiştir.

Tablo 4.5: Kontrol floem ve liflerin bazı optik özellikleri

Grup	ISO Parlaklık	Sarılık
Kontrol floem	18,98	69,20
H1	33,93	45,59
H2	45,27	35,93
H3	31,17	47,00
H4	31,32	46,26
H5	38,10	43,78

Tablo 4.5'de Örneklerin ISO parlaklık ve E313 sarılık verileri değerlendirildiğinde, renk değerlerine benzer sonuçlar tespit edilmitir. Kontrol floem lifinde oldukça düşük olan ISO parlaklık değeri (18,98), lif gruplarda belirgin şekilde artmış; özellikle H1 (33,93), H5 (38,10) ve en yüksek seviyeye ulaşan H2 (45,27) liflerin daha parlak bir görünüm kazandığını göstermiştir. Benzer şekilde kontrol floem lifte yüksek seyreden sarılık indisi (69,20), saflaştırma sonrasında belirgin biçimde azaldığı görülmüştür; en düşük sarılık değerinin H2 (35,93) grubunda görülmesi, bu işlemin renk veren bileşenleri en etkili şekilde uzaklaştırdığını ortaya koymaktadır ve diğer optik veriler ile örtüşmektedir. H3 ve H4 grupları daha orta düzeyde parlaklık ve sarılık değerleri sergilerken, H5 lifleri parlaklık artışı (38,10) ve sarılıkta düşüş (43,78) bakımından dengeli ve olumlu bir iyileşme göstermiştir. Bu sonuçlar, işlem basamaklarının lif parlaklığını artırıp sarılığı azalttığını ve optik açıdan en başarılı sonucun H2 grubunda elde edildiğini göstermektedir.

Tablo 4.6: Tümü-selüloz kompozit CIE L*a*b* değerleri

Grup	CIE L*	CIE a*	CIE b*	ΔE
H5 [EMIM][Ac]	62,1	6,29	22,35	-
H5 [BMIM][CL]	75,12	4,11	18,96	13,63
H2 [BMIM][CL]	73,78	3,34	17,08	13,15

Tablo 4.6'da tümü-selüloz kompozit malzemelere ait CIE L*a*b* sonuçları, kullanılan iyonik sıvının optik özellikler üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. H5 [EMIM][Ac] kompoziti en düşük CIE L* değerine (62,1) sahip olup daha koyu bir görünüm sergilerken, H5 [BMIM][Cl] ve H2 [BMIM][Cl] kompozitleri daha yüksek CIE L* değerleriyle (75,12 ve 73,78) daha açık ve parlak bir yüzey oluşturmuştur. CIE a* ve CIE b* değerleri incelendiğinde, BMIM-türevi kompozitlerin hem kırmızılık hem de sarılık açısından daha düşük değerlere sahip olduğu görülmekte; özellikle H2 [BMIM][Cl] en nötr renk tonunu (CIE a* = 3,34; CIE b* = 17,08) sunmaktadır. Bu sonuçlar, BMIM bazlı iyonik sıvıların daha açık, daha nötr ve renk bakımından daha dengeli kompozitler ürettiğini, EMIM bazlı yapının ise daha koyu ve sarılığın daha belirgin olduğu bir yüzey oluşturduğunu göstermektedir. [EMIM][Ac] ile [BMIM][Cl] compozitleri arasında renk farkı ΔE her iki örnek için 13 üzerinde olmuştur.

Tablo 4.7: Tümü-selüloz kompozit bazı optik özellikleri

Grup	ISO Parlaklık	Sarılık
H5 [EMIM][Ac]	18,27	58,87
H5 [BMIM][CL]	33,85	43,42
H2 [BMIM][CL]	33,46	39,73

Tablo 4.7'da tümü-selüloz kompozit malzemelere ait ISO parlaklık ve sarılık değerleri, iyonik sıvı türünün optik performansı önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir. H5 [EMIM][Ac] kompoziti en düşük parlaklık değerine (18,27) ve en yüksek sarılık indisine (58,87) sahip olup daha koyu ve sarılığı belirgin bir yüzey oluşturmuştur. Buna karşılık H5 [BMIM][Cl] ve H2 [BMIM][Cl] kompozitleri daha yüksek ISO parlaklık değerleri (33,85 ve 33,46) ile daha parlak bir görünüm sunmakta, aynı zamanda daha düşük sarılık indeksleri (43,42 ve 39,73) sayesinde daha açık ve nötr bir renk vermektedir. Bu sonuçlar, BMIM-türevi iyonik sıvıların kompozitlerin optik özelliklerini belirgin biçimde iyileştirdiğini, EMIM-türevinin ise daha koyu ve sarılığı daha yüksek bir yüzey yapısına yol açtığını göstermektedir.

4.4. Fiziksel dirençleri sonuçları

İşlem görmüş lif numunelerin (Şekil 4.2) fiziksel direnç özellikleri Tablo 4.8'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlar kontrol floem ile lifler arasında belirgin farklılıklar olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.8: Elde edilen lif örneklerinin Fiziksel Direnç Sonuçları.

Grup	Elastikiyet modülü (GPa)	Maksimum çekme direnci (N)	Uzama oranı (%)	Çekme direncine kadar iş (J/mm^2)	Çekme indisi (mN/dtex)
Kontrol Floem	319,10	501,85	2,00	1,88	27,21
H1	90,38	221,34	3,53	1,60	11,94
H2	79,43	217,45	4,41	1,98	11,26
H3	102,23	228,18	3,30	1,57	12,50
H4	108,52	221,15	2,81	1,20	11,59
H5	138,12	325,17	3,35	2,22	17,73

Kontrol grupları dahil, [EMIM][Ac] ve [BMIM][Cl] ile elde edilen numunelerin ilgili standartlara uygun olarak belirlenen fiziksel özellikleri Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'te verilmiştir.

Tablo 4.9: Tüm grupların fiziksel özellikleri.

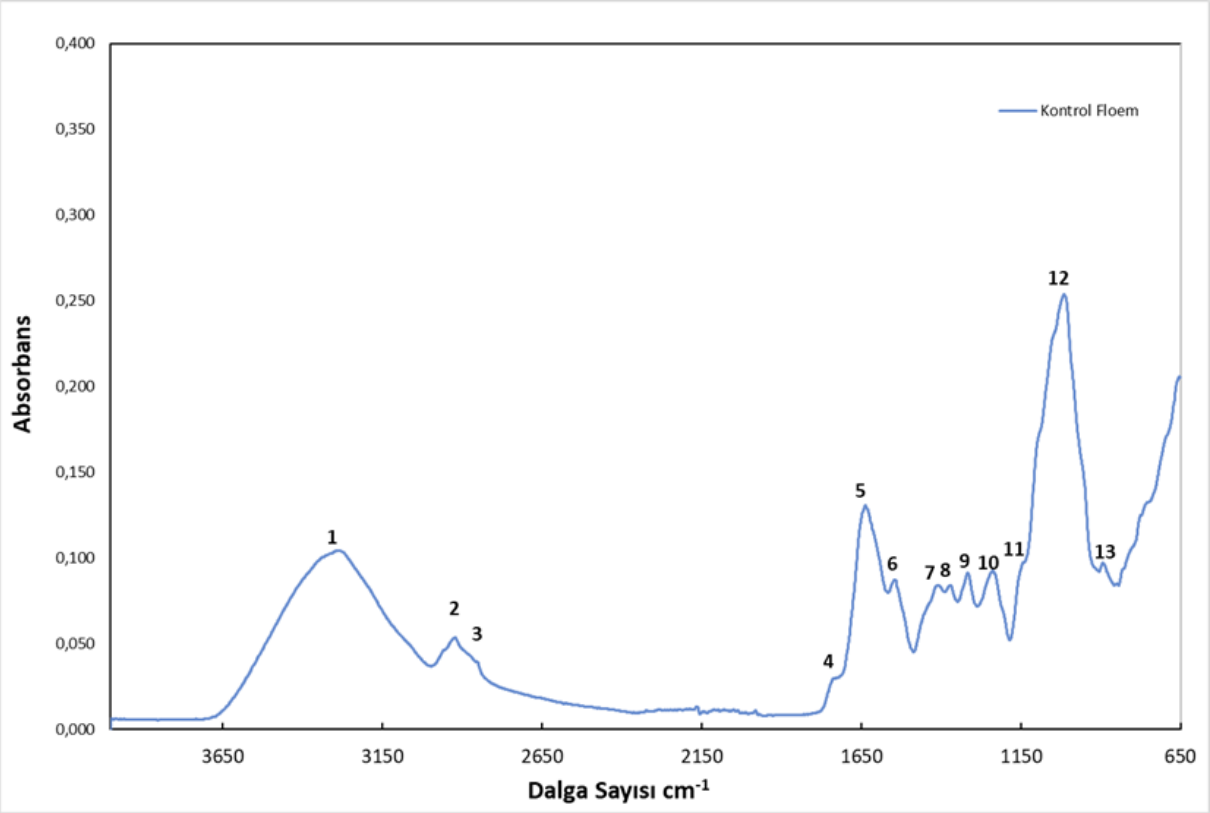
Grup	Gramaj (g/m^2)	Kalınlık (mm)	Yoğunluk (kg/m^3)	Hacimlik (cm^3/g)
Kontrol / H5	305,37	0,379	2350	1,31
[EMIM][Ac] / H5	304,39	0,145	5004	0,52
Kontrol / H5	258,04	0,074	3528	0,28
[BMIM][Cl] / H5	258,04	0,065	5088	0,19
Kontrol / H2	163,52	0,054	2977	0,34
[BMIM][Cl] / H2	168,65	0,031	3015	0,38

Tablo 4.10: Elde edilen tümü-selüloz kompozit örneklerinin fiziksel direnç test sonuçları.

Grup	Elastikiyet modülü (GPa)	Maksimum çekme direnci (N)	Uzama oranı (%)	Çekme direncine kadar iş (J/mm²)	Çekme indisi (mN/dtex)
[EMIM][Ac]/ H5	119,48	166,42	1,93	0,81	1,420
[BMIM][Cl] / H5	39,54	52,82	2,13	0,24	0,035

4.5. Spektroskopik analiz sonuçları

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi kontrol floem lifinin absorbans değerleri Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



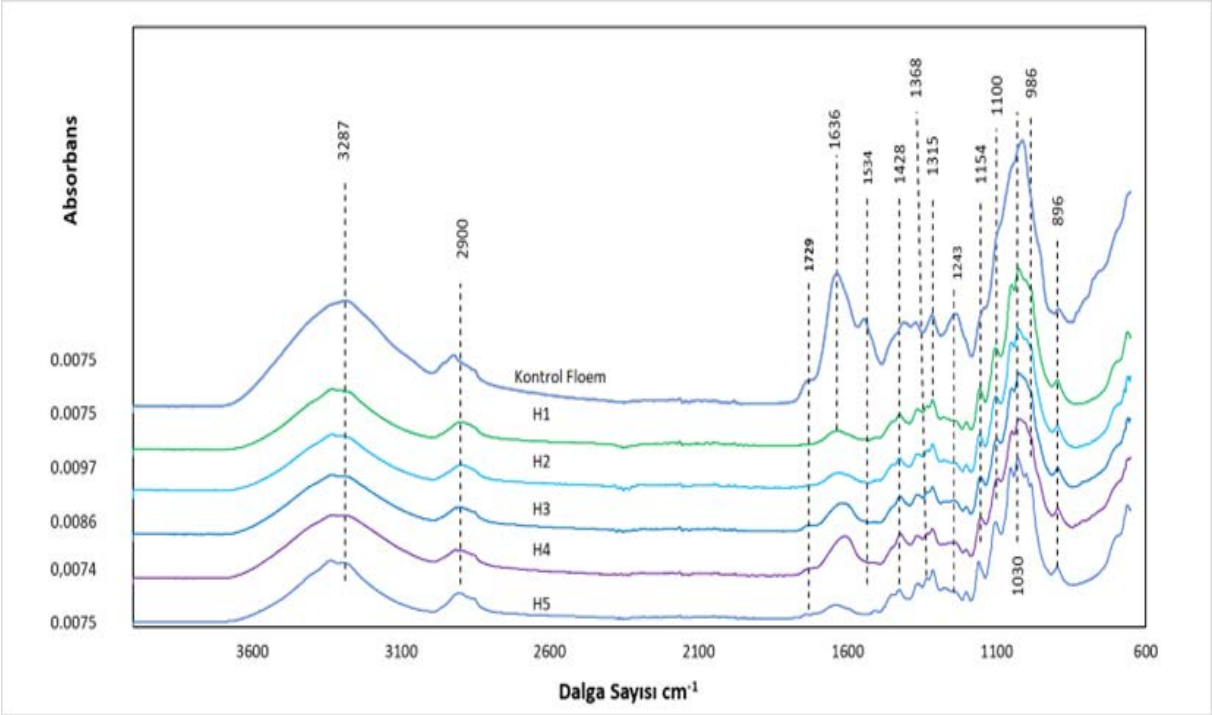
Şekil 4.4: Kontrol floem lifinin dalga sayılarındaki absorbans ve pik değerleri.

Bu çalışmada izlenen spektral bantlar, yayınlanmış çalışmalara kıyasla bazı farklılıklar göstermektedir. Genel olarak değerlendirildiğinde, kontrol floem liflerinin FTIR spektrumu; selülozun temel yapısal bantlarının yanı sıra pektin ve hemiselüloz varlığını gösteren belirgin karbonil ve C–O titreşim bantlarını içermekte olup, lifin lignoselülozik karakterini açıkça ortaya koymaktadır.

Tablo 4.11: Kontrol Floem Lifine ait FTIR Pikleri Açıklaması

Pik No	Dalga sayısı cm^{-1}	Fonksiyonel Grup	Referans
1	3440	O–H gerilme titreşimi (Hidrojen bağlarında rol oynayan OH grupları, geniş bant) Selüloz, Hemiselüloz	(Vorob′eva ve Shelepova, 2003)
2	2935	Metil ve metilen gruplarındaki C–H gerilme titreşimleri	(Vorob′eva ve Shelepova, 2003; Kesari *vd.*, 2020)
3	2852	Metil ve metilen gruplarındaki C–H gerilme titreşimleri	(Vorob′eva ve Shelepova, 2003)
4	1712	Konjuge olmayan ketonlarda, karbonillerde ve ester gruplarında (genellikle karbonhidrat kalıntıları) C=O gerilme titreşimleri; konjuge aldehitler ve karboksilik asitler. (pektin, hemiselüloz asetil/ester grupları)	(Pandey ve Pitman, 2003; Vorob′eva ve Shelepova, 2003)
5	1605–1593	Aromatik halkanın C–C gerilme titreşimleri + C=O gerilme titreşimleri	(Vorob′eva ve Shelepova, 2003; Sun vd., 2004)
6	1515–1505	Aromatik C=C gerilme (lignin)	(Faix, 1991)
7	1470–1460	Metil ve metilen gruplarında C–H asimetrik deformasyon titreşimleri	(Vorob′eva ve Shelepova, 2003)
8	1430–1422	C–C aromatik iskeletsel gerilme titreşimleri metoksil gruplarındaki C–H asimetrik düzlem içi eğilme titreşimleriyle birleştirilmiştir	(Vorob′eva ve Shelepova, 2003)
9	1325	Siringil halkasının iskelet titreşimleri + kaynaşmış guaiasil halkasının titreşimleri	(Fang, Sun ve Tomkinson, 2000)
10	1230-1221	C–O gerilme (hemiselüloz, lignin)	(Tezcan, 2017)
11	1159	C–O–C gerilme (selüloz)	(Liu *vd.*, 2017)
12	1128–1125	aromatik C–H düzlem deformasyon titreşimleri (siringil üniteleri için tipik) + C–O ikincil alkollerde gerilme titreşimleri + C–O–C asimetrik gerilme titreşimleri	(Vorob′eva ve Shelepova, 2003)
13	1035–1030	aromatik C–H düzlem içi deformasyon titreşimleri birincil alkollerde C–O (selüloz) gerilme titreşimleri + C–O–C simetrik gerilme titreşimleri,	(Vorob′eva ve Shelepova, 2003)

Şekil 4.5'de kontrol floem ve H1, H5 lif numune gruplarına ait FTIR spektrumları görülmektedir. 3287 cm^{-1} (O–H gerilme titreşimi) Selüloz zincirleri arasındaki hidrojen bağlarını ve liflerdeki bağlı suyu temsil eder.



Şekil 4.5: Kontrol floem ve lif numunelerin spektrumları

2900 cm^{-1} (C–H gerilme titreşimi, $–CH_2$ / $–CH_3$) Selüloz ve hemiselüloz iskeletindeki alifatik C–H bağlarını gösterir. İşlem gruplarında pik şiddetinin kontrol floem göre azalması, hemiselüloz ve diğer yan bileşenlerin kısmen uzaklaştığına işaret eder.

1729 cm^{-1} (C=O gerilme titreşimi – hemiselüloz/pektin ester grupları) Hemiselülozun asetil–ester grupları ile pektin yapısındaki ester bağlarını temsil eden karakteristik pik. İşlemler ilerledikçe bu değerin belirgin şekilde zayıflayıp H3, H5'te neredeyse kaybolması, hemiselüloz ve pektinin etkin biçimde uzaklaştırıldığını göstermektedir.

1636 cm^{-1} (aromatik halka titreşimi / suya bağlı –O–H bükülmesi) Ligninin aromatik yapısına ve kısmen liflerdeki adsorbe suya atfedilir. Kontrolde daha belirgin olan bu değerin işlem gruplarında zayıflaması, lignin içeriğinin azaldığını ve lif yapısındaki suyun yeniden düzenlendiğini göstermektedir.

1594 cm^{-1} (lignin aromatik C=C gerilme titreşimi) Ligninin konjuge aromatik halkalarına karşılık gelir.

1534 cm^{-1} (lignin aromatik iskelet titreşimleri) ligninin fenilpropanoid yapısına ait bir diğer karakteristik piktir. İşlemlerle birlikte pik'in zayıflaması, lignin uzaklaştırılmasının FTIR'deki doğrudan göstergesidir.

1428 cm^{-1} (CH_2 bükülme – kristal selüloz göstergesi) Selülozun kristal bölgelerindeki CH_2 bükülme titreşimlerine karşılık gelir.

1368 cm^{-1} (C–H bükülme – selüloz / hemiselüloz) Selüloz iskeletinde C–H bükülme titreşimlerine atfedilir.

1315 cm^{-1} (CH_2 bükülme – selüloz kristalitesi) Kristal selüloz için tipik bir piktir.

1243 cm^{-1} (C–O–C gerilme – hemiselüloz / lignin ester ve eter bağları) Hemiselüloz ve ligninin C–O–C ve C–O gerilme titreşimleriyle ilişkilidir. İşlemlerle birlikte pik şiddetindeki azalma, bu amorf bileşenlerin parçalanarak uzaklaştığını gösterir.

1154 cm^{-1} (C–O–C gerilme – glikozidik bağları) Selüloz zincirleri arasındaki glikozidik bağlarına ait karakteristik piktir.

1100 cm^{-1} (C–O gerilme – selüloz parmak izi bölgesi) Selülozun parmak izi bölgesinde yer alan bu pik, polisakkarit omurgayı temsil eder. Amorf bileşenler uzaklaştıkça bu pik'in görece daha net hale gelmesi, liflerin daha selülozik ve düzenli bir yapı kazandığını göstermektedir.

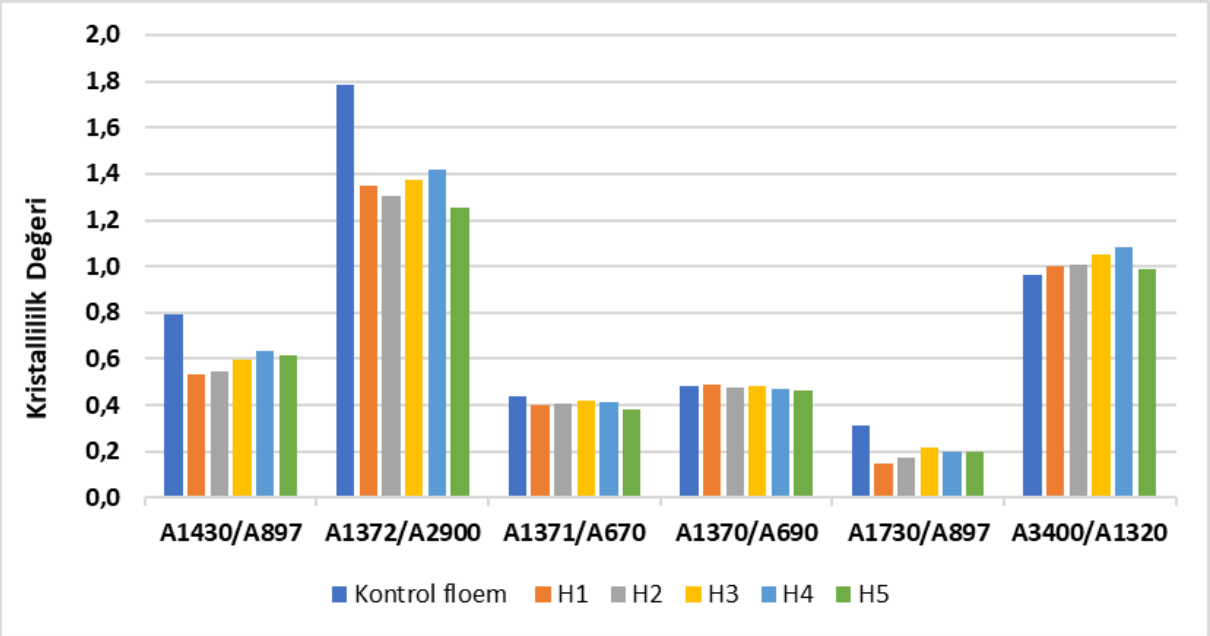
1030 cm^{-1} (C–O gerilme – amorf selüloz / polisakkaritler) Amorf selüloz ve hemiselüloz yapılarıyla ilişkilendirilir.

986 cm^{-1} (C–O ve C–H titreşimleri – selülozik yapı) Selüloz zincirindeki C–O ve C–H titreşimlerine atfedilen piktir.

896 cm^{-1} (β-1,4-glikozid bağları – selüloz karakteristik piki) Selülozun β-1,4-glikozid bağlarına özgü, kristal selüloz göstergesi olarak kabul edilen piktir. İşlemler sonrası (özellikle H3, H5'te) bu pik'in güçlenmesi, selüloz zincirlerinin düzenli β-1,4 bağlantılarının korunduğunu düşündürmektedir.

Sonuç olarak, FTIR-ATR bulguları Kontrol floem lifinde lignin ve hemiselüloza ait piklerin daha belirgin olduğunu, kimyasal işlem uygulanan H1 ve H2 numunelerinde lignin piklerinin şiddetinin azaldığını göstermektedir. H3, H4 ve H5 gruplarında ise lignin pikleri büyük oranda zayıflamış, selüloza ait karakteristik pikler daha keskin hâle gelmiş ve yapının daha düzenli bir form kazandığı gözlenmiştir.

FTIR spektrumundaki bazı absorbans değerlerinin lignoselülozik yapı ile ilişkili olduğu belirlenmiştir ve hesaplanan bu oranlar Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 gösterilmiştir.



Şekil 4.6: Saflaştırılmış numunelerin kristallilik oranları.

Şekil 4.6'da TKİ (A1372/A2900) değerleri, kontrol floem liflerinin en yüksek kristallilik oranına sahip olduğu görülmektedir. İşlem uygulanmış numunelerde belirgin bir azalma meydana gelmiştir. İşlem görmüş numunelerden en yüksek değer H4 grubu için belirlenmiştir. H5 grubu ise en düşük değere sahip olmuştur. Buradan saflaştırmanın ileri bir aşamaya taşınmasının toplam kristalitede azalmaya neden olacağı görülmektedir.

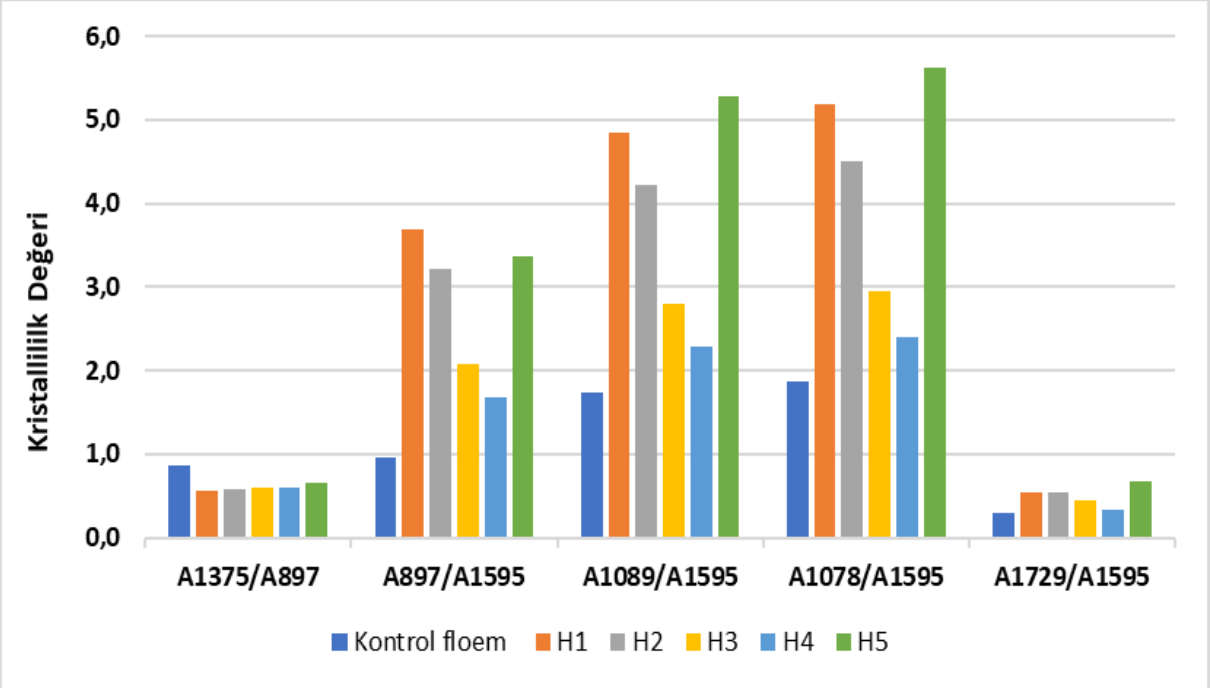
YDİ (A1430/A897) incelendiğinde de en yüksek değer işlem görmemiş numune için bulunmuştur. Numune saflaştıkça, amorf ve diğer bileşikler uzaklaştıkça genel selüloz düzeninde artış gözlemlenmiştir. H4 ve H5 numunelerin en yüksek YDİ değerine sahiptir.

HBİ (A3400/A1320) sonuçları incelendiğinde tüm işlem gruplarında değerlerin birbirine oldukça yakın olduğu, kontrol floem liflerinde ise nispeten daha yüksek bir oran bulunduğu gözlenmiştir. H1, H5 grupları arasındaki sınırlı farklılık, selülozun hidrojen bağ yapılarının uygulanan işlemlere karşı büyük ölçüde kararlı olduğunu ve lifler arası bağlanmanın korunduğunu göstermektedir. H3 ve H5 numunelerindeki değerlerin diğer gruplara yakın seyretmesi, hidrojen bağlarının daha çok amorf bölgedeki su tutma kapasitesiyle ilişkili olabileceğini düşündürmektedir.

KADİ (A1370/A690) oranı selüloz halkalarının simetri titreşimlerini gösterir. Kontrol ve tüm işlem gruplarında değerler birbirine yakın seyretmektedir. Selülozun temel yapısı korunmuş olduğunu göstermektedir.

BDİ (A1371/A670) oranı selülozun karakteristik OH salınım ve halkasal titreşim oranlarını temsil eder. Tüm gruplarda kontrol dahil olmak üzere değerler birbirine çok yakın bulunmuştur. Bu durum, uygulanan işlemlerin selülozun temel yapısına zarar vermediğini göstermektedir.

PDİ (A1730/A897) oranı, hemiselüloz ve ester gruplarına ait karbonil (C=O) bantlarının selüloza oranını ifade etmektedir. Bu oranın liflerde azalması, hemiselüloz ve pektin gibi alkaliye duyarlı amorf bileşenlerin kimyasal işlemler sırasında büyük ölçüde uzaklaştırıldığını göstermektedir.



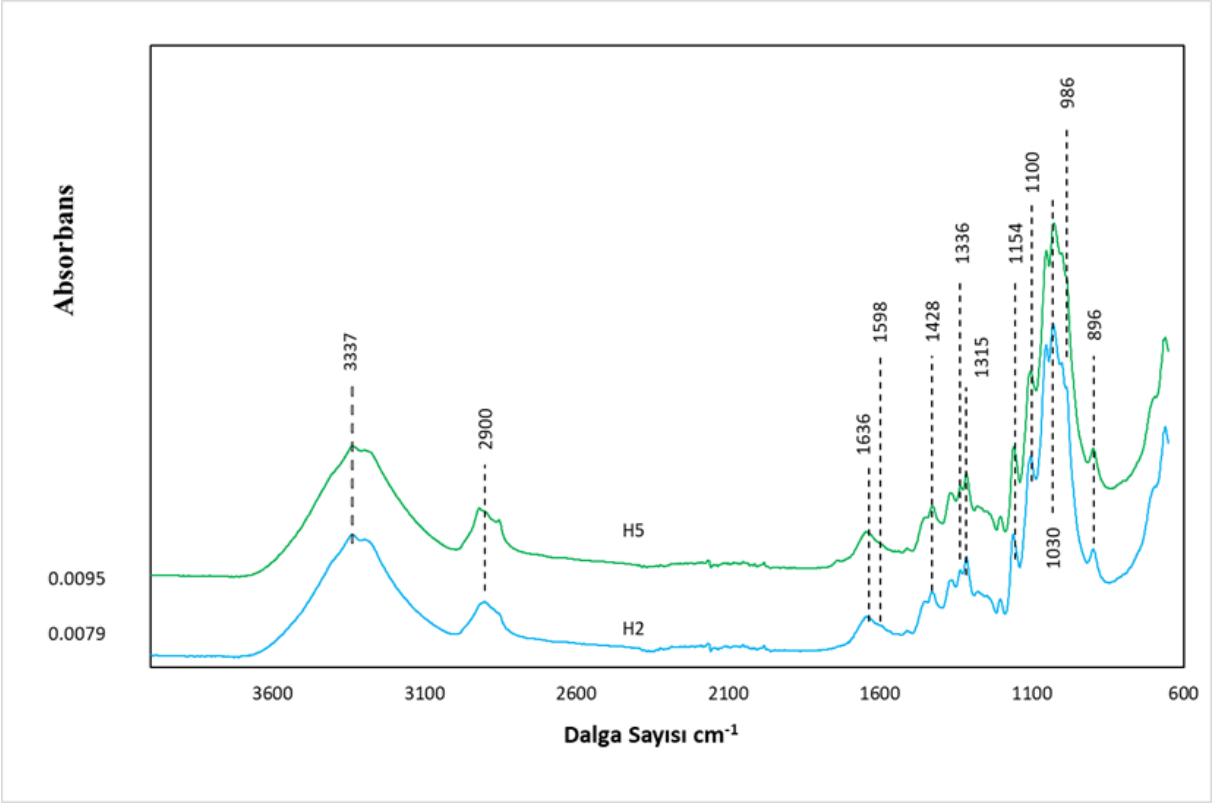
Şekil 4.7: Numunelerin FTIR spektrumu absorbans değerleri oranları

Şekil 4.7'da verilen FTIR Absorbans değeri oranları lif kimyasal yapısında yönelik değerlendirme olanakları sunmaktadır.

A1375/A897 oranı (bir diğer kristallilik göstergesi) kontrol floem liflere kıyasla işlem gruplarında artış eğilimi göstermiş, özellikle H5 numunesinde en yüksek değere ulaşmıştır. Bu durum, amorf fraksiyonların uzaklaştırılmasıyla kristal selüloz fazının göreli olarak arttığını düşündürmektedir.

A897/A1595 değeri ise amorf selüloz içeriğindeki değişimi yansıtmakta olup, uygulanan saflaştırma işlemleri sonrasında selülozik yapının yeniden düzenlendiğini göstermektedir. Hemiselülozik bileşenleri temsil eden A1089/A1595 (ksilan) ve A1078/A1595 (ksiloglokan) oranlarında özellikle H1 ve H5 gruplarında belirgin artış gözlenmiştir.

A1729/A1595 oranı (pektin oranı) oranının uygulanan işlemler sonrasında artış göstermesi, kimyasal saflaştırma sürecinde pektinin büyük ölçüde uzaklaştırıldığına dair diğer kimyasal analiz sonuçlarıyla tam olarak örtüşmemektedir. Nitekim NaOH çözünürlüğü ve ilgili kimyasal analizler, pektin ve amorf bileşenlerin önemli ölçüde giderildiğini göstermektedir.

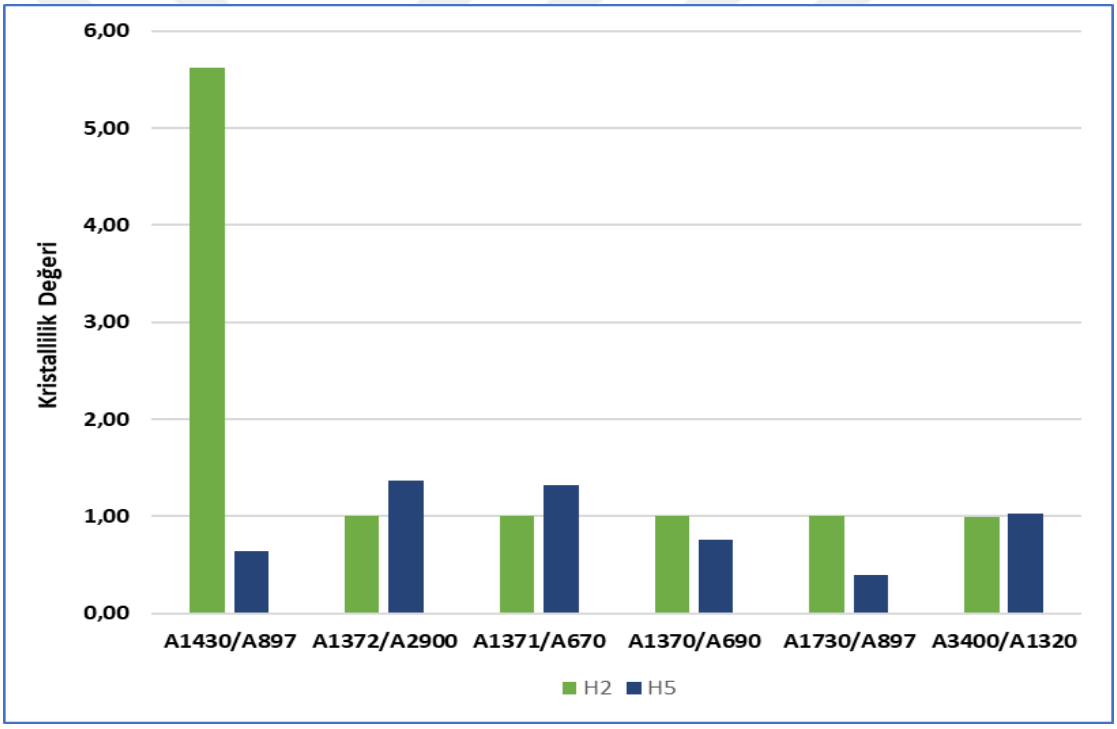


Şekil 4.8: [BMIM][Cl] ile elde edilen kompozit malzemesi FTIR spektrumu.

Şekil 4.8'da H2 ve H5 tümü-selüloz kompozit gruplarına ait FTIR spektrumları verilmiştir. Her iki kompozit malzemede de 2900 cm^{-1} piki, selüloz yapısındaki alifatik –CH ve $–CH_2$ gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu pikin H5 numunesinde daha belirgin olması, takviye lifinin selülozik yapısının kompozit içerisinde daha düzenli korunduğunu göstermektedir. 1636 cm^{-1} bölgesindeki pik, selülozun yapısında tutulan nem moleküllerine ait O–H deformasyon titreşimi olup H2 numunesinde daha yüksek absorbansla görülmektedir; bu durum, H5'e kıyasla daha fazla nem tutma eğilimini işaret etmektedir.

1598 cm^{-1} piki, ligninin aromatik C=C titreşimlerine karşılık gelmektedir. H2 numunesinde bu pik daha belirgin izlenirken, H5'te pikin zayıfladığı görülmektedir. Selülozun kristal bölgelerinin karakteristik pikleri olan 1428 cm^{-1} ve 1366 cm^{-1} pikleri H5 numunesinde daha keskin ve yüksek absorbanslı olduğu görülmektedir.

Selülozun temel kimyasal yapısını temsil eden 1154, 1100 ve 1030 cm^{-1} pikleri her iki numunede de gözlenmiş olup kompozit üretim sürecinin glikozidik bağ yapısını bozmadığını göstermektedir. 896 cm^{-1} piki, selülozun amorf yapı bölgelerine işaret etmektedir. H2 numunesinde bu pikin daha belirgin olması, H5'e kıyasla daha fazla amorf bölge bulunduğunu; H5 numunesinde ise daha düşük şiddet göstermesi kompozit yapının daha kristal bir forma dönüştüğünü göstermektedir.

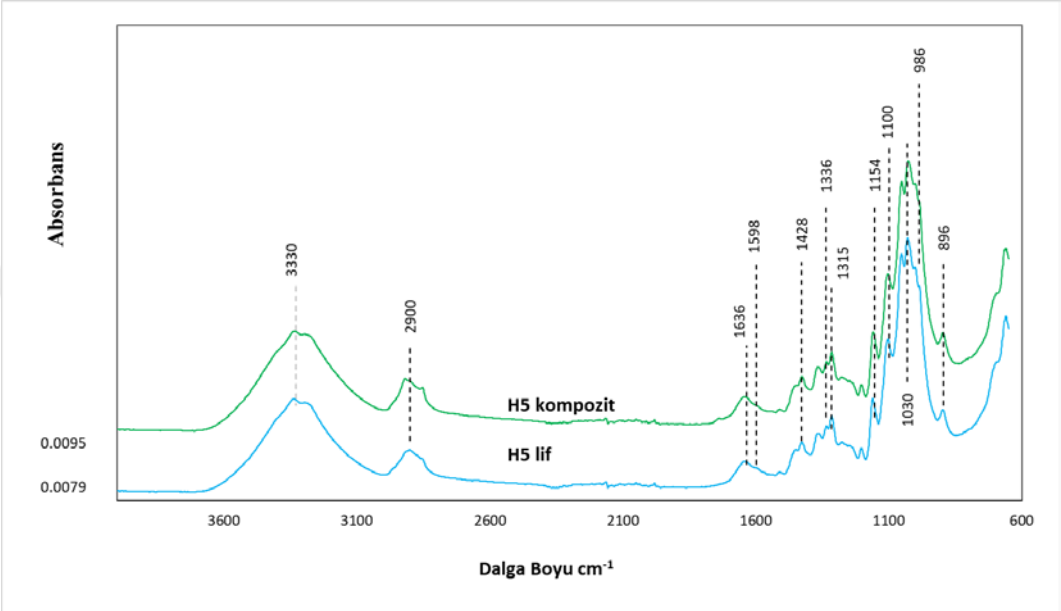


Şekil 4.9: [BMIM][Cl] ile elde edilen kompozit malzemenin farklı kristallilik oranları.

Şekil 4.9'de H2 ve H5 gruplarına ait FTIR absorbans değeri oranları verilmiştir. Bu oranlar, selülozun kristal ve amorf bölgeleri arasındaki yapısal farklılıkları ortaya koymaktadır.

FTIR absorbans değeri oranları birlikte değerlendirildiğinde, H2 numunesinde TKİ değerinin H5'e kıyasla belirgin biçimde daha yüksek olması, H2 liflerinde kristal bölgelerin daha baskın ya da amorf fraksiyonun daha fazla uzaklaştırılmış olabileceğini düşündürmektedir. Buna karşılık A1372/A2900 ve A1371/A670 oranlarının H5'te daha yüksek olduğu görülmektedir.

A1370/A690 oranının H2'de görece daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca A1730/A897 oranının H2'de daha yüksek olduğu görülmektedir. HBİ oranlarının iki numunede benzer olması, selüloz zincirleri arasındaki hidrojen bağ ağının genel olarak korunduğunu gösterirken, H5'te daha dengeli zincir düzenlenmesi ile birlikte bu bağların amorf bölgelerde zincir hareketliliği ve su tutma davranışıyla ilişkili olabileceği değerlendirilmektedir.



Şekil 4.10: [EMIM][Ac] ile elde edilen kompozit malzeme ve H5 lif numunenin FTIR spektrumu.

Şekil 4.10'de işaretlenen pikler incelendiğinde iki numunenin temel selülozik yapısını koruduğu görülmekle birlikte, kompozit malzemede pik şiddeti ve pik keskinliklerinde farklılıklar oluşmuştur.

2900 cm^{-1} (C–H gerilmesi): H5 lifte bu pik daha belirgin iken, tümü-selüloz kompozit malzemede pikin şiddeti azalmıştır. Bu azalma, kompozit oluşumu sırasında alifatik C–H gruplarının bir kısmının çözünme-yeniden katılaşma sürecinde yeniden düzenlendiğini ve zincir hareketliliğinin azaldığını düşündürmektedir.

1636 ve 1598 cm^{-1} (O–H eğilmesi / adsorbe su): H5 lif örneğinde daha belirgin olan bu piklerin tümü-selüloz kompozitte zayıfladığı görülmektedir. Bu durum, kompozit oluşumu sırasında serbest suyun uzaklaştırıldığını ve yapıdaki nem bağlanma kapasitesinin azaldığını göstermektedir.

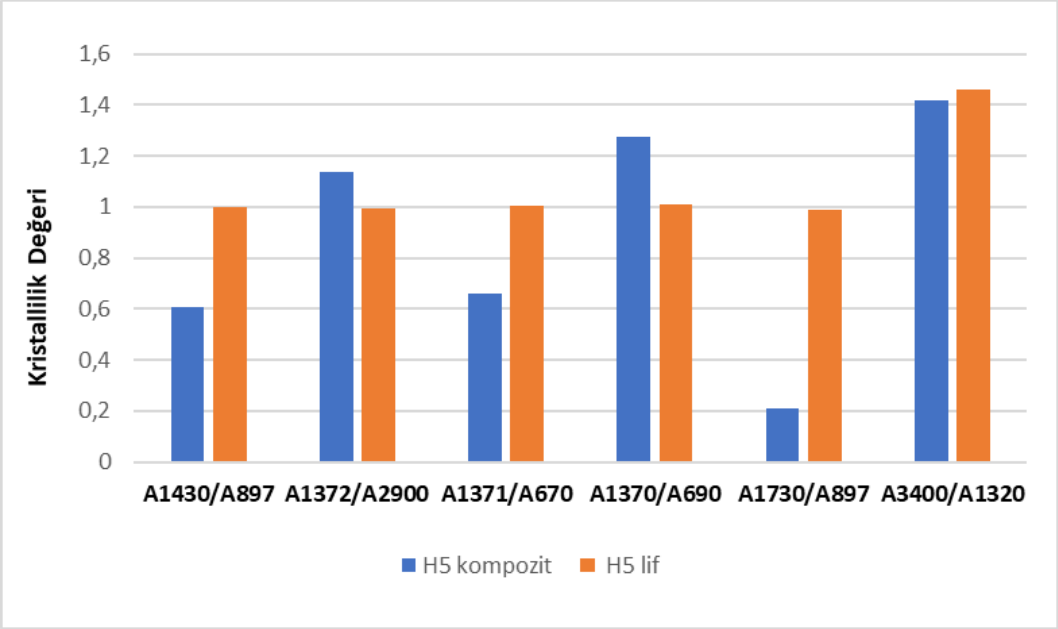
1428 cm^{-1} (CH_2 – kristallilik piki): Tümü-selüloz kompozitte bu pik daha keskin ve belirgin olup, kristal bölgelerin arttığını göstermektedir. Bu durum, çözünme-yeniden kristalleşme davranışının kompozit yapıyı daha düzenli hale getirdiğini göstermektedir.

1336 ve 1315 cm^{-1} (O–H / C–H): Tümü-selüloz kompozitte her iki pikin şiddet ve netliğinin artması, selüloz zincirlerinin yeniden oryantasyonuyla ilişkili olup moleküler düzenliliğin yükseldiğini desteklemektedir.

1154 ve 1100 cm^{-1} (C–O–C gerilmesi – glikozidik bağlar): Her iki numunede de mevcut olmakla birlikte tümü-selüloz kompozitte piklerin daha yoğun olduğu görülmektedir.

1030 cm^{-1} (C–O gerilmesi): Tümü-selüloz kompozitte belirgin biçimde şiddetlenmiş ve daralmıştır.

986 cm^{-1} ve 896 cm^{-1} (β-(1→4) glikozidik bağ ve halka titreşimleri): tümü-selüloz kompozit malzemede özellikle 896 cm^{-1} pikinin daha keskin görünmesi, selülozun temel yapısının korunduğunu ve amorf yapıların kısmen kristal bölgelere dönüştüğünü göstermektedir.



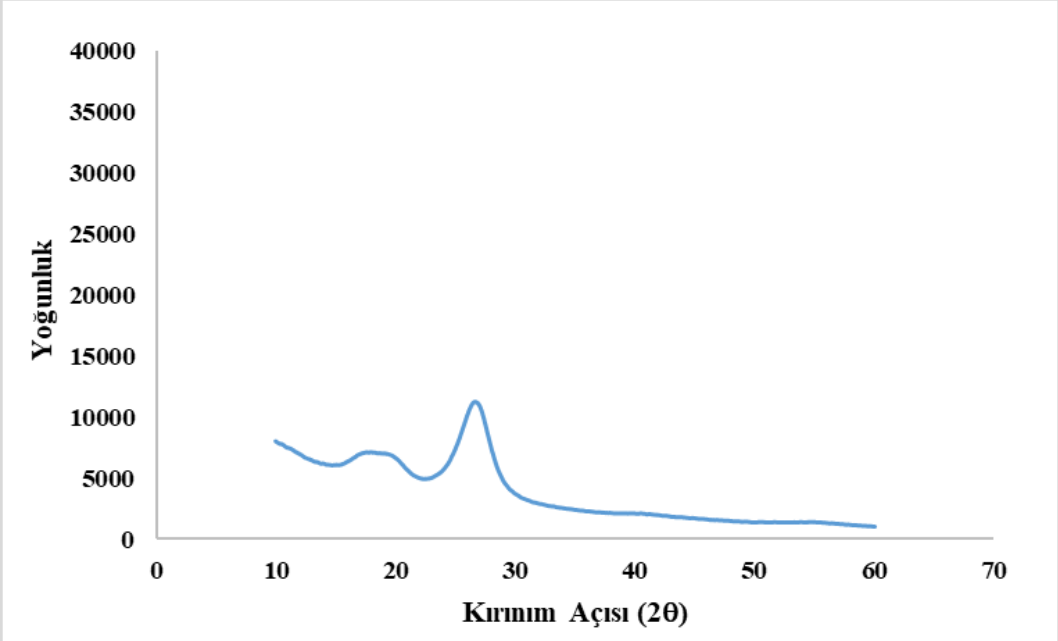
Şekil 4.11: [EMIM][Ac] ile elde edilen kompozit malzeme ve H5 lif numunesi kristallilik oranları.

Şekil 4.11'de H5 kompozit malzeme ile H5 lifin FTIR değeri oranları karşılaştırıldığında, A1430/A897 oranının lifte daha yüksek olması lif örneğinde selüloz zincirlerinin daha düzenli / kristalli karakter gösterebildiğini, kompozit üretimi sonrası (iyonik sıvı ile kısmi çözünme–

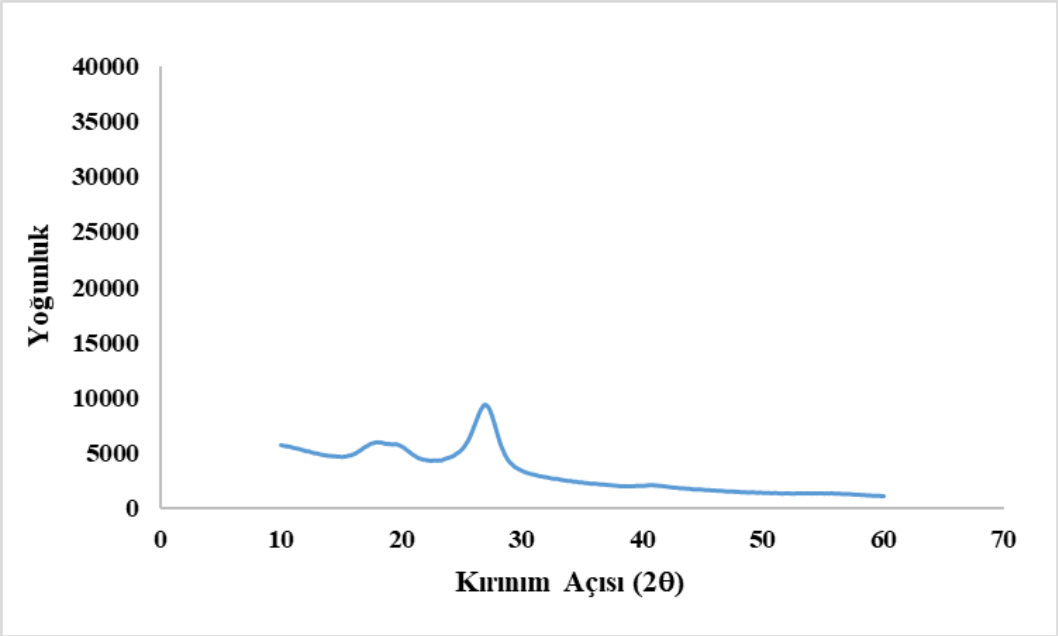
rejenerasyon) ise yapıda amorf fraksiyonun artmasıyla düzenin azaldığını düşündürmektedir. Buna karşılık kompozitte A1372/A2900 ve A1370/A690 oranlarının liften yüksek çıkması, rejenerasyon sonrası zincir düzeni ve C–H ilişkili titreşimlerin göreli şiddetinde değişim olduğunu; ayrıca A1730/A897 oranının kompozitte belirgin şekilde düşük olması, lifte bulunan karbonil/ester bağlantılı yapıların kompozit üretim sürecinde azalmış olabileceğini veya referans oran değişmesine bağlı fark oluştuğunu göstermektedir. Genel olarak bulgular, kompozit üretim basamağının (çözünme–yeniden üretim) H5 lifin kimyasal yapısını korumakla birlikte selülozun düzen/kristallilik seviyesini ve FTIR değeri oranlarını değiştirdiğini ortaya koymaktadır.

4.6. X Işını Kırınımı Spektrometresi Bulguları

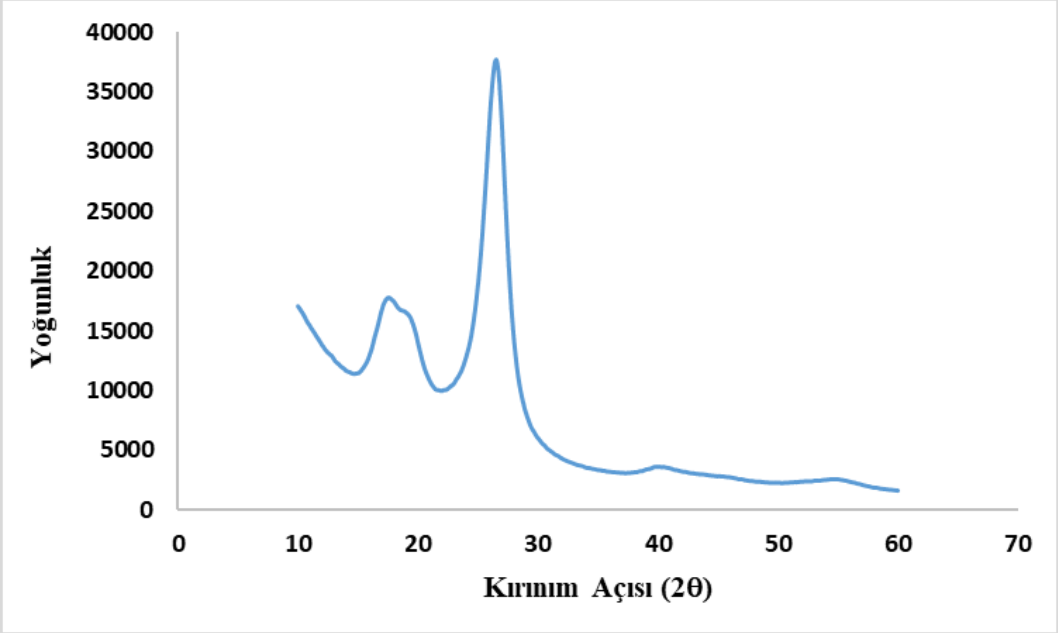
Numunelere ait XRD analiz sonuçları aşağıda sunulmuştur.



Şekil 4.12: Kontrol floem lifine ait X-ışını kırınımı (XRD) difraktogramı.



Şekil 4.13: H5 numunesine ait X-ışını kırınımı (XRD) difraktogramı.

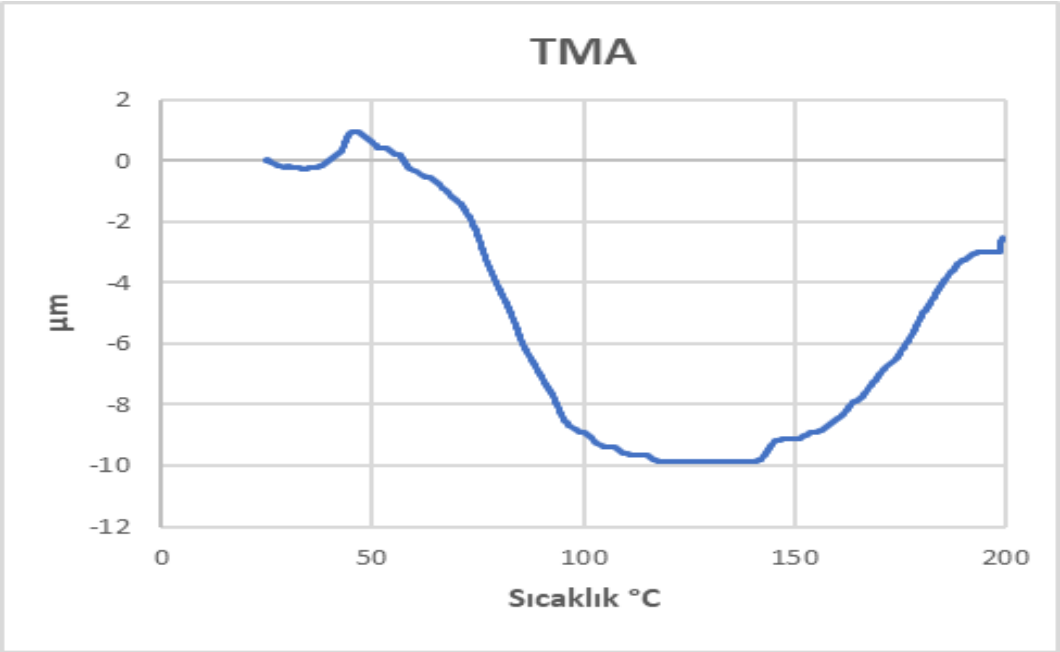


Şekil 4.14: H5-Tümü-selüloz kompozit malzeme X-ışını kırınımı (XRD) difraktogramı.

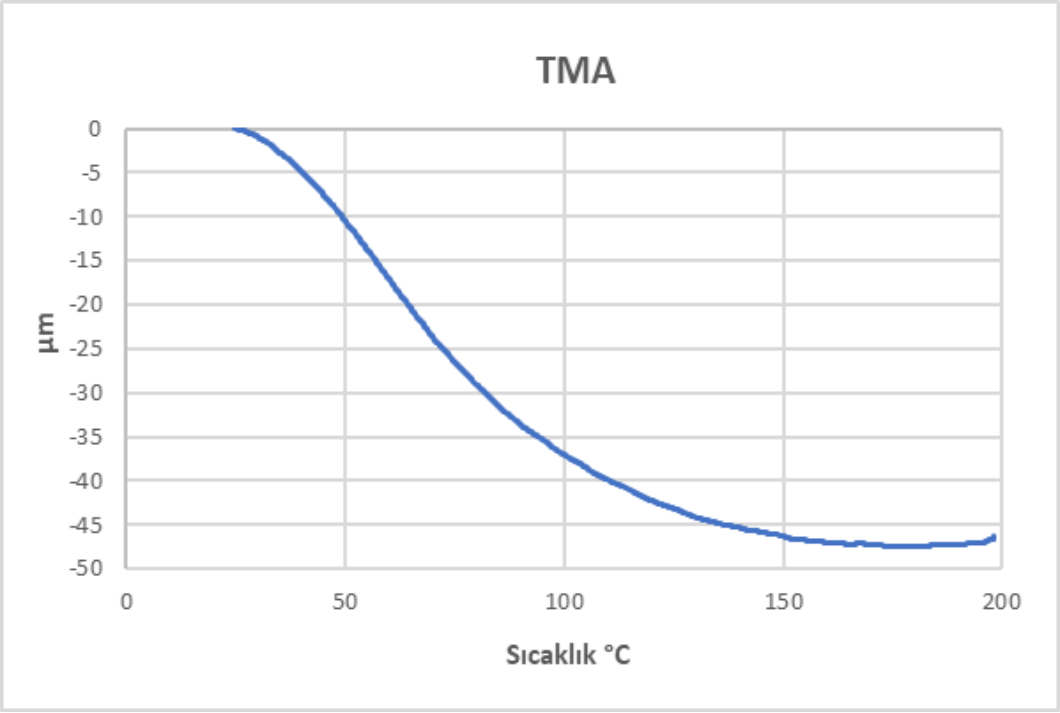
Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de görüldüğü üzere XRD grafikleri selüloza özgün bir şekil göstermektedir. Kristalite değerleri Segal yöntemi esas alınarak hesaplanmıştır. Buna göre; kontrol floem numunesinde kristalite indeksi %56,04 olarak belirlenmiştir. H5 lif numunesinde kristalite indeksi %54,50 olarak hesaplanmıştır. H5 tümü-selüloz kompozit numunesinde ise kristalite indeksi %73,60 olarak bulunmuştur.

4.7. Termomekanik analiz sonuçları

Kontrol floem, liflere ve bu liflerden üretilen tümü-selüloz kompozit malzemelere ait termomekanik analiz verileri sunulmuştur.



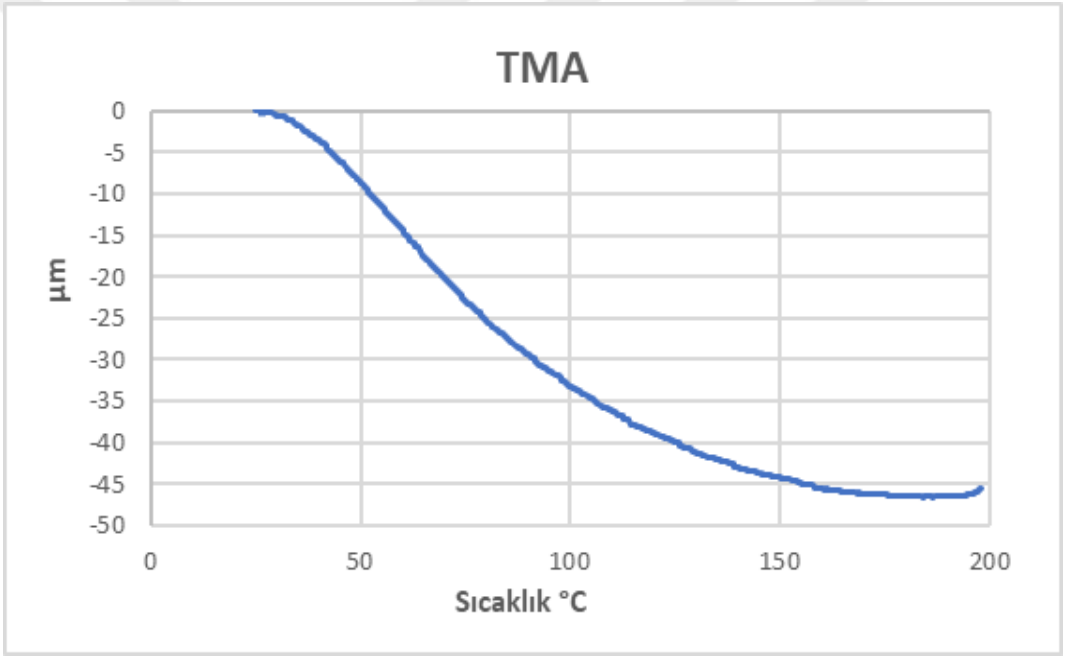
Şekil 4.15: Kontrol floem numunesinin TMA sonucu; zamanla değişen boyutsal büzülme eğrisi.



Şekil 4.16: H1 numunenin TMA sonucu; zamanla değişen boyutsal büzülme eğrisi.

Şekil 4.15 gösterilen TMA eğrisi, kontrol floem numunesi, 50 °C'den itibaren belirgin büzülme davranışı sergilemiş ve maksimum büzülmeye 110–130 °C aralığında ulaşmıştır. 130–150 °C sonrası ise büzülme eğilimi zayıflamış ve sıcaklık artışıyla birlikte kademeli bir genleşme gözlenmiştir.

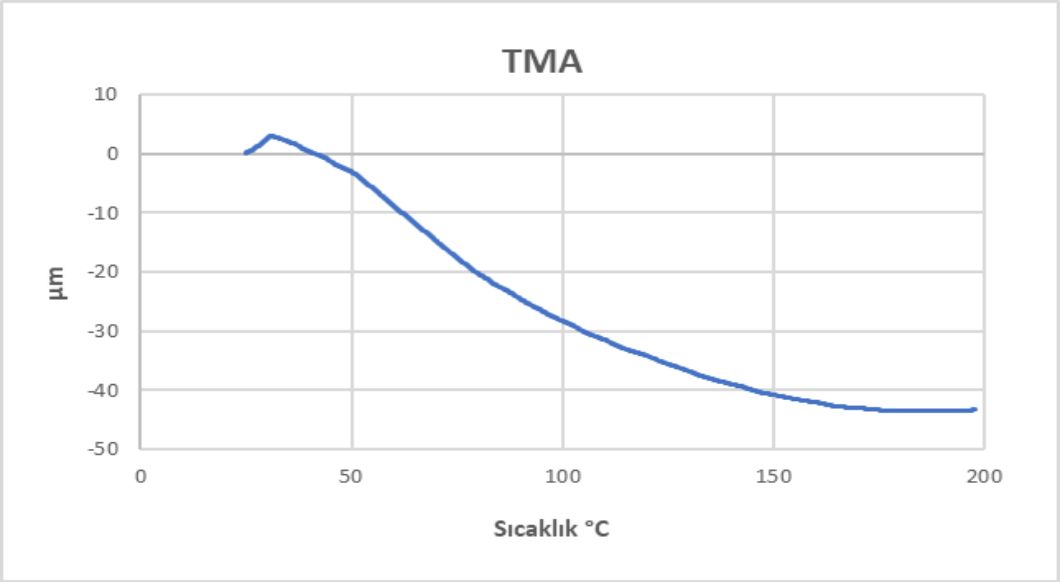
Şekil 4.16 'de gösterilen TMA eğrisi incelendiğinde, sıcaklık artışıyla birlikte yaklaşık 30–40 °C'den itibaren başlayan ve tüm sıcaklık aralığında devam eden belirgin bir büzülme davranışı sergilediğini göstermektedir. Büzülme 150–180 °C aralığında yaklaşık −45 µm seviyelerine ulaşmıştır.



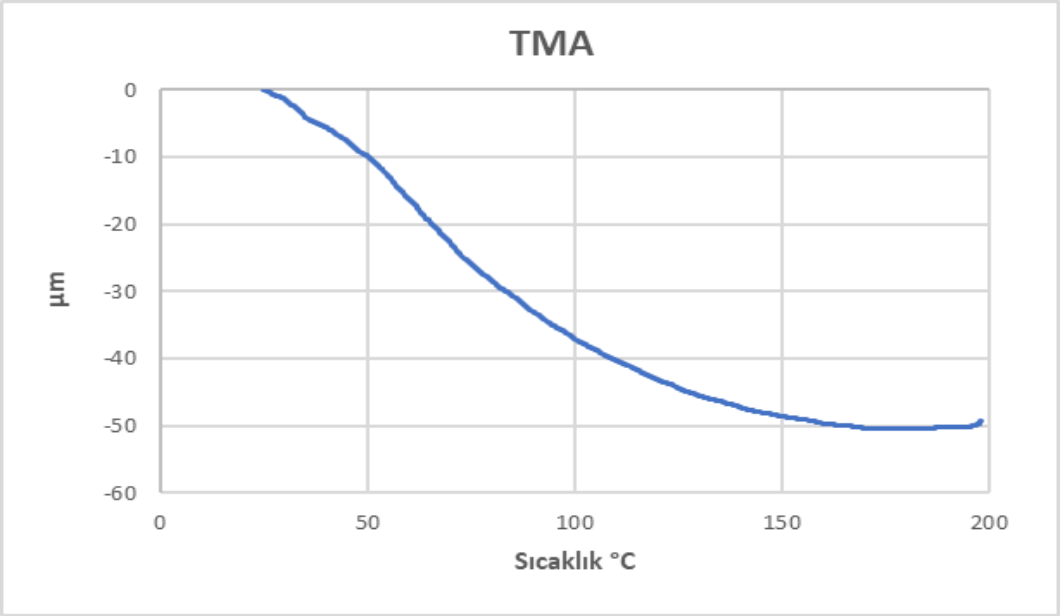
Şekil 4.17: H2 numunenin TMA sonucu; zamanla değişen boyutsal büzülme eğrisi.

Şekil 4.17 TMA eğrisi sıcaklık artışıyla birlikte yaklaşık 40–50 °C'den sonra başlayan ve tüm sıcaklık aralığında baskın şekilde devam eden bir büzülme davranışını göstermektedir. Boyutsal değişim 150–180 °C aralığında yaklaşık −45 µm seviyelerine ulaşmıştır.

Şekil 4.18 TMA eğrisi, sıcaklık artışıyla birlikte başlangıçta sınırlı bir genleşme gösterdiğini, ancak yaklaşık 40–50 °C'den sonra baskın biçimde büzülme davranışına geçtiğini ortaya koymaktadır. Büzülme sıcaklıkla birlikte kademeli olarak artmış ve 150–180 °C aralığında yaklaşık −40 ile −45 µm seviyelerine ulaşmıştır.

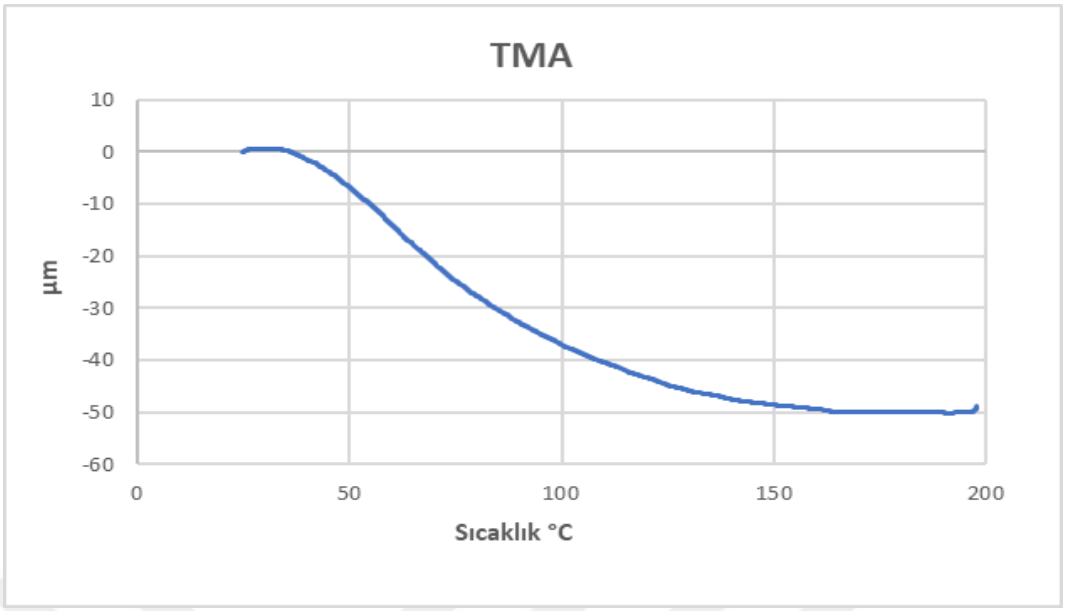


Şekil 4.18: H3 numunenin TMA sonucu; zamanla değişen boyutsal büzülme eğrisi.



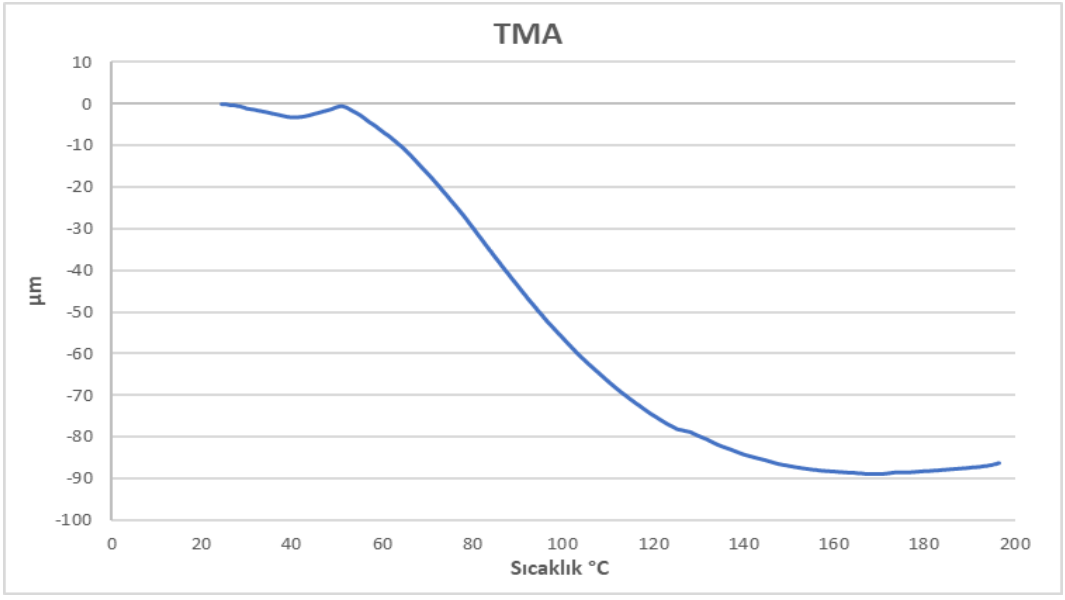
Şekil 4.19: H4 numunenin TMA sonucu; zamanla değişen boyutsal büzülme eğrisi.

Şekil 4.19'de TMA eğrisi sıcaklık artışıyla birlikte yaklaşık 40–50 °C'den itibaren belirgin ve sürekli bir büzülme davranışı sergilediğini göstermektedir. Boyutsal değişim sıcaklıkla kademeli olarak artmış ve 150–180 °C aralığında yaklaşık −50 µm seviyelerine ulaşmıştır.



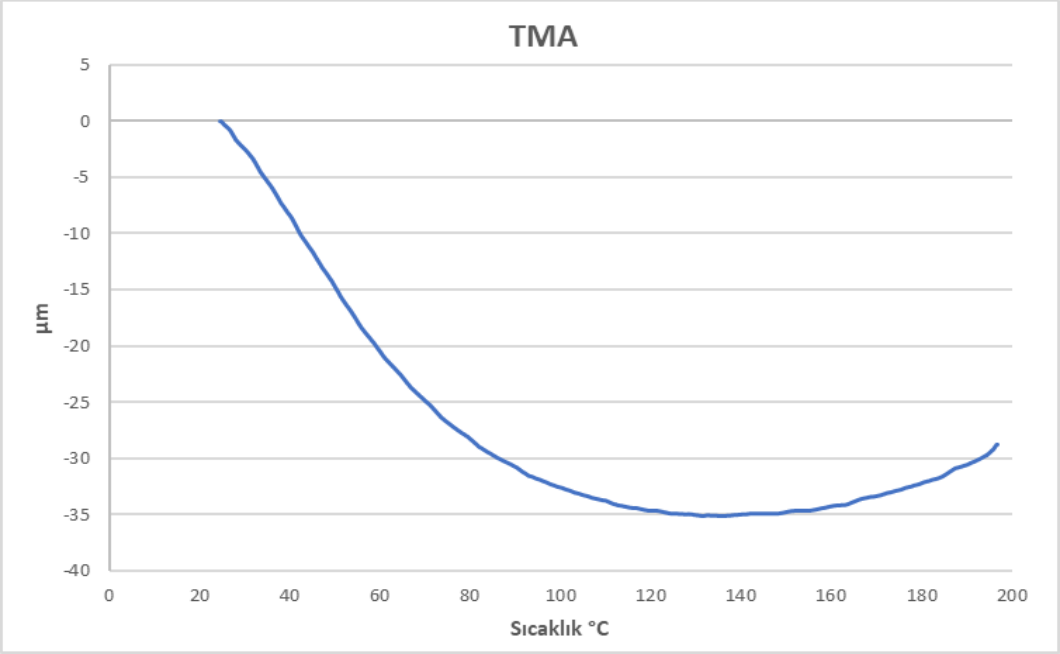
Şekil 4.20: H5 numunenin TMA sonucu; zamanla değişen boyutsal büzülme eğrisi.

Şekil 4.20'de TMA eğrisi sıcaklık artışıyla birlikte yaklaşık 40–50 °C'den sonra belirgin ve sürekli bir büzülme davranışı sergilediğini göstermektedir. Boyutsal değişim sıcaklıkla kademeli olarak artmış, 150–180 C aralığında yaklaşık −50 µm seviyelerine ulaşmıştır.

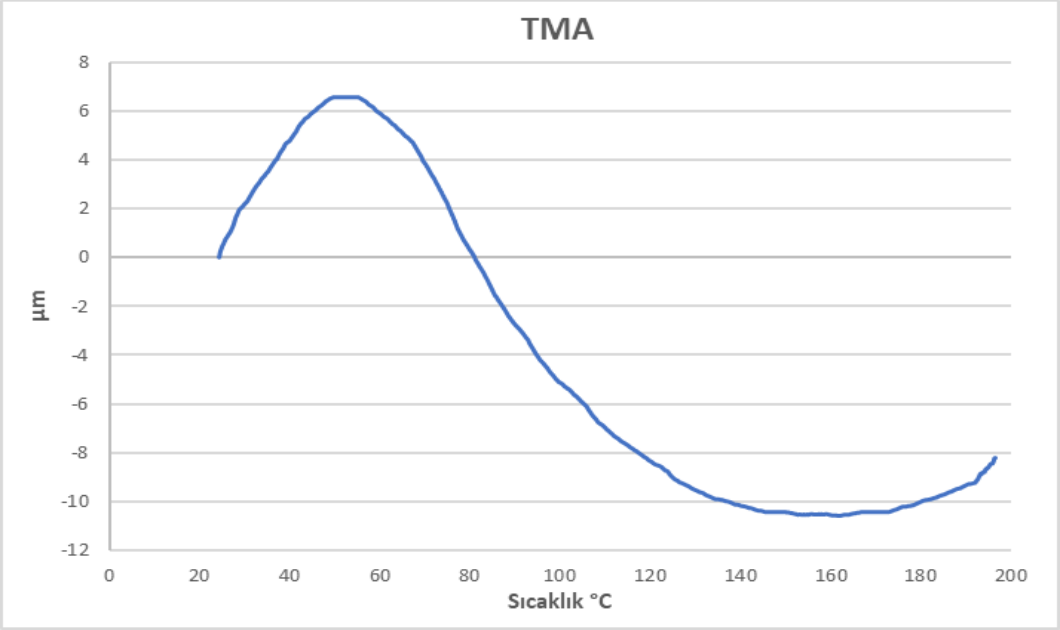


Şekil 4.21: [EMIM][Ac] ile elde edilen H5 tümü-selüloz kompozit malzemenin TMA sonucu; zamanla değişen boyutsal büzülme eğrisi.

Şekil 4.21'de TMA eğrisi sıcaklık artışıyla birlikte yaklaşık 40–50 °C'den sonra çok belirgin ve hızlı bir büzülme davranışının başladığını göstermektedir. Boyutsal değişim özellikle 60–120 °C aralığında keskin biçimde artmış, 140–170 °C civarında yaklaşık −85 ile −90 µm seviyelerine ulaşarak maksimum büzülmeye yaklaşmıştır.



Şekil 4.22: [BMIM][CL] ile elde edilen H5 tümü-selüloz kompozit malzemenin TMA sonucu; zamanla değişen boyutsal büzülme eğrisi.

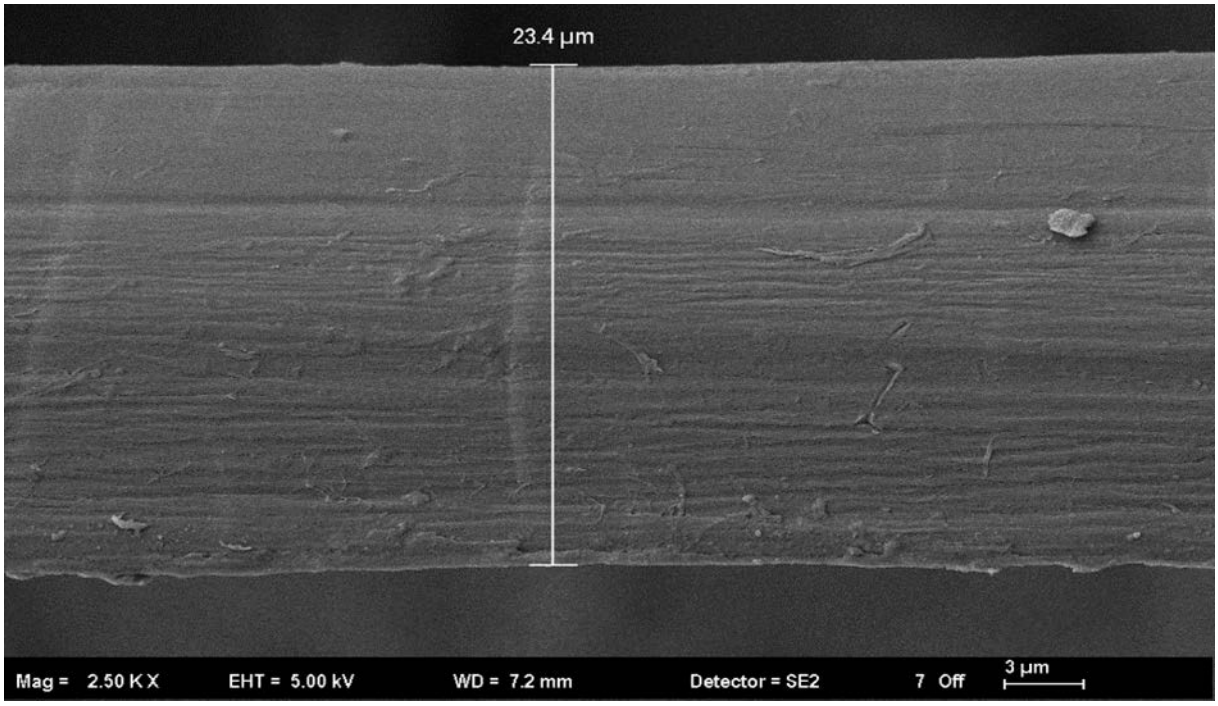


Şekil 4.23: [BMIM][CL] ile elde edilen H2 tümü-selüloz kompozit malzemenin TMA sonucu; zamanla değişen boyutsal büzülme eğrisi.

Şekil 4.22’te TMA eğrisi sıcaklık artışıyla birlikte yaklaşık 30–40 °C’den sonra belirgin bir büzülme davranışının başladığını ve büzülmenin 120–150 °C aralığında yaklaşık −35 µm seviyelerine ulaşarak maksimuma yaklaştığını göstermektedir.

Şekil 4.23 ‘de TMA eğrisi yaklaşık 25–50 °C ‘de sınırlı bir genleşme davranışı sergilediğini, ardından sıcaklık artışıyla birlikte büzülmenin baskın hale geldiğini göstermektedir. Yaklaşık 60 °C sonrasında boyutsal değişim negatif yönde ilerlemiş ve 140–160 °C aralığında yaklaşık −10 ile −11 µm seviyelerine ulaşarak maksimum büzülmeye yaklaşmıştır.

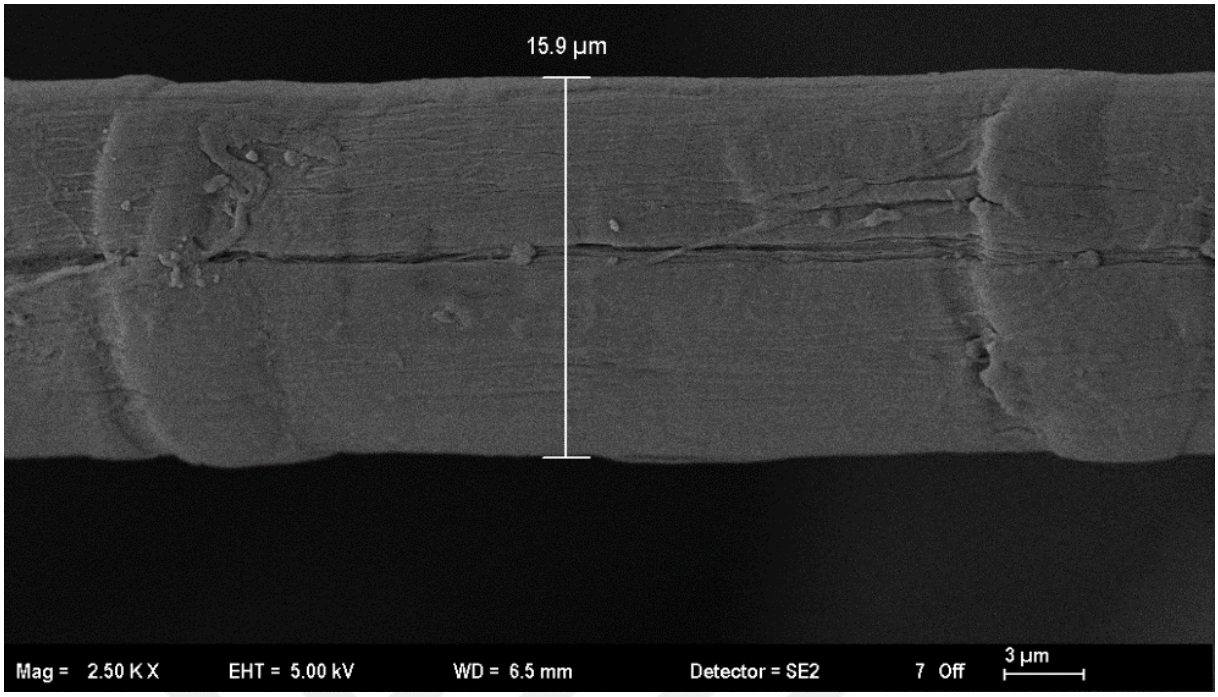
4.8. Taramalı Elektron Mikroskobu Bulguları



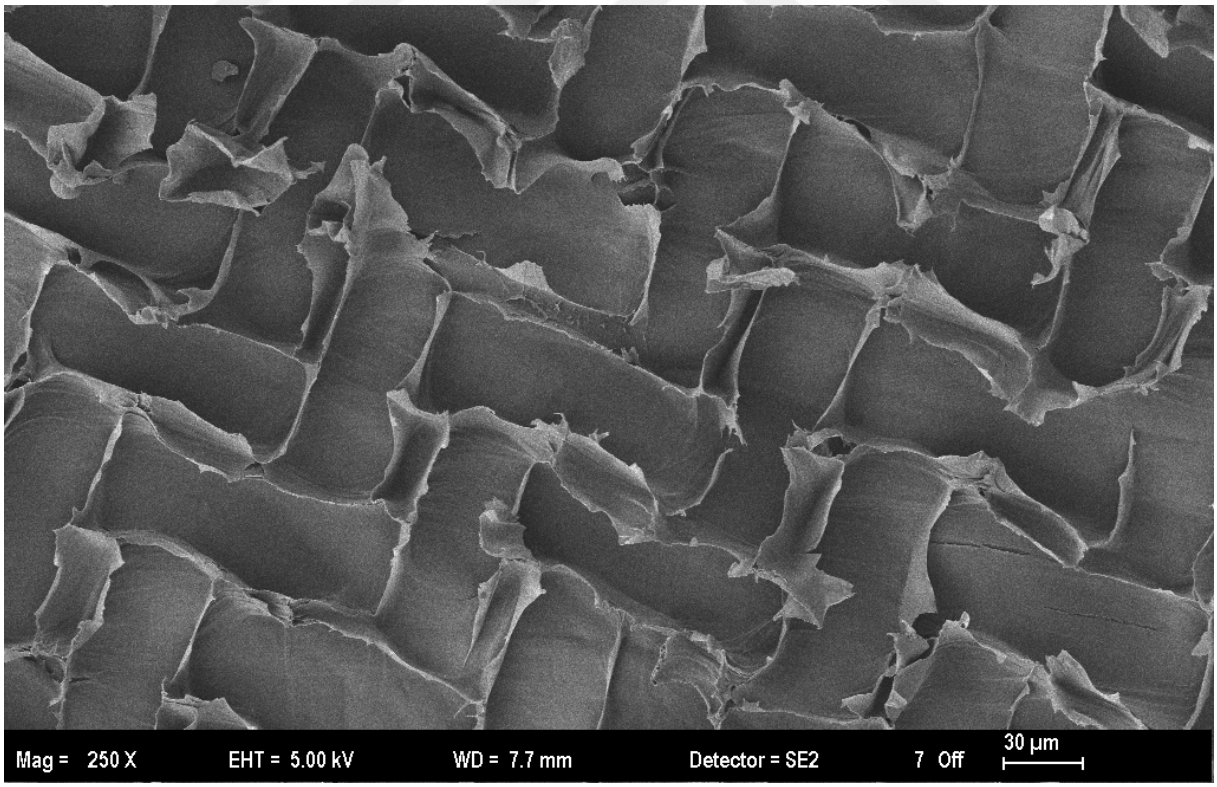
Şekil 4.24: Kontrol Floem lifi TEM görüntüsü.

Şekil 4.24’de lif yüzeyinde çatlak veya başka belirgin morfolojik özelik göze çarpmamaktadır. Yüzeyde yer alan fibrillerde belirgin bir açıda yönlenmesi gözlenmemiştir. Ölçülen lifin genişliğinin 23,4 µm olduğu belirlenmiştir.

Saflaştırma işlemine maruz kalan lifin yüzeyinde boyuna çatlak gözlemlenmektedir. Bu da saflaştırma işlemi sırasında uzaklaşan materyalin yeri doldurulamayınca kuruma sırasında oluşan çeper içindeki gerilimlerin boyuna çatlamaya sebep olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.25). Ayrıca kenevir lifi için tipik olan boğum benzeri bölümler bu görüntüde belirgin hale gelmiştir. Lif genişliği 15,9 µm olduğu belirlenmiştir.

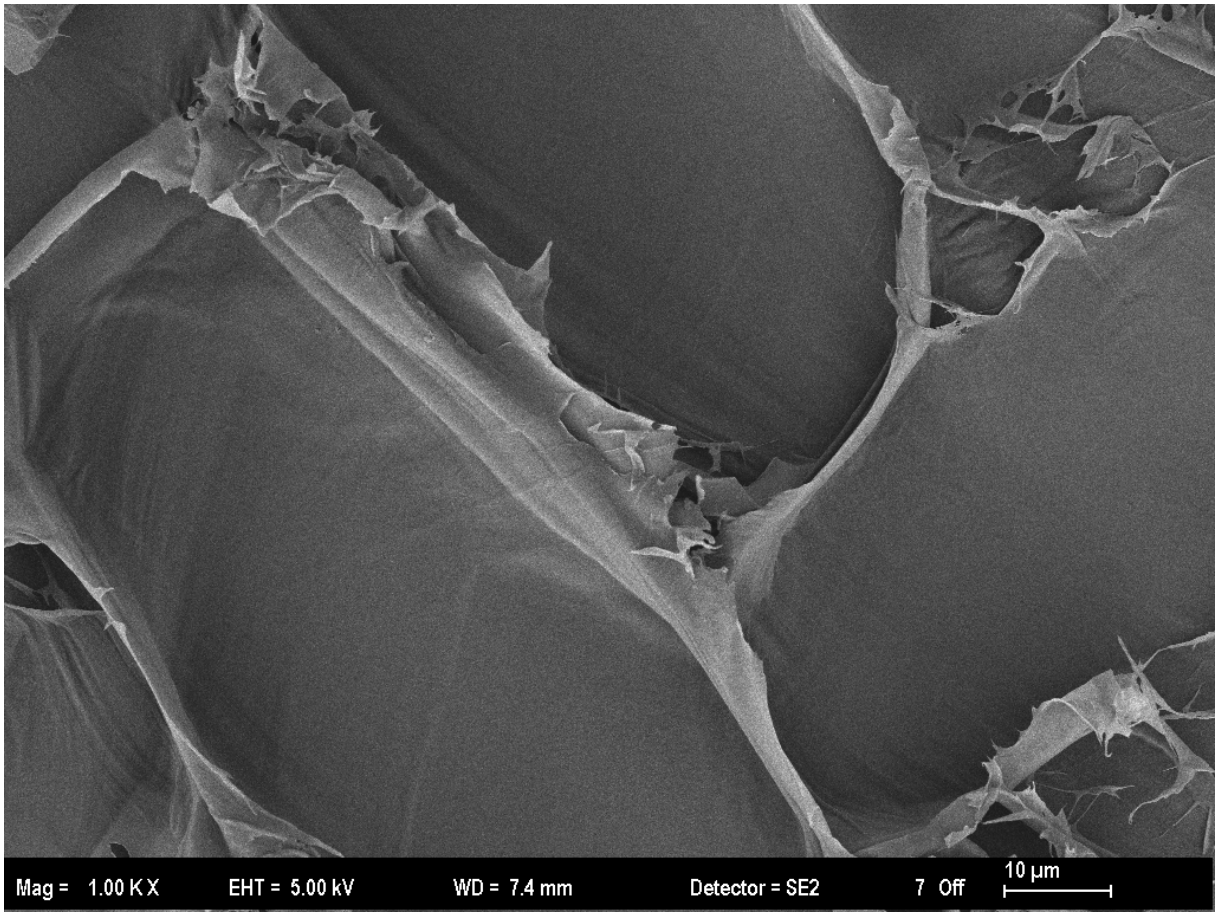


Şekil 4.25: H5 lif numunesi TEM görüntüsü.



Şekil 4.26: H5 numunesinden elde edilen Tümü-selüloz kompozit malzemenin genel morfolojisini gösteren TEM görüntüsü

Tümü selüloz kompozit yüzeyi TEM görüntüsü incelendiğinde (Şekil 4.26) yapının tamamen çözündüğü ve rejenerasyonda oldukça düzgün bir yüzey elde edildiği görülmektedir. Görselde izlenen ucu yırtık bayraklaşma ise çözünmüş malzemenin rejenerasyonunda kullanılan elek yüzeyinin deseni yer almaktadır. Çözünen selüloz elek delikleri içerisinde de rejenere olarak işlem sonunda elekten ayrılması nedeniyle oluştuğu anlaşılmaktadır. Uygun bir rejenerasyon yöntemi ile oldukça pürüzsüz bir yüzey elde edilebildiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.27: H5 numunesinden elde edilen Tümü-selüloz kompozit malzemenin mikroyapısal detaylarını gösteren TEM görüntüsü

Şekil 4.27 ‘deki görüntüde kompozit yapı içerisinde lif duvarının kısmen açığa çıktığı bölgelerde tabakalı ayrışma, mikro-yırtılmalar ve kırılma yüzeyinde pul/pulcuk şeklinde kopma izleri dikkat çekmektedir. Bu morfoloji, yük altında kırılmanın tek bir düzlem boyunca ilerlemediğini; aksine yapının katmanlar boyunca kademeli olarak ayrıldığını göstermektedir.

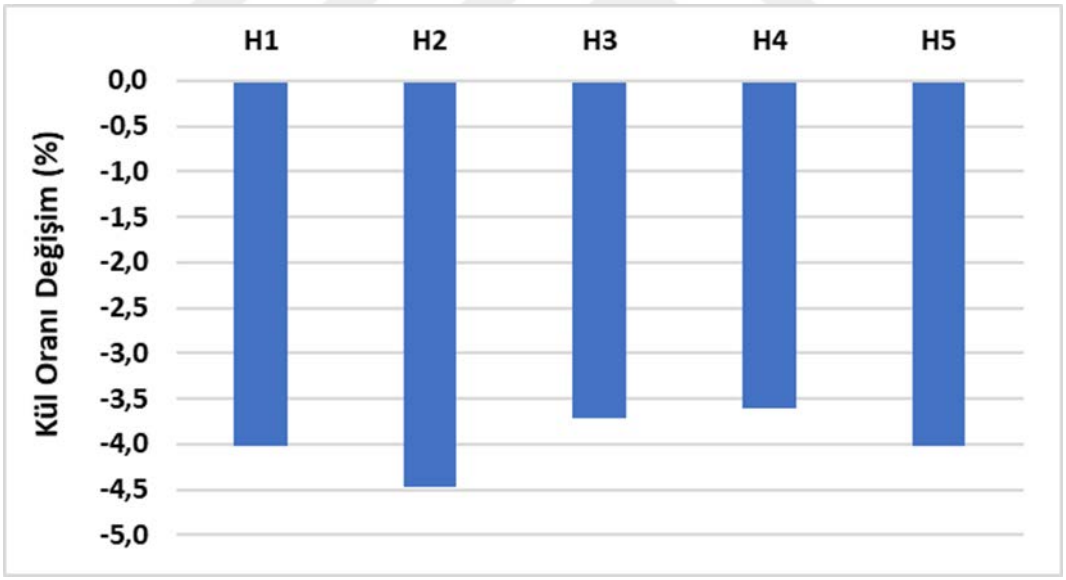
Kırılma bölgesinde gözlenen düzensiz ve pürüzlü yüzey karakteri, tümü-selüloz kompozitlerde beklenen şekilde enerji sönümleyen mekanizmaların devrede olabileceğine işaret etmektedir.

Özellikle lif duvarı boyunca görülen ayrışmalar ve parçalı kopmalar, kırılma sırasında mikrofibril çekilmesi, tabaka soyulması gibi mekanizmaların gerçekleştiğini düşündürmektedir. Bu durum, kompozit yapının daha gevrek (camımsı) bir kırılma yerine daha karmaşık bir hasar ilerlemesi sergilediğini göstermesi açısından önemlidir. Ayrıca lif yüzeyi ile kompozit faz arasındaki temas bölgelerinde belirgin "temiz ayrılma" yerine, kırılma yüzeyinde malzeme kalıntılarının bulunması, TSK yapısında lif–matris bütünlüğünün (selüloz–selüloz etkileşiminin) belirli ölçüde sağlandığını desteklemektedir.

5. TARTIŞMA

"Kenevir liflerinden çevre dostu tümü-selüloz kompozit elde edilmesi" adlı bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar irdelenmiş ve literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılarak tartışılmıştır.

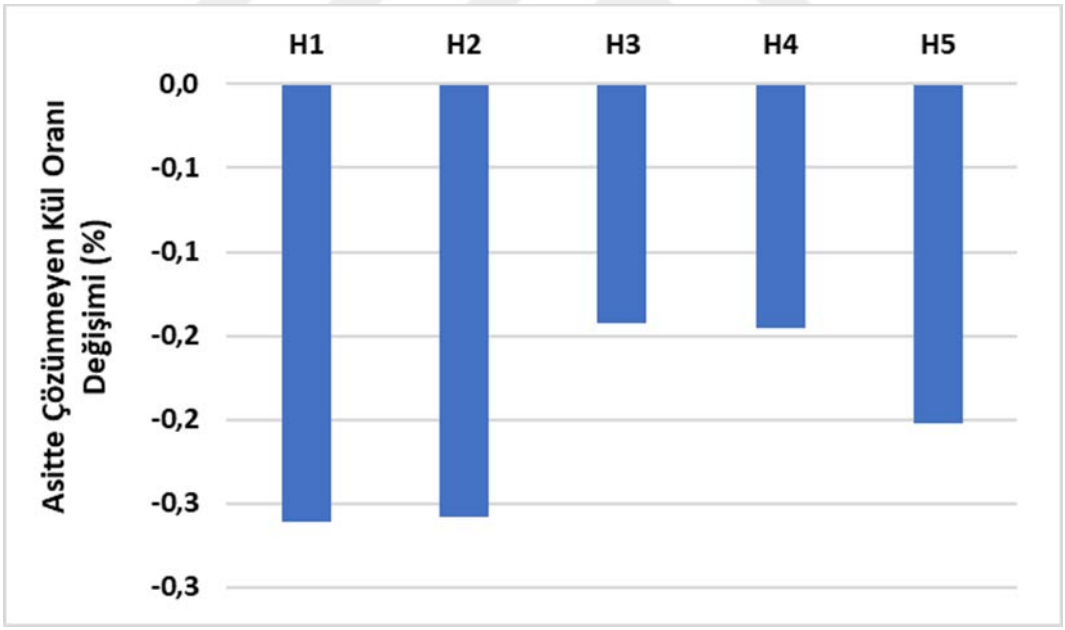
Tablo 4.1'de suda bekletme işlemi sonucunda elde edilen toplam madde kaybı değerleri incelendiğinde, 1., 3. ve 7. günlerde sırasıyla %3,2, %4,3 ve %11,6 oranlarında kayıp gerçekleştiği görülmektedir. Benzer şekilde, suda bekletme + 10 dakika ultrason uygulamasında bu değerler sırasıyla %3,9, %4,2 ve %12,2 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, klasik suda çürütme yöntemi uygulamalarından daha düşük olmasının sebebi sürenin kısa olması olarak gösterilebilir. Daha uzun bekletme süresinin kontrolsüz gelişen mikro organizmaların verebileceği hasar, daha fazla altyapı yatırımı olarak gösterilebilir. Kısa süreli etkide ultrasonik etki ile uzlaşabilecek parçacıkların is hala yapıya sıkı bir şekilde bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.1: Hammaddeye kıyasla lif örneklerinde kül oranı değişimi.

Endüstriyel ölçekte kimyasal işlemlere tabi tutulan ligno-selülozik malzemenin inorganik madde oranı ve onun içeriği önem arz etmektedir. Fazla kimyasal madde sarfiyatına yol açabileceği gibi, içlem sonrası kimyasal madde geri kazanma ve atık suların arıtılmasında sorunlar yaratabildiği gibi ürünün işlenmesi sırasında donanımda yüzey açınmalara sebep olmaktadır.

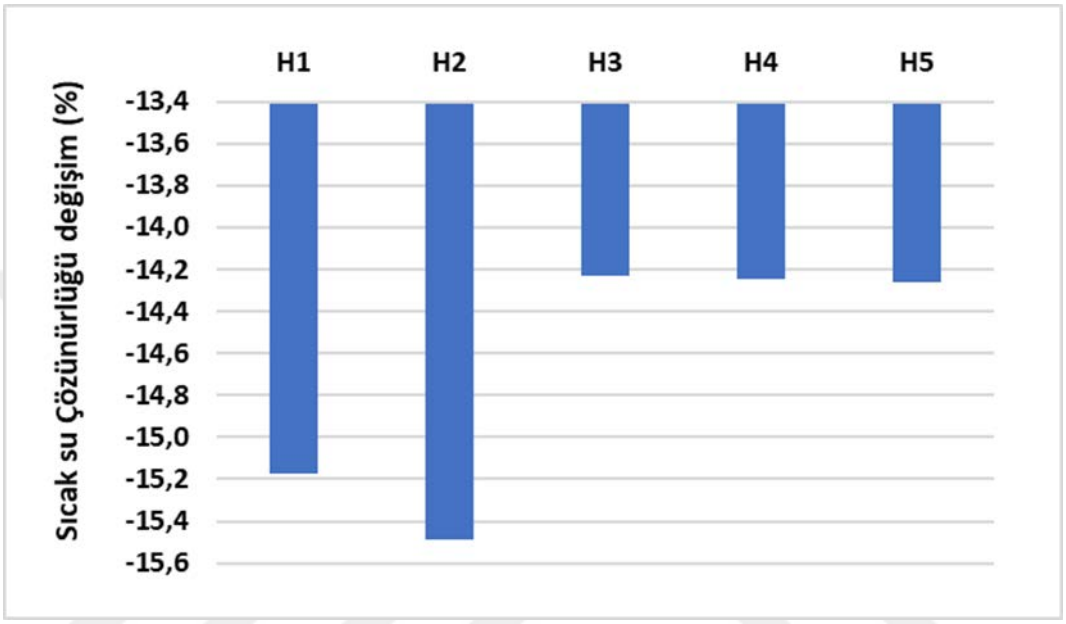
Tablo 4.2'de görülebildiği gibi soymuk liflerin kül tayini oranı %5,7 olmuştur. Müteakip işlemlerde kül tayini sonuçları hammaddeye kıyasla oranları Şekil 5.1'de gösterilmiştir. En büyük düşüş oranı %4,46 ile H2 örneğinde olmuştur. H3 örneğinde kül miktarında %3,59 oranda azalma gözlemlenmiştir. H3 ve H4 numunelerinde %3,71 ve %3,59 oranında bir düşüş görülmüştür. H1 ve H5 örneğinde ise %4,01 oranında bir düşüş görülmüştür. Literatürde yapılan çalışmalarda da benzer şekilde kimyasal ve mekanik işlemler sonucu lignoselülozik liflerde kül oranında azalmalar rapor edilmiştir (Sawpan, Pickering ve Fernyhough, 2011; Baruah vd., 2018). Kül oranlarının yüksekliği, liflerin mineral madde içeriği ile doğrudan ilişkili olup, bu durum hem liflerin işlenebilirliğini hem de kompozit malzemelerdeki performansını etkileyebilmektedir. Örneğin, kompozit malzemede yüksek kül içeriği matrisle olan ara yüzey etkileşimlerini etkileyerek olumsuz etkileri olmaktadır (Yan, Chouw ve Jayaraman, 2014). Diğer yandan asitte çözünür kül değerleri örneklerde silisyum içeriğinin bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir. Asitte çözünen kül oranı değişiminin küle kıyasla daha düşük ve örnekler arasındaki farkın az olması silikat oranının düşük olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.2: Hammaddeye kıyasla lif örneklerinde asitte çözünmeyen kül oranı değişimi.

Tablo 4.2'de görülebildiği gibi soymuk liflerin asitte çözünmeyen kül oranı %0,84 olmuştur. Müteakip işlemlerde asitte çözünmeyen kül oranı hammaddeye kıyasla oranlar Şekil 5.2'de gösterilmiştir. H1 örneği en belirgin değişimi %0,26 olarak göstermiştir. Bu sonuç, H1 numunesinde asitte çözünmeyen mineral bileşenlerin işlem sürecinde önemli ölçüde uzaklaştığını göstermektedir. H2 örneğinde %0,25 olarak azalış göstermiştir. H3 örneğinde ise

%0,14 azalış gözlenmiştir. Bu bulgu, H3 numunesinde organik bileşenlerin kısmen uzaklaştırılmasıyla inorganik fraksiyonun göreceli oranının arttığını göstermektedir. H4 örneğinde değişim yine oldukça sınırlı olup %0,14 değeri kaydedilmiştir. Bu da kül içeriğinde kayda değer bir değişim olmadığını göstermektedir. H5 örneğinde ise %0,20 oranında azalma olduğu görülmüştür.

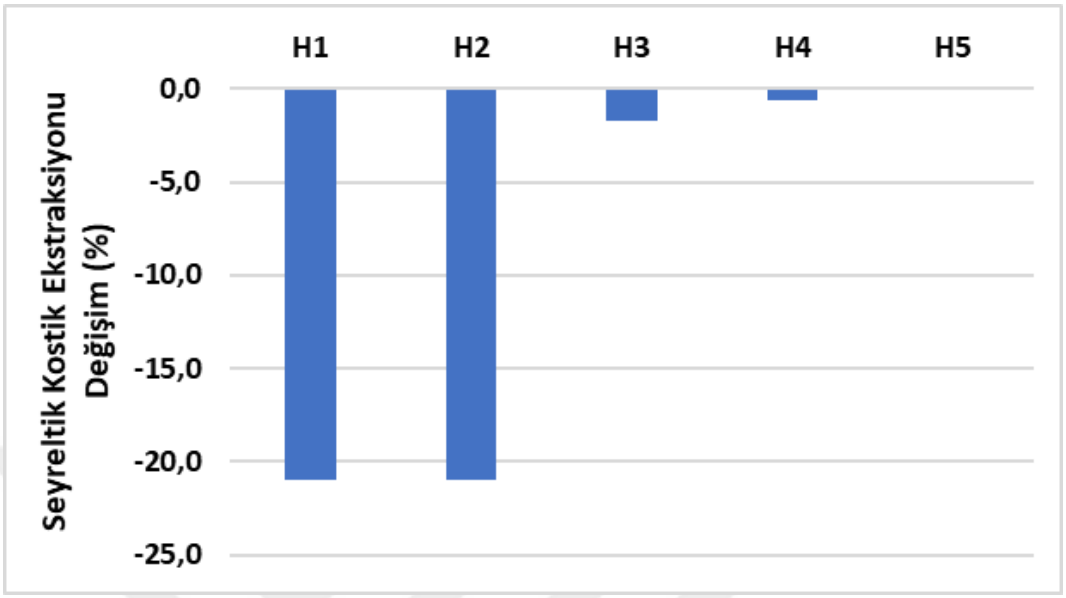


Şekil 5.3: Hammaddeye kıyasla lif örneklerinde sıcak su çözünürlük değişim oranı.

Tablo 4.2'de soymuk liflerin başlangıç sıcak su çözünürlüğü %15,53'tür. Farklı işlem varyantlarının uygulanmasıyla çözünür fraksiyonlar uzaklaşmış ve hammaddeye göre azalışlar Şekil 5.3'de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. %15,48 ile en fazla azalma oranı H2 numunesinde gözlenmiş, H1 ve diğer varyantlar bunu izlemiştir. H3, H4 ve H5 varyantları sıcak su çözünürlüğünde benzer ve daha sınırlı azalmalar üretmiştir; bu durum söz konusu yolların çözünür bileşenler üzerindeki etkilerinin yakın olduğuna işaret etmektedir.

Tablo 4.2'deki sıcak su çözünürlüğü değerleri ile beraber değerlendirildiğin de sıcak su çözünürlüğünde daha çok suda çözünebilen düşük molekül ağırlıklı bileşenleri yansıtırken, NaOH çözünürlüğü özellikle amorf selüloz ve hemiselüloz fraksiyonlarını değerlendirmede daha belirleyici bir parametre olarak öne çıkmaktadır. Bu durum, kimyasal ve kombine işlemlerin lif saflığını artırdığını ve kompozit üretimi için daha kararlı bir selülozik yapı oluşturduğunu desteklemektedir.

Sıcak su çözünürlük değerleri bir haftalık suda beklemiş örneklerden fazla olması sıcaklığın düşük moleküllü yapıların çözünmesinde önemli etkisi olduğunu göstermiştir.



Şekil 5.4: Hammaddeye kıyasla lif örneklerinin %1NaOH ekstraksiyonu değişim oranları.

Tablo 4.2'de görülebildiği gibi soymuk liflerin seyreltik kostik ekstraksiyonu %22,8 olmuştur. Müteakip işlemlerde hammaddeye kıyasla azalış oranları Şekil 5.4'de gösterilmiştir. En büyük düşüş %20,99 ile H1 örneğinde gözlemlenmiştir.H2, H3, H4 ve H5 örneklerinde değerin nispeten sabit kaldığı gözlemlenmiştir.

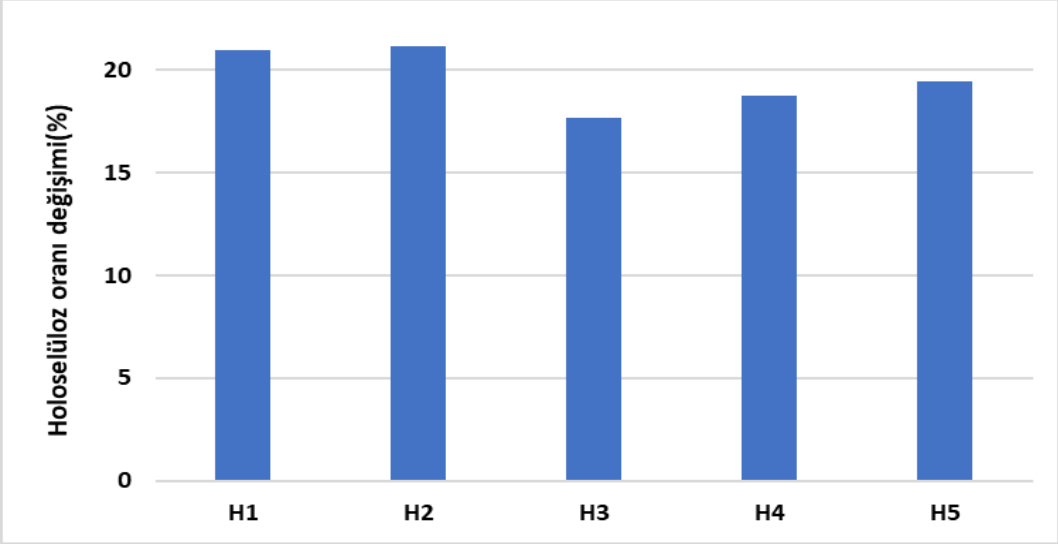
Bölüm 4.1'de 0,5 M NaOH çözünürlüğü sonuçları incelendiğinde numuneler arasında belirgin farklılıklar olduğu görülmektedir. Kontrol floem örneğinde toplam madde kaybı %35 olarak belirlenmiş olup, bu değer lif yapısında düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin, hemiselülozların ve amorf fraksiyonların daha yüksek oranda bulunduğunu göstermektedir. NaOH çözeltisinde çözünebilen fraksiyonun yüksek olması, ham lif yapısının kimyasal olarak daha heterojen ve daha az saf olduğunu ortaya koymaktadır. Buna karşılık, endüstride alkali ekstraksiyon sonrası elde edilen liflerde NaOH çözünürlüğünün belirgin şekilde azaldığı ve daha homojen bir selüloz yapısının elde edildiği bildirilmektedir. Nitekim Fang vd. (2021)çalışmalarında, iyonik sıvı ortamında çözdürülerek yeniden rejenerasyon yoluyla elde edilen selüloz liflerinde yüksek mekanik dayanım ve daha saf bir selüloz matrisi sunulmuş olup, bu durum kimyasal saflığın ve düşük çözünebilir fraksiyon oranının lif performansı açısından kritik olduğunu göstermektedir. Bu bağlamda, alkali ekstraksiyon sonrası %4,2 olarak belirlenen NaOH çözünürlüğü değeri, lif

yapısında amorf ve hemiselülozik bileşenlerin önemli ölçüde uzaklaştırıldığını ve daha saf bir selüloz fazının elde edildiğini desteklemektedir(Sun *vd.*, 2004).

Kimyasal işlem uygulanmış numunede ise madde kaybının %15'e olduğu görülmektedir. Bu durum, uygulanan kimyasal işlemin NaOH'de çözünebilen bileşenlerin önemli bir kısmını uzaklaştırdığını ve lif yapısının daha stabil, daha yüksek alfa selüloz içerikli bir yapıya dönüştüğünü göstermektedir. Diğer bir ifadeyle, kimyasal işlem lifin alkaliye karşı dayanımını artırmıştır.

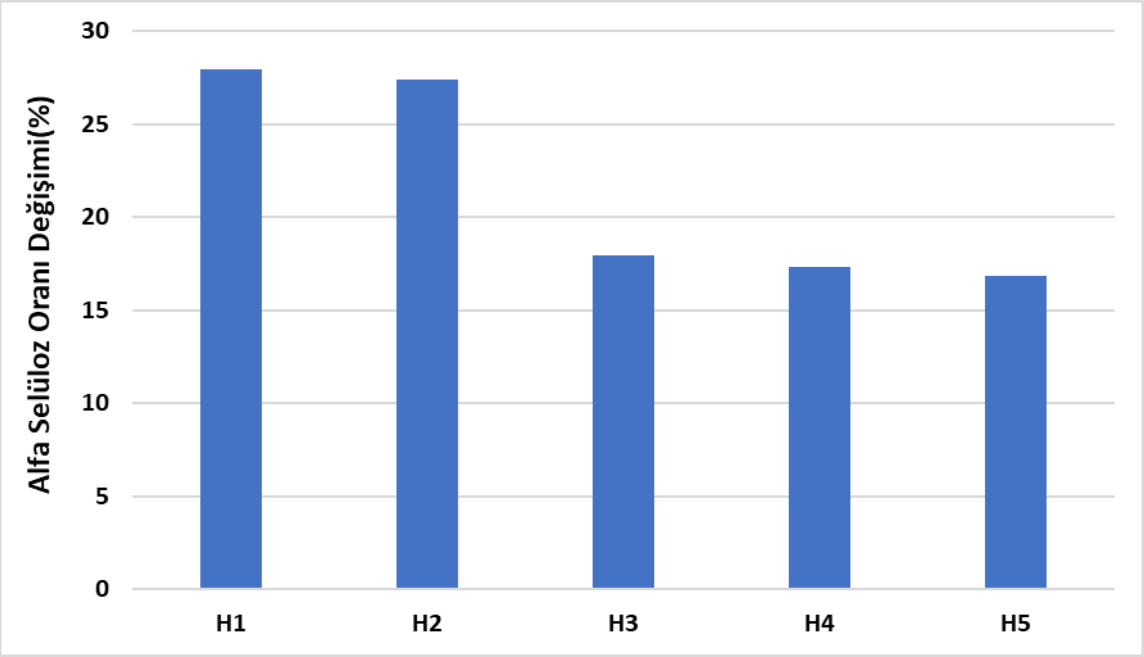
Kimyasal işlem + osmoz uygulamasında ise çözünürlük değeri %10 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, osmoz işleminin lif içerisindeki kalıntı çözünür maddelerin daha etkin uzaklaştırılmasını sağladığını ve yapının daha homojen hâle geldiğini düşündürmektedir. Çözünürlük değerindeki kademeli azalma (Kontrol > Kimyasal işlem > Kimyasal işlem + Osmoz), uygulanan işlemlerin lif saflığını artırdığını ve alkali çözünürlüğünü düşürdüğünü açıkça ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, 0,5 M NaOH çözünürlüğü sonuçları, kimyasal ve kombine işlemlerin lif yapısındaki alkaliye duyarlı amorf bileşenleri azaltarak daha saf ve daha dayanaklı bir selülozik yapı elde edilmesini sağladığını göstermektedir. Bu durum, sonraki kompozit üretim aşamaları açısından daha kontrollü ve kararlı bir yapı elde edildiğine işaret etmektedir.



Şekil 5.5: Lif numunelerin holoselüloz oranı değişimi.

Tablo 4.2'de görülebildiği gibi soymuk liflerin holoselüloz oranı %78,8 olmuştur. Müteakip işlemlerde hammaddeye kıyasla yükselme oranları Şekil 5.5'de gösterilmiştir. En yüksek değişim %21,00 ve %21,17 ile H1 ve H2 örneğinde olmuştur. H3 numunesinde %17,68 oranında bir değişim olmuştur. H4 numunesinde %18,78 oranında bir değişim olmuştur. H5 numunesinde ise %19,44 oranında bir değişim kaydedilmiştir.



Şekil 5.6: Lif numunelerinin alfa selüloz oranı değişimi.

Tablo 4.2'de görülebildiği gibi soymuk liflerin alfa selüloz oranı %66,75 olmuştur. Müteakip işlemlerde hammaddeye kıyasla değişim oranları Şekil 5.6'da gösterilmiştir. En yüksek değişim oranı %27,98 ve %27,39 ile H1 ve H2 örneğinde olmuştur. Bu durum, H1 ve H2 gruplarında uygulanan işlemlerin selüloz fraksiyonunu en etkin şekilde saflaştırdığını göstermektedir. H3 numunesinde %17,96 oranında bir değişim olmuştur. H4 numunesinde %17,30 oranında bir değişim olmuştur. H5 numunesinde ise %16,82 oranında bir değişim kaydedilmiştir. Bulgular işlem türlerinin selüloz saflığı üzerinde farklı etkinlik düzeyleri yarattığını net şekilde ortaya koymaktadır. Nitekim literatürde de kimyasal ön işlemlerin ve ağartma yöntemlerinin lignoselülozik liflerde selüloz oranını artırdığı, özellikle alfa selülozun korunmasında etkili olduğu belirtilmektedir (Fang vd., 2017).

Her ne kadar H3 ve H4 grupları belirli bir artış göstermiş olsa da bu gruplarda selüloz oranlarının H5'e göre düşük kalması kompozit üretimi için dezavantaj oluşturmuştur. Son olarak, işlenebilirlik ve maliyet açısından da H5 grubunun avantajlı olduğu değerlendirilebilir. H3 ve H4 gruplarındaki daha düşük selüloz oranları kompozit performansını sınırlayabilir, H1 ve H2 gibi çok yüksek alfa selüloz oranına sahip gruplar aşırı işlem gerektirdiği için hem maliyetli hem de endüstriyel ölçekte zorlu olabilir. H5 grubu ise bu iki uç arasında optimum bir denge sunarak hem yüksek saflık derecesi hem de işlenebilirliği koruyan yapısı sayesinde kompozit üretimi için en uygun alternatif olarak öne çıkmıştır.

Tablo 4.3'de elde edilen viskozite ve PD sonuçları incelendiğinde, H2 numunesinin 1162,89 ml/g ile en yüksek gerçek viskozite ve buna bağlı olarak en yüksek PD değerine sahip olduğu görülmektedir. H5 numunesinde uygulanan işlemlerin etkisiyle viskozite ve PD değerlerinde azalma meydana gelmiş, H5 kompozit numunesinde ise bu düşüş daha belirgin hale gelmiştir.

Bu çalışmada Staudinger–Mark–Houwink (Masuelli, 2014)denklemine göre hesaplanan PD değerleri (örneğin H2 için 3653,56; H5 için 3293,11; H5-kompozit için 2839,28) literatürde bildirilen değerlerle karşılaştırıldığında benzer eğilim göstermektedir. Evans ve Wallis (1989) ile Immergut vd. (1953) tarafından önerilen hesaplama yaklaşımlarına göre elde edilen PD sonuçları da birbirine oldukça yakın olup yöntemler arası sapmanın düşük olduğu görülmektedir.

Kompozit üretimi ve saflaştırma işlemleri sonrasında viskozitede gözlenen azalma, selüloz zincirlerinde meydana gelen kısalmaya işaret etmektedir. Ancak değerlerdeki düşüşün sınırlı olması yapının fazla zarar görmediğini göstermektedir.

Alfa selüloz, yüksek molekül ağırlıklı ve lineer zincir yapısına sahip selüloz fraksiyonunu temsil etmekte olup, liflerin uzun süreli kimyasal ve çevresel stabilitesinde belirleyici bir parametredir. Alfa selüloz oranının artmasının, liflerin doğal bozunmaya, neme, sıcaklığa ve alkali ortamlara karşı direncini artırdığı; buna karşılık düşük molekül ağırlıklı ve alkaliye duyarlı hemiselülozik fraksiyonların uzaklaştırılmasıyla yapısal saflığın yükseldiği belirtilmektedir (Ramesh ve Bhoopathi, 2022). Bu nedenle alfa selüloz oranı yalnızca mekanik dayanımın değil, aynı zamanda uzun dönemli yapısal kararlılığın da bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir.

Şekil 4.5'de FTIR spektrumları incelendiğinde kontrol floem ile lif H1–H5 örnekleri arasında belirgin kimyasal dönüşümler gözlenmektedir. Özellikle lignin için karakteristik olan 1595 cm^{-1} ve 1510–1530 cm^{-1} bantlarında işlem basamakları ilerledikçe belirgin bir azalması dikkat çekmektedir. Kontrol floemde aromatik halka titreşimleri daha belirgin ve yoğun iken, lif örneklerinde bu bantların zayıfladığı görülmektedir. Bu durum, uygulanan kimyasal işlemlerin lignin fraksiyonunun kademeli olarak uzaklaştırıldığını göstermektedir. Aromatik yapıların azalması, lif yapısının lignoselülozik karakterden daha selülozik bir yapıya doğru evirildiğini ortaya koymaktadır (Kondo T., 1997; Oh *vd.*, 2005).

Ayrıca 1730 cm^{-1} civarında gözlenen karbonil pikindeki azalma da lignin ve hemiselüloz kaynaklı ester gruplarının giderildiğini desteklemektedir. A1730/A897 oranındaki belirgin düşüş, özellikle ara işlem basamaklarında lignin ve pektin içeriğinin azaldığını göstermektedir.

Selüloz karakteristik bantlarının yer aldığı 1100–900 cm^{-1} bölgesinde ise lif örneklerde daha belirgin ve keskin pikler gözlenmektedir. Özellikle β-glikozidik bağa karşılık gelen 897 cm^{-1} pikinin relatif olarak güçlenmesi, selüloz fazının baskınlığının arttığını göstermektedir. Bu durum, lignin ve hemiselülozun uzaklaştırılması sonucu selülozun spektrumda daha belirgin hale gelmesiyle açıklanabilir.

Şekil 4.6'de FTIR kristallilik indeksleri de bu eğilimi desteklemektedir. A1372/A2900 ve A1370/A690 oranlarındaki artış, kristalli bölgelerin relatif olarak arttığını göstermektedir. Buna karşılık A1730/A897 oranındaki düşüş, karbonil içeren lignin ve pektin fraksiyonlarının azaldığını doğrulamaktadır. A3400/A1320 oranındaki artış ise hidrojen bağ yoğunluğunun arttığını ve selüloz zincirleri arasındaki intermoleküler etkileşimlerin güçlendiğini göstermektedir.

Şekil 4.7'de sunulan FTIR değerleri oranı, işlem sonrası lif yapısında bağıl değişimler olduğunu göstermektedir. A1375/A897 oranındaki artış, amorf bölgelerin azalmasına bağlı olarak kristal fazın göreli olarak daha belirgin hale gelmiş olabileceğini düşündürmektedir. Buna karşılık pektin oranına (A1729/A1595) ait oranın kimyasal analizlerle tam uyum göstermemesi, FTIR oranlamalarının her zaman doğrudan bileşen miktarını yansıtmayabileceğini ortaya koymaktadır. Bu nedenle söz konusu oranlar, nicel bir kompozisyon göstergesinden ziyade destekleyici yapısal parametreler olarak değerlendirilmelidir.

Sonuç olarak, FTIR spektrumları ve kristallilik indeksleri birlikte değerlendirildiğinde, uygulanan işlemlerin lignin içeriğini kademeli olarak azalttığı, aromatik yapıların zayıfladığı ve lif yapısının daha saf, daha düzenli ve daha kristal bir selülozik karakter kazandığı söylenebilir. Özellikle aromatik bantların azalması lignin uzaklaştırmasının açık bir göstergesi olup, kristallilik indekslerindeki artış bu kimyasal saflaşmanın yapısal düzenlenme ile paralel ilerlediğini ortaya koymaktadır.

XRD analizleri Segal yöntemine göre göreceli kristallilik indisi artış göstermiştir. Bu artış, uygulanan işlemler sonucunda amorf fraksiyonların (özellikle hemiselüloz ve düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin) uzaklaştırılmasıyla açıklanabilir.

Bununla birlikte, kristallilik indisindeki artış mutlak yapısal iyileşme anlamına gelmemektedir. PD'nde düşüş, işlem sırasında selüloz zincirlerinde kısmi kopmalar meydana geldiğini göstermektedir. Zincir uzunluğunun azalması ve olası mikrofibril hasarı, kristalli bölgelerin korunmasına rağmen lifin mekanik bütünlüğünü sınırlayabilmektedir.

Dolayısıyla kristallilik artışı amorf bileşenlerin uzaklaştırılmasına bağlı olarak yapısal saflığı işaret ederken, eş zamanlı PD azalması lif mukavemetinin yalnızca kristallilik oranıyla açıklanamayacağını, zincir bütünlüğünün de mekanik performans açısından belirleyici olduğunu ortaya koymaktadır.

XRD ve FTIR bulguları birlikte değerlendirildiğinde; Şekil 4.4'da kontrol floem FTIR bant oranları ile Şekil 4.12'deki XRD bulguları birlikte değerlendirildiğinde, kontrol floem lifinde selülozun kristal düzeninin belirgin olduğu; buna karşın hemiselüloz/pektin gibi amorf bileşenlerin varlığının da tamamen ortadan kalkmadığı anlaşılmaktadır. Dolayısıyla kontrol floem lifi, XRD ile doğrulanan yarı kristal selüloz-I yapısını korurken, FTIR oranlarının işaret ettiği şekilde amorf katkılar nedeniyle heterojen (kristal + amorf) bir kimyasal/morfolojik karakter göstermektedir.

FTIR bant oranları incelendiğinde (A1430/A897, A1372/A2900 ve A1370/A690 gibi kristallilik indisleri), lif H5 numunesinde bazı oranların H5-kompozit'e kıyasla arttığı görülmektedir. Özellikle A1430/A897 oranındaki değişim, kristalli yapının güçlendiğini göstermektedir. Benzer şekilde A1730/A897 oranındaki farklılıklar, işlem sonrası amorf bileşenlerin (hemiselüloz/karbonil içeriği) kısmen uzaklaştırıldığını düşündürmektedir.

H5 tümü-selüloz kompozitte ise XRD' de gözlenen kristal pik artışı ile FTIR bant oranlarındaki değişim birlikte değerlendirildiğinde, kompozit oluşumunun zincirler arası hidrojen bağlarını artırarak daha düzenli bir yapı oluşturduğu söylenebilir. Bu durum, kompozit yapıda lif ve matris fazının aynı kimyasal temele (selüloz) sahip olması nedeniyle güçlü moleküler etkileşimlerin gerçekleşmesiyle açıklanabilir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, lif H5 ve özellikle H5 tümü-selüloz kompozit numunesinde kristallilik derecesinin arttığı, amorf fazın nispeten azaldığı ve yapısal düzenin güçlendiği anlaşılmaktadır.

Tablo 4.8'de Çekme indisi, lifin lineer yoğunluğuna (dtex) göre normalize edilmiş bir dayanım göstergesi olduğundan, farklı işlem grupları arasındaki karşılaştırmalarda en anlamlı kıyaslama ölçütünü sunmaktadır. Bu bağlamda kontrol floem liflerin 27,21 mN/dtex değeri ile en yüksek çekme indisine sahip olduğu görülmektedir. Kimyasal işlem ve ağartma uygulanan H1 ve H2 numunelerinde bu değerin belirgin biçimde azaldığı, ancak alkali ekstraksiyon–ultrason–enzim–ters osmoz kombinasyonundan oluşan H5 grubunda 17,73 mN/dtex ile yeniden yükseliş eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir.

Her ne kadar ham liflerin başlangıçtaki çekme indisi daha yüksek görünse de lif çeperinde bulunan lignin, pektin ve hemiselüloz gibi amorf ve daha düşük stabiliteye sahip bileşenler çevresel etkilere (nem, sıcaklık, biyolojik bozunma ve kimyasal etkileşimlere) karşı daha hassastır ve zamanla daha hızlı degradasyona uğrayabilmektedir. Bu nedenle başlangıç mukavemeti yüksek olsa dahi ham lif yapısı uzun vadeli dayanıklılık açısından dezavantajlıdır. H5 grubunda söz konusu bileşenlerin önemli ölçüde uzaklaştırılması, lif yapısının daha saf ve daha kararlı bir selülozik matrise dönüşmesini sağlamış; bu durum kısa vadede belirli bir mukavemet kaybı oluştursa da uzun vadede daha dayanıklı ve stabil bir yapı elde edilmesine katkı sağlamıştır.

Dolayısıyla çekme indisi yalnızca anlık mekanik performansı değil, işlem sonrası yapısal bütünlük ve uzun dönemli dayanıklılık bağlamında da değerlendirilmelidir. Bu sonuçlar, yüksek başlangıç mukavemetinden ziyade kontrollü saflık ve yapısal kararlılık hedeflenerek daha dayanıklı ürünlerin tasarlanması gerektiğini göstermektedir.

Çekme indisi ile birlikte değerlendirilen uzama oranı verileri, liflerde genellikle artış eğilimi göstermiştir. Özellikle H1 %3,53 ve H2 %4,41 numunelerinde gözlenen bu artış, her iki numunede de yer alan kimyasal işlem ve ağartma basamaklarının liflerin amorf bölgelerinde yarattığı gevşeme etkisiyle açıklanabilir. Uzama kapasitesindeki bu artış, liflerin katılığının azalmasına ve dolayısıyla elastik deformasyon kabiliyetinin artmasına yol açmaktadır. Ancak bu artış, çekme indisi ile ters orantılı bir biçimde, mekanik dayanımın azalmasına eşlik etmektedir. Bu durum, liflerin süneklik karakterinden ziyade esneklik düzeyinde bir değişimi göstermekte; dolayısıyla lifin yapısal bütünlüğünden çok deformasyon yeteneğinde bir artışa işaret etmektedir.

Maksimum çekme direnci değerleri incelendiğinde, numuneler arasında belirgin farklılıklar olduğu görülmektedir. En yüksek maksimum çekme direnci 501,85 N değeri ile kontrol

grubunda elde edilirken, lif örnekleri arasında en yüksek değer 325,17 N olarak belirlenmiştir. Diğer işlem gruplarında maksimum çekme direnci değerlerinin 217,45–228,18 N aralığında değiştiği ve birbirine yakın sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu bulgular, uygulanan işlemlerin liflerin kopma öncesi taşıyabildiği maksimum kuvvet üzerinde farklı düzeylerde etkili olduğunu göstermektedir.

Elastikiyet modülü açısından incelendiğinde, kontrol floem liflerin oldukça yüksek bir modül değerine 319,1 GPa'ya sahip olduğu; buna karşın lif numunelerinde bu değerin belirgin biçimde azaldığı görülmektedir. Özellikle H2 ve H3 numunelerinde elastikiyet modülünün 79–102 GPa aralığına gerilemesi, sırasıyla kimyasal işlem–ağartma–ters osmoz ve alkali ekstraksiyon–enzim dizilerinin liflerin kristal yapı oranını düşürmesiyle ilişkilendirilebilir. Buna karşılık H5 grubunda, ardışık dört aşamalı işlem (alkali ekstraksiyon, ultrason, enzim, ters osmoz) sonrasında elastikiyet modülünün 138,12 GPa değerine ulaşması, lif yüzeyinin yeniden oryantasyonu veya kısmi yeniden kristalleşme olasılığını gündeme getirmektedir.

Çekme direncine kadar iş değerleri, liflerin kopma noktasına ulaşana kadar absorbe edebildiği enerjiyi ve dolayısıyla tokluk davranışını yansıtmaktadır. Kontrol floem liflerinde bu değer 1,88 J/mm² olarak belirlenmiştir. İşlem görmüş örnekler arasında H5 numunesi 2,22 J/mm² ile en yüksek değeri sergileyerek kontrol numunesine kıyasla belirgin bir artış göstermiştir. Bu durum, H5 işlem basamağının lif yapısında kırılma öncesi deformasyon kapasitesini ve enerji yutma yeteneğini artırdığını göstermektedir. H2 örneğinde 1,98 J/mm² ise kontrol liflerine göre sınırlı ancak olumlu bir iyileşme gözlenmiştir. Buna karşılık H1, H3 ve özellikle H4 örneklerinde çekme direncine kadar iş değerlerinin azalması, bu işlemlerin lif çeperi bütünlüğünü olumsuz etkileyerek daha kırılgan bir davranışa yol açtığını düşündürmektedir. Genel olarak sonuçlar, uygulanan işlem türünün ve şiddetinin liflerin tokluk özellikleri üzerinde belirleyici olduğunu ortaya koymaktadır.

Genel olarak değerlendirildiğinde, lif numuneleri arasında net bir eğilimden söz etmek mümkün değildir; çünkü uygulanan işlemler tek bir değişken üzerinden değil, farklı kimyasal ve fiziksel etkileşimlerin kombinasyonları şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, H5 numunesinde uygulanan çok aşamalı ardışık işlem dizisi, lifin hem yapısal bütünlüğünü koruyup hem de deformasyon altında enerji depolama kapasitesini artırma yönünde dengeli bir etki yaratmıştır. Bu sonuç, işlem parametrelerinin optimize edilmesiyle liflerin hem dayanım hem de esneklik özelliklerinin birlikte geliştirilebileceğine işaret etmektedir.

Tablo 4.10'de elde edilen tümü-selüloz kompozit örneklerinin fiziksel direnç test sonuçları incelendiğinde, [EMIM][Ac] ile işlem görmüş H5 lif örneği, [BMIM][Cl] ile işlem görmüş H5 lif örneğine kıyasla daha yüksek elastikiyet modülü ve maksimum çekme direnci sergilemiştir. Bu durum, EMIM[Ac] işleminin lif yapısında daha rijit ve yük taşımaya daha elverişli bir yapı oluşturduğunu göstermektedir. Buna karşılık, [BMIM][Cl]/H5 örneğinde uzama oranının nispeten daha yüksek olması, bu örneğin daha esnek bir mekanik davranış sergilediğini, ancak dayanım ve rijitlik açısından zayıfladığını düşündürmektedir. Ayrıca, EMIM[Ac]/H5 örneğinin daha yüksek çekme direncine kadar iş ve çekme indisi değerleri, bu işlemin lif bütünlüğünü ve mekanik performansı BMIM[Cl]'ye kıyasla daha iyi koruduğunu ortaya koymaktadır.

Termal Özelliklerinin Analizi

Tablo 5.1: Liflerin maksimum daralma ve gerçekleştiği sıcaklığı

Grup	**En yüksek daralmanın ulaştığı sıcaklık (°C)**	**Maksimum daralma (µm)**
Kontrol floem	129,57	-27,96
H1	159,65	-35,18
H2	174,88	-27,33
H3	136,35	-41,66
H4	143,90	-46,52
H5	143,73	-48,48

Tablo 5.1'de saflaştırma kombinasyonları ile maksimum büzülme değerinin yükselmesi aynı zamanda büzülmenin daha yüksek sıcaklıklarda başlaması selülozik yapının işlem sonrasında daha düzenli ve kararlı hale geldiğini düşündürmektedir. İşlem görmüş liflerde büzülmenin daha yüksek sıcaklıklarda artması, selüloz yapısındaki amorf bileşenlerin uzaklaştırılmasıyla zincirler arası bağların daha düzenli ve güçlü hale geldiğini göstermektedir. Hemiselüloz ve lignin gibi ısıl olarak daha erken hareket eden bileşenler uzaklaştırıldığında, lif matrisi daha kristal ve kararlı bir yapı kazanır. Bu nedenle lif, düşük sıcaklıklarda büzülme göstermemekte, ancak sıcaklık belirli bir eşik değerini aştığında zincir hareketliliği hızlanarak daha yüksek seviyede büzülme ortaya çıkmaktadır. Başka bir ifadeyle, ısıya karşı direnç artmıştır.

Tablo 5.2: TSK numunelerinin maksimum daralma ve gerçekleştiği sıcaklık

Grup	**En yüksek daralmanın ulaştığı sıcaklık (°C)**	**Maksimum daralma (µm)**
H5 [EMIM][Ac]	151,84	-268,52
H5 [BMIM][CL]	134,82	-28,17
H2 [BMIM][CL]	135,12	-32,58

Tablo 5.2'de H5 örneği için en yüksek büzülme değerine 151,84 °C sıcaklıkta -268,52 µm gibi oldukça büyük değere ulaştığı görülmektedir. Bu sonuç, kompozit formdaki selüloz yapısının ısı karşısında yüksek enerji seviyesine kadar stabil kaldığını, ancak kritik sıcaklık sonrasında zincir hareketliliğinin hızlanarak yoğun bir büzülme davranışı oluşturduğunu göstermektedir.

H5 [BMIM][CL] ölçümünde maksimum daralmanın 134,82 °C sıcaklıkta ve -28,17 µm seviyesinde gerçekleştiği görülmektedir. Bu değerler, H2 [BMIM][CL] numunesi (135,12 °C / -32,58 µm) ile karşılaştırıldığında H5[BMIM][CL]'in oldukça benzer bir sıcaklık aralığında büzülme davranışı gösterdiğini, ancak daralma miktarının H2[BMIM][CL]'ye kıyasla daha düşük kaldığını ortaya koymaktadır. H2[BMIM][CL]'nin -32,58 µm ile daha yüksek büzülme göstermesi, bu numunede zincir hareketliliğinin daha belirgin olduğunu düşündürmektedir. Buna karşılık H5[BMIM][CL]'in daha düşük daralma değeri, kompozit yapıdaki lif düzenliliğinin ısı karşısında daha sınırlı zincir serbestleşmesine izin verdiğini göstermektedir. Dolayısıyla bu iki sonuç birlikte değerlendirildiğinde, her iki numune benzer sıcaklıklarda büzülmeye başlasa da H2[BMIM][CL]'nin daha yüksek daralma kapasitesi sergilediği söylenebilir.

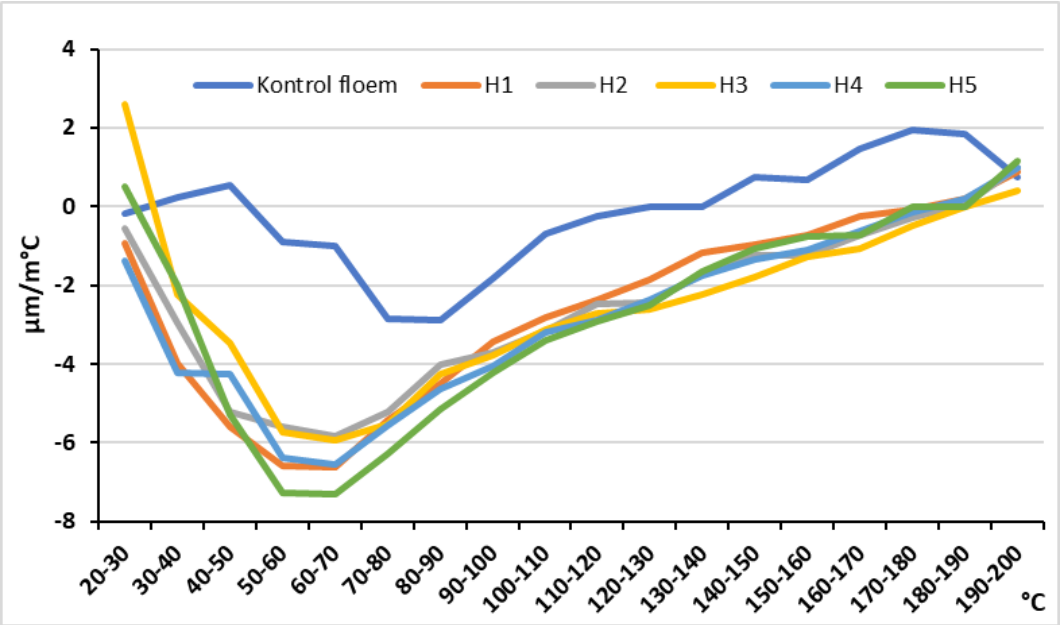
Sıcaklık Aralıklarında Boyuna Yönde Boyutsal Değişim Katsayıları (Termal Genleşme Katsayısı)

Bu çalışma kapsamında, kontrol floem ve liflerin yanı sıra tümü-selüloz kompozit numunelerin sıcaklık değişimine karşı gösterdiği boyutsal tepkileri değerlendirmek amacıyla boyuna yönde termal genleşme katsayıları hesaplanmıştır. Termal genleşme katsayısı, malzemenin ısıtıldığında ne kadar boyutsal değişim gösterdiğinin sayısal bir göstergesi olduğundan, liflerin ısıl kararlılığı hakkında doğrudan bilgi sunmaktadır. Böylece, uygulanan işlemlerin ve kompozit formun malzemenin sıcaklık karşısındaki stabilitesini artırıp artırmadığı karşılaştırmalı olarak belirlenmiştir.

Hesaplamalar, 10 °C'lik sıcaklık aralıklarıyla yapılmıştır. Bu tercih, malzemenin ısıya verdiği tepkilerin doğrusal olmaması ve sıcaklık her yükseldiğinde zincir hareketliliğinin kademeli olarak değişmesi nedeniyle daha hassas izleme gerekliliğinden kaynaklanmaktadır. Daha geniş aralıklar küçük değişimleri gizleyebileceğinden, 10 °C aralıklar literatürde kullanılan uygun bir çözünürlük sunmaktadır.

Elde edilen sonuçlar, bazı numunelerde düşük sıcaklıklarda sınırlı büzülme gözlenirken, belirli bir sıcaklık eşiği aşıldığında zincirlerin serbestleşmesiyle büzülmenin hızlandığını göstermiştir. Özellikle saflaştırma işlemleri arttıkça büzülmenin daha yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkması, bu numunelerde ısıl kararlılığın arttığını doğrulamıştır.

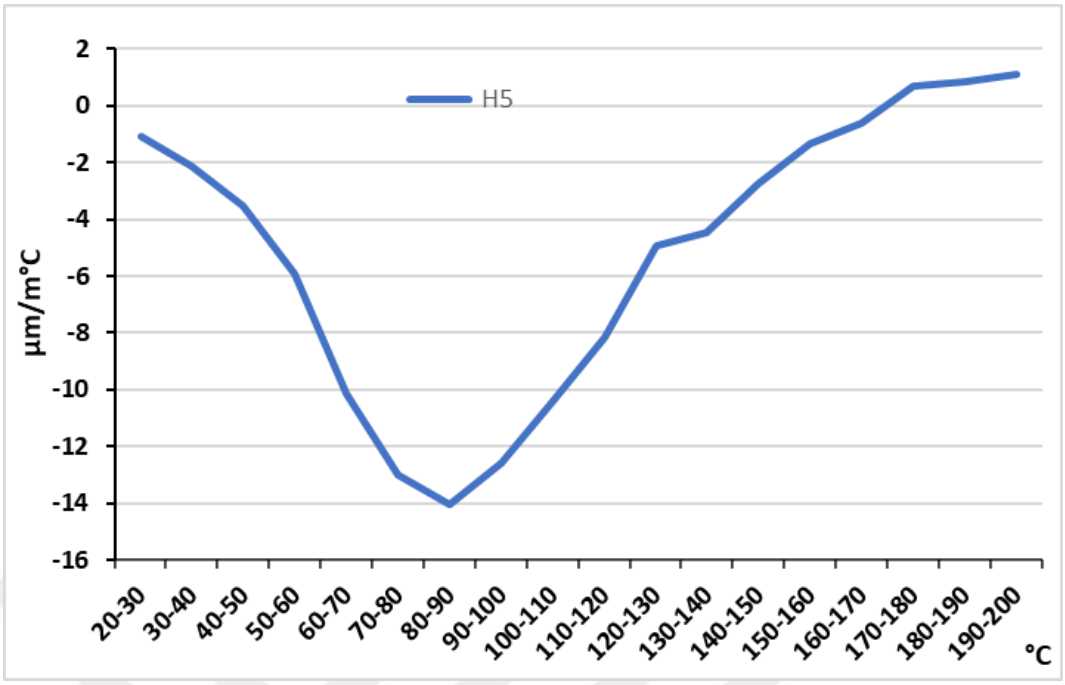
Boyuna Yönde Boyutsal Değişim



Şekil 5.7: Kontrol floem ve lif örnekleri için sıcaklık değerine göre düzlemsel boyutsal değişim katsayısı

Şekil 5.7'de kontrol floem ve liflerin düzlem içi boyutsal değişim davranışı incelendiğinde, en yüksek değişimin H4 ve H5 gruplarında meydana geldiği görülmektedir. Değişimin maksimum seviyeye ulaştığı sıcaklık aralığı lif numunelerinde genel olarak 40–60 °C aralığında yoğunlaşırken, kontrol floem liflerde 70–80 °C aralığında gerçekleşmiştir. Özellikle H5 numunesinde 50–60 °C aralığında en yüksek değişim katsayısına ulaşıldığı, Buna karşın kontrol floem liflerde büzülmenin daha geç sıcaklık bölgesinde oluştuğu ve yaklaşık 120–130 °C'den sonra genleşmenin başladığı tespit edilmiştir.

İşlem Görmüş Liflerden Elde Edilen Tümü-Selüloz Kompozit Malzemenin Boyuna Yönde Boyutsal Değişim Katsayısı



Şekil 5.8: H5- [EMIM][Ac] ile elde edilen tümü-selüloz kompozit malzemenin sıcaklık değerlerine göre düzlemsel boyutsal değişim katsayısı

Şekil 5.8 ‘de H5 numunesinde 20 °C itibaren boyutsal değişim değerlerinde büzülme eğilimi görülmüş ve sıcaklık arttıkça büzülme miktarı kademeli olarak yükselmiştir. 70 °C büzülme miktarının en yüksek seviyeye ulaştığı, yani büzülme hızının maksimuma çıktığı belirlenmiştir. Bu noktadan sonra sıcaklık artmaya devam ettikçe büzülme eğilimi zayıflamış, değerler kademeli olarak azalmış ve 180–200 °C aralığında tersine dönerek genleşme eğilimi göstermiştir.



Şekil 5.9: H5 ve H2 [BMIM][CL] ile elde edilen tümü-selüloz kompozit malzemenin sıcaklık değerlerine göre düzlemsel boyutsal değişim katsayısı

Şekil 5.9 'da H5 ve H2 numunelerine ait boyuna yönde boyutsal değişim değerleri karşılaştırıldığında, H2 numunesinde 20–70°C aralığında keskin bir büzülme görülmektedir. H5 numunesinde büzülme daha kontrollüdür. Her iki numunede de büzülmenin en yoğun olduğu sıcaklık aralığı 50-70 °C aralığındadır. 70 °C sonrasında sıcaklığın artmasıyla birlikte her iki numunede de düzenli bir yükselme eğilimi ortaya çıkmış, ancak H5'in boyutsal değişim değerleri 100 °C sonrası sürekli olarak H2'nin üzerinde seyretmiştir. 140 °C'den itibaren H5 numunesi daha yüksek değerler göstermeye devam etmiş ve 190–200 °C aralığında iki numune arasındaki fark korunmuştur. Bu sonuçlar, artan sıcaklıkla birlikte her iki numunenin de genleşme eğilimi gösterdiğini, ancak yüksek sıcaklık bölgesinde H5'in daha fazla boyutsal değişim sergilediğini ortaya koymaktadır.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, kenevir bitkisinden elde edilen lifler kullanılarak çevre dostu TSK malzemelerin üretimi gerçekleştirilmiş ve farklı saflaştırma yöntemlerinin liflerin fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri üzerindeki etkileri ayrıntılı biçimde incelenmiştir. Çalışmanın temel amacı, tamamen selüloz esaslı, biyobozunur ve yenilenebilir kaynaklı malzemelerin geliştirilmesine yönelik sürdürülebilir bir alternatif üretim yaklaşımı ortaya koymaktır. Elde edilen bulgular, kenevir liflerinin tümü-selüloz kompozit üretiminde hem çevresel hem de teknik açıdan önemli bir potansiyele sahip olduğunu açıkça göstermiştir.

Kimyasal Saflaştırmanın Temel Etkisi

Bu çalışmada kenevir floem liflerine uygulanan kimyasal saflaştırma işlemlerinin, lif bileşimini önemli ölçüde değiştirdiği belirlenmiştir. Alkali ve ağartma işlemleri sonucunda lignin ve hemiselüloz içeriği azaltılmış, buna bağlı olarak alfa-selüloz oranında artış gözlenmiştir. Bu durum, liflerin daha homojen ve selüloz açısından daha saf bir yapıya ulaştığını göstermektedir.

Kimyasal analiz sonuçları bu dönüşümü nicel olarak ortaya koymuştur. Kontrol floem örneğinde %66,75 olan α-selüloz oranı H1 ve H2 gruplarında %94 seviyesine yükselmiş; buna karşılık %1 NaOH çözünürlüğünün %22,80'den yaklaşık %4 seviyesine düşmesi hemiselülozik bileşenlerin büyük ölçüde uzaklaştırıldığını göstermiştir. Sıcak su çözünürlüğünün %15'ten <%1 düzeyine gerilemesi ve kül oranındaki belirgin azalma da saflık artışını desteklemektedir. H3–H5 gruplarında ise α-selüloz oranı %83–85 aralığında kalmış, buna karşılık NaOH çözünürlüğü görece daha yüksek bulunmuştur; bu durum işlem şiddetine bağlı yapısal farklılıkların sürdüğünü düşündürmektedir.

FTIR-ATR analizleri kimyasal analiz bulgularını desteklemiştir. Kontrol liflerinde belirgin olan 1729 cm^{-1} (hemiselüloz/pektin ester C=O), 1594 ve 1534 cm^{-1} (lignin aromatik titreşimleri) ve 1243 cm^{-1} (C–O–C bağları) piklerinin işlem gruplarında kademeli olarak zayıfladığı; özellikle ileri saflaştırma gruplarında büyük ölçüde azaldığı belirlenmiştir. Buna karşılık 1428, 1315, 1154, 1100 ve 896 cm^{-1} gibi selüloza özgü karakteristik piklerin daha belirgin hâle gelmesi,

selüloz omurgasının korunduğunu ve yapının göreli olarak daha selülozik bir karakter kazandığını göstermektedir.

FTIR absorbans oranlarının değerlendirilmesi de hemiselüloz ve ester gruplarının uzaklaştırıldığını doğrulamış; hidrojen bağ yapısının ise genel olarak korunduğunu ortaya koymuştur. Bu bulgular, kimyasal işlemlerin selülozun temel β-1,4-glikozidik yapısını bozmadığını, ancak amorf lignoselülozik bileşenleri önemli ölçüde azalttığını göstermektedir.

Ancak saflaştırma sürecinin yalnızca kimyasal kompozisyonu değil, aynı zamanda zincir uzunluğunu da etkilediği görülmüştür. Polimerizasyon derecesindeki düşüş, işlem şiddeti arttıkça selüloz zincirlerinde kısalma meydana geldiğini göstermektedir. Bu sonuç, kimyasal saflık artışı ile zincir bütünlüğü arasında dikkatle yönetilmesi gereken bir denge olduğunu ortaya koymaktadır.

Kristallilik – PD – Mekanik Özellik İlişkisi

XRD analizleri, kimyasal işlemler sonrasında kristallilik indisinde artış olduğunu göstermiştir. Bu artış, amorf bileşenlerin uzaklaştırılması ve selüloz zincirlerinin daha düzenli bir yapıya kavuşması ile ilişkilendirilebilir. FTIR kristallilik indeksleri de benzer şekilde selüloz fazının göreli artışına işaret etmiştir; ancak bazı oranlarda ileri saflaştırma aşamalarında farklı eğilimler gözlenmiştir. Bu durum, kristallik kavramının yalnızca amorf fazın azalmasıyla değil, zincir yeniden düzenlenmesi ve kısalmasıyla da ilişkili olduğunu göstermektedir.

Bununla birlikte, kristallilik artışı her durumda mekanik dayanımda doğrudan bir iyileşme sağlamamıştır. Özellikle PD'deki düşüşün belirgin olduğu örneklerde çekme indisi ve elastik modül değerlerinin kontrol örneğine kıyasla sınırlı kaldığı görülmüştür. Bu bulgu, mekanik performansın yalnızca kristalin düzen ile değil, aynı zamanda zincir uzunluğu ve moleküler bütünlük ile de yakından ilişkili olduğunu göstermektedir.

Dolayısıyla, kristallilik artışı yapısal düzeni yansıtırken, mekanik performansın belirlenmesinde zincir bütünlüğünün kritik bir parametre olduğu anlaşılmıştır.

İşlem Koşulunun Değerlendirilmesi

İncelenen numuneler arasında H5 protokolü, kimyasal saflık ile zincir bütünlüğü arasında daha dengeli bir yapı sunmuştur. FTIR spektrumlarında lignin piklerinin belirgin biçimde zayıflaması ve selüloza ait karakteristik bantların netleşmesi, H5 liflerinin yüksek selülozik karakterini doğrulamaktadır.

H1 ve H2 numunelerinde yüksek selüloz saflığı elde edilmesine rağmen, PD'deki belirgin düşüş mekanik performansı sınırlamıştır. Buna karşılık H5 numunesinde:

- Yeterli alfa-selüloz oranı,
- Görece daha dengeli PD değeri,
- Kontrollü kristallilik artışı,
- Göreceli olarak daha istikrarlı mekanik davranış

birlikte değerlendirilmiş ve bu numune, işlem parametreleri açısından daha dengeli bir sonuç ortaya koymuştur. Bu nedenle H5 koşulu, mevcut deneysel çerçevede optimuma en yakın işlem kombinasyonu olarak değerlendirilebilir.

İyonik Sıvı Türünün Kompozit Özelliklerine Etkisi

İyonik sıvı ile yeniden düzenleme süreci, tümü-selüloz kompozitlerin yapısal ve mekanik özelliklerini belirgin biçimde etkilemiştir. FTIR analizleri, kompozit üretim sürecinde selülozun temel kimyasal yapısının korunduğunu; ancak çözünme–rejenerasyon mekanizması sonucunda kristal ve amorf bölgeler arasında yeniden bir düzenlenme meydana geldiğini göstermiştir.

EMIM[Ac] ile hazırlanan kompozitlerde kristal bölgelere karşılık gelen piklerin daha keskin olduğu ve nemle ilişkili bantların zayıfladığı gözlenmiştir. Bu durum, daha kompakt ve göreli olarak daha düzenli bir yapı gelişimi ile ilişkilendirilebilir. Mekanik testlerde de bu sistemde daha yüksek çekme indisi ve elastik modül değerleri elde edilmiştir.

Buna karşılık BMIM[Cl] kullanılan sistemlerde amorf faza işaret eden bantların görece daha belirgin olması ve daha yüksek uzama değerlerinin gözlenmesi, daha esnek fakat daha düşük

rijitlikte bir yapı oluştuğunu düşündürmektedir. Bu bulgu, iyonik sıvı türünün zincirler arası etkileşimleri ve yeniden düzenlenme mekanizmasını farklı şekillerde etkilediğini göstermektedir.

Termal Davranışın Değerlendirilmesi

TMA analizleri, kompozitlerin ısıl davranışının işlem türüne bağlı olarak değiştiğini göstermiştir. Özellikle EMIM[Ac] ile hazırlanan kompozitlerde belirli bir sıcaklık aralığına kadar daha kontrollü boyutsal değişim gözlenmiş, ancak kritik sıcaklık sonrasında zincir hareketliliğinin arttığı belirlenmiştir.

FTIR ile belirlenen kristal–amorf denge değişimlerinin ve hidrojen bağ yapısının, bu termal davranışta etkili olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda gözlenen büzülme ve genleşme davranışları, sistemin tamamen boyutsal kararlı olduğu şeklinde yorumlanmamalıdır. Termal performansın uygulama bazlı koşullarda ayrıca değerlendirilmesi gerekmektedir.

Endüstriyel Potansiyel ve Sınırlılıklar

Bu çalışma, kenevir floem liflerinin kontrollü kimyasal saflaştırma ve iyonik sıvı temelli yeniden düzenleme süreçleri ile tümü-selüloz kompozitlere dönüştürülebileceğini göstermektedir. Elde edilen bulgular, bu malzemelerin biyobozunur ve sürdürülebilir kompozit tasarımında potansiyel taşıdığını ortaya koymaktadır.

Bununla birlikte çalışma bazı sınırlılıklar içermektedir:

- Deneyler laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilmiştir.
- Uzun dönemli çevresel dayanım ve yaşlandırma testleri yapılmamıştır.
- Ölçek büyütme ve proses ekonomisi analiz edilmemiştir.

Bu parametrelerin gelecekteki çalışmalar kapsamında incelenmesi, malzemenin uygulama potansiyelinin daha net ortaya konmasına katkı sağlayacaktır.

Genel Değerlendirme

Sonuç olarak, bu çalışma kristallilik artışı ile zincir bütünlüğü arasındaki dengenin, tümü-selüloz kompozitlerin mekanik ve termal performansında belirleyici olduğunu göstermektedir. Bulgular, yalnızca yüksek selüloz saflığının yeterli olmadığını; optimum performans için işlem şiddetinin kontrollü biçimde ayarlanması gerektiğini ortaya koymaktadır.

Elde edilen sonuçlar, sürdürülebilir kompozit tasarımında işlem parametrelerinin çok boyutlu değerlendirilmesinin gerekliliğini vurgulamakta ve ileride yapılacak uygulama temelli çalışmalar için bilimsel bir temel sunmaktadır.

KAYNAKLAR

Alexandre Santos Silva, D. *vd.* (2015) *Pretreatment of Hemp Fibers to Enhance Enzymatic Accessibility for Hemp Fibers Biological Engineering Examination Committee*. Master of Science Thesis. Technical University of Denmark.

Al-Kelani, M. ve Buthelezi, N. (2024) "Advancements in medical research: Exploring Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy for tissue, cell, and hair sample analysis", *Skin Research and Technology*. Erişim adresi: https://doi.org/10.1111/srt.13733.

Amini, E., Valls, C. ve Roncero, M.B. (2023) "Ionic liquid, ultrasound-assisted synthesis of lignin nanoparticles for barrier-enhanced all-cellulose nanocomposite films", *Wood Science and Technology*, 57(6), ss. 1319-1344. Erişim adresi: https://doi.org/10.1007/s00226-023-01498-y.

Baghaei, B., Compiet, S. ve Skrifvars, M. (2020) "Mechanical properties of all-cellulose composites from end-of-life textiles", *Journal of Polymer Research*, 27(9), s. 260. Erişim adresi: https://doi.org/10.1007/s10965-020-02214-1.

Baghaei, B. ve Skrifvars, M. (2020) "All-Cellulose Composites: A Review of Recent Studies on Structure, Properties and Applications", *Molecules*, 25(12), s. 2836. Erişim adresi: https://doi.org/10.3390/molecules25122836.

Bian, H., Tu, P. ve Chen, J.Y. (2020) "Fabrication of all-cellulose nanocomposites from corn stalk", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 100(12), ss. 4390-4399. Erişim adresi: https://doi.org/10.1002/jsfa.10476.

Bismarck, A. *vd.* (2002) "Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; Surface properties and the water uptake behavior", *Polymer Composites*, 23(5), ss. 872-894. Erişim adresi: https://doi.org/10.1002/pc.10485.

Blanco, M.M. *vd.* (2020) "Ultrasound Promoted Synthesis and Antimicrobial Evaluation of Novel Seven and Eight-Membered 1,3-Disubstituted Cyclic Amidinium Salts", *Open Journal of Medicinal Chemistry*, 10(04), ss. 139-152. Erişim adresi: https://doi.org/10.4236/ojmc.2020.104008.

Bledzki, A.K. ve Gassan, J. (1999) "Composites reinforced with cellulose based fibres", *Prog. Polym. Sci*, 24, ss. 221-274.

Brownıng, B.L. (1967) *Methods of Wood Chemistry, Volume I*. London: Interscience Publishers.

Bu, D. *vd.* (2019) "Elucidation of the relationship between intrinsic viscosity and molecular weight of cellulose dissolved in tetra-n-butyl ammonium hydroxide/dimethyl sulfoxide", *Polymers*, 11(10). Erişim adresi: https://doi.org/10.3390/polym11101605.

Carrillo, F. *vd.* (2004) "Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres", *European Polymer Journal*, 40(9), ss. 2229-2234. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.05.003.

Chen, K. *vd.* (2020) “Hemp-based all-cellulose composites through ionic liquid promoted controllable dissolution and structural control”, *Carbohydrate Polymers*, 235. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116027.

Çulfaz Emecen, P. (2018) “Organik Çözücü Ile Nanofiltrasyon Uygulamaları Için Selüloz Membranların Düz Tabaka ve Kovuklu Elyaf OlarakÜretilmesi ve Karakterizasyonu”, ss. 3-6.

Demirbek, M.D. ve Oktav Bulut, M. (2021) “Kenevir Liflerinin Eldesi, Özellikleri ve Kompozit Uygulama Alanları”, *International Journal of Natural and Applied Sciences JONAS*, 4(2), s. JONAS, 4(2): 176-191.

Dormanns, J.W. *vd.* (2016) “Solvent infusion processing of all-cellulose composite laminates using an aqueous NaOH/urea solvent system”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 82, ss. 130-140. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.12.002.

Duchemin, B.J.C., Mathew, A.P. ve Oksman, K. (2009) “All-cellulose composites by partial dissolution in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(12), ss. 2031-2037. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.09.013.

Duchemin, B.J.C., Newman, R.H. ve Staiger, M.P. (2009) “Structure-property relationship of all-cellulose composites”, *Composites Science and Technology*, 69(7-8), ss. 1225-1230. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.02.027.

Evans, R. ve Wallis, A.F.A. (1989) “Cellulose molecular weights determined by viscometry”, *Journal of Applied Polymer Science*, 37(8), ss. 2331-2340. Erişim adresi: https://doi.org/10.1002/app.1989.070370822.

Fang, J.M., Sun, R.C. ve Tomkinson, J. (2000) “Isolation and characterization of hemicelluloses and cellulose from rye straw by alkaline peroxide extraction”, *Cellulose*, 7(1), ss. 87-107. Erişim adresi: https://doi.org/10.1023/A:1009245100275.

Fang, W. *vd.* (2021) “UV-Sensing Cellulose Fibers Manufactured by Direct Incorporation of Photochromic Minerals”, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 9(48), ss. 16338-16346. Erişim adresi: https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c05938.

Faruk, O. *vd.* (2012) “Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010”, *Progress in Polymer Science*, 37(11), ss. 1552-1596. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003.

George, M., Mussone, P.G. ve Bressler, D.C. (2014) “Surface and thermal characterization of natural fibres treated with enzymes”, *Industrial Crops and Products*, 53, ss. 365-373. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.12.037.

Gindl, W. ve Keckes, J. (2005) “All-cellulose nanocomposite”, *Polymer*, 46(23), ss. 10221-10225. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.08.040.

Gindl-Altmutter, W. *vd.* (2012) “All-cellulose composites prepared from flax and lyocell fibres compared to epoxy-matrix composites”, *Composites Science and Technology*, 72(11), ss. 1304-1309. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.05.011.

Graenacher, C. (1934) “Cellulose Solutıon”. Society of Chemical Industry in Basle, United States, United States Patent Office: United States Patent Office.

Heinze, T. ve Liebert, T. (2012) “Celluloses and Polyoses/Hemicelluloses”, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Elsevier, ss. 83-152. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00255-7.

Holding, A.J. (2016) *Ionic liquids and electrolytes for cellulose dissolution*. PhD thesis. University of Helsinki.

Horne, M.R.L. (2020) “Bast fibres: Hemp cultivation and production”, *Handbook of Natural Fibres: Second Edition*. Elsevier Inc., ss. 163-196. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818398-4.00007-4.

Huber, T. *vd.* (2012) “A critical review of all-cellulose composites”, *Journal of Materials Science*, ss. 1171-1186. Erişim adresi: https://doi.org/10.1007/s10853-011-5774-3.

Huber, T. (2012) *Processing of All Cellulose Composites via an Ionic Liquid Route*. PhD Thesis. Canterbury University.

Idler, C. *vd.* (2011) “Wet processing of hemp: An overview”, *Journal of Natural Fibers*, 8(2), ss. 59-80. Erişim adresi: https://doi.org/10.1080/15440478.2011.576089.

Iguchi, M., Yamanaka, S. ve Budhiono, A. (2000) “Bacterial cellulose—a masterpiece of nature’s arts”, *Journal of Materials Science*, 35(2), ss. 261-270. Erişim adresi: https://doi.org/10.1023/A:1004775229149.

John, M.J. ve Anandjiwala, R.D. (2008) “Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites”, *Polymer Composites*, ss. 187-207. Erişim adresi: https://doi.org/10.1002/pc.20461.

Kabir, M.M. *vd.* (2012) “Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview”, *Composites Part B: Engineering*, 43(7), ss. 2883-2892. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.053.

Kaya, S. ve Oner, E. (2020) “Kenevir Liflerinin Eldesi, Karakteristik Özellikleri ve Tekstil Endüstrisindeki Uygulamaları”, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11(1), ss. 108-123. Erişim adresi: https://doi.org/10.29048/makufebed.693406.

Kesari, K.K. *vd.* (2020) “Chemical characterization and ultrastructure study of pulp fibers”, *Materials Today Chemistry*, 17, s. 100324. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2020.100324.

Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P., *vd.* (2005) “Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material”, *Angewandte Chemie - International Edition*, ss. 3358-3393. Erişim adresi: https://doi.org/10.1002/anie.200460587.

Klemm, D., Heublein, B., Fink, H., *vd.* (2005) “Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material”, *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22), ss. 3358-3393. Erişim adresi: https://doi.org/10.1002/anie.200460587.

Kondo T. (1997) “The assignment of IR absorption bands due to free hydroxyl groups in cellulose”, *Cellulose*, 4(4), ss. 281-292. Erişim adresi: https://doi.org/10.1023/A:1018448109214.

Kumar, P. *vd.* (2009) “Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, ss. 3713-3729. Erişim adresi: https://doi.org/10.1021/ie801542g.

Lee, C.H. *vd.* (2020a) “A Comprehensive Review on Bast Fibre Retting Process for Optimal Performance in Fibre-Reinforced Polymer Composites”, *Advances in Materials Science and Engineering*. Hindawi Limited. Erişim adresi: https://doi.org/10.1155/2020/6074063.

Lee, C.H. *vd.* (2020b) “A Comprehensive Review on Bast Fibre Retting Process for Optimal Performance in Fibre-Reinforced Polymer Composites”, *Advances in Materials Science and Engineering*. Hindawi Limited. Erişim adresi: https://doi.org/10.1155/2020/6074063.

Lever, T. *vd.* (2014) “ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014)”, *Pure and Applied Chemistry*, 86(4), ss. 545-553. Erişim adresi: https://doi.org/10.1515/pac-2012-0609.

Li, Y. *vd.* (2018) “Towards a molecular understanding of cellulose dissolution in ionic liquids: Anion/cation effect, synergistic mechanism and physicochemical aspects”, *Chemical Science*. Royal Society of Chemistry, ss. 4027-4043. Erişim adresi: https://doi.org/10.1039/c7sc05392d.

Liu, M. *vd.* (2016) “Effect of pectin and hemicellulose removal from hemp fibres on the mechanical properties of unidirectional hemp/epoxy composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 90, ss. 724-735. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.08.037.

Liu, R. *vd.* (2017) “Synthesis and Properties of Non-Aromatic Ionic Liquids and their Role in Cellulose Dissolution”, *BioResources*, 12(3), ss. 5407-5416. Erişim adresi: https://doi.org/10.15376/biores.12.3.5407-5416.

Manian, A.P., Cordin, M. ve Pham, T. (2021) “Extraction of cellulose fibers from flax and hemp: a review”, *Cellulose*. Springer Science and Business Media B.V., ss. 8275-8294. Erişim adresi: https://doi.org/10.1007/s10570-021-04051-x.

Masuelli, M.A. (2014) “Mark-Houwink Parameters for Aqueous-Soluble Polymers and Biopolymers at Various Temperatures”, *Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry*, 2(2), ss. 37-43. Erişim adresi: https://doi.org/10.12691/jpbpc-2-2-2.

Medronho, B. ve Lindman, B. (2015) “Brief overview on cellulose dissolution/regeneration interactions and mechanisms”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 222, ss. 502-508. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.05.004.

Mohnen, D. (2008) “Pectin structure and biosynthesis”, *Current Opinion in Plant Biology*, ss. 266-277. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/j.pbi.2008.03.006.

Moon, R.J. *vd.* (2011) “Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites”, *Chemical Society Reviews*, 40(7), ss. 3941-3994. Erişim adresi: https://doi.org/10.1039/c0cs00108b.

Nelson, M.L. ve 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(3), ss. 1325-1341. Erişim adresi: https://doi.org/10.1002/app.1964.070080323.

Nishino, T. *vd.* (2003) “Kenaf reinforced biodegradable composite”, *Composites Science and Technology*, 63(9), ss. 1281-1286. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00099-X.

Nishino, T. ve Arimoto, N. (2007) “All-cellulose composite prepared by selective dissolving of fiber surface”, *Biomacromolecules*, 8(9), ss. 2712-2716. Erişim adresi: https://doi.org/10.1021/bm0703416.

Nishino, T., Matsuda, I. ve Hirao, K. (2004) “All-Cellulose Composite”, *Macromolecules*, 37(20), ss. 7683-7687. Erişim adresi: https://doi.org/10.1021/ma049300h.

Oh, S.Y. *vd.* (2005) “FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide”, *Carbohydrate Research*, 340(3), ss. 417-428. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/j.carres.2004.11.027.

Ouajai, S. ve Shanks, R.A. (2009) “Preparation, structure and mechanical properties of all-hemp cellulose biocomposites”, *Composites Science and Technology*, 69(13), ss. 2119-2126. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.05.005.

Owens, C.E., Du, J. ve Sánchez, P.B. (2022) “Understanding the Dynamics of Cellulose Dissolved in an Ionic Liquid Solvent under Shear and Extensional Flows”, *Biomacromolecules*, 23(5), ss. 1958-1969. Erişim adresi: https://doi.org/10.1021/acs.biomac.1c01623.

Pala, İ. (2015) *Tekstil Lifleri ile Takviyelendirilmiş Kompozit Malzemelerin Ürün Tasarımında Kullanılması*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi.

Park, S. *vd.* (2010) “Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance”, *Biotechnology for Biofuels*, 3(1), s. 10. Erişim adresi: https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10.

Pickering, K.L., Efendy, M.G.A. ve Le, T.M. (2016) “A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. Elsevier Ltd, ss. 98-112. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.038.

Piltonen, P. *vd.* (2016) “Green and efficient method for preparing all-cellulose composites with NaOH/urea solvent”, *Composites Science and Technology*, 135, ss. 153-158. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2016.09.022.

Przypis, M., Wawoczny, A. ve Gillner, D. (2023) “Biomass and Cellulose Dissolution—The Important Issue in Renewable Materials Treatment”, *Applied Sciences (Switzerland)*. MDPI. Erişim adresi: https://doi.org/10.3390/app13021055.

Ramesh, M. ve Bhoopathi, R. (2022) “Hemp fibers, their composites and applications”, *Plant Fibers, their Composites, and Applications*. Elsevier, ss. 233-252. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824528-6.00013-8.

Renouard, S. *vd.* (2014) “Characterization of ultrasonic impact on coir, flax and hemp fibers”, *Materials Letters*, 129, ss. 137-141. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.018.

Ribeiro, A. *vd.* (2015) “Microbial diversity observed during hemp retting”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 99(10), ss. 4471-4484. Erişim adresi: https://doi.org/10.1007/s00253-014-6356-5.

Różańska, W., Romanowska, B. ve Rojewski, S. (2023) “The Quantity and Quality of Flax and Hemp Fibers Obtained Using the Osmotic, Water-, and Dew-Retting Processes”, *Materials*, 16(23). Erişim adresi: https://doi.org/10.3390/ma16237436.

Santos, D. (2015) *Pretreatment of Hemp Fibers to Enhance Enzymatic Accessibility for Hemp Fibers Biological Engineering Examination Committee*. MSc thesis. Technical University of Lisbon, Department of Bioengineering (IST – Instituto Superior Técnico), Portugal.

Seçinti Klopf, H. (2025) “Removal of non-cellulosic materials from hemp fiber under ultrasonication conditions and cetyl trimethyl ammonium chloride (CTAC) catalyst”, *Journal of Innovative Engineering and Natural Science*, 5(1), ss. 187-195. Erişim adresi: https://doi.org/10.61112/jiens.1540102.

Senthil Muthu Kumar, T. *vd.* (2018) “All-cellulose composite films with cellulose matrix and Napier grass cellulose fibril fillers”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 112, ss. 1310-1315. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.167.

Sharma, S., Mandhan, R.P. ve Sharma, J. (2011) “Pseudozyma sp. SPJ: An economic and eco-friendly approach for degumming of flax fibers”, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 27(11), ss. 2697-2701. Erişim adresi: https://doi.org/10.1007/s11274-011-0743-1.

Siró, I. ve Plackett, D. (2010) “Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review”, *Cellulose*, 17(3), ss. 459-494. Erişim adresi: https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y.

Stevulova, N. *vd.* (2014) “Properties Characterization of Chemically Modified Hemp Hurds”, *Materials*, 7(12), ss. 8131-8150. Erişim adresi: https://doi.org/10.3390/ma7128131.

Sun, J.X. *vd.* (2004) “Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses”, *Carbohydrate Polymers*, 56(2), ss. 195-204. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.02.002.

Tezcan, E., ve Galioğlu Atıcı, O., (2017) “Isolation of cellulose and hemicellulose by using alkaline peroxide”, *Natural and Engineering Sciences*, 2(2), ss. 100-110. Erişim adresi: https://doi.org/10.28978/nesciences.330602.

Toro, S.A. *vd.* (2022) “Effect of Fiber-Matrix Interface on the Mechanical Response of a Woven Carbon Fiber/PEEK Composite Material”, *Materials*, 15(20). Erişim adresi: https://doi.org/10.3390/ma15207340.

Uusi-Tarkka, E.K., Skrifvars, M. ve Haapala, A. (2021) “Fabricating sustainable all-cellulose composites”, *Applied Sciences (Switzerland)*. MDPI. Erişim adresi: https://doi.org/10.3390/app112110069.

Vorob′eva, I.A.. ve Shelepova, L.I.. (2003) *Язык и культура Алтая : материалы и исследования 2003 : сборник статей, посвященный памяти профессора И.А. Воробьевой*. Изд-во Алтайского университета.

Vouters, M. *vd.* (2004) “Ultrasounds: An industrial solution to optimise costs, environmental requests and quality for textile finishing”, *Ultrasonics Sonochemistry*. Elsevier, ss. 33-38. Erişim adresi: https://doi.org/10.1016/S1350-4177(03)00113-5.

Wang, S. ve Salmon, S. (2025) “Enzymatic degumming of hemp: a literature review”, *Cellulose*. Springer Science and Business Media B.V., ss. 7501-7533. Erişim adresi: https://doi.org/10.1007/s10570-025-06697-3.

Wei, Q.Y. *vd.* (2020) “Structure and Properties of All-Cellulose Composites Prepared by Controlling the Dissolution Temperature of a NaOH/Urea Solvent”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(22), ss. 10428-10435. Erişim adresi: https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b07075.

Yousefi, H., Faezipour, M., *vd.* (2011) “All-cellulose composite and nanocomposite made from partially dissolved micro- and nanofibers of canola straw”, *Polymer Journal*, 43, ss. 559-564. Erişim adresi: https://doi.org/10.1038/pj.2011.31.

Yousefi, H., Nishino, T., *vd.* (2011) “Direct fabrication of all -cellulose nanocomposite from cellulose microfibers using ionic liquid-based nanowelding”, *Biomacromolecules*, 12(11), ss. 4080-4085. Erişim adresi: https://doi.org/10.1021/bm201147a.

Zhao, Q. *vd.* (2009) “Novel all-cellulose ecocomposites prepared in ionic liquids”, *Cellulose*, 16(2), ss. 217-226. Erişim adresi: https://doi.org/10.1007/s10570-008-9251-3.

Zhou, L. (2010) *All Cellulose Composıtes Prepared In An Ionıc Lıquıd*. Master of Science (M.S.). University of Minnesota.

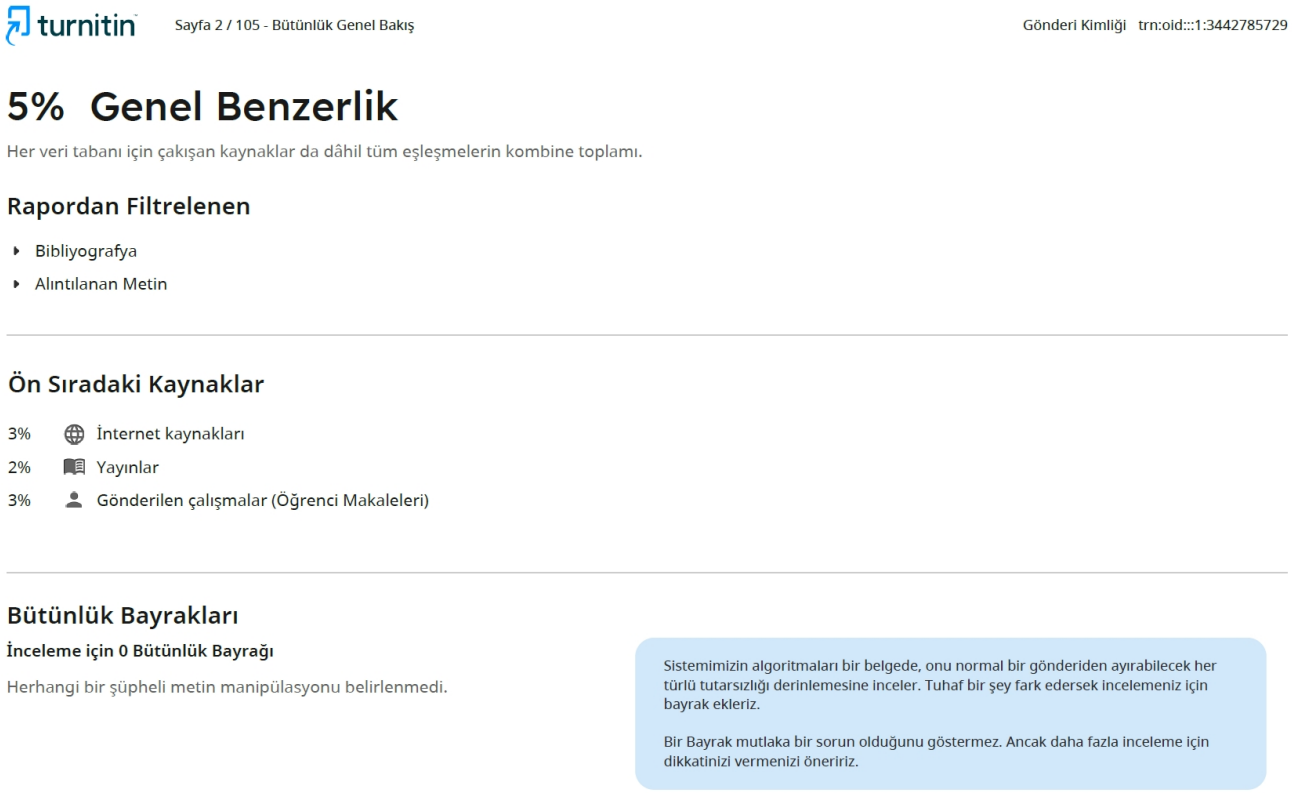
Zhu, P. *vd.* (2025) “Cold Alkali Treatment Enabled Stretchable yet Mechanically Strong All-Cellulose Composite”, *Nano Letters*, 25(11), ss. 4450-4458. Erişim adresi: https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5c00064.

Zhu, S. *vd.* (2006) “Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review”, *Green Chemistry*, 8(4), s. 325. Erişim adresi: https://doi.org/10.1039/b601395c.

Zimniewska, M. *vd.* (2018) “Antioxidant potential of hemp and flax fibers depending on their chemical composition”, *Molecules*, 23(8). Erişim adresi: https://doi.org/10.3390/molecules23081993.

Zimniewska, M. (2022) “Hemp Fibre Properties and Processing Target Textile: A Review”, *Materials*. MDPI. Erişim adresi: https://doi.org/10.3390/ma15051901.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI



turnitin Sayfa 2 / 105 - Bütünlük Genel Bakış Gönderi Kimliği trn:oid:::1:3442785729

5% Genel Benzerlik

Her veri tabanı için çakışan kaynaklar da dâhil tüm eşleşmelerin kombine toplamı.

Rapordan Filtrelenen

- Bibliyografya
- Alıntılanan Metin

Ön Sıradaki Kaynaklar

3% İnternet kaynakları
2% Yayınlar
3% Gönderilen çalışmalar (Öğrenci Makaleleri)

Bütünlük Bayrakları

İnceleme için 0 Bütünlük Bayrağı

Herhangi bir şüpheli metin manipülasyonu belirlenmedi.

Sistemimizin algoritmaları bir belgede, onu normal bir gönderiden ayırabilecek her türlü tutarsızlığı derinlemesine inceler. Tuhaf bir şey fark edersek incelemeniz için bayrak ekleriz.

Bir Bayrak mutlaka bir sorun olduğunu göstermez. Ancak daha fazla inceleme için dikkatinizi vermenizi öneririz.

ETİK KURUL İZİN YAZISI

Uyarı: Canlı denekler üzerinde yapılan tüm araştırmalar için Etik Kurul Belgesi alınması zorunludur.

☐ **Etik Kurul izni gerekmektedir.**

☒ **Etik Kurul izni gerekmemektedir.**

Sinem LALOĞLU
(İmza)