

**T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI DOĞAL LİF KAYNAKLARINDAN
MİKROKRİSTALİNSELÜLOZ (MCC) ELDESİ VE
BUNLARDAN KOMPOZİT FİLM ÜRETİM İMKANLARININ
ARAŞTIRILMASI**

Ekrem DURMAZ

**Danışman
Jüri Üyesi
Jüri Üyesi**

**Prof. Dr. Saim ATEŞ
Prof. Dr. Mehmet AKGÜL
Yrd. Doç. Dr. Mahmut GÜR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
KASTAMONU – 2016**

TEZ ONAYI

Ekrem DURMAZ tarafından hazırlanan "**Farklı Doğal Lif Kaynaklarından Mikrokristalinselüloz (MCC) Eldesi ve Bunlardan Kompozit Film Üretim İmkanlarının Araştırılması**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde savunulmuş ve **oy birliği** ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman

Prof. Dr. Saim ATEŞ
Kastamonu Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Mehmet AKGÜL
Necmettin Erbakan Üniversitesi



Jüri Üyesi

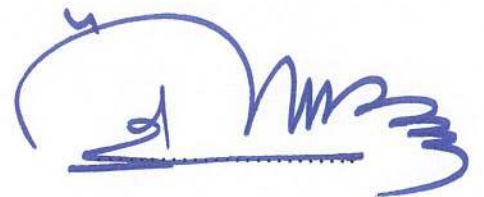
Yrd. Doç. Dr. Mahmut GÜR
Kastamonu Üniversitesi



08/01/2016

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Ömer KÜÇÜK



TAAHHÜTNAME

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildirir ve taahhüt ederim.



Ekrem DURMAZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FARKLI DOĞAL LİF KAYNAKLARINDAN MİKROKRİSTALİNSELÜLOZ (MCC) ELDESİ VE BUNLARDAN KOMPOZİT FİLM ÜRETİM İMKANLARININ ARAŞTIRILMASI

Ekrem DURMAZ

Kastamonu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Saim ATEŞ

Geleneksel petrol esaslı kompozit malzemeler, petrol ve benzeri gibi fosil kaynakların kısıtlı olması, sürekli dalgalanan bir fiyat skalasında bulunması ve çevresel dezavantajlarından ötürü yerlerini artık bio-esaslı kompozit malzemelere bırakmaktadırlar. Bununla birlikte sadece Türkiye’de her yıl yaklaşık 35-40 milyon ton bitkisel atık ortaya çıkmaktadır. Ancak bunların büyük çoğunluğundan yeteri kadar yararlanılamamaktadır. Halbuki bu tür atıklardan üretilecek olan biyo-esaslı kompozit malzemeler hem orman varlığını korumada, hem de bitkisel atıklardan faydalanmada büyük bir önem arz etmektedir. Bu çalışmada buğday sapı, pirinç sapı ve kendir kullanılarak elde edilen mikrokristalinselüloz (MCC) ile kompozit film üretim olanakları araştırılmıştır.

Buğday sapı, pirinç sapı ve kendir hammaddelerinden 2 farklı kimyasal metot (1. metot olarak %17,5 NaOH, 8, 16 ve 24 saat olmak üzere 3 farklı sürede 1 M HCl, %2 NaOH muameleleri ve 2. metot olarak % 90 CH₂O₂, CH₂O₃ (CH₂O₂/H₂O₂ : 2/1), %17,5 NaOH, %16 H₂SO₄ muameleleri) ve 2 farklı mekanik metot (1. metot olarak sıvı azot ve yüksek basınç, ultrasonikasyon işlemi, 2. metot olarak sadece ultrasonikasyon işlemi) kullanılarak mikrokristalinselüloz (MCC) elde edilmiş ve SEM, TGA, FTIR ve XRD analizleriyle bunların morfolojik ve karakteristik özellikleri tespit edilmiştir. Daha sonra bu MCC’ler süspansiyon halinde homojenleştirilerek kompozit filmler üretilmiş ve bu filmlerin çekme, renk değişim ve ısı deneyleri yapılarak fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Yapılan analizler ve varılan bulgular neticesinde elde edilen MCC’lerin çaplarının kullanılan doğal lif kaynaklarına ve üretim metotlarına bağlı olarak 400 nm – 7 µm arasında değiştiği gözlenmiştir. MCC’lerin yapısında bulunan ve selülozun yapıtaşlarını oluşturan C-H, O-H, H-C-H vb. titreşim pikleri tespit edilmiştir. Alkali ve asit muameleleri ile selülozun amorf bölgeleri uzaklaştırılarak MCC’ler saflaştırılmış ve en yüksek kristallik indeks değerine % 77,14 ile 24 saat HCl ile muamele edilmiş olan kendir örneğinde rastlanmıştır. Hemiselüloz, lignin ve pektin maddelerinin uzaklaştırılması sonucunda MCC’lerin yanma sıcaklıkları yaklaşık 380°C civarında tespit edilmiştir. Yapılan mekanik testler sonucunda üretilen kompozit filmlerden 2. metot ile muamele edilmiş olan buğday sapı örneklerinden üretilmiş filmlerin en yüksek çekme kuvveti değerlerine ve 2. metot ile muamele edilmiş olan pirinç sapı örneklerinden üretilmiş filmlerin ise boyuna yönde en yüksek uzama miktarına sahip olduğu belirlenmiştir. Saflaştırılmış MCC’lerin ilavesi kompozit filmlerin yanma sıcaklıklarında herhangi bir etkiye sebep olmamış, bütün örneklerde yaklaşık aynı değerde bulunmuştur.

Bu çalışma neticesinde farklı doğal lif kaynaklarından elde edilen MCC’lerin bio-esaslı kompozit filmlerin üretimine uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca yapılacak çalışmalar ile bu malzemeler geleneksel petrol esaslı kompozit malzemelerle karşılaştırılarak onların yerini alması ve günlük kullanıma uygulanabilirliği de tartışılacaktır.

Anahtar Kelimeler: Biyo-esaslı kompozit malzemeler, bitkisel atık, mikrokristalinselüloz

2016, 131 sayfa

Bilim Kodu: 1204

ABSTRACT

MSc. Thesis

THE OBTAINING MICROCRYSTALLINECELLULOSE (MCC) FROM DIFFERENT NATURAL FIBER SOURCES AND RESEARCHING OF COMPOSITE FILM PRODUCTION OPPORTUNITIES FROM THESE

Ekrem DURMAZ

Kastamonu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Forest Industrial Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Saim ATEŞ

The traditional petroleum-based composite materials started to give way to bio-based composite materials from now on because of limited resources, not stable costs and environmental impressions. In addition to these, in Turkey, approximately 35-40 million ton plantal wastes emerge every years. However it isn't used to most of them properly. Whereas, bio-based composite materials which will be produced from this type of wastes are very important not only to protect forest areas but also to utilise effectively from agricultural residues. In this study, composite film production possibilities from microcrystallinecellulose (MCC) which was obtained by using wheat straw, rice stalk and hemp was researched.

Microcrystallinecellulose (MCC) was acquired from wheat straw, rice stalk and hemp raw materials by using two different chemical methods (as 1. method 17,5% NaOH, in 3 different time 1 M HCl including 8, 16 and 24 hours, 2% NaOH treatments and as 2. method 90% CH_2O_2 , CH_2O_3 ($\text{CH}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$: 2/1), 17,5% NaOH, 16% H_2SO_4 treatments) and 2 different mechanic method (as 1. method liquid nitrogen and high pressure, ultrasonication process, as 2. method in more time only ultrasonication process) and their morphologic and characteristic features were determined with SEM, TGA, FTIR and XRD analyses. After that the composite films were produced from these MCC which was homogenised as solution and their physical properties were determined by doing the tensile, colour variance and thermal experiments of these films. In consequence of carried out analyses and reached results it was observed that the diameters of obtained MCC changed between 400 nm – 7 μm depending on used natural fiber resources and production methods. The vibration peaks C-H, O-H, H-C-H etc. which were situated in structure of MCCs and which comprise building blocks of cellulose were determined. MCCs were distilled by removing amorphous zones of cellulose with alkaline and acid treatments and it was encountered to maximum crystallinity index as 77,14% in hemp sample, treated with 24 hours HCl. It was confirmed the burning temperatures of MCCs were nearly 380° as a result of removal of hemicellulose, lignin and pectin materials. As a results of done mechanical tests, it was determined that in obtained composite films, produced films from wheat straw samples which treated with 2. method have the highest tensile strength values and as for produced films from rice stalk samples which treated with 2. method have the highest elongation values in longitudinal direction. The addition of purified MCCs didn't cause any influence to the burning temperatures of composite films and it was found nearly same values in all of the samples.

Consequently, it has been seen that MCC which was obtained from different natural fiber resources is suitable to production of bio-based composite films. Furthermore, with previous studies it will be discussed that they substitute to traditional petroleum-based composite materials and also practicability to daily use of them.

Key Words: Bio-based composite materials, herbal waste, microcrystallinecellulose

2016, 131 pages

Science Code: 1204

TEŞEKKÜR

“Farklı Doğal Lif Kaynaklarından Mikrokristalinselüloz (MCC) Eldesi ve Bunlardan Kompozit Film Üretim İmkanlarının Araştırılması” isimli tez çalışmamda danışmanlığımı üstlenip literatür araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek akademik alanda olduğu kadar beşeri ilişkilerde de engin fikirleriyle yetişme ve gelişmeye katkıda bulunan sayın hocam Prof. Dr. Saim ATEŞ’ e teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimin en önemli kısmını oluşturan analiz çalışmalarımı gerçekleştirmek amacıyla bana “*farklı bir dünyanın kapılarını*” açarak üniversite, laboratuvar ve tesislerinde araştırma-geliştirme imkanı sağlayan, çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübeleri ile bana ışık tutan ve sosyal ilişkilerde de her daim yanımda hissettiğim University of New Brunswick, Canada Öğretim Üyesi ve Limerick Pulp and Paper Centre, UNB Direktörü sayın Prof. Dr. Yonghao NI’ ye şükranlarımı sunarım.

Kanada’da bulunduğum süre zarfında çalışmalarımın her adımını yakinen takip eden ve analizlerimin yorumlanmasında yapıcı katkılarından ve değerli fikirlerinden faydalandığım sayın Dr. Laboni AHSAN’ a teşekkürü bir borç bilir, bundan sonraki akademik hayatında kendisine başarılar dilerim.

Çalışmalarımın yürütülmesinde ve gerekli olan analizlerimin gerçekleştirilmesinde her türlü ekipmanı tedarik ederek bana sonsuz yardımları dokunan University of New Brunswick’deki değerli araştırmacılar Steven COGSWELL, Ye HUA, Dr. Ven REDDY, Alemayehu Hailu BEDANE ve diğer tüm uzmanlara teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın bazı deney ve analizlerinde bana laboratuvarlarının kapılarını açan İstanbul Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi sayın Prof. Dr. Celil ATİK ve Düzce Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi sayın Yrd. Doç. Dr. Ayhan TOZLUOĞLU hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Yapılan analizlerin bir kısmı için başvuru Kastamonu Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi ve Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi uzman ve çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

“KÜBAP-01/2015-9” Nolu Bilimsel Araştırma Projesiyle tezime maddi anlamda destekte bulunan Kastamonu Üniversitesi Rektörlüğüne teşekkür ederim.

Son olarak benim bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi, maddi ve manevi hiçbir desteği esirgmeden en sıkıntılı anlarımda yanımda olan, varlıklarıyla bana hayatın “*öteki yüzünü*” de hatırlatan aileme minnet duygularımı ifade ederim.

Ekrem DURMAZ
Kastamonu, Ocak, 2016

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
GRAFİKLER DİZİNİ	xi
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	4
1.1.1. Doğal Lifler ve Lif Kaynakları	4
1.1.1.1. <i>Odun</i>	5
1.1.1.2. <i>Yıllık Bitkiler ve Atıkları</i>	6
1.1.1.3. <i>Hayvansal Kaynaklı Lifler</i>	7
1.1.1.4. <i>Bakteriyel Kaynaklı Lifler</i>	7
1.1.2. Selüloz ve Yapısı	8
1.1.3. Mikrokristalinselüloz (MCC) ve Nanokristalinselüloz (NCC) Üretim Aşamaları	12
1.1.3.1. <i>Mekanik Muameleler</i>	13
1.1.3.1.1. <i>İnceltme ve Yüksek Basınçla Homojenleştirme</i>	13
1.1.3.1.2. <i>Soğuk ve Yüksek Basınç İle Muamele (Cryocrushing)</i>	14
1.1.3.1.3. <i>Öğütme</i>	14
1.1.3.1.4. <i>Ultrasonikasyon</i>	15
1.1.3.2. <i>Kimyasal Muameleler</i>	16
1.1.3.2.1. <i>Alkali İle Muamele</i>	16
1.1.3.2.2. <i>Asit Hidroliz Muamelesi</i>	16
1.1.3.2.3. <i>Oksidasyon Muamelesi</i>	17
1.1.3.2.4. <i>Enzimatik Muamele</i>	18
1.1.3.2.5. <i>Organik Çözücüler İle Muamele</i>	19
1.1.3.2.6. <i>İyonik Sıvı Muamelesi</i>	19
1.1.3.3. <i>Diğer Üretim Metotları</i>	20
1.1.3.3.1. <i>Buhar Patlaması</i>	20
1.1.4. MCC ve NCC'lere Uygulanabilir Modifikasyon İşlemleri	21
1.1.5. MCC ve NCC'lerin Karakterizasyonu.....	21
1.1.5.1. <i>Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Scanning Electron Microscope)</i>	21

1.1.5.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM, Transmission Electron Microscope)	22
1.1.5.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM, Atomic Force Microscope) ...	23
1.1.5.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy).....	24
1.1.5.5. X Işınlari Kırınımı (XRD, X-ray Diffraction)	25
1.1.5.6. Termogravimetrik Analiz (TGA, Thermogravimetric Analysis) ...	26
1.1.6. Kompozit Malzemeler	27
1.1.6.1. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması	29
1.1.6.1.1. Lif Takviyeli Kompozitler	29
1.1.6.1.2. Tabakalı Kompozitler	30
1.1.6.1.3. Partikül Takviyeli Kompozitler.....	30
1.1.6.1.4. Levhasal Kompozitler	30
1.1.6.1.5. Karma (Hibrid) Kompozitler	30
1.1.6.1.6. Biyo-Esaslı Kompozitler	31
1.1.6.1.6.1. Biyo-Esaslı MCC/NCC Kompozit Malzemeler	33
1.1.6.1.6.1.1. Selüloz Esaslı MCC/NCC Kompozit Malzemeler	34
1.1.6.1.6.1.2. Nişasta Esaslı MCC/NCC Kompozit Malzemeler	36
1.1.6.1.6.1.3. Kitin/Kitosan Esaslı MCC/NCC Kompozit Malzemeler	37
1.1.6.1.6.1.4. Yağ Esaslı MCC/NCC Kompozit Malzemeler	37
1.1.6.1.6.1.5. Protein Esaslı MCC/NCC Kompozit Malzemeler	38
2. LİTERATÜR ÖZETİ	39
3. MATERYAL VE METOT	57
3.1. Materyal.....	57
3.2. Metot	57
3.2.1. Hammaddelerin Hazırlanması	57
3.2.2. Kimyasal Uygulamalar	58
3.2.2.1. Hammaddelerin Ekstraksiyonu.....	58
3.2.2.2. Selülozik MCC'lerin Ayrıştırılması	59
3.2.3. Mekanik Uygulamalar	62
3.2.4. MCC'lerin Karakterizasyon.....	63
3.2.4.1. XRD (X Işınlari Kırınımı)	63
3.2.4.2. FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi).....	63
3.2.4.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)	63
3.2.4.4. TGA (Termogravimetrik Analiz)	64
3.2.5. MCC Kompozit Filmlerin Üretimi	64
3.2.6. MCC Kompozit Filmlere Uygulanan Testler	66
3.2.6.1. Renk Değişim Testi	66
3.2.6.2. Çekme Direnci Tayini	67
3.2.6.3. TGA (Termogravimetrik Analiz) Deneyleri	68
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	70
4.1. MCC'lere Ait Bulgular.....	70
4.1.1. Isıl Özelliklere Ait Bulgular	70

4.1.2. Kristallik İndekslerine Ait Bulgular	74
4.1.3. Spektroskopik Analizlere Ait Bulgular	77
4.1.4. Yüzey Morfolojisine Ait Bulgular.....	84
4.2. MCC Kompozit Filmlerin Analizlerine Ait Bulgular	92
4.2.1. Renk Değişim Deneyine Ait Bulgular.....	92
4.2.2. Çekme Deneyine Ait Bulgular.....	93
4.2.3. TGA (<i>Termogravimetrik Analiz</i>) Ölçümlerine Ait Bulgular	99
5. SONUÇLAR	101
6. ÖNERİLER.....	104
KAYNAKLAR	107
ÖZGEÇMİŞ	131



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AFM	Atomic Force Microscope
AMIMCI	1-alil-3-metilimidazol klorit
APMDS	γ -aminopropilmetildimetoksisilan
BMIMCI	1-bütıl-3-metilimidazol klorit
C	Kristalite indeksi
C ₁₈ H ₃₇ NCO	n-okdadesil izosiyanat
CA	Selüloz Asetat
CAB	Selüloz Asetat Bütirat
CAP	Selüloz Asetat Propiyonat
CIE	Comission Internationale de l'Eclairage
CMC	Karboksi Metil Selüloz
CS-TPP	Kitosan-Tripolifosfat
CTP	Cam Elyaf Takviyeli Polyester
DP	Polimerleşme derecesi
FTIR	Fourier Transform İnfrared Spectroscopy
GPTMS	γ -glisitoksi propiltrimetoksisilan
HPC	Hidroksipropil Selüloz
HPMC	Hidroksipropil Metilselüloz
IR	Kızılötesi spektrumu
I _{max}	Kırınım piklerinin en yüksek olduğu değır
I _{min}	Kırınım piklerinin en düşük olduğu değır
kHz	Kilohertz
kN	kilonewton
MC	Metil Selüloz
MCC	Microcrystallinecellulose
NCC	Nanocrystallinecellulose
NMR	Nükleer magnetik rezonans
nm	nanometre
PE	Polietilen
PEG	Polietilen Glikol
PEO	Polioksietilen
PP	Polipropilen
psi	Pounds per square inch
PVC	Polivinilklorit
PVA	Polivinil Alkol
PVAc	Polivinil Asetat
SEM	Scanning Electron Microscope
TEM	Transmission Electron Microscope
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil
TETA	Trietilenetramin
T _g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
TGA	Thermogravimetric Analysis
XRD	X-ray Diffraction
WG/MMT	Buğday Glütini/Montmorillonit
µm	mikrometre

GRAFİKLER DİZİNİ

	Sayfa
Grafik 4.1. I. Metot İle Muamele Edilmiş Olan Numunelerin Isıl Özellik (TGA) Grafikleri	71
Grafik 4.2. II. Metot İle Muamele Edilmiş Olan Numunelerin Isıl Özellik (TGA) Grafikleri	73
Grafik 4.3. I. Metot İle Muamele Edilmiş Olan Numunelerin Kristalite (XRD) Grafikleri	75
Grafik 4.4. II. Metot İle Muamele Edilmiş Olan Numunelerin Kristalite (XRD) Grafikleri	77
Grafik 4.5. Muamele Edilmemiş Buğday Sapı Numunesinin Spektroskopik Analiz (FTIR) Grafiği	79
Grafik 4.6. 8 Saat HCl İle Muamele Edilmiş Buğday Sapı Numunesinin Spektroskopik Analiz (FTIR) Grafiği	79
Grafik 4.7. 16 Saat HCl İle Muamele Edilmiş Buğday Sapı Numunesinin Spektroskopik Analiz (FTIR) Grafiği	80
Grafik 4.8. 24 Saat HCl İle Muamele Edilmiş Buğday Sapı Numunesinin Spektroskopik Analiz (FTIR) Grafiği	80
Grafik 4.9. II. Metot İle Muamele Edilmiş Buğday Sapı Numunesinin Spektroskopik Analiz (FTIR) Grafiği	80
Grafik 4.10. Muamele Edilmemiş Pirinç Sapı Numunesinin Spektroskopik Analiz (FTIR) Grafiği	81
Grafik 4.11. 8 Saat HCl İle Muamele Edilmiş Pirinç Sapı Numunesinin Spektroskopik Analiz (FTIR) Grafiği	81
Grafik 4.12. 16 Saat HCl İle Muamele Edilmiş Pirinç Sapı Numunesinin Spektroskopik Analiz (FTIR) Grafiği	81
Grafik 4.13. 24 Saat HCl İle Muamele Edilmiş Pirinç Sapı Numunesinin Spektroskopik Analiz (FTIR) Grafiği	82
Grafik 4.14. II. Metot İle Muamele Edilmiş Pirinç Sapı Numunesinin Spektroskopik Analiz (FTIR) Grafiği	82
Grafik 4.15. Muamele Edilmemiş Kendir Numunesinin Spektroskopik Analiz (FTIR) Grafiği	82
Grafik 4.16. 8 Saat HCl İle Muamele Edilmiş Kendir Numunesinin Spektroskopik Analiz (FTIR) Grafiği	83
Grafik 4.17. 16 Saat HCl İle Muamele Edilmiş Kendir Numunesinin Spektroskopik Analiz (FTIR) Grafiği	83
Grafik 4.18. 24 Saat HCl İle Muamele Edilmiş Kendir Numunesinin Spektroskopik Analiz (FTIR) Grafiği	83
Grafik 4.19. II. Metot İle Muamele Edilmiş Kendir Numunesinin Spektroskopik Analiz (FTIR) Grafiği	84
Grafik 4.20. MCC Kompozit Filmlerin Isıl Özellik (TGA) Grafikleri	100

FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

	Sayfa
Fotoğraf 1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Scanning Electron Microscope)	22
Fotoğraf 1.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM, Transmission Electron Microscope)	23
Fotoğraf 1.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM, Atomic Force Microscope) ..	24
Fotoğraf 1.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy)	25
Fotoğraf 1.5. X Işınları Kırınımı (XRD, X-ray Diffraction)	26
Fotoğraf 1.6. Termogravimetrik Analiz (TGA, Thermogravimetric Analysis) ..	27
Fotoğraf 3.1. Hammaddelerin Öğütülmesi	58
Fotoğraf 3.2. Ekstraksiyon İşlemi	59
Fotoğraf 3.3. Numunelere Yapılan Alkali Muamele	60
Fotoğraf 3.4. Numunelere Uygulanan Asit ve İkinci Alkali Muamele	61
Fotoğraf 3.5. Sıvı Azot İle Dondurulan Numunelere Uygulanan Basınç Muamelesi	62
Fotoğraf 3.6. Ultrasonikasyon İşlemi	62
Fotoğraf 3.7. Yüksek Basıncılı Homojenleştirici Sistemi	65
Fotoğraf 3.8. MCC Kompozit Filmlerin Üretiminde Kullanılan Teflon Kalıp ..	65
Fotoğraf 3.9. MCC Kompozit Filmler	66
Fotoğraf 3.10. Renk Değişimini Belirleme Cihazı	67
Fotoğraf 3.11. Çekme Deneyi İçin MCC Kompozit Film Numunelerinin Hazırlanması	68
Fotoğraf 3.12. MCC Kompozit Filmlere Yapılan Çekme Deneyi	68
Fotoğraf 4.1. Kimyasal-Mekanik Muamele Edilmiş Buğday Sapı Lifleri	85
Fotoğraf 4.2. Kimyasal-Mekanik Muamele Edilmiş Pirinç Sapı Lifleri	86
Fotoğraf 4.3. Kimyasal-Mekanik Muamele Edilmiş Kendir Lifleri	87
Fotoğraf 4.4. Homojenleştirme İşleminde Sonra Buğday Sapı Lifleri	89
Fotoğraf 4.5. Homojenleştirme İşleminde Sonra Pirinç Sapı Lifleri	90
Fotoğraf 4.6. Homojenleştirme İşleminde Sonra Kendir Lifleri	91

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Biyokütle Değişim ve Dönüşüm Sistemleri.....	2
Şekil 1.2. β -D-Glukozdan Sellobiyoz Oluşumu.....	9
Şekil 1.3. Selülozun Moleküler Yapısı	11
Şekil 1.4. Selülozun Sandalye ve Küvet Formu.....	11
Şekil 1.5. Selüloz Zincirleri, Mikrofibriller, Makrofibriller ve Selüloz Lifleri ..	12
Şekil 1.6. Selülozik Liflerin TEMPO İle Oksidasyon Şeması.....	17



TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 1.1. Dünya ve Türkiye Doğal Lif Kaynaklarının Potansiyeli.....	5
Tablo 1.2. Bazı Ürünlerdeki Selülozun Polimerizasyon Derecesi	9
Tablo 3.1. Buğday Sapı, Pirinç Sapı ve Kendir Örneklerine Uygulanmış Olan Kimyasal-Mekanik İşlemler ve Üretilen MCC Kompozit Filmlere Yapılan Deneyler	69
Tablo 4.1. Kimyasal-Mekanik Muamele Edilmiş Numunelerin Ortalama Çapları (µm).....	88
Tablo 4.2. Numunelerin Homojenleştirme İşleminde Sonraki Ortalama Çapları	91
Tablo 4.3. MCC Kompozit Filmlerin CIE Renk Sistemine Göre Ortalama L, a ve b Değerleri	92
Tablo 4.4. MCC Kompozit Filmlerin Mekanik Özellikleri	94
Tablo 4.5. Bazı Doğal Lif Kaynakları ve Malzemelerin Fiziksel ve Mekanik Özellikleri.....	95
Tablo 4.6. Bazı Biyo-Esaslı ve Petrol-Esaslı Polimerlerin Mekanik Özellikleri	96
Tablo 4.7. Polilaktit (PLA), Poliglikolik (PGA), Polikaprolakton (PCL) ve Polihidroksibütirat (PHB) Biyopolimerlerinin Gerilme Değerleri	96
Tablo 4.8. Kompozit Filmlerin Kopma Anındaki Maksimum Kuvvetleri İçin Tek Değişkenli Varyans Analizi Sonuçları.....	97
Tablo 4.9. Kompozit Filmlerin Kopma Anındaki Maksimum Kuvvetleri İçin Muamele Süresi Bakımından Duncan Analizi Sonuçları.....	98
Tablo 4.10. Kompozit Filmlerin Kopma Anındaki Maksimum Kuvvetleri İçin Numune Türü Bakımından Duncan Analizi Sonuçları	98
Tablo 4.11. Kompozit Filmlerin Boyuna Yönde Maksimum Uzama Yüzdeleri İçin Tek Değişkenli Varyans Analizi Sonuçları Tablosu.....	98
Tablo 4.12. Kompozit Filmlerin Boyuna Yönde Maksimum Uzama Yüzdeleri İçin Muamele Süresi Bakımından Duncan Analizi Sonuçları Tablosu	98
Tablo 4.13. Kompozit Filmlerin Boyuna Yönde Maksimum Uzama Yüzdeleri İçin Numune Türü Bakımından Duncan Analizi Sonuçları Tablosu .	99

1. GİRİŞ

İnsanların tarih sahnesindeki yerini almasından beri en çok tercih edilen malzemelerin başında odun esaslı ürünler bulunmaktadır. Doğallığı ve yenilenebilirliği gibi pek çok özelliğinden ötürü ahşap malzemeye olan talep, teknolojinin de ilerlemesiyle birlikte sürekli bir artış sergilemektedir. Ancak günümüzde yaşanan hızlı nüfus artışı ve buna endeksli olarak artan ihtiyaçlar çerçevesinde doğal kaynaklara olan talep de hızla artmaktadır.

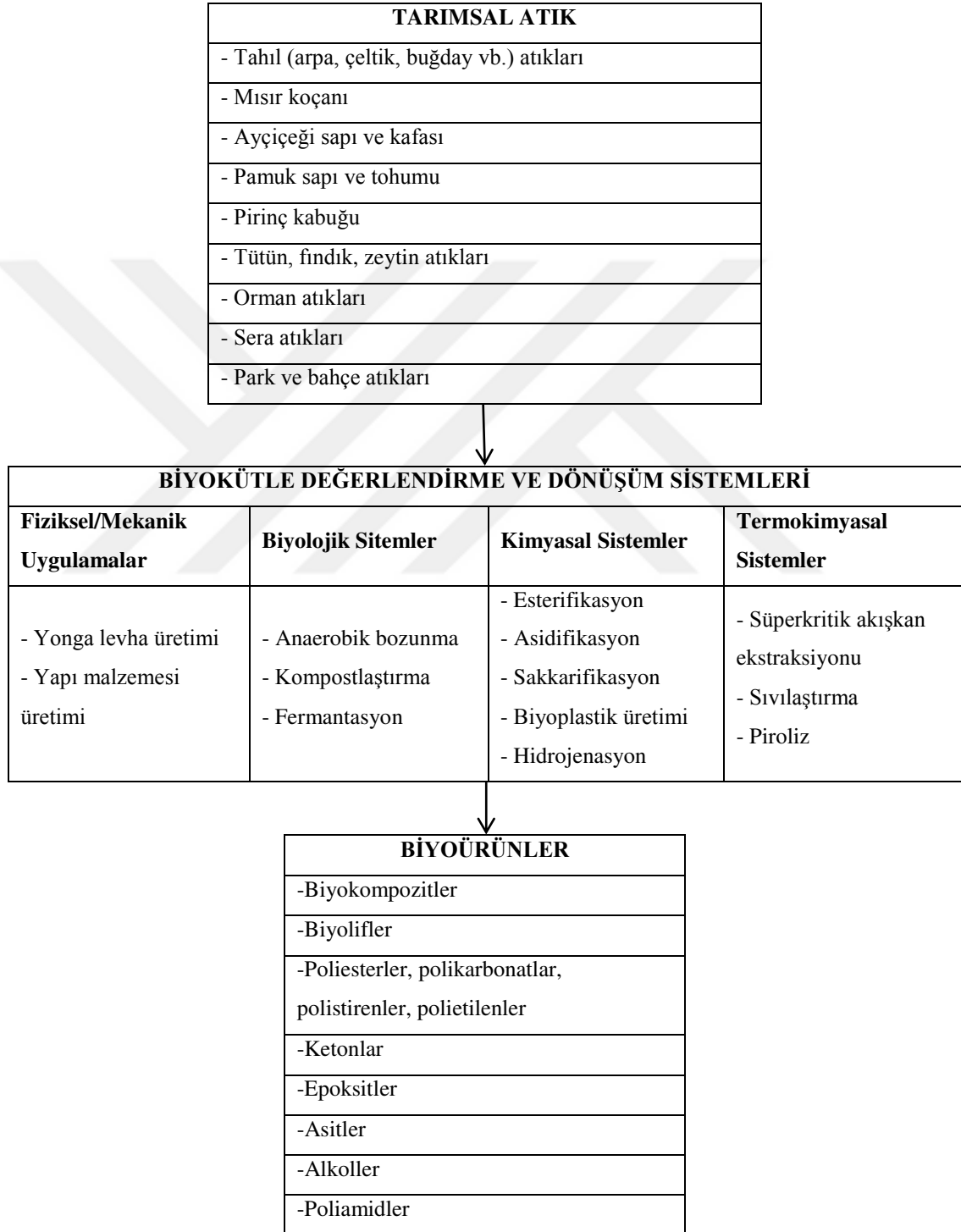
Yeryüzündeki toplam orman alanları nüfus artışıyla ters orantılı olarak devamlı bir azalma içerisinde. M.Ö. 2000’li yıllarda yaklaşık 8 milyar hektar olan dünya ormanları, 1980-1990 yılları arasında 130 milyon hektar ve 1945 yılından da günümüze kadar 600 milyon hektar azalarak 3,8 milyar hektara kadar gerilemiştir. 1990’lardan itibaren her yıl dünyada 17,5 milyon hektar orman yok olmaktadır (URL-1).

Doğal kaynakların hızlı bir şekilde yok edilmesiyle ortaya çıkan çevresel sorunların küresel boyutlara ulaşması, biyobazlı malzeme (biyoürün) üretiminin önemini artırmıştır. Günümüzde teknoloji, biyokimya ve mühendislik alanlarında gerçekleşen yeniliklerle, tarımsal atık ve diğer yenilenebilir kaynaklardan çevreye duyarlı yeni ürünler elde edilebilmektedir.

Türkiye’de her yıl yaklaşık 35-40 milyon ton bitkisel atık ortaya çıkmaktadır (Mengeloğlu ve Alma, 2002). Bunların büyük bir kısmından yararlanılmadığından dolayı toplanması ve imhası gibi ek maliyetler ortaya çıkmakta ve ekonomik olarak değerlendirilememektedir. Tarımsal atıklar, orman atıkları vb. gibi bitkisel atıkların lignoselülozik malzeme olmalarından ötürü çalışma zorlukları bulunmakla birlikte, bu yapıları oluşturan lignin ve selüloz maddeleri sahip oldukları aromatik bileşikler ve fonksiyonel gruplar sayesinde çeşitli ürünlerin üretimine imkan sağlamaktadır (Alkaya, Akarsoy, Başak, Ölmez ve Durtaş, 2010).

Biyokütle, canlılar tarafından üretilen ve bileşimi organik karbon içeren maddelerden oluşan maddelere verilen genel isimdir. Tarımsal ve hayvansal atıklar, evsel organik

atıklar, organik endüstriyel yan ürünler ve atıklar çeşitli biyokütle kaynaklarını oluşturmaktadır. Bilhassa tarımsal atıklar büyük miktarlarda açığa çıkmalarından dolayı ekonomik olarak çok farklı alanlarda yararlanılabilecek bir kaynak teşkil etmektedirler. Bu kaynaklar Şekil 1’de gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Biyokütle değişim ve dönüşüm sistemleri (Alkaya vd., 2010)

Daha dayanıklı ve çevreyle dost malzemelerin üretimi yıllardır uluslararası alanda araştırmacıların yoğun ilgisini çekmiştir. Aynı zamanda bu türlü malzemelerin geliştirilmesi ve üretilmesi petrol esaslı malzemelere de bir alternatif olarak düşünülebilir. Biomalzemelerin geliştirilmesi, yenilenebilirlik, biyolojik bozunma ve zararlı katkı maddelerinin uzaklaştırılması gibi konularda yaşanan problemlere bir çözüm getireceği ümit edilmektedir. Lignoselülozik içerikli biyokütleler (kenevir, keten, kenaf, pamuk, sisal vb.) gibi tarımsal atıklar kompozit malzeme üretiminde kullanılabilmektedir. Selülozik mikro/nanolif esaslı kompozit malzemeler termal, mekanik ve bariyer özellikleri bakımından geleneksel malzemeler ile mukayese edildiğinde önemli ilerlemeler kaydetmiştir. Bu özellikleriyle tarımsal atıklardan üretilen kompozit malzemeler cam yünü ve karbon bazlı diğer kompozitlere alternatif oluşturmaktadır. Ayrıca bu kompozitlerin içerisine matriks elemanı olarak katılan malzemelerin ve güçlendiricilerin bu kompozitlerle olan uyumu da fiziksel ve mekaniksel özellikler üzerine etkilidir (Eichhorn vd., 2001; Imai vd., 2002; Alkaya vd., 2010; Johar, Ahmad ve Dufresne, 2012; Neto, Silverio, Dantas ve Pasquini, 2013).

Mikro/nanokompozit malzemeler, kompozit malzemelerin yeni bir sınıfını teşkil etmektedir. Bu malzemeler en az bir boyutu mikro veya nano ölçekte olan selülozik liflerin çeşitli işlemlerle bir araya getirilmesi sonucu oluşmaktadır. Bu malzemeleri boyutlarına göre üçe ayırabiliriz. Sol-gel metoduyla elde edilen küresel silis parçacıkları gibi üç boyutu da mikro veya nano ölçülerde olan liflerle üretilen kompozit malzemeleri eş boyutlu malzemeler olarak değerlendirebiliriz. 2. tip kompozit malzemeler karbon tüpleri ve selülozik mikro/nanolifler gibi iki boyutu mikro/nano ölçekte olan liflerle üretilen kompozit malzemelerdir. Sadece bir boyutu nano ölçekte olup, diğer boyutları mikro ölçekte olan liflerle üretilen kompozit malzemeler ise 3. tip kompozit malzemeleri oluşturmaktadır. Bu malzeme türleri ise polimer katmanlı mikro/nanokompozit malzeme olarak isimlendirilir (Mark, 1996; Calvert, 1997; Favier, Canova, Shrivastava ve Cavaille, 1997; Herron ve Thorn, 1998; Reynaud, Gauthier ve Perez, 1999; von Verne ve Patten, 1999; Chazeau, Cavaille, Canova, Dendievel ve Boutherin, 1999; Alexandre ve Dubois, 2000).

Mikro/nano parçacıklar arasında kil ve silis esaslı olanlar kolay bulunabilirliği ve kimyasal uygunluklarından ötürü öncü kabul edilerek uzun yıllar araştırılmıştır (Theng, 1974; Ogawa ve Kuroda, 1997). Mikro/nano boyutlu parçacıkların homojen dağılımlarından dolayı, bunlardan üretilen kompozit malzemeler polimer veya geleneksel kompozit malzemelerle karşılaştırıldığında gelişmiş mekanik, termal, optik ve kimyasal özellik sergilemektedirler (Kojima vd., 1993).

Mikrokristalinselüloz ve nanokristalinselüloz dünya literatürüne MCC (microcrystallinecellulose) ve NCC (nanocrystallinecellulose) olarak geçmiştir. Wegner ve Jones (2006), yaptıkları tanımlamaya göre nano ölçekli selülozik yapılar en az bir boyutu 100 nm ya da daha az uzunlukta olan yapılardır. 100 nm genellikle lifin çapına işaret etmektedir. Selülozun nano yapısı bitkilerin ve bazı hayvanların temel yapıtaşdır. Fakat bunlar tek başlarına kullanılmakta ve kompleks bir matrisin içerisinde bulunmaktadırlar. Hammadde kaynağına ve elde ediliş koşullarına bağlı olarak değişmekle birlikte genellikle MCC'ler 1-5 µm çapa ve 10-20 µm uzunluğa, NCC'ler ise 5-20 nm çapa ve 100-300 nm uzunluğa sahip parçacıklardır (Favier, Chanzy ve Cavaille, 1995b; Dufresne, Kellerhals ve Witholt, 1999; Elazzouzi-Hafraoui vd., 2008).

Bu çalışmada buğday sapı, pirinç sapı ve kendir kullanılarak farklı metotlarla elde edilen mikrokristalinselüloz (MCC) ile kompozit film üretim olanakları araştırılmıştır. Kullanılan hammaddelerin karakteristik özellikleri ve bunlardan üretilen kompozit filmlerin fiziksel ve mekaniksel özellikleri belirlenerek, üretilen kompozit filmlerin üzerinde bu hammadde ve metotların nasıl bir etkiye sebep olduğu tespit edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar neticesinde bu çalışmanın, literatürde daha önce yapılan çalışmalara güncel veriler ve bilgiler katarak yeni proje ve araştırmalara öncülük etmesi amaçlanmıştır.

1.1. Genel Bilgiler

1.1.1. Doğal Lifler ve Lif Kaynakları

Son yıllarda gelişen teknoloji ve biyo-esaslı ürünlere olan önemin artmasıyla birlikte keten, hintkeneviri, kendir, sisal gibi yıllık bitki ve mısır sapı, ayçiçeği sapı, pirinç

sapı vb. bitkisel ürünlerin atıklarından elde edilen doğal lifler gözle görülür şekilde araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Doğal lifler, düşük maliyet ve düşük yoğunluk, makul direnç özellikleri, kolay ayrıştırılabilirliği, düşük CO₂ salınımı ve biyo-bozunabilirliği gibi pek çok pozitif özelliğinden ötürü sentetik ve yapay liflere göre endüstriyel kullanımlarda daha avantajlıdır (Mohanty, Misra ve Drzal, 2002). Tablo 1.1 ‘de Dünyada ve Türkiye’de doğal lif kaynaklarının potansiyeli görülmektedir.

Tablo 1.1. *Dünya ve Türkiye doğal lif kaynaklarının potansiyeli (Mengeloğlu ve Alma, 2002)*

Dünya Doğal Lif Kaynakları	Dünya Yıllık Bitki Sapı (ton)	Türkiye Doğal Lif Kaynakları	Türkiye Yıllık Bitki Sapı (ton)
Tahıl sapları	1 145 000 000	Buğday sapı	18 000 000
Diğer saplar	970 000 000	Arpa sapı	8 000 000
Şeker kamışı	75 000 000	Pamuk sapı	3 000 000
Göl kamışı	30 000 000	Mısır sapı	2 500 000
Bambu	30 000 000	Ayçiçeği sapı	2 500 000
Pamuk lifi	15 000 000	Kendir-kenevir	2 000 000
Jüt, Kenaf, Kendir	10 900 000	Tütün sapı	300 000
Papirus	5 000 000	Çavdar sapı	240 000
Pamuk linteri	1 000 000	Pirinç sapı	200 000
Esparto otu	500 000	Göl kamışı	200 000
Sisal ve abaca yaprakları	480 000	Pamuk linteri	100 000
Sabai out	200 000	Pamuk şiti	580 000
Odun	1 750 000 000	Asma çubuğu	600 000
Toplam	4 033 080 000		38 200 000

1.1.1.1. Odun

MCC ve NCC yapıların eldesinde hemen hemen bütün selülozik maddeler hammadde kaynağı olarak kullanılabilir. Yapılan çalışmalar sadece odun ve odunsu bitkilerin değil aynı zamanda tek yıllık bitkilerin ve tarımsal atıkların da hammadde olarak kullanıma uygun olduğunu ortaya koymuştur (Hubbe, Rojas, Lucia ve Sain, 2008).

Hammadde olarak bol miktarda bulunmasından ötürü, odun nano selülozik malzeme üretiminde cazip bir madde olarak düşünülebilir. Ancak en az 1-100 nm boyutlarına sahip olması gereken selülozik nanoliflerin ayrıştırılması, kuvvetli kimyasal ve mekanik çok aşamalı süreçleri içermektedir (Hubbe vd. 2008). Her ne kadar odun, hammadde olarak bol miktarda bulunsun da günümüzde yoğun nüfus artışı ve buna

paralel olarak oduna olan ihtiyacın artmasından ötürü selülozik nanolif üretiminde odun kullanımından kaçınılmakta, yıllık bitkilerin ve tarımsal atıkların kullanımı göz önünde bulundurulmaktadır.

Hubbe vd. (2008) göre pek çok araştırmacı MCC ve NCC üretiminde direkt odunu kullanmaktan ziyade, ya kısmen veya tamamen saflaştırılmış odunu (Laka, Chernyavskaya, Treimanis ve Faitelson, 2000; Wang ve Ding, 2004; Bondeson, Kvien, Oksman ve Mathew, 2006a,b; Ioelovich ve Leykin 2006; Oksman, Mathew, Bondeson ve Kvien, 2006; Marcovich, Auad, Bellesi, Nutt ve Aranguren, 2006) ya da ligninin tamamı ve hemiselülozun büyük bir çoğunluğu uzaklaştırılmış olan ağartılmış kraft hamurunu kullanmışlardır (Bhatnagar ve Sain, 2005; Orts vd., 2005; Ioelovich ve Leykin, 2006; Petersson ve Oksman, 2006a,b; Stenstad, Andresen, Tanem ve Stenius, 2008).

1.1.1.2. Yıllık bitkiler ve atıkları

Odun, MCC ve NCC üretimi için son derece ideal bir malzemedir. Ancak hammaddeye olan aşırı ihtiyaçtan dolayı şeker pancarı (Habibi ve Vignon, 2008), buğday samanı ve soya kabuğu (Helbert, Cavaille ve Dufresne, 1996; Dufresne, Cavaille ve Helbert, 1997; Alemdar ve Sain, 2008), Hindistan cevizi kabuğu (Rosa vd., 2010), patates kökü (Dufresne, Dupeyre ve Vignon, 2000), muz başağı (Zuluaga vd., 2009), keten (Biagiotti, Puglia, Torre ve Kenny, 2004; Cao, Dong ve Li, 2007), kenevir (Wang, Sain ve Oksman, 2007), pamuk (Lima ve Borsali, 2004; Montanari, Rountani, Heux ve Vignon, 2005; Elazzouzi-Hafraoui vd., 2008), sisal (de Rodriguez, Thielemans ve Dufresne, 2006; Moran, Alvarez, Cyrus ve Vazquez, 2008), dut kabuğu (Li vd., 2009b), mısır sapı (Reddy ve Yang, 2005), şeker kamışı posası (Dinand, Chanzy ve Vignon, 1999; Leitner, Hinterstoisser, Wastyn, Keckes ve Gindl, 2007; Bhattacharya, Germinario ve Winter, 2008), şalgam (Bhatnagar ve Sain, 2005) gibi tarımsal atıklar ile palmiye ağaçları (Bendahou, Kaddami ve Dufresne, 2010) ve kavak (Chen vd., 2011) gibi odunsu bitkilerin ve yıllık bitki ve atıklarının da MCC üretiminde kullanımları artmıştır (Hubbe vd., 2008; Peng, Dhar, Liu ve Tam, 2011; Johar vd., 2012; He, Jiang, Zhang ve Pan, 2013).

1.1.1.3. Hayvansal kaynaklı lifler

Bazı hayvansal kaynaklı liflerden MCC ve NCC üretimi ve bunların kompozit malzemelerde kullanımı mümkündür (Hubbe vd., 2008). Bir deniz canlısı olan ve mantolu hayvan ya da tulumlular olarak da bilinen tunikat hayvanından (*Microcosmus fulcatus*, *Clavelina nana*, *Clavelina lepadiformis*, *Aplidium conicum*, *Halocynthia papillosa*) elde edilen MCC'lerin kullanımı ile ilgili farklı çalışmalar yapılmıştır (Favier vd., 1995a,b, 1997; Terech, Chazeau ve Cavaille, 1999; Angles ve Dufresne 2000, 2001; Ruiz, Cavaille, Dufresne, Graillat ve Gerard, 2001; Mathew ve Dufresne 2002; Dufresne, 2003, 2006; Schroers, Kokil ve Weder, 2004; Azizi Samir vd., 2004a,b, 2006; Kimura vd., 2005; Yuan, Nishiyama, Wada ve Kuga, 2006; Podsiadlo vd., 2007; van der Berg, Schroeter, Capadona ve Weder, 2007a,b; Elazzouzi-Hafraoui vd., 2008; URL-27).

MCC ve NCC, bu hayvanların yüksek miktarda selüloz içeren ve “tulum” adı verilen koruyucu örtü tabakasından ve buradaki hücre duvarlarının parçalanmasıyla elde edilmektedir (URL-27; Zhang, Zhang, Gao ve Piao, 2013). Ayrıca içermiş oldukları selülozun da yüksek oranda kristalen bölgeye sahip olduğu belirtilmiştir (Pullawan, 2012).

1.1.1.4. Bakteriyel kaynaklı lifler

Bakteriyel kaynaklı lifler moleküler yapısı ve genetik özellikleri bakımından bitkisel ve hayvansal kaynaklı liflerden farklılık göstermektedir. Bazı araştırmacılar MCC ve NCC üretiminde hammadde olarak bakteriyel kaynaklı lifleri kullanmışlardır. Elde ettikleri bakteriyel MCC ve NCC'lerin yüksek çekme direnci ve Young modülüne sahip olduğu tespit etmişlerdir (Nakagaito, Iwamoto ve Yano, 2005a,b; Orts vd., 2005; Yano vd., 2005; Nogi vd., 2005,2006a,b; Roman ve Winter 2006; Nakagaito ve Yano 2006; Wan vd., 2006a,b, 2007; Gea vd., 2007; Ifuku vd., 2007; Juntaro, Pommet, Mantalaris, Shaffer ve Bismarck, 2007; Yano, Maeda, Nakajima, Hagiwara ve Sawaguchi, 2008).

MCC ve NCC üretiminde kullanılan bakteriyel kaynaklı lifler genellikle bakteriler (*Sarcinia*, *Achromobacter*, *Agrobacterium*, *Pseudomonas*, *Zoogloea*, *Alcaligenes*,

Acetobacte, *Rhizobium*), küfler (*Dictystelium discoideum*, *Saprolegnia*) ve algler (*Vallonia*)'dır (Vandamme, De Baets, Vanbaelen, Joris ve De Wulf, 1998; Jonas ve Farah, 1998). Ayrıca *Enterobacteriaceae* bakteri grubunun *E.coli*, *Salmonella spp.* ve *K.pneumoniae* türleri de MCC ve NCC üretimi açısından potansiyel lif kaynağı olarak görülmektedir (Römling, 2002).

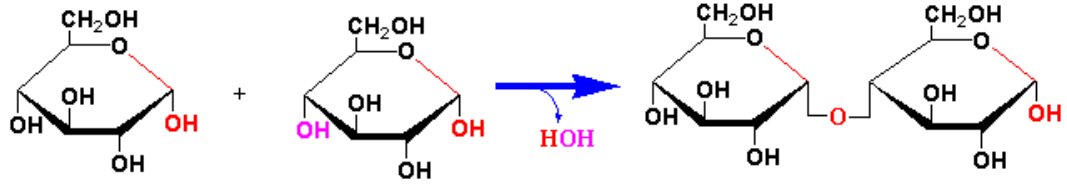
Sun, Zhou, Wu ve Yang (2007)'a göre, bazı bakteriyel selülozların genişlikleri muamele edilmeden dahi nanometrik ölçülerdedir. Bakteriyel kaynaklardan elde edilen MCC ve NCC'ler, özellikle doku ve kemiklerin iyileştirilmesi gibi tıbbi konularda kullanılmaktadır (Czaja, Young, Kawecki ve Brown, 2007).

1.1.2. Selüloz ve Yapısı

Selüloz yeryüzünde en çok ve en yaygın şekilde bulunan organik bileşiktir. Yıllık bitkilerin sentezinden elde edilecek selüloz miktarı yaklaşık 10^{12} tondur. Yıllık bitkilerin yaklaşık % 33'ü, odunun % 50'si ve pamuğun % 90'ı selülozdur. Selülozun büyük bir kısmından kağıt üretiminde hammadde olarak yararlanılmaktadır. Bu da yıllık yaklaşık 10^8 ton kağıt hamuru üretimine karşılık gelmektedir. Ancak bunun sadece 4 milyon tonu kimyasal aşamalarda kullanılmaktadır (Granström, 2009).

Payen, 1838'de ilk kez selülozun temel bileşenlerini belirlemiştir. Selülozun % 44-45 karbon, % 6-6,5 hidrojen ve kalan kısmının da oksijen olduğunu saptamıştır (Granström, 2009).

Selüloz, $\beta(1\rightarrow4)$ glikozidik bağ ile D-anhidroglukopiranoz birimlerinden meydana gelmiş, zincir biçimindeki moleküllerden oluşan lineer bir homopolimerdir. Selüloz molekülleri $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülüne sahip anhidroglukoz birimlerinin uç uca eklenmesiyle oluşmuştur. Selüloz zincirinin tekrar eden üniteleri sellobiyoz olarak isimlendirilir ve bu birimin uzunluğu 1,03 nm uzunluğundadır (Fengel ve Wegener, 1989).



Şekil 1.2. β -D-Glukozdan sellobiyoz oluşumu (URL-2).

Doğal selüloz molekülünü meydana getiren birimlerin sayısı (polimerleşme derecesi=DP) 10 000'e kadar ulaşmaktadır. Tablo 1.2'de görüldüğü üzere pirinç sapı, buğday sapı, kenevir, bagas vb. yıllık bitki ve tarımsal atıkların polimerleşme derecesi ise 1500-4500 arasında değişim göstermektedir. Aynı zamanda polimerleşme derecesi hammaddelere uygulanan ayrıştırma metotlarına ve bunlardan elde edilen ürünlere de bağlıdır. Örneğin asit hidrolizi ile muamele edilerek üretilen mikrokristal selülozun (MCC) polimerleşme derecesi 300-600 arasındadır. Bunun sebebi ise bu selüloz zincirleri aynı temel bileşikleri içermelerine rağmen, farklı zincir uzunluklarına sahip olmalarıdır (Fengel ve Wegener, 1989; Klemm, Philipp, Heinze, Heinze ve Wagenknecht, 1998; Sweet ve Winandy, 1999; Hallac ve Ragauskas, 2011).

Tablo 1.2. Bazı ürünlerdeki selülozun polimerizasyon derecesi (Kumar, Mago, Balan ve Wymand, 2009; Jahan ve Mun, 2009; Xu, Reddy ve Yang, 2009)

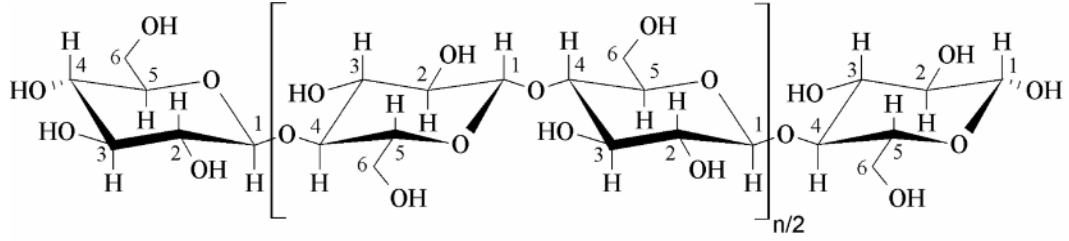
Başlangıç Materyali	DP
Pamuk	10500
Kendir	9450
Rami	9200
Fagus grandifolia	7600
Bakteri salgısı	1400
Güney çamı	1450
Mısır çekirdeği	1693
Buğday sapı	2660
Pirinç sapı	1820
Kavak	3500
Titrek kavak	4581
Pamuk sapı	1820
Hint keneviri	3875

Polisakkaritlerin α -, β - ve γ - selüloz olarak dağılımı alkali çözünürlüğü esasına dayandırılmaktadır ve 20°C de %17,5 sodyum hidroksit çözeltisinde selülozun çözünmeyen kısım alfa-selüloz, çözünen kısmın nötr hale getirilmesi esnasında çökelen kısım beta-selüloz ve çökelmeyen kısım ise gama-selüloz olarak adlandırılır (Hafizoğlu ve Deniz, 2007).

Selüloz molekülünü oluşturan glukoz birimleri sandalye konformasyonundadır. Her bir anhidroglukopiranoz ünitesi 2., 3. ve 6. karbon gruplarında 3 adet hidroksil grubu (OH) bulundurmaktadır. Hidroksil grupları ekvatorial, hidrojen atomları ise aksiyal yönde bulunmakta ve her iki birim diğerine 180° lik bir açı ile dönüş yapmaktadır (Hafizoğlu ve Deniz, 2007; Granström, 2009).

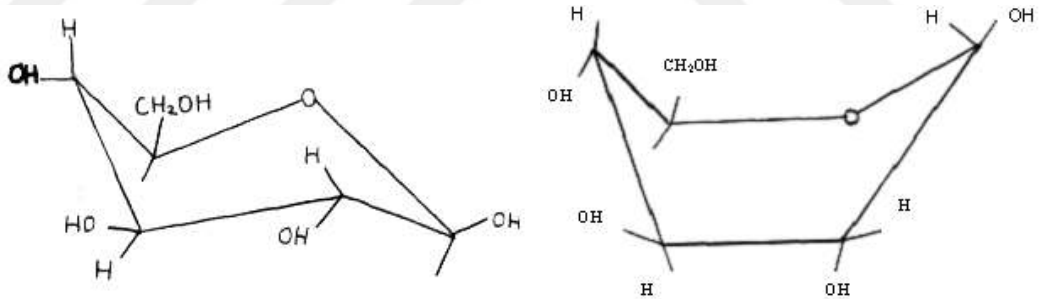
Selülozun moleküler yapısı Şekil 1.3'de görülmektedir. Selüloz moleküllerinin sonunda bulunan uç gruplar birbirlerinden farklıdır. Molekülün sonundaki 1. karbona bağlı olan OH grubu bir aldehit grubudur. Bu aldehit grubu indirgen olmayan bir gruptur. Aldehit grupları, molekül içi yarı asetal şeklinde bir piranoz halkası oluşturmaktadır. Bunun tam tersi şeklinde, zincirin diğer tarafındaki 4. karbona bağlı olan hidroksil grubu (OH) alkol esaslı bir bileşendir ve indirgen bir gruptur. Anhidroglukopiranoz birimlerinin piranoz halkasındaki mevcudiyeti, kızılötesi spektrumu (IR), X ışınları kristallografi ve nükleer magnetik rezonans (NMR) ile belirlenebilmektedir ve en düşük enerjiye sahip olan sandalye konformasyonuna sahiptir (Granström, 2009).

Selülozun kimyasal karakteri ve reaktifliği, bir birincil ve iki ikincil grup olmak üzere anhidroglukopiranoz ünitesindeki hidroksil gruplarının yapmış olduğu ekvatorial pozisyonlarla belirlenmektedir. Hidroksil grupları hem birincil ve ikincil alkollerin reaksiyonlarında, hem de selülozun çözünürlüğünde önemli bir rol oynamaktadır. Selüloz, organik çözücülerde ve suda çözünemeyen bir bileşiktir. Bu durum hidroksil gruplarının molekül içi ve moleküller arası kuvvetli hidrojen bağlarını oluşturmalarından dolayıdır. Bu yüzden, selülozu çözmek için mevcut hidrojen bağları kırılmalıdır (Krässig, 1996; Klemm vd., 1998).



Şekil 1.3. Selülozun moleküler yapısı

Piranoz formu, Havvorth formülü olarak ifade edilir ve altıgen şeklinde gösterilir. Altıgen yapının kağıt düzleminde olduğu göz önüne alındığında 1. karbon atomunun aşağıda yazılmış olması α pozisyonu, yukarıda yazılmış olması ise β pozisyonu olarak nitelendirilir. Bu α ve β pozisyonlarının farklı şekilde dizilmeleri bileşiğin özelliklerinde büyük değişikliklere neden olur. 1.karbon atomu indirgen özelliğini iç yarı asetal ile sağlamıştır. Bundan dolayı 1. karbondaki OH grubu diğer OH gruplarından farklı özellik sergilemektedir. Yani piranoz formu köşelerindeki karbon atomları aynı düzlem içinde değildirler. Bu 6 adet karbon atomu iki farklı şekilde bulunmaktadır (Hafizoğlu ve Deniz, 2007).

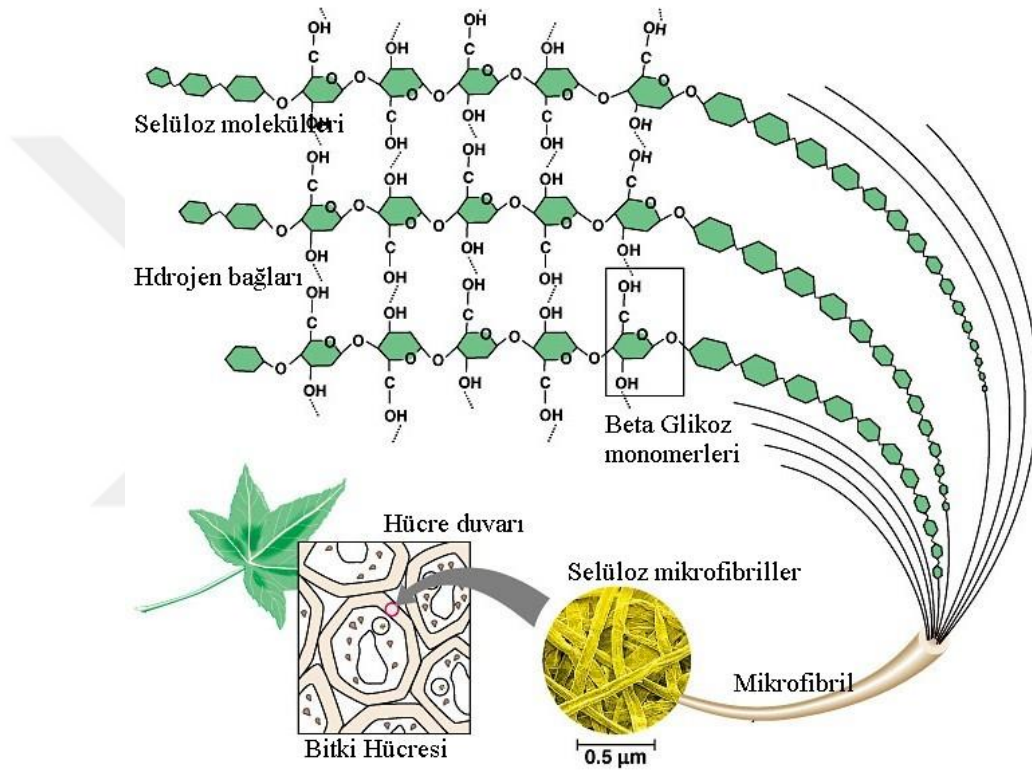


Şekil 1.4. Selülozun sandalye ve küvet formu (URL-3).

Şekil 1.4’de gösterilen selüloz formlarından küvet formu stabil değildir ve hareketlere elverişlidir. Bu şekil enerji harcanarak daha stabil ve sağlam olan sandalye şekline dönüştürülebilir. Sandalye şeklinde iç hareket ve oynamalar olmaz. Selüloz zincirindeki β -D-glukoz üniteleri stabil ve dayanıklı olan sandalye konformasyonunda bulunurlar. Bu durum liflerin sağlamlığını artırır (Hafizoğlu ve Deniz, 2007).

Selüloz sistemi, glukoz anhidrit birimlerinden ($C_6H_{10}O_5$) oluşan zincir şeklindeki selüloz moleküllerinden meydana gelmektedir. Selüloz molekülleri demetler halinde

uzamaktadır. Aynı yönde uzanan 40 selüloz molekülünün oluşturduğu bu en küçük selüloz demetine elementer fibril denir ve çapı yaklaşık 3,5 mıdır. Elementer fibrillerin bir araya gelmesiyle de mikro fibriller oluşmaktadır. Elektron mikroskopuyla görülebilen en küçük birim mikrofibrildir. Şekil 1.5’de görüldüğü üzere zincir halindeki selüloz molekülleri bir araya gelerek mikrofibrilleri, mikrofibriller makrofibrilleri, makrofibriller ise selüloz liflerini oluşturur (Fengel ve Wegener, 1989).



Şekil 1.5. Selüloz zincirleri, mikrofibriller, makrofibriller ve selüloz lifleri (URL-4).

1.1.3. Mikrokristalinselüloz (MCC) ve Nanokristalinselüloz (NCC) Üretim Aşamaları

Selüloz kaynaklarından yüksek saflıkta NCC ve MCC elde etmek için çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bütün metotlar, selüloz hammaddesine ve yapılan işlemlere bağlı olmakla birlikte farklı tiplerde ve boyutlarda mikrokristalin üretilmesini sağlamaktadır (Pasquini, Teixeira, Curvelo, Belgacem ve Dufresne, 2010; Sun, Xu, Sun, Fowler ve Baird, 2005; Alila, Besbes, Vilar, Mutje ve Boufi, 2013; Teixeira vd.,

2009; Rosa vd., 2010). MCC üretiminde daha verimli sonuçlar elde etmek için hem mekanik hem de kimyasal işlemler birlikte uygulanmaktadır. Yapılan kimyasal işlemlerde amaç, selülozun olabildiğince saflaştırılmasıdır. Ayrıca bu işlemler sayesinde mekanik işlemler sırasında gerekli olan enerji miktarının da azalmasını sağlamaktadır (Siró ve Plackett 2010; Henriksson, Henriksson, Berglund ve Lindström, 2007; Pääkkö vd., 2007). Hammadde kaynağına ve liflendirme işlemlerinin türlerine göre, elde edilen mikrokristalinlerin boyutları, morfolojisi ve selülozun polimerleşme dereceleri farklılık göstermektedir (Henriksson vd., 2007).

1.1.3.1. Mekanik muameleler

1.1.3.1.1. İnceltme ve yüksek basınçla homojenleştirme

MCC ve NCC'lerin bu metotla üretimi hakkındaki çalışmalar ilk kez Herrick, Casebier, Hamilton ve Sandberg (1983) ve Turbak, Snyder ve Sandberg (1983) tarafından yapılmıştır. Bu metodun genel prensibi, sulu lif çözeltisini yüksek basınç altında bir homojenleştiriciden geçirerek mikrokristalinselüloz üretimini sağlamaktır (Nakagaito ve Yano 2005b; Stenstad vd., 2008). Diskli rafinör kullanılarak, seyreltik lif süspansiyonuna rotor ve stator diskleri arasında bir kuvvet uygulanmaktadır. Mekanik uygulama, liflerin morfolojileri ve boyutlarında geri dönülemez değişimlere yol açmaktadır. Ancak bu metot, hem liflerin kristallik derecesini ve molar kütesini azaltarak yapılarına zarar verir, hem de liflerin etkili bir şekilde parçalanmasına engel olabilir (Henriksson vd., 2007). Rafinasyon işlemi, hücre çeperi tabakalarından P ve S₁ tabakalarının adım adım soyularak S₂ tabakasının açığa çıkmasından dolayı homojenleştirme işleminden önce yapılmaktadır. Bu uygulama ile hücre çeperi yapısı yumuşatılarak lifler homojenleştirme işlemine uygun hale getirilir (Nakagaito ve Yano, 2004, 2005).

Homojenleştirme işlemi boyunca inceltilmiş liflerin sulu çözeltisi yüksek basınçla pompalanır ve yaylı bir vana ile beslenir. Bu işlem akıcı bir şekilde ilerlediği için lifler yüksek basınca maruz kalırlar ve selülozik liflerden yüksek verimle MCC elde edilmiş olur (Nakagaito ve Yano, 2004). Zimmermann, Pohler ve Geiger (2004) ve López-Rubio vd., (2007) homojenleştirme işlemi uygulanarak elde edilen MCC

aplarının 20-100 nm, boylarının ise birkaç mikrometre arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Fibrilasyon işlemlerinde homojenleştirmenin birkaç kez kullanımı hem daha küçük boyutlara sahip mikrokristalin elde etmede, hem de elde edilen mikrokristalin veriminde bir artış sağlamaktadır. Örneğin, Leitner vd., (2007) şeker kamışı posasından MCC elde etmek için 300 bar basınç altında 10-15 kez homojenleştirme işlemi uygulamışlardır. Ancak Iwamoto, Nakagaito, Yano ve Nogi (2005) liflendirmenin homojenleştirme devrinin yükseltilmesiyle doğru orantılı olarak fazla artmadığını belirlemişlerdir. Bu bulgu Malainine, Mahrouz ve Dufresne (2005) tarafından da desteklenmiş ve liflendirme için optimum basıncın 500 bar ve devirin 15 kez olduğunu açıklamışlardır. Ayrıca Dufresne, Dupeyre ve Vignon (2000) benzer şartlarda patates hamurundan mikro lif elde etmişlerdir (Siró ve Plackett 2010).

1.1.3.1.2. Soğuk ve yüksek basınç ile muamele (cryocrushing)

Alemdar ve Sain (2008a) liflendirmeyi takiben yapmış oldukları soğuk ve yüksek basınç işlemini de kapsayan mekanik uygulama ile buğday sapları ve soya kabuklarından MCC elde etmişlerdir. Bu işlem, liflerin sıvı azot ile dondurulup, hemen ardından yüksek basınç altında parçalanması amaçlanarak MCC üretimine alternatif bir metot getirmiştir (Chakraborty, Sain ve Kortschot, 2005). Donmuş olan lifler yüksek basınçla sıkıştırıldığı zaman, buz kristalleri hücre duvarlarına kuvvet uygulamakta ve bu da liflerin parçalanarak ayrışmasını sağlamaktadır (Wang ve Sain 2007a). Yüksek basınç işleminden hemen önce donmuş lifler bir öğütücü yardımıyla su içerisinde homojen bir şekilde dağıtılabılır (Janardhnan ve Sain 2006). Bhatnagar ve Sain (2005) bu metotla muamele ettikleri keten, kendir ve şalgam liflerinden 5-80 nm arasında değişen çaplarda MCC elde etmişlerdir (Siró ve Plackett 2010).

1.1.3.1.3. Öğütme

Özel olarak tasarlanmış öğütücüler bazı araştırmacılar tarafından selülozik lifleri ayrıştırmak için kullanılmaktadır. Bu gibi ekipmanlarda selüloz çözeltisi yaklaşık 1500 devir/dk dönen ve sabit iki taş öğütücü arasından geçirilir. Bu işlemin liflendirme mekanizması şu şekilde açıklanabilir: öğütücü taşların yapmış olduğu

makaslama kuvveti ile hücre duvarının katmanları ve hidrojen bağları parçalanır. Bunun sonucu olarak lifler dağılarak MCC açığa çıkar. Örneğin, Taniguchi ve Okamura (1998) gelişmiş bir öğütücü yardımıyla bu işlemi tatbik ederek 20-90 nm çapa sahip mikro lifler elde etmişlerdir. Homojenleştirilmiş selülozik hamur, Iwamoto vd., (2005, 2007) tarafından öğütme işlemine tabi tutulduğu zaman, lif demetleri ayrışmaya başlamış ve 10 tekrardan sonra yaklaşık 100 nm genişliğinde MCC elde edilmiştir. Öğütme işlemi esnasında meydana gelen makaslama kuvveti, elde edilen mikro liflerin de mekanik özelliklerini etkilemektedir. Bundan dolayı, bu liflerden üretilen kompozit malzemelerin mekanik özellikleri de liflendirilen malzemenin türüne bağlıdır (Iwamoto, Nakagaito ve Yano, 2007; Siró ve Plackett 2010).

Bitkisel liflerin çok katmanlı yapısı ve lifler arası hidrojen bağlarının bir sonucu olarak, elde edilen malzemenin farklı genişlikte kümelenmiş MCC içermesi bütün ayrıştırma metotlarının yaygın bir özelliğidir (Abe, Iwamoto ve Yano, 2007). Bu sonuçlar lignin ve hemiselülozun uzaklaştırılmasından sonra malzemenin su içerisinde bekletilmesiyle elde edilmiştir (Hult, Larsson ve Iversen, 2001; Siró ve Plackett 2010).

1.1.3.1.4. Ultrasonikasyon

Bu işlem, kimyasal muamelelerle birlikte uygulanmaktadır. İlk olarak ekstraktif maddeler, lignin ve hemiselülozların uzaklaştırılması için gerekli olan ekstraksiyon, alkali ve asit muameleleri yapılmaktadır. Lifler arası güçlü hidrojen bağlarının tekrar oluşmaması için örnekler kimyasal muameleler boyunca su içerisinde bekletilmektedir.

Örnekler su dolu bir beher içerisinde, silindirik titanyum alaşımlı bir boruya sahip olan 20-25 kHz frekanstaki ultrasonikasyon cihazına yerleştirilir. İşlemin süresi örneklerin durumuna göre ayarlanır. Ultrasonik işlemin selülozik liflerin mikroliflendirilmesi üzerine olan etkisini incelemek için bu işlem farklı frekanslarda yapılabilir (Abdul Khalil vd., 2012).

1.1.3.2. Kimyasal muameleler

NCC ve MCC üretiminde aşılması gereken önemli bir engel olarak genellikle birkaç aşama gerektiren liflerin mekanik ayrıştırılmasında ortaya çıkan yüksek enerji tüketimi görülmektedir. 20 000–30 000 kWh/ton arasında değerler yaygın olup, 70 000 kWh/ton'a ulaşan bir enerji tüketimi de mevcuttur (Eriksen, Syverud ve Gregersen, 2008). Ancak belirli kimyasal işlemler ile mekanik işlemler bir kombinasyon halinde birlikte kullanıldığında enerji tüketiminin önemli miktarda azalabileceği görülmüştür (Ankerfors ve Lindström 2007; Siró ve Plackett 2010).

1.1.3.2.1. Alkali ile muamele

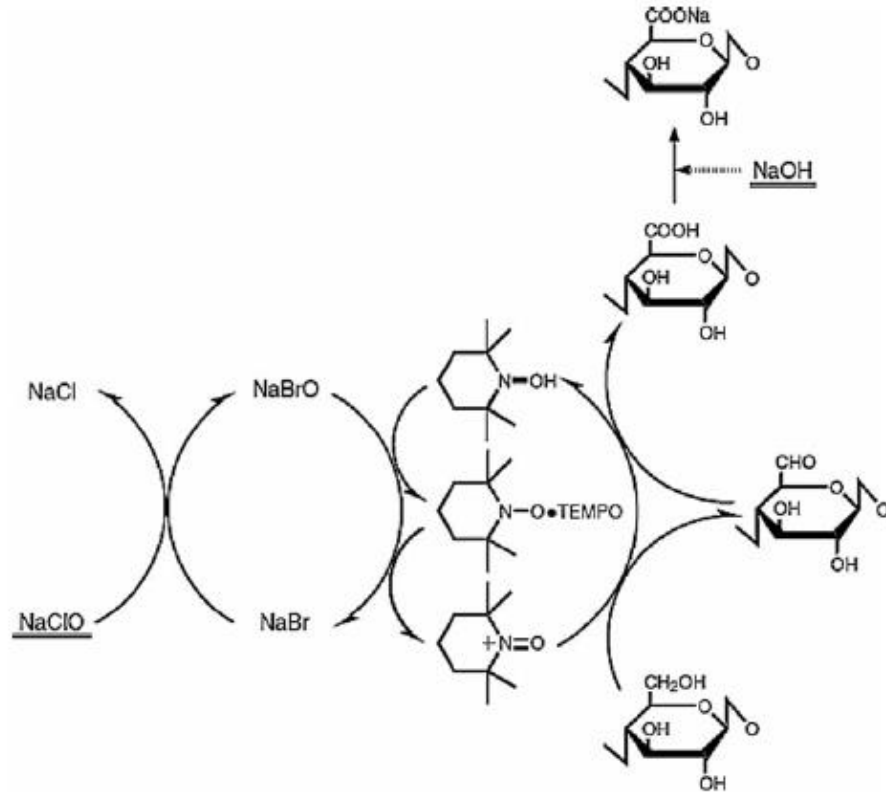
Mekanik işlemlerden önce, birçok araştırmacı lignini parçalamak ve lignin-karbonhidratlar arasındaki bağları ayırmak için alkali muamele yapmışlardır (Dufresne, Cavaille ve Helbert, 1997; Wang ve Sain 2007a, b, c; Wang, Sain ve Oksman, 2007; Siró ve Plackett 2010). Zayıf alkali ile saflaştırma işlemi lignin, hemiselüloz ve kalıntı pektin maddelerinin çözünmesiyle sonuçlanır. Alkali muamelesi dikkatli bir şekilde kontrol edilerek yapılmalı, çözünme sadece lif yüzeylerinde meydana gelmeli ve selülozun degradasyonundan sakınılmalıdır (Bhatnagar ve Sain 2005; Wang ve Sain 2007a; Siró ve Plackett 2010).

1.1.3.2.2. Asit hidroliz muamelesi

Araştırmacılar, NCC ve MCC üretimi için her ne kadar pek çok farklı mekanik işlem tanımlasalar da, her zaman bu işlemleri ya asit hidrolizi ya da enzimatik muamelelerle kombine etmişlerdir. Güçlü bir asit ile yapılan muamele selülozun amorf kısımlarını parçalayabilir ve böylece MCC elde edilebilir (Lima ve Borsali 2004; Wang ve Ding 2004; Beck-Candanedo, Roman ve Gray, 2005; Bondeson vd., 2006a,b; Elazzouzi-Hafraoui vd., 2008; Moran vd., 2008). Bu aşamada araştırmacılar tarafından H_2SO_4 (Sülfürik Asit), HNO_3 (Nitrik Asit), HCl (Hidroklorik Asit), H_2CrO_4 (Kromik Asit) gibi farklı asit çeşitleri farklı sürelerde tatbik edilmiştir (Rosa vd., 2010; Alemdar ve Sain, 2008a, b; Zuluaga vd., 2009; Wang vd., 2007; Li vd., 2009b; Shi, Shi ve Barnes, 2011; Reddy ve Yang, 2005; Peng vd., 2011).

1.1.3.2.3. Oksidasyon muamelesi

Saito, Nishiyama, Putaux, Vignon ve Isogai (2006) mekanik işlemlerden önce 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil (TEMPO) ile numunelerini ön işleme tabi tutmuşlardır. TEMPO ile oksidasyon işlemi, sulu çözeltilerde karboksilat ve aldehit gruplarını ortaya çıkarabilen doğal selülozun yüzey modifikasyonu için gelecek vadeden bir uygulamadır (Saito ve Isogai 2005, 2006, 2007; Saito vd., 2005, 2007, 2009; Habibi ve Vignon 2008; Lasseguette, Roux ve Nishiyama, 2008; Siró ve Plackett 2010). Şekil 1.6'da selülozik liflerin TEMPO ile oksidasyon şeması görülmektedir.



Şekil 1.6. Selülozik liflerin TEMPO ile oksidasyon şeması (Siró ve Plackett 2010)

Rejenere ve merserize selüloz kullanıldığı zaman suda çözünen, homojen yapılı, bir β -1,4 bağlı poliglukronik asit sodyum tuzu (selloüronik asit) oksidize ürün olarak elde edilebilmektedir (Isogai ve Kato 1998; Tahiri ve Vignon 2000). Diğer taraftan doğal selüloz kullanıldığında, ağır şartlarda gerçekleştirilen TEMPO muamelesinden sonra bile ilk lifsel morfoloji korunabilir (Saito ve Isogai 2005).

Şekilde görüldüğü üzere genellikle NaBr ve NaClO katalizör olarak katılırlar ve pH'ları sırasıyla 9 ve 11'dir. Alkali şartlar altında istenmeyen yan reaksiyonlardan sakınmak için Saito vd. (2009) nötr şartlar altında TEMPO/NaClO/NaClO₂ sistemini uygulamışlardır. Bu çalışma, orijinal polimerleşme derecesinin (DP) hemen hemen korunduğunu ve benzer mikro lif dağılımına sahip olduğunu göstermiştir. TEMPO metodu ile hazırlanan kompozit filmler yüksek geçirgenlik, yüksek dayanım ve düşük yoğunluk özelliklerine sahiptir (Siró ve Plackett 2010).

1.1.3.2.4. Enzimatik muamele

Enzimatik ön muameleler ile MCC üretiminde gerekli olan enerji tüketiminde önemli bir azalma sağlanabilir. Doğal olarak selüloz, bir grup selülaz enzimi hariç, basit bir enzim ile ayrıştırılamaz. Bunlar, A-, B-, C- ve D- tipi selülaz olarak isimlendirilir (Henriksson vd., 1999, 2005). MCC üretimi boyunca selülazlar, selülozun degradasyonundan ziyade, modifikasyonunu sağlamaktadır (Henriksson ve Henriksson 2004). Janardhnan ve Sain (2006) karaağaçlarda hastalığa sebep OS1 mantarı ile ağartılmış kraft hamurunu muamele ederek MCC elde etmişlerdir. Genellikle selülozun amorf bölgelerini ayrıştıran bir enzim olan endoglukanaz muamelesi ile yapılan bir çalışmada odun liflerinden MCC elde edilmiştir. Ayrıca odun liflerinden enzimatik yolla üretilen mikro selülozlar, asit hidrolizi ile üretilenlerden daha olumlu bir yapı göstermiştir. En düşük enzim konsantrasyonunda (%0,02) muamele edilen lifler başarılı bir şekilde ayrıştırılmış ve lif uzunlukları korunmuştur (Henriksson vd., 2007). Ayrıca López-Rubio vd., (2007) ve Svagan, Samir ve Berglund (2007) mekanik ve enzimatik muameleleri birleştirerek çalışmışlardır. Bu çalışmaların sonucunda hücre duvarının katmanlarına ayrılmasının 4 farklı aşamada gerçekleştiği belirlenmiştir: İlk olarak, enzimlerin hücre duvarına erişimini artırmak için bir Escher–Wyss kullanarak rafinasyon işlemi, ikinci aşamada tek bileşenli endoglukanaz kullanarak bir enzimatik muamele, üçüncü olarak ikinci bir rafinasyon işlemi ve son aşama lif süspansiyonunu yüksek basınçlı bir mikro akışkanlaştırıcıdan geçirmektir.

1.1.3.2.5. Organik çözücüler ile muamele

Selülozu organik çözücüler ile ayrıştırma işlemleri 1920'li yılların başlarına kadar uzanmaktadır. İlk zamanlar bu işlemlere çözücülerin birçoğunun çevreye verdikleri zararlardan, yetersiz çözme güçlerinden ve selülozu çözme işleminin nispeten ağır şartlarda gerçekleştirilmesinden ötürü pek sıcak bakılmamıştır. Ancak son zamanlarda organik çözücülerin kullanımı endüstriyel anlamda deneme aşamasındadır (Pinkert, Marsh, Pang ve Staiger, 2009).

Bu yöntemin diğer bir yönü ise organik çözücülerin damıtma ile kolay yolla geri dönüşümünün sağlanabilmesidir. Petersson ve Oksman (2006), selülozik mikroliflerin ayrıştırılmasını kolaylaştırmak için bir çözücü sistemi (N,N-dimetilasetamid ve lityumklorit) kullanmışlardır. Elektrospining tekniği ile selüloz çözeltisi çok küçük boyutlu liflere dönüştürülmüştür. Selüloz N-metilmorfolin-N-oksit, trifloroasetikasit, DMSO (dimetil sülfoksit) ve DMF (dimetilformamid) gibi diğer çözücülerde de çözünür (Yokota, Kitaoka, Sugiyama ve Wariishi, 2007; Gunnars, Wågberg ve Stuart, 2002; Viet, Beck-Candanedo ve Gray, 2007). Doğan ve Hilmioğlu (2009) selülozu N-metilmorfolin-oksit (NMMO) içerisinde bir mikrodalga ısıtıcı vasıtasıyla çözülmüş ve başarılı sonuçlar elde etmişlerdir (Frone, Panaitescu ve Donescu, 2011).

1.1.3.2.6. İyonik sıvı muamelesi

Selülozun iyonik sıvılar ile çözünmesi, selülozdan çok amaçlı bir şekilde iki konuda yararlanılmasını sağlar. Bunlar çevresel olarak daha uygun çözücüler ve yenilenebilir hammaddelerdir (Zhu vd., 2006). İyonik sıvılar, 100°C'den daha düşük sıcaklıklarda sıvı halde kalan organik tuzlardır. Bu sıvılar kimyasal ve termal olarak stabildir. Tutuşmaz bir özellik sergilemektedirler ve düşük buhar basıncına sahiptir. İyonik sıvılar “yeşil çözeltiler” olarak bilinirler ve endüstriyel olarak da kullanılmaktadırlar. Bazı çalışmalar selülozun hidrofilik iyonik sıvılarda (1-bütül-3-metilimidazol klorit (BMIMCI) ve 1-alil-3-metilimidazol klorit (AMIMCI)) çözülebildiğini göstermiştir. Mikrodalga ısıtması çözülme sürecini oldukça hızlandırmaktadır. İyonik sıvılar, buharlaştırma, iyon değişikliği ve ters osmoz gibi farklı metotlarla tekrar geri

kazanılabilir. Ayrıca iyonik sıvıların hem selülozun rejenerasyonunda hem de polisakkaritlerin kimyasal modifikasyonunda bir çözücü olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Pinkert vd., 2009). Zhang, Wu, Zhang ve He (2005) selülozun 1-alil-3-metilimidazol klorit (AMIMCI) içerisinde başka herhangi bir muameleye gerek duymadan çözünbildiğini tespit etmişlerdir. Rejenere olmuş selüloz, stabil termik karakterinden ve uçucu olmayan doğasından ötürü iyi mekanik özellikler sergilemektedir. Bu tür muameleler, sentetik polimerlerden daha hızlı bozunan selüloz türevlerinin ve selülozik kompozitlerin hazırlanmasında yeni ve doğal bir metot olarak düşünülebilir (Frone vd., 2011).

1.1.3.3. Diğer üretim metotları

1.1.3.3.1. Buhar patlaması

Hücre duvarlarından NCC ve MCC ayrıştırılması için pek çok farklı metot kullanılmaktadır. Genel olarak bunlar başarılı bir şekilde uygulanan mekanik ve kimyasal muamelelerdir. Günümüzde buhar patlama metodu bir ön muamele olarak kullanılmaktadır. Lignoselülozik biokütleler bu metotla bileşenlerine kolayca ayrıştırılmaktadır ve bu metot pek çok araştırmacı tarafından kullanılmaktadır (Tanahashi vd., 1982; Wong ve Mackie, 1988; Chornet ve Overend 1989; Donaldson, Tanahashi, 1990; Kokta, 1991; Abdul Khalil, Bhat ve Ireana Yusra, 2012).

Bu işlem ilk olarak 1927 yılında Mason tarafından levha üretimi için odun liflerinin ayrıştırılması amacıyla yapılmıştır. Lignoselülozik kaynakların kısa sürelerle ani bir buhar patlaması işlemine tabi tutulması kimyasal ve mekanik işlemlerin bir kombinasyonu olarak düşünülebilir. Bu süreç boyunca, hammadde basınçlı buhar etkisine maruz kalır ve böylece hemiselüloz fraksiyonlarının hidrolizi, lignin bileşenlerinin depolimerizasyonu ve liflendirme işlemleri gerçekleşmiş olur. Bu işlemin biyokütle üzerine olan etkileri aşağıdaki gibi özetlenebilir: (Cristobal vd., 2008; Deep vd., 2011, Abdul Khalil vd., 2012)

- a) Bazı glikozidik bağların ayrışması
- b) Ligninin β -eter bağlarının ayrışması

- c) Lignin-karbonhidrat kompleks bağlarının ayrışması
- d) Lignin ve karbonhidratlarda meydana gelen bazı kimyasal modifikasyonlar

1.1.4. MCC ve NCC'lere Uygulanabilir Modifikasyon İşlemleri

Selülozun hidrofilik yapısından ötürü, NCC ve MCC'ler apolar polimerlerin birçoğunda homojen bir şekilde dağılmayabilir. Dolayısı ile MCC'lerin modifikasyonu, çeşitli matrislerin liflerle olan uyumunu geliştirmek için önemlidir. Ayrıca bu tür modifikasyon işlemleri NCC ve MCC'lerin morfolojik ve mekanik özelliklerini korumak için de önem arz etmektedir. MCC'lerin modifikasyonunda asetilasyon, sililasyon, bağlayıcı kimyasalların uygulanması ve aşılama gibi pek çok metot denenmiştir. Modifiye edilmiş MCC'lerin tekstil, kağıtçılık, kozmetik, tıp, biyomedikal vb. sektörlerde kendine yer bulduğu görülmektedir (Kim, Nishiyama ve Kuga, 2002; Thomas, Heine, Wollseifen, Cimpeanu ve Möller, 2005; Klemm, Heublein, Fink ve Bohm, 2005; Nogi vd., 2006b; Brown, Czaja, Jeshcke ve Yound, 2007; John ve Anandjiwala 2008; John, Francis, Varughese ve Thomas, 2008; Ioelovich ve Figovsky, 2008a; Abdul Khalil vd., 2012).

1.1.5. MCC ve NCC'lerin Karakterizasyonu

1.1.5.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM, Scanning electron microscope)

Çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Manfred von Ardenne öncülüğünde 1930'lı yıllarda geliştirilmiştir. En sık kullanıldığı biçimiyle, yüzeyden yayılan ikincil (secondary) elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur (URL-17).

Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine

doğru hareket ederek yüzeyde toplanır. Bu elektronlar ikincil elektron (seconder electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır (URL-17). Fotoğraf 1.1’de taramalı elektron mikroskobu görülmektedir.



Fotoğraf 1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM, Scanning electron microscope) (URL-5)

1.1.5.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM, Transmission electron microscope)

Fotoğraf 1.2’de gösterilen geçirimli elektron mikroskobu çok ince bir örnek içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanır. Elektronların örnek ile etkileşimleri sonucu oluşan görüntü büyütülür ve floresans ekran, fotoğrafik film katmanı ya da CCD kamera gibi bir sensör üzerine odaklanır (URL-18).

Max Knoll ve Ernst Ruska tarafından 1930’larda yapılan çalışmaların sonucu ortaya çıkan geçirimli elektron mikroskobu, optik mikroskoba kıyasla çok daha küçük ayrıntıları görmeye olanak tanır (URL-18).



Fotoğraf 1.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM, Transmission electron microscope) (URL-6)

1.1.5.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM, Atomic force microscope)

Atomik kuvvet mikroskobu, yüzey görüntüleme ve moleküler düzeyde yüzey görüntüleme amacıyla kullanılan ve yakın geçmişte gelişen bir görüntüleme tekniğidir. Ulaşılmış çözünürlük birkaç nanometre ölçeğinde olup optik tekniklerden en az 1000 kat fazladır. AKM'nin öncülü olan taramalı tünelleme mikroskobu 1980'lerin başında Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer, IBM Research - Zürih'te geliştirilmiş, araştırmacılara 1986 Nobel Ödülü'nü kazandırmıştır. Sonrasında Binnig, Quate ve Gerber 1986'da ilk atomik kuvvet mikroskobunu geliştirdiler. İlk ticari AKM 1989'da piyasaya sürüldü. AKM, nano boyutta görüntüleme, ölçme ve malzeme işleme konusunda en gelişmiş araçlardan biridir (URL-19; URL-20).

Fotoğraf 1.3'de gösterilen atomik kuvvet mikroskobu (AKM), özellikle gıda, çevre ve tıp teknolojileri başta olmak üzere elektronik, telekomünikasyon, biyomedikal, kimyasal, otomotiv, uzay, havacılık, ve enerji gibi alanları etkileyen geniş bir teknoloji aralığında proses ve malzeme problemlerini çözmek amacıyla kullanılmaktadır. İncelenen malzemeler, ince ve kalın film kaplamaları, seramikler, alaşımlar, camlar, sentetik ve biyolojik membranlar, metaller, polimerler ve yarı iletkenleri içermektedir. AKM ile aşınma, yapışma, temizleme, çürüme, kapiler davranış, pürüzlendirme, sürtünme, kayganlaştırma, kaplama ve cilalama gibi

işlemlerinin materyal üzerindeki sonuçları da incelenebilmektedir (URL-19; URL-20).



Fotoğraf 1.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM, Atomic force microscope) (URL-7)

1.1.5.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR, Fourier transform infrared spectroscopy)

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde ışın şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir (URL-21; URL-22).

Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı belirlenebilir (URL-21; URL-22).

Ayrıca biyokimyasal olarak; karbonhidrat, fosfolipit, aminoasit ve proteinlerin yapı analizlerinde belirleyicidir (URL-21). Fotoğraf 1.4’de Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi görülmektedir.



Fotoğraf 1.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR, Fourier transform infrared spectroscopy) (URL-8)

1.1.5.5. X ışınları kırınımı (XRD, X-ray diffraction)

X-ray kırınım teknikleri, tahribatsız muayene tekniklerinden biridir. Bu yöntem sayesinde Kristal yapısı, kimyasal kompozisyon ve fiziksel özellikler elde edilebilir. Bu teknik örnekten kırılan X ışınlarının yoğunluğunun gözetlenmesine dayanır. Bu gözlemler kırınım açısı, polarizasyon, dalga boyu ya da enerji değişkenleri kullanılarak yapılır (URL-23; URL-24).

X-ray difraksiyon teknikleri X-ray difraksiyonu, sistemdeki atomlardan ve elektron bulutlarından elastik kırılan X ışınlarını kullanarak malzemenin atomik yapısına dair ipuçları verir. Kristallerden kırılan en kapsamlı açıklamayı dinamik difraksiyon teorisi verir (URL-23; URL-24).

Tek kristal X-ray difraksiyonu proteinler, kompleks makromoleküller, inorganik katılar gibi kristallin materyallerin tüm yapısını çözmek için kullanılan bir yöntemdir (URL-23; URL-24).

Toz difraksiyonu (XRD) kristallografik yapıları, taneleri, istenen boyda polikristalin ya da toz halindeki katı örnekleri karakterize etmek için kullanılan bir tekniktir. Toz difraksiyonu genellikle bilinmeyen maddeleri tanımlamada, Uluslararası Difraksiyon Data Merkezinin veritabanında karşılaştırma yapmak için kullanılır. Ayrıca heterojen katı karışımlarının kristalin bileşenlerin çokluğunu belirlemek için kullanılabilir. Toz difraksiyonu ayrıca kristalin materyallerin uzamasını belirlemek için kullanılan

yaygın bir yöntemdir (URL-23; URL-24). Fotoğraf 1.5’de X ışınları kırınımı cihazı görülmektedir.



Fotoğraf 1.5. X ışınları kırınımı (XRD, X-ray diffraction) (URL-9)

1.1.5.6. Termogravimetrik analiz (TGA, Thermogravimetric analysis)

Termal analiz, sıcaklık değişimlerinin etkileşimleriyle bağlantılı olarak numune özelliklerindeki değişimin analiz edilmesidir. Numune özellikleri olarak; termodinamik (ısı, sıcaklık, entalpi, kütle, hacim vb.) malzeme özellikleri (sertlik, young modülü, hassasiyet) kimyasal bileşimi ya da yapısı ifade edilmektedir (URL-25).

TGA ağırlığın yani numunenin kütlesinin, numunenin sıcaklığına ya da zamana göre ölçümüdür ve Fotoğraf 1.6’da gösterilen cihaz ile tespit edilmektedir. Numune genel olarak sabit sıcaklık değerinde ısıtılır ya da sabit bir sıcaklıkta tutulur. TGA kontrollü örneklerle doğrusal olmayan sıcaklık programları da kullanılabilir. Sıcaklık programı seçimi numune hakkında istenen bilgiye dayalıdır. Ayrıca TGA deneylerinde atmosfer, reaktif, inert ya da oksit olabilmesinden dolayı çok önemli bir işleve sahiptir (URL-25; URL-26).

Alternatif olarak, TGA eğrilerinin birinci türevi zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. Bu değerler de kütle değişimini gösterir. Bu eğrilere DTG eğrileri adı

verilir. TGA ölçümünün sonunda kütlenin ya da (%) kütlenin zamana ya da sıcaklığa karşı grafiği TGA eğrileri olarak görüntülenebilir (URL-26).

Kütle değişikliği numunenin birkaç farklı yoldan malzeme kaybıyla ya da onu saran ortamla reaksiyona girmesiyle oluşur. Bu oluşumda TGA eğrilerinde bir adım şeklinde ya da DTG eğrilerinde bir doruk noktası şeklinde oluşur (URL-26).



Fotoğraf 1.6. Termogravimetrik analiz (TGA, Thermogravimetric analysis) (URL-10)

1.1.6. Kompozit Malzemeler

İki ve daha fazla sayıdaki farklı türdeki malzemenin, en iyi özelliklerinin bir arada sergilenmesini sağlamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla, bu malzemelerin makro, mikro veya nano boyutta birleştirilmesiyle üretilen malzemelere “Kompozit Malzeme” denir (URL-11).

Kompozit malzeme üretiminde amaç, bileşenlerin hiçbirinde tek başına mevcut olmayan bir özelliğin elde edilmesidir. Diğer bir deyişle, amaçlanan doğrultuda bileşenlerden daha üstün özelliklere sahip bir malzeme üretilmesidir.

Kompozit malzeme üretiminde genellikle şu dört koşul aranmaktadır:

1. Doğal bir malzeme olması,
2. Kimyasal olarak birbirinden farklı en az iki malzemenin bir araya getirilmiş olması,
3. Farklı malzemelerin üç boyutlu olarak bir araya getirilmiş olması,

4. Bileşenlerinin hiç birinin tek başına sahip olmadığı özellikleri sergilemesi

Günümüzde gemi yapımından bina yapımına, ev aletleri üretiminden uzay teknolojisine kadar hemen hemen her alanda kendisine yer bulan kompozit malzemelerin üretimi son bir ke yüzyıla mal edilmiş gibi görölse de ilk örnekleri çok eskilere dayanmaktadır. Kompozit malzeme kavramının ortaya çıkması ve konunun bir mühendislik kavramı olarak ele alınması ancak 1940’lı yılların başında gerçekleşmiştir (URL-12).

Kompozit yapıların üretilmesiyle geliştirilmesi istenen özelliklerden bazıları kırılma tokluğu, korozyon dayanımı, yorulma dayanımı, aşınma dayanımı, yüksek sıcaklık özellikleri, ısı iletkenlik, elektrik iletkenliğı, akustik iletkenlik, ağırlık, rijitlik, estetik görünüm olarak düşünülebilir (Ulcay, Akyol ve Gemci, 2002).

İnsanoğlu, ilk çağlardan bu yana kırılğan malzemeleri bitkisel ve hayvansal lifler ile harmanlayarak kırılğanlık özelliğini bertaraf etmeye çalışmışlardır. Bu konuda en iyi örnek kerpiçtir. Kerpiç üretiminde, killi çamur ile karıştırılan saman, sarmaşık dalları gibi sap ve lifler kerpicingin mukavemetini artırmaktadır.

Hidrolik bağlayıcılar ve elyaf kullanılarak taş plakaların üretimi hakkında 19. yüzyılın başlarında alınmış patentlere rastlanmaktadır. İlk kez levha üretiminde kullanılan çimento ve asbest kompozitleri yıllarca kullanılmış ve günümüzde de hala kullanılmaya devam edilmektedir. Bununla birlikte yapılan araştırmalar sonucunda kompozitlerin üretiminde bitkisel ve hayvansal kaynaklı liflerin kullanımının eski Mısır’a kadar dayandığı tespit edilmiştir.

Cam liflerinin endüstriyel olarak ilk kullanımının 1877 tarihinde olduğu kaydedilmiştir. Liflerle güçlendirilmiş sentetik reçineler 1950’li yıllardan itibaren endüstride kendine yer bulmuştur. Bu malzemenin en bilineni ise “Cam Elyaf Takviyeli Polyester (CTP)” dir.

Ülkemizde “Fiber Glass” olarak bilinen bu malzemeler, 1960’lı yıllardan itibaren çatı levhaları, sıvı tankları, küçük boyutlardaki teknelerin imlatında kullanılmaktadır.

Türkiye’de seri olarak üretilmiş ilk otomobil olan “Anadol”un kaportası da bu malzemedendir (URL-13).

Kompozit malzemeler genellikle üç temel unsurdan oluşur. Bunlar;

1) Matris: Termoset ve termoplastik olarak iki gruba ayrılır. Matrisler kompozit malzemelerin sürekli fazını oluşturmaktır. Termoset olarak genellikle poliyesterler tercih edilmektedir. Ayrıca vinil ester / bisfenol, epoksi reçine ve fenolik reçinelerde kullanılmaktadır. Termoplastik olarak ise en çok (yaklaşık %68) poliamid ve polipropilen kullanılmaktadır. Bunlara ilaveten polietilen, polibutilen tereftalat, polietereterketon ve polietersulfon da kullanılmaktadır.

2) Takviye: Karbon, boron, grafit, aramid, alüminyum oksit, silisyum karbür, polietilen ve cam malzemelerin kısa veya uzun lif şeklinde yaklaşık %50-60 oranında kullanıldığı pekiştirici elemanlardır.

3) Katkı maddeleri: Dolgu maddesi olarak kullanılan kimyasallar ve diğer maddeler kompozitlerin niteliklerinin iyileştirilmesinde kullanılmaktadırlar (URL-15).

1.1.6.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

Kompozit malzemeler kullanılan takviye elemanları bakımından 5 grupta sınıflandırılabilir (Şahin, 2006; Tavman ve Turgut, 2006; URL-14).

1.1.6.1.1. Lif takviyeli kompozitler

Bu tip kompozit malzemelerde, matriks malzemeye gelen yükü liflere iletir ve lif özellikleri anizotropiktir. Lif şekilleri şerit, örgülü ve tabaka olarak kullanılabilir. Liflerin matris içindeki yerleşimi kompozit mukavemetini etkileyen önemli bir unsurdur. Örneğin, uzun liflerin matris içerisinde birbirlerine paralel bir şekilde yerleştirilmeleriyle yüksek mukavemet elde edilirken, lifler birbirine dik doğrultuda yerleştirildiğinde düşük mukavemet elde edilir. Aynı şekilde iki boyutlu yerleştirilmiş liflerle her iki yönde de eşit mukavemet elde edilebilir. Kısa boyutlara sahip homojen dağılım gösteren lifler ile de izotrop bir yapı oluşturulabilir (Şahin, 2006; Tavman ve Turgut, 2006; URL-14).

1.1.6.1.2. Tabakalı kompozitler

Tabakalı kompozit yapı, en eski ve en yaygın kullanım alanına sahip olan tiptir. Bu tür malzemeler farklı şekillerde yönlendirilmiş tabakaların üst üste birleştirilmesiyle üretilir. Metallere göre daha hafif ve daha yüksek mukavemetli olmalarından ötürü tercih edilen malzemelerdir (Şahin, 2006; Tavman ve Turgut, 2006; URL-14).

1.1.6.1.3. Partikül takviyeli kompozitler

Bir matris elemanı içinde diğer bir malzemenin partikül şeklinde bulunmasıyla üretilirler. Malzemenin mukavemeti katılan parçacıkların sertliğine bağlıdır. Kullanılan parçacık boyutu ortalama 1 mm'den büyük olmakta ve takviye hacim oranı bütün kompozitin %50'sinden fazla olmamaktadır. En yaygın tipi plastik matris içine katılan metal parçacıklardır (Şahin, 2006; Tavman ve Turgut, 2006; URL-14).

1.1.6.1.4. Levhasal kompozitler

Metris içinde levha şeklindeki takviye elemanlarından üretilmiş kompozitlerdir. Al-grafit sistemi levhalar; mika, pul, metal, ve cam olabilir. En çok bilinen türleri AlB₂ ve Be levhalardır (Şahin, 2006; Tavman ve Turgut, 2006; URL-14).

1.1.6.1.5. Karma (hibrid) kompozitler

Aynı kompozit malzemenin içerisinde iki veya daha fazla maddenin bulunmasıyla üretilen kompozitlerdir. Bu şekilde üretilen kompozitlerde kullanılan malzemelerin eksik yönlerinin birbirleri ile kapatılması amaçlanmaktadır. Örneğin, kevlar ucuz ve tok bir elyafır ancak mukavemeti düşüktür. Grafit ise düşük tokluğa sahip, pahalı fakat mukavemeti yüksek bir malzemedir. Bu iki malzemenin birleştirilmesiyle üretilen kompozitler hem daha uygun fiyatlı hemde yüksek mukavemete sahip olmaktadır (Şahin, 2006; Tavman ve Turgut, 2006; URL-14).

1.1.6.1.6. Biyo-esaslı kompozitler

Petrol esaslı geleneksel kompozit malzemelerin ve plastiklerin yaygın kullanımının sebep olduğu çevresel sorunlar, bio-esaslı ve çevreye dost kompozit malzemelerin geliştirilmesini tetiklemiştir. Yıllık bitkiler ve tarımsal atıklar gibi çeşitli doğal kaynaklardan elde edilen biopolimerler bol bulunabilirliği, yenilenebilirliği, ucuz oluşu ve biyobozunabilirliğinden ötürü petrol esaslı malzemelere bir alternatif olarak düşünülebilir (Şahin, 2006; Tavman ve Turgut, 2006; URL-14).

Ülkemizde her yıl milyonlarca ton bitkisel atık ortaya çıkmaktadır. Tarımsal atıklar ve orman atıkları bu sınıfın içerisine dahil olmaktadır. Ancak bunların büyük çoğunluğundan yeteri kadar yararlanılamamaktadır. Halbuki bu tür atıklardan üretilecek olan kompozit malzemeler hem orman varlığını korumada, hem de bitkisel atıklardan faydalanmada büyük bir önem arz etmektedir. Böylece bu şekilde üretilen kompozit malzemelerin kullanım yerleri belirlenerek tüketicilerin daha pahalı ve çevreye daha zararlı olan plastik, beton, metal ve PVC gibi malzemelere yönelmelerin önüne geçilebilir.

Biyo-esaslı kompozit malzemeler kimya mühendisliği, polimer mühendisliği, bitki bilimi ve nanoteknoloji gibi farklı disiplinlerin belli bir hiyerarşi içerisinde çalışması sonucu ortaya çıkmış olan bir tanımdır.

Geleneksel petrol esaslı kompozit malzemeler, petrol ve türevleri gibi fosil kaynakların kısıtlı olması, sürekli dalgalanan bir fiyat skalasında bulunması ve yoğun miktarda sera gazlarına sebebiyet vererek çeşitli çevresel dezavantajlarının bulunmasından ötürü yerlerini artık bio-esaslı kompozit malzemelere bırakmaktadırlar. Bio-esaslı kompozit malzemelerin, petrol esaslı kompozitlerin yerini alabilmelerindeki en önemli etkenler;

- Düşük maliyetlere, düşük yoğunluklara, yüksek direnç özelliklerine, yüksek elektriksel, mekanik ve optik özelliklere, düşük enerji tüketimine sahip olmaları,
- Doğaya dost olmaları, çevresel koşullara kolaylıkla uyum gösterebilmeleri,

- Biyolojik olarak daha hızlı ve kolay bir şekilde bozunarak kısa sürede çevresel döngüyü sağlamaları olarak düşünülmektedir (Amass, Amass ve Tighe, 1998; Chandra ve Rustgi 1998; Mohanty, Misra ve Hinrichsen, 2000; Drzal, Mohanty ve Misra, 2001; Cinelli, Chiellini, Gordon ve Imam, 2003; Siracusa, Rocculi, Romani ve Rosa, 2008; Jamshidian, Tehrany, Imran, Jacquot ve Desobry, 2010; Jose vd., 2012).

Biyo-esaslı kompozit malzemeler, günümüzde petrol esaslı kompozitlerin kullanım alanlarından olan uçak ve otomobillerin dış cephelerinin üretiminde, kapılarının iç kısımlarında ses izolasyonunun sağlanmasında, uçak, gemi, otomobil vb. taşıtların pencerelerinin üretiminde, uydu üretiminde, gemi ve denizaltılarda kullanılan kaplama malzemelerinde, mobilya, zırh, kask, mutfak eşyalarının kaplamalarında, bağlantı elemanları üretiminde, elektrostatik ve viskoelastik malzemelerde, elektrik devrelerinin ve fiber kabloların üretiminde, transistör, diyot, ışık sensörleri vb. elektronik cihazların üretiminde, mikro boyutlu elektronik sistemlerde ve çiplerde, lazer, reflektör, elektromanyetik cihazlarda, holografi ve her türlü optik cihazların üretiminde ince bir film tabakası şeklinde, manyetik alan uygulamalarında, ısıtıcı ve soğutucu olarak her türlü termal işlemin uygulandığı yerlerde, tıbbi cihaz ve ekipmanların üretiminde rahatlıkla tercih edilebilir ve bu alanlarda petrol esaslı kompozitlerin yerini alabilir (URL-16).

Dünyada yaşanan hızlı nüfus artışı ve buna paralel olarak artan ihtiyaçlar çerçevesinde orman, orman ürünleri, petrol ve türevleri gibi fosil kaynaklara olan talep de artmıştır. Her ne kadar bu ürünlerin dünyadaki varlıkları şimdilik yeterli gibi görünse de zamanla artan taleplerden dolayı doğal kaynaklar negatif bir eğilim içerisine girmektedir. Bilim adamları ve çevrecilere göre, bu tür kaynakların kullanımı sınırlandırılmalı ve artık insanoğlu bu kaynaklardan üretilen malzemelerin yerini alabilecek diğer ürünlere yönelmelidirler.

Üretecek olduğumuz yeni nesil biokompozit malzemeler bu boşluğu doldurmak için çok iyi bir alternatif olacaktır. Çevreye zararlı olduğu bilinen petrol esaslı malzemelerin yerini alması hem insan sağlığı açısından hem de orman varlığının korunması bakımından oldukça önemlidir.

Yurtdışında yapılan çalışmalar ve yabancı makaleler göz önüne alındığında bu şekilde üretimi yapılmış olan bio-esaslı mikrolif kompozitlerin geleneksel kompozit malzemelerin yerini alarak çok amaçlı olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Mikrokompozit malzeme üretiminde bilhassa tarımsal atıkların kullanımı, kompozit malzeme üretimine yeni bir anlayış getirmenin ötesinde bu atıkların da verimli bir şekilde değerlendirilmesini ve petrol esaslı kompozitlere bağlı kalınmamasını amaçlamaktadır.

1.1.6.1.6.1. Biyo-esaslı MCC/NCC kompozit malzemeler

Biyolojik olarak doğada yok olmayan petrokimya esaslı plastik malzemelerin neden olduğu çevresel atık sorunlarına ilaveten yüksek kaliteli ürünlere olan talep, polisakkarit ve protein esaslı yenilenebilir doğal biyopolimerlerin kompozit malzeme üretiminde kullanımını artırmıştır (Rhim ve Ng, 2007; Dursun, Erkan ve Yeşiltaş, 2010). Nanoteknolojinin bu tür polimerlere uygulanması sayesinde hem kompozit malzemelerin özelliklerinde iyileşmeleri hem de düşük fiyat etkisini sağlamaktadır (Sorrentino, Gorrasi ve Vittoria, 2007). NCC ve MCC'lerin biyobozunur ürünlere ilave edilmesiyle üretilen kompozit malzemeler tamamen farklı özellikler sergilemekte ve materyallerin olumsuz özellikleri iyileştirilmektedir (Saklar Ayyıldız, 2008).

MCC'ler, suda çözülebilir polimerlerle kompozit malzeme hazırlamada viskoziteyi ve mekanik özellikleri arttırmak için dolgu maddesi olarak kullanılabilirler. Ayrıştırılabilir polimerlere selülozik mikro/nanoliflerin ilavesi hem ayrışma oranını ve süresini arttırmak hem de mekanik özellikleri iyileştirmek bakımından büyük öneme sahiptir (Ioelovich, 2008). Kompozit filmlerin üretiminde polimer matriksi olarak polivinilklorit (PVC), polipropilen (PP), polioksietilen (PEO), akrilik lateksler kullanılmaktadır (Chazeau, Paillet ve Cavaille, 1999a; Samir, Alloin, Gorecki, Sanchez ve Dufresne, 2004a; Ljungberg vd., 2005; Pu vd., 2007).

Yenilenebilir kaynaklardan üretilen polimerlerin selüloz, nişasta ve kauçuk gibi türleri farklı uygulamalarında aktif olarak kullanılmaktadır. Doğal polimerler farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır. Örneğin, polisakkaritlerin fonksiyonu membranlarda

ve intraselüler bağlantılardadır; proteinler yapısal materyaller ve katalistler olarak ve yağlar enerji depoları olarak faaliyet göstermektedir (Yu, Dean ve Li, 2006).

Mikro/nanokompozit malzemeler, suda seyreltme ve dağıtma (Andresen vd., 2006, 2007; Saito vd., 2006) ya da vakumlu süzme (Iwamoto vd., 2005, 2007; Nakagaito ve Yano 2005, 2008a, b; Henriksson ve Berglund 2007; Henriksson vd., 2008; Seydibeyoglu ve Oksman 2008) yöntemleri ile üretilebilir. MCC çözeltisinden su uzaklaştırıldığı zaman, lifler arası hidrojen bağlarıyla bir lif ağı oluşur. Sağlam ve güçlü filmler üretilebilir ve bu filmlerin yüzeyleri mikroskobik olarak incelenebilir. Aynı zamanda su uzaklaştırıldığında jel kıvamındaki MCC çözeltisinden esnek ve dirençli filmler üretilebilir (Pääkkö vd., 2007).

Polimer/kil kompozitleri ince filmlerin bariyer özelliklerini geliştirmek için mükemmel olanaklar sağlamaktadır. Bu kompozitler organik polimer matrisleri ve nano boyuttaki kil dolgularından oluşan hibrid materyallerin bir sınıfıdır. Büyük en boy oranı ve geniş yüzey bölgesine sahip olan partiküller polimer içerisine uygun şekilde dağıldığında endüstriyel uygulamalarda kullanılan film ve kaplamaların yapımı için gerekli olan fiziksel ve kimyasal özelliklerin eşsiz bir birlikteliğini oluşturmaktadır (Casariego vd., 2009).

1.1.6.1.6.1.1.Selüloz esaslı MCC/NCC kompozit malzemeler

Selülozun dünyada en çok bulunan, doğal olarak oluşan bir biyopolimer türü olduğu ve D-anhidroglukopiranoz birimlerinin 1,4-β-D glikozidik bağlarla birleşmesiyle selüloz moleküllerini oluşturduğu selüloz bölümünde geniş bir perspektifte ele alınmıştır. Yenilenebilir, biyobozunur ve biyouyumlu olmasından ötürü selüloz, biyo-esaslı kompozit malzeme üretiminde çok önemli bir rol oynamaktadır.

Selüloz, doğal olarak çok yüksek derecede kristalin bölge içermektedir. Eritme gibi bir imkanı olmamasından ötürü selüloz türevlerine dönüştürülür. Bu türevler, metil selüloz (MC), karboksimetil selüloz (CMC), hidroksipropil selüloz (HPC), hidroksipropil metilselüloz (HPMC), gibi selüloz eterlerini ve selüloz asetat (CA), selüloz asetat propiyonat (CAP), selüloz asetat bütirat (CAB) gibi selüloz esterlerini kapsamaktadır. Bu tür selüloz türevleri günümüzde kompozit malzemelerin

üretimine katılarak fiberlerden filmlere, enjeksiyon kalıplama termoplastiklere kadar her yerde kendisine kullanım alanı bulmaktadır (Rhim ve Ng, 2007).

Uzun fibröz hücrelerin yapısal materyali olan selüloz son derece gelişmiş özelliklere sahiptir. Ayrıca geri dönüşümü kolay bir şekilde sağlanan, çevre dostu bir malzemedir. Tüm bu özellikler selülozdan üretilecek olan nanolifleri de, bu liflerden üretilecek olan nanokompozit malzemeleri de ilgi çekici kılmıştır. Esasen, selülozdan iki şekilde nanoliflendirme yapılmaktadır: mikrofibriller ve nanokristaller. Bitki veya hayvanlardan alınan selüloz mikrofibril şeklinde sentezlenir. Mikrofibriller mikron boyutta (kaynağına göre değişmekle birlikte) 1 μm -5 μm çapa ve 10 μm -20 μm uzunluğa sahiptir. Nanofibriller kristalen ve amorf bölgelerin oluşturduğu liflerin toplanmasıyla oluşur. Farklı muamelelerle elde edilen kristalen kısımlar çapı 8-20 nm veya daha az olan, uzunlukları ise 500 nm ile 1-2 μm arasında değişen iğne şeklindeki nanokristallerdir (De Azeredo, 2009).

Selülozun amorf bölgeleri asit muamelesine karşı hassas olmasından ötürü kristalin bölgelerden ayrılmaktadır. Selülozun nanokristalleri (nanolifleri) düşük yoğunluğu, yüksek mukavemeti ve rijitliğinden ötürü nanokompozit malzemeler için ümit verici materyallerdir. Bazı araştırmalar sonucunda selülozik nanoliflerin nişasta, soya proteini, polilaktik asit ve selüloz asetat bütirat gibi biyopolimerlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için iyi birer dolgu malzemesi olabileceği görülmektedir (Li, Zhou ve Zhang, 2009).

Polimer filmlerin rutubet dayanım özelliklerinin selülozik nanolifler ile güçlendirildiğinde geliştiği gözlenmektedir. Eğer dolgu maddesi daha az geçirgen olursa iyi dağılım sergilemekte, yüksek en/boy oranına sahip olduğu durumda dayanım özellikleri gelişmektedir. Nano boyuttaki selüloz liflerinin polimerlerin ısı özelliklerini de geliştirdikleri bilinmektedir (De Azeredo, 2009).

Polimer maddesi olarak poli(laktik asit) kullanılan kompozitlerde güçlendirici olarak silikat bentonit ve mikrokristalin selüloz kullanılmaktadır. Bentonit nano parçacıkları ile kompozit filmlerin hem gerilme kuvvetinde hem de veriminde büyük ilerleme gözlenmektedir. Mikrokristalin selüloz katılımı ise kompozit malzemelerin kopma

direncinde tatmin edici davranışlar sergilemektedir. Işık geçirgenliğinin ise saf PLA kompoziti ile karşılaştırıldığında azaldığı görülmektedir (Petersson ve Oksman, 2006a,b).

1.1.6.1.6.1.2. Nişasta esaslı MCC/NCC kompozit malzemeler

Nişasta petrokimyasal esaslı, biyolojik olarak parçalanmayan materyallerin yerini alan, oldukça yaygın bir şekilde kullanım alanına sahip çevre dostu doğal biyopolimerlerdendir. Biyobozunur, yenilenebilir ve uygun fiyatlı olma gibi avantajlarının yanında, su itici özelliğinin olmaması ve güçlü moleküller arası bağların sebep olduğu film parlaklığı gibi dezavantajları da bulunmaktadır.

Saf nişasta gerçek termoplastik değildir, ancak plastik benzeri bir malzemeye dönüştüğü için termoplastik nişasta olarak adlandırılmaktadır. Nişasta yüksek sıcaklıklarda kolayca erimekte ve her türlü şekli alacak biçimde akışkan bir kıvama gelmektedir. Bununla birlikte termoplastik nişasta suya karşı hassastır ve zayıf mekanik özelliklere sahiptir. Nanokompozit malzemelerin üretiminde termoplastik nişastadan da faydalanılmaktadır (Rhim ve Ng, 2007).

Nişasta sistemlerine selülozik nanoliflerin eklenmesi kompozit malzemenin termomekaniksel özelliklerini geliştirmekte, suya olan hassasiyetini azaltmakta ve biyobozunurluk özelliklerini korumaktadır. Bazı araştırmacılar selülozik nanoliflerin nişastanın camsı geçiş sıcaklığını artırdığını öne sürmüşlerdir. Angles ve Dufresne (2001) bunun sebebini evaporasyon basamağında meydana gelen hidrojen bağlarındaki selüloz mikrofibrillerinin oluşumuna dayandırmaktadır (De Azeredo, 2009).

Nişasta/kil nanokompozit filmlerinin mekaniksel karakterizasyon sonuçları gerilme kuvvetinde bir artış görülmektedir. Bu sonuçlar Avrupa standartlarındaki migrasyon testleri ile doğrulanmaktadır (Sorrentino vd. 2007).

Üre ve formamid nişasta-kil nanokompozitleri için alternatif plastikleştirici olarak denenmektedir. Bunların kullanımının kilin soyulmasını artırdığı görülmektedir. Formamid ile plastikleştirilmiş olan nişasta-kil nanokompozitleri daha yüksek camsı

geçiş sıcaklığına, daha yüksek gerilme gücüne ve daha düşük su buharı geçirgenliğine sahiptir. Nişastanın plastikleştiriciler ile kil yüzeyleri arasındaki etkileşimi sağladığı sonucuna varılmıştır (Tang, Alavi ve Herald, 2008).

1.1.6.1.6.1.3. Kitin/Kitosan esaslı MCC/NCC kompozit malzemeler

Kitosan, kitinin kısmen asetillendirilmesiyle oluşan bir türevidir. Yapısal olarak kitosan glukozamin ve β -1,4 glikozidik bağlarla bağlanmış N-asetilglukozamin birimlerinden oluşmaktadır (Rhim ve Ng, 2007).

Kitosanın hidrofilik karakterinden ötürü rutubetli ortamlarda mekanik dayanımı azalmaktadır. Ancak nano yapılı kitosan partiküllerine silikat ilave edilerek yapılan kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinde iyileşmeler görülmektedir. Nano yapılı MMT- Na^+ (Sodyum montmorillonit) ilavesiyle kompozit malzemenin kopma sırasında oluşan uzamalar azalmaktadır. Isıl bozulmanın başlangıç sıcaklığında ise bir artış olmaktadır (Xu, Ren ve Hana, 2006).

Laktik asit emdirilerek üretilen kitosan nanokompozitleri saf kitosan-PLA kompozitlerine oranla daha iyi termal ve fiziksel özellikler sergilemektedir (Depan, Kumar ve Singh, 2006).

1.1.6.1.6.1.4. Yağ esaslı MCC/NCC kompozit malzemeler

Nötral yağlar, vakslar ve yağ asitleri gibi hidrofobik malzemeler rutubet özelliklerini geliştirmek için biyonanokompozit malzemelere katılmaktadır.

Tutkal katılarak hazırlanmış ay çiçeği yağının organik kil içerisine ilavesiyle hazırlanan nanokompozit kaplama filmlerinin ultraviyole radyasyonla geliştirilebildiği görülmektedir. Kompozit malzemenin içeriğindeki organik kil miktarının artmasıyla rutubete dayanımının arttığı bilinmektedir (Jiratumnukul ve Intarat, 2008).

1.1.6.1.6.1.5. Protein esaslı MCC/NCC kompozit malzemeler

Lipid ve polisakkarit nanokompozitleriyle karşılaştırıldığında ileri seviyede gaz bariyer özelliklerine sahip olmasından ötürü protein esaslı nanokompozit filmler öne çıkmaktadır. Örneğin, soya proteini esaslı filmlerin oksijen geçirgenliği polietilen, nişasta, pektin ve metilselüloza göre daha düşüktür. Aynı zamanda proteinler, özellikle daha kuvvetli moleküler arası bağlara sahip olma gibi özelliklere sahip olmalarından ötürü fiziksel özellikleri polisakkarit ve yağ esaslı filmlerden daha iyidir. Bununla birlikte süt proteinleri, kazein ve mısır proteini gibi proteinler bol miktarda bulunmaları ve kolay elde edilebilmelerinden ötürü nanokompozit filmlerde rutubet engelleyici olarak kullanılabilirler (Akbari, Ghomashchi ve Moghadam, 2007).

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Selülozik mikro/nanolif, NCC ve MCC ve bunlardan üretilen kompozit malzemeler hakkındaki ilk çalışmalar Battista (1949 akt. Sadeghifar, Filpponen, Clarke, Brougham ve Argyropoulos, 2011) tarafından yapılmıştır. Battista rejenere selülozu hidroklorik asit ile muamele etmiş ve farklı zamanlardaki polimerizasyon derecelerini ölçmüştür. İlk olarak polimerizasyon derecesinde bir azalma farketmiş, daha sonra bunun belirli bir seviyede sabit hale geldiğini gözlemlemiştir.

Helbert vd. (1996), “Buğday Samanı Mikrolifleriyle Doldurulmuş Termoplastik Nanokompozitler 1: Üretim ve Mekanik Davranışları” adlı çalışmalarında %30 oranında buğday samanı selüloz mikrolifleri içeren poli(stiren-co-bütül akrilat) filminin saf kompozit malzemelere kıyasla 100 kat daha yüksek bir dayanım sergilediğini belirtmişlerdir.

Dufresne, Cavaille ve Vignon (1997), “Şeker Pancarı Selülozik Mikroliflerinden Üretilen Kompozitlerin Mekanik Davranışları” adlı çalışmalarında ürettikleri kompozit filmlerin çekme dirençlerini 2.5-3.2 GPa olarak bulmuşlardır.

Dong, Revol ve Gray (1998), “Selüloz Kristallerinin Oluşumu Üzerine Mikrokristalin Hazırlama Şartlarının Etkileri” ve Sadeghifar vd. (2011), “Hidrobromik Asit Kullanarak Selülozik Nanokristallerin Üretimi ve Yüzey Reaksiyonları” isimli çalışmalarında asit hidroliz muamelesinin selüloz liflerinin boyutları ve diğer özellikleri üzerine etkilerini incelemişlerdir. Yapmış oldukları çalışmalar sonucunda % 62 sülfürik asit ve 45° C şartlarında, reaksiyon süresinin uzamasına bağlı olarak liflerin boyutlarında gözle görülür bir azalış olduğunu açıklamışlardır. Aynı şekilde elde etmiş oldukları selülozik nanoliflerin uzunluklarını yaklaşık 175 nm olarak hesaplamışlardır. Bununla birlikte reaksiyon zamanı ile lif boyutları arasında bir ters orantı olduğunu bildirmişlerdir.

Taniguchi ve Okamura (1998), “Doğal Liflerden Elde Edilen Mikrolifler İle Üretilen Yeni Filmler” adlı çalışmalarında odun hamuru, pamuk ve tunikattan elde ettikleri mikro selülozlar ile homojen, güçlü ve yarı saydam kompozit filmler üretmişlerdir.

Odun ve tunikat mikroliflerinden üretilen filmlerin çekme dirençlerinin baskı kağıtlarından ~2.5 kat ve polietilen filmlerinden ~2.7 kat daha iyi olduğunu belirlemişlerdir.

Dufresne, Dupeyre ve Vignon (1999), “Patates Kökü Hücrelerinden Selüloz Mikroliflerinin Eldesi: Nişasta-Selüloz Mikrolif Kompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu” adlı çalışmalarında, Geçirimli elektron mikroskopunda (TEM) yapmış oldukları testler sonucunda elde ettikleri selülozik nanoliflerin genişliklerinin yaklaşık 5 nm, uzunluklarının ise 50-100 nm arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Üretmiş oldukları kompozit malzemelerin farklı nanolif, gliserol ve bağıl nem oranlarında mekanik özelliklerini ve su absorpsiyonunu incelemişlerdir. En yüksek mekanik özellikler plastikleştirilmemiş nişasta yapısında ve kuru atmosferde elde edilmiştir. Aynı zamanda plastikleşmiş malzemenin mekanik özelliklerinin önemli ölçüde bağıl neme göre değiştiği belirtilmiştir.

Alexandre ve Dubois (2000), “Polimer Katmanlı Silikat Nanokompozitler: Yeni Bir Sınıf Malzemenin Hazırlanması, Özellikleri ve Kullanımı” adlı çalışmalarında silikat tabakalarının arasına bir polimer tabakası yerleştirerek kompozit malzeme üretmişlerdir. Ortaya çıkan bu yeni malzemenin Young modülünde, ısı dengesinde, gaz bariyer özelliklerinde ve yanmaya karşı dayanımında ilerleme gözlemlemişlerdir.

Park vd. (2002), “Biyobozunur Termoplastik Nişasta/Kil Hibritlerinin Hazırlanması ve Özellikleri” adlı çalışmalarında üretilen kompozit malzemenin özelliklerini incelediklerinde termoplastik nişasta ile kil partikülleri arasındaki etkileşimin geliştiğini ve bunun da kompozit malzemenin gerilme mukavemetini artırdığını gözlemlemişlerdir (Sözer ve Kokini, 2009).

Mathew ve Dufresne (2002), “Tunikat Mikrolifleri ve Plastikleşmiş Nişastadan Üretilen Nanokompozitlerin Morfolojik Araştırması” adlı çalışmalarında hayvansal kaynaklı bir selüloz olan tunikat nano kristallerini sorbitolle plastikleştirilmiş mısır nişastası ile karıştırarak bir kompozit malzeme üretmişlerdir. Kompozitler farklı rutubet seviyelerinde üretilmiştir. Nano liflerin rutubetindeki artışa paralel, kompozitlerin kristalitesinde de bir artış gözlenmiştir.

de Souza Lima, Wong, Paillet, Borsali ve Pecora (2003), “Selülozik Nanoliflerin Dönüşümsel Hareketleri” adlı çalışmalarında bir deniz canlısı olan tunikattan elde ettikleri selülozik nanoliflerin çaplarını ve uzunluklarını ölçmüşler ve sırasıyla 16 nm ve 1160 nm olarak bulmuşlardır.

Cinelli vd. (2003), “PVA, Nişasta ve Lignoselülozlardan Hazırlanmış Kompozit Filmlerin Özellikleri ve Bozunması” adlı çalışmalarında portakal atıklarından elde ettikleri mikroliflerden polivinil alkol (PVA), üre ve nişasta yardımıyla kompozit film üretmişlerdir. Bu filmlere uygulamış oldukları termal analizler sonucunda mikroliflerin bozunma sıcaklıklarının 249°C’de ve 305°C’de olduğunu tespit etmişlerdir. PVA, nişasta ve gliserolün bozunma sıcaklıklarının da sırasıyla 266°C, 277°C ve 170°C olduğu görülmüştür. Yapılan fiziksel bozunma deneylerinde filmlerin doğal ortamda 120 gün dayanabildiği, ancak bu süreden sonra filmlerin kırılğan bir yapı kazandığı belirlenmiştir.

Lu, Weng ve Zhang (2004), “Kitin Nanolifleri İle Güçlendirilmiş Soya Proteinini Termoplastiklerinin Morfolojisi ve Özellikleri” ve Sriupayo, Supaphol, Blackwell ve Rujiravanit (2005), “Alfa-Kitin Nanolifleri İle Güçlendirilmiş Kitosan Nanokompozit Filmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu” adlı çalışmalarında kitinden asit hidrolizi ile kitin nanokristalleri elde etmişlerdir. Bu kristallerin ortalama boyutları Lu vd. (2004) tarafından 500 nm uzunluk ve 50 nm çap, Sriupayo vd. (2005) tarafından ise 417 nm uzunluk ve 33 nm çap olarak tespit edilmiştir. Kitin nanokristalleri soya protein termoplastiklerine katılmış ve oluşan kompozit malzemenin gerilme kuvveti ve elastiklik modülü gibi mekanik özelliklerinin yanı sıra suya karşı olan direncini de arttırdığı görülmüştür.

Gousse, Chanzy, Cerrada ve Fleury (2004), “Selülozik Mikroliflerin Yüzey Sililasyonu: Hazırlanışı ve Reolojik Özellikleri” adlı çalışmalarında selülozik mikroliflerin yüzey sililasyonu için izopropildimetilklorosilan kullanmışlardır. Mikroliflerin zayıf sililasyon şartlarda morfolojik yapılarını koruduklarını ve organik çözücülerde dağılabildikleri belirtmişlerdir.

Sriupayo vd. (2005), “Alfa-Kitin Nanolifleri İle Güçlendirilmiş Kitosan Nanokompozit Filmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu” adlı çalışmalarında kitin nanokristallerini kitosan kompozit filmlerine eklemiş ve %2,96 kitin kristali içeriğine kadar bu kompozit filmlerinin mukavemetini arttırdığını saptamışlardır.

Bruce, Hobson, Farrent ve Hepworth (2005), “Düşük Maliyetli Bitkilerin Temel Hücre Duvarlarından Üretilen Yüksek Performanslı Kompozitler” adlı çalışmalarında şalgam köklerinden yüksek basınçlı homojenleştirme ile elde ettikleri mikrolifler ile üretilen filmlerin çekme dirençlerini 100 MPa ve elastikiyet modülünü 7 GPa olarak belirlemişlerdir.

Liu, Erhan ve Xu (2005), “Soya Yağı/Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Mekanik Özellikleri” adlı çalışmalarında ürettikleri kompozit malzemelerin termogravimetrik analizler sonrasında 180°C sıcaklığa kadar stabil kaldığını belirlemişlerdir. Kil içeriğinin %5-10 aralıklarında değişmesiyle Young modülü de değişmiştir. Ayrıca yüksek miktarlarda trietilenetramin (TETA) kullanımında nanokompozitlerin daha güçlü gerilme ve dinamik özellikler sergilediği görülmüştür.

Beck-Candanedo vd. (2005), “Selülozik Nanokristal Çözeltilerinin Davranışları ve Özellikleri Üzerine Reaksiyon Koşullarının Etkisi” adlı çalışmalarında reaksiyon süresi ve asit/lif çözeltisi oranı arttıkça selülozik nanoliflerin ortalama uzunlukları 147 nm’den 105’e azaldığını tespit etmişlerdir.

Jordan, Jacob, Tannenbaum, Sharaf ve Jasiuk (2005), “Polimer Nanokompozitlerde Deneysel Akım: Bir Araştırma” adlı çalışmalarında matriks bulunduran zayıf etkileşimli malzemelerin selüloz nano lifler ile güçlendirilmesiyle fiziksel ve mekaniksel özelliklerinde iyileşmeler meydana geldiğini belirtmişlerdir.

Zimmermann vd. (2004), “Polimer Güçlendirici Olarak Selüloz Lifleri” adlı çalışmalarında PVOH kompozitlerinin mukavemetinin ve rijitliğinin iyileştirilmesinde %5’in altındaki lif içeriğinin önemli bir rol üstlendiğini belirtmişlerdir. Lifler arasında yoğun etkileşimi sağlamak gerektiği ve bunun için de minimum lif içeriğine ihtiyaç olduğu saptanmıştır. Ayrıca bu selülozik nanoliflerin

kompozit malzemenin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) üzerinde de etkisi olduğu gözlenmiştir.

Zimmerman vd. (2005a,b), “Polimer Güçlendiricileri Olarak Selüloz Lifleri” ve “Selüloz Lifleri İle Güçlendirilmiş Nanokompozitlerin Mekanik ve Morfolojik Özellikleri” adlı çalışmalarında mikrolif filmlerinin çekme dirençlerinin odun mukavemetine yakın olduğunu (80-100 MPa) ve elastiklik modülünün de yaklaşık 6 GPa kadar olduğunu belirlemişlerdir.

de Rodriguez vd. (2006), “Sisal Nanolifleri İle Güçlendirilmiş Polivinil Asetat Nanokompozitleri” adlı çalışmalarında selülozik nanolif üretimi için hammadde olarak sisal bitkisini kullanmışlardır. Elde ettikleri bu liflerin çaplarının yaklaşık 4 nm, uzunluklarının ise 250 nm olduğunu tespit etmişlerdir ve PVAc ile kullanımında kuvvetli nanokompozit malzemelerin üretilebileceğini belirtmişlerdir.

Berglund (2006), “Doğal Lif Kompozitlerinde Yeni Kavramlar” adlı çalışmasında üretmiş olduğu mikrokompозit filmlerin Young modülünün yaklaşık 20 GPa ve mukavemetinin de 240 MPa olduğunu belirtmiştir.

Andresen, Johansson, Tanem ve Stenius (2006), “Hidrofob Selülozik Mikroliflerin Özellikleri ve Karakterizasyonu” adlı çalışmalarında bazı sililasyon malzemelerini kullanarak mikroliflere hidrofobik bir özellik kazandırmışlar ve sililasyon şartları ağırlaştırıldığı zaman mikroliflerin çözündüğünü ve liflerin yapısında bozulmalar meydana geldiğini tespit etmişlerdir. Modifiye edilmiş mikroliflerden hazırlanan filmler yüksek bir su temas açısı ($117-146^\circ$) göstermişlerdir. Modifikasyonun bir sonucu olarak yüzey pürüzlülüğü de hidrofobikliğin artmasına katkı sağlamıştır. Ayrıca hidrofobik mikroliflerin su-yağ tipi çözeltilerin stabilizasyonunu sağlamak için kullanılabilir olduğu saptanmıştır

Wang vd. (2007), “Mikro Boyuttan Nano Boyuta Kenevir Liflerinin Yapısal Morfolojisi Üzerine Çalışmalar” adlı çalışmalarında kenevirden elde ettikleri selülozik nanoliflerin ortalama genişliklerinin 30-100 nm ve uzunluklarının ise birkaç mikron olduğunu saptamışlardır. Liflerin %71,2’sinin kristalen bölge olduğunu tespit etmişlerdir.

Wang ve Sain (2007b), “Soyadan Nanoliflerin Ayırıştırılması ve Sentetik Polimerler Üzerine Güçlendirme Yeteneği” adlı çalışmalarında çapları 50-100 nm, uzunlukları ise birkaç mikron olan nanolif elde etmişler ve bu liflerle üç farklı polimer (polivinil alkol (PVA), polipropilen (PP) ve polietilen (PE)) türü kullanarak ürettikleri kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Yaptıkları araştırmalar sonucunda PVA ile üretilen nanokompozit malzemelerin hem elastiklik hem de basınç değerlerinde artış gözlenmiştir. Aynı zamanda PVA+nanolif kompozit malzemesinin PVA kullanılarak ancak muamele edilmemiş liflerle yapılan kompozit malzemelere göre 5 kat daha fazla çekme direncine sahip olduğu görülmüştür. Ancak PP ve PE ile üretilen nanokompozit malzemelerin mukavemet ve sertlik değerleri bakımından PVA esaslı olanlar kadar iyi özellik sergilemediği tespit edilmiştir.

Wu, Henriksson, Liu ve Berglund (2007), “Mikrokristalselüloz ve Poliüretan Esaslı Yüksek Dirençli Nanokompozitler” adlı çalışmalarında poliüretanı selüloz nanofibrilleriyle geliştirmişler ve konvensiyonel uzamasının azaldığını tespit etmişlerdir.

Fan, Shan, Xue, He ve Cosnier (2007), “kil-kitosan nanokompozit esaslı algılayıcı biyosensörler” adlı çalışmalarında kitin nano parçacıklarını dökme metoduyla dört farklı yolla birleştirerek nanokompozit film üretmişlerdir. Bu nano parçacıklar modifiye edilmemiş montmorillonit (Na-MMT), nano gümüş, Ag-zeolit ve organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit (Cloisite 30B) dir. Üretilen bu nanokompozit filmlerin X ışını kırınimleri incelenmiş ve en yüksek kırınımın Na-MMT filmlerinde, ardından Cloisite 30B ve Ag- Ion içeren filmlerde olduğu tespit edilmiştir. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ‘de yapılan incelemelerde kitosanın kompozit malzeme içerisine homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür. Kitosan nanokompozit filmlerinin gerilme gücünde %7-16 artış, su buharı geçirgenliğinde %25-30 azalma görülmüştür.

Ifuku vd. (2007), “Optik Geçirgen Kompozitlerin Özelliklerinin İyileştirilmesinde Bakteriyel Selülozik Nanoliflerin Yüzey Modifikasyonu: Asetil Gruplara Bağlılık” adlı çalışmalarında asetilasyon işleminin mikroselüloz/akrilik kompozit filmlerinin su almasını azalttığını ve optik geçirgenlik özelliklerini iyileştirdiğini saptamışlardır.

Ayrıca asetilasyonun, selülozik mikroliflerin ısı özelliklerini de geliştirdiği görülmüştür.

Leitner vd. (2007), “Şeker Pancarı Selülozik Nanolifleriyle Güçlendirilmiş Kompozitler” adlı çalışmalarında ürettikleri filmlerin çekme dirençlerinin ve elastikiyet modüllerinin sırasıyla 104 MPa ve 9,4 GPa olduğunu tespit etmişlerdir.

Kristo ve Biliaderis (2007), “Nişasta Nano Parçacıkları İle Güçlendirilmiş Filmlerin Fiziksel Özellikleri” adlı çalışmalarında nişasta nanokristallerinin (SNC) ilavesi ile üretilen selüloz kompozit filmlerin gerilme gücünün ve mukavemetinin arttığını, fakat uzamasının azaldığını belirlemişlerdir. Kompozit filmlerin su buhar geçirgenliğinde %20 kadar bir azalma görülmüştür. Nano boyulu nişasta kullanımının geleneksel nişasta kullanımına kıyasla kompozit malzemelerde daha iyi bir dağılım gösterdiği saptanmıştır.

Kampeera-pappun, Aht-ong, Pentrakoon ve Srikulkit (2007), “Manyok Nişastası/Montmorillonit Kompozit Filmlerinin Hazırlanması” adlı çalışmalarında ürettikleri filmlerde kilin homojen olarak dağılımını sağlamak için kitosan kullanmışlardır. Yapılan incelemeler sonucu kitosanın, kompozitin suya dayanımını ve kil partiküllerinin retensiyonunu arttırdığı görülmüştür.

Tunc vd. (2007), “Dökme Metoduyla Hazırlanmış Olan Buğday Glütenu/Montmorillonit (WG/MMT) Nanokompozit Filmlerinin Özellikleri” adlı çalışmalarında filmleri geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile incelemiş, MMT partiküllerinin kompozit malzeme içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı görmüşlerdir. Ayrıca MMT içeriğinin %5’den daha yüksek olması durumunda O₂ ve CO₂ geçirgenliklerinin değişmeden kaldığı, ancak su buharına karşı olan geçirgenliğinin arttığını belirlemişlerdir.

Andresen ve Stenius (2007), “Hidrofobik Selülozik Mikroliflerle Stabilize Edilmiş Su-Yağ Çözeltileri” adlı çalışmalarında selülozik mikroliflere 3 trimetoksilpropil-amonyum-klorit ilave ederek Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilerine karşı dayanımı yüksek olan bir kompozit film üretmişlerdir.

Alemdar ve Sain (2008a), “Buğday Samanı Nanoliflerinden Biyokompozit Üretimi: Morfolojik, Isıl ve Mekanik Özellikler” adlı çalışmalarında buğday saplarından kimyasal ve mekanik yollarla selülozik nanolif elde etmişler ve bu lifler vasıtasıyla nanokompozit malzeme üretmişlerdir. Elde ettikleri selülozik nanoliflerin çaplarının ortalama 10-80 nm, boylarının ise birkaç bin nanometre olduğunu tespit etmişlerdir. Selülozun kristalen bölgesinin uzunluğunun 100-250 nm arası ve %77,8 oranında olduğu görülmüştür. Nanoliflerin bozulma sıcaklığı 290°C ‘dır. Bu nanoliflerden üretilen kompozit malzemelerin çekme geriliminin saf termoplastik nişasta kompozitine oranla % 145 daha fazla olduğu ve camsı geçiş sıcaklığının da lifler arası etkileşimlerden ötürü arttığı tespit edilmiştir.

Alemdar ve Sain (2008b), “Buğday Samanı ve Soya Kabuklarından Nanolif Eldesi ve Karakterizasyonu” adlı çalışmalarında buğday samanı selülozik liflerinin çapının 10-80 nm arasında değiştiğini ve uzunluğunun ise birkaç 1000 nm olduğunu belirtmişlerdir. Ancak soya kabuğundan elde edilen selülozik nanoliflerin buğday samanına kıyasla daha kısa oldukları ifade edilmiştir. Aynı şekilde asit hidrolizi yapılmamış liflerle karşılaştırıldığında buğday samanı selülozik nanoliflerinin kristallik derecesinin %35, soya kabuğu selülozik nanoliflerinin kristallik derecesinin %16 arttığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, yaklaşık %45 artan bozulma sıcaklığı ile daha iyi ısı özelliklere sahip oldukları belirlenmiştir.

Bhattacharya vd. (2008), “Şeker Kamışı Posasından Elde Edilen Selülozik Mikroliflerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu” adlı çalışmalarında mikroliflerin boyutlarını birkaç 100 nm’den birkaç µm’ye değişen aralıklarda bulmuşlardır.

Morán, Alvarez, Cyrus ve Vazquez (2008), “Sisal Liflerinden Selülozik Nanolif Eldesi ve Hazırlanması” adlı çalışmalarında elde ettikleri liflerin ortalama boyutlarının $30,9 \pm 12,5$ µm olduğunu hesaplamışlardır.

Henriksson vd. (2008), “Selülozik Nano-Kağıtların Yapısı ve Yüksek Dayanımı” adlı çalışmalarında farklı biyokütlelerin mikroliflerinden üretilen filmlerin yapısı ve mekanik özellikleri arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Su esaslı mikrolif kompozitleri yüksek porozitelerine rağmen (%28’den fazla), Young modülleri (13,2

$\pm 0,6$ GPa) ve çekme dirençleri de ($214 \pm 6,8$ MPa) yüksek çıkmıştır. Ancak porozitenin artmasıyla bu değerlerde önemli bir düşüş görülmüştür.

Siró ve Plackett (2008), “Farklı Hammaddelerden Üretilen Mikrolif Kompozitlerinin Karakterizasyonu” adlı çalışmalarında mikroliflerin üretim aşamasında ilave üç homojenleştirme işlemi yaparak liflerin filmin içinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlamışlardır. Bunun sonucu olarak ışık geçirgenliği %61’den %82’ye artmıştır.

Lu, Askeland ve Drzal (2008), “Epoksi Kompozit Uygulamalarında Selülozik Mikroliflerin Yüzey Modifikasyonu” adlı çalışmalarında selülozik mikrolifleri aralarındaki adezyonu geliştirmek için 3-aminopropiltrietoksilan, 3-glisidoksiopropiltrimetoksilan ve titanat ile 3 farklı şekilde modifiye etmişlerdir. Yüzey modifikasyonunun, mikroliflerin hidrofilik özelliklerini hidrofobiğe çevirirken, kristalin yapısını ise bozmadığını görmüşlerdir.

Stenstad vd. (2008), “Selülozik Mikroliflerin Kimyasal Yüzey Modifikasyonu” adlı çalışmalarında mikroliflerin hem suda hem de organik çözücülerdeki heterojen reaksiyonları için üç metot tatbik etmişler ve heksametilendiizosiyanat ile yapılan aşılama daha hidrofobik mikrolifler elde etmişlerdir.

Zuluaga vd. (2009), “Muz Başağından Selülozik Mikrolif Eldesi: Yapısal Ve Morfolojik Özellikler Üzerine Alkali Muamelesinin Etkisi” adlı çalışmalarında bu liflerin çapının 5 nm civarında olduğu saptamışlardır. NMR ve FTIR analiz sonuçlarına göre selülozik nanolifler, selülozun bilinen dört farklı kristal yapısından selüloz I ve selüloz III’ e benzetilmiştir.

Wu vd. (2009), “Nişasta/ α -Zirkonyumfosfat Nanokompozit Filmlerinin Yapıları ve Özellikleri” adlı çalışmalarında nanokompozit filmlerin rutubetlerinin α -ZrP (zirkonyum fosfat) ilavesiyle %92’ye kadar azaldığını tespit etmişlerdir. Bezelye nişastası esaslı nanokompozitlerin özellikleri de α -ZrP’nin katılmasıyla gelişmiştir.

Li vd. (2009b), “Dut Meyvesinden Selülozik Lif Eldesi: Yeni Bir Biyokütle Üretimi” adlı çalışmalarında elde ettikleri bu liflerin yüksek kristallik derecesine sahip

olduklarını, 20-40 nm çapında ve 400-500 nm boyunda olduklarını belirtmişlerdir. Ayrıca selülozik nanoliflerin sülfürik asit hidrolizi süresince kristal bölgedeki sülfat gruplarından dolayı iki aşamalı bozulma gösterdiğini belirtmişlerdir.

Das vd. (2009), “Farklı Asit Konsantrasyonlarında Pamuk Liflerinden Hazırlanan Mikrokristal Selüloz Parçacıklarının Mekanik, Isıl ve Morfolojik Özellikleri Hakkında Bir Çalışma” adlı çalışmalarında pamuk liflerinden farklı sülfürik asit konsantrasyonları (%20, %30, %35, %40, %47, %64) ile mikrokristal selüloz elde etmişlerdir. Yapılan analizler sonucunda mikrolif veriminin en iyi %30 ve %47 konsantrasyonlardaki asit hidrolizlerinde olduğu tespit edilmiştir. Mikrolif topaklarına yapılan mekanik testlerde en düşük sertlik modülüne %35 konsantrasyonda asit muamelesi yapılan örneklerde rastlanmıştır.

Yu, Yang, Liu ve Ma (2009), “Plastikleşmiş Bezelye Nişastası/ZnO-CMC Nanokompozitlerinin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu” adlı çalışmalarında nano parçacıkların kullanımının, GPS/ZnO-CMC nanokompozitlerinin viskozitesini, UV absorpsiyonunu ve camsı geçiş sıcaklığını (T_g) geliştirdiğini görmüşlerdir. Ayrıca bu malzemelerin mukavemetlerinin arttığını ve kopma sırasındaki uzama miktarlarının azaldığını saptamışlardır.

Chen, Changhua, Chang, Cao ve Anderson (2009), “Bezelye Kabuğu Liflerinden Hidroliz Edilen Selülozik Nanolifler ve Bezelye Nişastası Esaslı Biyonanokompozitler: Hidroliz Süresinin Etkisi” adlı çalışmalarında hidroliz işlemini 4, 8, 12, 16 ve 24 saat olmak üzere 5 farklı zaman diliminde gerçekleştirmişlerdir. Hidroliz süresinin 4 saatten 24 saate çıkarılmasıyla liflerin uzunlukları ortalama 400 nm’den 240 nm’ye, çapları da ortalama 12 nm’den 7 nm’ye azaldığını saptamışlardır. 8 saatlik hidroliz süresinde en yüksek uzunluk/çap oranına ulaşılmıştır (36,00). 8 saatlik hidroliz süresinin, selülozik nanoliflerdeki amorf bölgelerin en yüksek oranda uzaklaşmış ve nanokompozit malzemenin ışık geçirgenliğinin en yüksek olduğu bilgisine ulaşılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda nanokompozit filmlerin yüksek ışık geçirgenliğine, yüksek çekme kuvvetine ve uzanıma sahip oldukları bildirilmiştir.

De Moura vd. (2009), “Kitosan-Tripolifosfat (CS-TPP) Nanoparçacıkları İle Güçlendirilmiş Hidroksipropil Metilselüloz (HPMC) Filmlerinin Gelişmiş Bariyer ve Mekanik Özellikleri” adlı çalışmalarında ilave edilen nano parçacıkların kompozit filmlerin bariyer ve gerilme özelliklerinde yüksek oranda artış sağladığını tespit etmişlerdir.

Fukuzumi, Saito, Wata, Kumamoto ve Isogai (2009), “TEMPO Oksidasyonu ile Hazırlanmış Selülozik Nanolifler İle Üretilen Geçirgen ve Yüksek Gaz Bariyer Filmleri” adlı çalışmalarında üretilen filmlerin ışık geçirgenliğini %78 - %90 aralığında tespit etmişlerdir. Aynı zamanda bu filmlerin oksijen permabilitesinde büyük oranda bir azalma belirlemişlerdir.

Nogi, Iwamoto, Nakagaito ve Yano (2009), “Nanoliflerden Üretilen Kağıtların Optik Geçirgenliği” adlı çalışmalarında film yüzeylerindeki pürüzlülüğün, ışık geçirgenliğine olan etkisini incelemişlerdir. Film yüzeyleri geçirgen özellikli bir polimer çözeltisi ile (örneğin akrilik reçine) emprenye edildiğinde ışık geçirgenliğinin %90’a kadar ulaştığını belirlemişlerdir.

Syverud ve Stenius (2009), “Mikrokristal Selüloz Filmlerinin Direnç ve Bariyer Özellikleri” adlı çalışmalarında yüksek kristalitesinden ve güçlü moleküllerarası bağlarından ötürü mikrolif kompozit filmlerin güçlü bariyer özelliklerine sahip olduğunu açıklamışlardır.

Svagan, Samir ve Berglund (2009), “Nişasta İle Üretilen Selülozik Nanokompozitlerin Azalan Su Buharı Emilimi” adlı çalışmalarında patates nişastasından üretilen filmlere ve amilopektin filmlere mikrolif ilavesinin, rutubet alımını azalttığını belirlemişlerdir.

Siqueira, Bras ve Dufresne (2009), “Selülozik Lifler ve Mikrolifler: Nanoparçacıkların Doğal ve Yüzey Modifikasyonunun Nanokompozitlerin Isıl ve Mekanik Özelliklerine Etkisi” adlı çalışmalarında mikroliflerin hidrofobikliğini artırmak için aşılama maddesi olarak n-oktadesil izosiyanat ($C_{18}H_{37}NCO$) kullanmışlardır.

De Azeredo vd. (2009), “Mangodan Elde Edilen Selülozik Nanolifler İle Güçlendirilmiş Nanokompozit Filmler” adlı çalışmalarında 80-90 nm uzunluğa ve 7-8 nm çapa sahip selülozik nanolif elde etmişlerdir. 6 farklı nanolif konsantrasyonunda kompozit film üretmişler ve bu filmlerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Sonuç olarak filmlerin nanolif konsantrasyonunun artmasıyla mekanik özelliklerde gözle görülür bir artış olduğunu, ancak filmlerin camsı geçiş sıcaklığında önemli bir değişikliğe sebep olmadığını tespit etmişlerdir.

Rosa vd. (2010), “Hindistan Cevizi Kabuğu Liflerinden Selülozik Nanolif Eldesi: Hazırlama Koşullarının Isıl ve Morfolojik Davranışları Üzerine Etkisi” adlı çalışmalarında örneklere 1 kez ve 4 kez ağartma işlemi uygulayarak 2 farklı ağartma sonucunda üretilen nanoliflerin özellikleri incelemişlerdir. 1 kez ağartma yapılan örneklerde daha yüksek ısıl dengeye rastlanmıştır. Lif boyutları ile ağartma sayısı arasında herhangi bir ilişki gözlenmemiştir. Bir kez ağartma yapılan örneklerin selülozik nanolif üretiminde daha uygun olacağı düşünülmektedir.

Bendahou vd. (2010), “Doğal Lastik Esaslı Nanokompozitlerin Özellikleri Üzerine Selülozik Nano Parçacıkların Morfolojik Etkisinin Araştırılması” adlı çalışmalarında selülozik nanolif eldesi için hammadde olarak palmiye kullanmışlardır. Araştırmalar sonucunda elde ettikleri selülozik nanoliflerin boylarını ortalama 260 nm, çaplarını ise 6,1 nm olarak bulmuşlardır. Ayrıca elde edilen bu selülozik nanoliflerin, nanokompozit malzemelerin üretimine uygun olduğunu vurgulamışlardır.

Cherian vd. (2010), “Buhar Patlaması Metoduyla Ananas Yaprığı Liflerinden Nanoselüloz Eldesi” adlı çalışmalarında elde ettikleri liflerin uzunluklarının 200-300 nm arasında ve çaplarının da 5-60 nm arasında değiştiğini saptamışlardır. Son derece hidrokopik bir karaktere sahip olmalarından ötürü bu liflerin yapay kalp zarı, yapay kalp kapakçığı ve yapay damar üretimi gibi yeni tıbbi uygulamalarda kullanılabileceğini öngörmüşlerdir.

Fahma, Iwamoto, Hori, Iwata ve Takemura, (2010), “Palmiye Ağacı Atıklarından Nanolif Ayırıştırılması, Hazırlanması ve Karakterizasyonu” adlı çalışmalarında 15, 30, 60 ve 90 dk’lık periyotlarla liflere sülfürik asit muamelesi yapmışlardır. Sonuçlar

selülozik nanoliflerin kalınlığının ortalama 1-3,5 nm, uzunluklarının da 100 nm-2 µm arasında değiştiğini göstermektedir. Sülfürik asit hidroliz süresinin, selülozik nanoliflerin boyutlarındaki değişime neden olan çok önemli bir faktör olduğu sonucuna varılmıştır. En yüksek kristallik derecesine %58,78±0,70 ile ve en yüksek polimerizasyon derecesine (DP) 612,00±0,47 ile 15 dk süreyle sülfürik asit hidrolizi ile muamele edilmiş liflerde ulaşılmıştır.

Ibrahim, Dufresne, El-Zawawy ve Agblevor (2010), “Polimer Kompozitlerinde Lignoselülozik Güçlendirici Olarak Muz Mikrolifleri” adlı çalışmalarında buhar patlaması metoduyla elde ettikleri mikroliflerin çaplarını ortalama 8-10 µm olarak tespit etmişlerdir. 3345 cm⁻¹, 2918 cm⁻¹, 1644 cm⁻¹, 1323 cm⁻¹ ve 1200-1000 cm⁻¹’lerde bulunan piklerin sırasıyla hidroksil (OH) grubu, C-H grubu, C=O grubu, lignin ve H-C-H grubu titreşimlere ait olduğu belirtilmiştir. %20 oranında mikrolif katılımıyla kompozit filmlerin çekme mukavemetinin daha iyi sonuçlar verdiği, ancak katılan mikrolif konstarasyonunun artmasıyla filmlerin esnekliğini kaybettiği ve daha zayıf bir tutunma sergilediği gözlenmiştir.

Qu, Gao, Wu ve Zhang (2010), “Selülozik Nanoliflerle Güçlendirilmiş Polilaktik Asit Nanokompozitleri” adlı çalışmalarında kullanılan selülozik nanoliflerin, polietilen glikol (PEG) ile üretilen malzemede hem çekme direncini hem de uzama oranını önemli miktarda arttırdığını gözlemlemişlerdir.

Chen vd. (2011), “Kimyasal Uygulamalarla Birlikte Yüksek Yoğunlukta Ultrasonikasyon Kullanılarak Odundan Selülozik Nanoliflerin Ayrıştırılması” adlı çalışmalarında kavak ağacı liflerinden ultrasonik işlem yardımıyla çapı 5-20 nm ve uzunluğu birkaç µm arasında değişen selülozik nanolif elde edilmiştir. Bu selülozik nanoliflerin kristallik derecelerinin yaklaşık %69 olduğu ve 335° C’ye yaklaşan bozulma sıcaklığı ile yüksek ısı özelliklerine sahip olduğu belirtilmiştir.

Teixeira vd. (2011), “Şeker Kamışı Posası Lifleri: Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu” adlı çalışmalarında elde ettikleri selülozik nanoliflerin ortalama uzunluklarını 255 ± 55 nm, çaplarını ise 4 ± 2 nm olarak hesaplamışlardır. Ayrıca ısıl dengesini 255° C ve kristallik derecesini %87,5 olarak bulmuşlardır.

Nuruddin vd. (2011), “Entegre Bir Biyorafineride Bazı Tarımsal Atıklardan Selülozik Mikrolif Eldesi ve Karakterizasyonu” adlı çalışmalarında danchi (*Sesbania bispinosa*), mısır sapı ve buğday saplarından farklı kimyasal yöntemler uygulayarak elde ettikleri mikro liflere SEM, FTIR, XRD ve TGA analizleri yapmışlardır. Ürettikleri bu mikroliflerin kristalitesini danchi, mısır sapı ve buğday sapı için sırasıyla %52,8, %55,3 ve %58,3 olarak ve bozulma sıcaklığını 300°C üzerinde tespit etmişlerdir. Elde edilen bu mikroliflerin çaplarının ortalama 6-9 mikron arasında değiştiğini belirtmişlerdir.

Panaitecu vd. (2011), “Selüloz Mikrolifleri İle Hazırlanan Polimer Kompozitlerin Özellikleri” adlı çalışmalarında farklı metotlarla (mekanik muamele, asit muamelesi ve ultrasonikasyon) elde ettikleri mikroliflerin ve polivinil alkol (PVA) kullanılarak ürettikleri kompozit filmlerin karakteristik özelliklerini tespit etmişlerdir. Numunelerin SEM mikroskobundaki görüntüleri incelendiğinde asitle muamele edilmiş numunelerin amorf bölgelerinin hemen hemen yok olduğu ve boyutlarının da diğer metotlara göre daha küçük olduğu gözlenmiştir. Ultrasonikasyon yapılan numunelerde diğer metotlarda görülen lif kümelenmelerine rastlanmamıştır. X ışını kırınımı testlerinde bütün örneklerde kristalin bölgeler 17,3°, 18,9° ve 26,2° civarında tespit edilmiştir. Ayrıca asit muamelesiyle üretilen mikrolif kompozitlerinin kristallik derecesinin en yüksek, mekanik yolla üretilenin ise en düşük olduğu bulunmuştur. Üretilen kompozit filmlere yapılan testlerde mikroliflerin üretim yöntemlerine göre farklı sonuçlar elde edilmiştir. Asit muamelesi ve ultrasonikasyon işlemi ile elde edilen mikrolif kompozitlerinin mukavemet ve germe değerleri mekanik yöntem ile üretilen mikro kompozitlerin değerlerinden daha yüksek çıktığı belirlenmiştir.

Frone vd. (2011), “Ultrasonikasyon Metoduyla Elde Edilen Selülozik Nanolifler İle PVA Kompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu” adlı çalışmalarında selülozik nanoliflerin çaplarını kısa zamanlı ultrasonikasyon işleminde 70-150 nm aralığında, daha uzun süreli ultrasonikasyon işleminde ise 10-100 nm aralığında bulmuşlardır. Farklı ultrasonikasyon işlemlerinden sonra selülozik nanoliflerin kristallik dereceleri arasında pek bir fark olmadığı gözlemlenmiştir. Daha uzun süreli ultrasonikasyon işlemine tabi tutulan lifler ile güçlendirilmiş PVA nanokompozitlerinin, daha kısa süreli ultrasonikasyon işlemine tabi tutulan lifler ile

güçlendirilmiş PVA nanokompozitlerine göre çok daha iyi mekanik özellikler sergilemiştir. Bunun nedenini ise küçük çaplı selülozik nanoliflerin daha geniş yüzey alanı oluşturması ve OH grupları arasındaki H bağlarının daha iyi yapışma sağlaması olarak belirtmişlerdir.

Chen, Li, Deng ve Zheng (2012), “Optik Olarak Geçirgen Biyokompozitler: Yüksek Verimli Kitin Nanolifleriyle Güçlendirilmiş Polimetilmetakrilat” adlı çalışmalarında 50 nm’ den daha az genişliğe sahip nanolif elde etmişlerdir. Kitin nanoliflerinin, üretilen kompozit malzemenin mekanik özelliklerinde gözle görülür bir artışa sebep olduğu belirtilmiştir.

Johar vd. (2012), Pirinç Kabuklarından Selülozik Nanolif Eldesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi” adlı çalışmalarında, alkali ve ağartma işlemlerini takiben yapılan asit hidrolizi işlemi sonucunda kristallik derecesinin en yüksek olduğu durumun, selülozik nanolif aşamasında bulunduğu belirlemişlerdir. Aynı zamanda 7-170 µm olan lif yarıçaplarının 10-15 nm boyutuna inmiş olduğu gözlemlenmiştir. Fakat ileri bir ısı dengeye sahip olan liflerin aksine, selülozik nanolifler daha düşük bir ısı dengeye sahip olduğu saptanmıştır.

Visakh, Thomas, Oksman ve Mathew, (2012), “Vulkanize Edilmiş Doğal Kauçuk Kompozitler Üzerinde Bambudan Elde Edilen Selülozik Nanoliflerin Etkileri” adlı çalışmalarında selülozik nanoliflerin çaplarının 23-50 nm arasında bulunduğu belirtmişlerdir.

Tonoli vd. (2012), “Okalıptüs Kraft Hamurundan Selülozik Mikro/Nanolif Hazırlanması ve Özellikleri” adlı çalışmalarında asit muamelesi ve ultrasonikasyon işlemleri ile mikrolif elde etmişler ve lif karakterizasyonlarını incelemişlerdir. SEM mikroskobundan alınan görüntüler neticesinde mikroliflerin çaplarının 200-500 nm arasında değiştiği saptanmıştır. Kristallik derecelerinin öğütülmüş, 30 dk ve 60 dk asit muamelesi yapılmış örnekler için sırasıyla %69, %76 ve %82 olduğu görülmüştür.

Yu vd. (2012), “Bambu Nanokristal Selülozlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu” adlı çalışmalarında elde ettikleri liflerin çaplarının 20 nm’den

daha az, uzunluklarının ise 200-500 nm arasında olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca bu liflerin verimini %15,67 ve kristallik derecesini %71,98 olarak bulmuşlardır.

Gao, Li, Shi, Liang ve Zhang (2012), “Selülozik Nanolifler İle Güçlendirilmiş Soya Esaslı Tutkallar” adlı çalışmalarında kenaf bitkisinden elde ettikleri selülozik nanolifleri soya esaslı tutkalların geliştirilmesinde kullanmışlar ve bu tutkalları da kontrplaklara uygulamışlardır. Sonuç olarak, tutkal içeriğinde selülozik nanoliflerin kullanılmasının kontrplaklarda suya dayanımı yaklaşık %20 artırdığını tespit etmişlerdir.

Neto vd. (2013), “Soya Kabuklarından Selülozik Nanokristal Eldesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi” adlı çalışmalarında selülozik nanolif eldesinin zamana göre değişimini incelemiş ve asit hidroliz muamelesi 30 ve 40 dk olmak üzere 2 farklı sürede yapılmışlardır. 40 dk süreyle yapılan ekstraksiyon işleminde selülozun kristal yapısının daha çok bozulduğu ve oluşan selülozik nanoliflerin boyları ise daha kısa olduğu tespit edilmiştir. 30 dk süreyle yapılan ekstraksiyon işlemi sonucunda elde edilen selülozik nanolif iğne görünümlü, yüksek kristallik derecesine (%73,5), iyi bir ısı dengeye (200° C), ortalama bir uzunluğa (122,66 ± 39,40 nm) ve çapa (2,77 ± 0,67 nm) sahip olduğu saptanmıştır.

He vd. (2013), “Bambu Rigida’dan Selülozik Nanolif Eldesi ve Karakterizasyonu” adlı çalışmalarında ultrasonik işlem vasıtasıyla bambudan çapları 10-30 nm arasında değişen selülozik nanolif elde etmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre selülozik nanoliflerin kristallik derecesi % 60,8 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, 315° C’lık bozulma sıcaklığı ile mikro boyutlu selüloza kıyasla daha ileri ısı özelliklerine sahip olduğu belirtilmiştir.

Chan, Chia, Zakaria, Ahmad ve Dufresne (2013), “Kenaf Bitkisinden Nanokristal Selüloz Üretimi ve Karakterizasyonu” adlı çalışmalarında ürettikleri selülozik nanoliflerin çaplarının ortalama 13,9 nm ve kristallik derecesinin de %75 olduğunu tespit etmişlerdir. Elde edilen selülozik nanoliflerin veriminin ise %15,7 olduğu bulunmuştur.

Cheng vd. (2013), “Polivinilalkol Biyokompozitleri İçin Öğütme ve Ultrasonikasyon Muamelesi Yapılmış Şeker Kamışı Posası” adlı çalışmalarında elde ettikleri mikroliflerin çaplarının 0,4-12 µm arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Üretilen kompozit filmlerdeki en yüksek çekme ve gerilme direncini %2 polivinil alkol (PVA) kullanılarak üretilen filmlerde bulmuşlardır.

She, Zhang, Song, Lang ve Pu (2013), “Nanokristal Selüloz İle Modifiye Edilmiş Su Bazlı Poliüretan Üretimi ve Karakterizasyonu” adlı çalışmalarında γ -glisitoksi propil trimetoksisilan (GPTMS) ve γ -aminopropil metildimetoksisilan (APMDS) ile modifiye edilmiş selülozik nanolif yüzeylerinin su esaslı poliüretanla uyumluluğunu artırmayı amaçlamışlardır. Sonuç olarak su esaslı poliüretan ile APMDS modifiyeli selülozik nanolif arasındaki temas açısının yaklaşık %31,2, GPTMS modifiyeli selülozik nanolif arasındaki temas açısının ise yaklaşık % 33,8 azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca GPTMS modifiyeli selülozik nanolif ile su esaslı poliüretanın suya dayanımının % 47,2, APMDS modifiyeli selülozik nanolif ile su esaslı poliüretanın suya dayanımının ise % 38,1 arttığı tespit edilmiştir. Aynı şekilde etanole dayanımlarının da sırasıyla % 67 ve % 59,6 kadar artış gösterdiği belirlenmiştir.

Wang, Li ve Zhang (2013), “Atık Oluklu Mukavvadan Selülozik Nanolif ve Şeffaf Nanokağıt Üretimi” adlı çalışmalarında ürettikleri selülozik nanoliflerin 30-100 nm uzunluğunda olduğunu belirtmişlerdir. Bu liflerden üretilen kağıtların, muamele edilmemiş olan oluklu mukavva kağıdından yaklaşık 10 kat daha fazla gerilme kuvveti gösterdiği hesaplanmıştır.

Xu vd. (2013), “Titrek Kavak Kraft Hamurundan Nanokristal Selüloz Eldesi ve Mürekkebi Giderilmiş Kağıt Hamurunda Uygulanması” adlı çalışmalarında elde ettikleri selülozik nanoliflerin çaplarının hidroliz esnasındaki asit/çözelti oranına ve hidroliz süresine bağlı olarak 3,38 nm ‘ye kadar azaldığını bulmuşlardır. Aynı zamanda hidroliz sıcaklığını 45° C’den 55° C’ye çıkartarak kristallik derecesinin % 5,83 arttığını gözlemlemişler ve kristallik derecesi üzerine sıcaklığın önemli bir etkisi olduğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte selülozik nanolif kullanımının kağıt

hamurunun tutunma ve mukavemet özellikleri üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğunu açıklamışlardır.

Zhang, Chen, She, Zheng ve Pu (2014), “Yüzey Modifiyeli Nanokristal Selülozların Kullanımıyla Geliştirilmiş Poliüretanın Sararma Nitelikleri” adlı çalışmalarında modifiyeli selülozik nanolifleri kullanarak poliüretanın sararmaya karşı etkisini incelemişlerdir. Selülozik nanolifleri, poliüretan ile olan uyumunu geliştirebilmek için 3-glisitoksipropiltrimetoksisilan (GPTMS) ile modifiye etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre selülozik nanolif ile poliüretan arasındaki temas açısının % 26,6 azaldığını tespit etmişlerdir. Modifikasyon işlemiyle birlikte selülozik nanoliflerin kristallik derecesinin % 5,5 arttığı belirlenmiştir. Kompozit malzemenin sararmaya karşı olan direnci % 57,7 artmıştır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Bu çalışmada hammadde olarak kullanılan buğday sapı, pirinç sapı ve kendir Samsun ve Kastamonu illerinden temin edilmiştir. Kullanılan malzeme-cihaz ve yapılan deney-analizler için Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi'nden, Limerick Pulp and Paper Centre, University of New Brunswick'den, University of New Brunswick'de Kimya Mühendisliği, Jeoloji Mühendisliği ve Biyoloji bölümlerinden, Düzce Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı Laboratuvarlarından, İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı Laboratuvarlarından, Kastamonu Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nden ve Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nden yararlanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Hammaddelerin Hazırlanması

Araştırmada hammadde olarak kullanılan buğday sapı, pirinç sapı ve kendir analizlere uygun bir şekle getirilmek üzere ilk olarak Fotoğraf 3.1'de görülen Wiley tipi bir değirmende öğütüldükten sonra 60 meshlik bir elekten geçirilmiştir. Daha sonra bu malzemeler ortam koşullarına uygun olması için oda sıcaklığında bekletilmiştir.



Fotoğraf 3.1. Hammaddelerin öğütülmesi

3.2.2. Kimyasal Uygulamalar

3.2.2.1. Hammaddelerin ekstraksiyonu

Deneylerde kullanılan öğütülmüş buğday sapı, pirinç sapı ve kendir, TAPPI 204 Om-88 metodu baz alınarak %96 saflıktaki etanol (C_2H_5OH) ile 5 saat süreyle Fotoğraf 3.2'deki sokslet ekstraksiyon cihazında ekstrakte edilmiştir. Deneyde kullanılan etanol/örnek oranı 80 ml/1 gr'dır. Çözücü saatte 6 devir yapacak şekilde ayarlanmıştır. Ekstraksiyon işleminden sonra örnekler $103 \pm 2^\circ C$ ' de bir etüvde tam kuru ağırlığa gelecek şekilde bekletilir.



Fotoğraf 3.2. Ekstraksiyon işlemi

3.2.2.2. Selülozik MCC'lerin ayrıştırılması

Bu aşamada 2 farklı metot tatbik edilmiş olup, yapılmış olan karakteristik analizlerle örnekler üzerinde oluşturdukları etkilere bakılarak bu iki metot arasındaki farklar tespit edilmiştir.

Birinci metotta ilk olarak ekstrakte edilmiş olan buğday sapı, pirinç sapı ve kendir örneklerinden 3'er gram alınarak 400 ml %17,5 sodyumhidroksit (NaOH) çözeltisinde, Fotoğraf 3.3'de görüldüğü üzere 1000 devir/dk'lık bir karıştırıcı vasıtasıyla 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Örnekler saf su ile yıkanarak arındırılmıştır.



Fotoğraf 3.3. Numunelere yapılan alkali muamele

Daha sonra alkali muamelesi yapılmış her bir örnek 8, 16 ve 24 saat olmak üzere 3 farklı sürede 400 ml 1 M hidroklorik asit (HCl) asit çözeltisinde 80°C’de karıştırılarak muamele edilmiştir. Örnekler pH nötr oluncaya kadar tekrar saf su ile yıkanmıştır.

Asit muamelesinden sonra örnekler 400 ml %2 sodyumhidroksit (NaOH) çözeltisinde 80°C’de 2 saat süreyle karıştırılarak ikinci alkali muamelesine tabi tutulurlar. Bu işlemten sonra da örnekler bol miktarda saf su ile yıkanarak arındırılır ve bir cam krozeden süzülür. Asit ve ikinci alkali muameleleri Fotoğraf 3.4’de gösterilmiştir.



Fotoğraf 3.4. Numunelere uygulanan asit ve ikinci alkali muamele

İkinci metotta ekstrakte edilmiş olan örneklerden 3'er gr alınarak 300 ml % 90 formik asit (CH_2O_2) çözeltisinde kaynama sıcaklığında (yaklaşık 100°) 2 saat süreyle karıştırılarak muamele edilmiş ve saf su ile yıkanmıştır.

Daha sonra örnekler 2 saat süreyle 80°C 'de 300 ml peroksiformik asit (CH_2O_3) muamelesine tabi tutulmuştur. Sonrasında tekrar saf su ile yıkanmıştır. Peroksiformik asit (CH_2O_3), %90 konsantrasyondaki formik asit (CH_2O_2) ile %4 konsantrasyondaki hidrojen peroksitin (H_2O_2) $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2:2/1$ oranında karıştırılmasıyla elde edilmiştir.

Bu işlemi takiben alkali işlemi gerçekleştirilmiştir. Örnekler 300 ml %17,5 sodyumhidroksit (NaOH) çözeltisinde 80° de 1 saat karıştırılarak muamele edilmiştir.

Alkali muamelesi yapılmış olan örnekler son olarak %96 saflıktaki %16 konsantrasyonda 300 ml sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisinde 45°C ' de 2 saat muamele edilmiştir ve saf su ile pH nötr oluncaya kadar saf su ile yıkanır.

3.2.3. Mekanik Uygulamalar

Birinci metotla muamele edilmiş olan buğday sapı, pirinç sapı ve kendir örnekleri ilk olarak sıvı azotun içerisinde 5 dakika bekletilerek donmaları sağlanmış, daha sonra ise donmuş örnekler 10 dakika, 100 psi yüksek basınç altında Fotoğraf 3.5’de görülen bir pres makinesinde (Labtech Automatic Sheet Press, Model 400-1) muamele edilmiştir.



Fotoğraf 3.5. Sıvı azot ile dondurulan numunelere uygulanan basınç muamelesi

Yüksek basınç uygulanan örnekler daha sonra Fotoğraf 3.6’daki ultrasonikasyon cihazında (Model QSonica, 6000 kJ and 1375 W) 20 kHz frekansta bir beher içerisinde 30 dakika muamele edilmiştir ve sonra bir kağıt filtreden süzülerek analizlere hazır hale getirilmiştir.



Fotoğraf 3.6. Ultrasonikasyon işlemi

İkinci metot ile hazırlanan örnekler ise sıvı azot-yüksek basınç muamelesi yapılmamış olup, sadece 20 kHz frekansta ve 1 saat süre ile ultrasonikasyon işlemi uygulanmıştır. Daha sonra örnekler süzülerek analizlere hazır hale getirilmiştir.

3.2.4. MCC'lerin Karakterizasyonu

3.2.4.1. XRD (*X Işınları kırınımı*)

Bütün örneklerin X ışınları kırınım analizleri bir spektrometre (Bruker D8 Advance Spectrometer) kullanılarak ölçülmüştür. Kırınımölçer, iki dairesel açölçer (theta and 2theta) ile donatılmıştır. X ışını kaynağı, 40 kV ve 30 mA akım ile beslenen sızdırmaz 2.2 kW gücünde bir bakır X-ışını tüpüdür. Açölçer, en küçük açısal adımı $0,0001^{\circ}$ 2 θ olacak şekilde kontrol edilmektedir. Örnekler, $5-60^{\circ}$ 2 θ aralığında taranmaktadır. Ölçüm boyunca bir hareket boyutu $0,02^{\circ}$ ve bir hareket zamanı 1 sn olarak ayarlanmıştır. Dedektör olarak, 1-60 KeV arasında enerji sağlayan peltier soğutmalı [Si(Li)] (Sol-X) kullanılmıştır. Daha düşük yatay ışın ıraksamaları için 2° Soler aralıkları kullanılmıştır.

3.2.4.2. FTIR (*Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi*)

Örneklerin FTIR analizleri, $500-4500\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında değişen yüksek doğrusal lityum tantalat (HLLT) ve zayıflatılmış toplam yansıtıcı (ATR, Attenuated Total Reflectance) ile donanımlı bir spektrometre (Spectrum 100 Series, PerkinElmer Ltd, Beaconsfield, BUCKS, United Kingdom) vasıtasıyla yapılmıştır. Örneklerin hazırlanmasında zemin için belirli miktarda potasyum bromür (KBr) (Specpure grade, Aldrich) kullanılmıştır.

3.2.4.3. SEM (*Taramalı elektron mikroskobu*)

Örneklerin mikroskobik analizlerinde, çalışma uzaklığı 14 mm ve hızlandırıcı voltajı 15 kV olan bir JEOL JSM-6400 Scanning Electron Microscope (SEM), taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Şekiller Gatan Digital Micrograph yazılımı kullanılarak elde edilmiştir. Örnekler gerekli boyutlarda düzenlendikten sonra

iletkenlik için, bir Edwards S150 püskürtümlü kaplayıcı kullanarak altın ile ve bir Edwards E306A tipi bir kaplayıcı kullanarak karbon ile kaplanmıştır.

3.2.4.4. TGA (Termogravimetrik analiz)

Termogravimetrik analizler, SDT Q600 from TA Instrument cihazı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler, 100 ml/dk akış hızındaki azot gazının ısıtarak örneklerin termal bozunmasını sağlamak için inert koşullarda yapılmıştır. Analizlerde yaklaşık 5-10 mg örnek ağırlığı kullanılmış olup, 20^o’den 600^o’ye olan sıcaklık artışı 20 °C/dk oranında gerçekleştirilmiştir.

MCC eldesi için yapılan kimyasal-mekanik işlemler, MCC’lerin karakterizasyonu için yapılan analizler ve bunlardan üretilen kompozit filmlere yapılan deneyler Tablo 3.1’de özetlenmiştir.

3.2.5. MCC Kompozit Filmlerin Üretimi

MCC kompozit filmlerin üretiminden önce homojen bir solüsyonun hazırlanması amacıyla kimyasal muamelelere maruz kalmış numuneler Fotoğraf 3.7’de gösterilen yüksek basınçlı bir homojenleştiriciden (M-110Y Microfluidizer) geçirilmiştir. Numuneler yaklaşık 600-700 bar basınç aralığında 100 µm’lik cidarlardan 5 kez geçirilerek homojen bir çözelti elde edilmiştir. Ancak 2. metot ile muamele edilmiş olan kendir numuneleri homojenleştirici cihazından geçirilmeye uygun boyutlarda olmadığından ötürü bu işlem yapılamamıştır. Bu durumdan ötürü bu malzemeden MCC kompozit film üretilenmemiş ve kompozit filmlere yapılan analizler bu numunede gerçekleştirilememiştir.



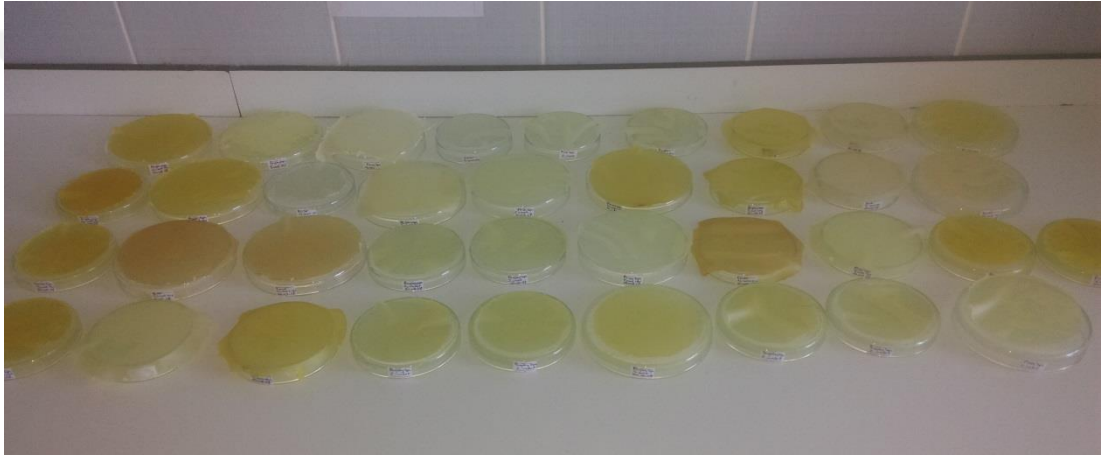
Fotograf 3.7. Yüksek basınçlı homojenleştirici sistemi

MCC kompozit filmlerin üretiminde tutucu madde olarak termoplastik nişasta, plastikleştirici olarak ise gliserol kullanılmıştır. Nişasta-lif solüsyonunun homojen bir şekilde dağılması için filmlerin üretiminde Fotograf 3.8'deki teflon kalıp tercih edilmiştir.



Fotograf 3.8. MCC kompozit filmlerin üretiminde kullanılan teflon kalıp

İlk olarak termoplastik nişasta üretimi için bir beher içerisine 105 ml su ve 15 gr patates nişastası konulur. Bu çözeltiye 10 ml gliserin ($C_3H_8O_3$) ilave edilmiş ve çözelti opak bir görünüm alıncaya kadar karıştırılmıştır. Başka bir beherde 30 ml su ve 2,5 gr sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) ile çözelti hazırlanır. Daha sonra nişasta çözeltisine sodyum bikarbonat çözeltisi ilave edilmiş ve 1-2 dk süreyle karıştırarak ısıtmaya devam edilmiştir. En son olarak 20 ml lif süspansiyonu bu karışıma ilave edilerek çözeltiye son hali verilir ve son karışım $150^{\circ}C$ 'de çözelti jel kıvamına gelinceye kadar ısıtılır. Jel kıvamına gelen süspansiyon teflon kalıplara dökülerek oda sıcaklığında 2 gün ve $37^{\circ}C$ 'de etüvde 3 gün bekletilmiştir.



Fotoğraf 3.9. MCC kompozit filmler

3.2.6. MCC Kompozit Filmlere Uygulanan Testler

3.2.6.1. Renk değişim testi

Bu deney üretilen kompozit filmlerin renklerinin, içeriğindeki MCC türlerine göre değişimini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Farklı her numune için 5 tekrar yapılmıştır. Bu analizde Comission Internationale de l'Eclairage- International Commision on Illumination (CIE Lab) Renk Sistemi ve İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi laboratuvarında bulunan Fotoğraf 3.10'da görülen Elrepho marka renk tayini cihazı kullanılmıştır. Bu sistem tristimulus olarak ifade edilen üç ana rengi esas alır. Renkleri belirlemek içinse L, a ve b olmak üzere üç parametre kullanılır. L değeri bir cismin renginin açıklık ve koyuluğunun ölçüsünü vermektedir. a değeri kırmızı ve yeşil renklerin eksenini gösterir. a değerinin pozitif

olması (+a) kırmızı chromanın (parlaklık) miktarını, a değerinin negatif olması (-a) ise yeşil chromanın miktarını temsil etmektedir. b değeri ise mavi ve sarı renklerin eksenidir. b değerinin pozitif olması (+b) sarılığın miktarını gösterirken, b değerinin negatif olması (-b) maviliğin miktarını göstermektedir. L değeri büyüdükçe cismin rengi parlaklaşır, değer düştükçe renk koyulaşır (Douglas, 2000). CIE renk sistemindeki renk değişiminin büyüklüğü ΔE ile ifade edilmektedir. ΔL , Δa ve Δb değerleri iki numune arasındaki renk parametrelerinin farkını vermektedir (Buchalla, Attin, Hilgers ve Hellwig, 2002). Renk değişiminin büyüklüğü Formül 4.2 ile belirlenmektedir.

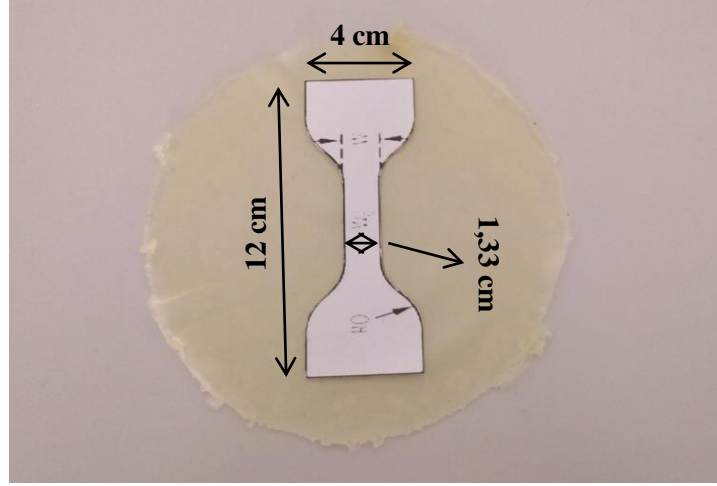
$$\Delta E^2 = (L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2 \quad (4.2)$$



Fotoğraf 3.10. Renk değişimini belirleme cihazı

3.2.6.2. Çekme direnci tayini

Numunelere uygulanan çekme deneyi İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi laboratuvarında bulunan Fotoğraf 3.12'deki 2,5 kN kapasiteli Zwick Roell marka universal test cihazında 5 mm/dk hızında 23°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Gerekli numuneler kompozit filmlerden ASTM standartlarına uygun olarak Fotoğraf 3.11'de görünen oranlarda hazırlanmıştır.



Fotoğraf 3.11. Çekme deneyi için MCC kompozit film numunelerinin hazırlanması



Fotoğraf 3.12. MCC kompozit filmlere yapılan çekme deneyi

3.2.6.3. TGA (Termogravimetrik analiz) deneyleri

MCC kompozit filmlerin ısı özelliklerini belirlemek için yapılan TGA (Termogravimetrik Analiz) deneyi, azot (N_2) gazı ortamında $20^{\circ}C$ - $600^{\circ}C$ arasında $20^{\circ}C/dk$ sıcaklık artış hızında uygulanmıştır.

Bu çalışmada yapılan bütün deney ve analizler Tablo 3.1’de özetlenmiştir.

Tablo 3.1. *Buğday sapı, pirinç sapı ve kendir örneklerine uygulanmış olan kimyasal-mekanik işlemler ve üretilen MCC kompozit filmelere yapılan deneyler*

	1.metot			2.metot	Mekanik Testler		
	8 saat HCl	16 saat HCl	24 saat HCl		Çekme Deneyi	Renk Değişimi	TGA
Buğday Sapı	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Pirinç Sapı	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Kendir	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

1.metot: Öğütme – Ekstraksiyon – %17.5 NaOH – 1 M HCl - %2 NaOH – Sıvı azot ve Yüksek basınç – Ultrasonikasyon

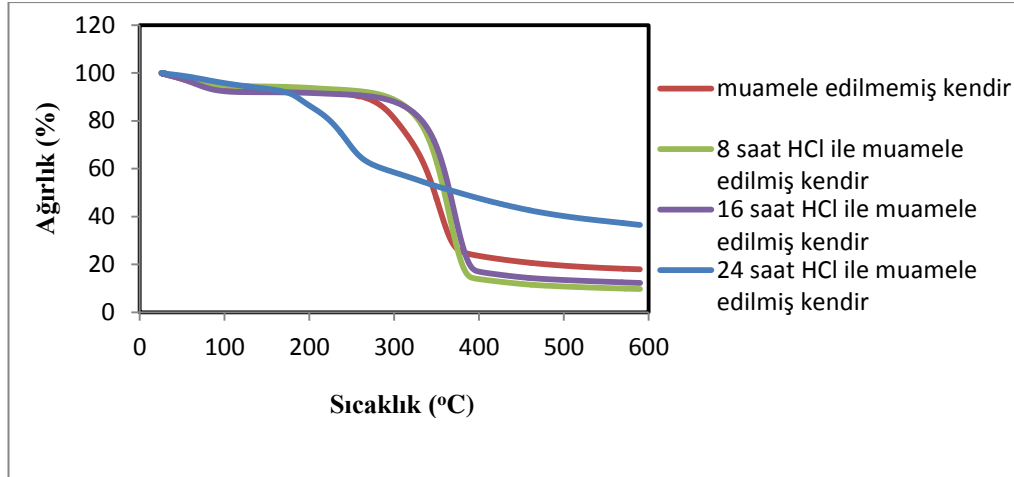
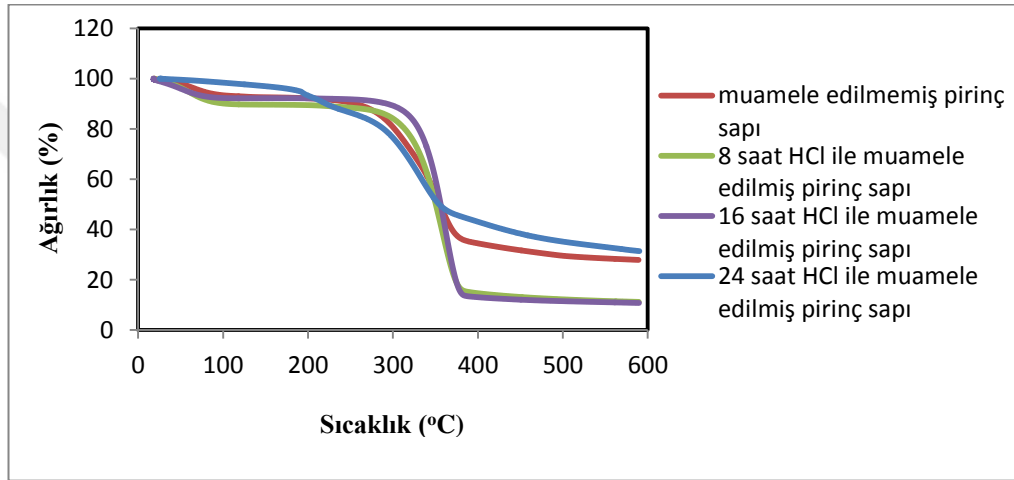
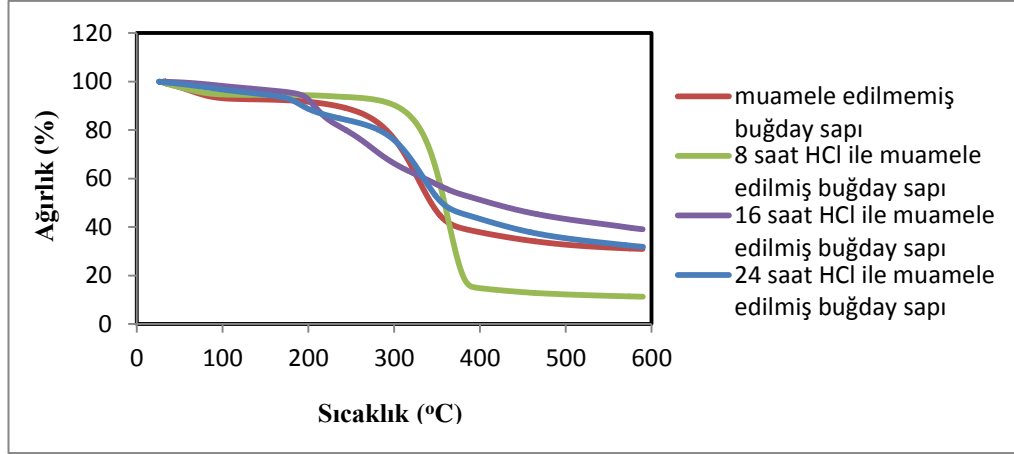
2.metot: Öğütme – Ekstraksiyon – %90 CH_2O_2 – CH_2O_3 ($\text{CH}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$: 2/1) - %17.5 NaOH - %16 H_2SO_4 – Ultrasonikasyon

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 MCC'lere Ait Bulgular

4.1.1. Isıl Özelliklere Ait Bulgular

MCC/NCC kompozit filmlerin üretimi için gerekli olan ürünler adına ısıl özelliklerin pozitif yönde olması önemlidir. Grafik 4.1'de farklı tarımsal atıklardan 1. metot ile elde edilen mikroliflerin termogravimetrik eğrileri görülmektedir. Bütün örneklerde 50-150°C arası görülen ilk ağırlık kaybı, örneklerin içerdikleri rutubetlerin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Muamele edilmemiş olan buğday sapı, pirinç sapı ve kendir örneklerinde bozulma sıcaklığı 250°C civarında tespit edilmiştir. Şekil 1 incelendiği zaman, 16 ve 24 saat HCl ile muamele edilmiş olan buğday sapı örneklerinin, 8 saat HCl ile muamele edilmiş olan buğday sapı örneklerine kıyasla daha düşük bir sıcaklıkta (~200°C) bozunmaya başladığı görülmüştür. 8 saat HCl ile muamele edilmiş buğday sapı örneğinde ağırlık kaybı 300°C'de başlamış ve 390°C'ye kadar devam etmiştir ve bu noktada selüloz ayrışmaya başlamıştır. Kalan kısım örneğin toplam ağırlığının yaklaşık %15'ine tekabül etmektedir. Muamele edilmemiş buğday sapı için bu oran kimyasal muameleler ile çıkartılmış olan silis içeriğinden dolayı %36 olarak tespit edilmiştir (Johar vd., 2012). Pirinç sapı ve kendir örnekleri için de benzer sonuçlar elde edilmiştir. 8 saat HCl ile muamele edilmiş olan pirinç sapı örnekleri yaklaşık 300°C'de bozunmaya başlamışken, bu değer muamele edilmemiş pirinç sapı örnekleri için 270°C civarındadır.



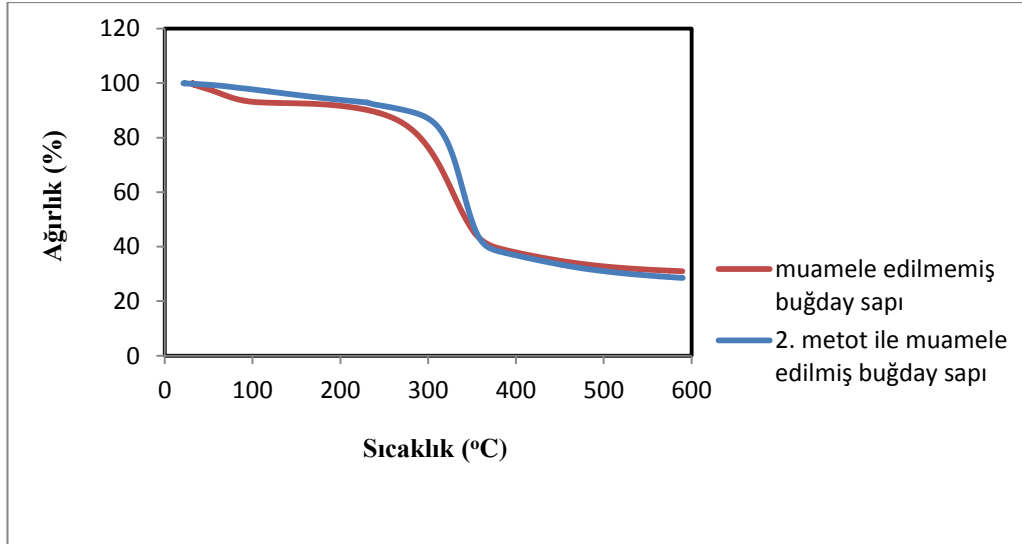
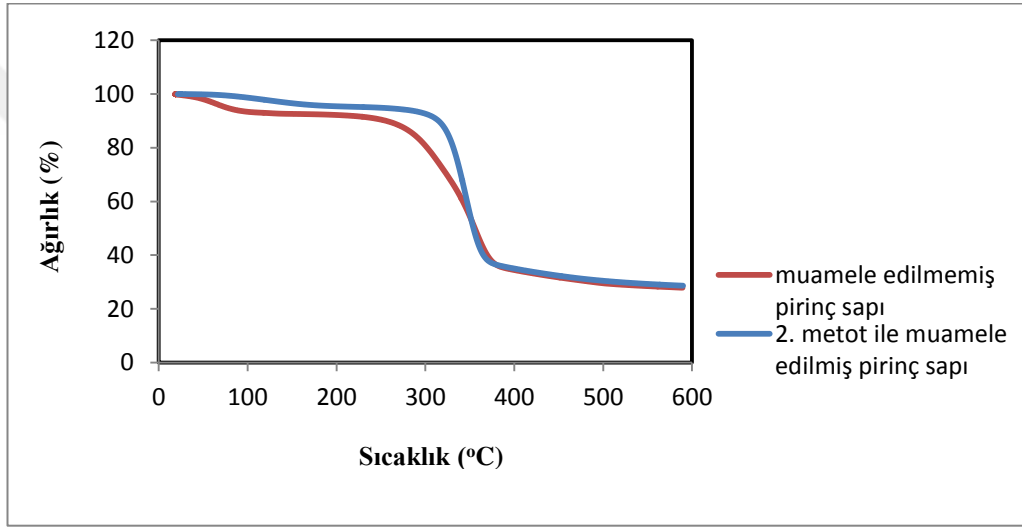
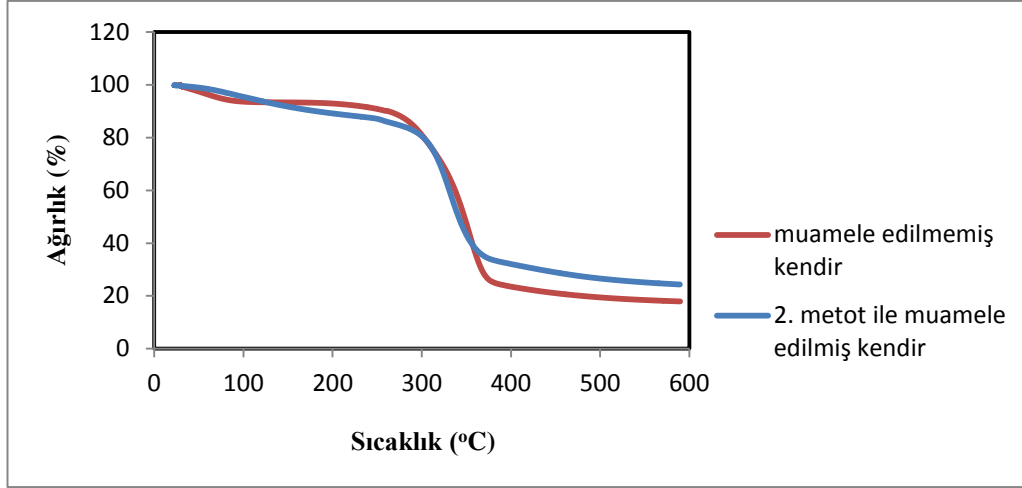
Grafik 4.1. I. metot ile muamele edilmiş olan numunelerin ısıtılma özellik (TGA) grafikleri

Grafik 4.2 incelendiği zaman örneklerdeki temel ağırlık kaybının 290°-310°C arasında olduğu gözlenmektedir. 1. metotun sonuçlarında da görüldüğü gibi burada da örneklerin içermiş olduğu rutubetin buharlaşmasından ötürü ilk ağırlık kayıpları

100°C civarında görülmüştür. Pirinç ve buğday saplarının ağırlık kayıpları kendinden daha yüksek sıcaklıkta başlamıştır.

Her iki metotunda sonuçlarına bakıldığı zaman örneklerden lignin ve hemiselülozun uzaklaştırılması sonucu kalan selüloz yüksek bozunma sıcaklığına sahiptir. Bu sonuç literatürde yapılan benzer çalışmalarla da uyusmaktadır. Cinelli vd. (2003), Alemdar ve Sain (2008a,b), Chen vd. (2011), Teixeira vd. (2011), Nuruddin vd. (2011), Neto vd. (2013) ve He vd. (2013) yapmış oldukları çalışmalarda asit muamele süresinin artmasıyla doğru orantılı bir şekilde MCC daha yüksek sıcaklıklarda bozunmadan kalabildiğini ortaya koymuşlardır.





Grafik 4.2. II. metot ile muamele edilmiş olan numunelerin ısıl özellik (TGA) grafikleri

4.1.2. Kristallik İndekslerine Ait Bulgular

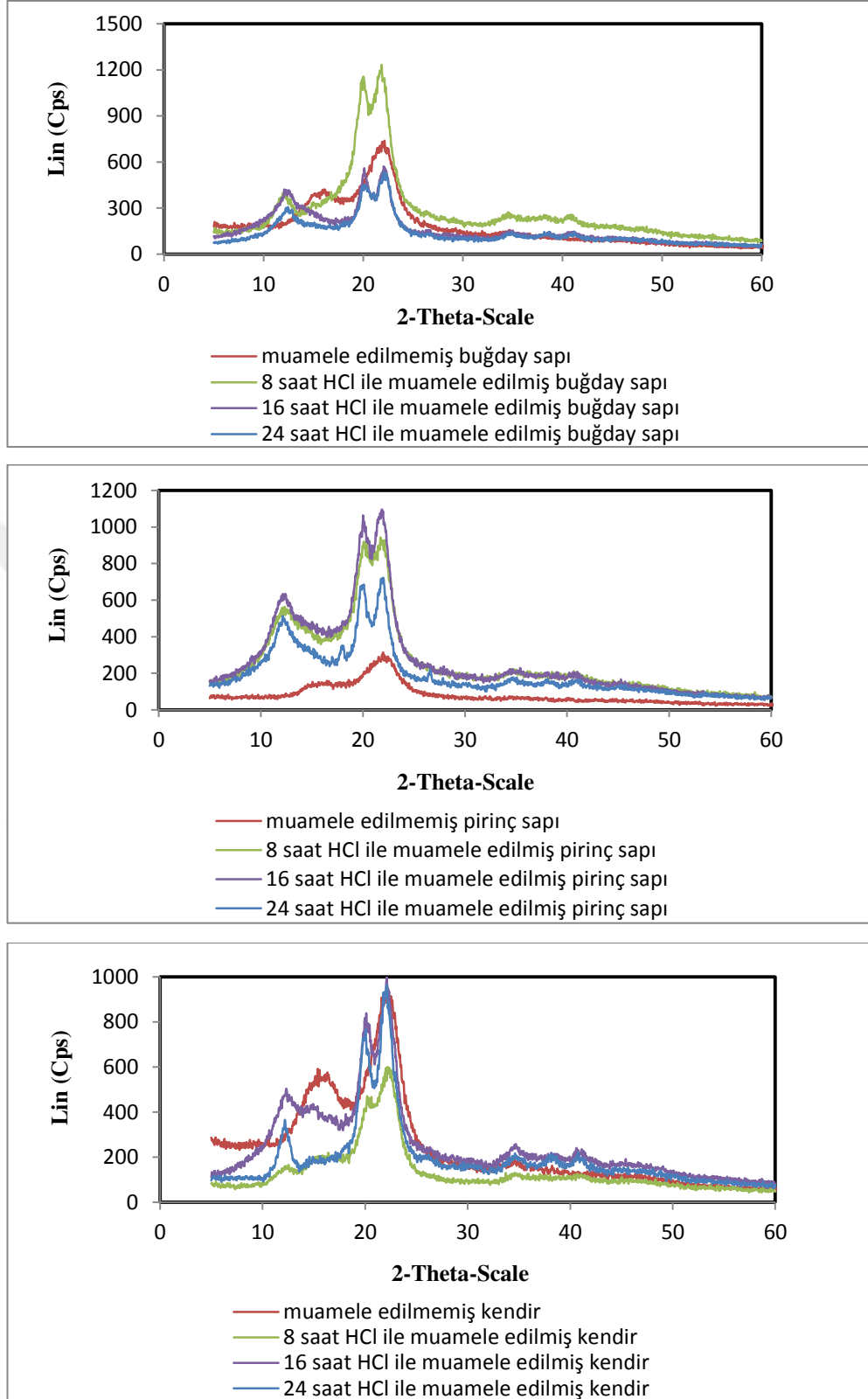
Selülozun kristalin yapısı monokliniktir. Kimyasal ve mekanik muameleler selülozik liflerin kristalitesini etkiler. Örneğin, kristalin bölge seyreltik asit çözeltilerine karşı direnç gösterebilir. Ancak amorf bölge zarar görür ve yok olur. Kristalite indeksi, örneğin kristalin bölgesindeki kırınımı (I_{max}) ile aynı örneğin amorf bölgedeki kırınımı (I_{min}) arasında Formül (4.1)'de belirtilen bağlantı ile hesaplanmaktadır. Burada I_{max} değeri örneklerin $2\theta=22^\circ$ kırınım piklerinin en yüksek olduğu değeri, I_{min} değeri ise örneklerin $2\theta=18^\circ$ kırınım piklerinin en düşük olduğu değeri göstermektedir (Reddy ve Yang, 2005).

$$C, \% = \frac{I_{max}-I_{min}}{I_{max}} * 100 \% \quad (4.1)$$

2 farklı metot ile muamele edilmiş ve muamele edilmemiş örneklerin kristallik analizlerinin sonuçları Grafik 4.3'de gösterilmiştir. $2\theta=22^\circ$ 'deki selüloz I piki kristalografik düzleme (002) benzemektedir. Daha keskin kırınım pikleri muamele edilmiş liflerin yapısındaki daha yüksek kristallik derecelerinin bir göstergesidir. Asit, selülozun amorf bölgelerine nüfuz etmiş ve glikozidik bağlarda hidrolitik parçalanmalara sebep olarak kristal bölgelerin serbest kalmasını sağlamıştır.

Muamele edilmemiş buğday sapı, pirinç sapı ve kendir örneklerinin kristallik dereceleri sırasıyla %55,88; %53,69 ve %55,75 olarak tespit edilmiştir. Aynı şekilde 8 saat HCl ile muamele edilmiş örneklerde bu oranlar %59,41; %59,94 ve %63,68 olarak bulunmuştur. Bunun nedeni ise kimyasal muamelelerden sonra hemiselüloz ve ligninin örneklerden ayrılmasıdır.

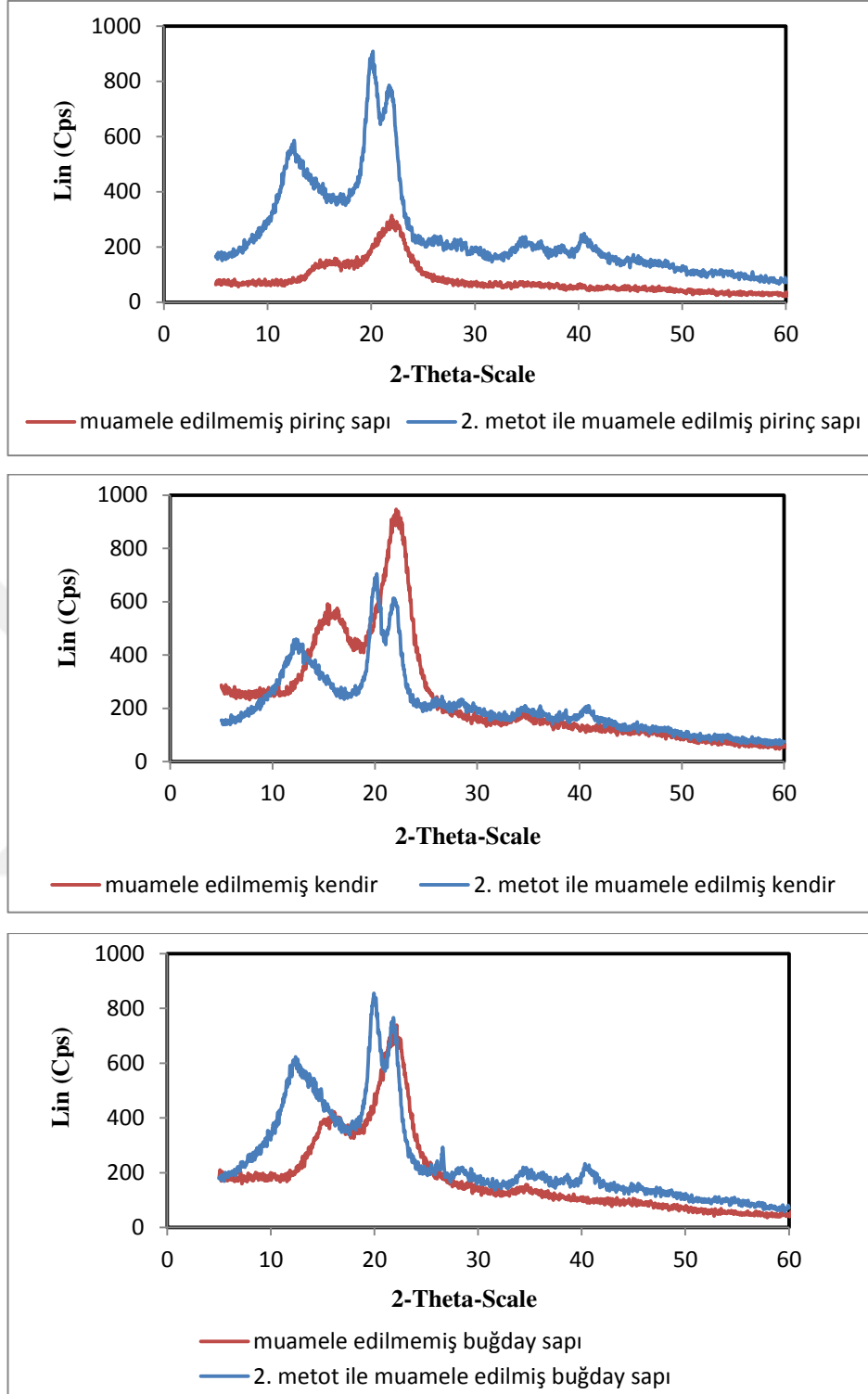
16 ve 24 saat HCl muamelelerinde kristallik dereceleri pirinç sapı, buğday sapı ve kendir için sırasıyla %63,55 ve %68,28; %67,26 ve %70,73; %68,14 ve %77,14 olarak belirlenmiştir. Bu muameleler sonrası, kendir liflerine uygulanan yüksek asit işleminin kristallik derecesindeki artışları dikkate alındığında diğer örneklere göre daha çok etkilediği görülmektedir.



Grafik 4.3. I. metot ile muamele edilmiş olan numunelerin kristalite (XRD) grafikleri

2.metotta, bu değerler buğday sapı için %60,42, pirinç sapı için %61,38 ve kendir için %66,85 olacak şekilde değişiklik göstermiştir. Bu değerlerin numunelerin 16 ve 24 saat HCl ile muamele edilmesinden elde edilen sonuçlara oranla daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebinin ise daha düşük muamele süresi ve kullanılan asitlerin numuneler üzerinde daha az tahrip edici özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürdeki alışmalar incelendiğinde bir çok araştırmacının artan asit muamelesi ile MCC'lerin kristallik indekslerinde artış sağladığı tespit edilmiştir (Wang vd. 2007; Alemdar ve Sain, 2008a,b; Li vd. 2009; Fahma vd. 2010; Chen vd. 2011; Teixeira vd. 2011; Nuruddin vd. 2011; Tonoli vd. 2012; Yu vd. 2012; Neto vd. 2013; He vd. 2013; Chan vd. 2013; Xu vd. 2013).





Grafik 4.4. II. metot ile muamele edilmiş olan numunelerin kristalite (XRD) grafikleri

4.1.3. Spektroskopik Analizlere Ait Bulgular

Grafik 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 ve 4.19'da kimyasal-mekanik muamele uygulanmış ve muamele edilmemiş olan

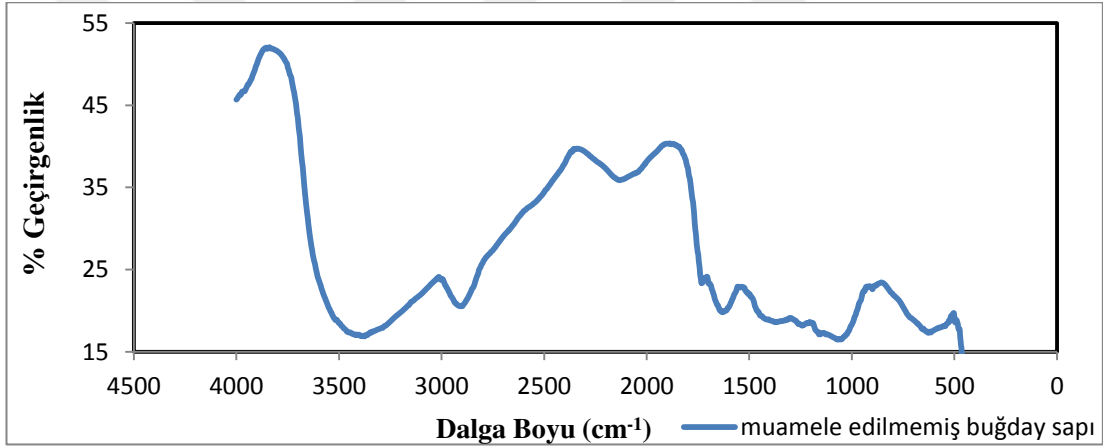
örneklerin FTIR spektrumları verilmiştir. Burada her örnek için grafiklerin ayrı ayrı verilmesi uygun görülmüştür. 3600 ve 2800 cm^{-1} dalga boyları arasında bulunan baskın pikler CH ve OH titreşimleridir. Muamele edilmemiş örneklerde 1740-1790 cm^{-1} arasında tespit edilen pikler lignin, hemiselüloz ve ekstraktiflerin ana bileşenlerinden olan p-kumarik, ferulik ve üronik asit gibi asetik asitleri ve asitlerin karboksil gruplarını yansıtmaktadır. Grafikler incelendiğinde kimyasal muameleye tabi tutulan örneklerden ekstraktif, hemiselüloz ve ligninin uzaklaştırılması sonucu piklerin yoğunluğunun azaldığı gözlemlenmiştir. 16 ve 24 saatlik HCl uygulamalarındaki yüksek asit etkisinden dolayı hemiselüloz ve lignin büyük oranda uzaklaştırılmış ve bu sebepten ötürü muamele edilmemiş ve 8 saat HCl ile muamele edilmiş örneklerde görülen bu pikler hemen hemen kaybolmuştur. 16 saat HCl ile muamele edilmiş pirinç sapı ve 24 saat HCl ile muamele edilmiş buğday sapı örneklerinde 1635 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikler selülozun OH gruplarındaki hidrojen bağlarının ve absorbe edilen suyun titreşimlerini göstermektedir.

Muamele edilmemiş örneklerde tespit edilen 1507 cm^{-1} ve 1436 cm^{-1} 'deki titreşimler ligninin aromatik halkalarındaki C=C bağlarını temsil etmektedir. Bu piklerin yoğunluğu, örnekler kimyasal muamelelere tabi tutulduktan sonra azalmaktadır. Muamele edilmiş örneklerde 896 cm^{-1} 'de tespit edilen bant selülozun karakteristik özelliğini ortaya koymaktadır. Kimyasal muamele esnasında ligninin uzaklaştırıldığına göstergesi olan 1513 cm^{-1} deki pikler görülmemiştir. 1238 cm^{-1} 'deki absorpsiyon C-H, O-H veya CH₂ bağlarıyla ilişkilidir, ayrıca 1058 cm^{-1} ve 896 cm^{-1} deki titreşimler selülozun C-O ve C-H bağlarını göstermektedir.

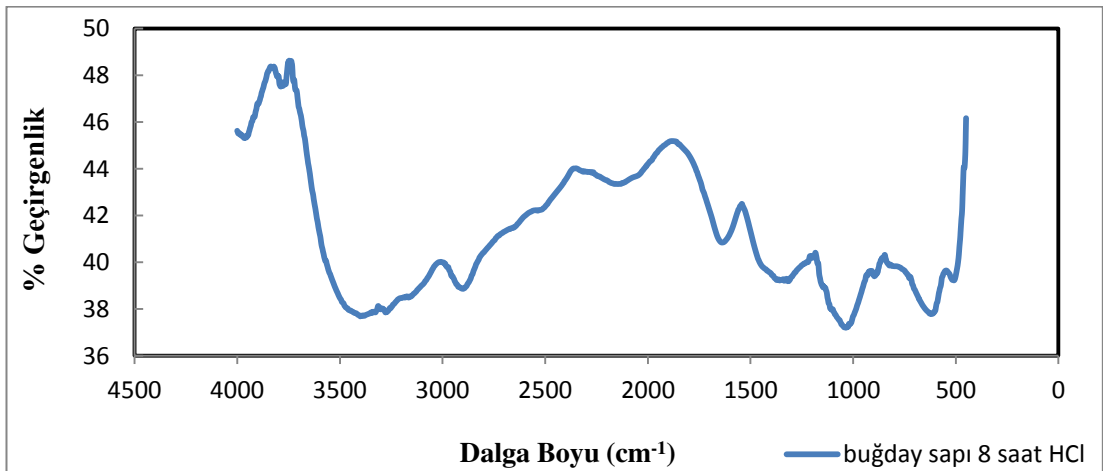
16 saat HCl uygulanmış kendir örneğinde görülen 1300 cm^{-1} 'deki pik C-H bağındaki simetrik bir değişimi yansıtmaktadır. Ayrıca bu örnekte 1070 cm^{-1} 'de görülen titreşim selüloz, kalıntı lignin ve hemiselülozdaki C-O bağlarıdır. Örneklerin birçoğunda görülen 1680-1640 cm^{-1} arasındaki pikler -C=C- (alken) bağlarını belirtmektedir. 8, 16 ve 24 saat HCl muamelesi yapılmış olan kendir örneklerinde 1164, 790 ve 732 cm^{-1} 'de görülen titreşimler silis varlığına işaret etmektedir.

2. metot ile muamele edilmiş örneklerin FTIR analizleri incelendiğinde 3600-3200 cm^{-1} aralığındaki titreşimler O-H bağlarıyla, 3000-2800 cm^{-1} aralığındaki titreşimler

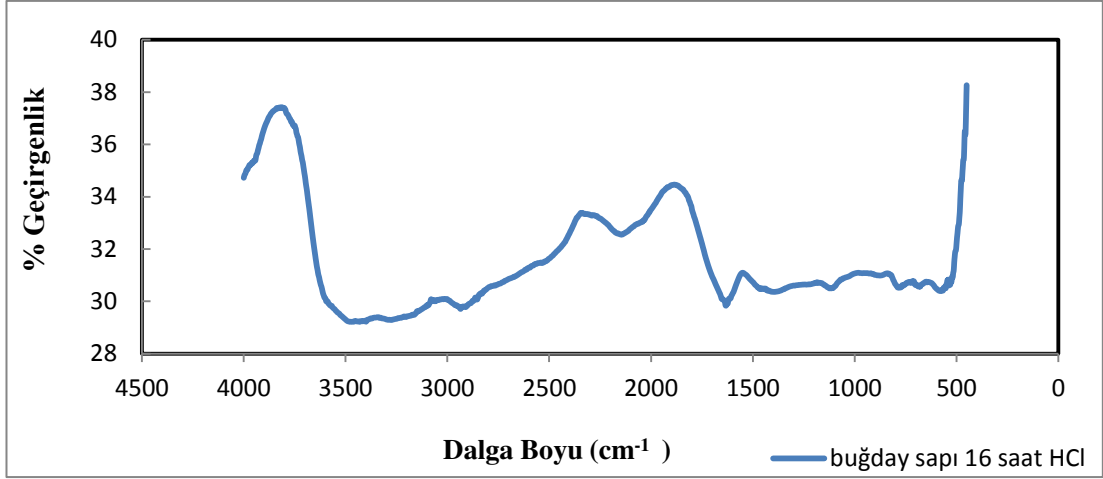
ise güçlü C-H bağlarıyla ilgilidir. Kendir örneğinde 2175 cm^{-1} civarında görülen pik büyük ihtimalle $\text{—C}\equiv\text{C—}$ (alkin) bağını yansıtmaktadır. Her üç numune de $1720\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen pikler C=O bağlarını temsil etmektedir. $1200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ aralığında farkedilen diğer pikler ise 1. metot uygulanmış olan örneklerde görülen titreşim bantlarıyla benzerdir. Sun vd. (2005), yapmış oldukları çalışmalarında elde ettikleri MCC'lerin bağ yapılarını incelemişler ve benzer titreşimleri tespit etmişlerdir. Aynı şekilde Himmelsbach, Khalili ve Akin (2002) ve Sain ve Panthapulakkal (2006), selülozik malzemelerle çalışmışlar ve spektroskopik analizler sonucunda malzemelerinin yapısındaki C, O ve H atomları arasındaki bağ yapılarını belirlemişlerdir. Benzer sonuçlara Xiao, Sun ve Sun (2001), De Azeredo vd. (2009) ve Ibrahim vd. (2010) de çalışmalarında ulaşmışlardır.



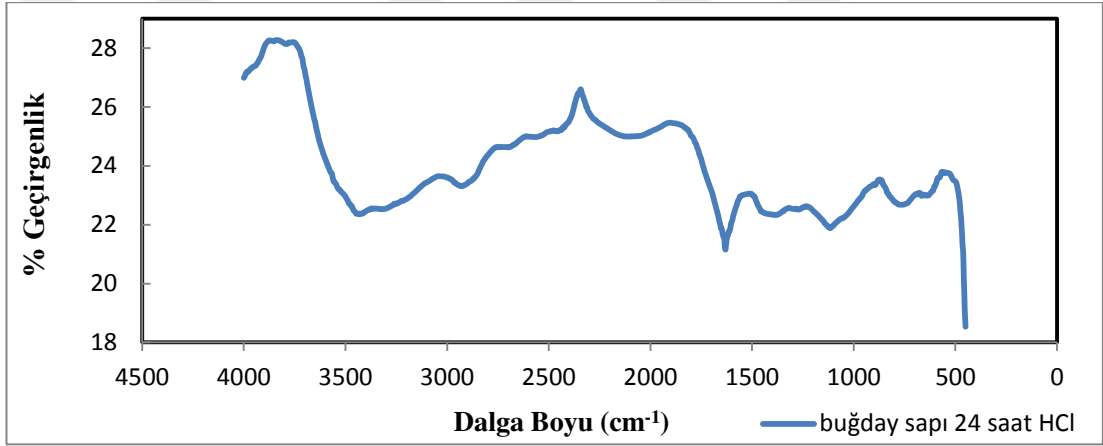
Grafik 4.5. Muamele edilmemiş buğday sapı numunesinin spektroskopik analiz (FTIR) grafiği



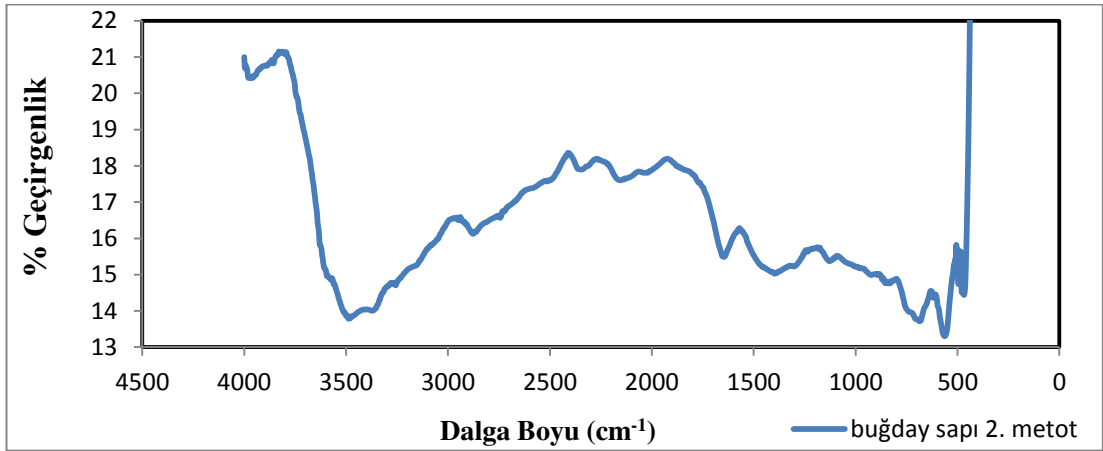
Grafik 4.6. 8 saat HCl ile muamele edilmiş buğday sapı numunesinin spektroskopik analiz (FTIR) grafiği



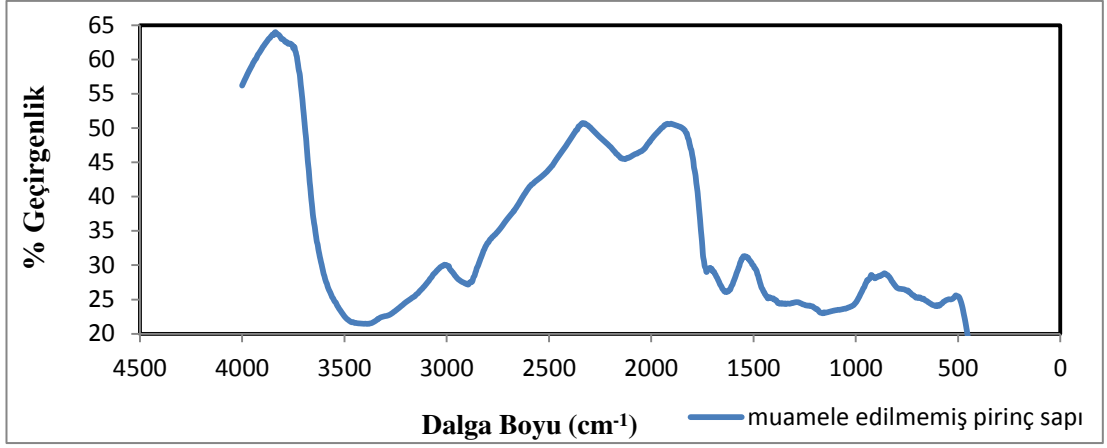
Grafik 4.7. 16 saat HCl ile muamele edilmiş buğday sapı numunesinin spektroskopik analiz (FTIR) grafiği



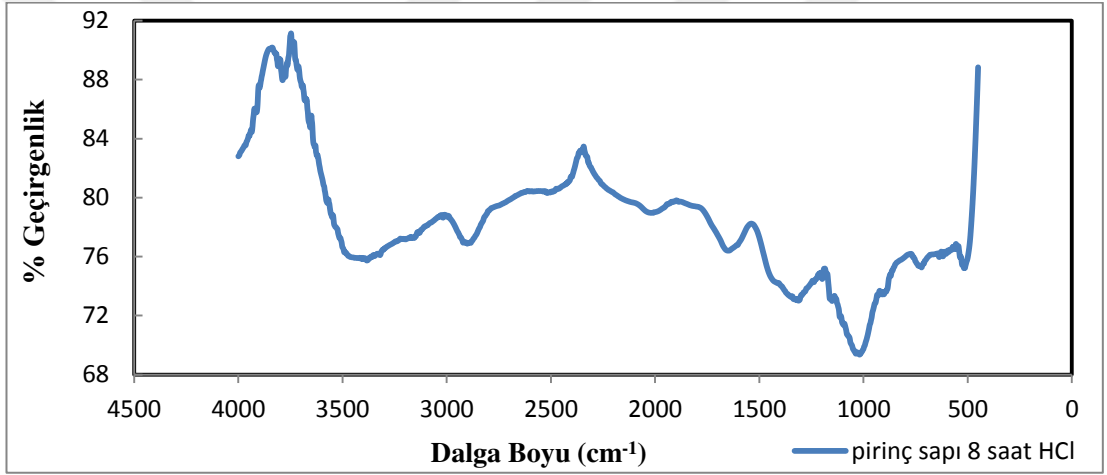
Grafik 4.8. 24 saat HCl ile muamele edilmiş buğday sapı numunesinin spektroskopik analiz (FTIR) grafiği



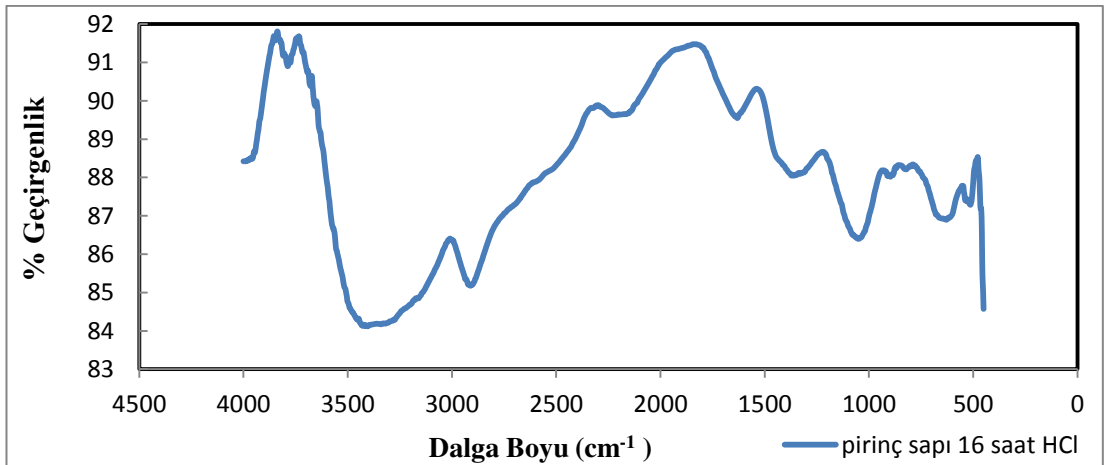
Grafik 4.9. II. metot ile muamele edilmiş buğday sapı numunesinin spektroskopik analiz (FTIR) grafiği



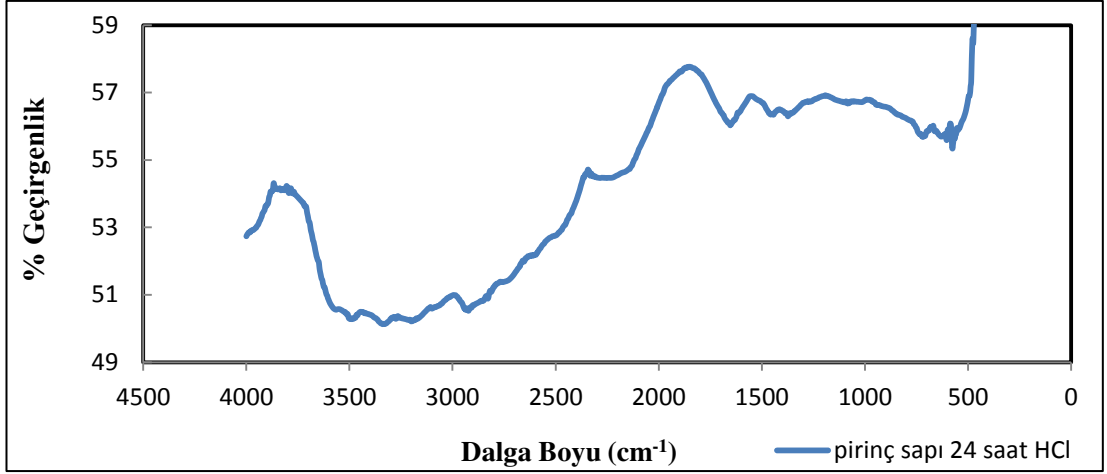
Grafik 4.10. Muamele edilmemiş pirinç sapı numunesinin spektroskopik analiz (FTIR) grafiği



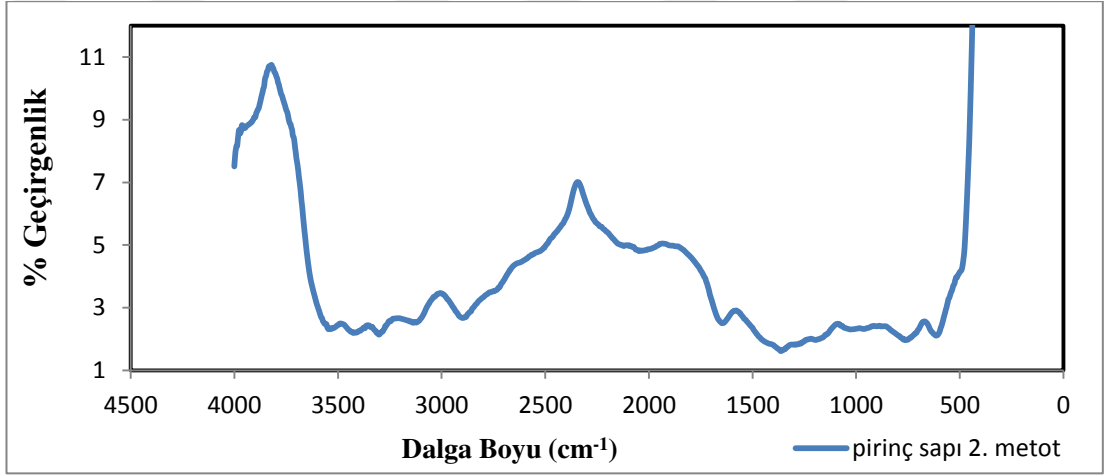
Grafik 4.11. 8 saat HCl ile muamele edilmiş pirinç sapı numunesinin spektroskopik analiz (FTIR) grafiği



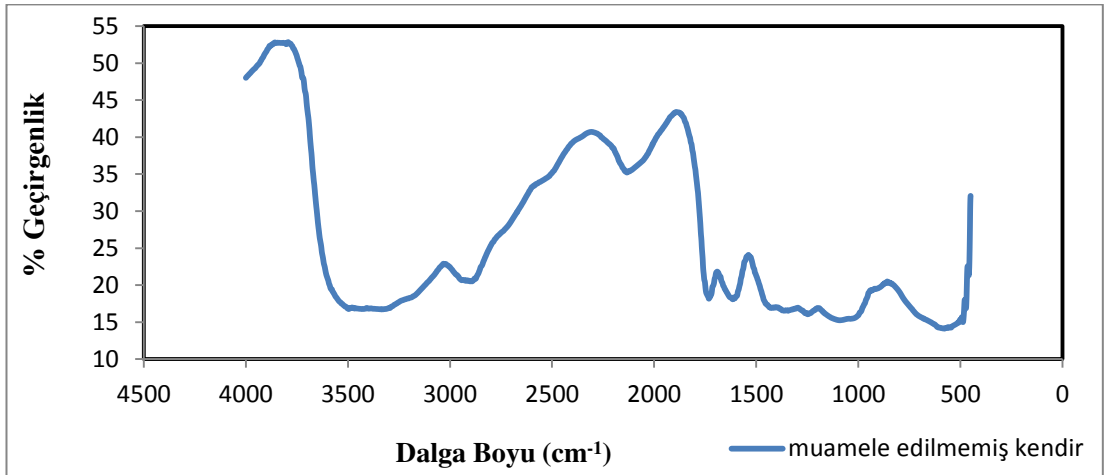
Grafik 4.12. 16 saat HCl ile muamele edilmiş pirinç sapı numunesinin spektroskopik analiz (FTIR) grafiği



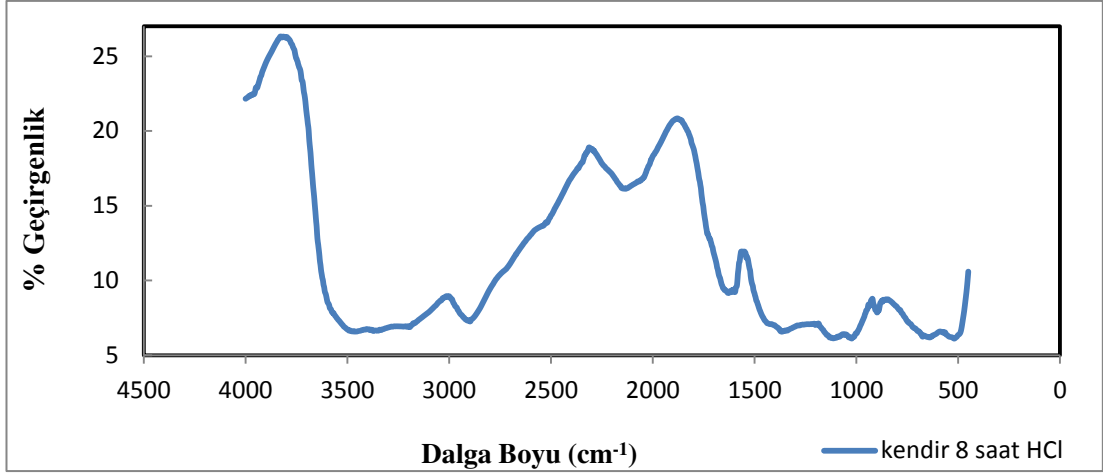
Grafik 4.13. 24 saat HCl ile muamele edilmiş pirinç sapı numunesinin spektroskopik analiz (FTIR) grafiği



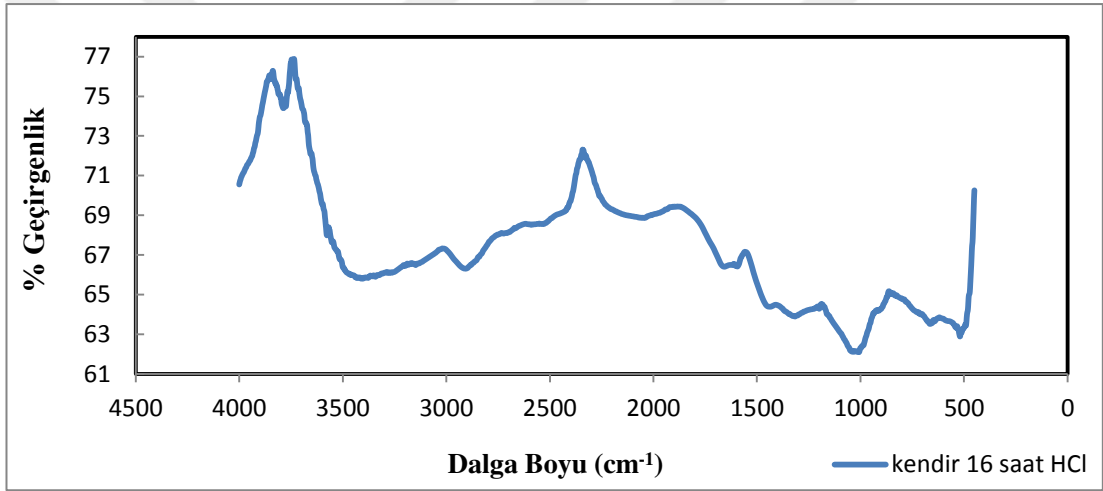
Grafik 4.14. II. metot ile muamele edilmiş pirinç sapı numunesinin spektroskopik analiz (FTIR) grafiği



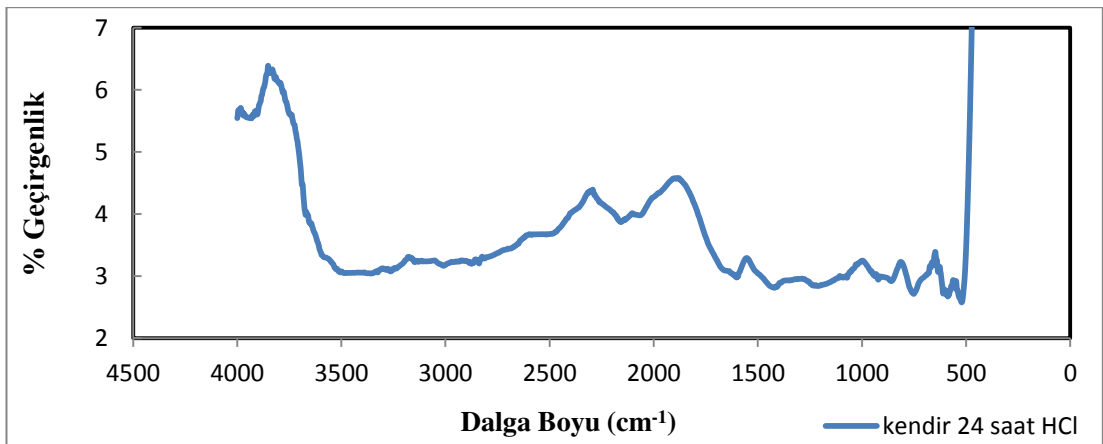
Grafik 4.15. Muamele edilmemiş kendir numunesinin spektroskopik analiz (FTIR) grafiği



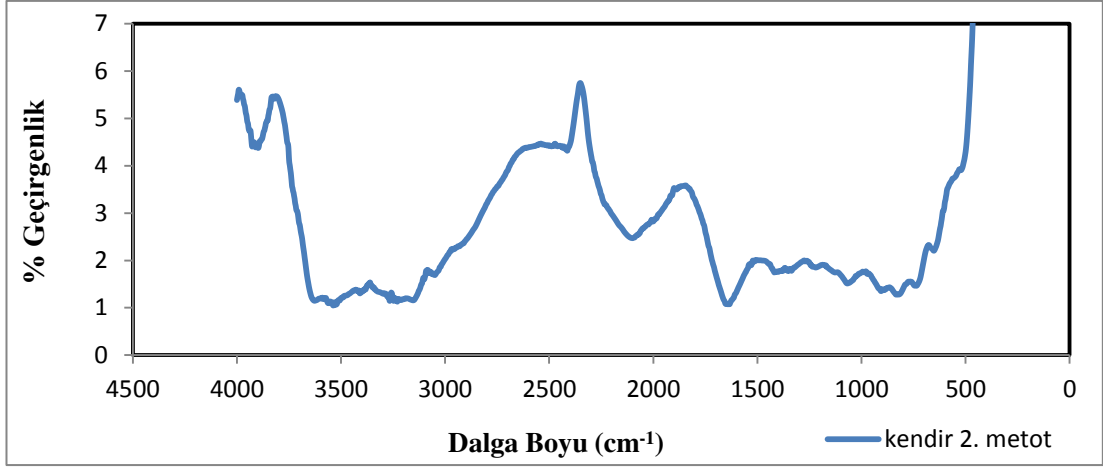
Grafik 4.16. 8 saat HCl ile muamele edilmiş kendir numunesinin spektroskopik analiz (FTIR) grafiği



Grafik 4.17. 16 saat HCl ile muamele edilmiş kendir numunesinin spektroskopik analiz (FTIR) grafiği



Grafik 4.18. 24 saat HCl ile muamele edilmiş kendir numunesinin spektroskopik analiz (FTIR) grafiği



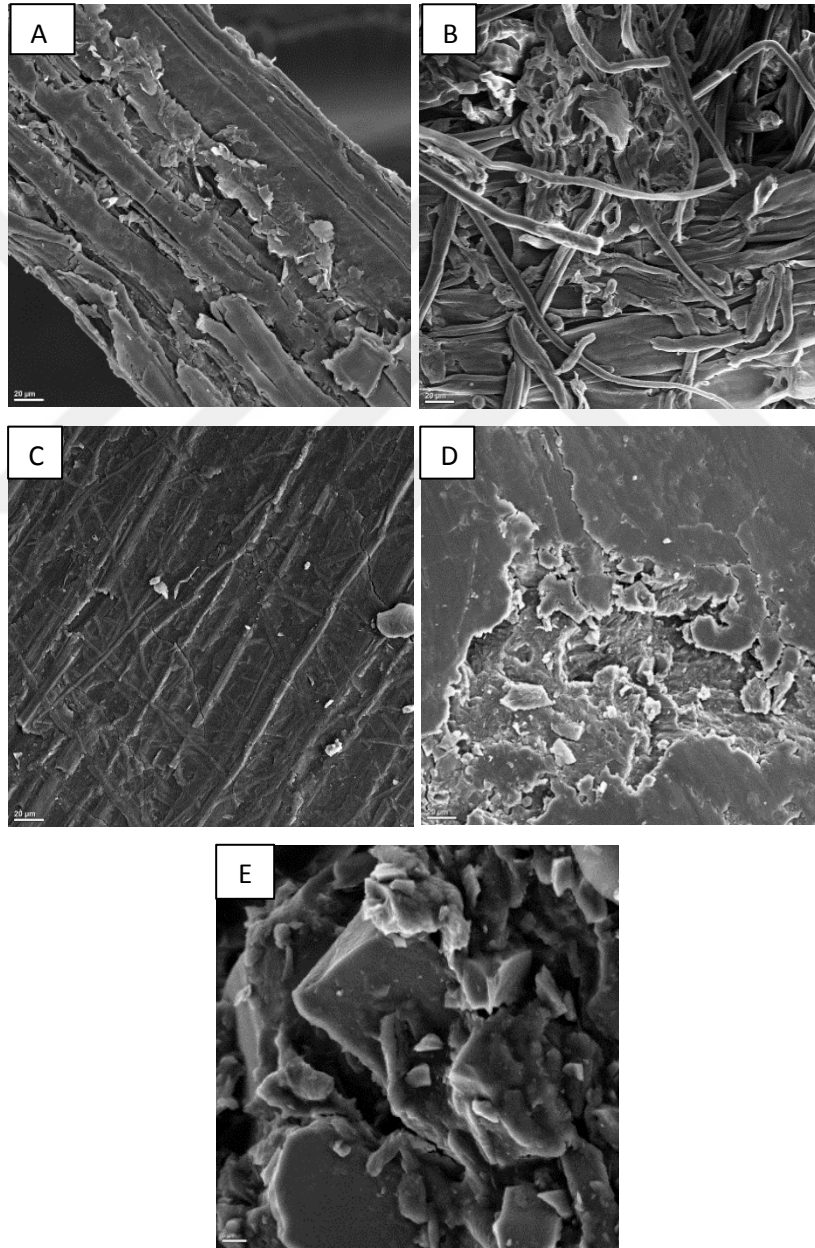
Grafik 4.19. II. metot ile muamele edilmiş kendir numunesinin spektroskopik analiz (FTIR) grafiği

4.1.4. Yüzey Morfolojisine Ait Bulgular

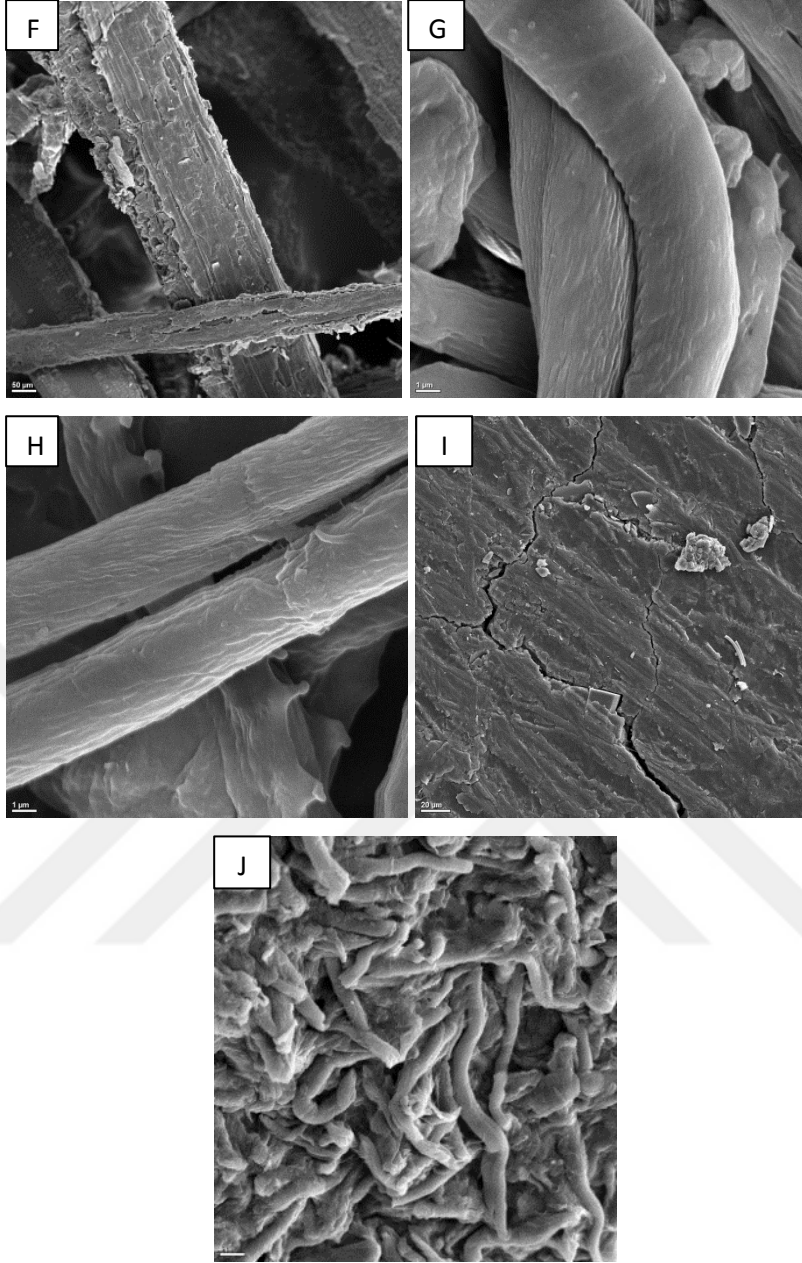
Fotoğraf 4.1’de (A, B, C, D, E), Fotoğraf 4.2’de (F, G, H, I, J) ve Fotoğraf 4.3’de (K, L, M, N, O) sırasıyla muamele edilmemiş, 8 saat HCl ile, 16 saat HCl ile, 24 saat HCl ile ve 2. metot ile muamele edilmiş olan örneklerin yüzey morfolojilerini gösteren SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüleri yer almaktadır. Örneklerin muamele edilmemiş durumdaki resimlerine bakıldığı zaman lif yüzeylerindeki lignin ve ekstraktif (vaks, pektin vb.) maddeler göze çarpmaktadır. B, G ve L şekillerinde 8 saat HCl ile ve mekanik muamelelerden sonra liflerdeki ekstraktif maddelerin, hemiselüloz ve ligninin uzaklaştırıldığı ve ultrasonikasyon işleminden dolayı da liflerin birbirinden ayrıldığı tahmin edilmektedir. HCl muamelesi 24 saate çıkarıldığında elde edilen görüntülerde bu artışın bütün örnekler üzerinde olumsuz bir etkiye sebep olduğu ve örnek yüzeylerinin kompleks düz bir yapı oluşturduğu görülmüştür. Bundan dolayı 24 saat HCl ile muamele edilmiş örneklerin çap ölçümleri yapılamamıştır. Aynı şekilde buğday sapı örneklerinin 16 saat HCl ile muamelesi sonucunda da benzer kompleks yapı görülmektedir.

2. metot ile muamele edilmiş örnekler incelendiğinde muamele edilmemiş örneklere göre ekstraktiflerin, hemiselülozun ve ligninin kısmen uzaklaştırıldığı ve liflerin parçalanarak boyutlarında meydana gelen azalmalar görülmektedir. Ancak bu uygulama sonunda liflerin 8 saat HCl muamelesinde elde edilen sonuçlar gibi tam

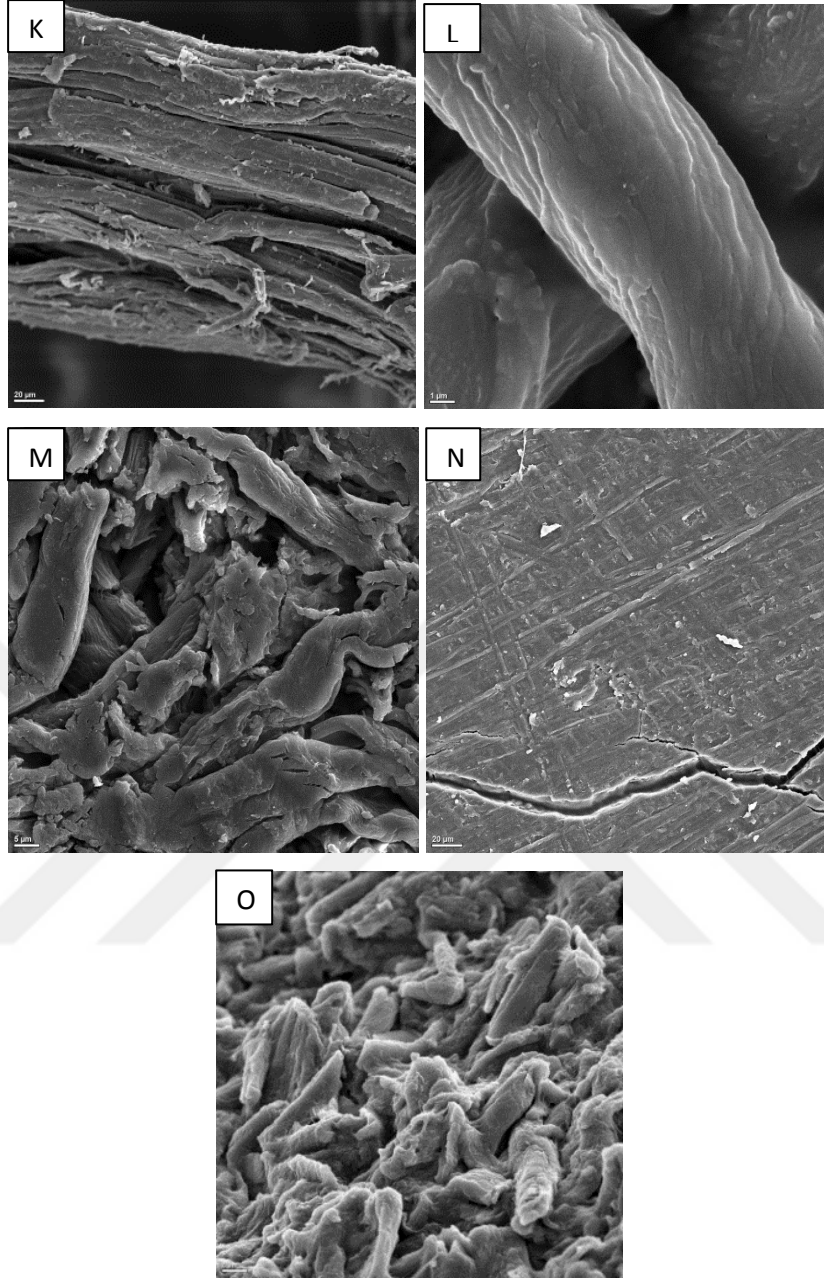
olarak ayırlamadıkları tespit edilmiştir ve bu lifler daha az karmaşık bir yapı sergilemektedir. Muamele edilmemiş örneklerin SEM resimlerine bakıldığı zaman, çaplarının çok büyük olduğu ve bütün bir yapı sergilediği görülmektedir. Aynı zamanda yüksek asit muamelesine maruz kalmış örneklerin bozulduğu ve bu örneklerin içerdikleri ekstraktif maddeler, hemiselüloz ve lignin gibi bileşenlerin uzaklaştırıldığı anlaşılmaktadır ve geriye kalan selülozun da dağınık bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Fotoğraf 4.1. Kimyasal-mekanik muamele edilmiş buğday sapı lifleri A) muamele edilmemiş B) 8 saat HCl C) 16 saat HCl D) 24 saat HCl E) 2. Metot



Fotoğraf 4.2. Kimyasal-mekanik muamele edilmiş pirinç sapı lifleri F) muamele edilmemiş G) 8 saat HCl H) 16 saat HCl I) 24 saat HCl J) 2. metot



Fotoğraf 4.3. Kimyasal-mekanik muamele edilmiş kendir lifleri K) muamele edilmemiş L) 8 saat HCl M) 16 saat HCl N) 24 saat HCl O) 2. metot

Tablo 1’de muamele edilmemiş ve kimyasal-mekanik muamelelere tabi tutulmuş örnek liflerinin çapları gösterilmiştir. Tablo incelendiği zaman kimyasal ve mekanik işlemleri birlikte uygulamanın, liflerin boyutlarını mikro düzeye indirmede önemli bir etken olduğu anlaşılmaktadır. Ancak asit muamelesinin süresindeki artış liflerin boyutlarında çok önemli bir etkiye sebep olmamıştır. Çünkü asit muamele süresinin artmasıyla lifler kompleks bir yapıya bürünmüştür. 8 saat HCl ile muamele sonrası uygulanan ultrasonikasyon işleminin pozitif bir etki yaparak sadece pirinç sapı

liflerinin boyutlarında önemli bir miktarda azalmaya neden olduğu görülmüştür. Buğday sapı ve kendirden elde edilen liflerin çaplarında önemli bir etki göstermemiştir.

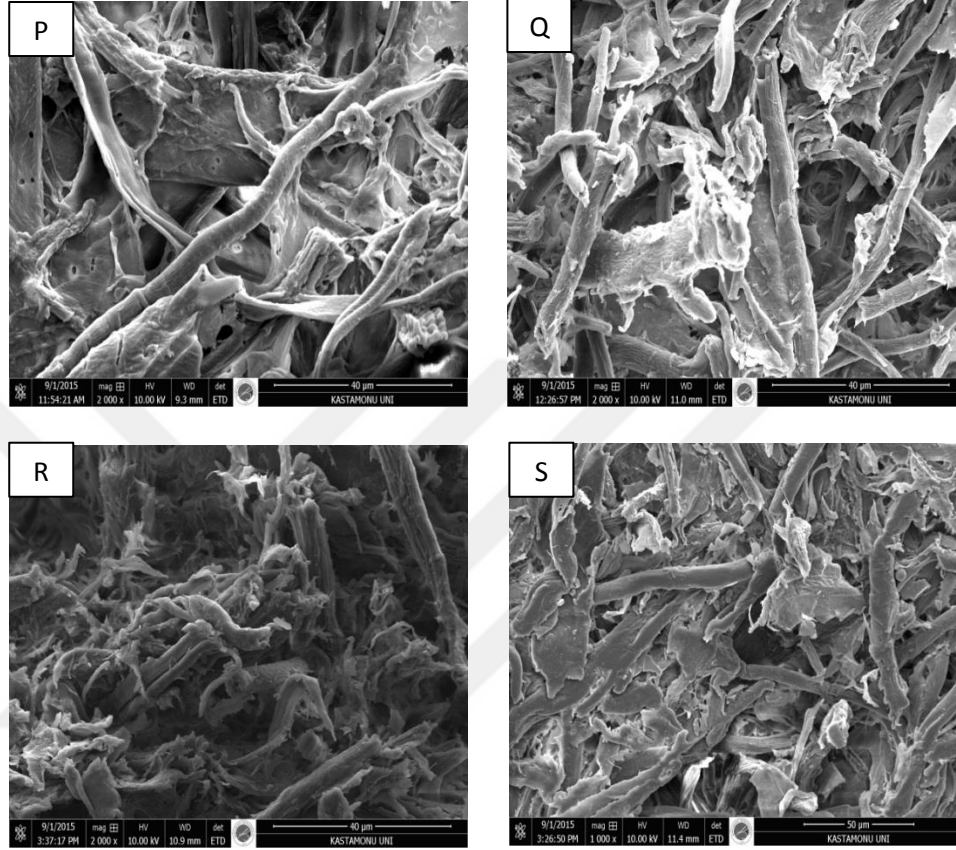
Tablo 4.1. *Kimyasal-mekanik muamele edilmiş numunelerin ortalama çapları (μm)*

Örnekler	Ortalama Çaplar (μm)		
	Kendir	Pirinç Sapı	Buğday Sapı
Muamele Edilmemiş	134,22	115,16	121,48
8 saat HCl	7,14	5,51	6,88
16 saat HCl	6,17	4,48	4,97
8 saat HCl + Ultrasonikasyon	6,39	2,87	6,36
2. metot	4,61	2,89	4,33

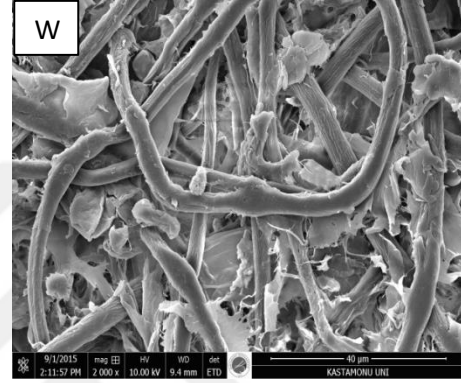
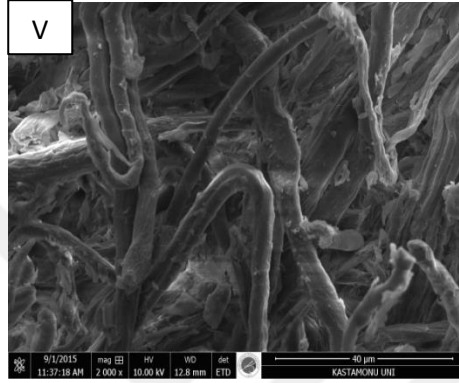
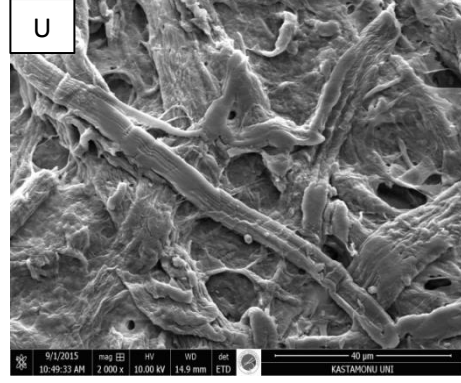
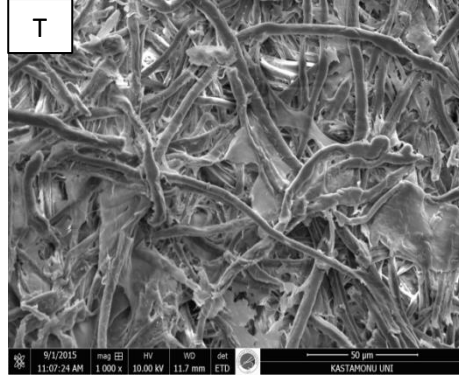
MCC'lerin kompozit film üretimine uygun olabilmeleri için homojenleştirme işlemine tabi tutulmaktadır. Yüksek basınçlı homojenleştirme yapılan numunelerin SEM analizleri yapılarak yüzey morfolojileri ve ortalama çapları belirlenmiştir.

Fotoğraf 4.4'de (P, Q, R, S), Fotoğraf 4.5'de (T, U, V, W) ve Fotoğraf 4.6'da (X, Y, Z) sırasıyla 8 saat HCl ile, 16 saat HCl ile, 24 saat HCl ile ve 2. metot ile muamele edilmiş olan örneklerin yüksek basınçlı homojenleştirme işleminden sonraki yüzey morfolojilerini gösteren SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüleri yer almaktadır. Metot kısmında da bahsedildiği üzere 2. Metot ile muamele edilmiş kendir numuneleri homojenleştirme işlemine uygun olmamasından ötürü bu işlem gerçekleştirilmemiş ve bundan dolayı bu numunelerin SEM görüntüleri alınamamıştır. Fotoğraflar incelendiği zaman buğday ve pirinç sapı numunelerinin lif yapılarının korunduğu, ancak kendir numunelerinin ise liflerinde parçalanmalar görüldüğü ve liflerin düzensiz bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Alkali muamelesi ile numunelerdeki lignin ve hemiselülozların uzaklaştırıldığı ve asit muamele sürelerinin artmasıyla selülozik liflerin amorf kısımlarının büyük oranda çözünerek kristalen bölgelerin kaldığı farkedilmektedir. Bu fotoğraflarda dikkati çekmesi gereken en önemli husus yüksek basınçlı homojenleştirme işleminin lifler

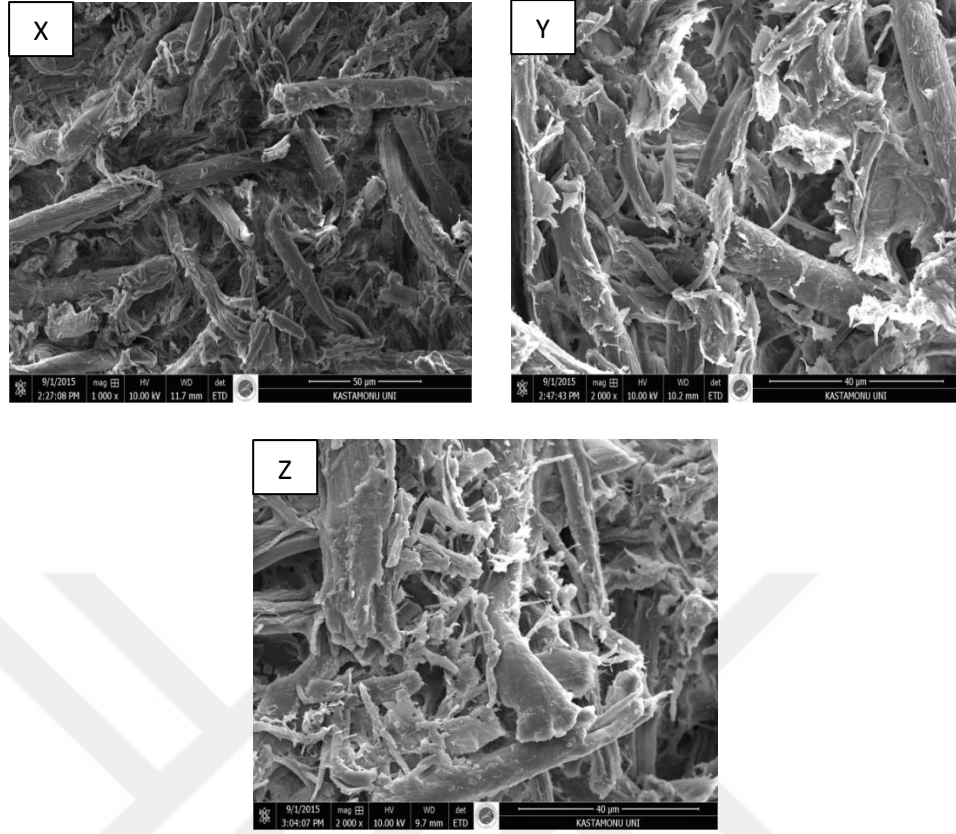
üzerinde yaptığı etkidir. Bu işlem sayesinde lifler parçalanarak boyutlarında çok önemli miktarlarda azalmalar görülmekte ve bazı numuların boyutları nanometrik ölçülere inmektedir.



Fotoğraf 4.4. Homojenleştirme işleminden sonra buğday sapı lifleri P) 8 saat HCl Q) 16 saat HCl R) 24 saat HCl S) 2. metot



Fotoğraf 4.5. Homojenleştirme işleminden sonra pirinç sapı lifleri T) 8 saat HCl U) 16 saat HCl V) 24 saat HCl W) 2. metot



Fotoğraf 4.6. Homojenleştirme işleminden sonra kendir lifleri X) 8 saat HCl Y) 16 saat HCl Z) 24 saat HCl

Tablo 4.2’de MCC’lerin homojenleştirme işleminden sonraki ortalama çapları belirtilmiştir.

Tablo 4.2. Numunelerin homojenleştirme işleminden sonraki ortalama çapları

Örnekler	Ortalama Çaplar		
	Kendir	Pirinç Sapı	Buğday Sapı
8 saat HCl	699,89 nm	1,63 μm	1,48 μm
16 saat HCl	627,13 nm	1,45 μm	724,15 nm
24 saat HCl	431,78 nm	451,56 nm	585,94 nm
2. metot	—	1,57 μm	4,09 μm

Dong vd. (1998) selülozik MCC ve NCC üretimi için yapmış oldukları çalışmada yoğun sülfürik asit muamelesinde muamele süresine bağlı olarak MCC’lerin

boyutlarında önemli azalmalar tespit etmişlerdir. Beck-Candanedo vd. (2005) asit muamele süresinin ve asit/çözelti oranının artmasıyla MCC'lerin boyutlarının azalarak NCC'lere dönüştüğünü açıklamışlardır. Alemdar ve Sain (2008a,b) yüksek homojenleştirme işlemi (15-20 kez) yaparak MCC'lerin boyutlarını nm ölçülere getirmişlerdir. Çalışmamız bu yönüyle MCC ve NCC'lerin boyutlarını çeşitli ölçülerde (10-15 nm'den birkaç μm 'ye kadar) tespit etmiş olan literatürdeki araştırmalar ile de örtüşmektedir (Dufresne vd. 1999; de Souza Lima vd. 2003; Lu vd. 2004; Sriupayo vd. 2005; de Rodriguez vd. 2006; Wang vd. 2007; Morán vd. 2008; Bhattacharya vd. 2008; Zuluaga vd. 2009; Li vd. 2009b; Chen vd. 2009; De Azeredo vd. 2009; Bendahou vd. 2010; Cherian vd. 2010; Fahma vd. 2010; Ibrahim vd. 2010; Teixeira vd. 2011; Chen vd. 2011; Frone vd. 2011; Nuruddin vd. 2011; Visakh vd. 2012; Johar vd. 2012; Chen vd. 2012; Tonoli vd. 2012; Yu vd. 2012; Neto vd. 2013; He vd. 2013; Chan vd. 2013; Cheng vd. 2013; Wang vd. 2013; Xu vd. 2013).

4.2. MCC Kompozit Filmlerin Analizlerine Ait Bulgular

4.2.1. Renk Değişim Deneyine Ait Bulgular

Renk değişim deneyinde kullanılan filtre kağıdının özellikleri ve numunelerin ortalama L, a ve b değerleri Tablo 4.3'de gösterilmiştir.

Tablo 4.3. MCC Kompozit filmlerin CIE renk sistemine göre ortalama L, a ve b değerleri

Renk Değerleri Örnekler	L	a	b	ΔE
Beyaz filtre kağıdı (zemin)	96,48	-0,10	6,15	—
Pirinç sapı-8 saat HCl	88,83	-4,08	20,99	17,29
Pirinç sapı-16 saat HCl	80,51	-2,46	9,53	22,93
Pirinç sapı-24 saat HCl	84,34	-4,11	36,03	32,52
Pirinç sapı-2. metot	87,60	-4,07	20,84	17,68
Buğday sapı-8 saat HCl	84,01	-3,54	42,77	38,88
Buğday sapı-16 saat HCl	85,53	-4,47	35,38	31,52
Buğday sapı-24 saat HCl	79,02	-1,11	0,00	18,57
Buğday sapı-2. metot	86,88	-4,00	22,74	19,62

Tablo 4.3'ün devamı

Kendir-8 saat HCl	87,76	-2,14	18,58	15,39
Kendir-16 saat HCl	87,55	-2,13	18,63	17,57
Kendir-24 saat HCl	79,96	1,01	33,87	32,30
Saf termoplastik nişasta	91,20	-0,79	3,62	5,90

L: Cismin renginin açıklık ve koyuluğu, a: Kırmızı ve yeşil renklerin ekseni

b: Mavi ve sarı renklerin ekseni, ΔE : CIE renk sistemindeki renk değişiminin büyüklüğü

Tablo incelendiği zaman a değerleri içerisinde sadece 24 saat HCl ile muamele edilmiş olan kendir örneğinin pozitif değerde olduğu görülmektedir. Bu da bu örneğin kırmızı chroma (parlaklık) miktarının diğer numunelere göre daha fazla olduğunu açıklamaktadır. Numunelerin b değerleri incelendiği zaman 24 saat HCl ile muamele edilmiş buğday sapı hariç diğer bütün numunelerin pozitif değerde olduğu görülmektedir. Bu durumda diğer numunelerin tamamının sarı renk değerlerinin yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Numunelerin ΔE değerleri incelendiğinde pirinç sapı-24 saat HCl, buğday sapı-8 saat HCl, buğday sapı-16 saat HCl ve kendir-24 saat HCl örneklerinin zeminde kullanılan beyaz filtre kağıdı ile arasındaki renk farkları diğer örneklerle göre çok daha fazla olduğu görülmekte ve bu sonuç örneklerin beyaz renkten gitgide uzaklaştığını açıklamaktadır. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde kompozit filmlerin renk değişimlerinin değil, opaklık özelliklerinin araştırıldığı görülmektedir. Bu konu hakkında yapılan araştırmalarda kompozit filmlere MCC ve NCC ya da mikro ve nanolif ilavesi ile filmlerin optik geçirgenliklerinin %20 - %40 aralığında arttığı ifade edilmiştir (Ifuku vd. 2007; Siró ve Plackett 2008; Chen vd. 2009; Fukuzumi vd. 2009; Nogi vd. 2009).

4.2.2. Çekme Deneyine Ait Bulgular

MCC kompozit filmlerin boyuna yönde kopma anındaki ortalama maksimum kuvvetleri, yüzde olarak boyuna yönde ortalama uzama miktarları ve elastikiyet modülleri tespit edilmiş ve Tablo 4.4' de verilmiştir.

Tablo 4.4. MCC Kompozit Filmlerin Mekanik Özellikleri

	Kopma anındaki boyuna yönde çekme kuvveti (Fmax) (kN/m)	Boyuna yönde ortalama maksimum uzama oranları (%)
Buğday 8 saat HCl	0,0384	85,26
Buğday 16 saat HCl	0,0356	74,85
Buğday 24 saat HCl	0,0312	62,77
Buğday 2. metot	0,0529	100,24
Pirinç 8 saat HCl	0,0424	98,47
Pirinç 16 saat HCl	0,0364	77,35
Pirinç 24 saat HCl	0,0316	61,27
Pirinç 2. metot	0,0461	108,07
Kendir 8 saat HCl	0,0441	106,62
Kendir 16 saat HCl	0,0395	104,33
Kendir 24 saat HCl	0,0377	96,56
Saf termoplastik film	0,0296	58,55

Tablo 4.4. incelendiği zaman MCC kompozit filmlerin yüksek oranda elastiklik özelliğine sahip olduğu görülmektedir. En yüksek kopma anındaki boyuna yönde çekme kuvvetine buğday sapı MCC kompozit film örnekleri ve pirinç sapı MCC kompozit film örnekleri için 2. metotta, kendir örnekleri için 8 saat HCl muamelesinde ulaşılmaktadır. Örnekler arasında en yüksek çekme kuvvetine 2. metot ile elde edilmiş buğday MCC'lerin katılmasıyla üretilen kompozit filmlerde rastlanmıştır. Bunun da sebebi, bu örneklerin diğerlerine oranla daha yüksek çapa sahip olması ve bundan dolayı filmlerin sağlamlığının artması olarak düşünülmektedir. Bununla birlikte MCC takviyeli bütün kompozit filmlerin çekme dirençleri, saf termoplastik nişasta ile üretilen kontrol örneğinden daha yüksektir. Bu da kompozit filmlere uygulanan MCC takviyesinin, filmlerin mekanik özelliklerini geliştirdiği çıkarımını doğrulamaktadır. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde benzer sonuçlara ulaşıldığı görülmektedir. Helbert vd. (1996) poli(stiren-co-bütül akrilat) filmine %30 oranında kattıkları buğday samanı MCC'leri ile malzemenin direnç özelliklerinin önemli derecede ilerleme gösterdiğini belirlemişlerdir. Taniguchi ve Okamura (1998) odun hamuru, pamuk ve tunikattan elde ettikleri MCC' ler ile kompozit film üretmişler ve bu yaptıkları mekanik deneyler sonucunda bu filmlerin polietilen filmlerinden yaklaşık 2.7 kat daha güçlü olduklarını tespit etmişlerdir. Park vd. (2002) termoplastik nişasta kompozit filmlerini kil MCC'leri ile

güçlendirmişler ve bu yeni malzemenin gerilme mukavemetinin daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Lu vd. (2004) soya proteini termoplastiklerini kitin MCC ile takviye etmişler ve yaptıkları mekanik testler neticesinde bu kompozitlerin gerilme kuvvetlerinin, elastikiyet değerlerinin ve suya karşı dayanımının arttığını belirlemişlerdir. Benzer bir çalışma Bruce vd. (2005) tarafından yapılmıştır. Yüksek basınçlı homojenleştirme ile şalgam köklerinden elde ettikleri MCC'leri kompozit filmlerin yapısına katmışlar ve bu ilavenin filmlerin mekanik özelliklerinde iyileşme sağladığını saptamışlardır. Buna benzer çalışmalar farklı araştırmacılar tarafından da gerçekleştirilmiş, MCC, NCC, mikro ve nano boyutlarındaki partiküllerin kompozit filmlere ilavesi ile bu filmlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinde gözle görülür artışlar olduğu saptanmıştır (Dufresne vd. 1997; Dufresne vd. 1999; Alexandre ve Dubois 2000; Sriupayo vd. 2005; Jordan vd. 2005; Zimmerman vd. 2005a,b; Berglund 2006; Wang ve Sain 2007b; Leitner vd. 2007; Fan vd. 2007; Kristo ve Biliaderis 2007; Henriksson vd. 2008; Yu vd. 2009; De Moura vd. 2009; Syverud ve Stenius 2009; Ibrahim vd. 2010; Qu vd. 2010; Panaitescu vd. 2011; Frone vd. 2011; Chen vd. 2012; Cheng vd. 2013; Wang vd. 2013).

Tablo 4.5’de bazı doğal lif kaynakları ve malzemelerin fiziksel ve mekanik değerleri gösterilmiş ve Tablo 4.6’da bazı biyo-esaslı ve petrol-esaslı polimerlerin mukavemet değerleri karşılaştırılmıştır. Aynı şekilde Tablo 4.7’de bazı biyo-esaslı polimerlerin gerilme değerleri verilmiştir.

Tablo 4.5. Bazı doğal lif kaynakları ve malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri (Adeosun, Lawal, Balogun ve Akpan, 2012)

Malzeme Türü	Çekme Direnci (MPa)	Çekme Modülü (GPa)	Elastiklik Modülü (GPa)	Uzama (%)
Muz kabuğu	779	-	32	2
Pamuk	-	-	82	13,57
Pamuk sapı	377	-	18,7	3
Sisal	600-700	-	38	2,3
Keten	800-1500	-	60-80	1,2-1,6
Kendir	550-900	-	70	1,6
Hintkeneviri	400-800	-	10-30	1,8
Hindistancevizi lifi	220	-	6	1,5-2,5
Darı yaprağı	715	-	31	2,2
Darı sapı	351	-	9,1	6,8
Isırgan otu	1594	-	87	2,11
Kenaf	130	-	11	1,3

Tablo 4.5'in devamı

Rami	560	-	24,5	2,5
Soya kabuğu	351	-	12	3,9
Buğday samanı	146	-	7,9	-
Şerbetçiotu sapı	53	-	20	3,3
Mısır sapı	286	-	16,5	2,2
Cam elyafı	390	20,8	31	-
Demir	330	190	-	-
Yapı çeliği	450	200	-	-
Alüminyum	250	71	-	-

Tablo 4.6. Bazı biyo-esaslı ve petrol-esaslı polimerlerin mekanik özellikleri (Avérous, 2004; Auras, Harte ve Selke, 2004; Vujković, Galić ve Vereš, 2007; Johansson vd., 2012)

	Polilaktit (PLA)	Poliesteramid (PEA)	Polipropilen (PP)	Polistiren (PS)
Çekme direnci (MPa)	44	17	35	49
Çekme Modülü (GPa)	3,9	0,3	1,4	3,4
Kopma anındaki gerilim (%)	5,4	420	100	10
Eğilme mukavemeti (MPa)	88	-	49	80

Tablo 4.7. Polilaktit (PLA), poliglikolik (PGA), polikaprolakton (PCL) ve polihidroksibütirat (PHB) biyopolimerlerinin gerilme değerleri (van de Velde ve Kiekens, 2002; Johansson vd., 2012)

	PLA	PGA	PCL	PHB
Çekme direnci (MPa)	21-60	60-99,7	20,7-42	40
Çekme modülü (GPa)	0,35-3,5	6-7	0,21-0,44	3,5-4
Kopma gerilmesi (%)	2,5-6	1,5-20	300-1000	5-8
Spesifik kuvvet (Nm/g)	16,8-48	40-45,1	18,6-36,7	32-33,9
Spesifik modül (kNm/g)	0,28-2,8	4-4,5	0,19-0,38	2,8-2,97

Tablo 4.5, Tablo 4.6 ve Tablo 4.7'de de görüldüğü üzere MCC kaynakları olan doğal lifler ve bunlardan üretilen biyo-esaslı kompozit malzemeler, petrol esaslı kompozit malzemelerle karşılaştırıldığında yüksek mukavemet değerleri ile dikkat çekmektedir. Bunun sonucu olarak da geleneksel petrol esaslı kompozit malzemelerin kullanıldığı yerlerde, biyo-esaslı MCC kompozit malzemelerin tercih edilebileceği görülmektedir.

Kompozit filmlerinin üretiminde kullanılan MCC türlerinin ve bunların eldesi için yapılan muamele türlerinin kompozit filmlerin kopma anındaki maksimum kuvvet üzerinde bir fark oluşturup oluşturmadığını anlamak amacı ile $p < 0,05$ düzeyinde ANOVA ve Duncan testi uygulanmış ve sonuçları Tablo 4.8, Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'daki gibi tespit edilmiştir. Bu tablolar incelendiğinde kompozit filmlerin kopma anındaki maksimum kuvvet değerlerine muamele süresi ve numune türünün herhangi bir etkisinin olmadığı görülmekte ve hepsi aynı homojen gruplarda yer almaktadır. Aynı test $p < 0,05$ düzeyinde numunelerin boyuna yönde maksimum uzama yüzdeleri için de yapılmış ve Tablo 4.11, Tablo 4.12 ve Tablo 4.13'deki sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre kullanılan numune türünün ve muamele süresinin bazı kompozit filmlerin boyuna yönde maksimum uzama yüzdeleri bakımından birbirlerinden farklılık gösterdiği anlaşılmaktadır. Tablo 4.12 incelendiğinde 24 saat HCl ile muamele edilen numunelerin 1. ve 2. homojen gruplarda, 16 saat HCl ile muamele edilen numunelerin de 2. ve 3. homojen gruplarda aynı ortalama değerlere sahip olduğu görülmektedir. Aynı zamanda 1. ve 3. homojen gruplar arasında hiçbir bağlantı olmadığı da bu tablodan anlaşılmaktadır. Tablo 4.13'e bakıldığında pirinç sapı türünün 2. ve 3. homojen gruplarda aynı ortalama değere sahip olduğu görülmektedir. Aynı şekilde kontrol örneğinin diğer numune türleri ile hiçbir bağlantısı olmadığı anlaşılmaktadır.

Tablo 4.8. *Kompozit Filmlerin Kopma Anındaki Maksimum Kuvvetleri İçin Tek Değişkenli Varyans Analizi Sonuçları Tablosu*

Kaynak	Kareler Toplamı	sd	Kareler Ortalaması	F	P (Önem Düzeyi)
Düzeltilmiş Model	0,002 ^a	11	0,000	0,458	0,920
Numune Türü	0,000	2	0,000	0,214	0,808
Muamele Süresi	0,002	3	0,001	1,247	0,303
Numune Türü*Muamele Süresi	0,000		0,0000302	,063	0,997
Hata	0,023	48	0,000		
Toplam	0,115	60			

Bağımlı Değişken: Sonuç

Tablo 4.9. Kompozit Filmlerin Kopma Anındaki Maksimum Kuvvetleri İçin Muamele Süresi Bakımından Duncan Analizi Sonuçları Tablosu

Muamele Süresi	n	Ortalama	P	Homojen Gruplar
				1
Kontrol	5	0,029600	0,303	*
24 saat HCl	15	0,033500		*
16 saat HCl	15	0,037133		*
8 saat HCl	15	0,041533		*
2. metot ^{a,b,c}	10	0,049050		*

Duncan^{a,b,c}

Tablo 4.10. Kompozit Filmlerin Kopma Anındaki Maksimum Kuvvetleri İçin Numune Türü Bakımından Duncan Analizi Sonuçları Tablosu

Numune Türü	n	Ortalama	P	Homojen Gruplar
				1
Kontrol	5	0,029600	0,808	*
Buğday Sapı	20	0,039225		*
Pirinç Sapı	20	0,039125		*
Kendir	15	0,040400		*

Duncan^{a,b,c}

Tablo 4.11. Kompozit Filmlerin Boyuna Yönde Maksimum Uzama Yüzdeleri İçin Tek Değişkenli Varyans Analizi Sonuçları Tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	sd	Kareler Ortalaması	F	P (Önem Düzeyi)
Düzeltilmiş Model	19107,233 ^a	11	1737,021	3,242	0,002
Numune Türü	6981,353	2	3490,677	6,515	0,003
Muamele Süresi	9723,380	3	3241,127	6,049	0,001
Numune Türü*Muamele Süresi	988,668	5	197,734	0,369	0,867
Hata	25717,022	48	535,771		
Toplam	490621,347	60			

Bağımlı Değişken: Sonuç

Tablo 4.12. Kompozit Filmlerin Boyuna Yönde Maksimum Uzama Yüzdeleri İçin Muamele Süresi Bakımından Duncan Analizi Sonuçları Tablosu

Muamele Süresi	n	Ortalama	P	Homojen Gruplar		
				1	2	3
Kontrol	5	58,5580	0,001	*		
24 saat HCl	15	73,5387		*	*	
16 saat HCl	15	85,5087			*	*
8 saat HCl	15	96,7833				*
2. metot ^{a,b,c}	10	104,1580				*

Duncan^{a,b,c}

Tablo 4.13. *Kompozit Filmlerin Boyuna Yönde Maksimum Uzama Yüzdeleri İçin Numune Türü Bakımından Duncan Analizi Sonuçları Tablosu*

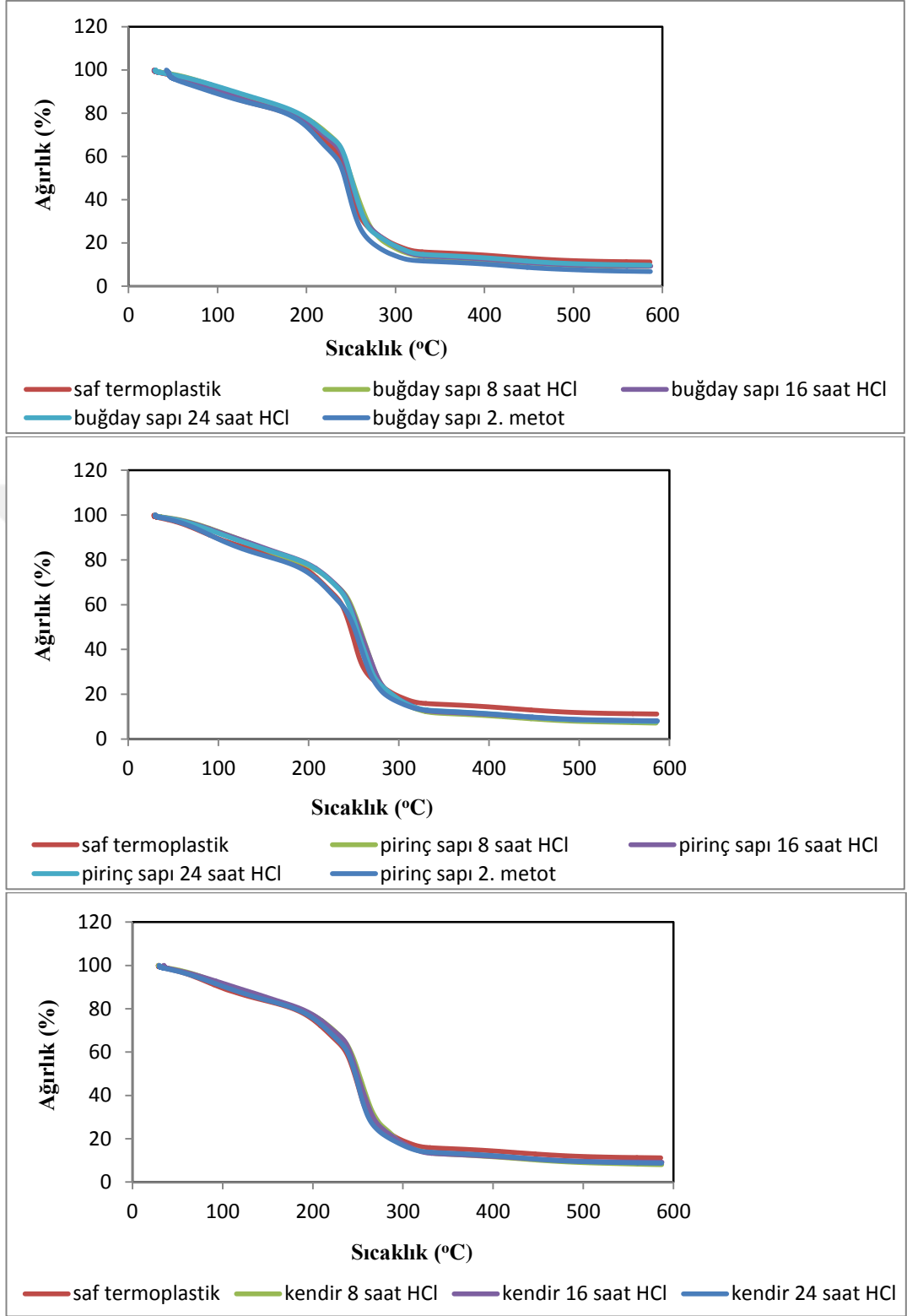
Numune Türü	n	Ortalama	P	Homojen Gruplar		
				1	2	3
Kontrol	5	58,5580	0,003	*		
Buğday Sapı	20	80,7825			*	
Pirinç Sapı	20	86,2910			*	*
Kendir	15	102,5047				*

Duncan^{a,b,c}

4.2.3. TGA (Termogravimetrik Analiz) Ölçümlerine Ait Bulgular

Grafik 4.7 incelendiği zaman yaklaşık 200°C-270°C arasında sıcaklık artışıdaki kütle kaybı termoplastik nişastanın bozunmasından kaynaklanmaktadır. Önceki TGA analizleri ile karşılaştırıldığında kompozit filmlerdeki homojenleştirilmiş MCC'lerin kalıntı lignin ve hemiselülozlarının daha düşük sıcaklıklarda bozunduğu görülmektedir. Bunun sebebi de yapıları oluşturan bağların homojenleştirme işleminden dolayı zayıflayarak daha kolay bir şekilde parçalanarak ayrışması olarak düşünülebilir. Grafikler incelendiğinde bütün kompozit filmlerin içerdikleri MCC kaynakları farklı olmasına rağmen hemen hemen aynı sıcaklık aralıklarında bozunmaya başladığı görülmektedir. Bunun nedeni çeşitli kimyasal muamelelerle lignin, hemiselüloz ve pektin maddelerinin uzaklaştırılarak selülozun saflaştırılmasıdır. Bu durumda, grafiklere bakılarak kompozit filmlerin içerdikleri MCC türlerinin filmlerin ısı özelliklerini önemli ölçüde etkilemediği anlaşılmaktadır. Benzer şekilde De Azeredo vd. (2009) de yapmış oldukları çalışmalarında kompozit filmlere ilave ettikleri mango NCC'lerinin filmlerin yanma değerlerinde pek bir değişikliğe yol açmadıklarını belirlemişlerdir.

Bu konu hakkında daha önce yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde benzer sonuçlara rastlanmaktadır. Cinelli vd. (2003) kompozit filmlerin bozunmaya başladığı sıcaklığı 170°C civarında olduğunu tespit etmişlerdir. Liu vd. (2005) kil mikro ve nano parçacıkları ile güçlendirdikleri kompozit filmlerin yanmasının 180°C-200°C arasında olduğunu saptamışlardır. Bazı çalışmalarda MCC ve NCC partiküllerinin ilavesi sonucu kompozit filmlerin camsı geçiş sıcaklığının arttığı belirtilmiştir (Zimmermann vd. 2004; Yu vd. 2009).



Grafik 4.20. MCC kompozit filmlerin ısıl özellik (TGA) grafikleri

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada hammadde olarak buğday sapı, pirinç sapı ve kendir kullanılmış olup bunlardan 2 farklı metot ile mikrokristalin selüloz (MCC) üretilmiş ve bu MCC'ler ile kompozit film üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen MCC'lerin boyutlarının tespiti için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Scanning Electron Microscope), kristalitesinin tespiti için X-Işınları Kırınımı (XRD, X-Ray Diffraction), yapısındaki bağların tespiti için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ve yanma ve bozunma sıcaklık değerlerinin tespiti için Termogravimetrik Analiz (TGA, Thermogravimetric Analysis) yapılmıştır. MCC'lerden üretilen kompozit filmlere renk değişimi, çekme ve ısıl bozunma deneyleri yapılmış ve filmlerin mekanik özellikleri belirlenmiştir. Yapılan bütün çalışmaların bulguları “BULGULAR VE TARTIŞMA” kısmında literatürde belirtilen önceden yapılmış çalışma ve araştırmalarla desteklenmiştir.

SEM analizlerinin sonuçları incelendiğinde hammaddelere uygulanan kimyasal ve mekanik muamelelerin, numuneleri tahrip ederek boyutlarını birkaç mikron seviyesine indirdiği görülmektedir. Kompozit film üretimi için gerçekleştirilen yüksek basınçlı homojenleştirme işleminin numunelerin boyutlarını daha da azaltarak nanometrik ölçülere getirdiği tespit edilmiştir. Yapılan bu analizler ve incelenen literatür araştırmaları sonucunda homojenleştirme işleminin tekrar sayısı ile ters orantılı olarak numune boyutlarının daha da azalacağı düşünülmektedir.

FTIR analizleri ile numuneleri oluşturan maddeler ve kimyasal işlemler sonucu numunelerde kalan maddeler belirlenmiştir. Bu analizler sonucunda numunelerde C–H, O–H, H–C–H, –C=C–, –C≡C–, aromatik halka, kalıntı lignin ve silis titreşim bandları görülmüştür. Uygulanan asit muamele süresinin artması ile birlikte bazı numunelerde selülozun saflaştırılmasından dolayı çeşitli bandların kaybolduğu görülmüştür.

XRD analizinde numunelerin kristallik indeksleri belirlenmiştir. $2\theta=22^\circ$ açısı selülozun kristalen bölgesini, $2\theta=18^\circ$ açısı ise selülozun amorf bölgesini yansıtmaktadır. Analiz sonuçları incelendiğinde asit muamele süresinin artması ile

amorf bölgelerin büyük miktarda uzaklaştırılması sonucu numunelerin kristallik indekslerinde doğru orantılı bir artış görülmektedir. En yüksek kristallik indeks değeri 24 saat HCl muamelesi yapılmış kendir örneğinde tespit edilmiştir.

Numunelerin yanma değerlerinin belirlenmesi amacı ile TGA analizi yapılmıştır. Bütün numunelerde ilk ağırlık kayıpları numunelerin içerdikleri rutubetin uzaklaşmasından dolayı gerçekleşmiştir. Asit muamele süresine bağlı olarak numunelerin yanma değerlerinde bir artış görülmüş, ancak bu sürenin çok fazla artırılması durumunda bunun numunelerin yanma sıcaklıklarında düşüşe neden olarak olumsuz bir etki yaptığı belirlenmiştir. Numune türüne göre, optimum yanma sıcaklığına genellikle 8 ve 16 saat HCl ile muamele edilmiş örneklerde rastlanılmıştır.

Kompozit filmlere yapılan çekme deneylerinden elde edilen sonuçlara göre kopma anındaki en yüksek çekme kuvveti (F_{max}) değerlerine buğday ve pirinç sapı örnekleri arasında 2. metot ile muamele edilmiş buğday ve pirinç sapı MCC'leri ile güçlendirilmiş kompozit filmlerde, kendir örnekleri arasında ise 8 saat HCl ile muamele edilmiş kendir MCC'leri ile güçlendirilmiş kompozit filmlerde rastlanmıştır. Bu sonuçtan da anlaşılabileceği üzere yüksek asit muamelesine maruz kalmış örneklerde polimerizasyon derecesinin (DP) azalmasına bağlı olarak bunlardan üretilen kompozit filmlerin çekme dirençlerinin de azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte MCC partiküllerinin ilavesi ile üretilen kompozit filmlerin, saf termoplastik nişasta ile üretilen kontrol örneklerinden daha yüksek dayanım özellikleri sergilediği görülmektedir. Benzer şekilde kompozit filmlerin boyuna yönde ortalama maksimum uzama oranları incelendiği zaman, bu değerlerin de çekme deneyindeki sonuçlarla benzerlik gösterdiği görülmektedir.

Kompozit filmlere yapılan renk değişim deneyi sonuçları için Tablo 4.3 incelendiği zaman örneklerin hemen hemen tamamının negatif a değeri (-a) olan yeşil chromaya ve pozitif b değeri (+b) olan sarı chromaya sahip olduğu görülmektedir. ΔE değerlerine bakıldığında ise en yüksek değerlere sahip 24 saat HCl muameleli pirinç sapı, kendir ve 8, 16 saat HCl muameleli buğday sapı örneklerinde rastlanmıştır. Bu

sonuçlar ışığında bu kompozit filmlerin renklerinin beyaz renkten en uzak renklere sahip olan filmler olduğu anlaşılmıştır.

Kompozit filmlerin yanma deneyinde bütün örneklerin ilk sıcaklık düşüşleri, filmlerdeki rutubetin uzaklaşmasından dolayı gerçekleşmiştir. Filmlerdeki asıl sıcaklık düşüşü kompozit filmlerin bozunmasına işaret etmektedir ve bütün filmlerin bozunma sıcaklıkları hemen hemen aynıdır. Bunun sebebi ise numunelerdeki hemiselüloz, lignin ve pektin maddelerinin uzaklaştırılarak selülozun saflaştırılmasıdır. Bundan ötürü filmlerin üretiminde kullanılan MCC'ler için hammadde ve üretim metotları, filmlerin yanma sıcaklıklarında herhangi bir etkiye sebep olmamaktadır.

6. ÖNERİLER

Dünyada yaşanan hızlı nüfus artışı ve buna endeksli artan ihtiyaçlar çerçevesinde doğal kaynaklı biyo-bozunabilen orman ve orman ürünlerine olan talep de artmıştır. Her ne kadar dünyadaki orman varlığı şimdilik yeterli gibi görünse de zamanla artan taleplerden dolayı orman varlığı negatif bir eğilim içerisine girmektedir. Bilim adamları ve çevrecilere göre orman ürünlerinin kullanımı sınırlandırılmalı ve artık insanoğlu bu malzemelerin yerini alabilecek yeni biyo-bozunur ürünlere yönelmelidir.

Yıllık bitkilerden üretilen yeni nesil biyo-esaslı kompozit malzemeler bu boşluğu doldurmak için çok iyi bir alternatif olacaktır. Çevreye zararlı olduğu bilinen petrol esaslı malzemelerin yerini alması hem insan sağlığı açısından hem de orman varlığının korunması bakımından oldukça önemlidir. Biyo-esaslı kompozit konsepti ile yeni ve yenilikçi materyallerin üretilmesi ve doğal polimerlerin farklı yollarda kullanılması teşvik edilmelidir. Tarımsal atık ve yıllık bitkiler kompozit malzeme üretiminde kullanılarak, üretim daha ucuz ve daha etkin bir hale getirilmelidir. Bununla birlikte bu malzemelerin üretimi esnasında daha az enerjiye ihtiyaç duyulmasından ötürü enerji tüketiminde tasarrufa gidilebilir, daha az miktarda katı veya gaz atığın açığa çıkması sağlanarak çevresel kirlenme asgari seviyeye çekilebilir ve bol miktarda açığa çıkan bu malzemeler etkili bir şekilde değerlendirilebilir.

Çalışmamızda kullanmış olduğumuz buğday sapı, pirinç sapı ve kendir örneklerinden elde edilen MCC'lere ve bunlardan üretilen kompozit filmlere yapılan analizler ve testler neticesinde, her ne kadar kendir örnekleri yüksek ısı dayanıma, yüksek kristallik indeksine ve nanometrik boyutlara sahip MCC üretimine elverişli olmasına rağmen, en yüksek çekme kuvvetine sahip kompozit filmler olmasından ötürü 2. metot ile muamele edilmiş buğday sapı örneklerinin daha fazla tercih edilebilir olduğu görülmektedir. Bunda ayrıca buğday sapının Türkiye'de en fazla miktarda açığa çıkan yıllık bitki sapı olması ve bunun da hammadde ihtiyacı bakımından sorun teşkil etmemesinin de büyük önemi vardır.

Yüksek kristallik indeksine sahip MCC'ler ile daha yüksek çekme mukavemeti ve direnç özelliklerine sahip kompozit malzemeler üretilebilir. Bu filmler yüksek mekanik değerleri sayesinde bilhassa kaplama malzemesi olarak kendisine yer edinebilir. Aynı şekilde yüksek yanma sıcaklığına sahip MCC'lerden üretilen kompozit malzemeler de sıcaklık dayanımı isteyen yerlerde kullanılır.

MCC ve NCC'lerin boyutları farklı kimyasal ve mekanik tekniklerle daha da azaltılarak, bunlardan üretilen kompozit malzemeleri oluşturan lifsel bağlar daha da güçlendirilmelidir. Bu şekilde üretilen malzemelerin mekanik ve fiziksel özellikleri daha da iyi bir duruma getirilmelidir. Yapmış olduğumuz çalışmada 8, 16 ve 24 saat HCl süre ile muamele edilmiş örneklerin boyutsal bakımdan 2. metot ile muamele edilmiş örneklere göre daha iyi olduğu görülmektedir. MCC ve NCC'lerin boyutları homojenleştirme işlemi ile daha da küçültülerek, bunlardan üretilecek kompozit malzemelerin fiziksel, mekaniksel ve mukavemet özellikleri daha da geliştirilmelidir.

Farklı doğal lif kaynakları ve farklı üretim teknikleriyle elde edilen ve bunlardan üretilen biyo-esaslı kompozit malzemeler hayatın her alanında kendisine yer bulabilir. MCC ve NCC kompozit malzemeler biyo-bozunur ve antimikrobiyal özelliklerinden ötürü bilhassa gıda ambalaj sanayiinde tercih edilebilir. Ayrıca bu malzemeler gıdaların uzun süre bozulmadan muhafaza edilmesinde ve gıda ürünlerinin tazeliğinin korunmasında antimikrobiyal aktivite ve enzim bağlayıcı olarak değerlendirilebilir. Yüksek elektrik iletkenliğinden ötürü bu malzemeler “akıllı kağıt” denilen elektronik kağıtların yapımında, şarjlı pillerin yapımında, transistör ve sensörlerin üretiminde, biyokimya işlemlerinde ve elektrokimyasal cihazların yapımında kullanılabilir.

Selülozik MCC ve NCC katkılı kompozitler düşük ağırlık ve yüksek mukavemetlerinden ötürü otomobil ve uçakların panel ve dış kaplamalarında petrol esaslı kompozitlerin yerine tercih edilebilir.

Düzgün yüzey alanı, yüksek porozite (gözeneklilik), biyo-uyumluluk vb. özelliklerinden dolayı doku tamiri yapay organ ve yara örtücü gibi tıbbi konularda

kullanılabilir. Aynı zamanda ilaç taşıyıcı sistemlerinde ve antikanserojen malzeme üretiminde de denenebilir.

Yapmış olduğumuz çalışmamızda, ürettiğimiz kompozit filmlerin opaklık deneyine uygun görülmediğini ve bundan dolayı opaklık deneyi yerine renk değişim deneyinin yapıldığından bahsedilmişti. Ancak opaklık deneyi yapılmış olan çalışmaların sonuçları incelendiği zaman üretilen kompozit malzeme ve filmlerin yüksek geçirgenlik oranlarına sahip olduğu görülmüştür. Bu özelliği sayesinde filmlerin renkli ve desenli ürünler üzerine kaplama malzemesi olarak uygulanabileceği düşünülmektedir. Yine de kesin sonuca bu filmlere yapılacak olan çizilme, şişme vb. yüzey deneyleri sonucunda varılabilir.

Hidrofobik özelliklerinden dolayı MCC ve NCC'ler tekstil endüstrisinde de kullanılabilir. Çok küçük boyutlarından ve güçlü ısı özelliklerinden ötürü bu malzemelerden kir tutmayan, su geçirmeyen, yanmayan, kırılmayan, daha iyi boyanabilirlik özelliklerine ve UV-ışınlarından korunabilen giysiler üretilebilir. Bu şekilde üretilecek olan tekstil ürünleri askeri uygulamalarda zırh, kask ve savunma amaçlı üniforma üretiminde de kullanılabilir.

Uzay araştırmaları ve havacılık faaliyetinde kullanılan ekipmanlar çok ağır ve yüksek maliyetlidirler. Bunların hem taşınma-kurulum olanaklarının artırılması hemde maliyetlerinin düşürülmesi için tertibat ve aksamlarında kullanılan metal ve plastik esaslı malzemelerin yerine yüksek mekanik ve fiziksel özelliklere sahip düşük yoğunluklu biyo-esaslı MCC kompozit malzemeler tercih edilebilir.

Yakın bir gelecekte yıllık bitki ve atıklarından üretilecek biyo-esaslı MCC ve NCC kompozit malzemeler yapı, kağıt, metal, kimya vb. gibi pek çok endüstri dalında kendisine yer edinecektir. Bu tür faaliyet alanları sayesinde, hem yüksek fiyata sahip ve çevreye zararlı geleneksel petrol esaslı malzemelerin getirmiş olduğu dezavantajlar bertaraf edilerek yerine çevreye duyarlı, ucuz ve mekanik-fiziksel özellikleri yüksek biyoürünlerin kullanımları artırılmalı, hem de bol ülkemizde ve dünyada bol miktarda açığa çıkan ancak değerlendirilemeyen tarımsal atık ve yıllık bitkilerin kullanımına olanak sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- Abe, K., Iwamoto, S., & Yano, H. (2007). Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. *Biomacromolecules*, 8, 3276–3278.
- Adeosun, S. O., Lawal, G. I., Balogun, S. A., & Akpan, E. I. (2012). Review of green polymer nanocomposites. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 11(4), 385-416.
- Akbari, Z., Ghomashchi, T., & Moghadam, S., (2007). Improvement in food packaging industry with biobased nanocomposites, *International Journal of Food Engineering*, 3(4), 1-24.
- Alemдар, A., & Sain, M. (2008a). Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology*, 68, 557–565.
- Alemдар, A., & Sain, M. (2008b). Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues-wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology*, 99(6), 1664-1671.
- Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63.
- Alila, S., Besbes, I., Vilar, M., Mutje, P., & Boufi, S., (2013). Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study. *Industrial Crops and Products*, 41, 250– 259.
- Alkaya, E., Akarsoy Altay, T., Başak Ata, A., Ölmez Çakar, S., & Durtaş, P. (2010). İleri teknoloji projeleri, Bölüm 1: Tarımsal atıklardan yüksek katma değerli biyoürün üretimi. *Türkiye Teknoloji Geliştirme Vakfı*, Ankara, 15-16.
- Amass, W., Amass, A., & Tighe, B. (1998). A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polymer International*, 47, 89-144.
- Andresen, M., Johansson, L. S., Tanem, B. S., & Stenius, P. (2006). Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. *Cellulose*, 13, 665–677.
- Angles, M. N., & Dufresne, A. (2000). Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. structural analysis. *Macromolecules*, 33(22), 8344-8353.

- Angles, M. N., & Dufresne, A. (2001). Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposite materials. 2. mechanical behavior. *Macromolecules*, 34(9), 2921-2931.
- Ankerfors, M., & Lindström, T. (2007). On the manufacture and uses of nanocellulose. *In the 9th International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites*, May 21–23, Madison.
- Araki, J., Wada, M., & Kuga, S. (2001). Steric stabilisation of a cellulose microcrystal suspension by poly(ethylene glycol) grafting. *Langmuir*, 17, 21–27.
- Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). An overview of polylactides as packaging materials, *Macromolecular Bioscience*, 4(9), 835-864.
- Avérous, L. (2004). Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 44(3), 231-274.
- Azizi Samir, M. A. S., Alloin, F., Paillet, M., & Dufresne, A. (2004a). Tangling effect in fibrillated cellulose reinforced nanocomposites. *Macromolecules*, 37(11), 4313-4316.
- Azizi Samir, M. A. S., Alloin, F., Sanchez, J. Y., El Kissi, N., & Dufresne, A. (2004b). Preparation of cellulose whiskers reinforced nanocomposites from an organic medium suspension. *Macromolecules*, 37(4), 1386-1393.
- Azizi Samir, M. A. S., Alloin, F., & Dufresne, A. (2006). High performance nanocomposites polymer electrolytes. *Composites Interfaces*, 13(4-6). 545-559.
- Beck-Candanedo, S., Roman M., & Gray, D G. (2005). Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules*, 6(2), 1048-1054.
- Bendahou, A., Kaddami, H., & Dufresne, A. (2010). Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles' morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites. *European Polymer Journal*, 46(4), 609-620.
- Berglund, L. (2006). New concepts in natural fiber composites. *Proceedings of the 27th Risø International Symposium on Materials Science: Polymer Composite Materials for Wind Power Turbines*, 1-9.
- Bhatnagar, A., & Sain, M. (2005). Processing of cellulose nanofibre-reinforced composites. *Journal of Reinforced Plastics & Composites*, 24(12), 1259-1268.
- Bhattacharya, D., Germinario, L.T., & Winter, W.T. (2008). Isolation, preparation and characteriation of cellulose microfibrers obtained from bagasse. *Carbohydrate Polymers*, 73,(3), 371-377.

- Biagiotti, J., Puglia, D., Torre, L., & Kenny, J. M. (2004). A systematic investigation on the influence of the chemical treatment of natural fibers on the properties of their polymer matrix composites. *Polymer Composites*, 25(5), 470-479.
- Bondeson, D., Kvien, I., & Oksman, K. (2006a). Strategies for preparation of cellulose whiskers from microcrystalline cellulose as reinforcement in nanocomposites. *ACS Symposium Series*, 938, 10-25.
- Bondeson, D., Mathew, A., & Oksman, K. (2006b). Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, 13(2), 171-180.
- Brown, R., Czaja, W., Jeshcke, M., & Yound, D. (2007). Multiribbon nanocellulose as a matrix for wound healing. *US Patents*, 2007053960.
- Bruce, D. M., Hobson, R. N., Farrent, J. W., & Hepworth, D. G. (2005). High-performance composites from low-cost plant primary cell walls. *Composites Part A*, 26, 1486-1493.
- Buchalla, W., Attin, T., Hilgers, R. D., & Hellwig, E. (2002). The effect of water storage and light exposure on the color and translucency of a hybrid and a microfilled composite. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 87, 264-270.
- Calvert, P. (1997). Potential applications of nanotubes in: T.W. Ebbesen (Ed.), carbon nanotubes. *CRC Press, Boca Raton, FL*, 277-292.
- Cao, X. D., Dong, H., & Li, C. M. (2007). New nanocomposite materials reinforced with flax cellulose nanocrystals in waterborne polyurethane. *Biomacromolecules*, 8(3), 899-904.
- Casariogo, A., Souza, B. W.S. Cerqueira, M. A., Teixeira, J. A., Cruz, L., Di'az, R., & Vicente, A. A. (2009). Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. *Food Hydrocolloids*, 23, 1895-1902.
- Chakraborty, A., Sain, M., & Kortschot, M. (2005). Cellulose microfibrils: a novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. *Holzforschung*, 59, 102-107.
- Chan, C. H., Chia, C. H., Zakaria, S., Ahmad, I., & Dufresne, A. (2013). Production and characterization of cellulose and nanocrystalline cellulose from kenaf core wood. *BioResources*, 8(1), 785-794.
- Chandra, R., & Rustgi, R. (1998). Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 23, 273-335.
- Chazeau, L., Cavaille, J.Y., Canova, G., Dendievel, R., & Bouterin, B. (1999). Viscoelastic properties of plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers. *Journal of Applied Polymer Science*, 71, 1797-1808.

- Chazeau, L., Paillet, M., & Cavaille, JY. (1999a). Plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers. Linear viscoelastic behavior analyzed through the quasi-point defect theory. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37(16), 2151–2164.
- Chen, Y., Changhua, L., Chang, P. R., Cao, X., & Anderson, D. P. (2009). Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time. *Carbohydrate Polymers*, 76, 607–615.
- Chen, W.S., Yu, H.P., Liu, Y.X., Chen, P., Zhang, M.X., & Hai, Y.F. (2011). Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1804–1811.
- Chen, C., Li, D., Deng, Q., & Zheng, B. (2012). Optically transparent biocomposites: Polymethylmethacrylate reinforced with high performance chitin nanofibers, *BioResources*, 7(4), 5960–5971.
- Cheng, Q., Tong, Z., Dempere, L., Ingram, L., Wang, L., & Zhu, J. Y. (2013). Disk refining and ultrasonication treated sugarcane bagasse residues for poly(vinyl alcohol) bio-composites. *Journal of Polymers and the Environment*, 21, 648–657.
- Cherian, B. M., Leão, A. L., de Souza, S. F., Thomas, S., Pothan, L. A., & Kottaisamy, M. (2010). Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. *Carbohydrate Polymers*, 81, 720–725.
- Chornet, E., & Overend, P. R. (1989). A unified treatment for liquefaction. *Research in Thermochemical Biomass Conversion*, 411–428.
- Cinelli, P., Chiellini, E., Gordon, S. H., & Imam, S. H. (2003). Characteristics and degradation of hybrid composite films prepared from PVA, starch and lignocellulosics. *Macromolecular Symposia*, 197, 43–155.
- Cristobal, C., Encarnacion, R., Mercedes, B., Paloma, M., Jose, M. N., & Eulogio, C. (2008). Production of fuel ethanol from steam-explosion pretreated olive tree pruning. *Fuel*, 87, 692–700.
- Czaja, W. K., Young, D. J., Kawecki, M., & Brown, R. M. (2007). The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications. *Biomacromolecules*, 8(1), 1–12.
- Das, K., Ray, D., Bandyopadhyay, N. R., Ghosh, T., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2009). A study of the mechanical, thermal and morphological properties of microcrystalline cellulose particles prepared from cotton slivers using different acid concentrations. *Cellulose*, 16, 783–793.

- De Azeredo, H. M. C., (2009). Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International*, 10, 1016.
- De Azeredo, H. M. C., Mattoso, L., Wood, D., Williams, T., Avena-Bustillos, R., & McHugh, T. (2009). Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. *Journal of Food Science*, 74(5), 31-35.
- Deep, B., Abraham, E., Cherian, B. M., Bismarck, A., Blaker, J. J., & Pothan, L. A. (2011). Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. *Bioresource Technology*, 102, 1988–1997.
- De Moura, M. R., Aouada, F. A., Avena-Bustillos, R. J., McHugh, T. H., Krochta, J. M., & Mattoso, L. H. C. (2009). Improved barrier and mechanical properties of novel hydroxypropyl methylcellulose edible films with chitosan/tripolyphosphate nanoparticles, *Journal of Food Engineering*, 92, 448–453.
- Depan, D., Kumar, A. P., & Singh, R. P. (2006). Preparation and characterization of novel hybrid of chitosan-g-lactic acid and montmorillonite, *Journal of Biomedical and Material Research*, 78A, 372–382.
- de Rodriguez, N. L. G., Thielemans, W., & Dufresne, A. (2006). Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. *Cellulose*, 13, 261–270.
- de Souza Lima, M. M., Wong, J. T., Paillet, M., Borsali, R., & Pecora, R. (2003). Translational and rotational dynamics of rodlike cellulose whiskers. *Langmuir*, 19, 24–29.
- Dinand, E., Chanzy, H., & Vignon, M. R. (1999). Suspensions of cellulose microfibrils from sugar beet pulp. *Food Hydrocolloids*, 13, 275-283.
- Doğan, H., & Hilmioğlu, N. D. (2009). Dissolution of cellulose with NMMO by microwave heating. *Carbohydrate Polymers*, 75(1), 90-94.
- Donaldson, L. A., Wong, K. K. Y., & Mackie, K. L. (1988). Ultrastructure of steam exploded wood. *Wood Science and Technology*, 22, 103–114.
- Dong, X., Revol, J., & Gray, D. (1998). Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*, 5, 19.
- Douglas, R. D. (2000). Color stability of new-generation indirect resins for prosthodontic application. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 83, 166-170.
- Drzal, T. L., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2001). Bio-composite materials as alternatives to petroleum-based composites for automotive applications. *Magnesium, Composite Materials and Structures Center, Michigan State University, East Lansing, MI 48824*.

- Dufresne, A., Cavaille, J. Y., & Helbert, W. (1997). Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. 2. effect of processing and modeling. *Polymer Composites*, 18(2), 198-210.
- Dufresne, A., Cavaille, JY., & Vignon, MR. (1997). Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. *Journal of Applied Polymer Science*, 64, 1185–1194.
- Dufresne, A., Dupeyre, D., & Vignon, M. R. (1999). Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 2080-2092.
- Dufresne, A., Kellerhals, M., & Witholt, B. (1999). Transcrystallization in MclPHAs/Cellulose whiskers composites. *Macromolecules*, 32(22), 7396-7401.
- Dufresne, A., Dupeyre, D., & Vignon, M. R. (2000). Cellulose microfibrils from potato tuber cells: Processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(14), 2080-2092.
- Dufresne, A. (2003). Interfacial phenomena in nanocomposites based on polysaccharide nanocrystals. *Composite Interfaces*, 10(4-5), 369-387.
- Dufresne, A. (2006). Comparing the mechanical properties of high performance polymer nanocomposites from biological sources. *Journal Nanoscience and Nanotechnology*, 6(2), 322-330.
- Dursun, S., Erkan, N., & Yeşiltaş, M. (2010). Doğal biyopolimer bazlı (biyobozunur) nanokompozit filmler ve su ürünlerindeki uygulamaları. *Journal Of FisheriesScience*, 4(1), 50-77.
- Eichhorn, S., Baillie, C., Zafereiropoulos, N., Mwaikambo, L., Ansell, M., Dufresne, A., Entwistle, K., Herrera-Franco, P., Escamilla, G., Groom, L., Hughes, M., Hill, C., & Rials, T. (2001). Current international research into cellulosic fibres and composites. *Journal Material Science*, 36(9), 2107-2131.
- Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Heux, L., Dubreuil, F., & Rochas, C. (2008). The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules*, 9(1), 57-65.
- Eriksen, O., Syverud, K., & Gregersen, O. (2008). The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 23(3), 299–304.
- Fahma, F., Iwamoto, S., Hori, N., Iwata, T., & Takemura, A. (2010). Isolation, preparation and characterization of nanofibers from oil palm empty-fruit-bunch. *Cellulose*, 17, 977-985.

- Fan, Q., Shan, D., Xue, H., He, Y., & Cosnier, S. (2007). Amperometric phenol biosensor based on laponite clay–chitosan nanocomposite matrix, *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 816–821.
- Favier, V., Canova, G. R., Cavaille, J. Y., Chanzy, H., Dufresne, A., & Gauthier, C. (1995a). Nanocomposites materials from latex and cellulose whiskers. *Polymers for Advanced Technologies*, 6(5), 351-355.
- Favier, V., Chanzy, H., & Cavaille, J. Y. (1995b). Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules*, 28(18), 6365-6367.
- Favier, V., Canova, G. R., Shrivastava, S. C., & Cavaille, J. Y. (1997). Mechanical percolation in cellulose whiskers nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 37(10), 1732-1739.
- Fengel, D., & Wegener, G., (1989). Walter de Gruyter. *Cellulose*, 4, 66-69, Berlin, New York.
- Frone, A. N., Panaitescu, D. M., & Donescu, D. (2011). Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano- fibers. *University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin*, 73(2). 134-152.
- Frone, N.A., Panaitescu, D. M., Donescu, D., Spataru, C. I., Radovici, C., Trusca, R., & Somoghi, R. (2011). Preparation and characterization of PVA composites with cellulose nanofibers obtained by ultrasonication. *BioResources*, 6(1), 487-512.
- Fukuzumi, H., Saito, T., Wata, T., Kumamoto, Y., & Isogai, A. (2009). Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules*, 10, 162–165.
- Gao, Q., Li, J., Shi, S. Q., Liang, K., & Zhang, X. (2012). Soybean meal-based adhesive reinforced with cellulose nano-whiskers. *BioResources*, 7(4), 5622-5633.
- Gea, S., Torres, F. G., Troncoso, O. P., Reynolds, C. T., Vilasecca, F., Iguchi, M., & Peijs, T. (2007). Biocomposites based on bacterial cellulose and apple and radish pulp. *International Polymer Processing*, 22(5), 497-501.
- Gousse, C., Chanzy, H., Cerrada, M. L., & Fleury, E. (2004). Surface silylation of cellulose microfibrils: Preparation and rheological properties. *Polymer*, 45, 1569–1575.
- Granström, M. (2009). Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties And Applications. Master Thesis, *University Of Helsinki*, Finland.
- Gunnars, S., Wågberg, L., & Stuart, M. A. C. (2002). Model films of cellulose: I. Method development and initial results. *Cellulose*, 9(3-4), 239-249.

- Habibi, Y., & Vignon, M. R. (2008). Optimization of cellouronic acid synthesis by TEMPO-mediated oxidation of cellulose III from sugar beet pulp. *Cellulose*, 15(1), 177-185.
- Hafızoğlu, H., & Deniz, İ. (2007). Odun Kimyası, Ders Notları. *Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı*, Trabzon.
- Hallac, BB., & Ragauskas, AJ. (2011). Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 5(2), 215-225.
- He, W., Jiang, S., Zhang, Q., & Pan, M. (2013). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from bambusa rigida. *BioResources*, 8(4), 5678-5689.
- Helbert, W., Cavaille, J. Y., & Dufresne, A. (1996). Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. 1. processing and mechanical behavior. *Polymer Composites*, 17(4), 604-611.
- Henriksson, G., Nutt, A., Henriksson, H., Pettersson, B., Stahlberg, J., Johansson, G., & Pettersson, G. (1999). Endoglucanase 28 (cel12A), a new phanerochaete chrysosporium cellulase. *European Journal of Biochemistry*, 259, 88-95.
- Henriksson, G., & Henriksson, M. (2004). Biofibre materials centre (Bi-MaC) newsletter. No: 5/04. 18/05/2014 tarihinde http://www.bimac.kth.se/News/Nyhetsbrev_5-04.pdf. adresinden alınmıştır.
- Henriksson, G., Christiernin, M., & Agnemo, R. (2005). Monocomponent endoglucanase treatment increases the reactivity of softwood sulfite dissolving pulp. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 32, 211-214.
- Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L., & Lindström, T. (2007). An environmentally friendly method for enzymeassisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *European Polymer of Journal*, 43, 3434-3441.
- Henriksson, M., & Berglund, L. A. (2007). Structure and properties of cellulose nanocomposite films containing melamine formaldehyde. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 2817-2824.
- Henriksson, M., Berglund, L. A., Isaksson, P., Lindstrom, T., & Nishino, T. (2008). Cellulose nano-paper structures and high toughness. *Biomacromolecules*, 9, 1579-1585.
- Herrick, F. W., Casebier, R. L., Hamilton, J. K., & Sandberg, K. R. (1983). Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility. *Journal Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposia*. 37, 797.
- Herron, N., & Thorn, D.L. (1998). Nanoparticles uses and relationships to molecular clusters. *Advanced Materials*, 10, 1173-1184.

- Himmelsbach, D. S., Khalili, S., & Akin, D. E. (2002). The use of FT-IR microspectroscopic mapping to study the effects of enzymatic retting of flax (*Linum Usitatissimum* L.) stems. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82, 685–696.
- Hubbe, M. A., Rojas, O. J., Lucia, L. A., & Sain, M. (2008). Cellulosic nanocomposites: A review. *BioResources*, 3(3), 929-980.
- Hubbe, M. A. (2006). Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strenght agents – a review. *BioResources*, 1(2), 281-318.
- Hult, EL., Larsson, PT., & Iversen, T. (2001). Cellulose fibril aggregation—an inherent property of kraft pulps. *Polymer*, 42, 3309–3314.
- Ibrahim, M. M., Dufresne, A., El-Zawawy, W. K., & Agblevor, F. A. (2010). Banana fibers and microfibrils as lignocellulosic reinforcements in polymer composites. *Carbohydrate Polymers*, 81, 811-819.
- Ifuku, S., Nogi, M., Abe, K., Handa, K., Nakatsubo, F., & Yano, H. (2007). Surface modification of bacterial cellulose nanofibers for property enhancement of optically transparent composites: Dependence on acetyl-group DS. *Biomacromolecules*, 8(6), 1973-1978.
- Imai, Y., Nishimura, S., Abe, E., Tateyama, H., Abiko, A., Yamaguchi, A., Aoyama, T., & Taguchi, H. (2002). High-modulus poly(ethylene terephthalate)/expandable fluorine mica nanocomposites with a novel reactive compatibilizer. *Chemistry of Materials*, 14(2), 477-479.
- Ioelovich, M., & Leykin, A. (2006). Microcrystalline cellulose: Nano-structure formation. *Cellulose Chemistry and Technology*, 40(5), 313-317.
- Ioelovich, M. (2008). Cellulose as a nanostructured poylmer: A short review. *BioResources*, 3(4), 1403-1418.
- Ioelovich, M., & Figovsky, O. (2008a). Nanocellulose as promising biocarrier. *Advanced Materials Research*, 47(50), 1286-1289.
- Isogai, A., & Kato, Y. (1998). Preparation of polyglucuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose*, 5, 153–164.
- Iwamoto, S., Nakagaito, AN., Yano, H., & Nogi, M. (2005). Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers. *Applied Physics A-Mater Science Process*, 81, 1109–1112.
- Iwamoto, S., Nakagaito, AN., & Yano, H. (2007). Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics A-Mater Science Process*, 89, 461–466.

- Jahan, MS., & Mun, SP. (2009). Studies on the macromolecular components of nonwood available in Bangladesh. *Industrial Crops and Products*, 30(3), 344-350.
- Jamshidian, M., Tehrany, E. A., Imran, M., Jacquot, M., & Desobry, S. (2010). Polylactic acid: Production, applications, nanocomposites and release studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9, 552-571.
- Janardhnan, S., & Sain, M. (2006). Isolation of cellulose microfibrils—An enzymatic approach. *Bioresources*, 1, 176–188.
- Jiratumnukul, N., & Intarat, R., (2008). Ultraviolet-curable epoxidized sunflower oil/organoclay nanocomposite coatings. *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 2164–2167.
- Johansson, C., Bras, J., Mondragon, I., Nechita, P., Plackett, D., Šimon, P., Svetec, D. G., Virtanen, S., Baschetti, M. G., Breen, C., Clegg, F., & Aucejo, S. (2012). Renewable fibers and bio-based materials for packaging applications – A review of recent developments. *Bioresources*, 7(2), 2506-2552.
- Johar, N., Ahmad, I., & Dufresne, A. (2012). Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 37, 93-99.
- John, M. J., Francis, B., Varughese, K. T., & Thomas, S. (2008). Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites. *Composite Part A-Applied Science and Manufacturing*, 39, 352–363.
- John, M. J., & Anandjiwala, R. D. (2008). Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. *Polymer Composites*, 29, 187–207.
- Jonas, R. & Farah, L. F. (1998). Production and application of microbial cellulose. *Polymer Degradation and Stability*, 59, 101-106.
- Jordan, J., Jacob, J. I., Tannenbaum, R., Sharaf, M. A., & Jasiuk, I., (2005). Experimental trends in polymer nanocomposites—a review. *Material Science and Engineering: A*, 393, 1-11.
- Jose, J. P., Malhotra, S. K., Thomas, S., Joseph, K., Goda, K., & Sreekala, M. S. (2012). Advances in polymer composites: Macro- and microcomposites – state of the art, new challenges and opportunities. *Polymer Composites*, 1, 3-16.
- Juntaro, J., Pommet, M., Mantalaris, A., Shaffer, M., & Bismarck, A. (2007). Nanocellulose enhanced interfaces in truly green unidirectional fibre reinforced composites. *Composites Interfaces*, 14(7-9), 753-762.

- Kampeeraappun, P., Aht-ong, D., Pentrakoon, D., & Srikulkit, K. (2007). Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film, *Carbohydrate Polymers*, 67, 155–163.
- Kim, D. Y., Nishiyama, Y., & Kuga, S. (2002). Surface acetylation of bacterial cellulose. *Cellulose*, 9, 361–367.
- Kimura, F., Kimura, T., Tamura, M., Hirai, A., Ikuno, M., & Horii, F. (2005). Magnetic alignment of the chiral nematic phase of a cellulose microfibril suspension. *Langmuir*, 21(5), 2034–2037.
- Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., & Wagenknecht, W. (1998). Comprehensive cellulose chemistry, volume 1, fundamentals and analytical methods. *Wiley-VCH*, Weinheim.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H-P, & Bohm, A. (2005). Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 2–37.
- Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Karauchi, T., & Kamigaito, O. (1993). Mechanical properties of nylon-6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 6, 1185–1189.
- Kokta, B. V. (1991). Steam explosion pulping. B. Focher, A. Marzetti, & V. Crescenzi (Eds.), *Steam explosion techniques: Fundamentals and industrial applications* (pp. 163–206). Philadelphia: Gordon and Breach Science Publishers.
- Krässig, H. (1996). Cellulose, polymer monographs volume 11. *Gordon and Breach Science Publishers*, 6–42, Amsterdam.
- Kristo, E., & Biliaderis, C. G., (2007). Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan films, *Carbohydrate Polymers*, 68, 146–158.
- Kumar, R., Mago, G., Balan, V., & Wyman, C. E. (2009). Physical and chemical characterizations of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies. *Bioresource Technology*, 100(17), 3948–3962.
- Laka, M., Chernyavskaya, S., Treimanis, A., & Faitelson, L. (2000). Preparation and properties microcrystalline cellulose gels. *Cellulose Chemistry and Technology*, 34(3–4), 217–227.
- Lasseuguette, E., Roux, D., & Nishiyama, Y. (2008). Rheological properties of microfibrillar suspension of TEMPO-oxidized pulp. *Cellulose*, 15, 425–433.
- Leitner, J., Hinterstoisser, B., Wastyn, M., Keckes, J., & Gindl, W. (2007). Sugar beet cellulose nanofibril-reinforced composites. *Cellulose*, 14(5), 419–425.

- Li, R., Fei, J., Cai, Y., Li, Y., Feng, J., & Yao, J. (2009b). Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. *Carbohydrate Polymers*, 76, 94-99.
- Li, Q. Zhou, J., & Zhang, L., (2009). Structure and properties of the nanocomposite films of chitosan reinforced with cellulose whiskers. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 47, 1069-1077.
- Lima, M. M. D., & Borsali, R. (2004). Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties and applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 25(7), 771-787.
- Liu, Z., Erhan, S. Z., & Xu, J. (2005). Preparation, characterization and mechanical properties of epoxidized soybean oil/clay nanocomposites, *Polymer*, 46, 10119-10127.
- Ljungberg, N., Bonini, C., Bortolussi, F., Boisson, C., Heux, L., Cavaille, JY. (2005). New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: effect of surface and dispersion characteristics. *Biomacromolecules*, 6(5), 2732-2739.
- López-Rubio, A., Lagaron, JM., Ankerfors, M., Lindström, T., Nordqvist, D., Mattozzi, A., & Hedenqvist, MS. (2007). Enhanced film forming and film properties of amylopectin using micro-fibrillated cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 68, 718-727.
- Lu, Y., Weng, L., & Zhang, L. (2004). Morphology and properties of soy protein isolate thermoplastics reinforced with chitin whiskers. *Biomacromolecules*, 5(3), 1046-1051.
- Lu, J., Askeland, P., & Drzal, L. T. (2008). Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. *Polymer*, 49, 1285-1296.
- Malainine, ME., Mahrouz, M., & Dufresne, A. (2005). Thermoplastic nanocomposites based on cellulose microfibrils from opuntia ficus-indica parenchyma cell. *Composites Science and Technology*, 65, 1520-1526.
- Marcovich, N. E., Auad, M. L., Bellesi, N. E., Nutt, S. R., & Aranguren, M. I. (2006). Cellulose micro/nanocrystals reinforced polyurethane. *Journal of Materials Research*, 21(4), 870-881.
- Mark, J. E. (1996). Ceramic reinforced polymers and polymer-modified ceramics *Polymer Engineering and Science* 36, 2905-2920.
- Mathew, A. P., & Dufresne, A. (2002). Morphological investigation of nanocomposites from sorbital plasticized starch and tunicin whiskers. *Biomacromolecules*, 3(3), 609-617.

- Mengeloğlu, F., & Alma, H. M. (2002). Buğday Saplarının Kompozit Levha Üretiminde Kullanılması, *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5(2), 37-48.
- Mohanty, A. K., Misra, M., & Hinrichsen, G. (2000). Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, 276(277), 1-24.
- Mohanty, A. K., Misra, M., & Drzal, L. T. (2002). Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World, *Journal of Polymers and the Environment*, 10, 19-26.
- Montanari, S., Rountani, M., Heux, L., & Vignon, M. R. (2005). Topochemistry of carboxylated cellulose nanocrystals resulting from TEMPO-mediated oxidation. *Macromolecules*, 38(5), 1665-1671.
- Morán, J. I., Alvarez, V. A., Cyras, V. P., & Vazquez, A. (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, 15(1), 149-159.
- Nakagaito, A., & Yano, H. (2004). The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Applied Physics A-Material Science Process*, 78, 547-552.
- Nakagaito, A. N., Iwamoto, S., & Yano, H. (2005a). Bacterial cellulose: The ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high strength composites. *Applied Physics A-Materials Science Process*, 80(1), 93-97.
- Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2005b). Novel high strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. *Applied Physics A-Materials Science Process*, 80(1), 155-159.
- Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2006). Nanocomposites based on cellulose microfibril. *ACS Symposium Series*, 938, 151-168.
- Nakagaito A. N., & Yano, H. (2008a). Toughness enhancement of cellulose nanocomposites by alkali treatment of the reinforcing cellulose nanofibers. *Cellulose*, 15, 323-331.
- Nakagaito A.N., & Yano, H. (2008b). The effect of fiber content on the mechanical and thermal expansion properties of biocomposites based on microfibrillated cellulose. *Cellulose*, 15, 555-559.
- Neto, W. P., Silverio, H. A., Dantas, N. O., & Pasquini, D. (2013). Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue-soy hulls. *Industrial Crops and Products*, 42, 480-488.

- Nogi, M., Handa, K., Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2005). Optically transparent bionanofiber composites with low sensitivity to refractive index of the polymer matrix. *Applied Physics Letters*, 87(24).
- Nogi, M., Ifuku, S., Abe, K., Handa, K., Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2006a). Fiber-content dependency of the optical transparency and thermal expansion of bacterial nanofiber reinforced composites. *Applied Physics Letters*, 88(13).
- Nogi, M., Abe, K., Handa, K., Nakatsubo, F., Ifuku, S., & Yano, H. (2006b). Property enhancement of optically transparent bionanofiber composites by acetylation. *Applied Physics Letters*, 89(23).
- Nogi, M., Iwamoto, S., Nakagaito, AN., & Yano, H. (2009). Optically transparent nanofiber paper. *Advanced Materials*, 21, 1595–1598.
- Nuruddin, M., Chowdhury, A., Haque, S. A., Rahman, M., Farhad, S. F., Sarwarjahan, M., & Quaiyyum, A. (2011). Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural wastes in an integrated biorefinery initiative. *Cellulose Chemistry and Technology*, 45(5-6), 347-354.
- Ogawa, M., & Kuroda, K. (1997). Preparation of inorganic-organic nanocomposites through intercalation of organoammonium ions into layered silicates. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 70, 2593-2618.
- Oksman, K., Mathew, A. P., Bondeson, D., & Kvien, I. (2006). Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 66(15), 2776-2784.
- Orts, W. J., Shey, J., Imam, S. H., Glenn, G. M., Guttman, M. E., & Revol, J. F. (2005). Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites. *Journal of Polymers and the Environment*. 13(4), 301-306.
- Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykanen, A., Ahola, S., Osterberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P. T., Ikkala, O., & Lindström, T. (2007) Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 8, 1934–1941.
- Panaiteescu, D. M., Frone, A. N., Ghiurea, M., Spataru, C. I., Radovici, C., & Iorga, D. M. (2011). Properties of polymer composites with cellulose microfibrils. *Advances in Composites Materials - Ecodesign and Analysis, National Institute of Research and Development in Chemistry and Petrochemistry, Romania*, 103-122.
- Park, H. M., Li, X., Jin, C. Z., Park, C. Y., Cho, W. J., & Ha, C. S. (2002). Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clay hybrids. *Macromolecular and Materials Engineering*, 287, 553-558.

- Pasquini, D., Teixeira, E., Curvelo, A., Belgacem, M., & Dufresne, A., (2010). Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. *Industrial Crops and Products*, 32, 486–490.
- Payen, A. (1842). “Troisième mémoire sur le development végétal” Extrait des mémoires de l’academie royale des sciences: Tomes III des savants étrangers” *Imprimerie Royale*, Paris.
- Peng, B. L., Dhar, N., Liu, H. L., & Tam, K. C. (2011). Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89, 1191-1206.
- Petersson, L., & Oksman, K. (2006a). Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. *Composites Science and Technology*, 66(13), 2187-2196.
- Petersson, L., & Oksman, K. (2006b). Preparation and properties of biopolymer-based nanocomposites films using microcrystalline cellulose. *ACS Symposium Series*, 938, 132-150.
- Pinkert, A., Marsh, K. N., Pang, S. & Staiger, M. P. (2009). Ionic liquids and their interaction with cellulose. *Chemical Reviews*, 109(12), 6712-6728.
- Podsiadlo, P., Sui, L., Elkasabi, Y., Burgardt, P., Lee, J., Miryala, A., Kusumaatmaja, W., Carman, M. R., Shtein, M., Kieffer, J., Lahann, J., & Kotov, N. A. (2007). Layer-by-layer assembled films of cellulose nanowires with antireflective properties. *Langmuir*, 23(15), 7901-7906.
- Pranger, L., & Tannenbaum, R. (2008). Biobased nanocomposites prepared by in situ polymerisation of furfuryl alcohol with cellulose whiskers or montmorillonite clay. *Macromolecules*, 41, 8682–8687.
- Pu, Y., Zhang, J., Elder, T., Deng, Y., Gatenholm, P., Ragauskas, A. (2007). Investigation into acrylic films reinforced with nanocellulosics versus acacia. *Composites Part B: Engineering*, 38B(3), 360-366.
- Pullawan, T. (2012). Interfacial micromechanics of all-cellulose nanocomposites using raman spectroscopy. Phd Thesis, *The University of Manchester, The Faculty of Engineering and Physical Science*, Manchester, England.
- Qu, P., Gao, Y., Wu, G., & Zhang, L. (2010). Nanocomposites of poly (lactic acid) reinforced with cellulose nanofibrils. *BioResources*, 5(3), 1811-1823.
- Reddy, N., & Yang, Y. (2005). Structure and properties of high quality natural cellulose fibers from cornstalks. *Polymer*, 46, 5494-5500.
- Reynaud, E., Gauthier, C., & Perez, J. (1999). Nanophases in polymers. *Reveu de Metallurgie, Cahiers d’Informations*. 96, 169-176.

- Rhim, J. W., & Ng P. K. W. (2007). Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47(4), 411-433.
- Roman, M., & Winter, W. T. (2006). Cellulose nanocrystals for thermoplastic reinforcement: Effect of filler surface chemistry on composite properties. *ACS Symposium Series*, 938, 99-113.
- Rosa, M.F., Medeiros, E.S., Malmonge, J. A., Gregorski, K. S., Wood, D.F., Mattoso, L.H.C., Glenn, G., Orts, W.J., & Imam, S.H. (2010). Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behaviour. *Carbohydrate Polymers*, 81, 83-92.
- Römling, U. (2002). Molecular biology of cellulose production in bacteria. *Research in Microbiology*, 153, 205-212.
- Ruiz, M.M., Cavaille, J. Y., Dufresne, A., Graillat, C., & Gerard, J. F. (2001). New waterborne epoxy coatings based on cellulose nanofillers. *Macromolecular Symposia*, 169, 211-222.
- Sadeghifar, H., Filpponen, I., Clarke, P. S., Brougham, D. F., & Argyropoulos, D. S. (2011). Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface. *Journal of Materials Science*, doi:10.1007/s10853-011-5696-0.
- Saklar Ayyıldız, S. (2008). *Ambalaj ve nanoteknoloji*. 16.04.2014 tarihinde <http://www.gidabilimi.com/index.php> adresinden alınmıştır.
- Sain, M., & Panthapulakkal, S. (2006). Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization. *Industrial Crops and Products*, 23, 1-8.
- Saito, T., & Isogai, A. (2005). Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system. *Carbohydrate Polymers*, 61, 183-190.
- Saito, T., Yanagisawa, M., & Isogai, A. (2005). TEMPO-mediated oxidation of native cellulose: SEC-MALLS analysis of water-soluble and insoluble fractions in the oxidized products. *Cellulose*, 12, 305-315.
- Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.L., Vignon, M., & Isogai, A. (2006). Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 7, 1687-1691.
- Saito, T. & Isogai, A. (2006). Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 289, 219-225.

- Saito, T., & Isogai, A. (2007). Wet strength improvement of TEMPO-oxidized cellulose sheets prepared with cationic polymers. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 46, 773–780.
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., & Isogai, A. (2007). Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 8, 2485–2491.
- Saito, T., Hirota, M., Tamura, N., Kimura, S., Fukuzumi, H., Heux, L., & Isogai, A. (2009). Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions. *Biomacromolecules*, 10, 1992–1996.
- Samir, M., Alloin, F., Gorecki, W., Sanchez, JY., & Dufresne, A. (2004a). Nanocomposite polymer electrolytes based on poly (oxyethylene) and cellulose nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(30), 10845–10852.
- Schroers, M., Kokil, A., & Weder, C. (2004). Solid polymer electrolytes based on nanocomposites of ethylene oxide-epichlorohydrin copolymers and cellulose whiskers. *Journal Applied Polymer Science*, 93(6), 2883–2888.
- Seydibeyoglu, M. O., & Oksman, K. (2008). Novel nanocomposites based on polyurethane and microfibrillated cellulose. *Composites Science and Technology*, 68, 908–914.
- She, Y., Zhang, H., Song, S., Lang, Q., & Pu, J. (2013). Preparation and characterization of waterborne polyurethane modified by nanocrystalline cellulose. *BioResources*, 8(2), 2594–2604.
- Shi, J., Shi, S., & Barnes, H., Jr, C. (2011). A chemical process for preparing cellulosic fibers hierarchically from kenaf bast fibers. *BioResources*, 6(1), 879–890.
- Siqueira, G., Bras, J., & Dufresne, A. (2009). Cellulose whiskers versus microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. *Biomacromolecules*, 10, 425–432.
- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., & Rosa, MD. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 19(6), 34–43.
- Siró, I., & Plackett, D. (2008). Characterization of microfibrillated cellulose (MFC) films made of different types of raw material. *Nordic Polymer Days*, 11–13.
- Siró, I., & Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials, *Cellulose*, 17, 459–494.

- Sorrentino, A., Gorrasi, G., & Vittoria, V. (2007). Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, 18, 84-95.
- Sözer, N., & Kokini, J. L. (2009). Nanotechnology and its applications in the food sector, *Trends in Biotechnology*, 27(2), 82-89.
- Sriupayo, J., Supaphol, P., Blackwell, J., & Rujiravanit, R. (2005). Preparation and characterization of α -chitin whisker-reinforced chitosan nanocomposite films with or without heat treatment, *Carbohydrate Polymers*, 62(2), 130–136.
- Stenstad, P., Andresen, M., Tanem, B. S., & Stenius, P. (2008). Chemical surface modification of microfibrillated cellulose. *Cellulose*, 15(1), 35-45.
- Sun, X., Xu, F., Sun, C., Fowler, P., & Baird, M. (2005). Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw, *Carbohydrate Research*, 340, 97–106.
- Sun, D. P., Zhou, L. L., Wu, Q.H., & Yang, S. L. (2007). Preliminary research on structure and properties of nanocellulose. *Journal of Wuhan University of Technology – Materials Science*, 22(4), 677-680.
- Svagan, A., Samir M., & Berglund, L.A. (2007). Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness. *Biomacromolecules*, 8, 2556–2563.
- Svagan, A. J., Samir, M., & Berglund, L. (2008). Biomimetic foams of high mechanical performance based on nanostructured cell walls reinforced by native cellulose nanofibrils. *Advanced Materials*, 20, 1263–1269.
- Svagan, A., Hedenqvist, M., & Berglund, L. (2009). Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. *Composites Science and Technology*. 69, 500–506.
- Sweet, MS., & Winandy, JE. (1999). Influence of degree of polymerization of cellulose and hemicellulose on strength loss in fire-retardant-treated southern pine. *Holzforschung*, 53(3), 311-317.
- Syverud, K., & Stenius, P. (2009). Strength and barrier properties of MFC films. *Cellulose*, 16, 75–85.
- Şahin, Y. (2006). Kompozit malzemelere giriş, *Seçkin Yayıncılık*, Ankara.
- Tahiri, C., & Vignon, MR. (2000). TEMPO-oxidation of cellulose: synthesis and characterisation of polyglucuronans. *Cellulose*, 7, 177–188.
- Tanahashi, M., Takada, S., Aoki, T., Goto, T., Higuchi, T., & Hanai, S. (1982). Characterisation of explosion wood I. Structure and physical properties. *Wood Research*, 69, 36–51.

- Tanahashi, M. (1990). Characterization and degradation mechanisms of wood components by steam explosion and utilization of exploded wood. *Wood Research*, 77, 49–117.
- Tang, X., Alavi, S., & Herald, T. J., (2008). Effects of plasticizers on the structure and properties of starch–clay nanocomposite films, *Carbohydrate Polymers*, 74, 552-558.
- Taniguchi, T., & Okamura, K. (1998). New films produced from microfibrillated natural fibres. *Polymer International*, 47, 291–294.
- Tavman, İ. H., & Turgut, A. (2006). Mikro ve nano boyutlu tanecik katkılı polimer kompozitlerin mekanik özellikleri. *Proceedings of 11th International Materials Symposium*, 570-575, Denizli, Türkiye.
- Teixeira, E., Pasquini, D., Curvelo, A., Corradini, E., Belgacem, M., & Dufresne, A., (2009). Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 78, 422–431.
- Teixeria, E.M., Bondancia, T.J., Teodoro, K.B.R., Correa, A.C., Marconcini, J.M., & Mattoso, L.H.C. (2011). Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. *Industrial Crops and Products*, 33, 63-66.
- Terech, P., Chazeau, L., & Cavaille, J. Y. (1999). A small angle scattering study of cellulose whiskers in aqueous suspensions. *Macromolecular*, 32(6), 1872-1875.
- Theng, B. K. G. (1974). The Chemistry of Clay-Organic Reactions. *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*, New York.
- Thomas, H., Heine, E., Wollseifen, R., Cimpeanu, C., & Möller, M. (2005). Nanofibers from natural and inorganic polymers via electrospinning. *International Nonwovens Journal*, 14, 18.
- Tonoli, G. H. D., Teixeira, E. M., Corrêa, A. C., Marconcini, J. M., Caixeta, L. A., Pereira-da-Silva, M. A., & Mattoso, L. H. C. (2012). Cellulose micro/nano from *Eucalyptus* kraft pulp: preparation and properties. *Carbohydrate Polymers*, 89, 80-88.
- Tunc, S., Angellier, H., Cahyana, Y., Chalier, P., Gontard, N., & Gastaldi, E. (2007). Functional properties of wheat gluten/montmorillonite nanocomposite films processed by casting. *Journal of Membrane Science*, 289, 159- 168.
- Turbak, A. F., Snyder, F. W., & Sandberg, K. R. (1983). Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses and commercial potential. *Journal Applied Polymer Science Applied Polymer Symposium*, 37, 815–827.

Ulcay, Y., Akyol, M., & Gemci, R. (2002). Polimer esaslı lif takviyeli kompozit malzemelerin arabirim mukavemeti üzerine farklı kür metotlarının etkisinin incelenmesi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi*, 7(1), 93-116.

URL-1. Yeryüzündeki toplam orman alanları 2003, 12.04.2014 tarihinde <http://www.fao.org/home/en> adresinden alınmıştır.

URL-2. β -D-Glukozdan sellobiyoz oluşumu, 24.01.2014 tarihinde <http://www.uky.edu/~dhild/biochem/10/lect10.html> adresinden alınmıştır.

URL-3. Selülozun sandalye ve küvet formu, 18.02.2014 tarihinde <http://web.pdx.edu/~wamserc/C336S02/25notes.html> adresinden alınmıştır.

URL-4. Selüloz zincirleri, mikrofibriller, makrofibriller ve selüloz lifler, 18.02.2014 tarihinde <http://nutrition.jbpub.com/resources/chemistryreview9.cfm> adresinden alınmıştır.

URL-5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM, Scanning electron microscope), 25.04.2014 tarihinde <http://www2.warwick.ac.uk/services/rss/business/analyticalguide/sem> adresinden alınmıştır.

URL-6. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM, Transmission electron microscope), 25.04.2014 tarihinde http://www.itg.uiuc.edu/microscopy_suite/equipment/TEM adresinden alınmıştır.

URL-7. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM, Atomic force microscope) 24.04.2014 tarihinde <http://mikroskoplar.blogspot.com.tr/2008/10/atomik-kuvvet-mikroskobu.html> adresinden alınmıştır.

URL-8. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR, Fourier transform infrared spectroscopy) 22.04.2014 tarihinde <http://www.gatewayanalytical.com/blog/featured-instruments/fourier-transform-infrared-spectroscopy-ftir> adresinden alınmıştır.

URL-9. X ışınları kırınımı (XRD, X-ray diffraction) 25.04.2014 tarihinde <http://www.ammrf.org.au/myscope/xrd/background> adresinden alınmıştır.

URL-10. Termogravimetrik analiz (TGA, Thermogravimetric analysis) 25.04.2014 tarihinde <http://cabel.tamu.edu/TGA.htm> adresinden alınmıştır.

URL-11. 18.04.2015 tarihinde <http://www.polerfiber.com/images/kataloglar/3eb2331a-4.pdf> adresinden alınmıştır.

URL-12. 18.04.2015 tarihinde <http://www.bilgiustam.com/kompozit-malzemeler-hakkinda-hersey> adresinden alınmıştır.

URL-13. 25.04.2014 tarihinde http://kisi.deu.edu.tr/mehmet.zor/composite%20materials/2-Genel_bilgiler adresinden alınmıştır.

- URL-14. 24.04.2015 tarihinde <https://www.volkanatabey.com.tr/post/Kompozit-Malzemelerin-Sınıflandırılması>. adresinden alınmıştır.
- URL-15. 25.04. 2014 tarihinde <http://www.ito.org.tr/Dokuman/Sektor/1-57.pdf>. adresinden alınmıştır.
- URL-16. 25.04.2015 tarihinde <http://www.eng.buffalo.edu/Courses/mae538/MAE438%201.ppt>. adresinden alınmıştır.
- URL-17. 17.10.2015 tarihinde https://tr.wikipedia.org/wiki/Taramal%C4%B1_elektron_mikroskobu. adresinden alınmıştır.
- URL-18. 17.10.2015 tarihinde https://tr.wikipedia.org/wiki/Ge%C3%A7irimli_elektron_mikroskobu. adresinden alınmıştır.
- URL-19. 17.10.2015 tarihinde https://tr.wikipedia.org/wiki/Atomik_kuvvet_mikroskobu. adresinden alınmıştır.
- URL-20. 17.10.2015 tarihinde <http://mikroskoplar.blogspot.com.tr/2008/10/atomik-kuvvet-mikroskobu.html>. adresinden alınmıştır.
- URL-21. 17.10.2015 tarihinde <http://www.derilkim.com/urunler/analitik-cihazlar/ftir-spektrometresi/ftir-spektroskopi-nedir>. adresinden alınmıştır.
- URL-22. 17.10.2015 tarihinde <http://gidaarge.akdeniz.edu.tr/cihazlar.i35.fourier-donusumlu-infrared-spektrofotometre-ftir>. adresinden alınmıştır.
- URL-23. 17.10.2015 tarihinde http://mersin.edu.tr/apbsuploads/1000470/FizikveTeknoloji/02-XRDV_eKirimim.pdf. adresinden alınmıştır.
- URL-24. 17.10.2015 tarihinde <https://tr.wikipedia.org/wiki/X-ışını-kristalografisi>. adresinden alınmıştır.
- URL-25. 17.10.2015 tarihinde <http://www.an-ka.com/KMDefault.aspx?cntid=1219>. adresinden alınmıştır.
- URL-26. 17.10.2015 tarihinde http://www.bayar.edu.tr/besergil/23_BOLUM_6.pdf. adresinden alınmıştır.
- URL-27. 26.11.2015 tarihinde <http://www.ansiklopedi.biz/biyoloji/tulumlular-nedir> adresinden alınmıştır.
- Van de Velde, K., & Kiekens, P. (2002). Biopolymers: Overview of several properties and consequence on their applications. *Polymer Testing*, 21, 433-442.
- Van den Berg, O., Capadona, J. R., & Weder. C. (2007a). Preparation of homogeneous dispersions of tunicate cellulose whiskers in organic solvents. *Biomacromolecules*, 8(4), 1353-1357.

- Van den Berg, O., Schroeter, M., Capadona, J. R., & Weder, C. (2007b). Nanocomposites based on cellulose whiskers and (semi)conducting conjugated polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 17(26), 2746-2753.
- Vandamme, E. J., De Baets, S., Vanbaelen, A., Joris, K. & De Wulf, P. (1998). Improved production of bacterial cellulose and its application potential. *Polymer Degredation and Stability*, 59, 93-99.
- Viet, D., Beck-Candanedo, S., & Gray, D. G. (2007). Dispersion of cellulose nanocrystals in polar organic solvents. *Cellulose*, 14(2), 109-113.
- Visakh, P. M., Thomas, S., Oksman, K., & Mathew, A. P. (2012). Effect of cellulose nanofibers isolated from bamboo pulp residue on vulcanized natural rubber. *BioResources*, 7(2), 2156-2168.
- Von Werne, T., & Patten, T.E. (1999). Preparation of structurally well defined polymer nanoparticle hybrids with controlled living radical polymerization. *Journal of The American Chemical Society*, 121, 7409-7410.
- Vujković, I., Galić, K., & Vereš, M. (2007). Ambalaža za Pakiranje Namirnica, Tectus, Zagreb, 497.
- Wan, W. K., Hutter, J. L., Millon, L., & Guhados, G. (2006a). Bacterial cellulose and its nanocomposites for biomedical applications. *ACS Symposium Series*, 938, 221-241.
- Wan, W. K., Hong, L., Jia, S. R., Huang, Y., Zhu, Y., Wang, Y.L., & Jiang, H. J. (2006b). Synthesis and characterization of hydroxyapatite-bacterial cellulose nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 66(11-12), 1825-1832.
- Wan, Y. Z., Huang, Y., Yuan, C. D., Raman, S., Zhu, Y., Jiang, H. J., He, F., & Gao, C. (2007). Biomimetic synthesis of hydroxyapatite-bacterial cellulose nanocomposites for biomedical applications. *Material Science and Engineering: C*, 4(27), 855-864.
- Wang, N., & Ding, E. Y. (2004). Thermal behavior of nanocrystalline cellulose treated by acid or alkali. *Acta Polymerica Sinica*, 6, 925-928.
- Wang, B., Sain, M., & Oksman, K. (2007). Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale. *Applied Composite Materials*, 14(2), 89-103.
- Wang, B., & Sain, M. (2007a). Dispersion of soybean stock-based nanofiber in a plastic matrix. *Polymer International*, 56, 538-546.
- Wang, B., & Sain, M. (2007b). Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. *Composites Science and Technology*, 67, 2521-2527.

- Wang, B., & Sain, M. (2007c). The effect of chemically coated nanofiber reinforcement on biopolymer based nanocomposites. *Bioresources*, 2, 371–388.
- Wang, H., Li, D., & Zhang, R. (2013). Preparation of ultralong cellulose nanofibers and optically transparent nanopapers derived from waste corrugated paper pulp. *BioResources*, 8(1), 1374-1384.
- Wu, Q., Henriksson, M., Liu, X., & Berglund, L. A. (2007). A high strength nanocomposite based on microcrystalline cellulose and polyurethane. *Biomacromolecules*, 8, 3687–3692
- Wu, H., Liu, C., Chen, J., Chang, P. R., Chen, Y., & Anderson, D.P., (2009). Structure and properties of starch/ α -zirconium phosphate nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 77, 358-364.
- Xiao, B., Sun, X. F., & Sun, R. C. (2001). Chemical, structural, and thermal characterization of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw. *Polymer Degradation and Stability*, 74, 307–319.
- Xu, Y., Ren, X., & Hana, M. A. (2006). Chitosan/clay nanocomposite film preparation and characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 1684–1691.
- Xu, W., Reddy, N., & Yang, Y. (2009). Extraction, characterization and potential applications of cellulose in corn kernels and Distillers' dried grains with solubles (DDGS). *Carbohydrate Polymers*, 76(4), 521-527.
- Xu, Q., Gao, Y., Qin, M., Wu, K., Fu, Y., & Zhao, J. (2013). Nanocrystalline cellulose from aspen kraft pulp and its application in deinked pulp. *International Journal Of Biological Macromolecules*, 60, 241-247.
- Yano, H., Sugiyama, J., Nakagaito, A. N., Nogi, M., Matsuura, T., Hikita, M., & Handa, K. (2005). Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers. *Advanced Materials*, 17(2), 153-155.
- Yano, S., Maeda, H., Nakajima, M., Hagiwara, T., & Sawaguchi, T. (2008). Preparation and mechanical properties of bacterial cellulose nanocomposites loaded with silica nanoparticles. *Cellulose*, 15(1), 111-120.
- Yokota, S., Kitaoka, J., Sugiyama, J., & Wariishi, H. (2007). Cellulose I nanolayers designed by self-assembly of its thiosemicarbazone on a gold substrate. *Advanced Materials*, 19(20), 3368-3370.
- Yu, L., Dean, K., & Li, L. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*, 31, 576-602.

- Yu, J., Yang, J., Liu, B., & Ma, X. (2009). Preparation and characterization of glycerol plasticized-peastarch/zno-carboxymethyl-cellulose sodium nanocomposites. *Bioresources Technology*, 100, 2832-2841.
- Yu, M., Yang, R., Huang, L., Cao, X., Yang, F., & Liu, D. (2012). Preparation and characterization of bamboo nanocrystalline cellulose. *BioResources*, 7(2), 1802-1812.
- Yuan, H. H., Nishiyama, Y., Wada, M., & Kuga, S. (2006). Surface acylation of cellulose whiskers by drying aqueous emulsion. *Biomacromolecular*, 7(3), 696-700.
- Zhang, H., Wu, J., Zhang, J., & He, J. (2005). 1-allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: a new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose. *Macromolecules*, 38(20), 8272-8277.
- Zhang, J., Elder, T.J., Pu, Y., & Ragauskas, A.J. (2007). Facile synthesis of spherical cellulose nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 69, 607-611.
- Zhang, D., Zhang, Q., Gao, X., & Piao, G. (2013). A nanocellulose polypyrrole composite based on tunicate cellulose. *International Journal of Polymer Science*, doi: 10.1155/2013/175609.
- Zhang, H., Chen, H., She, Y., Zheng, X., & Pu, J. (2014). Anti-yellowing property of polyurethane improved by the use of surface-modified nanocrystalline cellulose. *BioResources*, 9(1), 673-684.
- Zhu, S., Wu, J., Chen, Q., Yu, Z., Wang, C., Jin, S., Ding, Y. & Wu, G. (2006). Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: A mini review. *Green Chemistry*, 8, 325-327.
- Zimmermann, T., Pohler, E., & Geiger, T. (2004). Cellulose fibrils for polymer reinforcement. *Advanced Engineering Materials*, 6, 754-761.
- Zuluaga, R., Putaux, J. L., Cruz, J., Velez, J., Mondragon, I., & Ganan, P. (2009). Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatment on structural and morphological features. *Carbohydrate Polymers*, 76, 51-59.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ekrem DURMAZ
Doğum Yeri ve Yılı : SAMSUN, 1988
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : edurmaz@kastamonu.edu.tr
ekrem_durmaz@hotmail.com



Eğitim Durumu

Lise : Milli Piyango (Onur Ateş) Anadolu Lisesi, SAMSUN
(2002-2006)
Lisans : Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman
Endüstri Mühendisliği Bölümü, TRABZON
(2007-2011)
: Anadolu Üniversitesi, Açıköğretim Fakültesi, Uluslararası
İlişkiler Bölümü, ESKİŞEHİR
(2009-...)

Mesleki Deneyim

İş Yeri : Kastamonu Üniversitesi, Orman Fakültesi, (2012-...)
Araştırma Görevlisi

Yayınları

Kesik, H. İ., Çağatay, K., Yüksel, M., Toker, H., Baysal, E., Durmaz, E., Ergün, M. E., & Türkoğlu, T. (2015). Farklı tutkalların kayın ve sarıçam ağaçlarındaki yapışma dirençlerinin belirlenmesi. *III. Ulusal Mobilya Kongresi*, Konya.

Kesik, H. İ., & Durmaz, E. (2013). Kastamonu Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümünde Gelecek Planları. *1857'den Günümüze Ormancılık Eğitim-Öğretim Çalıştayı*, İstanbul.