

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ISIL ÖZELLİKLERİ GELİŞTİRİLMİŞ
FONKSİYONEL REJENERE SELÜLOZ
LİFLERİNİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

Hicran DURAN

Ekim, 2023

İZMİR

**ISIL ÖZELLİKLERİ GELİŞTİRİLMİŞ
FONKSİYONEL REJENERE SELÜLOZ
LİFLERİNİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

Tekstil Mühendisliği, Anabilim Dalı Tekstil Mühendisliği Programı

Hicran DURAN

Ekim, 2023

İZMİR

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

HİCRAN DURAN tarafından **PROF.DR. ÜMİT HALİS ERDOĞAN** yönetiminde hazırlanan **“ISIL ÖZELLİKLERİ GELİŞTİRİLMİŞ FONKSİYONEL REJENERE SELÜLOZ LİFLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU”** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Ümit Halis ERDOĞAN

Danışman

Prof. Dr. M. Özgür SEYDİBEYOĞLU

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Doç. Dr. Bengi KUTLU

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Doç. Dr. Mehmet SARIKANAT

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Aslı DEMİR

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Okan FISTIKOĞLU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Öncelikle, lisans üstü eğitim sürecim boyunca ileri görüşüyle, yenilikçi ve özgün konularda çalışmamı ve gelişmemi sağlayan, bilgisini paylaşmaktan kaçınmayan, eğitim yaşamımın yanı sıra hayatımın her alanında bana yol gösteren, karşılaşmış olduğum zorlukları aşmam için destek ve yardımını her daim göstermiş olan saygıdeğer akıl hocam ve danışmanım olan Sayın Prof. Dr. Ümit Halis Erdoğan'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sürecinde değerli görüşleri ve fikirleri ile beni yönlendiren, her zaman yardım ve desteklerini gördüğüm tez izleme komitesi üyesi hocalarım Sayın Doç. Dr. Bengi Kutlu'ya ve Prof. Dr. M. Özgür Seydibeyoğlu'na teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimim boyunca akademik bilgilerini benimle paylaşan, her daim desteklerini gördüğüm Dokuz Eylül Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Arş. Gör. Dr. Gizem Ceylan Türkoğlu'na teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının bir bölümünü 115M736 numaralı 1001 projesi ile maddi olarak destekleyen TÜBİTAK'a teşekkürlerimizi sunarız

Son olarak, var olmamı sağlayan, eğitim hayatımın yanı sıra hayatımın ilk gününden beri beni destekleyen ve yanımda olan, sevgili annem Nezaket OKÇU' ya sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Hicran DURAN

ISIL ÖZELLİKLERİ GELİŞTİRİLMİŞ FONKSİYONEL REJENERE SELÜLOZ LİFLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZ

Son yıllarda endüstrinin pek çok dalında olduğu gibi tekstil sektöründe de sürdürülebilirlik, yenilenebilir malzemeler ve geri kazanım üzerine yapılan araştırmaların sayısı artmaktadır. Dolayısı ile günümüzde tekstil sektörü için önemli hale gelen başlıca iki konu tekstil atıklarının tekrar kullanılması ile sürdürülebilirliğin sağlanması ve lif üretim teknolojilerinde gerçekleştirilen ilerlemeler sonucu katma değeri yüksek yeni tekstil hammaddelerinin geliştirilmesidir. Bu kapsamda bu tezin konusu, tekstil malzemesi üretim sürecinde açığa çıkan bitkisel lif atıklarından geri kazanılan selülozu kullanarak termal özellikleri geliştirilmiş katkıli rejenere selüloz lifleri üretmek ve elde edilen liflerin özelliklerini incelenmek olarak belirlenmiştir.

Tez çalışmasında tekstil üretim sürecinde açığa çıkan atık jüt liflerinden edilen selüloz ve ticari selüloz örnekleri hammadde olarak kullanılmıştır. Her iki selüloz örneği N-methylmorpholine-N-oxide içerisinde çözülerek, çözeltiden lif çekim yöntemi ile katkısız rejenere selüloz lifleri elde edilmiştir. Çalışmada daha sonra rejenere selüloz liflerin üretimi aşamasında çeşitli katkı maddeleri lif içerisine eklenerek kompozit lifler üretilmiştir. Bu kapsamda grafen oksit ve haloysit partikülleri farklı oranlara tek başlarına ve birlikte katkı malzemesi olarak kullanılmıştır.

Farklı selüloz örneklerinden üretilmiş katkıli ve katkısız lif örneklerinin analiz sonuçları morfolojik, yapısal ve termal olmak üzere üç ana başlıkta incelenmiştir. Lif örneklerinin yüzey ve kesit özelliklerini incelemek için çekilen mikroskop görüntüleri lif yapılarında katkı malzemesinin bir bozulmaya sebep olmadığını göstermiştir. Liflerin yapısal özelliklerini incelemek için yapılan FTIR analizinde tüm liflerin benzer fonksiyonel gruplar içerdiği saptanmıştır, bu durum lifleri oluşturan tüm bileşenlerin benzer elementel özelliklere sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Lif içyapılarını incelemek için yapılan XRD analizleri tüm liflerin selüloz I yapısının tipik difraksiyonunu sergilediğini göstermiştir. Bununla birlikte katkı maddelerinin kristal merkezdeki çekirdek rolü nedeni ile katkıli liflerin kristalizasyon derecelerinin bir

miktar arttığı saptanmıştır. Katkılı liflerin nem alma kapasiteleri de katkısız liflere göre oldukça yüksektir. Farklı selüloz örneklerinden üretilmiş katkılı ve katkısız lif örneklerinin termal analiz sonuçları incelendiğinde ise katkılı liflerin bozunma sıcaklıkları ve güç tutuşurluk özelliklerini belirleyen parametrelerinde artış olduğu belirlenmiştir. Termal analiz sonuçları, geri dönüştürülmüş selüloz kullanılarak üretilen katkılı liflerin katkısız liflerden daha yüksek termal dayanıma sahip olduğunu göstermiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada bitkisel lif atıklarından elde edilen selüloz ile değerli bir hammadde tekrar üretim sürecine katılarak sürdürülebilirliği sağlanmıştır. Bunun yanı sıra rejenere selüloz lifleri ile ilgili laboratuvar ortamında yapılan lif çekimi çalışmaları sonucunda termal özellikleri geliştirilmiş rejenere selüloz liflerini üretmek mümkün olmuştur. Tezin verileri bu konuda çalışacak araştırmacılara hem bilimsel ve sosyal açıdan bilgi sağlayacak hem de ileriki çalışmaların planlanmasına yardımcı olacaktır.

Anahtar kelimeler: Selüloz, grafen oksit, halloysit, rejenere selüloz lifi, kompozit lifler.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF FUNCTIONAL REGENERATED CELLULOSE FIBERS HAVING ENHANCED THERMAL PROPERTIES

ABSTRACT

In recent years, the number of researches on sustainability, renewable materials and recycling has been increasing in the textile sector as well as in many branches of the industry. Therefore, two significant topics that became important for textile industry namely ‘providing sustainability by reusing of textile wastes’ and ‘developing high-valued new textile raw materials considering the innovations in fiber modification techniques’. In this context, the topic of this thesis is determined as production of thermally improved regenerated cellulose fibers with additives by using recycled cellulose from waste vegetable fibers and investigating the properties of obtained fibers.

In the thesis, cellulose samples obtained from waste jute fibers released during the textile production process were used as raw materials. Commercial cellulose was also used in the fiber spinning. Both cellulose samples were dissolved in N-methylmorpholine-N-oxide and neat regenerated cellulose fibers were obtained by using solution spinning method. After then, composite regenerated fibers were produced by using different additives during fiber spinning. Graphene oxide and halloysite particles were used as additives in different ratios.

Test results of neat and composite fiber samples, which were produced by using two cellulose samples, were investigated in three main topics: morphologically, structural and in terms of thermal properties. To investigate the surface and cross-sectional properties of fibers optical microscopy were used. Images have shown that the additive didn’t cause any deterioration. FTIR analyses were carried on to investigate the structural properties of fibers have shown that all fiber samples have similar functional groups. This result arises from the similarity of elemental properties of all constituents that form the fiber structures. XRD analyses were carried on to investigate the fine structures of the fiber samples have shown that all samples present typical diffraction of cellulose I structure. In addition to this result, crystallization

degree of fibers including additives increased a sum of due to nucleus effect of the additives at the crystal center. The moisture absorption capacity of the composite fibers is also quite high compared to the neat fibers. Thermal analysis results of neat and composite fibers, produced from different cellulose samples, have shown that increase in the parameters of degradation temperature and flame retardancy for composite fibers. For the fibers produced by using recycled cellulose; composite fibers, have shown enhanced thermal behavior with respect to neat fibers.

Consequently, in this study sustainability of cellulose was accomplished by recycling a valuable polymer from waste vegetable fibers and re-submitted to the production process. As a result of regenerated cellulose fiber spinning trials in laboratory scale, composite regenerated cellulose fibers having enhanced thermal properties were also produced. The results of this thesis will both provide scientific, and social information on this topic to the researchers and will lead to plan following studies.

Keywords: Cellulose, graphene oxide, halloysite, regenerated cellulose fibers, composite fibers.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xii
BÖLÜM BİR -GİRİŞ.....	1
1.1 Genel Bilgiler	1
1.2 Selülozun Genel Özellikleri ve Selüloz Ekstraksiyonu	2
1.3 Rejenere Selüloz Lifleri.....	4
1.3 Kompozit Lifler.....	8
1.5 Tezin Amacı	13
BÖLÜM İKİ -MATERYAL VE METOT	14
2.1 Materyal.....	14
2.2 Metot	17
2.2.1 Bitkisel Lif Atıklarından Elde Edilen ve Lif Çekimlerinde Hammadde Olarak Geri Kazanılmış Selüloz ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	17
2.2.2 Katkı Maddelerinin Çözücü İçerisindeki Dispersiyonu Üzerine Yapılan Çalışmalar	19
2.2.3 Katkısız Lif Çekim Çalışmaları	20
2.2.4 Katkılı Lif Çekim Çalışmaları	22
2.2.5 Katkılı ve Katkısız Liflerin Analizleri için Yapılan Çalışmaları.....	26
BÖLÜM ÜÇ - SONUÇLAR VE TARTIŞMA	28
3.1 Grafen Oksit Katkılı Lifler	28
3.1.1 GO Katkılı Liflerin Mikroskopik İnceleme Sonuçları	28

3.1.2 GO Katkılı Liflerin FTIR Sonuçları	31
3.1.3 GO Katkılı Liflerin Termal Analiz Sonuçları.....	32
3.1.4 GO Katkılı Liflerin XRD Sonuçları	34
3.1.5 GO Katkılı Liflerin Nem Sonuçları	36
3.2 Halloysit Katkılı Lifler	36
3.2.1 Halloysit Katkılı Liflerin Mikroskopik İnceleme Sonuçları.....	36
3.2.2 Halloysit Katkılı Liflerin FTIR Sonuçları	37
3.2.3 Halloysit Katkılı Liflerin Termal Analiz Sonuçları.....	38
3.2.4 Halloysit Katkılı Liflerin XRD Sonuçları.....	40
3.2.5 Halloysit Katkılı Liflerin Nem Sonuçları	41
3.3 Hibrit Lifler	41
3.2.1 Hibrit Liflerin Mikroskopik İnceleme Sonuçları	41
3.2.2 Hibrit Liflerin FTIR Sonuçları.....	42
3.2.3 Hibrit Liflerin Termal Analiz Sonuçları	43
3.2.4 Hibrit Liflerin XRD Sonuçları.....	44
3.2.5 Hibrit Liflerin Nem Sonuçları	45
3.4 Sonuç	46
KAYNAKLAR	49

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Lyocell yöntemi işlem basamakları	7
Şekil 2.1 Oswald viskozimetresi ile polimerizasyon derecesi ölçümü	18
Şekil 2.2 NMMO, Su ve DMF içerisindeki GO dispersiyonunun zaman içerisindeki değişimi	19
Şekil 2.3 Premix aşamasında lif çekim çözeltisi	21
Şekil 2.4 Rotary evaporatörde vakum ortamında lif çekim çözeltisinin hazırlanması ve lif çekim çözeltisi	21
Şekil 2.5 Lif Çekim İşlemi ve Elde Edilen Katkısız Lifler	22
Şekil 2.6 Katkılı lifler için üretim işlem akışı	23
Şekil 2.7 Grafen oksit içeren lif çekim çözeltisi ve şırıngalı sistem ile lif çekimi.....	24
Şekil 2.8 Halloysite nanokil içeren lifler.....	25
Şekil 3.1 Katkısız liflerin flüoresans mikroskop görüntüsü (a) normal filtre, (b) UV filtre ile (100x).....	29
Şekil 3.2 GO katkılı liflerin flüoresans mikroskop görüntüsü (a) normal filtre, (b) UV filtre ile	29
Şekil 3.3 GO katkılı ve katkısız liflerin floresans mikroskop görüntüleri UV filtre ile (100x).....	29
Şekil 3.4 GO katkılı ve katkısız liflerin optik mikroskop görüntüleri (100x).....	30
Şekil 3.5 LRG1 kodlu GO katkılı lifin SEM görüntüleri.....	31
Şekil 3.6 GO katkılı liflerin FTIR spektrumu	31
Şekil 3.7 Katkısız ve GO katkılı liflerin TGA grafikleri	32

Şekil 3.8 Katkısız ve GO katkılı liflerin HRR grafikleri	34
Şekil 3.9 Katkısız ve GO katkılı liflerin XRD grafikleri	35
Şekil 3.10 Halloysit katkılı liflerin flüoresans mikroskop görüntüsü (a) normal filtre ve (b) UV filtre ile	37
Şekil 3.11 Halloysit katkılı liflerin FTIR spektrumu	37
Şekil 3.12 Katkısız ve Halloysit katkılı liflerin TGA grafikleri.....	39
Şekil 3.13 Katkısız ve GO katkılı liflerin XRD grafikleri	40
Şekil 3.14 Hibrit liflerin flüoresans mikroskop görüntüsü (a) normal filtre ve (b) UV filtre ile	42
Şekil 3.15 Katkısız ve %1 halloysit / GO katkılı hibrit lif örneklerinin FTIR spektrumu	42
Şekil 3.16 Katkısız ve %1 halloysit/GO katkılı hibrit lif örneklerinin TGA grafikleri	43
Şekil 3.17 Katkısız ve hibrit liflerin XRD grafikleri.....	45

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1 Bitkisel liflerin kimyasal yapıları – II.....	3
Tablo 1.2 Bölgelere göre selülozik lif tüketimi	4
Tablo 2.1 Deneysel işlemler ve ölçümler için kullanılan materyal listesi	14
Tablo 2.2 Kullanılan ticari selülozun temel özellikleri.....	15
Tablo 2.3 Kullanılan propil gallatın temel özellikleri.....	15
Tablo 2.4 Kullanılan NMMO’nun temel özellikleri	16
Tablo 2.5 Katkı maddelerinin temel özellikleri	16
Tablo 2.6 Çalışma kapsamında yapılan işlemler ve ölçümler için kullanılan cihazlar	17
Tablo 2.7 Lif Numunelerin kodları ve içerikleri.....	26
Tablo 3.1 Katkısız ve GO katkılı liflerin TGA Analiz Sonuçları	33
Tablo 3.2 Katkısız ve GO katkılı liflerin kristallik indeksleri	35
Tablo 3.3 Katkısız ve GO katkılı liflerin nem içerikleri	36
Tablo 3.4 Katkısız ve halloysit katkılı liflerin TGA Analiz Sonuçları	40
Tablo 3.5 Katkısız ve halloysit katkılı liflerin nem içerikleri	41
Tablo 3.6 Katkısız ve hibrit katkılı liflerin TGA Analiz Sonuçları	44
Tablo 3.7 Katkısız ve Hibrit katkılı liflerin nem içerikleri	45

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Genel Bilgiler

Günümüzde tekstil sektörü için önemli hale gelen başlıca iki konu tekstil atıkların tekrar kullanılması ile sürdürülebilirliğin sağlanması ve lif çekim teknolojilerinde gerçekleştirilen ilerlemeler sonucu katma değeri yüksek tekstil hammaddelerinin geliştirilmesidir. Son yıllarda farklı modifikasyon teknikleri ile üretilerek, çeşitli yeni kimyasal ve fiziksel özellikler kazanan fonksiyonel liflerin tekstil sektöründe kullanımı hızla artış göstermektedir (Blackburn, 2009; Erdem vd., 2010; Erdoğan vd., 2013, Erdoğan vd., 2015 Erdoğan vd., 2016, Erdoğan vd., 2017). Önemli bir sentetik lif üreticisi olan ancak rejenere selüloz lifi üretimi sınırlı olan ülkemizin rekabet gücünü sürdürebilmesi için bu alandaki yeni ve fonksiyonel hammaddeler ile ilgili Ar-Ge çalışmalarını artırması gerekmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı, tekstil malzemesi üretim sürecinde açığa çıkan bitkisel lif atıklarından geri kazanılan selülozu kullanarak güç tutuşurluk fonksiyonuna sahip katkılı rejenere selüloz lifleri üretmek ve elde edilen liflerin özelliklerini incelemektir. Ülkemizde üretimi sınırlı olan, tedariği ithalata bağlı olan rejenere selüloz lifleri ile ilgili olan bu tez çalışması kapsamında laboratuvar ortamında yapılan lif çekimi çalışmaları sonuçlarının hem bu konuda ileride çalışacak araştırmacılar hem de girişimci sanayiciler de yeni fikirler oluşturması hedeflenmiştir. Çalışması kapsamında üretilen liflerde güç tutuşurluk fonksiyonunun, katkı malzemesi olarak kullanılacak grafen oksit ve halloysite nanokil ile kazandırılması amaçlanmıştır. Bu çalışma ile hem kompozit lif üretim teknolojileri konusundaki bilgi birikiminin artırılması hem de katkı malzemelerinin özelliklerinden faydalanılarak fonksiyonel bir tekstil hammaddesinin elde edilmesi amaçlanmıştır.

Tekstil malzemelerinin üretimi boyunca linter, lif, iplik ve kumaş gibi farklı formlarda pek çok atık oluşmaktadır. Üretim zincirinin henüz başında oluşan lif ve iplik atıkları geri dönüşüme oldukça elverişli atıklardır. Bu lif atıkları içerisinde

selülozik esaslı olan pamuk, jüt, keten ve benzeri liflerin atıkları hem tekstil sektörü hem de kâğıt, kompozit, savunma sektörleri için önemli birer hammaddedirler. Tez çalışmasında tekstil üretim sürecinde açığa çıkan bitkisel lif atıklarından geri kazanılan selülozun rejenere selüloz lifi üretiminde kullanılması ile sürdürülebilirliğin sağlanması da hedeflenmiştir.

Bu kapsamda aşağıdaki bölümlerde öncelikle, selüloz ve selüloz ekstaksiyonu, rejenere selüloz lifleri, katkı malzemeleri ve kompozit lifler hakkında genel bilgiler verilerek tez kapsamında yapılan önceki çalışmalardan özetler sunulmuştur. Sonraki bölümlerde materyaller ve yöntem tanıtılarak, elde edilen analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiş ve öneriler sunulmuştur.

1.2 Selülozun Genel Özellikleri ve Selüloz Ekstraksiyonu

Genel formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan selüloz, fibriler yapıda, suda çözünmeyen ve bitki hücre çeperlerinde ve çeşitli bakteriler tarafından da sentezlenen bir polimerdir. Bitkisel selüloz, yeşil yapraklı bitkilerde, golgi cisimciğinde fotosentez dönüşümüyle sentezlenir (Şekil 1.2). Çeşitli bakteriler (Acetobacter, Acanthamoeba ve Achromobacter), algler (Valonia, Chaetomorpha) ve mantarlar da selüloz sentezlemektedir (Klemm vd, 2005; O’Sullivan 1997). Bitkisel selüloz, bitkisel yapılarda diğer lignoselülozik maddelerle birlikte bir matris halinde üretilir ve depolanır.

Selüloz biyopolimerinin yapısının keşfedilmesi, izole edilmesi ve bunları takip eden çalışmalar polimer biliminin temelini oluşturmaktadır. Günümüzde de oldukça yaygın ve vazgeçilmez hale gelmiş polimer hammaddeler ve bunların işleme teknikleri bu çalışmalardan geliştirilerek modern dünya endüstrisine uyarlanmıştır. Doğal bir polimer olan selüloz günümüzde kâğıt, tekstil lifleri, barut, boyalar, filmler, kompozitler vb. birçok ürünün hammaddesi olarak kullanılmakta ve giderek önem kazanmaktadır. Selüloz doğadan odun (ağaç), bitki sapsarı veya yaprakları (hububat sapsarı, keten, kenevir sapsarı), pamuk lif ve linterleri gibi birçok kaynaktan elde

edilebilir. Selülozun birçok üründe hammadde olarak kullanımı, selülozik atıklardan geri dönüşüm ile tekrar selüloz üretimini de gündeme getirmiştir (Klemm vd., 2005).

Bitkisel liflerin kimyasal yapılarına ilişkin kaynaklarda çeşitli veriler yer almaktadır. Tablo 1.1’de bitkisel liflerin içerikleri ile ilgili veriler görülmektedir.

Tablo 1.1 Bitkisel liflerin kimyasal yapıları – II (Franck, 2005)

Lif	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Pektin (%)	Lignin (%)	Yağsı mumsu md.(%)
Pamuk	92-95	5,7	1,2	0	0,6
Keten	62-71	16-18	1,8- 2,0	2,0- 2,5	1,5
Kenevir	67-75	16-18	0,8	2,9- 3,3	0,7
Rami	68- 76	13- 14	1,9- 2,1	0,6- 0,7	0,3
Jüt	59-71	12- 13	0,2- 4,4	11,8- 12,9	0,5
Sisal	66-73	12- 13	0,8	9,9	0,3
Hindistan cevizi	36- 43	0,2	3- 4	41- 45	—

Tablo 1.1’de görüldüğü üzere bitkisel lifler yüksek oranda selüloz içermektedirler. Hammadde olarak kullanılmak üzere bitkisel yapılardan selülozu izole etmek için, kraft yöntemi (sodyum sülfat yöntemi), sodyum bisülfite yöntemi, iyonik çözeltiler ile ekstraksiyon, asit-alkali ekstraksiyonu, soda-antrakınon yöntemi, organik asitler ve peroksiasitlerle delignifikasyon gibi birçok kimyasal yöntem kullanılmaktadır. Otsu lignoselülozik materyallerden (bitkisel lif atıkları, tahıl kabukları ve sapları, tek veya çok yıllık otsu bitkiler) selüloz polimerinin ekstrakte edilmesinde ise genellikle organik asitler ve ağartma maddeleri kullanılarak sentezlenen peroksiasitler kullanılmaktadır (Young ve Akhtar., 2010).

Bu tez çalışması kapsamında lif çekim çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan geri dönüştürülmüş selüloz, Hicran Duran’ın yüksek lisans tez kapsamında atık jüt liflerinden formik asit/peroksiformik asit yöntemi ile ürettiği selüloz örneklerinin polimerizasyon derecesinin modifiye edilmiş halidir (Duran 2016; Erdoğan ve Duran, 2016; Erdogan vd., 2016).

1.3 Rejenere Selüloz Lifleri

Rejenere selüloz lifleri, doğal hammaddelerde bulunan selülozun uygun çözücülerde çözünmesi ve çeşitli lif çekim yöntemleriyle filamente dönüştürülmesi yolu ile elde edilmektedir (Woodings, 2001). Dünya’da ticari anlamda rejenere selüloz lifi üretimi 1930’lu yıllarda başlamış ve o zamandan günümüze üretim miktarları katlanarak artmıştır. Rejenere selüloz liflerinin dünya üretimi miktarı 2021 yılında yaklaşık yedi milyon tondur ve bunun büyük bir kısmı stapel rejenere selüloz lifleridir (Textile Exchange, 2022). Türkiye rejenere selüloz lifi tüketiminde Avrupa’da ilk sırada olmakla birlikte ülkemizde rejenere selüloz üretimine yeni başlanmıştır. Türkiye’nin toplam selülozik lif tüketimi 2020 yılında 400.000 ton civarındadır (Tablo 1.2). İşletmelerde kullanılan rejenere selüloz liflerinin tamamına yakını ithal edilmektedir. Sınırlı kaynaklara sahip doğal hammaddelerden elde edilen bu liflerin sentetik liflere göre katma değeri yüksektir ve tüketiciler tarafından daha fazla tercih edilmektedir. Diğer lifler ile viskoz, modal ve lyocell gibi rejenere liflerin karışımından oluşan iplikler birçok tekstil ürününde kullanılmaktadır.

Tablo 1.2 Bölgelere göre selülozik lif tüketimi (European Man-Made Fibres Association, 2023)

Bölgesel Tüketim (1000 ton)					
Yıllar	Batı Avrupa	C.E.E.C	Türkiye	Top. Avrupa	C.I.S.
2005	392	62	137	591	54
2010	293	64	223	580	69
2015	308	84	295	687	42
2020	350	100	370	820	

Selülozun çeşitli çözgenlerde çözülerek rejenere selüloz lifi üretimi üzerine yapılan çalışmalar uzun yıllar önce başlamıştır. İngiliz fizikçi Robert Hooke 1665 yılında yayınladığı “Micrographia” adlı kitabında ipeğin taklit edilebileceğini öne sürmüştür. İpek böceğinin salgısına benzer formda yapay bir sıvının küçük deliklerden geçirilerek tel şeklinde bir yapının elde edilmesini tartışmıştır. Ayrıca ilk defa Hooke, bitki yapısındaki bal peteği formundaki hücreyi tasvir etmek için “cell” terimini kullanmıştır. René- Antoine de Réaumur 1734’te farklı reçineleri delikli tenekelerden geçirip ılık havada sertleştirerek kaba formda yapay filamentler elde etmiştir. Bu teneke kaplardan çektiği filamentler lif olarak tanımlanamasa bile yöntem, kuru çekim

yönteminin prensibini oluşturmaktadır. Selüloz, pektin ve dekstrin yapıları ise Anselme Payen tarafından 1839 yılında, odun analizi çalışmaları esnasında bulunmuştur (Woodings 2001; Klemm vd. 2005).

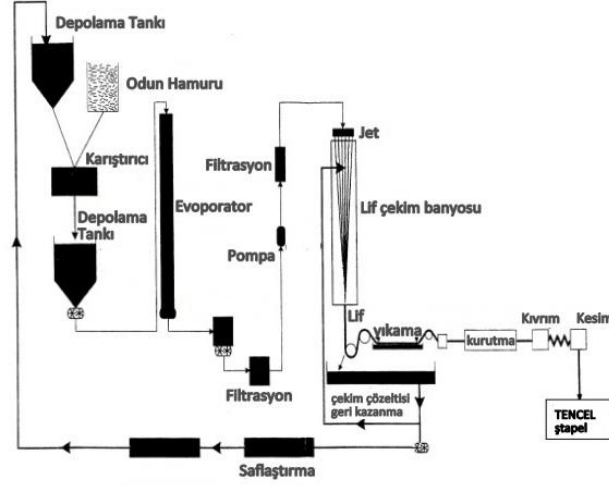
1840’larda bir ipek dokumacısı olan Louis Schwabe, günümüz düzelerine çok benzer yapıda, kıvamlı sıvının belirli bir basınçla püskürtülebileceği delikli başlıklar geliştirmiştir. Aynı dönemde Avrupa’da da pamuk ve odun kullanılarak yapılan yapay ipek eldesi çalışmaları sürdürülmektedir. Nitroselülozun keşfi ile patlayıcı maddeler endüstrisinin de ilk adımları atılmıştır. Bu çalışmalar ayrıca 1850’lerde gerçekleşecek olan bitki selülozundan lif çekimi için ön ayak olmuştur. Joseph Swan, selüloz nitrattan amonyak hidrosülfat kullanarak denitrata oluşturmuştur. Swan’ın bu çalışmalarını geliştiren Chardonnet dut yapraklarına nitrik asit ve sülfürik asit ile işlem yaparak selüloz nitrat formunu elde etmiş, daha sonra eter ve alkol kullanarak selüloz nitratı çözmüş ve kolloid bir çözelti elde etmiştir. Bu çözeltiyi bir düzeden geçirip ılık havada hem filamentlerin sertleşmesini hem çözgenin uzaklaşmasını sağlamıştır. Chardonnet’in 1889’da elde ettiği bu rejenere selüloz lifi oldukça yanıcı olması sebebiyle piyasadan silinmiştir. Charles Frederick Cross ve arkadaşları 1891 yılında viskoz yöntemini bulmuşlardır. İlk ticari rayon lifinin üretilmesi ise 1905 yılında Courtaulds Fibers tarafından gerçekleştirilmiştir. Nitrat yönteminden sonra, bakır amonyum yöntemi bulunmuştur. Bakır amonyum ile hazırlanan selüloz çözeltisi ekstrude edilerek, koagülasyon banyosuna eklenen seyreltik sülfürik asit ile liflerin sertleştirilmesi esnasında nötralize edilmesi esasına dayanmaktadır. Nitrat yönteminden sonra keşfedilen, selüloz ksantatının çözünmesi esasına dayanan viskoz yöntemi nedeniyle bakır amonyum yöntemi yaygınlaşamamıştır (Woodings 2001).

Viskoz yönteminin esası, selülozu önce sodyum hidroksit (NaOH) ile alkalileştirme, daha sonra karbon disülfid (CS₂) ile ksantat formuna getirilmesi ve elde edilen ksantatın alkali yardımıyla kıvamlı bir çözelti oluşturulmasına dayanır. Yöntemde hammadde olarak, pamuk linterleri ve ladin, kavak, çam, okaliptüs gibi ağaçlar içerdikleri selüloz oranı yüksek olması sebebiyle tercih edilmektedir. Viskoz yönteminde hedeflenen viskoziteye ulaşıldığında, lif çekimi işlemine geçilir. Lifler yaş çekim yöntemine göre üretilir. Pompalar yardımıyla düzelere gönderilen çözelti,

basınçla düze deliklerinden püskürtülür. Düzelerden basınçla püskürtülen filamentlerin katılaşması koagülasyon banyosunda gerçekleşir. Koagülasyon banyosundan çıkan liflere durulama, yıkama ve kurutma gibi ard işlemler uygulanarak bobinlere sarılır (Harmancıoğlu, 1981; Woodings, 2001; Özipek ve Karakaş 2014).

Lyocell, yeni nesil rejenere selüloz liflerinin öncüsüdür. Lyocell yönteminin bulunması, viskoz rayonundan daha düşük maliyetli, daha yüksek performanslı ve daha çevreci yöntemlerin aranması neticesinde gerçekleşmiştir. Lyocell liflerinin ilk ticari örnekleri 1984 yılında üretilmeye başlanmış ve üretim miktarı günümüze dek hızla artmıştır (European Man-Made Fibres Association, 2023). Lyocell liflerinin üretimi, dokusuz yüzeyler ve kâğıt endüstrisi için de önemli bir dönüm noktası teşkil etmektedir. Amin oksit içerisinde direk çözme prensibine dayanan bu yeni yöntemin adı da latince “lyein; çözünen” ve “cell; hücre” kelimelerinin birleştirilmesi ile verilmiştir (Singha, 2012). Lyocell yöntemi kuru püskürtme-yaş çekim işlemlerini birleştiren ve yeni nesil toksik olmayan bir çözücü olan N-metilmorfolin N-oksidin (NMMO) kullanıldığı çözültiden lif çekim sistemidir. Lyocell yönteminde, kullanılan çözücü geri kazanılabilmekte ve koagülasyon banyosu asit veya baza ihtiyaç duyulmadan yalnızca su ile hazırlanabilmektedir. Selülozun çözünmesi ve lif çekim çözültisinin hazırlanması aynı yerde olmaktadır, viskoz rayonu yöntemindeki gibi selüloz türevleri oluşturmaya gerek kalmamaktadır (Woodings, 2001; Fink vd.; 2001). Yöntemde selüloz hammaddesi NMMO çözültisi ile birlikte ısıtılarak kademeli olarak filtre edilerek çözülti içerisinde oluşan kabarcıklar alınır. Elde edilen yüksek viskozitedeki %10-12 selüloz, %5-12 su ve %75-80 NMMO içeren 100°C’deki çözülti basınçla düzelerle gönderilir. Düzelerden çıkan filamentlerin önce bir hava boşluğundan geçirilerek koagülasyon banyosunda katılaşması sağlanır. Hava boşluğu sayesinde düze çıkışından itibaren moleküler oryantasyon sağlanmaya başlanır. Koagülasyon banyosu yalnızca su içerdiğinden germe veya büzülme etkisi gözlemlenmez. Koagülasyon banyosunda lifleri çözmek için kullanılan NMMO da tekrar kullanılmak üzere ayrıştırılır (Woodings, 2001; Özipek ve Karakaş, 2014). Şekil 1.4’de lyocell liflerin üretim akışı şematik olarak görülmektedir. Lyocell, selülozun amin oksit içerisinde direk çözünmesiyle elde edilen rejenere selüloz liflerinin genel

adıdır. Farklı firmaların Tencell, Newcell gibi farklı ticari isimlerle ürettiği lifler bulunmaktadır.



Şekil 1.1 Lyocell yöntemi işlem basamakları (Woodings, 2001)

Rejenere selüloz liflerinin üretiminde meydana gelen çevresel etkiler, selülozun direk çözünebileceği, geri kazanılabilen ve geri kullanılabilen, doğa dostu çözenlerin arayışını devam ettirmektedir. Yeni bulunan yöntemlerden biri de selülozun iyonik çözeltiler içerisinde direk çözünerek lif çekim çözeltilisinin oluşturulmasıdır. İyonik çözeltilerin genel özellikleri arasında uçucu ve yanıcı olmamaları, çeşitli ortam sıcaklıklarında göz ardı edilebilir buhar basınçlarına sahip olmaları, geri kazanılabilir ve tekrar kullanılabilir olmaları yer almaktadır. Selülozun iyonik çözeltiler içerisinde çözünme çalışmaları ilk olarak 2002 yılında bildirilmiş ve bunu takiben selülozun iyonik çözeltilerde çözünmesi hakkında bir dizi çalışmalar yapılmıştır. Günümüzde bu amaçla özellikle iki iyonik çözelti kullanılmaktadır; bunlar 1-alil-3- metilimidazolyum klorit (AMIMCl) ve 1-bütıl-3-metilimidazolyum klorittir (BMIMCl) (Jiang, 2011). İyonik çözeltiler, içerisinde organik katyonlar ve inorganik anyonlar bulunan çözeltilerdir. İyonik çözeltiler selülozu, herhangi bir selüloz türevi oluşturmada veya selüloz yapısını bozmadan çözmemektedirler. Yaş çekim yöntemiyle çekilen liflerde fibrilleşme görülmemektedir. İyonik çözelti ile elde edilen rejenere selülozun polimerizasyon derecesi de saf selüloz polimerinin polimerizasyon derecesine oldukça yakındır (Swatloski vd., 2002; Jiang, 2011). Bütün bu avantajlarının yanı sıra yöntemin tam olarak ticarileşmesi henüz gerçekleşmemiştir.

Yukarıda açıklanan yöntemler ile üretilen ticari rejenere selüloz liflerinde hammadde olarak çoğunlukla odun selülozu kullanılmaktadır. Bununla birlikte bir önceki bölümde özetlenen çalışmalarda görüleceği üzere odun dışındaki çeşitli selülozik kaynaklardan ve atıklardan mikro ve nano selüloz eldesi ve bunların üretim sürecine dahil edilmesi ile ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur. Öte yandan çeşitli bitki atıklarından elde edilen selülozdan rejenere selüloz lifi üretimi ile ilgili sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Jiang ve arkadaşları (2011) yaptıkları çalışmada şeker kamışı küspesinden elde ettikleri selülozu iyonik çözeltide çözerek yaş lif çekim yöntemi esasını kullanarak rejenere selüloz lifleri üretmişler ve lif özelliklerini incelemişlerdir. Costa ve arkadaşları (2013), benzer şekilde şeker kamışı saplarından elde ettikleri selülozu kullanarak NMMO yöntemi ile tekstil lifleri elde etmişler ve özelliklerini incelemişlerdir. Bununla birlikte bitkisel lif atıklarından geri kazanılan selülozun katkılı rejenere selüloz üretiminde kullanımı ile ilgili bir kaynağa literatürde rastlanmamıştır. Bu tez çalışması çalışmada bitkisel lif atıklarından elde edilen selüloz kullanılarak lyocell yöntemi ile grafen oksit ve halloysit katkılı ve katkısız lifler üretilmiştir. Aynı zamanda karşılaştırma amaçlı olarak ticari olarak temin edilen selüloz da kullanılarak lif çekim çalışmaları yapılmıştır. Uygulanan lif çekim yönteminin ayrıntıları yöntem kısmında verilmiştir.

1.4 Kompozit Lifler

Günümüzde tekstil sektörü için önemli hale gelen bir diğer konu ise polimer ve lif çekim teknolojilerinde gerçekleştirilen ilerlemeler sonucu kompozit lifler gibi katma değeri yüksek tekstil hammaddelerinin geliştirilmesidir. Kimyasal liflerin fonksiyonel özelliklerini geliştirmek için çok çeşitli modifikasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Materyallerin nano, mikro ya da makro seviyede karışımıyla oluşan kompozit malzemeden lif üretimi, kimyasal liflerin özelliklerini geliştirmek amacıyla son yıllarda en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Lif içerisine eklenen bu dolgu malzemelerinin boyutlarına göre lifler nano-kompozit veya kompozit lifler olarak adlandırılmaktadır (Erdem vd., 2009; Erdem vd., Erdoğan vd., 2015; 2010; Jeong vd., 2005; Kara vd., 2016; Seki vd., 2017; Wei vd., 2009;).

Günümüzde kimyasal liflerin içerisinde partikül eklenerek fonksiyon kazandırmaya yönelik bu tip çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Çeşitli boyutlarda, çeşitli özelliklerde katkı maddelerinin çekim çözeltisine karıştırılmasıyla elde edilen katkılı rejenere selüloz lifleri de bu kapsamda önem kazanmaktadır. Rejenere selüloz liflerine belirli özellikler kazandırmak üzere çekim çözeltisine çeşitli katkı maddeleri eklenebilmektedir. Boyar madde, güç tutuşurluk maddeleri, antimikrobiyal, antibakteriyel maddeler, luminesanlar ve çeşitli nanopartiküller ile mikropartiküller bu katkı maddeleri arasındadır.

Wendler ve arkadaşları (2007) nano boyutlu gümüş parçacıklarını selüloz-NMMO çözeltisine ekleyerek antibakteriyel özellikte lyocell lifi yapmayı hedeflemişlerdir. Nano gümüş parçacıklarının çözeltideki konsantrasyonu arttıkça lifin biyoaktivitesi artmaktadır. Yapılan analizlerde, gümüş parçacıkların lif yapısına uyum sağladığını ve bu yöntemle çekilen antibakteriyel özellikli lifin istenen incelikte üretilebileceğini ve gümüş nano katkının mukavemet üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığını belirtmişlerdir. Yine benzer bir çalışma Chen ve arkadaşları (2015) tarafından yapılmıştır. Nano gümüş parçacıklarını dağıtmak ve selülozu çözmek için iyonik çözelti kullanan Chen ve arkadaşları, yaptıkları analizler ve testler sonucunda elde ettikleri lifin özellikle E. Coli bakterisi üzerinde oldukça etkili olduğunu göstermişlerdir. Rejenere lif üretim yöntemi olarak kuru püskürtme-yaş çekim yöntemini kullanmışlardır. Kulpinski ve arkadaşları 2012’de yansıtıcı rejenere selüloz lifi elde etmek için NMMO/selüloz çözeltisine yansıtıcı madde olarak nano boyutlu Eu^{+3} katkılı ZrO_2 kullanmış, yapıyı stabilize etmek için ise galik asitin propil esterini kullanmışlardır. Yansıtıcı katkı madde konsantrasyonu arttıkça rejenere selüloz lifinin yansıtıcı özelliğinin arttığını ancak mukavemet ve uzamasında düşme olduğunu göstermişlerdir. Kulpinski bireysel olarak ve ekip çalışması şeklinde çeşitli araştırmacılar ile farklı etken maddeler kullanarak NMMO yöntemi ile kompozit rejenere lifleri üretmiş ve bunların özelliklerini incelemiştir (Kulpinski, 2006; Smiechowiec vd., 2011).

NMMO – selüloz çözeltisine eklenen çeşitli nanoparçacıklarla elde edilen modifiye rejenere selüloz lifleri hakkında başka bir çalışma ise Melle ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (2006). Lyocell yöntemine benzer olan Alceru yöntemi ile selüloz NMMO içerisinde direk çözündürülerek bu çözelti içerisine eklenen nano boyutlu katkı maddelerinin etkilerini araştırmışlardır. Nano boyutlu katkı maddelerinin NMMO ile hazırlanan çözeltiye eklenmesinin, nano parçacıkların kuru püskürtme- yaş lif çekimi esnasında daha iyi oryante olması açısından, film tabakası oluşturma yönteminden daha etkili olduğu öne sürülmüştür. Parçacık boyutlarının nano boyutta olması sayesinde lif yapısına oldukça etkin biçimde entegre olduğunu, oldukça homojen yapıda lifler elde edildiğini çeşitli analizler ile göstermişlerdir.

Bulunduğu ortam belirli bir ısıya ulaştığında renk değiştiren (termokromik) liflerin eldesinde de katkılı rejenere selüloz lifleri kullanılabilmektedir. Bununla ilgili bir çalışma Rubacha tarafından 2006 yılında yapılmıştır. Rubacha çalışması kapsamında selülozu NMMO içinde çözerek elde ettiği lif çekim çözeltisine termokromik malzeme olarak Chromicolor AQ-INK eklemiş, kuru püskürtme-yaş çekim yöntemiyle termokromik rejenere selüloz lifi elde etmiştir. Elde ettiği lifleri karşılaştırmak için herhangi bir katkı içermeyen rejenere selüloz lifleri de çeken Rubacha, termokromik özellik kazandırılmış rejenere selüloz liflerinin, fiziksel, termal ve mekanik özelliklerinde olumsuz bir değişiklik olmadığını belirtmiştir.

Bu konuda alınan patentler incelendiğinde; Vegad ve Hayhurst (US 2007/0243380 A1) tarafından alınan patentte selüloz hamuru ve NMMO çözeltisi karıştırıcıda kıvamlı bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırılmış, çözeltideki fazla su evaporatör ile uzaklaştırılarak lif çekim çözeltisi hazırlanmıştır. Matlaştırma amacıyla titanyum dioksit partikülleri içeren gümüş klorit içerikli antibakteriyel katkı maddesinin (JMAC-PG) sulu dispersiyonu suyu uzaklaştırma aşamasında eklenerek çözelti içinde dağılması ve dispersiyondan gelen fazla suyun uzaklaştırılması sağlanmıştır. Antibakteriyel katkının yoğun karıştırma sonucunda lif çekim çözeltisi içinde homojen biçimde dağılması sağlanmıştır. Bu homojen dağılımın lif çekimi sonrası elde edilen liflerde de mevcut olduğu ve işlemde olumsuz biçimde etkilenmediği belirtilmiştir.

Elde edilen liflere yapılan antibakteriyel testlerde liflerin antibakteriyel özellikte olduğu gösterilmiştir.

Bisjak vd., (US 2012/0156486 A1) NMMO yöntemini kullanarak katkı malzemesi olarak fosforlu bileşikleri içeren güç tutuşur lifler üretmişlerdir. Wendler vd. (US 2010/0124861 A1) nano boyutlarda gümüş parçacıkları kullanılarak, kuru püskürtme - yaş çekim yöntemiyle antibakteriyel özellikte ve yüksek beyazlık derecesinde lyocell lifleri geliştirmiştir. Tekstil sektöründe ve kağıt üretiminde kullanılması hedeflenen bu lifler, içerdiği nano boyutlu gümüş parçacıkları sayesinde kimyasal olarak stabil, raf ömrü yüksek ve antibakteriyel özelliktedir. Liflerin spor kıyafetlerinde, medikal sektöründe, filtre ve ambalajlarda kullanılabileceği öne sürülmüştür. Laszkiewicz vd. (EP 1 601 824 B1) tarafından modifiye selüloz lifi üretimi başlığı ile yayınlanan patente; çeşitli katkı maddelerinin lif çekim çözeltisine direk karıştırılmasıyla elde edilen modifiye rejenere selüloz lifleriyle ilgili katkı maddelerin selüloz çözeltisi içindeki oranlarına bağlı olarak lifin mekanik, fiziksel, kimyasal ve termal özellikleri incelenmiştir. Farklı oranlarda, farklı boyutlarda (nano, mikro) silikon dioksit, metal oksitler ve karışımları lif çekim çözeltisine eklenerek karşılaştırılmışlardır.

Kompozit yapıların ve kompozit malzemelerin üretiminde fonksiyonel özellikleri nedeni ile katkı maddesi olarak dikkat çeken yeni bir malzeme de grafen oksittir. Grafen, karbonun atomik yapıda bal peteği örgüsü formunda sıkıca paketlenmiş yapılarının tek bir katına verilen isimdir. Tekstil endüstrisinde yaş çekim yöntemiyle saf grafen lifleri üretilebilmektedir ancak bu lifler oldukça kırılgan yapıdadır. Hem lif özellikleri hem de grafenin özelliklerini taşıyan; grafen içerikli kompozit lifler üzerine çözeltiden çekim gibi yöntemlerle çalışmalar yapılmaktadır. Tian ve arkadaşları (2014) NaOH ile çözdükleri rejenere selüloz çözeltisine grafen oksit çözeltisi ekleyerek yaş çekim yöntemiyle selüloz/grafen kompozit lifleri elde etmişlerdir. Elde edilen liflerin termal özelliklerinin geliştiğini; mukavemetlerinin arttığını çeşitli analizlerle göstermişlerdir. Bu çalışma, termal stabilitesi ve dinamik ısı transferi özellikleri oldukça yüksek olarak elde edilen bu liflerin ısı yalıtımında ve takviyeli yapılarda kullanılabileceğini göstermektedir. Tian ve arkadaşları viskoz yöntemiyle hazırladıkları selüloz/grafen kompozit liflerinin termal özelliklerinin oldukça gelişmiş

olduğunu belirtmişlerdir. Ancak viskoz yönteminde kullanılan kimyasalların atık yükü ve yöntemin işlem basamağı fazladır. Mahmoudian ve arkadaşları ise 2015 yılında yaptıkları çalışmada çeşitli oranlarda grafen nano plaka içeren rejenere selüloz lifleri üretmişlerdir. Lif çekimi için NMMO yöntemini kullanan araştırmacılar liflerin termal, mekanik ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Araştırmacılar kompozit liflerin bozunma sıcaklıkları ve mukavemetinde artış olduğunu belirtmişlerdir.

Literatürde grafen oksit katkısı ile üretilmiş başka kimyasal lifler de bulunmaktadır. He ve arkadaşları (2012) yaptıkları çalışmada yaş lif çekim yöntemi kullanarak grafen oksit katkılı alginat lifleri üretmişler ve bu liflerin yapısal ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Literatürde ayrıca selüloz/grafen oksit karışımından çeşitli yöntemler ile üretilmiş film ve kompozit yapılar da bulunmaktadır. Elde edilen kompozit film yapıların, saf rejenere selüloz filmleriyle karşılaştırıldığında kompozit yapıların termal stabilitesinin ve mekanik özelliklerinin daha iyi olduğu görülmüştür. Kompozit filmin elektrik iletkenliğinin de önemli ölçüde arttığı tespit edilmiştir. Çalışmalar selülozun grafenle oldukça etkin biçimde etkileştiğini, bu sayede grafenin selüloz çözeltisinde iyi bir biçimde disperse olduğunu göstermektedir (Kim vd., 2011; Zhang vd., 2011).

Kompozit yapıların ve kompozit malzemelerin üretiminde fonksiyonel özellikleri nedeni ile katkı maddesi olarak dikkat çeken diğer bir malzeme ise halloysittir. Halloysit, ampirik formülü $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ olan bir alüminosilikat kil mineralidir. Ana bileşenleri oksijen, silikon, alüminyum ve hidrojenidir. Kaolinite grubunun bir üyesidir. Halloysit tipik olarak alümino-silikat minerallerinin hidrotermal değişimi ile oluşur. Grafen oksite benzer şekilde halloysit de lif üretiminde çeşitli fonksiyonları sağlamak üzere birçok polimer ile birlikte katkı malzemesi olarak kullanılmıştır (Gazz, vd., 2015; Ratwani ve Agrawal 2012; Sharifzadeh vd., 2020; Sun vd. 2014)

Sonuç olarak tez çalışmasında ele alınan konunun kapsamı mevcut literatür ışığında incelendiğinde; NMMO yöntemi kullanılarak üretilmiş ve çeşitli katkı malzemeleri içeren rejenere selüloz lifleri ile ilgili patentler ve makalelerin mevcut olduğu görülmüştür. Rejenere selüloz lifleri üzerine yapılan bu çalışmalar çeşitli katkı maddeleri ve farklı üretim yöntemleri ile fonksiyonel lifler üretmenin mümkün

olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte bu tez çalışması kullanılacak hammaddeleri (bitkisel lif atıklarından geri kazanılmış selüloz, grafen oksit ve halloysit) ve yöntemi (NMMO) birleştiren bir çalışma literatürde bulunmamaktadır.

1.5 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında tekstil üretim sürecinde açığa çıkan bitkisel lif atıklarından geri kazanılan selüloz ve çözücü olarak NMMO kullanılarak çözeltiden lif çekim yöntemi ile grafen oksit ve halloysite katkılı termal özellikleri geliştirilmiş rejenere selüloz lifleri üretilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda tezde tekstil üretim sürecinde açığa çıkan atık jüt liflerinden edilen selüloz ve ticari selüloz örnekleri hammadde olarak kullanılmıştır. Her iki selüloz örneği NMMO içerisinde çözülerek, çözeltiden lif çekim yöntemi ile katkısız rejenere selüloz lifleri elde edilmiştir. Çalışmada daha sonra rejenere selüloz liflerin üretimi aşamasında çeşitli katkı maddeleri lif içerisine eklenerek kompozit lifler üretilmiştir. Bu aşamada grafen oksit ve halloysit partikülleri farklı oranlara tek başlarına ve birlikte katkı malzemesi olarak kullanılmıştır. Farklı selüloz örneklerinden üretilmiş katkılı ve katkısız lif örneklerinin analiz sonuçları morfolojik, yapısal ve termal olmak üzere üç ana başlıkta incelenmiştir. Sonuç olarak bu çalışmada bitkisel lif atıklarından elde edilen selüloz ile değerli bir hammadde tekrar üretim sürecine katılarak sürdürülebilirliği sağlanmıştır. Bunun yanı sıra rejenere selüloz lifleri ile ilgili laboratuvar ortamında yapılan lif çekimi çalışmaları sonucunda termal özellikleri geliştirilmiş rejenere selüloz liflerini üretmek mümkün olmuştur.

Bu tez çalışmasının özgün değeri ise, Lyocell yönteminde kullanılan odun selülozuna alternatif olarak, bitkisel lif atıklarından elde edilen selüloz kullanılarak, iki farklı katkı maddesi ile termal özellikleri geliştirilmiş rejenere selüloz liflerinin üretilmiş olmasıdır.

BÖLÜM İKİ

MATERYAL VE METOT

Bu tez çalışması kapsamında öncelikle atık jüt liflerinden edilen selüloz ve ticari selüloz kullanılarak yaş lif çekim yöntemi ile rejenere selüloz lifleri üretilmiştir. Daha sonra rejenere selüloz liflerin üretimi sırasında çeşitli katkı maddeleri lif içerisine eklenerek elde edilen liflerin termal özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Tüm liflerin morfolojik, yapısal ve termal özellikleri analiz edilerek sonuçlar karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu kapsamda tezde kullanılan materyal ile üretim ve analiz yöntemleri detaylı olarak aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

2.1. Materyal

Tez çalışması kapsamında yapılan deneysel işlemler ve ölçümler için kullanılan materyal listesi Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Deneysel işlemler ve ölçümler için kullanılan materyal listesi

Kimyasal madde adı	Temin edilen firmalar
Ticari Alfa Selüloz (TS)	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika
Geri dönüştürülmüş selüloz (RS)	Hicran Duran Yüksek Lisans Tezi
Etilen diamintetra asetik asit (EDTA)	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika
Formik asit	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika
Etanol	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika
Benzen	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika
Aseton	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika
Hidroklorik asit	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika
Sülfürik Asit	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika
Hidrojen peroksit	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika
Sodyum klorit	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika
N-metil morfolin-N-Oxide (NMMO)	HUNTSMAN, Amerika
Grafen oksit	NANOGRafen, Türkiye
Halloysite Nanoclay	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika
Copper (II) ethylenediamine solution (CUEN)	Sigma ALDRICH, St. Louis, Amerika

Tez çalışmasında lif çekim çözeltilerinin hazırlanmasında iki farklı selüloz örneği kullanılmıştır. Bu örneklerden bir tanesi ticari selüloz (TS) örneğidir ve Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Diğer selüloz örneği ise Hicran Duran'ın yüksek lisans tez kapsamında atık jüt liflerinden formik asit/peroksiformik asit yöntemi ile ürettiği selüloz örneklerinin (RS) polimerizasyon derecesinin modifiye edilmiş halidir (Duran 2016; Erdoğan ve Duran, 2016; Erdogan vd., 2016).

Çalışmalarda kullanılan ticari selülozun temel özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir. Bitkisel lif atıklarından geri kazanılarak üretilen selüloz örneklerinin özellikleri ile ilgili detaylı bilgi ise Hicran Duran (2016) tarafından tamamlanan yüksek lisans tezinde yer almaktadır. Lif çekim çalışmalarında stabilizatör olarak kullanılan propil gallatın özellikleri Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.2 Kullanılan ticari selülozun temel özellikleri (<https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/223/142/435236>)

Özellik	Değer
CAS No	9004-34-6
Renk	Beyaz
Form	Toz
Kurumada ağırlık kaybı	<7,0 %
Yanma sonucu kalıntı miktarı	<0,1 %
Ağır metal içeriği	<0,001 %
pH (C=11%, Aqueous Slurry)	4,5- 7,5
Parçacık boyut dağılımı (+200 Mesh)	<40 %
Parçacık boyut dağılımı (+60 Mesh)	<10 %

Tablo 2.3 Kullanılan propil gallatın temel özellikleri (<https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/867/052/P3130>)

Özellik	Değer
CAS no	121-79-79
Formül	C ₁₀ H ₁₂ O ₅
Molekül Ağırlığı	212,20 g/mol
Form	Toz
Renk	Bej
pH	5,7-6,3
Bozunma sıcaklığı	330 °C

Lif çekim çalışmalarında selülozu çözerek lif çekim çözeltisini oluşturmak için kullanılan NMMO'nun temel özellikleri ise tablo 2.4'te verilmiştir

Tablo 2.4 Kullanılan NMMO'nun temel özellikleri (www.huntsman.com Huntsman technical bulletin)

Özellik	Değer
CAS no	7529-22-8
Formül	$C_5H_{11}NO_2$
Molekül Ağırlığı	117,15 g/mol
Form	Sulu çözelti (NMMO, wt. % 49 – 51)
Renk	Amber
Suda çözünme %	> 10

Çalışmada rejenere selüloz liflerinin termal özelliklerinin geliştirilebilmesi amacıyla lif çekim çözeltisi içerisinde iki farklı katkı maddesi kullanılmıştır. Bu amaçla kullanılan katkı maddeleri ve temel özellikleri Tablo 2.5.'te verilmiştir.

Tablo 2.5. Katkı maddelerinin temel özellikleri (<https://www.nanografen.com.tr/products.html>, <https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/503/279/685445>)

<u>Grafen Oksit TEGO Grade-1</u>	
Özellik	Değer
Renk	Koyu Gri- Siyah
Yoğunluk	0,022 g/mL
Ortalama katman sayısı	27
Oksijen içeriği	4,1 %
<u>Halloysite NanoClay</u>	
Özellik	Değer
CAS No	1332-58-7
Formül	$H_4Al_2O_9Si_2 \cdot 2 H_2O$
Molekül Ağırlığı	294,19 g/mol
Renk	Beyaz- Bej
Form	Toz
pH	4,5- 7,0
Çap	30-70 nanometre
Uzunluk	1-3 mikron

Lif çekim çalışmaları sürecinde lif çekim çözeltilisinin oluşturulması aşamasında yapılan işlemler ve ölçümler için kullanılan cihazlar Tablo 2.6’da verilmiştir.

Tablo 2.6. Çalışma kapsamında yapılan işlemler ve ölçümler için kullanılan cihazlar

Cihaz adı	Cihaz markası
Etüv	NÜVE, Ankara, Türkiye
Manyetik Karıştırıcı	İKA, Staufen, Almanya
Mantolu Isıtıcı	İKA, Staufen, Almanya
Hassas Terazı	Ohaus, Nänikon, İsviçre
Viskozimetre	Camlab, Bath, Birleşik Krallık
Termostatik Su Banyosu	Memmert, Almanya
Rotary Evaporatör	İKA, Staufen, Almanya

2.2 Metot

Tez çalışması kapsamında katkısız ve katkılı rejenere selüloz liflerinin üretimi için kullanılan yöntemler aşağıda verilen başlıklar altında açıklanabilir.

- Bitkisel lif atıklarından elde edilen ve lif çekimlerinde hammadde olarak geri kazanılmış selüloz ile ilgili yapılan çalışmalar.
- Katkı maddelerinin çözücü içerisindeki dispersiyonu üzerine yapılan çalışmalar.
- Katkısız lif çekim çalışmaları.
- Katkılı lif çekim çalışmaları.
- Katkılı ve katkısız liflerin analizleri için yapılan çalışmalar.

2.2.1. Bitkisel Lif Atıklarından Elde Edilen ve Lif Çekimlerinde Hammadde Olarak Geri Kazanılmış Selüloz İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Tez çalışmasında lif çekim çözeltilerinin hazırlanmasında iki farklı selüloz örneği kullanılmıştır. Bu örneklerden bir tanesi ticari selüloz örneğidir ve Sigma Aldrich’ten temin edilmiştir. Diğer selüloz örneği ise Hicran Duran’ın (2016) yüksek lisans tez kapsamında atık jüt liflerinden formik asit/peroksiformik asit yöntemi ile ürettiği selüloz örneklerinin polimerizasyon derecesi modifiye edilmiş halidir. Tez

kapsamında da atık jüt liflerinden selüloz üretimi tekrar edilmiş, elde edilen selülozun polimerizasyon derecesi (PD) analiz edilerek lif çekim çözeltisi için uygun hale getirilmek üzere işlemler yapılmıştır.

RS örneklerin polimerizasyon derecesi Oswald viskozimetresi ile ölçülmüştür. 0,0186 gram ağırlığındaki numuneler 25 ml CUEN çözeltisi ile 24 saat 20°C’de 350 rpm’de karıştırılmıştır. Daha sonra akış hızları kronometre ile her bir numune için ölçülerek polimerizasyon dereceleri ölçülmüştür (Şekil 2.1) (Malešić, Kraševac ve Kralj Cigić, 2021).



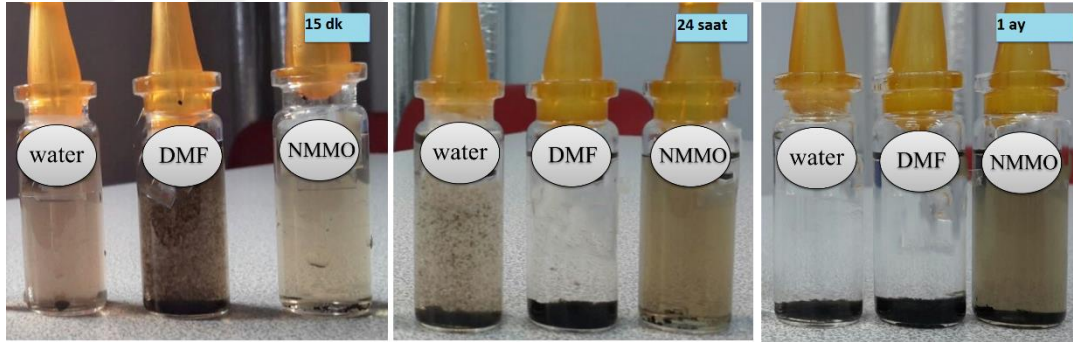
Şekil 2.1. Oswald viskozimetresi ile polimerizasyon derecesi ölçümü (Kişisel Arşiv, 2021)

Yapılan ölçümlerde RS örneğinin polimerizasyon derecesi 1000-1200 aralığında bulunmuştur. Literatürde lif çekimi için kullanılan selüloz örneklerinin PD 650-900 aralığında olduğundan lif çekim çalışmalarında başlamadan önce RS örneklerinin PD değeri düşürülmüştür (Erdogan, Duran ve Selli, 2019; Kotek, 2007; Ma, vd., 2020; Woodings, 2001). Yüksek polimerizasyon derecesi lif çekimini güçleştirdiği için seyreltik mineral asitle (%1 H₂SO₄) ile PD düşürülmüş, yıkama ve kurutma işlemleri yapılmıştır (Beltramino, vd., 2016; Hutomo vd., 2015). Tekrarlanan ölçümlerinde RS örneklerinin PD değerlerinin 750-800 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Bu yöntem ile polimerizasyon derecesi modifiye edilen RS örnekleri ile lif çekim denemelerine devam edilmiştir.

2.2.2 Katkı Maddelerinin Çözücü İçerisindeki Dispersiyonu Üzerine Yapılan Çalışmalar

Çalışma kapsamında rejenere selüloz liflerinin termal özellikleri geliştirmek amacı ile lif çekim çözeltisi içerisine çeşitli katkı maddelerinin ilavesi planlanmıştır. Dolayısı ile bu katkı maddelerinin lif çekim çözeltisinde çözücü olarak kullanılacak olan NMMO içerisinde dispersiyon davranışları incelenmiştir.

Katkı maddelerinin lif çekim çözeltisi içerisindeki dağılım davranışını incelemek için öncelikle grafen oksit ve NMMO kullanılarak bir dispersiyon hazırlanmış ve grafen oksitin zaman içerisinde çözücü içerisindeki davranışı takip edilmiştir. Karşılaştırma yapabilmek amacı ile grafen oksidin su ve dimetilformamid (DMF) ile de dispersiyonları hazırlanarak davranışları incelenmiştir. Dispersiyonlar 10ml çözücü ve 5mg GO olacak şekilde 35°C’de 130 dk ultrasonik banyoda karıştırılarak hazırlanmıştır (Paredes ve ark., 2008). Şekil 2.2’de zaman içerisinde dispersiyonlarda meydana gelen değişim görülmektedir.



Şekil 2.2 NMMO, Su ve DMF içerisindeki GO dispersiyonunun zaman içerisindeki değişimi (Kişisel Arşiv, 2020)

Şekil 2.2 incelendiğinde GO’nun NMMO içerisinde çok iyi bir şekilde dispers olduğu ve zaman içerisinde dispersiyonun yapısında değişim olmadığı görülmüştür. Su ve DMF ile hazırlanan dispersiyonlarda ise çökme gözlenmiştir. GO’nun NMMO içerisinde dispersiyonun çok iyi olduğu literatürde yapılan çalışmalarda da yer almaktadır (Kim ve ark., 2011).

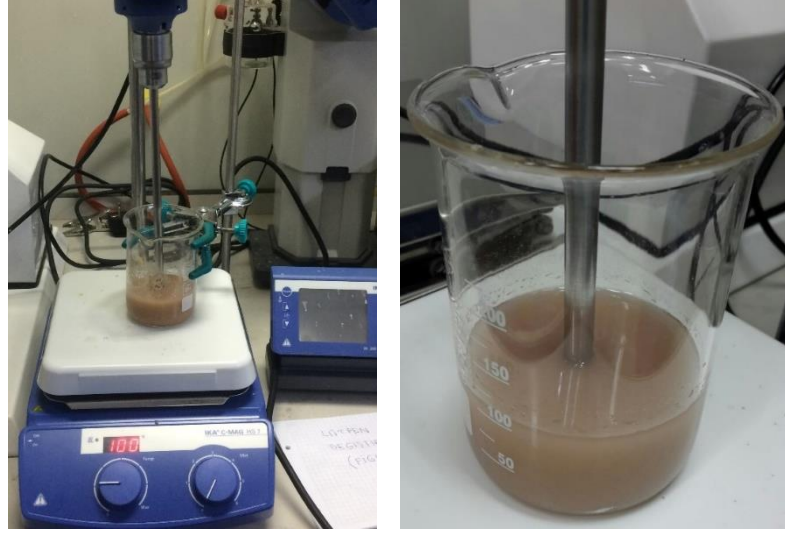
Benzer şekilde NMMO içerisinde dispersiyonu hazırlanarak bekletilen halloysit çözeltisinde ise halloysit partiküllerin çöktüğü gözlenmiştir. Bununla birlikte lif çekim işlemlerinden önce uygulanan ön karıştırma ve döner buharlaştırıcıda karıştırma aşamaları sayesinde bu çökelmenin lif çekim çalışmalarına olumsuz bir etkisi görülmemiştir.

2.2.3 Katkısız lif çekim çalışmaları

Tez kapsamında TS ve RS kodlu selüloz örneklerinden katkısız rejenere selüloz lifleri üretebilmek için öncelikle lif çekim çözeltisi hazırlanmış, daha sonra bu çözeltiden şırıngalı sistem kullanılarak lifler elde edilmiştir.

Lif çekim çözeltisinin hazırlanması için 100ml NMMO içerisine 5-8 gr selüloz ve selüloz oranının %0,1'i kadar stabilizatör propil gallat eklenerek önce manyetik ve bıçaklı karıştırıcıda daha sonra döner buharlaştırıcıda karıştırılmıştır (Fink, vd., 2001; Kotek, 2007; Woodings, 2001). Yöntem aşağıdaki kısımlarda detaylı olarak anlatılmıştır

Lif çekim çözeltisinin hazırlanması için öncelikle NMMO, selüloz ve propil gallat kullanılarak bir premix hazırlanmış, 30 dk süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılarak selülozun homojen biçimde disperse olması sağlanmıştır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3.Premix aşamasında lif çekim çözeltisi (Kişisel Arşiv, 2020)

Ardından döner buharlaştırıcıya alınan karışımın vakum ortamında 135 rpm 85°C’de 40 dk süreyle suyu uzaklaştırılmış ve lif çekim çözeltisinin gerekli viskozite ve derişime gelmesi sağlanmıştır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4.Rotary evaporatörde vakum ortamında lif çekim çözeltisinin hazırlanması ve lif çekim çözeltisi (Kişisel Arşiv, 2020)

Daha sonra plastik şırıngalara alınan çözelti hem hava kabarcıklarının giderilmesi hem de lif çekim çözeltisinin sıcaklık ve viskozitesini korumak üzere sıcak su banyosuna alınmıştır. Lif çekimleri şırıngalı sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Koagülasyon banyosunda çözücüü uzaklaştırmak için saf su kullanılmıştır. Liflerin üzerinde kalan NMMO’nun giderilmesi için tekrar yıkanan lifler etüvde kurutulmuştur. Liflere ard bir germe-çekme işlemi uygulanmamıştır. Şekil 2.5 de

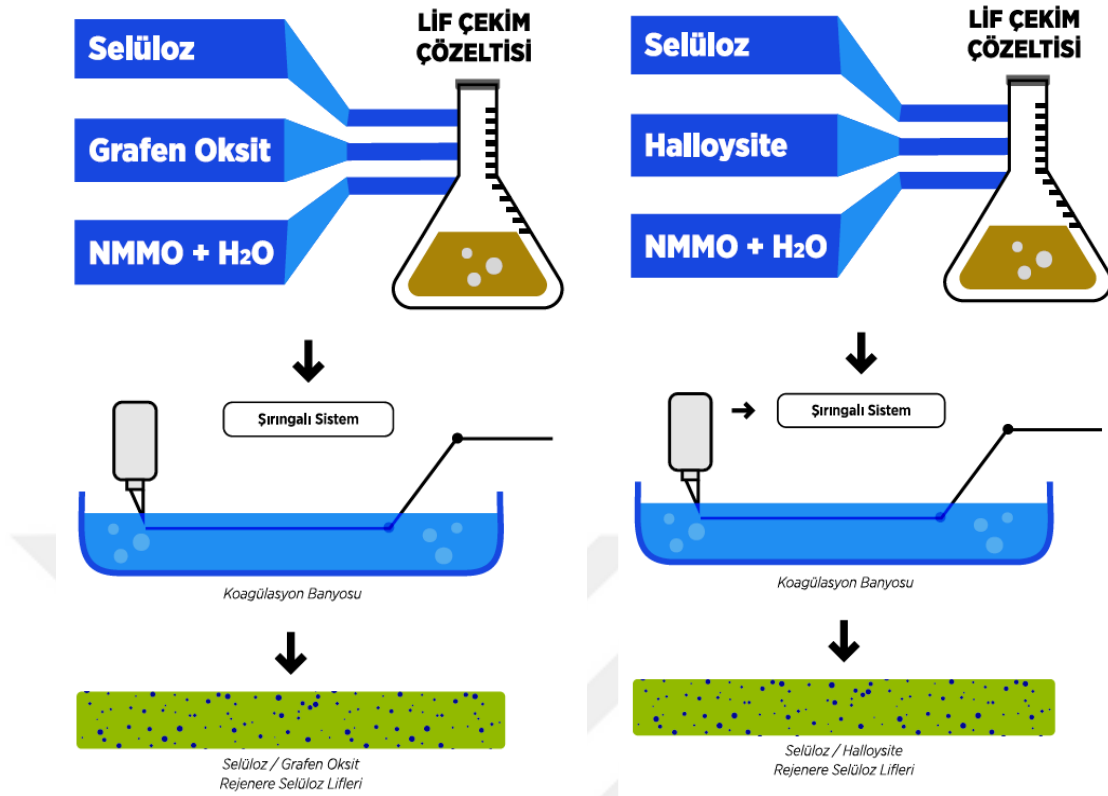
şırıngalı sistem ile gerçekleştirilen lif çekimi ve bunun sonucu elde edilen lifler görülmektedir.



Şekil 2.5 Lif Çekim İşlemi ve Elde Edilen Katkısız Lifler (Kişisel Arşiv, 2021)

2.2.4 Katkılı lif çekim çalışmaları

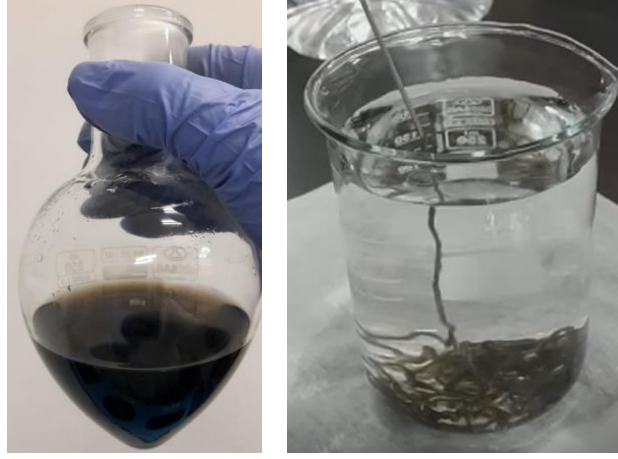
Tez kapsamında TS ve RS kodlu selüloz örneklerinden katkılı rejenere selüloz lifleri üretebilmek için öncelikle katkı malzemeleri grafen oksit ve halloysit nanokil içeren lif çekim çözeltileri hazırlanmış, daha sonra bu çözeltiden şırıngalı sistem kullanılarak lifler elde edilmiştir. Katkılı liflerin eldesi için uygulanan lif üretimi işlem akışları Şekil 2.6’da şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.6 Katkılı lifler için üretim işlem akışı (Kişisel Arşiv 2022)

Katkısız liflerde lif çekim çözeltisinin hazırlanması için 100ml NMMO içerisine 5-8 gr selüloz ve selüloz oranının %0,1 i kadar stabilizatör propil gallat eklenerek önce manyetik ve bıçaklı karıştırıcıda daha sonra döner buharlaştırıcıda karıştırılmıştır. Katkılı lifler için lif çekim çözeltisinin hazırlanmasında ise öncelikle katkı maddeleri NMMO içerisinde disperse edilmiş, daha sonra çözeltiye selüloz ve propil gallat eklenmiştir (Gabry's vd., 2021; Kim vd., 2011; Kulpinski vd., 2020; Mahmoudian vd. 2017; Wendler vd., 2007).

Grafen oksit ile %1 ve %2 oranlarında katkı malzemeleri içeren çözelti ile denemeler yapılmıştır. Çözeltiler önce manyetik ve bıçaklı karıştırıcıda daha sonra döner buharlaştırıcıda karıştırılmış elde edilen lif çekim çözeltilerinde şırıngalı sistem ile lif çekimleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7.Grafen oksit içeren lif çekim çözeltisi ve şırıngalı sistem ile lif çekimi (Kişisel Arşiv, 2021)

Halloysit içeren lifler için de premix hazırlanırken %1, %3 ve %5 oranında halloysit eklenerek lif çekim çözeltisi hazırlanmıştır. Halloysit içeren çözeltiler de önce manyetik ve bıçaklı karıştırıcıda daha sonra döner buharlaştırıcıda karıştırılmış elde edilen lif çekim çözeltilerinde şırıngalı sistem ile lif çekimleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.8). %5 oranına çıkıldığında lif çekim çözeltisi şırınga içerisine yapışmıştır, Bu sorun lif çekim çözeltisini içeren plastik şırıngaların, çözelti aktarma sürecinden önce yaklaşık 80°C’de sıcak su banyosunda bekletilmesi ile giderilmiştir. Ancak cam şırıngaya alındıktan sonra ortamdaki sıcaklığın hızla düşmesi sebebiyle, ardışık lif çekimi sağlanamamış, her lif çekiminden sonra plastik şırıngada depolanan çözelti sıcak su banyosunda aynı sıcaklıkta tutularak cam şırıngaya aktarım sağlanmıştır. Halloysite %5’lik katkının viskoziteye etkisinin olmadığı, bu orana kadar viskozitenin sadece sıcaklıktan etkilendiği gözlemlenmiştir. Ancak gözlemlerin, oda sıcaklığında laboratuvar ortamında şırınga tipi lif çekimi için geçerli olduğu düşünülmektedir.



Şekil 2.8. Halloysite nanokil içeren lifler (Kişisel Arşiv, 2021)

Tez kapsamında karşılaştırma amaçlı olarak TS ve RS kodlu selüloz örneklerinden her iki katkı malzemesini bir arada içeren katkılı hibrit lif örnekleri de üretilmiştir. Hibrit lifler %1 grafen oksit ve %1 halloysite içerecek şekilde 2 numune olarak üretilmiştir. İki maddenin birlikte kullanımının, viskozite veya lif çekimine olumsuz etkisi gözlemlenmemiş, çözelti hazırlama aşamasında da dispersiyona olumsuz etkisi olmamıştır. Grafen oksit daha uzun süre askıda kalırken, halloysite disperse olmayıp, kısa süre içerisinde çökelmiş, ancak premix aşaması sayesinde bu iki farklı davranışın lif çekim çözeltisi oluştururken olumsuz bir etkisi gözlemlenmemiştir. Yapılan lif çözeltisi oluşturma çalışmalarında ilk denemelerde gözlemlenen yoğun köpüklenme ve vakum etkisiyle çözelti kaybı sorunu; daha sonraki denemelerde vakum süresini daha uzun tutup, sıcaklık artışını kademeli gerçekleştirerek en aza indirilmiştir.

Tez kapsamında TS ve RS kodlu selüloz örnekleri kullanılarak yapılan lif çekim çalışmaları sonucunda elde edilen katkısız, çeşitli oranlarda grafen oksit ve halloysit nanokil katkılı ve hibrit rejenere lif numunelerin kodları ve içerikleri Tablo 2.7’te verilmiştir.

Tablo 2.7 Lif Numunelerin kodları ve içerikleri

LİF KODU	SELÜLOZ	KATKI MADDESİ	KATKI ORANI %
LA0	TS	-	0
LAHS1	TS	Halloysit	1
LAHS3	TS	Halloysit	3
LAHS5	TS	Halloysit	5
LAG1	TS	Grafen Oksit	1
LAG2	TS	Grafen Oksit	2
LRG0	RS	-	0
LRHS1	RS	Halloysit	1
LRHS3	RS	Halloysit	3
LRHS5	RS	Halloysit	5
LRG1	RS	Grafen Oksit	1
LRG2	RS	Grafen Oksit	2
Hibrit1	TS	Grafen Oksit + Halloysit	1+1
Hibrit2	RS	Grafen Oksit + Halloysit	1+1

2.2.5 Katkılı ve katkısız liflerin analizleri için yapılan çalışmaları

Lif örneklerinin yüzey ve kesit özellikleri ile katkı malzemesinin lif içerisindeki dağılımı floresans mikroskop (Olympus BX43) ve taramalı elektron mikroskobu (Jeol JSM-6060) yardımı ile incelenmiştir. Floresans mikroskop incelemelerinde lif ve katkı malzelerini ayırt edebilmek için farklı dalga boylarındaki filtreler kullanılmıştır.

Lif örneklerinin Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FTIR) ölçümleri 400–4000 cm^{-1} dalga aralığında 2 cm^{-1} çözünürlükte Perkin Elmer Spectrum BX cihazı ile yapılmıştır.

Lif örneklerinin X-Işını kırınım (XRD) analizleri 40kV ve 36 mA’ da çalışabilen, $\text{CuK}\alpha$ ışın kaynağına sahip Rigaku D/Max 2200 X-ışınları kırınım cihazında gerçekleştirilmiştir. Her bir selüloz numunesi için 2°-80° (2 θ) açıları arasında tarama yapılmıştır. Selüloz numunelerinin kristallik indeks değerleri (CI) aşağıda gösterilen Segal ampirik metoduna göre hesaplanmıştır (Segal vd., 1959; Seki vd., 2013).

$$CI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (2.1)$$

I_{002} , $2\theta=22-23^\circ$ açıları arasında yer alan, örnekteki amorf ve kristalin materyalleri gösteren difraksiyon pikinin maksimum yoğunluğunu ifade etmektedir. I^{am} ise $2\theta=18-19^\circ$ açıları arasında yer alan, lif içerisindeki sadece amorf materyalleri gösteren difraksiyonunun minimum yoğunluğunu ifade etmektedir (Morshed vd., 2010; Seki vd., 2013).

Lif örneklerinin termal stabilitesini incelemek amacı ile Diferensiyal Termal Analizi (DTA-TGA) yapılmıştır. Analiz Perkin Elmer marka termogravimetrik analiz cihazında azot ortamında yapılmıştır. Taramalar 25°C - 800°C sıcaklıkları arasında $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Örneklerinin termal davranışlarını incelemek için ayrıca Mikro ölçekli yanma kalorimetrisi (MCC) testleri de uygulanmıştır. Testte ısı yayma oranı (HRR) ASTM D 7309-13 standardında tarif edilen yöntemle elde edilmiştir. $7 (\pm 0.1)$ mg lif örneği piroliz fırınında 1K/s ısıtma hızında 750°C ye kadar azot akışı ($80\text{ cm}^3/\text{dk}$) altında ısıtılmıştır. Açığa çıkan gazlar 900°C ısıya sahip yanma odasına girmeden önce O_2 ile birleştirilmiştir. Tüm örnekler 3 kez test edilmiştir (Kaynak, Üreyen ve Koparal, 2020).

Lif örneklerinin nem içeriği ASTM D 629-08 standardına göre gravimetrik yöntemle belirlenmiştir. $20 \pm 2^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve $\%65 \pm 2$ bağıl nem ortamında 24 saat süreyle kondisyonlanan numunelerin ağırlık ölçümleri hassas terazi ile yapılmıştır. Daha sonra 6 saat süreyle 105°C 'de etüvde ve 30 dk. süreyle desikatörde bekletilen numunelerin ağırlıkları hassas terazi ile ölçülerek ağırlık kaybı yüzdesel olarak hesaplanmıştır.

BÖLÜM ÜÇ

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

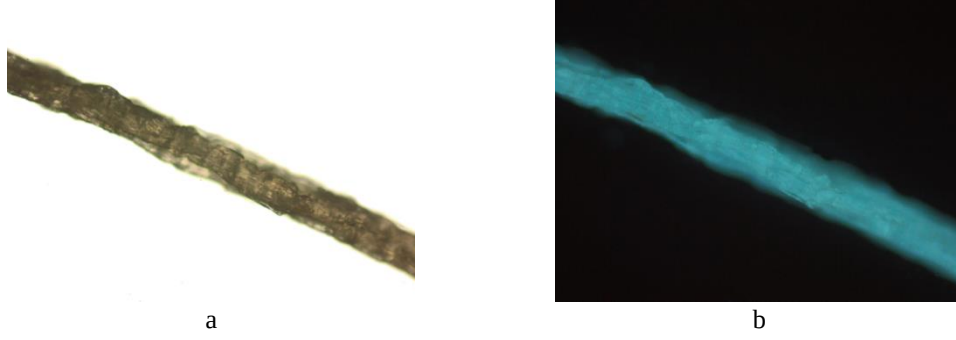
Bu tez çalışması kapsamında ticari selüloz ve bitkisel lif atıklarından geri kazanılmış selüloz olmak üzere iki farklı selüloz kullanılarak laboratuvar koşullarında NMMO yöntemi ile rejenere selüloz lifi üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen bu liflerin termal özelliklerini iyileştirmek için iki farklı katkı malzemesi (grafen oksit ve halloysit) çeşitli oranlara tek başına ve hibrit olarak lif çekim çalışmalarında lif içerisine eklenmiştir. Elde edilen liflerin yapısal ve termal özellikleri analiz edilerek sonuçlar literatür de dikkate alınarak bu bölümde değerlendirilmiştir. Tablo 2.7 de kodları ve içerikleri verilen liflerin analiz sonuçları grafen oksit katkılı lifler, halloysit katkılı lifler ve her iki katkı malzemesinin birlikte kullanıldığı (hibrit) katkılı lifler olmak üzere üç bölüm halinde aşağıda verilmiş ve sonuç kısmında genel bir değerlendirme yapılmıştır. Hibrit lifler yüzdesel olarak eşit katkı maddesi içeren kompozit lif grupları ile kıyaslanmıştır.

3.1 Grafen Oksit Katkılı Lifler

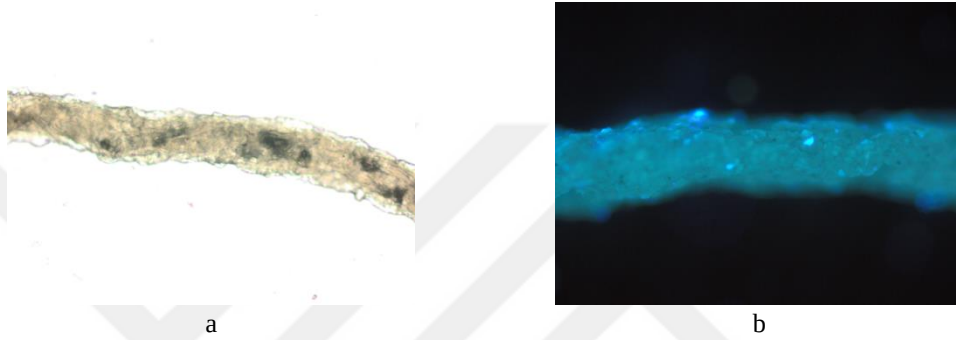
Tez kapsamında elde edilen katkısız selüloz liflerinde ve grafen oksit katkılı lif örneklerinde gerçekleştirilen analizler ve sonuçları aşağıdaki kısımda detaylı olarak verilmiştir. Sonuçlar kendi içerisinde ve literatür ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiş ve yorumlanmıştır.

3.1.1 GO Katkılı Liflerin Mikroskopik İnceleme Sonuçları

Katkısız ve grafen oksit katkılı lif örneklerinin optik, flüoresans ve taramalı elektron mikroskopunda çekilen uzunluğuna lif görüntüleri Şekil 3.1-3.5 arasında verilmiştir.

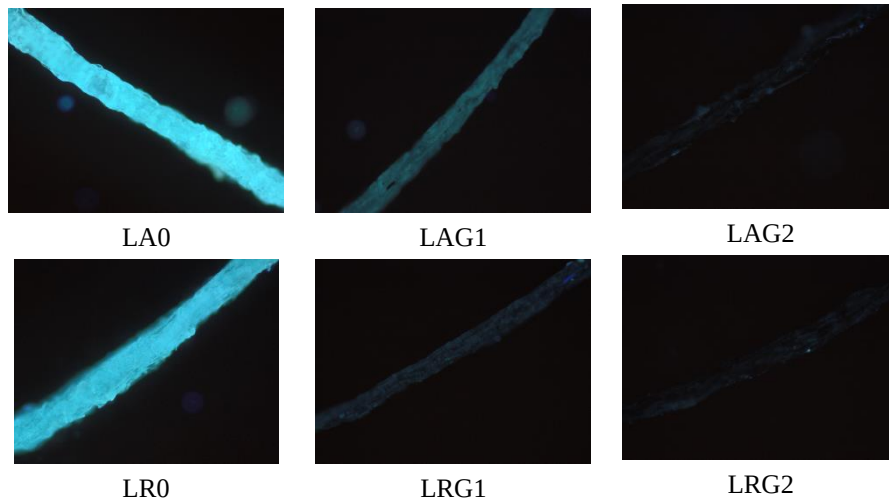


Şekil 3.1 Katkısız liflerin flüoresans mikroskop görüntüsü (a) normal filtre, (b) UV filtre ile (100x)



Şekil 3.2 GO katkılı liflerin flüoresans mikroskop görüntüsü (a) normal filtre, (b) UV filtre ile (100x)

Katkılı ve katkısız liflere ait mikroskobik görüntüler incelendiğinde liflerin düzgün bir yapıya sahip olduğu, GO katkısının lif yapısını bozmadığı, GO'nun lifin kimi yerinde yüzeyinde kimi yerinde içerisinde yerleştiği görülmektedir. Şekil 3.3'de bitkisel lif atıklarından elde edilen selülozdan ve ticari selülozdan üretilmiş katkısız ve farklı oranlarda katkılı liflerin flüoresans mikroskop görüntüleri verilmiştir.



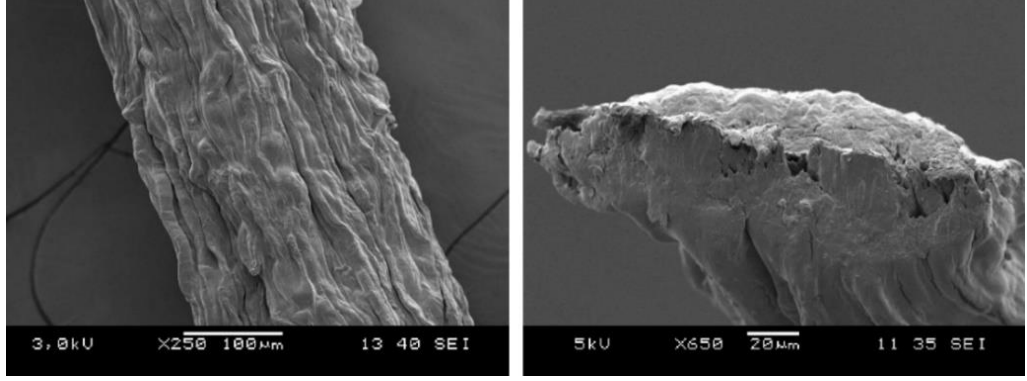
Şekil 3.3 GO katkılı ve katkısız liflerin floresans mikroskop görüntüleri UV filtre ile (100x)

Şekil 3.3’de görüldüğü üzere selülozik liflerin floresan mikroskop altındaki oto-flüoresan karakteri GO katkısı arttıkça kaybolmaktadır. Bu durum grafenin lif boyunca düzgün dağıldığını göstermektedir. GO’nun liflerin oto-flüoresan karakterine etkisi RS ile üretilen liflerde daha fazladır. Bunun selülozların polimerizasyon derecelerindeki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 3.4’de GO katkılı ve katkısız farklı liflerde optik mikroskop ile yapılan mikroskobik çap ölçümlerine ait görüntüler verilmiştir.



Şekil 3.4 GO katkılı ve katkısız liflerin optik mikroskop görüntüleri (100x)

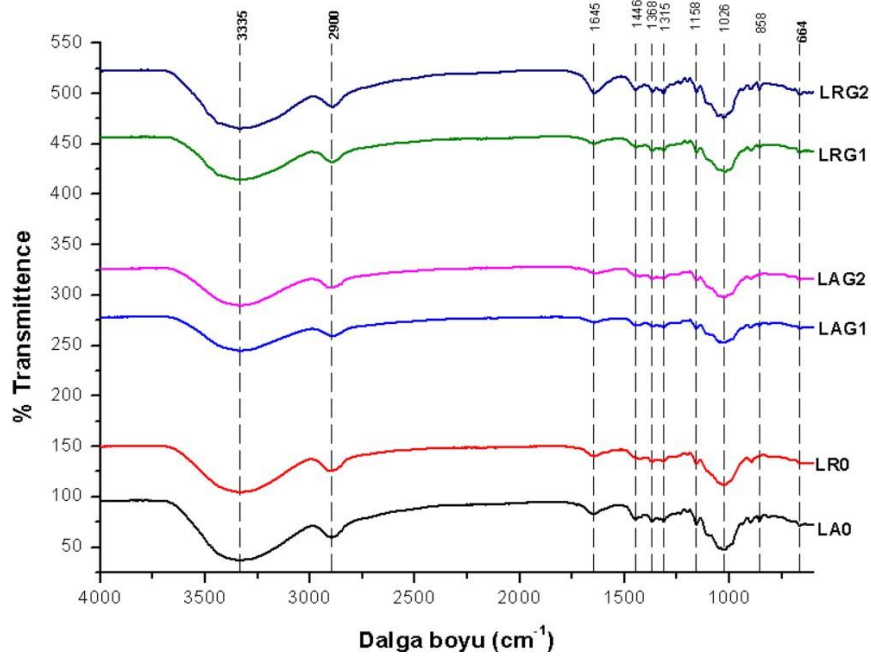
Şekil 3.4’de görüldüğü üzere her iki selüloz tipinden üretilen katkılı ve katkısız liflerin çapları yaklaşık 100 mikron civarındadır. Bu durum selüloz tipinin ve katkı oranının lif çapını etkilemediği yani lifin yapısını bozmadığının göstergesidir. Şekil 3.5’de ise GO katkılı liflerin SEM görüntülerinden örnekler verilmiştir. SEM görüntüleri de lif yüzey yapısında bozulma olmadığını göstermektedir.



Şekil 3.5 LRG1 kodlu GO katkılı lifin SEM görüntüleri

3.1.2 GO Katkılı Liflerin FTIR Sonuçları

Katkısız ve GO katkılı lif örneklerinin FTIR sonuçları Şekil 3.6 da verilmiştir.



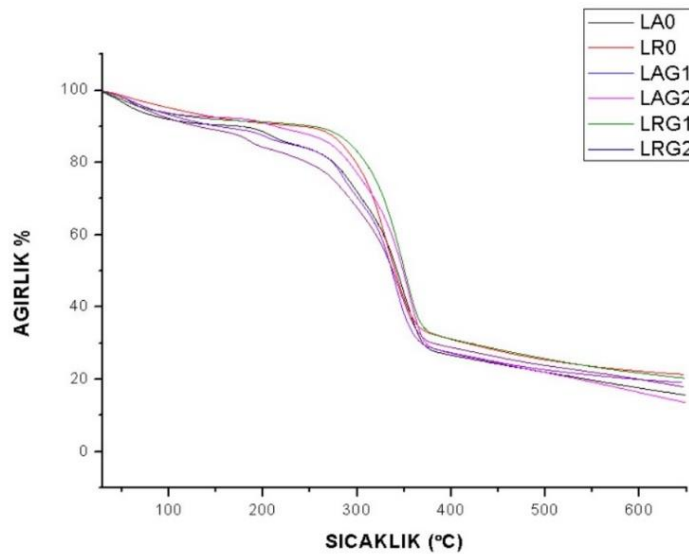
Şekil 3.6 GO katkılı liflerin FTIR spektrumu

Verilen FTIR spektrumlarında 3335 ve 1026 cm^{-1} arasındaki bantlarında tespit edilen pikler O-H gerilim titreşimlerini ve alkol gruplarını göstermektedir. CH_2 ve CH_3 titreşimlerinin varlığı 2900 cm^{-1} bandı civarında oluşmaktadır. Bu aralıktaki piklerin yoğunluğu tüm numuneler için benzerdir (Bulut ve Akşit, 2013; Gabry's vd., 2021; Mahmoudian vd., 2017; Seki vd., 2013; Tian vd. 2014). $2890\text{--}2900 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki

pikler selüloz zincirleri arasında ve zincirlerinde bulunan hidrojen bağlarındaki küçük değişiklikleri göstermektedir. 1645 ve 1445 cm^{-1} arasındaki pikler su ve CH_2 gerilim titreşimlerini göstermektedir. Tüm örneklerde 1315 cm^{-1} bandında görülen pik ise selülozdaki azo bileşiğindeki NO_2 'nin simetrik deformasyonu ile açıklanabilir (Rahman vd., 2015; Tian vd. 2014). 1160 ve 1370 cm^{-1} arasındaki bantlar C-O gerilim ve C-H deformasyon gerilimini göstermektedir. 868 cm^{-1} de görülen pik beta bağlı glikoz polimerleri için karakteristiktir. 664 cm^{-1} de görülen pik C-OH gerilimini göstermektedir (Mahmoudian vd., 2017). FTIR sonuçlarına göre bütün örnekler benzer kimyasal yapıları ve bileşenleri sebebiyle benzer FTIR spektrumları göstermektedir. GO katkısının selülozun kimyasal yapısına fark edilir bir etkisi gözlemlenmemiştir. Benzer biçimde daha önceki çalışmalarda da rejenere selüloz/GO kompozit lifleri ve filmlerinde pik pozisyonlarında önemli değişimlere rastlanmamıştır (Mahmoudian vd., 2017; Wang vd., 2012).

3.1.3 GO Katkılı Liflerin Termal Analiz Sonuçları

Bu bölümde katkısız ve GO katkılı liflerin TGA ve MCC analiz sonuçları incelenmiştir. Sonuçlar kendi içerisinde ve literatür ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiş ve yorumlanmıştır. Katkısız ve GO katkılı liflerin TGA grafikleri Şekil 3.7'de görülmektedir



Şekil 3.7 Katkısız ve GO katkılı liflerin TGA grafikleri

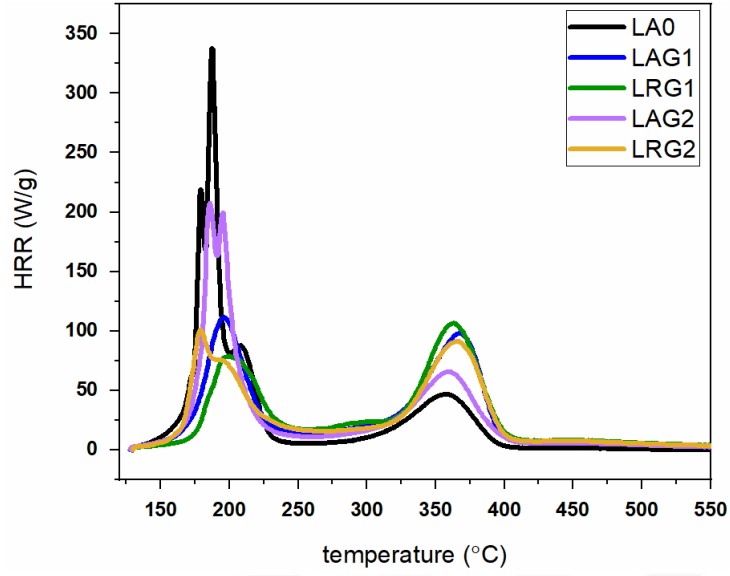
Şekil 3.7’de görülen kompozit filamentlerin ağırlık kaybı eğrilerinde, suyun buharlaşmasını temsil eden ilk ağırlık kaybı 50 ile 100°C arasında gözlemlenmiştir. İkinci ağırlık kaybı, hemiselülozun ve selülozun glikozidik bağlarının bozunması ile ilgili olarak 260°C ile 320°C arasında kaydedildi. 320°C ile 390°C arasında tespit edilen üçüncü ağırlık kaybı, selülozun bozunmasına karşılık gelmektedir (Kılınç vd., 2018; Rasheed vd., 2020). Katkısız ve GO katkılı lif örneklerinin maksimum termal bozunma sıcaklıkları, %10 ve %50 ağırlık kaybındaki sıcaklıkları ve 400°C’ deki ağırlık kaybı (%) Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 Katkısız ve GO katkılı liflerin TGA Analiz Sonuçları

Numune	T _{maks} (°C)	T _{%10}	T _{%50}	Ağırlık Kaybı (400°C - %)
LA0	348,39	176,91	342,46	73,34
LR0	330,63	241,42	340,2	68,95
LAG1	356,71	213,83	348,92	72,81
LAG2	350,45	253,42	350,56	68,85
LRG1	340,63	153,19	337,05	72,65
LRG2	345,4	131,05	337,98	70,21

Geri dönüştürülmüş selüloz kullanılarak üretilen katkısız liflerin maksimum termal bozunma sıcaklığı (LR0) 330,63°C iken, kompozit lifler için sırasıyla (LRG1) için 340,63°C’ye ve (LRG2) için 345,40°C’ye yükselmiştir. Ticari α -selüloz kullanılarak üretilen katkısız ve kompozit lifler de TGA’da benzer bir davranış göstermiştir. TGA sonuçları, GO dolgu maddesinin liflerin termal stabilitesinin arttırdığını göstermiştir. Sonuçlar, selüloz/GO kompozit lifler ve filmler üzerine yapılan önceki çalışmalarla uyumludur (Gabry’s vd., 2021; Mahmoudian vd., 2017; Tian vd., 2014; Zhang vd., 2012).

Mikro ölçekli yanma kalorimetrisi testi kullanılarak elde edilen katkısız ve kompozit filamentlerin HRR ($W \cdot g^{-1}$) eğrileri Şekil 3.8 'de görülmektedir.

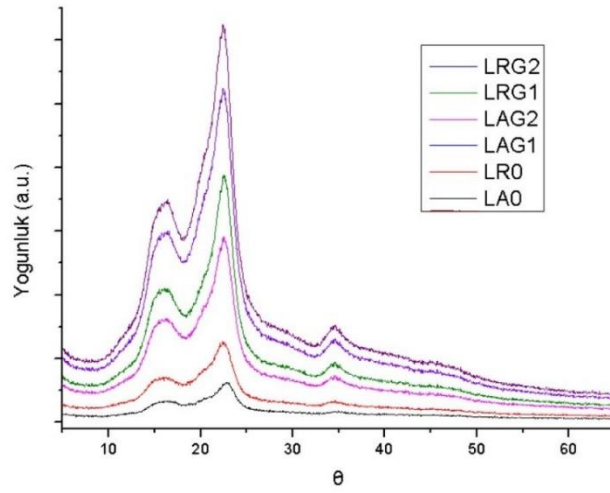


Şekil 3.8 Katkısız ve GO katkılı liflerin HRR grafikleri

Şekil 3.8 incelendiğinde 200°C civarında tüm filamentler için keskin, daha belirgin bir HRR zirvesi gözlemlenebilir. Yaklaşık 350°C'de ikincil bir geniş HRR piki de meydana gelmiştir, bu durum iki farklı malzemenin bozunmasını göstermektedir (Doğan vd., 2013, Yang vd., 2010). GO katkısı ile HRR tepe noktasında düşüş olmaktadır azaldı, ancak artan GO içeriği HRR'de herhangi bir orantılı değişikliğe neden olmamaktadır. Çalışma kapsamında MCC testi sadece GO katkılı liflere uygulanabilmiş Halloysit ve Hibrit liflerde bu testin uygulanması cihazdaki sorun nedeni ile gerçekleştirilememiştir.

3.1.4 GO Katkılı Liflerin XRD Sonuçları

Katkısız ve GO katkılı lif örneklerinin XRD analiz sonuçları Şekil 3.9 da verilmiştir.



Şekil 3.9 Katkısız ve GO katkılı liflerin XRD grafikleri

Şekil 3.9 incelendiğinde katkısız ve GO katkılı lif örneklerinin kırınım açılarının benzer olduğu görülmektedir. $2\theta=22-23^\circ$ (002) ve $2\theta=18-19^\circ$ 'deki (110) kırınım tepe noktaları, selülozun tipik kırınımalarını göstermektedir (Erdogan vd., 2016). Numunelerin XRD desenleri, aynı kırınım açılarında farklı yoğunlukta tepe noktaları göstermektedir. Artan GO içerikleri ile şekildeki piklerde katkısız life kıyasla kompozit liflerin daha güçlü kırınım yoğunluğu göstermesi, bu liflerin kristal derecesinin biraz daha yüksek olduğunu ifade etmektedir. Numunelerin kristallik indeksleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2 Katkısız ve GO katkılı liflerin kristallik indeksleri

Numune	CI (%)
LA0	63,44
LAG1	64,70
LAG2	66,42
LR0	60,36
LRG1	65,71
LRG2	67,64

Kompozit liflerde dolgu maddeleri, diğer üretim parametreleriyle bağlantılı olarak kristal şeklini, kristal boyutunu ve ayrıca filamentlerin kristallliğini değiştirebilir (Nago ve Mizutani, 1996). Tablo 3.2 ve Şekil 3.9'da görüldüğü gibi, dolgu maddesi miktarı liflerin kristallliğini etkilemektedir. GO partikülleri içeren selüloz lifleri için de benzer sonuçlar rapor edilmiştir (Gabry's vd., 2021; Mahmoudian vd., 2017; Tian vd., 2014).

En yüksek CI (%) LAG2 ve LRG2 katkılı lifleri için hesaplanmıştır. Bu sonuç büyük olasılıkla nano boyutlu GO'nun çekirdeklenmedeki rolünden kaynaklanmaktadır ve liflerde daha yüksek bir kristallik derecesi ile sonuçlanmaktadır (Erdem vd., 2009; Erdem vd., 2010). Tüm numuneler için, GO varlığında, rejenere selüloz liflerinin kristallenme derecesinin arttığı sonucuna varabiliriz.

3.1.5 GO Katkılı Liflerin Nem Sonuçları

Katkısız ve GO katkılı lif örneklerinin nem ölçüm sonuçları Tablo 3.3 de verilmiştir. Tüm numunelerin nem içeriği, ticari selülozik liflerin nem içeriğine yakındır (ASTM D 1909-04). Numunelerde katkı maddesi miktarı arttıkça kompozit liflerin nem içeriği artmıştır. Bu durumun liflere germe çekme yapılamamasından kaynaklanacağı düşünülmektedir. TGA analizlerinde numunelerdeki ağırlık kayıpları numunelerin Tablo 3.3'de verilen nem değerleri ile uyumludur.

Tablo 3.3 Katkısız ve GO katkılı liflerin nem içerikleri

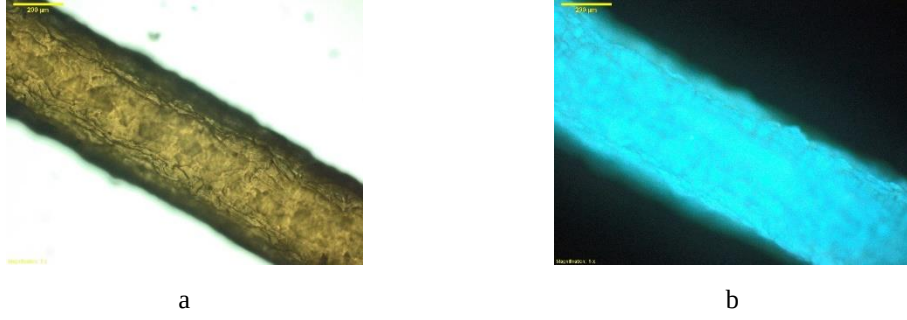
Numune	Nem İçeriği (%)
LA0	11,65
LAG1	11,10
LAG2	12,38
LR0	11,22
LRG1	14,19
LRG2	14,41

3.2 Halloysit Katkılı Lifler

Tez kapsamında elde edilen katkısız selüloz liflerine ve halloysit katkılı lif örneklerine gerçekleştirilen analizler ve sonuçları aşağıdaki kısımda detaylı olarak verilmiştir. Sonuçlar kendi içerisinde ve literatür ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiş ve yorumlanmıştır

3.2.1 Halloysit Katkılı Liflerin Mikroskopik İnceleme Sonuçları

Katkısız ve halloysit katkılı lif örneklerinin optik ve flüoresans mikroskopunda çekilen uzunluğuna lif görüntüleri Şekil 3.10 da verilmiştir.

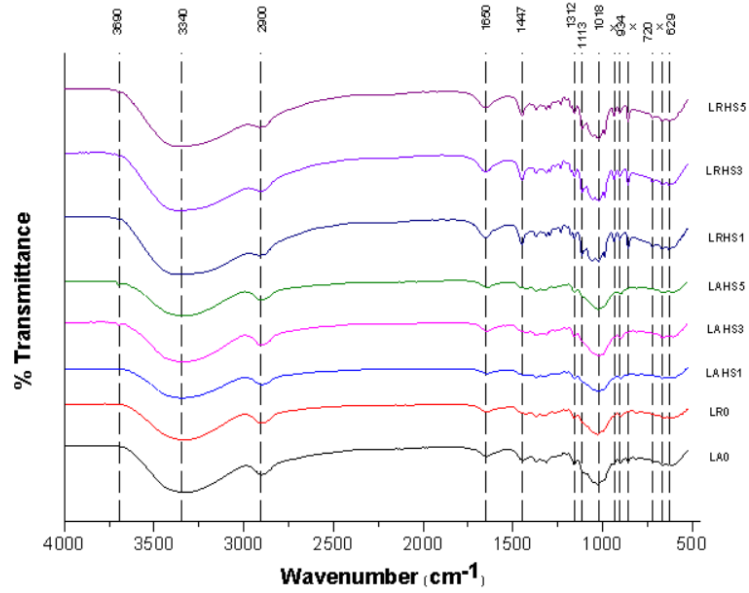


Şekil 3.10 Halloysit katkılı liflerin flüoresans mikroskop görüntüsü (a) normal filtre ve (b) UV filtre ile

Katkılı ve katkısız liflere ait mikroskopik görüntüler incelendiğinde liflerin düzgün bir yapıya sahip olduğu, halloysit katkısının lif yapısını bozmadığı görülmektedir.

3.2.2 Halloysit Katkılı Liflerin FTIR Sonuçları

Katkısız ve halloysit nanokil katkılı lif örneklerinin FTIR sonuçları Şekil 3.11 de verilmiştir.



Şekil 3.11 Halloysit katkılı liflerin FTIR spektrumu

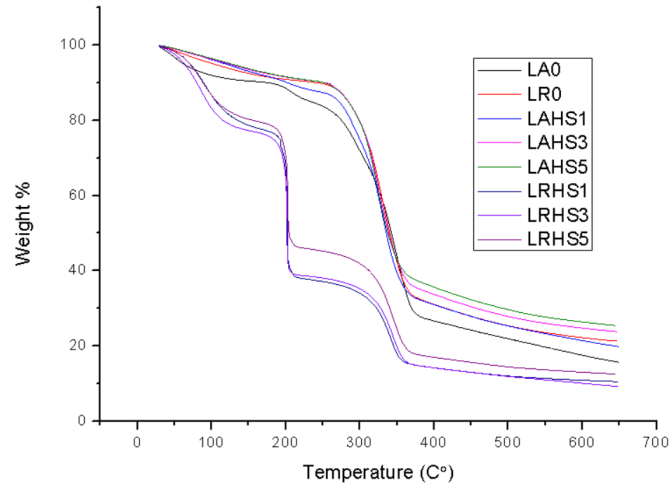
Şekil 3.11’de görülen 3600 ve 3700 cm^{-1} aralığındaki bantlar kaolin killeri spektrumları için tipiktir. 3620 cm^{-1} ’deki bant iç hidroksillerle ve diğer üç bant civarındaki pikler ise dış hidroksillerin titreşimi ile ilişkilendirilmektedir. 3340 cm^{-1}

ve 2894 ve 1663 cm^{-1} pikleri ise doğal hidrosilikatlarda bulunan OH titreşimini göstermektedir (Saika ve Parthasarathy 2010). Bununla birlikte H-O-H gerilimi 1650 cm^{-1} de görülmektedir. 1000-500 cm^{-1} aralığında ise Si-O ve Al-OH fonksiyonel gruplarının titreşimi yer almaktadır. 1100-1010 cm^{-1} aralığındaki pikler ise Si-O gerilim titreşimlerini, 930 cm^{-1} civarı pik ise Si-O-Si eğilme titreşimlerini göstermektedir. 670-630 cm^{-1} civarındaki dublet SiO_2 'de bulunan Si-O-Si iç tetrahedral bağları göstermektedir. 940-910 cm^{-1} aralığındaki pikler ise kaolin killlerinde bulunan Al-OH gruplarının eğilme titreşimlerini göstermektedir (Madejova, 2003; Saika ve Parthasarathy 2010).

Şekil 3.11'de 3340 ve 2900 cm^{-1} civarındaki bantlar polisakkaritlerdeki O-H ve C-H bağlarının karakteristik gerilme titreşimleridir. 3340 cm^{-1} 'deki geniş pik polisakkaritlerdeki hidroksil grubunun gerilme titreşimini göstermektedir (Rosa vd. 2010, Poletto vd 2011). Bu bant ayrıca selüloz polimerindeki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını da içermektedir (Popescu vd. 2011). 2900 cm^{-1} de bulunan bant polisakkaritlerde bulunan hidrokarbon bileşenlerinin CH gerilme titreşimini göstermektedir. Selülozla ilişkilendirilen pikler 1650 ve 900 cm^{-1} aralığında görülmektedir (Rosa vd. 2010, Poletto vd 2011). Selüloz molekülünde bulunan su moleküllerini gösteren pikler 1650 cm^{-1} civarında görülmektedir. Beta bağlı glukoz polimerleri için karakteristik olan bant ise 860 cm^{-1} civarında görülmektedir (Fackler vd. 2011).

3.2.3 Halloysit Katkılı Liflerin Termal Analiz Sonuçları

Bu bölümde katkısız ve halloysit nanokil katkılı liflerin TGA analiz sonuçları incelenmiştir. Sonuçlar kendi içerisinde ve literatür ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiş ve yorumlanmıştır. Katkısız ve halloysit katkılı liflerin TGA grafikleri Şekil 3.12'de görülmektedir



Şekil 3.12 Katkısız ve Halloysit katkılı liflerin TGA grafikleri

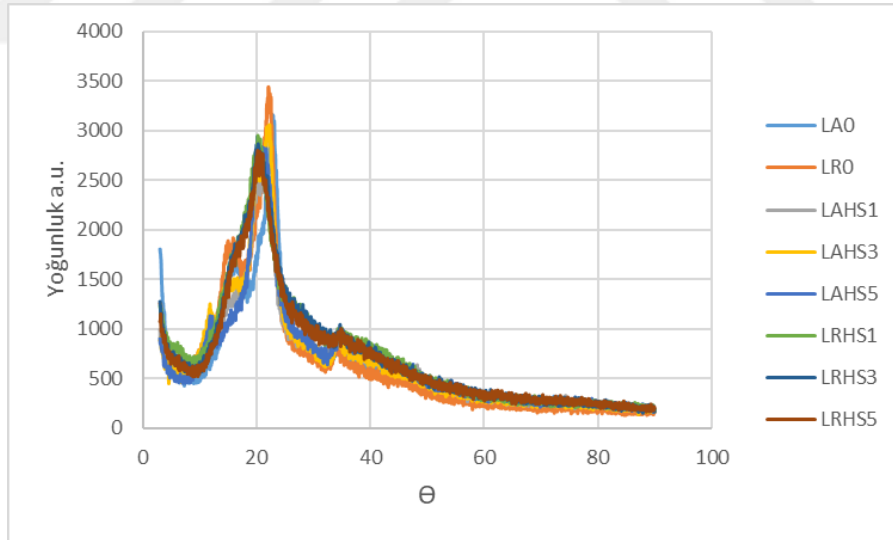
Şekil 3.12’de görülen kompozit filamentlerin ağırlık kaybı eğrilerinde, suyun buharlaşmasını temsil eden ilk ağırlık kaybı 50 ile 120°C arasında gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıkta katkısız liflerde ve ticari selülozdan üretilmiş katkılı liflerde %10-15 arası ağırlık kaybı oluşmuşken geri dönüştürülmüş selülozlardan üretilen katkılı liflerde yaklaşık %20 düşüş olmuştur. Geri dönüştürülmüş selülozdan üretilen liflerdeki yaklaşık 200 °C derecedeki ağırlık kaybının liflerden yıkama yolu ile tam olarak uzaklaştırılamayan NMMO dan kaynaklandığı düşünülmektedir (Anwar, vd., 2020; Ruzene, vd., 2009). Hemiselülozun ve selülozun glikozidik bağlarının bozunması ile ilgili ağırlık kayıpları 260°C ile 320°C arasında kaydedildi. 320°C ile 390°C arasında tespit edilen ağırlık kaybı ise selülozun bozunmasına karşılık gelmektedir (Kılınç et al., 2018; Rasheed et al., 2020). Katkısız ve halloysit katkılı lif örneklerinin maksimum termal bozunma sıcaklıkları, %10 ve %50 ağırlık kaybındaki sıcaklıkları ve 400°C’ deki ağırlık kaybı (%) Tablo 3.4’de verilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere geri dönüştürülmüş selülozdan üretilen liflerin termal davranışlarından farklılık mevcuttur. Geri dönüştürülmüş selüloz kullanılarak üretilen katkısız liflerin maksimum termal bozunma sıcaklığı (LR0) 330,63°C iken, kompozit lifler için sırasıyla (LRHS1) için 341,52°C’ye, (LRHS3) için 343,98°C’ye ve (LRHS5) için 345,21°C’ye yükselmiştir. Ticari α -selüloz kullanılarak üretilen halooyisit katkılı kompozit liflerin tamamının maksimum termal bozunma sıcaklığında düşüş olmuştur. TGA sonuçları, halloysit dolgu maddesinin geri dönüştürülmüş selüloz kullanılarak üretilen liflerin termal stabilitesinin arttırdığını göstermiştir.

Tablo 3.4 Katkısız ve halloysit katkılı liflerin TGA Analiz Sonuçları

Numune	T _{maks} (°C)	T _{%10}	T _{%50}	Ağırlık Kaybı (400°C - %)
LA0	348,39	176,91	342,46	73,34
LR0	330,63	241,42	340,2	68,95
LAHS1	330,85	202,28	335,48	69,03
LAHS3	325,65	252,99	338,80	66,28
LAHS5	323,05	252,57	337,43	64,36
LRHS1	341,52	89,01	210,50	85,80
LRHS3	343,98	79,94	202,04	85,84
LRHS5	345,21	88,34	204,07	83,03

3.2.4 Halloysit Katkılı Liflerin XRD Sonuçları

Katkısız ve halloysit katkılı lif örneklerinin XRD analiz sonuçları Şekil 3.13 de verilmiştir.



Şekil 3.13 Katkısız ve GO katkılı liflerin XRD grafikleri

Şekil 3.13 incelendiğinde katkısız ve halloysit katkılı lif örneklerinin kırınım açılarının benzer olduğu görülmektedir. $2\theta=22-23^\circ$ (002) ve $2\theta=18-19^\circ$ 'deki (110) kırınım tepe noktaları, selülozun tipik kırınımalarını göstermektedir (Erdogan vd.,

2016). Numunelerin XRD desenleri, aynı kırınım açılarında farklı yoğunlukta tepe noktaları göstermektedir.

3.2.5 Halloysit Katkılı Liflerin Nem Sonuçları

Katkısız ve halloysit katkılı lif örneklerinin nem ölçüm sonuçları Tablo 3.5’de verilmiştir. Tüm numunelerin nem içeriği, ticari selülozik liflerin nem içeriğinden fazladır (ASTM D 1909-04). Numunelerde katkı maddesi miktarı arttıkça kompozit liflerin nem içeriği artmıştır. Bu durumun liflere germe çekme yapılamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. TGA analizlerinde numunelerdeki ağırlık kayıpları numunelerin Tablo 3.5’de verilen nem değerleri ile uyumludur.

Tablo 3.5 Katkısız ve halloysit katkılı liflerin nem içerikleri

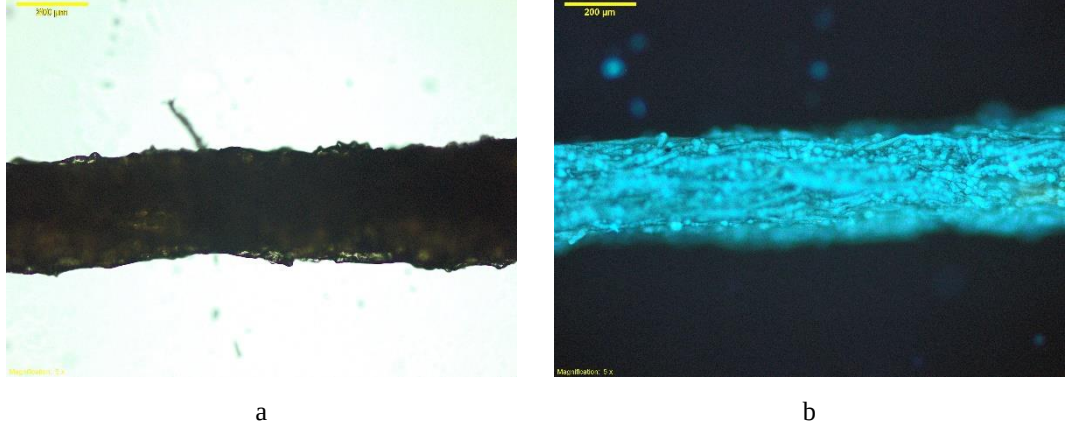
Numune	Nem İçeriği (%)
LA0	11,65
LR0	11,22
LAHS1	17,22
LAHS3	18,34
LAHS5	20,24
LRHS1	20,70
LRHS3	20,78
LRHS5	20,72

3.3 Hibrit Lifler

Tez kapsamında elde edilen katkısız selüloz lifleri ile GO ve halloysit katkılı lif örneklerine gerçekleştirilen analizler ve sonuçları aşağıdaki kısımda detaylı olarak verilmiştir. Sonuçlar kendi içerisinde ve literatür ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiş ve yorumlanmıştır. Hibrit lifler yüzdesel olarak eşit katkı maddesi içeren lif grupları ile de kıyaslanmıştır.

3.3.1 Hibrit Liflerin Mikroskopik İnceleme Sonuçları

Hibrit lif örneklerinin optik ve flüoresans mikroskopunda çekilen uzunluğuna lif görüntüleri Şekil 3.14 da verilmiştir.

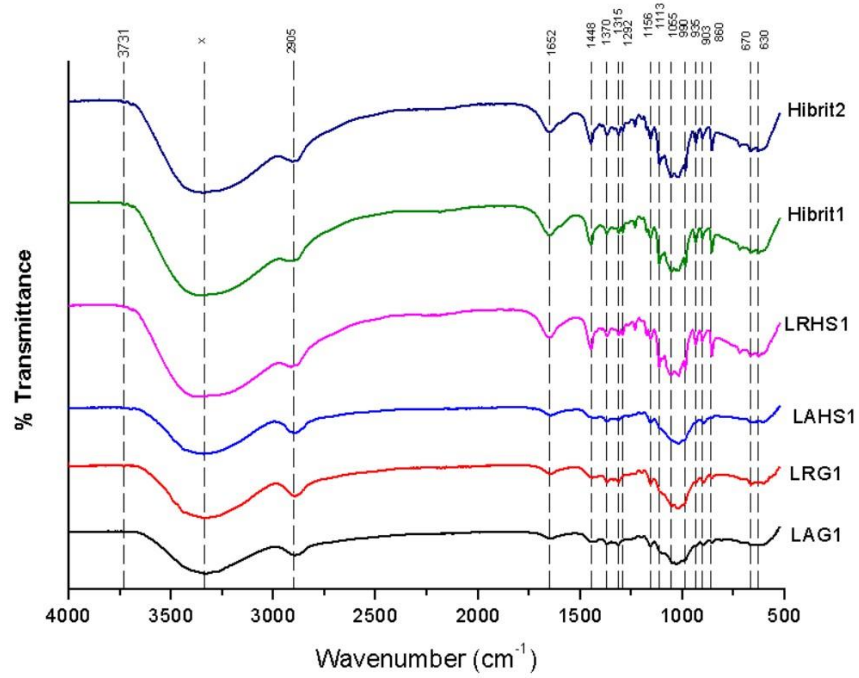


Şekil 3.14 Hibrit liflerin flüoresans mikroskop görüntüsü (a) normal filtre ve (b) UV filtre ile

Katkılı ve katkısız liflere ait mikroskopik görüntüler incelendiğinde liflerin düzgün bir yapıya sahip olduğu, GO ve halloysit katkısının birlikte kullanılmasının lif yapısını bozmadığı görülmektedir.

3.2.2 Hibrit Liflerin FTIR Sonuçları

Katkısız ve %1 halloysit/GO katkılı hibrit lif örneklerinin FTIR sonuçları Şekil 3.15 de %1 halloysit ve %1 GO katkılı lifler ile birlikte karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

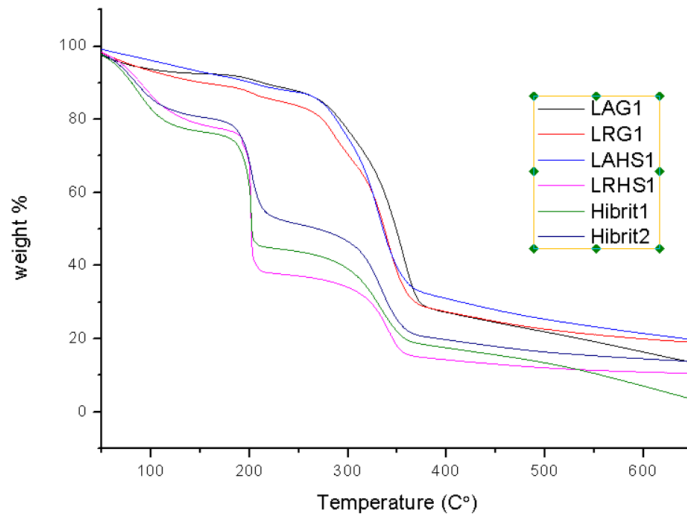


Şekil 3.15 Katkısız ve %1 halloysit/GO katkılı hibrit lif örneklerinin FTIR spektrumu

Hibrit liflerde de tipik kaolin spektrumları olan bantlar 3600-3700 arasında gözlemlenmiştir. 1010 cm^{-1} aralığındaki pikler ise Si-O gerilim titreşimlerini, 630 cm^{-1} civarındaki dublet SiO_2 'de bulunan Si-O-Si iç tetrahedral bağları, 940-910 cm^{-1} aralığındaki pikler ise kaolin killerinde bulunan Al-OH gruplarının eğilme titreşimlerini göstermektedir (Madejova, 2003; Saika ve Parthasarathy 2010).

3.3.3 Hibrit Liflerin Termal Analiz Sonuçları

Bu bölümde katkısız ve hibrit katkılı liflerin TGA analiz sonuçları incelenmiştir. Katkısız ve %1 halloysit/GO katkılı hibrit lif örneklerinin TGA sonuçları Şekil 3.16 da %1 halloysit ve %1 GO katkılı lifler ile birlikte karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil3.16 Katkısız ve %1 halloysit/GO katkılı hibrit lif örneklerinin TGA grafikleri

Şekil 3.16'da görülen filamentlerin ağırlık kaybı eğrilerinde, suyun buharlaşmasını temsil eden ilk ağırlık kaybı 50 ile 120°C arasında gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıkta ticari selülozdan üretilmiş katkılı liflerde %10-15 arası ağırlık kaybı oluşmuşken geri dönüştürülmüş selülozlardan üretilen katkılı liflerde ve hibrit liflerde yaklaşık %20 düşüş olmuştur. Bu liflerdeki yaklaşık 200°C derecedeki ağırlık kaybının liflerden yıkama yolu ile tam olarak uzaklaştırılamayan NMMO dan kaynaklandığı düşünülmektedir (Anwar, vd., 2020; Ruzene, vd., 2009). Hemiselülozun ve selülozun glikozidik bağlarının bozunması ile ilgili ağırlık kayıpları 260°C ile 320°C arasında

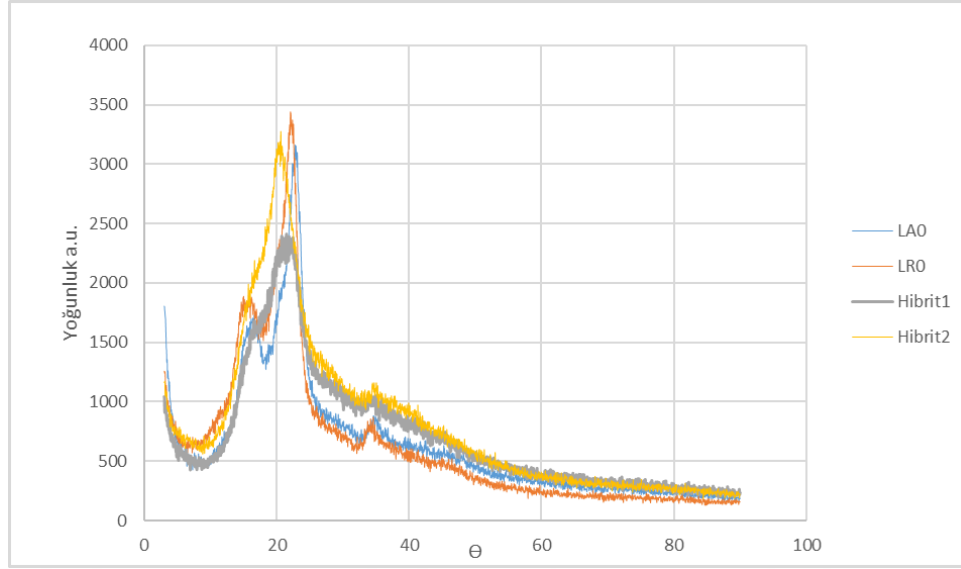
kaydedildi. 320°C ile 390°C arasında tespit edilen ağırlık kaybı ise selülozun bozunmasına karşılık gelmektedir (Kılınç et al., 2018; Rasheed et al., 2020). Katkısız ve hibrit katkılı lif örneklerinin maksimum termal bozunma sıcaklıkları, %10 ve %50 ağırlık kaybındaki sıcaklıkları ve 400°C' deki ağırlık kaybı (%) Tablo 3.6'da verilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere hibrit liflerin termal davranışlarından farklılık mevcuttur.

Tablo 3.6 Katkısız ve hibrit katkılı liflerin TGA Analiz Sonuçları

Numune	T _{maks} (°C)	T _{%10}	T _{%50}	Ağırlık Kaybı (400°C -%)
LA0	348,39	176,91	342,46	73,34
LR0	330,63	241,42	340,2	68,95
LAG1	356,71	213,83	348,92	72,81
LRG1	340,63	153,19	337,05	72,65
LAHS1	330,85	202,28	335,48	69,03
LRHS1	341,52	89,01	210,50	85,80
Hibrit1	333,31	80,09	202,16	85,52
Hibrit2	333,45	84,61	269,64	80,31

3.3.4 Hibrit Liflerin XRD Sonuçları

Katkısız ve hibrit lif örneklerinin XRD analiz sonuçları Şekil 3.17 de verilmiştir. Şekil 3.17 incelendiğinde katkısız ve hibrit katkılı lif örneklerinin kırınım açılarının benzer olduğu görülmektedir. $2\theta=22-23^\circ$ (002) ve $2\theta=18-19^\circ$ 'deki (110) kırınım tepe noktaları, selülozun tipik kırınımalarını göstermektedir (Erdogan vd., 2016). Numunelerin XRD desenleri, aynı kırınım açılarında farklı yoğunlukta tepe noktaları göstermektedir.



Şekil 3.17 Katkısız ve hibrit liflerin XRD grafikleri

3.3.5 Hibrit Katkılı Liflerin Nem Sonuçları

Katkısız ve hibrit katkılı lif örneklerinin nem ölçüm sonuçları Tablo 3.7’de verilmiştir. Tüm numunelerin nem içeriği, ticari selülozik liflerin nem içeriğinden fazladır (ASTM D 1909-04). Numunelerde katkı maddesi miktarı arttıkça kompozit liflerin nem içeriği artmıştır. Bu durumun liflere germe çekme yapılamamasından kaynaklanacağı düşünülmektedir. TGA analizlerinde numunelerdeki ağırlık kayıpları numunelerin Tablo 3.7’de verilen nem değerleri ile uyumludur.

Tablo 3.7 Katkısız ve Hibrit katkılı liflerin nem içerikleri

Numune	Nem İçeriği (%)
LA0	11,65
LR0	11,22
LAG1	11,10
LRG1	14,19
LAHS1	17,22
LRHS1	20,70
Hibrit1	22,46
Hibrit2	24,13

3.4 Sonuç

Bu tez çalışmasında iki farklı selüloz örneği ve iki farklı katkı malzemesi kullanılarak katkısız ve farklı oranlarda katkı malzemesi içeren rejenere selüloz lifleri üretilmiştir. Selüloz örneklerinin bir tanesi ticari bir üreticiden temin edilmiş, diğer örnek ise tekstil üretim sürecinde açığa çıkan jüt atıklarından ekstrakte edilmiştir. Her iki selüloz örneği N-methylmorpholine-N-oxide içerisinde çözülerek, çözeltiden lif çekim yöntemi ile rejenere selüloz lifleri elde edilmiştir. Çalışmada katkı maddesi olarak ise liflerin termal özelliklerin geliştirmek üzere grafen oksit ve halloysit nano partiküller kullanılmıştır. Tez kapsamında grafen oksit katkılı lifler, halloysit katkılı lifler ve hem grafen oksit hem de halloysit katkılı lifler olmak üzere üç farklı lif grubunun üretimi gerçekleştirilmiştir. Farklı selüloz örneklerinden üretilmiş katkılı ve katkısız lif örneklerinin özellikleri morfolojik, yapısal ve termal olmak üzere üç ana başlıkta incelenmiştir. Lif gruplarına ait analiz sonuçları aşağıda özet olarak sunulmuştur.

GO katkılı ve katkısız liflere ait mikroskopik görüntüler incelendiğinde liflerin yaklaşık 100 mikron çapında kalınlığa ve düzgün bir yapıya sahip olduğu, GO katkısının lif yapısını bozmadığı görülmüştür. Selülozik liflerin floresan mikroskop altındaki oto-flüoresan karakteri GO katkısı arttıkça kaybolmuştur. Bu durum katkı maddesinin lif boyunca düzgün dağıldığını göstermektedir. GO katkılı liflerin FTIR sonuçlarına incelendiğinde bütün örneklerin benzer kimyasal yapıları ve bileşenleri sebebiyle benzer FTIR spektrumları verdiği görülmüştür. GO katkısının selülozun kimyasal yapısına fark edilir bir etkisi gözlemlenmemiştir. Lif içyapılarını incelemek için yapılan XRD analizleri GO katkılı tüm liflerin selüloz I yapısının tipik difraksiyonunu sergilediğini göstermiştir. Katkı maddelerinin kristal merkezdeki çekirdek rolü nedeni ile katkılı liflerin kristalizasyon derecelerinin bir miktar arttığı saptanmıştır. Katkılı liflerin nem alma kapasiteleri de katkısız liflere göre oldukça yüksektir. Farklı selüloz örneklerinden üretilmiş katkısız ve GO katkılı lif örneklerinin termal analiz sonuçları incelendiğinde ise katkılı liflerin bozunma sıcaklıkları ve güç tutuşurluk özelliklerini belirleyen parametrelerinde artış olduğu belirlenmiştir. Geri dönüştürülmüş selüloz kullanılarak üretilen katkısız liflerin maksimum termal

bozunma sıcaklığı (LR0) 330,63°C iken, kompozit lifler için sırasıyla (LRG1) için 340,63°C'ye ve (LRG2) için 345,40°C'ye yükselmiştir. Ticari α -selüloz kullanılarak üretilen katkısız ve kompozit lifler de TGA'da benzer bir davranış göstermiştir. TGA sonuçları, GO dolgu maddesinin liflerin termal stabilitesinin arttırdığını göstermiştir.

Halloysit katkılı ve katkısız liflere ait mikroskopik görüntüler incelendiğinde liflerin düzgün bir yapıya sahip olduğu ve katkı malzemesinin lif yapısını bozmadığı görülmüştür. Halloysit katkılı liflerin FTIR sonuçlarına incelendiğinde bütün örneklerin benzer kimyasal yapıları ve bileşenleri sebebiyle benzer FTIR spektrumları verdiği görülmüştür. Lif içyapılarını incelemek için yapılan XRD analizleri halloysit katkılı tüm liflerin selüloz I yapısının tipik difraksiyonunu sergilediğini göstermiştir. Halloysit katkılı liflerin nem alma kapasiteleri de katkısız liflere göre oldukça yüksektir. Farklı selüloz örneklerinden üretilmiş katkısız ve halloysit katkılı lif örneklerinin termal analiz sonuçları incelendiğinde GO katkılı liflerden farklı olarak, geri dönüştürülmüş selülozdan üretilen liflerdeki yaklaşık 200 °C derecede oluşan ağırlık kaybının liflerden yıkama yolu ile tam olarak uzaklaştırılamayan NMMO dan kaynaklandığı düşünülmüştür. NMMO'nun halloysitin tübüler yapısı içinde hapsediği düşünülmüştür. Geri dönüştürülmüş selüloz kullanılarak üretilen katkısız liflerin maksimum termal bozunma sıcaklığı (LR0) 330,63°C iken, kompozit lifler için sırasıyla (LRHS1) için 341,52°C'ye, (LRHS3) için 343,98°C'ye ve (LRHS5) için 345,21°C'ye yükselmiştir. Ticari α -selüloz kullanılarak üretilen halloysit katkılı kompozit liflerin tamamının maksimum termal bozunma sıcaklığında düşüş olmuştur. TGA sonuçları, halloysit dolgu maddesinin geri dönüştürülmüş selüloz kullanılarak üretilen liflerin termal stabilitesinin arttırdığını göstermiştir.

Hem grafen oksit hem de halloysit katkılı hibrit liflere ait mikroskopik görüntüleri incelendiğinde liflerin düzgün bir yapıya sahip olduğu, GO ve halloysit katkısının birlikte kullanılmasının lif yapısını bozmadığı görülmüştür. Liflerin FTIR sonuçlarına incelendiğinde bütün örneklerin benzer kimyasal yapıları ve bileşenleri sebebiyle benzer FTIR spektrumları verdiği görülmüştür. Halloysit katkılı liflere benzer şekilde hibrit liflerde de tipik kaolin spektrumları olan bantlar 3600-3700 arasında gözlemlenmiştir. XRD analizi hibrit liflerin de selüloz I yapısının tipik difraksiyonunu

sergilediğini göstermiştir. Bununla birlikte numunelerin XRD desenleri, aynı kırınım açılarında farklı yoğunlukta tepe noktaları göstermektedir. Hibrit liflerin nem alma kapasiteleri diğer tüm örneklerden daha yüksektir. Farklı selüloz örneklerinden üretilmiş hibrit katkılı lif örneklerinin termal analiz sonuçları incelendiğinde ise diğer örneklerden farklı olarak termal bozunma sıcaklıklarında ki artışın sınırlı olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak bu tez kapsamında bitkisel lif atıklarından elde edilen selüloz ile değerli bir hammadde tekrar üretim sürecine katılarak sürdürülebilirliği sağlanmıştır. Bunun yanı sıra rejenere selüloz lifleri ile ilgili laboratuvar ortamında yapılan lif çekimi çalışmaları sonucunda termal özellikleri geliştirilmiş rejenere selüloz lif örneklerini üretmek mümkün olmuştur. Tezin verileri bu konuda çalışacak araştırmacılara hem bilimsel ve sosyal açıdan bilgi sağlayacak hem de ileriki çalışmaların planlanmasına yardımcı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Anwar J. Sayyed, Lalaso V. Mohite, Niteen A. Deshmukh, Dipak V. Pinjari. (2020). Intensification of lyocell dissolution process and dope characteristics using pre-swelled cellulosic pulp. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 148, 107826.
- ASTM International (2004). Standard Table of Commercial Moisture Regains for Textile Fibers (ASTM D 1909-04).
- Beltramino, F., Roncero, M.B., Torres, A.L., Vidal, T. ve Valls, C. (2016). Optimization of sulfuric acid hydrolysis conditions for preparation of nanocrystalline cellulose from enzymatically pretreated fibers. *Cellulose*, 23, 1777–1789.
- Blackburn, R. S. (2009). *Sustainable Textiles; Life Cycle and Environmental Impact*. İngiltere Woodhead Publishing.
- Bulut, Y. ve Aksit, A., (2013). A comparative study on chemical treatment of jute fiber: potassium dichromate, potassium permanganate and sodium perborate trihydrate. *Cellulose*, 20(6), 3155–3164.
- Bulut, Y. ve Erdoğan, U.H., (2011). Selüloz Esaslı Doğal Liflerin Kompozit Üretiminde Takviye Materyali Olarak Kullanımı, *Tekstil ve Mühendis*, 18(82), 26-35.
- Campos A., Correa A. J., Cannella D., Teixeira E. M., Marconcini J. M., Dufresne A., Mattoso L. H. C., Cassland P., Sanadi A.R., (2013). Obtaining nanofibers from curaua' and sugarcane bagasse fibers using enzymatic hydrolysis followed by sonication, *Cellulose*, 20(3), 1491–1500.

- Chen,W., Yu, H., Yixing Liu, Peng Chen, Zhang, M., Hai, Y., (2011). Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments, *Carbohydrate Polymers* 83,1804–1811.
- Chen, C. Y., Sun, L., Jiang, W., Lynch, V.M., (2015). Antimicrobial regenerated cellulose/nano-silver fiber without leaching. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers* , 30(1), 17-33.
- Costa, M. S., Mazzola, P., Silva, J., Costa, S., (2013). Use of sugar cane straw as a source of cellulose for textile fiber production. *Industrial Crops and Products*, 42(1), 189–194.
- Doğan, M., Erdoğan, S., Bayramlı, E., (2013). Mechanical, thermal and fire retardant properties of poly(ethylene terephthalate) fiber containing zinc phosphinate and organo-modified clay. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 112, 871-876.
- Duran, H., (2016). *Bitkisel lif atıklarından sürdürülebilir selüloz eldesi ve karakterizasyonu* [Yüksek Lisans Tezi]. Dokuz Eylül Üniversitesi.
- Eichorn, S. J., Bailie, C.A., Zafeiropoulos, N., Mwaikambo, L. Y., Ansell, M. P., Dufresne, A., Entwistle, K. M., Herrera-Franco, P.J., Escamilla, G.C., Groom, L., Hugues, M, Hill, C., Rials, T.G., Wild, P.M. (2001) , Current international research into cellulosic fibers and composites. *Journal of Material Science*, 36, 2017-2131.
- Elanthikkal, S., Gopalakrishnapanicker, U., Varghese, S., Guthrie, J., (2010). Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes: Isolation and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 80, 852–859.
- Erdem, N., Cireli, A., Erdogan, U.H. (2009). Flame retardancy behaviors and structural properties of polypropylene/nano-SiO₂ composite textile filaments. *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 2085–2091.

- Erdem, N., Erdogan, U.H., Akşit Cireli, A. ve Onar, N. (2010). Structural and ultraviolet-protective properties of nano-TiO₂-doped polypropylene filaments. *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 152–157.
- Erdogan, U.H., Bulut, Y., Akşit, A., Kutlu, B., (2013). *Investigating the Possibilities of Producing Jute Particle Added Polypropylene Composite Filaments*. 13th AUTEX World Textile Conference Book of Abstracts, 38. Dresden, Almanya
- Erdogan, U. H., Seki, Y., Aydoğdu, G., Akşit A., Kutlu, B., (2015). An investigation on structural properties of jute particle doped polypropylene filaments. *Industria Textila*, 66/5/243- 250/2015
- Erdoğan, U. H., Seki, Y., Aydogdu, G., Kutlu, B., Aksit, A., (2016). Effect of Different Surface Treatments on the Properties of Jute. *Journal of Natural Fibers*, 13:2, 158-171.
- Erdogan, U. H., ve Duran, H. (2016). *Cellulose from waste jute fibers: extraction and characterization*. IFATCC XXIV International Congress, Book of Abstracts, 161-164.
- Erdogan, U. H., Erkan, G., Duran, H., Selli, F., Candan, Z., Tozoğlu, A. (2016). *Extraction and Characterization of Cellulose from Textile Wastes for Regenerated Cellulose Fiber Production*, COST FP1205 Conference on cellulosic material properties and industrial potential, Book of Abstracts, 11-12.
- Erdogan, U.H., Duran, H., Selli, F., (2019). Recycling of cellulose from vegetable fiber waste for sustainable industrial applications, *Industria Textila*, 70, 37-41.
- Erdogan, U.H., Selli, F. Duran, H., (2017), Banana plant waste as raw material for cellulose extraction. *Vlakna a Textil (Fiber and Textiles)*, 24 (3), 48-52.

European Man-made Fibres Association (5 Eylül 2023) “Cellulosics in Europe”.
<http://www.cirfs.org/>.

Fackler, K., Stevanic, J., Ters, T., Hinterstoisser, B., Schwanninger, M. & Salmén, L. (2011). FT-IR imaging microscopy to localise and characterise simultaneous and selective white-rot decay within spruce wood cells. *Wood Research and Technology*, 65(3), 411-420.

Fakirov, S., Bhattacharyya, D. (2007). *Handbook of Engineering Biopolymers, Homopolymers, and Composites*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG.

Fink, H.P., Weigel, P., Purz, H.J., Ganster, J. (2001). Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO solutions. *Progress in Polymer Science*, 26, 1473-1524.

Franck, R. (2005). *Bast and Other Plant Fibres*, Woodhead Publishing.

Gaaz T. S, Sulong A. B., Akhtar M. N., Kadhum A. H., Mohamad A., B., Al-Amiery A.A., (2015). Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol, Halloysite Nanotubes and Their Nanocomposites. *Molecules.*; 20(12):22833-22847.

Gabry's, T., Fryczkowska, B., Binia's, D., 'Slusarczyk, C., Fabia, J. (2021). Preparation and properties of composite cellulose fibres with the addition of graphene oxide. *Carbohydrate Polymers*, 254 ,117436.

Harmancıoğlu, M. (1981). *Tekstil Maddeleri II Rejenere ve Sentetik Lifler*. EÜ Tekstil Fakültesi.

Harmancıoğlu, M. ve Yazıcıoğlu, G. (1979). *Bitkisel Lifler*. Ege Üniversitesi Tekstil Fakültesi Yayınları.

He, Y., Zhang, N., Gong, Q., Qiu, H., Wang, W., Liu, Y., Gao, J., (2012). *Alginate/graphene oxide fibers with enhanced mechanical strength prepared by wet spinning*. Carbohydrate Polymers, 88(100), 1100-1108.

https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/223/142/435236-BULK____ALDRICH__.pdf

https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/867/052/P3130-BULK____SIGMA____.pdf

<https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/503/279/685445-BULK.pdf>

<https://www.nanografen.com.tr/products.html>

Hockenberger, A. (2004). *Tekstil Fizigi* .Alfa Basım Yayın.

Hutomo. G. S., Rahim, A.ve Kadir S. (2015). The effect of sulfuric and hydrochloric acid on cellulose degradation from pod husk cacao. *Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci.*, 4(10): 89-95.

Ibrahim, M.M., El-Zawawy, W. K., Juttke, Y., Koschella A., Heinze T., (2013). Cellulose and microcrystalline cellulose from rice straw and banana plant waste: preparation and characterization. *Cellulose*, 20 (5), 2403–2416.

Islam, M.T., Alam, M. M., Patrucco, A., Montarsolo, A., Zoccola, M. (2014). Preparation of nanocellulose: A review. *AATC Journal of research*, 1(5), 17-23.

Jahan, S.M., Saeed, A., He, Z., Ni Y. (2010). Jute as raw material for the preparation of microcrystalline cellulose. *Cellulose*, 18(2), 451–459.

- Jeong, S.H., Yeo S.Y., Yi, S.C. (2005). The effect of filler particle size on the antibacterial properties of compounded polymer/silver fibers. *Journal of Material Science*, 40, 5407-5411.
- Jiang, W., Sun, L., Hao, A., Chen, J. Y. (2011). Regenerated cellulose fibers from waste bagasse using ionic liquid. *Textile Research Journal*, 81(18). 1949–1958.
- Johar N., Ahmad I., Dufresne A. (2012). Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 37 (1), 93-99.
- Kabir, M. M., Wang, H., Aravinthan, T., Cardona, F., Lau, K. T. (2011). Effects of natural fiber surface on composite properties. *Composites Part B: Engineering*, 43(7), 2883-2892.
- Kara, S. Ureyen, M. E. ve Erdogan, U. H. (2016). Structural and antibacterial properties of pp/cuo composite filaments having different cross sectional shapes. *International Polymer Processing*, 31/4/398-409/2016.
- Kaynak, E., Üreyen, M.E., Koparal A.S. (2020): Flammability and thermal degradation behaviour of wool/polyamide 6.6 blends. *Tekstil ve Mühendis*, 27 (117) 22.
- Khalil, A., Bhat A. H., Yusra I. (2012). Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymers*, 87 (10), 963-979.
- Kılınç, A.Ç., Köktaş, S., Seki, Y., Atagür, M., Dalmış, R., Erdogan, U.H., Göktaş, A.A., Seydibeyoğlu, M.Ö. (2018). Extraction and investigation of lightweight and porous natural fiber from *Conium maculatum* as a potential reinforcement for composite materials in transportation. *Composites Part B*, 140, 1–8.

- Kim, C. J., Khan, W., Kim, D-H., Cho, K-S., Park, S-Y. (2011). Graphene oxide/cellulose composite using NMMO monohydrate. *Carbohydrate Polymers*, 86(2), 903-909.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H-P., Bohn, A. (2005). Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (22), 3358–3393.
- Kopania, E., Wietecha, J., Ciechańska, D. (2012). Studies on isolation of cellulose fibres from waste plant biomass. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*; 20, 6B (96), 167-172.
- Kotek, R. (2007). Regenerated cellulose fibers. M. Lewin (Ed.). *Handbook of Fiber Chemistry* içinde (667- 772). CRC Press.
- Kulpinski, P. (2007). Cellulose fibers modified by hydrophobic-type polymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 398–409.
- Kulpinski, P., Erdman, A., Namyslak, M., Fidelus, J. D. (2012). Cellulose fibers modified by Eu³⁺-doped yttria-stabilized zirconia nanoparticles . *Cellulose*, 19(4), 1259-1269.
- Kulpinski, P., Jeszka J.K., Malolepszy, A., Stobinski, L. (2020) regenerated cellulose/graphene composite fibers with electroconductive properties. *AUTEX Research Journal*, 22(2),117-183.
- Leonard, Y.M. ve Martin, P.A. (2002). Chemical modification of hemp, sisal, jute and kapok fibres by alkalisation. *Journal of Applied Polymer Science*, 84 (12), 2222 – 2234.

- Ma, Y., Nasri-Nasrabadi, B., You, X., Wang, X., Rainey, T. J., Byrne, N. (2021). Regenerated cellulose fibers wet-spun from different waste cellulose types. *Journal of Natural Fibers*, 18(12), 2338-2350.
- Madejova, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31, 1-10.
- Mahmoudian, S., Sazegar, M.R., Afshari, N., Wahit, M. U. (2017). Graphene reinforced regenerated cellulose nanocomposite fibers prepared by lyocell process. *Polymer Composites*, 38(S1), 81-88.
- Malešič J, Kraševac I ve Kralj Cigić I. (2021). Determination of cellulose degree of polymerization in historical papers with high lignin content. *Polymers (Basel)*. 13(12):1990.
- Melle, J., Mooz, M., Meister, F. (2006). Nanoparticle Modified Cellulose Fibres. *Macromolecular Symposia*, 244(1), 166–174.
- Mohanty, A.K., Misra, M., Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, 276/277, 1-24.
- Moran, 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.
- Morshed, M.M., Alam M.M., Daniels, S. M., (2010). Plasma treatment of natural jute fibre by RIE 80 plus plasma tool, *Plasma Science and Technology*, 12 (3), 325-329.
- Nago, S., & Mizutani, Y. (1996). Microporous polypropylene fibers containing CaCo₃ fillers. *Journal of Applied Polymer Science*, 62(1), 81–86.

- O'Sullivan, A. C. (1997). Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, 4 (3), 173-207.
- Özipek, B., Karakaş, H., (2014). Wet spinning of synthetic polymer fibers. Editör: Zhang, D. *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers*. Woodhead Publishing.
- Paredes, J.I., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M. (2008). Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, 24(19): 10560–10564.
- Pelissari, F.M, Sobral, P.J., Menegalli, F.C. (2014). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. *Cellulose*, (21) 417–432.
- Poletto, M., Pistor, V., Zeni, M. ve Zattera, A. J. (2011). Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping processes. *Polymer Degradation and Stability*, 96(4), 679-685.
- Popescu, M.C., Popescu, C.M., Lisa G., Sakata, Y. (2011). Evaluation of morphological and chemical aspects of different wood species by spectroscopy and thermal methods. *Journal of Molecular Structure*, 988(1–3), 65-72.
- Rahman, M., Rahman, R., Hamdan, S., Hossen, F., Lai, J.C.H., Liew, F.K., (2015). Synthesis of cotton from tossa jute fiber and comparison with original cotton. *International Journal of Polymer Science*, 2015(3), 1-4.
- Ratwani D. ve Agrawal Y.K. (2012). Multifarious applications of halloysitenanotubes: a review. *Rev.Adv. Mater. Sci.* 282-295
- Rasheed, M., Jawaid, M., Karim, Z., Abdullah, L.C. (2020). Morphological, physiochemical and thermal properties of microcrystalline cellulose (MCC) extracted from bamboo fiber. *Molecules*, 25(12), 2824.

- Reddy, N., Yang, Y. (2009). Extraction and characterization of natural cellulose fibers from common milkweed stems. *Biological Systems Engineering: Papers and Publications*. Paper 161.
- 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(1), 83-92,
- Rubacha, M. (2007). Thermochromic cellulose fibers. *Polymers for Advanced Technologies*, 18(4), 323-328.
- Ruzene, D.S., Silva, D.P., Vicente, A.A., vd. (2009). Cellulosic films obtained from the treatment of sugarcane bagasse fibers with N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO). *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 154, 38–47
- Saikia B. ve Parthasarathy, G. (2010) Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. *Journal of Modern Physics*, 1 (4), 206-210.
- Segal, L., Creely, J.J., Martin, A.E. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29 (10), 786–794.
- Seki, Y., Akşit, A., Erdoğan, U. H. (2017). Construction of polypropylene composite multifilaments filled with sodium perborate trihydrate-treated jute microparticles. *Science and Engineering of Composite Materials*, 24(2), 203-212.
- Seki, Y., Sarikanat, M., Sever, K., Durmuşkahya, C. (2013). Extraction and properties of ferula communis fibers as novel reinforcement for composites materials. *Composites: Part B*, 44, 517-523.

- Sharifzadeh G, Soheilmoghaddam M, Adelnia H (2020). Biocompatible regenerated cellulose/halloysite nanocomposite fibers. *Polym Eng Sci* 60:1–8.
- Singha, K. (2012). Importance of phase diagram in lyocell fiber spinning. *International Journal of Materials Engineering*, 2(3), 10-16.
- Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A. (2010). Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. *Polymers* ,2, 728-765.
- Smiechowicz, E., Kulpinski, P., Niekraszewicz, B., Bacciarelli, A. (2011). Cellulose fibers modified with silver nanoparticles. *Cellulose*, 18(4), 975-985.
- Sun, J., Gu, X., Coquelle, M., Bourbigot, S., Duquesne, S., Casetta, M. ve Zhang, S. (2014), Effects of melamine polyphosphate and halloysite nanotubes on the flammability and thermal behavior of polyamide 6, *Polymers for Advanced Technologies*, 25(12) 1552-1559.
- Swatloski, R. P., Spear, S. K., Holbrey, J. D., Rogers, D. R. (2002). Dissolution of Celullose with Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*. 124 (18). 4974-4975
- Textile Exchange (5 Eylül 2023) https://textileexchange.org/app/uploads/2022/10/Textile-Exchange_PFMR_2022.pdf
- Tian, M., Qu, L., Zhang, X., Zhang, K., Zhu, S., Guo, X., Han, G., Tang, X., Sun Y. (2014). Enhanced mechanical and thermal properties of regenerated cellulose/graphene composite fibers. *Carbohydrate Polymers*, 111, 456–462.
- Wang, H., Huang, L., ve Lu, Y. (2009). Preparation and Characterization of Micro- and Nano-fibrils from Jute. *Fibers and Polymers*,10(4), 442-445.

- Wang, B., Lou, W., Wang, X., Hao, J. (2012). Relationship between dispersion state and reinforcement effect of graphene oxide in microcrystalline cellulose–graphene oxide composite films. *Journal of material chemistry*, 22, 12859-12866.
- Wei, Jiang, M.E. (2011). *Use of Ionic Liquid for Producing Regenerated Cellulose Fibers*. [Yüksek Lisans Tezi] Textile and Apparel Technology, The University of Texas.
- Wendler, F., Meister, F., Montigny, R., Wagener, M. (2007). A new antimicrobial ALCERU® fibre with silver nanoparticles. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 15(5-6), 64-65.
- Woodings, C. (Ed.) (2001). *Regenerated cellulose fibers*. Woodhead Publishing Limited. Cambridge.
- Yang, C. Q. ve He, Q., (2011). Applications of micro-scale combustion calorimetry to the studies of cotton and nylon fabrics treated with organophosphorus flame retardants. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(1), 125–133.
- Young, A. R. ve Akhtar, M. (2010). *Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry*. John Wiley & Sons.
- Zhang, X., Liu, X., Zheng, W., Zhu, J. (2012). Regenerated cellulose/graphene nanocomposite films prepared in DMAC/LiCl Solution. *Carbohydrate Polymers*, 88(1), 26-30.