

**SELÜLOZ KATKILI
POLİ(ε-KAPROLAKTON)
KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Merve İLGAR
Yüksek Lisans Tezi**

**İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Nanoteknoloji Bölümü
Haziran-2015**

Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından Proje No: 1204F070 kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Merve İlgar'ın “**Selüloz Katkılı Poli(ϵ -kaprolakton) Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu**” başlıklı İleri Teknolojiler Anabilim Dalı Nanoteknoloji Bölümündeki, Yüksek Lisans Tezi 16.06.2015 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

| Adı-Soyadı | İmza |
|---|-------|
| Üye (Tez Danışmanı): Yrd. Doç. Hande ÇELEBİ | |
| Üye : Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ | |
| Üye : Doç.Dr. A.Tuğrul SEYHAN | |

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.....tarih ve sayılı kararınca onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SELÜLOZ KATKILI POLİ(ε-KAPROLAKTON) KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Merve İLGAR

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı – Nanoteknoloji

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hande Çelebi

2015, 79 sayfa

Poli(ε-Kaprolakton) (PCL), birçok sentetik termoplastik polimer biyobozunur olmamasına rağmen biyoçözünür ve hidrofobik karakterli biyobozunur sentetik bir polimerdir. Nanoselüloz (NC) ise düşük maliyet, yenilenebilir ve geniş kullanım açısından takviye malzemesi olarak oldukça ilgi çekmektedir. Bu çalışmada, mikro kristalin selülozdan asit hidrolizi yöntemi ile nanoselüloz elde edilmiştir. Hidrofilik karakterli NC apolar polimer matriste homojen dağılamaz ve NC ile polimer matristeki uyumluluk sınırlanır. Bu uyumu sağlamak için NC n-oktadesil izosiyanat ile modifiye edilmiştir. Yüzeyin kimyasal modifikasyonu Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) ile karakterize edilmiştir. Selüloz miktarı ve yüzey modifikasyonun etkisinin kompozit filmlere olan etkisini anlamak için kompozitlerin yüzey morfolojileri, nem bariyer, termal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. NC ve modifiye nanoselüloz mekanik ve nem bariyer özelliklerini arttırmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nanoselüloz, N-oktadesil izosiyanat, Polikaprolakton, Nanokompozitler

ABSTRACT

Master's Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF POLY(ϵ - CAPROLACTONE) BASED CELLULOSE FILLED COMPOSITES

Merve İlgar

Anadolu University

Graduate School of Science

Advanced Technologies Program - Nanotechnology

Supervisor: Asst. Prof. Hande ÇELEBİ

2015, 79 pages

Poli(ϵ -caprolactone) (PCL) is synthetic biodegradable polyester polymer with a hydrophobic nature although most synthetic thermoplastic polymers are nonbiodegradable. Nanocellulose (NC) have attracted attention as reinforcing fillers in nanocomposites because of their low cost, renewability, and the wide availability. In this study, NC was obtained from microcrystalline cellulose by using sulfuric acid hydrolysis. The hydrophilic nature of NC inhibits its homogeneous dispersion in nonpolar polymer matrices and limits the compatibility between the NC and polymer matrix. In order to improve the compatibility NC particles were modified with n-octadecyl isocyanate. The surface chemical modification was characterized by using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) . PCL/ cellulose composite films were prepared by solution casting method. In order to understand the effect of cellulose content and modification on the performance of composites, the surface morphologies, moisture-barrier, mechanical and thermal properties of the composites were investigated. The addition of NC and modified NC results in the enhancement of mechanical and moisture-barrier properties.

Keywords: Nanocellulose, N-octadecyl isocyanate, Polycaprolactone,
Nanocomposites

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca gerek rehberliği gerekse ilgisi ve yardımlarıyla, her zaman yanımda olan sevgili danışman hocam Yrd Doç. Dr. Hande ÇELEBİ'ye sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisansım boyunca bilgisi ve tecrübesiyle her zaman yardımcı olan, yol gösteren ve her türlü imkanı sağlayan saygı değer hocam Doç. Dr. Tuğrul SEYHAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca bana rehber olan, bilgisini ve yardımlarını hiçbir şekilde esirgemeyen, aynı zamanda yüksek lisans öğrenimimin bana kattığı en iyi dostlarımdan biri olan Ayşegül TUNA'ya, ihtiyaç duyduğum her an yanımda olup, bilgi ve birikimini benimle paylaşan sevgili arkadaşım Yiğitalp OKUMUŞ'a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca benden yardım ve desteklerini esirgemeyen ekip arkadaşlarım İlhan KAHRAMAN ve Şükran GÜRCAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Deneylere başlarken bilgi ve tecrübesi ile bana yol gösterip yardımcı olan Ayşe KURT'a, deneysel süreçte benimle birlikte emek veren Elif GÜNEŞ'e, temas açısı ölçümlerinde bana vaktini ayırıp yardımcı olan Derya ARIKÖK ULUTAŞ'a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimime başladığım günden beri tecrübeleri ile bana yol gösterip yardımcı olan Özgür NAZIKCAN'a, aynı ekipte olmasak da molalarımızla bana öyleymiş gibi hissettiren, her konuda bana yardımcı ve destek olan Ayşegül TOKTAŞ ve Görkem HATİPOĞLU'na sonsuz teşekkür ederim.

Tezimin son aşamalarında bana moral desteği olup yardımlarını esirgemeyen Benan ALTUNTAŞ ve Yavuz KURTULUŞ'a çok teşekkür ederim.

Üniversiteye başladığım ilk günden beri hayatımda olan, tüm zorlukları ve güzellikleri birlikte yaşadığım ve yaşayacağım sevgili dostum Ezgi GÖRÜ'ye sonsuz teşekkür ederim.

Beni bugüne kadar getiren, aldığım kararlara güvenip her zaman arkamda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

Merve İLGAR

Haziran 2015

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|----------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT | ii |
| TEŞEKKÜR | iii |
| İÇİNDEKİLER | iii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | vii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | ix |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KURAMSAL BİLGİLER | 5 |
| 2.1. Polimer Malzemeler | 5 |
| 2.2. Polimer Kompozitler | 6 |
| 2.3. Nanokompozit Malzemeler | 7 |
| 2.4. Polimer Matrisli Nanokompozitler | 8 |
| 2.5. Biyobozunur Nanokompozit Malzemeler | 10 |
| 2.6. Polikaprolakton (PCL) | 10 |
| 2.7. Selüloz..... | 12 |
| 2.8. Nanoselüloz..... | 15 |
| 2.8.1. Asit Hidrolizi Yöntemi ile Nanoselüloz Eldesi..... | 16 |
| 2.8.2. Nanoselülozün Yüzey Modifikasyonu | 16 |
| 2.9. Çözelti Dökme Yöntemi | 18 |
| 2.10. Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler..... | 19 |
| 2.10.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işın Spektroskopisi (FTIR)..... | 19 |
| 2.10.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)..... | 20 |
| 2.10.3. X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)..... | 21 |
| 2.10.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) | 23 |

| | |
|---|-----------|
| 2.10.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)..... | 23 |
| 2.10.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)..... | 25 |
| 2.10.7. Termal Mekanik Analiz (TMA)..... | 26 |
| 2.10.8. Temas Açısı Ölçümü..... | 26 |
| 2.10.9. Su Buharı Geçirgenliği..... | 27 |
| 2.10.10. Reoloji..... | 27 |
| 3. DENEYSEL YÖNTEM | 29 |
| 3.1. Nanoselülozun Hazırlanması, Modifiyesi ve Karakterizasyonu..... | 29 |
| 3.1.1. Nanoselülozun Hazırlanması | 29 |
| 3.1.2. Nanoselülozun Modifiye Edilmesi..... | 30 |
| 3.1.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işın Spektrometresi (FTIR) | 33 |
| 3.1.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)..... | 33 |
| 3.1.5. X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)..... | 33 |
| 3.2. Polikaprolakton (PCL)/ Selüloz Kompozit Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu..... | 34 |
| 3.2.1. PCL/ Selüloz Kompozit Filmlerinin Hazırlanması..... | 34 |
| 3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) | 36 |
| 3.2.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) | 36 |
| 3.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)..... | 37 |
| 3.2.5. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)..... | 38 |
| 3.2.6. Termal Mekanik Analiz (TMA)..... | 39 |
| 3.2.7. Temas Açısı Ölçümleri | 40 |
| 3.2.8. Su Buharı Geçirgenliği..... | 42 |
| 3.2.9. Reoloji..... | 42 |
| 4. BULGULAR | 43 |
| 4.1. Nanoselüloz ve Modifiye Nanoselüloz Karakterizasyon | 43 |

| | |
|---|-----------|
| 4.1.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işın Spektrometresi (FTIR) | 43 |
| 4.1.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)..... | 44 |
| 4.1.3. X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)..... | 46 |
| 4.2. Polikaprolakton/ Selüloz Kompozit Filmlerin Karakterizasyonu | 48 |
| 4.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) | 48 |
| 4.2.2. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) | 50 |
| 4.2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) | 52 |
| 4.2.4. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)..... | 56 |
| 4.2.5. Termal Mekanik Analiz (TMA)..... | 61 |
| 4.2.6. Temas Açısı Ölçümleri | 66 |
| 4.2.7. Su Buharı Geçirgenliği..... | 68 |
| 4.2.8. Reoloji | 69 |
| 5. SONUÇ VE TARTIŞMA | 72 |
| KAYNAKLAR | 74 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1. Polimer zinciri çeşitleri | 5 |
| Şekil 2.2. Nanokil katkılı polimer kompozit..... | 8 |
| Şekil 2.3. Polikaprolaktonun kimyasal yapısı | 11 |
| Şekil 2.4. ε-kaprolaktonun açık halka polimerizasyonu | 11 |
| Şekil 2.5. Selülozun molekül yapısı..... | 12 |
| Şekil 2.6. Mikro boyutta selülozun taramalı elektron mikroskobu görüntüsü..... | 13 |
| Şekil 2.7. Selüloz fiberin şematik gösterimi | 14 |
| Şekil 2.8. a) APTS, b) MPS | 17 |
| Şekil 2.9. N-oktadesil izosiyanat..... | 18 |
| Şekil 2.10. Çözelti dökme yöntemiyle nanoselüloz esaslı nanokompozit elde etme. | 19 |
| Şekil 2.11. TEM ve SEM çalışma prensibi | 21 |
| Şekil 2.12. XPS ile yüzey ölçümü..... | 22 |
| Şekil 2.13. DSC termogramı | 24 |
| Şekil 2.14. Temas açısının şematik gösterimi..... | 27 |
| Şekil 2.15. Malzemenin zamana göre gerilim altında zamana karşı viskoz, elastik ve viskoelastik davranışları | 28 |
| Şekil 3.1. Nanoselülozun hazırlanması | 30 |
| Şekil 3.2. Nanoselüloz yüzeyindeki hidroksil grupları ile n-oktadesil izosiyanat arasındaki yüzey modifiye reaksiyonu ve yan reaksiyonlar | 31 |
| Şekil 3.3. Azot ortamında yağ banyosunda gerçekleşen modifikasyon işlemi | 32 |
| Şekil 3.4. Sokslet düzeneği | 32 |
| Şekil 3.6. Hazırlanan filmler | 36 |
| Şekil 3.7. Termal gravimetrik analiz cihazı (TGA) | 37 |
| Şekil 3.8. Diferansiyel taramalı talorimetri cihazı (DSC)..... | 38 |

| | |
|---|----|
| Şekil 3.9. Dinamik mekanik analiz cihazı (DMA)..... | 39 |
| Şekil 3. 10. Termal mekanik analiz cihazı (TMA)..... | 40 |
| Şekil 3.11. Temas açısı ölçüm cihazı | 41 |
| Şekil 3.12. Reometre Cihazı | 42 |
| Şekil 4.1. Mikro kristalin selüloz ve nanoselülozun FTIR spektrumu..... | 43 |
| Şekil 4.2. Nanoselüloz ve izosiyanat ile aşılınmış nanoselülozun FTIR spektrumu. 44 | |
| Şekil 4.3. NC'nin TEM görüntüsü: a) 500 nm, b) 200 nm | 45 |
| Şekil 4.4. NC'nin XPS spektrumu | 47 |
| Şekil 4.5. ISO-NC'nin XPS spektrumu..... | 47 |
| Şekil 4.6. PCL ve kompozitlerinin SEM görüntüleri..... | 50 |
| Şekil 4.7. PCL/ Selüloz kompozit filmlerin TGA termogramları..... | 52 |
| Şekil 4.8. PCL kompozit filmlerin DSC diyagramları..... | 56 |
| Şekil 4.9. PCL kompozit filmlerin DMA diyagramları | 61 |
| Şekil 4.10. PCL kompozit filmlerin TMA diyagramları..... | 66 |
| Şekil 4. 11. PCL/ Selüloz kompozit filmlerinin temas açısı ölçümleri..... | 68 |
| Şekil 4.12. PCL ve selüloz kompozitlerinin su buharı geçirgenliği..... | 69 |
| Şekil 4.13. Saf PCL ve PCL/ selüloz kompozitlerinin reoloji grafikleri | 71 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Çizelge 2.1. Kırmızı ötesi spektral bölgesi | 19 |
| Çizelge 3.1. Mikro kristalin selülozun özellikleri | 29 |
| Çizelge 3.2. Temas açısı değerlerinin sınıflandırılması | 41 |
| Çizelge 4.1. NC ve ISO-NC'ye ait XPS sonuçları..... | 46 |
| Çizelge 4.2. Saf PCL ve PCL/ selüloz kompozitlerin TGA verileri | 51 |
| Çizelge 4.3. Saf PCL ve PCL/selüloz kompozitlerin DSC verileri | 53 |
| Çizelge 4.4. Saf PCL ve PCL/ selüloz kompozit filmlerinin DMA verileri | 57 |
| Çizelge 4.5. Saf PCL ve PCL/ selüloz kompozitlerin TMA verileri | 62 |
| Çizelge 4.6. Film dökme yöntemiyle hazırlanan PCL ve PCL/ Selüloz kompozitlerinin temas açısı verileri | 67 |

1. GİRİŞ

Günümüzde kullanılan petrol türevli plastik malzemelerden üretilen gıda ambalajlarının çoğu doğada parçalanamayarak çevre için büyük bir sorun yaratır. Bu tehlikeyi önlemek amacıyla biyobozunur ve biyoyumlu malzemelere yönelik talepler artmaktadır. Ancak biyoyumlu polimerlerin yüksek maliyetli olması, petrol esaslı polimerlere takviye malzemeleri eklenerek biyoyumlu polimer üretimine yönelmeyi sağlamıştır. Bu noktada polikaprolakton (PCL), düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip yumuşak bir polimer olması ve yapı itibarıyla birkaç sentetik biyobozunur termoplastik polimerden biri olmasından dolayı petrol esaslı polimerlerden biyoyumlu polimer malzeme üretiminde ilgi çekmiştir.

Selüloz, PCL'nin biyoyumlu bir yapıya uğraması için takviye olarak kullanılan ucuz bir alternatiftir. Dolgu malzemesi olarak kullanılan selülozun tanecik boyutları, PCL'nin mekanik ve bariyer özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle selülozun tanecik boyutu asit hidrolizi yöntemi ile nano ölçekte işlenip, PCL matrisi ile yüzey etkileşiminin artırılması amaçlanmıştır.

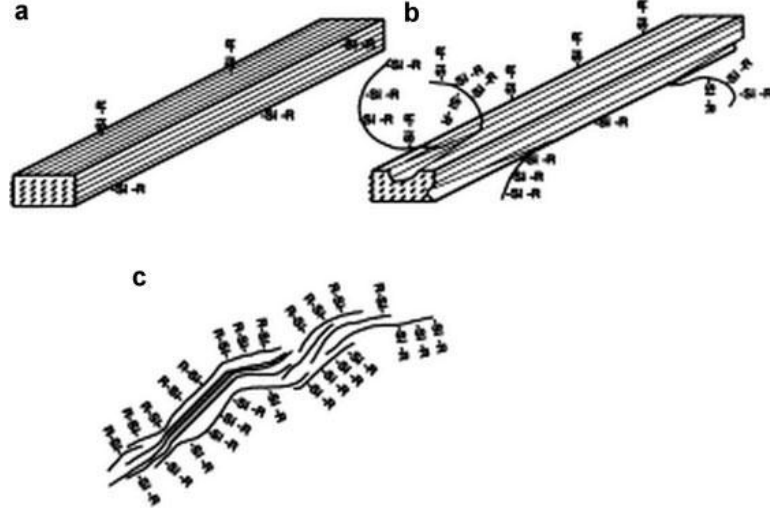
Selülozun hidrofilik doğal yapısı, polimer matriste homojen olarak dağılmasını kısıtlamaktadır. Nanoselüloz, hidrofobik PCL içerisinde fazlar arası uyumsuzluk nedeniyle topaklaşarak arayüzey etkileşimini düşürürler. Bu nedenle nanoselüloz ve PCL'nin arayüzey etkileşimini geliştirmek için nanoselüloz yüzeyinin modifiye edilmesi gerekir. Nanoselüloz yüzeyini modifiye etmek için literatürde çeşitli yöntemlere raslanmıştır. Bu çalışmada mikro ve nano boyutta selüloz ve isosiyanat ile aşılama yöntemi ile modifiye edilen selüloz ile PCL kompozitleri hazırlanmış, tanecik boyutunun ve modifikasyonun PCL/ selüloz kompozitlerindeki etkileri incelenmiştir. Selülozun tanecik boyutu geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile incelenip modifikasyonun etkisi fourier dönüşümlü ışın spektroskopisi (FTIR) ve X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterize edilmiştir. Elde edilen PCL/ selüloz kompozitlerinin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile, termal özellikleri termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile, mekanik özellikleri dinamik mekanik analiz (DMA) ve termal mekanik analiz (TMA) ile

analiz edilmiş, ayrıca yüzey açısı ölçümleri ve su buharı geçirgenliği testleri yapılmıştır.

Asit hidroliz koşullarının nanoselüloz yapısına etkisini belirlemek için literatürde birçok çalışmaya rastlanmıştır. Tunicata ile elde edilen selüloz nanokristallerin boyutlarının pamuk ile elde edilenlerden daha büyük olduğu bulunmuştur [1]. Daha yüksek kristaliniteye sahip olan tunicatada amorf bölgelerin daha düşük oranda olması nedeniyle daha büyük nanokristal üretimine neden olduğu sonucuna varılmıştır. Hidroliz zamanı ve asit/ selüloz kaynağı oranının nanokristallerin özelliklerine etkisini belirlemek için nanokristal eldesini kara ladin ve okaliptüs kullanarak sülfürik asit yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak daha yüksek asit/pulp oranı ve daha uzun reaksiyon zamanının daha kısa nanokristal üretimine neden olduğunu belirlenmiştir [2]. Başka bir çalışmada sülfürik asit hidroliz yöntemini farklı sürelerde gerçekleştirerek nanoselüloz elde edilmiştir. Süre artışıyla beraber nanoselülozların boyut ve çaplarında azalma meydana geldiği ve sonuçta yüksek en/boy oranı nedeniyle en iyi performansa sahip filmin 8 saatlik süreçle gerçekleştiği belirlenmiştir [3]. Yüksek oranda nanoselüloz elde etmek için mikro kristalin selüloz (MCC) ile sülfürik asit hidrolizi koşullarını optimize edilmiş ve sülfürik asit ve MCC konsantrasyonunu, hidroliz zaman ve sıcaklığını, ultrasonik karıştırma süresini, reaksiyonu optimize etmek için en önemli parametreler olarak belirlenmiştir. Nanoselüloz eldesinde başlangıç konsantrasyonlarının ve ultrasonik karıştırma süresinin etkili olmamasına karşın sülfürik asit konsantrasyonunun ve reaksiyon zamanının önemli bir parametre olduğu bulunmuştur. %30 verimle selüloz whisker üretmek için %63,5 sülfürik asit ve yaklaşık olarak 2 saatin gerekli olduğunu belirlenmiştir [4].

Kişisel bakım, nanokompozitler, biyomedikal gibi çeşitli endüstriyel sektörlerde modifiye edilen selüloz nanokristallerin potansiyel uygulamalarının artması nedeniyle nanoselülozun (NC) modifiye edilmesi ile ilgili araştırmalarda artış gözlenmektedir. Polar olmayan çözücülerde NC'nin dağılımını sağlamak için yüzey aktif madde kullanımı yapılmıştır. Beycostat NA yüzey aktif maddesi ile pamuk ve tunicatadan elde edilen NC modifiyesi yapılmıştır [5]. Tunicatadan hidroklorik asit hidrolizi ile elde edilen selüloz nanokristallere modifikasyon yöntemi olarak oksitleme yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntem ile yüzey hidroksil

grupları yüklü karboksil gruplarına dönüştürülmüş ve nanoselülozun morfolojik bütünlüğünün korunduğu belirlenmiştir [6]. Tunicatanın asit hidrolizinden elde edilen NC'lerin alkalidimetilchlorosilan serisi ile silanlanması gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1.1. Nanoselülozun silanlanmasını açıklayan model: a) yüzey silanlama başlangıcı b) silan ajanları ile silanlama c) kısmen silanlanan nanoselüloz

Son zamanlarda selülozun polimer matrise takviye olarak kullanılması oldukça ilgi çekmektedir. Polimer matris olarak polilaktik asit, kitosan gibi biyopolimerlerin yanı sıra polikaprolakton, polieter ester gibi sentetik polimerler de kullanılmıştır.

PLA ve nanoselüloz ile nanokompozit hazırlamak için uygun yöntemin belirlenmesi amacıyla nanoselüloz iki farklı yönteme tabi tutulmuştur. Farklı çözücülerin kullanımı veya yüzey aktif madde ile modifiye işlemlerinin yapıldığı çalışmalarda nanokompozitler çözelti dökme yöntemi ile hazırlanmıştır. Ayrıca, kapsamlı analiz teknikleriyle karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yüksek miktarda yüzey aktif madde kullanımının kristallenmeyi azaltarak malzemenin gözeneklerini artırdığını ve çalışmada kullanılan surfaktantın matris ile olan etkileşiminin modifiye edilen nanoselülozdan daha fazla olduğunu belirlemiştir [7].

Kitosan ile hazırlanan kompozitlerle ilgili bir çalışmada sülfürik asit hidrolizi ile elde edilen nanoselülozlar kitosan matrise eklenmiş ve çözelti dökme yöntemiyle nanokompozitler hazırlanmıştır. Bu çalışmada dolgu maddesinin polimer matris içerisinde iyi bir dağılım gösterdiği , mekanik özelliklerini arttırdığı, nanokompozite mükemmel termal kararlılık verdiği ve suya karşı direncini arttırdığı gözlemlenmiştir [8].

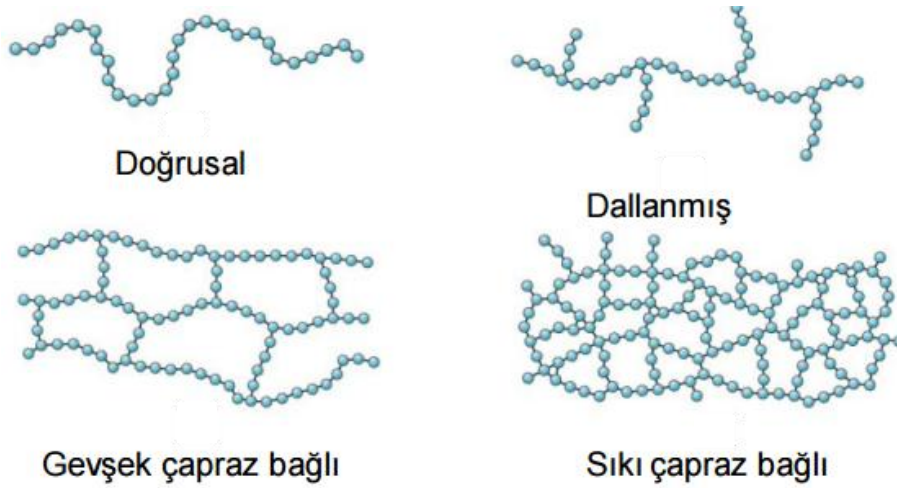
Polikaprolakton ile yapılan çalışmalarda yine asit hidrolizi ile elde edilen nanoselülozun çözücü dökme yöntemi ile kompozitleri elde edilmiş, selüloz ve izosiyanat bileşiği ile modifiye edilmiş selüloz takviyesinin kompozitlere morfolojik, termal ve mekanik etkisi atomik kuvvet mikroskobu (AFM), dinamik mekanik analiz (DMA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve reoloji çalışmaları ile karakterize edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda termal özelliğinin çok değişmediği, morfolojik özelliğinin modifikasyonla iyi arayüzey etkileşimi sağladığı ve mekanik özelliklerinin iyileştiği belirlenmiştir [9].

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Polimer Malzemeler

Polimer, çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makromoleküldür. Monomer adı verilen küçük moleküller uygun koşullarda polimerizasyon tepkimesi sonucu birbirleriyle kimyasal bağ yaparlar ve polimer molekülüne dönüşürler.

Polimer zincirlerinin biçimleri polimer özelliklerini etkiler. Polimer molekülleri doğrusal, dallanmış veya çapraz bağlı yapılarda olabilir. Çapraz bağ oranının fazla olması ağ yapılı polimere yol açabilir. Doğrusal ya da dallanmış zincirlere sahip polimerler eritilebilir veya uygun çözücülerde çözünebilir. Ağ yapılı polimerlerin eritilmesi ya da çözünmesi mümkün değildir. Bu gibi zincir biçimlerinden kaynaklanan özelliklere göre polimerler kendi içlerinde termoplastikler, elastomerler ve termosetler olmak üzere üç ana grup altında ayrıca toplanabilir [10].



Şekil 2.1. Polimer zinciri çeşitleri [11]

Termoplastikler, plastik kelimesini tam olarak karşılayan gruptur ve günlük hayatta kullanılan polimerler içerisinde en fazla pay termoplastiklerindir. Doğrusal ya da dallanmış zincirler içerirler. Isı etkisi ile yumuşar ve erirler, yeniden şekillendirilebilirler. Kolayca uygun çözücülerde çözünürler. Plastikler kristalin ya da amorf yapılarda olabilirler. Amorf bir polimerde, zincirler

arasındaki ilişki rastgeledir ve belli bir düzen göstermez. Kullanılan plastikler genelde kristalin ve amorf bölgeleri birlikte yapılarında taşırlar, yani yarıkristalindirler. Bu nedenle kristalin termoplastikler tanımı yarı kristalin termoplastikleri de kapsar. Ancak kristalite oranı polimerden polimere değişiklik gösterebilir. Bir polimerin kristalizasyon yeteneği dallanma, moleküler düzen, molekül içi ve moleküller arası etkileşimler gibi pek çok faktöre bağlıdır. Yarıkristalin polimerler için önerilen saçaklı misel ve katlanmış zincir modelleri vardır. Katlanmış zincir modelinde gevşek zincir sonları, zincirlerin fiziksel dolaşım ve kristal kusurları amorf bölgelere karşılık gelir.

Elastomerler (kauçuklar), esnek ve elastik malzemelerdir. Çekme ile yüksek oranda uzama gösterirler ve çekme kuvveti kalktığı anda hızla ilk boyutlarına dönerler. Bu yetenekleri polimer zincirleri arasındaki az orandaki çapraz bağ dan kaynaklanır. Çekme etkisi ile polimer zincirleri birbirleri üzerinden kayar, ancak çapraz bağlar kalıcı akışı önler ve kuvvetin kaldırılmasıyla moleküller ilk pozisyonlarına geri dönerler. Çapraz bağ oluşumundan sonra elastomerlerin erimesi söz konusu değildir.

Termosetler yoğun çapraz bağ içeren (ağ yapı) üç boyutlu sert polimerlerdir. Elastomerlere benzer şekilde ısı ile eritilemezler ve yeniden şekillendirilemezler. Yüksek sıcaklıklarda zincir ve bağ kırılmaları sonucu parçalanarak bozunurlar. Termoset polimerler şekillendirilmeden önce viskoz sıvı halindedir. Önpolimer ile çeşitli katkı ve dolgu maddelerini içeren ve kalıplama işleminden sonra kullanılabilir termosetting malzemeye dönüşecek olan bu viskoz sıvı reçine olarak bilinir. Bu nedenle termoset polimerler yerine termosetting reçineler tanımlaması daha sık kullanılır. Önpolimer ise kısmen polimerize edilmiş, akma özelliğini koruyan sistemlerdir. Önpolimerle birlikte çeşitli katkı ve dolgu maddeleri içeren reçine ısı, ışın gibi etkiler sonucu çapraz bağlı yapıya dönüştürülerek termosetting ürün elde edilir. Telefon kutuları, TV kabinleri, melamin tabaklar termoset polimerlere örneklerdir [10].

2.2. Polimer Kompozitler

Bileşimi, kendisini oluşturan bileşenlerden farklı özelliklere sahip, iki veya daha fazla farklı fazın karışımından oluşan malzeme sistemlerine kompozit denir.

Çoğu kompozit malzeme iki fazdan oluşmaktadır. Birincil faz, ikincil fazın içinde gömülü olduğu matrisi oluşturur. İkincil faz ise genellikle kompozit malzemenin dayanımını arttırdığı için, gömülen faz takviye malzemesi olarak adlandırılır. Takviye fazı elyaf, parçacık veya değişik geometrik şekillerde olabilir. Dolgu veya takviye malzemesi gömülmüş polimer reçinelere polimer matrisli kompozit denir [11].

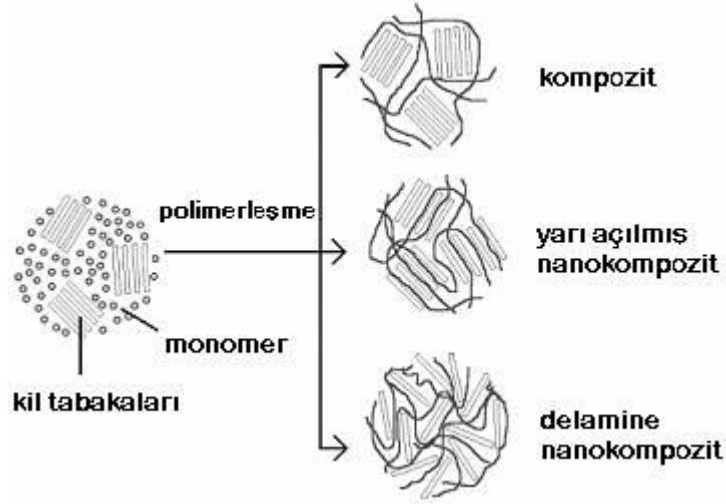
Polimer matrisli kompozitlerin en önemli avantajları hafif, korozyona dayanıklı, kolay şekillendirilebilen, işlenmesi kolay malzemeler olmalıdır. Öncelikli kullanım alanları olarak otomotiv sektörü, havacılık sektörü, denizcilik sektörü, uzay uygulamaları, spor malzemeleri sayılabilir. Polimer matris seçilirken uygulama alanına uyum göstermesine , yüksek mekanik özelliklere sahip olmasına, geniş bir sıcaklık aralığında boyutsal kararlılığa ve korozyona dayanıklı olmasına dikkat edilmesi gerekmektedir.

Polimer kompozitleri hazırlamak için kullanılan başlıca üretim yöntemleri elle yatırma, püskürtme, elyaf (filament) sarma, reçine transfer kalıplama, sıkıştırarak kalıplama, çözeltili dökme yöntemi, enjeksiyonla kalıplama yöntemi ve ekstrüzyonla kalıplama yöntemleridir [12].

2.3. Nanokompozit Malzemeler

Nanokompozit, 1-100 nm boyutlarında takviye malzemesi içeren kompozit malzemelere denir. Nanokompozit malzemeler mikrokompozitlerin sınırlarını aşabilmek için nanotanecek fazında elemental birleşim ve stokiyometrinin kontrolünü sağlamak için uygun alternatif olarak ortaya çıkmışlardır. Parçacık özellikleri “kritik boyut” olarak adlandırılan parçacık seviyesinin altında değişim gösterdiği rapor edilmiştir. Ayrıca, nanometre seviyesindeki boyut değişimi, arayüzey etkileşimini oldukça fazla artırır ve bu durum malzeme özelliklerini geliştirir. Nanokompozitlerin hazırlanmasında takviye malzemelerindeki arayüzey bölgesi/ hacim oranı yapı özelliklerinin belirlenmesine sebep olur.

Nanokompozitler kendi aralarında seramik matrisli nanokompozitler, metal matrisli nanokompozitler ve polimer matrisli nanokompozitler olarak ayrı başlıklarda incelenirler [12].



Şekil 2.2. Nanokil katkılı polimer kompozit

2.4. Polimer Matrisli Nanokompozitler

Atomik etkileşim ve malzemedeki elektronların dalga gibi özellikleri nanometre boyutunda çeşitli malzemelerden etkilenmektedir. Nanometre boyutunda yapıların oluşturulması ile malzemenin erime sıcaklığı, manyetik özellikleri, şarj kapasitesi ve hatta rengi gibi temel özelliklerinin kontrolü sağlanabilmektedir. Bu potansiyel yüksek performanslı ürünlerin yapımında kullanılmaktadır. Nanoparçacık ve nanotabaka gibi nano ölçekteki yapılar yüksek hacim ve boy en oranı ile polimerik malzemelerin kullanımı için idealdir.

Nanomalzemeler, nanoyapılı malzemeler ve nanofaz/nanoparçacık malzemeler olarak sınıflandırılabilir. Nanometre ölçüsü 1 nm'den 100-200 nm'ye kadar geniş bir alanda sıralanabilir.

Başlangıçta polimer sistemlere inorganik nanoparçacıkların eklenmesi ile polimer nanokompozitlerin, geleneksel dolgulu polimer malzemelere göre çok fonksiyonlu ve yüksek performans gösterdiği görülmüştür. Bu yeni malzemelerin geliştirilmesi klasik malzemelerin yerini almasına ve malzemeler arası eşsiz bir etkileşimin oluşmasına sebep olmuştur. Polimer nanokompozitlerde çok fonksiyonlu özellikler termal ve yanma direnci, nem direnci, geçirgenliğin azalması, yük giderimi ve kimyasal direncin geliştirilmesine bağlıdır.

Nano ölçek seviyesinde dolgu malzemesinin kontrolünün sağlanmasına rağmen askeri, uzay, medikal ve ticari uygulamalarda polimer sistemlerde isteklerin aşıldığı ve özelliklerin daha da geliştirilmesi gerekebilir. Polimer nanokompozit eldesinde nanoparçacıkların katılımı ve nanoparçacıkların hidrofobik karakterini geliştirmeyi amaçlayan arayüzey iyileştirilmeleri yapılarak hidrofobik polimer matrisler ile dolgular arası uyum sağlanır.

Modern plastiklerde, polimerlere takviye malzemesi olarak organik veya inorganik dolgular kullanılır. Polimer nanokompozitler ya da daha kapsayıcı terim olan polimer nanoyapılı malzemeler geleneksel dolgu malzemeli polimer veya polimer birleşimlerine karşı radikal bir alternatiftir. Mikron seviyesinde takviye malzemesi içeren geleneksel polimer kompozitlerin aksine polimer nanokompozitler ayrı bileşenleri birkaç nanometre seviyesinde örneklendirmektedir.

Nano ölçekli dolgular nano parçacık ve polimer matris arasında dağılarak çok büyük arayüzey alanı sağlar. Geleneksel dolgu malzemeli plastik ve kompozitler ile nanoyapılı polimer kompozitler arasındaki temel fark, bu büyük arayüzey alanı ve nanoskopik ebatlardır.

Polimer nanokompozitler, polimer matris (termoplastik, termoset ve elastomer) ve nanoboyutta takviye malzemesinden oluşurlar. Nanoparçacıklar, nanometre ölçüsünde en az bir boyuttan oluşur. Polimer nanokompozitler, mekanik özellikler, gaz bariyer özellikleri, ısıl kararlılık, alev geciktirilmesi ve diğer alanlarda büyük gelişmeler gösterirler. polimer nanokompozitlerin özelliklerini etkileyen bir çok faktör vardır. Bunlar;

- Çözücüde karışma, doğal polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu ve eriyik bileşim gibi sentezlenme yöntemleri,
- Polimer nanokompozit morfolojisi,
- Nanoparçacıkların türü ve yüzey iyileştirmesi,
- Polimer matrisin kristallik, molekül ağırlığı, polimer kimyası ve termoplastik veya termoset özellikleridir [14].

2.5. Biyobozunur Nanokompozit Malzemeler

Biyolojik olarak parçalanmayan petrokimya bazlı plastik ambalaj malzemelerinin neden olduğu çevresel atık sorunlarının yanında tüketicilerin yüksek kaliteli gıda ürünlerine olan talepleri, polisakkaritler ve proteinler gibi yıllık olarak yenilenebilir doğal biyopolimerler kullanılarak biyobozunur ambalajlama materyallerinin geliştirilmesini gündeme getirmiştir.

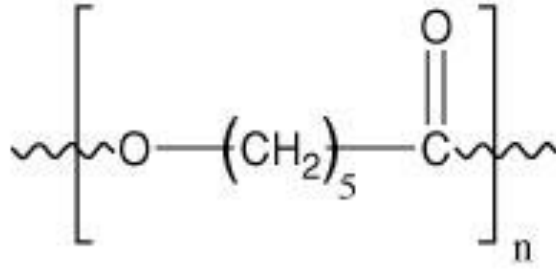
Biyobozunur, yani doğada bozunan plastikler; nişasta, selüloz, protein gibi doğal polimerlerden üretilmektedir. Doğada bozunabildikleri için çevreyi daha az kirletmekte, atık sorununu azalttığı için tercih edilmektedirler. Nano parçacıkların biyobozunur plastiklere entegre edilerek güçlendirilmesiyle, tamamen farklı özelliklerde yeni malzemeler geliştirilmekte ve materyallerin olumsuz özellikleri iyileştirilmektedir. Son zamanlarda, ambalajlama uygulamaları için uygun olan, üzerinde en çok çalışılan biyobozunur nanokompozitler nişasta ve derivatları, polilaktik asit (PLA), poli (bütilen süksinat) (PBS), polihidroksibütirat (PHB) ve polikaprolakton (PCL) gibi alifatik polyesterdir [15].

2.6. Polikaprolakton (PCL)

Polikaprolakton (PCL), biyoyumluluğu ve biyoçözünürlüğu nedeniyle kontrollü ilaç salınımı, gıda ambalajları ve doku mühendisliğinde yüksek potansiyele sahip yarı kristalin lineer alifatik poliesterdir. PCL, düşük kristalizasyon sıcaklığına sahip, polietilen gibi zincirdeki büyük metilen grupları nedeniyle zikzak bir yapıya sahiptir. Birçok polimer ve organik bileşikle iyi uyum sağlayabilen PCL, -60°C camsı geçiş sıcaklığı ve 60°C erime sıcaklığına sahip olan yarı kristalin bir polimerdir [16]. Düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olması nedeniyle yumuşak bir polimer olan PCL'nin ana zincirinin yüksek esnekliği ile benzersiz bir özelliğe sahiptir [17].

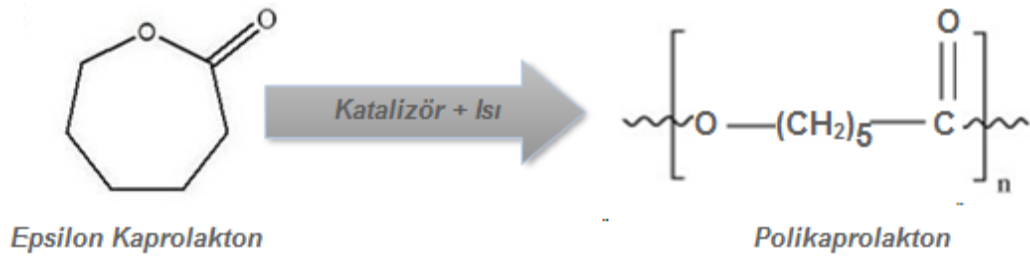
PCL'deki en büyük kısıtlama düşük erime sıcaklığı ile bağlantılı düşük mekanik özellikleri ve bariyer özellikleridir (su buharı, oksijen ve diğer gazlar) [18]. Ester ve metilen grupları arasındaki hidrofobik/hidrofilik denge nedeniyle mekanik özellikleri zayıf olan PCL'nin hidroliz ile bozunma hızı çok düşüktür. Bu

yüzden PCL'nin daha geniş bir kullanımı için kopolimerizasyon, karışım veya yüzey modifikasyonları gibi bazı değişimlere ihtiyacı vardı [17].



Şekil 2.3. Polikaprolaktonun kimyasal yapısı

Polikaprolakton (PCL), halkalı monomer ϵ -kaprolaktonun açık halka polimerizasyonu ile hazırlanır. Polimerizasyonda kalaylı oktoat gibi katalizörler kullanılır. Ayrıca düşük molekül ağırlıklı alkol, PCL polimerinin molekül ağırlığını kontrol etmede kullanılır. Anyonik, katyonik, koordinasyon ve radikal gibi farklı polimerizasyon mekanizmaları, PCL'nin molekül ağırlığını, molekül ağırlık dağılımını, uç grup kompozisyonunu ve kopolimerlerin kimyasal yapısını etkiler [18].



Şekil 2.4. ϵ -kaprolaktonun açık halka polimerizasyonu

PCL örneklerinin ortama molekül ağırlığının çoğu, genellikle 3000 g/mol'den 80 000 g/mol'e değişebilir. PCL, oda sıcaklığında kloroform,

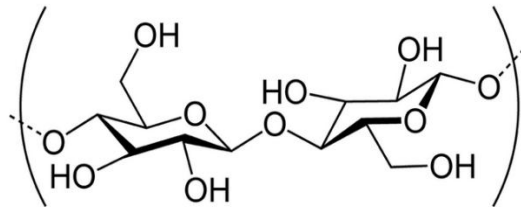
diklorometan, karbon tetraklorür, benzen, toluen, sikloheksanon ve 2-nitropropanda çözünür. Aseton, 2-bütanon, etilasetat, dimetilformatit’de düşük bir çözünürlüğe sahiptir. Dietileter, alkol ve petrolde çözünmez.

PCL hidrofobik yapıya sahiptir ve PCL polimer matrisi ve hidrofilik dolgu maddesi ile yüksek performansa sahip kompozitler oluşturmak için dolgu maddesinin yüzey modifikasyon işlemlerinin gerçekleştirilmesi gerekmektedir [19]

PCL, düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), nişasta ve karışımları ile uyumlu poliester olduğu ve gaz geçirgenliği ve su buharı geçirgenliğinde gelişme gösterdiği için özellikler gıda ambalajı ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bir çok termoplastik polimer biyoçözünür olmamasına rağmen PCL bir kaç biyoçözünabilir hidrofobik karakterli sentetik polimerlerden biridir [18].

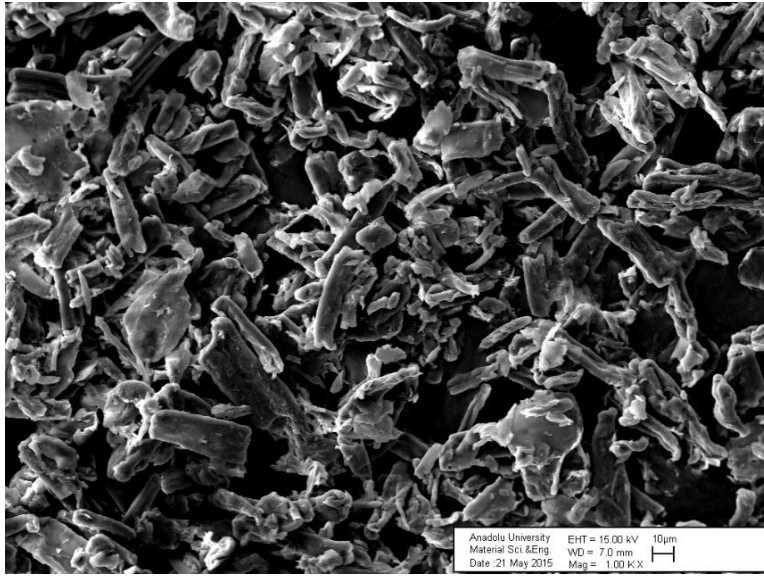
2.7. Selüloz

Selüloz odun, pamuk, kenevir ve diğer bitki esaslı maddelerden elde edilen ve bitki yapılarında baskın olarak takviye görevi olan, -d-glikoz bağlarının tekrarlanmasından oluşan biyopolimerdir [20]. Odun hamuru veya pamuk linterlerinin odunsuzlaştırılması (delignifikasyon) ile elde edilen selüloz kimyasal olarak kararlı, yüksek mekanik mukavemet gösteren, yenilenebilir, ve biyobozunur bir polimer olarak oldukça ilgi çekmektedir. Yaklaşık 150 yıldır günlük hayatta geniş bir ürün ve malzeme alanında fiber veya türevleri olarak kullanılmaktadır [21,22].



Şekil 2.5. Selülozun molekül yapısı

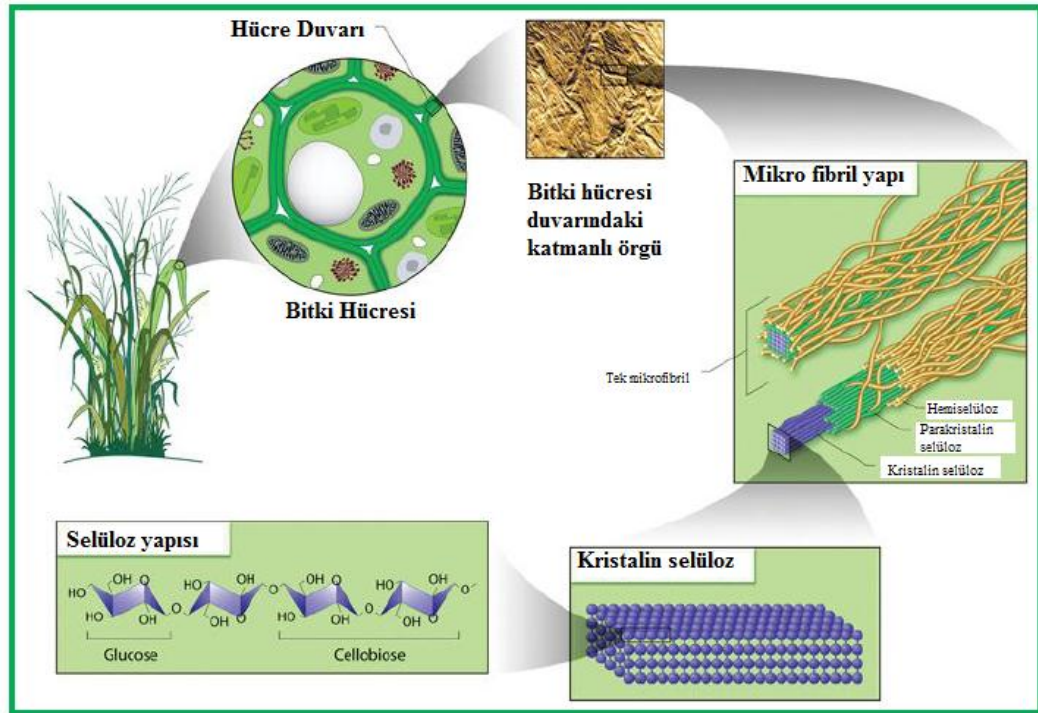
Yapısına yüzeysel olarak bakıldığında basit bir yapıya sahipmiş gibi görünse de selülozun morfolojik ve fiziksel yapısı oldukça karmaşıktır [20]. Selülozlar yapısında kristal ve amorf bölgeler bulunduran oldukça yüksek kristalin bir yapıya sahiptir. Büyük hidrojen bağları ile bağlı kristalin bir yapı olarak selüloz su ya da yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde çözülemez. Selülozu çözebilen çözücülerin bir çoğu selülozu karmaşık prosesler uygulanarak ve uzun bir süreçte çözebilir [21].



Şekil 2.6. Mikro boyutta selülozun taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Selüloz birbirine -1-4 bağlarıyla bağlanmış d-glikopiranoz birimlerinin doğrusal homopolisakkarid bağlarını oluşturmaktadır. Tekrarlanan birim selobiyoz olarak bilinen glikozun dimeridir. Hücre duvarları, bitki hücrelerinin ekstrasitoplazmik matrisleri, selüloz mikro-iplikçiklerinin polisakaritler ve glikoproteinlerin matrislerinin selüloz mikro iplikçikleriyle çevrili planlanmış bir dizilimini oluşturur. Takviyeli çelik çubuklar bu yapıya benzer olarak katılaştırılır [23]. Her hücrenin çevresinde var olmasına rağmen, hücre duvarı sürekli ve bitkinin tüm gövdesine doğru dinamik ağ olarak şekillenir. Selüloz ağırlıklı olarak ikinci duvar içine yerleştirilmiş glikoz monomerlerinin düzgün olimer birleşimidir. Monomerin üç hidroksil grupları ve hidrojen bağı oluşturma yetenekleri selülozun fiziksel özelliklerini düzenleyen kristal yapısında önemli rol

oyunmaktadır [24]. Polimerizasyon derecesi 20,000 kadardır fakat bu değer aşıpta 10,000 civarında değişir. Selüloz doğada izole edilmiş tek bir molekül olarak meydana gelmez ve birbirinden farklı selüloz zincir formu fiber hücre duvarlarının birleşimleri olarak bulunmuştur. Bitki hücre duvarlarının mikro yapısı birincil (dış kısmı çok ince olan ve genellikle 1 µm den daha az olan) duvarları ve üç tabakadan oluşan ikincil duvarları (bu katman liflerin bütün özelliklerine katkı sağlar) içerir. İkinci tabaka, selüloz zincirlerinin molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarıyla kararlı olan mikrofibril demetlerden oluşmaktadır. Mikrofibriller ise tek kristal bölgelerin amorf bölgelerle birleştiği elementer fibrillerden oluşmaktadır [25]. Yanal doğrultuda kristal boyutu yaklaşık 5-30 nm civarındadır ve eksen 20 ve 60 nm arasındadır [26]. Mikrofibriller helisel şekilde sarılmış bir çerçeve şeklinde ve selülozik ağaç liflerinde 15-18 nm kalınlığında birikmiş şekildedir [27].



Şekil 2.7. Selüloz fiberin şematik gösterimi [28]

2.8. Nanoselüloz

Nanoselüloz terimi genel olarak nanometre aralığında en az bir boyuta sahip olan selülozik malzemelere karşılık gelmektedir [29]. Nanoselüloz tunicata, bakteriyel selüloz, mikro kristalin selüloz (MCC), şeker pancarı, rami, sisal, pamuk ve saman gibi ligno selülozik kaynaklardan farklı yöntemlerle üretilmektedir [30]. Bu yöntemler homojenizasyon, asit hidrolizi ve yüksek yoğunluklu ultrasonikasyon şeklinde sınıflandırılır [29]. Kompozit malzemelerin üretiminde nanoselülozun kullanımı, yüksek yüzey alanları, eşsiz morfolojileri, düşük yoğunlukları, kolay elde edilebilirliği, biyoçözünürlük ve yenilenebilirlik özellikleri ile birlikte mukavemet ve sertliği artırması avantajlarıyla birlikte son zamanlarda ilgi çekmeye başlamıştır. Yüksek mukavemet, modülüs ve en/boy oranı nedeniyle düşük miktarlarda nanoselüloz kullanımı polimerin mekanik özelliklerini geliştirir ve daha değerli yeni nanokompozit malzemelere olanak sağlar [31]. Bu nano takviyeli biyobozunur malzemeler aynı zamanda yeni yeşil nanokompozit malzemelerin geliştirilmesi için büyük olanaklar sunar [29]. Nanoselülozların polimerlere takviye olarak uygulanması bir çok çalışma ile nanoselülozun hibrid kompozit malzemeler, filmler, dispersiyonlar, köpükler ve diğer birçok alanda kullanımı ile oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Nanoselüloz dolgu maddesi olarak ilk defa polistiren ko-bütül akrilat esaslı nanokompozitlerin geliştirilmesinde kullanılmıştır [32]. Selülozik nanokompozitlerin özellikleri nanoselüloz ve polimer matrisin çeşitliğine ve karakteristiğine bağlıdır. Üretim tekniklerinin nanokompozitin özelliklerine önemli bir etkisi vardır. Nanokompozit hazırlama yöntemi selüloz nanokristalin arayüzey özellikleri (modifiye edilen veya edilmeyen), polimer matrisin özellikleri (bozunma, çözünürlük, dağılma), hazırlanmak istenen nanoselüloz boyutları göz önünde bulundurularak belirlenmelidir [18].

Nanokompozitlerde güçlendirici olarak nanoselüloz kullanımının birçok avantajı bulunmaktadır. Yenilenebilir olması ve üretimi esnasında az enerji tüketimi ile inorganik güçlendiricilere göre çevre dostudur. Kolay üretimi, düşük fiyatı, düşük yoğunluk, yüksek direnç ve dayanıma sahip olması ve aşındırıcı olmaması nedeni ile birçok özelliği bir arada taşımaktadır [33]. Nanoselülozlar yeni biyopolimer kompozitleri oluşturmak için en ideal malzemelerdir. Kristalin

selülozun elastik modülü kevlerden daha üstündür ve mekanik özellikleri diğer güçlendirici malzemelerin değer aralığı içerisinde bulunmaktadır [30].

2.8.1. Asit Hidrolizi Yöntemi ile Nanoselüloz Eldesi

Selüloz fiberlerden nanoselüloz elde etmek için esas yöntem asit hidrolizidir. Asit hidrolizi, asit etkisine karşı yüksek direnci olan kristalin bölgelerin bozulmaması ve amorf kısımların parçalanması prensibine dayanır. Amorf bölgede selüloz zincirleri düzensiz yönelimde olduğundan düşük yoğunluktadır bu nedenle asit etkisine dayanıksızdırlar. Bu yöntem amorf kısımların kristalin kısımlardan ayrılması sonucunda tek kristallerin elde edilmesini sağlar [34]. Nanoselülozların en önemli özelliği sülfürik asit ile hazırlandığında, asit işlemi esnasında sülfat ester grupların oluşması nedeniyle sulu çözeltilerde kararlılığını arttıran negatif yüzey yüklere sahip olmasıdır [35]. Selüloz nanokristalin özellikleri selüloz kaynağına, hidroliz zamanına ve kullanılan asit çeşidine göre farklılık göstermektedir [36]. Asit hidrolizi ile elde edilen nano ölçekli selülozlar yüksek boy/en oranına sahiptirler. Uzunlukları 500 nm -2 µm ve çapları ise 8 nm-20 nm arasında değişmektedir [37].

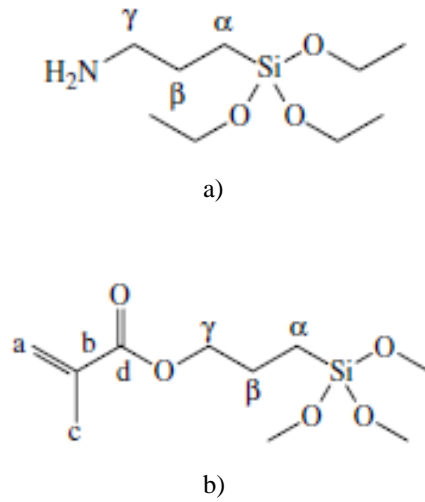
2.8.2. Nanoselülozun Yüzey Modifikasyonu

Polimer nanokompozit geliştirmek için yüksek yüzey alanlı nanodolgu maddelerinin polimer matris içerisinde homojen dağılması gerekmektedir. Topaklaşma olması halinde özelliklerde beklenen iyileşme elde edilemeyebilir. Hidrofobik matrise selüloz partiküllerin dağılımı söz konusu olduğunda bu durum daha da önemli olmaktadır [38].

Selülozun hidrofilik doğal yapısı nanoselüloz içeren nanokompozitlerin hazırlanmasını sınırlamaktadır. Nanoselüloz, hidrofobik polimer matris içerisinde fazlar arası uyumsuzluk nedeniyle topaklanarak düşük arayüzey etkileşimine neden olmaktadır. Bu durum kompozitlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin üstün özelliklere sahip nanoselüloz ile geliştirilmesini engellemektedir. Bu nedenle nano dolgu maddesi/ polimer arayüzey etkileşimini geliştirmek için selüloz yüzeyinin modifiye edilmesi gerekmektedir [39].

Nanoselülozların yüzeyinde hidroksil gruplarının olması surfaktant kullanımı, polimer graflama, silanlama, asetilasyon, esterleşme gibi farklı kimyasal modifikasyon yöntemleriyle çalışılmasını sağlamaktadır. Daha iyi dağılım sağlamak için negatif veya pozitif elektrostatik yükler oluşturmak ve nanoselülozün yüzey enerjisini değiştirmek modifikasyon işlemleriyle gerçekleşmektedir. Kimyasal işlemlerin polimorfik dönüşümlere neden olarak orjinal morfolojiyi ve kristal bütünlüğü bozmaması için modifikasyon işlemlerinin sadece nanoselülozların yüzeyinde gerçekleştirilmesi araştırmaların esas konusudur [18].

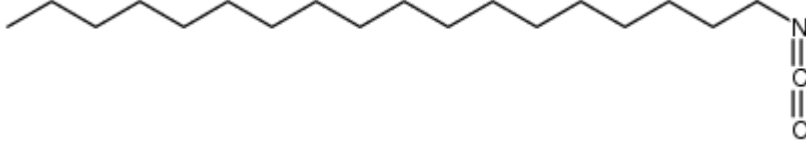
Yüzey modifikasyonu bağlayıcı ajan en yaygın olarak silan kullanılır. Fonksiyonel trialkoksi silan ($\text{R}_3\text{Si}(\text{OR})_3$) polimer matris ve takviye arasında yapışmayı artırıcı bağlayıcı ajandır. Bu bağlayıcı ajanlardan (3-aminopropil) trietoksi silan (APTS) ve metakriloksipropil trimetoksi silan (MPS) yaygın olarak kullanılır. Nanoselülozün modifikasyonunda kullanılan APTS ve MPS ajanlarının molekül yapıları Şekil 2.8 a ve b’de gösterilmektedir [40].



Şekil 2.8. a) APTS, b) MPS

Nanoselülozün yüzey modifikasyonunda silan ajanlarının kullanılmasının yanı sıra son zamanlarda n-oktadesil izosiyanat ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NCO}$) bileşiği ile aşılama oldukça ilgi çekmiştir. Nanoselülozün n-oktadesil izosiyanat ile modifiyesi, reaksiyon hızının yüksek olması, ikincil ürünlerin oluşmaması ve üretan kısmın

kimyasal kararlılığı gibi avantajlara sahiptir [41]. N-oktadesilizosiyanat Şekil 2.9'da gösterilmektedir.

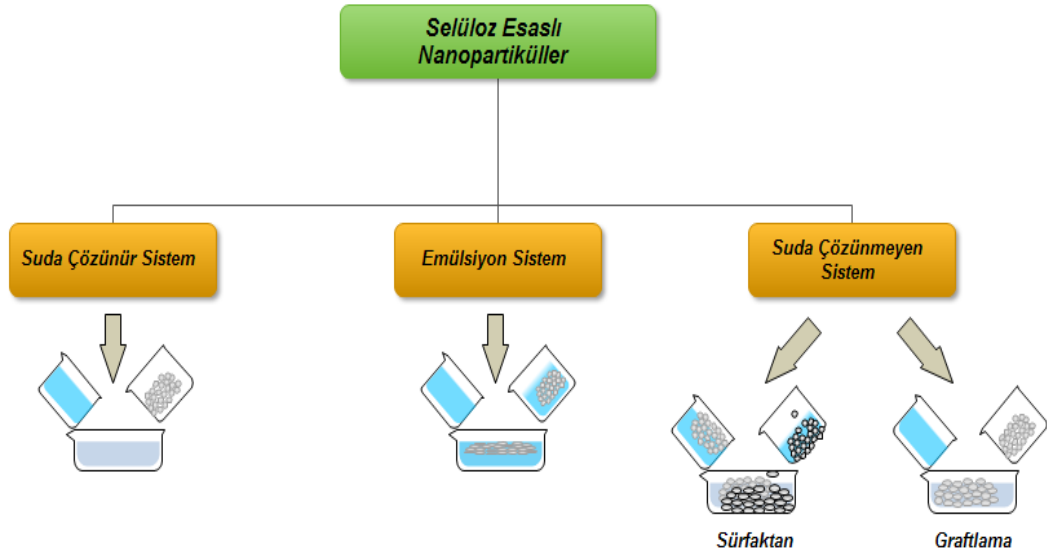


Şekil 2.9. N-oktadesil izosiyanat

2.9. Çözelti Dökme Yöntemi

Polimer kompozitlerin üretimi için çözelti dökme yöntemi oldukça ilgi çeken bir yöntemdir. Bunun nedeni, üretilmek istenen kompozitin içerdiği dolgu maddelerinin düşük sıcaklıkta polimer matris içerisinde daha iyi dağılım yapmasıdır. Çözelti dökme yöntemindeki zorluk genellikle çözücünün hemen uçması ile gerçekleşir. Bu durum numunenin üzeri kapatılarak önlenabilir. Standart bir çözücü dökme işleminde, polimer ve dolgu maddesi bir çözücü içerisinde karıştırılır ve bu karışım bir kalıba dökülür. Karışım kalıba döküldükten sonra çözücü erittiği polimer matrisli kompozitten uzaklaşır. Çözücünün polimer matrisli kompozitten uzaklaşması ile kompozit kalıbın içerisinde şeklini almaya başlar ve çözücü tamamen uzaklaşınca yeni formuna kavuşur [42].

Nanoselüloz ile güçlendirilmiş polimer nanokompozitler hazırlamak için çözelti dökme yöntemi kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan yöntem, kullanılan polimer matrise (suda çözünen polimer, polimer emülsiyonu ve suda çözünmeyen polimer) göre üç farklı sisteme ayrılan çözelti dökme yöntemidir. Şekil 2.10'da çözelti dökme yöntemiyle nanoselüloz esaslı nanokompozitler hazırlamak için geliştirilen farklı yöntemler görülmektedir. Bu yöntemde nanoselülozun dispersiyonunu artırmak için modifiye işlemlerinden yararlanılır [41].



Şekil 2.10. Çözelti dökme yöntemiyle nanoselüloz esaslı nanokompozit elde etme

2.10. Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

2.10.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işın Spektroskopisi (FTIR)

Kırmızı Ötesi Spektroskopisi elektromagnetik spektrumun $12800-10\text{ cm}^{-1}$ aralığını kapsamaktadır. $12800-4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesi “yakın kızılötesi ötesi”, $4000-200\text{ cm}^{-1}$ bölgesi “kızılötesi ötesi” ve $200-10\text{ cm}^{-1}$ bölgesi “uzak kızılötesi ötesi” olarak üç kısımda toplanmıştır. Yakın IR, IR ve uzak IR bölgelerinin dalga sayıları, dalga boyları ve frekans aralıkları Çizelge 2.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Kırmızı ötesi spektral bölgesi

| Bölge | Dalga Sayısı (cm^{-1}) | Dalga Boyu (μm) | Frekans (Hz) |
|----------|-----------------------------------|------------------------------|---|
| Yakın IR | 12800-4000 | 2,5-0,78 | $3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$ |
| IR | 4000-200 | 50-2,5 | $1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$ |
| Uzak IR | 200-10 | 1000-50 | $6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$ |

Organik maddelerin yapı analizlerinde kırmızı ötesi bölgesi kullanılmaktadır. Uzak ve yakın kırmızı ötesi bölgeleri organik maddelerin analizinde yararlı değildir [43].

Kırmızı ötesi spektroskopisi moleküllerdeki fonksiyonel grupların belirlenmesinde ve iki bileşiğin farklılıklarının kıyaslanmasında kullanılmaktadır. Bu yöntem, kızıl ötesi radyasyonun absorpsiyonu ile kimyasal bağların titreşiminin ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Kızıl ötesi radyasyonu kimyasal bağların gerilme, büzülme ve bükülme gibi farklı titreşim hareketleri ile absorbe edilir. Kızıl ötesi bölgesinde kimyasal bağların titreşimlerdeki değişim ve absorpsiyon özellikleri spektral piklerin oluşmasını sağlar. Her fonksiyonel grup kendine özgü titreşim sıklığına sahiptir ve her kızıl ötesi ışık dizisi (spectrum) özgüdür [44].

Kırmızı ötesi spektrumlarında fonksiyonel gruplar için belirgin absorpsiyon bantlarının görüldüğü $4000-1500\text{ cm}^{-1}$ bölgesi “fonksiyonel grup bölgesi”, $1500-400\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki absorpsiyon bantlarının görüldüğü bölge ise molekülün tümünün titreşimine (iskelet titreşimi) ait “parmak izi bölgesi” olarak adlandırılmaktadır [43].

2.10.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

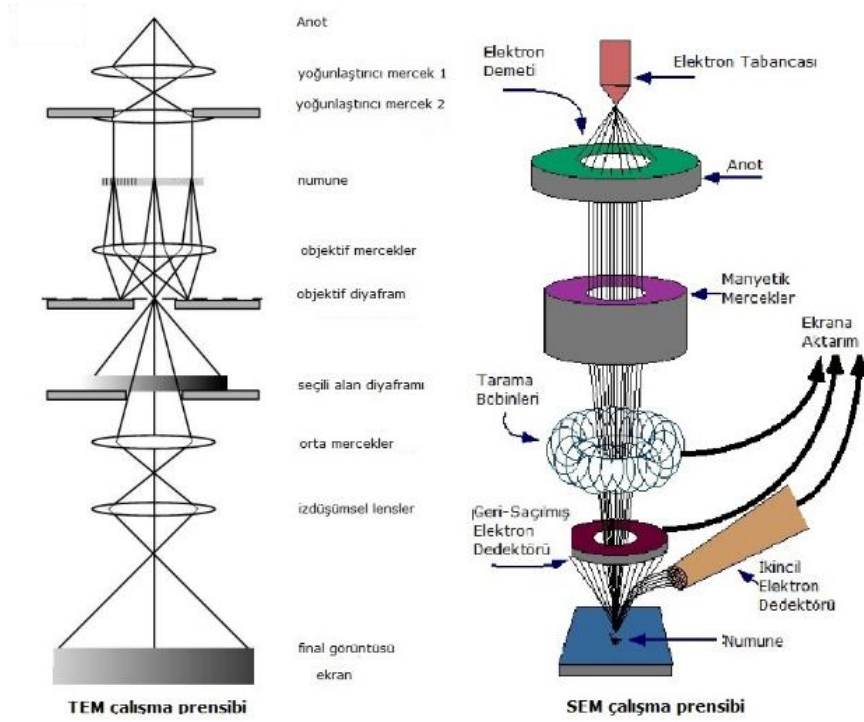
Taramalı elektron mikroskobu, genellikle 1 mikron ve altındaki yarı iletken numunelerdeki kontakt delikleri ve çizgi kalıpları gibi uzunlukları ölçmek ve gözlemlemek için kullanılır.

Taramalı elektron mikroskobu, ısıtıcıdan yayılan elektron ışını taraması ile görüntüyü tarayarak veya emülsiyon tipi elektronun numunedeki ikincil elektronlar gibi ikincil partikülleri tespit ederek analiz yapar. Görüntüyü belirlemek için dedektör sinyali olarak eş zamanlı elektron ışın taraması ile katot ışın tüpü için parlaklık modülü girişi kullanılmaktadır.

SEM, üretim süreci ve yarı iletken numunelerin denetimi için kullanılmaktadır. 10 nm 'nin altında yüksek çözünürlük elde edebilmek için, yalıtkan numunenin şarjlanma etkisinin $1,000\text{ V}$ 'den hızlanma geriliminde olması gerekmektedir. İletken olmayan numunelerde görüntü elde etmek istenildiğinde,

numune altın veya paladyum gibi elementler ile vakum altında buharlaştırarak ince bir tabaka halinde kaplanır. Böylelikle numune yüzeyinde iletkenlik sağlanmış olur [45].

Geçirimli elektron mikroskopunda, elektron tabancasından ivmelendirici gerilim verilerek yayılan elektron ışınları numuneye verilerek elektronların numune içerisinden geçmesi sağlanır ve numune görüntülenir. Yüksek uzaysal çözünürlük alabilmek için 200 kV'nın üzerinde gerilim uygulamak gerekmektedir [46].



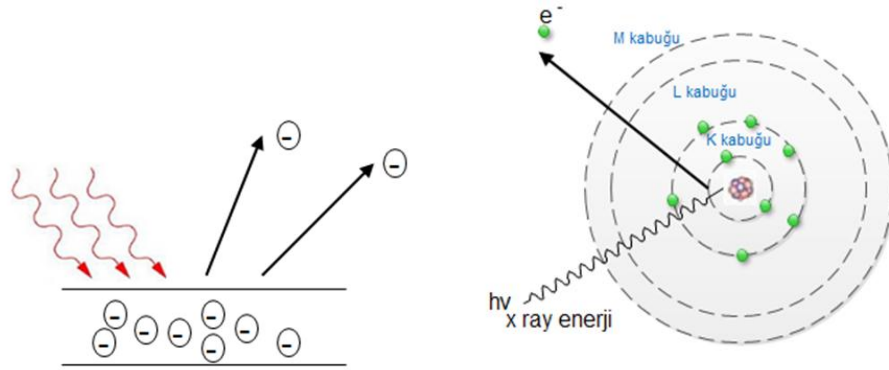
Şekil 2.11. TEM ve SEM çalışma prensibi [47]

2.10.3. X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

XPS'te ölçülecek numuneye vakum ortamında mono enerjili X-ışınları gönderilerek uyarılması sağlanır. Bunun sonucunda örneğin yüzeyinden saçılan elektronların kinetik enerjileri bir elektron spektrometresi yardımıyla ölçülerek örnek hakkında nitel ve nicel analizler yapılır. XPS ile nitel analizde, ölçülen

bağlanma enerji değerleri ve kimyasal kayma değerleri kullanılır. Bu yöntem ile H ve He dışındaki tüm elementlerin nitel analizi yapılabilir.

Karakterize yapacağımız örnek üzerine, hızlandırılmış bir x-ışını çarptığında çekirdeğe yakın olan tabakadan elektron fırlar. Bu fırlayan fotoelektronun enerjisi kendisini oluşturan hızlı elektronun veya x ışını fotonunun enerjisine bağlıdır. Netice itibariyle her atomun fotoelektronları kendine özgüdür. Bu fotoelektronların enerjisinin belirlenmesi ile kalitatif veya kantitatif yüzey analizi yapma yöntemine “X ışınları Fotoelektron Spektroskopisi” (XPS) denir. XPS ile yüzey analiz ölçümü Şekil 2.12’de gösterilmektedir [48].



Şekil 2.12. XPS ile yüzey ölçümü

XPS’den çıkarılan fotoelektronlar katı bir örneğe $20\text{-}50\text{\AA}$ ’den daha fazla giremez. Bu nedenle elektron spektroskopisi ile maddelerin yüzeyleri ile ilgili bilgiler toplanabilir. Uygulama alanları arasında katalitik yüzeylerdeki aktif uçların ve konumlarının belirlenmesi, yarı iletkenlerdeki yüzey kirlerinin saptanması, insan cildinin bileşiminin incelenmesi, ve metaller ve alaşımlardaki oksit yüzey tabakalar üzerindeki çalışmalar sayılabilir. XPS yöntemi kimyasal yapıların aydınlatılmasında önemli bir cihazdır; alınan bilgilerin hassasiyeti NMR ve infrared spektroskopisi yöntemleri ile kıyaslanabilir seviyededir. XPS ile katı yüzeylerdeki birkaç nanometre kalınlığındaki malzemenin yüzeydeki atomik bileşimin % dağılımı, yüzeydeki atomik bileşimin stokiyometrik oranları, yüzeyin atomik bileşimindeki değişim miktarı, kaplama kalınlığı belirlenebilmektedir.

XPS ayrıca, bir elementin oksidasyon durumlarının açıklanmasına da olanak verir [49].

2.10.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Termal gravimetrik analizde, örnek sıcaklığı çevre koşullarından başlayarak yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılırken kütlesi sürekli olarak izlenir. Kütlenin sıcaklığa karşı çizilen grafiğine "termogram" denir ve nitel/nicel analizlerde kullanılır. TGA cihazında, hassas bir analitik terazi, bir fırın, bir fırın sıcaklığı kontrol edici ve programlayıcı ve bir kaydedici bulunur. Kaydedici, örnek kütlesinin sıcaklığa karşı grafiğini çizer. İnert bir atmosferde gerektiği hallerde bunu sağlayacak yardımcı sistemlere de gereksinim olur. TGA ile bir örneğin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği incelenir [49].

Polimerlerde TGA en yüksek 800 °C'ye kadar yapılır ve oksitleyici ortamda ve düşük ısıtma hızındaki bozunma sırasında kütle artışı gözlemlense de genellikle kütlelerinde azalma gözlemlenir. Kütle kaybı, ortam sıcaklığından 300°C'ye kadar emilen nem, çözücü kalıntıları, düşük molekül ağırlıklı ilave maddeleri, uçucu bileşenler veya oligomerlerin buharlaşması olarak kategorize edilebilir. 100 °C ve 250 °C arasında fenolik ya da amino reçinelerin kürlenmesinden gelen su ve formaldehit gibi reaksiyon ürünleri, ve en son 200 °C ile 800 °C arasında ise zincirlerin kırılmasından dolayı gerçekleşen bozunma ürünleri oluşur. Bütün bu kütle kayıpları TGA ile karakterize edilebilir ve genel olarak numunelerin termal dengesi, kürlenme ölçüsü ve bileşenleri hakkında bilgi edinilebilir [50].

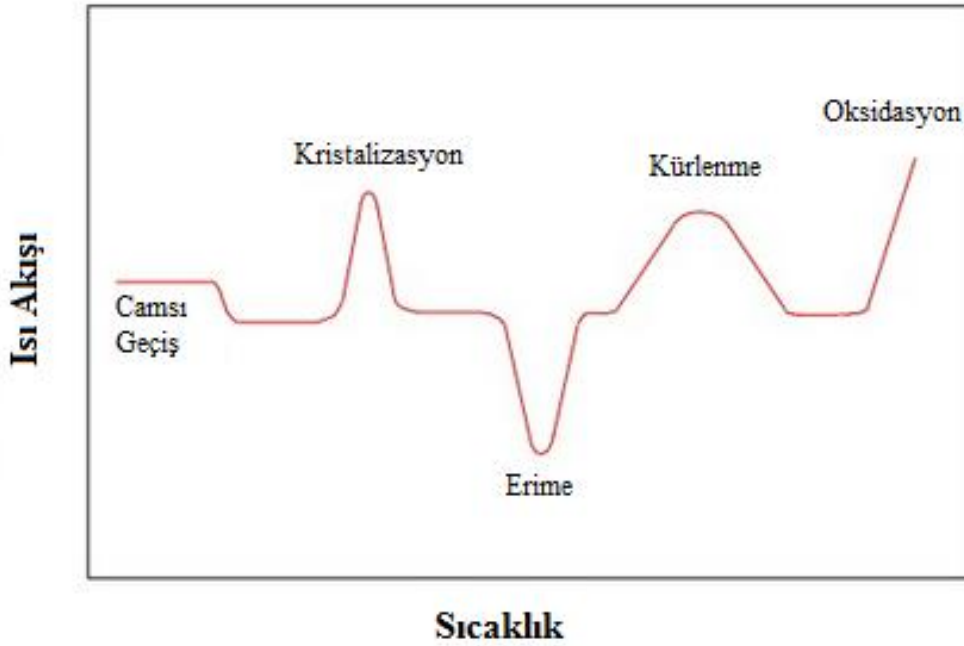
2.10.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri, kontrollü bir sıcaklık programı altında numune ve referansa verilen ısı akışı farkının ölçülmesi prensibine dayanan bir termal analizdir. Yani bir kimyasal sistem ile inert bir referans bileşik (bu alüminyum, silisyum karbür veya cam parçacıklar olabilir) arasındaki sıcaklık farkı ölçülerek sistemin absorbladığı veya emitlediği ısı gözlenir. Çalışmada

sistem ve referansın sıcaklıkları sabit bir hızda artırılır. Numune ve referans arasındaki sıcaklık farkı sıcaklığın fonksiyonu olarak izlenir [49,51].

DSC, güç dengeli ve ısı akışlı olarak iki kategoriye ayrılır. Güç dengeli DSC’de bir numuneye ve bir referansa olan ısı akışındaki fark, sıcaklık veya zamanın fonksiyonu olarak izlenir; işlemde numuneye kontrollü sıcaklık programı uygulanır. Isı akışlı DSC’de ısı akışındaki farkın ölçülmesi, temas halindeki ince levhalardaki sıcaklıkların ölçülmesiyle sağlanır; burada, numune ve referans arasındaki ısı kapasiteleriyle orantılı bir sinyal meydana gelir ve cihaz DSC olarak çalışır [49].

DSC ile polimerlerin ısı kapasiteleri, erime noktaları, camsı geçiş sıcaklığı, kristalizasyon sıcaklığı, kürlenme sıcaklığı, oksidasyon sıcaklığı ve bozunma sıcaklığı elde edilebilir [51]. Bu noktaların belirlenmesi ile ilgili eğriler Şekil 2.13’deki termogramda görülmektedir.



Şekil 2.13. DSC termogramı [52]

2.10.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Dinamik Mekanik Analiz yöntemi (DMA), numune üzerinde küçük bir gerilim döngüsünün uygulandığı bir tekniktir. Bu teknik ile numunenin gerilime, sıcaklığa ve frekansa karşı gösterdiği tepki ölçülür [53].

DMA, moleküllerin hareketlerinden kaynaklanan hal değişimini belirler. Viskoelastik malzemelerin mekanik özellikleri sıcaklık, frekans ve zamana göre belirlenebilir. Polimer yapısındaki camsı geçiş sıcaklığı, ikincil geçişler, kristalizasyon, molekül kütlesi ve çapraz bağları, faz ayrımları (polimer karışımları, kopolimer ve alaşımları için), kompozitler, fiziksel ve kimyasal yaşlanma (aging), kürlenme ve katkı maddeleri (plastikleştirici, nem) özellikleri DMA ile belirlenebilir [50].

Bir malzeme üzerine yük uygulandığında deformasyon gerçekleşir. Eğer yük uygulanan malzeme ideal elastik bir malzeme ise, uygulanan yük kaldırıldığında deformasyon kaybolur. Buna elastik deformasyon denir. Elastik deformasyon, malzemeye uygulanan yük ile doğru orantılıdır ve yük uygulandığında gecikmeksizin deformasyon görülür ve yük kaldırıldığında da tamamen kaybolur. Bazı malzemelerde ise, örneğin polimerlerde, deformasyon doğrusal değildir ve uygulanan yüke göre gecikmeli gerçekleşir. Elastik davranışın karşıtı yapışkan (viskoz) davranıştır. Yapışkanlık katılara özgü değil, sıvıların bir davranış biçimidir. İdeal yapışkan bir malzemede “deformasyon hızı” yük ile doğru orantılıdır. İdeal yapışkan bir malzemede bu orantı sabit, ancak gerinim zamana bağımlıdır. Viskoz malzemede görülen deformasyon geri dönmez ve malzeme üzerinde kalır. Polimerler, hem elastik hem de viskoz davranış gösteren özel malzemelerdirler ve ‘viskoelastik malzeme’ olarak adlandırılırlar. Metal ve seramiklerin sahip olmadığı ancak polimerlerin sahip olduğu birçok özgün özellik, viskoelastik davranıştan kaynaklanmaktadır.

Daha genel bir tanımla, DMA sertliği ve sönümü ölçer ve bu ölçümleri modül ve tan delta olarak verir. Ölçümler sinusoidal kuvvet uygulanarak alındığı için, modül iki bileşenden oluşur, sinusoid kuvvetin eş fazlı bileşeni *depolama modülünü* (*storage modulus*), dışarı fazlı bileşeni ise *loss modülünü* (*loss modulus*) verir. Depolama modülü, E' ya da G' , numunenin elastik davranışını gösterirken, loss modülü (E'' ya da G'') ise malzemenin viskoz davranışını

belirtir. Loss modülünün depolama modülüne oranı ise sönümü, yani tan deltasını verir ($\tan \delta = G''/G'$). Tan delta, malzemenin enerji harcanımının ölçümüdür [53].

2.10.7. Termal Mekanik Analiz (TMA)

Termal mekanik analiz (TMA), atmosfer basıncı altında numunenin sıcaklık veya zamana bağlı uzunluk ya da hacim değişimlerini ölçmeye yarayan bir yöntemdir. TMA deneyleri, statik bir yük altında, numune boyutunun sıkışma, gerilme veya esneme ölçümlerini çeşitli problemler ile ölçerek gerçekleştirilir. En önemli TMA ölçümleri doğrusal genişleme katsayısı (CLTE, α) ve camsı geçiş sıcaklığını belirlemek için yapılır. Ancak çok sayıda başka ölçüm modları da mevcuttur. Bu ölçümler, gerilme gevşemesi (stress relaxation), sürünme (creep), film ve fiberlerin çekme özellikleri, gerilme özellikleri ve boyutsal kararlılık gibi özellikleri belirler [50].

2.10.8. Temas Açısı Ölçümü

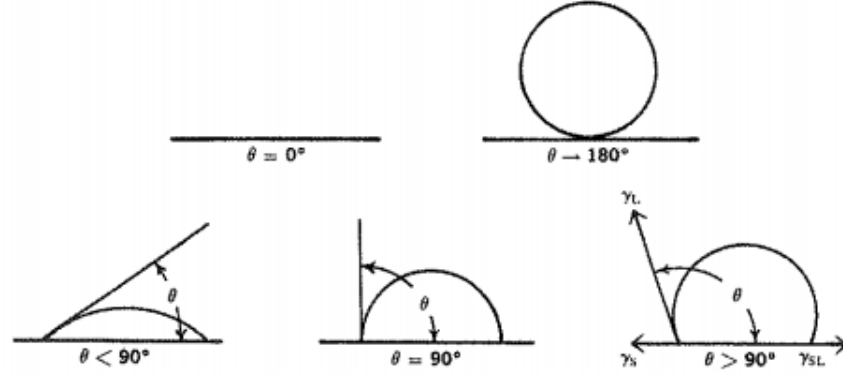
Temas açısı ölçümü, bir katı yüzeyine damlatılan sıvı ile katı arasındaki arayüzey geriliminden kaynaklanan bir teğet açısı kurarak yapılan bir yöntemdir [54].

Katı yüzeylerde adsorpsiyon, ıslatma ve deterjan etki (temizleme) olaylarını kapsamaktadır. Islatma özelliğine sahip maddeler "surfaktan" veya "yüzey etkin madde" adını alırlar.

Katı bir yüzey üzerine bir damla sıvı damlatılırsa, sıvı iyice yayılabilir veya bir damla şeklinde kalabilir. Bu durumda katı yüzeyi ile sıvı arasında etkileşme olur. Bu etkileşmeyi katı ile sıvı arasında meydana gelen temas açısı (contact angle) ile açıklayabiliriz.

Temas açısı, bir sıvı damlasının katının yüzeyi ile oluşturduğu açı olarak tanımlanır. Şekil 2.14'te görüldüğü gibi bir sıvı ile bir katı yüzeyi arasındaki temas açısı 0° ile 180° arasında olabilir. 0° tamamen ıslanmayı, 180° de hiç ıslanma olmadığını göstermektedir. Temas açısının büyüklüğü, sıvının katı yüzeyindeki dağılmasına bağlıdır. Sıvı ne kadar dağılmadan kalırsa o kadar büyük

açı oluşur. Açının büyüklüğü aynı zamanda katı ile sıvı arasındaki etkileşmenin az olduğunu gösterir. Katı yüzey kısmen ıslanıyorsa, $0^0 < \theta < 180^0$ 'dir.



Şekil 2.14. Temas açısının şematik gösterimi [55]

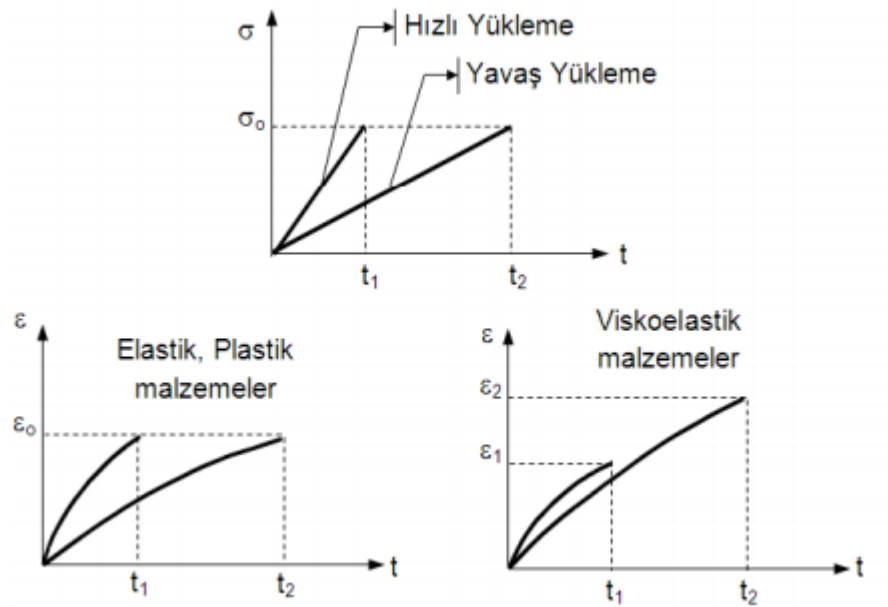
2.10.9. Su Buharı Geçirgenliği

Su buharı difüzyon direnci; bir malzemenin belirli sıcaklık, nem ve kalınlık koşulları altında birim zamanda birim alandan geçen su buharı miktarını ifade eder ve herhangi bir malzemenin havaya oranla kaç kat daha fazla direnç gösterdiğini belirtir. Su Buharı Geçirgenliği, su buharının bir membran içinden geçme ölçüsüdür. Test koşulları altında, birim alan ve birim su buharı basınç farkı başına düşen su buharı geçiştir. Aynı zamanda su buharı iletim hızı (WVTR) veya nem buharı iletim hızı (MVTR) olarak da bilinir. Su buharı geçirimsizliği ürünün yoğunluğu, hücre konumlandırılması, yüzey yapısı, içerdiği açık hücre miktarı ve malzemenin kalınlığından etkilenir [56].

2.10.10. Reoloji

Reoloji cisimlerin gerilme altında zamana bağlı şekil değişimini inceleyen bilim dalıdır. Genel olarak katıların deformasyon ve sıvıların akış özelliklerini belirlemek amacı ile kullanılır. İster katı ister sıvı olsun her malzeme gerilme altında şekil değiştirir. Malzemelerin kendi ağırlığı da gerilme oluşturan bir unsurdur. Bu nedenle her malzeme dış yükleme olmasa da deformasyona uğrar.

Fakat katı cisimler için kendi ağırlığından kaynaklanan deformasyon miktarı ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Malzemelerin şekil değiştirme miktarı, maruz kaldığı gerilme şiddetine ve malzemenin viskozitesine göre değişir [57]. Viskozite, cisimlerin akmaya karşı gösterdiği dirence denir. Viskozite arttıkça direnç de artar. Malzemeye uygulanan dış kuvvet kaldırıldığında eski haline geri dönüyorsa, bu davranış elastik bir davranıştır. Viskoz davranış ise malzeme dış kuvvet uygulanınca gösterdiği gecikmeli davranışa denir. Viskoelasizite malzemenin elastik ve viskoz davranışına denir. Malzemeler gerilme altında hem elastik hem viskoz davranırlar. Malzemelerdeki gerilme ile şekil değişimi ve zaman ilişkileri Şekil 2.15'te gösterilmektedir.



Şekil 2.15. Malzemenin zamana göre gerilim altında zamana karşı viskoz, elastik ve viskoelastik davranışları

3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Nanoselülozun Hazırlanması, Modifiyesi ve Karakterizasyonu

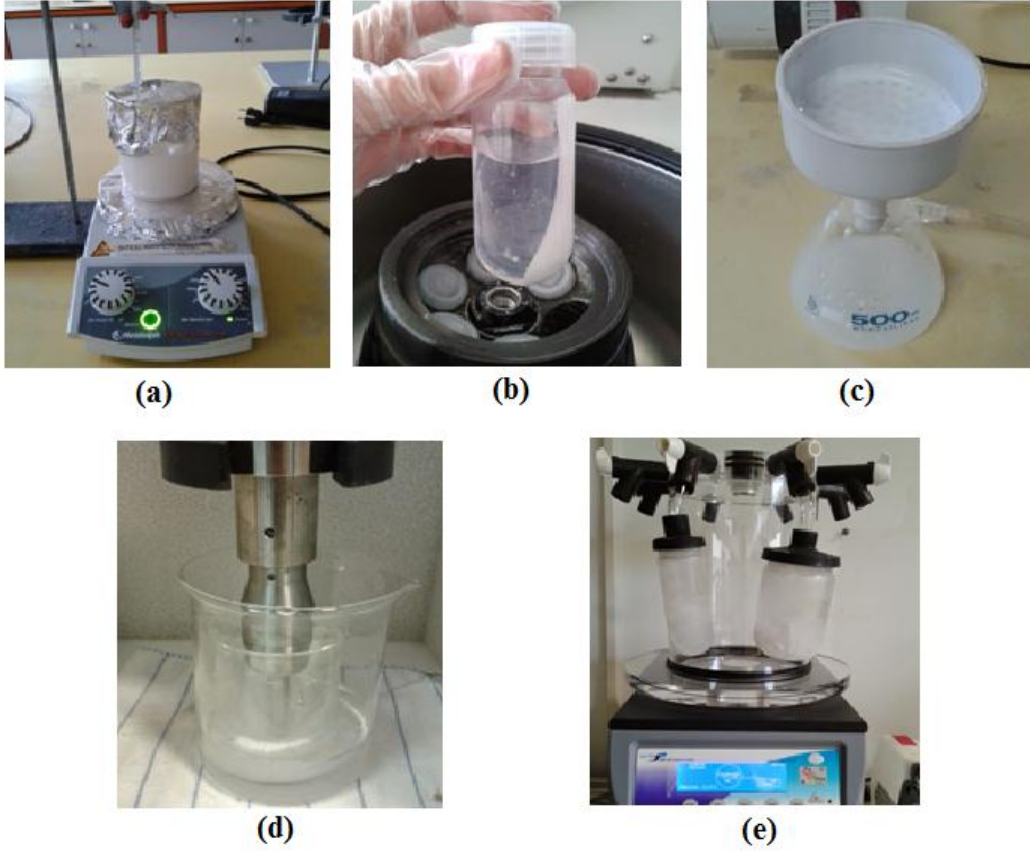
3.1.1. Nanoselülozun Hazırlanması

Nanoselüloz (NC) elde etmek için mikro kristalin selüloza (MCC-Sigma Aldrich) asit hidrolizi yöntemi uygulanmıştır. Bunun için başlangıçta 10g, 10-15µm tanecik boyutuna sahip MCC ile 100 mL distile su manyetik karıştırıcıda homojen bir süspansiyon elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Ardından hazırlanan %64'lük 100 mL sülfürik asit (%95-98) çözeltisi MCC süspansiyonuna sıcaklığı 40 °C'yi geçmeyecek şekilde damla damla karıştırılarak eklenmiştir. Ardından sıcaklık ve zaman deney koşullarında optimum seviyede ayarlanarak hazırlanan süspansiyon 2 saat 44 °C'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Çizelge 3.1. Mikro kristalin selülozun özellikleri

| | |
|-----------------|------------------|
| Yapı | Mikro kristalin |
| pH | 5-7 |
| Şişme yoğunluğu | 0,6 g/mL (25 °C) |

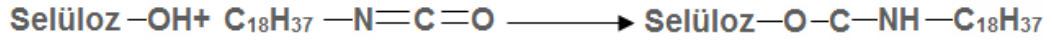
Asit hidrolizi işleminden sonra ortamda kalan sülfürik asidi ayırmak için oda sıcaklığına inen selüloz/ asit süspansiyonuna pH değeri ~5'e ulaşıncaya dek 6-7 kez santrifüj işlemi (12 000 rpm, 15 dakika) işlemi yapılmıştır. Thermo Scientific SL 16 Centrifuge cihazında uygulanan santrifüj işleminden sonra kalan mikro boyuttaki selüloz parçacıklarını ayırmak için vakum altında gözenekleri Whatman No. 1 filtre kağıdı ile filtreleme yapılmıştır. Filtreleme ile elde edilen süspansiyon ultrasonik karıştırıcı ile dağıtılmış daha sonra liyofilizatörde (VirTis Benchtop K2) kurutularak nanoselülozlar sıvı ortamdan ayrılıp toz halinde elde edilmiştir.



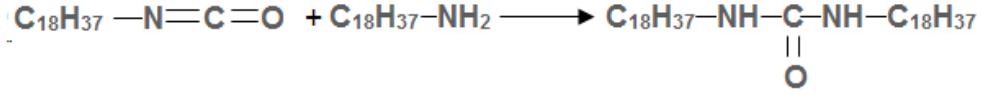
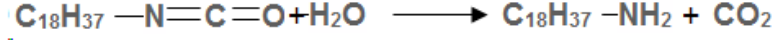
Şekil 3.1. Nanoselülozun hazırlanması (a) Sülfürik asit ile hidroliz, (b) Santrifüj ile pH ayarlanması, (c) Vakum altında filtremele, (d) Sonikasyon ile dağıtma, (e) Liyofilizatör ile kurutma

3.1.2. Nanoselülozun Modifiye Edilmesi

Yüksek polariteye sahip nanoselülozların, apolar polikaprolakton polimer matris içerisinde dağılımını arttırmak için yüzey modifikasyon işlemi n-oktadesil izosiyanat ($C_{18}H_{37}NCO$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.2.'de selüloz ile n-oktadesil izosiyanat bişleşiminin reaksiyonları görülmektedir.



İkincil Reaksiyonlar:



Şekil 3.2. Nanoselüloz yüzeyindeki hidroksil grupları ile n-oktadesil izosiyanat arasındaki yüzey modifiye reaksiyonu ve yan reaksiyonlar

1 g nanoselüloz 3 kez santrifüj ile yıkanıp sulu süspansiyonuna 3 kez aseton ve 2 kez toluen ortamında santrifüj (7000 rpm, 10 dk) işlemi uygulanmıştır. Topaklanmayı önlemek amacıyla her bir çözücü değiştirme işleminden sonra ultrasonik karıştırma yapılmıştır. Ardından reflüks yoğunlaştırıcı monte edilmiş balona alınan toluen ortamındaki süspansiyona 120 mL toluen eklenerek yağ banyosunda manyetik olarak karıştırılmaya devam edilmiştir. Reaksiyon azot atmosferinde gerçekleştirilmiş ve deney düzeneği Şekil 3.3’de gösterilmiştir. Sıcaklık 90⁰C’ye gelince nanoselülozun kuru ağırlığına göre 10,6 g n-oktadesil izosiyanat yavaş yavaş sisteme eklenerek sıcaklık 110⁰C’ye ulaşıncaya dek ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 30 dakika bekletilmiştir. Ardından izosiyanatın kalan nem ile reaksiyonu sonucu oluşan amin gruplu yan ürünleri ve reaksiyona girmeyen izosiyanat bileşiğinin aşırısını uzaklaştırmak için Şekil 3.4.’de gösterilen 250 mL toluen ve 250 mL etanol karışımından oluşan sokslet ekstraksiyon düzeneği hazırlanmıştır. 110 °C’de 8 saat yapılan sokslet işleminde ısıtma işlemi için mantolu ısıtıcı kullanılmış, karıştırma yapılmamıştır. Ekstraksiyon sonrasında düzeneden alınan modifiye nanopartiküller etüvde 80⁰C’de 12 saat kurutulmuştur.



Şekil 3.3. Azot ortamında yağ banyosunda gerçekleşen modifikasyon işlemi



Şekil 3.4. Sokslet düzeneği

3.1.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işın Spektrometresi (FTIR)

Mikro kristalin selüloz (MCC), nanoselüloz (NC) ve izosiyanat bileşiği ile modifiye edilen nanoselülozun (ISO-NC) fonksiyonel gruplarını belirlemek ve yüzey modifikasyonunun selüloz yapısına etkisini görebilmek amacı ile FTIR analizleri yapılmıştır. Bruker Tensor 27 serisi FTIR kullanılarak ATR modu ile 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir. 4 cm^{-1} çözünürlükte 24 kez taranarak gerçekleştirilen analizler, tutarlılık göstermesi amacı ile üçer kez tekrar edilmiştir. Transmittance şeklinde elde edilen spektrumlarda selülozun yapısında mikro boyuttan nano boyuta geçiş esnasında herhangi bir değişiklik olup olmadığına bakılmış ve yüzey modifikasyonun nanoselüloz üzerinde başarılı olup olmadığı belirlenmiştir.

3.1.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

NC'nin görüntülenmesi için özellikle biyolojik ve polimerik malzemeleri yüksek kontrastlı görüntülemeye kullanılan ODTÜ Merkez Laboratuvarı AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezi'ndeki Lantan hekzaborür (LaB_6) elektron tabancalı, 20-120 kV aralığında hızlandırıcı voltaj altında çalışan FEI marka Tecnai G² Spirit Biotwin model Yüksek Kontrastlı Geçirimli Elektron Mikroskobu (CTEM) cihazı kullanılmıştır.

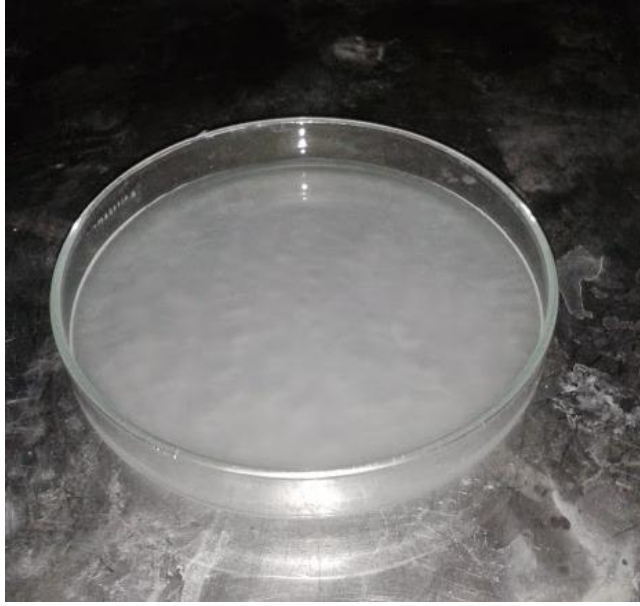
3.1.5. X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

ISO-NC ve NC ölçümleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezi'nde X-Ray Photoelectron Spectroscopy PHI-5000 Versaprobe Model ile 187.85 eV'de Al K α (Monokromatik) ışın kaynağı kullanılarak 45⁰'de yapılmıştır.

3.2. Polikaprolakton (PCL)/ Selüloz Kompozit Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

3.2.1. PCL/ Selüloz Kompozit Filmlerinin Hazırlanması

Polimer kompozit eldesinde kullanılan bu yöntem, polimerin uygun bir çözücüde çözündürülmesi ve dolgu maddelerinin katılması ile süspansiyonun bir kaba dökülerek ve çözücünün buharlaştırılarak, film elde edilmesini kapsamaktadır. Filmin istenen kalınlığına ve yüzey alanına sahip olmasına bağlı olarak farklı büyüklüklerdeki petri kaplarına polimer çözeltileri dökülür ve üzeri delikli folyo ile kapatılarak çeker ocak içerisinde yavaş buharlaşmanın gerçekleştirilmesi ile kurutulur. Şekil 3.5’de petri içerisinde çözelti dökme yöntemi ile hazırlanan PCL/ selüloz karışımı görülmektedir.



Şekil 3.5. Çözelti dökme yöntemi ile hazırlanan PCL/ selüloz karışımı

Çalışmada, 2 g PCL (Sigma-Aldrich $M_w=80000$ g/mol), 40 ml diklorometan (DCM) ile manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan polimer çözeltilerine % 5 ve % 10 oranlarında nanoselüloz (NC), mikro kristalin selüloz (MCC) ve izosiyanat modifiyeli nanoselülozlar (İSO-NC) eklenerek 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilmiştir. Daha sonra selülozların homojen olarak film içerisinde dağılımını sağlamak için sonikasyon

işleminden geçirilen kompozit özelteleri uygun petrilere dökülerek, eker ocak altında çözücünün uzaklaştırılması ile filmler hazır hale getirilmiştir (şekil 3.6).



a)



b)

Şekil 3.6. Hazırlanan filmler: a) %5 PCL/ selüloz kompozitleri, b) %10 PCL/ selüloz kompozitleri

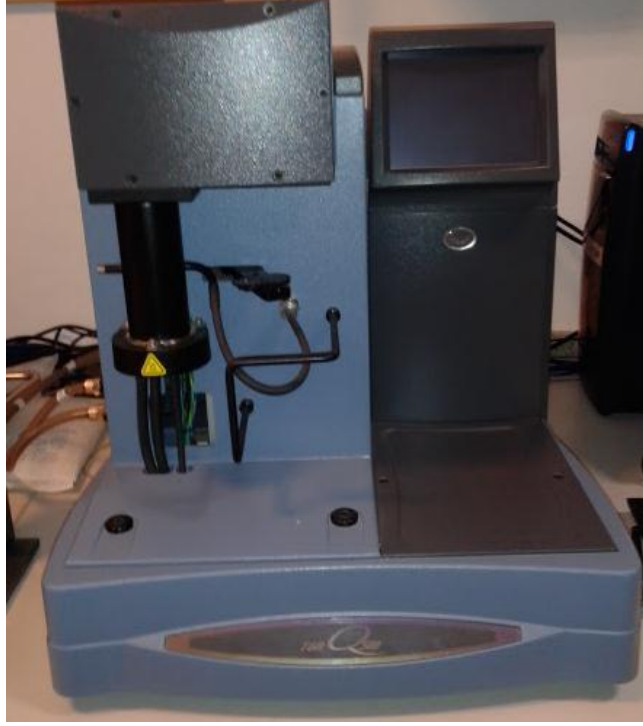
3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Saf PCL ve PCL/ selüloz kompozit filmlerin morfolojileri Zeiss Evo 50 EP markalı taramalı elektron mikroskopları ile incelenmiştir. Morfolojileri mikroskopta incelenmeden önce, numuneler AGAR sputter coater kaplama cihazında paladyum ile kaplanmıştır. Saf PCL ve %10 MCC katkılı filmler 7.500 büyütme ile, %10 NC ve %10 ISO-NC katkılı filmler ise 10.000 büyütme ile 10-15 kV voltaj altında görüntülenmiştir.

3.2.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Hazırlanan saf PCL ve PCL/ selüloz kompozit filmlerinin TGA Q500 - TA Instrument cihazı kullanarak ısıl bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir. TGA analizleri ortalama 10 mg hazırlanan numuneler ile yüksek sıcaklıkta kararlı ve

numune ile reaksiyona girmeyen platin pan içerisinde oda sıcaklığından 800°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızıyla azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7. Termal gravimetrik analiz cihazı (TGA)

3.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

TGA'da bozunma sıcaklıkları belirlenen saf PCL ve PCL/ selüloz kompozit filmlerin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri yapılmıştır. DSC analizleri, DSC Q2000 – TA Instruments cihazı ile camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığını (T_m) belirlemek için standart mod kullanılarak yapılmıştır. 5-10 mg arsında tartılan numuneler standart pana yerleştirilerek kapağı ile hava almayacak şekilde sıkıştırılarak hazırlanmıştır. Referans pan ile numune içeren pan analiz boyunca aynı sıcaklıkta tutularak ısı akışı hızının farkı tespit edilip ısı akışı-sıcaklık eğrileri elde edilmiştir. DSC analizleri oda sıcaklığından -75°C'ye 10°C/dk soğutma hızıyla ulaşıldıktan sonra 2 dakika bu sıcaklıkta bekletilip daha sonra 10°C/dk ısıtma hızıyla 100°C'ye akış hızı 50°C/dk olan azot atmosferinde çıkılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8. Diferansiyel taramalı talorimetri cihazı (DSC)

3.2.5. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Saf PCL ve PCL/ selüloz kompozit filmlerin dinamik mekanik ölçümleri (DMA), DMA Q800 – TA Instrument cihazı ile incelenmiştir. Bu ölçümlerde numunelerin sıcaklık değişimine bağlı olarak mekanik özellikleri ve camsı geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Numunelerin uzunluğu 10 mm, genişliği 3-5 mm arasında ve kalınlığı 0,5-0,7 mm olacak şekilde hazırlanmıştır. Numunelerin ölçümleri 1 Hz frekans ile % 0,05'lik dinamik gerinme uygulanarak, 5°C/dk soğutma hızıyla -85°C'ye inip, 5°C/dk ısıtma hızıyla 40°C'ye çıkılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin sıcaklığa bağlı depolama modülü (E'), tan δ (E''/E') değerleri elde edilmiştir.



Şekil 3.9. Dinamik mekanik analiz cihazı (DMA)

3.2.6. Termal Mekanik Analiz (TMA)

Termal mekanik analiz (TMA) deneyleri TMA Q400 – TA Instrument cihazı kullanılarak film fiber probu ile 25⁰C’de azot atmosferinde yapılmıştır. Numuneler uzunluğu 10mm, genişliği 3 mm ve kalınlığı 0,5-0,7 olacak şekilde hazırlanmıştır. Ölçümler 0,050 N/dakika kuvvet artışı ile 0’dan 1,200 N’ye çıkılacak şekilde yapılmıştır.. Ölçümlerden önce numunenin 1 dakika bekletilerek 25⁰C’de dengeye gelmesi sağlanmıştır. En az üç kez tekrar edilen ölçümlerde numunelerin gerilme-şekil değişme eğrileri elde edilerek elastisite modülleri belirlenmiştir.



Şekil 3. 10. Termal mekanik analiz cihazı (TMA)

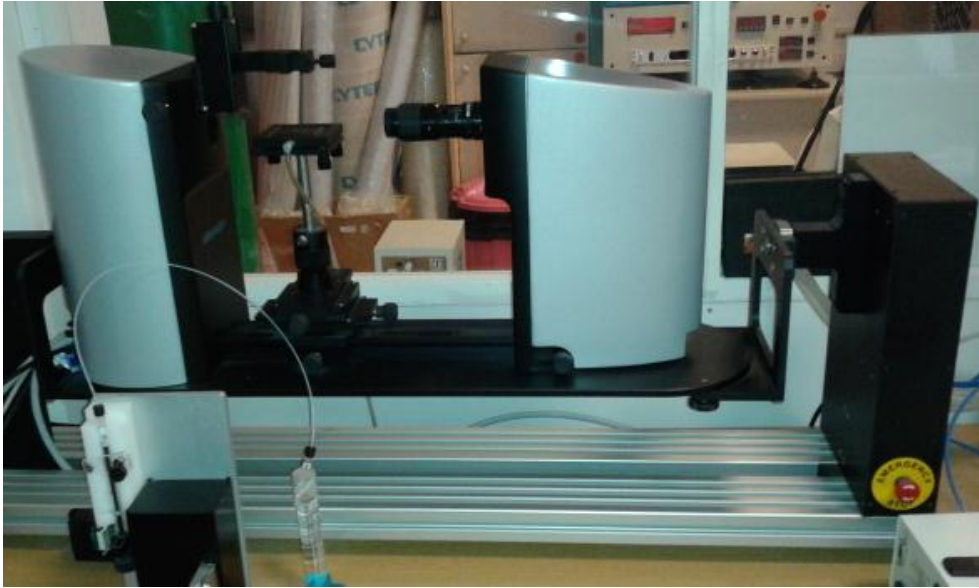
3.2.7. Temas Açısı Ölçümleri

Temas açısı ölçümleri sıvıların ıslatma (ıslanabilirlik) özelliklerini belirlemek için kullanılır. Hidrofilik/ hidrofobik karakter, sıvının yüzeyi kaplama derecesi ile alakalıdır. Çizelge 3.2.'de hidrofilik ve hidrofobik karakterlerin temas açısına göre sınıflandırılması gösterilmektedir.

Çizelge 3.2. Temas açısı değerlerinin sınıflandırılması

| Sınıfı | Temas Açısı (θ) |
|------------------|--------------------------|
| Süper Hidrofilik | $<30^{\circ}$ |
| Hidrofilik | $30-90^{\circ}$ |
| Hidrofobik | $90-150^{\circ}$ |
| Süper Hidrofobik | $>150^{\circ}$ |

Hazırlanan PCL ve PCL/ selüloz kompozit filmlerin hidrofilik ve hidrofobik karakterlerini analiz etmek amacıyla temas açısı ölçümü için Attension Tensiometer cihazı kullanılmıştır. Temas açısı ölçümleri için saf PCL ve PCL/selüloz kompozit filmler 2x2 cm ebatlarında hazırlanarak hareketli numune tutucusuna yerleştirilirmiş ve mikrosırınga ile 3 μ l saf su filmlerin üzerine damlatılmıştır. Üç ölçümün ortalamaları alınarak temas açıları bulunmuştur.



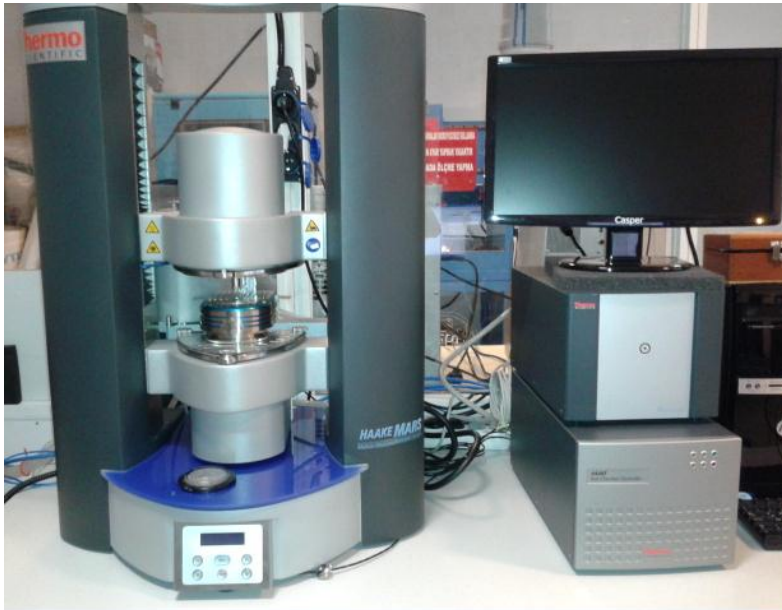
Şekil 3.11. Temas açısı ölçüm cihazı

3.2.8. Su Buharı Geçirgenliği

ASTM E96 / E96M – 13 standardına uygun olarak yapılan analizlerde için 3 cm² alana sahip olan paslanmaz çelik kapların içerisine saf su doldurulmuş daha sonra test kabının ağız kısmı numune ile kapanmış ve bu durumda iken, açık kalan kenarlar aparatın kapak kısmıyla vidalanıp daha sonra tüm sistemin ağırlığı tartılarak, hava sirkülasyonlu, sıcaklık ve nem kontrollü bir iklimlendirme kabini içerisine yerleştirilmiştir. Kaplarda meydana gelen ağırlık düşüşü, en az 10 veri alınarak değerlendirilmiş ve ağırlığa karşı zaman grafiği çizilerek doğrunun eğiminden ağırlık/zaman değeri elde edilmiştir. Elde edilen eğim ve numunenin yüzey alanının çarpımından da su buharı geçirgenliği elde edilmiştir [57].

3.2.9. Reoloji

Hazırlanan saf PCL ve PCL/ selüloz kompozit filmlerin reoloji çalışmaları Haake Mars III cihazı ile yapılmıştır. Analizler yapılmadan önce numuneler 5 dakika eritilmiştir. Paralel iki levha arasında 1 cm boşluk bırakılarak yapılan analizler 100 °C'de, 0,01 ile 10 Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir ve numunelerin depolama modülleri (G'), kayıp modülleri (G'') ve viskoziteleri (η) elde edilmiştir.



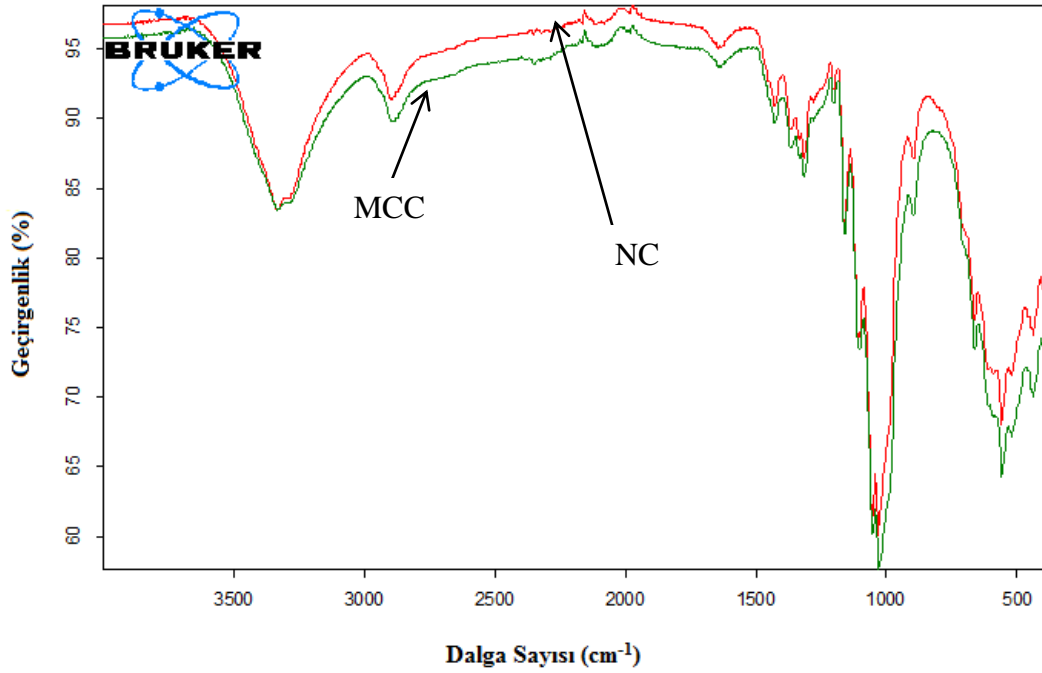
Şekil 3.12. Reometre Cihazı

4.1. BULGULAR

4.1. Nanoselüloz ve Modifiye Nanoselüloz Karakterizasyonu

4.1.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işın Spektrometresi (FTIR)

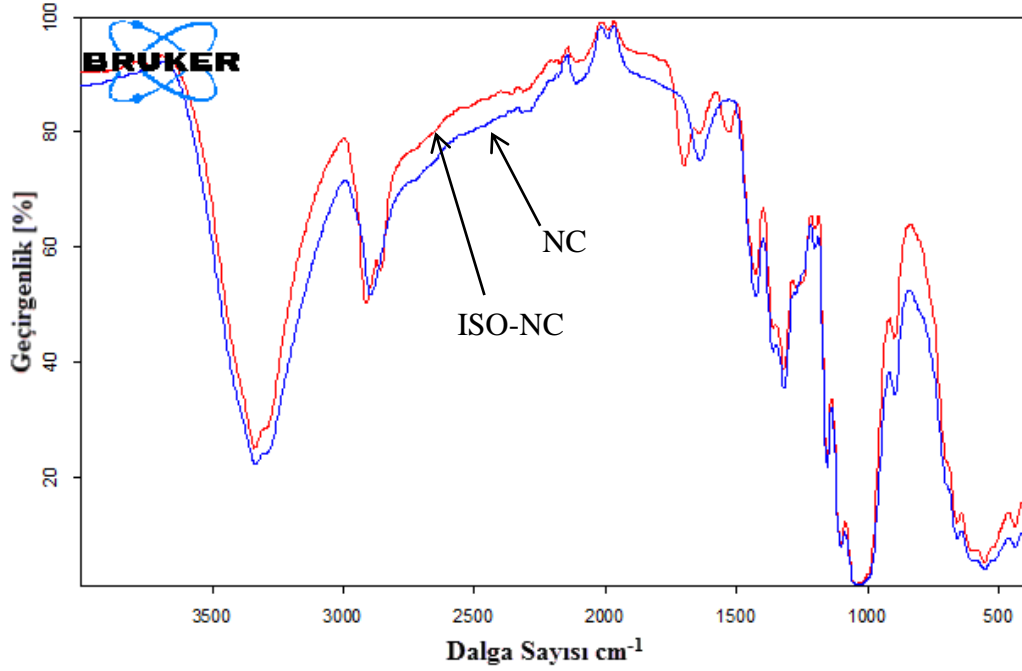
Mikro kristalin selülozdan nanoselülozun elde edilmesi esnasında kullanılan sülfürik asidi uzaklaştırmak için yapılan yıkama işlemlerinin düzgün bir şekilde gerçekleştiği ve mikro boyuttan nano boyuta geçişin selülozun kimyasal yapısına etkisini görmek amacı ile yapılan FTIR sonuçları Şekil 4.1’de gösterilmektedir. Mikro boyuttaki selüloz ile nano boyuttaki selülozun spektrumları incelendiğinde, 3333cm^{-1} de O-H bandı, 1155cm^{-1} ’de C-O ikincil alkol, ve 2896 ’da $-\text{CH}_2$ ’den gelen C-H karakteristik selüloz piklerinin çakıştığı ve selüloz yapısının herhangi bir değişikliğe uğramadığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.1. Mikro kristalin selüloz ve nanoselülozun FTIR spektrumu

İzosiyanat ile modifiye edilmiş ve edilmemiş nanoselülozların FTIR spektrumları Şekil 4.2 ‘de verilmiştir. Nanoselülozun 1642 , ve 1531cm^{-1} dalga

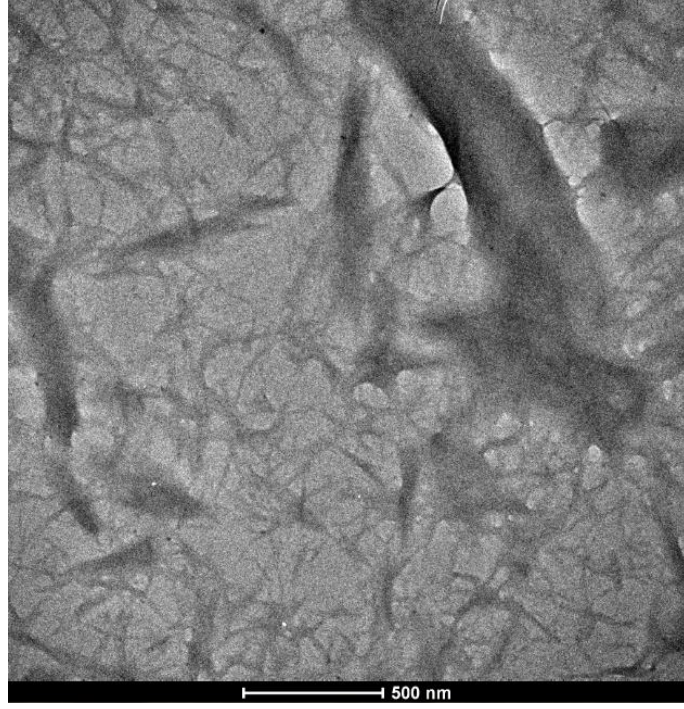
sayılarında hidroksil grupları ile oktadesil izosiyanat gruplarının reaksiyonu ile oluşan karbamat (—OOCNH_2) bağları görülmektedir. 2857 cm^{-1} dalga sayısında uzun alkil zincirlerinden kaynaklanan yeni bir pik oluştuğu görülmektedir [19].



Şekil 4.2. Nanoselüloz ve izosiyanat ile aşlanmış nanoselülozun FTIR spektrumu

4.1.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Nanoselülozun 500 nm ve $1 \mu\text{m}$ boyutlarında çekilen TEM görüntüleri Şekil 4.3 a ve b’de verilmektedir. Elde edilen TEM görüntülerinde, selülozun mikro boyuttan nano boyuta başarılı bir şekilde indirildiği görülmektedir. Boy/ en oranları oldukça büyük olan nanoselülozların boyutları hidroliz işlemi ile ilişkilidir. Mikro kristalin selülozdan elde edilen nanoselülozun eni yaklaşık $15\text{-}40 \text{ nm}$ aralığında, boyu da $180\text{-}250 \text{ nm}$ aralığında elde edilmiştir. Boy/ en oranı literatürde $11\text{-}13$ değerlerindedir [59] ve Şekil b’ye bakıldığında bu değere yakın bir sonuç elde edildiği görülmektedir.



a)



b)

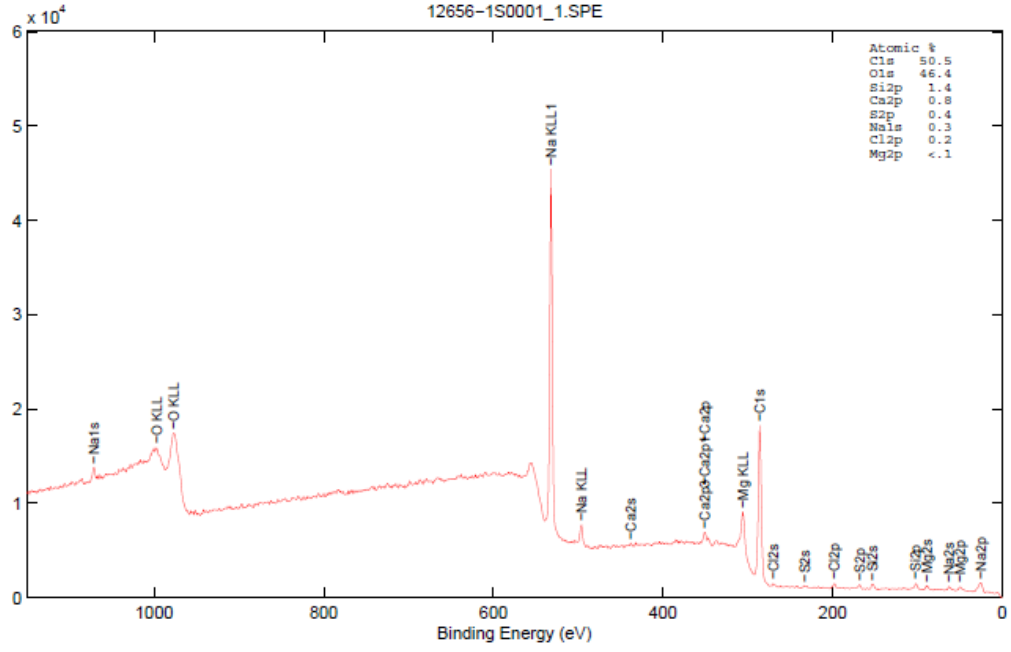
Şekil 4.3. NC'nin TEM görüntüsü: a) 500 nm, b) 200 nm

4.1.3 X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

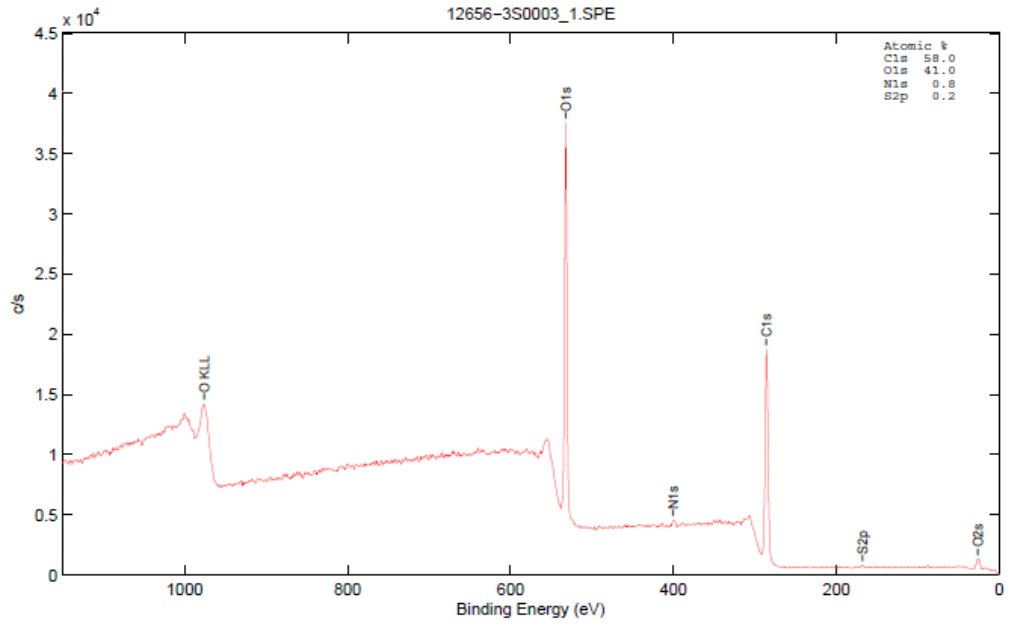
Şekil 4.4 ve 4.5'te NC ve ISO-NC'nin XPS sonuçları verilmiştir. NC spektrumundan elde edilen sonuçlara göre, O/C oranı (0,9), literatürdeki değerinden (0,83) yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni asit hidrolizinden sonra sülfat gruplarının yeteri kadar uzaklaşmamasından kaynaklanabilir [60]. Ayrıca spektrumda az miktarda (%0,4) kükürt (S) tespit edilmiştir. Bunların sebebi olarak asit hidrolizinde yine sülfürik asitten kalan sülfat gruplarının varlığı olarak düşünülmüştür. NC ve ISO-NC spektrumlarına bakıldığında karbon elementinin de %50,5'den %58'e çıkması ve NC spektrumunda azot (N) piki gözlemlenmezken ISO-NC'de azot oluşumunun gözlemlenmesi de izosiyanat ile modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir [41].

Çizelge 4.1. NC ve ISO-NC'ye ait XPS sonuçları

| Bileşen | %C | %O | %N |
|---------|------|------|-----|
| NC | 50,5 | 46,4 | - |
| ISO-NC | 58,0 | 41,0 | 0,8 |



Şekil 4.4. NC'nin XPS spektrumu

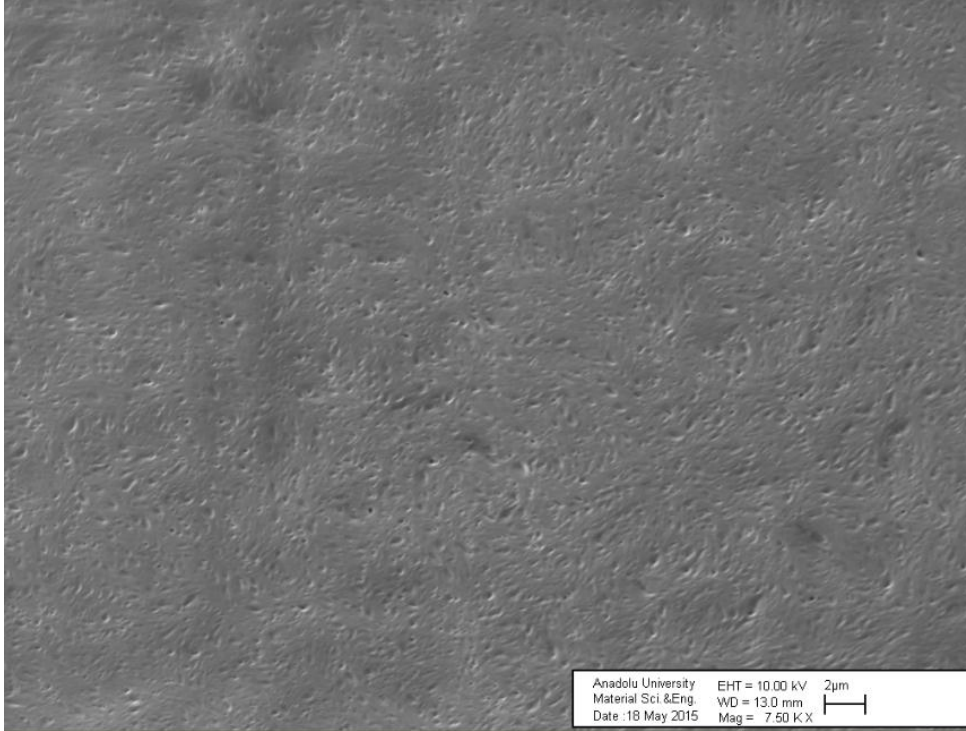


Şekil 4.5. ISO-NC'nin XPS spektrumu

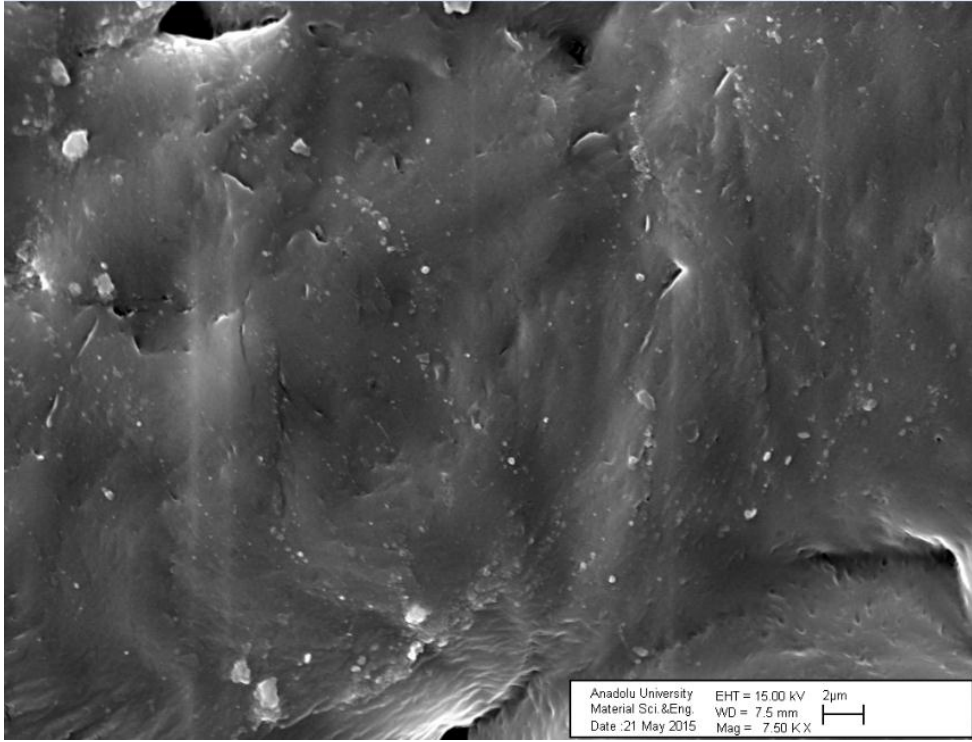
4.2. Polikaprolakton/ Selüloz Kompozit Filmlerin Karakterizasyonu

4.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

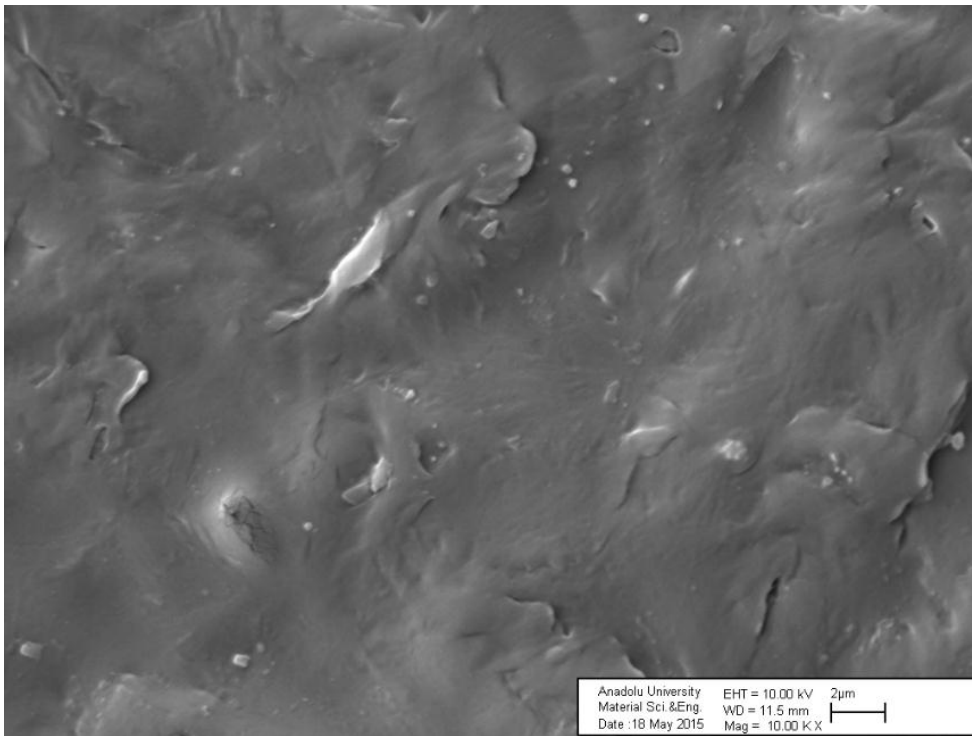
PCL film ve PCL/ selüloz kompozit filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Mikro kristalin selüloz, izosiyanat modifiyeli nanoselüloz ve nanoselüloz kompozit filmlerinin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla yapılan SEM sonuçlarına göre, Şekil 4.6 a'da görülen saf PCL'de dolgu maddesi olmamasından dolayı pürüzsüz bir görüntü elde edilmiştir. Şekil 4.6 b'de MCC katkılı PCL filmde 7.5 KX büyütmede mikro boyuttaki selülozun PCL matrisi içerisinde homojen dağılmadığı ve pürüzlü bir yüzey oluşturduğu görülmektedir. Şekil 4.6 c'de 10.0 KX büyütmede NC katkılı PCL filmde de MCC/ PCL filmde olduğu gibi nanoselülozların dağılımından ve topaklanma eğiliminde olmasından kaynaklı pürüzlü bir görünüm elde edilmiştir. Fakat bu pürüzlü görünüm MCC/ PCL filmine nispeten daha azdır. Son olarak Şekil 4.6 d'ye bakıldığında ise 10.00 KX büyütmede ISO-NC katkısının PCL matrisi içerisinde iyi dağıldığı ve yüzeyin diğer filmlere oranla daha pürüzsüz olduğu görülmektedir.



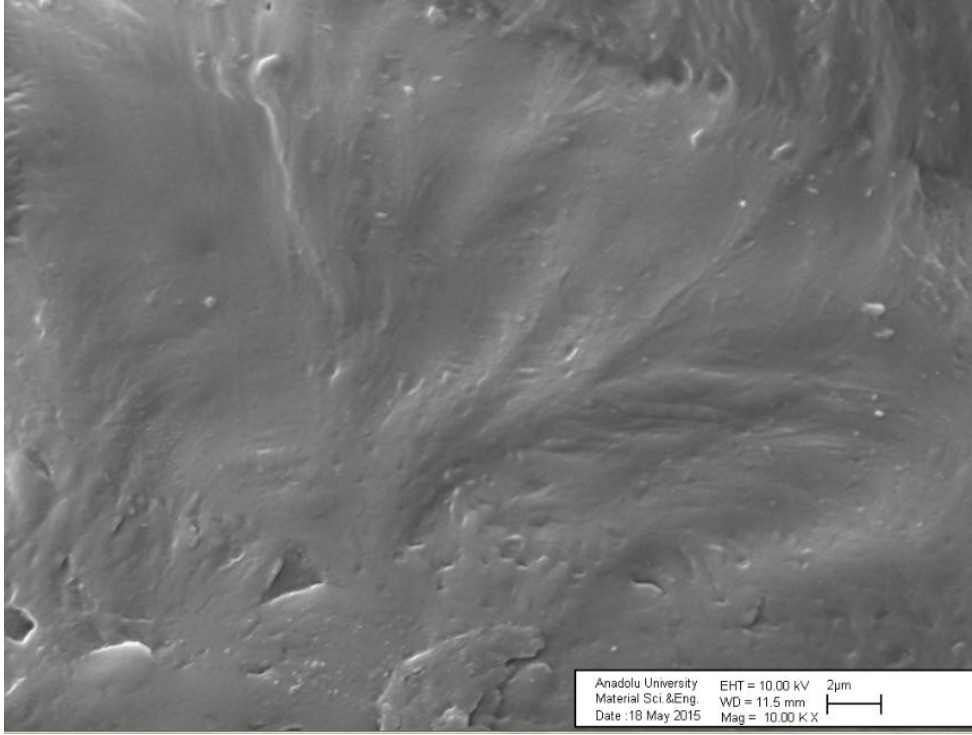
a)



b)



c)



d)

Şekil 4.6. PCL ve kompozitlerinin SEM görüntüleri: a)PCL, b) %10 MCC/ PCL, c) %10 NC/ PCL, d)%10 ISO-NC/ PCL

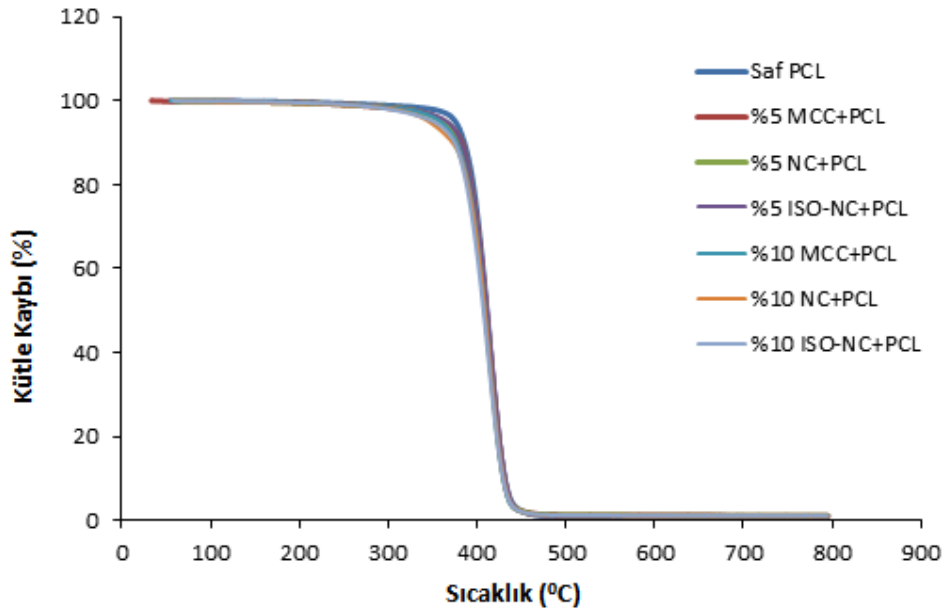
4.2.2. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

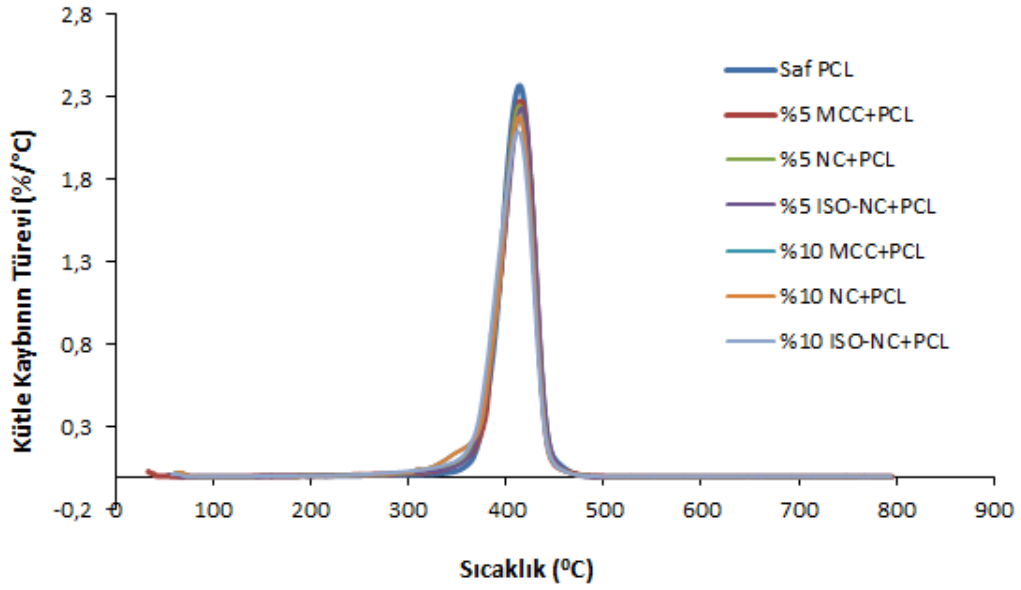
Saf PCL ve PCL/ selüloz kompozit filmlerinin TGA termogramları Şekil 4.7’de verilmiş, analiz sonuçları Çizelge 4.2.’de özetlenmiştir. Saf PCL’nin bozunmaya başladığı nokta (T_{onset}) 333°C , bozunma hızının en yüksek olduğu nokta (T_{max}) 414°C olarak ölçülmüştür. PCL matrisine eklenen selüloz miktarı attıkça T_{onset} değerinde ufak azalışlar görülmektedir. Bu durum selülozun bozunma sıcaklığının PCL’e göre daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak %10 NC katkılı PCL kompozit filminin bozunmaya başladığı sıcaklık 333°C ile saf PCL ile aynı ve diğer kompozitlere göre daha yüksek çıkmıştır. Bunun sebebi hazırlanan filmlerde nanoselülozların homojen bir şekilde dağıtılamaması olarak düşünülmüştür. ISO-NC katkılı PCL filmlerin bozunmaya başladıkları noktaya bakıldığında ise diğer filmlere oranla düşüş yaşanmıştır. Bu

durumun, PCL matriste iyi dağılan ve bozunma sıcaklığı PCL'den düşük olan selüloz katkısından kaynaklanabildiği sonucu çıkarılmıştır.

Çizelge 4.2. Saf PCL ve PCL/ selüloz kompozitlerin TGA verileri

| Numune İsmi | T _{onset} (°C) | T _{max} (°C) |
|------------------|-------------------------|-----------------------|
| PCL | 333 | 414 |
| PCL + %5 MCC | 327 | 415 |
| PCL + %10 MCC | 321 | 414 |
| PCL + %5 NC | 328 | 414 |
| PCL + %10 NC | 333 | 413 |
| PCL + %5 ISO-NC | 325 | 415 |
| PCL + %10 ISO-NC | 322 | 412 |





b)

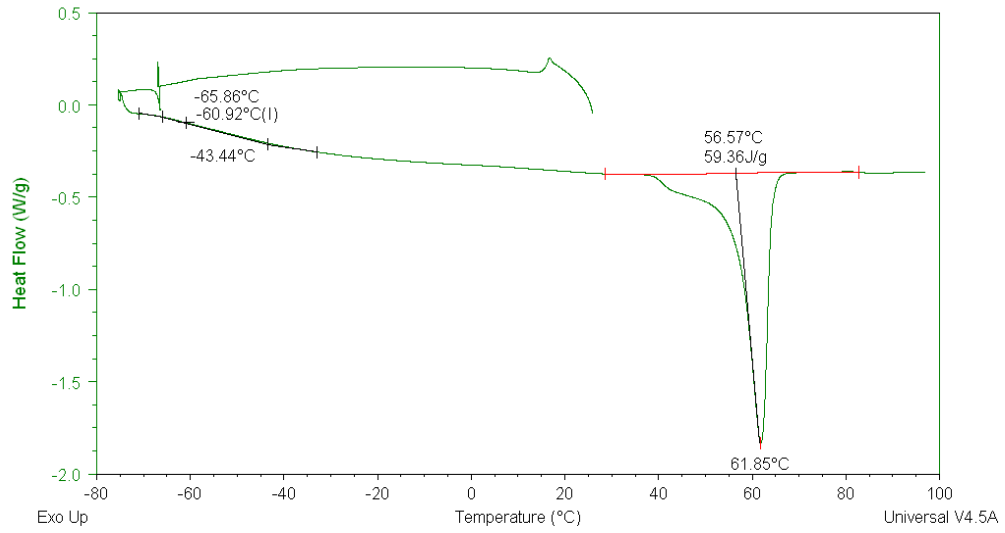
Şekil 4.7. PCL/ Selüloz kompozit filmlerin TGA termogramları: a) TG, b) DTG.

4.2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

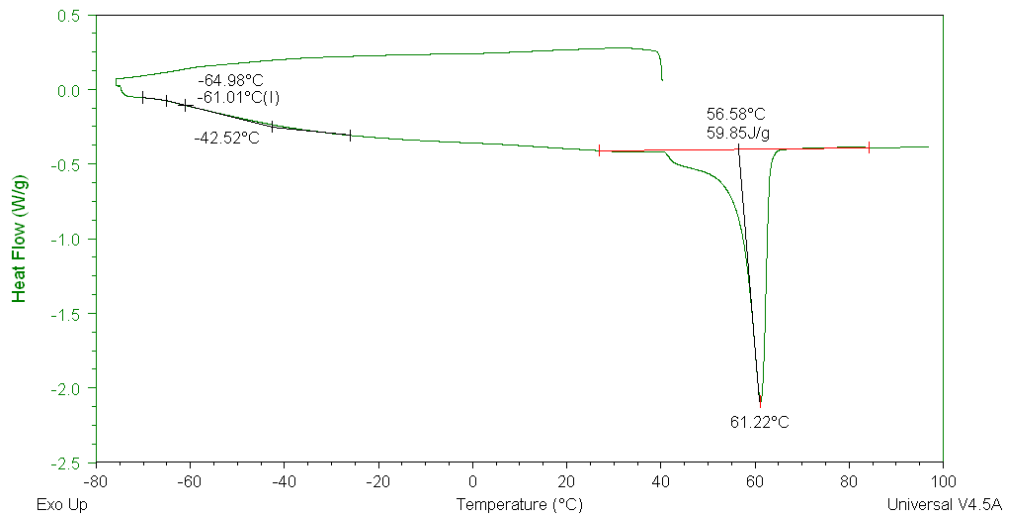
Polikaprolaktonun literatürde camsı geçiş sıcaklığı -60°C , erime sıcaklığı ise 60°C 'dir [5]. Numunelerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve erime sıcaklıkları (T_m) Çizelge 4.3'te özetlenmiştir. T_g değerleri modifiye edilmiş ve edilmemiş nanoselüloz katkısı ile oldukça az bir artış göstermiş ve T_m değerleri birbirlerine çok yakın çıkmıştır. Bu sonuçlara göre NC, ISO-NC ve MCC'nin PCL filminin termal özelliklerini çok fazla değiştirmedeği görülmüştür. Şekil 4.8'de saf PCL ve PCL/ selüloz kompozit filmlerinin DSC termogramları görülmektedir.

Çizelge 4.3. Saf PCL ve PCL/selüloz kompozitlerin DSC verileri

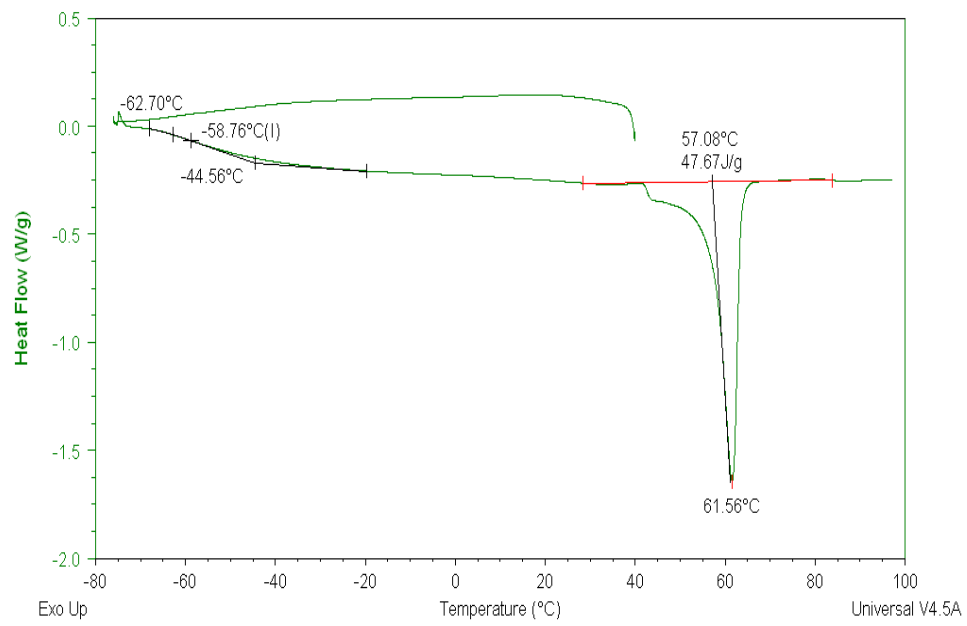
| Numune İsmi | T _g (°C) | T _m (°C) |
|------------------|---------------------|---------------------|
| PCL | -60,9 | 56,6 |
| PCL + %5 MCC | -61,0 | 56,6 |
| PCL + %10 MCC | -58,8 | 57,1 |
| PCL + %5 NC | -61,0 | 56,8 |
| PCL + %10 NC | -61,2 | 56,3 |
| PCL + %5 ISO-NC | -61,8 | 56,5 |
| PCL + %10 ISO-NC | -61,3 | 56,1 |



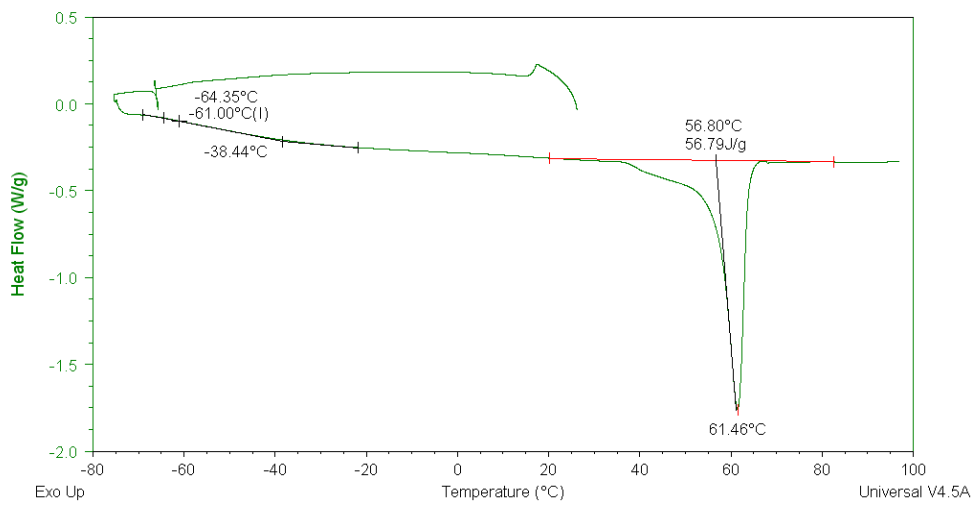
a)



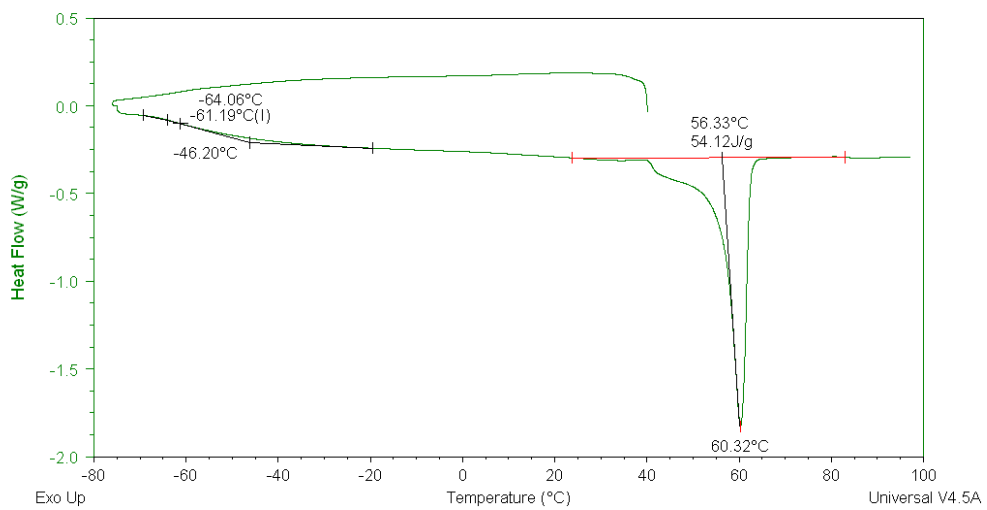
b)



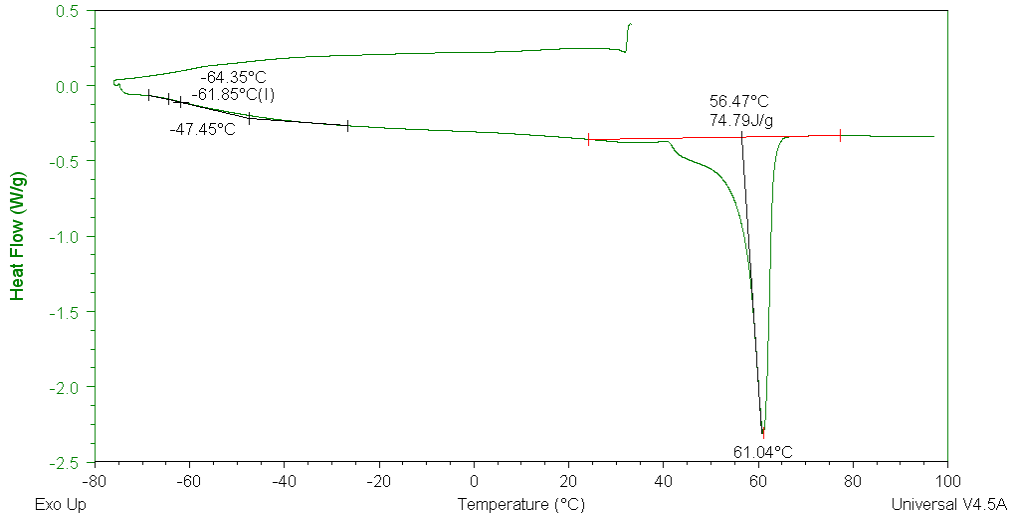
c)



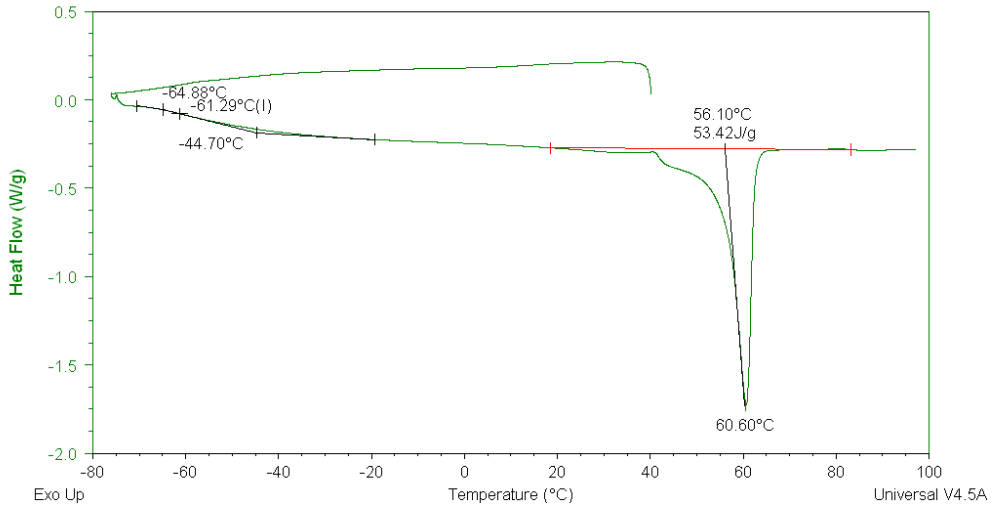
d)



e)



f)



g)

Şekil 4.8. PCL kompozit filmlerin DSC diyagramları: a) Saf PCL, b) %5 MCC/ PCL, c) %10 MCC/ PCL, d) %5 NC/PCL, e) %10 NC/ PCL, f) %5 ISO-NC/ PCL, g) %10 ISO-NC/ PCL

4.2.4. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Dinamik mekanik analiz (DMA) gerilme, sıcaklık ve frekansa bağlı olarak malzemelerin mekanik özelliklerini belirler. Yapılan DMA analizlerinde sıcaklık fonksiyonu ile depolama modülü (storage modulus) eş zamanlı olarak verilmiştir. PCL/ selüloz kompozit filmlerin depolama modülü değerleri yaklaşık -80 °C

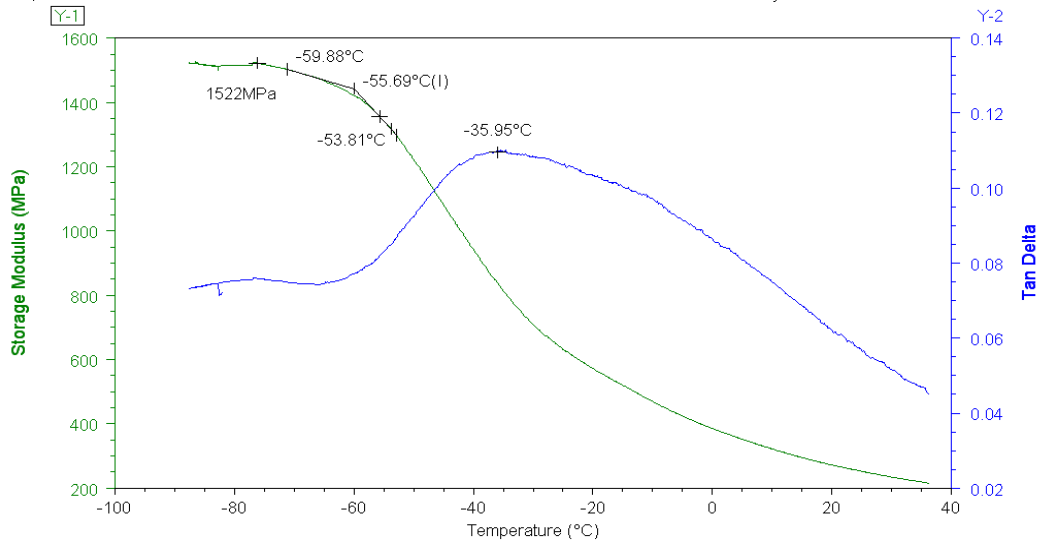
sıcaklıkta elde edilmiştir. Camı geçiş sıcaklığı depolama modülünün düşmeye başladığı sıcaklık ve Tan δ eğrisinin pik verdiği maksimum değer göz önünde bulundurularak gözlemlenmiştir. Çizelge 4.4'te PCL/ selüloz kompozit filmlerinin DMA analizi ile elde edilen depolama modülü ve camı geçiş sıcaklığı özetlenmiştir. Ortalama -55°C sıcaklığından sonra tüm kompozit filmler için depolama modülünde düşüş görülmektedir. Bunun nedeni amorf bölgenin bu sıcaklıkta yumuşamaya başlamış olmasıdır. Bu durum, cam-kauçuk gevşemesini gösterir. PCL/ selüloz kompozit filmleri, beklenildiği gibi yarı kristalin polimer davranışı göstermişlerdir [9].

Çizelge 4.4. Saf PCL ve PCL/ selüloz kompozit filmlerinin DMA verileri

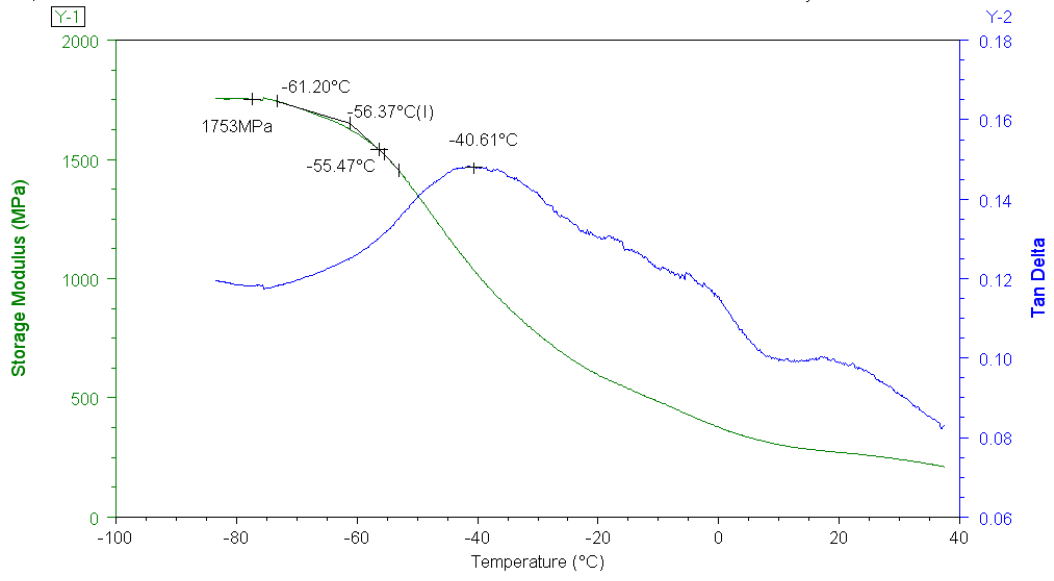
| Numune İsmi | T _g (°C) | Depolama Modülü (MPa)[-80°C'de] |
|------------------|---------------------|---------------------------------|
| PCL | -35,4 | 1522 |
| PCL + %5 MCC | -39,7 | 1753 |
| PCL + %10 MCC | -34,9 | 2053 |
| PCL + %5 NC | -40,3 | 1732 |
| PCL + %10 NC | -39,1 | 2267 |
| PCL + %5 ISO-NC | -38,2 | 2271 |
| PCL + %10 ISO-NC | -39,4 | 2659 |

1522 MPa ile beklenildiği üzere depolama modülü değeri en düşük saf PCL'de elde edilmiştir. Mikro kristalin selüloz, nanoselüloz ve izosiyanat modifiyeli nanoselüloz katkılı PCL kompozit filmlerinde katkı maddesi oranı artışı ile depolama modülü artmıştır. Ayrıca ISO-NC katkılı PCL kompozit filmleri, NC ve MCC katkılı PCL kompozit filmlerine göre daha yüksek depolama modülü değerine sahiptir. İzosiyanat katkısı ile depolama modülünün artması, ilave edilen katkı maddesinin matris arayüzeyine daha iyi tutunarak, matris ve dolgu maddesi arasında güçlü bir bağlanmaya yol açmıştır.

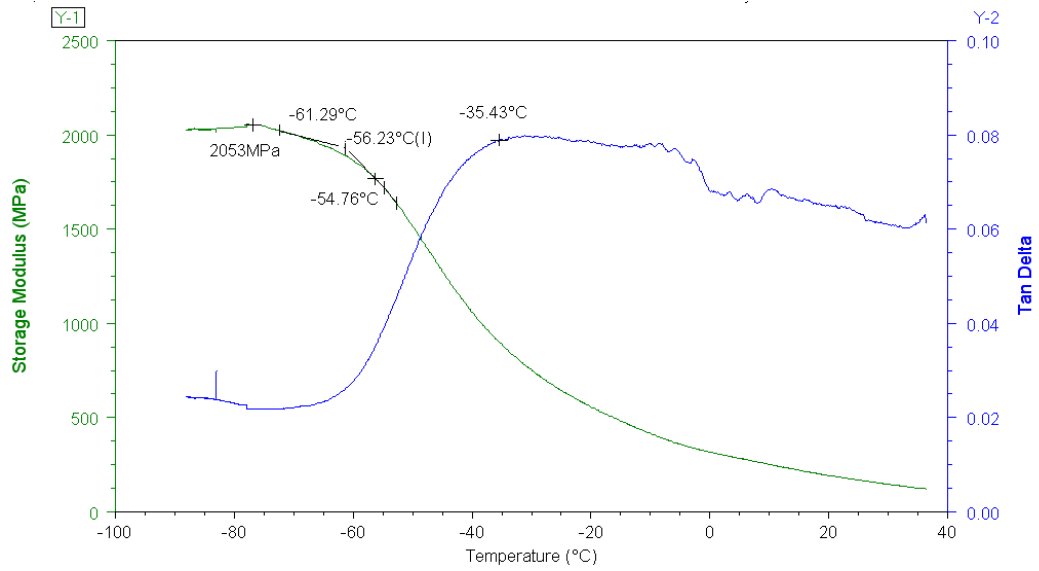
Yapılan DMA analizlerinde ayrıca, PCL/ selüloz kompozit filmlerin sıcaklık değişimi sırasında harcanan enerjileri gösteren Tan delta (Tan δ) özellikleri ölçülmüştür. Tan δ , T_g ile ilişkilendirilen, polimer zincirindeki güçlü bağları gevşetmesiyle ilgili bilgileri veren değerdir [9]. Tan δ 'da elde edilen T_g 'lerin DSC sonuçlarında elde edilen T_g 'lere göre daha düşük çıkması, DSC ölçümlerinin ısı akışı farkından kaynaklanan termal bir ölçüm olmasıdır. DMA ölçümlerinde T_g hesaplanırken malzemenin fiziksel değişimi baz alınır. Bu nedenle ölçülen T_g 'leri farklı olur. Çizelge 4.4'e bakıldığında saf PCL ve %10 MCC katkılı filmlerde Tan deltada okunan T_g değerlerinin düşük çıktığı görülmektedir. Diğer kompozitlerde bu değerlerin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre dolgu maddesi ve polimer zincirleri arasındaki etkileşimlerin moleküllerin hareketlerini kısıtladığı söylenebilir. %10 MCC içeren PCL ve saf PCL'nin düşük çıkması moleküllerin rahatça hareket edebilmesinden kaynaklanmaktadır. Diğerlerinin yakın değerlerde elde edilmesi, filmlerdeki dolgu maddesi dağılımı hakkında bilgi vermese de depolama modülü değerlerinden istenilen sonuçlara ulaşıldığı belirlenmiştir.



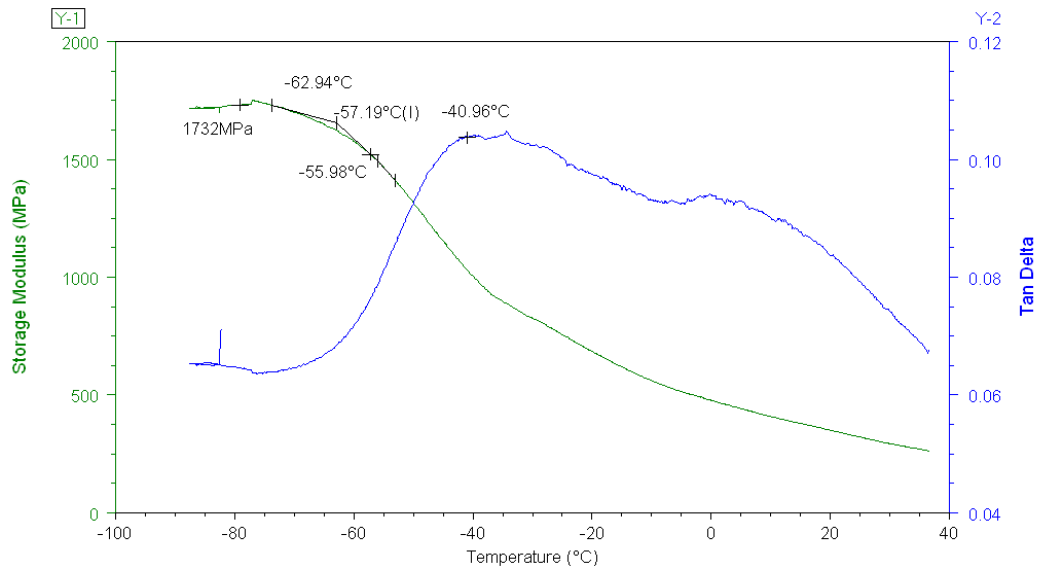
a)



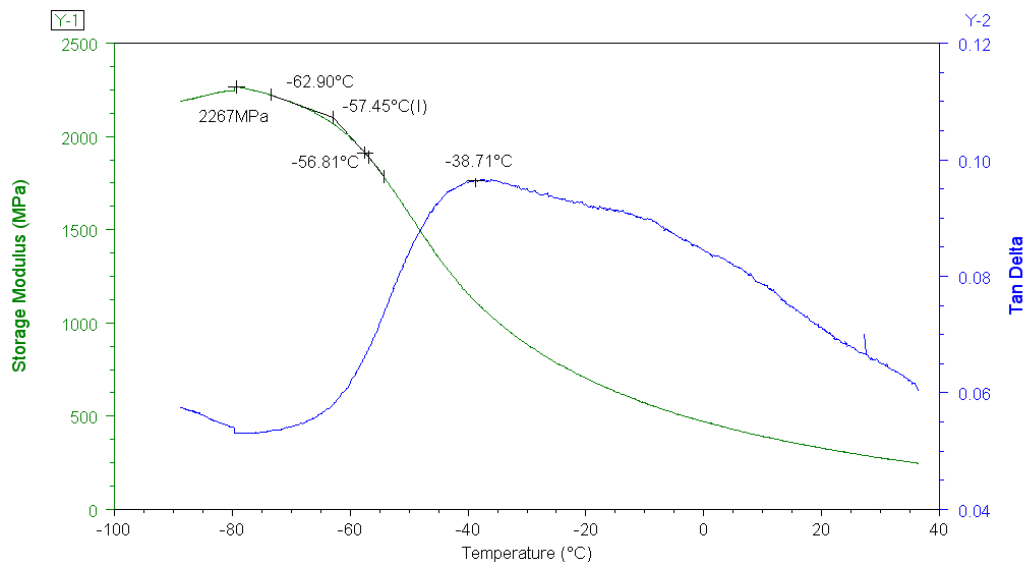
b)



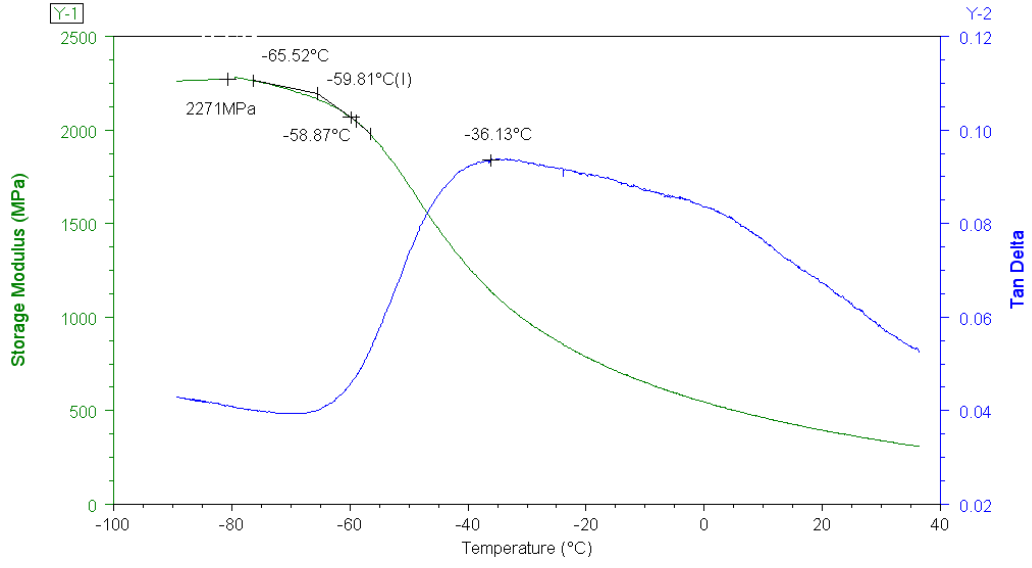
c)



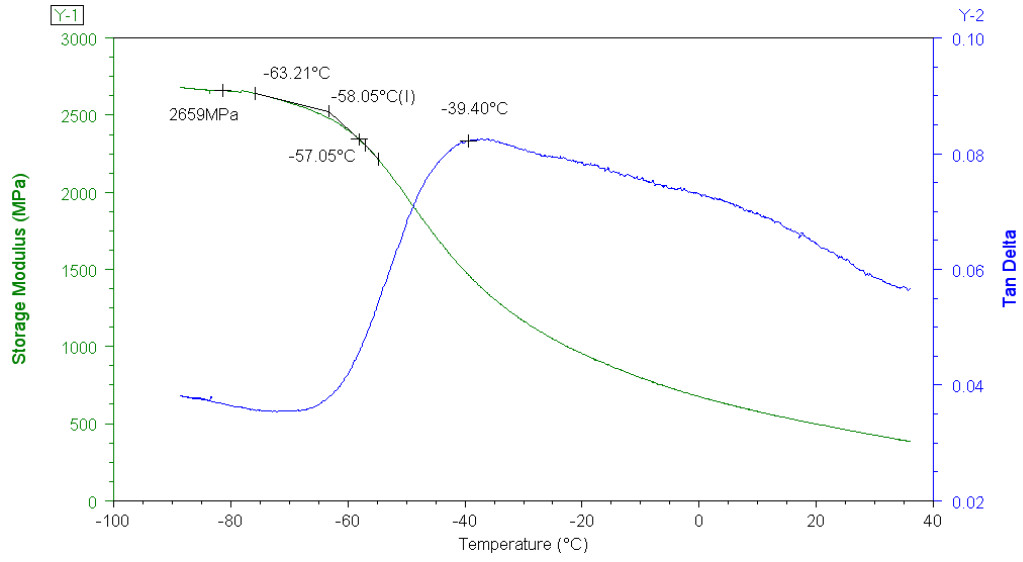
d)



e)



f)



g)

Şekil 4.9. PCL kompozit filmlerin DMA diyagramları: a) Saf PCL, b) %5 MCC/ PCL, c) %10 MCC/ PCL, d) %5 NC/PCL, e) %10 NC/ PCL, f) %5 ISO-NC/ PCL, g) %10 ISO-NC/ PCL

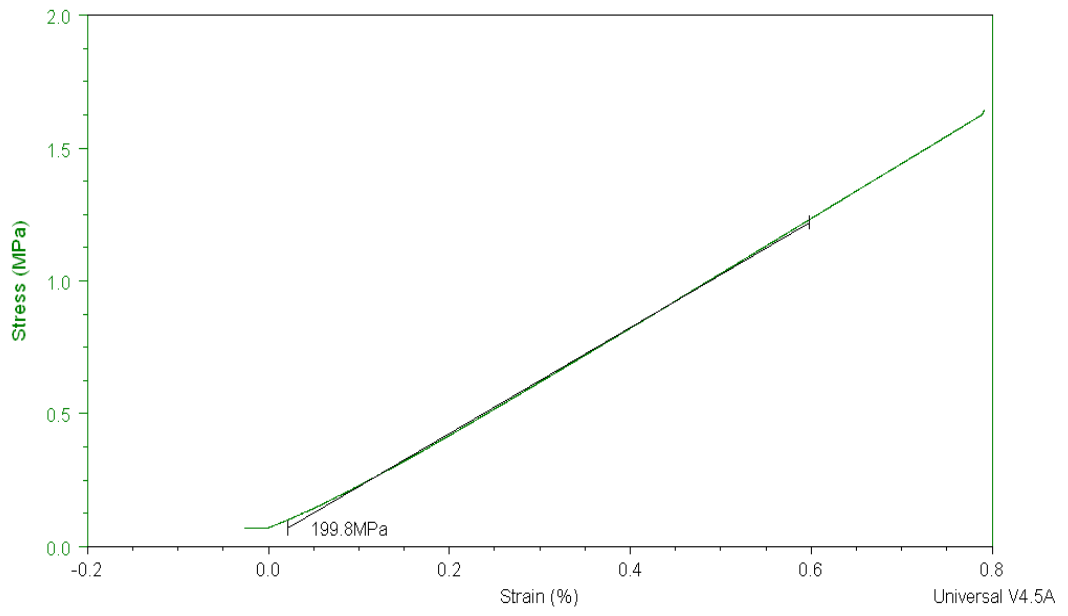
4.2.5. Termal Mekanik Analiz (TMA)

Saf PCL ve PCL/selüloz kompozit filmlerinin film/ fiber probu ile yapılan TMA analizlerinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5'te özetlenmiştir. Elde edilen Gerilim-Gerinim (Stress- Strain) grafiklerinde, PCL/ selüloz kompozit filmlerin

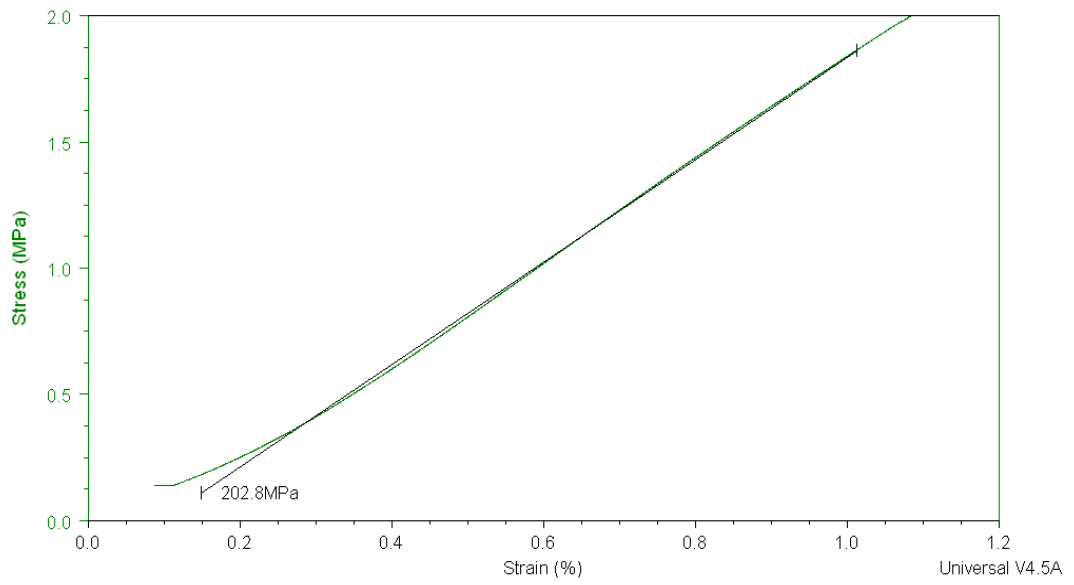
gerilmelerine bağlı deformasyonlarının modulus Şekil 4.10'da gösterilmektedir. Modül değerleri saf PCL, %5 MCC/ PCL ve % 10 MCC/ PCL filmlerinde yakın değerlerde elde edilmiştir. MCC katkısının PCL matrisinin modül değerini iyileştirmediği görülmüş ve MCC'nin PCL içerisinde homojen dağılamayıp matris ile arayüzey etkileşimi kuramaması sonucuna varılmıştır. Çizelge 4.5'e bakıldığında, dolgu maddesi oranı artışıyla NC ve ISO-NC katkılı filmlerin modül değerleri sırasıyla artmıştır. Selülozun mikro ölçekten nano boyuta geçmesi her ne kadar PCL ile yapılan kompozit filmlerinin arayüzey etkileşimini arttırmış olsa da, izosiyanat ile modifikasyon bu etkileşimi daha da arttırarak nanoselülozun PCL matrisinde daha iyi dağılmasını sağlamıştır. Bu verilere göre ISO-NC katkılı PCL filmlerini deformasyona uğratmak için daha fazla yüke ihtiyaç duyduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.5. Saf PCL ve PCL/ selüloz kompozitlerin TMA verileri

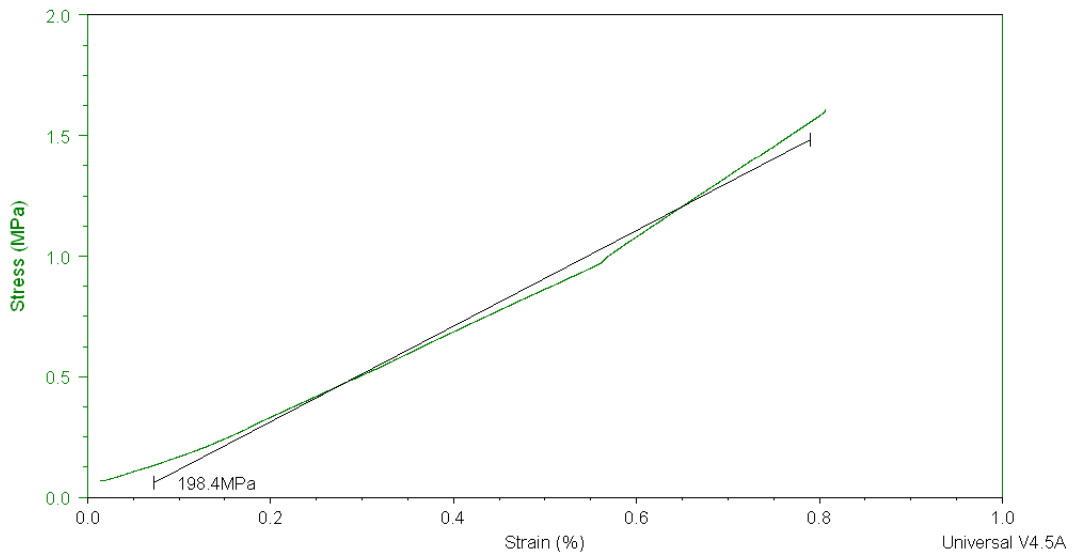
| Numune İsmi | Modül (MPa) |
|------------------|-------------|
| Saf PCL | 199,8 |
| PCL + %5 MCC | 161,8 |
| PCL + %10 MCC | 198,4 |
| PCL + %5 NC | 206,9 |
| PCL + %10 NC | 222,0 |
| PCL + %5 ISO-NC | 225,5 |
| PCL + %10 ISO-NC | 243,5 |



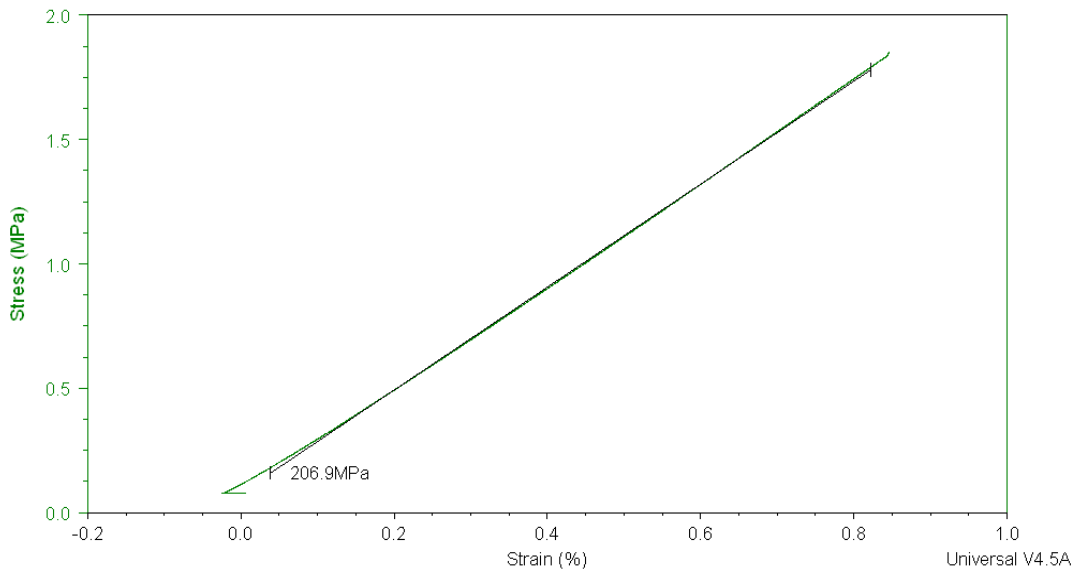
a)



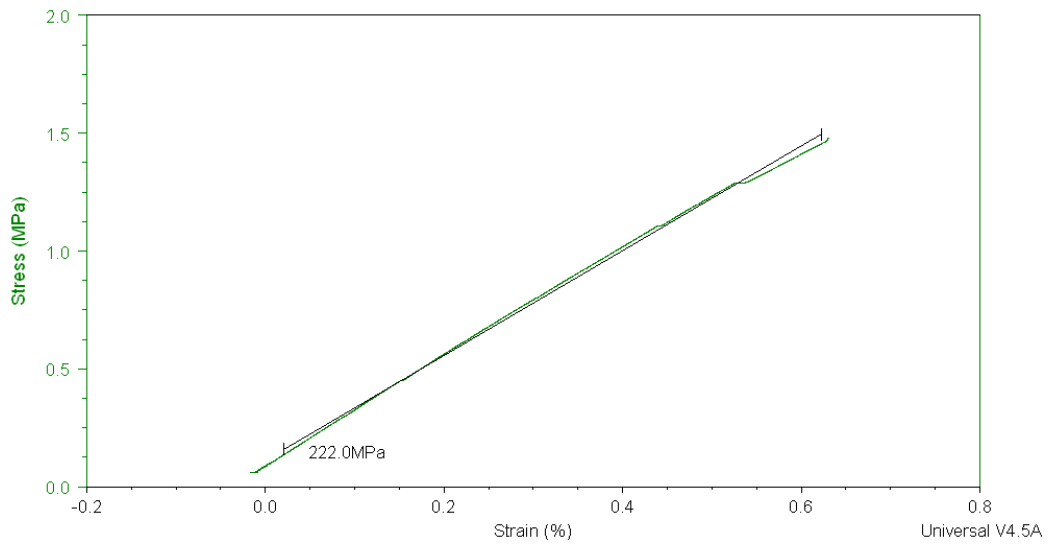
b)



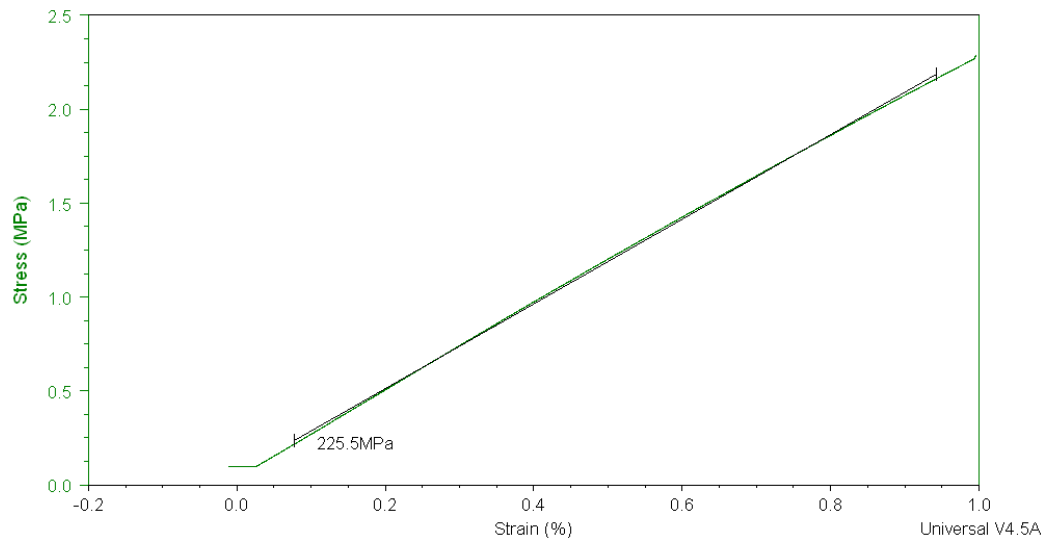
c)



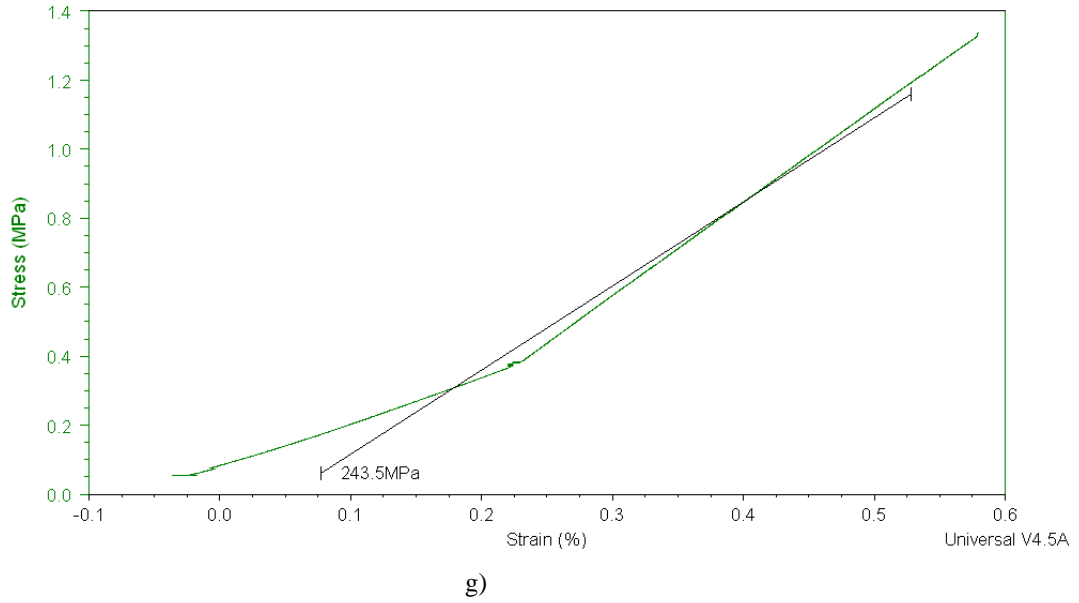
d)



e)



f)



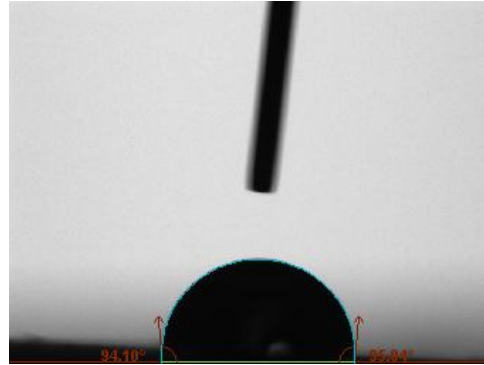
Şekil 4.10. PCL kompozit filmlerin TMA diyagramları: a) Saf PCL, b) %5 MCC/ PCL, c) %10 MCC/ PCL, d) %5 NC/PCL, e) %10 NC/ PCL, f) %5 ISO-NC/ PCL, g) %10 ISO-NC/ PCL

4.2.6. Temas Açısı Ölçümleri

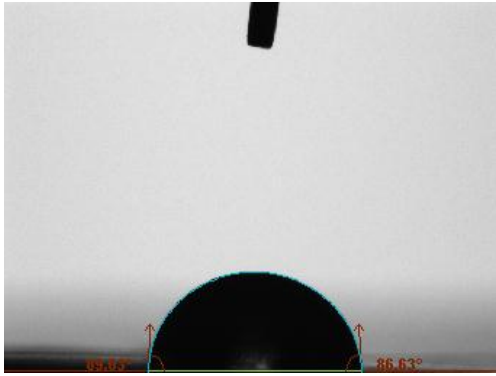
Yapılan temas açısı ölçümleri sonucunda elde edilen değerler Çizelge 4.6'da özetlenmiş, temas açısı görüntüleri Şekil 4.11'de verilmiştir. Çizelge 4.6'ya göre saf PCL'nin temas açısı, PCL/ selüloz kompozit filmlerinin açılara göre daha yüksek çıkmıştır. Saf PCL filminin temas açısının 90 dereceden yüksek çıkması onun hidrofobik karakterde olduğunu göstermektedir. PCL/ selüloz kompozit filmlerinde ise selüloz oranının artışıyla temas açılarında düşüş görülmektedir. Bu durum selülozun hidrofilik karakterin kaynaklanır. Ayrıca mikron seviyesindeki ve nano ölçekteki selüloz ile yapılan PCL kompozit filmleri kıyaslandığında nano boyuttaki selülozun temas açısında düşüş görülmektedir. Bu noktada hidrofobik matris olan PCL'ye eklenen ve yüzey alanı fazla olan nanoselüloz, kompozit filmlerinin ıslanabilirliğini arttırmaktadır.

Çizelge 4.6. Film dökme yöntemiyle hazırlanan PCL ve PCL/ Selüloz kompozitlerinin temas açısı verileri

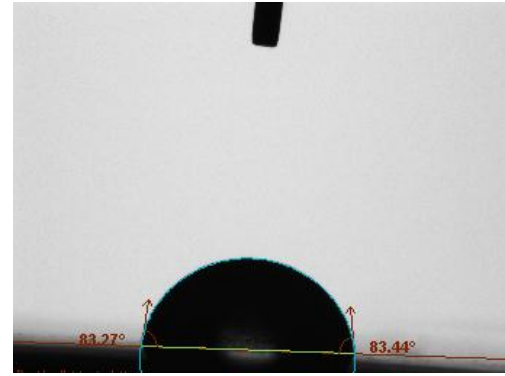
| Numune İsmi | Temas Açısı (θ) |
|------------------|--------------------------|
| PCL | $96,54 \pm 3,6$ |
| PCL + %5 MCC | $86,61 \pm 3,01$ |
| PCL + %10 MCC | $82,27 \pm 1,60$ |
| PCL + %5 NC | $82,28 \pm 1,28$ |
| PCL + %10 NC | $79,69 \pm 2,51$ |
| PCL + %5 ISO-NC | $82,48 \pm 0,72$ |
| PCL + %10 ISO-NC | $79,02 \pm 1,71$ |



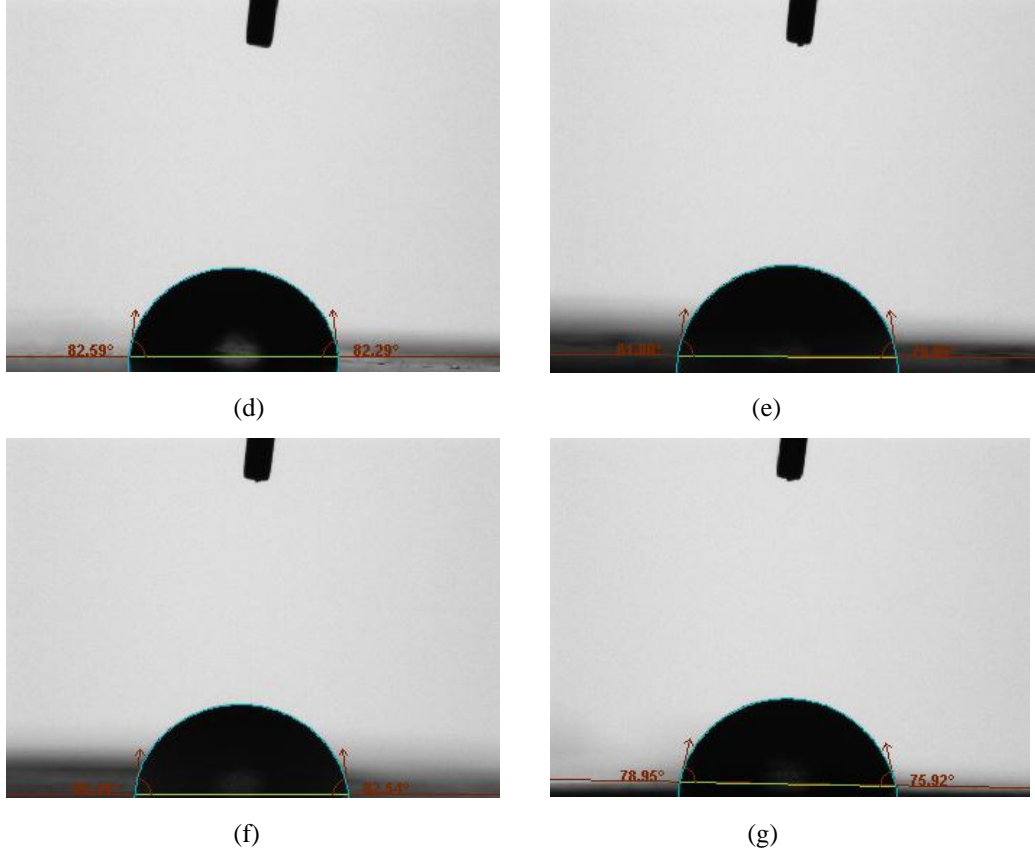
(a)



(b)



(c)

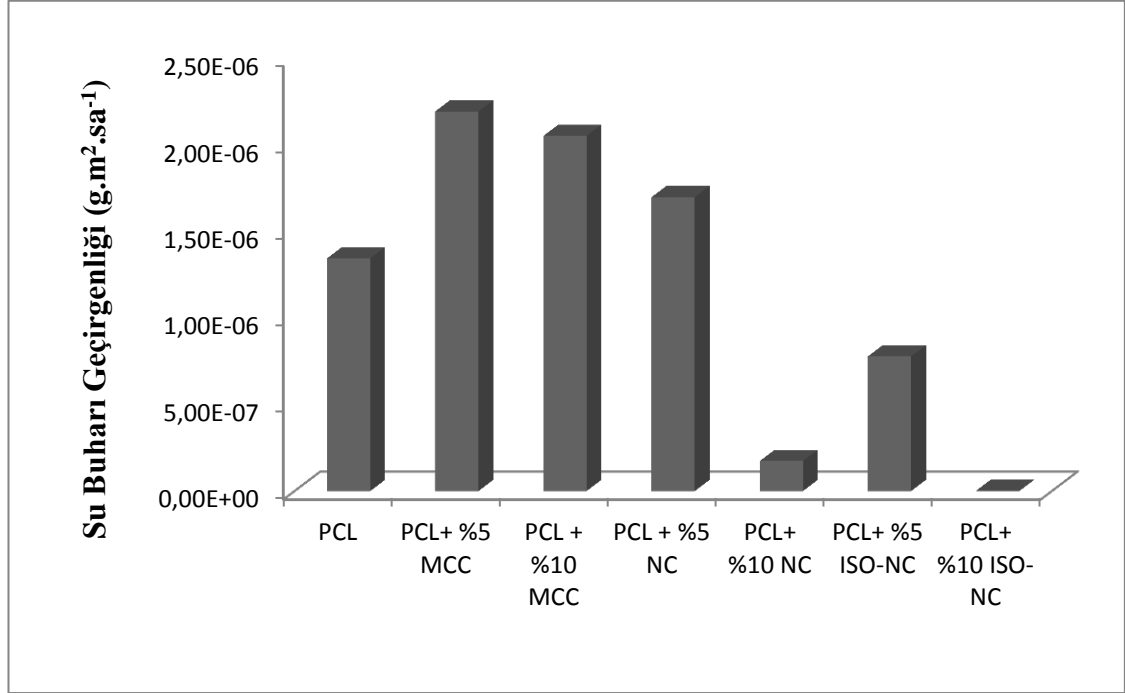


Şekil 4. 11. PCL/ Selüloz kompozit filmlerinin temas açısı ölçümleri: a) Saf PCL, b) %5 MCC + PCL, c) %10 MCC + PCL, d) %5 NC + PCL, e) %10 NC + PCL, f) %5 ISO-NC + PCL, g) %10 ISO-NC + PCL

4.2.7. Su Buharı Geçirgenliği

PCL ve PCL kompozitlerinin su buharı geçirgenlik değerleri Şekil 4.12’de gösterilmektedir. Elde edilen grafiğe göre, su buharı geçirgenliği mikro kristalin selülozda en yüksek değerde, izosiyanat modifiyeli nanoselülozda ise en düşük değerde gözlemlenmiştir. Su buharı geçirgenliğinin MCC katkılı filmlerde saf PCL’ye göre düşük çıkması MCC’nin filmlere bariyer olarak katkı sağlamadığı anlamına gelmektedir. Aynı şekilde %5’lik NC’de de bariyer özelliği saf PCL’den düşük çıkmıştır. Bu durumun, selülozların hidrofobik PCL matrisinde iyi dağılmamasından ve topaklaşma eğiliminde olmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. İzosiyanat ile modifiye edilmiş nanoselülozun bariyer özelliklerinin izosiyanat oranı artışı ile artması bu durumu destekler. Buna göre

ISO-NC'nin PCL matrisinde homojen olarak dağılıp arayüzey etkileşimini arttırdığı sonucuna varılır. Özellikle gıda ambalajı gibi alanlarda su buharı geçirgenliğinin en az düzeyde olması için hazırlanan biyobozunur nanokompozitlerin uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

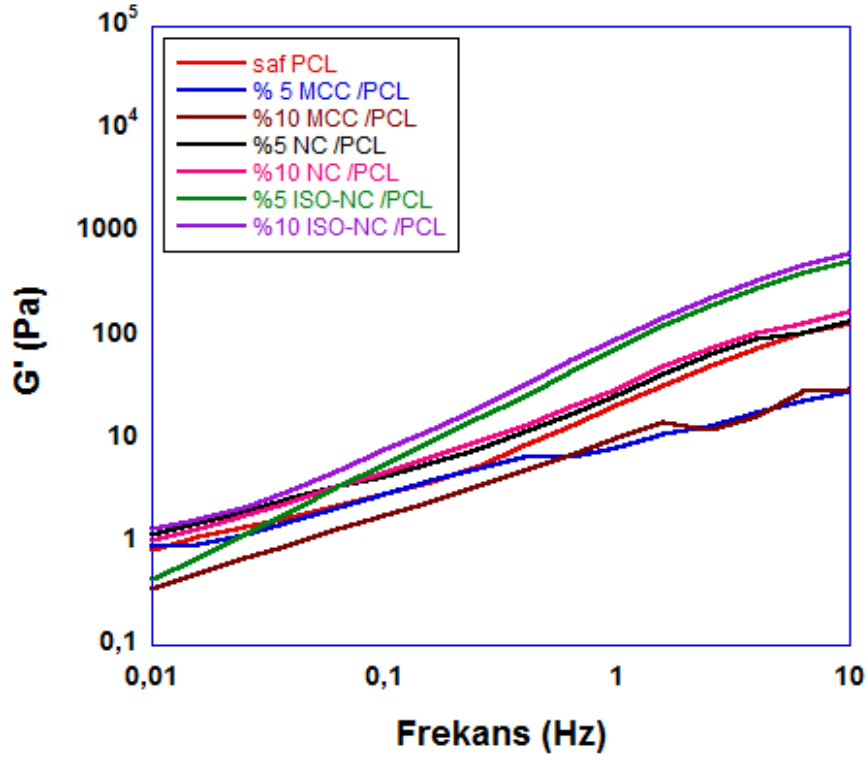


Şekil 4.12. PCL ve selüloz kompozitlerinin su buharı geçirgenliği

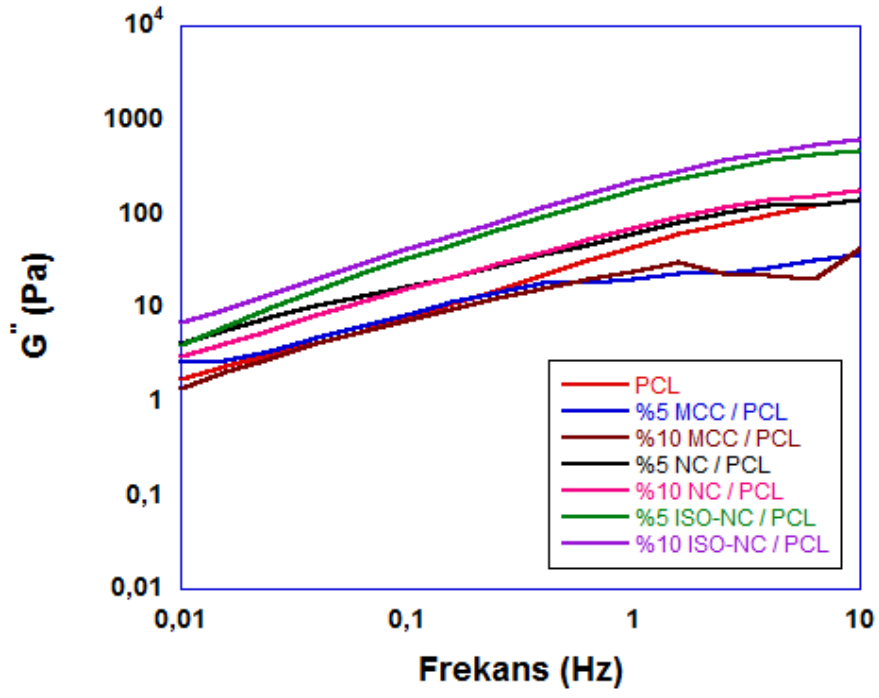
4.2.8. Reoloji

Reoloji analizlerinde, dolgu maddesi ve polimer matris zincirleri arasındaki etkileşimlerin moleküllerin hareketini kısıtlayıp kısıtlamaması incelenmiştir [9]. Buna göre PCL'ye eklenen dolgu malzemelerinin PCL'nin mekanik özelliklerini nasıl etkilediği belirlenmiştir. Hazırlanan saf PCL ve PCL/selüloz kompozit filmlerinin reoloji analiz sonuçları Şekil 4.13'te verilmiştir. Numuneler 100 °C'de eriyik halde analiz edilmiş ve 0,01-10 Hz frekans aralığında depolama modülleri, kayıp modülleri ve kompleks viskoziteleri hesaplanmıştır. Şekil 4.13 a, b, ve c'ye bakıldığında depolama modülleri yani elastik kayma modülü, kayıp modülleri ve kompleks viskoziteleri sırasıyla %10 ve %5 ISO-NC/PCL kompozitlerinde en yüksek, %10 ve %5 NC/ PCL kompozitlerinin daha

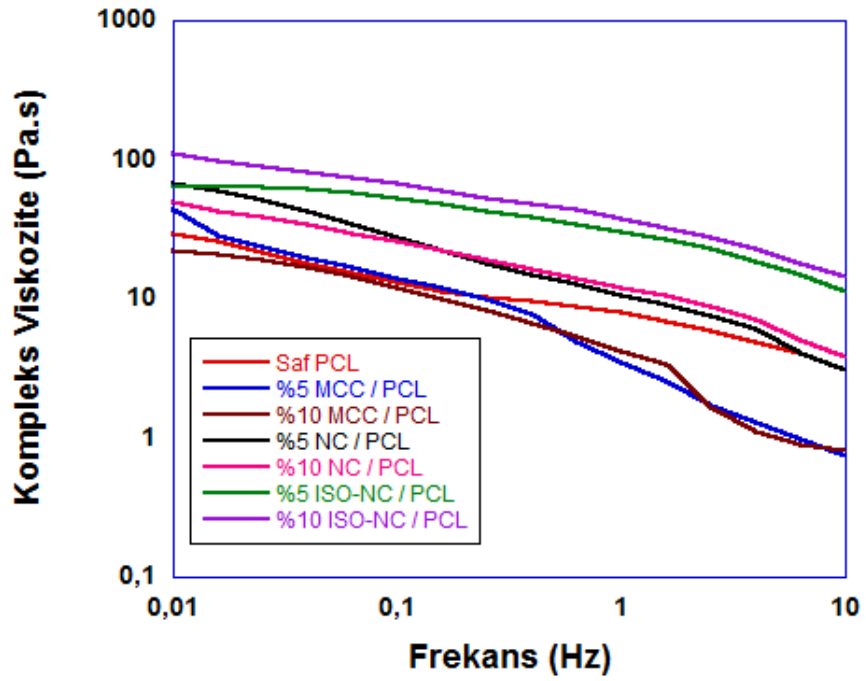
düşük, MCC içeren PCL kompozitlerinin ise en düşük çıktığı, saf PCL'nin ise MCC katkılı filmlere göre biraz daha yüksek elde edildiği görülmektedir. Bu sonuçlara göre, ISO-NC katkılı PCL kompozitlerinin ara yüzey etkileşiminin fazla olduğu ve homojen dağılım gösterdiği, MCC katkılı PCL kompozitleri ise iyi dağılım ve ara yüzey etkileşimi göstermeyerek PCL matrisinin viskoelastik özelliklerini daha da düşürdüğü sonuçlarına varılmıştır.



a)



b)



c)

Şekil 4.13. Saf PCL ve PCL/ seluloz kompozitlerinin reoloji grafikleri: a) depolama modülleri (G'), b) kayıp modülleri (G''), c) kayma Viskoziteleri (η)

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın amacı, mikro boyutta selüloz, nanoselüloz ve n-oktadesil izosiyanat ile modifiye edilmiş nanoselüloz takviyeli polikaprolakton kompozit filmlerin üretilmesi ve kompozit filmlerdeki selüloz takviyesinin boyut, içerik miktarı ve modifikasyon ile etkilerinin analiz edilmesidir. Bu amaçla üretilen nanoselüloz ve modifiye nanoselülozun ve üretilen saf PCL ve %5 ve %10'luk MCC, NC ve ISO-NC katkılı PCL filmlerinin karakterizasyonları yapılmıştır.

Asit hidrolizi yöntemi ile elde edilen nanoselülozun tanecik boyutu TEM ile ölçülmüş ve mikro kristalin selülozdan nano ölçekte selülozun başarılı bir şekilde elde edildiği sonucuna varılmıştır. Nanoselülozun modifikasyonunda kullanılan ve PCL matris ile arayüzey iyileşmesini amaçlayan n-oktadesil izosiyanat bileşiği ile modifiye edilen nanoselülozun karakterizasyonu FTIR ve XPS analizleri yapılmış ve modifikasyonun gerçekleştiği elde edilen spektrumlarda spesifik izosiyanat bileşiği gruplarının pikleri ile belirlenmiştir.

MCC, NC ve ISO-NC'ye yapılan analizlerde, selülozun boyutunun değiştirildiği, izosiyanat ile aşılamanın başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği fakat modifikasyonun termal kararlılığı düşürdüğü sonuçlarına varılmıştır.

Çözelti dökme yöntemi ile elde edilen selüloz esaslı polikaprolakton kompozit filmlerin morfolojik özellikleri SEM ile incelenmiş ve ISO-NC katkılı PCL kompozitinde, NC ve MCC katkılı kompozitlere göre daha iyi bir dağılım olduğu gözlemlenmiştir. Kompozit filmlerinin bozunma sıcaklıkları TGA ile, camsı geçiş sıcaklıkları ve erime sıcaklıkları DSC ile incelenmiş ve selüloz katkısının filmlerin termal özelliklerini fazla etkilemediği sonucuna varılmıştır. Filmlerin mekanik analizleri için yapılan DMA analizlerinde depolama modülü sırasıyla %10 ve %5 ISO-NC/ PCL filmlerinde en yüksek, MCC/PCL ve saf PCL filmlerinde ise düşük çıkmıştır. TMA çalışmalarında da gerilim-gerinim modunda filmlerin modülüsleri incelenmiş ve beklenildiği gibi oran artışı ve ISO-NC katkısı ile modülüslerin arttığı gözlemlenmiştir. Temas açısı ölçümlerinde, saf PCL filmi hidrofobik karakterde çıkmıştır ve selüloz katkısının kompozit filmlerinin selüloz miktarı artışı ile hidrofobik özelliğini düşürdüğü gözlemlenmiştir. Hidrofilik karakterli selülozun, PCL matrisinin hidrofobik özelliğini düşürmesi beklenen bir davranıştır. Su buharı geçirgenliği deneylerinde,

% 10 ISO-NC/ PCL filminde bariyer özelliklerinin en yüksek, MCC katkılı filmlerde ise en düşük çıktığı görülmüştür. Son olarak yapılan reoloji çalışmalarında ise polimer zincirlerinin gevşetilmesinin diğer filmlere göre ISO-NC katkılı PCL kompozitlerinde dolgu maddesi oranı artışı ile zorlaştığı sonucuna varılmıştır. Bu durum yine izosiyanat ile modifikasyona uğrayan nanoselülozun PCL matrisinde homojen olarak dağılıp iyi ara yüzey özellikleri oluşturduğunu göstermektedir.

Elde edilen kompozit filmlerin deneysel sonuçlarını özetlemek gerekirse, hidrofilik nanoselülozun n-oktadesil izosiyanat ile modifikasyonunun, hidrofobik karakterli PCL polimer matrisi ile iyi arayüzey tutunmasının sağladığı ve böylelikle mekanik ve bariyer özelliklerinin iyileştiği, PCL'nin termal özelliklerinin fazla değişikliğe uğramadığı ve hidrofilik karakterinin arttığı sonuçlarına varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Heux, L., Chauve, G., Bonini, C., “Nonflocculating and chiral-nematic self-ordering of cellulose microcrystals suspensions in nonpolar solvents”, *Langmuir*, **16**, 8210-8212, 2000.
- [2] Beck- Candanedo, S., Roman, M., Gray, D.G., “Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions”, *Biomacromolecules*, **6**, 1048-1054, 2005.
- [3] Chen, Y., Liu, C., Chang, P.R., Cao, X., Anderson, D.P., “ Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre, effect of hydrolysis time”, *Carbohydrate Polymers*, **76**, 607-61, 2009.
- [4] Bondeson, D. Mathew, A, Oksman, K., “Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis”, *Cellulose*, **13**, 171-180, 2006.
- [5] Heux, L., Chauve, G., Bonini, C., “Nonflocculating and chiral-nematic self-ordering of cellulose microcrystals suspensions in nonpolar solvents”, *Langmuir*, **16**, 8210-8212, 2000.
- [6] Habibi, Y., Goffin, A.L., Schiltz, N., Duquesne, E., Dubois, P., Dufresne, A., “Bionanocomposites based on poly(ϵ -caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization”, *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 5002-5010, 2008.
- [7] Petersson, L., Kvien, I., Oksman, K., “Structure and thermal properties of poly (lactic acid)/ cellulose whiskers nanocomposites materials”, *Composites Science and Technology*, **67**, 2535-2544, 2007.
- [8] Li, Q, Zhou, J., Zhang, L., “Structure and Properties of the Nanocomposite Films of Chitosan Reinforced with Cellulose Whiskers”, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **47**, 1069–1077, 2009.
- [9] Goffin, A.-L. , Raquez, J.-M., Duquesne, E., Siqueira, G., Habibi, Y., Dufresne, A., Dubois, Ph., “Poly(ϵ -caprolactone) based nanocomposites reinforced by surface-grafted cellulose nanowhiskers via extrusion processing: Morphology, rheology, and thermo-mechanical properties”, *Polymer*, **52**, 1532-1538, 2011.

- [10] Saçak, M., Polimer Kimyasına Giriş, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara, 1998.
- [11] Vural, M., Polimerler ve Kompozit Malzemeler, İTÜ Makine Fakültesi, <http://akademi.itu.edu.tr/vuralmu/DosyaGetir/61323/ch00.pdf>
- [12] Camargo, P. H. C., Satyanarayana, K. G., Wypych, F., “Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities”, *Materials Research*, **12**, 1-39, 2009.
- [13] Başaran, Ç. , Yılmaz, Ü., Bayram, G., “Kil Takviyeli Epoksi Nanokompozitlerin Sentezlenmesi, Kil Tipinin ve Miktarının Morfolojik ve Mekanik Özelliklere Etkisi”, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- [14] Koo, J., “Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications”, McGraw-Hill, New York, 1–8, 2006.
- [15] Dursun ,S., Erkan, N., Yeşiltaş, M., “Doğal Biyopolimer Bazlı Nanokompozit Filmler ve Su Ürünlerindeki Uygulamaları”, *Journal of Fisheries Science*, **4(1)**, 50-77, 2010.
- [16] Lönnberg, H., Fogelström, L., Qi Zhou, Hult, A., Berglund, L., Malmström, E., “Investigation of the graft length impact on the interfacial toughness in a cellulose/poly(ϵ -caprolactone) bilayer laminate”, *Composites Science and Technology*, **71**, 9–12, 2011.
- [17] d’Ayala, G., Di Pace, E., Laurienzo, P., Pantalena, D., Somma, E, Nobile M., R., “Poly(ϵ -caprolactone) modified by functional groups: Preparation and chemical–physical investigation”, **45**, 3217–3229, 2009.
- [18] Woodruff M., A. and Hutmacher ,D. W., “The return of a forgotten polymer- Polycaprolactone in the 21st century”, *Progress of Polymer Science*, **35**, 1217–1256, 2010.
- [19] Hassan, M. L., Bras, J., Hassan, E. A., Fadel, S. M., Dufresne, A., “Polycaprolactone/ Modified Bagasse Whisker Nanocomposites with Improved Moisture-Barrier and Biodegradability Properties”, *Journal of Applied Polymer Science*, **125**, 10-19, 2011.
- [20] Siro, I. ve Plackett, D., “Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials”, *Cellulose*, **17**, 459–494, 2010.

- [21] Spence, K. L., Venditti, R. A., Habibi, Y., Rojas, O.J., Pawlak, J. J., “The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Mechanical processing and physical properties”, *Bioresource Technology*, **101**, 5961-5968, 2010.
- [22] Li, Y. Ve Ragauskas, A. J., “Cellulose Nano Whiskers as a Reinforcing Filler in Polyurethanes”, *Advances in diverse industrial applications of nanocomposites*, **3**, 17-36, 2011.
- [23] Emons, A. M. C., ve Mulder, B. M., “How the deposition of cellulose microfibrils builds cell wall architecture”, *Trends in Plant Science*, **5**, 35–40, 2000.
- [24] Maya Jacob, J., ve Sabu, T. “Biofibres and biocomposites”, *Carbohydrate Polymer*, **71**, 343–364, 2008.
- [25] Peelman, N., Ragaert, P., De Meulenaer, B., Adons, D., Peeters, R., Cardon, L., Impe, F. V., Devlieghere, F., “Application of bioplastics for food packaging”, *Trends in Food Science & Technology*, **32**, 128-141, 2013.
- [26] Akil, H. M., Omar, M. F., Mazuki, A. A. M., Safiee, S., Ishak, Z. A. M., ve Kenaf, A. B. A., “Fiber reinforced composites: A review, *Material and Design*, **32**, 4107–4121, 2011.
- [27] Fengel, D., ve Wegener, G., *Wood Science and Wood Technology*, Berlin, Walter de Gruyter, 1989.
- [28] Siqueira, G., Bras, J. ve Dufresne, A., “Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications”, *Polymer*, **2**, 728-765, 2010.
- [29] Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y., ve Isogai, A., “Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by Tempo-mediated oxidation”, *Biomacromolecules*, **10**, 162–165, 2009.
- [30] Pullawan, A.N. Wilkinson, S, Eichhorn J., “Discrimination of matrix–fibre interactions in all cellulose nanocomposites”, *Composites Science and Technology*, **70**, 2325-2330, 2010.
- [31] Sebe, G., Ham-Pichavant, F., Ibarboure, E., Koffi, A.L.C., Tingaut, P., “Supramolecular structure characterization of cellulose II nanowhiskers produced by acid hydrolysis of cellulose I substrates”, *Biomacromolecules*, **13**, 570-578, 2012.

- [32] Favier, V., Dendievel, R., Canova, G., Cavaille, J.Y., Gilormini, P., “Acta Materialia, Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: Case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fiber”, **45**, 1557–1565, 1997.
- [33] Atef, M., Rezaei, M., Behrooz, R., “Preparation and characterization agar-based nanocomposite film reinforced by nanocrystalline cellulose”, *International Journal of Biological Macromolecule*, **70**, 537–544, 2014.
- [34] Marques, P.T., Lima, A.M.F., Bianco, G., Laurindo, J.B., Borsali, R., Le Meins, J.-F., Soldi, V., “Thermal properties and stability of cassava starch films cross-linked with tetraethylene glycol diacrylate”, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 726-732, 2006.
- [35] Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J., “Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites”, *The Royal Society of Chemistry*, **40**, 3941–3994, 2011.
- [36] Samir, A. S. A., Alloin, F., Dufresne, A., “Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field”, *Biomacromolecules*, **6**, 612-626, 2005.
- [37] de Azeredo, H.M.C., “Nanocomposites for food packaging applications”, *Food Research International*, **42**, 1240–1253, 2009.
- [38] Ahn T.H., Park Y.H., Kim S.H., Baik, D. H., “Preparation and characterization of poly(ether ester) thermoplastic elastomers containing the 2,6-Naphthalenedicarboxyl group”, *Journal of Applied Polymer Science*, **90**, 3473–3480, 2003.
- [39] Taipina, M.O., Ferrarizi, M.M.F., Yoshida, I.V.P., Gonçalves, M.C., “Surface modification of cotton nanocrystals with a silane agent”, *Cellulose*, **20**, 217-226, 2013.
- [40] Gonzalez, D., Santos, V. veParajo, J. C., “Silane-treated lignocellulosic fibers as reinforcement material in polylactic acid biocomposites”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1–18, 2011.
- [41] Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A., “New Process of Chemical Grafting of Cellulose Nanoparticles with a Long Chain Isocyanate”, *Langmuir*, **26**, 402–411, 2010.

- [42] Schruben, D. L. ve Gonzalez, P., “Dispersity Improvement in Solvent Casting Particle/Polymer Composite”, Department of Chemical &, Natural Gas Engineering Texas A&M Unwersitg-Kingsville Kingsville, 78363.
- [43] Ersöz, A., Aletli Analiz Laboratuvarı, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 2011.
- [44] Başyığıt Kılıç, G. ve Karahan, A. G., “Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Laktik Asit Bakterilerinin Tanısında Kullanılması” *Gıda*, **35**, 445-452, 2010,
- [45] Todokoro ,H., Otake, T., Scanning electron microscope, Patent No:5389787, 1995.
- [46] Tsuno, K., Transmission electron microscope, Patent No: 6111253, 2000.
- [47] Akay, A., Daha yakın olmak için electron mikroskopları, 2014, <http://www.acikbilim.com/2014/02/dosyalar/daha-yakin-olmak-icin-elektron-mikroskoplari-2.html>
- [48] Santos, D. G. V. ve Parajo, J. C., “Silane-treated lignocellulosic fibers as reinforcement material in polylactic acid biocomposites”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1–18, 2012.
- [49] Beşergil, B., Enstrümantel Analiz, Celal Bayar Üniversitesi Yüksek Öğretim Vakfı, 2002.
- [50] Menczel, J. D , Prime R. B. Thermal Analysis Of Polymers Fundamentals And Applications, San Jose, Ca , A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2010.
- [51] Günther Höhne, W. Hemminger, H., Flammersheim, J., Differential Scanning Calorimetry, Springer Science & Business Media, 2003.
- [52] Nanjwade, B. K., Thermal Analysis, KLE University College of Pharmacy, 2013.
- [53] Dinamik Mekanik Analiz (DMA), http://polimernedir.com/?page_id=1503.
- [54] Kwok, D.Y. ve Neumann, A.W. “Contact angle measurement and contact angle interpretation” *Advances in Colloid and Interface Science*, **81**, 167–249, 1999.
- [55] Çelebi, N., Değim, T., Değim, Z., “Yüzeyler Arası Özellikler”, *Modern Farmasötik Teknoloji*, **12**, 254-255, 2009.

- [56] Su buharı geçirgenliği, <http://www.ecogroup.com.tr/tr-tr/ecofoam.asp?ctID=134>
- [57] Yazıcı H. Şekil Değişimini Ölçme, Dokuz Eylül Üniversitesi İnşaat Mühendisliği, <http://kisi.deu.edu.tr/halit.yazici/YapiMALI/MALZEME-I-D7-REOLOJI.pdf>
- [58] Uğur Ş.S. ve Sivri Ç., “Tekstil Materyallerinde Su Buharı Geçirgenliği Ölçüm Metotlarının Karşılaştırılması”, *Tekstil Teknolojileri Dergisi*, 2008.
- [59] Morais P. S., de Freitas Rosa M., Filho M. M. S., Nascimento L. D., do Nascimento D. M. Cassales A. N., “Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton”, *Carbohydrate Polymers*, 91, 229–235, 2009.

