T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI LİGNİN YAPILARINA SAHİP HAMMADDELERDEN LİGNİN ESASLI KARBON LİFİ ÜRETİMİ

Çağrı OLGUN

Danışman	**Prof. Dr. Saim ATEŞ**
Jüri Üyesi	**Prof. Dr. Nihat Sami ÇETİN**
Jüri Üyesi	**Prof. Dr. Halil Turgut ŞAHİN**
Jüri Üyesi	**Prof. Dr. İzzet ŞENER**
Jüri Üyesi	**Doç. Dr. Mahmut GÜR**

DOKTORA TEZİ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

KASTAMONU – 2019

TEZ ONAYI

Çağrı OLGUN tarafından hazırlanan **"Farklı Lignin Yapılarına Sahip Hammaddelerden Lignin Esaslı Karbon Lifi Üretimi"** adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde savunulmuş ve **oy birliği** ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Orman Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalı**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Prof. Dr. Saim ATEŞ Kastamonu Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Nihat Sami ÇETİN İzmir Katip Çelebi Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Halil Turgut ŞAHİN Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Prof. Dr. İzzet ŞENER Kastamonu Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Mahmut GÜR Kastamonu Üniversitesi	.....

27/12/2019

Enstitü Müdürü	Doç. Dr. Nur BELKAYALI	.....

TAAHHÜTNAME

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

Çağrı OLGUN

ÖZET

Doktora Tezi

FARKLI LİGNİN YAPILARINA SAHİP HAMMADDELERDEN LİGNİN ESASLI KARBON LİFİ ÜRETİMİ

Çağrı OLGUN
Kastamonu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Orman Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Saim ATEŞ

Bu çalışmada kullanılan hammaddelerden; iğne yapraklı ağaç odunu olarak karaçam (*Pinus nigra*), yapraklı ağaç odunu olarak titrek kavak (*Populus tremula*) tek yıllık bitki olarak buğday sapı (*Triticum aestivum*) Kastamonu ili sınırları içerisinden temin edilmiştir. Hammaddelerin kimyasal bileşenleri incelenmiş ve literatürde yer alan çalışmalara uygun şekilde kraft kağıt hamuru pişirmesi sonucu atık siyah çözeltiler elde edilmiştir. Ayrıca karşılaştırma amaçlı OYKA Kağıt Ambalaj Sanayii ve Ticaret A.Ş.'nin Zonguldak Çaycuma'daki fabrikasından kraft siyah çözeltisi (OBL) temin edilmiştir. Siyah çözeltilerin yoğunluğu, içerdiği katı madde miktarı, inorganik madde miktarı, organik madde miktarı, pH'ları ve içerdiği kalıntı alkali miktarları belirlenmiştir.

Siyah çözeltilerden lignin izolasyonu işlemi asitlendirme yöntemine göre yapılmıştır. Asitlendirmeyle izole edilen ligninler ile ticari olarak piyasada yer alan Indulin AT lignini; Klason lignini miktarları, kül miktarları, uçucu madde miktarları, fenolik madde miktarları, karboksil grup miktarları, içerdikleri inorganik maddeler, GPC, FT-IR, UV-Vis spektroskopisi ve termogravimetrik analizleriyle karşılaştırılmıştır. Sonuçlara göre buğday sapı haricinde diğer izole edilen ligninlerin kül miktarı bakımından Indulin AT ligninden (<%2,02) daha saf olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca izole edilen tüm ligninlerin uçucu madde miktarları Indulin AT'ye göre %17,86 ila % 62,43 oranında daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ligninlerin yüksek oranda fenolik madde miktarına sahip olduğu (439,41 -826,91 mgGAE/l) ve yapılan ICP-OES analizi ile tüm ligninlerde miktar olarak en yüksek kükürt elementinin (9862,00-24567,28 ppm) olduğu tespit edilmiştir. TGA analizi sonuçlarına göre termal etkiye en dayanıklı ligninler sırasıyla Indullin AT, OBL lignini, kavak, buğday sapı ve karaçam lignini olarak tespit edilmiştir. GPC, analizinde üniversal kalibrasyon metoduna göre en yüksek ortalama molekül ağırlığının 6395 Da ile karaçam lignininde, en düşük ortalama molekül ağırlığının ise 2176 Da ile Indulin AT'de olduğu tespit edilmiştir.

Özellikleri belirlenen kraft ligninlerinden karbon nano lifi üretiminde değerlendirilmesinin araştırılması maksadıyla, ilk olarak poliakrilonitril (PAN)-lignin (50:50) ve termoplastik poliüretan (TPU)-lignin (83:17) çözeltilerinden elektrospin yöntemi ile lif üretimleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen lignin liflerinin özelliklerini

karşılaştırmak için lif çekim polimerlerinden de lif üretimleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri görüntü analiz programı yardımı ile incelenmiş ve elde edilen liflerin çap ortalamaları ve çap dağılımları istatistik programlar ile belirlenmiştir. İlk üretim sonrası yapılan çap ölçümlerine göre lignin içeren tüm grupların lif üniformitelerinin sadece polimer kullanılarak üretilen liflere göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Elde edilen lifler hava mevcudiyetinde ve inert ortam olarak argon mevcudiyetinde olmak üzere iki farklı ortamda 2 saat boyunca PAN lifleri 250 °C, TPU lifleri 220 °C olmak üzere termal stabilizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Örnekler SEM analizi ile incelenmiş ve TPU kullanılarak üretilen tüm liflerin termal stabilizasyon sonrası lifsel yapısını kaybettiği sonucuna ulaşılmıştır. İlk üretildiğinde mikro boyutlarda olan PAN-OBL ve PAN-karaçam lignini liflerinin hava stabilizasyonu sonrası çaplarının nano boyuta sahip oldukları tespit edilmiştir. Ayıca PAN ile kavak lignini kullanılması durumunda stabilizasyon ısısının ve ısıtma oranının düşürülmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

Termal stabilizasyon işlemine tabi tutulan örnekler daha sonra inert ortamda 1000 °C'de 1 saat boyunca karbonlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Örneklerden elde edilen SEM görüntüleri incelenmiş ve TPU örneklerinin tamamen lifsel yapıdan uzak ve aktif karbon gibi poroz yapılara dönüştükleri gözlemlenmiştir. PAN örneklerinden hava ortamında stabilize edilenlerden buğday sapı lignini ile üretilen, inert ortamda stabilize edilenlerden kavak lignini ile üretilen gruplar haricinde tamamından karbon nano lif üretimi gerçekleştirilmiştir. Örneklerin elementel bileşen analizi, elementlerin X ışınını yansıtma prensibine göre çalışan enerji dağılım spektrometresi (SEM-EDS) metodu ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara göre hava ortamında stabilize edilen PAN gruplarından inert ortamda stabilize edilenlere göre daha iyi karbon oranı elde edilmiştir. En yüksek karbonlaşma oranı ağırlıkça %96,60 olarak hava stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan karaçam-PAN liflerinde tespit edilmiştir.

Karbonlaştırılan örneklerin elektriksel iletkenlik özellikleri ve kapasitans değerleri belirlenmiştir. En yüksek kapasitans değeri 138,81 mF ile inert ortamda stabilize edilmiş Indulin AT-PAN karbon liflerinden tespit edilirken, en iyi öz iletkenlik değeri 16,15 S/cm ile hava ortamında stabilize edilmiş karaçam-PAN liflerinde tespit edilmiştir. Buna göre elde edilen örneklerin elektronik alanında ve lityum iyon pillerinde elektrot olarak değerlendirlebilir olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak izole kraft ligninlerinin karbon nano lifi üretiminde rahatlıkla değerlendirilebileceği tespit edilmiş ve elde edilen liflerin elektronik, lityum iyon pili üretimi, nano tıp uygulamaları gibi ileri mühendislik ürünlerinde kullanım potansiyelinin yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kraft pişirmesi, Lignin izolasyonu, Lignin özellikleri, Lignin-polimer lifi üretimi, Termal stabilizasyon, Karbonlaştırma, Karbon nanolif, Elektriksel iletkenlik

2019, 246 sayfa
Bilim Kodu: 1204

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

LIGNIN BASED CARBON FIBER PRODUCTION FROM RAW MATERIALS HAVING DIFFERENT LIGNIN STRUCTURE

Çağrı OLGUN
Kastamonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Forest Industrial Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Saim ATEŞ

In this study, raw materials, black pine (*Pinus nigra*) as coniferous wood, trembling poplar (*Populus tremula*) as a deciduous wood and wheat straw (*Triticum aestivum*) as an annual plant was obtained from Kastamonu province. Chemical components of the raw materials were examined and waste black liquors were obtained by kraft pulping by the studies in the literature. Besides, the kraft black solution was obtained from OYKA Paper Packaging Industry and Trade Inc.'s Zonguldak Caycuma factory (OBL) for comparison purposes. Moreover, the density of the black solutions, the amount of contained solid, the amount of inorganic material, the amount of organic matter, the pH and residual alkali content were determined.

Isolation of lignin from black solutions was carried out according to the acidification method. Lignins isolated by acidification and commercially available Indulin AT lignin were compared with the content of Klason lignin, ash, volatile organic compounds, phenolic, carboxyl groups, inorganic substances. Furthermore, the lignins and Indulin AT were compared were results of GPC, FT-IR, UV-Vis spectroscopy and thermogravimetric analysis. According to the results, it was found that the isolated lignins except wheat straw were more pure in terms of ash content than Indulin AT lignin (<2.02%). Besides, it was found that the amounts of volatile organic componds of all isolated lignins were 17.86% to 62.43% higher than Indulin AT. Lignins have a high phenolic content (439,41-882.91 mgGAE/ l) and ICP-OES analysis showed that the highest element was sulfur (9862,00-24567,28 ppm) in all lignins. According to the results of TGA analysis, Indullin AT, OBL lignin, poplar, wheat straw, and black pine lignin were determined as the most resistant to thermal effects, respectively. In GPC analysis, the highest average molecular weight was found in black pine lignin with 6395 Da and the lowest average molecular weight was found in Indulin AT with 2176 Da according to the universal calibration method.

In order to investigate the evaluation of kraft lignins in carbon nanofiber production, firstly, nanofiber production was carried out by the electrospun method from polyacrylonitrile (PAN) - lignin (50:50) and thermoplastic polyurethane (TPU) - lignin (87:13) solutions. Besides, fiber production was carried out from the fiber spinning polymers to compare the properties of the obtained lignin fibers. The obtained

scanning electron microscopy images were examined by using the image analysis program. Additionally, the diameter average and diameter distributions of the obtained fibers were determined by statistical programs. According to the diameter measurements made after the first production, the fiber uniformity of all groups containing lignin was found to be lower than those produced using only polymers.

The obtained fibers were subjected to thermal stabilization of PAN fibers at 250 ° C and TPU fibers at 220 ° C in the presence of air and the presence of argon as the inert medium for 2 hours. The samples were examined by SEM analysis and it was concluded that all fibers produced using TPU lost their own fiber structure after thermal stabilization. When first produced, the PAN-OBL and PAN-black pine lignin fibers had micro-dimensions, but after air stabilization these fibers were found to be nano-sized. Also, it was concluded that stabilization temperature and heating rate should be reduced while poplar lignin used with PAN.

The samples applied to thermal stabilization were then subjected to carbonization for 1 hour at 1000 ° C in an inert medium. SEM images obtained from the samples were examined and it was observed that TPU samples were completely away from fiber structure and transformed into porous structures as activated carbon. With the except of wheat straw that is stable in the air environment and poplar lignin that is stable in the inert environment, All carbon nanofibers were produced from PAN samples. The elemental component analysis of the samples was carried out by the energy distribution spectrometry (SEM-EDS) method, which operates according to the X-ray reflection principle of the elements. According to SEM-EDS results, better carbon ratios were obtained from PAN groups stabilized in the air environment than stabilized in the inert environment. The highest carbonization content was found to be 96,60% by weight in black pine-PAN fibers carbonized after air stabilization.

The electrical conductivity and capacitance values of the carbonized samples were determined. The highest capacitance value of 138,81 mF was determined from Indulin AT-PAN carbon fibers that were stabilized in an inert environment, besides the best self-conductivity value was found in black pine-PAN fibers stabilized in the air environment with 16,15 S/cm. According to electrical conductivity results, it has been determined that the obtained samples can be evaluated as electrodes in the electronic field and lithium-ion batteries.

As a result, it was determined that isolated kraft lignins can be easily used in carbon nanofiber production and also obtained fibers have a high potential for use in advanced engineering products such as electronic, lithium-ion cell production and nanomedicine applications.

Key Words: Kraft pulping, Lignin isolation, Lignin properties, Lignin-polymer fiber production, Thermal stabilization, Carbonization, Carbon nanofibers, Electrical conductivity

2019, 246 pages
Science Code: 1204

TEŞEKKÜR

"Farklı Lignin Yapılarına Sahip Hammaddelerden Lignin Esaslı Karbon Lifi Üretimi" adlı bu çalışma Kastamonu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalında, Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır.

Bu çalışmanın planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren danışman hocam Prof. Dr. Saim ATEŞ'e teşekkürlerimi sunarım.

"KÜBAP-01/2017-73" Nolu Bilimsel Araştırma Projesiyle tezime maddi açıdan destekte bulunan Kastamonu Üniversitesi Rektörlüğüne teşekkür ederim.

Kraft pişirmeleri için laboratuvarlarını kullanmama izin veren değerli hocam Doç. Dr. Ayhan TOZLUOĞLU'na, elektrospin yöntemi ile lif üretimlerinin gerçekleştirilmesi için laboratuvarlarını kullanmama izin veren değerli hocam Doç. Dr. Funda CENGİZ ÇALLIOĞLU'na ve laboratuvar çalışmalarında yardımcı olan Arş. Gör. Dr. Gürcan GÜLER ve eşi Hülya KESİCİ GÜLER'e teşekkür ederim.

Birçok çalışmaya birlikte imza attığımız mesai arkadaşlarım Dr. Öğretim Üyesi Özkan EVCİN, Dr. Osman Emre ÖZKAN, Arş. Gör. Mustafa ÖNCEL'e, Arş. Gör. Hakan AYDOĞAN'a teşekkür ederim.

Son olarak beni büyüten ve maddi manevi her konuda destek olan, 2015 yılında bu doktora tezinin hemen başında aramızdan ayrılan annem merhume Müzeyyen Han ÖZKAN'a, her zor zamanımda yanımda bulunan dayım Mustafa Hilmi ÖZKAN'a, hayat arkadaşım Asiye SEZER OLGUN ve beni bir evladı olarak kabul eden ailesine sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Çağrı OLGUN
Kastamonu, Aralık, 2019

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ ONAYI	ii
TAAHHÜTNAME	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLOLAR DİZİNİ	xix
GRAFİKLER DİZİNİ	xxii
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ	xxv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Bitki Hücresi Bileşenleri ve Lignin	3
2.2. Lignin İzolasyonu	7
2.2.1. Ligninin Kalıntı Olarak Elde Edildiği Yöntemler	7
2.2.1.1. *Buhar patlatması lignini*	8
2.2.1.2. *Seyreltik asit hidrolizi lignini*	8
2.2.2. Lignin Delignifikasyon Yöntemleri	9
2.2.2.1. *Kraft yöntemi*	10
2.2.2.2. *Soda pişirmesi yöntemi*	10
2.2.2.3. *Sülfit pişirmesi yöntemi*	11
2.2.2.4. *Organasolv pişirmesi yöntemleri*	12
2.2.2.5. *İyonik sıvılar ile lignin izolasyonu*	12
2.2.3. Farklı İzolasyon Yöntemlerinin Lignin Özellikleri Üzerine Etkisi	13
2.2.4. Alkali Çözeltilerden Lignin Geri Kazanımı	17
2.2.4.1. *Asitlendirme*	17
2.2.4.2. *Membran filitrasyonu*	20
2.2.4.3. *Elektro kimyasal yöntemler*	20
2.3. Lignin Karakterizasyonu	21
2.4. Ligninin Kullanım Alanları	22
2.4.1. Yapıştırıcı Olarak Lignin	23
2.4.2. Güneş Koruyucu Olarak Lignin	24
2.4.3. Elektrot Olarak Lignin Kullanımı	24
2.4.4. Biyo-yakıt Üretiminde Lignin	24
2.4.5. Ligninden Poliüretan Köpük Üretimi	25
2.4.6. Lignin Esaslı Kompozit Üretimi	25
2.4.7. Asfalt Katkısı Olarak Lignin Kullanımı	25
2.4.8. Ligninin Kauçuk Sanayiinde Değerlendirilmesi	26
2.4.9. Ligninin Gübre Olarak Kullanımı	26
2.4.10. Dispersant Olarak Lignin Kullanımı	27
2.4.11. Eczacılıkta Ligninin Kullanımı	27
2.4.12. Aktif Karbon Üretiminde Lignin	27
2.5. Karbon Lifleri	28

2.5.1. Karbon Liflerinde Kullanılan Lif Kaynakları ve Önemi 30
2.5.1.1. *Karbon liflerinin üretiminde lignin kullanımı* 33
2.5.2. Karbon Lifi Üretiminde Stabilizasyon ve Önemi 34
2.5.3. Karbon Lifi Üretiminde Karbonlaştırma ve Önemi 39
3. LİTERATÜR ÖZETİ 42
3.1. Lignin İzolasyonu ve Karakterizasyonu Üzerine Yapılmış Çalışmalar ... 42
3.2. Ligninden Karbon Lifi Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar 49
4. MATERYAL VE METOT 61
4.1. Materyal 61
4.1.1. Karaçam (*Pinus nigra*) 61
4.1.2. Kavak (*Populus tremula*) 61
4.1.3. Buğday Sapları (*Triticum aestivum*) 61
4.1.4. Araştırmalar İçin Örnek Alınması ve Kullanılan Kimyasallar 62
4.2. Metot 63
4.2.1. Hammaddelerin Özelliklerinin Tayini 65
4.2.1.1. *Ekstraktif madde miktarı tayini* 65
4.2.1.2. *Holoselüloz miktarı tayini* 65
4.2.1.3. *Lignin miktarı tayini* 65
4.2.1.4. *Alfaselüloz miktarı tayini* 66
4.2.1.5. *Sıcak su, soğuk su ve %1 NaOH çözünürlükleri* 66
4.2.2. Siyah Çözelti Üretimi ve Özelliklerinin Tayini 66
4.2.2.1. *Kraft kağıt hamuru üretimi işlemi* 66
4.2.2.2. *Siyah çözeltininin yoğunluğunun belirlenmesi* 67
4.2.2.3. *Siyah çözeltinin katı madde miktarının belirlenmesi* 68
4.2.2.4. *Siyah çözeltinin pH'ının ve kalıntı alkali miktarının belirlenmesi* 68
4.2.2.5. *Siyah çözeltideki toplam organik ve inorganik madde miktarının belirlenmesi* 69
4.2.2.6. *Siyah çözeltilerin UV-Vis spektroskopisi analizi* 69
4.2.3. Siyah Çözeltiden Lignin İzolasyonu, Saflaştırılması Ve Veriminin Tespiti 69
4.2.4. Elde Edilen Lignin Özelliklerinin Belirlenmesi 71
4.2.4.1. *Kül miktarının tespiti* 71
4.2.4.2. *Uçucu organik madde miktarının (Volatile organic componds= VOC) tespiti* 71
4.2.4.3. *Klason lignini miktarı* 71
4.2.4.4. *Toplam fenolik madde miktarının belirlenmesi* 72
4.2.4.5. *Karboksil gruplarının (COOH) miktarının belirlenmesi* 72
4.2.4.6. *TGA analizi* 73
4.2.4.7. *Ligninlerin UV-Vis spektroskopisi analizi* 73
4.2.4.8. *Ligninlerin FT-IR analizi* 73
4.2.4.9. *Lignin örneklerinin molekül ağırlıklarının analizi* 73
4.2.4.10. *Lignin örneklerindeki inorganik maddelerin elementel analizi* 74
4.2.5. Lignin Örneklerinden Nano Liflerinin Üretimi 75
4.2.5.1. *Lignin-PAN liflerinin üretimi* 76
4.2.5.2. *TPU-lignin liflerinin eldesi* 77
4.2.5.3. *Liflerin termal stabilizasyonu ve karbonlaştırılması* 77
4.2.6. Liflerin Özelliklerinin İncelenmesi 79

4.2.6.1. *Morfolojik özelliklerin belirlenmesi* 79
4.2.6.2. *Liflerin Elementel Analizi* 80
4.2.6.3. *Elektriksel özelliklerin belirlenmesi* 80
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 81
5.1. Hammaddelerin Kimyasal Özelliklerine Ait Bulgular 81
5.2. Siyah Çözeltilerin Özelliklerine Ait Bulgular 83
5.3. İzole Edilen Ligninlerin Özelliklerine Ait Bulgular 85
5.3.1. Lignin Verimi ve Saflığı ile İlgili Özelliklerine Ait Bulgular 85
5.3.2. Ligninin İçerdiği Fenolik Madde ve COOH Miktarlarına Ait Bulgular 88
5.3.3. Ligninin UV Spektroskopisine Ait Bulgular 89
5.3.4. Ligninleri FT-IR Spektroskopisine Ait Bulgular 90
5.3.5. Lignin Örneklerinin Moleküler Ağırlıklarına Ait Bulgular 93
5.3.6. Ligninin Termal Analizlerine Ait Bulgular 96
5.3.7. Lignin Örneklerindeki İnorganik Maddelerin Elementel Analizi 97
5.4. Lignin-PAN Liflerine Ait Bulgular 98
5.4.1. Lignin-PAN Liflerinin SEM Analizi Sonuçları 98
5.4.2. Lignin-PAN Liflerinin Lif Çaplarına Ait Bulgular 101
5.5. Lignin-TPU- Liflerine Ait Bulgular 106
5.5.1. TPU- Lignin Liflerinin SEM Analizi Sonuçları 106
5.5.2. TPU-Lignin Liflerinin Lif Çaplarına Ait Bulgular 109
5.6. Lignin Polimer Liflerinin Stabilizasyonuna Ait Bulgular 114
5.6.1. Lignin Polimer Liflerinin Stabilizasyonunda Verim 114
5.6.2. Lignin-PAN Liflerinin Hava Mevcudiyetinde Stabilizasyon İşlemi Sonrası SEM Sonuçları 116
5.6.3. Lignin-PAN Liflerinin Hava Stabilizasyonu Sonrası Çap Değişimlerine Ait Bulgular 120
5.6.4. Lignin-PAN Liflerinin İnert Ortamda Stabilizasyon İşlemi Sonrası SEM Sonuçları 126
5.6.5. Lignin-PAN Liflerinin İnert Ortam Stabilizasyonu Sonrası Çap Değişimlerine Ait Bulgular 129
5.6.6. TPU-Lignin Liflerinin Hava Mevcudiyetinde Stabilizasyon İşlemi Sonrası SEM Sonuçları 134
5.6.7. TPU-Lignin Liflerinin İnert Ortamda Stabilizasyon İşlemi Sonrası SEM Sonuçları 138
5.7. Lignin Polimer Esaslı Karbon Liflerine Ait Bulgular 141
5.7.1. Lignin polimer liflerinin karbonizasyonu verimleri 141
5.7.2. Hava Mevcudiyetinde Stabilizasyon İşlemi Sonrası Karbonlaştırılmış Lignin-PAN Liflerinin SEM Sonuçları 143
5.7.3. Hava Mevcudiyetinde Stabilizasyon İşlemi Sonrası Karbonlaştırılmış Lignin-PAN Liflerinin Çap Değişimine Ait Bulgular 147
5.7.4. Hava Mevcudiyetinde Stabilizasyon İşlemi Sonrası Karbonlaştırılmış Lignin-PAN Liflerinin Elementel Bileşenlerine Ait Bulgular 153
5.7.5. İnert Ortamda Stabilizasyon İşlemi Sonrası Karbonlaştırılmış Lignin-PAN Liflerinin SEM Sonuçları 160
5.7.6. İnert Ortamda Stabilizasyon İşlemi Sonrası Karbonlaştırılmış Lignin-PAN Liflerinin Çap Değişimine Ait Bulgular 165

5.7.7. İnert Ortamda Stabilizasyon İşlemi Sonrası Karbonlaştırılmış Lignin-PAN Liflerinin Elementel Bileşenlerine Ait Bulgular 171
5.7.8. Hava Mevcudiyetinde Stabilizasyon İşlemi Sonrası Karbonlaştırılmış TPU-Lignin Örneklerinin SEM Sonuçları 177
5.7.9. Hava Mevcudiyetinde Stabilizasyon İşlemi Sonrası Karbonlaştırılmış Lignin-PAN Örneklerinin Elementel Bileşenlerine Ait Bulgular 182
5.7.10. İnert Ortamda Stabilizasyon İşlemi Sonrası Karbonlaştırılmış Lignin-PAN Örneklerinin SEM Sonuçları 188
5.7.11. İnert Ortamda Stabilizasyon İşlemi Sonrası Karbonlaştırılmış Lignin-PAN Örneklerinin Elementel Kompozisyonuna Ait Bulgular 191
5.7.12. Karbon Liflerinin Elektrik İletkenliği Değerleri 198
6. SONUÇLAR 206
7. ÖNERİLER 216
KAYNAKLAR 218
EKLER 233
EK1- PAN-lignin Karbon Liflerinin Elektriksel İletkenlik Tamhane's T^2 Testi Sonuçları 234
EK 2- TPU-lignin Karbon Yapılarının Elektriksel İletkenlik Tamhane's T^2 Testi Sonuçları 239
ÖZGEÇMİŞ 244

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Al	Alüminyum
C	Karbon
Ca	Kalsiyum
Cl	Klor
cm	Santimetre
CO_2	Karbondioksit
Cu	Bakır
Da	Dalton
Fe	Demir
GPa	Gigapaskal
g	Gram
h	Saat
H	Hidrojen
HCl	Hidroklorik asit
HIO_3	İyodik asit
HNO_3	Nitrik asit
HS	Hidrosülfür
H_2SO_4	Sülfürik asit
H_2SO_3	Sülfüroz asit
K	Potasyum
kV	Kilovolt
keV	Kiloelektron volt
l	Litre
M	Molarite
mF	Milifarad
Mg	Magnezyum
mg	Miligram
ml	mililitre
Mn	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
Mw	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
mS	Milisiemens
Mz	Z – ortalama molekül ağırlığı
N	Normalite
N	Azot
Na	Sodyum
$NaClO_2$	Sodyum klorit
NaOH	Sodyum hidroksit
NaS	Sodyum sülfür
nm	nanometre
O	Oksijen
OH	Hidroksil
P	Fosfor
ppm	Milyonda bir birim
rpm	Dakikadaki devir sayısı

S	Kükürt
S/cm	Siemens/santimetre
Si	Silisyum
Td	Bozunma sıcaklığı
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
Ti	Titanyum
Tm	Erime sıcaklığı
°C	Santigrat derece
µm	Mikrometre

Kısaltmalar

AQ	Antrakinon
A.Ş.	Anonim şirketi
dk.	Dakika
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
EDS	Enerji dağılım spektrometre
FT-IR	Fourier transform infrared spektroskopisi
GPC	Jel geçirgenlik kromotografisi
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromotografisi
MA	Maleik anhidrit
MWL	Öğütülmüş odun lignini
NMR	Nükleer manyetik rezonans
OBL	Oyka siyah çözeltisi
PAN	Poliakrilonitril
PD	Polidispersite
PEO	Polietilen oksit
PET	Polietilen tereftalat
PP	Polipropilen
PVA	Polivinil alkol
PVC	Polivinil klorür
SCAN	İskandinav kağıt hamuru, kağıt ve levha test kurulu
SEKA	Türkiye selüloz ve kağıt fabrikaları A.Ş.
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SPF	Güneş koruma faktörü
TAPPI	Selüloz ve kağıt endüstrisi teknik birliği
THF	Tetrahidrofuran
TGA	Termogravimetrik analiz
TPU	Termoplastik poliüretan
Uv-vis	Ultraviyole görünür bölge
vb.	Ve benzeri
vd.	Ve diğerleri
VOC	Uçucu organik bileşen

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Ligninin prekürsörleri A) koniferil alkol, B) sinapil alkol, C) p-kumaril alkol 2
Şekil 2.1. Hücre çeperinde selüloz, hemiselüloz, ligninin yerleşme düzenin gösteren kesikli lamel modeli..... 3
Şekil 2.2. Selülozun yapısı..... 4
Şekil 2.3. Selüloz moleküllerinin oluşturduğu elementer fibriller..... 4
Şekil 2.4. Glukuronoksilanın yapısı..... 5
Şekil 2.5. Kalıntı olarak lignin elde edilen üretim yöntemlerinin genel şeması..... 8
Şekil 2.6. Lignin delignifikasyon yöntemlerinin genel şeması..... 9
Şekil 2.7. Adler tarafından oluşturulan iğne yapraklı lignin modeli..... 13
Şekil 2.8. Farklı pişirme yöntemlerinden elde edilecek ligninlerdeki fonksiyonel grup değişimleri..... 14
Şekil 2.9. Lignoboost yöntemi ile lignin geri kazanım yöntemi..... 19
Şekil 2.10. Membran filitrasyon sistemleri..... 20
Şekil 2.11. Ligninin kullanım alanları 23
Şekil 2.12. Karbon liflerinden lityum iyon pilli üretimi 29
Şekil 2.13. Karbon lifi üretimi aşamaları..... 30
Şekil 2.14. PAN esaslı karbon lifi üretim aşamaları 31
Şekil 2.15. PAN lifinin ısıl işlemle karbonlaşma reaksiyonları..... 32
Şekil 2.16. PAN'ın stabilizasyon sırasındaki reaksiyonu 34
Şekil 2.17. Hava ortamında termal stabilizasyon sırasında lignin yapısındaki oksijen artışı 35
Şekil 2.18. β-O-4 bağının homoliz reaksiyonu 35
Şekil 2.19. Fenolik metoksil gruplarınınn homoliz reaksiyonu 36
Şekil 2.20. Oluşan radikallerin olası reaksiyonları 37
Şekil 2.21. Stabilizasyon sırasında eter bağı oluşması..... 38
Şekil 2.22. Termal stabilizasyonda oluşan halkalaşma reaksiyonları..... 38
Şekil 2.23. Selüloz esaslı lifin termal bozulması ve karbonlaşması 39
Şekil 2.24. Stabilizasyon sonrası oluşan kondanize yapı örnekleri 40
Şekil 2.25. Ligninin karbonlaştırma sırasındaki tahmini aromatik halka oluşturma reaksiyonları..... 41
Şekil 4.1. Tez işlem basamakları..... 64
Şekil 4.2. Lignin izolasyonu işlem basamakları 70
Şekil 4.3. Elektrospin cihazının şematik gösterimi..... 75
Şekil 5.1. PAN liflerinin SEM görüntüleri 99
Şekil 5.2. Indulin AT-PAN liflerinin SEM görüntüleri 100
Şekil 5.3. OBL lignini-PAN liflerinin SEM görüntüleri..... 100

Şekil 5.4. Karaçam lignini-PAN liflerinin SEM görüntüleri 100
Şekil 5.5. Kavak lignini-PAN liflerinin SEM görüntüleri 101
Şekil 5.6. Buğday sapı lignini-PAN liflerinin SEM görüntüleri 101
Şekil 5.7. TPU liflerinin SEM görüntüleri 107
Şekil 5.8. TPU-Indulin AT liflerinin SEM görüntüleri 108
Şekil 5.9. TPU-OBL lignini liflerinin SEM görüntüleri 108
Şekil 5.10. TPU-karaçam lignini liflerinin SEM görüntüleri 108
Şekil 5.11. TPU-kavak lignini liflerinin SEM görüntüleri 109
Şekil 5.12. TPU-buğday sapı lignini liflerinin SEM görüntüleri 109
Şekil 5.13. PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrasında SEM görüntüleri 118
Şekil 5.14. Indulin AT-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrasında SEM görüntüleri 119
Şekil 5.15. OBL-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrasında SEM görüntüleri 119
Şekil 5.16. Karaçam-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrasında SEM görüntüleri 119
Şekil 5.17. Kavak-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrasında SEM görüntüleri 120
Şekil 5.18. Buğday sapı-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrasında SEM görüntüleri 120
Şekil 5.19. PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası SEM görüntüleri 127
Şekil 5.20. Indulin AT-PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası SEM görüntüleri 128
Şekil 5.21. OBL-PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası SEM görüntüleri 128
Şekil 5.22. Karaçam-PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası SEM görüntüleri 128
Şekil 5.23. Kavak-PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası SEM görüntüleri 129
Şekil 5.24. Buğday sapı-PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası SEM görüntüleri 129
Şekil 5.25. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası sadece TPU örneğinin.. SEM görüntüleri 136
Şekil 5.26. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası TPU-Indulin AT örneğinin SEM görüntüleri 136
Şekil 5.27. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası TPU-OBL örneğinin SEM görüntüleri 137
Şekil 5.28. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası TPU-karaçam örneğinin SEM görüntüleri 137
Şekil 5.29. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası TPU-kavak örneğinin SEM görüntüleri 137

Şekil 5.30. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası TPU-buğday sapı örneğinin SEM görüntüleri 138
Şekil 5.31. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası sadece TPU örneğinin SEM görüntüleri 139
Şekil 5.32. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası TPU-Indulin AT örneğinin SEM görüntüleri 140
Şekil 5.33. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası TPU-OBL örneğinin SEM görüntüleri 140
Şekil 5.34. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası TPU-karaçam örneğinin SEM görüntüleri 140
Şekil 5.35. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası TPU-kavak örneğinin SEM görüntüleri 141
Şekil 5.36. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası TPU-buğday sapı örneğinin SEM görüntüleri 141
Şekil 5.37. Hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan PAN liflerinin SEM görüntüleri 144
Şekil 5.38. Hava ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan Indulin AT-PAN liflerinin SEM görüntüleri 145
Şekil 5.39. Hava ortamı stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan OBL-PAN liflerinin SEM görüntüleri 145
Şekil 5.40. Hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan karaçam-PAN liflerinin SEM görüntüleri 146
Şekil 5.41. Hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan kavak-PAN liflerinin SEM görüntüleri 146
Şekil 5.42. Hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan buğday sapı-PAN liflerinin SEM görüntüleri 147
Şekil 5.43. İnert ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan sadece PAN liflerinin SEM görüntüleri 161
Şekil 5.44. İnert ortamda stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan Indulin AT-PAN liflerinin SEM görüntüleri 161
Şekil 5.45. İnert ortamda stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan OBL-PAN liflerinin SEM görüntüleri 162
Şekil 5.46. İnert ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan karaçam-PAN liflerinin SEM görüntüleri 163
Şekil 5.47. İnert ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan kavak-PAN membranın SEM görüntüleri 164
Şekil 5.48. İnert ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan buğday sapı-PAN lifleri 165
Şekil 5.49. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan sadece TPU örneklerinin SEM görüntüleri 180
Şekil 5.50. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan TPU-Indulin AT örneklerinin SEM görüntüleri 180

Şekil 5.51. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan TPU-OBL örneklerinin SEM görüntüleri 180
Şekil 5.52. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan TPU-karaçam örneklerinin SEM görüntüleri 181
Şekil 5.53. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan TPU-kavak örneklerinin SEM görüntüleri 181
Şekil 5.54. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan TPU-buğday sapı örneklerinin SEM görüntüleri 181
Şekil 5.55. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan sadece TPU örneklerinin SEM görüntüleri 189
Şekil 5.56. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan TPU-Indulin AT örneklerinin SEM görüntüleri 189
Şekil 5.57. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan TPU-OBL örneklerinin SEM görüntüleri 190
Şekil 5.58. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan TPU-karaçam örneklerinin SEM görüntüleri 190
Şekil 5.59. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan TPU-kavak örneklerinin SEM görüntüleri 190
Şekil 5.60. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan TPU-buğday sapı örneklerinin SEM görüntüleri 191

TABLOLAR DİZİNİ

		Sayfa
Tablo 2.1.	Farklı bitkilerde bulunan lignin prekürsör miktarları	6
Tablo 2.2.	Doğal kauçuk hamuru reçetesi	26
Tablo 2.3.	Karbon liflerinin özelliklerine göre kullanım alanları	28
Tablo 2.4.	Karbon liflerinin çeşitlerine göre sınıflandırılmaları	29
Tablo 4.1.	Kraft kağıt hamuru pişirme işlemleri için kullanılan parametre değerleri	67
Tablo 4.2.	Deneme deseni ile üretilen lignin polimer liflerinin karışım oranları	75
Tablo 4.3.	Stabilizasyon deney deseni	78
Tablo 5.1.	Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal özellikleri	81
Tablo 5.2.	Elde edilen siyah çözeltilerin belirlenen özellikleri	83
Tablo 5.3.	Ligninlerin rutubet, kül, uçucu madde ve Klason lignini miktarları	86
Tablo 5.4.	Ligninlerdeki toplam fenolik madde miktarı ve COOH grubu yüzdesi	88
Tablo 5.5.	Ligninlerin FT-IR dalga sayılarında yaptıkları pikler ve açıklamaları	91
Tablo 5.6.	Ligninlerin GPC analizi sonuçları	93
Tablo 5.7.	Ligninlerin mineral içeriği (A: Indulin AT, B: OBL Lignini, C: Karaçam, D: Kavak, E: Buğday sapı)	98
Tablo 5.8.	Lignin-PAN liflerin ortalama çapı, lif üniformitesi, ağırlıkça ortalamaları	102
Tablo 5.9.	Lignin-PAN liflerinin normallik testi sonuçları	103
Tablo 5.10.	TPU-lignin liflerinin ortalama çapı, lif üniformitesi, ağırlıkça ortalamaları	110
Tablo 5.11.	TPU-lignin liflerinin normallik testi sonuçları	111
Tablo 5.12.	Hava stabilizasyonu sonrası PAN-lignin liflerinin ortalama çapı, lif üniformitesi, ağırlıkça ortalamaları	121
Tablo 5.13.	Hava stabilizasyonundan sonra PAN-lignin lifi çaplarının normallik testi sonuçları	121
Tablo 5.14.	İnert ortam stabilizasyonu sonrası PAN-lignin liflerinin ortalama çapı, lif üniformitesi, ağırlıkça ortalamaları	130
Tablo 5.15.	İnert ortam stabilizasyonu sonrası PAN-lignin lifi çaplarının normallik testi sonuçları	130
Tablo 5.16.	Hava stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan lignin-PAN liflerin ortalama. çapı, lif üniformitesi, ağırlıkça ortalamaları	148
Tablo 5.17.	Hava stabilizasyonundan sonra karbonlaştırılan PAN-lignin lifi çaplarının normallik dağılımı testi sonuçları	149

Tablo 5.18. Hava ortamında stabilize edilmiş PAN-lignin karbon liflerinin varyans analizi 153
Tablo 5.19. Hava ortamında stabilize edilmiş PAN-lignin karbon liflerinin DUNCAN analizi 153
Tablo 5.20. Hava ortamında stabilize edilmiş PAN karbon liflerinin elementel bileşenleri 154
Tablo 5.21. Hava ortamında stabilize edilmiş Indulin AT-PAN karbon liflerinin elementel bileşenleri 155
Tablo 5.22. Hava ortamında stabilize edilmiş OBL-PAN karbon liflerinin elementel bileşenleri 156
Tablo 5.23. Hava ortamında stabilize edilmiş karaçam-PAN karbon liflerinin elementel bileşenleri 157
Tablo 5.24. Hava ortamında stabilize edilmiş kavak-PAN karbon liflerinin elementel bileşenleri 158
Tablo 5.25. Hava ortamında stabilize edilmiş buğday sapı-PAN karbon membranının elementel bileşenleri 159
Tablo 5.26. İnert ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan lignin-PAN liflerinin ortalama çapı, lif üniformitesi, ağırlıkça ortalamaları 166
Tablo 5.27. İnert ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan lignin-PAN lifi çaplarının normallik dağılımı testi sonuçları 166
Tablo 5.28. İnert ortamda stabilize edilmiş PAN-lignin karbon liflerinin varyans analizi 170
Tablo 5.29. İnert ortamda stabilize edilmiş PAN-lignin karbon liflerinin DUNCAN analizi 171
Tablo 5.30. İnert ortamda stabilize edilmiş PAN karbon liflerinin elementel bileşenleri 172
Tablo 5.31. İnert ortamda stabilize edilmiş Indulin AT-PAN karbon liflerinin elementel bileşenleri 173
Tablo 5.32. İnert ortamda stabilize edilmiş OBL-PAN karbon liflerinin elementel bileşenleri 174
Tablo 5.33. İnert ortamda stabilize edilmiş karaçam-PAN karbon liflerinin elementel bileşenleri 175
Tablo 5.34. İnert ortamda stabilize edilmiş kavak-PAN karbon membranın elementel bileşenleri 176
Tablo 5.35. İnert ortamda stabilize edilmiş buğday sapı-PAN karbon liflerinin elementel bileşenleri 177
Tablo 5.36. Hava ortamında stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU örneklerinin elementel bileşenleri 183
Tablo 5.37. Hava ortamında stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-Indulin AT örneklerinin elementel bileşenleri 184
Tablo 5.38. Hava ortamında stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-OBL örneklerinin elementel bileşenleri 184

Tablo 5.39. Hava ortamında stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-karaçam örneklerinin elementel bileşenleri..... 185
Tablo 5.40. Hava ortamında stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-kavak örneklerinin elementel bileşenleri..... 186
Tablo 5.41. Hava ortamında stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-buğday sapı örneklerinin elementel bileşenleri 188
Tablo 5.42. İnert ortamda stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU örneklerinin elementel bileşenleri 192
Tablo 5.43. İnert ortamda stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-Indulin AT örneklerinin elementel bileşenleri 193
Tablo 5.44. İnert ortamda stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-OBL örneklerinin elementel bileşenleri 194
Tablo 5.45. İnert ortamda stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-karaçam örneklerinin elementel bileşenleri..... 195
Tablo 5.46. İnert ortamında stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-kavak örneklerinin elementel bileşenleri..... 196
Tablo 5. 47. İnert ortamda stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-buğday sapı örneklerinin elementel bileşenleri 197
Tablo 5.48. Lignin-PAN karbon nano liflerinin elektriksel iletkenlik, elektrotlar arası uzaklık, kapasitans ve öz iletkenlik değerleri..... 198
Tablo 5.49. PAN-lignin karbon liflerinin öz iletkenlik değerlerinin Kruskal-Wallis testi sonuçları ve homojenlik grupları 199
Tablo 5.50. Karbonlaştırılmış TPU-lignin örneklerinin elektriksel iletkenlik, elektrotlar arası uzaklık, kapasitans ve öz iletkenlik değerleri..... 202
Tablo 5.51.TPU-lignin karbon yapılarının öz iletkenlik değerlerinin Kruskal-Wallis testi sonuçları ve homojenlik grupları 203

GRAFİKLER DİZİNİ

Sayfa

Grafik 4.1. Stabilizasyon ve karbonlaştırma işlemlerinde sıcaklık zaman grafiği 79
Grafik 5.1. Siyah çözeltilerin UV-Vis spektrumları 84
Grafik 5.2. Lignin verimi 86
Grafik 5.3. Gallik asit kalibrasyon grafiği 88
Grafik 5.4. Lignin örneklerinin UV-Vis spektrumları 90
Grafik 5.5. Ligninlerin FT-IR spektrumları 92
Grafik 5.6. Üniversal kalibrasyon metodu GPC kromotogramları 96
Grafik 5.7. Lignin örneklerinin TGA grafikleri 97
Grafik 5.8. PAN liflerinin lif çapı dağılım histogramı 103
Grafik 5.9. Indulin AT-PAN liflerinin lif çapı dağılım histogramı 104
Grafik 5.10. OBL-PAN liflerinin lif çapı dağılım histogramı 104
Grafik 5.11. Karaçam-PAN liflerinin lif çapı dağılım histogramı 105
Grafik 5.12. Kavak-PAN liflerinin lif çapı dağılım histogramı 105
Grafik 5.13. Buğday sapı-PAN liflerinin lif çapı dağılım histogramı 106
Grafik 5.14. TPU liflerinin lif çapı dağılım histogramı 111
Grafik 5.15. TPU-Indulin AT liflerinin lif çapı dağılım histogramı 112
Grafik 5.16. TPU-OBL lignini liflerinin lif çapı dağılım histogramı 112
Grafik 5.17. TPU-karaçam lignini liflerinin lif çapı dağılım histogramı 113
Grafik 5.18. TPU-kavak lignini liflerinin lif çapı dağılım histogramı 113
Grafik 5.19. TPU-buğday sapı lignini liflerinin lif çapı dağılım histogramı 114
Grafik 5.20. PAN liflerinin stabilizasyon sonrasındaki verimleri 115
Grafik 5.21. TPU liflerinin stabilizasyon sonrasındaki verimleri 116
Grafik 5.22. PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı 122
Grafik 5.23. Indulin AT-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı 122
Grafik 5.24. OBL-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı 123
Grafik 5.25. Karaçam-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı 124
Grafik 5.26. Kavak-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı 125
Grafik 5.27. Buğday sapı-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı 125
Grafik 5.28. PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı 131

Grafik 5.29. Indulin AT-PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı 132
Grafik 5.30. OBL-PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı..... 132
Grafik 5.31. Karaçam-PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı..... 133
Grafik 5.32. Kavak-PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı..... 133
Grafik 5.33. Buğday sapı-PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı 134
Grafik 5.34. Karbonlaştırma işlemi sonrası PAN-lignin liflerinde verim..... 142
Grafik 5.35. Karbonlaştırma işlemi sonrası TPU-lignin liflerinde verim 143
Grafik 5.36. Hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan PAN liflerinin çap dağılım histogramı 149
Grafik 5.37. Hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan Indulin AT-PAN liflerinin çap dağılım histogramı 150
Grafik 5.38. Hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan OBL-PAN liflerinin çap dağılım histogramı 151
Grafik 5.39. Hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan karaçam-PAN liflerinin çap dağılım histogramı 151
Grafik 5.40. Hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan kavak-PAN liflerinin çap dağılım histogramı 152
Grafik 5.41. Hava ortamında stabilize edilmiş PAN karbon liflerinin EDS grafiği 154
Grafik 5.42. Hava ortamında stabilize edilmiş Indulin AT-PAN karbon liflerinin EDS grafiği..... 155
Grafik 5.43. Hava ortamında stabilize edilmiş OBL-PAN karbon liflerinin EDS grafiği..... 156
Grafik 5.44. Hava ortamında stabilize edilmiş karaçam-PAN karbon liflerinin EDS grafiği..... 157
Grafik 5.45. Hava ortamında stabilize edilmiş kavak-PAN karbon liflerinin EDS grafiği..... 158
Grafik 5.46. Hava ortamında stabilize edilmiş buğday sapı-PAN karbon membranının EDS grafiği 159
Grafik 5.47. İnert ortamda stabilize edilmiş PAN karbon liflerinin çap dağılım histogramı..... 167
Grafik 5.48. İnert ortamda stabilize edilmiş Indulin AT-PAN karbon liflerinin çap dağılım histogramı 168
Grafik 5.49. İnert ortamda stabilize edilmiş OBL-PAN karbon liflerinin çap dağılım histogramı..... 168
Grafik 5.50. İnert ortamda stabilize edilmiş karaçam-PAN karbon liflerinin çap dağılım histogramı 169

Grafik 5.51. İnert ortamda stabilize edilmiş buğday sapı-PAN karbon liflerinin çap dağılım histogramı 170
Grafik 5.52. İnert ortamda stabilize edilmiş PAN karbon liflerinin EDS grafiği 172
Grafik 5.53. İnert ortamda stabilize edilmiş Indulin AT-PAN karbon liflerinin EDS grafiği..... 173
Grafik 5.54. İnert ortamda stabilize edilmiş OBL-PAN Karbon liflerinin EDS grafiği..... 174
Grafik 5.55. İnert ortamda stabilize edilmiş karaçam-PAN karbon liflerinin EDS grafiği..... 175
Grafik 5.56. İnert ortamda stabilize edilmiş kavak-PAN karbon liflerinin EDS grafiği..... 176
Grafik 5.57. İnert ortamda stabilize edilmiş buğday sapı-PAN karbon liflerinin. EDS grafiği..... 177
Grafik 5.58. Hava ortamında stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU örneklerinin EDS grafiği 182
Grafik 5.59. Hava ortamında stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU-Indulin AT örneklerinin EDS grafiği 183
Grafik 5.60. Hava ortamında stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU-OBL örneklerinin EDS grafiği 185
Grafik 5.61. Hava ortamında stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU-karaçam örneklerinin EDS grafiği..... 186
Grafik 5.62. Hava ortamında stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU-kavak örneklerinin EDS grafiği..... 187
Grafik 5.63. Hava ortamında stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU-buğday sapı örneklerinin EDS grafiği 187
Grafik 5.64. İnert ortamda stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU örneklerinin EDS grafiği 192
Grafik 5.65. İnert ortamda stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU-Indulin AT örneklerinin EDS grafiği 193
Grafik 5.66. İnert ortamda stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU-OBL örneklerinin EDS grafiği 194
Grafik 5.67. İnert ortamda stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU-karaçam örneklerinin EDS grafiği..... 195
Grafik 5.68. İnert ortamda stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU-kavak örneklerinin EDS grafiği..... 196
Grafik 5.69. İnert ortamda stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU-buğday sapı örneklerinin EDS grafiği..... 197
Grafik 6.1. PAN-lignin liflerinin çap değişimleri 209
Grafik 6.2. PAN-lignin liflerinin lif üniformitesi değerlerinin işlemlere göre değişimi 210
Grafik 6.3. PAN-lignin karbon liflerinin ağırlıkça elementel bileşenleri 212
Grafik 6.4. PAN-lignin karbon liflerinin atomca elementel bileşenleri..... 212

FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

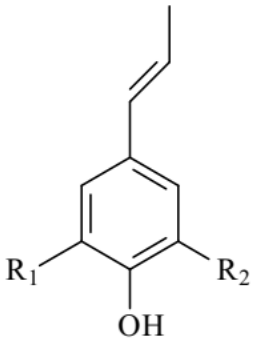
Sayfa

Fotograf 4.1. TPU-lignin karışımlarından bazı başarısız lif üretimi denemeleri 76
Fotograf 4.2. Karaçam-PAN karışımından elektrospin ile lif üretimi 77

1. GİRİŞ

Günümüzde artan çevre bilinci ve azalan hammadde kaynaklarının etkisi ile endüstriyel olarak potansiyel hammadde kaynaklarının kullanımı üzerine çalışmalar önem kazanmıştır. Karbon lifi düşük yoğunluk ve yüksek mukavemet gibi özellikleri ile oldukça fazla kullanıma sahip bir mühendislik ürünüdür (Yaman vd., 2007). Günümüzde karbon lifleri sentetik liflerden ısıl stabilizasyon, karbonlaştırma gibi işlemler sonucu elde edilmektedir. Karbon liflerinin özellikleri elde edildiği sentetik başlangıç lifine ve karbon lifi üretimi için uygulanan işlemlere göre değişim göstermektedir (Park, 2015). Petrol veya kömür esaslı zift ve poliakrilonitril (PAN) ticari karbon lifi üretiminde kullanılan en önemli bileşenlerdir. Ticari karbon liflerinin yaklaşık %80'i poliakrilonitrilden üretilmektedir. PAN esaslı karbon liflerinin zift esaslı karbon liflerine göre daha iyi özelliklere sahip olmasına rağmen PAN'ın oldukça pahalı bir polimer olması karbon liflerinin kullanımını kısıtlamaktadır (Luo vd., 2011).

Doğada selülozdan sonra en çok bulunan lignin fenolik bir polimerdir. Bu özelliği ile petrol ürünleri ve fenolik reçineler için önemli bir alternatif hammadde kaynağı potansiyeline sahiptir (Sudo ve Shimizu, 1992). Farklı fenolik bileşiklerden oluşan lignin 3 boyutlu amorf bir yapıya sahiptir (Hafızoğlu ve Deniz, 2011). Yaygın olarak ligninin 3 farklı fenil-propan ünitesinden enzim ortamında dehidrasyonuyla polimerleştiği düşünülmektedir. Bu fenil-propan üniteleri Şekil 1.1.'de gösterildiği gibi birbirlerinden R_1 ve R_2 bölgelerinde bulunan fonksiyonel gruplara göre ayrılırlar. İğne yapraklı ağaçlarda bulunan ligninin yaklaşık %95'lik kısmından fazlası koniferil alkol (R_1=OCH_3, R_2=H), ünitelerinden oluşur ve guayasil lignini olarak adlandırılırlar. Yapraklı ağaç ligninin büyük çoğunluğu ise koniferil alkol (R_1=OCH_3, R_2=H) ile birlikte sinapil alkol (R_1=OCH_3, R_2= OCH_3) ünitelerinden oluşur ve bu lignin guayasil-siringil lignini olarak adlandırılır. Tek yıllık bitkilerde bulunan ligninde yapraklı ağaçlarda bulunan guayasil-siringil ligninden farklı olarak önemli miktarlarda p-kumaril (R_1=H, R_2= H) alkol üniteleri bulunmaktadır (Lin ve Dence, 1992).



A) R_1= OCH_3, R_2= H
B) R_1=OCH_3, R_2=OCH_3
C) R_1=H, R_2= H

Şekil 1.1. Ligninin prekürsörleri A) koniferil alkol, B) sinapil alkol, C) p-kumaril alkol (Lin ve Dence, 1992).

Ligninin kimyasal yapısının lignoselülozik hammaddenin türüne göre değişimi ve hücre çeperinde hemiselülozlarla fiziksel ve kovalent bağlarla birlikte bulunmasından dolayı yapısı henüz tam olarak aydınlatılmış değildir (Hafızoğlu ve Deniz, 2011).

Lignin kağıt hamuru endüstrisinde atık olarak önemli miktarlarda elde edilmektedir ve selülozdan sonra en çok bulunan polimerik organik bileşiktir. Bu özelliği ile atık bir materyal olan lignin büyük bir hammadde olma potansiyeline sahiptir (Fengel ve Wegener, 1989). Bu kapsamda ligninden enerji, kağıt ve levha sektöründe katkı maddesi, bozulmaya uğratılarak veya modifikasyonu ile elde edilebilecek ürünler, dispersant ve emisyon stabilizatörü gibi çözelti sistemlerinde makro molekül olarak kullanımı, polimerik materyal üretiminde, aktif karbon üretimi veya karbon lifi üretimi… vb. şekillerde yararlanılması mümkündür (Alma, 1999). Fakat kompleks kimyasal yapısı, elde edilen malzemedeki molekül ağırlığındaki yüksek dalgalanmalar, safsızlıkların yüksekliği gibi ligninden yararlanmayı kısıtlayıcı bazı sebepler bulunmaktadır (Hafızoğlu ve Deniz, 2011). Bu sebeplerden dolayı elde edilmiş ligninin özellikleri yukarıdaki kullanım alanlarında yararlanılmadan önce spektroskopik metotlarla ve kimyasal analizler yardımı ile belirlenmesi gerekmektedir.

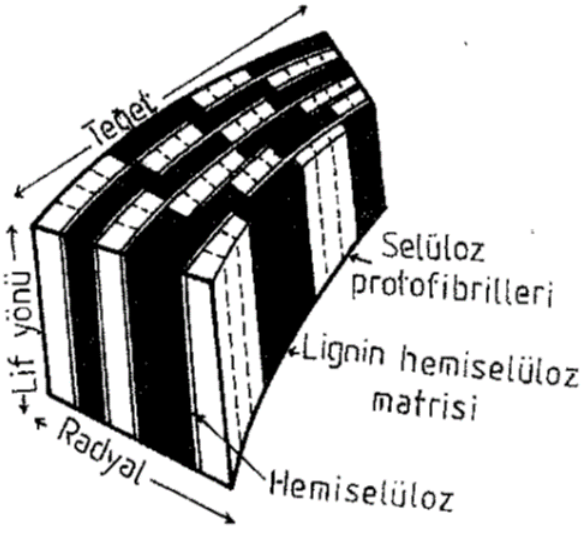
Bu tez çalışmasının amacı; farklı lignoselülozik hammaddelerden kraft yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde ortaya çıkan atık siyah çözeltilerden elde edilecek farklı yapılardaki lignin türlerinin özelliklerinin belirlenmesi ve bu ligninlerin karbon lifi üretiminde kullanım olanaklarının araştırılmasıdır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Bitki Hücresi Bileşenleri ve Lignin

Doğal bir malzeme olan odun ve tek yıllık bitkiler hücrelerden oluşmaktadır. İğne yapraklı, yapraklı ağaç odunlarını ve tek yıllık bitkileri oluşturan hücreler birbirinden morfolojik olarak farklıdır (Bozkurt ve Erdin, 2000).

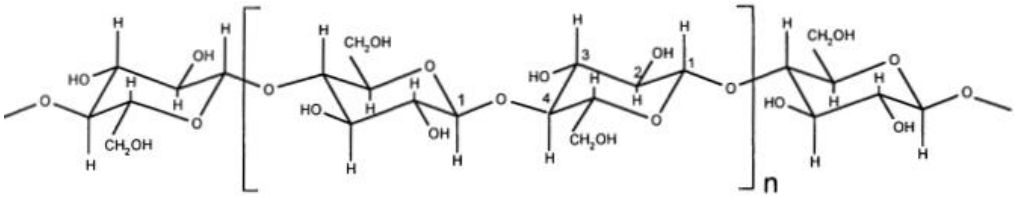
Morfolojik olarak farklı olsalarda bu hücreler temel olarak aynı kimyasalları içerirler. Bu kimyasallar selüloz, hemiselülozlar ve lignin'dir. Bu sebeple genel olarak lignoselülozik malzemeler olarak adlandırılmaktadırlar. Hücre çeperini oluşturan bu kimyasallar bitkilerin anatomik özelliğinden dolayı düzenli bir dağılım göstermez ve basit bir karışım gibi her zaman aynı oranda bulunmazlar. Bu yüzden odun kompozit bir polimer sistemi olarak tanımlanabilir. Temel olarak selüloz hücre çeperinin iskeletini, hemiselülozlar ve lignin bu iskeleti çevreleyen ve boşlukları dolduran ara maddeyi meydana getirmektedir (Şekil 2.1.) (Hafızoğlu ve Deniz, 2011).



Şekil 2.1. Hücre çeperinde selüloz, hemiselüloz, ligninin yerleşme düzenini gösteren kesikli lamel modeli (Bozkurt ve Erdin, 2000)

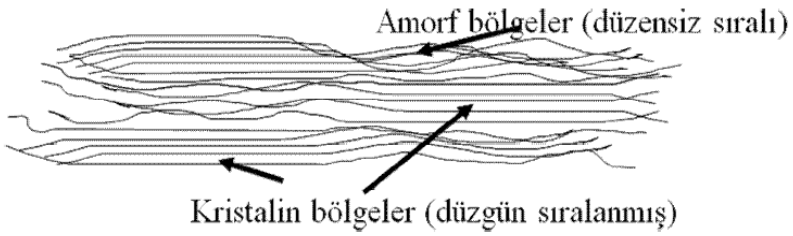
Selüloz polimer olarak lineer yapı gösteren bir homopolisakkarittir (Şekil 2.2.). Selüloz molekülleri, yapı taşı olarak β-D glikoz molekülünden oluşan ve zincir şeklinde bir yapıya sahiptir. Molekülün en uç kısmında bulunan β-D glikoz

moleküllerinde 4, bu iki molekülün arasında bulunan β-D glikoz moleküllerinde ise 3 adet hidroksil (-OH) grupları bulunur. Bu hidroksil grupları oksitlenmeye karşı hassas olduğu için selüloz molekülündeki suyu absorbe eden esas kısımdır. Bu yüzden selüloz molekülleri ortamda su varlığında değişim gösterir ve içinde bulunduğu lignoselülozik hammaddelerin birçok fiziksel ve mekaniksel özelliklerini değiştirir. Selüloz molekülleri lignoselülozik hammadelerin hücre çeperinde demetler şeklinde bulunurlar. Oluşturdukları en küçük demet yapısı ve elektron mikroskobunda görünen en küçük yapısal birimi elementel fibril olarak isimlendirilir. Elementel fibriller birleşerek daha büyük demet olan mikrofibrilleri oluştururlar. Mikrofibrillerin fiziksel yapısı tam olarak henüz çözümlenememiştir (Fengel ve Wegener, 1989).



Şekil 2.2. Selülozun yapısı (Hon ve Shiraishi, 2000)

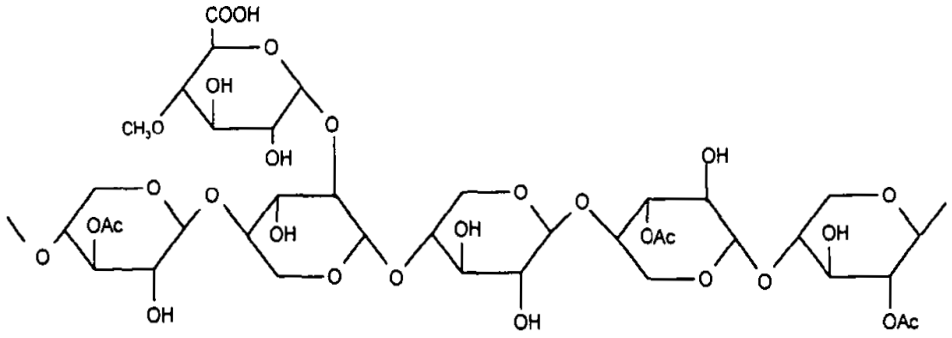
Selüloz moleküllerinin oluşturduğu yapılarda düzenli ve düzensiz kısımlar bulunur (Şekil 2.3.). Bu iki kısım arasında belli belirsiz bir geçiş mevcut olup moleküllerin sıkıca birbirine kenetlendiği kısımlara kristal bölge, moleküllerin dağınık olduğu kısımlara da amorf bölge denilmektedir. Amorf bölgelerde düzensiz molekül dizilişlerinden dolayı ortamdaki su daha rahat etki eder. Selüloz zincirlerinde bulunan kristal kısımların, amorf bölgelere oranı yaklaşık olarak %65–70 olduğu belirtilmiştir (Hafızoğlu ve Deniz, 2011).



Şekil 2.3. Selüloz moleküllerinin oluşturduğu elementer fibriller (Hafızoğlu ve Deniz, 2011)

Hemiselülozlar selülozdan sonra odunda bulunan diğer polisakkaritlere verilen isimdir. Hemiselülozlar asitlerin etkisiyle kolaylıkla hidroliz olabilme ve kolaylıkla

alkalilerin sulu çözeltilerinde çözünebilme özelliğine sahiptir (Hafızoğlu ve Deniz, 2011). Lignoselülozik hammaddelerde fotosentez ürünü olarak glikozla birlikte galaktoz ve mannoz gibi altı karbonlu ve ksiloz, arabinoz gibi beş karbonlu şekerler oluşmaktadır. Hemiselülozların yapıları ve kapalı formülleri selüloza benzerler ve bu altı ve beş karbonlu şeker birimlerinden oluşurlar (Fengel ve Wegener, 1989). Fakat hemiselüloz zincirleri dallanma gösterirler yani üzerlerinde farklı yan gruplar taşımaktadırlar. Bu yan gruplar şeker birimlerinin oksidasyonu ile oluşan asetil veya galakturonik asit, glukuronik asit ve 4-O-metil glukoüronik asit gibi üronik asit birimleri olabilir. Özellikle glukuronoksilan (Şekil 2.4.) bu gruplardan glukuronik asit ve içerdiği ksiloz birimlerinde asetil grupları bulundurur (Hon ve Shiraishi, 2000). Ayrıca hemiselülozların polimerizasyon derecelerinin selülozdan çok daha düşük olduğunu ve genellikle 100–150 kadar olduğu belirtilmiştir (Fengel ve Wegener, 1989).



Şekil 2.4. Glukuronoksilanın yapısı (Hon ve Shiraishi, 2000)

Hemiselülozlar odun türlerinde, kuru ağırlığın genel olarak %20-30'unu meydana getirirler. Fakat iğne yapraklı ve yapraklı ağaçlarda hemiselülozlar yapısal farklılıklar gösterir. Ayrıca yapısal olarak önemli farklar aynı ağacın dalları, kökleri gövdesi ve kabukları gibi farklı bölgelerinde de mevcuttur. İğne yapraklı ağaçlarda en çok bulunan hemiselüloz çeşitleri galaktoglukomannan, arobinoglukuronoksilan ve arabinogalaktan iken yapraklı ağaçlarda glukuronoksilan ve glukomannandır (Hafızoğlu ve Deniz, 2011).

Lignin, lignoselülozik hammaddelerin hücre çeperinde selülozdan sonra en çok bulunan amorf bir polimerdir. Kimyasal yapı olarak polifenolik bir yapısı bulunan lignin yapısal olarak kompleks bir polimerdir. Lignin polimeri üç p-hidroksi tarçın

asidin enzimatik dehidrasyonuyla oluşur (Hafızoğlu ve Deniz, 2011). Bu üç yapı taşı koniferil alkol, sinapil alkol ve p-kumaril alkoldür (Şekil 1.1.). Farklı bitki türlerinde lignin prekürsörlerin bulunma oranları Tablo 2.1.'de gösterilmiştir. Genel olarak iğne yapraklı ağaçlarda bulunan lignin koniferil alkolden oluşmakta ve bu lignine guayasil lignini denilmektedir. Yapraklı ağaç lignini Tablo 2.1.'de görüldüğü gibi yapısında yüksek oranda hem koniferil alkol hem de sinapil alkol içerir ve bu lignine guayasil-siringil lignini olarak isimlendirilir. Yıllık bitkilerde bulunan ligninin yapısında diğer odun türlerinden farklı olarak kumaril alkol bulunur ve bu lignine p-hidroksifenil lignini denilmektedir (Hafızoğlu ve Deniz, 2011).

Tablo 2.1. *Farklı bitkilerde bulunan lignin prekürsör miktarları (Ek vd., 2009; Lin 2013)*

	P-kumaril alkol (%)	**Koniferil alkol (%)**	**Sinapil alkol (%)**
İğne yapraklı ağaç odunu	<5	>95	-
Yapraklı ağaç odunu	0-8	25-50	46-75
Yıllık bitki	5-33	33-80	20-54

Günümüzde lignin için hazırlanmış çeşitli formlarda lignin modelleri bulunsa da tam yapısı kesin olarak bilinmemektedir. Yapraklı ağaçlardan lignin izolesi kısmen kolay da olsa, ligninin tam olarak lignoselülozik hammaddelerden izolesi güçtür. Ayrıca lignin havayla temas ettiğinde, özellikle güneş ışığı (UV ışınları) etkisi altında kaldığında, zamanla renk değiştirir (Hafızoğlu ve Deniz, 2011). Selüloz ve hemiselülozun aksine lignin içerdiği benzen, aromatik karbonil, kinon gibi grupların varlığı ile hem görünür bölge hem de UV ışığını absorblayabilir. UV ışığının enerjisi absorblandığında molekülleri uyarılmış hale geçirir ve bu enerji oksijenle reaksiyona girerek kromoforlar oluşturmaya istekli reaktif radikaller üretebilir. Ligninin foto oksidasyonu bileşiğin bağlarının bozulmasıyla, depolimerizasyona ve aromatik grupların kromofor gruplar oluşturarak sararmasına neden olur (Heitner, 2010).
Lignin hücreleri birbirine bağlayıcı özellik gösterir. Bu da lignoselülozik hammaddelere mekaniksel ve fiziksel bazı özelliklerini kazandırır. Bunlar arasında sertlik verme ve hidrofobiklik gibi özellikler yer alır. Yapısında hidroksil grupları bulunmasına rağmen lignin, selüloz ve hemiselülozlardan, daha az higroskopiktir (Hafızoğlu ve Deniz, 2011).

Lignin polimer olarak termoplastik özellik gösterir. Yani yüksek sıcaklıkta

yumuşamakta ve esneklik kazanmakta ve sıcaklık tekrar azaldığında sertleşmektedir. Bu özelliğinden orman ürünleri endüstrisinde özellikle lif levha üretiminde oldukça yaygın şekilde yararlanılmaktadır. Lignoselülozik malzemelerde lignin iğne yapraklı ağaç odunlarının yaklaşık olarak %24-33'ünü, yapraklı ağaç odunlarının (guayasil-siringil lignini) yaklaşık olarak %16-24'ünü oluşturmaktadır (Hafızoğlu ve Deniz, 2011).

2.2. Lignin İzolasyonu

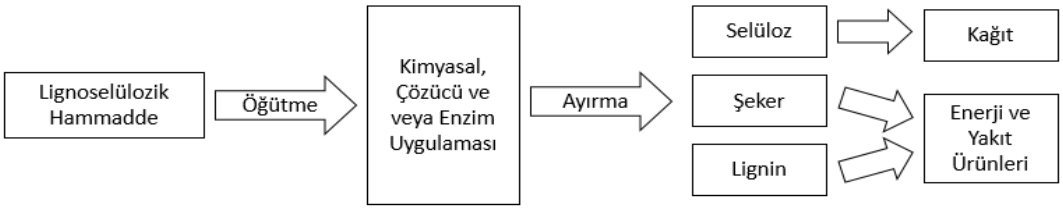
Lignoselülozik hammaddelerden lignin izolasyonu iki kategoriye ayrılabilir. Bunlardan ilki lignoselülozik hammaddelerdeki polisakkaritleri (selüloz ve hemiselüloz) hidrolize etme ve veya çözerek geriye kalıntı olarak ligninin kaldığı yöntemlerdir. İkincisi ise kağıt ve biyo-etanol üretim yöntemlerinde kullanılan selüloz liflerinin ayrılması için lignini çözerek uzaklaştırma yani delignifikasyon işlemidir (Holladay vd., 2007). İşlem sonunda elde edilen atık çözelti siyah renkli, kokulu ve yüksek miktarda içerisinde organik madde bulundurur. Dünyada yaklaşık olarak yıllık 500 000 000 ton siyah çözelti üretimi gerçekleştirilmektedir (Dafinov vd., 2005).

2.2.1. Ligninin Kalıntı Olarak Elde Edildiği Yöntemler

En eskisi ve en yaygın şekilde günümüzde lignoselülozik hammaddelerdeki lignin miktarının belirlenmesinde de halen kullanılan Klason lignini yöntemidir. Bu yöntemde lignoselülozik materyaldeki ekstraktifler öncelikli olarak alkol-benzen ekstraksiyonu ile uzaklaştırılır. Arkasından ekstrakte edilmiş numuneler %72'lik sülfürik (H_2SO_4) asit çözeltisi ile oda sıcaklığında 2 saat bekletilir. Arkasından çözeltideki asit oranı %3 olacak şekilde su ile seyreltilir ve 4 saat boyunca kaynatılır (TAPPI 1988 b). Fakat farklı literatür çalışmalarında bu yöntemle lignin izolasyonu esnasında lignin yapısının değişebileceği bildirilmiştir (Lopez vd., 2010; Li, 2011)

Bu yöntemin dışında Willstater lignini (HCl), Periodate lignini (HIO_3), Kuproksam lignini gibi farklı yöntemler de mevcuttur (Fengel ve Wegener, 1989). Ayrıca endüstriyel olarak biyo-etanol eldesi ve benzeri uygulamalarda lignin, Şekil 2.5.'ten de anlaşılacağı gibi ön işlem sonrası kalıntı olarak elde edilmektedir (Holladay vd., 2007). Bu ön işlem yöntemlerinden en önemlileri, buhar patlatması yöntemi ve

seyreltik asit ile polisakkarit hidrolizi yöntemidir.



Şekil 2.5. Kalıntı olarak lignin elde edilen üretim yöntemlerinin genel şeması (Holladay vd., 2007)

2.2.1.1. Buhar patlatması lignini

Buhar patlatması yöntemi genellikle biyo-yakıt üretiminde lignoselülozik hammaddelerde bulunan polisakkaritlerin (selüloz ve hemiselülozların) hidrolizinde ilk basamak olarak kullanılmaktadır. Buhar patlatması hidrolizi genel olarak lignoselülozik hammaddenin bir katalizör mevcudiyetinde 180-230 °C sıcaklıktaki ve yüksek basınçlı (200-2000 psi) su ile 1-20 dakika muamele edilmesidir. Buradaki hidroliz reaksiyonuyla selüloz ve hemiselülozlar yapısal şekerlere indirgenirken, ligninin polimer yapısını oluşturan aril eter ve karbon-karbon bağlarının bozulması, demetoksillenme, alkillenme ve kondenzasyon reaksiyonları meydana gelmektedir. Buhar patlatması hidrolizinden sonra enzimatik hidroliz ile ikinci bir hidroliz gerçekleştirilmektedir. Elde edilen lignin düşük molekül ağırlığı ve organik çözücülerde iyi çözünme gibi organasolv lignini ile benzer özellikler gösterir (Chung ve Washburn, 2015).

2.2.1.2. Seyreltik asit hidrolizi lignini

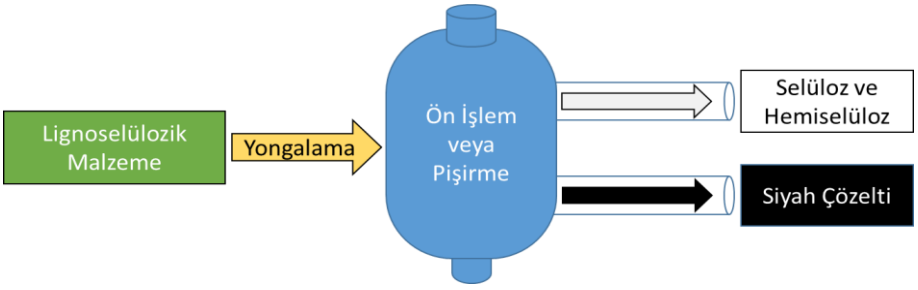
Lignin lignoselülozik hammaddeden biyo-etanol üretimi öncesi uygulanan seyreltik sülfürik, nitrik, hidroklorik, fosforik… vb. gibi asitler ile polisakkarit hidrolizi sonrası artık olarak elde edilebilmektedir. Lignoselülozik hammadde zayıf asit çözeltisi ile 165-195 °C sıcaklıkta 3-12 dakika süre ile muamele edilmektedir. Zayıf asit çözeltisi ile muameleden sonra enzimatik hidroliz ile ikinci bir hidroliz gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde yüksek çözünürlüğe sahip lignin, oldukça az bir maliyetle elde edilmektedir (Chung ve Washburn, 2015).

2.2.2. Lignin Delignifikasyon Yöntemleri

Lignin ısı ve kimyasal etki ile çözerek uzaklaştırıldığı yöntemlerdir. Temel olarak çözünen lignin atık çözeltiden titrasyonla veya çözücü uzaklaştırılması ile geri kazanılarak elde edilmektedir. Bu yöntemler endüstriyel olarak kağıt hamuru üretim yöntemleri ve lignin yapısının araştırılmasında kullanılan yöntemler olarak ikiye ayrılabilir.

Lignin yapısının araştırılmasında kullanılan yöntemlerden literatürde en çok çalışılanı Öğütülmüş Odun Lignini (Milled Wood Lignin=MWL)'dir. Björman tarafından 1954'te geliştirilen yöntemde ekstraktiften arındırılmış örnekler 48 saat boyunca azot atmosferinde titreşimli çelik bilyalı değirmende öğütülür ve arkasından su ve dioksan karışımında günlerce bekletilmektedir. Dioksan-su çözeltisine geçen lignin çözücülerin uzaklaştırılması ile elde edilmektedir. Wegener ve Stoll tarafından 1976 da dioksan su karışımında bekletilme işlemi ultrasonifikasyonla 14 saate kadar indirilmiştir.

Özellikle kimyasal kağıt hamuru üretimi selüloz ve hemiselülozlara mümkün olan en az zarar vererek lignini çözerek uzaklaştırmayı amaçlar (Şekil 2.6.). Bu yöntemlerde lignin, kağıt hamuru pişirmesi sonrası elde edilen siyah çözeltide çözünmüş durumda bulunmaktadır. Siyah çözeltilerin içerdikleri maddeler ve oranları elde edildikleri pişirme yöntemine göre farklılık göstermektedir. Kağıt hamuru üretimi günümüzde yaygın olarak alkali, asidik ve organasolv yöntemler olarak ayrılmaktadır (Kırcı, 2000). Ayrıca ligninin delignifikasyonu yoluyla izolasyon yöntemleri günümüzde kağıt hamuru pişirmesi işlemlerine alternatif yöntemlerin aranması ve giderek önem kazanan biyo-etanol üretimindeki gelişmelerle çeşitlenmektedir.



Şekil 2.6. Lignin delignifikasyon yöntemlerinin genel şeması

2.2.2.1. Kraft yöntemi

Kraft yöntemi dünyada en çok kullanılan yöntem olup günümüzde yaklaşık 130 milyon ton kağıt hamuru üretimi ile kimyasal yöntemle üretilen liflerin %90'nı bu yöntemle üretilmektedir. Bu yöntemin yaygın olarak kullanılmasının sebebi olarak, tüm lignoselülozik hammaddelerin kullanılabilir olması, dirençli kağıtlar üretilebilmesi, yüksek oranda kimyasal geri dönüşümün mümkün olması ve enerji verimliliğinin yüksek olması şeklinde sıralanabilir (Tran ve Vakkilainnen, 2008).

Üretim işlemi lignoselülozik hammaddenin 170 °C'da beyaz çözelti olarak adlandırılan sodyum sülfürün (Na_2S) ve sodyum hidroksitin (NaOH) güçlü alkali çözeltisi ile pişirme kazanlarında pişirilmesini içerir. Bu işlem sırasında lignin bağlarında, özellikle α-aril eter (α-O-4) ve β-aril eter (β-O-4) bağlarının parçalanması ve parçalanan bölgelere OH ve HS yapıları reaksiyona girerek lignin moleküllerinin depolimerizasyonu ve çözünmesi gerçekleşir (Gellerstedt ve Henriksson, 2008).

Tahminlere göre, kraft yöntemi ile üretilen her ton kağıt hamurunun siyah çözeltisinde yaklaşık 350 - 500 kg lignin mevcuttur (Ghatak, 2012). Özellikle yoğun β-O-4 bağı parçalanması kraft ligninini diğer yöntemlerden ayırır. Bu ligninler sadece daha fazla miktarda fenolik hidroksil grubuna sahip değildir, aynı zamanda bifenil ve diğer yoğunlaşmış yapılar soda hamurundan daha az oluşur (Lora, 2008). Pişirme sonrası siyah çözeltide % 30'a kadar erişebilen bir kül içeriğine sahiptir. Bununla birlikte, örneğin inorganik bileşenler ve şekerler gibi diğer siyah likör bileşenleri geniş bir pH aralığında suda çözünür olduğu için, asitlendirmeyle lignini çökeltmek mümkündür. Bu nedenle, kraft lignini düşük kül ve karbonhidrat içeriği olan bir ürün olarak geri kazanılabilir (Vishtal ve Kraslawski, 2011).

2.2.2.2. Soda pişirmesi yöntemi

Günümüzde genellikle yıllık bitkilerden kağıt üretiminde kullanılan soda yönteminde, kraft'tan farklı olarak sadece sodyum hidroksit kullanılmaktadır. 1851 de İngilterde geliştirilen yöntem, günümüzde genellikle kraft yönteminde çıkan ve çevreye zararlı olan sülfür gazının yayılmaması, kükürt içermeyen lignin ve nano kristalin selüloz üretimi amacı ile kullanılır (Gomes vd., 2014).

Önem ve büyüklük bakımından çeşitlilik gösteren çoklu delignifikasyon reaksiyonları mevcuttur. Kraft yöntemi ile benzer şekilde en önemli delignifikasyon reaksiyonu alkali koşullarda fenolik olmayan β-O-4 bağlarının ayrılma reaksiyonudur (Dimmel ve Gellerstedt, 2009). Fenolik olmayan β-O-4 bağ bölünmesi, NaOH'in nükleofil aktivasyonu yoluyla daha fazla reaksiyona katılabilen bir fenolik lignin son grubu ve bir epoksit oluşumuyla sonuçlanır (Heitner 2010). Ayrıca bu yöntemde pişirme işlemi sırasında karbonhidratlarda alkali koşullarda hidroliz ve soyulma reaksiyonları gerçekleşir. Her iki reaksiyonda da selüloz liflerinin polimerizasyon derecesinde önemli ölçüde düşüşler meydana gelmektedir (Dimmel ve Gellerstedt, 2009).

2.2.2.3. Sülfit pişirmesi yöntemi

Bu yöntemde pişirmede su, kireç ve kükürt gibi doğal, bol bulunan ve ucuz maddeler kullanılır. Temel olarak pişirme çözeltisi kükürtlü asit (H_2SO_3) bulundurduğundan yalnızca belirli odun türleri kullanılmaktadır. Aynı hammadde kullanıldığında hamur verimi kraft hamuruna göre yüksektir ve hamur rengi ağartılmadan bile oldukça açıktır. Hamurun ağartılması kolaydır ve basit ağartıcılar ile yüksek parlaklık derecesine kadar beyazlatılabilmesi gibi olumlu özelliklerine sahiptir. Krafta göre pişirme süresinin oldukça uzun olması, hamurun direnç özelliklerinin kraft yöntemine göre düşük olması, pişirmede kullanılan kimyasal maddelerin atık pişirme çözeltisinden geri kazanılmasının zor olması gibi olumsuz özelliklere sahiptir (Kırcı, 2000). Reaksiyon sonrası elde edilen çözelti kahverengi çözelti olarak isimlendirilir ve içerdiği lignin endüstriyel olarak Howard prosesi ile çöktürülmektedir (Zhang, 2016). Buradan elde edilecek lignin fraksiyonları sülfonlanmış durumda olduğundan lignosülfonat lignini olarak da adlandırılan bu ligninlerin suda çözünebilirliği en büyük avantajıdır (Fernandez-Costas vd., 2014).

Her yıl dünya çapında yaklaşık 1 milyon ton lignosülfonat üretilir ve yaklaşık % 50'si beton dağıtıcı olarak kullanılır (Gosselink, 2011; Areskogh vd., 2010). Bununla birlikte lignosülfonatlar; hayvan yemi, yapıştırıcılar, deterjanlar (Lora, 2008), sondaj ajanları veya yapıştırıcılar için bağlayıcılar gibi başka birçok uygulamaya sahiptirler (Vishtal ve Kraslawski, 2011).

2.2.2.4. Organasolv pişirmesi yöntemleri

Kağıt üretimi ve biyo-etanol eldesi için delignifikasyon çalışmaları daha çok çevresel problemleri azaltmaya yönelik çözümler ile ortaya çıkmış birden fazla metodun ortak adıdır. Özellikle çevesel problemler için çözüm olarak kağıt hamuru pişirmesinde kullanılacak yöntemler için temel kriterler; kaliteli üretim yapabilecek, ekonomik, küçük fakat kullanım kapasitesi etkili olmaktır. Yani organasolv yöntemler kağıt hamuru üretiminde kullanılan özellikle kraft ve sülfit metotlarına alternatif olabilecek teknolojilerin geliştirilmesi hedeflenerek ortaya çıkan ve temelinde organik çözücü bulunan metotlardır. Bu metodlarda birden fazla organik çözeltilerin birbirleriyle, inorganik kimyasallarla veya su ile karıştırılarak oluşturulan çözeltinin pişirme işeleminde kullanılmasıyla kağıt hamuru üretimi gerçekleştirilmektedir (Şahin ve Cengiz, 2003).

Bu yöntemlerle izole edilen lignin; alkol lignini, asitlendirilmiş dioksan lignini, asetik asit lignini, tiyoglikolik asit lignini, fenol lignini, hidrotropik lignini gibi kullanılan temel organik çözücünün ismi ile adlandırılmaktadır (Fengel ve Wegener, 1989). Bu yöntemlerde organik çözücüler kullanıldığından elde edilen lignin izolasyonu için ayrıntılı kimyasal işlemler gerekmemektedir.

2.2.2.5. İyonik sıvılar ile lignin izolasyonu

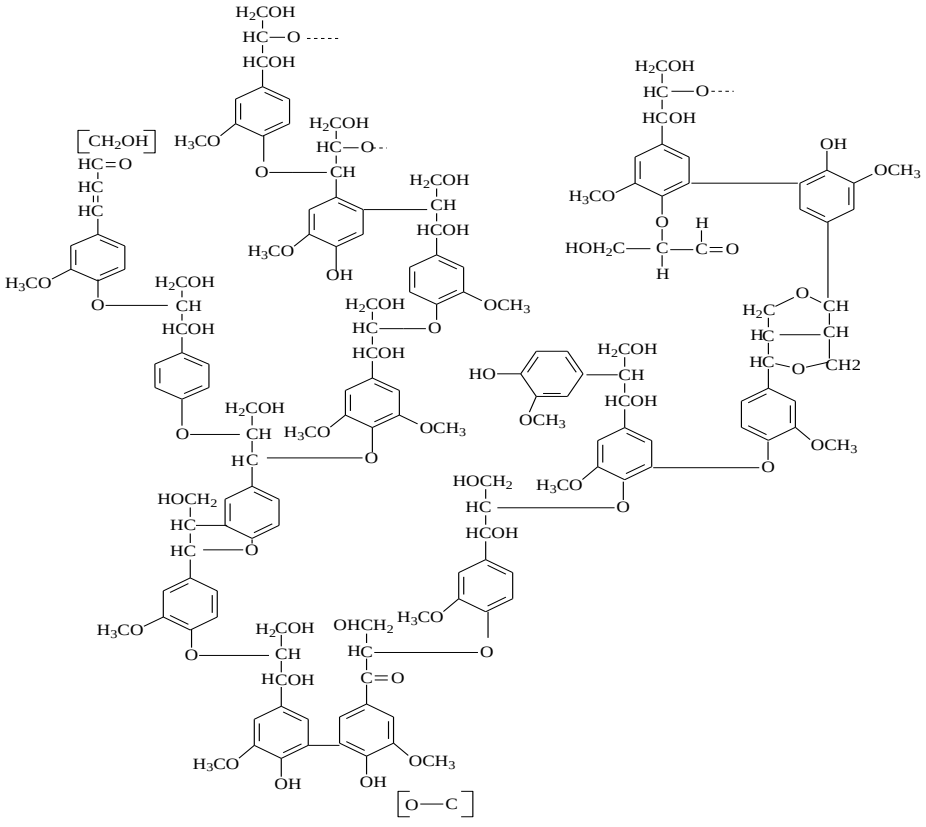
İyonik sıvı kullanımı son yıllardaki araştırmalarda sıklıkla kullanılan yeni bir teknolojidir ve endüstriyel olarak uygulaması mevcut değildir. Bu yöntemlerde oda koşullarında veya altında erime noktalarına sahip organik katyonlardan ve organik veya inorganik anyonlardan oluşan organik tuzlar kullanılmaktadır. Bu sıvılar yüksek kimyasal stabilite gibi önemli bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri ve hem organik hem de inorganik bileşiklerin birçoğunu çözebilme kabiliyetleri ile ön plana çıkmıştır. Yani lignoselülozik hammaddeden hedeflenen kimyasal bileşikler kolaylıkla çözülebilmekte, insan sağlığı ve çevreye oldukça az zarar vermesi sebebi ile de yeşil çözücüler olarak da adlandırılmaktadırlar (Fernandez-Costas vd., 2014).

Lignoselülozik hammaddelerin kimyasal bileşenlerine ayrılmasında 1-etil-3-metilimidazolium asetat veya dimetilsülfoksit ve N-metilimidazolun karışımı gibi

birkaç iyonik sıvının kullanılabileceği belirlenmiştir (Fasching vd., 2008; Sun vd., 2009). Bu sıvılarda çözünmüş ligninler, su gibi iyonik sıvılardan kolaylıkla ayrılan çözücüler yardımıyla çökeltilerek iyonik sıvıdan geri kazanılabilir ve ayrıca iyonik sıvı suyun uzaklaştırılması ile tekrardan kullanılabilir. İyonik sıvı ile elde edilen ligninler, organosolv ligninlerle karşılaştırılabilir özellikler gösterir ve soda veya organosolv ligninlerle aynı uygulama alanlarına sahip olduğu söylenebilir (Vishtal ve Kraslawski, 2011).

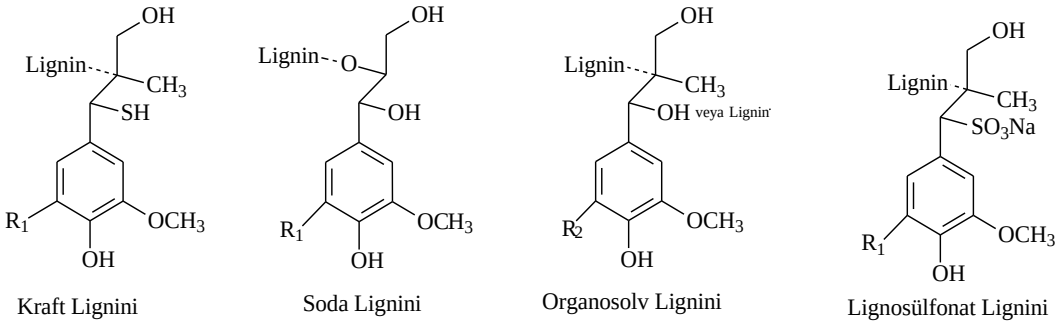
2.2.3. Farklı İzolasyon Yöntemlerinin Lignin Özellikleri Üzerine Etkisi

Lignin özelliklerini lignoselülozik hammaddenin türü, pişirme yöntemi, elde edilme yöntemindeki değişkenler (sıcaklık, pH, uygulanan basınç, vb.) etkilemektedir. Temel olarak lignoselülozik malzemelerin türüne göre içerdiği yapısal bileşikler değişmekte olup, bu ligninin özelliklerini direkt olarak etkilemektedir (Hafızoğlu ve Deniz, 2011). Şekil 2.7.'de Adler (1977) tarafından oluşturulmuş iğne yapraklı ladin ağacı ligninin modeli görülmektedir.



Şekil 2.7. Adler tarafından oluşturulan iğne yapraklı lignin modeli (Adler, 1977)

Pişirme yöntemi lignin özellikleri üzerinde önemli bir diğer değişkendir. Pişirme şartlarına bağlı olarak gerçekleşen kimyasal reaksiyonlara bağlı olarak ligninin birçok özelliği değişmekte ve bu durum ligninin endüstriyel kullanım alanlarında değerlendirilmesinin önüne geçmektedir. Şekil 2.8.'de farklı pişirme yöntemlerinden elde edilecek ligninlerin temsili gösterimi görülmektedir. Burada pişirme yöntemlerinde kullanılan kimyasallara göre elde edilecek lignindeki fonksiyon gruplarda fark olduğu açıkça görülmektedir (Melro vd., 2018).



Şekil 2.8. Farklı pişirme yöntemlerinden elde edilecek ligninlerdeki fonksiyonel grup değişimleri (R_1: H veya Lignin, R_2: H veya OCH_3) (Melro vd., 2018)

Alkali pişirmeler (kraft ve soda pişirmeleri) ile asit-sülfit pişirmesi sırasında nükleofilik ve elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları ile lignin parçalanır. Sülfit pişmesinde lignin sülfürlü asit bileşeni ile lignosülfonik asit halini alır. Daha sonrasında alkali varlığında (ortamdaki Ca^{+2} veya Mg^{+2}'den gelen) lignosülfonik asit tuzları olarak çözünürler. Hidroliz reaksiyonu ile birlikte sülfonlanmış lignin daha küçük yapı birimlerine parçalanır. Alkali pişirmede ise reaksiyonlar daha komplekstir. Fakat temel olarak alkali ortamda şişmiş odundaki lignin –OH ve –SH iyonları ile fenolat ve karboksilat olarak fraksiyonlara ayrılır. Alkali pişirme esnasında hemiselülozlar ve selülozların bir kısmı da kimyasal olarak reaksiyona girerek çözünürler. Buradan yola çıkarak alkali pişirme metotlarından elde edilen ligninlerden asidik pişirmeden elde edilecek lignin daha kararlı ve daha az safsızlık içerdiği söylenebilir (Smook ve Kocurek, 1982).

Ayrıca her pişirme yöntemi için siyah çözeltiden lignin geri kazanımı farklı yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Örneğin organasolv ve iyonik sıvı yöntemlerinde lignin geri kazanımı için çözücünün uzaklaştırılması yeterli iken, sülfit pişirmesinde elde edilen lignin suda çözünür. Bunun için diğer pişirme sonucu açığa çıkan

kimyasallardan ve hemiselülozlardan, aşırı kireç ile kalsiyum, sodyum veya magnezyum tuzu olarak çöktürülmekte veya bazı aminler ile bileşik oluşturularak uzaklaştırılmaktadır (Lin ve Dence, 1992; Lebo vd., 2001). Bunun yanında lignosülfonat eldesi sistemleride kademeli olarak yapılan geri kazanımlarda; sülfürik asit eklenmesi ile pH ayarlanması, buharlaştırma sırasında ortaya çıkan SO_2 gazı, ve yapılan ultrafilitrasyon sırasında belirli bir molekül ağırlığındaki filamentlerin geri kazanılması gibi zorlukları mevcuttur (Cecilia vd., 2008). Bu işlemler esnasında lignin çökeleği desülfonasyona uğrar ve hidrolizlenir, nitrolanır, halojenlenir, oksitlenir ve hidrojene edilir (Koyuncu, 1992). Buna rağmen nihai lignosülfonatta %2,2 mannoz, %1,1 ksiloz, %0,6 galaktoz ve %0,8 gibide diğer monosakkaritler ve toplamda %14 inorganik madde miktarı, arsenik ve kurşun gibi ağır kimyasallar mevcuttur (Cecilia vd., 2008). Genel olarak organasolv ve iyonik sıvı yöntemlerinde elde edilen lignin doğal lignine yakın özelliklere sahip iken sülfit pişirmesinde elde edilen lignin kimyasal olarak farklılaştığı için doğal ligninden çok farklı özelliklere sahiptir (Fernandez-Costas vd, 2014).

Kraft ve soda yöntemlerinde ise çözeltinin pH'ının düşürülmesi (asitlendirme) veya molekül ağırlığına göre filitrasyon (membran filitrasyon) veya çözelti içerisindeki iyon yüklerinin değiştirilmesi (elektrokimyasal yöntemler) ile lignin kolayca elde edilebilmektedir (Fernandez-Costas vd., 2014). Dolayısı ile geri kazanım yöntemlerindeki çeşitli uygulamalardan kaynaklı geri kazanılan lignin özellikleri değişiklik göstermektedir. Örneğin elektroliz ile elde edilen lignin örnekleri asitlendirmeyle elde edilen ligninlerden spektroskopik ve termokimysasal özelliklerinde farklılıklar gösterir (Ghatak, 2012). Ayrıca direk asitlendirmeyle elde edilen lignin daha yüksek kül miktarına sahipken son yıllarda ortaya çıkan lignoboost yöntemi ile geri kazanılan lignin daha düşük kül miktarına sahiptir. Ayrıca kraft lignini molar kütle bakımından çok çeşitli molekül kütlelerindeki bileşenlerden oluşmaktadır (Jacobs ve Dahlman, 2000). Membran filitrasyon sırasında sadece belirli bir molekül ağırlık aralığındaki lignin molekülleri izole edildiğinden, bu yöntemle geri kazanılan lignin aslında ligninin sadece belirli bir kısmını temsil etmektedir (Ghatak, 2012). Dolayısı ile elde edilen lignin her ne kadar kraft lignini olsa da gösterdiği özellikler belli bir moleküller ağırlık aralığındaki lignin molekül parçalarına aittir.

Asitlendirmeye göre kül miktarı bakımından oldukça saf olsa bile pişirme yönteminin şartlarının sertleşmesi ile beraber yöntemin verimi değişkenlik göstermektedir.

Asitlendirme ile çöktürmede temel olarak pH düştükçe geri kazanım verimi artmaktadır, fakat pH değerinin 2'nin altında olduğu durumda lignin yapısında bozulmalar meydana gelmektedir (Garcia vd., 2009). Ayrıca elde edilen lignindeki fonksiyonel grupların miktarındaki değişimler pH'la ilişkilidir. Siyah çözelti pH'nın 10.5 değerinden aşağıya düşmesi ile ligninlerdeki fenolik OH grupları önemli ölçüde proton almaktadır. Daha düşük pH değerlerinde (3-4 arası) karboksilik asit grupları protonlanmakta ve bu durumda bağlı bulunan hemiselüloz yapılarını bozmaktadır (Hubbe vd., 2019). Geri kazanım sırasında pH değerindeki düşüşe ek olarak çöktürmede kullanılan asidik karakterli malzemenin değişmesi ile temel olarak lignin özellikleri değişmektedir. Haz vd. tarafından 2016'da yapılan çalışmada 4 farklı asitle farklı nihai pH'a ulaşarak geri kazanarak elde ettikleri ligninlerin elementel kompozisyonu ve fonksiyonel OH grubu miktarının değişimini incelenmişlerdir. Çalışmanın sonucunda asidin değişmesi ile elementel kompozisyonun değiştiği ve ligninin daha sonraki aplikasyonları için serbest fenolik gruplarının önemi vurgulanmıştır. Fenolik gruplardaki değişim asit türüne göre farklılık göstermektedir. Fenolik grupların miktarı; nitrik asit (HNO_3) uygulamasında pH azaldıkça azaldığı, sülfürik asit uygulamasında (H_2SO_4) pH azaldıkça arttığı, hidroklorik asit (HCl) uygulamasında ise pH değişimi ile dalgalandığı gözlemlenmiştir. Aynı pH değerinde toplam fenolik madde miktarı en yüksekten düşüğe sırası ile HCl, H_2SO_4, HNO_3 şeklinde olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Kullanım alanları için geri kazanılan lignin özellikleri oldukça önemlidir. Geri kazanım yöntemi, yöntemdeki işlem değişkenleri (kullanılan asit, nihai pH, sıcaklık ve benzeri) direkt olarak lignin özelliklerini etkilediği için ligninin potansiyel kullanılabilirliğini de etkilemektedir. Kağıt hamuru üretiminde en yaygın olarak kullanılan yöntemler alkali yöntemlerdir. Endüstriyel uygulamalarda alkali siyah çözeltiden lignin geri kazanımı, asitlendirme, membran filitrasyonu, elektroliz gibi yöntemlerle yapılmaktadır.

2.2.4. Alkali Çözeltilerden Lignin Geri Kazanımı

2.2.4.1. Asitlendirme

Alkali siyah çözeltilerden lignin izolasyonunda en eski ve en yaygın kullanılan metot asitlendirmedir. Asitlendirme ile kraft lignini üretimi Amerika'da 1942 yılında Charleston, SC, tarafından gerçekleştirilmiş ve yıllık 20000 ton olarak üretime devam etmektedir (Gelerstedt vd., 2013; Kouisni vd., 2016; Durruty vd., 2017). Günümüzde yaygın olarak kullanılan farklı isimler ile anılan izolasyon metotları bu grupta yer almaktadır. Siyah çözeltinin pH'ı, içerdiği reaksiyona girmemiş (kalıntı) alkalilerden dolayı genellikle 11'den büyüktür. İçerdiği lignin partikülleri kollodial yapıda dağılım göstermektedir. Ligninin içerdiği fenolik ve karboksil gruplar zayıf asidik özellikler gösterir. Asitlendirme ile lignin çökmesinin mekanizması H_2SO_4 gibi kuvvetli asitlerle veya CO_2 gibi zayıf asitlerle bu grupların protonlanması ve ligninin çökeltilmesi esasına dayanmaktadır (Zhu, 2013; Zhu, 2015; Hubbe vd., 2019). Asitlendirme ile kolladial yapıdaki lignin moleküllerinin çökelmesi ve bu esnada siyah çözeltinin içerisinde bulunan farklı karbonhidratların ve minerallerin çözelti içerisinde kalması mümkündür (Ghatak, 2012). Asitlendirmedeki asit içeriğinin değişmesi lignin özelliğini etkilemesi ile beraber genel olarak işlem maliyetini de etkilemektedir. Diğer asitlerle asitlendirme genel olarak H_2SO_4 göre daha maliyetlidir (Hubbe vd., 2019).

Ülkemizde 1992'de Koyuncu tarafından yapılan tez çalışmasında kraft pişirmesindeki ligninin geri kazanılmasında asitlendirme ile çöktürme uygulanmış ve işlem verimi, istenilen nihai pH'a ulaşılması için gerekli çözelti miktarı ve üretilen ligninlerin infrared spektroskopisi ile fonksiyonel grupları tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda siyah çözeltiden lignin geri kazanımında nihai pH 2 için 1 N sülfürik asit çözeltisinden 1'e 2 oranında eklenmesi gerektiği sonucuna ulaşmış ve kraft siyah çözeltisinden %83,6 verimle lignin geri kazanımı gerçekleştirmiştir (Koyuncu, 1992).

Rohella vd. (1996) tarafından yapılan çalışmada endüstriyel olarak elde edilen siyah çözeltiden mineral asitle pH:3 olacak şekilde lignin izolasyonu yapmışlar ve bu izole lignini alkol-benzen ekstraksiyonu ile saflaştırma işlemine tabi tutmuşlardır. Alkol-benzen çözeltisinde çözünen kısmın çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra termal

analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada elde edilen ligninin termoset ağ polimerlerinde kullanılabileceği sonucuna ulaşmışlardır.

Sun vd. (1999) tarafından yapılan çalışmada palm yağı meyvesinin liflerinden kağıt hamuru üretiminde elde edilen siyah çözeltiden izole edilen ligninin özelliklerine izolasyon pH'nın etkisini çalışmışlardır. Çalışmada kademeli olarak ayarlanan 5 farklı pH'daki lignin fraksiyonlarıyla beraber pH'ın tek kademede pH: 2 olacak şekilde lignin geri kazanmışlardır. Geri kazandıkları ligninlerin; şeker miktarları, nitrobenzen oksidayonları, HPLC, UV, GPC, FT-IR ve C^{13} NMR yöntemleriyle incelemişlerdir. Çalışmada lignin veriminin ve saflığının azalan pH ile artığı sonucuna ulaşmışlardır.

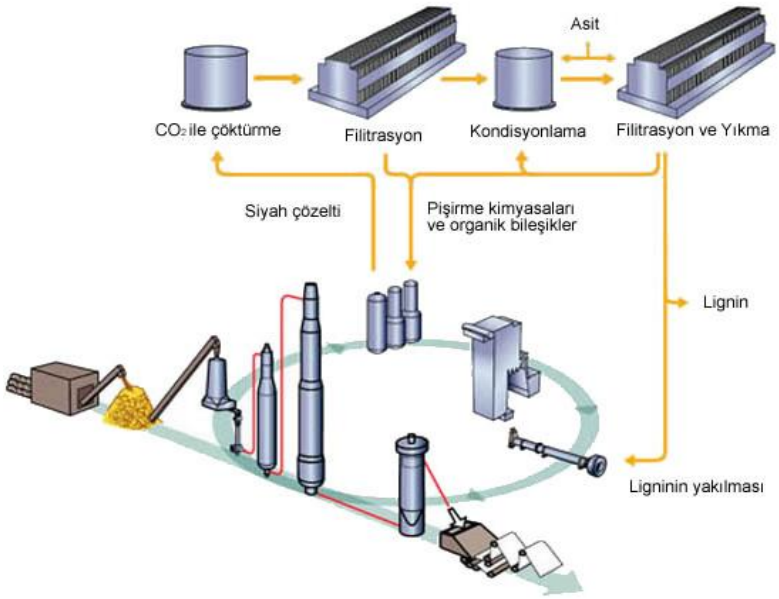
Başlangıçtaki çalışmalarda asitlendirmede en önemli faktörün pH değişimi olduğu düşünülmüş ve nihai pH'ın 2-3'e çekildiğinde elde edilen lignin veriminin %90'a ulaşılabildiği gözlemlenmiştir (Ghatak, 2012). Ohman ve Theliander, (2007) yaptıkları çalışmada asitlendirmede pH'ın yanında uygulama sıcaklığının da önemli olduğunu belirtmişlerdir.

Zhu (2013) tarafından yapılan çalışmada pH, sıcaklık, iyon şiddeti değişkenlerinin asitlendirmeyle kraft lignini izolasyonuna etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda lignin veriminin sıcaklığın ve pH'ın düşmesi ve veya iyon şiddetinin artması ile artığı, izole edilmiş lignindeki karbonhidrat miktarı pH düşmesi ve sıcaklığın yükselmesi ile düştüğü, ortalama molekül ağırlığının izole edilen lignin veriminin artması ile azaldığını gözlemlemiştir. Elde edilen ligninlerdeki fenolik ve metoksil gruplarının değişimini H^1 ve C^{13} NMR spektrumları ile incelenmiş ve bu grupların miktarının lignin veriminin artması ile artığı sonucuna ulaşmıştır.

Zhu tarafından 2015'te yapılan çalışmada iki farklı kraft siyah çözeltisinden lignin izolasyonuna pH, sıcaklık ve iyon değişiminin etkisi incelenmiştir. Çalışmada kullanmış olduğu kraft siyah çözeltilerinden ilkini yapraklı ve iğne yapraklı odunu karşımının pişirmesinden ikincisini de sadece iğne yapraklı odunu pişirmesinden elde etmiştir. Sonuç olarak 2013'te yaptığı çalışmasına benzer şekilde lignin veriminin sıcaklığın ve pH'ın düşmesi ve veya iyon şiddetinin artması ile artığını vurgulamıştır. Pişirme çözeltisinin kaynağının lignin izolasyonu miktarına etkisinin olmadığı ve

membran filitrasyonun ise homojen lignin fraksiyonları eldesi için uygun olduğu sonucuna ulaşmıştır.

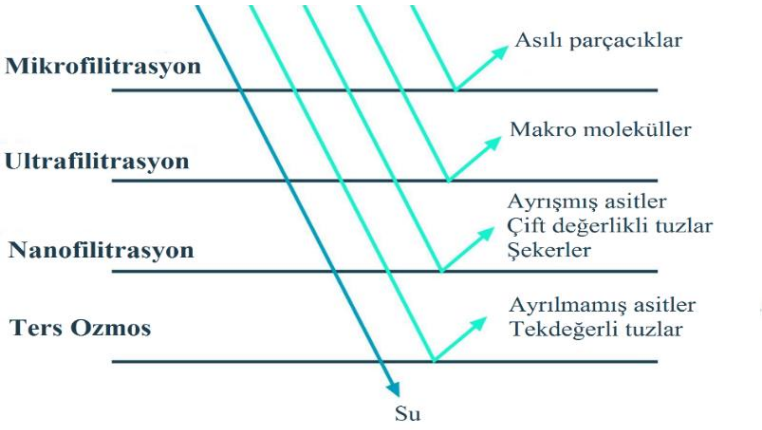
Indulin AT ve Curan 100 günümüzde ticari olarak satılan kraft lignini markalarıdır. Ayrıca son yıllardan geliştirilen 2 aşamalı asitlendirmeyle çöktürme işlemi olan LignoBoost sistemi ile geri dönüşüm fırınlarında lignin, düşük kül miktarlarında siyah çözeltiden alınabilmektedir. Endüstriyel olarak uygulanan bu sistemde (Şekil 2.9.) lignin geri dönüşüm kazanlarından önce CO_2 ile 60-85 °C arasında muamele edilerek pH önce 10'a düşürülmektedir. Bu sırada çöken lignin filtre edildikten sonra H_2SO_4 ile pH'ı 2'ye ayarlanıp yıkanmaktadır. Çözünmeyen kısımdaki lignin ve organik bileşikler yakılarak pişirme kimyasalları geri dönüşüm işlemine devam edilmektedir. Yöntem yüksek verim, ligninde düşük kül miktarı, mevcut sisteme kolay adapte edilebilmesi ile düşük yatırım maliyeti, düşük H_2SO_4 miktarı ile önemli avantajlara sahiptir (Ohman ve Theliander, 2007). Özellikle kullanılan H_2SO_4 azaltılması ve düşük yatırım maliyeti ile bu yöntem asitlendirmenin lignin geri kazanımında yeniden önem kazanmasını sağlamıştır. Yöntemin en büyük dezavantajı ilk işlem pH'ında çözülmeyen lignin ve organik bileşiklerin mevcut sistemdeki gibi yakarak uzaklaştırmasıdır. Buna ragmen ligninin artan alternatif kullanım alanları ile bu teknolojinin yaygınlaşması düşünülmektedir.



Şekil 2.9. Lignoboost yöntemi ile lignin geri kazanım yöntemi (URL-1, 2015)

2.2.4.2. Membran filitrasyonu

Teknolojinin gelişmesi ile günlük hayatımızda da sıkça karşımıza çıkan membranlar prensip olarak yarı veya seçici geçirgen malzemelere denir. Farklı makro moleküler yapı içeren çözeltilerin bu malzemelerden süzülmesi veya geçirilmesi sırasında belirlenen molekül ağırlığından büyük yapılar membran üzerinde kalırken, ilgili molekül ağırlığından düşük yapılar rahatlıkla çözelti ile birlikte geçebilmektedir. Diğer bir membran yöntemi ise ters ozmoz ilkesi ile çalışmaktadır. Ultrafiltrasyon ve ters ozmos sistemlerinde filtre edilebilecek çözelti içerikleri Şekil 2.10.'da temsili olarak gösterilmiştir. Günümüzde membran filtreler micro, ultra ve nanofilitrasyon olarak ayrılmaktadır. Bu yöntemin iki önemli avantajından biri pH ve sıcaklık ayarlamasına ihtiyaç olmaması ve diğeri ise siyah çözeltinin konsantrasyonun önemli olmamasıdır (Jonsson ve Wallberg, 2009). Bu yöntemin en büyük dezavantajı olarak düşük molekül ağırlıklı lignin yapılarının çözelti içerisinde kalması olarak gösterilmiştir (Ghatak, 2012).



Şekil 2.10. Membran filitrasyon sistemleri (URL-2, 2019)

2.2.4.3. Elektro kimyasal yöntemler

Siyah çözelti pişirme çözeltisinin tabiatı gereği oldukça yüksek miktarlarda Na+ iyonu içermekle beraber K+ ve Ca++ gibi iyonlar da bulundurmaktadır. Bununla birlikte çözeltide yer alan lignin partikülleri ve diğer organik bileşiklerde –OH grupları yer almaktadır. Buradan yola çıkılarak siyah çözelti için potansiyel olarak elektrokimyasal ayırma yöntemlerin kullanılabilirliğinin olduğu söylenebilir. Bu potansiyelden yola

çıkılarak ilk yapılan çalışmalarda genellikle iyon değiştirme membranları kullanılmıştır. Radhamohan ve Basu (1980) yaptıkları çalışmada pirinç sapından elde edilen siyah çözeltiden lignin eldesi için önce elektrodiyaliz sonra elektrogravimetri olmak üzere 2 aşamalı bir işlem uygulamıştır.

Elektroliz yöntemi siyah çözeltiden lignin geri kazanımı için uygulanabilir olmasına rağmen, yöntem oldukça yavaş olmakla beraber her 1 kilo lignin için 1,8-2,0 kWh'lik elektriğe ihtiyaç duyulmaktadır ve lignin verimi %10-15 civarındadır. Ayrıca elektroliz yöntemler ile elde edilen ligninin diğer yöntemlerle elde edilen ligninlerden spektroskopik ve termokimysasal özelliklerinin farklı olması gibi çok önemli dezavantajları mevcuttur (Ghatak, 2012).

2.3. Lignin Karakterizasyonu

Ligninin fiziksel ve kimyasal özellikleri; bitki türü, botanik orijin, kök, gövde, dal veya tepe odunu oluşu, lignin izolasyon yöntemi gibi değişkenlerle değişebilmektedir (Bajpai, 2017). Bu etmenler ligninin mevcut kullanım alanlarında ve potansiyel kullanım alanlarında kullanılabilirliğini doğrudan etkilemektedir. Dolayısı ile yapılan lignin üzerine çalışmaların birçoğu lignoselülozik kaynaktan lignin izolasyonu sonrası onun mevcut ve potansiyel kullanım alanlarında kullanılabilirliğinin tespit etmek amaçlı karakterizasyonuna dayanmaktadır.

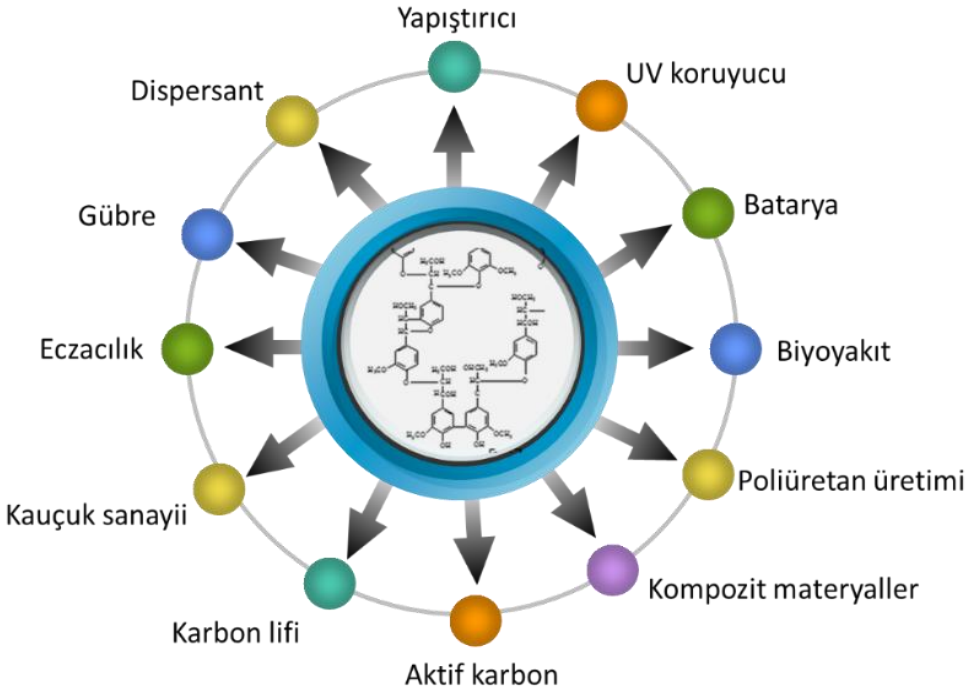
Ligninin terim olarak ilk kez 1865'te Schulze tarafından kullanıldığı bilinmektedir. Daha sonraki yıllarda Klason tarafından 1897 yılında lignin koniferil alkolle ilişkili olduğu bildirilmiştir. 1908 'de Klason günümüzde birçok yayında halen kullanılan klason lignini yöntemini ortaya koymuştur. Zaman içerisinde ligninin kalıntı olarak elde edildiği birçok alternatif yöntem geliştirilmiştir. 1956 yılında ise Björkman lignin yapısının belirlenmesinde sıklıkla kullanılan bir metot olan öğütülmüş odun lignini (milled wood lignin=MWL) yöntemini geliştirmiştir (Adler, 1971). Ligninin yapısal analizleri üzerinde bulunan fonksiyonel grupların modifikasyonu şeklinde gerçekleştirilmektedir. Buna ek olarak günümüzde teknolojinin gelişmesiyle beraber ligninin yapısal analizleri için çeşitli spektroskopik yöntemler de kullanılmaktadır (Lin ve Dence, 1992).

Endüstriyel olarak bir polimerin kullanımında önem arz eden özellikler molekül ağırlığı, molekül büyüklüğü, dispersitesi ve termal davranışı gibi özelliklerdir. Genel olarak kraft lignini çok çeşitli molar kütlelere sahip lignin molekül bileşenlerine sahiptir. Ortalama molekül kütlesi (Mm) 1000–2000 g/mol arasında değişmektedir ve ağırlıklı ortalama mol kütlesi (Mw) ise ortalama molekül kütlesinden 2-4 kat fazladır (Jacobs ve Dahlman, 2000). Kraft ligninin görünen pKa değerinin, parçaların büyüklüğü arttıkça hidrojen iyonları dahil olmak üzere artan elektrostatik karşı çekim kuvvetine bağlı olarak moleküler ağırlık ile arttığı gösterilmiştir (Norgren ve Lindstrom, 2000). Dolayısı ile bu durum genel alkali çözünürlüğü ve sulu alkali lignin çözeltilerinin kollodial stabilitesini etkiler. H^+ değeri ve iyonik kuvvet gibi çözelti koşullarını etkileyen faktörlerin kraft ligninlerinin stabilitesini kontrol etmede önemli olduğunu belirtilmiştir. Bir diğer önemli parametre, sıcaklığın kraft lignininin çözeltisinin davranışı üzerindeki etkisidir. Çözeltideki polimerlerin ayrışması, çözünürlüğü ve konformasyon davranışı sıcaklıktaki değişimle değişir (Ghatak, 2012).

Lignin esas olarak termoplastik bir özellik göstermekle birlikte amorf bir yapıya sahip olduğu için uygulamalarda termal geçiş sıcaklığı (Tg) değeri erime noktasından (Tm) daha çok önem arz etmektedir. Tg değeri ligninlerde ana zincirdeki katı fenol gruplarının bulunması, çapraz ve intermoleküller arası hidrojen bağları, moleküler kütle gibi birçok moleküler faktörden etkilenmektedir. Literatürde elde edilmiş ligninlerin Tg sıcaklık değerleri çok çeşitlilik arz etmekle beraber kraft lignininde 140 °C, organasolv ise 80 °C olduğu gözlemlenmiştir (Hatakeyama ve Hatakeyama, 2010).

2.4. Ligninin Kullanım Alanları

Selülozdan sonra dünya üzerinde en çok bulunan polimer olma özelliği taşıyan ligninin birçok kullanım alanı ve potansiyel kullanılabileceği düşünülen birçok alan mevcuttur. Lignin kullanım alanları Şekil 2.11.'de gösterilmiştir. Günümüzde birçok firmadan sülfit lignini yani lignosülfonat elde etmek mümkündür. Dolayısı ile endüstriyel uygulamalarda kullanılan lignin genellikle lignosülfonatlardır (Holladay vd., 2007).



Şekil 2.11. Ligninin kullanım alanları

2.4.1. Yapıştırıcı Olarak Lignin

Lignin fenol formaldehit türü yapıştırıcılarda kullanılabilmektedir. Fenol formaldehit günümüzde özellikle kontrplak ve yonga levha gibi orman ürünleri endüstrilerinde kullanılmaktadır. Fenol ile formaldehitten üretilen bakalit reçinelerinde ligninin fenolün yerine kullanılması ile yapıştırıcı üretim maliyeti direkt olarak azalmaktadır. Lignin esaslı fenol formaldehit; üretim sürecinde değişiklik yapılmaması ve güçlü bir yapıştırma sağlanması gibi avantajlara da sahiptir. Ancak lignin yapısal olarak fenolden farklıdır. Ligninin her tekrar eden 100 ünitelik kısmında yaklaşık 35 fenolik hidroksil grubu ve 5 adet benzilik hidroksil grubu bulunmaktadır. Ayrıca guayasil lignininde 3 numaralı karbonda ve siringil lignininde 3 ve 5 numaralı karbonlarda bulunan metoksil grupları da formaldehit ile reaksiyona girebilecek reaktif gruplardır ve bu grupların varlığından dolayı ligninden fenol formaldehit tutkalı üretiminde homojenlik sağlanması oldukça güçtür (Meister, 2002). Fakat ligninin fenollendirme gibi modifikasyonları ile fonksiyonel grupların azaltılarak üretimde homojenlik ve %40'a kadar lignin eklenerek üretilecek yapıştırıcılardan iyi bir yapıştırma sağlanması mümkündür (Çetin ve Özmen, 2002a; Çetin ve Özmen, 2002b; Çetin ve Özmen, 2003).

2.4.2. Güneş Koruyucu Olarak Lignin

Doğal güneş korucular kozmetik endüstrisinde genel olarak kahve, soya, *Carica papaya, Rosa kordesii, Helichrysum arenarium* gibi bitkilerden üretilmektedirler. Bu koruyucular sadece iyi birer güneş engelleyici değil aynı zamanda doğal antioksidandırlar. Fakat doğal bir güneş koruyucunun cilt bakım ürünleri ile basit bir şekilde harmanlanması güneş koruma faktörünü (SPF) artıramaz, belki UV radyasyonunun belirli bir kısmını bloke etme özelliği gösterirler. Bu nedenle, doğal güneş koruyucuları, ticari olarak satılan güneş koruyucu kozmetik ürünlerde genellikle sentetik güneş koruyucularla harmanlanarak kullanılmaktadır. Lignin hem antioksidan özelliği hemde içerdiği fenolik, keton, ve diğer kramofor gruplardan dolayı UV radyasyonuna karşı iyi bir UV koruyucu ve fotostabilizördür (Qian vd., 2015; Qian vd., 2016). Bunun yanında ligninin ve ligninden üretilen micro kapsüllerin hücreler için toksit etkisinin olmadığının kanıtlanması ile alkali lignin geniş spektrumlu güneş koruyucu olarak son yıllarda kozmetik ve kimya araştırmalarında oldukça sık kullanılır olmuştur (Tortora vd., 2014; Yearla ve Padmasree, 2016; Qian vd., 2017; Lee vd., 2019).

2.4.3. Elektrot Olarak Lignin Kullanımı

Lignin yapısal olarak 1,4-benzokinon ile aynı halka yapısına sahip bileşik olan kinonlara benzer yapılar içerir. Bu bileşikler organik elektrotların oluşturulmasında kullanılmaktadır. Bu benzerlikten yola çıkılarak lignin esaslı karbon malzemeler lityum–iyon bataryalar ve süper katalizörler için anot malzemelerin sentezinde kullanılırlar. Ayrıca lignosülfonatlar, kurşun-asit bataryalarda batarya katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıkta ve yüksek deşarj oranıyla pil performansını artırırlar. Lignin ayrıca lityum–iyon bataryalar için bağlayıcı madde olarak da kullanılır (Chaleawlert-Umpon, 2018).

2.4.4. Biyo-yakıt Üretiminde Lignin

Lignin terimi latince odun anlamına gelen lignumdan türetilmişti. Bilinen tarihin ilk zamanlarından günümüze odun esaslı biyokütle en önemli enerji kaynaklarından biri olmuştur. Lignin potansiyel olarak yakıta dönüştürülebilir bir biyolojik üründür. Biyo-

yakıt üretiminde lignin kullanılması yaygın bir şekilde araştırılmıştır. Ligninin biyo-yakıt dönüşümü için bir engel olan kimyasal karakteristiğine rağmen son zamanlarda, kullanılan kimyasal ön işlemlerden biri olarak hidrojenasyon üzerine araştırmalar, biyo-yakıt üretimi için ligninin verimli olarak kullanılabilir olduğunu ortaya koymuştur (Abdullah vd., 2017).

2.4.5. Ligninden Poliüretan Köpük Üretimi

Poliüretanlar ilk defa 1937 yılında Almanya'da izosiyanatların polyollarla katalizör eşliğinde reaksiyona girmesi ile üretilmiştir (Saçak, 2007). Günümüzde poliüretanlar, şilte, döşeme, araba koltukları, ilan tahtası ve soğutucuların izolasyonu gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Fenolik yapısından dolayı ligninin poliüretandaki polyolların yerini alabileceği düşünülmüş ve bu konuda başarıya ulaşmış çok çeşitli bilimsel çalışmalar mevcuttur (Lora ve Glasser, 2002; Pan ve Saddler, 2013; Dos-Santos vd., 2014).

2.4.6. Lignin Esaslı Kompozit Üretimi

Günümüzde endüstriyel ligninler, termoplastik matriks kompozitlerin üretimi için potansiyel vaat eden hammaddeler olarak görülmektedir. Düşük maliyetli ligninin termoplastiklere eklenmesiyle, termoplastik kompozitlerin toplam maliyetinin azaltılması amaçlanmaktadır (Toriz vd., 2002). Ayrıca, atık olarak düşünülen endüstriyel ligninlerin kompozit malzeme bileşenlerine dönüştürülmesi oldukça önem arz etmektedir. Böylelikle sentetik termoplastiklerin tüketiminin de azaltılması amaçlanmaktadır. Fakat endüstriyel lignin ve sentetik termoplastikler, ligninlerin moleküler yapısındaki farklılıklardan dolayı düşük uyumluluk gösterir. Bu nedenle lignin kompozitlerin mekaniksel özelliklerinde düşüşlere neden olur. Günümüzde bu düşüşün önüne geçilmesi amaçlı bazı çapraz bağlayıcı polimerlerin yanı sıra lignin modifikasyonları gibi yöntemler araştırılmaktadır (Faruk vd., 2016).

2.4.7. Asfalt Katkısı Olarak Lignin Kullanımı

Asfalt, petrol esaslı organik asfaltenler, naftaninler, polar aromatik bileşikler ve çeşitli doyurucu bileşenlerden oluşur. Dolayısı ile asfalt yolların dayanımı direk olarak

oksidasyonla değişim gösterir. Uzun süreli dayanım sağlanması amacına ulaşmak için asfalt bileşenlerinde bulunan fonksiyonel gruplara bağlanabilecek, böylelikle asfalt bileşiklerinin oksidasyonunu engelleyebilecek katkı maddelerine ihtiyaç vardır. Stiren-bütadien-stiren ve stiren-b-bütadien gibi bazı katkılar aslfaltlarda kullanımına rağmen etkili sonuçlara ulaşılamamıştır (Dos-Santos vd., 2014). Bu konuda Xu vd. tarafından 2017'de yapılan bir çalışmada lignininin asfalt bağlayıcılara %5 ve %10 oranlarında eklenmesi durumunda asfalt özelliklerine olan etkisi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda ligninin, asfaltın direnç özelliklerini çok az da olsa olumsuz etkilediği belirlenmesine rağmen, viskoziteyi arttırdığı, yaşlanmaya karşı antioksidan olarak asfalt karışımlarında kullanılabilir olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

2.4.8. Ligninin Kauçuk Sanayiinde Değerlendirilmesi

Ligninin kauçuk imalatında kullanılabilirliği konusundaki çalışmalar 1960'lı yıllara dayanmaktadır. Ligninin kauçuk imalatında gerek farklı kauçuk moleküllerin birbirine bağlanması gerekse kauçuk sanayisinde önemli bir hammadde olan karbon siyahına alternatif olarak kullanılabilirliği bu sektör için önem arz etmektedir. Ayrıca lignin antioksidan özelliği sayesinde bazı yapısal modifikasyonlarla stabilizör olarak kauçuk imalatında kullanılabilir. Tablo 2.2.'de doğal kauçuk esaslı malzeme imalatında kullanılan hammaddeler kullanıldıkları birimlerle gösterilmektedir. Lignin kauçuk imalatı için önemli bir yere sahiptir (Gregova vd., 2006).

Tablo 2.2. *Doğal kauçuk hamuru reçetesi (Gregova vd., 2006).*

Kauçuk Formasyonunda kullanılan maddeler	Birimi (phr)
Doğal Kauçuk	100
Karbon Siyahı	40
Kükürt	2,5
Çinko oksit	5
Stearik Asit	2
Vulkanizasyon Hızlandırıcı	1,25

phr: 100 birim kauçuk miktarına karşılık kullanılan miktar.

2.4.9. Ligninin Gübre Olarak Kullanımı

Lignin yapısı gereği humik asidin öncü maddesi olmasından dolayı toprağın yapısını ve biyolojik aktivitesini etkileyen biyolojik bir kimyasaldır. Özellikle demir ve çinko

gibi ağır metalleri şelatlama özelliğinin yüksek olmasının yanı sıra üreaz inhibitörü olan lignin üretanın toprakta uzun süre kalmasını da sağlamaktadır (Banta ve Mendoza, 1984; Stevenson 1994; Fischer ve Schiene 2002; Carrasco vd., 2012). Lignin hem toprağı besleyen bir madde, hem toprağın mineral yapısını değiştiren madde, hem de ilgili toprakta yetiştirilecek olan bitkilerin ihtiyacı olan azot yapılarının topraktan akıp gitmesini engelleyen bir madde olarak bu alanda kullanım alanı mevcuttur (Jiao vd., 2018).

2.4.10. Dispersant Olarak Lignin Kullanımı

Dispersantlar, kozmetik, boya, ilaç gibi kolloidal partikülleri çözelti içeresinde homojen olarak yayılmalarını sağlamak amacıyla kullanılırlar. Günümüzde birçok sentetik polimer dağıtıcılar kullanılmaktadır. Fakat bu dispersantlar, toksik yapıları ve/veya biyolojik olarak parçalanmamaları sebebi ile kullanımları sınırlıdır. Bu soruna çözüm olarak yarı-doğal veya doğal polimerlerin dağıtıcı olarak kullanılması önerilmiştir. Ligninin dispersant olarak kullanılabilirliği birçok çalışma ile kanıtlanmıştır (Chen, vd., 2018).

2.4.11. Eczacılıkta Ligninin Kullanımı

Lignin bitki kaynaklı materyal olarak canlı metabolizma ile uyumlu olduğundan, son yıllarda biyo-medikal uygulamalarda potansiyel kullanımları üzerine araştırmalar artmıştır. Birçok durumda, ligninlerin uygulanması antioksidan kapasitelerine dayanmaktadır. Yapılan birçok çalışmada lignin antioksidan olarak kullanımının yanı sıra kolestrol düşürücü, tümör gelişimini önleyici, anti diyabetik, obezite kontrolü, anti viral, immunomodulatör, anti koagülan, anti amfizem ve kontrollü ilaç salınımı gibi yerlerde kullanılabilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Vinardell ve Mitjans, 2017).

2.4.12. Aktif Karbon Üretiminde Lignin

Aktif karbonlar bilinen en eski adsorbanlardır ve geniş bir iç yüzey alanına sahip olmalarından ötürü farklı yapılardaki kirleticilerin giderilmesinde kullanılmaktadır. Tov ve karbon parçacıkları şeklinde bulunurlar. Karbon parçacıkları halinde bulunanlar genellikle gazların ve buharların adsorpsiyonu için ve granül formu sürekli

temas için daha uyarlanabilir olması nedeniyle sabit yataklı filtreleme sistemlerinde kullanım için tercih edilir. Genellikle kömür, hindistan cevizi kabuğu, linyit ve lignoselülozik hammaddelerden fiziksel veya kimyasal aktifileştirme ile üretilirler. Fiziksel aktifleştirmede iki aşamalı uygulama mevcuttur. İlk aşama inert ortamda 600-900 °C arasında piroliz reaksiyonu ve ikinci aşamada CO_2 gazı ile 600-1200 °C 'de oksidasyon gerçekleştirilir (Carrott ve Carrott, 2007). Lignin yüksek karbon miktarı ile aktif karbon üretimi açısından önemli bir hammadde kaynağıdır (Rodriguez-Mirasol vd., 1993; Hayashi vd., 2000). Aktif karbonlar; yüzey ve elektriksel özellikleri ile elektrot olarak süperkapasitörlerde kullanılmaktadır. Bu elektrotların özellikleri aktif karbonun yüzey alanı, gözenek ve boyut dağılımı gibi morfolojik özellikleri ile elementel bileşimi ile ilişkilidir. Aktif karbonlar içerdikleri gözeneklere göre mikro (<2nm), mezo (2-50 nm), makro (50 nm) şeklinde sınıflandırılırlar ve özellikle kapasitör uygulamalarında kullanılırlar (Gürten-İnal, 2016).

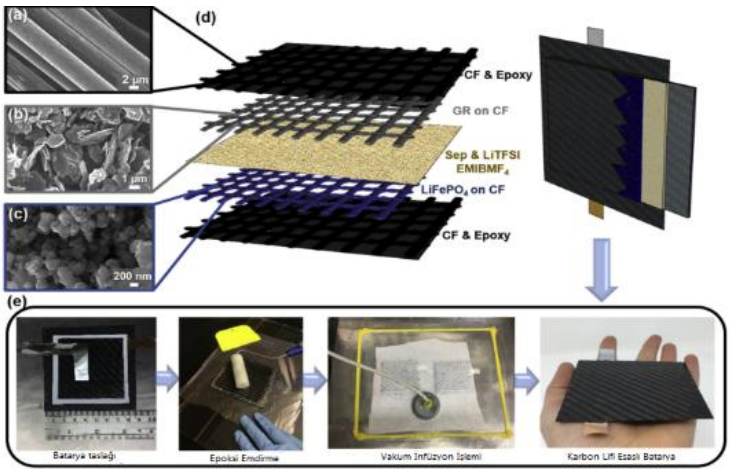
2.5. Karbon Lifleri

En az %90 oranında karbon içeren liflere karbon lifi denilmektedir. Oldukça hafif malzeme olan karbon lifleri yüksek çekme direnci, yüksek ısı, korozyon direnci ve iyi elektriksel iletim özellikleri ile günümüzde Tablo 2.3.'te verildiği gibi uzay bilimi, inşaat mühendisliği, otomotiv endüstrisi ve spor aletleri üretimi gibi birçok farklı alanda kullanımı mevcut bir endüstriyel üründür (Norberg, 2012). Ayrıca karbon lifleri nano boyutta üretilebilir ve insan dokularına uyumludurlar (Saçak, 2007).

Tablo 2.3. *Karbon liflerinin özelliklerine göre kullanım alanları (Saçak, 2007)*

Karbon lifi özelliği	**Kullanım alanı**
Hafiflik, özgül dayanım, fiziksel kuvvet	Uzay, spor aletleri, deniz ve kara taşımacılığı
Boyutsal kararlılık, düşük ısıl genleşme, aşınmaya karşı direnç	Füze, uçak fren ve aletleri, büyük teleskoplar
Titreşim emme, sağlamlık	Ses sistemleri, robot kolları, işitsel aletler, hoparlör
Elektriksel iletkenlik	Kaporta, elektronik alet kasaları ve bazı parçaları, fırça
Biyolojik dayanım, x ışını geçirgenliği	Tıbbi protezler, teşhis ve x ışınları cihazları, tendom-lif tamiri
Kimyasal direnç ve korozyana direnç	Kimya endüstrisi, nükleer alan, vanalar, sızdırmazlık elemanları, pompa parçaları

Karbon lifleri elektriksel iletkenlikleri, kapasitans değerleri ile Şekil 2.12.'deki gibi lityum iyon pillerin üretiminde kullanılım potansiyeli de bulunmaktadır (Moyer vd., 2019). Sharma vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada, PAN esaslı karbon liflerinin elektriksel öz iletkenliğini 1300 S/m yani 13 S/cm şeklinde olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.12. Karbon liflerinden lityum iyon pilli üretimi (Moyer vd., 2019)

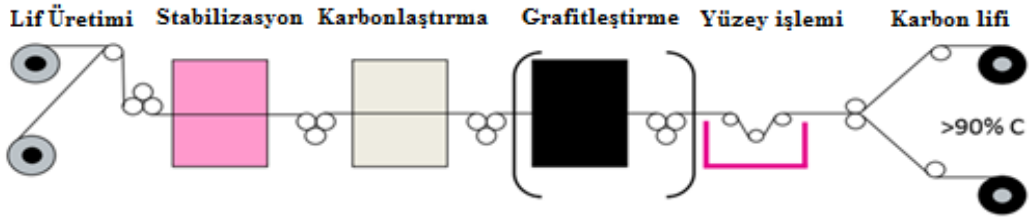
Oldukça fazla kullanım alanı olan bu lifler, lif yapısı ve dayanımına göre oldukça yüksek modül (ultra high modulus=UHM ≥ 500 GPa), yüksek modül (500 GPa> high modulus=HM ≥ 300 GPa), orta modül (300 GPa > intermediate modulus=IM ≥100 GPa), yüksek çekme direnci (high tensile strengh=HT > 3.0 GPa,) ve isotropik karbon lifleri (< 100 GPa) şeklinde sınıflandırılırlar (Park, 2015). Piyasada mevcut karbon lifleri ise TipI, TipII ve Tip III şeklinde üretiminde kullanılan karbonlaştırma sıcaklığına göre ayrılırlar. Tablo 2.4.'te karbon liflerinin sınıflandırılması ve özellikleri görülmektedir (Saçak, 2007).

Tablo 2.4. *Karbon liflerinin çeşitlerine göre sınıflandırılmaları (Saçak, 2007)*

Karbon Lifi Tipi	**Karbonlaştırma Sıcaklığı °C**	**Kristal Yönlenmesi**	**Uzun Mesafe Düzeni**	**Sınıfı**
Tip I yüksek modüllüler	>2000	Lif eksenine tamamen paralel	Yüksek	UHM
				HM
				IM HT
Tip II yüksek dayanıklılar	≈1500	Lif eksenine tamamen paralel	Düşük	
Tip III isotropik	<1000	Rastgele	Çok düşük	Isotropik

Karbon lifleri üretildiği hammaddeye; üretim sırasında uygulanan sıcaklığa göre sınıflandırılırlar. Günümüzde karbon lifleri genellikle petrol esaslı ve pahalı olan poliakrilonitrilden (PAN) üretilmektedir. Endüstriyel ve bilimsel çalışmalarda maliyeti azaltmak için zift, poliasetilen, lignin, polietilen ve polibutadien gibi farklı hammaddeler ile üretimi denenmiş ve bazıları ile hali hazırda üretimi mevcuttur (Lin, 2013).

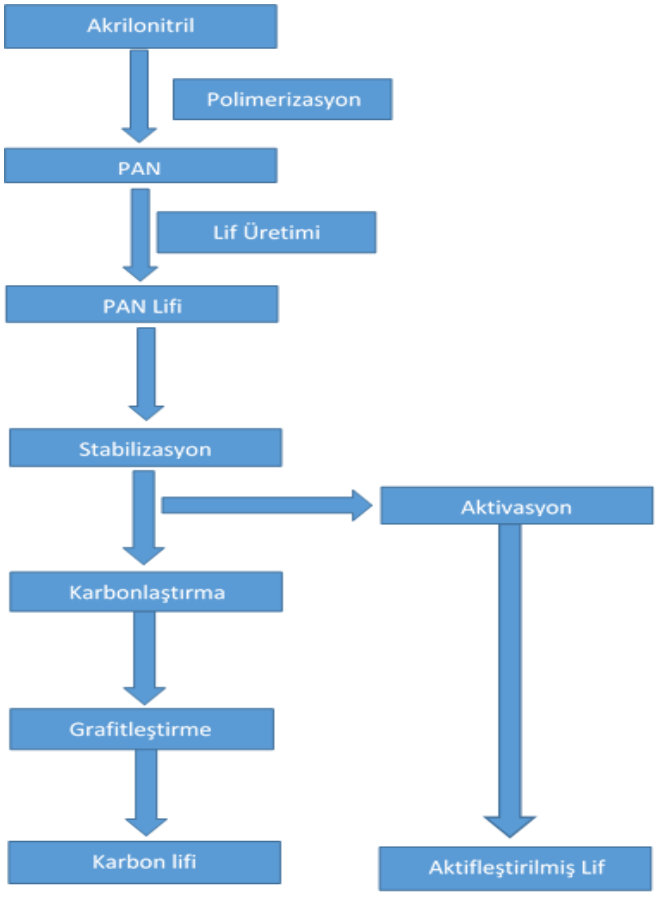
Genel olarak bir karbon lifi üretimi (Şekil 2.13.) aşaması öncelikle hammaddeden lif çekimi ile başlamakta, daha sonrasında ısıl stabilizasyonundan geçen hammadde lifi yüksek ısıda karbonlaştırmaya tabi tutulmaktadır. Üretilen karbon lifleri kullanım yeri ve tercihlerine göre direk olarak veya grafitleştirme ve ısıl işleme tabi tutularak nihai kullanım için üretim yapan fabrikalara sevk edilir (Norberg, 2012).



Şekil 2.13. Karbon lifi üretimi aşamaları (Norberg, 2012)

2.5.1. Karbon Liflerinde Kullanılan Lif Kaynakları ve Önemi

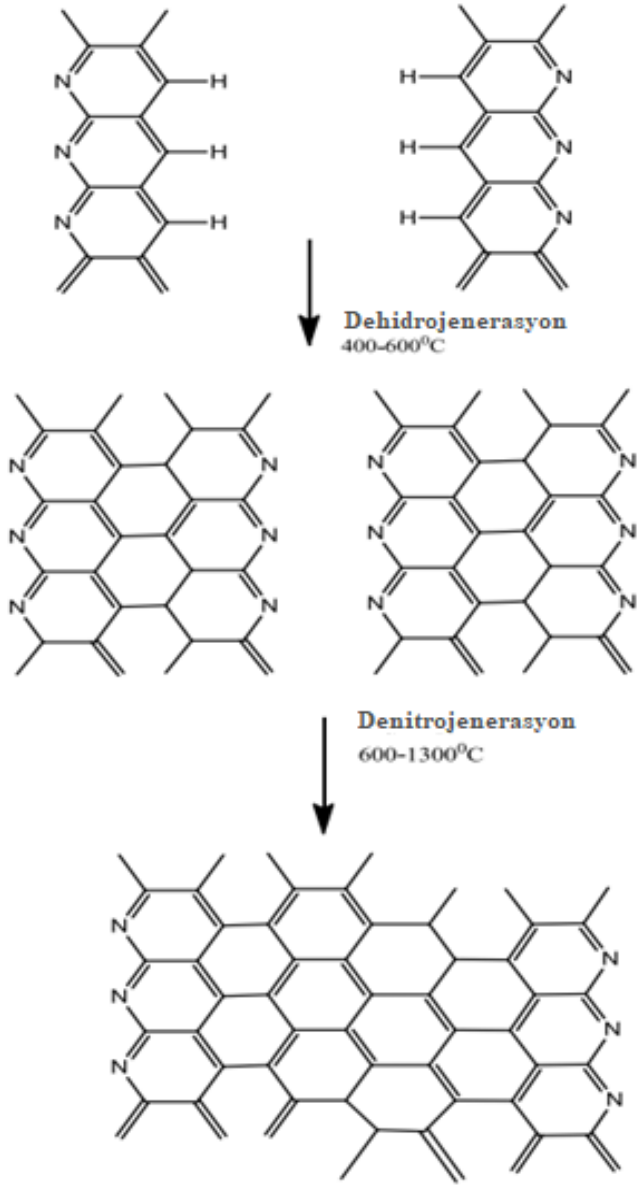
Endüstriyel karbon lifi günümüzde en çok poliakrilonitril (PAN), zift ve rayon lif üretim hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Poliakrilonitril oldukça pahalı bir polimer olup genellikle akrilonitrilin homopolimerleri ve kopolimerlerinden sentezi ile üretilmektedir. Üretilen PAN'dan farklı lif üretim yöntemleri ile PAN lifi üretimi gerçekleştirilir. PAN'ın lif üretilebilirliği oldukça iyidir ve neredeyse tüm lif üretim yöntemlerinde kullanılabilir ve karbonlaştırma işleminde karbon verimi oldukça yüksek bir polimerdir. PAN'dan tekstil lifi üretimi 1940'lı yıllarda, karbon lifi üretimi ise 1960'lı yılların başında gerçekleştirilmiştir (Park, 2015). PAN esaslı karbon lifi üretim basamakları Şekil 2.14.'te verilmiştir.



Şekil 2.14. PAN esaslı karbon lifi üretim aşamaları (Park, 2015)

PAN lifleri karbon lifleri üretimi esnasında sıcaklıkla Şekil 2.15.'te gösterildiği gibi reaksiyona girmekte ve nihai kimyasal yapısını almaktadır (Ramasubramanian, 2013). Karbon lifi üretiminde ısı ile stabilizasyon oldukça önem arz etmektedir. Çünkü buradaki işlem basamaklarına göre üretilen karbon lifinin nihai kullanım alanları değişmektedir. PAN esaslı karbon liflerinin kullanım yerine göre üç temel katagoriye ayırmak mümkündür Bunlar;

- uzun çekme: pahalı olmayan yöntemle üretilen kısa stabil formdakiler,
- genel kullanım sınıfı: düşük dayanıklı ürün üretilenler,
- havacılık ve uzay sınıfı: en üst düzeydeki ürünler şeklindedir (Park, 2015).



Şekil 2.15. PAN lifinin ısıl işlemle karbonlaşma reaksiyonları (Ramasubramanian, 2013)

PAN esaslı karbon lifi üretminde en önemli gider kalemi lif bileşeni olup yaklaşık %50'sini oluşturmaktadır. Diğer gider kalemleri de sırası ile %18'i tesisat gideri, %12'si amortisman bedeli, %10 işçi giderleri, %9'da diğer giderler şeklindedir (Nordström, 2012). İşlem basamakları olarak ele alındığında ise maliyetin %43'ü lif bileşeni olup sırası ile %18'i stabilizasyon %15'i grafitleştirme, %13'ü karbonlaştırma, %11'i de diğer işlem basamaklarıdır (Park, 2015). Dolayısı ile zaman içerinde PAN'a alternatif olabilecek ucuz hammadde kaynakları üzerine çeşitli arştırmalar yapılmış ve günümüzde zift, rayon ve ligninden karbon lifi üretimi üzerine hem laboratuvar hemde endüstriyel uygulamalar ortaya çıkmıştır (Nordström, 2012).

Ham petrol asfaltının veya kömürün damıtılmasından elde edilen bir yan ürün olan zift, karbon lifi üretimi için uygun bir hammaddedir. Karbon içeriği PAN'a göre yüksektir (Bahl vd., 1988). Ayrıca oldukça ucuz ve kolaylıkla temin edilebilir olmasına rağmen zift esaslı karbon lifi üretim maliyeti ziftin çok karmaşık bir dönüşüm işleminden geçmesi sebebi ile PAN esaslı karbon lifine yakın bir maliyete sahiptir. Zifttten düşük maliyetli karbon lifi üretimi ancak isotropik karbon lifi şeklinde mümkündür. Diğer taraftan mezofazlı zift esaslı karbon lifleri PAN esaslı karbon liflerinin özellikleri ile rekabet edebilir niteliktedir (Diefendorf, 2000).

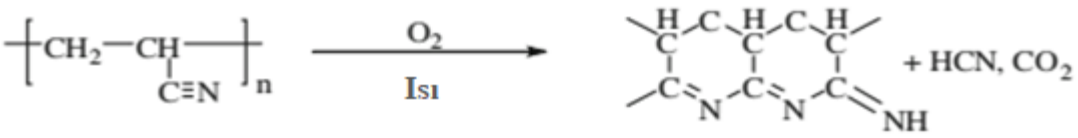
Diğer bir alternatif hammadde ise rejenere selüloz ürünü olan rayondur. Rayon yüksek ısı geçirgenliği, yüksek saflığı, mekaniksel esnekliği ve ucuz olması ile ön plana çıkmaktadır (Park, 2015). Rayonun karbonizasyonu sırasında değişik bozulma tepkimeleri meydana gelir, su, karbon dioksit, karbon monoksit ve zift oluşur. Dolayısı ile uygun şartlarda ön stabilizasyon işlemine ihtiyaç vardır.

2.5.1.1. Karbon liflerinin üretiminde lignin kullanımı

Ligninden karbon lifi üretimi 1960'lı yıllarda başlamış olup ilk kez Otani vd., tarafından 1969 yılında yapılan patent çalışmasında bildirilmiştir. Patentte (US 3,461,082A) odundan kimyasal işlemlerle elde edilen farklı ligninlerin (alkali, kraft ve lignosülfonat) karışımlarının ve çinko klorür, gliserin ve sülfürik asit ile karıştırılmış ligninlerin kullanımını içeren birkaç yöntem açıklanmıştır. 1970 'li yılların başında Japon Nippon Kayaku Seizo Co., Ltd. Şti tarafından "kayacarbon" markası ile lignin esaslı karbon lifi üretimine başlanmıştır. 1970'li yıllardan günümüze birçok bilimsel çalışma ile lignin esaslı karbon lifi üretiminde gelişmeler yaşanmıştır (Baker ve Rials, 2013; Attwenger, 2014). Önceleri eriyikten lif çekme ile üretilen lifler zamanla ekstruder ile üretilmiştir. Günümüzde ise teknolojinin gelişmesi ile elektrospin yöntemi ile karbon nano lifi üretimi üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Ayrıca farklı izolasyon teknikleri ile üretilen farklı ligninlerden elde edilen lifler farklı özellikler göstermektedir (Bajpai, 2017). Bu yüzden lignin esaslı karbon liflerini karşılaştırılmasında yöntem, elde edildiği kaynak, kullanılan yardımcı polimer gibi hususlara dikkat edilmelidir.

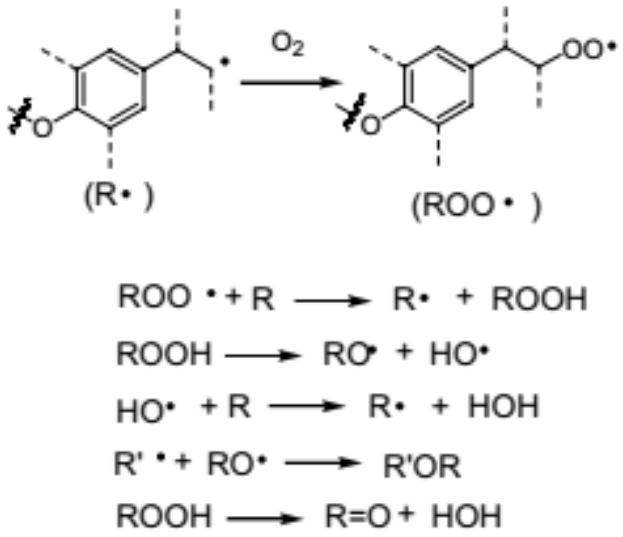
2.5.2. Karbon Lifi Üretiminde Stabilizasyon ve Önemi

Hazırlanan polimer lifleri karbonlaştırmadan önce oksijenli veya oksijensiz ortamlarda yaklaşık 200 °C ila 300 °C arasında ısıl işleme tabi tutulmaktadır. Bu işlemin esas amacı karbonlaştırma aşamasına girmeden polimer liflerindeki moleküllerinin havadaki oksijen vasıtası ile birbirine çapraz bağlanmasını artırmaktır (Şekil 2.16.). Bu durum lif yoğunluğunu artırır ve yaklaşık 1,18 g/cc'den 1,38 g/cc'ye çıkarır. İşlem sırasında ilgili sıcaklığa gelinirken lifler kendi ekzotermik reaksiyonları ile ortam sıcaklığını çok yükseltebilirler bu yüzden stabilizasyonda ortam sıcaklığı ve hava akışı dikkatli takip edilmelidir. PAN liflerinin stabilizasyonu genellikle 30 dk ile 120 dk arasında değişiklik göstermektedir (Chen, 2014).



Şekil 2.16. PAN'ın stabilizasyon sırasındaki reaksiyonu (Park, 2015)

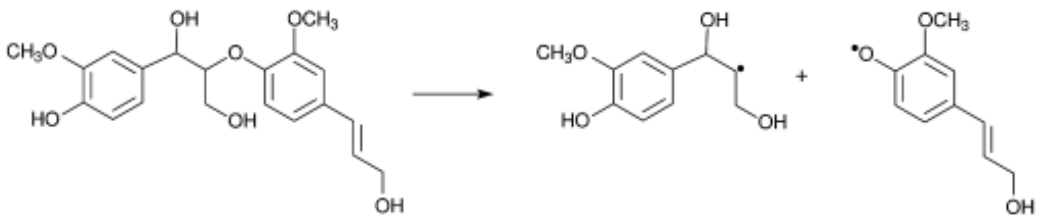
Lignin liflerinde stabilizasyon özellikle liflerin karbonlaştırma işlemi esnasında birbirine yapışmaması, daralmaması ve eriyerek şeklini kaybetmesini önlemek amacıyla yapılmaktadır (Akpan, 2019a). PAN'ın stabilizasyon reaksiyonları tam olarak bilinmesine rağmen lignin için termal stabilizasyon oldukça karmaşık ve tam olarak aydınlatılmış değildir. Hava ortamında termal stabilizasyon sırasında ligninin havadaki oksijen ile reaksiyona girmesi sonucu yapısı değişmektedir. Bu reaksiyonlar direkt olarak stabilizasyonun işlem sıcaklığı, işlem sıcaklığına ısıtma oranı, işlem süresinden etkilenmektedir (Braun vd., 2005). Özellikle ısıtma hızı oksijenin lignine difüzyonunu etkilediği için genel olarak başarılı uygulamalar için daha düşük ısıtma hızlarını tercih etmek önemlidir. Çünkü oksijen termal stabilizasyon sırasında ligninin oksijenlenme reaksiyonu sonucunda lignin içerisindeki heterohalka birimlerinindeki bağların konjuge halka yapılarına dönüşmesini kolaylaştırır (Şekil 2.17.). Buna rağmen çok düşük ısıtma hızlarında lignin yapısında birçok önemli değişiklik olmasından dolayı uygun değildir (Akpan, 2019a).



Şekil 2.17. Hava ortamında termal stabilizasyon sırasında lignin yapısındaki oksijen artışı (Braun vd., 2005)

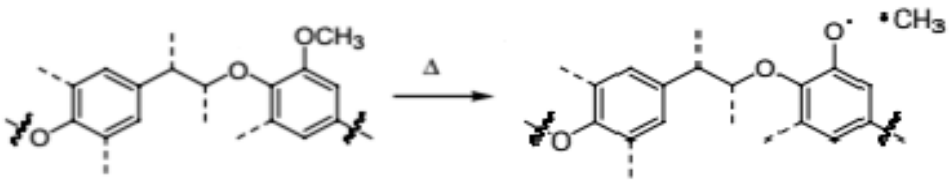
Ligninin termal stabilizasyon sırasında girdiği reaksiyonlar karmaşık ve çok aşamalıdır. Bu reaksiyonlardan bazıları C-O bağlarının homolitik bağlanması, demetillenme, C-C bağlarının kurulması, oksijenlenme, radikal oluşumu, radikallerin yeniden düzenlenmesi şeklindedir (Akpan, 2019a).

C-O bağlarının homolitik bağlanma reaksiyonu sonucu olarak Braun vd. (2005), Şekil 2.18.'de şematize edilene benzer biçimde, lignin yapılarını birbirine bağlayan β-O-4 aril eter yapısının parçalanarak bir tarafta fenil etil radikali, diğer tarafta ise fenoksi radikali şeklinde oluştuğunu belirtmişlerdir. Bu bağlardaki homoliz oranı fenolik halkada bulunan metoksil grubu sayısından etkilenir. Çünkü fenolik yapıdaki metoksil grupları, fenolik O-C bağlarının çözünme enerjisini düşürür ve homoliz reaksiyonunu artırırlar (Beste, 2014).



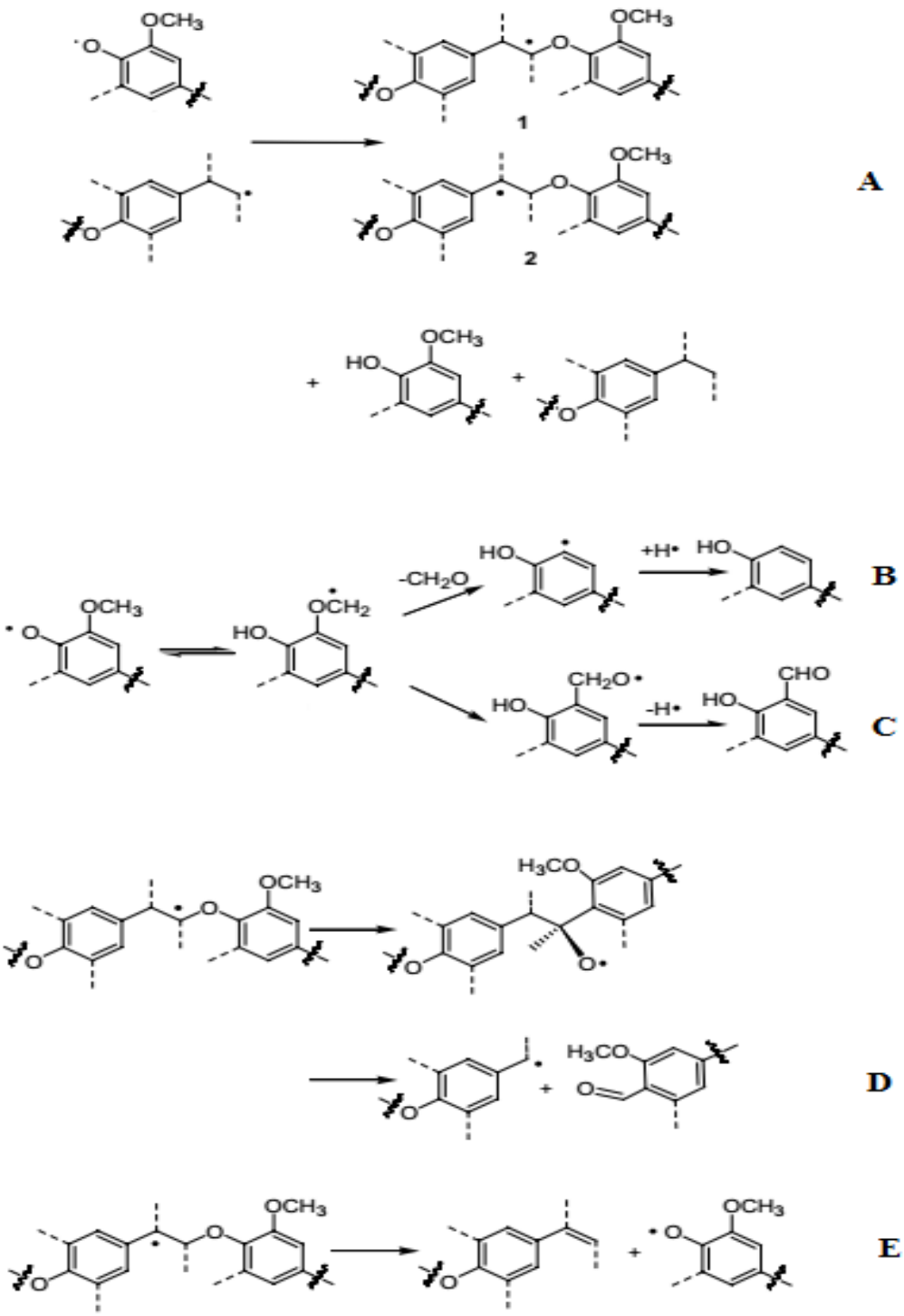
Şekil 2.18. β-O-4 bağının homoliz reaksiyonu (Beste, 2014)

Demetoksilasyon termal stabilizasyonu sırasında meydana gelen diğer bir ana reaksiyondur (Şekil 2.19.). Alcell lignini üzerine yapılan çalışmalarda termal stabilizasyonda önemli oranda metoksil miktarında düşüş olduğu bildirilmiştir (Akpan 2019a). Normal şartlarda termal stabilizasyon sırasında fenolik metoksil gruplarının homolizi, β-O-4 aril eter bağlarının homolizine göre daha düşük oranlarda meydana gelmesi beklenir. Dolayısıyla bu oranın yüksek olması, reaksiyonun karbonlaştırma sırasında kullanlan yüksek sıcaklık ile meydana gelmesi olasılığını artırmaktadır (Braun vd., 2005).



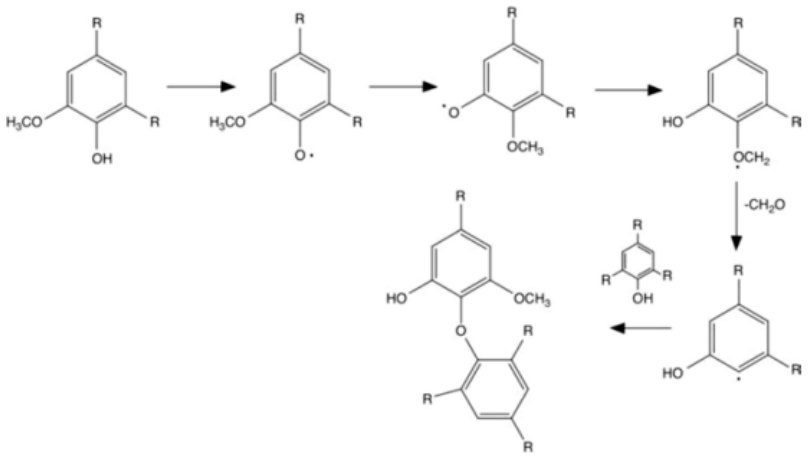
Şekil 2.19. Fenolik metoksil gruplarınınn homoliz reaksiyonu (Braun vd., 2005)

Homoliz ve demetoksilasyon reaksiyonları ile oluşan radikaller, ısıtma oranı, sıcaklık, oksijen oranı gibi faktörlerin etkisi ile daha sonra bir dizi yeniden oluşma reaksiyonuna girerler. Bu reaksiyonlar sırası ile Şekil 2.20.'de gösterilmiştir. A ile sembolize edilen reaksiyonda serbest radikal zincir mekanizmasına uygun radikal ara maddelerin bağıl stabilitesine dayanarak, hafif seçicidir. Yani A reaksiyonunda 2 numaralı bileşiğin oluşumu 1 numaralı bileşiğin oluşumuna göre daha muhtemeldir. Bu reaksiyona ek olarak fenoksi radikal ara maddesi o-hidroksifenoksimetil oluşturmak için 1, 5 hidrojen kaymasına maruz kalabilir ve ardından formaldehit kaybı ve β bölünmesi ile B ile sembolize edilen bileşen oluşurken, 1, 2-fenil kayması ve ardından hidrojen kaybı ile C ile sembolize edilen bileşen oluşur. Termal stabilizasyonda kullanılan sıcaklıklar düşük olmasına rağmen radikal ara maddelerin sınırlı haraketliliği ile birlikte, ligninde yoğun intra moleküler hidrojen bağının varlığı, sonraki reaksiyonların oluşumu kolaylaştıracaktır. Çünkü A reaksiyonunda oluşan radikal ara maddelerin çok hızlı şekilde radikal zincir mekanizması reaksiyonlarına girmesi beklenilir. Dolayısı ile reaksiyon D ve E, yapıdan hidrojen ayrılmasından daha kolay olduğudan, 1, 2 fenil göçü ve ardından β- bölünmesi ile meydana gelir (Braun vd., 2005).

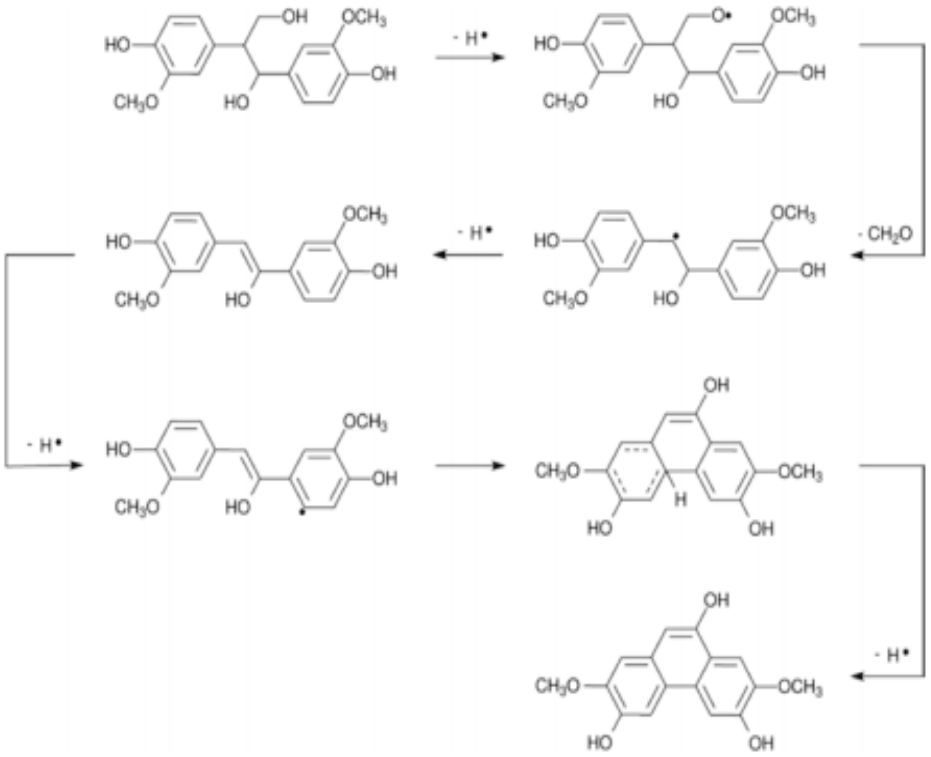


Şekil 2.20. Oluşan radikallerin olası reaksiyonları (Braun vd., 2005)

Termal stabilizasyonda bu reaksiyonların arkasından oluşan radikaller Şekil 2.21.'de gösterildiği gibi eter bağı oluşturma ve Şekil 2.22.'de kondenizasyon reaksiyonları ile halkalaşma reaksiyonu verirler (Akpan, 2019a).



Şekil 2.21. Stabilizasyon sırasında eter bağı oluşması (Akpan 2019a)

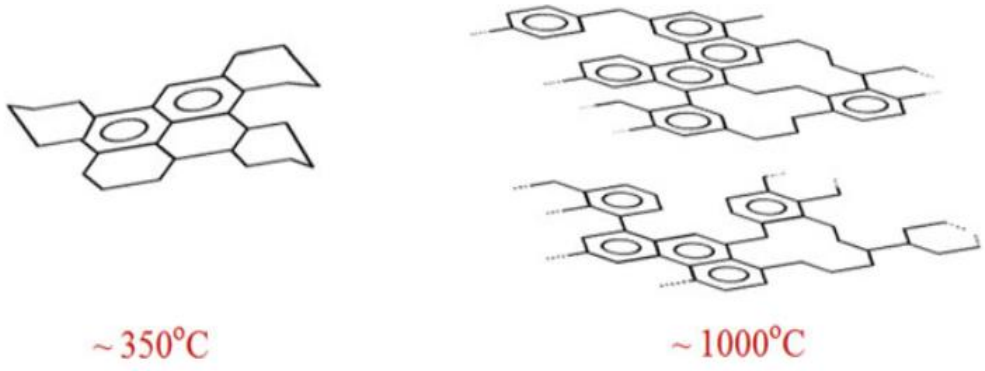


Şekil 2.22. Termal stabilizasyonda oluşan halkalaşma reaksiyonları (Akpan, 2019a)

Aydınlatılan bu reaksiyonlara rağmen lignin yapısındaki çeşitlilikten dolayı lignin esaslı liflerin stabilizasyonunda standart bir metot bulunmamaktadır. Stabilizasyondaki başarı lignin türüne ve lif çekim çözeltisindeki termoplastik polimerin özelliklerine bağlıdır. Günümüzde bilimsel çalışmalarda hava ortamında termal stabilizasyonun yanında, UV ışını, elektron demeti ışını, kimyasal termal stabilizasyon, iyot uygulaması da kullanılmaktadır (Akpan, 2019a).

2.5.3. Karbon Lifi Üretiminde Karbonlaştırma ve Önemi

Bu aşama stabil edilmiş polimer liflerinin oksijensiz ortamda pirolitik reaksiyonlarla karbon lifi haline geldiği aşamadır. Genellikle bu aşamadaki sıcaklık 1000 °C ila 2000 °C arasında yer alır. Bu sıcaklık değişimi direk olarak üretilecek malzemenin özellikleri ile ilişkilidir. Bu aşamada karbon dışındaki elementler polimer liflerinin yapısından uzaklaşarak mekaniksel, elektriksel, ve termal özellikleri artan grafitimsi yapılara dönüşmektedir (Şekil 2.23.) (Norberg, 2012).

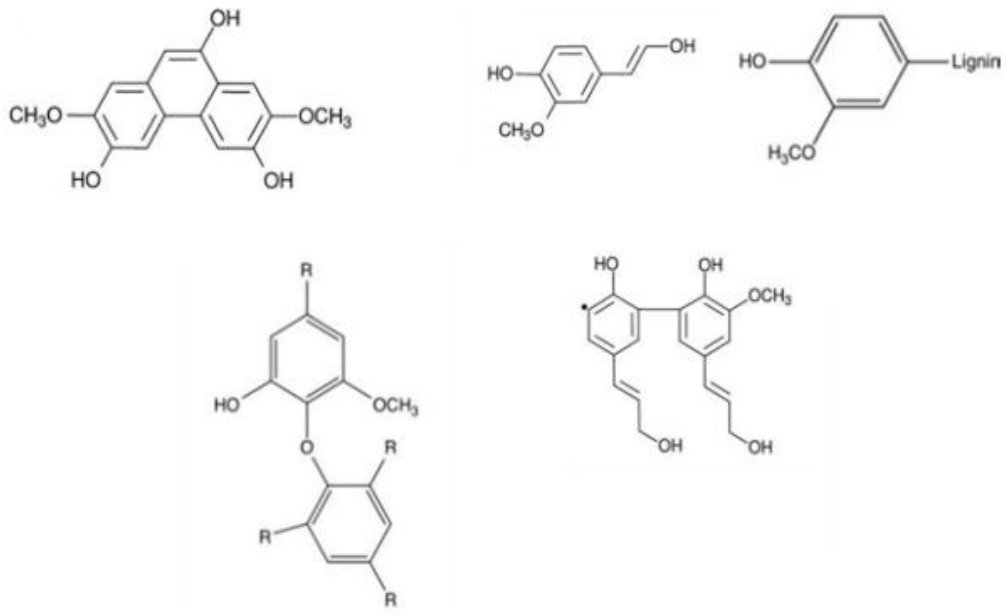


Şekil 2.23. Selüloz esaslı lifin termal bozulması ve karbonlaşması (Park, 2015)

Lifler karbonlaştırma işlemi sırasında dehidrasyon, dekarboksilasyon, çapraz bağlanma ve aromatikleştirme reaksiyonları verirler. Bu reaksiyonların sonucu lif yapısından bazı elementler, su, metan, hidrojen, etanol, amonyak, CO_2 ve hidrosiyanik asit, CO ve diğer gazlar şeklinde ayrılırlar. Bu ayrılmalar sebebi ile liflerin ağırlığı yaklaşık %55-60 oranında azalır ve bu lif çaplarında daralmaya neden olur. Sıcaklıktaki artış ile oksijen içeren yapılar azalırken, aril ve kondanize asil karbonlarda önemli bir artış olur. Karbonlaştırma işleminde oksidasyondan kaçınmak için genellikle nitrojen ve argon gibi inert gazlar kullanılır. Bunların dışında HCl, BBr, ZnO kullanılan uygulamalar da mevcuttur. Karbonlaştırma başarısı son işlem sıcaklığı, ısıtma oranı ve inert ortamdan etkilenir. Karbonlaştırma sonrası lifler hidrofobik olur, poroziteleri ve yüzey yapıları genişler (Akpan, 2019b).

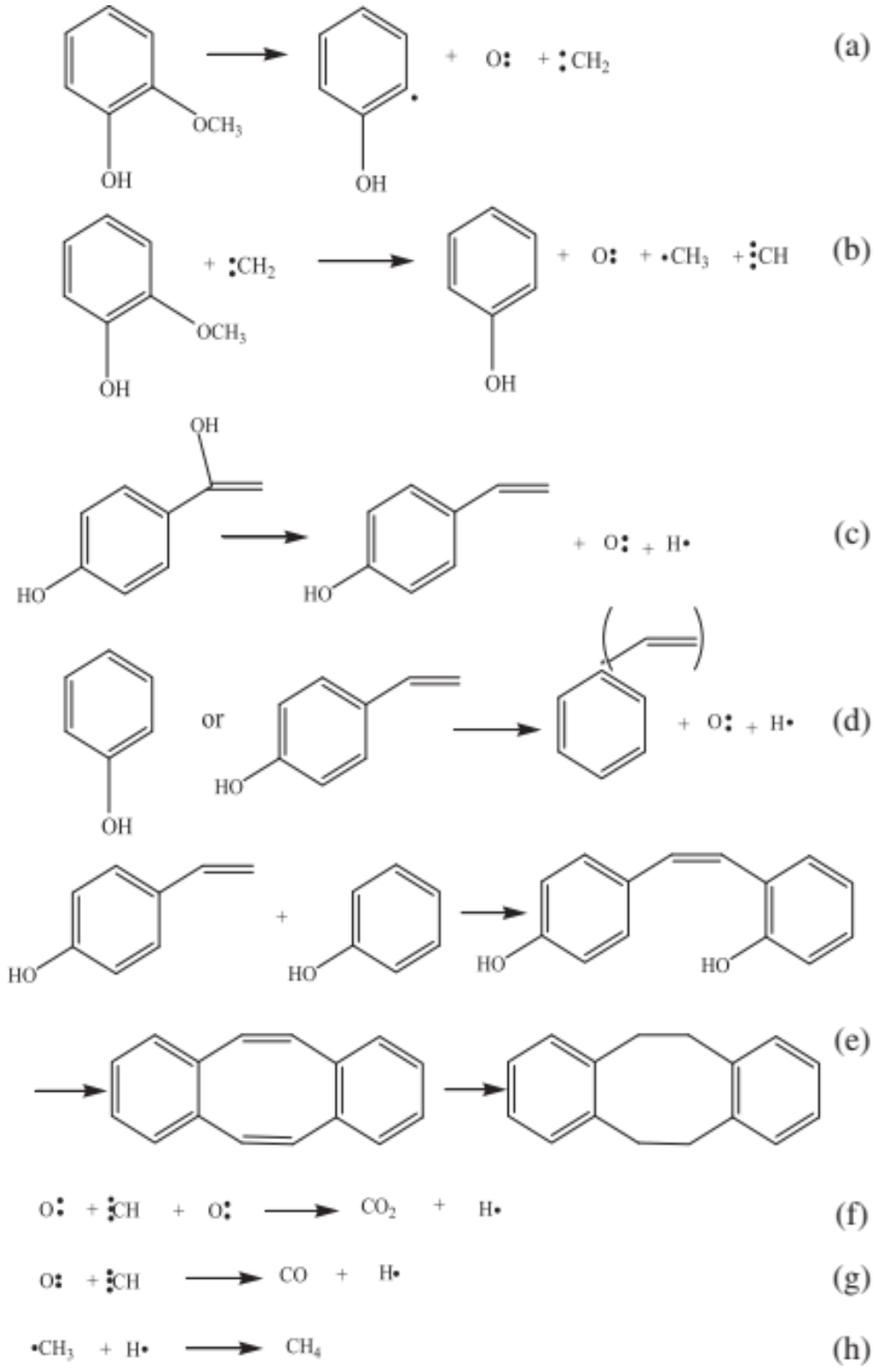
Karbon liflerinin özelliklerinin kontrolü, lif yapısının kontrolü ile mümkündür. Özellikle hammadde lifin yapısının kontrollü şekilde geliştirilmesi karbonlaştırma

işlemi için oldukça önem arz etmektedir. Fakat lif üretim bileşeni olarak lignin seçildiğinde durum bu kadar basit değildir. Stabilizasyondan sonra lignin lifleri aromatik yapıların metoksil ve hidroksil kısımlarına bağlanmış kondanize yapılar içerir. Stabilizasyondan sonra liflerde oluşması muhtemel kondanize yapılar Şekil 2.24.'te gösterilmiştir (Akpan, 2019b).



Şekil 2.24. Stabilizasyon sonrası oluşan kondanize yapı örnekleri (Akpan, 2019b)

Kondanize yapıların karbonlaştırma sırasında girdiği düşünülen reaksiyonlar Şekil 2.25.'te verilmiştir. Sıcaklık arttığında, metoksi gruplarının bağları, Şekil 2.25. a ve b'de olduğu gibi kırılmış aromatik halkalara, yan zincirlerde, c ve d' de gösterildiği gibi kırılan aromatik halkalar üzerindeki hidroksillere bağlanır. Radikaller, Şekil 2.25. f, g ve h'de gösterildiği gibi CH_4, CO, CO_2 salınımını kolaylaştırır. Sıcaklık arttığında, aromatik karbonların alifatik karbonlara göre sayısı artar ve Şekil 2.25. e'de gösterildiği gibi yüksek oranda yoğunlaşmış aromatik halkalar oluşmaya başlar. Sonuç olarak oluşan yapı, amorf karbon ve grafit arasında bir fenil düzlem yapısı olduğu düşünülen "turbostratik yapı" olarak adlandırılan bir karbon yapısını gösterir (Cao vd., 2013).



Şekil 2.25. Ligninin karbonlaştırma sırasındaki tahmini aromatik halka oluşturma reaksiyonları (Cao vd., 2013)

3. LİTERATÜR ÖZETİ

3.1. Lignin İzolasyonu ve Karakterizasyonu Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Sarkanen vd. (1984) tarafından yapılan çalışmada endüstriyel kraft pişirmesi yapan bir fabrikadan temin edilen siyah çözeltilerden asitlendirme yöntemiyle lignin izolasyonu ve izole edilen ligninlerin moleküler ağırlıkları karakterizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada 0,5 molarlık (M) H_2SO_4 çözeltisi ile farklı nihai pH'lardaki lignin fraksiyonları ile nihai pH 2,5 olacak şekilde izole edilen ligninler daha sonrasında çözelti pH 8,5 olacak şekilde çözündürülmüştür. Elde edilen ligninler liyofilizatör ile kurutulmuştur. Çalışmada kraft ligninlerin moleküler ağırlık dağılımları, alkalin çözeltisinde karşı iyonların ve dipolar iyonların mevcudiyetinden etkilendiğini, izolasyonu için kullanılan yönteme son derece duyarlı olduğu ve izolasyon sırasında molekülleri birleştici işlemlerin stokiyometrik olarak kısıtlandığı vurgulanmıştır.

Garcia vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada soda pişirmesi ile elde ettikleri siyah çözeltiyi sülfürik asit ile nihai pH'ı 0,72den 12,64 kadar olacak şekilde 9 farklı pH noktasına titre etmişler ve çökelen lignini sıvı fazdan 10 dk boyunca 4000 rpm'de santifirüj yaparak izole etmişlerdir. Elde ettikleri ligninin verimini, molekül ağırlığını ve termal özelliklerinin değişimini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda pH'ın azalması ile verimin artığı, termal olarak daha stabil hale geldiği fakat işlem sıcaklığı olan Tg değerinin azaldığını gözlemlemişlerdir. Ortalama molekül ağırlığının, ortalama molekül kütlesinin ve polidispersitesinin pH'ın azalması ile artmakta olduğunu vurgulamışlar, fonksiyonel grup miktarının ise pH'ın azalması ile azaldığı sonucuna ulaşmışlardır.

Methacanon vd. 2010 yılında yaptıkları çalışmada okaliptüs odununun kraft pişirmesinden elde ettikleri siyah çözeltisini nihai pH'ı 2, 4 ve 6 olacak şekilde konsantre sülfürik asitle asitlendirmişlerdir. Elde ettikleri ligninin diklorometan, aseton ve metanolle ekstrakte etmişlerdir. Ayrıca ligninlerdeki kuru madde miktarı, kül miktarı, ortalama molekül ağırlığı ve moleküler ağırlık dağılımını tespit etmişler ve FT-IR spektroskopisi ile fonksiyonel gruplarını ve TGA ile termal özelliklerini belirlemişlerdir. Çalışma sonucunda en yüksek verimi pH 4 ile elde ettikleri ve pH

2’ye yakın özellikler gösterdiği ve aseton, metanol ekstraksiyonlarıyla elde edilen düşük molekül ağırlıklı ligninlerin, ekstrakte edilmemiş ligninlerle aynı özellikleri gösterdiği sonucuna ulaşmışlardır.

Yang vd. (2003) tarafından yapılan çalışmada bambu ve çamdan elde edilen alkali siyah çözeltilerin asitlendirmesinde optimum değerlerin bulunması amaçlı sıcaklık 40 °C’den 70 °C’ye, işlem süresi 1 saaten 5 saate kadar ve nihai pH 7 den 2’ye kadar olacak şekilde kükürt dioksit ile asitlendirmişlerdir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda en optimum değerlerin pH için 3,5-4 aralığında sıcaklık için 70 °C ve süre olarakta 3 saat olduğunu belirlemişlerdir.

Radoykova vd. (2013) yaptıkları çalışmada Bulgaristan’da hali hazırda çalışan bir kağıt hamuru fabrikasından almış oldukları hazır siyah çözeltideki lignini normalitesi (N) 2 olan HCl çözeltisi ile muamele etmişler sonrasında elde ettikleri lignini monomerlerden ayırmak amaçlı tekrardan alkali işleme tabi tutmuşlar ve tekrardan 2 N HCl ile pH değerini azaltarak asitlendirmeyle lignini izole etmişlerdir. Çalışmada elde ettikleri ligninin toluen ve etil asetat ekstraksiyonuna tabi tutmuşlar ve elde edilen ekstraklardaki uçucu lignin bileşenlerinin tayinini yapmışlardır.

Sameni vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada biyorafineri, kraft ve soda yöntemi ile izole edilmiş ligninlerin termal özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada lignin örnekleri 0,5 M’lık NaOH çözeltisi ile çözündürüldükten sonra sıcaklık 70-80 °C’de nihai pH 2-3 olacak şekilde H_2SO_4 ile asitlendirilerek çöktürülmüştür. Geri kazanılan ligninler 50-60 °C su ile birkaç kez yıkanmış ve 50 °C’de kurutulmuştur. Çalışmada kraft ligninin daha fazla safsızlık içermekte olduğu buğday sapından elde edilen ligninin yapraklı ve iğne yapraklı oduna oranla silis bakımından oldukça zengin olduğu ve endüstriyel ligninin safsızlıkların kullanılan yöntemle değiştiği ve buhar patlatması ile elde edilen ligninin hammade olarak kullanılabilirliğinin yüksek olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Sameni vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada biyorafineri, kraft yöntemlerinden izole ettikleri ligninler ile ticari olarak temin edilen kraft ve soda ligninlerinin karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir. Çalışmada ligninlerin FT-IR ile fonksiyonel

grupları, elementel analizleri, NMR ile içerdikleri kimyasal gruplar, kül miktarları, HPSEC ile molekül ağırlıkları ve klason lignini miktarları tespit edilmiştir.Çalışmada ligninlerin fiziko-kimyasal yapılarının izolasyon metoduna göre değişim gösterdiği ve izole edilen kraft ligninin yüksek miktarda fenolik –OH grubu içermesine rağmen yüksek miktarda sülfür ve en düşük molekül ağırlığına sahip olduğu vurgulanmıştır.

Rohella vd. (1996) tarafından yapılan çalışmada endüstriyel olarak elde edilen kraft siyah çözeltisinden mineral asitle pH 3 olacak şekilde lignin izolasyonu yapmışlar ve bu izole lignini alkol-benzen ekstraksiyonu ile saflaştırma işlemine tabi tutmuşlardır. Alkol-benzen çözeltisinde çözünen kısmın çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra termal analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada elde edilen ligninin termoset ağ polimerlerinde kullanılabileceği sonucuna ulaşmışlardır.

Lundquist vd. 1981 yılında yaptıkları çalışmada soda ve soda-antrakinon pişirmesi ile elde edilecek ladin odunu ligninindeki farklılıkları incelemişlerdir. Çalışmada elde edilen siyah çözeltiler 2 M HCl çözeltisi ile pH'ı 2 olacak şekilde asitlendirilmiştir. Asitlendirme sonucu elde edilen çözelti 2 kere dioksan-kloroform karışımı ile ekstrakte edilmiş, ektraktifler sodyum sülfat ortamında kurutulmuştur. Daha sonra kalıntı dioksan-kloroform karışımında çözündürülüp 1 litrelik eter içerisine alınmıştır. Elde edilen lignin santrifürüjlenmiş ve vakumlu kurutmaya tabi tutulmuştur. Çalışmada NMR analizi sonucunda antrakinon ile pişirmeden elde edilen lignindeki fenolik grupların daha serbest olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Gilarranz vd. (1998) tarafından yapılan çalışmada buğday sapının soda yöntemi ile pişirilmesi sonucu elde edilen siyah çözeltiden ligninin asitlendirmeyle geri kazanımında farklı asit türleri, asit konsantrasyonu, çalkalama zamanı, çalkalama oranı, çözeltideki lignin oranı ve uygulama sıcaklığı gibi farklı parametrelerin denendiği bir deneme deseni oluşturmuşlardır. Çalışmanın sonucunda ligninin içerisindeki silikanın pH 5'te çöktürülerek uzaklaştırıldığı en fazla lignin oranının pH'ın 3,5 olduğunda elde edildiği, ligninin saflaştırılmasında çalkalama hızı ve zamanının önemli rol oynadığını vurgulamışlardır.

Sun vd. tarafından 1999'da yapılan çalışmada palm yağı meyvesinin liflerinden kağıt

hamuru üretiminde elde edilen siyah çözeltiden izole edilen ligninin özelliklerine asitlendirme sonrası nihai pH'ın etkisini araştırmışlardır. Çalışmada kademeli olarak ayarlanan 5 farklı pH'daki lignin fraksiyonları ile pH'ın tek kademede 2 olacak şekilde lignin elde etmişlerdir. Elde edilen ligninleri içerdikleri şeker miktarları, nitrobenzen oksidayonu, HPLC, UV, GPC, FT-IR ve C^{13} NMR ile incelemişlerdir. Çalışmada lignin veriminin ve saflığının azalan pH ile artığı sonucuna ulaşmışlardır.

Fang vd. 2015 yılında yaptıkları çalışmada endüstriyel olarak elde ettikleri siyah çözelti pH'ını 10,5 olacak şekilde CO_2 ile asitlendirmişler ve çözeltiyi santrifüjlemişlerdir. Santrifüj sonrası katı parçacıklı kısmı su ile yıkamışlar, çözelti kısmını tekrardan pH'ı 6 olucak şekilde 6 M H_2SO_4 ile asitlendirmiş ve santrifüjle çökelen lignin elde edilmiştir. Elde edilen bu iki farklı pH'daki ligninin saflığını artırmak amaçlı diyaliz, farklı yüksek sıcaklıklardaki su ile muamele, aseton-su ve aseton etanol ile ultrasonik ekstraksiyon ve farklı çözücülerle sokslet ekstraksiyonunu denemişlerdir. Çalışmada en yüksek verimi aseton ve etanol karışımı ile ultrasonik ekstraksiyon ile 220 °C'de sıcak su muamelesi sonrası diyaliz edilen gruplardan elde etmişlerdir. Bu uygulamaların klason lignini yapısını değiştirmeden safsızlıkları uzaklaştırdığı sonucuna ulaşmışlardır.

Surina vd. (2015) yaptıkları çalışmada fabrikadan temin ettikleri yıllık bitkilerden soda-AQ pişirmesi ile elde edilmiş siyah çözeltilerden farklı konsantrasyonlardaki sülfürik asit çözeltileri ile asitlendirmeyle lignin izolasyonu gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada ligninleri 50 °C'ye getirdikleri siyah çözeltinin nihai pH'ı 5 olacak şekilde asitlendirerek elde etmişler ve özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda en saf ligninin en konsantre çözeltiden elde edildiğini ve çözelti konsantrasyonunun lignin özelliklerine ve verime etkili olduğunu vurgulamışlardır.

Haz vd. 2016 yılında yaptıkları çalışmada farklı asitlerle endüstriyel soda antrakinon pişirmesi ile elde edilmiş siyah çözeltiyi sülfürik asit, nitrik asit, hidroklorik asit ve asetik asit ile farklı nihai pH'larda asitlendirmişlerdir. Çalışmada ligninin hammadde olarak kullanım yerlerinden plastik, polimerizasyon ve kauçuk sanayisi gibi alanlar için en önemli özelliğinin serbest fenolik hidroksil miktarının olduğunu vurgulamışlardır.

Ammar vd. tarafından 2017 yılında yapılan çalışmada *Stipa tenacissima* türünden kraft pişirmesi ile elde edilen siyah çözeltiden sülfürik asit ile asitlendirme yöntemi ile 4 farklı pH'da lignin izolasyonu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen ligninlerin içerdiği karbonhidrat miktarını azaltmak amacıyla asetosolv yöntemi ile işleme tabi tutmuşlardır. Çalışma sonucunda elde edilen ligninlerin üç prekürsörüde içerdiği yüksek pH'larda verimin azalmasına rağmen karbonhidrat miktarı olarak daha saf olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Zhu 2013 yılında yaptığı çalışmada lignoboost sistemi ile lignin üretiminde siyah çözeltinin asitlendirilmesi sırasında nihai pH, sıcaklık, iyon gücü ve lignin orjininin etkisini incelemiştir. Çalışmasında 5 farklı pH, ve 5 farklı sıcaklıkta elde ettiği ligninleri verim, moleküler ağırlık ve içerdikleri selülozik bileşenlerin miktarı açısından incelemiş en uygun pH'ın 10,5 ve en uygun sıcaklığın ise 65 °C olduğunu belirlemiştir. Çalışmanın sonucunda lignin veriminin pH ve sıcaklığın azalması ile artığı fakat bu sırada içerdiği selülozik madde miktarının artığını tespit etmiş ve iğne yapraklı ve yapraklı odun karışımından elde edilen siyah çözeltinin sadece iğne yapraklı odundan elde edilene göre daha iyi lignin verimi verdiği sonucuna ulaşmıştır.

Diğer bir çalışmada 5 farklı pH, ve 5 farklı sıcaklıkta ve 4 farklı oranda iyon ekleyerek asitlendirmeyle elde edilen ligninlerle birlikte membran filitrasyonla izole edilen ligninlerin özelliklerini NMR spektroskopisi ile incelemiştir. Çalışmada önceki çalışmasına paralel olarak pH ve sıcaklık azaldıkça verimin arttığı aynı zamanda elde edilen lignin içerisindeki fenolik grup sayısının da arttığı sonucuna ulaşmıştır. Membran filitrasyonunun asitlendirmeye alternatif bir yöntem olabileceğini vurgulamıştır (Zhu, 2015).

Hu vd. tarafından 2016 yılında yapılan çalışmada Indulin AT lignini ve lignoboost yöntemi ile ticarileştirilmiş BioChoice lignini arasındaki yapısal farklılıkları araştırılmıştır. Çalışma sonucunda kraft pişirmesi sonucu elde edilen Indulin AT ve BioChoice ligninin doğal odun ligninden oldukça farklı yapılarda olduğunu fakat incelenen iki kraft ligninin birbirleri ile yapısal olarak benzer olduğu, aradaki farkın fenolik hidroksil, katekol, enol eter ve stilben miktarında olduğu belirlemişlerdir.

Nagy vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada kraft siyah çözeltisinin CO_2 ile asitlendirilmesi ile geri kazanılan ligninin özellikleri belirlenmiştir. Çalışmada siyah çözeltinin nihai pH'ı 10,5 ve 9,5 olacak şekilde asitlendirilmiş ve elde edilen katı lignin ve sulu çözeltinin fonksiyonel grupları NMR ile molekül ağırlığı ise SEC analizi ile belirlenmiştir. Düşük pH'da daha yüksek verim elde edildiği ve elde edilen ligninlerin biyobenzin üretiminde kullanılabileceğini vurgulamışlardır.

Farklı bir çalışmada palm yağı bitkisinin meyve dallarından alkali ortamda buhar patlaması ile elde edilen siyah çözelti nihai pH'ı 2 ve 5 olacak şekilde 2N'lik hidroklorik asit ile asitlendirilerek lignin çöktürülmüş daha sonra filtre edilen lignin yıkanarak 45 °C'deki etüvde kurutulmuştur. Elde edilen ligninin özellikleri belirlenip daha sonrasında kontraplak yapımında tutkal olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda pH değişiminin termal ve kimyasal özelliklere bir etkisinin olmadığını fakat tutkaldaki lignin miktarının artmasının kontraplakların yapışma direncini azaltığını vurgulamışlardır (Risanto vd., 2014).

Ibrahim ve Azian (2005) yaptıkları çalışmada soda pişirmesi ile palm yağı meyvesinin demetlerinden elde ettikleri siyah çözeltiden ligninin sülfürik asit ile izolasyonunda en iyi verimin alınması için asit konsantrasyonu, nihai pH, sıcaklık ve uygulama zamanı gibi faktörlerin ektisini incelemek amaçlı "taguchi test dizaynı" ile denemeler yapmışlardır. En iyi değerlerin uygulama sıcaklığının 5 °C, asit kosantrasyonun %20, uygulama zamanının 0 ve pH 2'de elde ettiklerini vurgulamışlardır.

Farklı bir çalışmada biracılıkta kullanılan küspelerden soda yöntemi ile elde edilmiş siyah çözelti farklı nihai pH'larda olacak şekilde konsantre sülfürik asit ile asitlendirilmiştir. Asitlendirilmiş çözelti içerisindeki lignin 4000 rpm'de santrifüjlenerek izole edilmiş ve 60 °C'de kurutulmuştur. Çalışmada pH değerindeki azalma ile verimin arttığı bu materyaldeki ligninin geri kazanımının sadece çevresel değil aynı zamanda ekonomik olarak da değerli olduğunu belirtmişlerdir (Mussatto vd., 2007).

Lawther vd. tarafından 1996 yılında yapılmış olan çalışmada ligninin hızlı izolasyonu için sodyum hidroksit ile muamelenin refinör işlemi öncesi ve sonrasında yapılmasının

elde edilecek lignine olan etkisini incelenmiştir. Çalışma sonucunda sodyum hidroksit çözeltisinin rafinör işleminden önce veya sonra olmasının elde edilen ligninlerin fenolik birimleri üzerine anlamlı bir etkisinin olmadığı ve eşit miktarlarda guayasil, siringil ve p-hidroksifenil gurubu içerdiklerini vurgulamışlardır.

Minu vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada pirinç saplarından biyoetanol işlemi sırasında önce seyreltik asit uygulaması daha sonra alkali peroksit ön işleminden elde edilen siyah çözeltiden lignini bir aşamalı ve iki aşamalı şekilde asitlendirerek izole edilmiştir. Çalışmada uygulanan 2 aşamalı izolasyondaki amaç pH 7'de çözeltideki mevcut silisin uzaklaştırılmasıdır. Çalışma sonucunda iki aşamalı izolasyondan elde edilen lignin daha iyi nitelikte olduğunu ve ayrıca asitlendirilme için en iyi asidin sülfürik asit olduğunu belirtmişlerdir.

Lin ve Dence 1992 yılında yayınladıkları çalışmada kraft ligninin izolasyon basamaklarını şu şekilde olduğunu açıklamışlardır. %40 katı madde oranına sahip siyah çözelti önce 90-95 °C'ye ısıtılıp sürekli karıştırma altında %20'lik sülfürik asitle nihai pH'ı 11 olacak şekilde asitlendirilir ve arkasından 40 °C su banyosunda soğutulur. Filtrede kalan kısım yeniden sulandırılarak iyi bir karıştırma altında pH'ı 2 olan su ile yıkanır. Kalan çözelti ligninin diğer pH'lardaki fraksiyonların alınması için en son pH 2 oluncaya kadar asitlendirme filitrasyon ve yıkama işlemi tekrarlanır şeklinde belirtmişlerdir.

Glasser vd. 1993 yılında yaptıkları çalışmada kraft, organasolv, buhar patlatması ve otohidroliz yöntemleri ile üretilen ticari ve yarı ticari ligninlerin üniversal kalibrasyon metoduyla molekül ağırlıkları değişimlerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda ligninlerin ortalama molekül ağırlıklarının 3000 ve 20000 Da arasında değişim gösterdiği, polidispersitelerinin (PD) 2 ila 12 arasında olduğu ve Mark-Houwink-Sakurada üstel faktörlerinin 0,17 ila 0,35 arasında olduğunu tespit etmişlerdir. Sonuçlara göre Indulin AT'nin ortalama moleküler ağırlık sayısı değeri (Mn) 2200 Da, ortalama moleküller ağırlık değeri (Mw) 19800 Da ve PD değerinin 9,0 olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Siyah çözeltilerden asitlendirme ile lignin eldesi ülkemizde Koyuncu (1992)

tarafından çalışılmıştır.Çalışmasında SEKA'dan temin edilen sülfit ve sülfat pişirmesi siyah çözeltileri kullanılmıştır. Kraft siyah çözeltisini 1 N sülfürik asit ile pH'ı 2 olacak şekilde asitlendirmiş, sülfit siyah çözeltisinden lignini kalsiyum hidroksit ile 70 °C'de 3 kademe ile çöktürmüştür. Çalışmada %83.6 verimle kraft lignini, %89.24 ile lignosülfonat elde edilmiştir. Elde edilen ligninlerin FT-IR ve UV spektroskopileri incelenmiş ve ligninlerin içerdikleri fonksiyonel gruplar tespit edilmiştir.

Özmen vd. 2002 yılında yaptıkları çalışmada kenevirden kraft kağıt hamuru üreten bir fabrikadan temin ettikleri siyah çözeltiyi nihai pH'ı 1,5-2 oluncaya kadar 10 N H_2SO_4 ile asitlendirmişler elde ettikleri lignin ile yapraklı ağaç Alcell ligninlerinin, jel geçirgenlik kromotografisi (GPC) ile molekül ağırlığı, NMR, FT-IR, nitrobenzen oksidasyonu ve HPLC ile molekül yapılarını karşılaştırmışlardır.

Ülkemizde yapılan diğer çalışmalarda fındık kabuğundan klason yöntemi ile lignin izole edilmiştir. Elde edilen ligninler farklı potansiyel kullanım alanlarında denenmiştir (Çalgeriş, 2010; Ashırova, 2018). Yurdakurban (2016) yaptığı çalışmada sarıçam ve titrek kavaktan kraft pişirme çözeltisinden farklı metodlarla izole ettiği ligninin bağ yapısı özelliklerini araştırmıştır. Yağlıkçı (2017) tarafından yapılan diğer bir çalışmada biyorafinasyon sonrası kalıntı elde edilen lignin kompozit olarak kullanımı araştırılmıştır.

3.2. Ligninden Karbon Lifi Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Ligninden karbon lifi üretimine dair ilk çalışma Otani vd. (1969) tarafından yapılan patent çalışmasıdır. Çalışmada odundan kimyasal işlemlerle elde edilen farklı ligninlerin (alkali, kraft ve lignosülfonat) karışımlarının ve çinko klorür, gliserin ve sülfürik asit ile karıştırılmış, ligninlerin kullanımını içeren birkaç yöntem açıklanmıştır.

1992 yılında tamamlanan bir doktora çalışmasında, kraft ve organasolv pişirmelerinden elde edilen siyah çözeltiden lignin izole edilmiş ve bu ligninlerin karbon lifi üretimde kulanım imkanları araştırılmıştır. Sonuç olarak kraft ligninden üretilen karbon liflerinin uygulamalarda kullanımının mümkün olmadığı fakat

sonuçların diğer çalışmalar için ümit verici olduğu sonucu vurgulanmıştır (Schmidl, 1992).

Aynı yıl yapılan başka bir çalışmada Sudo ve Shimizu (1992), huş odunundan buhar patlatması ile izole ettikleri ligninin karbon lifi üretimine uygunluğunu araştırmışlardır. Çalışma sonucunda elde edilen liflerin genel amaçlar için kullanılabilir olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Kubo vd. (1997) yaptıkları araştırmada iğne yapraklı ağaçlardan asetik asit pişirmesi ile elde ettikleri ligninden füzyon metodu ile lif üretimi gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen bu liflerden stabilizasyon aşaması olmadan karbonizasyona uğratılarak karbon lifi üretimi yapılmıştır. Çalışmada liflerin çapının küçüldükçe mukavemetinin arttığı belirtilmiştir.

Diğer bir çalışmada iğne yapraklı ağaçtan elde edilen farklı kütle fraksiyonlardaki asetik asit ligninlerinden karbon lifi üretim kabiliyetini araştırmışlardır. Bu fraksiyonlardan üretilen lifler stabilizasyon olmadan direk olarak karbonlaştırılmış ve elde edilen karbon liflerinin çekme dirençlerinin lif çapı artarken azalmakta olduğu sonucuna ulaşmışlardır (Kubo vd., 1998).

Uraki vd. (2001) tarafından yapılan çalışmada iğne yapraklı ağaç odunundan elde edilen asetik asit ligninden ekstruder ile lif üretmişlerdir. Bu ürettikleri liflerin 220 °C'de stabilizasyonunu yaptıktan sonra 900 ve 1000 °C'lerde karbonlaştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre asetik asit ligninden üretilen karbon liflerinin zift esaslı karbon lifleri ile eşit derecede çekme direncine sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Kadla vd. (2002) yaptıkları çalışmada organasolv lignin (Alcell™ Repap), iğne yapraklı kraft lignini (SWKL, Indulin AT ™ Westvaco), ve yapraklı ağaç kraft lignini (HWKL, Westvaco) kullanmışlardır. Lignin çeşitleri, polietilen oksit (PEO) ile farklı oranlarda karıştırılmış ve ekstruksiyon yöntemi ile lif üretimi gerçekleştirmişlerdir. Yapraklı ağaç kraft lignini ve organasolv lignini ile elde edilen liflerin genel amaçlı karbon lifi değerlerine uygun olduğu sonucuna ulaşmışlar, fakat yapraklı ağaç kraft lignini için %5 den fazla PEO kullanımında ve organasolv ligninin tüm PEO ile karışımlarında termal olarak kararlı olmadığını vurgulamışlardır.

Kadla ve Kubo (2004) yaptıkları çalışmada yapraklı ağaç kraft lignini ile PEO, polivinil alkol (PVA), polipropilen, (PP) ve polietilen terefitalat (PET) ile 160 °C 'de vakum altında karışımlarını sağlamış polimer karışımlarından ekstruder ile lignin polimer lifi üretimi gerçekleştirmişlerdir. Üretilen liflerin işlenme sıcaklığında değişimlerinin tespitini ve fonksiyonel grup analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonunda PVA ve PP lignin ile karışımı sağlanamazken, PET ve PEO karıştırılabilir bulunmuş, ayrıca yapılan çalışmalarda PEO ile lignin arasında hidrojen bağı köprüleri tespit edilirken. PET lignin karışımında olmadığını belirtmişlerdir.

Compere vd. 2004 yılında yayınladıkları çalışmada araba endüstrisi açısından karbon lifi fiyatının inmesi için kraft ligninin kullanılabileceğini fakat kraft ligninin birçok farklı safsızlıkları olduğunu, bunlardan, tuzlar, kum, lifler, rutubet ve uçucu bileşenler için uzaklaştırma metotlarının geliştirilmekte olduğunu vurgulamışlardır.

Kubo ve Kadla (2005) yapraklı ağaç kraft lignini ile PET ve farklı özelliklerdeki PP polimerlerinden farklı oranlarda karışımlarla karbon lifi üretmişlerdir. Çalışmada polimerlerin yüzdesel karışım oranının değişimi ile verimin değiştiğini ve polimerin değişimi ise karbon liflerin elastikiyet modülü değerlerini ve yüzey morfolojisini etkilediğini bildirmişlerdir.

Braun vd. 2005 yılında yaptıkları çalışmada kraft ligninden ekstruder ile ürettikleri liflerin termal stabilizasyonunda sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. 190, 220, 250, 280, 310 ve 340 °C derecelerde termal stabilizasyon işlemine tabi tutulan liflerde oksijen miktarı, 200-250 °C arasında yükselmiş ve yüksek sıcaklıklarda oksijen miktarı azalmıştır. Ayrıca NMR çalışmaları ile karbonil ve karboksil gruplarında oksidasyon reaksiyonlarının düşük sıcaklıklarda olduğunu, yüksek sıcaklıklarda çapraz bağlanma ve bunun yanında karbon karbon bağları oluştuğu gözlemlenmiştir.

Lallave vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada Alcell ligninden direkt olarak elektrospin ile nano lif üretimini denemişlerdir. Çalışmada hazırladıkları lif çekim çözeltilerinde lignin etanol varlığında çözülmüş diğer grupta ise aynı çözeltiye gliserin eklemesi gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen lignin liflerinin çaplarının genişliği 400

nm'den 2 μm'ye kadar değişim gösterdiği ve karbonlaştırmadan sonra karbon oranı %93,1 olarak belirlemişlerdir.

Kubo vd. (2007) yaptıkları çalışmada farklı oranlarda kraft lignini ile PP karışımlarından lignin lifleri üretmişlerdir. Üretilen lifler hava ortamında 250 °C'de stabilizasyondan sonra 1000 °C'de karbonlaştırılmıştır. Liflerin stabilizasyon ve karbonlaşma sırasında ağırlıkları ve yüzeylerinde meydana gelen değişimleri incelemişlerdir. Liflerde meydana gelen porların PP kaynaklı olduğunu ve bu porların piyasada satılan mevcut aktifleştirilmiş karbonlardan daha az olduğunu vurgulamışlardır.

Ruiz-Rosas vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada hazır olarak alınan Alcell ticari ligninden önce 1:1 oranında etanol ile lif çekim çözeltisi hazırlamış ve elektrospin yeteneğini artırmak amaçlı bu çözeltilere 0,002 ve 0,004 oranlarında platinyum asetil asetat eklemişlerdir. Elde ettikleri nano lifleri daha sonra oksijenli ortamda 0,05 °C/dk ısınma hızı ile 200 °C sıcaklığa ulaştırmışlar ve bu sıcaklıkta 36 saat boyunca stabilizasyona tabi tutmuşlardır. Bu sürenin sonunda inert ortamda 600 °C, 800 °C, 900 °C ve 1000 °C'de karbonlaştırma işlemine tabi tutmuşlardır. Çalışma sonunda karbonlaştırma sıcaklığındaki artış ile elde edilen liflerdeki oksijen oranının düştüğü, karbon oranının artığı ve eklenen platinin lignin liflerinin oksidasyona karşı gösterdiği direnci azalttığı sonucuna ulaşmışlardır.

Başka bir çalışmada farklı özelliklerdeki yedi çeşit teknik lignine ve PEO karışımlarından elektrospin yöntemi ile nanolif üretimi çalışılmıştır. Çalışma sonunda iğne yapraklı kraft ligninden elde edilen liflerde lignin oranının %50 den fazla olduğu solüsyonlardan kabarcıklı lifler elde edildiği, diğer ligninlerde ise lignin oranı artıkça lif çapının doğrusal olarak artığı bildirilmiştir. Çalışmada farklı ligninlerin aynı konsantrasyonda farklı viskoziteleri olduğu ve elekrospin davranışlarının değiştiği sonucuna ulaşmışlardır (Dallmeyer vd., 2010).

Gellerstedt vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada farklı ligninlerin karbon lifi üretiminde hammadde kaynağı olarak değerlendirilmesi ve mevcut problemlerini ortaya koymuşlardır. Karbon lifi üretiminde ligninin hammadde olarak kullanımındaki

mevcut problemleri; yumuşama sıcaklığı, içerdiği safsızlıklar, polidispersitesinin yüksekliği, su molekülü ile etkileşimi şeklinde olduğunu vurgulamışlardır.

Luo (2010) tarafından yapılan çalışmada biyorafineri sırasında bir ön işlem olarak uygulanan sodyum karbonat ve sodyum sülfit ile hemiselüloz ekstraksiyonu sonrasında asitlendirme ve etanol ekstraksiyonu işlemleri ile elde ettiği ligninlerin karbon lifi üretiminde kullanılabilirliğini araştırmıştır. Çalışmada lignin esaslı liflerin üretiminde laboratuvar tipi ekstruder kullanmış olup elde ettiği lifleri daha sonra 200 °C de hava stabilizasyonuna tabi tuttuktan sonra 1000 °C inert ortamda karbonlaştırmıştır. Çalışmada elde edilen ligninlerden üretilen liflerin oldukça kırılgan olduğunu ve lignindeki yüksek uçucu madde miktarından dolayı iyi bir yüzey için düşük ısıtma oranı uygulanması gerektiğini vurgulamıştır.

Luo vd. (2011) yaptıkları çalışmada nötral hemiselüloz ekstraksiyon işlemi sonrası asitlendirme ile geri kazanılmış ligninden üretilen karbon fiberin yüzey özelliklerini ticari olarak satılan PAN ve zift esaslı karbon fiberler ile karşılaştırmışlardır. Sonuç olarak lignindeki yüksek uçucu madde miktarından dolayı iyi bir yüzey için düşük ısıtma oranı uygulanması gerektiğini vurgulamışlardır.

Seo vd. (2011) tarafından yapılan çalışmaya göre alkali lignini ve PAN ile elektrospin yöntemi kullanılarak farklı oranlarda (0:100, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50) DMF çözücüsü ile 60 °C'de 4 saat karıştırılarak hazırlanan çözeltilerden nanolif eldesi gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda lignin miktarındaki artışla çözeltilerin elektrik iletkenliği ve viskozitelerinin azaldığı, lignin miktarındaki değişimin çap büyüklüğüne ve yüzey düzgünlüğüne etki ettiğini belirtmişlerdir. Çalışmada en iyi sonuçların lignin PAN karışımlarının %50'ye %50 oranında hazırlanan liflerden elde edildiği sonucuna ulaşmışlardır.

Qin ve Kadla (2012) tarafından yapılan çalışmada biyoyakıttan izole edilen pirolitik ligninden ekstrüder yöntemi ile organik kil ile güçlendirilmiş karbon lifi üretimini araştırmışlardır. Organik kil ile güçlendirmenin liflerin çekme direncini arttırdığı buna karşı Young modülünü azaltığı sonucuna ulaşmışlardır.

Maradur vd. (2012) yaptıkları çalışmada elektrospin yöntemi kullanılarak ligninle

akrilonitril karışımından karbon lifi üretimini araştırmışlardır. Çalışmada elektrospin ile lif üretiminde, stabilizasyon ve karbonlaştırma aşamalarından sonra elde edilen karbon liflerinde meydana gelen değişimleri FT-IR, C NMR, H NMR, DSC, TGA ve SEM analizleri ile incelemişlerdir.

Ladin-çam, huş ve okaliptüs kraft siyah çözeltilerinden ultra filitrasyon ile elde edilen ligninlere %5 PEO eklenerek oluşturulan karışımdan ekstrüder ile lif üretimi yapılmış ve elde edilen liflerin oksidatif stabilizasyonu sırasında sıcaklık ve sürenin meydana getirdiği değişimler incelenmiştir. En düzgün yüzeyler yüksek sıcaklıkta düşük ısınma oranı ve uzun sürede elde edilmiştir (Brodin vd., 2012).

Schreiber vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada farklı oranlarda sodyum karbonat lignini ile farklı oranlarda ve farklı molekül ağırlıklı PEO'lerden elektrospin yöntemi kullanılarak nano lif üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonunda lif üretiminde PEO miktarının ligninden lif üretilebilme kabiliyetini direkt olarak etkilediğini belirtmişlerdir.

Nordström (2012) iğne yapraklı kraft ligninden karbon lifi üretimi üzerine çalışmıştır. Ekstruder ile lignin lifleri üretilmiş daha sonra bu lifler karbonlaştırılmıştır. Çalışmada kraft ligninin karbon lifi üretiminde kullanılması durumunda liflerin direnç değerlerinin azalacağı vurgulanmıştır.

Norberg (2012) tarafından yapılan çalışmada Lignoboost sisteminden ultrafilitrasyonla izole edilen iğne yapraklı ve yapraklı ağaç ligninlerinden laboratuvar tipi ekstrüder ile lif üretilmiştir. Bu lifler nitrojen ve hava ortamında stabilizasyondan geçirildikten sonra 600 °C ve 1000 °C'de karbonlaştırmaya tabi tutulmuştur. Çalışma sonucunda her iki lignin kaynağı türünden de karbon lifi üretiminin gerçekleştirildiği, iğne yapraklı lignin liflerinin yapraklı ağaç lignin liflerinden daha hızlı termal stabilizasyona uğradığı, dolayısı ile iğne yapraklı ligninlerin karbon lifi üretimi için daha uygun olduğunu vurgulamıştır.

Norberg vd. (2013) Lignoboost sisteminden ultrafilitrasyonla izole ettikleri iğne yapraklı ve yapraklı ağaç ligninlerinden laboratuvar tipi ekstrüder ile lif elde etmişler ve bu lifler nitrojen ve hava ortamında stabilizasyondan geçirildikten sonra önce ısıyı

600 °C ’ye daha sonra 1000 °C’ye çıkararak karbonlaştırmaya tabi tutmuşlardır. Bir grup lifleri de bekleme olmadan direk karbonlaştırmışlardır. Liflerdeki değişimleri DSC, C-NMR, FT-IR ve ESEM ile incelemişlerdir. Çalışmada stabilizasyon sonrası direkt karbonlaştırma yapılabileceği sonucuna ulaşmışlardır.

Lin vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada iğne yapraklı kraft lignini organik çözücülerle ekstrakte edip fraksiyonlarına ayırmışlar, daha sonra bu fraksiyonları DMF çözeltisinde katı madde miktarı %35, lignin PEO oranı 99:1 olacak şekilde 80 °C’de 2 saat karıştırarak çözündürmüşlerdir. Bu karışımdan elektrospin ile dağınık veya yönlendirerek elde ettikleri nano lifleri hava ortamında 250 °C’de 1 saat stabilizasyona uğrattıktan sonra 900 veya 1000 °C’de karbonlaştırmışlardır. Çalışmada liflerin mekanik direncinin yaklaşık 10 kat artığı dağınık yöntemdeki lifin 6,3 GPa ve düzenli yayılım gösteren karbon lifinin ise 17,4 GPa olduğunu belirlemişlerdir. Elektriksel iletim değerlerinin PAN ile üretilen karbon lifleri ile karşılaştırılabilir değerlerde olduğunu vurgulamışlardır.

Teng vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada farklı fraksiyonlardaki iğne yapraklı ligninlerine karbon nanotüp eklenmesi ile elektrospin ile lif üretimi gerçekleştilmiştir. Elde edilen lifler hava ortamında stabilize edildikten sonra karbonlaştırılmışıtr. Elde edilen liflerin karakterizasyonu sonucunda liflerin mekanik özellikleri ve elektriksel iletkenliklerinde iyileşme gözlemlenmediği bildirilmiştir.

Ramasubramanian tarafından 2013 yılında yapılmış olan çalışmada kraft ve organasolv ligninini modifikasyon ile esterleştirmiştir. Esterleştirilen ligninler ile akrilonitril kopolimeri kullanarak lignin-PAN kopolimeri üretmiştir. Lignin-PAN kopolimeri ile lif üretimi gerçekleştirmiştir. Çalışma sonucunda esterleştirmenin lif üretim kabiliyetini arttırdığı ve modifiye edilmemiş ligninlere göre daha iyi sonuçlar verdiğini belirtmiştir.

Lin (2013) hazırlamış olduğu doktora tez çalışmasında polietilen glikol 400 (PEG 400) ile elde ettiği Japon sediri ligninden ekstruder ile lif üretimi gerçekleştirmiş, üretilen liflerin bir kısımına direkt termal stabilizasyon diğer kısmına ise önce hegzametilentetramin (HMTA) ve HCl ile kimyasal olarak kürleştirme sağlanmış

sonra 250°C'de bir saat boyunca termal stabilizasyona tabi tutmuşlardır. Kimyasal ve termal olarak stabilize edilen lifler daha sonra 1000 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca karbonlaştırmışlardır. Çalışmada kimyasal işlem yapmanın termal stabilizasyon sırasında lifler açısından etkisinin olmadığı vurgulanmıştır.

Foston vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada yapraklı ağaç Alcell ligninden ekstruderle lif üretilmiş bu lifler oksidatif stabilizasyondan sonra karbonlaştırılmış ve bu süreçteki değişimler NMR ile incelenmiştir. Çalışmada stabilizasyon esnasında liflerdeki lignin-lignin bağlarında bozulmalar ve değişimler meydana geldiğini, karbonil, karboksil yapılarının ester ve anhidrit yapılarına dönüştüğünü belirlemişlerdir.

Schreiber vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada farklı oranlarda sodyum karbonat lignini, kitozan ve PEO ile asetik asit ve deiyonize su ile çözündürülmüş sonrasında elektrospin ile nano lif çekimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen liflerin polielektrot özellik gösterdiği ve lignin kitozan oranı 4:3 olan grubun stokiyometrik olarak dengede olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Lin vd. (2014) yaptıkları çalışmada Japon sedirinden polietilen glikol 400 ile elde ettikleri ligninden laboratuvar tipi ekstruder kullanarak lif üretimi gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen liflere önce HMTA ve HCl ile kimyasal olarak kürleştirme sağlanmış sonra 250°C'de bir saat boyunca termal stabizasyona tabi tutmuşlardır. Stabilize edilen lifleri daha sonra 1000 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca karbonlaştırmışlardır. Sonuç olarak kimyasal işlem ile termal stabilizasyon sırasında liflerde bozulmaların olmadığını gözlemlemişlerdir.

Jin vd. (2014) yaptıkları çalışmada lignosülfonat lignini ile PAN lifinin farklı oranlarda karışımlarından elektrospin yöntemi ile nano lif üretmişler ve lifleri 250 °C 'de 1 saat stabilizasyondan sonra 800, 1000, 1300 °C'lerde karbonlaştırmışlardır. Çalışmada elde edilen karbon nano liflerinin sodyum iyon bataryalarında elektrot olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada en iyi sonuçların PAN-lignin oranı 50:50 olan 1300 °C karbonlaştırılmış karbon nano liflerinden elde edildiği vurgulanmıştır.

Zhang ve Ogale tarafından 2014 yılında yapılan çalışmada Indulin AT lignini

asetillendirmişler ve elde edilen ligninden, eriyikten lif çekme yöntemi ile lif üretmişlerdir. Üretilen lifler daha sonra 220 °C derecede termal stabilizasyona uğratıldıktan sonra 1000 ve 2400 °C'lerde karbonlaştırmışlardır. Çalışma sonucunda her ne kadar asetillendirilmiş lignin eriyikten lif çekme için uygun olsa da, termal stabilizasyonu zor olduğu için karbon lifi üretimine uygun olmadığı sonucuna ulaşmışlardır.

Attwenger (2014) yaptığı çalışmada lale ağacı ve darıdan elde ettiği organasolv lignin fraksiyonlarının karbon lifi üretiminde değerlendirilmesini araştırmıştır. Elde ettiği ligninlerin özelliklerini tespit ettikten sonra ekstruder ile lif çekimi yapmıştır. Sonuç olarak elde edilen ligninlerin karbon lifi üretiminde değerlendirilebileceği fakat mekaniksel özelliklerin hedeflenen değerlere ulaşamadığı vurgulanmıştır.

Demers tarafından 2014 yılında yapılan çalışmada ligninden karbon nano lifi üretiminde buzda şablonlama yönteminin uygulanabilirliğini araştırmak için bazı suda çözünebilen polimerle üretilebilirliğini araştırmıştır. Çalışmada lignin, poliakrilik asit, poliakrilamit, karboksimetilselüloz ile üretilen liflerin dondurularak kurutulduktan sonra karbonlaştırılması sağlanmıştır. Sonuç olarak bu yöntemin mevcut karbon nano liflerinin üretiminde de kullanılabileceğini vurgulamıştır.

Zhang vd. (2015) yaptıkları çalışmada asetillendirilmiş iğne yapraklı ligninden kuru çekim ile lif üretmişlerdir. Elde edilen lifler UV ışınları varlığında stabilizasyona tabi tutulmuş daha sonra 1000 °C da karbonlaştırılmışlardır. Çalışmada 15 dakikalık UV ışınının oksidatif stabilizasyon zamanını 10 kat kısalttığını vurgulamışlardır.

Poursorkhabi vd. 2015 yılında yaptıkları diğer bir çalışmada elektrospin yönteminde kullandıkları DMF çözücüsünün yerine kraft lignini ile PEO karışımlarında alkali sulu çözeltinin kullanılabilirliğini denemişlerdir. Çalışma sonucunda alkali sulu çözelti hazırlanması durumunda karışımın 70 °C'de ve 600 rpm'de 2 saat süre ile karıştılması gerektiği, uzayan karıştırma süresi, yüksek sıcaklığın ve karıştırma oranının direnç değerlerini düşürebileceğini belirtmişlerdir. Sulu çözeltide en iyi lifleri %11 katı madde miktarı olan lignin PEO oranının 95:5 olduğu çözeltide üretmiş olduklarını,

fakat aynı çözeltinin DMF'de çözdürülmesi durumunda elde edilen liflerin sulu çözeltiye göre daha küçük çaplı olduğunu belirlemişlerdir.

Oroumei vd. (2015) tarafından yapılan çalışmada yapraklı ağaçtan organasolv yöntemi ile elde edilmiş düşük molekül ağırlıklı ligninlerin PAN ile farklı oranlarda karışımlarının elektrospin özellikleri incelenmiştir. Çalışmada farklı oranda ve konsantrasyonlarda karıştırılan lignin-PAN çözeltilerinin viskozitesi, yüzey gerilimi, elektriksel iletkenliği belirlenmiş elektrospin işlemi sonrası lif özellikleri SEM, DSC ve TGA ile belirlenmiştir. Çalışmada lignin-PAN çözeltilerinde lignin miktarının artması ile viskozite, Yüzey gerilimi ve elektriksel iletkenliğin azaldığı ve nano lif üretimi için %18 konsantrasyonda lif morfolojisi bozulmadan elde edilen en yüksek karışım oranının 50:50 olarak belirlemişlerdir.

Elektrospin yöntemi kullanılarak organasolv lignin ve PEO ile üretilen karbon nano liflerinin karbonlaştırılmasında ısıtma oranı, uygulanan sıcaklık ve sürenin etkisi incelenmiştir. Çalışmada sıcaklık ve sürenin karbon liflerinin çap değişiminde etkili olduğunu belirlemişlerdir (Poursorkhabi vd., 2016).

Poursorkhabi-Sharifabad (2016) tarafından yapılan doktora tez çalışmasının ilk bölümünde buhar patlatması ve enzimatik hidroliz sonucu elde edilen kalıntıdan lignin DMF ile ekstrakte edilmiş PEO ile 80:20 oranlarında DMF çözeltisinde karıştırılarak elektrospin yöntemi ile nano lif üretimi gerçekleştilmiştir. Çalışmanın devamı için çok fazla DMF ihtiyacı olduğu için çalışmanın ikinci kısmında organasolv ve kraft ligninleri kullanılmıştır. Ligninler hem DMF hem de 1 M NaOH çözeltisinde çözündürülmüş ve %5 PEO olacak şekilde elektrospin ile nano lif üretimleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada organasolv lignin liflerinin termal stabilizasyona ihtiyaç duyduğu fakat NaOH çözücüsü ile çözünen liflerin termal stabilizasyona gerek kalmadan karbonlaştırılabileceği sonucuna ulaşmıştır.

Zhang (2016) tarafından yapılan çalışmada öncelikli olarak organasolv, soda ve kraft lignin türlerinden karbon lifi üretimine en uygun olanının kraft lignini olduğu sonucuna ulaşılmış, daha sonraki aşamada bu lignin türünü asetillendirme ile modifiye ederek karbon lifi üretimi için daha uygun bir hammadde elde edilmiştir. Elde edilen

asetillendirilmiş lignin liflerinin UV ışıkları ile stabilizasyonunun sağlanabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Stojanovska vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada lignin ve termoplastik poliüretandan farklı oranlarda (2:1, 1:1, 1:2) ve farklı konsantrasyonlarda (%15, %20, %25) santrifüj spin yöntemi ile farklı santrifüj hızlarında (6000, 8500, 11000 rpm) nano lif üretimi gerçekleştirilmiştir. Liflerin morfolojileri ve çapları incelenmiştir. Çalışmada en iyi lif üretimini %20 konsantrasyonda 1:1 oranda karışım çözeltisinden, 8500 rpm'de gerçekleştirmişlerdir.

Culebras vd. (2018) yaptıkları çalışmada ektruder ile termoplastik poliüretan (TPU):lignin karışımlarından farklı oranlarda lif üretilebilirliğini test etmişler ve lif üretimini gerçekleştirdikleri grupları karbonlaştırma işlemine tabi tutarak karbon lifi olarak değerlendirilme durumunu ortaya koymuşlardır. Çalışmada TPU miktarının %30'dan daha yüksek olduğu koşullarda lif üretiminin gerçekleştiğini, elde edilen liflerin oldukça homojen olduğunu ve karbonlaştırmada iyi verim aldıklarını belirtmişlerdir.

Roman vd. (2019) polivinil alkol ve ligninden üretilen liflerin mikrotwisting yöntemi ile mikro elektrot olarak kullanılım üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada lignin-polivinilalkol oranı 100:0, 80:20, 70:30 ve 50:50 olacak şekilde farklı konsantrasyonlarda üretilen lifler farklı miktarda eğirme işlemine tabi tutulduktan sonra hava ortamında stabil edilmişler ve akabinde 550 °C, 650 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C ve 1200 °C karbonlaştırılmıştır. Çalışmada 1000 °C karbonlaştırılan liflerin elektrik iletkenliği 8,4 S/cm ve kapasitasının ise 7,73 F/g olduğunu bildirmişlerdir.

Culebras vd. (2019) yaptıkları çalışmada lignin ile farklı oranlarda (70:30, 80:20, 50:50) karıştırdıkları polilaktik asit ve termoplastik poliüretandan elektrospin ile lif üretmişlerdir. Üretikleri liflere stabilizasyon aşamasında hava ortamında 1 °C artış hızı ile önce 150 °C'de 14 saat, sonra 200 °C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutmuşlardır. Daha sonra 900 °C de 30 dk karbonlaştırmışlardır. Elde edilen liflerin SEM sonuçlarına göre en düzgün lifler 50:50 lignin karışımından üretilmiş ve TPU lifleri stabilizasyon ve

karbonizasyonda lif morfolojilerini kaybederken, polilaktik asit lifleri morfolojilerini korumuştur.

Ülkemizde ise Seçkin (2011) tarafından yapılan bir çalışmada; Indulin AT ligninden farklı çözücülerle direkt olarak ve PVA ile farklı çözücülerle karışımlar oluşturarak elektrospin yöntemi ile lif üretimi denenmiştir. Çalışma sonucunda ligninin %20'lik NaOH çözücüsü ile çözdüldüğü ve PVA ile yapılan karışımlardan elektrospin yöntemi ile nano lif üretilebildiği sonucuna ulaşılmıştır.

Seydibeyoğlu (2012) yaptığı çalışmada PAN ve 3 farklı protobind lignini (GreenValue, ®) karışımlarının karbon lifi üretiminde potansiyelini belirlemeyi amaçlamıştır. Çalışma sonucunda karışımlardan üretilen karbon liflerinin gerekli mekaniksel değerleri karşılamadığını vurgulamıştır.

Demiroğlu Mustafov vd. (2019) yaptıkları çalışmada hazırladıkları lignin-PAN karışımlarına (50:50, 25:75, 15:85) %1 den 5 'e kadar grafen eklenmesinin elektrospin ile üretilen karbon nanoliflerine etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda grafen eklenmesinin elektriksel iletimi arttırdığı ve biyosensor olarak kullanılabileceğini vurgulamışlardır.

Bu çalışmada ülkemize yetişen lignoselülozik hammaddelerden karaçam, kavak ve buğday sapı türlerinden kraft pişirmesi sonrası siyah çözeltinin özelliklerinin incelenmesi, siyah çözeltilerden asitlendirme yöntemi ile izole edilecek ligninlerin potansiyel kullanım alanlarının belirlenmesi amaçlı karakterize edilmesi ile ülkemizde neredeyse bitmekte olan kağıt sektörünün yeniden canlanması durumunda atık ligninin izolasyonu ile çevreye olan zararının azaltılması, lignin ile farklı polimerler kullanılarak elektrospin yöntemi ile nano lif üretilebilirliğinin araştırılması, karbon lifi üretiminde farklı alternatif hammadde kaynaklarının değerlendirilmesi ve bu hammadde kaynaklarına uygun stabilizasyon ortamının belirlenmesi ve üretilen karbon liflerinin bazı özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmaktadır.

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Materyal

4.1.1. Karaçam (*Pinus nigra*)

Karaçam (*Pinus nigra*) birinci sınıf orman ağaçlarından olup çoğunlukla 30 metre boy yapabilen bir türdür. Odunları, sert, dayanıklı, reçineli ve kalitelidir. Sarıçama göre idare müddeti uzun olan karaçam farklı iklim koşullarına dayanıklıdır. Genel yayılışı başta Türkiye olmak üzere Kırım, Karpatlar, Balkan yarımadası ve Kıbrıs'tır (Yaltırık ve Efe, 2000). Çalışmada iğne yapraklı ağaç odunu lignini üretimi amacıyla karaçam türü Kastamonu Karadere Orman İşletme Müdürlüğü'nden temin edilmiştir.

4.1.2. Kavak (*Populus tremula*)

Kavak odunu orman endüstrisinde oldukça yaygın olarak kullanılan ve hızlı yetişen bir türdür. Kavak türleri kuzey yarım kürede Kuzey Afrika'dan arktik bölgeye kadar, Kuzey Amerika, Avrupa ve Asya'da geniş yayılış gösteren toplamda 35 farklı türden oluşur. Ülkemizde yaygın olarak Karakavak, Boz kavak, Akkavak ve Titrek kavak türleri bulunmaktadır (Yaltırık ve Efe, 2000). Titrek kavak boy olarak 30-35 metreye, kalınlık olarak 1 metreye ulaşabilen farklı kabuk şekillerine göre formları bulunan ülkemizin farklı bölgelerindeki ormanlarda yaygın şekilde yetişebilen bir türdür (Atik, 1995). Çalışmada yapraklı ağaç odunu lignini üretimi amacıyla Titrek kavak (*Populus tremula*) yetişme yeri Kastamonu olacak şekilde Kaswood A.Ş.'den temin edilmiştir.

4.1.3. Buğday Sapları (*Triticum aestivum*)

Buğday (*Triticum aestivum*) saplarının büyük bir bölümü hali hazırda hayvancılıkta yem olarak kullanılsa da orman endüstrilerinin giderek artan hammadde ihtiyaçlarını karşılayabilecek potansiyeli olması ile diğer tek yıllık lignoselülozik bitkilerden daha fazla öneme sahiptir. Bunun yanında daha önce yapılmış bir çok çalışmada buğday saplarının kağıt hamuru üretiminde kullanılabilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Ateş 1999; Tutuş vd., 2009; Çiçekler 2012). Çalışmada tek yıllık bitkilerden lignin üretimi

için ekmeklik buğday sapı (*Triticum aestivum*) 2017 yılının temmuz ayında Kastamonu ili Daday ilçesi Çömlekçiler köyünden temin edilmiştir.

4.1.4. Araştırmalar İçin Örnek Alınması ve Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılmak üzere Kastamonu ili çevresinden karaçam ve kavak tomrukları temin edilmiştir. Tomrukların, dip kısımlardan tepeye ve kabuktan öze doğru, yoğunluk, lif uzunluğu ve kimyasal bileşenler bakımından farklılıklar gösterdiği dikkate alınarak, 3 kesit alma yöntemine göre yüksekliği 6 cm den az olmayacak şekilde dairesel enine kesitler alınmıştır. Dairesel kesitler, kesici aletler yardımı ile dört eşit parçaya bölünmüş özden kabuğa olacak şekilde eşit parçalara ayrılmıştır. Kastamonu'dan elde edilen buğday sapları ise içerisinde bulunan başaklar, yabancı otlar ve diğer yabancı maddeler uzaklaştırıldıktan sonra kesici aletler vasıtası ile 3-5 cm büyüklüğünde olacak şekilde hazırlanmıştır (Ateş, 2004; Özkan, 2006; Deniz vd., 2004).

Örneklerin kimyasal özelliklerinin tayini amacı ile elde edilen yongalardan kimyasal analizler için yeterli miktarlar alınarak önce hava kurusu haline getirilmiştir. TAPPI T 257om-85'e standardına göre örnekler Willey değirmeninde öğütülmüş, 40 ve 60 mesh eleklerden elenmiş ve 60 meshin üzerinde kalan kısmı analizler gerçekleşinceye kadar cam kavanozlarda saklanmıştır (TAPPI, 1985).

Çalışmada izolasyon işleminin sonucu elde edilen ligninlerin özelliklerini karşılaştırmak amaçlı OYKA Kağıt Ambalaj Sanayii ve Ticaret A.Ş.'nin Zonguldak Çaycuma'da bulunan fabrikasından alınan siyah çözelti (OBL) temin edilmiş ve bu ligninlerin özelliklerinin kontrolü amacıyla Indulin AT (Westvaco®) kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan lif üretim polimerleri; Poliakrilonitril: (PAN; Polysciences Inc ® 200.000 Mw), Termoplastik poliüretan (TPU; Velox-Lubrizol Advanced materials Pellethane® 2363-80AE) şeklinde temin edilmiştir.

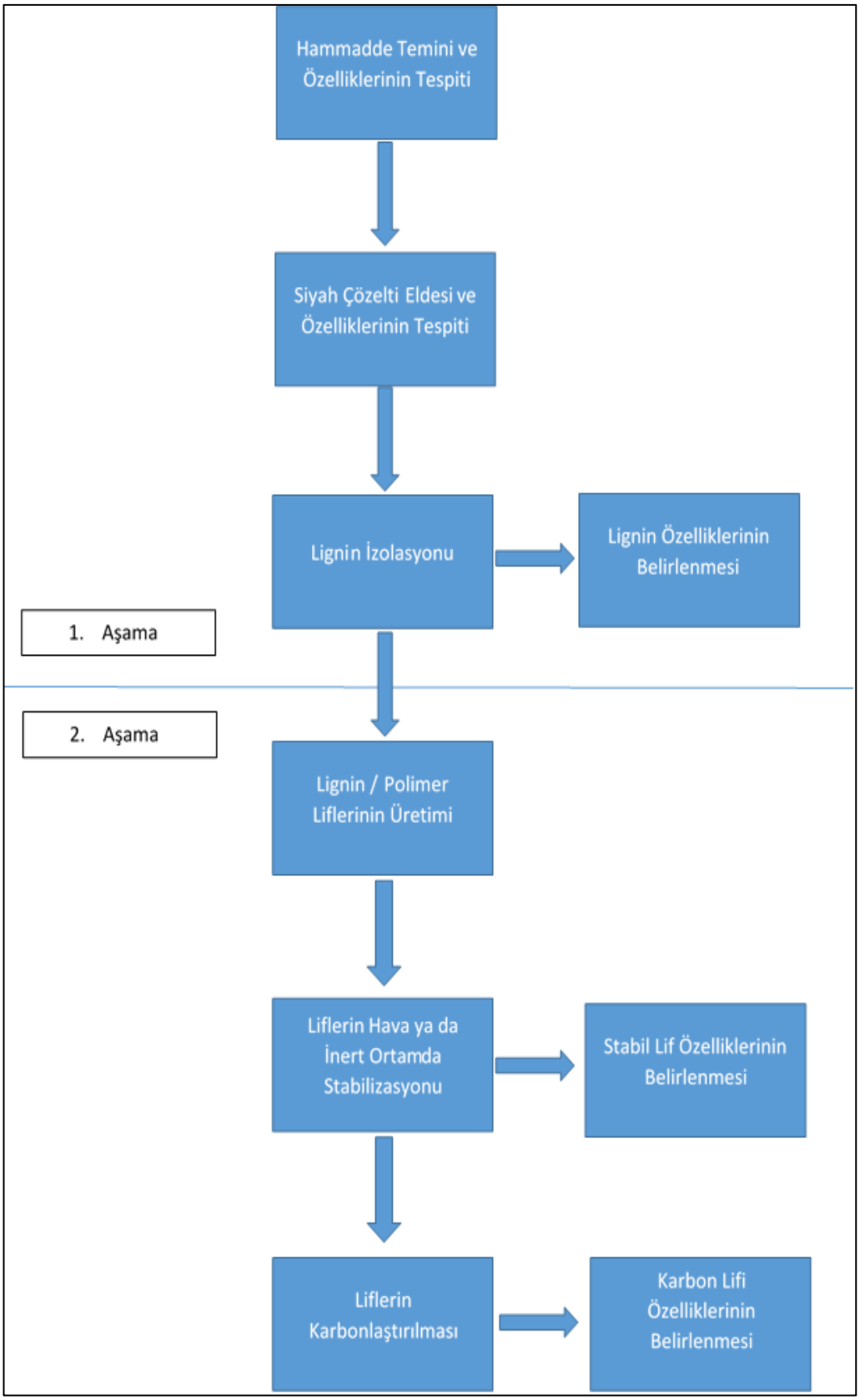
Çalışmada kullanılan çözücüler; 1,4 dioksan ($C_4H_8O_2$; Merck ®), Etanol (C_2H_5OH; Sigma Aldrich ®), Dimetil sülfoksit (DMSO; Merck ®), Dimetilformamid (DMF; Sigma Aldrich ®), Tetrahidrofuran (THF; Sigma Aldrich ®) şeklinde temin edilmiştir

Kimyasal analiz ve kağıt hamuru üretim kimyasalları; Sodyum klorit ($NaClO_2$; Across Organics ®), Gallik asit ($C_6H_2(OH)_3COOH$; Sigma Aldrich ®), Folin-Ciocalteu reaktifi (Merck ®), Sodyum karbonat (Na_2CO_3; Sigma Aldrich ®), Asetik asit (CH_3COOH; Sigma Aldrich ®), Sülfürik asit (H_2SO_4; Sigma Aldrich ®), Hidroklorik asit (HCl; Merck ®), Sodyum hidroksit (NaOH; Sigma Aldrich ®) ve Sodyum sülfür (Na_2S; Balmumcu Kimya) şeklinde temin edilmiştir.

4.2. Metot

Bu çalışmada farklı hammaddelerden kraft pişirmesi sonucu elde edilen siyah çözeltilerden asitlendirmeyle lignin eldesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ligninlerin genel özellikleri belirlendikten sonra PAN ve TPU ile polimer lifleri elde edilmiştir. Elde edilen lifler farklı ortam şartlarında termal stabilizasyona uğratıldıktan sonra karbonlaştırılma işlemine tabi tutularak elde edilen örneklerin özellikleri incelenmiştir.

Bu kapsamda tez işlem basamakları Şekil 4.1.'de gösterildiği gibi uygulanmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında hedef olarak farklı lignin yapılarına sahip hammaddelerden kraft pişirmesi sonucu atık olarak elde edilen siyah çözeltilerden asitlendirme ile lignin izolasyonu gerçekleştirilmiş ve bu ligninlerin bazı özellikleri belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasındaki hedef olarak elde edilen ligninlerden üretilecek nano karbon liflerinin özelliklerinin belirlenerek ligninin karbon lifi üretiminde kullanılabilirliği araştırılmıştır.



Şekil 4.1. Tez işlem basamakları

4.2.1. Hammaddelerin Özelliklerinin Tayini

4.2.1.1. Ekstraktif madde miktarı tayini

Hammadelerin ekstraksiyon madde miktarlarının tayini TAPPI test metodu T-204'e göre uygulanmıştır. Ekstraksiyon işlemi için yaklaşık 5 g odun unu örneği tartılıp, örnekler tam kuru hale gelinceye kadar 105 ºC'de yaklaşık 24 saat etüvde bekletilmiştir. Ekstraktif maddeleri ayırmak için çözücü olarak etanol kullanılmıştır ve 6 saat boyunca sokslet düzeneğinde ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyondan çıkan örnekler açık havada bir süre tutulduktan sonra tam kuru oluncaya kadar etüvde bekletilmiştir. Daha sonra etüv sonrası ölçülen ağırlık ilk ağırlığa oranlanarak ekstraksiyon işlemi sonucu çözünen madde miktarı bulunmuştur (TAPPI, 1988a).

4.2.1.2. Holoselüloz miktarı tayini

Yaklaşık 2 g ektrakte edilmiş odun unu 160 ml saf su içine eklenerek homojen şekilde karıştırılmıştır. Bu karışım 90 °C lik sıcak su banyosuna yerleştirilmiş ve içine 1,5 g %80'lik sodyum klorit ve 0,5 ml asetik asit eklenmiştir. 1 saat ara ile 4 tekrar olacak şekilde kimyasal ekleme işlemine devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda örnekler soğuk su banyosunda soğutularak filtrelendikten sonra, elde edilen holoselüloz saf su ile yıkanıp 103 °C ± 2 °C'de kurutulmuştur. Daha sonra etüv sonrası ölçülen ağırlık ilk ağırlığa oranlanarak holoselüloz miktarı hesaplanmıştır (Wise vd., 1946).

4.2.1.3. Lignin miktarı tayini

Hammaddelerin lignin miktarlarının tayini TAPPI test metodu T-222'ye göre belirlenmiştir. Bu yöntemde 1 g ekstrakte edilmiş öğütülmüş odun unu 15 ml sülfürik asitte (%72) ile 20 °C sıcaklıkta 2 saat süre boyunca bekletilmiştir. Daha sonra asit oranı %3 olacak şekilde sulandırılmış ve soğutucu ile irtibatlandırılarak 4 saat boyunca kaynatılmıştır. Örnekler soğutulduktan sonra asit uzaklaştırılmış ve etüvde kurutulduktan sonra çöken lignin miktarı belirlenmiştir. Etüv sonrası ölçülen ağırlık kullanılan hammaddeye oranlanarak lignin miktarı tespit edilmiştir (TAPPI, 1988b).

4.2.1.4. Alfaselüloz miktarı tayini

Hammaddelerin alfaselüloz miktarlarının tayini TAPPI test metodu T-203'e göre belirlenmiştir. Bir beher içerisine örneklerin holoselülozlarından 1 g alınarak üzerlerine 10 ml %17,5 luk NaOH çözeltisi eklenmiş ve iyice karıştırılmıştır. Bu işlemden 5 dk sonra örneklere 5 ml %17,5 luk NaOH çözeltisi ilave edilmiş ve tekrardan 5 dk sonra 5 ml %17,5 luk NaOH çözeltisi eklenmiştir. Son olarak 5 dk sonra 5 ml %17,5 luk NaOH çözeltisi ilave edilip toplamda 30 dakika oda koşullarında reaksiyona girmesi sağlanmıştır. Bu sürenin sonunda beherlere 33 ml saf su eklenerek karıştırılıp, 30 dakika daha beklenmiştir. Toplam reaksiyon süresi olan 60 dakika sonra alfa selüloz süspansiyonu filtrelenerek önce %8,3'lük NaOH çözeltisi ve sonra saf su ile tekrar yıkanmıştır. Elde edilen alfa selüloz asetik asit çözeltisi içinde nötralize etmek için 5 dakika bekletilip tekrar saf su ile yıkanıp 105 °C'de kurutulmuştur. Örneklerin alfa selüloz miktarları, etüv sonrası ağırlık ilk holoselüloz ağırlığına oranlanarak hesaplanmıştır (TAPPI, 1993a).

4.2.1.5. Sıcak su, soğuk su ve %1 NaOH çözünürlükleri

Örneklerin sıcak ve soğuk su çözünürlükleri TAPPI T 207 om–93'e göre ve %1 NaOH çözünürlük deneyleri ise TAPPI T 212 om–93'e göre belirlenmiştir (TAPPI, 1993b; TAPPI, 1993c).

4.2.2. Siyah Çözelti Üretimi ve Özelliklerinin Tayini

Çalışmada kullanılan hammaddelerden lignin izolasayonu için dünyada kağıt hamuru üretiminde en çok kullanılan metot olan kraft pişirmesi yöntemi seçilmiştir. Yöntemin seçiminde diğer bir kriter olarak lignin kraft pişirmesinde çözeltinin geri kazanımı sırasında genelde atık olarak yakılması etkili olmuştur. Ligninin geri kazanılması ve endüstriyel kullanımı arttırılarak belirli bir oranda da kraft metodunun çevreye verdiği zararın azaltılması hedeflenmiştir.

4.2.2.1. Kraft kağıt hamuru üretimi işlemi

Kağıt hamuru üretiminde kullanılmak üzere hazırlanan odun örneklerinin ve buğday

saplarının rutubetleri tespit edilmiştir. Örneklerin kraft kağıt hamuru pişirme işlemi şartlarının tespitinde, literatürdeki örnek türler hakkında kağıt hamuru üretimi üzerine olan çalışmalardan yararlanılmıştır. Literatür çalışmalarının sonuçlarına göre en iyi verimin elde edildiği şartlar tespit edilerek Tablo 4.1. oluşturulmuştur. Örneklerden Tablo 4.1.'deki pişirme şartlarında, Düzce Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği, Odun Kimyası Laboratuvarlarında kraft kağıt hamuru üretimi gerçekleştirilmiştir. Kağıt hamuru üretimi sonucunda atık olarak elde edilen siyah çözeltiler, siyah cam şişelerle muhafaza edilerek vakit kaybetmeden Kastamonu Üniversitesi Orman Ürünleri Kimyası laboratuvarına getirilmiş ve diğer işlemler öncesi farklı kimyasal reaksiyonların önlenmesi amacı ile buzdolabında +4 °C muhafaza edilmiştir.

Tablo 4.1. *Kraft kağıt hamuru pişirme işlemleri için kullanılan parametre değerleri*

Hammadde	**Karaçam**	**Kavak**	**Buğday sapı**
Aktif Alkali	18	16	14
Sülfidite	30	26	20
Yonga/Çözelti Oranı	1/4	1/4	1/4
Pişirme Sıcaklığı	170	170	160
Toplam Pişirme süresi dk	180	150	95
Kaynak	Ateş (2004)	Özkan (2006)	Deniz vd., (2004)

4.2.2.2. Siyah çözeltininin yoğunluğunun belirlenmesi

Siyah çözeltilerin yoğunluğunun tespiti amacı ile oda koşullarında hassas terazi ile darası alınmış dereceli silindire siyah çözeltilerden pipet yardımı ile 10 ml çözelti koyulmuştur. Ağırlıkları belirlenen siyah çözeltilerin yoğunlukları Eşitlik 4.1.'e göre hesplanmışıtr.

$$d = M/V \qquad (4.1)$$

Burada:
d: yoğunluk
M: siyah çözeltinin ağırlığı
V: Siyah çözeltilerin hacimi

4.2.2.3. Siyah çözeltinin katı madde miktarının belirlenmesi

Siyah çözeltiden alınan örnekler çözelti içerisindeki katı madde miktarının tespiti amacı ile saat camına koyulmuş ve etüvde değişmez ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuştur. Son ulaşılan ağırlık ilk koyulan ağırlığa oranlanarak Eşitlik 4.2.'e göre siyah çözeltilerin katı madde miktarları tespit edilmiştir.

$$Kmadde\ (\%) = (m_{son} - m_{dara}) * 100 / m_{ilk} \quad (4.2)$$

Burada:
Kmadde (%): yüzdece siyah çözeltinin katı madde miktarı;
m_{son}: etüv sonrası ağırlık
m_{dara}: saat camının ağırlığı
m_{ilk}: Etüv öncesi ağırlık siyah çözeltinin ağırlığı

4.2.2.4. Siyah çözeltinin pH'ının ve kalıntı alkali miktarının belirlenmesi

Eutech PC650 markalı pH, ilekenlik ve sıcaklığı aynı anda ölçebilen pH metre ile çözeltilerin başlangıç pH'ları ve potansiyometrik değerleri belirlenmiş ve kaydedilmiştir. Daha sonra siyah çözeltideki kalıntı alkali miktarını belirlemek amacıyla SCAN N 33:94 (1994)'e göre 0,1 M hidroklorik asit (HCl) çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edilmiştir. Potansiyometrik titrasyon sırasında pH veya potansiyeldeki meydana gelen ani sıçrayış noktası belirlenmiştir. Belirlenen bu nokta esas alınarak çözeltideki kalıntı alkali miktarı Eşitlik 4.3'e göre hesaplanmıştır (SCAN, 1994).

$$X = 40[(0{,}95(aC_1 - bC_2)/V) - 0{,}012] \quad (4.3)$$

Burada:
X : siyah çözeltideki kalıntı alkali maddenin NaOH cinsinden miktarı;
a : birinci sıçrama noktasında kadar tüketilen HCl çözeltisinin hacmi
C_1: Molarite cinsinden HCl asidin konsantrasyonu
b : pH ayarlanması yapıldıysa eklenen NaOH çözeltisinin hacmi
C_2: pH ayarlanması yapıldıysa eklenen NaOH çözeltisinin molaritesi
V : Örnek hacmidir.

4.2.2.5. Siyah çözeltideki toplam organik ve inorganik madde miktarının belirlenmesi

Toplam inorganik madde miktarı tayini için katı madde miktarından elde edilen örneklerden darası alınmış porselen krozeye 1 g alınarak koyulmuştur. Örnekler kül fırınında yaklaşık 525±25 °C 4 saat boyunca tutulmuştur. Kül miktarı Eşitlik 4.4'e göre hesaplanmıştır.

Kül miktarı %= (A/B)x100 (4.4)

Burada:
A: Deney sonrası kalıntı miktarı
B: Başlangıçtaki lignin miktarı

Siyah çözeltideki organik madde miktarının tespiti için; inorganik madde miktarı tespitinde kullanılan tam kuru madde miktarından, deney sonrası elde edilen inorganik madde miktarı çıkartılmış ve elde edilen değer, deneyde kullanılan tam kuru katı madde miktarına oranlanarak siyah çözeltideki organik madde miktarı hesaplanmıştır.

4.2.2.6. Siyah çözeltilerin UV-Vis spektroskopisi analizi

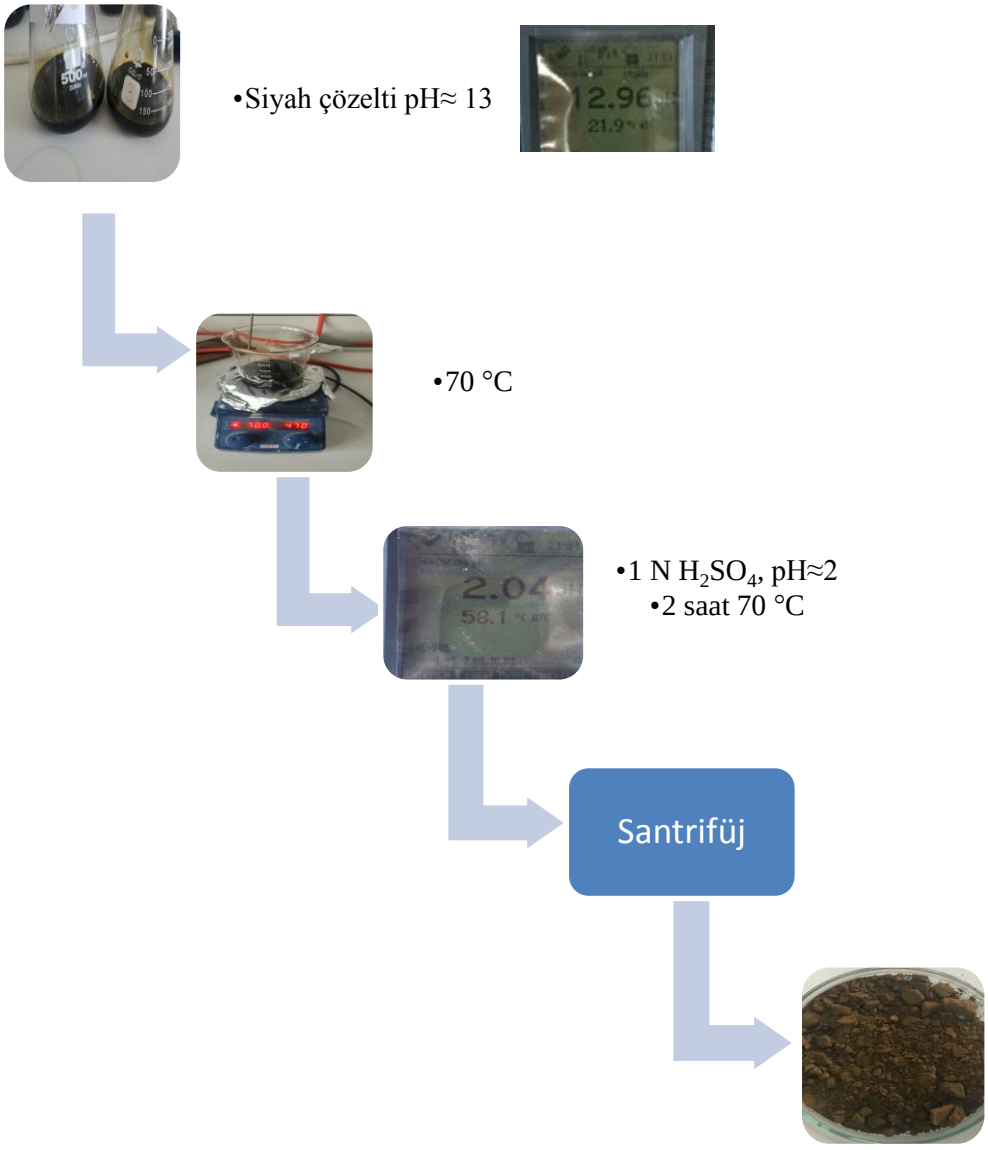
Çözeltilerden alınan örnekler içerdikleri madde miktarı 1 ppm olacak şekilde seyreltilmiş ve UV-görünür bölge spektroskopisi analizi Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Ürünleri Kimyası laboratuvarında bulunan Shimadzu marka UV spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir.

4.2.3. Siyah Çözeltiden Lignin İzolasyonu, Saflaştırılması Ve Veriminin Tespiti

Lignin izolasyonu ve saflaştırması Şekil 4.2.'de şematize edilmiş işlem basamaklarına göre, literatürdeki çalışmalara dayanarak oluşturulan yeni bir yöntem çalışması olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen siyah çözeltilerin katı madde oranları %20 ve altında olacak şekilde ayarlandıktan sonra çözelti manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda sürekli karıştırılarak sıcaklığı yaklaşık 70 °C olacak şekilde ısıtılmıştır. Çözeltinin pH derecesi yaklaşık 2 oluncaya kadar 1 N H_2SO_4 çözeltisi ile yavaşça titre edilmiş ve pH derecesi 2 olduktan sonra 2 saat sabit sıcaklıkta karıştırma hızı yaklaşık 600 rpm olacak şekilde

sürekli karıştırılarak bekletilmiştir. Bu süre sonunda çözelti 4500 rpm'de 10 dakikada santrifüjlenmiş ve santrifüj sonrası elde edilen ligninler 50 °C'de etüvde kurutulmuştur.

Verimin tespiti için 10'ar ml siyah çözelti alınıp izolasyon aşaması aynen tekrarlanmış darası alınmış santirfüj tüplerinde 4500 rpm'de 10 dakikada santifürüjlendikten sonra 50 °C'de etüvde kurutulmuştur. Elde edilen madde miktarı siyah çözeltide hesaplanan organik madde miktarına oranlanarak verim hesaplanmıştır.



Şekil 4.2. Lignin izolasyonu işlem basamakları

4.2.4. Elde Edilen Lignin Özelliklerinin Belirlenmesi

4.2.4.1. Kül miktarının tespiti

Yaklaşık tam kuru 0,5 g lignin örneği porselen krozelerde kül fırınında yaklaşık 525±25 °C 4 saat boyunca tutulmuştur. Kül miktarı aşağıdaki Eşitlik 4.5'e göre hesaplanmıştır.

Kül miktarı %= (A/B) x 100 (4.5)

Burada:
A: Deney sonrası kalıntı miktarı
B: Başlangıçtaki tam kuru lignin miktarı

4.2.4.2. Uçucu organik madde miktarının (Volatile organic componds= VOC) tespiti

Tam kuru 1 g örnek porselen krozede kül fırınında 250 °C'de 6 saat boyunca tutulmuş ve yüzdece uçucu organik madde (% VOC) miktarı aşağıdaki Eşitlik 4.6'ya uygun olarak hesaplanmıştır:

VOC % =(B-A) x 100 /B (4.6)

Burada:
VOC %: Yüzdece uçucu organik madde miktarı
A: Deney sonrası kalıntı miktarı
B: Başlangıçtaki lignin miktarı

4.2.4.3. Klason lignini miktarı

Fırın kurusu 0,375 g lignin örneği bir behere aktarılmış ve üzerine 10–15 °C deki 3,75 ml %72 lik H_2SO_4 çözeltisi karıştırılarak yavaş yavaş ilave edilmiştir. Örnek asit içerisinde dağıldıktan sonra 30 °C sıcaklıktaki su banyosunda ağzı kapalı olarak iki saat bekletilmiştir. Bu süre içerisinde cam bagetle sık sık karıştırılmıştır. Süre sonunda karışım, 36,25 ml distile su ile seyreltilmiş ve 100 ml'lik bir erlene alınmıştır. Bir soğutucu ile irtibatlandırılmış, sabit hacimde 4 saat kaynatılmıştır. Çözünmeyen maddeyi çökelttikten sonra ağırlığı 103 ± 2 °C'de belirlenmiş bir 4 nolu krozeden

süzülmüştür. Serbest asit artıkları sıcak su ile yıkanarak uzaklaştırılmış ve kroze 103 ± 2 °C'de kurutulup bir desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır. Lignin miktarı Eşitlik 4.7'ye göre hesaplanmıştır.

$$\text{Lignin \%} = A \times 100 / B, \quad (4.7)$$

Burada:
A: Ligninin ağırlığı (g)
B: Test örneğinin tam kuru ağırlığı (g).

4.2.4.4. Toplam fenolik madde miktarının belirlenmesi

Çalışmada elde edilen lignin örneklerinin toplam fenolik madde miktarının belirlenmesi için Folin-Ciocalteu reaktifi kullanılarak Zabaleta metoduna göre yapılmıştır (Zabaleta, 2012). 2 g lignin örneği 1000 ml DMSO içinde çözündürülmüş, daha sonra 0,5 ml örnek çözelti alınmış ve 2,5 ml Folin-Ciocalteu reaktifine eklenmiştir. 6 dakika sonra karışımın üzerine 5 ml %20'lik Na_2CO_3 çözeltisi ve 50ml distile su eklenmiştir. Ardından karışım 30 dk boyunca ara sıra çalkanarak 40 °C'de bekletilmiştir. Karışımların absorbansları 750 nm'de, 3 tekrarlı ölçüm yapılarak belirlenmiştir. Toplam fenol içeriği hazırlanan, standart gallik asit grafiğinden elde edilen eşitlik kullanılarak mg gallik asit eşdeğerliği/l (mg GAE/l) olarak hesaplanmıştır (R^2=0,9952).

4.2.4.5. Karboksil gruplarının (COOH) miktarının belirlenmesi

Çalışmada elde edilen ligninlerin içerdiği karboksil miktarının yüzdesinin belirlenmesi sulu alkali çözelti titrasyonu yöntemi kullanılarak Zabaleta metoduna göre yapılmıştır (Zabaleta, 2012). Bu analiz için 0,25 g lignin örneği 12,5 ml 0,05 M NaOH çözeltisinde 3 saat boyunca sürekli karıştırılarak çözündürülmüştür. Hazırlanan alkali lignin çözeltisi 0,1 M HCl çözeltisi ile ile pH 7 oluncaya kadar titrasyona tabi tutulmuştur. Yüzdece karboksil grup miktarı Eşitlik 4.8'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{COOH \%} = ((C_{NaOH} * V_{NaOH} - C_{HCl} * V_{HCl}) * d * 45 / A) * 100 \quad (4.8)$$

Burada:
A: Çözeltideki lignin miktarı
C_{NAOH}: NaOH çözeltisinin konsantrasyonu
V_{NAOH}: NaOH çözeltisi hacmi
C_{HCl}: HCl çözeltisinin konsantrasyonu
V HCl: Tüketilen HCl çözeltisinin hacmi
d: dönüşüm katsayısı
45: COOH yapısının molekül kütlesi

4.2.4.6. TGA analizi

Çalışmada elde edilen lignin örnekleri Kastamonu Üniversitesi Prof. Dr. Mehmet Hakan AKYILDIZ Merkezi Araştırma Laboratuvarında 12-14 mg olacak şekilde standart porselen krozelere koyulmuş ve TGA cihazında oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar 15 °C min^{-1} oranında ısıtılarak örneklerin sıcaklıkla bozulma davranışı incelenmiştir.

4.2.4.7. Ligninlerin UV-Vis spektroskopisi analizi

Çalışmada izolasyon sonucu elde edilen lignin örnekleri öncelikle 90:10 Dioksan su karışımı içerisinde çözündürülmüştür. Daha sonra buradan alınan 10 ml çözelti 100 ml 'ye 50:50 dioksan su karışımı ile seyreltilmiştir. Çözeltilerden alınan örneklerin UV-görünür bölge spektroskopisi analizleri Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Ürünleri Kimyası laboratuvarında bulunan Shimadzu marka UV spektrofotometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Özmen vd., 2002)

4.2.4.8. Ligninlerin FT-IR analizi

Lignin örneklerinin Kastamonu Üniversitesi Prof. Dr. Merhmet Hakan AKYILDIZ Merkezi Araştırma Merkezinde bulunan Bruker marka infrared spektrometre cihazı ile 400-4000 cm^{-1} arasında infrared spekturumu çekilerek ilgili dalga boyundaki yüzdece geçirgenlik değerleri belirlenmiştir.

4.2.4.9. Lignin örneklerinin molekül ağırlıklarının analizi

Boyutsal seçici kromatografisi (SEC) veya jel geçirgenlik kromotografisi (GPC)

moleküler boyutlarına göre makro moleküllerin kromatografik olarak ayırılmasını sağlar. Bu yöntemde örnekler THF ile iyi şekilde çözünmesi gerekir. Bunu sağlamak için lignine genel olarak literatürde asetil anhidrit modifikasyonu, asetik asit-asetil bromür veya asetik asit-asetil klorürle muamele edilmiştir (Lin ve Dence 1992; Glasser vd., 1993; Guerra vd., 2008; Asikkala vd., 2012). Çalışmamızdaki lignin örneklerinin THF de çözünmesini sağlamak amacı ile alkali ortamda maleik anhidrit ile Wang vd. (2015) tarafından uygulanan yönteme göre muamele edilmiştir. 12 g lignin örneği 100 ml distile su ile çözündürülmüş ve çözeltiye 9,87 g maleik anhidrit ilave edilmiştir. Karışımın pH'ı yaklaşık 10,5 oluncaya kadar yeterli miktarda NaOH eklenmiş ve 60 °C'de 4 saat boyunca sürekli karıştırılmış işlem sonunda ligninler sülfürik asitle tekrardan pH 2 olacak şekilde asitlendirilmiştir. Elde edilen esterleştirilmiş ligninler 50 °C'de kurutulmuştur. Çalışma sonucunda buğday sapı hariç tüm örnekler THF de iyi çözünür hale gelmiştir. Deneyler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarına bağlı Polimer Analiz Laboratuvarında yaptırılmıştır. Örnekler THF'de yaklaşık 0,2 mg/mL konsantrasyonda olacak şekilde 16 saat boyunca sürekli karıştırılarak çözündürülüş ve cihazlarda kolonlardan yürütülerek üniversal kalibrasyon yöntemiyle ortalama moleküler ağırlık sayısı değeri (Mn), ortalama moleküller ağırlık (Mw) ve z- ortalama molekül ağırlığı (Mz) dağılımları incelenmiştir. Bu dağılımlardan yola çıkılarak polidispersite indeksi (PD) Mw değerinin Mn değerine oranlanması ile hesaplanmıştır.

4.2.4.10. Lignin örneklerindeki inorganik maddelerin elementel analizi

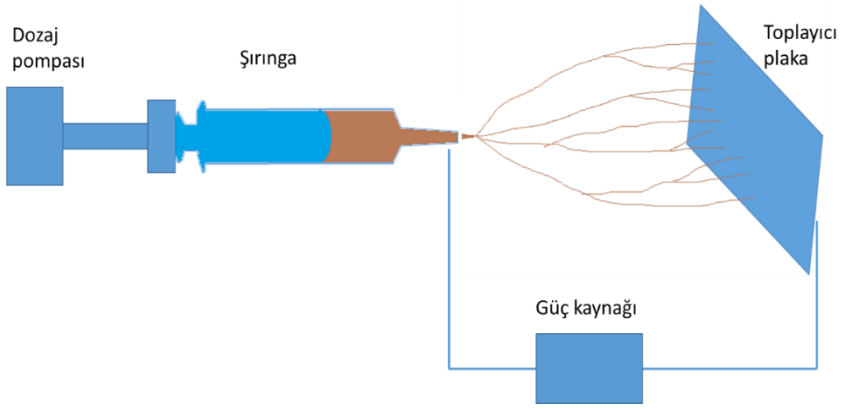
Çalışmada elde edilen ligninlerin içerdikleri inorganik maddelerin elementel bileşimini belirlemek amacıyla, alüminyum (Al), sodyum (Na), magnezyum (Mg), kalsiyum (Ca), potasyum (K), demir (Fe), fosfor (P), silisyum (Si), kükürt (S) miktarları indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) cihazı ile belirlenmiştir. ICP analizinden önce ligninler yaş öğütme işlemi olarak 5 dk boyunca 600 psi basınç ve 175 °C mikrodalgada işleme tabi tutulmuştur, daha sonra Kastamonu Üniversitesi Prof. Dr. Mehmet Hakan AKYILDIZ Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan SpectroBLue marka ICP-OES analiz cihazı ile analiz edilmiştir.

4.2.5. Lignin Örneklerinden Nano Liflerinin Üretimi

Elde edilen ligninlerden nano lif üretimi Şekil 4.3.'de temsili olarak gösterilen elektrospin yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.2.'e göre hazırlanan lignin polimer karışımlarının Şekil 4.3.'de gösterilen düzeneğe benzer bir elektrospin aleti ile nano lif üretim çalışmaları Isparta Süleyman Demirel Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Nanotekstil Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.2. *Deneme deseni ile üretilen lignin polimer liflerinin karışım oranları*

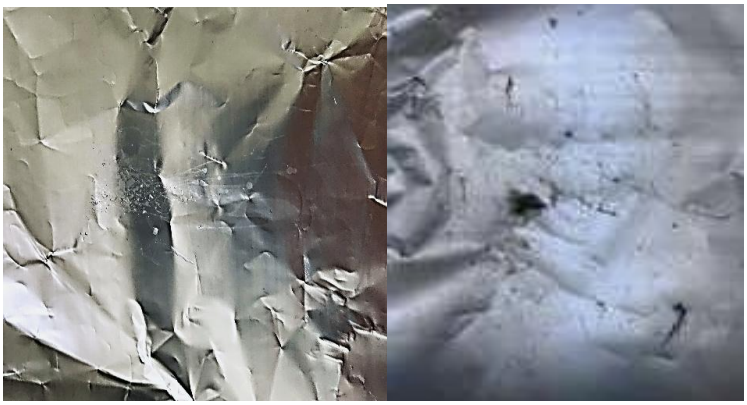
Lignin türü	Polimer Matriks Türü	Karışım oranı (%)
-	PAN	0:100
Indulin AT	PAN	50:50
OBL Lignini	PAN	50:50
Karaçam Lignini	PAN	50:50
Kavak Lignini	PAN	50:50
Buğday Sapı Lignini	PAN	50:50
-	TPU	100
Indulin AT	TPU	17:83
OBL Lignini	TPU	17:83
Karaçam Lignini	TPU	17:83
Kavak Lignini	TPU	17:83
Buğday Sapı Lignini	TPU	17:83



Şekil 4.3. Elektrospin cihazının şematik gösterimi

Deneme deseninde (Tablo 4.2.) belirtilen oranlar literatürde yer alan çalışmalarda PAN-lignin karışımlarında ligninin miktarı elektrospin ile lif üretimi için hazırlanan çözeltinin toplam polimer oranının %50'sini geçtiği durumlarda üretilen liflerin morfolojisinin bozulması sebebi ile kullanılan PAN miktarını azaltacak en yüksek oran olarak 50:50 seçilmiştir (Seo vd., 2011; Jin vd., 2014; Demiroğlu-Mustafov vd., 2019).

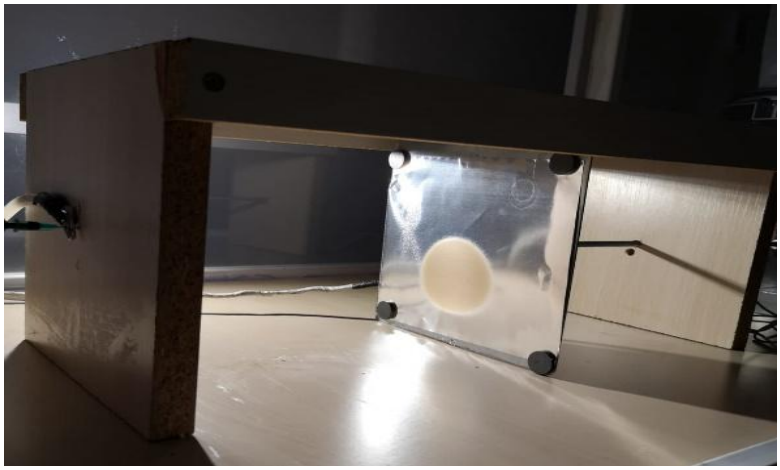
Culebras vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada eriyikten lif çekilebilecek en yüksek lignin-TPU oranının 70:30 olduğunu bildirmişlerdir. Culebras vd. (2019) yaptıkları çalışmada izosiyanat eklenmiş lignin-TPU çözeltilerinden yaklaşık 80:20, 70:30 ve 50:50 oranında elektrospin ile lif üretmişlerdir. TPU-lignin karışımlarından elektrospin ile lif üretimi için PAN-lignin karışımlarında kullanılan PAN miktarının çözeltide %12 konsantrasyonda olmasından yola çıkılarak TPU konsantrasyonu %12 olacak şekilde hazırlanan lif üretim çözeltisine başlangıçta eşit miktarda lignin eklenmiştir. Fakat çözelti oldukça viskoz olduğu için üretim yapılamamıştır. Başarısız olan her denemeden (Fotograf 4.1.) sonra, çözeltiye eklenen lignin miktarı azaltılarak kullanılabilecek en yüksek lignin miktarının belirlenmesi yapılmıştır. Hazırlanan çözeltiler sonucunda lif üretimi yapılabilen en yüksek lignin miktarlı çözelti, 1,2 g TPU'ya 0,25 g lignin eklenerek (5:1 oranında) oluşturulmuştur. Çözeltideki toplam polimer miktarına göre TPU-lignin oranı 83:17 olarak hesaplanmış ve tüm ligninlerden karışım oluşturularak lif üretimi yapılmıştır.



Fotograf 4.1. TPU-lignin karışımlarından bazı başarısız lif üretimi denemeleri

4.2.5.1. Lignin-PAN liflerinin üretimi

Lignin-PAN liflerinin üretimi ilk olarak Jin vd., (2014) tarafından uygulanan yöntemle gerçekleştirilmiştir. PAN miktarı %12 olacak şekilde DMF ile 50° C'de sürekli karıştırılarak çözülmüştür. Daha sonra çözeltiye ağırlıkça PAN miktarı kadar lignin ilave edilmiş ve ligninin sabit sıcaklıkta sürekli karıştırma ile çözünmesi sağlanmıştır. Çözeltilerden belirli miktarda Fotograf 4.2.'de gösterilen elektrospin cihazına alınmış ve 20 kV güç, plaka uzaklığı 20 cm ve şırınga pompasının hızı 1 ml/h olacak şekilde lif üretimi gerçekleştirilmiştir.



Fotograf 4.2. Karaçam-PAN karışımından elektrospin ile lif üretimi

4.2.5.2. TPU-lignin liflerinin eldesi

TPU-lignin liflerinin üretimi optimize edilerek bulunan karışım oranına göre gerçekleştirilmiştir. Öncelikli olarak %12'lik TPU DMF içerisinde sabit sıcaklık ve karıştırma ile 16 saat süre ile çözündürülmüştür. Daha sonra TPU çözeltisine çözeltideki oranı %2,5 olacak şekilde lignin ilave edilmiş ve ligninin çözünmesi için sabit sıcaklık ve karıştırma ile 4 saat bekletilmiştir. Elde edilen çözeltilerden elektrospin cihazı için uygun şırınga ile belirli miktar alınarak 0,7 ml/h saat pompa hızında, 23,9 kV güç ile toplayıcı tabaka uzaklığı 17 cm ve ortam bağıl nemi %54 olacak şekilde lif üretimi gerçekleştirilmiştir.

4.2.5.3. Liflerin termal stabilizasyonu ve karbonlaştırılması

Liflerin termal stabilizasyonu Tablo 4.3.'de belirtilen deneme deseni ile Grafik 4.1.'de I. bölgesinde gösterildiği şekilde gerçekleştilmiştir. Deneyler Kastamonu Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Laboratuvarında yer alan tüp fırınında, PAN-lignin lifleri için ısıtma hızı 5°C/dk, işlem sıcaklığı 250 °C olacak şekilde hava ve inert gaz ortamında (hızı 3 l/dk) olmak üzere iki farklı ortamda 2 saat boyunca bekletilerek yapılmıştır. TPU-lignin lifleri için de öncelikli olarak 250 °C'de stabilizasyon denenmiş fakat yapısı gereği termo plastik olması ve TGA özelliklerine göre 200 °C'de bozulmaya başlamasından dolayı TPU içeren lifler için literatüre göre daha koruyucu bir stabilizasyon gerçekleştirilmesi amacıyla 220 °C'de stabilizasyon yapılmıştır (Uraki vd., 2001; Braun vd., 2005; Zhang ve Ogale, 2014). Grafik 4.1.'in II. Kısmında

gösterildiği gibi stabilizasyon periyodunun ardından tüp fırında ısıtma hızı 10 °C /dk ve karbonlaştırma sıcaklığı 1000 °C olacak şekilde inert ortamda (gaz hızı 3 l/dk) 1 saat ısıl işleme tabi tutularak karbonlaştırılması sağlanmıştır. Deneylerde inert gaz olarak argon kullanılmıştır.

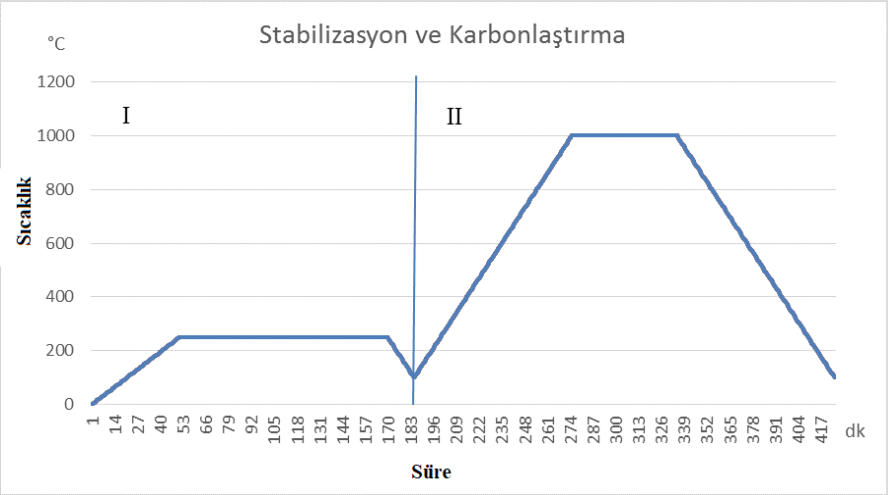
İşlemler sırasındaki madde kayıplarının ve verimin belirlenmesi amaçlı başlangıçtaki miktar ve işlem sonucu miktarlar belirlenmiştir. Stabilizasyon ve karbonlaştırma aşamalarının verimleri Eşitlik 4.9'daki gibi son olarak elde edilen miktarların başlangıçtaki miktarlara oranlanarak tespit edilmiştir.

$$\text{Verim, \%} = A \times 100 / B, \tag{4.9}$$

Burada:
A: İşlem sonu madde miktarı (g)
B: İşlem öncesi madde miktarı (g).

Tablo 4.3. *Stabilizasyon deney deseni*

Hammadde	Stabilizasyon ortamı	Katkı Maddesi	Stabilizasyon Sıcaklığı	Süre
Kavak	Hava	TPU	220	2 saat
Kavak	Argon	TPU	220	2 saat
Kavak	Hava	PAN	250	2 saat
Kavak	Argon	PAN	250	2 saat
Karaçam	Hava	TPU	220	2 saat
Karaçam	Argon	TPU	220	2 saat
Karaçam	Hava	PAN	250	2 saat
Karaçam	Argon	PAN	250	2 saat
Buğday sapı	Hava	TPU	220	2 saat
Buğday sapı	Argon	TPU	220	2 saat
Buğday sapı	Hava	PAN	250	2 saat
Buğday sapı	Argon	PAN	250	2 saat
Indulin AT	Hava	TPU	220	2 saat
Indulin AT	Argon	TPU	220	2 saat
Indulin AT	Hava	PAN	250	2 saat
Indulin AT	Argon	PAN	250	2 saat
OBL	Hava	TPU	220	2 saat
OBL	Argon	TPU	220	2 saat
OBL	Hava	PAN	250	2 saat
OBL	Argon	PAN	250	2 saat
PAN	Hava	-	250	2 saat
PAN	Argon	-	250	2 saat
TPU	Hava	-	220	2 saat
TPU	Argon	-	220	2 saat



Grafik 4.1. Stabilizasyon ve karbonlaştırma işlemlerinde sıcaklık zaman grafiği

4.2.6. Liflerin Özelliklerinin İncelenmesi

4.2.6.1. Morfolojik özelliklerin belirlenmesi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi:

Liflerin morfolojik özelliklerinin belirlenmesi, Isparta Süleyman Demirel Üniversitesi, Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi, Malzeme Karakterizasyon Laboratuvarında bulunan FEI QUANTA FEG 250 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınarak gerçekleştirilmiştir.

Lif çaplarının belirlenmesi:

Bilgisayar ortamında elde edilen SEM görüntüleri, görüntü analiz programı Digimizer versiyon 4.2.4.0. yardımı ile incelenerek lif oluşumu gözlemlenen her gruptan 100'er adet lif ölçümü yapılmıştır. Elde edilen lif çapları istatiksel analiz programı SPSS 23 programı ile ortalama lif çapları, standart sapmaları, ağırlıkça ortalamaları, lif çaplarının normallik dağılımları ile dağılım histogramları elde edilmiştir. Lif üniformitesi değeri ortalama lif çapının, ağırlıkça ortalama lif çapına oranlanması ile belirlenmiştir. Karbon liflerinin lif çapları ortalamalarına lignin türü değişiminin istatistikel olarak anlamlılığını tespiti için tek yönlü varyans analizi ANOVA ve farkların belirlenmesi amacıyla DUNCAN testi yapılmıştır.

4.2.6.2. Liflerin Elementel Analizi

Çalışmada karbonlaştırma sonrası elde edilen liflerin elementel kompozisyonları belirlenmesinde, elementlerin X ışınlarını yansıtma prensibine göre seçilen bölgedeki elementel kompozisyonunun belirlendiği, enerji dağılım spektrometresi (SEM-EDS) metodu kullanılmıştır. SEM-EDS analizleri Isparta Süleyman Demirel Üniversitesi, Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi, Malzeme Karakterizasyon Laboratuvarında SEM analizi sonrasında SEM numunelerinden tespit edilmiştir.

4.2.6.3. Elektriksel özelliklerin belirlenmesi

Çalışmada elde edilen karbon lifi örneklerinin elektriksel özellikleri Kastamonu Üniversitesi Prof. Dr. Mehmet Hakan AKYILDIZ Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan İleri Teknoloji Malzeme Üretim ve Karakterizasyonu laboratuvarında iki uçlu elektrot yöntemi ile elektrik iletkenliği (S), kapasitans (F) değerleri ölçülmüştür. Liflerin elektrik iletkenliği (mS) değeri elektrotlar arasındaki uzunluğu belirlenerek (mm) öz iletkenliği (S/cm) hesaplanmıştır. Elektriksel öz iletkenlik değerlerine lif kaynağının istatistiksel olarak etkisini tespit etmek amacıyla SPSS 23 programıyla parametrik olmayan testler için tek yönlü varyans analizi olan Kruskal-Wallis testi uygulanmış, gruplar arasındaki farkın tespiti içinde TAMHANE-T^2 testi uygulanmıştır.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Hammaddelerin Kimyasal Özelliklerine Ait Bulgular

Hammaddelerin kimyasal içerikleri oransal miktarları materyal metotta bahsedilen standart test metotları ile belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 5.1.'de verilmiştir. Lignin miktarı en yüksek %22,95 ile karaçam numunesinden, holoselüloz yüzdesi en fazla %77,84 ile kavak numunesinden, alfa selüloz yüzdesi en yüksek %53,15 ile kavak numunesinde tespit edilmiştir. Çözünürlüklerde en yüksek değerler, alkol çözünürlüğü %10,91; soğuk su çözünürlüğü %10,86; sıcak su %17,01 ve %'1 lik NaOH çözünürlüğü %28,28 ile buğday sapı numunesinde tespit edilmiştir.

Tablo 5.1. *Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal özellikleri (%)*

Hammaddeler	**Lignin**	**Holoselüloz**	**α-selüloz**	**Çözünürlükler**			
				Alkol	Soğuk su	Sıcak su	%1 NaOH
Karaçam (Tespit)	22,95	71,51	47,30	6,51	5,69	6,71	4,62
Kavak (Tespit)	20,52	77,84	53,15	5,56	2,86	6,64	5,27
Buğday sapı (Tespit)	16,53	75,05	48,81	10,91	10,86	17,01	28,28
Karaçam (Ateş, 2004)	26,4	72,34	43,55	3,45	2,02	3,17	13,0
Titrek Kavak (Atik, 1995)	16,0	85,54	57,84	2,95	-	2,62	18,57
Titrek Kavak (Gücüş ve Eroğlu, 2013)	17,2	85,7	-	-	5,9	14,9	19,2
Melez Kavak (Akgül, 2001),	19,3	80,6	42,8	1,85	2,5	1,88	20,4
Buğday sapı (Ateş, 1999)	15,30	74,50	38,20	7,8	10,75	13,99	40,59
Buğday sapı (Çiçekler, 2012)	18,33	72,75	39,12	5,09	11,5	14,61	43,66

Çalışmada kullanılan hammaddelerde tespit edilen değerler ile karşılaştırma amaçlı Tablo 5.1.'de literatürdeki daha önce yapılmış çalışmalarda elde edilen değerler verilmiştir (Atik, 1995; Ateş, 1999; Akgül, 2001; Ateş, 2004; Çiçekler, 2012; Gücüş ve Eroğlu, 2013). Sonuçlara göre karaçam numunesinin %1 NaOH çözünürlüğü, lignin ve holoselüloz miktarları Ateş (2004) tarafından yapılan çalışmaya göre daha az

olmasına rağmen α-selüloz, alkol, soğuk ve sıcak su çözünürlük değerlerinin yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Kavak odunundan tespit edilen lignin ve alkol çözünürlüğü değerleri literatürdeki diğer kavak çalışmalarından yüksek olmasına rağmen, holoselüloz miktarı ve %1 NaOH çözünürlüğü bakımından ise literatüre göre oldukça düşük olduğu gözlemlenmiştir. Alfa selüloz miktarı olarak Atik (1995) tarafından yapılan çalışmaya göre düşük, Akgül (2001) tarafından yapılan çalışmaya göre oldukça yüksektir. Soğuk su çözünürlüğü bakımından Gücüş ve Eroğlu (2013) tarafından yapılan çalışmaya göre düşük, Akgül (2001) tarafından yapılan çalışmaya göre yüksek olduğu görülmektedir. Benzer bir şekilde sıcak su çözünürlüğü bakımından Gücüş ve Eroğlu (2013) tarafından yapılan çalışmaya göre düşük, Atik (1995) ve Akgül (2001) tarafından yapılan çalışmalara göre yüksek olduğu görülmektedir.

Buğday sapı hammaddesinin lignin miktarı Ateş (1999) tarafından yapılan çalışmaya göre yüksek, Çiçekler (2012) tarafından yapılan çalışmaya göre ise düşüktür. Holoselüloz miktarı her ne kadar Ateş (1999) tarafından yapılan çalışmaya yakın olsa da literatür değerlerinden yüksektir. Alfa selüloz miktarı, Alkol çözünürlüğü ve sıcak su çözünürlükleri literatürdeki çalışmalara göre yüksek iken, %1 NaOH çözünürlüğü ise oldukça düşük olduğu görülmektedir. Soğuk su çözünürlüğü değerleri ise literatüre oldukça yakındır.

Kimyasal hammaddelerin bileşen miktarlarındaki oran farklarının yetişme ortamı, ağacın yaşı, gibi farklı biyotik ve abiyotik etmenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı şekilde buğday sapı tek yıllık bitki olduğu için içerdiği kimyasal maddeleri direkt olarak yetişme şartlarına bağlılık gösterir. Yıllık yağış miktarı, mahsulün sulanma durumu ve gübreleme gibi etmenlerin bu değerlere etki ettiği düşünülmektedir. Hammaddelerin kimyasal özelliklerine ait bulguların sonucunda üç hammaddenin de kağıt hamuru üretim prosesinde kullanabilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

5.2. Siyah Çözeltilerin Özelliklerine Ait Bulgular

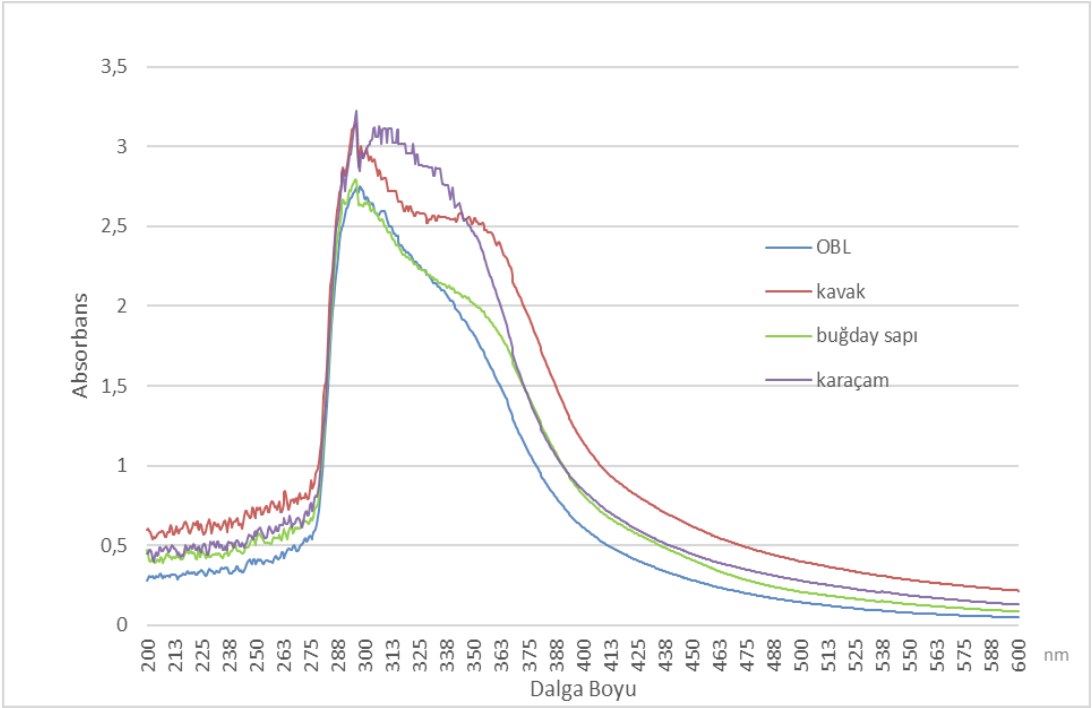
Karaçam, kavak ve buğday saplarından kraft pişirmesi ile elde edilen siyah çözelti ve OYKA Kağıt Ambalaj Sanayii ve Ticaret A.Ş.'nin Zonguldak Çaycuma fabrikasından alınan (OBL) siyah çözeltilerin yoğunlukları, katı madde miktarı, siyah çözeltideki kül ve organik madde miktarları ve çözelti pH'ı ve içerdiği harcanmamış kalıntı alkali miktarları Tablo 5.2.'de gösterilmiştir.

Tablo 5.2. *Elde edilen siyah çözeltilerin belirlenen özellikleri*

Hammaddeler	Yoğunluk (g/ml)	Siyah Çözelti İçerisindeki Katı Madde Miktarı (%)	Katı Madde İçerisindeki Kül Miktarı (%)	Katı Madde İçerisindeki Organik Madde Miktarı (%)	pH	Siyah Çözeltideki Kalıntı Alkali Miktarı (g/l)
Karaçam	1,11	19,92	26,24	73,76	13,16	71,72
Kavak	1,08	16,67	29,04	70,96	13,05	64,12
Buğday sapı	1,08	15,00	27,48	72,52	13,04	52,72
OBL	1,17	50,00	33,49	66,51	12,90	132,52

Kraft pişirmesi sonrası elde edilmiş siyah çözeltilerin yoğunlukları ve pH 'ları genel olarak birbirine yakın değerlere sahiptir. OBL kraft siyah çözeltisi geri dönüşüm döngüsünde yakma fırını öncesinden temin edilmesinden dolayı oldukça derişik bir çözeltidir ve kalıntı alkali miktarının yüksek çıkması bu derişikliğe bağlanabilir. En seyreltik çözelti ise buğday saplarından elde edilen siyah çözeltidir. Buna rağmen siyah çözeltilerin içerdiği kül miktarı ve organik madde yüzdeleri birbirine yakın değerlerde olup en yüksek organik madde miktarı karaçamda; en yüksek kül miktarı da fabrikadan elde edilen siyah çözeltide çıkmıştır. OBL'deki kül ve kalıntı alkali miktarının yüksek çıkmasının temel sebebi siyah çözelti geri kazanım işleminde evaporasyondan önce siyah çözeltinin oksidasyona uğratılması işleminin gerçekleşmesi olabilir (Smook ve Kocurek, 1982). Koyuncu tarafından yapılan çalışmada fabrikadan temin ettiği siyah çözeltinin yoğunluğu 1,1883, katı madde oranı %55 olarak belirtilmiştir. OBL'nin değerlerinin bu değerlere yakın olduğu görülmektedir.

Siyah çözeltilerin içerdiği madde miktarı 1 ppm olacak şekilde seyreltilerek elde edilen UV spektrumları Grafik 5.1.'de verilmiştir. Literatürede ligninin 280 nm dalga boyunda absorbans yaptığı bildirilmiştir (Lin ve Dence, 1992). Çalışmamızda ise kavaktan elde edilen siyah çözeltide maksimum absorbans dalga boyu 309 nm iken karaçamın siyah çözeltsinde dalga boyu 318 nm olarak tespit edilmiştir. Buna ek olarak, buğday sapı siyah çözeltisinde 295 nm, OBL'nin ise 297 nm'de maksimum absorbansa sahip olduğu tespit edilmiştir.



Grafik 5.1. Siyah çözeltilerin UV-Vis spektrumları

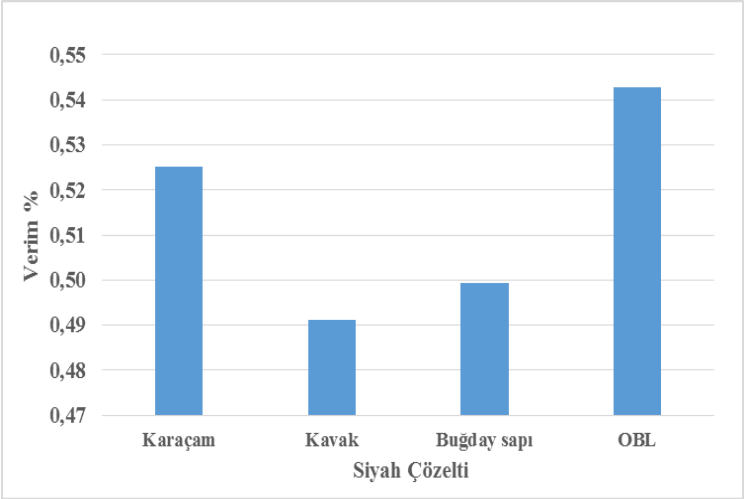
Absorbsiyon dalga boylarında oluşan farkın sebebi olarak; ligninin yapısında bulunan fenol yapılarına farklı yapıların bağlanması ile meydana gelen farklı konjügasyonlar gösterilebilir. Çünkü aynı çözücüde lignin kısımlarındaki yapısal farklılıklar absorbans dalga boylarının değişimine neden olarak gösterilmiştir (Schmidt, 2010). Ayrıca kağıt hamuru pişirme işlemi sırasında meydana gelen reaksiyonların sonucu lignine bağlanan -SH ve –OH grupları (Şekil 2.8.) gibi oksokrom (UV-görünür bölgede kendisi soğurum yapmayan, ancak bir organik moleküle bağlandığında o molekülün soğurma şiddetini artıran) grupların absorbsiyonu daha uzun dalga boyuna kaydırması gösterilebilir (Erdik, 1998). Zira maksimum absorbans dalga boylarındaki artış kraft pişirmesi için kulanılan sülfidite oranlarına paralel şekilde sırası ile karaçam (%30),

kavak (%26) buğday sapı (%20) şeklinde sıralanmaktadır. Literatürde oksokrom gruplarının etkisi ile meydana gelen daha uzun dalga boyuna batokromik etki yanı kırmızıya kayma denilmektedir (Erdik, 1998). Farklı bir sebep ise çözücünün etkisi olarak gösterilebilir. Ayrıca ligninler 350 nm civarında ikinci bir zayıf absorbans piki vermişlerdir. Bu ikinci pikin sebebinin rutin ve kuersetine benzer fenolik grupların varlığından kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır (Schmidt, 2010).

5.3. İzole Edilen Ligninlerin Özelliklerine Ait Bulgular

5.3.1. Lignin Verimi ve Saflığı ile İlgili Özelliklerine Ait Bulgular

Siyah çözeltiden lignin izolasyonu işleminde en önemli değerlerden biri verimdir. Literatürde siyah çözeltinin asitlendirilmesinde pH değerindeki azalma ile lignin verimin arttığı yönde birçok çalışma olduğu için, çalışmada nihai pH 2 olacak şekilde tercih edilmiştir. Siyah çözeltilerin içerdikleri organik madde miktarlarına göre hesaplanan verim yüzdeleri Grafik 5.2.'de gösterilmiştir. Siyah çözeltideki organik maddelere göre verimler %49,11 ile %54,28 arasında değişim göstermiştir. Verimler sırası ile kavak siyah çözeltisinden lignin izolasyonunda %49,11; buğday sapı siyah çözeltisinden lignin izolasyonunda %49,92; karaçam siyah çözeltisinden lignin izolasyonunda %52,51 ve OBL'den lignin izolasyonunda %54,28'dir. Verim değerlerinin düşük olmasının sebebi siyah çözeltide organik madde olarak sadece ligninin bulunmaması olarak gösterilebilir. Hafızoğlu ve Deniz'e (2011) göre çam odunundan elde edilen sülfat pişirmesi siyah çözeltisindeki organik maddeler sırası ile %47'si lignin, %28,2'si hidroksilasitler, %11'i uçucu asitler, %5,2'si ekstraktifler, %9'da diğer bileşikler şeklindedir. Genel olarak iğne yapraklı ve yapraklı odunlarının kraft pişirmesinden elde edilen siyah çözeltilerde bu bileşikler yaklaşık olarak aynı orana sahiptirler. Dolayısı ile siyah çözeltilerdeki lignin oranı %47 kabul edilerek yapılacak hesaplama sonrası verimler; kavak odununda %74,15; buğday sapında %77,03; karaçamda %82,42 ve OBL ligninde %76,82 şeklinde değişiklik göstermektedir. Yani yaklaşık olarak yöntemin teorik lignin verimi %74'le %82 arasında olduğu düşünülmektedir.



Grafik 5.2. Lignin verimi

Lignin izolasyonunda verimden daha ziyade elde edilen ligninin mümkün olduğu kadar yüksek saflıkta olması daha önemlidir. Ligninlerin içerdikleri kül ve uçucu madde miktarları, Klason lignini miktarı ise saflığını gösteren birer temel parametre olarak kabul edilmektedir (Baker ve Rials, 2013; Luo, 2010). İzole edilen ligninler ve temin edilen Indulin AT'nin rutubet, kül, uçucu madde ve Klason lignini miktarları Tablo 5.3.'te gösterilmiştir.

Tablo 5.3. *Ligninlerin rutubet, kül, uçucu madde ve Klason lignini miktarları*

Lignin türü	**Kül miktarı (%)**	**Uçucu Madde Miktarı (%)**	**Klason Lignini Miktarı (%)**	**Rutubet (%)**
Indulin AT	2,02	12,43	85,60	7,6
OBL lignini	1,53	14,65	88,11	3,18
Karaçam	1,90	15,60	88,11	12,42
Kavak	1,78	18,35	82,57	5,49
Buğday sapı	3,41	20,19	85,88	4,74

Ligninlerdeki uçucu madde miktarları en düşük %12,43 ile Indulin AT lignininde ve en yüksek %20,19 ile buğday sapı lignininde tespit edilmiştir. Bunun temel sebebi olarak kraft kağıt hamuru üretimi esnasında meydana gelen delignifikasyon reaksiyonları ile buğday sapı lignininin molekül ağırlığının oldukça azalmasına bağlı olduğu düşünülmüştür. Çünkü 250 °C'de lignin yapıları bozulurken küçük molekül ağırlıklı yapılar buharlaşmaktadır (Luo, 2010). Buradan yola çıkılarak ligninlerin

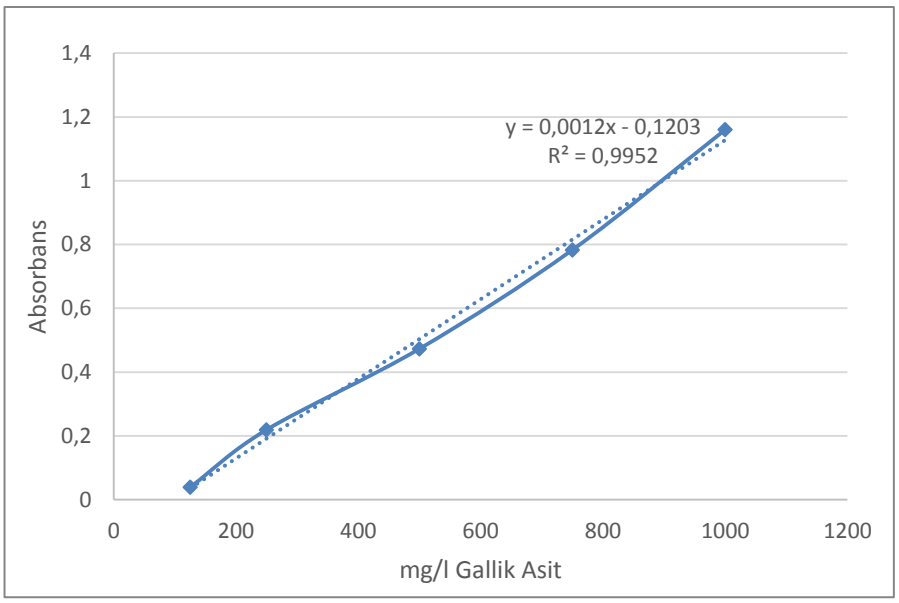
polidispersitelerinde en düşük Indulin AT ligninden, en yüksek polidispersitenin buğday sapında olması beklenebilir.

Ligninlerin sahip oldukları klason lignini miktarı saflığın bir diğer önemli göstergesidir. Ligninlerin klason lignini değerleri birbirine yakın değerlere sahip olduğu Tablo 5.3.'te açıkça görülmektedir ve ayrıca tüm değerler %80'in üzerindedir. Bu izolasyon metodunun yüksek oranda lignini izole ettiğini göstermektedir. Ayrıca ligninlerin bir kısmı asitte çözünebilmektedir. Dolayısı ile asitlendirme sırasında ve klason lignini testi esnasında önemli miktarlarda lignin kaybı yaşanmaktadır. Luo (2010) tarafından yapılan çalışmada Sun metodu ile izolasyonda klason lignini miktarı %77,75 iken, hidroliz metodunda klason lignini miktarı %90,48 olarak verilmiştir. Çalışmada Sun metodunda asitte çözünen lignin miktarı %13,31 olarak, hidroliz metodunda ise %7,97 şeklinde tespit edilmiştir. Dolayısı ile izole edilen ligninlerin klason lignini miktarı tespitinde ligninlerin azımsanmayacak kadar bir kısmının çözünmüş olması muhtemeldir.

Kül miktarı elde edilen ligninlerin içerisinde bulunan inorganik madde miktarını göstermektedir. Siyah çözeltideki kül miktarının önemli bir kısmı izolasyon metodu sırasında elimine edildiği Tablo 5.2. ve Tablo 5.3. karşılaştırıldığında anlaşılmaktadır. Indulin AT ligninin kül miktarı Luo (2010) tarafından %2,15 olarak bulunmuş ve Tablo 5.3.'deki değere oldukça yakındır. OBL'den izole edilen lignin, karaçam, ve kavak ligninlerin değerlerine bakıldığında Indulin AT'den daha saf oldukları görülmektedir. Buğday sapının kül miktarının yüksek çıkması tabiatı gereği hammadde kaynağının silis bakımından zengin olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışmada silis uzaklaştırmak için ne lignin izolasyonu sırasında ne de pişirme işlemi öncesinde herhangi bir işlem yapılmamıştır. Deniz (1992) tarafından bulunan buğday saplarının ön desilikasyonu yöntemi ile kül miktarı daha düşük ve daha saf kraft lignininin buğday sapından elde edilmesi mümkündür. Ayrıca Gilarranz vd. (1998) tarafından yapıldığı gibi ilk olarak çözelti pH'ı 5'e ayarlanarak çökeleğin uzaklaştırılarak silis miktarının azaltılması mümkündür. Fakat buradaki en önemli dezavantaj pH'ın 5'e kadar düşürülmesi esnasında çöken lignin moleküllerinden de vazgeçilmesidir.

5.3.2. Ligninin İçerdiği Fenolik Madde ve COOH Miktarlarına Ait Bulgular

Fenolik madde miktarını belirlemek amacıyla öncelikli olarak gallik asit kullanılarak bir kalibrasyon grafiği (Grafik 5.3.) oluşturulmuş daha sonra elde edilen absorbans değerleri grafik üzerine koyularak ligninlerdeki fenolik madde miktarları gallik asit eşdeğerliği (GAE) olarak belirlenmiştir.



Grafik 5.3. Gallik asit kalibrasyon grafiği

Ligninleri yapısal olarak karakterize etmek amacıyla toplam fenolik madde miktarı UV-Vis spektrofotometrede Folin-Ciocalteu reaktifi yöntemiyle ve karboksil grubu miktarları sulu titrasyon yöntemi ile belirlenmiş ve Tablo 5.4.'te gösterilmiştir.

Tablo 5.4. *Ligninlerdeki toplam fenolik madde miktarı ve COOH grubu yüzdesi*

Lignin Türü	**Fenolik madde miktarı (mg GAE/l)**	**COOH (%)**
Indulin AT	555,25	4,16
OBL lignini	525,25	8,66
Karaçam	826,91	9,78
Kavak	541,91	9,11
Buğday sapı	439,41	10,68

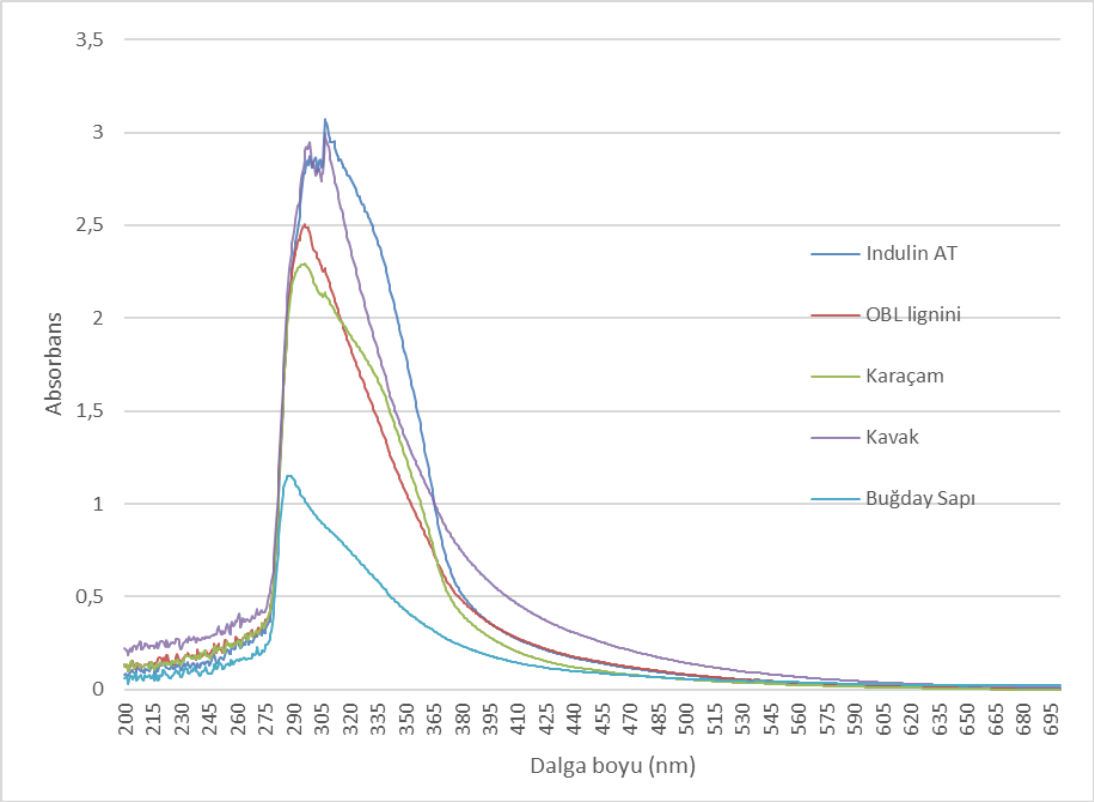
Folin-Ciocalteu reaktifinin çalışmasını, kraft pişirmesi sonrası siyah çözeltiye, siyah çözeltiden de izolasyon işlemi sırasında lignin yapısına geçen bozulmuş polisakkarit ürünleri engellemesine rağmen ligninlerin arasında kıyas yapmakta kullanılabilir bir metottur (Faustino vd., 2010). En yüksek fenolik madde miktarı 826,91 mg GAE/l ile karaçam kraft lignine ait iken en düşük fenolik madde miktarı buğday sapında tespit edilmiştir. Indulin AT, kavak ve OBL'den elde edilen ligninler birbirine yakın miktarlarda fenolik madde miktarlarına sahiptir. Fenolik bileşenlerin ilaç endüstrisinde geniş kullanım alanı olmasından dolayı karaçam lignini oldukça önem arz etmektedir.

Ligninin yapısı üzerinde karboksil grubunun varlığı alkali pişirme sırasında oksidasyon ile lignin bozulmalarının meydana gelmesi anlamındadır (Lin ve Dence 1992). Dolayısı ile düşük molekül ağırlıklı lignin moleküllerin varlığına da işaret eder. Diğer taraftan ligninin reaktifliği ile alakalıdır (Zabaleta, 2014). En yüksek karboksil grubu miktarı %10,68 ile buğday sapı ligninde tespit edilmiştir. Fenolik madde miktarı olarak en düşük olmasını da göz önüne alınınca uçucu madde miktarının buğday sapında en yüksek olmasının sebebi büyük çoğunlukla karboksil grubunun fazlalığına yani kraft pişirmesi sırasında oksidasyon reaksiyonları ile düşük molekül ağırlıklı lignin moleküllerinin oluşmasına bağlanabilir. En düşük değer Indulin AT ligninde tespit edilmiştir ve dolayısı ile bu ligninin reaktifliğinin diğer ligninlere göre düşük olacağı anlamı çıkarılabilir.

5.3.3. Ligninin UV Spektroskopisine Ait Bulgular

İzole edilen lignin örneklerinin optik özelliklerini belirlemek için yapılan UV-Vis spektroskopi analizi sonuçları Grafik 5.4.'te gösterilmiştir. Siyah çözelti spektrumlarına benzer şekilde izole ligninlerin absorbans değerlerinde de farklılıklar gözlemlenmiştir. Bunun en temel sebebi olarak, farklı kaynaklardan elde edilen ligninin yapısal farklılıkları gösterilebilir (Schmidt, 2010). Ayrıca –SH ve –OH gruplarının etkisi ile absorbanslarda uzun dalga boyuna kayma olması muhtemeldir (Erdik, 1998). Grafik 5.4.'te lignin türlerine göre farklar spektrumlarda açıkça gözlemlenmektedir. Buğday sapı ligninde absorbansın en düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu grupta fenolik bileşenlerin azlığı absorbans şiddeti azalmasına yani hipokromik etkiye neden olmuş olabilir (Erdik, 1998). Ligninlerin absorbansları

sırası ile Indulin AT lignini 307 nm'de, OBL izole lignini 296 nm'de, karaçam lignini 296 nm'de, kavak lignini 307 nm'de ve buğday sapı lignini 288 nm'de şeklinde tespit edilmiştir.



Grafik 5.4. Lignin örneklerinin UV-Vis spektrumları

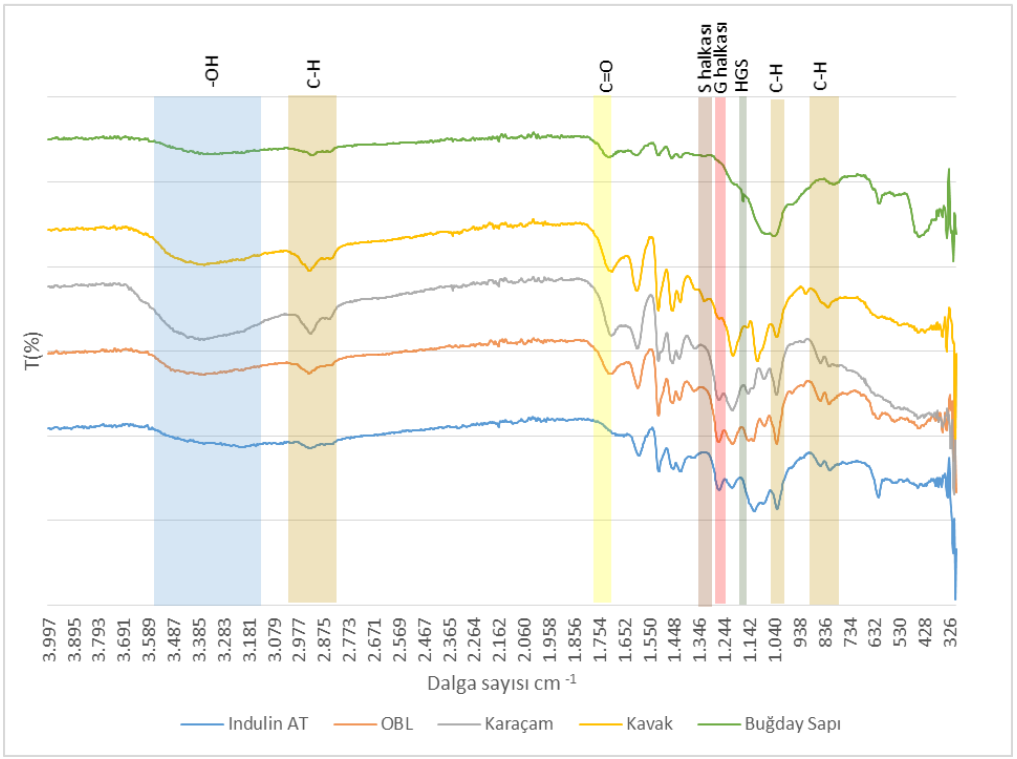
5.3.4. Ligninleri FT-IR Spektroskopisine Ait Bulgular

Elde edilen lignin örneklerinin FT-IR spektrumları Grafik 5.5.'te verilmiştir. Lignin türleri arasında fonksiyonel gruplar bakımından belirgin farklar mevcut olduğu Grafik 5.5.'ten anlaşılmaktadır. Örnek olarak tüm örneklerin FT-IR speektrumlarında bulunan 3000-3400 cm^{-1} dalga boyları arasında bulunan -OH grubu piki buğday sapı ve Indulin AT ligninde oldukça düşük iken karaçam, kavak ve OBL ligninde oldukça belirgin ve yayvandır. Ligninlerin fonksiyonel gruplarındaki farkların daha rahat yorumlanması amacıyla literatürden (Fengel ve Wegener, 1989; Lin ve Dence,1992; Koyuncu, 1992; Erdik, 1998; Özmen vd., 2002; Sameni vd., 2016) lignin için önemli dalga sayısı değerleri belirlenerek Tablo 5.5.'de derlenmiştir.

Tablo 5.5. *Ligninlerin FT-IR dalga sayılarında yaptıkları pikler ve açıklamaları (cm $^{-1}$)*

Dalga boyuna karşılık gelen fonksiyonel gruplar	Indulin AT	OBL	Karaçam	Kavak	Buğday sapı
OH grubu	3270	3362	3381	3365	3385
Metil ve metilen grupların içerisindeki C-H grubu	2928	2934	2854	2933	2917
Konjuge olmayan C=O grubu	-	1703	1703	1700	1713
Aromatik iskelet titreşimi Konjuge aril ketonlardaki C=O bağı	-	-	-	-	1656
Aromatik iskelet titreşimi S>G* ve Gkondanize > G eterleşmiş	1590	1595	1597	1599	1597
Aromatik iskelet titreşimi G>S	1510	1512	1512	1513	1512
Asimetrik metil ve metilen grupların içerisindeki C-H deformasyonları,	1449	1452	1453	1453	1460
Düzlemsel C-H ile aromatik iskelet titreşimleri	1424	1426	1427	1424	1422
Fenolik OH'nin düzlem deformasyon titreşimi	1373	1366	1364	-	-
S halkasındaki C-O bağı	-	-	-	1324	1328
G halkasındaki C-O bağı	1264	1266	1264	-	-
S ve G halkasındaki C-O bağı	1211	1209	1210	1207	-
Tipik HGS* lignini; ester gruplardaki C=O	-	-	-	-	1166
Düzlemsel deformasyondaki guayasil ünitelerindeki C-H; G üniteleri için tipik	-	1143	1145	-	-
Düzlemsel deformasyondaki siringil ünitelerindeki C-H	1121	1125	-	1109	-
Sekonder alkoller ve alifatik etherlerde C-O deformasyonu	1084	1079	1081	-	-
G ve S halkasındaki C-O, Guayasil halkasındaki C-H	1030	1030	1030	1029	1038
Düzlemsel deformasyon dışı –C=CH- (trans)	-	968	-	-	-
Aromatik ve düzlem dışı C-H	-	922	-	912	-
G unitelerinde 2, 5 ve 6 pozisyonlarda düzlem dışı C-H	850	851	851	-	-
G unitelerinde 2, 5 ve 6 pozisyonlarda düzlem dışı C-H	813	814	814	820	-

* S: Siringil, G: Guayasil, HGS; p-hidroksifenil-guayasil-siringil



Grafik 5.5. Ligninlerin FT-IR spektrumları

Literatürde yer alan dalga sayılarında, lignin örneklerinin FT-IR spektrumlarında gözlemlenen belirgin pikler tüm lignin örneklerinin kendine has ayırt edici yapısal farklara sahip olduğu Tablo 5.5.'ten anlaşılmaktadır. Buna göre Indulin AT'nin diğer ligninlerden fonksiyonel grup olarak farkı diğer tüm ligninlerin belirgin olarak pik oluşturdukları konjuge olmayan C=O grubunu temsil eden dalga boyunda belirgin bir pik gözlemlenememiş olmasıdır. Ayrıca buğday sapı ve kavak ligninlerinin belirgin pik verdikleri literatüre göre siringil halkasındaki C-O grubunu temsil eden dalga boyunda da Indulin AT ligninde belirgin bir pik gözlenememiştir.

Karaçam lignini, OBL lignini ile birlikte guayasil üniteleri için tipik olan düzlemsel deformasyondaki guayasil ünitelerinindeki C-H bağını temsil eden dalga boyunda belirgin pik gözlenmiştir. Buna ek olarak, düzlemsel deformasyondaki guayasil üniteleri için tipik olan C-H bağını temsil eden dalga boyunda da belirgin pik bulunduğu tespit edilmiştir. Buna rağmen buğday sapı ile birlikte düzlemsel deformasyondaki siringil ünitelerindeki C-H bağını temsil eden dalga boyunda belirgin pik gözlenememiştir.

Kavak lignini yapısında buğday sapı ile birlikte siringil halkasındaki C-O bağını temsil eden dalga boyunda belirgin pik bulundurmaktadır. Ayrıca fenolik –OH grubunun düzlemsel titreşimini temsil eden dalga boyunda belirgin bir pik bulunmamaktadır.

Buğday sapı birçok yönden diğer ligninlerden ayrılmaktadır. En belirgin özelliği tüm ligninlerde belirgin bir pikin gözlemlenmediği, tipik HGS lignini veya ester gruplardaki C=O grubunu temsil eden dalga boyunda belirgin pik bulundurmasıdır. Ayrıca siringil ve guayasil halkasındaki C-O bağını temsil eden dalga boyunda ve G ünitelerinde 2, 5 ve 6 pozisyonlarda düzlem dışı C-H bağını temsil eden dalga boylarında belirgin bir pik tespit edilememiştir.

5.3.5. Lignin Örneklerinin Moleküler Ağırlıklarına Ait Bulgular

Molekül ağırlığı bir polimerin işlenebilme özelliklerini doğrudan etkileyen bir parametredir. Lignin örneklerinin moleküler ağırlıklarının tespiti üniversal kalibrasyon yöntemiyle tespit edilmiş ve değerleri Tablo 5.6'.da, grafikleri Grafik 5.6.'da gösterilmiştir.

Tablo 5.6. *Ligninlerin GPC analizi sonuçları*

Ligninler	**Üniversal Kalibrasyon Metodu**			
	Mn (Da)	**Mw** (Da)	**Mz** (Da)	**PD**
Indulin AT	1718	2176	2770	1,266
OBL Lignini	1381	5196	49414	3,762
Karaçam	1854	6395	26471	3,449
Kavak	732	4061	43327	5,547
Buğday sapı	607	2892	24269	4,765

Üniversal kalibrasyon yöntemine göre en yüksek ortalama moleküler ağırlık sayısı değeri (Mn) karaçam ligninden elde edilmiştir. Mn değerinin yanında ortalama molekül ağırlık (Mw) değerinin de yüksek olduğu için polidispersitesi (PD) yüksek çıkmıştır. Polidispersite molekül ağırlıklarını oluşturan tüm moleküllerin dağılımını ifade etmektedir. Yani polidispersitesi düşük olan bir polimer daha homojendir ve kolay işlenebilir. Buradan yola çıkılarak Indulin AT lignini, siyah çözeltilerden izole

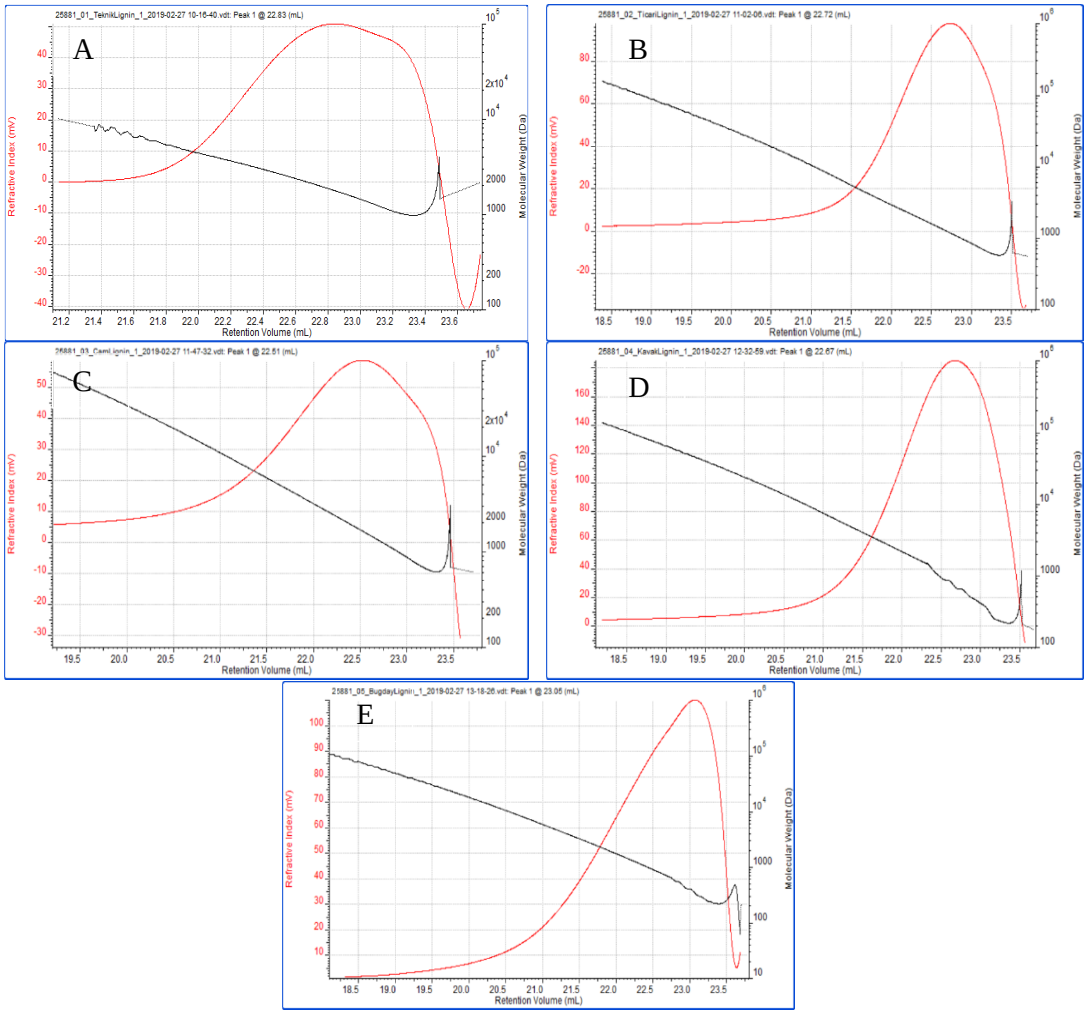
ettiğimiz ligninlerden daha homojen olduğu görülmektedir. Bunun sebebi olarak diğer ligninlerin asitlendirme işlemi ile izole edilmesi gösterilebilir. Çünkü asitlendirme işleminde herhangi bir boyutsal filitrasyon işlemi yapılmadığı için tüm lignin molekülleri çökelmektedir. Indulin AT'nin GPC kromotografisi incelendiğinde yayvan bir tepe noktasının olduğu görülmektedir yani moleküllerinin heterojen dağılım gösterdiği görülmektedir (Grafik 5.6.). Aynı durum karaçam lignini için de geçerlidir. Fakat karaçamda grafik daha fazla sağa yatık pozisyondadır. Asitlendirme işleminin heterojen molekülleri çöktürdüğü buradan anlaşılmaktadır. Norberg (2012) yaptığı çalışmasında iğne yapraklı ağaç ligninlerinin Mn değerini 1000 Da, Mw değerini 4500 Da ve polidispersitesini 4,5 olarak bulmuştur. Ayrıca çalışmada filitrasyondan geçirilen iğne yapraklı ligninlerin en düşük PD değeri 3,5 olarak bulmuştur Dolayısı ile asitlendirme ile birlikte filitrasyon işlemi ligninlerin homojenliğini artırabilir. Luo (2010) ve Schmidl (1992) yaptıkları çalışmalarda Indulin AT için Mn değerini 1582 Mw değerini 6058 ve PD değerini ise 3,829 olarak belirtmişlerdir. Schmidl (1992) çalışmasında iğne yapraklı ağaçlardan elde ettiği kraft ligninlerinin Mn değeri için en düşük 1155 Da, en yüksek 1750 Da, Mw değeri için en düşük 3910 Da, en yüksek 8519 Da ve PD değeri için en düşük 3,38; en yüksek 4,86 olarak tespit etmiştir. Zhu (2013) tarafından yapılan çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Indulin AT ve çalışmamızda elde ettiğimiz karaçam ligninine ait molekül ağırlığı ve PD değerleri literatürdeki değerlere benzerlik göstermektedir.

Özellikle ağır koşullu pişirmelerde lignin daha küçük yapı taşına ayrılacağı için asitlendirmeyle geri kazanmada polidispersite artacaktır. Bu durum OBL ligninin molekül ağırlığının Indulin AT ve karaçam lignine göre düşük çıkmasına karşılık, polidispersitesinin karaçam lignini ve Indulin AT'den üniversal kalibrasyon yöntemine göre daha yüksek çıkmasının sebebi olarak düşünülebilir.

Kavak lignini ve buğday sapı ligninin ortama molekül ağırlığı sayısı birbirine yakın ve literatüre göre düşük çıkmıştır. Kavak lignini molekülünün üniversal kalibrasyon metoduna göre polidispersitesi diğer ligninlere göre en yüksek değere sahiptir. Ayrıca üniversal test metoduna göre kavak molekülündeki büyük moleküllerin ortalama ağırlıkları (Mz) yüksek çıkmıştır. Yani Grafik 5.6.'da görüldüğü üzere kavak moleküllerinin dağılımı düzensizdir. Benzer şekilde Luo (2010) tarafından yapılan

çalışmada yapraklı ağaçların karışık olarak pişirilmesi ile elde edilen ligninin ortama molekül sayısı (Mn) 997 Da, ortalama molekül ağırlığı (Mw) 3357 Da ve PD'si 3,36 şeklinde bulmuştur. Norberg (2012) ise yaptığı çalışmada yapraklı ağaç ligninin Mn değerini 440, Mw değerini 1600 ve PD 3,6 olarak bildirmiştir. Schmidl (1992) yaptığı çalışmada karışık yapraklı ağaç ligninin Mn değerini 997 Da, Mw değerini 3357 Da ve PD değerini 3,36 olarak bildirirken huştan elde ettiği ligninin değerlerini sırası ile Mn 1148 Da, Mw 3128 ve PD'si 2,72 ve elma odunundan elde ettiği ligninin değerlerini sırası ile Mn 1196 Da, Mw 329 ve PD'si 2,70 olarak bildirmiştir Dolayısıyla çalışmamızda elde ettiğimiz kavak ligninlerinin moleküler ağırlık değerleri literatür çalışmalarıyla uyuşmaktadır.

Buğday sapı lignini siyah çözeltiden izole edilen ligninlerden molekül ağırlığı en düşük tespit edilen lignindir. Buna rağmen polidispersitesi Indulin AT'ye göre oldukça yüksektir. Buradan yola çıkılarak buğday sapı lignininin polimer olarak kullanılması durumunda istenilen özelliklerin verilmesi güç olacağı kanaatine varılmıştır. Ayrıca GPC kromotograflarına bakıldığında buğday sapı lignininin tepe noktası oldukça yayvan olduğu görülmektedir. Sun vd. (1997) tarafından yapılan çalışmada alkali ligninden elde ettikleri Mn değerini en düşük 450 Da, en yüksek 500 Da, Mw değerini en düşük 1310 Da, en yüksek 1560 Da ve PD değerini en düşük 2,91 en yüksek 3,21 olarak bildirilmiştir. Çalışmamızda bulunan buğday sapından elde edilen ligninlerin molekül ağırlığı değerleri literatürle uyumludur. Bunun yanı sıra buğday sapından daha yüksek molekül ağırlıklı ligninler elde edilmek istenirse kağıt hamuru pişirmesi yönteminde değişikliğe gidilebilir. Örnek olarak Pan ve Sano tarafından 2000 yılında yapılan çalışmada; buğday sapından elde edilen öğütülmüş odun unu lignininin (MWL) Mn değerini 1970 Da, Mw değerini 3570 Da ve PD değerini 1,81 olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada buğday sapından elde edilen asetik asit lignininin Mn değerini 2020 Da, Mw değerini 4440 Da ve PD değerinin 2,19 olduğu, buğday sapından elde edilen Soda-AQ lignini için Mn değerini 1770 Da, Mw değerini 3270 Da ve PD değerinin 1,85 olduğu tespit edilmiştir.

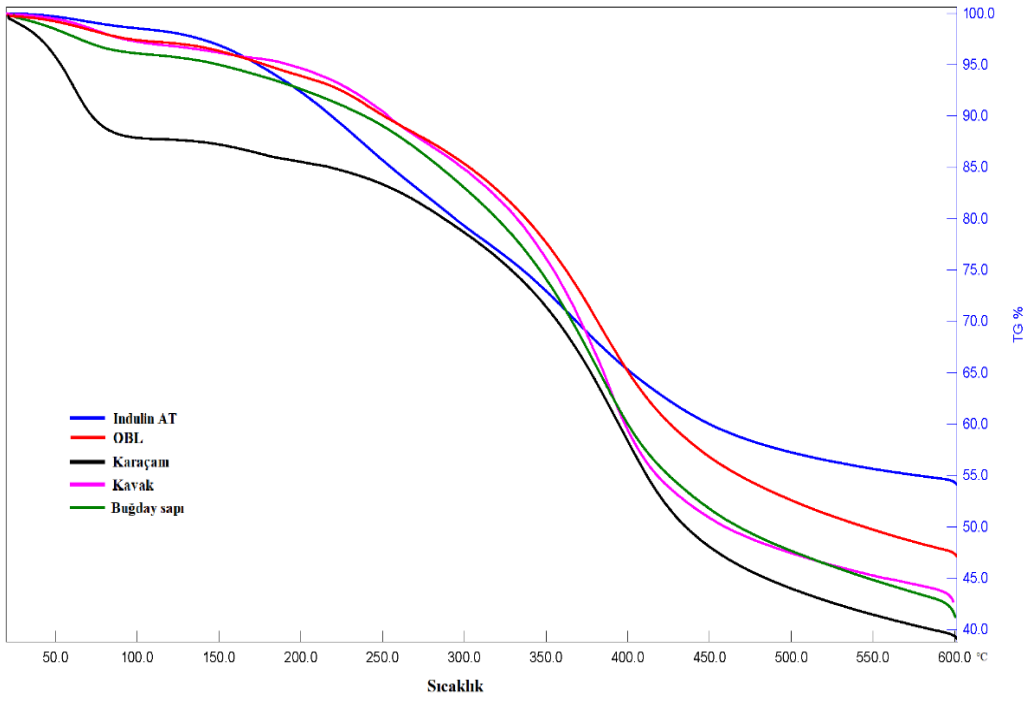


Grafik 5.6. Üniversal kalibrasyon metodu GPC kromotogramları (A-Indulin AT, B-OBL lignini, C-Karaçam, D-Kavak E-Buğday sapı lignini)

5.3.6. Ligninin Termal Analizlerine Ait Bulgular

Numunelerin TG, DTG ve DTA çalışmaları 0 °C'den 600 °C'ye kadar ısıtılarak gerçekleştirilmiş ve analiz sonucu elde edilen TGA grafikleri toplu olarak Grafik 5.7.'de verilmiştir. Numunelerin çok aşamalı bir fiziksel-kimyasal değişime uğrayarak kabaca 3 aşamalı değişime uğradığı kabul edilmiştir. Birinci aşama 0'dan 54 ile 193 °C aralığında ve yüzde 5 kütle kaybı gerçekleşmiştir ve buradaki değişim büyük olasılıkla nem ve uçucu bileşenlerin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır (Hatakeyama ve Hatakeyama, 2010). İkinci aşama ise esas kütle kaybının yaşandığı dekompozisyon sıcaklıkları; Indulin AT için 349 °C, OBL lignini için 336 °C, karaçam lignini için 318 °C, kavak lignini için 343 °C ve buğday sapı lignini için 314 °C olarak belirlenmiştir. Bu kütle kaybı ligninin termal degradasyon ısısının geçilerek asıl

bozulmanın oluştuğu sıcaklıktır. Son aşama ise Td değerleri ile deneyin sonlandığı 600 °C aralığındadır ve örneklerin toplamda 600 °C'ye kadar ısıtılmasıyla toplam kütle kaybının %38,75 ile %54 arasında gerçekleştiği görülmektedir. Termal etkiye en dayanıklı lignin türünden en dayanıksızına sırası ile Indulin AT, OBL lignini, kavak, buğday sapı ve karaçam ligninleridir.



Grafik 5.7. Lignin örneklerinin TGA grafikleri

5.3.7. Lignin Örneklerindeki İnorganik Maddelerin Elementel Analizi

Numunelerin ICP-OES çalışmaları Kastamonu Üniversitesi Prof. Dr. Mehmet Hakan AKYILDIZ Merkezi Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiş ve analiz sonucu elde edilen elementel veriler ppm cinsinden toplu olarak Tablo 5.7.'de verilmiştir. Yapılan çalışma sonucu hiçbir lignin örneğinde bakır (Cu) elementine rastlanılmamış ve tabloda yer verilmemiştir. Tüm ligninlerin yüksek miktarda kükürt içerdikleri tespit edilmiştir. Buğday sapı tarım ürünü olduğundan dolayı suni gübrelerde bulunan fosfor ve potasyumu en yüksek miktarda içermektedir. Yıllık bitki olması sebebi ile silisyum miktarı da en yüksek buğday sapı ligninden elde edilmiştir. Sodyum elementi kavak ligninde en yüksek değerde bulunurken Al, Mg, Ca ve Fe minerallerinin hepsi Indulin AT ligninden elde edilmiştir. Waltersson (2009) yaptığı çalışmada Lignoboost

sitemi ile elde edilen iğne yapraklı ağaç (İYAL) ve yapraklı ağaç kraft lignini (YAL) ICP-AES ile elementel analizini yapmış ve elde ettiği sonuçlar Tablo 5.7.'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre çalışmamızda elde edilen ligninlerin saflığının yüksek düzeyde olduğu görülmüştür.

Tablo 5.7. *Ligninlerin mineral içeriği (A: Indulin AT, B: OBL Lignini, C: Karaçam, D: Kavak, E: Buğday sapı)(ppm)*

	Al	Na	Mg	Ca	K	Fe	P	Si	S
A	87,82	1165,38	162,62	12,55	137,66	68,98	29,03	16,66	12297,28
B	33,61	1551,58	20,53	5,03	134,13	52,68	12,16	4,80	20397,88
C	12,58	578,67	11,36	3,18	16,01	8,88	8,37	-	9862,00
D	7,64	1168,46	26,89	5,20	27,39	13,67	9,49	-	14106,36
E	31,10	4214,68	38,25	12,29	598,20	55,89	238,06	22,25	24567,28
İYAL*	-	10745	-	42	-	36,9	-	-	24620
YAL*	-	2060	-	140	-	38,7	-	-	26660

* kaynak Waltersson (2009)

5.4. Lignin-PAN Liflerine Ait Bulgular

5.4.1. Lignin-PAN Liflerinin SEM Analizi Sonuçları

Materyal metot kısmında verilen karışım oranlarına göre elektrospin ile elde edilen lignin-PAN liflerinin yüzey morfolojilerinin görüntülenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskopu ile görüntüleri elde edilmiştir. Görüntüler Şekil 5.1.'den Şekil 5.6.'ya kadar verilmiştir.

Sadece PAN kullanılarak üretilen liflerinin SEM görüntüleri Şekil 5.1.'de gösterilmiştir ve diğer liflerin yüzey morfolojisi incelenmesinde esas olarak alınmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde PAN liflerinin kesişim yerlerinde boncuklanma ve yapışkanlık olduğu görülmektedir. Buna rağmen yüzey şekilleri düzgündür.

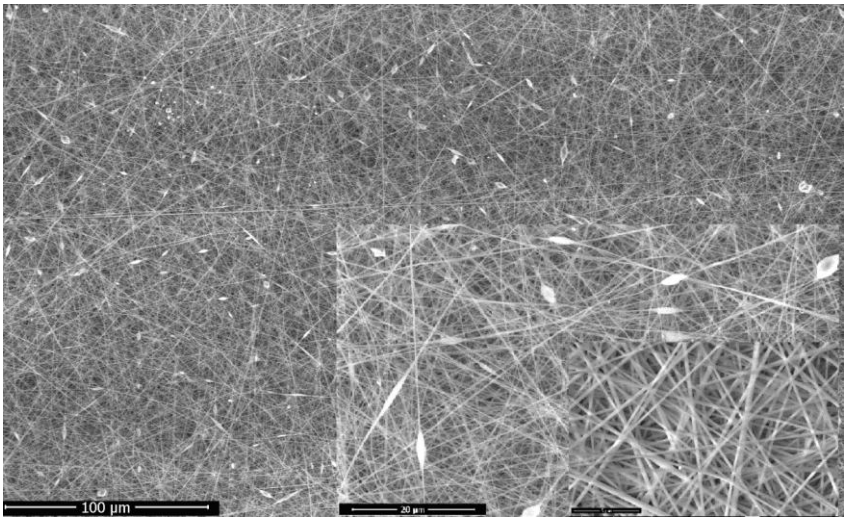
Indulin AT-PAN liflerinin SEM görüntüleri Şekil 5.2.'de gösterilmiştir. Şekil 5.1.'deki sadece PAN lifleri karşılaştırınca Indulin AT-PAN liflerinde boncuklanma ve yapışkan alanların bulunmamaktadır. Dolayısı ile lif morfolojileri bakımından Indulin AT-PAN liflerinin daha düzgün formda olduğu ve yüzey yapılarında morfolojik bir kusur bulunmadığı gözlemlenmiştir.

OBL lignini-PAN liflerinin SEM görüntüleri Şekil 5.3.'te gösterilmiştir ve Indulin AT–PAN liflerine benzer şekilde, Şekil 5.1.'deki liflerle karşılaştırınca formu ve yüzey morfolojisi bakımından çok düzgün görünmektedir. Ayrıca Indulin AT-PAN liflerine benzer şekilde OBL-PAN liflerinde de yapışkanlık ve boncuklanma gözlemlenmemiştir.

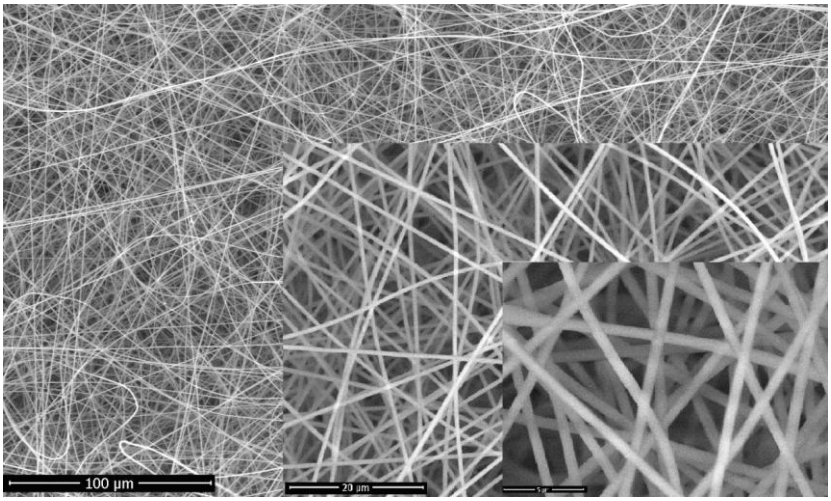
Karaçam lignini-PAN liflerinin SEM görüntüleri Şekil 5.4.'te verilmiştir. Karaçam liflerinde boncuklanma ve yapışkanlık bulunması bakımından Şekil 5.1.'deki sadece PAN lifleri ile karşılaştırınca daha düzgün morfolojiye sahip oldukları gözlemlenmiştir.

Kavak lignini-PAN liflerinin SEM görüntülerine göre (Şekil 5.5.) liflerde yer yer boncuklanma ve yapışkanlık bulunmaktadır. Şekil 5.1.'deki liflerle karşılaştırınca Kavak lignini-PAN liflerinin yüzey morfolojileri Indulin AT, OBL ve karaçam lignini ve PAN lifleri kadar olmasa da düzgün olduğu gözlemlenmiştir.

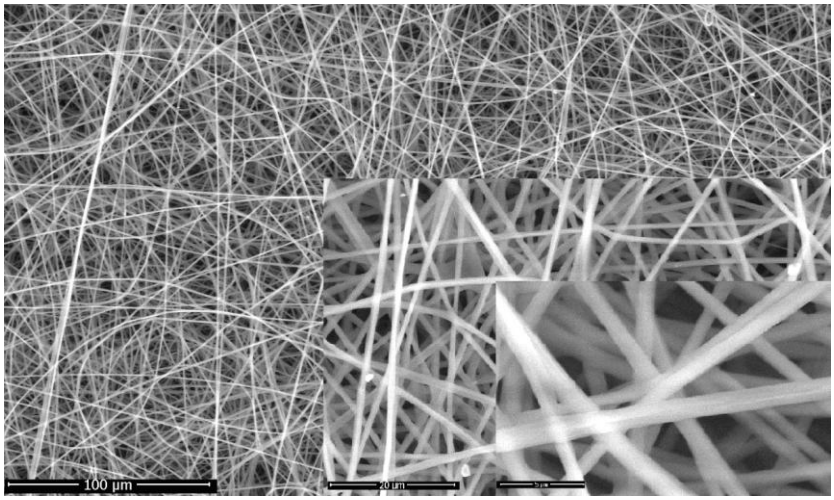
Buğday sapı lignini-PAN liflerinin SEM görüntüleri (Şekil 5.6.), incelendiğinde boncuklanma ve yapışkanlığın diğer lignin lifleri ve sadece PAN lifine göre oldukça yoğun olduğu gözlemlenmektedir. Yüzey morfolojisi bakımından incelendiğinde Şekil 5.1.'deki liflerle karşılaştırınca kavak lignini-PAN liflerine benzer şekilde düzgün olduğu anlaşılmaktadır.



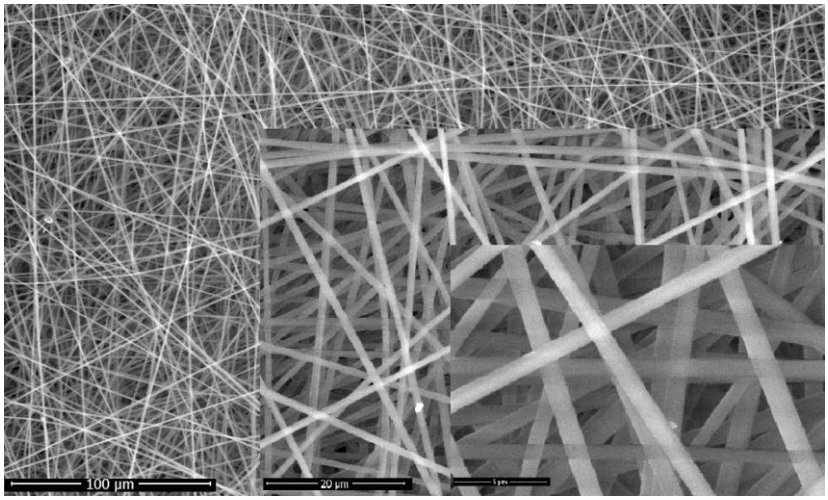
Şekil 5.1. PAN liflerinin SEM görüntüleri



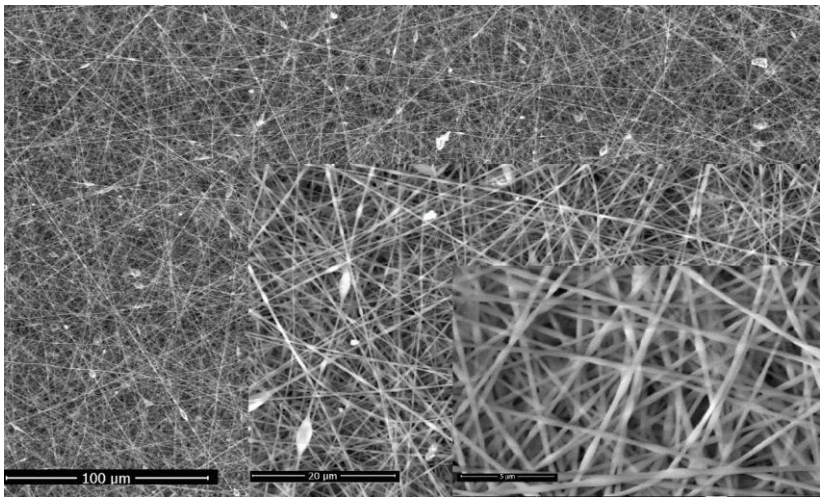
Şekil 5.2. Indulin AT-PAN liflerinin SEM görüntüleri



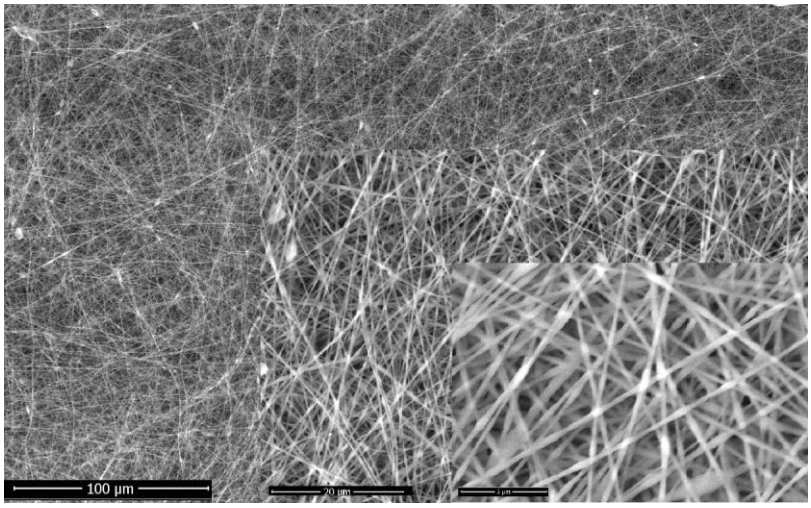
Şekil 5.3. OBL lignini-PAN liflerinin SEM görüntüleri



Şekil 5.4. Karaçam lignini-PAN liflerinin SEM görüntüleri



Şekil 5.5. Kavak lignini-PAN liflerinin SEM görüntüleri



Şekil 5.6. Buğday sapı lignini-PAN liflerinin SEM görüntüleri

5.4.2. Lignin-PAN Liflerinin Lif Çaplarına Ait Bulgular

Lignin-PAN liflerinin SEM görüntülerinden Digimizer programı kullanılarak her birinden 100'er adet lifin çap ölçümü gerçekleştirilmiş ve liflerin ortalama lif çapı, lif üniformitesi ve ağırlıkça ortalamaları Tablo 5.8.'de verilmiştir. Elde edilen lif çaplarına ait bulgular SPSS ile homojenlik testine tabi tutulmuş sonuçlar Tablo 5.9.'da verilmiştir ve dağılım eğrileri ile beraber lif histogramları çizilmiş ve Grafik 5.8.'den, Grafik 5.13.'e kadar verilmiştir.

Tablo 5.8. *Lignin-PAN liflerin ortalama çapı, lif üniformitesi, ağırlıkça ortalamaları*

Lif Kaynağı	Ortalama Lif Çapı (nm)	Std. Sapma	Lif Üniformitesi	Ağırlıkça Ortalama (nm)
PAN	312,76	65,67	1,044	326,41
IndulinAT lignini -PAN	654,93	84,44	1,016	665,71
OBL lignini-PAN	1061,70	144,13	1,018	1081,07
Karaçam lignini-PAN	1003,69	144,20	1,020	1024,20
Kavak lignini-PAN	299,88	42,65	1,020	305,89
Buğday sapı lignini-PAN	290,94	38,68	1,018	296,03

Lif çaplarının boyut ölçeklerinin belirlenmesinde birbirinden farklı tanımlar mevcut olsa da çalışmamızda çapları 1 mikronun altında olan lifler nano lif, 1 mikron ve üstündeki lifler için mikro lif tanımı kullanılmıştır (Cengiz Çallıoğlu, 2011).

Veriler incelendiğinde Tablo 5.8.'e göre OBL-PAN ve karaçam lignini-PAN karışımlarından elde edilen liflerin ortalamalarına göre mikro boyutta olduğu görülmektedir. Kavak ve buğday sapı lignini ile PAN karışımlarından elde edilen lifler nano çapa sahip lifler olup sadece PAN'dan üretilen liflere göre hem lif üniformitesi hem de ağılıkça ortalamalarına göre daha ince olduğu tespit edilmiştir. Indulin AT liflerinin çapı nano boyutta olmasına rağmen sadece PAN'dan üretilen liflerden oldukça kalındır. Ayrıca elde edilen verilere göre en üniform lif çapları buğday sapı-PAN liflerinden elde edilirken sadece PAN kullanılan lifler ise en üniform olmayan lif çapına sahiptir. Genel olarak lignin eklenen gruplarda çap artışı görülse de lif üniformitesi artmaktadır. Bunun sebebi olarak ligninin çözelti reolojisi gibi elektrospin için önemli özellikleri etkilemesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Çünkü elektrospin yönteminde konsantrayon, polimerin molekül ağırlığı, çözelti viskozitesi, yüzey gerilimi, elektriksel iletkenlik gibi çözelti özellikleri direk olarak elde edilecek lifin çapı ve morfolojisini etkilemektedir. Genel olarak konsantrasyon artışı ile liflerdeki boncuklanmalar azalır ve lif çapı artar. Bunun yanında molekül ağırlığındaki artış ile lif çapı artar (Andrady, 2008). Dolayısı ile sadece PAN'a göre çözeltiye lignin eklenmesi ile konsantrasyon artmaktadır dolayısıyla ile lif çapındaki artışların olması olağandır. Fakat diğer taraftan çözeltilerin önem arz eden özellikleri (viskoziteleri, yüzey gerilimi ve elektriksel iletkenlikleri) ligninlerin özelliklerinin farklı olmasından etkilendiği lif çapları ve morfolojileri değişim göstermektedir (Schreiber vd., 2012; Oroumei vd., 2015). Seo vd. (2011) lignin miktarının artması ile çözeltinin viskozitesi

ve elektriksel iletkenlik özelliklerini düşürdüğü, bu durumun daha fazla boncuklu ve kalın liflerin oluşmasına sebep olduğunu belirtmişlerdir.

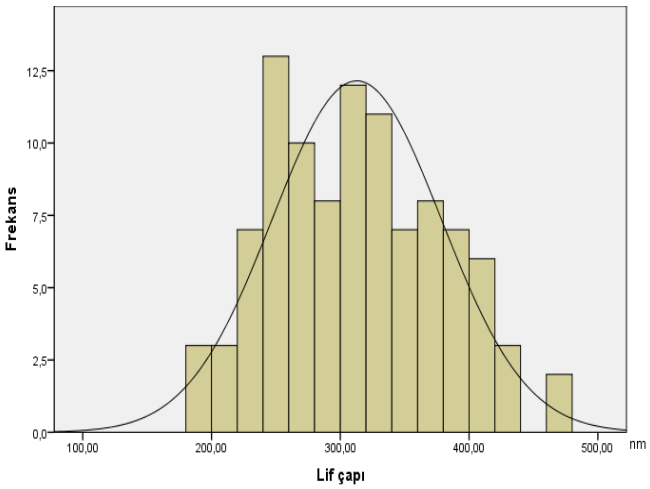
Tablo 5.9.'da lif çaplarının istatistiksel olarak normal olarak dağılıma sahip olup olmadığını anlamak amacıyla yapılan normallik testlerine göre tüm gruplar için lif çaplarının normal dağılım gösterdiği belirlenmiştir.

Tablo 5.9. *Lignin-PAN liflerinin normallik testi sonuçları*

	Kolmogorov-Smirnova			Shapiro-Wilk		
Lifler	İstatistik	df	Sig.*	İstatistik	df	Sig.
PAN	0,068	100	0,200	0,984	100	0,268
Indulin AT-PAN	0,069	100	0,200	0,988	100	0,483
OBL-PAN	0,072	100	0,200	0,988	100	0,516
Karaçam-PAN	0,052	100	0,200	0,983	100	0,219
Kavak-PAN	0,051	100	0,200	0,988	100	0,483
Buğday sapı-PAN	0,057	100	0,200	0,987	100	0,428

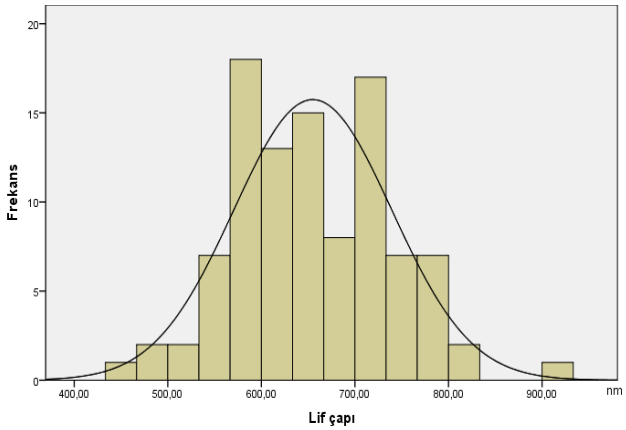
* Sig ≥0,05

Sadece PAN kullanılarak üretilen liflerin çap dağılım histogramı Grafik 5.8.'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde sadece PAN kullanılarak üretilen liflerin çaplarının minimum 190 nm ve maksimum 470 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun 220-240 nm, 300-320 nm ve 320-340 nm frekans aralıklarında olduğu tespit edilmiştir. Grafikten liflerin çaplarının nano boyutta olduğu ve lif çaplarının oldukça düzenli ve ünimodal dağılım gösterdiği görülmektedir.



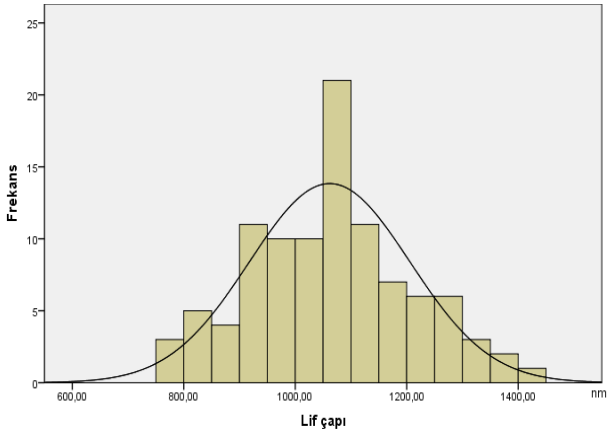
Grafik 5.8. PAN liflerinin lif çapı dağılım histogramı

Indulin AT-PAN karışımı kullanılarak üretilen liflerin çap dağılım histogramı Grafik 5.9.'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde Indulin AT-PAN kullanılarak üretilen liflerin çaplarının büyük çoğunluğunun 565-600 nm, 700-735 nm ve 635-670 nm frekans aralıklarında olduğu tespit edilmiştir. Minimum lif çapı 450 nm ve maksimum lif çapı ise 920 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Grafikte tüm lif çaplarının nano boyutta olduğu ve ünimodal bir çap dağılımı gösterdiği anlaşılmaktadır.



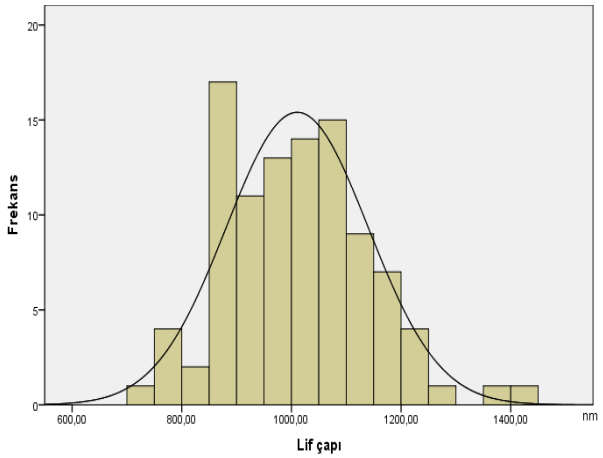
Grafik 5.9. Indulin AT-PAN liflerinin lif çapı dağılım histogramı

OBL-PAN karışımı kullanılarak üretilen liflerin çap dağılım histogramı Grafik 5.10.'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde OBL lignini-PAN kullanılarak üretilen liflerin çaplarının oldukça düzenli ve ünimodal dağılıma sahip olduğu, lif çaplarının minimum 775 nm ve maksimum 1425 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Liflerin büyük çoğunluğu 1050-1100 nm, 900-950 nm ve 1100-1150 nm frekans aralıklarında çapa sahiptir.



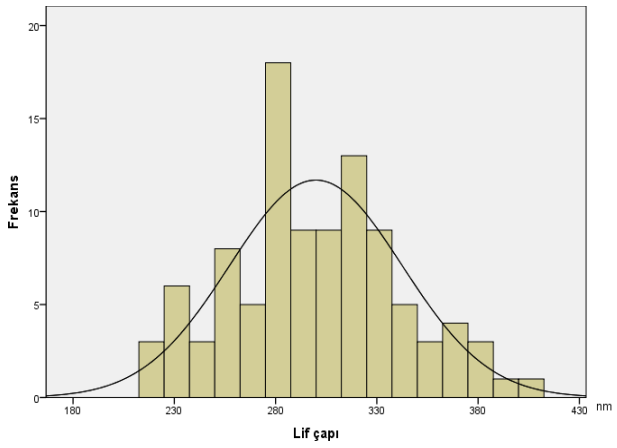
Grafik 5.10. OBL-PAN liflerinin lif çapı dağılım histogramı

Karaçam-PAN karışımı kullanılarak üretilen liflerin çap dağılım histogramı Grafik 5.11. incelendiğinde, karaçam lignini-PAN kullanılarak üretilen liflerin çaplarının minimum 725 nm ve maksimum 1425 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun 850-900 nm, 1050-1100 nm ve 1000-1050 nm frekans aralıklarında mikro boyutlara sahip olduğu ve ünimodal dağılım gösterdiği tespit edilmiştir.



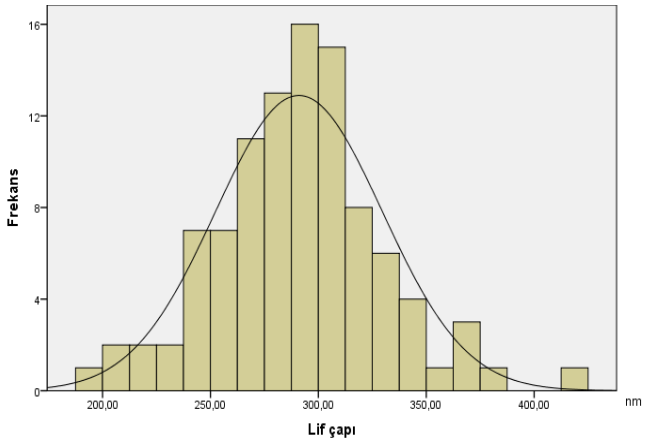
Grafik 5.11. Karaçam-PAN liflerinin lif çapı dağılım histogramı

Kavak-PAN karışımı kullanılarak üretilen liflerin çap dağılım histogramı Grafik 5.12. incelendiğinde, liflerin ünimodal dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Kavak lignini-PAN kullanılarak üretilen liflerin çaplarının minimum 212 nm ve maksimum 406 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının çoğunluğunun 274-287 nm ve 312-324 nm frekans aralıklarında nano boyutlara sahip olduğu belirlenmiştir.



Grafik 5.12. Kavak-PAN liflerinin lif çapı dağılım histogramı

Buğday sapı lignini-PAN karışımından üretilen liflerin çap dağılım histogramı Grafik 5.13. incelendiğinde, liflerin çoğunluğunun 287,5-300 nm ve 300-312,5 nm frekans aralıklarında nano boyutlarda olduğu belirlenmiştir. Buğday sapı lignini-PAN kullanılarak üretilen liflerin çaplarının minimum 196 nm ve maksimum 415 nm civarında olduğu ve düzenli bir ünimodal lif çapı dağılıma sahip olduğu tespit edilmiştir.



Grafik 5.13. Buğday sapı-PAN liflerinin lif çapı dağılım histogramı

5.5. Lignin-TPU- Liflerine Ait Bulgular

5.5.1. TPU- Lignin Liflerinin SEM Analizi Sonuçları

Materyal metotta verilen karşım oranlarına göre elektrospin ile elde edilen TPU-lignin liflerinin yüzey morfolojilerinin görüntülenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskopu ile görüntüleri elde edilmiştir. Görüntüler Şekil 5.7.'den Şekil 5.12.'ye kadar verilmiştir.

TPU liflerinin SEM görüntüleri Şekil 5.7.'de verilmiştir. Bu görüntüler yüzey morfolojisi incelemesinde lignin ile birlikte üretilen liflerin karşılaştırılmasında esas olarak alınacaktır. Görüntüler incelendiğinde TPU liflerinin oluşumunda yapışkanlığın fazla olduğu ve bu yapışkanlığa bağlı olarak liflerin birleşerek membranımsı yapıları oluşturduğu görülmekte, liflerin kalınlıkları çeşitli ve liflerin yüzey şekilleri düzgün değildir.

TPU-Indulin AT liflerinin SEM görüntüleri (Şekil 5.8.) incelendiğinde görüntülerde

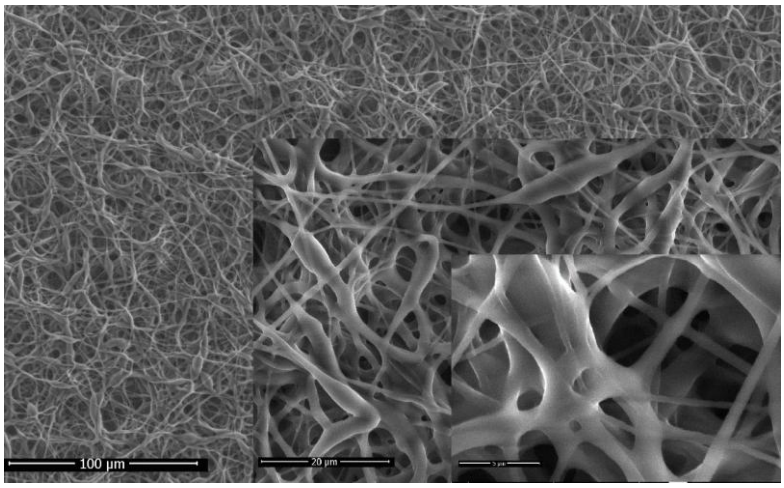
yapışkanlığın mevcut olduğu ve liflerin yüzey morfolojilerinin düzgün olmadığı fakat Şekil 5.7.'deki liflerle karşılaştırılınca liflerin şekillerinin düzgün olduğu tespit edilmiştir.

TPU-OBL lignini liflerinin SEM görüntüleri Şekil 5.9.'da verilmiştir. TPU-Indulin AT liflerine benzer şekilde, yapışkanlık olmasına rağmen, Şekil 5.7.'deki liflerle karşılaştırınca şeklen düzgün lifler elde edilmiştir.

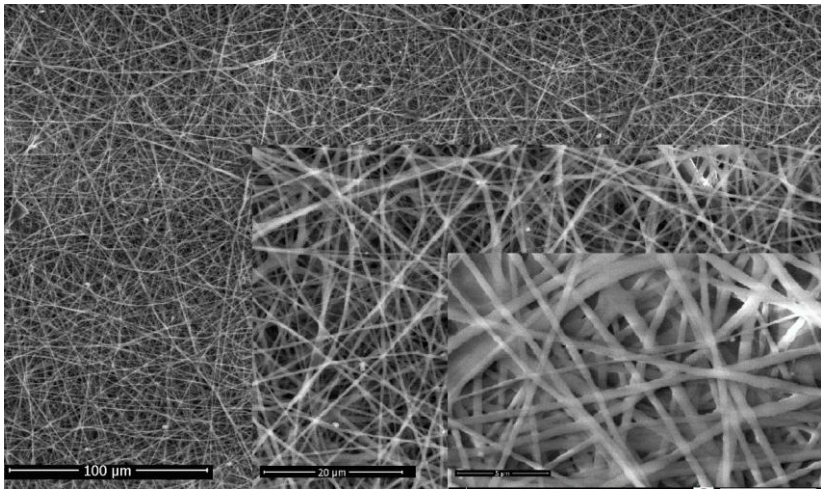
TPU-karaçam lignini liflerinin SEM görüntüleri (Şekil 5.10.) incelendiğinde, TPU-Indulin AT liflerine benzer şekilde, yapışkanlık mevcuttur. Şekil 5.7.'deki liflerle karşılaştırınca şeklen düzgün lifler üretilmiştir.

TPU-kavak lignini liflerinin SEM görüntüleri Şekil 5.11.'de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde diğer TPU-lignin liflerine benzer şekilde yapışkanlığın mevcut olduğu görülmektedir. Lif morfolojileri düzgün olmakla beraber yer yer boncuklanmalar mevcuttur.

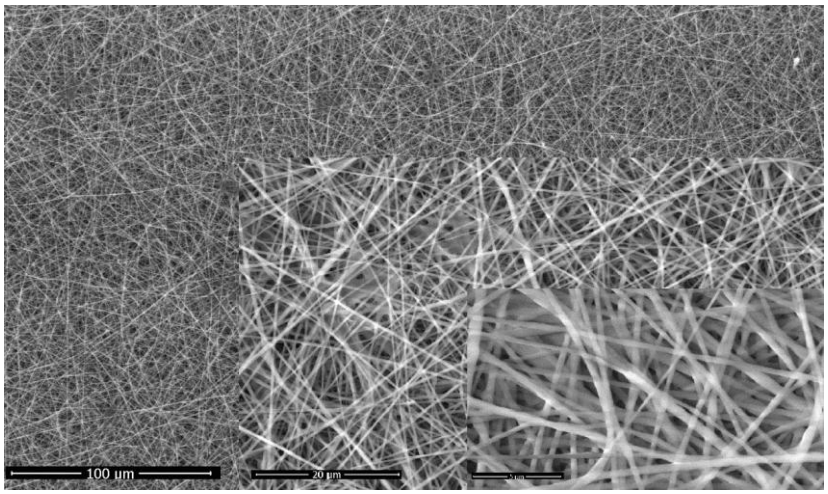
TPU-buğday sapı lignini liflerinin SEM görüntüleri Şekil 5.12.'de gösterilmiştir. Görüntüler incelendiğinde TPU-buğday sapı lignini lifleri, TPU liflerine göre oldukça düzgündür. Fakat liflerde yer yer boncuklanmaların olduğu ve liflerin yüzey morfolojisi bakımından düzgün olmadıkları ve yer yer lif olmayan alanların mevcudiyeti gözlemlenmiştir.



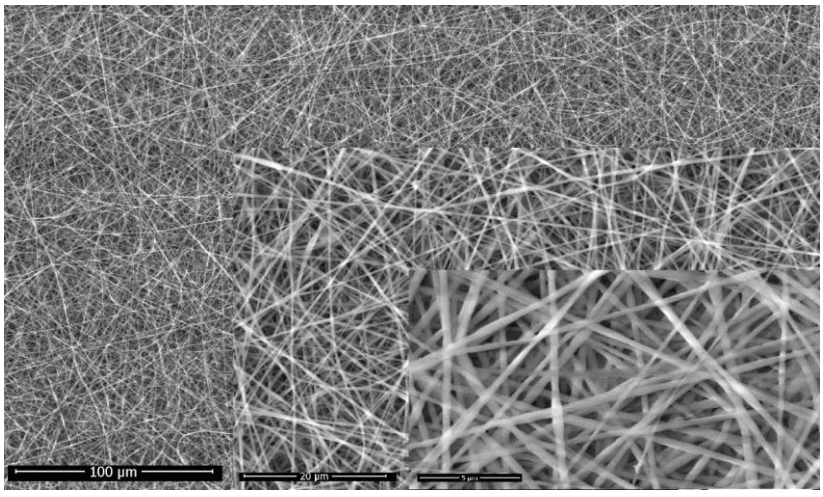
Şekil 5.7. TPU liflerinin SEM görüntüleri



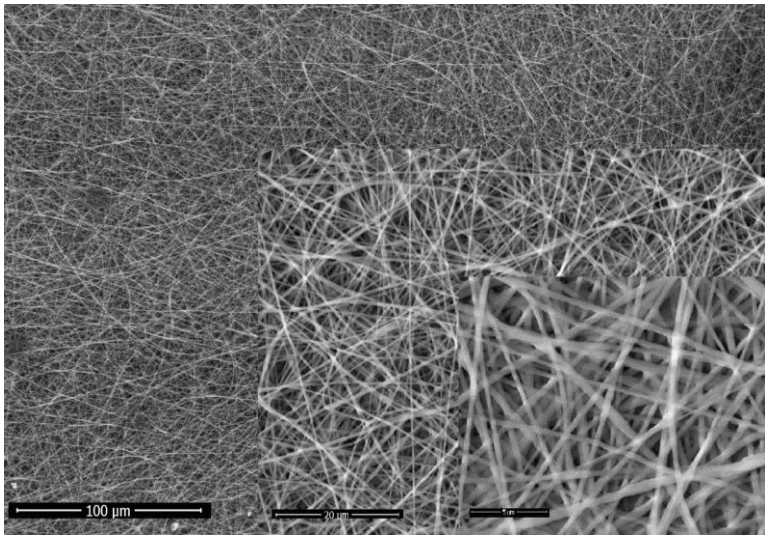
Şekil 5.8. TPU-Indulin AT liflerinin SEM görüntüleri



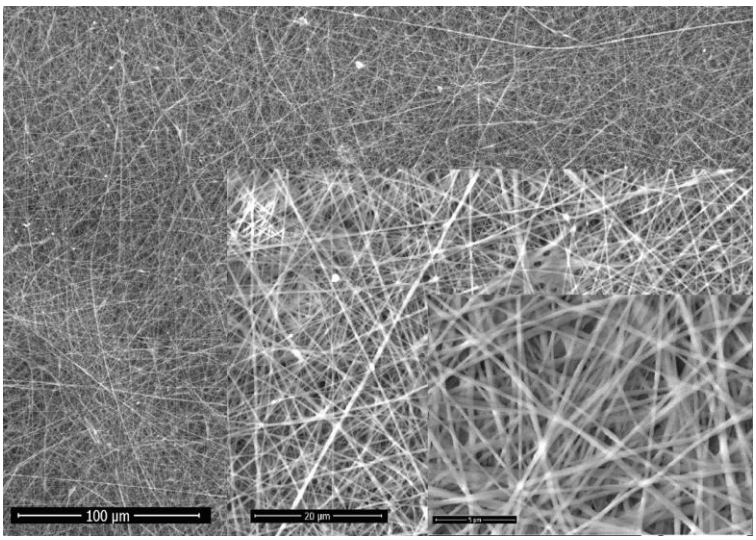
Şekil 5.9. TPU-OBL lignini liflerinin SEM görüntüleri



Şekil 5.10. TPU-karaçam lignini liflerinin SEM görüntüleri



Şekil 5.11. TPU-kavak lignini liflerinin SEM görüntüleri



Şekil 5.12. TPU-buğday sapı lignini liflerinin SEM görüntüleri

5.5.2. TPU-Lignin Liflerinin Lif Çaplarına Ait Bulgular

TPU-lignin liflerinden SEM görüntülerinden Digimizer programı kullanılarak her birinden 100'er lif çapı ölçümü gerçekleştirilmiş ve liflerin ortalama lif çapı, lif üniformitesi ve ağırlıkça ortalamaları Tablo 5.10.'da verilmiştir. Elde edilen lif çaplarına ait sonuçlar SPSS ile homojenlik testine tabi tutulmuş sonuçlar Tablo 5.11.'de verilmiştir ve dağılım eğrileri ile beraber lif histogramları çizilmiş ve Grafik 5.14.'ten, Grafik 5.19.'a kadar verilmiştir.

Tablo 5.10. *TPU-lignin liflerinin ortalama çapı, lif üniformitesi, ağırlıkça ortalamaları*

Lif Kaynağı	Ortalama Lif Çapı (nm)	Std. Sapma	Lif Üniformitesi	Ağırlıkça Ortalama (nm)
TPU	542,03	172,39	1,10	596,31
TPU-Indulin AT lignini	405,88	125,46	1,09	444,28
TPU-OBL lignini	359,56	110,00	1,09	392,88
TPU-karaçam lignini	295,21	82,03	1,08	317,77
TPU-kavak lignini	295,85	64,91	1,05	309,95
TPU-buğday sapı lignini	259,04	67,12	1,07	276,26

Tablo 5.10.'de elde edilen verilere göre sadece TPU ve TPU-Indulin AT, TPU-OBL, TPU-karaçam, TPU-kavak, TPU-buğday sapı lignini karışımlarından elde edilen liflerin ortalamalarına göre nano boyutta olduğu görülmektedir. Tüm lignin esaslı liflerin, sadece TPU'dan üretilen liflere göre hem lif üniformitesi hem de ağılıkça ortalamalarına göre daha ince olduğu tespit edilmiştir. Lif üniformitesi olarak en üniform lifler TPU-kavak lignini lifleri iken, en üniform olmayan lifler ise sadece TPU kullanılan lifler olduğu görülmektedir. Genel olarak lignin eklenmesi ile lifler daha üniform bir yapıya sahip olmaktadırlar. Bunun temel sebebi olarak lignin eklenmesinin çözeltinin viskozite ve elektriksel iletkenlik özelliklerini değiştirmesidir (Seo vd., 2011; Oroumei vd., 2015).

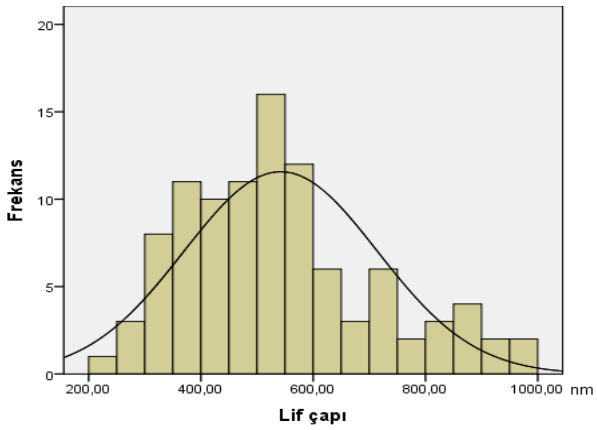
Tablo 5.11.'de lif çaplarının istatistiksel olarak normal olarak dağılım sağlayıp sağlamadığını anlamak amacıyla yapılan normallik testlerine göre sadece TPU liflerinin çaplarının normal dağılmadığı belirlenmiştir. Elektrospin ile lif üretiminde çözeltiye, işleme ve çevreye bağlı birçok etken mevcuttur. Çözeltilerin konsantrasyonu lif morfolojisinde önemli bir faktördür fazla düşük olduğunda lif oluşumundan çok boncuk oluşumu gözlemlenir. Diğer taraftan çok yüksek olduğunda lif üretimi zorlaşır veya hiç üretilemez (Andrady, 2008). TPU miktarı PAN yüzdesine göre seçilmiştir. Demir vd. (2002) yaptıkları çalışmada %12,8 'den yüksek konstrasyonlarda lif üretimi gerçekleşmemiştir. Çalışmamızdaki TPU konsantarasyonu üst sınıra yakın olması dolayısı ile üretilen liflerin çaplarında normal dağılım göstermemiş olması normaldir. Indulin AT ve OBL lignini kullanılan grubun liflerinin normal dağılım gösterdiği Kolmogorov-Smirnova testine göre varsayılabilir olduğu ve Shapiro-Wilk tesine göre ise normal dağılmadığı belirlenmiştir. Bu grupların dışında diğer TPU-lignin liflerinin çaplarının normal dağılım gösterdiği görülmektedir.

Tablo 5.11. *TPU-lignin liflerinin normallik testi sonuçları*

Lifler	Kolmogorov-Smirnova			Shapiro-Wilk		
	İstatistik	df	Sig.*	İstatistik	df	Sig.
TPU	0,111	100	,004	0,956	100	0,002
TPU-Indulin AT	0,062	100	,200	0,972	100	0,031
TPU-OBL	0,085	100	,070	0,974	100	0,047
TPU-karaçam	0,053	100	,200	0,988	100	0,539
TPU-kavak	0,050	100	,200	0,992	100	0,828
TPU-buğday sapı	0,072	100	,200	0,988	100	0,504

* Sig ≥0,05

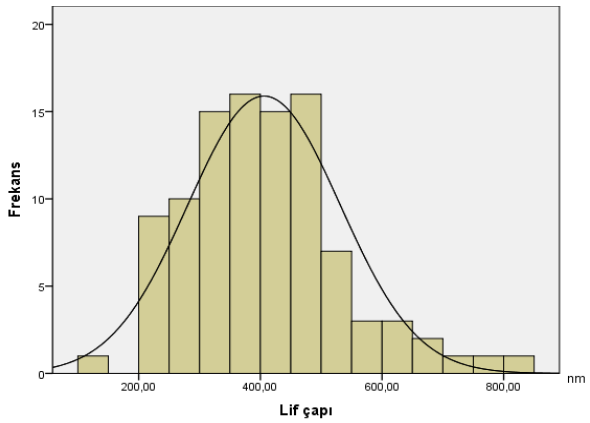
Sadece TPU kullanılarak üretilen liflerin çaplarının dağılımı (Grafik 5.14.) incelendiğinde normal dağılım göstermediği görülmektedir. Lif çekim çözeltisinin konsantrasyonunun yüksekliği sebebi ile çok kalın liflerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Demir vd. (2002) yaptıkları çalışmada konsantrasyon artıkça lif çapının artığı sonucuna ulaşmışlardır. Sadece TPU liflerinin çap dağılımları 225 nm başlayıp 950 nm'de arasında dağılım gösterdikleri ve liflerin nano boyutta olduğu gözlemlenmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun 500-550 nm ve 550-600 nm frekans aralıklarında olduğu tespit edilmiştir.



Grafik 5.14. TPU liflerinin lif çapı dağılım histogramı

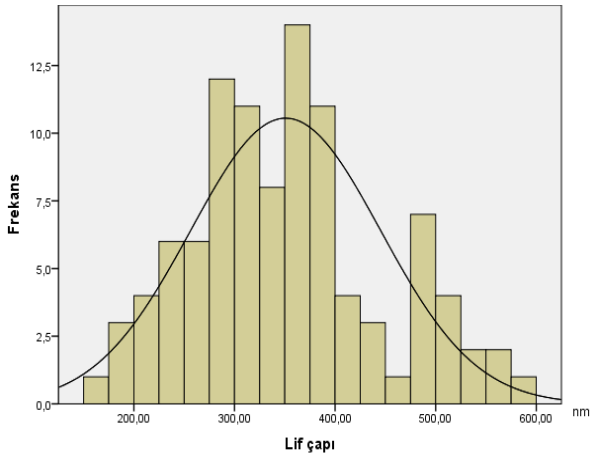
TPU-Indulin AT kullanılarak üretilen liflerin çaplarının dağılımı (Grafik 5.15.) incelendiğinde liflerin minimum çapı 100-150 nm aralığında ve maksimum çapı 800-850 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun 350-450 nm aralıklarında nano boyutta olduğu tespit edilmiştir. Liflerin normal dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir. Elde edilen lifler Indulin AT-PAN liflerinden incedir. Stojanovska vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada 8500 rpm'de lignin-TPU oranı

1:1 olan ve toplam konsantrasyonu %15'lik konsantrasyona sahip olan liflerden daha incedir.



Grafik 5.15. TPU-Indulin AT liflerinin lif çapı dağılım histogramı

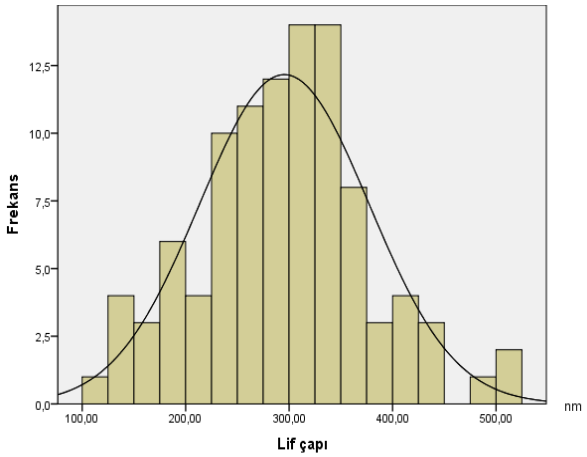
TPU-OBL kullanılarak üretilen liflerin çaplarının dağılımını gösteren Grafik 5.16. incelendiğinde, lif çaplarının en düşük 163 nm ve en yüksek 584 nm olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun 275-325 nm ve 350-400 nm aralıklarında olduğu ve lif çaplarını normal dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir.



Grafik 5.16. TPU-OBL lignini liflerinin lif çapı dağılım histogramı

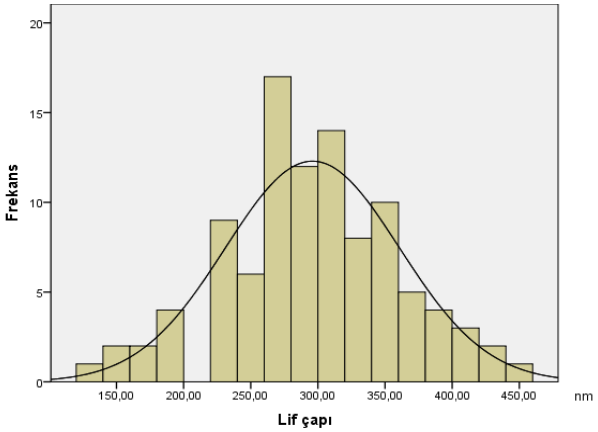
TPU-karaçam kullanılarak üretilen liflerin çaplarının dağılımını gösteren Grafik 5.17. incelendiğinde, TPU-karaçam lignini kullanılarak üretilen liflerin minimum çapı 100-125 nm aralığında ve maksimum çapı 500-525 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. TPU-karaçam lifleri karaçam-PAN liflerine göre ince olduğu, lif çaplarının büyük çoğunluğunun 350-375 ve 375-400 nm aralıklarında olduğu tespit edilmiştir. Liflerin

çap dağılımları ünimodal dağılım göstermektedir.



Grafik 5.17. TPU-karaçam lignini liflerinin lif çapı dağılım histogramı

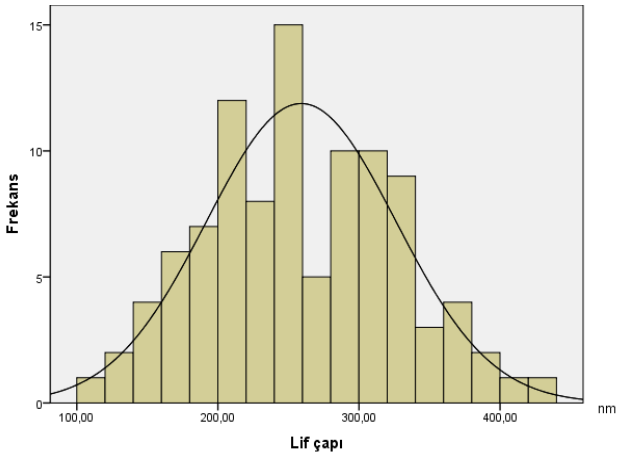
TPU-kavak karışımından üretilen liflerin çap dağılım histogramı (Grafik 5.18.) incelendiğinde TPU-kavak lignini kullanılarak üretilen liflerin minimum çapı 100 nm civarında ve maksimum çapı 450 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun 260-280 ve 300-320 nm aralıklarında nano boyutta olduğu tespit edilmiştir. Liflerin ünimodal dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir.



Grafik 5.18. TPU-kavak lignini liflerinin lif çapı dağılım histogramı

TPU-buğday sapı lignini karışımı kullanılarak üretilmiş liflerin çap dağılım histogramı Grafik 5.19.'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde TPU-buğday sapı lignini kullanılarak üretilen liflerin çaplarının büyük çoğunluğunun 200-220 ve 240-260 nm aralıklarında olduğu ve lif çaplarının 115 nm'den başlayıp 428 nm'de bittiği sonucuna ulaşılmıştır. Elde edilen lif çaplarının diğer lignin-TPU liflerine göre çok ince olmasına

rağmen ünimodal dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir.

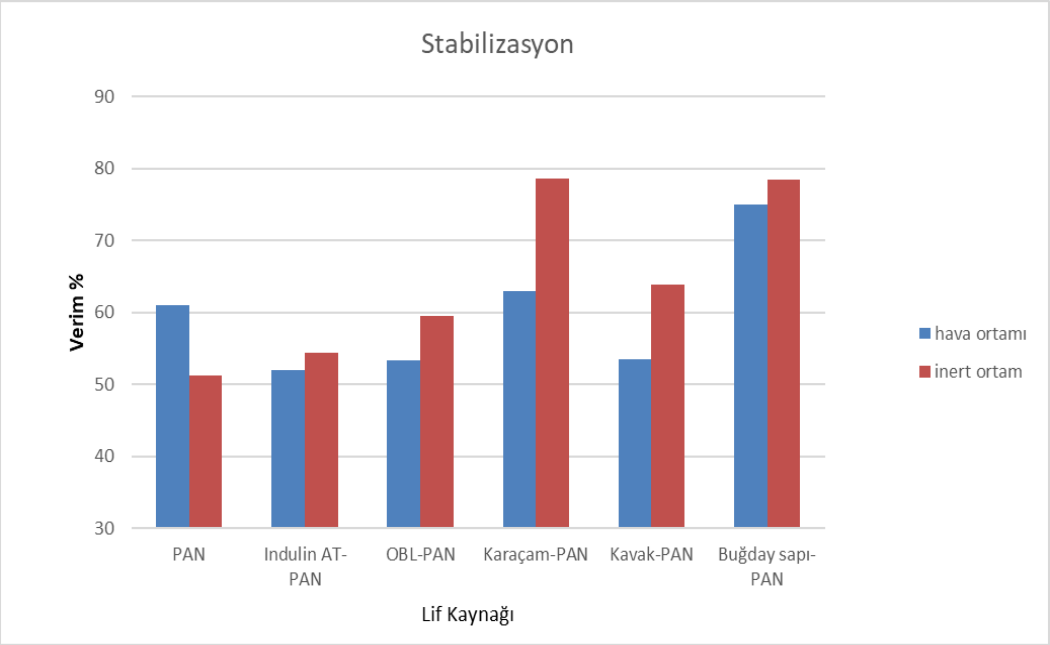


Grafik 5.19. TPU-buğday sapı lignini liflerinin lif çapı dağılım histogramı

5.6. Lignin Polimer Liflerinin Stabilizasyonuna Ait Bulgular

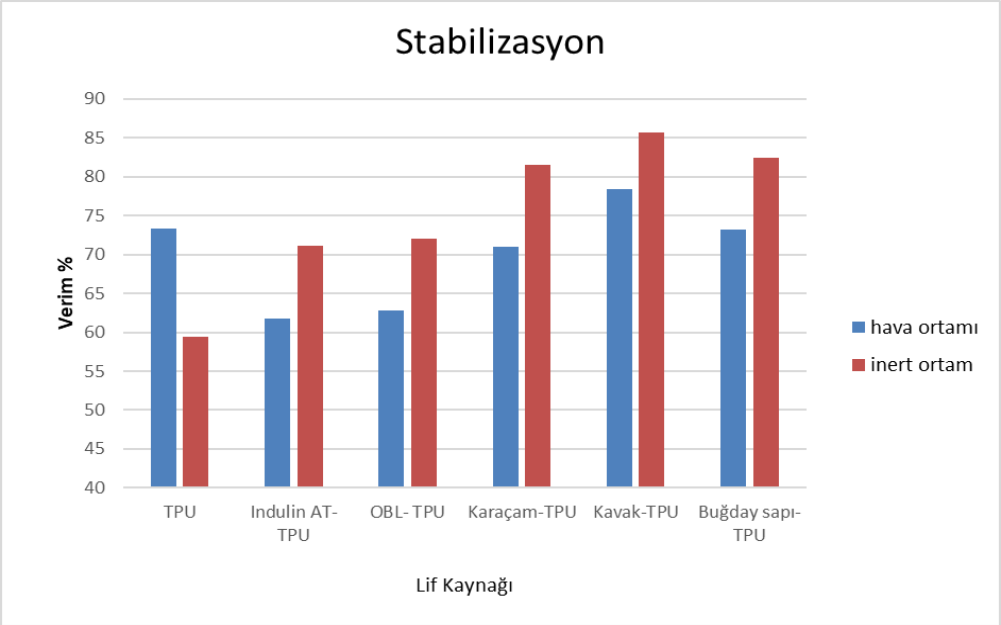
5.6.1. Lignin Polimer Liflerinin Stabilizasyonunda Verim

Stabilizasyon işlemi sırasında ısıl işlemden dolayı belirli miktarlarda madde kayıpları oluşmaktadır. Bu madde kayıpları ısı ile maddelerde meydana gelen bozulmadan ve maddelerin ısı ile kendi içerisinde oluşturduğu dehidrojenerasyon gibi kimyasal reaksiyonlar sonucu olabilmektedir. Üretim için verim önemli bir ölçüt olduğu için stabilizasyonun verimi hesaplanmıştır. PAN liflerinin her iki ortam koşulundaki verimi Grafik 5.20.'de gösterilmiştir. Grafikten genel olarak PAN lifi harici inert ortamın daha koruyucu olduğu görülmektedir. Bu duruma PAN lifi inert ortamda daha çok dehidrojenerasyona uğramasından kaynaklı olabileceği düşünülmüştür. İnert ortamın stabilizasyon için daha koruyucu olduğu kanaatine ulaşılmış olsa da, hava ortamı Lignin-PAN karışımı lifleri için uygulanabilir bir stabilizasyon şeklidir. Ayrıca karbonlaştırma öncesi PAN moleküllerinin ön hazırlık reaksiyonu ile aromatik yapıya dönüşme reaksiyonları da başlamış olacağından karbon liflerinde daha iyi sonuç alınacağı açıktır.



Grafik 5.20. PAN liflerinin stabilizasyon sonrasındaki verimleri

TPU bulunan grupların stabilizasyon sonrası tespit edilen verim değerleri Grafik 5.21.'de verilmiştir. Genel olarak PAN liflerine göre TPU bulunan liflerin stabilizasyon verimleri daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca Lignin içeren gruplarda inert ortamda yapılan stabilizasyonda verim, hava ortamında yapılan stabilizasyon verimine göre daha yüksektir. Sadece TPU kullanılan grupta ise bu durum tam tersi gözlemlenmiştir. Bu durumun temel sebebi olarak ligninin TPU'ya göre daha yüksek sıcaklıkta bozulması ve TPU'nun hava olmayan ortamda sadece sıcaklığa karşı koruma eğilimi göstermesi olarak gösterilebilir. Hava ortamında ise ligninle birlikte stabilizasyon sırasında gerçekleşmesi düşünülen dehidrojenerasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi muhtemeldir. Indulin AT ve OBL lignini eklenen gruplar haricinde hava ortamındaki verimler genel olarak birbirine yakın çıkmıştır. Bu durumun sebebi ise lignin yapılarındaki farklılıktan kaynaklandığı ileri sürülebilir. Çünkü bu iki grubun verimleri PAN karışımlarında da benzer şekilde gözlemlenmiştir. Endüstriyel olarak üretimden çıkan bu iki grup genel olarak ortalama bir verimde üretilmesi sebebi ile hava ortamında ve inert ortamda TPU ile birlikte reaksiyon vermelerinin daha kolay olduğu söylenebilir. En düşük verim %59,42 ile TPU liflerinin inert ortamda stabilizasyonundan elde edilirken en yüksek verim ise %85,71 ile TPU-kavak lignini liflerinin inert ortamda termal stabilizasyonundan elde edilmiştir.



Grafik 5.21. TPU liflerinin stabilizasyon sonrasındaki verimleri

Literatürde Uraki vd. (1995) asetik asit lignininde verimi %88, Kadla vd. (2002) stabilizasyon aşamasında kraft lignininde verimi %94,4 ve Luo (2010) Alcell lignindeki verimi %82,4 olarak belirtmişlerdir. Norberg (2012) termal stabilizasyonda verimin sıcaklıkla değişim gösterdiğini, stabilizasyonda iğne yapraklı lignininde en düşük verimin 280 °C'de yaklaşık %80 olduğunu, yapraklı ağaçlarda hem 250 °C hem de 280 °C 'de %80 olduğunu söylemiştir. Çalışmamızda TPU-karaçam, kavak ve buğday sapı lignin liflerinin verimi literatürle benzer şekilde olduğu görülmektedir. Çalışmamızdaki diğer liflerdeki verim farklılıklarının sebebinin lignin türlerinin değişiminden, uygulanan işlemlerdeki sıcaklık hassasiyetinin değişmesinden ve termal stabilizasyon sıcaklığına çıkış oranındaki farklılıktan kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.6.2. Lignin-PAN Liflerinin Hava Mevcudiyetinde Stabilizasyon İşlemi Sonrası SEM Sonuçları

Lignin-PAN liflerinin yatay tüp fırında 250 °C hava ortamında stabilizasyonu sonrası yüzey morfolojilerinin görüntülenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu görüntüleri elde edilmiştir. Görüntüler Şekil 5.13.'ten Şekil 5.18.'e kadar verilmiştir.

Sadece PAN liflerinin hava mevcudiyetinde stabilizasyonu sonrası SEM görüntüleri Şekil 5.13.'te gösterilmiştir. Liflerin hava stabilizasyonu sonrasında morfolojilerinin

korunduğu gözlemlenmiştir. Buna rağmen ısıl işlem sırasında PAN kimyasalının yapısı gereği hava ile girdiği reaksiyonların bir sonucu olarak bazı liflerin, lif demetleri oluşturduğu ve bazı liflerin ise birkaç lif bir araya gelerek yeni ve daha kalın lifler oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi liflerin bu aşamada çap kesitlerinin değişim göstermesidir (Ramasubramanian 2013). Bunun bir sonucu olarak girintili çap oluşturan liflerin, işlem sırasında birbirine daha fazla yakınlaşarak reaksiyona girdikleri düşünülmüştür.

PAN-Indulin AT liflerinin hava mevcudiyetinde stabilizasyonu sonrası SEM görüntüsü Şekil 5.14.'te görüldüğü üzere hava stabilizasyonu sonucu liflerin morfolojilerini koruduğu görülmekte, fakat buna rağmen ısıl işlem sırasında meydana gelen reaksiyonların ve şekil değişimlerinin sonucu bazı liflerin lif demeti oluşturma eğilimi gösterdiği gözlemlenmiştir. Görüntülerden liflerin yüzey morfolojileri sadece PAN liflerine göre düzgün olduğu gözlemlenmiştir.

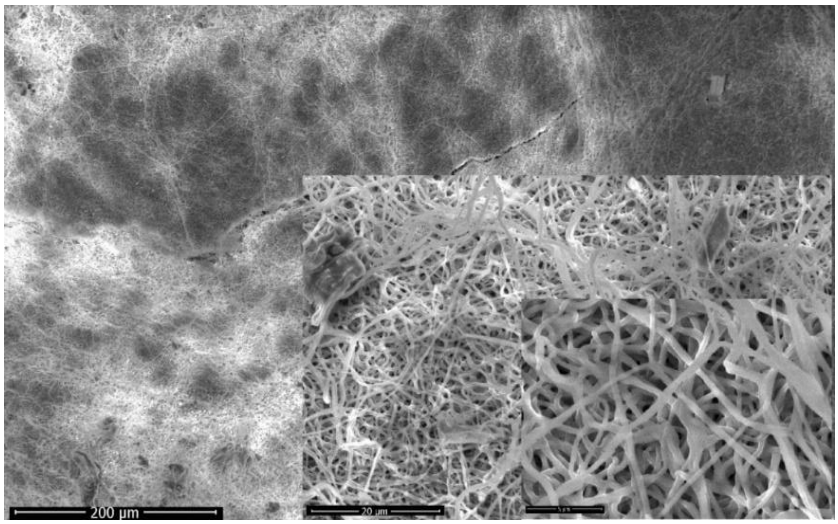
PAN-OBL liflerinin hava stabilizasyonu sonucu morfolojilerini Şekil 5.15.'te verilen SEM görüntülerine göre yüksek oranda koruduğu, PAN-Indulin AT liflerinde olduğu gibi lif demetlerinin oldukça az olduğu tespit edilmiştir. Liflerin yüzey morfolojileri düzgün ve boylarında herhangi bir bozulma mevcut değildir.

PAN-karaçam liflerinin hava stabilizasyonu sonrası morfolojileri Şekil 5.16.'da görüntülenmiştir. Lifler morfolojik olarak incelendiğinde çaplarda yer yer daralmaların ve lif boyunca liflerin şekil değiştirmesine bağlı olarak çatlakların yer aldığı gözlemlenmiştir. Bazı bölgelerde liflerin diğer PAN-lignin liflerindekine benzer şekilde demetlenmeler oluşturduğu gözlemlenmiştir. Buna rağmen morfolojik olarak liflerin yapısının korunduğu söylenebilir.

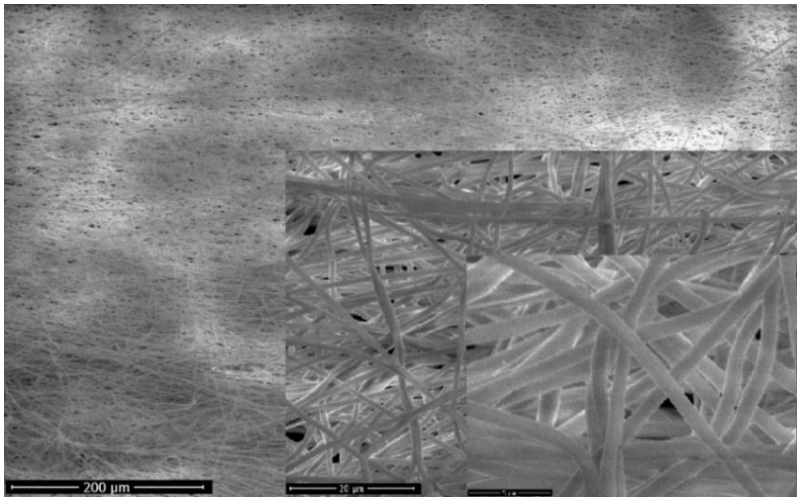
Kavak-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrası morfolojileri Şekil 5.17.'de görüntülenmiştir. Lifler morfolojik olarak incelendiğinde kavak-PAN liflerinde diğer Indulin AT, OBL, karaçam-PAN liflerine oranla lif demetlenmelerinin belirgin şekilde olduğu görülmüştür. Liflerin yüzey morfolojileri oldukça düzgün ve lif boylarında değişim bulunmamaktadır. Kavak liflerinin diğer liflere yakın derecede morfolojiye sahip olması için hava stabilizasyonundaki işlem parametrelerinde değişiklik

yapılabilir. Lif demetlenmelerinin, özellikle oksidasyon için yeterli sıcaklığa ulaşılamamasıyla, reaksiyonun yavaş gerçekleşmesiyle veya tamamlanmadan stabilizasyonun bitmesiyle oluştuğu literatürde belirtilmiştir (Akpan, 2019a).

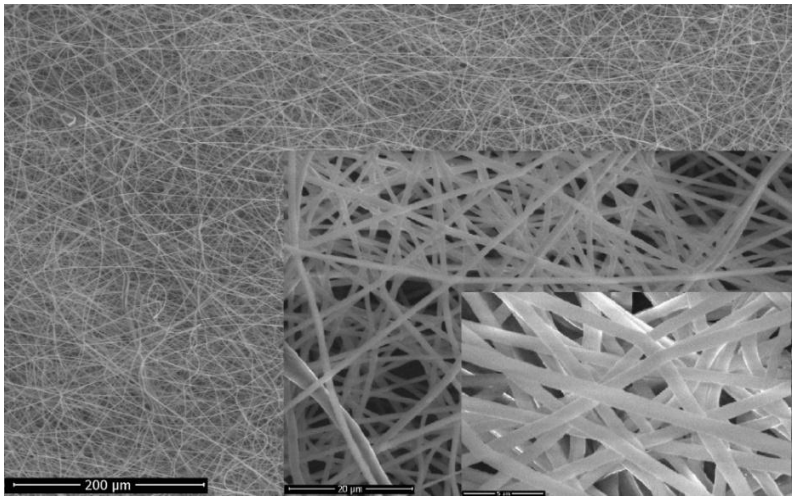
PAN-buğday sapı liflerinin hava stabilizasyonu sonrası morfolojileri Şekil 5.18.'de görüntülenmiştir. Lifler morfolojik olarak incelendiğinde ilk hallerinden oldukça uzak, lif demetleri ve hatta bazı yerlerde membranımsı yapılar oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bunun temel sebebi buğday sapı-PAN lifleri için termal stabilizasyon parametrelerinin yetersizliği olarak gösterilebilir. İşlem süresi, işlem sıcaklığı ve bu sıcaklığa çıkış sırasındaki birim sıcaklık değişiminin önemli olduğu literatürde bildirilmiştir (Akpan 2019a). Bu parametreler liflerin oksidasyon reaksiyonlarına direkt olarak etki etmekte ve oksidasyon reaksiyonları da lif morfolojisine etki etmektedir. Özellikle PANbuğday sapı liflerindeki bu durum oksidasyonun hızlı olması durumunda gerçekleşmektedir. Bu yüzden daha sonraki uygulamalarda özellikle düşük ısıtma oranları ile stabilizasyon sıcaklığına çıkılmasının gerekliliği ortaya çıkmaktadır.



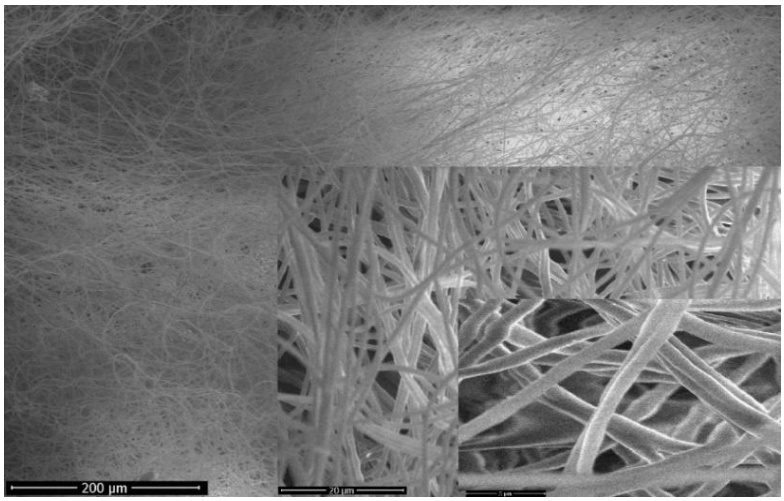
Şekil 5.13. PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrasında SEM görüntüleri



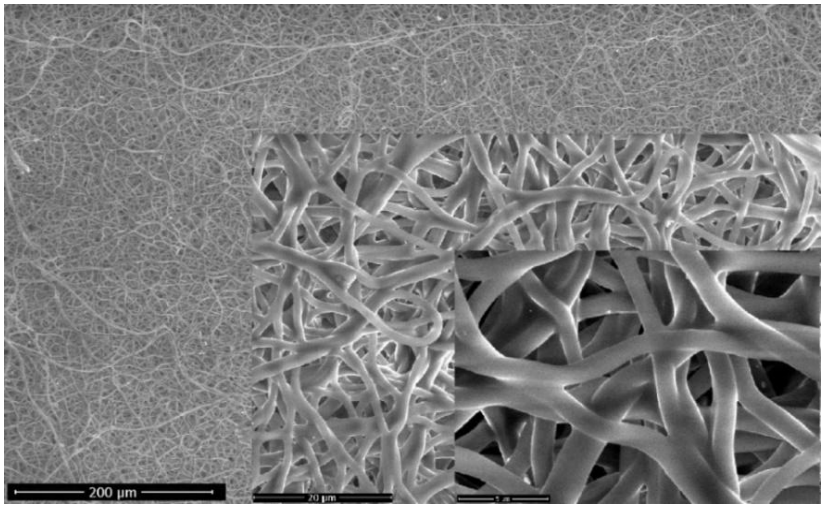
Şekil 5.14. Indulin AT-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrasında SEM görüntüleri



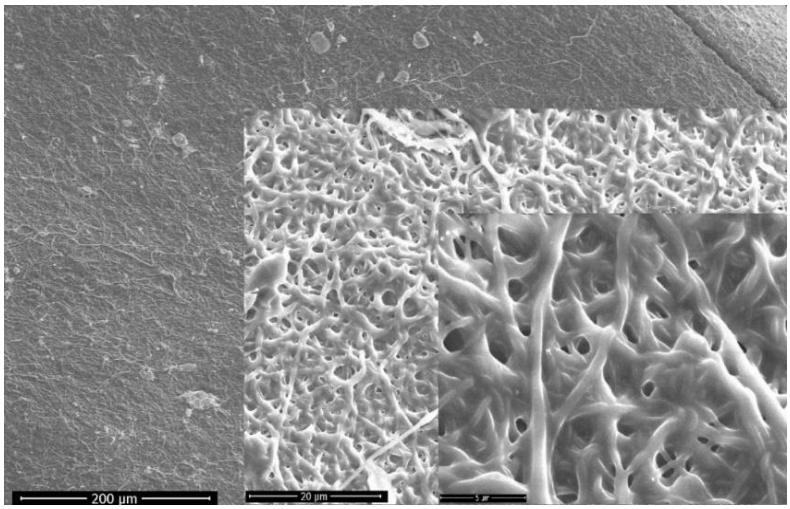
Şekil 5.15. OBL-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrasında SEM görüntüleri



Şekil 5.16. Karaçam-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrasında SEM görüntüleri



Şekil 5.17. Kavak-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrasında SEM görüntüleri



Şekil 5.18. Buğday sapı-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrasında SEM görüntüleri

5.6.3. Lignin-PAN Liflerinin Hava Stabilizasyonu Sonrası Çap Değişimlerine Ait Bulgular

SEM görüntülerinden Digimizer programı kullanılarak herbirinden 100'er adet lifin çap ölçümü gerçekleştirilmiş ve liflerin ortalama lif çapı, lif üniformitesi ve ağırlıkça ortalamaları Tablo 5.12.'de verilmiştir. Elde edilen lif çaplarının homojenliği SPSS ile homojenlik testine tabi tutulmuş sonuçlar Tablo 5.13.'te verilmiştir ve dağılım eğrileri ile beraber lif histogramları çizilmiş ve Grafik 5. 22.'den, Grafik 5. 27.'e kadar gösterilmiştir.

Tablo 5.12. *Hava stabilizasyonu sonrası PAN-lignin liflerinin ortalama çapı, lif üniformitesi, ağırlıkça ortalamaları*

Lif Kaynağı	Ortalama Lif Çapı (nm)	Std. Sapma	Lif Üniformitesi	Ağırlıkça Ortalama (nm)
PAN	323,63	48,72	1,022	330,891
IndulinAT lignini-PAN	937,70	96,04	1,010	947,438
OBL lignini-PAN	845,35	153,76	1,032	873,036
Karaçam lignini-PAN	938,24	131,02	1,019	956,352
Kavak lignini-PAN	1141,07	113,75	1,009	1152,256
Buğday sapı lignini-PAN	622,00	266,40	1,181	735,192

Tablo 5.12.'e göre genel olarak PAN liflerinin ortalama çaplarında artış görülmesine rağmen OBL-PAN ve Karaçam-PAN liflerinin çapları azalmıştır. PAN liflerindeki çap artışının temel sebebi, stabilizasyon işlemi esnasında PAN moleküllerinin ortamdaki oksijenle bağ yapıp, bünyesine almasından kaynaklanmaktadır (Norberg, 2012; Akpan, 2019a). Elde edilen liflerin lif üniformitesine göre en üniform lif kavak lignini-PAN liflerinden en düzensiz lif ise buğday sapı-PAN liflerinden elde edilmiştir. Ölçülen çapların homojenlik testlerine göre buğday sapı-PAN liflerinin çap ölçülerinin normal olarak dağılmadığı görülmektedir. Bunun temel sebebi olarak hava stabilizasyonu esnasında lif morfolojilerinde meydana gelen değişim gösterilebilir. IndulinAT lignini –PAN lifleri ile karaçam –PAN liflerinin çapları ideal normal dağılım gösterirken, sadece PAN, OBL-PAN, kavak-PAN liflerinin çap dağılımlarının normal dağılıma sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

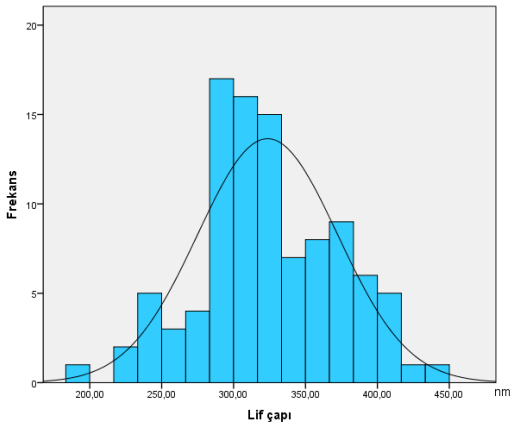
Tablo 5.13. *Hava stabilizasyonundan sonra PAN-lignin lifi çaplarının normallik testi sonuçları*

	Kolmogorov-Smirnova			Shapiro-Wilk		
Lifler	**İstatistik**	**df**	**Sig.***	**İstatistik**	**df**	**Sig.**
PAN	0,076	100	0,165	0,988	100	0,487
Indulin AT-PAN	0,053	100	0,200	0,993	100	0,890
OBL-PAN	0,078	100	0,139	0,982	100	0,202
Karaçam-PAN	0,053	100	0,200	0,992	100	0,788
Kavak-PAN	0,080	100	0,119	0,989	100	0,617
Buğday sapı-PAN	0,116	100	0,002	0,942	100	0,000

* Sig ≥0,05

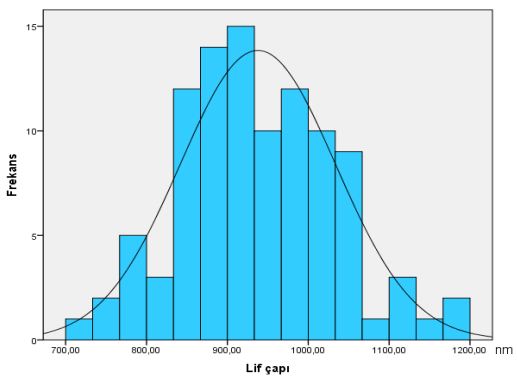
Hava ortamı stabilizasyonu sonrası sadece PAN'dan üretilen liflerin çap dağılım histogramları Grafik 5.22.'de verilmiştir. Grafik 5.22. incelendiğinde sadece PAN kullanılarak üretilen liflerin hava ortamında stabilizasyonu sonrası çaplarının

minimum 188 nm ve maksimum 436 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun 283-300 nm, 300-316 nm ve 316-332 nm frekans aralıklarında nano boyutlarda olduğu tespit edilmiştir. Liflerin hava stabilizasyonunda çap artışı göstermelerine rağmen, çap dağılımları normal dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir.



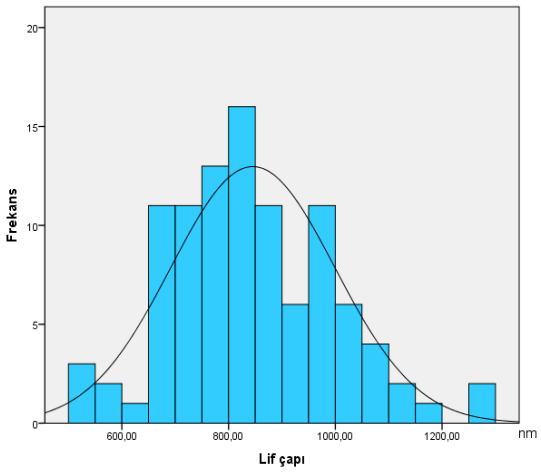
Grafik 5.22. PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı

Hava ortamı stabilizasyonu sonrası Indulin AT-PAN'dan üretilen liflerin çap dağılım histogramları Grafik 5.23.'te verilmiştir. Grafik 5.23. incelendiğinde Indulin AT-PAN kullanılarak üretilen liflerin hava ortamında stabilizasyonu sonrası çaplarının minimum 711 nm ve maksimum 1181 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun 900-933 nm ile 867-900 nm frekans aralıklarında olduğu tespit edilmiştir. Liflerin büyük çoğunluğunun nano boyutlarda olmasına rağmen stabilizasyon sırasında meydana gelen çap artışı ile belirli bir kısmı makro boyutlarda olduğu gözlemlenmiştir.



Grafik 5.23. Indulin AT-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı

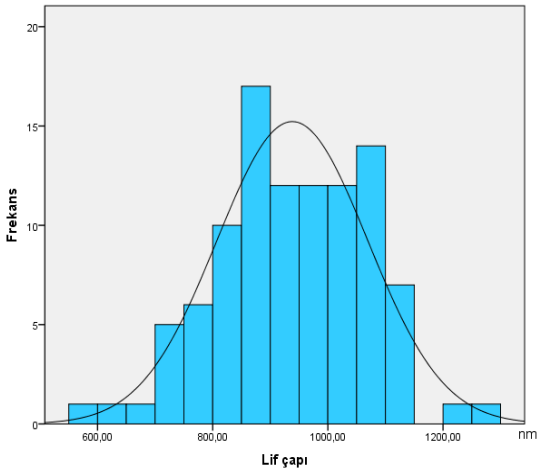
Hava ortamı stabilizasyonu sonrası OBL-PAN'dan üretilen liflerin çap dağılım histogramları Grafik 5.24.'te verilmiştir. Grafik 5.24. incelendiğinde OBL-PAN kullanılarak üretilen liflerin hava ortamında stabilizasyonu sonrası çaplarının minimum 527 nm ve maksimum 1279 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun 800-850 nm frekans aralıklarında nano boyutta olduğu fakat önemli bir miktarının mikro boyutta olduğu tespit edilmiştir. Liflerin çap dağılımının ünimodal dağılım gösterdiği görülmektedir. Lin vd. (2013) yaptıkları çalışmada %95 lignin %5 PEO kullanarak elektrospin ile ürettikleri nanoliflerin çaplarının termostabilizasyon sırasında azaldığını bildirmişlerdir. OBL-PAN lifleri çapları da benzer bir şekilde stabilizasyonda azalmıştır. Bunun temel sebebi OBL ligninin iğne yapraklı ağaç lignininden oluşmasından kaynaklıdır. Çünkü Norberg (2012) tarafından yapılan çalışmada iğne yapaklı ağaç ligninlerinin yapraklı ağaç ligninlerine göre yapı farkından dolayı stabilizasyon aşamasında fark oluştuğu bildirilmiştir. Özellikle iğne yapraklı lignini ile yapraklı lignini karşılaştırıldığında iğne yapraklı ligninlerinin daha fazla dallı ve çapraz yapıda bulunduğu, buna ek olarak guayasil miktarın yüksek olduğu bilinmektedir. Norberg (2012) bu durumun iğne yapraklı ağaç lignininde, yapraklı ağaç ligninine göre stabilizasyonun daha hızlı olduğunu bildirmiştir.



Grafik 5.24. OBL-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı

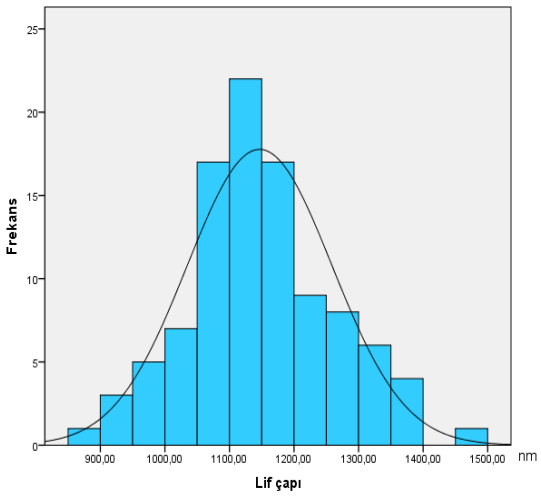
Karaçam-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrası lif çapları histogramı Grafik 5.25.'te verilmiştir. Grafik incelendiğinde üretilen liflerin çaplarının 585 nm'den başlayarak 1283 nm 'e kadar olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük

çoğunluğunun 850-900 nm ile 1050-1100 nm frekans aralıklarında olduğu tespit edilmiştir. Liflerin çap dağılımları normal dağılım gösterdiği görülmektedir. Lif çaplarında oluşan azalma OBL-PAN liflerine benzer şekilde, karaçam ligninin yapraklı ağaç ligninlerine göre daha hızlı bir stabilizasyon geçirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca karaçam lignini PAN'a göre daha yüksek miktarda oksijen barındırdığından dolayı stabilizasyonunda sadece ısının artışının yeterli olduğu düşünülmektedir (Norberg, 2012).



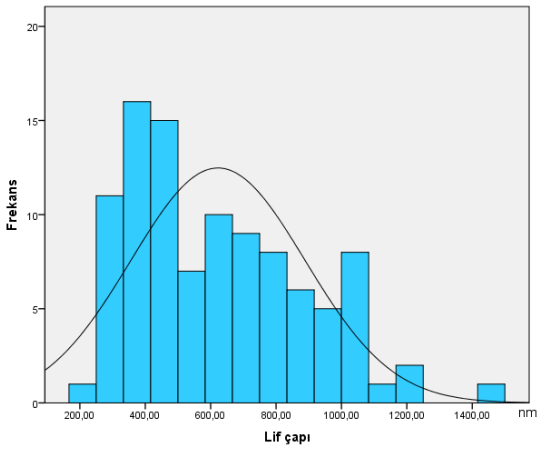
Grafik 5.25. Karaçam-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı

Kavak-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrası lif çapları histogramı Grafik 5.26.'da verilmiştir. Üretilen liflerin çaplarının minimum 802 nm ve maksimum 1536 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun 1100-1150 nm frekans aralıklarında mikro boyutlarda olduğu tespit edilmiştir. Liflerin çap dağılımlarının ünimodal dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir. Kavak ligninin yapısının stabilizasyon özelliklerine etki ettiği düşünülmektedir. Özellikle yapraklı ağaç ligninin, iğne yapraklı ağaç lignine göre daha heterojen yapıda olmasından dolayı stabilizasyon aşamasındaki reaksiyonların daha yavaş gerçekleştiği varsayılmaktadır (Norberg, 2012). Dolayısı ile kavak lignini, PAN ile birlikte stabilizasyon reaksiyonları sırasında bünyesine oksijen alarak lifin genişlemesi ve stabilizasyondaki diğer reaksiyonlar oluşmadan stabilizasyon bitirilmiş olması muhtemeldir.



Grafik 5.26. Kavak-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı

Buğday sapı lignini-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrası lif çapları histogramı Grafik 5.27.'de verilmiştir. Üretilen liflerin çaplarının minimum195 nm ve maksimum 1482 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun 350-400 nm frekans aralıklarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının düzensiz dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir. Bunun temel sebebi buğday sapı ligninin yapısıdır. Çünkü buğday sapı lignini kavak ligninine göre daha heterojen yapıdadır (Ek vd., 2009). Dolayısıyla buğday sapı ligninin stabilizasyon reaksiyonlarına bir kısmı hızlı bir şekilde girerken diğer kısmı yavaş girmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Grafik 5.27. Buğday sapı-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı

5.6.4. Lignin-PAN Liflerinin İnert Ortamda Stabilizasyon İşlemi Sonrası SEM Sonuçları

Lignin-PAN liflerinin yatay tüp fırında 250 °C'de dakikada 0,3 cm^3'luk argon gazı akışı sağlanarak yapılan stabilizasyon işlemi sonrası yüzey morfolojilerini görüntülenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskopu ile görüntüleri elde edilmiştir. Görüntüler Şekil 5.19.'den 5.24.'e kadar verilmiştir.

Sadece PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası SEM görüntüleri Şekil 5.19.'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere örneklerinin inert ortam stabilizasyonunda liflerin morfolojileri korunmadığı, Özellikle lif demetlerinin ve bu demetlerin oluşumu ile membranımsı yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi nano liflerin oluşumu sırasında şekil değiştirme ile beraber ortamda oksijen olmaması sebebi ile lif yüzeylerindeki fonsiyonel grupların diğer liflerle reaksiyonlara girerek birbirine yapışması olarak gösterilebilir (Akpan, 2019a). Bu yüzden inert ortam stabilizasyonu sadece PAN içeren karbon lifi üretiminde tercih edilmemektedir.

PAN-Indulin AT liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası SEM görüntüleri (Şekil 5.20.) incelendiklerinde morfolojisi açısından liflerin morfolojilerini korudukları, bununla beraber ısıl işlem sırasında meydana gelen reaksiyonların ve şekil değişimlerin sonucu liflerin lif demetleri oluşturma eğilimi gösterdiği gözlemlenmiştir.

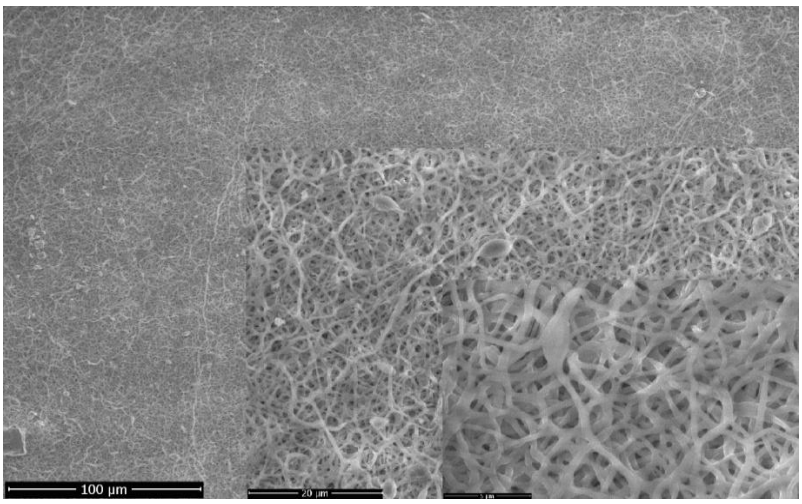
PAN-OBL liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası SEM görüntüleri Şekil 5.21.'de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde liflerin morfolojilerini Indulin AT–PAN liflerine benzer bir şekilde korudukları, bununla beraber ısıl işlem sırasında meydana gelen reaksiyonların ve şekil değişimlerinin sonucu liflerin lif demetleri oluşturma eğilimi gösterdiği gözlemlenmiştir.

PAN-karaçam liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası SEM görüntüleri Şekil 5.22.'de verilmiştir ve bu görüntülere göre liflerin morfolojilerini büyük bir kısmını koruduğu görülmüştür. Liflerin çaplarının yer yer azalıp daraldığı ve özellikle diğer liflerle karşılaşma yerlerinde çap artışlarının çoğaldığı gözlemlenmiştir. OBL ve karaçam ligninin iğne yapraklı ağaç lignini olmasından dolayı stabilizasyon

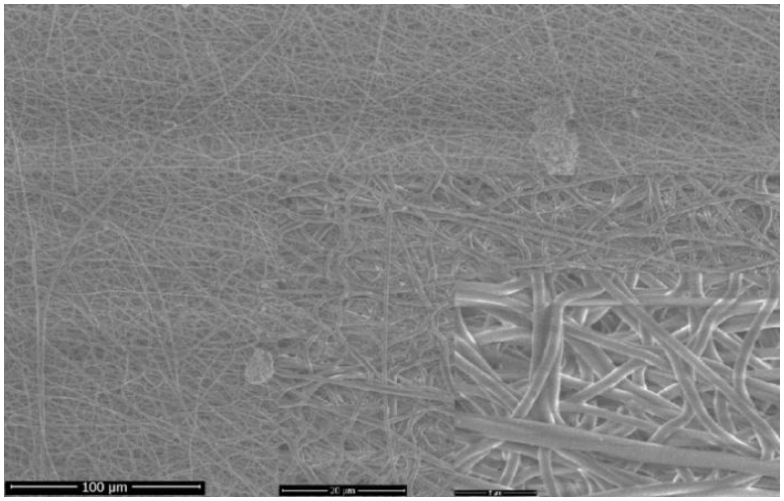
reaksiyonlarına hızlı bir şekilde gerçekleşmesi muhtemeldir ve guayasil ünitelerinde yer alan yüksek orandaki oksijen sebebi ile sadece ısı enerjisinin reaksiyonlar için yeterli olduğu düşünülmektedir (Norberg, 2012). Lif morfolojilerinin bozulmaması ve lif çaplarındaki azalış direk olarak lignin yapısı ile alakalıdır.

PAN-kavak liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası SEM görüntüleri Şekil 5.23.'te verilmiştir. Liflerin morfolojilerinin büyük bir kısmının bozulduğu görülmüştür. Lifler özellikle büyük lif demetleri haline gelmiş yer yer bu lif demetleri de diğer lif demetleri ile birleşme eğilimde olduğu gözlemlenmiştir. Kavak ligninin yapısı gereği stabilizasyon reaksiyonlarına daha yavaş girmesi beklenilmektedir (Norberg, 2012). Dolayısı ile inert ortamda lif morfolojilerinin bozulması stabilizasyon reaksiyonlarının yavaş gerçekleşmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

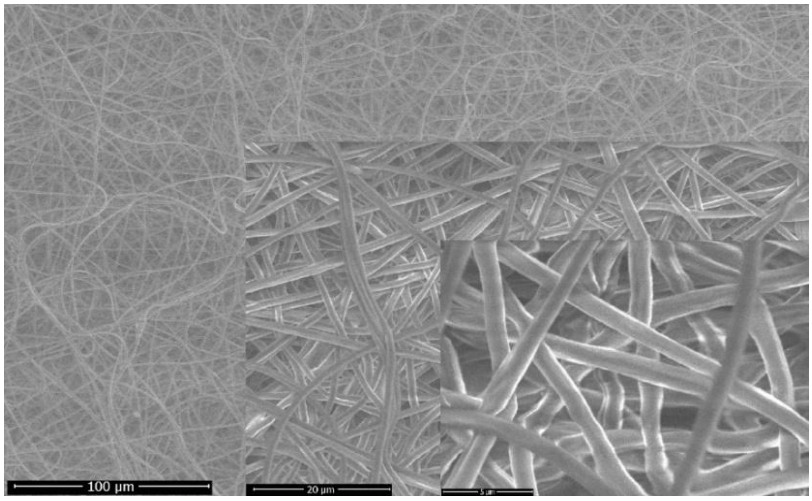
PAN-buğday sapı lignini liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası SEM görüntülerine (Şekil 5.24.) göre morfolojilerini korudukları görülmüştür. Özellikle bu grupta diğer gruplarda mevcut olan lif demetlenmeleri görülmemiştir. Bunun temel sebebi buğday sapı ligninin heterojen yapısıdır (Ek vd., 2009). Normal şartlarda hava mevcudiyetinde reaksiyona lignin yapısındaki heterojen yapıların farklı hızlarda girmesi beklenir, İnert ortamda hava bulunmaması sebebi ile reaksiyona girmeden stabilizasyonun bitirildiği söylenebilir.



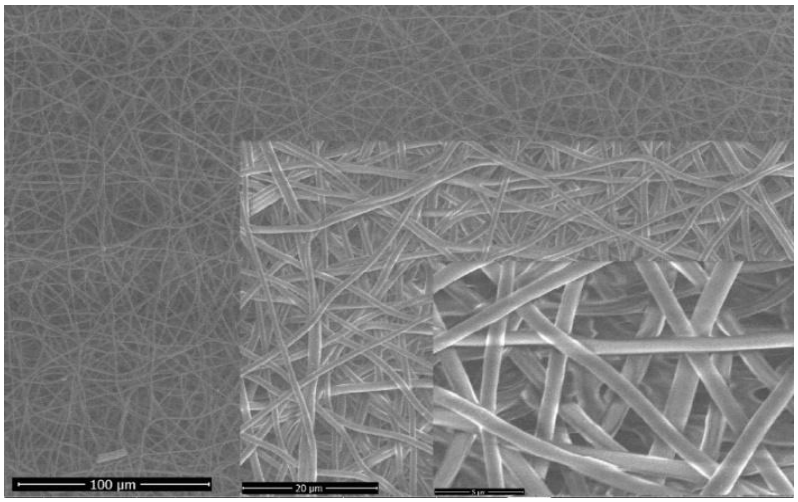
Şekil 5.19. PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası SEM görüntüleri



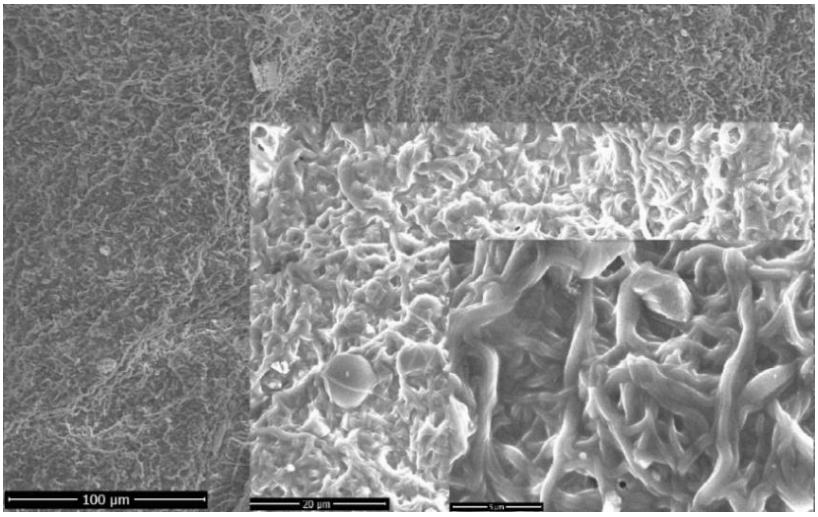
Şekil 5.20. Indulin AT-PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası SEM görüntüleri



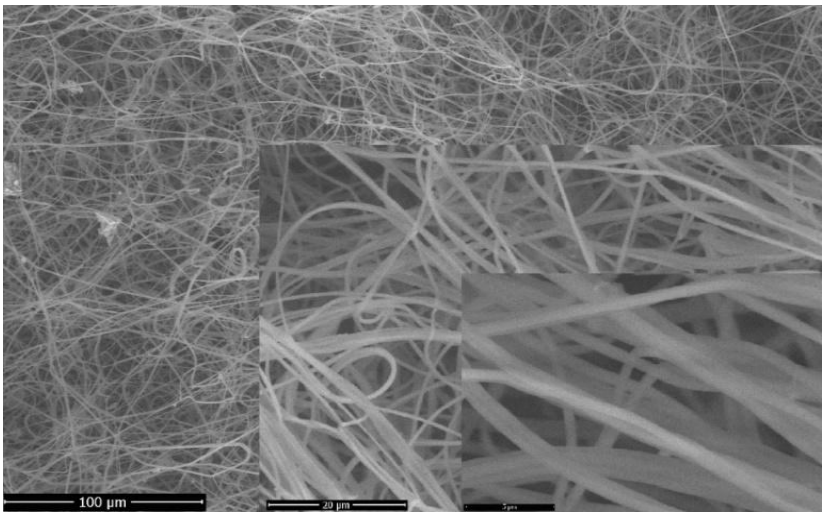
Şekil 5.21. OBL-PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası SEM görüntüleri



Şekil 5.22. Karaçam-PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası SEM görüntüleri



Şekil 5.23. Kavak-PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası SEM görüntüleri



Şekil 5.24. Buğday sapı-PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası SEM görüntüleri

5.6.5. Lignin-PAN Liflerinin İnert Ortam Stabilizasyonu Sonrası Çap Değişimlerine Ait Bulgular

SEM görüntülerinden Digimizer programı kullanılarak ölçülen liflerin ortalama lif çapı, lif üniformitesi, ve ağırlıkça ortalamaları Tablo 5.14.'te verilmiştir. Elde edilen lif çaplarına ait veriler SPSS ile homojenlik testine tabi tutulmuş sonuçlar Tablo 5.15.'te verilmiştir ve dağılım eğrileri ile beraber lif histogramları çizilmiş ve Grafik 5.28.'den, Grafik 5.33.'e kadar verilmiştir.

Tablo 5.14. *İnert ortam stabilizasyonu sonrası PAN-lignin liflerinin ortalama çapı, lif üniformitesi, ağırlıkça ortalamaları*

Lif Kaynağı	Ortalama Lif Çapı (nm)	Std. Sapma	Lif Üniformitesi	Ağırlıkça Ortalama (nm)
PAN	308,66	73,90	1,057	326,178
IndulinAT lignini-PAN	665,62	71,51	1,011	673,226
OBL lignini-PAN	1007,31	142,60	1,020	1027,29
Karaçam lignini-PAN	989,60	132,38	1,018	1007,13
Kavak lignini-PAN	397,18	115,88	1,084	430,650
Buğday sapı lignini-PAN	638,98	124,32	1,037	660,040

Tablo 5.14.'e göre PAN–lignin liflerinin ortalama çapları sadece PAN ve kavak lignini-PAN liflerinin nano boyutlarda diğer gruplardaki liflerin ise mikro boyut düzeyinde olduğu görülmektedir. Elde edilen liflerin lif ünifomitesine göre en üniform lif Indulin AT–PAN liflerinden, en düzensiz lif ise kavak lignini-PAN liflerden elde edilmiştir. Çapların homojenlik testi sonuçları Tablo 5.15.'te gösterilmiştir. Test sonuçlarına göre sadece PAN ve kavak lignini-PAN liflerinin çap ölçülerinin normal olarak dağılmadığı belirlenmiştir. Bu gruplarda stabilizasyon reaksiyonlarının hava mevcudiyeti bulunmamasından dolayı düzensiz gerçekleştiği düşünülmektedir (Akpan, 2019a). Homojenlik testi sonuçlarına göre Indulin AT–PAN lifleri, OBL–PAN lifleri ve Buğday sapı lignini-PAN liflerinin çaplarının ideal normal dağılım gösterdikleri belirlenmiştir. Ayrıca karaçam lignini-PAN liflerinin çap dağılımlarının normal dağılıma sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

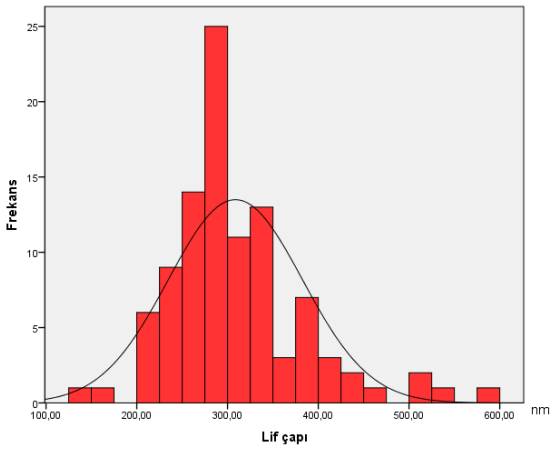
Tablo 5.15. *İnert ortam stabilizasyonu sonrası PAN-lignin lifi çaplarının normallik testi sonuçları*

	Kolmogorov-Smirnova			Shapiro-Wilk		
Lifler	**İstatistik**	**df**	**Sig.***	**İstatistik**	**df**	**Sig.**
PAN	0,126	100	0,001	0,924	100	0,000
Indulin AT-PAN	0,071	100	0,200	0,989	100	0,592
OBL-PAN	0,068	100	0,200	0,980	100	0,122
Karaçam-PAN	0,079	100	0,129	0,979	100	0,102
Kavak-PAN	0,115	100	0,002	0,923	100	0,000
Buğday sapı-PAN	0,072	100	0,200	0,982	100	0,187

* Sig ≥ 0,05

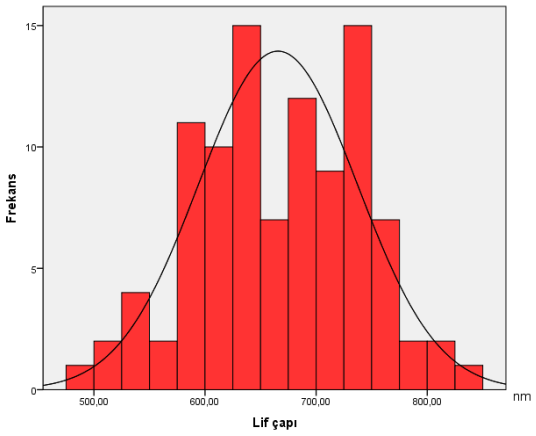
İnert ortamda stabilizasyonu sonrası sadece PAN'dan üretilen liflerin çap dağılım histogramları Grafik 5.28.'de verilmiştir. Grafik 5.28. incelendiğinde sadece PAN kullanılarak üretilen liflerin inert ortamda stabilizasyonu sonrası çaplarının minimum

146 nm ve maksimum 583 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun 275-300 nm, 250-275 nm frekans aralıklarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının düzensiz dağılım gösterdiği görülmektedir. İnert ortamda oksijen bulunmamasından dolayı dehidrojenerasyon reaksiyonlarının yakın liflerde bulunan fonksiyonel gruplarla gerçekleşmesi muhtemeldir (Chen, 2014).



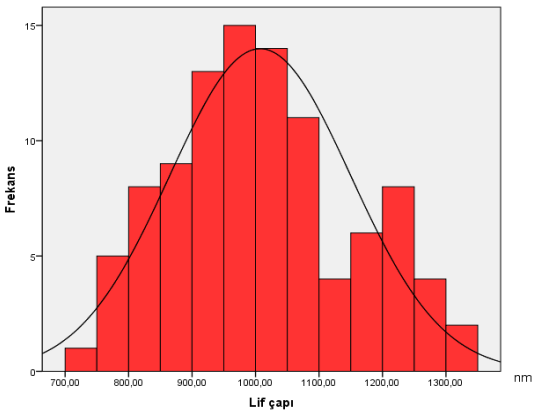
Grafik 5.28. PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı

İnert ortamda stabilizasyonu sonrası Indulin AT-PAN liflerinin çap dağılım histogramları Grafik 5.29.'da verilmiştir. Grafik 5.29. incelendiğinde Indulin AT-PAN kullanılarak üretilen liflerin inert ortamda stabilizasyonu sonrası çaplarının minimum 498 nm ve maksimum 826 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun 625-650 nm ile 725-750 nm frekans aralıklarında olduğu tespit edilmiştir. Liflerin çap dağılımının ünimodal dağılım gösterdiği görülmektedir. Lignin termal stabilizasyonunda havadaki oksijeni bünyesine bağlamaktadır (Braun vd., 2005). Dolayısı ile tam olarak tamamlanmamış bir stabilizasyon işleminde lignin bünyesinde oksjien kalacağı için liflerde daralma yerine şişme gözlemlenebilir, diğer taraftan inert atmosferde oksijen bulunmadığından sıcaklığın etkisi ile lignin kendi ve komşu lif yüzeyinde yer alan oksijen içeren gruplar ile reaksiyona gireceği düşünülmektedir.



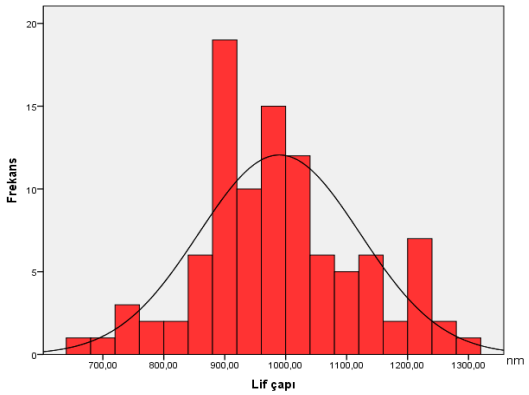
Grafik 5.29. Indulin AT-PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı

İnert ortamda stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan OBL-PAN liflerinin çap dağılım histogramları Grafik 5.30.'da verilmiştir. Grafik 5.30. incelendiğinde OBL-PAN kullanılarak üretilen liflerin hava ortamında stabilizasyonu sonrası çaplarının minimum 713 nm ve maksimum 1318 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun 950-1000 nm frekans aralıklarında olduğu tespit edilmiştir. Liflerin çap dağılımlarının ünimodal dağılım gösterdiği görülmektedir. Norberg (2012) tarafından yapılan çalışmada iğne yapraklı ağaçların daha hızlı stabilizasyona gireceğini ve stabilizasyon için sadece sıcaklığın yeterli olduğunu bildirilmiştir. Dolayısı ile iğne yapraklı odun pişirmesinden elde edilmiş olduğu düşünülen OBL lignini ve PAN ile üretilen liflerin stabilizasyonu sonucunda liflerde daralma olmuştur. Liflerdeki daralma stabilizasyon aşamasının OBL-PAN lifleri için ideal olduğunu belirtmektedir.



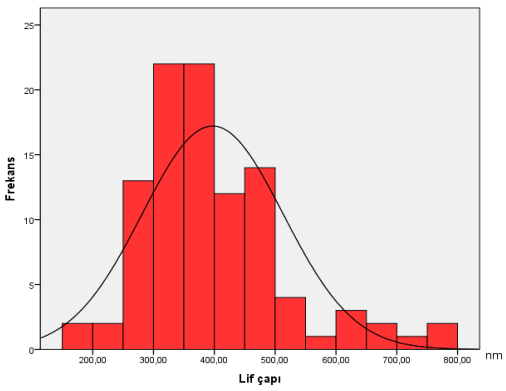
Grafik 5.30. OBL-PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı

Karaçam-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrası lif çapları histogramı Grafik 5.31.'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde üretilen liflerin çaplarının minimum 674 nm ve maksimum 1301 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun 900 nm civarında olduğu ve lif çaplarının ünimodal dağılım gösterdiği görülmektedir. OBL ligninine benzer şekilde karaçam lignini ve PAN kullanılarak üretilen liflerin stabilizasyonu başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir.



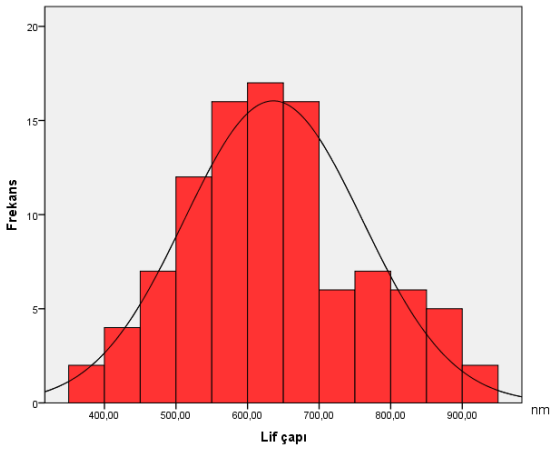
Grafik 5.31. Karaçam-PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı

Kavak-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrası lif çapları histogramı Grafik 5.32.'de verilmiştir. Üretilen liflerin çaplarının minimum 160 nm ve maksimum 775 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun 300-350 nm ve 350-400 nm frekans aralıklarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çap dağılımının düzensiz dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir. İnert atmosfer şartları kavak lignini-PAN liflerinin stabilizasyonu açısından hava ortamına göre uygun değildir.



Grafik 5.32. Kavak-PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı

Buğday sapı lignini-PAN liflerinin hava stabilizasyonu sonrası lif çapları histogramı Grafik 5.33.'te verilmiştir. Üretilen liflerin çaplarının minimum 377 nm ve maksimum 928 nm civarında olduğu tespit edilmiştir Lif çaplarının ünimodal dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir. Buğday sapı liflerindeki çap artışı stabilizasyondaki reaksiyonların tamamlanmadığını göstermesine rağmen hava ortamındaki stabilize edilen liflere göre elde edilen sonuçlar oldukça iyidir. Buğday sapı stabilizasyonu için inert ortamda daha yüksek sıcaklık ve daha düşük ısıtma hızı uygulaması ile stabilizasyon gerçekleştirmek mümkündür.



Grafik 5.33. Buğday sapı-PAN liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrası çap dağılım histogramı

5.6.6. TPU-Lignin Liflerinin Hava Mevcudiyetinde Stabilizasyon İşlemi Sonrası SEM Sonuçları

Üretilen TPU-lignin lifleri hava ortamında 220 °C'de 2 saat süre ile ısıl işleme tabi tutulmuş ve süre sonunda elde edilen yapıların yüzey morfolojilerinin görüntülenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskopu ile görüntüleri elde edilmiştir. Görüntüler Şekil 5.25.'ten, Şekil 5.30.'a kadar verilmiştir.

Hava ortamında termal stabilizasyon işlemine tabi tutulan sadece TPU kullanılan grubun SEM görüntüleri Şekil 5.25.'te verilmiştir. Elde edilen görüntülerde liflerin tamamen ortadan kaybolduğu ve oldukça düzgün ve lifsel olmayan yüzey oluştuğu görülmektedir. Stabilizasyonda etki eden faktörler liflerin kullanıldığı polimer, ısıtma oranı, sıcaklık ve işlem süresi şeklindedir (Braun vd., 2005). Burada kullanılan lif

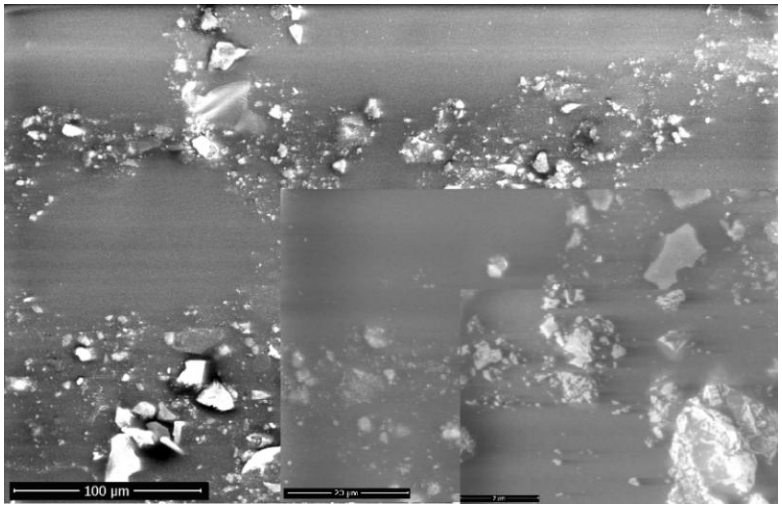
çekim polimeri olan termoplastik poliüretan ısı ile yumuşayarak elektrospinle oluşan lif formu bozulmuş ve ısının kaybolması sonrası tekrardan sertleşmiştir. Böylelikle lif çekimi sonrası düzgün olmayan lif yapısı tamamen kaybolmuş ve ve nano bir film gibi pürüzsüz bir yüzey oluşturmuştur. Yüzeyde gözüken yapıların stabilizasyon işlemi sonrası içersinde bulundukları kayıkçıktan ayrılırken oluşmuş olabileceği veya kayıkçığın yüzey şekli olduğu düşünülmüştür. Her ne kadar nano lif üretiminde başarılı olunduysa da TPU'nun hava ortamında termal stabilizasyonunda başarı sağlanamamıştır. TPU'nun termal stabilizasyonu için Tg sıcaklığından daha düşük (yaklaşık 200 °C) sıcaklıkta daha düşük ısıtma oranı (5 °C'den düşük) ve daha düşük süreler denenmelidir.

Hava ortamında termal stabilizasyon işlemine tabi tutulan TPU-Indulin AT kullanılan grubun SEM görüntüleri Şekil 5.26.'de verilmiştir. Elde edilen görüntülerde liflerin morfolojilerini termal bozulma ile kaybettiği ve membranımsı bir yapı oluştuğu görülmektedir. Bu durumun sebebi özellikle ısıtma oranının yüksekliğine bağlanabilir (Akpan 2019a). Culebras vd. (2018) yaptıkları çalışmada stabilizasyonda ısıtma oranını 0,1 °C olarak belirtmişlerdir. Stabilizasyon için bu ısıtma oranını çok yüksek hassasiyetle çalışan tüp fırınlar kullararak laboratuvar şartları için uygulanabilir olsada, endüstriyel uygulamalarda bu ısıtma oranının uygulanması oldukça düşük bir ihtimaldir.

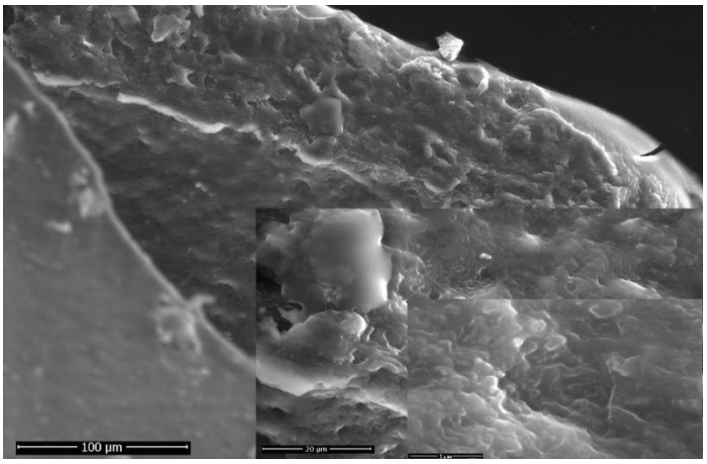
TPU-Indulin AT liflerinin hava stabilizasyonu sonrası oluşan yüzey yapısının sadece TPU örneklerine göre oldukça pürüzlü olduğu görülmektedir. Bunun sebebi olarak ise lignin her ne kadar termoplastik bir yapıda olsa da ilgili sıcaklıkta işlem süresince lif yapısını mümkün oldukça koruma eğilimi gösterdiği düşünülmektedir. Fakat yüksek ısıtma oranı ve TPU'nun erimesinin yanında, ligninin ilgili sıcaklıkta girmesi düşünülen reaksiyonların da etkisi ile lif morfolojisinin bozulduğu söylenebilir. TPU-Indulin AT lifleri için çalışmadaki şartlarla hava ortamında stabilizasyon başarılı olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Benzer şekilde TPU-OBL, TPU-karaçam, TPU-kavak, TPU-buğday sapı lignini liflerinin SEM görüntülerinde de (Şekil 5.27'den Şekil 5.30.'a kadar) lifsel olmayan yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak TPU-lignin liflerinin hava ortamında termal stabilizasyonunda çalışmada

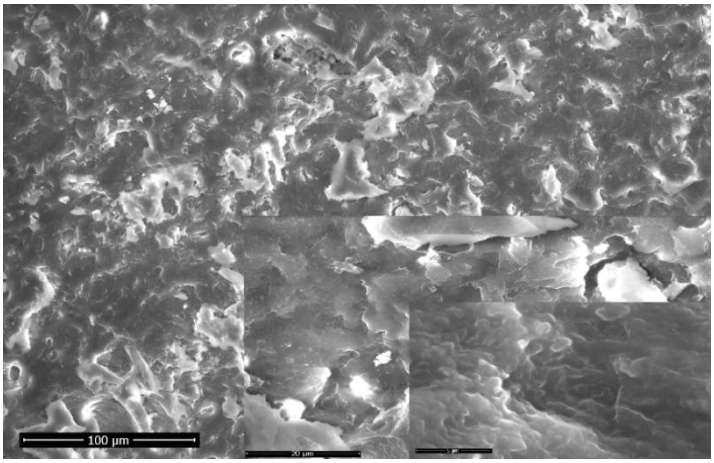
kullanılan şartların oldukça sert koşullar olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Lif morfolojisi açısından uygulanan şartlar oldukça yetersiz koşullardır. Özellikle düşük ısıtma oranı olmak üzere TPU-lignin lifleri için düşük sıcaklık, düşük süre uygulamaları ile stabilizasyon şartları optimize edilmesi gerekmektedir.



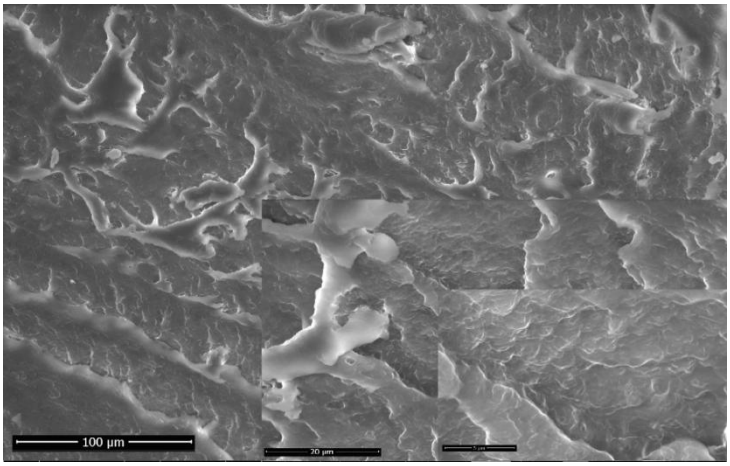
Şekil 5.25. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası sadece TPU örneğinin SEM görüntüleri



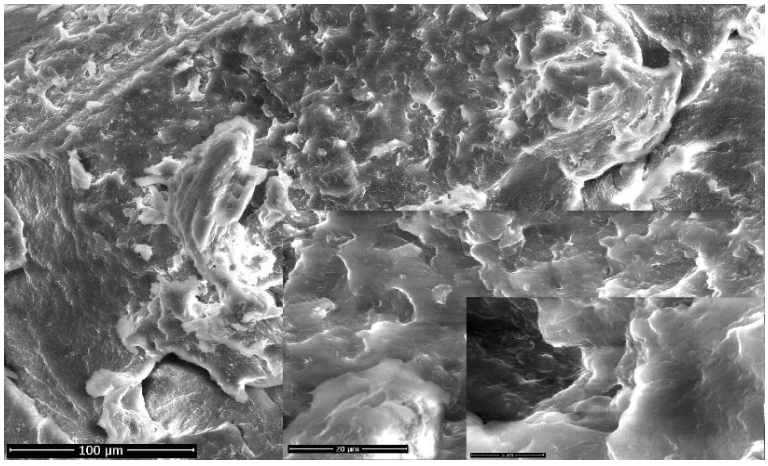
Şekil 5.26. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası TPU-Indulin AT örneğinin SEM görüntüleri



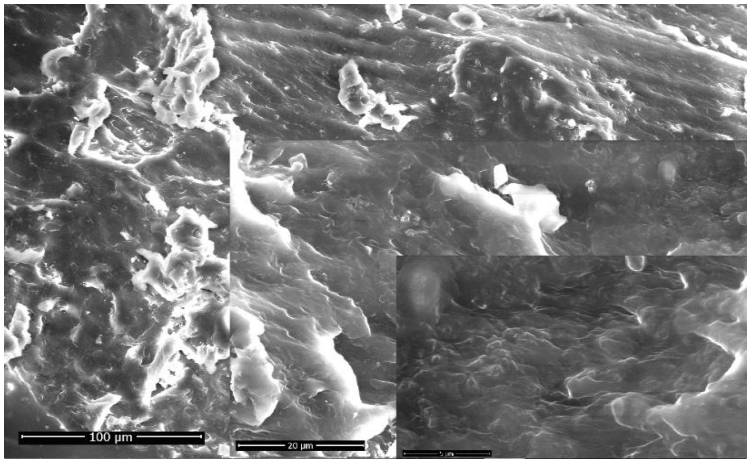
Şekil 5.27. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası TPU-OBL örneğinin SEM görüntüleri



Şekil 5.28. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası TPU-karaçam örneğinin SEM görüntüleri



Şekil 5.29. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası TPU-kavak örneğinin SEM görüntüleri



Şekil 5.30. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası TPU-buğday sapı örneğinin SEM görüntüleri

5.6.7. TPU-Lignin Liflerinin İnert Ortamda Stabilizasyon İşlemi Sonrası SEM Sonuçları

Üretilen TPU-lignin lifleri inert ortamda 220 °C'de 2 saat süre ile ısıl işleme tabi tutulmuş ve süre sonunda elde edilen yapıların yüzey morfolojilerinin görüntülenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskopu ile görüntüleri elde edilmiştir. Görüntüler Şekil 5.31.'den, Şekil 5.36.'ya kadar verilmiştir.

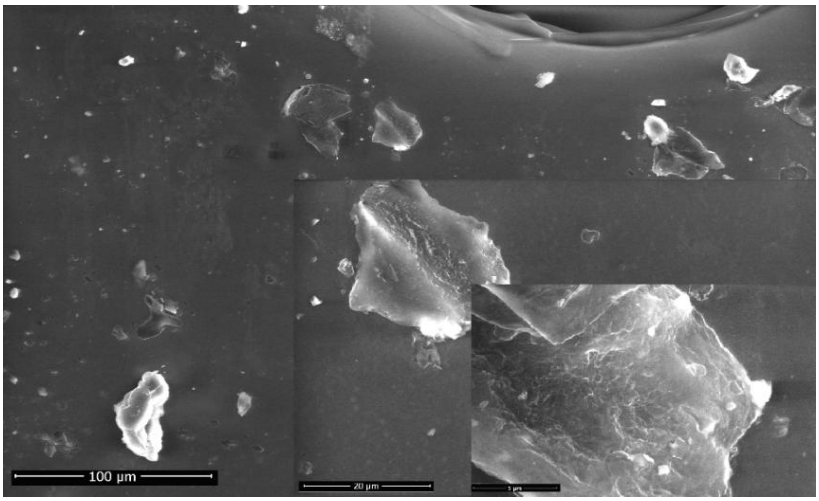
İnert ortamda termal stabilizasyon işlemine tabi tutulan sadece TPU kullanılan örneklerin SEM görüntüleri Şekil 5.31.'de verilmiştir. Elde edilen görüntülerde liflerin tamamen yapısının bozulduğu ve oldukça düzgün nano film yüzeyi oluştuğu görülmektedir. Bunun sebebi olarak TPU'nun Tg sıcaklığının 200 °C olmasındandır. Dolayısı ile hava ortamına benzer şekilde TPU ısı ile yumuşamış lif fomunu kaybetmiştir. Fakat inert ortamda oluşan yüzey hava ortamına göre daha poroz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Nano lif üretiminde sağlanan başarı TPU'nun inert ortamda termal stabilizasyonunda sağlanamamıştır.

Hava ortamında termal stabilizasyon işlemine tabi tutulan TPU-Indulin AT kullanılan grubun SEM görüntüleri Şekil 5.32.'de verilmiştir. Elde edilen görüntülerde liflerin morfolojilerinin ciddi şekilde bozulduğu görülmektedir. İnert ortam TPU-Indulin AT lifleri için stabilizasyonunda ısıtma oranının çok yüksek olması nedeniyle liflerin morfolojileri bozulmuştur. Şeklen lif benzeri yapıların bulunmasına rağmen Indulin

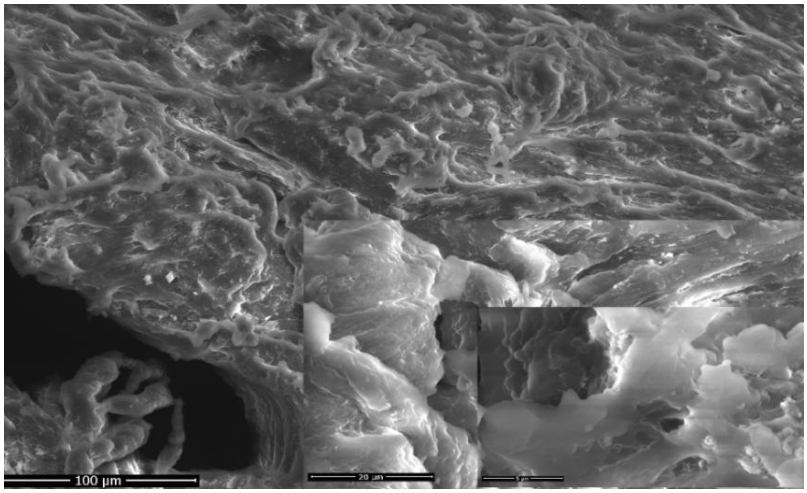
AT-PAN lifleri benzer bir lif bütünlüğü yoktur. Yapıların yüzeyleri oldukça pürüzlüdür. TPU-Indulin AT liflerine benzer şekilde TPU-OBL liflerinin ve TPU-karaçam lignini liflerinin inert stabilizasyonu sonrası elde edilen SEM görüntülerinde (Şekil 5.33. ve Şekil 5.34.) lif yapılarının tamamen ortadan kaybolduğu gözlemlenmiştir. Görüntülerde şeklen lif benzeri yapıların bulunmasına rağmen bu yapıların bütünlük ve bireysellik taşımadıkları görülmüşür.

TPU-kavak lignini ve TPU-buğday sapı lignini kullanılan grubun inert ortamda termal stabilizasyon işlemi sonrası SEM görüntüleri Şekil 5.35. ve Şekil 5.36.'da verilmiştir. Elde edilen görüntülerde liflerin morfolojilerini ve lif yapısını kaybettikleri görülmektedir. Yüzeyler tamamen olmasa da oldukça düzdür. Hava ortamı ile karşılaştırınca inert ortam TPU-kavak ve TPU-buğday sapı için için uygun bir stabilizasyon ortamı değildir.

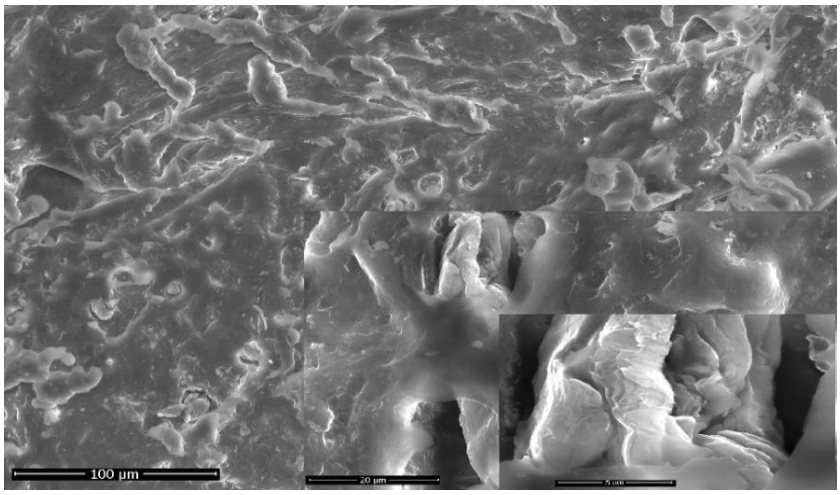
Sonuç olarak TPU-lignin liflerinin inert ortamda termal stabilizasyonunda çalışmada kullanılan şartların oldukça sert koşullar olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Lif morfolojisi açısından uygulanan şartlar oldukça yetersiz koşullardır.



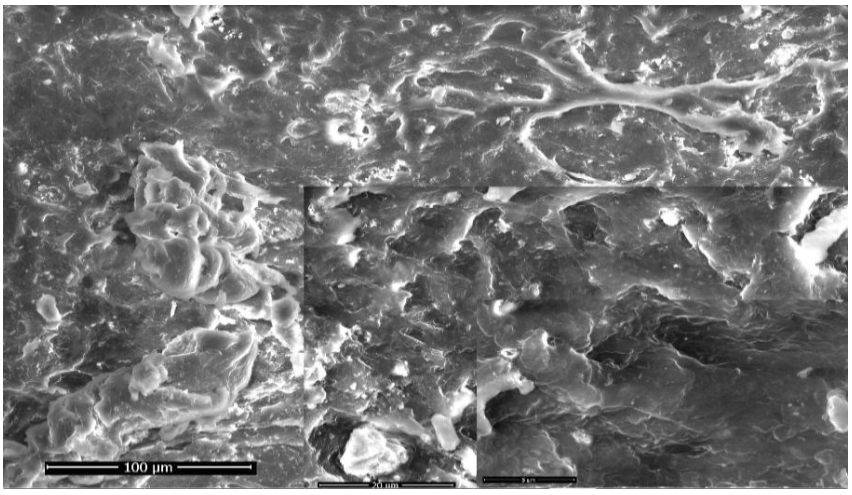
Şekil 5.31. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası sadece TPU örneğinin SEM görüntüleri



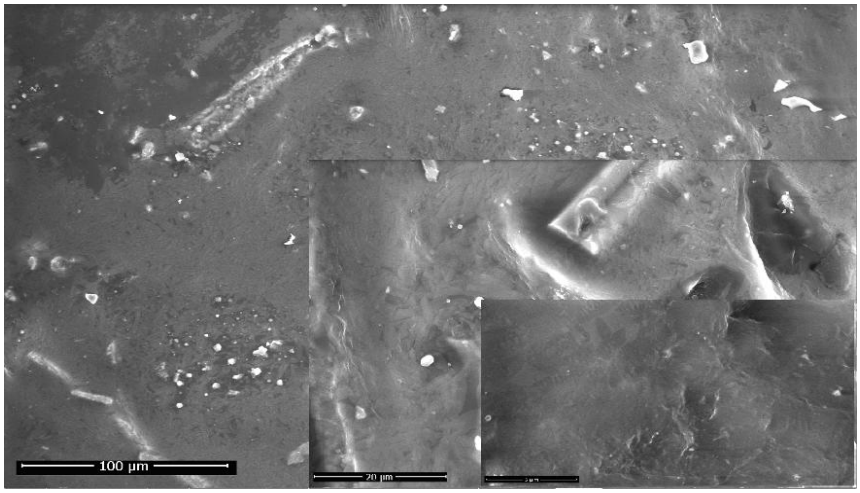
Şekil 5.32. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası TPU-Indulin AT örneğinin SEM görüntüleri



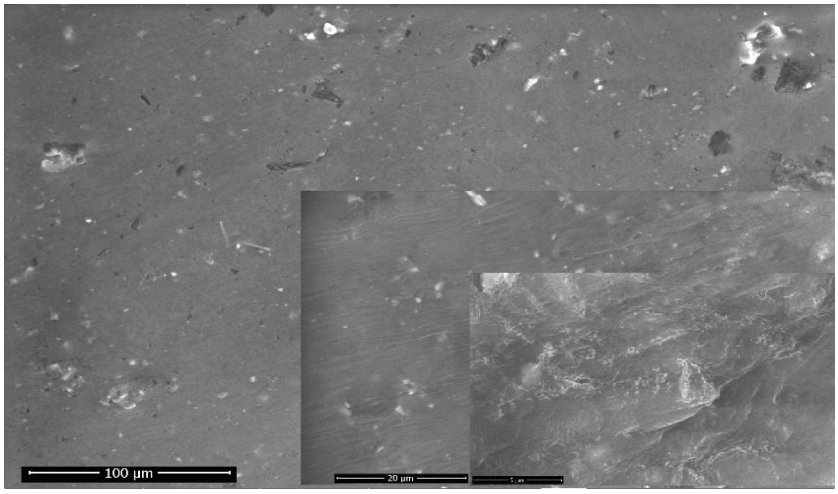
Şekil 5.33. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası TPU-OBL örneğinin SEM görüntüleri



Şekil 5.34. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası TPU-karaçam örneğinin SEM görüntüleri



Şekil 5.35. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası TPU-kavak örneğinin SEM görüntüleri



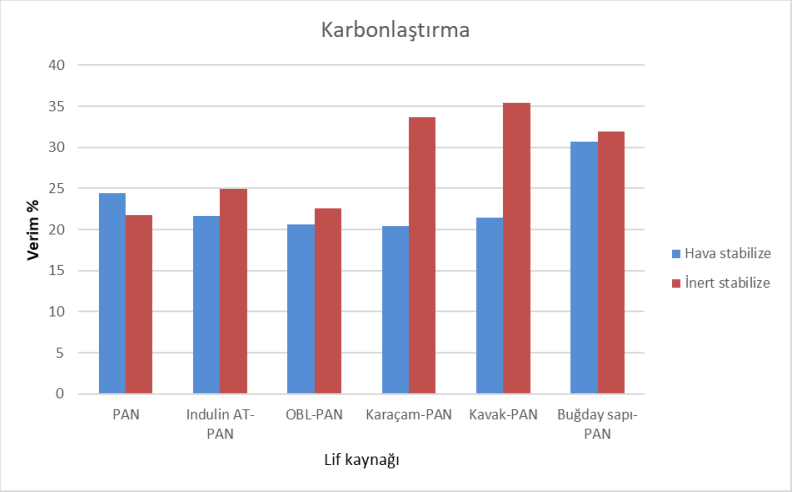
Şekil 5.36. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası TPU-buğday sapı örneğinin SEM görüntüleri

5.7. Lignin Polimer Esaslı Karbon Liflerine Ait Bulgular

5.7.1. Lignin polimer liflerinin karbonizasyonu verimleri

Karbonlaştırma işlemi sonrası verim Grafik 5.34.'te verilmiştir. Karbonlaştırma işleminde genel olarak PAN-lignin esaslı liflerden yaklaşık %20 ila %36 arası bir verim alınmıştır. Özellikle lignin bulunan gruplarda inert ortamda stabilizasyon verimi hava ortamındaki stabilizasyondaki verime göre yüksektir. Bunun sebebi olarak inert ortam stabilizasyonunun koruyucu yapısından kaynaklandığı düşünülmüştür. Ayrıca en yüksek verimler buğday sapı ligninlerinden alınmıştır. Bu durumun buğday sapı ligninin heterojen yapısından kaynaklandığı düşünülmüştür. Çünkü buğday sapı

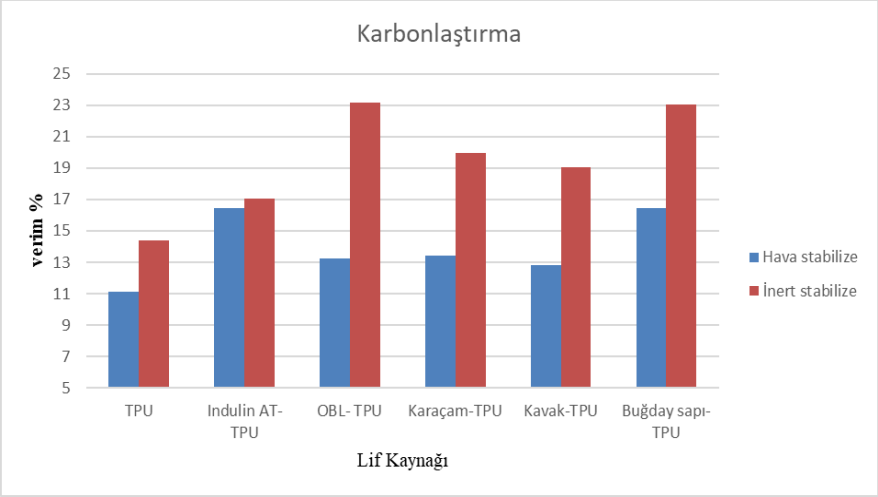
ligninden üretilen liflerde karbonlaştırma işleminde oluşan reaksiyonlardan bir kısmının oluşmaması verimini yükseltmiş olabilir. Sadece PAN liflerinden yapılan üretimlerde hava stabilizasyonunun gerekliliği karbonlaştırma verimi sonucundan anlaşılmaktadır. İnert ortamda daha koruyucu bir ortam olmasına rağmen (Grafik 5.34.) karbonlaştırma için gerekli reaksiyonların oluşmaması sebebiyle bu aşamada daha fazla madde kaybı oluşmuştur. PAN kullanılan lignin lifleri için hava ortamı verimi inert ortamdan düşükse de uygulanabilir düzeydedir. Dolayısı ile günümüz karbon lifi üretim sürecinde değişikliğe gidilmeden PAN-lignin esaslı karbon lifi üretimi gerçekleştirmek mümkündür.



Grafik 5.34. Karbonlaştırma işlemi sonrası PAN-lignin liflerinde verim

TPU-lignin liflerinin 1000 °C'de karbonlaştırması sonucu verimi Grafik 5.35.'te verilmiştir. Karbonlaştırma işleminde TPU liflerinin verimi PAN ile karşılaştırıldığında oldukça düşük olarak bulunmuştur. TPU Liflerininde en düşük verim %11,10 ile hava ortamda stabilize edilmiş sadece TPU liflerinden elde edilirken en yüksek verim %23,14 ile inert ortamda stabilize edilmiş OBL-lignin lifinden elde edilmiştir. Genel olarak TPU liflerinde inert ortamda stabilizasyon sonrası verim hava ortamında stabilizasyon sonrası verimden daha yüksek elde edilmiştir. Bunun sebebi olarak ön karbonlaşma reaksiyonlarının inert ortamda stabilizasyon sırasında gerçekleşmemesi olarak düşünülmüştür. Çünkü stabilizasyon işleminin temel amacı özellikle dehidrojenerasyon ve çapraz bağlanmanın oluşması ile liflerin karbonlaştırma işlemine daha dirençli olmasını sağlamaktadır. Bu reaksiyonların oluşmaması, liflerin karbonlaştırma ısısına ulaşmadan sert reaksiyonlara maruz

kalmasına neden olmaktadır. Gelişen sert reaksiyonların sonucu karbon lifleri şeklen bozulmakta ve verim azalmaktadır.



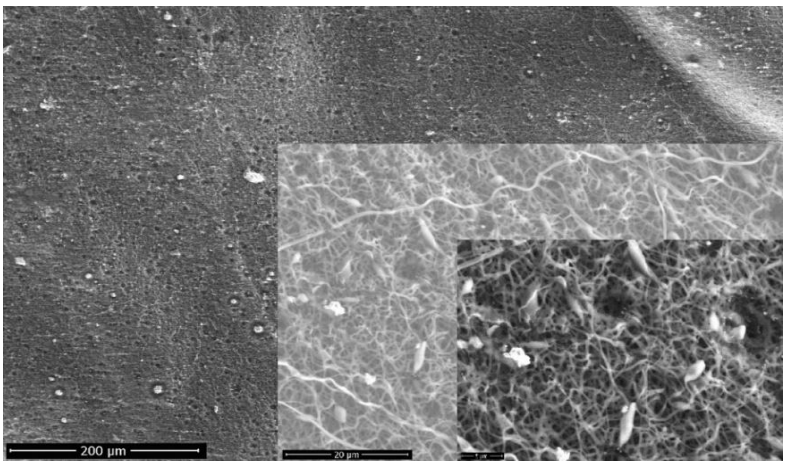
Grafik 5.35. Karbonlaştırma işlemi sonrası TPU-lignin liflerinde verim

Norberg 2012 yılında yaptığı çalışmada iğne yapraklı ve yapraklı ağaç ligninden elde edilmiş liflerde karbonlaştırma veriminin yaklaşık olarak %40-50 arasında değiştiğini göstermiştir. Luo 2010 yılında yaptığı çalışmada karbonlaştırma sonrası toplam verimin %32-35,2 arasında değişim gösterdiğini tespit etmiştir. Grafik 5.34. ve Grafik 5.35.'ten karbonlaştırma işleminde stabilizasyon ortamının önemli olduğu görülmektedir. Özellikle lignin kullanılan liflerin stabilizasyonunda verim açısından inert ortam önemlidir. Çünkü hava ortamında oksijen varlığında lignin ve PAN molekülleri oksijenle reaksiyona girerek moleküller arasında bağlar güçlenirken bir yandan sistemdeki mevcut karbon, karbon dioksit ve karbonmonoksit olarak çıkış sağlamaktadır.

5.7.2. Hava Mevcudiyetinde Stabilizasyon İşlemi Sonrası Karbonlaştırılmış Lignin-PAN Liflerinin SEM Sonuçları

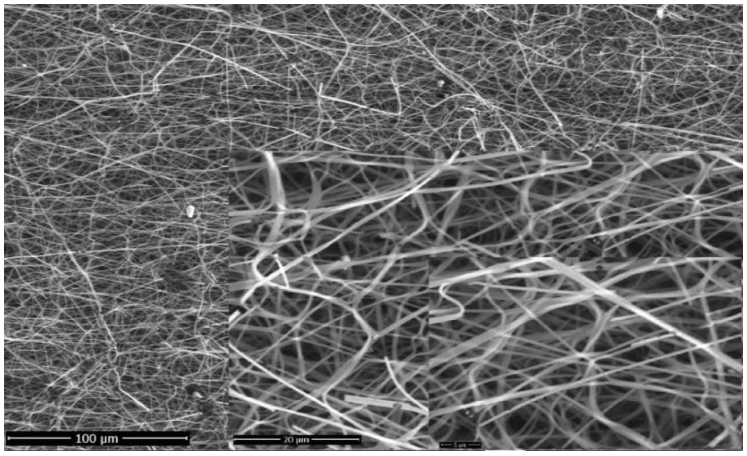
Hava mevcudiyetinde stabilizasyon işlemi sonrası lignin-PAN lifleri yatay tüp fırında dakikada 10 °C artış ile nihai sıcaklık 1000 °C'de 1 saat boyunca karbonlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonrası liflerin yüzey morfolojilerinin görüntülenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskopu ile görüntüleri elde edilmiştir. Görüntüler Şekil 5.37.'den, Şekil 5.42.'ye kadar verilmiştir.

Hava ortamında stabilizasyonu sonrası sadece PAN liflerin morfolojileri Şekil 5.13.'teki SEM görüntüleri ile incelenmiştir. Karbonlaştırma işlemi sonrası Şekil 5.37.'de gösterilmiştir. Hava ortamında termal stabilizasyon işlemi sonrasındaki SEM görünülerine benzer şekilde, karbonlaştırma işleminde sadece PAN kullanılarak üretilen liflerin morfolojileri koruduğu anlaşılmaktadır. Buna rağmen ısıl işlem sırasında bazı liflerin morfolojilerinin bozulduğu ve yer yer lif olmayan alanların mevcudiyeti ve lif demetlerinin oluştuğu görülmüştür. Genel olarak işlem parametrelerinin sadece PAN kullanılarak nano lif üretimi için liflerin morfolojisi açısından uygun olduğu düşünülmektedir.



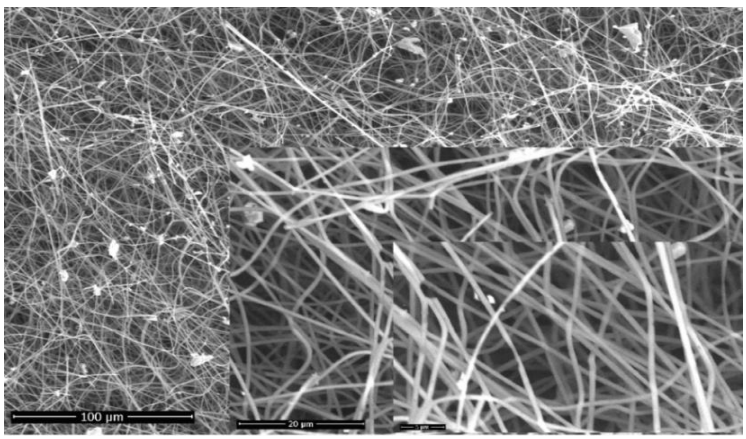
Şekil 5.37. Hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan PAN liflerinin SEM görüntüleri

Hava ortamında stabilize edilmiş Indulin AT-PAN liflerinin karbonlaştırma işlemi sonrasında morfolojik özellikleri Şekil 5.38.'de yer alan SEM görüntülerine göre belirlenmiştir. Sadece PAN lifleri ile karşılaştırıldığında Indulin AT-PAN karbon nano liflerinin morfolojilerinin daha iyi korunduğu gözlemlenmiştir. Fakat her iki grup arasındaki başlangıçta var olan çap farkı karbonlaştırma sonrası da mevcuttur. Ayrıca hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırılmış Indulin AT-PAN liflerinin büyük çoğunluğunun lif yüzeyleri oldukça düzgün olmasına rağmen bazı yerlerde bozulmalar, lif kopmaları, lif demetlenmeleri mevcuttur. Bu yüzden morfolojik açıdan uygulanan hava ortam stabilizasyonu ve karbonlaştırma işlemi parametreleri Indulin AT-PAN lifleri için çok uygun olmadığı düşünülmektedir. Hava ortamı stabilizasyonu sonrası karbonlaştırma yapılması durumunda işlem parametrelerinin denenerek optimize edilmesi gereklidir.



Şekil 5.38. Hava ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan Indulin AT-PAN liflerinin SEM görüntüleri

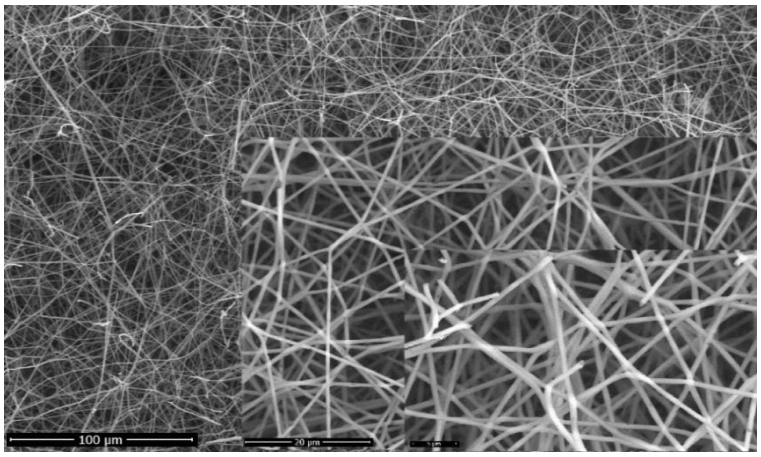
SEM görüntülerinden (Şekil 5.39.) hava ortamında stabilize edilmiş OBL-PAN liflerinin morfolojilerinin karbonlaştırma işlemi sonrasında korunmadığı görülmektedir. Lif yüzeyleri birçok bölgede düzgün olmasına rağmen, yüzeylerde bozulmalar, lif kopmaları, lif demetlenmeleri oldukça fazladır. OBL-PAN karbon liflerinin üretimi için hava ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırma yapılması durumunda işlem parametrelerinin denenerek optimize edilmesi gereklidir. Bu duruma rağmen Indulin AT-PAN karbon liflerine benzer şekilde, OBL-PAN karbon liflerinin morfolojileri sadece PAN liflerine göre daha iyi yapıdadır.



Şekil 5.39. Hava ortamı stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan OBL-PAN liflerinin SEM görüntüleri

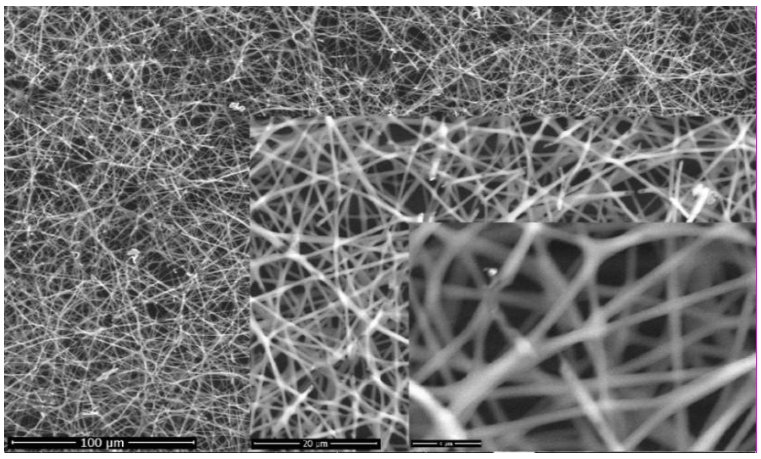
Hava ortamında stabilize edilmiş Karaçam-PAN liflerinin karbonlaştırma işlemi sonrası morfolojisinin incelenmesi amacıyla elde edilmiş SEM görüntüleri Şekil 5.40.'ta verilmiştir. Görüntülerde karaçam-PAN karbon nano liflerinin bazılarının

koptukları açıkça görülmektedir. Ayrıca hava stabilizasyonu sonrası gözlemlenen lif demetlenmeleri mevcuttur. Buna rağmen liflerin yüzeylerinin düzgün olduğu gözlemlenmiştir.



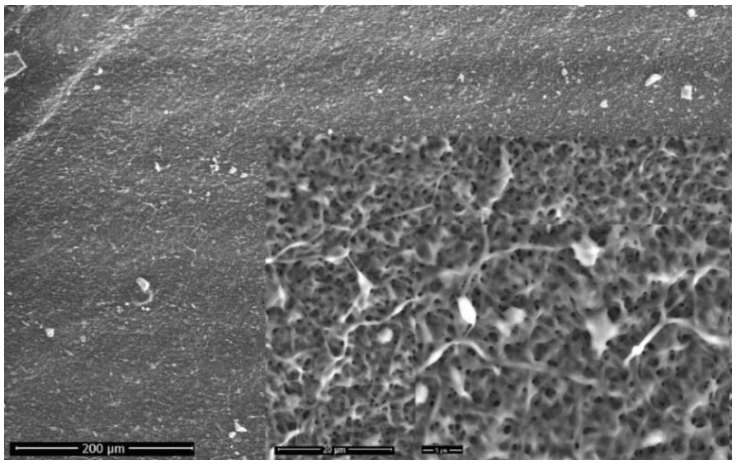
Şekil 5.40. Hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan karaçam-PAN liflerinin SEM görüntüleri

Hava ortamında stabilize edilmiş kavak-PAN liflerinin karbonlaştırma işlemi sonrası morfolojisinin incelenmesi amacıyla elde edilmiş SEM görüntüleri Şekil 5.41.'de verilmiştir. Hava stabilizasyonu sonrası gözlemlenen lif demetleri, kavak-PAN karbon liflerinin SEM görüntülerinde de, gözlemlenmiştir. Karaçam-PAN liflerinde olduğu kadar çok olmasa da bazı liflerde kopmaların olduğu bazı lif yüzeylerinde ise bozukluklar görülmesine rağmen genel olarak kavak-PAN karbon liflerinin yüzey morfolojileri iyi korunmuştur.



Şekil 5.41. Hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan kavak-PAN liflerinin SEM görüntüleri

Hava ortamı stabilizasyonunda buğday sapı-PAN liflerinin morfolojilerinin bozulduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.18.). Karbonlaştırma sonrası buğday sapı–PAN örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 5.42.'de verilmiştir. Elde edilmiş SEM görüntülerine göre buğday sapı-PAN lifleri için uygulanan stabilizasyon koşulları yeterli oksidasyon reaksiyonlarının tamamlanmadığı için, karbonlaştırmada lif morfolojisi iyice bozulmuştur. Hava stabilizasyonu sonrasında elde edilmiş buğday sapı-PAN liflerinden karbonlaşan örneklerin yapısının tamamen membranımsı bir yapıya dönüştüğü Şekil 5.42.'den gözlemlenmiştir. Buna rağmen görüntülerde eser miktarda lif mevcudiyeti bulunmaktadır. Dolayısı ile buğday sapı kraft ligninin nano karbon lifi üretiminde değerlendrilmesi durumunda elde edilmiş ham liflerin hava stabilizasyonunun uygun sıcaklık, uygun ısıtma oranı ile uygun sürelerinin belirlenmesi ve bu parametrelerin optimizasyonu zorunludur.



Şekil 5.42. Hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan buğday sapı-PAN liflerinin SEM görüntüleri

5.7.3. Hava Mevcudiyetinde Stabilizasyon İşlemi Sonrası Karbonlaştırılmış Lignin-PAN Liflerinin Çap Değişimine Ait Bulgular

SEM görüntülerinden bilgisayar programı kullanılarak lif mevcudiyeti bulunan gruplardan 100'er adet lifin çap ölçümü gerçekleştirilmiş ve liflerin ortalama lif çapı, lif üniformitesi ve ağırlıkça ortalamaları Tablo 5.16.'da verilmiştir.

Tablo 5.16.'daki verilere göre en ince karbon lif sadece PAN'dan elde edilmiş liflerde tespit edilmesine rağmen lif üniformite değeri en yüksek gruptur. Yani lif üniformitesi

bakımından lif çapı dağılımı en düzensiz gruptur. En yüksek lif çapı ortalaması 615,08 nm ile karaçam-PAN kullanılan gruptan elde edilmiş olmasına rağmen karbon lifleri arasında en iyi lif üniformitesi bu gruptan tespit edilmiştir. Genel olarak lignin katkısı içeren grupların çapları karbonlaşma sonrası azalmış ve özellikle işlem öncesi mikro boyutlarda olan gruplar nano boyutlara inmiştir. Lignin içeren gruplarda ortalama lif çapı bakımından en ince lifler Indulin AT-PAN karbon liflerine ait iken lif üniformitesi bakımından diğer lignin lifleri arasında en yüksek çap dağılım aralığına sahiptir. Oransal olarak çap değişimleri bakımından özellikle Indulin AT-PAN liflerin çap değişimi yaklaşık %48,03 gibi bir orandadır. Bu değer karbonlaştırma sonrası liflerde meydana gelen diğer olumsuzlukların sebebini açıklamaktadır. Endüstriyel uygulamalarda Indulin AT lignini kullanılacak karbon lifi üretimleri için işlem parametreleri daha koruyucu şekilde optimize edilmelidir. Indulin AT-PAN liflerinden sonra en yüksek çap değişimi %46,94 ile kavak lignini ve PAN karışımından üretilen liflerdedir. Aynı şekilde bu durum kavak-PAN liflerinde gözlemlenen morfolojik bozulmaların sebebi olarak düşünülmüştür.

Tablo 5.16. *Hava stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan lignin-PAN liflerin ortalama çapı, lif üniformitesi, ağırlıkça ortalamaları*

Lif Kaynağı	**Ortalama Lif Çapı (nm)**	**Std. Sapma**	**Lif Üniformitesi**	**Ağırlıkça Ortalama (nm)**
PAN	345,25	83,75	1,058	365,36
IndulinAT lignini-PAN	487,30	90,87	1,034	504,07
OBL lignini-PAN	587,35	101,55	1,030	604,73
Karaçam lignini-PAN	615,08	91,52	1,021	628,56
Kavak lignini-PAN	605,34	94,27	1,024	619,87
Buğday sapı lignini-PAN	-*			

* Lif mevcudiyeti bulunmamaktadır.

Ölçülen lif çapları SPSS ile homojenlik testine tabi tutulmuş sonuçlar Tablo 5.17.'de verilmiştir ve dağılım eğrileri ile beraber lif histogramları çizilmiş ve Grafik 5.36.'dan, Grafik 5.40.'a kadar verilmiştir. Tablo 5.17.'den verilen çapların homojenlik testleri sonuçlarına göre lif mevcudiyeti bulunan lif gruplarınından Indulin AT-PAN liflerinin çap dağılımı Shapiro-Wilk testine göre normal olarak dağılmazken Kolmogorov-Smirnova testine göre normal dağılıma sahip olduğu varsayılabilir. Diğer lif

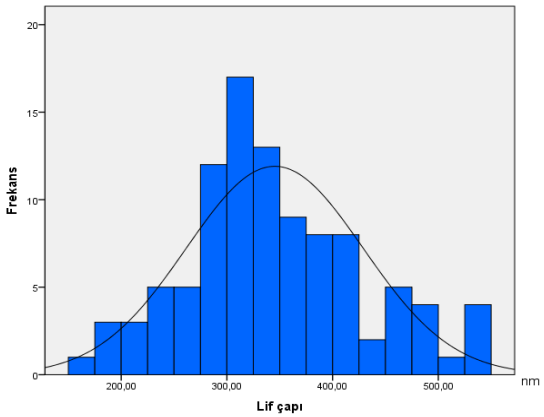
gruplarının tamamının lif çaplarının dağılımı normal dağılım özelliği göstermektedir.

Tablo 5.17. *Hava stabilizasyonundan sonra karbonlaştırılan PAN-lignin lifi çaplarının normallik dağılımı testi sonuçları*

	Kolmogorov-Smirnova			Shapiro-Wilk		
Lifler	**İstatistik**	**df**	**Sig.***	**İstatistik**	**df**	**Sig.**
PAN	0,081	100	0,108	0,980	100	0,131
Indulin AT-PAN	0,087	100	0,061	0,963	100	0,007
OBL-PAN	0,045	100	0,200	0,994	100	0,940
Karaçam-PAN	0,061	100	0,200	0,994	100	0,933
Kavak-PAN	0,051	100	0,200	0,992	100	0,840
Buğday sapı-PAN	-**					

* Sig ≥ 0,05 ** Lif mevcudiyeti bulunmamaktadır.

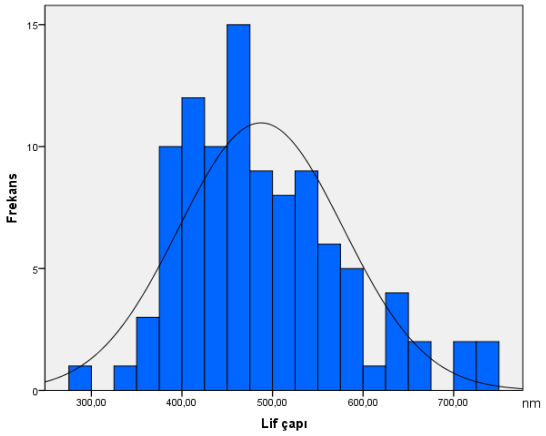
Sadece PAN kullanılarak üretilmiş liflerin hava stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan liflerin çap dağılımlarını gösteren histogram Grafik 5.36.'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde sadece PAN kullanılarak üretilen karbon liflerinin çaplarının minimum 159 nm ve maksimum 544 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun 300-325 nm, 325-350 nm ve 275-300 nm frekans aralıklarında nano boyutlarda olduğu tespit edilmiştir. Liflerin çap dağılımları normallik eğrisine göre ünimodal dağılım gösterdiği görülmektedir.



Grafik 5.36. Hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan PAN liflerinin çap dağılım histogramı

Hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan Indulin AT-PAN liflerinin çap dağılım histogramı (Grafik 5.37.) incelendiğinde liflerin çaplarının minimum 287 nm ve maksimum 730 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük

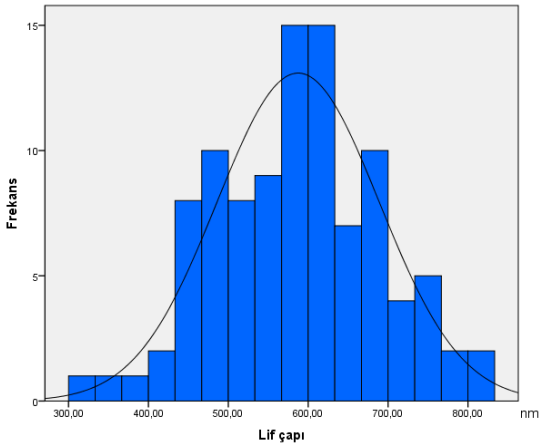
çoğunluğunun 400-425 nm ve 450-475 nm frekans aralıklarında nano boyutlarda olduğu tespit edilmiştir. Lif çapları ünimodal dağılım göstermektedir. Indulin AT-PAN liflerinin çaplarında ve lif üniformite değerinde hava stabilizasyonu sonrası gözlemlenen artışa rağmen karbonlaştırma işleminin etkisi ile azalmıştır. Ek stabilizasyon olmaması durumunda karbonlaştırma sırasında lif çaplarında ani kalınlaşmalar ve daralmalar olacağından lif uzunluklarında kopmalar ve liflerde çatlaklar meydana gelecektir. Endüstriyel uygulamalarda Indulin AT-PAN lifleri için bir veya birden fazla kademede stabilizasyon uygulanması gereklidir. Lin vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada iğne yapraklı lignini ve PEO kullanılarak üretilen lifin çapı 667 nm iken karbonlaştırma sonrasında lif çapı 474 nm olarak bildirilmiştir. Indulin AT-PAN liflerinden elde edilen sonuçlar Lin vd. (2013) tarafından yapılan çalışmaya yakın değerlere sahiptir.



Grafik 5.37. Hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan Indulin AT-PAN liflerinin çap dağılım histogramı

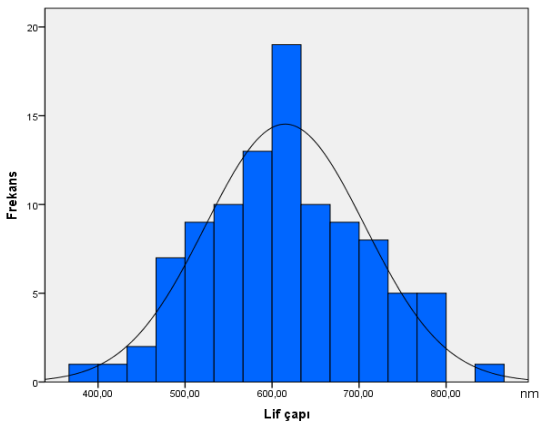
Hava ortamında stabilize edilmiş OBL-PAN liflerinin karbonlaştırma sonrası çap dağılım histogramı (Grafik 5.38.) incelendiğinde liflerin çaplarının minimum 316 nm ve maksimum 820 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun 566-600 nm ve 600-633 nm frekans aralıklarında nano boyutlarda olduğu tespit edilmiştir. Lif çap dağılımlarının normallik eğrilerinden lif çaplarının ünimodal dağılım gösterdiğini anlaşılmaktadır. Teng vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada iğne yapraklı lignini ve PEO'ten elektrospin ile üretilen lifin ortalama çapı 977 nm, karbonlaştırma işlemi sonucunda 639 nm olduğu bildirilmiştir. Çalışmada ilk OBL-PAN lifinin ilk üretildiklerinde ortalama çapı 1061,70 nm ilken karbonlaştırma

sonrası ortalama çapı 587,38 düşmüştür. OBL-PAN liflerinin karbonlaştırmasında literatüre göre oldukça yüksek oranda düşüş olduğu görülmektedir.



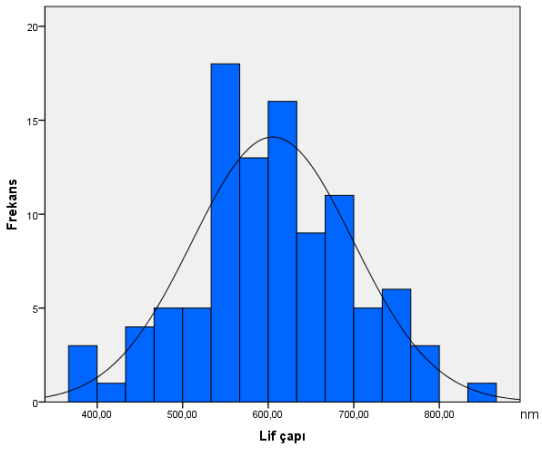
Grafik 5.38. Hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan OBL-PAN liflerinin çap dağılım histogramı

Karaçam-PAN karışımından hava stabilizasyonu sonrası üretilen karbon liflerinin çap dağılım histogramı (Grafik 5.39.), incelendiğinde liflerinin çaplarının minimum 398 nm ve maksimum 849 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun 600-633 nm aralığında, nano boyutlarda olduğu tespit edilmiştir. Liflerin çap dağılımları üniform dağılım gösterdiği görülmektedir. Karaçam-PAN liflerinin, OBL-PAN liflerine benzer şekilde, ilk üretildiklerinde tespit edilen ortalama lif çapı 1003,69 nm iken karbonlaştırma sonrası 615,34 nm olarak tespit edilmiştir. Karaçam-PAN liflerindeki çap düşüşleri literatürde yer alan Lin vd. (2013) ve Teng vd. (2013) tarafından yapılan çalışmalardan oldukça yüksek bir orana sahiptir.



Grafik 5.39. Hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan karaçam-PAN liflerinin çap dağılım histogramı

Kavak-PAN karışımından hava stabilizasyonu sonrası üretilen karbon liflerinin çap dağılım histogramı Grafik 5.40., incelendiğinde karbon liflerinin çaplarının minimum 376 nm ve maksimum 847 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun sırası ile 533-566 nm, 600-633 nm, 566-600 nm frekans aralığında bulunduğu, yani ağırlık olarak 533-633 nm aralığında nano boyutlarda olduğu tespit edilmiştir. Liflerin çap dağılımları normallik eğrisine göre ünimodal dağılım gösterdiği görülmektedir. Literatüre göre kavak-PAN liflerinin termal stabilizasyon ve karbonlaştırmada çap düşüşleri yaşaması gerekmektedir (Lin vd., 2013; Teng vd., 2013). Fakat kavak lignininde termal stabilizasyonda çap artışından dolayı termal stabilizasyon parametrelerinin kavak lignini için yeterli olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.



Grafik 5.40. Hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan kavak-PAN liflerinin çap dağılım histogramı

Hava ortamında stabilize edilmiş lignin-PAN karbon liflerinin çap ölçülerine lif kaynağının etkisinin araştırılması amaçlı tek yönlü varyans analizi ANOVA uygulanmış ve gruplar arası anlamlı farklılıkların belirlenmesi amacıyla DUNCAN analizi yapılmıştır. ANOVA testi sonuçları Tablo 5.18.'de ve DUNCAN analizi sonuçları Tablo 5.19.'da verilmiştir. ANOVA analizi sonuçlarına göre hava stabilizasyonu sonrası lif çapı ortalamalarının değişimine lif kaynağının etkisi mevcuttur.

Tablo 5.18. *Hava ortamında stabilize edilmiş PAN-lignin karbon liflerinin varyans analizi*

Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Sd	Ortalama Kareler	F	p*
Gruplar arası	5213945,739	4	1303486,435	152,133	0,000
Gruplar içi	4241196,756	495	8568,074		
Toplam	9455142,494	499			

*p≤0,05

DUNCAN analizi sonuçlarına göre hava ortamında stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan liflerin çap ortalamaları dört farklı homojenlik grubuna ayrılmıştır. Tablo 5.19. incelendiğinde, hava ortamında stabilize edilmiş PAN-karaçam lignini karbon liflerinin çap ortamaları ile hava ortamında stabilize edilmiş PAN-kavak karbon liflerinin çap ortalamalarının arasında istatiksel olarak %95 güven aralığında anlamlı bir farklılık olmadığı tespit edilmiştir. Buna ek olarak hava ortamında stabilize edilmiş PAN-kavak karbon liflerinin çap ortalamalarıyla hava ortamında stabilize edilmiş PAN-OBL karbon liflerinin çap ortalamalarının arasında da istatistiksel olarak %95 güven aralığında anlamlı bir farklılık olmadığı tespit edilmiştir.

Tablo 5.19. *Hava ortamında stabilize edilmiş PAN-lignin karbon liflerinin DUNCAN analizi*

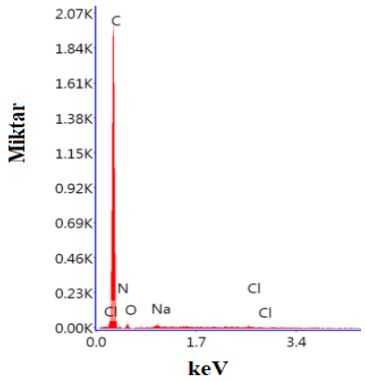
		Homjenlik grupları			
Lif kaynağı	**N**	**1**	**2**	**3**	**4**
PAN	100	345,2508			
PAN-Indulin AT	100		487,3020		
PAN-OBL	100			587,3475	
PAN-kavak	100			605,3357	605,3357
PAN-karaçam	100				615,0801
Sig.		1,000	1,000	,170	,457

5.7.4. Hava Mevcudiyetinde Stabilizasyon İşlemi Sonrası Karbonlaştırılmış Lignin-PAN Liflerinin Elementel Bileşenlerine Ait Bulgular

Karbonlaştırma işlemi sırasında lifler çeşitli reaksiyonlarla yapısal değişikliğe uğrayıp en az %90 oranında karbon içeren liflere dönüşerek karbon lifi ismini alırlar (Park, 2015). Yani karbon oranındaki artış ve diğer bileşenlerdeki azalışlar karbonlaştırma işleminin başarısını belirlenmesi için belkide en önemli kriterdir. Buradan yola çıkılarak karbon liflerine yapılacak olan elementel bileşen analizi ile karbonlaştırma

işleminin gerçekleşip gerçekleşmediğinin anlaşılmasının yani başka bir değişle işlemin etkisinin incelenmesi için en temel analizdir. Hava ortamında stabilize edilmiş liflerin elementel analizleri SEM-EDS yöntemine göre gerçekleştirilmiştir.

Hava ortamında stabilize edilmiş PAN karbon liflerinin elementel kompozisyon analizi grafiği Grafik 5.41.'de ve içerdiği elementlerin dağılım miktarları Tablo 5.20.'de verilmiştir. Grafiğe ve tablodaki verilere göre hava stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan PAN liflerinin karbonlaşma oranı %83,54 olduğu tespit edilmiştir. Lif bileşeninde PAN'nın mevcut bileşimine yakın derecede azot bulunmaktadır. Buradan hava stabilizasyonu ve karbonlaştırma işlemi parametrelerinin PAN lifleri için yeterli olmadığı ve uygulanan parametrelerin endüstriyel karbonlaştırma işlemlerine göre daha koruyucu şekilde olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. PAN liflerinde bulunan eser miktardaki Na ve Cl elementlerinin dış ortamdan deneyler sırasında veya sonrasında gelen safsızlık olduğu düşünülmektedir.



Grafik 5.41. Hava ortamında stabilize edilmiş PAN karbon liflerinin EDS grafiği

Tablo 5.20. *Hava ortamında stabilize edilmiş PAN karbon liflerinin elementel bileşenleri*

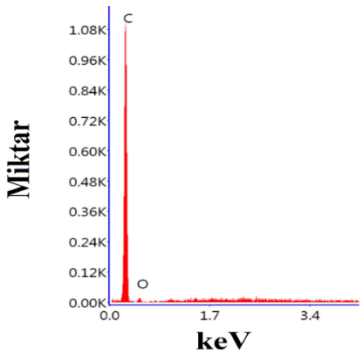
Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	K oranı	Z	R	A	F
C	83,54	86,26	195,76	3,45	0,7132	1,0057	0,9975	0,8489	1,0000
N	10,83	9,59	2,09	23,94	0,0073	0,9814	1,0070	0,0683	1,0000
O	4,86	3,77	3,11	19,96	0,0048	0,9604	1,0156	0,1035	1,0000
Na	0,61	0,33	2,40	26,42	0,0026	0,8705	1,0373	0,4910	1,0020
Cl	0,17	0,06	1,25	63,23	0,0015	0,8099	1,0686	1,0319	1,0282

Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü

Hava ortamında stabilize edilmiş Indulin AT-PAN karbon liflerinin elementel

kompozisyon analizi Grafik 5.42.'de ve içerdiği elementlerin dağılım miktarları Tablo 5.21.'de verilmiştir. Karbon liflerinin elementel kompozisyon olarak (ağırlıkça %94,51 C, %5,85 O) işlem parametreleri yeterli olmasına rağmen Indulin AT-PAN karbon liflerindeki morfolojik bozulmaların önüne geçmek amaçlı parametrelerin iyileştirilmesi önerilebilir. Ayrıca lifin atomca %95,55'nin karbon olması dolayısı ile endüstriyel uygulamalarda gerçekleştirilen grafitleştirme aşamasının uygulanmasını güçleştirmektedir. Bu aşama uygulansa bile liflerin boyutsal olarak çok kısalma riski mevcuttur.

Norberg (2012) yaptığı çalışmada iğne yapraklı kraft ligninden ekstruder ile lif üretimi gerçekleştirmiş 250 °C'de 30 dakika hava ortamı stabilizasyonu sonrası karbonlaştırdığı liflerin yüzey kompozisyonunu atomca %85 C, %11 O, %0,4 Na şeklinde olduğunu belirtmiştir. Ayrıca Schmidl (1992) tarafından yapılan çalışmada Indulin AT kullanılarak ekstruder ile elde edilmiş lifler 250 °C'de 15 dk hava stabilizasyonu periyodu sonrası karbonlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Karbon liflerinin karbon oranlarının sırası ile %87,49; %91.90 ve %90,99 şeklinde olduğunu belirtmiştir. Literatürdeki bu çalışmalara göre elde edilen karbon oranı oldukça yüksek olduğu görülmektedir.



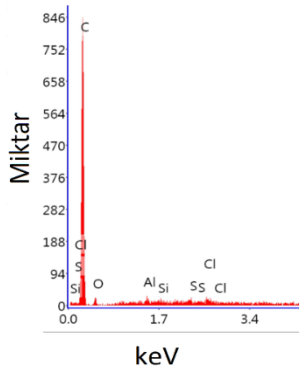
Grafik 5.42. Hava ortamında stabilize edilmiş Indulin AT-PAN karbon liflerinin EDS grafiği

Tablo 5.21. *Hava ortamında stabilize edilmiş Indulin AT-PAN karbon liflerinin elementel bileşenleri*

Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	K oranı	Z	R	A	F
C	94,15	95,55	112,65	2,83	0,8677	1,0021	0,9988	0,9197	1,0000
O	5,85	4,45	1,87	26,27	0,0048	0,9639	1,0174	0,0848	1,0000

Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü

Hava ortamında stabilize edilmiş OBL-PAN karbon liflerinin elementel kompozisyon analizi Grafik 5.43.'te ve içerdiği elementlerin dağılım miktarları Tablo 5.22.'de verilmiştir. Indulin AT-PAN liflerine benzer şekilde OBL-PAN karbon liflerinin elementel kompozisyon olarak (ağırlıkça %91,41 C, %8,41 O) işlem parametreleri yeterli olmasına rağmen liflerdeki morfolojik bozulmaların önüne geçmek amaçlı parametrelerin iyileştirilmesi gerekmektedir. Hava ortamındaki stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan OBL-PAN liflerinin karbon oranı, literatürdeki çalışmaların değerlerine yakın değerlerdir (Schmidl, 1992; Norberg, 2012).



Grafik 5.43. Hava ortamında stabilize edilmiş OBL-PAN karbon liflerinin EDS grafiği

Tablo 5.22. *Hava ortamında stabilize edilmiş OBL-PAN karbon liflerinin elementel bileşenleri*

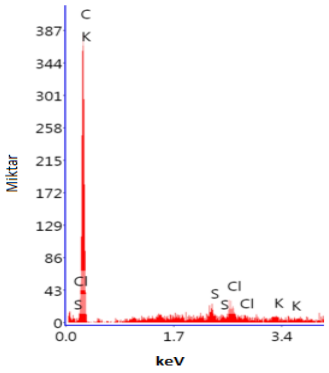
Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	K oranı	Z	R	A	F
C	91,41	93,61	80,69	4,13	0,7506	1,0035	0,9979	0,8183	1,0000
O	8,04	6,18	2,18	22,16	0,0067	0,9653	1,0166	0,0868	1,0000
Al	0,10	0,05	0,56	79,88	0,0006	0,8667	1,0525	0,6980	1,0060
Si	0,05	0,02	0,33	82,50	0,0004	0,8870	1,0584	0,8490	1,0092
S	0,13	0,05	0,98	64,89	0,0012	0,8710	1,0695	1,0237	1,0203
Cl	0,26	0,09	1,78	52,40	0,0023	0,8296	1,0746	1,0595	1,0279

Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü

Karaçam-PAN liflerinden hava stabilizasyonu sonrası üretilen karbon liflerinin elementel bileşenleri Grafik 5.44.'te ve Tablo 5.23.'te gösterilmiştir. Elde edilen verilere göre hava stabilizasyonu ve karbonlaştırma işleminin oldukça başarılı olduğu belirlenmiştir. Elde edilen liflerin ağırlıkça %96,60; atomca %98,80'nin karbon iken liflerin özellikle yüzeylerinin morfolojik olarak bozulmamış olması karaçam ligninin karbon lifi üretiminde değerlendirilebileceğini göstermiştir. Karbon dışında elde

edilen kükürtün ligninden kaynaklı olduğu, diğer bileşenler ise lignin kaynaklı olabileceği gibi dışarıdan bulaşmış safsızlıklar kaynaklı olabilir. Termal stabilizasyon ve karbonlaştırma işlem parametreleri verim, lif morfolojisi, lif çapı ve elementel kompozisyon değerleri bakımından karaçam-PAN liflerin için oldukça ideal olduğu görülmektedir.

Ruiz-Rosas vd. (2010) yaptıkları çalışmada direkt Alcell lignininden ve platinyum asetil eklenen Alcell lignininden 1000 °C'de ürettikleri karbon liflerinin karbon bileşenlerini sırası ile %95,0 ve %94,7 olarak bildirmişlerdir. Karaçam-PAN liflerindeki karbon oranın, hem Ruiz-Rosas vd. (2010) tarafından yapılan çalışmadaki sonuçlardan, hem de literatürdeki diğer çalışmaların sonuçlarına (Schmidl, 1992; Norberg, 2012) göre yüksek bir değere sahip olduğu tespit edilmiştir.



Grafik 5.44. Hava ortamında stabilize edilmiş karaçam-PAN karbon liflerinin EDS grafiği

Tablo 5.23. *Hava ortamında stabilize edilmiş karaçam-PAN karbon liflerinin elementel bileşenleri*

Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	K oranı	Z	R	A	F
C	96,60	98,80	36,03	7,30	0,6174	1,0052	0,9967	0,6358	1,0000
S	1,01	0,39	1,80	37,45	0,0091	0,8515	1,0637	1,0269	1,0271
Cl	1,97	0,68	3,09	24,75	0,0168	0,8098	1,0681	1,0331	1,0229
K	0,42	0,13	0,55	67,13	0,0037	0,8055	1,0760	1,0344	1,0388

Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü

Hava ortamında stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan kavak-PAN liflerinin bileşenleri Grafik 5.45.'te ve Tablo 5.24.'te gösterilmiştir. Elde edilen verilere göre kavak-PAN lifleri için uygulanan işlem parametrelerinin uygun olduğu

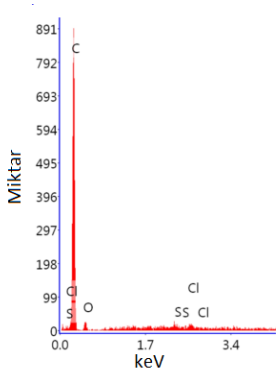
düşünülmektedir. Çünkü toplam karbonlaştırılmış kütlenin yaklaşık ağırlıkça %89,64'ü, atomca %92,18'nin karbon olduğu bulunmuştur. Bu değerler karbon lifi tanımına yakın değerlerdir (Park, 2015).

Ayrıca lif yapılarının korunması kavak-PAN liflerinin karbon lifi üretiminde kullanılabilir olduğunu göstermiştir. Grafitleştirme işlemi de bu liflere uygulanarak daha iyi kalitede lif üretilebilir. Kalan oksijen miktarının bu işlem için yeterli düzeyde olduğu söylenebilir. Eser miktarda bulunan kükürdün ve klorun lignin kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Kavak ligninden elde edilen değerler karaçam-PAN liflerine benzer şekilde literatürdeki çalışmalar ile uyumludur (Schmidl, 1992; Norberg, 2012).

Tablo 5.24. *Hava ortamında stabilize edilmiş kavak-PAN karbon liflerinin elementel bileşenleri*

Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	Koranı	Z	R	A	F
C	89,64	92,18	84,30	4,21	0,7262	1,0040	0,9976	0,8068	1,0000
O	9,93	7,67	2,96	20,28	0,0085	0,9659	1,0163	0,0886	1,0000
S	0,19	0,07	1,49	62,36	0,0017	0,8715	1,0693	1,0207	1,0200
Cl	0,24	0,08	1,75	48,12	0,0021	0,8301	1,0744	1,0559	1,0276

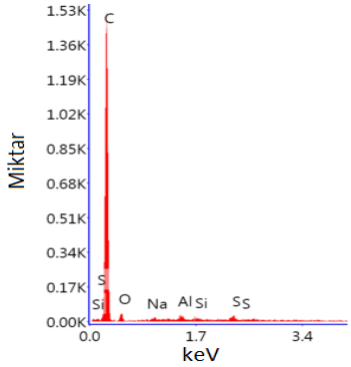
Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü



Grafik 5.45. Hava ortamında stabilize edilmiş kavak-PAN karbon liflerinin EDS grafiği

Buğday sapı lignini ve PAN liflerinin hava ortamında stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılması ile oluşan membranımsı yapının kimyasal bileşenleri, işlem parametrelerinin optimizasyonu durumunda lif elde edilmesi halinde elementel bileşim hakkında bilgi edinmesi amaçlı incelenmiştir. Sonuçlar Grafik 5.46.'da ve Tablo 5.25.'te gösterilmiştir. Sonuçlara göre uygulanan işlemler elementel bileşim

açısından karaçam ve kavak lignini kullanılan liflere benzer şekilde yeterli düzeydedir. Ayrıca lif oluşumu gözlemlenmemesine rağmen elde edilen değerler diğer literatür çalışmalarına yakın değerlerdir (Schmidl, 1992; Ruiz-Rosas vd., 2010). Dolayısı ile oluşan yapının sıcaklık ve süreden çok Akpan (2019a) tarafından bildirildiği gibi ısıtma oranının yüksek olmasından kaynaklı olduğu sonucuna ulaşılmışıtır. Yapının ağırlıkça %90,66 'sı, atomca %93,24'ü karbon ve ağırlıkça %7,90'nı, atomca %6,10'u oksijen ve geri kalanı eser miktarlarda sodyum, aliminyum, silisyum ve kükürt olduğu görülmüştür. Eser miktarlarda bulunan bu elementlerin lignin kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Çünkü ICP-OES sonuçlarına göre de buğday sapı ligninde özellikle silisyum ve kükürt miktarları oldukça yüksek bulunmuştur.



Grafik 5.46. Hava ortamında stabilize edilmiş buğday sapı-PAN karbon membranının EDS grafiği

Tablo 5.25. *Hava ortamında stabilize edilmiş buğday sapı-PAN karbon membranının elementel bileşenleri*

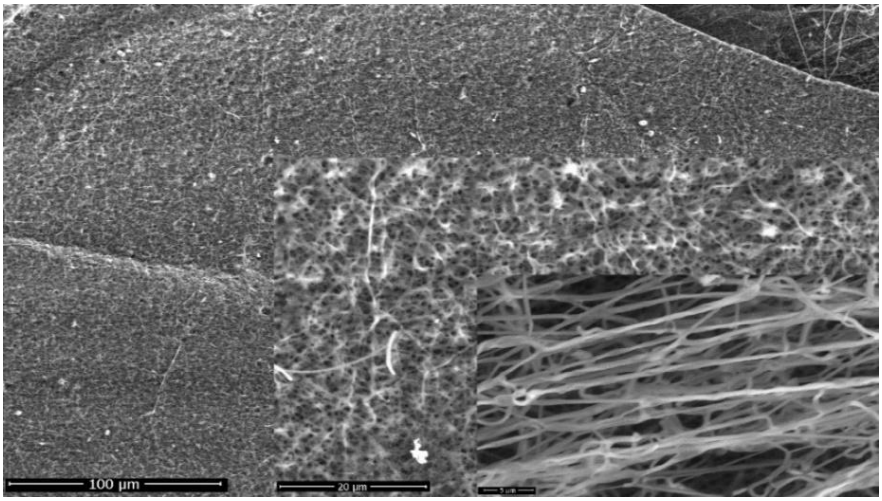
Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	Koranı	Z	R	A	F
C	90,66	93,24	152,68	4,10	0,7264	1,0052	0,9975	0,7971	1,0000
O	7,90	6,10	4,23	18,60	0,0086	0,9600	1,0155	0,1132	1,0000
Na	0,43	0,23	1,31	46,88	0,0019	0,8702	1,0372	0,5019	1,0023
Al	0,37	0,17	2,32	27,12	0,0026	0,8514	1,0490	0,8261	1,0060
Si	0,16	0,07	1,10	66,39	0,0013	0,8698	1,0544	0,9179	1,0090
S	0,49	0,19	3,02	28,79	0,0043	0,8512	1,0641	1,0119	1,0176

Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü

5.7.5. İnert Ortamda Stabilizasyon İşlemi Sonrası Karbonlaştırılmış Lignin-PAN Liflerinin SEM Sonuçları

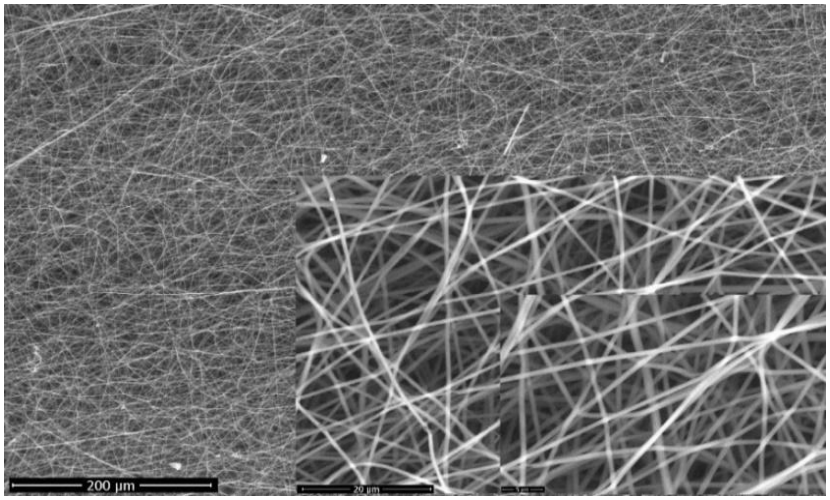
İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası lignin-PAN lifleri yatay tüp fırında dakikada 10 °C artış ve 0,3 cm^3'luk argon gazı akışı sağlanarak 1000 °C'de 1 saat boyunca karbonlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonrası liflerin yüzey morfolojilerindeki değişimlerin belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskopu ile görüntüleri elde edilmiştir. Görüntüler Şekil 5.43.'ten, 5.48.'e kadar verilmiştir.

İnert ortam stabilizasyonu sonrası sadece PAN örneklerine ait liflerin morfolojileri Şekil 5.19.'daki SEM görüntüleri ile incelenmiştir. Karbonlaştırma işlemi sonrası Şekil 5.43.'te gösterilmiştir. Termal stabilizasyon sırasında sadece PAN liflerinin morfolojilerinde bozulmalar meydana geldiği gibi, karbonlaştırma işleminde de sadece PAN kullanılarak üretilen liflerin morfolojilerinde de bozulmalar olduğu Şekil 5.43.'ten anlaşılmaktadır. Liflerin yüzey morfolojilerinin bozulduğu ve yer yer lif olmayan alanların mevcudiyeti, lif demetleri ve bu lif demetlerinin oluşturduğu membranımsı yapılar görülmüştür. Bu morfolojik bozulmalar hava mevcudiyetinin olmaması nedeniyle liflerin oksidasyona ve dehidrojenerasyon reaksiyonlarına yeterince giremediği düşünülmektedir. Dolayısıyla liflerin sıcaklıkla girdiği bu reaksiyonları birbiri arasındaki mevcut yapıların vasıtası ile gerçekleştirdiği düşünülmektedir. Genel olarak işlem parametrelerinin yanında inert ortamın literatürde (Norberg, 2012; Chen, 2014; Park, 2015) bahsedildiği gibi sadece PAN kullanılarak nano karbon lif üretimi için lif morfolojisi açısından uygun olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Tüm bu morfolojik olumsuzlukların mevcudiyetine rağmen sadece PAN liflerinin büyük çoğunluğunun karbon lifine dönüştüğü gözlemlenmiştir. Yani stabilizasyon için inert ortam uygun olmasa da elde edilen liflerin kullanılabilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 5.43. İnert ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan sadece PAN liflerinin SEM görüntüleri

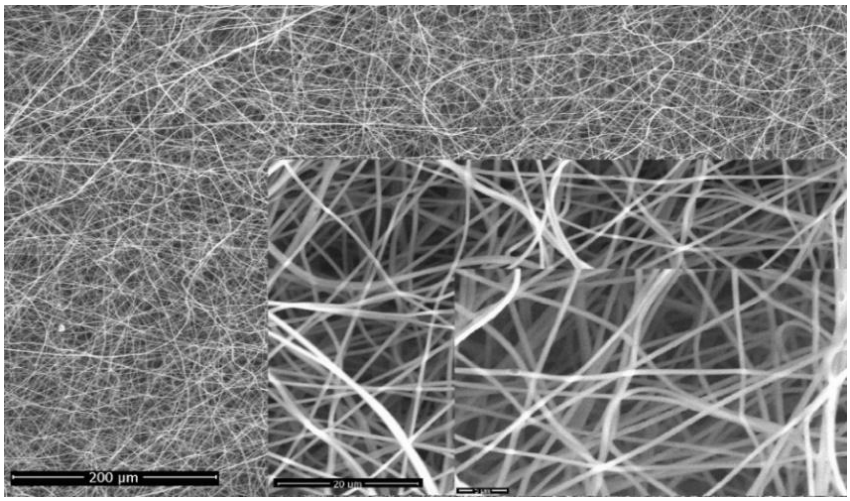
İnert ortamda stabilize edilmiş Indulin AT-PAN liflerinin morfolojilerinin karbonlaştırma işlemi sonrasında da oldukça düzgün olduğu Şekil 5.44.'te yer alan SEM görüntülerinde görülmektedir. Hava ortamında stabilize edilmiş Indulin AT-PAN liflerine benzer şekilde sadece PAN lifleri ile karşılaştırıldığında inert ortamda stabilize edilmiş Indulin AT-PAN karbon nano liflerinin morfolojileri daha iyi korunmuştur. Fakat hava ortamı ve inert ortam arasında liflerde çap farkı gözlemlenmiştir. Morfolojik açıdan karbonlaştırma işlemi parametreleri Indulin AT-PAN lifleri için gayet uygun olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.44. İnert ortamda stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan Indulin AT-PAN liflerinin SEM görüntüleri

İnert ortamda stabilize edilmiş OBL-PAN liflerinin karbonlaştırma işlemi sonrası

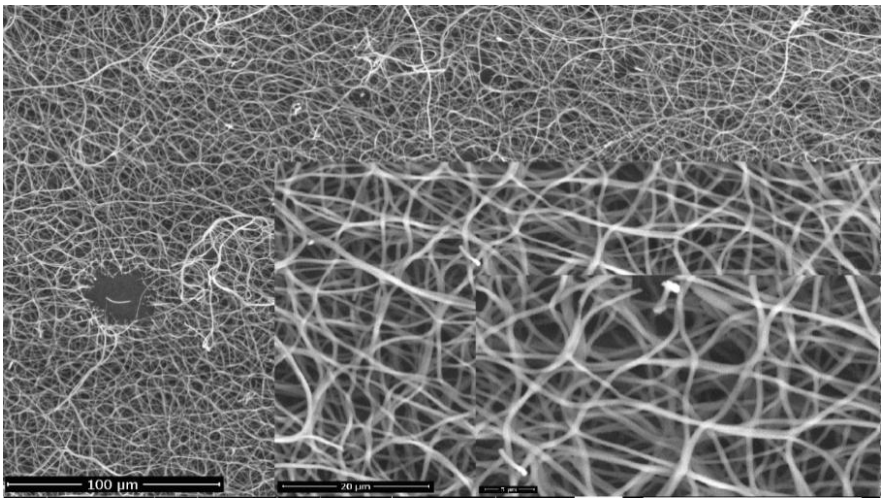
morfolojisinin incelenmesi amacıyla elde edilen SEM görüntüleri Şekil 5.45.'te verilmiştir. Hava ortamında stabilize edilmiş OBL-PAN karbon lifleri ile karşılaştırıldığında inert ortamda stabilize edilmiş OBL-PAN karbon nano liflerinin morfolojileri arasında ciddi farklılıklar vardır. Morfolojik açıdan inert ortam stabilizasyonu ve karbonlaştırma işlemi parametreleri OBL-PAN lifleri için hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırma işlemine göre daha başarılı olduğu düşünülmektedir. Fakat inert ortam stabilizasyonu sonrasında gözlenenen lif çapı düzensizlikleri karbonlaştırma işlemi sonrasında da mevcuttur. SEM görüntülerine göre morfolojik açıdan karbonlaştırma işlemi parametrelerinin uygun ve yeterli olduğu söylenebilir.



Şekil 5.45. İnert ortamda stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan OBL-PAN liflerinin SEM görüntüleri

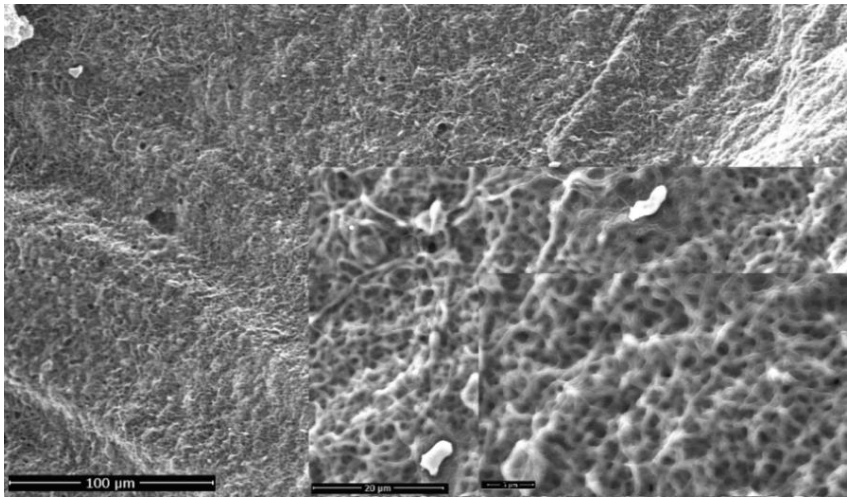
İnert ortamda stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan karaçam-PAN liflerinin taramalı elektron mikroskopisinden elde edilen görünütüleri Şekil 5.46.'da verilmiştir. SEM görüntülerinde inert ortamda stabilize edilmiş karaçam-PAN liflerinin morfolojilerinin karbonlaştırma işlemi sonrasında korunmadığı görülmektedir. Hava ortamında stabilize edilmiş karaçam-PAN karbon lifleri ile karşılaştırıldığında inert ortamda stabilize edilmiş karaçam-PAN karbon nano liflerinin morfolojileri arasında ciddi farklılıklar olduğu görülmektedir. Lif yüzeyleri birçok bölgede düzgün olmasına rağmen, yüzeylerde bozulmalar, lif kopmaları, lif demetlenmeleri oldukça fazladır. Morfolojik açıdan inert ortam stabilizasyonu ve karbonlaştırma işlemi parametreleri karaçam-PAN lifleri için hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırma

işlemine göre daha başarısız olduğu düşünülmektedir. Bunun sebebi olarak karaçam-PAN liflerinin stabilizasyon aşamasında oksidasyona ve dehidrojeneresyon reaksiyonlarına girmemesinden kaynaklı karbonlaştırma aşamasında daha sert reaksiyonlara maruz kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Akpan, 2019a; Akpan, 2019b).



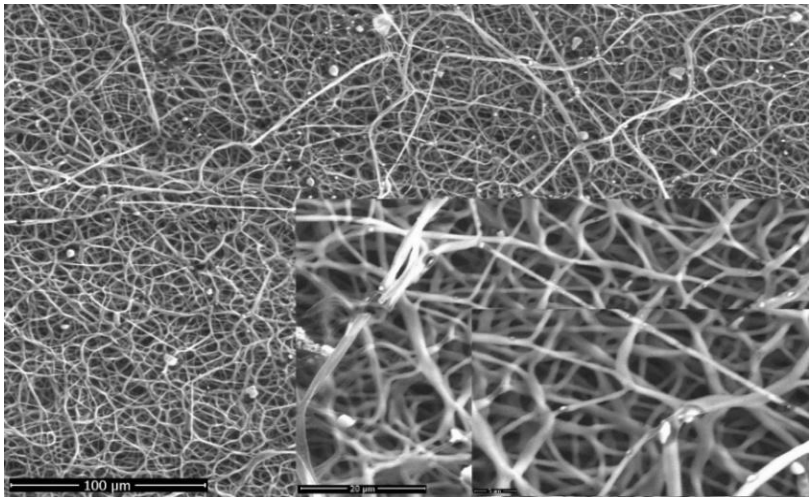
Şekil 5.46. İnert ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan karaçam-PAN liflerinin SEM görüntüleri

Kavak-PAN lifleri için uygulanan inert ortam stabilizasyon koşullarında yeterli oksidasyon reaksiyonlarının tamamlanmadığı için inert ortam sonrası lif morfolojilerinin bozulduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.23.). Bu liflerin karbonlaştırmadan sonra lif morfolojisi iyice bozulmuş ve inert ortam stabilizasyonu sonrasında elde edilmiş kavak-PAN liflerinden karbonlaşan yapının tamamen membranımsı bir yapıya dönüştüğü Şekil 5.47.'de gözlemlenmiştir. Dolayısı ile kavak kraft ligninin nano karbon lifi üretiminde değerlendrilmesi durumunda elde edilen ham lifler için inert ortam stabilizasyonu uygun görülmemektedir. İnert ortam stabilizasyonu yapılmak istenildiğinde işlem parametrelerinin optimizasyonu gerekli olduğu söylenebilir.



Şekil 5.47. İnert ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan kavak-PAN membranın SEM görüntüleri

İnert ortamda stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan buğday sapı-PAN liflerinin taramalı elektron mikroskopisinden elde edilen görünütüleri Şekil 5. 48.'de verilmiştir. SEM görüntülerinde inert ortamda stabilize edilmiş buğday sapı-PAN liflerinin morfolojilerinin karbonlaştırma işlemi sonrasında korunmadığı görülmektedir. Hava ortamında stabilize edilmiş buğday sapı-PAN liflerinden karbonlaştırma sonrasında lif elde edilememesi düşünüldüğünde buğday sapı-PAN karbon nano liflerinin üretiminde morfolojik açıdan inert ortamda üretim yapılması gereklidir. Bu duruma rağmen buğday sapı-PAN liflerinin yüzeyleri birçok bölgede düzgün değildir. Ayrıca lif kopmaları ve lif demetlenmeleri de oldukça fazladır. Morfolojik açıdan inert ortam stabilizasyonu ve karbonlaştırma işlemi parametreleri buğday sapı-PAN lifleri için başarılı olsa da bazı işlem parametrelerinde iyileştirmeler yapılmasının gerekli olduğu görülmüştür.



Şekil 5.48. İnert ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan buğday sapı-PAN lifleri

5.7.6. İnert Ortamda Stabilizasyon İşlemi Sonrası Karbonlaştırılmış Lignin-PAN Liflerinin Çap Değişimine Ait Bulgular

SEM görüntülerinden Digimizer programı kullanılarak lif mevcudiyeti bulunan gruplardan 100'er adet lifin çap ölçümü gerçekleştirilmiş ve liflerin ortalama lif çapı, lif üniformitesi ve ağırlıkça ortalamaları Tablo 5.26.'da verilmiştir.

Tablo 5.26.'daki verilere göre en ince karbon lifleri sadece PAN'dan elde edilen liflerde tespit edilmesine rağmen bu grup lif üniformite değeri en yüksek gruptur. Yani lif üniformitesi bakımından lif çapı dağılımı en düzensiz gruptur. En yüksek lif çapı ortalaması 794,09 nm ile buğday sapı-PAN kullanılan gruptan elde edilmiştir. Karbon lifleri arasında en iyi lif üniformitesi 1,021 ile Indulin AT-PAN karbon nano liflerinde tespit edilmiştir. Genel olarak lignin içeren grupların çapları karbonlaşma sonrası daralmış ve özellikle işlem öncesi mikro boyutlarda olan OBL-PAN grubu nano boyutlara inmiştir. Lignin içeren gruplarda ortalama lif çapı bakımından en ince lifler 578,80 nm ile karaçam-PAN karbon liflerine aittir. Oransal olarak çap değişimleri bakımından en çok çap değişimleri %41,51 ile karaçam-PAN grubu ve %41,14 ile OBL-PAN grubuna aittir. Ayrıca PAN liflerinin çapları yaklaşık %40 civarında kalınlaşmıştır. Bu değerler karbonlaştırma sonrası liflerde meydana gelen morfolojik olumsuzlukların sebebini açıklamaktadır. Endüstriyel uygulamalarda inert ortam stabilizasyonu düşünülmesi durumunda daha koruyucu işlem parametrelerinin belirlenmesi gerekmektedir.

Tablo 5.26. *İnert ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan lignin-PAN liflerinin ortalama çapı, lif üniformitesi, ağırlıkça ortalamaları*

Lif Kaynağı	Ortalama Lif Çapı (nm)	Std. Sapma	Lif Üniformitesi	Ağırlıkça Ortalama (nm)
PAN	433,19	102,77	1,058	457,33
IndulinAT lignini-PAN	645,92	93,90	1,021	659,43
OBL lignini-PAN	592,90	103,31	1,030	610,72
Karaçam lignini-PAN	578,80	95,03	1,027	594,25
Kavak lignini-PAN	-*			
Buğday sapı lignini-PAN	794,09	124,47	1,024	813,40

* Lif mevcudiyeti bulunmamaktadır.

Lif mevcudiyeti olan gruplardan elde edilen lif çaplarının homojenliği SPSS ile homojenlik testine tabi tutulmuş sonuçlar Tablo 5.27'de verilmiştir ve dağılım eğrileri ile beraber lif histogramları çizilmiş ve Grafik 5.47.'den, Grafik 5.51.'e kadar verilmiştir. Tablo 5.27.'de verilen çapların homojenlik testleri sonuçlarına göre sadece PAN kullanılarak üretilen karbon liflerinin çaplarının düzensiz olarak dağıldığı görülmektedir. Ayrıca Indulin AT-PAN liflerinin çapları Kolmogorov-Smirnova testine göre normal dağılım gösterirken Shapiro-Wilk testine göre düzensiz dağılmaktadır. OBL-PAN, karaçam-PAN ve buğday sapı-PAN gruplarının lif çaplarının dağılımı, normal dağılım özelliği göstermektedir.

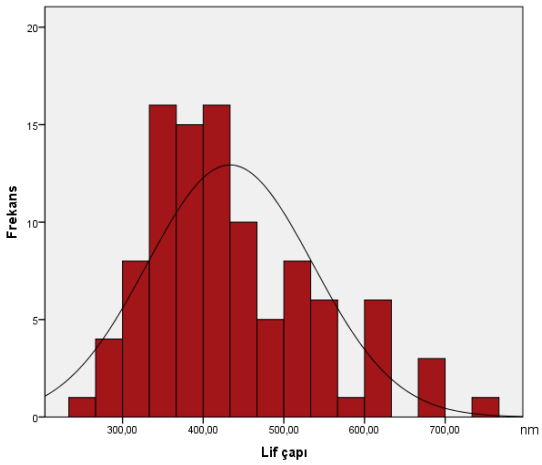
Tablo 5.27. *İnert ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan lignin-PAN lifi çaplarının normallik dağılımı testi sonuçları*

	Kolmogorov-Smirnova			Shapiro-Wilk		
Lifler	**İstatistik**	**df**	**Sig.**	**İstatistik**	**df**	**Sig.**
PAN	0,128	100	0,000	0,949	100	0,001
Indulin AT-PAN	0,056	100	0,200	0,990	100	0,638
OBL-PAN	0,066	100	0,200	0,977	100	0,082
Karaçam-PAN	0,085	100	0,074	0,987	100	0,471
Kavak-PAN	-**					
Buğday sapı-PAN	0,063	100	0,200	0,982	100	0,200

* Sig ≥ 0,05 ** Lif mevcudiyeti bulunmamaktadır.

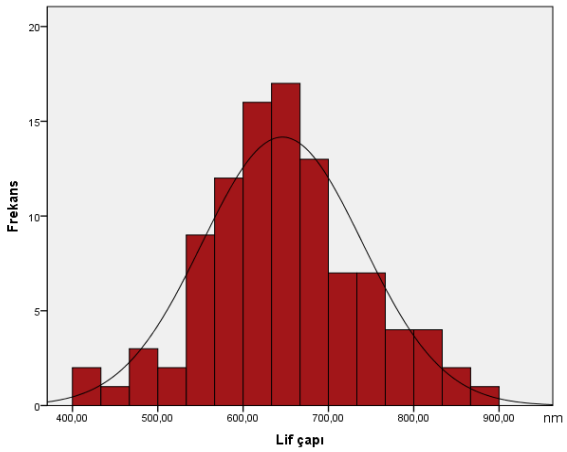
İnert ortamda stabilize edilmiş sadece PAN liflerinin karbonlaştırma sonrası çap dağılım histogramı Grafik 5.47.'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde liflerin çaplarının minimum 259 nm ve maksimum 736 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun sırasıyla 333-366 nm, 400-433 nm ve 366-400 nm

frekans aralıklarında nano boyutlarda olduğu tespit edilmiştir. Liflerin çap dağılımlarının düzensiz dağılım gösterdiği görülmektedir. İnert ortamda stabilize edilmiş liflerde hava ortamında stabilize edilmiş PAN liflerine göre daha kalın lifler oluşmuştur. Bunun sebebi olarak stabilizasyon sonrası inert ortamda stabilize edilmiş liflerde lif demetleri oluşturma eğiliminden kaynaklandığı düşünülmektedir.



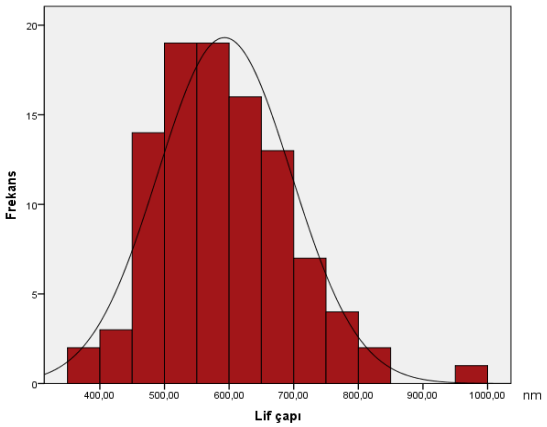
Grafik 5.47. İnert ortamda stabilize edilmiş PAN karbon liflerinin çap dağılım histogramı

Indulin AT-PAN karışımı kullanılarak üretilmiş liflerin hava stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan liflerin çap dağılımlarını gösteren histogramı Grafik 5.48., incelendiğinde üretilen karbon liflerinin çaplarının minimum 402 nm ve maksimum 879 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun 3 frekans aralığı olacak şekilde 600-700 nm aralığında, nano boyutlarda olduğu tespit edilmiştir. Liflerin çap dağılımları normallik eğrisine göre ünimodal dağılım gösterdiği görülmektedir. Lin vd. (2013) yaptıkları çalışmada iğne yapraklı lignini ve PEO kullanılarak üretilen liflerin çapının 667 nm'den karbonlaştırma sonrasında 474 nm'ye düştüğünü bildirmişlerdir. Indulin AT-PAN liflerinin inert stabilizasonu sonrası karbonlaştırmada ilk çapa göre değişimin fazla olmadığı görülmektedir. Bu durum Indulin AT-PAN lifleri için inert ortam stabilizasyonun uygun olmadığını belirtmektedir.



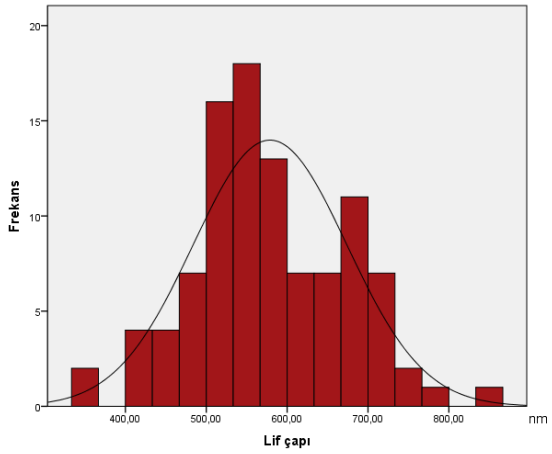
Grafik 5.48. İnert ortamda stabilize edilmiş Indulin AT-PAN karbon liflerinin çap dağılım histogramı

Hava ortamında stabilize edilmiş OBL-PAN liflerinin karbonlaştırma sonrası çap dağılım histogramı Grafik 5.49.'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde OBL-PAN kullanılarak üretilen karbon liflerinin çaplarının minimum 384 nm ve maksimum 960 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun 500-600nm aralığında, nano boyutlarda olduğu tespit edilmiştir. Liflerin çap dağılımları normallik eğrisine göre ünimodal dağılım gösterdiği görülmektedir. Teng vd. 2013 yılında yaptıkları çalışmada iğne yapraklı lignini ve PEO'ten elde ettikleri liflerin çapının 977 nm, karbonlaştırma sonrası çapının 639 nm olarak bildirmişlerdir. Benzer şekilde OBL-PAN liflerin ilk üretim çapı 1061,70 nm iken karbonlaştırma sonrası çapı 592,90 nm olarak tespit edilmiştir. OBL liflerindeki çap düşüşü oransal olarak Teng vd. (2013) tarafından yapılan çalışmaya göre yüksek olduğu görülmektedir.



Grafik 5.49. İnert ortamda stabilize edilmiş OBL-PAN karbon liflerinin çap dağılım histogramı

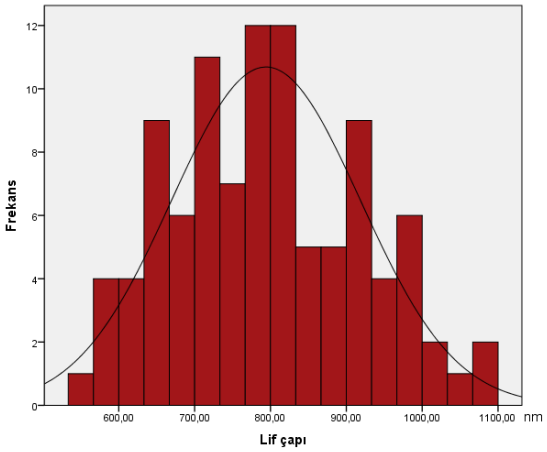
İnert ortamda stabilize edilmiş karaçam-PAN liflerinin karbonlaştırma sonrası çap dağılım histogramı Grafik 5.50.'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde liflerin çaplarının minimum 354 nm ve maksimum 865 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun sırasıyla 533-566, 500-533 nm ve 566-600 nm frekans aralıklarında yani 500-600 nm aralığında nano boyutlarda olduğu tespit edilmiştir. Liflerin çap dağılımlarının normallik eğrilerine göre lif çaplarının ünimodal dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir.OBL-PAN liflerine benzer şekilde karaçam liflerinin çap değişimi oransal olarak literatürde yer alan çalışmalara göre yüksektir (Lin vd., 2013; Teng vd., 2013).



Grafik 5.50. İnert ortamda stabilize edilmiş karaçam-PAN karbon liflerinin çap dağılım histogramı

İnert ortamda stabilize edildikten sonra karbonlaştırma işlemine tabi tutulan buğday sapı-PAN liflerinin işlem sonrası çap dağılım histogramını gösteren Grafik 5.51., incelendiğinde liflerin çaplarının 563 nm'den başlayıp 1084 nm'de bittiği görülmektedir. Lif çaplarının büyük çoğunluğunun 766-833 nm aralığında nano boyutlarda olduğu tespit edilmiştir. Bazı liflerin çapları sınır olarak kabul edilmiş 1000 nm'yi geçmesine rağmen liflerin çap dağılımlarının normal dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir. Literatürdeki çalışmalara göre karbonlaştırma işlemi ile çap azalışları görülmektedir (Lin vd., 2013; Teng vd., 2013). Buğday sapı liflerinin çap değişimleri literatüre uymamaktadır. Bunun sebebi olarak buğday sapı ligininin heterojen yapısından dolayı, buğday sapı-PAN liflerinin demetlenme eğilimi göstermesi söylenebilir. Özellikle lifler üzerindeki lignin yapılarının karbonlaştırma sırasında oluşan homoliz reaksiyonları sonrasında çapraz bağlanma isteğinin artması ile çap

artışları görüldüğü düşünülmektedir.



Grafik 5.51. İnert ortamda stabilize edilmiş buğday sapı-PAN karbon liflerinin çap dağılım histogramı

Hava ortamında stabilize edilmiş lignin-PAN karbon liflerinin çap ölçüleri tek yönlü varyans analizine (ANOVA) tabi tutulmuş ve gruplar arası anlamlı farklılıkların belirlenmesi amacıyla DUNCAN analizi yapılmıştır. ANOVA testi sonuçları Tablo 5.28.'de ve DUNCAN analizi sonuçları Tablo 5.29.'da verilmiştir. ANOVA analizi sonuçlarına göre hava stabilizasyonu sonrası lif çaplarının değişimine lif kaynağının etkisi mevcuttur.

Tablo 5.28. *İnert ortamda stabilize edilmiş PAN-lignin karbon liflerinin varyans analizi*

Varyans kaynağı	**Kareler toplamı**	**Sd**	**Ortalama Kareler**	**F**	**P***
Gruplar arası	6770046,516	4	1692511,629	155,082	0,000
Gruplar içi	5402260,837	495	10913,658		
Toplam	12172307,354	499			

* $p \leq 0,05$

DUNCAN analizi sonuçlarına inert ortamda stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan liflerin çap ortalamaları dört farklı homojenlik grubuna ayrılmıştır. Tablo 5.29.'a göre inert ortamda stabilize edilmiş PAN-karaçam lignini karbon liflerinin çap ortamaları ile inert ortamda stabilize edilmiş PAN-OBL liflerinin çap ortalamalarının arasında istatiksel olarak %95 güven aralığında anlamlı bir farklılık olmadığı tespit edilmiştir.

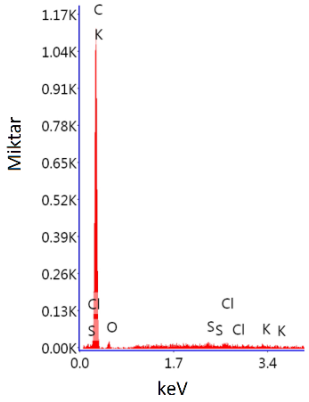
Tablo 5.29. *İnert ortamda stabilize edilmiş PAN-lignin karbon liflerinin DUNCAN analizi*

Lif kaynağı	N	Homojenlik grubu			
		1	2	3	4
PAN	100	433,1940			
PAN-karaçam	100		578,7997		
PAN-OBL	100		592,9022		
PAN-Indulin AT	100			645,9222	
PAN-buğday sapı	100				794,0899
Sig.		1,000	,340	1,000	1,000

5.7.7. İnert Ortamda Stabilizasyon İşlemi Sonrası Karbonlaştırılmış Lignin-PAN Liflerinin Elementel Bileşenlerine Ait Bulgular

Karbon liflerinin karbonlaştırma sonrası karbon oranı en az %90 oranındadır (Norberg, 2012). Karbonlaştırma işleminde liflerin morfolojisi kadar elementel kompozisyonu da önem arz eder. Bu yüzden inert ortamda stabilize edilmiş liflerin karbonlaştırma sonrası elementel bileşenleri SEM-EDS yöntemi ile belirlenmiştir.

Sadece PAN kullanılarak üretilen lifler inert ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılmış ve elde edilen PAN karbon liflerinin elementel bileşen analizi Grafik 5.52.'de ve elementlerin dağılım miktarları Tablo 5.30.'da verilmiştir. Sonuçlara göre inert ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırma işlemi elementel bileşen açısından oldukça başarılıdır. Liflerin ağırlıkça %92,70'i, atomca %94,54'ü karbon, geriye kalan ağırlıkça %6,98 oksijen ve dışarıdan bulaşmış safsızlıklar olduğu düşünülen eser miktarlarda kükürt, klor ve potasyum bulunmaktadır. İşlem parametrelerinin endüstriyel uygulamalar için yeterli olmasına rağmen, lif çaplarının düzensiz dağılması ve lif morfolojisinde meydana gelen bozulmalar sebebi ile optimizasyonu gerekmektedir. Ayrıca liflerin çapı stabilizasyon sırasında PAN'nın hava ile olan reaksiyonlarını gerçekleştirememesi sebebiyle artış göstermiş ve stabilizasyon sonrası yaklaşık %40 artmıştır.



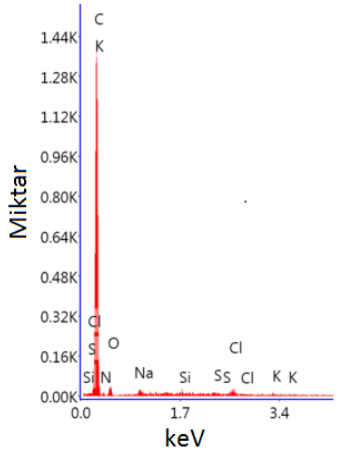
Grafik 5.52. İnert ortamda stabilize edilmiş PAN karbon liflerinin EDS grafiği

Tablo 5.30. *İnert ortamda stabilize edilmiş PAN karbon liflerinin elementel bileşenleri*

Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	Koranı	Z	R	A	F
C	92,70	94,54	109,21	3,46	0,8056	1,0029	0,9983	0,8665	1,0000
O	6,98	5,35	2,36	21,56	0,0058	0,9647	1,0169	0,0858	1,0000
S	0,11	0,04	0,99	65,72	0,0010	0,8703	1,0697	1,0291	1,0205
Cl	0,13	0,04	1,11	63,93	0,0011	0,8290	1,0749	1,0637	1,0296
K	0,08	0,03	0,66	67,11	0,0008	0,8271	1,0844	1,0889	1,0561

Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü

İnert ortamda stabilize edilmiş Indulin AT-PAN karbon liflerinin elementel bileşen analizi Grafik 5.53.'te ve elementlerin yüzdece dağılımları Tablo 5.31.'de verilmiştir. Karbon liflerinin büyük bir kısmı karbondan (%79,51) oluşmasına rağmen hava ortamının Indulin AT-PAN lifleri için daha korucu olduğu ya da işlem parametrelerinin yeterli olmadığı düşünülebilir. Indulin AT'den üretilecek lifler için özellikle termal stabilizasyondaki ısıtma oranının optimize edilmesi gereklidir. Literatürdeki çalışmalarda PAN katkısı olmamasına rağmen çalışmada elde edilen değerler Norberg (2012) tarfından yapılan çalışmanın değerlerine (%85 C, %11 O, %0,4 Na) yakındır. Çalışmada elde ettiğimiz Indulin AT-PAN karbon liflerinin elementel bileşiminde lignin kaynaklı olabileceği düşünülen eser miktarda kükürt (S), silisyum (Si) ve potasyum (K) bulunmaktadır. Bunun yanında eser miktarda bulunan sodyum elementi (Na) lignin kaynaklı olabileceği gibi dış ortamdan bulaşmış safsızlık olabilir. Indulin AT-PAN lifleri için eşit işlem parametreleri söz konusu olduğunda hava ortam stabilizasyonu inert ortama göre daha etkindir.



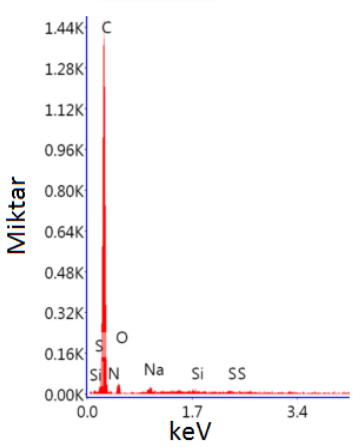
Grafik 5.53. İnert ortamda stabilize edilmiş Indulin AT-PAN karbon liflerinin EDS grafiği

Tablo 5.31. *İnert ortamda stabilize edilmiş Indulin AT-PAN karbon liflerinin elementel bileşenleri*

Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	Koranı	Z	R	A	F
C	79,51	83,16	140,21	4,63	0,6066	1,0081	0,9963	0,7568	1,0000
N	11,32	10,16	1,92	31,37	0,0079	0,9838	1,0058	0,0710	1,0000
O	7,66	6,01	4,26	18,44	0,0078	0,9628	1,0144	0,1063	1,0000
Na	0,62	0,34	2,00	31,81	0,0026	0,8728	1,0362	0,4786	1,0021
Si	0,12	0,06	0,95	65,97	0,0010	0,8724	1,0536	0,9068	1,0091
S	0,18	0,07	1,26	63,44	0,0016	0,8539	1,0633	1,0072	1,0202
Cl	0,45	0,16	2,76	27,80	0,0038	0,8121	1,0678	1,0262	1,0262
K	0,15	0,05	0,77	65,52	0,0013	0,8078	1,0757	1,0393	1,0487

Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü

İnert ortamda stabilize edilmiş OBL-PAN karbon liflerinin elementel bileşen analizi Grafik 5.54.'te ve elementlerin yüzdece dağılımları Tablo 5.32.'de verilmiştir. Tablo 5.32.'den OBL-PAN karbon liflerinin %80'nin karbon olduğu Indulin AT-PAN ve sadece PAN kullanılan liflere benzer şekilde yüksek oranda azot (N) içerdiği tespit edilmiştir. OBL-PAN liflerinin karbon değeri Norberg (2012) tarfından yapılan çalışmanın değerlerine (%85 C) göre daha azdır. Dolayısı ile Indulin AT-PAN ve sadece PAN kullanılan lifler için düşünülen inert ortamda termal stabilizasyonun ve karbonlaştırmanın koruyucu veyahut yetersiz olması bu grup için de söylenebilir. Ayrıca liflerde bulunan eser miktardaki Na ve Si elementinin lignin kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Eşit işlem parametreleri söz konusu olduğunda hava ortamında stabilizasyon, inert ortam stabilizasyonuna göre OBL-PAN lifleri için daha etkindir.



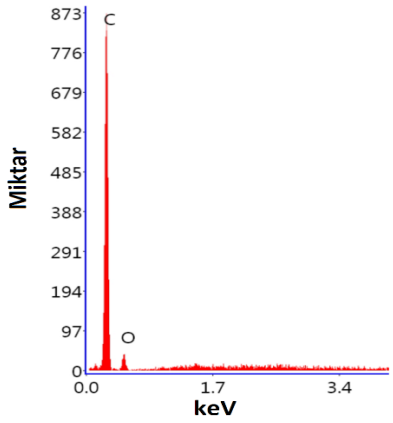
Grafik 5.54. İnert ortamda stabilize edilmiş OBL-PAN Karbon liflerinin EDS grafiği

Tablo 5.32. *İnert ortamda stabilize edilmiş OBL-PAN karbon liflerinin elementel bileşenleri*

Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	Koranı	Z	R	A	F
C	80,00	83,36	145,55	3,90	0,6611	1,0072	0,9969	0,8205	1,0000
N	11,01	9,84	1,78	24,81	0,0077	0,9829	1,0064	0,0714	1,0000
O	8,13	6,36	4,35	18,47	0,0084	0,9618	1,0150	0,1076	1,0000
Na	0,66	0,36	2,05	31,24	0,0028	0,8719	1,0367	0,4802	1,0019
Si	0,10	0,04	0,70	70,45	0,0008	0,8715	1,0540	0,9070	1,0082

Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü

İnert ortamda stabilize edilmiş Karaçam-PAN karbon liflerinin elementel kompozisyon analizi Grafik 5.55.'te ve elementlerin yüzdece dağılımları Tablo 5.33.'te verilmiştir. Karaçam–PAN lifleri elementel bileşenleri ağırlıkça %86,60 karbon, %13,40 oksijen, atomca %89,60 karbon, %10,40'ı oksijen şeklindedir. İşlem parametreleri yeterli olmasına rağmen liflerdeki morfolojik bozulmaların önüne geçmek amaçlı parametrelerin iyileştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca elde edilen değerler hava stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan liflerden düşüktür. Karaçam-PAN lifleri için hava stabilizasyonu daha etkin olduğu söylenebilir. Ayrıca elde edilen değerler Norberg (2012) (%85 C, %11 O, %0,4 Na), Schmidl (1992) (%87,49 C) tarafından yapılan çalışmalara benzer şekilde olduğu belirlenmiştir



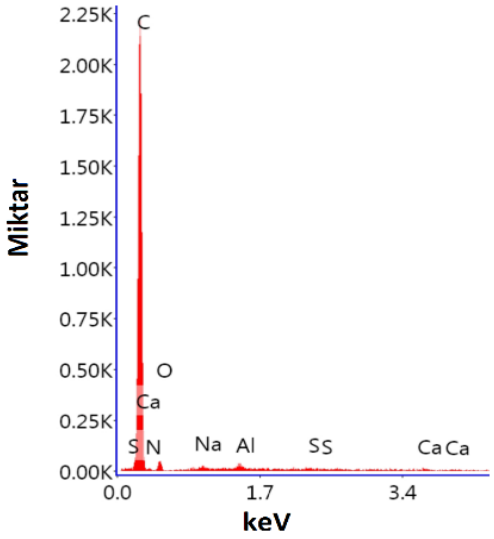
Grafik 5.55. İnert ortamda stabilize edilmiş karaçam-PAN karbon liflerinin EDS grafiği

Tablo 5.33. *İnert ortamda stabilize edilmiş karaçam-PAN karbon liflerinin elementel bileşenleri*

Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	K oranı	Z	R	A	F
C	86,60	89,60	87,58	3,90	0,7242	1,0048	0,9973	0,8322	1,0000
O	13,40	10,40	4,33	18,24	0,0119	0,9666	1,0160	0,0920	1,0000

Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü

Kavak lignini ve PAN liflerinin inert ortamda stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılması ile oluşan membranımsı yapının kimyasal bileşenleri işlem parametrelerinin optimizasyonu ile lif elde edilmesi durumunda elementel bileşim hakkında bilgi edinmesi amaçlı incelenmiştir. Sonuçlar Grafik 5.56. ve Tablo 5.34.'te gösterilmiştir. Sonuçlara göre uygulanan işlemler elementel bileşim açısından hem diğer grup liflere hem de literatüre benzer şekilde yeterli düzeydedir (Schmidl, 1992; Norberg, 2012). Dolayısı ile Akpan (2019a) tarafından bildirildiği gibi oluşan membranımsı yapının sıcaklık ve süreden çok ısıtma oranının yüksek olmasından kaynaklı olduğu sonucuna ulaşılmışıtır. Yapının ağırlıkça %85,27 'si atomca %88,20'si karbon, ağırlıkça %6,86'sı atomca %6,08'i azot, ağırlıkça %6,62'si atomca %5,14'u oksijen ve geri kalanı eser miktarlarda sodyum, aliminyum, kükürt ve kalsiyumdur. Eser miktarlarda bulunan bu elementler lignin kaynaklı olabileceği gibi dış ortamdan bulaşabilecek safsızlıklar da olabilir. Hava ortamı stabilizasyonu kavak-PAN lifleri için inert ortam stabilizasyonuna göre daha etkin olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



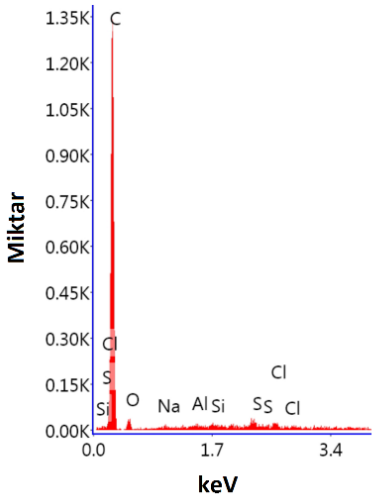
Grafik 5.56. İnert ortamda stabilize edilmiş kavak-PAN karbon liflerinin EDS grafiği

Tablo 5.34. *İnert ortamda stabilize edilmiş kavak-PAN karbon membranın elementel bileşenleri*

Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	Koranı	Z	R	A	F
C	85,27	88,20	219,10	3,84	0,7116	1,0061	0,9972	0,8294	1,0000
N	6,86	6,08	1,45	99,99	0,0045	0,9818	1,0067	0,0664	1,0000
O	6,62	5,14	4,94	18,01	0,0068	0,9608	1,0152	0,1070	1,0000
Na	0,55	0,30	2,44	26,14	0,0023	0,8710	1,0370	0,4897	1,0021
Al	0,34	0,16	3,12	24,89	0,0024	0,8522	1,0488	0,8157	1,0056
S	0,15	0,06	1,42	61,56	0,0014	0,8520	1,0639	1,0105	1,0189
Ca	0,21	0,06	1,25	62,88	0,0019	0,8206	1,0797	1,0439	1,0690

Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü

İnert ortamda stabilize edilmiş buğday sapı-PAN karbon liflerinin elementel bileşen analizi Grafik 5.57.'de ve elementlerin yüzdece dağılımları Tablo 5.35.'te verilmiştir. Diğer inert ortamda stabilize edilen lifler gibi buğday sapı-PAN karbon liflerinin elementel bileşen olarak (ağırlıkça %90,49 C, %8,68 O) işlem parametreleri yeterli olmasına rağmen morfolojik bozulmaların önüne geçmek amaçlı parametrelerin iyileştirilmesi gereklidir. Elde edilen değerler hava ortamındaki membranımsı yapıyla ve Schmidl (1992) (%91,90 C) tarafından yapılan çalışmaya yakın değerlere sahiptir. Buğday sapı lignini-PAN lifleri için eşit işlem parametreleri söz konusu olduğunda inert ortam stabilizasyonu hava ortamına göre daha etkili olduğu söylenebilir.



Grafik 5.57. İnert ortamda stabilize edilmiş buğday sapı-PAN karbon liflerinin EDS grafiği

Tablo 5.35. *İnert ortamda stabilize edilmiş buğday sapı-PAN karbon liflerinin elementel bileşenleri*

Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	Koranı	Z	R	A	F
C	90,49	92,95	130,82	3,98	0,7199	1,0040	0,9976	0,7924	1,0000
O	8,68	6,70	4,02	19,16	0,0073	0,9658	1,0163	0,0875	1,0000
Na	0,19	0,10	0,57	83,83	0,0005	0,8826	1,0393	0,3243	1,0022
Al	0,05	0,02	0,48	80,49	0,0003	0,8671	1,0522	0,6919	1,0061
Si	0,08	0,04	0,97	67,72	0,0006	0,8875	1,0582	0,8445	1,0092
S	0,30	0,12	3,73	23,34	0,0028	0,8715	1,0693	1,0203	1,0194
Cl	0,20	0,07	2,34	37,65	0,0018	0,8301	1,0744	1,0538	1,0272

Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü

5.7.8. Hava Mevcudiyetinde Stabilizasyon İşlemi Sonrası Karbonlaştırılmış TPU-Lignin Örneklerinin SEM Sonuçları

Hava mevcudiyetinde stabilizasyon işlemi sonrası TPU-lignin lifleri yatay tüp fırında dakikada 10 °C artış ile nihai sıcaklık 1000 °C'de 1 saat boyunca karbonlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonrası yüzey morfolojilerinin görüntülenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskopu görüntüleri elde edilmiştir. Görüntüler Şekil 5.49.'dan, Şekil 5.54.'e kadar verilmiştir.

Hava ortamında stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan sadece TPU örneklerinin morfolojileri Şekil 5.49.'daki SEM görüntüleri incelendiğinde sadece TPU

kullanılarak üretilen lifler tamamen ilk morfolojilerinden uzak bir yapıda oldukları görülmektedir. SEM görüntülerinden oluşan yapının oldukça poroz bir malzeme olduğu görülmektedir. Sadece TPU liflerinden karbon nano lifi üretilememiştir. Oluşan yapının morfolojik şeklinden dolayı aktif karbona benzer bir yapıda olduğu düşünülmektedir ve iyi derecede elektriksel iletkenliğe sahip olması muhtemeldir. Bu duruma termal stabilizasyondaki ısıtma hızının çok yüksek olmasının sebep olduğu düşünülmektedir (Akpan, 2019a). Çünkü Culebras vd. (2018) yaptıkları çalışmada termal stabilizasyon işlemi için ısıtma hızının 0,1 °C olarak ayarladıklarını belirtmişlerdir. Bu sıcaklık artışının endüstriyel işletmelerde uygulanması ve çalışmada kullanılan laboratuvar tipi tüp fırında uygulanması mümkün olamaması da bozunmayı açıklamaktadır.

TPU-Indulin AT liflerinin hava stabilizasyonu sonrası yüzey morfolojilerindeki değişimlerin tespiti amacı ile SEM görüntüleri elde edilmiştir ve Şekil 5.50.'de gösterilmiştir. Sadece TPU kullanılan örneklerde olduğu gibi TPU-Indulin AT kullanılan örneklerde hava stabilizasyonu ve akabinde karbonlaştırma işlemi sonrası lif morfolojisini tamamen kaybetmiş, elde edilen ürün oldukça poroz ve membranımsı bir yapıya dönüşmüştür ve karbon lifi üretilememiştir. Elde edilen yapıda bulunan grafene benzer kısımların, içeriğinde bulunan ligninden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Özellikle lignin aktif karbon üretiminde değerlendirilmek üzere oldukça sık çalışılan bir hammadde kaynağıdır ve fiziksel aktifleştirmeyle ligninden aktif karbon üretimi, karbon liflerinin üretimine benzer aşamalar içermektedir. Aktif karbon üretiminde ilk aşamada inert ortamda 600-900 °C arasında piroliz reaksiyonu ve ikinci aşamada CO_2 gazı ile 600-1200 °C 'de oksidasyon gerçekleştirilir (Carrott ve Carrott, 2007). Dolayısı ile ligninin grafen yapısına benzer yapılar oluşturması kuvvetle muhtemeldir.

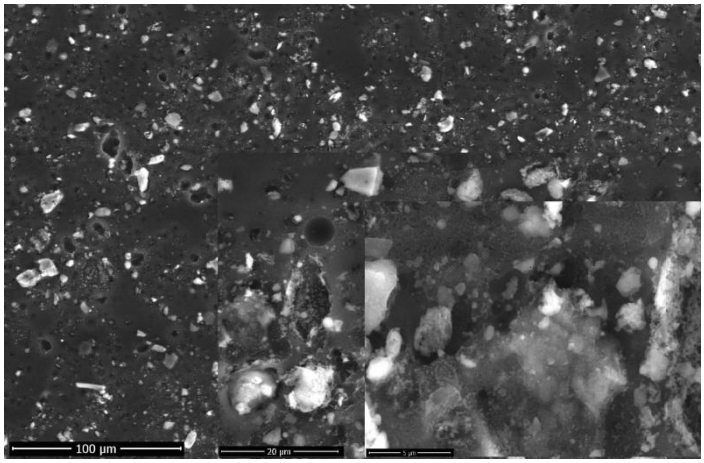
Hava stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan TPU-OBL lignini kullanılan örneklerin SEM görüntüleri Şekil 5.51.'de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde örnekler karbonlaştırma sırasında lif morfolojisini tamamen kaybetmiş ve elde edilen yapı oldukça poroz bir membranımsı yapıya dönüşmüştür. TPU-OBL lignini liflerinden karbon lifi üretimi denemesi başarısız olmuştur. Sadece TPU örnekleri ile karşılaştırılınca TPU-OBL lignini örneklerinin yapısında TPU-Indulin AT örneklerine

kıyasla daha az poroz kısımlar bulunmaktadır.

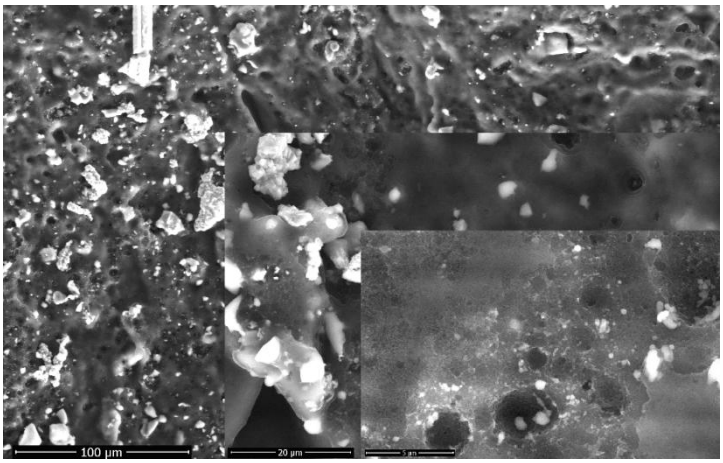
Hava stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan TPU-karaçam lignini kullanılan örneklerin SEM görüntüleri Şekil 5.52.'de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde örnekler karbonlaştırma sırasında lif morfolojisini tamamen kaybetmiş elde edilen yapı oldukça poroz olup, yüzeylerinde grafen oksit oluşumları görülmektedir. TPU-karaçam lignini liflerinden karbon lifi üretilememiş olsa da elde edilen yapının elektronik sektöründe kullanım alanı mevcuttur (Carrott ve Carrott, 2007).

Hava stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan TPU-kavak lignini kullanılan örneklerin SEM görüntüleri Şekil 5.53.'te verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde örnekler karbonlaştırma sırasında lif formunu tamamen kaybetmiştir ve elde edilen yapı oldukça poroz olduğu gözlemlenmiştir. TPU-kavak ligninden karbon lifi üretilememiştir. Bunun sebebi lif çekim polimeri termoplastik poliüretanın Tg sıcaklığının 200 °C olmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde lignin-TPU lifleri için dakikada 0,1 °C 'lik bir artış hızı uygulanmıştır (Culebras vd., 2018). Farklı bir çalışmada ise TPU-lignin lifleri 1 °C ısıtma oranı ile 150 °C'ye kadar ısıtılmış, 150 °C'de 14 saat bekletildikten sonra 1 °C ısıtma oranı ile 200 °C'ye çıkılmıştır. Sonra 200 °C'de 1 saat bekletilip sıcaklık tekrar 1 °C artışla 250 °C'ye çıkılmıştır. Bu derecede 1 saat termal işleme tabi tutulduktan sonra 900 °C'de karbonlaştırılmıştır (Culebras vd., 2019). Stabilizasyon için bu ısıtma oranları çok yüksek hassasiyetle çalışan tüp fırınlar kullararak laboratuvar şartları için uygulanabilir olsa da, endüstriyel uygulamalarda bu ısıtma oranının uygulanması oldukça düşük bir ihtimaldir.

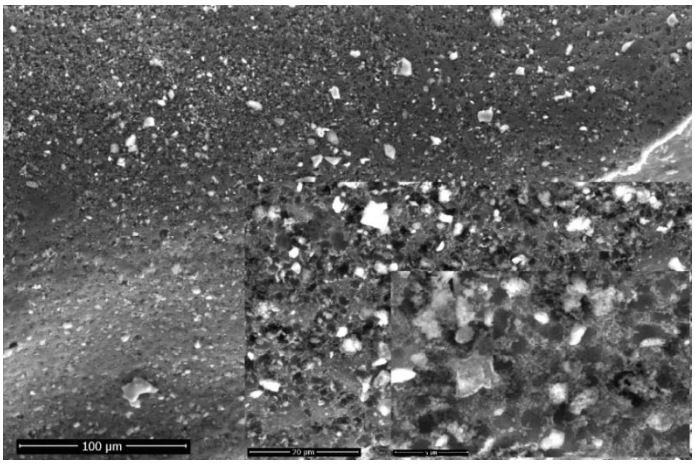
Hava stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan TPU-buğday sapı lignini kullanılan örneklerin SEM görüntüleri Şekil 5.54.'te verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde örnekler karbonlaştırma sırasında lif formunu tamamen kaybetmiş elde edilen ürün oldukça poroz bir yapıyla beraber yüzeylerde grafen oksit oluşumları bulunmaktadır. TPU-buğday sapı ligninden karbon lifi üretilememiş olsa da elde edilen yapının elektronik sektöründe kullanım alanı mevcuttur (Carrott ve Carrott, 2007).



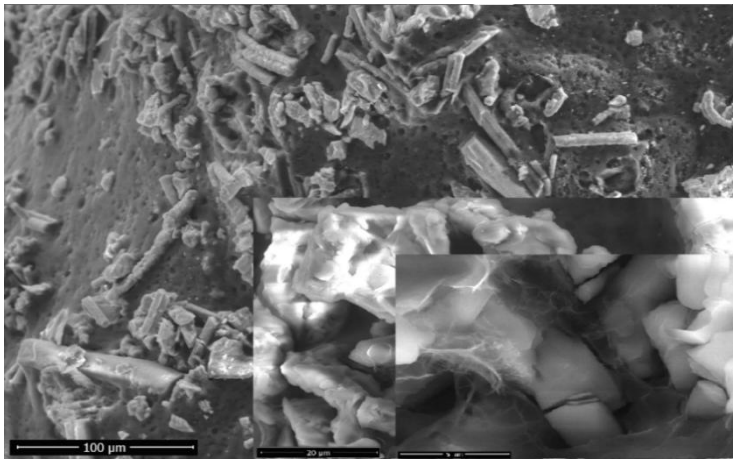
Şekil 5.49. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan sadece TPU örneklerinin SEM görüntüleri



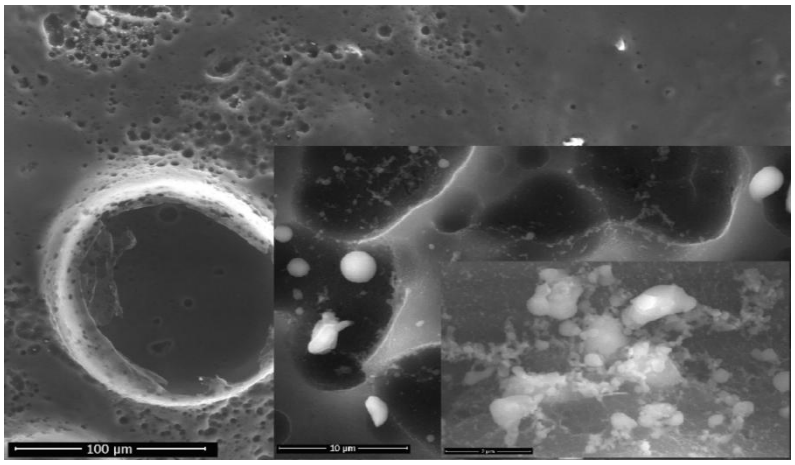
Şekil 5.50. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan TPU-Indulin AT örneklerinin SEM görüntüleri



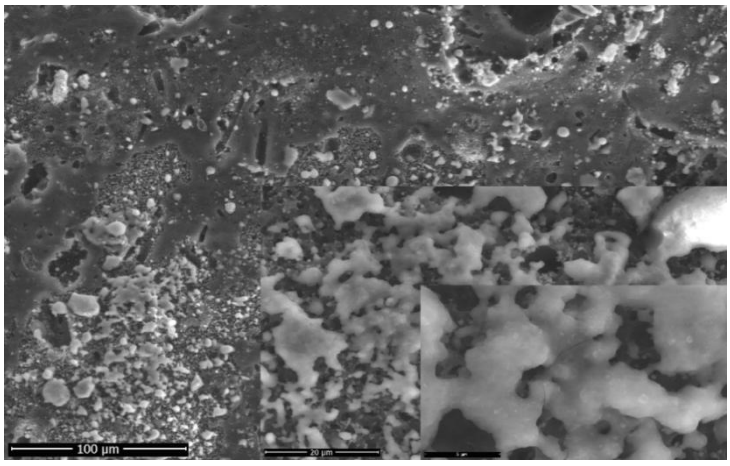
Şekil 5.51. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan TPU-OBL örneklerinin SEM görüntüleri



Şekil 5.52. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan TPU-karaçam örneklerinin SEM görüntüleri



Şekil 5.53. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan TPU-kavak örneklerinin SEM görüntüleri

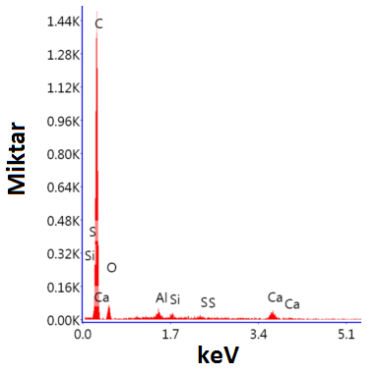


Şekil 5.54. Hava ortamında stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan TPU-buğday sapı örneklerinin SEM görüntüleri

5.7.9. Hava Mevcudiyetinde Stabilizasyon İşlemi Sonrası Karbonlaştırılmış Lignin-PAN Örneklerinin Elementel Bileşenlerine Ait Bulgular

SEM görüntülerinden hava mevcudiyetinde stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırma işlemi ile TPU-lignin liflerinden karbon lifi üretimi gerçekleştirilemediği anlaşılmıştır. Fakat karbonlaştırma işleminde lifi oluşturan bileşenler çeşitli reaksiyonlarla yapısal değişikliğe uğrayıp en az %90 oranında karbon içeren yapılara dönüşürler (Park, 2015). Yani karbon oranındaki artış karbonlaştırma işleminin başarısının belirlenmesi için önemli bir kriterdir. Buradan yola çıkılarak TPU liflerinden ilerideki çalışmalar için karbonlaştırma işleminin başarısının belirlenmesi amacıyla elementel bileşen analizi SEM-EDS yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Hava ortamında stabilzasyondan sonra karbonlaştırılan TPU örneklerinin elementel bileşen analizi Grafik 5.58.'de ve içerdiği elementlerin dağılım oranları Tablo 5.36.'de verilmiştir. Grafiğe ve tablodaki verilere göre hava stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan TPU örneklerinin karbon oranı ağırlıkça %83,53 atomik yapıca %88,22 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ağırlıkça %13,43 oksijen tespit edilmiştir. Elde edilen değerler sadece PAN'dan üretilen liflere göre daha iyidir. Dolayısı ile sadece TPU nano liflerinden ilerideki çalışmalarda hava stabilizasyonu işlem parametreleri değiştirilerek karbon nano lifi üretimi gerçekleştrilmesi mümkün olduğu söylenebilir. Al, Si, S ve Ca bileşenlerinin sadece PAN liflerinde olduğu gibi dış ortam kaynaklı safsızlıklar oldukları düşünülmektedir.



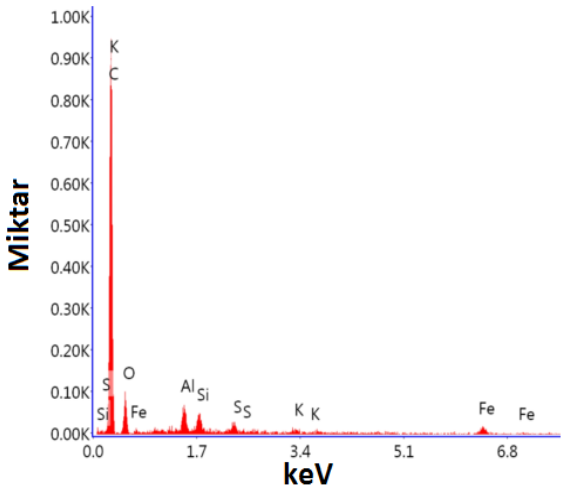
Grafik 5.58. Hava ortamında stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU örneklerinin EDS grafiği

Tablo 5.36. *Hava ortamında stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU örneklerinin elementel bileşenleri*

Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	K oranı	Z	R	A	F
C	83,56	88,22	134,41	5,08	0,6249	1,0101	0,9945	0,7404	1,0000
O	13,43	10,65	7,74	16,16	0,0154	0,9648	1,0128	0,1185	1,0000
Al	0,72	0,34	4,55	15,79	0,0050	0,8560	1,0469	0,8050	1,0064
Si	0,35	0,16	2,46	27,08	0,0028	0,8745	1,0523	0,8972	1,0093
S	0,27	0,11	1,68	44,38	0,0023	0,8559	1,0622	0,9990	1,0209
Ca	1,67	0,53	6,84	16,46	0,0150	0,8244	1,0783	1,0398	1,0482

Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü

Hava ortamında stabilize edildikten sonra karbonlaştırma işlemine tabi tutulan TPU-Indulin AT örneklerinin elementel bileşen analizi Grafik 5.59.'da ve içerdiği elementlerin dağılım miktarları Tablo 5.37.'de verilmiştir. Örneklerin elementel bileşen bakımından (atomik olarak %88,44 C, %13,47 O) işlem parametrelerinin uygun olmadığı görülmektedir. Örneklerin içerdiği Al, Si, S, K, Fe dış ortamdan bulaşmış safsızlıklar olduğu düşünülmekle beraber, özellikle yapının aktif karbona benzer bir yapı oluşturmasından dolayı örneklerin karbonlaştırıldığı laboratuvardan veya örneklerin muhafazasında kullanılan malzemelerden yapısına almış olabileceği düşünülmektedir.



Grafik 5.59. Hava ortamında stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU-Indulin AT örneklerinin EDS grafiği

Tablo 5.37. *Hava ortamında stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-Indulin AT örneklerinin elementel bileşenleri*

Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	K oranı	Z	R	A	F
C	77,85	84,44	96,33	6,64	0,4664	1,0164	0,9909	0,5893	1,0000
O	16,54	13,47	9,99	14,72	0,0206	0,9711	1,0096	0,1285	1,0000
Al	1,50	0,72	8,87	11,39	0,0101	0,8620	1,0443	0,7807	1,0063
Si	1,06	0,49	7,01	13,71	0,0082	0,8806	1,0498	0,8685	1,0081
S	0,68	0,28	4,05	23,04	0,0058	0,8620	1,0599	0,9763	1,0164
K	0,43	0,14	1,98	38,01	0,0038	0,8156	1,0728	1,0271	1,0450
Fe	1,93	0,45	3,77	20,95	0,0170	0,7396	1,0904	1,0247	1,1613

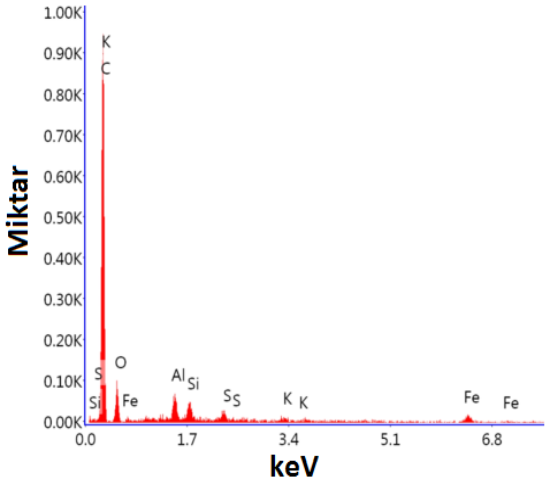
Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü

Hava ortamında stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-OBL örneklerinin elementel bileşen analizi Grafik 5.60.'da ve içerdiği elementlerin dağılım miktarları Tablo 5.38.'de verilmiştir. TPU-OBL elementel kompozisyon olarak ağırlıkça olarak %70,88'i karbon, %19,95'i oksijen ve atomik olarak %79,80'i karbon, %16,81'i oksijen olarak tespit edilmiştir. TPU-OBL örneklerinin karbon oranı Norberg (2012) tarafından yapılan çalışmaya (%85 C) göre oldukça düşük olduğundan stabilizasyon ve karbonlaştırma parametrelerinin uygun olmadığı görülmüştür.

Tablo 5.38. *Hava ortamında stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-OBL örneklerinin elementel bileşenleri*

Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	K oranı	Z	R	A	F
C	70,85	79,50	63,98	7,63	0,3999	1,0220	0,9871	0,5523	1,0000
O	19,95	16,81	9,19	15,06	0,0244	0,9767	1,0061	0,1253	1,0000
Na	0,63	0,37	1,31	35,34	0,0024	0,8861	1,0289	0,4359	1,0029
Mg	0,43	0,24	1,63	34,51	0,0024	0,9009	1,0354	0,6104	1,0049
Al	0,81	0,41	3,67	19,45	0,0054	0,8673	1,0414	0,7571	1,0077
Si	0,69	0,33	3,55	16,69	0,0053	0,8861	1,0471	0,8581	1,0114
S	1,35	0,57	6,34	17,44	0,0117	0,8674	1,0574	0,9746	1,0230
Ca	5,29	1,78	15,99	7,48	0,0468	0,8356	1,0743	1,0294	1,0290

Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü



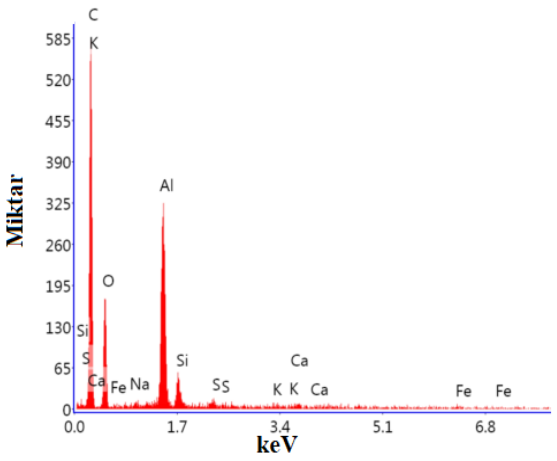
Grafik 5.60. Hava ortamında stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU-OBL örneklerinin EDS grafiği

Hava ortamında stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-karaçam örneklerinin elementel kompozisyon analizi Grafik 5.61.'de ve içerdiği elementlerin dağılım miktarları Tablo 5.39.'da verilmiştir. TPU-OBL örneklerine benzer şekilde elementel kompozisyonlarına (ağırlıkça %63,43 C, %25,82 O) bakılarak stabilizasyon ve karbonlaştırma parametrelerinin karbon lifi üretimi için uygun olmadığı görülmüştür. Bu duruma termal stabilizasyondaki ısıtma hızının çok yüksek olmasının sebep olduğu düşünülmektedir (Akpan, 2019a).

Tablo 5.39. *Hava ortamında stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-karaçam örneklerinin elementel bileşenleri*

Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	K oranı	Z	R	A	F
C	63,43	72,58	54,65	9,50	0,2668	1,0269	0,9872	0,4096	1,0000
O	25,82	22,18	18,36	13,06	0,0381	0,9814	1,0062	0,1503	1,0000
Na	0,33	0,20	0,89	50,19	0,0013	0,8902	1,0290	0,4372	1,0040
Al	8,02	4,09	47,16	5,85	0,0538	0,8713	1,0415	0,7669	1,0044
Si	1,09	0,53	6,53	14,03	0,0076	0,8902	1,0472	0,7841	1,0056
S	0,28	0,12	1,59	40,55	0,0023	0,8714	1,0575	0,9257	1,0123
K	0,21	0,07	0,96	64,87	0,0018	0,8245	1,0706	1,0092	1,0356
Ca	0,32	0,11	1,25	53,34	0,0029	0,8394	1,0744	1,0178	1,0436
Fe	0,50	0,12	1,02	63,84	0,0046	0,7477	1,0890	1,0226	1,1947

Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü



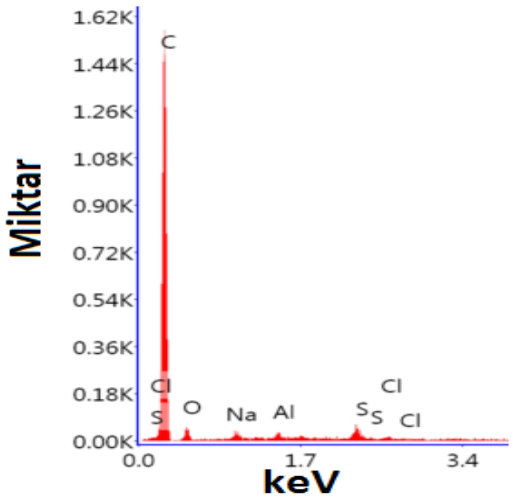
Grafik 5.61. Hava ortamında stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU-karaçam örneklerinin EDS grafiği

Hava ortamında stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-kavak örneklerinin elementel kompozisyon analizi Grafik 5.62.'de ve içerdiği elementlerin dağılım miktarları Tablo 5.40.'ta verilmiştir. TPU-kavak örneklerinin elementel kompozisyon açısından %88,99'nun karbon olduğu ve karbonlaştırma aşamasının başarılı olduğu gözlemlenmiştir. Hava ortamında stabize edilmiş kavak-PAN karbon lifleri ile karşılaştığında TPU-kavak örneklerinin karbon ve oksijen oranlarının benzer olduğu ve Schmidl (1992) tarafından yapılan çalışmadaki karbon oranlarına (%87,49; %91,90 ve %90,99) benzer olduğu bulunmuştur. İlerideki çalışmalarda lif yapısını koruyucu şekilde termal stabilizasyon yapılması durumunda karbonlaştırma parametrelerinin kullanılabilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Tablo 5.40. *Hava ortamında stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-kavak örneklerinin elementel bileşenleri*

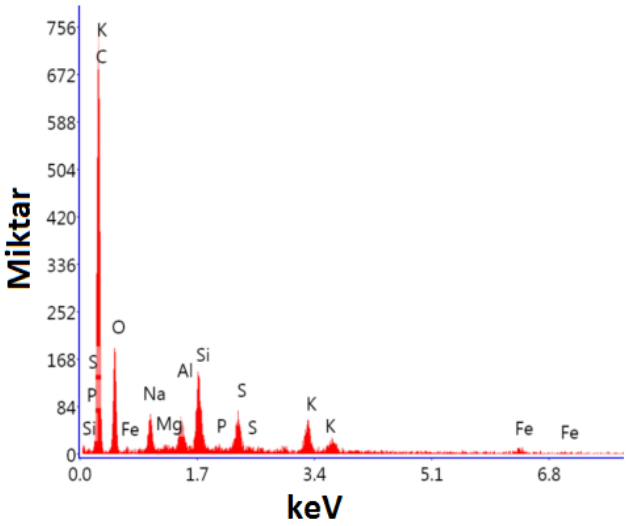
Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	K oranı	Z	R	A	F
C	88,99	92,14	151,23	4,76	0,6562	1,0066	0,9968	0,7326	1,0000
O	8,88	6,90	5,28	17,80	0,0097	0,9613	1,0149	0,1142	1,0000
Na	0,78	0,42	2,60	26,29	0,0034	0,8715	1,0366	0,4960	1,0023
Al	0,27	0,13	1,88	41,14	0,0019	0,8527	1,0485	0,8173	1,0063
S	0,92	0,36	6,30	13,89	0,0081	0,8525	1,0637	1,0110	1,0173
Cl	0,16	0,06	0,96	65,10	0,0013	0,8108	1,0681	1,0226	1,0247

Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü



Grafik 5.62. Hava ortamında stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU-kavak örneklerinin EDS grafiği

Hava ortamında stabilize edildikten getirildikten sonra karbonlaştırılan TPU-buğday sapı örneklerinin elementel kompozisyon analizi Grafik 5.63.'te ve içerdiği elementlerin dağılım miktarları Tablo 5.41.'de verilmiştir. TPU-OBL örneklerine benzer şekilde elementel kompozisyonlarına (ağırlıkça %66,15 C, %23,73 O) bakılarak stabilizasyon ve karbonlaştırma parametrelerinin karbon lifi üretimi için yeterli olmadığı görülmüştür. Bu duruma termal stabilizasyondaki ısıtma hızının çok yüksek olmasının sebep olduğu düşünülmektedir (Akpan, 2019a).



Grafik 5.63. Hava ortamında stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU-buğday sapı örneklerinin EDS grafiği

Tablo 5.41. *Hava ortamında stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-buğday sapı örneklerinin elementel bileşenleri*

Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	K oranı	Z	R	A	F
C	66,15	75,08	74,96	8,27	0,3040	1,0249	0,9872	0,4483	1,0000
O	23,73	20,22	19,19	13,20	0,0331	0,9795	1,0062	0,1425	1,0000
Na	2,31	1,37	7,47	14,62	0,0090	0,8885	1,0290	0,4366	1,0028
Al	0,11	0,06	0,61	79,37	0,0006	0,9034	1,0355	0,5921	1,0050
Si	1,18	0,59	8,07	12,55	0,0077	0,8697	1,0415	0,7435	1,0076
P	2,60	1,26	20,12	8,11	0,0196	0,8885	1,0472	0,8428	1,0083
S	0,11	0,05	0,71	70,77	0,0008	0,8532	1,0525	0,8930	1,0132
K	1,42	0,60	9,91	12,04	0,0119	0,8698	1,0575	0,9482	1,0150
Fe	1,70	0,59	9,25	9,11	0,0146	0,8230	1,0707	1,0131	1,0304

Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü

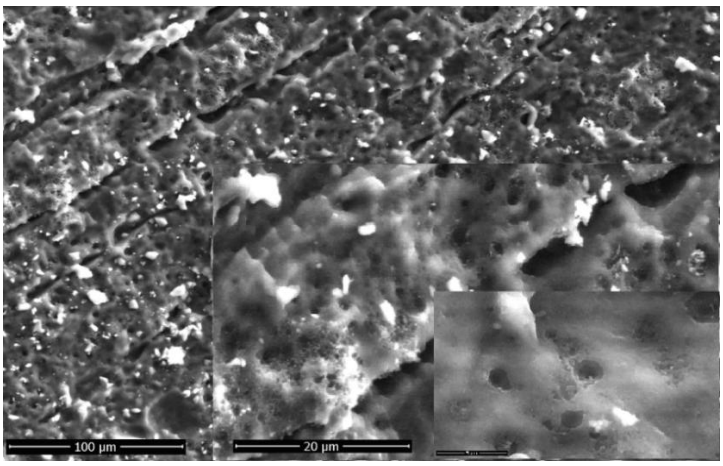
5.7.10. İnert Ortamda Stabilizasyon İşlemi Sonrası Karbonlaştırılmış Lignin-PAN Örneklerinin SEM Sonuçları

İnert argon gazı mevcudiyetinde stabilizasyon işlemi sonrası TPU-lignin liflerinin yatay tüp fırında dakikada 10 °C artış ve 0,3 cm^3'luk argon gazı akışı sağlanarak 1000 °C'de 1 saat boyunca karbonlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonrası yüzey morfolojilerinin görüntülenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskopu ile görüntüleri elde edilmiştir. Görüntüler Şekil 5.55.'ten, Şekil 5.60.'a kadar verilmiştir.

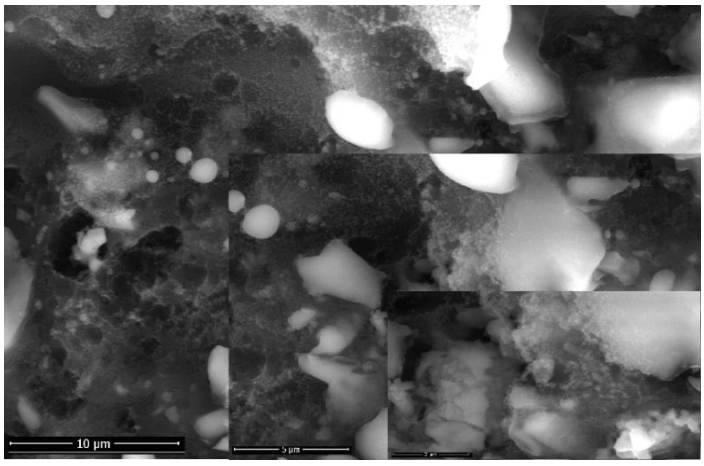
İnert ortamda stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan sadece TPU örneklerinin morfolojileri Şekil 5.55.'teki SEM görüntüleri ile incelendiğinde yalnızca TPU kullanılarak üretilen lifler tamamen ilk morfolojilerinden uzak bir yapıda oldukları anlaşılmaktadır. SEM görüntülerinden oluşan yapının oldukça poroz bir malzeme olduğu görülmektedir. Hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırma gibi inert ortam stabilizasyonu sonrasında karbonlaştırılan sadece TPU liflerinden karbon nano lif üretilememiştir. Bu duruma termal stabilizasyondaki ısıtma hızının çok yüksek olmasının sebep olduğu düşünülmektedir (Akpan, 2019a).

İnert ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan TPU-Indulin AT kullanılan örneklerin SEM görüntüleri, Şekil 5.56.'da, TPU-OBL lignini kullanılan örneklerin SEM görüntüleri Şekil 5.57.'de, TPU-karaçam örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 5.58.'de, TPU-kavak örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 5.59.'da ve TPU-buğday

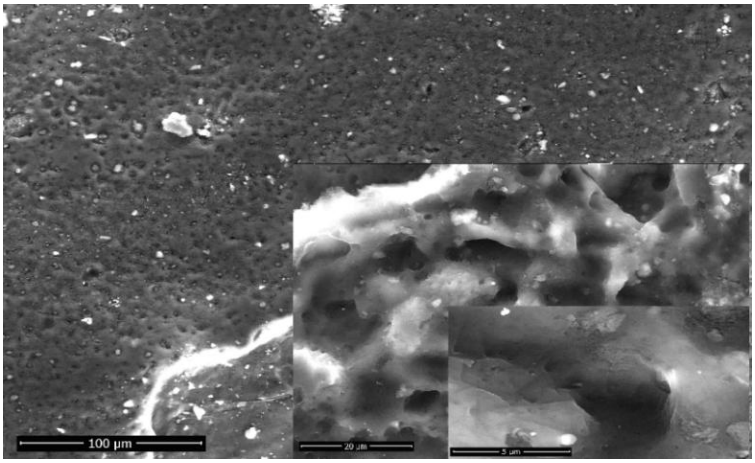
sapı örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 5.60.'da verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde örnekler karbonlaştırma sırasında lif morfolojisini tamamen kaybetmiştir. TPU-Indulin AT, TPU-OBL, TPU-kavak ve TPU-buğday sapı lignini kullanılan örneklerinden elde edilen yapılar poroz ve membranımsı yapılara dönüşmüştür. TPU-karaçam örneklerininden oluşan yapı oldukça pürüzsüz olmasına rağmen yüzeyinde grafen oksit yapıları bulundurmaktadır. TPU-lignin liflerinden karbon lifi üretimi için termal stabilizasyon ve karbonlaştırmada uygulanan şartların uygun olmadığı görülmüştür. Bu duruma özellikle termal stabilizasyondaki ısıtma hızının çok yüksek olmasının sebep olduğu düşünülmektedir (Akpan, 2019a).



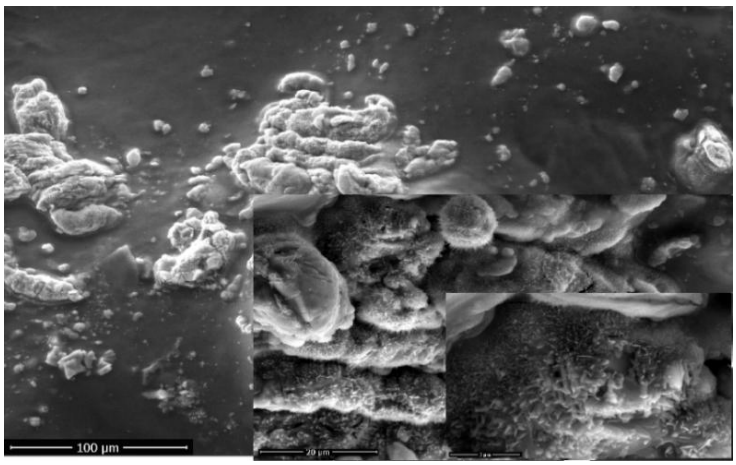
Şekil 5.55. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan sadece TPU örneklerinin SEM görüntüleri



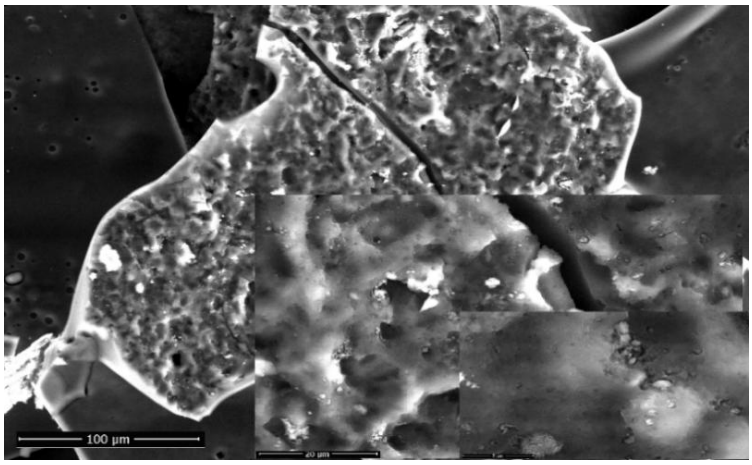
Şekil 5.56. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan TPU-Indulin AT örneklerinin SEM görüntüleri



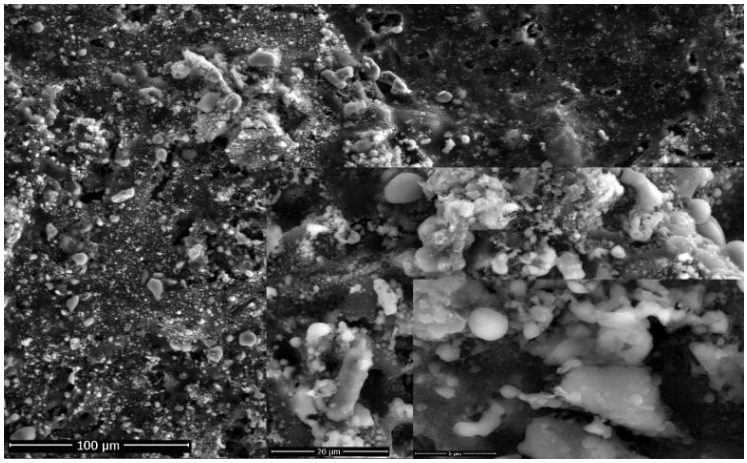
Şekil 5.57. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan TPU-OBL örneklerinin SEM görüntüleri



Şekil 5.58. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan TPU-karaçam örneklerinin SEM görüntüleri



Şekil 5.59. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan TPU-kavak örneklerinin SEM görüntüleri



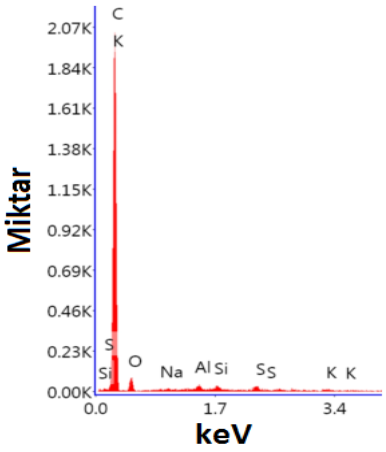
Şekil 5.60. İnert ortamda stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan TPU-buğday sapı örneklerinin SEM görüntüleri

5.7.11. İnert Ortamda Stabilizasyon İşlemi Sonrası Karbonlaştırılmış Lignin-PAN Örneklerinin Elementel Kompozisyonuna Ait Bulgular

SEM görüntülerinden hava mevcudiyetinde stabilizasyon işlemi sonrası karbonlaştırılan örneklere benzer şekilde inert ortam stabilizasyonu sonrasında karbonlaştırma işlemi ile de TPU-lignin liflerinden uygulanan koşullarda karbon lifi üretimi gerçekleştirelemediği anlaşılmıştır. İlerleyen çalışmalara öncü olması bakımından TPU liflerinden karbon lifi üretiminde inert ortam stabilizasyonu ve karbonlaştırma işleminin başarısını irdelemek amacyla elementel bileşen analizi SEM-EDS yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Sadece TPU'dan elektrospin ile elde edilen lifler inert ortam stabilizasyonu uygulandıktan sonra karbonlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Karbonlaştırılan örneklerin elementel kompozisyon analizi Grafik 5.64.'te ve içerdiği elementlerin dağılım oranları Tablo 5.42.'de verilmiştir. Grafiğe ve tablodaki verilere göre hava stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan TPU örneklerinin karbon oranı ağırlıkça %87,22 atomca %90,92 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ağırlıkça %11,16 oksijen tespit edilmiştir. Elde edilen değerler inert ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan sadece PAN'dan üretilen liflere yakın değerlere sahiptir. İlerideki çalışmalarda TPU'dan daha koruyucu bir inert ortamda stabilizasyon uygulanarak karbon nano lif üretilmesi mümkündür Ayrıca PAN'dan elde edilen liflerde olduğu gibi sadece TPU kullanılan örneklerde de inert ortamda stabilizasyona uğrayan

örneklerin karbonlaştırma sonrası karbon oranları hava ortamına göre daha yüksek bulunmuştur.



Grafik 5.64. İnert ortamda stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU örneklerinin EDS grafiği

Tablo 5.42. *İnert ortamda stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU örneklerinin elementel bileşenleri*

Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	K oranı	Z	R	A	F
C	87,22	90,59	203,79	4,32	0,6730	1,0070	0,9966	0,7664	1,0000
O	11,16	8,70	8,90	15,96	0,0125	0,9617	1,0147	0,1161	1,0000
Na	0,31	0,17	1,33	46,38	0,0013	0,8718	1,0365	0,4833	1,0023
Al	0,38	0,18	3,47	22,69	0,0027	0,8530	1,0484	0,8129	1,0061
Si	0,33	0,15	3,36	25,62	0,0026	0,8714	1,0538	0,9083	1,0087
S	0,40	0,16	3,64	24,72	0,0035	0,8528	1,0636	1,0061	1,0178
K	0,19	0,06	1,34	62,70	0,0017	0,8068	1,0759	1,0406	1,0490

Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü

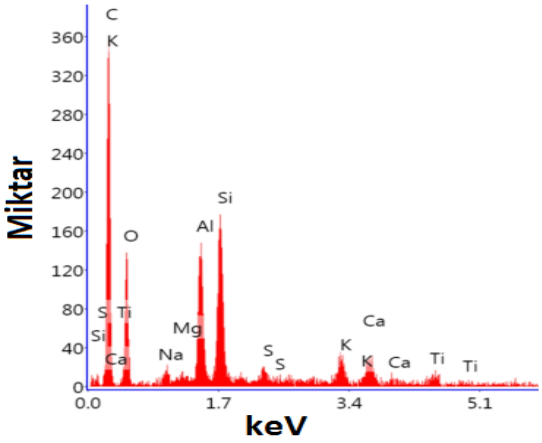
TPU-Indulin AT karışımından üretilen lifler karbonlaştırma sonrası elementel bileşen analizi Grafik 5.65.'te ve elementlerin yüzdesel oranları Tablo 5.43.'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre TPU-Indulin AT lifleri için uygulanan stabilizasyon ve karbonlaştırma işlemi oldukça yetersizdir. Oransal olarak karbon oranı çok düşük olmakla beraber gerek dış ortam kaynaklı gerekse de liflerin kendisinden gelen inorganik maddelerin toplam oranı %12,84 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen değerler ve SEM analizi görüntülerine göre TPU-Indulin AT örnekleri aktif karbona benzer bir yapıya bürünmüşlerdir. İnorganik madde miktarının bu kadar yüksekliğini bu şekilde açıklamak mümkündür. Çünkü aktif karbonlar iyi adsorbandır, farklı

yapılardaki inorganik kirleticileri kendilerine adsorbe ederler (Carrott ve Carrott, 2007). Sonuç olarak TPU-Indulin AT liflerinden karbon nano lifi eldesi uygulamalarında inert ortam termal stabilizasyonun parametreleri ile beraber karbonlaştırma işlemi parametrelerinin geliştirilmesi gerekmektedir.

Tablo 5.43. *İnert ortamda stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-Indulin AT örneklerinin elementel bileşenleri*

Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	K oranı	Z	R	A	F
C	59,64	69,77	33,08	10,47	0,2349	1,0303	0,9843	0,3824	1,0000
O	27,52	24,17	13,35	14,52	0,0402	0,9849	1,0035	0,1483	1,0000
Na	0,16	0,10	0,29	95,74	0,0006	0,8936	1,0266	0,4255	1,0039
Mg	0,0	0,00	0,00	99,99	0,0000	0,9086	1,0332	0,6040	1,0072
Al	4,27	2,22	17,25	8,62	0,0285	0,8747	1,0394	0,7574	1,0082
Si	5,29	2,65	22,99	7,59	0,0389	0,8937	1,0451	0,8181	1,0062
S	0,16	0,07	0,63	71,78	0,0013	0,8749	1,0556	0,9112	1,0145
K	1,05	0,38	3,31	26,18	0,0091	0,8278	1,0690	1,0044	1,0375
Ca	1,45	0,51	3,87	22,33	0,0128	0,8428	1,0728	1,0101	1,0355
Ti	0,46	0,13	1,03	66,71	0,0038	0,7638	1,0795	1,0162	1,0610

Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü;F: Fluoresans düzeltme faktörü



Grafik 5.65. İnert ortamda stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU-Indulin AT örneklerinin EDS grafiği

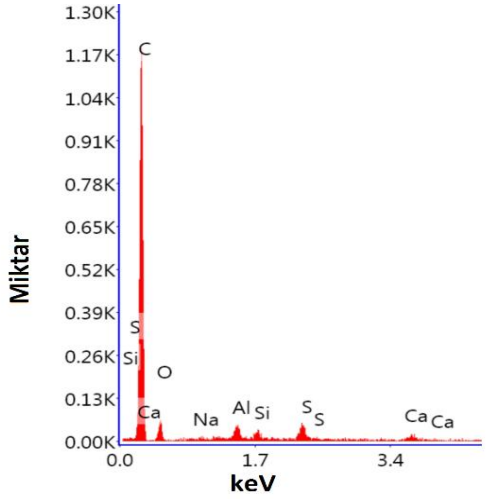
TPU-OBL liflerinin inert ortam stabilizasyonu sonrasında karbonlaştırılmış ve örneklerin elementel kompozisyon analizi Grafik 5.66'.da ve içerdiği elementlerin dağılım oranları Tablo 5.44.'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre örneklerin ağırlıkça %83,89'u karbon, %11,98'i oksijen ve %4,13'ü inorganik bileşiklerdir. Örneklerin atomca %88,77'si karbon, %9,52 'si oksijen ve geri kalan %1,71'i

inorganik bileşen olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar inert ortam stabilizasyonu yapılmış PAN-OBL karbon liflerinden ve hava ortamında stabilize edilmiş TPU-OBL karbon örneklerinden oldukça iyidir. Elde edilen değerler literatürdeki lignin esaslı karbon lifi üretimi çalışmalarına oldukça yakındır (Schmidl, 1992; Norberg, 2012). Buradan yola çıkılarak termal stabilizasyonda lif morfolojisi açısından daha koruyucu parametreler uygulandığında TPU-OBL nano liflerinden karbon nano lif üretimi gerçekleştirilmesinin mümkün olabileceği görülmüştür.

Tablo 5.44. *İnert ortamda stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-OBL örneklerinin elementel bileşenleri*

Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	K oranı	Z	R	A	F
C	83,89	88,77	111,94	6,33	0,5345	1,0108	0,9942	0,6304	1,0000
O	11,98	9,52	6,71	16,98	0,0137	0,9655	1,0125	0,1183	1,0000
Na	0,27	0,15	0,81	75,79	0,0012	0,8754	1,0346	0,4823	1,0027
Al	1,02	0,48	6,34	12,63	0,0071	0,8566	1,0467	0,8102	1,0069
Si	0,56	0,26	3,86	22,39	0,0045	0,8751	1,0521	0,8972	1,0099
S	1,35	0,53	8,21	14,11	0,0117	0,8565	1,0620	0,9966	1,0166
Ca	0,93	0,29	3,68	21,28	0,0083	0,8250	1,0782	1,0353	1,0491

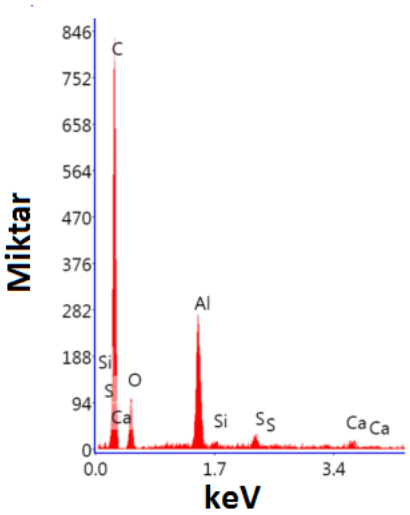
Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü



Grafik 5.66. İnert ortamda stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU-OBL örneklerinin EDS grafiği

TPU-karaçam liflerinin karbonlaştırma sonrası elementel bileşen analizi Grafik 5.67.'de ve elementlerin oranları Tablo 5.45.'te verilmiştir. Sonuçlara göre TPU-karaçam lifleri için uygulanan stabilizasyon ve karbonlaştırma şartları oldukça yetersiz

kalmıştır. Oransal olarak karbon oranı çok düşük olmakla beraber ağırlıkça %18,26 oksijen ve geriye kalanının %6,11'i Alüminyum olmak üzere %7,38 inorganik maddedir. Sonuç olarak TPU-karaçam liflerinden karbon nano lif üretimi uygulamalarında inert ortam termal stabilizasyonun parametreleri ile beraber karbonlaştırma işlemi parametrelerinin geliştirilmesi gerekmektedir.



Grafik 5.67. İnert ortamda stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU-karaçam örneklerinin EDS grafiği

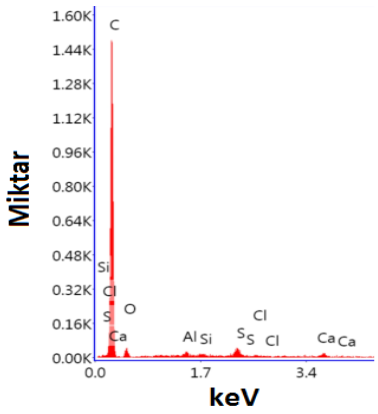
Tablo 5.45. *İnert ortamda stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-karaçam örneklerinin elementel bileşenleri*

Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	K oranı	Z	R	A	F
C	74,36	81,51	76,54	8,01	0,3802	1,0183	0,9912	0,5021	1,0000
O	18,26	15,03	11,04	15,11	0,0233	0,9729	1,0098	0,1311	1,0000
Al	6,11	2,98	36,36	5,96	0,0423	0,8634	1,0445	0,7966	1,0044
Si	0,13	0,06	0,79	72,63	0,0009	0,8821	1,0500	0,8260	1,0067
S	0,53	0,22	3,03	24,91	0,0044	0,8634	1,0601	0,9592	1,0138
Ca	0,60	0,20	2,33	32,72	0,0054	0,8317	1,0766	1,0279	1,0460

Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü

TPU-kavak lifleri inert ortam stabilizasyonu sonrasında karbonlaştırılmış ve örneklerin elementel kompozisyon analizi Grafik 5.68.'de ve içerdiği elementlerin dağılım oranları Tablo 5.46.'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre örneklerin ağırlıkça %88,04'ü karbon, %8,94'ü oksijen ve %3,02'si inorganik bileşiklerdir. Örneklerin atomca %91,84'ü karbon, %7,00'si oksijen ve geri kalan %1,19'u

inorganik bileşen olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar hava ortam stabilizasyonu yapılmış PAN-kavak karbon liflerine benzer, inert ortam stabilizasyonu yapılmış kavak-PAN karbon liflerinden daha iyidir. Elde edilen değerler Schmidl (1992) tarafından yapılan çalışmadaki karbon oranlarına (%87,49; %91,90 ve %90,99) ve Ruiz-Rosas vd. (2010) tarafından yapılan çalışmaya (%95,0 ve %94.7) yakın değerlere sahiptir. Buradan yola çıkılarak termal stabilizasyonda lif morfolojisi açısından daha koruyucu parametreler uygulandığında TPU-kavak nano liflerinden karbon nano lif üretimi gerçekleştirilmesi mümkün olabileceği söylenebilir.



Grafik 5.68. İnert ortamda stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU-kavak örneklerinin EDS grafiği

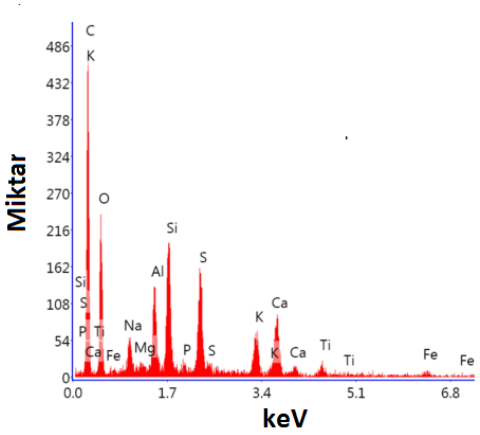
Tablo 5.46. *İnert ortamında stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-kavak örneklerinin elementel bileşenleri*

Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	K oranı	Z	R	A	F
C	88,04	91,84	138,66	5,60	0,6093	1,0080	0,9955	0,6865	1,0000
O	8,94	7,00	5,19	17,99	0,0097	0,9628	1,0137	0,1123	1,0000
Al	0,47	0,22	3,21	19,88	0,0033	0,8541	1,0476	0,8203	1,0072
Si	0,28	0,13	2,18	32,81	0,0023	0,8725	1,0530	0,9127	1,0107
S	1,19	0,47	8,10	12,18	0,0105	0,8540	1,0629	1,0085	1,0187
Cl	0,22	0,08	1,32	51,25	0,0018	0,8122	1,0673	1,0187	1,0267
Ca	0,85	0,27	3,74	23,90	0,0077	0,8225	1,0788	1,0388	1,0521

Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü

TPU-buğday sapı liflerinin karbonlaştırma sonrası elementel bileşen analizi Grafik 5.69.'da ve elementlerin yüzdesel oranları Tablo 5.47.'de verilmiştir. Sonuçlara göre TPU-buğday sapı lifleri için uygulanan stabilizasyon ve karbonlaştırma işlemi elde edilen karbon oranı bakımından yetersiz olduğu söylenebilir. Yüzdesel olarak karbon

oranı çok düşük olmakla beraber ağırlıkça %28,65 oksijen ve geriye kalanının %20,68'i inorganik maddelerden oluşmaktadır. İnorganik madde miktarının yüksek olması sebebi oluşan yapının aktif karbon özelliklerine benzemesiden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü aktif karbonlar bilinen en eski adsorbanlardır. Dolayısı ile çevresinde bulunan yapıları bünyelerine absorbe ederler (Carrott ve Carrott, 2007). Karbonlaştırmada oluşan yapının kullanılan cihazın daha önceden yerleşmiş safsızlıkları kendi bünyesine absorbe ettiği şeklinde düşünülmüştür.



Grafik 5.69. İnert ortamda stabilizasyondan sonra karbonlaştırılan TPU-buğday sapı örneklerinin EDS grafiği

Tablo 5. 47. *İnert ortamda stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU- buğday sapı örneklerinin elementel bileşenleri*

Element	Ağırlıkça %	Atomca %	Net Int.	Hata %	K oranı	Z	R	A	F
C	50,67	63,21	40,08	11,09	0,1612	1,0437	0,9763	0,3048	1,0000
O	28,65	26,83	25,16	12,84	0,0430	0,9983	0,9962	0,1502	1,0000
Na	2,52	1,64	7,91	15,00	0,0094	0,9063	1,0201	0,4100	1,0036
Mg	0,39	0,24	2,16	28,14	0,0020	0,9216	1,0269	0,5610	1,0064
Al	2,74	1,52	18,55	9,12	0,0174	0,8874	1,0333	0,7100	1,0090
Si	4,09	2,18	31,01	6,89	0,0298	0,9068	1,0393	0,7977	1,0099
P	0,27	0,13	1,73	44,78	0,0020	0,8708	1,0449	0,8429	1,0160
S	3,69	1,72	25,50	6,78	0,0302	0,8878	1,0502	0,9077	1,0155
K	2,07	0,79	11,43	12,28	0,0178	0,8403	1,0642	0,9860	1,0392
Ca	3,65	1,36	16,96	8,00	0,0318	0,8556	1,0683	0,9914	1,0277
Ti	0,72	0,22	2,80	29,03	0,0058	0,7754	1,0754	0,9984	1,0470
Fe	0,55	0,15	1,28	63,54	0,0047	0,7624	1,0845	1,0124	1,1142

Z:Atomik sayı düzeltme faktörü; R: çözünürlük; A:Absorpsiyon düzeltme faktörü; F: Fluoresans düzeltme faktörü

5.7.12. Karbon Liflerinin Elektrik İletkenliği Değerleri

Lignin elektrot üretiminde kullanılan quinonlara benzer yapısı ile aktif karbon olarak süperkapasitörlerde elektrot olarak kullanılabilir. Ayrıca karbon lifleri sahip oldukları elektriksel iletkenliği ile araç kaportası, elektriksel alet kasaları ve bazı kısımları ve lityum iyon pillerinde kullanılmaktadır (Saçak, 2007; Gürten-İnal, 2016; Chaleawlert-Umpon, 2018, Moyer vd., 2019). Dolayısı ile üretilen karbon liflerinin veya karbonlaştırılmış malzemelerin elektriksel iletkinlik değerleri ile beraber kapasitans (enerji toplama) değeri önem kazanmaktadır. Lignin-PAN karışımlarından üretilen karbon liflerinin elektriksel iletkenliği ve kapasitans değerleri Tablo 5.48.'de verilmiştir.

Tablo 5.48. *Lignin-PAN karbon nano liflerinin elektriksel iletkenlik (mS), elektrotlar arası uzaklık (mm), kapasitans (mF) ve öz iletkenlik değerleri (S/cm)*

Lif Kaynağı	Stabilizasyon Ortamı	İletkenlik (mS)	Uzaklık (mm)	Kapasitans (mF)	Öz İletkenlik S/cm
PAN	**Hava**	82,50	0,15	13,02	5,50
PAN	**İnert**	149,55	0,25	76,88	5,98
IndulinAT lignini-PAN	**Hava**	6,79	0,03	0,46	2,26
IndulinAT lignini-PAN	**İnert**	116,99	0,18	138,81	6,50
OBL lignini-PAN	**Hava**	9,26	0,09	1,82	1,03
OBL lignini-PAN	**İnert**	9,41	0,08	23,30	1,18
Karaçam lignini-PAN	**Hava**	80,74	0,05	16,98	16,15
Karaçam lignini-PAN	**İnert**	33,80	0,08	0,79	4,22
Kavak lignini-PAN	**Hava**	50,35	0,12	23,80	4,20
Kavak lignini-PAN	**İnert**	72,64	0,12	15,12	6,05
Buğday sapı lignini-PAN	**Hava**	81,53	0,17	22,77	4,80
Buğday sapı lignini-PAN	**İnert**	4,26	0,08	0,03	0,53

Öz iletkenlik testlerin sonuçlarına lif kaynağının etkisinin araştırılması amaçlı tek yönlü varyans analizinin parametrik olmayan testlerde karşılığı olan Kruskal-Wallis testi uygulamıştır ve sonuçları Tablo 5.49.'da verilmiştir. Tablo 5.49.'daki homojenlik gruplandırmaları sonuçları EK 1'de verilmiş olan paramedik olmayan Tamhane's T^2 testi sonuçlarına göre yapılmıştır. Kruskal-Wallis testi sonuçlarına göre gruplar arasında elektriksel iletkenlik değerleri %95 güven aralığında anlamlı çıkmıştır. Tamhane's ^{T2} testi ile grupların elektriksel iletkenlik ortalamaları arasındaki fark %95 güven aralığında belirlenmiş elektriksel iletkenlik değerleri bakımından anlamlı farkı olan grupların anlaşılması için Kruskal-Wallis testi sıra ortalamasında büyükten küçüğe olacak şekilde harflendirilmiştir. Sonuçlara göre inert ortam stabilize edilmiş

sadece PAN karbon lifi ile inert ortamda stabilize edilmiş kavak lignini-PAN karbon nano liflerinin öz iletkenlik değerleri arasında istatistiksel bir anlamlı fark olmadığı belirlenmiştir. Buna ek olarak inert ortamda stabilize edilmiş karaçam lignini-PAN karbon nano lifi ile hava ortamında stabilize edilmiş kavak lignini-PAN karbon liflerinin öz iletkenlik değerleri arasında istatistiksel anlamlı bir farkın olmadığı tespit edilmiştir. Diğer tüm grupların öz iletkenlik değerleri arasında istatistiksel anlamlı fark bulunmaktadır.

Tablo 5.49. *PAN-lignin karbon liflerinin öz iletkenlik değerlerinin Kruskal-Wallis testi sonuçları ve homojenlik grupları*

Lif Kaynağı	**Stabilizasyon Ortamı**	**N**	**Sıra ortalaması**	**Homojenlik Grupları**	**Sd**	**X^2**	**P***
PAN	**Hava**	**3**	23,00	D	11	34,763	0,000
PAN	**İnert**	**3**	26,00	C			
IndulinAT lignini-PAN	**Hava**	**3**	11,00	G			
IndulinAT lignini-PAN	**İnert**	**3**	32,00	B			
OBL lignini-PAN	**Hava**	**3**	5,00	I			
OBL lignini-PAN	**İnert**	**3**	8,00	H			
Karaçam lignini-PAN	**Hava**	**3**	35,00	A			
Karaçam lignini-PAN	**İnert**	**3**	16,83	F			
Kavak lignini-PAN	**Hava**	**3**	14,17	F			
Kavak lignini-PAN	**İnert**	**3**	29,00	C			
Buğday sapı lignini-PAN	**Hava**	**3**	20,00	E			
Buğday sapı lignini-PAN	**İnert**	**3**	2,00	J			

* $p \leq 0,05$ anlamlılık düzeyi

Tablo 5.48.'e göre sadece PAN'dan üretilen karbon liflerinin elektriksel iletkenliğine sahip oldukları tespit edilmiştir. Sadece PAN kullanılarak üretilen karbon liflerinde inert ortamda stabilize edilmiş liflerden elde edilen değerler iletkenlik 149,55 mS ve öz iletkenlik 5,98 S/cm şeklinde iken hava ortamından stabilize edilmiş liflerden elde edilen değerler iletkenlik 82,50 mS ve 5,50 S/cm olarak tespit edilmiştir. İnert ortamda stabilize edilmiş PAN karbon nano lifleri hava ortamında stabilize edilenlere göre daha yüksek iletkenlik değerlerine sahiptir. Kapasitans değeri; hava ortamında stabilize edilmiş PAN karbon liflerinde 13,02 mF şeklinde iken, inert ortamda stailize edilmiş PAN karbon liflerinde 76,88 mF olarak tespit edilmiştir. Kapasitans değerleri açısından elektrot veya lityum iyon pili üretimi için inert ortam stabilizasyonuna tabi tutulan PAN karbon nano lifleri tercih edilebilir. Bu durumun temel sebebi olarak inert ortamda stabilize edildikten sonra elde edilen liflerin karbon oranının hava ortamında stabilize edildikten sonra elde edilen liflerden yaklaşık %9 oranında daha yüksek olmasıdır. Ayrıca basit bir fizik prensibine göre telin kalınlığı artıkça direnci azalır

yani iletkenliği artar. Karbon oranında olduğu gibi inert ortamda stabilize edilmiş PAN karbon nano liflerinin çapı hava ortamında stabilize edilmişe göre yüksektir.

Indulin AT-PAN karbon lifleri elektrik iletkenliğine sahip olup, sırasıyla elektriksel iletkenlikleri ve öz iletkenlikleri; hava ortamında stabilize edilmiş liflerin 6,79 mS ve 2,26 S/cm, inert ortamda stabilize edilmiş liflerin 149,55 mS ve 6,50 S/cm olarak tespit edilmiştir. Kapasitans değerleri sırasıyla 0,46 mF ve 138,81 mF olarak oldukça değişkenlik göstermiştir. PAN-lignin lifleri içerisinde en yüksek kapasitans değeri inert ortamda stabilizasyonla elde edilen Indulin AT-PAN karbon liflerine aittir. Pil üretim için en uygun lignin-PAN karbon nano lifi bu gruba aittir. Indulin AT-PAN karbon liflerinde inert ortam stabilizasyonu yapılan grubun lif çapı değerleri hava ortamında stabilizasyon yapılan gruba göre daha yüksektir. Fakat karbon miktarı açısından durum tam tersidir. Bu durum karbon oranının elektriksel dirence etkisinin çap değişimi kadar olmadığını göstermektedir. Çünkü aynı durum OBL-PAN lifleri için de geçerlidir. OBL-PAN liflerinde kalın olan lifler inert ortam lifleridir. OBL-PAN liflerinde Indulin AT liflerine benzer şekilde inert ortam stabilizasyonu ile elde edilen liflerin kapasitans değeri 23,30 mF olarak hava ortamında stabilize edilmiş liflerden yüksektir. Benzer durum karaçam-PAN karbon nano lifleri için de geçerlidir. Fakat karaçam-PAN liflerinde çapı büyük olan grup, hava ortamında stabilize edilmiş gruptur. Dolayısı ile iletkenliği yüksek olan grup sırasıyla 80,74 mS ve 16,15 S/cm ile hava ortamında stabilizasyonla elde edilen gruptur. Tüm PAN-lignin lifleri arasında 16,15 S/cm ile en iyi öz iletkenlik değerine sahiptir. Ayrıca hava stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan PAN-karaçam liflerinden elde edilen kapasitans değeride 16,98 mF ile oldukça iyi bir değere sahip olduğu söylenebilir.

Kavak-PAN liflerinden inert ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırmada, buğday sapı-PAN liflerinden ise hava ortamında stabilizasyonda lif üretimi gerçekleşememiştir. Çap genişliği ile iletkenliğinin artma prensibi yüzey alanındaki artış sebebi ile olduğu varsayılabilir. Dolayısı ile lif üretimi yapılamayan bu gruplardaki membran yapılarda bulunan boşluklar ile yüzey alanı artmaktadır. Dolayısı ile kavak-PAN liflerindeki en iyi iletkenlik, lif elde edilememiş olmasına rağmen inert ortam ile stabilize edilmiş gruptan 72,64 mS ve 6,05 S/cm ile elde edilmiştir. Ayrıca kavak-PAN liflerinin her iki grubu da (sırasıyla 23,80 mF ve 15,12

mF) iyi birer kapasitans değerine sahiptir. Buğday sapı-PAN liflerinde en iyi iletken olan grup kavak-PAN kullanılan grupla benzer şekilde 81,53 mS ve 4,80 S/cm ile karbon lifi üretiminin gerçekleşmediği hava ortamı stabilizasyon sonrası karbonlaştırılmış gruba aittir. Bu grubun kapasitans değeri (22,77 mF) hava ortamında stabilize edilmiş kavak-PAN lifleri (23,80 mF) ile inert ortamda stabilize edilmiş OBL-PAN liflerinin kapasitans değerlerine (23,30 mF) oldukça yakındır.

Sharma vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada PAN esaslı karbon liflerinin elektriksel iletkenliğinin 1300 S/m yani 13 S/cm şeklinde olduğu belirtilmiştir. Ayrıca Roman vd. (2019) yaptıkları çalışmada 1000°C karbonlaştırılmış lignin-PVA liflerinin elektrik iletkenliğinin 8,4 S/cm olduğunu bildirmişlerdir. Bunlara ek olarak Dallmeyer vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada; 1000 °C karbonlaştırılmış PAN liflerinin elektrik iletkenliğinin 9,6 S/cm, 1000 °C lignin esaslı birbiri ile bağlanmış karbon liflerinin iletkenliğini 19,6 S/cm, lignin esaslı birbiri ile bağlanmamış karbon liflerin iletkenliğinin de 2,3 S/cm olduğu tespit edilmiştir. Buradan yola çıkarak sadece PAN kullanılan liflerin elektriksel iletkenliğinin literatür çalışmalarına göre düşük olduğu görülmüştür. Indulin AT-PAN liflerinin değerleri Dallmeyer vd. (2014) tarafından birbirine bağlanmamış karbon liflerine göre daha iyi fakat diğer karbon liflerine göre daha düşük olduğu, OBL-PAN liflerinin iletkenlik değerlerinin ise literatürdeki değerlerden düşük olduğu, Karaçam lignini-PAN liflerinin hava ortamında stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılması gerçekleştirilen grubun değerlerinin literatür değerlerine göre oldukça iyi olduğu fakat inert ortam stabilizasyonu yapılmış karbon liflerinin ise literatürdeki değerlere göre düşük olduğu görülmektedir. Kavak-PAN karbon liflerinin değerlerinin, Indulin AT-PAN liflerine benzer şekilde literatürdeki birbirine bağlanmamış lignin esaslı karbon liflerine göre daha iyi, literatürdeki diğer değerlerden ise düşük olduğu görülmüştür. Buğday sapı-PAN karbon liflerinin değerleri ise hava stabilizasyonunda her ne kadar lif üretimi gerçekleştirilemediyse de literatürde birbirine bağlanmamış lignin esaslı karbon liflerinden daha iyi, diğer literatür değerlerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Buna rağmen inert ortamda stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan buğday sapı-PAN karbon liflerinin değerleri literatürdeki tüm değerlerden düşüktür. Dolayısı ile lignin esaslı karbon liflerinin bu alanda kullanılması durumunda en iyi tercih 16,15 S/cm ile hava ortamı stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan karaçam lignini-PAN karbon nano lifleri iken, en kötü tercih

0,53 S/cm ile inert ortamda stabilize edildikten sonra karbonlaştırlan buğday sapı-PAN lifleri olacaktır (Sharma vd., 2011; Roman vd., 2019; Dallmeyer vd., 2014).

TPU-lignin karışımlarından üretilen karbon yapılarının elektriksel iletkenliği ve kapasitans değerleri Tablo 5.50.'de verilmiştir.

Tablo 5.50. *Karbonlaştırılmış TPU-lignin örneklerinin elektriksel iletkenlik (mS), elektrotlar arası uzaklık (mm), kapasitans (mF) ve öz iletkenlik değerleri (S/cm)*

Lif Kaynağı	Stabilizasyon Ortamı	İletkenlik (mS)	Uzaklık (mm)	Kapasitans (mF)	Öz İletkenlik S/cm
TPU	**Hava**	112,19	0,21	8,05	5,34
TPU	**İnert**	63,80	0,10	1,62	6,38
TPU-IndulinAT Lignini	**Hava**	97,24	0,10	2,22	9,72
TPU-IndulinAT Lignini	**İnert**	31,18	0,10	1,54	3,12
TPU-OBL Lignini	**Hava**	35,97	0,09	1,11	4,00
TPU-OBL Lignini	**İnert**	5,57	0,08	0,0011	0,70
TPU-karaçam Lignini	**Hava**	114,09	0,18	5,44	6,34
TPU-karaçam Lignini	**İnert**	1,83	0,08	1,72E-11	0,23
TPU-kavak Lignini	**Hava**	55,54	0,20	1,44	2,78
TPU-kavak Lignini	**İnert**	104,80	0,10	38,30	10,48
TPU-buğday sapı Lignini	**Hava**	58,39	0,15	3,04	3,89
TPU-buğday sapı Lignini	**İnert**	23,44	0,10	0,23	2,34

TPU-lignin karbon yapılarının öz iletkenlik değerlerine lif kaynağının etkisinin araştırılması amacıyla tek yönlü varyans analizinin parametrik olmayan testlerde karşılığı olan Kruskal-Wallis testi uygulamıştır ve sonuçları Tablo 5.51.'de verilmiştir. Tablo 5.51.'deki gruplandırma sonuçları EK 2 'de verilmiş paramedik olmayan Tamhane's T^2 testi sonuçlarına göre yapılmıştır. Kruskal-Wallis testi sonuçlarına göre grupların öz elektriksel iletkenlik değerlerindeki değişim %95 güven aralığında anlamlı çıkmıştır. Tamhane's T^2 testi ile grupların elektriksel öz iletkenlik ortalamaları arasındaki fark %95 güven aralığında belirlenmiş, elektriksel öz iletkenlik değerleri bakımından anlamlı farkı olan grupların anlaşılması için Kruskal-Wallis testi sıra ortalamasında büyükten küçüğe olacak şekilde a'dan başlıyarak harflendirilmiştir. Test sonuçlarına göre inert ortamda stabilize edilmiş sadece TPU grubu ile hava ortamında stabilize edilmiş TPU-karaçam lignini grublarının öz iletkenlik değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık bulunmamaktadır. Buna ek olarak hava ortamında stabilize edilmiş TPU-OBL lignini grubu ile hava ortamında stabilize edilmiş TPU-buğday sapı lignini grublarının öz iletkenlik değerleri arasında

istatistiksel olarak anlamlı bir farklın olmadığı tespit edilmiştir. Diğer tüm grupların öz iletkenlik değerlerinin istatistiksel olarak anlamlı farka sahip olduğu belirlenmiştir.

Tablo 5.51.*TPU-lignin karbon yapılarının öz iletkenlik değerlerinin Kruskal-Wallis testi sonuçları ve homojenlik grupları*

Lif Kaynağı	Stabilizasyon Ortamı	N	Sıra ortalaması	Homojenlik Grupları	Sd	X^2	P*
TPU	**Hava**	**3**	23,00	D	11	34,784	0,000
TPU	**İnert**	**3**	29,00	C			
TPU-IndulinAT Lignini	**Hava**	**3**	32,00	B			
TPU-IndulinAT Lignini	**İnert**	**3**	14,00	F			
TPU-OBL Lignini	**Hava**	**3**	20,00	E			
TPU-OBL Lignini	**İnert**	**3**	5,00	I			
TPU-karaçam Lignini	**Hava**	**3**	26,00	C			
TPU-karaçam Lignini	**İnert**	**3**	2,00	J			
TPU-kavak lignini	**Hava**	**3**	11,00	G			
TPU-kavak lignini	**İnert**	**3**	35,00	A			
TPU-buğday sapı Lignini	**Hava**	**3**	17,00	E			
TPU-buğday sapı Lignini	**İnert**	**3**	8,00	H			

* p<0,05 anlamlılık düzeyi

Tablo 5.50.'e göre sadece TPU'dan üretilen karbon yapılarının elektriksel iletkenliği sırasıyla 112,19 mS ve 63,80 mS olarak mevcuttur. İnert ortamda stabilize edilmiş liflerden elde edilen öz iletkenlik değeri (6,38 S/cm), hava ortamında stabilize edilmiş liflerden elde edilen öz iletkenlik değerine (2,26 mS) göre daha yüksek değerlere sahiptir. Kapasitans değerlerine göre ise hava ortam stabilizasyonuna tabi tutulan karbonlaştırılmış TPU (8,05 mF) daha yüksektir. Bunun temel sebebi olarak inert ortamda elde edilen örneklerin karbon oranının (%87,22) hava ortamında elde edilen örneklerden (%83,56) daha yüksek olmasıdır. Bu durum TPU-Indulin AT için de geçerlidir. Hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırlan TPU-Indulin AT grubunun karbon oranı ağırlıkça %77,85 iken inert ortamda stabilizasyon yapıldıktan sonra karbonlaştırılan TPU-Indulin AT grubunun karbon oranı ağırlıkça %59,64 bulunmuştur. Elektrik iletkenlikleri kimyasal yapıları ile paralel olarak hava ortamında stabilize edilmiş TPU-Indulin AT örneklerde 97,24 mS ve 9,72 S/cm ile inert ortamda stabilize edilmiş TPU-Indulin AT örneklerde 31,18 mS ve 3,12 S/cm daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Karbon temelli malzemelerin elektrik iletkenliğine kimyasal bileşen dışında yüzey alanı ve malzemede bulunan porozların çap dağılımı etki etmektedir (Gürten-İnal, 2016). Dolayısı ile TPU-OBL ligninde ise karbon oranı her ne kadar sadece TPU

grubuna benzer şekilde inert ortamda (%83,89 > %70,85) yüksek olsa da bu grubun poroz yapısı fazla olmaması sebebiyle elektriksel iletkenliği (5,57 mS ve 0,70 S/cm), hava ortamında stabilize edilmiş gruptan (35,97 mS ve 4,00 S/cm) daha azdır.

TPU- OBL grubuna benzer şekilde TPU-karaçam grubunda her ne kadar inert ortamda stabilize edilmiş grupta karbon oranı yüksek olsa da inert ortamda stabilize edilmiş grubun poroz yapısının fazla olmaması sebebi ile elektriksel iletkenliği (1,83 mS ve 0,23 S/cm) hava ortamında stabilize edilmiş gruptan (114,09 mS ve 6,34 S/cm) daha azdır.

TPU-kavak grubunda karbon oranında inert ortamda stabilizasyonu (%88,04 C) ile hava ortamı stabilizasyonu (%88,99 C) arasında büyük bir farklılık olmamasına rağmen grupların SEM görüntülerine göre (Şekil 5.53. ve Şekil 5.59.) inert ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan grubun porozitesi yüksek, çapları daha küçüktür. İnert ortamda stabilizasyona uğratılan TPU-kavak inert ortam liflerinin elektrik iletkenliği tüm TPU liflerinin en yüksek değerine (104,80 mS ve 10,48 S/cm) sahiptir. Bu değer literatürdeki PAN-lignin liflerinden daha iyi değere sahiptir (Dallmeyer vd, 2014; Roman vd., 2019). Bu grubun kapasitans değeri de (38,30 mF) oldukça yüksek olup TPU gruplarında en iyi değere sahip grup olduğu Tablo 5.50'.de görülmektedir.

TPU-buğday sapı liflerininde hava ortmında stabilize edilmiş grup elektriksel iletkenlik ve kapasitans değerlerinin (58,39 mS ve 3,04 mF) her ikisi için de inert ortamda stabilize edilmiş gruptan (23,44 mS ve 0,23 mF) daha iyi değere sahiptir. Hava ortamında stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan TPU-buğday sapı örneklerinin karbon oranı (%66,5) inert ortamda stabilize edildikten sonra karbonlaştırılan gruptan (%50,67) daha yüksektir. Karbonlaşma oranları çok düşük ve poroziteleri birbirine benzer olan bu iki grubun içerdikleri oksijen miktarları hava ortamında stabilize edilmiş grubun %23,73, inert ortamda stabilize edilmiş grubun %26,68 şeklinde oldukça yüksek orandadır. Aktif karbonların karbonlaşma işlemi sonrasında oksijenli yüzey grupları oluşmakta ve bu gurplar karbonlaşmış malzemenin elektrot olarak kullanımı esnasında elektrokimyasal oksidasyonunu tetikleyerek eşdeğer seri direncini artırmaktadır (Gürten-İnal, 2016). Bu duruma rağmen TPU-

buğday sapı örnekleri (3,89 S/cm ve 2,34 S/cm) literatürde yer alan birbirine bağlanmamış lignin esaslı karbon liflerinden (2,3 S/cm) daha iyi değerlere sahiptir (Dallmeyer, 2014).

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada hammadde olarak karaçam (iğne yapraklı ağaç odunu), kavak (yapraklı ağaç odunu) buğday sapı (yıllık bitki) olmak üzere farklı özelliklerdeki lignoselülozik hammaddelerin öncelikli olarak temel bileşen miktarları tespit edilmiş ve literatür ile karşılaştırılmıştır.

Hammaddelerden literatüre göre optimum şartlarda kraft kağıt hamuru pişirmeleri yapılmıştır. Kraft kağıt hamuru pişirmesi sonucu atık olarak elde edilen siyah çözeltilerin bazı özellikleri incelenmiştir. Siyah çözeltilerin özelliklerini ve izole edilen ligninleri karşılaştırmak amacıyla OYKA Kağıt Sanayii ve Ticaret A. Ş. Çaycuma fabrikasından siyah çözelti (OBL) temin edilmiştir. Çözeltilerin pH'ları yaklaşık 13 olarak tespit edilmiştir. Siyah çözeltilerin yüksek miktarda kül içerdikleri en yüksek kül miktarının %33,49 ile OBL grubunda, en düşük kül miktarının %26,24 ile karaçamdan elde edilen siyah çözeltide olduğu tespit edilmiştir. Çözeltilerin içerdiği organik maddelerin kül miktarı ile ters orantılı olarak en düşük %66,5 ile OBL'den, en yüksek %73,76 ile karaçam siyah çözeltisinde olduğu belirlenmiştir. Buna rağmen çözeltilerde bulunan kalıntı alkali miktarları değişiklik göstermektedir. En yüksek kalıntı alkali miktarı 129,02 g/l ile OBL'den elde edilirken sırası ile karaçam (56,82 g/l), buğday sapı (53,21 g/l) ve kavak (46,60 g/l) şeklinde tespit edilmiştir. Çözeltilerin içerdikleri maddelerde çok çeşitli fonksiyonel gruplara sahip olduğu UV spektrokromotografisi ile gözlemlenmiştir.

Siyah çözeltilerden asitlendirme yöntemiyle lignin izolasyonu gerçekleştirilmiştir. İzolasyonun verimi siyah çözeltilerin içerdikleri organik madde miktarlarına göre hesaplanmış ve en yüksek verim OBL'den lignin izolasyonunda %54,28 olarak tespit edilmiştir. Diğer siyah çözeltilerde verim sırası ile karaçam siyah çözeltisinden lignin izolasyonunda %52,51; buğday sapı siyah çözeltisinden lignin izolasyonunda %49,92 ve kavak siyah çözeltisinden lignin izolasyonunda %49,11 olarak tespit edilmiştir. Tüm verimler göz önüne alındığında izolasyon işleminin veriminin ortalama %51,46 olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

İzole edilen ligninlerin içerdikleri; kül miktarı, uçucu madde miktarı, klason lignini

miktarı, rutubet miktarı, fenolik madde miktarı, karboksil grubu miktarları belirlenmiştir. Siyah çözeltiden izole edilen ligninlerin özelliklerinin karşılaştırma amacıyla ticari olarak satılan Indulin AT temin edilmiş ve Indulin AT'nin özellikleri belirlenmiştir.

Indulin AT'nin içerdiği kül miktarı %2,02 olarak tespit edilmiştir. İzole edilen ligninlerin kül miktarları düşükten yükseğe OBL lignini (%1,53), kavak lignini (%1,78), karaçam lignini (%1,90) ve buğday sapı lignini (%3,41) şeklindedir. Indulin AT %12,43 ile en düşük uçucu madde miktarına sahip iken, buğday sapı lignini %20,19 ile en yüksek uçucu madde miktarına sahiptir. İzole edilen tüm ligninler Indulin AT'ye göre içerdikleri uçucu madde miktarı yüksek olsa da genel olarak klason lignini miktarları yakındır. Özellikle izole edilen OBL %88,11 ve karaçam lignini %88,11 ile Indulin AT'ye göre ortalama %2,51 daha yüksek miktarda lignin içerdiği tespit edilmiştir. Fenolik madde miktarı olarak en yüksek değer 826,91 mg GAE/l ile karaçam ligninden tespit edilmiştir. OBL (525,25 mg GAE/l) ve kavak ligninin (541,91 mg GAE/l) fenolik madde miktarları Indulin AT' ye (555,25 mgGAE/l) benzer değerlere sahiptir. En düşük fenolik bileşen miktarı 439,41 mg GAE/l ile buğday sapı ligninde tespit edilmiştir. Tüm izole edilen ligninlerin karboksil gruplarının miktarlarının Indulin AT'den (%4,16) yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır. En yüksekten düşüğe sırasıyla karboksil grubu miktarı buğday sapı lignini (%10,68), karaçam lignini (%9,78), kavak lignini (%9,11) ve OBL lignini (%8,66) şeklindedir. UV ve FT-IR spektroskopisinde ligninlerin birbirinden fonksiyonel grup olarak farkları belirlenmiştir. Bunların yanında GPC analizi ile molekül ağırlıkları, TGA analizi ile termal değişimleri, ICP-OES analizi ile içerdiği bazı inorganik maddelerin miktarları belirlenmiştir.

Ligninlerin molekül ağırlıkları GPC cihazı ile üniversal kalibrasyon metoduna göre belirlenmiştir. Üniversal kalibrasyon metoduna göre en yüksek ortalama molekül ağırlığı 6395 Da ile karaçam ligninden, en düşük ortalama molekül ağırlığı ise 2176 Da ile Indulin AT'de tespit edilmiştir. En yüksek ortalama molekül sayısı 1854 Da ile karaçam ligninine ait iken en düşük ortalama molekül sayısı 607 Da ile buğday sapından elde edilmiştir. Üniversal kalibrasyon metoduna göre en yüksek polidispersite değeri (5,547) kavak ligninden elde edilirken en düşük polidispersite

değeri (1,266) Indulin AT ligninden elde edilmiştir.

İzole ligninlerin polidispersiteleri Indulin AT'ye göre üniversal kalibrasyon yöntemine göre %197,15 ile %338,15 oranında yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Üniversal kalibrasyon metoduna göre izole ligninlerin ortalama molekül ağırlıkları Indulin AT'ye göre yüksektir. Bu yüksekliğe rağmen polidispersitelerinin yüksek oluşunun sebebi olarak asitlendirme yönteminin kraft pişirmesi sırasında lignin depolimerizasyonu ile oluşan çok küçük lignin molekül yapılarının da elde edilmesinden kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır.

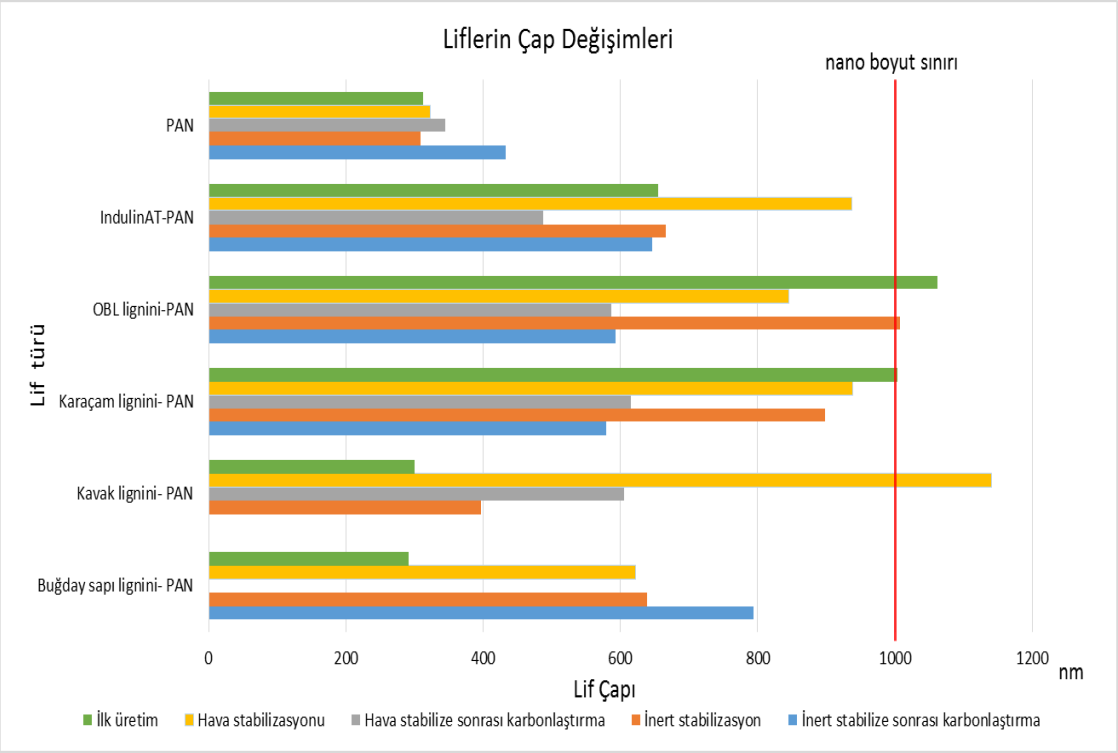
Ligninlerin termal davranışları TGA analizi ile incelenmiştir. Ligninlerin birden çok aşamalı fiziksel ve kimyasal değişime girdiği gözlemlenmiştir. İlk aşamada (0 ile 53-193 °C arası) genel olarak nem ve uçucu ekstraktiflerin uzaklaştığı düşünülmektedir. İkinci aşamada (314-349 °C) ise esas kütle kaybının yaşandığı dekompozisyon sıcaklığı Td yer almaktadır. Td sıcaklıkları sırası ile buğday sapı lignini için 314 °C, karaçam lignini için 318 °C, OBL lignini için 336 °C, kavak lignini için 343 °C, Indulin AT 349 °C şeklinde tespit edilmiştir. Son aşamada ise deneyin sonlandırıldığı 600 °C'ye kadar olan kısım olup termal etkiye dayanıklığı göstermektedir. Sonuçlara göre termal etkiye en dayanıklıdan en dayanıksıza sırasıyla Indullin AT, OBL lignini, kavak, buğday sapı ve karaçam lignini olarak tespit edilmiştir.

Ligninlerde bulunan mineral elementler ICP-OES analizi ile incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen verilere göre ligninlerin yüksek miktarda sülfür içerdiği gözlemlenmiştir. En düşük sülfür içeriği 9862 ppm ile karaçam ligninden elde edilirken, en yüksek sülfür içeriği 24567,28 ppm ile buğday sapı ligninden elde edilmiştir. Belirlenen sülfür içerikleri literatüre göre düşük olduğu tespit edilmiş ve çalışmada elde edilen ligninlerin saflıklarının yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Yapılan lignin karakterizasyonu çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre kraft siyah çözeltilerinden izole edilen ligninlerin özellikleri literatür çalışmalarına ve Indulin AT ligninin özelliklerine yakın ve bazı özellikler bakımından farklı endüstriyel alanlar için daha uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

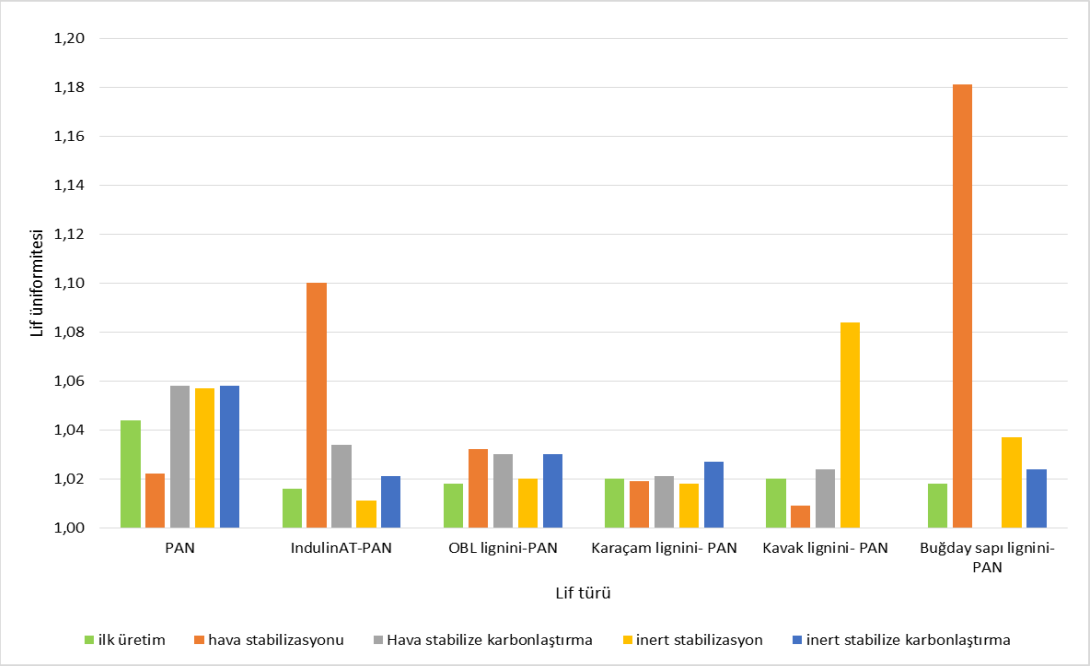
Elde edilen ligninlerden lif üretimi, stabilizasyon ve karbonlaştırma aşamaları sonrası

yapılan ölçümlerde belirlenen ortalama lif çapları Grafik 6.1.'de verilmiştir.



Grafik 6.1. PAN-lignin liflerinin çap değişimleri

PAN-lignin liflerinin çap değişim grafiğinde (Grafik 6.1.) görüldüğü gibi lignin türlerinin tamamından PAN ile karışım oranları 50:50 olacak şekilde elektrospin yöntemi ile lif üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen liflerin morfolojik özellikleri, lif çapları, lif üniformiteleri, lignin türüne göre değişim göstermiştir. Özellikle buğday sapı (290,94 nm) ve kavak ligninlerinden (299,88 nm) üretilen liflerin sadece PAN'dan üretilen liflere (312,76 nm) yakın ve nano boyutta çapa sahip olduğu görülmektedir. Indulin AT-PAN karışımdan üretilen liflerin ortalama çapı 654,93 nm ile nano boyutlarda olsada sadece PAN kullanılarak üretilen liflerden kalın olduğu ve OBL (1061,70 nm) ve karaçam ligninlerden elde edilen liflerin (1003,69 nm) çapları nanoya yakın mikro boyutlarda olduğu görülmüştür. Lif üretimindeki bir diğer önem arz eden değer lif çaplarının üniformitesi ve dağılımıdır. PAN-lignin liflerinin lif üretimi, stabilizasyon ve karbonlaştırma aşamaları sonrası yapılan ölçümlerde belirlenen ortalama lif üniformiteleri Grafik 6.2.'de gösterilmiştir. İlk üretim sonrası yapılan ölçümlerde lignin eklenen tüm grupların lif üniformitelerine göre sadece PAN ile üretilen liflere göre daha üniform oldukları Grafik 6.2.'den anlaşılmaktadır.



Grafik 6.2. PAN-lignin liflerinin lif üniformitesi değerlerinin işlemlere göre değişimi

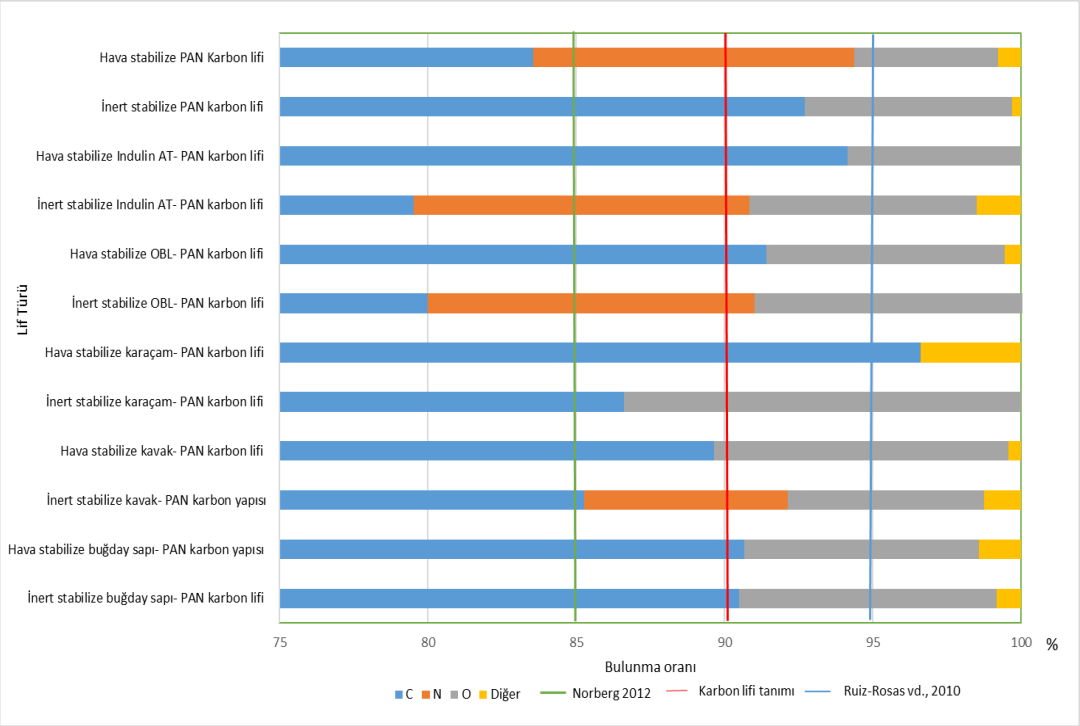
Çalışmada karbon lifi üretimi sırasında stabilizasyon aşamasında ortam koşullarının hava ve inert gaz mevcudiyeti şeklinde değişmesi durumunda liflerin değişimleri incelenmiş ve sadece PAN kullanılan lifler için hava stabilizasyonunun hem boyut değişimi hemde lif üniformitesi bakımından daha iyi sonuç verdiği, ayrıca kavak lignini kullanılan grubun da hava stabilizasyonunda daha homojen bir çap dağılımı gösterdiği Grafik 6.1. ve Grafik 6.2.'den tespit edilmiştir. Buna rağmen kavak liflerinin ortalama lif çapı oldukça artmış ve mikro boyut sınırını geçmiştir. Dolayısı ile bulgular ve tartışma bölümünde belirtildiği gibi kavak lignini kullanımında özellikle stabilizasyon ısısı ve ısıtma hızının daha düşük parametreler ile yapılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. İlk üretimde mikro sınırının üzerinde çaplara sahip olan OBL ve karaçam liflerinin ortalama lif çapları nano boyuta geçtiği sonucuna ulaşılmıştır.

İnert ortam kullanılarak yapılan stabilizasyonda sadece PAN kullanılarak üretilen liflerin ortalama çapları (308,66 nm) azalmış olsa da lif üniformite değeri (1,057) artmıştır. Yani liflerin çaplarının azalmasına rağmen lif çapları dağılımı daha düzensiz hale gelmiştir. Yapılan normallik testi sonuçlarına göre her iki normallik metoduna göre de sadece PAN liflerinin çap dağılımlarının normal dağılıma sahip olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca Grafik 6.1. ve Grafik 6.2.'de görüldüğü üzere kavak lignini-PAN'dan üretilen liflerin çap ortalaması ve lif üniformitesi oldukça artmış ve

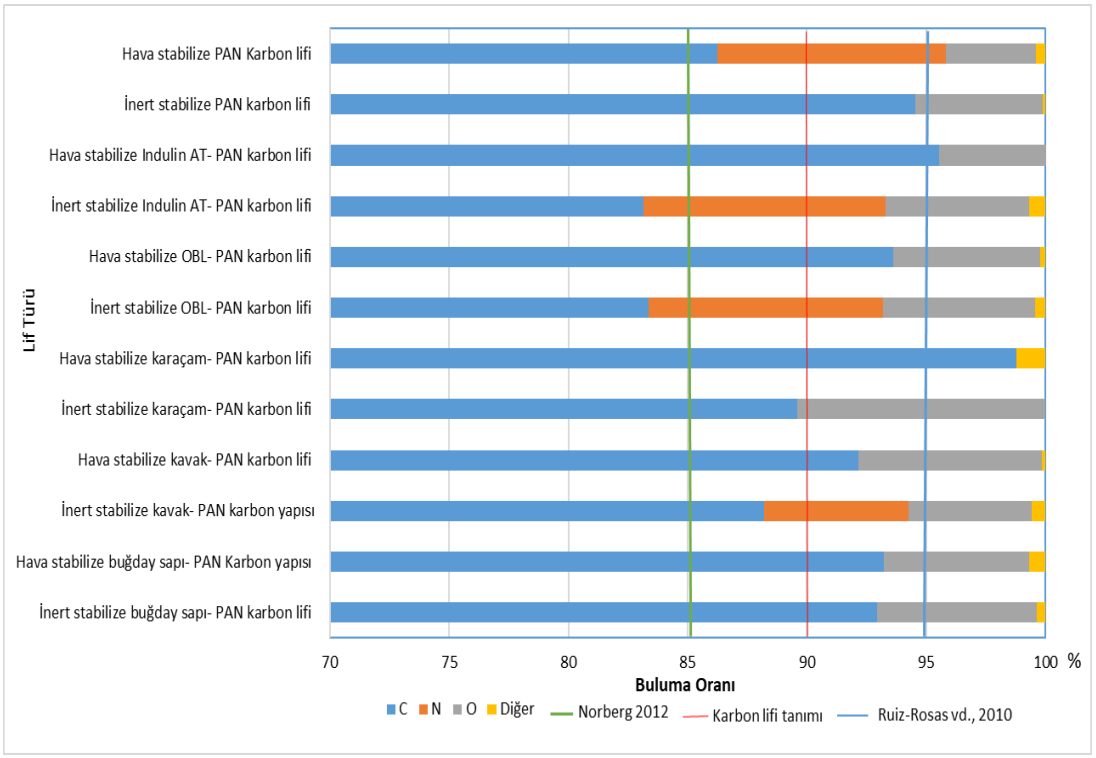
yapılan normallik testi sonuçlarına göre iki metoda göre de liflerin çap dağılımlarının normal olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. İlk üretimde makro boyutlarda olan karaçam-PAN lifi hava ortamı stabilizasyonunda olduğu gibi nano boyuta geçmiş olmasına rağmen, OBL liflerinin ortalama çapı azalsa da nano boyuta geçememiştir. İnert ortam stabilizasyonunda en üniform çap dağılımına sahip grup 1,011 değeri ile Indulin AT-PAN lifleri olarak tespit edilmiştir. Yapılan normallik testleri sonucunda buğday sapı lignini-PAN lifleri için inert ortamda stabilizasyon olması durumunda lif çaplarının normal dağılım gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.

Stabilizasyon aşamasından sonra lignin PAN lifleri inert ortamda 10 °C/dk ısıtma hızı ile 1000 °C 'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat boyunca karbonlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen karbon liflerinin lif çaplarının değişimi (Grafik 6.1. ve Grafik 6.2.), elementel kompozisyonu ve elektriksel iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Lignin PAN karbon liflerinin tamamının nano boyutlarda olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Stabilizasyon ortamına göre ağırlıkça elementel bileşen değişimi Grafik 6.3.'te atomca elementel bileşen değişimi Grafik 6.4.'te gösterilmiştir.

Sadece PAN kullanılarak üretilen liflerin stabilizasyon sonrası karbonlaştırılmasında lif çapları ile beraber lif üniformitesi de artış göstermiştir. Normallik deneyleri sonucunda inert ortam liflerinin çap dağılımlarının normal olmadığı tespit edilmiştir. Buna rağmen Grafik 6.3. ve Grafik 6.4. görüldüğü gibi inert ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan lifler, hava ortamı sonrası karbonlaştırılan liflerden daha yüksek karbon oranına sahip olduğu görülmektedir. İnert ortamda yüksek oranda karbonlaşmaya rağmen lif üniformitesinin yükselmesi ile oluşan düzensiz dağılımı sebebi ile sadece PAN liflerinin karbonlaştırılmasında hava ortamı stabilizasyonu kullanılmaktadır.



Grafik 6.3. PAN-lignin karbon liflerinin ağırlıkça elementel bileşenleri



Grafik 6.4. PAN-lignin karbon liflerinin atomca elementel bileşenleri

Karbonlaştırma sonrası Indulin AT-PAN liflerinin çapları ilk hallerine ve stabilizasyon hallerine göre daraldığı gözlemlenmiştir. Özellikle hava stabilizasyonu sonrası lifler

%43,18 oranında (282,77 nm) çap artışı oluşmuş, daha sonraki aşamada kalınlaşan lifler karbonlaştırmanın etkisi ile yaklaşık %48,03 (450,4 nm) oranında daralmıştır. İnert ortamda Indulin AT-PAN liflerinin çaplarındaki değişim %2 civarında gerçekleşmiş olmasına rağmen elementel analize bakıldığında karbon oranının (ağırlıkça %79,51, atomca %83,16) hava ortamında stabilizasyon sonrası karbonlaştırılan Indulin AT-PAN liflerinin karbon oranından (ağırlıkça %94,15; atomca %95,55) düşük olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlara göre Indulin AT-PAN liflerinin karbonlaştırılmasında hava stabilizasyonu uygulamasının karbonlaştırma ve lif boyutları açısından daha etkin olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

OBL lignini-PAN liflerinin çapları hava ortamı stabilizasyonundan sonra karbonlaştırma esnasında 450,4 nm, inert ortam stabilizasyonundan sonra karbonlaştırma esnasında 414,41 nm daralmıştır. Lif üniformiteleri yakın olan karbon liflerinin karbon oranları sırasıyla; hava stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan lifler ağırlıkça %91,41 (atomca %93,61), inert ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan liflerin ise ağırlıkça %80,00 (atomca %86,36) şeklindedir. Indulin AT-PAN liflerine benzer bir şekilde stabilizasyonunda hava stabilizasyonunun karbonlaştırma, lif boyutları ve lif üniformitesi açısından daha etkin olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Hava ortamı sonrası karbonlaştırılan karaçam-PAN lifleri için çap ortalaması 615,08 nm, ağırlıkça ortalaması 628,56 nm, lif üniformitesi 1,021 ağırlıkça karbon miktarı %96,60 olarak tespit edilmiştir. İnert ortam sonrası karbonlaştırılan karaçam-PAN liflerinin çap ortalaması 578,80 nm, çapların ağırlıkça ortalaması 594,25 nm, lif üniformitesi 1,027 ağırlıkça karbon miktarı %86,60 olarak tespit edilmiştir. Sonuçlara göre karaçam-PAN lifleri hem nano boyutlarda çapa sahip hem de yüksek oranda karbon içermektedir. Karaçam karbonlaştırma işlemi öncesi stabilizasyon için her iki yöntemin uygulaması da etkin olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Kavak lignini-PAN liflerinden sadece hava ortamında stabilizasyon sonrası karbon lif üretilmiş ve üretilen liflerin ortalama çapı 605,34 nm, çapların ağırlıkça ortalaması 619,87 nm, lif üniformitesi 1,024 ve ağırlıkça karbon miktarı %89,64 olarak tespit edilmiştir. Kavak-PAN lifleri de hem nano boyutlarda hem de yüksek miktarda karbon içermektedirler. Buğday sapı-PAN liflerinden kavak-PAN liflerinin tam tersi sadece

inert atmosfer stabilizasyonu sonrası karbonlaştırmadan lif üretilebilmiştir. Üretilen buğday sapı-PAN liflerinin ortalama çapı 794,09 nm, çapların ağırlıkça ortalaması 813,40 nm, lif üniformitesi 1,024 ve ağırlıkça karbon miktarı %90,49 olarak tespit edilmiştir. Sonuçlara göre kavak-PAN ve buğday sapı-PAN lifleri hem nano boyurlarda çapa sahip hem de yüksek oranda karbon içermektedir. Sonuç olarak ligninlerden PAN kimyasalına %50 oranında eklenilmesi ile karbon üretimi gerçekleştirlebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Elde edilen karbon liflerin elekriksel iletkenliği incelediğinde genel olarak tüm liflerin belirli bir iletkenlik değerine sahip olduğu görülmüştür. Karaçam-PAN ve buğday sapı-PAN karbon liflerinde iyi iletkenlik değerleri hava ortamında stabilize edilmiş gruplarda iken kavak-PAN, Indulin AT-PAN, OBL-PAN ve sadece PAN gruplarında inert ortamda stabilize edilmiş gruplardan elde edilmiştir. En iyi elektriksel iletkenlik değeri 16,15 S/cm ile hava ortamında stabilize edilmiş karaçam-PAN karbon nano liflerinden elde edilmiştir. En iyi kapasitans değeri inert ortamda stabilize edilmiş Indulin AT-PAN karbon nano liflerinden elde edilmiştir. Çalışmadaki en düşük değerler inert ortamda stabilize edilmiş buğday sapı-PAN karbon nano liflerinden elde edilmiştir. Genel olarak iletkenlik değerlerinin normal kablolara benzer olarak lif çapındaki artış ile artığı gözlemlenmiştir.

Termoplastik poliüretan (TPU) ile ligninlerin tamamından oransal olarak 5:1 yüzdesel olarak 83:17 olacak şekilde elektrospin yöntemi ile lif üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen liflerin morfolojik özellikleri, lif çapları, lif üniformiteleri, lignin türüne göre değişim göstermiştir. Özellikle sadece TPU kullanılan lifler membranımsı yapılar bulundururken, morfolojik olarak lignin eklenerek üretilen tüm lifler daha düzgün yüzeye sahiptir. Ayrıca lif çapı dağılımında sadece TPU lifleri normal dağılıma sahip değilken, tüm lignin eklenmiş gruplar normal dağılım göstermektedir. TPU'dan üretilen liflerin ortalama çapı 542,03 nm, ağırlıkça ortalaması 596,31 nm, lif üniformitesi 1,10 bulunmuş ve tüm lignin eklenmiş grupların değerleri TPU liflerinin değerlerinden daha düşük olarak tespit edilmiştir. En ince TPU-lignin lifi ortalama lif çapı olarak 259,03 nm ile TPU-buğday sapı liflerinden tespit edilmiştir. TPU ile üretilen tüm liflerin nano boyutlarda olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Sadece TPU ve TPU-lignin lifleri için çalışmada uygulanan termal stabilizasyon sıcaklığı düşürülmüş olsa da gerek ısıtma oranı gerek sıcaklık ve uygulama süresi bakımından oldukça sert koşullar olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Her iki ortam sonrası elde edilen SEM görüntülerinde liflerin yapısal olarak morfolojilerini tamamen kaybettikleri gözlemlenmiştir.

İlerdeki çalışmalar için stabilize edilmiş TPU örnekleri fikir edinilmesi açısından karbonlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu örneklerin SEM görüntülerinde oldukça poroz bir yapı meydana geldiği ve oluşan yapıların aktif karbon yapısına benzer özellikler gösterdiği gözlemlenmiştir. Elde edilen karbon oranlarına göre sadece TPU örnekleri, inert ortam stabilizasyonu sonrası karbonlaştırılan TPU-OBL örnekleri ve TPU-kavak örneklerinin karbon oranları lignin-PAN liflerinin karbon oranlarına oldukça yakındır. En düşük karbonlaşma oranı %50,67 ile inert ortamda stabilize edilmiş TPU-buğday sapı örneklerinde tespit edilmiştir. Karbonlaştırılan tüm TPU örneklerinin inorganik madde miktarının yüksek olması nedeniyle örneklerin yapılarının inorganik maddeleri kendine çekme gibi bir özelliği olduğu kanaatine varılmıştır.

TPU-lignin karbon örneklerinin tamamının elektriksel iletkenlik özelliği mevcut olup genel olarak lif oluşumu olmamasına rağmen PAN-lignin karbon liflerine yakın değerlere sahiptir. TPU-lignin karbon örnekleri elektriksel iletkenlik ve kapasitans değerleri ile farklı kullanım alanlarında kullanılabilir durumdadır. TPU-Indulin AT ve TPU-karaçam karbon yapılarında hava ortamında stabilizasyon uygulanmış gruplar iletkenlik olarak daha iyi iken, sadece TPU, TPU-OBL, TPU-kavak ve TPU-buğday sapı karbon yapılarında inert ortamda stabilize edilmiş olanlar daha iyi iletkenlik değerlerine sahiptirler. En iyi iletkenlik değeri inert ortamda stabilize edilmiş TPU-kavak örneklerine ait iken en düşük değerler inert ortamda stabilize edilmiş TPU-karaçam örneklerine aittir. Elektriksel iletkenlik değerleri SEM ve karbon oranları ile birlikte ele alındığında yapıları benzer olan gruplarda karbon oranı önemli iken, benzer olmayan gruplarda porozite yapısı hangi grupta fazla ise o grup daha iyi sonuçlar verdiği kanaatine ulaşılmıştır.

7. ÖNERİLER

Kraft kağıt hamuru yöntemi ile her yıl dünyada milyonlarca ton kağıt hamuru üretilmektedir. Bu üretimin sonucu atık olarak ortaya çıkan ve genellikle yakılarak bertaraf edilen siyah çözeltinin, içerdiği katı maddenin büyük çoğunluğunun odundan çözünen bileşenler oluşturmaktadır. Bu çözeltinin önemli miktardaki kısmını oluşturan ligninin, selülozdan sonra en çok bulunan doğal polimer olması sebebi ile çok farklı alanlarda hammadde olarak kullanımı mevcuttur.

Çalışmada kullanılan türler olan karaçam, kavak ve buğday sapı geçmişte ülkemizde kağıt hamuru üretiminde yaygın olarak kullanılmıştır. Dolayısı ile bu türlerin kraft kağıt hamuru üretiminde kullanımlarında işlem parametrelerinin optimizasyonu üzerine bir çok farklı çalışma mevcuttur. Ayrıca ülkemiz kâğıtçılık sektörünün yeniden kendi hammaddesini kendisi üretimine karar vermesi durumunda da en çok kullanılacak türler arasında yer almaları kuvvetle muhtemeldir. Bundan dolayı karaçam, kavak ve buğday sapı türlerinden ve potansiyel olarak kullanımı muhtemel olan türlerden elde edilecek siyah çözeltilerin özelliklerinin belirlenmesi önem arz etmektedir.

Kraft pişirmelerinden elde edilen siyah çözeltilere kolaylıkla asitlendirme yöntemi uygulanabilir ve lignin izolasyonu gerçekleştirilebilir. Çalışmada bu yolla izole edilen ligninler piyasada satılan Indulin AT'ye göre birçok özelliklerinin daha iyi olmasından dolayı çok farklı kullanım alanlarında değerlendirilebilir niteliktedir. Özellikle termal özellikleri ve molekül ağırlıkları ile polimer kompozitlerinin üretiminde kullanılmaları mümkündür. Ayrıca karaçam lignini içerdiği fenolik madde miktarı ile fenol formaldehit yapıştırıcılarında ve kauçuk endüstrisinde değerlendirilebileceği gibi, toprağı besleyici gübre olarak tek başına veyahut azotlu bileşiklerle kullanılabilir niteliktedir. Ligninin azotlu bileşiklerin direk olarak toprak tarafından emilip kaybolmasını engelleme özelliği üzerine yapılan çalışmalar dikkat çekici niteliktedir.

Ligninlerden PAN ile 50:50 karışım oranında ve TPU ile ligninden 5:1 karışım elektrospin ile nano lif üretimi gerçekleştirilebilir. Bu nano lifler farklı amaçlarda kullanılabileceği gibi farklı ortam koşullarında stabilize edildikten sonra 1000 °C'de 1

saat boyunca karbonlaştırma işlemi sonrasında karbon nano lif üretiminde kullanılmaları önerilmektedir. Böylelikle yakılarak bertaraf edilen bir ürün olan lignin daha sonraki aşamalarda ileri düzey mühendislik uygulamaları için bir hammadde hale getirilebilmektedir. Buğday sapı lignini-PAN lifleri ile gerçekleştirilecek üretimlerde hava ortamında stabilizasyonlarda 5°C/dk'dan düşük ısıtma oranları tercih edilmesi önerilmektedir. Ayrıca kavak-PAN lifleri ile yapılacak üretimlerde inert ortam ile stabilizasyonda 5°C/dk'dan düşük ısıtma oranları tercih edilmelidir. TPU-lignin lifleri için bu çalışmadaki şartlardan daha koruyucu bir stabilizasyon işlemi tercih edilmelidir.

Çalışmada üretilen karbon nano liflerinin elektriksel iletkenlikleri ve kapasitans değerleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre üretilecek lignin esaslı karbon nano liflerinin lityum iyon pillerinde elektrot olarak değerlendirilme potansiyeli mevcuttur. Ayrıca elde edilen lignin esaslı karbon nano liflerin, elektronikte, nanotıp uygulamalarında, filtrasyon sistemlerinde, gaz maskelerinde, nano kompozit malzemelerin üretiminde de değerlendirlebileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmadan sonraki çalışmalar için farklı lignoselülozik hammaddelerden izole edilen ligninlerden çalışmada belirlenen veya farklı oranlarla, PAN, TPU veya başka lif üretim polimerleri karıştırılarak farklı lif üretimi yöntemleri ile lif üretimi gerçekleştirilebilir. Bu şekilde üretilecek liflerden aynı veya farklı stabilizasyon parametreleri ve karbonlaştırma parametreleri denenerek lignin esaslı karbon lifi üretimi gerçekleştirilmesinin önemli olduğu düşünülmektedir. Ayrıca üretilen karbon liflerine endüstriyel üretimde gerçekleştirilen grafitleştirme veya aktifleştirme aşamalarının uygulanmasının faydalı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Abdullah, B., Muhammad, S. A. F. A. S., & Mahmood, N. A. N. (2017). Production of biofuel via hydrogenation of lignin from biomass. New Advances in Hydrogenation Processes: *Fundamentals and Applications*, 289.

Adler, E. (1977). Lignin chemistry—past, present and future. *Wood science and technology*, 11(3), 169-218.

Akgül, M. (2001). Kavak odunundan etanol - su yöntemiyle çözünebilir selüloz elde edebilme olanaklarının araştırılması. Doktora tezi. *KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü,* Trabzon.

Akpan E. I. (2019a). Stabilization of lignin fibers. In: Akpan E., Adeosun S. (eds) *Sustainable lignin for carbon fibers: principles, techniques, and applications* (pp. 325-352). Springer, Cham

Akpan E. I. (2019b) Carbonization, activation and graphitization of lignin-based materials. In: Akpan E., Adeosun S. (eds) *Sustainable lignin for carbon fibers*: *principles, techniques, and applications* (pp. 353-394) Springer, Cham

Alma, M. H. (1999). Ligninin materyallerde değerlendirilmesi. *Çev-Kor*, 8(32), 28-29.

Ammar, M. R. (2017). Isolation and purification of alfa grass kraft lignin from ındustrial waste. *Current Trends in Biomedical Engineering & Biosciences* Volume 6 Issue 2. doi:10.19080/CTBEB.2017.06.555685

Andrady, A. L. (2008). *Science and technology of polymer nanofibers*. John Wiley & Sons. Online ISBN:9780470229842

Areskogh, D., Li, J., Gellerstedt, G. & Henriksson, G. (2010). Structural modification of commercial lignosulphonates through laccase catalysis and ozonolysis, *Industrial Crops and Products*, 32, 458–466.

Atik, C. (1995). Titrek kavak (*Populus tremula* L.) ve kağıt sanayi. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Ateş, S. (1999). Buğday (*Triticum durum* L.) saplarından sülfat yöntemiyle kağıt hamuru üretim koşullarının belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü,* Trabzon.

Ateş, S. (2004). Kraft yöntemi ile karaçam (*Pinus nigra Subsp. Pallasiana*) yongalarının pişirilmesinde kullanılan farklı deneme desenleri yardımıyla elde edilen regresyon modellerinin karşılaştırılması. Doktora Tezi. *KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü,* Trabzon.

Attwenger, A. (2014). Value-added lignin based carbon fiber from organosolv fractionation of poplar and switchgrass. Master's Thesis, *University of Tennessee,* Tennesse, ABD.

Ashırova, T. B. (2018). Lignin as an antistatic additive for common polymers. Yüksek Lisans Tezi, *Bilkent Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Asikkala, J., Tamminen, T., & Argyropoulos, D. S. (2012). Accurate and reproducible determination of lignin molar mass by acetobromination. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60(36), 8968-8973.

Bahl, O. P., Shen, Z., Lavin, J. G., & Ross, R. A. (1998). Manufacture of carbon fibers. In Donnet, J. B., & Bansal, R. C.(eds) *Carbon fibers*, (pp. 1-84) Crc Press.

Bajpai, P. (2017). *Carbon fibre from lignin*. Singapore: Springer.

Baker, D. A., & Rials, T. G. (2013). Recent advances in low- cost carbon fiber manufacture from lignin. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(2), 713-728.

Banta, S., & Mendoza, C. V. (1984). *Organic matter and rice.* Int. Rice Res. Inst.

Beste, A. (2014). ReaxFF study of the oxidation of softwood lignin in view of carbon fiber production. *Energy & Fuels*, 28(11), 7007-7013.

Bozkurt, Y., & Erdin, N. (2000). Odun Anatomisi Ders Kitabı. *İ.Ü. Orman Fakültesi Yayını,* Yayın no: 4263/466.

Braun, J. L., Holtman, K. M., & Kadla, J. F. (2005). Lignin-based carbon fibers: Oxidative thermostabilization of kraft lignin. *Carbon*, 43(2), 385-394.

Brodin, I., Ernstsson, M., Gellerstedt, G., & Sjöholm, E. (2012). Oxidative stabilisation of kraft lignin for carbon fibre production. *Holzforschung*, 66(2), 141-147.

Cao, J., Xiao, G., Xu, X., Shen, D., & Jin, B. (2013). Study on carbonization of lignin by TG-FTIR and high-temperature carbonization reactor. *Fuel processing technology*, 106, 41-47.

Carrasco, J., Kovács, K., Czech, V., Fodor, F., Lucena, J. J., Vértes, A., & Hernández-Apaolaza, L. (2012). Influence of pH, iron source, and Fe/ligand ratio on iron speciation in lignosulfonate complexes studied using Mössbauer spectroscopy. Implications on their fertilizer properties. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60(13), 3331-3340.

Carrott, P. J. M., & Carrott, M. R. (2007). Lignin–from natural adsorbent to activated carbon: a review. *Bioresource technology*, 98(12), 2301-2312.

Cecilia, M., Toledo, F., & Kuznesof, P. (2008). Calcium lignosulfonate (40-65). *FAO JECFA Monographs* 5. 69th JECF

Cengiz-Çallıoğlu, F. (2011). Silindirli elektro lif çekim yöntemi ile poliüretan nano lif üretimi. Doktora Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.

Chaleawlert-Umpon, S. (2018). Sustainable electrode materials based on lignin. Doctoral dissertation, *Universität Potsdam*, Potsdam

Chen, M. C. W. (2014). Commercial viability analysis of lignin based carbon fibre. MBA thesis, *Simon Fraser University*, Kanada.

Chen, J., Eraghi Kazzaz, A., Alipoor Mazandarani, N., Hosseinpour Feizi, Z., & Fatehi, P. (2018). Production of flocculants, adsorbents, and dispersants from lignin. *Molecules*, 23(4), 868.

Chung, H., & Washburn, N. R. (2015). Extraction and types of lignin. O. Faruk & M. Sain (Eds.,) *Lignin in polymer composites*, (pp. 13-25) William Andrew Publishing, New York, ABD.

Compere, A. L., Griffith, W. L., Leitten Jr, C. F., & Petrovan, S. (2004). Improving the fundamental properties of lignin-based carbon fiber for transportation applications. In Proceedings of the *36th International SAMPE Technical Conference*, 2246-2254 ABD.

Culebras, M., Beaucamp, A., Wang, Y., Clauss, M. M., Frank, E., & Collins, M. N. (2018). Biobased structurally compatible polymer blends based on lignin and thermoplastic elastomer polyurethane as carbon fiber precursors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(7), 8816-8825.

Culebras, M., Geaney, H., Beaucamp, A., Upadhyaya, P., Dalton, E., Ryan, K. M., & Collins, M. N. (2019). Bio-derived carbon nanofibres from lignin as high-performance li-ion anode materials. *ChemSusChem*, 12(19), 4516-4521.

Çalgeriş, İ. (2010). Fındık kabuğundan lignin izolasyonu ve lignin / nişasta biyoçözünür polimerlerin elde edilmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Çetin, N. S., & Özmen, N. (2002a). Use of organosolv lignin in phenol–formaldehyde resins for particleboard production: I. Organosolv lignin modified resins. *International Journal of adhesion and adhesives*, 22(6), 477-480.

Çetin, N. S., & Özmen, N. (2002b). Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production: II. Particleboard production and properties. *International Journal of adhesion and adhesives*, 22(6), 481-486.

Çetin, N. S., & Özmen, N. (2003). Studies on lignin-based adhesives for particleboard panels. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 27(3), 183-189.

Çiçekler M. (2012). Anızların (buğday sapları) kağıt hamuru ve kağıt üretiminde değerlendirilmesi.Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütcü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Kahramanmaraş.

Dallmeyer, I., Ko, F., & Kadla, J. F. (2010). Electrospinning of technical lignins for the production of fibrous networks. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 30(4), 315-329.

Dafinov, A., Font, J., & Garcia-Valls, R. (2005). Processing of black liquors by UF/NF ceramic membranes. *Desalination*, 173(1), 83-90.

Demers, A. L. (2014). Method for the production of polymer and carbon nano fibers from lignin and other water soluble polymers. PhD Thesis. *The Graduate School, The University of Maine*. Maine ABD.

Demir, M. M., Yilgor, I., Yilgor, E. E. A., & Erman, B. (2002). Electrospinning of polyurethane fibers. *Polymer*, 43(11), 3303-3309.

Demiroğlu Mustafov, S., Mohanty, A. K., Misra, M., & Seydibeyoğlu, M. Ö. (2019). Fabrication of conductive lignin/PAN carbon nanofibers with enhanced graphene for the modified electrodes. *Carbon.* 147, 262-275.

Deniz, I., Kırcı, H., & Ates, S. (2004). Optimisation of wheat straw Triticum drum kraft pulping. *Industrial Crops and Products*, 19(3), 237-243.

Deniz İ. (1992). Buğday (Triticum aestivum L.) saplarının ön desilikasyonu ve bu işlemin O_2-NaOH kağıt hamurları üzerine etkileri, Yüksek Lisans Tezi, *KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü*,Trabzon.

Diefendorf, R. J. (2000). Pitch precursor carbon fibers. A. Kelly, C. Zweben (Eds), *Comprehensive Composite Materials* (pp 1-47). Elsevier Science ISBN 9780080429939, https://doi.org/10.1016/B0-08-042993-9/00041-3.

Dimmel, D., & Gellerstedt, G. (2009). Chemistry of Alkaline Pulping. C. Heitner, D. Dimmel, J. Schmidt. *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry* (pp.349-392). CRC Press, Boca Raton, FL.

Dos Santos, P. S., de Cademartori, P. H. G., Prado, R., Gatto, D. A., & Labidi, J. (2014). Composition and structure of organosolv lignins from four eucalypt species. *Wood science and technology*, 48(4), 873-885.

Dos Santos, W. D., Marchiosi R., Vilar F. C. M., Lima R. B., Soares A. R., Parizotto A. V., de Oliveira D. M., & Ferrarese-Filho O., (2014) Polyvalent lignin: recent approaches in determination. F. Lu (Eds) *Lignin* (pp. 1-25). *Nova Science Publishers,* ISBN: 978-1-63117-452-0

Durruty, J., Mattsson, T., & Theliander, H. (2017). Local filtration properties of kraft lignin: The influence of residual xylan. *Separation and Purification Technology*, 179, 455-466.

Ek, M., Gellerstedt, G., & Henriksson, G. (2009). Lignin. G. Henriksson (Eds.), *Pulp and Paper Chemistry and Technology Volume 1: Wood Chemistry and Biotechnology* (pp. 121-146). Walter de Gruyter GmbH & Co. KG., 121-124.

Erdik, E. (1998). Organik kimyada spektroskopik yöntemler, *Gazi Kitabevi, 2. Baskı,* Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi.

Fang, W., Alekhina, M., Ershova, O., Heikkinen, S., & Sixta, H. (2015). Purification and characterization of kraft lignin. *Holzforschung*, 69(8), 943-950

Faruk, O., Obaid, N., Tjong, J., & Sain, M. (2016). 6-Lignin reinforcement in thermoplastic composites. O. Faruk & M. Sain (Eds.), *Lignin in polymer composites* (pp. 95-118). William Andrew Publishing, New York City, United States.

Fasching, M., Schröder, P., Wollboldt, R. P., Weber, H. K., & Sixta, H. (2008). A new and facile method for isolation of lignin from wood based on complete wood dissolution. *Holzforschung*, 62(1), 15-23.

Faustino, H., Gil, N., Baptista, C., & Duarte, A. P. (2010). Antioxidant activity of lignin phenolic compounds extracted from kraft and sulphite black liquors. *Molecules*, 15(12), 9308-9322.

Fengel, D., & Wegener, G. (1989). Wood- Chemistry, Ultrastructure, Reactions, *Walter de Gruyter*, Berlin, Germany

Fernandez-Costas, C., Gouveia, S., , Sanroman, M. A. & Moldes D. (2014). Kraft lignins from spent cooking liquors: structural and biotechnologıcal application, F. Lu, (Eds.), *Lignin* (pp.161-191) Nova Science Publishers, ISBN: 978-1-63117-452-0

Fischer, K., & Schiene, R. (2002). Nitrogenous fertilizers from lignins—A review. T. Q. Hu (Eds.), *Chemical modification, properties, and usage of lignin* (pp. 167-198). Springer, Boston, MA.

Foston, M., Nunnery, G. A., Meng, X., Sun, Q., Baker, F. S., & Ragauskas, A. (2013). NMR a critical tool to study the production of carbon fiber from lignin. *Carbon*, 52, 65-73.

Garcia, A., Toledano, A., Serrano, L., Egüés, I., González, M., Marín, F., & Labidi, J. (2009). Characterization of lignins obtained by selective precipitation. *Sep. Purif. Technol*, 68(2), 193-198.

Ghatak, H. R. (2012).Isolation of lignin from alkaline pulping liquors environmental technology, R. J. Paterson (Eds.), *Lignin*, (pp. 257-277). Nova Science Publishers

Gellerstedt, G. & Henriksson, G. (2008). Lignins: major sources, structure and properties. M. Belgacem & A.Gandini (Eds.), *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (pp. 201–224). Amsterdam, Elsevier.

Gellerstedt, G., Sjöholm, E., & Brodin, I. (2010). The wood-based biorefinery: A source of carbon fiber? *The Open Agriculture Journal*, 4(1).

Gellerstedt, G., Tomani, P., Axegård, P., & Backlund, B. (2013). Lignin recovery and lignin-based products. *Integrated Forest Biorefineries–Challenges and Opportunities*, 180-210.

Gilarranz, M. A., Rodriguez, F., Oliet, M., & Revenga, J. A. (1998). Acid precipitation and purification of wheat straw lignin. *Separation science and technology*, 33(9), 1359-1377.

Glasser, W. G., Dave, V., & Frazier, C. E., (1993). Molecular weight distribution of (emi-) commercial lignin derivaties, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 13:4, 545-559

Gomes, F. J., Santos, F. A., Colodette, J. L., Demuner, I. F., & Batalha, L. A. (2014). Literature review on biorefinery processes integrated to the pulp industry. *Nat. Resour,* 5, 419-432.

Gosselink, R. J. A. (2011). Lignin as a renewable aromatic resource for the chemical industry, Ph.D. Thesis, *Wageningen University*, Hollanda.

Gregorova, A., Košíková, B., & Moravčík, R. (2006). Stabilization effect of lignin in natural rubber. *Polymer Degradation and Stability*, 91(2), 229-233.

Guerra, A., Lucia, L. A., & Argyropoulos, D. S. (2008). Isolation and characterization of lignins from Eucalyptus grandis Hill ex Maiden and Eucalyptus globulus Labill. by enzymatic mild acidolysis (EMAL). *Holzforschung*, 62(1), 24-30.

Gücüş, M. O., & Eroğlu, H. (2013). Türkiye'de doğal olarak yetişen titrek kavak odununun (Populus tremula L.) lif morfolojisi ve kimyasal yapısının incelenmesi. *Düzce Üniversitesi Ormancılık Dergisi*, 9(1), 55-61.

Gürten-İnal İ., I., (2016). Biyokütle temelli aktif karbonların elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanımı. Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Hafızoğlu, H., & Deniz, İ. (2011). *Odun kimyası ders notları,* Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi, Trabzon

Hatakeyama, H., & Hatakeyama, T. (2010). Thermal properties of isolated and in situ lignin. C. Heitner, D. Dimmel & J. Schmidt (Eds.), *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry* (pp. 301-320). CRC Press, Boca Raton, FL.

Hayashi, J. I., Kazehaya, A., Muroyama, K., & Watkinson, A. P. (2000). Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. *Carbon*, 38(13), 1873-1878.

Haz, A., Jablonsky, M., Strizincova, P., Majavo, V., SSKulcova, A., & Surina, I. (2016). Content of phenolic hydroxyl groups in lignin: Characterisation of 23 isolated non-wood lignin with various acids. *Int. J. Sci. Res*, 7, 11547-11551.

Heitner C. (2010) The photochemistry of lignin. C. Heitner, D. Dimmel & J. Schmidt (Eds.), *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry* (pp. 555-584). CRC Press, Boca Raton, FL.

Hon, D. N. S., & Shiraishi, N. (2000). *Wood and cellulosic chemistry, second edition revised, and expanded.* CRC press.

Holladay, J.E., White, J.F., Bozell, J.J. & Johnson, D. (2007). Top value-added

chemicals from biomass, *Vol. II—results of screening for potential candidates from biorefinery lignin.* U.S. Department of Energy, Washington DC.

Hu, Z., Du, X., Liu, J., Chang, H., & Jameel, H. (2016). Structural Characterization of pine kraft lignin: BioChoice lignin vs Indulin AT. *Journal of wood chemistry and technology,* 36, 432-446. doi: 10.1080/02773813.2016.1214732

Hubbe, M. A., Alén, R., Paleologou, M., Kannangara, M., & Kihlman, J. (2019). Lignin recovery from spent alkaline pulping liquors using acidification, membrane separation, and related processing steps: A Review. *BioResources,* 14(1), 2300-2351.

Ibrahim, M. M., & Azian, H. (2005). Extracting soda lignin from the black liquor of oil palm empty fruit bunch. *Jurnal Teknologi,* 42(1), 11-20.

Jacobs, A., & Dahlman, (2000). O. Absolute molar mass of lignins by size exclusion chromatography and MALDI-TOF mass spectroscopy. Nord. *Pulp Pap. Res. J.* 15(2), 120–127

Jiao, G. J., Xu, Q., Cao, S. L., Peng, P., & She, D. (2018). Controlled-release fertilizer with lignin used to trap urea/hydroxymethylurea/urea-formaldehyde polymers. *BioResources,* 13(1), 1711-1728.

Jin, J., Yu, B. J., Shi, Z. Q., Wang, C. Y., & Chong, C. B. (2014). Lignin-based electrospun carbon nanofibrous webs as free-standing and binder-free electrodes for sodium ion batteries. *Journal of Power Sources,* 272, 800-807.

Jonsson, A., & Wallberg, O. (2009). Cost estimates of kraft lignin recovery by ultrafiltration. *Desalination.* 237(1-3), 254-267

Kadla, J. F., Kubo, S., Venditti, R. A., Gilbert, R. D., Compere, A. L., & Griffith, W. (2002). Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. *Carbon,* 40, 2913-2920.

Kadla, J. F., & Kubo, S. (2004). Lignin-based polymer blends: analysis of intermolecular interactions in lignin–synthetic polymer blends. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35(3), 395-400.

Kırcı, H. (2000). Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları, *K.T.Ü. Orm. Fak. Yayin 63*, 274

Kouisni, L., Gagné, A., Maki, K., Holt-Hindle, P., & Paleologou, M. (2016). LignoForce system for the recovery of lignin from black liquor: Feedstock options, odor profile, and product characterization. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(10), 5152-5159.

Koyuncu, H. (1992) Kullanılmış sülfit pişirme liköründeki lignosülfonatlar ve siyah likördeki kraft ligninin değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, VAN.

Kubo, S., Ishikawa, N., Uraki, Y., & Sano, Y. (1997). Preparation of lignin fibers from

softwood acetic acid lignin: Relationship between fusibility and the chemical structure of lignin. *Journal of the Japan Wood Research Society* (Japan).

Kubo, S., Uraki, Y., & Sano, Y. (1998). Preparation of carbon fibers from softwood lignin by atmospheric acetic acid pulping. *Carbon*, 36(7-8), 1119-1124.

Kubo, S., & Kadla, J.F. (2005). Lignin-based carbon fibers: effect of synthetic polymer blending on fiber properties. *J. Polymer Environ.*, 13(2), 97-105

Kubo, S., Yoshida, T., & Kadla, J. F. (2007). Surface porosity of lignin/PP blend carbon fibers. *Journal of wood chemistry and technology*, 27(3-4), 257-271.

Lallave, M., Bedia, J., Ruiz- Rosas, R., Rodríguez- Mirasol, J., Cordero, T., Otero, J. C., Marquez M., Barrero A. & Loscertales, I. G. (2007). Filled and hollow carbon nanofibers by coaxial electrospinning of alcell lignin without binder polymers. *Advanced Materials*, 19(23), 4292-4296.

Lawther, J. M., Sun, R. C., & Banks, W. B. (1996). Rapid isolation and structural characterization of alkali-soluble lignins during alkaline treatment and atmospheric refining of wheat straw. *Industrial Crops and products*, 5(2), 97-105.

Lebo Jr, S. E., Gargulak, J. D., & McNally, T. J. (2001). Lignin. *Kirk- Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.

Lee, S. C., Tran, T. M. T., Choi, J. W., & Won, K. (2019). Lignin for white natural sunscreens. *International journal of biological macromolecules*, 122, 549-554.

Li, J. (2011). Isolation of lignin from wood. Bachelor's Thesis, *Saimaa University of Applied Sciences, Imatra Unit of Technology, Degree Programme in Paper Technology*, Finlandiya.

Lin, S. Y., & Dence, C. W. (Eds.). (1992). Methods in lignin chemistry. *Springer Science & Business Media.*

Lin, L., Li, Y., & Ko, F. K. (2013). Fabrication and properties of lignin based carbon nanofiber. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 6(4), 335-347.

Lin. J., (2013). Preparation and characterization of softwood lignin-based carbon fibers. Doctoral Thesis, *Laboratory of Forest Chemistry Division of Environmental Resources Graduate School of Agriculture, Hokkaido University*, Japonya.

Lin, J., Koda, K., Kubo, S., Yamada, T., Enoki, M., & Uraki, Y. (2014). Improvement of mechanical properties of softwood lignin-based carbon fibers. *Journal of wood chemistry and technology*, 34(2), 111-121.

López, M., Huerta-Pujol, O., Martínez-Farré, F. X., & Soliva, M. (2010). Approaching compost stability from Klason lignin modified method: Chemical stability degree for OM and N quality assessment. *Resources, Conservation and*

Recycling, 55(2), 171-181.

Lora, J. H., & Glasser, W. G. (2002). Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(1-2), 39-48.

Lora, J. (2008). Industrial commercial lignins: Sources, properties and applications. M.Belgacem & A. Gandini (Eds.), *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (pp. 225-241). Elsevier,

.Luo, J. (2010). Lignin-based carbon fiber. Doctoral dissertation, *The graduate school. University of Maine,* Maine, ABD.

Luo, J., Genco, J., Cole, B. J., & Fort, R. C. (2011). Lignin recovered from the near-neutral hemicellulose extraction process as a precursor for carbon fiber. *BioResources*, 6(4), 4566-4593.

Lundquist, K., Simonson, R., & Tingsvik, K. (1981). Investigation of lignins from soda and soda/anthraquinone cooking of spruce wood. Paperi ja Puu, 63(11), 709-712734.

Maradur, S. P., Kim, C. H., Kim, S. Y., Kim, B. H., Kim, W. C., & Yang, K. S. (2012). Preparation of carbon fibers from a lignin copolymer with polyacrylonitrile. *Synthetic Metals*, 162(5-6), 453-459.

Methacanon, P., Weerawatsophon, U., Thainthongdee, M., & Lekpittaya, P. (2010). Optimum conditions for selective separation of kraft lignin. Kasetsart J.(*Nat. Sci.*), 44(4), 680-690.

Meister, J. J. (2002). Modification of lignin. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 42(2), 235-289.

Melro, E., Alves, L., Antunes, F. E., & Medronho, B. (2018). A brief overview on lignin dissolution. *Journal of Molecular Liquids*, 265, 578-584.

Moyer, K., Meng, C., Marshall, B., Assal, O., Eaves, J., Perez, D., Karkkainen, R., Roberson, L., & Pint, C. L. (2020). Carbon fiber reinforced structural lithium-ion battery composite: Multifunctional power integration for CubeSats. *Energy Storage Materials*, 24, 676-681.

Minu, K., Jiby, K. K., & Kishore, V. V. N. (2012). Isolation and purification of lignin and silica from the black liquor generated during the production of bioethanol from rice straw. *Biomass and Bioenergy*, 39, 210-217.

Mussatto, S. I., Fernandes, M., & Roberto, I. C. (2007). Lignin recovery from brewer's spent grain black liquor. *Carbohydrate Polymers*, 70(2), 218-223.

Nagy, M., Kosa, M., Theliander, H., & Ragauskas, A. J. (2010). Characterization of CO^2 precipitated kraft lignin to promote its utilization. *Green Chemistry*, 12(1), 31-34.

Norberg, I. (2012). Carbon fibres from kraft lignin. Doctoral dissertation, *KTH Royal Institute of Technology*. İsveç.

Norberg, I., Nordström, Y., Drougge, R., Gellerstedt, G., & Sjöholm, E. (2013). A new method for stabilizing softwood kraft lignin fibers for carbon fiber production. *Journal of applied polymer science*, 128(6), 3824-3830.

Nordström, Y. (2012). Development of softwood kraft lignin based carbon fibers. Doctoral dissertation, *Luleå tekniska universitet*, İsveç.

Norgren, M., & Lindström, B. (2000). Dissociation of phenolic groups in kraft lignin at elevated temperatures. *Holzforschung*, 54(5), 519-527.

Ohman, F., Wallmo, H., & Theliander, H. (2007). Precipitation and filtration of lignin from black liquor of different origin. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2007, 22(2), 188-193

Oroumei, A., Fox, B., & Naebe, M. (2015). Thermal and rheological characteristics of biobased carbon fiber precursor derived from low molecular weight organosolv lignin. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(4), 758-769.

Otani, S., Fukuoka, Y., Igarashi, B., & Sasaki, K. (1969). U.S. Patent No. 3,461,082. *Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.*

Öhman, F., & Theliander, H. (2007). Filtration properties of lignin precipitated from black liquor. *Tappi Journal*, 6(7), 3-9.

Özkan, İ. (2006). Titrek kavak (Populus tremula L.) yongalarından NaBH4 ilaveli kraft kağıt hamuru üretimi. *Zonguldak Karaelmas Ünivrsitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı 15sf.

Özmen, N., Çetin N.S., & Karademir, A.(2002) "Alkali sülfit ve organosolv ligninlerin karakterize edilmesi", *II. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi,* Kafkas Üniversitesi Artvin Orman Fakültesi,Artvin, 1092-1101.

Park, S. J. (2015). *Carbon fibers*, London: Springer.

Pan, X. J., & Sano, Y. (2000). Comparison of acetic acid lignin with milled wood and alkaline lignins from wheat straw. *Holzforschung*, 54(1), 61-65.

Pan, X., & Saddler, J. N. (2013). Effect of replacing polyol by organosolv and kraft lignin on the property and structure of rigid polyurethane foam. *Biotechnology for biofuels*, 6(1), 12.

Poursorkhabi, V., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2015). Electrospinning of aqueous lignin/poly (ethylene oxide) complexes. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(2).

Poursorkhabi, V., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2016). Statistical analysis of the effects of carbonization parameters on the structure of carbonized electrospun organosolv lignin fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(45).

Poursorkhabi-Sharifabad, V. (2016). Production and Evaluation of Carbonized Electrospun Fibers from Bioethanol Lignin. Doctoral dissertation, *The University of Guelph, Ontario,* Canada.

Radhamohan, K. & Basu, S. (1980). Electrodialysis in the regeneration of paper mill spent liquor. *Desalination*, 33(2), 185-200

Radoykova, T., Nenkova, S., & Valchev, I. (2013). Black liquor lignin products, isolation and characterization. *Journal of chemical technology and metallurgy*, 48(5), 524-529.

Ramasubramanian, G. (2013). Influence of lignin modification on PAN-Lignin copolymers as potential carbon fiber precursors. Master of Science, *Major Material and Science Engineering, Iowa State University*, ABD.

Risanto, L., Hermiati, E., & Sudiyani, Y. (2014). Properties of lignin from oil palm empty fruit bunch and its application for plywood adhesive. *Makara Journal of Technology*, 18(2), 67-75.

Rodriguez-Mirasol, J., Cordero, T., & Rodriguez, J. J. (1993). Activated carbons from carbon dioxide partial gasification of eucalyptus kraft lignin. *Energy & fuels*, 7(1), 133-138.

Rohella, R. S., Sahoo, N., Paul, S. C., Choudhury, S., & Chakravortty, V. (1996). Thermal studies on isolated and purified lignin. *Thermochimica Acta*, 287(1), 131-138.

Roman, J., Neri, W., Derré, A., & Poulin, P. (2019). Electrospun lignin-based twisted carbon nanofibers for potential microelectrodes applications. *Carbon*, 145, 556-564.

Ruiz-Rosas, R., Bedia, J., Lallave, M., Loscertales, I. G., Barrero, A., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2010). The production of submicron diameter carbon fibers by the electrospinning of lignin. *Carbon*, 48(3), 696-705.

Qin, W., & Kadla, J. F. (2012). Carbon fibers based on pyrolytic lignin. *Journal of Applied Polymer Science*, 126(S1), E204-E213.

Qian, Y., Qiu, X., & Zhu, S. (2015). Lignin: a nature-inspired sun blocker for broad-spectrum sunscreens. *Green Chemistry*, 17(1), 320-324.

Qian, Y., Qiu, X., & Zhu, S. (2016). Sunscreen performance of lignin from different technical resources and their general synergistic effect with synthetic sunscreens. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(7), 4029-4035.

Qian, Y., Zhong, X., Li, Y., & Qiu, X. (2017). Fabrication of uniform lignin colloidal spheres for developing natural broad-spectrum sunscreens with high sun protection factor. *Industrial crops and products*, 101, 54-60.

TAPPI, (1985). Sampling and preparing wood for analysis. Test Method T 257 om-85. *ABD.*

TAPPI, (1988a). Solvent extractives of wood and pulp. Test Method T 204 om-88. *ABD.*

TAPPI, (1988b). Acid-insoluble lignin in wood and pulp. Test Method T 222 om-88. *ABD.*

TAPPI, (1993a). Alpha-, beta- and gamma – cellulose in pulp. Test Method T 203 om-93. *ABD.*

TAPPI, (1993b). Water solubility of wood and pulp. Test Method T 207 om-93. *ABD.*

TAPPI, (1993c). One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp. Test Method T 212 om-93. *ABD.*

Teng, N. Y., Dallmeyer, I., & Kadla, J. F. (2013). Incorporation of multiwalled carbon nanotubes into electrospun softwood Kraft lignin-based fibers. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 33(4), 299-316.

Toriz, G., Denes, F., & Young, R. A. (2002). Lignin-polypropylene composites. Part 1: Composites from unmodified lignin and polypropylene. *Polymer Composites,* 23(5), 806-813.

Tortora, M., Cavalieri, F., Mosesso, P., Ciaffardini, F., Melone, F., & Crestini, C. (2014). Ultrasound driven assembly of lignin into microcapsules for storage and delivery of hydrophobic molecules. *Biomacromolecules,* 15(5), 1634-1643.

Tran, H., & Vakkilainnen, E. K. (2008). The kraft chemical recovery process. *Tappi Kraft Pulping Short Course*, 1-8.

Tutuş, A., Kırcı, H., Alma, M. H., Deniz, İ., & Karademir, A. (2009). Buğday Saplarından Kraft-Sodyumborhidrür Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretimi ve Oksijen-Sodyum Perborat Monohidrat ile Ağartılması. *Araştırma Projesi, Sonuç Raporu,* Proje No: Boren-2006-Ç-01, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Ankara.

Uraki, Y., Nakatani, A., Kubo, S., & Sano, Y. (2001). Preparation of activated carbon fibers with large specific surface area from softwood acetic acid lignin. *Journal of Wood Science,* 47(6), 465-469.

URL-1. (2015). Valmet 26/08/2019 tarihinde https://www.valmet.com/media/articles/up-and-running/new-technology/PEERS1stLignoBoostPlants/ adresinden alınmıştır.

URL-2. (2019). Sensorex 01.10.2019 tarihinde https://sensorex.com/reverse-osmosis/ adresinden alınmıştır.

Saçak, M. (2007). Lif ve Elyaf Kimyası. *Gazi Kitabevi*, 271 s. *Ankara.*

Sameni, J., Krigstin, S., Dos Santos Rosa, D., Leao, A., & Sain, M. (2014). Thermal characteristics of lignin residue from industrial processes. *BioResources*,

9(1), 725-737.

Sameni, J., Krigstin, S., & Sain, M. (2016). Characterization of lignins isolated from industrial residues and their beneficial uses. *BioResources*, 11(4), 8435-8456.

Sarkanen, S., Teller, D. C., Stevens, C. R., & McCarthy, J. L. (1984). Lignin. 20. Associative interactions between kraft lignin components. *Macromolecules*, 17(12), 2588-2597.

SCAN, (1994). Black Liqour Residual Alkali (Hydroxide ion content), SCAN-N 33:94, Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee.

Schreiber, M., Vivekanandhan, S., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2012). A study on the electrospinning behaviour and nanofibre morphology of anionically charged lignin. *Adv Mat Lett*, 3, 476.

Schreiber, M., Vivekanandhan, S., Cooke, P., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2014). Electrospun green fibres from lignin and chitosan: a novel polycomplexation process for the production of lignin-based fibres. *Journal of Materials Science*, 49(23), 7949-7958.

Schmidl, G.W. (1992) Molecular Weight Characterization and Rheology of Lignin for CarbonFibers. Ph. D. Dissertation, *University of Florida,* Gainesville, ABD.

Schmidt, J. A. (2010). Electronic spectroscopy of lignins. Editör: Cyril Heitner, Don Dimmel, John Schmidt. *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*. CRC Press, Boca Raton, FL.

Seçkin M. (2011). Lignin'in tekstil elyafı olarak çekime hazır hale getirilmesi. Yüksek Lisans Tez*Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Isparta.

Seo, D. K., Jeun, J. P., Kim, H. B., & Kang, P. H. (2011). Preparation and characterization of the carbon nanofiber mat produced from electrospun PAN/lignin precursors by electron beam irradiation. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 28(1), 31-34.

Seydibeyoğlu, M. Ö. (2012). A novel partially biobased PAN-lignin blend as a potential carbon fiber precursor. *BioMed Research International*, 2012.

Sharma, C. S., Katepalli, H., Sharma, A., & Madou, M. (2011). Fabrication and electrical conductivity of suspended carbon nanofiber arrays. *Carbon*, 49(5), 1727-1732.

Smook, G. A., & Kocurek, M. J. (1982). Handbook for pulp & paper technologists. *Canadian Pulp and Paper Association.*

Stevenson, F. J. (1994). Humus chemistry: genesis, composition, reactions. John Wiley & Sons.

Stojanovska, E., Kurtulus, M., Abdelgawad, A., Candan, Z., & Kilic, A. (2018). Developing lignin-based bio-nanofibers by centrifugal spinning technique.

International journal of biological macromolecules, 113, 98-105.

Sudo, K., & Shimizu, K. (1992). A new carbon fiber from lignin. *Journal of applied polymer science*, 44(1), 127-134.

Sun, R., Lawther, J. M., Banks, W. B., & Xiao, B. (1997). Effect of extraction procedure on the molecular weight of wheat straw lignins. *Industrial Crops and Products*, 6(2), 97-106.

Sun, R., Tomkinson, J., & Bolton, J. (1999). Separation and characterization of lignins from the black liquor of oil palm trunk fiber pulping. *Separation science and technology*, 34(15), 3045-3058.

Sun, N., Rahman, M., Qin, Y., Maxim, M. L., Rodríguez, H., & Rogers, R. D. (2009). Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. *Green Chemistry*, 11(5), 646-655.

Surina, I., Jablonský, M., Ház, A., Sladková, A., Briškárová, A., Kačík, F., & Šima, J. (2015). Characterization of non-wood lignin precipitated with sulphuric acid of various concentrations. *BioResources*, 10(1), 1408-1423.

Şahin, H., & Cengiz, M. (2003). Kendinden katalizatörlü delignifikasyon sistemleri üzerine bir inceleme. *Türkiye Ormancılık Dergisi*, 4(1), 119-137.

Vinardell, M., & Mitjans, M. (2017). Lignins and their derivatives with beneficial effects on human health. *International journal of molecular sciences*, 18(6), 1219.

Vishtal, A. & Kraslawski, A. (2011). Challenges in industrial applications of technical lignins, *BioResources*, 6, 3547–3568.

Waltersson, J. (2009). The metal binding properties of kraft lignin. *School of Sustainable Development of Society and Technology. Mälardalen University, Department of Biology and Chemical Engineering.*24.

Wang, Yang, & Zou (2015). The esterification of sodium lignosulfonate with maleic anhydride in water solution, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 20:1, 69-81, DOI: 10.1080/1023666X.2014.961117

Wegener, G.,& Stoll, M. (1976). Eine schnelle Isolierung von Milled Wood Lignin mit Hilfe von Ultraschall. *Cellulose chemistry and technology*. 10:611–616.

Wise, L.E., Murphy, M., D'Addieco, A.A., 1946. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *Pap. Trade J.* 122 (2), 35–43.

Yağlıkçı, M. (2017). Model biyokütleden biyorafineri yaklaşımı ile subkritik koşullarda elde edilen ligninin kompozit kanat üretimindeki etkilerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Yaltırık, F.,& Efe, A. (2000). Dendroloji. *İstanbul Üniversitesi Yayın, (4265).*

Yaman, N., Öktem, T., & Seventekin, N. (2007). Karbon Liflerinin Özellikleri ve Kullanım Olanakları. *Tekstil ve Konfeksiyon,* 2, 90-95.

Yang, W. B., Mu, H. Z., & Huang, Y. C. (2003). Treatment of black liquor from the papermaking industry by acidification and reuse. *Journal of Environmental Sciences*, 15(5), 697-700.

Yearla, S. R.,& Padmasree, K. (2016). Preparation and characterisation of lignin nanoparticles: evaluation of their potential as antioxidants and UV protectants. *Journal of Experimental Nanoscience,* 11(4), 289-302.

Yurdakurban F. (2016). Kağıt hamuru siyah çözeltisindeki ligninin kullanılabilirliği. Yüksek Lisans Tezi, *Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,* Bartın.

Xu, G., Wang, H., & Zhu, H. (2017). Rheological properties and anti-aging performance of asphalt binder modified with wood lignin. *Construction and Building Materials*, 151, 801-808.

Zabaleta, A. T. (2012). Lignin extraction, purification and depolymerization study. Doctoral dissertation, Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea, İspanya.

Zhang, M.,& Ogale, A. A. (2014). Carbon fibers from dry-spinning of acetylated softwood kraft lignin. *Carbon*, 69, 626-629.

Zhang, M., Jin, J., & Ogale, A. (2015). Carbon fibers from UV-assisted stabilization of lignin-based precursors. *Fibers*, 3(2), 184-196.

Zhang, M. (2016). Carbon fibers derived from dry-spinning of modified lignin precursors. Doctoral dissertation, *Chemical Engineering, Graduate School of Clemson University*, ABD.

Zhu, W. (2013). Equilibrium of lignin precipitation: the effects of ph, temperature, ion strength and wood origins. Thesis For The Degree of Licentiate of Engineering, *Chalmers University of Technology Forest Products and Chemical Engineering Department of Chemical and Biological Engineering*. İsveç.

Zhu, W. (2015). Precipitation of kraft lignin: yield and equilibrium. PhD Thesis, *Chalmers University of Technology*. İsveç.

EKLER

EK 1 PAN-lignin Karbon Liflerinin Elektriksel İletkenlik Varyans Testi Sonuçları

EK 2 TPU-lignin Karbon Yapılarının Elektriksel İletkenlik Varyans Testi Sonuçları

EK 1 PAN-lignin Karbon Liflerinin Elektriksel İletkenlik Tamhane's T^2 Testi Sonuçları

ANOVA

	Karaler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F	p
Gruplar arası	564,414	11	51,310	146601,117	0,000
Gruplar içi	0,008	24	0,000		
Toplam	564,423	35			

$p \leq 0,05$

Çoklu Karşılaştırma

Tamhane T^2

(I) grup	(J) grup	Ortalama Farkı (I-J)	Std. Error	Sig.	% 95 Güven Aralığı Alt sınır	% 95 Güven Aralığı Üst Sınır
PAN hava s.	PAN inert s.	-,48000*	,01291	,003	-,6683	-,2917
	PAN-Indulin AT hava s.	3,24000*	,01291	,000	3,0517	3,4283
	PAN-Indulin inert s.	-1,10000*	,01291	,000	-1,2883	-,9117
	PAN-OBL hava s.	4,47000*	,01291	,000	4,2817	4,6583
	PAN-OBL inert s.	4,32000*	,01291	,000	4,1317	4,5083
	PAN-karaçam hava s.	-10,65000*	,03109	,000	-11,2165	-10,0835
	PAN-karaçam inert s.	1,28000*	,01291	,000	1,0917	1,4683
	PAN-kavak hava s.	1,30000*	,01291	,000	1,1117	1,4883
	PAN-kavak inert s.	-,55000*	,01633	,000	-,7002	-,3998
	PAN-buğday sapı hava s.	,70000*	,01291	,001	,5117	,8883
	PAN-buğday sapı inert s.	4,97000*	,01291	,000	4,7817	5,1583
PAN inert s.	PAN hava s.	,48000*	,01291	,003	,2917	,6683
	PAN-Indulin AT hava s.	3,72000*	,00816	,000	3,6449	3,7951
	PAN-Indulin inert s.	-,62000*	,00816	,000	-,6951	-,5449
	PAN-OBL hava s.	4,95000*	,00816	,000	4,8749	5,0251
	PAN-OBL inert s.	4,80000*	,00816	,000	4,7249	4,8751
	PAN-karaçam hava s.	-10,17000*	,02944	,000	-11,0214	-9,3186
	PAN-karaçam inert s.	1,76000*	,00816	,000	1,6849	1,8351
	PAN-kavak hava s.	1,78000*	,00816	,000	1,7049	1,8551
	PAN-kavak inert s.	-,07000	,01291	,577	-,2583	,1183
	PAN-buğday sapı hava s.	1,18000*	,00816	,000	1,1049	1,2551
	PAN-buğday sapı inert s.	5,45000*	,00816	,000	5,3749	5,5251

Ek 1'in devamı

PAN-Indulin AT hava s.	PAN hava s.	-3,24000*	,01291	,000	-3,4283	-3,0517
	PAN inert s.	-3,72000*	,00816	,000	-3,7951	-3,6449
	PAN-Indulin inert s.	-4,34000*	,00816	,000	-4,4151	-4,2649
	PAN-OBL hava s.	1,23000*	,00816	,000	1,1549	1,3051
	PAN-OBL inert s.	1,08000*	,00816	,000	1,0049	1,1551
	PAN-karaçam hava s.	-13,89000*	,02944	,000	-14,7414	-13,0386
	PAN-karaçam inert s.	-1,96000*	,00816	,000	-2,0351	-1,8849
	PAN-kavak hava s.	-1,94000*	,00816	,000	-2,0151	-1,8649
	PAN-kavak inert s.	-3,79000*	,01291	,000	-3,9783	-3,6017
	PAN-buğday sapı hava s.	-2,54000*	,00816	,000	-2,6151	-2,4649
	PAN-buğday sapı inert s.	1,73000*	,00816	,000	1,6549	1,8051
PAN-Indulin inert s.	PAN hava s.	1,10000*	,01291	,000	,9117	1,2883
	PAN inert s.	,62000*	,00816	,000	,5449	,6951
	PAN-Indulin AT hava s.	4,34000*	,00816	,000	4,2649	4,4151
	PAN-OBL hava s.	5,57000*	,00816	,000	5,4949	5,6451
	PAN-OBL inert s.	5,42000*	,00816	,000	5,3449	5,4951
	PAN-karaçam hava s.	-9,55000*	,02944	,000	-10,4014	-8,6986
	PAN-karaçam inert s.	2,38000*	,00816	,000	2,3049	2,4551
	PAN-kavak hava s.	2,40000*	,00816	,000	2,3249	2,4751
	PAN-kavak inert s.	,55000*	,01291	,002	,3617	,7383
	PAN-buğday sapı hava s.	1,80000*	,00816	,000	1,7249	1,8751
	PAN-buğday sapı inert s.	6,07000*	,00816	,000	5,9949	6,1451
PAN-OBL hava s.	PAN hava s.	-4,47000*	,01291	,000	-4,6583	-4,2817
	PAN inert s.	-4,95000*	,00816	,000	-5,0251	-4,8749
	PAN-Indulin AT hava s.	-1,23000*	,00816	,000	-1,3051	-1,1549
	PAN-Indulin inert s.	-5,57000*	,00816	,000	-5,6451	-5,4949
	PAN-OBL inert s.	-,15000*	,00816	,003	-,2251	-,0749
	PAN-karaçam hava s.	-15,12000*	,02944	,000	-15,9714	-14,2686
	PAN-karaçam inert s.	-3,19000*	,00816	,000	-3,2651	-3,1149
	PAN-kavak hava s.	-3,17000*	,00816	,000	-3,2451	-3,0949
	PAN-kavak inert s.	-5,02000*	,01291	,000	-5,2083	-4,8317
	PAN-buğday sapı hava s.	-3,77000*	,00816	,000	-3,8451	-3,6949
	PAN-buğday sapı inert s.	,50000*	,00816	,000	,4249	,5751

Ek 1'in devamı

PAN-OBL inert s.	PAN hava s.	-4,32000*	,01291	,000	-4,5083	-4,1317
	PAN inert s.	-4,80000*	,00816	,000	-4,8751	-4,7249
	PAN-Indulin AT hava s.	-1,08000*	,00816	,000	-1,1551	-1,0049
	PAN-Indulin inert s.	-5,42000*	,00816	,000	-5,4951	-5,3449
	PAN-OBL hava s.	,15000*	,00816	,003	,0749	,2251
	PAN-karaçam hava s.	-14,97000*	,02944	,000	-15,8214	-14,1186
	PAN-karaçam inert s.	-3,04000*	,00816	,000	-3,1151	-2,9649
	PAN-kavak hava s.	-3,02000*	,00816	,000	-3,0951	-2,9449
	PAN-kavak inert s.	-4,87000*	,01291	,000	-5,0583	-4,6817
	PAN-buğday sapı hava s.	-3,62000*	,00816	,000	-3,6951	-3,5449
	PAN-buğday sapı inert s.	,65000*	,00816	,000	,5749	,7251
PAN-karaçam hava s.	PAN hava s.	10,65000*	,03109	,000	10,0835	11,2165
	PAN inert s.	10,17000*	,02944	,000	9,3186	11,0214
	PAN-Indulin AT hava s.	13,89000*	,02944	,000	13,0386	14,7414
	PAN-Indulin inert s.	9,55000*	,02944	,000	8,6986	10,4014
	PAN-OBL hava s.	15,12000*	,02944	,000	14,2686	15,9714
	PAN-OBL inert s.	14,97000*	,02944	,000	14,1186	15,8214
	PAN-karaçam inert s.	11,93000*	,02944	,000	11,0786	12,7814
	PAN-kavak hava s.	11,95000*	,02944	,000	11,0986	12,8014
	PAN-kavak inert s.	10,10000*	,03109	,000	9,5335	10,6665
	PAN-buğday sapı hava s.	11,35000*	,02944	,000	10,4986	12,2014
	PAN-buğday sapı inert s.	15,62000*	,02944	,000	14,7686	16,4714
PAN-karaçam inert s.	PAN hava s.	-1,28000*	,01291	,000	-1,4683	-1,0917
	PAN inert s.	-1,76000*	,00816	,000	-1,8351	-1,6849
	PAN-Indulin AT hava s.	1,96000*	,00816	,000	1,8849	2,0351
	PAN-Indulin inert s.	-2,38000*	,00816	,000	-2,4551	-2,3049
	PAN-OBL hava s.	3,19000*	,00816	,000	3,1149	3,2651
	PAN-OBL inert s.	3,04000*	,00816	,000	2,9649	3,1151
	PAN-karaçam hava s.	-11,93000*	,02944	,000	-12,7814	-11,0786
	PAN-kavak hava s.	,02000	,00816	,992	-,0551	,0951
	PAN-kavak inert s.	-1,83000*	,01291	,000	-2,0183	-1,6417
	PAN-buğday sapı hava s.	-,58000*	,00816	,000	-,6551	-,5049
	PAN-buğday sapı inert s.	3,69000*	,00816	,000	3,6149	3,7651

Ek 1'in devamı

PAN-kavak hava s.	PAN hava s.	-1,30000*	,01291	,000	-1,4883	-1,1117
	PAN inert s.	-1,78000*	,00816	,000	-1,8551	-1,7049
	PAN-Indulin AT hava s.	1,94000*	,00816	,000	1,8649	2,0151
	PAN-Indulin inert s.	-2,40000*	,00816	,000	-2,4751	-2,3249
	PAN-OBL hava s.	3,17000*	,00816	,000	3,0949	3,2451
	PAN-OBL inert s.	3,02000*	,00816	,000	2,9449	3,0951
	PAN-karaçam hava s.	-11,95000*	,02944	,000	-12,8014	-11,0986
	PAN-karaçam inert s.	-,02000	,00816	,992	-,0951	,0551
	PAN-kavak inert s.	-1,85000*	,01291	,000	-2,0383	-1,6617
	PAN-buğday sapı hava s.	-,60000*	,00816	,000	-,6751	-,5249
	PAN-buğday sapı inert s.	3,67000*	,00816	,000	3,5949	3,7451
PAN-kavak inert s.	PAN hava s.	,55000*	,01633	,000	,3998	,7002
	PAN inert s.	,07000	,01291	,577	-,1183	,2583
	PAN-Indulin AT hava s.	3,79000*	,01291	,000	3,6017	3,9783
	PAN-Indulin inert s.	-,55000*	,01291	,002	-,7383	-,3617
	PAN-OBL hava s.	5,02000*	,01291	,000	4,8317	5,2083
	PAN-OBL inert s.	4,87000*	,01291	,000	4,6817	5,0583
	PAN-karaçam hava s.	-10,10000*	,03109	,000	-10,6665	-9,5335
	PAN-karaçam inert s.	1,83000*	,01291	,000	1,6417	2,0183
	PAN-kavak hava s.	1,85000*	,01291	,000	1,6617	2,0383
	PAN-buğday sapı hava s.	1,25000*	,01291	,000	1,0617	1,4383
	PAN-buğday sapı inert s.	5,52000*	,01291	,000	5,3317	5,7083
PAN-buğday sapı hava s.	PAN hava s.	-,70000*	,01291	,001	-,8883	-,5117
	PAN inert s.	-1,18000*	,00816	,000	-1,2551	-1,1049
	PAN-Indulin AT hava s.	2,54000*	,00816	,000	2,4649	2,6151
	PAN-Indulin inert s.	-1,80000*	,00816	,000	-1,8751	-1,7249
	PAN-OBL hava s.	3,77000*	,00816	,000	3,6949	3,8451
	PAN-OBL inert s.	3,62000*	,00816	,000	3,5449	3,6951
	PAN-karaçam hava s.	-11,35000*	,02944	,000	-12,2014	-10,4986
	PAN-karaçam inert s.	,58000*	,00816	,000	,5049	,6551
	PAN-kavak hava s.	,60000*	,00816	,000	,5249	,6751
	PAN-kavak inert s.	-1,25000*	,01291	,000	-1,4383	-1,0617
	PAN-buğday sapı inert s.	4,27000*	,00816	,000	4,1949	4,3451

Ek 1'in devamı

PAN-buğday sapı inert s.	PAN hava s.	-4,97000*	,01291	,000	-5,1583	-4,7817
	PAN inert s.	-5,45000*	,00816	,000	-5,5251	-5,3749
	PAN-Indulin AT hava s.	-1,73000*	,00816	,000	-1,8051	-1,6549
	PAN-Indulin inert s.	-6,07000*	,00816	,000	-6,1451	-5,9949
	PAN-OBL hava s.	-,50000*	,00816	,000	-,5751	-,4249
	PAN-OBL inert s.	-,65000*	,00816	,000	-,7251	-,5749
	PAN-karaçam hava s.	-15,62000*	,02944	,000	-16,4714	-14,7686
	PAN-karaçam inert s.	-3,69000*	,00816	,000	-3,7651	-3,6149
	PAN-kavak hava s.	-3,67000*	,00816	,000	-3,7451	-3,5949
	PAN-kavak inert s.	-5,52000*	,01291	,000	-5,7083	-5,3317
	PAN-buğday sapı hava s.	-4,27000*	,00816	,000	-4,3451	-4,1949

*. Ortalama fark 0,05 düzeyinde anlamlı.

EK 2 TPU-lignin Karbon Yapılarının Elektriksel İletkenlik Tamhane's T^2 Testi Sonuçları

ANOVA

	Karaler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F	p
Gruplar arası	339,894	11	30,899	48788,652	0,000
Gruplar içi	0,015	24	0,001		
Toplam	339,909	35			

$p \leq 0,05$

Çoklu Karşılaştırma

Tamhane T^2

(I) grup	(J) grup	Ortalama Farkı (I-J)	Std. Error	Sig.	% 95 Güven Aralığı Alt sınır	% 95 Güven Aralığı Üst sınır
TPU hava s.	TPU inert s.	-1,05000*	,02160	,010	-1,5782	-,5218
	TPU-Indulin AT hava s.	-4,39000*	,02380	,000	-4,7024	-4,0776
	TPU-Indulin AT inert s.	2,21000*	,02380	,000	1,8976	2,5224
	TPU-OBL hava s.	1,33000*	,03559	,001	,9597	1,7003
	TPU-OBL inert s.	4,63000*	,02708	,000	4,3707	4,8893
	TPU-karaçam hava s.	-1,01000*	,02380	,001	-1,3224	-,6976
	TPU-karaçam inert s.	5,10000*	,02708	,000	4,8407	5,3593
	TPU-kavak hava s.	2,55000*	,02380	,000	2,2376	2,8624
	TPU-kavak inert s.	-5,15000*	,02160	,000	-5,6782	-4,6218
	TPU-buğday sapı hava s.	1,44000*	,02160	,005	,9118	1,9682
	TPU-buğday sapı inert s.	2,99000*	,02160	,001	2,4618	3,5182
TPU inert s.	TPU hava s.	1,05000*	,02160	,010	,5218	1,5782
	TPU-Indulin AT hava s.	-3,34000*	,01291	,000	-3,5283	-3,1517
	TPU-Indulin AT inert s.	3,26000*	,01291	,000	3,0717	3,4483
	TPU-OBL hava s.	2,38000*	,02944	,006	1,5286	3,2314
	TPU-OBL inert s.	5,68000*	,01826	,000	5,2894	6,0706
	TPU-karaçam hava s.	,04000	,01291	,976	-,1483	,2283
	TPU-karaçam inert s.	6,15000*	,01826	,000	5,7594	6,5406
	TPU-kavak hava s.	3,60000*	,01291	,000	3,4117	3,7883
	TPU-kavak inert s.	-4,10000*	,00816	,000	-4,1751	-4,0249
	TPU-buğday sapı hava s.	2,49000*	,00816	,000	2,4149	2,5651
	TPU-buğday sapı inert s.	4,04000*	,00816	,000	3,9649	4,1151

Ek 2'nin devamı

TPU-Indulin AT hava s.	TPU hava s.	4,39000*	,02380	,000	4,0776	4,7024
	TPU inert s.	3,34000*	,01291	,000	3,1517	3,5283
	TPU-Indulin AT inert s.	6,60000*	,01633	,000	6,4498	6,7502
	TPU-OBL hava s.	5,72000*	,03109	,000	5,1535	6,2865
	TPU-OBL inert s.	9,02000*	,02082	,000	8,7898	9,2502
	TPU-karaçam hava s.	3,38000*	,01633	,000	3,2298	3,5302
	TPU-karaçam inert s.	9,49000*	,02082	,000	9,2598	9,7202
	TPU-kavak hava s.	6,94000*	,01633	,000	6,7898	7,0902
	TPU-kavak inert s.	-,76000*	,01291	,001	-,9483	-,5717
	TPU-buğday sapı hava s.	5,83000*	,01291	,000	5,6417	6,0183
	TPU-buğday sapı inert s.	7,38000*	,01291	,000	7,1917	7,5683
TPU-Indulin AT inert s.	TPU hava s.	-2,21000*	,02380	,000	-2,5224	-1,8976
	TPU inert s.	-3,26000*	,01291	,000	-3,4483	-3,0717
	TPU-Indulin AT hava s.	-6,60000*	,01633	,000	-6,7502	-6,4498
	TPU-OBL hava s.	-,88000*	,03109	,016	-1,4465	-,3135
	TPU-OBL inert s.	2,42000*	,02082	,000	2,1898	2,6502
	TPU-karaçam hava s.	-3,22000*	,01633	,000	-3,3702	-3,0698
	TPU-karaçam inert s.	2,89000*	,02082	,000	2,6598	3,1202
	TPU-kavak hava s.	,34000*	,01633	,002	,1898	,4902
	TPU-kavak inert s.	-7,36000*	,01291	,000	-7,5483	-7,1717
	TPU-buğday sapı hava s.	-,77000*	,01291	,001	-,9583	-,5817
	TPU-buğday sapı inert s.	,78000*	,01291	,001	,5917	,9683
TPU-OBL hava s.	TPU hava s.	-1,33000*	,03559	,001	-1,7003	-,9597
	TPU inert s.	-2,38000*	,02944	,006	-3,2314	-1,5286
	TPU-Indulin AT hava s.	-5,72000*	,03109	,000	-6,2865	-5,1535
	TPU-Indulin AT inert s.	,88000*	,03109	,016	,3135	1,4465
	TPU-OBL inert s.	3,30000*	,03367	,000	2,8908	3,7092
	TPU-karaçam hava s.	-2,34000*	,03109	,001	-2,9065	-1,7735
	TPU-karaçam inert s.	3,77000*	,03367	,000	3,3608	4,1792
	TPU-kavak hava s.	1,22000*	,03109	,007	,6535	1,7865
	TPU-kavak inert s.	-6,48000*	,02944	,001	-7,3314	-5,6286
	TPU-buğday sapı hava s.	,11000	,02944	,980	-,7414	,9614
	TPU-buğday sapı inert s.	1,66000*	,02944	,012	,8086	2,5114

Ek 2'nin devamı

TPU-OBL inert s.	TPU hava s.	-4,63000*	,02708	,000	-4,8893	-4,3707
	TPU inert s.	-5,68000*	,01826	,000	-6,0706	-5,2894
	TPU-Indulin AT hava s.	-9,02000*	,02082	,000	-9,2502	-8,7898
	TPU-Indulin AT inert s.	-2,42000*	,02082	,000	-2,6502	-2,1898
	TPU-OBL hava s.	-3,30000*	,03367	,000	-3,7092	-2,8908
	TPU-karaçam hava s.	-5,64000*	,02082	,000	-5,8702	-5,4098
	TPU-karaçam inert s.	,47000*	,02449	,003	,2448	,6952
	TPU-kavak hava s.	-2,08000*	,02082	,000	-2,3102	-1,8498
	TPU-kavak inert s.	-9,78000*	,01826	,000	-10,1706	-9,3894
	TPU-buğday sapı hava s.	-3,19000*	,01826	,000	-3,5806	-2,7994
	TPU-buğday sapı inert s.	-1,64000*	,01826	,002	-2,0306	-1,2494
TPU-karaçam hava s.	TPU hava s.	1,01000*	,02380	,001	,6976	1,3224
	TPU inert s.	-,04000	,01291	,976	-,2283	,1483
	TPU-Indulin AT hava s.	-3,38000*	,01633	,000	-3,5302	-3,2298
	TPU-Indulin AT inert s.	3,22000*	,01633	,000	3,0698	3,3702
	TPU-OBL hava s.	2,34000*	,03109	,001	1,7735	2,9065
	TPU-OBL inert s.	5,64000*	,02082	,000	5,4098	5,8702
	TPU-karaçam inert s.	6,11000*	,02082	,000	5,8798	6,3402
	TPU-kavak hava s.	3,56000*	,01633	,000	3,4098	3,7102
	TPU-kavak inert s.	-4,14000*	,01291	,000	-4,3283	-3,9517
	TPU-buğday sapı hava s.	2,45000*	,01291	,000	2,2617	2,6383
	TPU-buğday sapı inert s.	4,00000*	,01291	,000	3,8117	4,1883
TPU-karaçam inert s.	TPU hava s.	-5,10000*	,02708	,000	-5,3593	-4,8407
	TPU inert s.	-6,15000*	,01826	,000	-6,5406	-5,7594
	TPU-Indulin AT hava s.	-9,49000*	,02082	,000	-9,7202	-9,2598
	TPU-Indulin AT inert s.	-2,89000*	,02082	,000	-3,1202	-2,6598
	TPU-OBL hava s.	-3,77000*	,03367	,000	-4,1792	-3,3608
	TPU-OBL inert s.	-,47000*	,02449	,003	-,6952	-,2448
	TPU-karaçam hava s.	-6,11000*	,02082	,000	-6,3402	-5,8798
	TPU-kavak hava s.	-2,55000*	,02082	,000	-2,7802	-2,3198
	TPU-kavak inert s.	-10,25*	,01826	,000	-10,6406	-9,8594
	TPU-buğday sapı hava s.	-3,66000*	,01826	,000	-4,0506	-3,2694
	TPU-buğday sapı inert s.	-2,11000*	,01826	,001	-2,5006	-1,7194

Ek 2'nin devamı

TPU-kavak hava s.	TPU hava s.	-2,55000*	,02380	,000	-2,8624	-2,2376
	TPU inert s.	-3,60000*	,01291	,000	-3,7883	-3,4117
	TPU-Indulin AT hava s.	-6,94000*	,01633	,000	-7,0902	-6,7898
	TPU-Indulin AT inert s.	-,34000*	,01633	,002	-,4902	-,1898
	TPU-OBL hava s.	-1,22000*	,03109	,007	-1,7865	-,6535
	TPU-OBL inert s.	2,08000*	,02082	,000	1,8498	2,3102
	TPU-karaçam hava s.	-3,56000*	,01633	,000	-3,7102	-3,4098
	TPU-karaçam inert s.	2,55000*	,02082	,000	2,3198	2,7802
	TPU-kavak inert s.	-7,70000*	,01291	,000	-7,8883	-7,5117
	TPU-buğday sapı hava s.	-1,11000*	,01291	,000	-1,2983	-,9217
	TPU-buğday sapı inert s.	,44000*	,01291	,004	,2517	,6283
TPU-kavak inert s.	TPU hava s.	5,15000*	,02160	,000	4,6218	5,6782
	TPU inert s.	4,10000*	,00816	,000	4,0249	4,1751
	TPU-Indulin AT hava s.	,76000*	,01291	,001	,5717	,9483
	TPU-Indulin AT inert s.	7,36000*	,01291	,000	7,1717	7,5483
	TPU-OBL hava s.	6,48000*	,02944	,001	5,6286	7,3314
	TPU-OBL inert s.	9,78000*	,01826	,000	9,3894	10,1706
	TPU-karaçam hava s.	4,14000*	,01291	,000	3,9517	4,3283
	TPU-karaçam inert s.	10,25000*	,01826	,000	9,8594	10,6406
	TPU-kavak hava s.	7,70000*	,01291	,000	7,5117	7,8883
	TPU-buğday sapı hava s.	6,59000*	,00816	,000	6,5149	6,6651
	TPU-buğday sapı inert s.	8,14000*	,00816	,000	8,0649	8,2151
TPU-buğday sapı hava s.	TPU hava s.	-1,44000*	,02160	,005	-1,9682	-,9118
	TPU inert s.	-2,49000*	,00816	,000	-2,5651	-2,4149
	TPU-Indulin AT hava s.	-5,83000*	,01291	,000	-6,0183	-5,6417
	TPU-Indulin AT inert s.	,77000*	,01291	,001	,5817	,9583
	TPU-OBL hava s.	-,11000	,02944	,980	-,9614	,7414
	TPU-OBL inert s.	3,19000*	,01826	,000	2,7994	3,5806
	TPU-karaçam hava s.	-2,45000*	,01291	,000	-2,6383	-2,2617
	TPU-karaçam inert s.	3,66000*	,01826	,000	3,2694	4,0506
	TPU-kavak hava s.	1,11000*	,01291	,000	,9217	1,2983
	TPU-kavak inert s.	-6,59000*	,00816	,000	-6,6651	-6,5149
	TPU-buğday sapı inert s.	1,55000*	,00816	,000	1,4749	1,6251

Ek 2'nin devamı

TPU-buğday sapı inert s.	TPU hava s.	-2,99000*	,02160	,001	-3,5182	-2,4618
	TPU inert s.	-4,04000*	,00816	,000	-4,1151	-3,9649
	TPU-Indulin AT hava s.	-7,38000*	,01291	,000	-7,5683	-7,1917
	TPU-Indulin AT inert s.	-,78000*	,01291	,001	-,9683	-,5917
	TPU-OBL hava s.	-1,66000*	,02944	,012	-2,5114	-,8086
	TPU-OBL inert s.	1,64000*	,01826	,002	1,2494	2,0306
	TPU-karaçam hava s.	-4,00000*	,01291	,000	-4,1883	-3,8117
	TPU-karaçam inert s.	2,11000*	,01826	,001	1,7194	2,5006
	TPU-kavak hava s.	-,44000*	,01291	,004	-,6283	-,2517
	TPU-kavak inert s.	-8,14000*	,00816	,000	-8,2151	-8,0649
	TPU-buğday sapı hava s.	-1,55000*	,00816	,000	-1,6251	-1,4749

*. Ortalama fark 0,05 düzeyinde anlamlı.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Çağrı OLGUN

Doğum Yeri ve Yılı : Isparta - 1988

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : colgun@kastamonu.edu.tr

cagri.olgun@gmail.com



Eğitim Durumu

Lise :Isparta Gazi Lisesi (2002-2005)

Lisans :SDÜ Orman Fak., Orman Endüstri Mühendisliği (2005-2010)

Anadolu Üniversitesi İşletme Fak., İşletme (2009-2014)

Yüksek Lisans :SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği ABD. (2010-2013)

Mesleki Deneyim

İş Yeri :KÜ Orman Fak. Orman End. Müh. Bölümü (2011 - ……halen)

Yayınları

Hamad, A. M. A., Ates, S., Olgun, Ç., & Gür, M. (2019). Chemical composition and antioxidant properties of some ındustrial tree bark extracts. *BioResources,* 14(3), 5657-5671.

Kiran B., Olgun C., Verep D., Gur M., Guney K.,Altuner E. M., & Ates S. (2018). Determination of flavonoids and antımicrobial behavior of non-wood forest product extracts, *Fresenius Environmental Bulletin*, Volume 27 No. 4, 2499-2504.

Özkan O.E., Olgun,Ç., Güney, B., Gür, M., Güney, K., & Ateş, S. (2018). Chemical composition and antimicrobial activity of Myristica fragrans & Elettaria cardamomum essential oil, *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, Cilt 18-2, 225-229.

Özkinali S., Sener N., Gür M., Güney K., & Olgun Ç. (2017). Antimicrobial activity and chemical composition of coriander & galangal essential oil. *Indian J of Pharmaceutical Education and Research*. 51(3), 221-24.

Olgun Ç., Özkan O.E., Güney B., Pattabanoglu E.S., Güney K., & Gür M. (2017).

Chemical composition and antimicrobial activity in cold press oil of fennel, anise, white and black mustard seeds. *Indian J of Pharmaceutical Education and Research*, 51(3), *200-04.*

Uner B., & Olgun C. (2017). The effect of hardener on adhesive and fiberboard properties. *Wood Research,*Vol 62-1, 27-36.

Ates, S., Kara H. R., Olgun C., & Ozkan O.E. (2017). Effects of heat treatment on some properties of MDF (medium-density fiberboard). *Wood Material Science & Engineering*, Vol 12-3, 158-164.

Kara M. E., Yerlikaya Z., Ateş S., & Olgun Ç. (2016). Effect of pressing conditions on some surface properties of HDF laminate parquets. *Indian Journal of Engineering and Material Sciences*, Vol 23 agust 2016, 274-278 .

Ateş S., Akyıldız, D., & Olgun Ç. (2016). Effect of Pleurotus ostreatus white-rot fungi on chemical properties of beech (Fagus orientalis) wood chips. *Kastamonu University Journal of Forestry Faculty*, 16(1), 83-89.

Özkan O. E., Zengin G., Akça M., Baloğlu M. C., Olgun Ç., Altuner E. M., Ateş S., Aktümsek A., & Vurdu H. (2015). DNA protection, antioxidant, antibacterial and enzyme ınhibition activities of heartwood and sapwood extracts from juniper and olive woods. *RSC Advances*, 5(89), 72950-72958.

Ateş, S., Gür, M., Özkan, O. E., Akça, M., Olgun, C., & Güder, A. (2015). Chemical contents and antifungal activity of some durable wood extractives vs. Pleurotus ostreatus. *BioRes*. 10(2), 2433-2443.

Akyıldız M. H., Kesik, H. İ., Oncel M., & Olgun, C. (2015). Evaluation possibilities of rice straw in particleboard ındustry. *Proligno*. vol 11 no:4, 130-137.

Kesik H. İ., Çağatay K., Olgun Ç., Bayraktar D. K., & Eminoğlu İ. (2014), Farklı tutkallar ile yapıştırılmış bazı tropik ağaç malzemelerin yapışma dirençleri. *Kastamonu Üniversitesi, Orman Fakültesi Dergisi*, 14(1); 155-162.

Hamad A. M. A., Ateş. S., Olgun Ç., & Gür. M. (2018). Determination of antioxidant activity chemical composition of some ındustrial tree barks' extracts. *ICELIS2018,* 521, Kastamonu.

Kıran B., Olgun Ç., Verep D., Gür M., Güney K., Altuner E. M., Gök A., Kaya İ., & Ateş S. (2018). Determination of flavonoids and antimicrobial behavior of non-wood forest product extracts. *ICELIS 2018,*406, Kastamonu.

Külçe T., Ateş S., & Olgun Ç. (2017). Evaluating of some plastic wastes in HDF production process. *International Symposium on New Horizons in Forestry (ISFOR 2017)*, 307, Isparta

Çelik U., Ateş S., Olgun Ç., & Durmaz E. (2017). Using whey protein for producing MDF. *International Symposium on New Horizons in Forestry (ISFOR 2017*), 306, Isparta.

Kesik H.İ., Kaymakcı A., Olgun Ç., Çağatay K., & Tor Ö. (2017). Physical, chemical and mechanical properties of orange (Citrus X sinensis (L.) Osbeck) wood, *Uluslararası Taşköprü Pompeiopolis Bilim Kültür Sanat Araştırmaları Sempozyumu,* 351, Taşköprü, Kastamonu.

Özkinali S., Şener N., Gür M., Güney K., & Olgun Ç. (2017). Antimicrobial activity and chemical composition of coriander & galangal essential oil, *MESMAP 3,* 71, Girne KKTC.

Özkan O.E., Olgun,Ç., Güney, B., Gür, M., Güney, K., & Ateş, S. (2017). Chemical composition and antimicrobial activity of Myristica fragrans & Elettaria cardamomum essential oil, *MESMAP 3*, 269, Girne KKTC.

Olgun Ç., Özkan O.E., Güney B., Pattabanoglu E.S., Güney K., & Gür M. (2017). Chemical composition and antimicrobial activity in cold press oil of fennel, anise, white and black mustard seeds, *MESMAP 3*,151, Girne KKTC.

Ateş S., Uzer E., & Olgun Ç. (2016). Effects of MDF Recycling methods on some fiber and board properties. *International Forestry Symposium IFS 2016*, 236, Kastamonu.

Ates S., Olgun Ç., Schutt F., & Saake B. (2016). Lignin and sugar characterization of enzymatic hydrolysis and alkaline extraction of steam refined wheat straw. *Proceding in International Conference on Forestry and Enviroment Challenges and Prospects*, 84, Faisalabad Pakistan.

Akyıldız M. H., Kesik, H. İ., Oncel M., & Olgun, C. (2015). Evaluation possibilities of rice straw in particleboard industry, *The 10th International Conference "Wood Science and Engineering in the Third Millennium-ICWSE 2015"*, 131-138, Braşov Romanya.

Akyıldız, M. H., Kesik, H. İ., Çağatay, K., Karamanoğlu, M., Bıçak, S., Olgun, Ç., & Tiftik, A. (2016). Ahşap malzeme restorasyonunda yüzey temizleme yöntemleri. *Selçuk-Teknik Dergisi*, 1100-1113.

Kesik H. İ., Akyıldız M. H., Çağatay K., Karamanoğlu M., Bıçak S., Olgun Ç., & Tiftik A. (2015). Ahşap malzeme restorasyonunda yüzey temizleme yöntemleri. *3.Ulusal Mobilya Kongresi Bildiri Kitabı*, 722-730, Konya

Olgun Ç., Ateş S., Akça M., Külçe T., Kabaca Ö., İlhan E., Karaoğlan Z., & Kaya M. (2014). Çeşitli atık kağıtların mdf üretim sürecinde hammadde olarak değerlendirilmesi. *II. Ulusal Akdeniz Orman ve Çevre Sempozyumu Bildiri Kitabı*, 546-553, Isparta.

Akça, M., Özkan, O. E., & Olgun, Ç. (2014). Kokulu Ardıç (Juniperus foetidissima) Odunu Ekstraktiflerinin Anti-Mikrobiyal Aktivitesi. *II. Ulusal Akdeniz Orman ve Çevre Sempozyumu Bildiri Kitabı*, Isparta

Olgun, Ç., Özkan, O.E., & Vurdu H. (2012). Kastamonu'da yetişen mürver türlerinin botanik ve kullanım özellikleri. *Kastamonu'nun Doğal Zenginlikleri Sempozyumu,* 46-49, Kastamonu.