

T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI



**AYÇİÇEĞİ SAPLARINDAN BAZI NANOSELÜLOZ
TÜREVLERİNİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE
FARKLI UYGULAMA ALANLARINDA DEĞERLENDİRİLMESİ**

EKREM DURMAZ

DOKTORA TEZİ

PROF. DR. SAİM ATEŞ

ARALIK - 2021

KASTAMONU

TAAHHÜTNAME

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde 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, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.

Ekrem DURMAZ

ÖZET

DOKTORA TEZİ

AYÇİÇEĞİ SAPLARINDAN BAZI NANOSELÜLOZ TÜREVLERİNİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE FARKLI UYGULAMA ALANLARINDA DEĞERLENDİRİLMESİ

EKREM DURMAZ

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
DANIŞMAN: PROF. DR. SAİM ATEŞ

Toplumsal çevre bilincinin artmasıyla birlikte, yenilenebilir doğal kaynaklardan selüloz esaslı nanomalzemelerin üretimine olan ilgi de hızla artmaktadır. Nanoselülozik parçacıklar, toplumumuzun mevcut çevresel ve sürdürülebilirlik endişelerini giderebilecek yüksek performanslı özel malzemelerin tasarımının yolunu açmaktadır. Biyo-esaslı nanomalzeme olarak adlandırılan bu yeni nesil ürünlerin, petrol fiyatlarındaki dalgalanmalar, petrol ve türevleri gibi fosil kaynakların sınırlı olması ve bu ürünlerin yoğun miktarda sera gazına sebep olmalarından ötürü geleneksel petrol esaslı malzemelerin yerini alacağı inancı, bu konuda yapılan küresel çaptaki araştırmaları tetikleyen unsurdur.

Bu tez kapsamında ülkemizde önemli miktarda açığa çıkan, ancak yakılma, tarlada bırakma vb. dışında endüstriyel anlamda hiçbir şekilde yararlanılamayan ayçiçeği sapları hammadde olarak kullanılmıştır. Atık ayçiçeği saplarından literatürdeki optimum şartlar göz önünde bulundurularak mekanik yöntemle nanofibril selüloz (NFS) ve kimyasal yöntemle nanokristalin selüloz (NKS) üretimleri gerçekleştirilmiştir. NFS üretimi sırasında yapılan öğütme işlemi kademelerinde tüketilen enerji miktarlarının yanı sıra, hem NFS ve hem de NKS örneklerinin türbidite ve zeta potansiyel değerleri, gelişmiş lif morfolojisi analizleri, kristalinite ve termal analizler ile birlikte, elde edilen NKS ve NFS'lerde var olan bağ yapıları da hammadde ve ağartılmış lif örnekleri ile karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir.

NKS ve NFS'ler farklı oranlarda borik asit (BA) ve polivinil alkol (PVA) matrisleri ile karıştırılarak nanokompozit filmler üretilmiş ve bu nanokompozit filmlerin bağ yapıları, ısıl özellikleri ve mekanik özelliklerindeki değişimler belirlenmiş ve karşılaştırılmıştır. BA takviyeli nanokompozit filmlerin bağ özellikleri incelendiğinde, NFS ve NKS liflerinin BA ile etkileşimlerini yansıtan karakteristik B–O–B, B–O–C vb. bağlar tespit edilmiştir. PVA oranlarındaki değişimin ise nanokompozit filmlerin bağ yapılarını çok fazla etkilemediği ortaya konulmuştur. NFS ve NKS süspansiyonlarına BA ilavesinin, nanokompozit filmlerin yüksek sıcaklıklardaki ısıl dayanımlarını %25 – %40 arasında iyileştirdiği görülmüştür. NFS ve NKS süspansiyonlarına farklı oranlarda PVA ilavesi ise BA'nın aksine nanokompozit filmlerin ısıl özelliklerini %10 – %15 arasında düşürmüştür. Nanokompozit filmlerin mekanik özelliklerine bakıldığında, hem NKS hem de NFS filmlerine BA ilavesinin bu filmlerin çekme dirençlerini %90'a kadar azalttığı tespit edilmiştir. NFS ve NKS filmlerinin elastikiyet modülleri bu filmlere ilave edilen PVA ya da BA matrislerinin oranlarının artmasıyla birlikte %15 – %90 arasında değişen oranlarda azalma göstermiştir. NFS ve NKS filmlerine yapılan

PVA ilavesi bu nanokompozitlerin kopma anındaki uzamalarını arttırırken, BA ilavesi ise azaltmıştır. Nanoselüloz süspansiyonları ile kaplanmış ahşap yüzeylerin aynasal yansıtma değerleri, nanoselüloz türü, matris türü ve kaplama tabaka sayısına bağlı olarak farklılıklar göstermekle birlikte kaplanmış kontrplak yüzeylerinin genel olarak düşük (10 GU'dan az) ve orta (10 – 70 GU arası) aynasal yansıtma özelliklerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Kontrplak yüzeylerinin sertlik testi sonuçları incelendiğinde, NFS ve NKS süspansiyonları ile yapılan kaplamalarda sıvama kat sayısındaki artışın, nano partikül içeren süspansiyon içerisine farklı matrislerin ilavesinin ve MF tutkalı ilavesinin, yüzeylerin sertlik değerlerini en yüksek seviyeye kadar (7H) yükselttiği görülmüştür. Su temas açısı deneyi sonuçlarına göre, NFS ve NKS süspansiyonlarına farklı konsantrasyonlarda BA, PVA ve MF ilavesinin, bu nano-partiküllerle kaplanmış kontrplakların yüzey hidrofobikliğini azaltarak temas açılarını düşürdüğü tespit edilmiştir.

NFS ve NKS süspansiyonları atık oluklu mukavva, gazete kağıdı ve ofis kağıdı hamurlarından üretilen geri dönüşüm kağıtlarının içerisine farklı oranlarda katılmış, diğer taraftan nano partikül içeren bu süspansiyonlar düşük gramajlı ağartılmamış kraft kağıtlarının kaplanması için kullanılmışlardır. Kağıtlara ilave edilen NFS ve NKS süspansiyonlarının oranının ve uygulanan kaplama işlemindeki tabaka sayısının artmasıyla, kaplama işlemi yapılmış kraft kağıtlarının ve atık kağıt hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının gramajlarının %1 – %15 ve kalınlıklarının ise %5 – %35 arasında arttığı tespit edilmiştir. Kaplanmış kraft kağıtlarının mekanik özelliklerinin nanoselüloz süspansiyonu ile sıvanması sonrasında istatistiksel olarak önemli bir gelişme sağlamadığı, atık kağıt hamurlarına NFS süspansiyonu ilavesiyle üretilen geri dönüşüm kağıtlarının mekanik özelliklerinin iyileştiği, ancak NKS süspansiyonu ilavesinde ise geri dönüşüm kağıtlarının mekanik özelliklerinin benzer değerlerde seyrettiği tespit edilmiştir. Gazete kağıdı ve oluklu mukavva hamurlarına ilave edilen NFS süspansiyonun üretilen kağıtların su absorpsiyon özelliklerini %3 – %18 arasında geliştirdiği, NKS süspansiyonu ilavesinin ise düşürdüğü saptanmıştır. Kaplanmış kağıtlarda ise uygulanan tabaka sayısının artmasıyla su absorpsiyon değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Kağıtların porozite özelliklerinin hem NFS süspansiyonu ilavesinde hem de NFS süspansiyonu ile yapılan kaplama işleminde ileri bir seviyeye ulaştığı gözlenmiştir. Yapılan nano partikül takviyesinin ve bunlarla yapılan kaplama işlemlerinin ise optik özellikleri etkilemediği görülmüştür.

Elde edilen sonuçlar literatürdeki çalışmalar ile kıyaslanarak, önemli bir tarımsal atık olan ayçiçeği saplarından elde edilen biyo-esaslı nanoselüloz partiküllerinin endüstriyel ölçekte üretim olanakları incelenmiş ve bu yeni nesil nano malzemelerin kompozit filmlerde, ahşap yüzeylerde, kağıt esaslı ürünlerin yüzeylerinde ve üretimlerinde çevre dostu bir ajan olarak görev alabilecekleri ortaya konulmuştur. Böylelikle kullanım alanları kısıtlı olan yıllık bitki ve tarımsal atıkların nanoselüloz üretiminde değerlendirilmesi teşvik edilerek, hem bu atıklardan faydalanmanın bir yolu bulunmuş, hem de son derece değerli bir ürün olan odun hammaddesinin nanoselüloz üretiminde kullanımının da önüne geçilmesi amaçlanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Biyo-esaslı nanomalzeme, ayçiçeği sapları, nanofibril selüloz, nanokristalin selüloz, nanokompozit filmler, geri dönüşüm kağıtları, düşük gramajlı ağartılmamış kraft kağıtları

Aralık 2021, 314 Sayfa

ABSTRACT

PH.D THESIS

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF SOME NANOCELLULOSE DERIVATIVES FROM SUNFLOWER STALKS AND THEIR EVALUATION IN DIFFERENT APPLICATION AREAS

EKREM DURMAZ

**KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF FOREST INDUSTRIAL ENGINEERING
SUPERVISOR: PROF. DR. SAİM ATEŞ**

With the increase in social environmental consciousness, the interest to the production of cellulose-based nanomaterials from renewable natural resources has rapidly increased. Nanocellulosic particles allow the design of special materials with high performance that can eliminate present environmental and sustainability problems. Increasing interest for this kind of new generation products, which are called bio-based nanomaterials, will replace traditional petroleum-based materials due to fluctuations in oil prices and limited resources.

Within the scope of this thesis, sunflower stalk, produced with significant amounts in Turkey, were used as raw material. This lignocellulosic raw material potential could not be used effectively in any way as industrially except for burning, leaving in the field, etc. Considering the optimum conditions in the literature, nanofibrillated cellulose (CNFs) was produced via mechanical method and nanocrystalline cellulose (CNCs) was obtained by chemical method from waste sunflower stalks. In addition to the amount of energy consumed in the grinding process stages during CNF production, turbidity, zeta potential, advanced fiber morphology analyzes, crystallinity, thermal and chemical reactive groups of both CNF and CNC samples were determined. Also some results for nanocellulose samples were analyzed comparatively both raw material and bleached fiber.

Nanocomposite films were produced by mixing CNCs and CNFs with different amounts of boric acid (BA) and polyvinyl alcohol (PVA) as matrix, and the changes in chemical bond structures, thermal properties and mechanical properties of these nanocomposite films were compared each other. When chemical reactive groups of nanocomposite films reinforced with BA were examined and characteristic B–O–B, B–O–C ether bonds reflected the interactions between CNFs and CNCs with BA. Changing in PVA ratios did not affect the chemical bond structures of nanocomposite films. It was observed that the addition of BA to CNF and CNC suspensions improved the thermal resistance of nanocomposite films at high temperatures between 25% and 40%. The addition of PVA at different ratios to CNF and CNC suspensions reduced the thermal properties of nanocomposite films between 10% – 15%, in contrary to BA. Considering the mechanical properties of nanocomposite films, it was determined that the addition of BA to both CNC and CNF films decreased the tensile strength of these film samples up to 90%. The elasticity modulus of CNF and CNC film samples decreased between 15% to 90% with increasing the ratios of PVA or BA matrixes. Addition of PVA to pure CNF and CNC composite films increased the elongation at break of these nanocomposites, whereas

addition of BA decreased it. In addition the gloss values of plywood surfaces coated with nanocellulose suspensions changed depending on the nanocellulose type, matrix type and number of coating layers, it was determined that the coated plywood surfaces had low (less than 10 GU) and medium (between 10 – 70 GU) gloss properties. When the surface hardness test results of the plywood were examined, it was seen that the increase in the number of coating layers using with CNF and CNC suspensions, the addition of different matrixes increased the pencil hardness values of the plywoods to the maximum level (7H). It was determined that the addition of BA, PVA and MF with different concentrations to the CNF and CNC suspensions reduced the contact angles of the plywoods coated with these nanoparticles by decreasing the surface hydrophobicity.

CNF and CNC suspensions, added to the recycling papers produced from waste corrugated cardboard, newsprint and office paper pulps in different proportions, were also used in the coating of unbleached kraft papers. It was determined that the weights in unit area of the coated kraft papers and the recycled papers produced from waste pulps increased between 1% – 15% and the thickness increased between 5% – 35% with the increase in the ratio of CNF and CNC suspensions added to the papers and the number of layers in the applied coating process. It was determined that the mechanical properties of the coated papers did not show a statistically significant improvement after coating with nanocellulose suspension, the mechanical properties of the recycled papers produced by adding CNF suspension to the waste pulps were improved as a result of the statistical analyzes. Besides, the mechanical properties of the recycled papers remained at similar values with the addition of CNC suspension. It was determined that CNF suspension, added to newsprint and corrugated cardboard pulps, improved the water absorption properties of the produced papers between 3% and 18%, while the addition of CNC suspension decreased it. It was determined that the water absorption values increased with the increase in the number of layers applied in the coated papers. It was observed that the porosity properties of the paper samples increased too much with adding CNF suspension and vanished in the coating process with CNF suspension. It was seen that the nanoparticle reinforcement and the coating processes made with them did not affect the optical properties statistically.

According to the results, industrial scale production possibilities of bio-based nanocellulose particles obtained from sunflower stalks, important agricultural waste, can be used as a new generation eco-friendly nanomaterials in production of composite films, covering of wooden surfaces, coating and recycling of waste paper. Thus, by encouraging the use of annual plant and agricultural wastes, which have limited usage areas, in nanocellulose production, both a way to benefit from these wastes was found and it was aimed to prevent the use of wood raw material. Consequently, some lignocellulosic raw materials like sunflower stalks can be evaluated with production for value added nano-products industrially.

KEYWORDS:Bio-based nanomaterials, sunflower stalks, nanofibrillar cellulose, nanocrystalline cellulose, birch plywoods, nanocomposite films, low-weight unbleached kraft papers

December 2021, 314 Page

TEŞEKKÜR

“Ayçiçeği Saplarından Bazı Nanoselüloz Türevlerinin Üretimi, Karakterizasyonu ve Farklı Uygulama Alanlarında Değerlendirilmesi” isimli tez çalışmamda danışmanlığımı üstlenip araştırmalarımın her adımında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek akademik alanda olduğu kadar beşeri ilişkilerde de engin fikirleriyle yetişme ve gelişmeye katkıda bulunan sayın hocam Prof. Dr. Saim ATEŞ’e teşekkürü bir borç bilirim.

Doktoramın tez aşamasında çalışmamı “2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı” kapsamında 1059B141800332 nolu proje ile destekleyerek, bana “*farklı bir dünyanın kapılarını*” açan ve Amerika Birleşik Devletleri’nde eşsiz bir akademik tecrübe sahibi olmamı sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu’na (TÜBİTAK) sonsuz şükranlarımı sunarım.

ABD’de bulunduğum süre zarfında danışmanlığımı üstlenip çalışmalarımın her aşamasını titizlikle takip ederek bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren North Carolina State University (NCSU), Department of Forest Biomaterials Öğretim Üyesi sayın Asst. Prof. Dr. Nathalie LAVOINE’e ve analizlerimin yorumlanmasında yapıcı katkılarından ve değerli fikirlerinden faydalandığım sayın Prof. Dr. Steve KELLELY’e teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımın yürütülmesinde ve gerekli olan analizlerimin gerçekleştirilmesinde her türlü ekipmanı tedarik ederek bana büyük yardımları dokunan Department of Forest Biomaterials, Chemical Analysis and Spectroscopy Laboratory’de görevli uzmanlar Barbara WHITE ve Ambre CHIOMENTO’ya; Analytical Instrumentation Facility (AIF), NCSU biriminde görevli değerli araştırmacılar Dr. Chuck MOONEY, Dr. Christopher WINKLER ve Dr. Ching-Chang CHUNG’a teşekkür ederim.

Doktoram süresince çalışmalarımı yakinen takip eden ve engin görüşleriyle tezime katkıda bulunan sayın Doç. Dr. Mahmut GÜR ve sayın Doç. Dr. Serkan ISLAK hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Analizlerimin bir kısmının gerçekleştirilmesindeki yardımlarından dolayı Kastamonu Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi ve Bursa Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı uzmanlarına ve çalışmalarım için gerekli bazı ekipmanları sağlayan sayın Doç. Dr. Hacı İsmail KESİK hocama teşekkür ederim.

Çalışmamdaki bazı deneyler için bana laboratuvarlarının kapılarını açan İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi sayın Prof. Dr. Celil ATİK hocama, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı Başkanı sayın Prof. Dr. Nural YILGÖR hocama ve Arş. Gör. Kemal PARLAK’a, Düzce Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyeleri sayın Prof. Dr. Ümit BÜYÜKSARI, Doç. Dr. Ayhan TOZLUOĞLU hocalarıma ve yardımlarını esirgemeyen Öğr. Gör. Recai ARSLAN ve Öğr. Gör. Selva SERTKAYA’ya teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmamda kullanmış olduğum bazı malzemelerin tedarikinde göstermiş oldukları ilgi ve yardımlarından dolayı AYCAN AMBALAJ A.Ş. Genel Müdürü sayın Emre AYCAN’a, SUNAR MISIR A.Ş. ve ARGE KİMYA A.Ş.’ne şükranlarımı sunarım.

Son olarak bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi, maddi ve manevi hiçbir desteği esirgmeden en sıkıntılı anlarımda yanımda olan, varlıklarıyla bana hayatın “*gerçek anlamını*” hatırlatan anneme ve babama minnet duygularımı ifade ederim.

EKREM DURMAZ

Kastamonu, 2021

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAYI	ii
TAAHHÜTNAME	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xvi
GRAFİKLER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER..	5
2.1 Nanoteknoloji..	5
2.2 Doğal Lifler	8
2.3 Selüloz.....	9
2.4 Nanoselüloz..	11
2.4.1 Nanoselüloz Üretim Yöntemleri.....	13
2.4.1.1 Nanofibril selüloz (NFS) üretim yöntemleri.....	13
2.4.1.1.1 Mekanik yöntemler	14
2.4.1.1.2 Biyolojik ve kimyasal ön işlemler	21
2.4.1.2 Nanokristalin selüloz (NKS) üretim yöntemleri..	27
2.4.1.2.1 Mineral asit hidrolizi.....	29
2.4.1.2.2 Katı asit hidrolizi	30
2.4.1.2.3 Organik asit hidrolizi	31
2.4.1.2.4 Enzimatik hidroliz.....	31
2.4.1.2.5 Oksidatif bozunma.....	32
2.4.1.2.6 İyonik sıvı yöntemi	33
2.4.1.2.7 Diğer yöntemler..	34
2.4.2 Nanoselülozların Özellikleri.....	36
2.4.2.1 Nanoselülozların süspansiyon halindeki özellikleri.....	37
2.4.2.1.1 Nanoselülozların morfolojisi	37
2.4.2.1.2 Polimerizasyon derecesi	38
2.4.2.1.3 Kristallik derecesi.....	39
2.4.2.1.4 Yüzey kimyası ve kolloidal kararlılık	40
2.4.2.1.5 Reolojik özellikler	41
2.4.2.2 Nanoselülozların kuru haldeki özellikleri	42
2.4.2.2.1 Toz haldeki nanoselülozlar.....	42
2.4.2.2.2 Nanoselülozik filmler	43
2.4.3 Nanoselülozların ve Nanoselüloz Esaslı Malzemelerin Uygulama ve Kullanım Alanları.....	52
2.4.3.1 Kompozitler ve dolgu maddeleri.....	52
2.4.3.2 Biyomedikal ve tıbbi malzemeler	52
2.4.3.3 Gıda endüstrisi	53

2.4.3.4	Elektronik cihazlar ve nanoselüloz esaslı enerji depolama sistemleri.....	54
2.4.3.5	İnşaat ve yapı sektörü.....	55
2.4.3.6	Kağıt ve ambalaj endüstrisi.....	55
2.4.3.6.1	Kağıt üretiminde nanoselüloz uygulamaları.....	56
2.4.3.6.2	Kağıt üretiminde nanoselüloz süspansiyonlarının kullanımında karşılaşılan zorluklar	64
2.5	Türkiye’de ve Dünya’da Ayçiçeği Üretimi	64
3.	LİTERATÜR ÖZETİ.....	69
4.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	98
4.1	Materyal	98
4.2	Yöntem.....	98
4.2.1	Hammadde Hazırlanması.....	98
4.2.2	Ayçiçeği Saplarının Kimyasal Bileşenlerinin Tespiti.....	99
4.2.3	Ayçiçeği Saplarının Lif Morfolojilerinin Belirlenmesi	99
4.2.4	Ayçiçeği Saplarının Anatomik Özelliklerinin Belirlenmesi	99
4.2.5	Nanoselüloz Üretimi	100
4.2.5.1	Nanoselüloz üretimi öncesi uygulanan ön işlemler	100
4.2.5.2	Ayçiçeği saplarından nanofibril selüloz (NFS) üretimi..	100
4.2.5.3	Ayçiçeği saplarından nanokristalin selüloz (NKS) üretimi ..	102
4.2.6	NFS ve NKS Liflerinin Karakterizasyonu	103
4.2.6.1	Türbidite (Bulanıklık) özelliklerinin belirlenmesi	104
4.2.6.2	Zeta potansiyeli değerlerinin belirlenmesi	104
4.2.6.3	NFS liflerinin üretimindeki enerji tüketimi	104
4.2.6.4	NKS liflerinin sülfür içeriğinin belirlenmesi	105
4.2.6.5	Optik mikroskop analizi	105
4.2.6.6	Taramalı elektron mikroskobu analizi (SEM)	106
4.2.6.7	Taramalı geçirimli elektron mikroskobu analizi (S/TEM) ...	106
4.2.6.8	Kimyasal bağ yapılarının analizi (FTIR)	106
4.2.6.9	Kristalinite tayini (XRD)	107
4.2.6.10	Termogravimetrik analiz (TGA)	107
4.2.6.11	Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DSC)	108
4.2.7	Nanokompozit Filmlerin Üretimi	108
4.2.8	Nanokompozit Filmlerin Karakterizasyonu.....	109
4.2.8.1	Termogravimetrik analiz (TGA)..	109
4.2.8.2	Kimyasal bağ yapılarının analizi (FTIR)	110
4.2.8.3	Mekanik özelliklerin belirlenmesi.....	110
4.2.9	Nanokompozit Filmlerin Yüzey Kaplama Uygulamaları	110
4.2.10	Nanoselüloz Kaplı Ahşap Yüzeylerin Karakterizasyonu	111
4.2.10.1	Aynasal yansıtma	111
4.2.10.2	Yüzey sertlik	111
4.2.10.3	Su temas açısı.....	112
4.2.11	Nanoselüloz Sıvalı Kağıtların Üretimi.....	112
4.2.12	Nanoselüloz Sıvalı Kağıtların Karakterizasyonu.....	113
4.2.12.1	Kalınlık	113
4.2.12.2	Gramaj	113
4.2.12.3	Çekme indisi	114
4.2.12.4	Patlama indisi	114
4.2.12.5	Yırtılma indisi	114

4.2.12.6	Optik özellikler.....	114
4.2.12.7	Hava geçirgenliği (Porozite)	115
4.2.12.8	Su absorpsiyonu	115
4.2.13	Farklı Atık Kağıtlardan Nanoselüloz Katkılı Geri Dönüşüm Kağıtlarının Üretilmesi	115
4.2.14	Farklı Atık Kağıtlardan Nanoselüloz Katkısıyla Üretilmiş Geri Dönüşüm Kağıtlarının Karakterizasyonu	117
4.2.15	İstatistik Analizi	117
5.	BULGULAR VE TARTIŞMA	120
5.1	Ayçiçeği Saplarının Kimyasal Bileşenleri, Lif Morfolojileri ve Anatomik Özelliklerine Ait Bulgular ve Tartışma.....	120
5.2	Nanofibril Selüloz (NFS) ve Nanokristalin Selüloz (NKS) Liflerine Ait Bulgular ve Tartışma..	122
5.2.1	NFS Liflerinin Özelliklerine Ait Bulgular ve Tartışma.....	122
5.2.1.1	Enerji tüketimi	122
5.2.1.2	Türbidite.....	123
5.2.1.3	Zeta potansiyeli.....	124
5.2.1.4	NFS liflerinin morfolojik özellikleri.....	125
5.2.1.5	NFS liflerinin kristallik özellikleri.....	129
5.2.1.6	NFS liflerinin ısı özellikleri.....	131
5.2.1.7	NFS liflerinin kimyasal bağ yapıları.....	133
5.2.2	NKS Liflerinin Özelliklerine Ait Bulgular ve Tartışma	136
5.2.2.1	Türbidite.....	136
5.2.2.2	Zeta potansiyeli.....	136
5.2.2.3	NKS liflerinin morfolojik özellikleri.....	137
5.2.2.4	NKS liflerinin kristallik özellikleri.....	138
5.2.2.5	NKS liflerinin ısı özellikleri.....	140
5.2.2.6	NKS liflerinin kimyasal bağ yapıları.....	143
5.2.2.7	NKS liflerinin sülfür içeriği ve kondüktivitesi.....	145
5.2.3	NFS ve NKS Liflerinin Özelliklerinin Karşılaştırılması.....	146
5.3	Nanofibril Selüloz (NFS) ve Nanokristalin Selülozlardan (NKS) Üretilen Kompozit Film Örneklerine Ait Bulgular ve Tartışma	147
5.3.1	NFS Kompozit Filmlerinin Özelliklerine Ait Bulgular ve Tartışma	148
5.3.1.1	NFS filmlerinin kimyasal bağ yapıları.....	148
5.3.1.2	NFS filmlerinin ısı özellikleri	150
5.3.1.3	NFS filmlerinin mekanik özellikleri	152
5.3.2	NKS Kompozit Filmlerinin Özelliklerine Ait Bulgular ve Tartışma	157
5.3.2.1	NKS filmlerinin kimyasal bağ yapıları.....	157
5.3.2.2	NKS filmlerinin ısı özellikleri.....	159
5.3.2.3	NKS filmlerinin mekanik özellikleri.....	162
5.3.3	NFS ve NKS kompozit filmlerinin özelliklerinin karşılaştırılması	167
5.4	NFS ve NKS Süspansiyonları ile Kaplanmış Ahşap Yüzeylerin Özelliklerine Ait Bulgular ve Tartışma.....	169
5.4.1	Kaplanmış Yüzeylerin Aynasal Yansıtma Özellikleri.....	169
5.4.2	Kaplanmış Yüzeylerin Sertlik Özellikleri.....	174
5.4.3	Kaplanmış Yüzeylerin İslanabilirlik Özellikleri.....	179

5.5	Nanoselüloz Süspansiyonları ile Sıvanmış Kağıtların Özelliklerine Ait Bulgular ve Tartışma	196
5.5.1	Fiziksel (Gramaj ve Kalınlık) Özellikler	196
5.5.1.1	Gramaj özellikleri.....	196
5.5.1.2	Kalınlık özellikleri	198
5.5.2	Mekanik (Çekme, Patlama ve Yırtılma) Özellikler	201
5.5.2.1	Çekme indisi	201
5.5.2.2	Patlama indisi	205
5.5.2.3	Yırtılma indisi	207
5.5.3	Optik (Renk Değişimi, Aynasal Yansıtma, Sarılık ve Opaklık) Özellikler	211
5.5.3.1	Renk değişim özellikleri	211
5.5.3.2	Aynasal yansıtma özellikleri	213
5.5.3.3	Sarılık özellikleri.....	214
5.5.3.4	Opaklık özellikleri.....	214
5.5.4	Bariyer (Porozite ve Su Absorpsiyonu) Özellikleri	215
5.5.4.1	Porozite özellikleri	215
5.5.4.2	Su absorpsiyonu özellikleri	218
5.6	Nanoselüloz İlavesi ile Elde Edilen Kağıtların Özelliklerine Ait Bulgular ve Tartışma.....	223
5.6.1	Fiziksel (Serbestlik derecesi, Gramaj ve Kalınlık) Özellikler ...	223
5.6.1.1	Serbestlik derecesi.....	223
5.6.1.2	Gramaj özellikleri.....	226
5.6.1.3	Kalınlık özellikleri	229
5.6.2	Mekanik (Çekme, Patlama ve Yırtılma) Özellikler	232
5.6.2.1	Çekme indisi	232
5.6.2.2	Patlama indisi	237
5.6.2.3	Yırtılma indisi	241
5.6.3	Optik (Renk Değişimi, Aynasal Yansıtma, Sarılık ve Opaklık) Özellikler	245
5.6.3.1	Renk değişim özellikleri	245
5.6.3.2	Aynasal yansıtma özellikleri	248
5.6.3.3	Sarılık özellikleri.....	250
5.6.3.4	Opaklık özellikleri.....	252
5.6.4	Bariyer (Porozite ve Su Absorpsiyonu) Özellikleri	254
5.6.4.1	Porozite özellikleri	254
5.6.4.2	Su absorpsiyonu özellikleri	257
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	263
KAYNAKLAR	275
ÖZGEÇMİŞ	311

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Nanometre, mikrometre ve milimetre boyutundaki cisimler ve saç teli ile nanofibrilin karşılaştırılması.....	5
Şekil 2.2 Lignoselülozik liflerin sınıflandırılması	9
Şekil 2.3 Selülozun moleküler yapısı, selülozun moleküller içi (mavi) ve selülozun moleküller arası (kırmızı) bağları.....	10
Şekil 2.4 Selüloz molekülü, elementer fibriller, mikrofibriller ve makrofibriller	11
Şekil 2.5 NFS üretiminde en yaygın kullanılan üç aşamalı yöntem	14
Şekil 2.6 NFS üretiminde kullanılan yüksek basınçlı homojenleştirici, mikrofluidizer ve öğütücü ekipmanlarının iç donanımları.....	15
Şekil 2.7 Farklı mekanik yöntemler ve ön işlemler ile üretilmiş NFS süspansiyonları	21
Şekil 2.8 Farklı selülaz türlerinin selüloz üzerindeki etkisinin şematik gösterimi	22
Şekil 2.9 Selülozun birincil alkol gruplarının bölgesel seçici oksidasyonunun şematik gösterimi: (a) Bazik pH'da TEMPO/NaBr/NaClO reaksiyonu, (b) nötral ya da hafif asidik pH'da TEMPO/NaClO/NaClO ₂ reaksiyonu	24
Şekil 2.10 Selülozun periyodat - klorit oksidasyonu ile karboksilasyonu	25
Şekil 2.11 Kloroasetik asit ile karboksimetilasyon	26
Şekil 2.12 (2-3-epoksipropil) trimetilamonyum klorür ile kuaternizasyon	27
Şekil 2.13 NKS üretiminde uygulanan genel prosedür	28
Şekil 2.14 (a) Selüloz mikrofibril zincirinin amorf ve kristal bölgeleri, (b) Asit hidroliz işleminden sonra elde edilen nanokristalin selülozlar.....	28
Şekil 2.15 Nanoselüloz içeren filmlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan yöntemler	46
Şekil 2.16 Türkiye'de ayçiçeği yetiştiriciliği yapılan bölgeler ve üretim miktarları	67

FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Fotoğraf 2.1 Farklı üreticilerden temin edilmiş sülfürik asit hidrolizi ile pamuk ya da odun hamurundan elde edilmiş NKS'ler ve odun hamurundan üretilmiş NFS'ler.....	36
Fotoğraf 4.1 NFS ve NKS üretiminden önce ayçiçeği saplarına uygulanan ön işlemler.....	100
Fotoğraf 4.2 NFS üretiminde iş akışı	102
Fotoğraf 4.3 NKS üretiminde iş akışı	103
Fotoğraf 4.4 Nanokompozit filmlerin üretiminin şematik gösterimi	109
Fotoğraf 4.5 Kontrplaklar yüzeylerinin kaplanması şematik gösterimi.....	111
Fotoğraf 4.6 NKS ve NFS süspansiyonları ile ağartılmamış düşük gramajlı kraft kağıtlarının kaplanması ve %50 bağıl nem ve 23°C sıcaklıkta kondüsyonlanması	113
Fotoğraf 4.7 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonları ile takviye edilmiş ve atık ofis kağıdı, gazete kağıdı, oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların üretim aşaması.....	116
Fotoğraf 5.1 Ayçiçeği saplarının A) Lifsel ve B) Anatomik görüntüleri.....	121
Fotoğraf 5.2 NFS üretiminde kullanılan lif süspansiyonun öğütme tekrar sayısına göre elde edilmiş optik mikroskop görüntüleri (A) 1. Geçiş, (B) 2. Geçiş, (C) 3. Geçiş, (D) 4. Geçiş, (E) 5. Geçiş	126
Fotoğraf 5.3 Hammadde olarak ayçiçeği sapı örneğinin SEM analizi görüntüleri.....	126
Fotoğraf 5.4 Ayçiçeği saplarından elde edilmiş ağartılmış liflerin SEM görüntüleri.....	127
Fotoğraf 5.5 Ayçiçeği saplarından elde edilmiş NFS örneklerinin SEM görüntüleri.....	127
Fotoğraf 5.6 Ayçiçeği saplarından elde edilmiş NFS örneklerinin S/TEM görüntüleri.....	128
Fotoğraf 5.7 Ayçiçeği saplarından elde edilmiş NKS örneklerinin S/TEM görüntüleri.....	138
Fotoğraf 5.8 Farklı uygulama sayılarında NKS süspansiyonu ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri	181
Fotoğraf 5.9 Farklı uygulama sayılarında NFS süspansiyonu ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri	182
Fotoğraf 5.10 Farklı BA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri	183
Fotoğraf 5.11 NKS ve farklı BA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri	184
Fotoğraf 5.12 NFS ve farklı BA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri	185
Fotoğraf 5.13 A) Kontrol (Kaplanmamış), B) Sadece 3 kat su ile kaplanmış, C) Sadece 3 kat MF tutkalı ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri.....	186
Fotoğraf 5.14 Farklı oranlarda NKS, BA ve MF katı madde içeriklerine	

	sahip süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri.....	187
Fotoğraf 5.15	Farklı oranlarda NFS, BA ve MF katı madde içeriklerine sahip süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri.....	188
Fotoğraf 5.16	Farklı PVA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri	189
Fotoğraf 5.17	NKS ve farklı PVA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri	190
Fotoğraf 5.18	NFS ve farklı PVA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri	191
Fotoğraf 5.19	Farklı oranlarda NKS, PVA ve MF katı madde içeriklerine sahip süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri.....	192
Fotoğraf 5.20	Farklı oranlarda NFS, PVA ve MF katı madde içeriklerine sahip süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri.....	193

TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1 NKS ve NFS üretimi yapan şirketlerin üretim yöntemleri ve kapasiteleri (2018, ton/yıl, kuru madde).....	35
Tablo 2.2 Dünya ayçiçeği verileri (bin ton)	65
Tablo 2.3 Türkiye ayçiçeği verileri (bin ton)	66
Tablo 4.1 NFS üretimindeki öğütme işleminde uygulanan parametreler	101
Tablo 4.2 Nanokompozit filmlerin içerisindeki katı madde oranları.....	109
Tablo 4.3 Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar, uygulanan analiz ve testler	118
Tablo 5.1 Ayçiçeği sapslarının bazı kimyasal bileşen ve çözünürlük değerleri.....	120
Tablo 5.2 Ayçiçeği sapslarının morfolojik özellikleri.....	121
Tablo 5.3 NFS liflerinin üretimindeki öğütme tekrar sayısı ile açığa çıkan enerji tüketim değerleri arasındaki ilişki	123
Tablo 5.4 NFS liflerinin üretimindeki öğütme tekrar sayısı ile türbidite değerleri arasındaki ilişki.....	124
Tablo 5.5 NFS liflerinin üretimindeki öğütme tekrar sayısı ile zeta potansiyel değerleri arasındaki ilişki.....	125
Tablo 5.6 Farklı doğal kaynaklardan üretilmiş NFS liflerinin genişlikleri.....	128
Tablo 5.7 Farklı doğal kaynaklardan üretilmiş NFS liflerinin kristallik indisleri ..	130
Tablo 5.8 Farklı doğal kaynaklardan üretilmiş NFS liflerinin ısıl bozunma sıcaklıkları	132
Tablo 5.9 Hammadde, ağartılmış lif ve NFS örneklerinde tespit edilen bazı kimyasal bağların örneklere göre değişim pikleri	135
Tablo 5.10 Farklı doğal kaynaklardan üretilmiş NKS liflerinin genişlikleri	138
Tablo 5.11 Farklı doğal kaynaklardan üretilmiş NKS liflerinin kristallik indisleri	140
Tablo 5.12 Farklı doğal kaynaklardan üretilmiş NKS liflerinin ısıl bozunma sıcaklıkları	142
Tablo 5.13 Hammadde, ağartılmış lif ve NKS örneklerinde tespit edilen bazı kimyasal bağların örneklere göre değişim pikleri	145
Tablo 5.14 NFS/BA ve NKS/BA nanokompozit filmlerinde tespit edilen kimyasal bağların örneklere göre gösterdikleri pikler.....	167
Tablo 5.15 NFS/PVA ve NKS/PVA nanokompozit filmlerinde tespit edilen kimyasal bağların örneklere göre gösterdikleri pikler.....	168
Tablo 5.16 Farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının gramajları için tek değişkenli varyans analizi sonuçları.....	197
Tablo 5.17 Bağımsız değişkenlerin farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının gramajları üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları	198
Tablo 5.18 Farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının kalınlıkları için tek değişkenli varyans analizi sonuçları.....	200
Tablo 5.19 Bağımsız değişkenlerin farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının kalınlıkları üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları	200
Tablo 5.20 Farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının çekme indisleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları.....	204

Tablo 5.21 Bağımsız değişkenlerin farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının çekme indisleri üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları.....	204
Tablo 5.22 Farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının patlama indisleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları.....	206
Tablo 5.23 Bağımsız değişkenlerin farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının patlama indisleri üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları.....	207
Tablo 5.24 Farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının yırtılma indisleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları.....	210
Tablo 5.25 Bağımsız değişkenlerin farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının yırtılma indisleri üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları	210
Tablo 5.26 Farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının hava geçirgenlik süreleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları.....	218
Tablo 5.27 Bağımsız değişkenlerin farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının hava geçirgenlik süreleri üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları	218
Tablo 5.28 Farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının absorbe ettikleri su miktarları için tek değişkenli varyans analizi sonuçları	222
Tablo 5.29 Bağımsız değişkenlerin farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının absorbe ettikleri su miktarları üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları	222
Tablo 5.30 Farklı atık kağıt türlerinden nanoselüloz takviyesi ile üretilmiş hamurların Schopper serbestlik derecesi indisleri.....	224
Tablo 5.31 Farklı atık kağıt hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının Schopper indisleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları	225
Tablo 5.32. Bağımsız değişkenlerin Schopper serbestlik dereceleri üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları.....	225
Tablo 5.33 Farklı atık kağıt hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının gramajları için tek değişkenli varyans analizi sonuçları	228
Tablo 5.34 Bağımsız değişkenlerin gramajlar üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları.....	228
Tablo 5.35 Farklı atık kağıt hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının kalınlıkları için tek değişkenli varyans analizi sonuçları...	231
Tablo 5.36 Bağımsız değişkenlerin kalınlıklar üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları	231
Tablo 5.37 Farklı atık kağıt hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının çekme indisleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları	236
Tablo 5.38 Bağımsız değişkenlerin çekme indisleri üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları	236
Tablo 5.39 Farklı atık kağıt hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının patlama indisleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları.....	240
Tablo 5.40 Bağımsız değişkenlerin patlama indisleri üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları	241
Tablo 5.41 Farklı atık kağıt hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının yırtılma indisleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları	244
Tablo 5.42 Bağımsız değişkenlerin yırtılma indisleri üzerine etkileri ve	

homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları	244
Tablo 5.43 Farklı atık kağıt hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının hava geçirgenlik süreleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları	256
Tablo 5.44 Bağımsız değişkenlerin hava geçirgenlik süreleri üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları.....	257
Tablo 5.45 Farklı atık kağıt hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının absorbe ettikleri su miktarları için tek değişkenli varyans analizi sonuçları	261
Tablo 5.46 Bağımsız değişkenlerin absorbe edilen su miktarları üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları.....	261

GRAFİKLER DİZİNİ

Sayfa

Grafik 5.1 NFS liflerinin üretimindeki öğütme tekrar sayısı ile enerji tüketim değerleri arasındaki ilişki.....	123
Grafik 5.2 NFS liflerinin üretimindeki öğütme tekrar sayısı ile türbidite değerleri arasındaki ilişki.....	124
Grafik 5.3 NFS liflerinin üretimindeki öğütme tekrar sayısı ile zeta potansiyel değerleri arasındaki ilişki.....	125
Grafik 5.4 Hammadde, ağartılmış lif ve NFS örneklerinin XRD analizi sonuçları	130
Grafik 5.5 Hammadde, ağartılmış lif ve NFS örneklerinin TGA analizi sonuçları	132
Grafik 5.6 Hammadde, ağartılmış lif ve NFS örneklerinin DSC analizi sonuçları	133
Grafik 5.7 Hammadde, ağartılmış lif ve NFS örneklerinin FTIR analizi sonuçları	135
Grafik 5.8 Hammadde, ağartılmış lif ve NKS örneklerinin XRD analizi sonuçları	139
Grafik 5.9 Hammadde, ağartılmış lif ve NKS örneklerinin TGA analizi sonuçları	141
Grafik 5.10 Hammadde, ağartılmış lif ve NKS örneklerinin DSC analizi sonuçları	143
Grafik 5.11 Hammadde, ağartılmış lif ve NKS örneklerinin FTIR analizi sonuçları	144
Grafik 5.12 NKS liflerinin kondüktometrik titrasyon eğrisi.....	146
Grafik 5.13 NFS/BA nanokompozit filmlerinin FTIR analizi sonuçları	148
Grafik 5.14 NFS/PVA nanokompozit filmlerinin FTIR analizi sonuçları.....	150
Grafik 5.15 NFS/BA nanokompozit filmlerinin TGA analizi sonuçları.....	151
Grafik 5.16 NFS/PVA nanokompozit filmlerinin TGA analizi sonuçları	152
Grafik 5.17 Farklı türdeki NFS filmlerinin kalınlıkları	153
Grafik 5.18 NFS esaslı filmlerin çekme dirençleri (N/mm ²)	154
Grafik 5.19 NFS esaslı filmlerin elastikiyet modülleri (N/mm ²)	155
Grafik 5.20 NFS esaslı filmlerin kopma anındaki uzamaları (%).....	157
Grafik 5.21 NKS/BA nanokompozit filmlerinin FTIR analizi sonuçları.....	158
Grafik 5.22 NKS/PVA nanokompozit filmlerinin FTIR analizi sonuçları	159
Grafik 5.23 NKS/BA nanokompozit filmlerinin TGA analizi sonuçları	160
Grafik 5.24 NKS/PVA nanokompozit filmlerinin TGA analizi sonuçları.....	162
Grafik 5.25 Farklı türdeki NKS filmlerinin kalınlıkları.....	163
Grafik 5.26 NKS esaslı filmlerin çekme dirençleri (N/mm ²)	164
Grafik 5.27 NKS esaslı filmlerin elastikiyet modülleri (N/mm ²)	165
Grafik 5.28 NKS esaslı filmlerin kopma anındaki uzamaları (%).....	166
Grafik 5.29 Nano selüloz süspansiyonları ile farklı tekrar sayılarında kaplanmış kontrplak yüzeylerinin aynasal yansıtma değerleri.....	170
Grafik 5.30 Nanoselüloz ilavesiz MF tutkalı, farklı oranlardaki borik asit (BA) ve polivinil alkol (PVA) süspansiyonları ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin aynasal yansıtma değerleri	171

Grafik 5.31 NKS/BA, NFS/BA, NKS/PVA ve NFS/PVA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin aynasal yansıtma değerleri	172
Grafik 5.32 NKS/MF, NKS/MF/BA, NKS/MF/PVA, NFS/MF, NFS/MF/BA ve NFS/MF/PVA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin aynasal yansıtma değerleri	174
Grafik 5.33 NKS ve NFS süspansiyonları ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin kalem sertlik değerleri	175
Grafik 5.34 Nanoselüloz ilavesiz sadece BA, PVA ve MF süspansiyonları ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin kalem sertlik değerleri	176
Grafik 5.35 NKS/BA, NFS/BA, NKS/PVA ve NFS/PVA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin kalem sertlik değerleri	178
Grafik 5.36 Farklı uygulama sayılarında NKS süspansiyonu ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri	182
Grafik 5.37 Farklı uygulama sayılarında NFS süspansiyonu ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri	183
Grafik 5.38 Farklı BA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri.....	184
Grafik 5.39 NKS ve farklı BA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri	185
Grafik 5.40 NFS ve farklı BA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri	186
Grafik 5.41 Kontrol (Kaplanmamış), sadece 3 kat su ile kaplanmış ve sadece 3 kat MF tutkalı ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri.....	187
Grafik 5.42 Farklı NKS, BA ve MF oranlarındaki süspansiyon türleri ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri.....	188
Grafik 5.43 Farklı NFS, BA ve MF oranlarındaki süspansiyon türleri ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri.....	189
Grafik 5.44 Farklı PVA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri.....	190
Grafik 5.45 NKS ve farklı PVA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri	191
Grafik 5.46 NFS ve farklı PVA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri	192
Grafik 5.47 Farklı NKS, PVA ve MF oranlarındaki süspansiyon türleri ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri.....	193
Grafik 5.48 Farklı NFS, PVA ve MF oranlarındaki süspansiyon türleri ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri.....	194
Grafik 5.49 Farklı tabaka sayılarında NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarının gramajları	197
Grafik 5.50 Farklı tabaka sayılarında NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarının kalınlıkları	199
Grafik 5.51 Farklı tabaka sayılarında NFS süspansiyonu ile kaplanmış kraft kağıtlarının çekme indisleri.....	202
Grafik 5.52 Farklı tabaka sayılarında NKS süspansiyonu ile kaplanmış kraft kağıtlarının çekme indisleri.....	203
Grafik 5.53 Farklı tabaka sayılarında NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarının patlama indisleri	206

Grafik 5.54 Farklı tabaka sayılarında NFS süspansiyonu ile kaplanmış kraft kağıtlarının yırtılma indisleri.....	208
Grafik 5.55 Farklı tabaka sayılarında NKS süspansiyonu ile kaplanmış kraft kağıtlarının yırtılma indisleri.....	209
Grafik 5.56 Farklı tabaka sayılarında NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarının renk değişim özellikleri.....	212
Grafik 5.57 Farklı tabaka sayılarında NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarının renk değişim miktarları	212
Grafik 5.58 Farklı tabaka sayılarında NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarının aynasal yansıtma değerleri	213
Grafik 5.59 Farklı tabaka sayılarında NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarının sarılık değerleri.....	214
Grafik 5.60 Farklı tabaka sayılarında NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarının opaklık değerleri.....	215
Grafik 5.61 Farklı tabaka sayılarında NKS süspansiyonu ile kaplanmış kraft kağıtlarının hava geçirgenlik süreleri.....	217
Grafik 5.62 Farklı tabaka sayılarında NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarının birim alanda absorbe ettikleri su miktarları.....	221
Grafik 5.63 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların gramajları.....	227
Grafik 5.64 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların gramajları	227
Grafik 5.65 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların gramajları.....	227
Grafik 5.66 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların kalınlıkları.....	229
Grafik 5.67 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların kalınlıkları	230
Grafik 5.68 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların kalınlıkları	230
Grafik 5.69 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların çekme indisleri....	234
Grafik 5.70 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların çekme indisleri	234
Grafik 5.71 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların çekme indisleri	235
Grafik 5.72 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların patlama indisleri .	239
Grafik 5.73 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların patlama indisleri	239
Grafik 5.74 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların patlama indisleri	239
Grafik 5.75 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların yırtılma indisleri .	242
Grafik 5.76 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların yırtılma indisleri	243
Grafik 5.77 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların yırtılma indisleri	243

Grafik 5.78 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların renk değişim özellikleri.....	246
Grafik 5.79 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların renk değişim miktarları	246
Grafik 5.80 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların renk değişim özellikleri.....	247
Grafik 5.81 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların renk değişim miktarları	247
Grafik 5.82 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların renk değişim özellikleri.....	247
Grafik 5.83 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların renk değişim miktarları	248
Grafik 5.84 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların aynasal yansıtma değerleri.....	249
Grafik 5.85 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların aynasal yansıtma değerleri.....	250
Grafik 5.86 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların aynasal yansıtma değerleri .	250
Grafik 5.87 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların sarılık değerleri...	251
Grafik 5.88 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların sarılık değerleri.....	252
Grafik 5.89 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların sarılık değerleri.....	252
Grafik 5.90 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların opaklık değerleri.....	253
Grafik 5.91 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların opaklık değerleri.....	253
Grafik 5.92 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların opaklık değerleri.....	254
Grafik 5.93 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların hava geçirgenlik süreleri.....	255
Grafik 5.94 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların hava geçirgenlik süreleri.....	255
Grafik 5.95 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların hava geçirgenlik süreleri	256
Grafik 5.96 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların birim alanda absorbe ettikleri su miktarları.....	259

Grafik 5.97 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların birim alanda absorbe ettikleri su miktarları	259
Grafik 5.98 Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların birim alanda absorbe ettikleri su miktarları	260

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

$(C_6H_{10}O_5)_n$: Selüloz molekülü
SO_2	: Sülfür dioksit
$Cr(NO_3)_3$: Krom (III) nitrat
$^+N=O$: Nitrosonyum iyonu
$NaClO$: Sodyum hipoklorit
$NaClO_2$: Sodyum Klorit
$NaBr$: Sodyum Bromür
H	: Viskozite değeri
DP_v	: Viskozite ölçümü ile belirlenmiş polimerleşme derecesi
$ClSO_3H$: Klorosülfonik asit
pDADMAC	: Poli(dialildimetil-amonyum klorit)
λ	: Dalga boyu
Fe_3O_4	: Manyetit
H_2SO_4	: Sülfürik asit
HCl	: Hidroklorik asit
$NaOH$: Sodyum hidroksit
E_s	: Spesifik enerji tüketimi
P_s	: Öğütme esnasında harcanan toplam güç ile yük uygulanmadan harcanan gücün arasındaki fark
t	: İşlem süresi
w_{CNF}	: NFS'lerin fırın kurusu ağırlığı
I_{22}	: 2θ açısının 22° yakınlarında elde edilen değeri
I_{18}	: 2θ açısının 18° yakınlarında elde edilen değeri
N/mm^2	: Çekme direnci ve elastikiyet modülü
g/m^2	: Gramaj
kPa	: Patlama direnci
$kPa m^2/g$: Patlama indisi
ΔE	: Renk değişim miktarı
L	: Kağıt renginin açıklık ve koyuluk değeri
+a	: Kırmızı renk miktarı
-a	: Yeşil renk miktarı
+b	: Sarı renk miktarı
-b	: Mavi renk miktarı

Kısaltmalar

NASA	: Ulusal havacılık ve uzay dairesi
MKS	: Mikrokristal selüloz
nm	: Nanometre
ISO	: International organization for standardization
NKS	: Nanokristalin selüloz

NFS	: Nanofibril selüloz
SNK	: Selülozik nanokristal
SNF	: Selülozik nanofibril
μm	: Mikrometre
HCl	: Hidroklorik asit
pKa	: Hidrojen atomunun asitlik derecesi
TEMPO	: 2,2,6,6-tetrametilpiperidin- <i>N</i> -oksil
[BMIM]HSO ₄	: 1-Butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate
[BMIM]Cl	: 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride
[EMIM][OAc]	: 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate
TBAA/DMAc	: Tetrabutylammonium acetate/dimethylacetamide
DES	: Deep eutectic solvent
API	: American Process Inc.
AVAP	: Amerikan Katma Değerli Kağıt Hamuru
PFI	: Papiirindustriens Forskningsinstitut
kHz	: Kilohertz
MPa	: Megapaskal
CED	: Bakır etilendiamin
DMSO	: Dimetil sülfoksit
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
DLS	: Dinamik ışık saçılımı
ssNMR	: Katı-hal nükleer magnetik rezonans
CP	: Çapraz polarizasyon
SOAS	: Küçük genlikli salınımda kesme
QCM-D	: Dağılmalı quartz kristal mikrobalans
SPR	: Yüzey plazma rezonans
<i>P</i>	: NKS filmlerindeki aralık uzunluğu
PLA	: Polilaktik asit
CMG	: Karboksimetil guar
OLED	: Esnek ışık yayan organik diyot
PEG	: Polietilen glikol
PET	: Polietilen tereftalat
TPS	: Termoplastik nişasta
PE	: Polietilen
PANI	: Polianilin
USDA	: Amerika Birleşik Devletleri Tarım Bakanlığı
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
MKS	: Mikrokristalin selüloz
SBS	: Polistiren-polibütadien-polistiren
CMC	: Karboksimetil selüloz
CZ	: Mısır zeini
BTCA	: Bütantetrakarboksilik asit
GO	: Grafen oksit
PVA	: Polivinil alkol
PLA	: Polilaktik asit
N6	: NKS/Naylon-6
G'	: Depolama modülü
G''	: Kayıp modülü

AKD	: Alkil keten dimer
P3HB	: Poli(3-hidroksibütirat)
BOPP/LDPE	: Soğuk plazma ön işleme uygulanmış çift eksenli yönlendirilmiş polipropilen/düşük yoğunluklu polietilen
TPÜ	: Termoplastik poliüretan
CSF	: Kanada serbestlik derecesi
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
BA	: Borik asit
PVA	: Polivinil alkol
MF	: Melamin formaldehit
XRD	: X-Işınları difraktometresi
TGA	: Termogravimetrik analiz
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
m_{susp}	: NKS süspansiyonunun kütlesi
C_{susp}	: NKS süspansiyonunun konsantrasyonu
V_{NaOH}	: Nötralizasyon için gereken NaOH hacmi
C_{NaOH}	: Nötralizasyon için gereken NaOH konsantrasyonu
M_w	: Sülfürün atomik kütlesi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
S/TEM	: Taramalı geçirimli elektron mikroskobu
kN	: Kilo Newton
GU	: Gloss units
ASTM	: American Society for Testing and Materials
TAPPI	: Technical Association of the Pulp and Paper Industry
FNU	: Formazin Nephelometric Unit
mV	: Milivolt
CI	: Kristallik indisi
LOI	: Sınırlı oksijen indisi

1. GİRİŞ

21. yüzyılın başlangıcından itibaren artan çevresel endişelerden ötürü bilhassa kimya sanayinin kendisine yeni bir yön çizmesi gerektiği ortaya konulmaktadır. Burada atılacak olan en çarpıcı adımlardan birisi biyo-esaslı ürünlerin üretimini ve kullanımını teşvik eden “*green chemistry*” olarak da bilinen “*yeşil kimya*” oluşumudur. Yeşil kimya, petrol ve türevleri esaslı vb. çevreye zararlı maddelerin kullanımını azaltan ya da tamamen ortadan kaldırmayı amaçlayan kimyasal süreçlere verilen genel isimdir. Buradaki asıl amaçlardan birisi biyo-esaslı hammaddeleri en yüksek verimle kullanarak, en düşük atık salınımını sağlamaktır (Ashori, 2008).

Dünyanın içinde bulunduğu çevresel meselelerden dolayı biyo-esaslı malzemelerin üretimine ve kullanımına bir an önce geçilmesi gerektiği düşünülmektedir. Bu sebepten dolayı ABD Enerji Bakanlığı tüm kimyasal maddelerin 2020 yılına kadar en az %10’unun, 2050 yılına kadar ise en az %50’sini biyo-esaslı kaynaklardan üretmeyi amaçlamaktadır (Mohanty vd. 2002). Toplumun biyo-esaslı ürünlere bakışı pozitif yönde olmakta, bu da söz konusu ürünlerin yüksek oranlarda tercih edilmesini sağlamaktadır. Biyo-esaslı ürünlerin endüstriyel anlamındaki kullanımlarında ve literatürdeki farklı kaynaklarda bu ürünler “*yenilenebilir*”, “*sürdürülebilir*” ve “*yeşil malzeme*” vb. isimlerle de anılmaktadırlar. Esas olarak bu malzemelerin hepsinin üretiminde doğada yenilenebilir olan yıllık bitki ve tarımsal atıklardan faydalanılmaktadır (Mutlay, 2014).

“*Yeşil malzemeler*” ya da bir başka ifadeyle “*biyopolimerler*”, Armentano vd. (2013) tarafından “Doğal ortamda, mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilen enzimatik reaksiyon ile karbondioksit ve su gibi basit moleküllere ayrıştırılabilen biyobozunur polimerler” olarak betimlenmiştir. Bir başka tanımlamada Singh (2011) “Yeşil bitkiler, hayvanlar, bakteriler ve mantarlar tarafından, yaşam döngüsü esnasında doğal yolla üretilmekte olan polimerler” olarak tanımlamıştır. Rao vd. (2014) ise bu malzemeleri “Tüm organizmaların büyüme döngüsü esnasında doğal yolla meydana gelen polimerler” olarak dile getirmişlerdir. Bütün bu tanımlamalar baz alındığında özetle biyopolimerler, canlı organizmalar tarafından üretilen ve biyolojik olarak

parçalanabilir polimerler olarak ifade edilmektedir (Pattanashetti vd. 2017). Biyopolimer malzemeler inşaat, otomotiv, beyaz eşya, tekstil, medikal, kozmetik ve gıda sektörlerinde oldukça yaygın olarak kullanılmakta ve gelecek yıllarda geleneksel petrol esaslı malzemelere kıyasla daha fazla tercih edilebileceği öngörülmektedir. Biyopolimerik malzemelerin kullanım alanları arasında; inşaat sektöründe kullanılan yapı malzemeleri, otomotiv ve beyaz eşya sektörlerinde kullanılan kompozitler, medikal sektörde kullanılmakta olan cerrahi malzemeler ve gıda sektöründe kullanılan kaplama malzemelerinin olduğu görülmektedir (Sin vd. 2012).

Biyopolimerlerin en temel türlerinden olan ve dünyada en bol miktarda bulunan selüloz yenilenebilir, biyobozunabilir ve çevre dostu özelliklerinden ötürü uzun yıllardır kağıt, tekstil, konstrüksiyon vb. endüstri kollarında kendisine yer edinmiştir. Farklı yıllık bitki ve tarımsal atıklardan da elde edilebilmesine rağmen, selülozun hammadde kaynağı uzun yıllardır odun ve pamuk olarak kabul görmüştür. Bunun yanı sıra selülozdan farklı kimyasal modifikasyonlar yardımıyla elde edilen selüloz türevlerinden kompozit malzeme, film, tıbbi malzeme, tutkal, membran, gıda katkı ve ambalaj malzemeleri, yapı malzemeleri gibi ürünlerin üretiminde faydalanılmaktadır. Ancak selülozun pek çok organik çözücüde çözünmeyen yapısı ve hidrofilik (su seven) karakteristiğinden ötürü, bu doğal polimerin yüksek değere sahip ürünlerin üretiminde kullanımını sınırlı olmaktadır (Nechyporchuk vd. 2016).

Nanoselüloz ifadesi en az bir boyutu nanometrik ölçülerde olan selülozik fibril yada partikülleri tanımlamak için kullanılmaktadır (Phanthong vd. 2018). Nanoselülozlar mekanik yöntemler ile üretildiklerinde “nanofibril selüloz (NFS)” olarak, kimyasal yöntemler ise üretildiklerinde ise “nanokristalin selüloz (NKS)” olarak isimlendirilmektedirler. NKS lifleri NFS'lere kıyasla daha küçük boyutlara ve daha düşük boy/en oranına sahiptir (ISO/TS 20477, 2017). Kimyasal olarak asit hidroliz metoduyla elde edilmiş NKS lifleri selülozun sadece kristal bölgelerini içermekte ve iğne şeklinde bir yapı sergilemekte iken, homojenleştirme, öğütme vb. mekanik yöntemler vasıtasıyla elde edilmiş NFS lifleri selülozun hem kristal hem de amorf bölgelerini içermekte ve ağ şeklinde bir yapı oluşturmaktadır (Jonoobi vd. 2015). NFS üretimi ilk kez Herrick vd. (1983) ve Turbak vd. (1983)'in 1983 yılında yapmış oldukları çalışmalarla gerçekleştirilmiştir. NKS üretimi hakkındaki ilk çalışma ise

Nickerson and Habrle (1947) tarafından selülozun asit hidroliziyle ayrıştırılması işlemiyle ortaya konulmuştur. Nanoselüloz üretiminde odun ve odun hamurunun yanısıra pamuk, jüt, bambu, buğday sapı, şeker kamışı posası, pirinç sapı, meyve kabuğu ve atıkları vb. yıllık bitki ve tarımsal atıklar ile çeşitli bakteri ve hayvansal canlılar da kullanılmaktadır (Hubbe, 2008).

Nanoteknolojinin yıllar içerisinde yaşamış olduğu ilerleme ile birlikte ortaya çıkan nanoselüloz kavramı, son dönemde doğadaki en önemli ve eski doğal polimer olan selülozdan daha çok dikkat çekmektedir (Lin ve Dufresne, 2014). Nanoselüloz kullanımının en çok tercih edildiği sektörlerin başında nanokompozit film üretimi, kağıt üretiminde takviye ajanı, kağıt ve ahşap esaslı yüzeylerin kaplanması gelmektedir. Sözü edilen uygulamalar bakımından literatürde nanoselüloz katkısı ile yapılmış pek çok farklı çalışma bulunmaktadır. NFS ve NKS liflerinin nanokompozit film üretiminde kullanılmaları ve özelliklerinin belirlenmesi adına Choo vd. (2016), Jahan vd. (2018), Lee vd. (2020), Mandal ve Chakrabarty (2014), Ong vd. (2020), Perić vd. (2019), Ribeiro vd. (2018), Rizal vd. (2021a,b), Rouhi vd. (2017), Santamaria-Echart vd. (2021), Shalom vd. (2021), Tarrés vd. (2017), Uddin vd. (2017), Wang vd. (2019), Wang vd. (2020) ve Wei vd. (2021)'nin çalışmaları dikkat çekicidir. NFS ve NKS süspansiyonları ile ahşap esaslı yüzeylerin kaplanması ve kaplanmış yüzeylerin özelliklerinin saptanması için Cataldi vd. (2017), Cheng vd. (2016), Grüneberger vd. (2015), Huang vd. (2016), Kaboorani vd. (2017), Kong vd. (2019), Peng vd. (2020), Vardanyan vd. (2014), Vardanyan vd. (2015a), Veigel vd. (2014), Veigel vd. (2017), Xu vd. (2020), Yang vd. (2020) ve Zhang vd. (2018)'in yapmış oldukları araştırmalar yol gösterici nitelik taşımaktadır. NFS ve NKS liflerinin kağıt üretiminde güçlendirici birer takviye malzemesi olarak kullanılmaları ve sebep oldukları etkilerin incelenmesi bakımından Ahola vd. (2008b,c), Balea vd. (2016), Brodin ve Eriksen, (2015), Boufi vd. (2016), Campano vd. (2019), Das vd. (2020), Eriksen vd. (2008), Gonzalez vd. (2013), Latifah vd. (2020), Madani vd. (2011), Manninen vd. (2011), Mashkour vd. (2015), Missoum vd. (2013), Potulski vd. (2019), Sehaqui vd. (2013), Taipale vd. (2010), Tozluoğlu vd. (2021), Vallejos vd. (2016) ve Viana vd. (2018)'nin araştırmaları çarpıcı sonuçlar vermiştir. NFS ve NKS süspansiyonları ile kağıt yüzeylerinin kaplanması için Aulin vd. (2010b), Aulin ve Ström (2013), Boufi vd. (2016), Brodin vd. (2014), Chinga-Carrasco ve Syverud

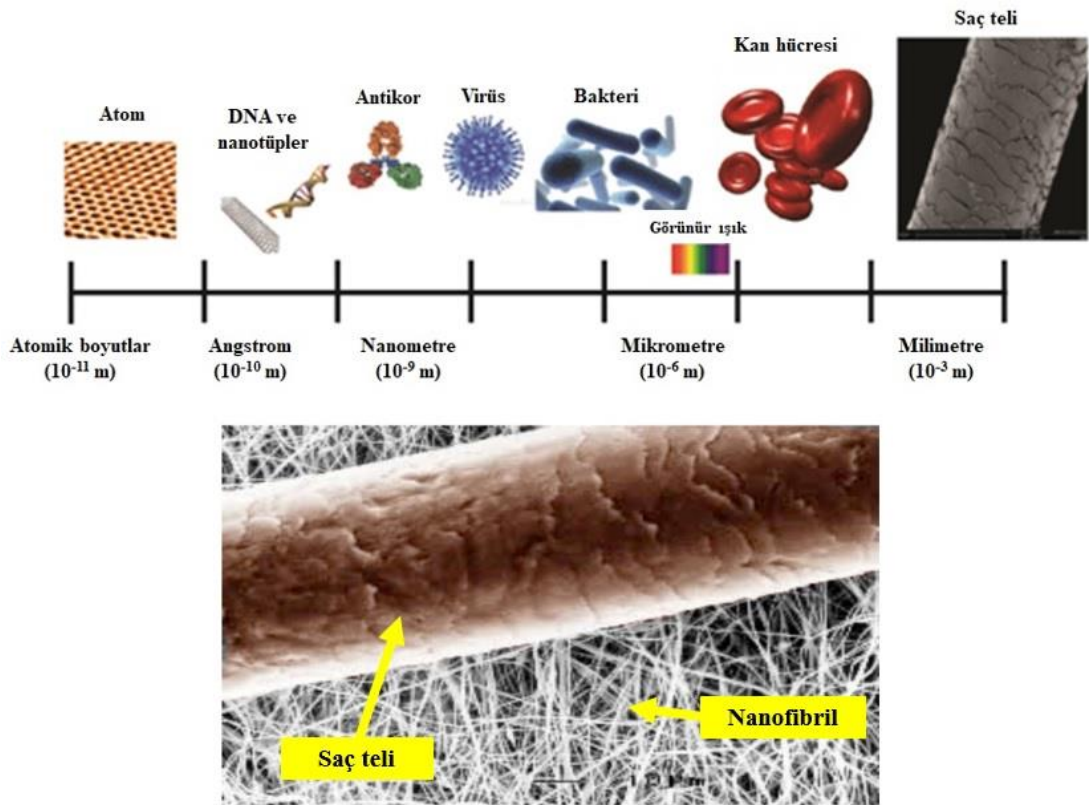
(2012), Jin vd. (2021), Lavoine vd. (2011), Lavoine vd. (2014a,b,c), Milanovic vd. (2020), Ridgway ve Gane (2012), Syverud ve Stenius (2009), Tyagi vd. (2019), Yang vd. (2016) ve Yenidoğan (2020)'ın çalışmaları gelecek araştırmalar için referans teşkil etmektedir.

Sözü edilen konular hakkında literatürde bugüne kadar yapılmış olan çalışmalar dikkate alındığında bu çalışmada, ülkemizde bol miktarda açığa çıkan, ancak endüstriyel olarak herhangi bir kullanım alanına sahip olmayan ayçiçeği saplarını mekanik yöntem ile nanofibril selüloz (NFS), kimyasal yöntem ile nanokristalin selüloz (NKS) üretiminde değerlendirilmesi ve elde edilen bu nanoselüloz türlerinin saf ve farklı matris türleri ile nanokompozit film üretiminde, farklı atık kağıt hamurlarından geri dönüşüm kağıtlarının üretiminde, ahşap esaslı yüzeylerin kaplanmasında ve düşük gramajlı kraft kağıtlarının kaplanmasında kullanılabilirliklerinin araştırılması ve elde edilen neticeler ile bu nano malzemelerin endüstriyel uygulamalara adapte edilebilirliğinin incelenmesidir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, Yunanca kökenli bir kelimedir ve cüce anlamına gelen “nannos” kelimesinden türemiştir. Bir büyüklüğün milyarda birine tekabül etmektedir (yaklaşık olarak art arda dizilmiş 5 silisyum ya da 10 hidrojen atomu) (Poole ve Owens, 2003; Şenel, 2009). ABD’de bulunan Ulusal Nanoteknoloji Girişim Komitesi (National Nanotechnology Initiative) nanoteknolojiyi en az bir boyutunun büyüklüğü 1’den 100 nanometreye kadar olan maddenin kontrolü olarak tanımlar (Şahin ve Ekli, 2013). Şekil 2.1’de farklı boyutlardaki cisimler arasında yapılan karşılaştırma görülmektedir.



Şekil 2.1. Nanometre, mikrometre ve milimetre boyutundaki cisimler (URL-1. 2020) ve saç teli ile nanofibrilin karşılaştırılması ((URL-2. 2020)’den alınarak yeniden düzenlenmiştir)

Teknolojik ilerlemenin önemli bir adımı olarak kabul edilen nanoteknoloji, ulusal ve uluslararası rekabet gücünün artmasında önemli bir paya sahiptir. Nanoteknoloji son 50 – 60 yılda ivme kazanmış olup, bu konudaki ilk fikirlerin ortaya çıkması 1959

yılında olmuştur. Amerikan Fizik Derneği'nin (American Physical Society) 29 Aralık 1959 tarihinde Caltech Üniversitesi'nde düzenlediği olağan yıllık toplantısında Nobel ödüllü ünlü fizikçi Richard Feynman, direkt olarak nanoteknoloji olarak ifade edilmese de, küçük boyutlardaki malzemeleri ustalıkla yönetme ve kontrol etme üzerine yaptığı konuşması ile nanoteknolojiyi ilk kez gündeme getirmiştir. Feynman konuşmasında 24 ciltlik Britanica ansiklopedisinin niçin toplu iğne başı kadar bir büyüklükte yazılamadığı üzerinde durmuş, bir toplu iğne başının 16 inç'lik genişlikte olduğunu ve çapı 25.000 kez büyütüldüğü zaman, bu alanın ansiklopedinin tüm sayfalarının ihtiyacı olan alana eşit olacağını ifade etmiştir. Yapmış olduğu konuşmasında "Aşağıda (malzemenin atom mertebesinde) Oldukça Fazla Yer Var (There Is Plenty Of Room At The Bottom)" ifadesi ile malzemenin iç yapısına odaklanılmasını sağlamıştır (Aybarç, 2007). Feynman, ilerleyen yıllarda atomun arzu edilen biçimde düzenlenebileceği teorisini ortaya atarak, bilgilerin atom ölçeğinde yazıldığında dünyada yazılan bütün kitapların insan gözünün görebileceği (10^{-4} metre) en küçük toz tanesine sığdırılabileceğini söylemiştir (Hall, 2013). Böylelikle Feynman minyatürize edilmiş enstrüman görüşü ile nano ölçü ve nanoteknolojinin ilk temellerini atmıştır.

Nanoteknoloji terimi ilk kez 1974 yılında Tokyo Bilim Üniversitesi'nde Profesör Norio Taniguchi tarafından "Nanoteknolojinin Temel Konsepti Üzerine (On the Basic Concept of Nanotechnology)" isimli makalesinde kullanılmıştır. Bu makalede Taniguchi, nanoteknolojiyi; "genel olarak malzemelerin atom – atom ya da molekül – molekül boyutunda işlenmesi, ayrılması, birleştirilmesi ve bozulması" olarak tanımlamıştır (Perker, 2010).

Nanoteknoloji konusunda önemli çalışmalara imza atan bir diğer isim de Eric Drexler'dir. Drexler ilk kez 1980'lerde kullandığı nanoteknoloji terimi ile molekül boyutunda bir takım makinelerin, motorların, robot ve hatta bilgisayarların üretilebilme imkanlarına değinmiş ve sonraki 10 yılını nano ölçekte cihazların üretilmesi üzerine araştırma yaparak geçirmiştir. Drexler 1986'da yayınladığı "Yaratma Motorları: Nanoteknolojinin Yaklaşan Devri" ve "Nanosistemler: Molekül Mekanizmalar, Üretim ve Hesaplama" isimli kitaplarında nano boyutta üretimden bahsetmiştir. Ayrıca Drexler'in "Yaratma Motorları: Nanoteknolojinin Yaklaşan

Devri” adlı kitabı nanoteknoloji konusunda yazılan ilk kitap olma özelliği taşımaktadır (Perker, 2010).

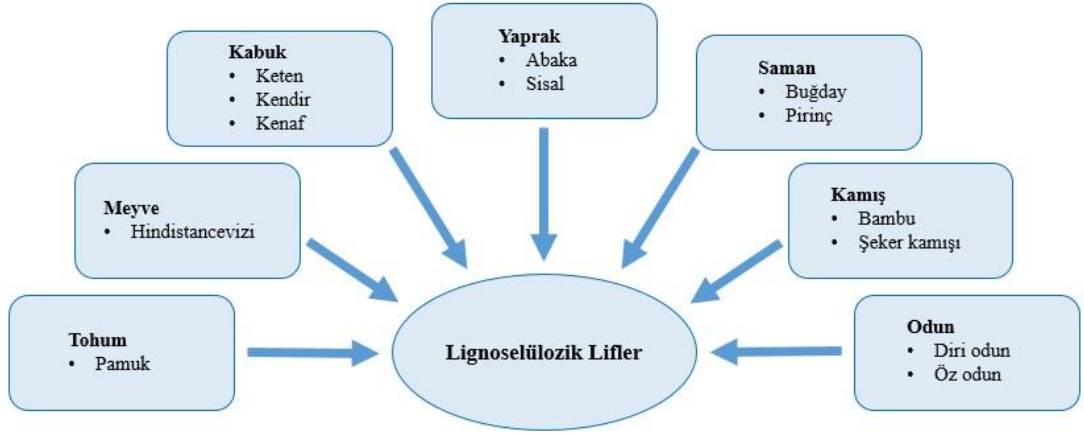
1981'de IBM'nin Zürich Araştırma Laboratuvarlarında Gerd Bining ve Heinrich Rohrer tarafından STM (Taramalı Tünelleme Mikroskobu), 5 yıl aradan sonra ise AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) geliştirilmiştir ve bu ekipmanlar sayesinde nanoteknoloji alanında çalışmalar hız kazanmıştır. Nanoteknoloji tarihindeki bir diğer dönüm noktası Curl, Kroto ve Smalley'in 1985'teki çalışmalarının sonucu ürettikleri, yeni nano-yapılı karbon modifikasyonu olan, 'Bucky-ball' olarak da adlandırılan, futbol topu biçimindeki “fullerenlerin” keşfidir. 1989 yılında dünyanın ilk nanoteknoloji dergisi olan “Nanotechnology” yayınlanmıştır. Bu yıl nanoteknoloji alanında elde edilen bir diğer başarı da Don Eigler'in 35 ksenon atomu ile nikel bir yüzeye IBM logosunu yazdırması olmuştur. 1991'de Sumio Iijima çok duvarlı, 1993'de de Bethune ile birbirlerinden bağımsız olarak tek duvarlı karbon nanotüpü keşfetmişlerdir. 1993'te, Rice Üniversitesi'nde ilk nanoteknoloji laboratuvarı kurulmuştur. 1996'da NASA (Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi), nanoteknoloji alanında çalışmalar başlatmıştır. 1999 yılında ABD'de dönemin hükümeti “Ulusal Nanoteknoloji” adını atarak araştırma, geliştirme ve ticarileştirme faaliyetlerine hız kazandırmayı amaçlamıştır. Böylece nanoteknoloji üzerine ABD için çalışmalar resmen başlamıştır. 2000'li yılların başında Avrupa Birliği, nanoteknoloji çalışmalarını çevre programlarına dahil ederek, bu konudaki araştırmalarına hız vermiştir. Akabinde, diğer ülkeler de nanoteknoloji konusunda farklı çalışmalar ortaya koyarak, küresel rekabette yaşanacak bu teknoloji yarışında var olmayı amaçlamışlardır. (Şahin, 2014).

Nanoteknoloji, nano ölçekli malzemeleri kontrol ederek, bunların yapılarını ve özelliklerini anlamak için moleküler düzeyde çalışmayı sağlamaktadır. Nano boyutlardaki malzemelerin özellikleri, makro ve mikro boyutlardaki malzemelerin özelliklerinden farklılık göstermektedir. Nano malzemelerin yapısını etkileyen yüzey alanı, kuvvet, esneklik ve iletkenlik gibi temel özellikler nano boyutlara müdahale edilerek geliştirilebilmektedir ve nano boyuta ulaşan malzemeler daha kaliteli, sağlam, uzun ömürlü, hafif ve ucuz olarak karşımıza çıkmaktadır (Enil, 2019).

Nano malzemeler, farklı özelliklere sahip yeni malzemeler üretmek amacıyla değişik biçimlerde yeniden tasarlanabilmektedir. Diğer bir ifadeyle nano malzemeler birçok özelliği bir araya getirebilme yeteneğine sahiptir. Böylelikle günümüzde üretim, çevre, enerji, güvenlik vb. alanlarda geleneksel malzemelerle çözüme kavuşturulamayan pek çok problem nanoteknolojik malzemelerin vasıtasıyla giderilebilmektedir. Ayrıca nanoteknoloji sayesinde geleneksel malzemelerin ağırlıkları ve hacimleri azaltılarak, bu malzemelerin daha verimli kullanılması sağlanmaktadır. Geleneksel malzemelerin özellikleri nanoteknoloji vasıtasıyla geliştirilerek, malzemelerin daha uzun süre kullanımları sağlanmakta ve buna bağlı olarak bakım-onarım ihtiyaçları azalmaktadır. Ayrıca nanoteknoloji sayesinde üretim adımlarının sayısı azaltılarak, kaynakların korunması sağlanır, hammadde ve enerji ihtiyacına bağlılık azalır ve bunun neticesinde karbondioksit emisyonlarında önemli bir düşüş elde edilmektedir. Bu da ekonomiye olumlu bir katkı olarak yansımaktadır. 21. yüzyılın en önemli ve en hızlı gelişen teknolojisi olarak kabul edilen nanoteknoloji elektronik, malzeme, sağlık, tekstil, yapı, havacılık, savunma, gıda, tarım, çevre, ekonomi, sürdürülebilir enerji, temiz enerji kaynakları vb. pek çok farklı endüstri kolunda yenilikleri amaçlamakta ve kullanımı tercih edilmektedir (Mehdinezhad vd. 2013; Miralaei, 2015).

2.2 Doğal Lifler

Doğal lif terimi, bitkisel, hayvansal ve mineral kaynaklardan farklı yöntemlerle üretilen lifsel malzemeleri tanımlamak amacıyla kullanılmaktadır (Jonoobi vd. 2015). Ayrıca bazı bakteri ve deniz hayvanlarının türleri de doğal lif kaynağı olarak düşünülebilir. Ancak öncelikle çalışmamızın temelini doğal bitkisel esaslı ve lignoselülozik liflerin oluşturduğunu belirtmek gerekmektedir. Doğal lifler, biyo-bozunabilirlikleri, yenilenebilirlikleri, bol miktarda bulunabilirlikleri, düşük maliyetleri, yüksek direnç özellikleri sayesinde ve camsı veya petrol esaslı malzemelerden daha hafif olmalarından ötürü çevre dostu “yeşil” malzemelerin üretiminde her zaman öncü bir rol üstlenmişlerdir (Mohanty vd. 2000). Şekil 2.2’de bazı lignoselülozik lif türlerinin sınıflandırılması görülmektedir.



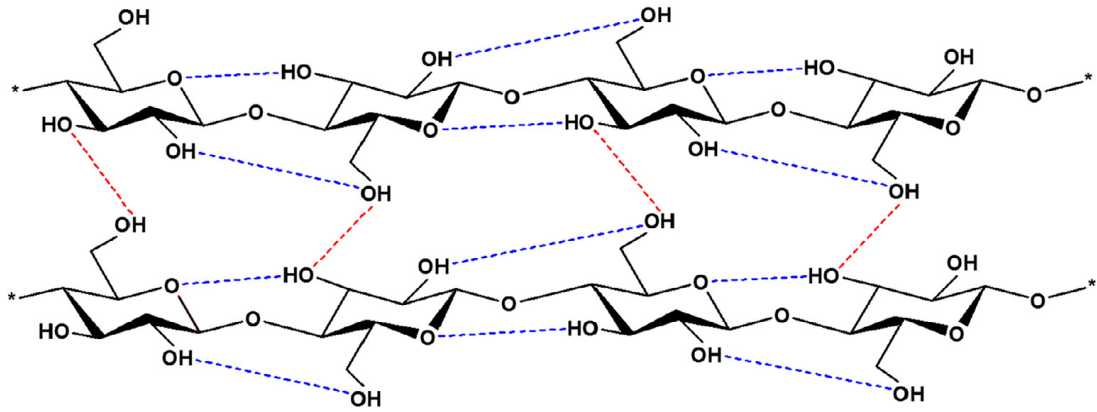
Şekil 2.2. Lignoselülozik liflerin sınıflandırılması (Akil vd. (2011)'den alınarak yeniden düzenlenmiştir)

Doğal liflerin özellikleri, bitki türü, bitkiden alındığı kesit, bitkinin kimyasal bileşenleri, lifler arası bağları, mikrolif açısı, hücre boyutları vb. pek çok faktöre bağlı olarak değişmektedir (Dufresne, 2008). Doğal lifler temel olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden meydana gelmektedir. Az miktarda pektin, protein ve ekstraktif maddeler de bulunmaktadır. Ancak, pamuk, bakteri ve alg gibi birkaç doğal lif kaynağında lignin ve hemiselüloz bulunmamaktadır. Doğal liflerin kimyasal bileşenleri ve hücre yapıları oldukça karmaşıktır. Esasen her bir lif, sert selüloz mikroliflerinin yumuşak bir yapıya sahip lignin ve hemiselüloz bileşiminin içerisine gömülmesiyle oluşmuş kompozit bir yapı olarak düşünülebilir (Panshin ve de Zeeuw, 1970). Doğal liflerin kimyasal bileşenlerinin oranları lif kaynaklarına göre değişiklik göstermektedir. Son yıllarda farklı doğal lif kaynaklarından nanoselüloz üretimine artan yoğun ilgiden dolayı, bu liflerin selülozik yapılarının iyi anlaşılması büyük önem arz etmektedir.

2.3 Selüloz

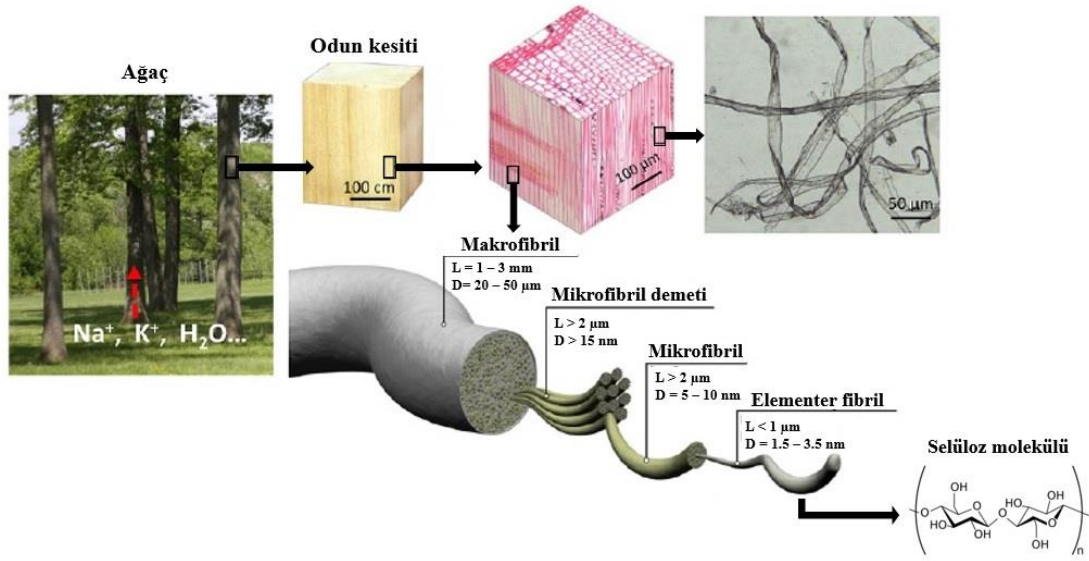
Selüloz yeryüzünde en çok ve en yaygın şekilde bulunan organik bileşiktir. Yıllık bitkilerin sentezinden elde edilecek selüloz miktarı yaklaşık 10^{12} tondur. Yıllık bitkilerin yaklaşık % 33'ü, odunun % 50'si ve pamuğun % 90'ı selülozdur. Selülozun büyük bir kısmından kağıt üretiminde hammadde olarak yararlanılmaktadır. Bu da yıllık yaklaşık 10^{12} ton kağıt hamuru üretimine karşılık gelmektedir. Ancak bunun sadece 4 milyon tonu kimyasal aşamalarda kullanılmaktadır (Granström, 2009). Bununla birlikte, selüloz bitkisel esaslı olmayan bakteri, tunikat vb. kaynaklardan da elde edilmektedir (Jonoobi vd. 2015).

Payen, 1838’de ilk kez selülozun temel bileşenlerini belirlemiştir. Selülozun % 44-45 karbon, % 6-6,5 hidrojen ve kalan kısmının da oksijen olduğunu saptamıştır (Granström, 2009). Selüloz, $\beta(1\rightarrow4)$ glikozidik bağ ile D-anhidroglukopiranoz birimlerinden meydana gelmiş, zincir biçimindeki moleküllerden oluşan lineer bir homopolimerdir. Selüloz molekülleri $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülüne sahip anhidroglukoz birimlerinin uç uca eklenmesiyle oluşmuştur (Şekil 2.3). Selüloz zincirinin tekrar eden üniteleri sellobiyoz olarak isimlendirilir ve bu birimin uzunluğu 1,03 nm uzunluğundadır (Fengel ve Wegener, 1989).



Şekil 2.3. Selülozun moleküler yapısı, selülozun moleküller içi (mavi) ve selülozun moleküller arası (kırmızı) bağları (Phanthong vd. 2018)

Selüloz molekülleri hücre içerisinde demetler halinde uzamaktadır. Aynı yönde uzanan 40 selüloz molekülünün oluşturduğu bu en küçük selüloz demetine elementer fibril denir ve çapı yaklaşık 3,5 nm’dir. Elementer fibrillerin bir araya gelmesiyle de mikro fibriller oluşmaktadır. Elektron mikroskopuyla görülebilen en küçük birim mikrofibrildir. Şekil 2.4’te görüldüğü üzere zincir halinde çok sayıdaki selüloz molekülü bir araya gelerek elementer fibrilleri, elementer fibriller mikrofibrilleri, mikrofibriller makrofibrilleri, makrofibriller ise selüloz liflerini oluşturmaktadır (Fengel ve Wegener, 1989).



Şekil 2.4. Selüloz molekülü, elementer fibriller, mikrofibriller ve makrofibriller (Zhu vd. (2013)'den alınarak tekrar düzenlenmiştir)

2.4 Nanoselüloz

Selüloz, lignoselülozik biyo-kütellerin yapısını oluşturan en önemli kimyasal bileşenlerden birisidir ve yıllardır kağıt, karton ve ambalaj (Jonoobi vd. 2015), tekstil ve gıda (Mansouri vd. 2015), tutkal (Khiari vd. 2011), ilaç ve kozmetik (Olaru vd. 1998) vb. sektörlerde kendisine çok geniş kullanım alanı bulmuştur. Ancak, son 15 - 20 yılda nanoselülozun keşfi ile selüloz geleneksel kullanımının dışına çıkmıştır (Kallel vd. 2016). Nanoselülozlar, sentetik nano parçacıkların sahip oldukları yüksek boy/en oranı, geniş yüzey alanı ve ayarlanabilir fiziksel-kimyasal özelliklerinin yanısıra yenilenebilirlik, sürdürülebilirlik, biyo-bozunabilirlik, yüksek kristallik indisi, gelişmiş hidrofobilité, ileri optik geçirgenlik ve düşük üretim maliyeti gibi özelliklere sahip olan nano boyutlu selülozik parçacıklardır (Moon vd. 2011; Shah vd. 2013). Nanoselülozlar tek başlarına kullanılabilirler gibi, farklı matris türleriyle de birlikte kullanılarak nanokompozit film, ambalaj, kağıt, elektronik, doku mühendisliği, yenilenebilir tıp, otomotiv, üç boyutlu baskı, kozmetik, gıda, çevresel uygulamalar, enerji vb. alanlarda kendilerine yer bulabilirler (Jasim vd. 2017; Ul-Islam vd. 2016; Yan vd. 2014).

Nanoselüloz, nano boyutlu selülozik parçacıkları açıklamakta kullanılan genel bir ifadedir. Üretim yöntemlerine göre yaygın olarak iki grupta sınıflandırılırlar: Nanokristalin selüloz (NKS) ve nanofibril selüloz (NFS). ISO/TS 20477 (2017)'e göre

nanokristalin selülozlar, selülozik nanokristal (SNK) veya selülozik iğne olarak; nanofibril selülozlar ise selülozik nanofibril (SNF) veya nanoliflendirilmiş selüloz olarak da adlandırılmaktadır. NKS'ler genellikle ağartılmış selülozik hamurdan asit hidroliz yöntemi sonucunda elde edilirken, NFS'ler liflendirmeyi kolaylaştırıcı mekanik, kimyasal veya enzimatik ön işlemleri takip eden ve bir yüksek basınçlı homojenleştirici, mikrofluidizer veya öğütücü ile gerçekleştirilen mekanik yöntemler ile üretilmektedir. Bu farklı üretim yöntemlerinin sonucunda selülozun sadece kristal bölgelerine sahip NKS'ler iğne şeklinde bir yapıya sahipken, selülozun hem amorf hem de kristal bölgelerini içeren NFS'ler ağsı bir yapıya sahiptirler (Jonoobi vd. 2015; Osong vd. 2016).

NKS liflerinin boyutları, selüloz kaynağı ve hidroliz şartlarına (asit tipi ve konsantrasyonu, işlem süresi, sıcaklığı vb.) göre değişiklik gösterebilmektedir ancak NKS'ler genellikle 3 nm – 50 nm arasında bir genişliğe ve 100 nm ile birkaç mikron arasında bir uzunluğa sahiptirler. Ayrıca NKS lifleri 5 – 50 arasında boy/en oranına sahiptirler. Benzer şekilde NFS liflerinin de boyutları ve boy/en oranları üretim prosedürüne göre değişmektedir. Ancak ISO standartına göre çoğunlukla NFS'ler NKS'lere göre daha yüksek boy/en oranına sahiptir (10'un üzerinde). NFS liflerinin genişlikleri 3 nm – 100 nm arasında değişmekte ve uzunlukları ise 100 µm'ye kadar ulaşabilmektedir (ISO/TS 20477).

Nanoselüloz üretiminde hemen hemen bütün doğal lif türleri hammadde kaynağı olarak kullanılabilir. Nanoselülozların morfolojik, karakteristik, ısıl, kristallik vb. özellikleri elde edildikleri lif kaynağına bağlıdır (Jonoobi vd. 2015). Yapılan çalışmalar sadece odun ve odunsu bitkilerin değil aynı zamanda tek yıllık bitkilerin, tarımsal atıkların, bazı hayvan ve bakterilerinde nanoselüloz üretiminde hammadde olarak kullanıma uygun olduğunu ortaya koymuştur (Hubbe vd. 2008).

Odun ve farklı türlerdeki odun hamurlarının nanoselüloz üretiminde hammadde olarak kullanımı oldukça yaygındır. Odunsu hücrelerden mekanik üretim yöntemi ile NFS liflerinin üretimi ilk olarak Herrick vd. (1983) ve Turbak vd. (1983) tarafından ele alınmıştır. Araştırmacılar çoğunlukla nanoselüloz üretiminde odun hammaddesini ağartılmış kraft hamuru (Kekäläinen vd. 2014a,b; Taipale vd. 2010), ağartılmış sülfite

hamuru (Pääkkö vd. 2007), sülfid hamuru (Wågberg vd. 2008) veya odun tozu (Uetani ve Yano, 2011) olarak kullanmışlardır.

Odun, her ne kadar nanoselüloz üretimi için önemli bir hammadde kaynağı olmasına rağmen, kağıt endüstrisi, yapı işleri ve mobilya endüstrisinin artan odun hammaddesine olan taleplerinden ötürü, yıllık bitki, tarımsal atık, bazı bakteri ve hayvansal kaynaklar gibi düşük maliyetli hammaddelerin nanoselüloz üretimindeki kullanım oranları artmıştır. Bu malzemeler makul özellikleri ile nanoselüloz üretiminde oduna alternatif bir hammadde kaynağı olarak düşünülebilir. Bundan dolayı NFS ve NKS üretiminde yıllık bitki ve tarımsal atık olarak bambu, pamuk, sisal, jüt, kendir, buğday samanı, pirinç sapı, kenaf, şeker kamışı küspesi, muz kabuğu, şalgam kökü, hindistan cevizi kabuğu, bezelye kabuğu, soya kabuğu; hayvansal kaynak olarak tunikat ve bakteri türü olarak da *Acetobacter*, *Rhizobium*, *Agrobacterium*, *Aerobacter*, *Achromobacter*, *Azotobacter*, *Salmonella*, *Escherichia*, *Sarcina* vb. kullanılmaktadır (García vd. 2016; Huang vd. 2019; Hubbe vd. 2008). Bu kaynaklar odun hammaddesiyle karşılaştırıldıklarında, düşük lignin ve hemiselüloz içeriğine sahip olmak ve düşük maliyetli olmak gibi pozitif özelliklere sahiptirler. Ayrıca bunların nanoselüloz üretiminde kullanımı, fazla miktarda açığa çıkan bu atıkların imhası problemine de bir çözüm getirmektedir.

2.4.1 Nanoselüloz Üretim Yöntemleri

2.4.1.1 Nanofibril selüloz (NFS) üretim yöntemleri

NFS lifleri selüloz mikroliflerinin hem düzenli (kristal) hem de düzensiz (amorfl) bölgelerini içerir ve genellikle selülozik kaynaklardan yüksek makaslama gücüne sahip farklı mekanik işlemler ile elde edilirler. Ancak NFS liflerinin üretimi için hammadde olarak saflaştırılmış ve/veya ağartılmış selüloz kaynakları kullanılmaktadır.

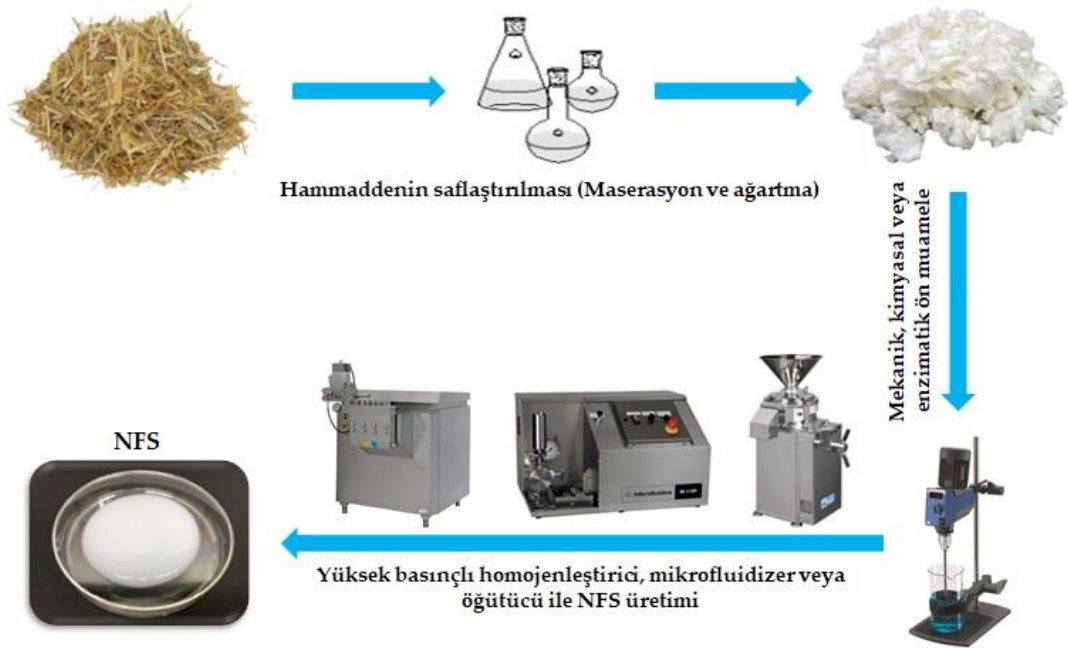
NFS üretimi ilk kez 1983 yılında Turbak vd. (1983) ve Herrick vd. (1983) tarafından, iğne yapraklı odun hamuru süspansiyonunun yüksek basınçlı bir homojenleştiricide birkaç defa işlem görmesiyle gerçekleştirilmiştir. Yüksek makaslama gücüne sahip mekanik işlemler selüloz liflerini enine yönde parçalayarak, nano ölçekli güçlü lif

ağlarının oluşumunu sağlamaktadır (Isogai vd. 2011). Selüloz liflerinin etkili bir şekilde ayrıştırılabilmesi için, başka bir deyişle liflerin parçalanmasından ziyade delaminasyonu için, liflere uygulanan makaslama kuvvetinin, moleküllerarası hidrojen bağ kuvvetinden yüksek olması gerekmektedir. Bu nedenle NFS üretimi lifler arasındaki hidrojen bağlarını gevşetmek ve delaminasyonu sağlamak için yaygın olarak sulu ortamda gerçekleştirilmektedir. Ayrıca yüksek su absorpsiyon kapasitesi ve hidrofilik özelliğinden dolayı, selüloz liflerinin çok düşük konsantrasyonlarda (%5'ten daha az) işlem görmesi gerekmektedir. Aksi takdirde yapılan işlem sonucunda yüksek viskozite değerlerine sahip süspansiyonlar elde edilmektedir (Nechyporchuk vd. 2016).

2.4.1.1.1 Mekanik yöntemler

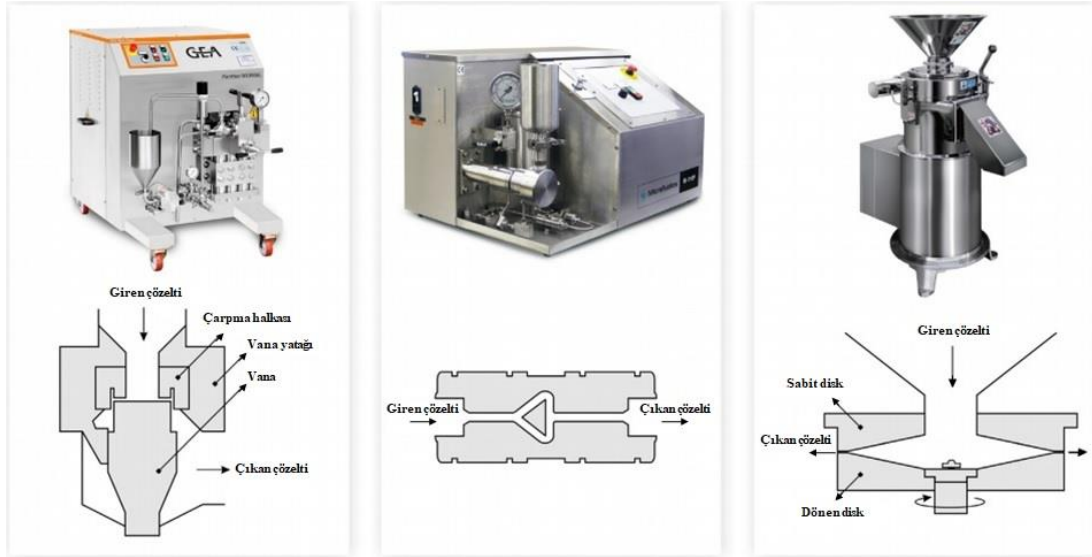
Homojenleştirme (Yüksek basınçlı homojenleştirme, mikrofluidizasyon) ve öğütme

Yüksek basınçlı homojenleştirme, mikrofluidizasyon ve öğütme işlemleri genel olarak homojenleştirme ismiyle anılmaktadır ve NFS üretiminde yüksek makaslama gücüne sahip en yaygın kullanılan üç aşamalı yöntemdir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. NFS üretiminde en yaygın kullanılan üç aşamalı yöntem

Liflere uygulanan mekanik gerilmelerdeki değişimlerden dolayı, bu üç kademeli mekanik yöntemle üretilmiş NFS liflerinin farklı morfolojik ve fiziksel özelliklere sahip olacakları düşünülmektedir. Çünkü yüksek basınçlı homojenleştiricide selüloz süspansiyonu homojenleştirici vana ile çarpma halkası arasındaki ince bir boşluk boyunca ilerlerken (Iwamoto vd. 2005), mikrofluidizerdeki selüloz süspansiyonu yüksek basınçla 100 – 400 µm genişliğinde ve Z yada Y şeklindeki geometrik bir hazneden geçmektedir (Nechyporchuk vd. 2016). Öğütücü de ise selüloz süspansiyonu dönen oluklu bir disk ve sabit bir disk arasında makaslama kuvvetine maruz kalmaktadır (Hu vd. 2015) (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. NFS üretiminde kullanılan yüksek basınçlı homojenleştirici, mikrofluidizer ve öğütücü ekipmanlarının iç donanımları (Nechyporchuk vd. (2016)'dan alınarak yeniden düzenlenmiştir)

Yüksek basınçlı homojenleştirici kullanılarak NFS üretimi ilk olarak Turbak vd. (1983a,b) ve Herrick vd. (1983) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu işlem Manton-Gaulin marka bir homojenleştirici yardımıyla ve %2 konsantrasyondaki odun hamuru süspansiyonu ile yapılmıştır. Bunun öncesinde, selüloz hamuru PFI (Papirindustriens Forskningsinstitut) öğütücüsünde 10.000 rpm devirde inceltilmiş ve elde edilen malzeme, sıcaklık 70 – 80°C'de sabit tutularak 8.000 psi basınç altında homojenleştiriciden geçirilmiştir. Sonuç olarak, 100 nm'den daha küçük çapa sahip NFS'ler elde edilmiştir (Turbak vd. 1983b). Yüksek basınçlı homojenleştirici, herhangi bir biyo-kimyasal ön işlem olmadan (Wang ve Sain, 2007) ya da enzimatik hidroliz (Henriksson vd. 2007),

karboksilasyon (Liimatainen vd. 2012) ve kuaternizasyon (Liimatainen vd. 2014) gibi farklı ön işlemlerden sonra NFS üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmıştır.

Yüksek basınçlı homojenleştiricilere alternatif olarak Zimmermann vd. (2004), NFS üretiminde mikrofluidizer (Microfluidics Inc., USA) kullanımını önermişlerdir. Bu yöntemle ilk uygulama sülfid hamuru süspansiyonu ile M-100Y mikrofluidizer kullanılarak 60 dk süreyle ve 1.000 bar basınçta denenmiştir. Öncesinde hamur süspansiyonu bir Ultra-Turrax (FA IKA) ile 24.000 rpm'de 8 saat süre ile işlem görmüştür. Elde edilen NFS liflerinin çaplarının 20 – 100 nm, uzunluklarının ise birkaç mikrometre olduğu belirlenmiştir. Mikrofluidizerler herhangi bir biyo-kimyasal ön işlem olmaksızın (Taipale vd. 2010) veya enzimatik hidroliz (Siqueira vd. 2010a), karboksimetilasyon (Eyholzer vd. 2010) ve kuaternizasyon (Ho vd. 2011) gibi ön işlemlerden sonra NFS üretiminde kullanılmışlardır.

Yüksek basınçlı homojenleştirici ve mikrofluidizerlerin ticari olarak kullanımlarının önündeki temel engel 70 MW h/t'e ulaşabilen yüksek enerji tüketimidir (Eriksen vd. 2008). Bu iki ekipmanın (özellikle mikrofluidizer için) bir diğer dezavantajı ise uzun liflere sahip selülozik hamurlar kullanıldığında sistemin tıkanma problemi (Spence vd. 2011). Bu tür problemler, yüksek basınçlı homojenleştirici ve mikrofluidizer kullanılarak oluşturulan NFS üretim sistemlerinin güncelleştirilmesini ve iyileştirilmesini yavaşlatmaktadır.

NFS üretiminde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisi de öğütme işlemidir. Bu yöntemde genellikle Supermasscolloider (MasukoSangyo Co. Ltd., Japan) tipi öğütücüler tercih edilmektedir. Taniguchi ve Okamura (1998), farklı kaynaklardan %5 – 10 konsantrasyonda lif süspansiyonu hazırlamış ve bir öğütücüden 10 defa geçirilmek suretiyle 20 – 90 nm çapında NFS'ler üretmişlerdir. Bu işlem esnasında, selüloz hamuru statik ve dönen öğütme taşları (diskler) arasından geçirilir. Öğütücüde meydana gelebilecek tıkanma problemini gidermek için, bu diskler arasındaki mesafe ayarlanabilir. Diskler arasında oluşan makaslama kuvvetleri ile hücre duvarı tabakalarına ayrılır ve bireysel NFS'ler elde edilir. Öğütme işlemi, çift diskli rafinasyon işlemine çok benzemektedir. Ancak, temel fark öğütme yönteminde diskler arasındaki mesafenin daha az olmasıdır. Liflendirme verimini arttırmak için Wang vd.

(2012), öğütme diskleri arasındaki boşluğun sıfır konumundan $-100 \mu\text{m}$ 'ye düşürülerek kullanılmasını önermişlerdir. Öğütücünün sıfır hareket konumu, lif süspansiyonu cihaza konulmadan önce iki disk arasındaki temas konumudur ve lif süspansiyonu cihaza konulduktan sonra konum “negatif” boşluk olarak ayarlanır. Lif süspansiyonunun bulunmasından dolayı, disklerin negatif konumunda bile diskler arasında doğrudan bir temas yoktur.

Rafinasyon

Kağıt endüstrisinde yaygın olarak kullanılan rafinasyon işlemi, sulu süspansiyon ortamında liflerin hücre duvarını şişirerek ayrıştırılmasını sağlamaktadır. Rafinasyon işlemi, liflerin yüzeyini ve hacmini artırır ve aynı zamanda ileri biyolojik veya kimyasal işlemler için mikrofibrilleri daha erişilebilir hale getirmektedir. Bundan dolayı, bu işlem büyük miktarlardaki NFS üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, rafinasyon yöntemi kesme işlemiyle lif uzunluğunu azaltmakta ve ince liflerin miktarını arttırmaktadır. NFS üretiminin ilk aşamalarında selülozik hamurları dövmek için disk rafinörler (Hamada vd. 2012), PFI öğütücüler (Henriksson vd. 2007), Valley tipi dövücüler (Joseleau vd. 2012) vb. çeşitli cihazlar kullanılmaktadır. Rafinasyon yöntemi NFS üretiminde tek başına kullanılmak istenmesine rağmen, bu yöntemle elde edilen malzemeler genellikle heterojen bir yapıya sahip olan mikro/nanofibril selüloz karışımı olmaktadır. Bu nedenle, rafinasyonun genellikle NFS üretiminin ilk aşamalarında mekanik bir ön işlem olarak uygulanması kabul görmektedir (Nechyporchuk vd. 2016).

Ekstrüzyon

NFS üretiminde faydalanılan bir başka yöntem çift vidalı ekstrüzyon yöntemidir. Bu yöntemde, selüloz hamuru, kapalı bir silindir içerisine monte edilmiş, iç içe geçmiş ve birlikte dönen iki vida sistemi ile liflendirilir. Ekstrüzyon yöntemi, homojenleştirme ve öğütme yöntemlerine kıyasla bazı avantajlara sahiptir. Örneğin, bu yöntemle %25 – 40 gibi yüksek katı madde içeriğine sahip NFS liflerinin üretimi mümkündür (Ho vd. 2015). Bu durum, yüksek konsantrasyonlarda üretilen malzemelerin saklanması ve nakliyesinde çeşitli avantajlar sağlayabilmektedir. Buna ilave olarak, ekstrüzyon

yöntemi yerinde (*in situ*) NFS eldesiyle nanokompozit malzemelerin üretiminde de kullanılmıştır. Örneğin Cobut vd. (2014), tek vidalı ekstrüder kullanarak TEMPO oksidasyonlu NFS ve (TPS) termoplastik nişasta ile nanokompozit malzeme üretmişlerdir. Ekstrüzyon işlemi sonucunda elde edilen NFS liflerinin ortalama çaplarının yaklaşık 30 nm olduğu tespit edilmiştir. Ekstrüzyon yönteminin dezavantajı ise, selüloz degradasyonunun engellenmesinin ve liflerin ayrıştırılmasında gereken yeterli mekanik kuvvetin belirlenebilmesi için vidaların profillerinin ve diğer üretim şartlarının optimizasyonunun zor olmasıdır.

Parçalama-karıştırma

Parçalama-karıştırma yöntemi, NFS üretiminde genellikle yüksek basınçlı homojenleştirme, mikrofluidizasyon veya öğütme işlemlerinden önce mekanik bir ön işlem olarak tercih edilmektedir ancak literatürdeki bazı çalışmalarda bu yöntemin NFS üretiminde direkt olarak uygulandığı görülmüştür. Uetani ve Yano (2011), yüksek hızlı bir karıştırıcı kullanarak, ağartılmış iğne yapraklı odun liflerinden 15 – 20 nm çapında NFS üretmişlerdir. NFS üretiminde bu yöntem kullanıldığında optimal üretim şartlarının lif hamuru kesafeti için %0,7; karıştırma hızı için ise 37.000 devir/dk olduğu belirlenmiştir. Bu işlemin 30 dk yapılmasıyla elde edilen hamurların liflenme derecesinin, Supermasscolloider tipi öğütücüden 1 kez geçirilen hamurların liflenme derecesi ile aynı olduğu ortaya konulmuştur. Benzer bir çalışmada, Jiang ve Hsieh (2013) pirinç saplarından NFS üretimi için bu yöntemi tatbik etmişlerdir. Ağartılmış pirinç sapı hamurlarını 2 saate varan farklı sürelerde ve 37.000 rpm'de karıştırmışlardır. Elde edilen NFS'ler (i) 2,7 nm çap ve 100 – 200 nm uzunluk, (ii) 8,5 nm çap ve birkaç mikron uzunluk olmak üzere iki farklı boyut dağılımı göstermiştir.

Yüksek frekanslı ses dalgaları (Ultrasonikasyon)

NFS üretiminde denenmiş bir başka yöntem olan ultrasonikasyon işlemi, bir süspansiyonun ultrasonik dalgalara (20 kHz'dan daha büyük) maruz bırakılması ile gerçekleştirilir. Bu durum düşük ve yüksek basınçlı dalgaların değişimini sağlar ve bununla birlikte küçük vakum kabarcıklarının oluşmasına ve çöküntüye neden olur (Wang ve Cheng, 2009). Ultrasonikasyon işlemi, liflerin hücre duvarlarını

tabakalarına ayırmak için kullanılabilen güçlü hidrodinamik makaslama kuvvetlerini meydana getirir. Bazı araştırmacılar bu yöntemi herhangi bir biyo-kimyasal ön işlem olmaksızın (Wang ve Cheng 2009) veya TEMPO oksidasyonundan sonra (Saito vd. 2006) NFS üretmek için kullanmışlardır. Ultrasonikasyondan sonra, selüloz süspansiyonlarına santrifüj işlemi yapılır ve NFS'ler süpernatantdan geri kazanılır.

Dondurarak parçalama (Cryocrushing)

NFS üretimi için denenen bir başka yöntem Dufresne vd. (1997) tarafından ortaya atılmış ve bu yöntem "Cryocrushing" olarak adlandırılmıştır. Bu yöntemde, selülozik hamur sıvı azot kullanılarak dondurulur ve yüksek makaslama kuvveti uygulanarak sıkıştırılır. Mekanik etki altında buz kristalleri hücre duvarlarına baskı uygulayarak, tabakalarının parçalanmalarını ve ayrışmalarını sağlar. Dufresne vd. (1997), ön işlem olarak soğuk sıkıştırma işlemi yapılmış şeker pancarı hamurundan yüksek basınçlı bir Manton-Gaulin homojenleştirici ile 500 bar basınçta NFS üretmişlerdir. Bu yöntem daha çok tarımsal ürünlerin liflendirilmesinde denenmiştir (Alemdar ve Sain, 2008a,b; Wang vd. 2007).

Buhar patlaması

Buhar patlaması yöntemi lignoselülozik malzemelerden selüloz liflerinin ekstraksiyonu için bir hamur hazırlama işlemi olarak kullanılmaktadır. Ancak, bu yöntem ile ananas yaprakları, muz lifleri, buğday samanı ve jüt gibi doğal kaynaklardan NFS üretimi de gerçekleştirilmiştir. Buhar patlama işlemi esnasında, selülozik hamur kısa bir süre için basınçlı buhara maruz bırakılır. Bu işlemi hızlı bir basınç tahliyesi izler ve bu durum liflerin hücre duvarlarının parçalanmasını sağlar. Ayrıca bu uygulama önemli miktarda hemiselülozun temel şekerlere ve suda çözünebilen oligomerlere hidrolizi ve bir miktar ligninin depolimerizasyonu ile sonuçlanır (Nechporchuk vd. 2016).

Bilyeli öğütme

Bilyeli öğütme yöntemi, NFS üretimi için son zamanlarda öne sürülen bir başka tekniktir. Bu yöntemde, selüloz süspansiyonu bir tarafı seramik, zirkonya (zirkonyum

dioksit) ya da metal bilyelerle doldurulmuş silindirik bir konteynır içerisine yerleştirilir. Konteyner dönerken içerisindeki selüloz, bilyeler arasındaki yüksek enerji çarpışması ile parçalanır. Kekäläinen vd. (2015), bilyeli öğütme işlemi ile ağartılmış yapraklı ağaç kraft hamurundan TEMPO oksidasyonlu yüksek katı madde içeriğine sahip ($\geq\%50$) NFS üretmişlerdir. Bu çalışmada öğütme süresi, rutubet içeriği ve karboksilik yükün, hamurun ayrıştırılma süreci ve NFS liflerinin morfolojisi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ancak bu yöntem ile 3,2 nm çapında bireysel NFS'ler ve 10 – 150 nm çapında nanofibril demetleri elde etmişlerdir. Bundan dolayı, üretilen NFS liflerinin kalitesi ve homojenliği bu yöntem için büyük bir problem olarak kalmaya devam etmektedir.

Sulu karşı akımlı çarpıştırma (Aqueous counter collision)

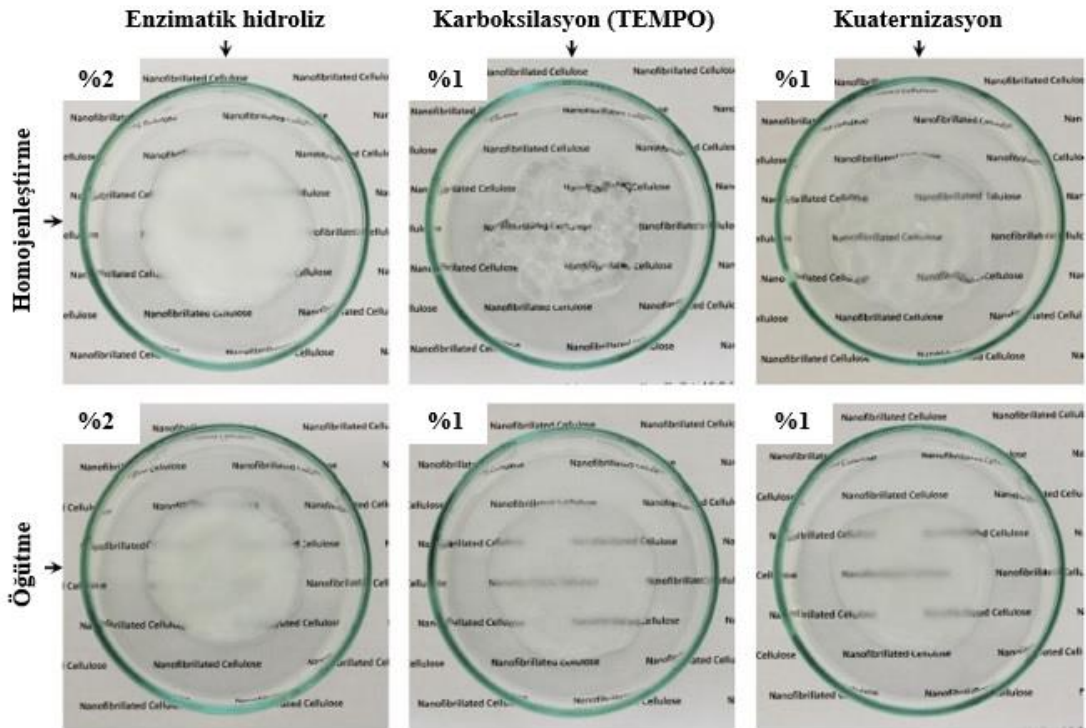
NFS üretiminde bir başka yöntem olan “Aqueous Counter Collision” (ACC) yönteminde, iki farklı düzeden yüksek basınç altında çıkan selülozik sulu süspansiyonlar birbirilerine çarparak parçalanır ve işlem sonucunda rutubetli NFS tozları meydana gelir. Kose vd. (2011), ACC yöntemini kullanarak (80 defa geçiş ve 200 MPa basınç) $\leq\% 0,4$ konsantrasyondaki bakteriyel selüloz süspansiyonundan, 30 nm çapında bireysel NFS'ler üretmişlerdir. Bu işlemden sonra selüloz I α kristal fazı, selüloz I β fazına dönüşürken, kristallik indisi %70'in üzerinde kalmıştır. Bu yöntemin dezavantajı ise, tıkanmayı engellemek adına işlenecek olan selülozik malzemenin boyutlarının, cihazın düze çapından (150 μm) daha küçük olması zorunluluğudur.

Geleneksel mekanik yöntemler ile NFS üretimi yüksek enerji gerektiren proseslerdir (Tejado vd. 2012). NFS üretiminde meydana gelen enerji tüketimini azaltmak hususunda pek çok araştırma yapılmıştır. Bugüne kadarki en uygun seçeneğin, mekanik işlemlerin ya bir kimyasal ya da bir enzimatik ön işlem ile kombine edilerek uygulanması olduğu düşünülmektedir. Bu sayede enerji tüketiminin ≈ 100 kWh/kg'dan 1–2 kWh/kg'a kadar azaldığı tespit edilmiştir (Siró ve Plackett, 2010). Uygulanan bu fiziko-kimyasal ön işlemler toplam enerji tüketiminin azaltılmasına önemli katkı sağlamaktadır, ancak bu ön işlemler üretim maliyetini yükseltebilir ve selülozun kimyasal modifikasyonu ile sonuçlanabilir. Bu durum ise NFS liflerinin yapısında değişime yol açarak, onların son kullanım yerleri için istenmeyen özellikler

kazanmalarına sebep olabilir (Tejado vd. 2012). Bu nedenle önerilen diğer stratejiler, NFS liflerinin yapısında herhangi bir değişime sebep olmadan, sadece mevcut ekipmanların en verimli şekilde kullanımları ve farklı mekanik yöntemlerin kombine edilerek kullanımları şeklindedir (Naderi vd. 2015).

2.4.1.1.2 Biyolojik ve kimyasal ön işlemler

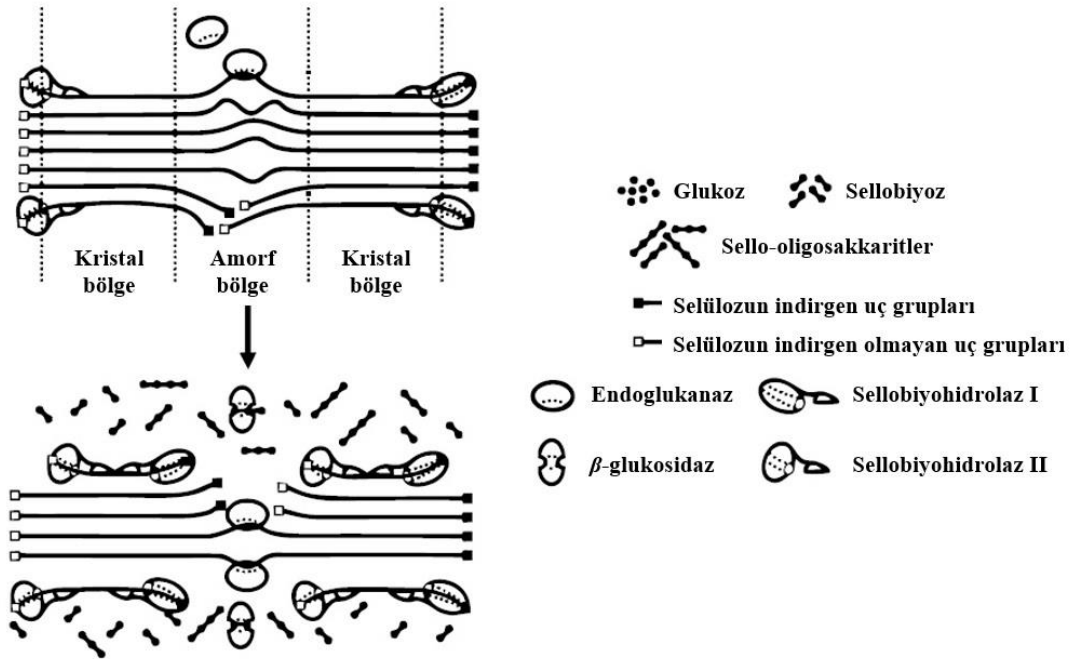
Sadece mekanik yöntemler kullanılarak NFS üretimi, yüksek enerji tüketimine yol açmaktadır. NFS üretiminin ilk başladığı 80'li yıllardan, 2000'li yılların başına kadar ortaya çıkan yüksek enerji tüketimi bir problem olarak dikkate değer bulunmamıştır. Ancak, son yıllarda NFS üretimindeki yüksek enerji gereksinimi azaltmak ve ham liflerin fibrilasyonunu geliştirmek amacıyla, çeşitli enzimatik ve kimyasal ön işlemlerin üretimdeki uygulanabilirliği yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Ancak bu tür ön işlemler elde edilen NFS liflerinin yapısını önemli derecede etkilemektedir (Tejado vd. 2012). Şekil 2.7'de farklı ön işlem yöntemleri kullanılarak üretilmiş olan NFS liflerinin süspansiyon şeklindeki görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 2.7. Farklı mekanik yöntemler ve ön işlemler ile üretilmiş NFS süspansiyonları (Nechporchuk vd. (2016)'dan alınarak yeniden düzenlenmiştir)

Enzimatik hidroliz

Bazı enzim türlerinin selülozun hidrolizini kolaylaştırdığı ve fibrilasyonu iyileştirdiği bilinmektedir. Bundan ötürü enzimatik hidroliz işlemi uzun yıllardır NFS üretiminde bir ön işlem olarak uygulanmaktadır. Enzimatik hidroliz işleminde selüloz liflerinin hidrolizini ve liflenmelerini kolaylaştırmak için selülaz adı verilen bir grup enzim kullanılır. Selülazlar ((i) endoglukanaz, (ii) sellobiyohidrolaz ve (iii) β -glukosidaz) selülozun kristal ve amorf bölgelerine kolayca nüfuz edebilir (Şekil 2.8). Yapılan bu ön işlem sonucunda örneklerin polimerizasyon derecesinde azalma, kristallik indisinde ise artış meydana gelmektedir (Nechporchuk vd. 2016).



Şekil 2.8. Farklı selülaz türlerinin selüloz üzerindeki etkisinin şematik gösterimi (Nechporchuk vd. (2016)'dan alınarak yeniden düzenlenmiştir)

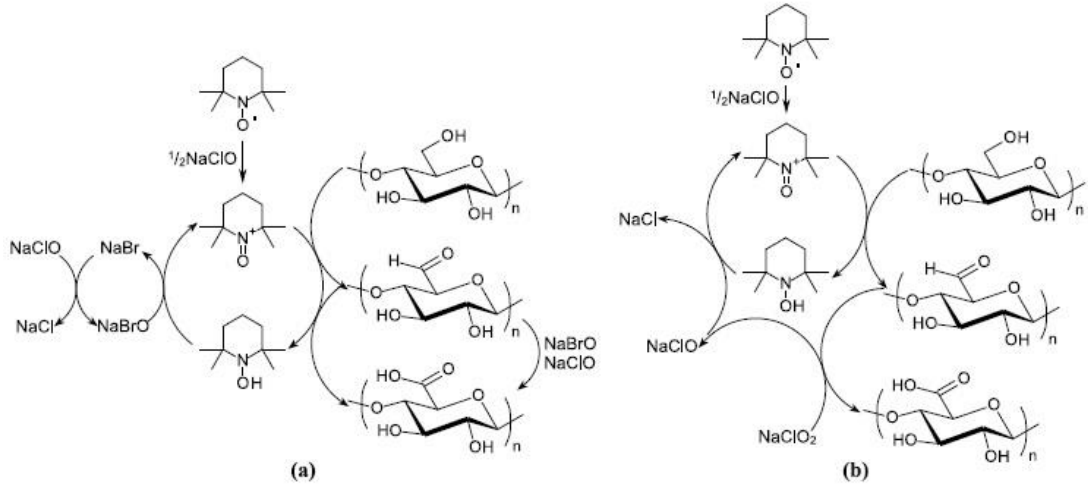
Pääkkö vd. (2007) selüloz liflerini ayrıştırmak için şu süreci önermişlerdir: (i) liflerin şişmesini sağlamak ve liflerin aksesibilitesini artırarak, enzimin nüfuz etmesini kolaylaştırmak adına rafinasyon işlemi; (ii) selüloz liflerinin tabakalarına ayrışmasını kolaylaştırmak için enzimatik hidroliz; (iii) yıkama ve tekrar rafinasyon işlemleri ve (iv) %2 konsantrasyondaki lif süspansiyonunu 8 tekrar ile bir mikrofludizierden geçirerek homojenleştirme işlemidir.

TEMPO oksidasyonu ile karboksilasyon

Enzimatik ön işlem ile kıyaslandığında, kimyasal ön işlemler iç ve dış hidrojen bağlarını modifiye ederek, selüloz zincirinin yüzey kimyasını etkilemektedir. Karboksilasyon ve karboksimetilasyon işlemleri ile selüloz liflerinin yüzeylerine negatif yüklü iyonların yerleştirilmesinin, elektrostatik itme yada osmotik basınç etkisi ile liflerin ayrıştırılmasını önemli ölçüde kolaylaştırdığı bilinmektedir (Bäckström vd. 2012). Davis ve Flitsch (1993), monosakkaritlerin birincil alkol gruplarının oksidasyonu için 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-*N*-oksil (TEMPO) radikalinin kullanımını bildirdiklerinden beri, bu yöntem selülozun oksidasyonu hakkında yapılmış çalışmalar arasında en ilgi çeken konulardan birisi olmuştur. TEMPO ((2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-*N*-oksil) oksidasyonu, hafif alkali şartlarda selüloz yüzeyindeki birincil alkol gruplarını karboksil gruplarına dönüştüren bölgesel bir oksidasyon işlemidir (Isogai vd. 2011). De Nooy vd. (1994), bazik pH'ta TEMPO, hipobromit ve hipoklorit kullanarak, polisakkarit birincil alkol gruplarının, karboksilatlarla oksidasyonunu araştırmışlardır. Bu yaklaşım ile, Saito vd. (2006), 1,52 mmol/g'a kadar karboksil içeriğinde selülozu oksitleyerek NFS üretmişlerdir. Oksidasyon reaksiyonu, farklı selüloz kaynakları ile (ağartılmış sülfite hamuru, pamuk, tunikat ve bakteriyel selüloz) birkaç saat boyunca oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve 3 – 5 nm genişliğinde yeksenak NFS'ler elde edilmiştir. TEMPO oksidasyonu sonucunda sadece iyi ayrıştırılmış, bireysel ve ince NFS liflerinin üretiminin değil, aynı zamanda enerji tüketiminde de önemli bir azalışın gerçekleştiği belirtilmiştir. Örneğin yüksek basınçlı bir homojenleştiricide 1.400 MJ/kg şiddetindeki enerji ile gerçekleştirilen NFS üretiminin, TEMPO oksidasyonu ile kombine edilerek yapıldığında, enerji tüketiminin 7 MJ/kg'a kadar düştüğü saptanmıştır (Isogai vd. 2011).

TEMPO/NaBr/NaClO işlemindeki temel prensip, TEMPO radikalinin oksidanlarla reaksiyonu sonucu ortaya çıkan nitrosonyum iyonu ($^+N=O$) ile selüloz liflerinin oksidasyonudur (Şekil 2.9a). Bu işlem sonucunda, selülozun birincil alkol grupları, karboksilik gruplara oksitlenmiş aldehitlere dönüşür. Oksidasyon reaksiyonu sırasında selülozun depolimerizasyonunun meydana geldiği tespit edilmiştir. İki olgunun, selülozun depolimerizasyonu ile ilişkili olduğu düşünülmüştür: (i) alkali koşullarda, C6 aldehit gruplarının varlığından dolayı β -eliminasyonu ve (ii) yan reaksiyon olarak

meydana gelen hidroksil radikallerinin varlığından dolayı anhidroglikoz birimlerinin bölünmesidir (Isogai vd. 2011). TEMPO/NaBr/NaClO reaksiyonu sırasında meydana gelen depolimerizasyonu engellemek için çeşitli yaklaşımlar ortaya konulmuştur. Zhao vd. (1999), farklı organik bileşiklerin birincil alkol gruplarının oksidasyonu için TEMPO/NaClO/NaClO₂ sisteminin kullanıldığını bildirmişlerdir. Saito vd. (2009), selülozun oksidasyonu için benzer bir yöntemi başarıyla tatbik etmişlerdir (Şekil 2.9b). Reaksiyon nötral veya zayıf asidik şartlar altında, 60⁰C sıcaklıkta ve 72 saate varan sürelerde gerçekleştirilmiştir. TEMPO/NaClO/NaClO₂ reaksiyonu esnasında, başlangıç DP'nin çoğunlukla korunduğu görülmüştür.



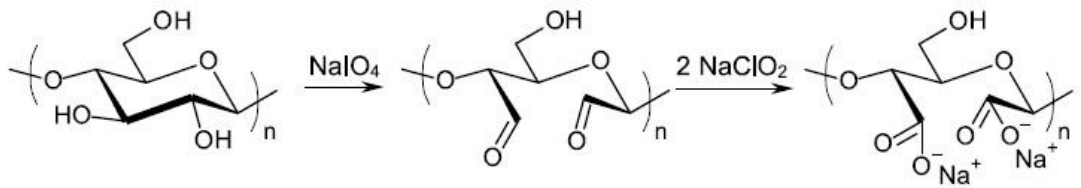
Şekil 2.9. Selülozun birincil alkol gruplarının bölgesel seçici oksidasyonunun şematik gösterimi: (a) Bazik pH'da TEMPO/NaBr/NaClO reaksiyonu, (b) nötral ya da hafif asidik pH'da TEMPO/NaClO/NaClO₂ reaksiyonu (Nechyporchuk vd. (2016)'dan alınarak yeniden düzenlenmiştir)

TEMPO oksidasyonundan sonra, etüvdeki kurutma esnasında ortaya çıkan ve NFS'lerde sararmaya neden olan dönüştürülmemiş bazı aldehit grupları aynen kalmaktadır. Bu aldehit grupları, selülozun depolimerizasyonuna sebep olan bakır etilendiamin (CED) süspansiyonundaki viskozite ölçümlerinden, DP'nin doğru bir şekilde belirlenmesini engellemektedir. Bu nedenle, şu adımların takip edilebileceği önerilmiştir: (i) kalıntı aldehit gruplarını tekrar alkollere dönüştürmek için sodyum borhidrür kullanarak bir indirgenme reaksiyonu ya da (ii) aldehit gruplarını karboksillere dönüştürmek için sodyum klorit kullanarak ileri bir oksidasyon reaksiyonu uygulamaktır (Mishra vd. 2012; Shinoda vd. 2012). Bununla birlikte, oksidasyon reaksiyonu boyunca lifler arasındaki sürtünme katsayısındaki azalmadan

dolayı, NFS liflerinin ağ yapısının mukavemetinde azalma tespit edilmiştir (Bäckström vd. 2012).

Periyodat-klorit oksidasyonu ile karboksilasyon

Selülozun sekonder alkollerini karboksil gruplarına dönüştürmek için, selülozun birbirini izleyen periyodat - klorit oksidasyonu kullanılmaktadır (Kim ve Kuga, 2001). Bu yöntem, NFS üretiminde selülozun mekanik ayrıştırılmasını kolaylaştırmak için bir ön işlem olarak Liimatainen vd. (2012) tarafından denenmiştir. Reaksiyon sırasında, selülozun ikincil alkollerini sodyum periyodat kullanılarak ilk önce aldehit gruplarına oksitlenir, daha sonra sodyum klorit kullanılarak karboksil gruplarına dönüştürülür (Şekil 2.10). Liimatainen vd. (2012), 1,75 mmol/g'ye kadar karboksil içeren oksitlenmiş selüloz üretmişlerdir. Daha sonra numuneler yıkanarak, tekrar su içinde dağıtılmış ve yüksek basınçlı homojenleştiriciden 4 kez geçirilerek, 3 – 5 nm genişliğinde NFS'ler elde edilmiştir. Ancak bu yöntemin, 2,3-dikarboksilik asit selüloz ile sonuçlanan glukopiranoz halkasının açılmasına yol açtığına dikkat edilmesi gerekmektedir. Bununla birlikte halka açılımının, NFS liflerinin mukavemet özelliklerini azaltmadığı, aksine bu tür NFS ve talk ile üretilmiş filmlerin çekme direnci ve elastikiyet modüllerinin, benzer malzemeler için daha önce belirtilen değerlerden çok daha yüksek olduğu saptanmıştır (Liimatainen vd. 2013a).

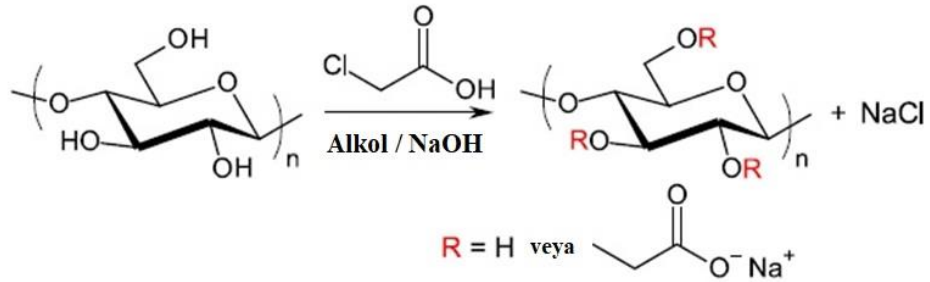


Şekil 2.10. Selülozun periyodat - klorit oksidasyonu ile karboksilasyonu (Nechyporchuk vd. (2016)'dan alınarak yeniden düzenlenmiştir)

Karboksimetilasyon

NFS liflerinin üretiminde ön işlem olarak tatbik edilen bir diğer yöntem karboksimetilasyon işlemindedir, selüloz yüzeyine anyonik grupları yerleştirmek için izopropanol varlığında monokloroasetik asit işlemi gerçekleştirilmektedir. Yeni tip bir malzeme kabul edilen karboksimetillenmiş selülozdan NFS üretimi, Wågberg vd. (2008) tarafından ele alınmıştır. Karboksimetillenmiş selüloz liflerinden (Şekil 2.11),

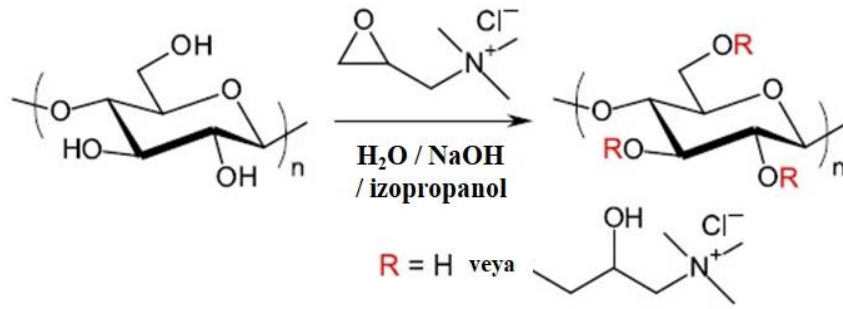
yüksek basınçlı homojenleştirici ile NFS üretilmiş ve bu işlemin ardından ayrıştırılmamış kalıntı lifleri uzaklaştırmak için ultrasonikasyon ve santrifüj işlemi uygulanmıştır. Elde edilen NFS liflerinin çaplarının 5 – 15 nm, uzunluklarının ise 1 µm kadar olduğu belirlenmiştir. Karboksimetillenmiş NFS liflerinin, enzimatik ön işlem yapılmış NFS'lere kıyasla daha düşük ve daha homojen boyutlara sahip olduğu bildirilmiştir (Aulin vd. 2009).



Şekil 2.11. Kloroasetik asit ile karboksimetilasyon (Nechyporchuk vd. (2016)'dan alınarak yeniden düzenlenmiştir)

Kuaternizasyon

Selülozu anyonik yüzey yükü ile kaplamak için kullanılan karboksimetilasyon veya karboksilasyon işlemlerine karşılık, selülozu katyonize etmek için kuaternizasyon işlemi gerçekleştirilir (Song vd. 2008). Bu işlem, son yıllarda mekanik yöntemler ile NFS üretimini kolaylaştırmak amacıyla bir ön işlem olarak uygulanmaktadır. Kuaternizasyondan sonra, NFS liflerinin yüzeyindeki dört bileşenli amonyum katyonları arasındaki elektrostatik itme nedeniyle, liflerin ayrıştırılması daha kolay hale gelir (Aulin vd. 2010a). Aulin vd. (2010a) su, izopropanol ve sodyum hidroksit varlığında, (2-3-epoksipropil) trimetilamonyum klorür kullanarak, ağartılmış sülfite hamurunun kuaternizasyonunu gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.12). Saf su ile yıkandıktan sonra, %2 konsantrasyondaki lif süspansiyonu bir mikrofludizierden 6 kez geçirilerek ayrıştırılmıştır. Bu çalışmada, elde edilen katyonik NFS'ler, katman-katman tortulaşma tekniği kullanılarak polielektrolit çok katmanlı kaplamalar üretmek için, karboksimetilasyon ile ortaya çıkan anyonik yapı ile birlikte kullanılmışlardır.

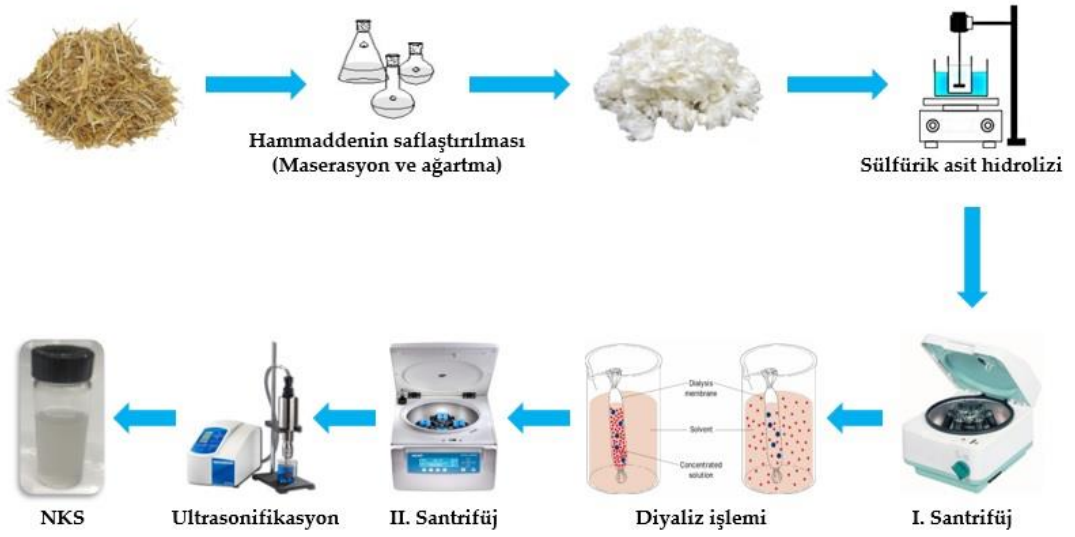


Şekil 2.12. (2-3-epoksipropil) trimetilamonyum klorür ile kuaternizasyon (Nechporchuk vd. (2016)'dan alınarak yeniden düzenlenmiştir)

Kuaternize NFS üretimi farklı kimyasal maddeler yardımıyla da denenmiştir. Ho vd. (2011), dimetil sülfoksit (DMSO) ve sodyum hidroksit ortamında (2-kloroetil) trimetilamonyum klorür (klorokolin klorür) kullanarak, Liimatainen vd. (2014) ise ardışık periyodat oksidasyonu ve (2-hidrazinil-2-oksoetil)-trimetilazanyum klorür (Girard reaktifi T) ile bir reaksiyon oluşturarak, kuaternize lifler elde etmiş ve devamında bu liflere mekanik yöntemler uygulayarak NFS üretmişlerdir.

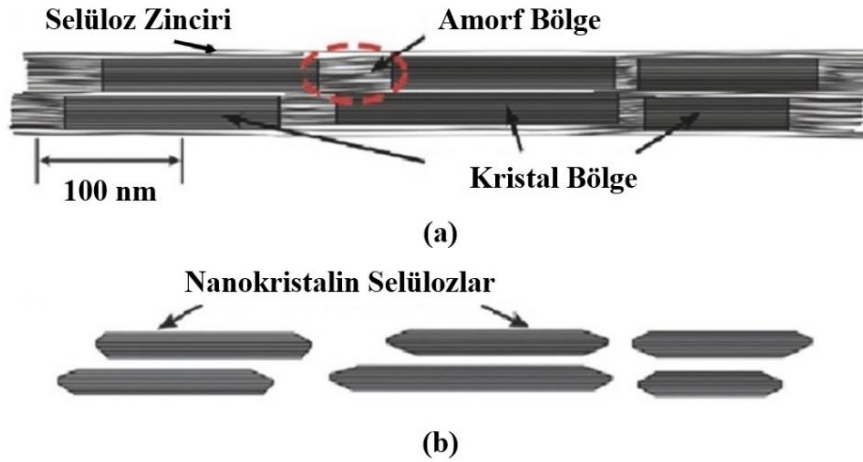
2.4.1.2 Nanokristalin selüloz (NKS) üretim yöntemleri

Nanokristalin selülozlar (NKS) genellikle saflaştırılmış bir selüloz kaynağından belirli üretim şartlarında asit hidroliz yöntemiyle selülozdaki amorf bölgelerin uzaklaştırılarak, nano boyutlu kristal bölgelerin tutulmasıyla elde edilmektedir. Bu işlemde sonra, elde edilen süspansiyon temizlenmesi amacıyla sırasıyla santrifüj ve diyaliz işlemlerinden, NKS liflerinin su içerisindeki dağılımını sağlamak amacıyla da ultrasonikasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Ancak kullanılan hammadde kaynağına bağlı olarak özellikle asit hidroliz işlemi esnasında uygulanan prosedürde ufak değişiklikler yapılabilmektedir (Dufresne, 2017; Habibi vd. 2010). NKS üretiminde uygulanan prosedür Şekil 2.13'te özetlenmiştir.



Şekil 2.13. NKS üretiminde uygulanan genel prosedür

NKS'ler selüloz liflerinden genellikle asit hidroliz yöntemiyle, nadiren de enzimatik hidroliz yöntemiyle elde edilmektedir. Asit hidroliz süreci, yüksek konsantrasyonda asit işlemini içeren sert hidroliz koşullarını gerektirirken, enzimatik hidroliz ise daha uzun bir işlem süresine ihtiyaç duymaktadır. Hidroliz işlemi boyunca, selülozun amorf bölgeleri, kristal bölgelere kıyasla daha kolay tahrip olmaktadır. Bu durum amorf bölgelerin uzaklaştırılması, kristal bölgelerin ise korunması ile sonuçlanmaktadır ve böylece iğne şeklindeki NKS'ler elde edilmektedir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. (a) Selüloz mikrofibril zincirinin amorf ve kristal bölgeleri, (b) Asit hidroliz işleminden sonra elde edilen nanokristalin selülozlar (Moon vd. 2011'den alınarak yeniden düzenlenmiştir)

Geçmişe bakıldığında, NKS liflerinin ilk üretimi Nickerson and Habrle (1947) tarafından selülozun hidroklorik asit ve sülfürik asit hidrolizi ile gerçekleştirilmiştir. 1951’de Rånby, odun liflerinden sülfürik asit hidrolizi ile koloidal NKS süspansiyonları hazırlamıştır (Rånby, 1951). Mukherjee ve Woods (1953), sülfürik asit hidrolizi ile elde ettikleri iğne biçimindeki parçacıkların boyutlarının X-ışını dağılımı ve elektron mikroskobu yardımıyla nano boyutlarda olduğunu tespit etmişlerdir. Başka bir çalışmada, Marchessault vd. (1959), NKS süspansiyonunun çift kırınım özelliği gösterdiğini tespit etmişlerdir. Daha sonraki yıllarda ise NKS üretiminde enzimatik hidroliz, iyonik sıvı, katı asit hidrolizi, organik asit hidrolizi, oksidasyon, alt-kritik hidrolizi gibi yeni ve farklı yöntemler denenmiştir.

2.4.1.2.1 Mineral asit hidrolizi

Mineral asitlerle yapılan hidroliz işlemi, NKS liflerinin üretiminde kullanılan en yaygın yöntemdir ve bu işlem için domates kabuğu, palmiye atıkları, pirinç kabuğu, atık kumaş parçaları vb. pek çok farklı selüloz kaynağından yararlanılmıştır. Bu hidroliz işlemi genellikle güçlü mineral asitlerin varlığında (6 – 8 M) ve uygun sıcaklık, işlem süresi ve asit/selüloz oranında gerçekleştirilmektedir. Kullanılan mineral asitler sülfürik asit, hidroklorik asit, fosforik asit, hidrobromik asit ve bunların karışımlarıdır (Kargarzadeh, 2017; Xie vd. 2018). Hidroliz, selüloz zincirindeki düzensiz amorf bölgelerin içerisine asit hidronyum iyonlarının penetrasyonunu içermektedir. Elde edilen NKS’ler asit işlemine karşı yüksek bir dirence sahiptir (Dufresne, 2017). Diğer asit türlerine kıyasla, NKS üretiminde hidroklorik asit (HCl) kullanımı, NKS liflerinin su içerisinde daha kolay kümelenmelerine sebebiyet vermektedir (Araki vd. 2001). Sülfürik asit, daha stabil süspansiyonların oluşumunu sağlayan NKS liflerinin yüzeyindeki negatif parçacık yüklerini meydana getirdikleri için, en yaygın kullanılan asit türüdür. Sülfürik asit, hidroliz maddesi olarak kullanıldığında anyonik sülfat yarım ester gruplarını (OSO_3^-) selülozun yüzeyine aşılacaktır (Habibi vd. 2010). Sulu süspansiyonun koloidal stabilitesi, NKS liflerinin kümelenmesini engellemektedir (Lu vd. 2014). Genellikle hidroliz işlemi %60 – 65 asit konsantrasyonunda, 40 – 50°C reaksiyon sıcaklığında ve 30 – 60 dk reaksiyon süresinde yapılmaktadır. Elde edilen NKS liflerinin verimi, morfolojik, ısı, kristallik vb. özellikleri asit konsantrasyonu, reaksiyon süresi, sıcaklık gibi reaksiyon

koşulları değiştirilerek arttırılabilir (Xie vd. 2018). Diğer bir mineral asit türü olan hidroklorik asitte NKS liflerinin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir asit türüdür. Asit konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi sırasıyla 2,5 N – 6,0 N; geri akış sıcaklığı ve 2 – 4 saat olarak belirlenmiştir (Yu vd. 2013). NKS liflerinin yüzeyleri yüksüz olmalarından dolayı, hidroklorik asit hidrolizi ile elde edilen NKS'ler suda kolayca kümelenmektedir. Ancak bunların da ısıl kararlılıkları, sülfürik asit ile elde edilenlerinkinden daha yüksektir. Orta – güçlü asit sınıfından kabul edilen fosforik asit ($pK_a = 2,12$), yüksek ısıl kararlılığa ve sabit süspansiyon özelliğine sahip NKS liflerinin üretiminde kullanılabilir (Camarero Espinosa vd. 2013). Benzer şekilde hidrobromik asit hidrolizi, yüksek kristallik indisine sahip NKS liflerinin üretiminde ultrasonikasyon işleminden önce uygulanmıştır (Sucaldito ve Camacho, 2017). Sülfürik asit/hidroklorür (Zhang vd. 2007), hidroklorik asit/nitrik asit (Cheng vd. 2017) vb. farklı asit sistemleri ile iyi süspansiyon kararlılığına ve ileri ısıl özelliklere sahip küresel NKS liflerinin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Genel olarak, NKS üretiminde mineral asit hidrolizi, basit bir yöntem olarak kabul görmektedir ve pilot ölçekli üretim yapan bir çok tesis (örneğin, CelluForce Kanada (1 ton/gün)) bulunmaktadır. Ancak bu yöntem hala bazı dezavantajlara sahiptir. Üretimde kullanılan ekipmanlarda yüksek asit konsantrasyonundan ötürü korozyon meydana gelmekte ve bu da üretim maliyetlerinin artmasına yol açmaktadır. Bir diğer problem ise, hidroliz süresince yüksek miktarda atık asit ve diğer kirletici kimyasal maddelerin açığa çıkması ve bunların bertaraf edilmelerinin ve geri kazanımlarının çok zor olmasıdır. Bu nedenlerden dolayı, çevre dostu ve düşük maliyetli NKS üretim yöntemlerinin geliştirilmesi, nano-malzeme bilimi açısından hayati önem taşımaktadır (Zhu vd. 2016).

2.4.1.2.2 Katı asit hidrolizi

Katı asit hidroliz yöntemi, NKS üretiminde denenmiş olan bir başka yöntemdir. Bu yöntemde katyon değiştirici reçine, fosfotungstik asit, fosfotungstik asit/asetik asit vb. sistemler uygulanmıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda, katyon değiştirici reçine hidrolizi ile elde edilen NKS liflerinin kristallik değerlerinin, sülfürik asit hidrolizi ile elde edilenlerinkinden daha yüksek olduğu saptanmıştır. Ayrıca, katyon değiştirici

reçinelerin geri kazanılabilme özelliği, bu hidroliz yönteminin NKS üretiminde ümit verici bir yaklaşım olabileceğini ortaya koymaktadır. Benzer şekilde fosfotungstik asitte etil eter ekstraksiyonu yoluyla geri kazanılabilir. Katı asit hidroliz yöntemi katı/sıvı/katı olmak üzere üç aşamalı bir işlem olduğu için, reaksiyon verimi düşük ve reaksiyon süresi mineral asit hidroliz yöntemi ile kıyaslandığında nispeten daha uzundur. Fakat, belirli fiziksel uygulamalar (mikrodalga veya ultrasonikasyon gibi) ya da uygun katalizörler ile reaksiyon verimi artırılabilir. Katı asit hidrolizi ılıman koşullarda gerçekleştirildiği için, ekipmanlarda yol açtığı korozyon düşük olmaktadır ve katı asitlerin geri dönüşümü sağlanmaktadır. Ayrıca bu yöntemle elde edilen NKS liflerinin verimi daha yüksek tespit edilmiştir. Ancak halihazırda katı asit hidroliz yöntemi ile NKS üretimi sadece laboratuvar ölçeğindeki araştırmalarla devam etmektedir (Xie vd. 2018).

2.4.1.2.3 Organik asit hidrolizi

Organik asitler ılımlı, geri kazanılabilir, çevre dostu olması ve düşük korozyon özelliğinden dolayı, son zamanlarda NKS üretiminde rol oynamaktadırlar. Ancak organik asitler zayıf asit grubuna dahil olduklarından ötürü, hidroliz işleminin verimini arttırmak için, yüksek reaksiyon sıcaklığı ve süresi tercih edilmelidir. Bu yöntemde, formik asit, dikarboksilik asit, maleik asit, sitrik asit/hidroklorik asit ve 2-bromopropiyonik asit, 3-merkaptopropiyonik asit, 4-pentenoik asit, 2-propinoik asit gibi farklı organik asit türleri kullanılmaktadır. Genel olarak NKS üretiminde organik asit hidrolizi, mineral asit hidrolizine kıyasla daha sürdürülebilir ve çevre dostu olarak kabul görmektedir. Bundan dolayı, organik asit hidrolizi ile NKS liflerinin üretiminin endüstrileşebileceğine olan inanç günden güne artmaktadır (Xie vd. 2018).

2.4.1.2.4 Enzimatik hidroliz

Enzimatik hidroliz yöntemi, NKS üretiminde tatbik edilen yöntemlerden birisidir. Selülaz, çok bileşenli bir enzim sistemidir ve aktif bileşenleri endoglukanaz, sellobiyohidrolaz ve β -glukozidaz'dır. Endoglukanaz, β -1,4 glikozidik bağımlı hidrolize etmek için, selülozun amorf bölgelerine etki etmektedir. Böylece, uzun zincirli selüloz molekülleri kısa selüloz moleküllerine dönüşür. Sellobiyohidrolaz,

selülozun kristal bölgelerini tahrip etmek için lineer selüloz moleküllerinin ucuna etki ederken, β -glukozidaz selülozu glikoza hidrolize etmek için kullanılır (Lynd vd. 2002). Enzimatik hidroliz ile NKS eldesinde, sellobiyohidrolazın selülozun kristal bölgelerini tahrip etmesinden mümkün olduğunca kaçınılmalıdır. Bu nedenle, selülazın üç bileşeni birbirinden ayrılmalıdır. Enzimatik hidroliz ile elde edilen NKS liflerinin mükemmel bir dağılım ve homojenlik gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca ultrasonikasyon işlemiyle birleştirilerek uygulanan enzimatik hidroliz yöntemi sonucunda küresel NKS liflerinin de üretilebileceği görülmüştür (Meyabadi vd. 2014). Kısacası mineral asit hidrolizi ile kıyaslandığında, enzimatik hidroliz yöntemi çevre dostu bir uygulama olarak görülmektedir. Fakat bu yöntemin üretim koşulları oldukça zor, reaksiyon süresi uzun ve elde edilen NKS liflerinin verimi de düşüktür. Yine de enzimatik hidroliz ile NKS üretimi ümit verici bir yöntem olarak düşünülmektedir (Xie vd. 2018).

2.4.1.2.5 Oksidatif bozunma

Selüloz üzerindeki hidroksil grupları yüksek reaktivite özelliğine sahiptir ve oksidatif degradasyon işleminde bu gruplar güçlü yükseltgenlerle aldehit, keton ve karboksil gruplarına kolayca yükseltgenir. Böylece, yapıları tahrip olur ve polimerleşme derecesi azalır. Bu nedenle, bazı bilim adamları oksidasyon yöntemini kullanarak başarılı bir şekilde NKS üretmişlerdir. Yang vd. (2013), NKS liflerinin eldesinde iki adımlı oksidasyon işlemi uygulamışlardır: ilk olarak iğne yapraklı odun hamuruna sodyum periyodat ile oksidasyon işlemi ve daha sonra sodyum klorit ile ikinci oksidasyon işlemi yapılmıştır. Son olarak santrifüj işlemi uygulanarak NKS'ler elde edilmiştir. Yüzeyinde karboksil grupları bulunduran NKS liflerinin yüksek kristallik indisine ve yüksek yük yoğunluğuna sahip olduğuna sahip oldukları belirlenmiştir.

Amonyum persülfat, karboksilli NKS liflerinin üretiminde oksidasyon ajanı olarak kullanılan bir kimyasal maddedir (Kasiri ve Fathi, 2018). Yapılan çalışmalar sonucunda, amonyum persülfat işlemi ile üretilen NKS liflerinin, sülfürik asit hidrolizi ile üretilen NKS'lere kıyasla daha yüksek yük yoğunluğuna, kristallik indisine, süspansiyon berraklığına ve geçirgenliğine sahip oldukları saptanmıştır (Mascheroni vd. 2016). Ayrıca bu yöntemle elde edilen NKS'ler küresel yapıdadır ve kristal yapıları

da selüloz II şeklindedir (Cheng vd. 2014). Amonyum persülfat işlemiyle, kendir, keten, saman vb. hammaddelerden lignini uzaklaştırmak için herhangi bir ön işlem olmaksızın NKS elde edilebilmektedir. Bunun sebebi ise, amonyum persülfatın oksidatif özelliğine ilave olarak lignini uzaklaştırma özelliğinin de olmasıdır. Oksidasyon yöntemi ile karboksilli NKS üretiminde kullanılan bir diğer kimyasal madde ise TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-*N*-oksil)'dur (Peyre vd. 2015). Ancak, bu yöntemde hammaddelerin sadece alt fraksiyonları NKS'ye dönüşmüş, geri kalan oksitlenmiş selüloz ise büyük boyutlu olarak kalmıştır. Bu sonuçlar, NKS üretiminde TEMPO oksidasyonunun amonyum persülfat oksidasyonu kadar etkili olmadığını ortaya koymuştur. Fakat, TEMPO oksidasyonu ile elde edilen NKS'ler yüksek oranda karboksillenmiştir (Okita vd. 2010) ve bu da NKS liflerinin işlevselleştirilmesini sağlamaktadır (Ifuku vd. 2009). Sonuç olarak, mineral asit hidrolizi ve enzimatik hidroliz ile kıyaslandığında, oksidasyon yöntemi ile elde edilen NKS liflerinin daha yüksek verime sahip oldukları tespit edilmiştir. Ancak, reaksiyon sürecinde fazla miktarda oksidan tüketilmekte ve reaksiyon süresi de çok uzun olmaktadır. Ayrıca, fazla miktarda su ve enerji de tüketilmektedir. Bu durum NKS liflerinin üretim maliyetlerinin çok yüksek olmasına yol açmaktadır (Xie vd. 2018).

2.4.1.2.6 İyonik sıvı yöntemi

İyonik sıvılar, organik katyonlar ve diğer anyonlardan oluşan, düşük erime noktasına sahip (100°C'den daha az) bir tür organik tuz çözeltilisidir. Geleneksel çözücülerle karşılaştırıldığında, iyonik sıvılar kimyasal ve ısıl kararlılık, yanmazlık, düşük buhar basıncı bakımından bazı avantajlara sahiptir. İyonik sıvılar “yeşil çözücü” olarak da isimlendirilmektedir (Earle ve Seddon, 2000). İyonik sıvılar böylesi benzersiz özelliklerinden dolayı, son yıllarda selülozların ayrıştırılmasında ve NKS liflerinin üretiminde yaygın biçimde kullanılmaktadır. Bu yöntemle yapılan çalışmalarda [BMIM]HSO₄, [BMIM]Cl, [EMIM][OAc], TBAA/DMAc gibi iyonik sıvılar denenmiştir. Bu yöntem üç temel adımı içermektedir: ilk olarak, sülfürik asit ile NKS'ler hazırlanır, daha sonra NKS'ler bir organik çözücü içerisinde dağıtılır ve son olarak NKS'ler hidrofobik olarak modifiye edilir. İyonik sıvılar, yeniden kullanılabilirliği ve işlevsel NKS liflerinin hazırlanmasındaki rolünden dolayı, NKS liflerinin üretiminde büyük bir potansiyel olarak görülmektedir. Ancak, iyonik

sıvıların en önemli dezavantajı, pahalı ve bazı toksisite özelliklerine sahip olmalarıdır (Xie vd. 2018).

2.4.1.2.7 Diğer yöntemler

NKS üretiminde yukarıda bahsi geçen hidroliz türlerinin haricinde farklı yöntemler da tatbik edilmiştir. Örnek vermek gerekirse, kolin klorür ve oksalik asit ile üretilmiş yoğun ötektik çözücü (deep eutectic solvent, DES) kullanılarak, mekanik olarak işlem gören odun mikroliflerinden yüksek ısı kararlılık ve iyi dağılım özelliklerine sahip NKS'ler elde edilmiştir. Sülfürik asit hidrolizi ile kıyaslandığında, DES yöntemi kullanılarak elde edilen NKS liflerinin daha yüksek verime sahip oldukları (%68 – %78) görülmüştür. Ayrıca, bu çözücüler geri kazanılabilir, biyobozunur ve çevreye uyumlu malzemelerdir. Ancak bu yöntemde reaksiyon aşaması yavaş ilerlemektedir. Bu sebeple, DES yönteminin mekanik bir ayırıştırma işlemini takiben yapılması gerekmektedir ve günümüzde bu yöntem sadece laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilmektedir (Sirviö ve Visanko, 2017).

Başka bir çalışmada, Nelson vd. (2016), API (American Process Inc.) tarafından geliştirilmiş AVAP (American Value Added Pulping) (Amerikan Katma Değerli Kağıt Hamuru) teknolojisi ile lignoselülozik malzemelerden düşük maliyetlerde ve farklı türde nanoselüloz üretilebileceğini ifade etmişlerdir. Ayrıca bu yöntem ile belirli miktarlarda lignin içeriğine sahip hidrofilik/hidrofobik NKS ve NFS'ler hazırlanabilmektedir. Bu yöntemde, bir ön işlem olarak kükürt dioksit (SO₂) ve etanol kullanılmış ve böylece selülozik biyokütlelerden lignin, hemiselüloz ve selülozun amorf bölgeleri uzaklaştırılmıştır. SO₂, delignifikasyon ajanı olarak kullanılırken, etanol ise reçine ve ekstraktifleri çözmek ve aynı zamanda selülozun kristal bölgelerinin degradasyonunu azaltmak amacıyla kullanılmıştır. Ayrıca bu yöntem selülozun kristal bölgesinde herhangi şişme veya tahribata sebep olmamıştır. AVAP yöntemi ile hidrofobik ve boyutsal olarak ayarlanabilir NKS'ler üretilebilir ve elde edilen bu ürünler pek çok farklı alanlarda değerlendirilebilir. Bu kimyasal maddelere ilave olarak lignoselülozik biyokütlelerden NKS liflerinin eldesinde Cr(NO₃)₃ ve Cr(NO₃)₃/H₂SO₄ kullanımının yanı sıra Fe(III), Al(III), Ni(II), Co(II), Mn(II) gibi

geçiş metalleri de denenmiş, ancak bunların üzerinde fazla ayrıntılı bir şekilde durulmamıştır (Xie vd. 2018).

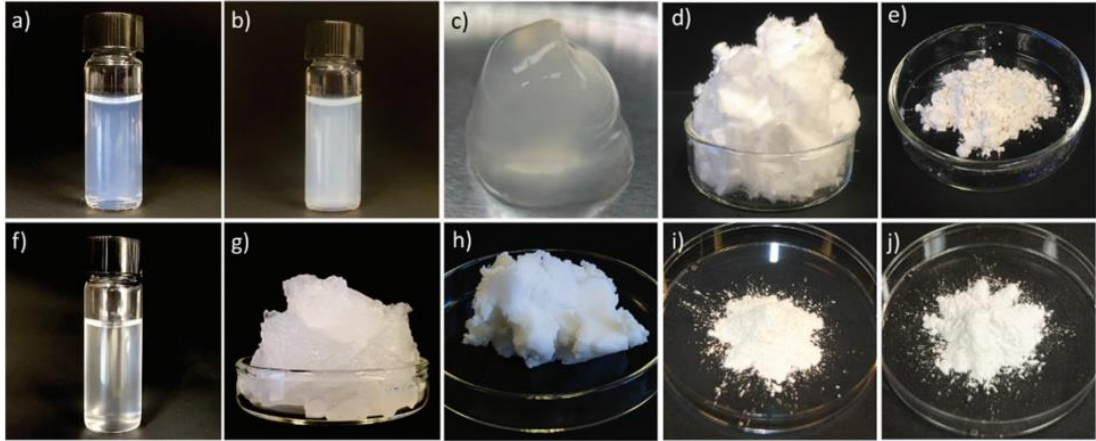
Selüloz kaynağının türü NKS liflerinin özelliklerini etkileyen ana unsur olarak görülürken, NFS liflerinin özelliklerini etkileyen ana unsurun ise kullanılan üretim yöntemi olduğu ifade edilmektedir. Nanoselüloz üretiminde bazı negatif durumlar söz konusu olmasına rağmen, endüstriyel şirketler büyük ölçekli üretim gerçekleştirmekte ve nanoselülozun ticarileşmesi hususunda önemli adımlar atmaktadır. Son yıllarda araştırmacılar ve çeşitli şirketler nanoselüloz üretimini laboratuvar ölçeğinden endüstriyel boyuta taşımaya başlamışlardır. Tablo 2.1’de NKS ve NFS üretimi yapan farklı firmaların 2018 yılına ait üretim kapasiteleri ve kullandıkları yöntemler yer almaktadır.

Tablo 2.1. NKS ve NFS üretimi yapan şirketlerin üretim yöntemleri ve kapasiteleri (2018, ton/yıl, kuru madde) (TAPPI, Cellulose Nanomaterials Production Update, 2018)

NKS		
Üretici Firma, Ülke	Üretim yöntemi	Kapasite
CelluForce, Kanada	Sülfürik asit hidrolizi	260
American Process, ABD	SO ₂ fraksiyonu	130
Melodea, İsveç	Sülfürik asit hidrolizi	35
Alberta Innovates, Kanada	Asit hidroliz	5
U.S. Forest Products Lab, ABD	Sülfürik asit hidrolizi	3
Blue Goose Biorefineries, Kanada	Katalitik dönüşüm	2
FPIinnovations, Kanada	Sülfürik asit hidrolizi	Deneme
Hangzhou Yeuha Technology Co., Çin	Patentli	Deneme
Sweetwater Energy, ABD	Reaktif ekstrüzyon	Deneme
Tianjin Haojia Cellulose Co., Ltd., Çin	Modifiyeli ve modifiye edilmemiş	Deneme
NFS		
Üretici Firma, Ülke	Üretim yöntemi	Kapasite
Nippon Paper, Japonya	TEMPO ve karboksilleme	560
University of Maine, ABD	Mekanik	260
American Process, ABD	SO ₂ fraksiyonu	130
CelluComp, İngiltere	Kimyasal ön işlem	100
Chuetsu Pulp and Paper, Japonya	Aqueous counter collision	100
Oji Paper, Japonya	Fosfat esterifikasyonu	40
Sugino Machine, Japonya	Oblique collision	26
Seiko PMC, Japonya	Modifiyeli hidrofobik	24
SAPPI, Hollanda	Kimyasal	5
VTT, Finlandiya	Kimyasal, enzimatik	5
Tianjin Haojia Cellulose Co., Ltd, Çin	TEMPO ve karboksilleme	3
Dai-ichi Kyogo (DKS), Japonya	TEMPO	1
U.S. Forest Products Lab, ABD	TEMPO, mekanik	<1

2.4.2 Nanoselülozların Özellikleri

Nanoselülozlar çok düşük katı madde içeriğine (%5'ten daha az) sahip süspansiyonlar olarak üretilirler. Bu nedenle, nanoselülozlar, malzemenin boyutlarına ve konsantrasyonuna bağlı olmakla birlikte, yüksek viskoziteli jel ya da sıvı süspansiyon görünümüne sahiptir (Fotoğraf 2.1). Ancak, nanoselülozlar ticari olarak toz şeklinde veya daha yüksek konsantrasyonlarda satılmaktadırlar. NKS'ler %6 – %12 konsantrasyondaki süspansiyon ya da dondurularak kurutulmuş (freeze dried) toz şeklinde satılırken, NFS'ler ise yüksek konsantrasyonlu jel ya da %1 – %25 konsantrasyonda hamur şeklinde ticari ürün olarak satılmaktadır. Ancak NFS'ler tekrar dağıtılabirlik sorunundan dolayı günümüzde dondurarak kurutulmuş veya sprey-kurutulmuş şeklinde satılamamaktadır (Foster vd. 2018).



Fotoğraf 2.1. Farklı üreticilerden temin edilmiş sülfürik asit hidrolizi ile pamuk ya da odun hamurundan elde edilmiş NKS (üstteki resimler) ve odun hamurundan üretilmiş NFS'ler (alttaki resimler) a) %1 konsantrasyonda NKS (Laboratuvar ortamı), b) %5 konsantrasyonda NKS (Laboratuvar ortamı), c) %15 konsantrasyonda NKS (FPInnovations), d) 0,5 gr freeze-dried NKS (Laboratuvar ortamı), e) 2 gr spray-dried NKS (CelluForce), f) %0,1 konsantrasyonda karboksimetillenmiş NFS (Innventia), g) %2 NFS jel (Innventia), h) %10 NFS (mikrofibril selüloz) hamuru (Borregaard), i) 1 gr freeze-dried NFS (University of Maine), j) 1 gr spray-dried NFS (University of Maine) (Foster vd. 2018)

Nanoselülozların süspansiyon halindeki özelliklerinin belirlenmesi önemli, ancak çok zordur. Kuru nanoselülozların özelliklerinin belirlenmesi daha kolaydır. Diğer taraftan %2 – 5 oranındaki rutubet, nanoselülozların yüzey alanı gibi belirli özelliklerin analiz sonuçlarını etkileyebilmektedir. Nanoselülozların özelliklerinin belirlenmesinde farklı yöntemler denenmiştir, ancak bu yöntemlerin pek çoğu süspansiyon halindeki

nanoselüloz türlerinin film veya köpük gibi diğer kuru türdeki nanoselülozik malzemelere dönüştürülmesini kapsamaktadır (Foster vd. 2018).

2.4.2.1 Nanoselülozların süspansiyon halindeki özellikleri

2.4.2.1.1 Nanoselülozların morfolojisi

Nanoselülozların morfolojisi, bu malzemelerin boyutlarını (uzunluk ve genişlik), şekillerini ve yüzey kimyasıyla bağlantılı olarak süspansiyon içerisindeki dağılımlarını içermektedir. Nanoselülozların sınıflandırılmasında bahsedildiği üzere, NKS'ler 50 – 350 nm uzunluğa (tunikat NKS'leri için 1 μm 'ye kadar) ve 5 – 20 nm genişliğe sahip, iğne şeklinde bir yapıya sahipken, NFS'ler 1 μm 'yi aşan uzunluğa ve 20 – 100 nm genişliğe sahip esnek ve ağsı bir yapıya sahip olan nanoselülozlardır (Foster vd. 2018).

Nanoselülozların, özellikle uzun ve karmaşık lifsel yapılarından dolayı NFS liflerinin, boyutlarının tam olarak belirlenebilmesi oldukça zorlu bir süreçtir. Özellikle yüzey yüksüz nanoselülozlar, parçacıkların ayrışmasını engelleyen ve kümelenmeye sebep olan hidrojen bağlarından dolayı, morfolojik özelliklerinin belirlenmesi en zor olan malzemeler olarak düşünülmektedir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) gibi mikroskopik teknikler, nanoselülozların morfolojik özelliklerinin belirlenmesinde en yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Yine de bu teknikler nanoselülozların morfolojik özelliklerini tam manasıyla yansıtmaktan uzaktır (Dufresne, 2017).

Nanoselülozların hidrodinamik “görünür parçacık boyutu” dinamik ışık saçılımı (DLS) ile belirlenebilmektedir (Cranston ve Gray, 2006). Nano parçacıkların doğal yapılarının küresel olduğu varsayılarak, nanoselülozların hidrodinamik yarıçapları ışık saçılım etkisine dayanarak tahmin edilebilir. Ancak nanoselülozlar hem lifsel hem de iğne şeklindeki bir yapıya sahip olduklarından ötürü, DLS analizi örneklerin parçacık boyutları ve boyutsal dağılımları hakkında tam manasıyla bir bilgi veremez. Bunun yerine sadece nanoselülozların dağılım kalitesi ve kümelenme durumları hakkında bir fikir edinilebilir (Bhattacharjee, 2016).

Türbidite (bulanıklık) testi, ışık dağılımını sağlayan parçacıklar sayesinde süspansiyonun geçirgenliğindeki azalma ölçülerek nanoselülozların dağılım derecelerinin belirlenmesine yardımcı olan bir başka yöntemdir (Revol vd. 1992). Düşük türbidite değeri, daha az kümelenmiş ve daha küçük boyutlu nanoselülozların varlığını ve daha yüksek parçacık dağılım kalitesini göstermektedir (Isogai vd. 2016). Hem türbidite hem de DLS analizi diğer mikroskopik analizlerle de desteklendiklerinde nanoselülozların boyutları hakkında daha sağlıklı bilgiler verebilir (Foster vd. 2018).

2.4.2.1.2 Polimerizasyon derecesi

Nanoselülozların polimerizasyon derecesi (DP), bakır etilen diamin (CED) süspansiyonu ve bir kapilar viskozimetre ile tatbik edilen viskozite yöntemi ile belirlenebilir (Iwamoto vd. 2007). Viskozite, ortalama polimerleşme derecesi ile bağlantılı olarak aşağıdaki Mark–Houwink–Sakurada eşitliği ile belirlenmektedir (Klemm vd. 2005):

$$[\eta] = 0,57 \times DP_v \quad (2.1)$$

Burada;

η , viskozite değeri ve DP_v ise, viskozite ölçümü ile belirlenmiş polimerleşme derecesidir (Smith vd. 1963).

Hem asit hidrolizi hem de yüksek makaslama gücüne sahip mekanik işlemlerin, selülozun polimerleşme derecesinde azalmaya neden olduğu belirtilmektedir. Mekanik yöntemle NFS liflerinin üretimi, selülozun DP'sini %27 oranında azaltabilmektedir (Henriksson vd. 2007). Bununla birlikte, bir ön işlem olarak TEMPO oksidasyonu selülozun DP'sini çok daha fazla etkilemektedir. Örneğin, NaClO'nun ilavesindeki artışla odun hamuru liflerinin DP değeri 1.270'ten 500 – 600 seviyesine azalmıştır (Shinoda vd. 2012). Selülozun asit hidrolizi üzerine yapılmış olan çalışmalara göre, NKS üretimi boyunca DP hızlı bir şekilde azalmaktadır (Habibi vd. 2010). TEMPO-NFS durumunda, ortalama lif uzunluğu ve DP arasında parçacıkların

ortalama uzunluklarını tahmin etmede ilave bir bilgi olarak doğrusal bir ilişki tespit edilmiştir (Shinoda vd. 2012).

2.4.2.1.3 Kristallik derecesi

Nanoselülozların kristallik derecelerinin belirlenmesi, malzemelerin moleküler yapısı hakkında bilgi vermenin yanı sıra, optimum malzemeleri elde etmekte kullanılan yöntemlerin saptanmasına da yardımcı olmaktadır. NKS liflerinin kristallik derecesi %54 ile %88 arasında değişirken, NFS liflerinin kristallik derecesi çok düşük değerlerden (%20) çok yüksek değerlere (%90 (bakteriyel NFS)) kadar değişmektedir (Thomas vd. 2018).

X-Işını Dağılımı (XRD), Katı-hal Nükleer Magnetik Rezonans (ssNMR) ve Raman spektroskopisi, nanoselülozların kristallik indislerinin belirlenmesinde kullanılan tekniklerdir (Foster vd. 2018).

XRD analizi genellikle nanoselülozların toz formuna uygulanmaktadır. Kuru nanoselülozların dağılım spektrumu, birisi $2\theta \approx 22^\circ$ de, diğeri $2\theta \approx 14^\circ - 17^\circ$ de olmak üzere iki tane en belirgin ve tanımlanmış pikleri içermektedir. Nanoselülozların kristallik indisleri, nanoselülozun kristal alanın toplam kırınım alanına (kristal + amorf) oranı olarak hesaplanmaktadır (French, 2014). Kristal piklerinin amorf bölgeden dekonvolüsyonu zor olabilir. O nedenle kristallik indisini daha iyi tespit edebilmek için XRD analizi bir pik alan yöntemi (Garvey vd. 2005) ya da bir pik yoğunluk yöntemi (Segal yöntemi olarakta bilinir) (Segal vd. 1959) ile kombine edilerek uygulanmaktadır.

Çapraz polarizasyon (CP) ve yüksek dipolar ayrıştırma cihazlarıyla birleştirilmiş yüksek çözünürlüklü ^{13}C CP-MAS NMR spektroskopisiyle ve C1, C4 ve C6 karbon piklerinin çözülmesiyle nanoselüloz örneklerinin atomik yapısı hakkında bilgi edinilebilir. Bu yöntemde de XRD analizine benzer şekilde nanoselülozların kristallik indisleri pik analizinden sonra hesaplanabilir. NMR ile elde edilmiş kristallik indis değerleri, XRD ile elde edilmiş kristallik indis değerleri ile hemen hemen aynı düzeydedir (ya da çok az miktarda daha düşük) (Yamamoto vd. 1989).

Özellikle yüksek kristallik indisine sahip NKS'ler için bir diğer özellik çift kırınım özelliğidir (Habibi vd. 2010). Çift kırınım özelliği, polarize bir ışık altında sadece NKS'ler için değil, aynı zamanda yüksek oranda seyreltilmiş NFS süspansiyonları (daha az belirgin) için de gözlemlenebilir. Ayrıca NKS süspansiyonlarının çift kırınım özellikleri, elektrostatik itme durumunda parçacıkların dağılım kalitesi üzerine hızlı bir bilgi verebilir. Yaklaşık %4,5 konsantrasyonda iyi dağılmış bir NKS süspansiyonu, alt kiral nematik sıvı kristal fazına ve üst izotropik fazına ayrılır (Revol vd. 1994). %10 gibi daha yüksek konsantrasyonlarda, NKS liflerinin kendiliğinden kiral nematik faza ulaşmaları 10 günü bulabilir (Reid vd. 2017). Çift kırınım özelliği, NKS filmlerinin üretiminde çözücünün uzaklaştırılmasından sonra da korunabilmektedir (Frka-Petesic vd. 2015).

2.4.2.1.4 Yüzey kimyası ve kolloidal kararlılık

Nanoselülozların kolloidal stabilitesi, parçacıkların yüzeyindeki yüklü gruplardan dolayı elektrostatik itmenin sonucudur. Kondüktometrik titrasyon ve zeta potansiyel analizleri, nanoselülozların yüzey veya toplam yük yoğunluğunu belirlemek için yaygın olarak kullanılan iki yöntemdir.

Sülfürik asit hidrolizi ile elde edilmiş NKS'ler, yüzey gruplarının ($-OSO_3H$) protonlarının, titrantın OH^- grupları tarafından tüketilebilmeleri için sodyum hidroksit ile titrasyon yapılır. Protonlar, NaOH'ın sürekli ilavesi sonucunda Na^+ ile yer değiştirirler, bu da süspansiyondaki serbest OH^- gruplarına bağlı kondüktiviteyi artırır. NKS liflerinin yüzey yük yoğunluğu, asit hidroliz şartları değiştirilerek ayarlanabilir, fakat genellikle yüzey yük yoğunluğunun daha sağlıklı bir kontrolü, sırasıyla sodyum hidroksit ve klorosülfonik asit ($ClSO_3H$) kullanılarak yüzey desülfasyonu veya post-sülfasyon teknikleri ile yapılabilmektedir (Lin ve Dufresne, 2014).

NFS liflerinin büyük yüzey alanı ve yüksek konsantrasyonlarından dolayı, sodyum hidroksit gibi geleneksel titrantların kullanımı ile kondüktometrik titrasyon işleminde zorluklarla karşılaşmaktadır (Foster vd. 2018). NFS'ler sıkı ve karmaşık bir yapıda oldukları için, bunların gerçek yüzey yüklerinin belirlenmesi zordur. Bu nedenle,

poli(dialildimetil-amonyum klorit) (pDADMAC) gibi polielektrolitlerin kullanımı, NFS liflerinin yüzey yük yoğunluğunu tespit etmede kondüktometrik titrasyona bir alternatif olarak düşünülebilir (Henriksson vd. 2007).

Nanoselülozların yüzey yükü ve kooloidal stabilitesi hakkında daha fazla bilgi, süspansiyonun zeta potansiyel sonuçları ile de elde edilebilir (Uetani ve Yano, 2012). Kondüktometrik titrasyon, özellikle farklı pH derecelerinde ve iyonik kuvvetlerde, sistemin kolloidal stabilitesi ve parçacık kümelenmesi hakkında önemli sayılabilecek herhangi bir fikir ortaya koyamaz. Genellikle NKS süspansiyonlarının (HCl hidrolizi uygulanmış NKS'ler hariç) zeta potansiyel değerleri -20 ve -50 mV arasındadır. NFS'ler ise, oksidasyonun türüne bağlı olarak (örneğin TEMPO oksidasyonu ile üretilmiş NFS'ler) -60 mV gibi daha yüksek zeta potansiyel değerlerine sahip olabilirler (Foster vd. 2018).

2.4.2.1.5 Reolojik özellikler

Nanoselüloz süspansiyonları, makaslamaya bağlı viskoelastik özelliklerine göre tanımlanabilen reolojik bir davranış ortaya koymaktadır. Böylece nanoselülozların kaplama, karıştırma ya da pompalama gibi endüstriyel proseslerdeki uygulama alanları genişletilebilir. Nano partikül süspansiyonlarının reolojik davranışları, parçacıkların dağılım kalitesi ve parçacıkların çözücü ile olan etkileşimlerine göre değişmektedir (Nechyporchuk vd. 2016; Pääkkö vd. 2007).

Nanoselülozların reolojisinin belirlenmesinde yaygın olarak dönen bir reometre kullanılır. Nano partikül süspansiyonu, düşük makaslama oranında (genellikle $0,001-100$ s⁻¹) viskozitelerini ve viskoelastik özelliklerini belirlemek için iki plaka arasında makaslama işlemine tabi tutulur. Nanoselülozların reolojik özelliklerini belirlemek için iki test yöntemi uygulanmaktadır: (i) katı viskoziteyi veren sabit makaslama yöntemi ve (ii) süspansiyonların kesme modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite gibi viskoelastik özelliklerini belirlemek için kullanılan SOAS (small amplitude oscillatory shear, (küçük genlikli salınımda kesme)) yöntemidir (Macosko, 1994).

Reolojik özellikler ayrıca nanoselülozların en/boy oranının ve nanoselüloz dağılım kalitesinin belirlenmesinde tamamlayıcı bir unsur olarak da kullanılabilirler.

Genellikle, nanoselülozların süspansiyon içerisinde yeterli dağıtılamaması, düşük kesme oranlarında parçacıkların sınırlı etkileşiminden dolayı viskozitede azalmaya sebebiyet vermektedir (Boluk vd. 2011).

2.4.2.2 Nanoselülozların kuru haldeki özellikleri

2.4.2.2.1 Toz haldeki nanoselülozlar

Nano partikül süspansiyonları fırın kurutma, dondurarak kurutma (freeze-drying), süperkritik kurutma veya sprey kurutma gibi farklı tekniklerle kurutularak toz haline getirilebilir. Geniş yüzey alanı, hidrofilik doğaları ve yüksek su tutma kapasitelerinden dolayı, nanoselülozlar genellikle kurutma esnasında kümelenme eğilimindedirler ve tekrar dağıtılamazlar. Nanoselülozların suyunun giderilmesi ve kurutulması zor bir durum olmasına rağmen, bunların nano özelliklerini kaybetmeden suda tekrar dağılımlarını kolaylaştırmayı amaçlayan bazı stratejiler önerilmektedir. Sonuç olarak günümüzde nanoselülozların toz halde satın alınmaları mümkündür (Eyholzer vd. 2010).

NKS liflerinin, düşük en/boy oranları ve morfolojilerinden dolayı tekrar dağılımları daha kolaydır. Ancak, sadece sodyum tuzlarındaki nötrleştirilmiş NKS süspansiyonları kurutulduktan sonra suda ve düşük konsantrasyonlarda (%0,5 – 3) sonifikasyonla tekrar dağıtılabılır (Beck vd. 2012). H⁺ iyonlu NKS liflerinin kurutulması, güçlü hidrojen bağlarının ve parçacıklar arasında yoğun sonifikasyonla bile dağıtılamayan van der Waals etkileşimlerinin oluşmasına sebep olur (Peng vd. 2012). Bu nedenle, kurutulmuş sodyum tuzu biçiminde NKS'ler iyi bir tekrar dağılım için %4 civarında rutubet içermelidir. Aynı şekilde, sodyum tuzu şeklindeki NFS süspansiyonları (sodyum kloritin ilavesiyle elde edilen) de kısmen dağıtılabılır (Missoum vd. 2012).

Nanoselüloz tozları genellikle dondurarak kurutmaya (freeze-drying) elde edilmektedir. Ancak bu yöntem, uzun işlem süresi, nanoselülozların kümelenmesine sebep olan buz kristallerini engellemek için sıvı azot gereksinimi ve sınırlı ölçeklenebilirlik gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Sprey kurutma, spreyle dondurarak kurutma ve süperkritik kurutma gibi diğer yöntemler de önerilmektedir ve toz

özelliklerinin ve verimin optimizasyonu için bazı avantajlar ortaya koymaktadır (Peng vd. 2012).

Çözücü değişim stratejileri, özellikle aerjel gibi yoğun gözenekli ve hafif nanoselüloz malzemelerin üretimi için yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Üstelik bu araştırmalar, nano-ölçek özelliklerini değiştirmeksizin, nanoselülozların kurutulmasında ümit verici sonuçlar ortaya koymaktadır (Hanif vd. 2017). Örneğin kurutulmuş karboksimetil NFS'ler, çözücü alkolle birlikte kullanılarak ve 60°C sıcaklıkta karıştırılarak kurutulduktan sonra tamamen dağılım göstermiştir. Özellikle karboksimetilasyon ön işlemi, kurutma boyunca oluşan kümelenmelerin engellenmesine yardımcı olur (Eyholzer vd. 2010).

2.4.2.2.2 Nanoselülozik filmler

Süspansiyon durumundaki nanoselülozların karakterizasyonlarının zorluklarına karşı, araştırmacılar ilk olarak nanoselülozların film oluşturma yeteneklerini incelemişlerdir. Suyun buharlaştırılması veya çözücünün dökme yöntemi ile uzaklaştırılmasıyla, ileri mekanik, bariyer ve optik özelliklere sahip nanoselülozlar paketleme, elektronik vb. sektörlerde film ya da nano-kağıt şeklinde kullanılabilirler (Nogi vd. 2009; Syverud and Stenius, 2009).

Nanoselüloz filmlerin üretiminde dökme, vakum filtrasyonu, spin kaplama vb. yöntemler denenmiştir, fakat kalınlığı 1 µm daha olan az tek katlı filmlerin üretimi, bu malzemelerin adsorpsiyon, şişme – daralma, yüzey kuvvetleri ve optik özelliklerinin belirlenmesi bakımından avantajlı ve dikkat çekicidir (Foster vd. 2018). Bu tür ince filmler spin kaplama, Langmuir-Blodgett/Schaeffer kaplama ya da dökme yöntemleriyle üretilebilirler (Ahola vd. 2008a). AFM, dağılımalı quartz kristal mikrobalsan (QCM-D) ve yüzey plazma rezonans (SPR) gibi mikroskopik teknikler ile gerçekleştirilen karakterizasyon, nanoselülozların paçacık boyutları, film içerisindeki formasyonları ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi verebilir (Foster vd. 2018).

Nanoselülozik filmlerin mekanik özellikleri

NFS'ler ağsı yapılarından ve yüksek en/boy oranlarından dolayı ve lifler arası hidrojen bağları sayesinde, NKS'lere kıyasla daha kolay serbest film oluşturabilirler. Ayrıca, saf NKS filmleri oldukça gevrek ve kırılğan bir yapıya sahiptirler. 20 – 200 µm kalınlığa sahip NFS filmleri, üretim süreçleri farketmeksizin farklı konsantrasyondaki süspansiyonlarla hazırlanabilir (Syverud ve Stenius, 2009). NFS tipleri, üretim aşamaları ve buharlaşmalı kurutma (Kumar vd. 2014), etüvde kurutma (Fujisawa vd. 2011) ya da sıcak pres (Österberg vd. 2013) gibi farklı kurutma teknikleri filmlerin bütün özelliklerini etkileyebilir.

Dökme ve sıcak pres yöntemleriyle üretilmiş NFS filmlerinin 23°C ve %50 bağıl nemde Young modülü genellikle 1 – 2 GPa ile 20 GPa arasında değişmektedir (Jang vd. 2013; Stelte ve Sanadi, 2009). Özellikle sıcaklık ve bağıl nem gibi test şartları oldukça hassastır ve nanoselüloz filmlerinin mekanik özelliklerini etkileyeceği iyi bilinmelidir. Örneğin, ortamın bağıl nemi arttırıldıkça (%0'dan %100'e), TEMPO-NFS filmlerinin Young modülünün 20 GPa'dan 1,5 GPa'ya, sünme gerilmesinin 231 MPa'dan 14 MPa'ya ve çekme direncinin 360 MPa'dan 34 MPa'ya azaldığı tespit edilmiştir (Benítez vd. 2013).

Nanoselülozik filmlerin optik özellikleri

Nanoselüloz filmlerin optik özellikleri, UV görünür spektrometresiyle, 200 – 1.000 nm dalga boyunda ışık geçirgenliği ölçülerek belirlenebilir. Genellikle geçirgenlik değeri 600 nm olarak ifade edilmektedir. NFS'ler, ışık dağılımını engellemek için lifler arasındaki boşlukları azaltacak küçük boyutlara sahiplerse, NFS filmleri optik olarak geçirgen olabilir (Nogi vd. 2009). Genellikle 3 – 4 nm çaplı TEMPO-NFS'ler ile %80'nin üzerinde ışık geçirgenliği olan filmler üretilebilir. Ancak hemiselülozların varlığının, sudaki odun hamuru NFS liflerinin koloidal stabilitesini engelleyerek ışık geçirgenliği düşük olan filmlerin üretilmesine sebep olduğu ifade edilmiştir (Fukuzumi vd. 2009). Ayrıca, üretim yöntemleri de filmlerin optik özelliklerini etkileyebilir. Yavaş filtreleme, kurutma ve presleme ile üretilen filmler genellikle

optik olarak geçirgen özelliğe sahip değildirler ve yoğun lif sıkışmasından dolayı yarı saydamdırlar (Nogi vd. 2009).

NFS liflerinin aksine, NKS'ler bir kolesterik aralıkla belirlenen (P) negatif yüklü parçacıkların arasındaki elektrostatik itme kuvvetlerinin sebep olduğu liyotropik sıvı kristal davranış sergiler (Gray, 2016). Belirli bir konsantrasyon sınırında, izotropik bir sıvı fazdan kiral nematik bir faza geçiş olduğu gözlemlenmiştir. NKS liflerinin kümelenmesi su buharlaştırılmasıyla sağlanmaktadır. Eğer NKS filmlerde aralık uzunluğu (P) görünür ışığın dalga boyuna yakınsa, görünür ışığın Bragg yansıması oluşur. NKS süspansiyonuna elektrolitler yerleştirilerek ya da sudaki nano parçacıkları dağıtmak için uygulanan ultrasonikasyon işleminin enerjisi değiştirilerek aralık uzunluğu (P) değiştirilir ve böylece yanardöner renkli farklı NKS filmleri üretilebilir (Beck vd. 2011).

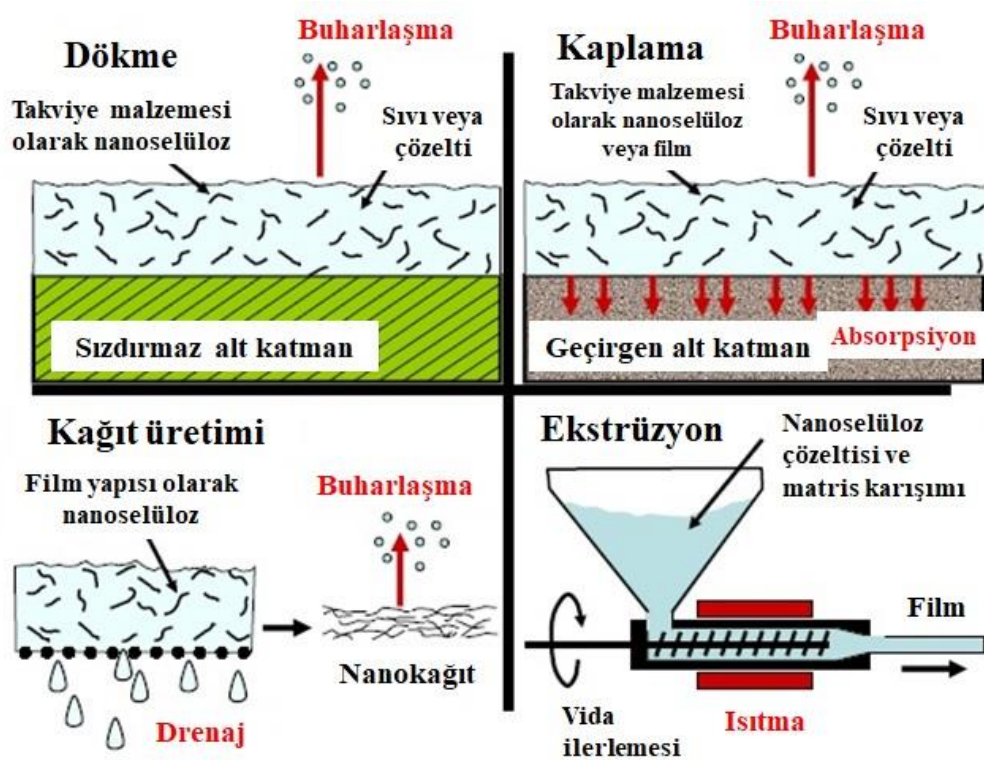
Nanoselülozik filmlerin bariyer özellikleri

Göz alıcı mekanik ve optik özelliklerinin yanı sıra, gelişmiş kristal yapısı, yüksek ağ yapabilme yeteneği ve yüksek en/boy oranından dolayı, nanoselüloz filmleri gelişmiş gaz ve sıvı bariyer özelliklerine sahiptir (Dufresne, 2013). Kaplamalarda veya dolgu maddesi olarak nanoselülozların kullanımı, alt katmanların gaz geçirgenliğini önemli derecede azaltmaktadır (Nair vd. 2014). Nanoselüloz filmler, çok düşük oksijen iletim oranlarına sahiptirler ve bu değerler petrol ya da biyo-esaslı polimerlerin oksijen iletim oranları kadar iyi sonuçlar vermiştir (Aulin, 2009). Örneğin, benzer kalınlıktaki (20 – 30 μm) NFS ve poliviniliden klorür filmlerinin oksijen iletim oranları sırasıyla 17 – 18 ve 9 – 15 mL/m^2 gün olarak belirlenmiştir (Syverud ve Stenius, 2009). Filmlerin yapısı, bariyer özelliklerinin belirlenmesindeki en önemli kriterlerden birisi olduğu için, bunların yoğunlukları, poroziteleri ve üretim aşamaları gaz bariyer özelliklerini gözle görünür şekilde etkilemektedir. Dökme yöntemi ile üretilmiş NFS filmlerine (oksijen geçirgenliği $< 1 \text{ cm}^3 \mu\text{m}/\text{m}^2$ gün kPa 0% nispi rutubet) kıyasla, filtreleme ve sıcak pres ile üretilmiş NFS filmleri daha düşük oksijen geçirgenliğine ($0,6 \text{ cm}^3 \mu\text{m}/\text{m}^2$ gün kPa 65% nispi rutubet) sahiptir (Österberg vd. 2013).

Nanoselüloz filmleri kuru ortamlarda düşük gaz geçirgenliği gösterirken, bu özellik yüksek bağıl nemdeki su moleküllerinin adsorpsiyon ve absorpsiyon yoluyla lifleri plastikleştirme ve şişirmesi nedeniyle genellikle rutubetli ortamlarda kaybolur (Nair vd. 2014). Yüksek bağıl nemdeki filmlerin oksijen bariyer özelliklerini geliştirmek için nanoselülozların yüzey modifikasyonu (Missoum vd. 2013), çok katmanlı (Dai vd. 2017) ya da hibrit (Liu vd. 2011) nanoselüloz filmlerin hazırlanması gibi yöntemler denenebilir. Selüloz hidrofilik bir polimer olmasına rağmen, yine de nanoselüloz filmleri makro ölçekli filmlerden daha düşük su buharı geçirgenliğine sahiptirler. Çünkü selüloz kaynağına bakılmaksızın makro boyutlardan nano boyutlara dönüşüm, filmlerin su buharı geçirgenliğini %10 oranında azaltmaktadır (Spence vd. 2011).

Nanoselülozik filmlerin üretimi

Nanoselülozlar, saf olarak veya farklı matrislerle birlikte film üretiminde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu filmlerin üretiminde en yaygın kullanılan dört yöntem Şekil 2.15’de gösterilmiştir. Bu yöntemler dökme, kaplama, kağıt üretimi ve ekstrüzyon olarak isimlendirilmektedir (Hubbe vd. 2017).



Şekil 2.15. Nanoselüloz içeren filmlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan yöntemler (Hubbe vd. (2017)’den alınarak yeniden düzenlenmiştir)

Ekstrüde filmler

Ekstrüzyon işlemi, yüksek sıcaklık ve basınç altında, bir kalıp vasıtasıyla tabaka, lif, filament veya diğer biçimlerde malzeme üretimi sağlamak için farklı maddelerin karıştırılmasını amaçlayan bir yöntemdir. Bu tip biçimlendirme işlemi, genellikle sentetik plastik malzeme esaslı ambalaj üretimindeki laminasyon işlemlerinde tercih edilmektedir. Ancak bu yöntem nanoselülozik malzemelerle birlikte kullanıldığında, nano parçacıkların yüksek en/boy oranından dolayı kırılma, ısıl bozunma, kümelenme ve yüksek viskozite gibi durumlar göz önünde bulundurulmalıdır. Dikkat edilmesi gereken bir diğer husus ise, süspansiyon olarak ekstrüzyon işlemine tabi tutulan malzemenin, işlem sonrasında katı tabakalar şeklinde elde edilmesidir. Bu nedenle, ekstrüzyon sürecini takiben son işlem olarak soğutma veya kütleme yapılması gerekmektedir (Hubbe vd. 2017).

Eriyik ekstrüzyonu

Eritme işlemi, nanoselülozların termoplastik reçinelerde takviye malzemesi olarak kullanılması yönündeki pek çok çalışmada incelenmiştir (Lendvai vd. 2016). Ekstrüderdeki kalıptan ayrılan malzeme, matris malzemenin erime noktası altında soğutulur. Genellikle, bu yöntemle üretilen malzemelerin elastikiyet modulünün nanoselülozların ilavesiyle arttığı tespit edilmiştir. İşlem esnasında, nanoselülozlarda ortam sıcaklığı ile meydana gelebilecek zararlardan sakınmak için, matris olarak nispeten düşük erime sıcaklığına sahip polimerler tercih edilmektedir. Ayrıca buna alternatif şekilde, matris olarak polilaktik asit (Martínez-Sanz vd. 2012) veya termoplastik nişasta (Lendvai vd. 2016) da kullanılmıştır.

Kütleme

Reaksiyon sonrasında ekstrüde filmleri sertleştirmek için soğutma işleminden ziyade kütleme yöntemi, tamamen polimerize olmuş bir matrisin yüksek viskozitesi ile bağlantılı olarak erime için gereken yüksek sıcaklıklardan veya yüksek makaslama kuvvetlerinden sakınmak için bir fırsat olabilir. Aulin ve Ström (2013), ekstrüde filmlerin katılaştığını sağlayan bir oto oksidasyon sistemi ortaya koymuşlardır.

Ayrıca epoksi gibi küreleme reçineleri, yarı-şekillendirilmiş nanoselülozik filmlere de aşılabilir (Lee vd. 2012).

Ön-öğütme ve ön-karıştırma

Ekstrüzyon işleminin verimini arttırmak adına, kompozitteki malzemelerin ilk karıştırılmaları oldukça önemlidir. Ambrosio-Martin vd. (2015a), dondurularak kurutulmuş ve bundan dolayı kümelenmiş NKS liflerinin ayrıştırılmalarını sağlamak amacıyla bilyeli öğütme yöntemini kullanmışlardır. Yine benzer bir çalışmada Ambrosio-Martin vd. (2015b), ekstrüzyondan önce matris ile nanoselülozların ön karıştırma işlemi yapılmasının, ekstrüde filmlerin bazı özelliklerini olumlu şekilde etkilediğini belirlemişlerdir. Nanoselülozların kümelenmesini minimize etmek adına dondurularak kurutma tercih edilmesine rağmen, kurutmanın akabinde NKS yüzeylerinin karşılıklı hidrojen bağı oluşturmaya oldukça meyilli olduğu saptanmıştır. (Lindström ve Aulin, 2014).

Nanoselülozik film süspansiyonlarının dökme yöntemi ile üretimi

%100 ya da yüksek oranlarda nanoselüloz içeren film ve kaplama tabakalarının üretimleri amaçlandığında, ekstrüzyon işlemi, orta ve yüksek katı içeriğinin zayıf akış özellikleri nedeniyle pratikte kullanılmayabilir. Onun yerine, nanoselülozların uygun bir sıvı içerisinde süspansiyon halinde tutulması ve bu işlemi takiben buharlaştırma işlemi yapılması daha uygun görülmektedir. Dökme yöntemi iki ana başlık altında sınıflandırılabilir: (i) sulu bir süspansiyondan dökme (ya da saf su) ve (ii) susuz dökme. Su kullanılarak yapılan ilk proses, kurutma işlemi esnasında nanoselülozlar arasında meydana gelecek güçlü hidrojen bağlarının oluşumunu sağladığı için büyük bir avantaja sahiptir. Buna alternatif olarak, susuz dökme sistemleri, son katman ya da filmlerin özelliklerini etkileyebilecek suda çözünmez farklı matrislerin çözünmesini sağlayabilecek potansiyele sahiptir. Her iki durumda da, buharlaşabilir sıvıya göre katıların oranı, nispeten yüksek en/boy oranına sahip parçacıkları düzgün bir şekilde dağıtabilen faktörlere bağlıyken, diğer yandan çok fazla sıvı buharlaşmak zorunda kalmaktadır (Hubbe vd. 2017).

Nanoselülozik film süspansiyonlarının sulu ortamda dökme yöntemi ile üretimi

Nanoselüloz esaslı filmlerin üretiminde genellikle süspansiyon biçiminde veya sulu ortamda dökme yöntemi kullanılmıştır (Tammelin vd. 2013; Yano ve Nakahara, 2004). Özellikle Dufresne vd. (1997), yüksek oranda liflendirilmiş şeker pancarı selülozunun pektin içeriğinin, dökme ile üretilmiş filmlerin mukavemetinin gelişiminde önemli bir rol oynadığını ortaya koymuşlardır. Yano ve Nakahara (2004), kuru bazdaki formülasyona %2 oksitlenmiş nişasta ilave edildikten sonra akma gerinimi ve eğilme mukavemetinin iki katına çıktığını tespit etmişlerdir. Bu nedenle, çoğunlukla selüloz olan bileşimlerde bile, bir bağlayıcı olarak işlev görebilen, suda çözünür ya da suda şişen polimerlerin bulunması avantajlı olabilir.

Çözülebilir bir polimerin sulu süspansiyonu dökme ve buharlaştırma işlemine tabi tutulduğunda, çözünmüş maddeler kompozit malzemelerin içine katılmaktadır. Bu konu ile ilgili literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır. Nanoselüloz ile üretilen kompozit filmlerde matris olarak agar, aljinat, karboksimetilselüloz, karajenan, kazein, kitosan, jelatin, gluten, guar, hidroksipropil, hidroksipropilmetilselüloz, lateks, poliakrilamid, polietilen oksit, polivinil alkol, nişasta, ksilan vb. maddeler kullanılmıştır (Hubbe vd. 2017).

Polimer filmlerde nanoselülozların takviye malzemesi olarak kullanımı, bu filmlerin özellikleri üzerinde çeşitli etkilere sebep olmaktadır. Tammelin vd. (2013) su bazlı bir nano partikül süspansiyonunu bir yüzeye uyguladıktan sonra yapılan kurutma işleminin, ayrı olarak hazırlanan serbest filmlerdeki büzülme probleminden kaçınmak için uygun bir yol olabileceğini açıklamışlardır. Toivonen vd. (2015a) filmlerin saydamlığının, kurutma yoluyla çözücü değişimi sağlanarak etkili bir şekilde muhafaza edilebildiğini göstermişlerdir. Bu malzemelerdeki nanoselüloz, kararlı bir mezofor yapının korunabilmesini mümkün kılmış ve bu filmlerin, hava filtrasyonundaki kullanımları için umut vermiştir.

Nanoselülozik film süspansiyonlarının susuz ortamda dökme yöntemi ile üretimi

Nanoselüloz ile takviye edilecek matris maddesi, suda çözünmesi bakımından çok hidrofobik olduğu zaman, bu filmlerin ve kaplamaların hazırlanmasında susuz

çözücülerden faydalanılmıştır. (Song vd. 2014). Yeterince düşük kaynama noktasına sahip bir çözücü kullanılarak film üretimi, takviye malzemesinin iyi dağılımı, filmin kolay yayılımını sağlamak için uygun düşük viskozite, çözücünün filmde buharlaştırılması ve yüksek sıcaklıklardan sakınılması ile gerçekleştirilebilir. Toz nanoselülozlar ile susuz ortamda film üreten araştırmacıların karşılaştığı zorluklardan biriside, sıradan selüloz yüzeylerinin polilaktik asit ve selüloz asetat bütirat gibi nispeten polar olmayan matris polimerleri ile olan uyumsuzluğudur. Grunert ve Winter (2002), bakteriyel selüloz yüzeyini daha az hidrofilik hale getirmek için, trimetilsilan kullanarak bu tür sistemler için nanoselülozun modifikasyonuna öncülük etmişlerdir. Bazı araştırmacılar bir hidrofobik matris ile dökme yöntemini uygularken, nanoselülozları hidrofobik olarak modifiye etmek için farklı stratejiler kullanmıştır (Song vd. 2014). Fortunati vd. (2012), böyle bir sistemde modifiye edilmemiş nanoselülozların filmin içinde düzgün bir şekilde dağılımının, nanoselülozun yüzey enerjisindeki azalmaya bağlı olarak bir yüzey aktif maddesinin ilave edilmesiyle elde edilebileceğini belirlemişlerdir.

Filtrasyon ve kağıt üretimi

Kağıt üretim aşaması, bir selülozik lif süspansiyonunun elek üzerinde toplandığı, ardından kurutma ve lifler arası hidrojen bağlarının geliştirildiği bir işlem olarak tanımlanabilir. Keshvarzi vd. (2015), nanoselüloz ve zeolit karışımı bir jelden kağıt benzeri filmler hazırlamışlardır. Bu filmlerin yüksek koku absorbe edebilme yetenekleri olduğu belirlenmiştir. Bu üretim yöntemi genellikle yüksek mukavemet, oksijen direnci ve geçirgenlik özelliğine sahip filmlerin üretilebilmelerine imkan tanımaktadır (Lindström ve Aulin, 2014).

Bu yönteme alternatif olarak, NFS veya MFS'ler yüksek mukavemet özelliklerine sahip kağıtlar üretmek için geleneksel odun hamuru süspansiyonlarına ilave edilmektedir (Ankerfors vd. 2014). Bu üretim yönteminde, kalıntı lignin ve ilave katyonik polimerler drenaj işlemine yardımcı olmasına rağmen, kağıt oluşumu esnasında daha yavaş drenaj gözlemlenmiştir. Diğer taraftan, geleneksel selüloz liflerine kıyasla daha yüksek su tutma kapasitesine sahip olan nanoselülozların büyük yüzey alanlarından dolayı, drenaj işlemi çok yavaştır (Taipale vd. 2010).

Kaplama işlemi

Kaplama işlemi, bir süspansiyonunun veya sulu karışımın gözenekli bir yüzeye uygulanması olarak tanımlanmaktadır ve böylece katı içerikler alt malzemeye iyi yapışan bir film şeklini alabilmektedir. Sıvı süspansiyonlar, alt tabaka malzemeleri tarafından kısmen absorbe edilebilir ve kalan kısım ise direkt olarak buharlaşabilmektedir. Gıda ambalajlarında kullanılan kağıt ve karton ürünlerinin pek çoğu farklı kaplama teknikleri ile işlem görmektedir. Dolayısıyla, kağıt için kaplamalarda nanoselülozların varlığı, üzerinde durulması gereken önemli bir konu olarak ön plana çıkmaktadır (Hubbe vd. 2017). Ambalajlama işlemlerinde, destek yüzeyi kağıt veya mukavva olabilir ve süspansiyonların gözeneklerdeki emilimi, süspansiyonun alt katmandan boşaltılmasına bir olanak sağlamaktadır (Lindström ve Aulin, 2014).

Nygårds vd. (2011), farklı nanoselüloz esaslı kaplamaların bariyer özelliklerini incelemek için bir ofset baskı tekniğini kullanmışlardır. Bu tür bir uygulamanın avantajı ise kaplama yapılan kağıdın suyu absorbe etmesiyle, kaplama süspansiyonunun kağıdın yüzeyinde sabit tutulmasının sağlanmasıdır. Kumar vd. (2016), 30 m/dk'ya varan hızlarda kağıt yüzeyini NFS ile kaplamak için, temassız kızılötesi kurutma ve hava kurutması ile rulodan ruloya bir kaplama sisteminin uygulanabilirliğini ortaya koymuşlardır. Lindström ve Aulin (2014)'e göre, doğası gereği NFS süspansiyonunun yüksek viskozitesi bu yöntemin endüstriyel uygulamalarında büyük problemlere sebep olmaktadır. Bundan dolayı bazı kaplama sistemlerinde, uygun akış özelliklerini elde edebilmek için süspansiyon içerisinde daha az miktarda katı madde bulundurulması gerekmektedir. Düşük en/boy oranlarından dolayı, NKS süspansiyonları benzer katı madde oranına sahip yüksek konsantrasyondaki NFS'ler kadar reolojik bakımdan büyük problemlere sebep olmazlar. Yang vd. (2014), NKS ve %0,3 nişasta içeren süspansiyonlar hazırlamışlar ve kağıt üzerine uygulamışlardır. Elde edilen sonuçlar, bu işlemin kağıt mukavemetini ve hava geçirgenlik direncini önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermiştir. Sulu olmayan süspansiyondan bir kağıt alt katman üzerine yapılan kaplama işlemi bazı çalışmalarda karşımıza çıkmaktadır. Araştırmacılar, hidrofobik nanoselülozlar ile polilaktik asit karışımını kağıt yüzeyine uygulamışlar ve elde edilen malzemenin düşük su buharı

geçirgenliğine sahip olduğunu saptamışlardır (Song vd. 2014). Bazı araştırmacılar, önceden hazırlanmış nanoselülozik filmlerin kaplama süspansiyonlarının içerisine batırılmasını içeren çalışmalara imza atmışlardır. Bu çalışmalar sonucunda, süspansiyon içinde emdirilerek kaplanan nanoselülozik filmlerin bariyer ve direnç özelliklerinde ilerleme kaydedilmiştir (Lee vd. 2012).

2.4.3 Nanoselülozların ve Nanoselüloz Esaslı Malzemelerin Uygulama ve Kullanım Alanları

Nanoselüloz esaslı malzemeler, pek çok farklı endüstri kolundaki farklı uygulamalarıyla karşımıza çıkmaktadır ve bilhassa kağıt ve ambalaj sektöründe yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, 21. yüzyılın başlarından itibaren bu malzemeler nano ölçekli boyutları, yüksek mukavemet ve sertlik özelliklerinden dolayı inşaat (yapısal kompozit üretimi), otomotiv (mikro modellere dayalı parçaların üretimi), elektronik (elektroakustik cihazlar için membran olarak), eczacılık (biyomedikal uygulamalarda) ve kozmetik gibi sektörlerde dikkati çekmeye başlamıştır. Daha güncel uygulamaları ise ultrafiltrasyon, iyon değişimi, yakıt hücresi vb. alanlardaki kullanımlarıdır. Nanoselülozlar ve bunlardan üretilen malzemelerin bazı alanlardaki kullanımları hakkında aşağıda ayrıntılı bilgi verilmiştir.

2.4.3.1 Kompozitler ve dolgu maddeleri

Nanoselülozlar sahip oldukları ileri özelliklerinden ötürü film, kaplama, köpük ve aerogel gibi biyo-esaslı nanokompozit malzemelerin üretiminde takviye ajanı olarak yaygın biçimde kullanılmaktadırlar. Nakagaito ve Yano (2008), NFS ile takviye edilerek üretilmiş fenol formaldehit filmlerinin mekanik özelliklerindeki ilerlemeleri belirlemişken, Zimmermann vd. (2017), benzer sonuçları NFS takviyeli hidroksipropil selüloz filmlerinin mekanik özelliklerinde tespit etmişlerdir.

2.4.3.2 Biyomedikal ve tıbbi malzemeler

Nanoselüloz esaslı biyomalzemeler doğal bir dokuya benzeyen özellikler gösterir, böylece hücre tutunması ve büyümesi için uygun bir ortam sağlar. Bu amaçla, NKS süspansiyonları bir kültür ortamı olarak kullanılabilir (Lin ve Dufresne, 2014). Clift

vd. (2011), insan akciğeri hücrelerinin üç boyutlu bir ko-kültür ortamını kullanarak, pamuktan elde edilmiş NKS liflerinin toksikolojik etkilerini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, NKS örnekleri zehir ve iltihap özelliği sergilemiş, ancak bu oran karbon nanotüplerle ve asbest parçacıklarıyla kıyaslandığında çok düşük kalmıştır. Bir başka çalışmada nanoselüloz esaslı köpük ve aerojellerin, hücrelerin büyümesini ve çoğalmasını desteklediği görülmüştür. Hücre kültürleri için TEMPO-NFS ile üretilmiş aerojellerin kullanımı, 72 saatlik hücre büyümesinden sonra hücre ölümlerinin % 5'den daha az olmasını sağlamıştır (Liu vd. 2016). Bu durum, modifiye nanoselülozun biyoyumlu ve toksik olmayan bir malzeme olarak kabul edilebileceğini göstermektedir. Ayrıca, nanoselüloz esaslı hidrojel, aerojel ve köpükler vücuttaki salım oranını ve müteakip ilaç seviyelerini düzenleyen ilaç taşıyıcıları olarak da kullanılabilir (Mishra vd. 2018). Örneğin, sodyum salisilatın (NaSA) polietilenimin aşılı NFS (PEI-NFS) köpükleri üzerine adsorpsiyonuyla ilaç yükleme kapasitesinin saf NFS köpüklerine kıyasla 20 kattan fazla arttığı tespit edilmiştir (Zhao vd. 2015). Benzer şekilde NFS'ler, cilt yanıklarının tedavisindeki ve iyileştirilmesindeki uygulamalar için, iyileştirici ve bakteriyostatik ajanları içeren membranların geliştirilmesinde incelenmiştir. NKS'ler ise yarı saydam özelliklerinden ötürü çıkartılmalarına gerek olmaksızın hücrenin iyileşmesini destekleyici bir bariyer membran olarak kullanılabilirler (Claro, 2017).

2.4.3.3 Gıda endüstrisi

Nanoselülozlardan faydalanılan alanlardan birisi de, bunların gıda katkı maddesi olarak kullanımlarıdır. Fakat, nanoselülozların üretim maliyetleri oldukça yüksektir ve bu durum nanoselülozların gıda endüstrisi için ticaretleştirilmelerini neredeyse olanaksız kılmaktadır. Bununla birlikte, son yıllarda yapılan çalışmalar maliyetleri azaltarak nanoselülozların üretim koşullarını optimize edebilmiş ve böylece bu alanda kullanılabilmelerini mümkün hale getirmiştir (Gómez vd. 2016). Nanoselülozların gıda sektöründeki diğer bir uygulaması, bariyer özelliklerini, geçirgenliğini ve gıdaların raf ömrünü geliştirerek, gıda güvenliği ve kalitesini amaçlayan ambalaj malzemelerinin üretimidir (Kuswandi, 2017). Bideau vd. (2018), TEMPO-NFS ve polipirol esaslı bir karışımı karton ambalajlarının kaplamasında incelemişlerdir. Yapılan testler sonucunda, kaplanmış malzemelerin gaz geçirgenlik ve mekanik özelliklerinin iyileştiği tespit edilmiştir. Sarwar vd. (2018), nanoselüloz ve gümüş

nanoparçacıklar arasındaki reaksiyonun, polivinil alkol esaslı nanokompozit filmlerin fiziksel, mekanik ve ısı özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Sonuçlar, polivinil alkol / nanoselüloz / gümüş nanoparçacık filmlerinin yoğun antimikrobiyal aktivite ve gelişmiş fiziksel özellik sergilerken, sitotoksikite özelliği göstermediğini ortaya koymuştur. Dolayısıyla bu çalışmadan, üretilen nanokompozit filmlerin taze meyve ve sebzelerin ambalajlanmasında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

2.4.3.4 Elektronik cihazlar ve nanoselüloz esaslı enerji depolama sistemleri

Uzun yıllar boyunca elektronik cihazların üretiminde camın yerinin alabilecek şeffaf, güçlü ve esnek bir malzeme aranmıştır. Yapılan çalışmalar NFS ve NKS liflerinin güneş pili, katlanabilir ve esnek ışık yayan organik diyot (OLED ekran), ince film transistör ve anten gibi elektronik cihazların üretiminde kullanılabileceklerini göstermektedir (Nogi vd. 2009). Geri dönüşümlü ve biyobozunur alt katmanlardan üretilen ışık yayan organik diyotlar, sürdürülebilir OLED teknolojisine atılan ilk adımı oluşturmuşlardır. NKS alt katmanlarına uygulanmış ışık yayan organik diyotlar, cam alt katmanlara uygulanmış olanlara kıyasla benzer sonuçlar göstermiştir. NKS liflerinin alt katman olarak kullanılmasının bir başka avantajı da suda kolayca dağılabilmesi ve bu şekilde üretilen malzemenin geri dönüşümünün sağlanabilmesidir (Grishkewich vd. 2017). Yapılan çalışmalar neticesinde, polianilin ve polipirol matrisli nanoselülozik kompozit filmlerin çoğunlukla kağıt esaslı sensör, esnek elektrot, elektronik cihaz, enerji depolama sistemleri, iletken yapıştırıcılar vb. çeşitli ürünlerin üretimlerinde değerlendirilebilecekleri belirtilmiştir (Wang vd. 2014). Ayrıca organik ve esnek elektronik cihazlar, yüksek elektrik iletkenliğine sahip katkısız poli-(3,4) etilendioksitiyofen ve bakteriyel nanoselülozlar kullanılarak da tasarlanabilir (Müller vd. 2016). Kim vd. (2018), yalıtkan alt tabaka olarak kullanılan NFS esaslı film ve sürtünme ile elektriklenen tabaka için kullanılan gümüş nanoteller ile nanojeneratör üretimini araştırmışlardır. Bu çalışmada, filtrasyon sürecinde farklı konsantrasyonlardaki gümüş nanotelleri ile farklı NFS morfolojileri arasındaki etkileşimi incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda NFS liflerinin, elektronik kağıt veya sensörlerde kullanılan esnek, biyo-bozunur ve ışık geçirgen filmlerin üretiminde değerlendirilebileceği ortaya konulmuştur.

2.4.3.5 İnşaat ve yapı sektörü

Artan çevresel endişe ve farkındalıklardan dolayı, yapısal malzemelerin üretiminde takviye elemanı olarak kullanılan geleneksel sentetik liflerin yerini alabilecek çevre dostu ve sağlıklı malzemelerin üretimi hakkında geniş çaplı araştırmalar yapılmaktadır (Wei ve Meyer, 2015). Hisseine vd. (2019), NFS liflerinin çimento sistemlerine dahil edilmesiyle ortaya çıkan mekanik performansları incelemiştir. NFS takviyesi ile üretilen malzemelerin basınç direnci, elastikiyet modülü ve sertlik gibi mekanik özelliklerin gözle görülür biçimde arttığı belirlenmiştir. Bu kapsamda, yapıların enerji verimliliğini geliştirmek için yenilenebilir kaynaklardan elde edilen yüksek performanslı yalıtım malzemelerinin üretimi araştırılmaktadır. Wicklein vd. (2015), geleneksel polimer esaslı yalıtım malzemelerinin yerine, yüksek performans özelliklerine sahip ve alev geciktirici anizotropik köpükleri üretmek amacıyla NFS, grafen oksit ve sepiolit nanoparçacıklardan oluşan süspansiyonları incelemiştir. Elde edilen sonuçlar kabul edilebilir düzeyde bulunmuş olup, selüloz ve diğer yenilenebilir lifsel malzemeleri nano boyutlarda kullanarak gelişmiş mekanik ve ısıt özelliklere sahip köpük üretmenin mümkün olabileceği görülmüştür.

Yukarıda bahsedilen kullanım alanları haricinde nanoselülozların ve nanoselüloz esaslı malzemeler mükemmel iletkenlik özelliklerine sahip film veya tellerin üretimlerinde, yapay biyo-medikal ürünlerin, koruyucu giysilerin ve kir tutmaz tekstil ürünlerinin geliştirilmesinde faydalanılan üç boyutlu baskı teknolojilerinde, elektrokimyasal olarak kontrol edilebilen iyon değişim membranlarının üretimlerinde, kendi kendini onarabilen ve yenileyebilen malzemelerin üretimlerinde, yüksek optik geçirgenliğe sahip boya kaplamaları ve yapıştırıcıların üretimlerinde de tercih edilmektedirler (Sharma vd. 2019).

2.4.3.6 Kağıt ve ambalaj endüstrisi

Nanoselülozlar, petro-kimyasal kaynaklardan üretilen sentetik polimerlerin yerini almaları bakımından kağıt ve ambalaj endüstrileri tarafından oldukça benimsenmiştir. NFS ve NKS'ler, güçlü ağ yapısına sahip nanokompozit filmler geliştirmek adına ihtiyaç duyulan gaz ve su bariyer özellikli nano boyut gibi bazı istisnai özelliklere

sahiptir (Nair vd. 2014). Ayrıca, nanoselülozlar yenilenebilir doğal selüloz kaynaklarından elde edilebilmelerinden dolayı, gıda ambalaj malzemesi üretimleri için toksik özellikte değildirler ve uygun maliyetlidirler. Su ve oksijen bariyer özelliklerinde önemli bir gelişme sağlayan, NFS, nanokil ve polilaktik asit (PLA) kullanılarak gıda ambalajları için bir nano-biyokompozit filmler üretilmektedir (Trifol vd. 2016). Benzer şekilde, karboksimetil guar (CMG), agar ve poli(vinil alkol)/poliakrilamid nanoselülozlar ile birlikte yüksek bariyer ve mekanik özelliklerine sahip ambalaj malzemelerinin üretimlerinde matris olarak kullanılabilir. (Sharma vd. 2019). Çalışmamızın bir bölümü nanoselülozların kağıt üretimine katılımını ve kağıt kaplama malzemesi olarak kullanılabilirliğini içermesinden dolayı, burada nanoselüloz süspansiyonlarının kağıtçılıktaki yeri detaylı bir şekilde incelenmiştir.

2.4.3.6.1 Kağıt üretiminde nanoselüloz uygulamaları

Günümüzde nanoselülozların uygulama alanları genişlemekte ve kullanımları kalite açısından farklı faydalar sağlamaktadır (Lengowski vd. 2019). Nanoselülozik partiküller selülozik kaynaklardan elde edilmelerinden ve süspansiyon biçiminde mevcut olmalarından ötürü başlangıçta ya da kağıdın son aşamasında biyo esaslı nano kaplama malzemesi olarak kağıt hamurlarında kullanılabilirler. NKS ve NFS olarak bu partiküllerin kağıt endüstrisinde kullanımları kağıtçılık tarihine yeni bir boyut kazandırmıştır (Brodin ve Eriksen, 2015).

Kağıt üretiminde katkı maddesi olarak nanoselülozların kullanımı

Nanoselülozlar kağıt yapım aşamasında retensiyona yardımcı olan ya da olmayan biyo esaslı nano dolgu maddesi olarak kullanılabilirler. Nanoselülozlar mekanik, geri dönüştürülmüş ve dövülmemiş kimyasal hamurlardan yapılmış zayıf bağlı kağıt tabakalarında kuru mukavemet katkı maddesi olarak bulunabilir. Ayrıca nanoselülozlar kağıt özelliklerini geliştirmek için dolgu maddeleri, katyonik polimerler vb. farklı katkı maddeleri ile birlikte de kullanılabilir. Düşük konsantrasyonlardaki (%5'ten daha az) nanoselülozların ilavesi kağıtların çekme direncini artırmaktadır (Brodin vd. 2014; Brodin ve Eriksen, 2015). Buna ilaveten kimyasal modifiyeli nanoselülozlar kağıdın ıslanabilirliğini, uyumluluğunu,

hidrofobikliğini ve lifler arası etkileşim olasılığını iyileştirmektedir (Mashkour vd. 2015). Missoum vd. (2013) enzimatik ön işlem ve öğütme işlemi ile elde ettikleri NFS'leri alkil keten dimer (AKD) ile modifiye etmişler ve kağıt hamuruna katmışlardır. Elde edilen son ürünün çok yüksek retensiyon oranına sahip olduğunu bildirmişlerdir. Böylece nanopartikül ilaveli kağıtların yüksek mekanik özelliklerinin yanı sıra su geçirmez bir özellik kazandığı da ortaya konulmuştur.

Hubbe (2006), saf ve asetillenmiş NFS ilavesinin kağıt özellikleri üzerine olan etkilerini inceledikleri çalışmada saf NFS ilavesinin kağıtların yoğunluk, hava direnci, patlama ve çekme dirençlerini önemli ölçüde geliştirirken, asetillenmiş NFS ilavesinin kağıtların su absorpsiyonunu %23 oranında azalttığını ve su iticilik özelliğini geliştirdiğini ifade etmiştir.

Kağıt üretiminde kaplama malzemesi olarak nanoselülozların kullanımı

Kaplama malzemesi olarak nanoselülozların kullanımı kağıt üretiminden sonra gerçekleştirildiği için drenaj problemini çözebilir (Boufi vd. 2016). Kaplama malzemesinin miktarı, uygulanan kaplama tekniğine bağlıdır. Kağıt yüzeylerine nanoselüloz süspansiyonlarının uygulanmasında sprej, (bar) çubuk, rulo, size pres gibi farklı teknikler kullanılmaktadır (Brodin vd. 2014). Lavoine vd. (2011) kağıt yüzeylerine mikrofibril selüloz (MFS) süspansiyonunu kaplamak için "bar coating" ve "size press coating" yöntemlerini kullanmışlardır. Çalışma sonucunda bar coating tekniği ile 5 ve 10 kat yapılan kaplamalarda sırasıyla 7 ve 14 g/m² kaplama ağırlığı elde edilmişken, size press tekniği ile 5 ve 10 kat yapılan kaplamalarda sırasıyla 3 ve 4 g/m² kaplama ağırlığı elde edilmiştir. Aulin vd. (2010b), Aulin ve Ström (2013) kağıtları bir çubuk kaplama aparatı kullanarak kaplamış ve bu işlem sonucunda elde ettikleri ürünlerin oksijen geçirgenliği ve yağ direnci gibi bariyer özelliklerinin önemli ölçüde geliştiğini saptamışlardır. Kaplanmamış kağıtlarda 69000 nm/Pas olan hava geçirgenlik değerinin NFS süspansiyonu ile kaplanmış kağıtlarda 4,8 nm/Pas'a gerilediği; yağ geçirgenlik değerinin ise 660 nm/Pa'dan 0,2 nm/Pa'ya azaldığı tespit edilmiştir.

Syverud ve Stenius (2009) rafine edilmemiş iğne yapraklı ağaç hamurundan üretilen kağıtların üzerine NFS kaplamasının etkisini incelemişlerdir. NFS süspansiyonu ile kaplanmış kağıtların çekme indisinin (40 Nm/g), kaplanmamış olana (35 Nm/g) kıyasla daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ayrıca, %8 NFS süspansiyonu ile kaplanmış kağıtların hava geçirgenliklerinin 360 nm/Pas'dan 6.5 nm/Pas'a azaldığını tespit etmişlerdir. Nanoselülozik süspansiyonlar kağıtların hava geçirgenliklerinin azalmasına yardımcı olan yüzey gözenekliliğini düşürmektedir. Kağıt ve kartonlar üzerine uygulanan nanoselüloz kaplaması bu malzemelerin hava geçirgenliği, oksijen ve su buharı iletimini önemli ölçüde azaltmaktadır.

Lavoine vd. (2014a) mikrofibril selüloz (MFS) süspansiyonu ve bar coating yöntemi ile yapılan kaplama işleminin kartonların bükülme direnci, basınç mukavemeti ve bariyer özellikleri üzerine olan etkisini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar bükülme direnci ve basınç mukavemetinin %30 oranında arttırdığını göstermiştir. Yüzelelere nanoselüloz süspansiyonlarının uygulanması kartonların kalınlığını artırarak, bunların bükülme sertliklerinin de artmasına neden olmuştur. Buna karşılık, NFS kaplı kartonlar daha yüksek bariyer özellikleri sergilemiştir.

Chin ve Feng (2004) NFS, pigment, lateks ve nişasta, yağ, köpük önleyici gibi yardımcı katkı maddelerini içeren bir süspansiyonla yapılmış kaplama işlemi hakkında bir patent almışlardır. Bu kaplama işlemi kaplanmış kağıtların çatlama, yırtılma ve patlama dirençlerini ve yüzey pürüzsüzlüğünü geliştirmektedir. Ayrıca bu tür kaplanmış kağıtlar yüksek kaliteli baskı kağıdı ve gıda-kozmetik ambalaj kağıdı olarak da kullanılmaktadır.

Kağıt özellikleri

Nano partikül süspansiyonları kaplandıkları kağıdın fiziksel ve mekanik üzerinde oldukça etkilidir. Nanoselülozların dolgu maddesi veya kaplama malzemesi olarak kullanımı, kağıtların fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirmektedir. Çalışmamızın bu kısmında nanoselülozun kağıt özellikleri üzerindeki etkisi tartışılmıştır.

Dolgu malzemesi olarak nanoselülozların kağıt özelliklerine etkisi

Nanoselülozlar, kağıt endüstrisinde dolgu malzemesi olarak tek başlarına veya diğer katkı maddeleri ile birlikte kullanılabilir. Bu durum, kağıdın fiziksel ve mukavemet özelliklerinin geliştirilmesine yardımcı olmaktadır (Brodin vd. 2014).

Yoğunluk

Araştırmacılar, nanoselüloz ilavesiyle kağıt yoğunluklarının arttığını gözlemlemişlerdir. Termomekanik kağıt hamuruna %4 oranında NFS ilavesinin kağıt yoğunluğunu %4 - %30 arasında arttırdığı tespit edilmiştir (Eriksen vd. 2008). Sehaqui vd. (2013) %10 NFS süspansiyonu ile takviye edilmiş iğne yapraklı kraft hamuru kağıtlarının yoğunluklarında takviye edilmemişlere kıyasla %30 - %50 arasında bir artış olduğu saptanmıştır. Benzer sonuçlar başka bir çalışmada Manninen vd. (2011) tarafından elde edilmiş ve %7 ve %20 oranlarında NFS ilavesinde kağıtların yoğunluklarının sırasıyla %10 ve %20 oranlarında yükseldiği ifade edilmiştir. Nanoselülozlar kağıt yoğunluğunu iki şekilde artırmaktadır. Birincisi, serbest nanoselüloz partikülleri suyun yüzey eğriliğinin yarıçapını azaltır, bu da hamurdaki suyun drenajı sırasında su fazı ve çevresi arasındaki basınç farkını artırır ve lifler presleme sayesinde kağıdı sağlamlaştırmak için daha yakın hale gelir. İkinci olarak, lifsel yüzeylere bir tabaka olarak eklenen nanoselülozlar temas alanını ve hidrojen bağlarının sayısını artırır. Böylece lifler yaş presleme sırasında bağ kurarak birbirlerine temas eder ve buna bağlı olarak yoğunluk artar (Das vd. 2020).

Hava geçirgenliği

Yapılan çalışmalar hava geçirgenlik özelliğinin kağıtlara katılan nanoselüloz ilavesinden büyük oranda etkilendiğini açıklamaktadır. Taipale vd. (2010)'ın yapmış oldukları çalışmaya göre, katılan NFS oranının %0'dan %30'a yükselmesi kağıtların hava geçirgenlik miktarının 1450 ml/min'den 450 ml/min'e düşmesini sağlamıştır. Ayrıca bu konu hakkında yapılan çalışmalarda nano partiküllerin sahip oldukları ince yapılarından ötürü kağıdın yapısına sıkı bir şekilde bağlanarak gözenekleri kapatabilecekleri belirtilmiştir.

Çekme indisi

Kağıt üretimine dahil edilen nanoselülozlar, kağıdın çekme indisini arttırabilir. Çekme indisi kağıda ilave edilen nanoselülozların konsantrasyonuna bağlıdır. Nanoselülozların yüksek oranlarda ilavesi, daha yüksek çekme indisine sahip kağıtların üretilmesini sağlamaktadır (Gonzalez vd. 2013).

Direnç özellikleri

Pek çok araştırmacı nanoselülozların kağıtların direnç özellikleri üzerinde meydana getirdikleri etkileri incelemiştir. Eriksen vd. (2008) %4 oranında NFS ilaveli termomekanik hamurdan üretilmiş kağıtların çekme indislerinin önemli düzeyde artış gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Ahola vd. (2008b) lif yüzeyinde iki katmanlı bir bağlama tekniği ile bir katyonik poliamidamin epiklorhidrin (PAE) kullanarak NFS liflerinin tutundurulmasının kağıtların hem ıslak hem de kuru çekme direncini artırabileceğini belirtmişlerdir. Taipale vd. (2010) iğne yapraklı odun hamuruna %1,5 katyonik nişasta ve %3 NFS ilave etmişler, kağıtların çekme direncinde artış saptamışlardır. Jel yöntemiyle NFS liflerinin kraft hamuruna ilavesi, kağıtların çekme indislerini artırmıştır. Fraksiyonlama işlemi NFS ilaveli kağıtların çekme direncini artıran spesifik enerjiyi yükseltmektedir (Madani vd. 2011). Ahola vd. (2008c) iğne yapraklı odun hamuruna %6 oranında NFS ilavesinin, kağıtların çekme direncini %100 arttırdığını belirlemişlerdir. Nanoselüloz katkısı iyi dövülmüş kimyasal hamur kağıtlarının çekme direncini az miktarda geliştirirken, yüksek dolgulu kağıtların, mekanik ve geri dönüşüm kağıtlarının çekme dirençlerini ise yüksek seviyede iyileştirmektedir (Brodin vd. 2014).

Bir kağıdın çekme direncini etkileyen faktörler lif uzunluğu, lif şekli, lif yönü, dağılımı ve bağ kuvvetidir (Page, 1969). Nanoselülozların kağıt çekme direnci üzerine olan etkisi ise nanoselüloz konsantrasyonuna, fibrilasyon yoğunluğuna, hamur rafinasyon derecesine ve retensiyon maddelerinin türüne bağlıdır (Brodin ve Eriksen, 2015). Çekme indisindeki artış, NFS miktarı ile doğru orantılıdır. NFS'ler lif-lif bağlarının oluşumunu sağlayan ve kağıt yapısını kuvvetlendiren spesifik yüzey alanını arttırmaktadır. Bilhassa NFS'ler ağısı yapılarından ötürü komşu lifler arasında köprü

oluşturabilir. Bu da bağlanmış liflerin yüzey alanlarını arttırabilir. Ayrıca üretilen NFS'ler birbirlerine benzer yakınlık göstermelerinden dolayı, bunların katkısıyla üretilen kağıtların yoğunluğu, rijiditesi ve mekanik özellikleri de yüksektir (Boufi vd. 2016). Ayrıca Taipale vd. (2010) katyonik nişasta ile birlikte NFS liflerinin kullanımının lif bağlarını geliştirdiğini ifade etmişlerdir. Doğru bir retensiyon ajanı ile birlikte NFS liflerinin kullanımı kağıt yüzeylerinde düzgün ve sağlam bir formasyon oluşturmaktadır. Bu da NFS liflerinin iyi bir takviye malzemesi olarak kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

Optik özellikler

Nanoselülozların kağıdın optik özellikleri üzerine olan etkileri de araştırma konusu olmaktadır. Eriksen vd. (2008) termomekanik kağıt hamurlarına %4 NFS ilavesinin kağıtların ışık dağılım katsayısını 2–5 m²/kg azalttığını gözlemlemişlerdir. NFS'ler kağıt yoğunluğunu ve bağ yapmış liflerin alanını arttırmaktadır. Bu durum ise spesifik yüzey alanının ve ışık dağılım katsayısının azalmasına sebep olmaktadır. Bunun sonucu olarakta kağıtların aynasal yansıtma ve opaklıkları azalmaktadır (Brodin vd. 2014).

Yüzey sıvama malzemesi olarak nanoselülozların kağıt özelliklerine etkisi

Nanoselülozların kağıt kaplama malzemesi olarak kullanımları uzun yıllardır araştırma konusu olmuştur. İnce bir nanoselüloz tabakası kağıdın yüzey özelliklerini modifiye etmek için yeterli olmaktadır, ancak yüksek bariyer özelliklerinin arandığı uygulamalarda kağıt yüzeylerine daha kalın bir kaplama uygulanması gerekmektedir. Özellikle NFS'ler kağıt kaplamalarında bariyer malzemesi olarak tercih edilmektedirler (Brodin vd. 2014).

Mukavemet özellikleri

Kağıt yüzeylerine bir kaplama malzemesi olarak nanoselüloz süspansiyonlarının uygulanması, bunların mekanik ve mukavemet özelliklerini arttırmaktadır. Syverud ve Stenius (2009), NFS süspansiyonuyla kaplanmış kağıtların 35 – 40 Nm/g kadar artış gösterdiğini tespit etmişlerdir. Brodin vd. (2014), nanoselüloz süspansiyonların

içerdikleri nano parçacıklar sayesinde kağıt hamuru liflerine kıyasla daha fazla miktarda lifler arası bağ yaptıklarını ve bu sayede kağıdın mukavemet özelliklerini artırdıklarını ortaya koymuşlardır.

Bükülme sertliği

Kaplama malzemesi olarak nano partikül süspansiyonların kağıtların bükülme sertlikleri üzerine önemli etkisi göze çarpmaktadır. Farklı türde nanoselülozlar ile kaplanmış kağıt ve kartonların kontrol örneklerine kıyasla daha yüksek bükülme sertliği değerlerine sahip oldukları görülmüştür (Lavoine vd. 2014a). Lavoine vd. (2011) 5 kat mikrofibril selüloz (MFS) ile kapladıkları kağıtların bükülme sertliğinin %50 kadar yükseldiğini saptamışlardır. Ridgway ve Gane (2012) benzer şekilde NFS süspansiyonu ile kaplanmış kağıtların bükülme sertlik değerlerinin arttığı sonucuna varmışlardır. Kağıt ve kartonların kaplama sonrası yüzeylerinde meydana gelen bağların sayısındaki artış, bu malzemelerin bükülme özelliklerini geliştirmektedir (Brodin vd. 2014).

Pürüzsüzlük

Nanoselüloz süspansiyonları uygulandıkları kağıt ve karton yüzeylerinin yüzey pürüzsüzlük özelliklerini geliştirmektedir (Ridgway ve Gane, 2012). Lif-lif kesitleri tarafından meydana gelen boşluklar nanoselüloz süspansiyonları tarafından doldurulmakta ve böylece bu durum kağıt ve kartonların yüzey pürüzsüzlüklerini arttırmaktadır (Brodin vd. 2014).

Hava geçirgenliği

Nanoselüloz süspansiyonlarının kağıt üzerinde bir film ya da kaplama malzemesi olarak kullanımları kağıtların hava geçirgenliklerini azaltmaktadır. Lavoine vd. (2011) bar kaplama yöntemi kullanılarak 5 kat MFS süspansiyonuyla kaplanmış kağıtların hava bariyer özelliklerinin %90 oranında geliştiğini tespit etmişlerdir. Syverud ve Stenius (2009) kaplama ağırlığının hava geçirgenliği üzerine olan etkisini incelemişlerdir. Kontrol örneği kağıdın üzerine 2 - 8 g/m² aralığında yapılan kaplama işleminin kontrol örneğine kıyasla 65,000 nm/Pas'dan 33,000 nm/Pas'a kadar

azaldığını belirlemişlerdir. Nanoselüloz süspansiyonları ile kaplanmış kağıtların hava geçirgenlikleri 10 nm/Pas seviyesine kadar düşürülebilmektedir (Brodin vd. 2014). Aulin vd. (2010b) karboksimetillenmiş NFS süspansiyonunu tek tabaka olarak ambalaj kağıdı ve yağ geçirmez kağıt üzerine uygulamışlardır. Ambalaj kağıdı için 1.3 g/m² kaplama ağırlığında hava geçirgenliği 69,000 nm/Pas değerinden 4.8 nm/Pas değerine azalmışken, 1.8 g/m² kaplama ağırlığında hava geçirgenliği 0.3 nm/Pas seviyesine gerilemiştir. Benzer şekilde yağ geçirmez kağıt için 1.1 g/m² kaplama ağırlığında hava geçirgenlik değeri 660 nm/Pas'dan 0.2 nm/Pas'a azalmıştır. Elde edilen sonuçlar, lifler arasındaki boşlukların nanoselüloz süspansiyonları ile doldurulması bu nano partiküllerin kağıtların hava geçirgenlikleri için bir bariyer görevi gördüğünü oratay koymuştur (Brodin vd. 2014).

Oksijen geçirgenliği

Literatürde oksijen emisyon oranı ve oksijen geçirgenliğinin azaltılması üzerine nanoselüloz kaplama işlemlerinin etkisi hakkında farklı çalışmalar bulunmaktadır. Syverud ve Stenius (2009), 17 – 29 g/m² ağırlığındaki NFS filmlerinin %0 bağıl nemde oksijen emisyon oranını 17 – 18 ml/m² gün aralığında bulmuşlardır. Chinga-Carrasco ve Syverud (2012), TEMPO-NFS filmlerinin %50 bağıl nemdeki oksijen emisyon oranını 3 ml/m² gün olarak bulmuşlardır. Ayrıca Fukuzumi vd. (2009), TEMPO-NFS ile yapılan kağıt kaplamalarının polilaktik asit ile yapılan kaplamalara kıyasla daha düşük oksijen geçirgenliğine sahip olduklarını saptamışlardır.

Aulin vd. (2010b), yüksek bağıl nemin yüksek oksijen emisyon oranına sebep olduğunu açıklamışlardır. Yüksek bağıl nemde NFS-NFS hidrojen bağları NFS-su hidrojen bağlarıyla yer değiştirmektedir ve lifsel ağ yapısı şişmektedir. Bu durum daha yüksek oksijen emisyon oranına sebep olmaktadır. Bu özelliklerinden ötürü NFS kaplama ve filmleri etilen vinil alkol (EVOH) vb. sentetik filmlere bir alternatif olarak da kullanılabilir (Aulin ve Ström, 2013).

Yağ geçirgenliği

Gıda ambalaj malzemeleri için yağ direnci zorunluluk gerektiren bir etkidir. Aulin vd. (2010b), NFS süspansiyonu ile kaplı ve kaplamasız kağıtların kastor yağı ve

turpentin yağı ile yağ bariyer özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmanın sonucu olarak NFS süspansiyonu ile kaplanmış kağıtların, kaplanmamış olanlara kıyasla yağ direnç özelliğinin daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Kağıt lifleri arasındaki boşluklar ince nano partiküller ile doldurularak, kağıdın yağ geçirgenlik kapasitesi azaltılmaktadır (Brodin vd. 2014).

2.4.3.6.2 Kağıt üretiminde nanoselüloz süspansiyonların kullanımında karşılaşılan zorluklar

Kağıt üretim sürecinde nanoselüloz süspansiyonların kullanımında karşılaşılan temel problem drenaj miktarının azalmasıdır (Brodin ve Eriksen, 2015). Drenaj probleminin temel sebepleri lifler arası boşlukların tıkanması, su akışı için gerekli kapilaritenin artması ve kağıtların geçirgenliklerinin azalması olarak gösterilmektedir (Rantanen ve Maloney, 2013). Özellikle karboksimetillenmiş NFS'ler drenajın azalmasına daha fazla katkıda bulunmaktadır (Boufi vd. 2016). Drenaj, uygun türdeki retensiyon ajanı ve doğru dozajlama ile geliştirilebilir. Böylelikle nanoselülozlar lif yüzeylerine absorbe edilebilirler (Su vd. 2014). Göz önünde bulundurulabilecek bir diğer problem olan ve bihassa NFS üretiminde ortaya çıkan yüksek enerji gereksinimi, bu malzemelerin kağıt üretimindeki kullanımlarını sınırlamaktadır. (Haafiz vd. 2014). Bu sıkıntının giderilmesi adına araştırmacılar NFS üretiminde mekanik işlemlerden önce enzimatik ya da kimyasal ön işlemlerin enerji tüketimini azaltmak için uygun bir yöntem olduğunu ifade etmişlerdir (Chinga-Carrasco, 2014).

2.5 Türkiye'de ve Dünya'da Ayçiçeği Üretimi

Ayçiçeği ülkemizde en fazla ekim alanı ve üretime sahip yağlı tohumlu bitkidir. Adaptasyon kabiliyetinin yüksek olması, kuru ve sulu koşullarda yetiştirilebilmesi, ekiminden hasadına kadar mekanizasyona uygun olması ayçiçeği tarımının üstün özellikleridir. Ayrıca tohumunda bulunan yüksek orandaki yağ (%40-55) birim alandan elde edilen yağ miktarının yüksek olmasını, yağ maliyetinin ise düşük olmasını sağlamaktadır. Ayçiçek yağının yemeklik kalitesinin yüksek olması, tüketimin de fazla olmasına neden olmaktadır. Bitkisel yağ üretimimizin %69'u, toplam sıvı yağ tüketimimizin yaklaşık %84'ü, toplam yağ kullanımının ise %32'si

ayçiçeğinden karşılanmaktadır. Ayçiçeği üretimimizin %67'si kuru, %23'ü ise sulu koşullarda gerçekleştirilmektedir. Sulu tarım alanlarında ayçiçeği tarımının yaygınlaştırılmaması ayçiçek yağı üretimimize dolayısıyla da bitkisel yağ üretimimize olumsuz olarak yansımaktadır (URL-3, 2018).

Ayçiçeğinden % 40 - 45 oranında elde edilen küspe % 30 - 40 oranında protein içermekte olup, değerli bir yem olarak hayvan beslenmesinde de kullanılmaktadır. Ayrıca ayçiçeği yağı sabun ve boya sanayinde değerlendirilmekte, sapları da yakacak olarak kullanılmaktadır. Dünyada ve ülkemizde ayçiçeği çerezlik olarak da yetiştirilmekte ve tüketilmekte olup, dünya ayçiçeği üretiminin % 2,6'sı çerezlik olarak tüketilmektedir. Türkiye'de 2017 yılı ayçiçeği üretiminin % 8,37'si çerezlik olarak üretilmiştir (URL-3, 2018).

Tablo 2.2 ve Tablo 2.3'deki USDA (Amerika Birleşik Devletleri Tarım Bakanlığı) verilerine göre, dünyada 2018/19 pazarlama yılında 26,3 milyon hektar alanda ayçiçeği ekimi yapılmıştır. Aynı sezonda 1,9 ton/ha verim alınmıştır. Ekilen alanda bir önceki pazarlama yılına oranla %1,3 verimde ise %5,4 artış gerçekleşmiştir. Aynı pazarlama yılında üretim bir önceki pazarlama yılına göre %7,2 oranında artarak dünyada toplam 51,3 milyon ton gerçekleşmiştir. Üretimde 2019/20 pazarlama yılında bir önceki pazarlama yılına oranla %4,2 artarak 53,5 milyon ton olacağı, ekim alanının ise %1,4 oranında artarak 26,6 milyon hektara yükseleceği öngörülmektedir (URL-4, 2020).

Tablo 2.2. Dünya ayçiçeği verileri (bin ton) (URL-4, 2020)

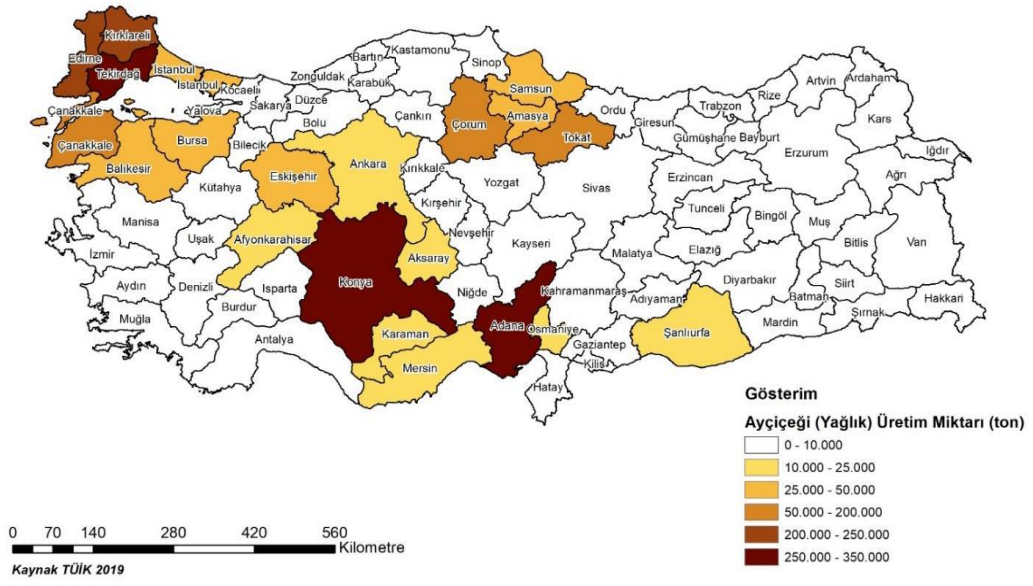
	2015/16	2016/17	2017/18	2018/19	2019/20	Değişim (%)
Alan (bin ha)	23.474	25.920	25.917	26.265	26.644	1,4
Verim (ton/ha)	1,73	1,86	1,85	1,95	2,00	2,6
Üretim	40.711	48.230	47.846	51.309	53.480	4,2
Tüketim	40.711	47.256	48.079	51.003	53.355	4,6
Yılsonu Stokları	2.789	3.470	2.932	2.853	2.613	-8,4
İthalat	1.866	2.172	2.150	2.612	2.454	-6,0
İhracat	2.010	2.465	2.455	2.997	2.819	-5,9

Tablo 2.3. Türkiye ayçiçeği verileri (bin ton) (URL-4, 2020)

	2014/15	2015/16	2016/17	2017/18	Değişim (%)
Alan (bin ha)	657,45	685,31	720,10	779,62	8,3
Verim (kg/da)	249,13	245,24	232,01	251,97	8,6
Üretim	1.638	1.681	1.671	1.964	17,6
Yurt içi kullanım	2.213	2.111	2.588	3.032	17,1
İthalat	2.798	2.361	2.864	2.166	-24,3
İhracat	1.968	1.833	1.974	1.202	-39,1

2018/19 pazarlama yılında ayçiçeği tarımı dünyada en fazla Ukrayna, Rusya, AB, Arjantin ve Çin'de yapılmış olup, Ukrayna, Rusya ve AB dünya ayçiçeği üretiminin %72,5'sini gerçekleştirmişlerdir. 2019/20 pazarlama yılında dünya ayçiçeği üretiminde önemli bir değişiklik beklenmezken, Rusya'nın ayçiçeği üretiminde %2,3 oranında artış, Ukrayna'da ise %0,2 oranında azalma olacağı öngörülmektedir. Ayçiçeği tohum ihracatında, Moldova %20,9 ile ilk sırada yer alırken Avrupa Birliği %20,4 ile ikinci sırada yer almaktadır. Söz konusu pazarlama yılında toplam ihracatın %79,6'sı Moldova, AB, Çin, Kazakistan ve Rusya tarafından yapılacağı öngörülmektedir. Dünya ayçiçeği tohum ithalatının %55'i AB ve Türkiye tarafından gerçekleştirilmiştir. Aynı pazarlama yılında AB ayçiçeği ithalat miktarında bir önceki pazarlama yılına oranla %2,4 artış, Türkiye ayçiçeği ithalat miktarında ise %11,94 oranında azalma olacağı öngörülmektedir (URL-4, 2020).

Türkiye'de yağlık ayçiçeği, ağırlıklı olarak Trakya Bölgesi ve Konya'da üretilmektedir. 2018 yılı itibarıyla Tekirdağ (%22,8), Edirne (%14,7), Kırklareli (%11,6) ve Konya (%11,2) yağlık ayçiçeği ekim alanının %60'ını oluşturmaktadır. Türkiye'de 2017/2018 sezonunda ayçiçeği ekim alanı bir önceki sezona göre %8,3 oranında artarak 780 bin hektara ulaşmıştır (URL-4, 2020). Şekil 2.16'da Türkiye'de 2019 yılı için ayçiçeği yetiştiriciliği yapılan bölgeler ve üretim miktarları (ton) verilmiştir.



Şekil 2.16. Türkiye’de ayçiçeği yetiştiriciliği yapılan bölgeler ve üretim miktarları (URL-5, 2021)

Türkiye’de 2018 yılı ayçiçeği üretimi bir önceki yıla göre %17,6 artarak yaklaşık 2 milyon ton olmuştur. 2018 yılı itibariyle Türkiye yağlık ayçiçeği üretiminde Tekirdağ %19; Kırklareli %16,5; Konya %13,2; Edirne %10,7 ve Adana %9,8’lik payla ilk sıralarda yer almıştır. TÜİK bitkisel üretim istatistiklerine göre 2019 yılında ayçiçeği üretimi bir önceki yıla göre %7,7 artarak 2,1 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. 2019 yılı verilerine göre Türkiye’nin ayçiçeği ihracatı yaptığı ülkeler Cezayir (%77,4), Hollanda (%11,3), Tunus (%9,1), Fas (%0,5), diğer ülkeler (%1,7) iken, ithalat yaptığı ülkeler ise Moldova (%33,5), Romanya (%23,2), Rusya (%19,6), Bulgaristan (%7,5), Çin (%6,8), Arjantin (%2,8) ve diğer ülkeler (%6,6)’dir (URL-4, 2020).

Bu çalışmanın amacı, biyo-esaslı nanokompozit konsepti ile yeni ve yenilikçi materyallerin üretilmesi ve doğal polimerlerin farklı yollarda kullanılabilirliğini incelemek ve teşvik etmektir. Yıllık bitki ve tarımsal atıkların nanokompozit malzeme üretiminde değerlendirilerek, üretimin daha ucuz ve daha etkin bir hale getirilmesi amaçlanmaktadır. Bununla birlikte bu malzemelerin üretimi esnasında daha az enerjiye ihtiyaç duyulmasından ötürü enerji tüketiminde tasarrufa gidilmekte, daha az miktarda atığın açığa çıkması sağlanarak çevresel kirlenme asgari seviyeye çekilmekte ve böylelikle bol miktarda açığa çıkan bu malzemelerin etkili bir şekilde değerlendirilmesi öngörülmektedir.

Ülkemizde her yıl fazla miktarda açığa çıkan tarımsal atıklardan yeterli düzeyde faydalanılamamakla birlikte, genellikle bunlar hayvan yemi, gübre vb. olarak değerlendirilmekte, doğrudan yakılarak imha edilmekte ya da tarlada bırakılmaktadırlar. Ancak yakılan ve tarlada bırakılan bu atıkların içerisindeki zararlı mikroorganizmalar toprağın verimini düşürerek ürünlerin kalitesini azaltmakta ve çevresel kirliliğe sebep olmaktadır. Bu tarımsal atıklardan birisi olan ayçiçeği saplarının ülkemizdeki yüksek ayçiçeği üretim potansiyeli, atıklarının tarladan toplanmasının ve depolama imkânlarının buğday, pirinç, mısır, tütün vb. tarım ürünlerinin atıklarına kıyasla daha zor olması ve bu atıkların değerlendirilmelerinin diğerlerine göre daha kısıtlı oluşu sebebiyle başka alanlarda ele alınması zorunluluğunu ortaya çıkarmıştır. Ayçiçeği atıklarının sebep olduğu bütün bu problemlere bir çözüm getirebilmek amacıyla, araştırmanın hammaddesini ayçiçeği saplarının oluşturması kararlaştırılmıştır.

3. LİTERATÜR ÖZETİ

Farklı doğal lif kaynaklarından çeşitli yöntemlerle NFS ve NKS eldesi, elde edilen bu malzemelerin özellikleri ve bu nanoselüloz türleri ile üretilmiş nanokompozit malzemelerin üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi hakkındaki literatür çalışmaları derlenmiştir.

Mekonnen vd. (2021), epoksi fonksiyonlu silan ile modifiye edilmiş NKS liflerinin, poliüretan nanokompozit kaplamaların korozyon direncine olan etkisini incelemiştir. Saf NKS ve modifiyeli NKS liflerinin FTIR analizi ile kimyasal bağ yapıları tespit edilmiştir. Modifiyeli NKS liflerinde 2.940 ve 2.870 cm^{-1} frekanslarında ortaya çıkan yeni pikler, sırasıyla epoksi fonksiyonlu silan ajanının CH_2 gruplarındaki asimetric ve simetric titreşimlerini ifade etmektedir. NKS'nin yüzey modifikasyonu, 3.450 cm^{-1} 'deki O-H bağının geçirgenliğinde meydana gelen önemli miktardaki azalma ile kanıtlanmıştır. NKS liflerinin yüzeyindeki O-H fonksiyonel gruplarının, modifiyeli NKS liflerinde O-Si-O bağlarına dönüşmesi, O-H bağlarının miktarını azaltmış ve böylelikle geçirgenlik de azalmıştır. Benzer şekilde 1.640 cm^{-1} 'deki absorbe edilen su titreşimi, modifiyeli NKS liflerinde görülmemiştir. Ancak modifiyeli NKS liflerinde 1.050–1.170 cm^{-1} frekans aralığında görülen zayıf titreşimler Si-O-C ve Si-O-Si bağlarını yansıtmıştır. Saf NKS ve modifiyeli NKS liflerinin ısı özellikleri incelendiğinde, Si-O-Si bağlarının nano parçacıkları çevrelemesinden dolayı, modifikasyon işleminin saf NKS liflerinin ısı dayanımlarını yükselttiği görülmüştür. Saf NKS liflerinin bozunması 312°C'de başlamışken, modifiyeli NKS liflerinin ilk bozunması 285–310°C arasında, ikinci bozunması ise 440–460°C arasında gerçekleşmiştir. Normal morfolojileri iğne şeklinde olan NKS lifleri, modifikasyon işleminden sonra fibril benzeri bir yapıya sahip olmuşlardır. Morfolojik incelemelerde göze çarpan bir diğer nokta ise saf NKS liflerinin tolüende kümelenmesi ve bunun aksine modifiyeli NKS liflerinin toluende iyi bir dağılım sergilemesi olarak ortaya konulmuştur. Saf NKS liflerinin su temas açısı 25,6° olarak bulunmuşken, modifiyeli NKS liflerinin su temas açılarının 55,1°; 58,1° ve 72,5° olduğu belirlenmiştir. Modifiyeli NKS/PÜ'lerin depolama modüllerinin saf NKS/PÜ'ne kıyasla daha yüksek olduğu ve NKS içeriğinin artmasıyla, depolama modülünün de arttığı saptanmıştır.

Ayrıca modifiyeli NKS liflerinin PÜ içerisinde homojen bir şekilde dağılmasıyla, bunlarla üretilen nanokompozitlerin dinamik modüllerinin de yükseldiği görülmüştür. NKS ilavesiyle, PÜ nanokompozitlerinin su absorbansının arttığı belirlenmiş, diğer taraftan modifiyeli NKS ilaveli PÜ nanokompozitlerin su absorbansının, NKS/PÜ ve saf PÜ kompozitlerinininkine kıyasla daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Tuz sprej testi ile modifiyeli NKS/PÜ nanokompozitlerinin çelik katmanlara karşı daha iyi bir korozyon önleme sağladığı ortaya konulmuştur.

Santamaria-Echart vd. (2021) NKS (%1, %3 ve %5 oranlarında) takviyeli, antibakteriyel ve antioksidan özelliklere sahip *Salvia officinalis* (ada çayı) bitkisinden elde edilen ekstraktlarla güçlendirilmiş su esaslı poliüretan-üre nanokompozitlerinin özelliklerini araştırmışlardır. Mikrokristalin selülozdan (MKS) sülfirik asit yöntemiyle elde edilen NKS liflerinin genişlikleri 5,6 nm; uzunlukları ise 167 nm olarak tespit edilmiştir. FTIR analizi ile NKS liflerinde 3.000 ve 3.600 cm^{-1} frekans aralığında O–H bağı; 2.900 cm^{-1} 'de ise C–H bağı belirlenmiştir. Ayrıca 1.430 cm^{-1} 'de simetrik CH_2 , 1.160 cm^{-1} 'de C–O–C, 1.110 cm^{-1} 'de glukopiranoz ve 895 cm^{-1} 'de β -glikozidik bağı titreşimleri görülmüştür. Ada çayı takviyeli su esaslı poliüretan-üre nanokompozit filmlerinde farklı fonksiyonel grupların titreşimleri tespit edilmiştir. 3.000 ve 3.500 cm^{-1} frekans aralığında N–H bağı, 2.947 ve 2.867 cm^{-1} 'de C–H bağları saptanmıştır. 1.720 cm^{-1} 'de görülen titreşim karbonil grubunu (C=O) yansıtmışken, 1.540 cm^{-1} 'deki pik C–N bağını ifade etmiştir. 1.460 ve 1.360 cm^{-1} 'de tespit edilen pikler ise sırasıyla asimetrik ve simetrik C–H titreşimlerini göstermiştir. NKS takviyeli nanokompozitlerin FTIR analizinde 3.000–3.500 cm^{-1} ve 1.800–1.600 cm^{-1} frekansları arasında tespit edilen pikler sırasıyla N–H ve C=O gruplarına atfedilmiştir. 3499 cm^{-1} 'deki pik serbest N–H grubunu, 3.372 cm^{-1} 'deki pik karbonil grubuna bağlı N–H grubunu ve 3.306 cm^{-1} 'deki pik eter oksijen grubunu C–O–C grubunu göstermiştir. Ayrıca bu nanokompozitlerde 1.720 cm^{-1} civarında görülen pikin, C=O üretan grubunu yansıttığı ifade edilmiştir. NKS'siz nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı -45°C olarak bulunmuşken; NKS takviyeli nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları -43°C ve $-45,7^\circ\text{C}$ arasında bulunmuştur. NKS'siz nanokompozitler için $47,7^\circ\text{C}$ 'de keskin bir endotermik pik, $101,5^\circ\text{C}$ 'de hafif bir endotermik pik görülmüştür. NKS takviyeli nanokompozitler için endotermik pikler $47,9^\circ\text{C} - 49,3^\circ\text{C}$ ve $95,1^\circ\text{C} - 102,5^\circ\text{C}$ aralıklarında belirlenmiştir. NKS takviyesi ile nanokompozitlerin modüllerinin 333,1

MPa'dan 398,9 MPa (%1 NKS), 452,5 MPa (%3 NKS) ve 523,6 MPa'a (%5 NKS) yükseldiği görülmüştür. NKS'siz nanokompozitlerin en yüksek gerinimi 10,4 MPa olarak tespit edilmişken, NKS içeren nanokompozitlerin en yüksek gerinimi 10,7 – 11,8 MPa arasında belirlenmiştir. NKS'siz nanokompozitlerin kopma anındaki gerinimi %41 iken, NKS takviyeli olanların ise %30 – %45 arasında olduğu saptanmıştır.

Kamtsikakis vd. (2021), etanol geri kazanımı için NKS ve NFS takviyeli nanokompozit pervaporasyon membranı üretmiş ve bazı özelliklerini incelemiştir. Nanokompozitlerin üretiminde matris olarak polistiren-polibütadien-polistiren (SBS) kullanmışlardır. NKS ve NFS'ler %5, %10 ve %15 oranlarında ilave edilmiştir. Yapılan mekanik testler sonucunda nanokompozitlerin içerisindeki NKS ve NFS oranlarının artmasıyla membranların depolama modüllerinin, Young's modüllerinin ve sünme gerilmelerinin arttığı; ancak kopma anındaki uzamalarının ve tokluklarının ise azaldığı tespit edilmiştir. Membranların geçirgenlik ve ayırma özellikleri ise sadece NFS/SBS nanokompozitleri üzerinde incelenmiştir. NFS içeriğindeki artışın, nanokompozit membranların su geçirgenlik oranlarında da bir artış sağladığı görülmüştür. Yani yarı kristal bir yapıya sahip NFS liflerinin ilavesi su emilimini arttırırken, aynı anda membranların da kıvrımlılığını arttırmıştır. Böylelikle daha uzun difüzyon yollarının ve buna bağlı olarak daha düşük difüzyon katsayılarının ortaya çıkması sağlanmıştır. Membranların pervaporasyon özelliklerinin belirlenmesi ve etanol geri kazanımının tespiti için NFS/SBS membranları ile %10 etanol/%90 su karışımı süspansiyon kullanılmıştır. Yapılan testler sonucunda, hem su hem de etanolün kütleli akışlarının, membranların içeriğindeki NFS liflerinin oranlarındaki artışla birlikte yükseldiği tespit edilmiştir. Ancak burada etanolün kütleli akışı, su akışına kıyasla daha az bir artış sergilemiştir. Buna ilaveten toplam kütleli akış miktarı istenilen seviyede olmasına rağmen, NFS konsantrasyonundaki artış geri kazanılan etanolün saflığının azalmasına neden olmuştur. Süspansiyondaki etanol konsantrasyonunun artmasıyla, nanokompozit membranların etanol geçirgenliği de artmıştır. Pervaporasyon testleri, NKS içeriğinin etanol/su ayırma performansı üzerinde çok önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiş ve yalnızca en yüksek NFS içeriğine (%15) sahip nanokompozit membranın, saf SBS filmine kıyasla bir gelişime sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Wei vd. (2021), karboksümetil selülozdan (CMC) NFS ve NKS eldesini ve bunlardan %1, %2, %3, %4, %5 ve %6 oranlarında ilave edilerek üretilen nanokompozit filmlerin özelliklerini araştırmışlardır. Saf CMC, CMCNFS ve CMCNKS liflerinin FTIR analizleri incelendiğinde, bütün örneklerde 1.604 cm^{-1} ve 1.419 cm^{-1} 'de belirlenen piklerin COO^- (karboksilat) grubuna ait olduğu görülmüştür. Benzer şekilde yine bütün örneklerde $1.250 - 900\text{ cm}^{-1}$ arasında meydana gelen titreşimler polisakkaritlerin yapısını simgeleyen C–O, C–O–C ve C–C–O bağlarına atfedilmiştir. 3.350 cm^{-1} 'de görülen pikin O–H bağına ait olduğu ifade edilmiştir. CMCNFS ve CMCNKS'ye kıyasla, saf CMC daha geniş bir spektrum sergilemiştir. Saf CMC, CMCNFS ve CMCNKS liflerinin kristallik indisleri sırasıyla %53,7; %62,5 ve %74,4 olarak tespit edilmiştir. Saf CMC'nin başlangıç ve en yüksek bozunma sıcaklıkları sırasıyla 244°C ve 302°C olarak bulunmuştur. CMCNFS ve CMCNKS içinse bu değerler sırasıyla 270°C , 306°C ve 250°C , 328°C olarak belirlenmiştir. Kısacası hem CMCNFS hem de CMCNKS saf CMC'ye kıyasla daha yüksek ısıl özellik sergilemiştir. Nanokompozit filmlerin özellikleri incelendiğinde, CMCNFS filmlerinin kalınlıklarının CMCNKS filmlerinkine oranla bir miktar daha yüksek olduğu saptanmıştır. NFS ve NKS ilavesiyle, saf CMC filminin çekme direncinin ilk önce arttığı, ancak daha sonra bir düşüş içerisine girdiği tespit edilmiş ve saf CMC filminin çekme direnci $30,83 \pm 1,61$ MPa olarak bulunmuştur. Bu düşüşün sebebi ise nanoparçacıkların film içerisindeki kümelenmeleri olarak açıklanmıştır. En yüksek çekme direnci %4 NKS ve NFS takviyeli filmlerde CMCNKS için $45,42 \pm 1,78$ MPa; CMCNFS içinse $53,07 \pm 1,70$ MPa olarak ortaya konulmuştur. Ancak bunun yanında, NKS ve NFS içeriklerinin artmasıyla nanokompozit filmlerin kopma anındaki uzamalarının kademeli biçimde azaldığı görülmüştür. Filmlerin morfolojik özelliklerine bakıldığında, nanoparçacıkların içeriğinin %4'ten daha fazla olması durumunda, film içerisinde kümelenmenin başladığı ifade edilmiştir. NKS ve NFS'nin ilavesinin, saf CMC filmlerinin kimyasal bağ yapılarını değiştirmediği FTIR analizi ile belirlenmiştir. Saf CMC, %4 NFS ve NKS içeriğine sahip CMCNFS ve CMCNKS filmlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla 56°C , 70°C ve 78°C ; en yüksek bozunma sıcaklıkları ise sırasıyla 278°C , 282°C ve 281°C olarak bulunmuştur. Saf CMC filminin 660 nm 'deki UV geçirgenliği %88,91 olarak bulunmuşken, nanokompozit filmlerdeki NKS ve NFS oranlarının artmasıyla UV geçirgenlik oranlarının gittikçe azaldığı tespit edilmiştir. %4 oranında NKS ve NFS içeren nanokompozit filmlerin 660 nm 'deki UV geçirgenlik

oranları CMCNKS filmi için %70'in üzerinde saptanmışken, CMCNFS filmi için %60'ın altında belirlenmiştir.

Zhang vd. (2021), NKS ve atık ofis kağıdı (OWF) lifleri ile güçlendirilmiş polilaktik asit kompozitlerinin mekanik ve ısıl özelliklerini araştırmışlardır. Atık kağıt ve bundan üretilen NKS liflerinin FTIR analizi sonucunda, her iki örnek için 3.400 cm^{-1} 'de selüloz molekülündeki serbest O–H bağı tespit edilmiştir. 2.906 ve 2.910 cm^{-1} 'de görülen pikler sırasıyla metil ve metilen bağlarına atfedilmiştir. Ayrıca moleküllerarası O–H bağı 2.900 cm^{-1} civarında görülmüştür. 878 ve 709 cm^{-1} 'de inorganik karbonat bileşikleriyle bağlantılı pikler belirlenmiştir. NKS örneğinde 895 cm^{-1} 'de ortaya çıkan titreşimin selülozun glikozidik bağ yapısından kaynaklandığı ifade edilmiştir. FTIR analizi ile atık kağıt ve NKS'nin benzer bağ yapılarına sahip olduğu görülmüştür. Atık kağıt ve NKS'nin kristallik indisleri sırasıyla %57,5 ve %75,3 olarak saptanmıştır. NKS liflerinin çaplarının $4 - 20\text{ nm}$, uzunluklarının ise $100 - 350\text{ nm}$ arasında değiştiği tespit edilmiştir. %4 NKS ilave edilmiş NKS/PLA nanokompozitlerinin çekme direnci ve kopma anındaki uzaması saf PLA filmine kıyasla sırasıyla %9,7 ve %5,8 oranlarında artmıştır. Ayrıca eğilme mukavemeti ve darbe dayanımı %3 NKS takviyeli PLA filmlerinde en yüksek noktaya ulaşmıştır. NKS'nin yüksek oranlarda yapılan ilavesinin, bu parçacıkların kümelenmeye olan eğilimlerinden ötürü nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde düşüşe sebep olduğu fikrini ortaya atmıştır. Atık ofis kağıdı (OWF) içeriğinin artmasıyla, PLA/NKS/OWF nanokompozitlerinin çekme direnci ve darbe dayanımının kademeli olarak azaldığı görülmüş ve bu nanokompozitlerin en yüksek eğilme direnci, süspansiyona %15 OWF ilavesinde elde edilmiştir. OWF liflerinin ilavesinin matris ve NKS arasındaki bağı zayıflatmasından ötürü, PLA/NKS nanokompozitlerinin mekanik özelliklerini düşürdüğü ifade edilmiştir. Saf PLA filminin başlangıç ve en yüksek bozunma sıcaklıkları sırasıyla 306°C ve 363°C olarak bulunmuştur. PLA/NKS ve PLA/NKS/OWF filmlerinin başlangıç ve en yüksek bozunma sıcaklıkları ise sırasıyla 303°C ; 360°C ve 291°C ; 346°C olarak tespit edilmiştir. Saf PLA filmine kıyasla, ilave edilen NKS içeriğinin artması, kompozit filmlerin su absorpsiyonunu zamana bağlı olarak arttırmıştır. Ayrıca atık kağıt liflerinin PLA/NKS süspansiyonuna ilave edilmesi ile birlikte, bu liflerin yüksek hidrofilik özelliğe sahip olmasından dolayı, nanokompozitlerin su absorpsiyonu çok daha fazla yükselmiştir.

Rizal vd. (2021a), biyobozunur polimerlerde takviye malzemesi olarak kenaf kabuğundan elde ettikleri NFS liflerinin kullanımını araştırmışlardır. Üretilen NFS liflerinin çaplarının 5 – 25 nm arasında değiştiği görülmüştür. FTIR analiz ile hammadde, ağartılmış lif ve NFS liflerinin kimyasal yapılarını oluşturan O–H, C–H, CH₂, C–O, C–C vb. bağları tespit etmişlerdir. Benzer şekilde saf PLA ve PLA/NKS nanokompozitlerinin de bağ yapıları incelenmiş ve 3.000 – 2.900 cm⁻¹ arasında tespit edilen pikler NFS'nin ya da PLA'nın laktik asitinin C–H bağına atfedilmiştir. 2.000 – 1.500 cm⁻¹ arasında tespit edilen titreşim PLA'dan kaynaklanan C=O bağına simgelemiştir. Ayrıca 1.500 – 1.000 cm⁻¹ arasında görülen pik selülozun C–O bağı varlığını ortaya koymuştur. 1.000 cm⁻¹'den daha düşük frekansta görülen pikin C–C bağına ait olduğu saptanmıştır. Saf PLA, PLA/%1NFS, PLA/%3NFS ve PLA/%5NFS nanokompozitlerinin mekanik özellikleri incelendiğinde, filmlerin çekme dirençlerinin NFS içeriğinin artmasıyla artış gösterdiği belirlenmiş ve en yüksek çekme direnci PLA/%5NFS filminde 42,5 MPa olarak bulunmuştur. Benzer şekilde filmlerin çekme modülleri de NFS içeriğine bağlı olarak artış göstermiş ve en yüksek çekme modülü 620,5 MPa ile PLA/%5NFS filminde saptanmıştır. Nanokompozitlerin elastikiyet oranları ise diğer mekanik özelliklerin aksine NFS konsantrasyonunun artmasıyla düşüş göstermiştir. Bundan dolayı en yüksek elastikiyet oranı %12,8 ile saf PLA filminde tespit edilmiştir. Nanokompozitlerin ısıl özellikleri incelendiği zaman, NFS içeriğinin artmasıyla filmlerin başlangıç bozunma sıcaklıklarının arttığı görülmüştür. Nanokompozitlerin bozunmaya başladıkları sıcaklıklar saf PLA, PLA/%1NFS, PLA/%3NFS ve PLA/%5NFS filmleri için sırasıyla 350°C, 352°C, 355°C ve 359°C olarak belirlenmiştir. Ayrıca NFS oranı arttıkça, nanokompozitlerin su absorpsiyon oranlarının da arttığı görülmüştür.

Rizal vd. (2021b), yeşil ambalaj uygulamaları için polilaktik asit/kitin biyobozunur kompozitlerde takviye malzemesi olarak tekstil atıklarından üretilen NFS liflerinin kullanımını incelemişlerdir. FTIR analizi ile NFS liflerinin kimyasal bağ yapıları belirlenmiştir. 3.200 – 3.500 cm⁻¹ arasında O–H bağı, 2.500 – 3.000 cm⁻¹ arasında C–C bağı ve 1.500 – 2.000 cm⁻¹ arasında C–H bağı tespit edilmiştir. 1.050 cm⁻¹'de görülen pikin ise C–O titreşimine ait olduğu saptanmıştır. Üretilen NFS liflerinin çaplarının 10 – 30 nm arasında değiştiği görülmüştür. PLA/kitin/NFS kompozitlerin en yüksek çekme direnci %5 NFS takviyeli malzemede 83,7 MPa olarak, en yüksek

elastikiyet oranı ise NFS takviyeli malzemede %17 olarak tespit edilmiştir. Benzer şekilde en yüksek çekme modülü %5 NFS takviyeli kompozitlerde 7.836,2 MPa olarak bulunmuştur. Sıcaklığın artmasıyla birlikte bütün kompozitlerin depolama modüllerinin azaldığı görülmüş ve en yüksek depolama modülü yaklaşık 35 MPa ile PLA/kitin/%5NFS kompozitlerinde belirlenmiştir. Kompozitlerin bozunmaya başladığı sıcaklıklara bakıldığında en yüksek değere (298°C) saf PLA filminin, en düşük değere (276°C) ise PLA/kitin/%5NFS filminin sahip olduğu ifade edilmiştir. Kompozitlerdeki NFS oranı arttıkça bozunma sıcaklıklarının bir miktar azaldığı, ancak kompozitlerin su absorpsiyonunun arttığı görülmüştür. En yüksek su absorpsiyon oranına yaklaşık %12 ile %5 NFS takviyeli kompozitlerde rastlanılmıştır. Diğer taraftan temas açısı ise NFS içeriğindeki artışa ters orantılı bir şekilde azalış göstermiştir. En yüksek temas açısı 84° ile saf PLA filminde, en düşük temas açısı ise 66° ile PLA/kitin/%5NFS filminde tespit edilmiştir.

Shalom vd. (2021), NKS ve mısır zeini (CZ) ile ürettikleri biyokompozit filmlerinin oksijen ve su buharı bariyer özelliklerini incelemiştir. Filmler hem 1,2,3,4-bütantetrakarboksilik asit (BTCA) ile bağlanarak hem de bağlanmadan üretilmişlerdir. Bağlanmamış filmler ve bağlanmış filmler arasında en yüksek optik geçirgenliğe (yaklaşık %80 – 85) sahip olan saf NKS filmi olarak tespit edilmiştir. Bağlanmış NKS/CZ filmlerinin su absorpsiyonunun bağlanmamış olanlara kıyasla oldukça düşük olduğu görülmüştür. Böylece BTCA'nın filmlerin su absorpsiyonunu engellemede çok önemli bir rol üstlendiği ortaya konulmuştur. Bağlanmamış filmlerde en yüksek su absorpsiyonu saf NKS filminde yaklaşık %190 olarak, bağlanmış filmlerde ise en yüksek su absorpsiyonu 3NKS/1CZ filminde yaklaşık %19 olarak belirlenmiştir. BTCA kullanılmış ve kullanılmamış filmlerdeki en yüksek su temas açısı 15NKS/1CZ filminde sırasıyla 60° ve 62,6° olarak bulunmuştur. Genel itibarıyla CZ ilavesinin filmlerin temas açılarını arttırdığı görülmüştür. En yüksek oksijen transfer oranı bağlanmamış 30NKS/1CZ filminde yaklaşık 200 cc/m²·gün olarak tespit edilmiştir. Bağlanmamış filmlerin en yüksek çekme gerilimi 15NKS/1CZ filminde 73±7,5 MPa olarak bulunmuşken, bağlanmış filmlerin en yüksek çekme gerilimi 30NKS/1CZ filminde 82,6±10,2 MPa olarak bulunmuştur. Filmlerin Young's modülleri ise bağlanmamış olanlar için 10NKS/1CZ'de 7.727,5±198,7 MPa olarak belirlenmiştir. Bağlanmış olanlarda ise filmlerdeki NKS oranları değişmesine rağmen, Young's

modüllerinde gözle görülür bir değişim tespit edilmemiştir. TGA analizi sonucunda, biyokompozit filmlerin bozunma sıcaklıklarının 240°C – 270°C arasında değiştiği saptanmıştır. Ayrıca BTCA ile bağlanmış filmlerin bozunma sıcaklıklarının, bağlanmamış olanlara kıyasla bir miktar yüksek olduğu görülmüştür.

Xu vd. (2021), NFS ve bunlardan üretilen filmlerin özelliklerine, NFS üretimi sonrası uygulanan endoglukonaz ve yüksek basınçlı homojenleştirme işlemlerinin etkisini araştırmışlardır. Endoglukonaz ile işlem görmüş NFS E-NFS olarak; homojenleştirme uygulanmış NFS H-NFS olarak ve hem endoglukonaz hem de homojenleştirme işlemi uygulanmış NFS EH-NFS olarak kodlanmıştır. Öğütme işlemi ile üretilen NFS'nin ortalama genişliği $61,62 \pm 23,64$ nm olarak belirlenmiştir. H-NFS, E-NFS ve EH-NFS liflerinin ortalama genişlikleri ise sırasıyla $32,84 \pm 10,40$ nm; $34,66 \pm 11,06$ nm ve $18,85 \pm 4,51$ nm olarak tespit edilmiştir. NFS liflerinin kristallik indisi %68,8 olarak bulunmuşken, bu değerler H-NFS için %65,9; E-NFS için %73,1 ve EH-NFS için %67,3 olarak saptanmıştır. Örneklerin polimerleşme derecelerinin (DP) hammadde için 1.230, NFS için 1077, H-NFS için 996, E-NFS için 874 ve EH-NFS için 725 olduğu görülmüştür. Filmlerin üretimi, NFS liflerinin sıvı azot ile dondurulmasıyla gerçekleştirilmiş, ayrıca EH-NFS örneği akrilik reçinesi ile işlem yapılarak ekstra bir kompozit film üretilmiştir (AB-EH-NFS olarak adlandırılmıştır). NFS, H-NFS, E-NFS ve EH-NFS filmlerinin porozite oranları sırasıyla %15,35; %11,35; %9,31 ve %6,60 olarak bulunmuştur. En düşük temas açısı NFS filminde 49° ile; en yüksek temas açısı AB-EH-NFS filminde 104° ile tespit edilmiştir. E-NFS, H-NFS ve EH-NFS filmlerinin temas açıları ise sırasıyla 64° , 68° ve 75° olarak bulunmuştur. Filmlerin en düşük çekme direncinin saf akrilik reçinesi filminde $35,18 \pm 3,71$ MPa; en yüksek çekme direncinin EH-NFS filminde $177,99 \pm 6,09$ MPa olduğu görülmüştür. Saf akrilik reçinesi filminin kopma anındaki uzaması $\%2,35 \pm 0,24$ ile en düşük; NFS filminin kopma anındaki uzaması $\%14,72 \pm 2,92$ ile en yüksek seviyede bulunmuştur. Filmlerin Young's modüllerinin değerleri saf akrilik reçinesi filmi hariç 4,6 – 6,2 GPa arasında değişmiştir. Ayrıca bu filmlerin oksijen geçirgenlik özellikleri incelendiğinde en düşük değer $6,33 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{gün}$ ile E-NFS filminde; en yüksek değer ise $89,85 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{gün}$ ile saf akrilik filminde elde edilmiştir.

La Fuente vd. (2021), NFS ilaveli ozonlanmış manyok nişastası ile üretilen filmlerin mekanik, bariyer ve fonksiyonel özelliklerini incelemiştir. Saf, 15 dk, 30 dk ve 60 dk ozonlanmış olmak üzere 4 farklı nişasta türü kullanılmıştır. NFS ise %0, %1, %2 ve %5 konsantrasyonlarında film süspansiyonlarına ilave edilmiştir. %5 NFS ilaveli bütün filmlerde NFS liflerinin kümelenme eğiliminde oldukları morfolojik incelemeler sonucunda ortaya konulmuştur. En düşük çekme direnci %5 NFS takviyeli saf nişasta filminde $1,16 \pm 0,17$ MPa olarak bulunmuşken, en yüksek çekme direnci NFS takviyeli saf nişasta filminde $7,00 \pm 1,27$ MPa olarak bulunmuştur. Filmlerin en düşük gerilme değeri NFS ilave edilmiş ve 60 dk ozonlanmış örnekte $19,77 \pm 8,77$ MPa olarak tespit edilmişken, en yüksek gerilme değeri ise $76,12 \pm 10,45$ MPa ile %5 NFS'li ozonlanmamış nişasta filminde belirlenmiştir. Bir başka mekanik özellik olan Young's modülünde ise en düşük değer %5 NFS'li ozonlanmamış nişasta filminde $22,00 \pm 5,93$ MPa olarak bulunmuştur. En yüksek Young's modülü ise NFS ilaveli ozonlanmamış nişasta filminde $128,15 \pm 34,10$ olarak saptanmıştır. Filmlerin su buharı geçirgenlik özelliklerine bakıldığında en yüksek değerlere NFS ilavesiz ve ozonlanmış nişasta filmlerinde rastlanmıştır ($25 - 30$ g*mm/gün*m²*kPa). NFS takviyeli filmlerde ise bu değerler NFS konsantrasyonuna bağlı olarak fazla bir fark içermemiş ve yaklaşık $5 - 10$ g*mm/gün*m²*kPa arasında değişim göstermiştir. Filmlerin su temas açıları %2 ve %5 NFS içeriğine sahip filmlerde diğerlerine göre daha düşük tespit edilmiştir. Ayrıca ozonlama süresi arttıkça, filmlerin su temas açılarının azaldığı görülmüştür. En yüksek su temas açısı yaklaşık 50° ile NFS'siz ozonlanmamış nişasta filmi ve NFS'li 15 dk ozonlanmış filminde tespit edilmiştir. En düşük su temas açılarına ise genellikle 60 dk ozonlanmış filmlerde rastlanılmıştır ($25^\circ - 30^\circ$ arasında). Diğer taraftan NFS takviyeli filmlerin yağ temas açıları $30^\circ - 40^\circ$ arasında bulunmuştur. Filmlerin opaklıklarının ise, NFS konsantrasyonundaki artışla doğru orantılı olarak arttığı saptanmıştır. Farklı oranlarda NFS ilavesinin, filmlerin sızdırmazlık özelliklerini geliştirdiği görülmüş ve bundan dolayı bu filmlerin endüstriyel paketleme uygulamalarında alternatif bir malzeme olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Zhong vd. (2020), yapmış oldukları çalışmada geri dönüştürülmüş kot kumaşından ve ağartılmış pamuk kumaşından elde edilmiş NKS ve TEMPO-NFS'ler ile polivinil alkol (PVA) kullanarak nanokompozit film üretimini gerçekleştirmişlerdir. Elde

ettikleri NKS ve TEMPO-NFS liflerinin genişlik ve uzunluklarını kot kumaşı ve pamuk kumaşı için sırasıyla 12,5±4,3 nm; 151,7±52,6 nm, 11,9±6,7 nm; 127,7±43,8 nm ve 9,90±3,8 nm; 162,3±86,0 nm, 11,4±5,3 nm; 175,2±93,0 nm olarak belirlemişlerdir. Zeta potansiyelleri bakımından hem kot kumaşı hem de pamuk kumaşı için TEMPO-NFS liflerinin değerleri NKS liflerinden daha yüksek tespit edilmiştir (-52±3; -52±2 ve -36±2; -33±2). Örneklerin kristallik indisleri ise kot kumaşı NKS'leri için %85,6 ve TEMPO-NFS'leri için %66 olarak saptanmışken, pamuk kumaşı NKS'leri için %86,4 ve TEMPO-NFS'leri için %71,6 olarak bulunmuştur. Örneklerin başlangıç ve asıl bozunma sıcaklıkları kot kumaşı NKS, TEMPO-NFS'leri ve pamuk kumaşı NKS, TEMPO-NFS'leri için sırasıyla 285°C, 336°C; 230°C, 291°C ve 275°C, 328°C; 229°C, 290°C olarak tespit edilmiştir. FTIR analizi ile NKS örneklerinde 1.034 cm⁻¹'de sülfat grupları saptanmıştır. 1.650 cm⁻¹'de selülozdaki absorbe edilen suyun varlığına işaret eden bir pik tespit edilmiştir. Ayrıca TEMPO oksidasyonu ile birlikte 1.620 cm⁻¹ dolaylarında görülen bantın karboksilat gruplarındaki C=O titreşiminden kaynaklandığı belirlenmiştir. Kot kumaşı ve pamuk kumaşı NKS ve TEMPO-NFS liflerinin %5 ve %10 oranında takviyesinin, PVA filmlerinin çekme direncini önemli derecede arttırmıştır. Benzer şekilde çekme modulündeki artışın da filmlerdeki nanoselüloz içeriğindeki artışla genellikle doğru orantılı olduğu saptanmıştır. Benzer şekilde farklı nanoselüloz takviyelerinin PVA kompozit filmlerinin ısıl kararlılığını iyileştirmiştir.

Ong vd. (2020), palmiye ağacından sülfürik asit hidrolizi ile NKS üretmiş ve polivinil alkol nanokompozit filmlerin mekanik ve biyo-bozunabilirlik performanslarını incelemişlerdir. Üretilen NKS'nin genişlikleri 79,20 nm ± 11,69 nm olarak saptanmıştır. Nanokompozit filmlerin üretiminde kullanılan NKS liflerinin oranı %3, %5 ve %10 olarak belirlenmiş ve saf PVA filmlerinde tespit edilen 39,36 MPa çekme direnci, %3, %5 ve %10 NKS ilaveli nanokompozit filmlerde sırasıyla 39,59 MPa, 44,11 MPa ve 44,70 MPa olarak bulmuşlardır. Elastikiyet modulünün NKS içeriğinin artmasıyla, arttığı tespit edilmiştir (905,68 MPa'dan 1.919,51 MPa'a). Bununla birlikte nanokompozit filmlerin kopma anındaki uzaması, NKS içeriğinin artmasıyla azalmıştır. Nanokompozit filmlerin biyo-bozunabilirlik özelliklerinin de biyo-bozunabilir çanta üretimi için yüksek potansiyele sahip olduğu görülmüştür.

Patel ve Joshi (2020), çalışmalarında muz kabuğundan *Trichoderma reesei* selüloz enzimi kullanarak NFS hazırlamış, bunların genişlik ve uzunluklarını sırasıyla 53,94 nm ve 551,4 nm olarak bulmuşlardır. Bozunma sıcaklığı ise 300°C – 425°C arasında saptanmıştır. Nanokompozit filmlerin FTIR analizi sonucunda 2.929 cm^{-1} 'deki titreşim C–H bağı, 1.639 cm^{-1} 'deki titreşim C=O bağı, 1.446 cm^{-1} 'den 1.346 cm^{-1} 'e kadar olan titreşimler C–H bağlarını, 1.160 cm^{-1} 'deki titreşim ise C–O bağı yansıtmıştır. Filmlerin en yüksek yükteki gerilme miktarı, ilave edilen NFS'nin miktarındaki artışla doğru orantılı olarak artmıştır. Saf PVA filmlerinin %3,30 olan gerilmesi %1, %2 ve %5 NFS ilavesinde sırasıyla %185,60; %211,94 ve %256,62'ye yükselmiştir. Ancak saf PVA nanokompozit filmlerinin suda çözünübilirliği %98,72 iken, bu değerler %1, %2 ve %5 NFS takviyeli filmleri için sırasıyla %96,68; %92,54 ve %86,70'e azalmıştır.

Xu vd. (2020), yapmış oldukları çalışmalarında hindistan cevizi ağacı yaprak saplarından NFS elde etmişler ve NFS/PVA/Karbon kuantum noktası kompozit filmlerini üretmişlerdir. Filmlerin FTIR analizi ile 1.446 cm^{-1} 'de O–H bağı, 1.332 cm^{-1} 'de C–H bağı, 1.086 cm^{-1} 'de C–O–C bağı ve 1.042 cm^{-1} 'de C–O bağı bulmuşlardır. 1.042 cm^{-1} 'deki titreşimin yoğunluğu karbon kuantum noktasının varlığı ile açıklanmıştır. Karbon kuantum noktasının miktarındaki artışla (0,1 mL'den 4 mL'e), filmlerin su absorpsiyon oranının önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir (%119,6'dan %42'ye). Ayrıca karbon kuantum noktasının artırılmasıyla, nanokompozit filmlerin UV ışık bariyer özelliklerinin de iyileştiği görülmüştür.

Tarrés vd. (2020), çalışmalarında okaliptüs talaşlarından NFS üretiminde iki farklı mekanik yöntemi (yüksek basınçlı homojenleştirme ve öğütme) kıyaslamışlardır. Yüksek basınçlı homojenleştirme ile elde edilen NFS liflerinin çapları 27,9 nm – 30,7 nm arasında iken, öğütme yöntemi ile elde edilen NFS liflerinin çapları 29,5 nm – 32,3 nm arasında olduğu görülmüştür. Örneklerin 800 nm dalga boyundaki geçirgenlikleri homojenleştirme ile üretilen NFS'lerde %32,5 – %44,1 arasında, öğütücü ile üretilen NFS'lerde %28,8 – %40,8 arasında olduğu tespit edilmiştir ve spesifik yüzey ise sırasıyla 86,7 m^2/gr – 95,5 m^2/gr ve 82,5 m^2/gr – 90,4 m^2/gr olarak bulunmuştur. Enerji tüketimi yüksek basınçlı homojenleştiricide 19,07 kWh/kg, öğütücüde 12,86 kWh/kg olarak hesaplanmıştır.

Jia vd. (2020), TEMPO-NFS, grafen oksit (GO) ve polivinil alkol (PVA) ile nanokompozit malzeme üretmiş ve farklı özelliklerini araştırmışlardır. Filmlerin GO miktarındaki artışın, filmlerin yüzeylerinin daha pürüzsüz hale gelmesini sağladığı görülmüştür. FTIR analizleri ile nanokompozit filmlerin kimyasal yapısını oluşturan O–H, C–H, C=O vb. bağlar farklı titreşim bantlarında tespit edilmiştir. GO ilavesiyle birlikte süspansiyondaki NFS oranı arttıkça, zeta potansiyelleri kademeli olarak azalmış (–45,5 mV’den –37,6 mV’e kadar), en yüksek zeta potansiyeline ise saf NFS süspansiyonunda rastlanmıştır. Saf NFS filmleri ile kıyaslandığında, GO ilaveli filmlerin ışık geçirgenliği %70’den fazla azalmıştır. PVA/NFS kompozit filmlerin morfolojik özelliklerine bakıldığında, yüksek oranda kümelenmelere rastlanmış, ancak GO ilavesiyle yüzeyler daha pürüzsüz bir hal almıştır. Saf PVA filmleri ile kıyaslandığında, NFS/GO/PVA nanokompozit filmlerinin ilk bozunma sıcaklıklarının daha yüksek olduğu görülmüş ve 300°C’nin altında daha az ağırlık kayıpları meydana gelmiştir. Bu filmlerin asıl bozunmaları ise 400°C’nin üstünde gerçekleşmiştir. Saf PVA filmlerinin rutubet absorpsiyonun, NFS/GO/PVA filmlerine göre oldukça yüksek olduğu, ancak NFS/GO/PVA filmlerinin UV ışık aralığında çok zayıf bir ışık geçirgenliğine sahip olduğu görülmüştür. Mekanik özellikler incelendiği zaman, saf PVA filmlerine göre çekme direnci ve Young modulünün sırasıyla PVA/NFS için %15,69 ve %95,12; PVA/GO için %52,94 ve %175,61; NFS/GO/PVA için %74,5 ve %278 oranlarında arttığı belirlenmiştir. Bundan dolayı PVA filmlerine NFS ve GO’ların ilavesinin, nanokompozit filmlerin mekanik özelliklerini mükemmel derecede geliştirdiği ortaya konulmuştur.

Kian vd. (2020), yapmış oldukları çalışmada zeytin liflerinden farklı sürelerde (30 dk, 45 dk ve 60 dk) sülfürik asit hidroliz yöntemiyle NKS üretmiş ve bu malzemelerin özelliklerini incelemişlerdir. NKS liflerinin genişlik ve uzunlukları 30, 45 ve 60 dk hidroliz süreleri için sırasıyla 11,35 nm ve 168,28 nm, 7,23 nm ve 135,41 nm, 6,92 nm ve 124,16 nm olarak tespit edilmiştir. Yüzey alanları ve zeta potansiyelleri ise 30 dk’lık hidroliz için 11,26 m²/g ve –19,3 mV, 45 dk’lık hidroliz için 18,74 m²/g ve –24,8 mV, 60 dk’lık hidroliz için 19,41 m²/g ve –25,9 mV olarak bulunmuştur. XRD analizi neticesinde NKS örneklerinin kristallik indislerinin, asit hidroliz süresinin artmasıyla doğru orantılı olarak arttığı belirlenmiştir. Bu değerler 30 dk, 45 dk ve 60 dk’lık işlem süreleri için %74,8, %79,8 ve %83,1 olarak saptanmıştır ve ayrıca 60

dk'lık asit hidroliz süresi ile üretilmiş NKS liflerinin en iyi ısıl özelliklere sahip olduğu görülmüştür (İlk bozunma 320,3°C'de ve asıl bozunma 363,8°C'de gerçekleşmiştir).

Wang vd. (2020), mikrokristalin selülozdan (MKS) NKS üretmiş ve bunları polilaktik asit (PLA) ve polianilin (PANI) nanokompozit filmlerinin iyileştirilmesinde kullanmışlardır. Elde edilen NKS liflerinin uzunlukları 200 – 500 nm arasında bulunmuştur. Filmlerin FTIR analizleri sonucunda 1.754 cm⁻¹'de C=O bağı, 1.452 cm⁻¹'de CH₃ bağı, 1.383 cm⁻¹'de C-H bağı, 1.181 cm⁻¹'de C-O bağı, 1.083 cm⁻¹'de C-O-C bağı, 1.557 cm⁻¹'de ve 1.484 cm⁻¹'de C=C bağı belirlenmiştir. PANI ilaveli PLA filmlerinin bozunma sıcaklıkları 565°C olarak tespit edilmiş olmakla birlikte bu filmlerin en iyi ısıl özelliklere sahip kompozit filmler olduğu görülmüştür. NKS ilavesinin ise filmlerin ısıl özelliklerinde önemli derecede bir düşüşe sebep olduğu saptanmıştır (%63,2 ve %90,1 oranlarında azalma). Ayrıca NKS oranlarındaki artışla, nanokompozit filmlerin süspansiyonlarının viskozitelerinin azaldığı saptanmıştır. %1, %2, %3 ve %4 NKS ilavesiyle PLA/PANI kompozitlerinin çekme dirençlerinin 18,5 MPa'dan sırasıyla 20,4 MPa, 24 MPa, 25,7 MPa ve 26,1 MPa'a yükseldiği tespit edilmiştir. Benzer şekilde çekme modulleri de artmış, ancak kopma anındaki uzama (Eb) aynı oranda azalmıştır. NKS oranının artmasıyla, PLA/PANI/NKS filmlerinin elektriksel iletkenlik özelliklerinin düşüş gösterdiği saptanmıştır.

Sucharitpong vd. (2020), NKS/Naylon-6 (N6) kompozit filmlerinin üretimini ve özelliklerini araştırmışlardır. NKS'leri sülfürik asit hidroliz yöntemi ile şeker kamışı küspesinden üretmişler ve Naylon-6 filmlerine %1, %3, %5 ve %7 oranlarında ilave edilmişlerdir. Üretilen NKS liflerinin çap ve uzunluğunu 52,4 ± 14,8 nm ve 400,38 ± 104,8 nm olarak bulmuşlardır. Hidroliz reaksiyonunun verimi %25-30 aralığında hesaplamışlardır. Saf NKS, saf N6 ve NKS/N6 filmlerinin FTIR analizlerine göre farklı titreşimler gözlemlenmiştir. Saf N6 filmlerinde 3.293 cm⁻¹'de N-H bağını, 2.936 cm⁻¹ ve 2.868 cm⁻¹ piklerinde antisimetrik ve simetrik CH₂ bağlarını, 1.635 cm⁻¹'de C=O bağı, 1.264 cm⁻¹ ve 1.200 cm⁻¹'de sırasıyla C-N ve N-H bağları tespit edilmiştir. Saf NKS filmlerinin FTIR analizinde C-H, O-H, C-O-C vb. genel bağlar belirlenmiştir. NKS/N6 nanokompozit filmlerin FTIR bantlarının, saf N6 kompozit filmlerinkine benzer titreşimler sergilediği saptanmıştır. Saf NKS filmlerinin kristallik indisi en yüksek olarak (%71,93), saf N6 filmlerinin kristallik indisi en düşük

olarak (%59,47) bulunmuş ve NKS ilavesi arttıkça, NKS/N6 nanokompozit filmlerinin kristallik indislerinin tedrici olarak azaldığı tespit edilmiştir. NKS içeriğinin artmasıyla, filmlerin opaklığı artma eğilimi göstermiştir. Kompozitlerin mekanik özelliklerine bakıldığında, NKS ilavesiyle filmlerin çekme geriliminin ve Young modulünün arttığı görülmüş, en yüksek çekme gerilimine ve Young modülüne %1 NKS ilaveli filmlerde rastlanmıştır, ancak NKS içeriği arttıkça, bu değerlerin peyderpey azaldığı saptanmıştır. Kompozitlerin ısıl özellikleri bakımından saf N6 ve N6/NKS filmleri arasında çok önemli bir fark görülmemiştir.

Supian vd. (2020), yapmış oldukları çalışmada meyve sapı atıklarından bir öğütücü yardımıyla NFS üretmiş ve özelliklerine bakmışlardır. Morfolojik incelemeler sonucunda NFS liflerinin çapları ortalama 17,85 nm olarak bulunmuştur. FTIR analizi ile NFS liflerinin yapısını meydana getiren O–H, C–H, C–O–C, C=O gibi selülozik bağlar ve C=H, C=C, C=O, =C–O gibi kalıntı lignin ve hemiselülozları yansıtan bağlar tespit edilmiştir. Hammadde ve NFS liflerinin bozunmaya ilk başladığı sıcaklıklar (200°C – 201°C) ile asıl bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıkların (354°C – 350°C) hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. Hammaddenin kristallik indisi %82,93 olarak belirlenmişken, bu değer NFS’de %85,09 olarak bulunmuştur.

Ilyas vd. (2019a), yüksek basınçlı bir homojenleştiricideki devir sayısının (5, 10 ve 15) hurma şekeri NFS liflerinin verim, fiziksel-kimyasal, morfolojik ve ısıl özellikleri üzerine olan etkisini incelemişlerdir. NFS liflerinin verimi 5, 10 ve 15 devir için sırasıyla %69,91; %78,12 ve %92,52 olarak bulunmuştur. FTIR analizi sonucunda üç farklı devir sayısında üretilen NFS liflerinin kimyasal yapılarında herhangi bir değişim olmadığı ve aynı kimyasal bağ türlerine sahip oldukları tespit edilmiştir. TEM analizi ile yapılan morfolojik incelemelerde NFS üretimindeki devir sayısı arttıkça, örneklerin çaplarının azaldığı saptanmıştır. Bu değerler 5 devir için $21,37 \pm 6,91$ nm, 10 devir için $11,54 \pm 2,77$ nm ve 15 devir için $5,5 \pm 0,99$ nm olarak bulunmuştur. Boy/en oranları ise 5, 10 ve 15 devir için sırasıyla 122,4; 196,4 ve 404,12 olarak hesaplanmış, örneklerin zeta potansiyelleri de sırasıyla -39,5 mV, -36,6 mV ve -34,2 mV olarak belirlenmiştir. Örneklerin kristallik indislerini 5 devir için %75,73; 10 devir için %75,38 ve 15 devir için %81,19 olarak bulmuşlardır. Ayrıca 15 devir sonucunda

üretilen NFS liflerinin ısı özelliklerinin, diğerlerine kıyasla biraz daha yüksek olduğu saptanmıştır.

Ilyas vd. (2019b), hurma şekeri ağacı liflerinden yüksek basınçlı homojenleştirme yöntemi ile elde ettikleri NFS'leri yine bu hammaddeden elde ettikleri nişasta ile karıştırarak nanokompozit film üretmiş ve bu filmlerin morfolojik, mekanik ve fiziksel özelliklerini incelemiştir. Elde ettikleri NFS liflerinin ortalama çaplarını $5,5 \pm 0,99$ nm, uzunluklarını ise birkaç mikron olarak tespit etmişler ve zeta potansiyelini $-34,2$ mV olarak bulmuşlardır. Üretilen filmlerin ortalama kalınlıklarını ~ 123 μm ve yoğunlukları ise $1,433$ g/cm^{-3} olarak bulmuşlardır. Nanokompozit filmler içerisindeki NFS liflerinin oranı arttıkça, filmlerin kristallik indislerinde de artış olduğu gözlemlenmiştir (%22,81'den %43,36'ya). FTIR analizleri sonucunda nanokompozit filmlerde 995 cm^{-1} 'de C–O bağı, 1.335 cm^{-1} 'de sudaki O–H bağı, 1.644 cm^{-1} 'de C=O bağı, 2.925 cm^{-1} 'de C–H bağı vb. bağları tespit etmişlerdir. Nanokompozit filmlerin içerisindeki NFS oranı arttıkça, filmlerin çekme direnci ve çekme modülünün arttığı, ancak kopma anındaki uzamanın ise azaldığı görülmüştür. Saf nişasta kompozit filmlerine kıyasla, NFS takviyeli filmlerin çekme direnci %122,5 ve çekme modülü %124,68 oranında artmıştır.

Salari vd. (2019), şeker pancarı ve peynir altı suyundan elde edilen bakteriyel selüloz esaslı NKS liflerinin özelliklerini incelemiştir. Şeker pancarından elde edilen NKS liflerinin kristallik indisi %87,63 olarak belirlenmişken, peynir altı suyundan elde edilen NKS liflerinin kristallik indisi %73,55 olarak tespit edilmiştir. Her iki hammadde türünden üretilen NKS liflerinin ortalama genişlik ve uzunlukları birbirine çok yakın bulunmuş ve sırasıyla 25 nm ve 306 nm olarak hesaplanmıştır.

Wang vd. (2019), yaptıkları çalışmada atık pamuklu kumaşlardan NKS üretmiş ve bunları polilaktik asit (PLA) filmlerinin özelliklerinin geliştirilmesinde takviye malzemesi olarak kullanmışlardır. NKS liflerinin zeta potansiyeli $-38,9$ mV olarak tespit edilmiş; boy, çap ve boy/çap oranının 38 nm – 424 nm, 2 nm – 17 nm ve 10 – 32 arasında değiştiği belirlenmiştir. Saf PLA filmlerinin hem UV hem de görülebilir ışık altındaki geçirgenliklerinin oldukça yüksek olduğu (λ_{800} 'de %78,4), ancak %0,1 ve %0,7 oranlarındaki NKS ilavesiyle bu filmlerin λ_{800} 'deki ışık geçirgenliklerinin

sırasıyla %66,9 ve %52,7 seviyelerine azaldığı saptanmıştır. Filmlerdeki NKS oranı arttıkça, yaşanan kümelenmelerinden dolayı filmlerin kristalitelerinin azaldığı görülmüştür. Nanokompozit filmlerin camsı geçiş sıcaklığı, soğuk kristalleşme sıcaklığı ve erime pik sıcaklığı sırasıyla 60,1°C – 63,6°C, 114°C – 134,4°C ve 161,5°C – 167,8°C arasında değişmiştir. Saf PLA filmlerinde 30 MPa olan çekme direncinin, %0,1 NKS ilavesiyle 294 MPa'a yükseldiği görülmüştür. Fakat NKS içeriğinin artmasıyla filmlerin çekme direncinin kademeli biçimde azaldığı tespit edilmiştir. Bu duruma sebep olarak yüksek orandaki NKS içeriğinde, bu parçacıkların fazla miktarda kümelenmeleri gösterilmiştir. Benzer şekilde elastikiyet modülü de saf PLA filmlerinde 2,8 GPa iken, %0,1 NKS ilavesinde bu değer 12,8 GPa'a yükselmiş, ancak NKS içeriği arttıkça bu değer oldukça azalmış ve %0,7 NKS içeriğinde 3,7 GPa'a düşmüştür.

Perić vd. (2019), NFS ilavesinin polilaktik asit (PLA) filmlerinin ısıl ve mekanik özelliklerine olan etkilerini araştırmışlardır. NFS liflerinin üretiminde çift vidalı ekstrüder kullanılmış ve hamur ekstrüderden 1, 10 ve 20 kez (NFS1, NFS10 ve NFS20) geçirilmiştir. NFS liflerinin tamamının en yüksek bozunma sıcaklıklarının, hammadde hamurunun en yüksek bozunma sıcaklığından daha düşük olduğu görülmüştür. NFS20'lerin iyi bir liflenme sergilediği ve boy/en oranının diğer NFS'lere oranla çok daha yüksek olduğu saptanmıştır. NFS10/PLA ve NFS20/PLA filmlerinde genel olarak NFS dağılımının iyi olduğu, ancak bazı yerlerde kümelenmeler tespit edilmiştir. Saf PLA filmleri ile PLA/NFS1, PLA/NFS10 ve PLA/NFS20 filmlerinin çekme dirençleri arasında çok önemli bir fark görülmemiştir. PLA/NFS10 ve PLA/NFS20 filmlerinin camsı geçiş sıcaklıklarının (60,8°C), saf PLA filmlerinin camsı geçiş sıcaklığına (57,3°C) oranla daha yüksek olduğu saptanmıştır. Soğuk kristalleşme sıcaklığı saf PLA filmlerinde 98,5°C iken, PLA/NFS10 ve PLA/NFS20 filmlerinde bu değerler sırasıyla 94,1°C ve 94,7°C olarak bulunmuştur. Bütün nanokompozit filmlerin erime sıcaklıkları hemen hemen aynı değerde ölçülmüştür.

Hemmati vd. (2019), pamuk elyafından üç farklı sülfürik asit konsantrasyonunda (%50, %55, %65), üç farklı devirde (9.000, 10.500 ve 12.000 rpm) ve üç farklı süre boyunca (3, 5 ve 7 dk) işlem yaparak NKS üretmişlerdir. Elde edilen NKS liflerinin

ortalama uzunluk ve genişlikleri sırasıyla 229±97 nm ve 19±8 nm olarak saptanmıştır. Hammaddenin kristallik indisi %62 iken, NKS'nin kristallik indisi %82 olarak tespit edilmiştir. Hammadde ve NKS liflerinin FTIR analizi ile 3.000 – 3.500 cm⁻¹ bandında O–H bağı, 2.895 cm⁻¹'de metil ve metilen grupları, 1.644 cm⁻¹'de O–H bağı, 1.427 cm⁻¹'de hemiselülozun C–H bağı, 1.316 cm⁻¹'de CH₂ grubu, 1.160 cm⁻¹'de C–C bağı, 1.109 cm⁻¹'de glikozit eter bağlarının C–O–C titreşimi ve 1.059 cm⁻¹'de piranoz C–O–C halkasındaki titreşim ortaya konulmuştur. NKS örneğinin ısıl bozunması hammaddeye kıyasla daha düşük sıcaklıkta başlamış (NKS için bozunma 130°C – 420°C, hammadde için 270°C – 380°C), ancak kütle kaybı hammaddeye oranla daha düşük olmuştur (NKS için %60, hammadde için %83).

Kamelnia vd. (2019), *Ferula gummosa* bitkisinden NKS üretmiş ve bunların biyo-dağılımı incelenerek, tıbbi uygulamalardaki kullanımlarını araştırmışlardır. Örneklerin kimyasal yapısında tespit edilen O–H, C–H, =C–O–, C–O vb. bağlar hammadde, NKS, kalıntı lignin ve hemiselülozları işaret etmiştir. Hammaddelerin ve NKS liflerinin kristallik indisleri sırasıyla %30,69 ve %84,01 olarak bulunmuştur. Hammaddenin 449°C'deki asıl bozunma pikinde ağırlık kaybı %23 olarak bulunmuşken, NKS'nin 500°C'deki asıl bozunma pikinde ağırlık kaybı %43 olarak hesaplanmıştır. Hammaddenin zeta potansiyeli –21,1 mV, NKS'nin zeta potansiyeli –49,4 mV olarak ölçülmüştür. Elde edilen NKS liflerinin küresel şekilde olduğu ve çaplarının da ortalama 22,11 ± 5 nm olduğu saptanmıştır. Farklı konsantrasyonlardaki NKS liflerinin zehirlilik testleri, deney farelerinin farklı organlarındaki hücreler üzerinde denenmiştir. Farklı dozlarda uygulanan NKS liflerinin A549 hücre hattında herhangi bir zehir etkisi göstermediği ortaya konulmuştur ve böylece bu nano parçacıkların bazı hastalıkların tedavisinde kullanılabilirliği kanıtlanmıştır. Ayrıca düşük konsantrasyonlardaki NKS liflerinin hücre zarları ile iyi bir bağlanma yapabildiğini göstermiştir. NKS liflerinin deney farelerinin kan hücreleri içerisindeki kümelenmelerinin ve farklı organlar içerisindeki sirkülasyonunun değişiklik gösterdiği saptanmıştır. Bütün bu sonuçlardan yola çıkılarak *Ferula gummosa* bitkisinden kolaylıkla NKS üretilebileceği ve elde edilen bu nano parçacıkların herhangi bir zehirli etki göstermediği için bazı hastalıkların teşhisinde kullanılabileceği ortaya konulmuştur.

Espinosa vd. (2019), buğday samanından üç farklı mekanik yöntem ile (öğütücü, çift vidalı ekstruder ve yüksek basınçlı homojenleştirici) NFS üretmiş ve bunların kartonların geri dönüşümünde kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Elde edilen NFS liflerinin verimi öğütücü, çift vidalı ekstruder ve yüksek basınçlı homojenleştirici için sırasıyla %35,8; %15,17 ve %55,6 olarak bulunmuştur. Aynı sıra ile NFS liflerinin ortalama çap ve tahmini uzunluklarının ise 22 nm, 20 nm ve 13 nm; 4.163 nm, 4.437 nm ve 4.939 nm olduğu belirlenmiştir. FTIR analizleri sonucunda NFS liflerinin hepsinde benzer titreşim bantları görülmüş ve böylece farklı mekanik üretim yöntemlerinin NFS liflerinin kimyasal yapısı üzerine herhangi bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. NFS liflerinin kristallik indisi öğütücü ile elde edilen için %55,01, çift vidalı ekstruder ile elde edilen için %50,55 ve yüksek basınçlı homojenleştirici ile elde edilen içinse %55,50 olarak tespit edilmiştir. NFS liflerinin en yüksek bozunma sıcaklıkları öğütme, çift vidalı ekstrüzyon ve yüksek basınçlı homojenleştirme işlemleri için sırasıyla 356°C, 354°C ve 333°C olarak bulunmuştur. Yeniden dönüşümle üretilen kartonlara katılan NFS liflerinin içeriği arttırıldıkça, kartonların kalınlıklarının ve porozitelerinin azaldığı, yoğunluklarının ise arttığı belirlenmiştir. Ayrıca NFS liflerinin ilavesinin kartonların yüzey pürüzsüzlüğünü de geliştirdiği saptanmıştır. NFS liflerinin kartonların hamurundaki içeriğinin artması ise, kartonların drenaj özelliklerini iyileştirmiştir.

El-Feky vd. (2019), pamuk liflerinden elde ettikleri NFS'leri, karbon nanotüplere (KNT) bir alternatif olması amacıyla çimento kompozitlerinde dört farklı konsantrasyonda (%0,02; %0,04; %0,06 ve %0,08) takviye malzemesi olarak kullanmışlardır. Kompozit malzemelerin 7 ve 28 gün suda kürlenme işlemlerinden sonra yapılan basınç dayanımı testlerinden çıkan sonuçlar, NFS veya KNT ilavesinin kısa süreli kürlenme için negatif, ancak uzun süreli kürlenme için pozitif bir etki sağladığını göstermiştir. Basınç dayanımı testindeki optimum sonuçlar %0,04 NFS ilavesinde kontrol örneğine kıyasla %10,68 artışla 51,4 MPa olarak ve %0,04 KNT ilavesinde yine kontrol örneğine kıyasla %23,58 artışla 57,38 MPa ile 28 günlük kürlenme işleminde elde edilmiştir. Ancak hem NFS hem de KNT içeriğindeki artışın, kompozitlerin basınç dayanımlarında düşüşe sebep olduğu görülmüştür. Kompozitlerin eğilme dayanımının en yüksek olduğu değer %0,04 oranında NFS ilaveli örneklerde 152 MPa ve %0,08 oranında KNT ilaveli örneklerde 177 MPa olarak

tespit edilmiştir. Kompozitlerin çekme dirençleri hem NFS hem de KNT'lerin %0,04 oranındaki ilavesinde en yüksek değerlere (4,52 MPa ve 3,7 MPa) ulaşmıştır. Daha yüksek oranlarda NKS ve KNT ilavesinde (%0,06 ve %0,08) ise örneklerin çekme dirençleri azalma eğilimi göstermiştir. AFM analizi sonuçları ise KNT'lerin NFS'lere kıyasla kompozitler içerisinde daha yeksenak bir dağılım gösterdiğini ortaya koymuştur.

Zhang vd. (2019), mikrokristalin selülozdan (MKS) NKS üretmiş ve NKS esaslı antimikrobiyal polivinil alkol (PVA)/kitosan filmlerin özelliklerini araştırmışlardır. Elde edilen NKS'ler 1-hidroksimetil-5,5-dimetilhidantoin ve siyanürik klorür ile modifiye edilmiş, filmlerin üretiminde modifiyeli şekilde ve farklı oranlarda (%1, %3, %5, %7 ve %9) kullanılmıştır. NKS liflerinin uzunluğu 250 nm, çapları ise 10 – 20 nm olarak ölçülmüştür. FTIR analizi ile modifiyeli NKS liflerinin kimyasal yapısını yansıtan C–H, C–O, C=N, –CH₃, C=O vb. bağlar tespit edilmiştir. %9 modifiye-NKS ilaveli film hariç, diğer kompozitlerin çekme dirençlerinin NKS oranının artmasıyla yükseldiği belirlenmiş ve en yüksek çekme direnci (yaklaşık 65 N) %7 modifiye-NKS ilaveli filmde görülmüştür. Nanokompozitlerin elastikiyet modülleri ise modifiye-NKS içeriği arttıkça düşüş göstermiştir (%275'den %150'ye). Filmlerin *S. aureus* and *E. coli* O157:H7'e karşı 30 dk temas süresi sonunda mükemmel antibakteriyel özellikler sergilediği saptanmıştır.

Kasiri ve Fathi (2018), fıstık kabuğundan sülfürik asit ve hidroklorik asit kullanarak farklı işlem sürelerinde NKS üretmiş ve bunların Pickering emülsiyonlarının stabilizasyonunda uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Sülfürik asitin örneklerin kristal bölgelerini tahrip ettiği ve amorf bir yapıya neden olduğu, ancak hidroklorik asitin örneklerin amorf bölgelerini uzaklaştırırken kristal yapıya büyük oranda zarar vermediği görülmüştür. Bu çalışmada NKS üretimindeki en iyi şartların 40 ml/g asit/örnek oranında, 3 M konsantrasyonda, 100°C sıcaklıkta ve 3 saat süre ile yapılan işlemin olduğu tespit edilmiştir. Bu şartlarda elde edilen NKS liflerinin verimi %77,1 ve genişlikleri 50,2 nm olarak belirlenmiştir. NKS konsantrasyonunun %0,1'den %1,5'e arttırılmasının, yüksek sıcaklıklardaki emülsiyon stabilitesine, mukavemet özelliklerine ve daha uzun stok zamanına katkı sağlayacağı ifade edilerek, NKS liflerinin gıda endüstrisinde değerlendirilebileceğini ortaya koymuşlardır.

Lei vd. (2018), atık ofis kağıtlarından üretilen NKS liflerinin polietilen tereftalat (PET) ambalaj malzemelerindeki muhtemel uygulamalarını incelemişlerdir. Farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında üretilen NKS liflerinin kristallik indisleri %48,7 – %74,1 arasında değişmiş ve bu değerlerin mürekkebi giderilmiş kağıt hamurunun kristallik indisinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. NKS liflerinin ilk bozunma sıcaklıklarının 125°C – 231°C arasında; en yüksek bozunma sıcaklıklarının ise 355°C – 400°C arasında olduğu belirlenmiştir. Ağartılmış kağıt hamurunda ise ilk bozunma sıcaklığı 291°C, en yüksek bozunma sıcaklığı 353°C olarak tespit edilmiştir. NKS liflerinin genişliklerini 10 – 25 nm arasında bulmuşlardır. Saf PET filmlerinin en yüksek ışık geçirgenlik yüzdesine sahip olduğu ve NKS üretiminde kullanılan asitin konsantrasyonu arttıkça, elde edilen NKS takviyeli PET filmlerinin ışık geçirgenlik değerlerinin de arttığı görülmüştür. Benzer şekilde saf PET filmlerinin 82,1° ile en yüksek su temas açısına sahip olduğu, ancak yüksek konsantrasyondaki asitler ile üretilen NKS takviyesinin, kompozit filmlerin su temas açılarını azalttığı saptanmıştır. Benzer şekilde en yüksek su buharı geçirgenliğine saf PET filmlerinde rastlanılmıştır.

Kian vd. (2018), bamya çiçeği bitkisinden sülfürik asit yöntemi ile 30 dk, 45 dk ve 60 dk hidroliz süresinde üretmiş oldukları NKS liflerinin özelliklerini araştırmışlardır. Reaksiyon süresi arttıkça, NKS liflerinin verimi de artmıştır (30, 45 ve 60 dk için %12,51; %20,64 ve %21,92). NKS liflerinin genişlikleri hidroliz süresindeki artışla ters orantılı olarak azalmış ve 30 dk için 35,1 nm, 45 dk için 30,6 nm ve 60 dk için 29,6 nm olarak tespit edilmiştir. Ortalama uzunluklar ise 30 dk, 45 dk ve 60 dk'lık işlem süresi için sırasıyla 552,6 nm, 272,6 nm ve 280,9 nm olarak ölçülmüştür. Zeta potansiyelleri ise yine bu sıra için -25,9 mV, -24,8 mV ve -20,6 mV olarak belirlenmiştir. Farklı hidroliz sürelerinde elde edilen NKS liflerinin kimyasal analizleri neticelerinde 3.347 cm⁻¹'de O–H bağı, 1.429 cm⁻¹'de C–H bağı, 1.058 cm⁻¹'de C–O–C bağı, 1.110 cm⁻¹'de C–OH bağı, 807 cm⁻¹'de C–O–S bağı gibi farklı bağları yansıtan titreşimleri gözlemlemişlerdir. NKS liflerinin kristallik indislerinin, asit hidroliz süresinin artmasıyla yükseliş gösterdiği belirlenmiştir. 30 dk, 45 dk ve 60 dk'lık işlem süresi sonucunda üretilen NKS liflerinin kristallik indisleri sırasıyla %76,2; %77,7 ve %79,5 olarak bulunmuştur. NKS liflerinin bozunmaya başladığı ve en yüksek ağırlık kaybının yaşandığı sıcaklıkların 30 dk, 45 dk ve 60 dk'lık hidroliz

için sırasıyla 274,05°C; 298,94°C; 255,81°C; 303,40°C ve 257,77°C; 277,48°C olduğu tespit edilmiştir.

Jongaroontaprangsee vd. (2018), limon posasından KOH ve NaClO₂ ile kimyasal ön işlem uygulanmış ve ön işlem uygulanmamış NFS lifleri üretmiş ve özelliklerini incelemişlerdir. Kimyasal ön işlem görmüş NFS liflerinin kristallik indisi %64,43 iken, ön işlemsiz NFS liflerinin kristallik indisinin %45,80 olduğu belirlenmiştir. Ayrıca NFS liflerinin elastik karakterini tanımlayan depolama modülü (G', Storage Modulus) ve viskoz karakterini tanımlayan kayıp modülü (G'', Loss Modulus) de tespit edilmiştir. Kimyasal ön işlem görmüş NFS liflerinin G' ve G'' değerlerinin sırasıyla 0,73 Pa – 55,26 Pa ve 0,13 Pa – 6,99 Pa arasında; kimyasal ön işlem görmemiş NFS liflerinin G' ve G'' değerlerinin ise sırasıyla 9,84 Pa – 11,46 Pa ve 1,06 Pa – 1,34 Pa arasında olduğu saptanmıştır. Kimyasal ön işlem görmüş NFS liflerinin genişlikleri 4 – 25 nm arasında iken, bu değer ön işlem yapılmamış NFS'lerde 5 – 28 nm olarak saptanmıştır.

Viana vd. (2018), bakteriyel TEMPO-NFS'ye farklı meyve pürelerini (guava ve mango) ilave ederek, yenabilir pektin filmleri üretmişlerdir. Meyve püresi ilavesinin nanokompozit filmlerin çekme dirençlerini ve çekme modüllerini, saf TEMPO-NFS filmlerinkine kıyasla sırasıyla %90 ve %99 oranlarında azalttığı, elastikiyetini ise 13 kat arttırdığı ortaya konulmuştur. Ayrıca bu pürelerin takviyesinin kompozitlerin su buharı geçirgenliğini 13 – 18 kat arttırdığı belirlenmiştir. Filmlerin kimyasal karakterizasyonunda O–H, C–H, C–O–C vb. selülozun klasik yapısını yansıtan titreşimler gözlemlenmiştir.

Yuan ve Wen (2018), yaptıkları çalışmada ağartılmış kraft hamurundan TEMPO oksidasyonu ile ürettikleri NFS liflerinin hidrofobikliğini alkil keten dimer (AKD) aşılması ile geliştirmeyi amaçlamışlardır. Modifikasyon reaksiyonunun sıcaklığının artırılmasıyla, AKD aşılama veriminin arttığı saptanmıştır. Saf TEMPO-NFS ve AKD aşılansız TEMPO-NFS liflerinin kimyasal yapısı incelendiğinde 1.730 cm⁻¹'de C=O bağı, 1.630 cm⁻¹'de H–O–H bağı, 2.846 cm⁻¹'de C–H bağı, 1.600 cm⁻¹'de C=C bağı gibi farklı bağlar belirlenmiştir. Saf TEMPO-NFS'nin kristallik indisi %81,1 iken, AKD aşılansız TEMPO-NFS'nin kristallik indisi %78,7 olarak bulunmuştur. AKD

veriminin artmasıyla, aşılı TEMPO-NFS'nin ilk bozunma sıcaklığı da artış göstermiştir. Saf TEMPO-NFS'nin (kontrol örneği) ilk bozunma sıcaklığı 270°C olarak tespit edilmişken, %21 AKD aşılama veriminde bu sıcaklık 300°C, %40 AKD aşılama veriminde ise bu sıcaklık 330°C olarak belirlenmiştir. Örneklerin çapları orijinal TEMPO-NFS için yaklaşık 10 nm, AKD-TEMPO-NFS için yaklaşık 13 nm ölçülmüştür. Örneklerin morfolojik yapısı olarak aralarında önemli bir fark gözlenmemiştir. AKD aşılmasıyla TEMPO-NFS'nin su temas açıları artmıştır. Saf TEMPO-NFS'nin su temas açısı 68°, %21 AKD aşılı TEMPO-NFS'nin su temas açısı 92° ve %40 AKD aşılı TEMPO-NFS'nin su temas açısı 114° olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar çerçevesinde AKD aşılmasının TEMPO-NFS liflerinin hidrofobik özelliklerini geliştirdiği görülmüştür.

Solala vd. (2018), ağartılmış kraft hamurundan elde edilen NFS kompozit filmlerinin su buharı geçirgenliğine yüzey hidrofobikleşmesinin etkisini incelemişlerdir. Filmlerin yüzey hidrofobikleştirilmesi C14-alkilpolietoksi-glisidileter modifikasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmiş filmlerin kalınlığı, gramajı, porozitesi, spesifik yüzey alanı ve ortalama gözenek çapları modifiye edilmemiş kontrol örneklerine kıyasla daha düşük bulunmuştur. Modifiye işleminin nanokompozit filmlerin ıslanabilirlik özelliklerini gözle görülür bir şekilde iyileştirdiği tespit edilmiştir. Yüzey hidrofobikleştirme işlemi filmlerin su buharı emilimini azaltmış, ancak tam olarak engelleyememiştir. Diğer taraftan su buharı taşınımı ise bu modifikasyon işleminden etkilenmemiştir.

Ribeiro vd. (2018), çalışmalarında okaliptüs NKS'nin farklı kimyasal modifikasyon uygulamalarını (karboksilasyon ve Jeffamines M2005 aşılama) ve bunların termoplastik nişasta ve poli(3-hidroksibütirat) (P3HB) nanokompozit filmlerde takviye elemanı olarak değerlendirilmelerini araştırmışlardır. Modifiye edilmemiş NKS' liflerinin, karboksillenmiş NKS liflerinin ve Jeffamines M2005 aşılı NKS liflerinin kristallik indisleri sırasıyla %67,87; %68,21 ve %70,56 olarak tespit edilmiştir. Örneklerin zeta potansiyelleri orijinal NKS için -45,23 mV, karboksillenmiş NKS için -26,41 mV ve Jeffamines M2005 aşılı NKS için -15,62 mV olarak bulunmuştur. Uzunluk ve çap değerlerinin sırasıyla orijinal NKS için 190,4 nm ve 8,9 nm, karboksillenmiş NKS için 189,6 nm ve 9,7 nm, Jeffamines M2005 aşılı NKS için

190,2 nm ve 9,3 nm olduğu saptanmıştır. Orijinal NKS'nin en yüksek bozunma sıcaklıkları 342,41°C ve 405,91°C, karboksillenmiş NKS'nin en yüksek bozunma sıcaklıkları 252,35°C ve 375,01°C, Jeffamines M2005 aşılı NKS'nin en yüksek bozunma sıcaklıkları 362,75°C ve 418,31°C olarak ölçülmüştür. Farklı NKS liflerinin termoplastik nişasta ile üretilen filmlerinin Young Modülü 0,84 GPa – 7,78 GPa, çekme direnci ise 0,78 MPa – 2,71 MPa arasında değişmiştir. Benzer şekilde P3HB ile üretilen filmlerinin Young Modülü 1,59 GPa – 3,48 GPa, çekme direnci ise 36,05 MPa – 56,87 MPa arasında belirlenmiştir. Su buharı geçirgenlik değerlerinin ise NKS/P3HB filmlerine kıyasla NKS/termoplastik nişasta filmlerinde daha az olduğu görülmüştür.

Dai vd. (2018), ananas kabuklarının NKS üretimindeki ve sonrasında nanokompozit film uygulamalarındaki kullanılabilirliğini incelemiştir. Sülfürik asit hidrolizi ile ürettikleri NKS'leri takviye malzemesi olarak farklı oranlarda (%2, %4, %6, %8 ve %10) gellan reçinesi filmlerine ilave etmişlerdir. FTIR analizi ile hammadde, ağartılmış, selüloz ve NKS liflerinin kimyasal yapısı hakkında bilgi sahibi olunmuş ve 3.450–3.400 cm⁻¹ arasında O–H bağı, 2.900 cm⁻¹'de C–H bağı, 1.517 cm⁻¹'de C=C bağı, 1.650 cm⁻¹'de O–H bağı, 1.065 cm⁻¹'de C–O–C bağı, 1.173 cm⁻¹ ve 677 cm⁻¹'de ise SO₄²⁻ grubu tespit edilmiştir. Örneklerin hammadde, ağartılmış, selüloz ve NKS olarak kristallik indisleri sırasıyla %30,72; %42,07; %53,34 ve %61,19 olarak saptanmıştır. NKS liflerinin ortalama çaplarının 15 ± 5 nm, uzunluklarının da 189 ± 23 nm olduğu bulunmuştur. NKS'nin zeta potansiyeli -36,7 ± 0,2 mV olarak ölçülmüştür. NKS liflerinin ilavesiyle gellan reçinesi filmlerinin ilk bozunma sıcaklıklarının ve en yüksek bozunma sıcaklıklarının artış gösterdiği tespit edilmiştir. Saf gellan reçinesi filminin ilk bozunma sıcaklığı 161°C iken, bu değer %4 NKS ilavesinde 165°C'ye, %10 NKS ilavesinde 171°C'ye yükselmiştir. Benzer şekilde en yüksek bozunma sıcaklıkları ise saf gellan reçinesi filmi için 241°C, %4 NKS ilaveli film için 243°C ve %10 NKS ilaveli film için 244°C olarak belirlenmiştir. NKS liflerinin ilavesiyle, nanokompozit filmlerin ışık geçirgenliğinin azaldığı saptanmıştır. Diğer taraftan NKS liflerinin ilavesiyle, saf gellan reçinesi filmlerinin çekme dirençlerinin arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek çekme direnci artışı %48,21 ile %4 NKS ilavesinde gerçekleşmiş ve daha yüksek konsantrasyonlardaki NKS ilavesinde bu yükseliş bir azalma eğilimi göstermiştir.

Lu vd. (2018), yapmış oldukları çalışmada ağartılmış sülfid hamuru NFS'nin, soğuk plazma ön işleme uygulanmış çift eksenli yönlendirilmiş polipropilen/düşük yoğunluklu polietilen (BOPP/LDPE) filmleri üzerine olan uygulamalarını araştırmışlardır. Kaplama işlemine NFS'nin yanı sıra nisin maddesi de dahil edilmiştir. Süspansiyondaki nisin maddesi arttıkça, kaplanmış filmlerin su temas açılarının soğuk plazma uygulanmış saf BOPP/LDPE filmlerine kıyasla azaldığı (60,5°'den 20,7°'ye kadar) gözlenmiştir. Sadece NFS ilavesinin orijinal filmlerin çekme direncini bir miktar azalttığı (55,84 MPa'dan 51,65 MPa'a), ancak soğuk plazma uygulanmış filmler ile arasında çok bir fark olmadığı (51,62 MPa ve 51,65 MPa) tespit edilmiştir. Nisin maddesi ilavesinde ise bu değerlerin azaldığı ve en yüksek nisin ilavesinde filmlerin çekme direncinin 43,95 MPa'a kadar düştüğü saptanmıştır. En yüksek çekme modülüne 53,95 GPa ile sadece NFS kaplı soğuk plazma uygulanmış filmlerde rastlanmıştır. En yüksek ışık geçirgenliği orijinal saf filmlerde ve soğuk plazma uygulanmış filmlerde görülmüştür (sırasıyla %86,33 ve %85,20). NFS kaplı soğuk plazma uygulanmış filmlerin ışık geçirgenliği %71,86 olarak ölçülmüş ve bu değer nisin maddesinin ilavesindeki artışla %66,04'e kadar azalmıştır. Filmlerin su buharı geçirgenlik oranları arasında çok önemli bir fark görülmemekle birlikte, oksijen geçirgenlik oranları NFS ve nisin maddesi ilavesiyle önemli oranda azalmıştır.

Suopajärvi vd. (2017), derin ötektik çözücü ile ön işlem yapılmış ağartılmış huş odunu hamuru (referans örnek), fluting kağıdı, atık levha ve atık süt kutularından öğütme işlemi ile NFS'ler elde etmişlerdir. Öğütücünün hızı arttıkça, bütün NFS örneklerinin viskozitelerinin azaldığı gözlemlenmiştir. NFS örneklerinin kristallik indislerinin %53 – %63 ve çaplarının ise 2 nm – 80 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir. Elde edilen NFS'ler ile test amaçlı kağıtlar üretilmiş ve bazı özellikleri incelenmiştir. Bu kağıt örneklerinin yoğunlukları $686,2 \text{ kg/m}^3 - 717,5 \text{ kg/m}^3$ arasında, çekme dirençleri ise $33,39 \text{ kNm/kg} - 44,84 \text{ kNm/kg}$ arasında değişmiştir.

Tarrés vd. (2017), ağartılmış kraft hamurundan enzimatik ön işlem ve yüksek basınçlı bir homojenleştirici ile üretilmiş NFS'leri manyetit (Fe_3O_4) nanoparçacıkları ile karıştırarak manyetik nanokompozit filmleri üretmişlerdir. Elde edilen NFS'nin verimi %38,9; 600 nm dalga boyundaki ışık geçirgenliği %43,7; spesifik yüzey alanı $106,1 \text{ m}^2/\text{gr}$ ve ortalama çapı 25,1 nm olarak tespit edilmiştir. Saf NFS filmlerinin Young

modülü 11,03 GPa, en yüksek gerilimi ise %1,69 olarak belirlenmiştir. Ancak manyetik nanoparçacıklarının NFS filmlerine ilavesi ile birlikte Young modülü giderek azalırken, en yüksek gerilim değerleri ise kademeli biçimde yükselmiştir (%70 Fe₃O₄ ilavesinde 4,89 GPa ve %3,12).

Luzi vd. (2017), yapmış oldukları çalışmada kivi budama atıklarından NKS üreterek, bunun polivinil alkol (PVA)/kitosan/karvakrol filmlerinde takviye malzemesi olarak kullanılabilirliğini ve ambalaj uygulamalarındaki antioksidan/antimikrobiyal özelliklerini araştırmışlardır. Elde edilen NKS liflerinin çap ve uzunlukları sırasıyla 10 – 15 nm ve 100 – 150 nm olarak ölçülmüştür. Hammaddenin ve NKS'nin asıl bozunma sıcaklıkları birbirine çok yakın tespit edilmiştir (351°C ve 352°C). Saf PVA filmlerinin 600 nm dalga boyundaki geçirgenlik oranı %94,2 iken, bu değer NKS, karvakrol ve kitosan ilavesinde 600 nm dalga boyu için değişmemiştir. Bütün nanokompozit film çeşitleri 450 – 900 nm dalga boyu arasında iyi bir geçirgenlik (%85) özelliği sergilemiştir. Ancak 250 – 450 nm dalga boyu arasında NKS ve kitosan ilaveli kompozitlerde geçirgenlik değeri önemli derecede azalmıştır. En yüksek renk değişim değerine $\Delta E=1,66$ ile PVA/kitosan/karvakrol/NKS filmlerinde rastlanmıştır. Saf PVA ve PVA/kitosan, PVA/karvakrol ve PVA/kitosan/NKS, PVA/karvakrol/NKS ve PVA/kitosan/karvakrol/NKS filmlerinin en yüksek bozunma sıcaklıkları birbirlerine yakın tespit edilmiş ve 257°C – 267°C arasında bulunmuştur. Saf PVA filmlerinin 50,7 MPa olan çekme direnci, diğer malzemelerin ilavesiyle tedrici olarak yükselmiş ve en yüksek çekme direnci değeri 77,5 MPa ile PVA/kitosan/karvakrol/NKS filminde ölçülmüştür. En yüksek kopma anındaki uzama %280 ile PVA/kitosan/karvakrol/NKS filminde ve en yüksek Young modülü ise 613 MPa ile PVA/kitosan/NKS filminde tespit belirlenmiştir. Benzer şekilde en iyi antibakteriyel özelliklere PVA/kitosan/NKS filminde rastlanmıştır.

Vasconcelos vd. (2017), çalışmalarında farklı hidroliz koşulları altında ürettikleri bakteriyel NKS liflerinin özelliklerini incelemişlerdir. Hidroliz işlemi için sülfürik asit ve hidroklorik asit belirlenmiş, %50, %60 ve %65 sülfürik asit konsantrasyonunda, 60 dk ve 120 dk sürelerde işlemler gerçekleştirilmiştir. En yüksek zeta potansiyeli değerine –53,6 mV ile %60 konsantrasyonda H₂SO₄ ile 60 dk yapılan işlem ile ulaşılmıştır. En yüksek başlangıç bozunma sıcaklığı (263°C) HCl ile yapılan hidroliz

işleminde, en yüksek kristallik indisi ise %50 konsantrasyonda H₂SO₄ ile 120 dk yapılan hidroliz işleminde elde edilmiştir. Elde edilen NKS liflerinin FTIR analizleri sonucunda selüloz, kalıntı hemiselüloz ve lignin bağlarını yansıtan O–H, C–H, C–O–C, C–O–S vb. titreşimler tespit edilmiştir. Farklı asit türleri, konsantrasyon ve sürelerde üretilen NKS liflerinin uzunluklarının 622 – 1 322 nm, çaplarının ise 33,7 – 44,3 nm arasında değiştiği belirlenmiştir.

Chaabouni ve Boufi (2017), TEMPO-NFS'leri yüksek basınçlı homojenleştirici ile elde etmiş ve polivin asetat ile tutkal hazırlayarak odun örneklerini birleştirmişlerdir. Yapıştırılan odun örneklerinin kesme mukavemetinin, tutkaldaki NFS oranındaki artışla paralel bir şekilde arttığı görülmüştür. Kesme mukavemetinde en düşük değer 3 MPa ile NFS ilavesinde, en büyük değer ise 8,12 MPa ile %10 NFS ilavesinde tespit edilmiştir. Sıcaklıktaki artışa rağmen, filmlerdeki NFS içeriğinin artması örneklerin 25°C – 30°C'den itibaren depolama modüllerinin iyileşmesini sağlamıştır. Benzer şekilde filmlerdeki NFS oranının artmasıyla, kompozitlerin çekme kuvveti ve çekme modüllerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Örneğin %10 NFS ilaveli filmlerin, saf filmlere kıyasla çekme kuvvetinde 1,7 kat, çekme modulünde 9,7 kat artış belirlenmiştir. NFS içeriğindeki artışla su absorpsiyon oranları azalış göstermiştir. Örnek vermek gerekirse, saf filmlerde %47 olan su absorpsiyon oranı, %5 ve %10 NFS ilavesinde sırasıyla %26 ve %19'a düşmüştür.

Petroudy vd. (2017), şeker kamışı küspesinden modifiye edilmeden ve endoglukanaz enzimi ile modifiye edilerek NFS elde etmiş ve iki farklı yaklaşım (dökme yöntemi ve dinamik safiha kalıbı) ile selülozik nanokağıt üretmişlerdir. Elde edilen NFS liflerinin çaplarının 6 – 30 nm, uzunluklarının ise birkaç mikron arasında değiştiği belirlenmiştir. En yüksek geçirgenlik değeri, %69,1 ile 5 tekrarlar üretilmiş modifiye-NFS ve dinamik safiha kalıbı ile üretilmiş nanokağıtta bulunmuştur. Dinamik safiha kalıbı ile üretilmiş filmlerin kristallik indisinin, dökme yöntemi ile üretilmiş filmlerin kristallik indislerine kıyasla %17 – %21 oranında daha yüksek olduğu saptanmıştır. Dinamik safiha kalıbı kullanılarak modifiye edilmemiş ve modifiyeli NFS'ler ile üretilen nanokağıtların en yüksek kristallik indisine sahip oldukları görülmüştür (yaklaşık %71). Enzimatik ve mekanik işlemlerden sonra nanokağıtların çekme indislerinin %27 ile %61 arasında iyileştiği tespit edilmiştir. Dinamik safiha kalıbı ile

üretile nanokağıtların çekme dirençleri, dökme yöntemi ile üretilemlerinkine kıyasla %22 daha yüksek bulunmuştur. En yüksek çekme dirençleri modifiyeli NFS'ler ile dinamik safiha kalıbında üretile kağıtlarda 189 Nm/g olarak ve dökme yöntemi ile üretilemiş benzer örneklerde 150 Nm/g olarak belirlenmiştir. Ayrıca enzimatik ve mekanik işlemler, nanokağıtların yırtılma mukavemetini olumsuz etkilemiştir.

Thambiraj ve Shankaran (2017), çalışmalarında atık pamuklu kumaşlardan mikrokristalin selüloz (MKS) ve NKS'leri elde etmişlerdir. Elde edilen MKS liflerinin genişlikleri 25 µm ve uzunlukları 120 µm, NKS liflerinin genişlikleri 10 nm ve uzunlukları 180 nm olarak tespit edilmiştir. FTIR analizi ile MKS ve NKS liflerinin kimyasal yapısında 3.409 cm⁻¹'de O-H bağı, 2.906 cm⁻¹'de C-H bağı, 1.639 cm⁻¹'de olefinik C=C bağı, 1.459 cm⁻¹'de aromatik C=C bağı, 1.621 cm⁻¹'de C-O bağı ve 1.028 cm⁻¹'de C-OH bağı saptanmıştır. XPS analizi ile yüksek çözünürlüklü karbon spektrumu 295,91 ve 296,32 eV'deki iki pik C=O, C-C/C-N ve O-C-O gruplarındaki karbonlar belirlenmiştir. 544,94 eV'de gözlemlenen pik O-C-O/C-OH grubunu yansıtmıştır.

Dungani vd. (2017), palmye ağacı yapraklarından NKS üretmiş ve bazı özelliklerini araştırmışlardır. NKS liflerinin ortalama uzunlukları 106,33 ± 1,24 nm, genişlikleri 7,44 ± 0,17 nm olarak saptanmıştır. Zeta potansiyeli -32,73 mV olarak belirlenmiştir. Hammadde, lif hamuru ve NKS için selülozun bozunduğu andaki başlangıç sıcaklıkları ve en yüksek sıcaklıklar sırasıyla 202,83°C ve 327,67°C; 259,28°C ve 318,06°C; 332,93°C ve 359,29°C olarak tespit edilmiştir. Hammadde, lif hamuru ve NKS liflerinin kimyasal yapılarında O-H, C-H, C-C vb. gibi selüloz, kalıntı hemiselüloz ve lignini yansıtan titreşimler bulunmuştur. Ayrıca lif hamuru ve NKS'nin kristallik indisi sırasıyla %70 ve %78,5 olarak belirlenmiştir.

Fortunati vd. (2017), NKS liflerinin üç farklı sertlik oranına sahip termoplastik poliüretan (TPÜ) matrislerine olan güçlendirme etkisini incelemiştir. NKS'leri sülfürik asit hidroliz yöntemi MKS'lerden elde etmişlerdir. Termoplastik poliüretanlar yumuşak, orta ve sert kimyasal bileşenlere sahip olmak üzere üç farklı şekilde seçilmiştir. Kompozit filmlerin ısıl özellikleri incelendiğinde, bütün TPÜ kompozitlerinin içlerindeki NKS yüzdesinin artmasıyla en yüksek bozunma

sıcaklıklarının azaldığı görülmüştür. En yüksek bozunma sıcaklıkları yumuşak TPÜ için 342°C – 425°C arasında, orta TPÜ için 340°C – 407°C arasında ve sert TPÜ için 335°C – 399°C arasında tespit edilmiştir. Filmlerin kristalizasyon sıcaklıkları, NKS oranlarının artmasıyla artış göstermiştir. En yüksek kristalizasyon sıcaklığına 163,8°C ile %10 NKS takviyeli sert TPÜ filminde rastlanmıştır. Çekme direnci yumuşak ve orta TPÜ’lerde NKS oranının artmasıyla artış göstermiş, ancak sert TPÜ’lerde fazla bir değişim görülmemiştir. En yüksek çekme direnci ve en düşük kopma anındaki uzama %10 NKS takviyeli sert TPÜ filminde sırasıyla 32,6 MPa ve %370 olarak belirlenmiştir. Young modülleri bakımından bütün kompozitlerde NKS içeriklerinin artmasıyla artış saptanmıştır. Benzer şekilde NKS içeriğindeki artışla paralel şekilde orta ve sert TPÜ/NKS filmlerinin 37°C, 58°C ve 80°C’de 2 ve 15 gün sonundaki su absorpsiyon oranları da yükselmiştir. En yüksek su absorpsiyon oranı %7,67 ile %10 NKS ilaveli orta TPÜ filminde 80°C’de 2 gün sonunda elde edilmiştir.

Scatolino vd. (2017), yapmış oldukları çalışmalarında Amazon bölgesinden edindikleri dört farklı odun türünü (*Cordia goeldiana*, *Brosimum parinarioides*, *Parkia gigantocarpa* ve *Eucalyptus grandis*) Super MassColloider bir öğütücüde 4 farklı tekrar türünde (10, 20, 30 ve 40 tekrar) işlem yaparak NFS üretmiş ve bu NFS’ler ile nanofilmler üretmişlerdir. NFS filmlerinin en yüksek yoğunlukları *Cordia goeldiana* için 1,4 g.cm⁻³ olarak 30 tekrarda, *Brosimum parinarioides* için 1,1 g.cm⁻³ olarak 40 tekrarda, *Parkia gigantocarpa* için 1,2 g.cm⁻³ olarak 20 tekrarda ve *Eucalyptus grandis* için 1,25 g.cm⁻³ olarak 30 tekrarda elde edilmiştir. Filmlerin kalınlıkları ise *Cordia goeldiana*, *Brosimum parinarioides*, *Parkia gigantocarpa* ve *Eucalyptus grandis* için sırasıyla 22 – 26 µm, 25 – 32 µm, 20 – 28 µm ve 21 – 24 µm arasında değişiklik göstermiştir. *Eucalyptus grandis* NFS filminin su buharı geçirgenliği 10 tekrar yapılan işlemde en az olarak tespit edilmiş, daha sonra ise tekrar sayısının artmasıyla bu değer yükselmiştir (yaklaşık %15’ten %20’ye). Diğer odun türlerinden elde edilen NFS liflerinin filmlerinin su buharı geçirgenliğinin ise öğütücüden geçiş sayısının artmasıyla azaldığı veya bir noktadan sonra sabit kaldığı görülmüştür. Hatta bu değerlerin *Parkia gigantocarpa* ve *Cordia goeldiana* NFS filmleri için neredeyse sıfıra yakın olduğu belirlenmiştir. Filmlerin sudaki bozunmaları ise bütün türler için farklı tekrar sayılarında farklı değerler göstermiştir. Ancak genel itibariyle NFS filmlerinin suda düşük bir bozunmaya sahip olduğu saptanmıştır.

Ayrıca bütün NFS filmlerinde su buharı geçirgenliklerinin 20, 30 ve 40 tekrar için hemen hemen aynı düzeylerde seyrettiği (%6 - %10 arasında) belirlenmiştir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Materyal

Bu çalışmada kullanılan ayçiçeği sapı örnekleri Samsun'un Havza ve Vezirköprü ilçelerinden temin edilmiştir. Kullanılan kimyasal maddeler, sarf malzemeler, ekipman ve cihazlar için Kastamonu Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları, Kastamonu Üniversitesi Mehmet Hakan Akyıldız Merkez Araştırma Laboratuvarı, Amerika Birleşik Devletleri Kuzey Karolina Eyalet Üniversitesi Orman Biyomalzemeleri Bölümü Laboratuvarları, Kuzey Karolina Eyalet Üniversitesi Analitik Enstrümantasyon Laboratuvarı (AIF) ve Mühendislik Fakültesi Laboratuvarları, Düzce Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları, Bursa Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı ve İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü SeKKA Laboratuvarlarından faydalanılmıştır. Etanol (%96), sodyum klorit (%80), asetik asit (%99), sülfürik asit (%97), nitrik asit (%70), hidroklorik asit (%37), sodyum hidroksit ve kloroform kimyasal maddeleri Sigma Aldrich, ABD'den; NanoVan süspansiyonu Nanoprobes Company, ABD'den temin edilmiştir. Polivinil alkol Akbel Kimya Ltd. Şti ve borik asit Tekkim Kimya San. Ltd. Şti.'den alınmıştır. Ahşap kaplama işleminde kullanılan huş kontrplakları Kastamonu Ekol Kontrplak A.Ş'den, melamin formaldehit tutkalı Polisan A.Ş'den temin edilmiştir. Yine kaplama işleminde kullanılan kağıt örnekleri ise Kastamonu Aycan Ambalaj & Endüstriyel Temizlik Ürünleri A.Ş'den temin edilmiştir. Kağıt üretiminde kullanılan katyonik nişasta Sunar Mısır A.Ş'den, koloidal silika ise Arge Kimya A.Ş'den alınmıştır.

4.2 Yöntem

4.2.1 Hammadde Hazırlanması

Çalışmanın hammaddesi olarak belirlenen ayçiçeği sapsarı kimyasal bileşenlerinin belirlenmesi amacıyla Wiley tipi çekiçli değirmende öğütülerek toz şeklinde; anatomik özelliklerin belirlenmesi için küçük küpler biçiminde; morfolojik özelliklerin belirlenmesi ve NFS/NKS üretiminden önce uygulanacak ön işlemler için ayçiçeği

sapları yaprak ve kafa kısımları ayrıştırıldıktan sonra 4 – 5 cm uzunlukta ve 1 – 2 cm genişlikteki yongalar halinde kesilerek denemeler için hazır duruma getirilmiştir.

4.2.2 Ayçiçeği Saplarının Kimyasal Bileşenlerinin Tespiti

Ayçiçeği saplarının kimyasal bileşenlerinin belirlenmesinde TAPPI yöntemleri uygulanmıştır. Bu analizlerde örneklerin öğütülmesi, elenmesi ve hazırlanması için TAPPI T257 (2014), ekstraktif madde tayini için TAPPI T204 (2007), holoselüloz tayini için Wise'in klorit yöntemi (1946), alfa selüloz tayini için TAPPI T203 (2009), lignin tayini için TAPPI T222 (2002), sıcak/soğuk su çözünürlüğü tayini için TAPPI T207 (2008), %1 NaOH çözünürlüğü tayini için TAPPI T212 (2012) ve kül tayini için TAPPI T211 (2007) standart yöntemleri tatbik edilmiştir.

4.2.3 Ayçiçeği Saplarının Lif Morfolojilerinin Belirlenmesi

Ayçiçeği saplarının morfolojik özelliklerini belirleyebilmek için, liflerin serbest hale getirilmelerinde klorit yönteminden faydalanılmıştır. Kısaca açıklamak gerekirse, bu yöntemde kibrit çöpü büyüklüğünde kesilen ayçiçeği sapları bir erlen içerisine saf su, sodyum klorit (NaClO_2) ve asetik asit (CH_3COOH) ile birlikte konularak 80°C 'deki su banyosuna yerleştirilmiştir. Erlen içerisindeki örnekler yumuşayana kadar her saat başı asetik asit ve sodyum klorit ilave edilmiştir. Bu işlem 4 defa tekrar edilmiştir. Yumuşayan örnekler bir karıştırıcı vasıtasıyla ayrıştırılmış ve alkolle dehidrolize edilmiştir. Lif uzunluklarının belirlenmesi için x10, lif genişliği, lümen genişliği ve hücre çeper kalınlığının belirlenmesi içinse x40 büyütme objektifleri kullanılmıştır. Elde edilen lif görüntülerinden morfolojik ölçümlerin yapılmasında Digimizer Image Analysis Software 5.7.2 programından yararlanılmıştır. Ayrıca ayçiçeği saplarının morfolojik analizinden elde edilen sonuçlar kağıtçılıkta oldukça önem arz eden keçeleşme oranı, esneklik modülü, Runkel oranı, Mühlstep oranı, rijidite katsayısı ve F faktörü özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmıştır (Bostancı, 1980).

4.2.4 Ayçiçeği Saplarının Anatomik Özelliklerinin Belirlenmesi

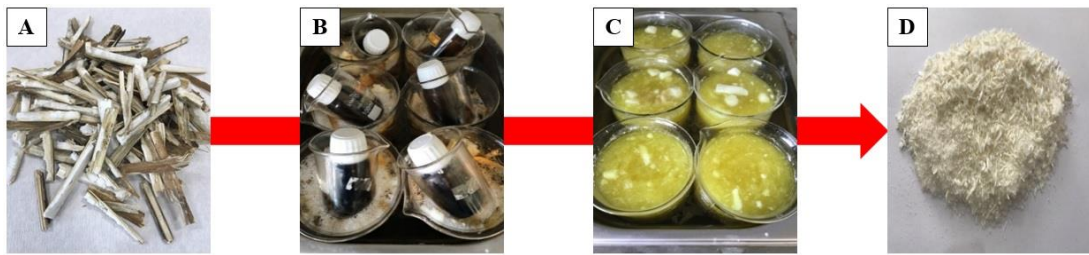
Ayçiçeği saplarının anatomik karakterizasyonunda, hammadde örnekleri ilk olarak yumuşayana kadar suda kaynatıldıktan sonra alkol ve alkol ksilen ile dehidrasyon (su

çıkarma) işlemi gerçekleştirilmiştir. Böylece hücre duvarı ve lümendeki su uzaklaştırılmıştır. Yumuşayan ayçiçeği saplarından bir mikrotom vasıtasıyla çok ince numuneler kesilmiştir. Anatomik incelemenin daha sağlıklı yapılabilmesi adına hazırlanan numuneler safranin ile boyanmış ve bir ışık mikroskobu yardımıyla 10x16 büyütme kullanılarak görüntüler elde edilmiştir.

4.2.5 Nanoselüloz Üretimi

4.2.5.1 Nanoselüloz üretimi öncesi uygulanan ön işlemler

NFS ve NKS üretiminden önce gereken ön işlemler için ilk olarak küçük çubuklar biçiminde boyutlandırılan örnekler Mahesh vd. (2015)'nin uygulamış olduğu nitrik asit maserasyonu ile işlem görmüştür. Bu yöntemle göre ayçiçeği sapları %50'lik nitrik asit çözeltisi içerisinde 6 saat boyunca kaynatılmış ve sonunda asit içeriğinden arındırılana kadar bolca destile su ile yıkanmıştır. Maserasyon ile liflendirilmiş ayçiçeği sapı örneklerine delignifikasyon (ağartma) işlemi uygulanmıştır. Bu işlemde Wise'in Klorit yöntemi (Wise vd. (1946)) tatbik edilmiştir. Masere edilmiş ve ağartılmış ayçiçeği sapı örnekleri kurutulularak NFS ve NKS üretimine hazır hale getirilmiştir. Fotoğraf 4.1'de NFS ve NKS üretiminden önce ayçiçeği saplarına uygulanan ön işlemler sırasıyla gösterilmiştir.



Fotoğraf 4.1. NFS ve NKS üretiminden önce ayçiçeği saplarına uygulanan ön işlemler A) Boyutlandırma, B) Nitrik asit ile maserasyon, C) Ağartma işlemi, D) Ağartılmış ayçiçeği sapı örnekleri

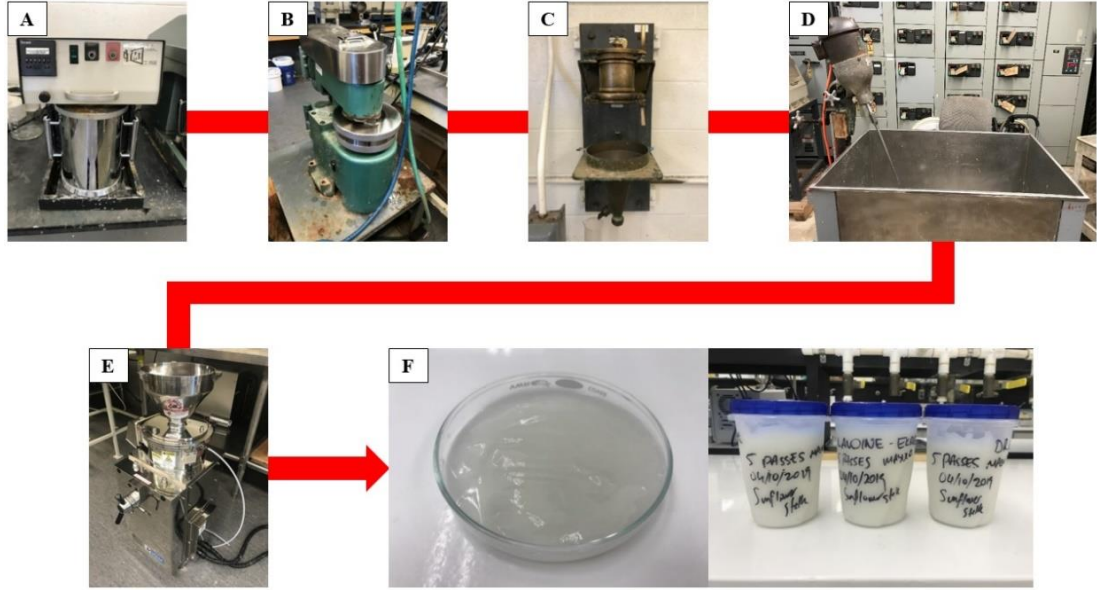
4.2.5.2 Ayçiçeği saplarından nanofibril selüloz (NFS) üretimi

Ayçiçeği saplarıyla NFS ve NKS liflerinin üretimlerinden önce ağartılmış liflerin fırın kurusu ağırlıklarına göre ortalama rutubetleri %14,4 olarak belirlenmiştir. NFS üretimi, Gu vd. (2018) tarafından uygulanmış olan yöntem baz alınarak

gerçekleştirilmiştir. NFS süspansiyonu hazırlamadan önce ağartılmış ayçiçeği sapsarı mekanik bir karıştırıcıda 15.000 devir/dk'da 3 tekrar yapılarak işlem görmüştür. Mekanik olarak liflendirilen ağartılmış ayçiçeği sapsarı PFI dövücü yöntemiyle TAPPI T248 (2015) standartına göre 20.000 devir/dk'da yaklaşık 20 dk boyunca dövülmüştür. PFI mill işlemi ile dövülen ağartılmış ayçiçeği sapsarı hamurunun ve bu işleme tabi tutulmamış olan ağartılmış ayçiçeği sapsarının TAPPI T227 (2017) standartına göre Kanada serbestlik dereceleri belirlenmiştir. Ağartılmış ayçiçeği sapsarının Kanada serbestlik derecesi 820 CSF (Canadian Standard Freeness), PFI değirmen işlemi ile dövülen hamurun Kanada serbestlik derecesi ise 34 CSF olarak tespit edilmiştir. Daha sonra bu ayçiçeği sapsarı hamuru ile %2'lik 3 L süspansiyon hazırlanmış ve bir mekanik karıştırıcı yardımıyla yaklaşık 30 dk ön işlem yapılmıştır. NFS üretimi bir Supermasscolloider (MKCA6-5J, Masuko Sangyo, Japan) öğütücüyle öğütme işlemi 5 kez tekrar edilerek gerçekleştirilmiştir. NFS üretiminde kullanılan parametreler Tablo 4.1'de gösterilmiştir. Üretilen NFS'ler jel kıvamındadır ve plastik kaplara konularak 4°C'de muhafaza edilmiştir. Herhangi bir bakteri veya mantar oluşumunu engellemek adına NFS liflerinin içerisine birkaç damla kloroform ilave edilmiştir. %2 konsantrasyonda üretilen NFS'ler yüksek viskozitelerinden ötürü nanokompozit filmlerin üretiminde ve kontrplakların kaplanmasında %1'e seyreltilerek kullanılmıştır. NFS üretiminde uygulanan prosedür Fotoğraf 4.2'de özetlenmiştir.

Tablo 4.1. NFS üretimindeki öğütme işleminde uygulanan parametreler

Yapılan tekrar sayısı	Güç	kW	Devir/dk	Diskler arası mesafe (µm)	İşlem süresi
1	0,2	0,27	750	-50	10 dk 56 sn
2	0,2	0,28	750	-100	14 dk 10 sn
3	0,2	0,28	750	-100	16 dk 17 sn
4	0,2	0,30	750	-200	47 dk 30 sn
5	0,2	0,32	750	-200	1 s 35 dk 33 sn

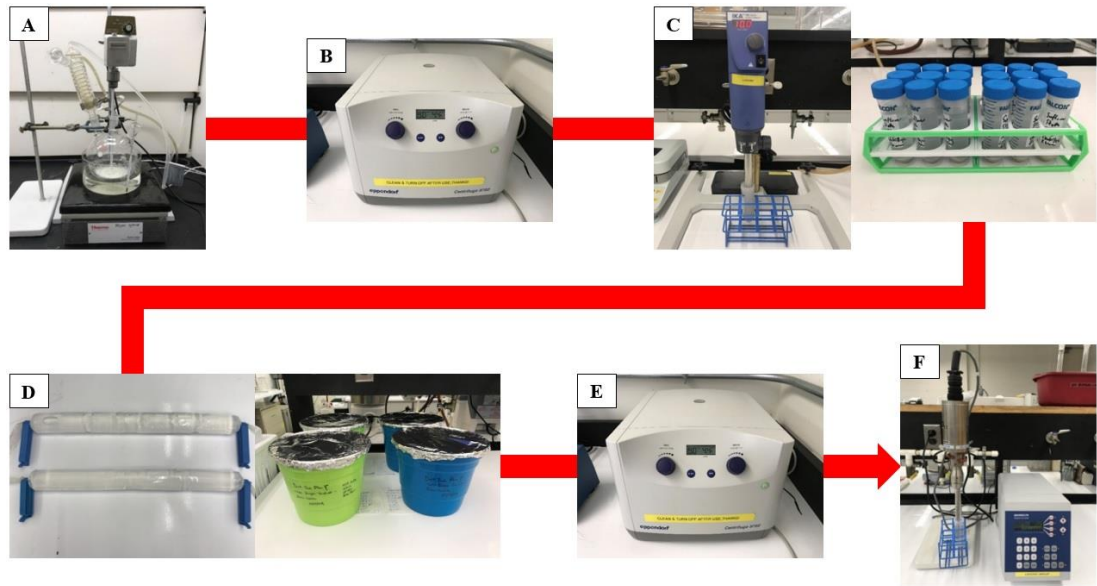


Fotoğraf 4.2. NFS üretiminde iş akışı A) Mekanik ön işlem, B) PFI değirmen ile dövme, C) Kanada serbestlik derecelerinin belirlenmesi, D) II. mekanik işlem, E) Öğütücü ile NFS üretimi, F) NFS süspansiyonu ve muhafazası

4.2.5.3 Ayçiçeği saplarından nanokristalin selüloz (NKS) üretimi

Ayçiçeği saplarından NKS üretimi için asit hidroliz yöntemi kullanılmış ve Korolovych vd. (2018)'nin uygulamış oldukları yöntem takip edilmiştir. Bu yöntemde %64 konsantrasyondaki sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılmış ve örnek/asit oranı 10 g/100 ml olarak belirlenmiştir. Asit hidroliz işlemi 2 L'lik 3 boyunlu bir cam balon içerisinde $45^{\circ}C - 50^{\circ}C$ sıcaklıkta ve 1 saat boyunca çeker ocakta gerçekleştirilmiştir. Bir teflon pervaneli karıştırıcı, termometre ve soğutucu sistem bu cam balona ilave edilmiştir. Sistem, bir silikon yağ banyosu içerisinde yerleştirilerek ısıtıcının üzerine konulmuştur. Sistemdeki örnek/asit hacminin 5 katı saf su cam balona ilave edilerek asit hidroliz reaksiyonu durdurulmuş ve balondaki süspansiyon santrifüj tüplerine aktararak, santrifüj işlemine geçilmiştir. Santrifüj işlemi 4.400 devir/dk'da 10 dk boyunca gerçekleştirilmiş ve bu işlem 5 kez tekrar edilmiştir. Her tekrarda tüplerin içerisindeki süpernatant yeni saf su ile değiştirilmiştir. Santrifüj işleminden sonra tüplerde bulunan süpernatant ve çökelti yüksek devirli bir homojenleştirici (Ultra Turrax) yardımıyla 10.000 devir/dk'da ve 2 – 3 dk boyunca karıştırılarak homojenleştirilmiş ve muhafaza edilmiştir. Homojenleştirilen NKS süspansiyonuna diyaliz işlemi uygulanmıştır. Diyaliz işlemi, osmotik basınç vasıtasıyla NKS liflerinin asit içeriğinin azaltılmasını amaçlamaktadır. Bu işlemde 12.000 – 14.000 Daltons moleküler ağırlığındaki diyaliz

tüpleri kullanılmıştır. Diyaliz tüplerinin içerisine konulan NKS süspansiyonları saf su içerisine batırılmış ve pH'ları 7 seviyesine gelinceye kadar saf su içerisinde tutulmuşlardır (yaklaşık 1 hafta). Kullanılan saf su her gün yenilenmiştir. NKS süspansiyonlarının pH'ları yaklaşık 7 seviyesine geldikten sonra, bunların içerisindeki asit kalıntılarını çıkartmak için son santrifüj işlemi aynı şartlarda 2 tekrar ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra süspansiyon içerisindeki kümelenmiş NKS parçacıklarını ayrıştırmak için yüksek devirli homojenleştirici (Ultra Turrax) ve ultrasonikasyon işlemleri ile homojenleştirme yapılmıştır. Ultrasonikasyon işlemi oda sıcaklığında, 60 kHz frekansta ve 1 dk süre boyunca uygulanmıştır. Elde edilen NKS liflerinin konsantrasyonu, üretime ilk başlanılan malzemelerin toplam miktarı dikkate alınarak, üretimden sonra elde edilen malzemenin katı madde miktarı olarak hesaplanmış ve %1,67 olarak tespit edilmiştir. NKS üretiminde tatbik edilen aşamalar Fotoğraf 4.3'te görüldüğü şekilde özetlenmiştir.



Fotoğraf 4.3. NKS üretiminde iş akışı A) Hidroliz, B) I. santrifüj, C) Homojenleştirme, D) Diyaliz, E) II. santrifüj, F) Ultrasonikasyon

4.2.6 NFS ve NKS Liflerinin Karakterizasyonu

NFS ve NKS liflerinin karakterizasyonunda bu malzemeler seyreltik süspansiyon şeklinde ve dondurarak kurutma işleminden (freeze dry) sonra katı şekilde kullanılmıştır. Bu işlemde nano partikül süspansiyonları santrifüj tüplerine konularak, içi sıvı azot ile dolu bir köpük konteynır içerisine batırılmışlardır. Süspansiyonlar

donana kadar (yaklaşık 10 – 15 dk) beklenmiş, sonrasında bu malzemeler bir dondurarak kurutucu (freeze dry) cihazına (Labconco, FreeZone 2.5 Liter Benchtop Freeze Dryer, USA) yerleştirilmiştir. Burada örnekler -50°C – (-55°C) sıcaklıkta, 0,015 – 0,025 mBar basınçta ve 4 gün süre ile dondurularak kurutulmuşlardır. Freeze dry ile kurutulan NKS ve NFS örnekleri XRD, FTIR, TGA ve DSC analizlerinde kullanılmıştır.

NKS ve NFS liflerinin türbidite, zeta potansiyeli, optik mikroskop, SEM ve S/TEM analizleri için örnekler süspansiyon şeklinde hazırlanmıştır. Örnekler her analiz için gerekli konsantrasyonlara seyreltilerek hazırlanmış, analizler öncesinde yüksek devirli homojenleştirici (Ultra Turrax) ve ultrasonikasyon işlemleri ile süspansiyonlar homojenleştirilmiştir.

4.2.6.1 Türbidite (Bulanıklık) özelliklerinin belirlenmesi

NKS ve NFS liflerinin türbidite (bulanıklık) özellikleri bir türbiditemetre (LaMotte 2020wi Turbidity Meter, USA) yardımıyla belirlenmiştir. Bu analiz için nano partikül süspansiyonları %0,1 konsantrasyona seyreltilmiştir.

4.2.6.2 Zeta potansiyeli değerlerinin belirlenmesi

NKS ve NFS liflerinin zeta potansiyeli değerleri bir adet Malvern Zetasizer, UK marka parçacık boyutu-zeta potansiyel ölçümü cihazı ile tespit edilmiş ve bu analiz için %0,1 konsantrasyondaki nano partikül süspansiyonları kullanılmıştır.

4.2.6.3 NFS liflerinin üretimindeki enerji tüketimi

NFS liflerinin üretiminde gerçekleştirilen öğütme tekrar sayısı ile, açığa çıkan enerji tüketimleri arasındaki ilişki incelenmiştir. Enerji tüketimi aşağıdaki formülle hesaplanmıştır (Kriechbaum vd. 2018).

$$E_s[\text{kWhkg}^{-1}] = \frac{P_s[\text{kW}] \times t[\text{h}]}{w_{\text{CNF}}[\text{kg}]} \quad (4.1)$$

E_s = Spesifik enerji tüketimi

P_s = Öğütme esnasında harcanan toplam güç ile yük uygulanmadan harcanan gücün arasındaki fark

t = İşlem süresi

w_{CNF} = NFS liflerinin fırın kuru ağırlığı

4.2.6.4 NKS liflerinin sülfür içeriğinin belirlenmesi

pH'daki değişim ve NaOH miktarına bağlı olarak NKS liflerinin kondüktometrik titrasyonundaki eğim tespit edilmiştir. Bu eğim NKS liflerinin sülfür içeriğinin belirlenmesinde kullanılmış ve bu işlem için aşağıdaki formülden yararlanılmıştır (Dong vd. 1998).

$$\%S = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH} \times M_w(S)}{m_{susp} \times C_{susp}} \times 100\% \quad (4.2)$$

$\%S$: Sülfür içeriği

m_{susp} : NKS süspansiyonunun kütlesi

C_{susp} : NKS süspansiyonunun konsantrasyonu

V_{NaOH} : Nötralizasyon için gereken NaOH hacmi

C_{NaOH} : Nötralizasyon için gereken NaOH konsantrasyonu

M_w : Sülfürün atomik kütlesi

NKS liflerinin kondüktometrik titrasyonunun için yaklaşık 0,2 gr ağırlığındaki dondurarak kurutulmuş NKS örneği, 60 ml destile su içerisine konularak manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Aynı zamanda sisteme bir adet pH metre ve kondüktometre adapte edilmiştir. Süspansiyon, 0,05 M NaOH ile pH 9,20'de tutularak 10 dk boyunca stabilize edilmiştir. Akabinde 0,5 M HCl ile yine 10 dk boyunca süspansiyonun pH'ı 10'da tutulmuş ve ilk kondüktivite ve pH kaydedilmiştir. NaOH ile titrasyona başlanmış, ilave edilen NaOH ve buna bağlı olarak değişen pH ve kondüktivite değerleri de tespit edilerek kayıt altına alınmıştır.

4.2.6.5 Optik mikroskop analizi

NKS ve NFS liflerinin morfolojik özellikleri SEM ve S/TEM'den önce ilk olarak optik mikroskop ile incelenmiştir. NFS liflerinin üretiminde uygulanan öğütme işlemindeki 5 adımın her birinden alınan örneklerin morfolojileri gözlemlenmiş ve öğütme

işleminin her bir aşamasındaki fibrilasyon dereceleri tespit edilmiştir. Bu incelemelerde “Olympus CX-41” marka optik mikroskobu 1.000x büyütmede “NIS-Elements Microscope Imaging Software” yazılımı ile birlikte kullanılmıştır.

4.2.6.6 Taramalı elektron mikroskobu analizi (SEM)

Hammadde, ağartılmış lif ve NFS örneklerinin morfolojileri Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarındaki Quanta FEG 250, ABD marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Amerika Birleşik Devletleri Kuzey Karolina Eyalet Üniversitesi Analitik Enstrümantasyon Laboratuvarındaki Hitachi S3200N, Japonya marka 15 kV ivme gerilimi kullanarak enerji dağıtan X-ışını spektrometrelili değişken basınçlı taramalı elektron mikroskobu (VPSEM) vasıtasıyla tespit edilmiştir. Görüntüleme işleminden önce, NFS süspansiyonu %0,01 konsantrasyona seyreltilmiş ve numune taşıyıcılarının üzerine yerleştirildikten sonra bir vakum kurutucu ile kurutulmuşlardır. Bu analizlerin her ikisinde de örnekler ilk olarak bir püskürtmeli kaplayıcı vasıtasıyla 2 dk boyunca altın ile kaplanmıştır. Örneklerin genişlikleri Digimizer Image Analysis Software 5.7.2 programı kullanılarak tespit edilmiştir.

4.2.6.7 Taramalı geçirimli elektron mikroskobu analizi (S/TEM)

NFS ve NKS örneklerinin morfolojik özellikleri Talos F200X, ThermoFisher, USA marka dört segment SuperX enerji dağınımlı x-ışını spektroskopisi sistemi ile tertibatlandırılmış bir taramalı geçirimli elektron mikroskobu (S/TEM) kullanılarak 200 kV’da Amerika Birleşik Devletleri Kuzey Karolina Eyalet Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde belirlenmiştir. Analizlerden önce NFS liflerinin konsantrasyonu %0,05’e seyreltilmişken, NKS liflerinin konsantrasyonu %0,005’e seyreltilmiş ve bu süspansiyonlar bakır S/TEM ızgaralarının üzerine bir mikropipet yardımıyla yerleştirilmiştir. Örneklerin genişlikleri ve uzunlukları Digimizer Image Analysis Software 5.7.2 programı kullanılarak belirlenmiştir.

4.2.6.8 Kimyasal bağ yapılarının analizi (FTIR)

Hammadde, ağartılmış lif, NFS ve NKS örneklerinin kimyasal bağ yapıları Amerika Birleşik Devletleri Kuzey Karolina Eyalet Üniversitesi Orman Biyomalzemeleri

Bölümü Kimyasal Analiz ve Spektroskopi Laboratuvarında Perkin Elmer Frontier, ABD marka bir FTIR spektrometresi kullanılarak tespit edilmiştir. Her bir örnek 4 cm⁻¹ tarama çözünürlüğünde ve 4.000 – 650 cm⁻¹ bant aralığında analiz edilmiştir.

4.2.6.9 Kristalinite tayini (XRD)

Kristallik indisi (CI), bir lifteki selüloz kristallerinin lif eksenine olan yönelimlerini belirler. CI, X-ışını kırınımı analizinde 2θ açısının 22° ve 18° yakınlarında verdiği değerlerle tespit edilmektedir. 22° selülozik malzemenin kristal bölgelerini ifade ederken, 18° aynı malzemenin amorf bölgelerini yansıtmaktadır. Sonuç olarak, örneklerin kristallik indisleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmaktadır: (Reddy ve Yang, 2005).

$$CI (\%) = \frac{I_{22} - I_{18}}{I_{22}} \times 100 \quad (4.3)$$

Burada, I_{22} ve I_{18} sırasıyla 2θ açısının 22° ve 18° yakınlarında elde edilen değerleri simgelemektedir.

Hammadde, ağartılmış lif, NFS ve NKS örneklerinin kristalinite özellikleri Rigaku SmartLab, Akishimashi, Japonya marka bir X ışını kırınımı cihazı ile Amerika Birleşik Devletleri Kuzey Karolina Eyalet Üniversitesi Analitik Enstrümantasyon Laboratuvarında ve Bruker D8 Advance, Almanya marka bir X ışını kırınımı cihazı ile Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında belirlenmiştir. Bu analiz, $\lambda=0,15418$ nm dalga boyundaki CuK α ışınması kullanılarak, 2θ değeri 5 – 60° aralığında olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, kırınım verileri $2\theta = 0,05^\circ$ adım aralığı ve 3 s/step adım süresinde elde edilmiştir.

4.2.6.10 Termogravimetrik analiz (TGA)

Hammadde, ağartılmış lif, dondurularak kurutulmuş NFS ve NKS örneklerinin ısı özellikleri Amerika Birleşik Devletleri Kuzey Karolina Eyalet Üniversitesi Orman Biyomalzemeleri Bölümü Kimyasal Analiz ve Spektroskopi Laboratuvarında TGA Q500, TA Instruments, ABD marka ve Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma

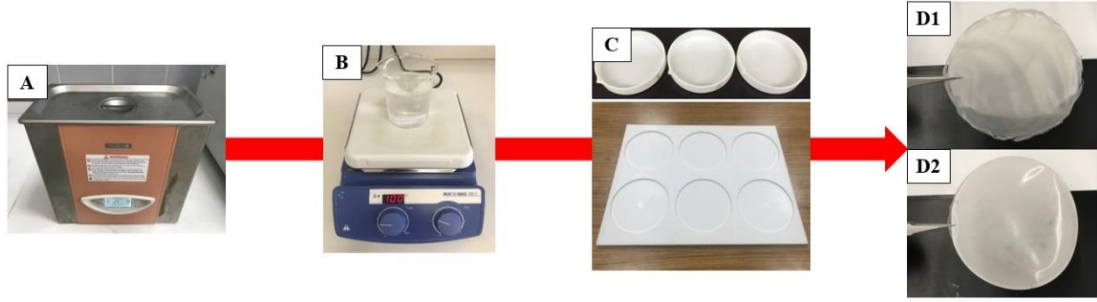
Laboratuvarındaki TGA-DTA Hitachi STA7300 marka TGA cihazları ile saptanmıştır. Bu test, hava ve azot gazı ortamında, dakikada 10°C'lik bir sıcaklık artışı ile, 30 – 600°C arasında yürütülmüştür.

4.2.6.11 Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DSC)

TGA analizine ilave olarak DSC analizi de hammadde, ağartılmış lif, freeze dry NFS ve freeze dry NKS örneklerinin ısıl özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Bu analiz Amerika Birleşik Devletleri Kuzey Karolina Eyalet Üniversitesi Orman Biyomalzemeleri Bölümü Kimyasal Analiz ve Spektroskopi Laboratuvarında DSC Q2000, TA Instruments, USA marka bir DSC cihazı kullanılarak, azot gazı ortamında, dakikada 10°C'lik bir sıcaklık artışı ile 30 – 400°C arasında gerçekleştirilmiştir.

4.2.7 Nanokompozit Filmlerin Üretimi

Ayçiçeği sapından elde edilen NKS ve NFS lifleri ile nanokompozit filmlerin üretimi ve kontrplak yüzeylerinin kaplanması, farklı malzemelerin farklı oranlarda karıştırılarak hazırlanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Nanokompozit filmlerin üretiminde kullanılacak süspansiyonların hazırlanmasında nanokristalin selüloz (NKS), nanofibril selüloz (NFS), borik asit (BA) ve polivinil alkol (PVA) kullanılmış, kontrplak yüzeylerinin kaplanmasında bu süspansiyonlara melamin formaldehit tutkalı da (MF) ilave edilmiştir ve MF'nin katı madde miktarı yaklaşık %60'tır. PVA ve BA partiküllerinin ortalama boyutları 100 – 500 µm arasındadır. Nanokompozit filmlerin üretiminde ve kaplama işleminde kullanılan bütün süspansiyonlar ilk olarak bir ultrasonik banyoda 15 dk süre ile işlem görmüştür. Daha sonra BA ve PVA'lar belirtilen oranlarda nano partikül süspansiyonlarının içerisine katılarak eritilmişlerdir (15 – 30 dk arası). Son aşamada ise toplam 80 gr olarak üretilen bu yeni süspansiyonlar tekrar ultrasonik banyoda 15 dk boyunca işleme tabi tutularak, nanokompozit film üretimine hazır hale getirilmişlerdir. Nanokompozit filmler Fotoğraf 4.4'te gösterildiği gibi teflon kalıpta ya da petri kaplarında üretilmiş ve 60°C sıcaklıktaki etüvde 1 – 2 gün boyunca bekletilmiştir.



Fotoğraf 4.4. Nanokompozit filmlerin üretiminin şematik gösterimi A) Nano partikül süspansiyonlarının homojenleştirilmesi, B) Nano partikül süspansiyonlarının PVA ve BA matrisleri ile karıştırılması C) Teflon petri kapları ve kalıpta nanokompozit filmlerin üretimi, D1) NFS filmi, D2) NKS filmi

Nanokristalin selüloz (NKS), nanofibril selüloz (NFS), borik asit (BA) ve polivinil alkol (PVA) ile üretilmiş olan nanokompozit filmlerin içerisindeki katı madde oranları Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Nanokompozit filmlerin içerisindeki katı madde oranları

NFS/BA	NKS/BA	NFS/PVA	NKS/PVA
%100 NFS / %0 BA	%100 NKS / %0 BA	%100 NFS / %0 PVA	%100 NKS / %0 PVA
%67 NFS / %33 BA	%77 NKS / %23 BA	%67 NFS / %33 PVA	%77 NKS / %23 PVA
%50 NFS / %50 BA	%63 NKS / %37 BA	%50 NFS / %50 PVA	%63 NKS / %37 PVA
%40 NFS / %60 BA	%53 NKS / %47 BA	%40 NFS / %60 PVA	%53 NKS / %47 PVA
%33 NFS / %67 BA	%45 NKS / %55 BA	%33 NFS / %67 PVA	%45 NKS / %55 PVA

4.2.8 Nanokompozit Filmlerin Karakterizasyonu

4.2.8.1 Termogravimetrik analiz (TGA)

Nanokristalin selüloz/Borik asit (NKS/BA), Nanofibril selüloz/Borik asit (NFS/BA), Nanokristalin selüloz/Polivinil alkol (NKS/PVA) ve Nanofibril selüloz/Polivinil alkol (NFS/PVA) filmlerinin ısı özellikleri hammadde, ağartılmış lif, NFS ve NKS örneklerinin ısı özelliklerinin belirlenmesinde uygulanmış şartlar aynen tatbik edilerek tespit edilmiştir.

4.2.8.2 Kimyasal bağ yapılarının analizi (FTIR)

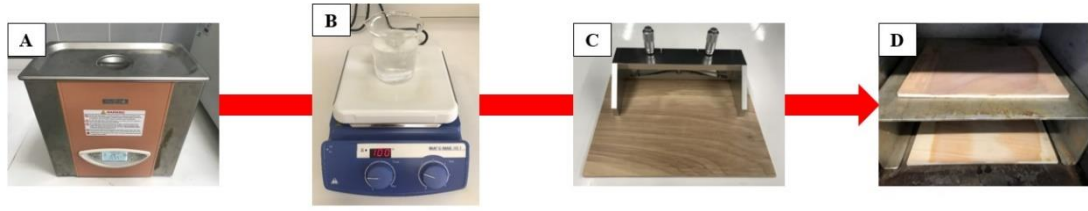
Nanokristalin selüloz/Borik asit (NKS/BA), Nanofibril selüloz/Borik asit (NFS/BA), Nanokristalin selüloz/Polivinil alkol (NKS/PVA) ve Nanofibril selüloz/Polivinil alkol (NFS/PVA) film örneklerinin kimyasal bağ yapıları hammadde, ağartılmış lif, NFS ve NKS örneklerinin kimyasal bağ yapılarının tespitinde uygulanmış olan test şartları kullanılarak belirlenmiştir.

4.2.8.3 Mekanik özelliklerin belirlenmesi

Nanokristalin selüloz/Borik asit (NKS/BA), Nanofibril selüloz/Borik asit (NFS/BA), Nanokristalin selüloz/Polivinil alkol (NKS/PVA) ve Nanofibril selüloz/ Polivinil alkol (NFS/PVA) filmlerinin mekanik özellikleri Düzce Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü Odun Mekaniği ve Teknolojisi Laboratuvarında, Zwick / Roell Z1.0 1 kN mekanik test cihazı ile ASTM D882 – 10 (Srivastava vd. 2021) standartları çerçevesinde, 80 mm x 20 mm boyutlarında, 5 mm/min hızında, 25 mm “gauge length” değerinde ve 1 kN yük hücresinde tespit edilmiştir. Test örneklerinin kalınlıkları bir mikrometre yardımıyla belirlenerek, test şartlarına uygulanmıştır.

4.2.9 Nanokompozit Filmlerin Yüzey Kaplama Uygulamaları

Kontrplak yüzeylerinin kaplama işlemi hazırlanan farklı içeriklerdeki nanoselüloz süspansiyonlarının bir “Doctor Blade” kaplama aparatı ile kontrplakların üzerine uygulanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Kaplama işleminden önce, kontrplakların yüzeyleri sırasıyla 180, 220 ve 240 numaralı zımpara kağıtları ile zımparalanarak pürüzsüz bir hale getirilmiştir. Kaplama işlemi yapılan kontrplaklar 60°C’lik bir etüvde 8 – 12 saat bekletilerek kurutulmuştur. Kurutmadan sonra kaplanmış kontrplak örnekleri 23°C ve %65 rutubetteki iklimlendirme odasında muhafaza edilmiştir. Borik asit (BA) - melamin formaldehit (MF) ve polivinil alkol (PVA) - melamin formaldehit (MF) ile yapılan kaplamalar sadece 3 tabaka olarak gerçekleştirilmiştir. Ancak MF ile yapılan kaplama işlemlerinde MF’nin kürlenmesini sağlamak için 3. tabakanın kurutma süresine 2 saat daha ilave edilmiştir. Fotoğraf 4.5’de kontrplaklar yüzeylerinin kaplanmasının şematik gösterimi verilmiştir.



Fotoğraf 4.5. Kontrplaklar yüzeylerinin kaplanmasının şematik gösterimi A) Nano partikül süspansiyonlarının homojenleştirilmesi, B) Nano partikül süspansiyonlarının PVA ve BA matrisleri ile karıştırılması, C) Kontrplak yüzeylerinin kaplanması, D) Kaplanmış kontrplakların kurutulması

4.2.10 Nanoselüloz Kaplı Ahşap Yüzeylerin Karakterizasyonu

4.2.10.1 Aynasal yansıtma

Kontrplakların kaplanmasından sonra, bu malzemelerin özelliklerinin belirlenmesi için bazı testler yapılmıştır. Bu testlerden birisi aynasal yansıtma testidir. Aynasal yansıtma ölçümü, tamamen geçirgen olmayan bir yüzeyin ışığı speküler (aynamsı) doğrultuda ne kadar iyi yansıttığını belirten bir optik özellik olarak tanımlanmaktadır ve birimi GU (Gloss Units) olarak kabul edilmektedir. Kaplanmış yüzeylerin aynasal yansıtma özellikleri TS ISO 2470-1 standartına göre belirlenmiştir. Yüzeyden yansıyan ışığın miktarı, yansıtma açısına ve yüzey özelliklerine bağlıdır. Aynasal yansıtma değerleri, mat (düşük parlak), yarı parlak ve yüksek parlak olarak sınıflandırılır. En doğru ölçüm 60° yansıtma açısında elde edilen ölçümdür. Bu testte, BYK micro-gloss meter kullanılmış olup, her bir farklı kontrplak örneği için 3 tekrar yapılmıştır. Aynasal yansıtma testi 20° , 60° ve 85° yansıtma açılarında gerçekleştirilmiş, ancak sadece 60° 'de tespit edilen sonuçlar değerlendirmeye alınmıştır. Eğer cihazın ekranında görülen sonuç 60° için 10 GU'dan küçükse örneğin düşük parlaklığa sahip olduğu, 10 – 70 GU arasında ise örneğin orta parlaklığa sahip olduğu ve 70 GU'dan büyükse örneğin yüksek parlaklığa sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu test için her kontrplak örneği üzerinde 5 farklı bölgeden ölçüm yapılmıştır.

4.2.10.2 Yüzey sertlik

Farklı sertliklere sahip kurşun kalemler ile ((yumuşak) 7B – 6B – 5B – 4B – 3B – 2B – B – HB – F – H – 2H – 3H – 4H – 5H – 6H – 7H (sert)) ASTM D3363 – 05 standartına

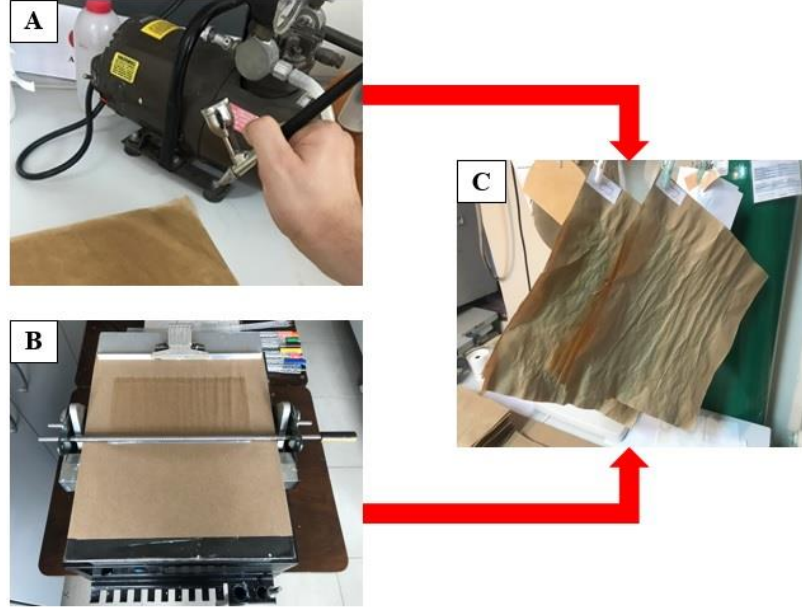
göre kontrplaklara kalem sertlik testi uygulanmıştır. Bu test özetle şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Ucu keskinleştirilen kurşun kalemler 90°'lik açı ile tutulup, bir zımpara kağıdı yardımıyla düzgün bir yüzey elde edilene kadar uçları zımparalanmıştır. Kontrplak örnekleri düzgün ve yatay bir zemin üzerine yerleştirilmiştir. Teste en sert kalem (7H) ile başlanmıştır. Kalemler aparata 45°'lik bir açı yapacak şekilde yerleştirilmiş ve kontrplakların yüzeyleri boyunca aynı basınçta uygulanmıştır. İşlem kontrplakların yüzeyinde herhangi bir çizilme, aşınma ya da kesilme tespit edilene kadar devam etmiştir ve farklı 2 kontrplak için yüzeydeki 3 farklı bölgede tekrar edilmiştir.

4.2.10.3 Su temas açısı

Yüzeyleri kaplanmış kontrplak örneklerinin su temas açılarının belirlenmesinde “Phoenix Contact Angle Equipment” ve “Biolin Scientific Attension Theta Flex” cihazları kullanılmış, her bir örnek için en az 3 tekrar yapılmıştır. Örneklerin su temas açılarının hesaplanması ImageJ Software (2019) yazılımı ile gerçekleştirilmiştir.

4.2.11 Nanoselüloz Sıvalı Kağıtların Üretimi

NFS ve NKS süspansiyonları kullanılarak Kastamonu Aycan Ambalaj A.Ş'den temin edilen 50 gr/m² ağırlığına sahip ağartılmamış kraft kağıtlarının kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. NKS ve NFS süspansiyonlarının konsantrasyonları sırasıyla %1,67 ve %1 olarak sabit tutulmuş ve m²'de 1 gr nanoselüloz partikülü kaplanacak şekilde işlemler uygulanmıştır. Kaplama işlemi NFS süspansiyonuyla çubuk ile kaplama (bar coating) yöntemi kullanılarak (K202 Control Coater, UK) en düşük hız seviyesinde (2); NKS süspansiyonu ve sadece suyla kaplama (kontrol örnekleri) ise spreyle kaplama (spray coating) yöntemi kullanılarak 2 kat, 4 kat, 6 kat, 8 kat ve 10 kat olarak gerçekleştirilmiştir. Her bir parametre için on kağıt kaplama işlemi yapılmıştır. Kaplama yapılmış kağıt örnekleri %50 bağıl nem ve 23°C sıcaklıktaki odada kondüsyonlanmış ve testlere hazır hale getirilmiştir. Fotoğraf 4.6'da NKS ve NFS süspansiyonları ile ağartılmamış düşük gramajlı kraft kağıtlarının kaplanması ve kondüsyonlanması görülmektedir.



Fotoğraf 4.6. A) NKS ve B) NFS süspansiyonları ile ağartılmamış düşük gramajlı kraft kağıtlarının kaplanması ve C) %50 bağıl nem ve 23°C sıcaklıkta kondüsyonlanması

4.2.12 Nanoselüloz Sıvalı Kağıtların Karakterizasyonu

Nanofibril selüloz (NFS) ve nanokristalin selüloz (NKS) süspansiyonları ile farklı katman sayılarında (0, 2, 4, 6, 8 ve 10 kat) sıvama işlemi yapılan düşük gramajlı ağartılmamış kraft kağıtlarının fiziksel, mekanik, optik ve bariyer özelliklerinin belirlenmesi amacı ile kağıt testleri gerçekleştirilmiştir.

4.2.12.1 Kalınlık

NFS ve NKS süspansiyonları ile farklı katmanlarda sıvanmış kağıtların kalınlıkları bir adet laboratuvar tipi kağıt kalınlığı ölçme cihazı (mikrometre) kullanılarak TS EN ISO 534 ve ISO 5270 standartları çerçevesinde belirlenmiştir. Her bir kağıt örneği için kağıtların farklı bölgelerinden olmak koşuluyla 10'ar tekrar yapılmıştır. Sonuçlar mm cinsinden elde edilmiştir.

4.2.12.2 Gramaj

Farklı nano partikül süspansiyonları ile değişen katmanlarda sıvanmış kağıtların gramajları yırtılma testi için hazırlanmış olan 10 cm x 6 cm ebatlarındaki kağıt örneklerinin tartılıp, elde edilen sonuçların kağıtların kaplanmış yüzey alanlarına

oranlanmasıyla tespit edilmiştir. Bu ölçümler TS EN ISO 536 standardı göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiş ve g/m² olarak belirlenmiştir.

4.2.12.3 Çekme indisi

Farklı nanoselüloz süspansiyonları ve farklı katmanlarda sıvanmış düşük gramajlı ağartılmamış kraft kağıtlarının çekme testleri TS EN ISO 1924-2 standardı çerçevesinde bir adet Zwick Roell Z2.5 2,5 kN, Germany mekanik test cihazında uygulanmıştır. Çekme testi 20 mm/dk hız ve 100 mm gauge length aralığında tatbik edilmiştir.

4.2.12.4 Patlama indisi

Sıvama işlemi sonucunda elde edilen kağıtların patlama testleri Zwick Roell Z2.5 2,5 kN, Germany mekanik test cihazında ISO 2758:2001 standardı baz alınarak gerçekleştirilmiştir.

4.2.12.5 Yırtılma indisi

Sıvanmış düşük gramajlı ağartılmamış kraft kağıtlarının yırtılma testleri TS EN ISO 1974 standartına göre bir adet Elmendorf Paper Tearing Tester, London marka yırtılma test cihazı kullanılarak yapılmış ve her seferinde ikişer kağıt örneği ile gerçekleştirilmiştir. Test sonucunda elde edilen değerler yırtılma indisinin hesaplanmasında kullanılmış olup, yırtılma indisinin formülü aşağıda verilmiştir:

$$\text{Yırtılma indisi (Y}_i\text{)} = \frac{(\text{Ortalama değer} \times 3 \times 9,81)/\text{Kağıt sayısı}}{\text{Gramaj (g/m}^2\text{)}} \quad (4.4)$$

4.2.12.6 Optik özellikler

Farklı tabaka sayılarında nanoselüloz çözeltileri ile sıvanmış kağıtların optik özellikleri bir adet Elrepho Lorentzen & Wettre, ABD renk ölçüm cihazı ile saptanmıştır. Opaklık özellikleri için TS ISO 2471, aynasal yansıtma özellikleri için TS ISO 2470-1, sarılık özellikleri için ASTM E 313-20 ve renk değişim özellikleri

(CIELAB) için TS ISO 5631-1 standartları göz önüne alınarak testler gerçekleştirilmiştir. Renk değişim miktarlarının tespitinde aşağıdaki formülden yararlanılmıştır:

$$\Delta E = [(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2]^{1/2} \quad (4.5)$$

ΔE : Renk değişim miktarı
L : Kağıt renginin açıklık ve koyuluk değeri
a : Kırmızı ve yeşil renk miktarı
b : Sarı ve mavi renk miktarı

4.2.12.7 Hava geçirgenliği (Porozite)

Sıvama işlemine tabi tutulmuş kağıtların hava geçirgenliği özellikleri W.& L. E. Gurley-Hill S-P-S Tester, ABD marka bir hava geçirgenlik test cihazı kullanılarak ISO 5636-5 (Gurley) standardı ışığında belirlenmiştir. Cihaz içerisinde bulunan yağın 100 cm³'üne karşı olan kağıt hava geçirgenliği süresi sn cinsinden tespit edilmiştir.

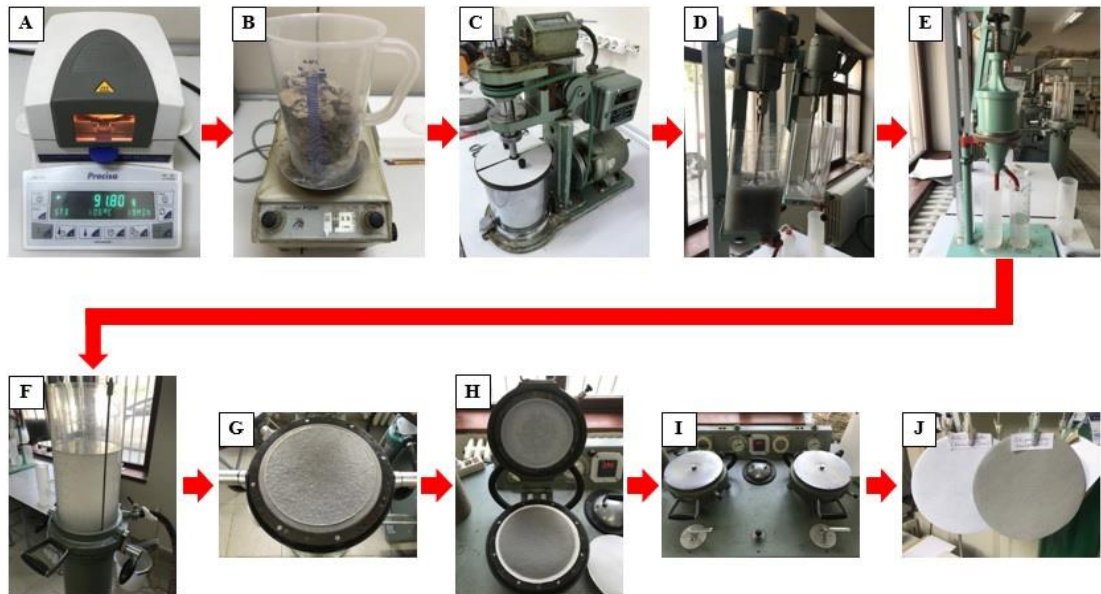
4.2.12.8 Su absorpsiyonu

NKS ve NFS süspansiyonları ile farklı katmanlarda sıvanmış düşük gramajlı ağartılmamış kraft kağıtlarının su absorpsiyonu özellikleri TS EN ISO 535 (Cobb₆₀) standartına göre belirlenmiştir. Bu prosedüre göre, 25 ml saf su test halkasının içerisine dökülmüş ve 60 sn boyunca kağıdın absorbe ettiği su miktarı saptanmıştır. Kağıdın hava kurusu ağırlığından elde edilen fark 40 ile çarpılmış ve m²'deki absorbe edilen suyun miktarı g/m² olarak tayin edilmiştir.

4.2.13 Farklı Atık Kağıtlardan Nanoselüloz Katkılı Geri Dönüşüm Kağıtlarının Üretilmesi

NFS ve NKS süspansiyonları ile takviye edilmiş kağıtların üretiminde ofis kağıdı, gazete kağıdı ve oluklu mukavva olmak üzere 3 farklı atık kağıt türü kullanılmıştır. Bu kağıt hamurlarına NKS ve NFS süspansiyonları kağıt tam kuru ağırlıklarının %0 (kontrol), %3, %6 ve %9 oranlarında ilave edilmiştir. İlk olarak atık kağıt türleri küçük parçalara ayrılmış ve kuru madde miktarı oranları belirlenmiştir. 30 gr tam kuru (fırın

kurusu) ağırlığa sahip kağıtlar mekanik bir karıştırıcıda 5.000 rpm'de 15 dk süre ile yumuşatılarak açılmıştır. Açılan hamurlar 10 lt'ye seyreltilerek mekanik karıştırıcı tanklarda karıştırılmaya devam edilmiştir. Bu esnada hamurların serbestlik dereceleri (Schopper indisi) en az iki tekrar yapılarak TS EN ISO 5267-1 standartına göre tespit edilmiştir. NFS ve NKS ilaveli kağıtların retensiyonlarını artırmak ve nano partiküllerin kağıda tutunumunu sağlayabilmek için tam kuru kağıt hamuru ağırlığının %0,5'i kadar katyonik nişasta ve düzgün kağıt yüzey formasyonunun elde edilebilmesi adına %0,8'i kadar kolloidal silika bu karıştırma esnasında hamura ilave edilmiştir. Yaklaşık 60 g/m² ağırlığındaki kağıtlar 2 gr tam kuru lif içerecek şekilde Karl Frank GMBH 853, Germany marka bir kağıt üretim makinesi kullanılarak TS EN ISO 5269-2 standartına göre 94°C sıcaklıkta 10 dk süre ile preslenerek üretilmiş ve akabinde 23°C sıcaklık ve %50 bağıl nemde kondisyonlanmıştır. Fotoğraf 4.7'de farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonları ile takviye edilmiş ve atık ofis kağıdı, gazete kağıdı, oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının üretim aşamaları görülmektedir.



Fotoğraf 4.7. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonları ile takviye edilmiş ve atık ofis kağıdı, gazete kağıdı, oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının üretim aşaması A) Üretimde kullanılacak kağıtların katı madde oranlarının belirlenmesi, B) Kağıt ağırlıklarının belirlenmesi, C) Kağıtların mekanik yöntemle ayrıştırılması, D) Kağıt hamuru çözeltilerinin karıştırılması, E) Kağıt hamurlarının Schopper indislerinin belirlenmesi, F) Kağıt hamuru çözeltilerinin homojenleştirilmesi ve vakumlanması, G) Yaş kağıt safihasının eldesi, H) Kurutma kağıdı yardımıyla yaş safihasının kağıt makinesine yerleştirilmesi, I) Pres ve sıcaklıkla kağıtların üretimi, J) Üretilen kağıtların kondüsyonlanması

4.2.14 Farklı Atık Kağıtlardan Nanoselüloz Katkısıyla Üretilmiş Geri Dönüşüm Kağıtlarının Karakterizasyonu

Atık ofis kağıdı, atık gazete kağıdı ve atık oluklu mukavva hamurlarına %0, %3, %6 ve %9 oranlarında nanofibril selüloz (NFS) ve nanokristalin selüloz (NKS) süspansiyonlarının ilavesiyle üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının fiziksel, mekanik, optik ve bariyer özellikleri incelenmiştir. Nanoselüloz ilaveli ve ilavesiz geri dönüşüm kağıt hamurlarının serbestlik dereceleri Schopper indisi ile TAPPI T423 (1989) standardına göre belirlenmiştir. Bu test kapsamında en az iki tekrar yapılmıştır. Geri dönüşüm kağıtlarına uygulanan fiziksel, mekanik, optik ve bariyer testleri, nanoselüloz süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarına uygulanan testler ile aynı koşulları taşımaktadır. Özetlemek gerekirse bu kağıtların kalınlık özellikleri TS EN ISO 534 ve ISO 5270, gramaj özellikleri TS EN ISO 536, çekme özellikleri TS EN ISO 1924-2, patlama özellikleri ISO 2758:2001, yırtılma özellikleri TS EN ISO 1974, opaklık özellikleri TS ISO 2471, aynasal yansıtma özellikleri TS ISO 2470-1, sarılık özellikleri ASTM E 313-20, renk değişim özellikleri TS ISO 5631-1, hava direnci özellikleri ISO 5636-5 ve su absorpsiyonu özellikleri TS EN ISO535 standartları çerçevesinde belirlenmiştir.

4.2.15 İstatistik Analizi

NKS ve NFS süspansiyonları ile farklı katmanlarda sıvanmış düşük gramajlı ağartılmamış kraft kağıtlarının ve farklı atık kağıt hamuru türlerinden farklı nanoselüloz oranlarının katkısıyla üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının fiziksel, mekanik, optik ve bariyer özelliklerinin istatistiksel analizi SPSS Statistics 22 programı ile yapılmış ve elde edilen sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

Bu tez kapsamında yapılmış olan tüm çalışmalar ve uygulanan analizler özet olarak Tablo 4.3'de gösterilmiştir.

Tablo 4.3. Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar, uygulanan analiz ve testler

Hammaddelerin hazırlanması (Ayçiçeği saplarının maserasyonu ve ağartılması)									✓
Kimyasal, morfolojik ve anatomik karakterizasyon									✓
NKS ve NFS üretimi									✓
	Hammadde		Ağartılmış lif		NKS		NFS		
Türbidite (Bulanıklık) özelliklerinin belirlenmesi	-		-		✓		✓		
Zeta potansiyeli değerlerinin belirlenmesi	-		-		✓		✓		
Enerji tüketiminin belirlenmesi	-		-		-		✓		
Sülfür içeriğinin belirlenmesi	-		-		✓		-		
Optik mikroskop analizi	-		-		✓		✓		
SEM analizi	✓		✓		-		✓		
S/TEM analizi	-		-		✓		✓		
FTIR analizi	✓		✓		✓		✓		
XRD analizi	✓		✓		✓		✓		
TGA analizi	✓		✓		✓		✓		
DSC analizi	✓		✓		✓		✓		
	Kompozit film üretimi								
	NKS				NFS				
	PVA (%23; %37; %47 ve %55)		BA (%23; %37; %47 ve %55)		PVA (%33; %50; %60 ve %67)		BA (%33; %50; %60 ve %67)		
Nanokompozit filmlerin üretimi	✓		✓		✓		✓		
Nanokompozit filmlerin kimyasal bağ özellikleri	✓		✓		✓		✓		
Nanokompozit filmlerin ısı özellikleri	✓		✓		✓		✓		
Nanokompozit filmlerin mekanik özellikleri	✓		✓		✓		✓		
	Ahşap yüzey kaplama								
	NKS				NFS				
	PVA (%23; %37; %47 ve %55)		BA (%23; %37; %47 ve %55)		PVA (%33; %50; %60 ve %67)		BA (%33; %50; %60 ve %67)		
	MF var	MF yok	MF var	MF yok	MF var	MF yok	MF var	MF yok	
Ahşap yüzey kaplaması	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Kaplanmış ahşap yüzeylerin aynasal yansıtma özellikleri	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Kaplanmış ahşap yüzeylerin kalem sertlik özellikleri	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Kaplanmış ahşap yüzeylerin su temas açıları	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	Kağıt üretimi								
	NKS				NFS				
	%0	%3	%6	%9	%0	%3	%6	%9	
Atık ofis kağıdı	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	

Tablo 4.3'ün devamı

Atık gazete kağıdı	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Atık oluklu mukavva kağıdı	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Gramaj ve kalınlık ölçümü	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Schopper indisinin belirlenmesi	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Retensiyon ölçümü	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Üretilen kağıtlara uygulanan çekme testi	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Üretilen kağıtlara uygulanan patlama testi	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Üretilen kağıtlara uygulanan yırtılma testi	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Üretilen kağıtlara uygulanan porozite testi	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Üretilen kağıtlara uygulanan su absorpsiyonu testi	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Üretilen kağıtlara uygulanan optik test	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	Kağıt sıvama									
Taşıyıcı kağıdın karakterizasyonu (fiziksel, mekanik, optik ve bariyer testleri)	✓									
	NKS					NFS				
Sıva kat sayısı	2	4	6	8	10	2	4	6	8	10
Gramaj ve kalınlık ölçümü	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Sıvanmış kağıtlara uygulanan çekme testi	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Sıvanmış kağıtlara uygulanan patlama testi	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Sıvanmış kağıtlara uygulanan yırtılma testi	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Sıvanmış kağıtlara uygulanan porozite testi	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Sıvanmış kağıtlara uygulanan su absorpsiyonu testi	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Sıvanmış kağıtlara uygulanan optik test	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Ayçiçeği Saplarının Kimyasal Bileşenleri, Lif Morfolojileri ve Anatomik Özelliklerine Ait Bulgular ve Tartışma

Bu çalışma kapsamında hammadde olarak kullanılan ayçiçeği saplarının kimyasal bileşenleri TAPPI standartlarına göre belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 5.1’de verilmiştir. Bu tabloya göre, selülozik malzemelerin temel bileşenleri olan holoselüloz ve ligninin içerikleri sırasıyla %64,14 ve %16,07 olarak tespit edilmiştir. NFS ve NKS üretiminde önemli bir yer tutan α -selüloz içeriği de %49,57 olarak belirlenmiştir. Holoselüloz ve α -selülozda tespit edilen kül içerikleri ise sırasıyla %2,32 ve %9,15 olarak bulunmuştur. Ayrıca tabloda ayçiçeği saplarının kimyasal bileşenleri hakkında literatürde daha önce yapılmış olan çalışmaların sonuçlarına da yer verilmiş olup, bulunan sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 5.1. Ayçiçeği saplarının bazı kimyasal bileşen ve çözünürlük değerleri

	Kimyasal Bileşenler (%)					Çözünürlükler (%)					Referanslar
	Holoselüloz	Selüloz	α -selüloz	Lignin	Kül	Etanol	Aseton	%1 NaOH	Sıcak su	Soğuk su	
Ayçiçeği Sapı	64,14	-	49,57	16,07	8,09	7,66	-	35,93	19,69	16,87	Mevcut çalışma
Ayçiçeği Sapı	66,85	47,8	44,2	14,43	7,99	7,48	4,86	50,05	24,26	21,08	Ateş vd. (2015)
Ayçiçeği Sapı	74,9	47,6	37,5	18,2	8,2	7,0	-	29,8	16,5	-	Bostancı (1980)
İYA	63-74	55-61	-	25-32	0,2-0,5	1-5,8	-	8-10	1-5	0,5-4	Kırcı (2003)
YA	72-82	38-55	-	18-26	0,2-0,7	1-6,2	-	12-25	1-8	0,2-4	Kırcı (2003)

İYA: İğne yapraklı ağaç odunu, YA: Yapraklı ağaç odunu

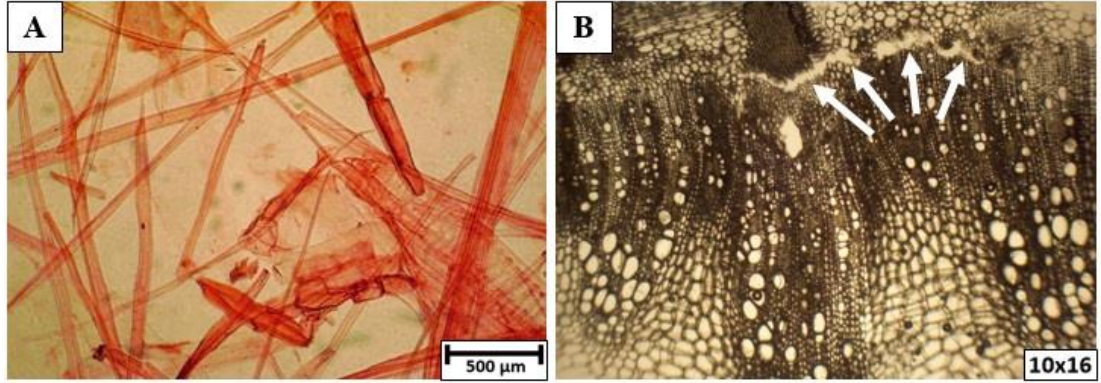
Ayçiçeği sapı hammaddesinin morfolojik analizinden elde edilen sonuçlar Tablo 5.2’de gösterilmiştir. Ayrıca bu değerlerin yardımıyla yapılan hesaplamalar sonucunda ayçiçeği saplarının keçeleşme oranı 61,82; esneklik modülü 76,10; Runkel oranı 0,31; Mühlstep oranı 83,1; rijidite katsayısı 11,95 ve F faktörü 51.748,25 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 5.2. Ayçiçeği saplarının morfolojik özellikleri

	Lif uzunluğu (mm)	Lif genişliği (µm)	Lümen genişliği (µm)	Hücre çeper kalınlığı (µm)	Referanslar
Ayçiçeği sapı	1,48	23,94	18,22	2,86	Mevcut çalışma
Ayçiçeği sapı	1,28	22,1	15,6	3,3	Bostancı (1980)
İYA	2,7-4,6	32-43	-	-	Ateş vd. (2008)
YA	0,7-1,6	20-40	-	-	Ateş vd. (2008)

İYA: İğne yapraklı ağaç odunu, YA: Yapraklı ağaç odunu

Ayçiçeği saplarının ışık mikroskobu altında morfolojik ve anatomik incelemelerinden elde edilen görüntüler Fotoğraf 5.1’de verilmiştir. Ayçiçeği bitkisi çift çenekli (dikotil) bir bitki olup gövde içinde dairesel dizilmiş iletim demetlerinin çevresini skleranşim halkası bireysel olarak sarmaz. Her iletim demetinin dışa bakan kısmında bir taç gibi grup oluşturur. Zamanla birbirine yanaşan iletim demetleriyle bu taçlar birleşir ve bir halka şeklinde tüm gövdede kendini gösterir. Kollanşim halkası ise epidermisin hemen altında yer almaktadır (Oklar ile gösterilmiştir). Yine ksilem tabakasında trahe ve traheidler mevcuttur. Kalın lifler paranzim ve skleranşim dokusuna ait kırıntı lifleri, ince ve uzun boylu lifler ise trahe ve traheidlerden meydana gelmektedir.



Fotoğraf 5.1. Ayçiçeği saplarının A) Lifsel ve B) Anatomik görüntüleri

5.2 Nanofibril Selüloz (NFS) ve Nanokristalin Selüloz (NKS) Liflerine Ait Bulgular ve Tartışma

5.2.1 NFS Liflerinin Özelliklerine Ait Bulgular ve Tartışma

Ağartılmış ayçiçeği saplarından mekanik yöntem (öğütme) ile üretilmiş nanofibril selülozların (NFS) üretiminde meydana gelen enerji tüketimi, türbidite değerleri, zeta potansiyelleri, morfolojik ve ısıl özellikleri, kristalinite değerleri ve kimyasal bağ yapıları yapılan analizler neticesinde ortaya konulmuştur.

5.2.1.1 Enerji tüketimi

NFS liflerinin üretiminde gerçekleştirilen öğütme tekrar sayısı ile açığa çıkan enerji tüketimleri arasındaki ilişki Tablo 5.3 ve Grafik 5.1'de gösterilmiştir. NFS liflerinin üretiminde gerçekleştirilen öğütme işleminin tekrar sayısındaki artışla, meydana gelen enerji tüketim miktarı yükselmektedir. Öğütme işleminin ilk aşamasında $0,16 \text{ kWhkg}^{-1}$ olarak hesaplanan enerji tüketim miktarı, NFS liflerinin elde edildiği 5. öğütme aşamasında %1400'lük bir artış göstererek $2,4 \text{ kWhkg}^{-1}$ seviyesine ulaşmıştır. Enerji tüketim miktarındaki bu artışın sebebi, ilerleyen öğütme kademelerinde öğütücü içerisinde bulunan süspansiyondaki liflerin boyutlarının giderek küçülerek nano ölçeğe yaklaşması ve bundan dolayı bu liflerin öğütücü içerisinde daha fazla işlem görmeleridir. Josset vd. (2014) ağartılmış odun hamuru, geri kazanılmış gazete kağıtları ve buğday saplarından öğütme yöntemiyle elde ettikleri NFS liflerinin üretim aşamasında öğütücüden geçme sayısı (2, 4, 6, 8 ve 10) ile enerji tüketimi arasındaki ilişkiyi incelemiş ve örneklerin öğütücüden geçme sayısındaki artışla, bir başka ifadeyle örneklerin nano boyuta ulaşmasıyla, enerji tüketiminin de 1 kWhkg^{-1} seviyesinden $5-7 \text{ kWhkg}^{-1}$ seviyesine yükseldiğini belirlemişlerdir. Benzer şekilde Kriechbaum vd. (2018) kraft ve sülfite hamurlarından ürettikleri NFS liflerinin öğütücüden geçişlerindeki enerji tüketimlerini 1. 2. ve 3. geçiş bakımından artan biçimde kraft hamuru için $0,12$; $0,44$ ve $0,92 \text{ kWhkg}^{-1}$ olarak; sülfite hamuru için ise $0,12$; $0,39$ ve $0,85 \text{ kWhkg}^{-1}$ olarak tespit etmişlerdir.

Tablo 5.3. NFS liflerinin üretimindeki öğütme tekrar sayısı ile açığa çıkan enerji tüketim değerleri arasındaki ilişki

Tekrar sayısı	1	2	3	4	5
Enerji tüketimi (kWhkg ⁻¹)	0,16	0,20	0,23	1,0	2,4



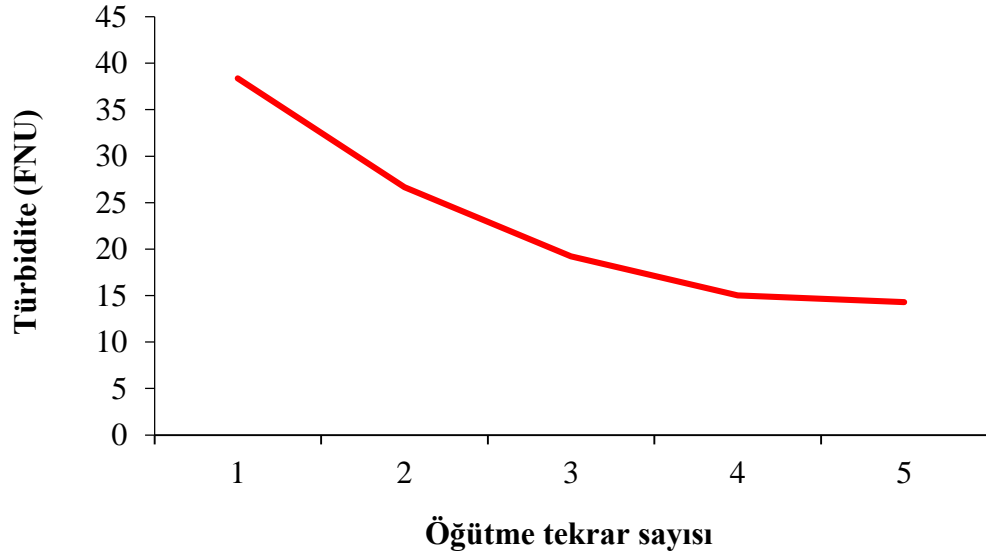
Grafik 5.1. NFS liflerinin üretimindeki öğütme tekrar sayısı ile enerji tüketim değerleri arasındaki ilişki

5.2.1.2 Türbidite

NFS liflerinin üretiminde yapılan öğütme işleminin tekrar sayısındaki artışla, türbidite değerleri (FNU: Formazin Nephelometric Unit) ters orantılı bir şekilde azalış göstermiştir. 1. öğütmede 38,37 FNU olan türbidite değeri, NFS liflerinin elde edildiği 5. öğütmede %62,7 oranında azalarak 14,30 FNU değerine düşmüştür. Bu durum süspansiyondaki liflerin boyutlarının nano ölçeğe yaklaştıkça, türbidite değerlerinin azaldığını göstermektedir (Desmaisons vd. 2017). NFS liflerinin üretiminde gerçekleştirilen öğütme tekrar sayısı ile, elde edilen türbidite değerleri arasındaki ilişki Tablo 5.4 ve Grafik 5.2’de gösterilmiştir. Pacaphol vd. (2019) yapmış oldukları çalışmada bir mikrofludizier kullanarak ve bu mekanik işlemi farklı sayılarda tekrar ederek NFS üretmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar neticesinde uygulanan mekanik işlemin tekrar sayısının artmasıyla, üretilen NFS liflerinin boyutlarındaki azalmaya bağlı olarak türbidite değerlerinin 490 NTU’dan 173 NTU’ya kadar azaldığı ortaya konulmuştur.

Tablo 5.4. NFS liflerinin üretimindeki öğütme tekrar sayısı ile türbidite değerleri arasındaki ilişki

Öğütme Tekrar Sayısı	1	2	3	4	5
Türbidite (FNU)	38,37	26,66	19,20	15,02	14,30



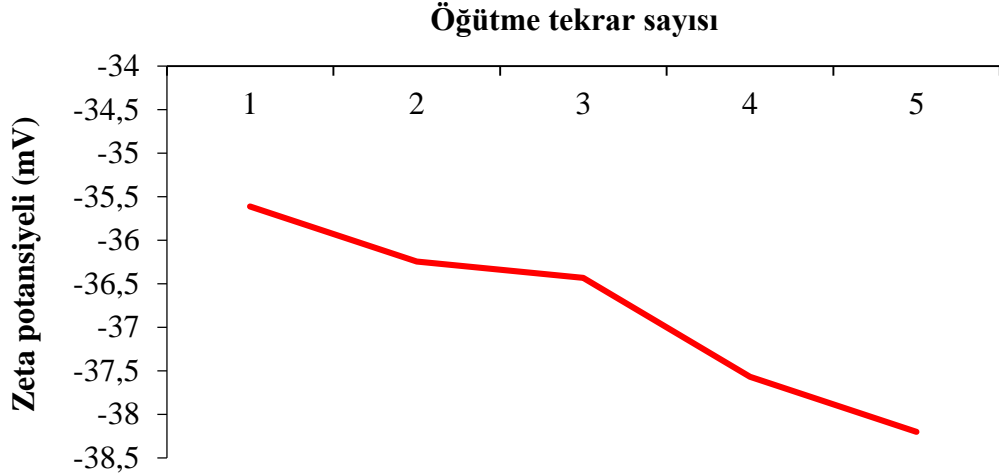
Grafik 5.2. NFS liflerinin üretimindeki öğütme tekrar sayısı ile türbidite değerleri arasındaki ilişki

5.2.1.3 Zeta potansiyeli

Zeta potansiyel, elektrostatik yüklü partiküller arasındaki itme veya çekme değeri ölçümüdür ve parçacıkların yüzey yükü hakkında bilgi verir (URL-6, 2021). Tablo 5.5 ve Grafik 5.3’de NFS çözeltilerinin üretimindeki öğütme tekrar sayısı ile zeta potansiyel değerleri arasındaki ilişki verilmiştir. Türbiditenin aksine öğütme işlemindeki tekrar sayısının artmasıyla, zeta potansiyel değeri artmaktadır. 1. öğütmede $-35,6$ mV olarak tespit edilen zeta potansiyel, liflerin NFS’ye dönüştüğü 5. öğütmede %7,3 artarak $-38,2$ mV bulunmuştur. Bunun sebebinin ise ayçiçeği sapı liflerinin nano boyuta yaklaştıkça, yüzey alanlarının artması olduğu düşünülmektedir (El Achaby vd. 2018a,b,c). Oh vd. (2020), mikro ve nano boyutlu liflerin özelliklerini karşılaştırdıkları çalışmalarında daha büyük boyutlu mikroliflerin zeta potansiyellerinin $-11,6$ mV – $(-25$ mV) arasında değişirken, nanoliflerin zeta potansiyellerinin ise $-12,7$ mV – $(-26,7$ mV) arasında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Tablo 5.5. NFS liflerinin üretimindeki öğütme tekrar sayısı ile zeta potansiyel değerleri arasındaki ilişki

Öğütme Tekrar Sayısı	1	2	3	4	5
Zeta potansiyeli (mV)	-35,6	-36,2	-36,4	-37,5	-38,2

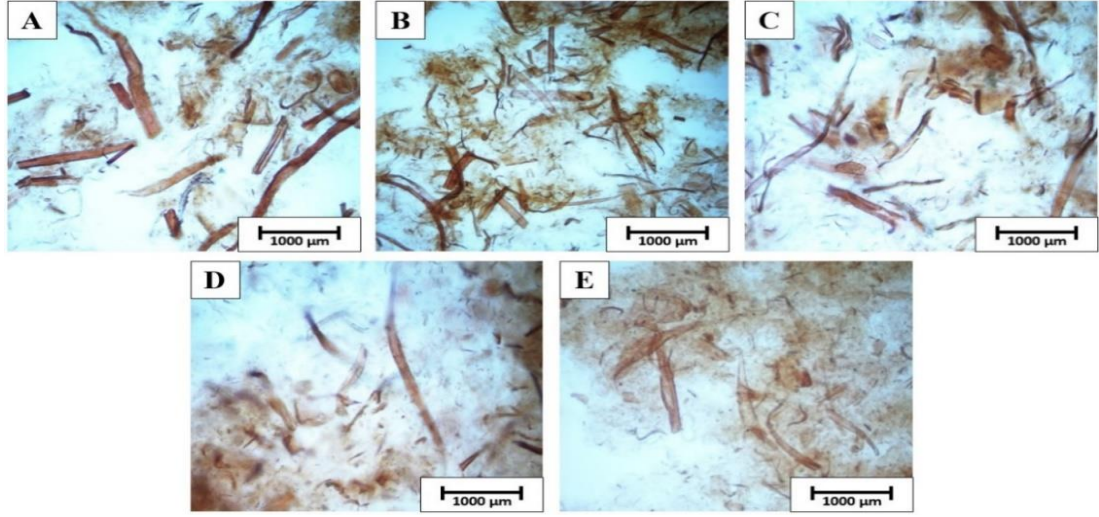


Grafik 5.3. NFS liflerinin üretimindeki öğütme tekrar sayısı ile zeta potansiyel değerleri arasındaki ilişki

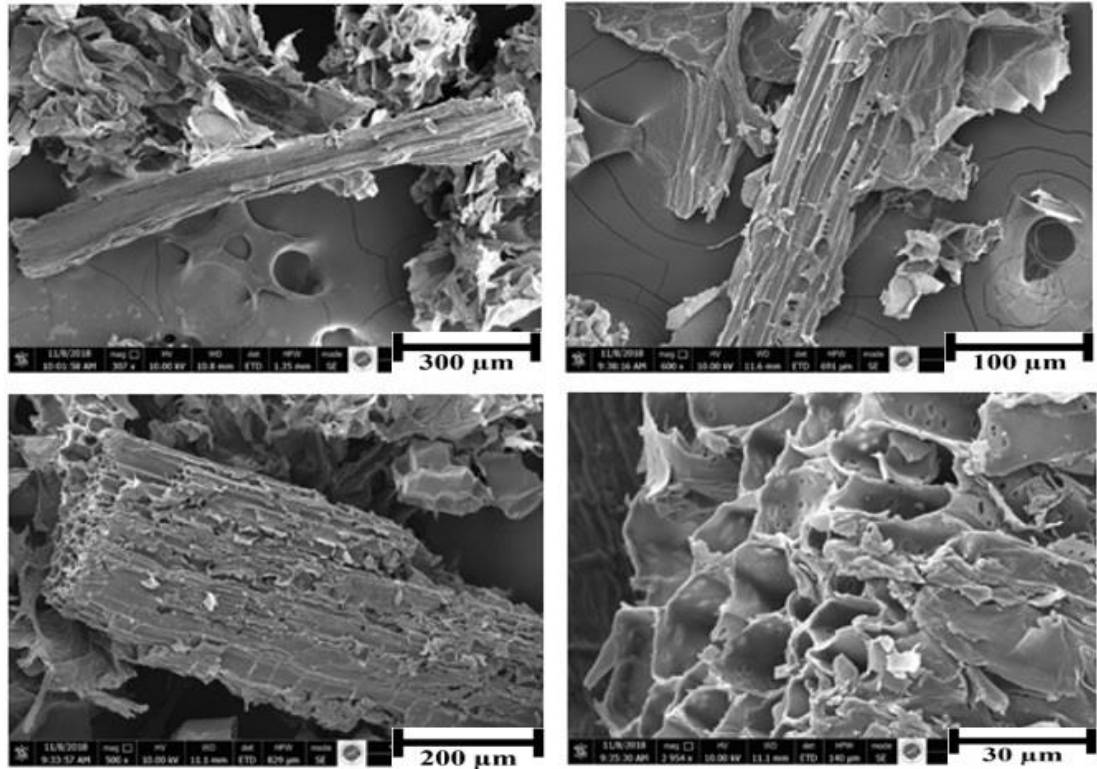
5.2.1.4 NFS liflerinin morfolojik özellikleri

Ön işlem uygulanarak liflendirilmiş ve ağartılmış ayçiçeği saplarından farklı öğütme kademeleri uygulanarak elde edilmiş nanofibril selüloz (NFS) süspansiyonunun uygulanan öğütme kademelerine göre elde edilen NFS optik mikroskop görüntüleri Fotoğraf 5.2’de gösterilmiştir. Bu görüntüler incelendiği zaman, ağartılmış ayçiçeği sapı hamurlarının öğütücüde işlem görme tekrar sayısı arttıkça hamurların daha iyi liflendiği ve NFS boyutlarının işlem tekrar sayısına bağlı olarak azaldığı görülmüştür. Ayçiçeği saplarının hammadde, ağartılmış lif ve NFS formunda elde edilen taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri sırasıyla Fotoğraf 5.3, Fotoğraf 5.4 ve Fotoğraf 5.5’de verilmiştir. Fotoğraf 5.4’de, maserasyon ve ağartma işlemlerinden sonra örneklerden lignin ve kısmen de hemiselüloz uzaklaştırılma derecesinin artışıyla birlikte süspansiyon içerisinde bireysel lif oranının arttığı görülmektedir. Fotoğraf 5.5’de ise öğütme işleminden sonra yüksek fibrilasyon sayesinde mikro boyutlu liflerin NFS’ye dönüştüğü görülmektedir. NFS liflerinin S/TEM görüntüleri Fotoğraf 5.6’da sunulmuştur. Bu görüntülerde belirtildiği üzere NFS liflerinin ağsı bir yapıya

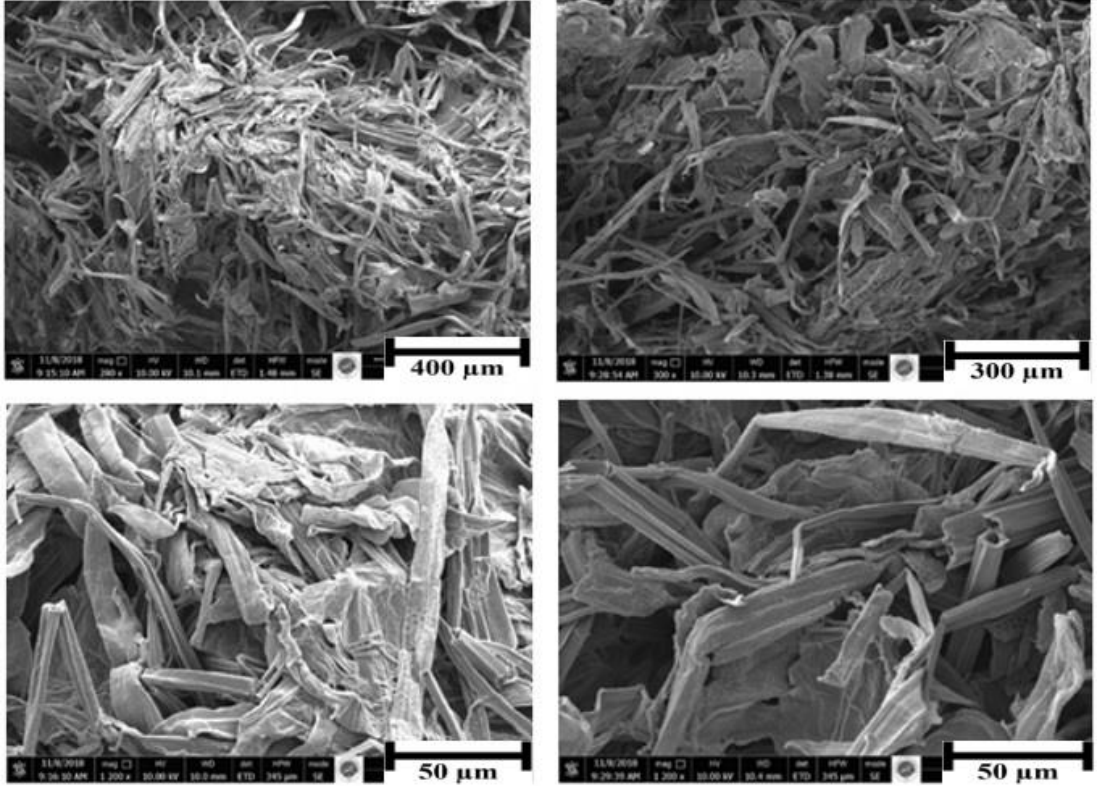
sahip olduğu görülmektedir. Hammadde, ağartılmış lif ve NFS formundaki bireysel liflerin genişlikleri sırasıyla ortalama 109,65 μm , 12,18 μm ve 15,03 nm olarak tespit edilmiştir. Bu çalışma kapsamında belirlenen boyutlar, farklı doğal kaynaklardan elde edilmiş NFS liflerinin boyutları hakkında yapılmış olan literatür çalışmaları ile kıyaslanarak Tablo 5.6’da verilmiştir.



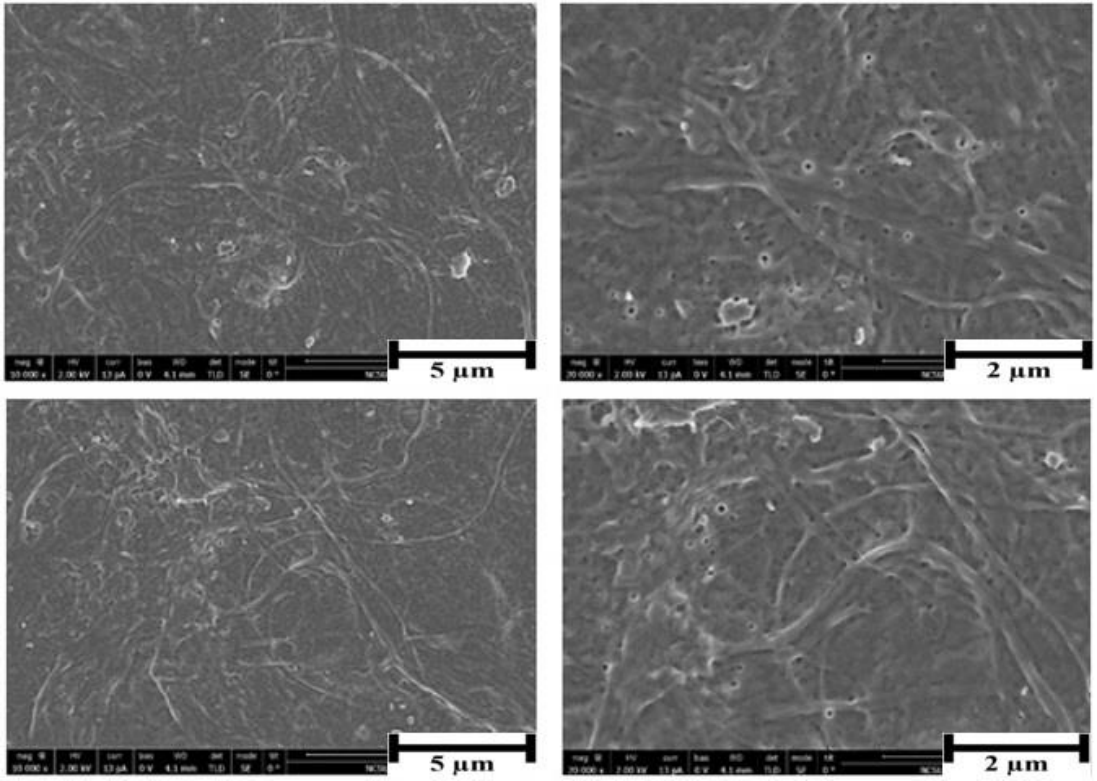
Fotoğraf 5.2. NFS üretiminde kullanılan lif süspansiyonunun öğütme tekrar sayısına göre elde edilmiş optik mikroskop görüntüleri (A) 1. Geçiş, (B) 2. Geçiş, (C) 3. Geçiş, (D) 4. Geçiş, (E) 5. Geçiş



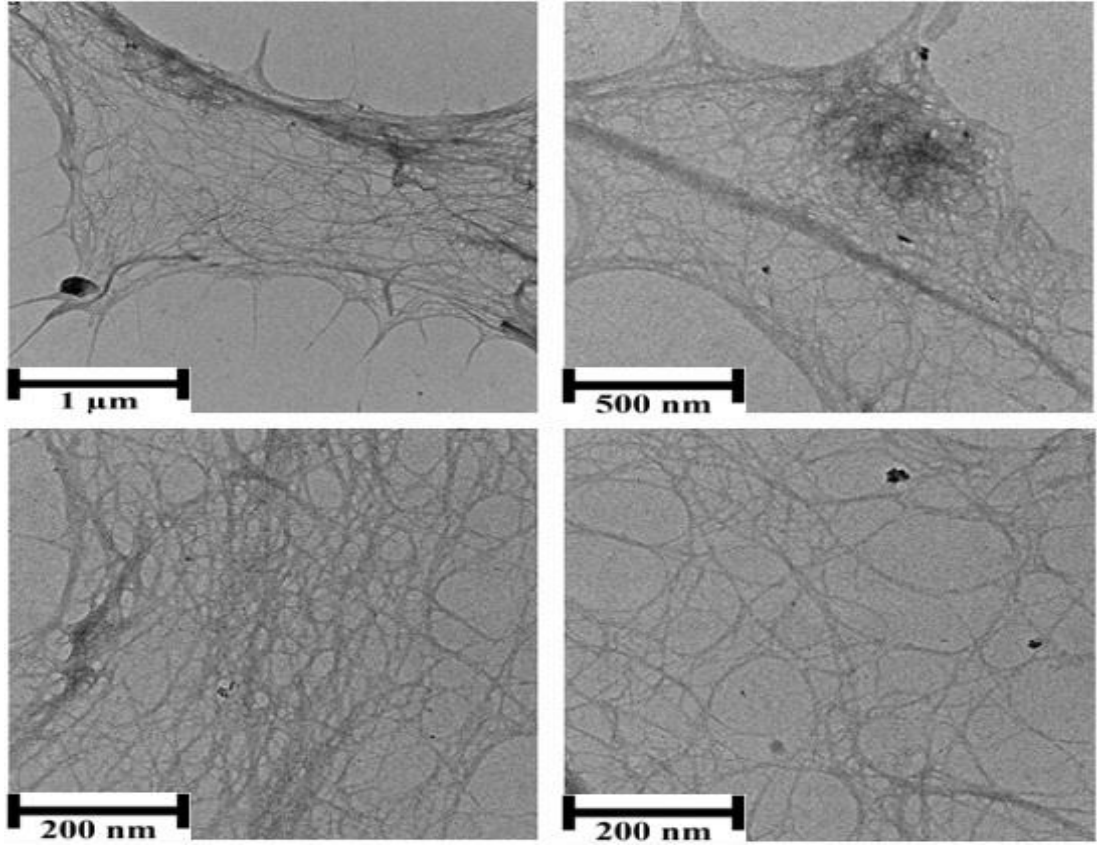
Fotoğraf 5.3. Hammadde olarak ayçiçeği sapı örneğinin SEM analizi görüntüleri



Fotoğraf 5.4. Ayçiçeği saplarından elde edilmiş ağartılmış liflerin SEM görüntüleri



Fotoğraf 5.5. Ayçiçeği saplarından elde edilmiş NFS örneklerinin SEM görüntüleri



Fotoğraf 5.6. Ayçiçeği saplarından elde edilmiş NFS örneklerinin S/TEM görüntüleri

Tablo 5.6. Farklı doğal kaynaklardan üretilmiş NFS liflerinin genişlikleri

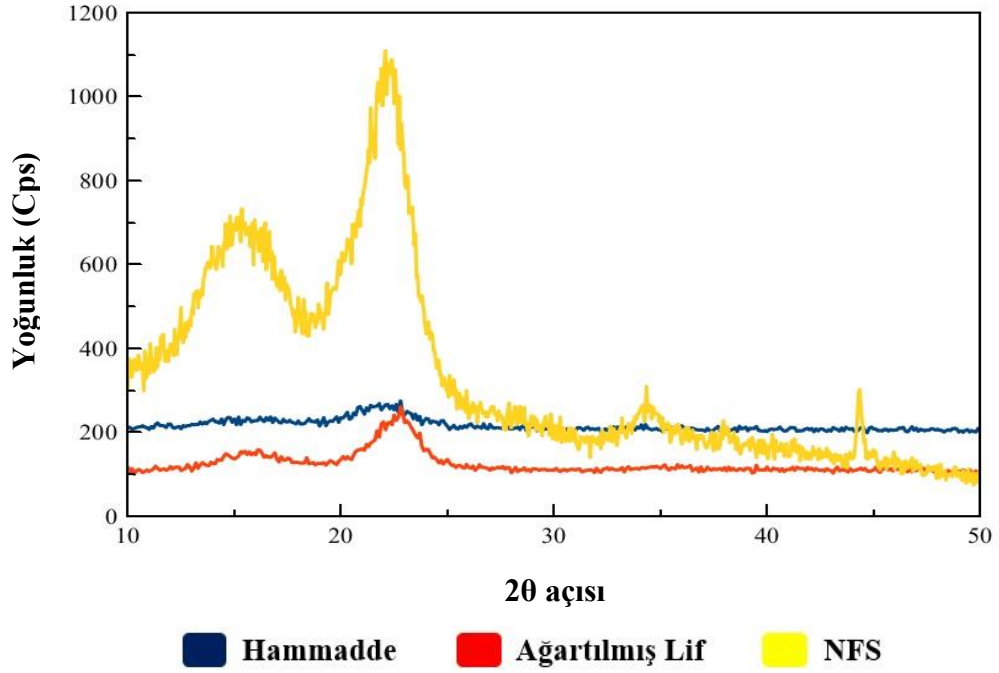
Doğal Kaynaklar	Genişlik (nm)	Referanslar
Kendir	30 – 100	Wang vd. (2007)
Buğday samanı	10 – 80	Alemdar ve Sain (2008a)
Soya kabuğu	20 – 120	Alemdar ve Sain (2008b)
Muz kabuğu	3 – 5	Zuluaga vd. (2009)
Meyve kabuğu	2 – 5	Habibi vd. (2009)
Kenaf	10 – 70	Jonoobi vd. (2010)
Palmiye	5 – 40	Jonoobi vd. (2011b)
Kauçuk	10 – 90	Jonoobi vd. (2011b)
Bakteriyel selüloz	40 – 70	Castro vd. (2012)
Şeker kamışı posası	5 – 15	Hassan vd. (2012)
Pirinç kabuğu	4 – 13	Hassan vd. (2012)
Jüt	30 – 50	Ahuja vd. (2018)
Mavi agav otu	68 ± 22	Robles vd. (2018)
Hurma şekeri	5,5 – 21	Ilyas vd. (2019)
Okaliptüs talaşı	27 – 32	Tarrés vd. (2020)
Ayçiçeği sapı		Mevcut çalışma
Hammadde	109,65 (µm)	
Ağartılmış lif	12,18 (µm)	
NFS	15,03 ± 3,68 (nm)	

5.2.1.5 NFS liflerinin kristallik özellikleri

Ayçiçeği saplarından elde edilen hammadde, ağartılmış lif ve NFS liflerinin kristallik indisleri sırasıyla %55,07; %77,34 ve %82,64 olarak bulunmuş, örneklerin XRD analizi sonuçları Grafik 5.4'te verilmiştir. Hammadde örneği selülozun yanısıra hemiselüloz ve lignin bileşenlerini de içermesinden dolayı selülozun kristalen bölgeleri toplam malzeme içerisinde daha az yer tutmaktadır. Bundan dolayı hammaddenin kristallik indisi diğer örneklerle kıyasla düşük değerde olmaktadır. Tablo 5.7'ye bakıldığında NFS üretiminde kullanılan farklı doğal kaynakların da hammadde olarak kristallik indislerinin en düşük değere sahip olduğu ve bu bağlamda çalışmamızda elde ettiğimiz sonuç ile örtüştüğü görülmektedir.

Liflendirme ve ağartma işlemleri sonrasında hammaddeden lignin ve hemiselülozların uzaklaştırılmasıyla elde edilen ağartılmış lif örneğinin kristallik indisi hammaddeye göre artış göstermiştir. Bunun sebebi ise selülozun kristalen bölgelerinin sadece selüloz içeren lif demetleri arasındaki oranının yüksek olmasıdır. Yine Tablo 5.7 incelendiğinde farklı doğal kaynakların ağartılmış lif örneği olarak kristallik indislerinin elde edildikleri hammaddelere oranla daha yüksek olduğu görülmüştür.

Ağartılmış liflerden öğütme metoduyla üretilen NFS, %82,64 ile bu grup içerisinde en yüksek kristallik indisine sahip olan örnek türüdür. Yüksek devirde uygulanan öğütme işlemi esnasında öğütücü içerisindeki ağartılmış lifler biri sabit ve biri hareketli iki disk arasında yüksek bir makaslama direnci ile karşılaşmakta ve böylece lif demetleri parçalanarak bireysel nanofibriller açığa çıkmaktadır. Bu durum sonucunda her bir NFS'nin sahip olduğu kristalen bölgelerin oranı amorf bölgelerin oranından daha fazla olduğu için NFS yüksek kristalinite oranına sahip olmaktadır. Tablo 5.7'de görüldüğü üzere farklı doğal kaynaklardan üretilmiş NFS liflerinin kristallik indisleri bu kaynakların hem hammaddelerinin hem de ağartılmış liflerinin kristallik indislerinden daha yüksektir.



Grafik 5.4. Hammadde, ağartılmış lif ve NFS örneklerinin XRD analizi sonuçları

Tablo 5.7. Farklı doğal kaynaklardan üretilmiş NFS liflerinin kristallik indisleri

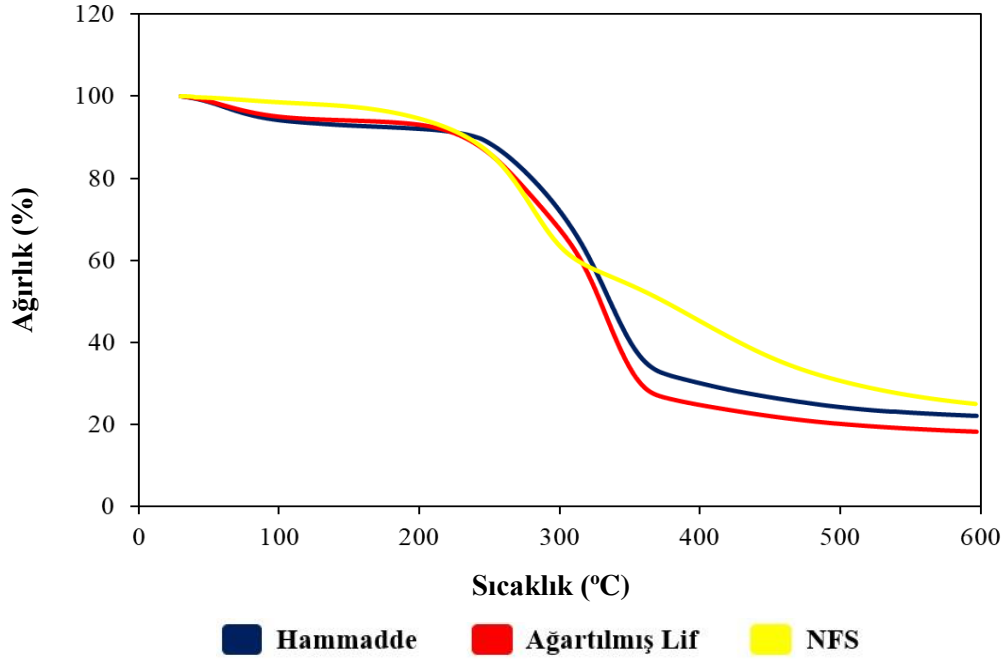
Doğal Kaynaklar	Kristallik indisi (%)	Referanslar
Kendir		Wang vd. (2007)
Hammadde	57,4	
Ağartılmış	69,7	
NFS	71,2	
Kenaf (kabuk)		Jonoobi vd. (2009)
Hammadde	48,2	
Ağartılmış	77,3	
NFS	81,4	
Kenaf (öz)		Jonoobi vd. (2010)
Hammadde	41	
Ağartılmış	53	
NFS	62	
Kenaf (gövde)		Jonoobi vd. (2011a)
Hammadde	44	
Ağartılmış	60	
NFS	67	
Palmiye		Jonoobi vd. (2011b)
Hammadde	40	
Ağartılmış	61	
NFS	69	
Kauçuk ağacı		Jonoobi vd. (2011b)
Hammadde	46	
Ağartılmış	64	
NFS	70	
Jüt		Ahuja vd. (2018)
Hammadde	44	

Tablo 5.7'nin devamı

MFS	84	
NFS	97	
Atık meyve sapı		Supian vd. (2020)
Hammadde	82,93	
NFS	85,09	
Ayçiçeği sapı		Mevcut çalışma
Hammadde	55,07	
Ağartılmış	77,34	
NFS	82,64	

5.2.1.6 NFS liflerinin ısı özellikleri

Ayçiçeği saptarından elde edilmiş hammadde, ağartılmış lif ve NFS liflerinin TGA analizi sonuçları Grafik 5.5'de gösterilmiştir. Hammadde ve ağartılmış lif örneklerinde 100°C'ye kadar olan yaklaşık %5 oranındaki ilk ağırlık kaybı, bu örneklerde bulunan rutubetin uzaklaşmasından kaynaklanmıştır. "Freeze dry" metodu ile kurutulmuş NFS örneğindeki rutubetin termal analizlerden önce uzaklaştırılmasından dolayı, 100°C'ye kadar herhangi bir kütle kaybı yaşanmamıştır. Örneklerin asıl ısı bozunmalarının ise hammadde, ağartılmış lif ve NFS için sırasıyla yaklaşık 240°C – 370°C, 220°C – 370°C ve 200°C – 300°C, 300°C – 500°C arasında gerçekleştiği tespit edilmiştir. NFS örneği diğerlerine kıyasla biraz daha düşük sıcaklıkta bozunmaya başlamasına rağmen, daha stabil kalmış ve yüksek sıcaklıktaki ağırlık kaybı daha düşük olmuştur. Tablo 5.8 incelendiği zaman, farklı doğal kaynaklardan üretilen NFS liflerinde hammadde ve ağartılmış liflere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başladıkları görülmüştür. NFS örneğinin bozunmasının iki aşamada gerçekleştiği tespit edilmiştir. 200°C – 300°C arasında meydana gelen I. bozunmada yaklaşık %35'lik bir kütle kaybı yaşanmışken, 300°C – 500°C arasındaki II. bozunmada yaklaşık %30'luk bir kütle kaybı meydana gelmiştir. Ancak II. bozunmadaki kütle kaybının diğerlerine göre daha düşük bir ivmeyle gerçekleştiği belirlenmiştir. Analiz sonucunda hammaddeden %22,11; ağartılmış liften %18,25 ve NFS'den %25,03 oranlarında kalıntı madde açığa çıkmıştır. Buradan NFS'nin hammadde ve ağartılmış lif örneklerine göre daha iyi bir termal stabilite ortaya koyduğu sonucu çıkarılabilmektedir.

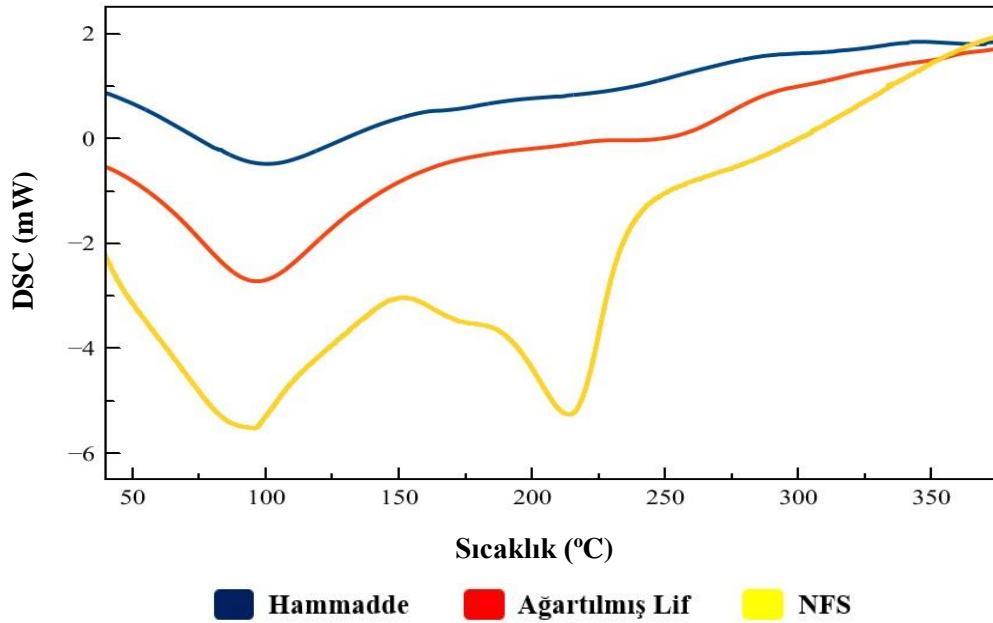


Grafik 5.5. Hammadde, ağartılmış lif ve NFS örneklerinin TGA analizi sonuçları

Tablo 5.8. Farklı doğal kaynaklardan üretilmiş NFS liflerinin ısıl bozunma sıcaklıkları

Doğal Kaynaklar	Başlangıç (°C)	Bitiş (°C)	Referanslar
Kırmızı yosun			El Achaby vd. (2018a)
Hammadde	210	324	
Ağartılmış	234	349	
NFS	201	331	
Alfa otu lifleri			El Achaby vd. (2018c)
Hammadde	217	340	
Ağartılmış	235	354	
NFS	170	262	
Atık ofis kağıtları			Lei vd. (2018)
Mürekkebi giderilmiş	291	360	
NFS	208	230	
Hurma şekeri lifleri			Ilyas vd. (2018)
Hammadde	210	281	
Ağartılmış	195	271	
NFS	185	348	
Imperata			Benini vd. (2018)
Hammadde	250	360	
NFS	167	214	
Ayçiçeği sapı			Mevcut çalışma
Hammadde	240	370	
Ağartılmış	220	370	
NFS (I. bozunma)	200	300	
NFS (II. bozunma)	300	500	

Hammadde, ağartılmış lif ve NFS liflerinin DSC analizi sonuçları Grafik 5.6’da gösterilmiştir. Bütün örneklerde 100°C civarında görülen endotermik pikler hammadde ve ağartılmış lif örnekleri için absorbe edilen rutubetin buharlaşmasından kaynaklanmışken, bu sıcaklık dolaylarında NFS örneğinde herhangi bir rutubet kaybı tespit edilemediği için buradaki endotermik pikin NFS’nin camsı geçiş sıcaklığından ya da başka bir termomekanik özelliğinden dolayı kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Miao vd. 2016). NFS örneğinde 200°C – 250°C aralığındaki pik bu örneğin I. bozunma seviyesini açıklamaktadır (Ahuja vd. 2018). NFS’nin DSC eğrisinde I. bozunmayı açıklayan pik belirgin bir endotermik pik şeklinde görülmüşken, düşük ivmeli meydana gelen II. bozunma azalan bir eğri ile tespit edilmiştir. DSC grafiği TGA grafiği ile birlikte yorumlandığında, NFS örneğindeki bozunmanın bu iki analiz için aynı sıcaklık aralıklarında gerçekleştiği görülmüştür.



Grafik 5.6. Hammadde, ağartılmış lif ve NFS örneklerinin DSC analizi sonuçları

5.2.1.7 NFS liflerinin kimyasal bağ yapıları

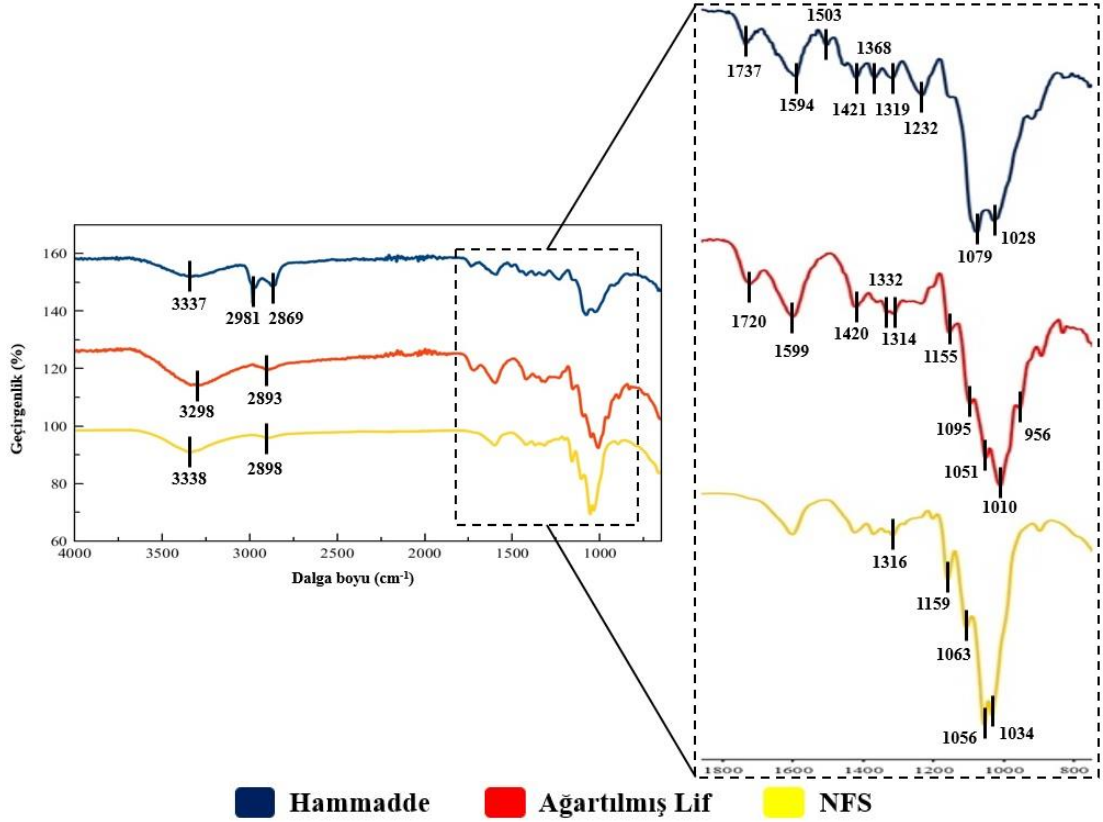
Hammadde, ağartılmış lif ve NFS liflerinin FTIR ile yapılan aktif kimyasal bağ yapılarının tespiti ve karşılaştırmalarına ait sonuçlar Grafik 5.7’de verilmiştir. Hammadde örneğinde 3.337 cm^{-1} frekansında tespit edilen pik selülozun molekül içi O–H bağını ifade etmektedir (Ilyas vd. 2018). 2.981 cm^{-1} ve 2.869 cm^{-1} frekanslarında bulunan titreşimlerin alifatik C–H bağına ait olduğu ortaya konulmuştur (Kyle vd.

2018). 1.737 cm^{-1} 'de belirlenen pik hemiselüloz için asetil ve üronik ester bağına (C=O) ya da lignin veya hemiselüloz için ferulik ve p-kumarik asitlerdeki karboksil gruplarının ester bağına (C=O) atfedilmektedir. Ayrıca 1.503 cm^{-1} 'deki pik ligninin aromatik halkasından kaynaklanan aromatik C=C titreşimidir (Foo vd. 2017). 1.421 cm^{-1} , 1.368 cm^{-1} , 1.319 cm^{-1} ve 1.079 cm^{-1} frekanslarında ortaya çıkan pikler selülozun C–H bağlarını yansıtmaktadır (Xu vd. 2018). 1.232 cm^{-1} 'de görülen titreşim lignin ile ilgili olmakla birlikte eter, ester ve fenol gruplarında yaygın bir şekilde bulunan C–O–C bağı simgelemektedir (Foo vd. 2017). 1.028 cm^{-1} 'de ortaya çıkan titreşim ise piranoz halkasının C–O–C bağı ifade etmektedir (El Achaby vd. 2018b).

Ağartılmış lif örneğinde 3.298 cm^{-1} ve 2.893 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pikler sırasıyla selülozdaki molekül içi O–H bağlarını (El Achaby vd. 2018b) ve alifatik C–H bağı göstermektedir (Korolovych vd. 2018). 1.720 cm^{-1} 'de görülen pik kalıntı olabilecek hemiselülozdaki asetil ve üronik ester bağına (C=O) atfedilmektedir (Ilyas vd. 2018). Ancak hammaddede 1.503 cm^{-1} 'de ve 1.232 cm^{-1} 'de tespit edilen ve ligninin varlığını gösteren titreşimler ağartılmış lif örneğinde görülmemiştir. Bu durum maserasyon ve ağartma işlemleri neticesinde ligninin hammaddeden tamamen uzaklaştırıldığı sonucunu ortaya koymaktadır. 1.420 cm^{-1} , 1.332 cm^{-1} ve 1.314 cm^{-1} frekanslarında tespit edilen titreşimler selülozun C–H bağlarını yansıtmaktadır (Xu vd. 2018). 1.155 cm^{-1} 'de bulunan titreşim selülozun asimetric C–O–C bağı gösterirken (El Achaby vd. 2018b), 1.095 cm^{-1} , 1.051 cm^{-1} ve 1.010 cm^{-1} 'de bulunan titreşimler selüloz yapısındaki karbonhidratları işaret etmektedir (Khanjanzadeh vd. 2018).

NFS örneğinde 3.338 cm^{-1} frekansında belirlenen pik molekül içi O–H bağı yansıtmaktadır (Jonoobi vd. 2009). 2.898 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pik simetric ve asimetric C–H bağı (Khanjanzadeh vd. 2018) göstermektedir. Hammaddede 1737 cm^{-1} , 1.503 cm^{-1} ve 1.232 cm^{-1} 'de tespit edilen, hemiselüloz ve lignini yansıtan pikler, NFS örneğinde görülmemiştir. Böylelikle lignin ve hemiselülozların hammadde ve ağartılmış lif örneklerinden tamamen uzaklaştırılarak NFS üretiminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği kanıtlanmıştır. 1.316 cm^{-1} , 1.159 cm^{-1} ve 1.063 cm^{-1} frekanslarında belirlenen titreşimlerin sırasıyla C–H bağı (Xu vd. 2018), selülozun C–O–C asimetric bağı (El Achaby vd. 2018b) ve C–3 pozisyonundaki C–O bağı (Tang vd. 2018) yansıttıkları ortaya konulmuştur. 1.056 cm^{-1} ve 1.034 cm^{-1} 'deki

titreşimlerin ise selüloz yapısındaki karbonhidratlara ait oldukları belirtilmiştir (Khanjanzadeh vd. 2018). Tablo 5.9’da hammadde, ağartılmış lif ve NFS örneklerinde tespit edilen bazı kimyasal bağların örneklere göre değişim pikleri verilmiştir.



Grafik 5.7. Hammadde, ağartılmış lif ve NFS örneklerinin FTIR analizi sonuçları

Tablo 5.9. Hammadde, ağartılmış lif ve NFS örneklerinde tespit edilen bazı kimyasal bağların örneklere göre değişim pikleri (cm⁻¹)

	Hammadde	Ağartılmış Lif	NFS
O-H	3.337	3.298	3.338
C-H	2.981 2.869	2.893	2.898
C=O	1.737	1.720	-
C=C	1.594 1.503	1.599	-
C-H	1.421 1.368 1.319	1.420 1.332 1.314	1.316
CO-OR	1.232	-	-
C-H	1.079	-	-
C-O-C	1.028	1.155	1.159
C-O	-	-	1.063

Tablo 5.9'un devamı

		1.095	
O-H	-	1.051	1.056
		1.010	1.034
		956	

5.2.2 NKS Liflerinin Özelliklerine Ait Bulgular ve Tartışma

Asit hidrolizi yöntemi ile elde edilen nanokristalin selülozların (NKS) türbidite değerleri, zeta potansiyelleri, morfolojik ve ısıl özellikleri, kristalinite değerleri, kimyasal bağ yapıları, sülfür içeriği ve kondüktiviteleri analizler neticesinde ortaya konulmuştur.

5.2.2.1 Türbidite

Bu çalışma kapsamında elde edilen NKS liflerinin türbiditesi 1,02 FNU olarak belirlenmiştir. NKS liflerinin boyutlarının NFS liflerinin boyutlarından daha küçük olması sebebiyle, NKS liflerinin türbidite değeri daha düşük bulunmaktadır.

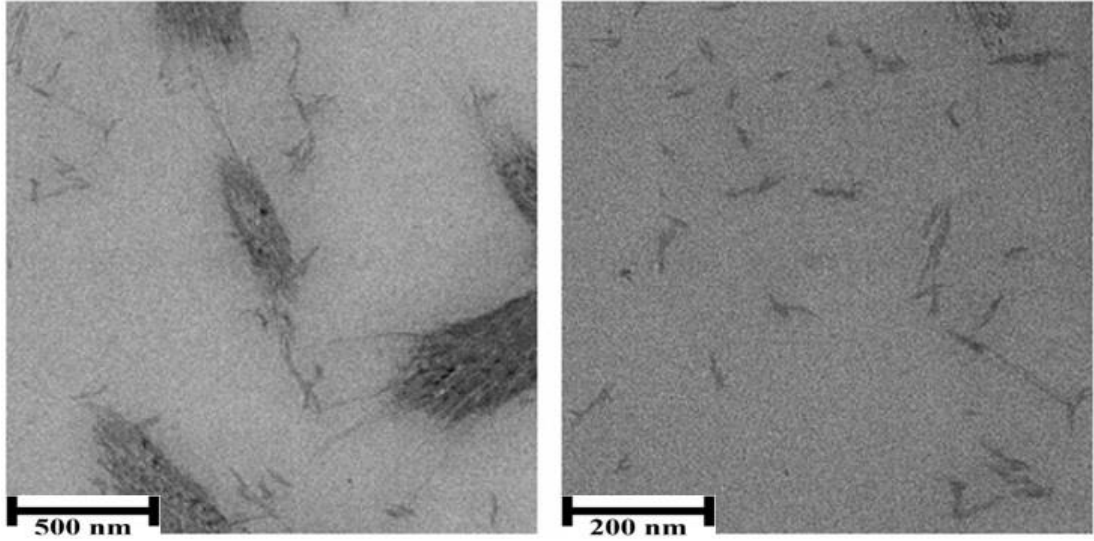
5.2.2.2 Zeta potansiyeli

Sülfürik asit hidrolizi ile elde edilen NKS liflerinin zeta potansiyeli $-39,06$ mV olarak bulunmuştur. NKS liflerinin boyutlarının NFS liflerinin boyutlarından daha küçük olması sebebiyle, NKS liflerinin zeta potansiyeli daha yüksek olmaktadır. Örneğin, İlyas vd. (2019), hurma şekeri odunundan ürettikleri NFS liflerinin zeta potansiyelini $-34,2$ mV olarak belirlemişken, Dai vd. (2018) ananas kabuğundan elde ettikleri NKS liflerinin zeta potansiyelini $-36,7$ mV olarak tespit etmişlerdir. Ayrıca NKS liflerinin üretiminde uygulanan parametrelerdeki (asit konsantrasyonu, hidroliz süresi vb.) değişiklikler de, bu nano partiküllerin zeta potansiyellerini etkilemektedir. Örneğin El Achaby vd. (2018a) kırmızı su yosunundan 30, 40 ve 80 dk asit hidroliz süresiyle NKS elde etmişlerdir. Asit hidroliz süresindeki artışla NKS liflerinin boy ve çapları azalırken, zeta potansiyel değerleri artış göstermiştir. Bu değerler NKS₃₀, NKS₄₀ ve NKS₈₀ için sırasıyla $-25,17$ mV; $-28,25$ mV ve $-30,71$ mV olarak tespit edilmiştir.

5.2.2.3 NKS liflerinin morfolojik özellikleri

NKS örneğinin S/TEM analizi görüntüleri Fotoğraf 5.7’de gösterilmiştir. Hammadde ve ağartılmış lif örneklerinin lif genişliklerinin sırasıyla ortalama 109,65 µm ve 12,18 µm olarak bulunduğu NFS’lerin morfolojik özellikleri bölümünde bahsedilmiştir. NKS liflerinin genişlikleri ve uzunlukları ise sırasıyla ortalama $13,91 \pm 3,09$ nm ve $60,44 \pm 21,06$ nm olarak tespit edilmiştir. Fotoğraf 5.7 incelendiğinde literatürde de belirtildiği gibi NKS liflerinin iğne veya pirinç tanesi şeklinde bir yapıya sahip oldukları görülmektedir. Bunun nedeni yüksek oranda uygulanan asit hidrolizinin ağartılmış lifleri parçalayarak selülozda bulunan amorf bölgeleri tahrip edip uzaklaştırması neticesinde geriye sadece selülozun kristalen bölgelerinin kalmasıdır. Fotoğraf 5.7’den görüldüğü üzere bireysel NKS partiküllerinin yanısıra kümelenmiş halde bulunan NKS lifleri de göze çarpmaktadır. Bu durumun NKS üretiminde kullanılan sülfürik asitin partiküller üzerinde sülfür iyonları oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 5.10’da daha önce yapılmış olan çalışmalarda farklı doğal kaynaklardan üretilmiş NKS liflerinin genişlikleri ile bu çalışmada elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Tablo genel olarak değerlendirildiğinde, asit hidroliz işleminin liflerin boyutlarını oldukça azaltarak nanometrik ölçülere getirdiği görülmektedir. Burada dile getirilmesi gereken bir başka husus ağartılmış lif örneklerine uygulanan asit hidroliz işleminin asit konsantrasyonu, asit türü, asit/lif oranı, sıcaklık, hidroliz süresi vb. koşullarının titizlikle seçilmesi gerekliliğidir. Eğer bu parametreler düşük tutulursa hidroliz işlemi istenilen düzeyde meydana gelmez ve selülozun amorf bölgeleri tamamıyla uzaklaştırılmadığı için homojen bir NKS üretimi gerçekleşmez. Diğer taraftan bu parametrelerin yüksek değerlerde uygulanması hidroliz işlemi çok yoğun bir şekilde gerçekleştirerek selülozun amorf bölgelerinin yanısıra kristalen bölgelerini de tahrip edecek ve selülozik lif süspansiyonunun zarar görmesine sebep olacaktır.



Fotoğraf 5.7. Ayçiçeği saplarından elde edilmiş NKS örneklerinin S/TEM görüntüleri

Tablo 5.10. Farklı doğal kaynaklardan üretilmiş NKS liflerinin genişlikleri

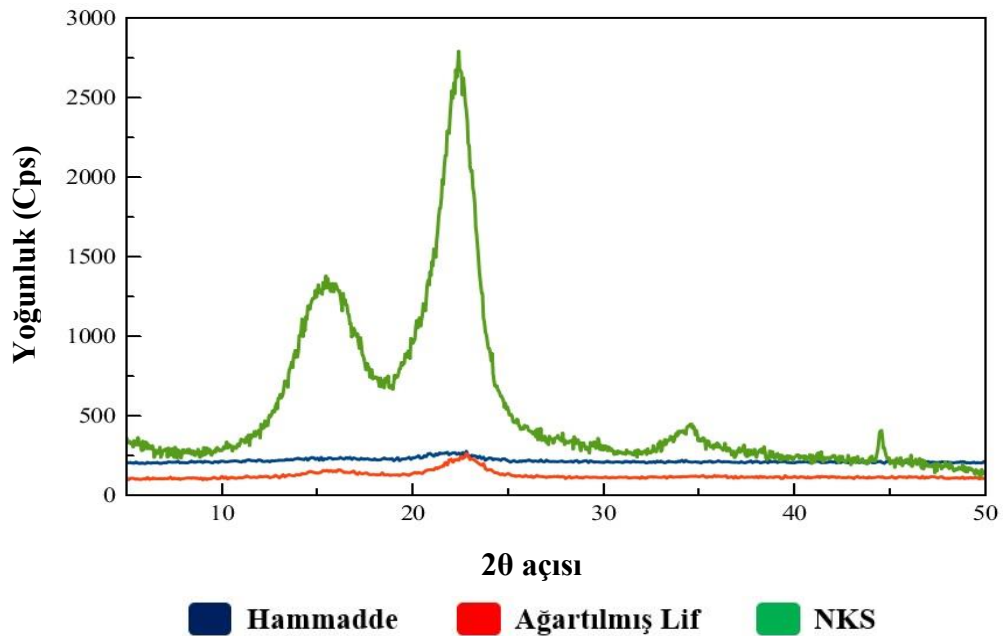
Doğal Kaynaklar	Genişlik (nm)	Referanslar
Hindistan cevizi kabuğu	5,5 ± 1,4	Rosa vd. (2010)
Şeker kamışı posası	4 ± 2	Teixeira vd. (2011)
Pirinç sapı	30,7	Lu ve Hsieh (2012)
Bambu	8 ± 3	Brito vd. (2012)
Mengkuanğ yaprağı	5 – 25	Sheltami vd. (2012)
Jüt	3 – 10	Cao vd. (2012)
Pamuk elyafı	10 – 13	Morais vd. (2013)
Soya kabuğu	2,77 ± 0,67	Flauzino vd. (2013)
Kenaf lifleri	2 – 5	Zaini vd. (2013)
Palmiye ağacı yaprağı	7,44	Dungani vd. (2017)
Ananas kabuğu	15 ± 5	Dai vd. (2018)
Şeker pancarı	25	Salari vd. (2019)
Zeytin lifleri	6 – 11	Kian vd. (2020)
Ayçiçeği sapı		Mevcut çalışma
Hammadde	109,65 (µm)	
Ağartılmış lif	12,18 (µm)	
NKS	13,91 ± 3,09 (nm)	
	(Uzunluk: 60,44 ± 21,06 nm)	

5.2.2.4 NKS liflerinin kristallik özellikleri

Ayçiçeği saplarından elde edilen hammadde ve ağartılmış liflerin kristallik indislerinin sırasıyla %55,07 ve %77,34 olarak tespit edildiği daha önce ifade edilmişti. Bunlara ilave olarak ayçiçeği saplarından üretilen NKS liflerinin kristallik indisleri %83,09 olarak belirlenmiş; hammadde, ağartılmış lif ve NKS liflerinin XRD analizi sonuçları Grafik 5.8’de gösterilmiştir. Hammadde, ağartılmış lif ve NFS örneklerine kıyasla

NKS liflerinin kristallik indisi en yüksek değer olarak göze çarpmaktadır. Ağartılmış liflere uygulanan asit hidroliz işlemi selülozun amorf bölgelerini uzaklaştırarak süspansiyon içerisinde selülozun kristalen bölgelerinin yüksek oranda bulunmasını sağlamaktadır. Ancak NKS liflerinin morfolojik özelliklerinde de belirtildiği gibi uygun olmayan hidroliz parametrelerinin kullanımı NKS liflerinin kristalite özelliklerini de etkileyebilmektedir. Hafif koşullarda gerçekleştirilen hidroliz işlemi selülozun amorf kısımlarını yeterli seviyede uzaklaştıramadığı gibi, ağır koşullarda uygulanan hidroliz işlemi selülozun amorf kısımları ile birlikte kristalen kısımlarına da zarar vermektedir.

Tablo 5.11’de farklı doğal kaynaklardan üretilmiş NKS liflerinin kristallik indislerinin aynı kaynakların hammadde, ön işlem görmüş veya ağartılmış lif örneklerine kıyasla daha yüksek olduğu ortaya konulmuştur. Ayrıca tablodaki bazı referanslarda da görüldüğü gibi, asit hidroliz süresinin artmasıyla NKS liflerinin kristallik indislerinin de arttığı saptanmıştır. NKS liflerinin kristallik indisini hidroliz süresinin artmasının yanısıra asit konsantrasyonu, asit/lif oranı ve sıcaklığın artması da yükseltmektedir (Xie vd. 2018).



Grafik 5.8. Hammadde, ağartılmış lif ve NKS örneklerinin XRD analizi sonuçları

Tablo 5.11. Farklı doğal kaynaklardan üretilmiş NKS liflerinin kristallik indisleri

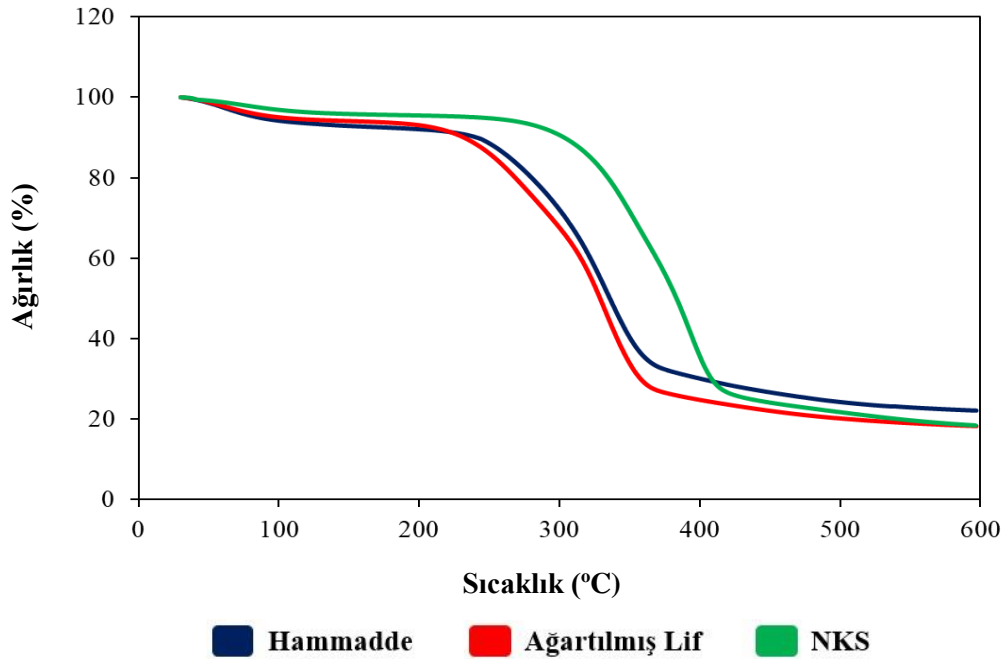
Doğal Kaynaklar	Kristallik indisi (%)	Referanslar
Dut yaprağı		Li vd. (2009b)
Hammadde	46,9	
Ön işlem	58,8	
Ağartılmış	63,7	
NKS	73,4	
Muz kabuğu		Abraham vd. (2011)
Ön işlem	54,1	
NKS	83,8	
Ananas yaprağı		Abraham vd. (2011)
Ön işlem	63,7	
NKS	89,3	
Jüt (gövde)		Abraham vd. (2011)
Ön işlem	52,9	
NKS	88,6	
Buğday samanı		Rahimi ve Behrooz (2011)
Hammadde	59	
NKS	77	
Okalıptüs kraft hamuru		Tonoli vd. (2012)
Ağartılmış	69	
NKS (30 min)	76	
NKS (60 min)	82	
Pirinç sapı		Lu ve Hsieh (2012)
Hammadde	61,6	
NKS (30 min)	86	
NKS (45 min)	91,2	
Pirinç kabuğu		Johar vd. (2012)
Hammadde	46,8	
Ağartılmış	56,5	
NKS	59	
Kenaf		Zaini vd. (2013)
Hammadde	67	
Ağartılmış	79	
NKS	84	
Pamuk elyafı		Hemmati vd. (2019)
Hammadde	62	
NKS	82	
Ayçiçeği sapı		Mevcut çalışma
Hammadde	55,07	
Ağartılmış	77,34	
NKS	83,09	

5.2.2.5 NKS liflerinin ısı özellikleri

Ayçiçeği saplarından elde edilen hammadde, ağartılmış lif ve NKS liflerinin TGA analizi sonuçları Grafik 5.9'da verilmiştir ve bu örnekler için asıl ısı bozunmalarının sırasıyla 240°C – 370°C, 220°C – 370°C ve 290°C – 420°C arasında gerçekleştiği

ortaya konulmuştur. Hammadde ve ağartılmış lif örneklerinde 100°C'ye kadar olan %5 ağırlık kaybının NKS örneğinde belirgin bir şekilde yaşanmamasının sebebi, NKS liflerinin eldesinde kullanılan sülfürik asitin kuvvetli bir su tutucu kimyasal olması ve bundan dolayı örnekteki rutubetin tam olarak buharlaşmamasıdır. NKS, güçlü kristal yapısından ve yüksek kristallik indisinden dolayı üstün ısı özellikler sergilemiştir. NKS örneği diğerlerine kıyasla daha yüksek sıcaklıkta (290°C) bozunmaya başlamış olup, bozunma yüksek sıcaklığa kadar (yaklaşık 420°C) devam etmiştir. TGA analizi sonucunda hammaddeden, ağartılmış liften ve NKS'den sırasıyla %22,11; %18,25 ve %18,44 oranlarında kalıntı madde açığa çıkmıştır.

Tablo 5.12 incelendiğinde farklı doğal kaynaklardan üretilmiş NKS liflerinin ısı bozunma başlangıç ve bitiş sıcaklıkları görülmektedir. Bu tabloya göre çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlara benzer şekilde NKS örneklerinin ısı bozunma başlangıç veya bitiş sıcaklıklarının hammadde ve kimyasal işlem görmüş lif örneklerine kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu da NKS liflerinin daha sağlam ve stabil bir yapıya sahip olmalarından ötürü ileri ısı özellikler sergilemesini açıklamaktadır (Camarero Espinosa vd. 2013).



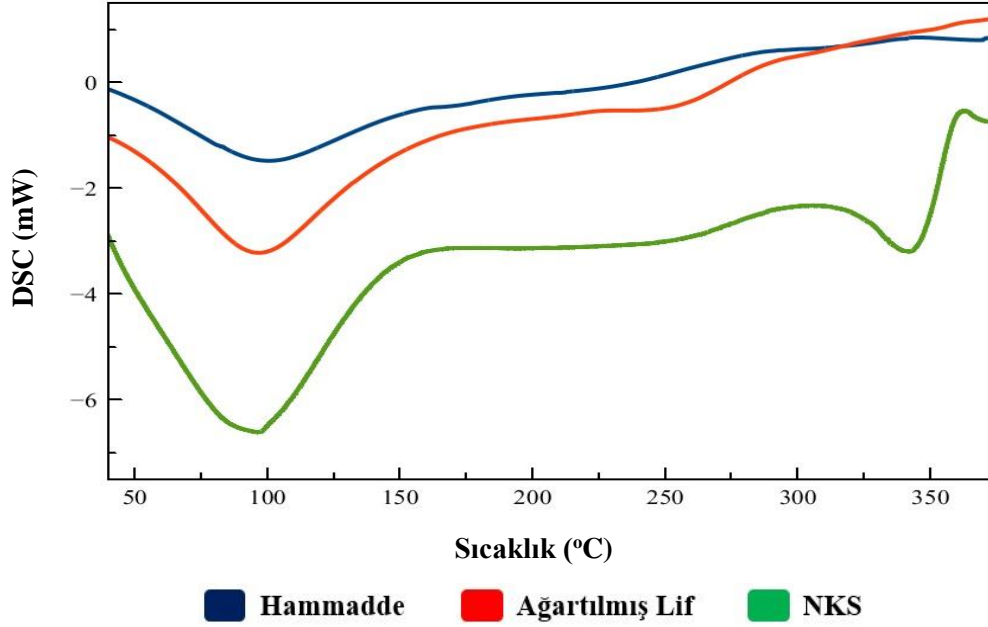
Grafik 5.9. Hammadde, ağartılmış lif ve NKS örneklerinin TGA analizi sonuçları

Tablo 5.12. Farklı doğal kaynaklardan üretilmiş NKS liflerinin ısı bozunma sıcaklıkları

Doğal Kaynaklar	Başlangıç (°C)	Bitiş (°C)	Referanslar
Dut ağacı kabuğu			Li vd. (2009)
Hammadde	210	350	
Selüloz	-	397	
NKS	220	335	
Biyo atık			Oksman vd. (2011)
Hammadde	202	270	
Selüloz	248	290	
NKS	218	296	
Muz kabuğu			Abraham vd. (2011)
Hammadde	231	317	
NKS	-	346	
Ananas yaprağı			Abraham vd. (2011)
Hammadde	225	313	
NKS	-	338	
Jüt			Abraham vd. (2011)
Hammadde	210	294	
NKS	-	326	
Okalıptüs kraft hamuru			Tonoli vd. (2012)
Öğütülmüş	210	-	
Saflaştırılmış	273	-	
NKS	278	-	
Phormium tenax			Fortunati vd. (2013)
Hammadde	-	344	
Alkali işlemi	-	333	
NKS	-	355	
Ayçiçeği sapı			Mevcut çalışma
Hammadde	240	370	
Ağartılmış	220	370	
NKS	290	420	

Hammadde, ağartılmış lif ve NKS liflerinin DSC analizi sonuçları Grafik 5.10'da gösterilmiştir. NFS örneğinde olduğu gibi burada da bütün örneklerde 100°C civarında görülen endotermik pikler hammadde ve ağartılmış lif örnekleri için absorbe edilen rutubetin buharlaşmasından ötürü meydana gelmişken, bu sıcaklık dolaylarında NKS örneğinde yüksek oranda bir rutubet kaybı tespit edilemediği için buradaki endotermik pikin NKS'nin camsı geçiş sıcaklığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Miao vd. 2016). NKS örneğinde ise yaklaşık 325°C – 360°C arasında tespit edilen pik bu örneğin asıl ısı bozunmasını ifade etmektedir (Wang vd. 2017). NKS ve NFS örneklerinin asıl bozunma sıcaklık aralıklarının TGA ve DSC analizlerinde birbirleri ile uyum göstermesine rağmen, hammadde ve ağartılmış lif örnekleri için TGA grafiğinde sırasıyla 240°C – 370°C ve 220°C – 370°C sıcaklıkları arasında görülen ısı

bozunmanın DSC grafiğinde tespit edilememesinin sebebi, NKS ve NFS liflerinin üretiminde uygulanmış olan kimyasal ve mekanik yöntemler sonucunda bu malzemelerin kristalliklerinin artması olarak açıklanmaktadır (Maiti vd. 2013).



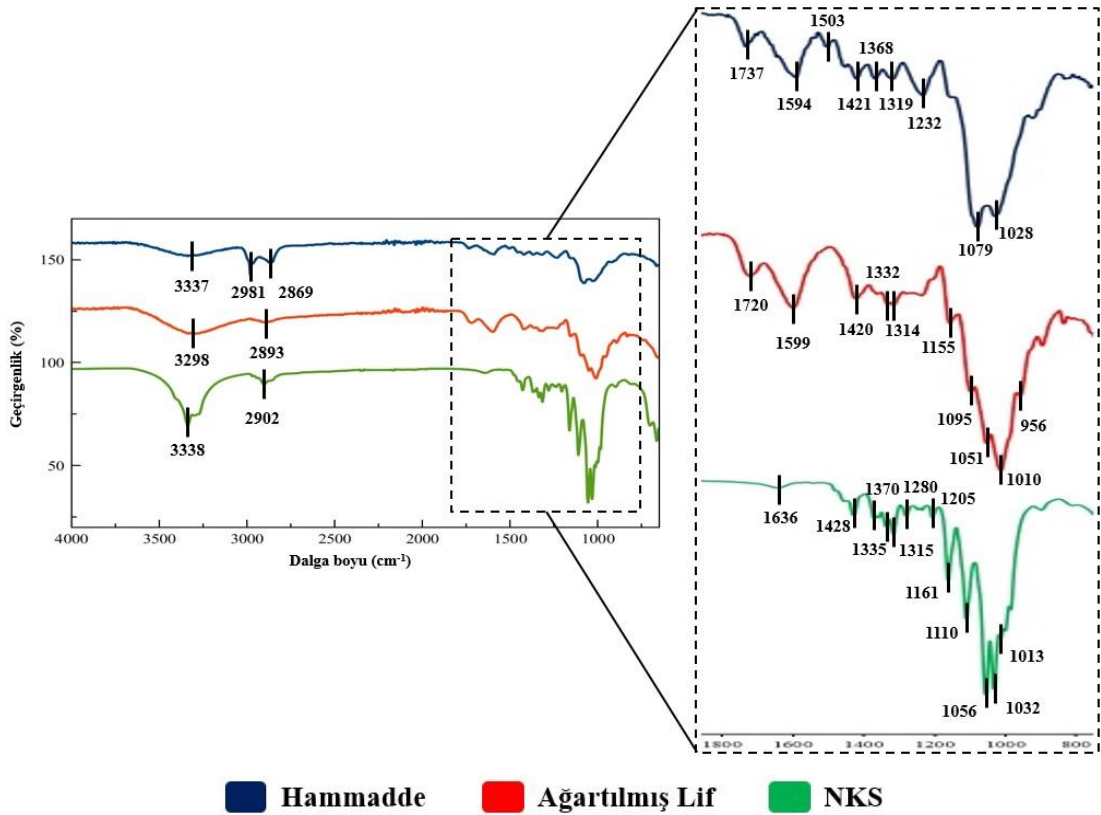
Grafik 5.10. Hammadde, ağartılmış lif ve NKS örneklerinin DSC analizi sonuçları

5.2.2.6 NKS liflerinin kimyasal bağ yapıları

Ayçiçeği saplarından elde edilen hammadde, ağartılmış lif ve NKS liflerinin FTIR ile yapılan aktif kimyasal bağ yapılarının tespiti ve karşılaştırmalarına ait sonuçları Grafik 5.11’de sunulmuştur. Analiz sonucunda elde edilen ve örneklerin yapısındaki bağları gösteren piklerin hangi kimyasal bağlar oldukları literatürdeki çalışmalar ile desteklenerek açıklanmıştır.

Hammadde, ağartılmış lif ve NKS örneklerinde tespit edilen bazı kimyasal bağların örneklere göre değişim pikleri Tablo 5.13’de gösterilmiştir. NKS örneğinde 3.338 cm^{-1} frekansında tespit edilen pik molekül içi O–H bağı ifade etmektedir (Korolovych vd. 2018). 2.902 cm^{-1} ’de ve 1.428 cm^{-1} ’de görülen titreşimler sırasıyla selülozun metilen gruplarındaki alifatik C–H bağı (Lamaming vd. 2015) ve selüloz içeriğindeki simetrik CH_2 yapısını açıklamaktadır (Kumar vd. 2014). 1.370 cm^{-1} ’de tespit edilen pik C–H bağına işaret etmektedir (Zhang vd. 2019). 1.315 cm^{-1} ve 1.280 cm^{-1} ’de görülen titreşimler polisakkarit halkalarındaki C–H ve C–O bağlarını

göstermektedir (Hafemann vd. 2020). Hammadde ve ağartılmış lif örneklerinde lignin ve hemiselülozları ifade eden ester bağı (C=O) titreşimlerinin NFS örneğinde olduğu gibi NKS örneğinde de tamamen kaybolduğu görülmüştür. Bu durum lignin ve hemiselülozların maserasyon, ağartma ve asit hidroliz işlemleri sonucunda tamamen uzaklaştırılarak NKS üretiminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini ortaya koymaktadır. 1.636 cm^{-1} 'de tespit edilen pik absorbe edilen suyun O–H bağımlı yansıtılmaktadır (Kumar vd. 2014). 1.335 cm^{-1} 'de ortaya çıkan titreşim NKS'ler arasındaki hidrojen bağlarını gösteren C–H yapısıdır (Korolovych vd. 2018). 1.205 cm^{-1} 'de görülen yeni titreşim sülfürik asit hidrolizi ile meydana gelen sülfat gruplarına işaret etmektedir (Song vd. 2019). 1.161 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pik halka C–C bağımlı yansıtılırken, 1.110 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pik C–O–C glikozidik eter bağımlı yansıtılmaktadır (Ditzel vd. 2017). 1.056 cm^{-1} , 1.032 cm^{-1} ve 1.013 cm^{-1} frekanslarında tespit edilen pikler ise C₁–O–C₄ yapısındaki asimetrik titreşimlere, piranoz halkasındaki asimetrik titreşimlere ve C–O bağlarına atfedilmektedir (Fortunati vd. 2013).



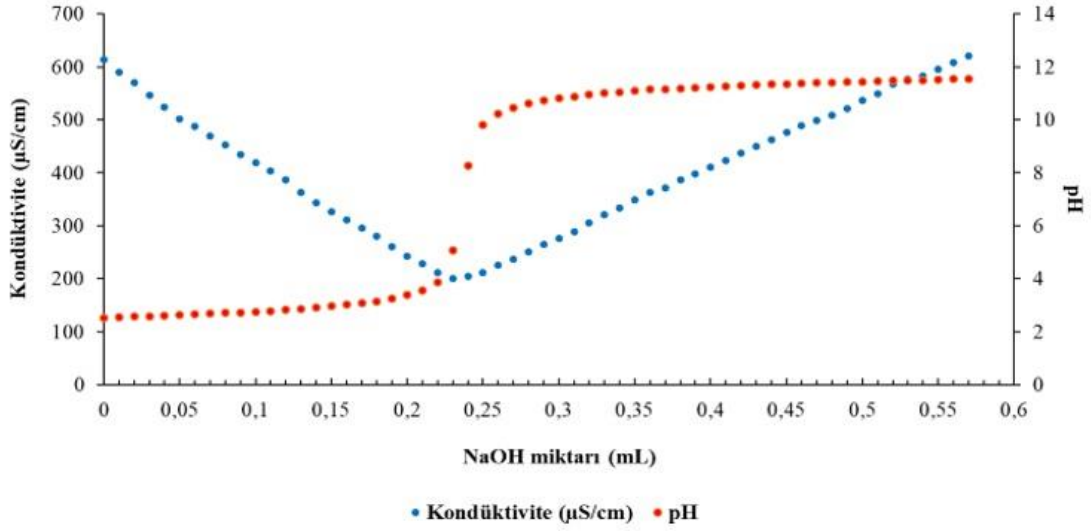
Grafik 5.11. Hammadde, ağartılmış lif ve NKS örneklerinin FTIR analizi sonuçları

Tablo 5.13. Hammadde, ağartılmış lif ve NKS örneklerinde tespit edilen bazı kimyasal bağların örneklere göre değişim pikleri (cm⁻¹)

	Hammadde	Ağartılmış Lif	NKS
O-H	3.337	3.298	3.338
	2.981		2.902
C-H	2.869	2.893	1.370
C=O	1.737	1.720	-
O-H	-	-	1.636
			1.428
CH ₂	-	-	1.315
			1.315
C-O	-	-	1.280
			1.205
C-C	-	-	1.161
C=C	1.594	1.599	-
	1.503		
	1.421	1.420	
C-H	1.368	1.332	1.335
	1.319	1.314	
CO-OR	1.232	-	-
C-H	1.079	-	-
			1.110
			1.056
C-O-C	1.028	1.155	1.032
			1.013
		1.095	
		1.051	
O-H	-	1.010	-
		956	

5.2.2.7 NKS liflerinin sülfür içeriği ve kondüktivitesi

Asit hidroliz yöntemiyle elde edilen NKS süspansiyonunda kullanılan sülfürik asitten kaynaklanan sülfür içeriğinin belirlenmesi amacıyla, pH'daki değişim ve NaOH miktarına bağlı olarak NKS liflerinin kondüktometrik titrasyon işlemi uygulanarak elde edilen eğim Grafik 5.12'de verilmiştir. NKS liflerinin sülfür içeriğinin belirlenmesinde Dong vd. (1998)'nin uygulamış oldukları prosedür tatbik edilmiş ve çalışmamızın yöntem kısmında bu prosedür detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Nötralizasyon noktasında (~0,23 ml NaOH) NKS liflerinin kondüktivitesi 193,74 (µS/cm) ve sülfür içeriği %1,82 olarak hesaplanmıştır.



Grafik 5.12. NKS liflerinin kondüktometrik titrasyon eğrisi

Jordan vd. (2019), pamuk çırçırı ve atıklarından ürettikleri NKS liflerinin sülfür içeriklerini %0,05 – %1,04 arasında bulmuşlardır. Benzer şekilde Chen vd. (2015), ağartılmış okalıptüs hamurundan elde ettikleri NKS liflerinin sülfür içeriğini 3 – 10 mg/g arasında tespit etmişlerdir. Bir başka çalışmada ise Lin ve Dufresne (2014), filtre kağıdı NKS liflerinin sülfür içeriklerinin %0,18 – %1,31 arasında olduğunu ifade etmişlerdir. Buradan çıkarılacak sonuç, sülfürik asit NKS liflerinden ne kadar iyi bir şekilde uzaklaştırılırsa, NKS liflerinin sülfür içeriğinin o kadar düşük çıkacağıdır.

5.2.3 NFS ve NKS Liflerinin Özelliklerinin Karşılaştırılması

Bireysel hale getirilmiş ve ağartılmış ayçiçeği saplarından üretilmiş NFS ve NKS lifleri arasında bir karşılaştırma yapılacak olursa morfolojik bakımdan NKS lifleri iğne veya pirinç şeklinde bireysel birer parçacık yapısına sahipken, NFS liflerinin uzun liflerden oluşan birbiri içerisine geçmiş ağsı bir yapıya sahip oldukları görülmüştür. NFS liflerinin ortalama genişlikleri $15,03 \pm 3,68$ nm iken, NKS liflerinin ortalama genişlikleri $13,91 \pm 3,09$ nm olarak bulunmuştur. Ayrıca NFS liflerinin hem boy hem de genişlik bakımından NKS liflerinden daha yüksek boyutlara sahip oldukları tespit edilmiştir. XRD analizi sonuçlarına göre asit hidroliz işlemi sonucunda amorf bölgelerin uzaklaştırılmalarından dolayı NKS liflerinin kristallik indisleri NFS liflerinininkinden daha yüksek bulunmuştur. NKS liflerinin kristallik indisleri %83,09 olarak ve NFS liflerinin kristallik indisleri %82,64 olarak belirlenmiştir. Bundan

dolayı NKS liflerinin NFS'lere kıyasla daha sağlam bir yapısal karaktere sahip oldukları söylenebilir. Yapılan termal analizler ile NKS liflerinin ana ısıl bozunmalarının (290°), NFS liflerinin ana ısıl bozunmalarına (200°) kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda başladığı belirlenmiştir. Böylece NKS liflerinin ısıl dayanımlarının NFS liflerinin ısıl dayanımlarına göre daha yüksek olduğu ve NKS liflerinin ileri ısıl özellikler sergilediği tespit edilmiştir. FTIR analizi sonucunda NKS ve NFS liflerini meydana getiren kimyasal bağlar tespit edilmiş ve böylelikle bu nanoselüloz türlerinin kimyasal yapıları ortaya konulmuştur. NFS liflerinin boyutsal olarak NKS'lerden daha büyük olmalarından dolayı, NFS liflerinin türbidite değeri NKS'lerinkinden daha büyük, zeta potansiyel değeri ise ters orantılı olarak daha küçük olduğu bulunmuştur. NKS liflerinin türbidite değeri 1,02 FNU ve zeta potansiyeli -39,06 mV olarak tespit edilmiş, NFS liflerinin türbidite değeri ise 14,30 FNU ve zeta potansiyeli -38,2 olarak saptanmıştır. NFS ve NKS liflerinin ortaya konulan bütün bu özelliklerinin karşılaştırılması bu nanoselülozların kullanım alanlarının belirlenmesi, nanoselüloz üretiminde kullanılacak olan hammaddelerin tayini ve bu nanoselüloz türlerinden üretilecek olan nanokompozit malzemelerin özelliklerinin tespiti bakımından oldukça önem arz etmektedir.

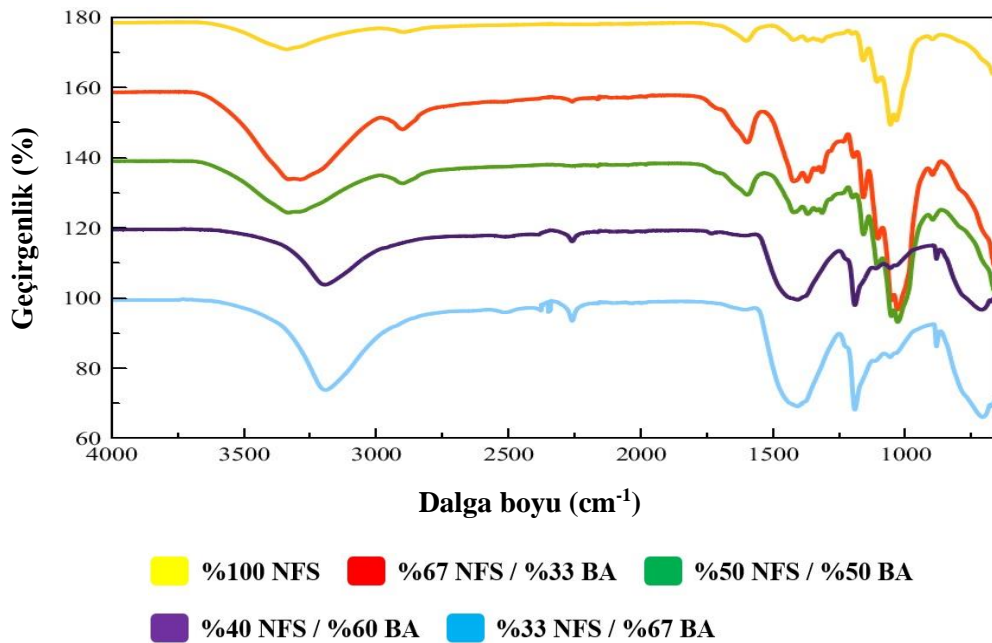
5.3 Nanofibril Selüloz (NFS) ve Nanokristalin Selülozlardan (NKS) Üretilen Kompozit Film Örneklerine Ait Bulgular ve Tartışma

Nanoselülozik partiküllerin farklı matris türleri ile değişik oranlarda kombine edilerek nanokompozit film üretiminde kullanımları uzun yıllardır araştırılmaktadır. Nanokompozit filmlerin mekanik, termal, optik vb. özelliklerinin tespiti bilhassa bu malzemelerin kullanım yerlerinin çeşitlendirilmesinde oldukça önem taşımaktadır. Çalışmamızda nanokompozit filmlerin üretimi teflon kalıp ve teflon petri kaplarında gerçekleştirilmiştir. Bu nanokompozitler saf NFS ve saf NKS süspansiyonlarından ve bu süspansiyonlara ilave edilen borik asit (BA) ve polivinil alkol (PVA) matrislerinden üretilmiştir. Nanokompozit filmlerin içerisindeki katı madde oranları çalışmanın "Materyal ve Yöntem" bölümünde Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

5.3.1 NFS Kompozit Filmlerinin Özelliklerine Ait Bulgular ve Tartışma

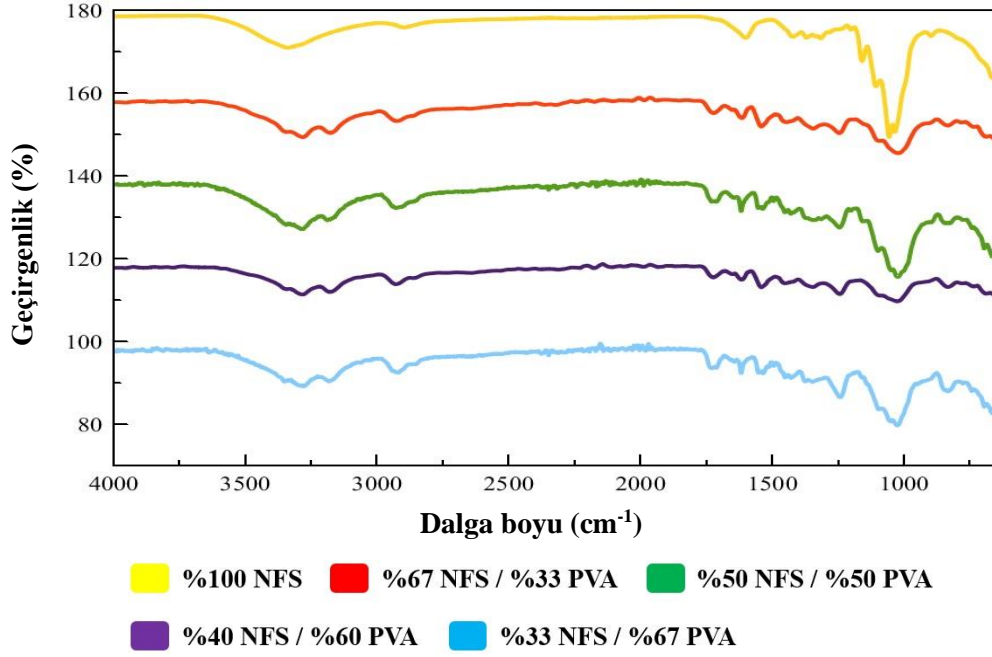
5.3.1.1 NFS filmlerinin kimyasal bağ yapıları

Nanofibrilselüloz/Borik asit (NFS/BA) filmlerinin FTIR analizi sonuçları Grafik 5.13'te verilmiştir. Nanokompozit filmlerdeki borik asit (BA) oranının artmasıyla %100 NFS filmlerinin sahip olduğu ve bazı bağları oluşturan titreşimlerin oransal olarak kayboldukları görülmüştür. Bununla birlikte NFS süspansiyonu içerisine matriks olarak borik asit ilavesi ile birlikte bağ yapıları incelendiğinde FTIR spektrumlarında bazı yeni piklerin ortaya çıktığı görülmüştür. Zhang vd. (2020) borik asiti modifikasyon malzemesi olarak kullandıkları bir çalışmada, modifiyeli odun tozu örneklerinin yüzey kimyasını incelemiştir. NFS/BA nanokompozit filmlerinde yaklaşık $3.332 - 3.191 \text{ cm}^{-1}$ arasında ve 1.370 cm^{-1} civarında görülen pikler sırasıyla borik asitin hidroksil gruplarına ve B–O–B gerinim titreşimlerine dayandırılmıştır. Bazı NFS/BA nanokompozitlerinde 1.055 cm^{-1} ve 1.029 cm^{-1} 'de göze çarpan zayıf absorpsiyon titreşimlerinin B–O–C geriniminden kaynaklandığı düşünülmektedir (Rouhi vd. 2017). NFS/BA filmlerinde 2.900 cm^{-1} civarında rastlanılan pik C–H gerinimini yansıtmaktadır (Gadhavie vd. 2020). Ayrıca bu nanokompozitlerde $1.422 - 1.407 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki piklerin asimetrik B–O–C geriniminden dolayı ortaya çıktıkları ifade edilmektedir (Han vd. 2017).



Grafik 5.13. NFS/BA nanokompozit filmlerinin FTIR analizi sonuçları

Kullanılan bir diğ er matris polivinil alkolün (PVA) farklı oranlarda NFS süspansiyonu ile karıştırılması sonucu elde edilen nanofibril selüloz/polivinil alkol (NFS/PVA) filmlerinin FTIR analizi sonucu Grafik 5.14'te verilmiştir. Bu sonuçlar bir bütün olarak değerlendirildiğinde, NFS süspansiyonlarına farklı oranlarda ilave edilen PVA'ların, %100 NFS filmlerinin sahip oldukları bazı bağ türlerini FTIR spektrumunda engelledikleri görülmektedir. Bunun sebebi olarak %100 NFS filmlerinde tespit edilen piklerin şiddetlerinin zayıf olması ve bu nanokompozitlerin süspansiyonlarına ilave edilen farklı oranlardaki PVA matrisinin FTIR spektrumundaki geçirgenliğinin yüksek olması söylenebilir. PVA oranlarındaki artış ise NFS/PVA nanokompozit filmlerinin FTIR spektrumunda belirlenen kimyasal bağları değiştirmemiş, sadece geçirgenlik şiddetlerini etkilemiştir. Dolayısıyla PVA oranının artmasıyla nanokompozitlerin kimyasal yapılarının etkilenmediği sonucu ortaya çıkmıştır. %100 NFS filmde 3.338 cm^{-1} 'de tespit edilen pik –OH gruplarındaki serbest O–H gerinim titreşimini ifade etmektedir (Jahan vd. 2018). NFS/PVA nanokompozit filmlerinde $3.286 - 3.176\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pikler, PVA ve nanoselülozların hidroksil grupları arasındaki ve ayrıca PVA'nın kendi içindeki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarından olan tipik O–H gerinim titreşimlerine atfedilmektedir. Buna ilaveten, $2.935 - 2.898\text{ cm}^{-1}$ arasında belirlenen pikler ise alkil gruplarının C–H gerinimlerinden kaynaklanmaktadır (Mandal ve Chakrabarty, 2014). Bütün NFS/PVA filmlerinde $1.733 - 1.713\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkan titreşimler C=O ve –C–O gerinimlerine işaret etmektedir (Niazi vd. 2017). $1.452 - 1.428\text{ cm}^{-1}$ ve $1.374 - 1.316\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında tespit edilen pikler ise C–H bağını yansıtmaktadır (Jahan vd. 2018). Bütün NFS/PVA filmlerinde 834 cm^{-1} yakınlarında meydana gelen titreşim, PVA ilavesiyle ortaya çıkmıştır ve bu da NFS liflerinin PVA matrisi ile olan etkileşimlerini desteklemektedir (Peresin vd. 2010).

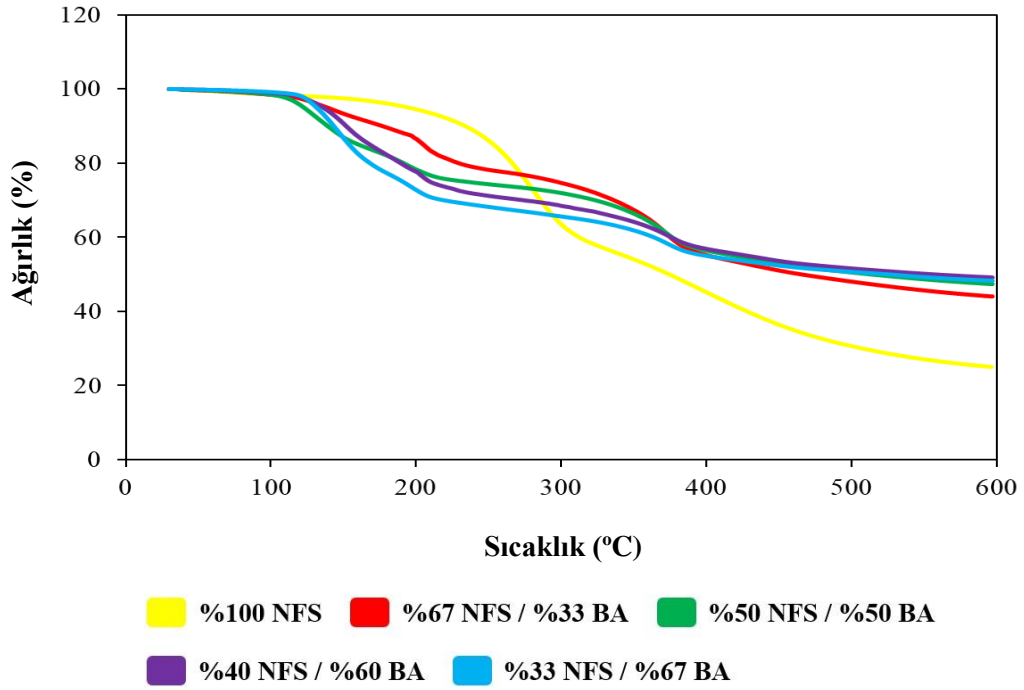


Grafik 5.14. NFS/PVA nanokompozit filmlerinin FTIR analizi sonuçları

5.3.1.2 NFS filmlerinin ısı özellikleri

Nanofibril selüloz/Borik asit (NFS/BA) filmlerinin TGA analizi sonucu Grafik 5.15’de sunulmuştur. Grafik incelendiğinde, BA matrisinin ilavesiyle üretilen NFS/BA filmlerinin, %100 NFS filmine kıyasla daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başladıkları görülmüştür (yaklaşık 120°C – 130°C arasında). Ancak, diğer taraftan NFS/BA nanokompozitlerinin yüksek sıcaklıklarda daha dayanıklı kaldığı (yaklaşık 450°C – 500°C arası) ve ağırlık kayıplarının daha az olduğu belirlenmiştir. Grafığe göre BA ilaveli NFS filmlerinin bozunması iki aşamada gerçekleşmiştir. I. bozunma yaklaşık 130°C’de başlamış olup, 200°C’ye kadar sürmüştü ve bu aralıktaki en düşük ağırlık kaybı yaklaşık %10 ile %67 NFS/%33 BA nanokompozit filmde görülmüşken, en yüksek ağırlık kaybı yaklaşık %30 ile %33 NFS/%67 BA nanokompozit filmde tespit edilmiştir. BA ilaveli NFS filmlerinin II. bozunması ise 200°C’de başlamış ve yaklaşık 400°C’ye kadar sürmüştür. Sonrasında bozunma azalan bir ivme ile devam etmiş ve 500°C’de son bulmuştur. Analiz sonucunda kalıntı madde miktarı %100 NFS nanokompoziti için %25,03; %67 NFS/%33 BA nanokompoziti için %44,06; %50 NFS/%50 BA nanokompoziti için %47,40; %40 NFS/%60 BA nanokompoziti için %48,17 ve %33 NFS/%67 BA nanokompoziti için %48,30 olarak tespit edilmiştir. Benzer bir çalışmada, Uddin vd. (2017) NFS, kitosan ve %1, %3, %5,

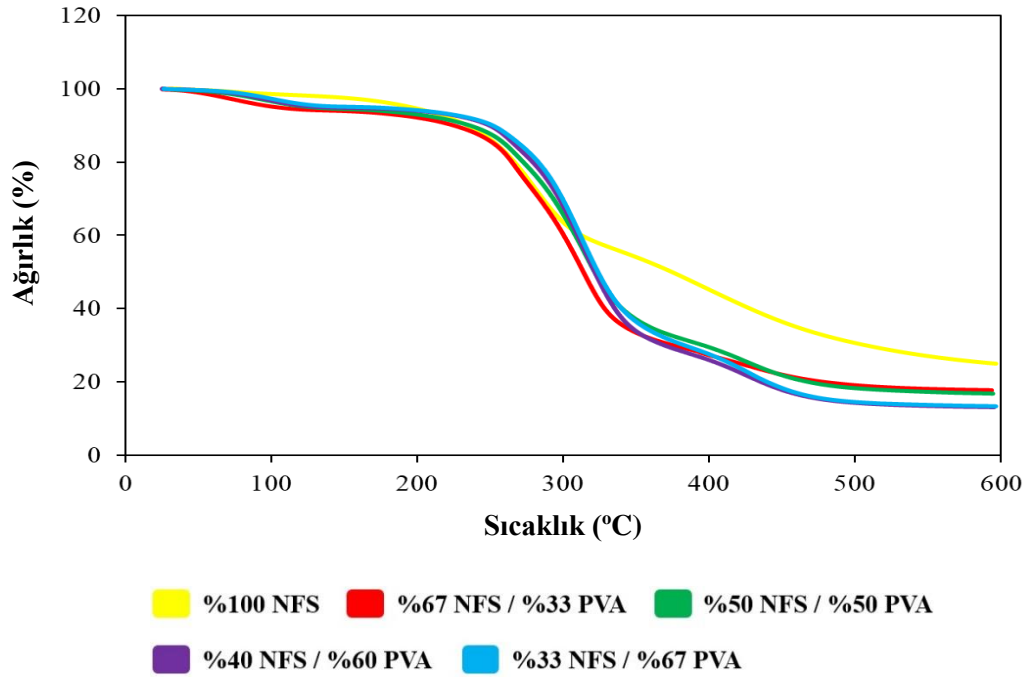
%10, %20, %30 oranlarında BA kullanarak ürettikleri nanokompozit filmlerin alev geciktirme ve ısıl özelliklerini araştırmışlardır. TGA analizi sonucunda en yüksek ısıl dayanımın %30 BA ilaveli saf kitosan ve kitosan-NFS filmlerinde olduğu görülmüş ve bu filmlerde 600°C'deki kalıntı madde miktarları her iki film türü için %50 olarak bulunmuştur. Ayrıca yanmazlık testi ile birlikte, BA ilaveli kitosan/NFS filmlerinde neredeyse hiçbir tutuşma ya da alev durumuna rastlanmamış ve elde edilen filmler üstün derecede alev direnç etkisi göstermişlerdir.



Grafik 5.15. NFS/BA nanokompozit filmlerinin TGA analizi sonuçları

NFS/PVA nanokompozitlerinin TGA sonucu Grafik 5.16'da gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, %100 NFS filmi ile, farklı konsantrasyonlara sahip PVA ilaveli NFS nanokompozitlerinin ısıl bozunmalarının aynı sıcaklıkta başladığı (yaklaşık 250°C) görülmüştür. Ayrıca PVA ilaveli nanokompozit filmlerin ısıl bozunması farklı oranlardaki PVA içeriklerine rağmen hemen hemen aynı sıcaklıklar arasında devam etmiş ve 450°C – 500°C arasında son bulmuştur. Burada dikkati çeken nokta ise, %100 NFS filminin ısıl dayanımının, PVA ilaveli NFS nanokompozitlerinin ısıl dayanımlarına kıyasla daha yüksek oluşudur. Diğer bir ifadeyle, PVA ilavesinin %100 NFS filmlerinin ısıl özelliklerini düşürdüğü belirlenmiştir. Analiz sonucunda kalıntı madde miktarı %100 NFS nanokompoziti için %25,03; %67 NFS/%33 PVA

nanokompoziti için %17,80; %50 NFS/%50 PVA nanokompoziti için %16,87; %40 NFS/%60 PVA nanokompoziti için %13,41 ve %33 NFS/%67 PVA nanokompoziti için %13,17 olarak bulunmuştur. Yapılan benzer bir çalışmada Lee vd. (2020) NFS, NKS, dialdehit-NFS ve dialdehit-NKS ile PVA matrisini kullanarak ürettikleri nanokompozit filmlerin ısı özelliklerini incelemişlerdir. PVA/dialdehit-NFS ve PVA/dialdehit-NKS nanokompozitlerinin ısı dayanımlarının, PVA/NFS ve PVA/NKS nanokompozitlerinin ısı dayanımlarına kıyasla daha yüksek olduğunu saptamışlardır. PVA/NFS nanokompozitinde meydana gelen ağırlık kaybının, saf PVA filmindeki ağırlık kaybından daha fazla olduğu, PVA/NKS nanokompozitinin ise saf PVA filmine benzer ağırlık kaybına sahip olduğu görülmüştür.

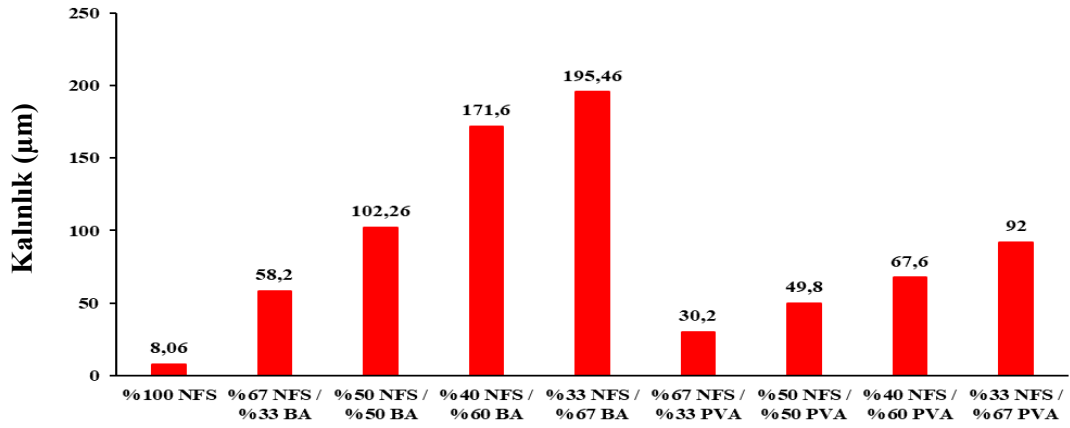


Grafik 5.16. NFS/PVA nanokompozit filmlerinin TGA analizi sonuçları

5.3.1.3 NFS filmlerinin mekanik özellikleri

%100 nanofibril selüloz (NFS), farklı katı madde oranlarına sahip nanofibril selüloz/borik asit (NFS/BA) ve nanofibril selüloz/polivinil alkol (NFS/PVA) filmlerinin mekanik özellikleri tespit edilmeden önce bu filmlerin kalınlıkları bir mikrometre yardımıyla belirlenmiştir. NFS süspansiyonu ve farklı matris türleri ile aynı gramajlarda hazırlanan nanokompozit filmlerin ortalama kalınlıkları mikrometre (μm) ölçüsünde Grafik 5.17’de gösterilmiştir. %100 NFS filmlerinin ortalama

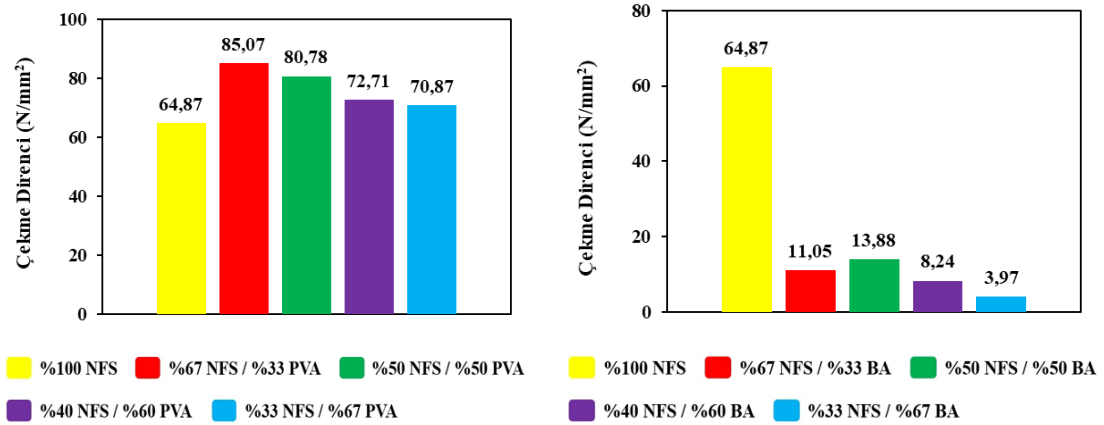
kalınlıkları, farklı matris ilaveleriyle üretilmiş olan filmlerinin ortalama kalınlıklarından daha düşük bulunmuştur. Grafiğe göre BA ve PVA oranlarındaki artışa paralel olarak NFS/BA ve NFS/PVA süspansiyonları ile üretilmiş nanokompozit filmlerin kalınlıkları da giderek artmıştır. Ayrıca NFS/BA nanokompozitlerinin kalınlıklarının, NFS/PVA nanokompozitlerine kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.



Grafik 5.17. Farklı türdeki NFS filmlerinin kalınlıkları

Yapılan mekanik testler sonucunda NFS filmlerinin çekme dirençleri, elastikiyet modülleri ve kopma anındaki uzamaları tespit edilmiştir. Grafik 5.18’de NFS esaslı filmlerin çekme dirençleri N/mm² olarak verilmiştir. NFS/PVA nanokompozitlerinin çekme dirençlerine bakıldığında %100 NFS filmlerinin çekme dirençlerinin 64,87 N/mm² ile en düşük seviyede olduğu, PVA ilavesi ile nanokompozit filmlerin çekme dirençlerinin yükseldiği görülmüştür. Ancak PVA konsantrasyonundaki artış filmlerin çekme dirençlerine olumsuz yansımış ve bu değerlerin giderek düşmesine neden olmuştur. En yüksek çekme direnci %100 NFS filmleriyle kıyaslandığında %31,13’lük bir artışla %67 NFS/%33 PVA nanokompozit filmlerinde 85,07 N/mm² olarak tespit edilmiştir. NFS/BA nanokompozitlerinde ise en yüksek değer %100 NFS filmlerine ait olup, BA ilavesiyle NFS/BA filmlerinin çekme dirençleri oldukça azalmıştır. BA ilaveli NFS nanokompozitlerinde en yüksek çekme değeri 13,88 N/mm² ile %50 NFS/%50 BA nanokompozit filmlerinde elde edilmiştir. Bu grafiklerden BA ilavesinin NFS filmlerinin çekme dirençlerini olumsuz yönde etkilediği sonucuna varılmıştır. Bunun sebebi PVA’nın NFS filmleri içerisinde daha homojen bir şekilde yayılması sonucu bu filmlerin çekme dirençlerini arttırması, ancak BA’nın ise filmler

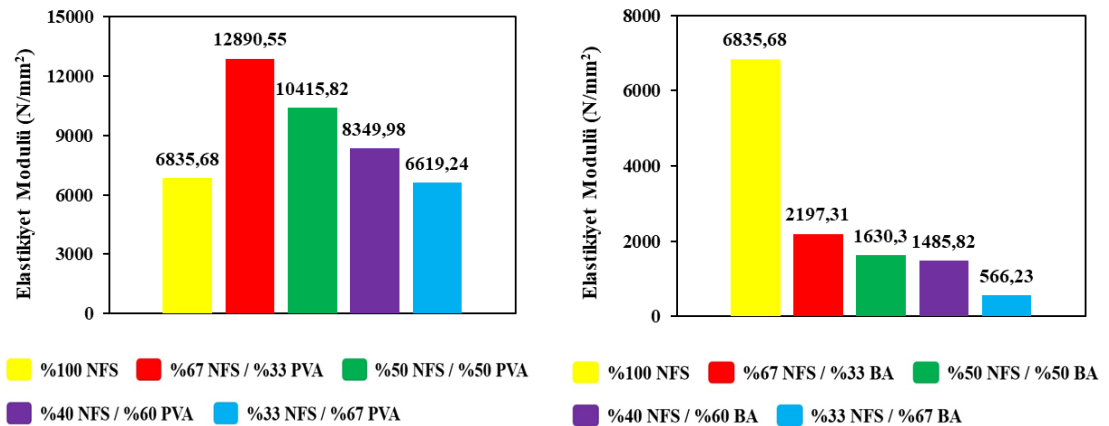
içerisinde kümelenme problemine sebebiyet vererek bu filmlerin çekme dirençlerini azaltması olarak düşünülmektedir. Yapılan bir çalışmada Huang vd. (2018), manyok bitkisi atıklarından elde ettikleri NFS'leri polilaktik asit ile birleştirerek nanokompozit film üretmiş ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar, nanokompozitler içerisindeki NFS oranının artmasıyla bu malzemelerin çekme dirençlerinin belli bir noktaya kadar yükseldiğini, daha sonra ise giderek azaldığını göstermiştir. En yüksek çekme direnci %1 NFS içeriğinde 172 MPa olarak tespit edilmiştir. Nanokompozitler içerisindeki NFS içeriğinin artmasıyla meydana gelen kümelenme nedeniyle filmlerin mekanik özelliklerinde düşüş gözlenmiştir. %2 NFS ilavesinde ise nanokompozitlerin çekme direnci saf polilaktik asit filmlerinin çekme direnci değerinin de altına düşerek yaklaşık 100 MPa seviyesine gerilemiştir. Benzer şekilde en yüksek elastikiyet modülü %1 NFS ilavesi ile üretilmiş filmlerde bulunmuştur. Bu filmlerin elastikiyet modülü, NFS ilavesi yapılmamış filmlerin elastikiyet modülü ile kıyaslandıklarında %55'lik bir artışla 8500 MPa olarak saptanmıştır. %1,5 ve %2 NFS ilavesinde ise nanokompozitlerin elastikiyet modülleri azalarak her iki oran için de yaklaşık 5500 MPa seviyesine gerilemiştir.



Grafik 5.18. NFS esaslı filmlerin çekme dirençleri (N/mm²)

Çekme testi uygulanan NFS esaslı filmlerin elastikiyet modülleri N/mm² olarak Grafik 5.19'da sunulmuştur. PVA ilavesiyle NFS nanokompozitlerinin elastikiyet modülleri ilk önce oldukça yükselmiş, sonrasında ise PVA içeriğindeki artışa ters orantılı biçimde kademeli olarak azalmıştır. Bu gruptaki örnekler için en yüksek elastikiyet modülü %67 NFS/%33 PVA nanokompozitlerinde %100 NFS filmlerine kıyasla %88,57'lik bir artışla 12.890,55 N/mm² olarak, en düşük elastikiyet modülü ise %33 NFS/%67 PVA nanokompozitlerinde 6.619,24 N/mm² olarak bulunmuştur. NFS

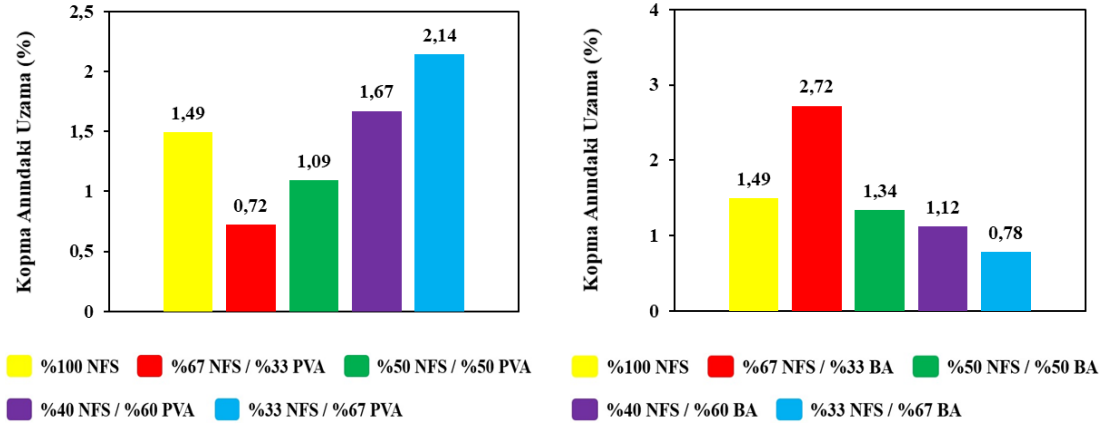
filmlerine farklı oranlarda BA ilavesi bu gruptaki nanokompozitlerin tamamında elastikiyet modüllerini oldukça düşürmüştür. BA matrisinin konsantrasyonunun artmasıyla, NFS/BA nanokompozitlerinin elastikiyet modülleri giderek azalmış, %100 NFS filmlerine kıyasla %91,71 oranında düşüş göstermiş ve en düşük elastikiyet modülü 566,23 N/mm² ile %33 NFS/%67 BA nanokompozit filmlerinde tespit edilmiştir. NFS filmlerinin elastikiyet modülü grafikleri incelendiğinde, bu filmlerin süspansiyonlarına artan oranlarda ilave edilen PVA ve BA matrislerinin bu filmlerin yapılarını kırılğan bir hale getirerek elastikiyet modüllerini oldukça düşürdükleri ortaya konulmuştur. Uddin vd. (2017) mekanik özelliklerini araştırdıkları kitosan/NFS/borik asit (BA) nanokompozit filmlerinde en yüksek çekme direncini yaklaşık 325 MPa ile %20 BA içeriğindeki kitosan/borik asit filmlerinde tespit etmişlerdir. Kitosan/NFS/BA filmlerinde ise BA içeriğinin artmasıyla filmlerin çekme direnci ilk olarak artış göstermiş ve %5 BA içeriğinde yaklaşık 275 MPa ile en yüksek seviyeye çıkmıştır. Ancak BA içeriğinin daha yüksek olduğu oranlarda (%10, %20 ve %30) filmlerin çekme dirençleri giderek azalmıştır (%10 BA için 225 MPa, %20 BA için 200 MPa, %30 BA için 125 MPa). NFS/BA filmlerindeki en yüksek çekme direnci ise yaklaşık 300 MPa ile %20 BA içeriğine sahip filmlerde bulunmuştur. Kitosan/BA ve NFS/BA filmlerinin Young's modülleri, içeriklerindeki BA oranlarının artmasına paralel olarak artış göstermiş ve en yüksek Young's modülü %30 BA içeriğinde Kitosan/BA filmi için yaklaşık 28 GPa, NFS/BA filmi için ise yaklaşık 42 GPa olarak tespit edilmiştir. Kitosan/NFS/BA filmlerinde BA oranının artmasıyla filmlerin Young's modülü kademeli olarak yükselerek %10 BA içeriğinde 25 GPa ile en yüksek seviyeye ulaşmış, ancak daha sonrasında ise giderek azalmıştır.



Grafik 5.19. NFS esaslı filmlerin elastikiyet modülleri (N/mm²)

Grafik 5.20’de NFS esaslı filmlerin kopma anındaki uzamaları % olarak verilmiştir. NFS/PVA nanokompozit filmlerinin kopma anındaki uzama değerlerine bakıldığında, %33 ve %50 oranlarında PVA içeren bu filmlerin kopma anındaki uzamaları %100 NFS filmlerine kıyasla düşük olduğu, ancak %60 ve %67 oranlarında PVA içeren filmlerin kopma anındaki uzama değerlerinin ise %100 NFS filmlerine kıyasla yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kopma anındaki en düşük uzama değeri %0,72 olarak %67 NFS/%33 PVA nanokompozitlerinde, en yüksek uzama değeri ise %2,14 olarak %33 NFS/%67 PVA nanokompozitlerinde elde edilmiştir. PVA’nın yüksek oranlarda ilavesi bu gruptaki filmlerin kopma anındaki uzama yüzdelere arttırmıştır. NFS filmlerine BA ilavesinde ise tersi bir durum görülmüştür. İlave edilen BA oranının artmasıyla, NFS/BA nanokompozitlerinin kopma anındaki uzama değerleri azalış göstermiştir. Bu gruptaki filmler arasında en yüksek kopma anındaki uzama değerinin %2,72 ile %67 NFS/%33 BA nanokompozit filmlerine, en düşük kopma anındaki uzama değerinin ise %0,78 ile %33 NFS/%67 BA nanokompozit filmlerine ait olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar neticesinde yüksek oranlarda ilave edilen BA matrisinin NFS/BA nanokompozitleri içerisinde kümelenmeye sebep olarak fazla bir uzama miktarı sergilemeden filmlerin kopmasına neden olduğu yorumu yapılabilir. Chen vd. (2019), farklı yıllık bitkilerden elde ettikleri NFS’ler ile nişasta esaslı nanokompozit filmler üretmiş ve bunların mekanik özelliklerini incelemiştir. NFS’ler nanokompozitlere %2, %4, %6, %8 ve %10 konsantrasyonlarda ilave edilmiştir. Filmlerin çekme dirençleri kontrol örneğine kıyasla farklı oranlardaki NFS liflerinin ilavesiyle artmıştır. Ancak yüksek oranlardaki NFS ilavelerinde örneklerin çekme dirençlerinde düşüş meydana gelmiştir. Bu duruma nanokompozitler içerisindeki NFS liflerinin kümelenmelerinin yol açtığı ileri sürülmektedir. En yüksek çekme dirençleri bambu-NFS için %4 konsantrasyonda 12,43 MPa; pamuk elyafı-NFS için %6 konsantrasyonda 10,67 MPa ve sisal-NFS için %8 konsantrasyonda 7,67 MPa olarak belirlenmiştir. Kopma anındaki uzama değerlerine bakıldığında, nanokompozitler içerisindeki NFS liflerinin oranının arttıkça bu değerlerin azaldıkları görülmüştür. En düşük kopma anındaki uzama değerleri bambu-NFS için %6 konsantrasyonda %22,33; pamuk elyafı-NFS için %10 konsantrasyonda %23 ve sisal-NFS için %6 konsantrasyonda %26,79 olarak bulunmuştur. NFS liflerinin kümelenme problemine bağlı olarak kopma anındaki uzama değerlerinde de dalgalanmalar yaşanmıştır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, en iyi mekanik özelliklere sahip olan

nanokompozit filmlerin bambu-NFS ilavesiyle üretilenler oldukları ortaya konulmuştur. Bunu sırasıyla pamuk elyafı-NFS ilaveli filmlerin ve sisal-NFS ilaveli filmlerin takip ettikleri ifade edilmiştir.

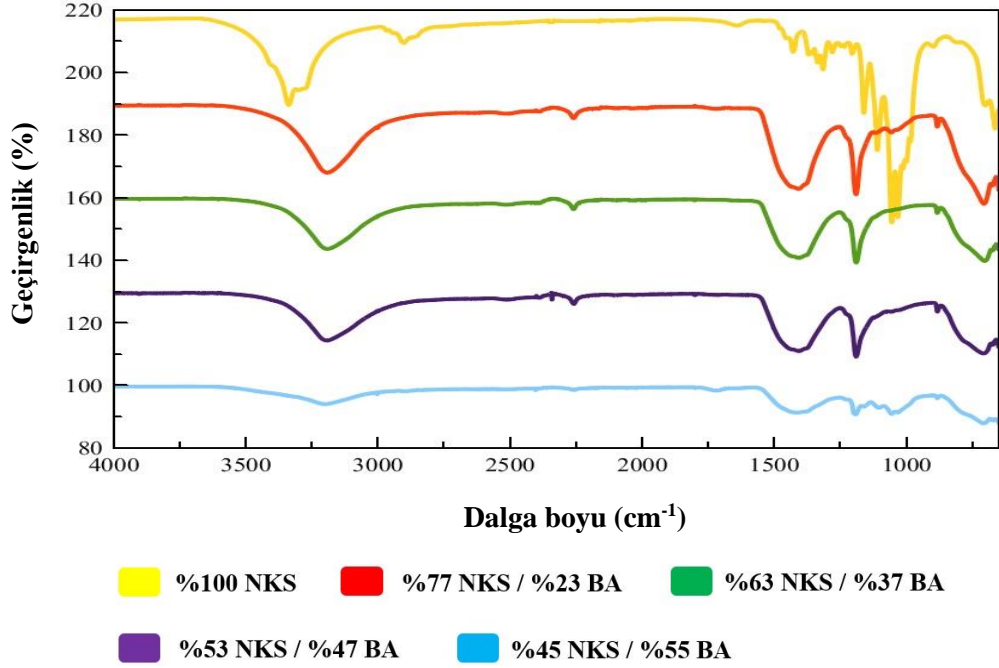


Grafik 5.20. NFS esaslı filmlerin kopma anındaki uzamaları (%)

5.3.2 NKS Kompozit Filmlerin Özelliklerine Ait Bulgular ve Tartışma

5.3.2.1 NKS filmlerinin kimyasal bağ yapıları

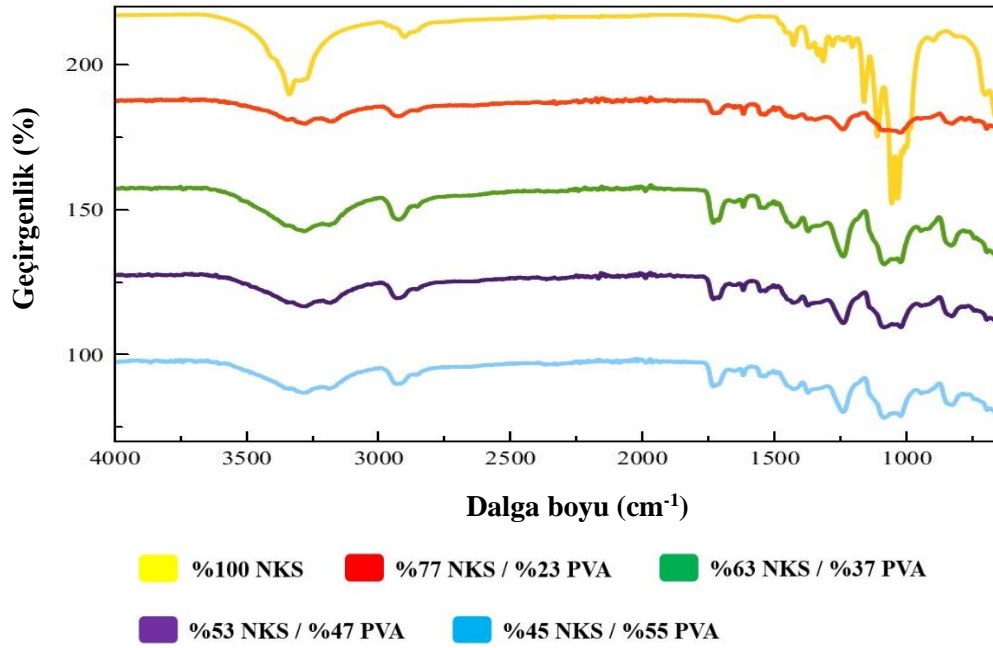
Sülfürik asit hidrolizi ile ağartılmış ayçiçeği saplarından elde edilen NKS'lerden üretilmiş nanokristalinselüloz/borik asit (NKS/BA) filmlerinin kimyasal bağ yapıları Grafik 5.21'de gösterilmiştir. Bu nanokompozitlerdeki borik asit (BA) oranının artmasıyla %100 NKS filmlerinin sahip olduğu bazı bağların azalarak kayboldukları görülmüştür. Ancak buna ilaveten NKS süspansiyonu içerisine matriks olarak borik asit katılarak üretilen filmlerin bağ yapıları incelendiğinde FTIR spektrumlarında bazı yeni piklerin ortaya çıktığı görülmüştür. %100 NKS filmde 3.338 cm^{-1} 'de tespit edilen pik -OH gruplarındaki serbest O-H gerinimine işaret etmektedir (Jahan vd. 2018). NKS/BA nanokompozitlerinin bazılarında 1.055 cm^{-1} ve 1.029 cm^{-1} 'de göze çarpan zayıf absorpsiyon titreşimlerinin B-O-C geriniminden kaynaklandığı ortaya konulmuştur (Rouhi vd. 2017). NKS/BA filmlerinde $1.422 - 1.407\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki piklerin benzer şekilde yine asimetrik B-O-C geriniminden dolayı meydana geldikleri ifade edilmektedir (Han vd. 2017).



Grafik 5.21. NKS/BA nanokompozit filmlerinin FTIR analizi sonuçları

Nanokompozit film üretiminde kullanılan diğer bir matris örneği olan polivinil alkolün (PVA) farklı oranlarda NKS süspansiyonuyla karıştırılması sonucu elde edilen nanokristalinselüloz/polivinil alkol (NKS/PVA) filmlerinin FTIR grafiği Grafik 5.22’de verilmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde bu grafik %100 NKS filmdeki bazı bağ titreşimlerinin, NKS süspansiyonuna farklı oranlarda ilave edilen PVA’lar tarafından engellediklerini göstermektedir. Bunun sebebi olarak %100 NKS filmde tespit edilen piklerin şiddetlerinin zayıf olması ve bu süspansiyonlara ilave edilen farklı oranlardaki PVA matrisinin FTIR spektrumundaki geçirgenliğinin yüksek olması gösterilebilir. PVA oranlarındaki artış NKS/PVA nanokompozitlerinin FTIR spektrumunda belirlenen kimyasal bağlarını değiştirmemiş, sadece geçirgenlik şiddetlerini etkilemiştir. Bundan ötürü PVA oranının artmasıyla NKS/PVA nanokompozitlerinin kimyasal yapılarının etkilenmediği görülmüştür. %100 NKS filmde 3.338 cm^{-1} ’de tespit edilen pik –OH gruplarındaki serbest O–H gerinim titreşimini ifade etmektedir (Jahan vd. 2018). NKS/PVA nanokompozitlerinde $3.286 - 3.176 \text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pikler, PVA ve nanoselülozların hidroksil grupları arasındaki ve ayrıca PVA’nın kendi içindeki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarından olan tipik O–H gerinim titreşimlerini göstermektedir. Ayrıca, $2.935 - 2.898 \text{ cm}^{-1}$ arasında belirlenen titreşimler alkil gruplarının C–H gerinimlerinden kaynaklanmaktadır (Mandal ve Chakrabarty, 2014). Bütün NKS/PVA

nanokompozitlerinde $1.733 - 1.713 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkan pikler C=O ve -C-O gerinimlerine işaret etmektedir (Niazi vd. 2017). $1.452 - 1.428 \text{ cm}^{-1}$ ve $1.374 - 1.316 \text{ cm}^{-1}$ aralıklarında tespit edilen pikler ise C-H bağına atfedilebilir (Jahan vd. 2018). NKS/PVA filmlerinde 1.083 cm^{-1} civarında rastlanan pik C-O bağıdır (Choo vd. 2016). Bütün NKS/PVA nanokompozitlerinde 834 cm^{-1} yakınlarında meydana gelen titreşim, PVA ilavesiyle ortaya çıkmıştır ve bu da nanoselülozların PVA matrisi ile olan etkileşimlerini göstermektedir (Peresin vd. 2010).

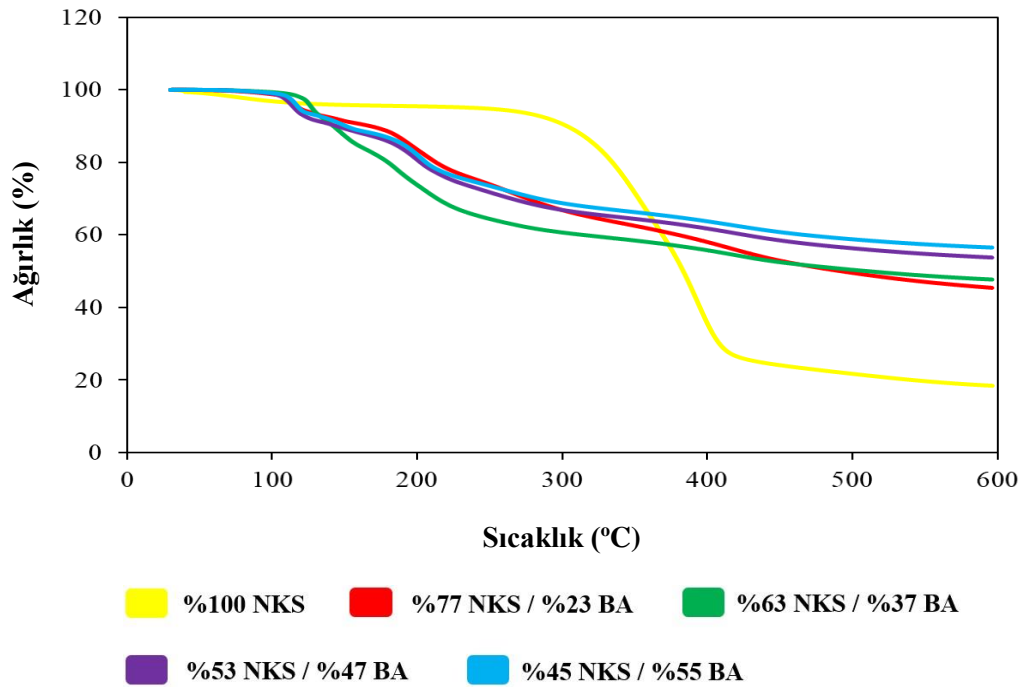


Grafik 5.22. NKS/PVA nanokompozit filmlerinin FTIR analizi sonuçları

5.3.2.2 NKS filmlerinin ısı özellikleri

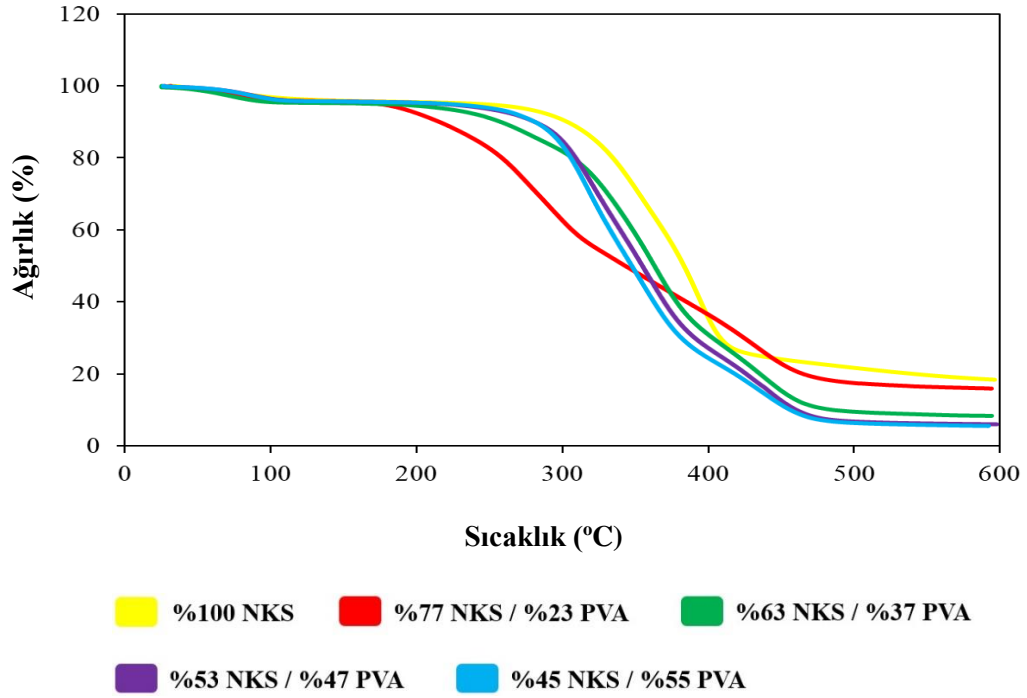
NKS/BA nanokompozit filmlerinin TGA analizi sonuçları Grafik 5.23'de sunulmuştur. Grafik incelendiğinde, BA matrisinin ilavesiyle üretilen NKS filmlerinin, %100 NKS filmlerine kıyasla daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başladıkları görülmüştür (yaklaşık $120^{\circ}\text{C} - 130^{\circ}\text{C}$ arasında). Ancak, diğer taraftan NKS/BA nanokompozitlerinin yüksek sıcaklıklarda daha dirençli olduğu (yaklaşık $450^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$ arası) ve ağırlık kayıplarının ise daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu grafiğin incelenmesi sonucunda, matris olarak kullanılan BA'nın, nanokompozit filmlerin ısı bozunma reaksiyonlarının başladığı sıcaklıkları düşürürken, filmlerin yüksek sıcaklıklardaki ısı dayanımlarını ise arttırdığı saptanmıştır. TGA analizi sonucunda kalıntı madde miktarı %100 NKS nanokompoziti için %18,44; %77

NKS/%23 BA nanokompoziti için %45,43; %63 NKS/%37 BA nanokompoziti için %47,72; %53 NKS/%47 BA nanokompoziti için %53,78 ve %45 NKS/%55 BA nanokompoziti için %56,54 olarak bulunmuştur. Safi vd. (2020) yapmış oldukları çalışmada, pamuk kumaşını sitrik asit, sodyum lignin sülfonat ve borik asit kullanarak iki aşamalı tabaka-tabaka yöntemi ile modifiye etmişlerdir. Bu çalışmada kullanılan BA'nın, pamuk kumaşlarının aleve dayanıklılığını 18 LOI'dan 30,5 LOI'ya yükselttiği tespit edilmiştir (LOI: Limiting Oxygen Index, (Sınırlı oksijen indisi)). BA matrisi kullanılarak yapılan bir başka çalışmada Zhang vd. (2020), kompozit üretiminde kullanılan lignoselülozik malzemelerin kimyasal modifikasyonun ısıl özellikleri üzerine yaptıkları çalışmalarında, saf odun tozlarını ve borik asit ile işlem görmüş odun tozlarını poliamid ile birleştirerek kompozit malzeme üretmişlerdir. Saf odun tozlarının yanması sonucunda açığa çıkan kalıntı madde miktarı yaklaşık %20 bulunmuşken, bu oran BA modifiyeli odun tozlarının yanması sonucunda açığa çıkan kalıntı madde miktarı için yaklaşık %40 olarak tespit edilmiştir. Benzer şekilde odun tozu/poliamid ve boratlanmış odun tozu/poliamid kompozitlerinin ısıl özellikleri karşılaştırıldığında, boratlanmış odun tozu ilaveli kompozit malzemelerin diğer kompozitlere kıyasla daha düşük sıcaklıkta bozunmaya başladığı, ancak bozunma sonrasında kalıntı madde miktarının çok daha yüksek olduğu görülmüştür.



Grafik 5.23. NKS/BA nanokompozit filmlerinin TGA analizi sonuçları

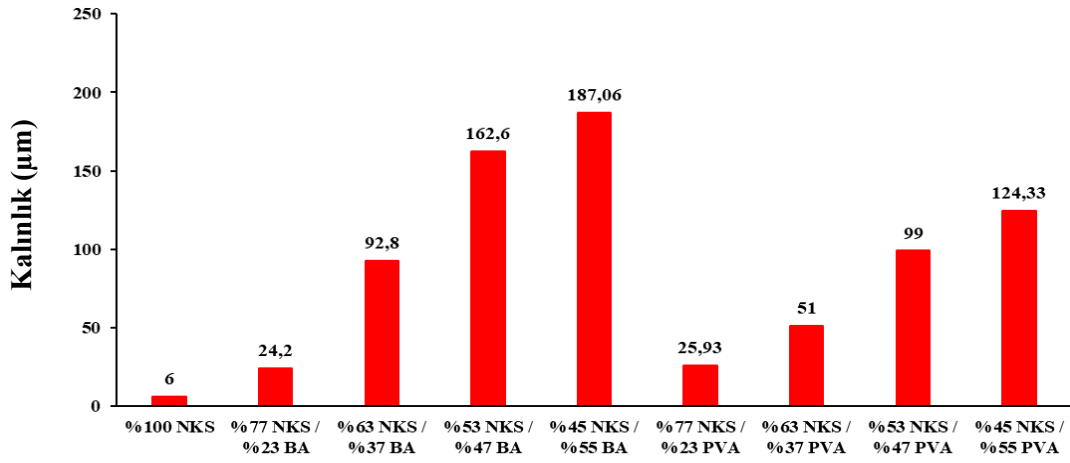
NKS/PVA nanokompozit filmlerinin TGA analizi sonucu Grafik 5.24'te verilmiştir. Grafik incelenecek olursa, %100 NKS filminin asıl bozunmasının yaklaşık 290°C – 420°C arasında gerçekleştiği, PVA ilave edilmiş NKS filmlerinin ısıl bozunmasının ise içeriğindeki PVA oranına göre değişmekle birlikte daha düşük sıcaklıklarda başladığı (200°C – 300°C arasında), ancak daha yüksek sıcaklıklara kadar (yaklaşık 480°C) devam ettiği tespit edilmiştir. Ayrıca %47 ve %55 PVA içeriğine sahip NKS nanokompozitleri daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya başladıkları için bunların ısıl özelliklerinin %23 ve %37 PVA oranına sahip NKS nanokompozitlerinin ısıl özelliklerine kıyasla daha iyi olduğu saptanmıştır. Ancak yine de farklı oranlardaki PVA ilavesinin NKS filmlerinin ısıl özelliklerini bir miktar düşürdüğü görülmüştür. Benzer sonuçlara Niazi vd. (2017) yapmış oldukları çalışmalarında rastlamışlardır. Araştırmacılar fosforlanmış NKS'leri PVA ile kombine ederek ürettikleri nanokompozitlerin ısıl özelliklerinin PVA ilavesiyle düşüşe geçtiğini bildirmişlerdir. TGA analizi sonucunda kalıntı madde miktarları %100 NKS nanokompoziti için %18,44; %77 NKS/%23 PVA nanokompoziti için %15,97; %63 NKS/%37 PVA nanokompoziti için %8,40; %53 NKS/%47 PVA nanokompoziti için %6,04 ve %45 NKS/%55 PVA nanokompoziti için %5,62 olarak hesaplanmıştır. Benzer bir başka çalışmada Jahan vd. (2018) PVA matrisine farklı oranlarda NKS ilave ederek, nanokompozit membran üretmişlerdir. Saf PVA filmine artan oranlarda NKS ilavesinin, nanokompozit membranların en düşük bozunma sıcaklıklarında tedrici olarak bir azalmaya yol açtığı ve sonuç olarak bu malzemelerin ısıl kararlılıklarında bir miktar düşüşe sebep olduğu görülmüştür.



Grafik 5.24. NKS/PVA nanokompozit filmlerinin TGA analizi sonuçları

5.3.2.3 NKS filmlerinin mekanik özellikleri

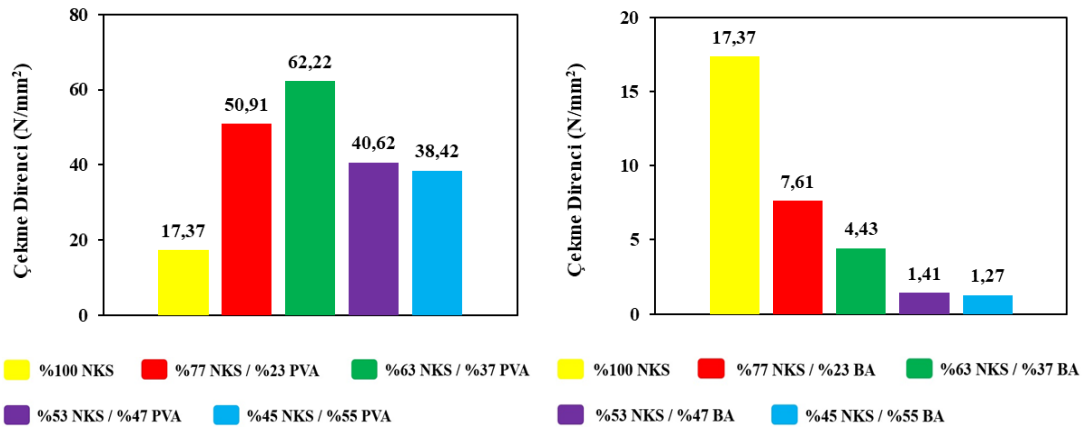
%100 nanokristalin selüloz (NKS), farklı katı madde oranlarına sahip nanokristalin selüloz/borik asit (NKS/BA) ve nanokristalin selüloz/polivinil alkol (NKS/PVA) filmlerinin mekanik özelliklerinin belirlenmesinden önce bunların kalınlıkları bir mikrometre ile ölçülmüştür. NKS süspansiyonu ve BA/PVA matrisleri ile aynı gramajlarda hazırlanan nanokompozitlerin ortalama kalınlıkları mikrometre (μm) olarak Grafik 5.25’de gösterilmiştir. %100 NKS filmlerinin ortalama kalınlıkları, PVA ve BA ilaveleriyle üretilmiş olan filmlerin ortalama kalınlıklarından daha düşük saptanmıştır. Grafiğe göre BA ve PVA oranlarındaki artışa paralel olarak NKS/BA ve NKS/PVA süspansiyonları ile üretilmiş filmlerin kalınlıkları da giderek artmıştır. Bununla birlikte NKS/BA nanokompozitlerinin kalınlıklarının, NKS/PVA nanokompozitlerine kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir.



Grafik 5.25. Farklı türdeki NKS filmlerinin kalınlıkları

Grafik 5.26’da NKS esaslı filmlerin çekme dirençleri N/mm^2 olarak verilmiştir. %100 NKS filminin çekme direnci PVA takviyeli olanlarınkine kıyasla çok düşük olarak ve $17,37 N/mm^2$ ile en düşük değerde bulunmuştur. PVA ilavesiyle NKS filmlerinin çekme dirençleri ilk olarak artmış, sonrasında ise azalma eğilimine girmiştir. Bu grupta en yüksek çekme direnci değeri %100 NKS filmleriyle kıyaslandığında %258,20 oranındaki bir artışla $62,22 N/mm^2$ olarak %63 NKS/%37 PVA nanokompozitlerinde tespit edilmiştir. BA ilavesiyle birlikte NKS filmlerinin çekme dirençleri filmlerde BA oranındaki artışa ters orantılı biçimde giderek azalmış ve en düşük çekme direnci %100 NKS filmlerine göre %92,68’lik bir azalışla $1,27 N/mm^2$ ile %45 NKS/%55 BA nanokompozitlerinde belirlenmiştir. Bu grafikten BA ilavesinin NKS filmlerinin çekme dirençlerini olumsuz yönde etkilediği sonucuna varılmıştır. Bunun sebebi PVA’nın NKS süspansiyonu içerisinde daha homojen bir şekilde yayılması sonucu bu filmlerin çekme dirençlerini arttırması, ancak BA’nın ise filmler içerisinde kümelenme problemlerine sebebiyet vererek bu filmlerin çekme dirençlerini azaltması olarak düşünülmektedir. Ogunsona ve Mekonnen (2020) çalışmalarında farklı tabaka sayılarında üretmiş oldukları NKS/PVA nanokompozitlerinin mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Saf PVA filmlerine kıyasla %3 NKS ilaveli PVA filmlerinin çekme direncinde %125 oranında bir artış görülmüştür. Bu artış tek tabakalı %3NKS/PVA nanokompozitlerinde %212; üç tabakalı %3NKS/PVA nanokompozitlerinde ise %269 olarak belirlenmiştir. Ancak beş tabakalı %3NKS/PVA nanokompozitlerinin çekme direncinin artışında bir azalma tespit edilmiş ve bu değer %141 olarak bulunmuştur. Saf PVA filmlerine %10 NKS ilavesinde filmlerin çekme direnci %321 oranında artmıştır. Tek tabakalı %10NKS/PVA nanokompozitlerinde bu artış %308; üç tabakalı

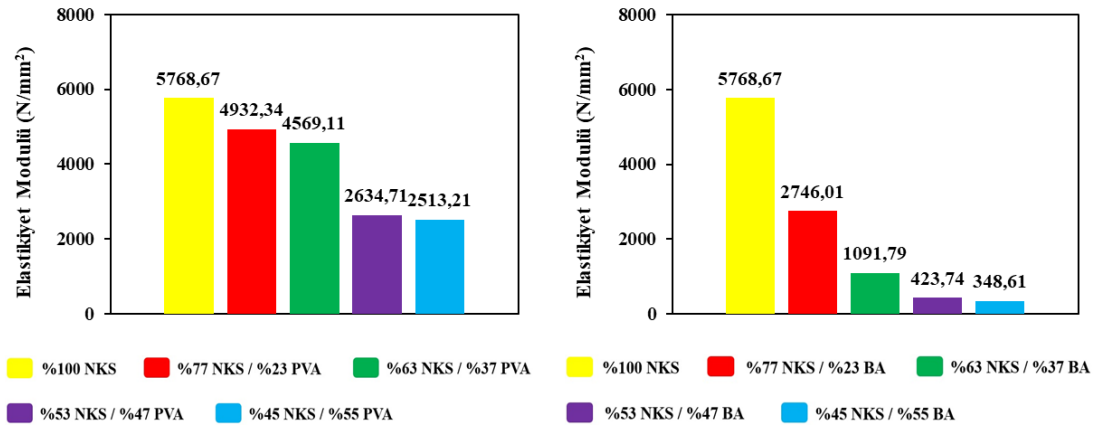
%10NKS/PVA nanokompozitlerinde %415 ile en yüksek seviyede ve beş tabakalı %10NKS/PVA nanokompozitlerinde %278 olarak tespit edilmiştir. %10 NKS ilaveli nanokompozitlerin çekme modüllerinin (6 – 8 GPa), %3 NKS ilaveli olanlarınınkine (3 – 5 GPa) kıyasla daha yüksek olduğu ortaya konulmuştur. Nanokompozitlerin kopma anındaki uzamaları NKS ilavesiyle azalmış ve en düşük değer tek tabakalı NKS/PVA nanokompozitlerde elde edilmiştir.



Grafik 5.26. NKS esaslı filmlerin çekme dirençleri (N/mm²)

NKS filmlerinin elastikiyet modülleri N/mm² cinsinden Grafik 5.27’de sunulmuştur. NKS/PVA nanokompozitlerinin elastikiyet modülleri incelendiğinde PVA matrisi ilavesinin filmlerin elastikiyet modüllerini düşürdüğü saptanmıştır. Bu grup içerisinde en düşük elastikiyet modülü 2.513,21 N/mm² olarak %45 NKS/%55 PVA nanokompozitlerinde bulunmuştur. Benzer durum NKS/BA nanokompozitlerinde de görülmüştür. BA konsantrasyonunun artmasıyla birlikte bu filmlerin elastikiyet modüllerinin %100 NKS filmlerine oranla %93,96’lık bir düşüşle 348,61 N/mm²’ye kadar azaldığı belirlenmiştir (%45 NKS/%55 BA nanokompozit filmleri için). Nanokompozitlerin elastikiyet modülü grafikleri incelendiğinde, NKS filmlerine artan oranlarda ilave edilen PVA ve BA matrislerinin bu filmlerin yapılarını kırılğan bir hale getirdiği ve bu nedenle elastikiyet modüllerini düşürdüğü görülmüştür. Lani vd. (2014), palmiye ağacının meyve atıklarından sülfürik asit hidrolizi ile elde ettikleri NKS’leri nanokompozit film üretiminde kullanmışlardır. Filmlerin üretiminde matris olarak polivinil alkolden (PVA) ve nişastadan yararlanmışlardır. NKS liflerinin oranları ise toplam PVA ve nişasta hacimlerinin %5, %10, %15 ve %20’si olarak belirlenmiştir. Üretilen nanokompozitlerin mekanik özellikleri incelendiğinde, NKS ilavesiz (PVA/nişasta) filmlerin çekme direnci 3,8 MPa olarak bulunmuştur. NKS

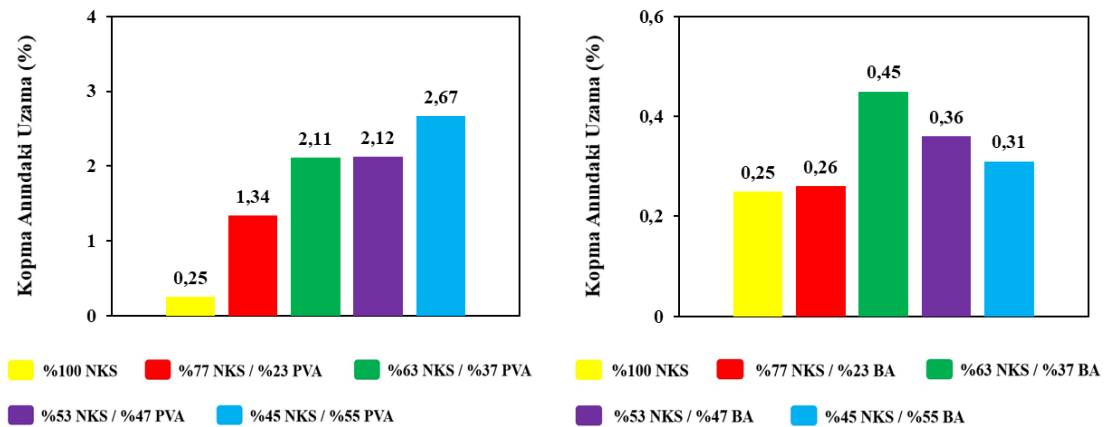
ilavesiyle nanokompozitlerin çekme direnci artmış, bu değer %10 NKS içeriğinde en yüksek seviyeye (7,1 MPa) ulaşmış, %15 ve %20 NKS içeriklerinde ise azalma göstererek sırasıyla 5 MPa ve 4,5 MPa'a gerilemiştir. Nanokompozitlerin kopma anındaki uzama değerlerine bakılacak olursa, %5 NKS ilaveli filmlerde %481 olarak tespit edilmiştir. Bu değer NKS ilave edilmemiş kontrol örneği ile kıyaslandığında %30,5 daha yüksek bulunmuştur. Yüksek konsantrasyonlardaki NKS ilavelerinde ise nanokompozitlerin kopma anındaki uzama yüzdeleri giderek azalma eğilimine girmiştir. Araştırmacılar %10, %15 ve %20 NKS ilaveli nanokompozit filmlerin kopma anındaki uzama değerlerini sırasıyla %312, %300 ve %288 olarak belirlemişlerdir.



Grafik 5.27. NKS esaslı filmlerin elastikiyet modülleri (N/mm²)

NKS esaslı filmlerin kopma anındaki uzamaları (%) Grafik 5.28'de verilmiştir. NKS filmlerine yapılan PVA ilavesi bu kompozitlerin kopma anındaki uzama miktarlarına olumlu bir katkıda bulunmuş ve ilave edilen PVA oranı arttıkça NKS/PVA nanokompozitlerinin kopma anındaki uzama miktarları da yükselmiştir. Bu gruptaki nanokompozitler arasında kopma anındaki en yüksek uzama yüzdesi %100 NKS filmlerine kıyasla %968 artarak %2,67 ile %45 NKS/%55 PVA filmlerine aittir. NKS/BA filmlerinin kopma anındaki uzama grafiği incelendiğinde, ilave edilen BA içeriğinin artmasıyla nanokompozitlerin bu değerleri ilk başta artmış, daha sonra bir azalma eğilimi göstermiştir. Yine de NKS/BA filmlerinin tamamının kopma anındaki uzama değerleri, %100 NKS filminin sahip olduğu değerden daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca bu gruptaki filmler arasında kopma anındaki en yüksek değer %100 NKS filminin sahip olduğu değerle karşılaştırıldığında %80 oranında artış göstermiş ve %0,45 olarak %63 NKS/%37 BA filmlerinde elde edilmiştir. Bu

grafikten NKS filmlerine yüksek oranlardaki BA ilavesinin, filmlerde kümelenme problemine sebep olarak mekanik özellikleri düşürdüğü sonucu çıkarılabilir. Yapılan bir çalışmada Almeida vd. (2020), %0,5; %1 ve %1,5 oranlarında NKS süspansiyonu ile takviye edilmiş standart ve mumlu mısır nişastası nanokompozitlerinin mekanik özelliklerini inceledikleri çalışmalarında her iki nişasta türü için NKS ilavesiyle nanokompozitlerin çekme dirençlerinin bir noktaya kadar arttığını, sonrasında ise bu değerlerin azalma eğilimi gösterdiğini tespit etmişlerdir. Standart mısır nişastası nanokompozitleri için çekme dirençleri kontrol örneğinde (%0 NKS) 3,99 MPa; %0,5 NKS ilaveli filmlerde 5,95 MPa; %1 NKS ilaveli filmlerde 6,58 MPa ve %1,5 NKS ilaveli filmlerde 5,96 MPa olarak bulunmuşken, mumlu mısır nişastası nanokompozitleri için çekme dirençleri kontrol örneğinde (%0 NKS) 2,06 MPa; %0,5 NKS ilaveli filmlerde 2,33 MPa; %1 NKS ilaveli filmlerde 2,42 MPa ve %1,5 NKS ilaveli filmlerde 2,15 MPa olarak bulunmuştur. Standart mısır nişastası nanokompozitlerinde en yüksek kopma anındaki uzama değeri %62,37 ile %1 NKS ilaveli filmlerde belirlenmişken, mumlu mısır nişastası nanokompozitlerinde en yüksek kopma anındaki uzama değeri %133,39 ile NKS ilave edilmemiş kontrol örneğinde belirlenmiştir. Filmlerin Young modülleri incelendiğinde standart mısır nişastası nanokompozitlerinde en yüksek Young modülü 1085,26 MPa olarak %1 NKS ilaveli filmlerde, mumlu mısır nişastası nanokompozitlerinde ise en yüksek Young modülü 1209,91 MPa olarak kontrol örneğinde saptanmıştır.



Grafik 5.28. NKS esaslı filmlerin kopma anındaki uzamaları (%)

5.3.3 NFS ve NKS Kompozit Filmlerinin Özelliklerinin Karşılaştırılması

NFS/BA ve NKS/BA nanokompozit filmlerinde tespit edilen kimyasal bağların örneklere göre gösterdikleri pikler Tablo 5.14’de, NFS/PVA ve NKS/PVA nanokompozit filmlerinde tespit edilen kimyasal bağların örneklere göre gösterdikleri pikler ise Tablo 5.15’de gösterilmiştir. Tablo 5.14’e bakıldığı zaman, %33 ve %50 oranlarında BA içeren nanokompozit filmlerde tespit edilen C–H, O–H, B–O–B, C–O–C ve B–O–C bağlarının, %60 ve %67 oranlarında BA içeren nanokompozit filmlerde görülmediği saptanmıştır. Benzer şekilde %100 NKS filmlerinde ortaya çıkan C–H, O–H ve C–O–C bağlarının, NKS süspansiyonuna farklı oranlarda BA ilavesiyle üretilen nanokompozitlerde kayboldukları belirlenmiştir. Bu durum nanokompozitlerdeki NKS ve NFS içeriklerini yansıtan piklerin şiddetlerinin zayıf olmasından ötürü, BA matrisinin bu yapıları oluşturan bağların tespitini engellediğini ortaya koymaktadır.

Tablo 5.15’de NFS/PVA ve NKS/PVA kompozit filmlerini meydana getiren kimyasal bağların bu filmlere göre değişen pikleri gösterilmiştir. Tablo incelendiğinde, %100 NFS ve %100 NKS filmlerinde tespit edilen O–H ve C–O–C bağlarının, farklı oranlarda PVA ilavesi ile üretilen nanokompozitlerde tespit edilemedikleri görülmüştür. Bunun tam aksine %100 NFS ve %100 NKS filmlerinde görülmeyen C=O ve C–O bağları, PVA ilavesiyle üretilen nanokompozit filmlerde 1.733 – 1.713 cm^{-1} aralığında tespit edilmiştir. Ayrıca %100 NFS filmlerinde 1.316 cm^{-1} ve 1.063 cm^{-1} frekanslarında ortaya çıkan C–H ve C–O bağları NFS/PVA nanokompozitlerinde görülmemiş, buna karşılık bu bağlar NKS/PVA nanokompozitlerinde sırasıyla 1.373 cm^{-1} ve 1.084 cm^{-1} dolaylarında tespit edilmiştir.

Tablo 5.14. NFS/BA ve NKS/BA nanokompozit filmlerinde tespit edilen kimyasal bağların örneklere göre gösterdikleri pikler (cm^{-1})

	O-H	C-H	O-H	C-H	B-O-C	B-O-B	C-H	C-O-C	B-O-C
%100 NFS	3.338	2.898	1.601	-	-	-	1.316	1.159	-
%67 NFS / %33 BA	3.284	2.901	1.598	-	1.422	1.371	1.315	1.159	1.029
%50 NFS / %50 BA	3.332	2.900	1.598	-	1.421	1.370	-	1.158	1.029
%40 NFS / %60 BA	3.194	-	-	-	1.407	-	-	-	-
%33 NFS / %67 BA	3.191	-	-	-	1.407	-	-	-	-
%100 NKS	3.338	2.902	1.636	1.428	-	-	1.315	1.110	-

Tablo 5.14'ün devamı

%77 NKS / %23 BA	3.192	-	-	-	1.408	-	-	-	-
%63 NKS / %37 BA	3.192	-	-	-	1.408	-	-	-	-
%53 NKS / %47 BA	3.193	-	-	-	1.408	-	-	-	-
%45 NKS / %55 BA	3.202	-	-	-	1.414	-	-	-	1.055

Tablo 5.15. NFS/PVA ve NKS/PVA nanokompozit filmlerinde tespit edilen kimyasal bağların örneklere göre gösterdikleri pikler (cm⁻¹)

	O-H	O-H	C-H	O-H	C=O, C-O	C-H	C-H	C-O-C	C-O
%100 NFS	3.338	-	2.898	1.601	-	-	1.316	1.159	1.063
%67 NFS / %33 PVA	3.281	3.176	2.926	-	1.722	1.446	-	-	-
%50 NFS / %50 PVA	3.281	3.188	2.928	-	1.713	1.429	-	-	-
%40 NFS / %60 PVA	3.282	3.179	2.928	-	1.723	1.452	-	-	-
%33 NFS / %67 PVA	3.276	3.182	2.918	-	1.730	1.428	-	-	-
%100 NKS	3.338	-	2.902	1.636	-	1.428	1.335	1.110	-
%77 NKS / %23 PVA	3.277	3.181	2.923	-	1.733	1.429	1.374	-	-
%63 NKS / %37 PVA	3.283	3.187	2.926	-	1.731	1.430	1.373	-	1.084
%53 NKS / %47 PVA	3.277	3.182	2.932	-	1.731	1.429	1.373	-	1.083
%45 NKS / %55 PVA	3.286	3.186	2.935	-	1.731	1.430	1.373	-	1.085

BA ve PVA matrislerinin ilavesinin NFS ve NKS kompozit filmlerinin ısıl özellikleri üzerine olan etkileri incelenecek olursa, farklı oranlardaki PVA ilavesinin hem NKS hemde NFS filmlerinin ısıl özellikleri üzerine borik asit (BA) ilavesinde olduğu gibi olumlu bir etkisinin olmadığı, aksine %100 NKS ve %100 NFS filmlerinin ısıl özelliklerinde düşüşe sebep oldukları ortaya konulmuştur. BA ilavesi ise NFS ve NKS filmlerinde bozunma olayının düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine neden olmakla birlikte, yanma işlemi sonucunda kalan madde miktarının daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Böylelikle BA ilaveli kompozit filmlerin yüksek sıcaklıklarda daha stabil kaldığı ortaya konulmuştur.

PVA ilavesi nanokompozit filmlerin mekanik özelliklerini bir noktaya kadar geliştirmiş, ancak nanoselüloz türlerinin oranlarındaki azalış ve PVA oranındaki artış filmler içerisinde kümelenme problemine sebep olmasından ötürü mekanik özelliklerde bir miktar düşüş yaşanmıştır. BA ilavesi ise yaşanan yoğun kümelenme probleminden ötürü her iki tür nanopartikül süspansiyonu ile üretilen nanokompozitlerin mekanik özelliklerine olumsuz yansımıştır. Ayrıca yüksek en/boy

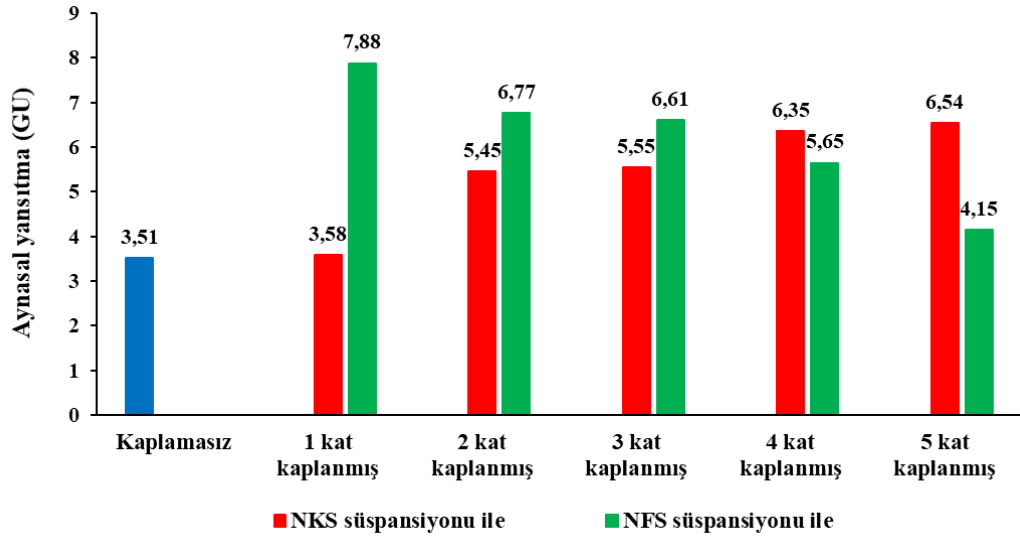
oranına sahip olmasından dolayı NFS ile üretilen nanokompozit filmlerin mekanik özelliklerinin NKS ile üretilenlere kıyasla daha iyi olduğu görülmüştür. Böylelikle bu malzemeler kullanım yeri koşulları bakımından ele alınacak olursa, yüksek mekanik direnç ve sağlamlık gerektiren nanokompozitlerin üretimi söz konusu olduğunda NFS ve PVA kullanımının daha iyi bir seçim olacağı göz önünde bulundurulmalıdır.

5.4 NFS ve NKS Süspansiyonları ile Kaplanmış Ahşap Yüzeylerin Özelliklerine Ait Bulgular ve Tartışma

Çalışmamızın bu bölümünde mekanik yöntemle üretilmiş nanofibril selüloz (NFS), asit hidroliz yöntemiyle elde edilmiş nanokristalin selüloz (NKS), borik asit (BA), polivinil alkol (PVA) ve melamin formaldehit (MF) kullanılarak elde edilen farklı süspansiyon çeşitleri ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin aynasal yansıtma, sertlik ve su temas açısı değerleri belirlenmiş ve bu kaplanmış malzemeler birbirleriyle ve kontrol örnekleriyle karşılaştırılarak literatür verileri ile tartışılmıştır.

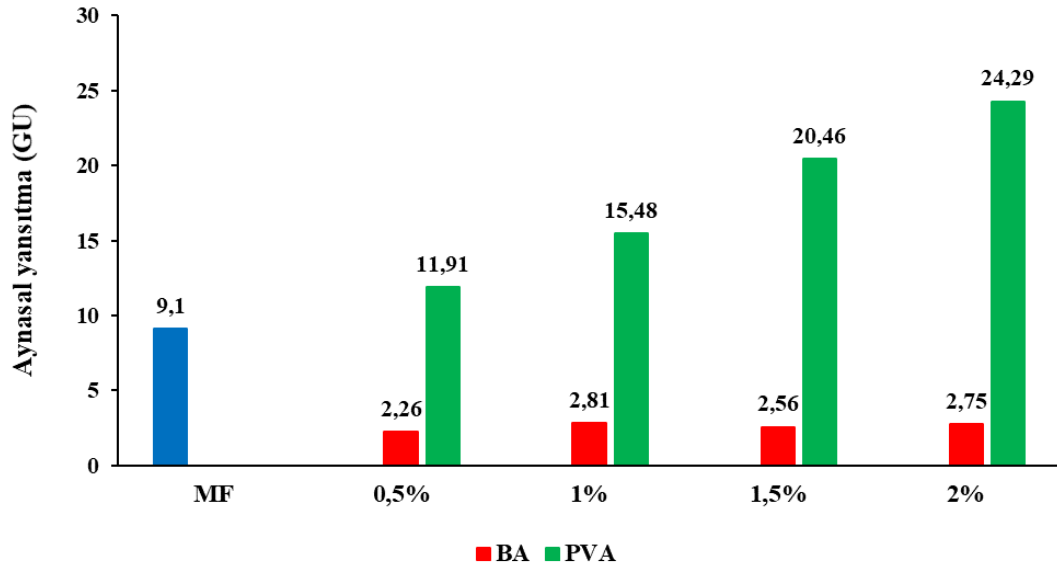
5.4.1 Kaplanmış Yüzeylerin Aynasal Yansıtma Özellikleri

NKS ve NFS süspansiyonları ile farklı tabaka sayılarında kaplanmış kontrplakların aynasal yansıtma değerleri Grafik 5.29'da gösterilmiştir. Bütün örneklerin 60° açısındaki aynasal yansıtma değerleri 10 GU'dan daha düşük olduğu için, bu örneklerin "düşük aynasal yansıtma" özelliklerine sahip olduğu belirlenmiştir. Burada dikkati çeken husus farklı nanoselüloz süspansiyonuyla farklı tabaka sayılarında kaplanmış olsalar da, bütün yüzeylerin aynasal yansıtma değerleri 10 GU'dan düşük olduğu için, bunların düşük aynasal yansıtma özelliklerine sahip olduklarıdır. Bu durum, sadece nanoselüloz süspansiyonları ile ve farklı tabaka sayılarında yapılan kaplama işleminin, yüzeylerin aynasal yansıtma özelliklerini etkilemediğini göstermiştir.



Grafik 5.29. Nanoselüloz süspansiyonları ile farklı tekrar sayılarında kaplanmış kontrplak yüzeylerinin aynasal yansıtma değerleri

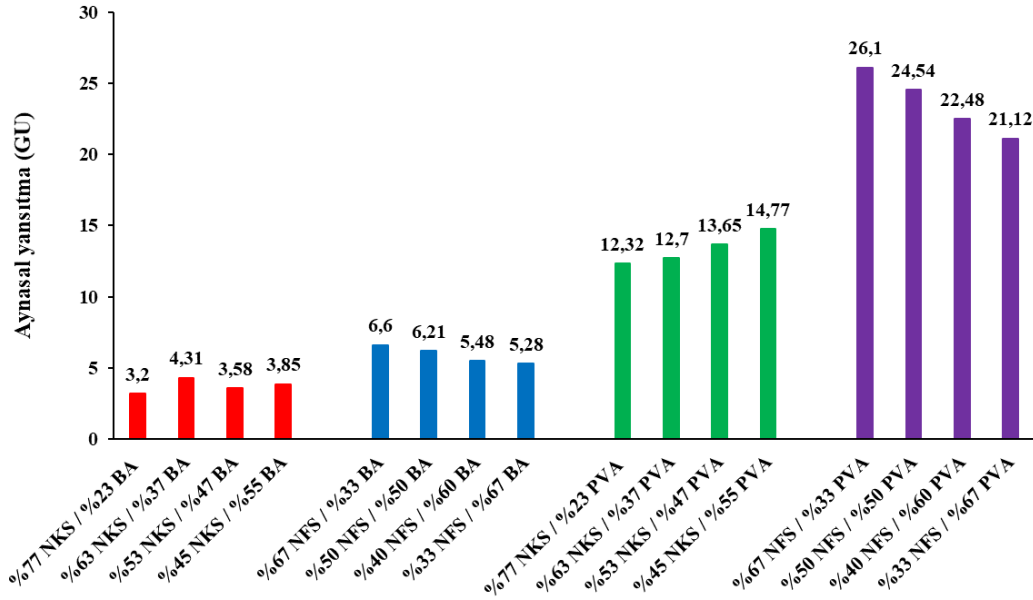
Farklı konsantrasyonlarda melamin formaldehit (MF) tutkalı, borik asit (BA), polivinil alkol (PVA) ve NKS/BA, NFS/BA, NKS/PVA, NFS/PVA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplak örneklerinin aynasal yansıtma değerleri sırasıyla Grafik 5.30 ve Grafik 5.31’de verilmiştir. Grafik 5.30’a göre farklı oranlarda nanoselüloz süspansiyonu ilavesiz sadece BA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların aynasal yansıtma değerleri genellikle 2 GU dolaylarında seyretmesiyle birlikte 10 GU’dan daha düşük oldukları için, bu örneklerin “düşük aynasal yansıtma” özelliğine sahip olduğu söylenebilir. Yine aynı grafiğe göre, nanoselüloz süspansiyonu ilavesiz sadece farklı oranlarda PVA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların aynasal yansıtma değerlerinin, PVA konsantrasyonuyla doğru orantılı biçimde artış göstermesine rağmen, 10 – 70 GU arasında olmasından ötürü bu örneklerin ise “orta aynasal yansıtma” özelliklerine sahip olduğu ifade edilmektedir. Yalnızca %60 melamin formaldehit (MF) ile 3 tabaka olarak kaplanmış kontrplakların aynasal yansıtma değeri 9,1 GU olarak tespit edilmiştir. Bu değer 10 GU’dan az olduğu için, sadece MF tutkalı ile kaplanmış kontrplakların “düşük aynasal yansıtma” özelliklerine sahip olduğu görülmüştür.



Grafik 5.30. Nanoselüloz ilavesiz MF tutkalı, farklı oranlardaki borik asit (BA) ve polivinil alkol (PVA) süspansiyonları ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin aynasal yansıtma değerleri

Grafik 5.31’de verilen sonuçlara göre NKS/BA ve NFS/BA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların aynasal yansıtma değerleri birbirlerine yakındır ve elde edilen bütün değerler 10 GU’dan daha düşük olduğu için bu örnekler “düşük aynasal yansıtma” özelliklerine sahiptir. Yine aynı grafikte NKS/PVA ve NFS/PVA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların aynasal yansıtma değerleri de görülmektedir. NKS/PVA ve NFS/PVA örneklerinin aynasal yansıtma değerleri kendi aralarında birbirlerine yakın olmakla birlikte elde edilen bütün değerler 10 – 70 GU arasında olmasından dolayı, bu örneklerin “orta aynasal yansıtma” özelliğini yansıttığı ifade edilebilir. Vardanyan vd. (2015a), farklı oranlarda NKS içeriğine sahip süspansiyonlarla kaplanmış masif levhaların 20°deki aynasal yansıtma özelliklerini ölçmüşlerdir. Aynasal yansıtma değerleri NKS ilavesi yapılmayan, %0,5 NKS, %1 NKS, % 1,5 NKS ve %2 NKS ilaveli süspansiyonlarla kaplanmış örnekler için sırasıyla 87,3; 93,4; 88,8; 83,9 ve 75,1 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında süspansiyon içerisindeki NKS oranı arttıkça, kaplanmış levhaların aynasal yansıtma değerlerinin azaldığı görülmüştür. Yine aynı çalışmada NKS’ler farklı kimyasal maddeler ile modifiye edilerek masif levhaların yüzeylerine uygulanmış ve aynasal yansıtma değerleri tespit edilmiştir. Bu değerler, HDTMA (heksadesiltrimetilamonyum) - NKS için 85,6; FPI (FPIInnovations) - NKS için 83,7; Akriolil-NKS için 82,4 ve TMA (tetrametilamonyum) - NKS için 75,8 olarak

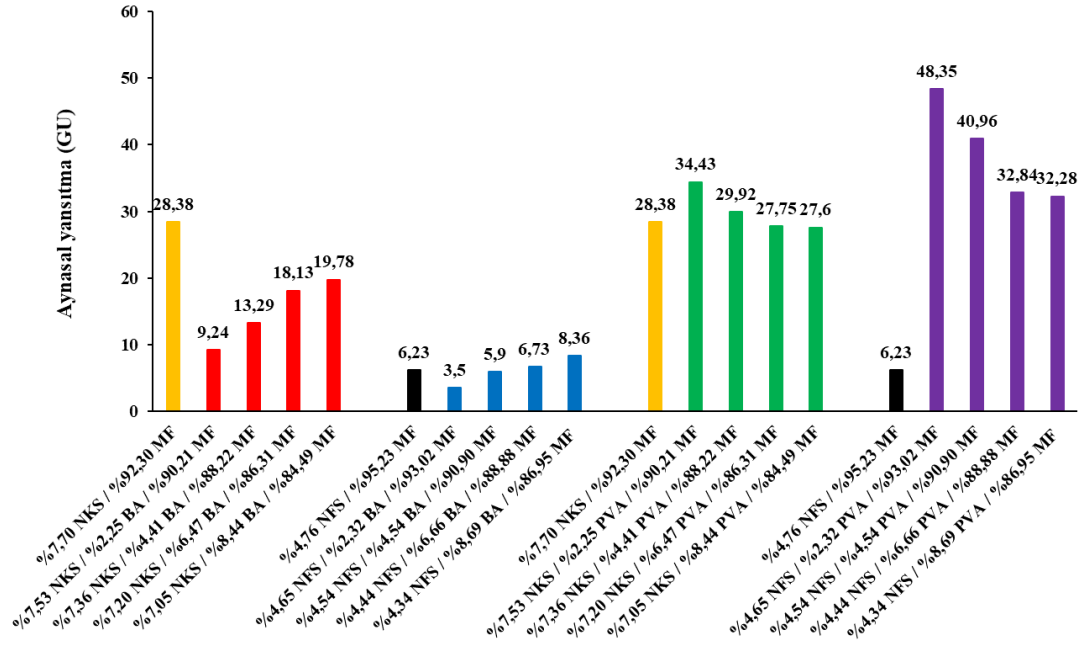
bulunmuştur. Başka bir çalışmada Veigel vd. (2014), yonga levha örneklerini farklı oranlardaki (%1, %2 ve %5) NKS süspansiyonları ile kaplanmış ve kaplanmış örneklerin 20°, 60° ve 85° açısındaki aynasal yansıtma değerlerinin hepsinin referans örneğe kıyasla kademeli olarak azaldığını belirlemişlerdir. Bunun sonucu olarak en düşük aynasal yansıtma değerleri %5 NKS süspansiyonu ile kaplanmış levha örneğinde görülmüştür. Veigel vd. (2017), NFS-aseton/bezir yağı, NFS-propilen karbonat/bezir yağı, NFS-(2-dodesen-1-il) süksinik anhidrit/bezir yağı ve NFS-asetik anhidrit/bezir yağı ile kaplanmış kayın levhalarının 85° açısındaki aynasal yansıtma değerlerini belirlemişlerdir ve bu değerler sırasıyla yaklaşık 16, 22, 32 ve 17 olarak bulunmuştur.



Grafik 5.31. NKS/BA, NFS/BA, NKS/PVA ve NFS/PVA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin aynasal yansıtma değerleri

Grafik 5.32’de NKS/MF, NKS/MF/BA, NKS/MF/PVA, NFS/MF, NFS/MF/BA ve NFS/MF/PVA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların aynasal yansıtma değerleri görülmektedir. Bu grafiğe göre NFS/BA/MF süspansiyonu ile kaplanmış kontrplakların tamamının aynasal yansıtma değerleri 10 GU’nun altında bulunmuştur. Bu sonuçlara göre, süspansiyonlardaki BA konsantrasyonunun artması NFS/BA/MF süspansiyonu ile kaplanmış kontrplakların aynasal yansıtma özelliklerini değiştirmemiştir. NKS takviyeli BA/MF süspansiyonu ile kaplanmış kontrplakların aynasal yansıtma değerleri ise %7,53NKS / %90,21MF / %2,25BA süspansiyonu ile

kaplı olan hariç 10 – 70 GU arasında olmasından dolayı, bu kontrplakların “orta aynasal yansıtma” özelliklere sahip olduğu görülmüştür. %7,53NKS / %90,21MF / %2,25BA süspansiyonu ile kaplı örneğin ise “düşük aynasal yansıtma” özelliğini sergilediği saptanmıştır. Farklı oranlarda PVA içeriğine sahip NKS/MF süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların aynasal yansıtma değerleri yaklaşık olarak birbirlerine yakın bulunmuş ve 10 – 70 GU arasında tespit edilmiştir. Bundan dolayı bu örneklerin “orta aynasal yansıtma” özelliğine sahip oldukları söylenebilir. Aynı grafiğe göre farklı oranlarda PVA içeriğine sahip NFS/MF süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların aynasal yansıtma değerleri PVA konsantrasyonundaki artışa ters orantılı olarak azalmasına rağmen 10 – 70 GU arasında tespit edildiği için, bu kontrplakların “orta aynasal yansıtma” özelliğine sahip oldukları ifade edilmektedir. Grüneberger vd. (2015), sabit hacim oranında (1) nanofibril selüloz (NFS) ve farklı hacim oranlarında (0,08; 0,16; 0,27; 0,53 ve 1,07) çinko oksit (ZnO) maddelerini iki farklı türdeki akrilik reçinelerine karıştırarak Avrupa Ladini (*Picea abies*) levhalarının üzerine uygulamış ve bu örnekleri farklı sürelerde hava etkisine maruz bırakmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre farklı süspansiyon türleri ile kaplanmış levhaların aynasal yansıtma değerleri ilk önce ufak bir artış göstermiş, ancak 1008 saat hava etkisinden sonra bu değerler azalmaya başlamıştır. Yüksek ZnO içeriklerinde ise (0,53 ve 1,07 hacimlerinde) NFS içeriği önemli olmaksızın levhaların aynasal yansıtma değerleri oldukça azalmıştır. Bir diğer çalışmada Kong vd. (2019) fiziksel veya kimyasal olarak modifiye edilmiş poliüretan tutkallarına %0; %0,1; %0,2 ve %0,4 oranlarındaki NFS katkısının, bu süspansiyonlar ile kaplanmış olan levhaların özellikleri üzerine yarattıkları etkileri araştırmışlardır. Kaplanmış levha örneklerinin aynasal yansıtma özellikleri araştırıldığında en yüksek değerlere NFS ilavesiz süspansiyonlarda ulaşılmıştır. Fiziksel modifiyeli poliüretan tutkalı ile kaplanmış levhaların aynasal yansıtma oranı %86,5 olarak belirlenmişken, bu oran kimyasal modifiyeli poliüretan tutkalı ile kaplanmış levhalarda %87 olarak bulunmuştur. NFS ilaveli süspansiyonlarla kaplanmış levhaların aynasal yansıtma oranları ise her iki farklı modifiyeli poliüretan tutkalı ile kaplanmış örnekler için %0,1 NFS ilavesinde gerçekleşmiştir. Bu oranlar fiziksel veya kimyasal modifiyeli poliüretan tutkalları ile kaplanmış levhalarda sırasıyla %85,1 ve %85,26 olarak tespit edilmiştir. NFS içeriğindeki artışla birlikte, farklı modifiyeli süspansiyon türleri ile kaplanmış levhalarda aynasal yansıtma yüzdelерinin giderek azaldığı görülmüştür.



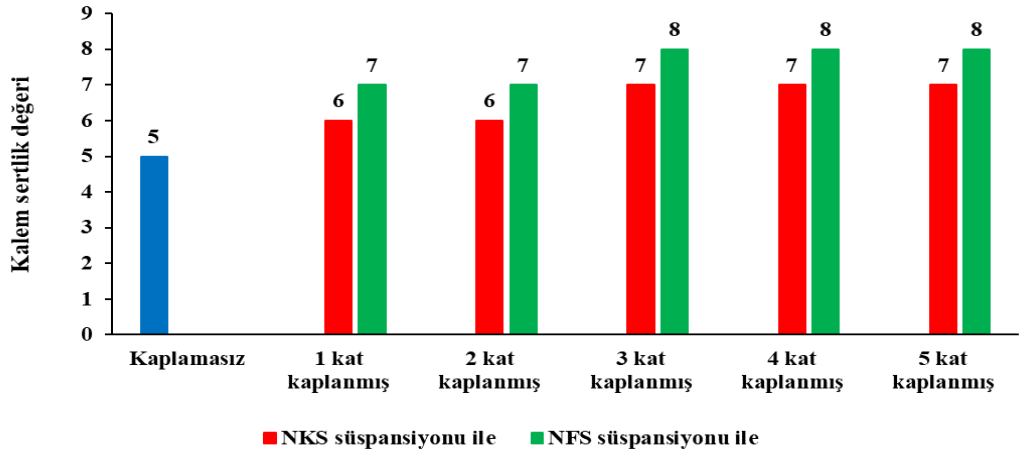
Grafik 5.32. NKS/MF, NKS/MF/BA, NKS/MF/PVA, NFS/MF, NFS/MF/BA ve NFS/MF/PVA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin aynasal yansıtma değerleri

Kaplanmış kontrplak yüzeylerinin aynasal yansıtma özellikleri incelendiğinde, aynı aynasal yansıtma grubunda olmasına rağmen NFS süspansiyonu ile yapılan kaplamaların NKS süspansiyonu ile yapılan kaplamalarla karşılaştırıldığında daha yüksek değerlere sahip oldukları görülmüştür. Benzer şekilde PVA ilaveli süspansiyonlarla yapılan kaplamaların da BA ilaveli süspansiyonlarla yapılan kaplamalara göre daha yüksek aynasal yansıtma değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. Ayrıca süspansiyonlarda MF tutkalının kullanımı da aynasal yansıtma değerlerini yükseltmekte önemli rol oynamıştır. Yapılan bu test neticesinde yüksek aynasal yansıtma isteyen ahşap yüzeylerin kaplanmasında NFS ve PVA içeren süspansiyonların kullanımının daha uygun bir seçenek olabileceği düşünülmektedir.

5.4.2 Kaplanmış Yüzeylerin Sertlik Özellikleri

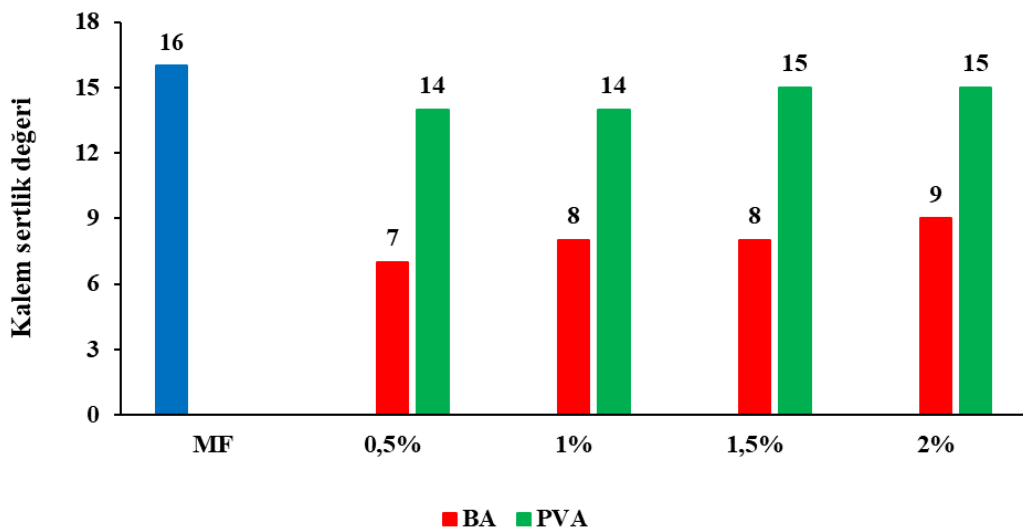
Farklı türde nano partikül süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplakların kalem sertlik özellikleri çalışılmıştır. Grafiklerde sertlik değerleri arasındaki farkları anlaşılır bir şekilde gösterebilmek amacıyla kalem sertlik değerlerine rakamsal değerler verilmiş, en yumuşak kalem sertlik değeri 7B “1” ile gösterilmiştir. Kalem sertlik değerleri arttıkça, bunlara karşılık gelecek sayısal değerlerde artmış ve en sert kalem

sertlik değeri olan 7H “16” ile ifade edilmiştir. Yani 7B = 1, 6B = 2, 5B = 3, 4B = 4, 3B = 5, 2B = 6, B = 7, HB = 8, F = 9, H = 10, 2H = 11, 3H = 12, 4H = 13, 5H = 14, 6H = 15 ve 7H = 16 olarak betimlenmiştir. Sadece NKS veya NFS süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların kalem sertlik değerleri Grafik 5.33’de gösterilmiştir. Bu grafiğe göre, kaplama yapılan tabaka sayısı arttıkça, kaplanmış kontrplakların kalem sertlik kuvvetine karşı olan dirençleri de belli bir dereceye kadar artmaktadır. NFS süspansiyonu ile kaplanmış kontrplakların kalem sertlik değerleri, NKS süspansiyonu ile kaplanmış kontrplakların kalem sertlik değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca, hem NKS hem de NFS süspansiyonları ile yapılan kaplamalar için 1 ve 2 kat kaplamanın kalem sertlik değerleri kendi arasında; 3, 4 ve 5 kat kaplamanın kalem sertlik değerleri ise kendi arasında aynıdır. Cheng vd. (2016), TEMPO-NFS’ler ile su esaslı poliüretanı (WPU) birleştirerek levha örneklerinin üzerine uygulamışlar ve kaplanan malzemelerin kalem sertlik özelliklerini incelemişlerdir. Kaplanmış levhaların en yüksek kalem sertlik değerleri saf WPU matrisi için B, WPU/%0,1TEMPO-NFS için B, WPU/%0,5TEMPO-NFS için HB, WPU/%1TEMPO-NFS için 2H, WPU/%2TEMPO-NFS için 2H, WPU/%3TEMPO-NFS için 3H ve WPU/%5TEMPO-NFS için 4H olarak tespit edilmiştir. Cataldi vd. (2017) fotopolimerize edilebilir siloksan-metakrilik esaslı reçine ile farklı oranlarda (%5 ve %10) NKS ve MKS’leri (mikrokristal selüloz) karıştırarak, ceviz odunu levhalarına fırça yardımıyla uygulamışlardır. Hazırlanan örneklere yapılan kalem sertlik testleri neticesinde en yüksek kalem sertlik değeri saf reçine uygulanmış levhalar için 6H, reçine/%5 NKS için 9H, reçine/%10 NKS için 9H, reçine/%5 MKS için 9H ve reçine/%10 MKS için 7H olarak bulunmuştur.



Grafik 5.33. NKS ve NFS süspansiyonları ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin kalem sertlik değerleri

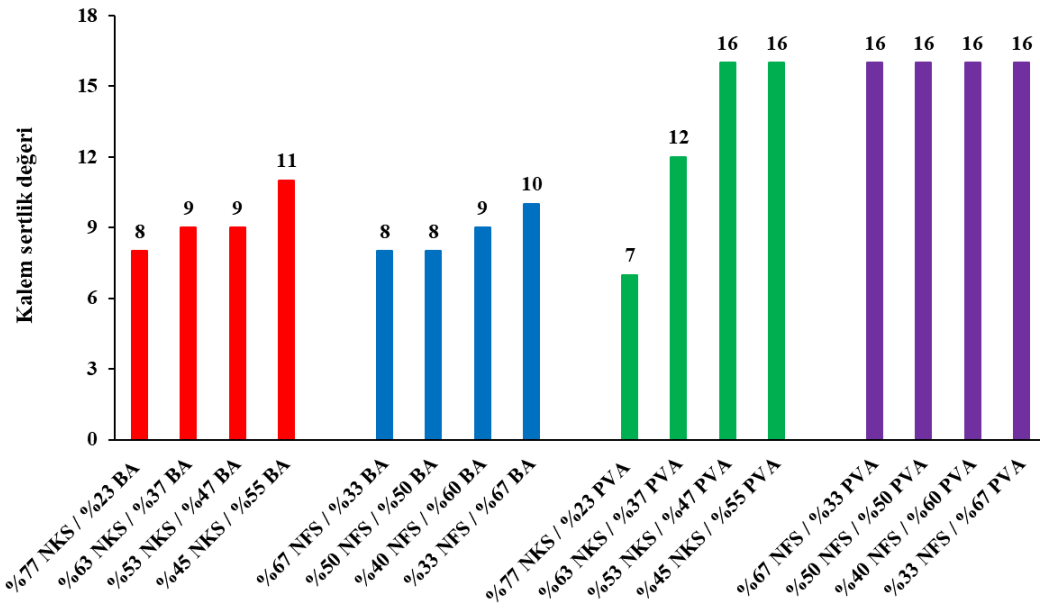
Herhangi bir nanoselüloz süspansiyonu ilavesi yapılmadan sadece borik asit (BA), polivinil alkol (PVA) veya melamin formaldehit (MF) süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların kalem sertlik değerleri Grafik 5.34’de verilmiştir. Süspansiyondaki BA oranı arttıkça, kontrplakların kalem sertlik değerlerinin de arttığı, ancak %1 BA ve %1,5 BA süspansiyonları ile kaplanmış olan kontrplakların benzer kalem sertlik değerlerine (HB) sahip olduğu görülmüştür. MF tutkalı ile kaplanmış kontrplakların kalem sertlik testine karşı olan dirençlerinin 7H ile en yüksek seviyede olduğu belirlenmiştir. Aynı tabloya göre, farklı konsantrasyonlardaki PVA süspansiyonları ile kaplanmış olan kontrplakların kalem sertlik değerlerinin, BA süspansiyonları ile kaplanmış olanlara kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. %0,5 PVA ve %1 PVA süspansiyonları ile kaplı kontrplakların kalem sertlik değerleri 5H olarak bulunmuşken, %1,5 PVA ve %2 PVA süspansiyonları ile kaplı kontrplakların kalem sertlik değerleri bir miktar artış göstermiş ve 6H olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, PVA’nın sağlam bir yüzey kaplama malzemesi olduğunu ortaya koymaktadır. Xu vd. (2020), dekoratif kağıtları saf poliakrilat-polietilen glikol (PEG) tutkalı, PEG/%0,1NFS, PEG/%0,1dialdehit modifiyeli NFS, PEG/%0,3NFS ve PEG/%0,3 dialdehit modifiyeli NFS süspansiyonlarına emdirerek, sıcak presle liflevhaların üzerine yapıştırmışlardır. Farklı süspansiyonlarla kaplanmış olan bu levhaların kalem sertlik testlerini gerçekleştirmiş ve sonuçları sözü edilen süspansiyonlar için sırasıyla 4B, 2B, H, H ve 3H olarak belirlemişlerdir.



Grafik 5.34. Nanoselüloz ilavesiz sadece BA, PVA ve MF süspansiyonları ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin kalem sertlik değerleri

Grafik 5.35’de NKS/BA, NFS/BA, NKS/PVA ve NFS/PVA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların kalem sertlik değerleri verilmiştir. Bu grafiğe göre BA oranı arttıkça, hem NKS hem de NFS takviyeli süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplakların kalem sertlik değerlerinin artış gösterdiği saptanmıştır. Bununla birlikte NKS/BA süspansiyonu ile kaplanmış kontrplakların, NFS/BA süspansiyonu ile kaplanmış örneklere göre daha yüksek kalem sertlik değerine sahip olduğu görülmüştür. Yani NKS takviyeli süspansiyon ile kaplanmış kontrplaklar, NFS takviyeli süspansiyon ile kaplanmış olanlara kıyasla çizilmeye karşı daha fazla direnç göstermiştir. Bu durum BA’nın NFS’lere göre daha küçük boyutlu olan NKS’ler ile iyi uyum sağladığını ve NKS liflerinin arasındaki boşlukları doldurarak daha sağlam bir yapı meydana getirdiklerini göstermektedir. NKS takviyeli süspansiyonlarda PVA oranının artmasıyla, %47 PVA oranına kadar kontrplakların kalem sertlik değerleri artış göstermiş; %53 NKS/%47 PVA ve %45 NKS/%55 PVA süspansiyonları ile kaplı kontrplakların kalem sertlik değerleri 7H olarak tespit edilmiştir. NFS takviyeli süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplakların kalem sertlik değerleri, içeriğindeki PVA oranına göre değişmemiş ve bütün kontrplak örnekleri için bu değer 7H olarak bulunmuştur. Farklı oranlardaki BA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplaklarla kıyaslandığında, NKS veya NFS ilavesinin bu süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplakların kalem sertlik direncini arttırdığı görülmüştür. Farklı oranlardaki PVA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplaklar ele alındığında ise, NKS ilavesinin bu süspansiyonların kalem sertlik değerlerini ilk olarak düşürdüğü, %47 ve %55 PVA içeriklerinde ise en yüksek seviyeye çıkarttığı tespit edilmiştir. Kaboorani vd. (2017) %0, %1 ve %3 oranlarındaki NKS ilaveli UV-iyileştirilebilir akrilik reçinesi ile üretilen filmlerin kalem sertlik özelliklerini araştırmışlardır. NKS ilavesi yapılmayan akrilik reçinesiyle üretilmiş filmlerin kalem sertlik değeri F olarak bulunmuşken, %1 ve %3 NKS ilaveli süspansiyonlarla üretilen filmler için bu değerler sırasıyla H ve 2H olarak belirlenmiştir. Kısacası NKS oranındaki artışla, filmlerin kalem sertlik testinde göstermiş oldukları dirençte artmıştır. Peng vd. (2020) el yazısı özelliğini elde edebilmek için geliştirdikleri yeniden yazılabilir elektrokromik filmlerin içerisine %0; %0,5; %0,75 ve %1 oranlarında NKS ilave etmişlerdir. Bu işlem sonucunda üretilen kompozit filmlerin kalem sertlik değerleri NKS ilavesiz filmler (kontrol) için F; %0,5 NKS ilaveli nanokompozitler için H; %0,75 ve %1 NKS ilaveli nanokompozitler için 2H olarak tespit edilmiştir. Yapılan diğer bir çalışmada, Yang vd. (2020) poliüretan,

NKS ve grafen karışımı ile elde ettikleri süspansiyonu huş odunu levhalarının yüzeylerine uygulamışlardır. Burada NKS oranı sabit tutulup, grafen miktarı artırılmıştır. Grafen ilavesiyle kaplanmış malzemelerin kalem sertlik değerleri kontrol örneğine kıyasla artış göstermiş, kontrol örneğinde 5H olarak tespit edilen kalem sertlik değeri grafen ilavesiyle 6H seviyesine yükselmiştir. Ancak grafen içeriğindeki artış kaplanmış malzemelerin kalem sertlik değerlerini değiştirmemiştir.



Grafik 5.35. NKS/BA, NFS/BA, NKS/PVA ve NFS/PVA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin kalem sertlik değerleri

NKS/MF, NKS/MF/BA, NKS/MF/PVA, NFS/MF, NFS/MF/BA veya NFS/MF/PVA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların tamamının kalem sertlik değerleri en sert kalem tipi olan 7H olarak bulunmuştur. Diğer bir ifadeyle süspansiyonlara MF ilavesinden sonra NKS, NFS, BA veya PVA'ların varlığının kontrplakların kalem sertlik özelliklerini etkilemediği tespit edilmiştir.

Kaplanmış kontrplak yüzeylerinin kalem sertlik testi sonuçlarına bakıldığında, NFS süspansiyonu ile kaplanmış kontrplak yüzeylerin, NKS süspansiyonu ile kaplanmış kontrplak yüzeylerine kıyasla daha yüksek direnç özellikleri sergiledikleri görülmüştür. Benzer şekilde PVA matrisi BA matrisi ile karşılaştırıldığında, kalem sertliğine karşı daha yüksek direnç göstermiştir. Bundan dolayı PVA ilaveli NKS ve NFS süspansiyonlarıyla kaplanmış kontrplak yüzeylerinin kalem sertliklerine karşı çok yüksek değerlere sahip oldukları kanıtlanmıştır. Bütün bu sonuçlar göz önünde

bulundurulacak olursa, yüksek direnç özelliği gerektiren ahşap esaslı yüzeylerin kaplanmasında nanopartikül ve PVA içeren süspansiyonların değerlendirilmesi düşünülebilir.

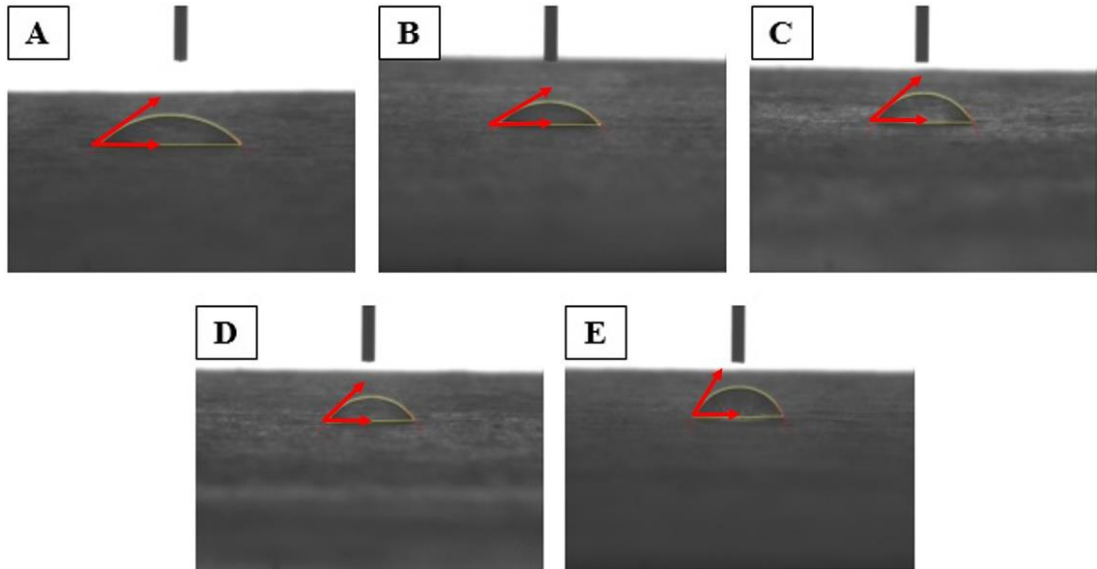
5.4.3 Kaplanmış Yüzeylerin Islanabilirlik Özellikleri

Farklı türde nano partikül süspansiyonlar ile kaplanmış olan kontrplakların su temas açılarında ait görseller Fotoğraf 5.8, Fotoğraf 5.9, Fotoğraf 5.10, Fotoğraf 5.11, Fotoğraf 5.12, Fotoğraf 5.13, Fotoğraf 5.14, Fotoğraf 5.15, Fotoğraf 5.16, Fotoğraf 5.17, Fotoğraf 5.18, Fotoğraf 5.19 ve Fotoğraf 5.20'de; elde edilen açı değerleri ise Grafik 5.36, Grafik 5.37, Grafik 5.38, Grafik 5.39, Grafik 5.40, Grafik 5.41, Grafik 5.42, Grafik 5.43, Grafik 5.44, Grafik 5.45, Grafik 5.46, Grafik 5.47 ve Grafik 5.48'de verilmiştir. Grafik 5.36'da NKS süspansiyonu ile kaplanmış kontrplakların su temas açılarının, kaplama tabaka sayısı arttıkça 30,82°'den 68,34°'ye kadar yükseldiği görülmüştür. Benzer durum NFS süspansiyonu ile kaplanmış kontrplakların su temas açılarında da söz konusudur. Grafik 5.37'ye bakıldığında kaplama tabaka sayısı arttıkça, NFS süspansiyonu ile kaplanmış kontrplakların su temas açılarının 88,17°'den 100,40°'ye yükseldiği görülmüştür. Ayrıca elde edilen 100,40° temas açısının test edilen kontrplak örnekleri arasında en yüksek değer olduğu ve herhangi bir süspansiyon ile kaplanmamış kontrplakların temas açısından (98,44°) büyük tek değer olduğu tespit edilmiştir. NKS veya NFS süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların su temas açılarının kaplanmamış olan kontrplaklarına kıyasla daha düşük olması, NKS ve NFS liflerinin hidrofilik yapılarından kaynaklanmaktadır. Grafik 5.38'e göre süspansiyondaki BA içeriği arttıkça, BA süspansiyonu ile kaplanmış kontrplakların su temas açıları 91,98°'den 38,88°'e azalmıştır. Bunun sebebinin, kaplama yüzeyine bırakılan su damlasının BA'lar tarafından yayılması olduğu düşünülmektedir. Grafik 5.39'da NKS/BA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların temas açısı değerleri verilmiştir. Bu grafiğe göre süspansiyonlardaki BA oranının artmasıyla, temas açısı değerlerinin ters orantılı biçimde giderek azaldığı (44,28°'den 24,66°'ya) görülmüştür. Benzer sonuçlar Grafik 5.40'da görüldüğü üzere NFS/BA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların temas açısı değerlerinde de tespit edilmiştir. NFS/BA süspansiyonlarında BA oranındaki artış, bu süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplakların temas açılarının 91,62°'den 46,88°'e kadar azalmasına neden

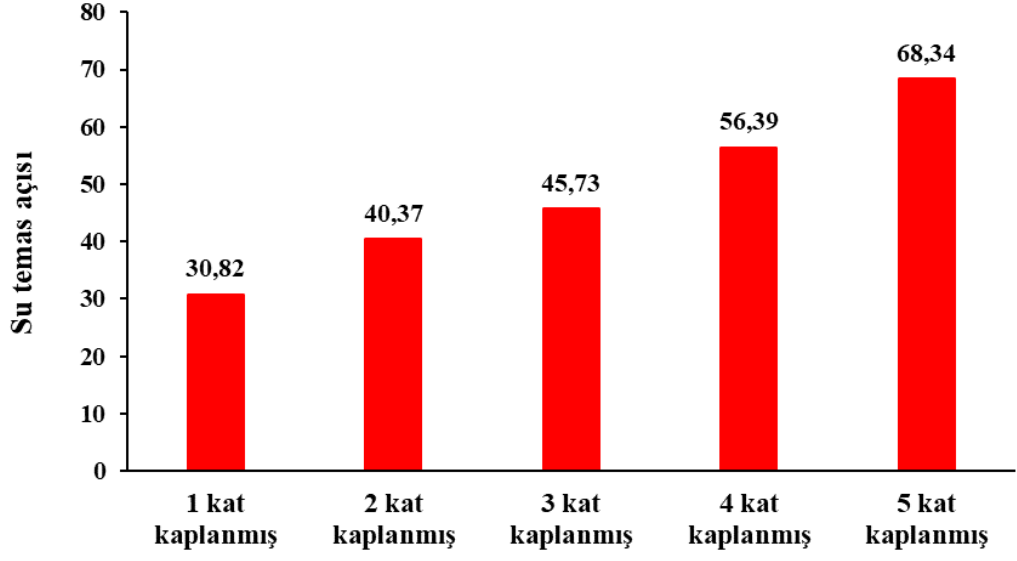
olmuştur. Kaplamasız, sadece 3 kat su ile kaplanmış ve sadece 3 kat MF ile kaplanmış kontrplakların temas açısı değerleri sırasıyla 98,44°; 79,66° ve 40,18° olarak bulunmuş ve Grafik 5.41'de gösterilmiştir. NKS/MF/BA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların temas açıları süspansiyon içerisindeki BA konsantrasyonu arttıkça 63,82°'den 52,35°'e azalmıştır (Grafik 5.42). %7,20 NKS/%6,47 BA/%86,31 MF ve %7,05 NKS/%8,44 BA/%84,49 MF süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların temas açısı değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüş, sırasıyla 52,63° ve 52,35° olarak tespit edilmiştir. Temas açılarındaki bu düşüş, ilave edilen BA'ların damlatılan suyu yüzeye yaymasından kaynaklanmıştır. Hatırlanırsa, benzer durum farklı oranlarda BA süspansiyonu ile kaplanmış kontrplaklarda da rastlanmıştır. BA ilaveli NFS/MF süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların temas açıları ise farklı bir durum ile karşılaşmıştır. BA ilavesi, NFS/MF/BA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların temas açıları %2,32 BA içeriğinde 56,89° ile en yüksek düzeye taşınmış, BA oranının artmasıyla bu değer 49,18°'e (%8,69 BA içeriğinde) kadar düşmüştür (Grafik 5.43). Buradan da görüldüğü üzere BA oranındaki artış hem NFS/BA/MF hem de NKS/BA/MF süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların yüzeylerindeki hidrofobikliği azaltmasından ötürü, temas açısı değerlerine negatif yönde bir etki yapmıştır. Grafik 5.44'e bakıldığında farklı konsantrasyonlarda hazırlanan PVA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların temas açısı değerleri görülmektedir. Tıpkı BA matrisinde olduğu gibi süspansiyondaki PVA içeriği arttıkça, bu süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplakların temas açıları ters orantılı biçimde azalmıştır. Grafik 5.45'de NKS/PVA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların su temas açısı değerleri verilmiştir. Bu verilere göre temas açıları %63 NKS/%37 PVA süspansiyonuyla kaplanmış kontrplaklarda 42,54° ile en yüksek seviyeye ulaşmış, ancak süspansiyondaki PVA oranı arttıkça bu değerler giderek azalmıştır. Bu durum NKS/PVA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların yüzeyindeki hidrofobikliğin PVA içeriğindeki artışa bağlı olarak azalması ve böylece temas açıları da düşmesi ile açıklanmaktadır. Benzer bir durum Grafik 5.46'da görüldüğü üzere NFS/PVA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların temas açıları belirlenmesinde de karşılaşmıştır. En yüksek temas açısı 52,17° ile %50 NFS/%50 PVA süspansiyonuyla kaplanmış kontrplaklarda elde edilmiş, süspansiyondaki PVA konsantrasyonunun artmasıyla temas açısı değerleri azalarak 36,04°'a kadar düşmüştür. NKS/PVA/MF süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların temas açısı değerleri Grafik 5.47'de

gösterilmiştir. PVA oranlarındaki değişim bu süspansiyonlarla kaplanmış kontrplakların temas açısı değerlerini çok fazla etkilememiş ve temas açıları $24^{\circ} - 26^{\circ}$ dolaylarında seyretmiştir. Grafik 5.48, NFS/PVA/MF süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların temas açılarını göstermektedir. Grafik incelendiğinde %4,65NFS/%2,32PVA/%93,02MF ve %4,54NFS/%4,54PVA/%90,90MF süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların temas açılarının aynı (33°); %4,44NFS/%6,66PVA/%88,88MF ve %4,34NFS/%8,69PVA/%86,95MF süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların temas açılarının da aynı (25°) olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak hem NFS/MF hemde NKS/MF süspansiyonlarına farklı oranlarda PVA ilavesinin bu süspansiyonların temas açılarını belirli derecelerde azalttığı görülmüştür.

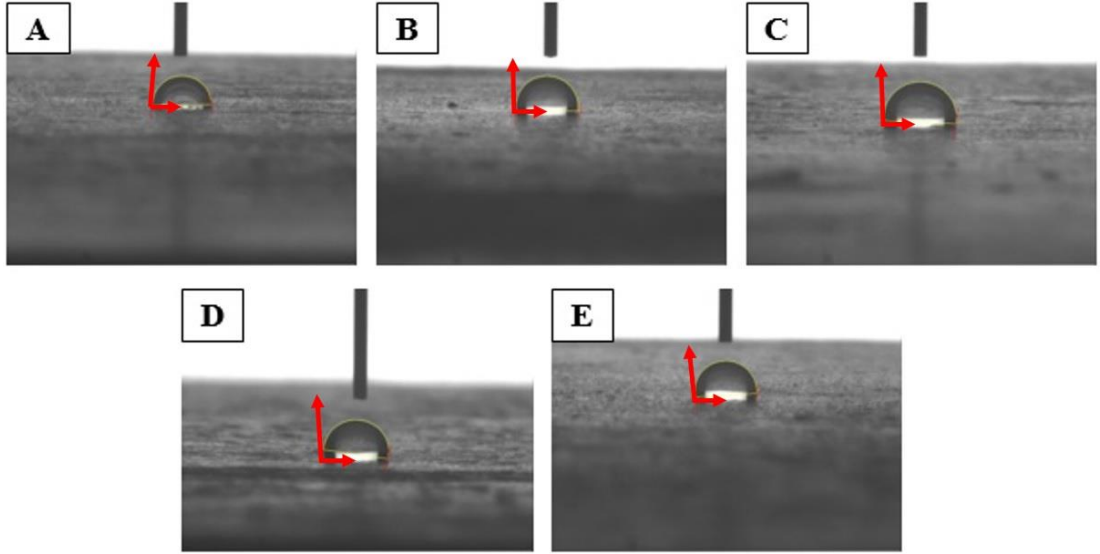
Yapılan temas açısı ölçümleri sonucunda en yüksek değer, NFS süspansiyonuyla 5 kat olarak uygulanmış kontrplaklarda $100,40^{\circ}$ ile elde edilmiştir. Farklı oranlarda BA ve PVA matrislerinin NFS ve NKS süspansiyonlarına ilavesinin, bu süspansiyonlarla kaplanmış kontrplakların temas açılarını azalttığı belirlenmiştir. Ayrıca sadece MF tutkalı ile kaplanmış kontrplaklarla kıyaslandığında MF'li süspansiyonlara BA ilavesinin bu süspansiyonlarla kaplanmış kontrplakların temas açılarını arttırdığı, PVA ilavesinin ise bu açıları azalttığı sonucuna varılmıştır.



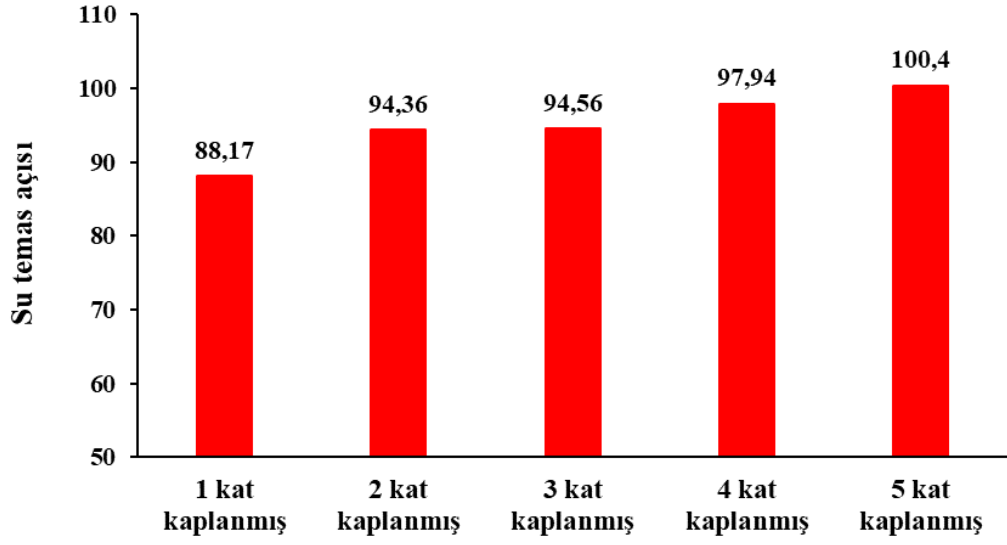
Fotoğraf 5.8. Farklı uygulama sayılarında NKS süspansiyonu ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri A) 1 Kat, B) 2 Kat, C) 3 Kat, D) 4 Kat, E) 5 Kat kaplanmış



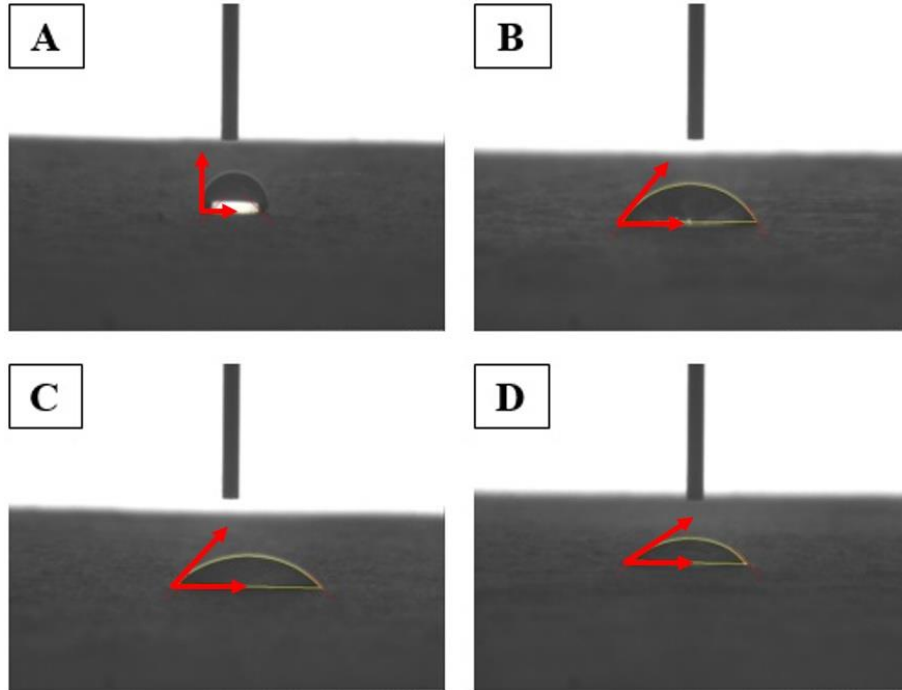
Grafik 5.36. Farklı uygulama sayılarında NKS süspansiyonu ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri



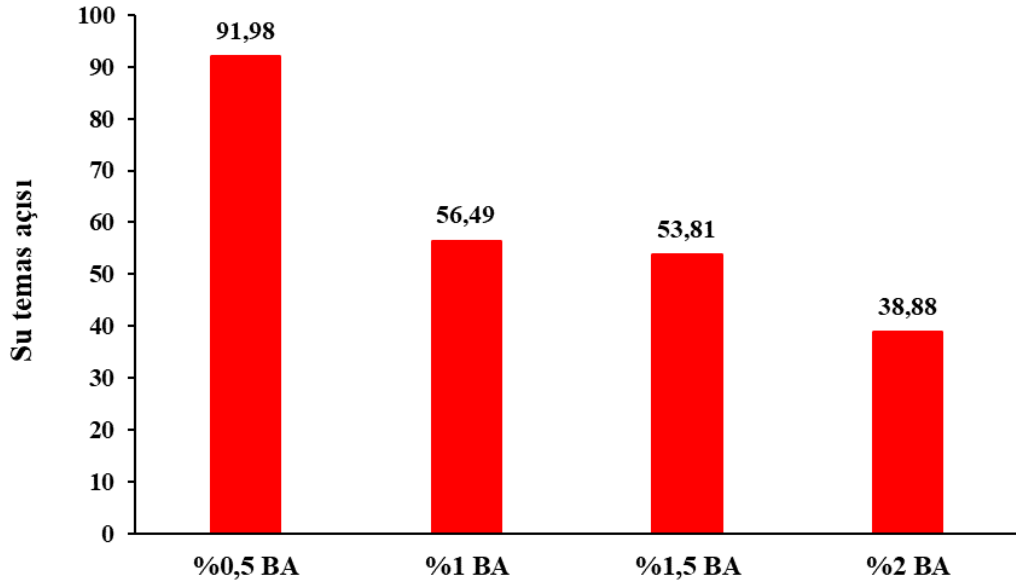
Fotoğraf 5.9. Farklı uygulama sayılarında NFS süspansiyonu ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri A) 1 Kat, B) 2 Kat, C) 3 Kat, D) 4 Kat, E) 5 Kat kaplanmış



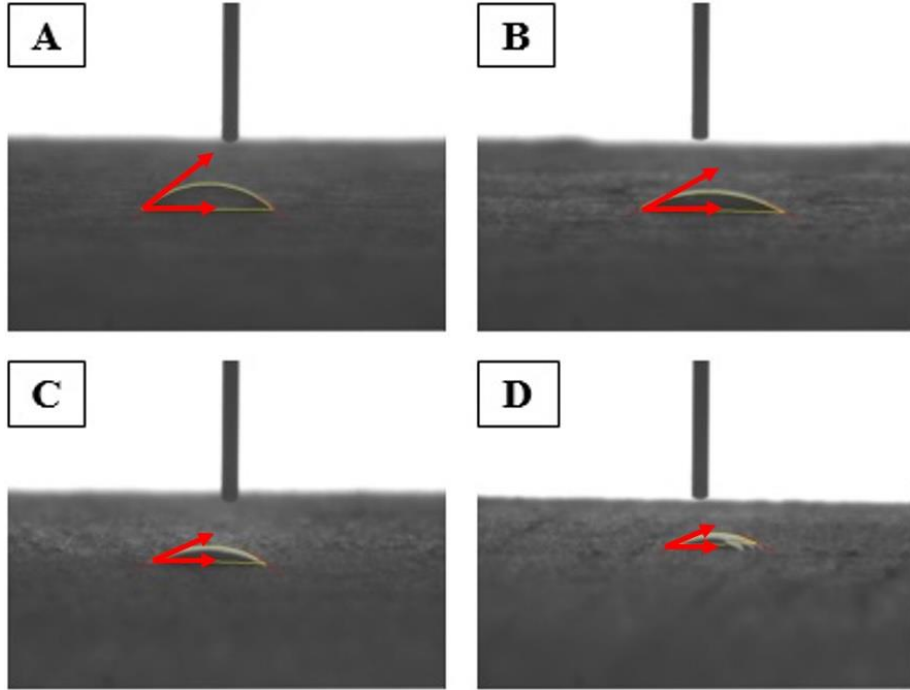
Grafik 5.37. Farklı uygulama sayılarında NFS süspansiyonu ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri



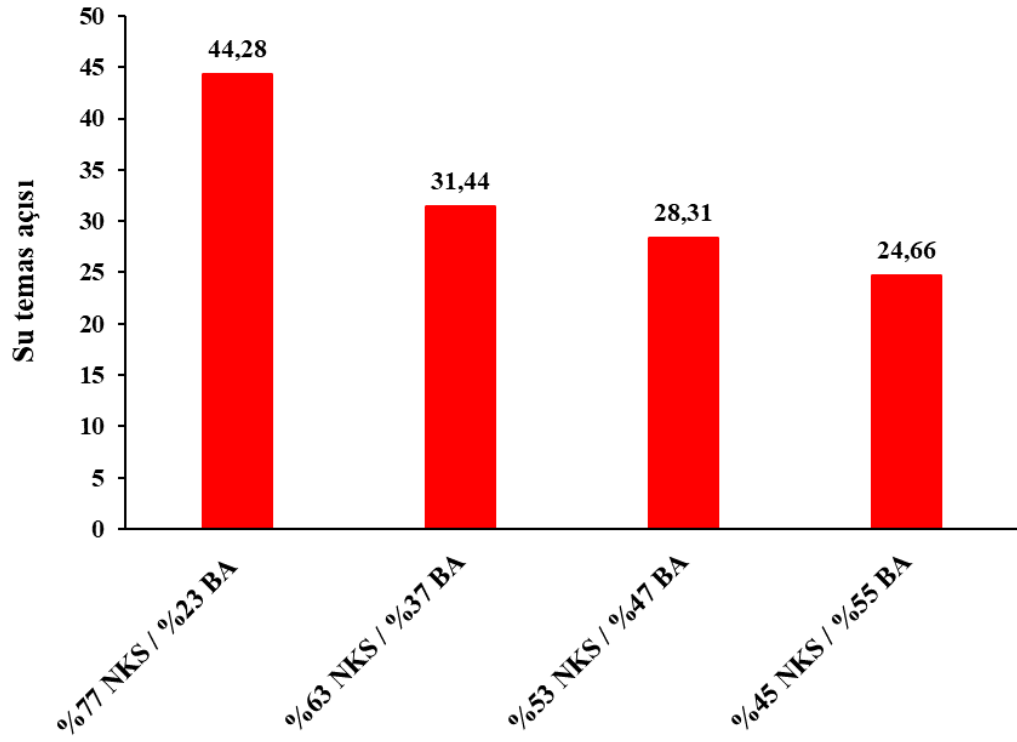
Fotoğraf 5.10. Farklı BA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri A) %0,5; B) %1, C) %1;5; D) %2



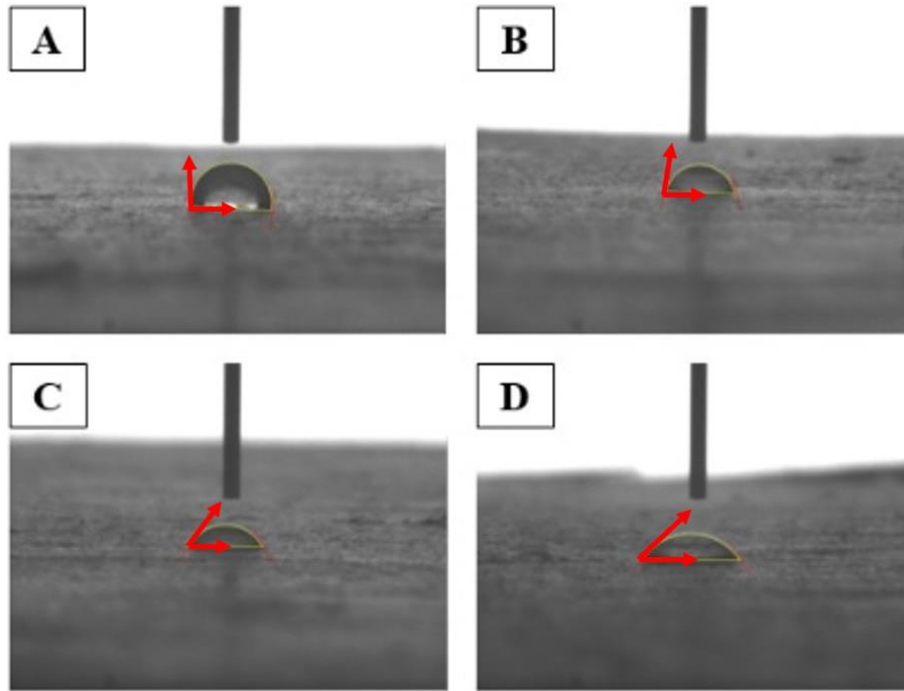
Grafik 5.38. Farklı BA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri



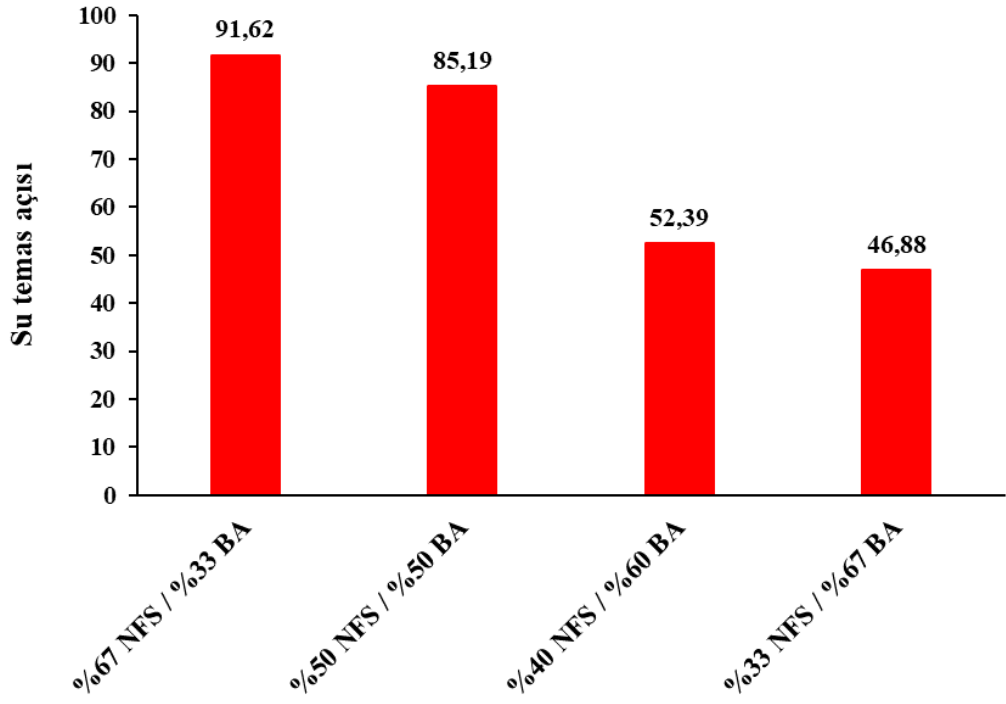
Fotoğraf 5.11. NKS ve farklı BA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri A) %77 NKS/%23 BA; B) %63 NKS/%37 BA C) %53 NKS/%47 BA D) %45 NKS/%55 BA



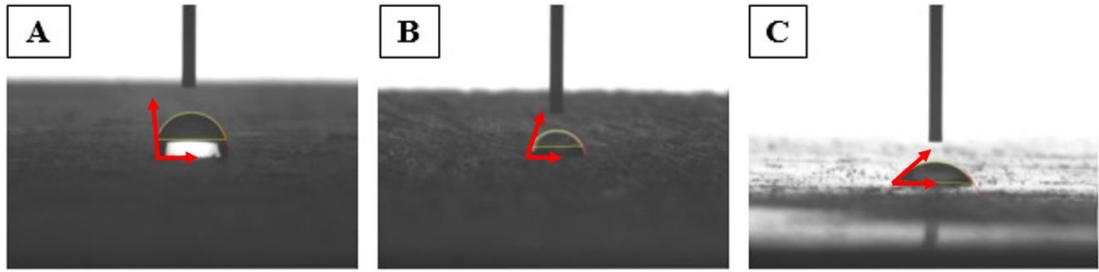
Grafik 5.39. NKS ve farklı BA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri



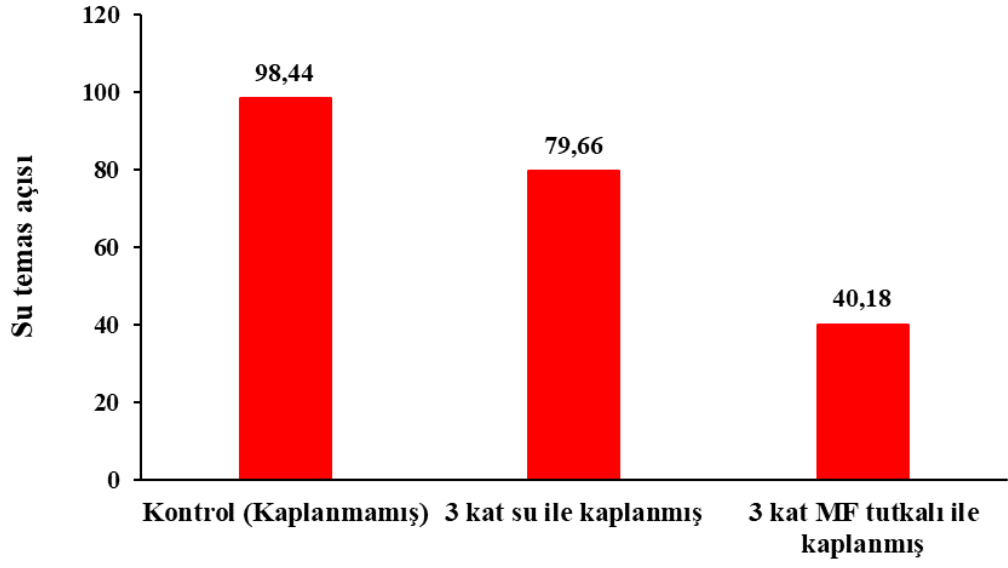
Fotoğraf 5.12. NFS ve farklı BA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri A) %67 NFS/%33 BA; B) %50 NFS/%50 BA; C) %40 NFS/%60 BA; D) %33 NFS/%67 BA



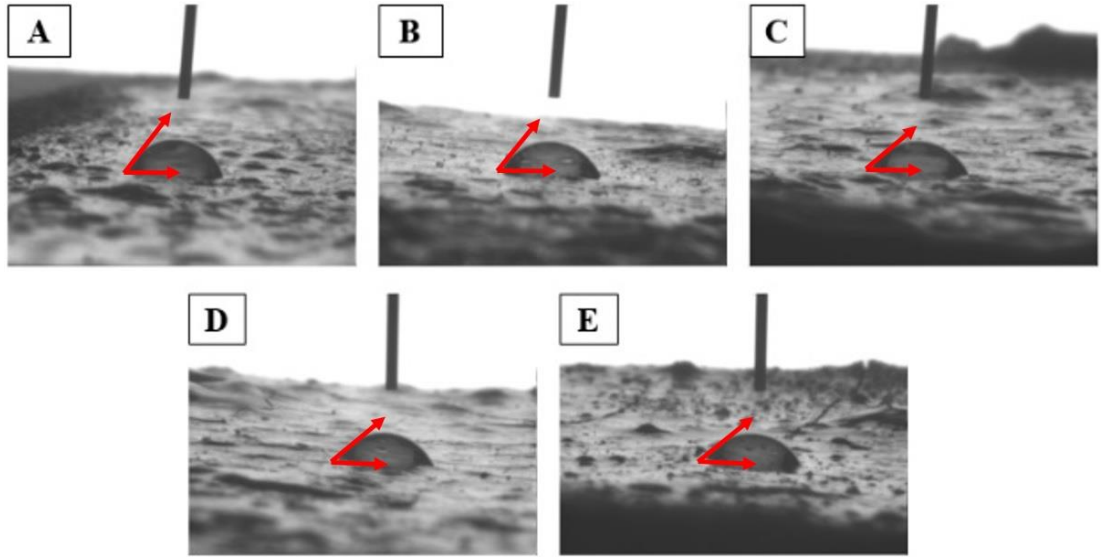
Grafik 5.40. NFS ve farklı BA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri



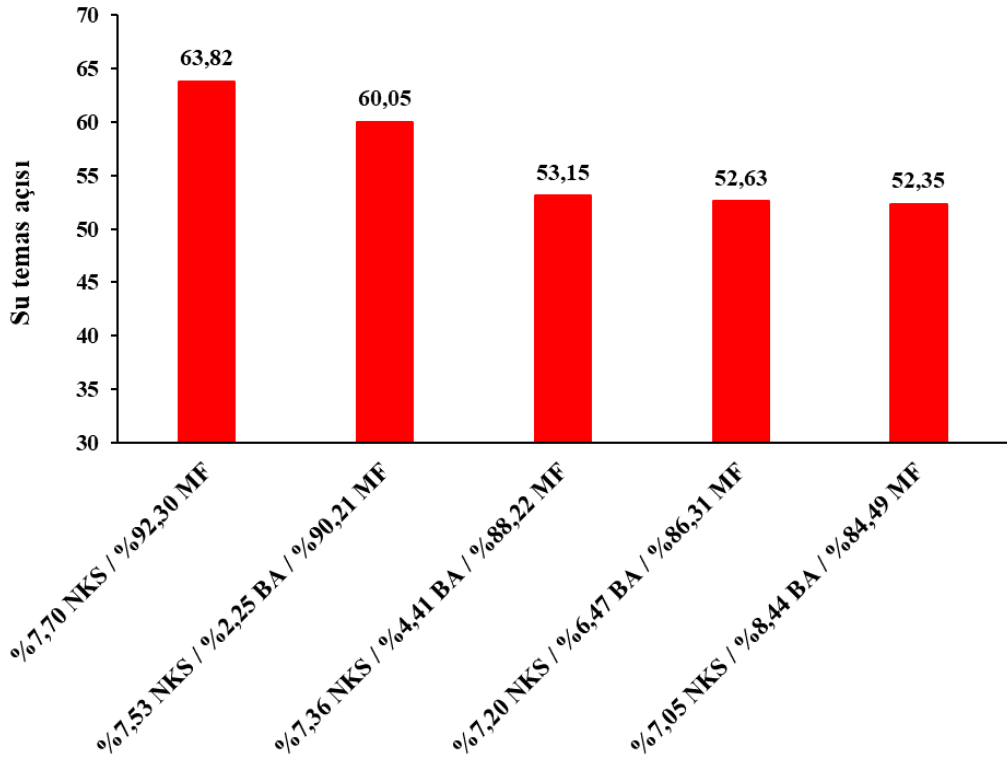
Fotoğraf 5.13. A) Kontrol (Kaplanmamış), B) Sadece 3 kat su ile kaplanmış, C) Sadece 3 kat MF tutkalı ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri



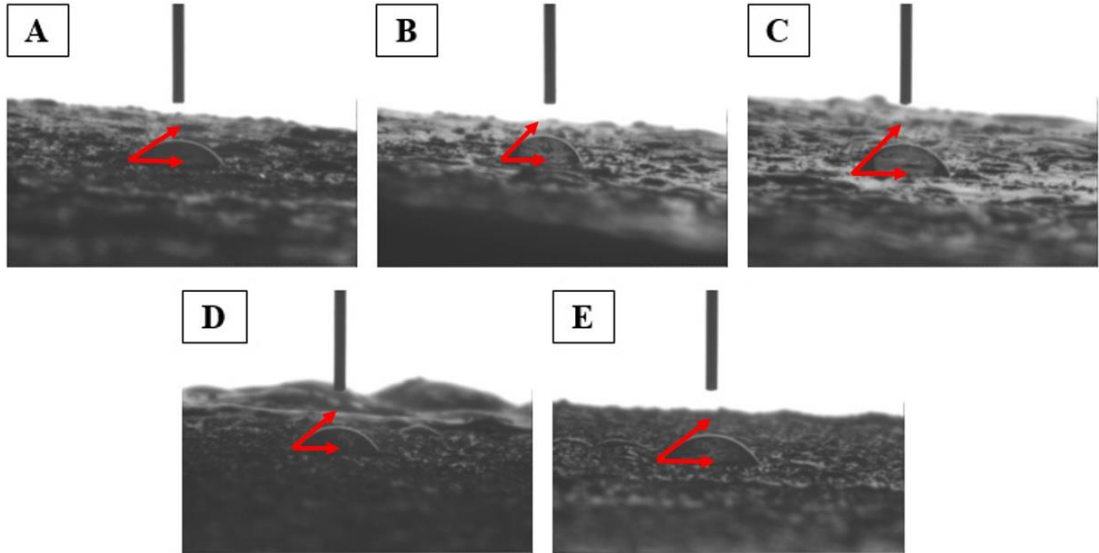
Grafik 5.41. Kontrol (Kaplanmamış), sadece 3 kat su ile kaplanmış ve sadece 3 kat MF tutkalı ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri



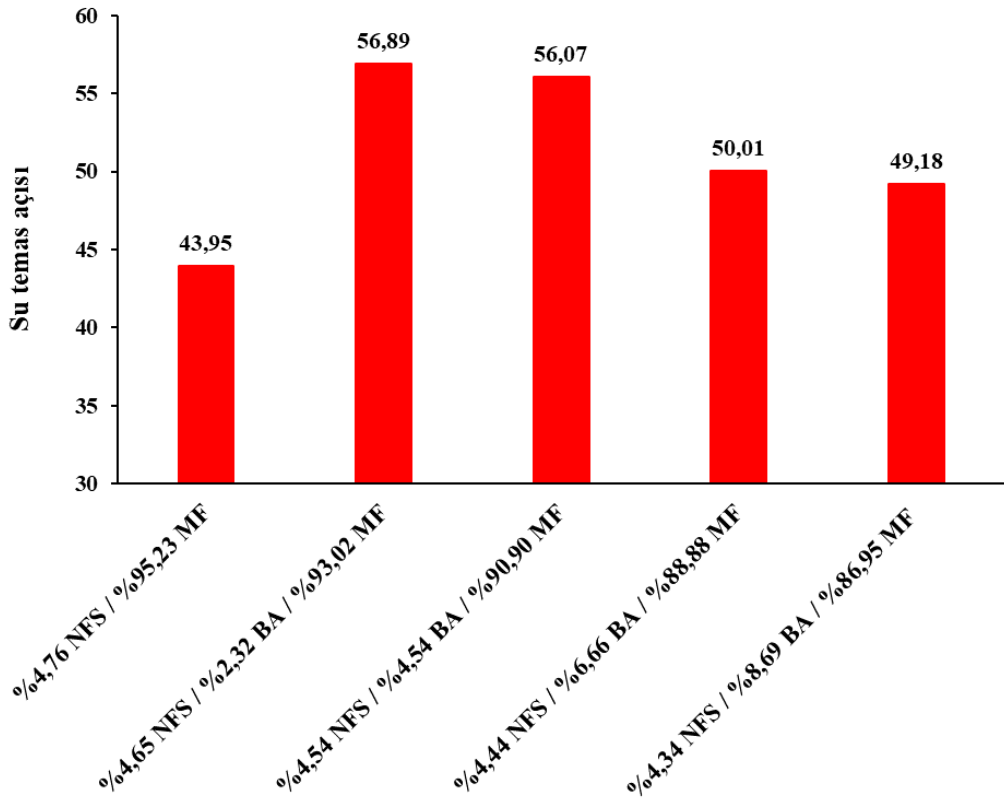
Fotoğraf 5.14. A) %7,70 NKS/%92,30 MF B) %7,53 NKS/%2,25 BA/%90,21 MF; C) %7,36 NKS/%4,41 BA/%88,22 MF, D) %7,20 NKS/%6,47 BA/%86,31 MF; E) %7,05 NKS/%8,44 BA/%84,49 MF süspansiyonları ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri



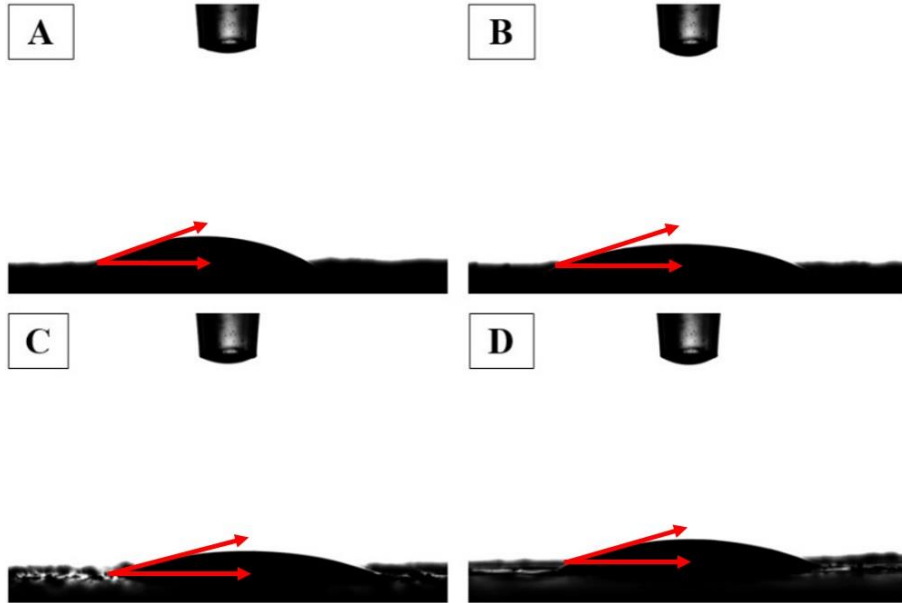
Grafik 5.42. Farklı NKS, BA ve MF oranlarındaki süspansiyon türleri ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri



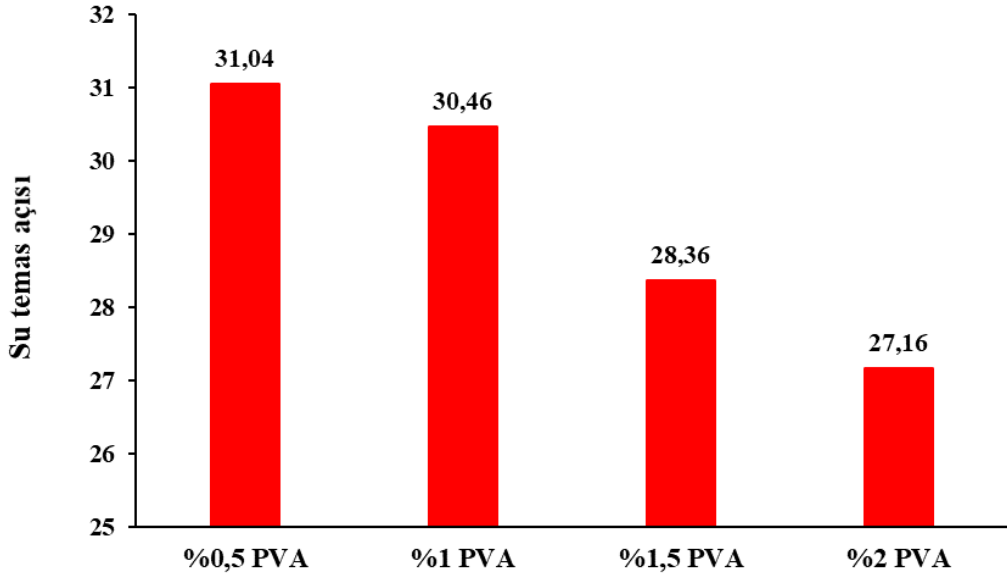
Fotoğraf 5.15. A) %4,76 NFS/%95,23 MF; B) %4,65 NFS/%2,32 BA/%93,02 MF; C) %4,54 NFS/%4,54 BA/%90,90 MF; D) %4,44 NFS/%6,66 BA/%88,88 MF; E) %4,34 NFS/%8,69 BA/%86,95 MF süspansiyonları ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri



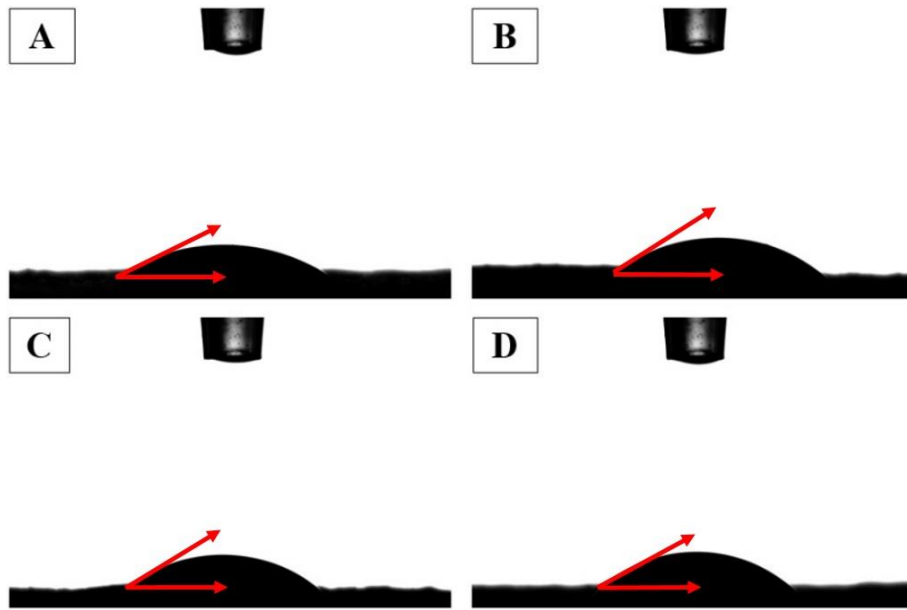
Grafik 5.43. Farklı NFS, BA ve MF oranlarındaki süspansiyon türleri ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri



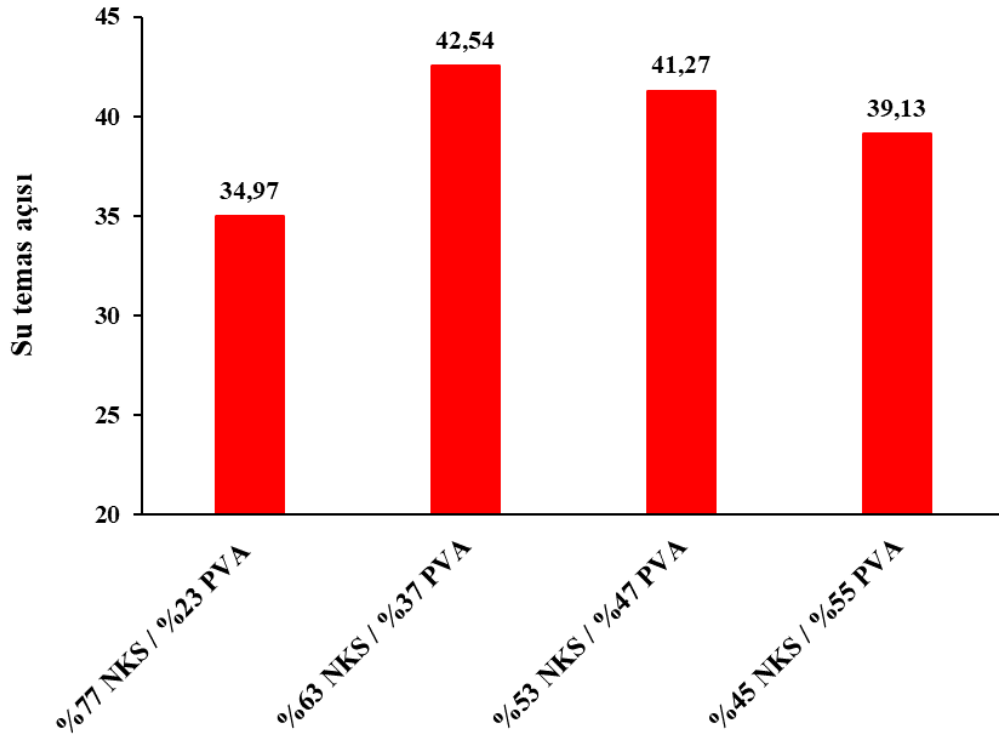
Fotoğraf 5.16. Farklı PVA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri A) %0,5; B) %1; C) %1,5; D) %2



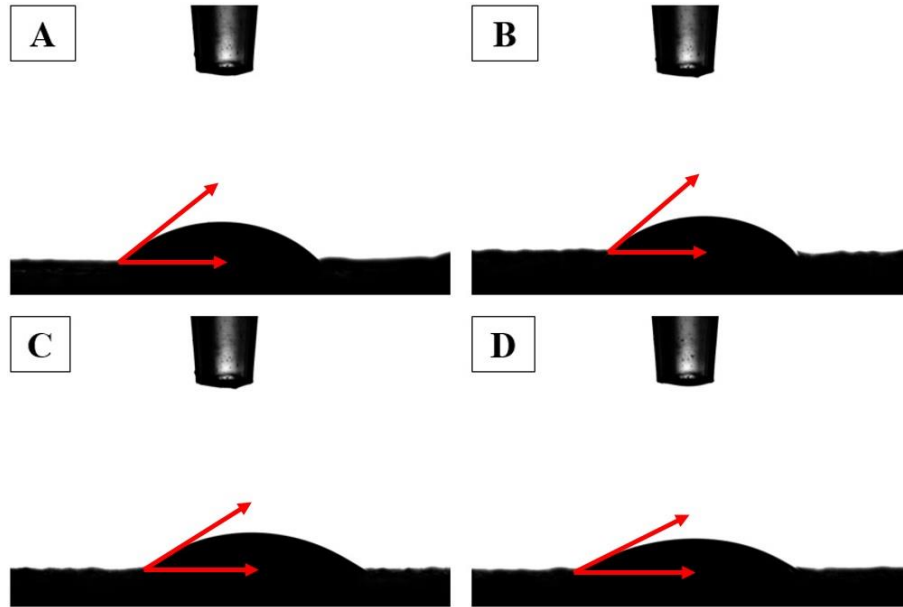
Grafik 5.44. Farklı PVA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri



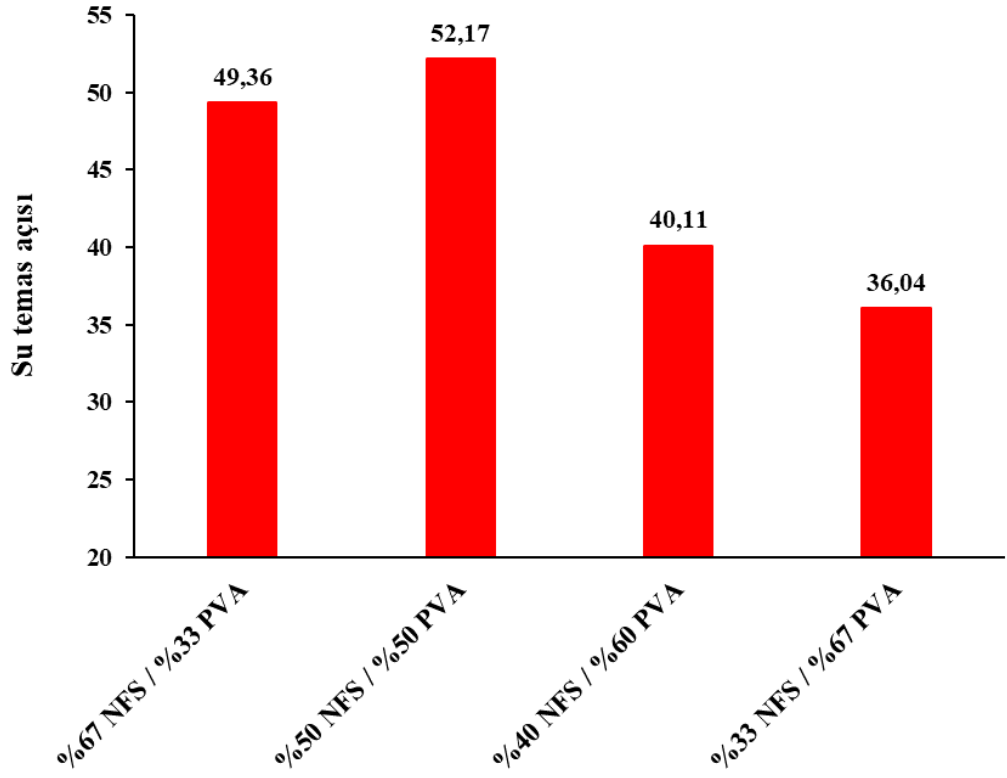
Fotoğraf 5.17. NKS ve farklı PVA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri A) %77 NKS/%23 PVA; B) %63 NKS/%37 PVA C) %53 NKS/%47 PVA D) %45 NKS/%55 PVA



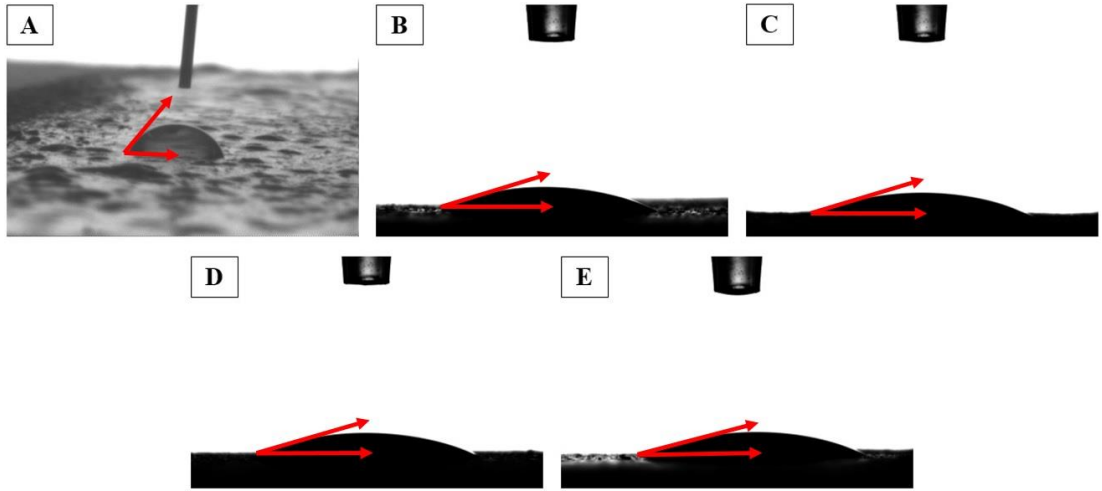
Grafik 5.45. NKS ve farklı PVA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri



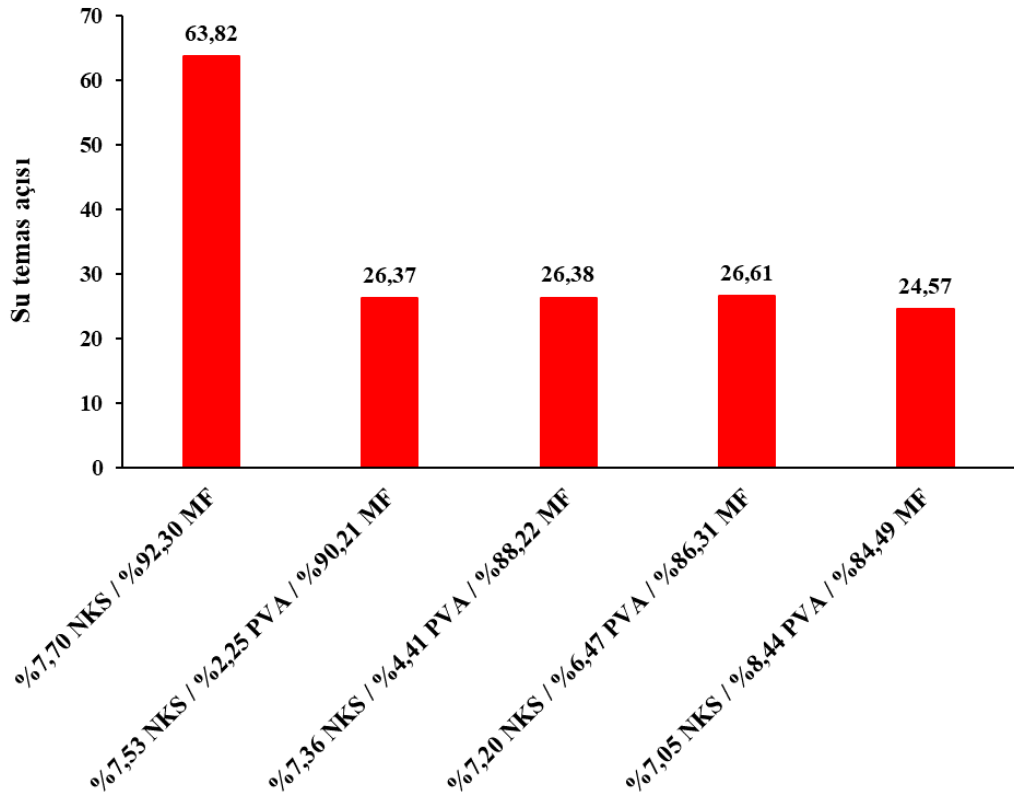
Fotoğraf 5.18. NFS ve farklı PVA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri A) %67 NFS/%33 PVA; B) %50 NFS/%50 PVA; C) %40 NFS/%60 PVA; D) %33 NFS/%67 PVA



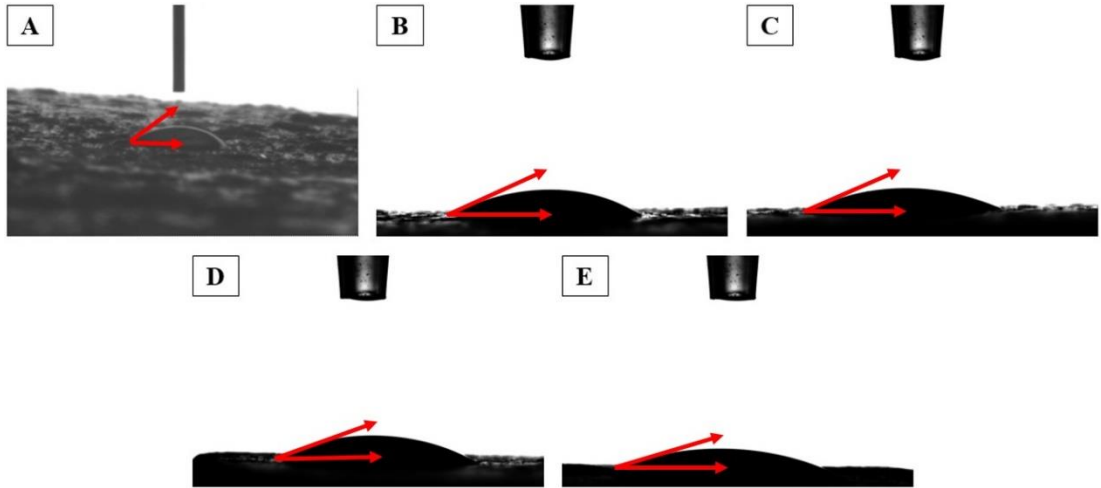
Grafik 5.46. NFS ve farklı PVA oranlarındaki süspansiyonlar ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri



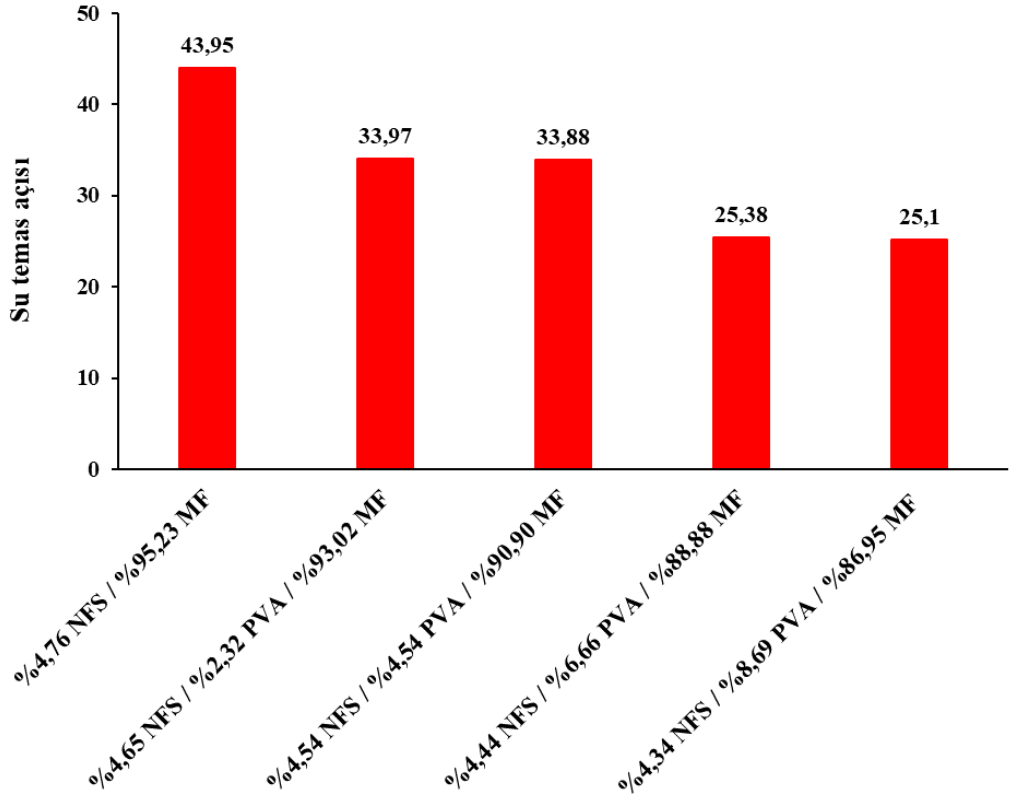
Fotoğraf 5.19. A) % 7,70 NKS/%92,30 MF B) % 7,53 NKS/% 2,25 PVA/%90,21 MF; C) % 7,36 NKS/%4,41 PVA/%88,22 MF, D) %7,20 NKS/%6,47 PVA/%86,31 MF; E) %7,05 NKS/%8,44 PVA/%84,49 MF süspansiyonları ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri



Grafik 5.47. Farklı NKS, PVA ve MF oranlarındaki süspansiyon türleri ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri



Fotoğraf 5.20. A) %4,76 NFS/%95,23 MF; B) %4,65 NFS/%2,32 PVA/%93,02; C) %4,54 NFS/%4,54 PVA/%90,90 MF; D) %4,44 NFS/%6,66 PVA/%88,88 MF; E) %4,34 NFS/%8,69 PVA/%86,95 MF süspansiyonları ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının görüntüleri



Grafik 5.48. Farklı NFS, PVA ve MF oranlarındaki süspansiyon türleri ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin su temas açılarının değerleri

Literatürde farklı nanoselüloz türleri ile kaplanmış odun esaslı levhaların su temas açılarının belirlenmesi üzerine çalışmalar bulunmaktadır. Huang vd. (2016) odun esaslı levhaların üzerine ilk olarak akrilik tutkalını ve daha sonra etanol/NFS süspansiyonunu spreysel yöntemini kullanarak uygulamışlardır. Elde ettikleri kaplanmış levhaları 1H,1H,2H,2H-perflorooktil triklorosilan ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$) ile modifiye etmişler ve bütün levha örneklerinin su temas açılarını incelemişlerdir. Herhangi bir kaplama işlemi yapılmamış levhaların temas açısı $143,2^\circ$ olarak tespit edilmiştir. Sadece tutkal ile kaplama işlemi yapılmış levhaların temas açısı $103,5^\circ$ olarak; hem tutkal hem de NFS süspansiyonu ile kaplanmış ve sonrasında modifikasyon işlemi yapılmış levhaların temas açısı ise 161° olarak belirlenmiştir. Buradan NFS ilavesinin ve sonrasında uygulanan modifikasyon işleminin, levhaların yüzey hidrofobikliğini arttırdığı sonucuna varılmıştır. Başka bir çalışmada Vardanyan vd. (2014) akçağaç levhalarını NKS ve farklı kimyasal maddelerle modifiye edilmiş NKS'ler ile kaplayarak, bu işlemlerin kaplanmış levhaların su temas açıları üzerine herhangi bir etkisinin olup olmadığını araştırmışlardır. Çalışma sonucunda herhangi bir süspansiyon ile kaplanmamış levhaların temas açısı 46° olarak bulunmuşken, %2

NKS süspansiyonu ile kaplanmış levhaların temas açısı 52° olarak bulunmuştur. Ayrıca modifiyeli NKS süspansiyonları ile kaplanmış levhaların temas açılarının $58^\circ - 62^\circ$ arasında değiştiği tespit edilmiştir. Huang vd. (2019), 1H,1H,2H,2H-perflorooktiltrietoksisilan ile modifiye edilmiş NKS/SiO₂ süspansiyonunu masif levhaların kaplanmasında kullanmışlar ve elde edilen son ürünlerin temas açılarını incelemişlerdir. Bu incelemede kaplanmış masif yüzeylere su, %6 konsantrasyonda etanol ve gliserin temas ettirilmiştir. Modifiyeli NKS/SiO₂ süspansiyonuyla kaplanmış levhalar mükemmel hidrofobik özellikler sergilemiş ve temas açıları su, etanol ve gliserin için sırasıyla 160° , 155° ve 153° olarak bulunmuştur. Zhang vd. (2018), süper hidrofobik bir kaplama malzemesi üretmek için tetraetil ortosilikat ve (3-aminopropil) trimetoksisilan ile modifiye edilmiş SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ (SAOED) fosfor kimyasalını NFS süspansiyonu ile karıştırarak kavak kontrplaklarının üzerine uygulamışlardır. Çalışma sonucunda sözü edilen kimyasal madde ile kaplanmış kontrplakların su temas açılarının kaplama süspansiyonundaki NFS oranının azalmasıyla ilk önce artarak 4/6 NFS/modifiyeli (SAOED) fosfor oranında 153° 'de en yüksek seviyeye ulaştığı ve sonrasında tekrar azalarak 3/7 NFS/modifiyeli (SAOED) fosfor oranında 143° 'ye gerilediği görülmüştür. Bu konu hakkında yapılmış bir diğer çalışmada Huang vd. (2018), 1H,1H,2H,2H-perflorooktiltriklorosilan ile modifiye edilerek hidrofobik özellik kazandırılan NKS süspansiyonunu masif levha yüzeylerine tatbik etmişler, kaplanmış levhalara aşınma testi uygulamışlar ve levhaların aşınmış olan bölgelerine su temas açısı testi gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlar neticesinde kaplanmış levhalara uygulanan aşınma testi periyodu (döngüsü) arttıkça, elde edilen su temas açısı değerleri ters orantılı olarak azalmıştır. Aşınma testinden önce 162° ile en yüksek olarak tespit edilen su temas açısı değeri, 6. periyot aşınmadan sonra 150° 'ye düşmüştür. Huang vd. (2020), NFS/PDMS (polidimetilsiloksan) süspansiyonunu süper hidrofobik kaplama malzemesi olarak masif odun örneklerinin üzerine spreyle kaplama metodu ile uygulamışlardır. Saf NFS süspansiyonunun modifikasyonunu 1H,1H,2H,2H-Perflorooktiltriklorosilan ile tolüen içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Kaplanmış odun yüzeylerine bu tür süper hidrofobik malzemelerin yüzey özelliklerinin belirlenmesinde yaygın bir şekilde uygulanan zımpara aşınma testini gerçekleştirmişlerdir. NFS/PDMS süspansiyonu ile kaplanmış yüzeylere 20 tekrar ile aşınma testi yapmışlar ve yüzeylerde aşınan bölgelerin su temas açılarını incelemişlerdir. Su temas açısı analizi sonucunda 19 tekrara kadar yapılan aşındırma

işleminde temas açılarının 150° altına düşmediği, sadece 20. tekrarda su temas açısının 150° altında ölçüldüğü bildirilmiştir. Araştırmacılar elde edilen bu sonuçların PDMS'nin NFS ve odun yüzeyleri arasında iyi bir yapışma özelliği sağladığını ifade etmişlerdir.

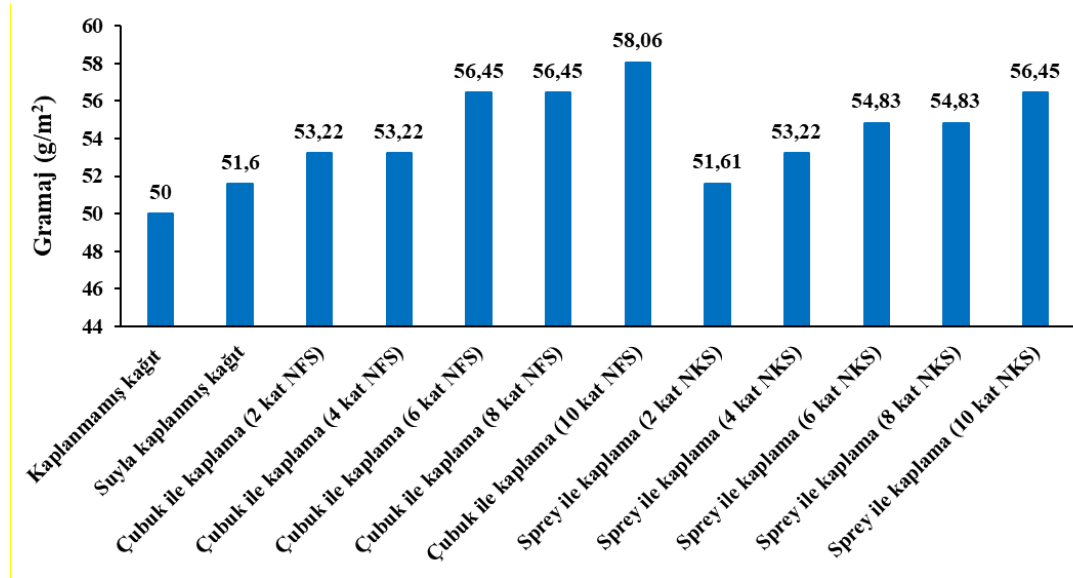
5.5 Nanoselüloz Süspansiyonları ile Sıvanmış Kağıtların Özelliklerine Ait Bulgular ve Tartışma

Çalışmamızın bu bölümünde mekanik yöntem ile üretilmiş nanofibril selüloz (NFS) süspansiyonu ve kimyasal yöntem ile elde edilmiş nanokristalin selüloz (NKS) süspansiyonu ile sıvanmış ağartılmamış düşük gramajlı (50 gr/m^2) kraft kağıtlarının özelliklerine ait bulgular ve tartışma verilmiştir. NFS süspansiyonu ile sıvama işlemi çubuk ile kaplama (bar coating), NKS süspansiyonu ile sıvama işlemi püskürtme yöntemi ile kaplama (spray coating) yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sıvama işlemleri her iki nanoselüloz türü için 0 (kontrol), 2 kat, 4 kat, 6 kat, 8 kat ve 10 kat olarak uygulanmıştır. NFS süspansiyonun konsantrasyonu %1 olarak, NKS süspansiyonun konsantrasyonu ise %1,67 olarak sabit tutulmuştur.

5.5.1 Fiziksel (Gramaj ve Kalınlık) Özellikler

5.5.1.1 Gramaj özellikleri

NFS ve NKS süspansiyonlarıyla sırasıyla çubuk kaplama ve spreycaplama yöntemleri kullanılarak 2, 4, 6, 8, 10 kat ve aynı hacimde sıvama işlemi yapılmış ağartılmamış kraft kağıtlarının gramajları Grafik 5.49'da verilmiştir. Kaplama yapılmış kraft kağıtlarına bakılacak olursa, kaplama kat sayısındaki artışın, bu kağıtların gramajlarını hem NFS hem de NKS süspansiyonları ile yapılan kaplamalarda yükselttiği görülmüştür. Kaplanmış kağıtların en yüksek gramaj değeri $58,06 \text{ g/m}^2$ olarak 10 kat NFS süspansiyonu ve çubuk ile kaplama yöntemi kullanılarak yapılan kaplama işleminde elde edilmiştir.



Grafik 5.49. Farklı tabaka sayılarında NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarının gramajları

Tablo 5.16’da farklı tabaka sayılarında kaplanmış kağıtların gramajları için tek değişkenli varyans analizi sonuçları verilmiştir. Tablo incelendiğinde kaplama tabaka sayısının ve kaplama türünün hata payının $p < 0,05$ olduğu, ancak kaplama yönü kriterinin ise hata payının $p > 0,05$ olduğu saptanmıştır. Bundan dolayı kaplama tabaka sayısının ve kaplama türünün kaplanmış kağıtların gramajlarında etkisinin anlamlı olduğu, ancak kaplama yönünün ise anlamlı bir etkisinin olmadığı ortaya konulmuştur. Tablo 5.17’de uygulanmış olan Duncan analizlerinin sonuçlarına göre kaplanmamış kağıt, suyla kaplanmış kağıt ve 2 kat kaplanmış kağıtların, 2 kat ve 4 kat kaplanmış kağıtların, 6 ve 8 kat kaplanmış kağıtların kendi içerisinde benzer oldukları, ancak 10 kat kaplanmış kağıtların bu gruplardan ayrıldıkları tespit edilmiştir. Aynı tabloya göre kaplama yapılmamış ve suyla kaplama yapılmış kağıtlar benzer homojenlik grubunda yer alırken, NKS ve NFS süspansiyonları ile kaplanmış kağıtların homojenlik gruplarının arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farkın olduğu ortaya konulmuştur.

Tablo 5.16. Farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının gramajları için tek değişkenli varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	Önem düzeyi
Düzeltilmiş model	1349,382 ^a	23	58,669	10,915	0,000
Sabit	559167,294	1	559167,294	104028,588	0,000
Kaplama yönü	1,003	1	1,003	0,187	0,666
Kaplama tabaka sayısı	741,638	4	185,409	34,494	0,000

Tablo 5.16'nın devamı

Kaplama türü	98,456	1	98,456	18,317	0,000
Kaplama yönü *	5,931	4	1,483	,276	0,893
Kaplama tabaka sayısı	9,484	1	9,484	1,764	0,185
Kaplama yönü *	32,989	4	8,247	1,534	0,193
Kaplama tabaka sayısı *	39,229	4	9,807	1,825	0,125
Kaplama türü	1161,028	216	5,375		
Hata	710350,897	240			
Toplam	2510,411	239			
Düzeltilmiş toplam					

$R^2 = 0,538$ (Düzeltilmiş $R^2 = 0,488$)

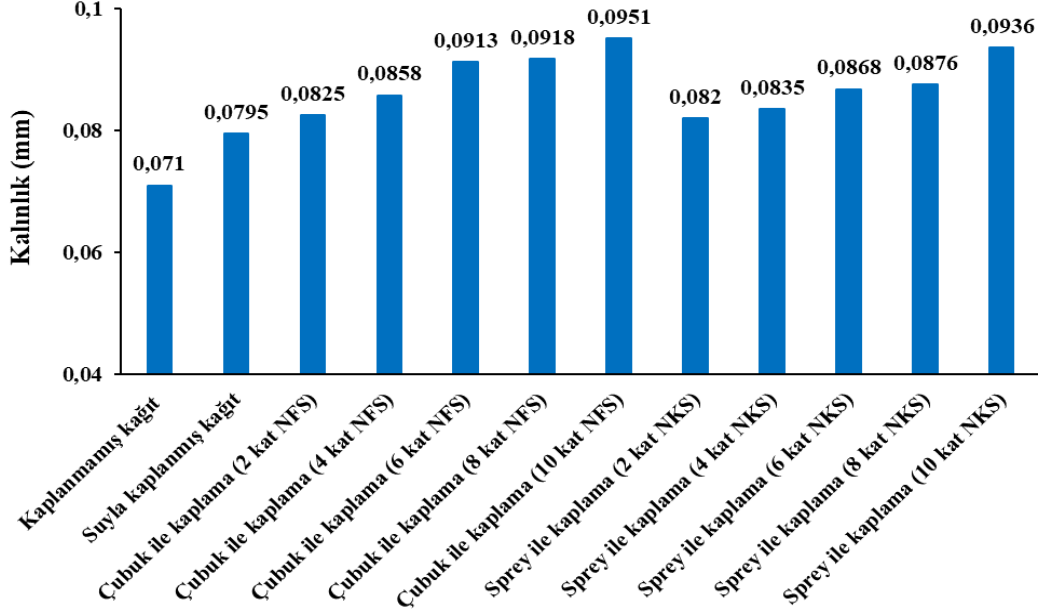
Tablo 5.17. Bağımsız değişkenlerin farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının gramajları üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları

Kaplama tabaka sayısı	N	Gruplar			
		1	2	3	4
Kaplanmamış kağıt	20	51,3710			
1 kat suyla kaplanmış kağıt	20	51,3710			
2 kat kaplanmış	40	52,3790	52,3790		
4 kat kaplanmış	40		53,1048		
8 kat kaplanmış	40			55,6048	
6 kat kaplanmış	40			55,6855	
10 kat kaplanmış	40				57,7016
Önem düzeyi		0,107	0,218	0,891	1,000
Kaplama türü	N	Gruplar			
		1	2	3	
Kaplamasız	20	51,3710			
Suyla kaplama	20	51,3710			
NKS ile kaplama	100		54,1935		
NFS ile kaplama	100			55,5968	
Önem düzeyi		1,000	1,000	1,000	

5.5.1.2 Kalınlık özellikleri

NFS ve NKS süspansiyonları ile 0, 2, 4, 6, 8 ve 10 kat sıvama işlemi yapılmış kağıtlar için en yüksek kalınlık değeri NFS süspansiyonuyla 10 kat olacak şekilde ve çubuk kaplama yöntemi kullanılarak sıvanmış kağıtlarda 0,0951 mm olarak bulunmuştur. Sıvama işlemi yapılmış kraft kağıtlarının kalınlıkları, sıvama tabaka sayısındaki artışa

paralel biçimde artış göstermiştir. Grafik 5.50’de NFS ve NKS süspansiyonları ile sıvama işlemi yapılmış olan kraft kağıtlarının kalınlıkları görülmektedir.



Grafik 5.50. Farklı tabaka sayılarında NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarının kalınlıkları

Tablo 5.18’de farklı tabaka sayılarında kaplanmış kağıtların kalınlıkları için tek değişkenli varyans analizi sonuçları gösterilmiştir. Kaplama tabaka sayısı ve kaplama türü faktörlerinin hata payı $p < 0,05$ için bu kriterlerin kaplanmış kağıtların kalınlıkları üzerine anlamlı etkilerinin olduğu belirlenmiştir. Tablo 5.19’da verilmiş olan Duncan testi sonuçları kaplanmamış kağıt ve 10 kat kaplanmış kağıtların diğer gruplardan istatistiksel olarak tamamen ayrı olduğunu kanıtlamıştır. Yine bu tabloya bakılacak olursa, suyla kaplanmış ve 2 kat kaplanmış, 2 ve 4 kat kaplanmış, 6 ve 8 kat kaplanmış kağıtların homojenlik grupları bakımından aynı gruplarda yer aldıkları, diğer bir ifadeyle kalınlıklar bakımından birbirlerine benzer özellikler sergilediği, ancak gruplar arasında farklılıklar olduğu ortaya konulmuştur. Aynı tabloda farklı tabaka sayılarında kaplanmış kağıtların kalınlıkları için kaplama türü bakımından Duncan analizi sonuçları sunulmuştur. Bu sonuçlar ile gruplar arasında anlamlı bir farkın olduğu kanıtlanmıştır. Kaplama yapılmamış kağıtların ve suyla kaplanmış kağıtların kalınlıkları, NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kağıtların kalınlıklarından farklılık göstermiştir. NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kağıtların

kalınlıkları ise kendi aralarında benzer değerler sergilediklerinden dolayı aynı homojenlik grupları içerisinde yer almışlardır.

Tablo 5.18. Farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının kalınlıkları için tek değişkenli varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	Önem düzeyi
Düzeltilmiş model	0,006 ^a	11	0,001	22,041	0,000
Sabit	0,684	1	0,684	28397,560	0,000
Kaplama tabaka sayısı	0,002	4	0,001	22,623	0,000
Kaplama türü	0,000	1	0,000	11,309	0,001
Kaplama tabaka sayısı * Kaplama türü	7,650E-5	4	1,913E-5	0,794	0,531
Hata	0,003	108	2,407E-5		
Toplam	0,903	120			
Düzeltilmiş toplam	0,008	119			

R²= 0,538 (Düzeltilmiş R² = 0,488)

Tablo 5.19. Bağımsız değişkenlerin farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının kalınlıkları üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları

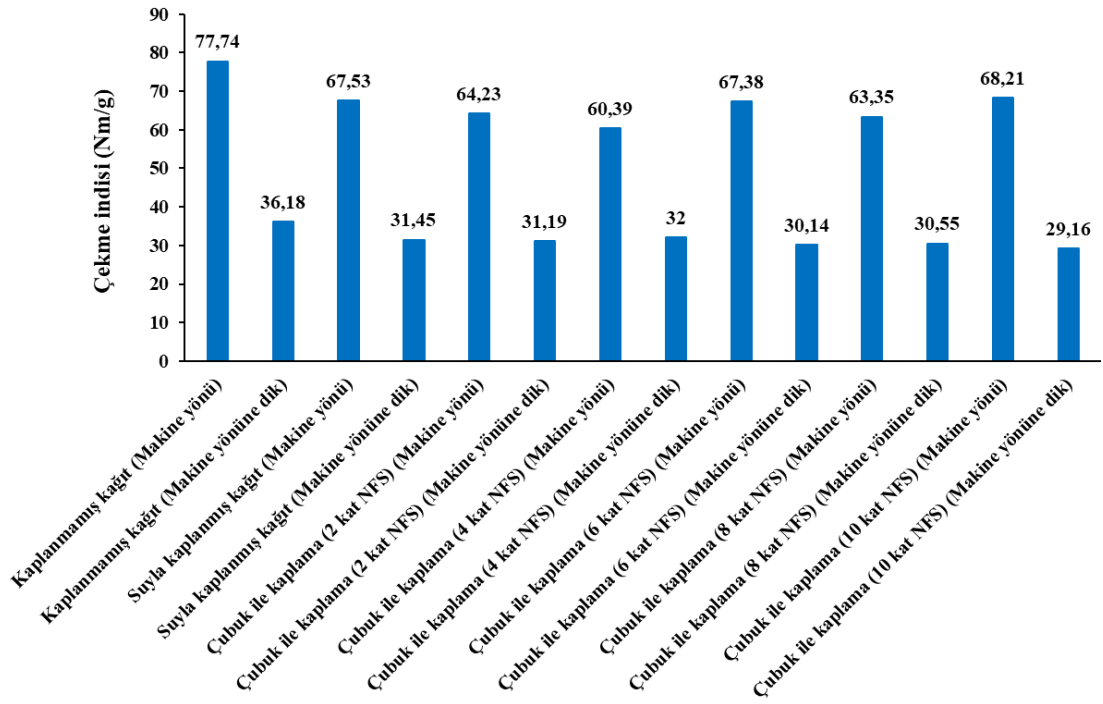
Kaplama tabaka sayısı	N	Gruplar				
		1	2	3	4	5
Kaplanmamış kağıt	10	0,07100				
1 kat suyla kaplanmış kağıt	10		0,07950			
2 kat kaplanmış	20		0,08250	0,08250		
4 kat kaplanmış	20			0,08525		
6 kat kaplanmış	20				0,08875	
8 kat kaplanmış	20				0,09000	
10 kat kaplanmış	20					0,09625
Önem düzeyi		1,000	0,091	0,121	0,479	1,000
Kaplama türü	N	Gruplar				
		1	2	3		
Kaplamasız	10	0,07100				
Suyla kaplama	10		0,07950			
NKS ile kaplama	50			0,08690		
NFS ile kaplama	50			0,09020		
Önem düzeyi		1,000	1,000	0,055		

5.5.2 Mekanik (Çekme, Patlama ve Yırtılma) Özellikler

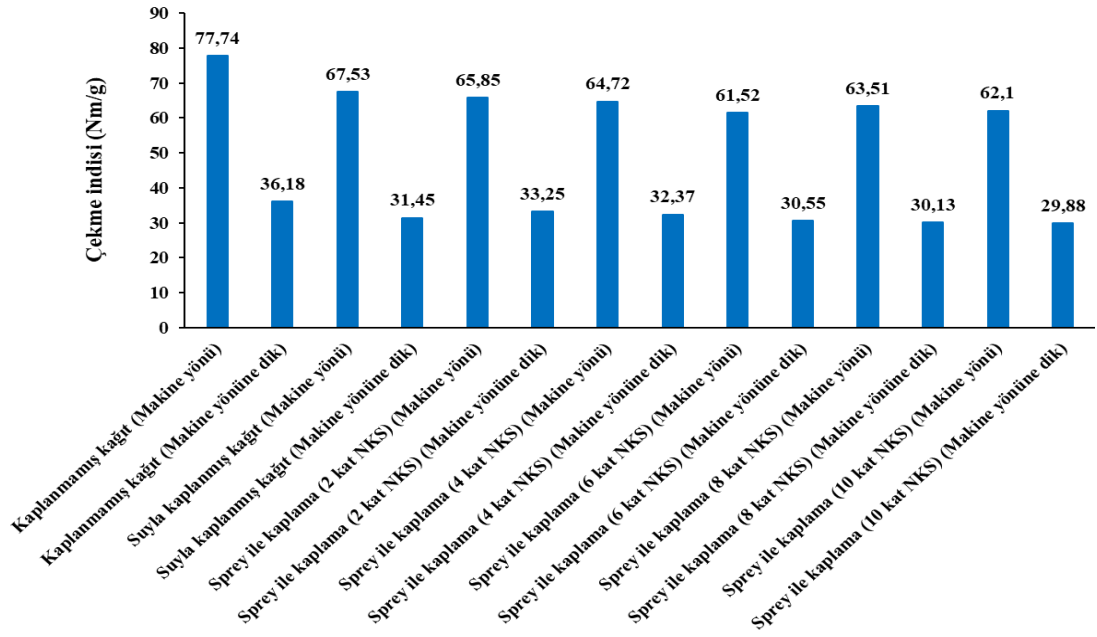
5.5.2.1 Çekme indisi

Grafik 5.51’de NFS süspansiyonu ile farklı katman sayılarında yapılan sıvama işlemi sonucunda kraft kağıtlarının çekme indisleri verilmiştir. En yüksek çekme indisi herhangi bir nanoselüloz türü ile kaplanmamış kağıtlarda makine yönünde 77,74 Nm/g olarak bulunmuştur. Makine yönüne dik şekilde en yüksek çekme indisi yine kaplanmamış kağıtlarda 36,18 Nm/g olarak tespit edilmiştir. Grafığe bakılacak olursa NFS süspansiyonuyla farklı tabaka sayılarında yapılan kaplama işleminin, kraft kağıtlarının çekme indislerini makine yönünde ve makine yönüne dik olarak bir miktar düşürdüğü görülmüştür. Grafik 5.52’de NKS süspansiyonu ile farklı tabaka sayılarında yapılan kaplama işlemi sonucunda kraft kağıtlarının çekme indisleri sunulmuştur. NFS süspansiyonuyla yapılan kaplama işleminin çekme indisi sonuçlarına benzer şekilde, NKS süspansiyonuyla yapılan kaplama işleminde de kraft kağıtlarının çekme indisleri, kaplanmamış kağıtların çekme indislerine kıyasla daha düşük tespit edilmiştir. NKS süspansiyonu ile yapılan sıvama işlemi sonucunda kraft kağıtlarının çekme indislerinin hem makine yönünde hem de makine yönüne dik olarak bir düşüş sergiledikleri belirlenmiştir. Lavoine vd. (2014a) farklı metotlar kullanarak MFS (mikrofibril selüloz) süspansiyonuyla kapladıkları kağıtların mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada “bar coating” ve “size press coating” kaplama metotlarını uygulamışlardır. Bar coating yöntemi ile kağıtların tek yüzü kaplanmışken, size press coating yöntemi ile kağıtların her iki yüzü de kaplanmıştır. Young modülü değerlerini bar coating yöntemi ile 5 kat kaplanmış örneklerde $5,8 \pm 0,1$ GPa olarak bulmuşken, 10 kat kaplanmış örneklerde ise $5,2 \pm 0,05$ GPa olarak bulmuşlardır. Bu değerler size press coating yöntemi ile 5 kat kaplanmış örneklerde $5,4 \pm 0,3$ GPa, 10 kat kaplanmış örneklerde ise $5,8 \pm 0,4$ olarak belirlenmiştir. Çekme direnci indisleri bar coating ile 5 ve 10 kat kaplanmış örneklerde sırasıyla $66,7 \pm 1,1$ Nm g⁻¹ ve $59,6 \pm 2,0$ Nm g⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Çekme direnci indisleri size press coating ile 5 ve 10 kat kaplanmış örneklerde sırasıyla $60,7 \pm 12,0$ Nm g⁻¹ ve $64,6 \pm 4,4$ Nm g⁻¹ olarak bulunmuştur. Bar coating ile 5 kat kaplanmış örneklerin patlama indisi $2,2 \pm 0,3$ kPa m⁻² g⁻¹, 10 kat kaplanmış örneklerin patlama indisi ise $1,8 \pm 0,4$ kPa m⁻² g⁻¹ olarak saptanmıştır. Size press coating ile 5 kat kaplanmış örneklerin patlama indisi $1,8 \pm 0,2$ kPa m⁻² g⁻¹, 10 kat

kaplanmış örneklerin patlama indisi $2,6 \pm 0,2 \text{ kPa m}^{-2} \text{ g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Örneklerin kopma anındaki uzamaları arasında ise büyük farklar gözlenmemiştir. Yapılan benzer bir çalışmada Milanovic vd. (2020) farklı oranlardaki NFS, alüminyum trihidroksit (ATH), kalsiyum karbonat, glikol ve TEMPO-selüloz ile elde ettikleri karışım süspansiyonlarını kağıt örneklerinin üzerine uygulamışlardır. En düşük kopma direnci 159,31 N ile herhangi bir süspansiyonla kaplama yapılmamış kağıt örneklerinde bulunmuşken, en yüksek kopma direnci 175,3 N ile NFS/CaCO₃/glikol süspansiyonu ile kaplanmış kağıt örneklerinde tespit edilmiştir. En düşük elastikiyet değeri %2,8 ile kontrol örneğinde belirlenmiş, buna karşılık en yüksek elastikiyet değeri ise %4,3 ile NFS/ATH/glikol ve NFS/ATH/glikol/TEMPO-selüloz süspansiyonu ile kaplanmış kağıt örneklerinde saptanmıştır.



Grafik 5.51. Farklı tabaka sayılarında NFS süspansiyonu ile kaplanmış kraft kağıtlarının çekme indisleri



Grafik 5.52 Farklı tabaka sayılarında NKS süspansiyonu ile kaplanmış kraft kağıtlarının çekme indisleri

NFS ve NKS süspansiyonları ile farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının çekme indisleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları Tablo 5.20’de verilmiştir. Tablo incelendiğinde kaplama yönü, kaplama tabaka sayısı*kaplama türü ve kaplama yönü*kaplama tabaka sayısı*kaplama türünün hata payı $p < 0,05$ için bu kriterlerin kaplanmış kağıtların çekme indisleri üzerine etkilerinin anlamlı olduğu, ancak kaplama tabaka sayısı, kaplama türü, kaplama yönü*kaplama tabaka sayısı ve kaplama yönü*kaplama türünün hata payı $p > 0,05$ için bu kriterlerin kaplanmış kağıtların çekme indisleri üzerine etkilerinin anlamlı olmadığı belirlenmiştir. Tablo 5.21’de bağımsız değişkenlerin farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının çekme indisleri üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları gösterilmiştir. Bu tabloya göre bazı homojenlik grupları arasında anlamlı bir farkın olduğu saptanmıştır. Farklı gruplar arasında benzerlikler görüldüğü gibi, farklılıklar da görülmüştür. Kaplanmamış kağıt ise farklı tabaka sayılarında kaplanmış kağıtlardan tamamen ayrı bir grupta yer almışlardır. Aynı tabloda farklı tabaka sayılarında kaplanmış kağıtların çekme indisleri için kaplama türü bakımından Duncan analizi sonuçları da sunulmuştur. Kaplama yapılmamış, suyla kaplanmış ve farklı nanoselüloz süspansiyonları ile kaplanmış kağıtların aralarında anlamlı farklar olduğu tespit edilmiştir. Herhangi bir kaplama yapılmamış kağıtlar diğerlerine kıyasla tamamen farklı grupta yer almıştır. NKS ve NFS süspansiyonu ile kaplanmış kağıtların çekme

indisleri arasında anlamlı bir fark tespit edilmemiş ve aynı homojenlik grubunda yer almışlardır.

Tablo 5.20. Farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının çekme indisleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	Önem düzeyi
Düzeltilmiş model	72620,548 ^a	23	3157,415	193,302	0,000
Sabit	475793,155	1	475793,155	29128,889	0,000
Kaplama yönü	59986,251	1	59986,251	3672,463	0,000
Kaplama tabaka sayısı	68,167	4	17,042	1,043	0,386
Kaplama türü	3,781	1	3,781	,231	0,631
Kaplama yönü *	149,428	4	37,357	2,287	0,061
Kaplama tabaka sayısı *	40,320	1	40,320	2,468	0,118
Kaplama türü *	232,777	4	58,194	3,563	0,008
Kaplama yönü *	215,453	4	53,863	3,298	0,012
Kaplama tabaka sayısı *					
Kaplama türü *					
Hata	3528,158	216	16,334		
Toplam	640076,802	240			
Düzeltilmiş toplam	76148,706	239			

R²= 0,538 (Düzeltilmiş R² = 0,488)

Tablo 5.21. Bağımsız değişkenlerin farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının çekme indisleri üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları

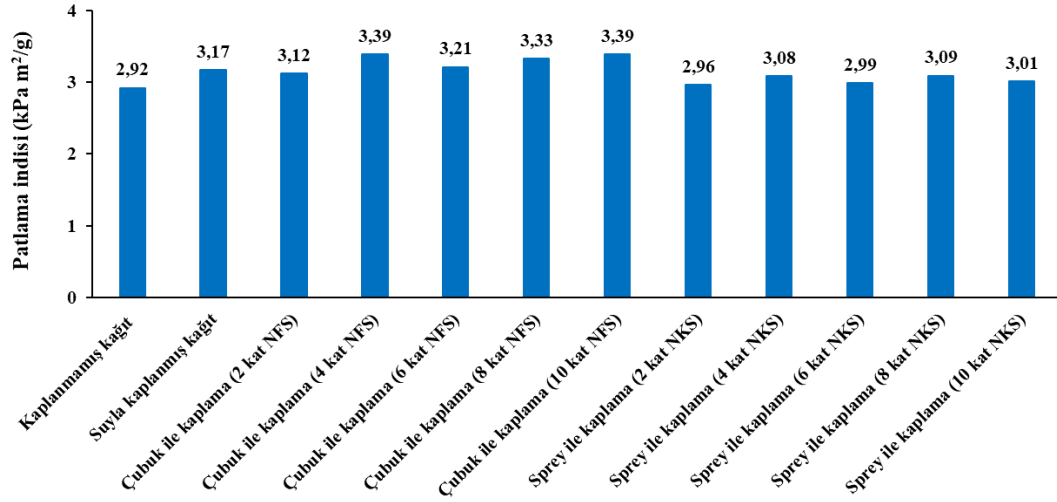
Kaplama tabaka sayısı	N	Gruplar		
		1	2	3
8 kat kaplanmış	40	46,8858		
10 kat kaplanmış	40	47,3352	47,3352	
4 kat kaplanmış	40	47,3667	47,3667	
6 kat kaplanmış	40	47,3998	47,3998	
2 kat kaplanmış	40	48,6290	48,6290	
1 kat suyla kaplanmış kağıt	20		49,4910	
Kaplanmamış kağıt	20			56,9605
Önem düzeyi		0,133	0,061	1,000
Kaplama türü	N	Gruplar		
		1	2	3
NKS ile kaplama	100	47,3858		

Tablo 5.21'in devamı

NFS ile kaplama	100	47,6608	47,6608	
Suyla kaplama	20		49,4910	
Kaplamasız	20			56,9605
Önem düzeyi		0,781	0,066	1,000

5.5.2.2 Patlama indisi

NFS ve NKS süspansiyonlarıyla 0, 2, 4, 6, 8 ve 10 kat olarak sıvama işlemi gerçekleştirilmiş kraft kağıtlarının patlama indisleri Grafik 5.53'de gösterilmiştir. Grafiğe bakılacak olursa kaplanmış kağıtların patlama indislerinde bir dalgalanma söz konusu olduğu görülmektedir. Buna sebep olarak nano parçacıkların kağıt yüzeylerinde homojen bir dağılım sergilememiş olması gösterilebilir. Yine de farklı sıvama işlemleri sonucunda elde edilen kağıtların patlama indisleri, herhangi bir süspansiyon ile sıvama yapılmamış kağıtların patlama indislerinden daha yüksek bulunmuştur. NFS süspansiyonuyla kaplanmış kraft kağıtlarında tespit edilen en yüksek patlama indisi $3,39 \text{ kPa m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuş ve bu değer 4 ve 10 kat NFS süspansiyonu ile kaplanmış kağıtlarda elde edilmiştir. Sprey yöntemi kullanılarak NKS süspansiyonu ile kaplanmış kağıtlarda en yüksek patlama indisi ise $3,09 \text{ kPa m}^2/\text{g}$ ile 8 kat sıvama işlemi yapılmış kağıtlarda saptanmıştır. Kaplanmış kağıtların mekanik özelliklerinin incelendiği bir çalışmada Lavoine vd. (2014b) "bar coating" yöntemini kullanarak MFS (mikrofibril selüloz) süspansiyonuyla kapladıkları kağıtların mekanik özelliklerini araştırmışlardır. İşlem görmemiş kağıdın Young's modülü $7,3 \pm 0,5 \text{ GPa}$ iken, 5 kat saf su ile kaplanmış kağıdın Young's modülü $4,7 \pm 0,2 \text{ GPa}$; 5 kat MFS süspansiyonu ile kaplanmış kağıdın Young's modülü $5,8 \pm 0,1 \text{ GPa}$ olarak tespit edilmiştir. Bükülme dirençleri işlem görmemiş kağıt, 5 kat saf su ile kaplanmış kağıt ve 5 kat MFS süspansiyonu ile kaplanmış kağıt için sırasıyla $0,06 \pm 0,01$; $0,1 \pm 0,002$ ve $0,11 \pm 0,01$ olarak bulunmuştur. Bu kağıtlar arasında mukavemet değerleri bakımından büyük farklılıklar gözlenmemiştir.



Grafik 5.53. Farklı tabaka sayılarında NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarının patlama indisleri

Tablo 5.22’de farklı tabaka sayılarında kaplanmış kağıtların patlama indisleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları görülmektedir. Tablo incelendiğinde kaplama türünün hata payı $p < 0,05$ durumunda bu kriterin kaplanmış kağıtların patlama indisi üzerinde etkisinin anlamlı olduğu, ancak kaplama tabaka sayısı ve kaplama tabaka sayısı*kaplama türünün hata payı $p > 0,05$ durumunda bu kriterlerin kaplanmış kağıtların patlama indisleri üzerine etkilerinin anlamlı olmadığı tespit edilmiştir. Tablo 5.23’de bağımsız değişkenlerin farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının patlama indisi üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları gösterilmiştir. Tablo incelendiğinde gruplar arasında anlamlı farklar görülmüş, analiz neticesinde herhangi bir süspansiyon ile kaplanmamış kağıtların ve farklı tabaka sayılarında kaplanmış kağıtların ayrı gruplar içerisinde yer aldıkları tespit edilmiştir. Benzer şekilde uygulanan kaplama süspansiyon türleri arasında da anlamlı farklar görülmüştür. Bundan dolayı uygulanan kaplama türü ve işlemleri üç farklı grupta yer almıştır.

Tablo 5.22. Farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının patlama indisleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	Önem düzeyi
Düzeltilmiş model	2,925 ^a	11	0,266	3,924	0,000
Sabit	935,133	1	935,133	13801,273	0,000
Kaplama tabaka sayısı	0,558	4	0,139	2,057	0,092
Kaplama türü	1,701	1	1,701	25,106	0,000

Tablo 5.22'in devamı

Kaplama tabaka sayısı *	0,148	4	0,037	0,546	0,702
Kaplama türü					
Hata	7,182	106	0,068		
Toplam	1171,657	118			
Düzeltilmiş toplam	10,107	117			

$R^2 = 0,538$ (Düzeltilmiş $R^2 = 0,488$)

Tablo 5.23. Bağımsız değişkenlerin farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının patlama indisleri üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları

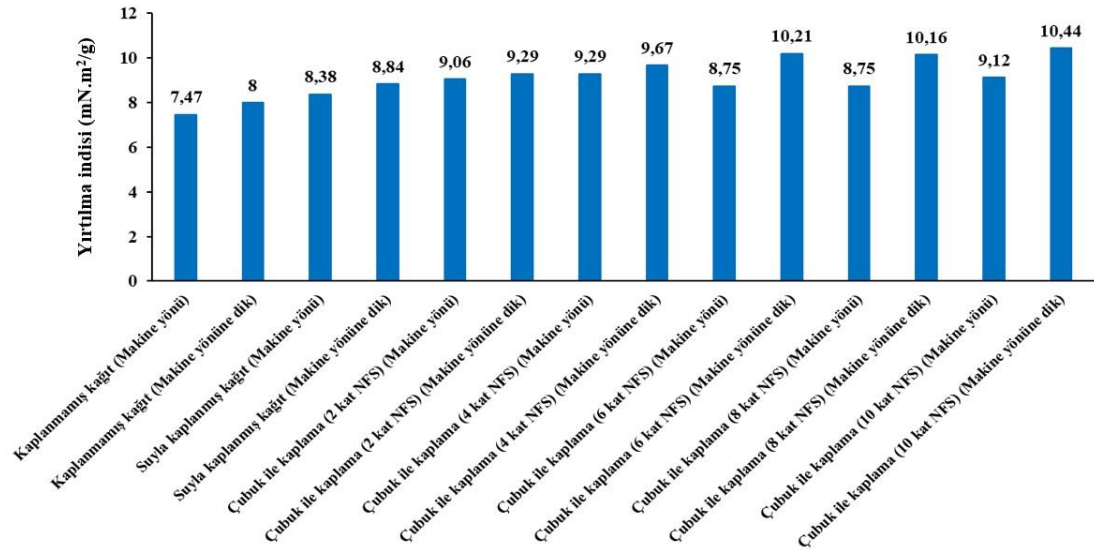
Kaplama tabaka sayısı	N	Gruplar	
		1	2
Kaplanmamış kağıt	10	2,9170	
2 kat kaplanmış	20	3,0395	3,0395
6 kat kaplanmış	20	3,1020	3,1020
1 kat suyla kaplanmış kağıt	10		3,1670
10 kat kaplanmış	20		3,2040
8 kat kaplanmış	19		3,2168
4 kat kaplanmış	19		3,2289
Önem düzeyi		0,064	0,080

Kaplama türü	N	Gruplar		
		1	2	3
Kaplamasız	10	2,9170		
NKS ile kaplama	49	3,0255	3,0255	
Suyla kaplama	10		3,1670	3,1670
NFS ile kaplama	49			3,2884
Önem düzeyi		0,232	0,120	0,182

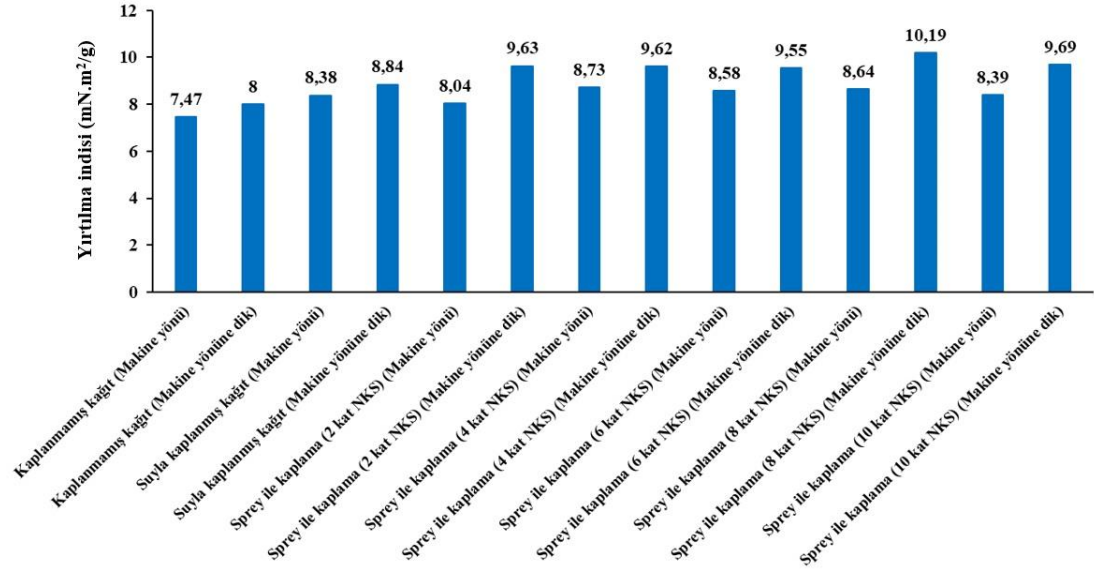
5.5.2.3 Yırtılma indisi

NFS süspansiyonu ile farklı tabaka sayılarında makine yönü ve makine yönüne dik biçimde sıvama işlemi yapılan kraft kağıtlarının yırtılma indisleri Grafik 5.54'de verilmiştir. NFS süspansiyonu ile kaplanmış kağıtların makine yönü en yüksek yırtılma indisi 9,29 ile 4 kat kaplama sonucunda elde edilmişken, makine yönüne dik en yüksek yırtılma indisi 10,44 ile 10 kat kaplama sonucunda elde edilmiştir. Makine yönünde NFS süspansiyonuyla kaplanmış kağıtların yırtılma indislerinde kaplama katsayısına bağlı olarak ilk önce bir artış, daha sonra ise bir miktar azalma

görülmüştür. Makine yönüne dik NFS süspansiyonuyla kaplanmış kağıtların yırtılma indisleri ise kaplama tabaka sayısındaki artışa paralel biçimde artış göstermiştir. Grafik 5.55'te farklı tabaka sayılarında NKS süspansiyonu ile kaplanmış kraft kağıtlarının yırtılma indisleri sunulmuştur. Grafiğe bakılacak olursa NKS süspansiyonu ile yapılan kaplama işlemi sonucunda kaplanmış kraft kağıtlarının yırtılma indislerinin kaplanmamış olana kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. Bununla birlikte makine yönüne dik olarak elde edilen yırtılma indislerinin, makine yönünde elde edilen yırtılma indislerine göre daha yüksek oldukları da tespit edilmiştir. NKS süspansiyonu ile sıvama işlemi yapılmış kağıtların makine yönünde en yüksek yırtılma indisi 8,73 ile 4 kat yapılan sıvama işleminde elde edilirken, makine yönüne dik en yüksek yırtılma indisi 10,19 ile 8 kat yapılan sıvama işleminde elde edilmiştir. Nanoselüloz süspansiyonları ile kaplanmış kağıtlar hakkındaki bir çalışmada Jin vd. (2021) farklı oranlarda NFS süspansiyonu ile kapladıkları gıda ambalaj kağıtlarının mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Kaplama yapılmamış kağıtların çekme direnci 8,29 KN/m olarak bulunmuşken, %0,3 NFS içeriği ile kaplanmış kağıtların çekme direnci 8,51 KN/m olarak tespit edilmiştir.



Grafik 5.54. Farklı tabaka sayılarında NFS süspansiyonu ile kaplanmış kraft kağıtlarının yırtılma indisleri



Grafik 5.55. Farklı tabaka sayılarında NKS süspansiyonu ile kaplanmış kraft kağıtlarının yırtılma indisleri

Farklı tabaka sayılarında kaplanmış kağıtların yırtılma indisleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları Tablo 5.24'de gösterilmiştir. Kaplama yönü, kaplama tabaka sayısı, kaplama türü, kaplama yönü*kaplama tabaka sayısı ve kaplama yönü*kaplama tabaka sayısı*kaplama türü kriterlerinin hata payı $p < 0,05$ için bunların kaplanmış kağıtların yırtılma indisi üzerine etkisinin anlamlı olduğu, ancak kaplama yönü*kaplama türü ve kaplama tabaka sayısı*kaplama türü kriterlerinin ise hata payı $p > 0,05$ için bu kriterlerin kaplanmış kağıtların yırtılma indisleri üzerine etkilerinin anlamlı olmadığı tespit edilmiştir. Tablo 5.25'de bağımsız değişkenlerin farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının yırtılma indisleri üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları verilmiştir. Bu tabloya göre kaplama tabaka sayısı bakımından gruplar arasında anlamlı farklar tespit edilmiştir. Kaplanmamış ve sadece suyla kaplanmış kağıtlar diğer tabaka sayılarında kaplanmış kağıtlardan ayrı bir grupta temsil edilmiştir. 4 ve 6 kat kaplanmış kağıtlar ise benzer özellikler sergilemelerinden dolayı 3. ve 4. gruplarda birlikte yer almışlardır. Yapılan kaplama türü bakımından Duncan analizi sonuçları incelenecek olursa kaplama yapılmamış, sadece su ile kaplama yapılmış, NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplama yapılmış kağıtların yırtılma indisleri bakımından anlamlı farklar tespit edilmiş ve bundan dolayı kaplama türü kriterlerinin tamamı ayrı gruplarda yer almışlardır.

Tablo 5.24. Farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının yırtılma indisleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	Önem düzeyi
Düzeltilmiş model	68,899 ^a	23	2,996	13,296	0,000
Sabit	7692,213	1	7692,213	34140,577	0,000
Kaplama yönü	19,474	1	19,474	86,430	0,000
Kaplama tabaka sayısı	2,386	4	0,596	2,647	0,038
Kaplama türü	3,400	1	3,400	15,092	0,000
Kaplama yönü *	2,253	4	0,563	2,500	0,047
Kaplama tabaka sayısı	0,578	1	0,578	2,564	0,113
Kaplama türü	1,242	4	0,310	1,378	0,247
Kaplama yönü *	2,412	4	0,603	2,677	0,036
Kaplama tabaka sayısı *	21,630	96	0,225		
Kaplama türü					
Hata	21,630	96	0,225		
Toplam	10037,741	120			
Düzeltilmiş toplam	90,529	119			

R² = 0,538 (Düzeltilmiş R² = 0,488)

Tablo 5.25. Bağımsız değişkenlerin farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının yırtılma indisleri üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları

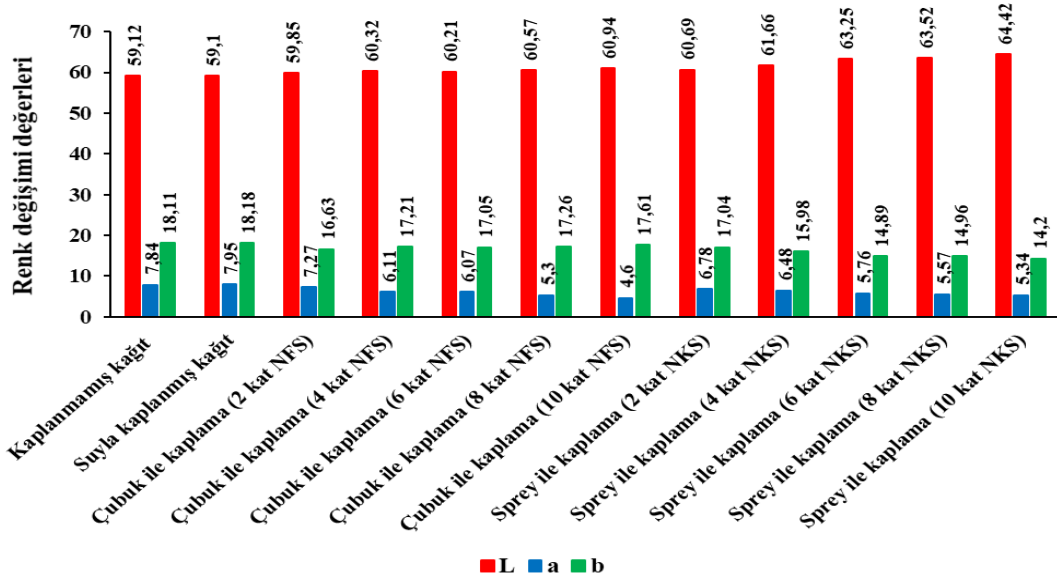
Kaplama tabaka sayısı	N	Gruplar			
		1	2	3	4
Kaplanmamış kağıt	10	7,7370			
1 kat suyla kaplanmış kağıt	10		8,6100		
2 kat kaplanmış	20			9,0040	
6 kat kaplanmış	20			9,2755	9,2755
4 kat kaplanmış	20			9,3280	9,3280
10 kat kaplanmış	20				9,4105
8 kat kaplanmış	20				9,4360
Önem düzeyi		1,000	1,000	0,074	0,398
Kaplama türü	N	Gruplar			
		1	2	3	4
Kaplamasız	10	7,7370			
Suyla kaplama	10		8,6100		
NKS ile kaplama	50			9,1064	
NFS ile kaplama	50				9,4752
Önem düzeyi		1,000	1,000	1,000	1,000

5.5.3 Optik (Renk Değişimi, Aynasal Yansıtma, Sarılık ve Opaklık) Özellikler

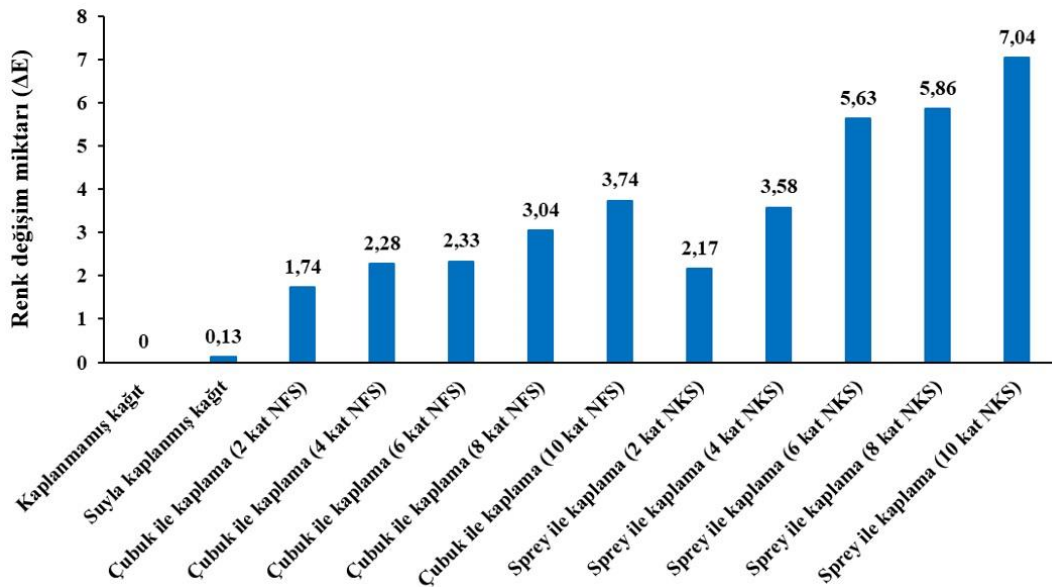
5.5.3.1 Renk değişim özellikleri

NFS ve NKS süspansiyonları ile 0, 2, 4, 6, 8 ve 10 kat sıvama işlemi gerçekleştirilmiş kağıtların renk değişim özellikleri Grafik 5.56'da gösterilmiştir. Bu kağıtların açıklık/koyuluk değerlerinin hem NFS hem de NKS süspansiyonları için kaplama tabaka sayısının artmasıyla bir miktar artış gösterdiği tespit edilmiştir. En yüksek açıklık/koyuluk değeri 64,42 olarak 10 kat NKS süspansiyonuyla kaplanmış kağıtlarda bulunmuştur. Kırmızı/yeşil renk miktarları hem NFS hem de NKS süspansiyonuyla gerçekleştirilen kaplamalar bakımından kaplama tabaka sayısındaki artışa ters orantılı biçimde bir miktar düşüş göstermiştir. En yüksek kırmızı/yeşil renk miktarı 7,95 ile sadece suyla kaplanmış kağıtlarda bulunmuştur. Benzer şekilde sarı/mavi renk miktarları da hem NFS hem de NKS süspansiyonlarıyla kaplanmış kağıtlarda kaplama tabaka sayısındaki artışa ters orantılı olarak bir miktar azalmıştır. En yüksek sarı/mavi renk miktarı ise 18,18 olarak sadece suyla kaplanmış kağıtlarda saptanmıştır. Grafik 5.57'de farklı tabaka sayılarında NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarının kaplanmamış kağıda göre renk değişim miktarları (ΔE) verilmiştir. Bu grafiğe göre hem NFS hem de NKS süspansiyonları ile yapılmış kaplama işlemleri sonucunda kaplama tabaka sayısındaki artışa paralel olarak, kaplanmış kağıtların renk değişim miktarlarının da kademeli olarak arttığı görülmüştür. NFS ile yapılan kaplama işleminde en yüksek renk değişim miktarı (ΔE) 10 kat kaplamada 3,74 olarak; NKS ile yapılan kaplama işleminde en yüksek renk değişim miktarı (ΔE) 10 kat kaplamada 7,04 olarak belirlenmiştir. Milanovic vd. (2020) farklı oranlardaki NFS, alüminyum trihidroksit (ATH), kalsiyum karbonat, glikol ve TEMPO-selüloz ile elde ettikleri karışım süspansiyonlarını kağıt örneklerinin üzerine tatbik ettikleri çalışmalarında işlem görmüş nihai kağıt örneklerinin optik özelliklerini araştırmışlardır. Kağıtlara yapılan optik analizler sonucunda kağıtların ön yüzeylerindeki en yüksek renk farkı (ΔE) 0,18 olarak NFS/CaCO₃/glikol/TEMPO-selüloz süspansiyonu ile kaplanmış kağıt örneklerinde tespit edilmiştir. Kağıtların arka yüzeylerindeki en yüksek renk farkı (ΔE) ise 0,17 olarak NFS/ CaCO₃/glikol süspansiyonu ile kaplanmış kağıt örneklerinde saptanmıştır. Kaplanmış kağıtların ön ve arka yüzeylerinin CIE beyazlık indisleri ve D65 aynasal yansıtma değerleri kaplama süspansiyonlarının içeriklerinin

değişmesinden etkilenmemiş ve 87 – 88 dolaylarında bulunmuştur. Benzer şekilde kağıtların ön ve arka yüzelerinin aynasal yansıtma oranlarının da kaplama süspansiyon türlerinden etkilenmediği görülmüştür. Bu değerler dalga boyunun artmasıyla bir miktar yükseliş göstermekle birlikte bütün kaplanmış kağıt örnekleri için %86 – %91 arasında tespit edilmiştir.



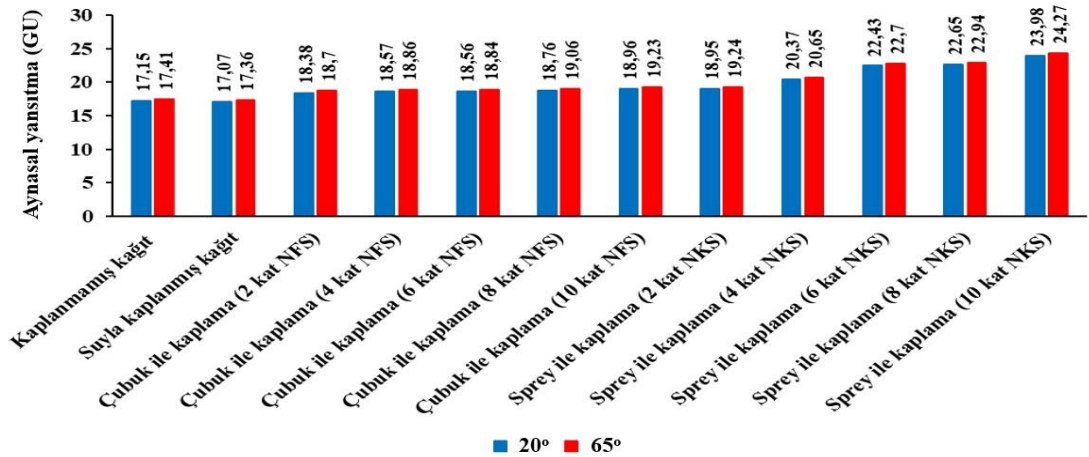
Grafik 5.56. Farklı tabaka sayılarında NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarının renk değişim özellikleri (L: Kağıt renginin açıklık ve koyuluk değeri, +a: kırmızı renk miktarı, -a: yeşil renk miktarı, +b: sarı renk miktarı, -b: mavi renk miktarı)



Grafik 5.57. Farklı tabaka sayılarında NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarının renk değişim miktarları

5.5.3.2 Aynasal yansıtma özellikleri

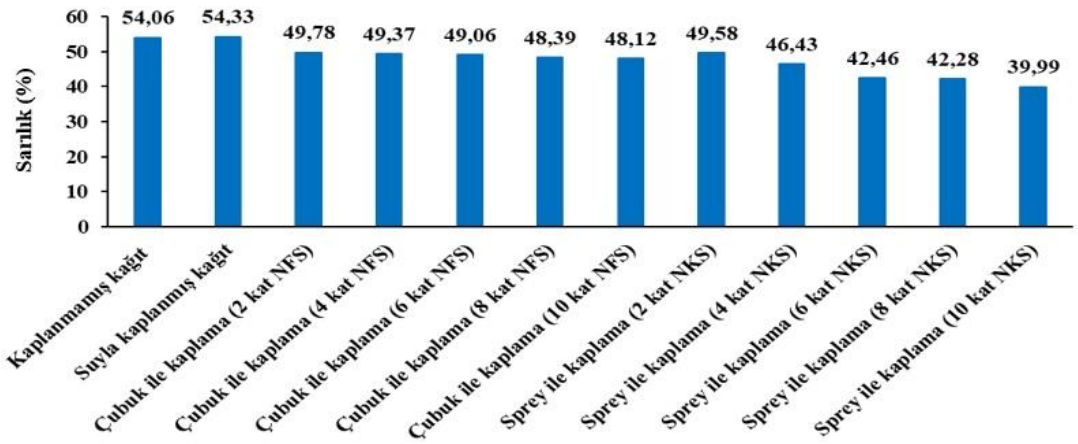
NFS ve NKS süspansiyonları ile farklı tabaka sayılarında kaplanmış kağıtların aynasal yansıtma değerleri Grafik 5.58’de sunulmuştur. Bu kağıtların hem 20° hem de 65° açılarındaki aynasal yansıtma değerleri kaplama kat sayısının artmasıyla doğru orantılı olarak artış göstermiştir. Kaplanmış kağıtlardaki en yüksek aynasal yansıtma değerleri 10 kat NKS süspansiyonu ile kaplanmış kağıtlarda 20° açısı için 23,98 GU ve 65° açısı için 24,27 GU olarak belirlenmiştir. Yenidoğan (2020) mat, parlak ve Amerikan Bristol kartonu olmak üzere üç farklı kaplamalık karton örneğini NKS ve PVA ile kaplayarak, elde edilen son ürünlerin optik özelliklerini araştırmışlardır. Örneklerin 75°’ağısındaki aynasal yansıtma değerleri mat karton için 33,7; parlak karton için 65 ve Bristol kartonu için 46,4 olarak belirlenmiştir. Farklı süspansiyon türleri ile kaplanmış olan farklı karton örneklerinin tamamının aynasal yansıtma değerlerinin kaplanmamış olan kontrol örneklerine kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. Mat, parlak ve Bristol kartonların aynasal yansıtma özellikleri incelendiğinde, en uygun parlaklığın bütün karton türleri için %3 NKS/PVA süspansiyonuyla kaplanmış olan örnekler oldukları ortaya konulmuştur. Kaplanmış kağıtların aynasal yansıtma özellikleri üzerine yapılmış olan bir başka çalışmada Yang vd. (2016) yaptıkları çalışmada, nanokristalin selüloz (NKS) ve alkil keten dimer (AKD) karışım süspansiyonunu 70 g/m² gramaja sahip kağıtların üzerine kaplamışlar ve son ürünlerin optik özelliklerini incelemişlerdir. Kaplama gramaj miktarındaki artışla (0 g/m²’den 12 g/m²’ye) aynasal yansıtma değerinin %6’dan %13’e yükseldiği, ancak parlaklık değerinin %101’den %97’ye azaldığı tespit edilmiştir.



Grafik 5.58. Farklı tabaka sayılarında NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarının aynasal yansıtma değerleri

5.5.3.3 Sarılık özellikleri

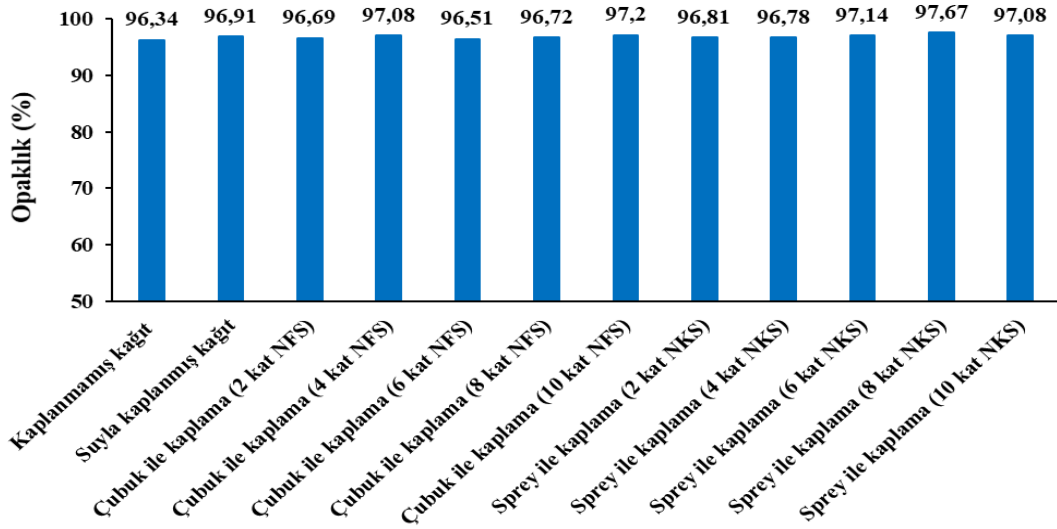
Farklı tabaka sayılarında NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarının sarılık değerleri Grafik 5.59’da görülmektedir. Bu grafiğe göre kaplanmış kağıtların sarılık değerleri kaplama tabaka sayılarının artmasıyla kademeli olarak bir düşüş sergilemiştir. Bu kağıt grubu içerisinde en yüksek sarılık değeri 54,33 ile sadece suyla kaplanmış kağıtlarda elde edilmişken, en düşük sarılık değeri %39,99 ile 10 kat NKS süspansiyonuyla sıvama işlemi gerçekleştirilmiş kağıtlarda bulunmuştur.



Grafik 5.59. Farklı tabaka sayılarında NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarının sarılık değerleri

5.5.3.4 Opaklık özellikleri

NFS ve NKS süspansiyonları ile farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının opaklık değerleri Grafik 5.60’da verilmiştir. Kaplama işlemi yapılmış bu kağıtların opaklık değerlerinin kaplama tabaka sayısına veya nanoselüloz süspansiyonunun türüne göre fazla bir değişim göstermediği ve %96 – %97 dolaylarında bulunduğu ortaya konulmuştur.



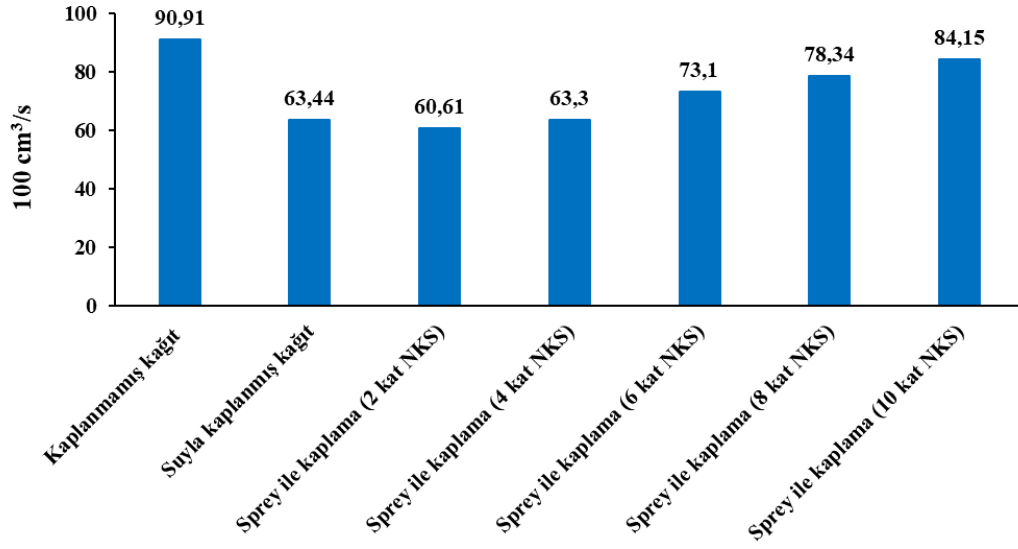
Grafik 5.60. Farklı tabaka sayılarında NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarının opaklık değerleri

5.5.4 Bariyer (Porozite ve Su absorpsiyonu) Özellikleri

5.5.4.1 Porozite özellikleri

NKS süspansiyonu ile farklı katman sayılarında sıvama işlemi gerçekleştirilmiş kraft kağıtlarının hava geçirgenlik süreleri ($100 \text{ cm}^3/\text{s}$) Grafik 5.61’de verilmiştir. Bu grafiğe göre NKS süspansiyonu ile yapılan sıvama işlemi kaplanmış kağıtların porozitelerini artırarak kaplanmamış kağıda kıyasla hava geçirgenlik sürelerini azaltmıştır. Kaplama tabaka sayısının artmasıyla kaplanmış kağıtların hava geçirgenlik süreleri kademeli olarak yükseliş göstermiş, ancak yine de bu süreler kaplanmamış kağıdın hava geçirgenlik süresinden düşük kalmıştır. Kaplanmamış kağıdın hava geçirgenlik süresi en yüksek süre olarak saptanmış ve bu değer 90,91 sn olarak tespit edilmiştir. NFS süspansiyonu ile 2, 4, 6, 8 ve 10 kat kaplanmış kraft kağıtların ise hava geçirgenlik özelliklerinin tüm denemelerde ortadan kalktığı görülmüştür. Bundan ötürü NFS süspansiyonu ile kaplanmış kağıtların porozite testleri gerçekleştirilememiştir. Bu test sonucunda kraft kağıtlarının kaplanmasında kullanılan NKS süspansiyonunun, kağıtların porozite özellikleri ve dolayısıyla hava geçirgenlik süreleri üzerine çok önemli bir etkisinin olmadığı ortaya konulmuştur. Lavoine vd. (2014a) “bar coating” ve “size press coating” kaplama metotlarını kullanarak MFS (mikrofibril selüloz) süspansiyonuyla kapladıkları kağıtların bariyer özelliklerini

incelemişlerdir. Hava geçirgenlik değerlerini bar coating yöntemi ile 5 kat kaplanmış örneklerde $6441 \pm 80 \text{ nm Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak, 10 kat kaplanmış örneklerde ise $256 \pm 155 \text{ nm Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak tespit etmişlerdir. Benzer değerler ise size press coating yöntemi ile 5 kat kaplanmış örneklerde ve 10 kat kaplanmış örneklerde sırasıyla $4210 \pm 661 \text{ nm Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ve $2706 \pm 342 \text{ nm Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Kaplanmış kağıt örneklerinin su absorpsiyon tayinini Cobb yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre 5 ve 10 kat MFS süspansiyonuyla ve bar coating yöntemiyle kaplanmış örneklerin su absorpsiyon değerlerini sırasıyla 66 ± 4 ve $67 \pm 10 \text{ g/m}^2$, size press coating yöntemiyle kaplanmış örneklerin su absorpsiyon değerlerini de sırasıyla 60 ± 8 ve $62 \pm 2 \text{ g/m}^2$ olarak tespit etmişlerdir. Ayrıca kaplama kat sayısı arttıkça, sadece bar coating yöntemi ile kaplama yapılmış örneklerde ölçülen yağ direncinin de arttığı sonucuna varılmıştır. Yapılan başka bir çalışmada Lavoine vd. (2014b) “bar coating” yöntemini kullanarak MFS (mikrofibril selüloz) süspansiyonuyla kapladıkları kağıtların hava geçirgenliğini araştırmışlardır. Hava geçirgenlik değerlerini ise işlem görmemiş kağıt için $2679 \pm 139 \text{ } \mu\text{m/Pa s}$; 5 kat saf su ile kaplanmış kağıt için $6441 \pm 801 \text{ } \mu\text{m/Pa s}$ ve 5 kat MFS süspansiyonu ile kaplanmış kağıt için $787 \pm 166 \text{ } \mu\text{m/Pa s}$ olarak belirlemişlerdir. Aulin vd. (2010b) ambalaj kağıdı ve yağ geçirmez kağıt üzerine MFS süspansiyonunu kaplamış ve elde ettikleri son ürünün oksijen ve yağ bariyer özelliklerini araştırmışlardır. Yapılan kaplamanın ağırlığı arttıkça hem ambalaj kağıdının hem de yağ geçirmez kağıdın hava geçirgenliklerinin gözle görülür biçimde azaldığı tespit edilmiştir. Kaplanmamış ambalaj kağıdının ve yağ geçirmez kağıdın hava geçirgenlikleri sırasıyla 69.000 nm/Pa s ve 660 nm/Pa s olarak bulunmuşken, tek kat ince bir kaplama işlemi uygulanmış ambalaj kağıdı ve yağ geçirmez kağıdın hava geçirgenlikleri sırasıyla $4,8$ ve $0,2 \text{ nm/Pa s}$ olarak belirlenmiştir. Hava geçirgenliği azaldıkça, diğer bir deyişle kaplama ağırlığı arttıkça, kaplanmış kağıtların yağ dirençleri artmıştır. 1 nm/Pa s altındaki en düşük hava geçirgenlik değerlerinde kağıtların yağ dirençleri üstün özellikler sergileyerek 1800 s üzerinde tespit edilmiştir. Yağ geçirmez kağıt ambalaj kağıdına kıyasla daha iyi yağ direnç özelliği göstermiştir.



Grafik 5.61. Farklı tabaka sayılarında NKS süspansiyonu ile kaplanmış kraft kağıtlarının hava geçirgenlik süreleri

Tablo 5.26’da farklı tabaka sayılarında kaplanmış kağıtların hava geçirgenlik süreleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları görülmektedir. Burada ikili faktör olarak isimlendirilen kaplama tabaka sayısı ve kaplama türü kriterlerinin hata payı $p < 0,05$ durumunda bunların kaplanmış kağıtların hava geçirgenlik süreleri üzerine etkilerinin anlamlı olduğu ortaya konulmuştur. Tablo 5.27’ye bakıldığında bağımsız değişkenlerin farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının hava geçirgenlik süreleri üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları görülmektedir. Kaplama tabaka sayısı bakımından incelendiğinde, suyla kaplanmış, 2 kat ve 4 kat nanoselüloz süspansiyonları ile kaplanmış kağıtların aynı grupta, 4 kat ve 6 kat nanoselüloz süspansiyonları ile kaplanmış ve suyla kaplanmış kağıtların aynı grupta, 6 kat ve 8 kat nanoselüloz süspansiyonları ile kaplanmış kağıtların aynı grupta, 8 kat ve 10 kat nanoselüloz süspansiyonları ile kaplanmış kağıtların aynı grupta ve kaplanmamış kağıt ve 10 kat nanoselüloz süspansiyonları ile kaplanmış kağıtların da aynı grupta oldukları, ancak bu grupların birbirlerine göre anlamlı farklar içerdikleri ortaya konulmuştur. Aynı tabloda kaplama türü bakımından da kağıtların farklı gruplar içerisinde yer aldıkları görülmektedir. Kaplama yapılmamış, sadece suyla kaplama yapılmış ve NKS süspansiyonu ile kaplama yapılmış kağıtların arasında anlamlı farklar bulunduğu ve bundan dolayı bu kriterlerin farklı gruplarda yer aldıkları belirtilmiştir.

Tablo 5.26. Farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının hava geçirgenlik süreleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	Önem düzeyi
Düzeltilmiş model	3076,424 ^a	6	512,737	13,257	0,000
Sabit	144034,024	1	144034,024	3723,962	0,000
İkili faktör	3076,424	6	512,737	13,257	0,000
Hata	773,553	20	38,678		
Toplam	151239,099	27			
Düzeltilmiş toplam	3849,976	26			

$R^2 = 0,538$ (Düzeltilmiş $R^2 = 0,488$)

Tablo 5.27. Bağımsız değişkenlerin farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının hava geçirgenlik süreleri üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları

Kaplama tabaka sayısı	N	Gruplar				
		1	2	3	4	5
2 kat kaplanmış	3	60,6100				
4 kat kaplanmış	4	63,3000	63,3000			
1 kat suyla kaplanmış kağıt	4	63,4425	63,4425			
6 kat kaplanmış	4		73,1075	73,1075		
8 kat kaplanmış	4			78,3425	78,3425	
10 kat kaplanmış	4				84,1575	84,1575
Kaplanmamış kağıt	4					90,9100
Önem düzeyi		0,559	0,051	0,258	0,211	0,149
Kaplama türü	N	Gruplar				
		1	2	3		
Suyla kaplama	4	63,4425				
NKS ile kaplama	19		72,4979			
Kaplamasız	4			90,9100		
Önem düzeyi		1,000	1,000	1,000		

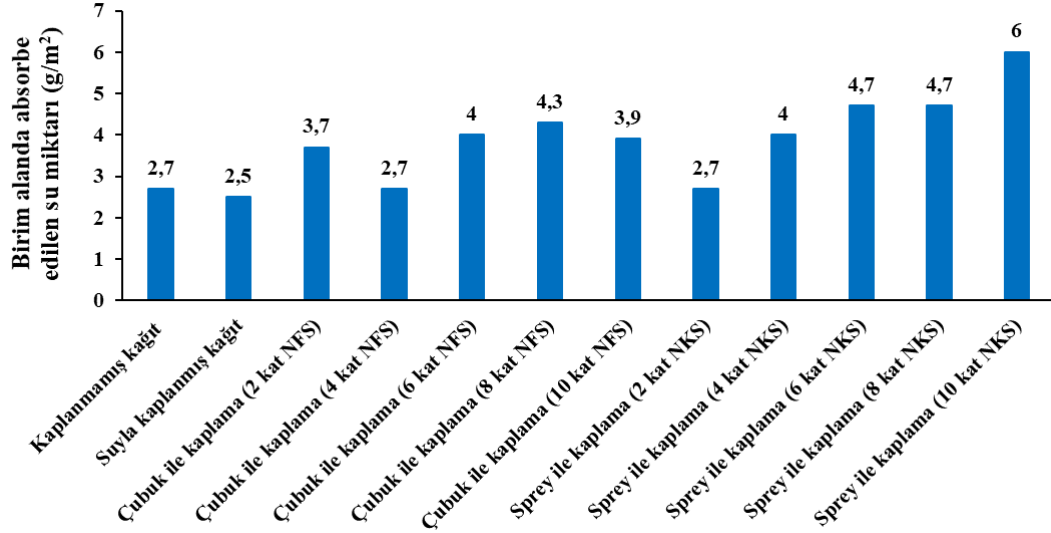
5.5.4.2 Su absorpsiyonu özellikleri

Farklı tabaka sayılarında (2, 4, 6, 8 ve 10 kat) NKS ve NFS süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarının su absorpsiyon değerleri Grafik 5.62’de sunulmuştur. NFS süspansiyonu ile kaplanmış kağıtlar için birim alanda absorbe edilen su miktarlarının düzensiz bir dağılım sergilediği görülmüştür. Bu düzensizliğin sebebi kaplama tabaka sayısının arttıkça, NFS süspansiyonunun kağıt üzerindeki yayılım homojenliğinin

azalması olarak düşünülmektedir. Ancak benzer bir durum NKS süspansiyonu ile kaplanmış kağıtlarda görülmemiştir. Bu gruptaki kağıtların birim alanda absorbe edilen su miktarları kaplama tabaka sayısı arttıkça doğru orantılı biçimde artış göstermiştir. Bu durum aynı zamanda kaplama tabaka sayısının artmasıyla kaplanmış kağıtların hidrofobik özelliklerinin azalması olarak yorumlanabilir. Ayrıca NFS süspansiyonu amorf ve kristal bölgeleri içeren saçaklı yapısı sayesinde kraft kağıtlarının üzerinde daha sağlam bir kaplama oluşturmuşken, NKS süspansiyonu sadece kristal bölgelere sahip olmasından dolayı kraft kağıtları üzerinde gözenekli bir yapı oluşumuna sebebiyet vermiştir. Bu durum NKS süspansiyonu ile kaplanmış kraft kağıtlarının su absorpsiyonunu artırmıştır. 10 kat NKS süspansiyonu ile kaplanmış kağıtların birim alanda absorbe ettikleri su miktarı 6 g/m^2 olarak bulunmuş ve en yüksek değer olarak tespit edilmiştir. Kaplanmış kağıtlar içerisinde hidrofobik özellikleri en iyi olan, diğer bir deyişle en düşük su absorpsiyon değerine sahip olan kağıt grubunun $2,5 \text{ g/m}^2$ ile sadece suyla kaplanmış kağıtlar olduğu görülmüştür. Bu durum NFS ve NKS süspansiyonlarının bilhassa kaplama malzemesi olarak kullanımlarında hidrofilik bir yapı sergilediklerini göstermektedir. Lavoine vd. (2014c), mikrofibril selüloz (MFS) süspansiyonu ile kaplanmış ambalaj kartonlarının bariyer özelliklerini inceledikleri çalışmalarında kaplama yapılmamış kontrol örneğinin oksijen geçirgenliği $12 \text{ cm}^3/\text{m}^2.\text{gün}$, hava geçirgenliği $0,17 \pm 0,01 \text{ cm}^3/\text{m}^2.\text{Pa.s}$, su absorpsiyonu $43 \pm 7 \text{ g/m}^2$ ve yağ direnci 0 kit numarası olarak belirlenmiştir. Sadece su ile 1, 5 ve 10 kat kaplama yapılmış kartonların hava geçirgenliklerinin birbirlerine çok yakın oldukları tespit edilmiştir (sırasıyla $0,16 \pm 0,01$; $0,16 \pm 0,01$; $0,15 \pm 0,01 \text{ cm}^3/\text{m}^2.\text{Pa.s}$). Bu örneklerin su absorpsiyon değerleri 1 kat kaplama için $51 \pm 4 \text{ g/m}^2$; 5 kat kaplama için $89 \pm 8 \text{ g/m}^2$ ve 10 kat kaplama için $84 \pm 11 \text{ g/m}^2$ olarak bulunmuştur. Yağ dirençleri ise her üç örnek için de 0 kit numarası olarak saptanmıştır. MFS süspansiyonu ile 5 ve 10 kat kaplanmış kartonların oksijen geçirgenlikleri sırasıyla $14 \pm 2 \text{ cm}^3/\text{m}^2.\text{gün}$ ve $13 \pm 1 \text{ cm}^3/\text{m}^2.\text{gün}$ olarak tespit edilmiştir. Hava geçirgenlik değerleri 1, 5 ve 10 kat kaplanmış karton örneklerinin tamamı için $0,18 \pm 0,01 \text{ cm}^3/\text{m}^2.\text{Pa.s}$ olarak belirlenmiştir. Su absorpsiyon değerleri ise kaplama kat sayısı arttıkça yükseliş göstermiştir. 1, 5 ve 10 kat yapılmış kaplamalar için su absorpsiyon değerleri sırasıyla 67 ± 10 ; 94 ± 4 ve $114 \pm 7 \text{ g/m}^2$ olarak saptanmıştır. Yağ direnci kit numaraları ise 1 kat kaplanmış örnekler için 0 olarak bulunmuşken, 5 ve 10 kat kaplanmış örnekler için sırasıyla $1,5 \pm 0,5$ ve $2,5 \pm 0,5$ olarak

bulunmuştur. Tyagi vd. (2019) farklı nanoselüloz süspansiyonları ve çok katmanlı biçimde kapladıkları farklı türdeki kağıtların gaz ve yağ bariyer özelliklerini inceledikleri çalışmalarında tek kat NFS süspansiyonu ile kaplanmış kağıtların oksijen emisyon oranının, tek kat NKS süspansiyonu ile kaplanmış kağıtlarinkine kıyasla daha iyi olduğunu ortaya koymuşlardır. Oksijen emisyon oranındaki en yüksek azalma kaplanmamış kağıtlara kıyasla NFS/NKS süspansiyon karışımı ile çift kat kaplanmış kağıtlarda $79 \times 104 \text{ g/m}^2/\text{gün/atm}$ ile bulunmuştur. NKS, NFS veya NKS/NFS süspansiyonları ile tek veya çift kat kaplanmış kağıtların su buharı geçirgenlikleri arasında önemli bir fark tespit edilmemiştir. Ayrıca farklı nano partikül süspansiyonları ile kaplanmış kağıtların yağ direnç özellikleri kaplamasız kağıtlara kıyasla önemli ilerleme kaydetmiş ve yağ direnç kit testi sonuçlarına göre bu değerler 3 – 11 arasında tespit edilmiştir. Başka bir çalışmada Jin vd. (2021) farklı oranlarda NFS süspansiyonu ile kapladıkları gıda ambalaj kağıtlarının bariyer özelliklerini incelemişlerdir. Kağıtların su absorpsiyon kapasiteleri “Cobb değeri” cinsinden belirlenmiştir. Kaplanmamış kağıtların Cobb değeri $27,5 \text{ g/cm}^2$ iken, NFS konsantrasyonunun artmasıyla bu değer azalmış ve %0,4 NFS süspansiyonu ile kaplanmış kağıtların Cobb değeri 24 g/cm^2 olarak bulunmuştur. Kaplamasız kağıtların hava direnç değeri 1384 s olarak tespit edilmiştir. %0,1; %0,2; %0,3 ve %0,4 içeriklerinde NFS süspansiyonu ile kaplanmış kağıtların hava direnç değerleri ise sırasıyla 1590 s, 1629 s, 1700 s ve 2050 s olarak tespit edilmiştir. Yenidoğan (2020) mat, parlak ve Amerikan Bristol kartonu olmak üzere üç farklı kaplamalık karton örneğini NKS ve PVA ile kaplayarak, elde edilen son ürünlerin bariyer özelliklerini incelemiştir. Kaplanmamış haldeki karton örneklerinin su absorpsiyon değerleri “Cobb” cinsinden mat karton için 20 g/m^2 60 s, parlak karton için 27 g/m^2 60 s ve Bristol kartonu için 18 g/m^2 60 s olarak tespit edilmiştir. Kaplama süspansiyonunda PVA'nın oranı %7 olarak sabit tutulmuşken, NKS'nin oranı %3, %5 ve %7 olarak belirlenmiştir. Örneklerin su absorpsiyon testi sonuçlarına göre, %3 NKS/PVA; %5 NKS/PVA ve %7 NKS/PVA süspansiyonları ile kaplanmış mat kartonların su absorpsiyon değerleri süspansiyondaki NKS içeriğinin artmasıyla giderek azalmış ve sırasıyla 37 g/m^2 , 20 g/m^2 ve 15 g/m^2 olarak bulunmuştur. Bu değer %3 NKS/PVA süspansiyonuyla kaplanmış parlak kartonlarda 30 g/m^2 ; %5 NKS/PVA süspansiyonuyla kaplanmış parlak kartonlarda 41 g/m^2 ve %7 NKS/PVA süspansiyonuyla kaplanmış parlak kartonlarda ise 31 g/m^2 olarak saptanmıştır. Bristol

kartonunun %3 NKS/PVA süspansiyonu ile kaplanmasıyla elde edilen su absorpsiyon değeri 20 g/m² iken, %5 NKS/PVA ve %7 NKS/PVA süspansiyonu ile kaplanmasıyla elde edilen su absorpsiyon değerleri sırasıyla 12 g/m² ve 9 g/m² olmuştur.



Grafik 5.62. Farklı tabaka sayılarında NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarının birim alanda absorbe ettikleri su miktarları

Tablo 5.28’de farklı tabaka sayılarında kaplanmış kağıtların absorbe ettikleri su miktarları için tek değişkenli varyans analizi sonuçları verilmiştir. Kaplama tabaka sayısı ve kaplama türünün hata payı $p < 0,05$ için bu kriterlerin kaplanmış kağıtların absorbe ettikleri su miktarları üzerine etkilerinin anlamlı olduğu görülmektedir. Kaplama tabaka sayısı*kaplama türü kriterinin ise hata payı $p > 0,05$ için bu durumun kaplanmış kağıtların absorbe ettikleri su miktarları üzerine etkisinin anlamlı olmadığı tespit edilmiştir. Tablo 5.29’da bağımsız değişkenlerin farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının absorbe ettikleri su miktarları üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları gösterilmiştir. Tablo incelendiğinde kaplama tabaka sayısı bakımından kağıtların farklı gruplarda yer aldıkları gözlemlenmiştir. Kaplanmamış kağıtlar, suyla kaplanmış kağıtlar, 2 kat ve 4 kat kaplanmış kağıtlar bir grup içerisinde; 2, 4 ve 6 kat kaplanmış kağıtlar başka bir grup içerisinde; 4, 6 ve 8 kat kaplanmış kağıtlar başka bir grup içerisinde ve 6, 8 ve 10 kat kaplanmış kağıtlar başka bir grup içerisinde yer almışlardır. Benzer bir durum kaplama türü bakımından yapılan analiz sonucunda da tespit edilmiştir. Kaplama yapılmamış ve suyla kaplanmış kağıtlar bir grup içerisinde, kaplama yapılmamış ve

NFS süspansiyonu ile kaplanmış kağıtlar bir grup içerisinde ve NFS/NKS süspansiyonları ile kaplanmış kağıtlar başka bir grup içerisinde yer almışlardır.

Tablo 5.28. Farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının absorbe ettikleri su miktarları için tek değişkenli varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	Önem düzeyi
Düzeltilmiş model	48,490 ^a	11	4,408	4,189	0,001
Sabit	491,701	1	491,701	467,297	0,000
Kaplama tabaka sayısı	18,504	4	4,626	4,396	0,005
Kaplama türü	4,900	1	4,900	4,657	0,038
Kaplama tabaka sayısı * Kaplama türü	10,600	4	2,650	2,518	0,058
Hata	37,880	36	1,052		
Toplam	788,640	48			
Düzeltilmiş toplam	86,370	47			

R²= 0,538 (Düzeltilmiş R² = 0,488)

Tablo 5.29. Bağımsız değişkenlerin farklı tabaka sayılarında kaplanmış kraft kağıtlarının absorbe ettikleri su miktarları üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları

Kaplama tabaka sayısı	N	Gruplar			
		1	2	3	4
1 kat suyla kaplanmış kağıt	4	2,500			
Kaplanmamış kağıt	4	2,700			
2 kat kaplanmış	8	3,200	3,200		
4 kat kaplanmış	8	3,350	3,350	3,350	
6 kat kaplanmış	8		4,350	4,350	4,350
8 kat kaplanmış	8			4,500	4,500
10 kat kaplanmış	8				4,950
Önem düzeyi		0,191	0,069	0,069	0,338
Kaplama türü	N	Gruplar			
		1	2	3	
Suyla kaplama	4	2,500			
Kaplamasız	4	2,700	2,700		
NFS ile kaplama	20		3,720	3,720	
NKS ile kaplama	20			4,420	
Önem düzeyi		0,724	0,078	0,221	

5.6 Nanoselüloz İlavesi ile Elde Edilen Kağıtların Özelliklerine Ait Bulgular ve Tartışma

Çalışmanın bu bölümünde, nanofibril selüloz (NFS) ve nanokristalin selüloz (NKS) süspansiyonlarının %0 (kontrol), %3, %6 ve %9 oranlarında atık gazete kağıdı, atık ofis kağıdı ve atık oluklu mukavva hamurlarına ilavesiyle üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının özelliklerine ait bulgular ve tartışma sunulmuştur.

5.6.1 Fiziksel (Serbestlik derecesi, Gramaj ve Kalınlık) Özellikler

5.6.1.1 Serbestlik derecesi

Atık oluklu mukavva, atık gazete kağıdı ve atık ofis kağıdından nanoselüloz süspansiyonu ilavesi olmaksızın üretilmiş kağıtların ve bunlara %3, %6 ve %9 oranlarında NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle üretilmiş kağıtların Schopper serbestlik derecesi indisleri Tablo 5.30'da verilmiştir. Tabloya bakıldığında NFS süspansiyonu ilavesiyle üretilmiş yeni kağıtların Schopper indislerinin, nanoselüloz ilavesi yapılmadan üretilmiş kağıtların Schopper indislerinden daha yüksek oldukları görülmüştür. NKS süspansiyonu ilavesi ile üretilmiş kağıtlarda ise gazete kağıdından üretilmiş kağıtlar hariç diğerlerinin Schopper indislerinin, nanoselüloz ilavesiz kağıtların Schopper indislerinden daha yüksek oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca NKS süspansiyonunun içeriğindeki artışla doğru orantılı olarak bu süspansiyonların ilavesiyle üretilen kağıtların Schopper indisleri de yükselmiştir. NFS süspansiyonunun ise oranı arttıkça, bu süspansiyonun ilavesiyle üretilmiş kağıtların Schopper indisleri ilk önce artmış, %6 NFS oranında en yükseğe ulaşmış ve sonrasında ise bir miktar düşüş gözlemlenmiştir. Buradaki düşüşün sebebi %9 oranında yapılan NFS ilavesinin geri dönüşüm kağıtlarında gerekli bağlanmayı yapamaması ve bu kağıtların üretimi esnasında yaş kağıt safihasından uzaklaşmış olması olarak yorumlanabilir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında, %6 oranındaki NFS süspansiyonunun atık gazete kağıtlarında en iyi serbestlik derecesini sahip süspansiyon olduğu görülmüştür. González vd. (2012) yapmış oldukları çalışmalarında TEMPO oksidasyonlu NFS'leri okalıptüs hamurundan üretilen kağıtlarda katkı maddesi olarak kullanmışlardır. NFS'ler %3, %6 ve %9 oranlarında kağıt safihasına ilave edilmiştir. Yapılan analiz ve testler sonucunda

NFS ilavesiz hamurun Schopper-Riegler indisi 18 olarak bulunmuşken, %3, %6 ve %9 NFS ilaveli hamurların Schopper-Riegler indisleri sırasıyla 29, 45 ve 54 olarak belirlenmiştir. Kanada serbestlik dereceleri ise %0 NFS ilavesinde 651, %3 NFS ilavesinde 445, %6 NFS ilavesinde 248 ve %9 NFS ilavesinde 178 olarak tespit edilmiştir. Potulski vd. (2019) bir Masuko öğütücünden 2, 10 ve 20 kez geçirerek elde ettikleri okalıptüs NFS'lerini kağıt üretiminde katkı maddesi olarak değerlendirmiş ve NFS'leri %3, %6 ve %9 oranlarında kullanmışlardır. Kontrol örneğinde 16,5 olarak bulunan Schopper-Riegler indisi kağıtlara ilave edilen NFS'lerin içeriğindeki artışla yükselmiştir. Ancak NFS'lerin üretiminde öğütücünden geçiş sayısı arttıkça, hamur örneklerinin Schopper-Riegler indisindeki yükseliş daha az olmuştur. Örneğin %3 NFS ilavesinde 2 geçiş için 18; 10 geçiş için 18,5; 20 geçiş için 16,5 olan Schopper-Riegler indisi %9 NFS ilavesinde 2 geçiş için 49; 10 geçiş için 39; 20 geçiş için 33,5 olarak saptanmıştır.

Tablo 5.30. Farklı atık kağıt türlerinden nanoselüloz takviyesi ile üretilmiş hamurların Schopper serbestlik derecesi indisleri

Oluklu mukavva		Gazete kağıdı		Ofis kağıdı	
Nanoselüloz ilavesiz	21	Nanoselüloz ilavesiz	45	Nanoselüloz ilavesiz	17
%3 NFS ilaveli	41	%3 NFS ilaveli	57	%3 NFS ilaveli	37
%6 NFS ilaveli	66	%6 NFS ilaveli	69	%6 NFS ilaveli	64
%9 NFS ilaveli	64	%9 NFS ilaveli	46	%9 NFS ilaveli	45
%3 NKS ilaveli	22	%3 NKS ilaveli	33	%3 NKS ilaveli	20
%6 NKS ilaveli	23	%6 NKS ilaveli	37	%6 NKS ilaveli	22
%9 NKS ilaveli	25	%9 NKS ilaveli	37	%9 NKS ilaveli	24

Tablo 5.31'de farklı atık kağıt türlerinden üretilmiş yeni kağıtların Schopper indisleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları verilmiştir. Tablo incelendiğinde farklı değişkenlerin hata payı $p < 0,05$ durumunda kullanılan atık kağıt türü, nanoselüloz türü ve nanoselüloz oranlarının Schopper serbestlik derecesi indisi üzerine istatistiksel olarak anlamlı düzeyde etkilerinin olduğu görülmüştür. Tablo 5.32'de Schopper indisi için sırasıyla atık kağıt türleri, nano-selüloz türleri ve nano-selüloz ilave oranları bakımından Duncan testi sonuçları sunulmuştur. Bu tablolara bakıldığında geri dönüşüm kağıtların üretiminde kullanılan atık kağıt türlerinin ayrı ayrı her birisinin Schopper indisleri üzerinde anlamlı düzeyde bir farka neden olduğu, nano-selüloz

ilavesiz kağıtlar ile NKS ilaveli kağıtların Schopper indisleri üzerine etkileri bakımından anlamlı bir fark bulunmadığı, NFS ilavesinin ise diğerlerine kıyasla bir fark meydana getirdiği ve her bir işlem oranının ise hem NFS hem de NKS süspansiyonu ilavesinde geri dönüşüm kağıtlarının Schopper indislerinde önemli bir fark yarattığı tespit edilmiştir. Bütün bu nedenlerden dolayı atık kağıt türleri ve nanoselüloz ilave oranları ayrı gruplarda yer alırken, nanoselüloz ilavesiz kağıtlar ve NKS süspansiyonu ilaveli kağıtlar aynı grupta, NFS süspansiyonu ilaveli kağıtlar ise ayrı bir grupta yer almışlardır.

Tablo 5.31. Farklı atık kağıt hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının Schopper indisleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	Önem düzeyi
Düzeltilmiş model	15802,737 ^a	20	790,137	85,420	0,000
Sabit	75068,128	1	75068,128	8115,473	0,000
Atık kağıt türü	2271,208	2	1135,604	122,768	0,000
Nanoselüloz türü	8942,604	1	8942,604	966,768	0,000
Nanoselüloz oranı	1185,432	2	592,716	64,077	0,000
Kağıt türleri * İşlem türleri	277,546	2	138,773	15,002	0,000
Kağıt türleri * İşlem oranları	467,468	4	116,867	12,634	0,000
İşlem türleri * İşlem oranları	894,763	2	447,382	48,366	0,000
Kağıt türleri * İşlem türleri * İşlem oranları	445,146	4	111,287	12,031	0,000
Hata	351,500	38	9,250		
Toplam	99536,000	59			
Düzeltilmiş toplam	16154,237	58			

$R^2 = ,538$ (Düzeltilmiş $R^2 = ,488$)

Tablo 5.32. Bağımsız değişkenlerin Schopper serbestlik dereceleri üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları

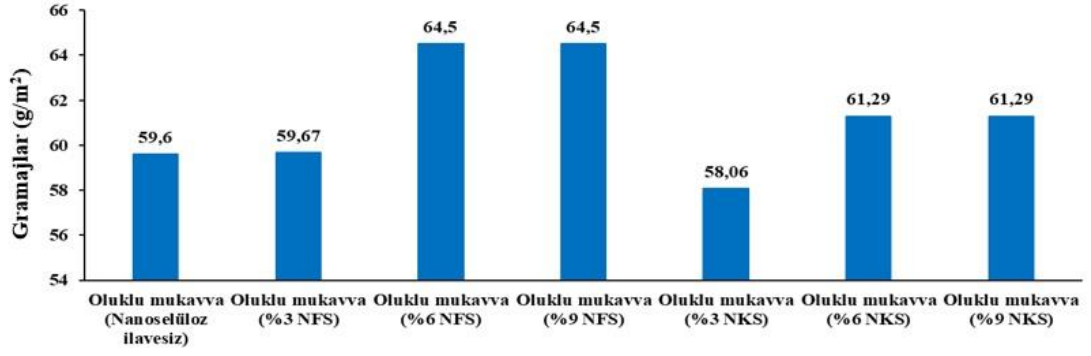
Atık kağıt türleri	N	Gruplar		
		1	2	3
Ofis kağıdı	20	32,05		
Oluumlu mukavva	19		34,32	
Gazete kağıdı	20			46,25
Önem düzeyi		1,000	1,000	1,000

Tablo 5.32'in devamı

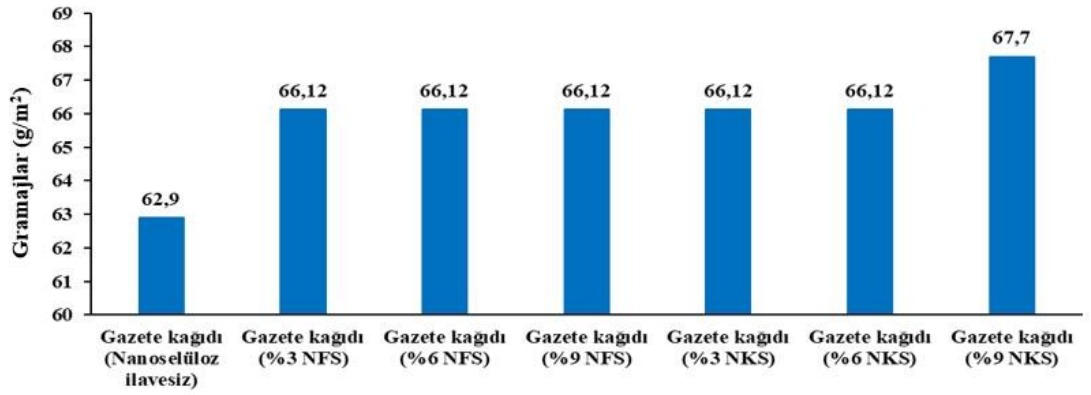
Nanoselüloz ilavesi	N	Gruplar			
		1		2	
NKS ilaveli	27	27,00		54,00	
Nanoselüloz ilavesiz	9	27,44			
NFS ilaveli	23	0,685			
Önem düzeyi					
Nanoselüloz ilave oranları	N	Gruplar			
		1	2	3	4
%0 oranında	9	27,44	35,00	37,73	45,59
%3 oranında	18				
%9 oranında	15				
%6 oranında	17				
Önem düzeyi		1,000	1,000	1,000	1,000

5.6.1.2 Gramaj özellikleri

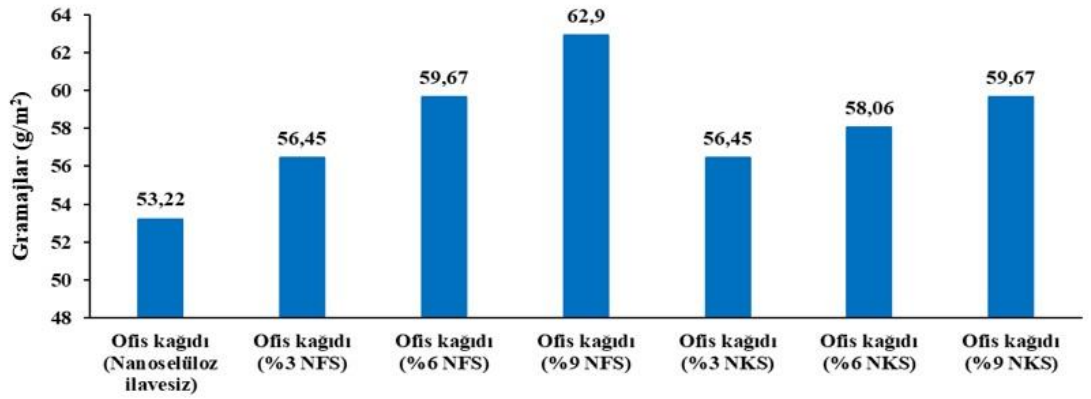
NFS ve NKS süspansiyonlarının %3, %6 ve %9 oranlarında farklı atık kağıt hamurlarından üretilmesiyle elde edilen geri dönüşüm kağıtlarının gramajları sırasıyla atık oluklu mukavva hamurundan üretilen kağıtlar için Grafik 5.63'de, atık gazete kağıdı hamurundan üretilen kağıtlar için Grafik 5.64'de ve atık ofis kağıdı hamurundan üretilen kağıtlar için Grafik 5.65'de gösterilmiştir. Grafikler incelendiğinde hem NFS hem de NKS süspansiyonlarının atık kağıt hamurlarına ilavesiyle elde edilen süspansiyondan eşit hacimlerde alınarak üretilen geri dönüşüm kağıtlarının gramajlarının arttığı tespit edilmiştir. Oluklu mukavva ve ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtlarda gramaj NFS ve NKS süspansiyonlarının oranlarındaki artışla paralel olarak artmışken, gazete kağıdından üretilmiş kağıtlarda ise gramaj sadece NKS süspansiyonunun oranındaki artışla birlikte artmıştır. Oluklu mukavva hamurundan üretilmiş kağıtların en yüksek gramaj değeri $64,5 \text{ g/m}^2$ ile %6 ve %9 NFS süspansiyonu ilavesinde, gazete kağıdı hamurundan üretilmiş kağıtların en yüksek gramaj değeri $67,7 \text{ g/m}^2$ ile %9 NKS süspansiyonu ilavesinde ve ofis kağıdı hamurundan üretilmiş kağıtların en yüksek gramaj değeri $62,9 \text{ g/m}^2$ ile %9 NFS süspansiyonu ilavesinde elde edilmiştir.



Grafik 5.63. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların gramajları



Grafik 5.64. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların gramajları



Grafik 5.65. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların gramajları

Tablo 5.33’de farklı atık kağıt türlerinden üretilmiş yeni kağıtların gramajları için tek değişkenli varyans analizi sonuçları verilmiştir. Bu tabloya göre kağıt türü, işlem türü, işlem oranları, kağıt türleri*işlem oranlarının hata payı $p < 0,05$ durumunda bu kriterlerin tek başlarına kağıtların gramajları üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu,

ancak kağıt türleri*işlem türleri, işlem türleri*işlem oranları ve kağıt türleri*işlem türleri*işlem oranları kombinasyonlarının hata payı $p>0,05$ durumunda bu kombinasyonların gramajlar üzerine etkisinin anlamlı olmadığı belirlenmiştir. Tablo 5.34’de geri dönüşüm kağıtlarının gramajları için atık kağıt türleri, nano-selüloz türleri ve nano-selüloz ilave oranları bakımından Duncan analizi sonuçları verilmiştir. Bu tabloya göre kullanılan kağıt hamuru türlerinin ve işlem türlerinin farklı gruplarda yer almaları bu gruplar arasında anlamlı bir farkın olduğunu ortaya koymuştur. Yine aynı tabloda %6 ve %9 oranlarında nanoselüloz süspansiyonu ilavesinin, %0 ve %3 oranlarında nanoselüloz süspansiyonu ilavesinden farklı bir etkiye sebep oldukları ve bundan dolayı ayrı gruplarda yer aldıkları belirlenmiştir. %6 ve %9 oranlarında nanoselüloz süspansiyonu ilavesi ise kendi içinde benzerlik göstermesinden dolayı aynı grupta yer almıştır.

Tablo 5.33. Farklı atık kağıt hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının gramajları için tek değişkenli varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	Önem düzeyi
Düzeltilmiş model	3002,773 ^a	20	150,139	15,942	0,000
Sabit	731565,402	1	731565,402	77680,953	0,000
Atık kağıt türü	2020,875	2	1010,437	107,293	0,000
Nanoselüloz türü	99,550	1	99,550	10,571	0,001
Nanoselüloz oranı	248,064	2	124,032	13,170	0,000
Kağıt türleri * İşlem türleri	47,907	2	23,954	2,544	0,081
Kağıt türleri * İşlem oranları	107,300	4	26,825	2,848	0,025
İşlem türleri * İşlem oranları	18,421	2	9,210	0,978	0,378
Kağıt türleri * İşlem türleri * İşlem oranları	29,101	4	7,275	0,773	0,544
Hata	1779,920	189	9,418		
Toplam	814343,238	210			
Düzeltilmiş toplam	4782,693	209			

$R^2= 0,538$ (Düzeltilmiş $R^2 = 0,488$)

Tablo 5.34. Bağımsız değişkenlerin gramajlar üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları

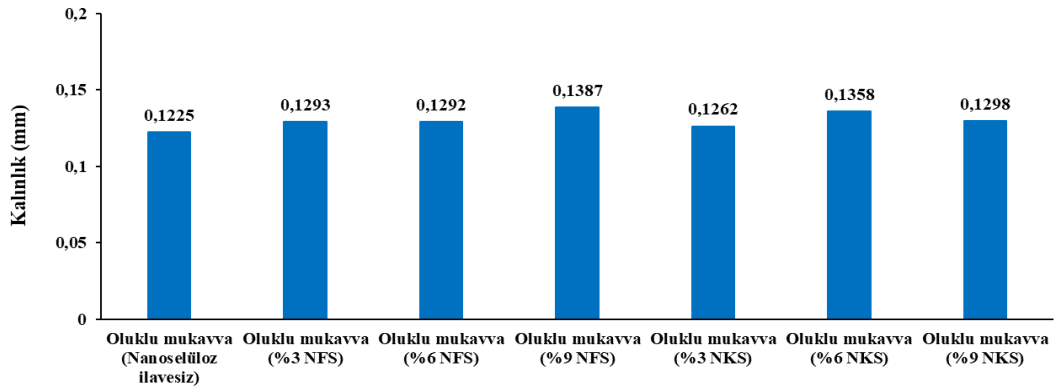
Atık kağıt türleri	N	Gruplar		
		1	2	3
Ofis kağıdı	70	58,4332		
Oluklu mukavva	70		61,7281	

Tablo 5.34'ün devamı

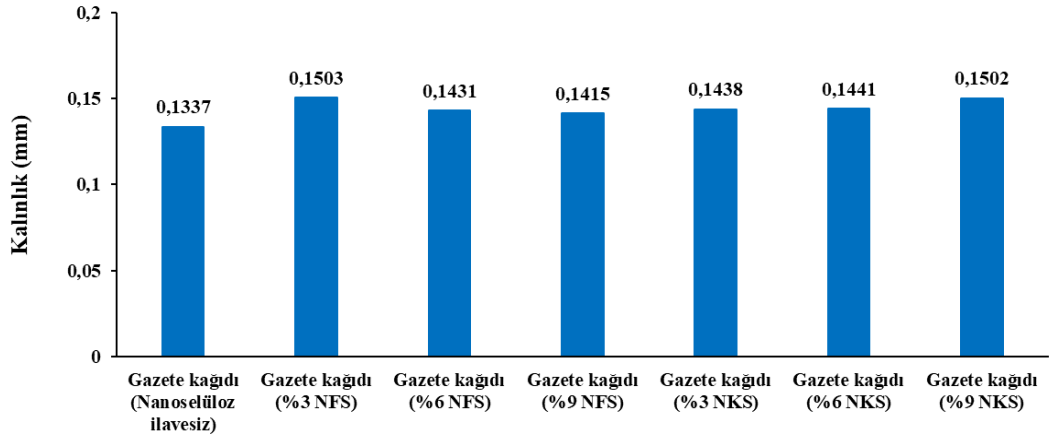
Gazete kağıdı Önem düzeyi	70	1,000	1,000	66,1059 1,000
		Gruplar		
Nanoselüloz ilavesi	N	1	2	3
Nanoselüloz ilavesiz NKS ilaveli NFS ilaveli Önem düzeyi	30 90 90	59,1935 1,000	61,8280 1,000	63,3153 1,000
		Gruplar		
Nanoselüloz ilave oranları	N	1	2	3
%0 oranında %3 oranında %6 oranında %9 oranında Önem düzeyi	30 60 60 60	59,1935 1,000	60,9407 1,000	63,1183 63,6559 0,392

5.6.1.3 Kalınlık özellikleri

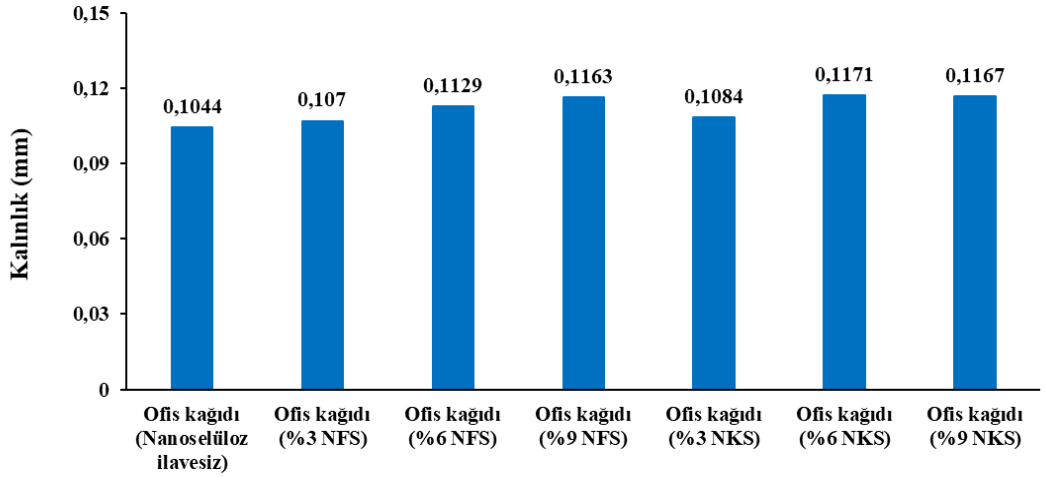
NFS ve NKS süspansiyonlarının %3, %6 ve %9 oranlarında ilavesiyle üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının kalınlıkları atık oluklu mukavva hamurundan üretilen kağıtlar için Grafik 5.66'da, atık gazete kağıdı hamurundan üretilen kağıtlar için Grafik 5.67'de ve atık ofis kağıdı hamurundan üretilen kağıtlar için Grafik 5.68'de gösterilmiştir. Karışım süspansiyonundan eşit hacimlerde alınarak elde edilen deneme kağıtlarının en yüksek kalınlık değerleri atık oluklu mukavva hamurundan üretilmiş kağıtlar için %9 NFS süspansiyonu ilavesinde 0,1387 mm; atık gazete kağıdı hamurundan üretilmiş kağıtlar için %3 NFS süspansiyonu ilavesinde 0,1503 mm ve atık ofis kağıdı hamurundan üretilmiş kağıtlar için %6 NKS süspansiyonu ilavesinde 0,1171 mm olarak bulunmuştur.



Grafik 5.66. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların kalınlıkları



Grafik 5.67. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların kalınlıkları



Grafik 5.68. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların kalınlıkları

Tablo 5.35’de farklı atık kağıt hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının kalınlıkları için tek değişkenli varyans analizi sonuçları gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre kağıt türü ve işlem oranının hata payı $p < 0,05$ için bu kriterlerin geri dönüşüm kağıtlarının kalınlıkları üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu, ancak işlem türünün hata payı $p > 0,05$ için bu kriterin ise geri dönüşüm kağıtlarının kalınlıkları üzerine anlamlı bir etki meydana getirmediği görülmüştür. Geri dönüşüm kağıtlarının kalınlıkları için atık kağıt türleri, nano-selüloz türleri ve nano-selüloz ilave oranları bakımından yapılan Duncan analizi sonuçlarına göre farklı atık kağıt türü hamurlarının, geri dönüşüm kağıtlarının kalınlıkları üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu ve bundan ötürü her bir atık kağıt türünün farklı gruplarda yer aldıkları oldukları Tablo 5.36’da görülmektedir. Tablo incelendiğinde, NFS ve NKS süspansiyonlarıyla takviye edilmiş

geri dönüşüm kağıtlarının kalınlıklarının, nanoselüloz ilavesi yapılmamış geri dönüşüm kağıdının kalınlığına kıyasla anlamlı bir fark gösterdikleri anlaşılmıştır. Yine aynı tabloda geri dönüşüm kağıtlarının kalınlıklarının işlem oranları bakımından Duncan analizi sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre %3 ve %6 oranlarındaki nanoselüloz süspansiyonu ilaveleri sonucu üretilen geri dönüşüm kağıtlarının kalınlıkları ve %6 ve %9 oranlarındaki nanoselüloz süspansiyonu ilaveleri sonucu üretilen geri dönüşüm kağıtlarının kalınlıkları kendi içlerinde benzer değerlere sahip olmalarından dolayı aynı gruplarda yer almış, ancak gruplar arası farklılık tespit edilmiştir. Herhangi bir nanoselüloz takviyesi yapılmadan üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının kalınlıkları ise farklı bir grupta yer almıştır.

Tablo 5.35. Farklı atık kağıt hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının kalınlıkları için tek değişkenli varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	Önem düzeyi
Düzeltilmiş model	0,044 ^a	20	0,002	14,665	0,000
Sabit	3,107	1	3,107	20770,530	0,000
Atık kağıt türü	0,032	2	0,016	105,937	0,000
Nanoselüloz türü	3,472E-6	1	3,472E-6	0,023	0,879
Nanoselüloz oranı	0,002	2	0,001	5,333	0,006
Kağıt türleri * İşlem türleri	0,000	2	0,000	0,716	0,490
Kağıt türleri * İşlem oranları	0,001	4	0,000	1,503	0,203
İşlem türleri * İşlem oranları	0,001	2	0,000	3,117	0,047
Kağıt türleri * İşlem türleri * İşlem oranları	0,003	4	0,001	4,404	0,002
Hata	0,028	189	0,000		
Toplam	3,524	210			
Düzeltilmiş toplam	0,072	209			

$R^2 = 0,538$ (Düzeltilmiş $R^2 = 0,488$)

Tablo 5.36. Bağımsız değişkenlerin kalınlıklar üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları

Atık kağıt türleri	N	Gruplar		
		1	2	3
Ofis kağıdı	70	0,11183		
Oluklu mukavva	70		0,12926	
Gazete kağıdı	70			0,14353
Önem düzeyi		1,000	1,000	1,000

Tablo 5.36'ın devamı

Nanoselüloz ilavesi	N	Gruplar		
		1	2	
Nanoselüloz ilavesiz	30	0,12020		
NFS ilaveli	90		0,12940	
NKS ilaveli	90		0,12968	
Önem düzeyi		1,000		0,906
Nanoselüloz ilave oranları	N	Gruplar		
		1	2	3
%0 oranında	30	0,12020		
%3 oranında	60		0,12623	
%6 oranında	60		0,12893	0,12893
%9 oranında	60			0,13345
Önem düzeyi		1,000	0,281	0,072

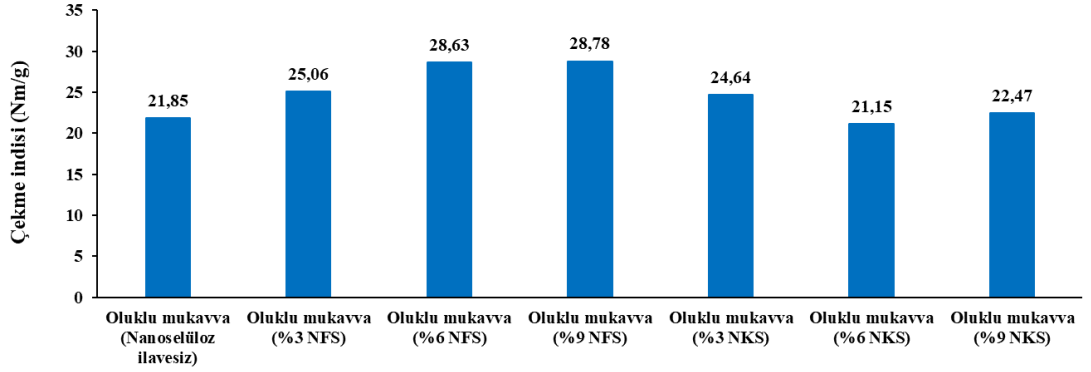
5.6.2 Mekanik (Çekme, Patlama ve Yırtılma) Özellikler

5.6.2.1 Çekme indisi

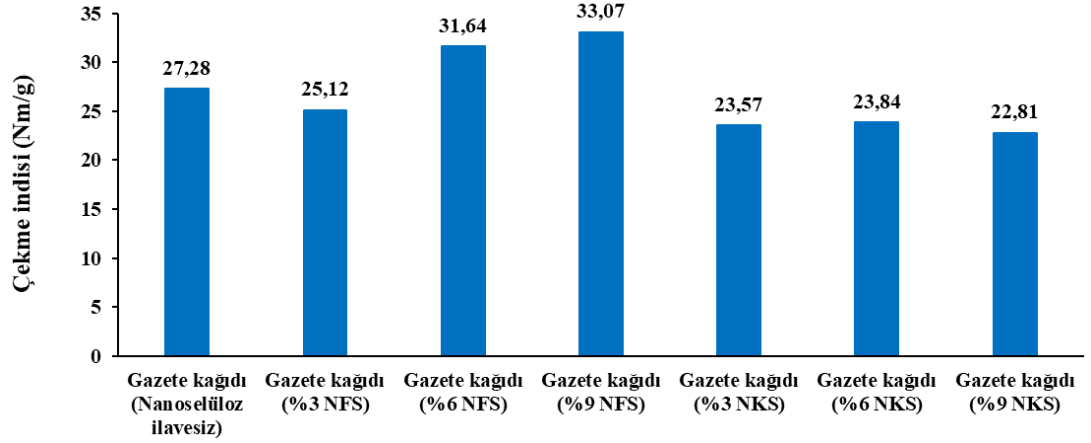
NFS ve NKS süspansiyonlarının farklı oranlarda (%3, %6 ve %9) ilavesiyle atık oluklu mukavva, atık gazete kağıdı ve atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının çekme indisi değerleri sırasıyla Grafik 5.69, Grafik 5.70 ve Grafik 5.71'de verilmiştir. Atık oluklu mukavva hamurundan üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının çekme indisleri %6 NKS süspansiyonu ilavesi hariç diğer nanoselüloz süspansiyonlarının ilaveleriyle birlikte artış göstermiştir. Bu gruptaki kağıtlar için en yüksek çekme indisi 28,78 Nm/g olarak %9 NFS süspansiyonu ilavesi ile üretilmiş kağıtlarda bulunmuştur. Atık gazete kağıdı hamurundan üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının çekme indisleri artan oranlarda NFS süspansiyonu ilavesinde bir yükselme gösterirken, NKS süspansiyonu ilavesinde ise bir düşüş sergilemiştir. Bu gruptaki geri dönüşüm kağıtları için en yüksek çekme indisi 33,07 Nm/g ile %9 NFS süspansiyonu ilavesiyle üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarında belirlenmiştir. Atık ofis kağıdı hamurundan üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının çekme indisleri hem NFS hem de NKS süspansiyonlarının ilavesiyle birlikte bir artış göstermiştir. Ancak bu artış NFS süspansiyonunun ilavesinde daha belirgin bir şekilde yaşanmıştır. Atık ofis kağıdı hamurundan üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının en yüksek çekme indisi 33,93 Nm/g olarak %9 NFS süspansiyonu ilavesiyle üretilmiş kağıtlarda bulunmuştur. NFS süspansiyonu ilaveli geri dönüşüm kağıtlarının çekme indislerinin NKS süspansiyonu ilaveli geri dönüşüm kağıtlarının çekme indislerinden daha fazla olmasının sebebi,

NFS liflerinin hem amorf hem de kristal bölgelere sahip saçaklı bir yapıya sahip olmalarından dolayı daha sağlam bağ yapabilmeleridir. NFS liflerinin aksine NKS liflerinin sadece kristal bölgelerden oluşmasından ötürü bağ yapabilme kabiliyetleri kısıtlıdır. Bundan dolayı NKS süspansiyonu ilaveli geri dönüşüm kağıtlarının çekme indisleri daha az tespit edilmiştir. Vallejos vd. (2016) okaliptüs talaşlarından elde ettikleri NFS'leri, okaliptüs hamurundan kağıt üretiminde katkı maddesi olarak %3, %6 ve %9 oranlarında kullanmışlardır. NFS katılmamış kağıtların çekme indisi $27,3 \pm 1,0 \text{ N m g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. %3, %6 ve %9 oranlarında NFS katılı kağıtların çekme indisleri ise sırasıyla $37,0 \pm 0,7 \text{ N m g}^{-1}$; $41,3 \pm 0,9 \text{ N m g}^{-1}$ ve $53,3 \pm 1,1 \text{ N m g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. NFS katısız kağıtların Young's modülü $3,85 \pm 0,05 \text{ GPa}$ olarak tespit edilmişken, bu değerler %3 NFS katılı kağıtlar için $4,25 \pm 0,12 \text{ GPa}$; %6 NFS katılı kağıtlar için $5,95 \pm 0,08 \text{ GPa}$ ve %9 NFS katılı kağıtlar için $5,95 \pm 0,05 \text{ GPa}$ olarak bulunmuştur. Bu kağıtların patlama indisleri %0 NFS, %3 NFS, %6 NFS ve %9 NFS katılı kağıtlar için sırasıyla $1,35 \pm 0,06 \text{ kPa m}^2 \text{ g}^{-1}$; $2,95 \pm 0,11 \text{ kPa m}^2 \text{ g}^{-1}$; $4,70 \pm 0,12 \text{ kPa m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve $6,10 \pm 0,09 \text{ kPa m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Başka bir çalışmada Missoum vd. (2013) alkil keten dimer (AKD) modifiyeli NFS'leri %5, %10, %20, %30 ve %50 oranlarında kağıt üretim katkı maddesi olarak kullanmışlar, ürettikleri kağıtların mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Yapılan mekanik incelemeler sonucunda saf NFS ve modifiyeli NFS'ler ile kaplanmış kağıtların mekanik özelliklerinin kaplanmamış kağıtlara kıyasla daha ileri seviyede olduğu belirlenmiştir. Saf NFS ve modifiyeli NFS oranları arttıkça, bunların ilavesiyle üretilen kağıtların Young's modülleri ve kopma anındaki uzamaları artmıştır. Saf NFS ilaveli kağıtların Young modülü $0,6 \text{ GPa}$ 'dan $1,4 \text{ GPa}$ 'a yükselmişken, modifiyeli NFS ilaveli kağıtların Young modülü $0,6 \text{ GPa}$ 'dan 1 GPa 'a yükselmiştir. Benzer şekilde saf NFS ilaveli kağıtların kopma anındaki uzaması %1'den %2,5'a; modifiyeli NFS ilaveli kağıtların kopma anındaki uzaması %1'den %1,5'a artmıştır. Kağıt üretiminde NFS'lerin kullanımı ile ilgili yapılan bir başka araştırmada Latifah vd. (2020) Kelempayan (*Neolamarckia Cadamba*) odunundan elde ettikleri farklı konsantrasyonlardaki NFS'leri kağıt yapımında katkı maddesi olarak kullanmışlardır. %10 NFS ilavesinde kağıtların çekme direnci NFS katılmamış kağıtlara kıyasla %35 artarak en yüksek seviyeye ulaşmış ve $61,5 \text{ Nm g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde kağıtların patlama indisleri de artan NFS oranlarında yükseliş göstermiştir. NFS ilaveli kağıtların patlama indislerinin $3,42 \text{ kPa m}^2 \text{ g}^{-1}$ ile $4,52 \text{ kPa m}^2 \text{ g}^{-1}$ arasında

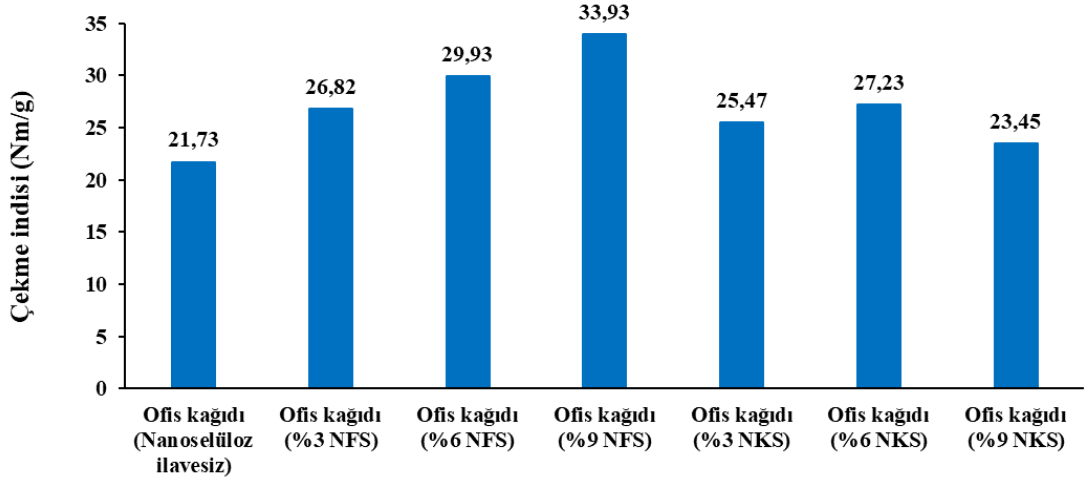
değiştigi belirlenmiş ve en yüksek patlama indisi $4,52 \text{ kPam}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak %8 NFS ilaveli kağıtlarda tespit edilmiştir. Bunların aksine kağıtların yırtılma indisleri içlerindeki NFS oranının artmasıyla ters orantılı biçimde %6 gibi çok az bir miktar düşüş göstermiştir. Kağıtların en yüksek katlanma dayanımı %8 NFS ilaveli kağıtlarda 150 katlanma numarası ile bulunmuş ve kontrol örneğine kıyasla %223'lük bir artış belirlenmiştir.



Grafik 5.69. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların çekme indisleri



Grafik 5.70. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların çekme indisleri



Grafik 5.71. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların çekme indisleri

Tablo 5.37’de farklı atık kağıt hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının çekme indisleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre kağıt türleri, işlem türleri, işlem oranları, kağıt türleri*işlem türleri, kağıt türleri*işlem oranları, işlem türleri*işlem oranları ve kağıt türleri*işlem türleri*işlem oranları kriterlerinin hata payı $p < 0,05$ için bunların geri dönüşüm kağıtlarının çekme indisleri üzerine olan etkilerinin anlamlı olduğu belirlenmiştir. Tablo 5.38’de bağımsız değişkenlerin çekme indisleri üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları görülmektedir. Bu tabloya bakıldığında geri dönüşüm kağıtlarının üretiminde kullanılan atık kağıtların türleri bakımından gruplar arasında anlamlı bir fark olduğu saptanmıştır. Bu sebepten ötürü gazete kağıdı ve ofis kağıdı yakın sonuçlara sahip oldukları için aynı grupta yer almalarına rağmen, oluklu mukavva bu iki gruptan istatistiksel olarak anlamlı bir fark göstererek ayrılmıştır. Aynı tabloya bakılacak olursa, geri dönüşüm kağıtlarının üretiminde uygulanan işlem türleri bakımından da gruplar arasında anlamlı bir farkın olduğu göze çarpmaktadır. Herhangi bir nanoselüloz süspansiyonu ilavesi olmadan üretilmiş ve NKS süspansiyonu ilaveli kağıtların istatistiksel olarak benzer özellikler sergilediği ve bundan dolayı aynı grup içerisinde yer aldıkları belirlenmiştir. NFS süspansiyonu ilavesi ise diğer iki kriterden bir ayrım göstermiştir. Aynı tabloda işlem oranları bakımından Duncan analizi sonuçları da görülmektedir. Analiz neticesinde nanoselüloz ilavesi yapılmamış ve %3 oranında nanoselüloz süspansiyonu ilaveli kağıtların çekme indisleri, %6 ve %9 nanoselüloz süspansiyonu ilaveli kağıtların çekme indislerinden istatistiksel olarak ayrı bir grup oluşturdukları, ancak %6 ve %9 nanoselüloz süspansiyonu ilaveli

kağıtların çekme indislerinin ise benzer özellikler sergilemelerinden ötürü aynı grupta yer aldıkları tespit edilmiştir.

Tablo 5.37. Farklı atık kağıt hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının çekme indisleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	Önem düzeyi
Düzeltilmiş model	2807,802 ^a	20	140,390	36,522	0,000
Sabit	127849,944	1	127849,944	33259,580	0,000
Kağıt türleri	225,720	2	112,860	29,360	0,000
İşlem türleri	1298,520	1	1298,520	337,804	0,000
İşlem oranları	184,280	2	92,140	23,970	0,000
Kağıt türleri * İşlem türleri	30,582	2	15,291	3,978	0,020
Kağıt türleri * İşlem oranları	67,204	4	16,801	4,371	0,002
İşlem türleri * İşlem oranları	474,557	2	237,278	61,727	0,000
Kağıt türleri * İşlem türleri * İşlem oranları	116,143	4	29,036	7,554	0,000
Hata	726,517	189	3,844		
Toplam	146772,222	210			
Düzeltilmiş toplam	3534,319	209			

$R^2 = 0,538$ (Düzeltilmiş $R^2 = 0,488$)

Tablo 5.38. Bağımsız değişkenlerin çekme indisleri üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları

	N	Gruplar	
		1	2
Kağıt türleri			
Oluklu mukavva	70	24,6537	
Gazete kağıdı	70		26,7616
Ofis kağıdı	70		26,9350
Önem düzeyi		1,000	0,601
	N	Gruplar	
İşlem türleri		1	2
Nanoselüloz ilavesiz	30	23,6207	
NKS ilaveli	90	23,8469	
NFS ilaveli	90		29,2187
Önem düzeyi		0,550	1,000

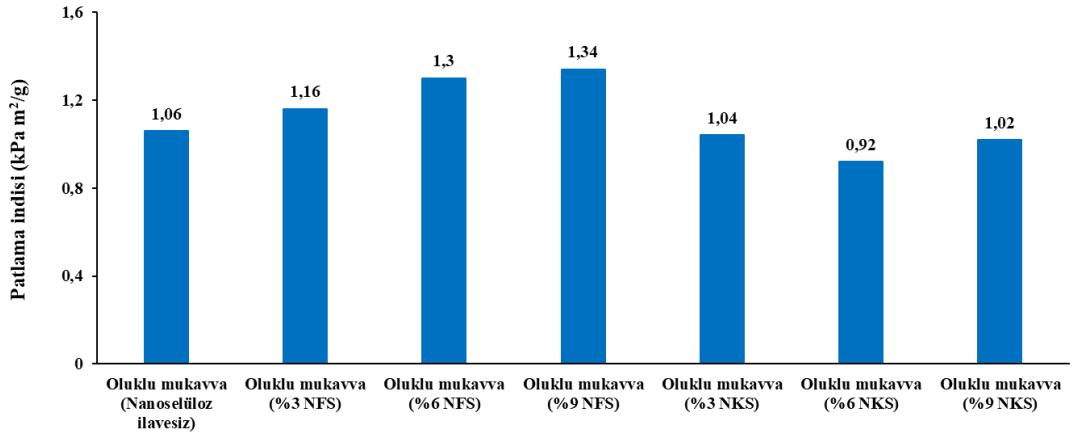
Tablo 5.38'in devamı

İşlem oranları	N	Gruplar		
		1	2	3
%0 oranında	30	23,6207		
%3 oranında	60		25,1125	
%6 oranında	60			27,0920
%9 oranında	60			27,3938
Önem düzeyi		1,000	1,000	0,452

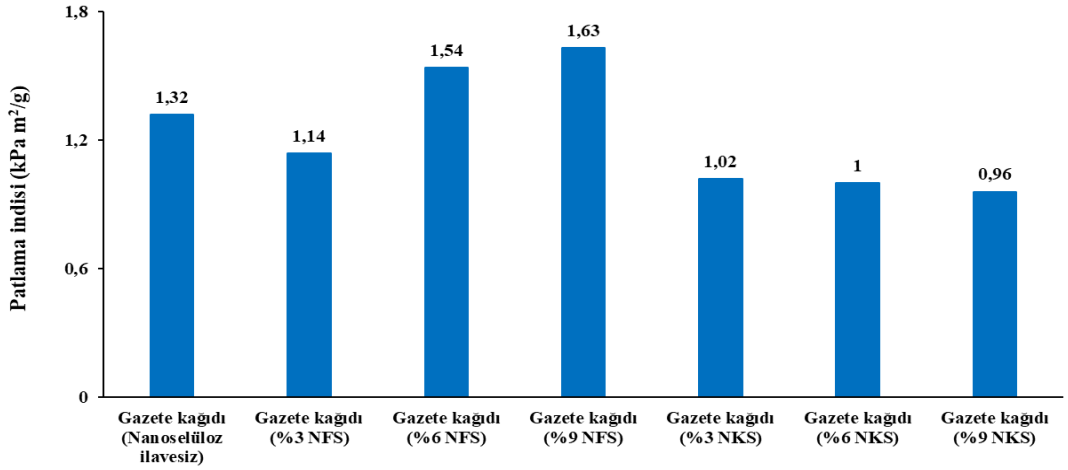
5.6.2.2 Patlama indisi

NFS ve NKS süspansiyonlarının %3, %6 ve %9 oranlarında atık oluklu mukavva, atık gazete kağıdı ve atık ofis kağıdı hamurlarına katılmasıyla üretilen geri dönüşüm kağıtlarının patlama indisleri oluklu mukavva hamurundan üretilen geri dönüşüm kağıtları için Grafik 5.72'de, gazete kağıdı hamurundan üretilen geri dönüşüm kağıtları için 5.73'de ve ofis kağıdı hamurundan üretilen geri dönüşüm kağıtları için Grafik 5.74'de görülmektedir. NFS süspansiyonunun ilavesiyle üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının patlama indisleri incelendiğinde, NFS süspansiyonunun oranının artmasıyla bütün atık kağıt türlerinin hamurlarından üretilen geri dönüşüm kağıtlarının patlama indislerinin de kademeli biçimde yükseldiği görülmüş ve en yüksek patlama indisi her üç atık kağıt hamuru türü ile üretilen geri dönüşüm kağıtları için %9 NFS ilavesinde elde edilmiştir. Oluklu mukavva hamurundan üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının en yüksek patlama indisi 1,34 kPa m²/g; gazete kağıdı hamurundan üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının en yüksek patlama indisi 1,63 kPa m²/g ve ofis kağıdı hamurundan üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının en yüksek patlama indisi 1,98 kPa m²/g olarak belirlenmiştir. NKS süspansiyonunun katkısıyla üretilen geri dönüşüm kağıtlarının patlama indisleri arasında NKS süspansiyonu oranındaki değişim bakımından çok fazla bir fark görülmemiş, en yüksek değerler farklı NKS süspansiyonu oranlarında saptanmıştır. Bunun nedeni, NKS parçacıklarının kümelenme probleminden ötürü bu süspansiyonun atık kağıt hamurları içerisinde homojen bir dağılım gösterememesidir. NKS süspansiyonu ilavesiyle üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının en yüksek patlama indisleri oluklu mukavva hamurundan üretilmiş kağıtlar için %3 NKS ilavesinde 1,04 kPa m²/g; gazete kağıdı hamurundan üretilmiş kağıtlar için %3 NKS ilavesinde 1,02 kPa m²/g ve ofis kağıdı hamurundan

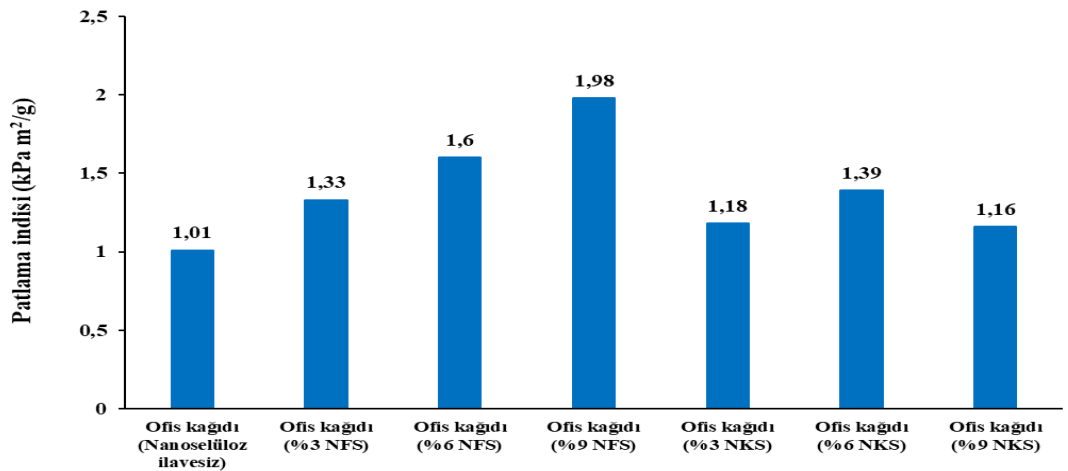
üretmiş kağıtlar için %6 NKS ilavesinde 1,39 kPa m²/g olarak bulunmuştur. Campano vd. (2019) katyonik NKS'lerin geri dönüşüm kağıtlarında retensiyon katkı maddesi olarak kullanımlarını araştırmışlardır. NKS'ler kağıt hamuruna %0,5; %2 ve %4,5 olmak üzere üç farklı konsantrasyonda ilave edilmiştir. %0,5 NKS ilavesinde kağıtların çekme indislerinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Ancak NKS konsantrasyonu arttıkça, kağıtların çekme indislerinin 41 Nm/g 'dan 38 Nm/g'a azaldığı saptanmıştır. Kağıtların yırtılma indisleri ise NKS konsantrasyonunun artmasıyla fazla bir değişim göstermemiş ve 6,5 – 7 mN*m²/g arasında seyretmiştir. Başka bir çalışmada Viana vd. (2018) NFS'yi geri dönüşüm kağıtlarında bir katkı maddesi olarak kullanmışlardır. Geri dönüşüm hamurlarını karton, gazete ve ofis kağıtlarından elde etmiş ve katkı maddesi olarak NFS'yi %5 ve %10 oranlarında kullanmışlardır. Çekme indisi her kağıt hamuru için NFS ilavesinde artış göstermiştir. Kontrol örneklerine kıyasla %10 NFS ilaveli kağıtların çekme, patlama ve yırtılma indisleri sırasıyla %96, %101 ve %104 oranlarında artmıştır. Kağıtların çekme indislerinin 19,93 – 39,00 Nm.g⁻¹ arasında, patlama indislerinin 1,80 – 3,61 KPam².g⁻¹ arasında ve yırtılma indislerinin 5,00 – 10,22 mNm².g⁻¹ arasında değiştiği tespit edilmiştir. González vd. (2012) TEMPO oksidasyonlu NFS'leri okaliptüs hamurundan üretilen kağıtlarda katkı maddesi olarak kullandıkları çalışmalarında NFS süspansiyonunu %3, %6 ve %9 oranlarında kağıt safihasına katmışlar ve ürettikleri kağıtların mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Kağıtların çekme, patlama ve yırtılma indislerinin NFS ilavesiyle arttığı görülmüştür. NFS ilavesi yapılmamış kağıtların çekme indisi 25,7 Nm/g olarak bulunmuşken, %3, %6 ve %9 NFS ilaveli kağıtların çekme indisleri 31,9 Nm/g, 42,8 Nm/g ve 51,3 Nm/g olarak belirlenmiştir. Patlama indisleri ise %0 NFS ilavesinde 1,25 KPam²/g; %3 NFS ilavesinde 2,2 KPam²/g; %6 NFS ilavesinde 2,9 KPam²/g ve %9 NFS ilavesinde 3,4 KPam²/g olarak saptanmıştır. Kağıtların patlama indisleri %0 NFS, %3 NFS, %6 NFS ve %9 NFS ilaveli kağıtlarda sırasıyla 37,9 100*gf*m²/g; 46,6 100*gf*m²/g; 58,3 100*gf*m²/g ve 68,3 100*gf*m²/g olarak bulunmuştur.



Grafik 5.72. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların patlama indisleri



Grafik 5.73. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların patlama indisleri



Grafik 5.74. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların patlama indisleri

Farklı atık kağıt hamurundan üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının patlama indisleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları Tablo 5.39'da gösterilmiştir. Bu tabloya göre kağıt türü, işlem türü, işlem oranı, kağıt türleri*işlem türleri, kağıt türleri*işlem oranları, işlem türleri*işlem oranları ve kağıt türleri*işlem türleri*işlem oranları kriterlerinin hata payı $p < 0,05$ için bunların geri dönüşüm kağıtlarının patlama indisleri üzerine istatistiksel olarak anlamlı etkilerinin olduğu belirlenmiştir. Tablo 5.40'da bağımsız değişkenlerin patlama indisleri üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları verilmiştir. Tablo incelendiğinde geri dönüşüm kağıtlarının üretiminde kullanılan atık kağıtların arasında anlamlı bir farkın olduğu ve bundan ötürü atık kağıt türlerinin farklı gruplarda yer aldıkları gözle çarpmaktadır. Benzer durum işlem türleri arasında da tespit edilmiştir. Yapılan Duncan analizi sonucunda nanoselüloz ilavesiz, NFS süspansiyonu ilavesi ve NKS süspansiyonu ilavesi kriterlerinin arasında da istatistiksel olarak anlamlı bir farkın olduğu ve bu yüzden işlem türlerinin de ayrı gruplarda yer aldıkları ifade edilmektedir. Tablo 5.40 işlem oranları bakımından incelenecek olursa, bu kriterlerin arasında da istatistiksel olarak anlamlı farkların bulunduğu saptanmıştır. Ancak %0 ve %3 oranlarında nanoselüloz ilavesinde elde edilen sonuçlar, bu iki kriterin benzer özellikler sergilediklerini ve aralarında anlamlı bir fark olmadığını göstermiştir. Bunun için bu iki kriter aynı grup içerisinde yer almıştır. %6 ve %9 oranlarında nanoselüloz ilavesinde elde edilen sonuçlar ise bu kriterlerin aralarında istatistiksel olarak anlamlı bir farka sahip olduklarını ve bundan dolayı farklı gruplandırıldıklarını göstermiştir.

Tablo 5.39. Farklı atık kağıt hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının patlama indisleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	Önem düzeyi
Düzeltilmiş model	14,759 ^a	20	0,738	53,965	0,000
Sabit	287,423	1	287,423	21018,237	0,000
Atık kağıt türü	1,536	2	0,768	56,175	0,000
Nanoselüloz türü	6,188	1	6,188	452,502	0,000
Nanoselüloz oranı	1,369	2	0,685	50,073	0,000
Kağıt türleri * İşlem türleri	0,214	2	0,107	7,816	0,001
Kağıt türleri * İşlem oranları	0,374	4	0,094	6,838	0,000

Tablo 5.39'un devamı

İşlem türleri * İşlem oranları	1,737	2	0,869	63,511	0,000
Kağıt türleri * İşlem türleri * İşlem oranları	0,728	4	0,182	13,313	0,000
Hata	2,557	187	0,014		
Toplam	338,229	208			
Düzeltilmiş toplam	17,316	207			

$R^2 = 0,538$ (Düzeltilmiş $R^2 = 0,488$)

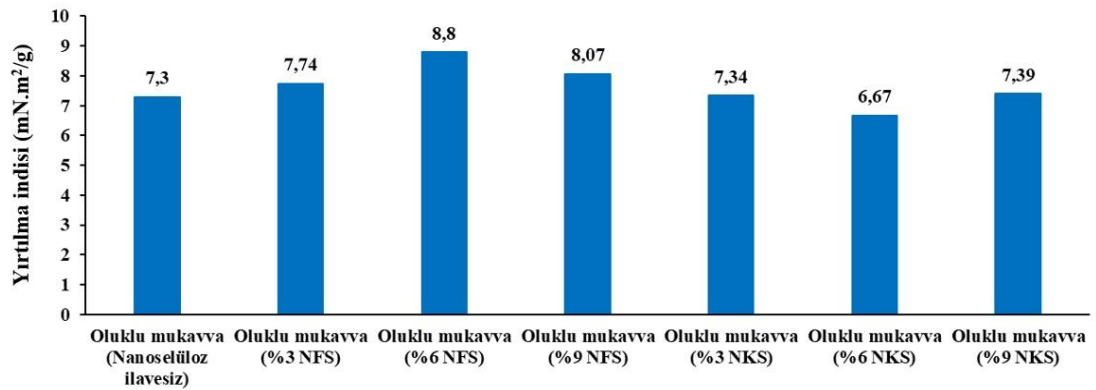
Tablo 5.40. Bağımsız değişkenlerin patlama indisleri üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları

Atık kağıt türleri	N	Gruplar		
		1	2	3
Oluklu mukavva	68	1,1154		
Gazete kağıdı	70		1,2289	
Ofis kağıdı	70			1,3784
Önem düzeyi		1,000	1,000	1,000
Nanoselüloz ilavesi	N	Gruplar		
		1	2	3
NKS ilaveli	90	1,0749		
Nanoselüloz ilavesiz	30		1,1297	
NFS ilaveli	88			1,4515
Önem düzeyi.		1,000	1,000	1,000
Nanoselüloz ilave oranları	N	Gruplar		
		1	2	3
%0 oranında	30	1,1297		
%3 oranında	60	1,1432		
%6 oranında	58		1,2900	
%9 oranında	60			1,3510
Önem düzeyi		0,574	1,000	1,000

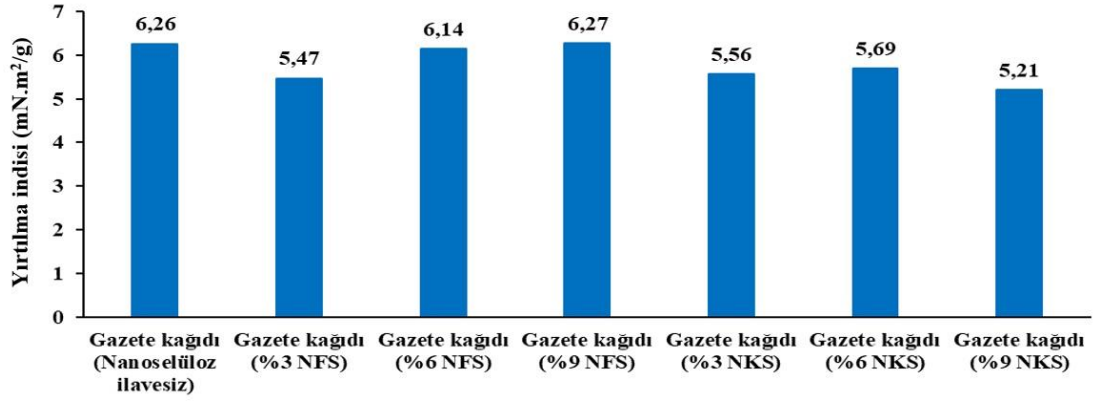
5.6.2.3 Yırtılma indisi

%0 (kontrol), %3, %6 ve %9 oranlarında nanofibril selüloz (NFS) ve nanokristalin selüloz (NKS) ilavesiyle atık oluklu mukavva, gazete kağıdı ve ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının yırtılma indisleri oluklu mukavva için Grafik 5.75'de, gazete kağıdı için Grafik 5.76'da ve ofis kağıdı için Grafik 5.77'de sunulmuştur. NFS süspansiyonu ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının en yüksek yırtılma indisi 8,8 ile %6 NFS süspansiyonu ilavesinde bulunmuştur. NKS süspansiyonu ilaveli atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarında ise bu değer 7,39 ile %9 NKS

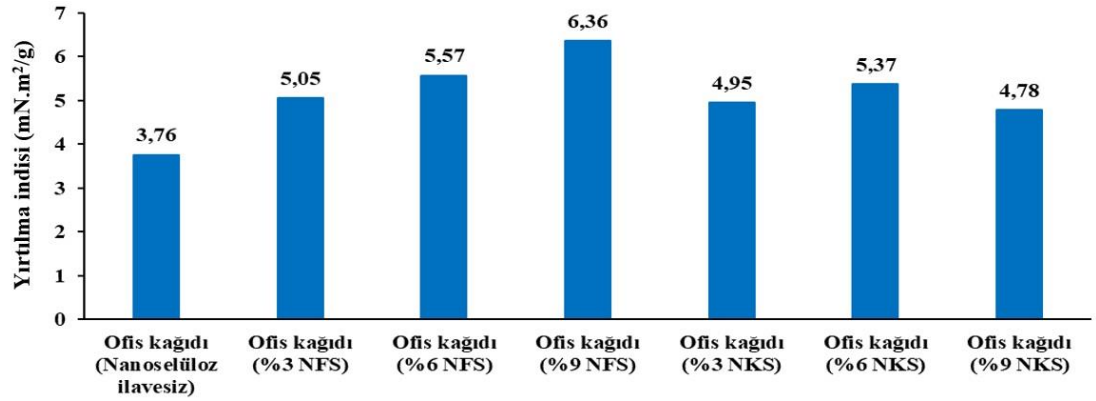
süspansiyonu oranında elde edilmiştir. Atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının en yüksek yırtılma indisleri 6,27 ile %9 NFS süspansiyonu ilavesinde ve 5,69 ile %6 NKS süspansiyonu ilavesinde tespit edilmiştir. Atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının en yüksek yırtılma indisi NFS süspansiyonu ilavesinde %9 konsantrasyonda 6,36 olarak belirlenmişken, NKS süspansiyonu ilavesinde %6 konsantrasyonda 5,37 olarak bulunmuştur. Potulski vd. (2019) Masuko öğütücünden 2, 10 ve 20 kez geçirerek ürettikleri okalıptüs NFS'lerini %3, %6 ve %9 oranlarında katkı maddesi biçiminde kullanarak kağıt üretmişlerdir. NFS ilavesiz kağıtların (kontrol) çekme, patlama ve yırtılma indisleri sırasıyla 18,1 N.m.g⁻¹, 1,3 Kpa.m².g⁻¹ ve 6,2 mn.m².g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Kağıtların mekanik özellikleri içerdikleri NFS oranının artmasıyla gelişim göstermiştir. En yüksek çekme, patlama ve yırtılma indisleri öğütücünden 2 kez geçirilerek elde edilen NFS'lerin kağıtlara %9 oranında katılımıyla elde edilmiştir. Bu değerler sırasıyla 38,2 N.m.g⁻¹; 2,9 Kpa.m².g⁻¹ ve 10,6 mn.m².g⁻¹ olarak bulunmuştur. Balea vd. (2016) okalıptüs hamuru ve mısır saplarından elde ettikleri NFS süspansiyonlarını farklı atık kağıtların karışımlarından hazırladıkları kağıt sayfalarının içerisine farklı konsantrasyonlarda ilave ederek yeni kağıtlar üretmişlerdir. Okalıptüs-NFS ilavesiyle üretilmiş kağıtların en yüksek çekme indisi %12 NFS içeriğinde 75 Nm/g olarak bulunmuşken, mısır sapı-NFS ilavesiyle üretilmiş kağıtların en yüksek çekme indisi %3 NFS içeriğinde 63 Nm/g olarak bulunmuştur. Yırtılma indeskleri ise kağıtlara NFS süspansiyonlarının ilavesiyle genellikle azalmıştır. En yüksek yırtılma indisleri okalıptüs-NFS ilavesiyle üretilmiş kağıtlar için yaklaşık 5,8 mN m²/g ile %2 NFS içeriğinde, mısır sapı-NFS ilavesiyle üretilmiş kağıtlar için yaklaşık 6 mN m²/g ile NFS ilavesi yapılmamış kontrol örneğinde tespit edilmiştir.



Grafik 5.75. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların yırtılma indisleri



Grafik 5.76. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların yırtılma indisleri



Grafik 5.77. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların yırtılma indisleri

Tablo 5.41’de farklı atık kağıt hamurundan üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının yırtılma indisleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre kağıt türleri, işlem türleri, işlem oranları, işlem türleri*işlem oranları, kağıt türleri*işlem türleri*işlem oranları kriterlerinin hata payı $p < 0,05$ durumunda bunların geri dönüşüm kağıtlarının yırtılma indisleri üzerine istatistiksel olarak anlamlı etkilerinin olduğu belirlenmiştir. Kağıt türleri*işlem türleri ve kağıt türleri*işlem oranları kriterlerinin ise hata payı $p > 0,05$ durumunda bu kriterlerin geri dönüşüm kağıtlarının yırtılma indisleri üzerine etkilerinin anlamlı olmadığı görülmüştür. Tablo 5.42’de geri dönüşüm kağıtlarının yırtılma indisleri için atık kağıt türleri, nanoselüloz türleri ve nanoselüloz ilave oranları bakımından Duncan analizi sonuçları gösterilmiştir. Tablo incelendiğinde, geri dönüşüm kağıtlarının üretiminde kullanılan atık kağıtların türlerinin arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farkın bulunduğu ve bunun için atık kağıt türlerinin farklı gruplarda yer almaları dikkati çeken bir unsur olmuştur. İşlem türleri bakımından incelenecek olursa, nanoselüloz ilavesiz ve NKS

ilaveli kriterlerinin benzer sonuçlara sahip olmalarından dolayı aynı grupta yer aldıkları, NFS ilaveli kriterinin ise istatistiksel olarak anlamlı bir farka sahip olmasından dolayı ayrı bir grupta yer aldığı gözlemlenmiştir. Geri dönüşüm kağıtlarının üretimindeki işlem oranları bakımından Duncan analizi sonuçlarına göre nanoselüloz ilavesiz üretim ve %3 oranında nanoselüloz süspansiyonu kullanımı istatistiksel olarak benzer özellik sergilemişler ve aynı grupta yer almışlardır. %6 ve %9 oranlarında nanoselüloz kullanımının ise istatistiksel olarak anlamlı bir farka sahip olduğu ve bundan ötürü farklı bir grupta yer aldığı belirlenmiştir.

Tablo 5.41. Farklı atık kağıt hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının yırtılma indisleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	Önem düzeyi
Düzeltilmiş model	154,890 ^a	20	7,744	28,924	0,000
Sabit	3606,009	1	3606,009	13467,822	0,000
Atık kağıt türü	114,081	2	57,041	213,037	0,000
Nanoselüloz türü	11,779	1	11,779	43,994	0,000
Nanoselüloz oranı	2,338	2	1,169	4,366	0,016
Kağıt türleri * İşlem türleri	1,430	2	0,715	2,671	0,075
Kağıt türleri * İşlem oranları	0,549	4	0,137	0,512	0,727
İşlem türleri * İşlem oranları	4,003	2	2,001	7,475	0,001
Kağıt türleri * İşlem türleri * İşlem oranları	5,395	4	1,349	5,037	0,001
Hata	22,491	84	0,268		
Toplam	4186,965	105			
Düzeltilmiş toplam	177,381	104			

$R^2 = 0,538$ (Düzeltilmiş $R^2 = 0,488$)

Tablo 5.42. Bağımsız değişkenlerin yırtılma indisleri üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları

Atık kağıt türleri	N	Gruplar		
		1	2	3
Ofis kağıdı	35	5,1197		
Gazete kağıdı	35		5,8011	
Oluklu mukavva	35			7,6177
Önem düzeyi		1,000	1,000	1,000

Tablo 5.42'nin devamı

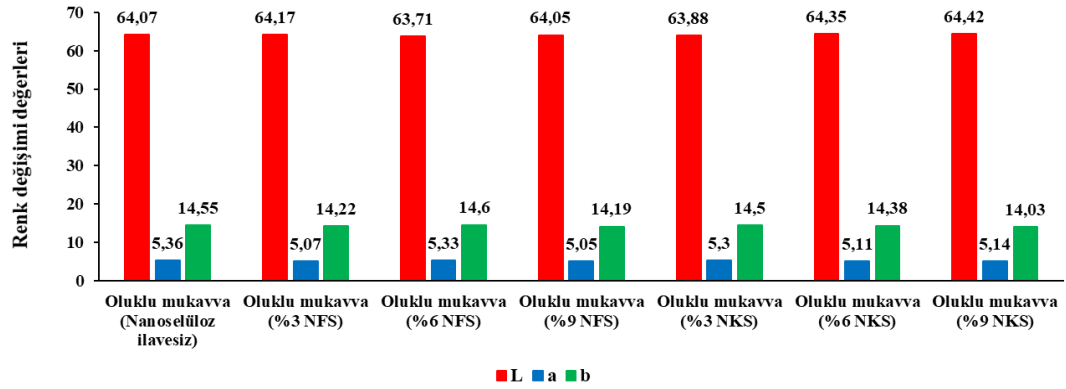
Nanoselüloz ilavesi	N	Gruplar	
		1	2
Nanoselüloz ilavesiz	15	5,7740	
NKS ilaveli	45	5,8853	
NFS ilaveli	45		6,6089
Önem düzeyi		0,431	1,000
Nanoselüloz ilave oranları	N	Gruplar	
		1	2
%0 oranında	15	5,7740	
%3 oranında	30	6,0197	
%9 oranında	30		6,3480
%6 oranında	30		6,3737
Önem düzeyi		0,104	0,864

5.6.3 Optik (Renk Değişimi, Aynasal Yansıtma, Sarılık ve Opaklık) Özellikler

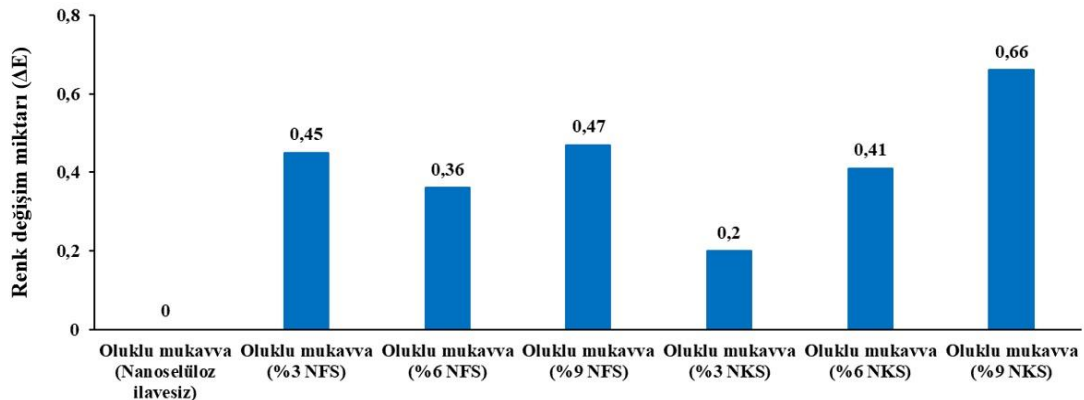
5.6.3.1 Renk değişim özellikleri

NFS ve NKS süspansiyonlarının %3, %6 ve %9 oranlarında ilavesiyle üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının renk değişim özellikleri ve renk değişim miktarları atık oluklu mukavva hamurundan üretilenler için Grafik 5.78 ve Grafik 5.79'da, atık gazete kağıdı hamurundan üretilenler için Grafik 5.80 ve Grafik 5.81'de, atık ofis kağıdı hamurundan üretilenler için Grafik 5.82 ve Grafik 5.83'te görülmektedir. Grafiklere bakılacak olursa NFS veya NKS süspansiyonlarının değişen konsantrasyonlardaki ilavelerinin, farklı atık kağıt hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının renk değişim özelliklerini fazla etkilemediği görülmüş ve her geri dönüşüm kağıt türü kendi arasında yaklaşık benzer renk değişim özellikleri sergilemiştir. Grafik 5.78'e göre atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının açıklık-koyuluk değerleri (L) 63 – 64, kırmızı renk miktarı (+a) 5 ve sarı renk miktarı (+b) 14 dolaylarında tespit edilmiştir. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların en yüksek renk değişim miktarı Grafik 5.79'da görüldüğü üzere $\Delta E=0,66$ olarak belirlenmiştir. Grafik 5.80'e bakıldığında atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının açıklık-koyuluk değerleri (L) 70 – 72, yeşil renk miktarı (-a) 0 – (-1) ve

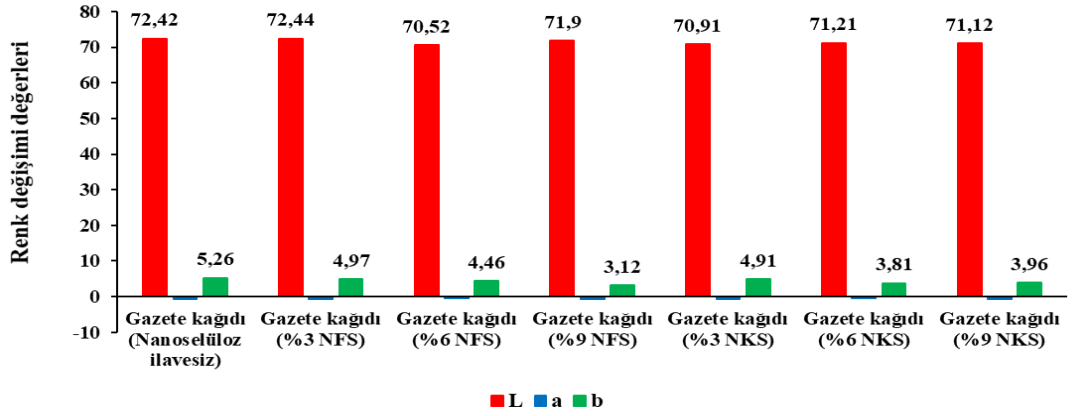
sarı renk miktarı (+b) 3 – 5 dolaylarında bulunmuştur. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların renk değişim miktarları Grafik 5.81’de verilmiştir. Bu grafiğe göre en yüksek renk değişim miktarı $\Delta E=2,2$ ile %9 NFS süspansiyonu ilaveli kağıtlarda tespit edilmiştir. Grafik 5.82’de atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının açıklık-koyuluk değerleri (L) 88 – 91, kırmızı renk miktarı (+a) 1 – 2 ve mavi renk miktarı (-b) -6 – (-8) civarında belirlenmiştir. Grafik 5.83’te farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların renk değişim miktarları görülmektedir. Grafik sonucuna göre en yüksek renk değişim miktarı %6 NKS süspansiyonu ilaveli kağıtlarda $\Delta E=2,92$ olarak bulunmuştur.



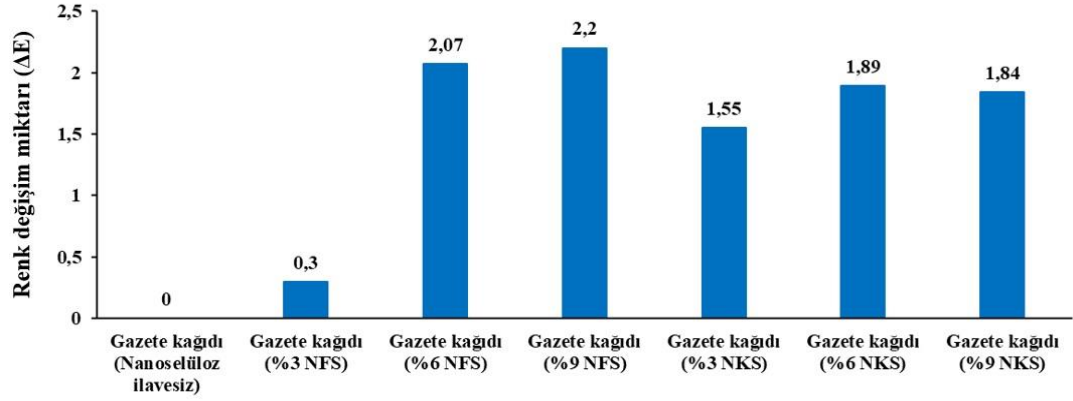
Grafik 5.78. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların renk değişim özellikleri (L: Kağıt renginin açıklık ve koyuluk değeri, +a: kırmızı renk miktarı, -a: yeşil renk miktarı, +b: sarı renk miktarı, -b: mavi renk miktarı)



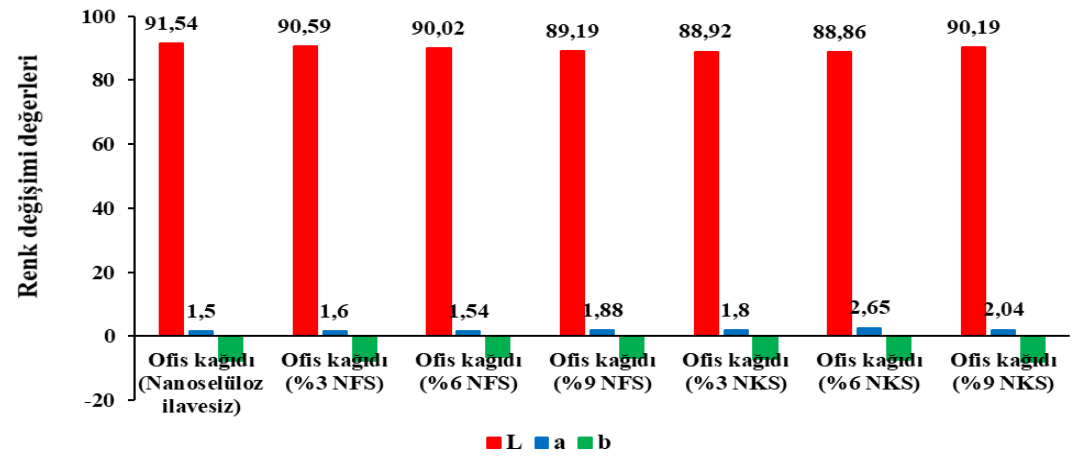
Grafik 5.79. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların renk değişim miktarları



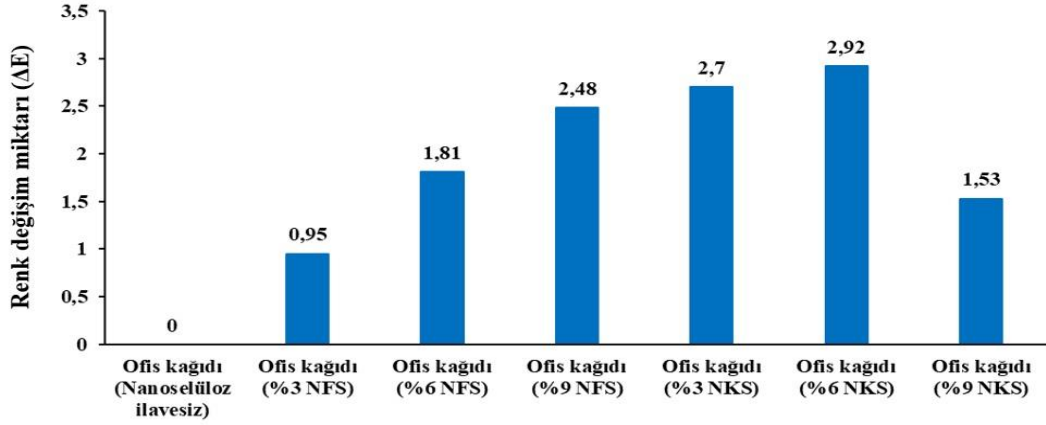
Grafik 5.80. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların renk değişim özellikleri (L: Kağıt renginin açıklık ve koyuluk değeri, +a: kırmızı renk miktarı, -a: yeşil renk miktarı, +b: sarı renk miktarı, -b: mavi renk miktarı)



Grafik 5.81. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların renk değişim miktarları



Grafik 5.82. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların renk değişim özellikleri (L: Kağıt renginin açıklık ve koyuluk değeri, +a: kırmızı renk miktarı, -a: yeşil renk miktarı, +b: sarı renk miktarı, -b: mavi renk miktarı)

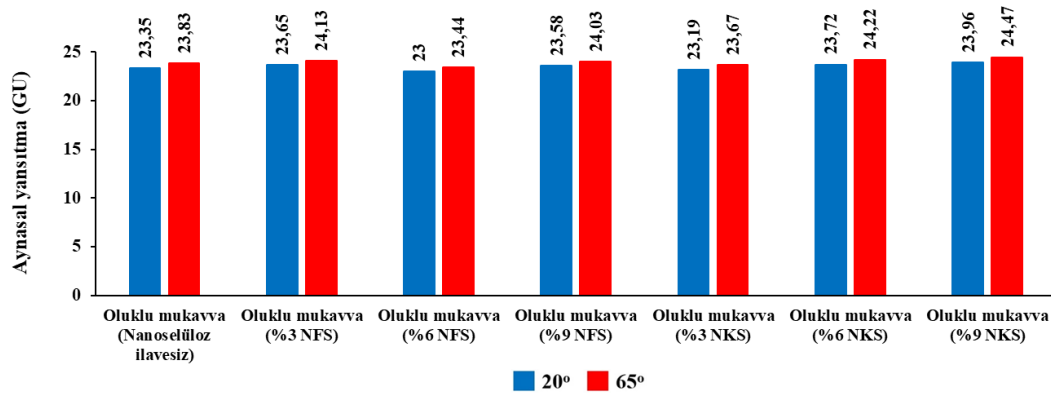


Grafik 5.83. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların renk değişim miktarları

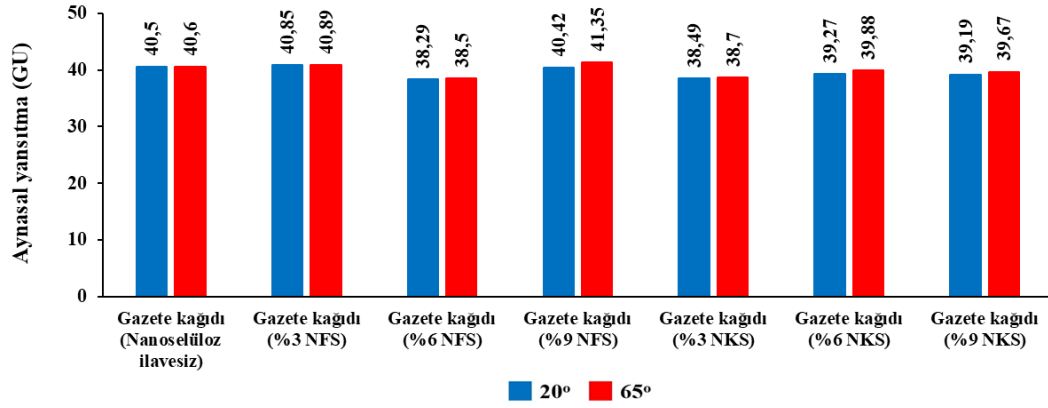
5.6.3.2 Aynasal yansıtma özellikleri

%3, %6 ve %9 oranlarındaki NFS ve NKS süspansiyonlarının atık kağıt hamurlarına ilavesiyle üretilen geri dönüşüm kağıtlarının aynasal yansıtma özellikleri atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtlar için Grafik 5.84’de, atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtlar için Grafik 5.85’de ve atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtlar için Grafik 5.86’da sunulmuştur. Farklı oranlardaki NFS ve NKS süspansiyonlarının atık oluklu mukavva hamurlarına ilavesiyle üretilen geri dönüşüm kağıtlarının 20° ve 65° açılarındaki aynasal yansıtma değerleri arasında belirgin bir fark görülmemiştir. 20° açısında aynasal yansıtma değerleri 23 GU civarında, 65° açısında aynasal yansıtma değeri ise 23 – 24 GU dolaylarında bulunmuştur. Atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının en yüksek aynasal yansıtma değerleri NFS süspansiyonu takviyesinde 20° açısı için 40,85 GU olarak %3 NFS içeriğinde, 65° açısı için 41,35 GU olarak %9 NFS içeriğinde elde edilmiştir. Atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş ve NKS süspansiyonu katkılı geri dönüşüm kağıtlarının en yüksek aynasal yansıtma değerleri 20° ve 65° açıları için birbirine yakın bulunmuş ve 38 – 39 GU dolaylarında tespit edilmiştir. Atık ofis kağıdı hamurlarından NFS süspansiyonuyla üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının 20° ve 65° açılarındaki aynasal yansıtma değerlerinin NFS oranındaki artışa ters orantılı biçimde kademeli olarak azaldığı görülmüştür. NKS süspansiyonuyla atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarında 20° açısındaki aynasal yansıtma değeri NKS süspansiyonunun oranındaki artışla ilk olarak 71,39 GU’ya azalmış, daha sonra ise 75,36 GU’ya yükselmiştir. 65° açısındaki aynasal yansıtma değerleri ise NKS

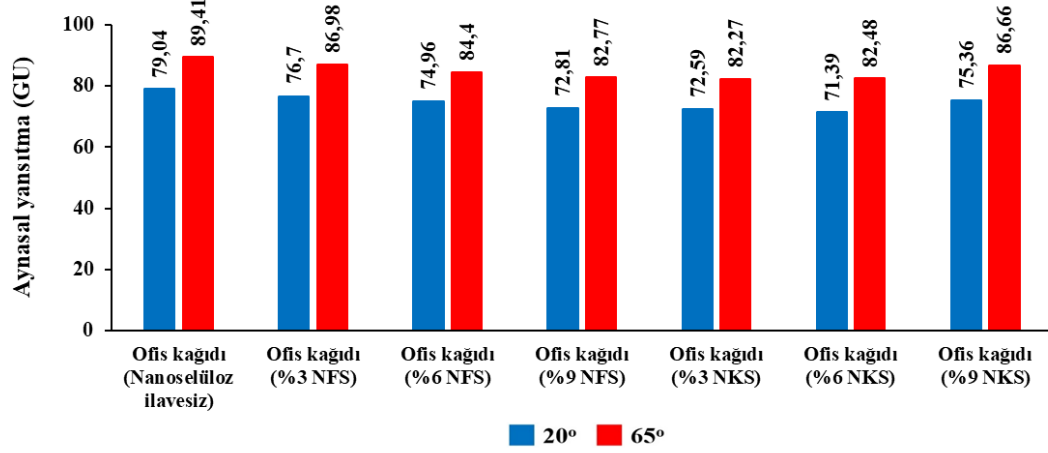
süspansiyonunun oranının artmasıyla, giderek artmış ve %9 NKS içeriğinde 86,66 GU'ya yükselmiştir. Atık ofis kağıdından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının en yüksek aynasal yansıtma değerleri nanoselüloz ilavesi olmadan üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarında 20° açısı için 79,04 GU olarak ve 65° açısı için 89,41 GU olarak tespit edilmiştir. Yapılan bir başka çalışmada Balea vd. (2016) okaliptüs hamuru ve mısır saplarından ürettikleri NFS süspansiyonlarını farklı atık kağıtların karışımlarından hazırladıkları kağıt safihalarının içerisine farklı konsantrasyonlarda ilave ederek yeni kağıtlar hazırlamışlardır. NFS ilavesiyle yeni kağıtların aynasal yansıtma değerlerinin azaldığı görülmüş ve en yüksek aynasal yansıtma değerleri NFS ilavesi yapılmamış kontrol örneklerinde belirlenmiştir. Her iki tür NFS ile takviye edilmiş kağıtların 62,5 olan en yüksek aynasal yansıtma değerleri okaliptüs-NFS ilavesiyle üretilmiş kağıtlarda 58 ile ve mısır sapı-NFS ilavesiyle üretilmiş kağıtlarda 60,5 ile en düşük seviyeye ulaşmıştır. Mısır sapı-NFS ilavesiyle üretilmiş kağıtların opaklık değerleri NFS konsantrasyonundaki artışla önce bir miktar artmış ve daha sonra yaklaşık aynı seviyede (%97) devam etmiştir. Okaliptüs-NFS ilavesiyle üretilmiş kağıtların opaklık değerleri ise kağıtlardaki NFS içeriğine bağlı olarak önce bir miktar artış göstermiş, ancak daha sonra azalarak %12 NFS içeriğinde %95 opaklık değeri ile en düşük seviyeye gelmiştir.



Grafik 5.84. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların aynasal yansıtma değerleri



Grafik 5.85. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların aynasal yansıtma değerleri

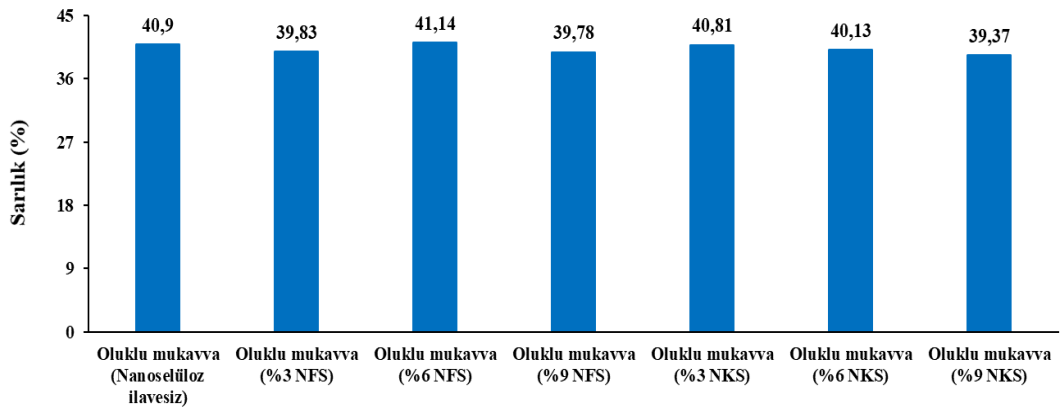


Grafik 5.86. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların aynasal yansıtma değerleri

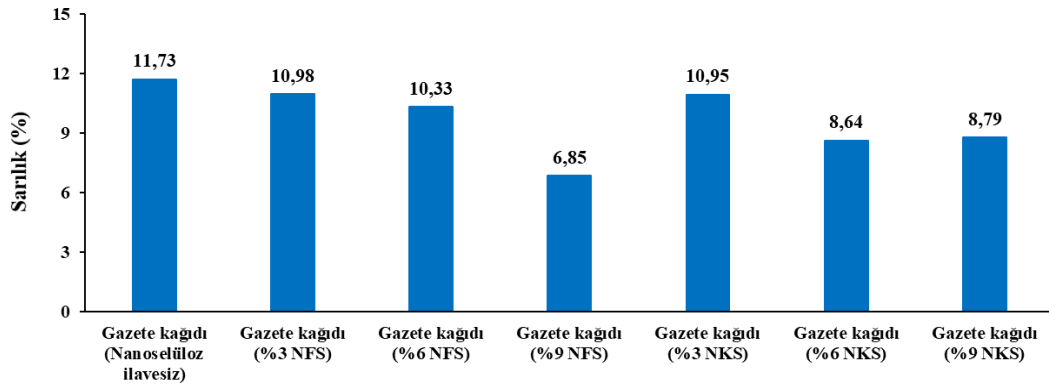
5.6.3.3 Sarılık özellikleri

Atık kağıt hamurlarına %3, %6 ve %9 oranlarında NFS ve NKS süspansiyonu ilavesi ile üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının sarılık özellikleri atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtlar için Grafik 5.87’de, atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtlar için Grafik 5.88’de ve atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtlar için Grafik 5.89’da gösterilmiştir. Atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarında NFS ve NKS süspansiyonlarının kullanımı, bu kağıtların sarılık özelliklerini farklı etkilemiştir. NFS süspansiyonunun oranının artmasıyla, atık oluklu mukavva hamurlarından üretilen geri dönüşüm kağıtlarının sarılık değerleri ilk olarak %6 NFS süspansiyonu ilavesinde en yüksek seviyeye (%41,14) ulaşmış, sonrasında bir miktar düşüş gözlenmiştir. NKS süspansiyonuyla

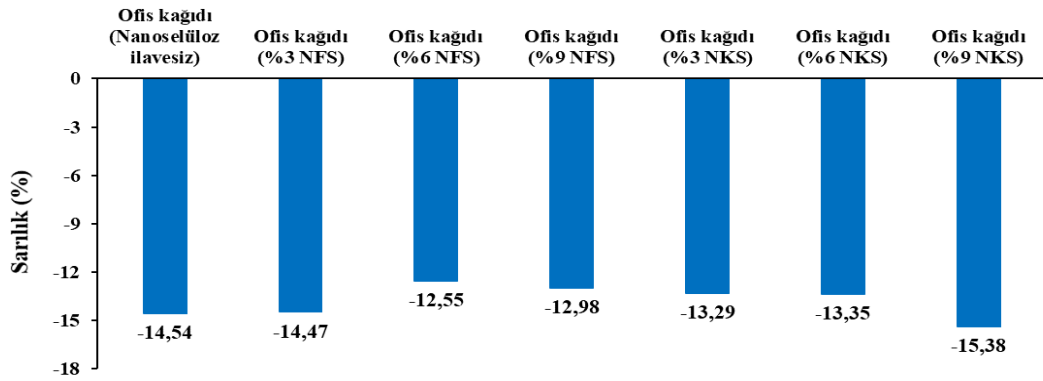
takviye edilerek atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının sarılık değerleri, NKS süspansiyonu içeriğinin artmasıyla bir azalış sergilemiş ve %39,37 ile %9 NKS süspansiyonu takviyesinde en düşük seviyeye ulaşmıştır. Atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarında NFS ve NKS süspansiyonlarının ilaveleri bu kağıtların sarılık değerlerini azaltmıştır. Bu kağıt türü için en yüksek sarılık değeri nanoselüloz ilavesi yapılmamış geri dönüşüm kağıtlarında %11,73 olarak bulunmuştur. NFS ve NKS süspansiyonlarının takviyesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının sarılık değerlerinin tamamının negatif olduğu ortaya konulmuştur. Bu kağıt türünde belirlenen en düşük sarılık değeri %-15,38 olarak %9 NKS süspansiyonu takviyesinde bulunmuştur. Wang vd. (2013), oluklu mukavva atıklarından oda sıcaklığında ve 180°C’de sıcak presle ürettikleri iki farklı nano-kağıt türünün optik özelliklerini araştırmışlardır. Oda sıcaklığında üretilen nano-kağıtlar yüksek saydamlık özelliği gösterirken, sıcak presle üretilmiş nano-kağıtların daha sarımsı bir renge sahip oldukları ve saydamlık özelliği göstermedikleri ortaya konulmuştur. Ayrıca 600 nm dalga boyunda yapılan analizde oda sıcaklığında üretilmiş nano-kağıtlar ışığın %85,2’sini geçirmişken, sıcak preste üretilmiş nano-kağıtlar ışığın %79’unu geçirmiştir.



Grafik 5.87. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların sarılık değerleri



Grafik 5.88. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların sarılık değerleri

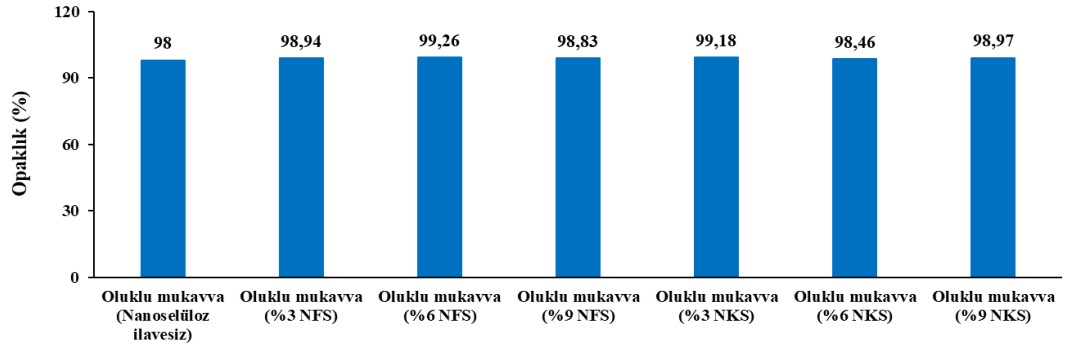


Grafik 5.89. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların sarılık değerleri

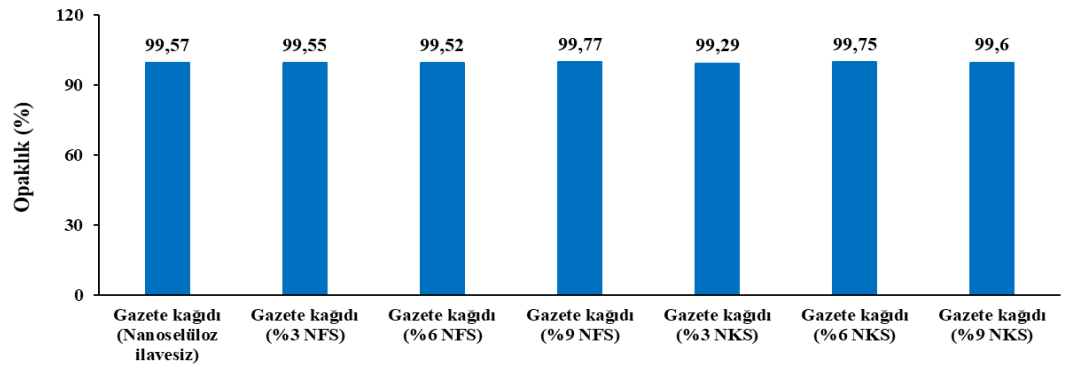
5.6.3.4 Opaklık özellikleri

NFS ve NKS süspansiyonlarının %3, %6 ve %9 oranlarında atık oluklu mukavva, gazete kağıdı ve ofis kağıdı hamurlarına ilaveleriyle üretilen geri dönüşüm kağıtlarının opaklık özellikleri sırasıyla Grafik 5.90, Grafik 5.91 ve Grafik 5.92’de verilmiştir. Grafik 5.90’a bakıldığında, farklı konsantrasyonlardaki NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların opaklık değerleri görülmektedir. Bu değerler arasında NFS ve NKS süspansiyonlarının oranlarının artmasıyla fazla bir değişim tespit edilememiş, bu kağıtların opaklık değerleri %98 – %99 dolaylarında seyretmiştir. Bu grafiğe göre atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtları içerisinde en yüksek opaklık değeri %99,26 olarak %6 NFS süspansiyonu ilaveli kağıtlarda bulunmuştur. Grafik 5.91’e göre atık gazete kağıdından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının opaklık değerleri NFS veya NKS süspansiyonlarının farklı oranlardaki ilaveleriyle bir değişim göstermemiş,

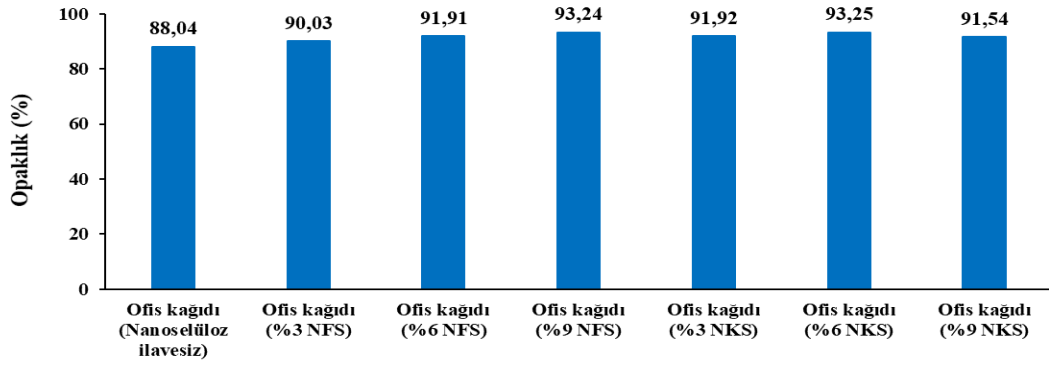
bu gruptaki bütün kağıt türlerinde opaklık değerleri %99 civarında tespit edilmiştir. Grafik 5.92’de farklı konsantrasyonlardaki NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının opaklık değerleri verilmiştir. Atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının opaklık değerleri NFS süspansiyonu ilavesiyle tedrici olarak yükselmiş ve %9 NFS süspansiyonu ilavesinde %93,24 seviyesine ulaşmıştır. NKS süspansiyonu ilavesinde ise konsantrasyon arttıkça opaklık değeri %6 NKS’de %93,25 ile en yüksek seviyeye ulaşmış, daha sonra bir miktar azalarak %91,54 seviyesine gerilemiştir. Atık ofis kağıdı hamurlarından üretilen geri dönüşüm kağıtlarının da opaklık değerlerinde, NFS ve NKS süspansiyonlarının farklı oranlarda kullanılmasıyla fazla bir değişim gözlenmemiş, bu değerler %90 – %93 arasında saptanmıştır. González vd. (2012) %3, %6 ve %9 oranlarında elde ettikleri TEMPO oksidasyonlu NFS liflerini okalıptüs hamurundan üretilen kağıtlarda katkı maddesi olarak kullanmışlardır. Kağıtların opaklıkları NFS ilavesi yapılmamış kağıtlarda %83,9; %3 NFS ilaveli kağıtlarda %85,7; %6 NFS ilaveli kağıtlarda %83,4 ve %9 NFS ilaveli kağıtlarda %84,6 olarak tespit edilmiştir.



Grafik 5.90. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların opaklık değerleri



Grafik 5.91. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların opaklık değerleri



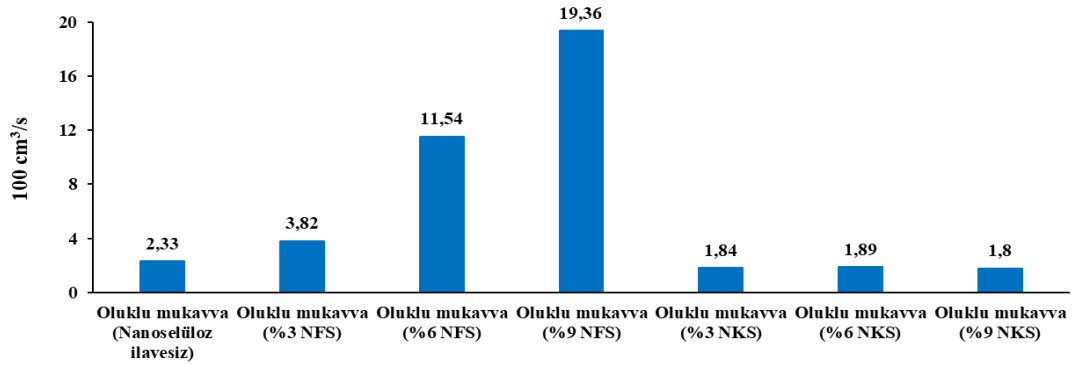
Grafik 5.92. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların opaklık değerleri

5.6.4 Bariyer (Porozite ve Su absorpsiyonu) Özellikleri

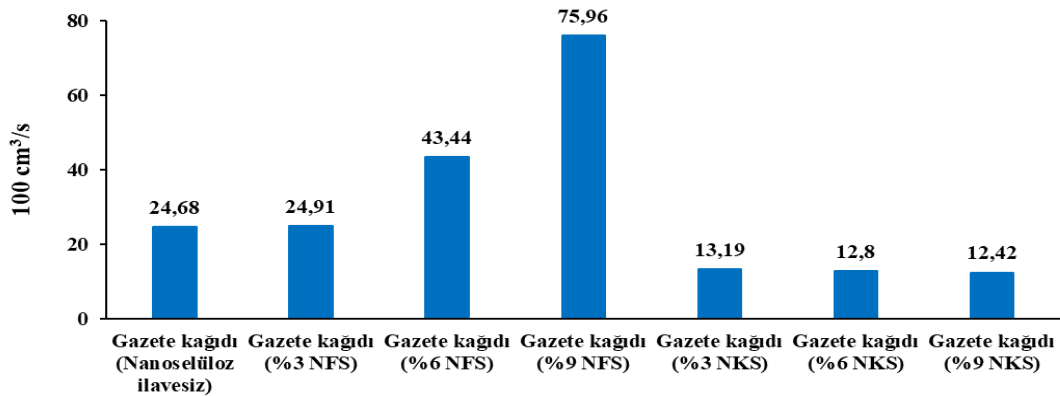
5.6.4.1 Porozite özellikleri

NFS ve NKS süspansiyonlarının %3, %6 ve %9 oranlarında ilavesiyle üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının porozite özelliklerini gösteren hava geçirgenlik süreleri (100 cm³/s) atık oluklu mukavva hamurundan üretilmiş geri dönüşüm kağıtları için Grafik 5.93'de, atık gazete kağıdı hamurundan üretilmiş geri dönüşüm kağıtları için Grafik 5.94'de ve atık ofis kağıdı hamurundan üretilmiş geri dönüşüm kağıtları için Grafik 5.95'de verilmiştir. Atık oluklu mukavva hamurundan NFS süspansiyonu katkısıyla üretilmiş kağıtların hava geçirgenlik süreleri NFS süspansiyonu oranının artmasıyla yükselmiştir. Başka bir deyişle, geri dönüşüm kağıtlarına ilave edilen NFS süspansiyonunun konsantrasyonundaki artış, bu kağıtların hava dirençlerini oldukça geliştirmiş ve porozitelerini azaltmıştır. NKS süspansiyonu ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların hava geçirgenlik süreleri ise yaklaşık aynı seviyelerde (1,8 sn civarında) tespit edilmiştir. Benzer sonuçlar atık gazete ve ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarında da görülmüştür. Bu atık kağıt türlerinde de NFS süspansiyonunun etkisi açık bir şekilde görülmüştür. NKS süspansiyonunun ilavesi ise atık gazete ve ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarında fazla bir etki yaratmamış ve hava geçirgenlik süreleri atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtlar için yaklaşık 12 – 13 sn ve atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtlar için yaklaşık 1 sn civarında bulunmuştur. Farklı atık kağıt hamurlarından üretilen geri dönüşüm kağıtlarının en yüksek hava geçirgenlik süreleri %9 NFS süspansiyonu ilavesinde elde edilmiş ve bu süreler atık oluklu

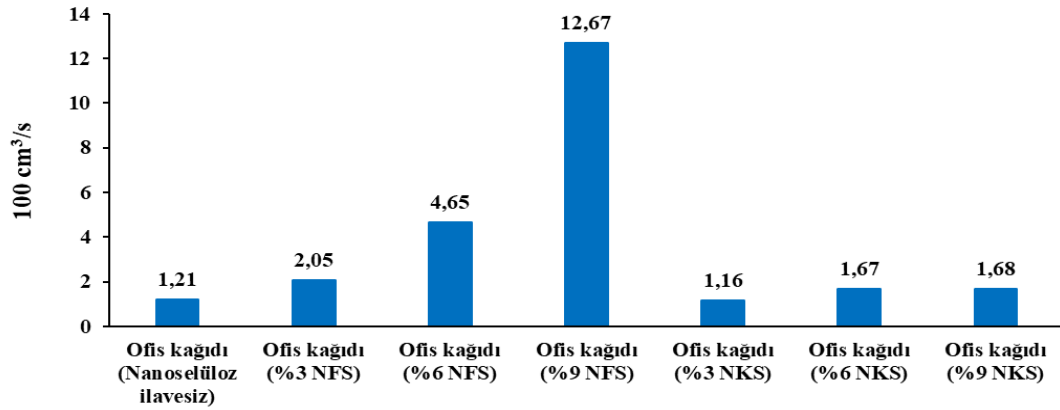
mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtlar için 19,36 sn; atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtlar için 75,96 sn ve atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtlar için 12,67 sn olarak belirlenmiştir. Vallejos vd. (2016) okalıptüs talaşlarından ürettikleri NFS liflerini, okalıptüs hamurundan kağıt üretiminde katkı maddesi olarak %3, %6 ve %9 oranlarında kullanmışlardır. Üretilen kağıtların poroziteleri sırasıyla %0 NFS (kontrol) içeriğinde $63,9 \pm 0,6$; %3 NFS içeriğinde $61,8 \pm 0,3$; %6 NFS içeriğinde $57,1 \pm 0,7$ ve %9 NFS içeriğinde $55,9 \pm 0,5$ olarak saptanmıştır. Nanoselüloz ilavesiyle üretilmiş kağıtların porozite özellikleri hakkında yapılmış diğer bir çalışmada Latifah vd. (2020) Kelempayan (*Neolamarckia Cadamba*) odunundan elde ettikleri farklı konsantrasyonlardaki NFS'leri kağıt üretiminde katkı maddesi olarak kullanmışlar ve son kağıtların bazı bariyer özelliklerini araştırmışlardır. NFS takviyeli kağıtların hava geçirgenlikleri NFS süspansiyonu ilavesiyle azalmıştır. En düşük hava geçirgenliği %8 NFS ilaveli kağıtlarda $2,49 \text{ mm (Pa.s)}^{-1}$ olarak saptanmış ve kontrol örneğine göre %60'lık bir azalma gözlenmiştir.



Grafik 5.93. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların hava geçirgenlik süreleri



Grafik 5.94. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların hava geçirgenlik süreleri



Grafik 5.95. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların hava geçirgenlik süreleri

Tablo 5.43’de farklı atık kağıt hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının hava geçirgenlik süreleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları görülmektedir. Bu tabloya göre kağıt türü, işlem türü, işlem oranı, kağıt türleri*işlem türleri, kağıt türleri*işlem oranları, işlem türleri*işlem oranları ve kağıt türleri*işlem türleri*işlem oranları kriterlerinin hata payı $p < 0,05$ için bunların geri dönüşüm kağıtlarının hava geçirgenlik süreleri üzerine istatistiksel olarak anlamlı etkilerinin olduğu belirlenmiştir. Geri dönüşüm kağıtlarının hava geçirgenlik süreleri için atık kağıt türleri, nano-selüloz türleri ve nano-selüloz ilave oranları bakımından yapılan Duncan analizi sonuçları Tablo 5.44’de verilmiştir. Bu tabloya göre kağıt türleri, işlem türleri ve işlem oranlarını meydana getiren kriterlerin tamamının birbirleri arasında istatistiksel olarak anlamlı farkların bulunmasından ötürü, bütün bu kriterlerin tamamının farklı gruplarda yer aldıkları görülmüştür.

Tablo 5.43. Farklı atık kağıt hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının hava geçirgenlik süreleri için tek değişkenli varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	Önem düzeyi
Düzeltilmiş model	31664,769 ^a	20	1583,238	264,607	0,000
Sabit	13535,299	1	13535,299	2262,155	0,000
Atık kağıt türü	11460,099	2	5730,050	957,663	0,000
Nanoselüloz türü	5918,053	1	5918,053	989,084	0,000
Nanoselüloz oranı	2341,063	2	1170,531	195,631	0,000
Kağıt türleri * İşlem türleri	3796,302	2	1898,151	317,238	0,000

Tablo 5.43'ün devamı

Kağıt türleri * İşlem oranları	1122,799	4	280,700	46,913	0,000
İşlem türleri * İşlem oranları	2381,468	2	1190,734	199,007	0,000
Kağıt türleri * İşlem türleri * İşlem oranları	1245,467	4	311,367	52,039	0,000
Hata	460,719	77	5,983		
Toplam	49771,714	98			
Düzeltilmiş toplam	32125,488	97			

$R^2 = 0,538$ (Düzeltilmiş $R^2 = 0,488$)

Tablo 5.44. Bağımsız değişkenlerin hava geçirgenlik süreleri üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları

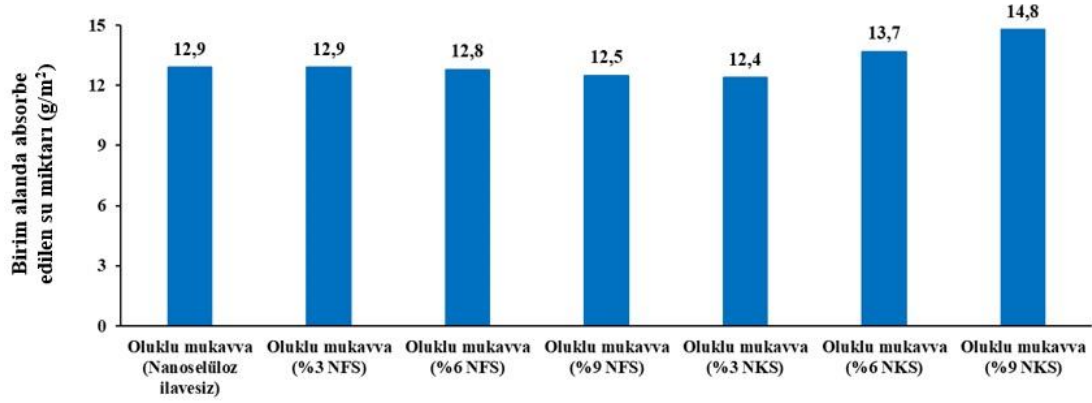
Atık kağıt türleri	N	Gruplar			
		1	2	3	
Ofis kağıdı	32	3,7697			
Oluklu mukavva	33		6,2694		
Gazete kağıdı	33			29,9248	
Önem düzeyi		1,000	1,000	1,000	
Nanoselüloz ilavesi	N	Gruplar			
		1	2	3	
NKS ilaveli	44	5,4707			
Nanoselüloz ilavesiz	12		9,4100		
NFS ilaveli	42			22,8907	
Önem düzeyi		1,000	1,000	1,000	
Nanoselüloz ilave oranları	N	Gruplar			
		1	2	3	4
%3 oranında	27	7,5611			
%0 oranında	12		9,4100		
%6 oranında	30			12,6680	
%9 oranında	29				21,3079
Önem düzeyi		1,000	1,000	1,000	1,000

5.6.4.2 Su absorpsiyonu özellikleri

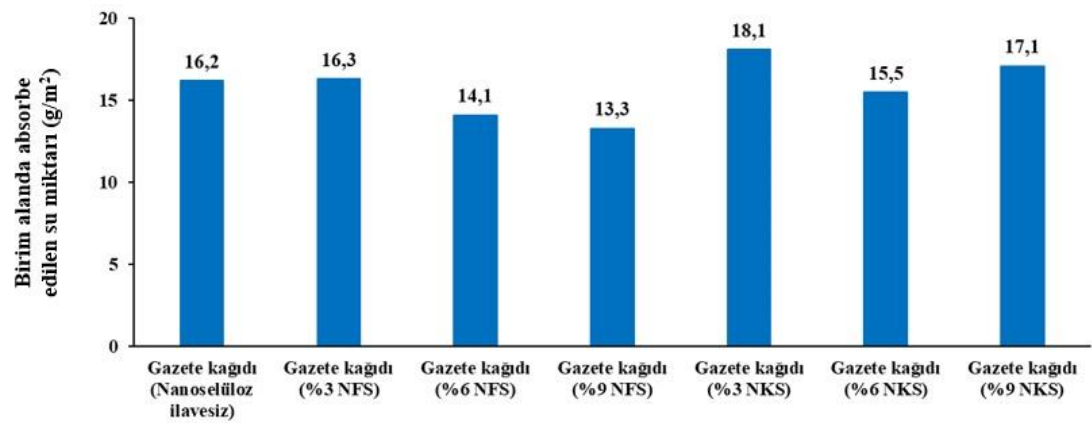
Farklı atık kağıt hamurlarından NFS ve NKS süspansiyonlarının %3, %6 ve %9 oranlarında ilaveleriyle üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının birim alanda absorbe ettikleri su miktarları g/m^2 olarak sırasıyla atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtlar için Grafik 5.96'da, atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtlar için Grafik 5.97'de ve atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtlar için Grafik 5.98'de görülmektedir. NFS süspansiyonu takviyesiyle atık oluklu mukavva

hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının birim alanda absorbe ettikleri su miktarları, NFS süspansiyonunun oranının artmasıyla birlikte bir miktar düşüş göstermiştir. Bu durum NFS süspansiyonu ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının yüzey hidrofobikliğinin artmasıyla açıklanabilir. NFS'nin aksine artan oranlarda NKS süspansiyonu ilavesi atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının hidrofobik özelliklerini azaltarak, birim alanda absorbe ettikleri su miktarlarını arttırmıştır. Bu kağıt grubu içerisinde hidrofobik özelliği en güçlü olan ve birim alanda absorbe ettiği su miktarı en az ($12,4 \text{ g/m}^2$) olan kağıt türünün %3 NKS süspansiyonu ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtları olduğu saptanmıştır. Birim alanda absorbe edilen en yüksek su miktarı %9 NKS süspansiyonu ile takviye edilerek atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarında $14,8 \text{ g/m}^2$ olarak bulunmuştur. Atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının hidrofobiklik özellikleri ilave edilen nanoselüloz süspansiyonuna göre değişiklik göstermiştir. NFS süspansiyonunun artan oranlarda ilavesi bu kağıtların hidrofobik özelliklerini geliştirerek, birim alanda absorbe ettikleri su miktarlarının azalmasını sağlamıştır. En gelişmiş hidrofobik özellik ve birim alanda en düşük su absorpsiyonu ($13,3 \text{ g/m}^2$) %9 NFS süspansiyonu ilave edilmiş atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarında gözlemlenmiştir. Birim alanda absorbe edilen en yüksek su miktarı ise $18,1 \text{ g/m}^2$ olarak %3 NKS süspansiyonu ilaveli atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarında belirlenmiştir. Atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarında ise NFS süspansiyon oranının artmasıyla kağıtların hidrofobik özellikleri düşmüş ve bu nedenle birim alanda absorbe edilen su miktarı bir miktar artmıştır. NFS süspansiyonunun ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilen geri dönüşüm kağıtlarında birim alanda absorbe edilen en yüksek su miktarı $14,4 \text{ g/m}^2$ olarak %9 NFS süspansiyonu katkılı kağıtlarda tespit edilmiştir. Atık ofis kağıdı hamurlarından üretilen geri dönüşüm kağıtlarının en düşük ve en yüksek absorbe ettikleri su miktarı değerleri $12,4 \text{ g/m}^2$ ve $14,5 \text{ g/m}^2$ olarak sırasıyla %3 ve %6 NKS süspansiyonu ile takviye edilerek üretilmiş kağıtlarda elde edilmiştir. NKS süspansiyonu ilaveli kağıtlarda absorbe edilen su miktarlarındaki düzensizliğin sebebi, NKS partiküllerinin kümelenme probleminden ötürü bunların kağıt içerisinde belirli bölgelerde yoğunlaşmalarından kaynaklanmıştır. Missoum vd. (2013) alkil keten dimer (AKD)

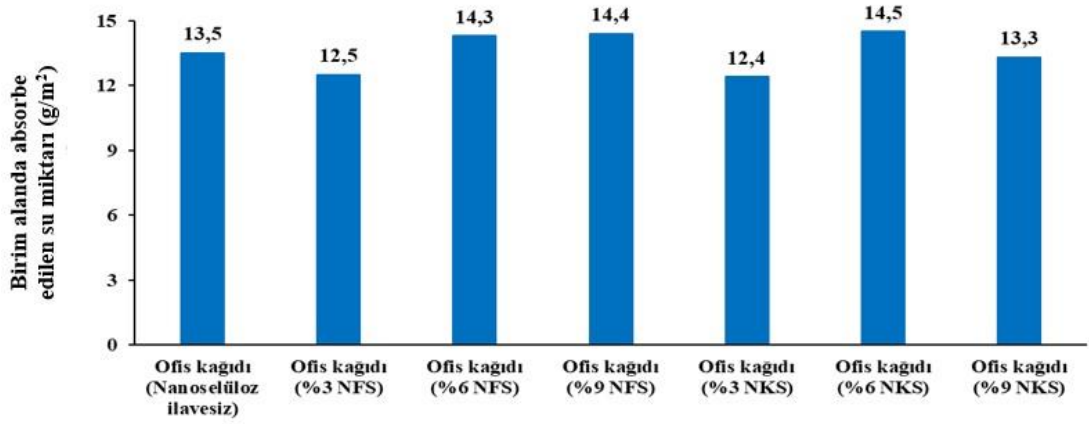
modifiyeli NFS liflerini %5, %10, %20, %30 ve %50 oranlarında kağıt üretim katkı maddesi olarak kullanmışlar, elde edilen son kağıtların bariyer özelliklerini incelemişlerdir. Kaplanmış kağıtların hava geçirgenlik değerleri hem saf hem de modifiyeli NFS'lerin ilavesiyle azalma göstermiştir. İlave edilen NFS'lerin oranı arttıkça, bu iki tür NFS ile kaplanmış kağıtların hava geçirgenlikleri $1,2 \text{ K m}^2$ 'den $0,2 \text{ K m}^2$ 'ye azalmıştır. NFS ilave edilmemiş kağıtların su emilim değeri $97 \pm 13 \text{ g/m}^2$ olarak bulunmuş ve saf NFS ilavesiyle üretilen kağıtların su emilim değerleri NFS konsantrasyonu artmasına rağmen önemli bir farklılık göstermemiştir. Modifiyeli NFS'lerin ilavesinde ise bu değerler NFS ilave edilmemiş kağıtlara kıyasla çok büyük bir düşüş sergilemiş ve en düşük değer olarak $13 \pm 1 \text{ g/m}^2$ elde edilmiştir.



Grafik 5.96. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık oluklu mukavva hamurlarından üretilmiş kağıtların birim alanda absorbe ettikleri su miktarları



Grafik 5.97. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık gazete kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların birim alanda absorbe ettikleri su miktarları



Grafik 5.98. Farklı oranlarda NFS ve NKS süspansiyonlarının ilavesiyle atık ofis kağıdı hamurlarından üretilmiş kağıtların birim alanda absorbe ettikleri su miktarları

Tablo 5.45’de farklı atık kağıtlar hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının absorbe ettikleri su miktarları için tek değişkenli varyans analizi sonuçları gösterilmiştir. Tablo incelendiğinde, kağıt türleri, işlem türleri, kağıt türleri*işlem türleri ve kağıt türleri*işlem oranlarının hata payı $p < 0,05$ durumunda bu kriterlerin geri dönüşüm kağıtlarının absorbe ettikleri su miktarları üzerine istatistiksel olarak anlamlı etkilerinin olduğu belirlenmiştir. İşlem oranları, işlem türleri*işlem oranları ve kağıt türleri*işlem türleri*işlem oranları kriterlerinin ise hata payı $p > 0,05$ durumunda bunların geri dönüşüm kağıtlarının absorbe ettikleri su miktarları üzerine istatistiksel olarak anlamlı bir etkisinin bulunmadığı söylenebilmektedir. Tablo 5.46’da bağımsız değişkenlerin absorbe edilen su miktarları üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları gösterilmiştir. Bu tablo üretimde kullanılan atık kağıt türlerine göre incelenecek olursa, oluklu mukavva ve ofis kağıdı hamurlarından üretilen geri dönüşüm kağıtlarının absorbe edilen su miktarları üzerine olan etkilerinin birbirlerine benzer olmalarından dolayı bunların aynı grupta yer aldıkları, ancak gazete kağıdı hamurlarından üretilen geri dönüşüm kağıtlarının absorbe edilen su miktarları üzerine olan etkisinin ise diğerlerine kıyasla farklı olmasından ötürü ayrı bir grupta yer aldığı sonucu çıkarılmıştır. Benzer bir durum uygulanan işlem türleri arasında da görülmektedir. Nanoselüloz ilavesi yapılmadan üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının absorbe ettikleri su miktarları ayrı ayrı hem NFS hem de NKS süspansiyonu ilave edilerek üretilen kağıtların absorbe ettikleri su miktarları ile benzerlik göstermiş ve bu kriterler arasındaki istatistiksel olarak meydana gelen fark neticesinde iki farklı grupta yer almışlardır. Uygulanan farklı

işlem oranlarının arasında ise istatistiksel olarak herhangi bir fark görülmemiş ve bu yüzden bütün işlem oranları tek bir grup içerisinde yer almıştır.

Tablo 5.45. Farklı atık kağıt hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının absorbe ettikleri su miktarları için tek değişkenli varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	Önem düzeyi
Düzeltilmiş model	216,667 ^a	20	10,833	5,138	0,000
Sabit	15422,401	1	15422,401	7314,147	0,000
Atık kağıt türü	110,723	2	55,361	26,255	0,000
Nanoselüloz türü	16,820	1	16,820	7,977	0,006
Nanoselüloz oranı	0,218	2	0,109	0,052	0,950
Kağıt türleri * İşlem türleri	21,373	2	10,687	5,068	0,009
Kağıt türleri * İşlem oranları	46,462	4	11,616	5,509	0,001
İşlem türleri * İşlem oranları	4,973	2	2,487	1,179	0,314
Kağıt türleri * İşlem türleri * İşlem oranları	11,333	4	2,833	1,344	0,264
Hata	132,840	63	2,109		
Toplam	17207,840	84			
Düzeltilmiş toplam	349,507	83			

$R^2 = 0,538$ (Düzeltilmiş $R^2 = 0,488$)

Tablo 5.46. Bağımsız değişkenlerin absorbe edilen su miktarları üzerine etkileri ve homojenlik gruplarına dair yapılan Duncan analizi sonuçları

Atık kağıt türleri	N	Gruplar	
		1	2
Oluklu mukavva	28	13,143	
Ofis kağıdı	28	13,557	
Gazete kağıdı	28		15,800
Önem düzeyi		0,290	1,000
Nanoselüloz ilavesi	N	Gruplar	
		1	2
NFS ilaveli	36	13,678	
Nanoselüloz ilavesiz	12	14,200	14,200
NKS ilaveli	36		14,644
Önem düzeyi		0,242	0,318

Tablo 5.46'nın devamı

Nanoselüloz ilave oranları	N	Gruplar
		1
%3 oranında	24	14,100
%6 oranında	24	14,150
%0 oranında	12	14,200
%9 oranında	24	14,233
Önem düzeyi		0,799

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Dünyada yaşanan hızlı nüfus artışı ve buna endeksli olarak artan ihtiyaçlar çerçevesinde, yüzyıllardan beri insanlığın temel gereksinimlerini karşılayan geleneksel petrol esaslı malzemelere olan ihtiyaçta günden güne artmaktadır. Ancak bu malzemelerin kullanımı, petrol vb. fosil kaynakların sınırlı olması, sürekli dalgalanan bir fiyat endeksinde yer alması ve çeşitli çevresel dezavantajlarından ötürü içinde bulunduğumuz yüzyılda negatif bir eğilim içerisine girmiştir. Bilim adamları ve çevrecilere göre bu tür petrol esaslı malzemelerin kullanım alanları olabildiğince sınırlandırılmalı ve artık insanoğlu bu malzemelerin yerini alabilecek yeni nesil biyo-esaslı ürünlere yönelmelidir. Doğal kaynakların hızlı bir şekilde yok edilmesiyle ortaya çıkan çevresel sorunların küresel boyutlara ulaşması, biyo-esaslı ürünlerin imalatının ve kullanımının önemini giderek artırmıştır. Günümüzde teknoloji, biyokimya ve mühendislik alanlarında gerçekleşen yeniliklerle tarımsal atık, biyo-atık, geri dönüşüm malzemesi vb. yenilenebilir kaynaklardan çevreye duyarlı yeni ürünler elde edilebilmektedir.

Farklı biyolojik atıklardan üretilen yeni nesil biyo-esaslı nanomalzemeler, gerek bu atıkların teknolojik olarak değerlendirilmeleri bakımından, gerekse doğaya olan zararları bilinen geleneksel petrol esaslı malzemelerin yerini almaları bakımından bilim dünyasında oldukça önemli bir yer arz etmektedir. Bu nedenle bilimsel olarak kullanım alanları oldukça sınırlı olan yıllık bitkiler, tarımsal ve hayvansal atıklar, evsel atıklar vb. doğal kaynakların farklı polimerik malzemelerle takviye edilerek çevreye duyarlı, ucuz ve mekanik, fiziksel, termal vb. özellikleri yüksek biyo-esaslı nanomalzemelerin üretiminde değerlendirilmeleri teşvik edilmelidir.

Doğaya yapmış oldukları pozitif katkılarının yanı sıra yıllık bitki ve/veya atıklarının biyo-esaslı nanomalzeme üretiminde kullanılmaları orman varlığının korunması bakımından da önemlidir. Bu doğal lif kaynaklarının nanomalzeme üretiminde kullanılmasıyla, üretim daha ucuz ve etkin bir hale getirilebilir. Ayrıca bu malzemelerle gerçekleştirilen üretimde daha az enerjiye ihtiyaç duyulmasından ötürü

enerji tüketiminde tasarrufa gidilebilir, daha az miktarda katı veya gaz atığın açığa çıkması sağlanarak çevresel kirlenme asgari seviyeye çekilebilir.

Bu çalışmada hammadde olarak ülkemizde bol miktarda üretilen, ancak kuruyemiş ve yağ üretimi dışında atıklarından faydalanılamayan ayçiçeği bitkisinin sapları kullanılmıştır. Ağartma işlemi ile içeriğindeki lignin ve hemiselülozlar uzaklaştırılan ayçiçeği sapı liflerinden mekanik yöntem ile nanofibril selüloz (NFS), kimyasal yöntem ile nanokristalin selüloz (NKS) üretilmiştir. Elde edilen farklı tipteki nanoselülozların türbidite (bulanıklık), zeta potansiyel, sülfür içeriği, morfolojik, kimyasal, ısı ve kristallik özellikleri belirlenmiştir. NFS ve NKS'lere farklı oranlarda ilave edilen polivinil alkol (PVA), borik asit (BA) matrisleri ve melamin formaldehit (MF) tutkalı ile nanokompozit filmler üretilmiş, elde edilen bu yeni nano partikül süspansiyonlar ile kontrplak yüzeylerinin kaplama işlemi gerçekleştirilmiş, nanokompozit filmlerin ve kaplanmış kontrplakların ısı, kimyasal, mekanik ve yüzey özellikleri tespit edilmiştir. NKS ve NFS süspansiyonları kullanılarak düşük gramajlı ağartılmamış kraft kağıtları farklı tabaka sayılarında kaplanmış, diğer taraftan farklı atık kağıt türü hamurları bu nanopartikül süspansiyonları ile farklı oranlarda takviye edilerek geri dönüşüm kağıtları üretilmiştir. Kaplama işlemi yapılmış ve atık kağıt hamurlarından üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının fiziksel, mekanik, bariyer ve optik özellikleri incelenmiştir.

NFS ve NKS üretiminden önce ayçiçeği saplarının kimyasal bileşenleri belirlenmiştir. Selülozik malzemelerin kimyasal bileşenlerinden en önemlileri olarak kabul edilen holoselüloz ve ligninin içerikleri sırasıyla %64,14 ve %16,07 olarak bulunmuştur. Ayrıca nanoselüloz üretiminde önemli bir yere sahip olan α -selüloz oranı da %49,57 olarak tespit edilmiştir.

NFS ve NKS'lerin türbidite özelliklerine bakıldığında bu değerler sırasıyla 14,30 FNU ve 1,02 FNU olarak belirlenmiştir. NFS'lerin türbidite değerleri üretimde kullanılan öğütme işleminin her aşamasında giderek azalmış ve 14,30 FNU değeri 5. öğütme tekrarında yani liflerin nano boyuta geldiği süreçte elde edilmiştir. Zeta potansiyel değerleri NFS için -38,2 mV olarak bulunmuşken, NKS için -39,06 olarak bulunmuştur. NFS'lerin zeta potansiyelleri ise liflerin öğütme tekrar sayısındaki artışla

birlikte -35,6 mV'dan -38,2 mV'a yükselmiştir. Bu durum liflerin nano boyuta yaklaştıkça toplam yüzey alanlarının artmasıyla açıklanmaktadır. Bir diğer husus ise NKS'lerin zeta potansiyelinin NFS'lerinkinden yüksek, türbiditelerinin ise daha düşük olmasıdır. NFS üretimindeki enerji tüketimi öğütme işlemindeki tekrar sayısı ile doğru orantılı olarak artmış ve 5. tekrarda 2,4 kWhkg⁻¹ olarak tespit edilmiştir.

NFS'lerin morfolojik özellikleri ilk olarak optik mikroskop ile incelenmiş ve öğütme işlemindeki tekrar sayısındaki artışla birlikte liflerde meydana gelen fibrilleşmenin de arttığı ortaya konulmuştur. Yapılan SEM ve S/TEM analizleri sonucunda maserasyon ve ağartma işlemi ile hammaddelerden lignin ve hemiselülozların uzaklaştırıldığı, elde edilen nanofibril selülozların ağsı bir yapıya sahipken, nanokristalin selülozların ise iğne şeklinde bir yapıya sahip oldukları görülmüştür. Hammadde, ağartılmış lif, NFS ve NKS'lerin genişlikleri sırasıyla 109,65 µm, 12,18 µm, 15,03 nm ve 13,91 nm olarak belirlenmiştir. Bunun yanısıra NKS'lerin ortalama uzunlukları ise 60,44 nm olarak bulunmuştur. XRD analizi ile örneklerin kristallik indisleri hammadde için %55,07; ağartılmış lif için %77,34; NFS için %82,64 ve NKS için %83,09 olarak saptanmıştır. Örneklerin ısı özelliklerine bakıldığında temel ısı bozunmalarının hammadde, ağartılmış lif, NFS ve NKS için sırasıyla 240°C – 370°C, 220°C – 370°C, 200°C – 300°C – 500°C ve 290°C – 420°C arasında gerçekleştiği belirlenmiştir. TGA analizi sonucunda kalıntı madde miktarları hammadde için %22,11; ağartılmış lif için %18,25; NKS için %18,44 ve NFS için %25,03 olarak bulunmuştur. DSC analizinde NFS için 200°C – 250°C aralığında görülen pik ve NKS için 325°C – 360°C aralığında görülen pik bu örneklerin asıl bozunma sıcaklıklarını göstermektedir. FTIR analizi ile hammadde, ağartılmış lif, NFS ve NKS'lerin kimyasal yapılarını simgeleyen O–H, C–H, C=O, C–O–C, C–O vb. bağlar ortaya konulmuştur. Örneklerin NFS ve NKS formuna getirilmesiyle birlikte, hammaddede ve ağartılmış liflerde görülen kimyasal bağların bazılarının mekanik ve kimyasal işlemlerden dolayı bu iki nanoselüloz türünde görülmedikleri saptanmıştır. NKS'ler sülfürik asit hidrolizi ile üretilmelerinden ötürü ne kadar saf su ile santrifüj ve diyaliz işlemine tabi tutulsalarda, yine de bir miktar yüzeylerinde sülfür iyonlarını barındırmaktadırlar. Bundan dolayı NKS'lere kondüktometrik titrasyon analizi yapılmış; kondüktivitesi 193,74 (µS/cm) ve sülfür içeriği %1,82 olarak tespit edilmiştir. BA ve PVA ilavesiyle NKS ve NFS

süspansiyonlarının pH değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. NFS ve NKS arasında analizlerle ortaya konulan farklar Tablo 6.1’de özetlenmiştir.

Tablo 6.1. NFS ve NKS’lerin özellikleri arasında tespit edilen farkların özet halinde gösterimi

	NKS		NFS	
Türbidite	1,02 FNU		14,30 FNU	
Zeta potansiyel	-39,06 mV		-38,2 mV	
Enerji tüketimi	-		2,4 kWhkg ⁻¹	
Sülfür içeriği	%1,82		-	
Genişlik	13,91 nm		15,03 nm	
Uzunluk	60,44 nm		-	
Bozunma sıcaklığı	290°C – 420°C		200°C – 300°C 300°C – 500°C	
Kristallik oranı	%83,09		%82,64	
	O-H	3.338	O-H	3.338
	C-H	2.902	C-H	2.898
	C-H	1.335	C-H	1.316
		1.315		
Kimyasal bağlar	C-O	1.280	C-O	1.063
		1.205		
		1.110		
		1.056		
	C-O-C	1.032	C-O-C	1.159
		1.013		

Nanokompozit filmlerin bağ yapıları incelendiğinde, BA ilavesinin %100 NKS ve %100 NFS filmlerinde görülen bazı pikleri ortadan kaldırdığı ve ilave edilen BA oranının artması ile yeni titreşimlerin ortaya çıktığı görülmüştür. NKS ve NFS süspansiyonlarına PVA ilavesinin nanokompozit filmlerdeki bazı bağ türlerini yok ettiği, ancak PVA oranındaki artışın bu durumu fazla etkilemediği tespit edilmiştir. NFS/BA ve NKS/BA nanokompozit filmlerinin %100 NKS ve %100 NFS filmlerine kıyasla daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başladığı, ancak yüksek sıcaklıklardaki ağırlık kayıplarının daha az olduğu saptanmıştır. NKS ve NFS süspansiyonlarına PVA ilavesiyle üretilen filmlerin ısıl dayanımlarının ise %100 NKS ve %100 NFS filmleri

ile kıyaslandığında daha düşük olduğu belirlenmiştir. Başka bir deyişle PVA ilavesi NFS ve NKS filmlerinin ısıl kararlılığında azalmaya yol açmıştır.

NFS ve NKS süspansiyonlarına PVA ve BA matrislerinin farklı oranlarda ilaveleriyle üretilmiş filmlerin mekanik özellikleri bu filmlerin çekme dirençleri, elastikiyet modülleri ve kopma anındaki uzama değerleri ile belirlenmiş ve elde edilen en yüksek değerler Tablo 6.2’de özetlenmiştir.

Tablo 6.2. NFS ve NKS esaslı nanokompozit filmlere uygulanmış mekanik testlerden elde edilen en yüksek değerler

NFS esaslı nanokompozit filmlerine ait en yüksek değerler			
	Çekme direnci (N/mm ²)	Elastikiyet modülü (N/mm ²)	Kopma anındaki uzama (%)
%67 NFS/%33 PVA	85,07	12.890,55	-
%67 NFS/%33 BA	-	-	2,72
NKS esaslı nanokompozit filmlerine ait en yüksek değerler			
	Çekme direnci (N/mm ²)	Elastikiyet modülü (N/mm ²)	Kopma anındaki uzama (%)
%63 NKS/%37 PVA	62,22	-	-
%100 NKS	-	5768,67	-
%45 NKS/%55 PVA	-	-	2,67

NFS ve NKS filmlerine PVA matrisinin ilavesi bu filmlerin mekanik özelliklerini ilk önce artırmakla birlikte, yüksek oranlardaki PVA içeriğinde mekanik özelliklerde bir azalma gözlenmiştir. BA matrisinin ilavesi ise sebep olduğu kümelenme probleminden ötürü NFS ve NKS filmlerinin mekanik özelliklerinde olumsuz bir etkiye sebep olmuştur. Bununla birlikte NFS lifleri saçaklı ve ağsı bir şekile sahip olmasından ötürü filmler içerisinde daha sağlam bir yapı oluşmasını sağlamışlardır.

NKS ve NFS süspansiyonları ile farklı tabaka sayılarında kaplanmış kontrplakların aynasal yansıtma özellikleri açısından, her iki süspansiyon türü için kaplama tabaka sayısının kontrplakların aynasal yansıtma özelliklerini etkilemediği ve bu kontrplakların “düşük aynasal yansıtma” düzeyine sahip oldukları tespit edilmiştir. Farklı oranlarda BA ve PVA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların ise sırasıyla

“düşük aynasal yansıtma” ve “orta aynasal yansıtma” düzeyini sergiledikleri belirlenmiştir. NKS/BA ve NFS/BA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların “düşük aynasal yansıtma” düzeyine sahip oldukları görülmüşken, NKS/PVA ve NFS/PVA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplakların “orta aynasal yansıtma” düzeyine sahip oldukları görülmüştür. MF ilaveli NFS/BA ve NKS/BA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplaklar “düşük” veya “orta aynasal yansıtma” düzeylerine sahiptir. MF ilaveli NFS/PVA ve NKS/PVA süspansiyonları ile kaplanmış kontrplaklar ise “orta aynasal yansıtma” düzeylerine sahiptirler.

Kaplanmış kontrplak yüzeylerinin yüzey sertlik özelliklerine bakıldığında, NKS ve NFS süspansiyonlarına PVA ve BA ilavesinin bu yüzeylerdeki yüzey sertlik değerlerini yükselttiği, ancak aynı kaplanmış yüzeylerin su temas açılarını ise azalttığı tespit edilmiştir. Bu süspansiyonlara MF tutkalının ilavesinin de benzer şekilde yüzey sertlik değerlerini artırırken, su temas açısı değerlerini azalttığı belirlenmiştir. NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kontrplak yüzeylerinin, süspansiyonların türlerine göre olan en yüksek yüzey sertlik değerleri ve su temas açısı değerleri Tablo 6.3’te özetlenmiştir.

Tablo 6.3. NFS ve NKS süspansiyonlarıyla kaplanmış kontrplak yüzeylerine uygulanan kalem sertlik ve su temas açısı testlerinden elde edilen en yüksek değerler

NFS süspansiyonuyla kaplanmış kontrplak yüzeylerine ait en yüksek değerler		
	Kalem sertlik	Su temas açısı
Farklı oranlardaki NFS/PVA kaplamalarının tamamı	7H	-
5 kat NFS süspansiyonu ile kaplanmış	-	100,40°
NKS süspansiyonuyla kaplanmış kontrplak yüzeylerine ait en yüksek değerler		
	Kalem sertlik	Su temas açısı
%53 NKS/%47 PVA ve %45 NKS/%55 PVA süspansiyonları ile kaplanmış	7H	-
5 kat NKS süspansiyonu ile kaplanmış		68,34°

Farklı tabaka sayılarında (2 kat, 4 kat, 6 kat, 8 kat ve 10 kat) NFS ve NKS süspansiyonları ile sıvama işlemi gerçekleştirilmiş ağartılmamış düşük gramajlı kraft

kağıtlarının fiziksel, mekanik, optik ve bariyer özellikleri ile yapılan testlerde elde edilen en yüksek değerler Tablo 6.4'te özetlenmiştir.

Tablo 6.4. NFS ve NKS süspansiyonları ile kaplanmış kraft kağıtlarına uygulanan testlerden elde edilen en yüksek değerler

NFS süspansiyonu ile kaplanmış kraft kağıtlarına ait en yüksek değerler				
Fiziksel özellikler				
	Gramaj (g/m²)	Kalınlık (mm)		
10 kat NFS ile sıvalı	58,06	0,0951		
Mekanik özellikler				
	Çekme indisi (Nm/g)	Patlama indisi (kPa m²/g)	Yırtılma indisi	
Kaplanmamış kağıt (Makine yönü)	77,74	-	-	
10 kat NFS ile sıvalı	-	3,39	-	
10 kat NFS ile sıvalı (Makine yönüne dik)	-	-	10,44	
Optik özellikler				
	Açıklık/Koyuluk	Aynasal yansıtma	Sarılık	Opaklık
10 kat NFS ile sıvalı	60,94	19,23	-	97,2
Suyla kaplanmış	-	-	54,33	-
Bariyer özellikleri				
	Hava geçirgenlik süresi (sn)		Absorbe edilen su miktarı (g/m²) (En düşük)	
	Test gerçekleştirilemedi		-	
Suyla kaplanmış	-		2,5	
NKS süspansiyonu ile kaplanmış kraft kağıtlarına ait en yüksek değerler				
Fiziksel özellikler				
	Gramaj (g/m²)	Kalınlık (mm)		
10 kat NKS ile sıvalı	56,45	0,0936		
Mekanik özellikler				
	Çekme indisi (Nm/g)	Patlama indisi (kPa m²/g)	Yırtılma indisi	
Kaplanmamış kağıt (Makine yönü)	77,74	-	-	
8 kat NKS ile sıvalı	-	3,09	-	
8 kat NKS ile sıvalı (Makine yönüne dik)	-	-	10,19	

Tablo 6.4'ün devamı

	Optik özellikler			
	Açıklık/Koyuluk	Aynasal yansıtma	Sarılık	Opaklık
10 kat NKS ile sıvalı	64,42	24,27	-	-
2 kat NKS ile sıvalı	-	-	49,58	-
8 kat NKS ile sıvalı	-	-	-	97,67
	Bariyer özellikleri			
	Hava geçirgenlik süresi (sn)	Absorbe edilen su miktarı (g/m²) (En düşük)		
Kaplanmamış kağıt	90,91	-		
Suyla kaplanmış	-	2,5		

Atık oluklu mukavva, gazete kağıdı ve ofis kağıdı hamurları içerisinde %3, %6 ve %9 oranlarında NFS ve NKS süspansiyonları ilave edilerek üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarının fiziksel, mekanik, optik ve bariyer özellikleri ile yapılan testlerde elde edilen en yüksek değerler Tablo 6.5'te özetlenmiştir.

Tablo 6.5. NFS ve NKS süspansiyonları ilave edilerek üretilmiş geri dönüşüm kağıtlarına uygulanan testlerden elde edilen en yüksek değerler

NFS süspansiyonu ilave edilmiş geri dönüşüm kağıtlarına ait en yüksek değerler				
	Fiziksel özellikler			
	Serbestlik derecesi	Gramaj (g/m²)	Kalınlık (mm)	
%6 NFS ilaveli gazete kağıdı	69	-	-	
%3, %6 ve %9 NFS ilaveli gazete kağıdı	-	66,12	-	
%3 NFS ilaveli gazete kağıdı	-	-	0,1503	
	Mekanik özellikler			
	Çekme indisi (Nm/g)	Patlama indisi (kPa m²/g)	Yırtılma indisi	
%9 NFS ilaveli ofis kağıdı	33,93	1,98	-	
%6 NFS ilaveli oluklu mukavva	-	-	8,8	
	Optik özellikler			
	Açıklık/Koyuluk	Aynasal yansıtma	Sarılık	Opaklık

Tablo 6.5'in devamı

Nanoselüloz ilavesiz ofis kağıdı	91,54	89,41	-	-
%6 NFS ilaveli oluklu mukavva	-	-	41,14	-
%9 NFS ilaveli gazete kağıdı	-	-	-	99,77
Bariyer özellikleri				
	Hava geçirgenlik süresi (sn)		Absorbe edilen su miktarı (g/m²) (En düşük)	
%9 NFS ilaveli gazete kağıdı	75,96		-	
%9 NFS ilaveli oluklu mukavva ve %3 NFS ilaveli ofis kağıdı	-		12,5	
NKS süspansiyonu ilave edilmiş geri dönüşüm kağıtlarına ait en yüksek değerler				
Fiziksel özellikler				
	Serbestlik derecesi	Gramaj (g/m²)	Kalınlık (mm)	
%6 ve %9 NKS ilaveli gazete kağıdı	37	-	-	
%9 NKS ilaveli gazete kağıdı	-	67	0,1502	
Mekanik özellikler				
	Çekme indisi (Nm/g)	Patlama indisi (kPa m²/g)	Yırtılma indisi	
%6 NKS ilaveli ofis kağıdı	27,23	1,39	-	
%9 NKS ilaveli oluklu mukavva	-	-	7,39	
Optik özellikler				
	Açıklık/Koyuluk	Aynasal yansıtma	Sarılık	Opaklık
Nanoselüloz ilavesiz ofis kağıdı	91,54	89,41	-	-
%3 NKS ilaveli oluklu mukavva	-	-	40,81	-
%6 NKS ilaveli gazete kağıdı	-	-	-	99,75
Bariyer özellikleri				
	Hava geçirgenlik süresi (sn)		Absorbe edilen su miktarı (g/m²) (En düşük)	
%3 NKS ilaveli gazete kağıdı	13,19		-	
%3 NKS ilaveli oluklu mukavva ve ofis kağıdı	-		12,4	

Bu çalışmada hammadde olarak tercih ettiğimiz ayçiçeği sapları hem ayçiçeğinin ülkemizde bol miktarda yetiştirilmesi hem de ayçiçeğinden açığa çıkan bol miktardaki atıkların endüstriyel olarak herhangi bir etkin değerlendirilme alanının olmaması, bu doğal atıkları nano malzeme üretiminde kullanmamızdaki ana unsur olmuştur. Mekanik yöntemle nanofibril selüloz (NFS), kimyasal yöntemle ise nanokristalin selüloz (NKS) üretilmiştir. NFS üretiminde ağartılmış liflere uygulanan mekanik yöntemde enerji tüketiminin üretimin her adımında giderek arttığı görülmüştür. Bu durum NFS üretiminde genel olarak istenmeyen bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu problemi çözmek ve NFS üretimindeki enerji tüketimini en düşük seviyeye çekmek için, mekanik uygulamalardan önce farklı kimyasal maddelerle oksidasyon, karboksimetilasyon, enzimatik hidroliz vb. ön işlemler gerçekleştirilebilir. Ancak bu durumda da ön işlemler için kullanılan kimyasal maddeler, NFS'lerin bağ yapısını ve yüzey kimyasını etkileyebilmekte ve nanofibrillerin kullanım alanlarının çeşitlenmesine sebep olabilmektedir. Böyle bir durumda ise uygulanacak olan ön işlem ve gerekli deney koşulları son derece titizlikle belirlenmeli, üretilen NFS'lerin morfolojik, kimyasal, ısı vb. özelliklerinin en yüksek düzeyde korunumu sağlanmalıdır.

Sülfürik asit hidrolizi ile elde edilen NKS'lerde görülen en büyük problem, bu nano parçacıkların yüzeylerinde meydana gelen yoğun sülfür tutunumudur ve bu durum NKS'lerin kümelenmesine sebep olmaktadır. Kümelenmiş NKS'ler ise bunlardan üretilmiş nanokompozit film, köpük, arojel vb. malzemelerin bilhassa mekanik özelliklerini düşürerek, kullanım yeri alanlarını sınırlandırmaktadır. Bu problemin çözümü için optimum üretim koşulları (asit konsantrasyonu, sıcaklık, lif/asit oranı, süre vb.) sağlanarak ve elde edilen sonuçlar kıyaslanarak farklı asit türleri ile NKS üretimi denemeleri yapılabilir.

NFS ve NKS'lerin üretiminde veya sonrasında uygulanacak modifikasyon işlemleri ile bu nano malzemelerin morfolojik, kimyasal, kristalite, ısı vb. özellikleri geliştirilerek, bu malzemelerle üretilen nanokompozitlerin de özellikleri iyileştirilebilir ve böylece bu ürünlerin farklı sektörlerdeki kullanım alanları genişletilebilir.

Çalışmanın amaçlarından birisi elde etmiş olduğumuz NKS ve NFS'lerin ahşap esaslı levhalarda kaplama malzemesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu amaca istinaden NKS/NFS'ler BA, PVA matrisleri ve MF tutkalı ile farklı oranlarda karıştırılarak kontrplak yüzeylerinin üzerine kaplanmış, elde edilen son ürünlerin yüzey özellikleri tespit edilmiştir. Kaplanmış kontrplakların tespit ettiğimiz aynasal yansıtma özelliklerine ilaveten ayrıca renk değişimi, opaklık vb. yüzey özellikleri de, kullanılan NFS ve NKS'lere uygulanacak farklı modifikasyon işlemleri ile ve farklı matris türleri kullanılarak iyileştirilebilir. NKS ve NFS'lerin BA veya PVA ile kombine edilmesiyle kaplanmış kontrplakların kalem sertlik özellikleri bilhassa MF tutkalı ilave edilerek test edildiğinde iyi sonuçlar vermiştir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta formaldehit içermeyen çevre dostu ve daha ucuz tutkallar ile aynı performansın sağlanabilmesidir. Bunun için NFS ve NKS'lerin farklı oranlarda, farklı matris türleri ve tutkallar ile karıştırılarak ahşap esaslı levhalar üzerinde denemelerinin yapılması gerekmektedir. Bir diğer şekilde düşünülecek olursa, bu levhalarda üstün yüzey özelliklerinin herhangi bir matris yada tutkal katılmaksızın sadece nanoparçacıklar ile sağlanabilme ihtimalidir. Bunun için NFS ve NKS'lerin üretiminde farklı yöntemlerin denemeleri yapılabilir. Farklı mekanik ve kimyasal yöntemlere ilaveten uygulanacak modifikasyon işlemleri bu nano parçacıkların özelliklerini iyileştirerek, sadece bunların kullanımı ile ileri yüzey özellikleri sergileyen kaplanmış levhaların eldesi mümkün olabilecektir.

Çalışmada nanokompozit filmlerin üretimi, NFS ve NKS'lerin farklı oranlarda BA veya PVA matrisleri ile karıştırılmalarıyla gerçekleştirilmiştir. BA ilavesiyle üretilen NKS ve NFS nanokompozit filmleri ısıl özellikler bakımından çok iyi bir performans sergilemesine rağmen, BA ilavesinin bu nanokompozitlerin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Bunun tam tersi olarak PVA ilavesiyle üretilen NKS ve NFS nanokompozit filmleri yüksek mekanik özelliklere sahipken, bu filmlerin ısıl özelliklerinin ise BA ilaveli olanlar ile kıyaslandığında oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Buradaki asıl amaç, bütün üstün özellikleri aynı anda üzerinde barındıran bir nanokompozit film üretiminin sağlanabilmesi olmalıdır. Örneğin bunun için BA gibi ısıl dayanımı ve PVA gibi mekanik özellikleri aynı anda iyileştirebilecek farklı matrisler uygun deney şartları altında NFS veya NKS'ler ile karıştırılarak nanokompozit filmler üretilebilir. Başka bir ihtimal daha göz önüne alınırsa, NFS ve

NKS'lere yapılacak olan modifikasyon işlemleri bunlardan üretilen nanokompozitlerin bütün özelliklerini aynı anda iyileştirebilir.

NKS ve NFS süspansiyonlarının farklı atık kağıt hamurlarından elde edilen geri dönüşüm kağıtlarında farklı oranlarda takviye malzemesi olarak kullanılarak ve düşük gramajlı kraft kağıtlarının yüzeylerine farklı tabaka sayılarında kaplanarak elde edilen bu iki farklı kağıt grubunun fiziksel, mekanik, optik ve bariyer özellikleri tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar atık kağıt hamurlarından geri dönüştürülerek üretilmiş kağıtların kullanım yerlerinin ilave edilen nano partikül süspansiyonları sayesinde genişletilebileceğini ortaya koymuştur. Çalışmamız neticesinde elde etmiş olduğumuz veriler bize NFS süspansiyonu takviyesinin ve kaplamasının geri dönüşüm kağıtlarının ve kaplanmış kağıtların fiziksel, mekanik, optik ve bariyer özelliklerini iyileştirmesi bakımından, NKS süspansiyonu takviyesinden ve kaplamasından daha tercih edilebilir olduğunu göstermiştir. Yine de hem NFS hem de NKS süspansiyonlarına farklı modifikasyon teknikleri uygulanarak, bu nano malzemelerin zayıf yönleri giderilebilir ve bilhassa kağıtçılık endüstrisindeki uygulama alanları daha da genişletilebilir. Böylece kağıt üretiminde karşılaşılan bazı problemlere de çevre dostu ve yenilenebilir malzemelerle çözüm getirilebilir. Bunun da kağıtçılık sektöründe daha verimli ve daha kaliteli bir üretim anlayışının gelişmesine öncülük edeceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abraham, E., Deepa, B., Pothan, L. A., Jacob, M., Thomas, S., Cvelbar, U., & Anandjiwala, R. (2011). Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. *Carbohydrate Polymers*, 86, 1468–1475.
- Ahola, S., Salmi, J., Johansson, L-S., Laine, J., & Österberg, M. (2008a). Model films from native cellulose nanofibrils. Preparation, swelling, and surface interactions. *Biomacromolecules*, 9(4), 1273–1282.
- Ahola, S., Turon, X., Österberg, M., Laine, J., & Rojas, O. J. (2008b). Enzymatic hydrolysis of native cellulose nanofibrils and other cellulose model films: effect of surface structure. *Langmuir*, 24, 11592–11599.
- Ahola, S., Österberg, M., & Laine, J. (2008c). Cellulose nanofibers-adsorption with poly(amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive. *Cellulose*, 15, 303–314.
- Ahuja, D., Kaushik, A., & Singh, M. (2018). Simultaneous extraction of lignin and cellulose nanofibrils from waste jute bags using one pot pre-treatment. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, 1294–1301.
- Akil, H. M., Omar, M. F., Mazuki, A. A. M., Safiee, S., Ishak, Z. A. M., & Abu Bakar, A. (2011). Kenaf fiber reinforced composites: a review. *Materials and Design*, 32, 4107–4121.
- Akira, I., Tsuguyuki, S., & Hayaka, F. (2011). Tempo-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 3(1), 71–85.
- Alemdar, A., & Sain, M. (2008a). Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology*, 68, 557–565.
- Alemdar, A., & Sain, M. (2008b). Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues-wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology*, 99(6), 1664–1671.
- Almedia, V. S., Barretti, B. R. V., Ito, V. C., Malucelli, L., Filho, M. A. S. C., Demiate, I. M., Pinheiro, L. A., & Lacerda, L. G. (2020). Thermal, Morphological, and Mechanical Properties of Regular and Waxy Maize Starch Films Reinforced with Cellulose Nanofibers (CNF). *Materials Research*, 23(2), e20190576.
- Ambrosio-Martin, J., Fabra, M. J., Lopez-Rubio, A., & Lagaron, J. M. (2015a). Melt polycondensation to improve the dispersion of bacterial cellulose into polylactide via melt compounding: Enhanced barrier and mechanical properties. *Cellulose*, 22(2), 1201-1226.
- Ambrosio-Martin, J., Lopez-Rubio, A., Fabra, M. J., Gorrasi, G., Pantani, R., & Lagaron, J. M. (2015b). Assessment of ball milling methodology to develop

- polylactide-bacterial cellulose nanocrystals nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 132(10), Article no: 41605.
- Ankerfors, M., Lindström, T., & Söderberg, D. (2014). The use of microfibrillated cellulose in fine paper manufacturing – Results from a pilot scale papermaking trial. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 29(3), 476-483.
- Araki, J., Wada, M., & Kuga, S. (2001). Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly(ethylene glycol) grafting. *Langmuir*, 17, 21–27.
- Armentano, I., Bitinis, N., Fortunati, E., Mattioli, S., Rescignano, N., Verdejo, R., Lopez-Manchado, M. A., & Kenney, J. M. (2013). Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. *Progress in Polymer Science*, 38(10-11), 1720-1747.
- Ashori, A. (2008). Wood–plastic composites as promising green-composites for automotive industries. *Bioresource Technology*, 99(11), 4661–4667.
- ASTM D882 – 10. (2010). Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting.
- ASTM D3363 – 05. (2005). Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test.
- ASTM E 313-20: Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates.
- Ateş, S. Ni, Y., Akgül, M., & Tozluoğlu, A. (2008). Characterization and evaluation of *Paulownia elongata* as a raw material for paper production. *African Journal of Biotechnology*, 7(22), 4153–4158.
- Ateş, S., Deniz, İ., Kırıcı, H., Atik, C., & Okan, O. T. (2015). Comparison of pulping and bleaching behaviors of some agricultural residues. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 39, 144-153.
- Auclair, N., Kaboorani, A., Riedl, B., Landry, V., Hosseinaei, O., & Wang, S. (2018). Influence of modified cellulose nanocrystals (CNC) on performance of bionanocomposite coatings. *Progress in Organic Coatings*, 123, 27–34.
- Aulin, C., Ahola, S., Josefsson, P., Nishino, T., Hirose, Y., Österberg, M., & Wågberg, L. (2009). Nanoscale cellulose films with different crystallinities and mesostructures—Their surface properties and interaction with water. *Langmuir*, 25(13), 7675–7685.
- Aulin, C. (2009). Novel oil resistant cellulosic materials. *KTH Royal Institute*.
- Aulin, C., Johansson, E., Wågberg, L., & Lindström, T. (2010a). Self-organized films from cellulose I nanofibrils using the layer-by-layer technique. *Biomacromolecules*, 11(4), 872–882.
- Aulin, C., Gällstedt, M., & Lindström, T. (2010b). Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. *Cellulose*, 17, 559–574.

- Aulin, C., & Ström, G. (2013). Multilayered alkyd resin/nanocellulose coatings for use in renewable packaging solutions with a high level of moisture resistance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(7), 2582-2589.
- Aybarç, U. (2007). Stratejik Teknoloji Yönetimi Açısından Nanoteknolojinin Değerlendirilmesi ve Bir Uygulama. Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü*, İzmir.
- Balea, A., Merayo, N., Fuente, E., Aguilar, M. D., Mutje, P., Blanco, A., & Negro, C. (2016). Valorization of corn stalk by the production of cellulose nanofibers to improve recycled paper properties. *Bioresources*, 11(2), 3416 – 3431.
- Bäckström, M., Bolivar, S., & Paltakari, J. (2012). Effect of ionic form on fibrillation and the development of the fibre network strength during the refining of the kraft pulps. *OPAP*, 73, 57–65.
- Beck, S., Bouchard, J., & Berry, R. (2011). Controlling the reflection wavelength of iridescent solid films of nanocrystalline cellulose. *Biomacromolecules*, 12, 167–172.
- Beck, S., Bouchard, J., & Berry, R. (2012). Dispersibility in water of dried nanocrystalline cellulose. *Biomacromolecules*, 13, 1486–1494.
- Benini, K. C. C. C., Voorwald, H. J. C., Cioffi, M. O. H., Rezende, M. C., & Arantes, V. (2018). Preparation of nanocellulose from *Imperata brasiliensis* grass using Taguchi method. *Carbohydrate Polymers*, 192, 337-346.
- Benítez, A. J., Torres-Rendon, J., Poutanen, M., & Walther, A. (2013). Humidity and multiscale structure govern mechanical properties and deformation modes in films of native cellulose nanofibrils. *Biomacromolecules*, 14(12), 4497–4506.
- Bhattacharjee, S. (2016). DLS and zeta potential—what they are and what they are not?. *Journal of Controlled Release*, 235, 337–351.
- Bideau, B., Loranger, E., & Daneault, C. (2018). Nanocellulose-polypyrrole-coated paperboard for food packaging application. *Progress in Organic Coatings*, 123, 128–133.
- Boluk, Y., Lahiji, R., Zhao, L., & McDermott, M. T. (2011). Suspension viscosities and shape parameter of cellulose nanocrystals (CNC). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 377(1-3), 297–303.
- Boufi, S., González, I., Delgado-Aguilar, M., Tarrès, Q., Pèlach, M. À., & Mutjé, P. (2016). Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: a review. *Carbohydrate Polymers*, 154, 151–166.
- Bozkurt, Y. (1971). Doğu Ladini (*Picea orientalis* Link. et Carr.) ile Toros Karaçamı (*Pinus nigra* var. *caramanica* (Loud.) Rehd.)’dan birer ağaçta lif morfolojisi üzerine denemeler. *İ.Ü. Orman Fakültesi Dergisi Seri A*, 21 (1), 70-93.

- Bozkurt, Y., & Erdin, N. (2000). *Odun Anatomisi Ders Kitabı*. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Brito, B. S. L., Pereira, F. V., Putaux, J. L., & Jean, B. (2012). Preparation, morphology and structure of cellulose nanocrystals from bamboo fibers. *Cellulose*, *19*, 1527–1536.
- Brodin, F. W., Gregersen, Ø. W., & Syverud, K. (2014). Cellulose nanofibrils: challenges and possibilities as a paper additive or coating material—a review. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, *29*, 156–166.
- Brodin, F. W. & Eriksen, Ø. (2015). Preparation of individualised lignocellulose microfibrils based on thermomechanical pulp and their effect on paper properties. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, *30*, 443–451.
- Camarero Espinosa, S., Kuhnt, T., Foster, E. J., & Weder, C. (2013). Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. *Biomacromolecules*, *14*(4), 1223–1230.
- Campano, C., Lopez-Exposito, P., Blanco, A., Negro, C., & van de Ven, T. G. M. (2019). Hairy cationic nanocrystalline cellulose as retention additive in recycled paper. *Cellulose*, *26*, 6275 – 6289.
- Cao, X., Ding, B., Yu, J., & Al-Deyab, S. S. (2012). Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers. *Carbohydrate Polymers*, *90*, 1075–1080.
- Castro, C., Zuluaga, R., Álvarez, C., Putaux, J. L., Caro, G., Rojas, O. J., Mondragon, I., & Gañán, P. (2012). Bacterial cellulose produced by a new acid-resistant strain of *Gluconacetobacter* genus. *Carbohydrate Polymers*, *89*(4), 1033-1037.
- Cataldi, A., Corcione, C. E., Frigione, M., & Pegoretti, A. (2017). Photocurable resin/nanocellulose composite coatings for wood protection. *Progress in Organic Coatings*, *106*, 128–136.
- Chaabouni, O., & Boufi, S. (2017). Cellulose nanofibrils/polyvinyl acetate nanocomposite adhesives with improved mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, *156*, 64–70.
- Chai, L. L., Zakaria, S., Chia, C. H., Nabihah, S., & Rasid, R. (2009). Physico-mechanical Properties of PF Composite Board from EFB Fibres Using Liquefaction Technique. *Iranian Polymer Journal*, *18*(11), 917-923.
- Chakraborty, A., Sain, M., & Kortschot, M. (2005). Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. *Holzforschung*, *59*, 102–107.
- Chen, L., Wang, Q., Hirth, K., Baez, C., Agarwal, U. P., & Zhu, J. Y. (2015). Tailoring the yield and characteristics of wood cellulose nanocrystals (CNC) using concentrated acid hydrolysis. *Cellulose*, *22*, 1753–1762.

- Cheng, M., Qin, Z., Liu Y., Qin, Y., Li, T., Chen, L., & Zhu, M. (2014). Efficient extraction of carboxylated spherical cellulose nanocrystals with narrow distribution through hydrolysis of lyocell fibers by using ammonium persulfate as an oxidant. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(1), 251–258.
- Cheng, D., Wen, Y., An, X., Zhu, X., & Ni, Y. (2016). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers (TOCNs) as a green reinforcement for waterborne polyurethane coating (WPU) on wood. *Carbohydrate Polymers*, 151, 326–334.
- Cheng, M., Qin, Z., Chen, Y., Liu, J., & Ren, Z. (2017). Facile one-step extraction and oxidative carboxylation of cellulose nanocrystals through hydrothermal reaction by using mixed inorganic acids. *Cellulose*, 24, 3243–3254.
- Chin, Y. F., & Feng, Y. (2004). Coating composition and coated paper. US20140050922A1.
- Chinga-Carrasco, G., & Syverud, K. (2012). On the structure and oxygen transmission rate of biodegradable cellulose nanobarriers. *Nanoscale Research Letters*, 7, 192–197.
- Chinga-Carrasco, G. (2014). Nanocellulose as a biomaterial—characteristics and bio applications. In: 5th recent advances in cellulose nanotechnology research seminar, Oct 28–29, Trondheim.
- Choo, K., Ching, Y. C., Chuah, C. H., Julai, S., & Liou, N. S. (2016). Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-chitosan composite films reinforced with cellulose nanofiber. *Materials*, 9(8), 644.
- Claro, F. C. (2017). Elaboração e caracterização de filmes a partir de nanofibrilas de celulose vegetal. *Universidade Federal Do Paraná*.
- Clift, M. J. D., Foster, E. J., Vanhecke, D., Studer, D., Wick, P., Gehr, P., Rutishauser, B. R., & Weder, C. (2011). Investigating the interaction of cellulose nanofibers derived from cotton with a sophisticated 3D human lung cell coculture. *Biomacromolecules*, 12(10), 3666–3673.
- Cobut, A., Sehaqui, H., & Berglund, L. A. (2014). Cellulose nanocomposites by meltcompounding of TEMPO-treated wood fibers in thermoplastic starch matrix. *BioResources*, 9(2), 3276–3289.
- Cozzolino, C. A., Campanella, G., Türe, H., Olsson, R. T., & Farris, S. (2016). Microfibrillated cellulose and borax as mechanical, O₂-barrier, and surface-modulating agents of pullulan biocomposite coatings on BOPP. *Carbohydrate Polymers*, 143, 179–187.
- Cranston, E. D., & Gray, D. G. (2006). Morphological and optical characterization of polyelectrolyte multilayers incorporating nanocrystalline cellulose. *Biomacromolecules*, 7, 2522–2530.

- Dai, L., Long, Z., Chen, J., An, X., Cheng, D., Khan, A., & Ni, Y. (2017). Robust guar gum/cellulose nanofibrils multilayer films with good barrier properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(6), 5477–5485.
- Dai, H., Ou, S., Huang, Y., & Huang, H. (2018). Utilization of pineapple peel for production of nanocellulose and film application. *Cellulose*, 25, 1743–1756.
- Das, A. K., Islam, M. N., Ashaduzzaman, M., Nazhad, M. M. (2020). Nanocellulose: its applications, consequences and challenges in papermaking. *Journal of Packaging Technology and Research*, 4, 253–260.
- Davis, N. J., & Flitsch, S. L. (1993). Selective oxidation of monosaccharide derivatives touronic acids. *Tetrahedron Letters*, 34(7), 1181–1184.
- de Morais Teixeira, E., Corrêa, A. C., Manzoli, A., de Lima Leite, F., de Ribeiro Oliveira, C., & Mattoso, L. H. C. (2010). Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. *Cellulose*, 17, 595–606.
- De Nooy, A. E. J., Besemer, A.C., & van Bekkum, H. (1994). Highly selective TEMPO mediated oxidation of primary alcohol groups in polysaccharides. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas*, 113(3), 165–166.
- Desmaisons, J., Boutonnet, E., Rueff, M., Dufresne, A., & Bras, J. (2017). A new quality index for benchmarking of different cellulose nanofibrils. *Carbohydrate Polymers*, 174, 318-329.
- Ditzel, F. I., Prestes, E., Carvalho, B. M., Demiate, I. M., & Pinheiro, L. A. (2017). Nanocrystalline cellulose extracted from pine wood and corncob. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1577–1585.
- Dong, X. M., Revol, J. F., & Gray, D. G. (1998). Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*, 5(1), 19–32.
- Dufresne, A., Cavaille, J. Y., & Vignon, M. R. (1997). Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. *Journal of Applied Polymer Science*, 64(6), 1185-1194.
- Dufresne, A. (2008). Cellulose-based composites and nanocomposites. In: Gandini, A., & Belgacem, M. N. (eds) *Monomers, polymers and composites from renewable resources* (pp 401–418), 1st edn. Elsevier, Great Britain.
- Dufresne, A. (2013). Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Materials Today*, 16, 220–227.
- Dufresne, A. (2017). Nanocellulose: from nature to high performance tailored material. In: *Nanocellulose*. De Gruyter, Berlin, Boston.
- Dungani, R., Owolabi, A. F., Saurabh, J. K., Abdul Khalil, H. P. S., Tahir, P. M., Hazwan, C. I. C. M., Ajijolakewu, K. A ., Masri, M. M., Rosamah, E., & Aditiawati, P. (2017). Preparation and fundamental characterization of cellulose

- nanocrystal from oil palm fronds biomass. *Journal of Polymers and the Environment*, 25, 692–700.
- Earle, M. J., & Seddon, K. R. (2000). Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure and Applied Chemistry*, 72(7), 1391–1398.
- El Achaby, M., Kassab, Z., Aboulkas, Gaillard, C., Barakat, A. (2018a). Reuse of red algae waste for the production of cellulose nanocrystals and its application in polymer nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 681-691.
- El Achaby, M., El Miri, N., Hannache, H., Gmouh, S., Ben Youcef, H., & Aboulkas, A. (2018b). Production of cellulose nanocrystals from vine shoots and their use for the development of nanocomposite materials. *International Journal of Biological Macromolecules*, 117, 592-600.
- El Achaby, M., Kassab, Z., Barakat, A., & Aboulkas, A. (2018c). Alfa fibers as viable sustainable source for cellulose nanocrystals extraction: Application for improving the tensile properties of biopolymer nanocomposite films. *Industrial Crops and Products*, 112, 499-510.
- El-Feky, M. S., El-Tair, A. M., Kohail, M., Serag, M. I. (2019). Nano-fibrillated cellulose as a green alternative to carbon nanotubes in nano reinforced cement composites. *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*, 8(12), 484-491.
- Enil, G. (2019). Fizik, Kimya ve Biyoloji Öğretmen Adaylarının Nanoteknoloji İlgi ve Farkındalık Algılarının Araştırılması. *Süleyman Demirel Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Anabilim Dalı*, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- Eriksen, Ø., Syverud, K., & Gregersen, Ø. (2008). The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 23(3), 299–304.
- Espinosa, E., Rol, F., Bras, J., & Rodríguez, A. (2019). Production of lignocellulose nanofibers from wheat straw by different fibrillation methods. Comparison of its viability in cardboard recycling process. *Journal of Cleaner Production*, 239, 118083.
- Eyholzer, C., Bordeanu, N., Lopez-Suevos, F., Rentsch, D., Zimmermann, T., & Oksman, K. (2010). Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form. *Cellulose*, 17, 19–30.
- Fang, W., Arola, S., Malho, J. M., Kontturi, E., Linder, M. B., & Laaksonen, P. (2016). Noncovalent dispersion and functionalization of cellulose nanocrystals with proteins and polysaccharides. *Biomacromolecules*, 17(4), 1458–1465.
- Fengel, D., & Wegener, G. (1989). Walter de Gruyter. *Cellulose*, 4, 66-69, Berlin, New York.

- Flauzino, W. P., Silvério, H. A., Dantas, N. O., & Pasquini, D. (2013). Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue—soy hulls. *Industrial Crops and Products*, *42*, 480–488.
- Foo, M. L., Tan, K. W., Wu, T. Y., Chan, E. S., & Chew, I. M. L. (2017). A characteristic study of nanocrystalline cellulose and its potential in forming pickering emulsion. *Chemical Engineering Transactions*, *60*, 97-102.
- Fortunati, E., Peltzer, M., Armentano, I., Torre, L., Jiménez, A., & Kenny, J. M. (2012). Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, *90*(2), 948-956.
- Fortunati, E., Puglia, D., Monti, M., Peponi, L., Santulli, C., Kenny, J. M., & Torre, L. (2013). Extraction of Cellulose Nanocrystals from *Phormium tenax* Fibres. *Journal of Polymers and the Environment*, *21*, 319–328.
- Fortunati, E., Luzi, F., Janke, A., Häußler, L., Pionteck, J., Kenny, J. M., & Torre, L. (2017). Reinforcement effect of cellulose nanocrystals in thermoplastic polyurethane matrices characterized by different soft/hard segment ratio. *Polymer Engineering and Science*, *57*(6), 521-530.
- Foster, E. J., Moon, R. J., Agarwal, U. P., Bortner, M. J., Bras, J., Camarero-Espinosa, S., Chan, J. K., Clift, M. J. D., Cranston, E. D., Eichhron, S. J., Fox, D. M., Hamad, W. Y., Heux, L., Jean, B., Korey, M., Nieh, W., Ong, K. J., Reid, M. S., Renneckar, S., Roberts, R., Shatkin, J. A., Simonsen, J., Stinson-Bagby, K., Wanasekara, N., & Youngblodd, J. (2018). Current characterization methods for cellulose nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, *47*(8), 2609–2679.
- French, A. D. (2014). Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose*, *21*, 885–896.
- Frka-Petesic, B., Sugiyama, J., Kimura, S., Chanzy, H., & Maret, G. (2015). Negative diamagnetic anisotropy and birefringence of cellulose nanocrystals. *Macromolecules*, *48*(24), 8844–8857.
- Fujisawa, S., Okita, Y., Fukuzumi, H., Saito, T., & Isogai, A. (2011). Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups. *Carbohydrate Polymers*, *84*(1), 579–583.
- Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y., & Isogai, A. (2009). Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules*, *10*(1), 162–165.
- Gadhawe, R. V., Vineeth, S. K., Mahanwar, P. A., & Gadekar, P. T. (2020). Effect of addition of boric acid on thermo-mechanical properties of microcrystalline cellulose/polyvinyl alcohol blend and applicability as wood adhesive. *Journal of Adhesion Science and Technology*, DOI: 10.1080/01694243.2020.1832775.

- García, A., Gandini, A., Labidi, J., Belgacem, N., & Bras, J. (2016). Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. *Industrial Crops and Products*, *93*, 26–38.
- Garvey, C. J., Parker, I. H., & Simon, G. P. (2005). On the interpretation of X-ray diffraction powder patterns in terms of the nanostructure of cellulose I fibres. *Macromolecular Chemistry and Physics*, *206*(15), 1568–1575.
- Gómez, H. C., Serpa, A., Velásquez-Cock, J., Ganán, P., Castro, C., Vélez, L., & Zuluaga, R. (2016). Vegetable nanocellulose in food science: A review. *Food Hydrocolloids*, *57*, 178–186.
- González, I., Boufi, S., Pélach, M. A., Alcalà, M., Vilaseca, F., & Mutje, P. (2012). Nanofibrillated cellulose as paper additive in Eucalyptus pulps. *BioResources*, *7*(4), 5167 – 5180.
- Gonzalez, I., Vilaseca, F., Alcala, M., Pelach, M. A., Boufi, S., & Mutje, P. (2013). Effect of the combination of biobeating and NFC on the physico-mechanical properties of paper. *Cellulose* *20*, 1425–1435.
- Granström, M. (2009). Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications. Master Thesis, *University Of Helsinki*, Finland.
- Gray, D. G. (2016). Recent advances in chiral nematic structure and iridescent color of cellulose nanocrystal films. *Nanomaterials*, *6*(213).
- Gray, N., Hamzeh, Y., Kaboorani, A., & Abdulkhani, A. (2018). Influence of cellulose nanocrystal on strength and properties of low density polyethylene and thermoplastic starch composites. *Industrial Crops & Products*, *115*, 298–305.
- Grishkewich, N., Mohammed, N., Tang, J., & Tam, K. C. (2017). Recent advances in the application of cellulose nanocrystals. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, *29*, 32–45.
- Grunert, M., & Winter, W. T. (2002). Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals. *Journal of Polymers and the Environment*, *10*, 27-30.
- Grüneberger, F., Künniger, T., Huch, A., Zimmermann, T., & Arnold, M. (2015). Nanofibrillated cellulose in wood coatings: Dispersion and stabilization of ZnO as UV absorber. *Progress in Organic Coatings*, *87*, 112–121.
- Gu, F., Wang, W., Cai, Z., Xue, F., Jin, Y., & Zhu, J. Y. (2018). Water retention value for characterizing fibrillation degree of cellulosic fibers at micro and nanometer scales. *Cellulose*, *25*, 2861–2871.
- Haafiz, M. K. M., Hassan, A., Zakaria, Z., & Inuwa, I. M. (2014). Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. *Carbohydrate Polymers*, *103*, 119–125.

- Habibi, Y., Goffin, A., Schiltz, N., Duquesne, E., Dubois, P., & Dufresne, A. (2008). Bionanocomposites based on poly(ϵ -caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization. *Journal of Materials Chemistry*, *18*(41), 5002–5010.
- Habibi, Y., Mahrouz, M., & Vignon, M. R. (2009). Microfibrillated cellulose from the peel of prickly pear fruits. *Food Chemistry*, *115*, 423–429.
- Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, *110*, 3479–3500.
- Habibi, Y., Aouadi, S., Raquez, J. M., & Dubois, P. (2013). Effects of interfacial stereo complexation in cellulose nanocrystal-filled polylactide nanocomposites. *Cellulose*, *20*(6), 2877–2885.
- Hafemann, E., Battisti, R., Bresolin, D., Marangoni, C., & Machado, R. A. F. (2020). Enhancing Chlorine-Free Purification Routes of Rice Husk Biomass Waste to Obtain Cellulose Nanocrystals. *Waste and Biomass Valorization*, *11*, 6595–6611.
- Hall, J. S. (2013). *Nanogelecek nanoteknolojinin yarını*. İstanbul, Boğaziçi Üniversitesi Yayınevi.
- Hamada, H., Tahara, K., & Uchida, A. (2012). The effects of nano-fibrillated cellulose as a coating agent for screen printing. 12th TAPPI Advanced Coating Fundamentals Symposium.
- Han, J., Yue, Y., Wu, Q., Huang, C., Pan, H., Zhan, X., Mei, C., & Xu, X. (2017). Effects of nanocellulose on the structure and properties of poly(vinyl alcohol)-borax hybrid foams. *Cellulose*, *24*, 4433–4448.
- Hanif, Z., Jeon, H., Tran, T. H., Jegal, J., Park, S. A., Kim, S. M., Park, J., Hwang, S. Y., & Oh, D. X. (2017). Butanol-mediated oven-drying of nanocellulose with enhanced dehydration rate and aqueous re-dispersion. *Journal of Polymer Research*, *25*, 191.
- Hassan, M. L., Mathew, A. P., Hassan, E. A., El-Wakil, N. A., & Oksman, K. (2012). Nanofibers from bagasse and rice straw: Process optimization and properties. *Wood Science and Technology*, *46*, 193–205.
- Hemmati, F., Jafari, S. M., & Taheri, R. A. (2019). Optimization of homogenization-sonication technique for the production of cellulose nanocrystals from cotton linter. *International Journal of Biological Macromolecules*, *137*, 374–381.
- Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L. A., & Lindström, T. (2007). An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *European Polymer Journal*, *43*(8), 3434–3441.

- Herrick, F. W., Casebier, R. L., Hamilton, J. K., & Sandberg, K. R. (1983). Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility. *Journal of Applied Polymer Science Applied Polymer Symposium*, 37, 797–813.
- Hisseine, O. A., Wilson, W., Sorelli, L., Tolnai, B., & Tagnit-Hamou, A. (2019). Nanocellulose for improved concrete performance: a macroto- micro investigation for disclosing the effects of cellulose filaments on strength of cement systems. *Construction and Building Materials*, 206, 84–96.
- Ho, T. T. T., Zimmermann, T., Hauert, R., & Caseri, W. (2011). Preparation and characterization of cationic nanofibrillated cellulose from etherification and high-shear disintegration processes. *Cellulose*, 18, 1391–1406.
- Ho, T. T. T., Abe, K., Zimmermann, T., & Yano, H. (2015). Nanofibrillation of pulp fibers by twin-screw extrusion. *Cellulose*, 22, 421–433.
- Hu, C., Zhao, Y., Li, K., Zhu, Y. J., & Gleisner, R. (2015). Optimizing cellulose fibrillation for the production of cellulose nanofibrils by a disk grinder. *Holzforchung*, 69(8), 993–1000.
- Huang, J., Lyu, S., Fu, F., Chang, H., & Wang, S. (2016). Preparation of superhydrophobic coating with excellent abrasion resistance and durability using nanofibrillated cellulose. *RSC Advances*, 6, 106194–106200.
- Huang, J., Wang, S., Lyu, S., & Fu, F. (2018). Preparation of a robust cellulose nanocrystal superhydrophobic coating for self-cleaning and oil-water separation only by spraying. *Industrial Crops & Products*, 122, 438–447
- Huang, J., Ma, X., Yang, G., & Dufresne, A. (2019). *Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Materials*, Introduction to Nanocellulose, WILEY-WCH. Weinheim, Germany. ePDF ISBN: 978-3-527-80746-8.
- Huang, J., Lyu, S., Chen, Z., Wang, S., & Fu, F. (2019). A facile method for fabricating robust cellulose nanocrystal/SiO₂ superhydrophobic coatings. *Journal of Colloid and Interface Science*, 536, 349–362.
- Huang, J., Cai, P., Li, M., Wu, Q., Li, Q., & Wang, S. (2020). Preparation of CNF/PDMS Superhydrophobic Coatings with Good Abrasion Resistance Using a One-Step Spray Method. *Materials*, 13, 5380. doi:10.3390/ma13235380.
- Hubbe, M. A. (2006). Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents: a review. *BioResources*, 1, 281–318.
- Hubbe, M. A., Rojas, O. J., Lucia, L. A., & Sain, M. (2008). Cellulosic nanocomposites: A review. *BioResources*, 3(3), 929-980.
- Hubbe, M. A., Ferrer, A., Tyagi, P., Yin, Y., Salas, C., Pal, L., & Rojas, O. J. (2017). Nanocellulose in thin films, coatings and plies for packaging applications: A review. *Bioresources*, 12(1), 2143-2233.

- Ifuku, S., Tsuji, M., Morimoto, M., Saimoto, H., & Yano, H. (2009). Synthesis of silver nanoparticles templated by TEMPO-mediated oxidized bacterial cellulose nanofibers. *Biomacromolecules*, *10*(9), 2714–2717.
- Ilyas, R. A., Sapuan, S. M., & Ishak, M. R. (2018). Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from sugar palm fibres (*Arenga Pinnata*). *Carbohydrate Polymers*, *181*, 1038-1051.
- Ilyas, R. A., Sapuan, S. M., Ishak, M. R., & Zainudin, E. S. (2019a). Sugar palm nanofibrillated cellulose (*Arenga pinnata* (Wurmb.) Merr): Effect of cycles on their yield, physic-chemical, morphological and thermal behavior. *International Journal of Biological Macromolecules*, *123*, 379–388.
- Ilyas, R. A., Sapuan, S. M., Atiqah, A., Ibrahim, R., Abrial, H., Ishak, M. R., Zainudin, E. S., Nurazzi, N. M., Atikah, M. S. N., Ansari, M. N. M., Asyraf, M. R. M., Supian, A. B. M., & Ya, H. (2019b). Sugar palm (*Arenga pinnata* [Wurmb.] Merr) starch films containing sugar palm nanofibrillated cellulose as reinforcement: Water barrier properties. *Polymer Composites*, *41*(2), 459-467.
- ISO/TS 20477 (2017). Nanotechnologies – Standard terms and their definition for cellulose nanomaterial.
- ISO 5270: Pulps — Laboratory sheets — Determination of physical properties.
- ISO 2758:2001: Paper — Determination of bursting strength.
- ISO 5636-5: Paper and board — Determination of air permeance (medium range) — Part 5: Gurley method.
- Isogai, A., Saito, T., & Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, *3*, 71–85.
- Iwamoto, S., Nakagaito, A. N., Yano, H., & Nogi, M. (2005). Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers. *Applied Physics A*, *81*, 1109–1112.
- Iwamoto, S., Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2007). Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics A*, *89*, 461–466.
- Jahan, Z., Niazi, M. B. K., & Gregersen, Ø. W. (2018). Mechanical, thermal and swelling properties of cellulose nanocrystals/PVA nanocomposites membranes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *57*, 113-124.
- Jang, J-H., Lee, S-H., Endo, T., & Kim, N. H. (2013) Characteristics of microfibrillated cellulosic fibers and paper sheets from Korean white pine. *Wood Science and Technology*, *47*, 925–937.
- Jasim, A., Ullah, M. W., Shi, Z., Lin, X., & Yang, G. (2017). Fabrication of bacterial cellulose/polyaniline/single-walled carbon nanotubes membrane for potential application as biosensor. *Carbohydrate Polymers*, *163*, 62–69.

- Jia, Y., Hu, C., Shi, P., Xu, Q., Zhu, W., & Liu, R. (2020). Effects of cellulose nanofibrils/graphene oxide hybrid nanofiller in PVA nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, *161*, 223–230.
- Jiang, F., & Hsieh, Y.-L. (2013). Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures. *Carbohydrate Polymers*, *95*(1), 32–40.
- Jin, K., Tang, Y., Liu, J., Wang, J., & Ye, C. (2021). Nanofibrillated cellulose as coating agent for food packaging paper. *International Journal of Biological Macromolecules*, *168*, 331 – 338.
- Johar, N., Ahmad, I., & Dufresne, A. (2012). Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, *37*, 93–99.
- Jongaroontaprangsee, S., Chiewchan, N., & Devahastin, S. (2018). Production of nanofibrillated cellulose with superior water redispersibility from lime residues via a chemical-free process. *Carbohydrate Polymers*, *193*, 249–258.
- Jonoobi, M., Harun, J., Shakeri, A., Misra, M., & Oksmand, K. (2009). Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers. *BioResources*, *4*, 626–639.
- Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, A. P., Hussein, M. Z. B., & Oksman, K. (2010). Preparation of cellulose nanofibers with hydrophobic surface characteristics. *Cellulose*, *17*, 299–307.
- Jonoobi, M., Harun, J., Tahir, P. M., Shakeri, A., Saifulazry, S., & Makinejad, M. D. (2011a). Physicochemical characterization of pulp and nanofibers from kenaf stem. *Materials Letters*, *65*, 1098–1100.
- Jonoobi, M., Khazaeian, A., Tahir, P. M., Azry, S. S., & Oksman, K. (2011b). Characteristics of cellulose nanofibers isolated from rubberwood and empty fruit bunches of oil palm using chemo-mechanical process. *Cellulose*, *18*, 1085–1095.
- Jonoobi, M., Oladi, R., Davoudpour, Y., Oksman, K., Dufresne, A., Hamzeh, Y., & Davoodi, R. (2015). Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: A review. *Cellulose*, *22*, 935–969.
- Jordan, J. H., Eason, M. W., Dien, B., Thompson, S., & Condon, B. D. (2019). Extraction and characterization of nanocellulose crystals from cotton gin notes and cotton gin waste. *Cellulose*, *26*, 5959–5979.
- Joseleau, J. -P., Chevalier-Billosta, V., & Ruel, K. (2012). Interaction between microfibrillar cellulose fines and fibers: influence on pulp qualities and papersheet properties. *Cellulose*, *19*, 769–777.
- Josset, S., Orsolini, P., Siqueria, G., Tejado, A., Tingaut, P., & Zimmermann, T. (2014). Energy consumption of the nanofibrillation of bleached pulp, wheat

- straw and recycled newspaper through a grinding process. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 29(1), 167-175.
- Kaboorani, A., Auclair, N., Riedl, B., & Landry, V. (2017). Mechanical properties of UV-cured cellulose nanocrystal (CNC) nanocomposite coating for wood furniture. *Progress in Organic Coatings*, 104, 91–96.
- Kallel, F., Bettaieb, F., Khiari, R., García, A., Bras, J., & Chaabouni, S. E. (2016). Isolation and structural characterization of cellulose nanocrystals extracted from garlic straw residues. *Industrial Crops and Products*, 87, 287–296.
- Kamelnia, E., Divsalar, A., Darroudi, M., Yaghmaei, P., & Sadri, K. (2019). Production of new cellulose nanocrystals from *Ferula gummosa* and their use in medical applications via investigation of their biodistribution. *Industrial Crops and Products*, 139, 111538.
- Kamtsikakis, A., McBride, S., Zoppe, J. O., & Weder, C. (2021). Cellulose nanofiber nanocomposite pervaporation membranes for ethanol recovery. *ACS Applied Nano Materials*, 4(1), 568–579.
- Kargarzadeh, H. (2017). *Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim, Germany.
- Kasiri, N., & Fathi, M. (2018). Production of cellulose nanocrystals from pistachio shells and their application for stabilizing Pickering emulsions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 1023–1031.
- Kekäläinen, K., Liimatainen, H., & Niinimäki, J. (2014a). Disintegration of periodate–chlorite oxidized hardwood pulp fibres to cellulose microfibrils: Kinetics and charge threshold. *Cellulose*, 21, 3691–3700.
- Kekäläinen, K., Liimatainen, H., Illikainen, M., Maloney, T. C., & Niinimäki, J. (2014b). The role of hornification in the disintegration behaviour of TEMPO-oxidized bleached hardwood fibres in a high-shear homogenizer. *Cellulose*, 21(3), 1163–1174.
- Kekäläinen, K., Liimatainen, H., Biale, F., & Niinimäki, J. (2015). Nanofibrillation of TEMPO-oxidized bleached hardwood kraft cellulose at high solids content. *Holzforschung*, 69(9), 1077–1088.
- Keshavarzi, N., Rad, F. M., Mace, A., Ansari, F., Akhtar, F., Nilsson, U., Berglund, L., & Bergstrom, L. (2015). Nanocellulose-zeolite composite films for odor elimination. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(26), 14254-14262.
- Khanjanzadeh, H., Behrooz, R., Bahramifar, N., Gindl-Altmatter, W., Bacher, M., Edler, M., & Griesser, T., (2018). Surface chemical functionalization of cellulose nanocrystals by 3-aminopropyltriethoxysilane. *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 1288-1296.

- Khiari, R., Mauret, E., Belgacem, M. N., & Mhemmi, F. (2011). Tunisian date palm rachis used as an alternative source of fibres for papermaking applications Palmrachis fibers for paper. *BioResources*, 6, 265–281.
- Kırcı, H. (2003). Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları. KTÜ, Orman Fakültesi Yayınları, Yayın No:63, Trabzon.
- Kian, L. K., Jawaid, M., Ariffin, H., & Karim, Z. (2018). Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from roselle-derived microcrystalline cellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 114, 54-63.
- Kian, L. K., Saba, N., Jawaid, M., Alothman, O. Y., & Fouad, H. (2020). Properties and characteristics of nanocrystalline cellulose isolated from olive fiber. *Carbohydrate Polymers*, 241, 116423.
- Kim, U. -J., & Kuga, S. (2001). Ion-exchange chromatography by dicarboxyl cellulosegel. *Journal of Chromatography A*, 919(1), 29–37.
- Kim, I., Jeon, H., Kim, D., You, J., & Kim, D. (2018). All-in-one cellulose based triboelectric nanogenerator for electronic paper using simple filtration process. *Nano Energy*, 53, 975–981.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H-P., & Bohn, A. (2005) Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22), 3358–3393.
- Kluge, M., Veigel, S., Pinkl, S., Henniges, U., Zollfrank, C., Rössler, A., & Gindl-Altmutter, W. (2017). Nanocellulosic fillers for waterborne wood coatings: reinforcement effect on free-standing coating films. *Wood Science and Technology*, 51, 601–613.
- Kong, L., Xu, D., He, Z., Wang, F., Gui, S., Fan, J., Pan, X., Dai, X., Dong, X., Liu, B., & Li, Y. (2019). Nanocellulose-Reinforced Polyurethane for Waterborne Wood Coating. *Molecules*, 24, 3151, doi:10.3390/molecules24173151.
- Korolovych, V. F., Cherpak, V., Nepal, D., Ng, A., Shaikh, N. R., Grant, A., Xiong, R., Bunning, T. J., & Tsukruk, V. V. (2018). Cellulose nanocrystals with different morphologies and chiral properties. *Polymer*, 145, 334-347.
- Kose, R., Mitani, I., Kasai, W., & Kondo, T. (2011). Nanocellulose as a single nanofiberprepared from pellicle secreted by *Gluconacetobacter xylinus* using aqueouscounter collision. *Biomacromolecules*, 12(3), 716–720.
- Kriechbaum, K., Munier, P., Apostolopoulou-Kalkavoura, V., & Lavoine, N. (2018). Analysis of the porous architecture and properties of anisotropic nanocellulose foams: A novel approach to assess the quality of cellulose nanofibrils (CNFs). *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6, 11959-11967.
- Krishnadev, P., Subramanian, K. S., Janavi, G. J., Ganapathy, S., & Lakshmanan, A. (2020). Synthesis and Characterization of Nano-Fibrillated Cellulose Derived from Green *Agave americana* L. Fiber. *BioResources*, 15(2), 2442-2458.

- Kumar, R., Mago, G., Balan, V., & Wymand, C. E. (2009). Physical and chemical characterizations of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies. *Bioresource Technology*, *100*(17), 3948-3962.
- Kumar, V., Bollström, R., Yang, A., Chen, Q., Chen, G., Salminen, P., Bousfield, D., & Toivakka, M. (2014). Comparison of nano- and microfibrillated cellulose films. *Cellulose*, *21*, 3443–3456.
- Kumar, A., Negi, Y. S., Choudhary, V., & Bhardwaj, N., K. (2014). Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste. *Journal of Materials Physics and Chemistry*, *2*(1), 1-8.
- Kumar, V., Elfving, A., Koivula, H., Bousfield, D., & Toivakka, M. (2016). Roll-to-roll processed cellulose nanofiber coatings. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *55*(12), 3603-3613.
- Kuswandi, B. (2017). Environmental friendly food nano-packaging. *Environmental Chemistry Letters*, *15*, 205–222.
- Kyle, S., Jessop, Z. M., Al-Sabah, A., Hawkins, K., Lewis, A., Maffei, T., Charbonneau, C., Gazze, A., Francis, L. W., Iakovlev, M., Nelson, K., Eichhorn, S. J., & Whitaker, I. S. (2018). Characterization of pulp derived nanocellulose hydrogels using AVAP® technology. *Carbohydrate Polymers*, *198*, 270-280.
- La Fuente, C. I. A., Tamyris de Souza, A., Tadini, C. C., & Augusto, P. E. D. (2021). A new ozonated cassava film with the addition of cellulose nanofibres: Production and characterization of mechanical, barrier and functional properties. *Journal of Polymers and the Environment*.
- Lamaming, J., Hashim, R., Sulaiman, O., Leh, C. P., Sugimoto, T., & Nordin, N. A. (2015). Cellulose nanocrystals isolated from oil palm trunk. *Carbohydrate Polymers*, *127*, 202–208.
- Latifah, J., Nurrul-Atika, M., Sharmiza, A., & Rusdan, I. (2020). Extraction of nanofibrillated cellulose from Kelempayan (*Neolamarckia Cadamba*) and its use as strength additive in papermaking. *Journal of Tropical Forest Science*, *32*(2), 170 – 178.
- Lavoine, N., Desloges, I., Khelifi, B., & Bras, J. (2014a). Impact of different coating processes of microfibrillated cellulose on the mechanical and barrier properties of paper. *Journal of Materials Science*, *49*, 2879 – 2893.
- Lavoine, N., Desloges, I., & Bras, J. (2014b). Microfibrillated cellulose coatings as new release systems for active packaging. *Carbohydrate Polymers*, *103*, 528 – 537.
- Lavoine, N., Bras, J., & Desloges, I. (2014c). Mechanical and barrier properties of cardboard and 3D packaging coated with microfibrillated cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, *131*, 40106.

- Lee, K. Y., Tammelin, T., Schultzer, K., Kiiskinen, H., Samela, J., & Bismarck, A. (2012). High performance cellulose nanocomposites: Comparing the reinforcing ability of bacterial cellulose and nanofibrillated cellulose. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(8), 4078-4086.
- Lee, H., You, J., Jin, H. J., & Kwak, H. W. (2020). Chemical and physical reinforcement behavior of dialdehyde nanocellulose in PVA composite film: A comparison of nanofiber and nanocrystal. *Carbohydrate Polymers*, 232, 115771.
- Lei, W., Fang, C., Zhou, X., Yin, Q., Pan, S., Yang, R., Liu, D., & Ouyang, Y. (2018). Cellulose nanocrystals obtained from office waste paper and their potential application in PET packing materials. *Carbohydrate Polymers*, 181, 376-385.
- Lendvai, L., Karger-Kocsis, J., Kmetty, A., & Drakopoulos, S. X. (2016). Production and characterization of microfibrillated cellulose-reinforced thermoplastic starch composites. *Journal of Applied Polymer Science* 133(2). Article no: 42397.
- Lengowski, E. C., Júnior, E. A. B., Kumode, M. M. N., Carneiro, M. E., & Satyanarayana, K. G. (2019). Nanocellulose in the paper making. In: Inamuddin K et al (eds) Sustainable polymer composites and nanocomposites. Springer Nature, Switzerland.
- Li, R., Fei, J., Cai, Y., Li, Y., Feng, J., & Yao, J. (2009). Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. *Carbohydrate Polymers*, 76, 94-99.
- Li, J., Wei, X., Wang, Q., Chen, J., Chang, G., Kong, L., Su, J., & Liu, Y. (2012). Homogeneous isolation of nanocellulose from sugarcane bagasse by high pressure homogenization. *Carbohydrate Polymers*, 90(4), 1609-1613.
- Liimatainen, H., Visanko, M., Sirviö, J. A., Hormi, O. E. O., & Niinimäki, J. (2012). Enhancement of the nanofibrillation of wood cellulose through sequential periodate–chlorite oxidation. *Biomacromolecules*, 13(5), 1592–1597.
- Liimatainen, H., Ezekiel, N., Sliz, R., Ohenoja, K., Sirviö, J. A., Berglund, L., Hormi, O., & Niinimäki, J. (2013a). High-strength nanocellulose-talc hybrid barrier films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(24), 13412–13418.
- Liimatainen, H., Suopajarvi, T., Sirviö, J., Hormi, O., & Niinimäki, J. (2014). Fabrication of cationic cellulosic nanofibrils through aqueous quaternization pretreatment and their use in colloid aggregation. *Carbohydrate Polymers*, 103, 187–192.
- Lin, N. & Dufresne, A. (2013). Physical and/or chemical compatibilization of extruded cellulose nanocrystal reinforced polystyrene nanocomposites. *Macromolecules*, 46(14), 5570–5583.
- Lin, N., & Dufresne, A. (2014). Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. *European Polymer Journal*, 59, 302–325.

- Lin, N., & Dufresne, A. (2014). Surface chemistry, morphological analysis and properties of cellulose nanocrystals with gradiented sulfation degrees. *Nanoscale*, 6, 5384–5393.
- Lindström, T., & Aulin, C. (2014). Market and technical challenges and opportunities in the area of innovative new materials and composites based on nanocellulosics. *Scandinavian Journal of Forest Research*, 29(4), 345-351.
- Liu, A., Walther, A., Ikkala, O., Belova, L., & Berglund, L. A. (2011). Clay nanopaper with tough cellulose nanofiber matrix for fire retardancy and gas barrier functions. *Biomacromolecules*, 12(3), 633–641.
- Liu, J., Cheng, F., Grénman, H., Spoljaric, S., Seppälä, J., Eriksson, J. E., Wilför, S., & Xu, C. (2016). Development of nanocellulose scaffolds with tunable structures to support 3D cell culture. *Carbohydrate Polymers*, 148, 259-271.
- Lu, P., & Hsieh, Y. L. (2012). Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. *Carbohydrate Polymers*, 87, 564–573.
- Lu, Q., Lin, W., Tang, L., Wang, S., Chen, X., & Huang, B. (2014). A mechanochemical approach to manufacturing bamboo cellulose nanocrystals. *Journal of Materials Science*, 50, 611–619.
- Lu, P., Guo, M., Xu, Z., & Wu, M. (2018). Application of nanofibrillated cellulose on BOPP/LDPE film as oxygen barrier and antimicrobial coating based on cold plasma treatment. *Coatings*, 8(207).
- Luzi, F., Fortunati, E., Giovanale, G., Mazzaglia, A., Torre, L., & Balestra, G. M. (2017). Cellulose nanocrystals from *Actinidia deliciosa* pruning residues combined with carvacrol in PVA CH films with antioxidant/antimicrobial properties for packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 43–55.
- Lynd, L. R., Weimer, P. J., van Zyl, W. H., & Pretorius, I. S. (2002). Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 66(3), 506–577.
- Macosko, C. W. (1994). *Rheology: principles, measurements, and applications*. AIChE, 41, 10.
- Madani, A., Kiiskinen, H., Olsson, J., & Martinez, M. (2011). Fractionation of microfibrillated cellulose and its effects on tensile index and elongation of paper. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 26, 306–311.
- Mahesh, S., Kumar, P., & Ansari, S. A. (2015). A rapid and economical method for the maceration of wood fibers in *Boswellia serrata* Roxb., *Tropical Plant Research*, 2(2), 108–111.
- Maiti, S., Jayaramudu, J., Das, K., Reddy, S. M., Sadiku, R., Ray, S. S., & Liu, D. (2013). Preparation and characterization of nano-cellulose with new shape from different precursor. *Carbohydrate Polymers*, 98, 562–567.

- Mandal, A., & Chakrabarty, D. (2014). Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly(vinyl alcohol) and nanocellulose from sugarcane bagasse. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 462–473.
- Manninen, M., Kajanto, I., Happonen, J., & Paltakari, J. (2011). The effect of microfibrillated cellulose addition on drying shrinkage and dimensional stability of wood-free paper. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 26, 297–305.
- Mansouri, S., Khiari, R., Bettaieb, F., El-Gendy, A. A., & Mhenni, F. (2015). Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose from Tunisian vine stem Study of water absorption and retention capacities. *Journal of Polymers and the Environment*, 23, 190–198.
- Marchessault, R. H., Morehead, F. F., & Walter, N. M. (1959). Liquid crystal systems from fibrillar polysaccharides. *Nature*, 184, 632–633.
- Martínez-Sanz, M., Lopez-Rubio, A., & Lagaron, J. M. (2012). Optimization of the dispersion of unmodified bacterial nanocellulose nanowhiskers into polylactide via melt compounding to significantly enhance barrier and mechanical properties. *Biomacromolecules*, 13(11), 3887-3899.
- Mascheroni, E., Rampazzo, R., Ortenzi, M. A., Piva, G., Bonetti, S., & Piergiovanni, L. (2016). Comparison of cellulose nanocrystals obtained by sulfuric acid hydrolysis and ammonium persulfate, to be used as coating on flexible food-packaging materials. *Cellulose*, 23(1), 779-793.
- Mashkour, M., Afra, E., Resalati, H., & Mashkour, M. (2015). Moderate surface acetylation of nanofibrillated cellulose for the improvement of paper strength and barrier properties. *RSC Advances*, 5, 60179–60187.
- Mehdinezhad, M., Nikbakht, H., & Nowruzi, S., (2013). Application of Nanotechnology in Construction. *Kent Akademisi, Kent Kültürü ve Yönetimi Hakemli Elektronik Dergi*, 11(2).
- Mekonnen, T. H., Haile, T., & Ly, M. (2021). Hydrophobic functionalization of cellulose nanocrystals for enhanced corrosion resistance of polyurethane nanocomposite coatings. *Applied Surface Science*, 540, 148299.
- Meyabadi, T. F., Dadashian, F., Sadeghi, G. M. M., & Asl, H. E. Z. (2014). Spherical cellulose nanoparticles preparation from waste cotton using a green method. *Powder Technology*, 261, 232-240.
- Miao, X., Lin, J., Tian, F., Li, X., Bian, F., & Wang, J. (2016). Cellulose nanofibrils extracted from the byproduct of cotton plant. *Carbohydrate Polymers*, 136, 841–850.
- Milanovic, J., Lazic, T., Zivkovic, I., Vuksanovic, M., Milosevic, M., & Kostic, M. (2020). The Effect of Nanofibrillated Tempo-oxidized Cotton Linters on the

Strength and Optical Properties of Paper. *Journal of Natural Fibers*, DOI:10.1080/15440478.2020.1848742.

- Miralaei, M. (2015). The influence of nanotechnology over redesigning and improving the elements of architecture. *Afghanistan Quarterly*, 11(2), 131-143.
- Mishra, S. P., Manent, A. S., Chabot, B., & Daneault, C. (2012). The use of sodium chlorite in post-oxidation of TEMPO-oxidized pulp: Effect on pulp characteristics and nanocellulose yield. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 32, 137–148.
- Mishra, R. K., Sabu, A., & Tiwari, S. K. (2018). Materials chemistry and the futuristic eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect. *Journal of Saudi Chemical Society*, 22(8), 949–978.
- Missoum, K., Bras, J., & Belgacem, M. N. (2012a). Water redispersible dried nanofibrillated cellulose by adding sodium chloride. *Biomacromolecules*, 13, 4118–4125.
- Missoum, K., Bras, J., & Belgacem, M. N. (2012b). Organization of aliphatic chains grafted on nanofibrillated cellulose and influence on final properties. *Cellulose*, 19, 1957–1973.
- Missoum, K., Belgacem, M. N., Bras, J. (2013a). Nanofibrillated cellulose surface modification: a review. *Materials, (Basel)*, 6, 1745–1766.
- Missoum, K., Martoia, F., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2013b). Effect of chemically modified nanofibrillated cellulose addition on the properties of fiber -based materials. *Industrial Crops and Products*, 48, 98–105.
- Mohanty, A. K., Misra, M., & Hinrichsen, G. (2000). Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, 276-277(1), 1–24.
- Mohanty, A. K., Misra, M., & Drzal, L. T. (2002). Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(1-2), 19–26.
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941–3994.
- Morais, J. P. S., Rosa, M. D. F., De Souza Filho, M. D. S. M., Nascimento, L. D., Do Nascimento, D. M., & Cassales, A. R. (2013). Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. *Carbohydrate Polymers*, 91, 229–235.
- Mukherjee, S. M., & Woods H. J. (1953). X-ray and electron microscope studies of the degradation of cellulose by sulphuric acid. *Biochimica et Biophysica Acta*, 10, 499-511.

- Mutlay, İ. (2014). Karbon Nanotüpler: Özellikler ve Uygulamalar, Grafen Chemical Industries Co., Ankara, Türkiye.
- Müller, D., Cercená, R., Gutiérrez Aguayo, A. J., Porto, L. M., Rambo, C. R., & Barra, G. M. O. (2016). Flexible PEDOT-nanocellulose composites produced by in situ oxidative polymerization for passive components in frequency filters. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 8062–8067.
- Naderi, A., Lindström, T., & Sundström, J. (2015). Repeated homogenization, a route for decreasing the energy consumption in the manufacturing process of carboxymethylated nanofibrillated cellulose, *Cellulose*, 22, 1147–1157.
- Nair, S. S., Zhu, J., Deng, Y., & Ragauskas, A. J. (2014). High performance green barriers based on nanocellulose. *Sustainable Chemical Processes*, 2(23), 1–7.
- Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2008). The effect of fiber content on the mechanical and thermal expansion properties of biocomposites based on microfibrillated cellulose. *Cellulose* 15(4), 555–559.
- Nechyporchuk, O., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2016). Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*, 17, 2311–2320.
- Nelson, K., Retsina, T., Iakovlev, M., van Heiningen, A., Deng, Y., Shatkin, J. A., & Mulyadi, A. (2016). American process: Production of low cost nanocellulose for renewable, advanced materials applications. Madsen L. D. & Svedberg, E. B. (Eds), *Materials Research for Manufacturing: An Industrial Perspective of Turning Materials into New Products*, 224, 267–302, Springer Series in Materials Science.
- Niazi, M. B. K., Jahan, Z., Berg, S. S., & Gregersen, Ø. (2017). Mechanical, thermal and swelling properties of phosphorylated nanocellulose fibrils/PVA nanocomposite membranes. *Carbohydrate Polymers*, 177, 258–268.
- Nickerson, R. F., & Habrle, J. A. (1947). Cellulose intercrystalline structure. *Industrial & Engineering Chemistry*, 39(11), 1507–1512.
- Nogi, M., Iwamoto, S., Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2009). Optically transparent nanofiber paper. *Advanced Materials*, 21(16), 1595–1598.
- Nooy, A. E. J. D., Besemer, A. C., & Bekkum, H. V. (2010). Highly selective tempo mediated oxidation of primary alcohol groups in polysaccharides. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 113(3), 165–166.
- Nygårds, S., Aulin, C., & Ström, G. (2011). Nanocellulose in pigment coatings - Aspects of barrier properties and printability in offset. Master's Thesis, *Department of Physics, Chemistry and Biology Linköping University and Invenntia AB*, Sweden.
- Ogunsona, E. O., & Mekonnen, T. H. (2020). Multilayer assemblies of cellulose nanocrystal – polyvinyl alcohol films featuring excellent physical integrity and

- multi-functional properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 580, 56–67.
- Okita, Y., Saito, T., & Isogai, A. (2010). Entire surface oxidation of various cellulose microfibrils by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules*, 11(6), 1696–1700.
- Oksman, K., Etang, J. A., Mathew, A. P., & Jonoobi, M. (2011). Cellulose nanowhiskers separated from a bio-residue from wood bioethanol production. *Biomass Bioenergy*, 35, 146–152.
- Olaru, N., Olaru, L., Stoleriu, A., & Timpu, D. (1998). Carboxymethylcellulose synthesis in organic media containing ethanol and/or acetone. *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 481–486.
- Ong, T. K., Tshai, K. Y., Choo, H. L., Khiew, P. S., & Chung, S. L. (2020). Mechanical performance and biodegradability of polyvinyl alcohol nanocomposite films. *Materials Science & Engineering Technology*, 51(6), 740–749.
- Osong, S. H., Norgren, S., & Engstrand, P. (2016). Processing of wood-based microfibrillar cellulose and nanofibrillated cellulose and applications relating to papermaking: A review, *Cellulose*, 23, 93-123.
- Österberg, M., Vartiainen, J., Lucenius, J., Hippi, U., Seppälä, J., Serimaa, R., & Laine, J. (2013). A fast method to produce strong NFC films as a platform for barrier and functional materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(11), 4640–4647.
- Pacaphol, K., Seraypheap, K., & Aht-Ong, D. (2019). Development and application of nanofibrillated cellulose coating for shelf life extension of fresh-cut vegetable during postharvest storage. *Carbohydrate Polymers*, 224, 115167.
- Page, D. (1969). A theory for the tensile strength of paper. *Tappi*, 52, 647.
- Panshin, A. J., & de Zeeuw, C. (1970). *Textbook of wood technology: Structure, identification, properties and uses of the commercial woods of the United States and Canada*. McGraw-Hill College, New York.
- Pattanashetti, N. A., Heggannavar, G. B., & Kariduraganavar, M. Y. (2017). Smart biopolymers and their biomedical applications. *Procedia Manufacturing*, 12, 263 – 279.
- Patel, B. H., & Joshi, P. V. (2020). Banana nanocellulose fiber/PVOH composite film as soluble packaging material: Preparation and characterization. *Journal of Packaging Technology and Research*, 4, 95–101.
- Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P. T., Ikkala, O., & Lindström, T. (2007). Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules* 8(6), 1934–1941.

- Peng, Y., Gardner, D. J., & Han, Y. (2012). Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method. *Cellulose*, *19*, 91–102.
- Peng, S. Y., Su, C. H., Higuchi, M., Ho, K. C., & Liao, Y. C. (2020). Flexible rewritable electrochromic device with handwriting feature. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, *217*, 110738.
- Peresin, M. S., Habibi, Y., Zoppe, J. O., Pawlak, J. J., & Rojas, O. J. (2010). Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose nanocrystals: Manufacture and characterization. *Biomacromolecules*, *11*(3), 674–681.
- Perić, M., Putz, R., & Paulik, C. (2019). Influence of nanofibrillated cellulose on the mechanical and thermal properties of poly(lactic acid). *European Polymer Journal*, *114*, 426–433.
- Perker, Z. S. (2010). Nanoteknoloji ve Yapı Malzemesi Alanına Etkileri, *e-Journal of New World Sciences Academy*, *5*(4), 639-648.
- Petroudy, S. R. D., Garmaroody, E. R., & Rudi, H. (2017). Oriented Cellulose Nanopaper (OCNP) based on bagasse cellulose nanofibrils. *Carbohydrate Polymers*, *157*, 1883–1891.
- Peyre, J., Pääkkönen, T., Reza, M., & Kontturi, E. (2015). Simultaneous preparation of cellulose nanocrystals and micron-sized porous colloidal particles of cellulose by TEMPO-mediated oxidation. *Green Chemistry*, *17*, 808-811.
- Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A., & Guan, G. (2018). Nanocellulose: Extraction and application. *Carbon Resources Conversion*, *1*, 32–43.
- Poaty, B., Vardanyan, V., Wilczak, L., Chauve, G., & Riedl, B. (2014). Modification of cellulose nanocrystals as reinforcement derivatives for wood coatings. *Progress in Organic Coatings*, *77*, 813–820.
- Poole, C. P. Jr., & Owens, F. J. (2003). *Introduction To Nanotechnology*. John Wiley & Sons, New Jersey, Pp: 400.
- Potulski, D. C., Viana, L. C., da Fonte, A. N., Carneiro, M. E., de Muniz, G. I. B., & Klock, U. (2020). Nanofibrillated Cellulose Applied As Reinforcement For Short-Fiber Paper. *FLORESTA*, *50*(3), 1411–1420.
- Qing, Y., Sabo, R., Zhu, J. Y., Agarwal, U., Cai, Z., & Wu, Y. (2013). A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches. *Carbohydrate Polymers*, *97*(1), 226–234.
- Rahimi, M., & Behrooz, R. (2011). Effect of cellulose characteristic and hydrolyze conditions on morphology and size of nanocrystal cellulose extracted from wheat straw. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, *60*, 529–541.

- Rånby, B. G. (1951). Fibrous macromolecular systems. Cellulose and muscle. The colloidal properties of cellulose micelles. *Discussions of the Faraday Society*, *11*, 158-164.
- Rantanen, J., & Maloney, T. C. (2013). Press dewatering and nip rewetting of paper containing nano- and microfibril cellulose. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, *28*, 582–587.
- Rao, M. G., Bharathi, P., & Akila, R. M. (2014). A comprehensive review on biopolymers. *Scientific Reviews & Chemical Communications*, *4*, 61-68.
- Reddy, N., & Yang, Y. (2005). Structure and properties of high quality natural cellulose fibers from cornstalks. *Polymer*, *46*, 5494-5500.
- Reid, M. S., Villalobos, M., & Cranston, E. D. (2017). Benchmarking cellulose nanocrystals: from the laboratory to industrial production. *Langmuir*, *33*, 1583–1598.
- Revol, J-F., Bradford, H., Giasson, J., Marchessault, R. H., & Gray, D. G. (1992). Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. *International Journal of Biological Macromolecules*, *14*(3), 170–172.
- Revol, J. F., Godbout, L., Dong, X. M., Gray, D. G., Chanzy, H., & Maret, G. (1994). Chiral nematic suspensions of cellulose crystallites; phase separation and magnetic field orientation. *Liquid Crystals*, *16*(1), 127–134.
- Ribeiro, P. L. M., Figueiredo, T. V. B., Moura, L. E., & Druzian, J. I. (2018). Chemical modification of cellulose nanocrystals and their application in thermoplastic starch (TPS) and poly(3-hydroxybutyrate) (P3HB) nanocomposites. *Polymers Advanced Technologies*, *30*, 573–583.
- Ridgway, C., & Gane, P. (2012). Constructing NFC-pigment composite surface treatment for enhanced paper stiffness and surface properties. *Cellulose*, *19*, 547–560.
- Rizal, S., Sadasivuni, K. K., Atiqah, M. S. N., Olaiya, N. G., Paridah, T., Abdullah, C. K., Alfatah, T., Mistar, E. M., & Abdul Khalil, H. P. S. (2021a). The role of cellulose nanofibrillated fibers produced with combined supercritical carbon dioxide and high-pressure homogenization process as reinforcement material in biodegradable polymer. *Polymer Composites*, 1 – 14.
- Rizal, S., Olaiya, F. G., Saharudin, N. I., Abdullah, C. K., Olaiya, N. G., Mohamad Haafiz, M. K., Yahya, E. B., Sabaruddin, F. A., & Abdul Khalil, H. P. S. (2021b). Isolation of textile waste cellulose nanofibrillated fibre reinforced in polylactic acid-chitin biodegradable composite for green packaging application. *Polymers*, *13*(3), 325.
- Robles, E., Fernández-Rodríguez, J., Barbosa, A. M., Gordobil, O., Carreño, N. L. V., & Labidi, J. (2018). Production of cellulose nanoparticles from blue agave waste treated with environmentally friendly processes. *Carbohydrate Polymers*, *183*, 294-302.

- Rosa, M. F., Medeiros, E. S., Malmonge, J. A., Gregorski, K. S., Wood, D. F., Mattoso, L. H. C., Glenn, G., Orts, W. J., & Imam, S. H. (2010). Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behaviour. *Carbohydrate Polymers*, *81*, 83-92.
- Rouhi, M., Razavi, S. H., & Mousavi, S. M. (2017). Optimization of crosslinked poly(vinyl alcohol) nanocomposite films for mechanical properties. *Materials Science and Engineering C*, *71*, 1052–1063.
- Safi, K., Kant, K., Bramhecha, I., Mathur, P., & Sheikh, J. (2020). Multifunctional modification of cotton using layer-by-layer finishing with chitosan, sodium lignin sulphonate and boric acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, *158*, 903–910.
- Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J-L., Vignon, M., & Isogai, A. (2006). Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, *7*(6), 1687–1691.
- Saito, T., Hirota, M., Tamura, N., Kimura, S., Fukuzumi, H., Heux, L., & Isogai, A. (2009). Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions. *Biomacromolecules*, *10*(7), 1992–1996.
- Salari, M., Khiabani, M. S., Mokarram, R. R., Ghanbarzadeh, B., & Kafil, H. S. (2019). Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from bacterial cellulose produced in sugar beet molasses and cheese whey media. *International Journal of Biological Macromolecules*, *122*, 280–288.
- Samarasekara, A. M. P. B., Kahavita, K. D. H. N., Amarasinghe, D. A. S., & Karunanayake, L. (2018). Fabrication and characterization of nanofibrillated cellulose (NFC) reinforced polymer composite. Moratuwa Engineering Research Conference (MERCOn).
- Santamaria-Echart, A., Fernandes, I., Ugarte, L., Barreiro, F., Corcuera, M. A., & Eceiza, A. (2021). Green nanocomposites from Salvia-based waterborne polyurethane-urea dispersions reinforced with nanocellulose. *Progress in Organic Coatings*, *150*, 105989.
- Sarwar, M. S., Niazi, M., Jahan, Z., Ahmad, T., & Hussain, A. (2018). Preparation and characterization of PVA/nanocellulose/Ag nanocomposite films for antimicrobial food packaging. *Carbohydrate Polymers*, *184*, 453–464.
- Scatolino, M. V., Bufalino, L., Mendes, L. M., Júnior, M. G., & Tonoli, G. H. D. (2017). Impact of nanofibrillation degree of eucalyptus and Amazonian hardwood sawdust on physical properties of cellulose nanofibril films. *Wood Science and Technology*, *51*, 1095–1115.
- Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E., & Conrad, C. M. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, *29*(10), 786–794.

- Sehaqui, H., Zhou, Q., & Berglund, L. (2013). Nanofibrillated cellulose for enhancement of strength in high-density paper structures. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 28, 182–189.
- Shah, N., Ul-Islam, M., Khattak, W. A., & Park, J. K. (2013). Overview of bacterial cellulose composites: A multipurpose advanced material. *Carbohydrate Polymers*, 98, 1585–1598.
- Shalom, T. B., Belsey, S., Chasnitsky, M., & Shoseyov, O. (2021). Cellulose nanocrystals and corn zein oxygen and water vapor barrier biocomposite films. *Nanomaterials*, 11(1), 247.
- Sharma, A., Thakur, M., Bhattacharya, M., Mandal, T., & Goswami, S. (2019). Commercial application of cellulose nano-composites – A review. *Biotechnology Reports*, 21. e00316.
- Sheltami, R. M., Abdullah, I., Ahmad, I., Dufresne, A., & Kargarzadeh, H. (2012). Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). *Carbohydrate Polymers*, 88, 772–779.
- Shimizu, M., Saito, T., Nishiyama, Y., Iwamoto, S., Yano, H., Isogai, A., & Endo, T. (2016). Fast and robust nanocellulose width estimation using turbidimetry. *Macromolecular Rapid Communications*, 37(19), 1581–1586.
- Shinoda, R., Saito, T., Okita, Y., & Isogai, A. (2012). Relationship between length and degree of polymerization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils. *Biomacromolecules*, 13(3), 842–849.
- Sin, L. T., Rahmat, A. R., & Rahman, W. A. W. A. (2012). *Polylactic acid: PLA biopolymer technology and applications* (William Andrew).
- Singh, A. V. (2011). Biopolymers in drug delivery: A review. *Pharmacologyonline*, 1, 666-674.
- Siqueira, G., Tapin-Lingua, S., Bras, J., da Silva Perez, D., & Dufresne, A. (2010a). Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. *Cellulose*, 17, 1147–1158.
- Siró, I., & Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. *Cellulose*, 17, 459–494.
- Sirvio, J. A., & Visanko, M. (2017). Anionic wood nanofibers produced from unbleached mechanical pulp by highly efficient chemical modification. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(41), 21828–21835.
- Smith, D. K., Bampton, R. F., & Alexander, W. J. (1963). Use of new solvents for evaluating chemical cellulose for the viscose process. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 2(1), 57–62.

- Solala, I., Bordes, R., & Larsson, A. (2018). Water vapor mass transport across nanofibrillated cellulose films: effect of surface hydrophobization. *Cellulose*, *25*, 347–356.
- Song, Y., Sun, Y., Zhang, X., Zhou, J., & Zhang, L. (2008). Homogeneous quaternization of cellulose in NaOH/urea aqueous solutions as gene carriers. *Biomacromolecules*, *9*(8), 2259–2264.
- Song, Z. P., Xiao, H. N., & Zhao, Y. (2014). Hydrophobic-modified nanocellulose fiber/PLA biodegradable composites for lowering water vapor transmission rate (WVTR) of paper. *Carbohydrate Polymers*, *111*, 442–448.
- Song, K., Zhu, X., Zhu, W., & Li, X. (2019). Preparation and characterization of cellulose nanocrystal extracted from *Calotropis procera* biomass. *Bioresources and Bioprocessing*, *6*(45).
- Spence, K. L., Venditti, R. A., Rojas, O. J., Pawlak, J. J., & Hubbe, M. A. (2011). Water vapor barrier properties of coated and filled microfibrillated cellulose composite films. *Bioresources*, *6*(4), 4370–4388.
- Spence, K. L., Venditti, R. A., Rojas, O. J., Habibi, Y., & Pawlak, J. J. (2011). A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. *Cellulose*, *18*, 1097–1111.
- Srivastava, K. R., Dixit, S., Pal, D. B., Mishra, P. K., Srivastava, P., Srivastava, N., Hashem, A., Alqarawi, A. A., & Abd_Allah, E. F. (2021). Effect of nanocellulose on mechanical and barrier properties of PVA–banana pseudostem fiber composite films. *Environmental Technology & Innovation*, *21*, 101312.
- Stelte, W., & Sanadi, A. R. (2009). Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *48*(24), 11211–11219.
- Su, J., Zhang, L., Batchelor, W., & Garnier, G. (2014). Paper engineered with cellulosic additives: Effect of length scale. *Cellulose*, *21*, 2901–2911.
- Sucaldito, M. R., & Camacho, D. H. (2017). Characteristics of unique HBr-hydrolyzed cellulose nanocrystals from freshwater green algae (*Cladophora rupestris*) and its reinforcement in starch-based film. *Carbohydrate Polymers*, *169*, 315–323.
- Sucharitpong, T., Lam, N. T., & Sukyai, P. (2020). Production of nylon-6/cellulose nanocrystal composite films using solvent dissolution. *Sugar Tech*, *22*(2), 328–339.
- Suopajarvi, T., Sirviö, J. A., & Liimatainen, H. (2017). Nanofibrillation of deep eutectic solvent-treated paper and board cellulose pulps. *Carbohydrate Polymers*, *169*, 167–175.

- Supian, M. A. F., Amin, K. N. M., Jamari, S. S., & Mohamad, S. (2020). Production of cellulose nanofiber (CNF) from empty fruit bunch (EFB) via mechanical method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 103024.
- Syverud, K., & Stenius, P. (2009). Strength and barrier properties of MFC films. *Cellulose*, 16(1), 75-85.
- Şahin, N., & Ekli, E. (2013). Nanotechnology awareness, opinions and risk perceptions among middle school students. *International Journal of Technology and Design Education*, 23(4), 867–881. doi:10.1007/s10798-013-9233-0.
- Şahin, S. (2014). Teknolojik Gelişmeler ve Uluslararası Rekabet Gücü İlişkisi Bağlamında Nanoteknolojinin Önemi ve Türkiye Deneyimi. Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü*, İstanbul.
- Şenel, A. (2009). Nanoteknoloji Kavramlarına İlişkin Rehber Materyal Geliştirilmesi. (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi). *Gazi Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü*. Ankara.
- Taipale, T., Österberg, M., Nykänen, A., Ruokolainen, J., & Laine, J. (2010). Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose*, 17, 1005–1020.
- Tammelin, T., Hippi, U., Salminen, A., & Salminen, T. (2013). Preparing a film of nanofibrillated cellulose on surface of support material, which is useful for producing e.g. food packaging material, comprises applying and spreading suspension of cellulose onto plastic support material. US Patent US2014255688-A1.
- Tang, Y., Zhang, X., Zhao, R., Guo, D., & Zhang, J. (2018). Preparation and properties of chitosan/guar gum/nanocrystalline cellulose nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 197, 128-136.
- Taniguchi, T., & Okamura, K. (1998). New films produced from microfibrillated natural fibres. *Polymer Internatioanl*, 47(3), 291–294.
- TAPPI T257 (2014). Sampling and preparing wood for analysis.
- TAPPI T204 (2007). Solvent extractives of wood and pulp.
- TAPPI T203 (2009). Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp.
- TAPPI T222 (2002). Acid-insoluble lignin in wood and pulp.
- TAPPI T207 (2008). Water solubility of wood and pulp.
- TAPPI T212 (2012). One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp.
- TAPPI T211 (2007). Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C.
- TAPPI T227 (2017). Freeness of pulp (Canadian Standard Method)

TAPPI T248 (2015). Laboratory beating of pulp (PFI mill method)

Tarrés, Q., Deltell, A., Espinach, F. X., Pèlach, M. À., Delgado-Aguilar, M., & Mutjé, P. (2017). Magnetic bionanocomposites from cellulose nanofibers: Fast, simple and effective production method. *International Journal of Biological Macromolecules*, *99*, 29–36.

Tarrés, Q., Oliver-Ortega, H., Boufi, S., Pèlach, M. À., Delgado-Aguilar, M., & Mutjé, P. (2020). Evaluation of the fibrillation method on lignocellulosic nanofibers production from eucalyptus sawdust: A comparative study between high-pressure homogenization and grinding. *International Journal of Biological Macromolecules*, *145*, 1199–1207.

Teixeira, E. D. M., Bondancia, T. J., Teodoro, K. B. R., Corrêa, A. C., Marconcini, J. M., & Mattoso, L. H. C. (2011). Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. *Industrial Crops and Products*, *33*, 63–66.

Tejado, A., Alam, M. N., Antal, M., Yang, H., & van de Ven, T. G. M. (2012). Energy requirements for the disintegration of cellulose fibers into cellulose nanofibers. *Cellulose*, *19*, 831–842.

Thambiraj, S. & Shankaran, D. R. (2017). Preparation and physicochemical characterization of cellulose nanocrystals from industrial waste cotton. *Applied Surface Science*, *412*, 405–416.

Thomas, B., Raj, M. C., Athira, K. B., Rubiyah, M. H., Joy, J., Moores, A., Drisko, G. L., & Sanchez, C. (2018). Nanocellulose, A versatile green platform: From biosources to materials and their applications. *Chemical Reviews*, *118*(24), 11575–11625.

Toivonen, M. S., Kaskela, A., Rojas, O. J., Kauppinen, E. I., & Ikkala, O. (2015a). Ambient-dried cellulose nanofibril aerogel membranes with high tensile strength and their use for aerosol collection and templates for transparent, flexible devices. *Advanced Functional Materials*, *25*(42), 6618–6626.

Tonoli, G. H. D., Teixeira, E. M., Corrêa, A. C., Marconcini, J. M., Caixeta, L. A., Pereira-Da-Silva, M. A., & Mattoso, L. H. C. (2012). Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: preparation and properties. *Carbohydrate Polymers*, *89*, 80–88.

Tozluoğlu, A., Fidan, H., Tutuş, A., Arslan, R., Sertkaya, S., Poyraz, B., Kucuk Dikmen, S., Sözbir, T., Yemşen, B., & Gücüş, M. O. (2021). Reinforcement Potential of Modified Nanofibrillated Cellulose in Recycled Paper Production. *BioResources*, *16*(1), 911–941.

Trifol, J., Plackett, D., Sillard, C., Szabo, P., Bras, J., & Daugaard, A. E. (2016). Hybrid poly (lactic acid)/nanocellulose/nanoclay composites with synergistically enhanced barrier properties and improved thermomechanical resistance, *Polymer International*, *65*(8), 988–995.

- Trifol, J., Plackett, D., Sillard, C., Hassager, O., Daugaard, A. E., Bras, J., & Szabo, P. (2016). A comparison of partially acetylated nanocellulose, nanocrystalline cellulose, and nanoclay as fillers for high-performance polylactide nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(14), 43257.
- TS EN ISO 534: Kâğıt ve karton - Kalınlık, yoğunluk ve özgül hacim tayini.
- TS EN ISO 536: Kâğıt ve karton - Gramaj tayini.
- TS EN ISO 1924-2: Kâğıt ve karton - Çekme Özelliklerinin Tayini - Bölüm 2: Sabit hızda uzama yöntemi (20 mm/min).
- TS EN ISO 1974: Kâğıt - Yırtılma dayanımı tayini - Elmendorf yöntemi.
- TS ISO 2471: Kâğıt ve karton - Opaklık tayini (kağıdın arka vermesi) - Yayılan yansıtma metodu.
- TS ISO 2470-1: Kâğıt, karton ve hamurları - Dağınık mavi yansıtma faktörü ölçümü - Bölüm 1: Açık gün ışığı koşulları (ISO parlaklık).
- TS ISO 5631-1: Kâğıt ve karton - Dağınık yansıtma metodu ile renk tayini - Bölüm 1: Kapalı gün ışığı koşulları (C/2°).
- TS EN ISO 535: Kâğıt ve karton - Su emiciliği tayini - Cobb Yöntemi.
- TS EN ISO 5267-1: Kâğıt hamurları - Süzülebilirlik tayini - Bölüm 1: Schopper - Riegler metodu.
- TS EN ISO 5269-2: Kâğıt hamurları - Fiziksel deneyler için laboratuvar tabakalarının hazırlanması - Bölüm 2: Rapid - Köthen metodu.
- Turbak, A. F., Snyder, F. W., & Sandberg, K. R. (1983). Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses, and commercial potential. *Journal of Applied Polymer Science Applied Polymer Symposium*, 37, 815–827.
- Tyagi, P., Lucia, L. A., Hubbe, M. A., & Pal, L. (2019). Nanocellulose-based multilayer barrier coatings for gas, oil, and grease resistance. *Carbohydrate Polymers*, 206, 281 – 288.
- Uddin, K. M. A., Ago, M., & Rojas, O. J. (2017). Hybrid films of chitosan, cellulose nanofibrils and boric acid: Flame retardancy, optical and thermo-mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, 177, 13–21.
- Uetani, K., & Yano, H. (2011). Nanofibrillation of wood pulp using a high-speed blender. *Biomacromolecules*, 12(2), 348–353.
- Uetani, K., & Yano, H. (2012). Zeta potential time dependence reveals the swelling dynamics of wood cellulose nanofibrils. *Langmuir*, 28, 818–827.

- Ul-Islam, M., Ullah, M. W., Khan, S., Kamal, T., Ul-Islam, S., Shah, N., & Park, J. K. (2016). Recent advancement in cellulose based nanocomposite for addressing environmental challenges. *Recent Patents on Nanotechnology*, 10, 169-180.
- URL-1. <https://www.emersonautomationexperts.com/2014/technologies/nanotechnology/process-engineering-of-nanotechnology/> adresinden 25.3.2020 tarihinde alınmıştır.
- URL-2. <https://www.sciencelearn.org.nz/images/2064-nanofibres-and-human-hair> adresinden 29.11.2020 tarihinde alınmıştır
- URL-3. http://zmo.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=30602&tipi=17 &sube=0 adresinden 25.3.2018 tarihinde alınmıştır.
- URL-4. <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge/Belgeler/PDF%20Tar%C4%B1m%20%C3%9Cr%C3%BCnleri%20Piyasalar%C4%B1/2020-Ocak%20Tar%C4%B1m%20%C3%9Cr%C3%BCnleri%20Raporu/Ay%C3%A7i%C3%A7e%C4%9Fi%20Tar%C4%B1m%20%C3%9Cr%C3%BCnleri%20Piyasa%20Raporu%202020%20ocak.pdf> adresinden 25.3.2020 tarihinde alınmıştır
- URL-5. <https://www.tarimorman.gov.tr/BUGEM/Belgeler/B%C3%BCltenler/OCAK%202021/Ay%C3%A7i%C3%A7e%C4%9Fi%20Ocak%20B%C3%BClteni.pdf> adresinden 20.4.2021 tarihinde alınmıştır
- URL-6. <https://merlab.metu.edu.tr/tr/zeta-potansiyel-ve-mobilite-olcum-cihazı> adresinden 05.4.2021 tarihinde alınmıştır.
- Vallejos, M. E., Felissia, F. E., Area, M. C., Ehman, N. V., Tarrés, Q., & Mutjé, P. (2016). Nanofibrillated cellulose (CNF) from eucalyptus sawdust as a drystrength agent of unrefined eucalyptus handsheets. *Carbohydrate Polymers*, 139, 99 – 105.
- Vardanyan, V., Poaty, B., Chauve, G., Landry, V., Galstian, T., & Riedl, B. (2014). Mechanical properties of UV-waterborne varnishes reinforced by cellulose nanocrystals. *Journal of Coatings Technology and Research*, 11(6), 841–852.
- Vardanyan, V., Galstian, T., & Riedl, B. (2015a). Characterization of cellulose nanocrystals dispersion in varnishes by backscattering of laser light. *Journal of Coatings Technology and Research*, 12(4), 647–656.
- Vardanyan, V., Galstian, T., & Riedl, B. (2015b). Effect of addition of cellulose nanocrystals to wood coatings on color changes and surface roughness due to accelerated weathering. *Journal of Coatings Technology and Research*, 12(2), 247–258.
- Vasconcelos, N. F., Feitosa, J. P. A., Portela da Gama, F. M., Morais, J. P. S., Andrade, F. K., de Souza Filho, M. D. S. M., & Rosa, M. D. F. (2017). Bacterial cellulose nanocrystals produced under different hydrolysis conditions: Properties and morphological features. *Carbohydrate Polymers*, 155, 425–431.

- Veigel, S., Gröll, G., Pinkl, S., Obersriebnig, M., Müller, U., & Gindl-Altmutter, W. (2014). Improving the mechanical resistance of waterborne wood coatings by adding cellulose nanofibres. *Reactive & Functional Polymers*, 85, 214–220.
- Veigel, S., Lems, E. M., Gröll, G., Hansmann, C., Rosenau, T., Zimmermann, T., & Gindl-Altmutter, W. (2017). Simple green route to performance improvement of fully bio-based linseed oil coating using nanofibrillated cellulose. *Polymers*, 9(9), 425.
- Viana, R. M., Sá, N. M. S. M., Barros, B. O., Borges, M. F., & Azeredo, H. M. C. (2018). Nanofibrillated bacterial cellulose and pectin edible films added with fruit purees. *Carbohydrate Polymers*, 196, 27–32.
- Viana, L. C., Potulski, D. C., de Muniz, G. I. B., de Andrade, A. S., da Silva, E. L. (2018). Nanofibrillated Cellulose As An Additive For Recycled Paper. *CERNE*, 24(2), 140 – 148.
- Vlad-Cristea, M. S., Landry, V., Blanchet, P., & Ouellet-Plamondon, C. (2013). Nanocrystalline Cellulose as Effect Pigment in Clear Coatings for Wood. *Hindawi Publishing Corporation ISRN Nanomaterials*, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/930236>.
- Wang, B., & Sain, M. (2007). Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. *Composites Science and Technology*, 67(11-12), 2521–2527.
- Wang, N., Ding, E., & Cheng, R. (2007). Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. *Polymer*, 48(12), 3486–3493.
- Wang, B., Sain, M., & Oksman, K. (2007). Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale. *Applied Composite Materials*, 14, 89–103.
- Wang, N., Ding, E., & Cheng, R. (2008). Preparation and liquid crystalline properties of spherical cellulose nanocrystals. *Langmuir ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 24(1), 5–8.
- Wang, S., & Cheng, Q. (2009). A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication, Part 1: process optimization. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(2), 1270–1275.
- Wang, H., Li, D., & Zhang, R. (2013). Preparation of Ultralong Cellulose Nanofibers and Optically Transparent Nanopapers Derived from Waste Corrugated Paper Pulp. *BioResources*, 8(1), 1374–1384.
- Wang, Z., Tammela, P., Zhang, P., Huo, J., Ericson, F., Stromme, M., & Nyholm, L. (2014). Freestanding nanocellulose-composite fibre reinforced 3D polypyrrole electrodes for energy storage applications, *Nanoscale*, 6, 13068–13075.
- Wang, R., Chen, L., Zhu, J. Y., & Yang, R. (2017). Tailored and Integrated Production of Carboxylated Cellulose Nanocrystals (CNC) with Nanofibrils (CNF) through Maleic Acid Hydrolysis. *ChemNanoMat*, 3(5), 328-335.

- Wang, Z., Yao, Z., Zhou, J., & Zhang, Y. (2017). Reuse of waste cotton cloth for the extraction of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, *157*, 945–952.
- Wang, Z., Yao, Z., Zhou, J., He, M., Jiang, Q., Li, A., Li, S., Liu, M., Luo, S., & Zhang, D. (2019). Improvement of polylactic acid film properties through the addition of cellulose nanocrystals isolated from waste cotton cloth. *International Journal of Biological Macromolecules*, *129*, 878–886.
- Wang, X., Tang, Y., Zhu, X., Zhou, Y., & Hong, X. (2020). Preparation and characterization of polylactic acid/polyaniline/ nanocrystalline cellulose nanocomposite films. *International Journal of Biological Macromolecules*, *146*, 1069–1075.
- Wågberg, L., Decher, G., Norgren, M., Lindström, T., Ankerfors, M., & Axnas, K. (2008). The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. *Langmuir*, *24*(3), 784–795.
- Wei, J., & Meyer, C. (2015). Degradation mechanisms of natural fiber in the matrix of cement composites. *Cement and Concrete Research*, *73*, 1–16.
- Wei, J., Jia, S., Zhang, L., Zhou, Y., Lv, Y., Zhang, X., & Shao, Z. (2021). Preparation of treelike and rodlike carboxymethylated nanocellulose and their effect on carboxymethyl cellulose films. *Journal of Applied Polymer Science*, *138*(13), 50092.
- Wicklein, B., Kocjan, A., Salazar-Alvarez, G., Carosio, F., Camino, G., Antonietti, M., & Bergstrom, L. (2015). Thermally insulating and fire-retardant lightweight anisotropic foams based on nanocellulose and graphene oxide. *Nature Nanotechnology*, *10*(3), 277–283.
- Wise, L. E., Murphy, M., & D'Adieco, A. A. (1946). Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and studies on the hemicelluloses. *Paper Trade*, *122*(2), 35-43.
- Xie, H., Du, H., Yang, X., & Si, C. (2018). Recent strategies in preparation of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils derived from raw cellulose materials. Article ID 7923068.
- Xu, W., Reddy, N., & Yang, Y. (2009). Extraction, characterization and potential applications of cellulose in corn kernels and distillers dried grains with solubles (DDGS). *Carbohydrate Polymers*, *76*(4), 521-527.
- Xu, X., Liu, F., Jiang, L., Zhu, J. Y., Haagenson, D., & Wiesenborn, D. P. (2013). Cellulose Nanocrystals vs. Cellulose Nanofibrils: A Comparative Study on Their Microstructures and Effects as Polymer Reinforcing Agents. *ACS Applied Materials & Interfaces - ACS Publications*, *5*, 2999–3009.
- Xu, K., Liu, C., Kang, K., Zheng, Z., Wang, S., Tang, Z., & Yang, W. (2018). Isolation of nanocrystalline cellulose from rice straw and preparation of its biocomposites with chitosan: Physicochemical characterization and evaluation of interfacial compatibility. *Composites Science and Technology*, *154*, 8-17.

- Xu, L., Li, Y., Gao, S., Niu, Y., Liu, H., Mei, C., Cai, J., & Xu, C. (2020). Preparation and properties of cyanobacteria-based carbon quantum dots/polyvinyl alcohol/nanocellulose composite. *Polymers*, *12*(5), 1143.
- Xu, J., Li, X., Liu, R., Shang, Z., Long, L., Qiu, H., & Ni, Y. (2020). Dialdehyde modified cellulose nanofibers enhanced the physical properties of decorative paper impregnated by aldehyde-free adhesive. *Carbohydrate Polymers*, *250*, 116941.
- Xu, Y., Yang, S., Zhao, P., Wu, M., Song, X., & Ragauskas, A. J. (2021). Effect of endoglucanase and high-pressure homogenization post-treatments on mechanically grinded cellulose nanofibrils and their film performance. *Carbohydrate Polymers*, *253*, 117253.
- Yamamoto, H., Horii, F., & Odani, H. (1989). Structural changes of native cellulose crystals induced by annealing in aqueous alkaline and acidic solutions at high temperatures. *Macromolecules*, *22*, 4130–4132.
- Yan, C., Wang, J., Kang, W., Cui, M., Wang, X., Foo, C. Y., Chee, K. J., & Lee, P. S. (2014). Highly stretchable piezoresistive graphene–nanocellulose nanopaper for strain sensors. *Advanced Materials*, *26*, 2022–2027.
- Yang, H., Nur Alam, M., & van de Ven, T. G. M. (2013). Highly charged nanocrystalline cellulose and dicarboxylated cellulose from periodate and chlorite oxidized cellulose fibers. *Cellulose*, *20*, 1865–1875.
- Yang, S. J., Tang, Y., Wang, J., Kong, F., & Zhang, J. (2014). Surface treatment of cellulosic paper with starch-based composites reinforced with nanocrystalline cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *53*(36), 13980–13988.
- Yang, L., Lu, S., Li, J., Zhang, F., & Cha, R. (2016). Nanocrystalline cellulose-dispersed AKD emulsion for enhancing the mechanical and multiple barrier properties of surface-sized paper. *Carbohydrate Polymers*, *136*, 1035–1040.
- Yang, F., Wu, Y., Zhang, S., Zhang, H., Zhao, S., Zhang, J., & Fei, B. (2019). Mechanical and Thermal Properties of Waterborne Polyurethane Coating Modified through One-Step Cellulose Nanocrystals/Graphene Materials Sols Method. *Coatings*, *10*(40), doi:10.3390/coatings10010040.
- Yano, H., & Nakahara, S. (2004). Bio-composites produced from plant microfiber bundles with a nanometer unit web-like network. *Journal of Material Science*, *39*(5), 1635–1638.
- Yenidoğan, S. (2020). Nanocrystalline Cellulose and Polyvinyl Alcohol Coating Application to Cardboard Packaging Papers and Investigation of the Effects on Paper Properties. *Materials Science*, *26*(3), 317 – 322.
- Yuan, Z., & Wen, Y. (2018). Enhancement of hydrophobicity of nanofibrillated cellulose through grafting of alkyl ketene dimer. *Cellulose*, *25*, 6863–6871.

- Zaini, L. H., Jonoobi, M., Tahir, P. M., & Karimi, S. (2013). Isolation and characterization of cellulose whiskers from kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) bast fibers. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 4, 37–44.
- Zhang, J., Elder, T. J., Pu, Y., & Ragauskas, A. J. (2007). Facile synthesis of spherical cellulose nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 69(3), 607–611.
- Zhang, L., Lyu, S., Chen, Z., & Wang, S. (2018). Preparation and characterization of dual-functional coatings of nanofibrillated cellulose and modified SrAl₂O₄: Eu, Dy phosphors. *Surface & Coatings Technology*, 349, 318–327.
- Zhang, Y., Liu, Y., Li, R., Ren, X., & Huang, T. S. (2019). Preparation and characterization of antimicrobial films based on nanocrystalline cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(8), 47101.
- Zhang, S., Zhang, F., Jin, L., Liu, B., Mao, Y., Liu, Y., & Huang, J. (2019). Preparation of spherical nanocellulose from waste paper by aqueous NaOH/thiourea. *Cellulose*, 26, 5177–5185.
- Zhang, J., Koubaa, A., Xing, D., Liu, W., Wang, Q., Wang, X., & Wang, H. (2020). Improving lignocellulose thermal stability by chemical modification with boric acid for incorporating into polyamide. *Materials and Design*, 191, 108589.
- Zhang, X., Li, S., Li, J., Fu, B., Di, J., Xu, L., & Zhu, X. (2021). Reinforcing effect of nanocrystalline cellulose and office waste paper fibers on mechanical and thermal properties of poly (lactic acid) composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 50462.
- Zhao, M., Li, J., Mano, E., Song, Z., Tschaen, D. M., Grabowski, E. J., & Reider, P. J. (1999). Oxidation of primary alcohols to carboxylic acids with sodium chlorite catalyzed by TEMPO and bleach. *The Journal of Organic Chemistry*, 64(7), 2564–2566.
- Zhao, J., Lu, C., He, X., Zhang, X., Zhang, W., & Zhang, X. (2015). Polyethylenimine-Grafted Cellulose Nanofibril Aerogels as Versatile Vehicles for Drug Delivery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(4), 2607–2615.
- Zhong, T., Dhandapani, R., Liang, D., Wang, J., Wolcott, M. P., Van Fossen, D., & Liu, H. (2020). Nanocellulose from recycled indigo-dyed denim fabric and its application in composite films. *Carbohydrate Polymers*, 240, 116283.
- Zhu, H., Luo, W., Ciesielski, P. N., Fang, Z., Zhu, J. Y., Henriksson, G., Himmel, M. E., & Hu, L. (2016). Wood-derived materials for green electronics, biological devices, and energy applications. *Chemical Reviews*, 116(16), 9305–9374.
- Zhu, H., Jia, Z., Chen, Y., Weadock, N., Wan, J., Vaaland, O., Han, X., Li, T., & Hu, L. (2013). Tin anode for sodium-ion batteries using natural wood fiber as a mechanical buffer and electrolyte reservoir. *Nano Letters*, 13(7), 3093–3100.
- Zimmermann, T., Pöhler, E., & Geiger, T. (2004). Cellulose fibrils for polymer reinforcement. *Advanced Engineering Materials*, 6(9), 754–761.

- Zimmermann, M. V. G., da Silva, M. P., Zattera, A. J., & Santana, R. M. C. (2017). Effect of nanocellulose fibers and acetylated nanocellulose fibers on properties of poly(ethylene-co-vinyl acetate) foams. *Journal of Applied Polymer Science*, *134*(17), Article ID 44760.
- Zuluaga, R., Putaux, J. L., Cruz, J., Velez, J., Mondragon, I., & Ganan, P. (2009). Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatment on structural and morphological features. *Carbohydrate Polymers*, *76*, 51–59.