

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANOKRİSTALİN SELÜLOZUN (CNC) KİMYASAL
MODİFİKASYONU VE NANOKOMPOZİT MALZEME
UYGULAMALARI**

NURSEL OLGAÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOKRİSTALİN SELÜLOZUN (CNC)
KİMYASAL MODİFİKASYONU VE
NANOKOMPOZİT MALZEME
UYGULAMALARI

NURSEL OLGAÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF.DR. AYŞE GÜL GÜREK
II. DANIŞMAN
DOÇ. DR. EMEL YILDIZ

GEBZE
2019

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**CHEMICAL MODIFICATION OF
NANOCRYSTALLINE CELLULOSE (CNC) AND
NANOCOMPOSITE MATERIAL APPLICATIONS**

NURSEL OLGAÇ
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. AYŞE GÜL GÜREK
II. THESIS SUPERVISOR
DOÇ. DR. EMEL YILDIZ

GEBZE
2019

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/06/2019 tarih ve 2019/29 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 24/07/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Nursel OLGAÇ'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof.Dr. Ayşe Gül GÜREK

ÜYE

: Prof.Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Tuğçe N. GEVREK CİVAN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Nanokristalin Selüloz (CNC), düşük maliyetle, nano boyutta, yenilenebilir, kolay erişilebilir olması, yüksek yüzey alanına, eşsiz morfolojiye, düşük yoğunluğa, biyo parçalanabilirliğe, biyo uyumluluğa sahip olması, kimyasal modifikasyonun kolay olması ve mükemmel mekaniksel özellik göstermesi sebebiyle son yıllarda çeşitli malzemelerde takviye materyalleri olarak kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. Yüksek yüzey alanı, yüzeyler arası aktifliği ile mekanik özellikleri ve yüksek kristaliniteye sahip olmaları nedeniyle selüloz fiberler polimer matrislere uygulanarak üstün mekanik özelliklere sahip malzemeler hazırlanabilmektedir. CNC esaslı polimerik kompozitler, paketleme, gıda ve ilaç endüstrisi gibi birçok alanda kendine uygulama alanı bulmaktadır.

Bu tez çalışmasında öncelikle nanokristalin selülozun kimyasal modifikasyonu gerçekleştirilmiştir ve modifiye edilen nanokristalin selüloz nanokompozit malzeme uygulamalarında kullanılmıştır. Başlangıç maddesi olarak mikrokristalin selüloz ve ham selüloz (linters) kullanılarak sülfürik asit ile hidrolizi yapılmıştır. Kimyasal modifikasyon reaksiyonu sonunda elde edilen CNC' lerin yüzey analizleri SEM ve kristalinitesi ise XRD Spektrometre kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen bu nanokristalin selüloz, diizosiyanat (IPDI) ve diol (poli THF) ile muamele edilerek termoset poliüretan filmler hazırlanmıştır. Bu çalışmada, poliüretan çapraz bağlanma reaksiyonu ısı işlem uygulanarak yapılmıştır. Hidroliz sonrasında elde edilen CNC kullanılarak CNC takviyeli poliüretan nanokompozit malzemeler hazırlanmıştır. Kompozit malzemeler, FTIR, TGA, DSC, Mekanik özellikler ve Su absorplama kapasitesi değerleri ile karakterize edilmiştir. Çalışmanın final kısmında ise linters selülozu kullanılarak iki aşamalı modifikasyon reaksiyonu sonucunda nanonitroselüloz hazırlanmış ve FTIR, SEM VE DSC ölçümleri ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanokristalin selüloz, nanokompozit film, poliüretan, termal kürleşme, nanonitroselüloz.

SUMMARY

Because of cellulose nanocrystals (CNC) low cost, nano size, renewable, easily accessible, high surface area, unique morphology, low density, biodegradability, biocompatibility, easy to chemical modification, and excellent mechanical properties their various materials as reinforcement materials in recent years use has become quite widespread. Due to their high surface area, inter-surface activity, and mechanical properties and high crystallinity, cellulose fibers can be applied to polymer matrices and thus materials with superior mechanical properties can be prepared. CNC based polymeric composites find their application in many areas such as packaging, food and pharmaceutical industry.

In this thesis, chemical modification of nanocrystalline cellulose was firstly carried out and then used in nanocomposite material applications. The starting material was hydrolyzed with sulfuric acid using microcrystalline cellulose and crude cellulose (linters). Thus, two different types of nanocrystalline celluloses were obtained. The surface analysis of CNCs and crystallinity were characterized by SEM and XRD respectively. The resulting nanocrystalline celluloses were treated with diisocyanate (IPDI) and diol (poly THF) were treated and thermoset polyurethane films were prepared. In this study, polyurethane crosslinking reaction was performed by heat treatment. CNC reinforced polyurethane nanocomposite materials were prepared by using CNC obtained after hydrolysis. All composite materials were characterized by FTIR, TGA, DSC, Mechanical Properties and Water Absorption Capacities. In the final part of the study, the nanonitrocellulose was prepared by two step chemical modification reactions of Linters cellulose and characterized by FTIR, SEM and DSC measurements.

Key Words: Nanocrystalline cellulose, nanocomposite film, polyurethane, thermally curing, nanonitrocellulose.

TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tez çalışması, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi (TÜBİTAK MAM) Kimyasal Teknoloji Enstitüsü (KTE) Sentez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarım boyunca, yardımlarını ve katkılarını eksik etmeyen başta tez danışmanlarım Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK'e,

Yüksek lisans eğitimim süresince, tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli olanakları sağlayan, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen Doç. Dr. Emel YILDIZ'a,

Yardımları ve katkıları ile beni yönlendiren Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR'e,

TÜBİTAK MAM Kimyasal Teknoloji Enstitüsü Sentez Laboratuvarı Araştırma Grubuna,

Yüksek lisans eğitimim süresince çalışmalarımı maddi olarak destekleyen TÜBİTAK'a,

Yardımları ile her zaman yanımda olan arkadaşım Sevgi GÜLYÜZ'e,

ve her zaman yanımda olan, eğitimim boyunca bana her türlü desteği veren aileme en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2.1. Selüloz	4
2.1.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikler	7
2.1.2. Selülozda Hidrojen Bağı	7
2.2. Nanokristalin Selüloz	8
2.3. Selülozun Hidroliz Reaksiyonu	10
2.4. Selülozun Kimyasal Modifikasyonu	12
2.5. Polimerik Nanokompozitler	15
2.6. Poliüretanlar	16
2.7. Poliüretan Sentezinde Kullanılan Hammaddeler	19
2.7.1. İzosiyanatlar	19
2.7.2. Polioller	21
2.7.3. Zincir uzatıcılar ve çapraz bağlayıcılar	23
2.7.4. Katalizörler	23
2.8. İstatistiksel Deney Tasarımı	24
2.8.1. Her Defasında bir Parametre Değiştirerek Deney Yapma	24
2.8.2. Klasik İstatistiksel Deney Tasarımı	25
2.8.2.1. Faktöriyel Deney Tasarımı	25

2.8.3. Taguchi Deney Tasarımı	25
2.9. Nitro Selülozlar	27
3. DENEYSEL KISIM	28
3.1. Kullanılan Maddeler	28
3.1.1. Kimyasal Maddeler	28
3.1.2. Çözeltiler	28
3.2. Karakterizasyon Yöntemleri ve Kullanılan Cihazlar	29
3.2.1. Ürünlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler ve Cihazlar	29
3.2.2. Modifikasyon ve Kompozit Hazırlamada Cihaz ve Ekipmanlar	30
3.3. Mikrokristalin Selüloz (MCC) ve (HMC) Kimyasal Modifikasyonu	31
3.3.1. MCC' nin Hidroliz Reaksiyonu	31
3.3.1.1. MCC Hidroliz Reaksiyonu için İstatistiksel Deney Tasarımı	32
3.3.1.2. Stokiyometrik ve Deneysel Parametreler için Tasarımı Sonuçları	34
3.3.1.2.2. H ₂ SO ₄ miktarının hidroliz ürünü verimine etkisi	35
3.3.1.2.3. Reaksiyon süresinin hidroliz ürünü verimine etkisi	36
3.3.2. MCC Hidrolizi ile Selüloz Nanokristal (CNC) Üretimi	36
3.3.3. Linters Selülozunun Hidrolizi ile Selüloz Nanokristal (CNC) Üretimi	38
3.3.4. MCC ve CNC Numunelerinin Hidroksil Değerinin Belirlenmesi	40
3.4. Nanokompozit Malzemelerin Hazırlanması	42
3.4.1. Kompozit Malzemeler için Kalıpların Hazırlanması	42
3.4.2. PTHF-1000 numunesinin Hidroksil değerinin belirlenmesi	45
3.4.3. MCC/PU ve CNC/PU Esaslı Kompozit Malzemelerin Hazırlanması	46
3.4.3.1. PTHF-1000/IPDI Esaslı PU Numunelerinin Hazırlanması	47
3.4.3.2. MCC/PU Esaslı Kompozit Malzemelerin Hazırlanması	47
3.4.3.3. CNC/PU Esaslı Kompozit Malzemelerin Hazırlanması	48
3.5. Nanonitro Selülozun Hazırlanması	49
4.1. CNC ve MCC Numunelerinin Karakterizasyon Çalışmaları	51

4.1.1. FT-IR Analizi	51
4.1.2. MCC ve CNC Numunelerinin Nem Absorplama Kapasiteleri	52
4.1.3. MCC ve CNC Numunelerinin Molekül Ağırlığı Ölçümleri	56
4.1.4. MCC ve CNC Numunelerinin SEM Görüntüleri	57
4.1.5. HMC ve CNC-2 Numunelerinin SEM Görüntüleri	60
4.1.6. MCC ve CNC Numunelerinin Kristalinite Ölçümleri	62
4.1.7. MCC ve CNC Numunelerinin TGA Sonuçları	64
4.2. MCC/PU ve CNC/PU Karakterizasyon Çalışmaları	65
4.2.1. FT-IR Spektrofotometrik Analiz	65
4.2.2. Kompozit Numunelerin Çapraz Bağ Oranlarının Belirlenmesi	67
4.2.3. Kompozit Numunelerin TGA Sonuçları	69
4.2.4. Kompozit Numunelerin Camsı Geçiş Sıcaklığı Sonuçları	71
4.2.5. Kompozit Malzemelerin Mekanik Özellikleri	72
4.2.6. Kompozit Malzemelerin Su Absorplama Kapasiteleri	74
4.3. Nanonitroselülozun Karakterizasyon Çalışmaları	76
4.3.1. FT-IR Analizi	76
4.3.2. DSC Analizi	76
4.3.3. SEM Görüntüleri	77
5. SONUÇLAR VE YORUMLAR	79
KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ	87
EKLER	88

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Acıklamalar</u>
<u>Kisaltmalar</u>	
CNC	: Nanokristalin selüloz
MCC	: Mikrokristalin selüloz
PU	: Poliüretan
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
HCl	: Hidroklorik asit
NaOH	: Sodyum hidroksit
HNO ₃	: Nitrik asit
IPDI	: İzoforon diizosiyanat
PTHF	: Poli tetrahidrofuran
HMC	: Ham selüloz (linters)
Tg	: Camsı geçiş sıcaklığı
DBTDL	: Dibütildin dilaurat
°C	: Santigrat derece
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
DSC	: Diferansiyal Taramalı Kalorimetre
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-ray Difraksiyon cihazı
FTIR	: Fourier Transform Infrared
K	: Mark-Houwink sabiti
A	: Mark-Houwink sabiti
NFC	: Nanofibril
MFC	: Mikrofibril
BNC	: Bakteriyel nanoselüloz
DP	: Polimerizasyon derecesi
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
HBr	: Hidrobromik asit
H ₃ PO ₄	: Fosforik asit
PLC	: Polilaktik asit

DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
HDI	: Hekzametilen diizosiyanat
TDI	: Toluen diizosiyanat
NDI	: Naftalen diizosiyanat
TPU	: Termoplastik poliüretan
UV	: Ultraviole
DABCO	: Diazobicyclo oktan
ASTM	: American Society for Testing and Materials
KF	: Karl Fischer
P ₂ O ₅	: Fosfor pentaoksit
KBr	: Potasyum Bromür
NNC	: Nanonitroselüloz
Dk	: Dakika
MPa	: Megapaskal
ml	: Mililitre
mmHg	: Milimetre cıva
%	: Yüzde
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
MAM	: Marmara Araştırma Merkezi
KTE	: Kimyasal Teknoloji Enstitüsü
ATR	: Attenuated Total Reflectance
g	: Gram
mg	: Miligram
KOH	: Potasyum Hidroksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Selüloz molekülünün kimyasal yapısı.	4
2.2: Selüloz polimerinin gösterimi.	6
2.3: Selülozun farklı bitkisel kaynaklardan elde edildiğini gösteren resimler.	6
2.4: Selüloz molekülündeki moleküler içi ve moleküler arası hidrojen bağları.	8
2.5: CNC' nin kristalin ve amorf bölgelerinin gösterimi.	9
2.6: Selülozun kimyasal modifikasyonun şematik gösterimi.	14
2.7: Düz zincirli poliüretan polimerin zincir yapısı.	17
2.8: Poliüretan sentezinin basitçe gösterimi.	17
2.9: Poliüretan zincirindeki sert ve esnek segmentlerin gösterimi.	18
2.10: DABCO ve DBTDL katalizörlerin kimyasal yapıları.	24
3.1: MCC hidroliz reaksiyonu için belirlenen stokiyometrik ve deneysel parametrelere ait temel etki grafikleri.	35
3.2: Reaktörde MCC ilavesi görüntüsü.	38
3.3: Reaktöre Sülfürik asit ilavesi.	38
3.4: ASTM D 638-14 standartında tanımlanan örnek ölçeklendirilmesi.	42
3.5: Kompozit malzeme hazırlama çalışmalarında kullanılan silikon kalıplar.	44
3.6: Kompozit malzeme hazırlama çalışmalarında kullanılan metal kalıp.	45
3.7: PU, % 1 MCC ve % 1 CNC kompozit malzemelerin kürleşme sonrası görüntüsü.	48
4.1: MCC ve CNC' nin karşılaştırmalı FTIR Spektrumları.	51
4.2: HMC ve CNC-2' nin karşılaştırmalı FTIR Spektrumları.	52
4.3: MCC numunesinin 10 dakikada nem absorplama grafiği.	55
4.4: MCC numunesinin 60 dakikada nem absorplama grafiği.	55
4.5: CNC numunesinin 10 dakikada nem absorplama grafiği.	55
4.6: CNC numunesinin 60 dakikada nem absorplama grafiği.	56
4.7: a) MCC ve b) CNC numunelerinin 1.0 kx büyütmede karşılaştırmalı SEM görüntüleri.	58
4.8: a) MCC ve b) CNC numunelerinin 2.0 kx büyütmede karşılaştırmalı SEM görüntüleri.	58
4.9: CNC numunesinin sonifikasyon işlemi sonrası SEM görüntüleri.	59

4.10: CNC numunesinin SEM görüntüsü-boyut analizi sonuçları.	59
4.11: a) HMC ve b) CNC-2 numunelerinin 0.1 kx büyütmede karşılaştırmalı SEM görüntüleri.	60
4.12: a) HMC ve b) CNC-2 numunelerinin 1.0 kx büyütmede karşılaştırmalı SEM görüntüleri.	61
4.13: CNC-2 numunesinin a) 3.0 kx ve b) 5.0 kx büyütmede SEM görüntüleri.	61
4.14: CNC-2 numunesinin SEM görüntüsü-boyut analizi sonuçları.	62
4.15: MCC ve CNC numunelerinin karşılaştırmalı XRD spektrumları.	63
4.16: HMC ve CNC-2 numunelerinin karşılaştırmalı XRD spektrumları.	63
4.17: MCC ve CNC numunelerinin karşılaştırmalı TGA Termogramları.	65
4.18: PTHF-1000/IPDI, MCC ve MCC/PTHF-1000/IPDI numunelerinin FTIR spektrumları.	66
4.19: PTHF-1000/IPDI, CNC ve CNC/PTHF-1000/IPDI numunelerinin FTIR spektrumları.	67
4.20: Soxhlet Ekstraksiyon Sistemi.	68
4.21: Ağırlıkça % 3 oranında MCC ve CNC esaslı kompozit malzemelerin TGA Termogramları.	71
4.22: % 3 oranında MCC ve CNC içeren kompozit malzemelerin DSC Termogramları.	72
4.23: Nanonitroselülozun FTIR spektrumları.	76
4.24: Nanonitroselülozun DSC Termogramı.	77
4.25: a) CNC ve b) NNC numunelerinin 0. 1 kx büyütmeli SEM görüntüleri.	77
4.26: a) CNC ve b) NNC numunelerinin 0.5 kx büyütmeli SEM görüntüleri.	78
4.27: a) CNC ve b) NNC numunelerin 1.0 kx büyütmeli SEM görüntüleri.	78

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Ticari olarak bulunabilen izosiyanatlar ve fiziksel özellikleri.	20
3.3: MCC ve CNC numunelerinde hesaplanan Hidroksil İçeriği değerleri.	41
3.4: ASTM D 638-14 standartında Tip IV örnekleri için verilen kalıp boyutları.	43
3.5: Kompozit malzeme hazırlamada kullanılan numunelerin nem oranları.	46
4.1: MCC ve CNC numunelerinin nem absorplama değerleri.	54
4.2: MCC ve CNC' nin intrinsic viskozite ve molekül ağırlığı değerleri.	57
4.3: Numunelerin XRD analizi sonucunda elde edilen kristalinite oranları.	62
4.4: MCC ve CNC numunelerinin Termal Gravimetrik Analiz Sonuçları.	64
4.5: Numunelerin çapraz bağ yoğunluğu değerleri.	69
4.6: MCC ve CNC esaslı kompozit malzemelerin TGA Sonuçları.	70
4.7: % 3 oranında MCC ve CNC içeren kompozit malzemelerin Tg sonuçları.	71

1. GİRİŞ

Nanoselüloz, yeryüzünde en yaygın olarak bulunan doğal polimer olan selülozun yeni formudur. Ham selüloza oranla çok daha üstün özelliklere sahip biyobazlı nanomalzemeler, nano ölçekte (1-1000 nm) bir veya daha fazla boyuta sahiptir. Nanoselülozlar; Nanofibril (Mikrofibril) selüloz (NFC, MFC), Nanokristalin selüloz (CNC), Bakteriyel nanoselüloz (BNC) olmak üzere, kullanılan selüloz kaynağına ve kullanılan üretim prosesinin koşullarına bağlı olarak üç ana grupta sınıflandırılır.

Yakın geçmişe kadar selülozun nano boyutta parçalanması için yüksek enerji gerektiği ve bu nedenle fizible olmayacağı düşünüldüğü için nanoselülozların endüstriyel uygulamalarına yönelik gelişmeler beklenen ivmelerde olmamıştır. Nanoteknolojik ürünlerin endüstride kullanımı sürecinde, farklı koşullarda ön işlemlerin ve kimyasal modifikasyon reaksiyonlarının ham selüloza uygulanması ile daha ucuz ve kolay yöntemlerle ticari olarak üretilmeye başlanmıştır.

Selüloz nanokristal (CNC), bitkisel, hayvansal kaynaklı ham selüloz ürünlerinin sülfürik asit, hidroklorik asit, fosforik asit gibi asitlerle hidrolizi ile elde edilmektedir. CNC, nano boyutta, kolay erişilebilir olması, biyo uyumluluğa sahip olması, kimyasal modifikasyonun oldukça basit olması ve iyi mekaniksel özellik göstermesi dolayısıyla son yıllarda polimerik nanokompozit materyallerde kullanımı artmıştır. Ancak, selülozun hidrofilik düzeyinin yüksek olması ve termal özelliğinin düşük olmasından kaynaklanan bazı dezavantajları mevcuttur. Selüloz yüzeyinde yapılan bazı kovalent ve nonkovalent kimyasal modifikasyonlar ile bu dezavantajların giderilmesine yönelik çalışmalar, literatürde yer almaktadır [1], [2].

CNC' nin kimyasal modifikasyonunun yapılması için farklı kimyasal ajanlar kullanılmaktadır. CNC' nin bazı özelliklerini iyileştirmek/arttırmak amacıyla izosiyanat, kuarternar amonyum tuzları ve epoksiler ile gerçekleştirilen kimyasal reaksiyonlar sayesinde, selüloz yüzeyinde değişik fonksiyonel gruplar oluşturulmaktadır [3]- [5].

Son yıllarda farklı yapıdaki polimerlere, termal ve mekaniksel özelliklerini arttırmak/iyileştirmek amacıyla çeşitli takviye edici malzemeler eklenmektedir. Takviye edici malzemeler sınıfında yer alan CNC, kimyasal yapısı nedeniyle farklı

polimerlere küçük miktarının ilave edilmesi bile, polimerin birçok özelliklerini değiştirebilmektedir.

Poliüretan (PU) esaslı malzemeler otomotiv, inşaat, elektronik ve paketleme endüstrisi gibi çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. PU, yüksek sertlik ve kimyasal dirence sahip olması nedeniyle, endüstride köpük, yapıştırıcı, kaplama uygulamalarında tercih edilmektedir. PU, biyo uyumluluğu, elastikiyeti, toksik olmaması ve üstün mekanik özelliklerinden dolayı medikal uygulamalarda da sıklıkla kullanılmaktadır. Bu çalışmada CNC/PU esaslı nanokompozit malzemeler hazırlanmıştır [3].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Tez çalışmasında, farklı kaynaklı selüloz örneklerinin H_2SO_4 varlığında hidroliz reaksiyonları ile kimyasal modifikasyon reaksiyonu ve elde edilen nano boyutlu kristalin selüloz numunelerinin poliüretan esaslı kompozit malzeme hazırlanmasında takviye edici olarak kullanılması, hidroliz ürünü selülozun nitrasyon reaksiyonu ile nano boyutlu nitroselüloz hazırlanması amaçlanmıştır.

Tez çalışması üç bölümden oluşmaktadır. Farklı kaynaklı selüloz numuneleri kullanılarak gerçekleştirilen, selülozun kimyasal modifikasyon çalışmaları tez çalışmasının birinci bölümünü, mikrokristalin selülozun hidroliz reaksiyonu ile elde edilen selüloznanokristal kullanılarak selüloz/poliüretan esaslı kompozit malzemelerin hazırlanması ikinci bölümünü, nanonitroselüloz hazırlama çalışmaları tezin üçüncü bölümünü oluşturmaktadır.

Farklı kaynaklı selüloz numunelerinin kimyasal modifikasyon reaksiyonları: Mikrokristalin selüloz kullanılarak H_2SO_4 varlığında hidroliz reaksiyonları gerçekleştirilmesi ve elde edilecek modifiye selüloz numunelerinin FTIR Spektrofotometresi, TGA, hidroksil sayısı, nem absorplama kapasitesi, intrinsic viskozite ölçümü ile molekül ağırlığı, SEM kullanılarak morfolojik analizi ve XRD spektrometre kullanılarak kristalinite ölçümleri ile karakterizasyon çalışmaları,

Selüloz nanokristal esaslı poliüretan kompozit malzemelerin hazırlanması: MCC ve HMC' nin hidroliz reaksiyonları ile hazırlanacak CNC numuneleri kullanılarak poliüretan esaslı kompozit malzemelerin hazırlanması, MCC ve CNC esaslı kompozit malzeme hazırlama çalışmaları sonucunda elde edilecek polimerik

malzemelerin, FTIR Spektrofotometresi, DSC, TGA, mekanik özellikler, su absorplama kapasitesi ölçümleri ile karakterize edilmesi,

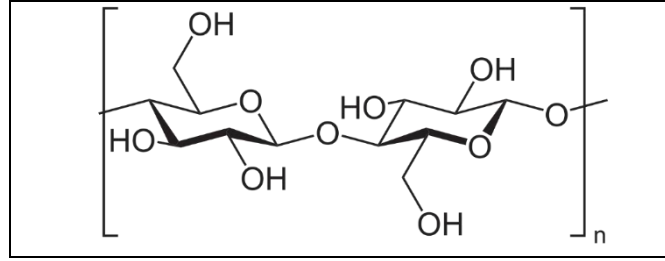
Nanonitroselüloz hazırlama çalışmaları: Linters selülozunun H_2SO_4 kullanılarak hidroliz reaksiyonu ve elde edilecek CNC dispersiyonun dumanlı HNO_3 kullanılarak nitrasyon reaksiyonu sonucunda nanonitroselüloz hazırlanması, Hazırlanacak nanonitroselüloz numunelerinin FTIR Spektrofotometrik, DSC ve SEM görüntüleme analizleri ile karakterize edilmesi tezin kapsamını oluşturmaktadır.

Bu tezde, endüstriyel uygulamalar için fonksiyonel gruplar içeren CNC hazırlanmış ve CNC/PU esaslı nanokompozit malzeme uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Düşük maliyet, kolay bulunabilirlik, hafiflik, yenilenebilirlik, biyobozunurluk gibi selülozun temel özelliklerinin CNC ile kompozit malzemelerin karakteristiklerine taşınması, yeni endüstriyel uygulamalar için önemli kazanımlar olacaktır. Ayrıca, çalışmalarımızdan elde edilen bilimsel sonuçlar temel ve uygulamalı bilime katkı sağlaması amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Selüloz

Selüloz ($C_6H_{10}O_5)_n$), glukoz moleküllerinden oluşan halkalı eter yapısına sahip, düz zincirli, düz konformasyondan oluşan ve polisakkarit olarak adlandırılan organik bir bileşiktir. Selüloz zincirlerin doğrusal konfigürasyonunda, glukoz yapısındaki hidroksil grupları ile oksijen atomları arasındaki hidrojen bağı etkileşimi nedeniyle oluşan mikrofibriller, malzemeye yüksek çekme dayanım özelliği kazandırır (Şekil 2. 1). Selüloz, kristalin yapıya sahiptir. Oluşturdukları hidrojen bağı etkileşimine bağlı olarak farklı kristalin yapıları mevcuttur. Selüloz esaslı malzemelerin kağıt, tekstil gibi farklı endüstriyel alanlarda kullanımı mevcuttur [6], [7].

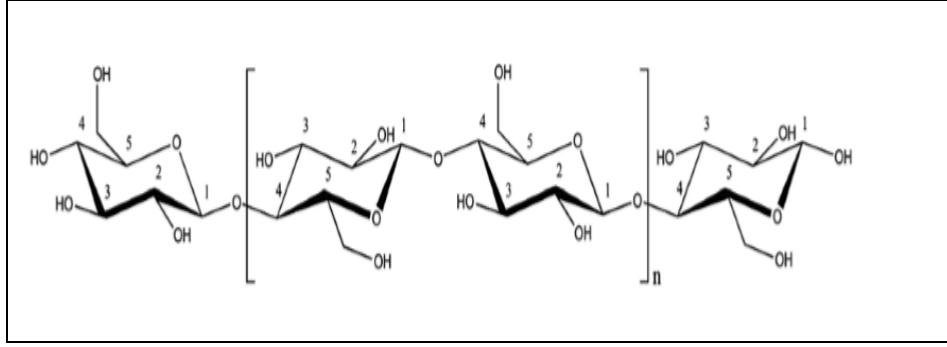


Şekil 2.1: Selüloz molekülünün kimyasal yapısı.

Selüloz, yenilenebilir, biyo-uyumlu, biyobozunur polimer olup yeryüzünde en bol bulunan bir biyo polimerdir. Lignin ve hemiselüloz ile birlikte bitki hücre duvarında bulunur. Şekil 2. 1' de selüloz zincirlerinin moleküler yapısı verilmektedir. Yukarıdaki şekilde görüldüğü üzere selüloz C-1 ve C-4 pozisyonlarında glukozidik bağlarla bağlanan, glukoz birimlerinden oluşan doğrusal bir polimerdir. Selülozun düz zincirleri, kendi zincirleri arasında (molekül içi hidrojen bağları) ve diğer selüloz zincirleri arasında (moleküller arası hidrojen bağları) fazla sayıda hidrojen bağları oluşturur. Molekül içi bağlar polimer zincirine sertlik verirken, moleküller arası bağlar doğrusal polimerlerin tabaka yapıları oluşturmaya izin verir. Selülozun doğrusal ve mükemmel düzenli yapısı ve moleküldeki birçok hidroksil grubu nedeniyle selüloz polimerleri, hidrojen bağları ile birlikte tutulan düzenli kristalin yapıları oluşturabilmektedir. Selüloz liflerindeki yüksek kristalinite ve hidrojen

bağının çokluğu, selülozu suda ve çoğu geleneksel organik çözücülerde çözünmez yapar. Kuvvetli glukozid ve hidrojen bağları, selüloza yüksek derecede kimyasal ve mekanik dayanım sağlar. Ayrıca bu özellik selüloza hidrofobik özellik kazandırır [8]. Selüloz birbirinden farklı kristal yapılara sahiptir ve bu kristal yapılar selüloz I den IV'e kadar numaralandırılarak adlandırılır. Selüloz I, bitki ve bakteri kökenli doğal selülozda bulunan formudur. Daha sonra selüloz I' in alfa ve beta adıyla iki farklı kristalin formu olmak üzere kristalin kompozitleri keşfedilmiştir. Alfa selüloz (I α) bakteri ve alglerde bulunur, beta selüloz (I β) ise bitkilerde bulunur. Selüloz II, Selüloz I'in meriserizasyonu veya rejenerasyonu ile elde edilir. Selüloz III ise I ve II' nin amonyak ile muamele edilmesi sonucu elde edilir. "Selüloz II, III ve IV" kristalin yapılar belirli süreçlerle şekillendirilebilir. Endüstride selüloz kullanımı oldukça yaygındır ve bariyer, şeffaf filmlerin, antimikrobiyal filmlerin, esnek ekranların, polimerler için güçlendirici dolguların, biyomedikal implant uygulamalarının yanında fiberler, tekstiller, ayırma membranları, piller, süper kapasitörler gibi birçok alanda da kullanılmaktadırlar [9].

Kimyasal yapı olarak selüloz, belirli sayıda glukoz moleküllerinin bir eter köprüsü ile bağlanması sonucunda meydana gelmiştir. Selülozun her bir glukoz ünitesi için üç adet hidroksil grubu C-2, C-3, C-6 numaralı atomlarda bulunur ve burada oksijen atomları ile hidroksil grupları arasında glukozid bağı oluşturacak şekilde her ikisi de etkileşir. Bir selüloz molekülü içindeki glukoz (anhidroglukoz) birimlerinin sayısı polimerizasyon derecesi (DP) olarak ifade edilmektedir. Selüloz polimerinin zincir uzunluğu, selülozun kaynağına bağlı olarak değişmektedir. Selüloz bir biyopolimer glukozdur ve selüloz polimerleri, tekrar eden monomerlerden oluşan zincir halindeki doğrusal moleküllerdir. Selülozun molekül ağırlığı 500 000 – 1 500 000 arasında değişirken, tekrarlanan monomer sayısı 3000 – 9000 arasında olmaktadır. Tekrarlanan birim olan glukoz, birbirlerine (1,4) β glukozidik bağlarla bağlanmıştır.



Şekil 2.2: Selüloz polimerinin gösterimi.

Selülozun ana kaynağı odun olup, pamuk gibi bitkilerden de elde edilmektedir (Şekil 2. 3).



Şekil 2.3: Selülozun pamuktan elde edildiğini gösteren resim.

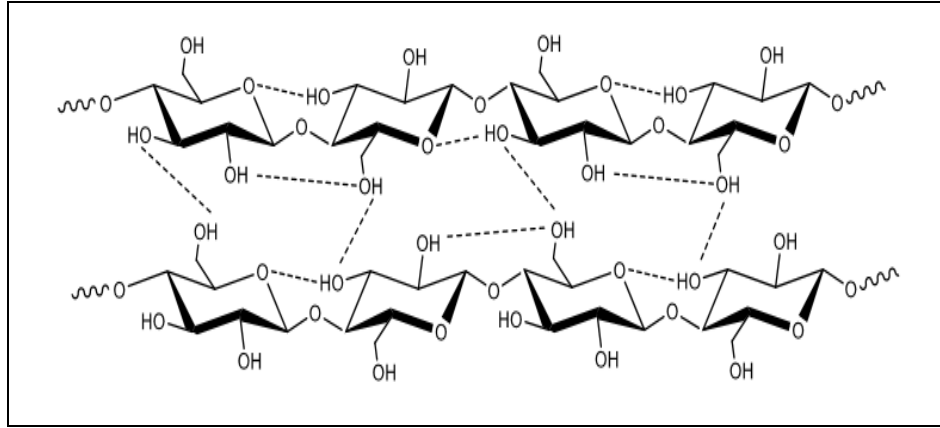
Saf selüloz, beyaz renkte, kokusuz, tatsız ve yoğunluğu 1.55 gr/cm^3 olan bir maddedir. % 6-12 oranında su absorplayabilir ve 100°C ' ye kadar ısıtıldığında bu suyu tekrar kaybedebilir. Selüloz 260°C ' ye kadar ısıtıldığında ise parçalanarak erir. Pamuk elyafındaki selüloz, hemen hemen saf halde bulunmaktadır. Doğal selülozun zincir uzunluğu değişken olup, polimerizasyon derecesi 1000 ile 15000 arasında olmaktadır. Selülozun polimerizasyon derecesi, selüloz hammaddesine ve bu hammaddeye uygulanan işlemlere bağlı olarak değişmektedir. Pamuk selülozun polimerizasyon derecesi 1000 - 3000 arasındadır. Selülozun kontrollü hidrolizi ile elde edilen mikrokristalin selüloz, su absorplama özelliğine sahiptir. Fibröz olmayan partiküller içeren beyaz, kokusuz, kristalin yapıda bir madde olan mikrokristalin selüloz, su içerisinde iyi ve hızlı bir şekilde dağılmakta olup, ürünlerdeki yağ miktarının azaltılmasında yardımcı olan ve su tutma yeteneğine sahip önemli bir maddedir [10], [11].

2.1.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikler

Kristal yapısı ve kuvvetli molekül içi ve moleküler arası hidrojen bağları selülozun çözünmesini zorlaştırır. Selüloz çözücülerin bir kısmı selülozu kimyasal reaksiyon ile çözer ve polimeri selülozun türevlerine dönüştürür. Bazı tartışmalar hala devam ediyor olsa da selülozun moleküler çözünme mekanizması, literatürde çözücü ile selüloz arasındaki yeni oluşan bağlar ve hidrojen bağlarının çözücü ile kırılması esasına dayanır. Selüloz zincirinde glukoz ünitelerini bir arada tutan üç adet hidroksil (-OH) grubu bulunmaktadır. Bu hidroksil grupları sadece kristal yapının meydana gelmesinde etkili olmayıp aynı zamanda selülozun kimyasal ve fiziksel özelliklerini de ortaya koymakta etkilidir. Selüloz, benzen, alkol, aseton ve kloroform gibi yaygın organik çözücülerde ve su içerisinde çözünmez. Selüloz, Schweitzer çözeltisi adı verilen bakır-II-hidroksit ve derişik amonyum hidroksit karışımında çözünür. Selülozun kimyasal ve fiziksel özelliklerinin anlaşılabilmesi için, selüloz molekülünün katı haldeki kimyasal yapısı ve morfolojik özelliklerinin bilinmesi gerekir. Dolayısı ile selülozun ayırt edici moleküler düzey, supramoleküler ve morfolojik düzey olmak üzere üç farklı yapısal seviyesi vardır. Selülozun kimyasal özelliği, selülozun glukoz ünitesi reaktivitesi ve glukoz ünitesinde yer alan OH gruplarının varlığı ile tespit edilir [12], [13].

2.1.2. Selülozda Hidrojen Bağı

Selüloz içerisinde, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı mevcuttur. Selüloz yapıları içindeki hidrojen bağının anlaşılması, bu polimorfların stabilitesini ve özelliklerini yönetmesi açısından önemlidir. Zincir içi hidrojen bağı, güçlü O₃-H-O₅ bağının hakimiyeti altındadır. Literatürde en çok kabul gören bu bağ konfigürasyonudur [7].



Şekil 2.4: Selüloz molekülündeki moleküler içi ve moleküler arası hidrojen bağları.

Moleküller arası hidrojen bağları Şekil 2. 4' te görüldüğü üzere OH grupları ile C-6 ve C-3 komşu karbonları arasında, selüloz molekülleri içerisinde kafes düzlem şeklinde bulunmaktadır [11].

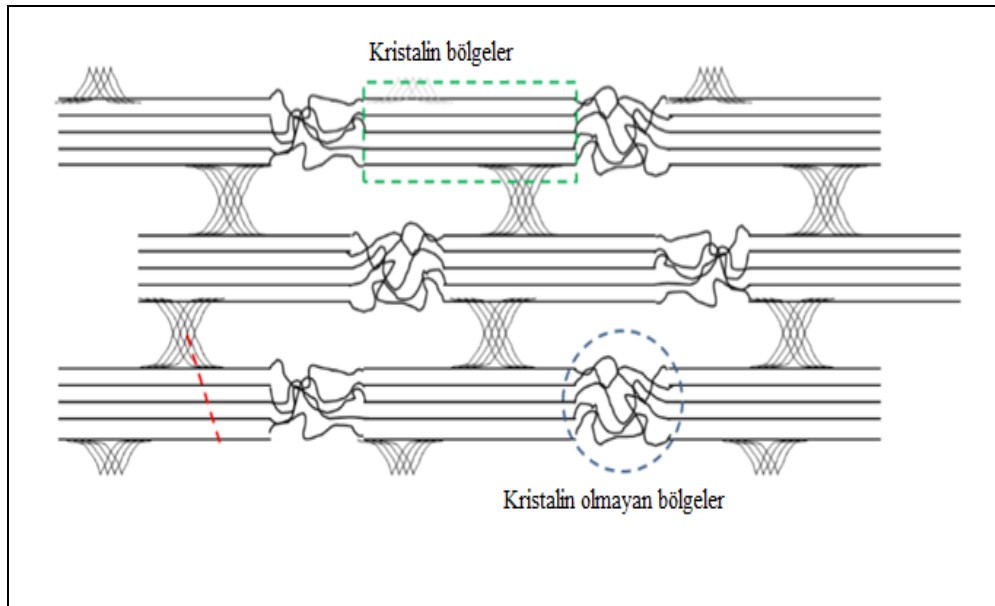
2.2. Nanokristalin Selüloz

Nanoselüloz, lignoselülozik hammadde kaynaklarından elde edilmektedir ve 5-500 nanometre çapında, yüzlerce mikrometre uzunluğundaki selülozun kristal veya lifli birimlerini içermektedir. Sahip olduğu fiziksel, kimyasal ve morfolojik özellikleri nedeniyle elde edilen ürünlere olumlu özellikler kazandırmaktadır. Nanoselülozların nanometre boyutuna dönüştürmede; mekanik (öğütme), kimyasal (kısmi asit veya baz hidrolizi), enzimatik ve fiziksel metotlar kullanılır. Nanoselülozlar; boyutlarına, özelliklerine ve üretim yöntemlerine bağlı olarak üç şekilde sınıflandırılabilirler. Bu sınıflar: mikrofibrillenmiş selüloz (MFC), nanokristalin selüloz (CNC) ve bakteriyel nanoselüloz (BNC) olarak sıralanabilir.

Odun, şeker pancarı ve ketenden elde edilen mikrofibrillenmiş selüloz, odun hamurunun mekanik bir etki sonucu parçalanması ile oluşmaktadır. Odun, pamuk, kenevir, bakteri veya yosun bazlı selülozdan elde edilen nanokristalin selüloz ise selülozun asit hidrolizi sonucunda üretilir. Bakteriyel sentez yoluyla da şeker ve alkollerden bakteriyel nanoselülozlar üretilebilir. Bunun yanında nanoselülozlar yüksek kristallik derecesine sahiptirler ve bu kristalin bölgeler selüloza gaz sızdırmaz bir yapı sağlamaktadır. Ayrıca yapısında lifler arası bağlantı fazladır ve bu nedenle bariyer materyalleri olarak da kullanılabilirler.

Son yıllarda kağıt üretiminde maliyeti azaltmak ve daha yüksek mekanik ve fiziksel dirençli kağıt üretimi gerçekleştirmek amacıyla nanoselülozlar tercih edilmektedir. Yapılan çalışmalarda, nanoselüloz küçük boyutta olma, üstün yapısal dayanımından ve geniş yüzey alanına sahip olma gibi özellikleri nedeniyle lifler arasında hidrojen bağları oluşturularak, kâğıdın su tutma özelliğini de arttırmaktadır [14].

Selüloz nanokristaller (CNC'ler), genellikle yaklaşık olarak 2–30 nm' lik çapta olup ve birkaç yüzlerce nanometre uzunluğunda olabilirler ve selüloz liflerinin asitle hidrolizi sırasında daha erişilebilir ve düzensiz parçaların seçici bir bozunumu meydana gelir. Kristal olmayan bölgeler (Şekil 2. 5) mikrofibrilde yapısal olarak hareketli olmasından dolayı mikrofibrillerin, asidik hidrolizi ilk olarak bu amorf bölgelerden başlar. Hidrolizin ilk aşamasında asit, selüloz lifinin kristal olmayan bölgelerine yayılır ve daha sonra glukozidik bağları hidrolize eder ve son olarak indirgeyici uç grupta ve nanokristallerin yüzeyinde hidroliz meydana gelir. Asidin glukozidik bağları hidrolize etmesi daha zor olduğundan reaksiyon daha yavaştır. İndirgeyici son grupların ve nanokristal yüzeyinin hidrolizi, kullanılan asit türüne göre farklılık gösterir. CNC, % 64 oranında bir sülfürik asit çözeltisi kullanılarak hidroliz edildiğinde nanokristalin yüzeyine % 0,5-2 sülfat grupları bağlanmış olacaktır. Yüklü sülfat gruplarına bağlı olarak CNC, su içerisinde farklı konsantrasyonlara seyreltildiğinde kararlı dağılımlar oluşturacaktır [8].



Şekil 2.5: CNC' nin kristalin ve amorf bölgelerinin gösterimi.

Hidroliz işleminde sülfürik asit sıklıkla kullanılmakta olup, kullanılan bu asit selüloz üzerinde sülfat ester gruplarının oluşmasına neden olmakta ve bu durum ise liflerin kararlılığında kolaylaştırıcı bir işlem olmaktadır. Sonuç olarak selüloz, asit hidrolizinin etkisine maruz kaldığında yapı parçalanmakta, lifler birbirinden ayrılmakta ve elde edilen ürün selüloz kristalitleri, selüloz nanokristalitleri veya nanokristalin selüloz (CNC) olarak adlandırılmaktadır. Elde edilen bu ürün, kristalin olmayan bölgelerin degradasyonu nedeniyle yüksek kristaliniteye sahiptir.

Farklı kaynaklardan elde edilen nanoselülozun boyutları, morfolojik yapısı ve kristalitesi, Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve X-ray Difraktometre (X-RD) gibi cihazlarla belirlenmektedir [15].

2.3. Selülozun Hidroliz Reaksiyonu

Selüloz, bir asit ile muamele edildiğinde yapısı bozunmaya başlar. Bozunma lifin en erişilebilir kısımlarından başlayarak ardından indirgeyici uç grupları ve kristal yüzeyler ile devam eder. Amorf bölgeler en kolay erişilebilir ve en büyük yüzey alanına sahiptir ve dolayısı ile bu bölgeler, kuvvetli asit tarafından hedeflenen ilk bölgeler olup, bunu kristalin bölgeler takip eder. Mikrokristalin selülozun (MCC) sülfürik asit ile muamelesi sadece izole edilmiş selülozu değil, aynı zamanda hidroksil gruplarının sülfat iyonları ile esterleştirilmesinden kaynaklanan negatif yüklü sülfatlanmış selüloz yüzeyleri oluşturduğu için selüloz süspansiyonu, kararlı bir kolloid sistemi oluşturur. Asit konsantrasyonu, asit türü, hidroliz süresi ve hidroliz sıcaklığı selülozun asit hidrolizini kontrol eden en önemli parametrelerden bazılarıdır. Çok uzun bir reaksiyon süresi selüloz kristallerini tamamen hidrolize eder ve çok kısa bir reaksiyon süresi de büyük dağınık olmayan lifler nedeniyle yüksek bir polimerizasyon derecesi (DP) verir. Reaksiyon sıcaklığı ve süresi birbirleriyle ilişkilidir ve daha yüksek reaksiyon sıcaklığı reaksiyon süresini kısaltır. Zaman ve sıcaklık sadece CNC' nin özelliklerini değil aynı zamanda asit konsantrasyonunu ve asit-selüloz oranını da etkiler. Hidrolizden ve gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra sulu bir süspansiyonda küçük kristal çubuk parçacıkları elde edilir. Nanokristalin selüloz üretimi kimyasal bir procestir ve sülfürik, nitrik ve hidroklorik asit gibi kuvvetli asitlerin selüloz liflerinin bozunmasına neden olduğu belirlenmiştir. Sülfürik

asit bu amaç için yoğun olarak araştırılmış ve en etkili asit olduğu görülmüştür. Asit hidrolizinin heterojen bir süreç olduğu ve hidrolizin selüloz liflerine asit difüzyonunu ve ardından glukozidik bağların ayrılması şeklinde devam ettiği kabul edilmiştir. Sülfürik asit (H_2SO_4) kimyasal hidroliz yoluyla nanokristalin selüloz hazırlamada en yaygın kullanılan asittir ancak diğer kuvvetli asitler de kullanılmaktadır. CNC hazırlamak için hidroklorik asit (HCl), hidrobromik asit (HBr) ve fosforik asit (H_3PO_4) kullanılmış, ancak sülfürik asit ile karşılaştırıldığında, kararlı bir kolloidal dağılım gerçekleşmediği için reaksiyonun etkin oluşmadığı belirlenmiştir. Fosforik asit, nanokristal yüzeyi üzerinde yüklü fosfat grupları oluşturur.

Proses endüstrisine göre sülfürik asit, hidroklorik aside göre daha uygun bir asit seçimidir ve ekonomik olarak düşünüldüğünde de kullanımı daha elverişlidir. Selüloz posasının sülfürik asit ile hidrolizi, asitin selüloz elyafına yayıldığı ve selüloz polimerindeki glukozidik bağları kırdığı heterojen bir işlemdir. Reaksiyon sürelerine bağlı olarak sülfürik asit ile hidroliz, kristalin bölgeler üzerinde de meydana gelebilir ve kristalin yüzey üzerindeki hidroksil gruplarının bir kısmı, sülfat gruplarına dönüşür. Asit hidrolizinde dehidrasyon ve oksidasyon gibi bazı yan reaksiyonların gerçekleşmesi de mümkündür. Selüloz yapısında hemiselülozlar veya pektin mevcut olabilir ve bu polisakkaritler de daha yüksek reaktiviteleri nedeniyle daha hızlı bir şekilde hidrolize uğrar. Asit hidrolizi ilerledikçe CNC' deki kristal olmayan bölgelerin uzaklaştırılacağı için DP' lerin düşmesi beklenir. Kristalin olmayan bölgelerin (amorf) kaybına bağlı olarak yapıda kristallik derecesi artacaktır ve buna bağlı olarak da sudaki çözünmezlik artacaktır. Sülfürik asit ile hidroliz reaksiyonu birçok araştırmacı tarafından optimize edilmiştir ve sülfürik asit ile CNC üretmek için genel bir yöntem olarak, 45-60 dakika boyunca sabit karıştırma ile 45 °C' de % 64 sülfürik asit çözeltisi kullanılarak kararlı süspansiyonu gerçekleştirilmiş ve konsantre CNC' de saf su ile sabit nötral bir pH elde edilinceye kadar defalarca saf su ile yıkama ve santrifüj işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Dong ve çalışma arkadaşları, reaksiyon süresi ve selüloz partiküllerinin kristalinite derecesi arasındaki ilişkinin belirlenmesi amacıyla % 64' lük sülfürik asit ile 10-25 dakika boyunca 45 °C' de gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonunu incelemişlerdir. Reaksiyon başlangıçtan itibaren hızlı ilerlediği ancak sonraki aşamalarda reaksiyonun yavaşladığı gözlemlenmiştir. Reaksiyondaki ilk hızlı düşüş, kristal olmayan bölgelere yayılan ve en kolay erişilebilir glukozidik bağların

hidrolize edilmesi ile gerçekleştiği belirlenmiştir. Glukozidik bağları hidrolize etmek çok zor ve bu nedenle reaksiyon yavaştır [16].

2.4. Selülozun Kimyasal Modifikasyonu

Selülozun sülfürik asit hidrolizi sırasında, oluşan sülfat grupları nanokristalin yüzeyini kaplar ve selülozun kristal yüzeyindeki yüklü grupların miktarı kontrol edilebilir. Nanokristaller veya nanofiberler üzerinde gerçekleştirilen kimyasal modifikasyon işlemleri nanokristal veya nanofiberin özelliklerini belirli şekillerde değiştirir ve/veya kontrol edilir. Kompozit malzemelerin matrislerinde dolgu maddesinin dispersiyonunun homojen olmaması, hazırlanan kompozitin mekaniksel özelliklerini olumsuz yönde etkiler. Termoplastik reçinelerin matrislerinde dolgu maddesi olarak kullanılan selüloz liflerdeki kullanımında toplanmaların oluştuğu gözlenmiştir. Bu olaylarda selüloz nanofiberlerin dispersiyonundan kaynaklı yaşanan zorluklar termoset ve termoplastik malzemelerde kısmi olarak selüloz nanofiberlerin kullanımını kısıtlamıştır. Son yıllarda selüloz nanopartiküllerin üzerine odaklanılmış ve çeşitli kimyasal ve fiziksel modifikasyonlar ile güçlendirilmiş özelliklere sahip nanofiberler hazırlanmıştır. Selüloz yüzeyinde yapılan bazı kovalent ve nonkovalent kimyasal modifikasyonlar ile bu dezavantajların giderilmesine yönelik çalışmalar, literatürde yer almaktadır [17].

CNC' nin kimyasal modifikasyonu yapılırken farklı maddeler kullanılmaktadır. Polimerlere az miktarda CNC eklenmesi bile, polimerik malzemenin termal ve mekanik özelliklerini değiştirebilmektedir. Son yıllarda, CNC-Poli laktik asit (PLA) takviyeli biyo bazlı termoplastik matrisle, biyo içerikli malzemeler geliştirilmiştir. Böylelikle CNC-PLA polimerinin termal ve mekaniksel özelliklerinde iyileşme olduğu grlmştir [18].

Poli kaprolakton (PCL) ve CNC elektro eğirme yöntemi kullanılarak biyo esaslı PCL-CNC nanofiberler elde edilmiştir. Selüloz zincirleri kullanılarak biyomedikal uygulamalarda kullanılmak amacıyla, PCL nanofiberlerine farklı oranlarda CNC eklenerek biyolojik ve fizikokimyasal özellikleri geliştirilmiş ve biyoyumlulukları ve morfolojileri karakterize edilmiştir [19].

Yeni su bazlı PU–CNC kompozit malzemeler, aş1 polimerizasyonu yoluyla başarılı bir şekilde sentezlenmiş, nanokompozit malzemelerin mekaniksel ve termal özellikleri incelenmiştir [20].

Nanopartiküllerin kimyasal modifikasyonunu tanımlayan literatürün çoğu, nanokristaller ve çeşitli polimer matriksleri arasındaki ara yüzey uyumluluğunu geliştirmeyi amaçlamıştır. Uyumluluğun arttırılması kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini arttırabilmekte ve bir polimer matriksine nanoselülozun sadece az bir miktar eklenmesi bile kompozit malzemenin mekanik özelliklerini iyileştirebilmektedir. Nanoselüloz üzerinde kimyasal modifikasyon çalışmaları gerçekleştiren araştırmaların çoğu, kristallerin veya fibrillerin yüzey modifikasyonu üzerinde odaklanmıştır. CNC 'nin yüzey modifikasyonu için, yüzey uyumu ve ko-polimerizasyon olmak üzere esas olarak iki farklı prosedür uygulanmaktadır. Yüzey uyumlulaştırılmasındaki ana fikir, en az bir reaktif grup içeren moleküler ajanın selüloz polimerine bağlanmasıdır. Ko-polimerizasyon reaksiyonunda ise, biri selüloz polimeri üzerindeki hidroksil grupları ile reaksiyona girebilen diğeri ise bir polimer matriksine kovalent olarak bağlanabilen pozisyonda olmak üzere en az iki fonksiyonel gruba ihtiyaç vardır. Bu polimerizasyon türü aşılama, radikal reaksiyonlar veya organometalik kullanımı gibi farklı yollarla gerçekleştirilebilir [21]. Nanokristalin selülozun kimyasal reaksiyonları Şekil 2. 6' da gösterilmiştir [22].

2.5. Polimerik Nanokompozitler

Nanokompozitler bir matriks içerisinde nanometre boyutunda parçacıkların dağılması ile oluşan malzemelerdir ve nanokompozitler, saf polimerlerle karşılaştırıldığında önemli derecede geliştirilmiş mekanik, termal ve fizikokimyasal özellikler göstermektedirler. Benzer şekilde, nanokompozitlerde, geleneksel kompozit sistemleri ile karşılaştırıldığında, ısı kararlılık, fiziksel, mekanik ve özellik gelişimleri çok daha iyi boyutlardadır. Nanokompozitlerin önemli avantajlarından biri de nanoboyutlu inorganik katkı maddelerinin, malzemenin ısı kararlılığını arttırmasıdır. Çoğu uygulamada, polimerik malzemenin farklı sıcaklıklarda ve uzun zamanlı kullanımda boyutunu değiştirmemesi, yani ısı kararlılığının yüksek olması istenmektedir.

Son yıllarda polimer nanokompozitlerinin, polimer kompozitlerinin termal ve mekaniksel özelliklerini önemli derecede arttırması nedeniyle polimer nanokompozitlerine ilgi artmıştır. Kompozit malzemelerde polimer esaslı matrislerin yanında metal, seramik türevi malzemeler de matris olarak kullanılmaktadır. Diğer matrislerin kullanılmasına rağmen kompozit malzemelerin hemen hemen hepsi polimer esaslı matrislerle üretilmektedir. Polimerlerin kullanım alanlarının çeşitlenerek artması sebebiyle mevcut polimerlerin katkı maddeleri ile istenilen özelliklere getirilmesi önem kazanmış ve bu yönde yapılan çalışmalar artmıştır. Polimerik malzemeler genel olarak fiberler ve tanecikler ile takviye edilmektedir. Ancak günümüzde polimerik matrisler, nano boyutlara sahip tanecikler ile de takviye edilmeye başlanmıştır. Takviye parçacıklarının nanometrik boyutlarından dolayı nanokompozitler yüksek alan/hacim oranlarına sahiptir ve fazlar arasındaki etkileşim alanı çok geniş olması dolayısıyla fiziksel ve mekanik özelliklerinde önemli derecede artışlar görülebilmektedir.

Polimerik nanokompozit malzemeler geleneksel kompozitlerle kıyaslanıldığında nispeten üstün özellikler gösterirler. Bu özellikler, yüksek elastikiyet modülü, yüksek mukavemet ve ısı kararlılıktır [23].

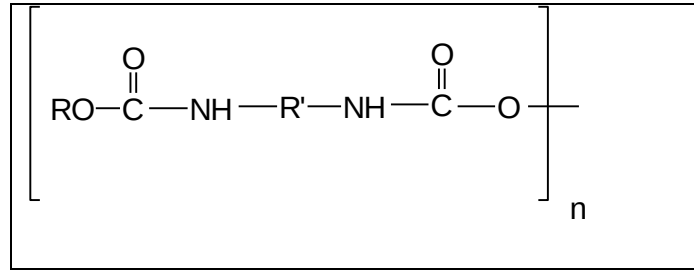
2.6. Poliüretanlar

Poliüretanlar, çok yönlü plastik malzemeler arasında yer alır ve günlük hayatımızdan endüstriyel alanlara, çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Poliüretanların kullanım alanlarına uygun olarak sert veya esnek yapıda üretilebilir olması ve kolay şekil verilebilmesi, çok çeşitli son kullanıcı uygulamaları için tercih edilmelerinin en önemli nedenidir. Mobilya, boya ve kaplama, yapıştırıcı, inşaat, otomotiv, sağlık gibi birçok endüstriyel alanlarda kullanılmakta olan poliüretanların en yaygın bilinen uygulamaları arasında ses/ısı yalıtım malzemeleri, köpük, kompozit panel, spor giyim, otomotiv iç/dış bileşenlerinin üretimleridir. Dünya çapında, çevresel sorunların giderek artmasından dolayı son yıllarda PU' ların geri dönüşümü üzerinde yoğunlaşılması oldukça dikkat çekmiştir ve PU' ların arta kalan veya atık malzemelerinden geri dönüşümünün sağlanabilmesi için çalışmalar başlamıştır. [24], [25].

Diizosiyanat ve diollerin polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda üretilen PU ilk olarak Bayer ve çalışma arkadaşları tarafından 1937 yılında keşfedilmiştir. Sıvı monomerlerden, farklı reaksiyon koşullarında, kısa sürelerde yüksek molekül ağırlıklı üretan polimerlerinin oluşumu, polikondenzasyon prosesinin getirdiği en önemli avantajlardan birisidir. Proses sonucunda çapraz bağlı ağ oluşumundan elyaf, elastomer ve köpük formunda ürünlere kadar çok çeşitli formda poliüretan esaslı ürünlerin hazırlanması mümkündür.

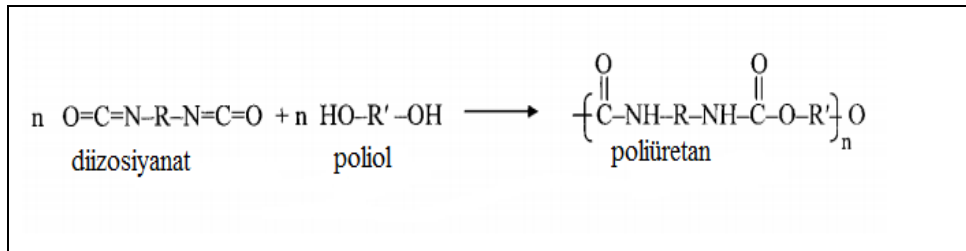
Poliüretanlar, polialkollerin ve poliizosiyanatların katılma polimerizasyonu tekniği ile üretilen polimerlerin genel adı olarak tanımlanmaktadır. PU polimeri iki veya daha fazla -OH grubu içeren poliol ile iki veya daha fazla -NCO grubu içeren izosiyanatlar arasındaki ekzotermik reaksiyonlar sonucu üretilir ve polimerizasyon süresince sıcaklık ve viskozite artar (Şekil 2. 8).

PU' lar iskelet yapısında karbamat grupları (-NHCOO-) içeren polimerlerdir. Hammadde olarak bir diizosiyanat ve poliol olarak da tanımlanan bir makroglikol veya makroglikolün uygun bir kısa zincirli diol (fazlası) ile kombinasyonu kullanılır. PU hazırlanmasında kullanılan makroglikoller polieter, poliester veya polieter/poliester kombinasyonu esaslıdır. Tipik bir poliüretan yapısı, karbamat gruplarının yanısıra ester, eter, amid ve üre gruplarından alifatik ve aromatik hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Düz zincirli PU polimerin zincir yapısı Şekil 2. 7' de verilmiştir.



2.7: Düz zincirli poliüretan polimerin zincir yapısı.

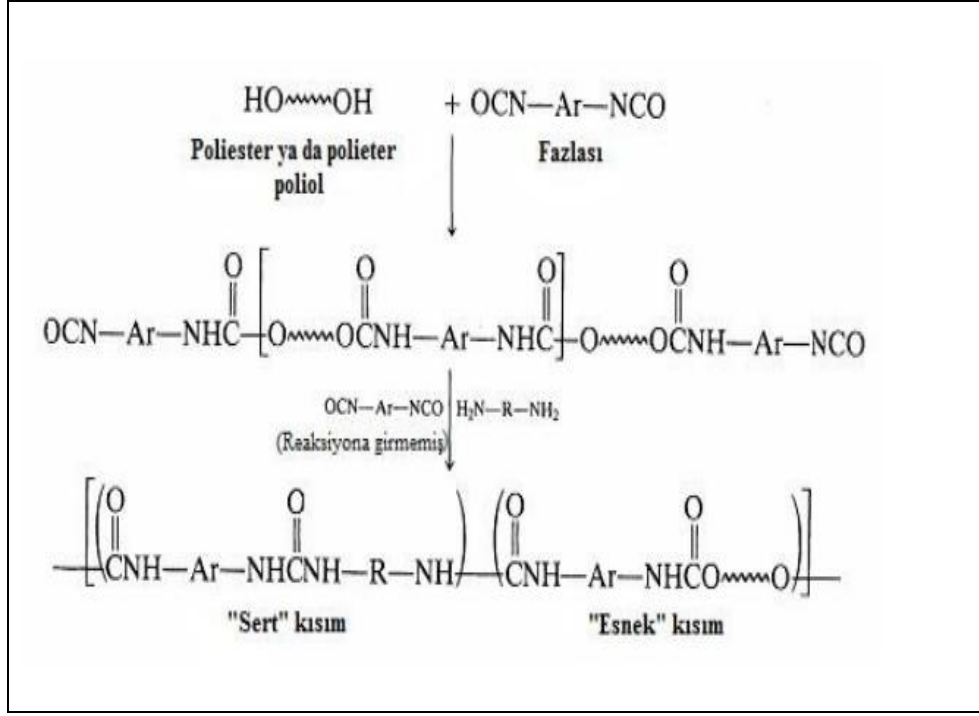
Düz zincirli termoplastik PU' lar iki fonksiyonel gruplu monomerler, dallanmış veya çapraz bağlı termoset PU ise daha fazla fonksiyonel grup içeren monomerler kullanılarak sentezlenmektedir. Düz zincirli polimerlerin darbe dayanımı değerlerinin, fiziksel özelliklerinin iyi olması, kolay işlenebilir olmalarına rağmen termoplastik özellik taşımaları nedeniyle termal özellikleri sınırlıdır. Buna karşın termoset polimerler, termal özelliklerinin çok iyi olmalarına rağmen bazı koşullarda darbe dayanımı değerleri, rijit köpük formundaki poliüretanlarda olduğu gibi düşük olabilmektedir. PU sentezi, reaksiyon dizini Şekil 2. 8' de verilmiştir.



Şekil 2.8: Poliüretan sentezinin basitçe gösterimi.

PU' lar, Şekil 2. 9' da görüldüğü üzere yumuşak ve sert segmentlerden oluşan blok kopolimerlerdir. Poliollerden oluşan esnek segmentler, poliüretana elastomerik özellik kazandırır ve yapıdaki yumuşak kısımlar, reaksiyonlar sırasında kullanılan yüksek molekül ağırlıklı polioller (polieter veya poliester) tarafından oluşturulmaktadır. Yapıdaki izosiyanat tabanlı sert kısımlar üretan gruplarını içermektedir. Bu segmentlerin yapısını ise diizosiyanat ve kullanılan zincir uzatıcıları belirlemektedir. Sert segmentler, polimerin mekaniksel dayanıklılık, sağlamlık, sertlik, termosetlik, termoplastiklik ve ısıya dayanıklılık özelliklerini belirlemektedir. Sert üretan segmenti ile yumuşak poliol segmenti arasında kimyasal uyumsuzluk sebebiyle faz ayrımı bulunur. Yumuşak ve sert segmentler arasındaki faz dağılımı

değiştirilerek malzemenin mekanik ve fiziksel özelliklerini değiştirmek mümkün olabilmektedir. PU yapısal ve mekanik özelliklerini etkileyen bir diğer önemli etken ise çapraz bağlanma miktarıdır. Yapıdaki çapraz bağlanma oranı arttıkça dışarıdan uygulanan kuvvete karşı gösterilen dirençte artma, malzemenin uzama miktarında ise azalma meydana gelir [26]- [28].



Şekil 2.9: Poliüretan zincirindeki sert ve esnek segmentlerin gösterimi.

PU elastomerler esnek ve sert segmentleri aynı yapıda bulundurmasından dolayı genel olarak iki fazlı mikroyapı sergilerler ve katı segment camısı veya yarı kristal bölge içerisine ayrılırken yumuşak segment olan poliol, katı segmentin içinde dağıldığı amorf yapıyı oluşturur. Sert kısım, bu iki fazlı mikroyapı içerisinde fiziksel olarak çapraz bağlı noktayı meydana getirir. Bu mikrofaz ayrımı sonucunda, yüksek modülüs ve üstün mekanik özellikler oluşur. PU' daki faz ayrımı davranışları, X-ışını Difraktometre (X-RD), Dinamik Mekanik Analiz (DMA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) gibi cihazlarla analiz edilerek görülebilmektedir [29], [30].

2.7. Poliüretan Sentezinde Kullanılan Hammaddeler

Poliüretan sentezinde polioller, izosiyanatlar ve zincir uzatıcılar olmak üzere üç çeşit hammadde kullanılır. Ayrıca sentez sırasında çözücü, çapraz bağlama ajanı ve katalizör gibi malzemeler de seçimli olarak kullanılabilir. Üretan grubu, alkol ve izosiyanat grupları arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşur. Böylece, poliüretan da iki veya daha fazla hidroksil grubu taşıyan diol veya poliöl ile iki veya daha fazla izosiyanat grup taşıyan diizosiyanat veya poliizosiyanat arasındaki reaksiyon sonucu oluşur.

2.7.1. İzosiyanatlar

İzosiyanatlar, izosiyanat asidin esterleri olarak ilk olarak 1848' de Wurtz tarafından sentezlenmiştir. Amin ve fosgenden yola çıkılarak sentezlenen izosiyanatların ticari olarak önemi 1884'te Hentschel tarafından keşfedilmiştir.

İzosiyanatlar, yüksek reaktif kimyasallardır ve -OH ve -NH fonksiyonel gruplarıyla reaksiyona sokulduğunda, kimyasal olarak farklı birden fazla ürün oluştururlar. Molekül içinde iki veya daha fazla -NCO grubu olan izosiyanatlar, poliüretan oluşumu için gereklidir. İzosiyanat gruplarının nükleofilik reaktiflere karşı yüksek reaktivitesi esas olarak azot, karbon ve oksijenden oluşan kümülatif çift bağ dizisi içindeki karbon atomunun pozitif karakterinden kaynaklanır. Oksijen ve nitrojenin elektronegatifliği, izosiyanat grubundaki karbona büyük bir elektrofilik karakter kazandırır. Çift bağların yüksek reaktivitesi, çoklu reaksiyonlara izin verir.

İzosiyanatların kimyasal etkilerinin farkında olmak önemlidir. Poliüretanlar, polioller ve izosiyanatların kombinasyonlarıdır. İki bileşimin oranı, ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin açısından çok önemlidir. Genel bir kural olarak, izosiyanatlar polimere sertliği kazandıran sert segment poliöl ise yumuşak segment olarak adlandırılır [31]. Poliüretanlar için yapı blokları olarak kullanılan izosiyanatlar aromatik, alifatik veya sikloalifatik yapıda bulunabilmektedir. Alifatik ve aromatik izosiyanatlar, poliüretan üretiminde ana bileşen olarak kullanılırlar. Alifatik izosiyanatlar, aromatik izosiyanatlardan daha pahalıdır ve istendiğinde büyük renk kararlılığı ve dış koşullara dayanıklılık vermek üzere vernik ve kaplama malzemesi olarak kullanılırlar. 1,6-hekzametilen diizosiyanat (HDI) ve İzoforon diizosiyanat (IPDI) ticari olarak en fazla tercih edilen alifatik izosiyanatlardır.

Alifatik izosiyanatların reaktiflikleri, aromatik izosiyanatlardan daha düşüktür. Poliüretanın sert segmentinde bulunan aromatik izosiyanatlar, daha sıkı bir polimer zincirine sahip poliüretan oluşumuna sebep olurlar. Toluen diizosiyanat (TDI) ve 4,4'-Difenilmetan diizosiyanat (MDI) poliüretan sentezinde en çok kullanılan aromatik izosiyanatlardır. Aromatik izosiyanatlar ve bunlardan elde edilen poliüretanlar ışığa karşı kararlı yapıda değildir ve zamanla renkleri sararmaktadır.

En yaygın olarak kullanılan diizosiyanatlar, toluen diizosiyanat (TDI) (izomerlerin bir karışımı olarak), difenilmetan diizosiyanat (MDI), naftalen 1,5-diizosiyanat (NDI), heksametilen diizosiyanat (HDI) ve izoforon diizosiyanattır (IPDI).

Tablo 2.1: Ticari olarak bulunabilen izosiyanatlar ve fiziksel özellikleri.

Kimyasal adı	Kimyasal formülü	Molekül ağırlık (g/mol)	Erime noktası (°C)
2,4-Toluen diizosiyanat	$C_9H_6O_2N_2$	174.2	21.8
Difenilmetan-4,4'-diizosiyanat	$C_{15}H_{10}O_2N_2$	250.3	39.5
1,6-Hekzan diizosiyanat	$C_8H_{12}O_2N_2$	168.2	-67
İzoforan diizosiyanat	$C_{12}H_{18}O_2N_2$	222.3	-60
Naftalin diizosiyanat	$C_{12}H_6O_2N_2$	210.2	127

Toluen diizosiyanat (TDI) ve polimerik izosiyanat (P-MDI) üreten polimerlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan izosiyanatlardır. Poliüretan endüstrisinde en yaygın kullanılan TDI, 2,4- ve 2,6- izomerlerinin 80:20 oranında karışımından oluşmaktadır. Polimerik izosiyanat ise anilin ve formaldehitin kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan poliaminlerin fosfonasyon reaksiyonu ile üretilmektedir. Polimerik MDI üretiminde, yan ürün olarak MDI (4,4 '-metilenbis (fenil izosiyanat)) oluşmaktadır. 2,4- ve 2,6-TDI izomerlerinin 65:35 oranındaki karışımından oluşan TDI, saf 2,4-TDI izomeri ve MDI ile zenginleştirilmiş 2,4-TDI izomeri de ticari olarak bulunmaktadır.

1,5-naftalin diizosiyanat (NDI), p-fenilen diizosiyanat (PPDI) ticari olarak mevcut aromatik esaslı diizosiyanat bileşikleridir, ancak satış fiyatları daha yüksektir.

Aromatik diizosiyanatlardan üretilen ürethanlar havada ve ışık altında oksidasyona uğrayarak renklerini kaybederler. Oksidasyon reaksiyonları yavaştır ve oksidasyonun neden olduğu renk solması, birçok uygulama için arzu edilmeyen bir durumdur. Alifatik diizosiyanatlardan üretilen poliüretanların renk kararlılığı yüksektir, ancak zamana karşı fiziksel özelliklerinin korunması için ürün formülasyonlarında antioksidant ve UV-stabilizan kullanımı gerektirir. Ucuz olan hekzametilen diizosiyanat (HDI) düşük kaynama nokasına sahiptir ve bu özelliği nedeniyle biüret, allofonat, dimer veya trimer üretimlerinde kullanılır. IPDI ve türevleri, sert kaplama formülasyonlarında tercih edilmektedir [32], [33].

2.7.2. Polioller

Polioller, poliüretanları oluşturmak üzere izosiyanatlarla reaksiyona giren birden fazla hidroksil fonksiyonları ihtiva eden bileşiklerdir. Yaygın olarak kullanılan polioller iki ile sekiz reaktif hidroksil grubu içerir ve bunların ortalama moleküler ağırlıkları 200 ile 10000 arasındadır. Buna göre, poliollerin çoğu kristalleştirilemez, damıtılamaz veya süblimleştirilemez. Etilen glikol, gliserin, bütandiol gibi daha düşük molekül ağırlıklı polioller, zincir uzatıcılar veya çapraz bağlayıcılar olarak görev yapar. Ancak daha yüksek molekül ağırlıklı polioller poliüretanların oluşumu için ana kaynaktır. Poliollerin, polieterler ve poliesterler olmak üzere iki çeşidi vardır ve bunlar monomerlerden hazırlanan yüksek moleküler ağırlıklı malzemelerdir.

Ürethan gruplarının konsantrasyonunun yüksek olması nedeniyle, düşük molekül ağırlıklı reaktantlar sert polimerlerin oluşumuna neden olur, fakat ana reaktifler olarak yüksek moleküler ağırlıklı poliollerin kullanılması, daha az ürethan grubu ve daha esnek alkil zincirleri olan polimer zincirlerini üretir. Öte yandan, düşük işlevselliğe sahip uzun zincirli polioller yumuşak ve elastomerik poliüretan verir, ancak yüksek işlevsellikli kısa zincirli polioller daha sert ve çapraz bağlanmış polimer verir [34].

Poliester polioller genel olarak polifonksiyonel karboksilik asit ve hidroksil bileşiğinin fazlası kullanılarak polikondenzasyon polimerizasyon yöntemiyle

hazırlanmaktadır. Etan diol, 1,2-propandiol, 1,6-hekzandiol, trimetilolpropan ve 1,4-sikloheksandimetanol gibi sikloalifatik alkol, polioller olarak sıklıkla kullanılan alifatik alkol,lerdir

Poliester polioller, doymuş alifatik veya aromatik karboksilik asitler ve dioller veya diol karışımları esaslı olabilirler. Maliyet/performans oranının tercih edilebilir olması nedeniyle karboksilik asit olarak adipik asit seçimi ön plana çıkmaktadır. Elastomer üretimlerinde, molekül ağırlığı 2000 g/mol olan lineer poliester polioller tercih edilmektedir. Köpük ve kaplama uygulamaları için yüksek fonksiyonallığa sahip glikoller kullanılarak hazırlanan dallanmış poliester polioller kullanılmaktadır. Poliester polioller üretiminde karboksilik asit olarak ftalatlar ve tereftalatlar da kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra, poliester polioller, kaprolakton' un dioller ile reaksiyonu sonucunda da üretilmektedir. Hidrolitik kararlılıkları nedeniyle poli(kaprolakton diol)ler termoplastik poliüretan (TPU) elastomerlerin üretiminde kullanılır. Poli(kaprolakton diol) den üretilen TPU' nun hidrolitik kararlılığı, daha pahalı, uzun zincirli adipik asit esaslı dioller ile kıyaslanabilir düzeydedir.

Doymuş poliester polioller iyi bir pigmentabiliteye, hava şartlarına dayanıklılığa ve yüksek parlaklığa sahiptir. Alifatik ürün iyi bir UV stabilitesi sağlar, ancak aromatik olanlar ışığa maruz kaldığında sararır. Poliester polioller, araç cilasından genel endüstriyel kaplamalara kadar geniş kapsamlı uygulamalar için uygundur. Kimyasal yapıya bağlı olarak sıvı veya katı, sert ve yumuşak reçineler olabilirler [35].

Poliester polioller, di-fonksiyonel (diol) olabilirler veya daha yüksek işlevsellikte olabilirler. Yüksek esneklik ve uzama gerektiren uygulamalarda, oldukça esnek ve yumuşak poliüretanlar oluşturmak için dioller kullanılır. Sert poliüretanların hazırlanmasında son derece fonksiyonel polioller kullanılır. Bu şekilde üretilen ürünler, yüksek ölçüde çapraz bağlanmış ve bir çözücü içerisinde çözünmemektedir. Poliesterdeki ester bağı, poliüretanları hidrolize karşı daha hassas hale getirir, ancak daha sağlam ve dayanıklı poliüretanları hazırlamak mümkündür. Poli tetrahidrofuran, etilen daimin, etilen glikol ve propilen glikol başlıca kullanılan poliesterlerdir.

Poliester yapısındaki makroglikoller, zincir yapılarına ve molekül ağırlıklarına bağlı olarak viskoz sıvılardan vaks yapısında katı forma kadar farklı özelliklerde, yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerdir. Ticari olarak en yaygın kullanım

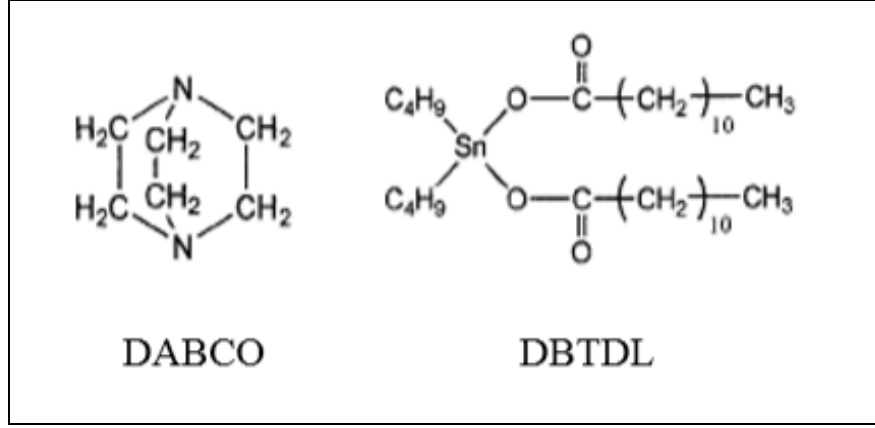
alanına sahip polioller, ucuz olmaları nedeniyle etilen veya propilen oksid esaslıdır [36], [37].

2.7.3. Zincir uzatıcılar ve çapraz bağlayıcılar

Poliüretan sentezinde poliol ve izosiyanatlara ek olarak düşük molekül ağırlıklı diol ve diaminler zincir uzatıcı olarak önemli bir role sahiptirler. Zincir uzatıcı kullanılmayarak yapılan poliüretan, genellikle çok düşük fiziksel özelliklere sahip olur. Senteze zincir uzatıcının katılması ile sert kısım uzunluğu artar. Bunun sonucunda modülüsün artması ile mekanik özelliklerin son derecede iyi olması sağlanır. Poliol ve zincir uzatıcı arasındaki oran değiştirilerek, poliüretanın formu sert veya yumuşak bir elastomer haline getirilebilir. Poliüretan zincir uzatıcıları aromatik diol veya diamin ve alifatik diol veya diamin olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. 1,4-bütandiol, 1,6-hekzandiol, etilen glikol, etilen diamin PU sentezinde sık kullanılan başlıca zincir uzatıcılarıdır. Çapraz bağlayıcılar üç veya daha fazla fonksiyoneliteye sahip bileşiklerdir ve PU ağlarının dallanma ve çapraz bağlanmalarını arttırmak için kullanılırlar [38].

2.7.4. Katalizörler

PU sentezinde kullanılan katalizörler, metal katalizörü ve amin katalizörü olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Metal katalizörler, izosiyanat grubunu aktive eder ve üretan reaksiyonunu hızlandırır. Dibütil kalay dilaurat (DBTDL) sıklıkla kullanılan bir kalay katalizörüdür. Amin katalizörleri, esas olarak hidroksil grubunu aktive ederek üretan reaksiyonunu hızlandırır. 1,4-diazobisiklo [2.2.2] oktan sık olarak kullanılmakta ve DABCO olarak adlandırılmaktadır. PU üretiminde katalizörler sadece reaksiyonun hızını arttırmaz aynı zamanda zincir büyümesine, çapraz bağların oluşmasına ve sonuç ürünün özelliklerine de etki eder. Üretan reaksiyonlarında genellikle kullanılan tersiyer amin katalizörleri; trietilen diamin, dimetiletanol amin, trietil amindir. Kalay katalizörleri amin katalizörlerine göre daha güçlüdür [39].



Şekil 2.10: DABCO ve DBTDL katalizörlerin kimyasal yapıları.

2.8. İstatistiksel Deney Tasarımı

Deneyisel çalışmanın etkin bir şekilde tasarlanabilmesi ve gerçekleştirilebilmesi için deneylerin planlanmasında bilimsel bir yaklaşımın kullanılması, çalışmanın başarısı için ilk adımdır. İstatistiksel deney tasarımı ile analiz edilebilecek uygun verilerin toplanmasını sağlayacak deneylerin planlanması ve bu deneylerden amaca uygun ve geçerli sonuçlar çıkarılabilmesi amaçlanmaktadır. Burada asıl amaç, en az sayıda deneyle çok fazla sayıda doğru deneysel sonuç elde etmektir. Yönlendirilmiş deney tekniklerinin yaygınlık kazanmasından sonra; Her defasında bir faktörü değiştirerek deney yapma, Klasik istatistiksel deney tasarımı, Taguchi deney tasarımı olmak üzere üç tane yöntem ortaya çıkmıştır.

2.8.1. Her Defasında bir Parametre Değiştirerek Deney Yapma

Bir ürün üzerinde parametrelerin etkilerini belirleyebilmek için her defasında bir parametrenin değiştirildiği deney modeli kullanılabilir. Herhangi bir parametrenin etkisini inceleyebilmek için diğer parametreleri sabit tutarken A parametresinin düşük ve yüksek seviyelerinde deney yapılır.

Fazla sayıda deney gerektirmesi ve optimum çalışma şartlarının her zaman belirlenememesi, her defasında bir faktörü değiştirerek deney yapma yönteminin pratik, ekonomik ve etkinlik açısından uygun olmayacağını göstermektedir.

2.8.2. Klasik İstatistiksel Deney Tasarımı

İlk kez Fischer tarafından ortaya atılan bu deney tasarımı günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu deney tasarımı, tam faktöriyel deney tasarımı ve kesirli faktöriyel deney tasarımı gibi yöntemleri içermektedir.

2.8.2.1. Faktöriyel Deney Tasarımı

Faktöriyel tasarım yöntemleri, 2^n , 3^n , 4^n ,... gibi tam faktöriyel tasarım ve 2^{n-k} , 3^{n-k} , 4^{n-k} ,...gibi fraksiyonel tasarım yöntemleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Parametre ve seviye sayısının artması durumunda tam faktöriyel tasarım yöntemlerinin kullanılması imkansız hale gelmiştir. Tam faktöriyel tasarım yöntemlerinden en fazla kullanılan 2^2 , 2^3 ve 2^4 olanlardır. Oysa bilimsel çalışmalarda parametre sayısı genellikle 4'ten, seviye sayısı da 2'den fazladır. Bu sebepten dolayı deneysel maliyetleri en az düzeyde tutabilmek için kesirli faktöriyel tasarım yöntemleri kullanılır. Kesirli faktöriyel tasarım yöntemlerinde deneysel hatayı tahmin etmek için deneyler farklı zamanlarda bir kez daha tekrarlanır. 3^{n-k} , 4^{n-k} ,... gibi tasarımların yapılabilmesine imkan sağlayan kesirli faktöriyel tasarımda, her bir parametre ikiden fazla seviyede değerlendirildiğinden, parametre değişiminin lineer veya parabolik olup olmadığı üzerinde bir sonuca varılabilmektedir.

2.8.3. Taguchi Deney Tasarımı

Ar&Ge maliyetlerini minimum seviyede tutmak için en az deney yapma prensibine dayanan yöntemlerden birisi de “Taguchi Yöntemi”dir. Taguchi’ye göre bir ürünün veya prosesin performansı (yani optimum çalışma şartları), ürünün kullanıldığı çevre şartları ve üretiminde kullanılan bileşenlerden etkilenir.

Dolayısıyla optimum çalışma şartları, ürünün veya prosesin kullanılacağı çevresel şartların ve üretimde kullanılan bileşenlerin durumları dikkate alınarak belirlenmelidir. Ürünü veya prosesi etkileyen parametreler; kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen olmak üzere iki grupta toplanabilir.

Çok yüksek maliyet gerektirmeleri nedeniyle kontrol edilemeyen parametrelerin olumsuz etkilerini belirleyip ortadan kaldırmak yerine, bunların olumsuz etkilerini ortadan kaldıracak veya azaltacak kontrol edilebilen parametrelerin değerleri araştırılmalıdır. Kontrol edilebilen parametreler de, ürün

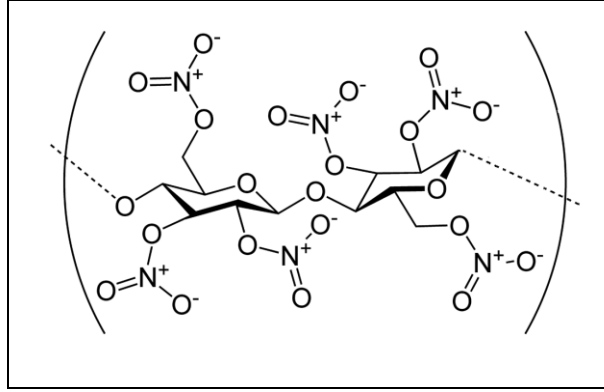
performansına etkileri bakımından; kontrol parametreleri, düzeltme parametreleri ve etkisiz parametreler olmak üzere üç grupta incelenebilir.

Deneyler sonunda elde edilen veriler analiz edilerek bu sınıflama yapıldıktan sonra, kontrol parametreleri kullanılarak ürün performansındaki değişkenlik azaltılır. Düzeltme parametreleri yardımıyla da ürün performansı hedeflenen değere getirilir. Etkisiz parametrelerin de en ekonomik değerleri seçilir. Taguchi yönteminde, klasik deney tasarım yöntemlerinden farklı olarak; ortogonal diziler, performans istatistiği, kayıp fonksiyonu ve bunun gibi yeni tekniklerden yararlanılması gerektiği belirtilmelidir.

Taguchi yöntemlerinin klasik deney tasarım yöntemlerinden bir diğer farkı da, çok sayıda parametreyi ikiden fazla seviyede incelemeye imkan sağlamasıdır. Bu da, parametreler arasındaki bileşik etkileri ihmal ederek başarılır. Taguchi'ye göre, deneyde incelenen parametreler arasında önemli olabilecek bileşik etkiler varsa, bunlar deney planına dahil edilerek incelenebilir. Deney planında sadece asıl etkiler ve önemli olan bileşik etkiler dikkate alındığından, yapılması gereken deney sayısı minimuma indirgenmektedir. Böylece, deney sayısının çokluğu nedeniyle, çok fazla zaman ve araştırma gideri gerektiren ve bu nedenle yapılamayan çalışmaların yapılmasına imkan sağlar. Taguchi yöntemlerinde, deneyler sonunda elde edilen verileri incelemek için, istatistiksel deney tasarım yöntemlerinde olduğu gibi varyans analizi ve buna ilaveten göze hitap eden grafiksel yöntemler de kullanılır. Taguchi yöntemleri kullanılarak laboratuvar ortamında elde edilen optimum proses şartları, pilot ve gerçek boyuttaki üretim şartlarına aynen uygulanabilmektedir. Bu yüzden, önceleri Japonya'da yaygın olarak kullanılan Taguchi yöntemleri, 1980 yılından sonra batı ülkelerinde geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Performans değerini etkileyen faktörlerin mümkün tüm kombinasyonlarının incelendiği tam faktöriyel tasarım stratejisinde tüm faktörler aynı anda değiştirilmektedir. Tam faktöriyel tasarım ile faktörlerin sadece asıl etkileri değil, aynı zamanda bileşik etkileri de belirlenmektedir [40], [41]

2.9. Nitro Selülozlar

Nitro Selüloz, tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de yaygın olarak mobilya verniği, deri lakı, otomotiv tamir boya ve matbaa mürekkepleri gibi başlıca sektörlerde kullanılan sentetik bir reçinedir. Nitroselüloz savunma sanayiinde, sivil veya askeri amaçlı barut imalatında ve roket sevk barutu olarak kullanılmaktadır. Nitroselülozun azot içeriğine bağlı olarak farklı endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Savunma sanayiinde kullanılan nitroselülozun azot içeriği % 12.5-13.6, endüstriyel amaçlı kullanılan nitro selülozun azot oranı ise % 10.8- 12.2 aralığındadır [42-43]. Nitroselülozun kimyasal yapısı Şekil 2.11’ de verilmektedir.



Şekil 2.11: Nitroselülozün kimyasal yapısı.

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Maddeler

3.1.1. Kimyasal Maddeler

Mikrokristalin selüloz: Kimetsan firmasından temin edilmiştir.

Ham selüloz: Makine ve Kimya Endüstrisi Kurumu'ndan temin edilmiştir.

Sülfürik asit: Merck firmasından temin edilmiştir.

İzoforon diizosiyanat: Merck firmasından temin edilen ürün % 99 saflıktadır.

İzopropil alkol: Tekkim firmasından temin edilen ürün % 99.5 saflıktadır.

Pridin: Sigma Aldrich firmasından temin edilen ürün % 99 saflıktadır.

Toluen: Sigma Aldrich firmasından temin edilen ürün % 99.5 saflıktadır.

Dibutiltin dilaurat: Merck firmasından temin edilen ürün % 96 saflıktadır.

Aseton: Merck firmasından temin edilen ürün % 99.6 saflıktadır.

Sodyum bikarbonat: Carlo Eba firmasından temin edilen ürün % 99 saflıktadır.

Dumanlı Nitrik asit: İGSAŞ İstanbul Gübre firmasından temin edilmiştir.

Cuprietilen daimin çözeltisi: Acros Organics firmasından temin edilmiştir.

Sodyum hidroksit: Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Politetrahidrofuran 1000: Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

3.1.2. Çözeltiler

0.5 N NaOH çözeltisi: 10 gr NaOH 500 ml hacimli balon joje içine hassas olarak tartıldı. Balon joje içerisine 100 ml destile su ilave edildi. NaOH'ın çözünmesi için karıştırıldı. Balon joje içerisindeki çözelti hacmi 500 ml olacak şekilde destile su ilave edildi. PTHF 1000, MCC, CNC, CNC-2' nin Hidroksil sayısının belirlenmesi analizi için kullanıldı.

Fenolftalein indikatör çözeltisi: 1 gr fenolftalein 100 ml piridin içerisinde çözülerek hazırlandı. PTHF 1000, MCC, CNC, CNC-2' nin Hidroksil sayısının belirlenmesi analizi için kullanıldı.

Asetilasyon reaktifi: 127 ml asetik anhidrit, 1000 ml Piridin ile karıştırılarak hazırlandı. Koyu renkli cam kap içerisinde, kapağı kapalı olarak muhafaza edildi.

PTHF 1000, MCC, CNC, CNC-2' nin Hidroksil sayısının belirlenmesi analizi için kullanıldı.

3.2. Karakterizasyon Yöntemleri ve Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Hammadde ve Ürünlerin Karakterizasyon Çalışmalarında Kullanılan Yöntemler ve Kullanılan Cihazlar

FT-IR Analizi: Hedef ürünlerin kimyasal kompozisyonlarının belirlenmesi çalışmaları kapsamındaki FTIR spektroskopik analizler, Perkin Elmer Frontier FTIR Spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Spektrumlar FTIR spektrofotometre cihazı ile $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında kaydedilmiştir.

Termal Gravimetrik Analiz (TGA): Hazırlanan modifiye selüloz numunelerinin ve PU/Selüloz kompozit malzemelerin termal kararlılıklarını belirlemek amacıyla, Perkin Elmer TGA 8000 cihazı kullanılmıştır. Ölçümler hava atmosferi altında, $10\text{ }^{\circ}\text{C/dak}$ ısıtma hızında, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' den $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye ısıtılarak yapılmıştır.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC): Hazırlanan poliüretan ve PU/Selüloz kompozit malzemelerin Camısı geçiş sıcaklığı (Tg) ölçümleri, TA Instruments Q 2000 DSC cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tezde belirtilen Tg değerleri, azot atmosferi altında, $10\text{ }^{\circ}\text{C/dak}$ ısıtma hızı ile $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' den $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar olan ilk ısıtmadan sonra, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa şok soğutma ve $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa ikinci kez ısıtma süreci sonunda belirlenen değerlerdir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Nano ve mikro kristalin selülozların morfolojik incelemeleri JEOL JSM 6335F Taramalı Elektron Mikroskobu cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

X-Işınları Difraktometre Cihazı (XRD): MCC ve CNC' nin kristalinite değerlerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen XRD analizleri için Rigaku Miniflex600 masaüstü XRD cihazı kullanılmıştır. Tüm taramalar 30 kV voltaj ve 15 mA akım değerlerinde, $\text{Cu-K}\alpha$ ışınması ($\lambda=0.154\text{ nm}$) kullanılarak kullanılarak $3-60^{\circ}$ 2θ aralığında, $1^{\circ}/\text{dak.}$ tarama hızında gerçekleştirilmiş olup, $\text{Cu-K}\beta$ ışınması monokromatör ile elimine edilmiştir.

Çekme-Kopma Mukavemeti Ölçümleri: Hazırlanan nanokompozit numunelerinin elastisite modülü, çekme-kopma mukavemeti, kopma-uzama

değerlerinin belirlenmesi testi, Zwick Z250 Ünlversal Test cihazı kullanılarak ASTM D 638 metoduna uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Poliol (pTHF 1000) Hidroksil Sayısının Belirlenmesi Analizi: Kompozit malzeme hazırlanmasında kullanılan poliol olan PTHF 1000' in hidroksil sayısının belirlenmesi analizi, Metrohm marka Otomatik Titratör kullanılarak, ASTM D 4274 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. PTHF 1000 numunesinin Hidroksil sayısının belirlenmesinde kullanılan analiz yöntemi Bölüm 3.3.4' de açıklanmıştır.

Selüloz numunesinin Hidroksil Sayısının Belirlenmesi Analizi: Kimyasal modifikasyon öncesi ve modifiye edilmiş selüloz numunelerinin hidroksil sayısı değerlerinin belirlenmesi analizi, Metrohm marka Otomatik Titratör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Selüloz numunelerinin Hidroksil sayısının belirlenmesinde kullanılan analiz yöntemi Bölüm 3.3.4' de açıklanmıştır.

Nem Miktarının Belirlenmesi Analizi: PTHF 1000, MCC ve CNC numunelerinin içerdiği nem miktarının belirlenmesi analizleri, Metrohm 915 KF Ti-Touch model Karl Fischer Su Tayin cihazı kullanılarak, ASTM E 203 metoduna uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

pH ölçümleri: Hidroliz reaksiyonu sonrasında elde edilen modifiye selüloz numunelerinin nötralizasyon işlemleri için Mettler Toledo Type 1140X marka pH metre kullanılmıştır.

Çapraz Bağ Yoğunluğunun Belirlenmesi: PU ve PU/Selüloz esaslı kompozit numunelerin çapraz bağlanma oranının (crosslink density) belirlenmesi analizi, Soxhlet ekstraksiyonu metodu ile çözücü olarak aseton kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Su Absorplama Kapasitesinin Belirlenmesi: PU ve PU/Selüloz esaslı kompozit numunelerin su absorplama kapasiteleri, ASTM D 570 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Kimyasal Modifikasyon ve Kompozit Malzeme Hazırlama Çalışmalarında Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

Santrifüj Cihazı: Hidroliz reaksiyonu sonrasında elde edilen selüloz dispersiyonların katı/sıvı ayırma işlemlerinde Sigma marka santrifüj cihazı kullanılmıştır.

Sabit Sıcaklık Banyosu: PTHF 1000, MCC ve CNC' nin hidroksil sayısının belirlenmesi analizinde Julabo SW23 marka Sabit Sıcaklık Banyosu kullanılmıştır.

Vakum Etüvü: PTHF 1000, MCC ve CNC numunelerinin içerdiği nemi uzaklaştırmak ve kurumasını sağlamak amacıyla Binder marka vakum etüvü kullanılmıştır.

Mekanik Karıştırıcı: Hidroliz reaksiyonlarında reaksiyon karışımının homojen karıştırılmasını sağlamak için Heidolph marka mekanik karıştırıcı kullanılmıştır.

Ultrasonik Banyo: Hidroliz reaksiyonu sonrasında CNC' nin homojen dispersiyonunu sağlamak amacıyla Iso Lab marka Ultrasonik Banyo kullanılmıştır.

Nem Tayin Cihazı: PTHF 1000, MCC ve CNC' nin içerdiği nem oranının belirlenmesi ve Karl Fischer Su Tayin Cihazı ile elde edilen nem değerlerini doğrulamak amacıyla Mettler Toledo marka Nem Tayin cihazı kullanılmıştır.

Desikatör: PTHF 1000, MCC ve CNC 'nin oda sıcaklığında saklanması için silika jel dolgulu Desikatör ve P₂O₅ dolgulu Desikatör kullanılmıştır.

3.3. Mikrokrystalin Selüloz (MCC) ve Linters Selülozunun (HMC) Kimyasal Modifikasyonu

3.3.1. MCC' nin Hidroliz Reaksiyonu

MCC' nin H₂SO₄ varlığında hidroliz reaksiyonu, literatürde verilen reaksiyon koşulları uygulanarak gerçekleştirilmiştir [44].

MCC hidroliz reaksiyonu için stokiyometrik ve deneysel parametrelerin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen reaksiyonlar için damlatma hunisi, termometre ve sabit sıcaklık sirkülatörü ile donatılmış 500 ml hacimli çift cidarlı cam reaktör kullanılmıştır. 15 g MCC hassas olarak tartılmış ve reaktör içerisine transfer edilmiştir. 52 ml destile su reaktör içerisine ilave edilmiş ve manyetik karıştırıcı kullanılarak oda sıcaklığında 15 dakika karıştırılarak MCC/Su dispersiyonu hazırlanmıştır. 52 ml % 98 lik H₂SO₄ damlatma hunisine transfer edilmiş ve reaktör içerisindeki MCC/Su dispersiyonu içine damla damla ilave edilmiştir. H₂SO₄ ilavesi sırasında reaksiyon sıcaklığının 30°C' yi aşmamasına dikkat edilmiştir. H₂SO₄ ilavesi tamamlandıktan sonra reaktöre bağlı olan sabit sıcaklık sirkülatörü 50°C sıcaklığa set edilmiş ve reaksiyon karışımının sıcaklığı 44°C sıcaklığa

yükseltilmiştir. Reaksiyona 44°C sıcaklıkta 2 saat devam edilmiştir. Reaksiyon karışımı 500 ml hacimli cam beher içerisine transfer edilmiş ve 24 süre + 4 °C sıcaklıktaki soğuk odada bekletilmiştir. Reaksiyon karışımı, cam beher içerisinde oda sıcaklığındaki 500 ml saf su içerisine ilave edilerek seyreltilmiş ve elde edilen dispersiyon santrifüj kullanılarak katı faz ayrılmış, su ile yıkama işlemi 3 kez tekrarlanmıştır. Yapılan santrifüj işlemleri sonucunda elde edilen süpernatant sıvısı (üst sıvı faz) bir beher içinde biriktirilmiş, dispers olan taneciklerin çökmesi için beklenmiştir. Santrifüj işlemi sonucunda elde edilen katı faz, 50°C sıcaklıktaki vakum etüvünde 12 saat kurutulmuş ve desikatör içinde muhafaza edilmiştir.

3.3.1.1. MCC Hidroliz Reaksiyonu için İstatistiksel Deney Tasarımı

MCC' nin kimyasal modifikasyonu kapsamında gerçekleştirilecek hidroliz reaksiyonunda, optimum hidroliz koşullarının belirlenmesine yönelik çalışmalar için İstatistiksel deney tasarımı – Taguchi metodu uygulanmıştır.

Optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi amacıyla başlatılan Faktöriyel Tasarım Çalışmasında, öncelikli olarak kontrol edilebilen parametreler olarak, stokiyometrik parametreler ve deneysel parametreler olmak üzere iki set tasarım parametresi oluşturulmuştur. Stokiyometrik parametre, H₂SO₄ miktarı (ml) deneysel parametreler ise reaksiyon süresi (saat) ve su miktarı (ml) şeklinde oluşturulmuştur.

MCC hidroliz reaksiyonu ile ilgili belirlenen stokiyometrik ve deneysel parametreler için maksimum ve minimum değer aralıkları esas alınarak, stokiyometrik parametre olarak belirlenen H₂SO₄ miktarı için 2 seviye, deneysel parametre olarak belirlenen reaksiyon süresi ve su miktarı için 2 seviye olmak üzere toplam 8 deney seti oluşturulmuştur. Minitab 15 yazılımı kullanılarak, Taguchi metoduna göre oluşturulan 8 adet deney seti ile ilgili reaksiyon koşulları Tablo 3.1' de verilmiştir. Hidroliz reaksiyonu için yapılan İstatistiksel Deney Tasarımı çalışmasında, MCC miktarı sabit tutulmuş (15 g) ve belirlenen stokiyometrik ve deneysel parametrelerin hidroliz reaksiyonu sonucu oluşan ürün verimine etkileri incelenmiştir. Gerçekleştirilen deney tasarımında kullanılan stokiyometrik ve deneysel parametreler için tanımlanan değerler ve reaksiyon sırasındaki gözlemler ve elde edilen hidroliz ürünü verimleri Tablo 3.2' de verilmiştir.

Tablo 3.1: Taguchi metodu ile belirlenen reaksiyon koşulları.

Numune kodu	Su miktarı (ml)	H ₂ SO ₄ miktarı (ml)	Reaksiyon süresi (saat)
MCC-1	75	65	1
MCC-2	75	65	3
MCC-3	75	45	1
MCC-4	75	45	3
MCC-5	40	65	1
MCC-6	40	65	3
MCC-7	40	45	1
MCC-8	40	45	3

Tablo 3.2: MCC hidrolik reaksiyonu için İstatistiksel Deney Tasarımı çalışması sonucunda elde edilen ürün verimleri.

Numune kodu	Ürün Verimi (% ağırlık)	Açıklamalar
MCC-1	46.6	Beyaz renkli dispersiyon
MCC-2	35.3	Beyaz renkli dispersiyon
MCC-3	90.3	Beyaz renkli dispersiyon
MCC-4	79.3	Beyaz renkli dispersiyon
MCC-5	0	Uygulanan reaksiyon koşullarında selülozun tümüyle çözündüğü, elde edilen çözeltinin koyu renkli olduğu gözlemlendi.
MCC-6	0	Uygulanan reaksiyon koşullarında selülozun tümüyle çözündüğü, elde edilen çözeltinin koyu renkli olduğu gözlemlendi.
MCC-7	6.6	Beyaz renkli dispersiyon
MCC-8	43.3	Beyaz renkli dispersiyon

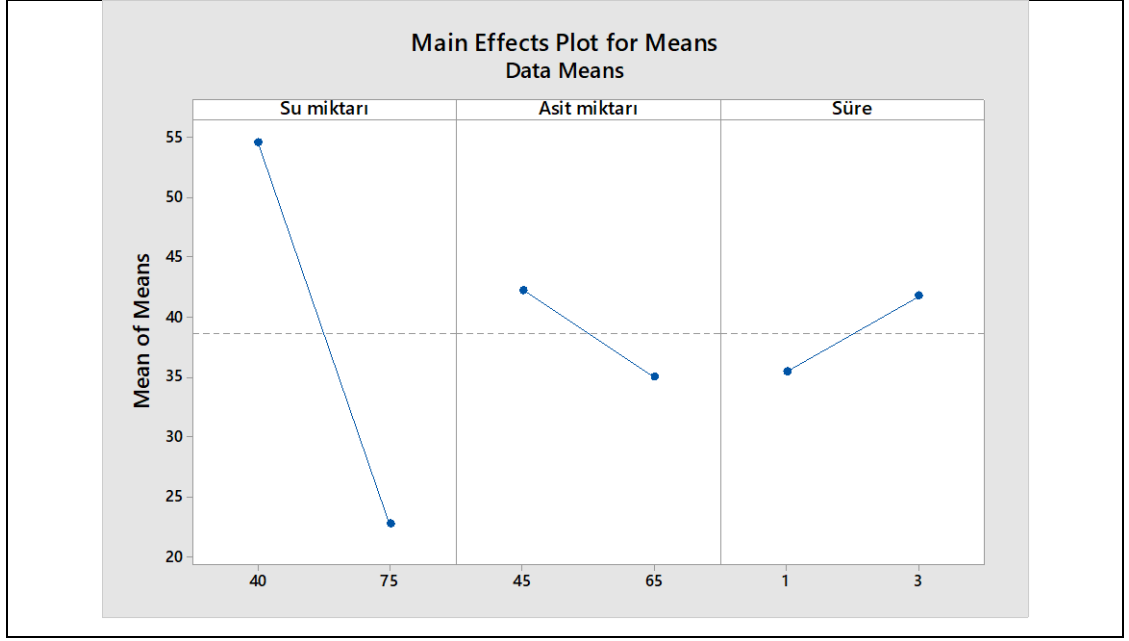
Tablo 3.2’ de verilen MCC için hidroliz ürünü verimleri incelendiğinde, en yüksek ürün verimine (% 90.3) “MCC-3” kodlu numunede ulaşıldığı görülmektedir. Hidroliz ürünü veriminin ağırlıkça % 90 olmasının, “MCC-3” olarak kodlanan numune için tanımlanan reaksiyon koşullarının, selüloz hidroliz reaksiyonu için etkin koşullar olmadığı, selüloz ana zincirinde yeterli degradasyon oluşturmadığı değerlendirilmiştir.

3.3.1.2. Stokiyometrik ve Deneysel Parametreler için İstatistiksel Deney Tasarımı Sonuçları

MCC hidroliz reaksiyonu için belirlenen stokiyometrik ve deneysel parametreler ile elde edilen sonuçlar, Minitab 15 yazılımı kullanılarak irdelenmiştir. Uygulanan tasarım sonuçlarından;

Stokiyometrik ve Deneysel parametrelerin Taguchi metoduna göre belirlenen deney setine göre gerçekleştirilen hidroliz çalışmaları sonucunda elde edilen ürünün verimine etkisi incelenmiştir. Yukarıda listelenen her bir stokiyometrik ve deneysel parametre için Minitab 15 yazılımı kullanılarak gerçekleştirilen analizler aşağıda verilmiştir.

Minitab 15 yazılımı kullanılarak gerçekleştirilen irdeleme ve değerlendirme çalışmaları sonucunda elde edilen Temel etki grafikleri (Main effect plots) Şekil 3.1 de verilmiştir.



Şekil 3.1: MCC hidroliz reaksiyonu için belirlenen stokiyometrik ve deneysel parametrelere ait temel etki grafikleri.

3.3.1.2.1. Su miktarının hidroliz ürünü verimine etkisi

MCC hidroliz reaksiyonu için Taguchi Metodu uygulanarak gerçekleştirilen istatistiksel deney tasarımı çalışmalarından elde edilen sonuçlar irdelendiğinde, hidroliz reaksiyonunda kullanılan su miktarının arttırılmasının, reaksiyon sonunda elde edilen hidroliz ürünü miktarını azalttığı belirlenmiştir. Reaksiyon sonunda daha düşük tanecik boyutuna sahip hidroliz ürünü elde edilebilmesi için reaksiyonda kullanılacak su miktarının arttırılmasının (> 40 ml) uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

3.3.1.2.2. H₂SO₄ miktarının hidroliz ürünü verimine etkisi

MCC hidroliz reaksiyonu için Taguchi Metodu uygulanarak gerçekleştirilen istatistiksel deney tasarımı çalışmalarından elde edilen sonuçlar irdelendiğinde, hidroliz reaksiyonunda kullanılan H₂SO₄ miktarının 45 ml' den 65 ml' ye arttırılmasının, reaksiyon sonunda elde edilen hidroliz ürünü miktarında önemli değişiklik oluşturmadığı belirlenmiştir. Reaksiyon sonunda daha düşük tanecik boyutuna sahip hidroliz ürünü elde edilebilmesi için reaksiyonda kullanılacak

minimum H_2SO_4 miktarının > 45 ml olarak seçilmesinin uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

3.3.1.2.3. Reaksiyon süresinin hidroliz ürünü verimine etkisi

MCC hidroliz reaksiyonu için Taguchi Metodu uygulanarak gerçekleştirilen istatistiksel deney tasarımı çalışmalarından elde edilen sonuçlar irdelendiğinde, hidroliz reaksiyonu süresinin 1 saatden 3 saate arttırılmasının, reaksiyon sonunda elde edilen hidroliz ürünü miktarında önemli değişiklik oluşturmadağı belirlenmiştir. Reaksiyon sonunda daha düşük tanecik boyutuna sahip hidroliz ürünü elde edilebilmesi için reaksiyon süresinin en az 1 saat olmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

3.3.2. MCC Hidrolizi ile Selüloz Nanokristal (CNC) Üretimi

MCC hidroliz reaksiyonu için Taguchi Metodu uygulanarak gerçekleştirilen istatistiksel deney tasarımı çalışmalarından elde edilen sonuçlar esas alınarak stokiyometrik ve deneysel parametreler için optimum değerler belirlenmiştir. Stokiyometrik ve deneysel parametreler için optimum değerlerin belirlenmesinde, MCC hidrolizi sonrasında ağırlıkça % 46.6 oranında ürün verimi elde edilen “MCC-1” kodlu numune için belirlenen değerler alınmıştır. “MCC-5” ve “MCC-6” kodlu numuneler tümüyle hidroliz olduğı için reaksiyonun sonunda herhangi bir katı faz elde edilememiş, reaksiyon karışımı su ile karıştırıldığında herhangi çökme gözlemlenmemiştir. “MCC-2” ve “MCC-7” kodlu numunelerde ise H_2SO_4 konsantrasyonu diğer numunelerden daha fazla olduğı, bu nedenle hidroliz etkinliğı daha fazla olduğı için tercih edilmemiştir.

MCC hidroliz reaksiyonu ile CNC üretimi, yukarıda verilen deneysel parametre değerleri kullanılarak, Bölüm 3.3.1’ de açıklanan reaksiyon prosedürüne göre gerçekleştirilmiştir. CNC üretimi, damlatma hunisi, sabit sıcaklık sirkülatörü, sıcaklık probu ve mekanik karıştırıcı ile donatılmış 5 lt hacimli, çift cidarlı reaktör kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan deney düzeneğı ile ilgili görseller Şekil 3.2 ve Şekil 3.3’ de verilmiştir.

300 g MCC hassas olarak tartılmış ve bir huni yardımıyla reaktör içerisine transfer edilmiştir. 1500 ml destile su reaktör içerisine ilave edilmiş ve mekanik

karıştırıcı ile oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılarak MCC/Su dispersiyonu hazırlanmıştır. 1300 ml % 98 lik H_2SO_4 uygun hacimde damlatma hunisine transfer edilmiş ve reaktör içerisindeki MCC/Su dispersiyonu içine damla damla ilave edilmiştir. H_2SO_4 ilavesi sırasında reaksiyon sıcaklığının $30^{\circ}C$ ' yi aşmamasına dikkate edilmiştir. H_2SO_4 ilavesi tamamlandıktan sonra reaktöre bağlı olan sabit sıcaklık sirkülatörü $50^{\circ}C$ sıcaklığa set edilmiş ve reaksiyon karışımının sıcaklığı $44^{\circ}C$ sıcaklığa yükseltilmiştir. Reaksiyona $44^{\circ}C$ sıcaklıkta 1 saat devam edilmiştir. Reaktörün bağlı olduğu sabit sıcaklık sirkülatörü $20^{\circ}C$ sıcaklığa set edilmiş ve reaksiyon karışımının sıcaklığının oda sıcaklığına düşmesi sağlanmıştır. Reaksiyon karışımı 5000 ml hacimli cam beher içerisine transfer edilmiş ve 24 saat süre ile $+ 4^{\circ}C$ sıcaklıktaki soğuk odada bekletilmiştir.

Reaksiyon karışımı porsiyonlar halinde, 2 lt hacimli cam beher içerisinde oda sıcaklığındaki 1000 ml saf su içerisine ilave edilerek seyreltilmiş ve elde edilen dispersiyondan santrifüj kullanılarak katı faz ayrılmış, su ile yıkama işlemi 3 kez tekrarlanmıştır. Yapılan santrifüj işlemleri sonucunda elde edilen süpernatant sıvıları (üst sıvı faz) bir beher içinde biriktirilmiş, dispers olan taneciklerin çökmesi için beklenmiştir. Üç kez destile su ile yıkanan katı fazların pH değerinin 3-4 aralığında olduğu belirlenmiştir. Elde edilen katı faz, 2 lt hacimli cam behere transfer edilmiş ve 1000 ml destile su ilave edilerek mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak tekrar dispers olması sağlanmıştır. Elde edilen dispersiyonun pH metre kullanılarak pH değeri ölçülmüş, mekanik karıştırıcı ile karıştırma işlemi devam ederken ağırlıkça % 10 luk sulu Sodyum bikarbonat çözeltisi damla damla dispersiyona ilave edilerek pH değerinin 7-7.1 aralığında olması sağlanmıştır. Nötralize edilen dispersiyonun sıvı fazı santrifüj işlemi ile ayrılmış, elde edilen ıslak katı faz 500 ml hacimli cam beher içerisine transfer edilmiştir. Katı faz içeren behere 200 ml aseton ilave edilmiş ve manyetik karıştırıcı kullanılarak 30 dakika oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Katı fazın aseton ile yıkama işlemi 2 kere tekrarlanmıştır. Filtrasyon işlemi ile aseton fazı uzaklaştırıldıktan sonra katı faz, $50^{\circ}C$ sıcaklıktaki vakum etüvünde 12 saat kurutulmuş ve desikatör içinde muhafaza edilmiştir (Net ağırlık: 196.30 gr, Verim: % 65.43).



Şekil 3.2: Reaktörde MCC ilavesi görüntüsü.



Şekil 3.3: Reaktöre Sülfürik asit ilavesi.

3.3.3. Linters Selülozunun Hidrolizi ile Selüloz Nanokristal (CNC) Üretimi

MCC hidroliz reaksiyonu için gerçekleştirilen İstatistiksel Deney Tasarımı ile elde edilen sonuçlar esas alınarak belirlenen stokiyometrik ve deneysel parametreler için optimum değerler kullanılarak Linters selülozunun hidroliz reaksiyonu yapılmıştır.

Linters selülozunun hidroliz reaksiyonu ile CNC üretimi, yukarıda verilen deneysel parametre değerleri kullanılarak, Bölüm 3.3.1 de açıklanan reaksiyon prosedürüne göre gerçekleştirilmiştir. CNC üretimi, damlatma hunisi, sabit sıcaklık sirkülatörü, sıcaklık probu ve mekanik karıştırıcı ile donatılmış 1 lt hacimli, çift cidarlı reaktör kullanılarak yapılmıştır.

Reaktör içerisine oda sıcaklığında 250 ml destile su transfer edilmiş, cam beher içine hassas olarak tartılmış 50 g Linters selülozu küçük parçalar haline bölünerek, mekanik karıştırıcı yardımıyla 300 rpm hızda karıştırılan 250 ml saf su içerisine parçalar halinde eklenmiştir. Su içerisinde kısmi olarak şişen selülozun homojen dispersiyonu için elde edilen karışım 30 dakika oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 220 ml % 98 lik H_2SO_4 uygun hacimde damlatma hunisine transfer edilmiş ve reaktör içerisindeki Linters selülozu/Su dispersiyonu içine damla damla ilave edilmiştir. H_2SO_4 ilavesi sırasında reaksiyon sıcaklığının $30^{\circ}C$ ' yi aşmamasına dikkat edilmiştir. H_2SO_4 ilavesi tamamlandıktan sonra reaktöre bağlı olan sabit sıcaklık sirkülatörü $50^{\circ}C$ sıcaklığa set edilmiş ve reaksiyon karışımının sıcaklığı $44^{\circ}C$ sıcaklığa yükseltilmiştir. Reaksiyona $44^{\circ}C$ sıcaklıkta 1 saat devam edilmiştir. Reaktörün bağlı olduğu sabit sıcaklık sirkülatörü $20^{\circ}C$ sıcaklığa set edilmiş ve reaksiyon karışımının sıcaklığının oda sıcaklığına soğuması sağlanmıştır. Reaksiyon karışımı 2000 ml hacimli cam beher içerisine transfer edilmiş ve 24 süre + $4^{\circ}C$ sıcaklıktaki soğuk odada bekletilmiştir.

Reaksiyon karışımı porsiyonlar halinde, 2 lt hacimli cam beher içerisinde oda sıcaklığındaki 1000 ml saf su içerisine ilave edilerek seyreltilmiş ve elde edilen dispersiyondan santrifüj kullanılarak katı faz ayrılmış, su ile yıkama işlemi 3 kez tekrarlanmıştır. Yapılan santrifüj işlemleri sonucunda elde edilen süpernatant sıvıları (üst sıvı faz) bir beher içinde biriktirilmiş, dispers olan taneciklerin çökmesi için beklenmiştir. Üç kez destile su ile yıkanan katı fazların pH değerinin 3-4 aralığında olduğu belirlenmiştir. Elde edilen katı faz, 2 lt hacimli cam behere transfer edilmiş ve 1000 ml destile su ilave edilerek mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak tekrar dispers olması sağlanmıştır. Elde edilen dispersiyonun pH metre kullanılarak pH değeri ölçülmüş, mekanik karıştırıcı ile karıştırma işlemi devam ederken ağırlıkça % 10 luk sulu Sodyum bikarbonat çözeltisi damla damla dispersiyona ilave edilerek pH değerinin 7-7.1 aralığında olması sağlanmıştır. Nötralize edilen dispersiyonun sıvı fazı santrifüj işlemi ile ayrılmış, elde edilen ıslak katı faz 250 ml hacimli cam beher içerisine transfer edilmiştir. Katı faz içeren behere 100 ml aseton ilave edilmiş ve

manyetik karıştırıcı kullanılarak 30 dakika oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Katı fazın aseton ile yıkama işlemi 2 kere tekrarlanmıştır. Filtrasyon işlemi ile aseton fazı uzaklaştırıldıktan sonra katı faz, 50°C sıcaklıktaki vakum etüvünde 12 saat kurutulmuş, desikatör içinde muhafaza edilmiştir (Net ağırlık: 30 gr, Verim: % 60).

3.3.4. MCC ve CNC Numunelerinin Hidroksil Değerinin Belirlenmesi

MCC ve CNC numunelerinin Hidroksil değerinin belirlenmesi analizi, ASTM D 4274-16 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir [45].

Öncelikle basınca ve ısıya dayanıklı, cam kapaklı 250 ml'lik dört adet erlen kuru olarak hazırlanmış, iki adet erlen içerisine (eşitlik 3.1) kullanılarak hesaplanan miktarda 0.203 gr, 0.194 gr MCC tartılmış ve 0.205 gr, 0.207 gr CNC ve 0.110 gr, 0.111 gr CNC-2 hassas bir şekilde tartılmıştır. Daha sonra ikisi şahit olmak üzere dört erlene ayrı ayrı 20,0 ml asetilasyon reaktifi eklenmiş ve birer adet manyetik karıştırıcı konularak erlenin kapağı sıkı bir şekilde kapatılmış, önceden 98 °C sıcaklıkta ısıtılan su banyosuna içerisindeki sıvı seviyesini örtecek şekilde yerleştirilerek, 2 saat süresince bu sıcaklıkta tutulmuştur. Bu süre sonunda erlenler, su banyosundan çıkartılarak oda sıcaklığına soğumaları için 30 dakika beklendikten sonra cam kapağın erlen içerisindeki yüzeyi ve erlen cidarı 25 ml saf su ile erlen içerisine yıkanmıştır. Titrasyonu yapılacak erlenlerin yarısı dolana kadar buz ilave edilmiş ve 1 ml fenolftalein indikatör çözeltisi ilave edilerek beklenmeden 0,5 N NaOH (Faktörü: 0.987) çözeltisi ile 15 saniye sabit kalan ilk açık pembe renk gözlenene kadar titre edilmiş ve titrasyonda harcanan 0,5 N NaOH çözeltisinin sarfiyatı kaydedilerek eşitlik 3.4' den hidroksil değeri mgKOH/gr olarak hesaplanmış ve burada da (eşitlik 3.3) % hidroksil değerlerine geçilmiştir.

MCC ve CNC numunelerinde belirlenen Hidroksil içeriği değerleri Tablo 3.3' de verilmiştir.

Tablo 3.3: MCC ve CNC numunelerinde hesaplanan Hidroksil İçeriği değerleri.

Numune kodu	Hidroksil İçeriği (% ağırlık)
MCC	5.71
CNC	4.16
CNC-2	8.65
pTHF -100	3.56

Tablo 3.3’ de verilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, MCC numunesinin H₂SO₄ varlığında kimyasal modifikasyon reaksiyonu sonucunda, hidroksil içeriğinde azalma olduğu görülmektedir. Bu durum, hidroliz reaksiyonu sonucunda selüloz yapısındaki –OH gruplarının bir kısmının sülfat gruplarına dönüşmesinden kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Elde edilen bu sonuç literatür değerleri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

$$\text{örnek ağırlığı} = (561 \cdot 0.98) / \text{tahmini hidroksil sayısı} \quad (3.1)$$

$$\text{Hidroksil değeri} = 56.1 \cdot (V_2 - V_1) / W \quad (3.2)$$

Bu eşıtlikte;

- i. N= Kullanılan NaOH normalitesi
- ii. W= Tartılan numune miktarı (gr)
- iii. V= Harcanan NaOH sarfiyatı (ml)

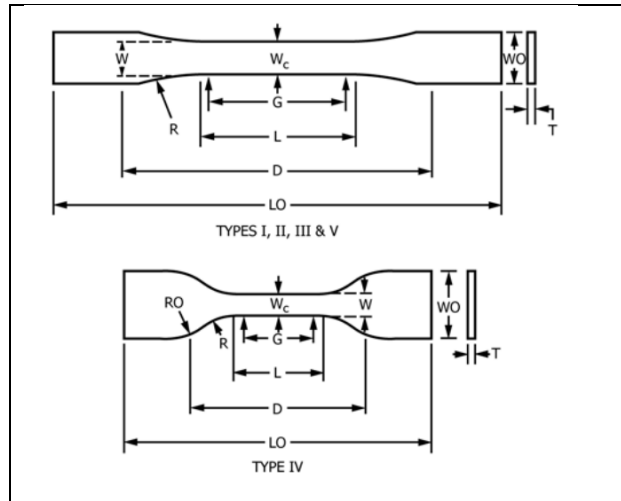
$$\%OH = \text{HidroksilDeğeri (mgKOH/gr)} / 33 \quad (3.3)$$

3.4. Nanokompozit Malzemelerin Hazırlanması

Tez kapsamında, MCC ve HMC' nin hidroliz reaksiyonları ile hazırlanan CNC numuneleri kullanılarak poliüretan esaslı kompozit malzemeler hazırlanmıştır. CNC/PU esaslı nanokompozitlerin hazırlanmasında polyol olarak Politetrahidrofuran-100 (PTHF 1000), diizosiyanat olarak İzoforon diizosiyanat (IPDI) kullanılmıştır.

3.4.1. Kompozit Malzemeler için Kalıpların Hazırlanması

Kompozit malzeme için hazırlanan PTHF-1000/IPDI, MCC/PTHF-1000/IPDI, CNC/PTHF-1000/IPDI karışımlarının çapraz bağlanma reaksiyonları ve elde edilen numunelerin mekanik özelliklerinin incelenmesi çalışmalarında kullanılmak üzere metal ve silikon kalıplar, ASTM D 638-14 standartında verilen numune boyutlarına göre hazırlanmıştır [46]. ASTM D 638-14 standartında, nonrigid plastik numuneleri için Tip IV örnek boyutlandırması önerildiği için tez kapsamında hazırlanacak kompozit örnekleri için Tip IV boyutlandırılması kullanılmıştır. Bu standart da tanımlanan örnek ölçeklendirilmesi Şekil 3.4' de, Tip IV örnekleri için verilen boyutlar Tablo 3.4' de verilmiştir.



Şekil 3.4: ASTM D 638-14 standartında tanımlanan örnek ölçeklendirilmesi.

Şekil 3.4’ de Tip IV için ölçeklendirilen ve Tablo 3.4’ de boyutları verilen numunelerin hazırlanması için öncelikli olarak aynı şekil ve boyutlarda metal kalıplar hazırlanmış ve silikon kalıpların hazırlanmasında kullanılmıştır.

Tablo 3.4: ASTM D 638-14 standartında Tip IV örnekleri için verilen kalıp boyutları.

Ölçeklendirme (mm)	Boyutlar	Tolerans
W: Dar bölge genişliği	6	± 0.05
L: Dar bölge uzunluğu	33	± 0.5
WO: Toplam genişlik	19	+ 6.4
LO: Toplam uzunluk	115	-
G: Gage uzunluğu	25	± 0.13
D: Gripler arası uzaklık	65	± 5
R: Fillet yarıçapı	14	± 1
RO: Dış yarıçap	25	± 1
T: Kalınlık	4 veya daha az	-

Uygun boyutlardaki, içi teflon kaplı metal küvetler içine yerleştirilen metal kalıpların üzerine, ayrı bir kapta verilen stokiometrik oranda karıştırılan iki komponentli silikon reçine karışımı dökülmüş ve metal kalıpların tümüyle örtülmesi sağlanmıştır. Oda sıcaklığında 3 gün süre ile kürleştirilen silikon kalıpların içindeki metal kalıplar, kürleşme süresi sonunda çıkartılmıştır. Hazırlanan silikon kalıplar, Şekil 3.5’ de, çapraz bağlanma reaksiyonları için kullanılan alüminyum kalıp Şekil 3.6’ da verilmiştir.



Şekil 3.5: Kompozit malzeme hazırlama çalışmalarında kullanılan silikon kalıplar.



Şekil 3.6: Kompozit malzeme hazırlama çalışmalarında kullanılan metal kalıp.

Tez kapsamında gerçekleştirilen kompozit malzeme hazırlama çalışmaları sırasında silikon ve metal kalıplar kullanılmış, silikon kalıp kullanımında daha homojen numuneler hazırlandığı için metal kalıp kullanımından vazgeçilmiştir.

3.4.2. PTHF-1000 numunesinin Hidroksil değerinin belirlenmesi

Kompozit malzeme hazırlama çalışmalarında kullanılan pTHF -1000 ürününün Hidroksil değerinin belirlenmesi analizi, ASTM D 4274-16 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir [45].

Öncelikle basınca ve ısıya dayanıklı, cam kapaklı 250 ml'lik dört adet erlen kuru olarak hazırlanmış, iki adet erlen içerisine (eşitlik 3.1) kullanılarak hesaplanan miktarda 5.138 gr ve 4.65 gr pTHF -1000 hassas olarak tartılmıştır. Daha sonra ikisi şahit olmak üzere dört erlene ayrı ayrı 20,0 ml asetilasyon reaktifi eklenmiş ve birer adet manyetik karıştırıcı konularak erlenin kapağı sıkı bir şekilde kapatılmış, önceden 98 °C sıcaklıkta ısıtılan su banyosuna içerisindeki sıvı seviyesini örtecek şekilde yerleştirilerek, 2 saat süresince bu sıcaklıkta tutulmuştur. Bu süre sonunda

erlenler, su banyosundan çıkartılarak oda sıcaklığına soğumaları için 30 dakika beklendikten sonra cam kapağın erlen içerisindeki yüzeyi ve erlen cidarı 25 ml saf su ile erlen içerisine yıkanmıştır. Titrasyonu yapılacak erlenlerin yarısı dolana kadar buz ilave edilmiş ve 1 ml fenolftalein indikatör çözeltisi ilave edilerek beklenmeden 0,5 N NaOH (Faktörü: 0.987) çözeltisi ile 15 saniye sabit kalan ilk açık pembe renk gözlenene kadar titre edilmiş ve titrasyonda harcanan 0,5 N NaOH çözeltisinin sarfiyatı kaydedilerek eşitlik 3.2’ den hidroksil değeri mgKOH/gr olarak hesaplanmıştır. Sonrasında ise eşitlik 3.3 kullanılarak yüzde hidroksil değerlerine geçilmiştir. pTHF -1000 hidroksil içeriği değeri Tablo 3.3’ te verilmiştir.

3.4.3. MCC/PU ve CNC/PU Esaslı Kompozit Malzemelerin Hazırlanması

Kompozit numunelerin hazırlanmasında; MCC, CNC, PTHF-1000, IPDI ve katalizör olarak Dibutil tin dilaurat (T-12) kullanılmıştır. Diizosiyanat olarak kullanılan IPDI’ ın % NCO içeriği, ürünün analiz sertifikası ve MSDS verilerinden % 37.5-37.8 aralığında olduğu belirlenmiştir. Kompozit malzeme hazırlama çalışmalarında NCO/OH mol oranı olarak, 1.1 değeri alınmıştır.

Kompozit malzeme hazırlama öncesi bütün malzemelerin yeterince kuru olmasına dikkat edilmiştir. MCC ve CNC numuneleri vakumlu etüvde 100 °C sıcaklıkta 3 gün, PTHF 1000 ise 120 °C’ de tüm tez çalışması süresince vakumlu etüvde tutularak bütün malzemelerin nem miktarlarının en aza indirilmesi amaçlanmıştır. Kompozit malzeme hazırlama çalışmalarında kullanılacak tüm maddelerin Karl Fischer nem tayin cihazı ile nem tayinleri yapılmış, elde edilen sonuçlar Tablo 3.5’ de verilmiştir.

Tablo 3.5: Kompozit malzeme hazırlama çalışmalarında kullanılan numunelerin kurutma işlemi sonrası nem oranları.

Numune kodu	Nem miktarı (% ağırlık)
pTHF -1000	0.1
MCC	0.5
CNC	0.4

3.4.3.1. PTHF-1000/IPDI Esaslı PU Numunelerinin Hazırlanması

Öncelikle PTHF 1000 (10 gr) cam bir beher içine hassas şekilde tartılarak alınmış ve ardından IPDI (NCO/OH: 1.1/1) (2.60 gr) tartılarak ilave edilmiştir. Beherin içine bir magnet konularak 30 dakika vakum altında 200 rpm hızla karışması sağlanmıştır. Homojen hale gelen karışıma son olarak DBTDL (0.045 gr) ilave edilerek 2 dakika daha vakum altında karışması sağlandıktan sonra hiç bekletilmeden silikon kalıplara dökülmüş ve bir gece oda sıcaklığında, desikatör içerisinde ön kürleşmeye bırakılmıştır. Ön kürleşme sonrası, 60 °C' de vakum uygulanmadan 48 saat süre ile etüvde termal kürleşmeye bırakılmıştır. Çapraz bağlanma reaksiyonu sonrası etüvden çıkartılan silikon kalıp içindeki numunelerin oda sıcaklığına soğuması beklenmiş ve silikon kalıp içerisinde çıkartılmıştır. PTHF-1000/IPDI esaslı PU numunesinin kürleşme sonrası silikon kalıptan çıkartılmış görüntüsü Şekil 3.7' de görülmektedir.

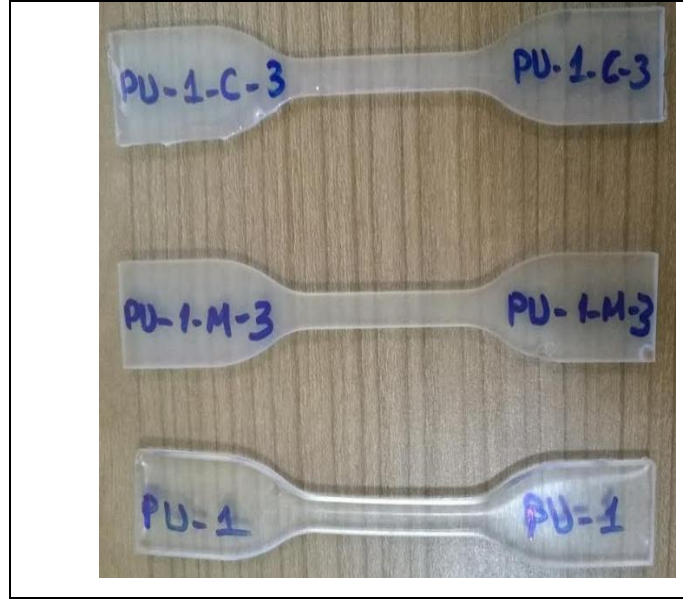
Çapraz bağlanma reaksiyonunda uygulanacak stokiyometrinin belirlenmesi amacıyla farklı NCO/OH oranları kullanılarak kürleşme çalışmaları yapılmış ve bu denemelerin sonucunda NCO oranı arttıkça filmlerin daha sert bir görünümde olmasına karşın numune içinde hava kabarcığı oluşumunun arttığı görülmüştür, bu nedenle NCO/OH oranının 1.1/1 şeklinde olmasına karar verilmiştir.

3.4.3.2. MCC/PTHF-1000/IPDI Esaslı Kompozit Malzemelerin Hazırlanması

PTHF-1000 numunesinin -OH miktarı hesaplanmış, belirlenen -OH miktarının ağırlıkça % 1-3 oranında -OH miktarına karşılık gelen MCC miktarları hesaplanmış ve kompozit malzeme formülasyonunda kullanılmıştır.

Öncelikle PTHF 1000 (9.90 gr) ve 0.062 g MCC (ağırlıkça % 1) cam bir beher içerisine hassas bir şekilde tartılarak alındıktan sonra beherin içerisine bir magnet konularak 30 dakika vakum altında 200 rpm hızla karıştırılmıştır. Ardından IPDI (2.60 gr) tartılarak beher içerisindeki karışıma ilave edilmiş, 30 dakika daha vakum altında karışması sağlanmıştır. Homojen olan karışıma son olarak DBTDL (0.045 gr) ilave edilerek 2 dakika daha vakum altında karışması sağlandıktan sonra hiç bekletilmeden silikon kalıplara dökülmüş ve bir gece oda sıcaklığında ön kürleşmeye bırakılmıştır. Ön kürleşme sonrası önce 45 °C' de etüvde dört saat kaldıktan sonra 60

°C’ de vakum uygulanmadan 48 saat süre ile etüvde ısısal kürleşmesi sağlanmıştır. MCC esaslı kompozit malzeme hazırlama çalışmalarına, ağırlıkça % 2 MCC ve % 3 MCC ile tekrarlanarak farklı oranlarda PU/MCC esaslı kompozit malzemeler hazırlanmıştır. Kompozit malzemeler silikon kalıptan çıkartılarak bundan sonraki yapılacak karakterizasyon çalışmalarında kullanılmak üzere şeffaf poşet içerisinde muhafaza edilmiştir. MCC/PTHF-1000/IPDI esaslı kompozit malzemelerin kürleşme sonrası silikon kalıptan çıkartılmış görüntüsü Şekil 3.7’ de görülmektedir.



Şekil 3.7: PU, % 1 MCC ve % 1 CNC kompozit malzemelerin kürleşme sonrası görüntüsü.

3.4.3.3. CNC/PTHF-1000/IPDI Esaslı Kompozit Malzemelerin Hazırlanması

PTHF-1000 numunesinin -OH miktarı hesaplanmış, belirlenen -OH miktarının ağırlıkça % 1-3 oranında -OH miktarına karşılık gelen CNC miktarları hesaplanmış ve kompozit malzeme formülasyonunda kullanılmıştır.

Öncelikle PTHF 1000 (9.90 gr) ve 0.085 g MCC (ağırlıkça % 1) cam bir beher içerisine hassas bir şekilde tartılarak alındıktan sonra beherin içerisine bir magnet konularak 30 dakika vakum altında 200 rpm hızla karıştırılmıştır. Ardından IPDI (2.60 gr) tartılarak beher içerisindeki karışıma ilave edilmiş, 30 dakika daha vakum altında karışması sağlanmıştır. Homojen olan karışıma son olarak DBTDL (0.045 gr) ilave edilerek 2 dakika daha vakum altında karışması sağlandıktan sonra hiç

bekletilmeden silikon kalıplara dökülmüş ve bir gece oda sıcaklığında ön kürleşmeye bırakılmıştır. Ön kürleşme sonrası önce 45 °C’ de etüvde dört saat kaldıktan sonra 60 °C’ de vakum uygulanmadan 48 saat süre ile etüvde ısısal kürleşmesi sağlanmıştır. CNC esaslı kompozit malzeme hazırlama çalışmalarına, ağırlıkça % 2 CNC ve % 3 CNC ile tekrarlanarak farklı oranlarda PU/CNC esaslı nanokompozit malzemeler hazırlanmıştır. Nanokompozit malzemeler silikon kalıptan çıkartılarak bundan sonraki yapılacak karakterizasyon çalışmalarında kullanılmak üzere şeffaf poşet içerisinde muhafaza edilmiştir. CNC/PTHF-1000/IPDI esaslı kompozit malzemelerin kürleşme sonrası silikon kalıptan çıkartılmış görüntüsü Şekil 3.7’ de görülmektedir.

3.5. Nanonitro Selülozun Hazırlanması

Tez kapsamında gerçekleştirilen selülozun kimyasal modifikasyonu çalışmalarından elde edilen bilgi birikimi kullanılarak nanonitroselüloz hazırlama çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Nanonitroselüloz hazırlama çalışmaları iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Nanonitroselülozun hazırlanmasında ilk aşama, Linters selülozunun H_2SO_4 kullanılarak hidroliz reaksiyonudur. Linters selülozunun hidroliz reaksiyonu Bölüm 3.3.3’ de verilen prosedür uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Hidroliz reaksiyonu sonucunda elde edilen asidik CNC süspansiyonunun dumanlı HNO_3 kullanılarak nitrasyon reaksiyonu, nanonitroselülozun hazırlanmasının ikinci aşamasını oluşturmaktadır.

Nanonitroselüloz hazırlama çalışmaları, 500 ml lik çift cidarlı cam reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sabit sıcaklık sirkülatörü, damlatma hunisi, termometre ve manyetik karıştırıcı ile donatılmış cam reaktör içerisine 25 ml asidik CNC süspansiyonu (10 g/50 ml destile su) transfer edilmiş ve sabit sıcaklık sirkülatörü yardımıyla dispersiyonun sıcaklığı 0°C sıcaklığa soğutulmuştur. Damlatma hunisine transfer edilen 225 ml dumanlı HNO_3 , 20 dakika sürede damla damla CNC süspansiyonuna eklenmiş, ekleme sırasında reaksiyon karışımının sıcaklığı 0°C de tutulmuştur. Ekleme işlemi bittikten sonra, reaksiyona bu sıcaklıkta 1 saat süresince manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak devam edilmiştir. Reaksiyonunun sonlandırılmasından sonra reaksiyon karışımı 500 ml buzlu su karışımına yavaş bir şekilde dökülerek ve bir baget yardımıyla karıştırılarak

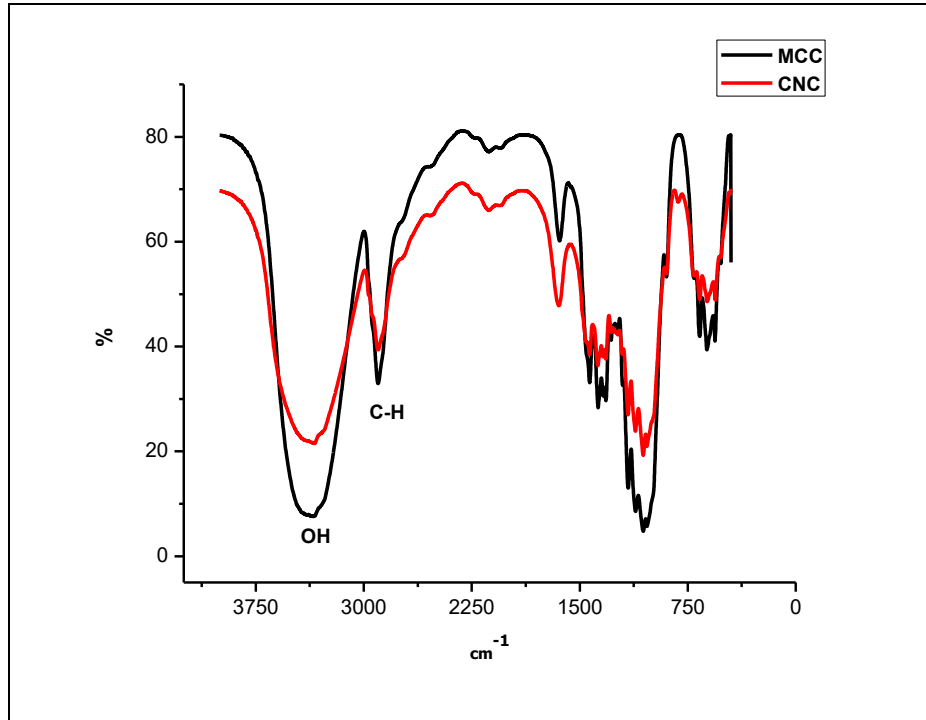
seyreltilmiştir. Yıkama işlemi asidik süspansiyonun pH değeri 3-4 aralığında olana kadar devam edilmiş ve son olarak suyun uzaklaşması için izopropil alkol ile üç kez yıkanmıştır. Elde edilen dispersiyondan katı fazın çökmesi için 6 saat oda sıcaklığında bekletilmiş ve katı fazdan ayrılan filtrat dekante edilerek uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katı faz, oda sıcaklığında kurutulmuştur.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. CNC ve MCC Numunelerinin Karakterizasyon Çalışmaları

4.1.1. FT-IR Analizi

MCC' nin hidroliz reaksiyonu sonucu elde edilen CNC' nin kimyasal karakterizasyonu FTIR Spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. KBr pellet hazırlanarak elde edilen CNC FTIR Spektrumu, MCC FTIR Spektrumu ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.1' de verilmiştir.

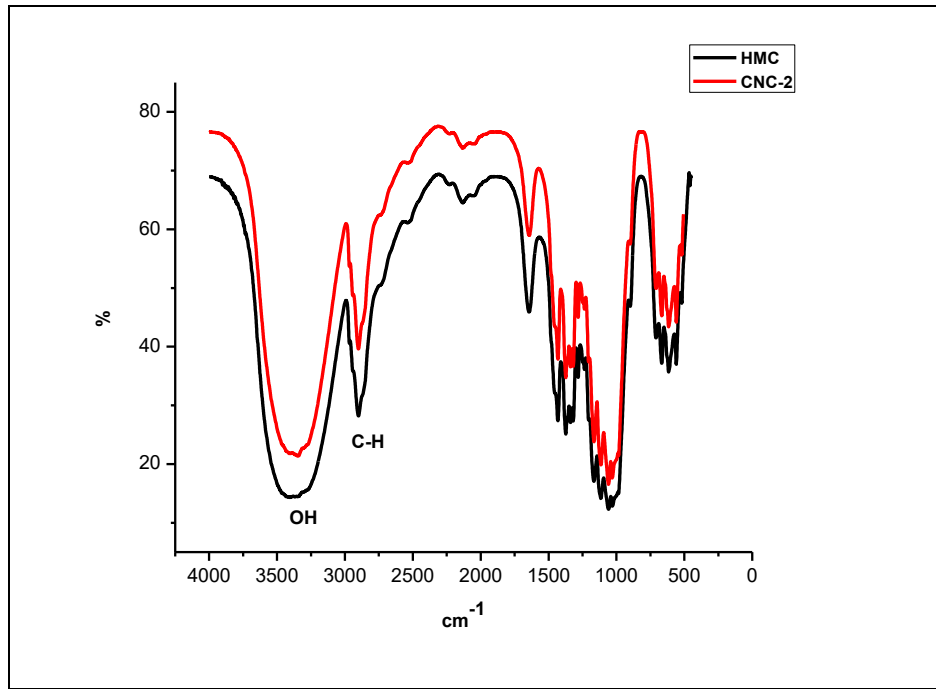


Şekil 4.1: MCC ve CNC' nin karşılaştırmalı FTIR Spektrumları.

MCC' nin kimyasal modifikasyonu ile elde edilen CNC' nin Şekil 4.1' de verilen karşılaştırmalı FTIR Spektrumu incelendiğinde, MCC için 3350 cm^{-1} de belirlenen karakteristik -OH gerilme piki, CNC numunesinde 3365 cm^{-1} de, MCC için 2900 cm^{-1} de belirlenen C-H gerilme pikinin CNC numunesinde 2899 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. MCC ve CNC numunelerine ait gerilme titreşimlerinin birbirine benzer olduğu, pik şiddetlerindeki küçük değişikliklerin asit hidrolizi süresince selülozda oluşan bağ kırılmaları sonucunda meydana gelen deformasyondan

kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir ve sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [47].

Benzer şekilde, Linters selülozunun hidroliz reaksiyonu ile elde edilen CNC-2' nin kimyasal karakterizasyonu FTIR Spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. KBr pellet hazırlanarak elde edilen CNC-2 FTIR Spektrumu, Linters selülozunun (HMC) FTIR Spektrumu ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.2: HMC ve CNC-2' nin karşılaştırmalı FTIR Spektrumları.

HMC' nin kimyasal modifikasyonu ile elde edilen CNC-2' nin Şekil 4.2' de verilen karşılaştırmalı FTIR Spektrumu incelendiğinde, HMC için 3349 cm^{-1} de belirlenen karakteristik -OH gerilme piki, CNC-2 numunesinde 3411 cm^{-1} de, HMC için 2900 cm^{-1} de belirlenen C-H gerilme pikinin CNC-2 numunesinde 2900 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. HMC için 1643 cm^{-1} de, CNC-2 için 1645 cm^{-1} de belirlenen pik, numune kompozisyonundaki nemden kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

4.1.2. MCC ve CNC Numunelerinin Nem Absorplama Kapasiteleri

Selülozun ortamda mevcut nemden etkilenme karakteristiğinin, su moleküllerinin selülozun yapısına serbest hidroksil grupları yoluyla bağlanmasından

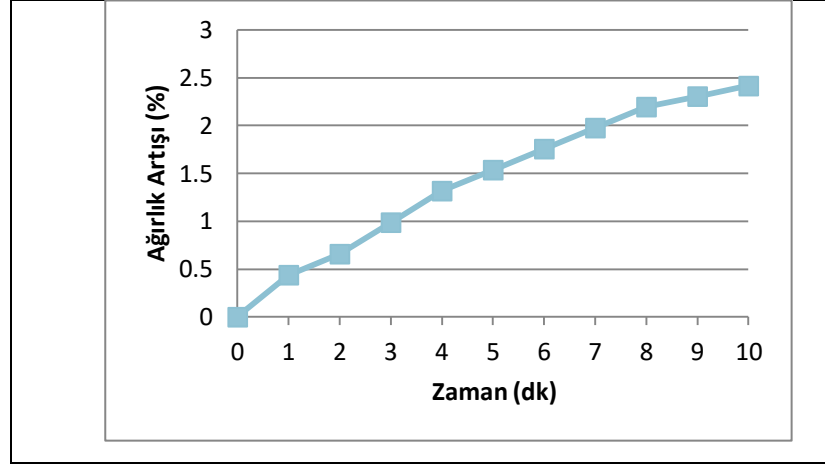
kaynaklandığı bilinmektedir. Selülozun kimyasal yapısını etkileyen çok kuvvetli kimyasalların (örneğin mineral asitler (HCl, HNO₃)) kullanılmadığı ortamlarda, su selülozun bünyesine amorf bölgelerden nüfuz ederek bu bölgede ulaşabildiği hemen tüm hidroksil gruplarıyla, kristal bölgelerde ise sadece selüloz zincirlerinin yüzeylerindeki OH grupları ile bağlar oluşturabilir. Selülozun amorf bölgedeki OH grupları, su ile hidrojen bağ yaparak bünyelerine büyük oranda su alabilirler fakat suda çözünmezler. Bu durum, selülozun su içinde şişmesinin başlıca nedenidir. Kristal bölgelerdeki OH grupları birbirlerine bir hidrojen bağı oluşturmaları dahi dışarıdan gelen bir yabancı (örneğin su) molekülüne kapalı olacak şekilde çok yakın düzenlenmişlerdir. Bu nedenle, kristal bölgelerdeki anhidroglikopiranoz ünitelerindeki OH grupları, suya ve birçok kimyasal maddeye dayanıklıdır ve selülozun polimerik yapısı tamamen parçalanmadan çoğunlukla reaksiyonlara girmezler.

MCC ve CNC numunelerinin ortam neminden etkilenmesinin belirlenmesi amacıyla, % 50 bağıl nem ortamında gravimetrik analizler gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesi MCC ve CNC numuneleri, Nem Tayin Cihazı kullanılarak 105°C sıcaklıkta kurutulmuş ve desikatörde oda sıcaklığına soğuması beklenmiştir. Kurutulan numuneler, hassas terazi kullanılarak bir petri kabına tartılmış ve doğal laboratuvar ortamında (bağıl nem %50) nem absorplama değerleri izlenmiştir. Bir saat süre ile hassas terazi ile tartım değerleri alınmış ve nem absorplama kapasiteleri hesaplanmıştır. MCC ve CNC numunelerinin laboratuvar ortamında nem absorplama değerleri Tablo 4.1’ de verilmiştir.

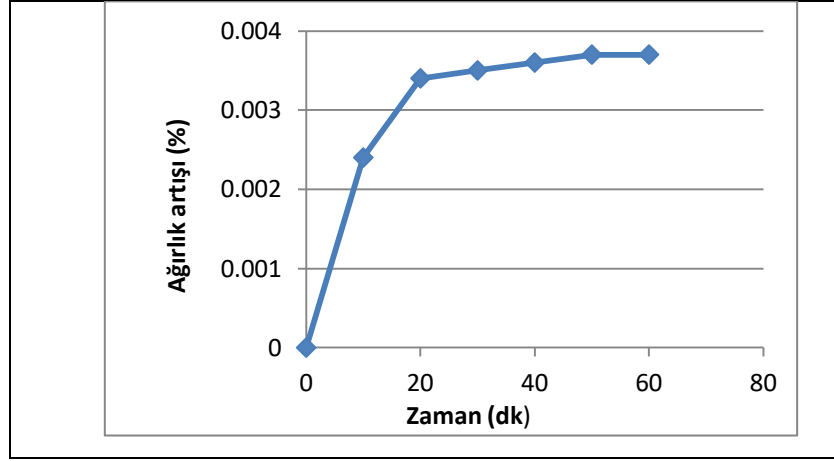
Tablo 4.1: MCC ve CNC numunelerinin laboratuvar ortamında nem absorplama değerleri.

Süre (dk)	MCC		CNC	
	Tartım (gr)	Ağırlık artışı (%)	Tartım (gr)	Ağırlık artışı (%)
0	0.0911	0	0.1134	0
1	0.0915	0.6586	0.1142	0.0008
2	0.0917	0.9879	0.1142	0.0008
3	0.0920	1.3172	0.1145	0.0011
4	0.0923	1.5367	0.1149	0.0015
5	0.0925	1.7563	0.1152	0.0018
6	0.0927	1.9758	0.1155	0.0021
7	0.0929	2.1953	0.1156	0.0022
8	0.0931	2.2031	0.1157	0.0023
9	0.0932	2.4149	0.1159	0.0025
10	0.0935	0.0024	0.1160	0.0026
20	0.0945	0.0034	0.1164	0.0030
30	0.0946	0.0035	0.1168	0.0034
40	0.0947	0.0036	0.1169	0.0035
50	0.0948	0.0037	0.1171	0.0037
60	0.0948	0.0037	0.1171	0.0037

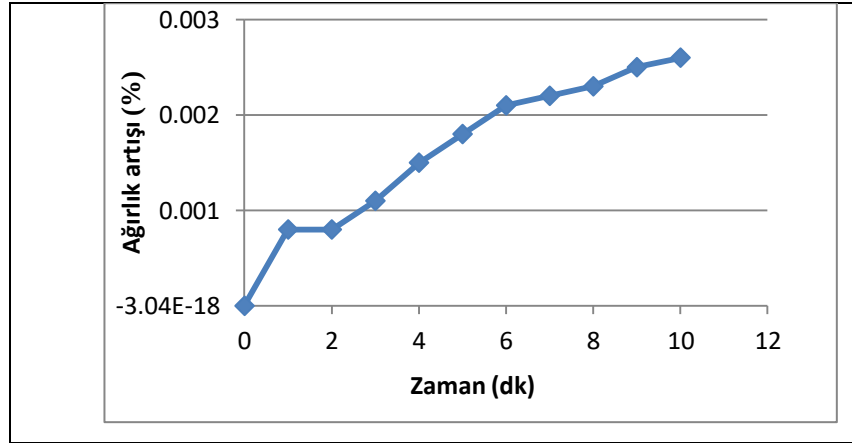
Tablo 4.1’ de verilen değerler incelendiğinde, MCC numunesinin deneyin ilk 10 dakikasında ortam neminden etkilendiği ve nem absorplama kapasitesinin hızla arttığı, ancak CNC numunesinde benzer hızda etkileşimin olmadığı görülmüştür. Nem absorplama kapasitesi ölçümünün 20-60. dakikalarında her iki numunenin nem absorplama kapasitesinde değişiklik olmadığı belirlenmiştir. MCC ve CNC numunelerinin nemden etkilenmesi, MCC/PU ve CNC/PU nanokompozit hazırlanmasında negatif etki gösterdiği gözlemlenmiştir. MCC ve CNC numunelerinin doğal laboratuvar ortamında nem absorplama grafikleri Şekil 4.3-4.6’ da gösterilmiştir.



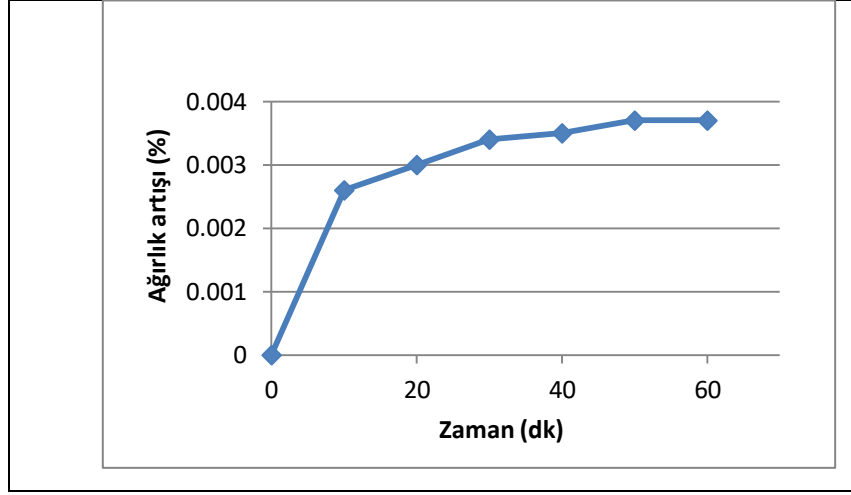
Şekil 4.3: MCC numunesinin 10 dakikada nem absorplama grafiği.



Şekil 4.4: MCC numunesinin 60 dakikada nem absorplama grafiği.



Şekil 4.5: CNC numunesinin 10 dakikada nem absorplama grafiği.



Şekil 4.6: CNC numunesinin 60 dakikada nem absorplama grafiği.

4.1.3. MCC ve CNC Numunelerinin Molekül Ağırlığı Ölçümleri

MCC ve CNC numunelerinin molekül ağırlığı ölçümleri, söz konusu numuneler herhangi bir organik çözücünde çözünmediği için viskozimetrik ölçümler ile yapılmıştır. Numunelerin viskozite ölçümlerinde çözücü olarak bakır (II) etilen diamin 1M sulu çözeltisi kullanılmış ve ölçümler ASTM D 2857-16 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir [48].

Öncelikle MCC (0.5025 gr) ve CNC (0.5005 gr) hassas terazide tartılarak 50 ml' lik cam balon jojeye transfer edilmiş, bakır (II) etilen diamin çözeltisi eklenerek çözülmesi sağlanmış ve hacimleri saf su ile 50 ml' ye tamamlanmıştır. Saf su ile 100 ml lik balon jodede bakır (II) etilen diamin ile şahit çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan MCC çözeltisinden Ubbelohde viskozimetresi cam kapilerine bir pipet yardımıyla 15 ml çözelti alınmış ve homojen karışması sağlanmıştır. Ölçüm başlatıldığında, MCC çözeltisinin dairesel kesitli boru içerisinde akma hızı saniye olarak kaydedilmiş ve ölçümler üçer defa tekrarlanmıştır. Aynı işlemler CNC numunesi için de tekrar edilmiştir. İntrinsic viskozite ölçümlerinden elde edilen değerler, molekül ağırlığı hesaplamalarında kullanılmıştır [49].

MCC ve CNC numunelerinin molekül ağırlıkları aşağıdaki Mark Houwink bağıntısı (eşitlik 4.1) kullanılarak hesaplanmıştır. Molekül ağırlığı hesaplamalarında, Mark Houwink sabitleri olan K ve a sabitleri, sırasıyla 0.277 ml/g ve 1 olarak alınmıştır.

$$[\eta]=K.M^a \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte;

$[\eta]$ = Intrinsic viskozite, K ve a = Mark Houwink sabitleri olarak ifade edilmektedir.

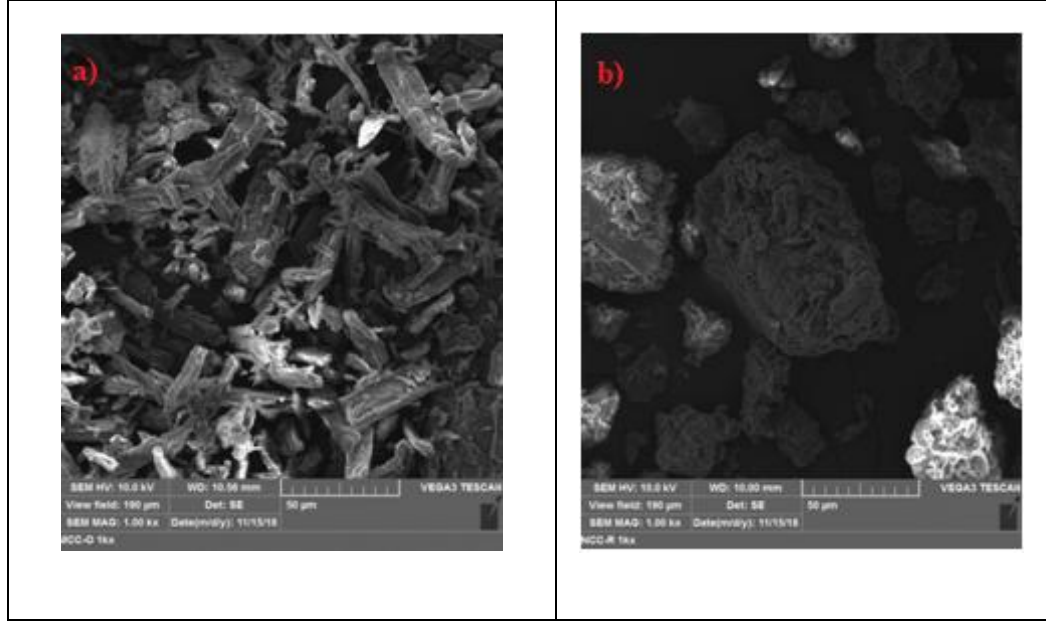
Tablo 4.2: MCC ve CNC numunelerinin intrinsic viskozite ve molekül ağırlığı değerleri.

Numune Kodu	Intrinsic viskozite (ml/gr)	Molekül ağırlığı (g/mol)
MCC	102.518	370.10
CNC	74.918	270.46

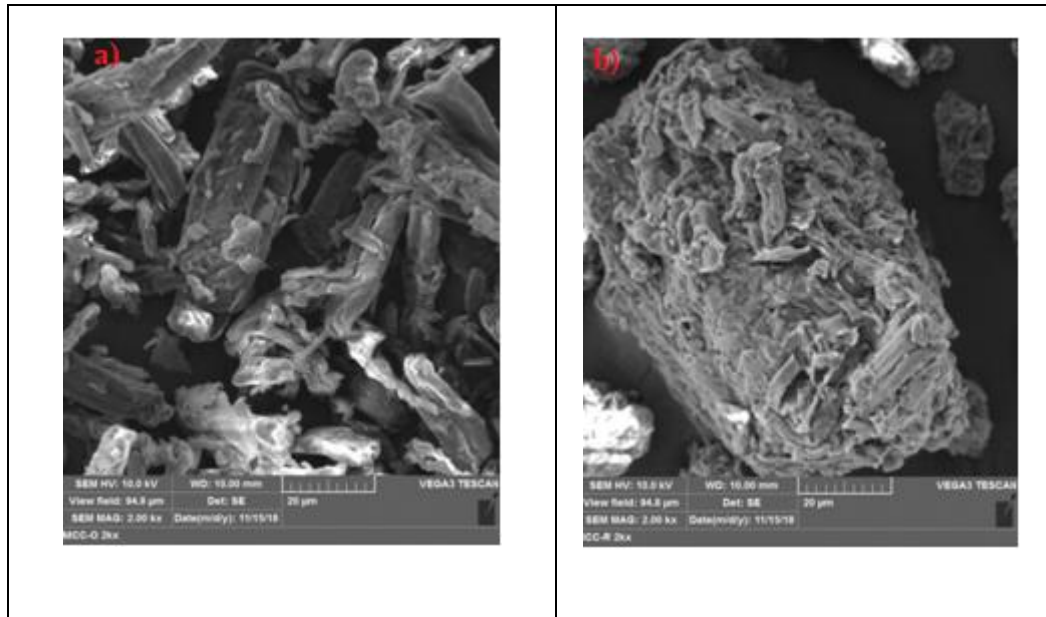
Tablo 3.5’ de verilen intrinsic viskozite ve molekül ağırlığı değerlerinden, MCC numunesinin H₂SO₄ varlığında hidroliz reaksiyonu sonucunda intrinsic viskozite değerinde ve buna bağlı olarak molekül ağırlığı değerinde azalma olduğu belirlenmiştir. Bu durumun, selüloz zincirinde H₂SO₄ varlığında kimyasal degradasyon sonucu olduğu sonucuna varılmıştır.

4.1.4. MCC ve CNC Numunelerinin SEM Görüntüleri

MCC ve CNC numunelerinin morfolojik yapıları SEM görüntüleme analizi ile incelenmiştir. MCC ve CNC numunelerinin farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri Şekil 4.7’ de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



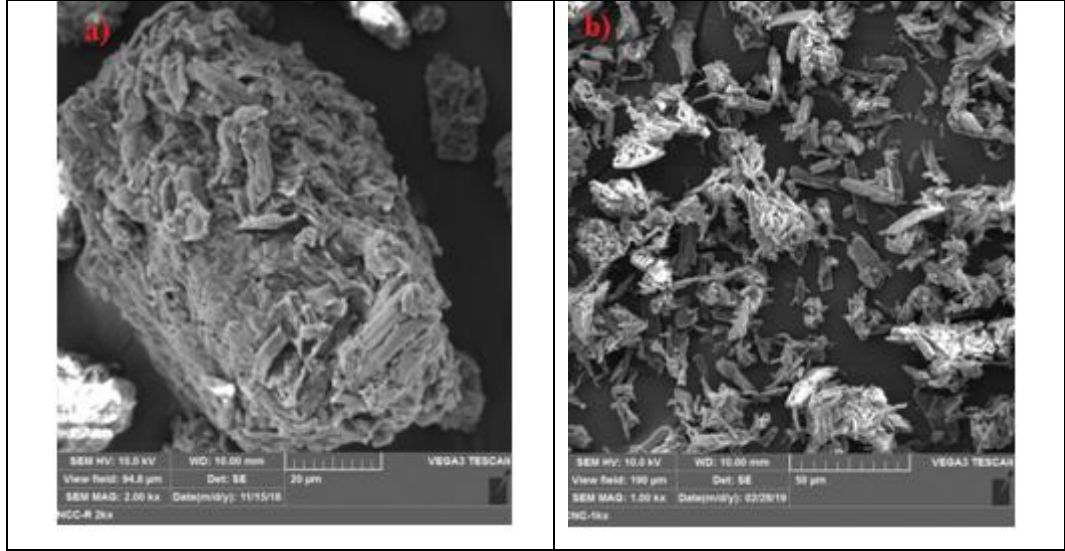
Şekil 4.7: a) MCC ve b) CNC numunelerinin 1.0 kx büyütmede karşılaştırmalı SEM görüntüleri.



Şekil 4.8: a) MCC ve b) CNC numunelerinin 2.0 kx büyütmede karşılaştırmalı SEM görüntüleri.

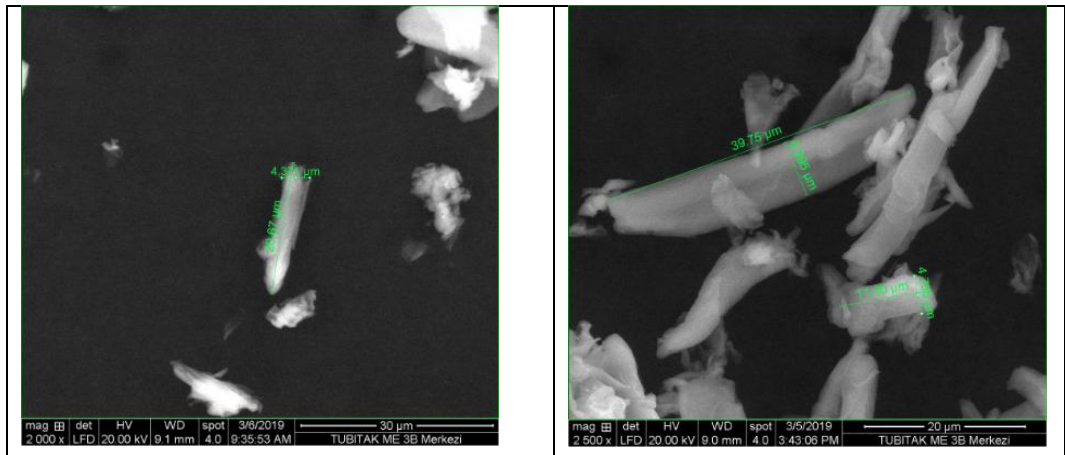
Şekil 4.8’ da verilen SEM görüntülerinde, CNC numunesinde kısmi aglomerasyon varlığı görülmektedir. MCC’ nin hidroliz reaksiyonu sonrasında gerçekleştirilen yıkama, nötralizasyon ve kurutma işlemleri sırasında numunede istenmeyen aglomerasyon varlığının giderilmesi amacıyla CNC numunesi tekrar su

içerisinde dispers edilmiş ve 15 dakika oda sıcaklığında sonifikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Sonifikasyon işlemi sonrasında numune filtre edilmiş, üç kez aseton ile yıkanmış ve 50°C sıcaklığındaki vakum etüvünde 8 saat kurutulmuştur. Sonifikasyon işlemi sonrasında CNC numunesinin SEM görüntüleri Şekil 4.9’ de verilmiştir.



Şekil 4.9: a) CNC numunesinin sonifikasyon işlemi öncesi ve b) sonrası SEM görüntüleri.

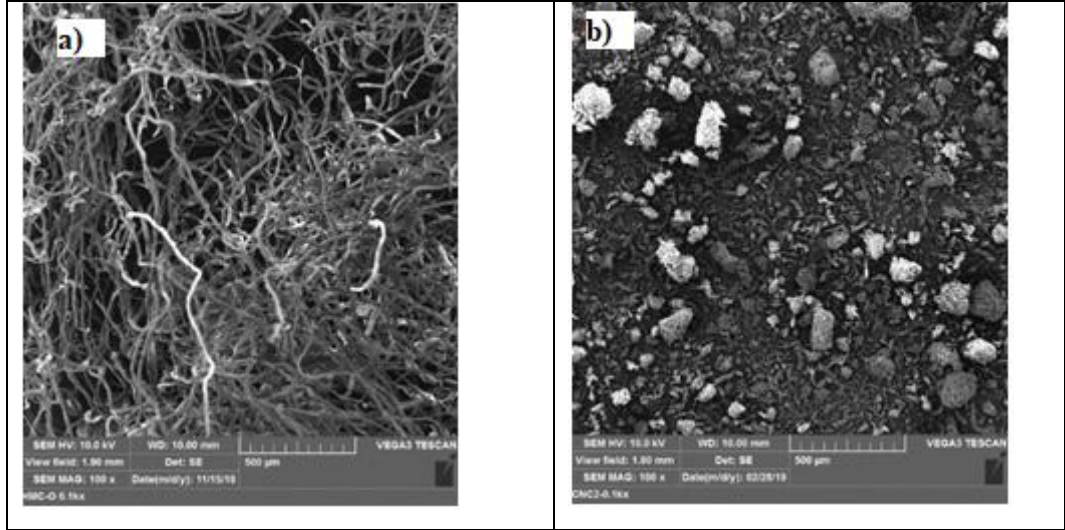
CNC numunesinin SEM görüntüsü-boyut analizi sonuçları Şekil 4.10’ da görülmektedir. SEM kullanılarak gerçekleştirilen boyut analizi sonuçları irdelendiğinde, MCC hidroliz reaksiyonu sonunda elde edilen CNC tanecik boyutlarının (en) 1-6 μm aralığında olduğu görülmüştür.



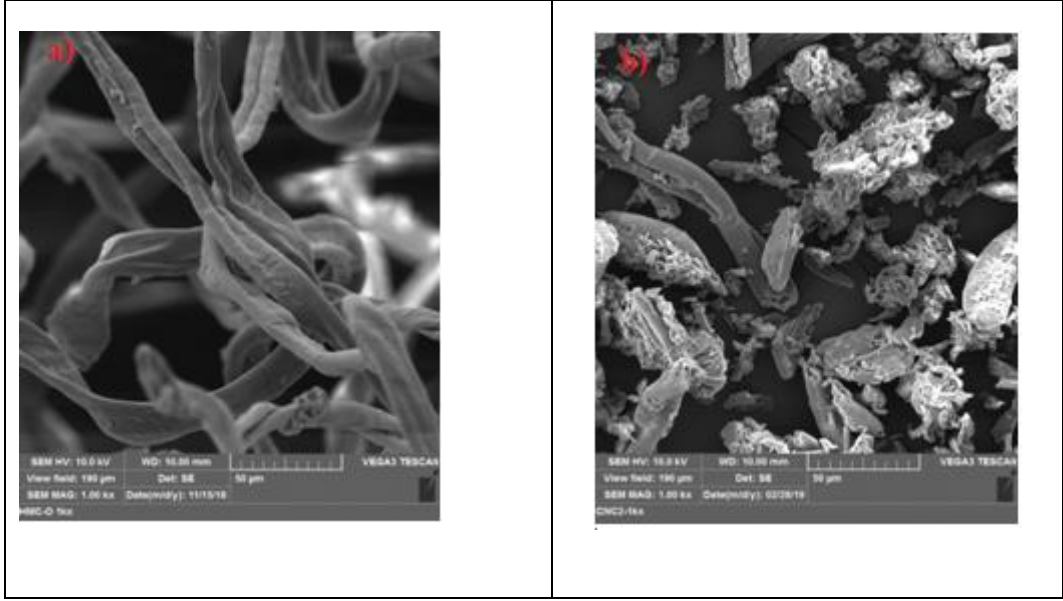
Şekil 4.10: CNC numunesinin SEM görüntüsü-boyut analizi sonuçları.

4.1.5. HMC ve CNC-2 Numunelerinin SEM Görüntüleri

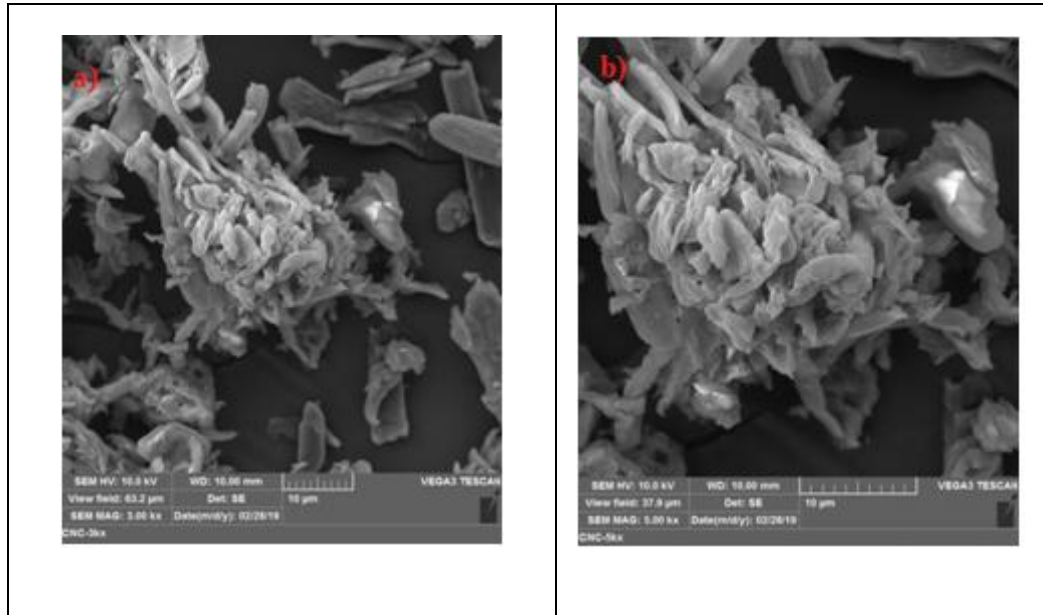
HMC ve CNC-2 numunelerinin morfolojik yapıları SEM görüntüleri ile incelenmiştir. Linters selülozu (HMC) ve CNC-2 numunelerinin farklı büyütmelerde SEM görüntüleri Şekil 4.11’ da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.11: a) HMC ve b) CNC-2 numunelerinin 0.1 kx büyütmede karşılaştırmalı SEM görüntüleri.

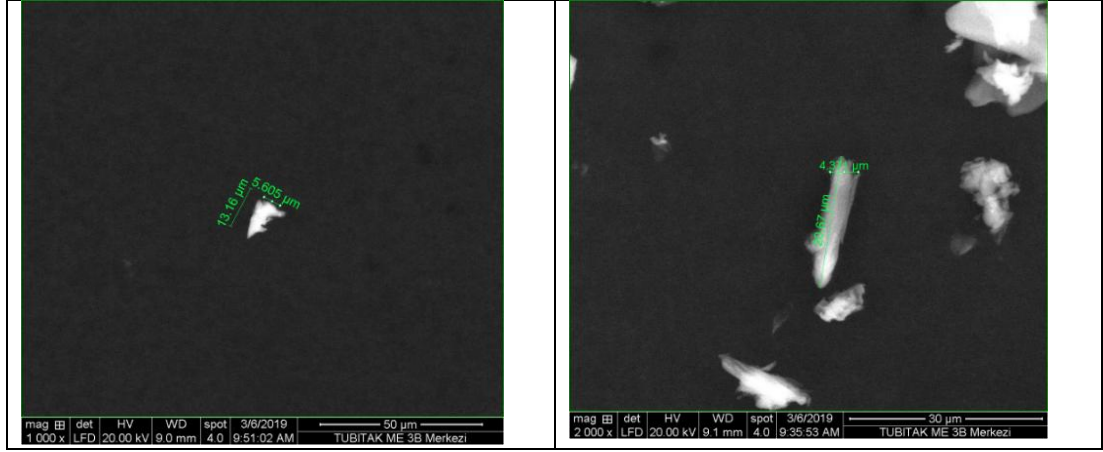


Şekil 4.12: a) HMC ve b) CNC-2 numunelerinin 1.0 kx büyütmede karşılaştırmalı SEM görüntüleri.



Şekil 4.13: CNC-2 numunesinin a) 3.0 kx ve b) 5.0 kx büyütmede SEM görüntüleri.

CNC-2 numunesinin SEM görüntüsü-boyut analizi sonuçları Şekil 4. 14' de görülmektedir. SEM kullanılarak gerçekleştirilen boyut analizi sonuçları irdelendiğinde, HMC hidroliz reaksiyonu sonunda elde edilen CNC-2 tanecik boyutlarının 1-10 μm aralığında olduğu görülmüştür.



Şekil 4.14: CNC-2 numunesinin SEM görüntüsü-boyut analizi sonuçları.

4.1.6. MCC ve CNC Numunelerinin Kristalinite Ölçümleri

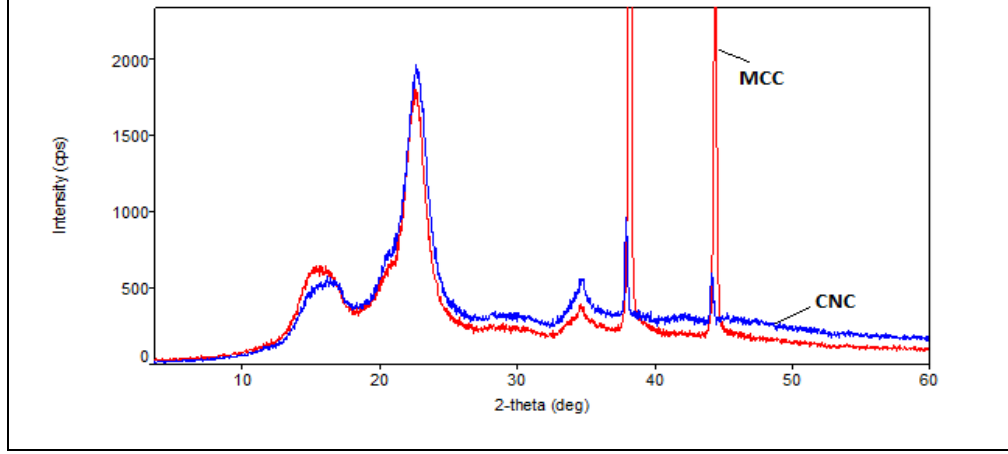
MCC, CNC, HMC ve CNC-2 numunelerinin kristalinite değerlerinin belirlenmesi çalışmalarında, Rigaku Miniflex600 X-RD cihazının PDXL analiz yazılımındaki Crystallinity modülü kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan hesaplamalarda, 38° ve 44°'lerde görülen ve numune miktarı az olmasından kaynaklı Al numune tutucudan gelen pikler silinerek ve 12-17° arasındaki tekli veya ikili pik amorf faz olarak seçilerek analiz gerçekleştirilmiştir. Kristalinite değerlerinin belirlenmesi çalışmalarında, aşağıda verilen formül kullanılarak, cihazın software ile hesaplamalar yapılmıştır. Numunelerin XRD difraktogramından elde edilen kristalin piklerinin intensite değerlerinin, kristalin ve amorf bölgelere ait intensite değerlerinin toplamına oranı numunenin kristalinite değerini vermektedir.

$$\text{Percentcrystallinity} = \frac{I_{\text{crystalline}}}{(I_{\text{crystalline}} + I_{\text{amorphous}})} \quad (4.2)$$

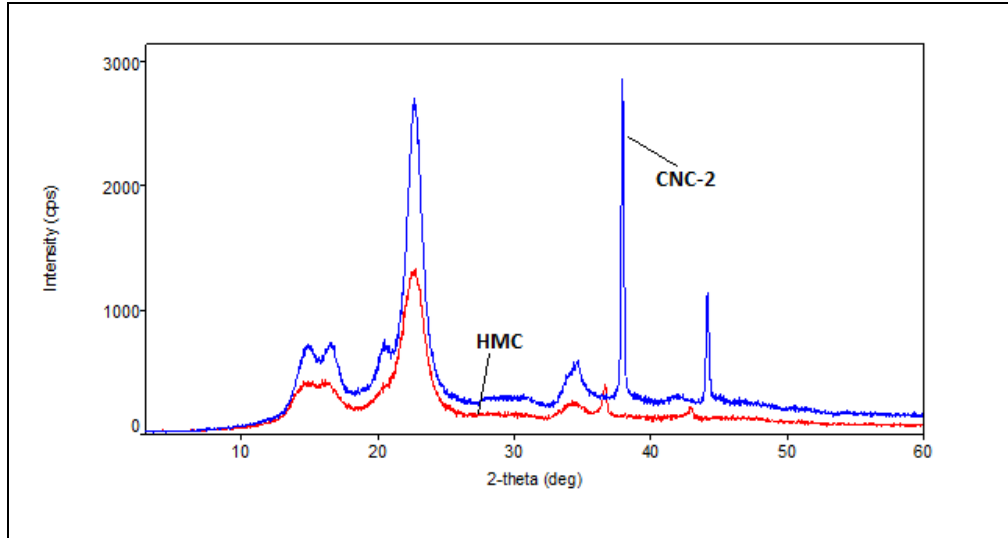
Tablo 4.3: Numunelerin XRD analizi sonucunda elde edilen kristalinite oranları.

Numune kodu	Kristalinite (%)
MCC	63.38
CNC	87.0
HMC	66.7
CNC-2	74.0

MCC ve CNC numunelerinin XRD spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.15’ de, HMC ve CNC-2 numunelerinin XRD spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.16’ de verilmektedir.



Şekil 4.15: MCC ve CNC numunelerinin karşılaştırmalı XRD spektrumları.



Şekil 4.16: HMC ve CNC-2 numunelerinin karşılaştırmalı XRD spektrumları.

Şekil 4.15’ de verilen MCC ve CNC numunelerinin karşılaştırmalı XRD spektrumları incelendiğinde, MCC numunesine ait $2-\theta = 15.33^\circ$, 22.184° ve 34.26° olmak üzere üç adet karakteristik pik görülmektedir. CNC numunesinde ise pikler 15.62° , 22.625° ve 34.69° şeklinde görülmektedir. MCC numunesinin H_2SO_4 hidrolizi ile amorf bölgelerin kaldırılması sonucunda oluşan CNC’ nin, MCC’ ye göre pikleri daha keskin ve şiddeti daha yüksektir. Asit hidrolizine bağlı olarak

kristalinite oranlarına bakıldığında ise farkın oldukça yüksek olduğu görülmektedir. MCC' nin kristalinite oranı % 63.38 iken CNC' de bu oran % 87.0 dir. MCC' de asit hidrolizi sonucu amorf kısımların yapıdan ayrılmasından dolayı kristalinite oranının arttığı görülmektedir.

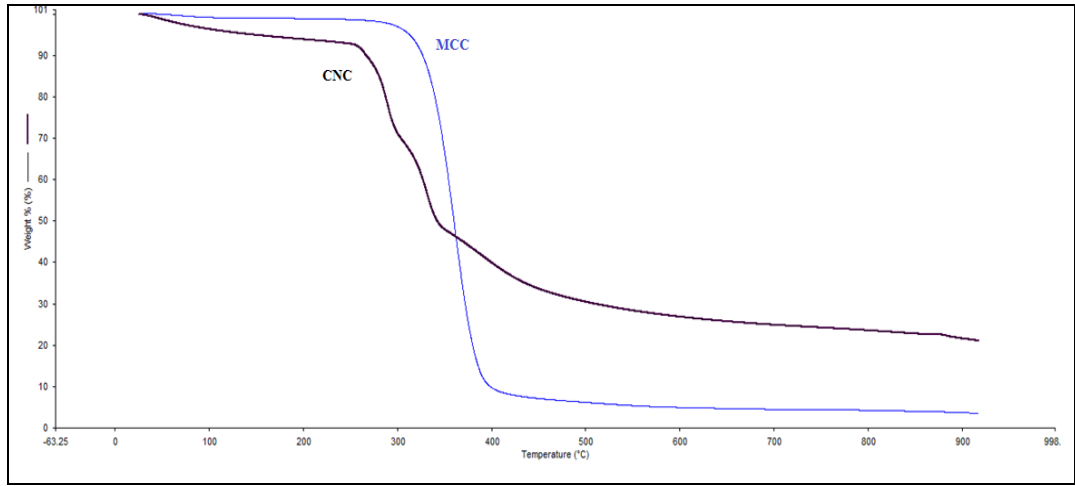
Benzer şekilde, Şekil 4.16' de verilen HMC ve CNC-2 numunelerinin karşılaştırmalı XRD spektrumları incelendiğinde, HMC numunesine ait $2-\theta = 16.6^\circ$, 22.72° ve 34.35° olmak üzere üç adet karakteristik pik görülmektedir. CNC-2 numunesinde ise pikler 16.73° , 22.66° ve 34.64° şeklinde görülmektedir. HMC numunesinin H_2SO_4 hidrolizi ile amorf bölgelerin kaldırılması sonucunda oluşan CNC-2' nin, HMC' ye göre pikleri daha keskin ve şiddeti daha yüksektir. Asit hidrolizine bağlı olarak kristalinite oranlarına bakıldığında ise farkın oldukça yüksek olduğu görülmektedir. HMC' nin kristalinite oranı % 66.7 iken CNC-2' de bu oran % 74.0 dür. HMC' de asit hidrolizi sonucu amorf kısımların yapıdan ayrılmasından dolayı kristalinite oranının arttığı görülmektedir [50].

4.1.7. MCC ve CNC Numunelerinin TGA Sonuçları

MCC ve CNC numunelerinin Termal Gravimetrik Analiz sonuçları Tablo 4.4' de, TGA termogramları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.17' de verilmiştir.

Tablo 4.4: MCC ve CNC numunelerinin Termal Gravimetrik Analiz Sonuçları.

Numune kodu	% 5 ağırlık kaybı ($^\circ C$)	% 50 ağırlık kaybı ($^\circ C$)	% 90 ağırlık kaybı ($^\circ C$)	480 $^\circ C$ de yanma kalıntısı (% ağırlık)
MCC	312.56	359.84	398.37	6.51
CNC	144.07	342.26	-	31.5
CNC-2	288.41	354.70	477.93	9.60



Şekil 4.17: MCC ve CNC numunelerinin karşılaştırmalı TGA Termogramları.

MCC ve CNC numunelerinin TGA ile elde edilen termooksidatif kararlılık değerleri karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, CNC numunelerinde 480°C sıcaklıktaki yanma kalıntısı değerlerindeki farklılığın, hidroliz reaksiyonu sonucu selüloz yapısındaki bir kısım –OH gruplarının sülfat gruplarına dönüşmesi sonucu olduğu sonucuna varılmıştır. Numunelerin TGA sonuçlarından, CNC numunesinin termal bozunma sıcaklığının düşmesinin, MCC numunesinin H₂SO₄ varlığında hidroliz reaksiyonu sonucunda termal degradasyondan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

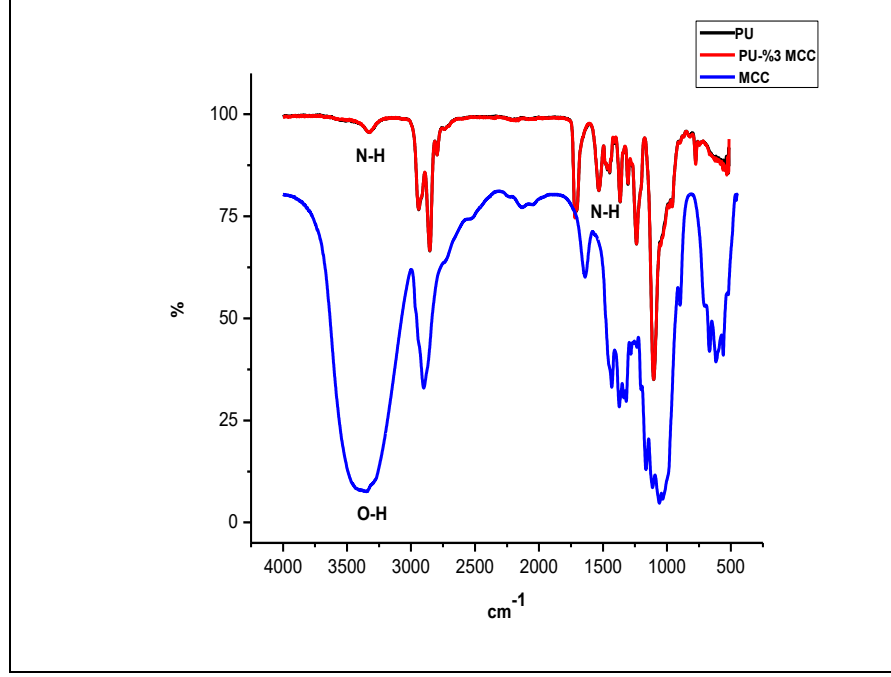
4.2. MCC/PU ve CNC/PU Esaslı Kompozit Malzemelerin Karakterizasyon Çalışmaları

4.2.1. FT-IR Spektrofotometrik Analiz

Bütün kompozit malzemelerin FTIR spektrofotometrik analiz çalışmaları ATR diamond yöntemiyle yapılmıştır. PTHF-1000/IPDI, MCC ve MCC/PTHF-1000/IPDI kodlu numunelerin FTIR Spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.1’ de verilmiştir.

Şekil 4.18’ de “PU” olarak kodlanan, PTHF-1000/IPDI numunesinin FTIR Spektrumunda, sırasıyla 3325 cm⁻¹ de ürethan varlığını gösteren N-H amid titreşimi, 1718 cm⁻¹ de C=O, 1532 cm⁻¹ de N-H ikinci amid titreşimi, 1304 cm⁻¹ de ise C-N titreşim gerilmeleri görülmektedir. Benzer şekilde, MCC/PTHF-1000/IPDI kodlu kompozit numunesinin FTIR spektrumunda, 3325 cm⁻¹ de ürethan varlığını gösteren

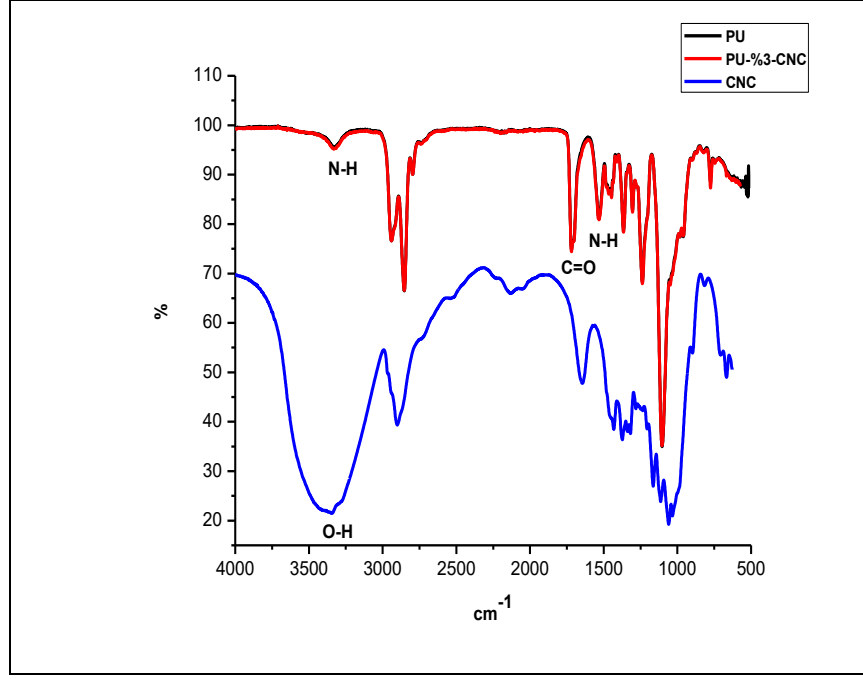
N-H amid titreşimi, 1718 cm^{-1} de C=O, 1532 cm^{-1} de N-H ikinci amid titreşimi, 1304 cm^{-1} de ise C-N titreşim gerilmeleri varlığı belirlenmiştir. Kompozit numunede 3349 cm^{-1} de MCC den kaynaklanan –OH bandının gözlemlenmemiş olması, MCC kaynaklı –OH gruplarının poliüretan yapısına girdiğini göstermektedir.



Şekil 4.18: PTHF-1000/IPDI, MCC ve MCC/PTHF-1000/IPDI kodlu numunelerin FTIR spektrumları.

PTHF-1000/IPDI, CNC ve CNC/PTHF-1000/IPDI kodlu numunelerin FTIR Spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.19’ de verilmiştir.

Şekil 4.19’ da CNC/PTHF-1000/IPDI kodlu kompozit numunesinin FTIR spektrumunda, 3329 cm^{-1} de üretan varlığını gösteren N-H amid titreşimi, 1718 cm^{-1} de C=O, 1531 cm^{-1} de N-H ikinci amid titreşimi, 1304 cm^{-1} de ise C-N titreşim gerilmeleri varlığı belirlenmiştir. Kompozit numunede 3349 cm^{-1} de CNC den kaynaklanan –OH bandının gözlemlenmemiş olması, CNC kaynaklı –OH gruplarının poliüretan yapısına girdiğini göstermektedir [51].

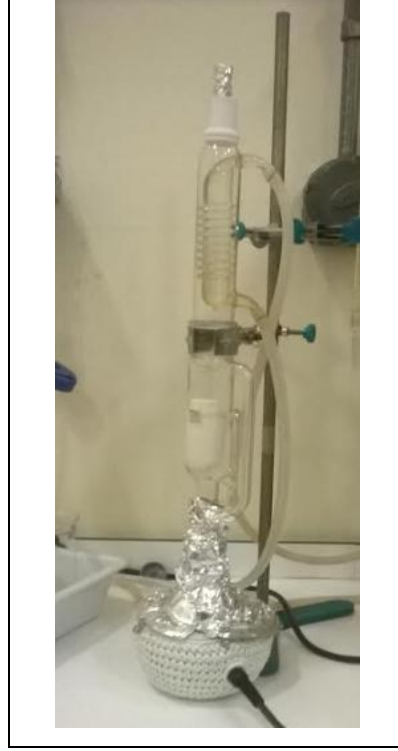


Şekil 4.19: PTHF-1000/IPDI, CNC ve CNC/PTHF-1000/IPDI kodlu numunelerin FTIR spektrumları.

4.2.2. Kompozit Numunelerin Çapraz Bağ Yoğunluğu Değerlerinin Belirlenmesi

PTHF-1000/IPDI, MCC/PTHF-1000/IPDI ve CNC/PTHF-1000/IPDI kodlu numunelerde ısısal kürleşme sonrası, çapraz bağ yoğunluğunun belirlenmesi analizi, Soxhlet Ekstraksiyonu yöntemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Kompozit malzemeden küçük parçalar halinde kesilerek hazırlanan numune, Soxhlet kartuşu içine transfer edilmiş, soxhlet ekstraksiyonunun bağlı olduğu balon içine 175 ml Aseton eklenmiş ve bir ısıtıcı yardımıyla asetonun kaynama noktası olan 56°C sıcaklığa ısıtılmıştır. Ekstraksiyon işlemine 8 saat devam edilmiştir. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan ekstraksiyon kartuşu içinden numuneler dikkatlice çıkartılmış ve 80°C sıcaklıktaki vakum etüvünde 8 saat süre ile kurutulmuştur. Ekstraksiyon balonu içerisindeki aseton fazı, döner buharlaştırıcı kullanılarak destile edilmiştir. Ekstraksiyon balonu 80°C sıcaklıktaki vakum etüvünde 8 saat süre ile kurutulmuştur. Kartuş içindeki kompozit malzeme kalıntısı ve ekstraksiyon balonu içindeki buharlaşmayan faz hassas olarak tartılmış, elde edilen tartım farkı değerleri kullanılarak kompozit malzemelerin çapraz bağ yoğunluğu değeri hesaplanmıştır. Benzer şekilde selüloz içermeyen PTHF-1000/IPDI kodlu numunenin çapraz bağ yoğunluğu değeri aynı yöntem uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin çapraz

bağ yoğunluğu değerin belirlenmesi analizinde kullanılan Soxhlet Ekstraksiyonu sistemi Şekil 4.20’ de, elde edilen sonuçlar Tablo 4.5’ de verilmiştir.



Şekil 4.20: Soxhlet Ekstraksiyon Sistemi.

Tablo 4.5: Numunelerin apraz bağ yoğunluğu değerleri.

Numune kodu	MCC ve CNC miktarı (g)	PTHF 1000 miktarı (g)	apraz bağlanma oranları (%)
PTHF-1000/IPDI	-	10	95
% 1-MCC/PTHF-1000/IPDI	0.085	9.90	95
% 2-MCC/PTHF-1000/IPDI	0.17	9.80	95
% 3-MCC/PTHF-1000/IPDI	0.255	9.70	97
% 1-CNC/PTHF-1000/IPDI	0.065	9.90	98
% 2-CNC/PTHF-1000/IPDI	0.125	9.80	98
% 3-CNC/PTHF-1000/IPDI	0.19	9.70	99

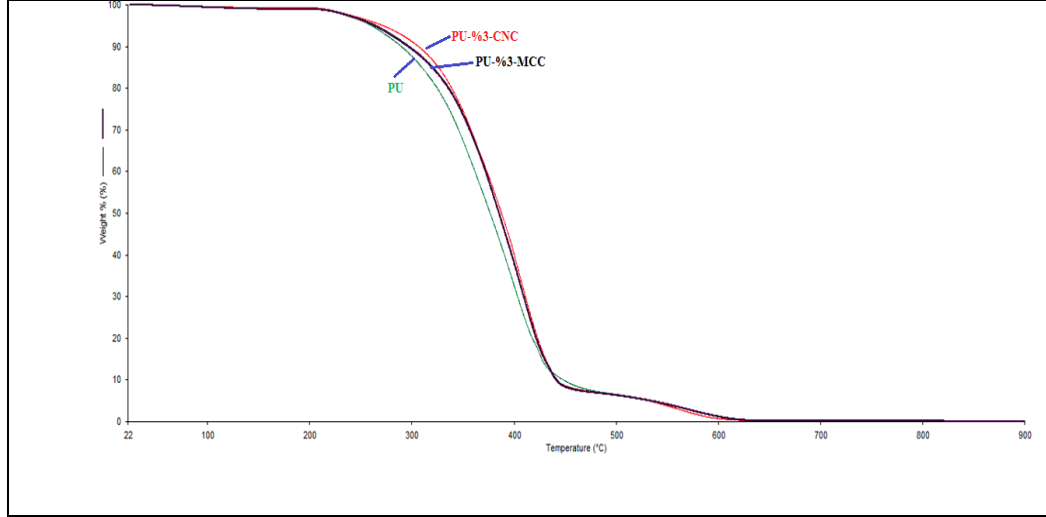
4.2.3. Kompozit Numunelerin TGA Sonuçları

MCC ve CNC esaslı kompozit malzemelerin Termal Gravimetrik Analiz sonuçları, PTHF-1000/IPDI kodlu numunenin Termal Gravimetrik Analiz sonuçları ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.6’ da verilmiştir.

Tablo 4.6: MCC ve CNC esaslı kompozit malzemelerin TGA Sonuçları.

Numune kodu	% 5 ağırlık kaybı (°C)	% 50 ağırlık kaybı (°C)	% 90 ağırlık kaybı (°C)	480 °C de yanma kalıntısı (% ağırlık)
PTHF-1000/IPDI	260.47	376.56	448.26	6.70
% 1-MCC/PTHF-1000 /IPDI	268.31	384.07	440.28	6.09
% 2-MCC/PTHF-1000 /IPDI	269.54	387.82	440.32	6.42
% 3-MCC/PTHF-1000 /IPDI	263.52	385.51	441.38	6.86
% 1-CNC/PTHF-1000 /IPDI	263.8	383.42	437.94	6.72
% 2-CNC/PTHF-1000 /IPDI	264.05	379.14	439.89	7.13
% 3-CNC/PTHF-1000 /IPDI	271.67	387.77	441.78	7.15

Tablo 4.6’ da verilen Termal Gravimetrik Analiz sonuçları, MCC ve CNC içermeyen numunenin sonuçları ile karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, MCC ve CNC içeren kompozit malzemelerin termal oksidatif kararlılığının daha yüksek olduğu, kompozit malzemelerin kompozisyonundaki MCC ve CNC miktarı arttığında, oksidatif kararlılığının artış eğilimi gösterdiği görülmektedir [52]. Ağırlıkça % 3 oranında MCC ve CNC esaslı kompozit malzemelerin TGA termogramları Şekil 4.21’ de verilmiştir.



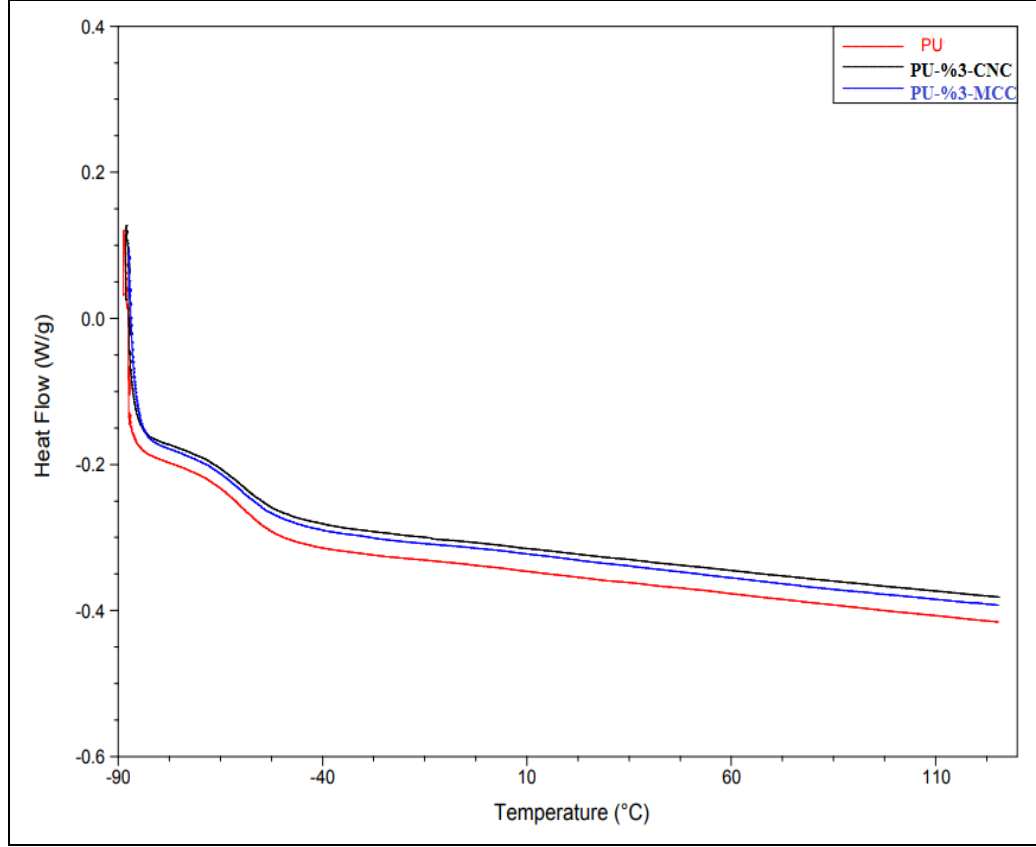
Şekil 4.21: Ağırlıkça % 3 oranında MCC ve CNC esaslı kompozit malzemelerin TGA Termogramları.

4.2.4. Kompozit Numunelerin Camsı Geçiş Sıcaklığı Sonuçları

Kimyasal kompozisyonunda ağırlıkça % 3 oranında MCC ve CNC içeren kompozit malzemelerin Camsı Geçiş Sıcaklığı sonuçları, PTHF-1000/IPDI kodlu numunenin Camsı Geçiş Sıcaklığı sonuçları ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.7’ de, DSC termogramları Şekil 4.22’ de verilmiştir.

Tablo 4.7: % 3 oranında MCC ve CNC içeren kompozit malzemelerin Tg sonuçları.

Numune Kodu	Tg (°C)
PTHF-1000/IPDI	-52.61
% 3-MCC/PTHF-1000 /IPDI	-59.49
% 3-CNC/PTHF-1000 /IPDI	-59.57



Şekil 4.22: % 3 oranında MCC ve CNC içeren kompozit malzemelerin DSC Termogramları.

Polimer ana zincirinin kimyasal yapısı, kristalinite, zincir dallanması, yan zincir esnekliği gibi etkenlerin polimerin Tg değerini etkileyen en önemli etmenlerdir. Polimer ana zincirinde esnekliğin artmasının, moleküler hareketliliği arttıracığı ve böylelikle zincir serbest hacmini arttıracığı için polimerin Tg değerini azaltacağı beklenen bir sonuçtur. Poliüretan ana zincirinde selüloz moleküllerinin varlığının polimerin esnekliğini arttırdığı ve bunun sonucu olarak polimerin Tg değerinin düştüğü sonucuna varılmıştır.

4.2.5. Kompozit Malzemelerin Mekanik Özellikleri

Nano boyuttaki selülozun kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirdiği/ iyileştirdiği bilinmektedir. Nano boyutlu malzemeler, geniş yüzey alanı ve polimer matriksiyle iyi bir etkileşimde bulunmasından dolayı kompozit malzemelerin kuvvetini arttırarak daha dayanıklı bir malzemeye dönüştürür. MCC ve CNC esaslı kompozit malzemelerin kopma mukavemeti, kopma uzaması ve elastikiyet modülü gibi mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla, ASTM D 638

standardına uygun olarak çekme-germe testleri yapılmıştır. Kompozit malzemelerin elastikiyet modülü, kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri, MCC ve CNC içermeyen numunenin mekanik özellikleri ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.8’ de listelenmiştir.

Tablo 4.8: Kompozit malzemelerin elastikiyet modülü, kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri.

Numune kodu	Elastikiyet Modülü (MPa)	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)
PTHF-1000/IPDI	4.3	1.6	991.9
% 1-MCC/PTHF-1000 /IPDI	4.3	1.6	904.4
% 2-MCC/PTHF-1000 /IPDI	4.2	1.9	901.7
% 3-MCC/PTHF-1000 /IPDI	5.0	3.4	Kopmadı
% 1-CNC/PTHF-1000 /IPDI	4.6	4.1	Kopmadı
% 2-CNC/PTHF-1000 /IPDI	5.0	4.0	Kopmadı
% 3-CNC/PTHF-1000 /IPDI	5.4	3.7	Kopmadı

Tablo 4.8’ de görüldüğü gibi MCC ve CNC içermeyen poliüretan malzemenin elastikiyet modülü değerinin, polimer kompozisyonuna ağırlıkça % 1-2 oranında MCC eklenmesiyle etkilenmediği, ancak MCC miktarının > % 2 oranında artırılmasının elastikiyet modülü değerinde artma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. CNC esaslı PU kompozit malzemelerde ise bu artışın daha belirgin olduğu görülmektedir. Benzer şekilde, MCC esaslı kompozit malzemelerin kopma

mukavemeti değerlerinin, polimer kompozisyonuna ağırlıkça % 1-2 oranında MCC eklenmesiyle belirgin bir değişiklik göstermediği, ancak MCC miktarının > % 2 oranında arttırılmasının polimerlerin kopma mukavemeti değerinde artma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. CNC esaslı kompozit malzemelerde bu etki daha belirgin şekilde gözlemlenmiştir. CNC esaslı kompozit malzemelerde gerçekleştirilen çekme/germe testlerinde, uygulanan test koşullarında malzemede kopma gerçekleşmediği, malzemenin belirgin şekilde sündüğü görülmüş, bu nedenle numunelerde kopma uzaması değerleri elde edilememiştir. MCC esaslı kompozit malzemelerde kopma uzaması değerlerinin, MCC içermeyen poliüretan numunesinin kopma uzaması değerlerine göre bir miktar düşük olduğu görülmektedir. Bu durumun, MCC' nin kristalin yapısından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir. CNC esaslı kompozit malzemelerde, polimer kompozisyonundaki CNC varlığının nanokompozit malzemelerin elastikiyet modülü ve kopma mukavemeti değerlerini arttırdığı beklenen bir sonuçtur ve literatürle uyumludur. Elde edilen sonuçlar, MCC ve CNC esaslı kompozit malzemelerde, MCC ve CNC' nin hem takviye malzemesi hem de çapraz bağlayıcı ajan olarak davranarak PU' nın mekanik özelliklerini iyileştirdiği sonucuna varılmıştır [51].

4.2.6. Kompozit Malzemelerin Su Absorplama Kapasiteleri

PTHF-1000/IPDI, MCC/PTHF-1000/IPDI ve CNC/PTHF-1000/IPDI kodlu numunelerde Su Absorplama Kapasitelerinin belirlenmesi testi, MCC ve CNC' nin su absorplama karakteristiğinin kompozit malzemelerde etkilerinin belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin Su Absorplama Kapasitesi ölçümleri ASTM D 570 standardına uygun olarak yapılmıştır [53]. Ölçüm öncesi numuneler kurutma etüvünde 50 °C' de 24 saat kurutulmuş ve daha sonra desikatöre alınarak oda sıcaklığına soğuması beklenmiştir. Oda sıcaklığına gelen malzemeler hassas olarak tartılmış, 250 ml hacimli cam beher içindeki destile su içine konarak 24 saat 23 °C sıcaklıktaki su içinde bekletilmiştir. 24 saat sonunda su içinden çıkartılan numuneler kağıt peçete ile kurularak tekrar hassas olarak tartılmıştır. Poliüretan malzemelerin ağırlıklarındaki artış esas alınarak, su absorplama kapasiteleri (4.1) numaralı eşitlik kullanarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.9' da verilmektedir.

$$\text{Su Absorplama Kapasitesi (\%ağırlık)} = 100 \cdot (W_2 - W_1) / W_1 \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte;

W_1 = Kuru filmin ağırlığı, W_2 = Islak filmin ağırlığı olarak ifade edilmektedir.

Tablo 4.9: Numunelerin Su Absorplama Kapasitesi değerleri.

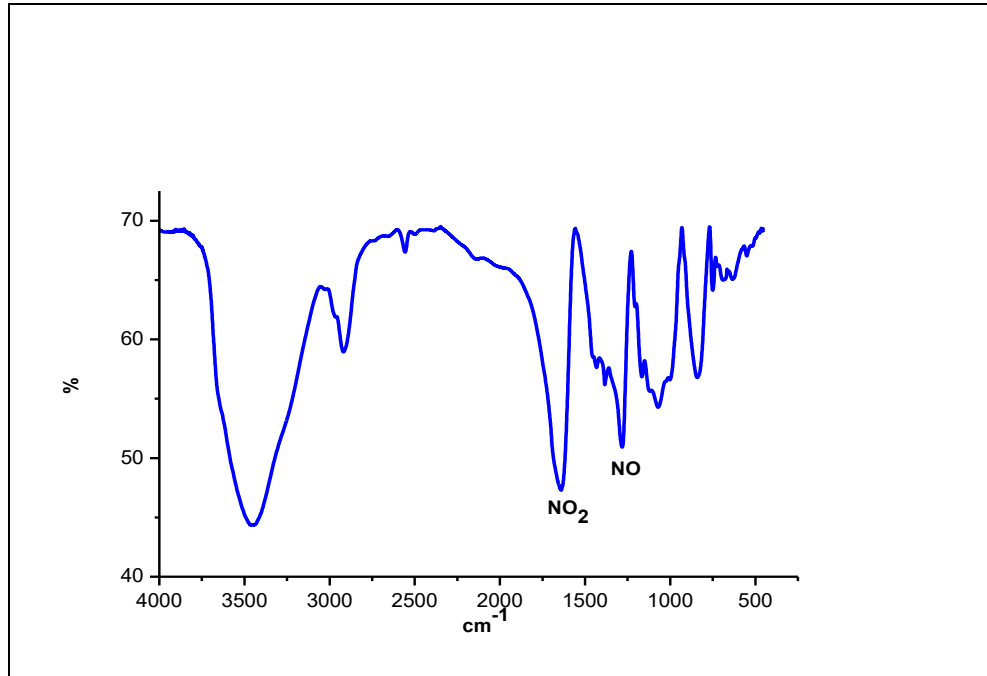
Numune kodu	Su Absorplama Kapasitesi (% ağırlık)
PTHF-1000/IPDI	1.60
% 1-MCC/PTHF-1000 /IPDI	1.78
% 2-MCC/PTHF-1000 /IPDI	1.77
% 3-MCC/PTHF-1000 /IPDI	1.70
% 1-CNC/PTHF-1000 /IPDI	1.30
% 2-CNC/PTHF-1000 /IPDI	1.80
% 3-CNC/PTHF-1000 /IPDI	1.50

Kompozit malzemelerin su absorplama kapasitesi değerleri, MCC ve CNC içermeyen poliüretan malzemenin su absorplama kapasitesi değeri ile karşılaştırıldığında, numune kompozisyonundaki MCC ve CNC varlığının numunelerin 24 saatlik sürede su absorplama kapasitelerinde belirgin bir farklılık oluşturmadığı sonucuna varılmıştır.

4.3. Nanonitroselülozun Karakterizasyon Çalışmaları

4.3.1. FT-IR Analizi

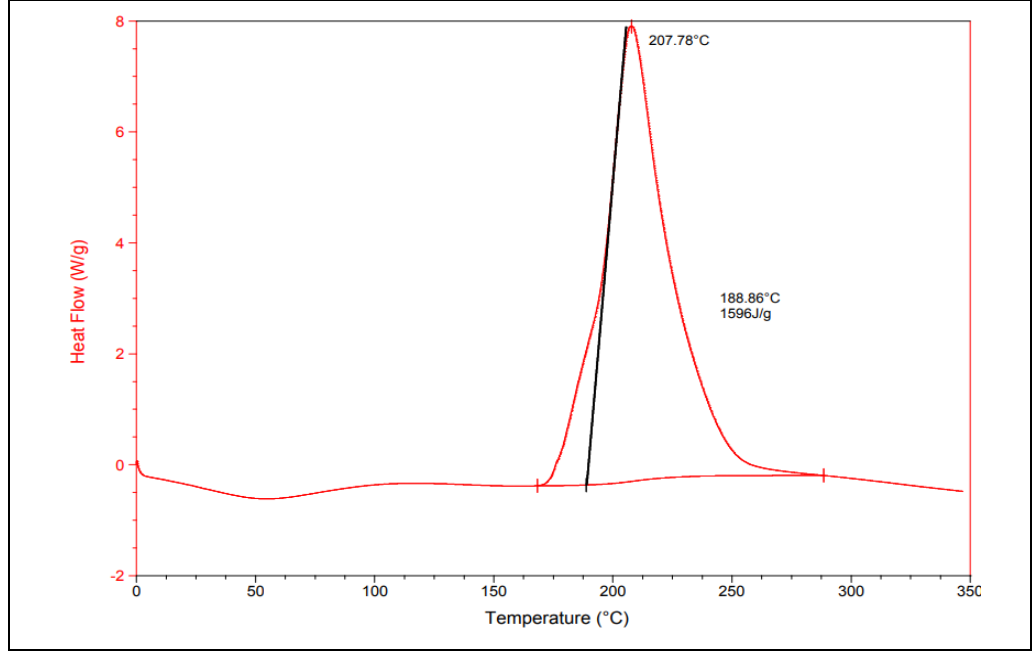
CNC' nin nitrasyon reaksiyonu sonunda elde edilen katı fazın kimyasal yapısının belirlenmesi amacıyla FTIR Spektrofotometrik analiz gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan nanonitroselülozun FTIR Spektrumu Şekil 4.23' de verilmiştir. Nanonitroselülozun FTIR Spektrumunda, 1640 cm^{-1} , 1282 cm^{-1} ve 840 cm^{-1} de varlığı belirlenen pikler, nitrosülozun karakteristik $-\text{NO}_2$ ve $-\text{NO}$ gruplarına ait asimetrik ve simetrik gerilme pikleridir.



Şekil 4.23: Nanonitroselülozun FTIR spektrumları.

4.3.2. DSC Analizi

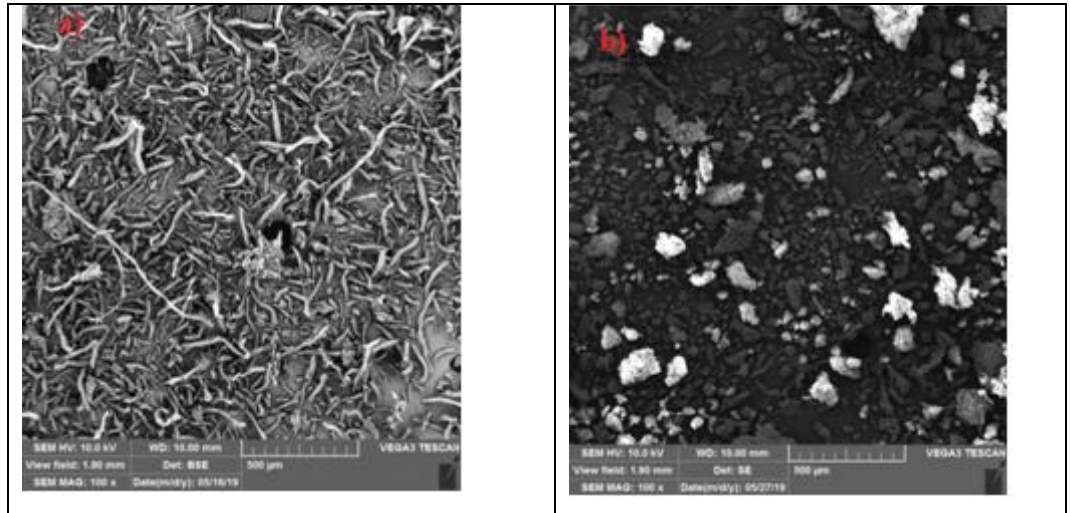
Hazırlanan nanonitroselülozun DSC termogramı Şekil 4.24' de verilmiştir. DSC termogramında 207.78°C sıcaklıkta belirlenen ekzotermik pik, nitroselülozun karakteristik termal bozunma sıcaklığını tanımlamaktadır.



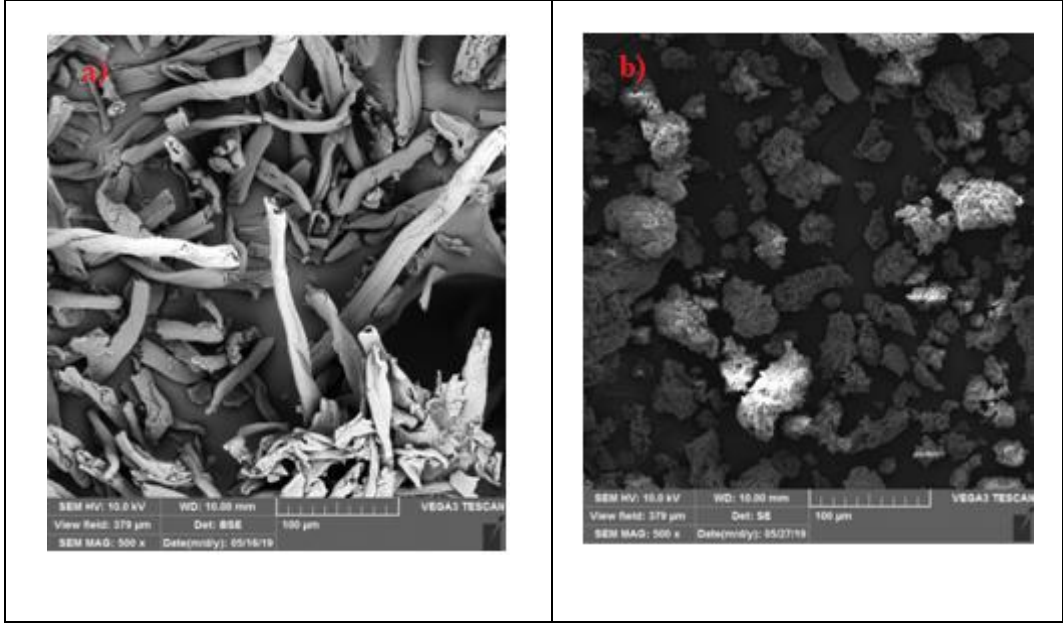
Şekil 4.24: Nanonitroselülozün DSC Termogramı.

4.3.3. SEM Görüntüleri

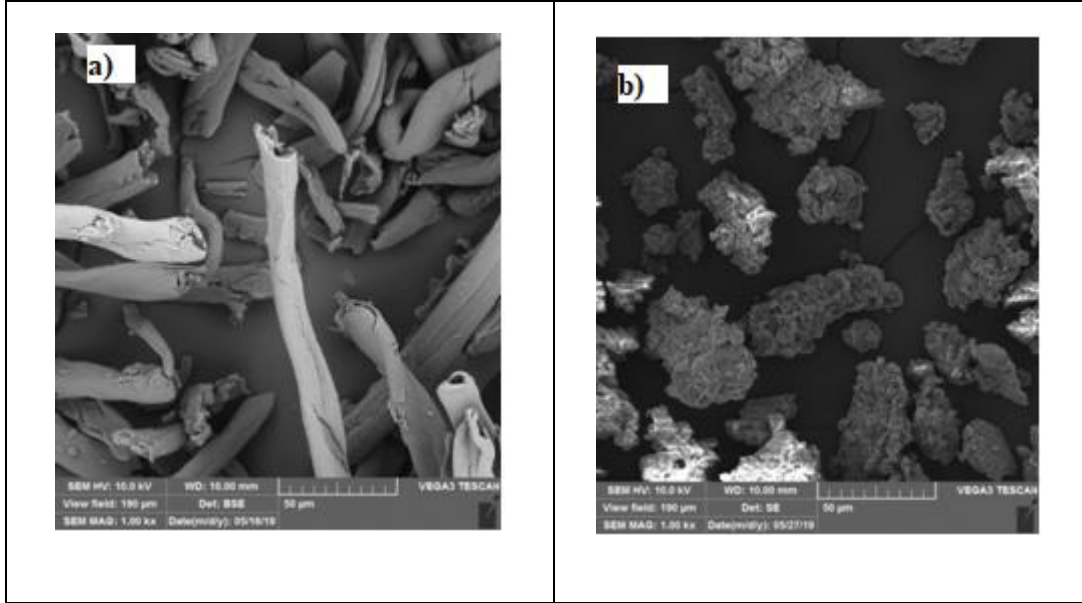
Hazırlanan nanonitroselülozün morfolojik yapısı SEM görüntüleme analizi ile incelenmiştir. Nanonitroselüloz hazırlanmasında ilk aşama sonucu elde edilen CNC ve prosesin ikinci aşaması sonucunda elde edilen nanonitroselüloz numunelerinin SEM görüntüleri Şekil 4.25’ de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.25: a) CNC ve b) NNC numunelerinin 0. 1 kx büyütme SEM görüntüleri.



Şekil 4.26: a) CNC ve b) NNC numunelerinin 0.5 kx büyütmeli SEM görüntüleri.



Şekil 4.27: a) CNC ve b) NNC numunelerin 1.0 kx büyütmeli SEM görüntüleri.

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Tez çalışması üç bölümden oluşmaktadır. Farklı kaynaklı selüloz numuneleri kullanılarak gerçekleştirilen selüloz kimyasal modifikasyon çalışmaları tez çalışmasının birinci bölümünü, mikrokristalin selülozun hidroliz reaksiyonu ile elde edilen selüloznanokristal kullanılarak selüloz/poliüretan esaslı kompozit malzemelerin hazırlanması ikinci bölümü, nanonitroselüloz hazırlama çalışmaları tezin üçüncü bölümünü oluşturmaktadır.

Farklı kaynaklı selüloz numunelerinin kimyasal modifikasyon reaksiyonları: Mikrokristalin selüloz kullanılarak H_2SO_4 varlığında hidroliz reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve elde edilen modifiye selüloz numuneleri FTIR Spektrofotometresi, TGA, Hidroksil sayısı, nem absorplama kapasitesi, intrinsic viskozite ölçümü, molekül ağırlığı, SEM kullanılarak morfolojik analiz ve XRD spektrometre kullanılarak kristalinite ölçümleri karakterize edilmiştir.

Linters selülozu kullanılarak H_2SO_4 varlığında hidroliz reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve elde edilen modifiye selüloz numuneleri FTIR Spektrofotometresi, TGA, Hidroksil sayısı, nem absorplama kapasitesi, intrinsic viskozite ölçümü, molekül ağırlığı, SEM kullanılarak morfolojik analiz ve XRD spektrometre kullanılarak kristalinite ölçümleri karakterize edilmiştir.

MCC numunesinin H_2SO_4 varlığında kimyasal modifikasyon reaksiyonu sonucunda, hidroksil içeriğinde azalma olduğu, bu sonucun hidroliz reaksiyonu sonucunda selüloz yapısındaki $-OH$ gruplarının bir kısmının sülfat gruplarına dönüşmesinden kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

Nem absorplama kapasitesi ölçümlerinden, MCC numunesinin ortam neminden etkilendiği ve nem absorplama kapasitesinin zamana bağlı olarak arttığı, ancak CNC numunesinde benzer hızda etkileşimin olmadığı görülmüştür.

MCC numunesinin H_2SO_4 varlığında hidroliz reaksiyonu sonucunda intrinsic viskozite değerinde ve buna bağlı olarak molekül ağırlığı değerinde azalma olduğu belirlenmiştir. Bu durumun, selüloz zincirinde H_2SO_4 varlığında kimyasal degradasyon sonucu olduğu sonucuna varılmıştır.

SEM kullanılarak gerçekleştirilen boyut analizi sonuçları irdelendiğinde, MCC ve HMC hidroliz reaksiyonu sonunda elde edilen CNC numunelerinin tanecik boyutlarının 1-10 μm aralığında olduğu görülmüştür.

XRD sepkrometrik analiz sonucunda, MCC ve Linters selülozunun H_2SO_4 varlığında hidrolizi ile polimer yapısındaki amorf bölgelerin kaldırılması sonucunda, numunelerin kristalinite değerlerinin arttığı gözlenmiştir.

MCC ve CNC numunelerinin TGA ile elde edilen termooksidatif kararlılık değerleri karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, CNC numunelerinde $480^\circ C$ sıcaklıktaki yanma kalıntısı değerlerindeki farklılığın, hidroliz reaksiyonu sonucu selüloz yapısındaki bir kısım $-OH$ gruplarının sülfat gruplarına dönüşmesi sonucu olduğu sonucuna varılmıştır. Numunelerin TGA sonuçlarından, CNC numunesinin termal bozunma sıcaklığının düşmesinin, MCC numunesinin H_2SO_4 varlığında hidroliz reaksiyonu sonucunda termal degradasyondan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Selüloz nanokristal esaslı poliüretan kompozit malzemelerin hazırlanması: MCC ve HMC' nin hidroliz reaksiyonları ile hazırlanan CNC numuneleri kullanılarak poliüretan esaslı kompozit malzemeler hazırlanmıştır. CNC/PU esaslı nanokompozitlerin hazırlanmasında polyol olarak Politetrahidrofuran-100 (PTHF 1000), diizosiyanat olarak İzoforon diizosiyanat (IPDI) ve katalizör olarak Dibutil tin dilaurat (T-12) kullanılmıştır.

Kompozit malzeme hazırlama çalışmalarında farklı NCO/OH mol oranlarında çapraz bağlanma reaksiyonları gerçekleştirilmiş, en optimum sonuçlar NCO/OH mol oranı 1.1 değerinde elde edilmiştir.

MCC ve CNC esaslı kompozit malzeme hazırlama çalışmaları sonucunda elde edilen polimerik malzemeler, FTIR Spektrofotometresi, DSC, TGA, mekanik özellikler, su absorplama kapasitesi ölçümleri ile karakterize edilmiştir.

Kompozit numunelerde ısısal kürleşme sonrası çapraz bağ yoğunluğu, Soxhlet Ekstraksiyonu yöntemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Tüm kompozit malzemelerin çapraz bağ yoğunluğunun ağırlıkça % 95-98 aralığında olduğu belirlenmiştir.

Kompozit numunelerin Termal Gravimetrik Analiz sonuçları, MCC ve CNC içermeyen numunenin sonuçları ile karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, MCC ve CNC içeren kompozit malzemelerin termal oksidatif kararlılığının daha yüksek olduğu, kompozit malzemelerin kompozisyonundaki MCC ve CNC miktarı arttığında, oksidatif kararlılığının artış eğilimi gösterdiği görülmüştür.

Kompozit numunelerde DSC kullanılarak gerçekleştirilen Tg değeri ölçümlerinden, Poliüretan ana zincirinde selüloz moleküllerinin varlığının polimerin

esnekliğini arttırdığı ve bunun sonucu olarak polimerin Tg değerinin düştüğü sonucuna varılmıştır.

Mekanik özelliklerin belirlenmesi çalışmaları sonucunda, MCC ve CNC içermeyen poliüretan malzemenin elastikiyet modülü değerinin, polimer kompozisyonuna ağırlıkça % 1-2 oranında MCC eklenmesiyle etkilenmediği, ancak MCC miktarının > % 2 oranında arttırılmasının elastikiyet modülü değerinde artma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. CNC esaslı PU kompozit malzemelerde ise bu artışın daha belirgin olduğu görülmektedir. Benzer şekilde, MCC esaslı kompozit malzemelerin kopma mukavemeti değerlerinin, polimer kompozisyonuna ağırlıkça % 1-2 oranında MCC eklenmesiyle belirgin bir değişiklik göstermediği, ancak MCC miktarının > % 2 oranında arttırılmasının polimerlerin kopma mukavemeti değerinde artma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir.

CNC esaslı kompozit malzemelerde gerçekleştirilen çekme/germe testlerinde, uygulanan test koşullarında malzemedeki kopma gerçekleşmediği, malzemenin belirgin şekilde sündüğü görülmüş, bu nedenle numunelerde kopma uzaması değerleri elde edilememiştir. MCC esaslı kompozit malzemelerde kopma uzaması değerlerinin, MCC içermeyen poliüretan numunesinin kopma uzaması değerlerine göre bir miktar düşük olduğu görülmektedir. Bu durumun, MCC' nin kristalin yapısından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir.

CNC esaslı kompozit malzemelerde, polimer kompozisyonundaki CNC varlığının nanokompozit malzemelerin elastikiyet modülü ve kopma mukavemeti değerlerini arttırdığı beklenen bir sonuçtur ve literatürle uyumludur. Elde edilen sonuçlar, MCC ve CNC esaslı kompozit malzemelerde, MCC ve CNC' nin hem takviye malzemesi hem de çapraz bağlayıcı ajan olarak davranarak PU' nın mekanik özelliklerini iyileştirdiği sonucuna varılmıştır.

Kompozit malzemelerin su absorplama kapasitesi değerleri, MCC ve CNC içermeyen poliüretan malzemenin su absorplama kapasitesi değeri ile karşılaştırıldığında, numune kompozisyonundaki MCC ve CNC varlığının, numunelerin 24 saatlik sürede su absorplama kapasitelerinde belirgin bir farklılık oluşturmadığı sonucuna varılmıştır.

Nanonitroselüloz hazırlama çalışmaları: Linters selülozunun H_2SO_4 kullanılarak hidroliz reaksiyonu ve elde edilen asidik CNC dispersiyonun dumanlı HNO_3 kullanılarak nitrasyon reaksiyonu sonucunda nanonitroselüloz hazırlanmıştır.

Hazırlanan nanonitroselüloz numuneleri FTIR Spektrofotometrik, DSC ve SEM görüntüleme analizleri ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçları, nanonitroselüloz yapısını doğrulamaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] George J., Sabapathi S.N., (2015) “Cellulose Nanocrystals: Synthesis, Functional Properties, and Applications”, Nanotechnology, Science and Applications, 8, 45-54.
- [2] Julkapli N.M., Bagheri S., (2016), “Progress on Nanocrystalline Cellulose Biocomposites”, Reactive and Functional Polymers, 112, 9-21.
- [3] Girouard N. M., Xu S., Schueneman G.T., Shofner M.L., Meredith J.C., (2015), “Site-Selective Modification of Cellulose Nanocrystals with Isophorone Diisocyanate and Formation of Polyurethane-CNC Composites”, American Chemical Society, Applied Materials & Interfaces, 8, 1458-1467.
- [4] Salajkov M., Berglundab L.A., Zhou Q., (2012), “Hydrophobic Cellulose Nanocrystals Modified with Quaternary Ammonium Salts”, Journal of Materials Chemistry, 22, 19798-19805.
- [5] Motte H., Westman G., (2012), “Regioselective Cationization of Cellulosic Materials Using an Efficient Solvent-Minimizing Spray-Technique”, Cellulose 19, 1677-1688.
- [6] Habibi Y., Lucia L. A., Rojas O. J., (2010), “Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly and Applications”, Chemical Reviews, 110, 3479-3500.
- [7] Moon R. J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J., (2010), “Cellulose Nanomaterials Review: Structure, Properties and Nanocomposites”, The Royal Society of Chemistry, 40, 3941-3994.
- [8] Börjesson M., Westman G., (2015), “Crystalline Nanocellulose-Preparation, Modification, and Properties”, Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends, 160-191.
- [9] Doğu B., (2015) “Mikrokristal Selüloz Takviyeli Polilaktit Biyokompozitlerin Davranışları”, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi.
- [10] Doğan H., Sezer S., (2013) “Doğal bir Polimer olan Selüloz ve Türevleri”, Türkiye Kimya Sanayicileri Derneği Kimyasal Forum.
- [11] Koç A., (2015) “Pamuklu Tekstil Atıklarından Selüloz Eldesi, Metil Selüloz Sentezi, Karakterizasyonu ve Kullanım Alanlarının Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.
- [12] Durmaz E.N., (2017) “Selüloz-İyonik Sıvı Çözeltilerinin Faz Değişim Davranışının Membran Oluşumuna Yönelik İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

- [13] Karataş M., (2014), “Greyfurt Kabuğu Selülozu ve Karboksimetil Selülozunun Akış Davranışları”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi.
- [14] Tozluoğlu A., Çöpür Y., Özyürek Ö., Çıtlak S., (2015) “Nanoselüloz Üretim Teknolojisi”, Türkiye Ormancılık Dergisi, 16 (2), 203-219.
- [15] 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, 19-32.
- [16] Eyley S., Thielemans W., (2014), “Surface Modification Of Cellulose Nanocrystal”, The Royal Society of Chemistry Nanoscale, 6, 7764-7779.
- [17] Habibi Y., (2014), “Key advances in the chemical modification of nanocelluloses”, The Royal Society of Chemistry, 43, 1519-1542).
- [18] Minhaz- Haque M.Ul., Puglia D., Fortunati E., Pracella M., (2016), “Effect of Reactive Functionalization on Properties and Degradability of Poly(lactic acid)/Poly(vinyl acetate) Nanocomposites with Cellulose Nanocrystals”, Reactive and Functional Polymers, 110, 1-9.
- [19] Joshi M.K., Tiwari A.P., Pant H.R., Shrestha B.K., Kim H.J., Park C.H., Kim C.S., (2015), “In Situ Generation of Cellulose Nanocrystals in Polycaprolactone Nanofibers: Effects on Crystallinity, Mechanical Strength, Biocompatibility and Biomimetic Mineralization”, Applied Materials and Interfaces, 7, 19672-19683.
- [20] Cao X., Habibi Y., Lucia L.A., (2009), “One-pot Polymerization, Surface Grafting, and Processing of Waterborne Polyurethane-Cellulose Nanocrystal Nanocomposites”, Journal of Materials Chemistry, 9, 7137-7145.
- [21] Miao C, Hamad W.Y., (2013), “Cellulose Reinforced Polymer Composites and Nanocomposites: A Critical Review”, Cellulose, 20, 2221-2262.
- [22] Lam E., Male K.B., Chong J.H., Leung A.C.W., Luong J.H.T., (2012), “Applications of Functionalized and Nanoparticle-Modified Nanocrystalline Cellulose” Trends in Biotechnology, 30 ,283-290.
- [23] Altıntaş Z., (2012), “Termoplastik Poliüretan Sentezi ve Kompozit Hazırlama Uygulamaları”, Doktora tezi, Marmara Üniversitesi.
- [24] Chattopadhyay D.K., Raju K.V.S.N., (2007), “Structural Engineering of Polyurethane Coating for High Performance Application”, Progress Polymer Science, 32, 352-418.
- [25] Zia K.M., Bhatti H.N., Bhatti J.A., (2007), “Methods for Polyurethane and Polyurethane Composites, Recycling, Recovery: A review”, Reactive and Functional Polymers, 67, 675-692.

- [26] Özkaynak M.U., Atalay-Oral Ç., Tantekin-Ersolmaz B., Güner F.S., (2005), "Polyurethane Film for Wound Dressing Applications", *Macromolecules*, 228, 177-184.
- [27] Hoşgör Z., (2011), "Fosfin Oksit İçeren Poliüretan-Silika Nanokompozitler ve Kaplama Performanslarının İncelenmesi", Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi.
- [28] Samatya S., (2015), "İletken Polimerik Poliüretan Kompozit Tekstil Yüzeyleri Üretimi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.
- [29] Çalış T., (2007), "Poliüretan-kil Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [30] Savaş H., (2014), "Su Bazlı Poliüretan Akrilik Silika Hibrit Emülsiyonlarının Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi.
- [31] Macit C., (2011) "Stiren Modifiye Termoset Poliüretan Elastomerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi.
- [32] Gürsel H., (2018), "Fosfin Oksit ve Azot İçeren Yanmazlık Katkılı Poliüretan Film Sentezi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [33] Gültekin G., (2006), "Yara Örtü Malzemesi Uygulamaları için Yağ Asidi Temelli Poliüretan Filmlerin Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [34] Hayırlıoğlu A., (2009), "Yüksek Performans Poliüretan Kaplama Malzemelerinin Hazırlanması", Yüksek Li,sans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [35] Türel B., (2013), "Fosfin Oksit ve Sülfon İçeren Poliüretanların Sentezi ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [36] İşcanı B., (2009), "Flor İçeren Poliüretan Kaplama Malzemelerinin Hazırlanması", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [37] Çalışkan E., (2017), "Fosfor Esaslı Yanma Geciktirici İçeren Sert Poliüretan Köpük Sentezi ve Karaterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [38] Altıntaş Z., (2012), "Termoplastik Poliüretan Sentezi ve Kompozit Hazırlama Uygulamaları", Doktora tezi, Marmara Üniversitesi.
- [39] Büyüklimanlı A., (2015), "Sonbahar Atığı Yapraktan Poliüretan Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [40] Gökçe B., Taşgetiren S., (2009), "Kalite için Deney Tasarımı", *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 71-83.

- [41] Karakoç Ö., (2006), “Deneylerin Faktöriyel Tasarımı”, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi.
- [42] Angeles Fernandez M., Torre M., Garcia-Ruiz C., (2012), “Nitrocellulose in propellants: Characteristics and Thermal Properties”, *Advances in Materials Science Research*, 7, 201-220.
- [43] Larsson K. A., (2015), “Chemical Characterization of Nitrocellulose”, Örebro University, 01-09.
- [44] Ivdre A., Mucci V., Stefani P.M., Aranguren M.I., Cabulis U., (2015) “Nanocellulose Reinforced Polyurethane Obtained from Hydroxylated Soybean Oil”, *Baltic Polymer Symposium Conference Series: Materials Science and Engineering*, 111, 012011.
- [45] ASTM D 4274, (2016), “Standart Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials : Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols” .
- [46] ASTM D 638–14, (2010), “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics”.
- [47] Chieng B.W., Lee S.H., Ibrahim N.A., Then Y.Y., and Loo Y.Y., (2017), “Isolation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Oil Palm Mesocarp Fiber”, 9, 1-11.
- [48] ASTM D 2857-16, (2016), “Standart Practice for Dilute Solution Viscosity of Polymers”.
- [49] Kodama H., Tamura Y., Kamei I., Sato K., Akiyama H., (2017), “The Solubility of Microcrystalline Cellulose in Sodium Hydroxide Solution is Inconsistent with International Specifications”, *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 40, 68-72.
- [50] Yang J., (2017), “Manufacturing of Nanocrystalline Cellulose”, Master Thesis, Aalto University.
- [51] Pei A., Malho J.M., Ruokolainen J., Zhou Q., Berglund L.A., (2011), “Strong Nanocomposite Reinforcement Effects in Polyurethane Elastomer with Low Volume Fraction of Cellulose Nanocrystals” , *Macromolecules*, 44, 4422–4427.
- [52] Konga X., Zhao L., Curtis J.M., (2016), “Polyurethane Nanocomposites Incorporating Biobased Polyols and Reinforced with a Low Fraction of Cellulose Nanocrystals”, *Carbohydrate Polymers*, 152, 487–495.
- [53] ASTM 570 -98, (1999), “Standard Test Method for Water Absorption of Plastics”.

ÖZGEÇMİŞ

Nursel OLGAÇ 1988 yılında Aydın’ da doğdu. 2013 yılında Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü başarı ile tamamlayarak mezun oldu. 2015 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek lisans eğitime başladı. Yüksek lisans eğitimi süresince çeşitli projelerde görev almıştır.

TÜBİTAK Kimya-Biyoloji Araştırma Grubu (Proje No: 114Z302) TEMPO Gruplarına Sahip Farklı Topolojilerde Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Organik Radikal Pil Uygulamaları Bursiyer.

TÜBİTAK Savunma ve Güvenlik Teknolojileri Araştırma Kurumu (Proje No: 515 G 502) TEX Maddesinin Geliştirilmesi Bursiyer.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar/Sunumlar

Çetin D., Arıcan M.O., Doğancı E., Olgaç N., Görür M., Yılmaz F., Mert O., (2016) “The Stabilization of Camptothecin Anticancer Drug via Phosphazene Cored And Mikroarm Star-Shaped Polymers Nanocarriers”, IUPAC World Polymer Congress, (MACRO 2016), (Özet Bildiri/Poster) (Yayın No: 3341046).

Olgaç N., Görür M., Taşdelen M.A, Yılmaz F., (2016) “Floresans Aktif Polisülfon Sentezi ve Karakterizasyonu”, Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Öğrenci Kongresi-Poster Sunumu.

