

**MİSEL ARAYÜZÜ POLİMERİZASYON YÖNTEMİ İLE
MİKROKRİSTAL SELÜLOZ YÜZEYLERİN SULU
ORTAMDA HİDROFOBİK MODİFİKASYONU VE
KARAKTERİZASYONU**

**HYROPHOBIC SURFACE MODIFICATION AND
CHARACTERIZATION OF MICROCRYSTALLINE
CELLULOSE BY ADMICELLAR POLYMERIZATION IN
AQUEOUS MEDIUM**

Hande ÖZTÜRK

Prof. Dr. Olgun GÜVEN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2020

ÖZET

MİSEL ARAYÜZÜ POLİMERİZASYON YÖNTEMİ İLE MİKROKRİSTAL SELÜLOZ YÜZEYLERİN SULU ORTAMDA HİDROFOBİK MODİFİKASYONU VE KARAKTERİZASYONU

Hande ÖZTÜRK

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Olgun GÜVEN

Ocak 2020, 103 Sayfa

Günümüzde plastik atıklar, kentsel katı atıkların büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Plastik atıkların büyük bir kısmını da poliolefinler olarak adlandırılan LDPE, LLDPE, HDPE, PP, PET, PS ve PVC gibi polimerler oluşturmaktadır. Bu polimerler geri dönüşüme uğradıklarında, mekanik özelliklerinde belirgin bir gerileme gözlenmektedir. Bu da kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Geri dönüşüme uğramış plastiklerle doğal fiberler kompozit yapıldığı takdirde, dayanıklılık ve sürtünme direnci önemli oranda artırılarak kullanım alanları genişletilebilir. Bu sayede katı atık oluşumu azaltılabilir.

Doğal fiberlerin kompozitlerde kullanımında hidrofobik polimerlerle hidrofilik fiberlerin uyumluluğunun az olması sonucu, polimer matriksten dayanımı sağlayan fibere stres transferi zayıf olmaktadır. Pek çok kullanım alanı arasında

selüloz, polimer kompozitlerinde doğal fiber olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Selüloz, polaritesi ve hidrofiliği yüzünden hidrofobik ve polar olmayan poliolefinlerle çok az uyumludur. Bu da dolgu maddesi olarak zayıf karışmaya ve matriksle dolgu arasında zayıf etkileşime neden olmaktadır. Selüloz fiber kompozitler ayrıca şişmeye bağlı olarak zayıf mekanik özelliklere sahip olmaktadır. Selülozun hidrofilik oluşu hidrofobik poliolefinlerde dolgu maddesi olarak kullanımını azaltmaktadır.

Bu tez çalışmasının amacı, selüloz yüzeyinin hidrofiliğini azaltarak poliolefinlerle uyumluluğunu arttırmak, bu sayede kompozitlerde dolgu maddesi olarak kullanımını arttırmaktır. Selülozun hidrofobik hale getirilmesi için literatürde çok çeşitli yöntemler çalışıldığı halde, çözücü olarak suyun kullanıldığı, ekstra saflaştırma basamakları gerektirmeyen, düşük maliyetli, kolay ve temiz bir yöntem olan misel arayüzü polimerizasyonu üzerine yeterince çalışma yapılmamıştır. Bu nedenle bu tezin konusu olarak misel arayüzü polimerizasyon yöntemi ile mikrokristal selülozdan (MKS) düşük maliyetli, suya ve neme dayanıklı, hidrofobik yeni bir katkı maddesi elde edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen ürün poliolefin esaslı kompozitlerde mikro dolgu maddesi olarak kullanılabilmesinin yanında, selülozun hidrofobik olması istenen farklı uygulamalarda da kullanılabilir.

Mikrokristal selüloz yüzeyi amonyum persülfat başlatıcı kullanılarak misel arayüzü polimerizasyon yöntemiyle poli(metil metakrilat) (PMMA) ve poli(n-bütül metakrilat) (PnBMA) polimerleri ile kaplanmıştır. Misel arayüzü polimerizasyonu için 50°C polimerizasyon sıcaklığı ve 48 saat polimerizasyon süresi optimum polimerizasyon koşulları olarak belirlenmiştir. Her bir modifikasyon için gravimetrik olarak yüzde modifikasyon verimi araştırılmıştır.

ATR-FTIR analizleri ile yüzeydeki polimerlere ait fonksiyonel gruplar karakterize edilmiştir. MKS yüzeyin su temas açısı 33,5°'den 57,0°'ye çıkarılarak hidrofobik karakteri artırılmıştır. Termogravimetrik Analiz (TGA) ile MKS yüzeyinde elde edilen PMMA ve PnBMA polimerlerinin sıcaklıkla bozunma davranışları incelenmiştir. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile selüloz yüzeye modifiye edilen polimerler analiz edilmiştir. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEC) ölçümleri ile MKS yüzeyine kaplanan PMMA ve PnBMA polimerlerinin

moleköl ağırlıkları belirlenmiş ve polidispersite indeksleri (PDI) sırasıyla 1,87 ve 1,46 olarak ölçülmüştür. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ile MKS yüzeyinde elde edilen PMMA ve PnBMA polimerlerinin camsı geçiş sıcaklıklarının 82° ve 21° olduğu görülmüştür. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile PMMA ve PnBMA kaplanan MKS yüzeyin topoğrafyası incelenerek kaplamanın yüzeyde meydana getirdiği değişimler gözlenmiştir.

Sonuç olarak, MKS yüzeylerin misel arayüzü polimerizasyon yöntemi kullanılarak PMMA ve PnBMA ile modifikasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş ve yüzey hidrofobikliği arttırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: misel arayüzü polimerizasyonu, yüzeyde çözünme, yüzey modifikasyonu, mikrokristal selüloz, dolgu maddesi

ABSTRACT

HYROPHOBIC SURFACE MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF MICROCRYSTALLINE CELLULOSE BY ADMICELLAR POLYMERIZATION IN AQUEOUS MEDIUM

Hande ÖZTÜRK

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Olgun GÜVEN

January 2020, 103 pages

Nowadays, plastics account for a significant fraction of municipal solid waste. Significant amount of these plastic wastes are polyolefins: LDPE, LLDPE, HDPE, PP, PET, PS and PVC. Recovery of these polyolefins for recycling causes reduction in their mechanical strength. This situation limits their use in a number of applications. If recycled polyolefins are combined with natural fibers in a composite structure, their mechanical properties can be improved substantially. By this means, their usage areas and market share can be extended while their fraction of solid waste can be reduced.

In the use of natural fibers in composites, incompatibility between hydrophilic fibers and the hydrophobic polymers results in a poor compatibility and in poor ability to transfer stress from the matrix to reinforcing fiber. Among many uses of cellulose, it also commonly serve as natural fiber in polymer composites. Because of its polarity and hydrophilicity, cellulose is less compatible with hydrophobic and nonpolar polyolefins. This causes poor dispersion of fillers and weak interaction between matrix and cellulose filler. Cellulose fiber composites

can also have poor mechanical properties due to swelling. Cellulose's hydrophilicity renders its potential usage as a filler.

The aim of this study is to reduce the hydrophilicity of cellulose surface and increase the compatibility of cellulose with polyolefins as well as its usage in composites. Although many hydrophobization methods applied to cellulose in literature, admicellar polymerization, an easy, clean and cost efficient method that comprises water as a solvent, and less purification steps, has not been investigated adequately, yet. Thus the subject of this thesis work is using admicellar polymerization in hydrophobization of microcrystalline cellulose, in order to obtain a cost efficient, water and moisture resistant filler. The product can be used as micro filler in polyolefin based composites and in applications of hydrophobic cellulose.

By use of ammonium persulfate as an initiator, microcrystalline cellulose (MCC) surface is modified with PMMA and PnBMA polymers by admicellar polymerization. 50°C polymerization temperature and 48 hours of polymerization time are determined as optimum conditions. Percent modification yield is gravimetrically investigated for each modification parameter.

ATR - FTIR analysis are carried out to characterize surface functional groups of modified polymers. Water contact angle of MCC surface is increased from 33.5° to 57.0° by modification. TGA is used for investigation of the thermal decomposition of pure MCC, modified MCC and modified polymers alone. By XPS analysis, the elements of alkyl methacrylates modified on surface, are analyzed. With SEC measurements, molecular weights, molecular weight distributions and polydispersity indexes of surface polymers are investigated. PDI's are measured 1.87 and 1.46 for PMMA and PnBMA polymers, respectively. Glass transition temperatures of PMMA and PnBMA polymers measured as 82° and 21° by DSC measurements. Finally by SEM analysis, the topography of PMMA and PnBMA modified MCC surface is revealed that surface modifications are successfully achieved.

Keywords: admicellar polymerization, adsolubilization, surface modification, microcrystalline cellulose, filler.

TEŞEKKÜR

Bir modern japon savaş sanatı eğitmeni: "Bir başkasından daha iyi olmak değildir önemli olan, önemli olan dün olduğundan daha iyi olmaktır." demiştir. Bu söz, insanın her zaman kendini geliştirmeye devam etmesi gerektiğini ifade etmektedir. Gelişmek aslında kişinin hayatta ilerlemesi gereken "yol"dur. İyi bir yolculuk içinse iyi bir rehberle sahip olmak gerekir.

Öğrencisi olmaktan gurur duyduğum değerli hocam Prof. Dr. Olgun GÜVEN'e, hayatıma hep ışık tutacak kıymetli bir rehber olduğu, düşünce ve davranışlarıyla bana hep örnek olduğu ve çalışma hayatımın yoğun olması nedeniyle ertelediğim tez çalışmamı bitirmem için gösterdiği büyük sabrı, anlayışı ve yardımları için,

Polimer grubumuzda, çalışmalarım da bana yardımcı olan başta değerli hocam Prof. Dr. Murat ŞEN olmak üzere, Dr. Öğr. Üyesi Meshude AKBULUT SÖYLEMEZ'e, XPS ve SEM ölçümlerinde Doç. Dr. Murat BARSBAY'a, DSC ve TGA ölçümlerinde Dr. Tahsin ÇAĞLAYAN, Dr. Feyza GENÇ KIRAÇ ve Davut AKSÜT'e ve SEC ölçümlerinde Dr. S. Duygu SÜTEKİN'e katkılarından dolayı,

Tez çalışmamda yardımlarını esirgemeyen, iyi ki tanıdım dediğim değerli arkadaşlarım Dr. Öğr. Üyesi Bengi Özgün ÖZTÜRK, Mohammadreza Ghaffarlou ve canım arkadaşım Dr. Masoomah MEHRNIA TUTSOY'a,

Bugüne kadar ihtiyacım olduğunda hep yanımda olan, her türlü desteği veren, ailem oldukları için çok mutlu olduğum Kemal Babam'a ve Günay Annem'e,

Hayatım boyunca hep yanımda olan, varlığıyla güç veren, beni bugünlere getiren canım aileme,

Kıymetli eşim, can yoldaşım, en iyi arkadaşım Ali Barış ÖZTÜRK'e, sen olmasaydın bu tezi tamamlamam mümkün olmazdı ve canım oğlum Kemal Batu ÖZTÜRK'e, varlığıyla hayatıma değer kattığı için, çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiv
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	3
2.1 Selüloz.....	3
2.1.1 Selüloz Kaynakları ve Endüstrisi	4
2.1.2 Molekül Yapısı.....	8
2.1.3 Fiziksel Özellikleri.....	11
2.1.4 Reaktivitesi.....	11
2.1.5 Selüloz Partikül Türleri	11
2.2 Mikrokristal Selüloz.....	15
2.2.1 Toz Mikrokristal Selüloz	17
2.2.2 Koloid Mikrokristal Selüloz	18
2.3 Selülozun Hidrofobik Yüzey Modifikasyon Yöntemleri.....	18
2.3.1 Kimyasal Yöntemler	18
2.3.2 Fiziksel Yöntemler	24
2.4 Mikrokristal Selülozun Hidrofobik Yüzey Modifikasyonu	27
2.4.1 Misel Arayüzü Polimerizasyonu	30
2.5 Selülozun Kompozit Dolgu Maddesi Olarak Kullanımında Polimer Matriksle Uyumunu Arttırma Yöntemleri	35
2.5.1 Kimyasal Yöntemler	37
2.5.2 Fiziksel Yöntemler	39
2.5.3 Fiziksel ve Kimyasal Yöntemler.....	40
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	43
3.1 Kullanılan Malzemeler	43
3.1.1 Monomerler	43
3.1.2 Yüzey Aktif Madde (Sümfaktan).....	43

3.1.3 Başlatıcı	44
3.2 Yöntem.....	44
3.2.1 Polimerizasyon Sıcaklığının Modifikasyon Verimine Etkisinin İncelenmesi	45
3.2.2 Polimerizasyon Süresinin Modifikasyon Verimine Etkisinin İncelenmesi	46
3.3 Deneysel Ölçümler.....	47
3.3.1 Modifikasyon Veriminin İncelenmesi	47
3.3.2 ATR – FTIR Spektroskopisi Ölçümleri	48
3.3.3 Temas Açısı Ölçümleri.....	48
3.3.4 Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri	48
3.3.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Ölçümleri.....	48
3.3.6 Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEC) Ölçümleri	49
3.3.7 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Ölçümleri.....	50
3.3.8 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçümleri	51
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	52
4.1 Modifikasyon Verimini Etkileyen Parametreler	52
4.1.1 Polimerizasyon Sıcaklığı.....	52
4.1.2 Polimerizasyon Süresi	57
4.2 PMMA ve PnBMA Modifikasyon Veriminin Karşılaştırılması	61
4.3 Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları.....	63
4.3.1 PMMA mod. MKS'nin Termogravimetrik Analizi	63
4.3.2 PnBMA mod. MKS'nin Termogravimetrik Analizi	67
4.4 Temas Açısı Analizleri.....	69
4.5 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizleri	73
4.6 Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEC) Analizleri	81
4.6.1 PMMA Polimeri için SEC Analizi	81
4.6.2 PnBMA Polimeri için SEC Analizi	83
4.7 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizleri.....	83
4.8 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri	85
5. SONUÇLAR	90
6. KAYNAKLAR.....	93
ÖZGEÇMİŞ	103

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Bitki hücre duvarında selüloz mikrofibrillerin ve selülozun yerleşimi [4].....	4
Şekil 2.2. Selüloz Kaynakları.....	5
Şekil 2.3. Selüloz türevlerinin üretiminde odunun küresel kullanımı (2003) [1].	7
Şekil 2.4. Selülozun molekül yapısı [6].....	8
Şekil 2.5. Selüloz zincirlerinde molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları [14].....	9
Şekil 2.6. Selüloz Mikrofibriller [1].	10
Şekil 2.7. Selüloz hidroksil grubunun (Cell-OH) suyla veya başka bir selüloz hidroksil grubuyla yarışmalı olarak hidrojen bağı yapmasının şematik gösterimi [13].	10
Şekil 2.8. Selüloz partikül türlerinin şematik sınıflandırılması.	12
Şekil 2.9. Farklı selüloz partikül türlerinin SEM ve TEM görüntüleri a) OF'un SEM görüntüsü b) MKS'nin SEM görüntüsü c) MFS'nin TEM görüntüsü d) NFS'nin TEM görüntüsü e) Ağaç SNK'sinin TEM görüntüsü f) t-SNK'nin TEM'i g) AS'nin TEM'i h) BS'nin SEM'i [6].	13
Şekil 2.10. Mikrokrystal selüloz üretimi [17].	16
Şekil 2.11. Mikrokrystal Selüloz.....	18
Şekil 2.12. Selüloz ve trigliseritler arasındaki ester dönüşüm reaksiyonları [24].	20
Şekil 2.13. Selüloz fiberlere aşıl原因 silan bağlayıcı moleküllerin yapıları [13].	22
Şekil 2.14. Mirsen ve limonenin molekül yapısı [13].	23
Şekil 2.15. Florosiloksanların molekül yapıları [13].	23
Şekil 2.16. Nem kontrollü ortamda TCMS'nin selüloz sübstrat ile olası ürünlerinin şematik gösterimi [13].	24
Şekil 2.17. Selüloz yüzeyinin üç basamaklı modifikasyonu. I. SiO ₂ partikülleri, II. 5 PDDA/SS tabakaları, III. Florosiloksan [48].	26
Şekil 2.18. Hekzadesil trimetoksisilan (HDS)'nin molekül yapısı [39].	29
Şekil 2.19. PCL ile üç basamaklı MKS yüzey modifikasyonu [52].	30

Şekil 2.20. Misel arayüzü (Admisel) polimerizasyonunun şematik gösterimi [54].	31
Şekil 2.21. İyonik bir sürfaktanın katı oksit yüzeyinde adsorpsiyonu ve admisel kümelerinin şematik gösterimi, adsorpsiyon izotermi [58].	32
Şekil 2.22. Çözünme ve yüzeyde çözünme [55].	33
Şekil 2.23. Selülozik fiber uyumluluğunu artırmada en sık kullanılan anhidritlerin kimyasal yapısı a. Asetik anhidrit b.Süksinik anhidrit c. Maleik anhidrit d.Ftalik anhidrit [67].	37
Şekil 2.24. Poli(metilen fenil izosiyanat) ile odunun reaksiyonu [67].	38
Şekil 3.1. a. MMA'nın molekül yapısı, b. nBMA'nın molekül yapısı.	43
Şekil 3.2. CTAB'ın iyonik yapısı.	44
Şekil 3.3. Başlatıcı amonyum persülfatın iyonik yapısı.	44
Şekil 3.4. Amonyum persülfat başlatıcı ile PMMA polimerizasyonunun şematik gösterimi.	44
Şekil 3.5. Misel arayüzü polimerizasyon yöntemi ile mikrokristal selüloz yüzeye uygulanan PMMA modifikasyonunun şematik gösterimi [54].	45
Şekil 3.6. SEC sisteminin PS standartları ile birincil kalibrasyonu.	50
Şekil 3.7. Elektronların fotoemisyonu ve xps survey spektrumu [103].	51
Şekil 4.1. Polimerizasyon sıcaklığına karşı % modifikasyon verim grafiği.	54
Şekil 4.2. Saf MKS'nin 4000 – 500 cm ⁻¹ arasındaki FTIR spektrumu.	55
Şekil 4.3. a. Saf MKS ve b. 40°C c. 60°C d. 55°C e. 50°C polimerizasyon sıcaklıklarında, misel arayüzü polimerizasyon yöntemiyle PMMA kaplanan MKS örneklerin 3600 – 1000 cm ⁻¹ arasındaki FTIR spektrumları.	56
Şekil 4.4. Polimerizasyon süresine karşı % modifikasyon verimi grafiği.	58
Şekil 4.5. a.Saf MKS ve b.12 c.24 d.36 e.72 f.48 saat polimerizasyon sürelerinde misel arayüzü polimerizasyon yöntemiyle PMMA kaplanan MKS örneklerin 3600 – 1000 cm ⁻¹ arasındaki FTIR spektrumları.	59
Şekil 4.6. a. Saf MKS, b. PMMA modifiye edilmiş MKS, c. PnBMA modifiye edilmiş MKS örneklerin 3600 – 1000 cm ⁻¹ arasındaki FTIR spektrumları.	62

Şekil 4.7. Saf MKS, PMMA mod. MKS ve çözücü ekstraksiyonu sonrası MKS yüzeyden ayrılan PMMA örneklerin TGA Termogramları.....	64
Şekil 4.8. Saf MKS, PMMA mod. MKS ve çözücü ekstraksiyonu sonrası MKS yüzeyden ayrılan PMMA örneklerin TGA eğrilerinin birinci türevleri.	65
Şekil 4.9. PMMA mod. MKS örneğin TGA Termogramının Origin programında baseline alınıp Savitzky-Golay yöntemiyle düzleştirme ve dekonvolüsyon yapılmış 1. türev grafiği.	66
Şekil 4.10. Saf MKS, PnBMA mod. MKS ve çözücü ekstraksiyonu sonrası MKS yüzeyden ayrılan PnBMA örneklerin TGA Termogramları. ...	67
Şekil 4.11. Saf MKS, PnBMA mod. MKS ve çözücü ekstraksiyonu sonrası MKS yüzeyden ayrılan PnBMA örneklerin TGA eğrilerinin birinci türevleri.....	68
Şekil 4.12. Saf MKS örneğin suyla temas açısı.....	70
Şekil 4.13 4.0 °C'de – 48 saat polimerizasyon sonucu elde edilen MKS örneğin suyla temas açısı.	72
Şekil 4.14. a. 50 °C – 48 saat PMMA mod. MKS, b. 50 °C – 72 saat PMMA mod. MKS örneklerin suyla temas açıları.....	72
Şekil 4.15. PnBMA mod. MKS örneğin suyla temas açısı.	73
Şekil 4.16. Saf MKS, PMMA mod. MKS ve PnBMA mod. MKS'nin Survey Spektrumları.	74
Şekil 4.17. Saf MKS C1s XPS spektrumu.	75
Şekil 4.18. PMMA mod. MKS C1s XPS spektrumu.	77
Şekil 4. 19 PnBMA mod. MKS C1s XPS spektrumu.	79
Şekil 4.20. Saf MKS, PMMA mod. MKS ve PnBMA mod. MKS'ye ait O1s XPS spektrumları.	80
Şekil 4.21. MKS yüzeyinde elde edilen PMMA polimerine ait SEC kromatogramı.....	81
Şekil 4.22. MKS yüzeyinden ayrılan PnBMA polimerine ait SEC kromatogramı.	83
Şekil 4.23. MKS yüzeyine modifiye edilen PMMA polimerinin DSC termogramı ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g).	84
Şekil 4.24. MKS yüzeyine modifiye edilen PnBMA polimerinin DSC termogramı ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g).	85

Şekil 4.25. a. saf MKS partiküllere ait SEM resmi, b. a'daki resmin kesitinde C elementinin dağılımını gösteren SEM-EDX haritası, c. a'daki resmin kesitinde O elementinin dağılımını gösteren SEM-EDX haritası.....	86
Şekil 4.26. Saf MKS partiküllere ait SEM resimleri.	86
Şekil 4.27. a. PMMA mod. MKS örneklere ait SEM resmi, b. C elementinin dağılımını gösteren SEM-EDX haritası, c. O elementinin dağılımını gösteren SEM-EDX haritası.	87
Şekil 4.28. PMMA mod. MKS örneklere ait SEM resimleri.....	87
Şekil 4.29. a. PnBMA mod. MKS örneklere ait SEM resmi, b. C elementinin dağılımını gösteren SEM-EDX haritası, c. O elementinin dağılımını gösteren SEM-EDX haritası.	88
Şekil 4.30. PnBMA mod. MKS örneklere ait SEM resimleri.	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Polimerizasyon sıcaklığının modifikasyon verimine etkisinin incelendiği parametreler.	46
Çizelge 3.2. Polimerizasyon süresinin modifikasyon verimine etkisinin incelendiği parametreler.	47
Çizelge 3.3. PMMA ve PnBMA için 25 °C'de THF'de K ve α değerleri [144].	49
Çizelge 4.1. Polimerizasyon sıcaklığına göre PMMA'nın % modifikasyon verimi.	53
Çizelge 4.2. Polimerizasyon süresine göre PMMA'nın % modifikasyon verimi.	58
Çizelge 4.3. PMMA ve PnBMA'nın aynı şartlarda % modifikasyon verimi.....	62
Çizelge 4.4. PMMA mod. MKS'nin TGA Termogramının 1.türevinin dekonvolüsyon yapılmış grafiğinde PMMA, MKS ve PMMA mod. MKS'ye ait eğrilerin alanları.	66
Çizelge 4.5. Bazı ticari MKS türlerinin su temas açısı değerleri ve 10 örnekte standart sapmaları [100].	69
Çizelge 4.6. Polimerizasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak PMMA ve PnBMA kaplı örneklerin suyla temas açıları.	71
Çizelge 4.7. Saf MKS, PMMA mod. MKS ve PnBMA mod. MKS örneklerin survey spektrumlarındaki O ve C elementlerine ait piklerin maksimum değerlerinin oranları.	75
Çizelge 4.8. MKS C1s XPS spektrumunda fonksiyonel grupların bağlanma enerjileri ve dekonvolüsyon yapılmış piklerinin % alanları.	76
Çizelge 4.9. PMMA mod. MKS C1s XPS spektrumunda fonksiyonel gruplardaki C1s elektronlarının bağlanma enerjileri ve dekonvolüsyon yapılmış piklerinin % alanları.	78
Çizelge 4.10. PnBMA mod. MKS C1s XPS spektrumunda fonksiyonel gruplardaki C1s elektronların bağlanma enerjileri ve dekonvolüsyon yapılmış piklerinin % alanları.	79
Çizelge 4.11. Saf MKS, PMMA mod. MKS ve PnBMA mod. MKS O1s spektrumları Maksimum pik değerleri.	81

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

α	Alfa
β	Beta
μ	Mikro
γ	Gama
M_n	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M_w	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
\bar{D}	Polidispersite İndeksi
T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı

Kısaltmalar

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
AGU	D-Anhidroglukopiranoz birimi
AKD	Alkil Keten Dimer
ASA	Alkenil Süksinik asit Anhidrit
AS	Alg Selülozu
BF	Bitki Fibri
BS	Bakteri Selülozu
CAC	Kritik Admisel Konsantrasyonu
CMC	Kritik Misel Konsantrasyonu
CTP	Hekzadesilpridinyum klorür
CTAB	Setil-N,N,N-trimetilamonyum bromür
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme

DP	Polimerizasyon Derecesi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EHA	2-Etilhekzilakrilat
FI	Fenil İzosiyanat
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
HMC	Kritik Hemimisel Konsantrasyonu
LDPE	Düşük Yoğunluklu Polietilen
LLDPE	Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen
MAPP	Maleik Anhidrit Aşılı Polipropilen
MFS	Mikrofibril Selüloz
MKS	Mikrokristal selüloz
MMA	Metil Metakrilat
nBMA	n-Bütil Metakrilat
NFS	Nanofibril Selüloz
OF	Odun Fibri
OFPM	Oktafloro pentil metakrilat
OTMS	Oktiltrimetoksi Silan
PC	Polikarbonat
PCL	Polikaprolakton
PDDA	Poli(dialildimetil amonyum klorür)
PDI	Polidispersite İndeksi
PET	Polietilen Teraftalat
PFOS	1H, 1H, 2H, 2H-Perflorooktil trimetoksisilan
PMMA	Polimetil Metakrilat

PnBMA	Poli(n-bütül) metakrilat
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVC	Polivinil Klorür
RESS	Süperkritik Çözeltilerin Hızlı Genleşmesi
SEC	Büyükölçü Ayırma Kromatografisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
SS	Sodyum Silikat
SNK	Selüloz Nano Kristal
TCMS	Triklorometil Silan
TDI	2,4-Toluen Diizosiyanat
TEOS	Tetraetoksisilan
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopu
TEMPO	2,2,6,6-Tetrametilpiperidin 1-Oksil
TFEA	Trifloroetil Akriyat
TFPS	3,3,3-Trifloropropil Trimetoksisilan
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofuran
t-SNK	Gömleklili Selüloz Nano Kristali
UV	Ultraviyole
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi

1.GİRİŞ

Selüloz, çok sayıda glikoz biriminden oluşan, bitki hücre duvarının temel bileşeni olup doğada yaygın olarak bulunan, kolay elde edilen, kompleks bir karbonhidrat ve biyobozunur polimerdir. Amorf ve kristalin yapıda, hidrofilik ve yüksek oranda hidrojen bağına sahiptir. Yapısındaki hidroksil gruplarının çokluğu, selülozun nem çekici olmasını sağlamaktadır.

Mikrokristal selüloz (MKS), endüstriyel ölçekte genellikle odun ve pamuk selülozunun seyreltilmiş anorganik asitler ile hidrolizinden elde edilir. Öğütme gibi ek basamaklar gerektirmeden yıkama ve sprey kurutma ile selülozun amorf kısımları kısmen uzaklaştırılarak yüksek oranda kristalin bir yapı elde edilir.

Mikrokristal selüloz gıda, ilaç, kozmetik endüstrilerinde ve biyoteknolojide kıvam arttırıcı, dolgu maddesi, stabilizatör, nem tutucu, iyon değiştirici, ilaç tableti sağlamaştırıcı vb. olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Mikrokristal selüloza, çeşitli modifikasyon yöntemleriyle özgül özellikler kazandırılabilir. Örneğin mikrokristal selülozun hidrofilik yapısı, hidrofobik yapıdaki sentetik polimer matrikslerin içinde dağılmasını zorlaştırmaktadır. Bu matrikslerde mekanik dayanımı arttırmak için fiber kaynağı olarak kullanıldığında, fibere stres transferi zayıf olmakta, elde edilen kompozit kolayca dağılmaktadır. Mikrokristal selülozun yüzey modifikasyonu ile hidrofobikliği artırıldığı takdirde hidrofobik matriksle uyumluluğu da artırılabilir. Bunun için literatürde çeşitli yöntemler kullanılmıştır.

Mikrokristal selüloz yüzeyin hidrofobik modifikasyonunda literatürde yer alan yöntemler arasında ferülik asit, soya fasülyesi yağı, polikaprolakton ile yüzey modifikasyonu, silan ve türevleri gibi bağlayıcı ajanlar ile yüzey modifikasyonu, bilyeli öğütme gibi kimyasal ve mekanokimyasal yöntemler kullanılmaktadır.

Bu tezin konusu olarak mikrokristal selüloz yüzeyin hidrofobik modifikasyonu için misel arayüzü polimerizasyonu kullanılmıştır. Nem tutucu özelliği olan mikrokristal selüloz yüzeyinin, misel arayüzü polimerizasyon yöntemiyle hidrofobik karakteri artırılmıştır.

Misel arayüzü polimerizasyonu, katı yüzeylerde yüzey aktif ajanların (sümfaktan) adsorpsiyonu ile sümfaktan moleküllerinin sulu ortamda iki tabakalı misel arayüzleri

(admiseller) oluşturacak şekilde katı yüzeyi kaplaması ve bu admisellerin hidrofobik iç kısımlarına monomer tutuklanması, ardından tutuklanan monomerin bir başlatıcı yardımıyla uygun şartlarda polimerleştirilmesi ile mümkün olmaktadır.

Yüzeyde çözünme, boya, ilaç, kozmetik, atık dönüşümü, yüzey mühendisliği ve nanoteknoloji gibi pek çok konuda uygulama alanı bulmuştur. Yüzeyde çözünme, sulu fazın iyonik kuvveti, karşit iyon bağlanması, pH, sürfaktan ve sübstratın molekül yapısı, derişimi, sübstrat yüzeyindeki fonksiyonel grupların türü gibi pek çok faktörden etkilenmektedir. Bu nedenle bu tez çalışmasında, mikrokristal selüloz yüzeyinde misel arayüzü dengesinin sağlanması için kullanılan monomerler, sürfaktan, başlatıcı, polimerizasyon sıcaklığı gibi unsurlar literatür detaylıca incelenerek seçilmiştir.

Yüzeyin hidrofobik karakterini artırmak amacıyla metil metakrilat (MMA) ve n-bütül metakrilat monomerleri (nBMA) kullanılmıştır. Sürfaktan olarak monomer ve yüzeyle uyumlu katyonik setil-N,N,N-trimetilamonyum bromür (CTAB) kullanılmıştır. Amonyum persülfat başlatıcı kullanılarak 50 °C'de, ısıyla başlatılan serbest radikal polimerizasyon ile misel arayüzü polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. İnce polimer filmin üzerinde kalan sürfaktan tabakasının yıkanması ve kurutulması ile elde edilen poli(metil metakrilat) ve poli(n-bütül metakrilat) kaplı mikrokristal selüloz yüzeylerde ATR-FTIR spektroskopisi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile polimerlere ait fonksiyonel gruplar belirlenmiştir, temas açısı ile yüzeyin hidrofobik karakteri incelenmiştir. Çözücü ekstraksiyonu yöntemi ve termogravimetrik analiz (TGA) ile yüzeyde elde edilen polimerlerin gravimetrik ve termogravimetrik analizleri yapılmıştır. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile yüzeyde elde edilen polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ile de molekül ağırlıkları belirlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey topoğrafyası incelenmiştir.

Sonuç olarak, MKS yüzeylerin misel arayüzü polimerizasyon yöntemi kullanılarak PMMA ve PnBMA ile modifikasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş ve yüzey hidrofobikliği arttırılmıştır.

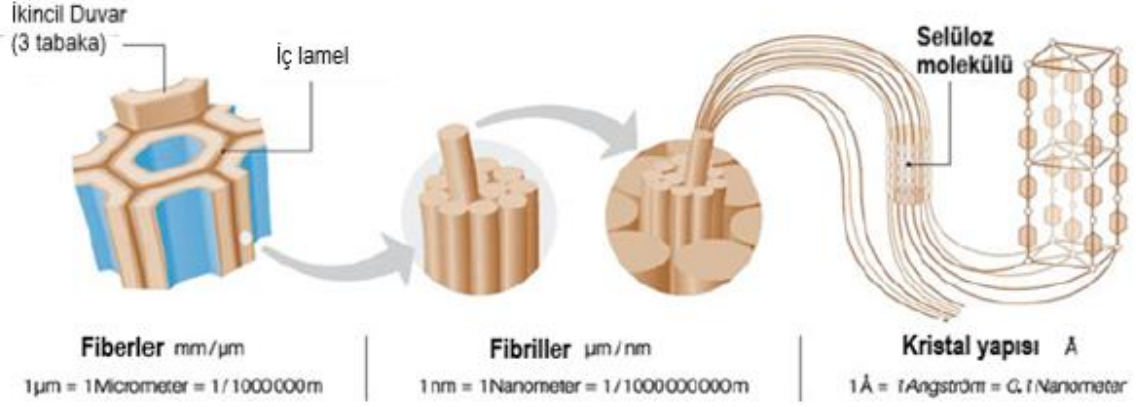
2.GENEL BİLGİLER

2.1 Selüloz

Selüloz günümüzde en yaygın bulunan, yenilenebilir doğal bir polimerdir. Örneğin fotosentezle, pamuk bitkisinin tohum liflerinde saf halde; çoğunlukla odunsu bitkilerin hücre duvarlarında lignin ve diğer polisakkaritlerle (hemiselülozlar) bağlanmış halde her yıl doğada yaklaşık olarak 10^{11} - 10^{12} ton selüloz üretilmektedir [1].

Selüloz iki genel amaçla kullanılan bir polimer hammaddesidir. Yapı malzemesi olarak ham odun formunda ve pamuk veya keten gibi tekstil iplikler formunda veya kağıt ve kereste formunda yüzyıllarca insanlığın ihtiyaçlarını karşılamıştır. Diğer yandan endüstride ve ev yaşantısında pek çok alanda, selüloz esaslı iplik ve filmlerin ve çeşitli, kararlı selüloz türevlerinin kimyasal üretiminde kullanılan çok amaçlı bir başlangıç maddesidir. Selüloz fiberlerin boyanması, odunun yanması, kömürün hazırlanması, çürümeyle selülozun biyobozunması hakkında deneysel bilgilere binlerce yıl önceden ulaşılmıştır [2].

Selüloz ilk defa 1838'de, Fransız kimyager Anselme Payen tarafından, farklı bitki dokuları asit ve amonyakla muamele edilip su, alkol ve eterden ekstrakte edilerek, dayanıklı, lifli, katı bir malzeme halinde elde edilmiştir [3]. Payen, pamukta da aynı maddeyi keşfetmiş, elementel analizle maddenin elementel formülünü $(C_6H_{10}O_5)_n$ şeklinde tanımlamıştır. Odunu nitrik asit ve ardından sodyum hidroksitle muamele ettikten sonra elde ettiği malzemeye 'les cellulés' ismini vermiştir. Bu bitki bileşeni için 'selüloz' adı ilk kez 1839'da, yine Payen'in çalışmalarına dayanan Fransız Akademisi tarafından yayımlanan bir raporda geçmiştir. Selüloz, kimyasal reaksiyonlar ve imalatta 150 yıldır hammadde olarak kullanılmaktadır [1].



Şekil 2.1. Bitki hücre duvarında selüloz mikrofibrillerin ve selülozun yerleşimi [4].

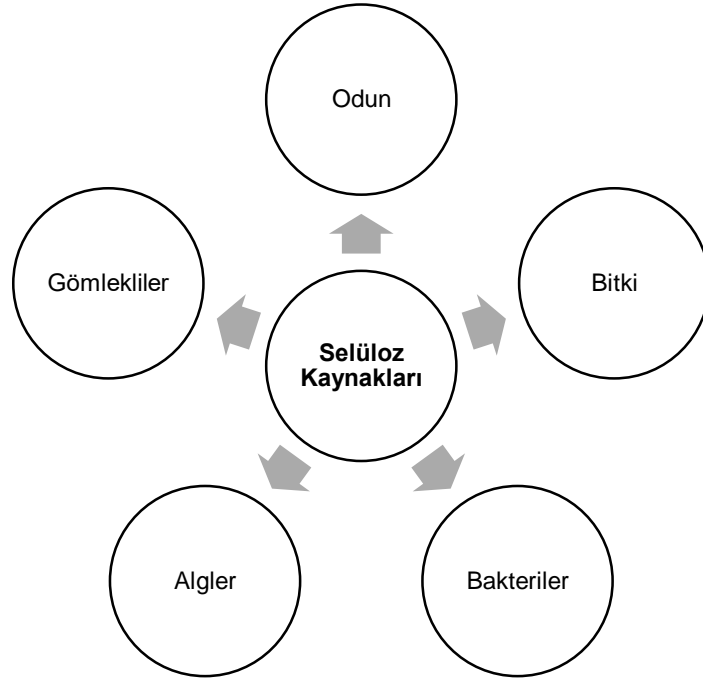
Şekil 2.1’de bitki hücre duvarındaki selüloz mikrofibrillerin yerleşimi görülmektedir. Mikrofibriller uzun zincirli glikoz moleküllerinden oluşmaktadır.

2.1.1 Selüloz Kaynakları ve Endüstrisi

2.1.1.1 Selüloz Kaynakları

Selülozun yaygın formları pamuk, odun ve diğer bitki lifleridir. Odunun kütlece %40-50’si, ketenin %80’i, pamuk lifinin %90’ı selülozdur. Doğanın her yıl 500-1000 milyar ton saf selüloz ürettiği tahmin edilmektedir [5]. Bitkilerden başka yeşil algler, mantar membranları, siyanobakteriler, gömlekliler (tunicates) gibi primitif deniz canlıları da hücre duvarlarında selüloz biriktirirler. Şekil 2.2’de selüloz kaynakları görülmektedir. Genel olarak selülozun ekstraksiyonu saflaştırılmış odunla başlar. Odundan lignin, hemiselüloz ve safsızlıkların ayrılması işleminin sonunda bir hamur (posa) elde edilir [6] Bunun yanında selüloz fiberlerin kağıt atıklardan, kumaş atıklarından veya tarımsal mahsül atıklarından kimyasal veya mekanik olarak ayrılmasıyla elde edilen lifli malzemeye de hamur (posa) denmektedir ve selüloz endüstrisinde çeşitli uygulamalarda ham madde olarak kullanılmaktadır. Elde edilen hamurun veya posanın (pulp) en yaygın ticari türleri olan beyazlatılmış Kraft hamuru (bleached Kraft pulp) ve çözücü hamuru (dissolving pulp) sırasıyla kağıt üretiminde ve rejenere selüloz ürünlerinin, örneğin rayonun üretiminde kullanılır.

Odun gibi bitkiler de ilgi çekici selüloz kaynaklarıdır, odun gibi saflaştırılırlar. Selüloz partikül çeşitliliği açısından oldukça zengindirler. Selüloz partikül eldesinde kullanılan bitkiler arasında pamuk, rami, sisal, keten, buğday sapı, patates yumrusu, şeker kamışı posası, soya fasülyesi, muz çiçeği sapı, vb. vardır.



Şekil 2.2. Selüloz Kaynakları.

Selüloz mikrofibril ürettiği bilinen tek canlı gömleklilerdir (tunicates). Gömlekliler deniz hayvanlarının bir ailesidir ve bir protein matriksi içine gömülü selüloz mikrofibril içeren bir gömleklileri vardır [7]. Olgun türlerindeki bu kalın derimsi manto selüloz mikrofibril kaynağı olarak kullanılmaktadır. Pek çok türü üzerinde çalışılmıştır ve mikrofibril yapılarında ufak farklılıklar görülmüştür.

Alglerin pek çok türü (yeşil, gri, kırmızı, sarı-yeşil, vb.) hücre duvarında selüloz mikrofibril üretir. Biyosentez işlemleri farklı olduğundan üretilen bu selüloz mikrofibrillerin yapılarında önemli farklar olur. Pek çok araştırmacı yeşil algden elde edilen mikrofibrilleri tercih eder. Yeşil alglerde benzer selüloz mikrofibril biyosentezi olduğundan, benzer mikrofibril yapısı elde edilir [6].

Selüloz üreten bakterilerin en çok çalışılan türü *Glukoz asetobakter xylinus*'tur. Özel kültür şartlarında bakteri, selüloz mikrofibrillerden oluşan ve yaklaşık %97 su içeren, 'pelikül' denilen kalın bir jel halinde mikrofibril salgılar [8]. Bakterinin neden selüloz ürettiği bilinmemektedir fakat UV ışığa karşı koruma olarak veya mantar, maya ve diğer organizmaların saldırısına karşı bariyer olarak, hayatta kalma amacıyla gerekli olduğu düşünülmektedir. Bakteriyel selüloz mikrofibrillerin avantajı, kültür şartlarını ayarlayarak mikrofibril oluşumunda ve kristallenmesinde çeşitlilik elde edilmesidir [6].

2.1.1.2 Selüloz Endüstrisi

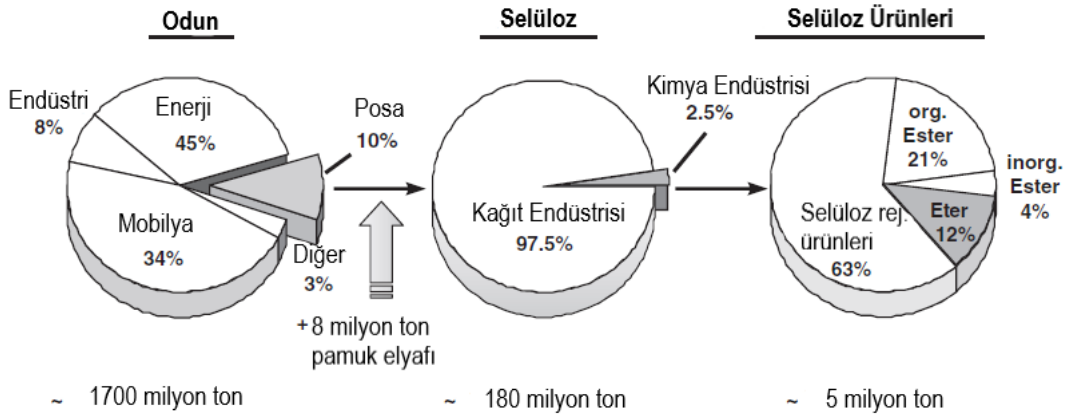
1839'daki keşfinden binlerce yıl önce 'bitki hücre duvarı şekeri' selüloz, giyim eşyası imalatında, yapı malzemesi olarak ve enerji üretiminde kullanılmıştır. Selülozun polimerik yapısı tanımlanıp yeterince anlaşılmadan önce de kimyasal reaksiyonlar için öncü madde olarak kullanılmıştır. Selülozik malzemeler Mısır papirüslerinden beri insan kültürünün önemli bir parçasını oluşturmuşlardır. Bu yoldaki kilometre taşlarından biri selüloz nitratın 1846'da Schönbein tarafından keşfidir. Ardından 1857'de Schweizer tarafından kendi adını verdiği 'Schweizer reaktifi' (bakırlı amonyak hidroksit çözeltisi) adıyla ilk selüloz çözücüsü üretilmiştir. 1865'te Schützenberger, organik çözücülerde çözünebilen selüloz asetatı sentezlemiştir. Yaygın adı 'selüloit' olan, kısmi fonksiyonel selüloz nitrat kafuru (plastikleştirici) ile karıştırılarak elde edilen yumuşatıcı, 'plastik' olarak kullanılan ilk polimerik malzemelerden biridir. Gözlük çerçevesi, tarak ve film malzemesi yapımında kullanım alanı bulmuştur [1].

1870'te ilk termoplastik polimer ürününün teknik sentezi gerçekleşmiştir. Selüloz nitrat, selülozun nitrik asitle reaksiyonundan elde edilmiştir. Bu gelişmeler göstermiştir ki, biyopolimer selülozun kimyasal modifikasyonu ile endüstriyel ölçekte yeni malzemeler üretilebilir [9].

Yüksek oranda azot içeren selüloz nitratlar askeri amaçlarla oldukça geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Bugün, selüloz nitrat ticari kar getiren tek anorganik selüloz esteridir. Son yüzyılda selüloz tabanlı yapay ipliklerin büyük bir kısmı 1892'de keşfedilen viskoz işlemi ile üretilmektedir. Bugün dünya genelinde yılda 3 milyon ton iplik bu yöntemle üretilmektedir. Selülozun yapısının açıklanması ve bir polimer araştırma dalı olarak selüloz kimyasının ortaya çıkışı, 1920'lerde Hermann Staudinger'in öncü olduğu çalışmalarla olmuştur. Haworth, öncesinde molekül içindeki ve glikoz birimleri arasındaki kovalent bağları keşfetmiştir. Staudinger, selülozun yapısının D-glikoz birimlerinin basit bir kümeleşmesinden ibaret olmadığını, glikoz birimlerinin sıkıca bir araya gelip dizilerek kovalent bağlı uzun molekül zincirleri oluşturduğunu fark etmiştir [7]. Selüloz molekülünün polimerik hali ve sonuçta oluşan polimer-analog reaksiyonlarının keşfi polimer biliminin başlangıcı olmuştur. Staudinger bu kavramı diğer zincir moleküllere de uygulayarak 1953'te Kimya Nobel ödülünü almıştır.

Bugünün perspektifinde selüloz yılda 2 milyar ton üretilmektedir ve en yaygın kullanılan doğal organik polimer olmaktadır. Ayrıca yenilenebilir ve çevre dostu biyoyumlu malzemelere artan talebi karşılayan çok önemli bir hammadde kaynağıdır. Selülozun teknik işlenmesinde odun halen birincil hammadde kaynağıdır. Üretilen posanın büyük bir miktarı (>%97) kağıt ve mukavva üretiminde kullanılmaktadır. Yaklaşık olarak %2.5 selüloz posası kimya endüstrilerinde kullanılmaktadır ve bunun %0.24'ü (2003'te 4.8 milyon ton) çeşitli selüloz ester ve eterlerinin sentezinde ve rejenere selüloz fiberlerinin ve filmlerinin üretiminde kullanılmaktadır [9, 10].

İlk kez 1905'te W.Suida'nın yayınında selüloz eterlerinden bahsedilmiştir. 1912'de Lilienfeld selülozun dimetil sülfat ile reaksiyonundan suda çözünebilir selüloz türevleri elde etmiştir. 1927'de metil selülozun ilk endüstriyel üretimi Almanya'da yapılmıştır. Karboksimetil selüloz, sentetik deterjanların ve temizleme ajanlarının kalitesini arttırdığı için 1935'te büyük ölçekte üretimine başlanmıştır. Kısa bir süre sonra petrol sondaj akışkanlarında kullanılmaya başlanmasıyla ekonomik önemi artmıştır. 1950'den beri selüloz eterlerin üretimi küresel ölçüde artmıştır [11].



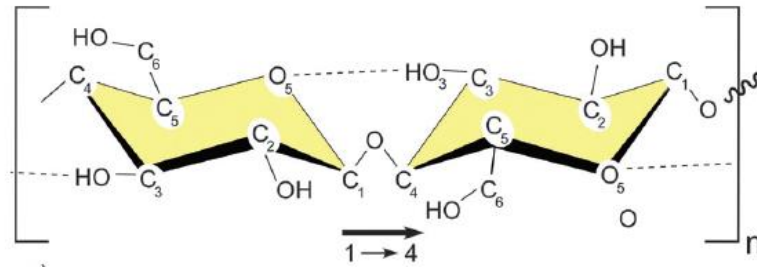
Şekil 2.3. Selüloz türevlerinin üretiminde odunun küresel kullanımı (2003) [1].

Şekil 2.3'te 2003'te odundan elde edilen selülozun dünya genelinde kullanımı gösterilmektedir. Yaklaşık 1700 milyon ton ağaç odununun, yaklaşık %80'i mobilya üretiminde ve enerji üretiminde kullanılmaktadır. Sadece %10'u posa üretiminde kullanılmaktadır. Posa tüketiminin %97,5'i kağıt endüstrisinde olmaktadır. Kalan %2,5 kimya endüstrisinde kullanılmaktadır. Bu hacim yaklaşık 5 milyon tondur ve

çeşitli selüloz ürünlerinin üretiminde kullanılmaktadır. Bunun çok küçük bir kısmı, %12'si selüloz eterleri grubunda yer alır ve bunun %90'ı inşaat sektöründe kullanılır. Kalan %10'u da diğer uygulamalarda (gıda, kozmetik ve farmasötik ürünler) kullanılır [1, 9].

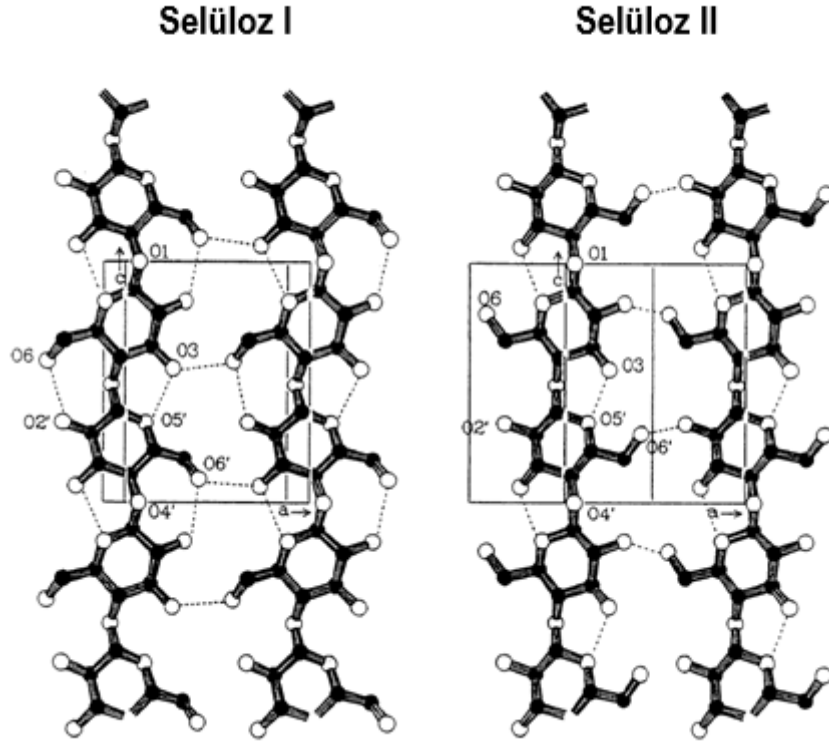
2.1.2 Molekül Yapısı

Selüloz birbirine β -(1→4)-glikosidik bağlarından bağlanan, D-anhidroglukopiranoz (AGU) birimlerinden oluşan doğrusal, sindiyotaktik bir homopolimerdir. Şekil 2.4'te selülozun molekül yapısı görülmektedir.



Şekil 2.4. Selülozun molekül yapısı [6].

Yapısal formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ 'dir; selülozun kaynağına göre n, 10000 ile 15000 arasında değişir. Doğada bulunan selüloz, 10000'in üzerinde polimerizasyon derecesine ve 2 000 000 g/mol molekül ağırlığına sahip olurken, izole edildiğinde izolasyon metoduna bağlı olarak ortalama polimerizasyon derecesi 300 – 3000 arasında değişmekte, bu da ortalama 50 000 ile 500 000 g/mol arasında molekül ağırlığına karşılık gelmektedir [12]. Tekrarlayan birimi iki tane anhidroglukoz biriminden oluşur ve altı tane hidroksil (-OH) grubu içerir. Bu gruplar sayesinde molekül içi ve moleküller arası güçlü hidrojen bağları yapabilmektedir. Yapısındaki bu güçlü hidrojen bağları, selülozu daha sıkışık bir düzen almaya zorlar, doğrusal hale getirir ve kristallenme derecesini arttırarak suda ve pek çok yaygın çözücüde çözünmesini zorlaştırır [6, 13]. Şekil 2.5'te selüloz molekülündeki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları görülmektedir.

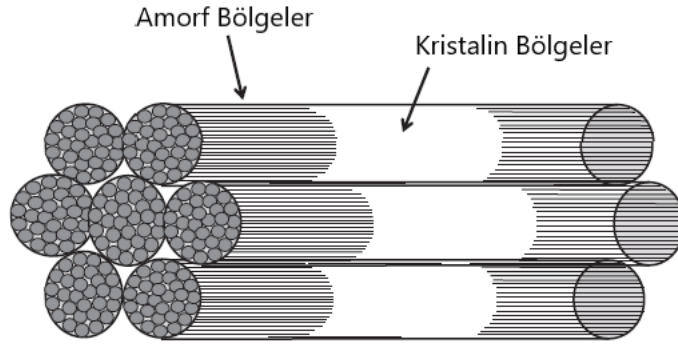


Şekil 2.5. Selüloz zincirlerinde molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları [14]. Molekül içi hidrojen bağları selüloz molekülünün düşük esnekliğinden ve kristalin bölgelerdeki kristal kafes yapısı içinde, selüloz moleküllerinin sarmal düzeni almasından sorumludur. β -glikosidik bağları da zincir sıklığını arttırmaktadır. Bu durum çözelti viskozitesinin artmasına, kristallenmeye güçlü eğilim olmasına ve iplikleşmeye neden olur [1].

Biyosentezi sırasında, hidroksil grupları ve bitişik moleküllerin oksijenleri arasındaki van der Waals ve moleküller arası hidrojen bağları pek çok selüloz zincirinin paralel istiflenmesini ve elemental fibrillerin oluşmasını sağlar, bu elemental fibriller de kümeleşerek 5 - 50 nm çapında ve çeşitli mikron uzunluklarında mikrofibrillerin oluşmasını sağlar [6].

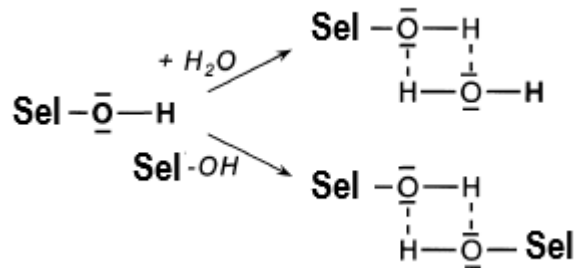
Bu mikrofibriller saf kristalin selüloz olarak çok yüksek gerilme dayanımına, yüksek aksiyal dayanıma ve elastik modülüsüne sahiptir (sırasıyla 10 ve 150 GPa). Buna ek olarak bitki selüloz fiberlerinin yüksek Young modülüsüne (128 GPa) sahip olduğu görülmüştür. Bu mikrofibriller ağaçların, bitkilerin, gömlekliler gibi bazı deniz canlılarının, bazı alg ve bakterilerin fiziksel dayanıklılığını sağlayan temel bileşendir [6, 15].

Selülozun morfolojisine bakıldığında, yüksek oranda kristalin ve düşük oranda da amorf bir yapıya sahip olduğu görülür. Şekil 2.6'da selüloz mikrofibrillerin amorf ve kristalin bölgeleri görülmektedir. Selülozun kistallenme derecesi, kaynağına ve önışlem uygulanıp uygulanmadığına bağlı olarak %40-60 dolayındadır. Selülozun morfolojisi, reaktivitesini önemli ölçüde etkiler. Amorf bölgelerinde yer alan hidroksil gruplarının kolay ulaşılabilir olması selülozun reaktivitesini artırırken, daha sıkışık kristalin bölgelerdeki hidroksil grupları daha zor ulaşılabilir olup selülozun reaktivitesini azaltır.



Şekil 2.6. Selüloz Mikrofibriller [1].

Diğer yandan selüloz fiberlerin yüzeyinde yer alan ve dışarı yönelmiş AGU grupları, topokimyasal olarak oldukça reaktiftir [16]. Selüloz hidroksil gruplarının su molekülleriyle etkileşimine bağlı olarak yüksek higroskopikliğe sahiptir, diğer yandan düzenli molekül yapısı suda çözünmesini engeller. Şekil 2.7'de görülebileceği gibi selülozun suyla etkileşiminde, selülozun hidroksil gruplarının kendi içlerinde hidrojen bağı yapmaları ile selüloz moleküllerinin hidroksil gruplarıyla su moleküllerinin hidrojen bağı yapmaları yarışmalıdır.



Şekil 2.7. Selüloz hidroksil grubunun (Cell-OH) suyla veya başka bir selüloz hidroksil grubuyla yarışmalı olarak hidrojen bağı yapmasının şematik gösterimi [13].

2.1.3 Fiziksel Özellikleri

Selüloz oldukça nem çekici bir malzemedir. Normal şartlarda (20 °C ve %60 bağıl nem) %8-14 oranında su tutar. Suda şişer fakat suda ve seyreltik asitlerde çözünmez. Derişik asitlerde çözünmesi mümkün olabilir ancak bu da çokça selüloz zincirinin bozunmasıyla sonuçlanır. Bazik çözücüler aşırı şişmeye ve düşük molekül ağırlıklı bölümlerin ($DP \leq 200$) bozunmasına neden olur. Selüloz erimez, saf doğal selülozun termal bozunması 180 °C ve üstündeki sıcaklıklarda başlar, kahverengileşme görülür. 250-300°C üzerinde kuru sıcak uygulamada malzeme tamamen bozunur. Alevlenme noktası 290 °C'nin üzerindedir [1].

2.1.4 Reaktivitesi

Selülozun daha az düzenli amorf bölgeleri, belirgin bir şekilde düzenli kristalin bölgelerine göre daha reaktiftir. Kimyasal reaksiyonlar daima fibrillerin düzensiz yüzeylerinde başlar. Kolay ulaşılamaz, geçirimsiz kristalin bölgelerde ya hiç ya da çok az etki gözlenir. Selülozun kimyasal reaktivitesi katı halinin supramoleküler yapısı tarafından belirlenir. Kolay ulaşılabilir bölgelerdeki glikosidik bağlar, eğer oksitlenmiş bölgeler de varsa, çok düzenli kristalitlerin içindeki glikosidik bağlara göre 1000-5000 kat daha hızlı açılır. Selüloz sübstratların reaktivitesi, şişme, çözücü değişimi, yapı gevşeten katkı maddelerinin eklenmesi, asit, baz veya enzimle bozunma, mekanik öğütme gibi aktivasyon uygulamalarıyla arttırılabilir. Bütün uygulamalar fibril öbeklerini açarak, ulaşılabilir yüzeyleri arttırmayı amaçlar. Suda ve diğer polar sıvılarda şişme, en yaygın kullanılan aktivasyon işlemidir [1].

2.1.5 Selüloz Partikül Türleri

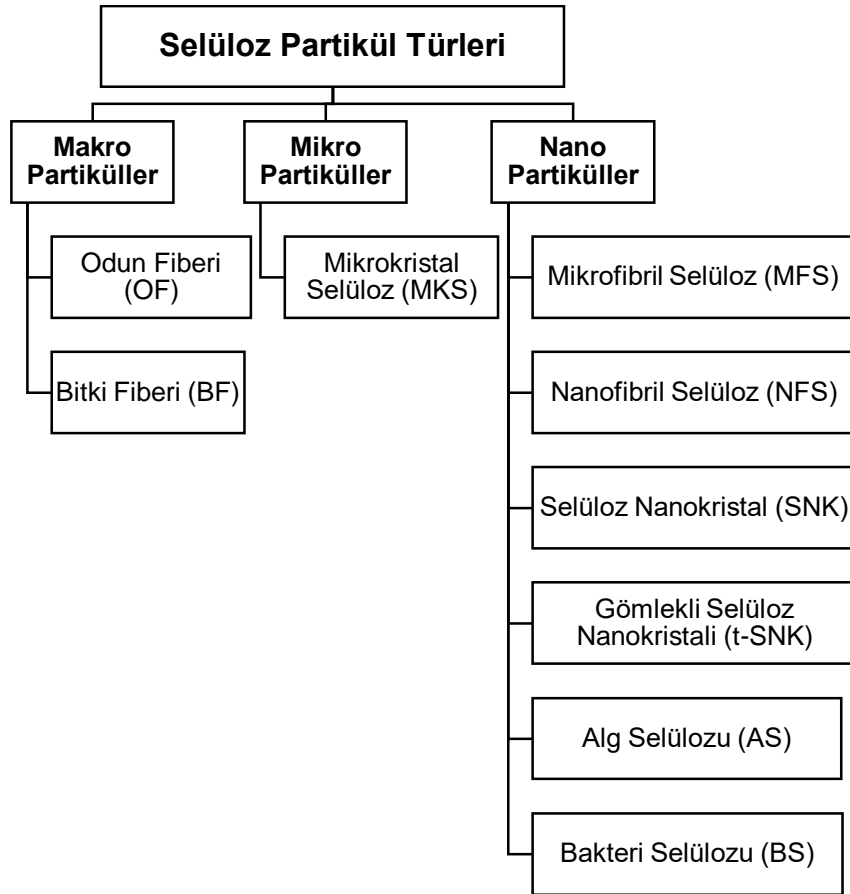
Selüloz pek çok farklı bitki ve hayvandan ekstrakte edilebilir ve ticari uygulamalarda kullanılan çok çeşitli selüloz partikül türü vardır. Bu çeşitliliği iki ana faktör belirlemektedir:

1. Selülozun kaynağına bağlı olarak kristalin selüloz mikrofibrillerinin biyosentezi,
2. Selüloz partiküllerinin selüloz mikrofibrillerden, herhangi bir önışlem, ayrışma veya yapıbozma işlemi içeren ekstraksiyon işlemi.

Bu işlemlere ek olarak yüzey modifikasyonu ile örneğin, TEMPO bölgesel seçici oksidasyon, sülfonlama, karboksilleme, asetilleme, silan vb. polimerler aşılama,

sülfaktan ve polielektrolit adsorpsiyonu uygulamaları ile selüloz partiküllere ek fonksiyonellikler kazandırılmaktadır.

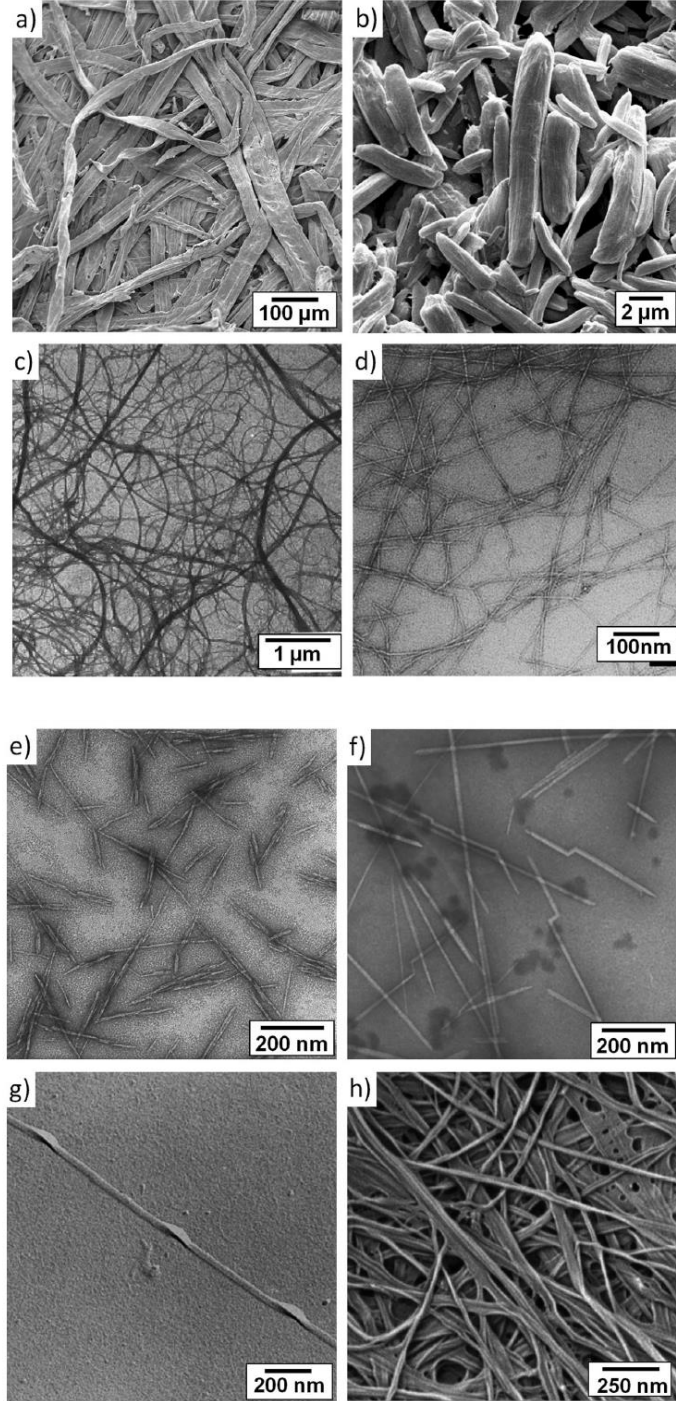
Terminolojideki güncel eğilime bağlı olarak kaynak maddesine ve ekstraksiyon metoduna göre dokuz temel selüloz partikül türü ortaya çıkmaktadır. Bunun yanında partiküller boyutlarına, morfolojilerine, kristalinitelerine göre de ayrılmaktadır. Selüloz partiküllerin nano ölçüde en az bir tane boyutu olanlarına selüloz nanopartiküller denilmektedir. Bunlar mikrofibril selüloz (MFS), nanofibril selüloz (NFS), selüloz nanokristal (SNK), gömlekli selüloz nanokristali (t-SNK), alg selülozu (AS) ve bakteri selülozudur (BS). Bunların yanında makro ve mikro ölçekte partiküller, odun fiberi (OF), bitki fiberi (BF) ve mikrokristal selüloz (MKS) yer almaktadır. Şekil 2.8'de selüloz partikül türlerin şematik sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 2.8. Selüloz partikül türlerinin şematik sınıflandırılması.

Odun fiberinin (OF) uzunluğu 2000 μm 'den fazla olup en büyük selüloz partikülüdür (Şekil 2.9.a). Saflaştırılmış partiküller (beyazlatılmış Kraft hamuru, çözücü hamuru,

vb.) odun ve bitki hücrelerinden oluşur ve çapları 10 mikron, uzunlukları milimetre ölçüsündedir. Yüksek oranda selüloz içerirler. Kristaliniteleri (%43-65) dolayındadır.



Şekil 2.9. Farklı selüloz partikül türlerinin SEM ve TEM görüntüleri a) OF'un SEM görüntüsü b) MKS'nin SEM görüntüsü c) MFS'nin TEM görüntüsü d) NFS'nin TEM görüntüsü e) Ağaç SNK'sinin TEM görüntüsü f) t-SNK'nin TEM'i g) AS'nin TEM'i h) BS'nin SEM'i [6].

Mikrofibril selüloz (MFS), yüksek safılıktaki OF ve BF'lerin mekanik öğütmeye tabi tutulmasıyla elde edilir (Şekil 2.9.c). MFS'ler gıda ve kozmetik sektöründe kıvam arttırıcı olarak kullanılmaktadırlar. MFS partikülleri her biri 36 selüloz zincirinden oluşan çoklu elementel fibriller içerir. Partiküllerin en boy oranı yüksektir (10-100 nm en, 0,5-10 µm uzunluk). Amorf ve kristalin yapıda, %100'e yakın selüloz içerirler.

Nanofibril selüloz (NFS) partiküller yine OF ve BF'nin mekanik olarak öğütülmesinde fibrilleşmeyi kolaylaştırmak amacıyla özel tekniklerin uygulandığı ince selüloz fibrilleridir (Şekil 2.9.d). NFS'lerin en boy oranı yüksektir (4-20 nm en, 500-2000 nm uzunluk). Amorf ve kristalin yapıda, %100'e yakın selüloz içerirler. NFS ve MFS arasındaki fark, fibrilasyon işleminin sonunda NFS'lerin daha ince partikül çapına sahip olmalarıdır, ancak literatürde adlandırmada zaman zaman karıştırılırlar.

Selüloz nanokristaller (SNK), OF, BF, MKS, MFS veya NFS'nin asit hidrolizi sonrası elde edilen çubuksu veya fırça biçimli partiküllerdir (Şekil 2.9.e). Bu partiküller nanokristalin selüloz, selüloz fırçalar, selüloz nanofırçalar şeklinde de adlandırılmışlardır. SNK'lerin yüksek en boy oranı (2-5 nm en, 50-500 nm uzunluk) vardır. Yüksek oranda kristalin (%54-88) yapıda ve %100'e yakın selüloz içerirler. NKS'ler fırçaya benzerler çünkü kristal uçlarında asit hidrolizinden kaynaklandığı düşünülen incelme görülmektedir.

Gömlekli selüloz nanokristalleri (t-NKS) partikülleri gömleklilerin asit hidrolizinden elde edilir (Şekil 2.9.f). Diğer NKS'lerden ayrılırlar çünkü partikül morfolojisi, kristal yapısı ve mekanik özellikler bakımından farklılık gösterirler. Kurdele şeklindeki t-NKS'lerin ~8 nm yükseklik, ~20 nm en ve ~100-4000 nm uzunluğu vardır. En boy oranı 70-100 arasındadır. Yüksek oranda kristalin (%85-100) ve %100 oranında selüloz içerirler. Bunlar selüloz nanokristal partikülleri içinde en yüksek kristaliniteye ve en boy oranına sahiptir.

Alg selülozu (AS) partikülleri asit hidrolizi ve mekanik öğütme ile alglerin hücre duvarından ekstrakte edilen mikrofibril partiküllerdir (Şekil 2.11.g). Elde edilen mikrofibrillerin boyu mikron ölçüsündedir ve yüksek en boy oranına (>40) sahiptirler.

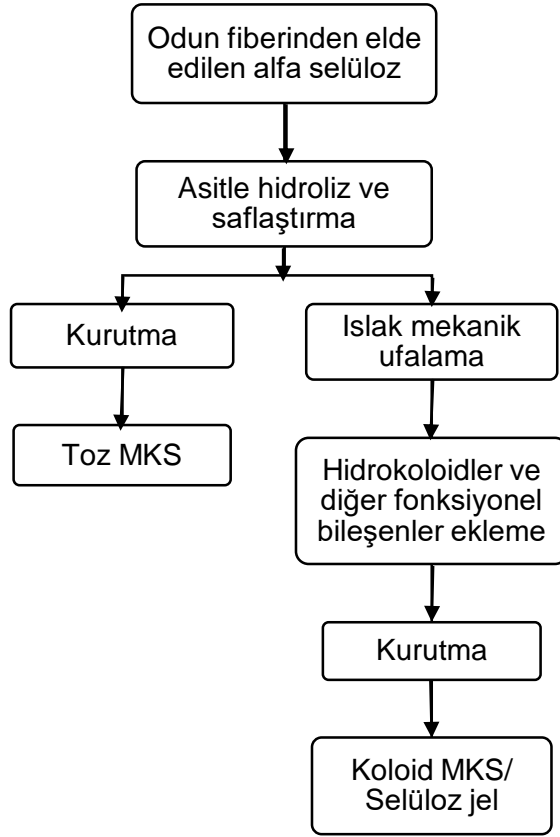
Bakteri selülozu (BS) partiküllerinin uzunluğu mikron boyutunda, en boy oranı 50'den büyüktür (Şekil 2.9.h) [6, 14].

2.2 Mikrokristal Selüloz

Selüloz fiberler milyonlarca mikrofibrilden oluşur. Her bir mikrofibril ise iki bölgeden oluşur: parakristalin bölge, selüloz zincirlerinin amorf esnek bir bölgesidir; kristalin bölge ise selüloz zincirlerinin sık istiflenmiş demetler halinde katı doğrusal bir yerleşim aldığı bölgedir. Lignin ve hemiselüloz içermeyen, yüksek oranda selüloz içeren MKS'ler, birbirine güçlü hidrojen bağlarıyla bağlı, çeşitli boyutta selüloz mikrofibril demetlerinden oluşur. İşlenmemiş selüloz molekülünün tamamında asit ve baza dayanıksız bağlar vardır ve bu bağların kristalin bölgelerde olanları kolay ulaşılabilir değildir. Amorf bölgelerdeki bu dayanıksız bağların asitle hidroliz edilerek uzaklaştırılması ile mikrokristal selüloz elde edilir. Mikrokristal selülozun kristalinitesi %80-85 arasındadır. Öğütülmüş, saf, ham selüloz fiberde bu oran %45 kristalin, %55 amorf şeklindedir [17].

Mikrokristal selülozun üretiminde hammadde olarak odun fiberinden özel olarak elde edilen α -selüloz kullanılır (Şekil 2.10). Odun fiberi, büyük kağıt rulolar halinde kuru sıkıştırılmış formda üretim bandına katılır, genellikle belirli bir asit konsantrasyonu içeren deiyonize suyla karıştırılır. Sülfürik asit, partikül yüzeyinde negatif bir yüzey yükü meydana getirerek en dayanıklı süspansiyonları oluşturduğu için en çok tercih edilen asittir, ancak diğer asitler (hidroklorik asit, maleik asit, vs.) de kullanılmaktadır.

Asit, selüloz polimer zincirinin daha az düzenli amorf bölgelerine saldırmayı tercih eder. Bu sayede kristalin bölgeler açığa çıkarak selüloz kristalit kümelerini oluşturur. İşlem, polimerizasyon derecesinin değişmediği bir noktaya ulaşılan kadar devam eder. Daha sonra karışım deiyonize suyla seyreltilerek reaksiyon sonlandırılır. Ardından bir seri ayırma yöntemiyle (santrifüj veya filtrasyon) ve yıkama, durulama basamağı ile elde edilen posa nötralize edilip safsızlıklar uzaklaştırılır. Posa sprey kurutmaya tabi tutulduktan sonra tozlaştırılır veya koloidal jel olacak şekilde işlenir. Kristalin fibrillerin kurutulması ile çok gözenekli partikül öbekleri oluşur. Bu gözeneklilik MKS partikül yüzeyinde su veya yağ adsorplama kapasitesini oldukça artırır.



Şekil 2.10. Mikrokrystal selüloz üretimi [17].

Diğer yandan MKS tozu suya konulduğunda çözünme olmaz, kısmen bir şişme olur. Sözde su tutma kapasitesi düşüktür, çünkü bu sadece yüzey etkisidir. Mikrokrystal selülozün kimyasal yapısı, doğal selülozün kimyasal kompozisyonu ile benzerdir. Molekül lineer, düz zincirli 1→4 bağlı β-D-glukoz monomerlerinden oluşur. Amorf kısımların asitle ayrılmasından sonra MKS'nin molekül ağırlığı, işlenmemiş selülozdan daha düşük olup 30000 ve 50000 g mol⁻¹ arasında değişir. Ortalama 36000 g mol⁻¹'dür. Polimerizasyon derecesi genellikle 400'den azdır. Selüloz içeriği kuru maddeye bağlı olarak en az %97'dir, ürün beyaz, saf, kokusuz tozdur [17].

Partiküller gözenekli, yaklaşık 10-50 µm çapında, ve yüksek kristaliniteye sahiptirler. Genellikle MKS öbekleri, kompozitlerde kullanılmadan önce küçük mikron boyutunda çubuksu partiküllere bölünür (1-10 µm) [6].

Mikrokrystal selüloz ilk kez 1955 yılında AVISEL ticari adıyla üretilmiştir. Selülozik malzemenin amorf kısımları HCl ile hidroliz edildikten sonra ilaç endüstrisinde dolgu maddesi ve ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanılmıştır. Gıda endüstrisinde MKS'nin suda dispersiyonundan hidrokolloit elde edilerek köpük stabilitesi ve kıvam arttırma vs.

amaçlı kullanılmıştır. MKS partikülleri ticari polimerlerle harmanlanarak daha dayanıklı malzemelerin, çoğunlukla biyokompozitlerin üretiminde kullanılmış ve gerilme dayanımının arttığı, karışım maliyetinin düştüğü gözlenmiştir [18].

2.2.1 Toz Mikrokristal Selüloz

Toz MKS, α -selülozun hidrolizinden hemen sonra kristalin demetlerinin kurutulmasıyla elde edilir. Oldukça gözenekli yapılar içerir. Bu gözeneklilik MKS partiküllerinin yüzeylerine yüksek oranda su ve yağ adsorplayabilmesini sağlar. MKS'nin toz halinin başlıca kullanım alanları şunlardır:

- diyet lifi
- dolgu maddesi
- opaklaştırıcı
- taşıyıcı
- topaklanma önleyici
- ekstrüzyon desteği
- tablet desteği vs.

MKS ile ilk çalışmalar 1957'de fonksiyonel stabilizör ve yağ alternatifi çalışma konularında başlamıştır. Toz MKS'ler ilk olarak düşük kalorili gıda ürünlerinde lif kaynağı olarak kullanılmıştır. Daha sonra MKS, ilaç endüstrisinde daha geniş bir ilgi görmüştür. Toz MKS'ler beyaz, kokusuz, tatsız, kendiliğinden akan toz halindedirler ve organik ve inorganik safsızlıkları pek içermezler. Suda %100 çözünmez ve kimyasal olarak inert, doğada kristalin yapıda ve çokça gözeneklidirler [17]. Bu tez çalışmasında toz mikrokristal selüloz kullanılmıştır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Mikrokrystal Selüloz.

2.2.2 Koloid Mikrokrystal Selüloz

Koloit veya jel mikrokrystal selüloz eldesinde hidroliz basamağından sonra mekanik öğütme gelir. Partikül uzunlukları 1 nm'ye kadar düşer. Böyle olduğunda partikül sulu veya farklı ortamlarda kararlı bir dispersiyon oluşturabilir. Mekanik parçalamadan sonra malzeme hidrofilik bir dispersanla karıştırılır (örneğin, sodyum karboksimetil selüloz). Bunun amacı mikrokristallerin kurutma basamağında yeniden hidrojen bağı oluşturarak kümeleşmesini engellemek için hidrofilik bir bariyer oluşturmaktır. Kurutma işleminden sonra elde edilen selüloz jeller gıda uygulamalarında kullanılır [17].

2.3 Selülozun Hidrofobik Yüzey Modifikasyon Yöntemleri

2.3.1 Kimyasal Yöntemler

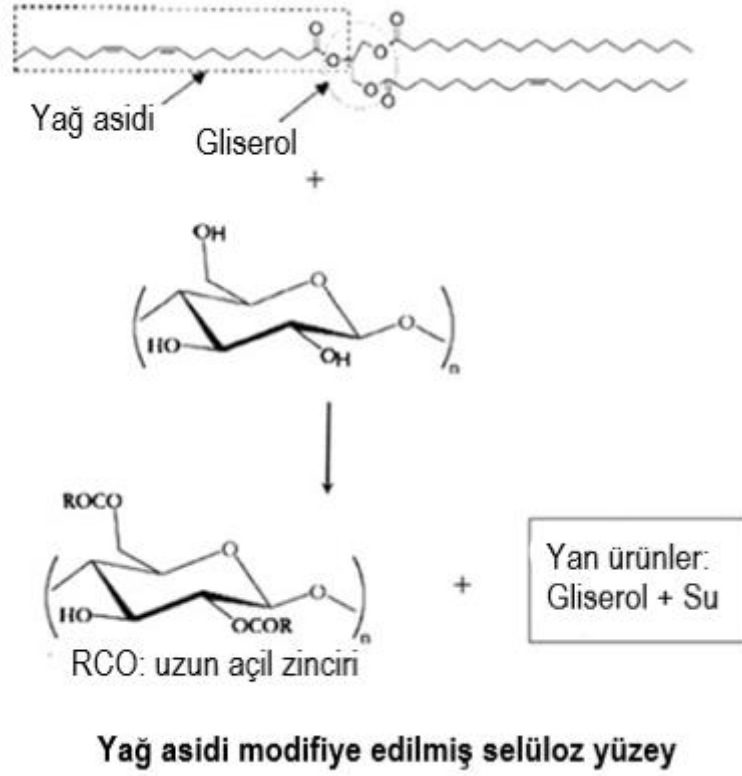
Selüloz gibi hidrofilik bir biyopolimere hidrofobik özellik kazandırma ihtiyacı, kağıt endüstrisinin özellikle tutkallama aşamasında doğmuştur. Tutkallama, kağıtların su emme eğiliminin azaltılması, mürekkebin dağılmadan kurumması veya mürekkep fazlasının kağıdın arkasına geçmesini önlemek, yumurta kartonlarının zor şartlarda mekanik dayanımını sürdürmek, vs. için yapılmaktadır [19].

Kağıt yapımında kullanılan en yaygın tutkal ajanları alkenil süksinik asit anhidrit (ASA), alkil keten dimer (AKD) ve reçine, emülsiyon formunda fiber süspansiyonuna eklenmektedir [19-21]. Yeni tutkallama metotlarının geliştirilmesi, sadece geleneksel kağıt yapımında değil, selülozün hidrofobik hale getirilmesi konusunda

da ilgi görmektedir. Örneğin son çalışılan yöntemlerden biri selülozun ASA ve AKD buharına tutularak hidrofobik hale getirilmesidir [22].

AKD süperhidrofobik kağıtların üretiminde de kullanılır. Soğukta öğütülmüş (cryoground) mikropartiküller kullanarak havalı temizleme, organik çözücülerden kristallendirme, Süperkritik Çözeltilerin Hızlı Genleşmesi (RESS) ile spreyleme yöntemleriyle selüloz yüzeye tutkalanır. Soğukta öğütme - havalı temizleme metodu basit ve temiz olduğundan, organik bir çözücü kullanılmadığı için tercih edilmektedir. Ancak RESS metodu ile daha hidrofobik bir yüzey elde edilmektedir [23]. Literatürde ıslanma ölçümleri çok yapılmıştır ancak bu kaplamaların uzun dönem dayanımı konusunda veya yüzeydeki selüloz makromolekülleri ile AKD arasındaki etkileşimle ilgili herhangi bir yorum yapılmamıştır. AKD gerçekten kağıt selüloz fiberinin yüzeyindeki OH gruplarıyla reaksiyon mu veriyor veya sadece polar etkileşimlerle yüzeyde mi çözünüyor, halen uzmanlar için bir tartışma konusudur [19].

Selülozun hidrofobik hale getirilmesi ile ilgili diğer çalışmalar, 1970'lerin sonunda kağıt yüzey özelliklerini değiştirmekten ziyade enzim tutuklama testleri için alkil ve aril karboksilik asit selüloz esterleri üzerine detaylı çalışmalarla başlamıştır. Selülozun esterleşmesi, bilinen en eski polimer modifikasyonudur ve önemini hiç kaybetmemiştir. Son birkaç on yıldır uzun zincirli selüloz esterleri, yağ asitlerinin ve türevlerinin çeşitli metotlarla selüloza, yüzey veya yığın reaksiyonlarıyla aşılmasıyla hazırlanmaktadır (Şekil 2.12). Farklı sübstratlarla ve farklı amaçlarla çalışılan bu selüloz türevleri, zaman zaman su temas açısı 90° 'nin üzerinde olan hidrofobik karakter göstermiştir. Selülozun en saf hali pamuğun, çeşitli bitkisel yağlardan (örneğin soya, kanola, zeytin ve hindistan cevizi yağları) elde edilen trigliseritlerle modifikasyonunda, tekstil ürünlerine su tutmaz özellik kazandırmak amacıyla ester dönüşüm reaksiyonları uygulanmıştır. 80° temas açısı olan en hidrofobik pamuk türevi, soya fasülyesi yağı ile ester dönüşüm reaksiyonları kullanılarak elde edilmiştir [24].



Şekil 2.12. Selüloz ve trigliseritler arasındaki ester dönüşüm reaksiyonları [24].

Pamuklu kumaş formundaki selüloza, antibakteriyel özellik kazandırmak için, iki aşamalı kimyasal modifikasyon yapılır. İlk aşamada pamuklu kumaş THF/piridin çözücü/katalizör sisteminde, kloroasetat gruplarıyla yapılaşması için kloroasetil klorürle muamele edilir. İkinci aşamada kloroasetillenmiş pamuk, biyoaktif 1-naftilasetik asitin potasyum tuzuyla, selüloz-1-naftilasetik asit ürünü verir. Bu ürünün türevleri hem *E.coli* bakterilerine karşı bakteri öldürücü etki gösterir, hem de 120° temas açısıyla yüksek bir hidrofobik karaktere sahiptir [25].

Son yapılan çalışmalardan birinde selüloz nanofiberlerin esterleşmesinde, asetik anhidritle geleneksel asetilleme yöntemi kullanılarak hidrofobik özellik kazandırma çalışması yapılmış ve su temas açıları 110°'nin üzerinde elde edilmiştir. Tamamen asetillenmiş selülozun yüzeyinde bile temas açısı 50°'dir [26].

Florlanmış organik bileşiklerin, flor kaynağına ve flor içeriğine bağlı olarak önemli hidrofobik-lipofobik özellik gösterdikleri bilinmektedir [27]. Bu özellikten faydalanmak için son çalışmalarda selüloz fiber yüzeyinde esterleşme ajanı olarak trifloroasetik anhidrit kullanılmıştır. Reaksiyon hem gaz [28, 29] hem sıvı fazında yürütülmüştür [30, 31]. CF₃ gruplarının yüzeyde varlığı yüksek hidrofobik ve lipofobik özellikler

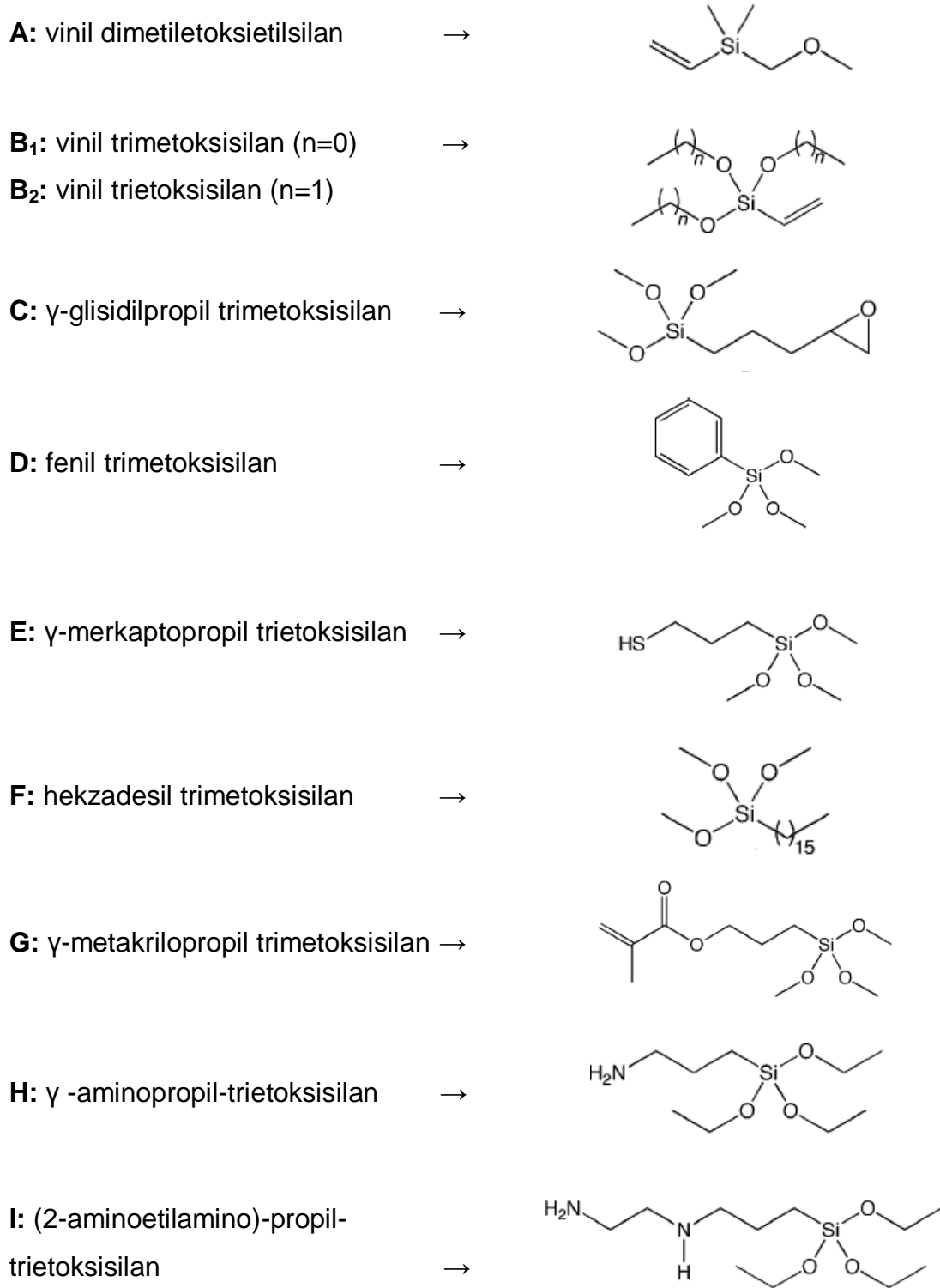
ortaya koymuştur. Sıvı fazlı sistem için hem polar (su) hem de polar olmayan (diiodometan) sıvılarla 100°nin üzerinde yüksek temas açısı vermiştir [28].

Başka bir çalışmada selüloz fiberlerin yüzeyi, uzun perfloro alkil zincirleriyle modifiye edilmiş ve yüksek hidrofobik karakter elde edilmiştir. Ancak aşılana perfloroester kısımlarının hidrolitik hassasiyeti dikkate alınmamıştır [32]. Daha kararlı perflorlu selüloz türevleri, selüloz fiberlerin yüzeyleri, yüzey esterleşmesiyle iki farklı perflorlu reaktif (pentaflorobenzoil klorür ve 3,3,3-trifloropropanoil klorür) [33, 34] kullanılarak elde edilmiştir. Bu türevlerin yine hidrofobik ve lipofobik özelliklere sahip olduğu görülmüştür.

Selüloz fiberlerin yüzey modifikasyonunda, çok sayıda silan bağlayıcı ajan kullanımı çalışılmıştır (Şekil 2.13). Ancak literatürde, bu ajanların selüloz fiberlerle reaksiyonlarının mekanizması sadece birkaç çalışmada açıklanmıştır. Bu çalışmalarda siloksan alkoksi kısımlarıyla selüloz hidroksil grupları arasındaki kondensasyon reaksiyonları, sadece 90°C'nin üzerinde ve sadece bir miktar suyun ortamda olup bağlanmadan sorumlu Si-OH gruplarının oluşumunu provoke etmesiyle olmaktadır [35-37].

Hezadesil trimetoksisilanla (Şekil 2.13. F) modifikasyonda, su temas açısı modifiye yüzeyde 100°ye çıkmıştır. Bu bağlamda çift aşılama da çalışılmıştır. Siloksanların kullanımı polimerleşebilme fonksiyonu getirmiştir. γ -metakrilopropil trimetoksisilan (Şekil 2.13.G) modifiye edilmiş selüloz fiberlerin, stiren ve metil metakrilatla kopolimerizasyonu yapılmıştır. Elde edilen ürünün yüzey enerjisi düşmüş ve polar bileşeni ihmal edilebilir hale gelmiştir. Dolayısıyla ürün yüksek hidrofobik karakter kazanmıştır [35, 38].

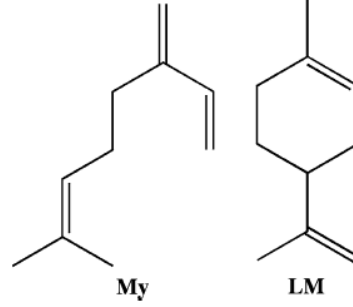
Aynı şekilde γ -glisidilpropil trimetoksisilan (Şekil 2.13.C) ve γ -aminopropil-trietoksisilan (Şekil 2.13.H) modifiye edilmiş sübstratlar daha sonra alifatik bir amin ve alifatik bir oksiranla sırasıyla muamele edilerek bir epoksi kaplamanın kovalent olarak fiberlere bağlanması sağlanmıştır. Yine burada selüloz fiberin hidrofobik karakteri artmıştır [39].



Şekil 2.13. Selüloz fiberlere aşıl原因 silan bağlayıcı moleküllerin yapıları [13].

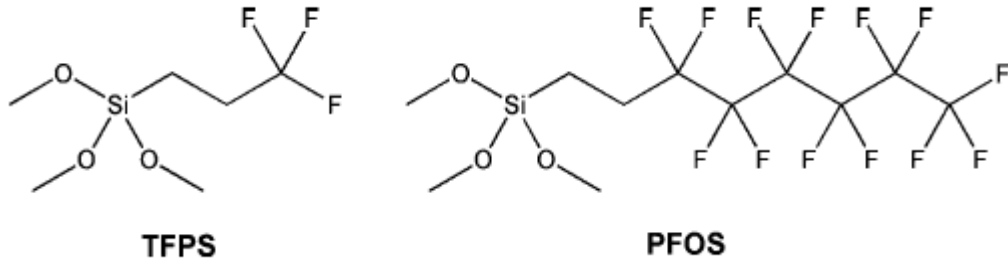
Vinil dimetiletoksisilan (Şekil 2.13.A) ve hegzadesil trimetoksisilan (Şekil 2.13.F) varlığında soğuk plazma ile selüloz örneklerine plazma yüzey modifikasyonu

yapılmıştır. Elde edilen malzemelere soxhlet ekstraksiyonu yapılarak fiziksel olarak adsorplanmış ancak bağlanmamış moleküler kısımlar uzaklaştırılmıştır. 100° gibi bir su temas açısı elde edilmiştir. Aynı yazarlar, soğuk plazma uygulamasıyla reaktif doğal ürünler mirsen (My) ve limon özünü (LM) selüloz fiber yüzeyine aşıladıklarında, temas açısı 30°'dan 100°'e çıkmıştır (Şekil 2.14) [40, 41].



Şekil 2.14. Mirsen ve limonenin molekül yapısı [13].

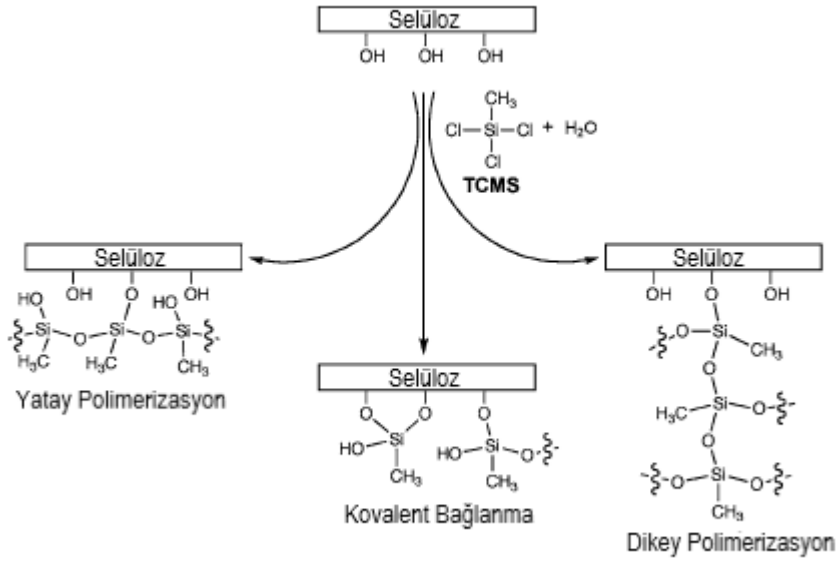
Avisel ve Whatman kağıdı gibi iki farklı selüloz fiber yüzeyinin aşılmasında iki flor içeren alkoksisilan: 3,3,3-trifloropropil trimetoksisilan (TFPS) ve 1H, 1H, 2H, 2H-perflorooktil trimetoksisilan (PFOS) kullanılmıştır (Şekil 2.15). Bu iki silanla kaplanan selüloz yüzeyler güçlü hidrofobik etkiye sahip olmuşlardır, su temas açıları TFPS ile 115°'ye ve PFOS ile 125°'ye çıkmıştır [42].



Şekil 2.15. Florosiloksanların molekül yapıları [13].

Benzer bir yaklaşım süperhidrofobik ve kendi kendini temizleyen pamuklu kumaş elde etmek amacıyla uygulanmıştır. 1H, 1H, 2H, 2H-perflorooktil trietoksisilan (PFOS) kaplanmıştır. PFOS'un farklı derişimlerde modifikasyonunda su temas açısı ölçümleri yüksek hidrofobik yüzey oluşumunu göstermiştir. PFOS'un, pamuk ağırlığına göre %20 derişimde kullanıldığı örnekte su temas açısı 150°'yi geçmiştir [43].

Bir miktar nem varlığında selüloz fiber yüzeylere gaz fazında triklorometil silan (TCMS) bağlanarak yüksek hidrofobik karakter elde edilmiştir. TCMS hem selülozun yüzey OH gruplarıyla, hem de suyla reaksiyona girerek yüzey örtüsü meydana getirmiştir. Selülozla bağlanmayan türlerin ekstraksiyonundan sonra su temas açıları 130° olarak ölçülmüştür (Şekil 2.16) [44].



Şekil 2.16. Nem kontrollü ortamda TCMS'nin selüloz substrat ile olası ürünlerinin şematik gösterimi [13].

2.3.2 Fiziksel Yöntemler

Selüloza hidrofobik karakter kazandırmak amacıyla fiziksel uygulamalar da çalışılmıştır. Soğuk plazma ve lazer uygulamaları, kovalent bağlanma olmadan çeşitli polimerlerle yüzeyini kaplama, selüloz fiber yüzeyinde misel arayüzü polimerizasyonu ile polimerik film oluşturma bu yöntemlerden bazılarıdır.

Düşük güç plazmaları ile belirli şartlarda, öncül (precursor) bir gaz vasıtasıyla substrat yüzeyine fonksiyonel gruplar aşılansak polimerizasyon yapılabilmektedir. Selüloz fiberlerin soğuk plazma yöntemi kullanılarak florlu gazlar veya monomerlerle modifiye edilmesi, genellikle yüksek hidrofobik ve hatta süperhidrofobik yüzeyler elde edilmesini sağlamıştır [13].

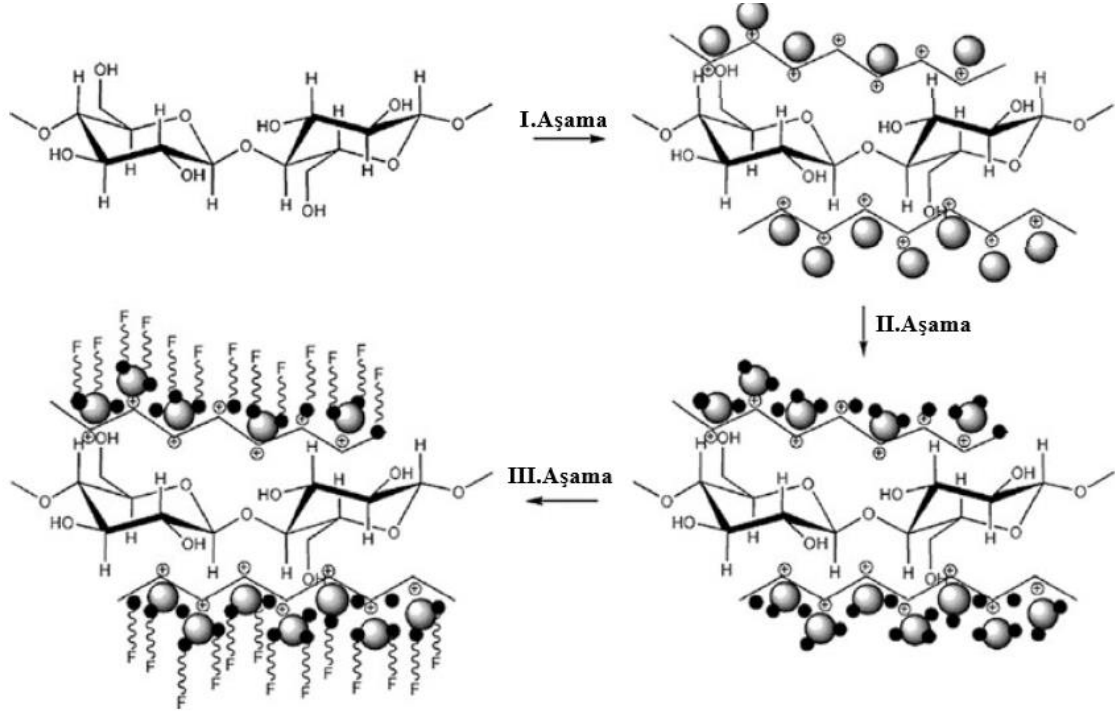
Yirmi birinci yüzyılın başlarında, kağıt sübstratların yüzeyinin CF_4 içeren plazma ile ışınlandığı bir çalışma yapılmıştır. Farklı ışınlanma süreleri, güç parametreleri ve CF_4 basıncı uygulanarak yüksek hidrofobikliğe sahip ürünler elde edilmiştir. Bu yöntemle temas açıları 147° 'ye ulaşan, %40 florun katıldığı kağıtlar hazırlanmıştır [45].

Çift plazma uygulamasında, sübstrat yüzeyi önce nano boyutta aşındırılarak, amorf bölgeleri yüzeyden ayrılmış fiberler elde edilmiş, daha sonra pentafloroetan kullanılarak plazma ile kimyasal buhar biriktirme işlemi (CVD) yapılmış ve su temas açısı 167° olan ince florokarbon film kaplı fiberler elde edilmiştir [46].

Başka bir çalışmada düşük basınç SF_6 plazması, radyo frekans elektrik probaları, Langmuir probaları ve optik emisyon spektroskopisi kullanılarak, üç farklı polimerik sübstrat (polietilen teraftalat kumaş ve filmleri ve selüloz kağıt) yüzeyi kaplanmıştır. XPS ile yüzeye aşılınmış flor atomlarının varlığı belirlenmiştir. Selüloz yüzeyi için su temas açısı da florun yoğun olarak kaplandığı bölümlerde 30° 'dan 120° 'ye çıkmıştır [47].

Yenilikçi, çok basamaklı bir nanomühendislik işlemi de süperhidrofobik selüloz nanokompozitleri elde etmek amacıyla üç yöntemin birleştirilmesiyle yapılmıştır:

1. Tabaka – tabaka (LbL) polielektrolit biriktirme,
2. Sol-jel silika çöktürme,
3. Silika nanopartiküllerin yüzeyindeki Si-OH ile reaksiyon veren TFPS ve PFOS bağlayıcı ajanları kullanarak yüzeyde perfloro yapılar elde etme (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Selüloz yüzeyinin üç basamaklı modifikasyonu. I. SiO₂ partikülleri, II. 5 PDPA/SS tabakaları, III. Florosiloksan [48].

Polielektrolit olarak poli(dialildimetil amonyum klorür) (PDPA), silika biriktirme öncülü olarak da tetraetoksisilan (TEOS) kullanıldığı yöntemde, silika nanoküreleri, derişim değişimleri kontrol altında tutulan NH₄OH ve TEOS ile hidroliz yöntemiyle istenilen boyutta üretilir. Ardından selüloz kağıt, PDPA (pozitif elektrolit) - tuz çözeltisine daldırılarak selüloz yüzeyin negatif yüzey yükü pozitive çevrilir. Kağıt daha sonra silika nanokürelerinin sulu süspansiyonunda bekletilerek selüloz yüzeye silika yüzey modifikasyonu gerçekleştirilir (I.Aşama).

İkinci aşamada, selüloz/SiO₂ kompozit, PDPA çözeltisine yeniden daldırıldıktan sonra elde edilen selüloz/SiO₂/PDPA kompoziti, sodyum silikat (SS) çözeltisine daldırılır. Bu şekilde tabaka tabaka biriktirme işlemi kompozit yüzeyinin stabilitesini ve pürüzlülüğünü arttırmak amacıyla beş kez tekrar edilir (II.Aşama).

PDPA ve sodyum silikatın (SS) selüloz/SiO₂ kompozit üzerine tabaka tabaka biriktirilmesinin ardından elde edilen yüzey florosiloksan çözeltisine daldırılır ve yüzeyde perfloro yapılar elde edilir (III.Aşama).

Bu yöntemle elde edilen süperhidrofobik selüloz nanokompozitlerin suyla temas açısı 150° olarak ölçülmüştür. Bunun yanında amorf silika nanopartikülleri

sayesinde yüzey pürüzlülüğü artmış, perfloro gruplar sayesinde yüzey enerjisi azalmıştır. Her modifikasyon basamağı SEM ve AFM ile izlenmiştir [48].

Aynı yazarlar selüloz fiber yüzeyini TEOS, oktiltrimetoksi silan (OTMS) veya feniltrimetoksi silanın (PTMS) hidrolizi ile modifiye etmişlerdir. Ardından LbL biriktirme yöntemiyle TiO_2 nanopartikülleri yüklenmiştir. Spektroskopik ve mikroskobik ölçümler ile yüklemenin başarılı olduğu görülmüştür. Yüzey alkoksisisilanlarla kaplanınca su temas açısı da 90° 'a çıkmıştır. TiO_2 partikülleri yüzeye ayrıca solar fotoaktivite özelliği kazandırmıştır [49].

Başka bir çalışmada, fiziksel uygulamalarla yukarıdaki gibi hibrit selüloz malzemelere süperhidrofobik özellikler kazandırmak amacıyla fiberler TiO_2 kaplandıktan sonra sol-jel kimyasıyla bir alkil zincirli silika tabakası kaplanmıştır. 150° - 160° su temas açısı elde edildiği rapor edilmiştir, ancak kaplamanın gerçekleştiğine dair bir kanıt sunulmamıştır [50].

Yüksek hidrofobik ve/veya oleofobik yüzeyler (pamuk-yün kumaşlar) çözelti-daldırma kaplama yöntemiyle kısa florokarbon zinciri içeren iki hiperdallanmış polimer sınıfı kullanılarak kaplanmıştır. Suyla temas açısı 139° - 146° elde edilmiştir [51].

Literatürde selüloz yüzeylerin hidrofobik hale getirilmesi, görüldüğü gibi çok çeşitli yöntemlerle sağlanmıştır. Selüloz üzerine bu kadar çalışma yapılmasının nedeni hammadde olarak doğada en çok bulunan biyopolimer olmasının yanında, endüstride çok fazla işlemden kullanıldığı için özelliklerinin çok iyi bilinmesi, ucuz, çevre dostu, biyobozunur, mekanik dayanımı yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Partikül özelliklerinden dolayı pek çok selüloz fiber türü içinde mikrokristal selüloz yüzeyinde de hidrofobik modifikasyon çalışılmıştır.

2.4 Mikrokristal Selülozun Hidrofobik Yüzey Modifikasyonu

Hemiselüloz ve lignin içermeyen, amorf kısımlarından ayrılmış mikrokristal selülozdan, hidrofobik yüzey modifikasyonu yapıldığı takdirde suya ve neme dayanıklı bir malzeme elde etmenin çeşitli yöntemleri vardır.

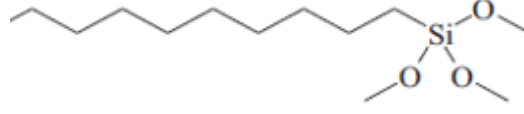
Bu yöntemlerden birinde, MKS yüzeyi ferülik asit, metakriloil klorür ve oleoil klorür aşılansarak hidrofobik hale getirilmiş ve Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE) kompozitlerinde dayanım arttırıcı dolgu maddesi olarak kullanılmıştır [18]. Selüloz

çoğu organik çözücüde çözünmediğinden sadece yüzeyde meydana gelen reaksiyonları destekleyen bir reaksiyon ortamında süspansiyon olarak kalmaktadır. Diğer yandan reaktifler reaksiyon ortamında çözünebilmelidir. MKS içeren diklorometan reaksiyon ortamında, metakriloil klorür ve oleoil klorür ayrı ayrı trimetilamin katalizörlüğünde oda sıcaklığında 20 saat süreli karıştırılmıştır. HCl katalizörlüğünde aynı reaksiyon ortamına ferulik asit eklenerek esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ürünler yıkandıktan sonra 80 °C yağ banyosunda bir gece boyunca kurutulmuştur. Reaksiyonlar, reaktiflerin oksitlenmesini önlemek amacıyla azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Partiküller ve sentetik polimer arasında yapışmayı arttırmak amacıyla dikümil peroksit de eklenmiştir. MKS üzerine açilleme modifikasyonu yapılarak LDPE içinde dağılması arttırılmıştır. Suyla temas açısı ölçümlerinde, ferulik asit uygulanan MKS'lerin temas açısı 67° olurken, metakriloil ve oleoil klorür ile muamele edilenlerden sırasıyla 92° ve 132° temas açıları elde edilmiştir. Ferulik asit kısa zincirli, metakriloil klorür aromatik gruplar içeren moleküllerdir. Oleoil klorür ise bir yağ asiti olup uzun hidrofobik karbon zinciri içerdiğinden, bununla modifiye edilen örnek en yüksek temas açısını vermiştir.

MKS ve diğer selüloz türlerinin oktadekanoil ve dodekanoil klorürle modifiye edildiği bir çalışmada elde edilen yüzeyler apolar karakter gösterdiği için kompozitlerde kullanımı önerilmiştir. MKS ve toluen içeren reaksiyon ortamına az miktarda dodekanoil klorür veya oktadekanoil klorür, piridinle birlikte bağlayıcı ajan olarak eklenmiştir. Geri soğutma ortamında 4 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyon sonunda elde edilen ürünlerin temas açıları 40°'den dodekanoil klorür ile yapılan modifikasyonla 80°'e ve oktadekanoil klorür ile yapılan modifikasyonla 90°'a çıkmıştır [39].

Başka bir çalışmada MKS yüzeyi, organofonksiyonel silan bağlayıcı ajanlar (Şekil 2.13.G ve H), (Şekil 2.18) yardımıyla hidrofobik hale getirilmiştir. Önhidroliz işlemine tabi tutulan silanların selülozik sübstrat yüzeyindeki adsorpsiyonu dengeye geldikten sonra adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Fiberlere N₂ atmosferinde 120 °C'de 2 saat süreli bir ısı işlem uygulanmıştır. Bu işlem silanların yüzeye kimyasal olarak bağlanmasını arttırmak için yapılmıştır. Daha sonra stiren veya MMA kullanılarak 12 saat süresince toluen/monomer gerisoğutucu sisteminde benzoil peroksit varlığında serbest radikal başlatma yöntemiyle yüzeyde

kopolimerizasyon (ikinci aşılama) yapılmıştır. Elde edilen fiberlerin temas açıları 80° üstünde kaydedilmiştir [38].

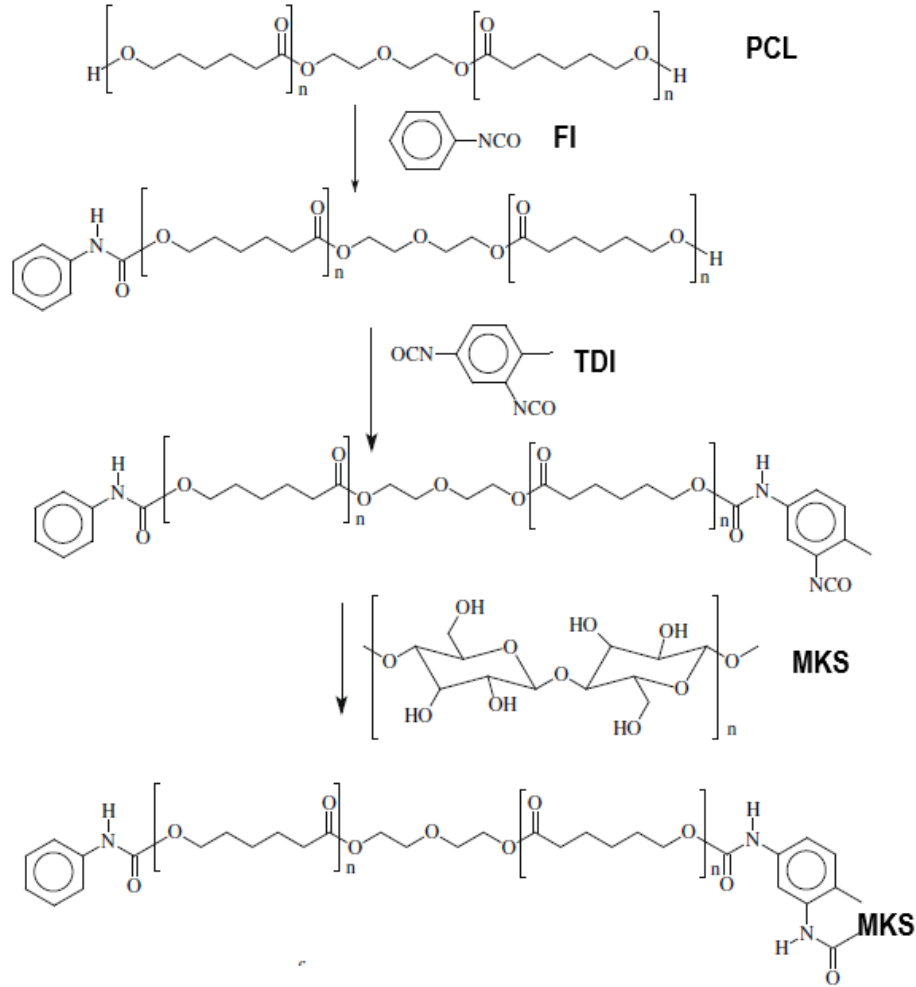


Şekil 2.18. Hekzadesil trimetoksisilan (HDS)'nin molekül yapısı [39].

Mikrokristal selüloz yüzeye üç aşamada polikaprolakton (PCL) aşılama bir çalışmada ise, PCL önce fenil izosiyanatla (FI) reaksiyona sokularak, polimerin iki -OH ucundan biri bloklandı. Ardından 2,4-toluen diizosiyanat (TDI) polimerin açığındaki OH ucuna bağlandı ve elde edilen ürün MKS yüzeyine aşılama yapıldı. Reaksiyonlar metilen klorür ve susuz toluen içinde gerçekleştirildi. PCL olarak fenil izosiyanat ve toluen diizosiyanat kullanıldı. Elde edilen ürünün suyla temas açısı ölçümünde 90°nin üzerinde değerler elde edilmiştir (Şekil 2.19) [52].

Mikrokristal selülozun hidrofobikliğini arttırmak amacıyla kullanılan basit bir yöntem de soya fasülyesi yağı ile yüzeyde esterleşme reaksiyonları gerçekleştirmektir. Metot, soya fasülyesi yağı-etanol çözeltisinin, önışlem uygulanmış MKS ile karıştırılması ve karışımın 110 °C'de ısıtılmasını içermektedir. MKS'ye uygulanan ultra ince öğütme önışlemi, partikül boyutunu küçülterek modifikasyonu önemli ölçüde arttırmıştır. Esterleşme, FTIR ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmada temas açısı ölçümü yerine polar-apolar çözücü karışımı içinde partikül göçüne bakılmıştır. Elde edilen modifiye MKS'ler su-diklorometan ve su-toluen heterojen karışımlarında, ısıtma süresine bağlı olarak modifiye olmamış MKS'lere göre daha çok apolar çözücü kısmına göç etmişlerdir [53].

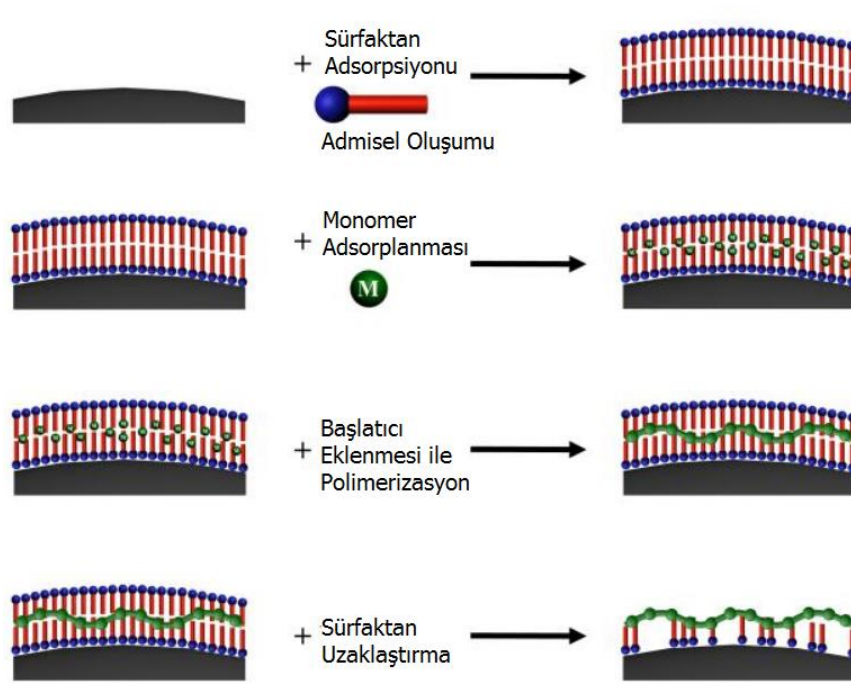
Görüldüğü gibi mikrokristal selülozun hidrofobik yüzey modifikasyonunda literatürde yer alan yöntemler yüksek reaksiyon sıcaklığı, organik çözücü, çeşitli katalizör ve katkı maddeleri, karmaşık işlem basamakları veya bölgeye özgü ham madde içeren kimyasal yöntemlerdir. Temiz, kolay, ekstra saflaştırma basamakları gerektirmeyen, çözücü olarak suyun kullanıldığı, düşük maliyetli bir yöntem olması nedeniyle, bu tez çalışmasında selülozik fiberlerin hidrofobik yüzey modifikasyonunda son yıllarda ilgi gören bir yöntem olan misel arayüzü polimerizasyonu ile çalışılmıştır.



Şekil 2.19. PCL ile üç basamaklı MKS yüzey modifikasyonu [52].

2.4.1 Misel Arayüzü Polimerizasyonu

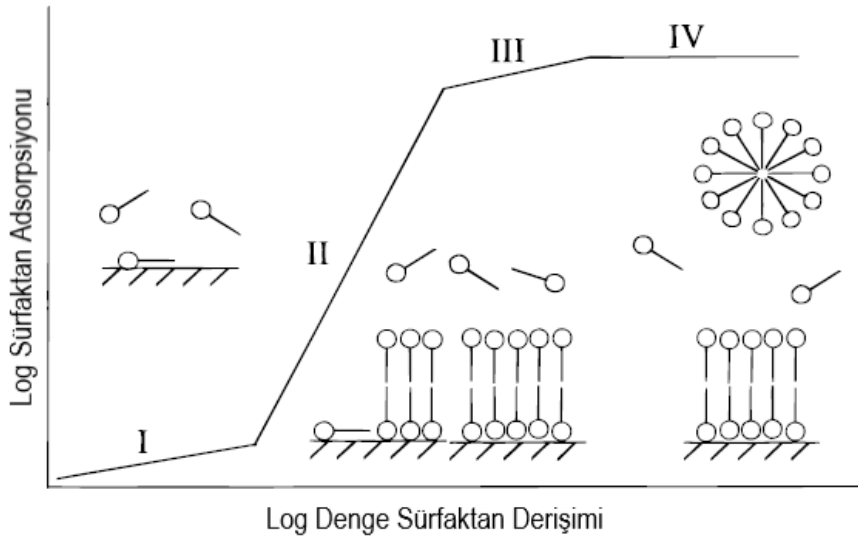
Misel arayüzü polimerizasyonu, üç ana basamaktan oluşur. Birinci basamakta, sübstrat yüzeyinde admisel olarak adlandırılan, sürfaktan çift katmanı oluşturulur. Ardından hidrofobikliğinden ötürü admiselin hidrofobik çekirdeğine difüzlener bir organik monomer eklenir. Bu durum yüzeyde çözünmedir. Son olarak admisel içindeki monomer, uygun bir başlatıcı, örneğin amonyum persülfat, eklenerek polimerleştirilir. Reaksiyonun sonlanmasından sonra zayıf bağlı sürfaktanlar yıkamayla uzaklaştırılır ve yüzeyde ince bir polimer film kalır (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. Misel arayüzü (Admisel) polimerizasyonunun şematik gösterimi [54].

Sürfaktanların sulu ortamdaki davranışını iki temel özellik belirler, katı/sıvı, sıvı/ gaz ve sıvı/sıvı arayüzlerinde adsorplanma eğilimi ve misel oluşturmak üzere bir araya gelmeleri. Her iki durumda da itici güç hidrofobik grupların suyla temasının giderilerek sistemin serbest enerjisinin düşürülmesidir. Sürfaktan-katı etkileşimleri çok çalışılmıştır. İyonik süfaktanların anorganik oksitlerle teması konusunda pek çok çalışma yapılmıştır. Sonuç olarak süfaktanların farklı türde adsorpsiyonlarıyla ilgili kolay anlaşılır bir model ortaya konulmuştur. Şekil 2.21’de, S-şekilli adsorpsiyon izotermi bu sistemlerle ilgilidir ve dört karakteristik bölgeye ayrılmaktadır. Birinci bölgede çok düşük süfaktan derişimi ve düşük süfaktan adsorpsiyonu söz konusudur, dolayısıyla yüklü yüzey bölgelerinde neredeyse yalnızca iyon değişim mekanizması ile nispeten düşük bir adsorpsiyon gerçekleşir. Bölge I'den II'ye geçiş noktası, ilk adsorplanmış süfaktan kümelerinin olduğu kritik admisel (CAC) veya hemimisel (HMC) konsantrasyonudur [55]. İkinci bölgede, süfaktan moleküllerinin hidrofobik zincirlerinin yanal etkileşimlerinin başlamasıyla hızlı bir artış meydana gelir, bu da suyla teması azaltarak istif yapıların oluşmasını artırır. Bu olay ilk olarak 1955'te Gaudin ve Fuerstenan adlı araştırmacılar tarafından tanımlanmıştır [56]. 1988'de ise Yeskie ve Harwell isimli araştırmacılar, arayüzde istiflenmenin iki modeli olabileceğini işaret etmişlerdir [57]. Bu modeller hemimiseller ve admisellerdir. Hemimisel oluşumunda süfaktan tek tabakası, süfaktanın baş grubunun oksit

yüzeyiyle ve hidrofobik kısımlarının da sulu ortamla temasta olacak şekilde sıralanmasıyla oluşmaktadır. Admisel oluşumunda ise sürfaktan çift tabakası, alt tabaka baş gruplarının oksit yüzeyine adsorplanarak, üst tabaka baş grupların sulu ortamla temasta olacak şekilde sıralanmasıyla oluşmaktadır. Sürfaktanların bu kendi kendine toplanması, suyla hidrofobik temasları azaltarak sistem serbest enerjisini düşürmektedir. Üçüncü bölgede, izotermin eğiminde düşüş görülmektedir. Sürfaktan moleküllerinin giderek daha sıkı istiflenmesi, misel yüzeyindeki baş grupları arasında elektrostatik itme kuvvetlerinin artmasına neden olur, bu durum daha fazla sürfaktan adsorplanmasını azaltır. Üçüncü bölgeden sonra daha fazla admisel oluşamaz ve çözeltide serbest miseller oluşur [16]. Dördüncü bölge plato bölgesidir. Artan sürfaktan derişimi ile birlikte neredeyse sabit sürfaktan adsorpsiyonu meydana gelir. Genellikle bölge III'ten bölge IV'e geçişteki denge sürfaktan derişimi yaklaşık olarak kritik misel konsantrasyonudur (CMC) [55].



Şekil 2.21. İyonik bir sürfaktanın katı oksit yüzeyinde adsorpsiyonu ve admisel kümelerinin şematik gösterimi, adsorpsiyon izotermi [58].

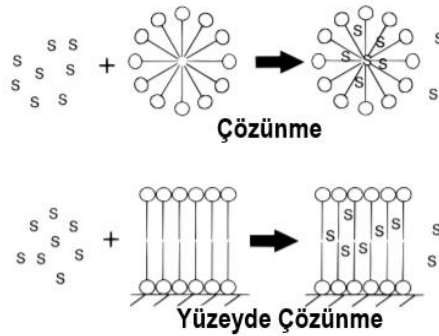
Sürfaktan yüzey örtüsü oluşumu, düşük yüzey yük yoğunluklarında çift tabaka oluşmadan önce kritik misel konsantrasyonuna (CMC) ulaşılarak veya yüksek yüzey yük yoğunluklarında kritik misel konsantrasyonu altında çift tabakaya ulaşılarak sınırlandırılabilir. Her iki durumda da sürfaktan konsantrasyonu artmaya devam

ettikçe, üçüncü bölgeden itibaren yüzeyde adsorplanan sürfaktan miktarı sabit kalır. [59]

Literatürde üçüncü bölgeye ulaşılmadan sürfaktanın ikinci tabakasının oluşmayacağı yönünde yorumlar olduğu gibi, ikinci tabakanın kritik misel konsantrasyonunda aniden oluşmaya başladığını ve CMC'nin altında sadece tek tabaka olduğunu iddia eden yazarlar da vardır [60].

Katı/sıvı arayüzündeki sürfaktan istifleri; katı/sıvı hidrofobik ve elektrostatik etkileşimler, karşıt iyon bağlanması, yüzey yük yoğunluğunda farklılıklar ve dielektrik sabiti gibi pek çok faktörden etkilenir. Bir sistemde hemimisellerin mi yoksa admisellerin mi baskın olduğunu söylemek zordur.

Özgül formları ne olursa olsun, adsorplanan kümeler hidrofobik moleküllerden hidrofobik bölgeler yaratır ve bunlar da organik maddelerin sulu çözeltiler içinde ayrımını sağlar. Bu arayüzeyel olay, 'yüzeyde çözünme (adsolubilization)' olarak adlandırılır ve yöntem olarak hidrofobik yapıların suda küresel miseller içinde çözünmesiyle tamamen aynıdır (Şekil 2.22) [55].



Şekil 2.22. Çözünme ve yüzeyde çözünme [55].

1982'de yapılan bir çalışmada pinasiyanol klorürün, siyanür sınıfı bir boya, adsorplanan sürfaktanın organik arayüzünde çözündüğü gözlenmiştir. Pinasiyanol kloritin sulu çözeltilerinde, sürfaktan derişimi CMC'nin altındayken çözelti kırmızı renk alır, bu durum boyanın sulu ortamda olduğunu gösterir. Boya, organik çözücülerde veya sulu sürfaktan çözeltilerinde, sürfaktan derişimi CMC'nin üzerindeyken mavi renk almaktadır, bu da boyanın organik bir çevrede olduğunu gösterir. Mavi renk ayrıca anyonik sürfaktanların adsorplandığı bir alumina yüzeyinde ve sulu fazdaki sürfaktan konsantrasyonunun CMC'nin altında olduğu halde gözlenmiştir. Sürfaktan konsantrasyonu CMC'nin üstünde olduğunda da,

mavi renk hem alumina yüzeyinde hem de sulu ortamda görülmüştür. Bu durum, pinasiyanolün miseller ve admiseller arasında dağıldığını ve admiselin arayüzeyinin miselin arayüzeyi ile aynı olduğunu göstermektedir şeklinde yorumlanmıştır [58].

Yüzeyde çözünme, boya, ilaç, kozmetik, atık dönüşümü alanlarında silika, titanyum dioksit gibi malzemelerin uygun sürfaktanlarla muamele edilmesinden sonra elde edilen hidrofilik yüzeylerde boya, alkol, aromatik bileşik ve steroid tutuklanması gibi bir çok uygulama alanı bulmuştur.

1980'lerin sonlarından itibaren stiren, tetrafloroetilen gibi hidrofobik monomerlerin yüzeyde çözünme ile polimerizasyonu sayesinde katı yüzeylerde ultra ince polimer filmler oluşturulmaya başlanmıştır. Bu çalışmalar kapsamında, selüloz fiber türlerinin hidrofobik yüzey modifikasyonunda misel arayüzü polimerizasyonunun kullanıldığı çalışmalar aşağıdaki gibidir.

2001'de yapılan bir çalışmada selüloz fiber yüzeylere sürfaktan olarak hekzadesilpridinyum klorür (CTP) adsorplandıktan sonra, 2-etilhekzilakrilat (EHA), stiren, MMA gibi monomerler ve amonyum persülfat-sodyum metabisülfid başlatıcı redoks çifti kullanılarak fiberler etrafında hidrofobik bir polimer kılıfı oluşturulmuştur. Su temas açılarında kayda değer artışlar gözlenmiştir. Fiberler mikroskop altında incelendiğinde polimer kılıfların oluştuğu görülmüştür [55].

Sisal fiberinin misel arayüzü polimerizasyonu ile PMMA kaplandığı bir çalışmada, hekzadesil pridinyum klorür (HDPyCl) sürfaktan olarak, sodyum persülfat ise başlatıcı olarak kullanılmıştır. Sisal fiberi ön işleme tabi tutularak parafininden ayrıldıktan sonra 24 saat süreyle sürfaktan ve 48 saat süreyle monomer adsorpsiyonu sağlanmıştır. Daha sonra sisteme farklı konsantrasyonlarda MMA eklenerek 60°C'de 1 saat süreyle polimerizasyon yapılmıştır. Karakterizasyonda, MMA konsantrasyonu arttıkça fiberlerini nem çekiciliğinin azaldığı, TGA ile termal dayanımının arttığı gözlenmiştir [61].

Misel arayüzü polimerizasyonunun pamuklu kumaş yüzeyine uygulandığı bir çalışmada dodesilbenzen sülfonik asitin (DBSA) sodyum tuzunun sürfaktan olarak kullanılmış, kumaş üzerine ilk olarak 2-hidroksi-4-akriloilbenzofenon (HAB) kaplanmıştır. Sonra metakriloksimetiltrimetil silan (MSi) başlatıcı olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada misel arayüz polimerizasyonu ile HBA'nın UV

absorpsiyonundan ve silan bloğunun hidrofobikliğinden faydalanılarak UV koruma ve su itici özellik gösteren bifonksiyonel pamuklu kumaş üretilmiştir [62].

Sıradan pamuklu kumaştan elde edilen ipliklerle, polistiren kaplı ipliklerin ıslanabilirliği üzerine yapılan bir çalışmada, modifiye kumaşın suya karşı afinitesinde önemli bir azalma gözlenmiştir. Misel arayüzü polimerizasyonu ile kaplanan pamuk ipliğinde, kaplanmamış ipliğe göre sadece %3 su adsorplanmıştır [63].

Başka bir çalışmada florosüfaktanlar kullanılarak dokuma pamuk yüzeyinde misel arayüzü polimerizasyonu ile trifloroetil akrilat (TFEA) ve oktafloro pentil metakrilat (OFPM) kopolimer filmleri oluşturulmuştur. Altı farklı florosüfaktan sistemi denenmiştir ve kumaşın su iticiliği artırılmıştır [64].

Bakteriyel selüloz (BS), mikrofibril selüloz (MF) ve selüloz nanokristal (SNK) formundaki selüloz nanofiberleri üzerine stiren ve etil akrilat aşılana bir çalışmada süfaktan olarak hekzadesil pridinyum klorür monohidrat (CTP) kullanılmıştır. Beyazlatılmış okalıptüs selüloz posası, şeker kamışı küspesi ve *G. xylinus* bakterisinden elde edilen selülozların yüzeyinde amonyum persülfat, sodyum metabisülfid redoks çifti başlatıcıyla 80 °C'de, misel arayüzü polimerizasyon yöntemi ile stiren polimerizasyonu yapılmıştır. ~20° (MFS), ~40° (BS) ve ~25° (SNF), olan temas açıları 50°-70° arasında elde edilerek hidrofobiklik artışı gözlenmiştir [65].

Görüldüğü gibi misel arayüzü polimerizasyonu nispeten temiz ve kolay olup organik çözücü gerektirmeyen, sulu ortamda gerçekleşen bir yöntem olduğu için daha detaylı araştırılmayı hak etmektedir. Bu nedenle bu tez çalışmasında, çok sayıda tür içeren selüloz fiber ailesinde, pamuk linterinden elde edilen mikrokristal selülozun yüzeyinde misel arayüzü polimerizasyonu çalışılmıştır. Mikrokristal selülozdan, misel arayüzü polimerizasyonu ile elde edilen hidrofobik partiküllerden, kompozitlerde polimer matriksle uyumlu mekanik dayanım artırıcı mikro dolgu maddesi elde edilmesi amaçlanmıştır.

2.5 Selülozun Kompozit Dolgu Maddesi Olarak Kullanımında Polimer Matriksle Uyumunu Arttırma Yöntemleri

Günümüzde plastik atıklar, kentsel katı atıkların büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Plastik atıkların büyük bir kısmını da poliolefinler olarak adlandırılan LDPE, LLDPE,

HDPE, PP, PET, PS ve PVC gibi polimerler oluşturmaktadır. Bu polimerlerin geridönüşümle yeniden kazanımı, endüstride pek çok kullanım alanı ve pazar bulduğu gibi fazla üretimlerinden kaynaklı çevre kirliliğini de azaltmaktadır.

Geri dönüştürülmüş plastiklerin gerilme dayanımı genellikle iyi olsa da, dayanıklılığı ve sürtünme direnci düşüktür. Bu da kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Ancak bu geri dönüştürülmüş plastikler odun unu veya diğer doğal fiberlerle kompozit yapısında birleşirse, dayanıklılık ve sürtünme direnci önemli oranda arttırılabilir.

Termoplastik/odun kompozitler esasen yıllardır bilinmektedir. Tarihçesine bakıldığında plastik dolgusu olarak çoğunlukla odun unu kullanılmıştır. Odun unu ucuz olduğundan kompozitin üretim maliyetini düşürmüş, fakat kompozitle uyumlu hale getirilerek kompozitin ömrünü uzatması için herhangi bir iyileştirme yapılmamıştır. Günümüzde termoplastiklerin dayanımını arttırmada doğal fiber kullanımı önem kazanmıştır. Pek çok firma ahşap fiber/termoplastik malzemeleri döşeme ve çerçeve gibi sentetik kereste uygulamalarında kullanmaktadır.

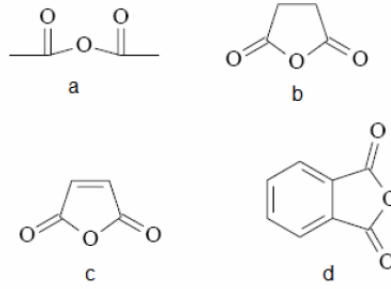
Malzeme dayanımını arttırmada esas sorun, hidrofobik polimerlerle hidrofilik fiberlerin birbiriyle uyumsuzluğu ve dolayısıyla zayıf yapışması sonucu polimer matriksten, dayanımı sağlayan fibere stres transferinin zayıf oluşudur. Pek çok araştırmacı yapışmayı arttırıcı katkı maddesi üzerinde çalışmakta ve bu sayede bu kompozit malzemelerde gerilme ve bükülme dayanımı gibi özellikleri geliştirmeyi amaçlamaktadır. Bununla birlikte doğal fiberle güçlendirilmiş kompozitler hala önemli ölçüde gelişime ihtiyaç duymaktadır [66].

Pek çok kullanım alanı arasında selüloz, polimer kompozitlerinde doğal fiber olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Polaritesi ve hidrofilikliğı yüzünden hidrofobik ve polar olmayan poliolefinlerle çok az uyumludur, bu da dolgu maddesi olarak zayıf karışmaya ve matriksle dolgu arasında zayıf etkileşime neden olmaktadır. Selüloz fiber kompozitler ayrıca şişmeye bağlı olarak zayıf mekanik özelliklere sahip olmaktadır. Bu da kompozitler için su tutmayan malzemelerin daha çok tercih edilmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla selülozun bu hidrofilik davranışı dolgu maddesi olarak kullanımını azaltmaktadır [15].

2.5.1 Kimyasal Yöntemler

Selüloz fiberlerin, kompozit yapımında hidrofobik matrikslerle uyumluluğunu arttırmak amacıyla çeşitli kimyasal hidrofobik yüzey modifikasyonları yapılmıştır. Bunların arasında polar grup aşılı katkı maddesi kullanma, bağlayıcı ajan varlığında aşılama, ağartma, asetilleme, benzoilleme, kopolimerizasyon vs. bulunmaktadır.

Örneğin, HDPE ve odun fiberi kompozitlerinin gerilme dayanımını arttırmada polar gruplar içeren maleik anhidrit aşılı PP katkısı kullanılmıştır. Katkı, fiber ve HDPE matriks arasındaki etkileşmeyi arttırmış, kompozitin mekanik özellikleri iyileştirilmiştir (Şekil 2.23) [66].



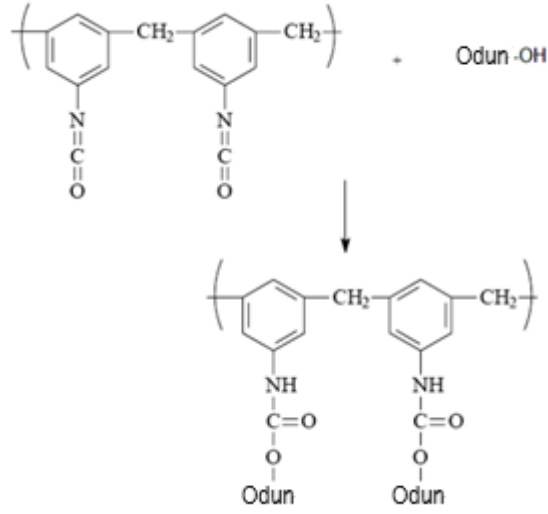
Şekil 2.23. Selülozik fiber uyumluluğunu artırmada en sık kullanılan anhidritlerin kimyasal yapısı a. Asetik anhidrit b.Süksinik anhidrit c. Maleik anhidrit d.Ftalik anhidrit [67].

Örneğin bir Lewis asiti yardımıyla metilol fenolik malzeme aşılama poliolefinler ile selülozik fiberler arasında izosiyanat içeren bağlayıcı ajan kullanılarak üretilen bağlanması oluşturulmuş bu sayede selülozik fiber matriksle poliolefinin etkileşimi artırılmıştır (Şekil 2.24) [68].

Yine silan bağlayıcı ajanları varlığında fiber-matriks arayüzündeki hidroksil gruplarının sayısı azaltılarak fiberler daha hidrofobik hale getirilip fiber-matriks yapışması artırılmıştır [69].

Asetilleme ile lignoselülozik fiberlere asetil grupları bağlanarak, fiberler daha hidrofobik hale getirilmiş, asetillenmiş ahşap ile PP matriks uyumluluğu artırılmıştır [70].

Süksinik anhidrit aşılı jut/PP kompozitlerinde, aşılınmamış olanlara göre daha yüksek sertlik ve düşük su absorpsiyon değerleri görülmüştür [71].



Şekil 2.24. Poli(metilen fenil izosiyanat) ile odunun reaksiyonu [67].

Benzoilleme uygulaması ile fiberlerin hidrofiliği azaltılarak yüzeyler arası yapışma, mukavemet ve termal kararlılık artırılmıştır [72]. Ayrıca HDPE içeren kompozitlerdeki benzoillenmiş kavak odunu fiberlerinde gerilme dayanımı, sertlik ve bunun yanında mantara bağlı bozunmaya karşı direnç görülmüştür [73].

Su tutmanın azalması ve yüzeyler arası yapışma özelliklerinin artırılması amacıyla kullanılan diğer ajanlar arasında yağ asidi türevleri de vardır (Örn. oleoil klorür) [74, 75].

Kopolimerizasyon örneklerine bakıldığında pek çok araştırmacı dolgu maddesi ve matriksin uyumluluğunu arttırmak ve bu sayede mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla maleik anhidrit aşılı PP/PE'leri bağlayıcı ajan veya uyumlulaştırıcı olarak kullanmıştır [76 - 81].

Diğer çalışmalarda PP/PE harmanlarını maleik anhidritle ekstrüderden geçirmenin arayüzeysel bağlanmayı sağladığı ve bu sayede mekanik dayanımın arttığı rapor edilmiştir. Doğal fiberlerin MAPP kopolimeriyle muamele edilmesi arayüzey boyunca kovalent bağ oluşumunu ve dolayısıyla polimerik matriksle yüzeyler arası yapışmayı arttırmıştır [82, 83].

2.5.2 Fiziksel Yöntemler

Kimyasal yöntemlerin yanında plazma, lazer ve gamma ışını gibi fiziksel metotlar da doğal fiberlerin yüzey polaritesini arttırarak hidrofilik karakterlerini değiştirmede kullanılmıştır. Fiziksel metotlar kimyasal metotlara göre daha temiz, daha basit olduğu gibi kompozit özelliklerine etkileri de çoğunlukla uygulama sürelerine bağlı olarak değişmiştir.

İyonlaştırıcı radyasyonun selüloza etkisi, ağırlıklı olarak α -glikosidik bağların kesilmesiyle bozunma şeklinde olmaktadır. Radyasyonun absorpsiyonu, selülozun kristalinitesini de azaltmaktadır. İyonlaştırıcı radyasyonunun bu iki etkisi selülozun bazı özelliklerini geriletse de, selüloz ileri işleme ve kimyasal modifikasyona uygun hale gelir. Selüloz fiberlerin düşük dozlarda işinlanmasının ana avantajı, elde edilen radikallerin, polimerlerin aşılanmasını başlatmada aktif merkez olarak kullanılmasını sağlamasıdır. Aşılama, doğal veya sentetik, bir polimer omurgasına istenilen özelliklerin kazandırılmasında en önemli yöntemlerden biridir. Selüloz fiberlerin radyasyona hassasiyeti düşünöldüğünde, aşılama düşük dozlarda yapılmalıdır. Uygun bir şekilde yapıldığında işinlama, istenilen fonksiyonel grupların doğal selülozik fiberlere katılmasında basit ve güçlü bir yöntemdir. İyonlaştırıcı radyasyonun kullanıldığı ön işinlama (preirradiation) yönteminde, sübstrat ilk önce vakum ya da hava ortamında işinlanır. Bu sayede sübstrat üzerinde, polimerlerin aşılanacağı aktif merkezler olan radikaller elde edilir. Daha sonra sübstrat, yüzeye katılması istenen fonksiyonel grupları içeren monomer ile muamele edilir. Selüloz, vakum ortamında işinlandığında, kristalin bölgelere tutuklanan radikallerin ömrü uzun olmaktadır. Hava ortamında işinlandığında oluşan peroksi radikalleri de uzun ömürlü türlerdir. Bu peroksi radikalleri, ortalama sıcaklıklarda, monomer varlığında aşılamayı başlatmak için kullanılabilir. İyonlaştırıcı radyasyon, fiber ve sentetik polimer matriks arasında çapraz bağ köprüleri ve aşılanmış yan zincirler meydana getirerek kimyasal bağlanma elde etme de kullanılabilir. Çözücü yardımıyla aşi kopolimerizasyonunda ise bir çözücü aşılama karışımına eklenir, aşılanacak polimerin zincirlerini açarak monomer difüzyonunu sağlar ve ardından işinlama yapılır. Bir miktar radyasyon enerjisi çözücü sistemi tarafından absorplanır ve bu sayede selüloz tarafından absorplanan radyasyon miktarını azaltarak selülozu bozunmadan korur. Burada da aşılama düşük dozda yapılmalıdır. Düşük dozda işinlama (ör: 15 kGy) selüloz fiberlerin mekanik özelliklerinde önemli bir gerilemeye

neden olmazken, yüksek dozda ışınlama degradasyona (halka açılma, hidrojen ve hidroksil grubu ayrılması, zincir kesilmesi vb.) neden olur. 100 kGy, selülozun molekül ağırlığında %94 azalmaya neden olurken, kristalinitenin %87'den %45'e düşmesi için 1000 kGy doz miktarı gerekmektedir [84].

Örneğin buhar patlatma (steam explosion) işlemi de polimerik matrikslerle yapışmayı arttırmada etkilidir. Lignoselülozik fiberler herhangi bir kimyasal eklenmeksizin kısa süreliğine yüksek basınçta buharla ısıtıldıktan sonra ürün patlayıcı bir şekilde atmosfer basıncına getirilir, bunun sonucunda hemiselülozlar hızlıca ayrılır [85].

Enzimlerin de kompozit uygulamalarında doğal fiberlerin yüzeylerini modifiye etmede ucuz ve çevreye zararsız bir yöntem olarak kullanıldığı bilinmektedir. Örneğin enzim kaplı abaka fiberleri (%30) ile hazırlanmış PP kompozitleri, modifiye olmamış fiberlerle elde edilen kompozitlere göre düşük su adsorpsiyon özellikleri göstermektedir [86].

Ayrıca PP ve %30 enzim içeren palmye fiberleri kompozitlerinde yüzeyler arası yapışmanın ve kayma geriliminin (shear stress) arttığı görülmektedir [87].

Vibrasyonlu bilyeli öğütme ve baskılı öğütme yöntemleri kompozit işlemede malzemenin kullanımını kolaylaştırmasının yanında termoplastik ve lignoselülozik fiberler arasındaki uyumluluğu arttırıcı mekanik metotlar arasındadır [88].

2.5.3 Fiziksel ve Kimyasal Yöntemler

Fiziksel - kimyasal metotlarda fiberlerin bazı çözünebilir bileşenlerinin ayrılması söz konusudur. Ancak doğal fiberlerin çeşitliliğinin fazla olmasından dolayı her bir iplikçiğin çapında ve boyunda önemli farklılıklar görülmektedir. Jüt, keten, kenevir tekstil pazarında en yaygın ham maddeler olarak kullanılmaktadır ancak son yıllarda kompozit alanında da kullanımları oldukça artmıştır.

Özgül dayanım açısından doğal fiberler, çok bilinen cam fiberleriyle karşılaştırıldığında, yüksek gerilme dayanımının yüksek selüloz içeriğine bağlı olduğu söylenebilir de fiber dayanımını selüloz içeriğiyle ilişkilendirmek zordur. Ayrıca hemiselülozların ve ligninlerin varlığı mekanik kuvveti etkilediği gibi, parafinlerin varlığı da fiberin ıslanabilirliğini ve fiber-termoplastik yapışmasını arttırmaktadır [89].

Bazı çalışmalar göstermiştir ki, PP-kenevir kompozitlerinin iyi özellikleri, onların otomotiv ve inşaat sektörlerinde pek çok uygulamada kullanılmalarını sağlamıştır. Silan ve NaOH ile muamele edilen kenevirin HDPE ile kompozitlerinin termal kararlılığı artmıştır. Keten fiberlerinin oldukça iyi mekanik özellikleri vardır ve termoplastik bir matrikse katılımı, polimerin mekanik özelliklerini arttırmıştır [90].

Hızlı büyümesine bağlı olarak bambunun da pek çok ülke için önemli bir pazar payı vardır. Bambu/ PP kompozitlerinin yüksek bükülme özellikleri vardır, bu özellikler de onların bugünlerde otomobil endüstrisinde cam fiberine alternatif olmasını sağlamıştır [91].

Kimyasal olarak modifiye edilen şeker kamışı elyafının da PP matriksi için dayanım artırıcı bir etkisi olmuş, saf PP'ye göre gerilme, bükülme ve darbe dayanımının arttığı kanıtlanmıştır [92].

Diğer tarımsal atıklar örneğin tarım mahsüllerinin sapları, pirinç çeltiği, hindistan cevizi fiberleri, mısır koçanları, yerfıstığı kabukları vs. da, termoplastik matriksler için dolgu olarak kullanılmaktadır [93].

Kenevir lifi, keten lifi, kimyasal olarak posa haline getirilmiş odun, odun yongası, buğday samanının LDPE matriksine katılımı sertliği arttırmış ancak malzemenin esneme ve darbe dayanım kaybına yol açmıştır [94].

Odun, kompozit uygulamalarda en çok kullanılan malzemedir. 200°C'deki işlem sıcaklığına ve lignosellülozik fiberlerin bozunma sıcaklığına bağlı olarak en yaygın termoplastikler PE, PP, PVC, PS'dir. PP matriksine odun unu katıldığında Young modülüsünde artış görülmüştür. Fiber içeriği arttıkça gerilme dayanımı, kopmadaki gerilme ve kırılma dayanımı azalmıştır. MAPP'nin gerilme dayanımına ve yumuşaklığa pozitif etkisi olurken, kırılma dayanımına önemli bir etkisi olmamıştır [95, 96].

Palmiye odunu/LDPE kompozitlerinde odun içeriği arttıkça sertlik ve sıkılık da artmıştır. %70 odun fiberi içeren kompozitlerin Young modülüsü, LDPE'ninkinden 13 kat daha büyüktür. Diğer yandan dolgu miktarı arttıkça su tutma kapasitesi de artmıştır [97]. Meşe odunu/ LDPE içeren kompozitlerde ise odun içeriği arttıkça LDPE plastiksi (pseudoplastic) malzeme gibi davranmaya başlamıştır [98].

Odon içeriği de, termoplastik matriks ve ahşap fiberlerinin özelliklerini etkilemektedir. Bu yüzden her bir lignoselülozik bileşenin miktarı fiber ve dolayısıyla kompozitin özelliklerini etkiler. Hemiselülozların ayrılması kompozitlerin su absorpsiyonu ve şişme oranını azaltır, ligninin ayrılması ise gerilme modülüsünün ve ortam sıcaklığında depolanabilme modülüsünün artmasını sağlar. Ancak suya dayanımın, termal kararlılığın, kompozitlerin yüksek sıcaklıkta depolanabilme modülüsünün azalmasına neden olur. Bunun yanında, hem hemiselülozların hem de ligninin fiberlerden ayrılması, gerilme dayanımında, kopmadaki uzamada, darbe dayanımında, dayanıklılıkta önemli artışlara neden olmuştur [67, 99].

Doğal fiberlerin ana bileşeni selülozdur. Selülozun hidrofilik karakteri fiberin su tutmasına neden olur. Bu durum termoplastik bir matriksle, selüloz fiber yüzeyi arasındaki bağlanmanın zayıflamasına neden olduğundan doğal fiberlerin kullanımı için önemli bir ekinedir ve kompozit malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerini geriletir. Matriks modifikasyonları, fiber yüzey uygulamaları veya bağlayıcı ajan kullanımı hidrofilik selülozla hidrofobik matriks arasındaki uyumluluğun, yapışmanın ve birbiri içinde dağılmanın iyileşmesine katkıda bulunur [67].

Selülozun poliolefinlerle yapışmasını arttırarak mekanik dayanımı yüksek, düşük maliyetli kompozitler elde etmek ve bunun yanında geridnşmle elde edilen mekanik dayanımı düşük poliolefinlerin de kompozitlerde kullanımını, pazar paylarını arttırmak ve çevreye zararlarını azaltmak amacıyla literatürde pek çok çalışma yapılmıştır. Selülozun hidrofobik hale getirilmesi için literatürde çok çeşitli yöntemler çalışıldığı halde, çözücü olarak suyun kullanıldığı, ekstra saflaştırma basamakları gerektirmeyen, düşük maliyetli, kolay ve temiz bir yöntem olan misel arayüzü polimerizasyonu üzerine yeterince inceleme olmamıştır. Bu nedenle bu tezin konusu olarak selüloz fiberin bir türü olan mikrokristal selülozdan, yine düşük maliyetli, suya ve neme dayanıklı, hidrofobik yeni bir katkı maddesi elde edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen ürün poliolefin esaslı kompozitlerde mikro dolgu maddesi olarak kullanılabilmesinin yanında, selülozun hidrofobik olması istenen farklı uygulamalarda da kullanılabilir.

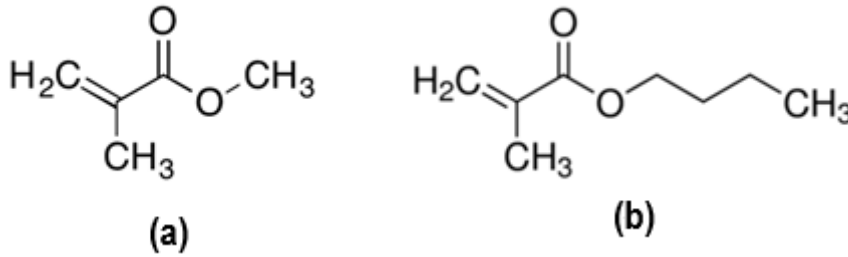
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan ve pamuk elyafından elde edilen toz mikrokristal selülozun (MKS) parçacık boyutu ortalama 51 µm'dir ve Sigma'dan temin edilmiştir. Metil metakrilat (MMA) (≥%99) monomeri Merck'ten (Şekil 3.1a), n-bütül metakrilat (nBMA) monomeri (≥%99) (3.1b) Janssen Chimica'dan temin edilmiştir. Polimerizasyonda kullanılan etanol (≥%99) Merck'ten temin edilmiştir. Monomerlerin stabilizatör, hidrokinon, içeriği Sigma'dan alınan bazik alüminyum oksit ile uzaklaştırılmıştır. Termal başlatıcı olarak Merck'ten temin edilen amonyum persülfat ((NH₄)₂S₂O₈) (≥%98) kullanılmıştır. Katyonik sürfaktan olarak Sigma'dan temin edilen setil-N,N,N-trimetilamonyum bromür (CTAB) (Şekil 3.2) kullanılmıştır. Çözücü olarak saf su kullanılmıştır. Mikrokristal selüloz yüzeye kaplanan polimerleri çözmek için Merck'ten temin edilen tetrahidrofur (THF) (≥%99) ve aseton (≥%99,5) kullanılmıştır.

3.1.1 Monomerler

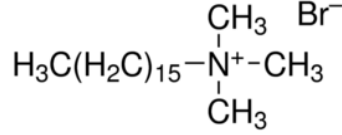
Polimerizasyonda kullanılan monomerlerin kimyasal yapıları aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.1. a. MMA'nın molekül yapısı, b. nBMA'nın molekül yapısı.

3.1.2 Yüzey Aktif Madde (Sürfaktan)

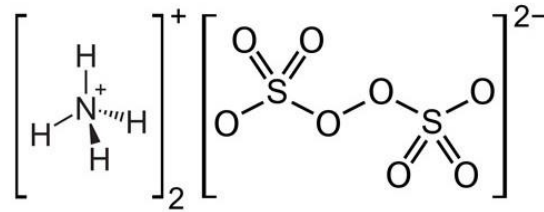
MKS yüzeyinin negatif yüklü olduğu bilinmektedir. Bu nedenle katyonik sürfaktanlar selüloz yüzey tarafından daha güçlü adsorbe edilmektedir [54, 100]. MKS yüzeyindeki hidroksil grupları ile fiziksel etkileşimde bulunarak lif yüzeyine tutunup admisel tabakası oluşturması için seçilen katyonik sürfaktan CTAB'ın kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir.



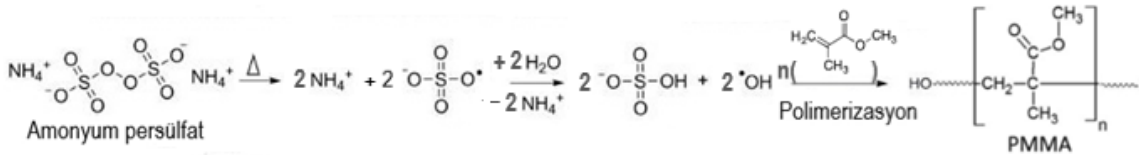
Şekil 3.2. CTAB'ın iyonik yapısı.

3.1.3 Başlatıcı

Selüloz fiber türleri ile misel arayüzü polimerizasyonu çalışmalarında termal başlatıcı olarak genellikle persülfatlar: amonyum persülfat [54], potasyum persülfat [101] ve sodyum persülfat kullanılmıştır [59]. Başlatıcının düşük sıcaklıkta bozunmasını hızlandırmak için zaman zaman amonyum persülfat/sodyum metabisülfid redoks çifti de kullanılmıştır [58]. Bu çalışmada kullanılan başlatıcı amonyum persülfattır ve iyonik yapısı Şekil 3.3'te görülmektedir.



Şekil 3.3. Başlatıcı amonyum persülfatın iyonik yapısı.

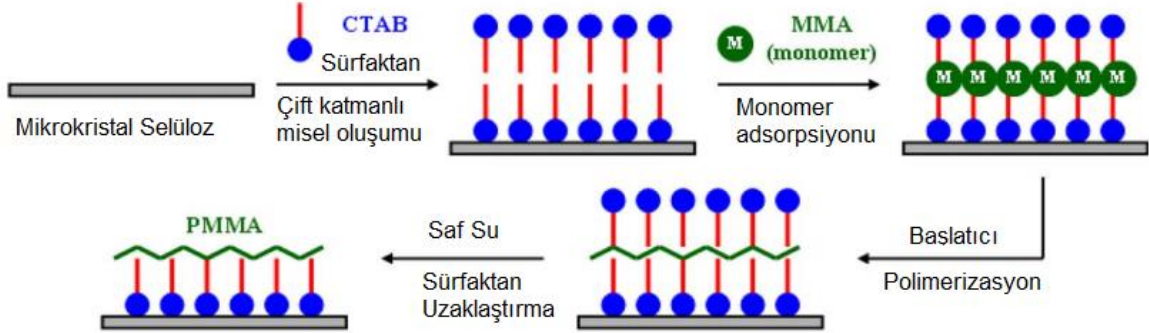


Şekil 3.4. Amonyum persülfat başlatıcı ile PMMA polimerizasyonunun şematik gösterimi.

3.2 Yöntem

Mikrokristal selüloz partiküllerin yüzeyinde, katyonik sürfaktan CTAB'ın tutunması ve çift tabaka misel oluşturması için 50 mL saf suya eklenen 0,14 g CTAB ile 1,00 g mikrokristal selüloz, manyetik karıştırıcıda 600 rpm'de 24 saat karıştırılmıştır [54, 59, 102]. Katyonik sürfaktan, mikrokristal selüloz yüzeyine adsorplandıktan sonra sürfaktan: monomer (CTAB:MMA) molar oranı literatür [54] temel alınarak 1:40 olacak şekilde karışıma 1.595 mL MMA monomeri ile 0.94 mL etil alkol eklenmiş ve

600 rpm'de manyetik karıştırıcıda 24 saat karışmaya bırakılmıştır [54, 58, 61]. Burada hidrofobik yapıdaki monomerlerin sürfaktan çift tabakası içindeki hidrofobik bölgeye adsorpsiyonu öngörülmüştür (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Misel arayüzü polimerizasyon yöntemi ile mikrokristal selüloz yüzeye uygulanan PMMA modifikasyonunun şematik gösterimi [54].

24 saatlik monomer adsorpsiyonunun sonunda 0.017 g amonyum persülfat başlatıcı, karışıma eklenmiş ve ısıtıcı-çalkalamalı su banyosunda [64] 48 saat süreyle [54, 58] 50°C'de 120 rpm'de mikrokristal selüloz yüzeyinde misel arayüzü polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. 48 saatin sonunda elde edilen PMMA kaplı mikrokristalin selüloz partikülleri, saf su ile yıkanarak polimer üzerindeki sürfaktan molekülleri uzaklaştırılmıştır. Partiküller daha sonra 40 °C etüvde veya vakum etüvünde kurutulmuştur. MMA monomeri için polimerizasyon sıcaklığının ve süresinin optimizasyonu, ATR-FTIR spektroskopisi ile yapılmıştır. Her bir örnek için yüzeyde oluşan polimerlerin çözücü ekstraksiyonu işlemi sonrası hesaplanan % modifikasyon verimleri ile ATR – FTIR sonuçları karşılaştırılmıştır.

Mikrokristal selüloz yüzeyinde, MMA için belirlenen monomer derişiminde (sürfaktan: monomer, 1:40 oranında), optimum polimerizasyon sıcaklığında ve polimerizasyon süresinde, n-bütül metakrilat monomeri ile misel arayüzü polimerizasyonu tekrarlanmıştır.

3.2.1 Polimerizasyon Sıcaklığının Modifikasyon Verimine Etkisinin İncelenmesi

Polimerizasyon sıcaklığının modifikasyon verimine etkisini incelemek amacıyla, yukarıda tarif edilen yöntemle, polimerizasyon süresi, substrat, sürfaktan, başlatıcı miktarları ve monomer derişimi sabit tutulup 40, 50, 55 ve 60 °C polimerizasyon

sıcaklıklarında 48 saat süreyle MMA monomeri ile ayrı ayrı misel arayüzü polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Dört farklı sıcaklıkta modifikasyon işlemi tamamlandıktan sonra PMMA kaplı MKS partiküllerin ATR-FTIR spektrumları çekilerek MKS yüzeyinde PMMA'ya ait fonksiyonel gruplar araştırılmıştır. Bu gruplara ait karakteristik piklerin sıcaklığa bağlı olarak değişimi incelenmiştir.

MKS partikül yüzeyine kaplanan polimerik film miktarının sıcaklıkla değişimini incelemek amacıyla çözücü ekstraksiyon yöntemiyle gravimetrik analiz yapılmıştır. PMMA kaplı MKS partiküller asetonda veya THF'te, 24 saat süreyle, 600 rpm'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve yüzeylerindeki PMMA film, çözücü fazına alınmıştır [54, 58]. Bu işlemler sırasında meydana gelebilecek ağırlık değişimini kontrol etmek amacıyla üç adet saf MKS örnek de aynı işlemlerden geçirilmiştir. Elde edilen saf MKS örnekler süzülerek vakum etüvünde kurutulmuş ve çözücü ekstraksiyonu sonrası kütle değişimleri incelenmek üzere tartılmıştır.

Çizelge 3.1. Polimerizasyon sıcaklığının modifikasyon verimine etkisinin incelendiği parametreler.

	Polimerizasyon sıcaklığı (°C)	Polimerizasyon süresi (sa)
PMMA ₁	60	48
PMMA ₂	55	48
PMMA ₃	50	48
PMMA ₄	40	48

3.2.2 Polimerizasyon Süresinin Modifikasyon Verimine Etkisinin İncelenmesi

Polimerizasyon süresinin modifikasyon verimine etkisini incelemek amacıyla, polimerizasyon sıcaklığı, sübstrat, sürfaktan başlatıcı miktarları ve monomer derişimi sabit tutulup bu kez 12, 24, 36, 48, 72 saat süreyle, yukarıda tarif edilen yöntemle misel arayüzü polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen PMMA kaplı MKS partiküllerin ATR-FTIR spektrumları çekilerek MKS yüzeyinde PMMA'ya ait fonksiyonel gruplar araştırılmıştır. Bu gruplara ait karakteristik piklerin polimerizasyon süresine bağlı olarak değişimi incelenmiştir. MKS partiküller daha sonra asetonda veya THF'te, 24 saat süreyle, 600 rpm'de manyetik karıştırıcıda

karıştırılmış ve yüzeylerindeki PMMA film çözücü fazına alınmıştır. Elde edilen saf MKS örnekler süzülerek vakum etüvünde kurutulmuş ve kütle değişimleri incelenmek üzere tartılmıştır.

Çizelge 3.2. Polimerizasyon süresinin modifikasyon verimine etkisinin incelendiği parametreler.

	Polimerizasyon sıcaklığı (°C)	Polimerizasyon süresi (sa)
PMMA ₁	50	12
PMMA ₂	50	24
PMMA ₃	50	36
PMMA ₄	50	48
PMMA ₅	50	72

3.3 Deneysel Ölçümler

3.3.1 Modifikasyon Veriminin İncelenmesi

MKS yüzeyine misel arayüzü polimerizasyonu yöntemi ile 50°C'de, 48 saat süreyle modifiye edilen PMMA ve PnBMA polimerlerinin modifikasyon verimini gravimetrik olarak incelemek amacıyla yukarıda tarif edildiği şekilde çözücü ekstraksiyonu metodu kullanılmıştır. MKS örnek yüzeyine modifiye edilen polimerik filmin ağırlığı, modifikasyon sonrası MKS örnek ağırlığından, çözücü ekstraksiyonu sonrası elde edilen saf MKS örneğin ağırlığı çıkarılarak hesaplanmıştır. Bu şekilde hesaplanan polimerik filmin ağırlığının, modifikasyon sonrası MKS örnek ağırlığına oranının 100 ile çarpılmasıyla yüzde modifikasyon verimi (% modifikasyon verimi) hesaplanmıştır (Eşitlik 3.1) [54]. Gravimetrik analizlerde, PMMA ve PnBMA modifiye edilmiş MKS örneklerin ön tartımları 0,0001g hassaslıkta Precisa XB220A model hassas terazi ile alınmıştır.

$$\% \text{Modifikasyon Verimi} = \left(\frac{W_a - W_b}{W_a} \right) \times 100$$

(Eşitlik 3.1)

W_a: Modifikasyon sonrası MKS örneğin ağırlığı (g)

W_b: Çözücü ekstraksiyonu sonrası MKS örneğin ağırlığı (g)

3.3.2 ATR – FTIR Spektroskopisi Ölçümleri

Misel arayüzü polimerizasyon yöntemiyle yüzey modifikasyonu işleminde, MKS yüzeyinde PMMA ve PnBMA' ya ait fonksiyonel grupları karakterize etmek amacıyla Perkin Elmer Spektrum Two ATR spektroskopisi kullanılmıştır. Her bir spektrum 4000-450 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, 4 cm^{-1} ayırıcılıkta, 32 sayım yapılarak elde edilmiştir. Saf MKS örneklerin; 40, 50, 55 ve 60°C'de 48 saat polimerizasyon yapılan PMMA kaplı örneklerin; 12, 24, 36, 48 ve 72 saat, 50°C'de polimerizasyon yapılan PMMA kaplı örneklerin ve 50°C'de 48 saat polimerizasyon yapılan PnBMA kaplı MKS örneklerin ATR – FTIR spektrumları çekilmiştir.

3.3.3 Temas Açısı Ölçümleri

Saf MKS, PMMA ve PnBMA kaplı MKS yüzeylerin hidrofobiklikleri hakkında bilgi sahibi olmak için örnekler disk haline getirilip 40 °C etüvde 24 saat kurutma işlemine tabi tutulduktan sonra suyla temas açıları Krüss DSA 200 model cihaz ile 27 °C'de, hava ortamında ölçülmüştür. Her bir örnek üzerine 10 μL saf su damlatılarak, her bir tür için en az 3 farklı örnek ile ölçüm yapılmıştır.

3.3.4 Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri

Saf MKS, PMMA ve PnBMA kaplı MKS örneklerin TGA analizleri Perkin Elmer Pyris1 TGA cihazı ile yapılmıştır. Örnekler 20 mL/dakika akış hızındaki azot gazı atmosferinde 25 °C'den 800 °C'ye, 10 °C/dakika hız ile ısıtılarak MKS yüzeyine kaplanan polimerlerin, selülozun bozunma sıcaklığına etkisi incelenmiştir.

3.3.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Ölçümleri

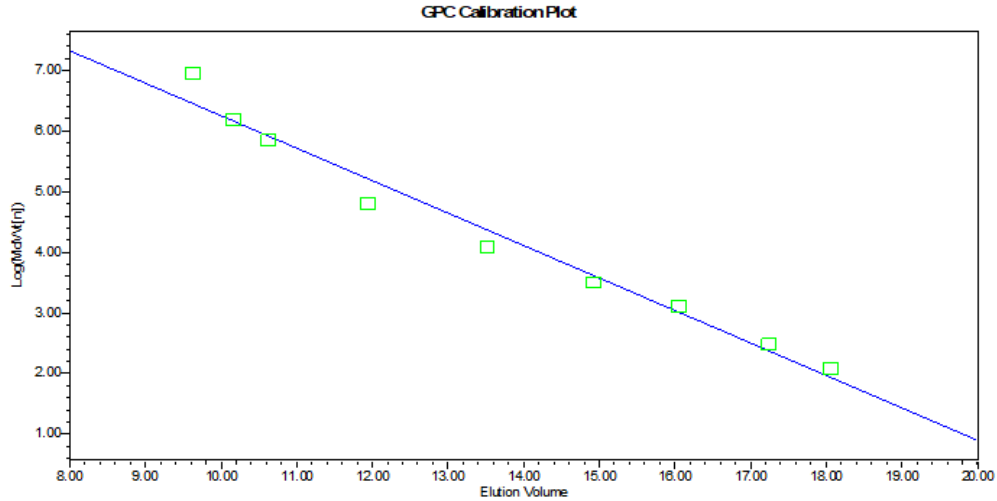
Mikrokristal selüloz yüzeye kaplanan PMMA ve PnBMA polimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), Perkin Elmer Diamond model Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile belirlenmiştir. Camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık 20 °C olduğu bilinen PnBMA için -50 °C'den 250°C kadar; camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık 105 °C olduğu bilinen PMMA için 30 °C'den 250 °C ye kadar 10 °C/dakika ısıtma hızıyla ısıtma işlemi yapılmış, ikinci ısıtmaya ait termogram üzerinden değerlendirme yapılmıştır. Ölçümler örneklerin oksidasyonunu önlemek amacıyla azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

3.3.6 Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEC) Ölçümleri

MKS yüzeyine modifiye edilen PMMA ve PnBMA polimerlerinin molekül ağırlıkları, polidispersite indeksleri Waters marka Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi kullanılarak elde edilmiştir. Sistem, Waters 515 HPLC pompası, Styragel HR 3 (5µm, 7.8 mm×300 mm, 500 - 30K) ve HR 4 (5 µm, 7.8 mm×300 mm, 5 - 600K) ikili kolonları ve 2414 diferansiyel kırılma indisi dedektörü içermektedir. Hareketli faz olarak 1 mL/ dakika akış hızında tetrahidrofuran (THF) çözücü olarak kullanılmıştır. PMMA ve PnBMA için THF çözücüsünde ve oda sıcaklığındaki K ve α değerleri Çizelge 3.4'te verilmiştir. Buna göre 1310 - 233000 g/mol molekül ağırlığına sahip polistiren (PS) standartlar ile sistemin birincil kalibrasyonu yapılmıştır (Şekil 3.6). PMMA ve PnBMA örneklerin molekül ağırlıkları evrensel kalibrasyon yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3. PMMA ve PnBMA için 25 °C'de THF'de K ve α değerleri [144].

Örnek	$K \times 10^2(\text{mL/g})$	α
PMMA	1.28	0.69
PnBMA	0.503	0.758



GPC Relative Calibration Table

	Elution Volume (ml)	Mol Wt (Daltons)	Log Mol Wt	Calculated Weight (Daltons)	% Residual	Ignore [n]	Manual Point	Standard Type
1	9.624	2080000	6.313887	646755	218.513	No	No	Narrow
2	10.157	738000	5.868878	699088	5.283	No	No	Narrow
3	10.623	402000	5.604842	549245	-15.885	No	No	Narrow
4	11.942	114000	5.056905	283488	-81.157	No	No	Narrow
5	13.520	43700	4.640481	83179	-47.463	No	No	Narrow
6	14.919	19900	4.298853	25980	-23.403	No	No	Narrow
7	16.058	11700	4.068188	9925	25.472	No	No	Narrow
8	17.248	5030	3.701568	3939	27.882	No	No	Narrow
9	18.082	2970	3.472758	2098	41.568	No	No	Narrow

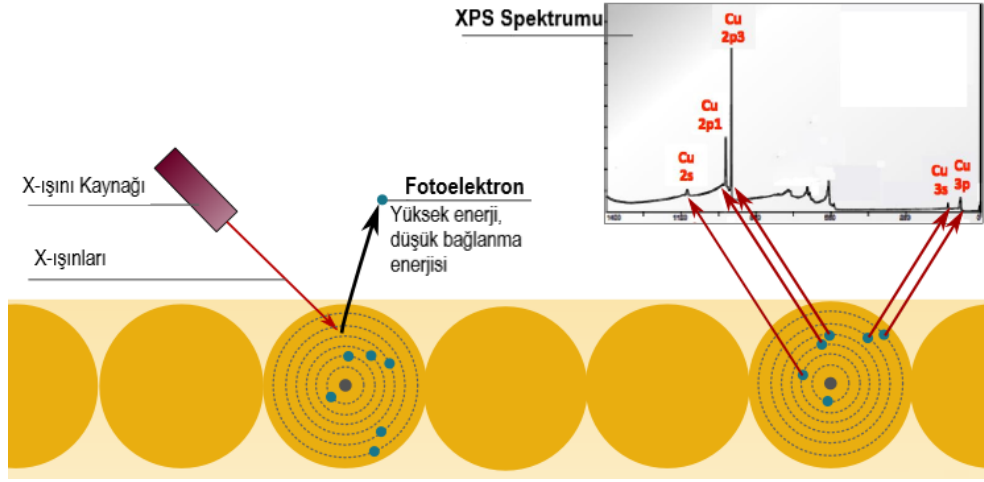
Şekil 3.6. SEC sisteminin PS standartları ile birincil kalibrasyonu.

3.3.7 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Ölçümleri

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi, bir malzemenin yüzeyinde ppt mertebesinde elementel kompozisyon ölçümü yapabilen nicel bir tekniktir. Malzemenin yüzey kimyası hakkında bilgi verir.

XPS'te analiz edilecek malzeme X-ışını demetiyle ışınlanırken, malzeme yüzeyinden 10 nm derinliğe kadar, kaçan elektronların sayısının ve kinetik enerjilerinin ölçülmesi ile yüzey karakterizasyonu yapılır (Şekil 3.7).

Elektronların Fotoemisyonu



Şekil 3.7. Elektronların fotoemisyonu ve xps survey spektrumu [103].

Saf MKS, modifikasyon işlemi sonrası PMMA ve PnBMA kaplı MKS yüzeylerin elemental yapısı hakkında bilgi sahibi olmak için yapılan XPS ölçümleri, UNAM-Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'ndeki, Thermo Scientific K α -Monokromatik X-ışını Fotoelektron Spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. XPS ile yüzeyden 10 nm derinliğe kadar elementel ve kimyasal fonksiyon analizi yapılabilmektedir. Kullanılan cihazın çember içindeki ortalama basıncı yaklaşık 3×10^{-7} mbar'dır. Saf MKS, PMMA ve PnBMA kaplı MKS yüzeyler 400 μ m spot boyutunda, monokromatik Al K- α ışınlarıyla uyarılmıştır. 45° çıkış açısıyla yansıyan fotoelektronların enerjisi yarım küresel analizör ile ölçülmüştür.

3.3.8 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçümleri

Polimer kaplı örneklerin yüzey topoğrafyasını, saf örneklerin yüzey topoğrafyasıyla karşılaştırmak amacıyla yapılan SEM analizleri, UNAM-Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nde, Carl Zeiss marka, Supra 40VP model SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Mikrokristal selüloz yüzeyde iletkenliğin sağlanması amacıyla Qourum marka kaplama cihazı ile yüzeyler altın-palladyum ile kaplanmıştır. Yüzeyler fotoğraflanırken, SE (ikincil dedektör) ve AsB (geri yansımali) dedektörler kullanılmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan tez çalışmasında mikrokristal selüloz partikül yüzeylerine, misel arayüzü polimerizasyonu ile PMMA ve PnBMA modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. PMMA modifikasyonunda monomer, sübstrat, sürfaktan, başlatıcı miktarları için literatür temel alınmış, modifikasyon verimi açısından optimum sıcaklık ve polimerizasyon süresi parametreleri araştırılmıştır. Bu amaçla çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle yapılan gravimetrik analiz ile modifikasyon verimi incelenmiştir. ATR - FTIR spektroskopisi ile polimerleşmenin gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak üzere yüzeydeki fonksiyonel gruplar araştırılmıştır. Elde edilen bulgular doğrultusunda, PMMA için belirlenen optimum sıcaklık ve sürede misel arayüzü polimerizasyonu, aynı şekilde n-BMA monomeri ile de gerçekleştirilmiştir. Yüzeyde meydana gelen değişimlerin tezin amacına hizmet edip etmediğini incelemek, yüzey hidrofobikliğini belirlemek amacıyla modifikasyon sonrası örneklerin suyla temas açısı, işlem görmemiş örnekleriyle karşılaştırılmıştır. Yüzeyde elde edilen polimerlerin yapısal ve termal karakterizasyonu için TGA, DSC, SEC ve XPS analizleri yapılmıştır. Son olarak saf ve modifiye örneklerin yüzeyi SEM analiziyle karşılaştırılarak yüzeydeki polimer filmlerin varlığı ortaya konulmuştur.

4.1 Modifikasyon Verimini Etkileyen Parametreler

4.1.1 Polimerizasyon Sıcaklığı

Isıl bozunmayla radikal üreten amonyum persülfat başlatıcı ile misel arayüzünde başlatılan serbest radikal polimerizasyonu, modifikasyon verimi açısından optimum sıcaklığı belirlemek amacıyla 40, 50, 55 ve 60°C'lerde 48 saat [54] süreyle gerçekleştirilmiştir.

Polimerizasyon sıcaklığının modifikasyon verimine etkisini incelemek için belirlenen sıcaklık aralığı, başlatıcının ısıl bozunma sıcaklığı ile uyumlu olması için literatür [54, 58] temel alınarak seçilmiştir.

Gravimetrik analizler ile MKS yüzeyinde oluşan film miktarları ve ATR - FTIR analizleri ile yüzeyde oluşan fonksiyonel gruplara ait yeni piklerin şiddetleri üzerinden polimerizasyon sıcaklığının modifikasyon verimine etkisi incelenmiştir.

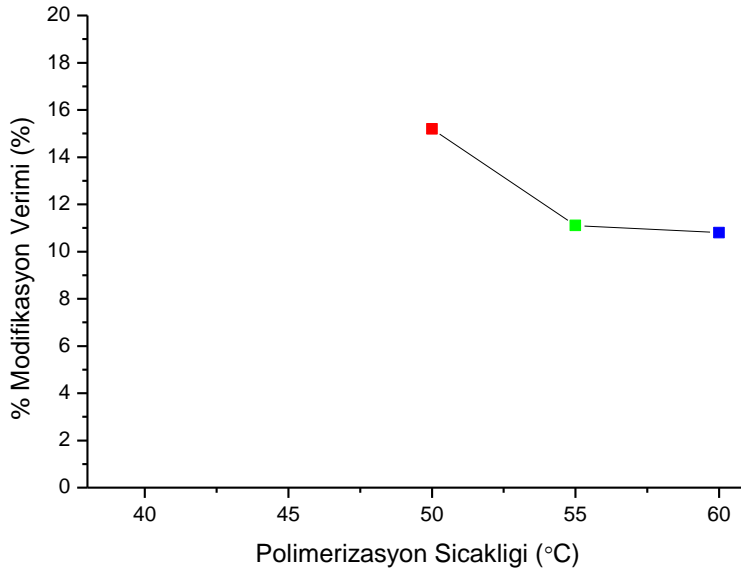
4.1.1.1 Gravimetrik Analiz ile Polimerizasyon Sıcaklığının Modifikasyon Verimine Etkisinin İncelenmesi

Çözücü ekstraksiyon yöntemi ile gravimetrik analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Buna göre üç adet saf MKS kontrol örneği için tekrarlanan çözücü ekstraksiyonu, süzme, kurutma ve tartım işlemleri sırasında meydana gelen ağırlık azalması ortalama $\% 2,21 \pm 1,89$ olarak belirlenmiştir. 40°C'de yapılan polimerizasyonun gravimetrik analizi yapılamamıştır.

Çizelge 4.1'de 50, 55 ve 60°C'lerde 48 saat süreyle gerçekleştirilen polimerizasyonların modifikasyon verimlerine bakıldığında, polimerizasyon sıcaklığı arttıkça modifikasyon veriminin azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.1). 50 °C'deki polimerizasyonun % modifikasyon verimi, ATR – FTIR analizleri ile uyumlu olarak, %15,2 ile en yüksektir. Bu sonuç, ilerleyen kısımlarda açıklanan TGA analiz sonucuyla desteklenmiştir.

Çizelge 4.1. Polimerizasyon sıcaklığına göre PMMA'nın % modifikasyon verimi.

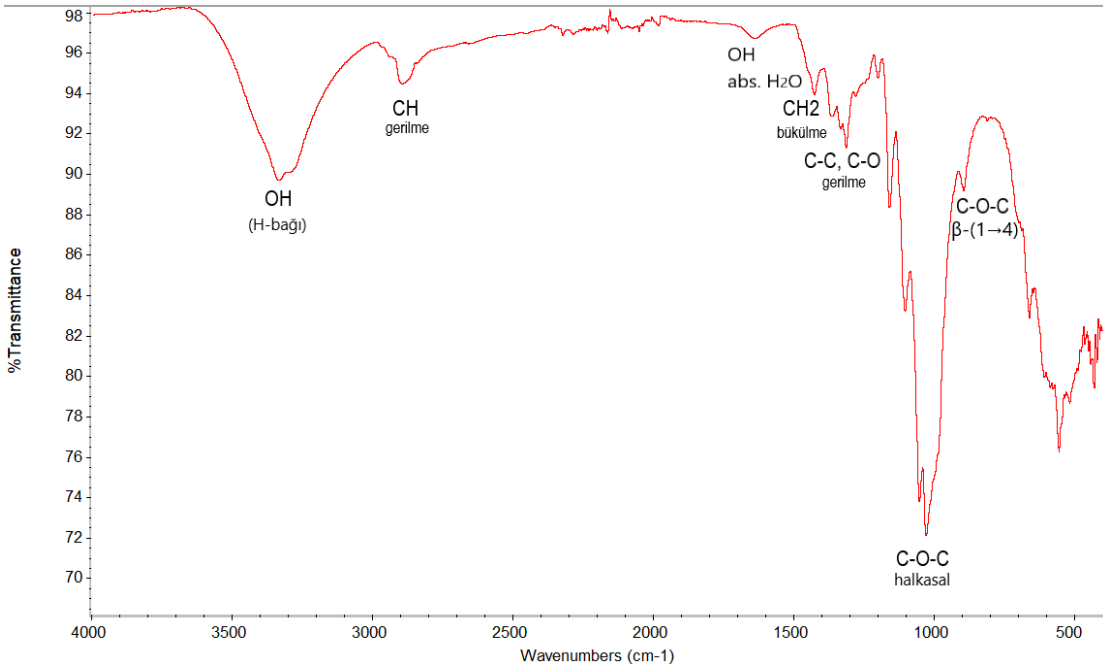
	Polimerizasyon sıcaklığı (°C)	% Modifikasyon verimi
PMMA ₁	60	10,8
PMMA ₂	55	11,1
PMMA ₃	50	15,2
PMMA ₄	40	-



Şekil 4.1. Polimerizasyon sıcaklığına karşı % modifikasyon verim grafiği.

4.1.1.2 ATR – FTIR Analizi ile Polimerizasyon Sıcaklığının Modifikasyon Verimine Etkisinin İncelenmesi

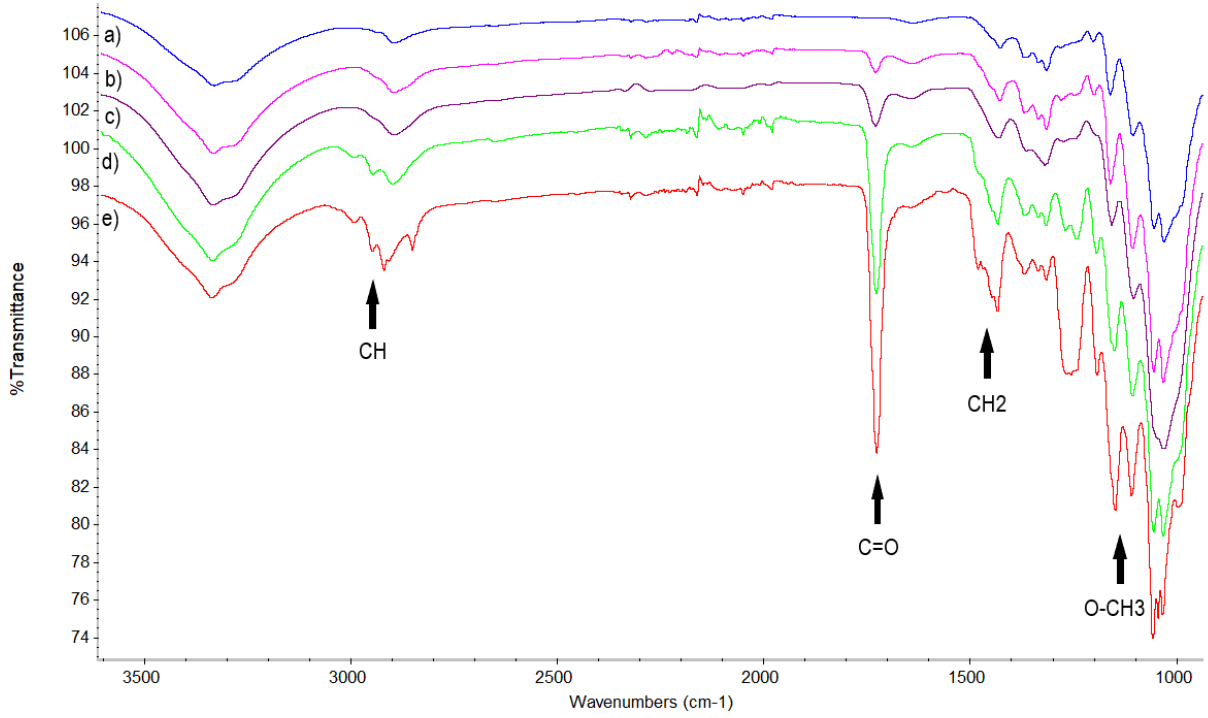
Polimerizasyon sıcaklığının modifikasyon verimine etkisini incelemek için ATR - FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Saf MKS örnek (Şekil 4.2) ile misel arayüzü polimerizasyon yöntemiyle PMMA kaplanan örneklerin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında, PMMA kaplanan örneklerin spektrumlarında PMMA'ya ait karakteristik piklerin oluştuğu görülmüştür (Şekil 4.3).



Şekil 4.2. Saf MKS'nin 4000 – 500 cm^{-1} arasındaki FTIR spektrumu.

Modifikasyon yapılacak MKS yüzeyi tanımak amacıyla, öncelikle saf MKS yüzeyin ATR- FTIR spektrumu çekilerek, karakteristik pikler incelenmiştir (Şekil 4.2). MKS spektrumunda, 3333 cm^{-1} 'de moleküller arası hidrojen bağlarından kaynaklanan genişlemiş (OH) gerilme titreşim bandı, 2893 cm^{-1} 'de glikoz birimindeki (CH) gerilme titreşim bandı [104], 1427 cm^{-1} 'de (CH_2) simetrik bükülme [105], 1029 – 1054 cm^{-1} 'de (C-O-C) halkasal gerilme [106], 1100-1400 cm^{-1} 'de (CH, CH_2 , C-O) ve 896 cm^{-1} 'de β -(1→4)-glikosidik bağındaki (C-O-C) gerilme titreşimlerine ait bantlar belirlenmiştir [107].

Daha sonra saf MKS yüzeyi, 40, 50, 55 ve 60°C'de gerçekleştirilen misel arayüzü polimerizasyonu ile ayrı ayrı PMMA polimeri ile kaplanmıştır. Modifikasyonun başarılı olup olmadığını anlamak, polimerizasyon sıcaklığının modifikasyon verimine etkisini incelemek ve optimum polimerizasyon sıcaklığını belirlemek amacıyla elde edilen örneklerin ATR-FTIR analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.3. a. Saf MKS ve b. 40°C c. 60°C d. 55°C e. 50°C polimerizasyon sıcaklıklarında, misel arayüzü polimerizasyon yöntemiyle PMMA kaplanan MKS örneklerin 3600 – 1000 cm^{-1} arasındaki FTIR spektrumları.

Saf MKS (Şekil 4.3.a) ile PMMA kaplı MKS örneklerin ATR-FTIR spektrumları (Şekil 4.3.b, c, d, e) karşılaştırıldığında, PMMA kaplı örneklerin spektrumlarında, PMMA'ya ait karakteristik yeni piklerin ortaya çıktığı görülmüştür. Ancak yüzeydeki ince PMMA filmin altındaki büyük selüloza ait bantlar halen spektrumda görülmektedir. Buna göre, Şekil 4.3'teki b ve c spektrumlarında 3000 – 2900 cm^{-1} arasındaki (CH) gerilme titreşim bandı genişleyerek, d ve e spektrumlarında 2992 ve 2948 cm^{-1} 'lerde ortaya çıkan iki pike ayrılmıştır. Bu değişim, MKS yüzeye kaplanan PMMA'nın -CH₂- ve -CH₃ gruplarına ait asimetrik ve simetrik (CH) gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1726 cm^{-1} 'de ortaya çıkan, 40 °C (Şekil 4.3.b) ve 60 °C (Şekil 4.3.c) polimerizasyon sıcaklıklarında orta, 55 °C (Şekil 4.3.d) ve 50 °C (Şekil 4.3.e) polimerizasyon sıcaklıklarında yüksek şiddetteki pik, MKS yüzeyindeki PMMA'dan kaynaklanan (C=O) gerilme titreşimlerine aittir. Ayrıca, PMMA'dan gelen 1430 cm^{-1} 'de (CH₂) bükülme ve 1160 cm^{-1} 'de (O-CH₃) gerilme titreşimlerine ait bantlar da yüzeyde PMMA'nın varlığını kanıtlayan bantlardır [54, 108 - 110].

Gravimetrik analiz ve FTIR sonuçlarına göre, yüzeyde oluşan % film miktarı ve MKS yüzeyindeki polimerik filme ait karakteristik pik şiddetlerindeki değişimler birlikte değerlendirildiğinde, % modifikasyon verimi açısından en iyi sonuç 50 °C polimerizasyon sıcaklığında elde edilmiştir. Miseller yüksek sıcaklıklarda kararsız olup, çok yüksek olmayan sıcaklıklarda ise polimerizasyon süresi uzadıkça kararsız hale gelirler. Bu durumda polimer bir süre sonra misel içinde değil, dışında oluşmaya başlar. Bu nedenle, 50 °C'nin polimerizasyon sıcaklığı açısından optimum olduğu düşünülmektedir.

4.1.2 Polimerizasyon Süresi

FTIR ve gravimetrik analiz sonuçlarına göre optimum polimerizasyon sıcaklığı 50°C olarak belirlendikten sonra, polimerizasyon süresini optimize etmek amacıyla MKS yüzeyinde 50°C'de; 12, 24, 36, 48, 72 saat sürelerle misel arayüzü polimerizasyonu ile PMMA modifikasyonu yapılmıştır.

Polimerizasyon süresinin modifikasyon verimine etkisini incelemek amacıyla belirlenen süreler, literatür [54, 58, 61] temel alınarak seçilmiştir.

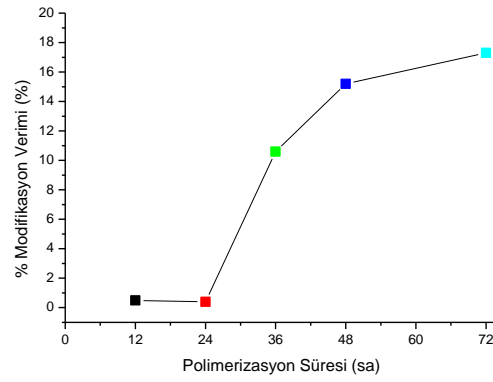
Gravimetrik analizler ile MKS yüzeyinde oluşan film miktarları ve ATR-FTIR analizleri ile yüzeyde oluşan fonksiyonel gruplara ait yeni piklerin şiddetleri üzerinden polimerizasyon süresinin modifikasyon verimine etkisi incelenmiştir.

4.1.2.1 Gravimetrik Analiz ile Polimerizasyon Süresinin Modifikasyon Verimine Etkisinin İncelenmesi

Çözücü ekstraksiyon yöntemi ile gravimetrik analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Buna göre 12, 24, 36, 48, 72 saat süreyle gerçekleştirilen polimerizasyonların modifikasyon verimlerine bakıldığında, polimerizasyon süresi arttıkça modifikasyon veriminin arttığı gözlenmiştir. 12 ve 24 saat süreyle gerçekleştirilen polimerizasyonlarda modifikasyon verimi açısından önemli bir artış gözlenmemiştir. Saf MKS nin THF ile ekstraksiyonunda %2 ağırlık kaybı gözlemlendiği için, yüzeyde PMMA birikimlerinin bu değer üzerinde olduğu değerler dikkate alınmıştır. 36.saat ile birlikte % modifikasyon veriminde önemli bir artış görülmüştür (Şekil 4.4).

Çizelge 4.2. Polimerizasyon süresine göre PMMA'nın % modifikasyon verimi.

	Polimerizasyon süresi (sa)	% Modifikasyon verimi
PMMA ₁	12	0,49
PMMA ₂	24	0,40
PMMA ₃	36	10,8
PMMA ₄	48	15,2
PMMA ₅	72	17,3



Şekil 4.4. Polimerizasyon süresine karşı % modifikasyon verimi grafiği.

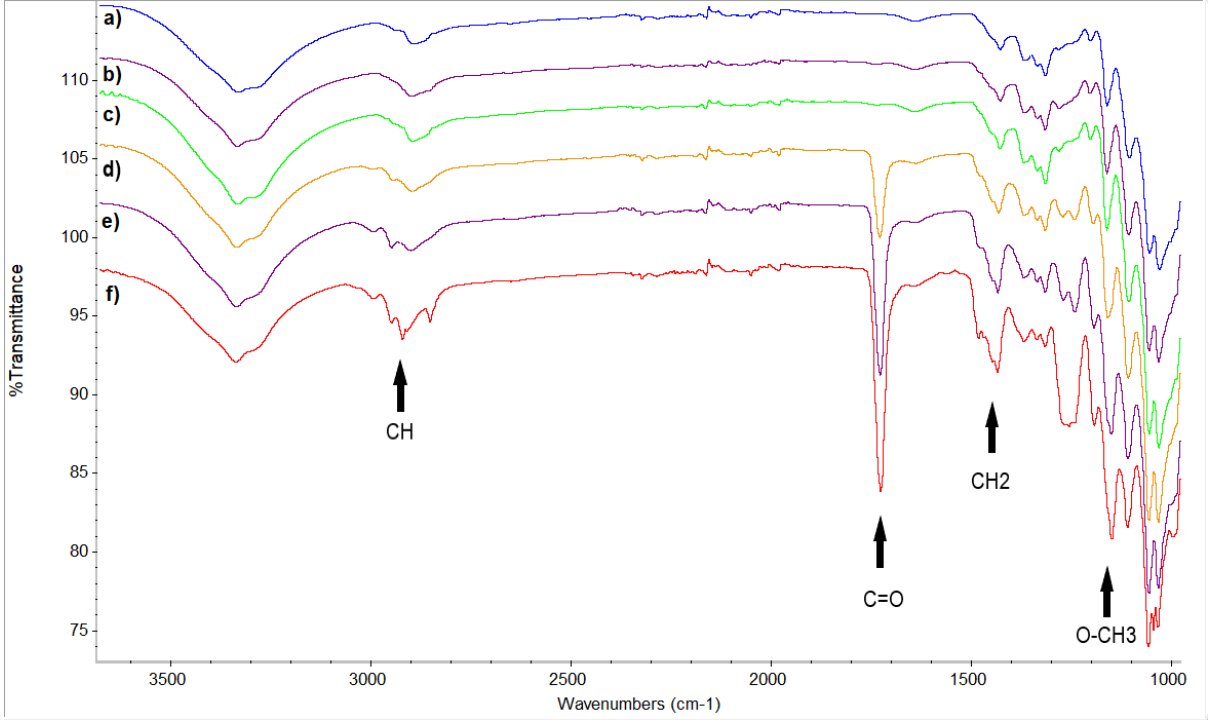
Gravimetrik analiz sonuçlarına ve polimerizasyon süresine karşı % modifikasyon verimi grafiğine göre, % modifikasyon verimi 24. saatten sonra artmıştır. 36. saaten itibaren verim artış oranının zamanla azaldığı gözlenmiştir. 72 saat polimerizasyon süresinde, en yüksek % modifikasyon verimi elde edilmiştir. Optimum polimerizasyon süresi belirlenirken gravimetrik analiz sonuçları, FTIR sonuçları ile birlikte değerlendirilmiştir.

4.1.2.2 ATR – FTIR Analizi ile Polimerizasyon Süresinin Modifikasyon Verimine Etkisinin İncelenmesi

Polimerizasyon süresinin modifikasyon verimine etkisini incelemek için ATR-FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Misel arayüzü polimerizasyon yöntemiyle 50°C'de, 12,

24, 36, 48, 72 saat süreyle PMMA kaplanan MKS örneklerin ATR–FTIR spektrumları çekilmiştir (Şekil 4.5).

Buna göre, saf MKS spektrumu ile 12 ve 24 saat polimerizasyon sürelerine ait ATR-FTIR spektrumları kıyaslandığında, gravimetrik analiz sonuçlarıyla uyumlu olarak 12 ve 24 saat polimerizasyon sonunda spektrumda PMMA'ya ait karakteristik herhangi bir pik oluşumu gözlenmemiştir.



Şekil 4.5. a.Saf MKS ve b.12 c.24 d.36 e.72 f.48 saat polimerizasyon sürelerinde misel arayüzü polimerizasyon yöntemiyle PMMA kaplanan MKS örneklerin 3600 – 1000 cm^{-1} arasındaki FTIR spektrumları.

12 ve 24 saat polimerizasyon sürelerine ait gravimetrik analiz ve ATR-FTIR analizi sonucunda PMMA modifikasyon verimi elde edilememesinin sebebi olarak, polimerizasyonun ilk 24 saatte MKS yüzeyine adsorplanan sürfaktan çift tabakası (admisel) içinde değil de, daha çok polimerizasyon çözeltisinde serbest halde gerçekleştiği düşünülmektedir. Çözelti içinde homopolimer olarak dönüşen polimer, modifikasyon sonrası yıkama ve filtreleme işlemleri ile uzaklaştırılmaktadır.

Hemvichian ve arkadaşlarına göre [54] yüzeyde çözünmesi sırasında monomer, üç fazda dengede bulunmaktadır: 1. admiseller içindeki hidrofobik bölgede, 2. polimer çözeltisinde sulu fazda, 3. reaksiyon kabında sulu fazın üzerinde gaz halinde.

Organik doğası gereği monomer sulu ortamda admisel içerisinde kalmaya meyillidir, ancak kolayca gaz fazına da geçebilir. Monomerin admisel içindeki dengesi sürfaktan miktarına, sulu fazın hacmine ve sulu fazın üzerinde reaksiyon kabının içinde kalan boş alana bağlıdır. Bu üç faz arasındaki dengede, yeterince monomerin admisel tabakası içine adsorplanarak MKS yüzeyinde serbest radikal polimerizasyonu ile ultra ince PMMA film oluşturabilmesi için, monomer bilinçli olarak selüloza fazla miktarda eklenmiştir. Fazla monomer, çözelti içinde serbest halde oluşan PMMA ve PMMA film üzerindeki sürfaktan tabakası, filtrasyon ve yıkama ile uzaklaştırılmaktadır. Bu tez çalışmasında kullanılan sürfaktan, monomer, sübstrat derişimleri, ilgili çalışma [54] referans alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle, başlatıcı eklendiğinde polimerizasyon çözeltisi içinde, misel arayüzeyinden bağımsız olarak monomer bulunduğu bilinmekte ve bu monomerin de homopolimere dönüşmesi beklenmektedir.

12 ve 24 saatlik polimerizasyonun misel arayüzü içinde ve su ortamında ne ölçüde gerçekleştiğini belirlemek için gravimetrik ve ATR-FTIR analiz yöntemlerini destekleyici çeşitli yöntemler vardır. Örneğin, XPS ile 12 ve 24 saatlik örneklerde elementel yüzey analizi gerçekleştirilerek yüzeyde ne kadar polimer oluştuğu, oluşup oluşmadığı belirlenebilir [111]. Ayrıca 12 ve 24 saatlik polimerizasyon sonrası elde edilen PMMA kaplı MKS partiküller filtreledikten sonra, emülsiyon polimerizasyon yöntemindeki saflaştırma teknikleri kullanılarak uygun bir organik çözücü (alkol vb.) vasıtasıyla çözelti içinde serbest oluşan homopolimer süzüntüden (supernatant) ekstrakte edilip saflaştırılarak tartılır ve monomer dönüşüm oranları belirlenebilir [112]. Ancak bu çalışmalar bu tez kapsamında gerçekleştirilmemiştir.

Buna göre, MKS partiküllerine misel arayüzü polimerizasyonu ile PMMA modifikasyonunun, ilk 24 saatten sonra verimli bir şekilde gerçekleştiği düşünülmektedir.

36 saatlik polimerizasyona ait FTIR spektrumunda (Şekil 4.5.d), MKS yüzeyine modifiye edilen PMMA'ya ait, oluşan yeni piklerin şiddetleri, 48 ve 72 saat polimerizasyon sürelerine ait spektrumlardaki PMMA'ya ait piklerin şiddetlerinden daha düşüktür. 48 saat ve 72 saat polimerizasyon sürelerine ait FTIR spektrumları karşılaştırıldığında, 48 saatte PMMA'ya ait oluşan yeni piklerin şiddetlerinin 72 saatte oluşan PMMA'ya ait aynı piklerin şiddetlerinden biraz daha fazla ve piklerin

daha keskin olduğu gör÷lmektedir. Buradan hareketle polimerizasyon süresi arttıkça, % modifikasyon veriminin arttığı gör÷lmektedir. Ancak 48 saatten itibaren polimerizasyon veriminin çok fazla değişmediği göz önüne alınarak, bu süre optimum polimerizasyon süresi olarak belirlenmiştir.

Buna göre, FTIR ve gravimetrik analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, modifikasyon verimi açısından optimum polimerizasyon süresi 48 saat olarak belirlenmiştir.

4.2 PMMA ve PnBMA Modifikasyon Veriminin Karşılaştırılması

Mikrokristal selüloz partikül yüzeyine, misel arayüzü polimerizasyon yöntemi ile PMMA modifikasyonu için optimum polimerizasyon sıcaklığı 50°C ve polimerizasyon süresi 48 saat olarak yukarıda anlatıldığı şekliyle belirlenmiştir.

Sıcaklık ve süre optimizasyonu yapılan misel arayüzü polimerizasyon yönteminin, MKS yüzeyine aynı şartlarda, başka monomerlerle uygulanabilirliğini test etmek ve modifikasyon verimini, PMMA modifikasyon verimiyle karşılaştırmak amacıyla; MMA ile benzer bir monomer olan n-butil metakrilat (n-BMA) ile misel arayüzü polimerizasyonu tekrarlanmıştır. Benzer bir monomer seçilmesinin sebebi, metil metakrilattan farklı olarak n-butil metakrilatın yapısındaki fazladan 3 adet (-CH₂-) grubunun, yüzey hidrofobikliğine etkisinin incelenmek istenmesidir.

PMMA modifikasyonunda kullanılan aynı monomer, sübstrat, sürfaktan derişiminde, PMMA modifikasyonu için belirlenen optimum sıcaklık ve polimerizasyon süresinde misel arayüzü polimerizasyon yöntemiyle MKS yüzeyine PnBMA kaplanmıştır. Burada monomer derişimi MMA ile aynı olacak şekilde (sürfaktan:monomer, 1:40) 2,443 mL n-BMA, inhibitörü uzaklaştırıldıktan sonra polimerizasyon çözeltisine eklenmiştir.

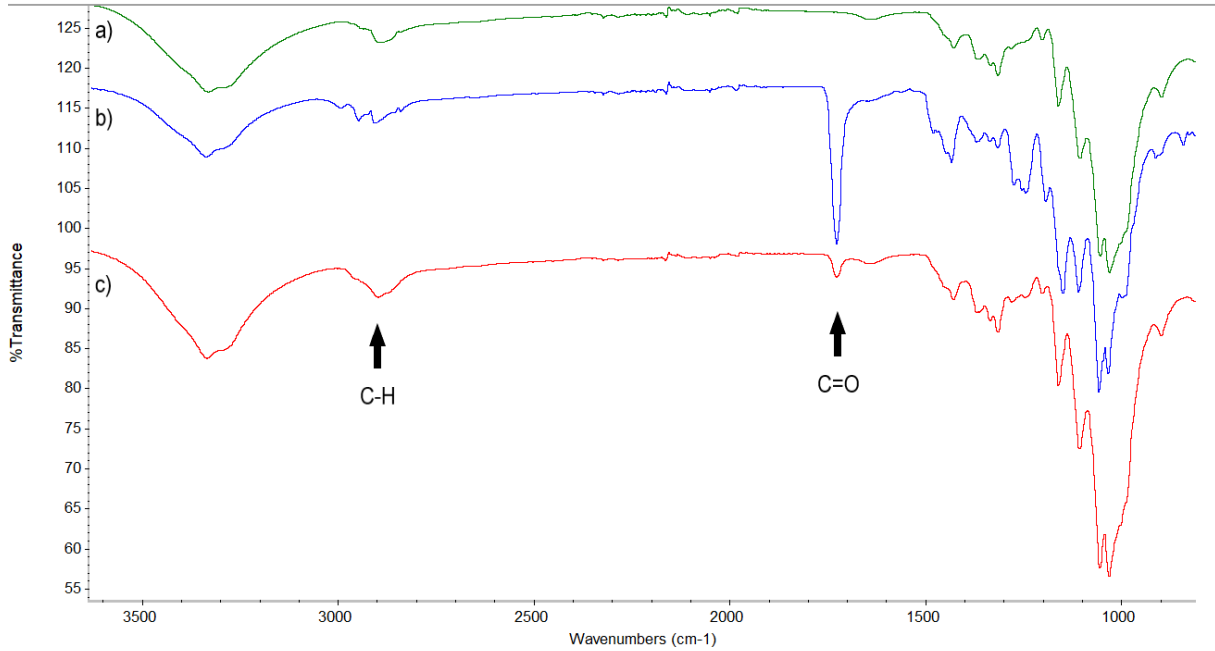
Önceki bölümlerde tarif edildiği şekilde gerçekleştirilen çözücü ekstraksiyon yöntemi ile MKS yüzeyinde elde edilen PnBMA için % modifikasyon verimi Çizelge 4.3'te gör÷lmektedir.

Çizelge 4.3. PMMA ve PnBMA'nın aynı şartlarda % modifikasyon verimi.

	Polimerizasyon sıcaklığı (°C)	Polimerizasyon süresi (sa)	% Modifikasyon verimi
PMMA	50	48	15,2
PnBMA	50	48	9,1

Gravimetrik analiz sonucuna göre PnBMA ile elde edilen % modifikasyon verimi, PMMA modifikasyon verimine kıyasla az olmuştur. Ancak daha sağlıklı yorum yapabilmek için gravimetrik analiz sonuçları FTIR sonuçlarıyla birlikte değerlendirilmiştir.

Şekil 4.6.a'da saf MKS, b'de 50°C ve 48 saatte yapılan PMMA modifiye edilmiş MKS (PMMA mod. MKS) ve c'de aynı şartlarda gerçekleştirilen PnBMA modifiye edilmiş MKS'ye (PnBMA mod. MKS) ait FTIR spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.6. a. Saf MKS, b. PMMA modifiye edilmiş MKS, c. PnBMA modifiye edilmiş MKS örneklerin 3600 – 1000 cm^{-1} arasındaki FTIR spektrumları.

Saf MKS (Şekil 4.6.a) ve PnBMA mod. MKS (Şekil 4.6.c) örneğin spektrumu karşılaştırıldığında, ilk göze çarpan değişim 1726 cm^{-1} 'de ortaya çıkan (-C=O) gerilme titreşimine ait karakteristik banttır. Bu bant, MKS yüzeyine PnBMA modifikasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.

PMMA mod. MKS (Şekil 4.6.b) ile PnBMA mod. MKS (Şekil 4.6.c) spektrumları karşılaştırıldığında, molekül yapıları benzer olan bu iki polimerin benzer spektrumlara sahip oldukları görülmektedir. Ancak PnBMA mod. MKS örneğin spektrumundaki 1726 cm^{-1} 'de (C=O)'ya ait gerilme titreşim bandının şiddeti, aynı dalga sayısındaki PMMA mod. MKS örneğine göre çok daha düşüktür. PMMA mod. MKS örnekte 2992 ve 2948 cm^{-1} 'deki (CH) gerilme piki, PnBMA mod. MKS örnekte 2898 cm^{-1} 'de, tek ve saf MKS spektrumuna kıyasla geniş bir bant olarak görülmektedir. PnBMA'ya ait diğer karakteristik bant şiddetlerinde de (1430 cm^{-1} 'de -CH₂- bükülme ve $1100 - 1200\text{ cm}^{-1}$ arasında (C-O-C) gerilme) PMMA'ya göre belirgin bir azalma vardır [113-115].

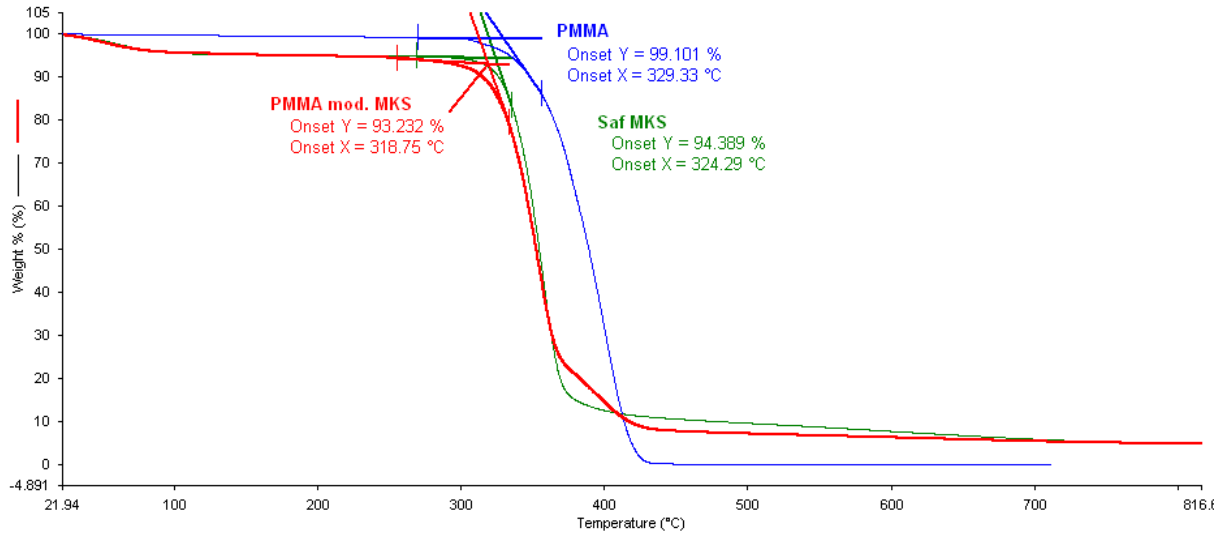
Boufi ve Gandini'nin 2000 yılında yaptığı çalışmada [58], selüloz fiberler üzerinde oluşan maksimum polimer miktarının, monomer molekülünün suda çözünürlüğünden daha çok boyutuyla ters orantılı olduğu rapor edilmiştir. Buna göre bir monomerin kantitatif olarak yüzeyde çözünmesi (adsolubilization) sadece su tarafından uzaklaştırılmasının değil hidrofobik tabakaya girmesi ve doldurabilmesinin bir sonucudur. Buna göre MMA'ya kıyasla daha büyük boyuttaki n-BMA'nın sürfaktan çift tabakası içine difüzlenmesinin daha zor olduğu düşünülmektedir.

Gravimetrik analiz ve FTIR sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, PnBMA % modifikasyon veriminin, PMMA % modifikasyon veriminden düşük hesaplanması ve PnBMA mod. MKS örneğin spektrumunda PMMA'ya oranla düşük şiddette grup sonuçları elde edilmesi neticesinde PnBMA modifikasyon veriminin PMMA modifikasyon veriminden düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

4.3 Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

4.3.1 PMMA mod. MKS'nin Termogravimetrik Analizi

Şekil 4.7'de saf MKS, PMMA modifiye edilmiş MKS ve modifikasyon sonrası çözücü ekstraksiyonu ile MKS yüzeyden ayrılan PMMA örneklerin termogramları verilmiştir. Şekil 4.8'de ise bu eğrilerin birinci türevleri görülmektedir.

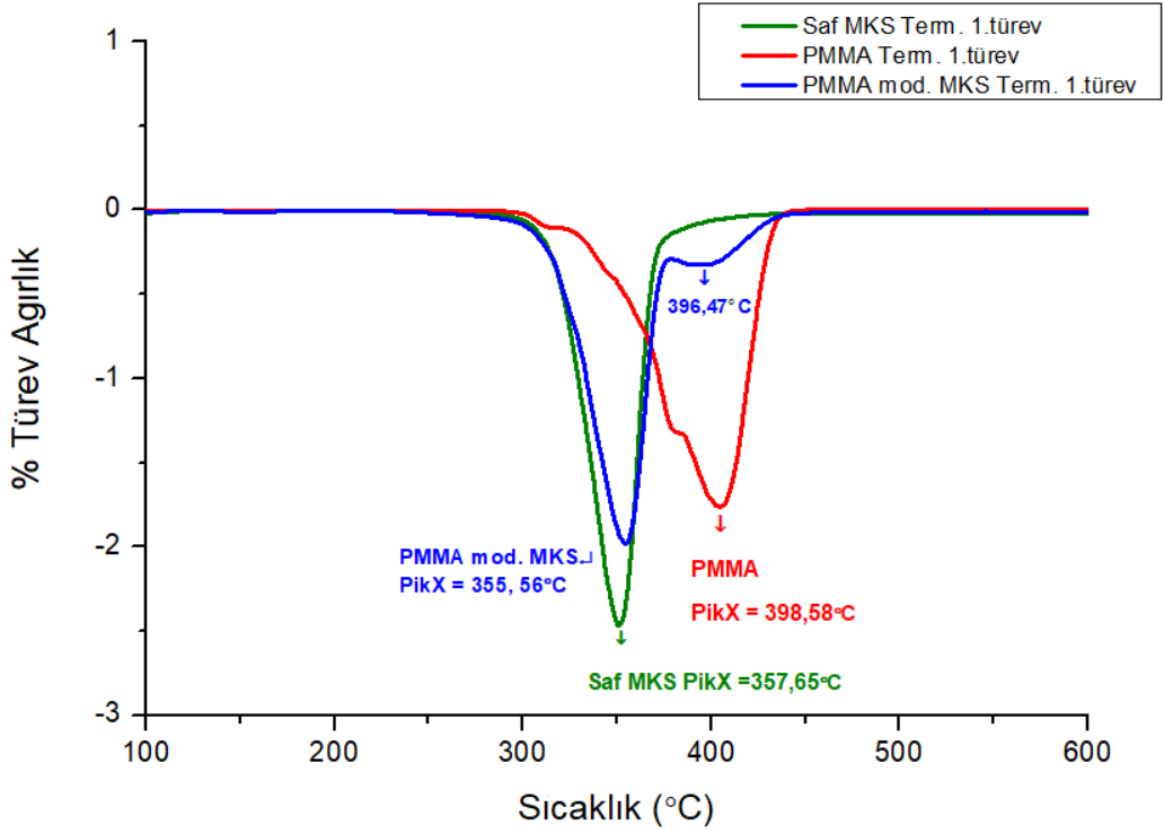


Şekil 4.7. Saf MKS, PMMA mod. MKS ve çözücü ekstraksiyonu sonrası MKS yüzeyden ayrılan PMMA örneklerin TGA Termogramları.

Saf MKS örneğin bozunma başlangıç (onset) sıcaklığı, 324°C olarak ölçülmüştür. Bu sonuç literatürle uyumludur (304 – 348 °C arasında) [116]. MKS yüzeyden çözücü ekstraksiyon yöntemiyle ayrılan PMMA'nın bozunma başlangıç sıcaklığı ise 329°C olarak ölçülmüştür. 398 °C'de ağırlığının yaklaşık %50'sini kaybetmiştir (Şekil 4.7). Bu sonuç da literatürle uyumludur [117-119].

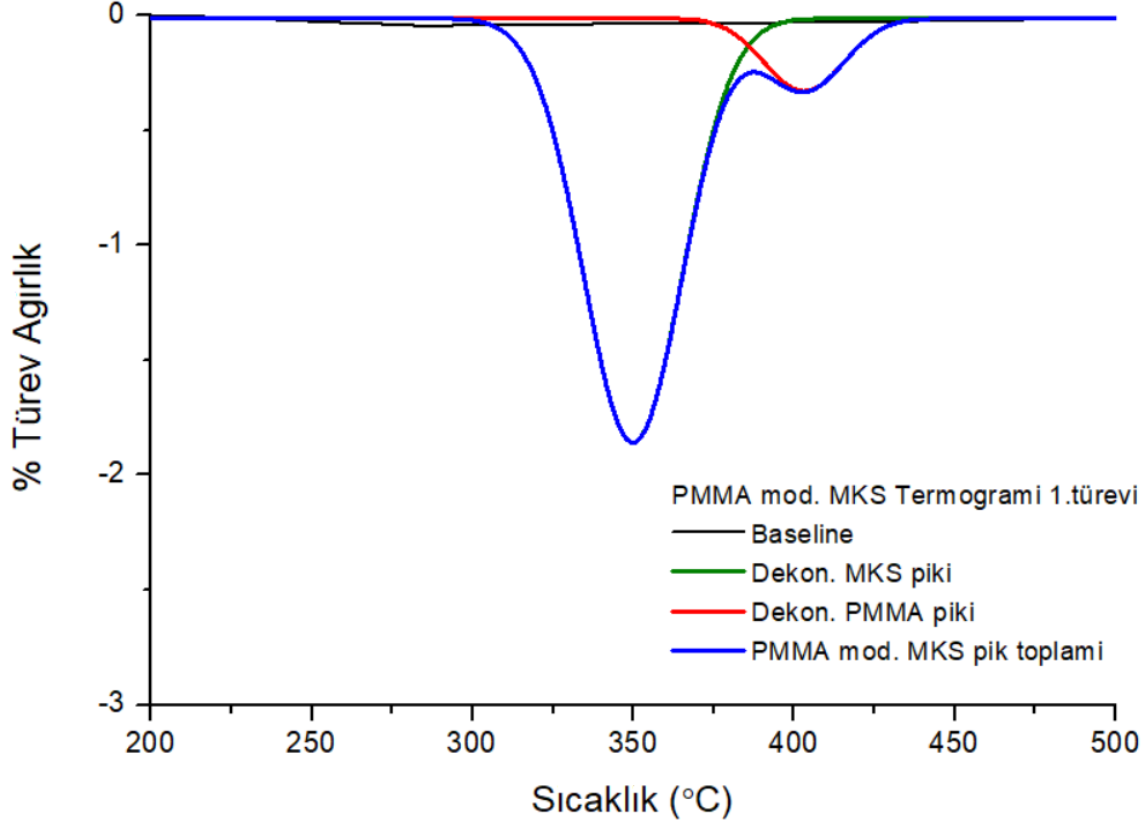
PMMA mod. MKS örneğin TGA termogramına bakıldığında, bozunma başlangıç sıcaklığı 318°C'de, saf MKS örnekten hemen önce başlamaktadır. Saf MKS ve PMMA mod. MKS, ağırlıklarının yaklaşık %70'ini kayb ettikleri andan itibaren PMMA mod. MKS, kalan kütlesini saf MKS'den daha yüksek sıcaklıklarda, PMMA bozunma eğrisiyle paralel olarak kaybetmiştir. Bu durum, yapısında PMMA olduğunu göstermektedir. Daha iyi anlaşılması için bu eğrilerin birinci türev eğrileri incelenmiştir (Şekil 4.8).

Her üç termogramın Şekil 4.8'deki birinci türev eğrilerine bakıldığında, PMMA mod. MKS örnek, saf MKS örneğin % 50 ağırlık kaybından hemen sonra % 50 ağırlık kaybına ulaşmış ve ardından 396 °C'de, saf PMMA'nın bozunma eğrisinin birinci türev eğrisine paralel şekilde küçük bir omuz vermiştir. Bu noktada saf MKS örnek kütlesinin tamamına yakını kaybetmiştir. PMMA ve PMMA mod. MKS eğrileri ise paralel olarak ilerleyerek aynı sıcaklıkta kütle kayıplarını tamamlamışlardır. Bu durum saf MKS örneğin yapısındaki PMMA'nın varlığını göstermektedir.



Şekil 4.8. Saf MKS, PMMA mod. MKS ve çözücü ekstraksiyonu sonrası MKS yüzeyden ayrılan PMMA örneklerin TGA eğrilerinin birinci türevleri.

Şekil 4.9'da PMMA mod. MKS örneğinin dekonvolüsyon yapılmış 1. türev eğrisi görülmektedir. MKS yüzeyine modifiye edilen PMMA ile saf MKS'nin bozunma eğrilerinde, maksimum bozunma sıcaklıkları birbirinden kolayca ayrıldığı için, bu eğrilerin dekonvolüsyonu ile elde edilen PMMA, saf MKS ve PMMA mod. MKS eğrilerinin alanlarından, türlerin kütlece oranlarını hesaplamak ve PMMA % modifikasyon verimini elde etmek mümkündür.



Şekil 4.9. PMMA mod. MKS örneğın TGA Termogramının Origin programında baseline alınıp Savitzky-Golay yöntemiyle düzleştirme ve dekonvolüsyon yapılmış 1. türev grafiğı.

Origin programında dekonvolüsyon yapılan piklerin hesaplanan alanları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. PMMA mod. MKS'nin TGA Termogramının 1.türevinin dekonvolüsyon yapılmış grafiğinde PMMA, MKS ve PMMA mod. MKS'ye ait eğrilerin alanları.

MKS'ye ait eğrinin alanı (A_{MKS})	71, 08
PMMA'ya ait eğrinin alanı (A_{PMMA})	9,83
PMMA mod. MKS pik toplam alanı (A_T)	80,91

TGA yöntemi ile PMMA % modifikasyon verimi, PMMA mod. MKS TGA termogramının 1.türev eğrisinde, dekonvolüsyon yapılmış PMMA'ya ait türev eğrisi ile PMMA modifiye edilmiş MKS'ye ait türev eğrisinin alanları oranının yüzdesinden bulunabilir (Eşitlik 4.1). MKS eğrisinin alanı (A_{MKS}), dekonvolüsyon yapılmış PMMA

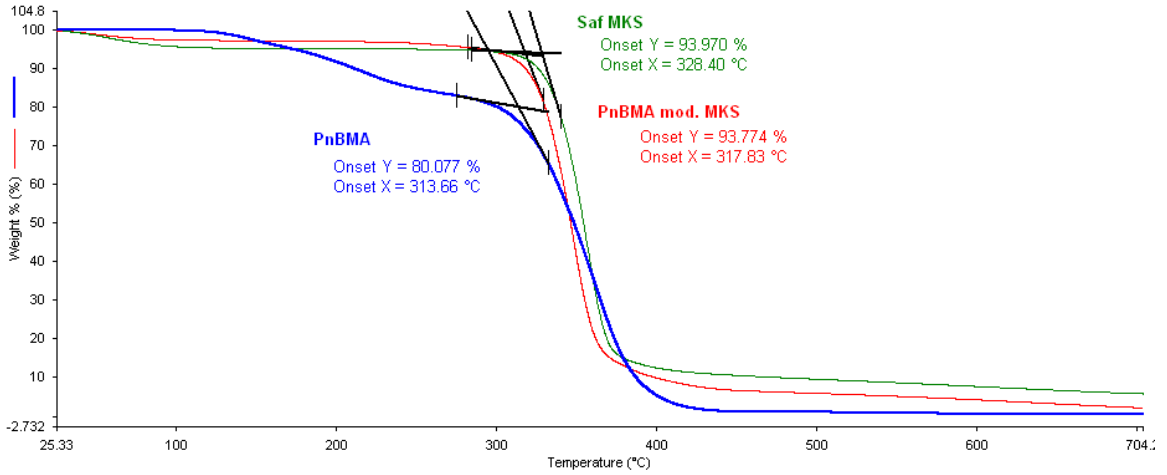
mod. MKS eğrisinde MKS'ye ait türev eğrisinin alanıdır. PMMA mod. MKS alanı (A_T) ise dekonvolüsyon yapılmış MKS ve PMMA eğrilerinin toplam alanıdır.

$$\% \text{ Modifikasyon Verimi} = (A_{PMMA} / A_T) \times 100 \quad (\text{Eşitlik 4.1})$$

Buna göre Eşitlik 4.1'den PMMA'nın % modifikasyon verimi, %12,15 elde olarak edilmiştir. Bu sonuç, gravimetrik analizle elde edilen PMMA % modifikasyon verimine (%15,2) oldukça yakın bir değerdir.

4.3.2 PnBMA mod. MKS'nin Termogravimetrik Analizi

Şekil 4.10'da saf MKS, PnBMA mod. MKS ve modifikasyon sonrası çözücü ekstraksiyonu ile MKS yüzeyden ayrılan PnBMA örneklerin termogramları verilmiştir. Şekil 4.11'de ise bu eğrilerin birinci türevleri görülmektedir.



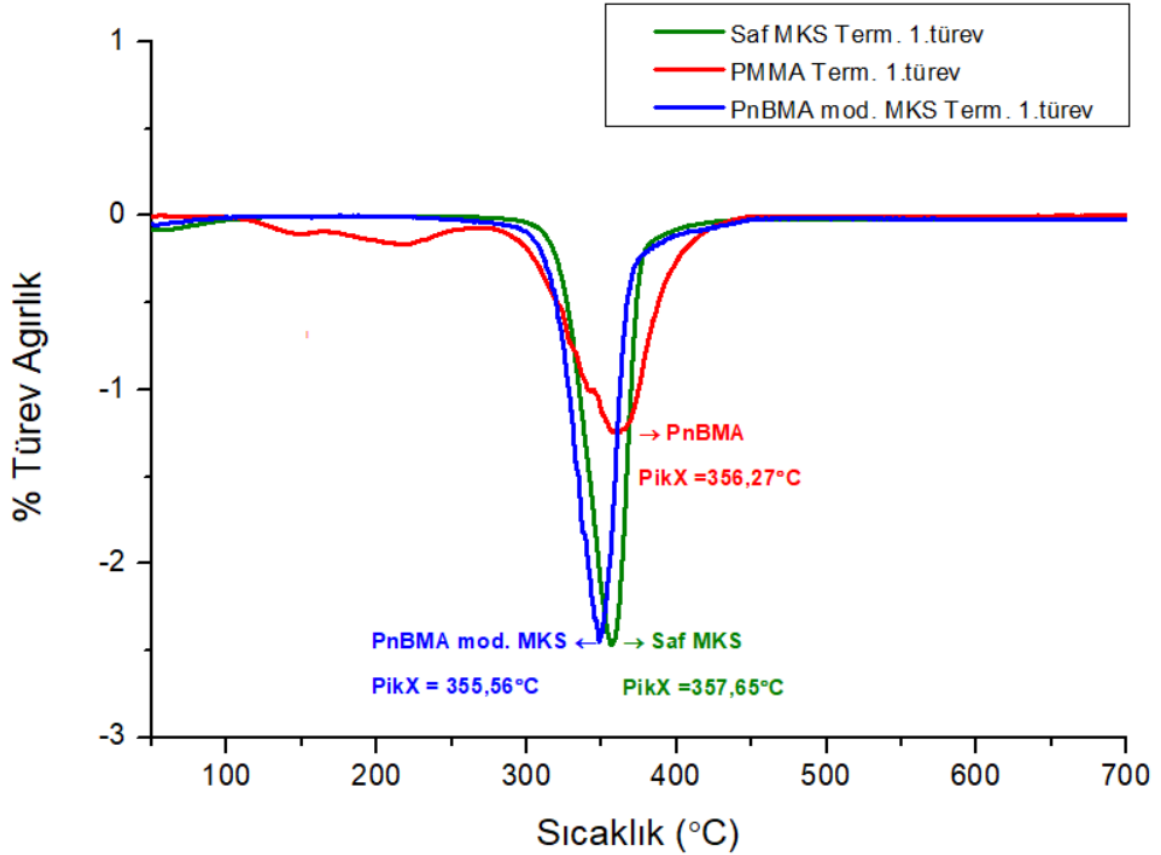
Şekil 4.10. Saf MKS, PnBMA mod. MKS ve çözücü ekstraksiyonu sonrası MKS yüzeyden ayrılan PnBMA örneklerin TGA Termogramları.

Şekil 4.10'da MKS yüzeyden çözücü ekstraksiyon yöntemiyle ayrılan PnBMA'nın iki basamaklı termal bozunma eğrisi, Şekil 4.11'de ise bu eğrinin birinci türev eğrisi görülmektedir. Bu eğrilere göre PnBMA, ağırlığının yaklaşık %20'sini birinci basamakta kaybetmiştir, ağırlığının yaklaşık %80'ini ise ikinci basamakta tek aşamalı olarak kaybetmektedir. Buna göre polimerin omurgasının bozunma başlangıç sıcaklığı 313 °C civarında görülmekte olup, ağırlığının %50'sini yaklaşık 356 °C civarında kaybetmiştir. Literatürde saf PnBMA'nın iki basamaklı termogramlarında, 100-225 °C arasındaki kütle kayıplarının su ve diğer safsızlıklardan kaynaklı olduğu, 225-450 °C arasında görülen ikinci bozunma

basamağının PnBMA'nın termal bozunmasından kaynaklı büyük ağırlık kayıpları olduğu belirtilmiştir [120, 121].

Buna göre, elde edilen PnBMA termogramı literatürle benzerlik göstermektedir. Saf MKS, PnBMA mod. MKS TGA termogramlarına bakıldığında, 100 °C civarında, yapılarındaki suyu kaybettikleri ve daha sonra tek aşamada termal bozunmaya uğradıkları görülmüştür. Termogramlar karşılaştırıldığında PnBMA mod. MKS'nin, saf MKS'dan daha önce bozunmaya başladığı görülmektedir. Bu durum saf MKS'nin PnBMA mod. MKS'den termal olarak daha kararlı olduğunu gösterir. Saf MKS ve PnBMA mod. MKS bozunma eğrileri paralel bir şekilde ilerlediğinden PnBMA mod. MKS eğrisinde PnBMA'ya ilişkin bir ayırım yapılamamıştır.

Aynı şekilde, saf MKS, PnBMA ve PnBMA mod. MKS bozunma eğrilerinin birinci türevleri karşılaştırıldığında (Şekil 4.11), PMMA mod. MKS örneğinde olduğu gibi PnBMA mod. MKS örneğin türev eğrisinde, saf MKS'nin türev eğrisinden ayrılan bir omuz görülmemiştir.



Şekil 4.11. Saf MKS, PnBMA mod. MKS ve çözücü ekstraksiyonu sonrası MKS yüzeyden ayrılan PnBMA örneklerin TGA eğrilerinin birinci türevleri.

PnBMA modifikasyonuna ait TGA analiz sonuçları değerlendirildiğinde, MKS ve PnBMA'nın termal bozunmaları arasındaki ayrımın PMMA'da olduğu gibi belirgin olmamasından dolayı TGA analizi MKS yüzeye yapılan PnBMA modifikasyonunun karakterizasyonuna yardımcı bilgi vermemektedir. Ancak MKS yüzeyden çözücü ekstraksiyonuyla elde edilen PnBMA'ya ait termogram PnBMA'yı tanımlamaya yardımcı olmuştur.

4.4 Temas Açısı Analizleri

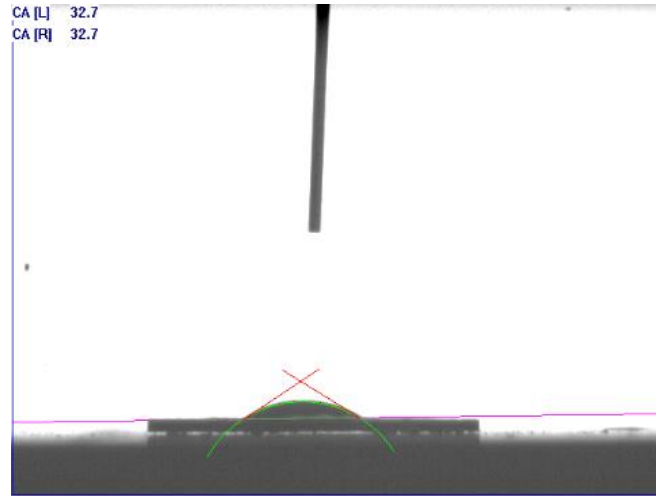
Mikrokristal selüloz yaygın olarak kullanılan ticari bir ürün olduğundan, çok çeşitli kaynaklardan elde edilen selüloz fiberler, markalara göre özelleştirilmiş üretim yöntemleriyle mikrokristal selüloz (MKS) haline getirilmektedir. Elde edilen mikrokristal selülozların yüzey özellikleri zaman zaman farklılaşmış olup kullanım yerine göre ihtiyaçlara karşılık vermektedirler. Bu nedenle piyasada pek çok ticari mikrokristal selüloz markası bulunmaktadır. Bunlar arasında Ankit, Avicel PH101, Ceolus KG02, Emcocel 50 M, Emcocel HD90, Emcocel SP15, Prosolv 50, Pharmacel 101, Tabulose 101, Vivapur 101, vb. örnekler vardır. Ticari olarak satılan mikrokristal selülozlar, üretim yöntemine ve amacına, posa kaynağına, depolanma süresi ve şartlarına, yüzey modifikasyonuna bağlı olarak suyla temas açısı çeşitlilik gösteren ürünlerdir. Bazı ticari mikrokristal selüloz türlerinin kapiler intrüzyon (capillary intrusion) deneyleri ile ölçülen su temas açısı değerleri ve 10 örnekte standart sapmaları Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Bazı ticari MKS türlerinin su temas açısı değerleri ve 10 örnekte standart sapmaları [100].

MKS	Su Temas Açısı (°)	Standart Sapma
Ankit	55,4	3,1
Avicel PH101	64,3	1,1
Ceolus KG802	57,5	1,8
Emcocel 50M	56,5	1,4
Emcocel HD90	68,7	5,7
Emcocel SP15	7,3	5,2
Prosolv 50	51,4	3,7
Pharmacel 101	65,7	0,2
Tabulose 101	55,7	6,5
Vivapur 101	65,5	1,1

Çizelge 4.5'te, örneğin Emcocel SP15'in suyla temas açısı 7.3° iken, Emcocel H90'ın suyla temas açısı 68.7° olduğu görülmektedir. Prosolv 50'nin yüzeyi silikatlaştırılmıştır, bazı türlerin yüzeyinde karboksil grupları bulunmaktadır. Bazı türlerin lignin içermesi su temas açılarını etkilemektedir. Bazı türlerin ise pozitif yüklü gruplarca zenginleştirildiği tespit edilmiştir. Üreticinin ihtiyacı doğrultusunda MKS yüzey özelliklerinde değişikliğe gidilmesinin sebebi, örneğin ilaç sanayiinde ilaç tabletlerinde kullanılan MKS türlerinde, ilaç adsorpsiyonu, kohezyon, adhezyon, dispersiyon kararlılığı, sıkıştırılabilirlik gibi özelliklerde adaptasyona ihtiyaç duyulmasındandır [100].

Bu tez çalışmasında kullanılan pamuk elyafından elde edilen mikrokristal selülozun suyla temas açısı, deneysel ölçümlerde tarif edildiği şekilde 33.5° olarak ölçülmüş olup (Şekil 4.12), ticari MKS türlerine kıyasla daha hidrofilik karakterdedir. Misel arayüzü polimerizasyonu yöntemi ile MKS yüzeyine PMMA ve PnBMA modifikasyonunun, MKS'nin hidrofobikliğini arttırması amaçlanmıştır.



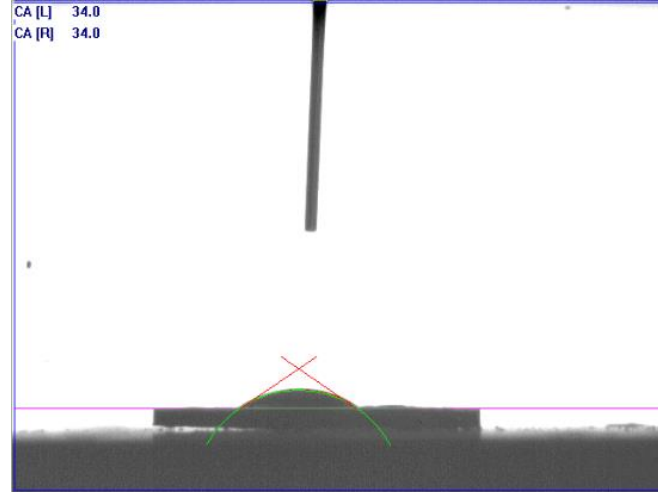
Şekil 4.12. Saf MKS örneğinin suyla temas açısı.

Buna göre Çizelge 4.6'da misel arayüzü modifikasyonu ile PMMA ve PnBMA kaplanan MKS örneklerin suyla temas açıları verilmiştir. Çizelgede verilen değerler en az üç ölçümün ortalaması alınarak elde edilmiştir.

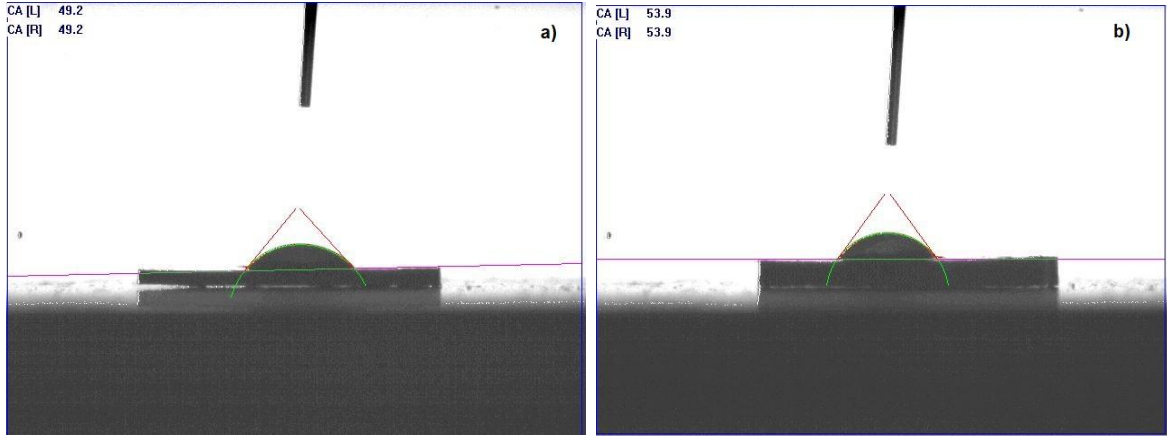
Çizelge 4.6. Polimerizasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak PMMA ve PnBMA kaplı örneklerin suyla temas açıları.

Örnek	Polimerizasyon Sıcaklığı (°C)	Polimerizasyon Süresi (sa)	% Modifikasyon Verimi	Su Temas Açısı (°)	Standart Sapma (en az 3 örnek için)
Saf MKS	-	-	-	33,5	0,7
PMMA mod. MKS	40	48	-	37,8	0,6
PMMA mod. MKS	50	48	15,2	46,1	3,3
PMMA mod. MKS	50	72	17,3	51,3	2,4
PnBMA mod. MKS	50	48	9,1	57,0	1,4

Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi 40 °C polimerizasyon sıcaklığında 48 saat süreyle yapılan misel arayüzü polimerizasyonu ile elde edilen PMMA mod. MKS örneğin, saf MKS'ye kıyasla suyla temas açısında 4,3° gibi ufak bir artış gözlenirken (Şekil 4.13), 50 °C - 48 saat süreyle PMMA modifiye edilen MKS örneğin suyla temas açısı 12,6° artmıştır (Şekil 4.14.a).



Şekil 4.13 4.0 °C'de – 48 saat polimerizasyon sonucu elde edilen MKS örneğin suyla temas açısı.

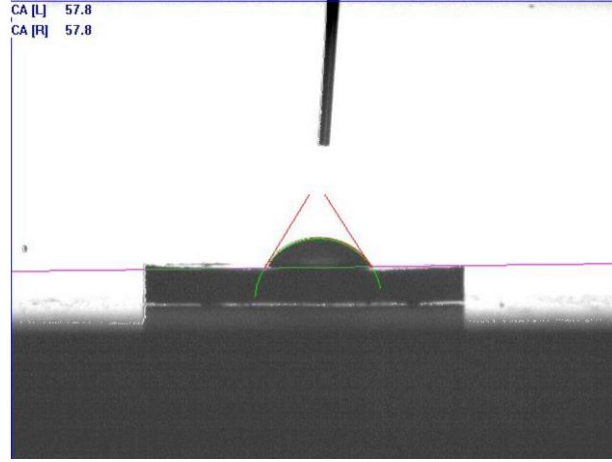


Şekil 4.14. a. 50 °C – 48 saat PMMA mod. MKS, b. 50 °C – 72 saat PMMA mod. MKS örneklerin suyla temas açıları

Su temas açısı değerlerinden de anlaşılacağı gibi, polimerizasyon sıcaklığı 50 °C'ye çıkarıldığında, yüzey hidrofobikliğinde 10°'ye yakın bir artış gözlenmiştir (Şekil 4.12.a). Polimerizasyon süresi 48 saatten 72 saate çıkarıldığında ise az da olsa suyla temas açısında yine ortalama 5,2 °'lik bir artış meydana gelmiştir (Şekil 4.14.b)

PnBMA mod. MKS örneğin 50 °C – 48 saat modifikasyonu sonucunda ise 57.0° su temas açısı elde edilmiştir (Şekil 4.15). PnBMA mod. MKS örneğin aynı polimerizasyon süresi ve sıcaklıkta misel arayüzü modifikasyonunda PMMA'dan daha fazla hidrofobik olmasının nedeni, PnBMA'nın PMMA'dan farklı olarak karbonil grubuna bağlı alifatik (CH₂) gruplardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü

lineer alkil metakrilatlar için, temas açısı değerlerinin metilden bütile, alkil grubunun uzunluğu arttıkça arttığı bilinmektedir [122].



Şekil 4.15. PnBMA mod. MKS örneğinin suyla temas açısı.

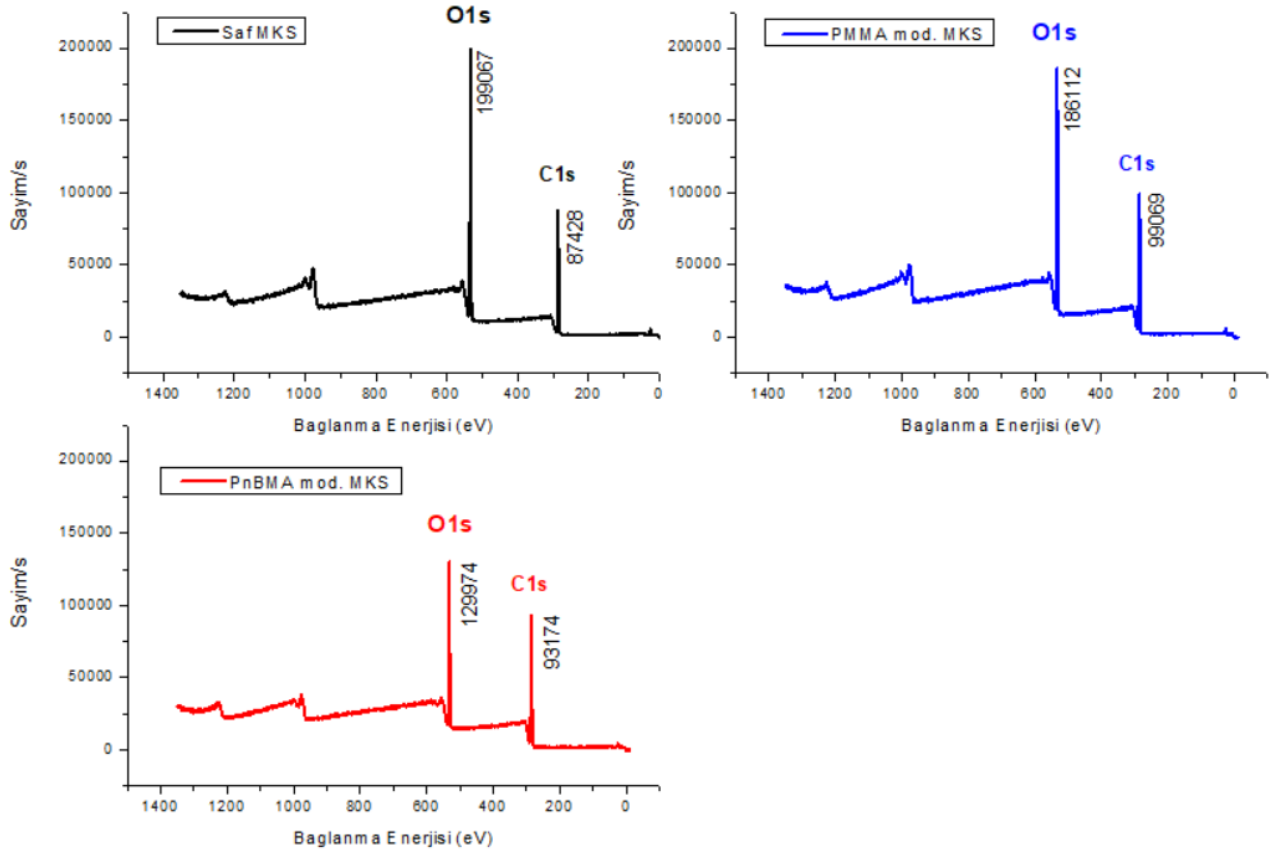
Elde edilen deneysel sonuçlara göre, PMMA ve PnBMA modifikasyonu sonrası MKS örneklerin suyla temas açıları, saf MKS örneğinin su temas açısına göre daha yüksek olmuştur.

Kedzior ve Graham'ın pamuk filtreyi sülfürik asitle hidroliz ederek hazırladığı selüloz nanokristal yüzeyine, amonyum nitrat başlatıcı kullanarak serbest radikal polimerizasyonu ile PMMA aşılacağı çalışmada, yüzeyin suyla temas açısı 17°'den 34,5°'e çıkmıştır [123]. Boujemaoui ve Sanchez adlı araştırmacıların polikaprolakton matriks için dolgu maddesi elde etmek amacıyla selüloz nanokristal yüzeye PnBMA aşılacağı bir çalışmada ise saf selüloz nanokristal için 33° ölçülen su temas açısı değeri 43° - 91° aralığında arttırılmıştır [124]. Bu bilgilere göre, bu tez çalışmasında selüloz yüzeyde elde edilen su temas açısı değişimleri literatürde benzer çalışmalarla uyumluluk göstermektedir. Saf MKS'nin PMMA ve PnBMA modifikasyonu sonrası daha hidrofobik bir karaktere sahip olduğu açıkça görülmektedir.

4.5 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizleri

Mikrokristal selüloz yüzeye 50 °C polimerizasyon sıcaklığında ve 48 saat polimerizasyon süresinde modifiye edilen PMMA ve PnBMA polimerlerini karakterize etmek amacıyla XPS analizleri yapılmıştır. Şekil 4.16'da saf MKS,

PMMA mod. MKS ve PnBMA mod. MKS survey spektrumları gösterilmektedir.



Şekil 4.16. Saf MKS, PMMA mod. MKS ve PnBMA mod. MKS'nin Survey Spektrumları.

Survey spektrumlarında görülen oksijen ve karbonun 1s elektronlarının bağlanma enerjileri, saf MKS için [125, 126] ve MKS yüzeye modifiye edilen PMMA ve PnBMA için [127] literatürle uyumludur.

Her üç surveyde de yüzeyde bulunan oksijen ve karbon elementlerinin X-ışınlarıyla 1s orbitallerinden yayımlanan elektronlara ait bağlanma enerjilerine karşılık ölçülen e^- sayıları görülmektedir. Yüzeydeki O ve C elementlerine ait piklerin maksimumlarının oranları Çizelge 4.7'de verilmiştir.

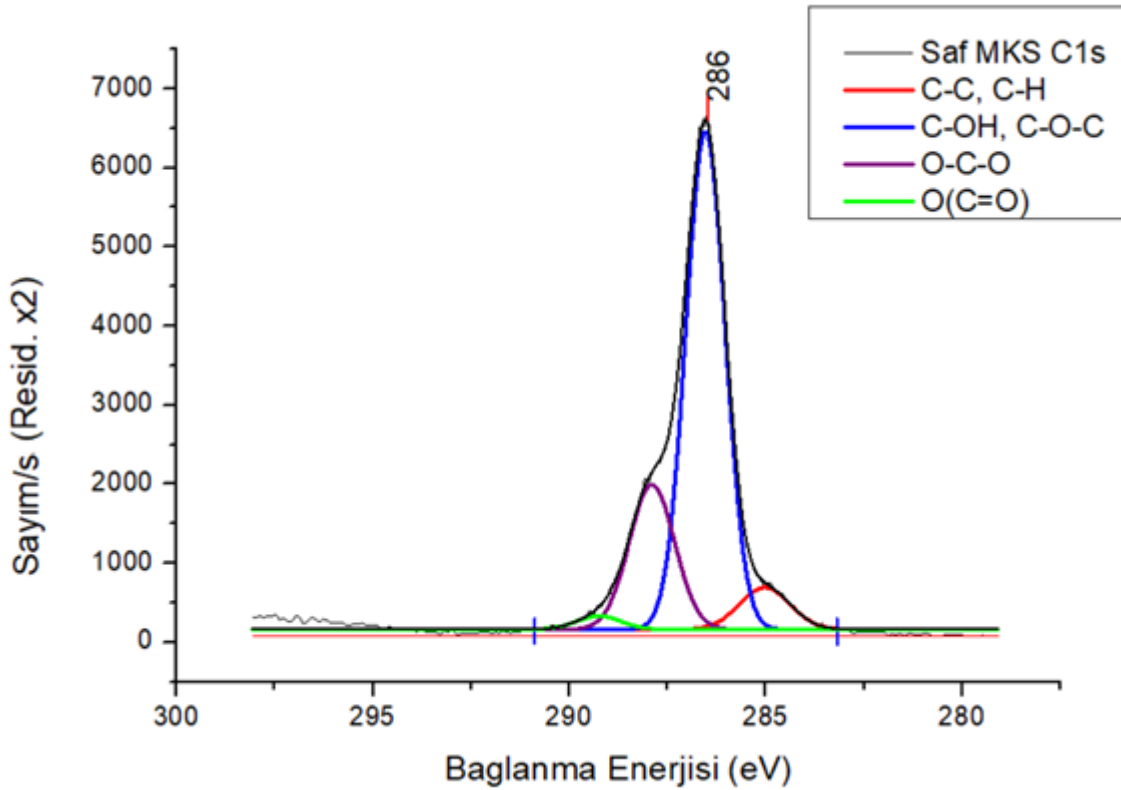
Buna göre, tekrarlayan biriminde 9 adet oksijen bulunan MKS selüloz yüzeyindeki (O/C) pik maksimum değerleri oranı 2,28, tekrarlayan biriminde 2 adet oksijen bulunan modifiye edilmiş örneklerin (O/C) pik maksimum değerleri oranlarından (PMMA 1,88 ve PnBMA 1,40) fazla olması sonucu beklendiği gibidir.

Çizelge 4.7. Saf MKS, PMMA mod. MKS ve PnBMA mod. MKS örneklerin survey spektrumlarındaki O ve C elementlerine ait piklerin maksimum değerlerinin oranları.

Örnek	O/C Pik_{maks} oranı	C/O Pik_{maks} oranı
Saf MKS	2,28	0,44
PMMA mod. MKS	1,88	0,53
PnBMA mod. MKS	1,40	0,72

Aynı şekilde, tekrarlayan biriminde PMMA'ya göre 3 adet fazladan karbon içeren PnBMA ile modifiye edilmiş örneklerde 0,72 olan (C/O) pik maksimum değerleri oranınının, PMMA modifiye edilmiş örneklerde 0,53 olan (C/O) pik maksimum değerleri oranından fazla olması da beklendiği gibi olmuştur.

Her üç örnek için C1s ve O1s XPS spektrumları detaylı olarak incelendiğinde, örnek yüzeylerindeki farklı kimyasal çevreye sahip karbon ve oksijenler hakkında bilgi alınabilmektedir.



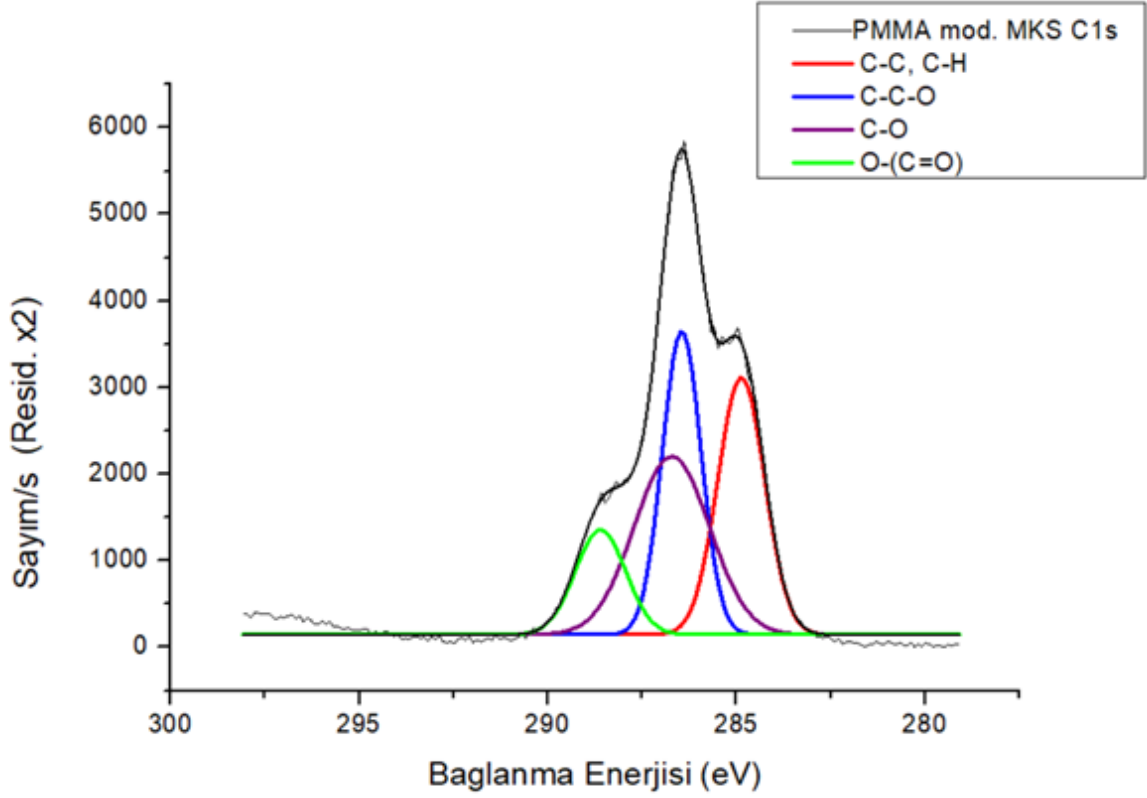
Şekil 4.17. Saf MKS C1s XPS spektrumu.

Şekil 4.17’de, saf MKS örneğe ait C1s XPS spektrumu görülmektedir. Pik toplam alanı 11610,37 olan C1s spektrumunda, fonksiyonel grupların bağlanma enerjileri ve dekonvolüsyon yapılmış piklerinin % alanları Çizelge 4.8’de yer almaktadır. Fonksiyonel grupların % alanları ve bağlanma enerjilerinden de anlaşılacağı gibi yapıda bulunan yüksek oranda C-OH ve C-O-C bağları selülozun kimyasal yapısını karakterize etmektedir. Saf MKS’ye ait C1s spektrumu, MKS’nin yapısında %2,03 oranında C=O olduğunu göstermektedir. Bu durum, MKS’nin üretimi sırasında oluşan safsızlıklar olarak değerlendirilmektedir. % 7,32 oranındaki C-C/C-H gruplarının ise karbon kirliliğinden ve selülozun X-ışını kaynaklı bozunmasından geldiği söylenmektedir [128-133].

Çizelge 4.8. MKS C1s XPS spektrumunda fonksiyonel grupların bağlanma enerjileri ve dekonvolüsyon yapılmış piklerinin % alanları.

Fonksiyonel Gruplar	Bağlanma Enerjisi (eV)	Literatürdeki Bağlanma Enerjisi (eV) [128]	Fonksiyonel Grupların % Alanları
C-C/C-H	285,02	284,6	% 7,32
C-O	286,53	286,3	% 67,88
O-C-O	287,90	287,7	% 22,77
O-C=O	289,25	288,8	% 2,03

Saf MKS yüzeyine, misel arayüzü polimerizasyonu ile PMMA modifiye edildiğinde Şekil 4.18’deki C1s spektrumu elde edilmiştir.



Şekil 4.18. PMMA mod. MKS C1s XPS spektrumu.

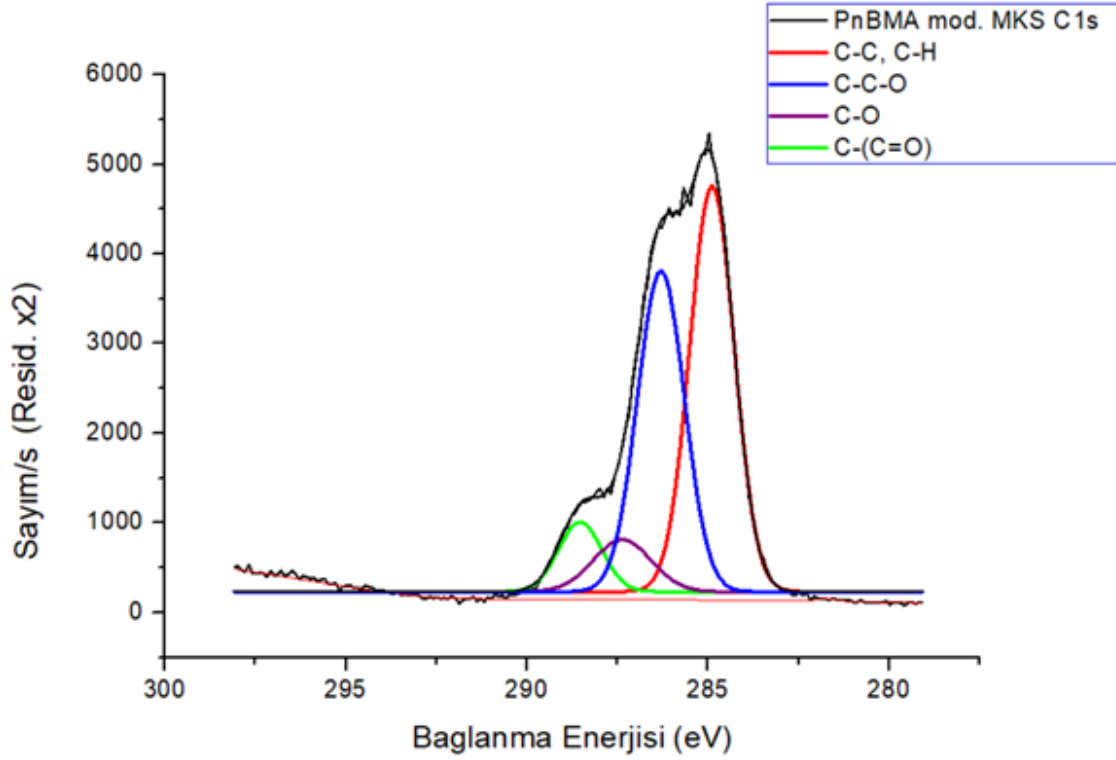
Pik toplam alanı 16300,68 olan PMMA mod. MKS'nin C1s spektrumu Şekil 4.18'de görülmektedir. Çizelge 4.9'da, PMMA mod. MKS yüzeyinde yer alan fonksiyonel gruplardaki C1s elektronlarının ölçülen bağlanma enerjileri, literatürdeki bağlanma enerjileri [134] ve dekonvolüsyon yapılmış piklerinin % alanları yer almaktadır. MKS yüzeyindeki (C-C/ C-H) gruplarına ait karbonun % 20,96 ve O-C=O gruplarına ait karbonun ise %10,41 oranında arttığı görülmektedir. Buna göre yüzeyde PMMA'ya ait fonksiyonel grupların oluştuğu sonucuna varılmıştır [131, 133, 134, 135].

Çizelge 4.9. PMMA mod. MKS C1s XPS spektrumunda fonksiyonel gruptaki C1s elektronlarının bağlanma enerjileri ve dekonvolüsyon yapılmış piklerinin % alanları.

Fonksiyonel Gruplar	Bağlanma Enerjisi (eV)	Literatürdeki Bağlanma Enerjisi (eV) [134]	Fonksiyonel Grupların % Alanları
C-C/C-H	284,87	285,00	% 28,28
C-C-O	286,45	285,72	% 27,65
C-O	286,71	286,79	% 31,63
O-C=O	288,60	289,03	% 12,44

Saf MKS yüzeyine, misel arayüzü polimerizasyonu ile PnBMA modifiye edildiğinde ise Şekil 4.19'deki C1s spektrumu elde edilmiştir.

PnBMA mod. MKS'nin Şekil 4.19'daki C1s spektrumunda pik toplam alanı 15074,80 olarak bulunmuştur. Çizelge 4.10'da, PnBMA mod. MKS yüzeyinde yer alan fonksiyonel gruptaki C1s elektronlarının ölçülen bağlanma enerjileri, literatürdeki bağlanma enerjileri [134] ve dekonvolüsyon yapılmış piklerinin % alanları yer almaktadır. Buna göre saf MKS ve PMMA mod. MKS'deki C-C/C-H gruplarına ait karbonlara kıyasla PnBMA mod. MKS'de % 46.10 oranında metil ve metilen karbonu olduğu görülmüştür. Bu artışın PnBMA'nın yapısından gelen -CH₂- gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. O-C=O grubuna ait karbonun ise saf MKS'ye kıyasla % 5,66 arttığı görülmektedir. Bu durum MKS yüzeyinde PnBMA'nın varlığını göstermektedir [133, 134, 136].

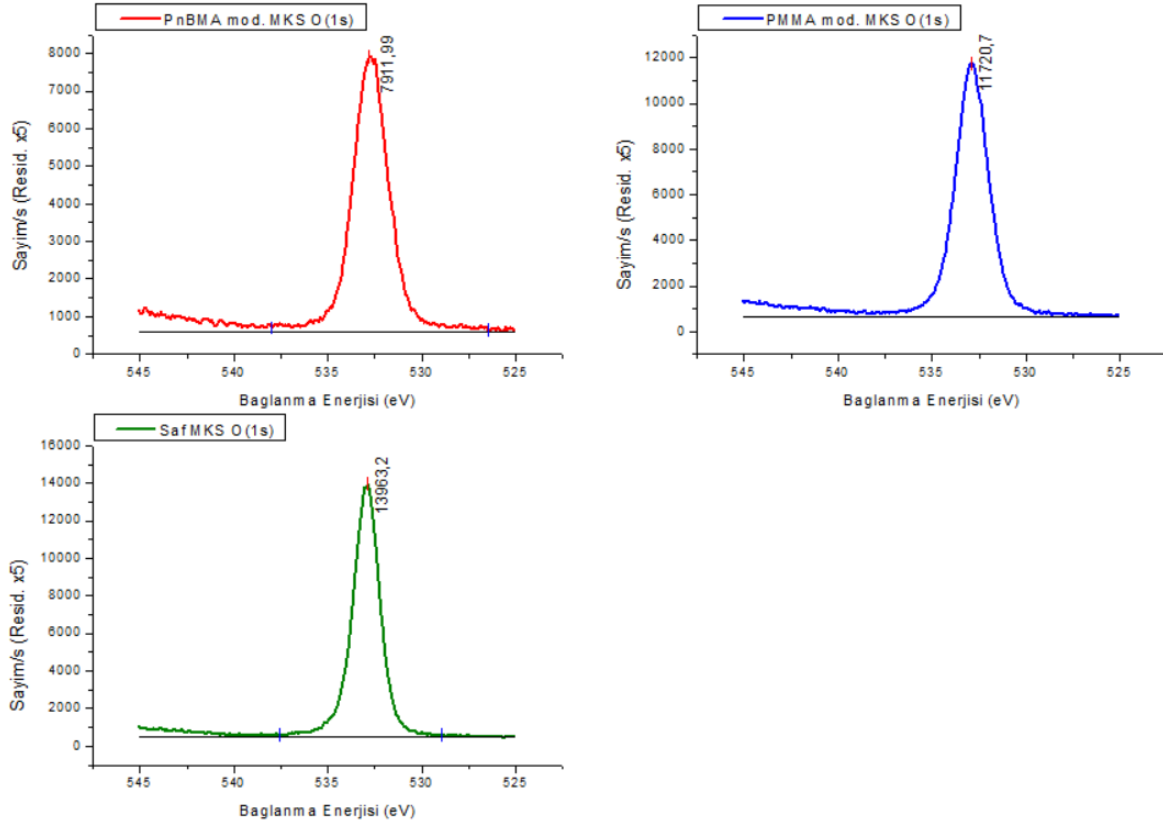


Şekil 4. 19 PnBMA mod. MKS C1s XPS spektrumu.

Saf MKS, PMMA mod. MKS ve PnBMA mod. MKS örneklerinin C1s spektrumları, misel arayüzü polimerizasyon yöntemiyle yapılan yüzey modifikasyonlarından beklenen bağlanma enerjilerini ve fonksiyonel grupların oluştuğunu doğrular niteliktedir.

Çizelge 4.10. PnBMA mod. MKS C1s XPS spektrumunda fonksiyonel gruplardaki C1s elektronların bağlanma enerjileri ve dekonvolüsyon yapılmış piklerinin % alanları.

Fonksiyonel Gruplar	Bağlanma Enerjisi (eV)	Literatürdeki Bağlanma Enerjisi (eV) [134]	Fonksiyonel Grupların % Alanları
C-C/C-H	284,89	285,00	% 46,10
C-C-O	286,30	285,71	% 38,53
C-O	287,37	286,60	% 7,68
O-C=O	288,53	288,89	% 7,69



Şekil 4.20. Saf MKS, PMMA mod. MKS ve PnBMA mod. MKS'ye ait O1s XPS spektrumları.

Şekil 4.20'de, Saf MKS, PMMA mod. MKS ve PnBMA mod. MKS'ye ait O1s spektrumları görülmektedir. Her ne kadar literatürde, O1s'e ait spektrumlarda, örnek yüzeyindeki farklı çevrelere sahip oksijenleri tanımlayıcı dekonvolüsyon yapıldığına rastlanılsa da [133, 137] elde edilen O1s spektrum pikleri keskin ve omuzsuz olup yüzeydeki oksijenlerin bağlanma enerjilerinin yakın olmasından tahminle dekonvolüsyon yapılamamıştır. Ancak O1s pik maksimum değerleri Çizelge 4.11'de verildiği gibidir. Buna göre Saf MKS, yüzeyinde en fazla oksijen içeren örnek olup, en az oksijeni PnBMA mod. MKS'nin içerdiği görülmektedir. Yüzeydeki oksijen oranının modifikasyonlar sonucu azalması, en az oksijenin en fazla metil ve metilen içeren PnBMA modifikasyonunda görülmesi beklendiği gibi olmuştur.

Çizelge 4.11. Saf MKS, PMMA mod. MKS ve PnBMA mod. MKS O1s spektrumları Maksimum pik değerleri.

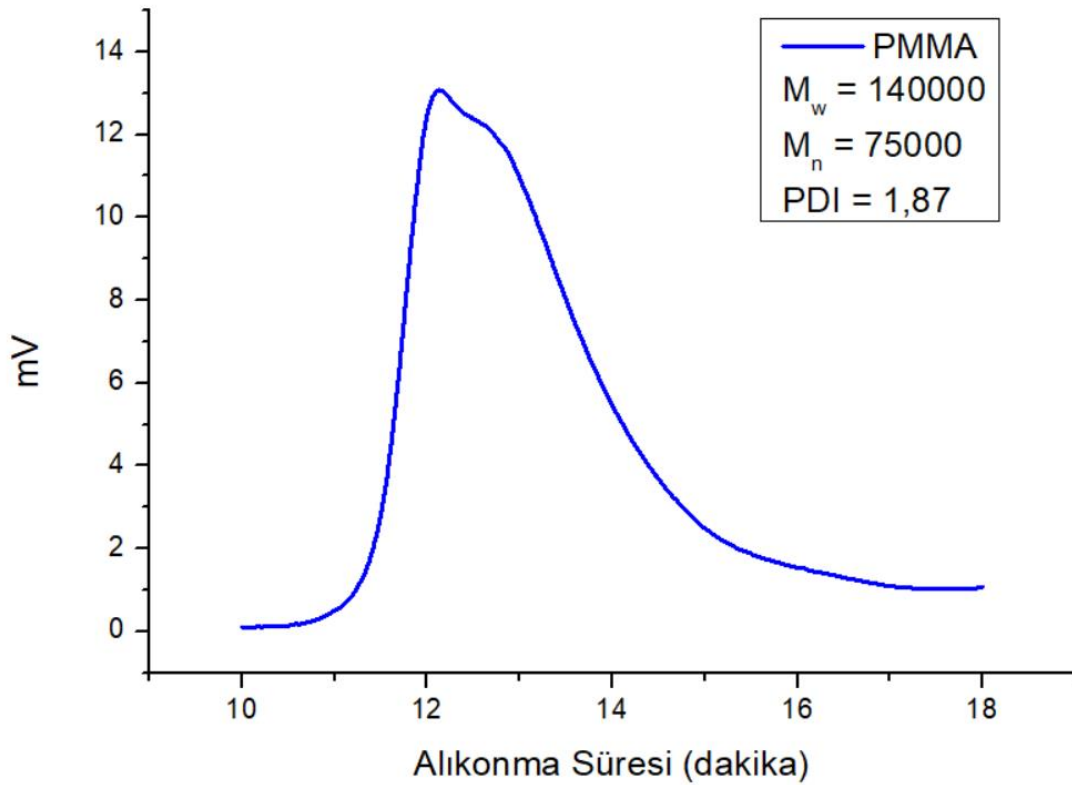
Örnek	O(1s) Pik_{maks} (eV)
Saf MKS	13963,2
PMMA mod. MKS	11720,7
PnBMA mod. MKS	7911,99

XPS analizleri sonucunda yüzey modifikasyonlarının başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir.

4.6 Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEC) Analizleri

Bu tez çalışması kapsamında, 50 °C polimerizasyon sıcaklığında, 48 saat polimerizasyon süresinde misel arayüzü polimerizasyon yöntemiyle MKS yüzeyde elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımını incelemek amacıyla büyüklükçe ayırma kromatografisi analizleri yapılmıştır.

4.6.1 PMMA Polimeri için SEC Analizi

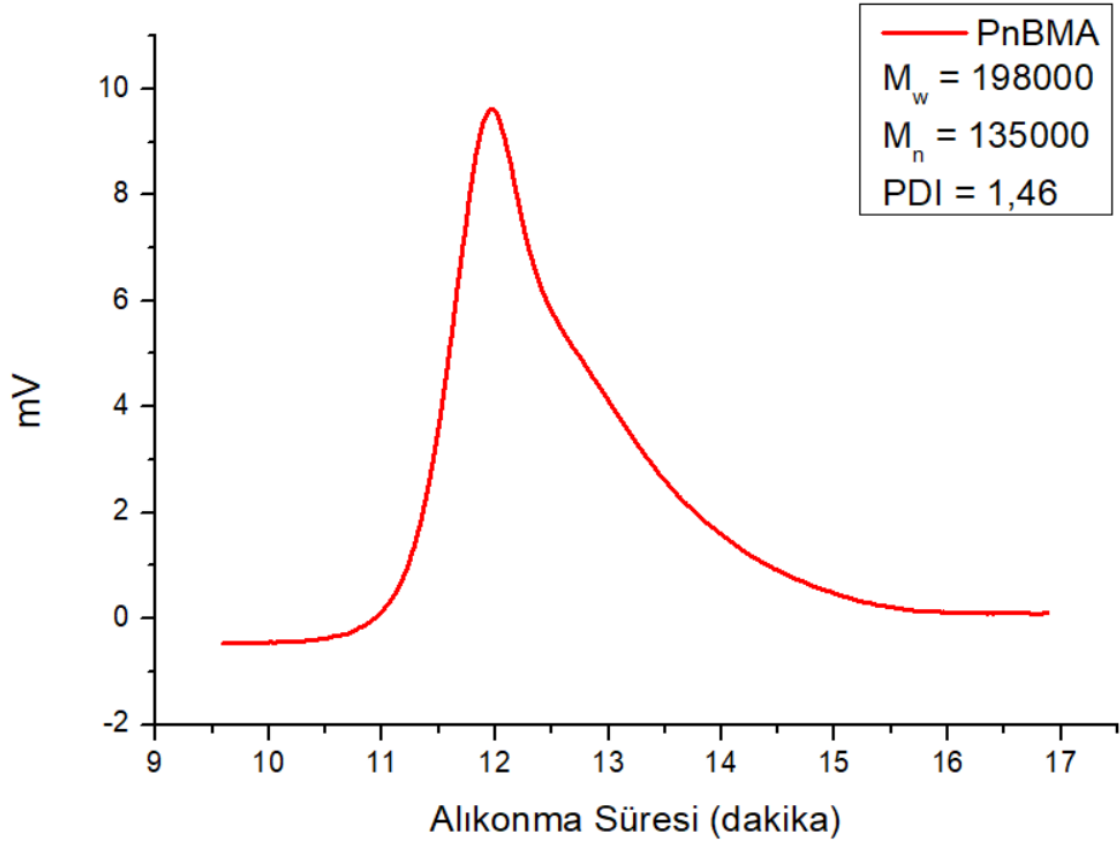


Şekil 4.21. MKS yüzeyinde elde edilen PMMA polimerine ait SEC kromatogramı.

Şekil 4.21'deki SEC kromatogramında, MKS yüzeyinde elde edilen PMMA polimerinin molekül ağırlığı dağılımı görülmektedir. SEC analizi sonucunda misel arayüzü polimerizasyon yöntemiyle MKS yüzeyinde yüksek molekül ağırlığına sahip ($M_w=140000$, $M_n=75000$) PMMA polimeri elde edilmiştir. Polidispersite indeksinin (\bar{D}) 1,87 olduğu görülmektedir. Radikalik polimerizasyon ile genellikle 2,0–5,0 aralığında polidispersite indeksine sahip polimerler elde edilmektedir [138]. Molekül ağırlığı dağılım eğrisinde, düşük molekül ağırlığına doğru bir yayvanlaşma görülmektedir. Pamuklu kumaş yüzeyine, elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarını kıyaslamak amacıyla misel arayüzü polimerizasyonu ve emülsiyon polimerizasyonu ile ayrı ayrı stiren modifikasyonu yapılan bir çalışmada [59], filmler THF ile yüzeyden ayrılıp SEC analizi yapıldığında, misel arayüzü polimerizasyonu ile molekül ağırlığı 7500 ile 240000 aralığında; emülsiyon polimerizasyonu ile 200000 molekül ağırlığında polimerler elde edilmiştir. Misel arayüzü polimerizasyonu için elde edilen kromatogramda düşük molekül ağırlığı bölgesinde yer alan polimerlerin izole admisel parçaları içinde büyümüş olabileceği değerlendirilmiştir.

SEC analizleri sonucunda, misel arayüzünde serbest radikal polimerizasyonu ile MKS yüzeyinde polidispersite indeksi 1.87 olan, yüksek molekül ağırlıklı PMMA filmler elde edildiği görülmüştür.

4.6.2 PnBMA Polimeri için SEC Analizi



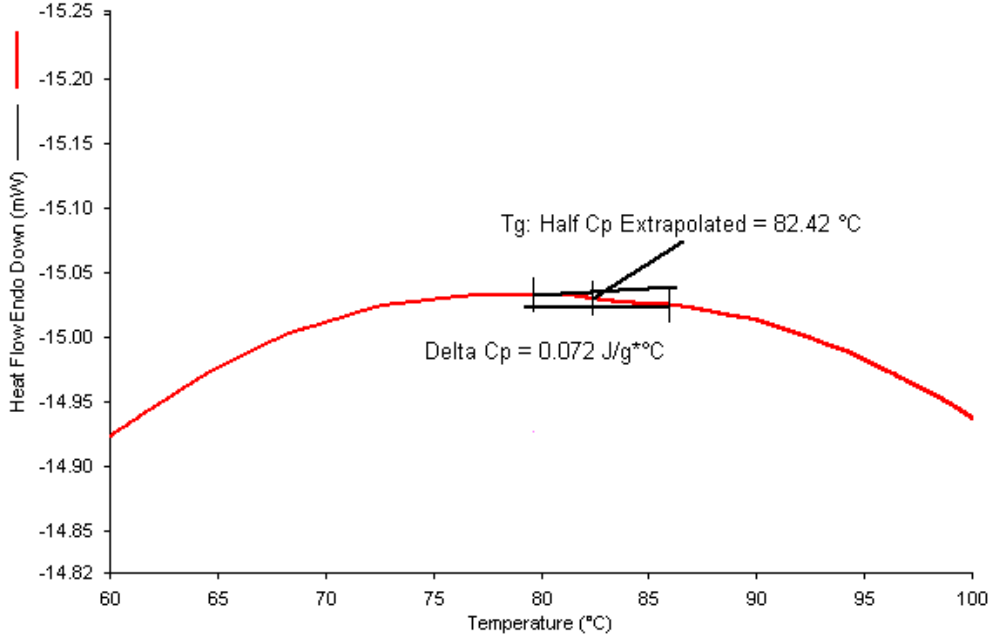
Şekil 4.22. MKS yüzeyinden ayrılan PnBMA polimerine ait SEC kromatogramı.

Şekil 4.22’de MKS yüzeyinden çözücü ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen PnBMA polimerine ait SEC kromatogramı verilmiştir. M_w ve M_n değerlerinin PMMA’dan daha yüksek, birbirine daha yakın ve dolayısıyla polidispersite indeksinin ($\mathcal{D} = 1,46$) de PMMA’nın polidispersite indeksinden ($\mathcal{D} = 1,87$) daha düşük olduğu görülmektedir.

Kromatogramda yine düşük molekül ağırlığına doğru bir yayvanlaşma görülmektedir. Bu yayvanlaşmanın yine MKS partiküller üzerinde admisel tabakasının izole parçalarında gerçekleşen polimerizasyonun, düşük molekül ağırlıklı zincirler üretmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [59].

4.7 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizleri

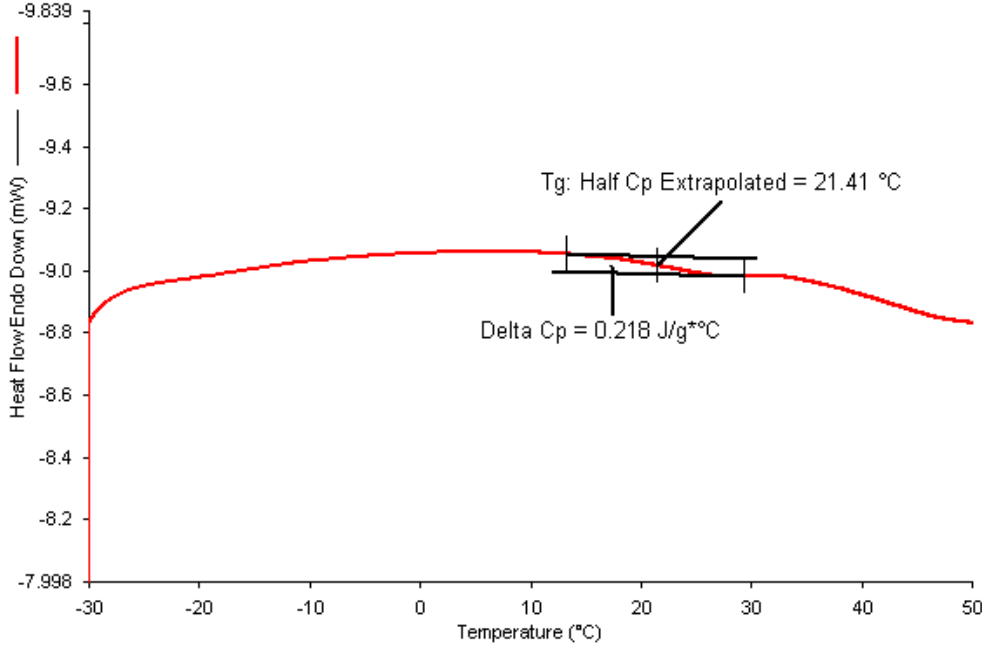
Misel arayüzü polimerizasyonu yöntemiyle 50 °C polimerizasyon sıcaklığında, 48 saat polimerizasyon süresinde MKS yüzeyine kaplanan PMMA ve PnBMA polimerlerinin DSC termogramları ve camısı geçiş sıcaklıkları (T_g) sırasıyla Şekil 4.23 ve 4.24’de verilmiştir.



Şekil 4.23. MKS yüzeyine modifiye edilen PMMA polimerinin DSC termogramı ve camı geçiş sıcaklığı (T_g).

PMMA'nın yaygın T_g değerinin 105 °C civarında olduğu bilinmektedir [139-141] MKS yüzeyinden THF ile ekstraksiyon yöntemi ile ayrılan PMMA'nın DSC ile ölçülen camı geçiş sıcaklığı ise 82 °C bulunmuştur.

Dixit ve arkadaşlarının PMMA ve polikarbonat (PC) harmanlarının morfolojisini, karışabilirliğini ve mekanik özelliklerini inceledikleri çalışmalarında [142], saf PMMA'ya ait DSC termogramında T_g, 83,8°C olarak ölçülmüştür. T_g'nin düşük sıcaklığa kaymasının nedeni olarak, THF'le PMMA'nın ekstraksiyonu ve kurutma işlemleri sırasında çözücünün büyük bir kısmı örnekten uzaklaştırılsa da bir kısmının halen filmde kalabileceği, bunun da plastikleşmeye neden olarak düşük sıcaklığa kaymayı mümkün kılabilceği rapor edilmiştir.



Şekil 4.24. MKS yüzeyine modifiye edilen PnBMA polimerinin DSC termogramı ve camı geçiş sıcaklığı (T_g).

PnBMA'nın literatürde verilen T_g değeri 20 °C'dir [140]. MKS yüzeyinden çözücü ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen PnBMA'nın camı geçiş sıcaklığı, DSC ile 21,41 °C ölçülmüştür. Bu sonuç literatür değerine oldukça yakındır. MKS yüzeyinde elde edilen filmin PnBMA olduğunu karakterize etmektedir.

4.8 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

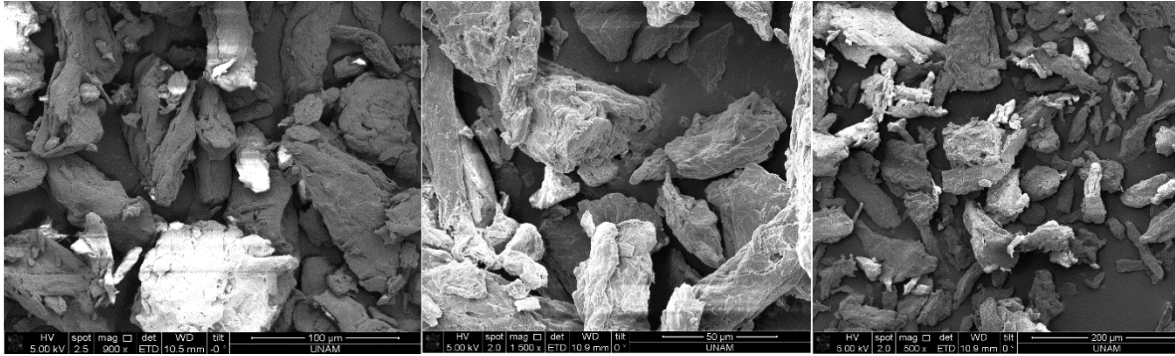
Tez çalışması kapsamında saf MKS ve yüzeyine PMMA ve PnBMA modifiye edilen MKS partiküllerin SEM analizleri yapılmıştır. Analiz için optimum koşullar olarak belirlenen 50°C polimerizasyon sıcaklığında, 48 saat polimerizasyon süresinde modifiye edilen örnekler kullanılmıştır. Örneklerin SEM-EDX elementel haritalama analizleri de yapılmıştır.

Şekil 4.25.a'da saf MKS partiküllere ait SEM resmi görülmektedir. Şekil 4.25.b'de aynı resmin kesitinde, kırmızı ile renklendirilen C elementinin dağılımını gösteren SEM-EDX haritası ve c'de yeşil ile renklendirilen O elementinin dağılımını gösteren SEM-EDX haritaları görülmektedir.



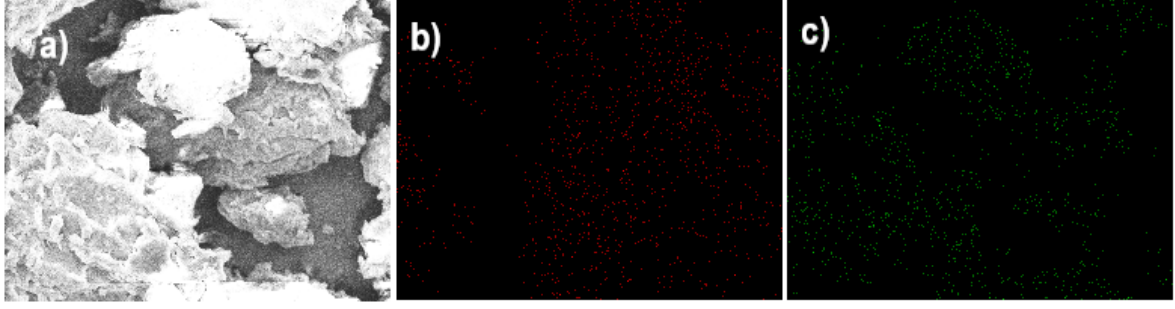
Şekil 4.25. a. saf MKS partiküllere ait SEM resmi, b. a'daki resmin kesitinde C elementinin dağılımını gösteren SEM-EDX haritası, c. a'daki resmin kesitinde O elementinin dağılımını gösteren SEM-EDX haritası.

Şekil 4.25.a'da görülen SEM resmi boyunca C ve O elementlerinin dağılımını gösteren sırasıyla Şekil 4.25.b ve c'deki haritalar, saf MKS örneğinin C ve O elementlerince zengin bir yapıya sahip olduğunu açıkça göstermektedir. Şekil 4.25.a'daki SEM örneğinin kesitine yüzeydeki elementlerin atomik yüzdeleri Çizelge 4.12'de verilmiştir. Şekil 4.26'da ise saf MKS partiküllere ait SEM resimleri yer almaktadır.



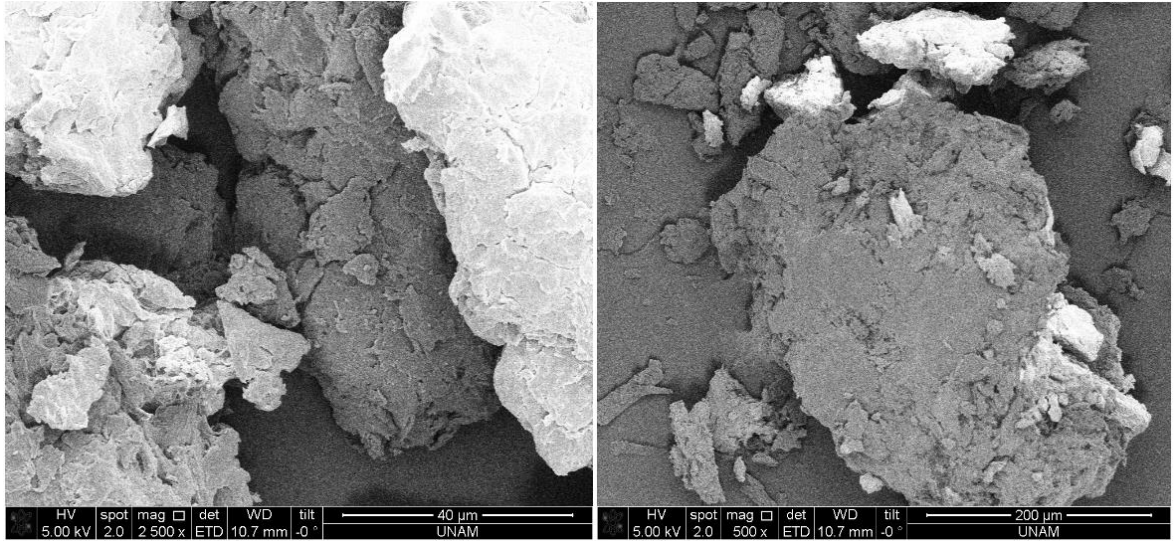
Şekil 4.26. Saf MKS partiküllere ait SEM resimleri.

PMMA mod. MKS örneklerin SEM resmi Şekil 4.27.a'da görülmektedir. Şekil 4.27.b'de aynı resmin kesitinde, kırmızı ile renklendirilen C elementinin dağılımını gösteren SEM-EDX haritası ve c'de yine aynı resmin kesitinde yeşil ile renklendirilen O elementinin dağılımını gösteren SEM-EDX haritaları görülmektedir.



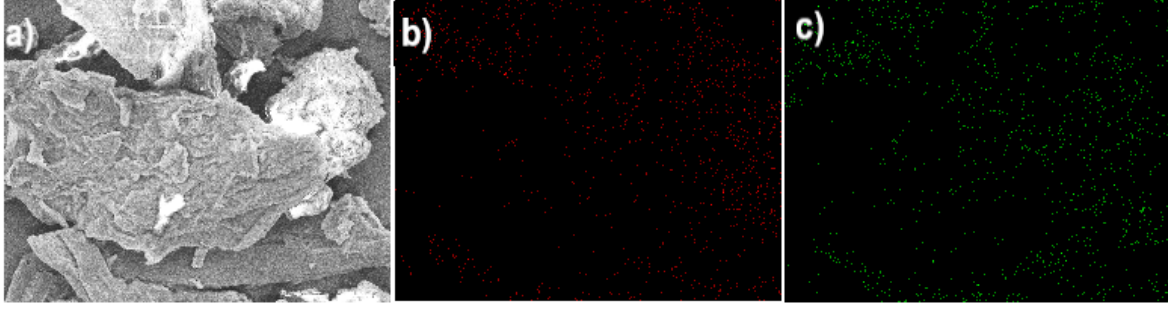
Şekil 4.27. a. PMMA mod. MKS örneklere ait SEM resmi, b. C elementinin dağılımını gösteren SEM-EDX haritası, c. O elementinin dağılımını gösteren SEM-EDX haritası.

PMMA mod. MKS örneklerin yüzeyinde de C ve O elementlerinin dağılımı homojendir. PMMA ve PnBMA modifiye edilen örnekler, saf MKS gibi C ve O elementleri içerdiğinden yüzeydeki elementlerin yüzdelerindeki değişim önemli olmaktadır. Şekil 4.28'deki PMMA modifiye edilen MKS örneklerin SEM resimlerinde, saf MKS yüzeyine kıyasla daha pütürlü bir yapı elde edildiği görülmektedir.

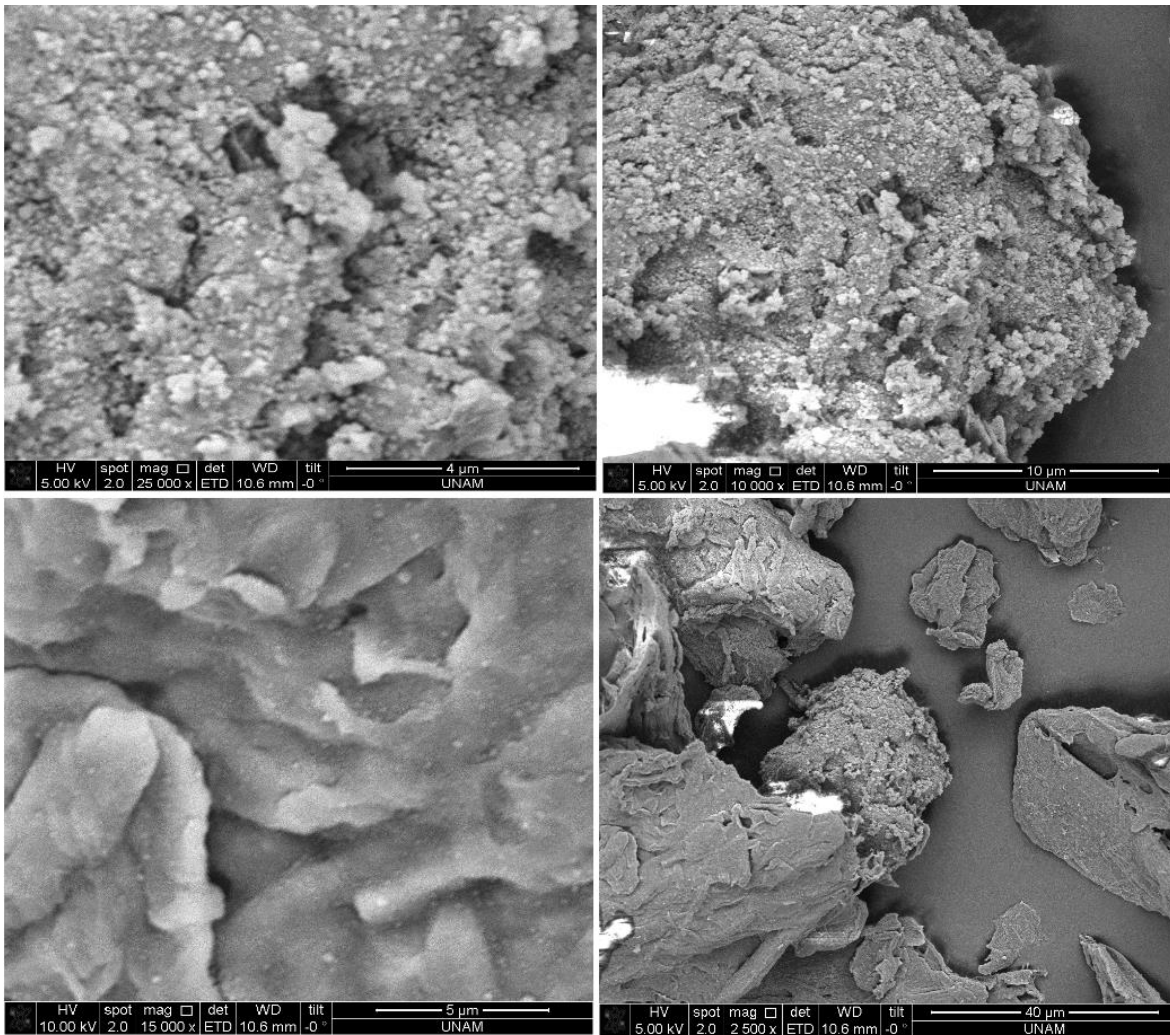


Şekil 4.28. PMMA mod. MKS örneklere ait SEM resimleri.

PnBMA mod. MKS örneklerin SEM resmi Şekil 4.29.a'da görülmektedir. Şekil 4.29.b'de aynı resmin kesitinde, kırmızı ile renklendirilen C elementinin dağılımını gösteren SEM-EDX haritası ve c'de yine aynı resmin kesitinde, yeşil ile renklendirilen O elementinin dağılımını gösteren SEM-EDX haritaları görülmektedir.



Şekil 4.29. a. PnBMA mod. MKS örneklere ait SEM resmi, b. C elementinin dağılımını gösteren SEM-EDX haritası, c. O elementinin dağılımını gösteren SEM-EDX haritası.



Şekil 4.30. PnBMA mod. MKS örneklere ait SEM resimleri.

PnBMA mod. MKS örneklerin Şekil 4.29.b ve c'deki C ve O elementlerine ait SEM-EDX haritaları yine yüzeyin C ve O elementlerince zengin olduğunu göstermektedir. PnBMA mod. MKS örneklerin yüzeyinde, modifikasyondan kaynaklanan değişim daha net olarak görülmektedir (Şekil 4.30). PnBMA modifiye MKS örneklerin yüzeyi

saf MKS örneklerine kıyasla oldukça pürüzlü hale gelmiştir. Çizelge 4.12’de örnek kesitlerinde C ve O elementlerinin atomik yüzdelere bakıldığında, saf MKS yüzeyindeki C elementinin atomik yüzdesinin PMMA mod. MKS ve PnBMA mod. MKS örneklerinde arttığı, oksijen elementinin atomik yüzdesinin de iki modifikasyonda da hemen hemen eşit oranda azaldığı görülmektedir. Modifikasyonda kullanılan alkil metakrilatlar MMA ve n-BMA’nın MKS yüzeyine kaplanmasıyla, yüzeyde C elementinin atomik yüzdesinin artması, O elementinin atomik yüzdesinin azalması beklenen bir durumdur.

Modifiye edilen örneklerin SEM resimlerinde pürüzlülüğün artması da modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 4.12. Saf MKS, PMMA mod. MKS ve PnBMA mod. MKS örneklerin kesimde SEM – EDX analizi ile ölçülen elementel atomik yüzdeleri.

Örnek	%C	%O	% Modifikasyon Verimi
Saf MKS	50,90	49,10	-
PMMA mod. MKS	57,75	42,25	%15,2
PnBMA mod. MKS	56,26	43,74	% 9,1

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında misel arayüzü polimerizasyon yöntemiyle saf mikrokristal selüloz partikül yüzeyleri PMMA ve PnBMA polimerleri ile kaplanarak selüloz yüzeyin hidrofobik karakterini arttırmak amaçlanmıştır. Bu sayede sentetik polimer matrikslerin mekanik dayanımını arttırmada kullanılan selüloz dolgu maddelerinin hidrofilik karakteri azaltılarak, hidrofobik yapıdaki sentetik matriksle uyumluluğu arttırılmak istenmiştir.

Misel arayüzü polimerizasyon yönteminde, selüloz üzerinde sürfaktan çift tabakası (admisel) oluşturmak amacıyla negatif yüklü mikrokristal selüloz yüzey tarafından kolayca adsorplanacak katyonik bir sürfaktan olan CTAB seçilmiştir.

Polimerizasyon sıcaklığı ve süresini optimize etmek amacıyla 40, 50, 55 ve 60 °C polimerizasyon sıcaklıklarında ve 12, 24, 36, 48 ve 72 saat polimerizasyon sürelerinde selüloz yüzeyde misel arayüzü polimerizasyonu amonyum persülfat başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gravimetrik analiz sonuçları, FTIR sonuçlarıyla uyumlu olarak sıcaklık arttıkça modifikasyon veriminin düştüğünü, ancak 50 °C'nin optimum polimerizasyon sıcaklığı olup daha düşük sıcaklıkta da verimin düştüğünü göstermiştir. Aynı şekilde polimerizasyon süresi arttıkça modifikasyon veriminin arttığı, ancak 48 saatten sonra artış oranının azaldığı görülmüştür. Gravimetrik analiz ve FTIR analiziyle misel arayüzü polimerizasyonu için optimum sıcaklık 50 °C ve optimum süre 48 saat olarak belirlenmiştir.

Mikrokristal selüloz yüzeyde sürfaktan çift tabakası içinde, amonyum persülfat termal başlatıcı kullanılarak MMA ve n-BMA monomerleriyle, 50 °C'de ve 48 saat süreyle serbest radikal polimerizasyonu gerçekleştirilmiş, MKS yüzey PMMA ve PnBMA ile kaplanmıştır.

Elde edilen PMMA ve PnBMA kaplı selüloz yüzeylerin ve kaplanan filmlerin karakterizasyonu gravimetrik analiz, ATR-FTIR spektroskopisi, Temas Açısı, TGA, XPS, SEC, DSC, SEM analiz yöntemleriyle yapılmıştır.

Gravimetrik analizlerle MKS yüzeyde elde edilen PMMA modifikasyon verimi %15,2; PnBMA verimi %9,1 olarak ölçülmüştür. FTIR analizlerinde saf MKS'ye kıyasla metakrilatların yapısında karakteristik bir bant olan (C=O) gerilme titreşimleri 1726

cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır. 2992 ve 2948 cm⁻¹'lerde MKS yüzeye kaplanan -CH₂- ve -CH₃ gruplarına ait asimetric ve simetric CH gerilme titreşimlerine ait piklerin oluşması ve şiddetlerindeki değişiklikler takip edilmiştir. FTIR sonuçları, gravimetrik analiz sonuçlarıyla paralel olarak PMMA ve PnBMA modifikasyonun başarılı olduğunu göstermiştir.

Saf MKS ve yüzeyden çözücü ekstraksiyon yöntemiyle ayrılan PMMA'ya ait TGA termogramları literatürle uyumlu olup, bozunma eğrileri birbirinden ayrılabilirdi için MKS yüzeydeki PMMA filmin kütlece % miktarı, PMMA mod. MKS örneğın termogramının 1. türev eğrisinin dekonvolüsyonundan alan ölçümleri yapılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuç gravimetrik analiz sonuçlarıyla uyumlu bir şekilde PMMA için %12,15 elde edilmiştir. PnBMA için yapılan TGA analizinde saf MKS ve PnBMA'nın termogramları birbirinden iyi bir şekilde ayıramadığından PnBMA mod. MKS filmin termogramından PnBMA'nın kütlece % miktarı hesaplanamamış, ancak MKS yüzeye kaplanan PnBMA'nın termal bozunma eğrisinin literatürle uyumlu olarak 225–450 °C arasında olduğu görülmüştür.

Suyla temas açısı ölçümlerinde modifikasyon sıcaklığı arttıkça, saf MKS yüzeyin temas açısının 33,5°'den, 50 °C– 48 saat misel arayüzü polimerizasyonu sonucunda 46.1°'ye çıktığı görülmüştür. Polimerizasyon süresi 48 saatten 72 saate çıkınca temas açısının arttığı, bu artışın modifikasyon verimiyle paralel bir artış olduğu görülmüştür. PnBMA modifikasyonu ile MKS yüzeyde 57,0° suyla temas açısı elde edilmiştir. PnBMA'nın daha hidrofobik olması, yapısındaki PMMA'ya kıyasla daha fazla metilen grubu içermesinden kaynaklanmıştır.

X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizlerinde, PMMA ve PnBMA modifiye edilmiş MKS' örneklerin C1s spektrumlarında, 285 eV bağlanma enerjisinde C-C/C-H ve 288,5 eV bağlanma enerjisinde O-C=O gruplarına ait pik alanlarının ve şiddetlerinin artışı, MKS yüzeyine yapılan modifikasyonların başarılı olduğunu göstermektedir. XPS survey spektrumlarında modifikasyon sonrası yüzeyde beklendiği gibi sadece O ve C elementlerinin olduğu görülmekte ve bu elementlere ilişkin pik şiddetlerindeki değişimlerin, kaplanan polimerlerin yapılarından kaynaklandığını göstermektedir.

Büyükölçek ayırma kromatografisinde, MKS yüzeyden çözücü ekstraksiyon yöntemiyle ayrılan PMMA ve PnBMA'nın yüksek moleköl ağırlıklarına sahip olduğu

ve molekül ağırlığı dağılımının da geniş olduğu görülmüştür. Dispersite indeksleri (\bar{D}), PMMA için 1.87, PnBMA için 1.46 ölçülmüştür. Yüksek molekül ağırlıklarının serbest radikal polimerizasyonunun dinamiklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Düşük molekül ağırlıklı kısımların ise yüzeyde oluşabilen izole sürfaktan çift tabakaları içinde gerçekleşen polimerizasyondan kaynaklanabileceği literatürde belirtilmiştir.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile MKS yüzeyinden çözücü ekstraksiyon yöntemiyle ayrılan PMMA ve PnBMA için camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) sırasıyla 82,42 °C ve 21,41 °C ölçülmüştür. PnBMA'nın camsı geçiş sıcaklığı literatürle uyumluyken, PMMA'nın camsı geçiş sıcaklığında düşük sıcaklığa kaymanın, literatürde çözücü ekstraksiyonu sonrası yapıda bulunabilen çözücünden kaynaklı bir plastikleşmeden ileri geldiği düşünülmüştür.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri, MKS yüzeyinde modifikasyon sonrası meydana gelen değişimleri açıkça göstermiştir. Modifiye örnek yüzeyleri, saf MKS yüzeyine kıyasla çok daha pürüzlü hale gelmiştir. Örneklerin SEM-EDX elementel haritalama analizlerinde, elde edilen SEM resimlerinin kesitinde saf MKS örneğe kıyasla C elementinin atomik yüzdesinin arttığı, O elementinin atomik yüzdesinin azaldığı görülmüştür. Atomik yüzdelerdeki bu değişimin MKS yüzeyine kaplanan polimerlerin yapılarından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Bu tez çalışmasında, sentetik polimer matrikslerde mekanik dayanım arttırmada dolgu maddesi olarak kullanılan selülozun, hidrofobik sentetik matriksle uyumluluğunu arttırmak amacıyla, yüzeyini misel arayüzü polimerizasyon yöntemiyle hidrofobik karakterli metakrilat polimerlerle modifiye etmenin mümkün olduğu gösterilmiştir. Çalışmanın devamında, selüloz yüzeye modifiye edilen PMMA ve PnBMA polimerlerinin, sentetik matrikslerle uyumluluğunun test edilerek geliştirilmesi planlanmaktadır. Bu sayede mekanik dayanımı yüksek sentetik polimer kompozitlerin kullanıldığı her alanda ve hatta geri dönüşüme sokulan poliolefinlerin kullanımının arttırılmasında, sentetik matriksle uyumlu hidrofobik karakterli selüloz dolgu maddeleri misel arayüzü polimerizasyon yöntemi ile üretilbilecektir.

6. KAYNAKLAR

- [1] T. Wüstenberg, Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry, Wiley-VCH, Germany, Chapter 3, **2015**
- [2] D. Klemm, H. P. Schmauder, T. Heinze, Biopolymers Online: Cellulose, S. Baets, E. Vandamme (Eds.), Wiley - VCH, Canada, Part 6, **2005**.
- [3] A. D. French, Discoveries in Plant Biology, S. Kung, S. Yang (Eds.), Vol. 3, World Scientific, Singapore, Chapter 8, **2000**.
- [4] Cellulose Fibers: Bio and Nano Polymer Composites, S. Kalia, B. S. Kaith, I. Kaur (Eds.), Springer, Berlin, 7, **2011**.
- [5] A. M. Stephen, Polysaccharides and Their Applications, G. O. Philips, P. A. Williams (Eds.), 2nd Edn, Taylor & Francis Group, Florida, 147 - 179, **2006**.
- [6] R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood, Chem. Soc. Rev., Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, 40 (**2011**) 3941.
- [7] S. Kimura, T. Itoh, Cellulose, Cellulose synthesizing terminal complexes in the ascidians, 11 (**2004**) 377.
- [8] P. Gatenholm, D. Klemm, MRS Bulletin, Bacterial Nanocellulose as a Renewable Material for Biomedical Applications, 35 (**2010**) 208.
- [9] D. Klemm, B. Heubein, H. P. Fink, A. Bohn, Angew. Chem. Int. Ed., Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, 44 (**2005**) 3359.
- [10] Anonim, European Coatings Journal, 12, 36–41, **2005**.
- [11] K. Balsler, M. Iseringhausen, Cellulose ether, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, E. Bartholomé (Ed.), Vol. 9, 4th edn, Verlag Chemie, Weinheim, 192–212, **1975**.
- [12] V. Ribitsch, Textile fiber modification (physico-chemical characterization of viscose fibers to develop an environmentally friendly manufacturing process), Federal Ministry for Transport, Innovation and Technology, BMVIT, Reports on Energy and Environmental Research, No: 21, Germany, **2002**.
- [13] A. G. Cunha, A. Gandini, Cellulose, Turning polysaccharides into hydrophobic materials: a critical review. Part 1. Cellulose, 17 (**2010**) 876.
- [14] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and Analytical Methods, Vol. 2, Wiley-VCH, Germany, Chapter 2, **1998**.
- [15] K. Choi, C. Y. Gao, J. D. Nam, H. J. Choi, Materials, Cellulose-Based Smart Fluids under Applied Electric Fields, 10 (**2017**) 1060.
- [16] H. A. Krassig, Cellulose: structure, accessibility and reactivity, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, **1993**.

- [17] T. Wüstenberg, *Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry*, Wiley-VCH, Germany, Chapter 4, **2015**.
- [18] A. Chartrand, J. M. Lavoie, M. A. Huneault, *Appl. Polym. Sci.*, Surface modification of microcrystalline cellulose (MCC) and its application in LDPE based composites, 134 (**2017**) 44348.
- [19] J. C. Roberts, *Paper chemistry*, 2nd edn., Chapman & Hall, London, **1996**.
- [20] J. M. Gess, D. S. Rende, *Tappi Journal*, Alkenyl succinic anhydride (ASA), Vol. 4, 9 (**2005**) 25.
- [21] T. Lindstrom, P. T. Larsson, *Nord Pulp Paper Res. Journal*, Alkyl ketene dimer (AKD) sizing - a review, 23 (**2008**) 202–209.
- [22] H. Zhang, D. Kannangara, M. Hilder, R. Ettl, W. Shen, *Colloid Surf A*, The role of vapour deposition in the hydrophobization treatment of cellulose fibres using alkyl ketene dimers and alkenyl succinic acid anhydrides, 297 (**2007**) 203.
- [23] O. Werner, C. Quan, C. Turner, B. Petterson, L. Wagberg, *Cellulose*, Properties of superhydrophobic paper treated with rapid expansion of supercritical CO₂ containing a crystallizing wax, 17 (**2010**) 187.
- [24] T. A. Dankovich, Y. L. Hsieh, *Cellulose*, Surface modification of cellulose with plant triglycerides for hydrophobicity, 14 (**2007**) 469.
- [25] R. Jantas, K. Gorna, *Fibres Text East Eur*, Antibacterial finishing of cotton fabrics. 14 (**2003**) 88.
- [26] M. Janoobi, J. Harun, A. P. Mathew, M. Z. B. Hussein, K. Oksman, *Cellulose*, Preparation of cellulose nanofibers with hydrophobic surface characteristics, 17 (**2010**) 299.
- [27] M. Pagliaro, R. Ciriminna, *Jour. Mater. Chem.*, New fluorinated functional materials, 15 (**2005**) 4981.
- [28] M. Ostenson, H. Jarund, G. Toriz, P. Gatenholm, *Cellulose*, Determination of surface functional groups in lignocellulosic materials by chemical derivatization and ESCA analysis, 13 (**2006**) 157.
- [29] H. Yuan, Y. Nishiyama, S. Kuga, *Cellulose*, Surface esterification of cellulose by vapor-phase treatment with trifluoroacetic anhydride, 12 (**2005**) 543.
- [30] A. G. Cunha, C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, A. Gandini, *Jour. Colloid Interface Sci.*, Reversible hydrophobization and lipophobization of cellulose fibers via trifluoroacetylation, 301 (**2006**) 333.
- [31] A. G. Cunha, C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, A. Gandini, E. Orblin, P. Fardim, *Jour. Colloid Interface Sci.*, Characterization and evaluation of the hydrolytic stability of trifluoroacetylated cellulose fibers, 316 (**2007**) 360.
- [32] D. Nyström, J. Lindqvist, E. Ostmark, P. Antoni, A. Carlmark, A. Hult, E. Malmstrom, *ACS Appl. Mater. Inter.*, Superhydrophobic and selfcleaning bio-fiber surfaces via ATRP and subsequent postfunctionalization, 1 (**2009**) 816.

- [33] A. G. Cunha, C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, A. Gandini, E. Orblin, P. Fardim, *Biomacromolecules*, Highly hydrophobic biopolymers prepared by the surface pentafluorobenzoylation of cellulose substrates, 8 (2007) 1347.
- [34] A. G. Cunha, C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, A. Gandini, E. Orblin, P. Fardim, *Langmuir*, Bi-phobic cellulose fiber derivatives via surface trifluoropropanoylation, 23(2007) 10801.
- [35] M. Castellano, A. Gandini, P. Fabbri, M. N. Belgacem, *J. Colloid Interface Sci.*, Modification of cellulose fibres with organosilanes: under what conditions does coupling occur?, 273 (2004) 505.
- [36] A. V. Gonzalez, J. M. C. Uc, R. Olayo, P. J. H. Franco, *Compos B*, Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced Composites. 30 (1999) 309.
- [37] A. V. Gonzalez, J. M. C. Uc, R. Olayo, P. J. H. Franco, *Compos B*, Chemical modification of henequen fibers with an organosilane coupling agent, 30 (1999) 321.
- [38] A. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, A. P. Duarte, A. B. Salah, A. Gandini, *Int. Journal of Adhesion & Adhesives*, Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties, 24 (2004) 44.
- [39] D. Pasquini, M. N. Belgacem, A. Gandini, A. A. S. Curvelo, *Journal of Colloid and Interface Science*, Surface esterification of cellulose fibers: Characterization by DRIFT and contact angle measurements, 295 (2006) 80.
- [40] C. Gaiolas, A. P. Costa, M. Nunes, M. J. S. Silva, M. N. Belgacem, *Plasma Process Polym.*, Grafting of paper by silane coupling agents using cold-plasma discharge, 5 (2008) 444.
- [41] C. Gaiolas, M. N. Belgacem, L. Silva, W. Thielemans, A. P. Costa, M. Nunes, M. J. S. Silva, *J Colloid Interface Sci.*, Green chemicals and process to graft cellulose fibers, 330 (2009) 29.
- [42] B. Ly, M.N. Belgacem, J. Bras, M.C.B. Salon, *Mater Sci. Eng. C.*, Grafting of cellulose by fluorine-bearing silane coupling agents, 30 (2009) 343.
- [43] E. Erasmus, F. A. Barkhuysen, *Indian J. Fibre Text. Res.*, Superhydrophobic cotton by fluorosilane modification, 34 (2009) 377.
- [44] B. Tomsic, B. Simoncic, B. Orel, L. Cerne, P. F. Tavcer, M. Zorko, I. Jerman, A. Vilcnik, J. Kovac, *J. Sol Gel Sci. Technol.*, Sol-gel coating of cellulose fibres with antimicrobial and repellent properties, 47 (2008) 44.
- [45] H. T. Sahin, S. Manolache, R. A. Young, F. Denes, *Cellulose*, Surface fluorination of paper in CF₄-RF plasma environments, 9 (2002) 171.
- [46] B. Balu, V. Breedveld, D. W. Hess, *Langmuir*, Fabrication of “rolloff” and “sticky” superhydrophobic cellulose surfaces via plasma processing, 24 (2008) 4785.

- [47] R. Barni, S. Zanini, D. Beretta, C. Riccardi, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, Experimental study of hydrophobic/hydrophilic transition in SF₆ plasma interaction with polymer surfaces, 38 (2007) 263.
- [48] G. Gonçalves, P.A.A.P. Marques, T. Trindade, C.P. Neto, A. Gandini, *J. Colloid Interface Sci.*, Superhydrophobic cellulose nanocomposites, 324 (2008) 42.
- [49] G. Gonçalves, P.A.A.P. Marques, R. J. B. Pinto, T. Trindade, C.P. Neto, *Compos Sci. Technol.*, Surface modification of cellulosic fibres for multipurpose TiO₂ based nanocomposites, 69 (2009) 1051.
- [50] S. Li, Y. Wei, J. Huang, *Chem Lett.*, Facile fabrication of superhydrophobic cellulose materials by a nanocoating approach, 39 (2010) 2.
- [51] W. Tang, Y. Huang, W. Meng, F. L. Qing, *Eur Polym. J.*, Synthesis of fluorinated hyperbranched polymers capable as highly hydrophobic and oleophobic coating materials, 46 (2010) 506.
- [52] O. Paquet, M. Krouit, J. Bras, W. Thielemans, M. N. Belgacem, *Acta Materialia*, Surface modification of cellulose by PCL grafts, 58 (2010) 795.
- [53] X. Dong, Y. Dong, M. Jiang, L. Wang, J. Tong, J. Zhou, *Industrial Crops and Products*, Modification of microcrystalline cellulose by using soybean oil for surface hydrophobization, 46 (2013) 302.
- [54] K. Hemvichian, P. Suwanmala, W. Kangrumrith, S. Prapanee, K. Inchoto, T. Pongprayoon, O. Güven, *J. Appl. Polym. Sci.*, Enhancing compatibility between poly(lactic acid) and thermoplastic starch using admicellar polymerization, 133 (2016) 2.
- [55] B. Kitiyanan, J. J. O'Haver, J. H. Harwell, S. Osuwan, *Adsorption*, Adsorption of Styrene and Isoprene in Cetyltrimethylammonium Bromide Admicelle on Precipitated Silica, 12 (1996) 2163.
- [56] A. M. Gaudin, D.W. Fuerstenau, *AIME Trans.*, Fundamental principles of dissolved air floatation of industrial waste 2(1955) 958.
- [57] M. A. Yeskie, J. H. Harwell, *J. Phys. Chem.*, On the structure of aggregates of adsorbed surfactants: the surface charge density at the hemimicelle/admicelle transition, 92 (1988) 2351.
- [58] S. Boufi, A. Gandini, *Cellulose*, Formation of polymeric films on cellulosic surfaces by admicellar polymerization, 00 (2002) 2.
- [59] T. Pongprayoon, N. Yanumet, E. A. O'rear, *Journal of Colloid and Interface Science*, Admicellar Polymerization of Styrene on Cotton, 249 (2002) 227.
- [60] K. N. Ulman, S. R. Shukla, *Advances in Polymer Technology*, Admicellar Polymerization and Its Application in Textiles, 35 (2016) 3.
- [61] S. Sangthong, T. Pongprayoon, N. Yanumet, *Composites: Part A*, Mechanical property improvement of unsaturated polyester composite reinforced with admicellar-treated sisal fibers, 40 (2009) 688.
- [62] J. Song, O. J. Rojas, *Nordic Pulp & Paper Research Jour.*, Approaching super-hydrophobicity from cellulosic materials: A Review, 28 (2013) 221.

- [63] T. Pongprayoon, A. A. O'Rear, N. Yanumet, W.L. Yuan, Wettability of Cotton Modified by Admicellar Polymerization, *Langmuir*, 19 (**2003**) 3771.
- [64] P. Kothary, N. Yanumet, E. A. O'Rear, *Fibers and Polymers*, Surfactant Effects on Application of a Hydrophobic, Fluoropolymer Coating to Cotton by Admicellar Polymerization, 14 (**2013**) 711.
- [65] E. Trovatti, A. M. Ferreira, A. J. F. Carvalho, S. J. L. Ribeiro, A. Gandini, *Jour. of Colloid and Interface Science*, Sleeving nanocelluloses by admicellar polymerization, 408 (**2013**) 257.
- [66] S. E. Selke, I. Wichman, *Composites: Part A*, Wood fiber/polyolefin composites, 35 (**2004**) 321.
- [67] I. Spiridon, *Cellulose Chem. and Technol.*, I.Natural Fiber-Polyolefin Composites. Mini-Review, 48 (**2014**) 602.
- [68] J. Girones, M. T. B. Pimenta, F. Vilaseca, A.J.F. de Carvalho, P. Mutje, A.A.S. Curvelo, *Carbohydrate Polymers*, Blocked isocyanates as coupling agents for cellulose-based composites, 68 (**2007**) 537.
- [69] Y. Xie, C. A. S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, C. Mai, *Composites: Part A*, Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, 41 (**2010**) 806.
- [70] A. K. Bledzki, A. Al-Mamun, M.M. Lucka Gabor, V. Gutowski, *eXPRESS Polymer Letters*, The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites, 2 (**2008**) 413.
- [71] A. Abu Saleh, S. Islam, H. Azman, M. Haafiz, *Fibers and Polymers*, Impact of Succinic Anhydride on the Properties of Jute Fiber/ Polypropylene Biocomposites, 15 (**2013**) 307.
- [72] X. Li, L. G. Tabil, S. Panigrahi, *Polym. Environ.*, Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review, 15 (**2007**) 25.
- [73] L. Wei, A. G. McDonald, C. Freitag, J. J. Morrell, *Polym. Degrad. Stabil.*, Effects of wood fiber esterification on properties, weatherability and biodurability of wood plastic composites, 98 (**2013**) 1348.
- [74] M. M. Kabir, H. Wang, K. T. Lau, *Compos. Part B: Engineering*, Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview, 43 (**2012**) 2883.
- [75] F. Corrales, F. Vilaseca, M. Llop, J. Gironès, J. A.Méndez et al., *J. Hazard. Mater.*, Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites. 144 (**2007**) 730.
- [76] B. Amor, M. Arous, A. Kallel, *J. Electrostat.*, Effect of maleic anhydride on dielectric properties of natural fiber composite, 72 (**2014**) 156.
- [77] M. Pöllänen, M. Suvanto, T. T. Pakkanen, *Compos. Sci. Technol.*, Cellulose reinforced high density polyethylene composites — Morphology, mechanical and thermal expansion properties, 76 (**2013**) 21.

- [78] J. Park, S. T. Quang, B. Hwang, K. L. DeVries, *Compos. Sci. Technol.*, Interfacial evaluation of modified Jute and Hemp fibers/ polypropylene (PP)-maleic anhydride polypropylene copolymers (PP -MAPP) composites using micromechanical technique and nondestructive acoustic emission, 66 (2006) 2686.
- [79] H. S. Kim, B. H. Lee, S. W. Choi, S. Kim, H. J. Kim, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites, 38 (2007) 1473.
- [80] A. Arbelaiz, B. Fernández, J. A. Ramos, A. Retegi, R. Llano-Ponte, *Compos. Sci. Technol.*, Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling, 65 (2005) 1582.
- [81] U. K. Dwivedi, Navin Chand, *J. Mater. Process. Tech.*, Effect of coupling agent on abrasive wear behaviour of chopped jute fibre-reinforced polypropylene composites, 209 (2009) 5371.
- [82] H. Gao, Y. Xie, R. Ou, Q. Wang, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, Grafting effects of polypropylene/polyethylene blends with maleic anhydride on the properties of the resulting wood–plastic composites, 43 (2012) 150.
- [83] A. El-Sabbagh, *Compos. Part B: Eng.*, Effect of coupling agent on natural fiber in natural fiber /polypropylene composites on mechanical and thermal behaviour, 57 (2014) 126.
- [84] O. Guven, S. Monteiro, E. A. B. Moura, J. Drelich, *Polymer Reviews*, Re-Emerging Field of Lignocellulosic Fiber - Polymer Composites and Ionizing Radiation Technology in their Formulation, 56 (2016) 717.
- [85] K. Okubo, T. Fujii, Y. Yamamoto, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, Development of bamboo-based polymer composites and their mechanical properties, 35 (2004) 377.
- [86] A. K. Bledzki, A. A. Mamun, A. Jaszkiwicz, K. Erdmann, *Compos. Sci. Technol.*, Polypropylene composites with enzyme modified abaca fibre 70 (2010) 854.
- [87] A. A. Mamun, H. P. Heim, D. H. Beg, T. S. Kim, S. H. Ahmad, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, PLA and PP composites with enzyme modified oil palm fibre: A comparative study, 53 (2013) 160.
- [88] A. L. Bychkov, E. I. Ryabchikova, K. G. Korolev, O. I. Lomovsky, *Biomass. Bioenerg.*, Ultrastructural changes of cell walls under intense mechanical treatment of selective plant raw material 47 (2012) 260.
- [89] K. G. Satyanarayana, G. G. C. Arizaga, F. Wypych, *Prog. Polym. Sci.*, Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - An overview. 34 (2009) 982.
- [90] Y. Li, K. L. Pickering, R. L. Farrell, *Compos. Sci. Technol.*, Determination of interfacial shear strength of white rot fungi treated hemp fibre reinforced polypropylene 69 (2009) 1165.

- [91] H. P. S. Abdul Khalil, I. U. H. Bhat, M. Jawaid, A. Zaidon, D. Hermawan et al., *Mater. Design*, Bamboo fibre reinforced biocomposites: A review 42 (2012) 353.
- [92] E. F. Cerqueira, C. A. R. P. Baptista, *Procedia Eng.*, Mechanical behaviour of polypropylene reinforced sugarcane bagasse fibers composites, 10 (2011) 2046.
- [93] F. J. Moscoso-Sánchez, O. J. Ríos Díaz, J. Flores, L. Martínez, V. V. A. Fernández, *Polym. Bull.*, Effect of the cellulose of Agave tequilana Weber onto the mechanical properties of foamed and unfoamed polypropylene composites, 70 (2013) 837.
- [94] N. L. M. Robertson, J. A. Nychka, K. Alemaskin, J. D. Wolodko, *J. Appl. Polym. Sci.*, Mechanical performance and moisture absorption of various natural fiber reinforced thermoplastic composites, 130 (2013) 969.
- [95] E. Pérez, L. Famá, S. G. Pardo, M. J. Abad, C. Bernal, *Compos. Part B: Eng.*, Tensile and fracture behaviour of PP/wood flour composites, 43 (2012) 2795.
- [96] L. Sobczak, R. W. Lang, A. Haider, *Compos. Sci. Technol.*, Polypropylene composites with natural fibers and wood – General mechanical property profiles 72 (2012) 550.
- [97] M. A. AlMaadeed, Z. Nógellová, M. Micušík, I. Novák, I. Krupa, *Mater. Design*, Mechanical, sorption and adhesive properties of composites based on low density polyethylene filled with date palm wood powder 53 (2014) 29.
- [98] R. N. Darie, M. Bercea, M. Kozlowski, I. Spiridon, *Cellulose Chem. Technol.*, Evaluation of Properties of LDPE/ Oak Wood composites exposed to Artificial Ageing, 45 (2011) 127.
- [99] Omid Hosseinaei, Siqun Wang, Ali Akbar Enayati, Timothy G. Rials, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, Effects of hemicellulose extraction on properties of wood flour and wood–plastic composites, 43 (2012) 686.
- [100] D. F. Steele, R. C. Moreton, J. N. Staniforth, P. M. Young, M. J. Toby, S. Edge, *The AAPS Journal*, Surface Energy of Microcrystalline Cellulose Determined by Capillary Intrusion and Inverse Gas Chromatography, 10 (2008) 498.
- [101] T. Pongprayoon, N. Yooprasert, P. Suwanmala, K. Hemvichian, *Rad. Physics and Chem.*, Rubber products prepared from silica modified by radiation-induced admicellar polymerization, 81 (2012) 542.
- [102] F. Alaoulou, S. Boufi, N. Belgacem, A. Gandini, *Colloid Polym. Sci.*, Adsorption of cationic surfactants and subsequent adsolubilization of organic compounds onto cellulose fibers, 283 (2004) 346.
- [103] Anonim, Photoemission of Electrons, https://www.chemistryviews.org/details/ezone/10463356/X-Ray_Photoelectron_Spectroscopy_XPS.html (Erişim tarihi: 15.01.2020)
- [104] T. Kondo, C. Sawatari, *Polymer*, A Fourier transform infra-red spectroscopic analysis of the character of hydrogen bonds in amorphous cellulose. , 37 (1996) 393-399.

- [105] X. Gao, K. L. Chen, H. Zhang, L. C. Peng, Q. X. Liu, *BioResources*, Isolation and characterization of cellulose obtained from bagasse pith by oxygen-containing agents, 9 (2014) 4094.
- [106] J. X. Sun, X. F. Sun, H. Zhao, R. C. Sun, *Polymer Degradation & Stability*, Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse, 84 (2004) 33.
- [107] D. Chiolacu, F. Ciolacu, V. I. Popa, *Cellulose Chem. Technol.*, Amorphous Cellulose - Structure and Characterization, 45 (2011) 17.
- [108] S. Ramesh, K. H. Leen, K. Kumutha, A. K. Arof, *Spectrochimica Acta Part A*, FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes, 66 (2007) 1238.
- [109] G. Duan, C. Zhang, A. Li, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Nanoscale Res Lett*, Preparation and Characterization of Mesoporous Zirconia Made by Using a Poly(methyl methacrylate) Template, 3 (2008) 120.
- [110] C. Babaç, G. Güven, G. David, B. C. Simionescu, E. Pişkin, *European Poly. Jour.*, Production of nanoparticles of methyl methacrylate and butyl methacrylate copolymers by microemulsion polymerization in the presence of maleic acid terminated poly(N-acetyleneimine) macromonomers as cosurfactant, 40 (2004) 1949.
- [111] C. Ton-That, A. G. Shard, R. Daley, R. H. Bradley, *Macromolecules*, Effects of Annealing on the Surface Composition and Morphology of PS/ PMMA Blend, 33 (2000) 8455.
- [112] C. Babaç, G. Güven, G. David, B. C. Simionescu, E. Pişkin, *European Poly. Jour.*, Production of nanoparticles of methyl methacrylate and butyl methacrylate copolymers by microemulsion polymerization in the presence of maleic acid terminated poly(N-acetyleneimine) macromonomers as cosurfactant, 40 (2004) 1949.
- [113] H. Kaczmarek, A. Kaminska, A. Herk, *Eur. Poly. Jour.*, Photooxidative degradation of poly(alkyl methacrylate)s, 36 (2000) 770.
- [114] N. Pekel, O. Güven, *J. of App. Poly. Sci.*, Fourier Transform Infrared–Photoacoustic Spectroscopy of Poly (N-butyl methacrylate) Adsorbed from Solution on Alumina, 69 (1998) 1670.
- [115] P. S. Sindhu, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, New Age Int. Pub., India, 227, 2016.
- [116] S. T. Sundar, M. M. Sain, K. Oksman, *Carbohydrate Polym.*, Characterization of microcrystalline cellulose and cellulose long fiber modified by iron salt, 80 (2010) 42.
- [117] P. M. Karlsson, N. B. Esbjörnsson, Krister Holmberg, *Jour. of Colloid and Interface Sci.*, Admicellar polymerization of methyl methacrylate on aluminum pigments, 337 (2009) 366.
- [118] N. W. Wlshereksi, S. H. Mohamed, A. Arifin, Z. Arifin, M. Ishak, *Jour. of Physical Sci.*, Thermal Characterization of Poly(Methyl Methacrylate) Filled with Barium Titanate as Denture Base Material, 23 (2014) 23.

- [119] S. Chen, Z. Yang, F. Wang, *Polymers*, Investigation on the Properties of PMMA/ Reactive Halloysite Nanocomposites Based on Halloysite with Double Bonds, 10 (2018) 919.
- [120] J. M. Herrera-Alonso, Z. Sedlakova, E. Marand, *Jour. of Membrane Sci.*, Gas barrier properties of nanocomposites based on in situ polymerized poly(n-butyl methacrylate) in the presence of surface modified montmorillonite, 349 (2010) 254.
- [121] Z. Czech, K. Agnieszka, P. Raganska, A. Antosik, *J. Therm. Anal. Calorim.*, Thermal stability and degradation of selected poly (alkyl methacrylates) used in the polymer industry, 119 (2015) 1159.
- [122] *Polymers: A Property Database*, B. Ellis, R. Smith (eds.), 2nd Ed., Taylor & Francis Group, Florida, 226, 2009.
- [123] S. A. Kedzior, L. Graham, C. Moorlag, B. M. Dooley, A. D. Cranston, *The Canadian Jour. of Chem. Eng.*, Poly(methyl methacrylate)- grafted cellulose nanocrystals: one-step synthesis, nanocomposite preparation, and characterization, 94 (2016) 813.
- [124] A. Boujemaoui, C. C. Sanchez, J. Engström, C. Bruce, L. Fogelström, A. Carlmark, E. Malmström, *App. Materials & Interfaces*, Polycaprolactone Nanocomposites Reinforced with Cellulose Nanocrystals Surface-Modified via Covalent Grafting or Physisorption: A Comparative Study, 9 (2017) 35310.
- [125] Y. Xie, S. Cai, Z. Hou, W. Li, Y. Wang, X. Zhang, W. Yang, *Polymers*, Surface Hydrophobic Modification of Microcrystalline Cellulose by Poly(methylhydro)siloxane Using Response Surface Methodology, 10 (2010) 1335.
- [126] M. Pan, X. Zhou, M. Chen, *Bioresources*, Cellulose Nanowhiskers Isolation and Properties from Acid Hydrolysis Combined with High Pressure Homogenization, 8 (2013) 938.
- [127] C. White, K. T. Tan, D. Hunston, K. Steffens, D. Stanley, S. K. Satija, B. Akgun, B. D. Vogt, *Soft Matter*, Mechanisms of criticality in environmental adhesion loss, *Electronic Supplement*, 2015.
- [128] B. Couturaud, A. Baldo, A. Mas, J. J. Robin, *Jour. of Colloid and Interface Sci.*, Improvement of the interfacial compatibility between cellulose and poly(L-lactide) films by plasma-induced grafting of L-lactide: The evaluation of the adhesive properties using a peel test, 448 (2015) 430.
- [129] Y. Xie, S. Cai, Z. Hou, W. Li, Y. Wang, X. Zhang, W. Yang, *Polymers*, Surface Hydrophobic Modification of Microcrystalline Cellulose by Poly(methylhydro)siloxane Using Response Surface Methodology, 10 (2010) 1335.
- [130] Z. Q. Hua, R. Sitaru, F. Denes, R. A. Young, *Plasmas and Polymers*, Mechanisms of Oxygen- and Argon-RF-Plasma Induced Surface Chemistry of Cellulose, 2 (1997) 206.

- [131] T. N. Tran, U. Paul, J. A. Heredia-Guerrero, I. Liakos, S. Marras, A. Scarpellini, F. Ayadi, A. Athanassiou, I. S. Bayer, *Chem. Eng. Jour.*, Transparent and flexible amorphous cellulose-acrylic hybrids, 287 (2016) 201.
- [132] A. S. Romanchenko, A. V. Levdanskya, V. A. Levdanskya, B. N. Kuznetsov, *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, Study of Cellulose Sulfates by X-ray Photoelectron Spectroscopy, 41 (2015) 723.
- [133] H. Ju, X. Feng, Y. Ye, L. Zhang, H. Pan, C. Campbell, J. Zhu, *The Jour. Physical Chem.*, Ca Carboxylate Formation at the Calcium/Poly(methyl methacrylate) Interface, 116 (2012) 20466.
- [134] D. Briggs, G. Beamson, *Anal. Chem*, Primary and Secondary Oxygen-Induced C1s Binding Energy Shifts in X-ray Photoelectron Spectroscopy of Polymers, 64 (1992) 1731.
- [135] K. Littunen, U. Hippi, L. Johansson, M. Österberg, T. Tammelin, J. Laine, J. Seppälä, *Carbohydrate Polym.*, Free radical graft copolymerization of nanofibrillated cellulose with acrylic monomers, 84 (2011) 1044.
- [136] S. Affrossman, R. Jerome, S. A. O'Neill, T. Schmitt, M. Stamm, *Colloid Polym Sci*, Surface structure of thin film blends of polystyrene and poly(n-butyl methacrylate), 278 (2000) 995.
- [137] Q. Yao, B. Fan, Y. Xiong, C. Jin, Q. Sun, C. Sheng, 3D assembly based on 2D structure of Cellulose Nanofibril/ Graphene Oxide Hybrid Aerogel for Adsorptive Removal of Antibiotics in Water, *Nature Sci. Report, China*, 2017.
- [138] T. C. Ward, *Jour. of Chemical Education*, Molecular Weight and Molecular Weight Distributions in Synthetic Polymers, 58 (1981) 869.
- [139] J.E. Mark, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, Inc., New York, 1999.
- [140] S. S. Rogers, National Bureau of Standards, L. Mandelkern, *Glass Formation in Polymers*, I. The Glass Transitions of The Poly-(n-Alkyl Methacrylates), Washington, 988, 1957.
- [141] G. Wypych and Z. Wypych, *Handbook of Solvent*, Chem. Tec. Publishing, Canada (2001), 581.
- [142] M. Dixit, V. Mathur, S. Gupta, M. Baboo, K. Sharma and N.S. Saxena, Phase Transitions, Morphology, miscibility and mechanical properties of PMMA/PC blends, 82 (2009) 869.
- [143] Anonim, Mark-Houwink Parameters for Homopolymers, <https://link.springer.com/content/pdf/bbm%3A978-3-662-03910-6%2F1.pdf>, (Erişim tarihi: 18.01.2020)