



TEKSTİL VE MÜHENDİS
(Journal of Textiles and Engineer)



<http://www.tekstilvemuhendis.org.tr>

Kompozit Malzeme Üretiminde Kullanılacak Bitkisel Liflerin Alkali Modifikasyonu Sonrası Morfolojik ve Kimyasal Yapılarındaki Değişimin İncelenmesi

Investigating The Effect of Alkali Modification on Morphological and Chemical Structures of Vegetable Fibers Utilizable in Composite Material Production

Yasemin SEKİ, Figen SELLİ, Korhan ŞEN, Ümit Halis ERDOĞAN
Dokuz Eylül Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Buca, İzmir, Türkiye

Online Erişime Açıldığı Tarih (Available online): 31 Aralık 2017 (31 December 2017)

Bu makaleye atıf yapmak için (To cite this article):

Yasemin SEKİ, Figen SELLİ, Korhan ŞEN, Ümit Halis ERDOĞAN (2017): Kompozit Malzeme Üretiminde Kullanılacak Bitkisel Liflerin Alkali Modifikasyonu Sonrası Morfolojik ve Kimyasal Yapılarındaki Değişimin İncelenmesi, Tekstil ve Mühendis, 24: 108, 222-232.

For online version of the article: <https://doi.org/10.7216/1300759920172410801>



Arastırma Makalesi / Research Article

**KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİNDE KULLANILACAK BİTKİSEL LİFLERİN
ALKALİ MODİFİKASYONU SONRASI MORFOLOJİK VE KİMYASAL
YAPILARINDAKİ DEĞİŞİMİN İNCELENMESİ**

Yasemin SEKİ*
Figen SELLİ
Korhan ŞEN
Ümit Halis ERDOĞAN

Dokuz Eylül Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Buca, İzmir, Türkiye

Gönderilme Tarihi / Received: 07.06.2017

Kabul Tarihi / Accepted: 01.11.2017

ÖZET: Yenilenebilir ve sürdürülebilir üretimi, çevre dostu olması ve düşük yoğunluğu gibi özellikleri nedeni ile selülozik liflerin özellikle polimerik malzemelerde takviye materyali olarak kullanımı dikkat çekmektedir. Selüloz esaslı liflerin takviye materyali olarak kullanılabilirliğini geliştirmek amacı ile yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır. Bu çalışma kapsamında, kompozit malzeme üretiminde yaygın olarak kullanılan bitkisel liflerden keten, kenevir, Hindistan cevizi, sisal, muz ve jüt liflerinin alkali ile modifikasyonu yapılmış, liflerin içerikleri analiz edilmiş ve kimyasal yapıları fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), morfolojik özellikleri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve floresan mikroskop ile incelenmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde, alkali işlemin lif yüzeyinde temizleme etkisi meydana getirerek lifteki selülozik olmayan bileşenleri azalttığı, lif içeriğinde meydana gelen değişime bağlı olarak verdiği floresan rengi değiştirdiği ve lif yüzeyini pürüzlendirdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Doğal lifler, kompozit malzeme, yüzey modifikasyonu

**INVESTIGATING THE EFFECT OF ALKALI MODIFICATION ON MORPHOLOGICAL AND
CHEMICAL STRUCTURES OF VEGETABLE FIBERS UTILIZABLE IN COMPOSITE MATERIAL
PRODUCTION**

ABSTRACT: Cellulose based materials such as vegetable fibers draw attention to be utilizable as filler or reinforcement material particularly for polymers due to their ecologically friendly structure, low density and sustainability. The studies which are performed in order to enhance the usability of cellulose based fibers as reinforcement materials become essential. In this study, commonly used vegetable fibers for composite materials production such as flax, hemp, coir, sisal, banana and jute fibers were treated with alkali, then chemical composition of the fibers were tested, and structural properties of the fibers were analyzed by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and fluorescence microscopy. In case of the analysis results, it is determined that alkali modification reduced the content of the non-cellulosic components, changed the fluorescence color of the fibers regarding to the change in fiber chemical composition and also roughened the fiber surface by creating cleaning effect on fiber surface.

Keywords: Natural fibers, composite material, surface modification

* **Sorumlu Yazar/ Corresponding Author:** yasemin.seki@deu.edu.tr

DOI: 10.7216/1300759920172410801, www.tekstilvemuhendis.org.tr

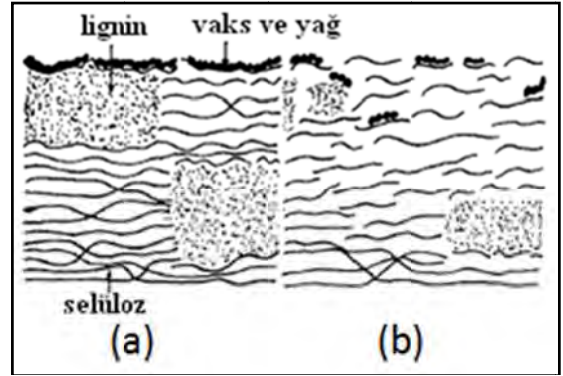
1.GİRİŞ

Tekstil materyali olarak hayatın her alanında kullanılan selüloz esaslı doğal lifler özellikle sürdürülebilirlik, biyobozunurluk, çevre dostu üretim ve ekolojik kaygıların ön plana çıkması ile birlikte her geçen gün gittikçe önem kazanmaktadır. Bu lifler doğayla uyumluluğu, düşük yoğunluğu ve anti-korosif özellikleri nedeni ile giyim tekstilleri, ev tekstilleri ve teknik tekstiller olmak üzere tekstil sektörünün başlıca üç alanında önemli bir üretim ve kullanım potansiyeline sahiptir. Bu nedenle hem ihtiyacı karşılamak hem de sektöre farklı alternatif selülozik lifler kazandırmak için araştırma çalışmaları yapılmaktadır [1-8].

Kompozit malzeme üretiminde kullanılan bitkisel lifler bitkiden elde edilen yere göre sak lifleri (jüt, keten ve kenevir), yaprak lifleri (sisal vb.) ve meyve lifleri (Hindistan cevizi lifleri ve lif kabağı) olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır [9]. Bitkisel liflerin en önemli bileşenleri, selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Bunun yanı sıra bu lifler pektin, yağlı ve mumlu maddeler, vaks, inorganik maddeler ve pigmentler de içermektedir [10]. Lifin içerdiği selüloz miktarı lifin elde edildiği bitkinin türüne ve yaşına göre değişkenlik göstermektedir. Pamuk lifleri gibi saf selüloz oranı yüksek olan lifler normal selülozlu lifler; keten ve kenevir lifleri gibi saf selülozun yanında en çok pektin içeren lifler pekto selülozlu lifler; jüt ve sisal lifleri gibi saf selülozun yanında en çok lignin içeren lifler ligno selülozlu lifler olarak da gruplandırılmaktadır [11].

Bugün dünyada karbondioksit emisyonu ve karbon ayak izi gibi çevresel problemler ile ilgili farkındalığın ve duyarlılığın artması sonucu endüstride ve taşımacılık sektöründe tercih edilmeye başlanan bitkisel lifler özellikle kompozit malzemelerde takviye materyali olarak kullanılmaktadır. Petrol kaynaklarının tükenme riski ve gittikçe artan çevresel atık sorunları ile karşı karşıya kalınması sonucu cam, karbon ve benzeri liflerin yerine selüloz esaslı doğal liflerin kullanımı dikkat çekmektedir [12]. Avantajlı

özelliklerinin yanı sıra yapılarında bulunan yüksek miktardaki hidroksil grupları ve pektin, lignin ve vaks gibi safsızlıklar bitkisel liflerin kompozit malzemelerde polimer ile bağlanmasını engelleyerek nihai kompozitin dayanımını azaltmakta ve bu da bu liflerin dolgu veya takviye materyali olarak kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenlerden dolayı selülozik liflerin yüzey özelliklerini geliştirmek amacı ile lifler farklı kimyasal ve fiziksel yöntemler ile modifiye edilmektedir [13-17]. Bu amaçla en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri liflerin alkali ile modifikasyonudur [15, 17-23]. Alkali işlem liflerin yüzeyinde bulunan yağlı-mumlu maddeleri, doğal yağları, lignini ve pektini kısmen azaltabilmekte ya da tamamen giderebilmektedir (Şekil 1). Meydana gelen bu yüzey temizleme işlemi fibriller görünümü meydana getirip, lif yüzey pürüzlülüğünü arttırmaktadır. Alkali işlem aynı zamanda liflerin iç yapısına etki ederek selüloz I yapısını selüloz II yapısına değiştirmektedir [24]. Literatür çalışmalarına göre farklı işlem parametrelerinde yapılan alkali modifikasyonlarının farklı bitkisel liflerin bazı özelliklerine olan etkisi Tablo 1’de detaylandırılarak verilmektedir.



Şekil 1. (a) Ham ve (b) alkali ile modifiye edilen selüloz esaslı liflerin yapısının şematik gösterimi [24]

Tablo 1. Farklı işlem parametrelerinde yapılan alkali modifikasyonlarının farklı bitkisel liflerin özelliklerine etkisi

Lif	Alkali işlem parametreleri	Life etkisi	Kaynak
Kenevir	%5 NaOH %2 Na ₂ SO ₃ , 120°C sıcaklıkta, 1 saat süre ile	Daha iyi termal stabilite, daha temiz bir lif yüzeyi ve daha yüksek kristalinite	[25]
Abaka	%5, 10, 15 NaOH, oda sıcaklığında, 2 saat süre ile	%5'lik NaOH modifikasyonda en yüksek kristalinite ve minimum lif fibrilasyonu	[26]
Sisal	%2 NaOH, oda sıcaklığında, 12 saat süre ile	Lif fibrilasyonu ile birlikte daha pürüzlü bir lif yüzeyi, daha düşük mekanik özellikler	[27]
Kenaf	6% NaOH, oda sıcaklığında, 1, 2, 3, 4 ve 5 saat süre ile	Daha temiz ve daha pürüzsüz bir lif yüzeyi, kristalinite indeksi ve serbest yüzey enerjisinde artış	[28]
H.cevizi	%5 NaOH, oda sıcaklığında, 2 saat süre ile	Yüzey hidrofiliği artışı	[22]
Jüt	% 0,5-18 NaOH, 30°C, 30dakika-8saat	Daha pürüzlü bir yüzey ve daha iyi mekanik özellikler	[29]
Kenevir, sisal, jüt, kapok	%0-400 NaOH, 20°C, 2 gün süre ile	Daha yüksek kristalin indeks, daha pürüzlü yüzey	[24]
Lif kabağı	%0-60 NaOH, 23°C ve 100 °C, 1 saat süre ile	Daha temiz ve daha pürüzlü bir lif yüzeyi	[30]
Abaka	%5 NaOH, 30 °C, 72 saat süre ile	Daha pürüzlü yüzey ve daha az su absorpsiyon kapasitesi	[31]
Jüt	%5 NaOH, oda sıcaklığı, 1 saat süre ile	Yüzey hidrofiliği artışı, lif mukavemetinde azalma	[15]
Jüt	%5 NaOH, oda sıcaklığında, 2 saat süre ile	Daha yüksek kristalinite, daha yüksek hidrofil lif yüzeyi, daha düşük termal bozunma sıcaklıkları, daha pürüzlü yüzey	[17]

Yapılan modifikasyon işlemlerinin lifin yapısına olan etkisini incelemek için farklı analiz metotları uygulanmaktadır. Liflerin yüzey kimyası, içyapısı ve termal bozunma davranışı incelendiği gibi aynı zamanda yüzey morfolojisi de mikroskopik yöntemlerle analiz edilmektedir. Konu ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde taramalı elektron mikroskopunun (SEM) bu amaçla en çok kullanılan mikroskoplardan biri olduğu görülmektedir [32-34]. Bu mikroskop ile uygulanan modifikasyon işlemlerinin yüzey topografisini nasıl değiştirdiği, yüzey pürüzlülüğüne nasıl etki ettiği ve kompozit içerisinde lif/polimer arası ara yüzey bağlanmayı nasıl etkilediği ile ilgili bilgi elde edilebilmektedir. Ayrıca geçirimli elektron mikroskobu (TEM) [35], atomik kuvvet mikroskobu (AFM) [16, 36] ve polarize ışık mikroskobu [37] ile de yapılan modifikasyon işlemlerinin etkinliği gözlemlenebilmektedir. Liflerin yapısında ve morfolojisinde kullanılacak bir diğer mikroskop da floresan mikroskoptur [38].

Floresan, bazı maddelerin üzerine düşen kısa dalga boylu ışığı soğurup, kendisine özgü daha uzun dalga boylu ışınlar olarak yaymasıdır. Floresan olayının gerçekleşmesi için lifin uyarıcı bir maddenin etkisi altında bırakılarak ışığı yansıtmasını sağlamak gerekmektedir. Bu amaçla lifler genellikle kısa dalga boyuna sahip ışınların etkisine bırakılır. Lifler tarafından soğurulan ışınlar gözün görebileceği uzun dalga boyuna sahip ışınlar olarak geri yansımaktadır. Bu ışınların göze olan etkisini azaltmak için filtre edilerek absorbe edilmesi gerekmektedir [39-40].

Bitkisel lifler içerdikleri kimyasal bileşenler nedeni ile kendiliğinden floresan ışık yayarlar. Oto-floresan olarak da adlandırılan bitkisel liflerin bu özelliği, liflerin yapısal ve kimyasal özelliklerine ve aynı zamanda kullanılan ışığın dalga boyuna ve yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir [41]. Oto-floresan ksantofil, karoten ve klorofil gibi farklı bitkisel biyomoleküllerinden açığa çıkmaktadır. Klorofil, oto-floresan oluşumunda belirleyici olup, görünür spektrumun mavi bölgesinde yüksek uyarma katsayısı olan absorpsiyon bandına sahiptir ve 420-460 nm dalga boyuna sahip ışınlar ile uyarıldığı zaman 600 nm dalga boyunun üzerinde önemli ölçüde floresan yaymaktadır [42]. Konu ile ilgili yapılan önceki çalışmalar incelendiğinde, selüloz esaslı liflerin floresan mikroskop ile karakterizasyonuna dair çok sayıda çalışmaya rastlanmamıştır. Bu doğrultuda çalışma kapsamında kompozit malzeme üretiminde yaygın olarak kullanılan keten, kenevir, jüt, sisal, Hindistan cevizi ve muz liflerinin morfolojik ve kimyasal yapılarına alkali işlemin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla alkali işlem sonrası liflerin içeriği analiz edilmiş ve kimyasal yapısı fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) ile incelenmiş, morfolojik özellikleri ise floresan mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobu ile gözlemlenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

Bu çalışma kapsamında kompozit malzeme üretiminde yaygın olarak kullanılan selüloz esaslı liflerin yüzey özelliklerini geliştirmek için alkali ile modifikasyonu yapılmış ve sonrasında

liflerin kimyasal yapısında ve morfolojik özelliklerinde meydana gelen değişim incelenmiştir. Bu amaçla keten, kenevir, sisal, jüt, Hindistan cevizi ve muz lifleri kullanılmıştır. Lifler Dokuz Eylül Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarlarından temin edilmiştir. Liflerin modifikasyon çalışmaları için kullanılan sodyum hidroksit Merck A.Ş.'den tedarik edilmiştir.

Liflerin modifikasyon çalışmasında, selüloz esaslı lifler % 3'lük NaOH'ın sulu çözeltisinde oda sıcaklığında 2 saat süre ile modifiye edilmiştir [17, 43-44]. İşlem sonrası lifler tekrarlı bir şekilde saf suda yıkanıp durulanmış ve sonrasında etüvde 105°C sıcaklıkta kurumaya bırakılmıştır.

Liflerin analiz aşamasında öncelikle alkali işlemin liflerin kimyasal içeriği üzerine etkisi incelenmiştir. Ham ve alkali ile modifiye edilen liflerin kimyasal içeriklerinin belirlenmesinde Zhang ve ark.'nın çalışmasında tarif edilen Çin Tekstil Endüstrisi Standardı uygulanmıştır [45-46].

Kimyasal işlem öncesi lifler 100°C'de 4 saat kurutulmuş sabit bir ağırlığa getirilmiş (W_0), daha sonra %70'lik etanol çözeltisiyle yıkanıp kurutulmuştur. Pektin içeriğini belirlemek için % 0,5'lik (w/v) EDTA (etilen diamin tetra asetik asit) çözeltisi ile manyetik karıştırıcı ısıtıcıda 30 dakika süreyle kaynama sıcaklığında işlem yapılmıştır. Saf su ile durulanıp süzülükten sonra tekrar 100°C'de 4 saat kurutulup ağırlığı ölçülmüştür (W_1). Pektin içeriği aşağıdaki formüle (1) göre hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Pektin} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} * 100 \quad (1)$$

Liflerin hemiselüloz içeriğini belirlemek için bir sonraki aşamada pektinden arındırılmış lif numuneleri asetonla yıkanmış ve sonrasında saf suyla durulanıp kurutulmuştur. Lifler daha sonra 0,5 M hidroklorik asit (HCl) çözeltisi ile manyetik karıştırıcıda kaynama noktasında 60 dakika süre ile muamele edilmiştir. İşlem sonrası lifler saf su ile yıkandıktan sonra etüvde 100°C'de 4 saat kurutulup ağırlığı ölçülmüştür (W_2). Hemiselüloz içeriği aşağıdaki formüle (2) göre hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Hemiselüloz} = \frac{W_1 - W_2}{W_0} * 100 \quad (2)$$

Selüloz içeriği belirlenmek üzere %72'lik sülfürik asit çözeltisinde 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilen lifler, işlem sonrası yıkanıp durulanarak kurutulmuş ve ağırlıkları ölçülmüştür (W_3). İşlem sonrası kalan numune lignindir. Selüloz (3) ve lignin (4) içerikleri aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Selüloz} = \frac{W_2 - W_3}{W_0} * 100 \quad (3)$$

$$\% \text{ Lignin} = \frac{W_3}{W_0} * 100 \quad (4)$$

Modifikasyonun liflerin fonksiyonel gruplarına etkisini incelemek amacı ile kızılötesi spektral ölçümleri 600–4.000 cm^{-1} dalga aralığında 2 cm^{-1} çözünürlükte (% absorbans) yapılmıştır (Perkin Elmer 100).

Ham ve modifiye liflerin yüzey morfolojisi Jeol JSM-6060 taramalı elektron mikroskopunda (SEM) 1000 büyütme altında incelenmiştir. Ayrıca ham ve modifiye lifler UFBW filtre küpü (460-495 nm) kullanılarak Olympus BX43 floresan mikroskopta görüntülenmiştir.

3. BULGULAR

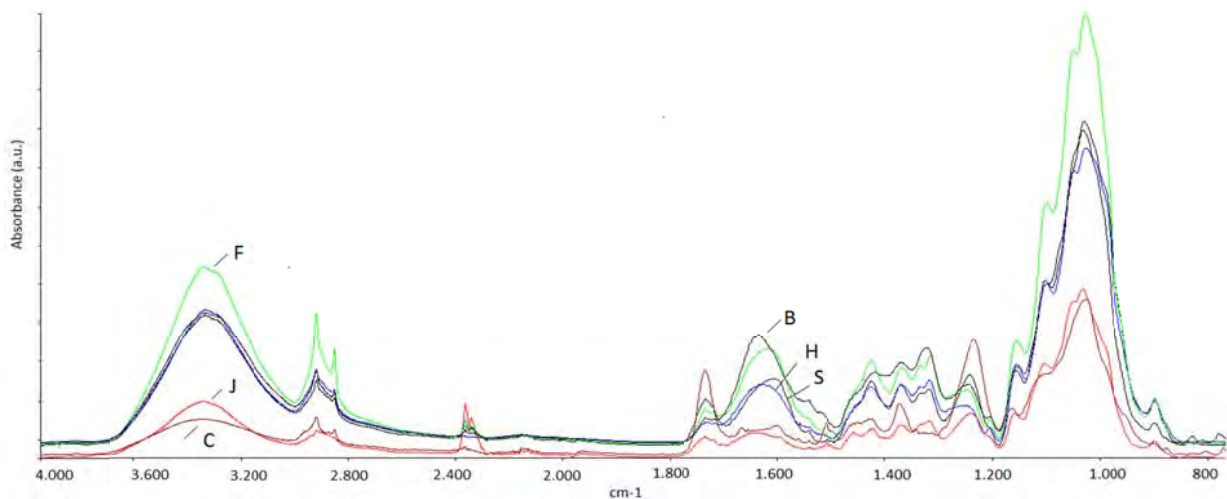
Ham selülozik liflerin FTIR spektrumları Şekil 2’de verilmiştir. Ham selülozik liflerin absorpsiyon pikleri karşılaştırmalı olarak Tablo 2’de listelenmiştir. Ham liflerin FTIR spektrumlarında, 3.332-3.347 cm^{-1} , 2.916-2.918 cm^{-1} , 1.733 cm^{-1} , 1.636 cm^{-1} , 1.500-1.600 cm^{-1} , 1.234-1.248 cm^{-1} , 1.026-1.032 cm^{-1} absorpsiyon bantlarında tespit edilen pikler sırası ile liflerin –OH gerilme titreşimlerini, selüloz ve hemiselülozdaki CH_2 ve CH_3 titreşimlerini, karbonil grupları, kristalin suyu, lignindeki aromatik halkalarda bulunan $\text{C}=\text{C}$ titreşimlerini, hemiselülozdaki C-O gruplarını, selüloz halkasındaki C-OH gerilim titreşimlerini

göstermektedir [8, 47-50]. Ayrıca 1.419-1.425 cm^{-1} ve 896-898 cm^{-1} absorpsiyon bantlarında bulunan pikler de liflerin kristalin ve amorf yapılarına ait olmaktadır [51].

Ham liflerin FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, keten liflerinin selüloz oranının yüksek olması [9] nedeni ile –OH titreşimlerini (3.336 cm^{-1}), –CH titreşimlerini (2.919 cm^{-1}), selüloz halkasındaki C-OH gruplarını (1.026 cm^{-1}) ve kristalin yapıların varlığını gösteren piklerin (897 cm^{-1}) yoğunluğunun diğer liflere göre daha yüksek olduğu görülmektedir [9, 50]. Ayrıca ilgili literatüre göre keten liflerinin kristalinite indeks değerinin (% 80) Hindistan cevizi (% 57), jüt (% 71) ve rami (% 58) liflerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [4, 8, 24]. Hindistan cevizi liflerinde ise lignindeki karboksilik asit gruplarında ya da hemiselülozdaki ester gruplarında bulunan $\text{C}=\text{O}$ gerilim titreşimlerini ve hemiselülozdaki asetil gruplarında bulunan C-O gerilim titreşimlerini gösteren piklerin yoğunluğunun ise daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Lignindeki benzen halkalarını ve asetil gruplarını gösteren sırası ile 1.591-1.607 cm^{-1} ve 1234-1265 cm^{-1} absorpsiyon bantlarında bulunan pikler diğer liflerden farklı olarak pektoselüloz lifler sınıfında yer alan keten ve kenevir liflerinin FTIR spektrumlarında görülmemektedir (Şekil 2) [49].

Tablo 2. Ham selülozik liflerin absorpsiyon pikleri [24, 50, 52-53]

	Keten lifleri	Kenevir lifleri	H.cevizi lifleri	Sisal lifleri	Muz lifleri	Jüt lifleri
-OH gerilim titreşimleri ve hidrojen bağları	3.336	3.335	3.339	3.336	3.332	3.347
C-H gerilimleri	2.919	2.918	2.918	2.918	2.919	2.917
C=O gerilimleri	1.734	1.727	1.734	1.734	1.729	1.734
Ligninin aromatik halkalarındaki C=C gerilimleri	-	-	1.603	1.608	-	-
Kristalin su	-	1.634	-	-	1.635	1.636
Lignindeki asetil grupları	1.248	1.250	1.235	1.243	1.246	1.240
C-O-C bandındaki antisimetrik deformasyon	1.155	1.155	1.162	1.156	1.155	1.158
Halkalı alkol grupları	1.027	1.026	1.026	1.029	1.031	1.030
Selülozdaki kristalin yapı	1.425	1.424	1.425	1.424	1.419	1.420
Selülozdaki amorf yapı	897	897	896	898	898	898

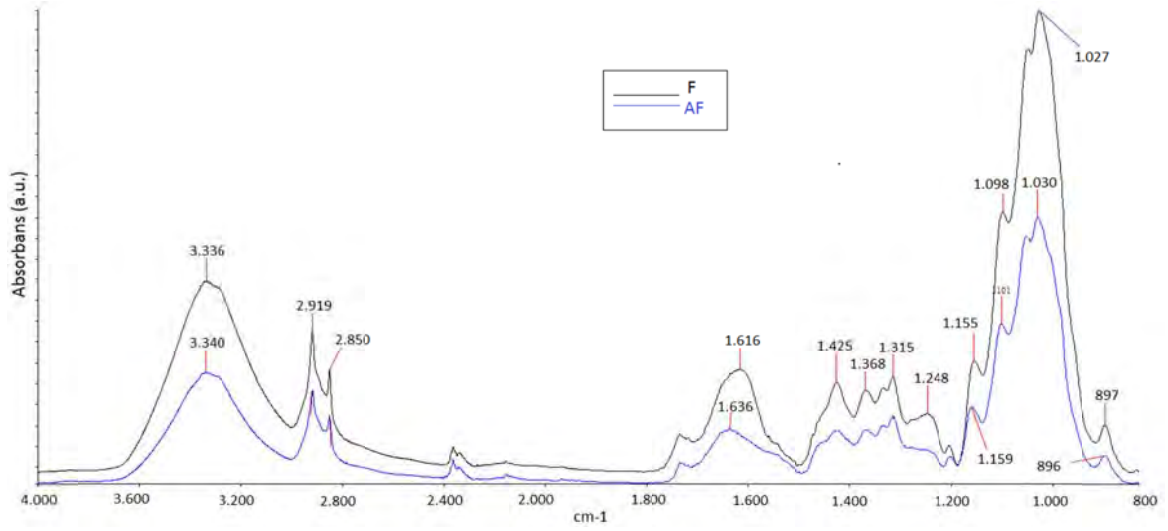


*F:Ham keten lifleri; H: Ham kenevir lifleri; S: Ham sisal lifleri; C: Ham Hindistan cevizi lifleri; J: Ham jüt lifleri; B: Ham muz lifleri

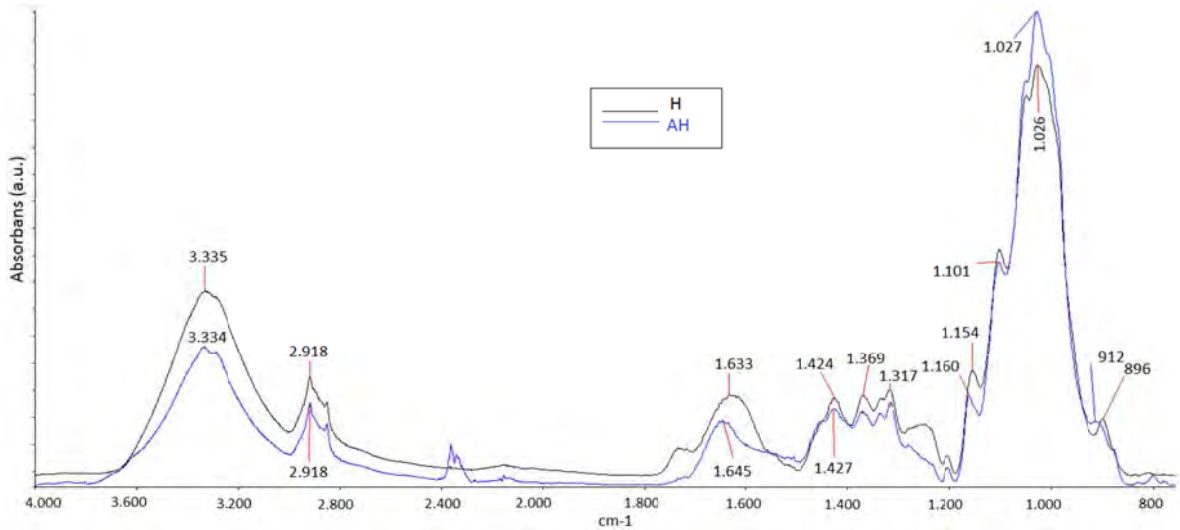
Şekil 2. Ham selülozik liflerin FTIR spektrumları

Ham ve modifiye keten, kenevir, H.cevizi, sisal, muz ve jüt liflerinin karşılaştırmalı olarak FTIR spektrumları sırası ile Şekil 3-8'de görülmektedir. Liflerin içerdiği C=O gerilimlerine ait olan ve FTIR spektrumlarında $1.727-1.734 \text{ cm}^{-1}$ absorpsiyon bantları arasında görülen pikler alkali işlem sonrası sisal, jüt, kenevir ve H.cevizi liflerinde spektrumlarında kaybolmuştur. Keten liflerinde ise ilgili pikin yoğunluğunda azalma meydana gelmiştir (Şekil 3). Bu duruma alkali işlem sonrası lifin içerdiği karboksil gruplarının ve hemiselülozun içerdiği karbonil gruplarının kısmen giderilmesinin neden olduğu söylenilebilir. Muz liflerinde ise diğer liflerden farklı olarak karbonil grubu içeren maddelerin miktarında belirgin bir azalmanın olmaması

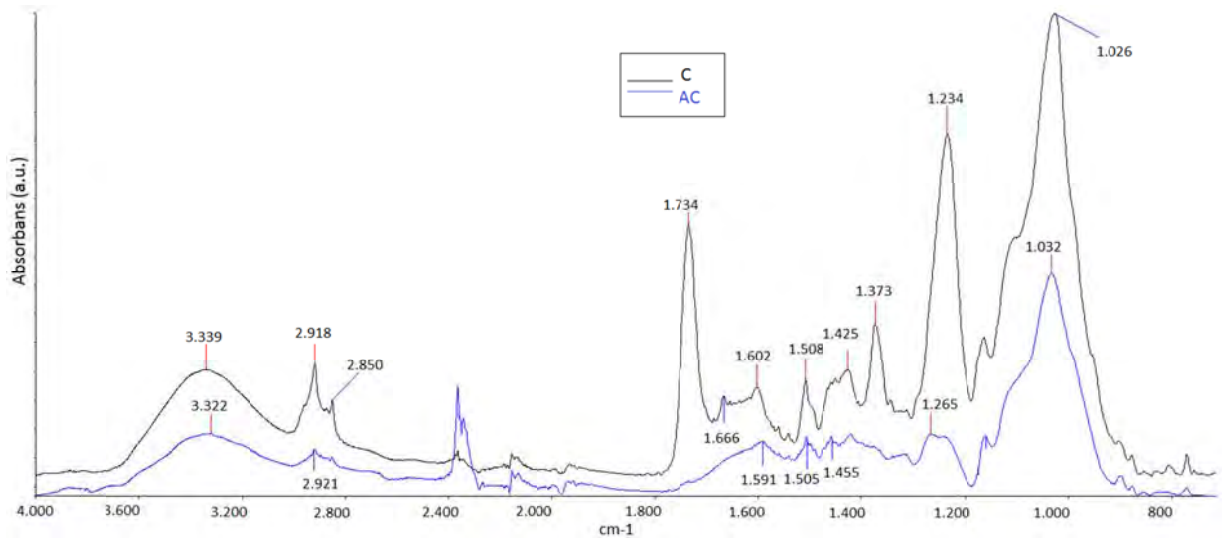
sonucu (Tablo 3) bu pikin yoğunluğunda önemli bir değişim meydana gelmemiştir (Şekil 7). Ayrıca alkali işlem sonrası liflerin spektrumlarında $3.200-3.600 \text{ cm}^{-1}$ absorpsiyon bantları arasındaki piklerin yoğunluğu azalmıştır (Şekil 3-7). Alkali işlem ile birlikte doğal liflerin yüzeyinde bulunan yağ asitlerinin giderilmesi sonucu hidroksil grupları ile karboksil grupları arasında oluşan hidrojen bağları da azalmaktadır [24]. Jüt lifinde ise alkali işlem pikin yoğunluğunu az da olsa arttırmıştır. Alkali işlem ile birlikte yüzey safsızlıklarının giderilmesi lif yüzeyindeki aktif hidroksil gruplarını arttırabilmektedir.



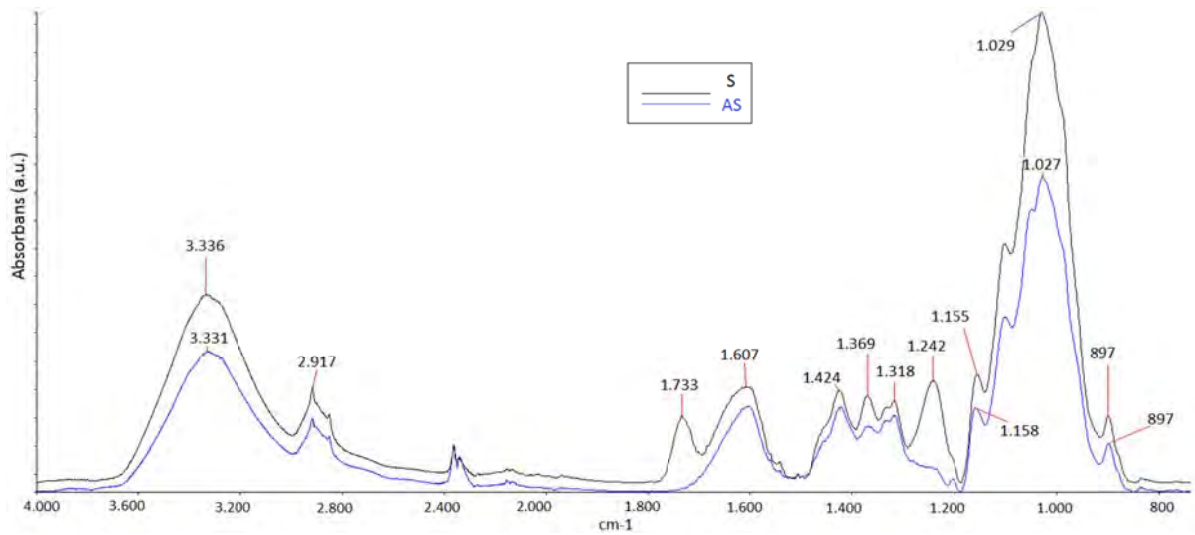
Şekil 3. Ham ve alkali ile modifiye edilen keten liflerinin FTIR spektrumları (F:Ham keten lifleri; AF:Alkali ile modifiye keten lifleri)



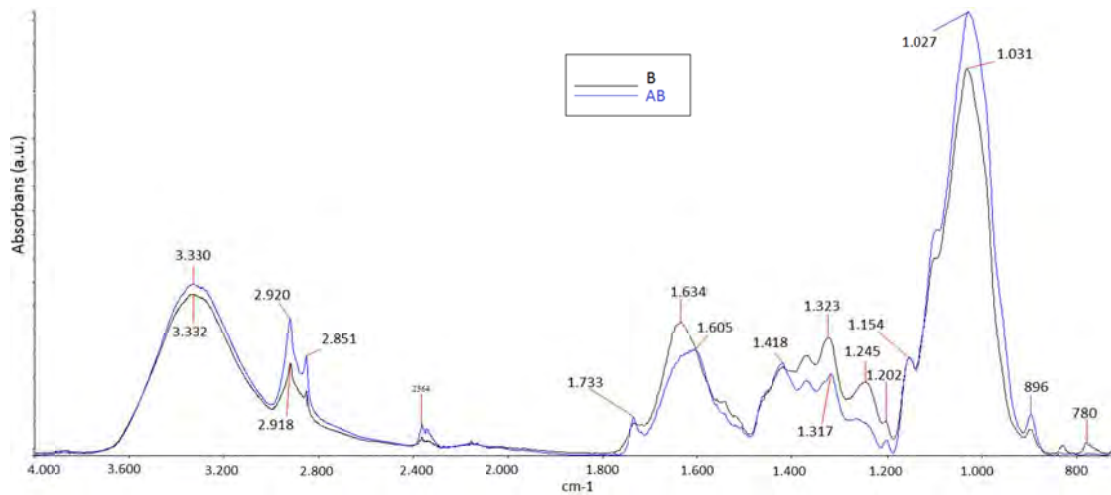
Şekil 4. Ham ve alkali ile modifiye edilen kenevir liflerinin FTIR spektrumları (H:Ham kenevir lifleri; AH:Alkali ile modifiye kenevir lifleri)



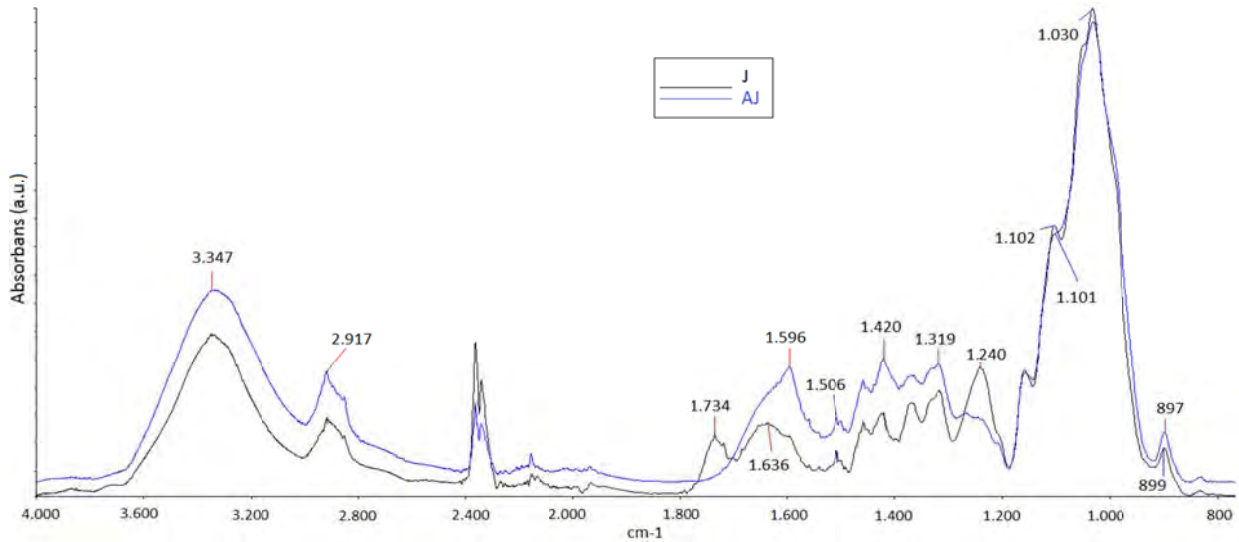
Şekil 5. Ham ve alkali ile modifiye edilen Hindistan cevizi liflerinin FTIR spektrumları (C:Ham Hindistan cevizi lifleri; AC:Alkali ile modifiye Hindistan cevizi lifleri)



Şekil 6. Ham ve alkali ile modifiye edilen sisal liflerinin FTIR spektrumları (S:Ham sisal lifleri; AS:Alkali ile modifiye sisal lifleri)



Şekil 7. Ham ve alkali ile modifiye edilen muz liflerinin FTIR spektrumları (B:Ham muz lifleri; AB:Alkali ile modifiye muz lifleri)



Şekil 8. Ham ve alkali ile modifiye edilen jüt liflerinin FTIR spektrumları (J:Ham jüt lifleri; AJ:Alkali ile modifiye jüt lifleri)

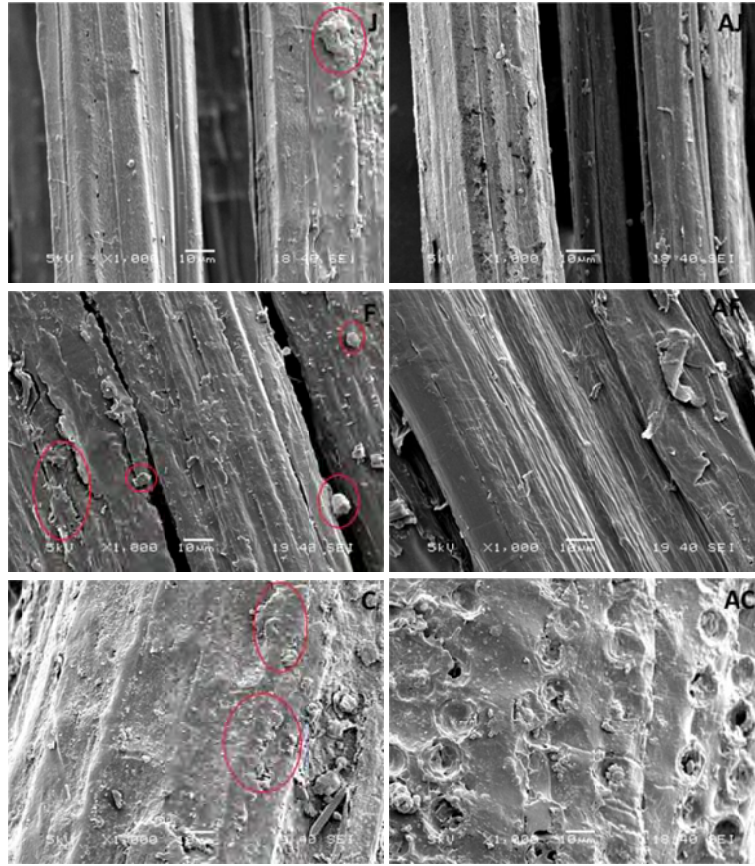
Ham ve alkali ile modifiye edilen jüt, keten ve H.cevizi liflerinin SEM görüntüleri Şekil 9'da, kenevir, muz ve sisal liflerinin SEM görüntüleri ise Şekil 10'da verilmektedir. Ham liflerin SEM görüntüleri incelendiğinde, liflerin lif hücre grupları halinde, başka bir deyişle hüzmeler halinde bulunduğu ve lif yüzeyinde yağ, vaks, mumlu maddeler gibi yüzey safsızlıklarının bulunduğu görülmektedir. % 3'lük sodyum hidroksit ile yapılan alkali işlem sonrası lif yüzeyinde bulunan selülozik olmayan maddelerin az da olsa giderildiği ve fibriller arası hemiselüloz, lignin ve pektin gibi bağlayıcı maddelerin azalarak lif yüzeyinde fibrilleşmenin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Lif yüzeyinde meydana gelen fibrilleşme ile yüzey pürüzlülüğü artış göstermektedir [17, 29, 54]. Hindistan cevizi liflerinin yüzeyinde diğer liflerden farklı olarak çok sayıda küresel çukurların olduğu görülmektedir. Alkali işlem sonrası yüzey safsızlıklarının kısmen giderilmesi ile lif yüzeyindeki çukurların arttığı gözlemlenmiştir [55]. Sisal liflerinin yapısının, kesikli kısa fibrillerin birbirlerine ucu ucuna eklenmesi şeklinde dizildiği görülmektedir. Alkali işlem sonrası fibrilleri birbirlerine bağlayan bağlayıcı maddelerin kısmen giderilmesi ile lif yüzeyinde fibrilleşme artarak daha pürüzlü yüzey meydana gelmiştir.

Şekil 11'de ham ve alkali ile modifiye edilen selülozik liflerin floresan mikroskop görüntüleri verilmektedir. Görüntüler incelendiğinde, alkali işlem sonrası lif yüzeyinde bulunan safsızlıkların kısmen giderildiği, lifteki fibriller yapının daha belirgin hale geldiği tespit edilmektedir. Lif görüntülerinden kolayca anlaşılacağı gibi selüloz esaslı lifler floresan mikroskop

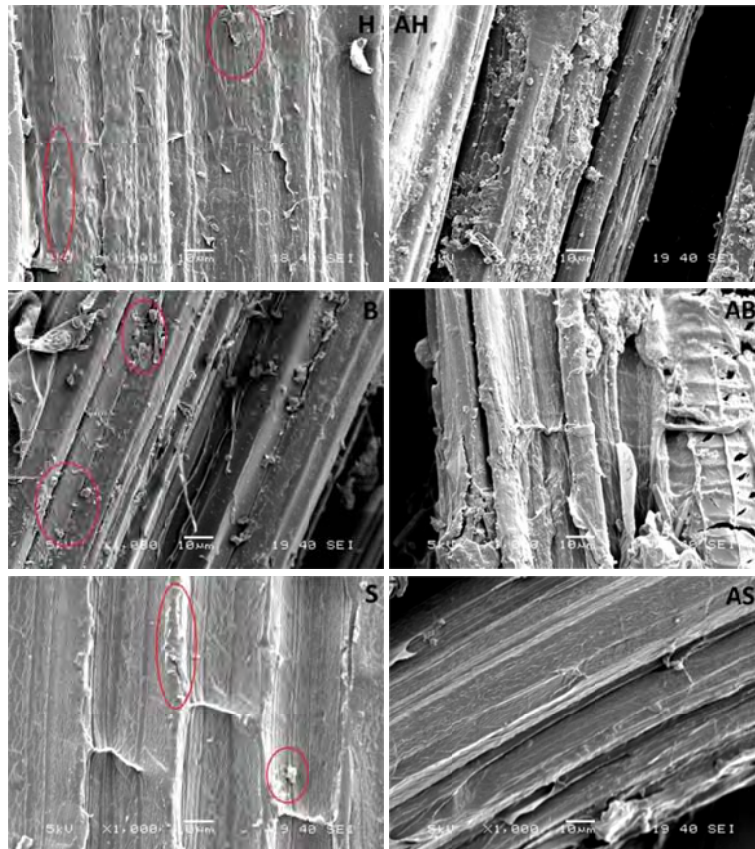
altında kendi doğal yapıları gereği floresan ışık yaymaktadır [40]. Oto-floresan adı verilen bu özellik, bitkilerin içerdiği ksantofil, karoten ve klorofil gibi farklı bitkisel biyomoleküllerinden açığa çıkmaktadır. Lignoselülozik liflerin oto-floresan karakteri lifin kimyasal ve yapısal özelliklerine aynı zamanda ışığın uyarma enerjisine bağlı olarak da değişim göstermektedir [41]. Lifler de kimyasal işleme maruz kaldıklarında kimyasal yapıda meydana gelen değişim nedeniyle farklı renkte ışık yayabilmektedirler. Çalışma kapsamında uygulanan alkali işlem selüloz esaslı liflerin selülozik olmayan bileşenlerin ve fibriller arası lignin, pektin ve hemiselüloz gibi bağlayıcı maddelerin giderilmesinde etkin olması sonucu liflerin yaydığı floresan renklerde değişim meydana getirdiği görülmektedir [56] (Şekil 11). Liflerin içerik tayini sonuçları incelendiğinde (Tablo 3), alkali işlem sonrası toplam lif kütlesi içerisinde liflerin selülozik olmayan bileşenlerinin oranının azaldığı, selüloz oranının ise arttığı görülmektedir. Alkali işlem selüloz esaslı liflerden hemiselüloz, lignin, pektin, yağlı-mumlu maddeler gibi selülozik olmayan bileşenleri gidererek ya da miktarını azaltarak temizleme etkisi yaratmaktadır. Lifin selüloz içeriğindeki artış hem lifin mukavemetini hem de lifin takviye elemanı olarak kullanıldığı kompozit malzemenin arayüzeyinde bağlanmayı artırarak kompozitin mekanik dayanımını pozitif yönde etkilemektedir [57]. Alkali işlemin liflerin içeriğinde meydana getirdiği değişim liflerin fonksiyonel gruplarında (Şekil 3-8), yüzey topografisinde (Şekil 9-10) ve verdiği floresan renklerde (Şekil 11) meydana gelen değişimler ile de desteklenmektedir.

Tablo 3. Ham ve alkali ile modifiye edilen liflerin içerik değerleri

	Ham lif		Alkali lif	
	Selüloz (%)	Diğerleri(%)	Selüloz (%)	Diğerleri (%)
Keten	69,80	30,20	82,30	17,70
Kenevir	84,20	15,80	90,00	10,00
Jüt	63,50	36,50	73,00	27,00
Hindistan cevizi	35,00	65,00	38,69	61,31
Muz	57,00	43,00	57,84	42,16
Sisal	76,00	24,00	79,30	20,70



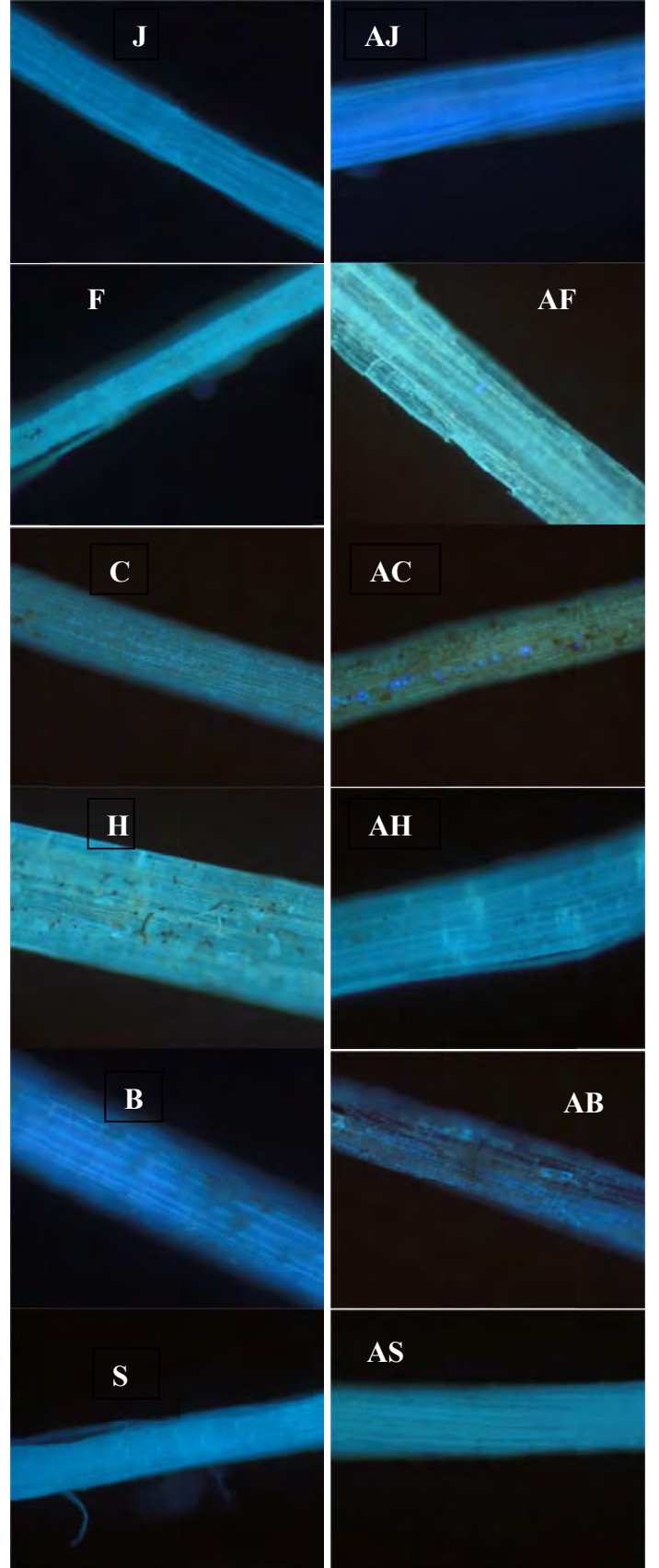
Şekil 9. Ham ve alkali ile modifiye edilen jüt, keten ve Hindistan cevizi liflerinin SEM görüntüleri (x1000)



Şekil 10. Ham ve alkali ile modifiye edilen kenevir, muz ve sisal liflerinin SEM görüntüleri (x1000)

4. SONUÇ

Son zamanlarda doğa dostu ve sürdürülebilir kavramlarının daha da önem kazanması ile birlikte selüloz esaslı liflerin kompozit malzemelerde dolgu veya takviye materyali olarak kullanılabilirliğini geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalar giderek artış göstermektedir. Bu çalışmada, kompozit malzeme üretiminde takviye lifi olarak yaygın olarak kullanılan bitkisel liflerden keten, kenevir, jüt, sisal, Hindistan cevizi ve muz liflerine alkali işlemin etkisi incelenmiştir. Alkali işlem sonucu temizleme etkisi ile birlikte liflerin selülozik olmayan bileşenleri kısmi olarak giderilmiş, hemiselüloz ve ligninde bulunan karbonil gruplarını gösteren piklerin yoğunluğunda azalma meydana gelmiştir. Lيفة fibriller arası bağlayıcı olarak bulunan bu maddelerin giderilmesi ile birlikte liflerin yüzey morfolojisinde değişim meydana gelmiş ve lif yüzeyi pürüzlülüğü artmıştır. Ayrıca bitkisel yapıların incelenmesinde yaygın olarak kullanılan floresan mikroskop altında lifler incelendiğinde, yapılarında meydana gelen kimyasal değişime bağlı olarak farklı floresan renkler de yaydığı gözlemlenmiştir.



Şekil 11. Ham ve alkali ile modifiye edilen liflerin floresan mikroskop görüntüleri

KAYNAKLAR

- Reddy, N., Yang, Y. (2005), *Biofibers from Agricultural by Products for Industrial Applications*, Trends in Biotechnology, 23(1), 22-7.
- Fiore, V., Scalici, T., Valenza, A. (2014), *Characterization of A New Natural Fiber from Arundodonax L. as Potential Reinforcement of Polymer Composites*, Carbohydrate Polymers, 106, 77-83.
- Sarkanat, M., Seki, Y., Sever, K., Durmuşkahya, C. (2014), *Determination of Properties of Althaea Officinalis L. (Marshmallow) Fibres as A Potential Plant Fibre in Polymeric Composite Materials*, Composites Part B: Engineering, 57,180-186.
- Seki, Y., Sarkanat, M., Sever, K., Durmuşkahya, C. (2013), *Extraction and Properties of Ferula Communis (Chakshir) Fibers as Novel Reinforcement for Composites Materials*, Composites Part B: Engineering, 44, 517-523.
- Indran, S., Raj, R.E. (2015), *Characterization of New Natural Cellulosic Fiber from Cissus Quadrangularis Stem*, Carbohydrate Polymers, 117, 392-399.
- Haameem, J.A.M, Abdul Majid, M.S., Afendi, M., Marzuki, H.F.A., Fahmi, I., Gibson, A.G. (2016), *Mechanical Properties of Napier Grass Fibre/Polyester Composites*, Composite Structures, 136, 1-10.
- Ridzuan, M., Majid, M.A., Afendi, M., Kanafiah, S.A., Zahri, J., Gibson, A. (2016), *Characterisation of Natural Cellulosic Fibre from Pennisetum Purpureum Stem as Potential Reinforcement of Polymer Composites*, Materials & Design, 89, 839-47.
- Seki, Y., Seki, Y., Sarikanat, M., Sever, K., Durmuşkahya, C., Bozaci, E. (2016), *Evaluation of Linden Fibre as A Potential Reinforcement Material for Polymer Composites*, Journal of Industrial Textiles, 45(6), 1221-1238.
- Bulut, Y., Erdoğan, Ü.H. (2011), *Selüloz Esaslı Doğal Liflerin Kompozit Üretiminde Takviye Materyali Olarak Kullanımı*, Tekstil ve Mühendis, 18(82), 26-35.
- Lewin, M. (2006), *Handbook of Fiber Chemistry*, 3. Baskı, Newyork: CRC Press.
- Seki, Y. (2016), *Doğal Lif Takviyeli Kompozit Liflerin Üretim ve Kullanım Özelliklerinin Araştırılması*, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Belouadah, Z., Ati, A., Rokbi, M. (2015), *Characterization of New Natural Cellulosic Fiber from Lygeum Spartum L.*, Carbohydrate Polymers, 134, 429-37.
- Baiardo, M., Frisoni, G., Scandola, M., Licciardello, A. (2002), *Surface Chemical Modification of Natural Cellulose Fibers*, Journal of Applied Polymer Science, 83(1), 38-45.
- Kalia, S., Kaith, B.S., Kaur, I. (2009), *Pretreatments of Natural Fibers and Their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites—A Review*, Polymer Engineering & Science, 49(7), 1253-1272.
- Sever, K., Sarikanat, M., Seki, Y., Erkan, G., Erdogan, Ü.H., Erden, S. (2012). *Surface Treatments of Jute Fabric: The Influence of Surface Characteristics on Jute Fabrics and Mechanical Properties of Jute/Polyester Composites*, Industrial Crops and Products, 35(1), 22-30.
- Bulut, Y., Aksit, A. (2013), *A Comparative Study on Chemical Treatment of Jute Fiber: Potassium Dichromate, Potassium Permanganate and Sodium Perborate Trihydrate*, Cellulose, 20(6), 3155-64.
- Erdoğan, Ü.H., Seki, Y., Aydoğdu, G., Kutlu, B., Akşit, A. (2016), *Effect of Different Surface Treatments on The Properties of Jute*, Journal of Natural Fibers, 13, 158-171.
- Rong, M.Z., Zhang, M.Q., Liu, Y., Yang, G.C., Zeng, H.M. (2001), *The Effect of Fiber Treatment on The Mechanical Properties of Unidirectional Sisal-Reinforced Epoxy Composites*, Composites Science and Technology, 61(10), 1437-1447.
- Cao, Y., Shibata, S., Fukumoto, I. (2006), *Mechanical Properties of Biodegradable Composites Reinforced with Bagasse Fibre Before and After Alkali Treatments*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 37(3), 423-429.
- Nam, T.H., Ogihara, S., Tung, N.H., Kobayashi, S. (2011), *Effect of Alkali Treatment on Interfacial and Mechanical Properties of Coir Fiber Reinforced Poly(Butylene Succinate) Biodegradable Composites*, Composites Part B: Engineering, 42(6), 1648-1656.
- Kaewkuk, S., Sutapun, W., Jarukumjorn, K. (2013), *Effects of Interfacial Modification and Fiber Content on Physical Properties of Sisal Fiber/Polypropylene Composites*, Composites Part B: Engineering, 45(1), 544-549.
- Andıç-Çakır, Ö., Sarikanat, M., Tüfekçi, B.H., Demirci, C., Erdogan, Ü.H. (2014), *Physical and Mechanical Properties of Randomly Oriented Coir Fiber-Cementitious Composites*, Composites Part B: Engineering, 61, 49-54.
- Orue, A., Jauregi, A., Unsuaín, U., Labidi, J., Eceiza, A., Arbelaiz, A. (2016), *The Effect of Alkaline and Silane Treatments on Mechanical Properties and Breakage of Sisal Fibers and Poly(Lactic Acid)/Sisal Fiber Composites*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 84, 186-195.
- Mwaikambo, L.Y., Ansell MP. (2002), *Chemical Modification Of Hemp, Sisal, Jute, and Kapok Fibers by Alkalization*, Journal of Applied Polymer Science, 84, 2222-2234.
- Islam, M.S., Pickering, K.L., Foreman, N.J. (2011), *Influence of Alkali Fiber Treatment and Fiber Processing on The Mechanical Properties of Hemp/Epoxy Composites*, Journal of Applied Polymer Science, 119(6), 3696-3707.
- Cai, M., Takagi, H., Nakagaito, A.N., Li, Y., Waterhouse, G.I.N. (2016), *Effect of Alkali Treatment on Interfacial Bonding in Abaca Fiber-Reinforced Composites*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 90, 589-597.
- Orue, A., Jauregi, A., Pena-Rodriguez, C., Labidi, J., Eceiza, A., Arbelaiz, A. (2015), *The Effect Of Surface Modifications On Sisal Fiber Properties And Sisal/Poly (Lactic Acid) Interface Adhesion*, Composites Part B: Engineering, 73, 132-138.
- Taib, R.M., Ariawan, D., Ishak, Z.A.M. (2014), *Effects of Alkali Treatment on the Properties of Kenaf Fiber-Unsaturated Polyester Composites Prepared by Resin Transfer Molding*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 603, 165-172.
- Saha, P., Manna, S., Chowdhury, S.R., Sen, R., Roy, D., Adhikari, B. (2010), *Enhancement of Tensile Strength of Lignocellulosic Jute Fibers by Alkali-Steam Treatment*, Biosource Technology, 101(9), 3182-3187.
- Boynard, C.A., Monteiro, S.N. ve d'Almeida, J.R.M. (2003), *Aspects of Alkali Treatment of Sponge Gourd (Luffa cylindrica) Fibers on the Flexural Properties of Polyester Matrix Composites*, Journal of Applied Polymer Science, 87(12), 1927-1932.
- Ramadevi, P., Sampathkumar, D., Srinivasa, C.V., Bennehalli, B. (2012). *Effect of Alkali Treatment on Water Absorption of Single Cellulosic Abaca Fiber*, Bioresources, 7(3), 3515-3524.

32. Edeerozey, A.M.M., Md Akil, H., Azhar, A.B., Zainal Ariffin, M.I. (2007), *Chemical Modification of Kenaf Fibers*, Materials Letters, 61(10), 2023-2025.
33. Corrales, F., Vilaseca, F., Llop, M., Gironès, J., Mendez, J.A., Mutje, P. (2007), *Chemical Modification of Jute Fibers for The Production of Green-Composites*, Journal of Hazardous Materials, 144(3), 730-735.
34. Masirek, R., Kulinski, Z., Chionna, D., Piorkowska, E., Pracella, M. (2007), *Composites of Poly(L-Lactide) with Hemp Fibers: Morphology and Thermal and Mechanical Properties*, Journal of Applied Polymer Science, 105(1), 255-268.
35. Xu, B., Cai, Z. (2008), *Fabrication of A Superhydrophobic ZnO Nanorod Array Film on Cotton Fabrics via A Wet Chemical Route and Hydrophobic Modification*, Applied Surface Science, 254(18), 5899-5904.
36. Frone, A.N., Berlioz, S., Chailan, J.F., Panaitescu, D.M. (2013), *Morphology and Thermal Properties of PLA-Cellulose Nanofibers Composites*, Carbohydrate Polymers, 91(1), 377-384.
37. Arbelaz, A., Cantero, G., Fernández, B., Mondragon, I., Gañán, P., Kenny, J.M. (2005), *Flax Fiber Surface Modifications: Effects on Fiber Physico Mechanical and Flax/Polypropylene Interface Properties*, Polymer Composites, 26(3), 324-332.
38. Basu, S., Saha, M.N., Chattopadhyay, D., Chakrabarti, K. (2009), *Large-scale Degumming of Ramie Fibre Using a Newly Isolated Bacillus Pumilus DKS1 with High Pectate Lyase Activity*, Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 36(2), 239-245.
39. Yazıcıoğlu, G. (1996), *Tekstil Mikroskopisi*, Ege Üniversitesi, İzmir.
40. Davidson, M.W., Abramowitz, M. (2002), *Optical Microscopy*, Encyclopedia of Imaging Science and Technology,
41. Hafren, J. (2007), *Excitation Wavelength-Specific Changes in Lignocellulosic Autofluorescence*, Journal of Wood Science, 53, 358-360.
42. Fluorescent probes for plant imaging (2017). <http://www.thermofisher.com/content/dam/LifeTech/Documents/PDFs/Fluorescent-Probes-for-Plant-Imaging.pdf>, Ocak, 2017.
43. Sgriccia, N., Hawley, M.C., Misra, M. (2008), *Characterization of Natural Fiber Surfaces and Natural Fiber Composites*, Composites: Part A, 39, 1632-1637.
44. Sinha, E., Rout, S.K. (2009), *Influence of Fiber Surface Treatment on Structural, Thermal and Mechanical Properties of Jute Fiber and Its Composite*, Bulletin of Materials Science, 32(1), 35-76.
45. Zhang, J., Zhang, H., Zhang, J. (2014), *Evaluation of Liquid Ammonia Treatment on Surface Characteristics of Hemp Fiber*, Cellulose, 21, 569-579.
46. Duran, H. (2016), *Bitkisel Lif Atıklarından Sürdürülebilir Selüloz Eldesi ve Karakterizasyonu*, Yüksel lisans tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
47. Bessadok, A., Langevin, D., Gouanvé, F., Chappey, C., Roudesli, S., Marais, S. (2009), *Study of Water Sorption on Modified Agave Fibres*, Carbohydrate Polymers, 76, 74-85.
48. Fan, M., Dail, D., Huang, B. (2012), *Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres*, Fourier Transform - Materials Analysis, Intech.
49. Zhou, F., Cheng, G., Jiang, B. (2014), *Effect of Silane Treatment on Microstructure of Sisal Fibers*, Applied Surface Science, 292, 806-812.
50. Kılınc, A.Ç., Atagür, M., Özdemir, O., Şen, I., Küçükdoğan, N., Sever, K., Seydibeyoğlu, O., Sarıkanat, M., Seki, Y. (2016), *Manufacturing and Characterization of Vine Stem Reinforced High Density Polyethylene Composites*, Composites Part B: Engineering, 91, 267-274.
51. Oh, S.Y., Yoo, D.I., Shin, Y., Seo, G. (2005), *FTIR Analysis of Cellulose Treated with Sodium Hydroxide and Carbon Dioxide*, Carbohydrate Research, 340(3), 417-428.
52. Reddy, K.O., Uma Maheswari, C., Shukla, M., Song, J.I., Varada Rajulu, A. (2013), *Tensile and Structural Characterization of Alkali Treated Borassus Fruit Fine Fibers*, Composites Part B: Engineering, 44(1), 433-438.
53. Motaung, T.E., Anandjiwala, R.D. (2015), *Effect of Alkali and Acid Treatment on Thermal Degradation Kinetics of Sugar Cane Bagasse*, Industrial Crops and Products, 74, 472-477.
54. Yan, L., Chouw, N., Yuan, X. (2012), *Improving the Mechanical Properties of Natural Fibre Fabric Reinforced Epoxy Composites by Alkali Treatment*, Journal of Reinforced Plastics and Composites, 31(6), 425-437.
55. Akintayo, C.O., Azeez, M.A., Beuerman, S., Akintayo, E.T. (2016). *Spectroscopic, Mechanical, and Thermal Characterization of Native and Modified Nigerian Coir Fibers*, Journal of Natural Fibers, 13(5), 520-531.
56. Rokbi, M. (2011), *Effect of Chemical Treatment on Flexure Properties of Natural Fiber-Reinforced Polyester Composite*, Procedia Engineering, 10, 2092-2097.
57. Wambua, P., Ivens, J., Verpoest, I. (2003), *Natural Fibres: Can They Replace Glass in Fibre Reinforced Plastics?*, Composites Science and Technology, 63(9), 1259-1264.