

## Liken takviyeli, soya fasulyesi yağı esaslı kaplamaların geliştirilmesi ve tekstil uygulamaları

*Improvement of lichen reinforced soybean oil based coatings and their applications on textile*

Emine Dilara KOÇAK<sup>1</sup> , Zehra YILDIZ\*<sup>2</sup> , Görkem YUMUŞAK<sup>3</sup> 

<sup>1,2</sup>Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Tekstil Mühendisliği, 34854, İstanbul

<sup>3</sup>Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, 34854, İstanbul

• Geliş tarihi / Received: 21.11.2022

• Kabul tarihi / Accepted: 03.05.2024

### Öz

Bu çalışmada soya fasulyesi yağı esaslı, UV ışınları ile kürlenebilen bir oligomer sentezlenmiş ve bu oligomer liken partikülleri ile takviye edilerek kaplama formülasyonları hazırlanmıştır. Geliştirilen kaplama formülasyonları pamuk kumaşlar üzerine çevre dostu bir kaplama malzemesi olarak uygulanmış ve çevre dostu bir yöntemle (UV ışınları ile) kürlenmiştir. Liken partikülleri, kaplama malzemesi ile pamuk kumaş arasında bağlanma mekanizmasını geliştirmek ve sonucunda mekanik özellikleri iyileştirmek amacı ile kullanılmıştır. Liken ve oligomer arasındaki uyumu arttırmak için liken partiküllerinin yüzeyi çevre dostu iki yöntemle (enzimatik ve UV ışınları) modifiye edilmiştir. Sentezlenen biyo-esaslı oligomer Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) ve proton nükleer manyetik rezonans (<sup>1</sup>H NMR) spektroskopileri, modifiye edilen liken partikülleri ise X-ışını kırınım difraktometresi (XRD) ile karakterize edilmiştir. Biyo-esaslı kaplama formülasyonları ile kaplanan pamuk kumaşlar ışık mikroskobu ile incelenmiş, mekanik özelliklerini tespit etmek amacıyla mukavemet ve sürtünme dayanımı testleri gerçekleştirilmiştir. Tüm bulgular değerlendirildiğinde biyo-esaslı kaplama malzemesi ile kaplanan pamuk kumaşların, geleneksel petrokimyasal kaplı dış mekân tekstillerine (tente, branda vb.) çevre dostu malzeme ve yöntemle üretilen bir alternatif olarak kullanılabilirliği sonucuna ulaşılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Biyo-esaslı oligomer, Liken, Pamuk kumaş, UV-kürleme, Yüzey modifikasyonu

### Abstract

*In this study, a soybean oil-based, UV-curable oligomer was synthesized and then included in coating formulations together with lichen particles. The prepared coating formulations were applied on cotton fabrics as an environmentally friendly coating material and cured by a green process (UV-curing). The lichen particles were employed in order to enhance the bonding mechanism between the cotton fabric and coating material by improving the overall mechanical properties as well. For a better compatibility between the lichen particles and oligomer, the lichen surfaces were modified by two different green process (enzyme and UV-light). The synthesized oligomer was characterized by Fourier transform infrared (FTIR) and proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H NMR) spectroscopies, respectively. The surface modified lichen particles were characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis. After the application of bio-based coating formulations, the coated UV-cured fabrics were characterized in terms of surface characteristics and mechanical properties by using light microscopy, tensile, and abrasion resistance testing. According to the overall results, the coated and UV-cured cotton fabrics can be used as an environmentally friendly alternative in terms of coating material and technique, to the conventional petrochemical-coated outdoor textiles (tarpaulin, tent fabric etc.).*

**Keywords:** Bio-based oligomer, Lichen, Cotton fabric, UV-curing, Surface modification.

\*Zehra YILDIZ; zehra.yildiz@marmara.edu.tr

## 1. Giriş

### 1. Introduction

Lamine edilmiş/kaplanmış kumaşlar, alev, kimyasal, nem, mantar, UV-ışığı gibi spesifik koşullara dayanım gösterebilen, genellikle çadır bezi, branda, tente, çanta kumaşı, kamyon örtüsü vb. amaçlı kullanılabilen tekstil yüzeyleridir. Geleneksel lamine edilmiş kumaş üretiminde takviye edici yüzey genellikle pamuk kumaş iken reçine (matriks) yüzey petrokimyasal esaslı, biyo-bozunur olmayan genellikle yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), polivinil klorür (PVC), etilen vinil asetat (EVA), akrilik, poliüretan (PU) gibi bir polimer olmaktadır (Aliverdipour, vd., 2020; Sayem, vd., 2020). Lamine edilmiş kumaş üretimi, sürdürülebilir üretim metodolojileri ve çevre/insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere sebep olan ısı enerjisi, çözücü ve su kullanımını gerektirmektedir. Bu nedenle geleneksel lamine edilmiş kumaş üretimine alternatif olabilecek, temiz, çevreci, su/çözücü kullanımını azaltıcı ya da gerektirmeyen, yeni teknolojilerin araştırılması önem arz etmektedir. Bitkisel yağlar, polimer sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılabilir nitelikte olup, petrokimyasal esaslı monomere alternatif olarak tercih edilebilecek bileşiklerdir. Bunun yanı sıra, bitkisel yağların zehirsiz ve ucuz olması, uçucu olmaması, ticari olarak bol miktarda sunulabilmesi ve biyo-bozunur olması gibi özellikleri de bitkisel yağların önemini arttırmaktadır. Bitkisel yağlar arasında soya fasulyesi yağı, ucuz oluşu, bol miktarda bulunuyor olması ve düşük toksisite göstermesi gibi nedenlerle, ticari ve bilimsel çalışmalarda sıklıkla tercih edilmektedir (Baştürk, vd., 2013).

Fotokürleme teknolojisi, yüksek kütle verimi ile hızlı ve düşük sıcaklıklarda kürlenebilme, toksik çözücü/su içermeme gibi üstün özellikler gösteren, geleneksel lamine edilmiş/kaplanmış kumaş üretimine alternatif teşkil edebilecek bir yöntemdir. Tipik bir fotokürlenebilen kaplama formülasyonu üç komponentten oluşmaktadır; fotobaşlatıcı, reaktif seyreltici ve reaktif oligomer. Kaplama formülasyonunun performansını belirleyen, istenilen fonksiyonel gruplara sahip reaktif oligomerin dizayn edilmesi, fotokürlenebilen çalışmalarda en önemli kilit unsurdur (Yildiz, vd., 2018).

Liken, tekstil endüstrisinde kaplama formülasyonlarında takviye elemanı olarak kullanılabilir potansiyele sahip ekolojik, lignoselülozik malzemelerden biridir. Likenlerin kullanım alanları arasında sağlık, gıda, kozmetik ve tekstil sektörü bulunmaktadır (Elkhateeb, vd., 2022; Räisänen, 2023). Yapılan çalışmalarda genellikle likenlerin boyama işlemlerinde kullanımı araştırılmıştır. Yapılan bir çalışmada, Hindistan'ın Gharwal Bölgesi'nden on bir farklı liken türü toplanmış, bu likenlerden kaynar su, amonyak fermantasyon ve di-metil sülfoksit ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak boyarmadde eldesi araştırılmıştır. Likenlerden elde edilen turuncu, sarı, mavi-gri, mor ve kahverengi renklerdeki boyarmadde bileşikleri, ipek ve süper emici pamuk renklendirilmesinde kullanılmıştır. Boyarmaddelerin yıkama ve güneş ışığı haslıkları araştırılmıştır. Boyama sırasında mordan kullanılmaması nedeni ile tüm boyanmış ürünlerin güneş ışığı haslıkları düşük bulunmuştur. Boyarmadde ekstraksiyonunda en ekili yöntemin amonyak fermantasyonu olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Shukla, vd., 2014). Başka bir çalışmada ise ultrasonik enerji ve hafif mordanlar kullanarak ipek kumaşın Yeni Zelanda'da yaygın olarak yetişen *Sticta Coronata* likeni ile boyanması incelenmiştir. Mordanlama maddesi olarak çevre kirliliğine sebep olan metal tuzlarının yerine şap ve Hint helvası otunun birlikte kullanımı sonucu liken boyarmaddesiyle ipek boyamacılığında yüksek renk haslıklarına ulaşılmıştır (Mansour, vd., 2011). Likenin boyarmadde olarak kullanıldığı başka bir çalışmada ise ipek kumaşlar *parmotrema praesorediosum* adlı liken türüyle bej, kahverengi ve sarının farklı tonlarında boyanmışlardır. Likenlerden boyarmadde eldesi; kaynatma, mikrodalga destekli ekstraksiyon ve mikrodalga enzim destekli ekstraksiyon yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Boyama sonrası ipek kumaşların yıkama, sürtünme ve ışık haslığı gibi özellikleri incelenmiştir. Araştırma sonuçları, mikrodalga enzim destekli ekstraksiyon yönteminin daha yüksek boyarmadde absorpsiyonuna sahip olduğunu ve mikrodalga gücünün artmasının boya verimini arttırdığını göstermiştir (Mohamed, vd., 2014). Ayrıca başka bir çalışmada, yenilenebilir doğal boyarmadde kaynağı olarak bir liken türü olan *Candelariella reflexa* karaçam gövdesinden elde edilmiş, tiftik liflerinin boyanmasında kullanılmıştır (Eyupoglu, vd., 2022). Likenlerin boyarmadde olarak kullanımının yanı sıra yeşil kimya girişimi doğrultusunda boyarmadde (metilen mavisi) içeren bir sulu çözeltiden boyarmaddenin ölü likenler kullanarak biyosorpsiyon ile uzaklaştırılması çalışması da gerçekleştirilmiştir (Koyuncu, vd., 2020). Literatür araştırması ışığında likenin genel olarak tekstil boyamacılığında kullanımı ile ilgili örnekler yer almakta olup, likenin bir kaplama formülasyonu ve tekstil yüzeyi arasında bağlayıcı madde/yapışmayı artırıcı madde olarak kullanımı ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Likenlerin tekstil endüstrisinde kullanımlarını geliştirmek ve yüzey özelliklerini iyileştirmek amacı ile diğer selülozik maddelerde olduğu gibi liken yüzeyine modifikasyon işlemleri uygulanabilir. Bu modifikasyon

işlemleri ile liken yüzeyindeki vaks, pektin, yağ gibi hidrofobik karakterli safsızlıkların giderilmesi sonucu, liken-kaplama tabakası arasındaki uyumun ve bağlanmanın artırılması amaçlanmaktadır. Literatürde selüloz esaslı malzemelerin yüzey modifikasyonu ile ilgili pek çok yayın bulunmakta olup bu çalışmalar genel olarak yüksek miktarlarda toksik bileşiklerin (alkali, asit vb.) ve suyun kullanıldığı kimyasal yöntemlerdir (Kathirselvam, vd., 2019; Nakagaito, vd., 2008; Prihatiningtyas, vd., 2021). Bu çalışmada ise çevre dostu yüzey modifikasyon işlemlerinin kullanımı hedeflenmiş, bu bağlamda liken partikülleri pektinaz enzimi ve UV ışınları ile modifiye edilmiştir. Tekstil endüstrisinde enzimler pişirme, ağartma, haşıl sökme, kot kumaşlarda aşındırma ve yüzey parlatma gibi pek çok farklı amaç için kullanılmaktadır. Enzimatik işlem, sürdürülebilir ve çevre dostu oluşu, lif yüzeyinde deformasyona yol açmaması ve az enerji gerektirmesi gibi üstün özellikleri olan bir yüzey modifikasyon yöntemidir (Silverstein, vd., 2007; Stanesco, vd., 2010). UV ışık altında selülozik malzemeler oksidatif modifikasyon sonucu bozunma ve parçalanmaya uğrarlar. Bunun sonucunda selüloz yüzeyi, dış katmandaki selülozik olmayan safsızlıkların bozunması sonucu daha fibriler hale gelmektedir. Yapılan bir çalışmada pamuk kumaşlar alkali işlem (merserizasyon) ve UV ışık yöntemi ile modifiye edilmiş, kumaşların mekanik özellikleri ve şişme davranışları incelenmiştir. Merseziyasyon işleminin mekanik özellikleri geliştirmede daha etkili olduğu, UV ışık ile modifikasyonun ise pamuğun şişme/emicilik davranışını geliştirmede daha başarılı olduğu görülmüştür (Zuber, vd., 2012). Başka bir çalışmada ise merseziyasyon ve UV ışık yöntemi ile modifiye edilen pamuk kumaşların reaktif boyarmaddeler ile boyanması sonucu renk özellikleri incelenmiştir. UV ışık ile modifiye edilen pamuk kumaşların merseziye edilip boyanan kumaşlara kıyasla boyarmadde alımlarının ve renk haslıklarının daha iyi olduğu gözlenmiştir (Bhatti, vd., 2012).

Bu çalışmada biyo-esaslı bir malzeme (soya fasülyesi yağı) kullanarak, çevre dostu bir kaplama yöntemi olan fotokürlenme ile dış mekân tekstili olarak kullanılabilir bir kaplamalı kumaş geliştirilmesi hedeflenmiştir. Biyo-esaslı oligomer ile kumaş yüzeyi arasındaki bağlanmayı ve kaplama performansını arttırmak amacı ile lignoselülozik bir malzeme olan liken partiküllerinin kullanımı önerilmiştir. Likenin kaplama formülasyonuna daha iyi entegre olabilmesi amacı ile liken yüzeyleri çevre dostu iki teknik ile (enzimatik işlem ve UV işlem) modifiye edilmiştir. Sentezlenen biyo-esaslı oligomer, FTIR ve <sup>1</sup>H NMR spektroskopileri ile analiz edilmiştir. Yüzey işlemleri sonrası liken yapısındaki kristal faz değişimleri XRD ile gözlenmiştir. Kaplanan kumaşların sürtünme direnci ve mukavemet değerleri incelenmiştir.

## 2. Materyal ve metod

### 2. Material and method

#### 2.1. Malzemeler

##### 2.1. Materials

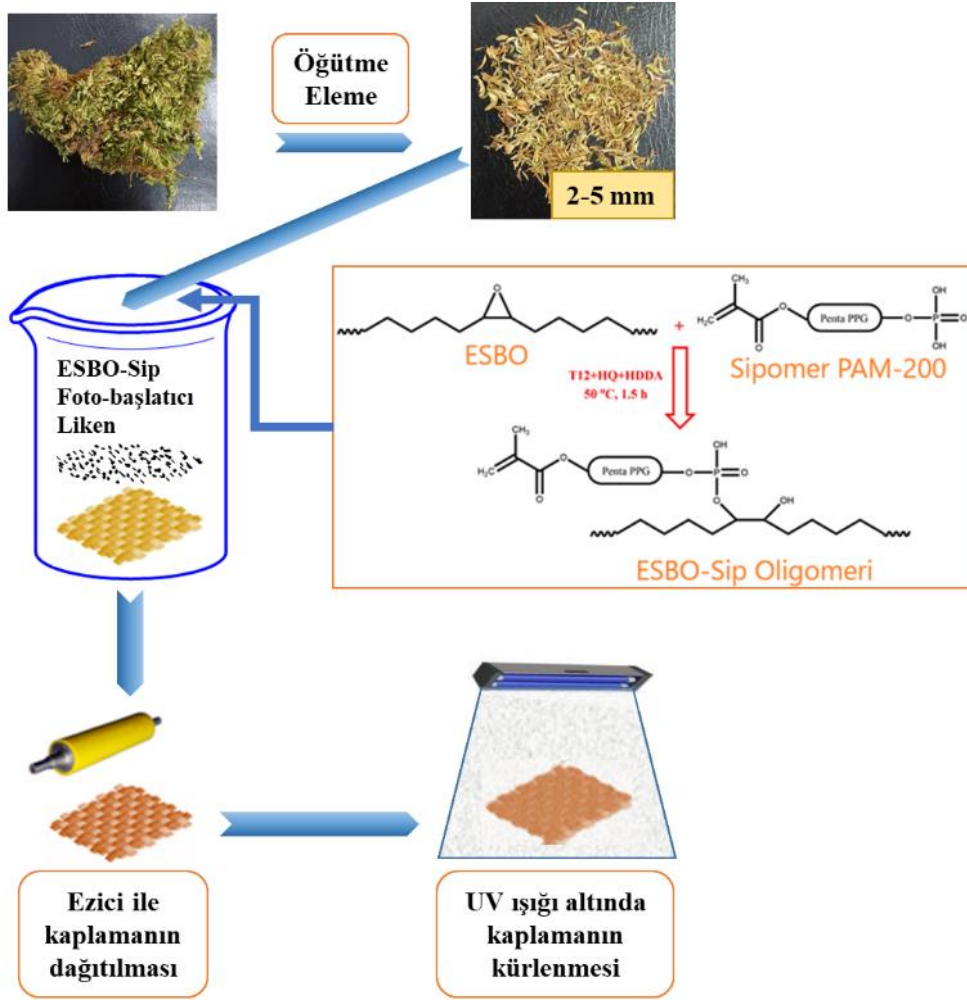
Etanol, 1,6-hekzan diol diakrilat (HDDA, reaktif seyreltici), ESBO (MW=952 g/mol, EEW=232 g/equ.), tetraetil amonyum bromit, perklorik asit (HClO<sub>4</sub>), asetik asit, kristal violet ve fenoltalein indikatörü, potasyum hidroksit (KOH), dibütil tin dilaurat (T12, katalizör), hidrokinon (HQ, inhibitör) Merck'den temin edilmiştir. Omnirad® 380 foto başlatıcı (fenilbis (2,4,6-trimetil benzoil) fosfin oksit) IGM Resins firmasından ve Sipomer PAM-200 (penta polipropilen glikol (PPG) monometakrilat fosfat Solvay firmasından alınmıştır. 135 g/m<sup>2</sup> gramajlı, 42 çözgü/cm, 30 atk/cm sıklığında bezayağı, haşılı sökülmiş, ağartılmış, boyamaya hazır pamuk kumaşlar yerel bir üreticiden temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan likenler, Bolu, Türkiye bölgesinden toplanan çam ağacı likenleridir. Non-iyonik ıslatıcı madde (Uniwett HGA) ve pektinaz enzimi (Scourzyme L Novozymes) Alfa Kimya'dan satın alınmıştır.

#### 2.2. Soya fasulyesi esaslı oligomerin sentezi

##### 2.2. Synthesis of soybean oil-based oligomer

Epokside edilmiş soya yağının (ESBO) fosfor içeren Sipomer PAM-200 monomeri ile reaksiyonu, yuvarlak altlıklı balonda, manyetik karıştırıcı ile azot altında gerçekleştirilmiştir. ESBO:Sipomer PAM-200 mol oranı, önceki çalışmalarda elde edilen verim düşünüldüğünde, 1:0.5 olarak ayarlanmıştır. Öncelikle ESBO ve toplam ESBO+Sipomerin %30' u kadar reaktif çözücü (HDDA) balona yüklenmiştir. Daha sonra başka bir beherde Sipomer içerisinde 3 damla T12 katalizörü ve 300 ppm HQ (inhibitor) ultrasonik banyoda çözündürülmüş ve balona damla damla eklenmiştir. Reaksiyon ilk 30 dakika oda sıcaklığına daha sonra 1.5 saat de 50 °C' de tamamlanmıştır. Reaksiyonun tamamlandığı epoksit ("[ASTM D1652-11e1, Standard Test Method for Epoxy Content of Epoxy Resins](#), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, [www.astm.org.](#)," 2011) grup

titrasyonu ile anlaşılmıştır. ASTM standardına göre yapılan bu titrasyon işleminde sabit bir değer elde edildiğinde sentez sonlandırılmıştır. ESBO ve Sipomer ile elde edilen ESBO-Sip oligomerinin sentez şeması Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. ESBO-Sip oligomerinin sentez şeması  
Figure 1. Synthesis scheme of the ESBO-Sip oligomer

### 2.3. Liken partiküllerinin yüzey modifikasyonu

#### 2.3. Surface modification of lichen particles

Bu çalışmada, kaplamada kullanılacak olan oligomerin liken partikülleri ile uyumunu arttırmak için, liken yüzeyine yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Yüzey modifikasyonu sayesinde likenlerin yapısındaki kristal fazların değişime uğraması sonucu kaplama formülasyonu ile uyumunun artması amaçlanmıştır. Liken selülozik esaslı bir malzemedir ve hücrelerinin en dış kısmında yağ ve vakslardan oluşan ince bir tabaka bulunur. Bu ince mumumsu yüzey, reçine ile oligomer arasındaki bağlanmayı engeller. Yüzey modifikasyonu sayesinde bu dıştaki mumumsu yüzey bozundurulur ve yüzey daha pürüzlü ve fibriler hale getirilir. Bu sayede reçine ve likenin birbirine daha iyi tutunması sağlanır. Yüzey modifikasyonu olarak çevre dostu iki yöntem olan enzimatik yöntem (pektinaz) ve UV ışık metodu uygulanmıştır.

Yüzey modifikasyonu işlemlerinden önce liken partikülleri paslanmaz çelik dokuma tel elek (gözenek boyutu 2-5 mm) ile elenerek, ortalama boyutsal stabilitesi sağlanmıştır. Pektinaz enzimi banyo oranı 1:40 oranında, ağırlıkça % 1.8 pektinaz enzimi ve 0.2 mL/L ıslatıcı madde kullanılarak hazırlanmıştır. Ortamın pH'ı 8.2-8.5 aralığına NaOH çözeltisi ile ayarlanmıştır. Banyo sıcaklığı 55 °C'de 30 dk. 250 rpm'de liken partikülleri banyo içerisinde karıştırılmıştır. 80 °C'de 10 dk. liken partikülleri distile su ile yıkanmış, standart atmosfer koşullarında (20±2 °C sıcaklık ve %65 nisbi nem) 24 saat süre ile kurutulmuştur. UV ışık metodunda liken partikülleri, UV-kabini (Cole-Parmer UVP Longwave UV kürleyici 115 VAC modeli, 365 nm dalga boyunda) içerisinde 1 saat süre ile UV ışığı altında bekletilmiştir.

## 2.4. Pamuk kumaşların kaplanması

### 2.4. Coating process of the cotton fabrics

Kumaş kaplama işlemi Şekil 1'de görülmektedir. Kaplama formülasyonu, sentezlenen ESBO-Sip oligomeri, foto başlatıcı (%3) ve liken partikülleri (ham/UV işlemlili/enzimatik işlemlili) birlikte karıştırılarak bir kristalizuar içerisinde hazırlanmıştır. Foto başlatıcı, formülasyon içerisinde ultrasonik banyo yardımı ile çözüldürülmüştür. Pamuk kumaşlar kaplama formülasyonuna daldırılmış, emdirme işlemi sonrası fazla kaplama malzemesinin uzaklaştırılması ve tam emdirmenin sağlanabilmesi amacı ile 500 g'lık bir ezici silindir (roller) yardımıyla manuel olarak ezilmiş, bu sayede kaplamanın yüzeye homojen olarak dağılımı sağlanmıştır. Kaplanan kumaş, UV kürlenme işlemi sırasında havanın oksijeninin radikal oluşumunu engelleyici etkisini önlemek amacı ile kilitli PE poşet içerisinde UV kabininde her iki yüzünden 2 dk. süre ile oda sıcaklığında kürlenmiştir.

## 2.5. Karakterizasyon

### 2.5. Characterization

ESBO-Sip oligomerinin kimyasal analizi FTIR (Perkin Elmer Spectrum-100 ATR FTIR) ve <sup>1</sup>H NMR (Bruker AMX 500 MHz NMR, dimetilsülfoksit içinde ve tetrametil silan referansı kullanarak) spektroskopileri ile gerçekleştirilmiştir. Yüzey modifikasyonu sonrası selülozik liken partiküllerinin kristal değişimlerini incelemek amacı ile XRD paternleri (0.01° adım boyutu ve 0.1 saniye adım süresi ile 10-30° ölçüm aralığında, OriginPro 7.0 yazılımı ile Bruker-D2 Phaser X-ışını kırınım cihazında, Cu K $\alpha$  radyasyon;  $\lambda=0.15418$  nm) kullanılmıştır. Liken partiküllerinin kristalinite yüzdeleri DIFFRAC.EVA V3.1 yazılımı kullanılarak hesaplatılmıştır. Yüzey modifikasyonu sonrası liken partikülleri ve kaplama işlemi sonrası kumaşların yüzeyleri, sırasıyla 400 ve 40 kat büyütme altında, ışık mikroskopunda (Olympus Bx51) incelenmiştir. Kopma yükü ve uzama değerleri ise Instron 4411 mukavemet ölçüm cihazında yapılmıştır ("[ISO 13934-1:2013 Textiles — Tensile properties of fabrics — Part 1: Determination of maximum force and elongation at maximum force using the strip method,](#)" 2013). Aşınma direnci testi, kaplama malzemesi ile pamuk kumaş arasındaki yapışma özelliklerini incelemek amacı ile Martindale piling ve sürtünme test cihazında (zımpara ile 100 devir aşınma sonrası ağırlık kaybı kaydedilerek) gerçekleştirilmiştir ("[ISO 5470-2:2021 Rubber- or plastics-coated fabrics — Determination of abrasion resistance — Part 2: Martindale abrader,](#)" 2021). Aşınma direnci testinde, kumaş gramajı 500 g/m<sup>2</sup>'nin altında olduğu için test numunesi PU köpük malzeme ile desteklenmiştir.

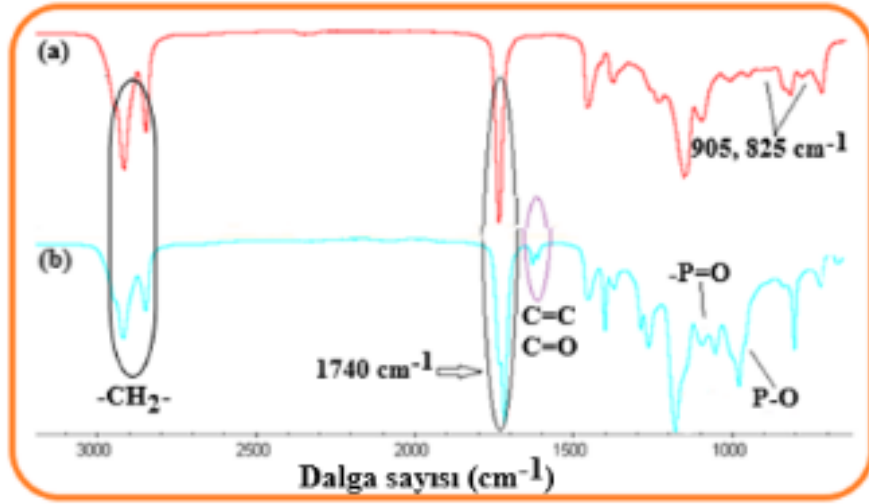
## 3. Bulgular ve tartışma

### 3. Results and discussion

#### 3.1. ESBO-Sip oligomerinin karakterizasyonu

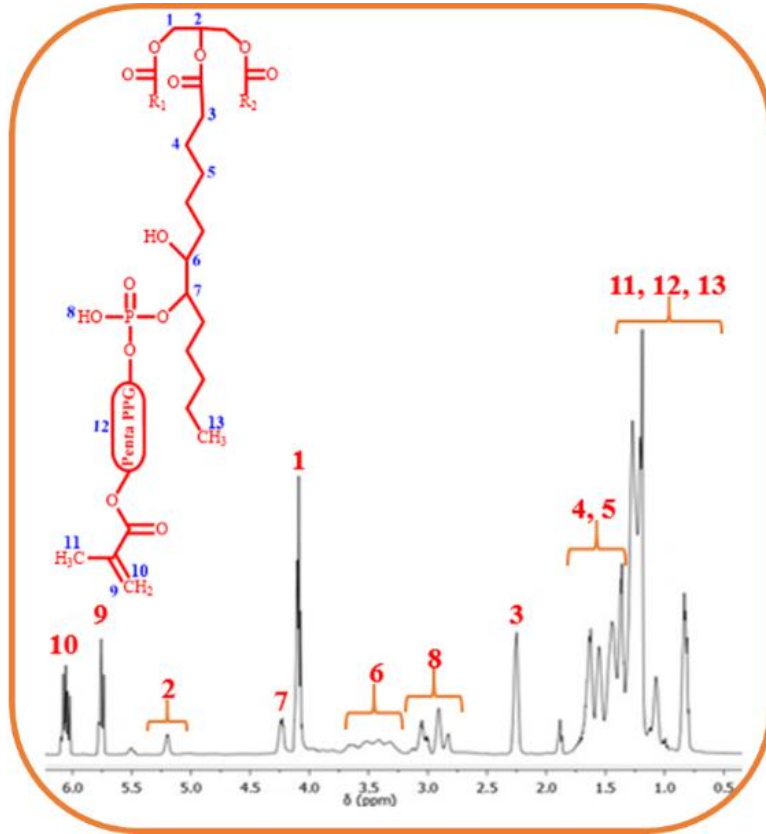
##### 3.1. Characterization of the ESBO-Sip oligomer

ESBO ile Sipomer PAM-200 bileşiği arasındaki reaksiyon sırasında, oligomerin oluşumunu kontrol etmek amacı ile periyodik olarak epoksit değeri titrasyon ile kaydedilmiştir. ESBO üzerindeki epoksit grupları halka açılması reaksiyonu sonucu tükendiği için epoksi eşdeğer ağırlığı (EEW) işlem boyunca artmakta, epoksit grup miktarı azalmaktadır. EEW değeri 1 g epoksit gruba eşdeğer miktarı içeren ESBO-Sip oligomeri miktarıdır. Bu değer reaksiyon başında 232 g/eq. iken reaksiyon sonunda 380 g/eq. olarak kaydedilmiştir. EEW değerinin artışı epoksit gruplarının azaldığını göstermektedir. Bu değer sabitlendiğinde reaksiyon sonlandırılmıştır. Elde edilen ESBO-Sip oligomeri FTIR ve <sup>1</sup>H NMR spektroskopileri ile karakterize edilmiştir. Şekil 2'de ESBO ve ESBO-Sip oligomerlerinin FTIR spektrumları görülmektedir. Buna göre soya yağının trigliseritlerindeki karakteristik ester gerinim titreşim piki (C=O) 1740 cm<sup>-1</sup>'de, her iki spektrumda da gözlenmiştir. Ayrıca 2840-2980 cm<sup>-1</sup>'deki pikler ESBO'nun karakteristik alifatik -CH<sub>2</sub>- grup pikleridir. Sipomer ile reaksiyon sonucu ESBO-Sip oligomerinin spektrumunda 825 ve 905 cm<sup>-1</sup>'de yer alan epoksit (oksiran) grup pikleri kaybolmuştur. Bunun yanı sıra 809 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen C-H eğilme titreşim piki de epoksit halka açılma reaksiyonunun tamamlandığını göstermektedir. ESBO-Sip spektrumunda 996 cm<sup>-1</sup>'de (P-O), 1243 cm<sup>-1</sup>'de (P=O), ve 1100 cm<sup>-1</sup>'de (fosfat ester titreşimi) gözlenen piklerin tamamı fosfor içeren Sipomer monomerinin oligomer yapısına dahil olduğunu göstermektedir. Akriyat fonksiyonunun varlığını gösteren akriyat grup pikleri de 1619 ve 1636 cm<sup>-1</sup>'de (CH=CH<sub>2</sub>) gözlenmiştir (Baştürk et al., 2013; Çakmakçı, 2017; Y. Wu, vd. , 2019).



Şekil 2. ESBO (a) ve ESBO-Sip (b) oligomerlerinin FTIR spektrumları  
 Figure 2. FTIR spectra of ESBO (a) and ESBO-Sip (b) oligomers

Şekil 3’de ESBO-Sip oligomerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu görülmektedir. Buna göre Sipomer PAM-200 oligomerinin metakrilat grup protonları 5.59-5.60 ppm ( $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  trans) ve 6.10-6.18 ppm ( $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  cis) bölgelerinde gözlenmektedir. Metakrilat grubunun, penta PPG’ün ve doymuş trigliserit gruplarının metil protonları 0.82-1.45 ppm bölgesinde kaydedilmiştir. Ayrıca trigliseritlerin karakteristik metin ve metilen protonları 4.1-4.3 ppm ve 5.1-5.3 ppm bölgelerindedir. Allilik pozisyonundaki protonlar 2.4 ppm’dedir. ESBO zincirinin metilen protonları 1.45-1.70 ppm aralığında yer almaktadır. Fosfor gruplarının alifatik -OH protonları 2.8-3.2 ppm aralığında kaydedilmiştir. 4.35 ppm’deki metin piki ve 3.3-3.6 ppm aralığındaki hidroksil proton pikleri, reaksiyon sonucu epoksit halkalarının açıldığını doğrulamaktadır (Liu, vd., 2011; Uysal, vd., 2017; Q. Wu, vd., 2018).



Şekil 3. ESBO-Sip oligomerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu  
 Figure 3.  $^1\text{H}$  NMR spectra of ESBO-Sip oligomer

### 3.2. Modifiye edilmiş liken partiküllerinin karakterizasyonu

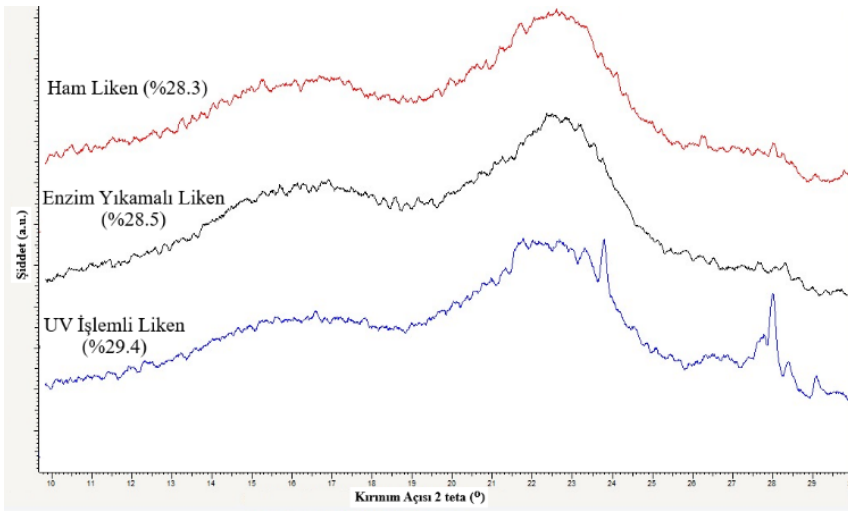
#### 3.2. Characterization of the surface modified lichen particles

Şekil 4'te ham liken ve yüzey modifikasyon işlemleri sonrasındaki likenlerin ışık mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Buna göre ham likende partikül yüzeyinde bulunan selüloz esaslı olmayan safsızlıklar, UV ve enzimatik işlem sonrası uzaklaşmış ve yüzeyde adezyona yardımcı olacak pürüzlü bir yüzeyin oluştuğu görülmüştür. Selülozik partiküllerde (kenaf vb.) yüzey modifikasyonu sonrası benzer bulgular literatürde de elde edilmiştir (Mıstık, vd., 2016). Pektinaz enzimi ve UV ışınları ile yapılan yüzey modifikasyonu sonucu liken yüzeylerinde fibrilleşme meydana gelmiş, reçine ile bağlantı yapabilecek yüzey alanı miktarı artmıştır. Selülozik liflerin pektinaz enzimi ile fibrilleşmesine yönelik literatürde de çalışmalar mevcuttur (Yıldız, 2022).

XRD paternlerinde geniş ve yayvan pikler amorf bölgelerin varlığından sorumlu iken dar ve sivri pikler ise kristalin alanların varlığını göstermektedir. Yüzey modifikasyonu sonucu lignoselülozik liken partiküllerinin yüzeyinde meydana gelen pürüzlülük ve fibrilleşme sonucu, selülozun kristal yapısında değişiklikler meydana gelmekte, bunun sonucunda karakteristik selüloz XRD piklerinin yoğunlukları değişmektedir. Şekil 5'te ham liken, UV ışınları ve pektinaz enzimi ile yüzeyi modifiye edilen liken numunelerinin XRD paternleri ve kristalinite değerleri (%) görülmektedir. Buna göre karakteristik selüloz pikleri her üç liken örneğinde de  $14.7^\circ$ ,  $16.8^\circ$  ve  $22.7^\circ$ 'lerde farklı şiddetlerde gözlenmektedir. Pik şiddetlerindeki değişim, yüzey modifikasyonu sonucu meydana gelen fibrilleşme ve liken yüzeyindeki selüloz yapısında olmayan amorf karakterli safsızlıkların giderilmesi sonucu selüloz kristallerinde meydana gelen yapısal değişim ile açıklanabilir (Gupta, vd., 2013; Rowe, vd., 2018). Amorf/kristalin alan dağılımı açısından incelendiğinde ise ham likende daha geniş ve yayvan pikler, UV ve enzim işlemleri ile yüzey modifikasyonu sonucu kısmen daralmıştır. Diğer bir deyişle yüzey modifikasyonu sonucu lignoselülozik yapıdaki liken partiküllerinin dış yüzeyindeki amorf yapıda olan safsızlıkların uzaklaşması sonucu kristalin alan oranı artmış, amorf karakter ise azalmıştır. Kristalinite değerleri incelendiğinde, ham likendeki % 28.3'lük kristalinite değeri enzim ve UV işlem sonrası sırasıyla % 28.5 ve % 29.4 değerlerine ulaşmıştır. UV işlem ile yüzeyi modifiye edilen likenin kristalin alanlarının UV ışınlarına maruz bırakılan likene göre daha fazla olduğu görülmektedir. Aynı zamanda UV işlemlili likenin selüloz mikrofibrillerindeki kristal yapıyı kuvvetlendirdiği ve arttırdığı söylenebilir.



Şekil 4. Ham liken ve yüzey modifikasyonu sonrası likenlerin ışık mikroskobu görüntüleri (x400).  
Figure 4. Light microscopy images of raw lichen and surface modified lichens (400x).

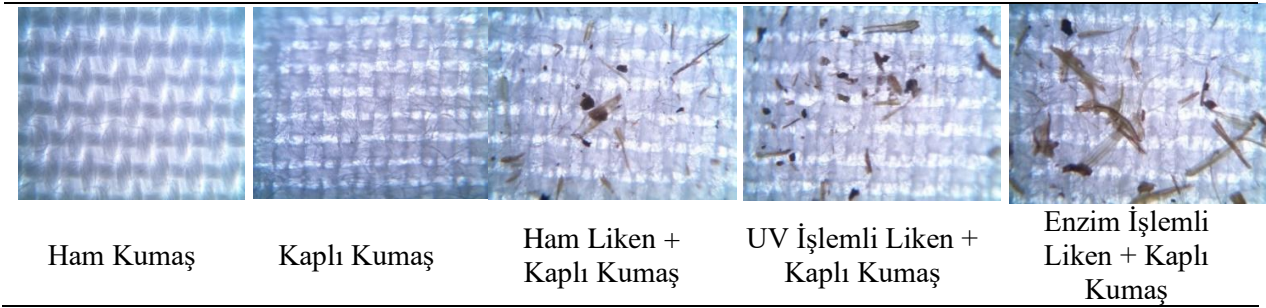


**Şekil 5.** Ham liken ve yüzey modifikasyonu uygulanmış likenlerin XRD paternleri  
**Figure 5.** XRD patterns of raw lichen and surface modified lichens

### 3.3. Kaplanmış kumaş yüzeylerinin karakterizasyonu

#### 3.3. Characterization of the coated fabrics

Şekil 6’da ham kumaş, likenli ve likensiz kaplama uygulanmış kumaşların ışık mikroskobu görüntüleri yer almaktadır. Buna göre ESBO-Sip ile kaplanmış kumaşın belirgin ve açık olan gözenekleri küçülmüş ve kısmen kaybolmuştur. Kaplama malzemesine ham liken ilave edilerek kumaş kaplandığında liken partiküllerinin yüzeyde heterojen bir dağılım gösterdiği görülmüştür. Bununla birlikte ön işlem yapılmış liken partikülleri içeren kaplamaların daha homojen bir dağılım oluşturduğu gözlenmiştir. Yüzey modifikasyonu ile liken partiküllerinin dış yüzeyinde bulunan mumumsu tabaka uzaklaştırılmış/bozundurulmuş dolayısı ile likenlerin reçine içerisinde homojen dispers olabilme yeteneği artmıştır. UV ve enzimatik işlemler kıyaslandığında enzim ile işleme alınan liken partiküllerinde fibrilleşmenin/açılmanın daha fazla olduğu, dolayısı ile kumaş yüzeyine daha iyi bir adezyon sağladığı görülmektedir. Bu durum XRD analizinde bulunan, enzim ile işlenmiş likenlerin UV işlemlili olanlara göre daha fazla amorf karakterli olması sonucu ile de örtüşmektedir. Amorf alanlardaki polimer zincirleri daha çok serbest hacme dolası ile de kaplama formülasyonu ile etkileşime girebilecek daha çok aktif yüzeye sahiptir. Bu yüzden kaplama yüzeyi ile uyum düşünüldüğünde enzim işlemi ile yüzey modifikasyonunun UV işleme göre daha başarılı olduğu söylenebilir.



**Şekil 6.** Ham kumaş ve kaplama işlemi sonrası kumaş yüzeylerinin ışık mikroskobu görüntüleri (x40).  
**Figure 6.** Light microscopy images of raw fabric and coated fabric surfaces (40x).

Tablo 1’de ham kumaş ve kaplanmış UV kürlenmiş kumaş kompozisyonlarının kopma yükü ve sürtünme direnci test sonuçları görülmektedir. Buna göre ham pamuk kumaşın kopma yükü ESBO-Sip oligomeri ile kaplandıktan sonra artmıştır. Kopma yükündeki bu artış, selülozik kumaşın hidroksil grupları ile soya yağı trigliseritlerinin karbonil grupları, Sipomer PAM-200 bileşiğinin karbonil ve fosfat ester grupları ve epoksit halka açılma reaksiyonu sonucu oluşan hidroksil grupları arasında oluşan bağlanma mekanizması ile açıklanabilir. Bu bağlanma mekanizması Şekil 7’de görülmektedir. Liken partiküllerinin kaplama formülasyonuna dahil edilmesi sonucu kopma yükünde genel olarak bir artış gözlenmektedir. Enzimatik ön işlemlide; yüzey fibrilasyonunun artışına bağlı meydana gelen OH grupları ile selülozik kumaşta yer alan OH grupları birbirleri ile etkileşime geçmektedir. UV işlem ile kıyaslandığında, enzimatik yıkamanın, selülozik partiküllerin yüzey temizliğinde/fibrilleştirilmesinde daha başarılı ve etkili olduğu görülmektedir. Liken partiküllerinin kaplama yüzeyi (ESBO-Sip) ile kumaş arasında bağlanmayı artırıcı/geliştirici yönde davrandığı sonucuna varılmaktadır. Lignoselülozik yapıdaki liken partiküllerinde bulunan hidroksil grupları

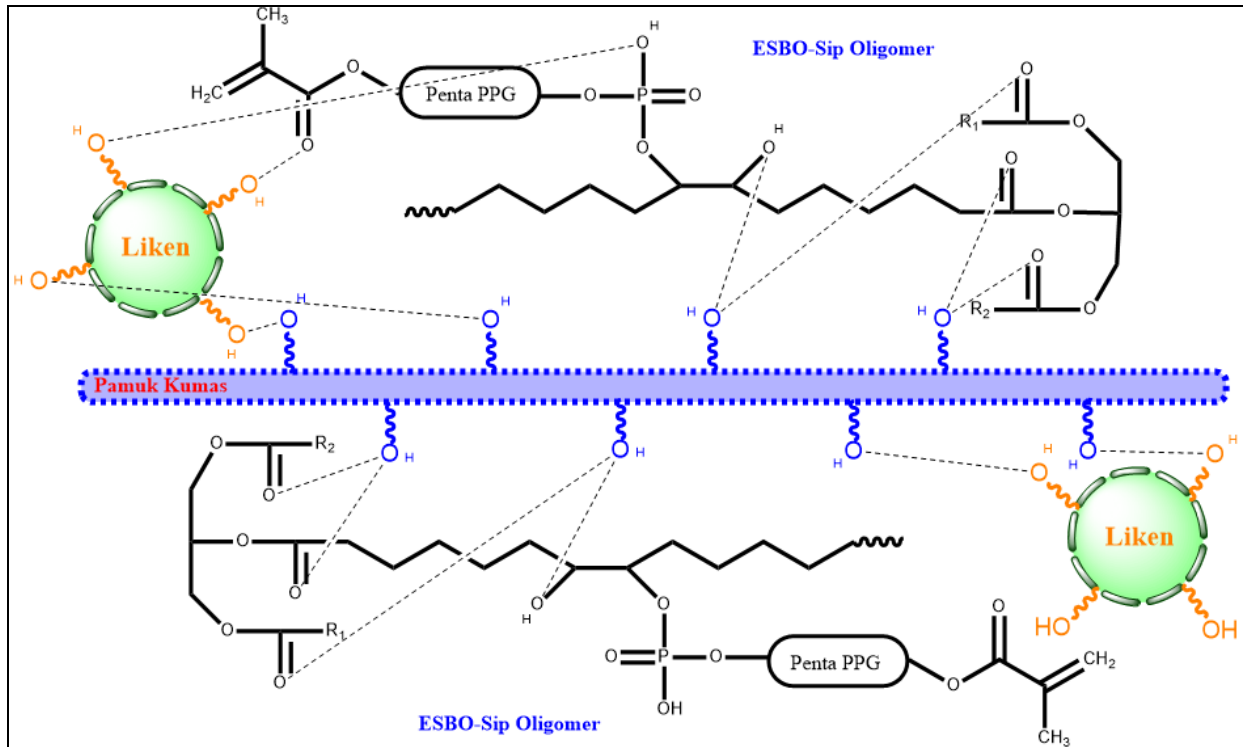


hem pamuk kumaşın hidroksil grupları ile hem de ESBO-Sip reçinesindeki trigliseritlerdeki karbonil, Sipomer PAM-200 bileşiğindeki fosfat ester ve karbonil ve oksiran halkası açılması sonucu oluşan diğer hidroksil grupları ile etkileşim kurma potansiyeline sahiptir. Aynı zamanda liken partiküllerinin pamuk kumaş üzerine kaplama işlemleri sırasında çapraz bağlayıcı ve yapışmayı artırıcı bir davranış sergileyebileceği görülmüştür. Uzama değerlerine bakıldığında pamuk kumaşın kaplanması sonucu uzama değerlerinde azalma görülmüştür. Bunun nedeni, esnek ve yumuşak pamuk kumaşın sert ve esnek olmayan bir kaplama malzemesi ile kaplanmış olması ve bunun sonucunda kaplı yüzeyin kırılabilirliğinin artması ve sertleşmesidir.

Sürtünme direnci testi, reçine kaplı yüzeyin 100 devir boyunca bir aşındırıcı yüzeye (zımpara) sürtünmesi sonucu, numunede oluşan ağırlık kaybının yüzde olarak hesaplanması esasına dayanmaktadır. Sürtünme sonrası ağırlık kayıpları incelendiğinde liken içermeyen kaplı kumaşta % 2.9'luk ağırlık kaybı; ham liken eklenmesi sonucu kayıp % 2.5'e düşmüştür. Yüzeydeki ağırlık kaybı azalmış, yüzey sürtünmeye karşı daha dirençli hale gelmiştir. Liken ilavesinin kaplamanın kumaş yüzeyine tutunmada iyileştirici rol oynadığı görülmektedir. Enzim ve UV işlemlili liken partikülleri içeren kaplı kumaşlar incelendiğinde, enzimatik yıkama işleminin, liken ve formülasyon arasındaki artan uyum sonucu, kaplama tabakasını kumaş üzerinde tutma yeteneğinin UV işleminden daha başarılı ve etkili olduğu görülmüştür. Tüm bu sonuçlar göz önüne alındığında liken partiküllerinin pamuk kumaş kaplama işlemlerinde güçlendirici malzeme olarak etki ettiği ve kaplama performansını olumlu yönde etkilediği söylenmektedir. Bununla birlikte geleneksel yöntemle üretilen bir tente/branda kumaş 500-850 g/m<sup>2</sup> ağırlık ve 900-1600 N kopma yükü değerlerine (Witkowska, vd., 2004) sahip iken bu çalışmada önerilen kaplı kumaşların yaklaşık 160 g/m<sup>2</sup> ağırlık ve 983-1196 N kopma yükü değerleri gösterdiği kaydedilmiştir.

**Tablo 1.** Kaplanmış kumaşların kopma yükü, kopma uzaması ve sürtünme sonrası ağırlık kaybı değerleri  
*Table 1. Tensile strength, elongation at break, and weight loss after abrasion values of the coated fabrics*

Numune Kompozisyonları	Kopma Yükü (N)	Uzama (%)	Sürtünme Sonrası Ağırlık Kaybı (%)
Ham Kumaş	893	12.9	--
Kaplı Kumaş	932	11.8	2.9
Ham Liken + Kaplı Kumaş	983	9.8	2.5
UV İşlemlili Liken + Kaplı Kumaş	1102	10.4	1.7
Enzim İşlemlili Liken + Kaplı Kumaş	1196	9.6	1.3



**Şekil 7.** Liken içeren biyo-esaslı kaplama malzemesi ile kaplı pamuk kumaşa bağlanma mekanizması şeması

**Figure 7.** Scheme of the bonding mechanism between the coated cotton fabric and lichen included bio-based coating material

#### 4. Sonuçlar

##### 4. Conclusions

Bu çalışmada, geleneksel solvent/su/ısı enerjisi kullanılarak üretilen kaplı kumaşlara alternatif olarak, çevre dostu bir yöntemin (fotokürlenme) hafifletilmiş dış mekan (tente, branda vb.) tekstili üretiminde kullanımı hedeflenmiştir. Bu amaçla ESBO'nun oksiran halkalarının Sipomer PAM-200 bileşiği ile reaksiyonu sonucu elde edilen ESBO-Sip oligomeri kaplama malzemesi olarak pamuk kumaş üzerine uygulanmıştır. Kaplı kumaşların mukavemet özellikleri ve sürtünme direncini geliştirmek amacı ile liken partikülleri kaplama formülasyonlarına dahil edilmiştir. ESBO-Sip oligomeri ve liken partikülleri arasındaki uyumu arttırmak amacı ile UV ve enzimatik işlem kullanılarak, liken partiküllerinin yüzeyi temizlenmiş/modifiye edilmiştir. Bu sayede selüloz dışındaki diğer amorf karakterli safsızlıklar bozundurulmuş uzaklaştırılmıştır. ESBO-Sip oligomeri FTIR ve <sup>1</sup>H NMR spektroskopileri ile karakterize edilmiş, oksiran halkalarının halka açılma reaksiyonu ve fotokürlenebilir akrilat gruplarının varlığı kanıtlanmıştır. Kaplama formülasyonuna liken partiküllerinin dahil edilmesi sonucu kaplı kumaşların kopma yükleri artmış, sürtünme sonrası ağırlık kaybı değeri düşmüştür. Yüzey modifiye işlemleri düşünüldüğünde kaplama işleminin performansını iyileştirmede enzimatik işlemin UV işleminden daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çalışma ile hafifletilmiş ancak benzer mukavemet özelliklerini gösterebilen, kaplanmış, tente, branda gibi dış mekân tekstil ürünlerinin, çevreci bir yöntemle biyo-esaslı çıkış maddeleri ile üretilebileceği görülmüştür.

#### Teşekkür

##### Acknowledgement

Marmara Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Lisans öğrencileri Funda Şengül ve Tayanç Aktaş'a laboratuvar çalışmalarındaki yardımları için teşekkür ederiz.

#### Yazar katkısı

##### Author contribution

**Emine Dilara KOÇAK:** Düzenleme, kurgu. **Zehra YILDIZ:** Literatür taraması, düzenleme, kurgu, yazım, deneysel, karakterizasyon. **Görkem YUMUŞAK:** Yazım, karakterizasyon.

#### Etik beyanı

##### Declaration of ethical code

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

#### Çıkar çatışması beyanı

##### Conflicts of interest

Bu çalışmanın yazarları, herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

#### Kaynakça

##### References

- Aliverdipour, N., Ezazshahabi, N., & Mousazadegan, F. (2020). Characterization of the effect of fabric's tensile behavior and sharp object properties on the resistance against penetration. *Forensic Science International*, 306, 110097. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2019.110097>
- ASTM D1652-11e1, Standard Test Method for Epoxy Content of Epoxy Resins , ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, [www.astm.org](http://www.astm.org). (2011).
- Baştürk, E., İnan, T., & Güngör, A. (2013). Flame retardant UV-curable acrylated epoxidized soybean oil based organic-inorganic hybrid coating. *Progress in Organic Coatings*, 76(6), 985-992. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.10.007>

- Bhatti, I. A., Zia, K. M., Ali, Z., & Zuber, M. (2012). Modification of cellulosic fibers to enhance their dyeability using UV-irradiation. *Carbohydrate Polymers*, 89(3), 783-787. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.04.010>
- Çakmakçı, E. (2017). Allylamino diphenylphosphine oxide and poss containing flame retardant photocured hybrid coatings. *Progress in Organic Coatings*, 105, 37-47. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.11.013>
- Elkhateeb, W. A., El-Ghwas, D. E., & Daba, G. M. (2022). Lichens uses surprising uses of lichens that improve human life. *J Biomed Res Environ Sci*, 3(2), 189-194. <https://doi.org/10.37871/jbres1420>
- Eyupoglu, C., Eyupoglu, S., & Merdan, N. (2022). Investigation of dyeing properties of mohair fiber dyed with natural dyes obtained from candelariella reflexa. *Journal of Natural Fibers*, 19(16), 12829-12848. <https://doi.org/10.1080/15440478.2022.2076273>
- Gupta, P., Uniyal, V., & Naithani, S. (2013). Polymorphic transformation of cellulose I to cellulose II by alkali pretreatment and urea as an additive. *Carbohydrate Polymers*, 94(2), 843-849. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.012>
- ISO 5470-2:2021 Rubber- or plastics-coated fabrics — Determination of abrasion resistance — Part 2: Martindale abrader. (2021).
- ISO 13934-1:2013 Textiles — Tensile properties of fabrics — Part 1: Determination of maximum force and elongation at maximum force using the strip method. (2013).
- Kathirselvam, M., Kumaravel, A., Arthanarieswaran, V., & Saravanakumar, S. (2019). Characterization of cellulose fibers in Thespesia populnea barks: Influence of alkali treatment. *Carbohydrate polymers*, 217, 178-189. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.063>
- Koyuncu, H., & Kul, A. R. (2020). Removal of methylene blue dye from aqueous solution by nonliving lichen (*Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf.), as a novel biosorbent. *Applied Water Science*, 10(2), 1-14. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-1156-9>
- Liu, Z., Wang, L., Bao, C., Li, X., Cao, L., Dai, K., & Zhu, L. (2011). Cross-linked PEG via degradable phosphate ester bond: synthesis, water-swelling, and application as drug carrier. *Biomacromolecules*, 12(6), 2389-2395. <https://doi.org/10.1021/bm2004737>
- Mansour, H. F., & Heffernan, S. (2011). Environmental aspects on dyeing silk fabric with sticta coronata lichen using ultrasonic energy and mild mordants. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 13(1), 207-213. <https://doi.org/10.1007/s10098-010-0296-2>
- MISTIK, S. İ., Koçak, E. D., & Merdan, N. (2016). Effect of the ecological methods on the surface modification of the kenaf fibers. *Materials Science*, 22(3), 409-414. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.22.3.8694>
- Mohamed, N., Wan Ahmad, W., Ngalib, K., Ahmad, M., Ab Kadir, M., & Ismail, A. (2014). *Microwave-Enzyme-Assisted Extraction and Dyeing of Lichen Species: Parmotrema praesorediosum*. Paper presented at the Proceedings of the International Colloquium in Textile Engineering, Fashion, Apparel and Design 2014 (ICTEFAD 2014).
- Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2008). Toughness enhancement of cellulose nanocomposites by alkali treatment of the reinforcing cellulose nanofibers. *Cellulose*, 15(2), 323-331. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9168-2>
- Prihatiningtyas, I., Hartanto, Y., & Van der Bruggen, B. (2021). Ultra-high flux alkali-treated cellulose triacetate/cellulose nanocrystal nanocomposite membrane for pervaporation desalination. *Chemical Engineering Science*, 231, 116276. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116276>
- Räisänen, R. (2023). Natural Colorants from Lichens and Mushrooms. *Handbook of Natural Colorants*, 317-331. <https://doi.org/10.1002/9781119811749.ch14>
- Rowe, M. C., & Brewer, B. J. (2018). AMORPH: A statistical program for characterizing amorphous materials by X-ray diffraction. *Computers & Geosciences*, 120, 21-31. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2018.07.004>
- Sayem, A. S. M., Haider, J., & Sayeed, M. A. (2020). Development and characterisation of multi-layered jute fabric-reinforced HDPE composites. *Journal of Composite Materials*, 54(14), 1831-1845. <https://doi.org/10.1177/0021998319885440>

- Shukla, P., Upreti, D., Nayaka, S., & Tiwari, P. (2014). Natural dyes from Himalayan lichens. *Indian Journal of Traditional Knowledge*, 13, 195-201.
- Silverstein, R. A., Chen, Y., Sharma-Shivappa, R. R., Boyette, M. D., & Osborne, J. (2007). A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks. *Bioresource Technology*, 98(16), 3000-3011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.022>
- Stanescu, M. D., Dochia, M., Radu, D., & Sirghie, C. (2010). Green solution for cotton scouring. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 18(3), 80.
- Uysal, N., Acik, G., & Tasdelen, M. A. (2017). Soybean oil based thermoset networks via photoinduced CuAAC click chemistry. *Polymer International*, 66(7), 999-1004. <https://doi.org/10.1002/pi.5346>
- Witkowska, B., & Frydrych, I. (2004). A comparative analysis of tear strength methods. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 12(2), 42-47.
- Wu, Q., Hu, Y., Tang, J., Zhang, J., Wang, C., Shang, Q., . . . Lei, W. (2018). High-performance soybean-oil-based epoxy acrylate resins: "Green" synthesis and application in UV-curable coatings. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(7), 8340-8349. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00388>
- Wu, Y., Liu, A., Li, W., & Li, Z. (2019). Synthesis of carborane acrylate and flame retardant modification on silk fabric via graft copolymerization with phosphate-containing acrylate. *Fire and Materials*, 43(7), 880-891. <https://doi.org/10.1002/fam.2748>
- Yildiz, Z. (2022). Usage of UV-Curable Soybean Oil Based Coating Formulations for Pretreated Cotton Fabrics. *Textile and Apparel*, 32(3), 232-242. <https://doi.org/10.32710/tekstilvekonfeksiyon.940434>
- Yildiz, Z., Onen, H. A., Gungor, A., Wang, Y., & Jacob, K. (2018). Effects of NCO/OH ratio and reactive diluent type on the adhesion strength of polyurethane methacrylates for cord/rubber composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57(10), 935-944. <https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1364382>
- Zuber, M., Zia, K. M., Bhatti, I. A., Ali, Z., Arshad, M. U., & Saif, M. J. (2012). Modification of cellulosic fibers by UV-irradiation. Part II: After treatments effects. *International Journal of Biological Macromolecules*, 51(5), 743-748. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.07.001>