



TEKSTİL VE MÜHENDİS
(Journal of Textiles and Engineer)



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

Kompozit Üretiminde Takviye Malzemesi Olarak Kullanılabilecek Çeşitli Hayvansal Liflere Uygulanan Yüzey Modifikasyonlarının Lif Özelliklerine Etkisi

The Effect of Surface Treatments on Properties of Various Animal Fibers as Reinforcement Material in Composites

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

Online Erişime Açıldığı Tarih (Available online): 31 Aralık 2018 (31 December 2018)

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

Figen SELLİ, Yasemin SEKİ, Ümit Halis ERDOĞAN (2018): Kompozit Üretiminde Takviye Malzemesi Olarak Kullanılabilecek Çeşitli Hayvansal Liflere Uygulanan Yüzey Modifikasyonlarının Lif Özelliklerine Etkisi, Tekstil ve Mühendis, 25: 112, 292-302.

For online version of the article: <https://doi.org/10.7216/1300759920182511202>

Sorumlu Yazara ait Orcid Numarası (Corresponding Author's Orcid Number) :

<https://orcid.org/0000-0002-9267-922X>

Araştırma Makalesi / Research Article

KOMPOZİT ÜRETİMİNDE TAKVİYE MALZEMESİ OLARAK KULLANILABİLECEK ÇEŞİTLİ HAYVANSAL LİFLERE UYGULANAN YÜZEY MODİFİKASYONLARININ LİF ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Figen SELLİ

Yasemin SEKİ*

Ümit Halis ERDOĞAN

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

Gönderilme Tarihi / Received: 29.01.2018

Kabul Tarihi / Accepted: 26.11.2018

ÖZET: Günümüzde doğal kaynaklardan elde edilen liflerin kompozitlerde takviye malzemesi olarak kullanıldığı çalışmalar çeşitlenerek artış göstermektedir. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan selülozik liflerin yanı sıra hafifliği, yüksek esneme ve izolasyon kabiliyetleri ve sürdürülebilir olması gibi özellikleri nedeni ile protein esaslı lifler de alternatif takviye malzemesi olarak kullanılmaktadır. Kompozit üretiminde matris-takviye malzemesi uyumluluğunu artırabilmek için bileşenlere genellikle yüzey modifikasyon işlemleri yapılmaktadır. Bu çalışmada kompozit malzemelerde takviye malzemesi olarak kullanılabilir yün, tiftik, kaşmir ve deve liflerinin alkali ve hidrojen peroksit ile modifikasyonu yapılmış ve bu modifikasyon işlemlerinin liflere olan etkisi analiz edilmiştir. Yüzey işlemi görmemiş ve modifiye edilmiş liflerin kimyasal yapıları Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), içyapıları X-Işını Difraktometresi (XRD) ve morfolojik özellikleri ise Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Ayrıca liflerin nem alımındaki değişim de belirlenmiştir. Yapılan analiz sonuçları incelendiğinde, modifikasyon işlemlerinin liflerin fonksiyonel gruplarında özellikle amid ve sülfür içeren grupları gösteren absorpsiyon piklerinin şiddetlerinde meydana getirdiği tespit edilmiştir. Hidrojen peroksit muamelesi sonrası disülfür bağlarının okside olduğunu gösteren yeni pikler meydana gelmiştir. Modifikasyon işlemleri sonrası lifler benzer difraksiyon eğrileri vermesine rağmen, kristal yüzeylerini gösteren piklerin şiddetleri değişmiştir. Alkali ve hidrojen peroksit işlemleri sonrası lif yüzeyinden safsızlıkların kısmen uzaklaştığı, pulcuk tabakasının da modifikasyondan etkilendiği belirlenmiştir. Modifikasyon işlemleri sonrası lifin kütikül tabakasında meydana gelen değişim ile birlikte liflerin hidrofiliği artış göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Hayvansal lif, modifikasyon, yün, kompozit, tiftik, kaşmir, deve lifleri

THE EFFECT OF SURFACE TREATMENTS ON PROPERTIES OF VARIOUS ANIMAL FIBERS AS REINFORCEMENT MATERIAL IN COMPOSITES

ABSTRACT: Recently, there has been a rapid growth in research on natural fibers as reinforcement materials in composites. Besides the commonly used cellulosic fibers, protein-based fibers known with their lightness, high elasticity, isolation capability and sustainability, can also be used as an alternative reinforcement material. In composite production, surface modifications are generally implemented in order to increase the compatibility of matrix-filler. In this study, wool, mohair, cashmere and camel fibers were modified with alkali and hydrogen peroxide and the effect of the modifications on fiber was analyzed. The chemical structure of modified and unmodified fibers was investigated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), fine structure by X-Ray Diffraction (XRD) and morphological properties by Scanning Electron Microscopy (SEM). Moreover, the moisture content of the fibers was determined. According to obtained results, it is determined that the modification processes changed the intensities of the peaks which are attributed to the functional groups especially for the groups amide and sulphur. After the modification with hydrogen peroxide, new groups were introduced which indicates the oxidation of the disulphide bonds. The intensities of the peaks which are attributed to the crystalline surfaces changed although fibers gave the typical diffraction curves. However, tensile properties of the fibers remained similar to each other. The surface impurities were partially removed and also the scales on the fiber surface were affected with the modifications. After the modifications, the hydrophilicity of the fibers increased with the changes in the cuticle layer.

Keywords: Animal fibers, modification, wool, composite, mohair, cashmere, camel fibers

Sorumlu Yazar/Corresponding Author: yasemin.seki@deu.edu.tr <https://orcid.org/0000-0002-9267-922X>

DOI: 10.7216/130075920182511202, www.tekstilvemuhendis.org.tr

1. GİRİŞ

Biyobozunurluk ve doğa dostu üretim gibi çevresel kaygıların artması, petrol esaslı kaynakların tükenme riski ile karşı karşıya kalması ve global çevresel kirlilik sorunlarının ciddi boyutlara ulaşması ile birlikte Dünya’da son yıllarda sürdürülebilir üretime verilen önem gün geçtikçe artmaktadır. Sürdürülebilir üretimi sağlamak ve aynı zamanda çevresel atık yükünün azaltılması amacı ile bugün pek çok farklı kullanım alanında tercih edilen bitkisel ve hayvansal kaynaklı doğal liflerin yıllık Dünya üretim miktarı yaklaşık 35 milyon ton kadardır [1]. Hammadde kaynaklarının oldukça az olması, spesifik bölgelerde yetişmesi, üretim miktarının az olması ve tekstil amacından ziyade öncelikle gıda amacıyla yetiştirilen hayvanlardan elde edilen protein esaslı lifler bitkisel liflere göre çok daha pahalıdır [2]. Yün, tiftik, deve, kaşmir, angora ve benzeri deri ürünü hayvansal liflerin toplam Dünya lif üretimindeki payı yaklaşık % 0,2’dir [1]. Üretimleri, toplanmaları ve tekstil üretimine uygun hale getirilmelerinde yoğun emek ve bilgi gerektiren hayvansal lifler özellikle katma değeri yüksek üst giysilik ve döşemelik kumaşların üretiminde kullanılmaktadır. Bu kadar değerli olan hayvansal liflerin kullanılmış ya da atık haldeki formlarının dahi geri kazanımı önem taşımakta olup, özellikle izolasyon ve kompozit malzeme üretiminde takviye materyali olarak kullanılmaktadır. Bu ve benzeri uygulamalarda lif matris uyumluluğu ve liflere yapılacak yüzeysel işlemleri giderek önem kazanmaktadır.

Deri ürünü hayvansal lifler genel olarak kütikül (epiderm), korteks ve medula tabakalarından oluşmaktadır. Deri ürünü hayvansal lifler morfolojik ve kimyasal olarak birbirine benzese de bir takım farklılıklar göstermektedir [3]. Kütikül tabakası altında daha yaygın bilinen adıyla pulcuk tabakası, dışa doğru kıvrımlı, birbirinin üzerine binen hücrelerden meydana gelmektedir. Pulcuk tabakası, lifin keçeleşme ve parlaklık özelliklerinde belirleyici rol üstlenmektedir. Tiftik liflerinde pulcuklar daha geniş yüzeysel, daha az belirgin ve yüzeysel daha yatıktır. Kaşmir liflerinde ise pulcuk tabakası daha iyi görünebilirken, yün liflerindeki kadar belirgin değildir [1,4]. Hayvansal liflerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, çevresel şartlara dayanım ve boyanabilirlik gibi özelliklerini lifin en önemli tabakası olan korteks tabakası tayin etmektedir. Deri ürünü hayvansal liflerde bulunan diğer bir tabaka da medula kanalıdır. Medula kanalı lifin orta kısmında bulunan, ölü hücreleri ve hava kanallarını içeren, kesikli veya sürekli bir şekilde lif boyunca uzanan kısımdır [1, 5].

Hayvansal liflerin yüzeyinde bulunan ve bariyer özelliği gösteren pulcuk tabakası liflerin yüzey modifikasyonu, liflerin işlenebilirliği ve performansı üzerinde önemli derecede etki göstermektedir. Bu liflerin yüzeyinde apolar yüzey karakterine neden olan bir yağ tabakası da bulunmaktadır. Liflerin yüzey özelliklerini geliştirmek amacı ile tekstil ürünleri için uygulanan pek çok yüzey modifikasyon teknikleri bu yağ tabakasının kaldırılmasıyla birlikte protein bazlı bir yüzey oluşturularak lifin kimyasal olarak aktif hale getirilmesini kapsamaktadır [6]. Hayvansal lifler farklı yöntemler ile fiziksel ve/veya kimyasal olarak modifiye edilebilmektedir. Plazma uygulamaları, lif yüzeyinde fonksiyonel

gruplar oluşturmayı ve yüzey aşındırmasını kapsamakla birlikte yüzey ıslanması, boyanabilirlik, çekme ve keçeleşme direnci gibi özelliklerinin gelişmesini sağlamaktadır. Kutlu ve ark. [7] akrilik asit plazma modifikasyonunun yün liflerinin yüzey hidrofiliğini arttırdığını ve oksijen plazmasına göre kütikül tabakasına daha az zarar verdiğini tespit etmişlerdir. Ozon modifikasyonu lif yüzeyini okside ederek ve iyonik dengesini değiştirerek kimyasal olarak daha aktif bir lif yüzeyi meydana getirmekte ve ayrıca lifin mekanik özelliklerini de iyileştirmektedir. Ayrıca, yine aynı kapsamda uygulanan klorlama ve hidrojen peroksit modifikasyonları hayvansal liflerin boyanma özelliklerini ve kopma dayanımlarını geliştirmektedir [6]. Hidrojen peroksit ve alkali muamele yün liflerinin nem iletim performansını, su absorpsiyonunu ve ilişkili diğer özelliklerini geliştirmektedir. Hidrojen peroksit muamelesi lif yüzeyinde bulunan pulcuk tabakasında soyulmaya neden olarak, lif yüzeyini düzleştirilmektedir [8, 9]. Yapılan yüzeysel işlemleri hayvansal liflerin tekstil malzemesi olarak kullanılabilirliğini geliştirmektedir. Benzer şekilde kompozit malzeme üretimi içinde takviye malzemelerine çeşitli yüzey işlemleri yapılmaktadır. Bu nedenle kompozit malzeme üretimi için protein esaslı liflere uygulanacak yüzey işlemlerinin etkisinin incelenmesi gereklidir.

Sürdürülebilir ve yenilenebilir üretim ile birlikte çok geniş bir uygulama alanına sahip olan kompozit malzemelerin iki önemli bileşeni olan matris ve destek materyallerinde sentetik esaslı malzemeler yerine doğal polimerlerin ve liflerin kullanımına doğru giderek artan bir eğilim oluşmaktadır. Bu süreçte kompozit malzemelerin üretiminde selüloz [10-12] ve protein [13-15] esaslı doğal lifler de tercih edilmektedir. Konu ile ilgili yapılan çalışmalar genellikle selüloz esaslı liflerin kullanımı üzerineyken, protein esaslı liflerin kompozitlerde takviye malzemesi olarak kullanıldığı sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Selüloz esaslı liflerden farklı olarak hayvansal lifler ağırlıklı olarak α -heliks üç boyutlu yapıya sahiptir. α -heliks yapılar ekstenel olarak kovalent bağlardan daha zayıf ama daha esnek olan hidrojen bağları ile desteklenmektedir. Bu nedenle hayvansal lifler selülozik liflere göre daha fazla esneme kabiliyetine sahiptir. Hayvansal lifler; hafif olmaları, yüksek esneme ve izolasyon kabiliyetlerine sahip olmaları ve atıklarının tekrar kullanılarak sürdürülebilir olmaları gibi nedenler ile kompozitlerde alternatif katkı malzemesi olarak kullanılabilirlerdir. Literatürde hayvansal lif esaslı kompozit malzemelerin, biyomühendislik ve ortopedik uygulamalarda kullanıldığı görülmektedir [16]. Protein esaslı lif katkılı kompozitlerin üretimi ve geliştirilmesi üzerine çalışmalar incelendiğinde, genellikle keratin esaslı kuş tüylerinin polimer içerisinde destek malzemesi olarak kullanıldığı görülmüştür [17-20]. Bitkisel liflerin aksine yün liflerinin katkı olarak kullanıldığı ve amaca yönelik yüzey özelliklerinin modifikasyonu üzerine sınırlı sayıda çalışma olduğu tespit edilmiştir [21, 22].

Bu doğrultuda bu çalışma kapsamında deri ürünü hayvansal liflerin kompozit malzemelerde kullanımını iyileştirmek için çeşitli hayvansal liflerin yüzeyleri modifiye edilmiş ve liflerin morfolojik ve yapısal özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Bu

amaçla alkali ve hidrojen peroksit ile yapılan modifikasyon işlemlerinin yün, tiftik, deve ve kaşmir liflerine olan etkisi araştırılmıştır. Yün liflerinin terbiyesinde yaygın olarak kullanılan alkali ve hidrojen peroksit işlemleri protein esaslı liflerin yüzeysel morfolojisini etkilemekte ve hidrofillik özelliklerini değiştirmektedir [23]. Kompozit üretimi için kullanılabilecek atık liflerin bu tip terbiye işlemlerinden geçmiş olma olasılığı dikkate alındığında, yüzeysel modifikasyonu etkisinin incelenmesi daha da önem kazanmaktadır. Çalışmada modifikasyon işlemleri sonrası liflerin kimyasal ve kristalin yapıları sırası ile fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi ve x-ışını difraktometresi ile incelenmiştir. Ayrıca liflerin nem içerikleri belirlenmiş ve yüzeysel özellikleri taramalı elektron mikroskopunda görüntülenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada kapsamında yüzeysel modifikasyonu yapılan deve, kaşmir, yün ve tiftik lifleri, hayvansal liflerden iplik üretimi yapan ticari bir firmadan temin edilen yıkanmış lif örneklerdir. Liflerin modifikasyon çalışmaları için kullanılan sodyum hidroksit ve hidrojen peroksit Merck'den tedarik edilmiştir.

Çalışmada kullanılan liflerin öncelikle Olympus BX 43 optik mikroskop ile incelik ölçümleri yapılmıştır. Lifler modifikasyon aşamasında, alkali ve hidrojen peroksit ile modifiye edilmiştir. *Alkali modifikasyonunda*, lifler 0,1M NaOH'nin sulu çözeltisinde 50°C sıcaklıkta 4 saat süre ile modifiye edilmiş, sonrasında tekrarlı bir şekilde saf suda yıkanıp durulanmış, sonrasında etüvde kurumaya bırakılmıştır. *Hidrojen peroksit modifikasyonunda* ise, lifler %0,2 sodyum karbonat ilaveli %5'lik H₂O₂'nin sulu çözeltisinde 50°C sıcaklıkta 1 saat süre ile modifiye edilmiş, sonrasında tekrarlı bir şekilde saf suda yıkanıp durulanmış, sonrasında etüvde kurumaya bırakılmıştır [8]. Tablo 1'de yüzeysel işlemi uygulanmamış ve modifiye liflerin kodlamaları verilmiştir.

Modifikasyon işlemlerinin liflerin fonksiyonel gruplarına etkisini incelemek amacı ile liflerin kızılötesi spektral ölçümleri, Perkin Elmer 100 fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre (FTIR) cihazında 600–4.000 cm⁻¹ dalga aralığında 2 cm⁻¹ çözünürlükte (% absorpsiyon) yapılmıştır.

Hayvansal liflerin içyapı özellikleri 40 kV ve 36 mA'da çalışabilen, CuK α ışın kaynağına sahip Rigaku D/Max 2200 X-ışınları kırınım cihazında (XRD) incelenmiştir. Her bir lif numunesi için 3°-60° (2 θ) açıları arasında 4°/dakika hızında tarama yapılmıştır.

Modifikasyon işlemlerinin hayvansal liflerin nem absorpsiyonuna etkisini değerlendirmek amacı ile ham ve modifiye liflerin nem içerikleri gravimetrik yöntemle göre tayin edilmiştir.

Hayvansal liflerin yüzeysel morfolojisi Jeol JSM-6060 taramalı elektron mikroskopunda (SEM) 2000 büyütme altında incelenmiştir.

3. BULGULAR

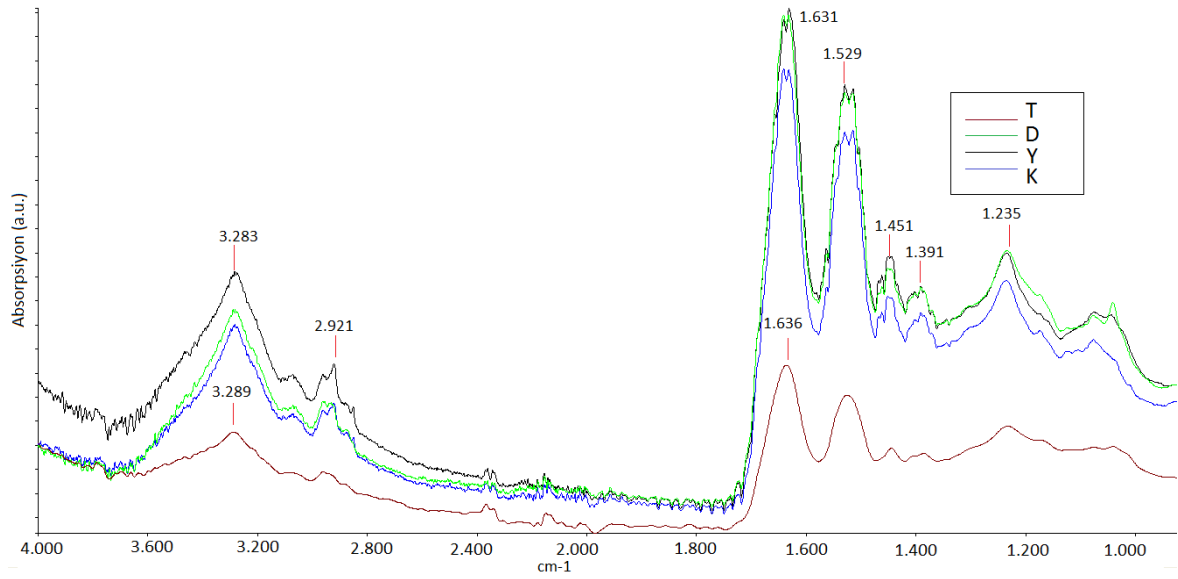
3.1. FTIR Analizi

Alkali ve hidrojen peroksit işlemlerinin hayvansal liflerin fonksiyonel gruplarına etkisi FTIR analizi ile incelenmiştir. Yüzeysel işlemi uygulanmamış hayvansal liflerin FTIR spektrumları Şekil 1'de gösterilmektedir. Yüzeysel işlemi uygulanmamış liflerin FTIR spektrumlarında 3.280-3.260 cm⁻¹ absorpsiyon bantlarında bulunan pikler -NH ve -OH gruplarına ait olmaktadır [24, 25]. 1.000-1.300 cm⁻¹ absorpsiyon bantları arasında bulunan pikler keratinin farklı sülfür içeren kimyasal gruplarını göstermektedir [8]. Yüzeysel işlemi uygulanmamış liflerin yaklaşık 3.060, 2.950-2.960, 1.635-1.640, 1.530, 1.235, 1.070-1.080 ve 930 cm⁻¹ absorpsiyon bantlarında bulunan pikler sırası ile CH₂ ve CH₃, NH₂, amid I, amid II, amid III, C-C ve CN₃ ve -CONH- bantlarını göstermektedir. Ayrıca 1.040 ve 1.170 cm⁻¹ bantlarında tespit edilen pikler de sisteik asit gruplarını göstermektedir [8, 26-28]. Hayvansal liflerin en önemli bantlarından olan C-S bantları 665 cm⁻¹ bandında küçük pik verdiği için bu pikin yoğunluğu daha az olarak görülmektedir [29].

Yüzeysel işlemi uygulanmamış ve modifiye yün, tiftik, kaşmir ve deve liflerinin FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak sırası ile Şekil 2-5'de verilmektedir. Deri ürünü hayvansal liflerde bulunan disülfür bağları ve sistin amino asit bağları kimyasal işlemlerden etkilenmektedir. Alkali, yükseltgeyici ve indirgeyici kimyasallar yüne zarar vererek disülfür bağlarının kopmasına neden olabilmektedir [30]. Hidrojen peroksit muamelesi sırasında perhidroksil iyonu açığa çıkmaktadır [31-33]. Yükseltgenme esnasında oluşan moleküler oksijen ile birlikte, disülfür bağları zarar görmekte ve kopan disülfür bağlarından sisteik asit ve sülfoksitler oluşmaktadır [34]. Yüzeysel işlemi uygulanmamış ve modifiye kaşmir liflerinin FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, alkali işlemin kaşmir liflerinin fonksiyonel gruplarını gösteren piklerin yoğunluğunu azalttığı görülmektedir. Hidrojen peroksit muamelesinin ise kaşmir liflerinin tüm fonksiyonel gruplarının yoğunluğunu arttırdığı, özellikle lifin 1.641 cm⁻¹ (amid I), 1.530 cm⁻¹ (amid II) ve 1.236 cm⁻¹ (amid III) bantlarında daha belirgin pikler

Tablo 1. Yüzeysel işlemi uygulanmamış ve modifiye hayvansal liflerin kodlamaları

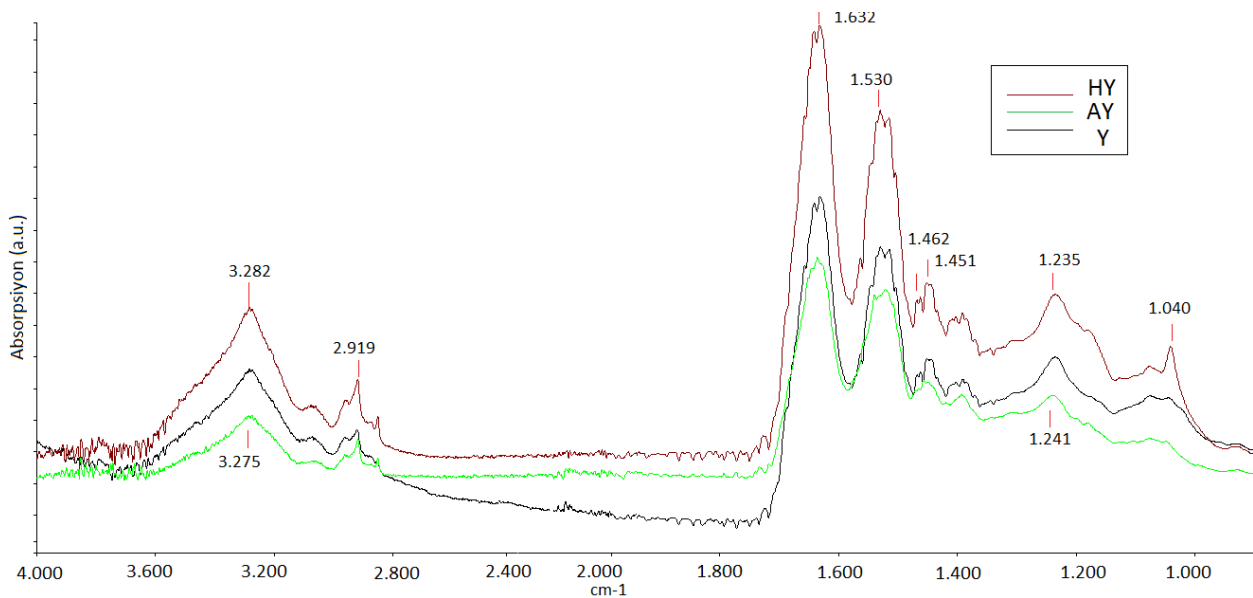
	<i>Yüzeysel işlemi uygulanmamış lifler</i>	<i>Alkali ile modifiye edilen lifler</i>	<i>Hidrojen peroksit ile modifiye edilen lifler</i>
Yün lifleri	Y	AY	HY
Tiftik lifleri	T	AT	HT
Kaşmir lifleri	K	AK	HK
Deve lifleri	D	AD	HD



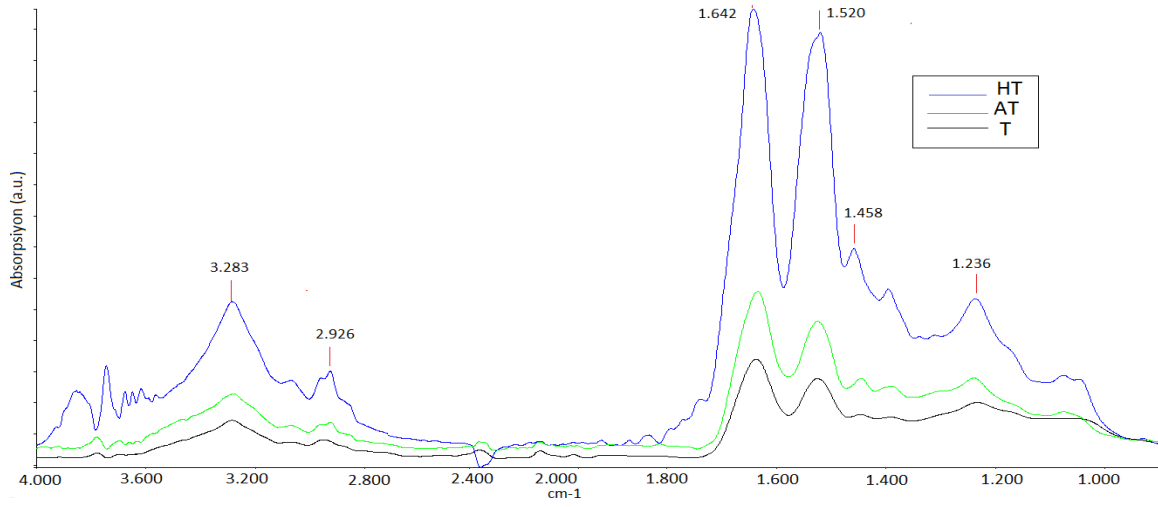
Şekil 1. Yüzeysel işlemi uygulanmamış tiftik, kaşmir, deve ve yün liflerinin FTIR spektrumları

meydana getirdiği tespit edilmiştir. Bu duruma hidrojen peroksit muamelesi sonrası lifin amid gruplarında meydana gelen değişimlerin neden olduğu düşünülmektedir [8]. 1.236 cm^{-1} bandında daha belirgin bir pik meydana gelmesi kimyasal işlem süresinde sülfür içeren grupların değişiminden kaynaklandığı söylenilebilir [8, 16]. Ayrıca 1.023 cm^{-1} , 1.040 cm^{-1} , 1.075 cm^{-1} ve 1.190 cm^{-1} absorpsiyon bantlarında bulunan pikler disülfür bağlarının okside olduğunu göstermektedir [35]. Tiftik liflerinin FTIR spektrumları incelendiğinde modifikasyon işlemlerinin liflerin fonksiyonel gruplarına benzer şekilde etki ettiği görülmektedir. Lifin özellikle protein liflerine özgü NH_2 , amid II

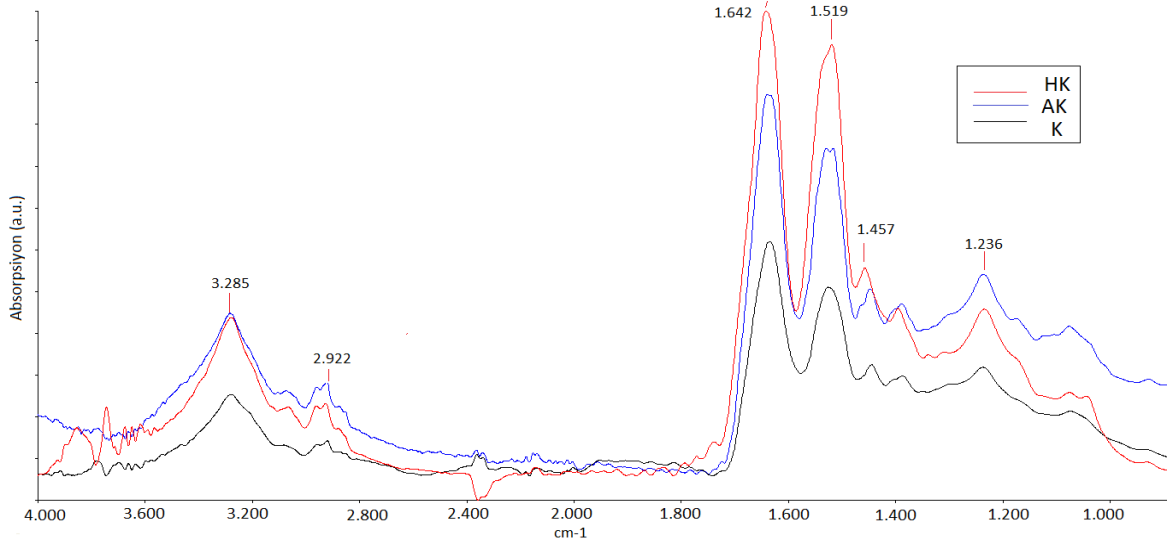
ve CNH bağlarına ait olan sırası ile 1.642 cm^{-1} , 1.520 cm^{-1} ve 1.236 cm^{-1} bantlarında görülen piklerin yoğunluğunda hidrojen peroksit muamelesi sonrası belirgin bir artış meydana gelmiştir. Yün liflerinde hidrojen peroksit muamelesi spektrumunda görülen tüm fonksiyonel gruplara ait piklerin yoğunluğunu artırırken, alkali işlem sonrası ise önemli bir değişim meydana gelmemiştir. Deve liflerinde diğer liflerden farklı olarak alkali işlem yüzeysel işlemi uygulanmamış lifin fonksiyonel gruplarına ait piklerin yoğunluğunu artırmış, hidrojen peroksit muamelesi ise lifin kimyasal yapısında bir değişim meydana getirmemiştir.



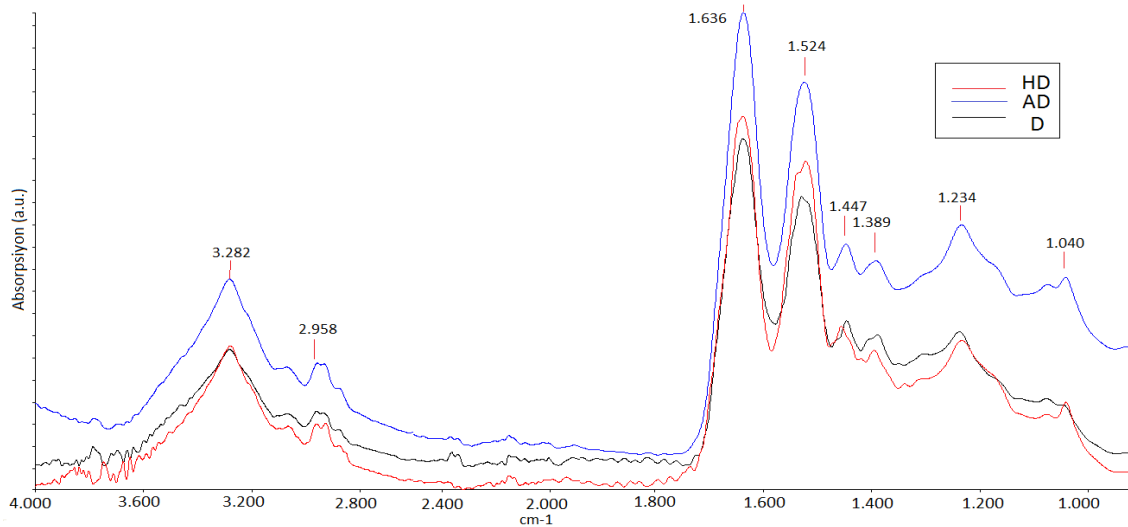
Şekil 2. Yüzeysel işlemi uygulanmamış, alkali ve hidrojen peroksit ile modifiye edilen yün liflerinin FTIR spektrumları



Şekil 3. Yüzey işlemi uygulanmamış, alkali ve hidrojen peroksit ile modifiye edilen tiftik liflerin FTIR spektrumları



Şekil 4. Yüzey işlemi uygulanmamış, alkali ve hidrojen peroksit ile modifiye edilen kaşmir liflerin FTIR spektrumları



Şekil 5. Yüzey işlemi uygulanmamış, alkali ve hidrojen peroksit ile modifiye edilen deve liflerinin FTIR spektrumları

3.2. Nem içeriği

Modifikasyon işlemlerinin hayvansal liflerin nem absorpsiyonuna etkisini değerlendirmek amacı ile gravimetrik yöntemle göre liflerin nem içeriği belirlenmiştir. Tablo 2’de yüzey işlemi uygulanmamış ve modifiye liflerin ortalama nem içeriği değerleri ve standart sapma değerleri verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, alkali işlemin liflerin nem içeriklerini arttırdığı, hidrojen peroksit muamelesinin önemli bir değişim meydana getirmediği gözlemlenmiştir.

Yün liflerinin yüzeyinin hidrofobik karakteri ekzokütikül ve epikütikül tabakasının spesifik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Ekzokütikül tabakasının yapısında %35 oranında bulunan disülfür bağları ve epikütikül tabakasının %35 oranında yağ asitleri içermesi yün lifi yüzeyinin hidrofob karakterinde belirleyici rol oynamaktadır. Bu nedenle kütikül tabakası hayvansal liflerin özelliklerinde etkili olmaktadır. Liflerin modifikasyonu genellikle lif yüzeyinde bulunan pulcuk tabakasını değiştirmeye yöneliktir [36-39]. Oksidasyon ve alkali işlemler lifin pulcuk tabakasına etki etmekte ve kütikül tabakasına zarar vererek α -keratin yapısının bozunmasına, disülfür bağlarının ve diğer kimyasal grupların kopmasına neden olabilmektedir. Bu nedenle lifin kütikül tabakasında meydana gelen değişim ile birlikte liflerin hidrofilliği de artış gösterebilmektedir [29, 40-42]. Lifin hem yüzey yapısında hem de apolar karakterinde meydana gelen değişim polipropilen ve polietilen polimerlerine kıyasla daha polar karakterdeki polimerlerle kompozit malzeme üretiminde lif-polimer arasındaki polar polar interaksyonu geliştirerek arayüzey adhezyonunu geliştirebilmektedir [43].

3.3. XRD sonuçları

Yüzey işlemi uygulanmamış hayvansal liflerin XRD desenleri Şekil 6’da gösterilmektedir. Yüzey işlemi uygulanmamış ve

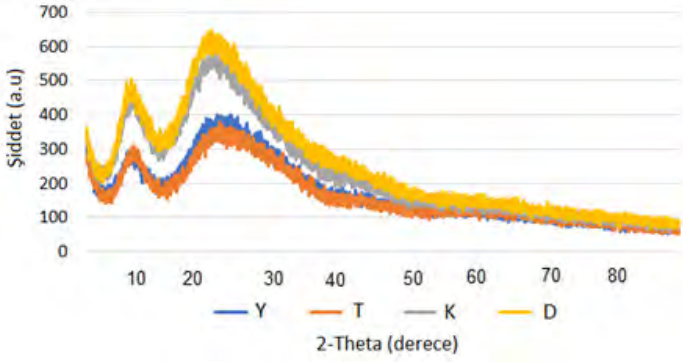
modifiye yün, tiftik, deve ve kaşmir liflerinin XRD desenleri karşılaştırmalı olarak sırası ile Şekil 7-10’da, kristalinite sonuçları ise Tablo 3’de verilmektedir. Yüzey işlemi uygulanmamış ve modifiye hayvansal liflerin XRD eğrilerinde, keratin yapısının tipik difraksiyonlarını gösteren ve $2\theta=22^\circ$ ve $2\theta=10^\circ$ açılarında tespit edilen pikler sırası 4,39°A ve 9,82°A değerlerindeki kristal düzlemler arasındaki mesafeyi göstermektedir [44]. Yine difraksiyon eğrilerindeki $2\theta=9^\circ$ ve $2\theta=19^\circ$ pikleri de yün liflerinin sırası ile α -heliks ve β -tabakalı yapıları göstermektedir [45]. Şekil 6 incelendiğinde, deve ve kaşmir liflerinin kristal piklerinin şiddetlerinin yün ve tiftik liflerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Tablo 3’deki değerler incelendiğinde, modifikasyon işlemlerinin hayvansal liflerin kristalin yapısını farklı şekillerde etkilediği belirlenmektedir. Alkali işlem yün liflerinin kristalin piklerinin şiddetini belirgin bir şekilde artırırken, oksidasyon işlemi kristalin yapıyı önemli derecede etkilememiştir. Alkali işlem yün lifinde amorf karakterdeki yapıları gidererek lifin kristalinitesini geliştirmiş olabilir [46]. Tiftik liflerinde ise hem alkali hem de hidrojen peroksit işlemleri liflerin kristalin piklerinin yoğunluğunu arttırmıştır. Tiftik lifleri yün liflerine göre daha kristalin bir yapıya sahiptir [47]. Deve ve kaşmir liflerinde ise her iki modifikasyon işlemi kristalin piklerin difraksiyon şiddetlerini azaltmıştır. Deve liflerinde hidrojen peroksit muamelesinin negatif yöndeki etkisi daha belirgindir. Oksidasyon işlemleri deri ürünü hayvansal liflerin pulcuk tabakasına etki etmekte ve α -keratin yapısının bozulmasına neden olmaktadır. Ayrıca oksidasyon işlemi hayvansal liflerde başta disülfür bağları olmak üzere farklı kimyasal bağların kopması şeklinde de etki gösterebilmektedir. Deve ve kaşmir liflerinin kimyasallara karşı dayanımları yün liflerine göre daha azdır [47].

Tablo 2. Yüzey işlemi uygulanmamış ve modifiye hayvansal liflerin ortalama nem içeriği (%) sonuçları ve standart sapma değerleri

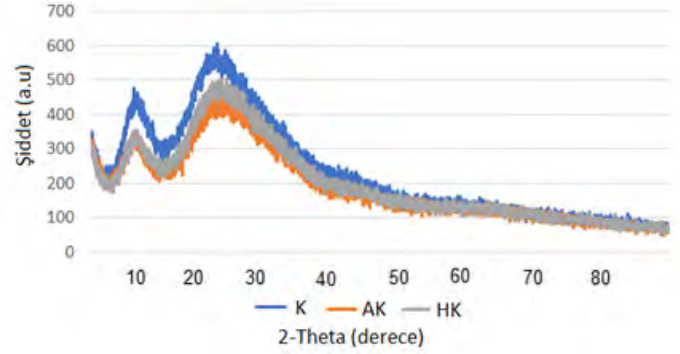
	Yüzey işlemi uygulanmamış lifler	Alkali ile modifiye edilen lifler	Hidrojen peroksit ile modifiye edilen lifler
Yün	8,13±0,85	9,82±0,25	7,09±0,38
Tiftik	7,88±0,36	8,88±1,06	8,56±0,95
Kaşmir	6,32±1,67	9,43±0,62	8,05±0,53
Deve	7,00±0,69	9,34±0,88	7,77±1,69

Tablo 3. Yüzey işlemi uygulanmamış ve modifiye hayvansal liflerin difraksiyon pikleri ve şiddetleri

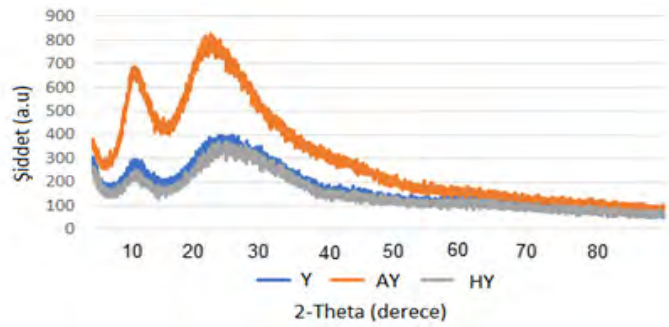
	Yüzey işlemi uygulanmamış	Alkali	Okside	Yüzey işlemi uygulanmamış	Alkali	Okside
		20=10°		20=22°		
Yün	279	677	220	373	749	333
Tiftik	310	484	435	331	542	591
Deve	465	409	166	613	453	279
Kaşmir	448	336	342	570	419	493



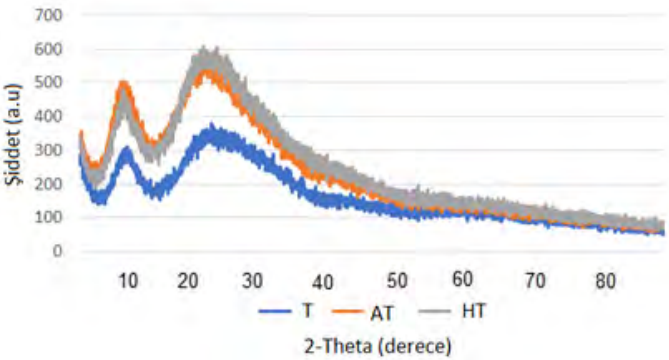
Şekil 6. Yüzeysel işlem uygulanmamış hayvansal liflerin XRD desenleri



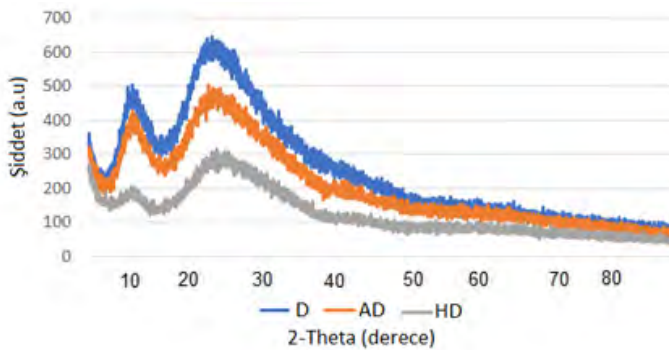
Şekil 10. Yüzeysel işlem uygulanmamış ve modifiye kaşmir liflerinin XRD desenleri



Şekil 7. Yüzeysel işlem uygulanmamış ve modifiye yün liflerinin XRD desenleri



Şekil 8. Yüzeysel işlem uygulanmamış ve modifiye tiftik liflerinin XRD desenleri

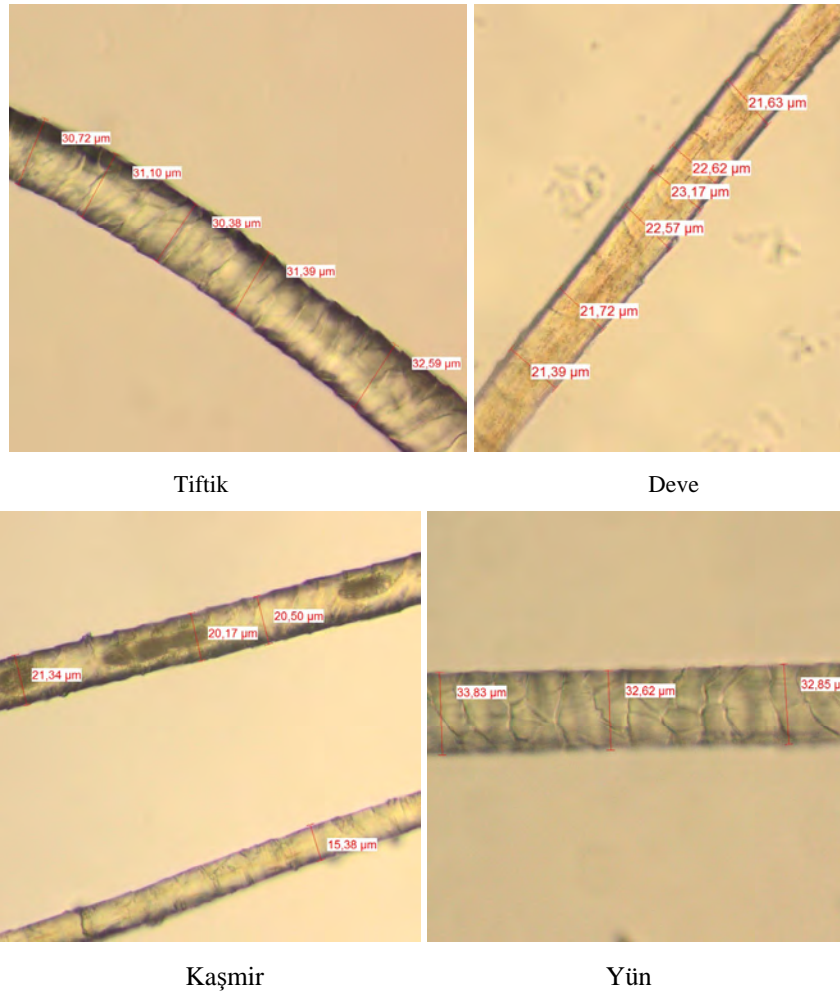


Şekil 9. Yüzeysel işlem uygulanmamış ve modifiye deve liflerinin XRD desenleri

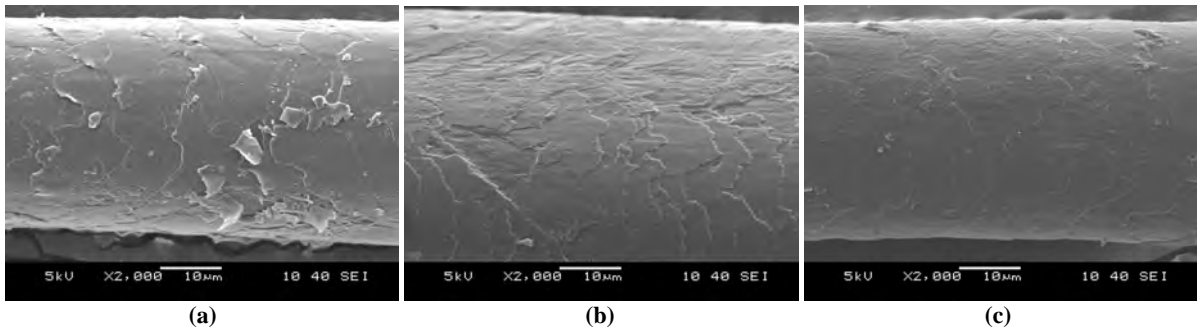
3.4. Optik mikroskop görüntüleri ve SEM analizi

Şekil 11'de yüzeysel işlem uygulanmamış liflerin optik mikroskop görüntüleri ve çap ölçüm değerleri, yüzeysel işlem uygulanmamış ve modifiye hayvansal liflerin SEM görüntüleri ise Şekil 12-15'de gösterilmektedir. Çalışma kapsamında kullanılan deve, kaşmir, yün ve tiftik liflerinin lif incelikleri sırası ile 24,5, 23,6, 33,04 ve 35,44 μm 'dir. SEM görüntüleri incelendiğinde, deri ürünü hayvansal liflerin yüzeyinin pulcuk tabakası ile kaplı olduğu ve yüzeyde safsızlıkların bulunduğu görülmektedir. Hidrojen peroksit muamelesi sonrası liflerin yüzeyindeki safsızlıkların kısmen uzaklaştığı, özellikle yün ve deve liflerinin yüzeyinde bulunan pulcuk tabakasının zarar görerek pulcukların yüksekliğinin azaldığı, bazı pulcukların kaybolduğu ve daha az belirgin hale geldiği gözlemlenmektedir. Hidrojen peroksit ile özellikle liflerin pulcuk tabakasında meydana gelen hasar hidrojen peroksit ile açığa çıkan perhidroksil iyonunun etkisi ile meydana gelmektedir [8]. SEM görüntüleri incelendiğinde, oksidasyon işlemleri yün liflerinin pulcuk tabakasına yapısına etki etmekte ve bazı durumlarda pulcukların giderilmesine neden olabilmektedir [8, 30, 42]. Hidrojen peroksit muamelesi tiftik liflerinin yüzeyinde önemli bir değişim meydana getirmezken, kaşmir liflerinde yüzeydeki safsızlıkların giderilmesinde etkili olarak pulcukların daha belirgin hale gelmesine neden olmuştur.

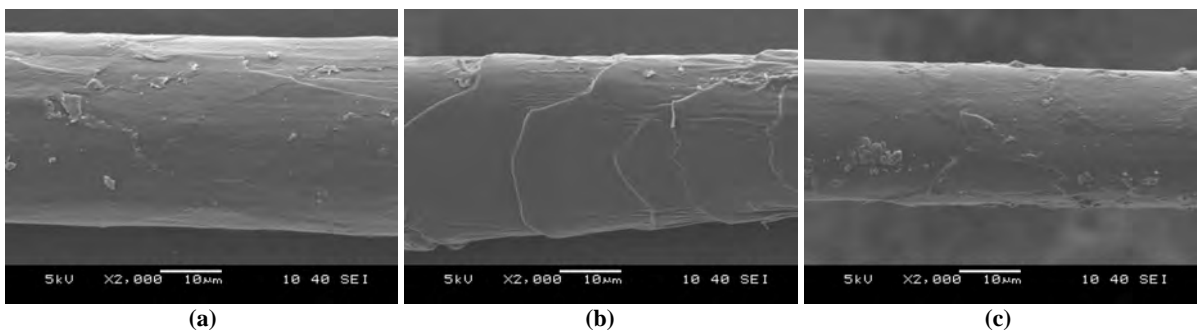
Alkali ile modifiye edilen liflerin SEM görüntüleri incelendiğinde, yün, tiftik ve kaşmir liflerinin yüzeyinde bulunan safsızlıkların bir kısmının giderilerek pulcuk tabakasının daha belirgin hale geldiği görülmektedir. Deve liflerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, lifte kısmen yüzey temizliğinin meydana geldiği, ancak pulcuk yapısının zarar gördüğü gözlemlenmiştir. Alkali protein liflerine düşük konsantrasyon ve sıcaklıklarda zarar verebilmektedir. Arjinin, listin, histidin ve sistin gibi yünde bulunan amino asit grupları alkali ile hızlıca reaksiyona girmektedir. Alkali ile işlem sonucu disülfür köprüleri koparak lantionin oluşmakta ve lif yapısında değişim meydana gelmektedir [51, 52]. Liflerin SEM görüntülerine göre yapılan modifikasyon işlemleri yüzeydeki safsızlıkları gidererek lif yüzeyini daha temiz hale getirmekte böylece kompozit içerisinde polimer ile lif arasındaki bağlanmayı geliştirebilmektedir.



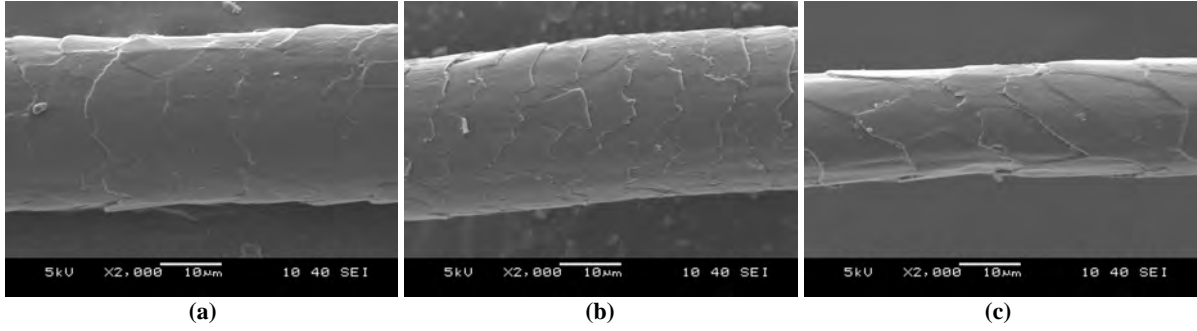
Şekil 11. Yüzeysel işlemi uygulanmamış liflerin optik mikroskop görüntüleri



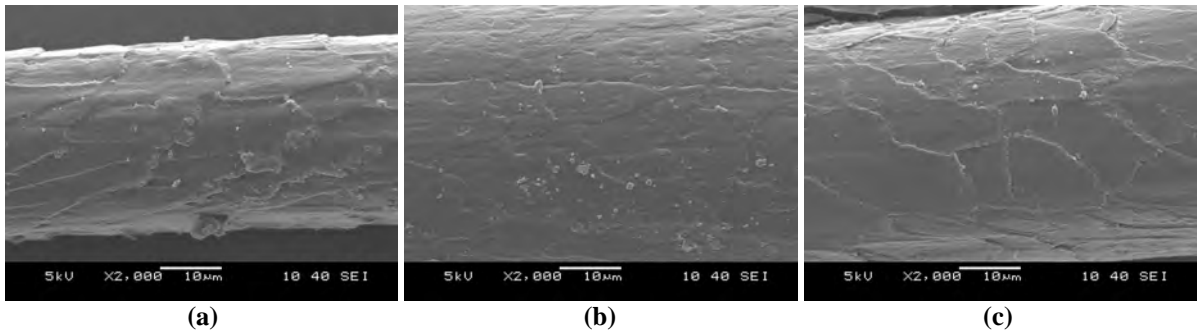
Şekil 12. Yüzeysel işlemi uygulanmamış ve modifiye yün liflerinin SEM görüntüleri: (a) Y, (b) AY ve (c) HY



Şekil 13. Yüzeysel işlemi uygulanmamış ve modifiye tiftik liflerinin SEM görüntüleri: (a) T, (b) AT ve (c) HT



Şekil 14. Yüzey işlemi uygulanmamış ve modifiye kaşmir liflerinin SEM görüntüleri: (a) K, (b) AK ve (c) HK



Şekil 15. Yüzey işlemi uygulanmamış ve modifiye deve liflerinin SEM görüntüleri: (a) D, (b) AD ve (c) HD

4. SONUÇ

Protein esaslı lifler doğal ve çevre dostu olması, sürdürülebilir kaynaklardan elde edilebilirliği, hafifliği ve yüksek esneme ve izolasyon kabiliyetleri nedeni ile kompozitlerde alternatif takviye malzemesi olarak kullanılabilir. Kompozit üretiminde matris-takviye malzemesi uyumluluğunu artırabilmek için bileşenlere genellikle yüzey modifikasyon işlemleri yapılmaktadır. Bu çalışma kapsamında kompozit malzemelerde takviye malzemesi olarak kullanılabilir yün, tiftik, deve ve kaşmir liflerine alkali ve hidrojen peroksit muamelelerinin etkisi incelenmiştir. Hidrojen peroksit işlemi ile birlikte lif yüzeyinden safsızlıkların kısmen uzaklaştığı ve pulcuk tabakasının etkilendiği görülürken, liflerin nem içeriği değerlerinde önemli bir değişimin olmadığı tespit edilmiştir. Yapılan modifikasyon işlemleri sonrası hayvansal liflerin fonksiyonel gruplarında özellikle amid gruplarını gösteren piklerin yoğunluğunda (1.641 cm^{-1} (amid I), 1.530 cm^{-1} (amid II) ve 1.236 cm^{-1} (amid III)) artış meydana gelmiştir. Alkali modifikasyon sonrası ise liflerin nem içeriği değerleri belirgin şekilde artış göstermiştir. Liflerin yüzey özellikleri incelendiğinde, alkali modifikasyonun da oksidasyon işlemine benzer etki gösterdiği belirlenmiştir. Hayvansal liflerin difraksiyon eğrilerinde modifikasyon işlemi sonrası önemli bir değişim görülmemekle birlikte, kristal yüzeylerini gösteren piklerin şiddetlerinde değişim kaydedilmiştir. Yapılacak ileriki çalışmalar ile hem bu çalışmanın sonuçlarının daha detaylı ele alınması hem de farklı yüzey modifikasyon işlemlerinin hayvansal liflere etkisinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Böylece hayvansal lif

takviyeli kompozit malzeme üretimi ile ilgili yapılacak çalışmalar için veri oluşturulacaktır.

KAYNAKLAR

1. Yüce, İ. (2015), *Kıl Kökenli Lüks Lifleri Ayırt Etme Yöntemleri*, International Journal of Science Culture and Sport, 3, ISSN: 2148-1148, DOI: 10.14486/IJSCS337.
2. Harmancıoğlu, M. (1974), *Lif Teknolojisi (Yün ve deri ürünü diğer lifler)*, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No:224, Bornova-İZMİR.
3. Atav, R. (2009), *Yün Dışındaki Bazı Önemli Protein Liflerinin Boyanma Özelliklerinin Geliştirilmesi*, Doktora tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
4. Yıldız, D., Gültekin, M.E., Bolat, D. (2004), *Ankara Keçisi Tiftiğinin Taramalı Elektron Mikroskobu ile İncelenmesi*, Ankara Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi, 51, 225-227.
5. Erdoğan, Ü. (2015), *Yün lifleri için alternatif ağartma yöntemlerinin araştırılması*, Yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
6. Dyer, J., Grosvenor, A. (2012), *Protein Fibre Surface Modification*, Natural Dyes, edited by Kumbasar, P.A., DOI: 10.5772/22601.
7. Kutlu, B., Akşit, A., Mutlu, M. (2010), *Surface Modification of Textiles by Glow Discharge Technique: Part II: Low Frequency Plasma Treatment of Wool Fabrics with Acrylic Acid*, Journal of Applied Polymer Science, 116(3), 1545-1551.
8. Wang, X., Shen, X., Xu, W. (2012), *Effect of Hydrogen Peroxide Treatment on The Properties of Wool Fabric*, Applied Surface Science, 258, 10012-10016.

9. Tonetti, C., Varesano, A., Vineis, C., Mazzuchetti, G. (2015), *Differential Scanning Calorimetry for The Identification of Animal Hair Fibres*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 119:1445–1451.
10. Thakur, V.K., Thakur, M.K. (2014), *Processing and Characterization of Natural Cellulose Fibers/Thermoset Polymer Composites*, Carbohydrate Polymers, 109, 102-117.
11. Ding, W.D., Jahani, D., Chang, E., Alemdar, A., Park, C.B., Sain, M. (2016), *Development of PLA/cellulosic fiber composite foams using injection molding: Crystallization and foaming behaviors*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 83, 130-139.
12. Shah, P., Prajapati, R., Singh, P. (2017), *Enrichment of Mechanical Properties of Biodegradable Composites Containing Waste Cellulose Fiber and Thermoplastic Starch*, European Journal of Advances in Engineering and Technology, 4 (4), 282-286.
13. Shubhra, Q.T.H., Alam, A.K.M.M., Gafur, M.A., Shamsuddin, S.M., Khan, M.A., Saha, M., Saha, D., Quaiyyum, M.A., Khan, J.A., Ashaduzzaman, M. (2010), *Characterization of Plant and Animal Based Natural Fibers Reinforced Polypropylene Composites and Their Comparative Study*, Fibers and Polymers, 11(5), 725-731.
14. Zhan, M., Wool, R.P., Xiao, J.Q. (2011), *Electrical Properties of Chicken Feather Fiber Reinforced Epoxy Composites*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 42(3), 229-233.
15. Ramamoorthy, S.K., Skrifvars, M., Persson, A. (2015), *A Review of Natural Fibers Used in Biocomposites: Plant, Animal and Regenerated Cellulose Fibers*, Polymer Sciences, 55, 107-162.
16. Özeş, Ç., Taşkın, A.E. (2016), *Jiit Kumaş ve Yiin Keçe Esaslı Kompozitlerin Darbe Davranışının Belirlenmesi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 18, 3, 54, 513-520.
17. Bullions, P.A., Gillespie, R.A., Price-O'Brien, J., Loos, A.C. (2004), *The Effect of Maleic Anhydride Modified Polypropylene on The Mechanical Properties of Feathers Fiber, Kraft Pulp, Polypropylene Composites*, Journal of Applied Polymer Science, 92, 3771–3783.
18. Barone, J.R., Schmidt, W.F. (2005a), *Polyethylene Reinforced with Keratin Fibers Obtained from Chicken Feathers*, Composite Science Technology, 65, 173-181.
19. Barone, J.R., Schmidt, W.F., Liebner, C.F.E. (2005b), *Compounding and Molding of Polyethylene Composites Reinforced with Keratin Feather Fiber*, Composite Science Technology, 65, 683–692.
20. Huda, S., Yang, Y. (2008), *Composites from Ground Chicken Quill and Polypropylene*. Composite Science Technology, 68, 790–798.
21. Blicblau, A.S., Coutts, R.S.P., Sims, A. (1997), *Novel Composites Utilizing Raw Wool and Polyester Resin*, Journal of Materials Science Letters, 16(17), 1417–1419.
22. Conzatti, L., Giunco, F., Stagnaro, P., Capobianco, M., Castellano, M., Marsano, E. (2012), *Polyester Based Biocomposites Containing Wool Fibres*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 43(7), 1113–1119.
23. Wang, X., Cao, G., Xu, W. (2009), *Improving the Hydrophilic Properties of Wool Fabrics via Corona Discharge and Hydrogen Peroxide Treatment*, Journal of Applied Polymer Science, 112(4).
24. Xu, W., Ke, G., Wu, J., Wang, X. (2006), *Modification of Wool Fiber Using Steam Explosion*, European Polymer Journal, 42, 2168-2173.
25. Bernardino, N.D., de Faria, D.L.A., Negron, A.C.V. (2015), *Applications of Raman Spectroscopy in Archaeometry: An Investigation of Pre-Columbian Peruvian Textiles*, Journal of Archeological science: reports, 4, 23-31.
26. Xu, W., Cui, W., Li, W., Guo, W. (2003), *Development and Characterizations of Super-Fine Wool Powder*, Powder Technology, 140, 136.
27. Wang, X., Xu, W., Wang, X. (2008), *Characterization of Hot-Pressed Films from Superfine Wool Powder*, Journal of Applied Polymer Science, 108 (5), 2852.
28. Lipp-Symonowicz, B., Sztajnowski, S., Kułak, A. (2012), *IR Spectroscopy as a Possible Method of Analysing Fibre Structures and Their Changes Under Various Impacts*, Infrared radiation, edited by Vasył Morozhenko, ISBN 978-953-51-0060-7.
29. Demir, A., Arık, B., Ozdogan, E., Seventekin, N. (2010), *The Comparison of the Effect of Enzyme, Peroxide, Plasma and Chitosan Processes on Wool Fabrics and Evaluation for Antimicrobial Activity*, Fibers and Polymers, 11(7), 989-995.
30. Montazer, M., Pakdel, E., Moghadam, M.B. (2011), *The Role of Nano Colloid of TiO₂ and Butane Tetra Carboxylic Acid on The Alkali Solubility and Hydrophilicity of Proteinous Fibers*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 375, 1–3, 1-11.
31. Eagleson, M. (1993), *Concise Encyclopedia Chemistry*. Walter de Gruyter, Berlin, 1993.
32. Huang, L.K., Sun, G., (2003), *Durable and Oxygen Bleach Rechargeable Antimicrobial Cellulose: Sodium Perborate as An Activating and Recharging Agent*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 42, 5417–5422.
33. Zeronian, S. H., Inglesby, M. K. (1995), *Bleaching of Cellulose by Hydrogen Peroxide*. Cellulose, 2, 265-272.
34. Cardamone, J.M., Yao, J., Nunez, A. (2004), *Controlling Shrinkage in Wool Fabrics: Effective Hydrogen Peroxide Systems*, Textile Research Journal, 74(10), 887-898.
35. Wang, Q., Wang, P., Fan, X., Cui, L., Zhao, X., Gao, X. (2009), *A Comparative Study on Wool Bio-antifelting Based on Different Chemical Pretreatments*, Fibers and Polymers, 10(5), 724-730.
36. Schroder, M., Schweitzer, M., Lenting, H.B.M., Guebitz, G.M. (2004), *Chemical Modification of Proteases for Wool Cuticle Scale Removal*, Biocatalysis and biotransformation, 22(5-6), 299-305.
37. Kan, C.W. (2007), *Surface Morphological Study of Low Temperature Plasma Treated Wool – A Time Dependence Study*, Modern Research and Educational Topics in Microscopy, Formatex, 683-689.
38. Yuan, J., Wang, Q., Fan, X. (2010), *Dyeing behaviors of ionic liquid treated wool*, Journal of Applied Polymer Science, 117(4), 2278-2283.
39. Zhang, R., Wang, A. (2015), *Modification of Wool by Air Plasma and Enzymes as a Cleaner and Environmentally Friendly Process*, Journal of Cleaner Production, 87, 961-965.
40. Hsieh, S.H., Huang, Z.K., Huang, Z.Z., Tseng A.Z. (2004), *Antimicrobial and Physical Properties of Woolen Fabrics Cured with Citric Acid and Chitosan*, Journal of Applied Polymer Science, 94(5), 1999-2007.
41. Morris, C.E., Morris, N.M., Trask-Morrell, B.J. (1992), *Variation in Solubility and Crystal Form of Meso-1,2,3,4-Butane Tetra Carboxylic Acid*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 31, 1201-1203.

42. Bahi, A., Jones, J.T., Carr, C.M., Ulijin, R.V., Shao, J. (2004), *Surface Characterization of Chemically Modified Wool*, Textile Research Journal, 77, 937-945.
43. Kodama, M., Karino, I., Kuramoto, K. (1988), *Polar-polar Interaction and Boundary Phase Structure Between Reinforcement and Matrix in A Polymer Composite*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 27(1), 127-153.
44. Monier, M., Ayad, D.M., Sarhan, A.A. (2010), *Adsorption of Cu(II), Hg(II), and Ni(II) ions by modified natural wool chelating fibers*, Journal of Hazardous Materials, 176, 1-3, 348-355.
45. Shavandi, A., El-Din A Bekhit, A., Carne, A., Bekhit, A. (2014), *Evaluation of Keratin Extraction from Wool by Chemical Methods for Bio-Polymer Application*, Bioactive and Compatible Polymers, Bioactive and compatible polymers, DOI: 10.1177/0883911516662069, 1-15.
46. Ju, K.H., Eun, C.D., Chul, U.I. (2013), *Effect of Processing Conditions on the Homogeneity of Partially Degummed Silk Evaluated by FTIR Spectroscopy*, International Journal of Industrial Entomology, 26(1), 54-60.
47. Mengüç, G.S., Özdil, N. (2014), *Özel Hayvansal Lifler*, Teknolojik Araştırmalar, 8(2), 30-47.
48. Wangxi, Z., Jie, L., Gang, W. (2003), *Evolution of Structure and Properties of PAN Precursors During Their Conversion to Carbon Fibers*, Carbon, 41(14), 2805-2812.
49. Alemdar, A. ve Sain, M. (2008a), *Isolation and Characterization of Nanofibers from Agricultural Residues – Wheat Straw and Soy Hulls*, Bioresource Technology, 99(6), 1664-1671.
50. Alemdar, A. ve Sain, M. (2008b), *Biocomposites from Wheat Straw Nanofibers: Morphology, Thermal and Mechanical Properties*, Composites Science and Technology, 68(2), 557-565.
51. Alzeer, M., Mackenzie, K.J.D. (2012), *Synthesis and Mechanical Properties of New Fibre-Reinforced Composites of Inorganic Polymers with Natural Wool Fibres*, Journal of Materials Science, 47, 6958-6965.
52. McPhee, J.R. (1959), *The Reaction of Wool With Sodium Hydroxide in Concentrated Salt Solutions*, Textile Research Journal, 29(4), 303-320.