

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

**SELÜLOZİK SÜPERABSORBENT ÜRETİMİNDE MEKANİK VE KİMYASAL ÖN
İŞLEMLERİN ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Orm. End. Müh. Asena Damla BÜYÜKÜSTÜN

**NİSAN 2019
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı :



Trabzon



**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalında
Asena Damla BÜYÜKÜSTÜN Tarafından Hazırlanan**

**SELÜLOZİK SÜPERABSORBENT ÜRETİMİNDE MEKANİK VE KİMYASAL ÖN
İŞLEMLERİN ETKİLERİ**

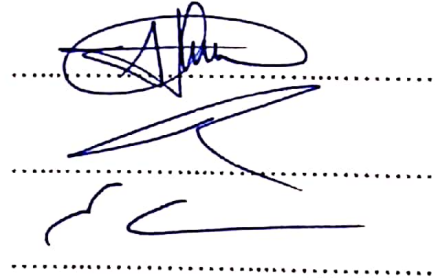
başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 19 / 03 / 2019 gün ve 1796 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Hüseyin KIRCI

Üye : Prof. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA

Üye : Doç. Dr. Emrah PEŞMAN



Prof. Dr. Asim KADIOĞLU
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Tez kapsamında selülozik süperabsorbentlerin (SAP) bünyesinde kullanılan selüloz oranının artmasına bağlı olarak meydana gelen su absorblama kapasitesindeki azalmanın en aza indirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca üretilen selülozik SAP'ların jelleşme direncinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Çalışma sonunda selüloza uygulanan kimyasal oksidatif ve mekanik ön işlemler sonrasında hem su absorblama kapasitesi artırılmış hem de SAP bünyesinde kullanılan selüloz oranı arttıkça meydana gelen su absorblama kapasitesindeki düşmenin azaltılmasına çalışılmıştır. Selülozik SAP'ların tuzlu solüsyon absorblama kapasitelerinde çalışma kapsamında artış sağlanmıştır. Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 2150313 proje koduyla desteklenmiş olup; sağladıkları destekten dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans tez danışmanlığımı üstlenerek konu seçiminde ve çalışmalarımın yürütülmesinde yardımlarını esirgemeyen, maddi ve manevi her konuda destek sağlayan Sayın Prof. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA'ya, bilgi ve tecrübelerini paylaştığım Emir ERİŞİR, Uğur ARAS, Sefa DURMAZ, Süleyman KUŞTAŞ ve Çağlar Orçun KURTULUŞ'a teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca yüksek lisans tezimin hazırlanması esnasında yardımlarını ve anlayışlarını esirgemeyen aileme, desteğini her zaman hissettiğim eşim Ali BÜYÜKÜSTÜN'e, çalışmalarım sırasında yanımda olan Büşra ERGÜN TUNA ve Güliz HOCAOĞLU ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Asena Damla BÜYÜKÜSTÜN

Trabzon 2019

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum ‘Selülozik Süperabsorbent Üretiminde Mekanik ve Kimyasal Ön İşlemlerin Etkileri’ başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA’ nın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakça da eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 08/04/2019

Asena Damla BÜYÜKÜSTÜN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	IX
SUMMARY.....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
SEMBOLLER DİZİNİ	XVI
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	3
1.1.1. Selüloz	3
1.1.1.1. Selülozun Kimyasal Yapısı.....	3
1.1.1.2. Selülozun Fiziksel Yapısı	6
1.1.1.3. Selülozun Oksidasyon Reaksiyonları	7
1.1.1.4. Selülozun Şişmesi	8
1.1.2. Sodyum Karboksimetil Selüloz (CMC).....	9
1.1.2.1. Karboksimetil Selülozun Kimyası	11
1.1.3. Selülozik Süperabsorbent Polimerler (SAP).....	13
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	22
2.1. Materyal	22
2.2 Metot.....	22
2.2.1. Çözünür Hamurun (Selülozun) Karakterizasyonu.....	22
2.2.1.1. Alfa Selüloz Miktarının Belirlenmesi.....	23
2.2.1.2. Viskozite ve Polimerleşme Derecesinin Belirlenmesi.....	23
2.2.1.3. Kalıntı Lignin Miktarının Belirlenmesi	24
2.2.1.4. Alkali Çözünürlük (R ₁₀ -S ₁₀ ve R ₁₈ -S ₁₈) Değerlerinin Belirlenmesi	24
2.2.1.5. Karboksil Grubu Miktarının Belirlenmesi	24
2.2.1.6. Serbestlik Derecesi (SR ^o) Miktarının Belirlenmesi	25
2.2.1.7. Su Tutma Değeri (WRV – Water Retention Value) Değeri Belirlenmesi	25

2.2.2.	Selüloza Uygulanan Ön İşlemler	25
2.2.2.1.	Oksidatif Kimyasal Ön İşlemler	28
2.2.2.1.1.	Sodyum Hidroksit (NaOH) Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Ön İşlem.....	29
2.2.2.1.2.	Sodyum Hidroksit –Üre Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Ön İşlem.	29
2.2.2.1.3.	Çinko Klorür (ZnCl ₂)-NaOH Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Ön İşlem.....	30
2.2.2.1.4.	Lityum Klorür (LiCl)-NaOH Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Ön İşlem.....	30
2.2.2.1.5.	Demir (II) Sülfat (Fe ₂ SO ₄) Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Ön İşlem.....	30
2.2.2.1.6.	TEMPO Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Ön İşlem	31
2.2.2.2	Mekanik Ön İşlemler	31
2.2.3.	Selülozik Süperabsorbent (SAP) Hidrojel Sentezleri	33
2.2.3.1.	Epiklorohidrin (EPH) Kullanılarak Süperabsorbent Sentezi	33
2.2.3.2.	Sitrik Asit Kullanılarak Süperabsorbent Sentezi	34
2.2.4.	Selülozik SAP'ların Özelliklerinin Belirlenmesi.....	35
2.2.4.1.	Selülozik SAP'ların Su Alma ve Şişme Miktarlarının Belirlenmesi	35
2.2.4.2.	Selülozik SAP'ların ATR-FTIR Analizi.....	35
2.2.4.3.	Selülozik SAP'ların Termal Özelliklerinin Belirlenmesi	36
2.2.4.4.	Selülozik SAP'ların Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi	37
3.	BULGULAR.....	38
3.1.	Selülozik SAP Üretiminde Kullanılan Çözünür Hamur Özellikleri.....	38
3.2.	Kimyasal Oksidatif Ön İşlem Görmüş Selülozun WRV ve –COOH Grubu Miktarları	39
3.3.	Selülozik SAP'ların Su Alma ve Şişme Değerleri.....	40
3.3.1.	Kontrol Örneklerinin Su Alma ve Şişme Değerleri.....	40
3.3.2.	Kimyasal Ön İşleme Uğratılmış Selülozla Üretilen SAP'ların Su Alma ve Şişme Değerleri	43
3.3.3.	Kimyasal ve Mekanik Ön İşlem Görmüş Selülozla Üretilen SAP'ların Su Alma ve Şişme Değerleri.....	48
3.3.4.	Mekanik ve Kimyasal Ön İşlem Görmüş Selülozla Üretilen SAP'ların Su Alma ve Şişme Değerleri.....	60
3.4.	Selülozik SAP ATR-FTIR Spektroskopi Bulguları.....	72
3.4.1.	Kimyasal Ön İşleme Uğratılmış Selülozla Üretilen SAP'ların ATR-FTIR Spektroskopisi	72

3.4.2.	Kimyasal ve Mekanik Ön İşlem Görmüş Selülozla Üretilen SAP'ların ATR-FTIR Spektroskopisi.....	73
3.4.3.	Mekanik ve Kimyasal Ön İşlem Görmüş Selülozla Üretilen SAP'ların ATR-FTIR Spektroskopisi.....	76
3.5.	Selülozik SAP'ların Termal Analiz Bulguları	78
3.5.1.	Epiklorohidrin (ECH) Çapraz Bağlama Yöntemiyle Üretilen SAP'ların Termal Analiz Bulguları	78
3.6.	Selülozik SAP'ların Scanning Electron Microscopy (SEM) Analizleri	80
4.	TARTIŞMA	82
4.1.	Selülozik SAP Üretiminde Kullanılan Çözünür Hamur Özelliklerinin İrdelenmesi.....	82
4.2.	Kimyasal Oksidatif Ön İşlem Görmüş Selülozun WRV ve –COOH Grubu Miktarlarının İrdelenmesi	83
4.3.	Selülozik SAP'ların Su Alma ve Şişme Değerlerinin İrdelenmesi.....	84
4.3.1.	Kontrol Örneklerinin Su Alma Şişme Değerlerinin İrdelenmesi.....	84
4.3.2.	Kimyasal Ön İşleme Uğratılmış Selülozla Üretilen SAP'ların Su Alma ve Şişme Değerlerinin İrdelenmesi	85
4.3.3.	Kimyasal ve Mekanik Ön İşlem Görmüş Selülozla Üretilen SAP'ların Su Alma ve Şişme Değerlerinin İrdelenmesi.....	88
4.3.4.	Mekanik ve Kimyasal Ön İşlem Görmüş Selülozla Üretilen SAP'ların Su Alma ve Şişme Değerlerinin İrdelenmesi.....	92
4.4.	Selülozik SAP ATR-FTIR Spektroskopi Analizlerinin İrdelenmesi	96
4.4.1.	Kimyasal Ön İşleme Uğratılmış Selülozla Üretilen SAP'ların ATR-FTIR Spektroskopi Analizlerinin İrdelenmesi.....	96
4.4.2.	Kimyasal ve Mekanik Ön İşlem Görmüş Selülozla Üretilen SAP'ların ATR-FTIR Spektroskopi Analizlerinin İrdelenmesi	97
4.4.3.	Mekanik ve Kimyasal Ön İşlem Görmüş Selülozla Üretilen SAP'ların ATR-FTIR Spektroskopi Analizlerinin İrdelenmesi	99
4.5.	Selülozik SAP'ların Termal Analiz Bulgularının İrdelenmesi	100
4.5.1.	Epiklorohidrin (ECH) Çapraz Bağlama Yöntemiyle Üretilen SAP'ların Termal Analiz Bulgularının İrdelenmesi	100
4.5.2.	Sitrik Asit (CA) Çapraz Bağlama Yöntemiyle Üretilen SAP'ların Termal Analiz Bulgularının İrdelenmesi	101
4.6.	SAP'ların SEM (Scanning Electron Microscopy) Görüntü Analizlerinin İrdelenmesi	102
4.6.1.	Kimyasal Ön İşleme Uğratılmış Selülozla Üretilen SAP'ların SEM Görüntü Analizlerinin İrdelenmesi	102

4.6.2.	Kimyasal ve Mekanik Ön İşlem Görmüş Selülozla Üretilen SAP'ların SEM Görüntü Analizlerinin İrdelenmesi	103
4.6.3.	Mekanik ve Kimyasal Ön İşlem Görmüş Selülozla Üretilen SAP'ların SEM Görüntü Analizlerinin İrdelenmesi	105
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	107
6.	KAYNAKLAR	109
7.	EKLER.....	115
ÖZGEÇMİŞ		



Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

SELÜLOZİK SÜPERABSORBENT ÜRETİMİNDE MEKANİK ve KİMYASAL ÖN İŞLEMLERİNİN ETKİLERİ

Asena Damla BÜYÜKÜSTÜN

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimler Enstitüsü
Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA
2019, 114 Sayfa, 19 Sayfa Ek

Bu tezde süperabsorbent (SAP) bünyesinde kullanılan selüloza kimyasal oksidatif ve mekanik ön işlem uygulayarak su alma ve şişme kapasitesinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Kimyasal oksidatif ön işlemler için hidrojen peroksidin farklı uygulamaları ile TEMPO oksidasyon yöntemi, mekanik ön işlemler için ise PFI değirmeni ile dövme ve süpermasscollider kullanılmıştır. Ön işlemeli selüloz ile karboksimetil selüloz (CMC) farklı oranlarda karıştırılarak epiklorohidrin ve sitrik asit çapraz bağlama yöntemiyle SAP üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen selülozik SAP'ların su alma ve şişme miktarları, yapısal, termal ve yüzey özellikleri belirlenmiştir. Denemelerde ön işlemsiz selüloz ve CMC ile sitrik asit çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP için pH:7'deki su için su alma ve şişme miktarı %2616 olarak bulunmuştur. Soda/üre sisteminde hidrojen peroksitle oksidasyona uğratılan ve süpermasscolloider ile mekanik ön işlem görmüş selüloz ve CMC (10/90) ile sitrik asit çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP uygulaması için ise su alma ve şişme miktarı %8256 olarak belirlenmiştir. Tuzlu solüsyonlarda sıvı absorblama ve şişme miktarları için en iyi değerler TEMPO oksidasyon yöntemiyle ön işlemli selüloz ile üretilen SAP uygulamasında NaCl için %1872, KCl için %2771, MgCl₂ için %1452 ve NH₄Cl₂ için %2280 olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak, tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda sitrik asit çapraz bağlama yöntemiyle en iyi su alma ve şişme değerleri elde edilirken, epiklorohidrin çapraz bağlama yöntemiyle de yüksek jelleşme direncine sahip selülozik SAP'lar üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Süperabsorbent, CMC, TEMPO oksidasyonu, Çapraz bağlanma

Master Thesis

SUMMARY

THE EFFECT OF MECHANICAL AND CHEMICAL PREPARATION IN
CELLULOSIC SUPERABSORBENT PRODUCTION

Asena Damla BÜYÜKÜSTÜN

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Fiber and Paper Technology
Supervisor: Assist. Prof. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA
2019, 114 Pages, 19 Pages Appendix

In this thesis, it was aimed to improve water absorption and swelling capacity by applying chemical oxidative and mechanical pretreatments to cellulose used in superabsorbent (SAP). While TEMPO oxidation method is used with different applications of hydrogen peroxide for chemical oxidative pretreatment, PFI milling with forging and supermasscollider is used for mechanical processing. The pretreated cellulose and carboxymethyl cellulose (CMC) were mixed at different ratios and the production of SAPs by epichlorohydrin (ECH) and citric acid crosslinking was carried out. Water absorption and swelling quantities, structural, thermal and surface properties of the SAPs were determined. It was found that the rate of water absorption and swelling ratio in water pH:7 for SAP produced with untreated cellulose and CMC blended (10/90) with citric acid crosslinking method was 2616%. However, the water absorption and swelling ratio for SAP produced from soda/urea and hydrogen peroxide chemicals and supermasscollider mechanical pretreated cellulose, and CMC blended (10/90) with citric acid crosslinking method was 8256%. The best values for liquid absorption and swelling values for saline solutions were determined as 1872% for NaCl, 2771% for KCl, 1452% for MgCl₂ and 2280% for NH₄Cl₂ in SAP application with pretreated cellulose by the TEMPO oxidative method and citric acid crosslinking. The best water absorption and swelling values was found by citric acid crosslinking method compared to ECH crossling method. In addition, cellulosic SAPs having high gelation resistance were produced by using ECH crosslinking method.

Key Words: Superabsorbent, CMC, TEMPO oxidation, Crosslinking

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Çapraz bağlı süperabsorbent polimerin şişme mekanizması	1
Şekil 2. Selülozun Moleküler Yapısı.....	5
Şekil 3. Selüloz Zinciri Üzerindeki Reaktif Noktalar ve Meydana Gelmesi Olası Reaksiyonlar.....	6
Şekil 4. Selülozun oksidasyon reaksiyonu	7
Şekil 5. CMC Üretiminin Akış Diyagramı.....	11
Şekil 6. Selülozdan elde edilen Na-CMC'nin bir molekülünün oluşma reaksiyonu	12
Şekil 7. SAP bünyesinde su tutuma için yeterli hidrojen bağı kurabilme yeteneğine, polaritesine ve yük yoğunluğuna sahip bazı kimyasal gruplar	13
Şekil 8. SAP'ların çeşitli kriterlere göre sınıflandırılması	14
Şekil 9. CMC veya HEC kullanılarak elde edilen SAP yapısındaki çapraz bağlanma	18
Şekil 10. Selülozik süperabsorbentin şişme öncesi (a) ve sonrası (b) görüntüsü.....	21
Şekil 11. Oksidasyon reaksiyonunun selüloz zinciri üzerine etkileri.....	28
Şekil 12. TEMPO oksidasyonunun selüloz üzerine etkisi	29
Şekil 13. Süpermasscollider genel görünümü	32
Şekil 14. Mekanik işlemlerin selüloz üzerine olan etkileri ve aralarındaki farklılıklar	33
Şekil 15. Epiklorohidrin çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP görüntüsü.....	42
Şekil 16. Sitrik asit çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP görüntüsü	43
Şekil 17. Kimyasal oksidatif ön işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektraları (ECH çapraz bağlama)	73
Şekil 18. Kimyasal oksidatif ön işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektraları (CA çapraz bağlama).....	73
Şekil 19. Kimyasal ön işlem sonrası PFI ile mekanik işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektraları (ECH çapraz bağlama).....	74
Şekil 20. Kimyasal ön işlem sonrası Süpermasscolloider (Masuko) ile mekanik işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektraları (ECH çapraz bağlama).....	74

Şekil 21.	Kimyasal ön işlem sonrası PFI ile mekanik işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektraları (CA çapraz bağlama)	75
Şekil 22.	Kimyasal ön işlem sonrası Süpermasscolloider (Masuko) ile mekanik işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektraları (CA çapraz bağlama).....	75
Şekil 23.	PFI mekanik ön işlem sonrası kimyasal (oksidatif) işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektraları (ECH çapraz bağlama).....	76
Şekil 24.	Süpermasscollider mekanik ön işlem sonrası kimyasal (oksidatif) işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektraları (ECH çapraz bağlama).....	77
Şekil 25.	PFI mekanik ön işlem sonrası kimyasal (oksidatif) işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektraları (CA çapraz bağlama)	78
Şekil 26.	Süpermasscollider mekanik ön işlem sonrası kimyasal (oksidatif) işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektraları (CA çapraz bağlama).....	78
Şekil 27.	Kimyasal oksidatif ön işleme uğratılan selüloz ve CMC'den elde edilen SAP'ların şişme oranları (ECH çapraz bağlama)	86
Şekil 28.	Kimyasal oksidatif ön işleme uğratılan selüloz ve CMC'den elde edilen SAP'ların şişme oranları (CA çapraz bağlama).....	87
Şekil 29.	Kimyasal oksidatif ön işlem ve PFI ile mekanik işleme uğratılan selüloz ve CMC'den elde edilen SAP'ların şişme oranları (ECH çapraz bağlama)	89
Şekil 30.	Kimyasal oksidatif ön işlem ve PFI ile mekanik işleme uğratılan selüloz ve CMC'den elde edilen SAP'ların şişme oranları (CA çapraz bağlama)	90
Şekil 31.	Kimyasal oksidatif ön işlem ve süpermasscollider ile mekanik işleme uğratılan selüloz ve CMC'den elde edilen SAP'ların şişme oranları (ECH çapraz bağlama)	91
Şekil 32.	PFI ile mekanik işlem sonrası kimyasal oksidatif ön işlem gören selüloz ve CMC'den elde edilen SAP'ların şişme oranları (ECH çapraz bağlama)	93
Şekil 33.	PFI ile mekanik işlem sonrası kimyasal oksidatif ön işlem gören selüloz ve CMC'den elde edilen SAP'ların şişme oranları (CA çapraz bağlama)	94
Şekil 34.	Süpermasscollider ile mekanik işlem sonrası kimyasal oksidatif ön işlem gören selüloz ve CMC'den elde edilen SAP'ların şişme oranları (ECH çapraz bağlama)	95
Şekil 35.	Süpermasscollider ile mekanik işlem sonrası kimyasal oksidatif ön işlem gören selüloz ve CMC'den elde edilen SAP'ların şişme oranları (CA çapraz bağlama).....	96

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. SAP üretiminde kullanılan monomer, çapraz bağlayıcılar ve başlatıcı kimyasal maddeler	16
Tablo 2. Epiklorohidrin çapraz bağlama yöntemiyle selülozik SAP üretim koşulları	34
Tablo 3. Sitrik asit çapraz bağlama yöntemiyle selülozik SAP üretim koşulları	34
Tablo 4. Selüloz ve selüloz türevlerinin genel FTIR spektraları.....	36
Tablo 5. Selülozik SAP üretiminde kullanılması planlanan çözünür hamurların özellikleri.....	38
Tablo 6. Selüloza uygulanan kimyasal oksidatif ön işlem koşulları	40
Tablo 7. Selülozik SAP kontrol örneklerinin su alma ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama).....	41
Tablo 8. Selülozik SAP kontrol örneklerinin farklı tuz solüsyonlarında sıvı absorblama kapasitesi ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama).....	41
Tablo 9. Selülozik SAP kontrol örneklerinin su alma ve şişme değerleri (CA çapraz bağlama).....	42
Tablo 10. Selülozik SAP kontrol örneklerinin farklı tuz solüsyonlarında sıvı absorblama kapasitesi ve şişme değerleri (CA çapraz bağlama)	43
Tablo 11. Kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı pH derecelerinde su alma ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama).....	44
Tablo 12. Kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC den üretilen SAP'ların farklı tuzlu solüsyonlarda su alma ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama).....	45
Tablo 13. Kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı pH derecelerinde su alma ve şişme değerleri (CA çapraz bağlama).....	46
Tablo 14. Kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı tuzlu solüsyonlarda su alma ve şişme değerleri (CA çapraz bağlama).....	47
Tablo 15. Kimyasal oksidatif ve PFI ile mekanik ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı pH derecelerinde su alma ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama).....	49
Tablo 16. Kimyasal oksidatif ve PFI ile mekanik ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı tuzlu solüsyonlarda su alma ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama).....	50

Tablo 17.	Kimyasal oksidatif ve PFI ile mekanik ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı pH derecelerinde su alma ve şişme değerleri (CA çapraz bağlama)	52
Tablo 18.	Kimyasal oksidatif ve PFI ile mekanik ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı tuzlu solüsyonlarda su alma ve şişme değerleri (CA çapraz bağlama)	53
Tablo 19.	Kimyasal oksidatif ve supermasscolloider ile mekanik ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı pH derecelerinde su alma ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama).....	55
Tablo 20.	Kimyasal oksidatif ve süpermasscollider ile mekanik ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı tuzlu solüsyonlarda su alma ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama).....	56
Tablo 21.	Kimyasal oksidatif ve supermasscolloider ile mekanik ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı pH derecelerinde su alma ve şişme değerleri (CA çapraz bağlama)	58
Tablo 22.	Kimyasal oksidatif ve süpermasscollider ile mekanik ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı tuzlu solüsyonlarda su alma ve şişme değerleri (CA çapraz bağlama)	59
Tablo 23.	PFI ile mekanik ve kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı pH derecelerinde su alma ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama).....	61
Tablo 24.	PFI ile mekanik ve kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı tuzlu solüsyonlarda su alma ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama).....	62
Tablo 25.	PFI ile mekanik ve kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı pH derecelerinde su alma ve şişme değerleri (CA çapraz bağlama)	64
Tablo 26.	PFI ile mekanik ve kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı tuzlu solüsyonlarda su alma ve şişme değerleri (CA bağlama).....	65
Tablo 27.	Supermasscolloider ile mekanik ön işlem ve kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı pH derecelerinde su alma ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama).....	67
Tablo 28.	Supermasscolloider ile mekanik ön işlem ve kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı tuzlu solüsyonlarda su alma ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama)	68
Tablo 29.	Supermasscolloider ile mekanik ön işlem ve kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı pH derecelerinde su alma ve şişme değerleri (CA çapraz bağlama)	70
Tablo 30.	Supermasscolloider ile mekanik ön işlem ve kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı tuzlu solüsyonlarda su alma ve şişme değerleri (CA çapraz bağlama).....	71
Tablo 31.	ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların DSC termal analiz bulguları.....	79

Tablo 32. CA apraz bağlama yöntemiyle ¼retilen sel¼lozik SAP'ların DSC termal analiz bulguları.....

80

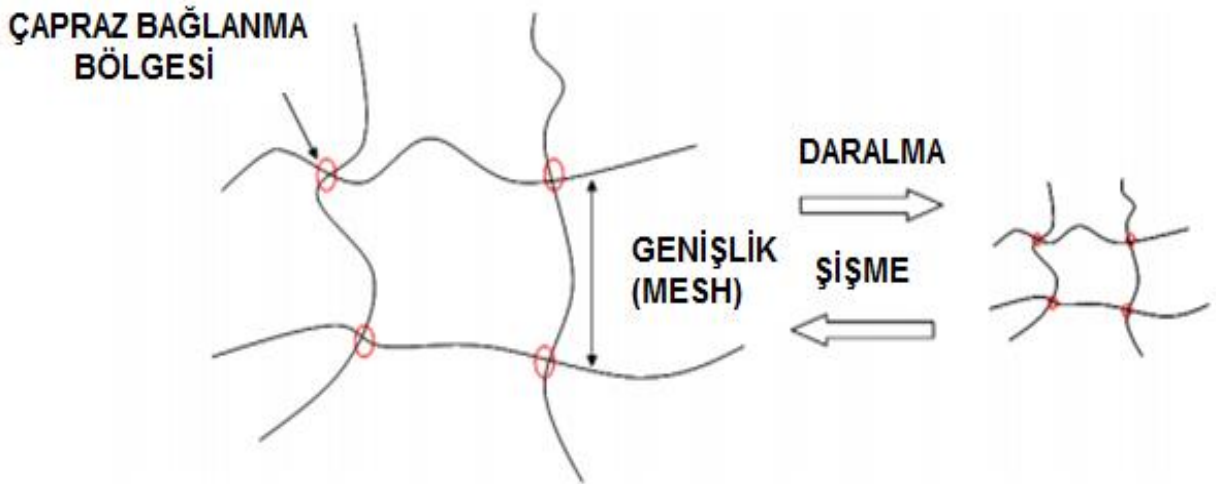


SEMBOLLER DİZİNİ

SAP	Süperabsorbent
TEMPO	2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoksi
DS	Süstitüsyon derecesi
NaCl	Sodyum klorür
KCl	Potasyum klorür
MgCl ₂	Magnezyum klorür
NH ₄ Cl ₂	Amonyum klorür
CMC	Karboksimetil selüloz
MC	Metil selüloz
MEC	Metil etil selüloz
HPC	Hidroksipropil selüloz
HPMC	Hidroksipropil metil selüloz
CED	Bakiretilendiamin
DP	Polimerizasyon derecesi
WRV	Su tutma değeri
ECH	Epiklorohidrin
CA	Sitrik asit
SEM	Scanning electron microscopy
DSC	Differential scanning calorimetry
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı (°C)
T _c	Kristalleşme sıcaklığı (°C)
T _m	Erime sıcaklığı (°C)
T _d	Bozunma sıcaklığı (°C)

1. GENEL BİLGİLER

Süperabsorbent polimerler (hidrojel) (SAP) çok miktarda su veya sulu çözeltileri bünyesine alabilen hidrofilik ağlardır. Hidrojel olarak da tanımlanan süperabsorbent polimerler, büyük miktarda suyu bünyesine alabilen, polimerik zincirler arasındaki kimyasal veya fiziksel çapraz bağlardan dolayı çözünmez olan üç boyutlu polimer ağları olarak tanımlanır (Chang vd., 2009). Polimerik ağda sulu bir ortamda hidratlanmış hidrojel yapıları oluşturan hidrofilik gruplar ve alanlar mevcuttur. Süperabsorbent bünyesinde aynı zamanda sulu fazda hidrofilik polimer zincirlerinin çözünmesini önlemek için çapraz bağlar mevcut olmalıdır (Peppas vd., 2000; Dilaver, 2011). Hidrojeller aynı zamanda reolojik olarak farklı polimer zincirleri arasındaki çapraz bağlar oluştuktan sonra viskoelastik bazen de saf elastik davranış gösteren ağsı yapılar olarak tanımlanabilirler (Peppas ve Mikos, 1986; Park vd., 1993; Dilaver, 2011). Ayrıca çapraz bağlarla oluşan ağsı yapı hidrojellere gerekli mekanik mukavemet ve fiziksel bütünlük sağlar (Rowley vd., 1999). SAP'lar çapraz bağlama neticesinde kazanılan niteliklere bağlı olarak, molekül ağırlığının neredeyse 10-20 katı kadar su emer ve şişer (Bae vd. 1990; Dilaver, 2011). Süperabsorbentlerin su alma ve şişme mekanizmalarının basit gösterimi Şekil 1'de verilmiştir (Sannino vd., 2009).



Şekil 1. Çapraz bağlı süperabsorbent polimerin şişme mekanizması

Hidrojel türlerinin tanımlamaları dikkate alınarak hidrojeller, doğal ve sentetik polimerlerden oluşturulanlar olarak ikiye ayrılır. Çapraz bağlanma metoduna göre de kimyasal ve fiziksel jeller olarak ayrılmaktadır. Kimyasal jeller kovalent bağlardan oluşurken, fiziksel jeller iyonik veya hidrojen bağları yoluyla moleküller kendinden bağlanarak oluşmuştur. Selüloz ve nişasta kullanılarak polivinil alkol (PVA) ve polietilenoksit (PEO) çapraz bağlayıcıları ile birlikte elde edilen SAP'ların su absorblama kapasiteleri sınırlı olup, çözünmeye karşı (jelleşme) dirençleri ise düşüktür. Bugünkü sentetik süper absorbent polimerler ise maliyet oranına karşı en iyi performansı elde etmeyi kanıtlamış, kısmen nötralize edilmiş hafif çapraz bağlı poli(akrilik asit)'ten yapılmıştır. Polimerler hem kalite hem de ekonomik nedenlerden dolayı düşük katı seviyelerde imal edilmiş ve granüler beyaz katı elde etmek için kurutulmuş kullanılmıştır. Hidrojeller esas olarak sentetik polimer, biyopolimer ve polielektrolitlerden oluşturulan yapılar olup, büyük miktarda sus tutma kapasitesine sahiptir. Hidrojeller medikal biyomalzeme, tıp, tarım, su arıtma ve gıda gibi birçok alanda geniş potansiyel uygulamalara sahiptir. Son zamanlarda bilim adamları, ilaç dağıtımı, doku mühendisliği, sensörler, kontakt lensler, su arıtma için yeni hidrojelere geliştirmeye yönelik çalışmalara hız vermişlerdir (Bucholz ve Graham, 1998; Elliot, 2010; Dilaver, 2011).

Yeryüzünde bol bulunan ve yenilenebilir bir kaynak olan selüloz doğal kaynaklı SAP'ların üretiminde gelecekte önemli bir rol oynayacaktır. Selüloz sahip olduğu fiziksel ve kimyasal yapısına bağlı olarak süperabsorbent çalışmalarından da bu alanda çalışan bilim insanlarının dikkatini çekmektedir.

Sadece selüloz kullanılarak süperabsorbent üretimi üzerine yapılan çalışmalara çok nadir rastlanılmaktadır. Bunun nedenleri olarak selülozun molekül içi ve moleküller arası güçlü hidrojen bağlarına sahip olması; kristalen yapı oluşturması ve çözücülerde zor çözünmesi gibi nedenler gösterilmektedir (Chang vd., 2010). Yapılan çalışmaların birçoğunda da kullanılan yöntem çoklu kimyasal madde kullanımı ile graft polimerizasyon yöntemidir. Bu uygulamalarda da çoklu kimyasal madde kullanımı hem sistemi karmaşık hale getirmekte hem de kontrol edilmesi gereken parametre sayısını artırmaktadır. Ayrıca graflama amacıyla kullanılan kimyasalların toksik olması, kullanım yerlerinde biyolojik uyumluluk göstermemesi ve biyobozunur olmaması gibi olumsuz yönleri bulunmaktadır (Yoshimura vd., 2006; Zohuriaan ve Kabiri, 2008; Wu vd., 2012; Liv vd., 2012).

Genel olarak literatür taramasında süperabsorbent sentezinde karboksimetil selüloz (CMC), metil selüloz (MC), hidroksietil selüloz (HEC) ve hidroksipropil selülozun (HPC)

kullanıldığı görülmektedir (Fekete vd., 2014). Ancak bunlar arasında en çok tercih edilen suda kolay çözünebilmesi, suyla kolay bağ yapabilmesi ve reaktiflik özelliklerinden dolayı CMC'dir. CMC bu özelliklerinden dolayı hem çapraz bağlama hem de graflama yöntemiyle birlikte süperabsorbent sentezinde oldukça iyi sonuç vermiştir (Laftah vd., 2011; Wang vd., 2013). Ancak CMC'den elde edilen süperabsorbentlerin en önemli dezavantajı jelleşme direncinin (su alıp şişmesi sonucunda yapının dağılması) düşük olmasıdır. Bu dezavantajı gidermek için CMC genelde selülozla birlikte kullanılmıştır. Selülozun daha önceden yapılan çalışmalarda güçlü bir iskelet yapısı oluşturduğu ancak yukarıda belirtilen özelliklerinden dolayı su alma ve şişme kapasitesini azalttığı tespit edilmiştir (Chang vd., 2010; Bao vd., 2011; Hubbe vd., 2013).

Bu çalışma kapsamında selüloza mekanik ve oksidatif kimyasal ön işlemler uygulayarak yapısındaki fonksiyonel grup (karboksil, hidroksil grupları gibi) sayısını artırmak suretiyle selüloz ve CMC sisteminden oluşan süperabsorbentlerin hem jelleşme direncini artırılması hem de selülozun daha fazla su absorplayabilmesini sağlayarak, selüloz kaynaklı su absorblama kapasitesindeki azalmanın en aza indirilmesi amaçlanmıştır. Buna ek olarak da ön işlem görmüş selüloz sayesinde doğal kaynaklı süperabsorbentlerde CMC'den kaynaklanan jelleşme direncindeki azalmanın ortadan kaldırılması hedeflenmiştir.

1.1. Giriş

1.1.1. Selüloz

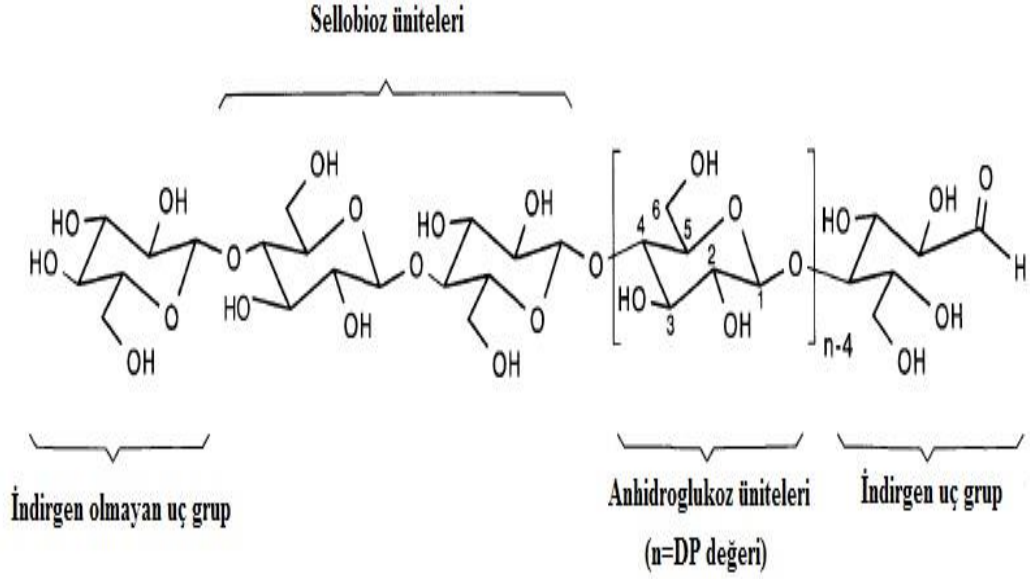
1.1.1.1. Selülozun Kimyasal Yapısı

Selüloz dünya üzerinde en kolay bulunabilen polimerlerin başında gelmektedir. Bir yıl içerisinde dünya üzerindeki tüm bitkiler tarafından sentezlenen selüloz miktarı 1.000.000.000.000 ton'dur. Ortalama olarak düşünüldüğünde bir bitkinin % 33,3'lük kısmı bu organik polimerden oluşmaktadır. Ayrıca odunun % 50 civarındaki kısmı ile pamuk bitkisinin % 90'lık kısmını yine selüloz oluşturmaktadır. Selülozun büyük bir kısmı kağıt üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır. Kâğıt dışında yalnızca 4.000.000 ton kadar selüloz, kimyasal olarak işlenmesi amacıyla kullanılır. Bu gerçek ışığında selüloz türevlerinin yapısının anlaşılması, şekillendirilmesi, sentezlenmesi ve çok uzun zaman önce

bulunan ancak kullanım alanları oldukça kısıtlı olan biyomateryallere yeni alternatif uygulama alanları bulunması bu çalışmanın çıkış noktalarını oluşturmaktadır.

Selülozun yapılan analizinde % 44 karbon (C), % 6,2 hidrojen (H) ve % 49 oksijen (O) ihtiva ettiği görülür. Bu bileşim $C_6H_{10}O_5$ bileşimine karşılık gelir. Saf selüloz hidroliz edildiğinde takribi % 95 verimle D-glikoza dönüşür. Bu ve benzeri çalışmalardan selülozun yapı biriminin bir anhidro-glikoza karşılık olduğu görülür. Yani selülozun yapı taşı, bir D-glikoz molekülünün bir su (H_2O) molekülü ekşiğine karşılıktır. Bu anhidro-glikoz birimleri, defalarca tekrarlanarak bir zincir molekül meydana getirirler. Bu birimlerin tekrarlanma sayısı, odunda 600'den 1000'e, pamuk ipliklerinde ise 3500'e kadar değer alır. Her bir anhidroglukoz biriminin üç tane hidroksil (OH) grubu vardır. Bu gruplar ticari değeri olan farklı ürünlerin (selüloz nitrat, selüloz asetat ve etil selüloz) türetilmesine imkân sağlar (Fengel ve Wegener, 1989).

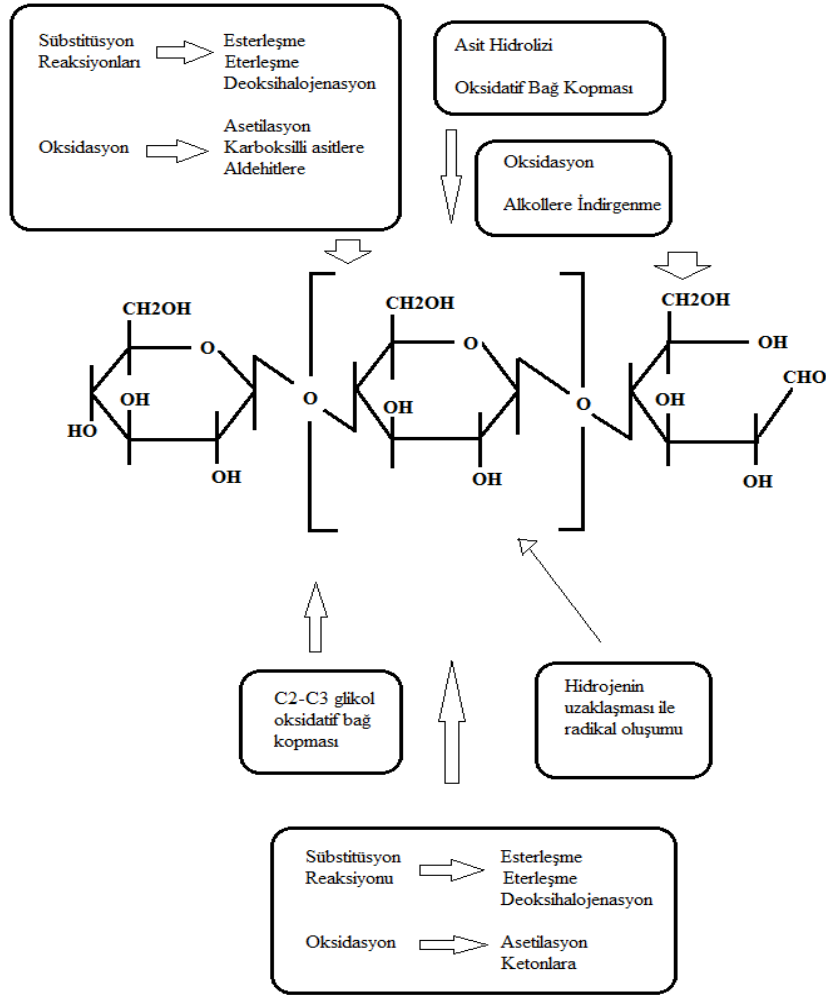
Selüloz molekülleri $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülüne sahip anhidroglukoz birimlerinin uç uca eklenmesi ile oluşmuştur. Bu birimlerin sayısına polimerizasyon derecesi denir ve birbirine 1,4- β -glukozidik bağlarla bağlanmış olup, her iki birimden birisi diğerine göre 180°'lik bir dönüşle bağlanmıştır. Bunun sonucu olarak da gerilimsiz lineer bir yapı ortaya çıkmaktadır. Uzun molekül zincirine sahip polimerlerin stabilizasyonu ve düzenli bir yapıya sahip olmaları birbiriyle bağ yapabilen fonksiyonel grupların varlığıyla ilişkilidir. Selüloz zincirinde bu işlevi yerine getiren yani glukoz ünitelerini bir arada tutan üç adet hidroksil (-OH) grubu bulunmaktadır. Bu -OH grupları sadece kristal yapının meydana gelmesinde etkili olmayıp aynı zamanda selülozun fiziksel ve kimyasal etkilerini ortaya koymakta da etkilidir. Hidroksil (-OH) grupları O-, N- ve S- grupları ile hidrojen bağı yardımıyla ilişki kurabilme yeteneğine sahiptir. Gerek doğal olsun gerekse sentetik polimerlerin kristal yapısının oluşumunda hidrojen bağının önemi çok büyüktür. Selülozun kimyasal özellikleri hemen hemen sadece fonksiyonel gruplarca belirlenmektedir. Bu gruplar genellikle selülozun tüm kimyasal reaksiyonlarına katılmaktadır (David vd., 2001). Selülozun moleküler yapısı Şekil 2'de sunulmuştur.



Şekil 2. Selülozun moleküler yapısı (Shenouda, 1979)

D-Glikoz, sulu asit ile uygun bir hidrolitik işlemde sonra neredeyse niceliksel bir verimle selülozdan geri kazanılabilir. Anhidroglukoz birimlerinin her biri birincil ve ikincil alkoller için bilinen tipik reaksiyonları geçirebilen C-2, C-3 ve C-6 pozisyonlarında hidroksi gruplarına sahiptir. Komşu ikincil hidroksi grupları, tipik bir glikol yapısını temsil eder. Selüloz zincirinin her iki ucundaki hidroksi grupları farklı davranış göstermektedir. C-1 ucunun indirgeme özellikleri bulunurken, serbest C-4 hidroksi grubuna sahip olan glukoz sonlu uç grubu indirgenmezdir. Köprüleme ve halka oksijen atomu ağırlıklı olarak hidrojen bağları ve bozunma reaksiyonlarında intra ve molekül içi etkileşimlere karışır (Fan vd., 1987).

Selülozun sahip olduğu hidroksil grupları onun reaksiyonlarını dolayısıyla selüloz türevli ürünlerin yapısını ve kalitelerini önemli ölçüde etkilemektedir. Selülozun bu durumu Şekil 3’de aşağıda verilmiştir.



Şekil 3. Selüloz zinciri üzerindeki reaktif noktalar ve meydana gelmesi olası reaksiyonlar (Klemm, 1998)

1.1.1.2. Selülozun Fiziksel Yapısı

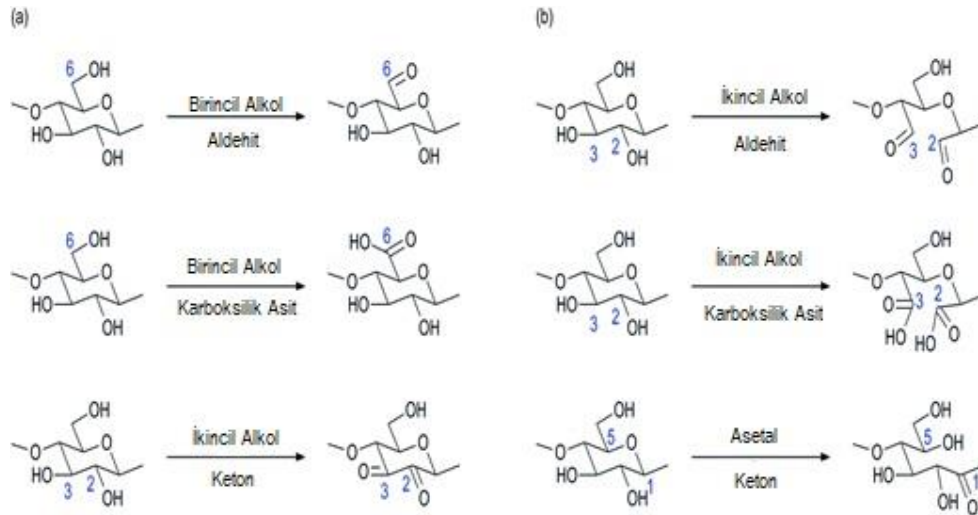
Selülozun fiziksel yapısıyla ilişkili olarak en çok ilgi çeken konular selülozun polimorfizm olayı ve buna bağlı olarak kristalen formları, lifsel yapısı ve merserizasyon mekanizmasıdır. Selüloz zincirleri kısmen kristal yapıdadır. Kristal bölgelerdeki zincirler sıkı ve paralel olarak dizilmişlerdir. Kristalen bölgelerde hidrojen bağları güçlü bir şekilde bağlanmış olup, yoğun bir şekilde yapıda yer almaktadır. Kristalen bölgelerin oranı pamukta % 70, odun selülozunda ise % 65-70 oranındadır. Selülozun amorf kısmı ise gevşek yapılı, hidrojen bağların çok güçlü olmadığı ve moleküllerin dizilişinin düzensiz olduğu bölgelerdir. Amorf kısımlara su ve kimyasal maddeler daha kolay girer ve bu kısımlar daha reaktiftir (Eroğlu ve Usta 2000; Gümüşkaya, 2002).

Çoğu zaman amorf bölgelerin selüloz yapısı içerisinde bulunması olumsuz bir durum gibi düşünülse de bu bölgeler selülozun işlenebilmesi, yeni ürünlerin eldesinde ve modifikasyon işlemlerinde oldukça önemli rol oynamaktadır. Ayrıca amorf bölgelerin selüloz yapısında liflere esnek yapı kazandıran bir durumdur.

1.1.1.3. Selülozun Oksidasyon Reaksiyonları

Selülozun oksidasyon reaksiyonları ortamdaki okside edici kimyasal maddelerin glukoz molekülünde meydana getirdiği değişime bağlı olarak gelişir. Teknik olarak önemli görülen oksitleyiciler hem klor bileşikleri (elementer klor, hipoklorit, klor dioksit ve klorit) hem de oksijenli bileşiklerdir (oksijen, ozon, peroksitler: hidrojen ve sodyum peroksit) (Hafizoğlu ve Deniz, 2011).

Selüloz molekülü zincirindeki birimlerde çok farklı oksidasyon reaksiyonları meydana gelebilir. Selülozun oksidasyon reaksiyonları sonucunda hem karbonil hem de karboksil gruplarını taşıyan bir reaksiyon ürünüdür. Reaksiyon değişkenlerine bağlı olarak oksidasyon reaksiyonu ile birlikte selüloz zincirinde kopmalar meydana gelebilmektedir. Zincirdeki kopmalar oksidasyonla oluşan grupların ilgili reaksiyon koşullarında stabil olmayışından kaynaklanmaktadır. Selülozun oksidasyon reaksiyonları sonucu durumu aşağıdaki Şekil 4'te verilmiştir (Credou ve Berthelod, 2014).



Şekil 4. Selülozun oksidasyon reaksiyonu

Oksitlenen selülozun özelliklerinden özellikle alkalen koşullarda molekül zincirinin karbonil gruplarının bulunduğu noktalarda kolaylıkla kopabileceğini söylemek olasıdır. Karbonil gruplarını karboksillere oksitleyerek ya da hidroksillere indirgeyerek stabilite artırılabilir. Selülozun oksidasyonunda alkolik hidroksil gruplarından biri veya diğeri önce karbonile daha sonra da karboksile oksitlenir.

Peroksitlerin selüloza etkisi hipokloroz asit ve hipoklorite göre daha ılımlıdır. Asidik ve nötral çözeltilerde karbonil ve karboksil grupları oluşmaz. Konsantre alkalen çözelti de güçlü sodyum peroksit oksidasyonunda selülozun alkalen hidrolizi meydana gelir ve bunu soyulma reaksiyonu izler. Alkalen peroksit oksidasyonunda selülozun uç aldehit grupları karboksile oksitlenir (Hafizoğlu ve Deniz, 2011).

1.1.1.4. Selülozun Şişmesi

Bir polialkol olarak, selülozda suyu kendine bağlama eğilimi vardır. Su molekülleri hidrojen bağları yardımıyla selüloz liflerinin düzensiz (amorf) kısımlarındaki serbest hidroksil gruplarına bağlanmaktadır. Bu reaksiyon ekzotermiktir. Selüloz lifleri bunun sonucu şişmeye başlar ve şişmenin derecesi lifin taşıdığı serbest hidroksil gruplarının miktarına bağlıdır. Diğer bir deyişle, selülozun kristal yapısının az olduğu oranda şişme fazla olmaktadır. Selülozun düzenli kısmında hidroksil grupları hidrojen bağlarıyla birbirine bağlanmış olup, su molekülleri bu bağları koparmada yetersiz kalmaktadır. Şişme lifin enine kesitinde olmaktadır (Hafizoğlu ve Deniz, 2011).

Eğer denge sıcaklığında ve farklı nem derecelerinde selülozun suyu tutma kapasitesi belirlenirse, görülecektir ki, selülozun belli bir rutubette tuttuğu su miktarı bu rutubetin daha büyük nemlilik yönünden gelmesi durumunda (desorpsiyon), daha küçük nemlilikten gelmesi durumunda (adsorpsiyon) daha fazla olacaktır. Taze haldeki bir odunun kurumasıyla (desorpsiyon) ulaştığı denge rutubeti, aynı odunun tam kuru iken rutubet alarak (adsorpsiyon) ulaştığı denge rutubetinden daha yüksektir. Desorpsiyon ile adsorpsiyon halindeki denge rutubet değerleri arasındaki farka histerez denir. Kuru selülozun su adsorpsiyonunda dört evre vardır. Çevredeki hava nemliliğinin % 20'ye yükselmesine kadar selülozun serbest yüzü tek moleküllü bir su tabakasıyla örtülüdür. Bu durumda selülozdaki rutubet miktarı % 3 dolayındadır. Nispi nemliliğin yükselmesiyle su örtüsü de kalınlaşır ve % 60 nemlilikte bu 6-8 moleküllü bir tabaka oluşturur. Bundan sonra selülozun şişmesi başlamaktadır (Hafizoğlu ve Deniz, 2011).

Selüloz parçasının çözünmesi ya da en azından belirgin ölçüde şişmesi bir sonraki kontrollü selüloz fonksiyonizasyonu için vazgeçilmez bir ön şarttır. Hem şişme hem de çözünme prosesleri sonraki bir reaksiyon için selülozik hidroksi gruplarının reaktifliğini artırma amacına hizmet eder. Ayrıca şişme ve çözünme prosesi arasında keskin bir sınır yoktur ve aynı sistem DP ve selüloz örneğinin yapısına bağlı olarak şişen bir madde veya bir çözücü olarak işlev görebilir. Selüloz fonksiyonizasyonu ile ilgili olarak burada şişme ve çözünmenin reaksiyon ortamında istenen reaksiyon ortamında istenen reaksiyon sırasında eş zamanlı olarak oluşabileceği belirtilmelidir. Ancak sıklıkla selülozun organik kimyasında iki aşamalı bir yöntem tercih edilir. İlk adım sözde aktivasyon yani şişerek selülozun fiziksel yapısının gevşetilmesi ardından ikinci adım heterojen bir şekilde şişmiş örnek ile ya da çözülme ile birlikte istenen reaksiyondur (Hafizoğlu ve Deniz, 2011).

Selüloz-su etkileşimi bu nedenle söz konusu örneğin supramoleküler yapısına, polimerde hali hazırda bulunan su miktarına ve ayrıca su yapısını etkileyen sıcaklık gibi faktörlere bağlıdır. En azından doğal selülozda selüloz-su etkileşimi amorf yapısal bölgeler ve gözenek boşluk sistemi ile sınırlıdır. Selüloz-su etkileşimi selüloz yapısının moleküller arası ve moleküller içi hidrojen bağı ile etkileşime girdiğinde genellikle kurutmadan sonra tamamen geri döndürülemez ve selüloz fiziksel yapısında belirgin değişiklikler meydana gelebilir. Suyun çok az bir miktarı 4,3 kcal/mol su tepkime sıcaklığı ile güçlü bir ekzotermik reaksiyonda kuru selüloz fazlalığının serbest hidroksi gruplarına oldukça kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Bununla birlikte bu entalpi değişimi bağlı olan su içeriğindeki artış ile birlikte azalmaktadır (Shenouda, 1979; Klemm, 1998).

1.1.2. Sodyum Karboksimetil Selüloz (CMC)

Selülozik süperabsorbentler (hidrojeller) selüloz çözeltisinden, selüloz türevleri ve sentetik polimerlerle karıştırılmak suretiyle farklı çapraz bağ yapma yöntemleriyle hazırlanabilir. Çünkü selüloz hidrojen bağına kolayca oluşturan birçok hidroksil grubuna sahiptir. Bununla birlikte, selülozun, yüksek oranda uzatılmış hidrojen bağı yapısından dolayı yaygın çözücülerde çözülmesi çok zordur. Bu nedenle selülozik hidrojel hazırlamadaki en büyük sorun selülozun çözünme zorluğudur. Selülozun çözünme probleminden dolayı suda çözünür selüloz türevleri kullanılabilir. Suda çözünür selüloz türevleri, özellikle gıda, ilaç ve kozmetik endüstrilerinde katkı maddesi olarak yoğunlaştırıcı, bağlayıcı ajanlar, emülgatörler, film oluşturucular, süspansiyon yardımcıları, yüzey aktif

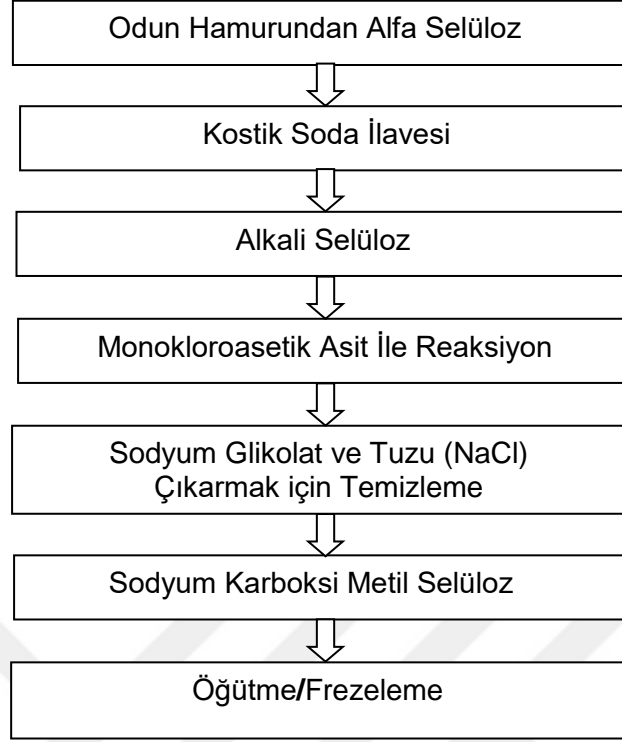
maddeler, yağlayıcılar ve stabilizatörler olarak kullanılabilen biyolojik olarak uyumludur (Weng vd., 2004).

CMC doğal kaynaklı, suda kolay çözülen, karboksil ve hidroksil grupları içeren, biyolojik olarak parçalanabilen, toksik olmayan ve düşük maliyetli bir iyonik selüloz türevidir. Sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı selülozik süper absorbent üretiminde en fazla tercih edilen selüloz türevidir olarak dikkat çekmektedir (Charpentier vd., 1997; Mitsumata vd., 2003).

Selüloz eteri olan CMC, sulu sodyum hidroksit çözeltisi ile muamele edildikten sonra monokloroasetik asit ya da bunun sodyum tuzunun reaksiyonu ile üretilir. Paralel bir reaksiyonda, sodyum klorür (sofra tuzu) ve sodyum glikolatın üretilmesi serbest sodyum hidroksit ile eterleştirme kimyasalları dışında oluşturulur.

Yüksek saflıktaki sodyum karboksi metil selülozun üretimi için bu tuzların çıkarılması ve saflaştırılması çözücüler tarafından tercihen su ile gerçekleştirilir. Karboksimetilasyon işleminin sonunda, CMC sodyum hidroksitin fazlasından az bir miktarını içermesinin bir kuralı olarak nötrale edilmelidir. Na-CMC'nin nötr noktası 8,25 pH'da zayıf alkali dağılım içinde olmasına rağmen pH genel olarak 7-7.5'e ayarlanır. Eğer karboksi metil selüloz hala nemli ise 6 ya da daha düşük pH'a ayarlandıktan sonra kurutulmuş CMC çözünürlükle sınırlandırılır. Çözeltiler bulanık, çözünmez jel parçacıklarını içerir. pH değeri kurutmadan önce 4 veya daha altına ayarlandığında elde edilen CMC suda çözülemez. Nihai işlem adımında, CMC kurutulur ve istenen parçacık büyüklüğüne öğütülür (Wüstenberg, 2015).

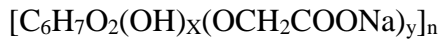
Gıda endüstrisinde kullanılacak CMC en fazla %0,5 tuz, sodyum klorür, sodyum glikolat ve %99,5 saf CMC içerir. İkinci kuru madde de maksimum %0,4 ile sınırlıdır. Maksimum toplam sodyum içeriği kuru maddenin %12,4'üne dayanmaktadır. Avrupa gıda yasasına göre süstitüsyon derecesi anhidroglükoz birimi başına 0,2-1,5 karboksi metil grupları arasındadır. Molekül ağırlığı için alt limit yaklaşık 100 DP'ye karşılık gelen 17000 g mol⁻¹'dir (Wüstenberg, 2015). Karboksimetil selüloz üretim akış şeması aşağıda Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. CMC Üretiminin Akış Diyagramı (Wüstenberg, 2015)

1.1.2.1. Karboksi Metil Selülozun Kimyası

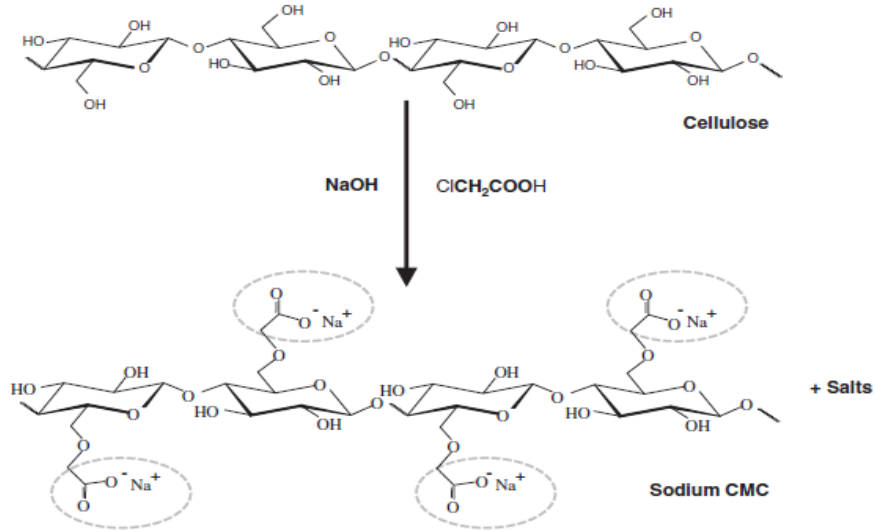
CMC selülozun serbest hidroksil gruplarına karboksi metil gruplarının bağlanmasıyla elde edilen bir türev polimerdir. Sahip olduğu süstitüsyon derecesi, viskozite ve pseudoplastik veya tiksotropik özellikleri üretim parametrelerine göre değişebilmektedir. Genelde bu parametreler kullanım yerinde istenilen özelliklere göre tespiti yapılmaktadır. Karboksimetil selüloz ve onun tuzu genel kimyasal formüle sahiptirler:



Burada:

- n, polimerizasyon derecesi;
- x, serbest hidroksil gruplarının kalan sayısı ($x=1,50-2,80$);
- y, süstitüsyon derecesi yani yer değişmiş OH gruplarının miktarı ($y=0,2-1,50$);
- $x+y=3,0$, her bir glikoz monomeri için üç serbest -OH grubu mevcuttur.

Monokloroasetik asit ile selülozun reaksiyonu ve CMC'nin yapısal formülü Şekil 6'da sunulmuştur. Şekil 6'da verilen CMC'nin ortalama sübstitüsyon derecesi 1'dir (Heinze ve Glasser, 1996; Kamide, 2004).



Şekil 6. Selülozdan elde edilen Na-CMC'nin bir molekülünün oluşma reaksiyonu

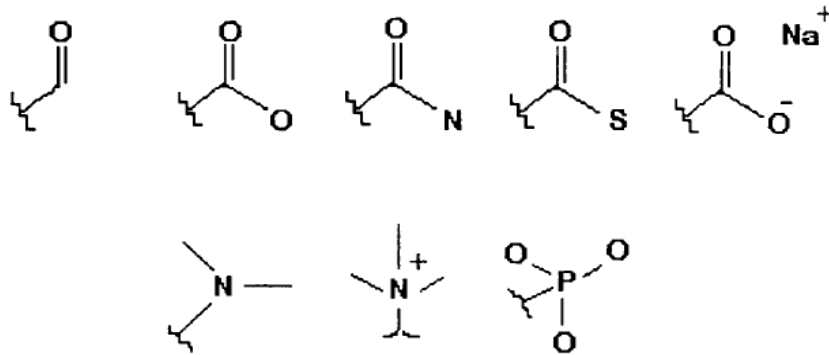
Sodyum karboksimetil selüloz (DS: 0,7-1,5) soğuk ve sıcak su içerisinde çok iyi çözünür. 0-100° C gibi geniş bir sıcaklık aralığının üzerindeki yüksek yer değiştirilmiş CMC türleri için ortamın mükemmel çözünürlüğü sayesinde selüloz eteri olan CMC, daha yüksek sıcaklıklarda topaklaşan ya da jeller oluşturan ve bu nedenle yükseltilmiş sıcaklıklarda daha uzun çözünmeyen metillenmiş selüloz eterleri MC (metil selüloz), HPMC (hidroksi propilmetilselüloz), MEC (metiletilselüloz) ve HPC (hidroksi propilselüloz) gibi diğer selüloz türevlerinden farklı olabilir. Selülozun optimum çözünürlüğü 25 ile 40 °C arasındadır. Daha yüksek sıcaklık viskozitede tersinir bir azalmaya neden olur. Tüm selüloz eterleri gibi açık ve şeffaf olan karboksimetil selüloz (DS: 0,6) su içerisinde kolloidal çözeltiler oluşturur. Ticari olarak temin edilebilen CMC türleri 0,4 ile 1,5 arasında bir sübstitüsyon derecesine sahiptir. Önemli ölçüde farklı selüloz zincirlerinin bitişik hidroksil gruplarının birleşmesi molekülün çözünürlüğünü belirlediği için, tüm selüloz eterleri için gözlemlenebilir olan karboksimetil selülozun DS'si çözeltilerin fiziksel özellikleri üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir (Kamide, 2004).

Sübstitüsyon derecesi (DS) bu nedenle su içerisindeki CMC' nin davranışlarını da belirler. Karboksimetil gruplarının en yüksek içeriği, en yüksek çözünürlüğü yumuşak

çözelti olarak tanımlanmıştır. Bu bağlamda süstitüsyonun tekdüzeliğinden ikinci bir etken olarak bahsedilebilir. İdeal hidrasyon belirli grupların yüksek tekdüzeliği ve yüksek DS ile bir selüloz hamuru kullanılarak elde edilir. Çözünürlük karboksimetil gruplarının daha fazla blok-yol düzenlenmesi ile azalır. Örneğin, nispeten yüksek 0,8 DS ve yer değiştirmelerin katı blok-yol dağılımı ile CMC sentezlenmesi mümkündür. Bunun sonucu olarak tamamen su içinde çözünmez. Düşük süstitüsyon derecelerinde, esterleşmenin en büyük şekli selüloz zincirinin amorf ve kristal yüzey bölgelerinde meydana gelir (Kamide, 2004).

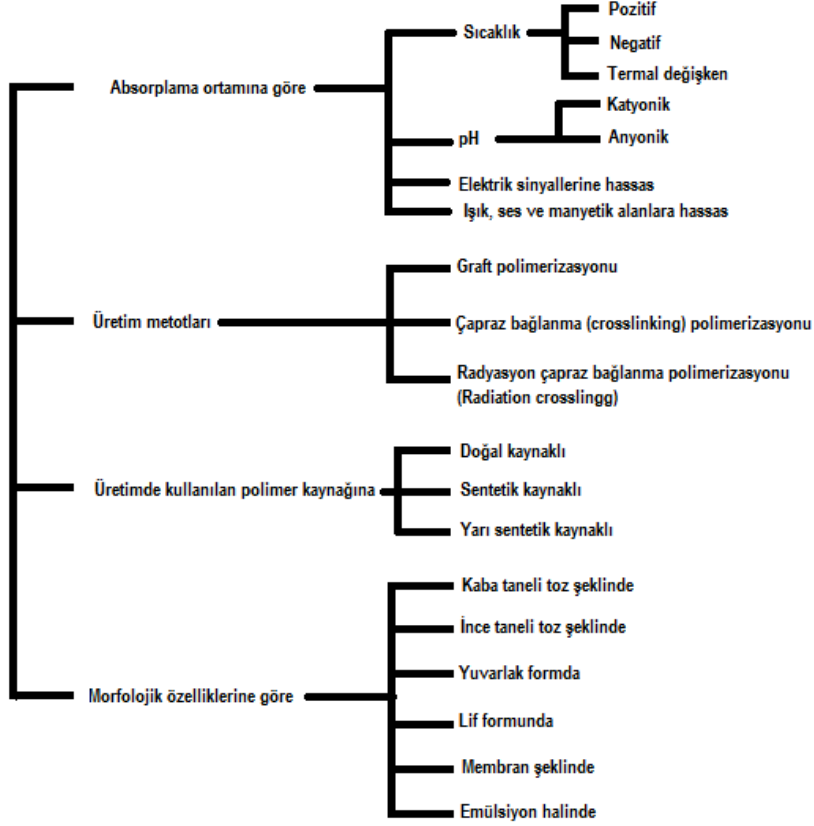
1.1.3. Selülozik Süperabsorbent Polimerler (SAP)

Süperabsorbent polimerler (SAP) lineer ya da dallanmış yapıya sahip, su veya diğer fizyolojik sıvıları (tuzlu su gibi) kendi ağırlığının on ile bin katı kadar absorplayabilen ve bünyesinde tutabilen çapraz bağlanmaya sahip yapılardır (Chang vd., 2010). Yüksek su tutma ve absorplayabilme özelliğinden dolayı hijyenik ürünlerde (süper absorplayıcı kağıt havlu, çocuk bezi, koltuk altı pedi gibi), tarımsal alanda, medikal uygulamalarda, atık su geri kazanımında, gıda sektörü gibi birçok alanda farklı amaçlarla kullanım sahası bulmaktadır (Brandon-Peppas ve Harland, 1990; Mechtcherine ve Reinhardt, 2012). SAP'lar kullanılan polimer kaynakları ve seçilen üretim yöntemine göre homojen veya heterojen yapılabilmektedir. Genelde yapılarında sıvılarla kolay bağ kurabilen hidroksil, karboksil, amin, amid, sülfonik asit grupları gibi fonksiyonel kimyasal grupları barındırmaktadır (Bao vd., 2011). SAP yapısında su tutmaya yardımcı olan bazı fonksiyonel gruplar Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7. SAP bünyesinde su tutuma için yeterli hidrojen bağı kurabilme yeteneğine, polaritesine ve yük yoğunluğuna sahip bazı kimyasal gruplar (Omadian, 1997)

SAP'lar farklı kriterlere göre sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmalar yapılırken sahip oldukları kimyasal gruplar, absorplanan sıvıların termal özellikleri, üretim metotları ve morfolojik özellikleri göz önüne alınmaktadır. Aşağıda Şekil 8'de SAP'lar için yapılan bir sınıflandırma gösterilmiştir.



Şekil 8. SAP'ların çeşitli kriterlere göre sınıflandırılması (Laftah vd., 2011)

Yukarıdaki sınıflandırma SAP'ların özellikleri absorpsiyon ortamının veya sıvının sıcaklığına göre değişebilmektedir. Yine absorplanan sıvının pH'sı su alma ve şişme miktarını etkileyebilmektedir. Anyonik SAP'lar genelde karboksilik ve sülfonik ait grupları içerirken, kationik SAP'lar amin grupları içermektedir (Laftah vd., 2011).

İdeal bir SAP malzemesinde aranan özellikler şu şekilde sıralanabilir (Zohuriaan-Mehr ve Kabiri, 2008):

- Sıvı absorblama kapasitesi yüksek olmalı

- Tercih edilen partikül boyutunda veya porozitede istenilen absorpsiyon kapasitesine ulaşmalı
- Yük altında sıvı absorplayabilmeli
- Düşük çözünür bileşen veya monomer içermeli
- Jelleşme direnci iyi olmalı
- Maliyeti düşük olmalı
- Depolama veya kullanım sırasında çevre şartlarına bağlı olarak reaktif olmamalı
- Degrade olduğunda toksik etki göstermemeli
- Suda şiştikten sonra nötral kalabilmeli
- Renksiz, kokusuz olmalı
- Işığa dayanıklı olmalı

Ancak yukarıda söz edilen özelliklerin tümünün bir SAP içerisinde toplanması mümkün değildir. Sentetik veya petrokimyasal kaynaklı polimerlerden üretilen SAP'ların bu özelliklerin birçoğunu taşıdığını söylemek mümkündür. Bu avantajlarına rağmen sentetik veya petrokimyasal kaynaklı SAP'ların pahalı olması, toksik etki göstermesi, biyolojik olarak bozunur olmaması ve kullanım yerlerinde biyolojik uyumluluk göstermemesi gibi önemli dezavantajları bulunmaktadır (Chen vd., 2008; Khoo vd., 2014). Sentetik SAP'ların bu dezavantajlarından dolayı son zamanlarda doğal kaynaklı polimerler kullanılarak SAP üretimi veya hazırlanması ön plana çıkmıştır. Çünkü en yaygın kullanım alanları olan hijyenik, tıp ve medikal, ilaç endüstrisi gibi insan sağlığını yakından ilgilendiren kullanım yerlerinde toksik etki göstermemesi, biyolojik uyumluluk göstermesi, ve biyolojik olarak bozunabilir olmasından dolayı doğal kaynaklı polimerlerden üretilen SAP'lar dikkat çekmeye başlamıştır (Suo vd., 2007). Yapılan çalışmalar incelendiğinde doğal polimerlerden üretilen SAP'ların sentetik veya petrokimyasal kaynaklı polimerlerden daha az sıvı absorblama kapasitesine sahip olduğu ve jelleşme direncinin düşük olduğu görülmüştür (Mohy Eldin vd., 2013).

Yapılan bazı çalışmalarda sentetik, yarı sentetik veya doğal kaynaklı SAP üretiminde kullanılan bazı monomer, çapraz bağlayıcılar ve polimerleşme reaksiyonu başlatıcıları aşağıda verilmiştir (Kulicke ve Nattelman, 1989; Chatterji ve Kaur, 1992; Ichikawa ve Nakajima, 1996; Bucholz ve Graham 1997; Katima vd., 1999; Chen vd., 2004; Omidian, 1997; Omidian vd., 2004; Demitri vd., 2008; Hamidi vd., 2008; Zheng vd., 2009; Al-Manasir vd., 2009; Laftah vd., 2011; Sannino, 2009; Hubbe vd., 2013).

Tablo 1. SAP üretiminde kullanılan monomer, çapraz bağlayıcılar ve başlatıcı kimyasal maddeler

Monomerler	Çapraz bağlayıcılar	Başlatıcı kimyasallar
Akrilik asit	Epiklorohidrin	İzobutironitril
Akril amid	N-N'-metilenbisakrilamid	Amonyum persülat
Metakrilik asit	Divinil sülfonat	Potasyum persülfat
Metakril amid	Karbodiimin	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆
Akilonitril	Klorometilen iyodin	K ₂ S ₂ O ₈
2-hidroksietilmetakrilat	Glutaraldehide	Sodyum metabisülfat
2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit	1,2,3,4-butanetetracarboxylic dianhydride	
N-vinilpirolidon	Diallyltartardiamide	
Vinil asetat	Ethylene glycol dimethyl ether	
Vinil sülfonik asit	Ethylene glycol di-methacrylate	
Metoksil metakrilat		
Etilen glikol dimetakrilat		
Metoksioksietil metakrilat		
Etilen glikol		
Etilen glikol akrilat		
Hidroksietoksietil metakrilat		
Hidroksidietoksietil metakrilat		
Metoksietil metakrilat		
Metoksietoksietil metakrilat		
Metoksidietoksietil metakrilat		
Etilen glikol dimetakrilat		
N-izopropil akrilamid		
Polietilen glikol akrilat		
Polietilen glikol metakrilat		
Polietilen glikol diakrilat		
Polietilen glikol dimetakrilat		

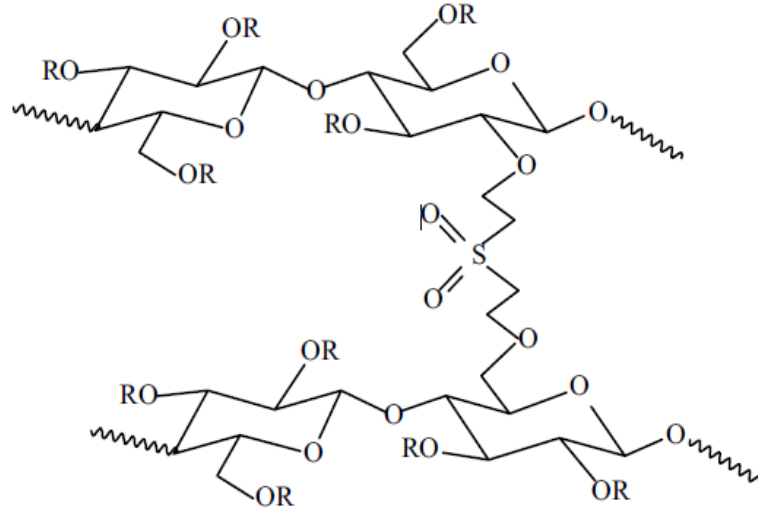
Sentetik, yarı sentetik veya doğal kaynaklı SAP'ların üretiminde etkili olan faktörler olarak; çapraz bağlayıcıların türü ve konsantrasyonu, başlatıcı kimyasalların türü ve konsantrasyonu, kullanılan monomer tipi ve konsantrasyonu, inorganik maddelerin türü ve miktarı, polimerizasyon tipi, kullanılan yüzey kimyasalların türü ve miktarı, karıştırma oranı ve karıştırıcının geometrisi, sıcaklık ve süreye bağlı olarak kurutma süreci ve jelleşme direncini artırmak için kullanılan işlemler başta gelmektedir (Zohuriaan-Mehr ve Kabiri, 2008).

Sentetik veya petrokimyasal esaslı SAP'ların yukarıda belirtilen dezavantajlarından dolayı son yıllarda doğal kaynaklı veya yarı sentetik SAP üretimi üzerine yapılan çalışmalar artış göstermektedir. Doğal kaynak olarak genelde polisakkaritler veya polipeptidler tercih edilmektedir. Doğal kaynaklı veya yarı sentetik SAP üretiminde genelde selüloz, karboksimetil selüloz (CMC), metil selüloz (MC), hidroksietil selüloz (HEC), hidroksipropil selüloz (HPC), chitin ve jelatinler kullanılmaktadır (Zohuriaan-Mehr ve Kabiri, 2008; Fekete vd., 2014).

Yarı sentetik veya doğal kaynaklı SAP üzerine yapılan çalışmalarda sıvı absorblama kapasitelerinin artırılması, jel direncinin artırılması, maliyetlerin azaltılması, biyolojik uyumluluk derecesini artırmak ve kullanım yerine daha uygun hale getirilmesi amaçlanmıştır (Omadian, 1997; Laftah vd., 2011).

Sadece selüloz kullanılarak SAP üzerine yapılan çalışmalara çok nadir rastlanmaktadır. Bunun sebepleri olarak selülozun yüksek kristallik derecesine sahip olması, moleküller içi ve arası güçlü hidrojen bağlarına sahip olması ve yüksek molekül ağırlığına sahip olması gösterilmektedir. Bu özelliklerinin selülozun reaktifliğini ve su absorblama kapasitesini azalttığı tespit edilmiştir. Selüloz genelde SAP üretiminde güçlü bir iskelet oluşturmak için farklı oranlarda diğer bileşenlerle (genelde karboksimetil selüloz) birlikte kullanılmaktadır. Ancak kullanılan selüloz oranı arttıkça SAP'ların sıvı absorblama kapasitelerinin azaldığı görülmüştür (Chang vd., 2010; Bao vd., 2011; Hubbe vd., 2013).

Doğal veya yarı sentetik SAP üretiminde en fazla tercih edilen kaynak karboksimetil selülozdur. Diğer selüloz türevlerine oranla ucuz olması, kolay çözünebilmesi ve reaktifliğinin yüksek olması avantaj olarak bulunmaktadır (Wang vd., 2013; Mohy Eldin vd., 2013). Ancak yapısının çok güçlü olmaması nedeniyle su absorplayıp şiştiği zaman jelleşme direncinin (yapının su alıp şişmesi ve dağılması) düşük olması en büyük dezavantajıdır. Bunu gidermek için genelde yapıya selüloz ilavesi yapılmakta ancak bu durumda da katılan selüloz oranına bağlı olarak sıvı absorblama kapasitesi azalmaktadır (Zohuriaan-Mehr ve Kabiri, 2008; Bao vd., 2011). Karboksimetil selüloz (CMC) veya hidroksietil selüloz (HEC) kullanılarak çapraz bağlanma yöntemiyle elde edilen SAP'ın sistematik görünümü aşağıda Şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 9. CMC veya HEC kullanılarak elde edilen SAP yapısındaki çapraz bağlanma (Zohuriaan-Mehr ve Kabiri, 2008).

Mohy Eldin vd. (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmada poliakrilamidin CMC üzerine serbest radikal polimerizasyonu yöntemiyle graflanması sonucunda SAP üretilmiştir. Elde edilen ürünün maksimum su absorblama kapasitesi %158 olarak tespit edilmiştir. Bu değerin kullanılan CMC miktarı, başlatıcı kimyasal oranı, poliakrilamid oranı, reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir.

Selüloz ve CMC karışımı kullanılarak çapraz bağlanma yöntemiyle üretilen SAP'larda su absorblama oranı 1000 g/g olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada çapraz bağlayıcı olarak epiklorohidrin kullanılmıştır. Selüloz/CMC oranı 50/50 (%) olduğunda su tutma kapasitesi yaklaşık 200 g/g iken bu oran 10/90 (%) olarak değiştirildiğinde 1000 g/g'a kadar çıktığı bulunmuştur. Bu çalışmada SAP bünyesindeki selüloz oranının artırılması ve CMC oranının azaltılmasıyla su absorblama kapasitesinin azaldığı tespit edilmiştir (Chang vd., 2010).

Li vd. (2012) tarafından buğday saplarından elde edilen selülozun akrilik asit, akrilamid ve dimetildialilamonyum klorür ile graflanması sonucunda SAP üretilmiştir. Elde edilen ürünün saf su absorblama kapasitesi 133,76 g/g, %0,9 konsantrasyondaki NaCl içeren suyu absorblama oranı 33,83 g/g olarak hesaplanmıştır. En iyi su absorblama oranının pH 6'da olduğu belirlenirken iyonların şişirme oranlarının sırasıyla $Na^+ > K^+ > Mg^{+2} > Ca^{+2}$ olarak belirlenmiştir.

Bao vd. (2011) tarafından gerçekleştirilen çalışmada CMC ve montmorillonit karışımına akrilik asit, akrilamid, 2-akrilamido-2-metil-1propansülfonik asidin graflanmasıyla SAP üretilmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak N-N'-metilenbisakrilamid ve başlatıcı kimyasal olarak potasyum persülfat kullanılmıştır. Ürününü su tutma kapasitesi 580 g/g olarak tespit edilirken, partikül boyutunun küçülmesiyle bu oranın azaldığı tespit edilmiştir.

Chen vd. (2008) tarafından gerçekleştirilen çalışmada akrilik asidin CMC üzerine graflanmasıyla birlikte SAP üretimi sağlanmıştır. SAP'lar solvent çöktürme yöntemiyle işleme tabi tutulmuş olup su tutma oranı 550 g/g 'a kadar ulaşmıştır. Solvent çöktürme yöntemiyle birlikte SAP içerisinde yer alan kalıntı akrilik asit miktarının azaldığı tespit edilmiştir.

Yoshimura vd. (2006) tarafından pamuk selülozunun süksinik anhidritle birlikte esterleştirme reaksiyonuna uğratarak SAP üretimi gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak 4-dimethylaminopyridine kullanılmış olup; NaOH ile nötralizasyon işleminden sonra lityum klorür (LiCl) ve N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) karışımı ya da intetrabutylamonyum florür (TBAF) and dimetil sulfoksit (DMSO) karışımı ile birlikte kullanılmıştır. Bu çalışmada herhangi bir çapraz bağlayıcı kimyasal madde kullanılmamış olup, bağlanma selüloz ile süksinik asit arasında diester oluşumu ile gerçekleşmiştir. Elde edilen ürün ağırlığının 400 katı kadar su absorblama yeteneğine sahip olup, sulu NaCl çözeltisini absorblama oranı klasik sodyum poliakrilat SAP'larından yüksek bulunmuştur.

Wu vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada ketenden elde edilen selülozun üzerine akrilik asit ve akrilamid serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle graflanmasıyla SAP elde edilmiştir. Başlatıcı kimyasal olarak amonyum persülfat, çapraz bağlayıcı olarak metilenbisakrilamid tercih edilmiştir. Bu şekilde üretilen SAP'ın saf suyu absorblama oranı 875 g/g, yağmur suyunu absorblama oranı 490 g/g ve %0,9 konsantrasyondaki NaCl çözeltisinin absorplanma oranı ise 90 g/g olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada optimal reaksiyon koşulları olarak reaksiyon sıcaklığı 70 °C, başlatıcı kimyasal madde oranı selüloza oranla 0,1 g/g, akrilik asit ve akrilamid monomer karışım toplam miktarı selüloz miktarına oranla 5 g/g, akrilik asidin akrilamide oranı 3/1 olarak tespit edilmiştir. Bu koşullarda graflanma oranı %185, graflama etkinliği %37 olarak belirlenmiştir.

Suo vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada ise karboksimetil selüloz-graft-poly(akrilik asit-co-akrilamid) serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle metilen bisakrilamid çapraz bağlayıcısı ile potasyum persülfat ve sodyum metabisülfat başlatıcı

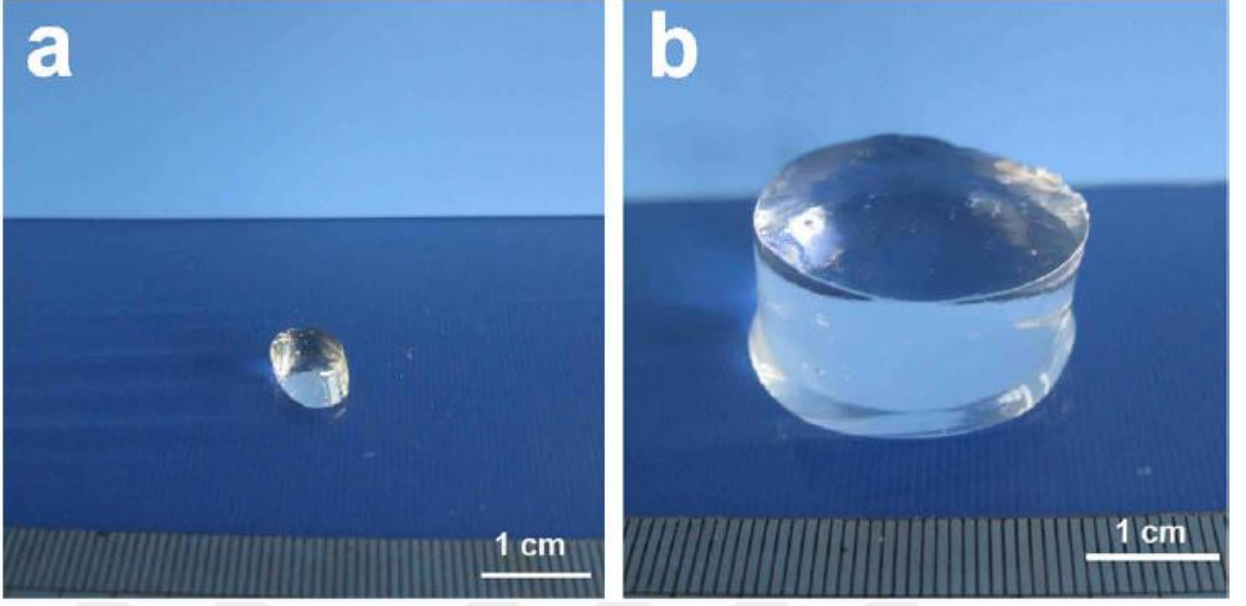
kimyasal madde olarak kullanılmasıyla birlikte SAP üretilmiştir. Optimal reaksiyon koşulları olarak ise sıcaklık 50°C, akrilik asidin akrilamide oranı 3/1, monomerlerin toplam miktarının CMC'ye oranı 4/1 ve başlatıcı kimyasal maddelerin kullanım oranları %0,75 ve %1 olarak tespit edilmiştir. Bu koşullarda üretilen SAP'ın saf su absorblama oranı 920 g/g, %0,9 NaCl solüsyonunu absorblama oranı ise 85 g/g olarak hesaplanmıştır.

Khoo vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada ise *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. (kapok) pamuk selülozundan CMC üretimi gerçekleştirilmiş, sonrasında akrilik asit ve bütül akrilatla graflama işlemine tabi tutulmuştur. Maksimum su absorblama kapasitesi 554 g/g, tuzlu çözeltiyi absorblama oranı ise 96 g/g olarak hesaplanmıştır. Yük altında su absorblama kapasitesi ise 7,6 g/cm² basınç altında 86 g/g olarak gerçekleşmiştir. Graflama yüzdesi ise %78,3 olarak hesaplanmıştır.

Yapılan başka bir çalışmada CMC, metil selüloz (MC), hidroksietil selüloz (HEC) ve hidroksipropil selüloz (HPC) kullanılarak üretilen SAP'ların su absorblama kapasiteleri karşılaştırılmış olup; en iyi absorblama değeri CMC'den üretilen üründe elde edilmiştir. MC ve HPC'den üretilen SAP'ların diğerlerine oranla daha az su absorblama yeteneğine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca CMC'nin diğer selüloz türevleriyle karışım halinde kullanıldığında su absorblama yeteneğinin azaldığı tespit edilmiştir (Fekete vd., 2014).

Wang vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada ise akrilik asit ve 2-akrilamido-2-metilpropansülfonik asit kullanılarak CMC üzerine graflama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen SAP'ın maksimum su absorblama değeri 539 g/g olarak tespit edilmiştir.

Chang vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada selüloz NaOH/üre sisteminde çözündürülerek epiklohidrin çapraz bağlayıcısı yardımıyla SAP üretimi gerçekleştirilmiştir. Burada çapraz bağlama sırasında sıcaklık ve dondurma yöntemi kullanılmış ve her iki yöntem karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırmada çapraz bağlamada dondurma yöntemi kullanıldığında su absorblama kapasitesinin, ışık geçirgenliği ve yeniden şişme özelliklerinin arttığı ancak mekanik özelliklerinin azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca SAP içerisinde selüloz içeriğinin artması durumunda da su absorblama kapasitesinin ve ışık geçirgenliğinin azaldığı, yeniden şişme ve mekanik özelliklerinin arttığı görülmüştür. Aşağıda Şekil 10'da selülozdan elde edilen SAP'ın şişme öncesi (a) ve sonrası (b) görüntüsü verilmiştir.



Şekil 10. Selülozik süperabsorbentin şişme öncesi (a) ve sonrası (b) görüntüsü (Chang vd., 2010)

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu başlık altında proje çalışması sırasında kullanılan tüm materyaller ve çalışma boyunca kullanılan deneysel test metotları açıklanmıştır.

2.1. Materyal

Çalışma kapsamında selülozik süperabsorbent hidrojel üretimi için ladin odunundan ve okaliptus odunu, kavak/huş odunu karışımlarından elde edilen çözünür hamur örnekleri yurtdışından temin edilmiştir. Ladin odunu çözünür hamuru Borregaard /Norveç, okaliptus odunu çözünür hamuru Celli grup/İtalya ve kavak/huş odunu karışımı çözünür hamuru DW Pulp/Rusya'dan temin edilmiştir. Elde edilen çözünür hamur örneklerinin bazı özellikleri standart yöntemlere göre belirlenmiş olup, bu özelliklerin karşılaştırılması sonucunda hangisinin kullanılacağına karar verilmiştir. Selülozik süperabsorbent (SAP) sentezinde kullanılan karboksimetil selüloz (CMC) ise Sigma Aldrich'den ($M_w > 700000$) satın alınarak, çözünür kağıt hamuru (selüloz) ile birlikte epiklorohidrin (Merck, %99 saflıkta) ve sitrik asit (Sigma Aldrich, %99 saflıkta) çapraz bağlama yöntemiyle selülozik SAP sentezinde kullanılmıştır.

2.2. Metot

Çalışma kapsamında kullanılan çözünür hamurların analizlerinde kullanılan standart test yöntemlerinin detaylarına ve süperabsorbent hidrojel sentezinde kullanılan yöntemlere ilişkin açıklamalar bu bölümde yer almaktadır.

2.2.1. Çözünür Hamurun (Selülozun) Karakterizasyonu

Proje kapsamında alfa selüloz oranının yüksek olması nedeniyle çözünür hamur kullanımı tercih edilmiştir. Çözünür hamur SAP üretiminde gerçekleştirilen çözüldürme ve CMC ile karıştırma işlemlerinde daha verimli olması nedeniyle kullanımı söz konusu olmuştur. Süperabsorbent hidrojel üretimi açısından kullanılan çözünür hamurların

özelliklerinin belirlenmesi son derece önemlidir. Bu yüzden kullanılan hamurun süperabsorbent hidrojel üretimine uygun olup olmadığının belirlenebilmesi için aşağıda verilen özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir.

2.2.1.1. Alfa Selüloz Miktarının Belirlenmesi

Süperabsorbent hidrojel sentezinde kullanılan çözünür hamurun alfa selüloz oranı ürün kalitesi üzerine etki eden en önemli faktörlerden biridir. Süperabsorbent hidrojin su tutma, şişme ve termal özellikleri gibi bir takım özellikleri üzerine çözünür hamur içerisindeki kalıntı lignin ve hemiselülozlar gibi safsızlıkların olumsuz etkileri oldukça fazladır. Kalıntı maddelerin neden olduğu bu sorunlarla karşılaşmamak için süperabsorbent hidrojel üretiminde alfa selüloz oranı % 90'ın üzerinde olan çözünür hamurların kullanılması tercih edilir. Kullanılan çözünür hamurların alfa selüloz miktarı TAPPI T 203 cm-99 (2009) standardına göre belirlenmiştir.

2.2.1.2. Viskozite ve Polimerleşme Derecesinin Belirlenmesi

Selülozun polimerizasyon derecesi (DP) ile ilişkili olan viskozite değeri dolaylı olarak hamurun molekül uzunluğunun tayin edilmesi açısından önemli bir faktördür. Hamurun polimerleşme derecesi genellikle hamurun bazı çözücüler içerisinde hazırlanmış olan çözeltilerin viskozitesinin belirlenmesiyle bulunmaktadır.

Viskozite tayini SCAN-C 15:62 standardına uygun yapılmış olup çözünür hamur, 0,5 M bakiretilendiamin (CED) çözeltisinde çözündürüldükten sonra pipet tipi viskozimetre kullanılarak bağıl viskozitesi bulunmuş, daha sonra bu değer Martin'in formülüne göre düzenlenen tablodan ml/g olarak gerçek viskoziteye dönüştürülmüştür. Hesaplanan viskozite ile hamurun polimerizasyon derecesi arasında aşağıdaki gibi bir ilişki vardır:

$$DP^{0,905} = 0,75 \times \text{Viskozite} \quad (1)$$

Viskozite tayini hamur örneği için iki kez tekrarlanmış olup sonuçlar ortalama olarak verilmiştir.

2.2.1.3. Kalıntı Lignin Miktarının Belirlenmesi

Hamur içerisinde kalan kalıntı lignin süperabsorbent hidrojel sentezi üzerine olumsuz etki eder. Kalıntı lignin hem selülozun çözünmesinde hem de süperabsorbent hidrojel sentezi sırasında meydana gelebilecek istenmeyen reaksiyonlara neden olabilir. Bu yüzden kalıntı lignin miktarının belirlenmesi süperabsorbent hidrojel sentezi için oldukça önemlidir. Kalıntı lignin miktarının belirlenmesi için TAPPI T 220 om-06 yöntemi kullanılmıştır.

2.2.1.4. Alkali Çözünürlük (R_{10} - S_{10} ve R_{18} - S_{18}) Değerlerinin Belirlenmesi

R_{10} , R_{18} ; S_{10} ve S_{18} değerleri standart koşullar altında hamurun % 10 ve % 18'lik sodyum hidroksit çözeltileri içerisindeki çözünürlüklerinin belirlenmesiyle elde edilir. Bu değerlerin belirlenmesi için TAPPI T 235 cm 00 (2009) standardı kullanılmıştır. S_{10} ve S_{18} değerleri hamurun sırasıyla % 10 ve % 18'lik sodyum hidroksit çözeltisi içerisinde yüzde olarak çözünen miktarı, R_{10} , R_{18} ise aynı çözeltiler içerisinde çözünmeden kalan (katı) miktarı yüzde olarak ifade etmekte kullanılır. Genellikle % 10'luk çözünürlük; hamur içerisinde bulunan düşük zincir uzunluğuna sahip selüloz miktarının, % 18'lik çözünürlük ise hamur içerisinde bulunan hemiselüloz miktarının ifade edilmesinde kullanılmaktadır.

2.2.1.5. Karboksil Grubu Miktarının Belirlenmesi

Selüloz bünyesindeki -COOH grupları zayıf asitlerin tuzları ile reaksiyona girebilmektedir. Reaksiyona giren zayıf asit tuzlarının asit-baz titrasyonu yöntemiyle miktarın belirlenmesi suretiyle bu grupların selüloz bünyesinde bulunma oranları tespit edilebilmektedir. Karboksil grubu miktarının belirlenmesi yönteminde yaklaşık 0,5 g selüloz örneği 0,01 M HCl ile 1 saat boyunca muamele edilmektedir. Sonrasında bol saf su ile yıkanan selüloz örneği üzerine 50 ml saf su ve 30 ml 0.25 M kalsiyum asetat ilave edilmektedir. Hazırlanan örnek 2 saat boyunca karıştırılmaktadır. Süspansiyondan 30 ml alınarak 0,01 M NaOH ile titre edilmektedir. İndikatör olarak ise fenol fitaleyn kullanılmaktadır. Elde edilen veriler kullanılarak aşağıdaki formüle göre selüloz içerisindeki -COOH içeriği belirlenmektedir.

$$-\text{COOH içeriği (mmol/g)} = [(80/30) \times 0,01\text{M} \times V (\text{NaOH})] / [m \times (1-W/100)] \quad (2)$$

Burada 0,01 M NaOH konsantrasyonu, V titrasyonda tüketilen NaOH çözelti miktarı, m liflerin miktarı, W liflerin rutubet içeriğini temsil etmektedir (Praskalo vd., 2009; Milanovic vd., 2012).

2.2.1.6. Serbestlik Derecesi (SR°) Miktarının Belirlenmesi

Bu yöntem Schopper Riegler aleti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 60×80 mesh'lik elek üzerinde kağıt hamurundan suyun süzülme derecesi hakkında fikir edinilmiştir. Bu yöntemde 1L su içerisinde bulunan 2 g kâğıt hamurunun elek üzerinde su tutma veya süzülme derecesi belirlenmiştir. İşlem SCAN C-20:65 standart yöntemine göre gerçekleştirilmiştir.

2.2.1.7. Su Tutma Değeri (WRV-Water Retention Value) Değerinin Belirlenmesi

Yaklaşık 1,5 g tam kuru örnek alınarak su içerisinde bekletildikten sonra 3000 dev/dak'da, 15 dakika boyunca santrifüjleme işlemine tabi tutularak örnek ağırlığı belirlenmiştir. WRV değeri daha sonra aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{WRV} = m_1 - m_2 / m_2 \times 100 \% \quad (3)$$

Burada m_1 santrifüjlemeden sonraki örnek ağırlığı, m_2 ise tam kuru örnek ağırlığını ifade etmektedir (Chen vd., 2010). Bunun yanı sıra çözünür hamurların serbestlik dereceleri tayini SCAN C-20:60, kül içeriği ISO 1762:2001 ve silis içeriği ISO 776:1982 standart yöntemlerine göre belirlenmiştir.

2.2.2. Selüloza Uygulanan Ön İşlemler

Selüloz yapısı kristalen ve amorf kısımlardan oluşmaktadır. Kristalen kısımlar su ve diğer sıvılarla ya da kimyasal maddelerle ılımlı reaksiyonlara karşı dayanıklı, amorf kısımlar ise reaktif olan bölgelerdir. Amorf kısımların reaktif olmasının sebebi ile bünyesinde bulundurduğu serbest fonksiyonel grup olan -OH'lerin fazlaca bulunmasından

kaynaklanmaktadır. Selülozun reaktifliğinin artması su ve diğer kimyasallarla olan reaktifliğini ve bağ yapma kapasitesine olumlu yansımaktadır (Krassing, 1993; Liebert vd., 2010). Selülozu daha reaktif hale getirmek için kullanılan yöntemler genel olarak şu şekilde sınıflandırılır (Laine, 2004; Cabiac, 2011).

- Kimyasal işlemler: Kimyasal işlemler genelde farklı pH ortamlarında ve sıcaklıklarda selülozun şişmesine veya selülozun yapısında serbest fonksiyonel grupların açığa çıkarılmasına yardımcı olmaktadır. Bu kimyasal işlemler arasında selülozu şişiren ve çözen kimyasallar [$ZnCl_2$, $LiCl$, $LiSCN$, $Ca(SCN)_2$, $Mg(ClO_4)$], dimetilsülfoksit, tributilflorik asit gibi], seyreltik asit ortamı [sülfürik asit, fosforik asit, formik ve asetik asit gibi], alkaliler [$NaOH$, üre veya tiyoüre gibi] ya da oksitleyici kimyasallar [sodyum hipoklorit, potasyum permanganat, hidrojen peroksit, ozon periyodik asit gibi] bulunmaktadır (Cabiac vd., 2011). Çalışma kapsamında hidrojen peroksidin farklı uygulamaları ile TEMPO oksidasyon metotları kullanılmıştır.

- Mekanik İşlemler: Mekanik işlemler selülozun amorf bölge oranını artırarak spesifik yüzey alanının artmasına yardımcı olmaktadır. Spesifik yüzey alanının artması fonksiyonel grup sayısını artırarak selülozun reaktivitesinin artışına katkı sağlamaktadır. Bu yöntem kağıt üretiminde kullanılan dövme işlemi [Hollander veya PFI değirmeni] ve inceltme [milling ve supermascolloider] işlemlerini kapsamaktadır (Isogai vd., 2011; Cabiac, 2011). Çalışma kapsamında mekanik işlemlerden PFI değirmeni ile işlem ve süpermasscollider uygulaması tercih edilmiştir.

Selülozun reaktifliğinin, su alma kapasitesinin ve bağ yapma kapasitesinin artırılması için yöntemler belirlenirken yukarıda belirtilen hususlar göz önünde bulundurulmuştur. Bu nedenle bu çalışmada selülozun reaktifliğini artırmak amacıyla oksidatif kimyasal ön işlemlerle birlikte mekanik ön işlemler tek ve ardışık olarak uygulanmıştır.

Bu çalışma kapsamında seçilen mekanik ve oksidatif kimyasal ön işlemlerin ortak amacı selülozun reaktifliğini artırmaktır. Literatürde karboksimetil selüloz (CMC) ile karıştırılan selüloz oranı arttıkça doğal kaynaklı süperabsorbent hidrojellerin su alma kapasitesinin azaldığı belirlenmiştir. Bu yüzden çalışma kapsamında süperabsorbent hidrojel sentezinde kullanılan selüloza oksidatif kimyasal ve mekanik işlemler tek ve ardışık olarak uygulanarak selüloz kaynaklı sorunlar ortadan kaldırılması amaçlanmıştır.

✓ Tek Kademe Oksidatif Kimyasal Ön İşlem Uygulaması

- H₂O₂ (NaOH, ZnCl₂, LiCl, Üre ve Fenton mekanizması ile birlikte)
- 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoksi (TEMPO)

✓ İki Kademe Ön İşlem Uygulaması - I

I. Kademe: Oksidatif kimyasal ön işlemler

II. Kademe: Mekanik ön işlemler

- I. Kademede uygulanan ön işlemler: Oksidatif kimyasal ön işlem tek kademede uygulanan oksidatif kimyasal ön işlemler aynı şartlarda gerçekleştirilmiştir. Oksitleme için hidrojen peroksit ve TEMPO kullanılmıştır.

- II. Kademede uygulanan ön işlemler: PFI değirmeninde dövme suretiyle selüloz liflerinin spesifik yüzey alanını artırarak bağ yapma ve hidratlanma kapasitesinin artırılması sağlanmıştır. Süpermascolloider (grinder) ile yapılacak mekanik işlemlerle selülozik lif boyutlarının değiştirilmesi, spesifik yüzey alanını artırarak bağ yapma ve su tutma kapasitesi artırılması amaçlanmıştır.

✓ İki Kademe Ön İşlem Uygulaması - II

I. Kademe: Mekanik ön işlemler

II. Kademe: Oksidatif kimyasal ön işlemler

- I. Kademede uygulanan ön işlemler: Bu kısımda PFI değirmeninde dövme işlemi ve supermascolloider ile işleme tabi tutularak selülozik liflerin spesifik yüzey alanı artırılarak oksidatif kimyasallara karşı daha reaktif hale getirilmesi amaçlanmıştır.

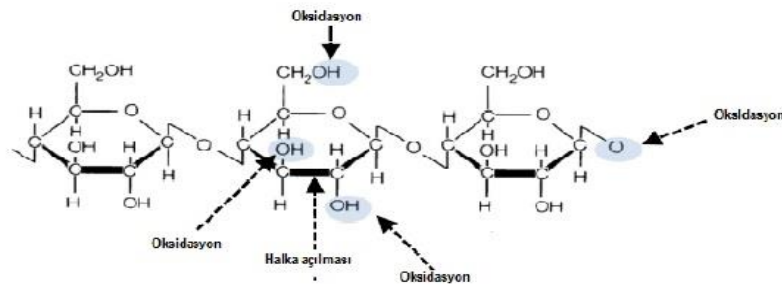
- II. Kademede uygulanan ön işlemler: İlk kademede mekanik işlemlere tabi tutulmuş selülozik liflerin oksidatif kimyasal işlemlerle birlikte üzerindeki fonksiyonel grup sayısı artırılarak bağ yapma ve sıvı absorblama kapasitesinin artırılması amaçlanmıştır.

2.2.2.1. Oksidatif Kimyasal Ön İşlemler

Oksidatif kimyasal ön işlemler hidrojen peroksit ve TEMPO ile farklı koşullarda selüloza uygulanması suretiyle liflerin reaktifliğinin artırılması ve daha fazla sıvı absorblaması amacıyla gerçekleştirilmiştir.

- Hidrojen Peroksit (H_2O_2) Uygulaması: Selülozun oksidasyonu için ilk aşamada H_2O_2 farklı katalizör maddelerle birlikte farklı konsantrasyonlarda (selüloza oranla %5, 10, 15), 80 °C ve 180 dakika süre ile uygulanmıştır. Bu uygulamada H_2O_2 'ün etkinliğini artırmak için kullanılan katalizör maddeler NaOH, $ZnCl_2$, LiCl, Üre ve Fe_2SO_4 'dür. Daha önceden hidrojen peroksidin selüloz üzerinde kullanımı üzerine yapılan çalışmalarda $ZnCl_2$ ve LiCl ile denenmediği görülmüştür.

Yapılan daha önceki çalışmalarda alkali ortamda yapılan selülozun oksidasyonunda – (COOH) gruplarında belirli bir artış gösterdiği tespit edilmiştir (Mishra, 2001; Gordon ve Hsieh, 2007). Özellikle kullanımının kolay olması ve çevreye olan zararlı etkisinin az olmasından dolayı bu çalışma kapsamında hidrojen peroksit oksitleyici kimyasal olarak tercih edilmiştir. Hidrojen peroksit kağıt hamuru ağartma işlemlerinde lignin oksitleyici kimyasal madde olarak kullanılmaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalarda hidrojen peroksidin sadece lignini değil aynı zamanda selülozu da oksitleme yeteneğine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmalarda hidrojen peroksidin selüloz üzerine olan etkileri aşağıda gösterilmiştir (Hellström vd., 2014).

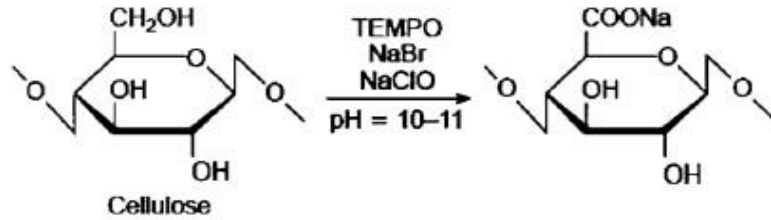


Şekil 11. Oksidasyon reaksiyonunun selüloz zinciri üzerine etkileri

- TEMPO Uygulaması: Selülozun oksidasyonunda kullanılan ikinci yöntem TEMPO-oksidasyonu yöntemidir. Bu yöntemde 5 g selüloz örneği 375 ml saf su içerisinde karıştırılmış sonrasında üzerine 0,0625 g 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoksi (TEMPO) ve

0,625 g sodyum bromür ilave edilmiştir. NaClO miktarı selüloza oranla 5 mmol/g olarak belirlenerek karışıma eklenmiştir. Bu şekilde hazırlanan çözelti oda sıcaklığında pH 10'da sabit tutularak 4 saat süre ile karıştırılmıştır. Ortamın pH'sı 0,5 M NaOH ilavesi yapılarak sabit tutulmuştur. Reaksiyon solüsyon üzerine yaklaşık 5 ml etanol ilave edilerek son bulmuştur. Daha sonra örnek bol saf su ile yıkanmıştır (Praskalo vd., 2009).

Literatür taramalarında mikrofibril ve nanofibril selüloz üretimi sırasında TEMPO kimyasalının oksitleme yeteneğinden dolayı sıklıkla tercih edildiği ve bu konuda iyi sonuçların alındığı görülmüştür (Kalia vd., 2011; Hinestroza ve Netravali, 2011). Selülozun TEMPO oksidasyon mekanizmasının basit gösterimi aşağıda Şekil 12'de verilmiştir (Isogai ve Kato, 1998).



Şekil 12. TEMPO oksidasyonunun selüloz üzerine etkisi

2.2.2.1.1. Sodyum Hidroksit (NaOH) Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Ön İşlem

Tam kuru haldeki 75 g selüloz, 500 ml hacimli bir beher içerisinde tartılmıştır. Örnek konsantrasyonu % 10 olacak şekilde saf su ve % 3 NaOH (selüloza oranla) eklenerek süspansiyon hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışım su banyosu içerisinde 3 saat boyunca 80 °C sıcaklıkta bekletilmiştir. Bu süre sonunda karışım elek üzerine dökülerek bol saf su ile yıkanmıştır. Elek üzerinde kalan örnekler elle preslenerek iyice sıkılmış ve elek üzerinden toplanmıştır. Toplanan örnekler ağzı kilitli poşet içerisine konularak buzdolabında saklanmıştır.

2.2.2.1.2. Sodyum Hidroksit-Üre Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Ön İşlem

Tam kuru haldeki 75 g selüloz 500 ml hacimli bir beher içerisinde tartılmıştır. Örnek konsantrasyonu % 10 olacak şekilde saf su ve % 7 NaOH - % 12 Üre (çözeltiye oranla)

eklenerek süspansiyon hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışım su banyosu içerisinde 3 saat boyunca 80 °C sıcaklıkta bekletilmiştir. Bu süre sonunda karışım elek üzerine dökülerek bol saf su ile yıkanmıştır. Elek üzerinde kalan örnekler elle preslenerek iyice sıkılmış ve elek üzerinden toplanmıştır. Toplanan örnekler ağzı kilitli poşet içerisinde konularak buzdolabında saklanmıştır.

2.2.2.1.3. Çinko Klorür (ZnCl₂)-NaOH Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Ön İşlem

Tam kuru haldeki 75 g selüloz 500 ml hacimli bir beher içerisinde tartılmıştır. Örnek konsantrasyonu % 10 olacak şekilde saf su ve % 5 NaOH - % 15 ZnCl₂ (çözeltiye oranla) eklenerek süspansiyon hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışım su banyosu içerisinde 3 saat boyunca 80 °C sıcaklıkta bekletilmiştir. Bu süre sonunda karışım elek üzerine dökülerek bol saf su ile yıkanmıştır. Elek üzerinde kalan örnekler elle preslenerek iyice sıkılmış ve elek üzerinden toplanmıştır. Toplanan örnekler ağzı kilitli poşet içerisinde konularak buzdolabında saklanmıştır.

2.2.2.1.4. Lityum Klorür (LiCl)-NaOH Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Ön İşlem

Tam kuru haldeki 75 g selüloz 500 ml hacimli bir beher içerisinde tartılmıştır. Örnek konsantrasyonu % 10 olacak şekilde saf su ve % 25 NaOH - % 25 LiCl (çözeltiye oranla) eklenerek süspansiyon hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışım su banyosu içerisinde 3 saat boyunca 80 °C sıcaklıkta bekletilmiştir. Bu süre sonunda karışım elek üzerine dökülerek bol saf su ile yıkanmıştır. Elek üzerinde kalan örnekler elle preslenerek iyice sıkılmış ve elek üzerinden toplanmıştır. Toplanan örnekler ağzı kilitli poşet içerisinde konularak buzdolabında saklanmıştır.

2.2.2.1.5. Demir (II) Sülfat (Fe₂SO₄) Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Ön İşlem

Tam kuru haldeki 75 g selüloz 500 ml hacimli bir beher içerisinde tartılmıştır. Örnek konsantrasyonu % 10 olacak şekilde saf su ve 6 Fe₂SO₄/ 5 H₂O₂ (peroksit oranla) eklenerek süspansiyon hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışım su banyosu içerisinde 3 saat boyunca 80

°C sıcaklıkta bekletilmiştir. Bu süre sonunda karışım elek üzerine dökülerek bol saf su ile yıkanmıştır. Elek üzerinde kalan örnekler elle preslenerek iyice sıkılmış ve elek üzerinden toplanmıştır. Toplanan örnekler ağzı kilitli poşet içerisine konularak buzdolabında saklanmıştır.

2.2.2.1.6. TEMPO Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Ön İşlem

Yöntemde 5 g selüloz örneği 375 ml saf su içerisinde karıştırılmış sonrasında üzerine 0,0625 g 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoksi (TEMPO) ve 0,625 g sodyum bromür ilave edilmiştir. NaClO miktarı selüloza oranla 5 mmol/g olarak belirlenerek karışıma eklenmiştir. Bu şekilde hazırlanan çözelti oda sıcaklığında pH 10'da sabit tutularak 4 saat süre ile karıştırılmıştır. Ortamın pH'sı 0,5 M NaOH ilavesi yapılarak sabit tutulmuştur. Reaksiyon solüsyon üzerine yaklaşık 5 ml etanol ilave edilerek son bulmuştur. Daha sonra örnek bol saf su ile yıkanmıştır.

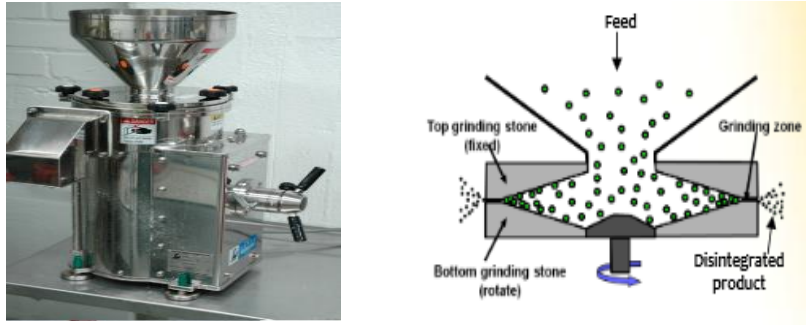
2.2.2.2. Mekanik Ön İşlemler

Mekanik ön işlemlerle selülozun spesifik yüzey alanının artırılması, hidratlanma kapasitesinin ve reaktivitenin arttığı daha önceki çalışmalarla ortaya konulmuştur (Isogai vd., 2011; Cabiac vd., 2011). Selülozik liflerde önceden belirtilen etkileri oluşturmak için mekanik ön işlemler, oksidatif ön işlemler öncesi ve sonrası olacak şekilde uygulanmıştır. Oksidatif kimyasal ön işlem öncesi uygulanan mekanik işlemlerdeki ana amaç selülozun spesifik yüzey alanını artırarak reaktifliği yükseltmektir. Bu sayede amorf bölge oranının artmasına bağlı olarak reaktivite yükselmiş ve uygulanan oksidatif kimyasal işlemin etkisi artarak -OH ve -COOH gruplarının sayısının arttığı gözlemlenmiştir. Oksidatif kimyasal ön işlem sonrasında uygulanan mekanik işlemde ise ana amaç spesifik yüzey alanını artırarak bağ yapma ve hidratlanma kapasitesini artırmaktır. Bu aşamada ise mekanik ön işlemlerle amorf bölge oranının artışına bağlı olarak -OH grup sayısında artış meydana gelmiştir. Her iki işlem de aynı zamanda selülozik liflerin hidratlanma kapasitesine katkı sağlamıştır.

- PFI Dövme İşlemi: Dövme işlemi kağıt hamuru üretiminde uzun zamandır kullanılmaktadır. İşlemin uygulama amacı selülozun spesifik yüzey alanını artırarak hidratlanma ve bağ yapma kapasitesinin artırılmasıdır. Ayrıca selülozun reaktifliğini

artırmada ve -OH gruplarının açığa çıkarılmasında kullanılan bir işlemdir. İşlemin uygulanmasında TAPPI T248 standardına göre işlem yapılmıştır. Dövme işlemi % 10 konsantrasyonda yapılmıştır. Devir sayısı olarak da 4000 devir seçilerek işlem yapılmıştır. Dövme işleminden sonra her bir örnek için ayrı ayrı serbestlik derecesi ölçülerek uygunluğu belirlenmiştir.

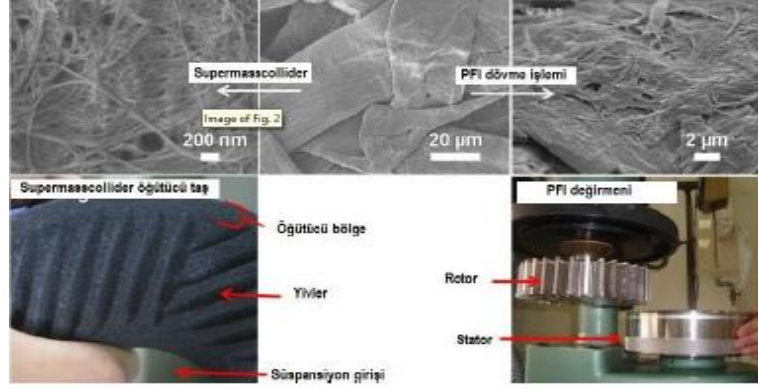
- Supermasscollider uygulaması: Mikro- ve nanofibril selüloz eldesi gibi daha ileri uygulamalarda kullanılan süpermasscolloider sisteminin selüloz üzerine olan etkileri SAP üretiminde ayrıca incelenecektir. Bu işlem kademesini öncekinden ayıran özellik ise uygulanan işleminin daha hassas ve etkili olmasıdır. Selülozik lifler üzerine en önemli etkisi literatür taraması sonucunda boyutsal bazda olacağı görülmüştür. Selülozun mikro veya nano boyuta indirgenmesi aynı zamanda selüloz liflerinin bağ yapma ve reaktifliğini olumlu yönde etkileyecek bir değişim amaçlanmıştır. Sistemin çalışma prensibi iki taş arasında selülozik liflerin sıkıştırılarak ezilmesi prensibi üzerine kurulmuştur. Bu işlem için Masuko süpermasscollider mini MKCA6-2J tip makine kullanılmıştır. Sistem biri sabit, biri döner iki adet Al_2O_3 taştan oluşmakta olup, 80 grit kabalığa sahiptir. İki taş arasındaki açıklık 0-250 μm aralığına kadar ayarlanabilmektedir. Taşların dönme hızı 1500 rpm dir. Çalışma konsantrasyonu ise %2 olarak seçilmiştir.



Şekil 13. Supermasscollider genel görünümü

Supermasscolloider uygulaması mikrofibril ve nanofibril selüloz üretiminde kullanılan yöntemlerden birisidir. Selülozun morfolojik yapısı üzerinde etkili değişimler meydana getirebilen bir yöntemdir. Selülozun mikro veya nano boyuta indirgenmesi ya da morfolojik yapısında önemli değişimlerin meydana getirilmesi selülozun reaktifliğini (açığa çıkan -OH grup sayısı) dolayısıyla suyla veya diğer kimyasallarla olan ilişkisini önemli derecede

etkilemektedir (Kang, 2006; Lahtinen vd., 2014; Faruk vd., 2015). Mekaniksel işlemlerin selüloz liflerine üzerine etkileri Şekil 14’de verilmiştir.



Şekil 14. Mekanik işlemlerin selüloz üzerine olan etkileri ve aralarındaki farklılıklar

2.2.3. Selülozik Süperabsorbent (SAP) Hidrojel Sentezleri

2.2.3.1. Epiklorohidrin (ECH) Kullanılarak Süperabsorbent Sentezi

Selüloz lifleri oksidatif kimyasal ön işlem, oksidatif kimyasal ön işlem + mekanik ön işlem ve mekanik ön işlem + oksidatif kimyasal ön işleme uğratıldıktan sonra CMC ile belirli oranlarda karıştırılıp NaOH/Üre sisteminde çözündürülerek epiklorohidrin yardımıyla çapraz bağlama polimerizasyon yöntemi ile süperabsorbent hidrojel sentezi gerçekleştirilmiştir.

Ön işlem görmüş selüloz ve CMC'nin çözündürülmesi için belirli oranlarda karıştırılmış selüloz ve CMC karışımının çözündürülmesi işleminde NaOH/Üre sistemi kullanılmıştır. Bu işlemde yaklaşık 5 g karışım alınarak üzerine 195 ml saf su eklenmiştir. Bu karışımın % 6 NaOH ve % 4 üreden oluşması sağlanmıştır. Bu şekilde oluşturulan karışım -20 °C’de 12 saat süreyle bekletilmiş ve sonrasında şiddetli bir karıştırma ile çözünmesi sağlanmıştır. Çalışma kapsamında süperabsorbent hidrojel sentezinde çapraz bağlanma polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır.

Epiklorohidrinin (ECH) selüloz/CMC sistemi içerisinde kullanım koşulları aşağıda verilmiştir. Bu deney planında selüloz/CMC sistemine epiklorohidrin ilavesi yapıldıktan sonra amonyum hidroksit eklenmiş ve 40 °C’de 4 saat boyunca bekletilmiştir. Belirtilen şartlar sağlandıktan sonra süperabsorbent hidrojel oluşmuştur. 4 saat sonunda oluşan

hidrojeller etil alkol içerisinde bekletildikten sonra bol saf su ile yıkanmıştır. Epiklorohidrin çapraz bağlama yöntemiyle selülozik SAP üretim koşulları aşağıdaki Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Epiklorohidrin çapraz bağlama yöntemiyle selülozik SAP üretim koşulları

Selüloz (%)	CMC (%)	Çözelti (ml)	Selüloz (g)	CMC (gr)	ECH (ml)	NH ₄ OH (ml)	Yöntem	Süre (saat)
10	90	200	0,5	4,5	25	25	Isıtma	4
30	70	200	1,5	3,5	25	25	Isıtma	4
50	50	200	2,5	2,5	25	25	Isıtma	4

2.2.3.2. Sitrik Asit Kullanılarak Süperabsorbent Sentezi

Çapraz bağlama için seçilen ikinci kimyasal ise sitrik asittir. Sitrik asit gıda ve ilaç sektörü tarafından sıklıkla kullanılan bir çapraz bağlayıcı türüdür. Doğada limon suyunda %5 oranında bulunurken; ticari olarak üretimi ise glukozun fungal fermentasyonu ile olmaktadır. Çalışma sırasında IKA ultraturax kullanılmıştır. Belirlenen miktardaki selülozik lifler saf su içerisinde açılır ve içerisine CMC ilave edilerek 15 dk boyunca 15.000 devirde karıştırılmıştır. Daha sonra toplam katı madde oranı %2 olacak şekilde ayarlandıktan sonra sitrik asit ilavesi yapılarak iyice karışması sağlanmıştır. Sonrasında elde edilen viskoz karışım bir kalıba dökülerek 30°C’de 24 saat boyunca suyunun uzaklaştırılması sağlanmıştır. Sonrasında da esterleşme reaksiyonunun tamamlanabilmesi için 80°C’de 24 saat süreyle bekletilerek süperabsorbent sentezi tamamlanmıştır. Sitrik asit çapraz bağlama yöntemiyle selülozik SAP üretim koşulları aşağıdaki Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 3. Sitrik asit çapraz bağlama yöntemiyle selülozik SAP üretim koşulları

Selüloz (%)	CMC (%)	Çözelti (ml)	Selüloz (g)	CMC (gr)	Sitrik Asit (%)	Yöntem
10	90	200	0,5	4,5	5	Karıştırma
30	70	200	1,5	3,5	5	Karıştırma
50	50	200	2,5	2,5	5	Karıştırma

2.2.4. Selülozik SAP'ların Özelliklerinin Belirlenmesi

2.2.4.1. Selülozik SAP'ların Su Alma ve Şişme Miktarının Belirlenmesi

Sentezlenen süperabsorbentler toz haline getirildikten sonra sabit oda sıcaklığındaki (25-30 °C) su ile muamele edilmiştir. Ayrıca suyun pH' sı 2, 7 ve 10'a ayarlanarak süperabsorbentın asidik, alkali ve nötr koşullardaki su alma ve şişme miktarları tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra bu tür malzemelerde önemli tuzlu solüsyonun absorbe etme kapasiteleri de belirlenmiştir. Bunun için %0,9 konsantrasyonda NaCl, KCl, MgCl₂ ve NH₄Cl₂ çözeltileri hazırlanarak tekrar su alma ve şişme miktarları hesaplanmıştır. Belirli bir süre bekledikten sonra süzme işlemine tabi tutulmuş olup, süzülme bitene kadar beklenmiştir. Deney sonunda ise yukarıda belirtilen sıvıların hepsi için aşağıdaki formüle göre tespitler yapılmıştır.

$$\text{Su alma miktarı} = m_t - m_o \quad (4)$$

$$\text{Şişme miktarı} = (m_t - m_o) / m_o \quad (5)$$

formülleriyle hesaplanmıştır. Burada m_t su alarak şişen süperabsorbentın ağırlığı, m_o ise süperabsorbentın tam kuru ağırlığıdır.

2.2.4.2. Selülozik SAP'ların ATR-FTIR Analizi

Selülozun ham halindeki ve sentezlenen süperabsorbentlerin yapısal durumlarındaki değişimler FT-IR spektroskopi yöntemiyle izlenerek karşılaştırmalar yapılmıştır. Burada özellikle -OH, -COOH ve -COH gruplarının durumlarının özellikle izlenmesi amaçlanmıştır. Üretilen selülozik SAP'lar ATR-FTIR analizi için hazırlanmıştır. Örneklerin ATR-FTIR spektrumları Artvin Çoruh Üniversitesi, Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde Shimadzu IRPrestige-21 (PIKE MIRacle single reflection ATR) cihazı ile çekilmiştir. FT-IR (ATR) analizinde çalışma aralığı olarak 4000–500 cm⁻¹ aralığı belirlenmiş spektral çözünürlük 4 cm⁻¹ olacak şekilde çalışılmıştır. Proje kapsamında üretilen selülozik SAP'lardan elde edilen ATR-FTIR analiz sonuçları aşağıdaki Tablo 4'te verilen ve daha önceki çalışmalarda kullanılan FTIR bandlarıyla karşılaştırılmıştır.

Tablo 4. Selüloz ve selüloz türevlerinin genel FTIR spektraları (Ahmad ve Isa, 2015; Chang vd.,2010; Fan vd., 2012; Lojewski vd., 2005; Pasqui vd., 2012; Szymanska-Chargot ve Zdunek, 2013; Zbankov, 1966)

FTIR band (cm ⁻¹)	Selüloz ve Selüloz Türevleri
661	C-OH grubu düzlem dışı eğilme
779	N-H grubu düzlem dışı absorpsiyon
836	C-C deformasyonu
894	C-H eğilme ve deformasyonu
900	C-H eğilme ve deformasyonu
1027	C-C gerilmesi
1040	C-O-C eğilmesi
1108	C-C, C-O gerilmesi (Halka asimetrik gerilimi)
1140	C-O-C asimetrik genişleme
1320	C-CH, O-CH gerilmesi
1414	-OH gerilmesi, -C-H CMC simetrik gerilmesi (karboksilat simetrik gerilimi)
1458	-OH düzlem içi deformasyon
1589	CMC yapısında karboksilat asimetrik gerilimi
1612	CMC yapısında karboksilat asimetrik gerilimi
1640	C=C gerilmesi, Su absorpsiyonu
1666	C=O gerilmesi
1690	-OH eğilmesi
2169	N gerilmesi
2869	-C-C-C-H gerilmesi
2920	-C-C-C-H gerilmesi
2500-3500	SAP sentezinde çapraz bağlanma bölgesi (moleküller içi ve arası hidrojen bağlanması)

2.2.4.3. Selülozik SAP'ların Termal Özelliklerinin Belirlenmesi

Epiklorohidrin ve sitrik asit çapraz bağlama yöntemiyle selüloz ve CMC nin farkı oranlarının karıştırılmasıyla üretilen selülozik SAP'ların DSC ölçümleri Netzch DSC 200F3 Differential Scanning Calorimeter kullanılarak sabit hızda azot gazı akışı (30 ml/dk) altında ve 20 – 500°C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Her bir örnekten 5 – 7 mg örnek tartılarak ağızları kapatılmış alüminyum krozeler içerisinde ölçümler gerçekleştirilmiştir. Her bir ölçüm en az 3 defa tekrar edilmiş ve elde edilen grafiklerin ortalama grafikleri NETZCH Proteus Thermal Analysis programında üretildikten sonra değerlendirilmesi yapılmıştır. DSC cihazıyla yapılan analizler sonucunda elde edilen grafikler ek olarak sunulmuştur.

2.2.4.4. Selülozik SAP'ların Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

Üretilen süperabsorbentlerin yüzey özelliklerinin karakterize edilmesi, kullanım alanlarına uygunluk bakımından önemlidir. Bu amaçla süperabsorbentlerin SEM (Scanning Electron Microscopy) görüntüleri üzerinden yüzey özellikleri incelenmiştir. Selülozik SAP'ların yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Jeol JSM-6060 marka ve Zeiss Evo LS-10 marka elektron mikroskopları ile 100X, 500X, 1000X ve 3000X büyütmelemlerde görüntüleri alınmıştır. SEM görüntülerinin alınmasından önce örnekler uygun boyuta getirilmiş ve altın ile kaplanmıştır. Örneklerle çalışma voltajı organik polimerlerin hassas yapıları nedeniyle 3 kV veya 10 kV olarak seçilmiştir.



3. BULGULAR

3.1. Selülozik SAP Üretiminde Kullanılan Çözünür Hamur Özellikleri

Çözünür hamur, tez çalışmamızda yüksek alfa selüloz içeriğine sahip olmasına ve süperabsorbent sentezi sırasında kolay çözündürülebilmesi açısından tercih edilmiştir. Dünyada üretimi belirli firmalar tarafından piyasa talebine göre gerçekleştirilmekte olup, üretim miktarı normal kağıt hamurlarına göre sınırlıdır. Çözünür hamur üretim koşulları üretilecek selüloz türevlerinin özelliklerine göre belirlenmekte olup, ürün kalitesi üzerinde son derece önemli bir etkiye sahiptir. Bu özelliklerin başında da çözünür hamurun alfa selüloz oranı ve polimerleşme derecesi gelmektedir. Yurtdışından temin edilen çözünür hamurlardan selülozik SAP üretimi için en uygun olanını tespit etmek amacıyla analizler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda Tablo 5’de verilmiştir.

Tablo 5. Selülozik SAP üretiminde kullanılması planlanan çözünür hamurların özellikleri

ÖZELLİK	BİRİM	LADİN	ÖKALİPTUS	KAVAK/HUŞ	TEST METODU
		Ç.H	Ç.H	KARIŞIK Ç.H.	
Alfa selüloz	%	95,2	92,9	90,6	TAPPI T 203 cm-99
Kappa no		≤1	≤1,7	≤1.1	TAPPI T 220 om-06
Alkali Çözünürlük S ₁₀	%	5,8	11,2	14,2	TAPPI T 235 cm 00
Alkali Çözünürlük S ₁₈	%	3,3	8,7	10,6	TAPPI T 235 cm 00
Alkali Çözünürlük R ₁₀	%	94,2	88,8	85,8	TAPPI T 235 cm 00
Alkali Çözünürlük R ₁₈	%	96,7	91,3	89,4	TAPPI T 235 cm 00
Viskozite	ml/g	942	614	560	SCAN-C 15:62
Polimerleşme derecesi	DP	1406	916	840	SCAN-C 15:62
Kül İçeriği	%	0,03	0,026	0,035	ISO 1762: 2001
Silikatlar ve Silis	mg/kg	23	26	29	ISO 776: 1982
-COOH içeriği	mmol/g	0,1269	0,1476	0,1423	Praskalo vd., 2009 Milanovic vd., 2012
Serbestlik derecesi	SR°	12	11	14	SCAN C-20:65
Su tutma kapasitesi (WRV)	%	88,4	64,5	68,7	Chen vd., 2010

Tablo 5’de verilen özellikler incelendiğinde okaliptus ve kavak/huş karışımından elde edilen çözünür hamurların kalite özellikleri ile ladinden üretilen çözünür hamurun özellikleri arasında farklılıklar görülmektedir. Okaliptus ve kavak/huş karışımı çözünür hamurlarının kullanıldığı selülozik SAP sentezlerinde gerek kimyasal gerekse mekanik ön işlemler sırasında örneklerde çözünmenin olduğu belirlenmiştir.

Yukarıda belirtilen çözünür hamur örneklerinden sentezlenen selülozik SAP özellikleri karşılaştırılmıştır. Tez kapsamında kullanılan yapraklı ağaç odunu çözünür hamurlarından kullanılarak elde edilen selülozik SAP'ların sentezleme sürecinin 12 saati bulması, %15-20 oranında fazla çapraz bağlayıcı kimyasal kullanımı gibi dezavantajları tespit edilmiştir. Ayrıca sentez sonrası yıkama işleminde yapının dağılmaya başladığı görülmüştür. Yine yapraklı ağaç bazlı çözünür hamur ile sentezlenen selülozik SAP'ların su alma miktarları belirlenirken testler sırasında çözünme oranının yüksek olduğu, jelleşme direncinin düşük olduğu görülmüştür. Ladin kaynaklı çözünür hamur kullanılarak üretilen selülozik SAP'ların özelliklerinin daha iyi olduğu yapılan denemelerde tespit edilmiştir. Çözünür hamur temininde ülkemizde kağıt hamuru ve çözünür hamur üretiminin olmaması nedeniyle yurtdışına bağımlı olunması, firmalardan geri dönüş sağlanamaması, istenilen özellikte çözünür hamur temini için firmalardan istekte bulunma imkanının olmaması, çalışma süresi ve yukarıda belirtilen deneme sonuçlarından dolayı tez çalışmasında selüloz kaynağı olarak ladin kaynaklı çözünür hamur kullanılmasına karar verilmiştir.

3.2. Kimyasal Oksidatif Ön İşlem Görmüş Selülozun WRV ve –COOH Grubu Miktarları

Hidrojen peroksit uygulaması selüloz oranla %5, 10 ve 15 oranlarında kullanılmak üzere seçilmiş olup üç farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. İşlem koşulları belirlenirken literatür taraması ve laboratuvardaki ön çalışmalardan elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir (Cao vd., 1994; Heinze ve Glasser, 1996; Liebert vd., 2010; Heilström vd., 2014). Ayrıca işlem parametrelerinin karşılaştırılabilir olması açısından bazıları sabit olarak seçilmiştir. Hidrojen peroksit uygulaması selülozun fonksiyonel grup sayısını artırarak, su alma kapasitesini yükseltmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Hidrojen peroksit uygulaması NaOH, ZnCl₂, LiCl, NaOH-üre ve fenton mekanizması ile birlikte uygulanmıştır. Ayrıca son yıllarda nanofibril selüloz eldesinde sıklıkla tercih edilen TEMPO oksidasyon yöntemi de selülozun kimyasal ön işleme için kullanılmıştır. Çözünür hamura uygulanan bu ön işlemler sonucunda selülozun WRV ve –COOH grubu içeriği belirlenmiş olup aşağıda Tablo 6'da sunulmuştur.

Tablo 6. Selüloza uygulanan kimyasal oksidatif ön işlem koşulları

Yöntem	Örnek Kodu	-COOH Miktarı (mmol/g)	WRV değeri (%)
H ₂ O ₂ /NaOH	5Na	0,1120	112,5
	10Na	0,1344	113,7
	15Na	0,1216	112,5
H ₂ O ₂ /NaOH + Üre	5NaÜ	0,1184	133,7
	10NaÜ	0,1360	145,5
	15NaÜ	0,1552	139,1
H ₂ O ₂ /NaOH + ZnCl ₂	5NaZn	0,2240	127,9
	10NaZn	0,0768	126,9
	15NaZn	0,1280	150,5
H ₂ O ₂ /NaOH + LiCl	5NaLi	0,1312	144,1
	10NaLi	0,1376	177,2
	15NaLi	0,16	144,1
H ₂ O ₂ / Fe ₂ SO ₄	5Fe	0,2176	97,5
	10Fe	0,1440	106,7
	15Fe	0,2912	103,8
TEMPO Oksidasyonu	5OT	0,1264	104,2
	9OT	0,1624	103,7

Selüloza uygulanan oksidatif kimyasal ön işlem sonrasında –COOH içeriği ve WRV değeri belirlenmiştir. Ancak selülozun –COOH içeriği ile WRV değeri arasında doğrusal bir ilişkinin olmadığı elde edilen sonuçlardan görülmektedir. Süperabsorbent özelliği gereği fazla miktarda su absorblama kapasitesinin yüksek olmasının istenmesinden dolayı selüloz ve CMC karışımından SAP sentezinde yukarıdaki işlemlerden en yüksek WRV değerinin elde edildiği denemeler seçilmiştir.

3.3. Selülozik SAP'ların Su alma ve Şişme Değerleri

3.3.1. Kontrol Örneklerinin Su Alma ve Şişme Değerleri

Kontrol örnekleri SAP sentezi selüloz örneklerine herhangi bir kimyasal ve mekanik ön işlem uygulanmaksızın CMC ile karıştırılması suretiyle yukarıda belirtilen şekillerde epiklorohidrin (ECH) ve sitrik asit (CA) çapraz bağlama yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Kontrol örneklerinden elde edilen selülozik SAP'ların su alma ve şişme değerleri aşağıdaki Tablo 7'de verilmiştir. Tabloda kullanılan örnek kodunda kullanılan sayı selüloz oranını vermektedir. Örneğin K10 kodu kontrol SAP örneğinin ECH çapraz bağlama yöntemiyle

%10 selüloz, %90 CMC karıştırılarak üretildiğini ifade etmektedir. CK10 kodu ise aynı SAP örneğinin aynı oranlarda selüloz ve CMC karıştırılarak CA çapraz bağlama yöntemiyle üretildiğini temsil etmektedir.

Tablo 7. Selülozik SAP kontrol örneklerinin su alma ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama)

Örnek Kodu	pH:2			pH:7			pH:10		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
K10	0,5175	558	2,8884	0,5081	1924	9,776	0,5086	2522	12,8306
K30	0,5178	567	2,9386	0,4921	518	2,5506	0,5092	815	4,1525
K50	0,5157	516	2,6735	0,4997	797	3,9873	0,5001	546	2,7314

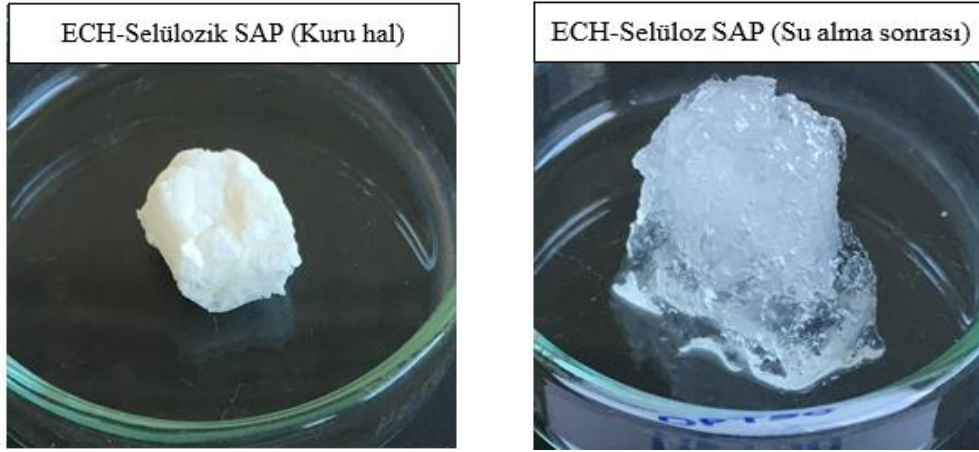
Kontrol örneklerinin farklı tuz solüsyonlarında (%0,9 konsantrasyon) şişme ve sıvı absorblama kapasiteleri belirlenmiş olup, Tablo 8’de sunulmuştur.

Tablo 8. Selülozik SAP kontrol örneklerinin farklı tuz solüsyonlarında sıvı absorblama kapasitesi ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama)

Örnek Kodu	NaCl			KCl		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
K10	0,4870	1473	7,1752	0,5084	1294	6,5783
K30	0,4985	1094	5,4545	0,5003	703	3,5189
K50	0,5068	549	2,7832	0,4958	354	1,7571

Örnek Kodu	MgCl ₂			NH ₄ Cl ₂		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
K10	0,5069	829	4,2012	0,5072	1156	5,8622
K30	0,5041	577	2,9111	0,5081	1051	5,3412
K50	0,5075	466	2,3655	0,5056	299	1,5133

Selüloz (%10, %30 ve %50) ve CMC’nin farklı karışım oranlarıyla (%90, %70 ve %50) ECH çapraz bağlama yöntemiyle elde edilen selülozik SAP’ların görüntüsü Şekil 15’de verilmiştir.



Şekil 15. Epiklorohidrin çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP görüntüsü

Selülozün oksidatif kimyasal ve mekanik ön işleme tabi tutulmamış hali ile CMC'nin farklı karışım oranlarında sitrik asit (CA) çapraz bağlama yöntemiyle elde edilen selülozik SAP'ların su alma ve şişe değerleri aşağıda Tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 9. Selülozik SAP kontrol örneklerinin su alma ve şişme değerleri (CA çapraz bağlama)

Örnek Kodu	pH:2			pH:7			pH:10		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
CK10	0,4981	527	2,6229	0,5050	2616	13,213	0,4941	1108	5,4748
CK30	0,4982	716	3,5683	0,5050	894	4,5153	0,5057	799	4,0398
CK50	0,5025	203	1,0202	0,5022	267	2,2462	0,5001	319	1,5963

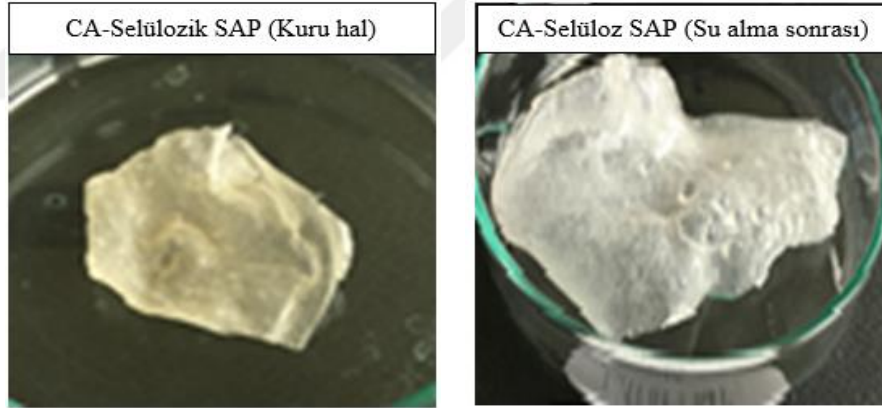
Sitrik asit çapraz bağlama yöntemiyle kimyasal ve mekanik ön işlem görmemiş selüloz kullanılarak üretilen selülozik SAP'ların tuzlu solüsyonlarda su absorblama ve şişme miktarları aşağıdaki Tablo 10'da verilmiştir.

Tablo 10. Selülozik SAP kontrol örneklerinin farklı tuz solüsyonlarında sıvı absorblama kapasitesi ve şişme değerleri (CA çapraz bağlama)

Örnek Kodu	NaCl			KCl		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
CK10	0,5045	778	3,9227	0,4966	908	4,5075
CK30	0,5013	502	2,5175	0,5067	927	4,6977
CK50	0,5081	276	1,4062	0,4937	265	1,3091

Örnek Kodu	MgCl ₂			NH ₄ Cl ₂		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
CK10	0,5012	630	3,1567	0,4907	984	4,8274
CK30	0,4920	286	1,4044	0,5011	403	2,0195
CK50	0,5037	226	1,1404	0,4938	269	1,3257

Selülozun ve CMC'nin farklı karışım oranlarıyla sitrik asit çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların görüntüleri aşağıdaki Şekil 16'da verilmiştir.



Şekil 16. Sitrik asit çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP görüntüsü

3.3.2. Kimyasal Ön İşleme Uğratılmış Selülozla Üretilen SAP'ların Su Alma ve Şişme Değerleri

Çalışmanın bu kapsamında selüloz hidrojen peroksit ile farklı alkali ortamlarda oksidasyona uğratılmıştır. Oksidasyon için hidrojen peroksit sodyum hidroksit, sodyum hidroksit-üre, LiCl, ZnCl₂, fenton mekanizması ile birlikte kullanılmıştır. Ayrıca oksidasyon için nanofibril selüloz üretiminde ön işlem için yaygın olarak kullanılan TEMPO oksidasyon

metodu da denenmiştir. Selülozik SAP üretiminde epiklorohidrin ve sitrik asit çapraz bağlama yöntemleri kullanılmıştır. Oksidatif kimyasal ön işleme tabi tutulan selüloz kullanılarak ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların su alma ve şişme değerleri Tablo 11'de verilmiştir. Örnek kodlarında kullanılan O harfi hidrojen peroksit oksidasyonunu, N harfi NaOH kimyasalını, NÜ NaOH+Üre sistemini, T Tempo oksidasyonunu, Zn ise ZnCl₂ kimyasalını, Fe harfi Fenton mekanizmasını, Li harfi LiCl kimyasalını 10, 30 ve 50 sayıları ise SAP eldesinde kullanılan selüloz oranını ifade etmektedir.

Tablo 11. Kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı pH derecelerinde su alma ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama)

Örnek Kodu	pH:2			pH:7			pH:10		
	Alınan Örnek Miktar ı (g)	Şişme Miktar ı (%)	Su Alma Miktar ı (g)	Alınan Örnek Miktar ı (g)	Şişme Miktar ı (%)	Su Alma Miktar ı (g)	Alınan Örnek Miktar ı (g)	Şişme Miktar ı (%)	Su Alma Miktar ı (g)
ON10	0,5091	686	3,4947	0,4990	2207	11,0174	0,4916	1178	5,7944
ON30	0,4880	766	3,7396	0,5005	1604	8,0298	0,5009	1821	9,1251
ON50	0,5066	462	2,3404	0,5016	1239	6,2152	0,5072	700	3,5488
OT10	0,5089	437	2,2229	0,4973	2479	12,3319	0,5101	1796	9,1641
OT30	0,5063	560	2,8367	0,5005	1246	6,2372	0,5836	1052	4,987
OT50	0,5027	439	2,2078	0,5156	862	6,448	0,4976	860	4,2817
OZn10	0,5094	386	1,9679	0,5263	1082	5,6986	0,5064	1091	5,5233
OZn30	0,5125	367	1,8825	0,4776	1212	5,7907	0,5036	1291	6,5042
OZn50	0,5003	415	2,0767	0,4780	685	3,2787	0,5006	810	4,0572
OFe10	0,5094	323	1,6456	0,5054	1500	7,5829	0,5092	2923	14,8861
OFe30	0,5021	261	1,3087	0,5150	638	3,2888	0,4940	936	4,6268
OFe50	0,5158	641	3,3072	0,5053	1270	6,419	0,5064	1241	6,2864
OLi10	0,5171	500	2,5862	0,5056	2663	13,4674	0,5094	2682	13,6612
OLi30	0,4868	526	2,5596	0,5049	2099	10,6021	0,4916	1178	5,7944
OLi50	0,4918	735	3,6164	0,4802	1773	8,5145	0,5009	1821	9,1251
ONÜ10	0,5175	245	1,2685	0,5132	2207	11,0174	0,5072	1800	9,1296
ONÜ30	0,5158	468	2,4155	0,5013	1604	8,0298	0,5101	1796	9,1641
ONÜ50	0,5135	406	2,0875	0,5131	1239	6,2152	0,5836	1052	4,987

Oksidatif kimyasal ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'nin farklı oranlarda karıştırılarak ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların farklı tuzlu solüsyonları ile su alma ve şişme değerlerine ilişkin Tablo 12 aşağıda verilmiştir.

Tablo 12. Kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı tuzlu solüsyonlarda su alma ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama)

Örnek Kodu	NaCl			KCl		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
ON10	0,5072	1598	8,1085	0,4744	727	3,4508
ON30	0,4995	883	4,4108	0,4977	828	4,1193
ON50	0,5068	733	3,7145	0,4674	879	4,1103
OT10	0,5005	1540	7,7053	0,5003	1746	8,7351
OT30	0,5063	950	4,8137	0,5010	986	4,9707
OT50	0,5019	541	2,7179	0,5075	432	2,1942
OZn10	0,5012	687	3,4441	0,5087	1083	5,5085
OZn30	0,5043	923	4,6561	0,5059	700	3,5417
OZn50	0,5079	818	4,1566	0,5102	353	1,7992
OFe10	0,5081	1030	5,2352	0,4976	1389	6,9124
OFe30	0,5085	919	4,6735	0,5002	635	3,1752
OFe50	0,5047	903	4,5595	0,4978	685	3,4090
OLi10	0,4992	1483	7,4038	0,4950	1396	6,9084
OLi30	0,5037	1202	6,0560	0,5052	1024	5,1736
OLi50	0,4778	1029	4,9157	0,4800	1587	7,6159
ONÜ10	0,5070	Çözünme	Çözünme	0,5028	Çözünme	Çözünme
ONÜ30	0,5056	Çözünme	Çözünme	0,5032	1198	6,0274
ONÜ50	0,5081	648	3,2917	0,5090	841	4,2810

Örnek Kodu	MgCl ₂			NH ₄ Cl ₂		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
ON10	0,5066	1239	6,2780	0,4925	797	3,9256
ON30	0,5070	833	4,2227	0,5041	639	3,2223
ON50	0,5008	688	3,4452	0,5077	949	4,8201
OT10	0,5085	816	4,1480	0,5030	989	4,9740
OT30	0,5080	460	2,3375	0,4860	824	4,0037
OT50	0,5037	443	2,2340	0,5051	441	2,2286
OZn10	0,5080	943	4,7892	0,5054	1267	6,4132
OZn30	0,4972	547	2,7193	0,4785	576	2,7617
OZn50	0,5078	473	2,4010	0,5032	757	3,8100
OFe10	0,4927	1331	6,5593	0,4800	776	3,7254
OFe30	0,4983	786	3,9183	0,4910	733	3,6009
OFe50	0,5063	382	1,9346	0,4874	540	2,6338
OLi10	0,5053	384	1,9390	0,5049	1224	6,1795
OLi30	0,5073	1256	6,3726	0,5079	1036	5,2596
OLi50	0,4867	943	4,6909	0,4882	838	4,0889
ONÜ10	0,5066	629	3,1889	0,5000	909	4,5434
ONÜ30	0,4941	477	2,3574	0,4902	710	3,4815
ONÜ50	0,5055	Çözünme	Çözünme	0,4910	491	2,4098

Oksidatif kimyasal ön işleme tabii tutulan selüloz kullanılarak CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların su alma ve şişme değerleri Tablo 13'de verilmiştir. Örnek kodlarında kullanılan O harfi hidrojen peroksit oksidasyonunu, N harfi NaOH

kimyasalını, NÜ NaOH+Üre sistemini, T Tempo oksidasyonunu, Zn ise ZnCl₂ kimyasalını, Fe harfi Fenton mekanizmasını, Li harfi LiCl kimyasalını 10, 30 ve 50 sayıları ise SAP eldesinde kullanılan selüloz oranını, C harfi ise sitrik asit çapraz bağlama yöntemini temsil etmektedir.

Tablo 13. Kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı pH derecelerinde su alma ve şişme değerleri (CA çapraz bağlama)

Örnek Kodu	pH:2			pH:7			pH:10		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
CON10	0,5062	533	2,6999	0,5068	1786	9,0505	0,5038	1837	9,2555
CON30	0,4978	196	0,9736	0,4933	2774	13,685	0,4952	822	4,072
CON50	0,5061	237	1,2011	0,4979	1793	8,9254	0,5028	1258	6,3246
CONÜ10	0,5063	628	3,1795	0,4859	5359	26,0391	0,4911	4413	21,6739
CONÜ30	0,487	601	2,9259	0,4977	1950	9,7073	0,499	1731	8,6388
CONÜ50	0,5069	258	1,3097	0,4978	456	2,2676	0,5017	504	2,5289
COT10	0,4905	662	3,2465	0,5002	6284	31,4346	0,4972	6073	30,1929
COT30	0,5	276	1,3789	0,506	6088	30,8054	0,4947	1757	8,6917
COT50	0,4931	232	1,1414	0,4924	606	2,9821	0,4931	415	2,0463
COZn10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COZn30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COZn50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COLi10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COLi30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COLi50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COFe10	0,4996	979	4,8905	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COFe30	0,4939	532	2,6272	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COFe50	0,5002	294	1,4687	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme

Oksidatif kimyasal ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'nin farklı oranlarda karıştırılarak CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların farklı tuzlu solüsyonları ile su alma ve şişme değerlerine ilişkin Tablo 14 aşağıda verilmiştir.

Tablo 14'ün devamı

Örnek Kodu	MgCl ₂			NH ₄ Cl ₂		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
CON10	0,5012	465	2,3328	0,5054	569	2,8753
CON30	0,4928	405	1,9936	0,4985	636	3,1699
CON50	0,4994	275	1,3723	0,5016	362	1,8178
CONÜ10	0,4917	1192	5,859	0,4959	1661	8,2383
CONÜ30	0,4967	483	2,3985	0,5043	620	3,1242
CONÜ50	0,4958	250	1,2401	0,5	269	1,3459
COT10	0,495	1452	7,1862	0,4952	2280	11,2924
COT30	0,5086	296	1,5037	0,5052	701	3,5456
COT50	0,5061	293	1,4812	0,505	306	1,543
COFe10	0,5028	1284	6,4548	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COFe30	0,5033	715	3,6003	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COFe50	0,5001	471	2,3533	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COZn10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COZn30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COZn50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COLi10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COLi30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COLi50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme

3.3.3. Kimyasal ve Mekanik Ön İşlem Görmüş Selülozla Üretilen SAP'ların Su Alma ve Şişme Değerleri

Çalışmanın bu aşamasında selüloz önce oksidatif kimyasal ön işleme tabi tutularak sonrasında mekanik işlemlere uğratılmıştır. Mekanik işlem olarak PFI dövme işlemi ve Masuko Supermasscolloider mikro ve nanofibrilasyon işlemleri seçilmiştir.

Selülozun oksidasyonu için hidrojen peroksidin farklı ortamlardaki denemeleri ve TEMPO oksidasyon mekanizması kullanılmıştır.

Selüloza oksidatif kimyasal ön işlem sonrasında PFI ile mekanik işlem uygulaması sonrasında üretilen selülozik SAP'ların farklı pH derecelerindeki su alma ve şişme miktarları Tablo 15'te verilmiştir.

Tablo 15. Kimyasal oksidatif ve PFI ile mekanik ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı pH derecelerinde su alma ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama)

Örnek Kodu	pH:2			pH:7			pH:10		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
OPN10	0,514	768	3,9481	0,511	1937	9,8982	0,497	2112	10,498
OPN30	0,5034	437	2,2018	0,4836	2398	11,6012	0,5055	1554	7,859
OPN50	0,4806	636	3,055	0,5153	1370	7,0507	0,4892	995	4,8688
OPT10	0,4995	469	2,3423	0,4898	1935	9,4779	0,5002	1658	8,2929
OPT30	0,4955	456	2,2539	0,4983	1729	8,6171	0,509	1497	7,619
OPT50	0,517	350	1,8116	0,5064	850	4,3053	0,5034	773	3,8921
OPZn10	0,5	625	3,126	0,4902	1650	8,0906	0,4952	1825	9,04
OPZn30	0,4979	495	2,4672	0,5299	912	4,8364	0,5094	1120	5,7052
OPZn50	0,4736	698	3,3054	0,496	1007	4,9993	0,489	1066	5,2125
OPFe10	0,5032	588	2,9591	0,5194	2406	12,4992	0,5047	1789	9,0317
OPFe30	0,508	692	3,5133	0,5148	1471	7,5775	0,5006	1892	9,4744
OPFe50	0,5082	417	3,1208	0,5145	733	3,7741	0,5034	836	4,2076
OPLi10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
OPLi30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
OPLi50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
OPNÜ10	0,4816	704	3,3895	0,504	2528	12,7442	0,5093	2618	13,3339
OPNÜ30	0,4975	892	4,4401	0,5184	1676	8,6894	0,4952	2084	10,3191
OPNÜ50	0,5038	691	3,48	0,5157	1175	6,0613	0,4926	1341	6,6077

Selüloza oksidatif kimyasal ön işlem sonrasında PFI ile mekanik işlem uygulaması sonrasında üretilen selülozik SAP'ların farklı tuz solüsyonlarını absorblama miktarı ve şişme miktarları Tablo 16'da verilmiştir.

Tablo 16. Kimyasal oksidatif ve PFI ile mekanik ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı tuzlu solüsyonlarda su alma ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama)

Örnek Kodu	NaCl			KCl		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
OPN10	0,4894	1939	9,4885	0,5085	1923	9,7791
OPN30	0,4909	1241	6,0922	0,4835	1543	7,46
OPN50	0,5056	1053	5,3256	0,496	900	4,4657
OPT10	0,4979	1115	5,5526	0,5026	Çözünme	Çözünme
OPT30	0,4974	973	4,842	0,4838	836	4,0466
OPT50	0,4897	689	3,3726	0,5052	476	2,4074
OPZn10	0,4829	1215	5,8698	0,4977	1336	6,6511
OPZn30	0,5033	1020	5,1342	0,5016	631	3,1679
OPZn50	0,507	633	3,208	0,4997	807	4,0311
OPFe10	0,4978	1423	7,0824	0,5078	1579	8,0184
OPFe30	0,4731	1356	6,4179	0,5039	1020	5,1419
OPFe50	0,505	636	3,2134	0,5064	663	3,3569
OPLi10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
OPLi30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
OPLi50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
OPNÜ10	0,504	1923	9,69	0,5031	1325	6,6663
OPNÜ30	0,4902	1446	7,0874	0,5033	1357	6,832
OPNÜ50	0,5043	1184	5,9717	0,5088	1069	5,4391

Tablo 16' nın devamı

Örnek Kodu	MgCl ₂			NH ₄ Cl ₂		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
OPN10	0,5051	1163	5,8722	0,5077	1856	9,422
OPN30	0,504	847	4,2706	0,4964	1402	6,9614
OPN50	0,5023	584	2,9347	0,4974	927	4,6089
OPT10	0,5072	852	4,3202	0,5052	980	4,9504
OPT30	0,4862	627	3,0504	0,4881	851	4,1524
OPT50	0,5031	290	1,4576	0,4974	658	3,2716
OPZn10	0,508	886	4,5017	0,5043	1229	6,1985
OPZn30	0,5036	464	2,3342	0,5007	844	4,2278
OPZn50	0,503	552	2,7763	0,4986	775	3,8665
OPFe10	0,5029	921	4,6313	0,5076	1331	6,7568
OPFe30	0,5057	1038	5,2476	0,5006	1154	5,7772
OPFe50	0,5095	576	2,9322	0,5	512	2,559
OPLi10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
OPLi30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
OPLi50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
OPNÜ10	0,5074	1070	5,4311	0,5008	1451	7,2648
OPNÜ30	0,5021	1302	6,537	0,5084	574	2,9174
OPNÜ50	0,4973	1018	5,0617	0,5033	779	3,9224

Oksidatif kimyasal ön işlem ve PFI ile mekanik ön işleme uğratılan selüloz CMC ile birlikte farklı oranlarda karıştırılarak sitrik asit bağlama yöntemiyle SAP üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde üretilen selülozik SAP'ların su alma ve şişme miktarları Tablo 17'de sunulmuştur.

Tablo 17. Kimyasal oksidatif ve PFI ile mekanik ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı pH derecelerinde su alma ve şişme değerleri (CA çapraz bağlama)

Örnek Kodu	pH:2			pH:7			pH:10		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
COPN10	0,4985	365	1,8201	0,4938	847	4,1837	0,5033	2243	11,2911
COPN30	0,4992	221	1,105	0,5038	326	1,6412	0,494	347	1,7138
COPN50	0,4914	202	0,9911	0,508	337	1,7105	0,5018	338	1,6944
COPT10	0,4955	282	1,396	0,5037	5023	25,2986	0,502	1491	7,4822
COPT30	0,4947	227	1,1243	0,5044	475	2,3953	0,4974	384	1,9112
COPT50	0,4982	193	0,9612	0,506	228	1,1515	0,5017	263	1,319
COPFe10	0,5041	542	2,7307	0,4945	Çözünme	Çözünme	0,5026	Çözünme	Çözünme
COPFe30	0,498	307	1,5275	0,5078	1821	9,2492	0,5049	Çözünme	Çözünme
COPFe50	0,5047	242	1,2214	0,5009	739	3,7028	0,4934	821	4,0491
COPNÜ10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COPNÜ30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COPNÜ50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COPZn10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COPZn30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COPZn50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COPLi10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COPLi30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COPLi50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme

Önce hidrojen peroksit ve TEMPO oksidasyon yöntemiyle ön işleme tabi tutulan selüloz sonrasında PFI ile dövme işlemine tabi tutulmuştur. Bu şekilde işlem gören selüloz ve CMC ile sitrik asit asit çapraz bağlama yöntemiyle elde edilen selülozik SAP'ların farklı tuz solüsyonlarındaki sıvı absorblama kapasitesi ve şişme miktarı Tablo 18'de verilmiştir.

Tablo 18' in devamı

Örnek Kodu	MgCl ₂			NH ₄ Cl ₂		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
COPN10	0,4908	416	2,0401	0,492	603	2,9668
COPN30	0,4936	283	1,3962	0,5073	336	1,7059
COPN50	0,4946	246	1,2167	0,508	292	1,4815
COPT10	0,4942	504	2,4922	0,4962	993	4,9278
COPT30	0,5008	286	1,4342	0,4979	385	1,9146
COPT50	0,491	246	1,207	0,4942	247	1,2222
COPFe10	0,5034	Çözünme	Çözünme	0,5078	1265	6,4209
COPFe30	0,4908	641	3,1459	0,4908	654	3,211
COPFe50	0,508	441	2,2407	0,5022	658	3,3032
COPNÜ10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COPNÜ30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COPNÜ50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COPZn10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COPZn30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COPZn50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COPLi10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COPLi30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COPLi50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme

Doğal kaynaklardan elde edilen selüloza uygulanan mikro ve nanofibrilasyon işlemlerinin selülozun reaktifliği üzerine olumlu etkiler yaptığı belirlenmiştir. Uygulanan gerek kimyasal işlemler gerekse mekanik işlemlerle birlikte selüloz zinciri üzerinde bulunan -OH gruplarının açığa çıkması polimerin bağ yapmasını artıran bir özellik olarak dikkat çekmektedir. Selülozun mikrofibrilasyonu veya nanofibrilasyonu için bugüne kadar birçok kimyasal ve mekanik işlemler denenmiştir. Birçoğundan olumlu sonuçlar elde edilmiş ancak proseslerin ekonomikliği konusunda birtakım tartışmalar halen sürmektedir. Bu çalışma kapsamında farklı oksidasyon ön işlemleri çözünür hamur kaynaklı selüloza uygulanmıştır. Bunun yanında da mikrofibril selüloz ve nanofibril selüloz eldesinde kullanılan süpermasscolloider yöntemi çözünür hamur kaynaklı selüloza mekanik işlem için tercih edilmiştir. Bu işlem çözünür hamur kaynaklı selüloza ters yönlü olarak yani önce süpermasscolloider ile mekanik işlem sonrasında kimyasal oksidatif işlem uygulaması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Süpermasscolloider uygulaması mikrofibril ve nanofibril selüloz üretiminde kullanılan yöntemlerden birisidir. Selülozun morfolojik yapısı üzerinde

etkili değişimler meydana getirebilen bir yöntemdir. Selülozun mikro veya nano boyuta indirgenmesi ya da morfolojik yapısında önemli değişimlerin meydana getirilmesi selülozun reaktifliğini (açığa çıkan –OH grup sayısı) dolayısıyla suyla veya diğer kimyasallarla olan ilişkisini önemli derecede etkileyecektir (Kang, 2006, Laitinen ve Niinimaki, 2014; Faruk vd., 2015). Kimyasal oksidatif ön işlem sonrası süpermasscolloider ile mekanik işleme tabi tutulan selüloz ve CMC ile ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların su alma ve şişme miktarları Tablo 19'da verilmiştir.

Tablo 19. Kimyasal oksidatif ve supermasscolloider ile mekanik ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı pH derecelerinde su alma ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama)

Örnek Kodu	pH:2			pH:7			pH:10		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
OSN10	0,4968	526	2,6117	0,504	1904	9,5984	0,5056	2359	11,9281
OSN30	0,4961	435	2,1569	0,4986	483	2,3065	0,5029	1151	5,7867
OSN50	0,5048	450	2,2745	0,506	647	3,2734	0,5062	609	3,0843
OST10	0,495	517	2,5574	0,5056	2039	10,3094	0,4956	112	5,8101
OST30	0,5055	454	2,295	0,4973	976	4,8554	0,4986	688	3,4306
OST50	0,4972	174	0,8632	0,497	544	2,704	0,4955	376	1,8638
OSZn10	0,4958	488	2,4183	0,4952	1755	8,6924	0,5095	1259	6,4163
OSZn30	0,4965	726	3,6048	0,5097	885	4,513	0,5036	731	3,6815
OSZn50	0,5073	617	3,1314	0,5003	906	4,5335	0,5064	1235	6,2541
OSFe10	0,4968	520	2,5829	0,4942	1725	8,5248	0,5075	1167	5,9223
OSFe30	0,4995	331	1,6557	0,4975	874	4,3478	0,496	759	3,7651
OSFe50	0,4981	499	2,4869	0,4966	411	2,0392	0,4991	610	3,044
OSLi10	0,5083	738	3,7499	0,501	2283	11,4362	0,4954	1609	7,9721
OSLi30	0,5045	523	2,6405	0,5041	1002	5,0505	0,4959	1339	6,6391
OSLi50	0,492	448	2,2026	0,4981	727	3,6195	0,5026	805	4,047
OSNÜ10	0,501	563	2,82	0,5022	1060	5,3224	0,4953	1700	8,4224
OSNÜ30	0,5095	582	2,9667	0,4958	1223	6,0657	0,5057	1397	7,067
OSNU50	0,5063	604	3,0595	0,504	1904	9,5984	0,5028	1014	5,0969

Oksidasyona uğratılmış ardından supermasscolloider ile mekanik işleme tabi tutulan selüloz ve CMC ile ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların farklı tuz solüsyonlarını absorblama kapasiteleri ve şişme miktarı Tablo 20'de verilmiştir.

Tablo 20. Kimyasal oksidatif ve süpermasscollider ile mekanik ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı tuzlu solüsyonlarda su alma ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama)

Örnek Kodu	NaCl			KCl		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
OSN10	0,5075	1008	5,1181	0,4931	1154	5,6894
OSN30	0,5014	993	4,9809	0,4992	909	4,5367
OSN50	0,5082	583	2,9636	0,5089	506	2,5751
OST10	0,5022	1173	5,892	0,5064	1013	5,1316
OST30	0,5054	537	2,7163	0,5015	743	3,7249
OST50	0,5036	450	2,2657	0,5079	383	1,9446
OSZn10	0,5043	997	5,0285	0,4965	987	4,9022
OSZn30	0,501	895	4,4868	0,503	850	4,2762
OSZn50	0,4983	730	3,6359	0,4975	887	4,4113
OSFe10	0,5044	980	4,9417	0,5044	1133	5,7151
OSFe30	0,5055	610	3,0831	0,501	674	3,376
OSFe50	0,5094	452	2,3019	0,5086	330	1,6785
OSLi10	0,5072	1485	7,5325	0,4915	1242	6,1045
OSLi30	0,508	742	3,7706	0,4951	771	3,8196
OSLi50	0,5078	499	2,533	0,5028	540	2,715
OSNÜ10	0,5056	1001	5,0625	0,4945	709	3,5055
OSNÜ30	0,5066	1108	5,6128	0,4946	1058	5,2352
OSNÜ50	0,5088	937	4,766	0,5023	864	4,3394

Tablo 20'nin devamı

Örnek Kodu	MgCl ₂			NH ₄ Cl ₂		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
OSN10	0,5084	777	3,9489	0,5034	1502	7,5639
OSN30	0,4944	892	4,4106	0,5091	939	4,7787
OSN50	0,4957	410	2,0322	0,5064	399	2,0216
OST10	0,5061	1195	6,0505	0,5058	1485	7,5125
OST30	0,4944	376	1,8594	0,4981	491	2,4482
OST50	0,502	161	1050	0,5069	346	1,754
OSZn10	0,5048	650	3,2795	0,5049	863	4,3564
OSZn30	0,4967	643	3,1953	0,5068	415	2,1036
OSZn50	0,5087	545	2,7709	0,5021	454	2,2805
OSFe10	0,4969	809	4,0186	0,4842	806	3,9016
OSFe30	0,5062	609	3,084	0,5077	639	3,2468
OSFe50	0,4959	255	1,2665	0,5058	257	1,3
OSLi10	0,4975	746	3,7128	0,5088	1015	5,1663
OSLi30	0,5012	664	3,3291	0,5059	1057	5,3472
OSLi50	0,5066	537	2,7229	0,5009	368	1,8449
OSNÜ10	0,5038	724	3,648	0,4936	627	3,0976
OSNÜ30	0,4911	507	2,4883	0,5035	500	2,5192
OSNÜ50	0,4878	696	3,395	0,5036	542	2,7304

Kimyasal oksidatif ön işlem sonrası supermasscolloider ile mekanik işleme tabi tutulan selüloz ve CMC ile CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların su alma ve şişme miktarları Tablo 21'de verilmiştir.

Tablo 21. Kimyasal oksidatif ve supermasscolloider ile mekanik ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı pH derecelerinde su alma ve şişme değerleri (CA çapraz bağlama)

Örnek Kodu	pH:2			pH:7			pH:10		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
COSN10	0,5033	391	1,9684	0,4956	1735	8,597	0,497	669	3,3225
COSN30	0,5021	379	1,9034	0,5065	2327	11,7877	0,5051	867	4,3783
COSN50	0,5019	356	1,7849	0,5078	1453	7,3776	0,5026	590	2,9669
COST10	0,5034	356	1,7904	0,4986	1864	9,2967	0,5087	1148	5,8404
COST30	0,508	327	1,6605	0,4958	544	2,7	0,5038	615	3,0987
COST50	0,5056	275	1,3931	0,5029	437	2,1994	0,5042	317	1,5976
COSZn10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COSZn30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COSZn50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COSFe10	0,502	573	2,8781	0,4927	1997	9,8388	0,5024	929	4,6669
COSFe30	0,5001	309	1,5467	0,492	Çözünme	Çözünme	0,4973	1547	7,6957
COSFe50	0,5082	257	1,3058	0,4953	806	3,9903	0,4991	1268	6,3266
COSLi10	0,5028	189	0,9525	0,5017	316	1,5859	0,5029	230	1,1567
COSLi30	0,5039	200	1,0091	0,4915	275	1,3517	0,4992	225	1,1229
COSLi50	0,5011	155	0,7753	0,5016	156	0,7819	0,5081	181	0,9225
COSNÜ10	0,4915	344	1,6926	0,4937	8256	40,7619	0,5096	5130	26,1416
COSNÜ30	0,4993	227	1,1355	0,4975	648	3,2233	0,5071	614	3,115
COSNÜ50	0,5089	257	1,3058	0,5007	218	1,0938	0,502	328	1,6455

Oksidasyona uğratılmış ardından supermasscolloider ile mekanik işleme tabi tutulan selüloz ve CMC ile CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların farklı tuz solüsyonlarını absorblama kapasiteleri ve şişme miktarı Tablo 22'de verilmiştir.

Tablo 22. Kimyasal oksidatif ve supermasscollider ile mekanik ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı tuzlu solüsyonlarda su alma ve şişme değerleri (CA çapraz bağlama)

Örnek Kodu	NaCl			KCl		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
COSN10	0,5064	313	1,6779	0,5091	385	1,9623
COSN30	0,5064	738	3,7387	0,5058	870	4,3991
COSN50	0,507	690	3,4981	0,5051	658	3,3224
COST10	0,5062	452	2,291	0,4994	413	2,0639
COST30	0,4958	434	2,153	0,5039	513	2,5855
COST50	0,5075	367	1,8622	0,5024	887	4,4559
COSZn10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COSZn30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COSZn50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COSFe10	0,5054	Çözünme	Çözünme	0,5011	865	4,3363
COSFe30	0,504	666	3,3564	0,4978	842	4,1895
COSFe50	0,5075	469	2,383	0,5036	525	2,6438
COSLi10	0,5042	242	1,2196	0,5013	258	1,295
COSLi30	0,4937	237	1,1693	0,4986	267	1,3326
COSLi50	0,5075	171	0,8658	0,5006	197	0,9883
COSNÜ10	0,5055	670	3,3895	0,5091	1582	8,0548
COSNÜ30	0,4944	408	2,02	0,5072	508	2,5759
COSNÜ50	0,5036	226	1,1364	0,4995	239	1,196

Tablo 22'nin devamı

Örnek Kodu	MgCl ₂			NH ₄ Cl ₂		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
COSN10	0,5028	453	2,2791	0,496	552	2,7393
COSN30	0,5008	561	2,8104	0,5008	393	1,9679
COSN50	0,5038	524	2,6425	0,4978	659	3,2786
COST10	0,4927	494	2,4337	0,5032	530	2,6689
COST30	0,5084	405	2,0612	0,5092	421	2,1425
COST50	0,4974	217	10.810	0,4951	337	1,6694
COSZn10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COSZn30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COSZn50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
COSFe10	0,5033	723	3,6383	0,4993	829	4,14
COSFe30	0,5055	527	2,6627	0,5065	1087	5,5043
COSFe50	0,5002	378	1,8935	0,4986	685	3,4141
COSLi10	0,5083	256	1,3003	0,5036	252	1,2672
COSLi30	0,5078	194	0,9852	0,5061	218	1,1014
COSLi50	0,5037	174	0,8769	0,4973	178	0,8875
COSNÜ10	0,5033	542	2,7264	0,5008	868	4,3462
COSNÜ30	0,4974	351	1,7452	0,5048	505	2,5497
COSNÜ50	0,4925	191	0,9411	0,503	256	1,2897

3.3.4. Mekanik ve Kimyasal Ön İşlem Görmüş Selülozla Üretilen SAP'ların Su Alma ve Şişme Değerleri

Çalışmanın bu aşamasında selüloz öncelikle PFI değirmeni ve supermasscollider ile mekanik işleme tabi tutularak saçaklanması, hidratlanması, mikro ve nanofibril boyutlara indirgenmesi amaçlanmıştır. Bu şekilde mekanik ön işleme tabi tutulan selüloz örneklerine hidrojen peroksit ve TEMPO oksidasyon yöntemleriyle kimyasal işlem uygulanarak CMC ile birlikte selülozik SAP üretimi gerçekleştirilmiştir. Mekanik ön işlem uygulamasının önceden yapılması ile oksidasyon işlemlerinin selülozun üzerindeki etkisinin artırılması amaçlanmıştır.

Selüloz örnekleri önce PFI değirmeni ile yukarıda belirtilen şekilde ve koşullarda mekanik işleme uğratılmış, sonrasında oksidatif kimyasal ön işleme tabi tutulmuştur. Bu şekilde işlem gören selüloz sonrasında önceden belirtilen koşullarda karıştırılarak ECH ve

sitrik asit çapraz bağlama yöntemiyle selülozik SAP eldesi gerçekleştirilmiştir. ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların su alma ve şişme değerleri Tablo 23'te verilmiştir. PFI ile mekanik ön işlem sonrasında oksidatif kimyasal işleme tabi tutulan selüloz ve CMC ile ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların tuzlu solüsyon absorblama kapasiteleri ve şişme miktarları Tablo 23'te verilmiştir.

Tablo 23. PFI ile mekanik ve kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı pH derecelerinde su alma ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama)

Örnek Kodu	pH:2			pH:7			pH:10		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
PON10	0,5029	518	2,6051	0,5142	1195	6,1453	0,5022	1811	9,0948
PON30	0,5104	752	3,8387	0,5087	1632	8,3053	0,5084	2037	10,3571
PON50	0,5011	645	3,2347	0,5035	1371	6,9049	0,4955	1124	5,5719
POT10	0,4972	2510	12,4833	0,5026	1515	7,6152	0,5082	1791	9,1036
POT30	0,4983	1369	6,8214	0,5031	1623	8,1681	0,5041	1494	7,5323
POT50	0,49	334	1,638	0,4826	444	2,1415	0,4968	423	2,102
POZn10	0,5085	474	2,4103	0,5197	2398	12,465	0,5007	2018	10,1035
POZn30	0,5069	681	3,4518	0,495	1542	7,6367	0,4878	1344	6,5562
POZn50	0,4957	663	3,2879	0,5116	1026	5,2529	0,511	1182	6,039
POFe10	0,504	412	2,0757	0,4907	2033	9,9801	0,5034	1825	9,1893
POFe30	0,508	236	1,1983	0,5069	1485	7,5317	0,5029	1242	6,2449
POFe50	0,508	659	3,3467	0,4953	1549	8,2738	0,477	1313	6,2614
POLi10	0,5105	745	3,8056	0,515	1965	10,122	0,5026	2506	12,598
POLi30	0,5069	571	2,8952	0,5212	Çözünme	Çözünme	0,4965	Çözünme	Çözünme
POLi50	0,4912	815	4,0064	0,5145	1663	8,5605	0,5004	1238	6,1946
PONÜ10	0,5	938	4,6924	0,5	1836	9,1813	0,498	1048	5,2192
PONÜ30	0,5045	827	4,1747	0,4956	2122	10,5183	0,5018	2191	10,995
PONU10	0,5029	518	2,6051	0,5015	1453	7,29	0,4896	1378	6,7504

Tablo 24. PFI ile mekanik ve kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı tuzlu solüsyonlarda su alma ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama)

Örnek Kodu	NaCl			KCl		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
PON10	0,5055	1119	5,6595	0,507	1822	9,2376
PON30	0,5054	1004	5,0747	0,5041	1047	5,2804
PON50	0,5076	950	4,8234	0,5083	1081	5,4967
POT10	0,5023	1429	7,1802	0,5034	1294	6,5156
POT30	0,5006	1070	5,359	0,5067	952	4,8234
POT50	0,505	116	0,5843	0,5025	434	2,1835
POZn10	0,5037	988	4,9794	0,5085	1370	6,9663
POZn30	0,5058	1376	6,9595	0,4902	1207	5,9164
POZn50	0,508	804	4,0865	0,4943	614	3,0343
POFe10	0,502	914	4,591	0,5016	1709	8,5718
POFe30	0,5057	Çözünme	Çözünme	0,4982	915	4,559
POFe50	0,5054	920	4,6522	0,4936	1160	5,7263
POLi10	0,5078	1026	5,2112	0,5067	1172	5,9413
POLi30	0,5017	Çözünme	Çözünme	0,5096	Çözünme	Çözünme
POLi50	0,5072	817	4,1429	0,5001	1193	5,9666
PONÜ10	0,5064	994	5,0329	0,5095	1300	6,6257
PONÜ30	0,4945	1742	8,6143	0,5093	1144	5,8268
PONÜ50	0,5008	1136	5,6903	0,494	1224	6,0486

Tablo 24'ün devamı

Örnek Kodu	MgCl ₂			NH ₄ Cl ₂		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
PON10	0,5038	955	4,8097	0,5091	1384	7,0459
PON30	0,5011	637	3,1939	0,4996	1097	5,4831
PON50	0,4993	873	4,3592	0,5075	918	4,6601
POT10	0,5002	1018	5,0906	0,5045	1063	5,3649
POT30	0,4988	986	4,9183	0,5017	822	4,1251
POT50	0,506	311	1,5759	0,5054	163	0,8226
POZn10	0,507	1054	5,3421	0,5055	1323	6,6875
POZn30	0,5048	1172	5,9188	0,4998	1519	7,5923
POZn50	0,5002	715	3,5751	0,5023	1199	6,0244
POFe10	0,5026	823	4,1345	0,507	1021	5,1771
POFe30	0,5064	561	2,8438	0,5042	572	2,8835
POFe50	0,5058	547	2,7674	0,4996	1033	5,1589
POLi10	0,5042	1364	6,8793	0,4853	1337	6,4901
POLi30	0,5007	677	3,389	0,4877	1097	5,3499
POLi50	0,5038	887	4,4696	0,4988	735	3,6639
PONÜ10	0,5073	1098	5,5705	0,4961	Çözünme	Çözünme
PONÜ30	0,4957	1092	5,4123	0,4915	1389	6,8279
PONU50	0,5038	948	4,761	0,5044	1020	5,1471

PFI ile mekanik ve oksidatif kimyasal ön işleme uğratılan selüloz CMC ile birlikte karıştırılarak sitrik asit bağlama yöntemiyle SAP üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde üretilen selülozik SAP'ların su alma ve şişme miktarları Tablo 25'te sunulmuştur.

Tablo 25. PFI ile mekanik ve kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı pH derecelerinde su alma ve şişme değerleri (CA çapraz bağlama)

Örnek Kodu	pH:2			pH:7			pH:10		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
CPON10	0,5068	620	3,1404	0,4981	1551	7,7229	0,5001	835	4,1769
CPON30	0,5033	259	1,3045	0,4988	361	1,7988	0,5075	309	1,5698
CPON50	0,4908	340	1,6686	0,5078	361	1,8338	0,5049	315	1,5896
CPONÜ10	0,4982	4684	23,3372	0,5038	6438	32,4345	0,5004	2857	14,2939
CPONÜ30	0,5045	3068	15,4768	0,5024	2845	14,2942	0,4963	2488	12,3471
CPONÜ50	0,4955	572	2,8356	0,5052	568	2,8668	0,4951	824	4,0795
CPOT10	0,5087	465	2,3651	0,5026	5045	25,3484	0,499	5729	28,586
CPOT30	0,5008	222	1,112	0,4983	2628	13,0945	0,4993	2537	12,6651
CPOT50	0,4945	207	1,0213	0,5066	577	2,9228	0,509	312	1,588
CPOFe10	0,4994	Çözünme	Çözünme	0,4906	2415	11,8478	0,5044	Çözünme	Çözünme
CPOFe30	0,4911	Çözünme	Çözünme	0,493	5600	27,4088	0,4914	Çözünme	Çözünme
CPOFe50	0,5073	Çözünme	Çözünme	0,4938	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
CPOZn10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
CPOZn30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
CPOZn50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
CPOLi10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
CPOLi30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
CPOLi50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme

PFI ile mekanik ve oksidatif kimyasal ön işleme uğratılan selüloz CMC ile birlikte karıştırılarak sitrik asit bağlama yöntemiyle SAP üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde üretilen selülozik SAP'ların farklı tuz solüsyonlarındaki sıvı absorblama ve şişme miktarları Tablo 26' da sunulmuştur.

Tablo 26'nın devamı

Örnek Kodu	MgCl ₂			NH ₄ Cl ₂		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
CPON10	0,5021	426	2,1365	0,5063	856	4,3327
CPON30	0,4996	224	1,1172	0,5065	282	1,4304
CPON50	0,5017	212	1,0658	0,5084	220	1,1181
CPONÜ10	0,5026	1193	5,9961	0,4996	1849	9,235
CPONÜ30	0,4996	437	2,1842	0,5032	761	3,8272
CPONÜ50	0,5006	220	1,1021	0,4965	295	1,4625
CPOFe10	0,5	562	2,8096	0,5015	688	3,448
CPOFe30	0,5023	916	4,6009	0,5043	779	3,9281
CPOFe50	0,4966	470	2,3356	0,5038	496	2,4968
CPOT10	0,4935	783	3,8641	0,4917	1802	8,8617
CPOT30	0,5034	472	2,3751	0,5035	313	1,5757
CPOT50	0,4988	221	1,102	0,4968	311	1,5444
CPOZn10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
CPOZn30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
CPOZn50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
CPOLi10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
CPOLi30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
CPOLi50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme

Selüloz örneği önce supermasscollider (grinder) ile yukarıda belirtilen şekilde ve koşullarda mekanik işleme uğratılmış, sonrasında oksidatif kimyasal ön işleme tabi tutulmuştur. Bu şekilde işlem gören selüloz sonrasında önceden belirtilen koşullarda karıştırılarak ECH ve sitrik asit çapraz bağlama yöntemiyle selülozik SAP eldesi gerçekleştirilmiştir.

Supermasscolloider ile mekanik ve oksidatif kimyasal ön işlem görmüş selüloz ve CMC, ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların su alma ve şişme değerleri Tablo 27'de verilmiştir.

Tablo 27. Supermasscolloider ile mekanik ön işlem ve kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı pH derecelerinde su alma ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama)

Örnek Kodu	pH:2			pH:7			pH:10		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
SON10	0,5007	503	2,5208	0,4942	1320	6,5269	0,4912	1460	7,1706
SON30	0,4988	627	3,1293	0,5058	980	4,9582	0,4998	1296	6,4769
SON50	0,4962	332	1,6481	0,5034	346	1,7439	0,4999	648	3,242
SOT10	0,4992	606	3,0247	0,4953	1420	7,0314	0,5039	1740	8,7677
SOT30	0,5063	619	3,1321	0,5018	1191	5,9753	0,5039	687	3,4609
SOT50	0,4984	269	1,3393	0,4978	675	3,3609	0,5093	483	2,4627
SOZn10	0,5015	368	1,8474	0,5087	1028	5,2304	0,5036	1382	6,9578
SOZn30	0,499	526	2,6257	0,4912	850	4,176	0,5083	835	4,2452
SOZn50	0,4976	556	2,7672	0,5025	583	2,9285	0,504	777	3,919
SOFe10	0,4991	690	3,4451	0,5054	1117	5,6447	0,495	1276	6,318
SOFe30	0,5004	586	2,9325	0,4997	746	3,7258	0,4972	747	3,7166
SOFe50	0,4963	521	2,5842	0,5029	361	1,8146	0,5074	1061	5,385
SOLi10	0,5069	611	3,0978	0,502	1957	9,8256	0,5071	2097	10,635
SOLi30	0,5015	612	3,0685	0,5026	1698	8,5348	0,5067	1716	8,6964
SOLi50	0,5019	766	3,8456	0,4958	1442	7,1485	0,4997	1427	7,1332
SONÜ10	0,507	543	2,752	0,5012	1270	6,3642	0,501	1470	7,3628
SONÜ30	0,5066	359	1,8171	0,5031	1057	5,3182	0,496	561	2,7853
SONÜ50	0,4965	654	3,2486	0,5083	636	3,2351	0,504	548	2,7618

Supermasscolloider ile mekanik ve oksidatif kimyasal ön işleme uğratılan selüloz CMC ile birlikte karıştırılarak sitrik asit bağlama yöntemiyle SAP üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde üretilen selülozik SAP'ların farklı tuz solüsyonlarındaki sıvı absorblama ve şişme miktarları Tablo 28'de sunulmuştur.

Tablo 28. Supermasscolloider ile mekanik ön işlem ve kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı tuzlu solüsyonlarda su alma ve şişme değerleri (ECH çapraz bağlama)

Örnek Kodu	NaCl			KCl		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
SON10	0,5083	1159	5,891	0,4929	1022	5,0373
SON30	0,4974	943	4,6927	0,5019	864	4,3391
SON50	0,5074	623	3,1606	0,5034	445	2,2403
SOT10	0,4918	1018	5,0072	0,4944	896	4,4324
SOT30	0,4918	781	3,8433	0,502	610	3,0632
SOT50	0,5045	474	2,3914	0,4947	584	2,8919
SOZn10	0,5072	753	3,8221	0,4933	790	3,9
SOZn30	0,5018	673	3,3771	0,5087	741	3,7709
SOZn50	0,5052	598	3,0229	0,5038	675	3,4034
SOFe10	0,5064	891	4,5124	0,4977	735	3,6563
SOFe30	0,5007	510	2,5527	0,5082	342	1,7363
SOFe50	0,5085	242	1,2292	0,5048	254	1,2839
SOLi10	0,5005	1127	5,6405	0,4955	1286	6,3716
SOLi30	0,5076	1154	5,8589	0,5097	956	5,0373
SOLi50	0,4966	1115	5,5393	0,5031	915	4,3391
SONÜ10	0,5056	777	3,9289	0,5091	801	2,2403
SONÜ30	0,5047	363	1,8332	0,4932	405	4,4324
SONÜ50	0,5	540	2,7019	0,4909	593	3,0632

Tablo 28'in devamı

Örnek Kodu	MgCl ₂			NH ₄ Cl ₂		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
SON10	0,5074	796	4,0389	0,504	750	3,7794
SON30	0,5089	753	3,8336	0,5018	684	3,4346
SON50	0,4997	330	1,6518	0,5052	436	2,2014
SOT10	0,5035	724	3,646	0,4939	719	3,5504
SOT30	0,497	507	2,5222	0,5044	571	2,8791
SOT50	0,5082	385	1,9558	0,5018	355	1,7839
SOZn10	0,5019	533	2,6745	0,5057	714	3,6111
SOZn30	0,5023	533	2,6759	0,4982	531	2,6456
SOZn50	0,4912	491	2,4127	0,5064	439	2,2241
SOFe10	0,496	418	2,0723	0,501	589	2,9529
SOFe30	0,5003	555	2,7789	0,5047	622	3,1419
SOFe50	0,5021	192	0,9648	0,4964	241	1,1959
SOLi10	0,5056	887	4,487	0,4981	1090	5,4275
SOLi30	0,5019	684	3,4317	0,5016	970	4,8645
SOLi50	0,497	1022	5,0788	0,4915	1148	5,6419
SONÜ10	0,5087	755	3,8396	0,4968	892	4,4302
SONÜ30	0,507	699	3,5424	0,504	630	3,1736
SONÜ50	0,5076	372	1,8898	0,5041	476	2,3993

Supermasscolloider ile mekanik ve oksidatif kimyasal ön işlem görmüş selüloz ve CMC, CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların su alma ve şişme değerleri Tablo 29 ve Tablo 30'da verilmiştir.

Tablo 29. Supermasscolloider ile mekanik ön işlem ve kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı pH derecelerinde su alma ve şişme değerleri (CA çapraz bağlama)

Örnek Kodu	pH:2			pH:7			pH:10		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
CSO _N 10	0,5082	395	2,0081	0,4979	1065	5,3032	0,5053	4916	24,8416
CSO _N 30	0,5033	326	1,6424	0,4867	880	4,2846	0,5079	681	3,4605
CSO _N 50	0,5018	232	1,1631	0,4953	344	1,705	0,5026	491	2,4704
CSOT10	0,5015	352	1,7641	0,493	2206	10,8758	0,4984	2918	14,5442
CSOT30	0,4988	288	1,4386	0,5023	502	2,5232	0,5088	734	3,7361
CSOT50	0,5022	214	1,0738	0,509	388	1,9756	0,4985	425	2,1199
CSO _{Zn} 10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
CSO _{Zn} 30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
CSO _{Zn} 50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
CSOFe10	0,4917	227	1,1179	0,4929	433	2,1368	0,4963	383	1,9037
CSOFe30	0,4927	174	0,859	0,5075	357	1,8125	0,4977	1174	5,8414
CSOFe50	0,5035	278	1,3991	0,5076	293	1,4875	0,4976	605	3,0126
CSOLi10	0,5068	272	1,3766	0,5068	553	2,8051	0,5031	574	2,8869
CSOLi30	0,5028	201	1,0102	0,5079	386	1,9614	0,4994	1949	9,7351
CSOLi50	0,5024	235	1,1801	0,4967	411	2,0428	0,5079	Çözünme	Çözünme
CSONÜ10	0,5063	186	0,9433	0,5022	320	1,6055	0,502	2191	10,9975
CSONÜ30	0,4943	416	2,0591	0,501	258	1,2922	0,4922	4339	21,3587
CSONÜ50	0,5038	145	0,7287	0,4964	498	2,4701	0,4978	739	3,6773

Tablo 30. Supermasscolloider ile mekanik ön işlem ve kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den üretilen SAP'ların farklı tuzlu solüsyonlarda su alma ve şişme değerleri (CA çapraz bağlama)

Örnek Kodu	NaCl			KCl		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
CSO _N 10	0,5048	496	2,5022	0,5083	863	4,3862
CSO _N 30	0,5083	508	2,5832	0,4926	343	1,6922
CSO _N 50	0,5074	376	1,9103	0,5049	300	1,517
CSOT10	0,5063	573	2,9032	0,5023	725	3,6417
CSOT30	0,5067	524	2,6579	0,5089	447	2,2739
CSOT50	0,5062	312	1,5802	0,4984	322	1,6067
CSOZn10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
CSOZn30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
CSOZn50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
CSOFe10	0,4985	381	1,8973	0,5031	410	2,0613
CSOFe30	0,5072	230	1,1696	0,507	294	1,4923
CSOFe50	0,4928	203	1,0031	0,5045	195	0,9824
CSOLi10	0,5048	452	2,2825	0,5066	469	2,3781
CSOLi30	0,495	348	1,7246	0,5064	436	2,2097
CSOLi50	0,4966	281	1,3937	0,4984	319	1,5908
CSOÜ10	0,4996	310	1,5472	0,5052	344	1,7369
CSOÜ30	0,5066	559	2,8321	0,4958	242	1,1996
CSOÜ50	0,4994	213	1,0664	0,4967	231	1,1472

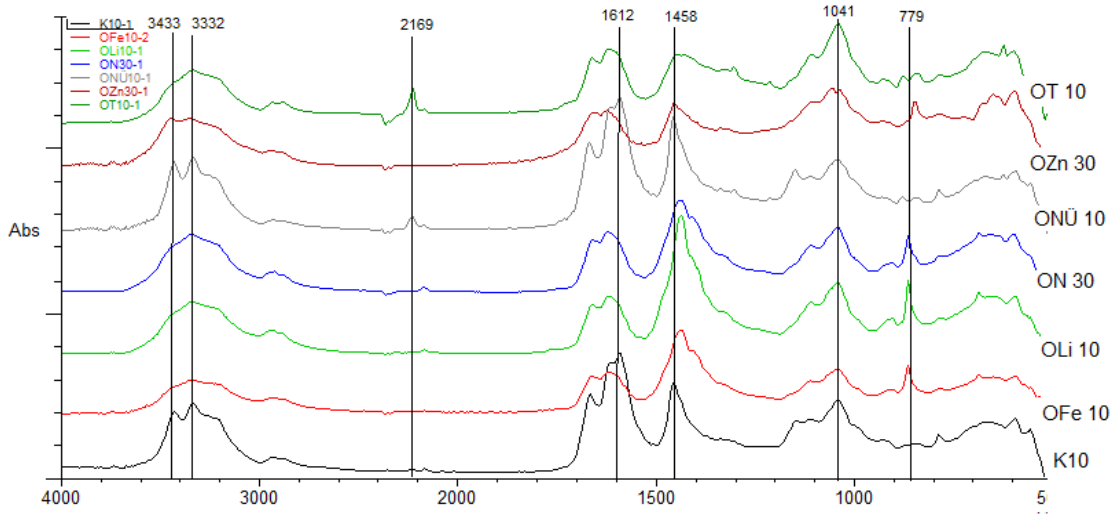
Tablo 30'un devamı

Örnek Kodu	MgCl ₂			NH ₄ Cl ₂		
	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)	Alınan Örnek Miktarı (g)	Şişme Miktarı (%)	Su Alma Miktarı (g)
CSO _N 10	0,4922	770	3,7917	0,4937	849	4,1907
CSO _N 30	0,5081	293	1,4868	0,5034	337	1,6991
CSO _N 50	0,505	304	1,5337	0,5011	345	1,7272
CSOT10	0,5063	604	3,0605	0,5047	486	2,4538
CSOT30	0,4956	409	2,0255	0,5023	464	2,3319
CSOT50	0,4908	336	1,6508	0,4905	304	1,4932
CSO _{Zn} 10	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
CSO _{Zn} 30	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
CSO _{Zn} 50	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme	Çözünme
CSOFe10	0,5037	275	1,3863	0,5047	390	1,9684
CSOFe30	0,4911	277	1,3587	0,495	316	1,566
CSOFe50	0,5061	444	2,248	0,5021	185	0,9306
CSOLi10	0,4988	477	2,3804	0,5095	719	3,6659
CSOLi30	0,5018	352	1,7677	0,4978	371	1,8479
CSOLi50	0,5035	801	4,0328	0,5095	1463	7,4556
CSO_NÜ10	0,4985	292	1,4573	0,5011	717	3,5957
CSO_NÜ30	0,494	188	0,9301	0,5046	777	3,9212
CSO_NÜ50	0,4981	191	0,9499	0,5016	186	0,9356

3.4. Selülozik SAP ATR-FTIR Spektroskopi Bulguları

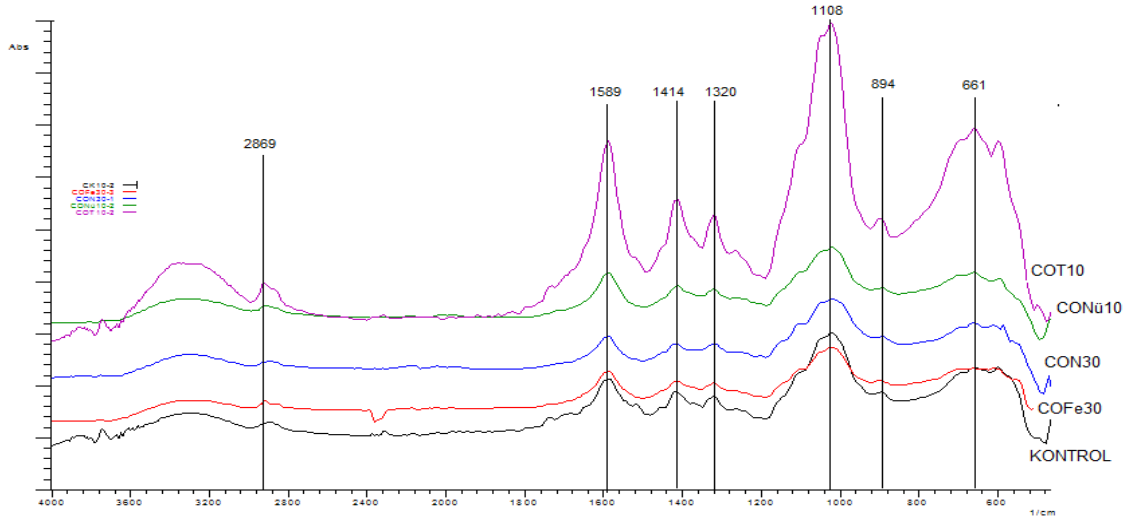
3.4.1. Kimyasal Ön İşleme Uğratılmış Selülozla Üretilen SAP'ların ATR-FTIR Spektroskopisi

Hidrojen peroksit ve TEMPO oksidasyon yöntemiyle kimyasal ön işleme tabi tutulan selüloz ile birlikte CMC'nin farklı oranlarda karıştırılarak, epiklorohidrin çapraz bağlama yöntemiyle birlikte elde edilen SAP'ların ATR-FTIR spektralleri Şekil 17'de verilmiştir. Örnekler seçilirken su alma ve şişme değerleri açısından değerlendirilerek en iyi değerlerin sağlandığı SAP örnekleri göz önüne alınmıştır.



Şekil 17. Kimyasal oksidatif ön işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektraları (ECH çapraz bağlama)

Aynı şekilde kimyasal oksidatif ön işlem gören selülozla CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektraları Şekil 18'de verilmiştir.

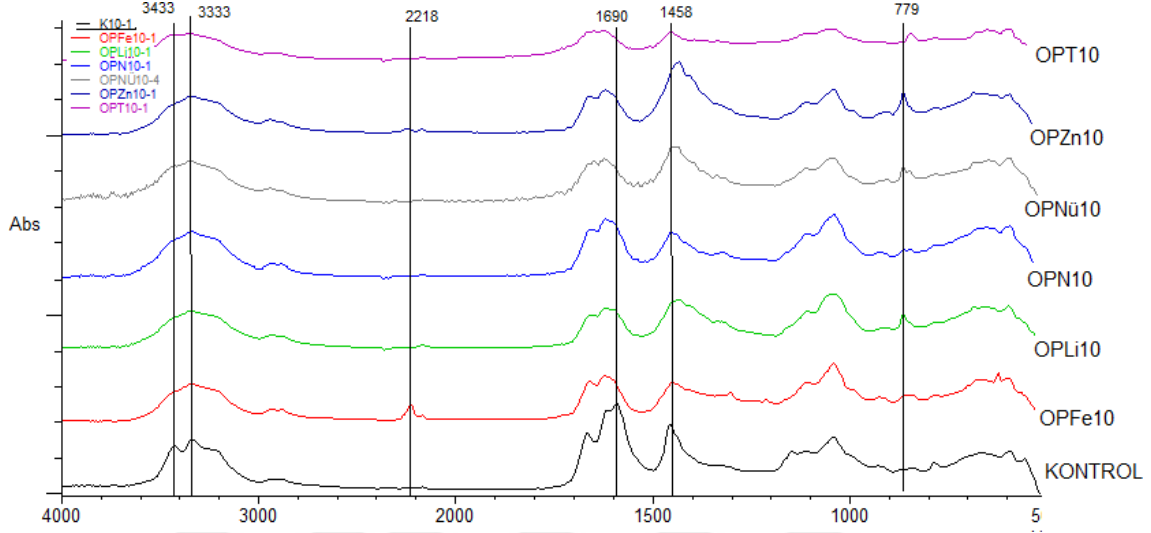


Şekil 18. Kimyasal oksidatif ön işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektraları (CA çapraz bağlama)

3.4.2. Kimyasal ve Mekanik Ön İşlem Görmüş Selülozla Üretilen SAP'ların ATR-FTIR Spektroskopi

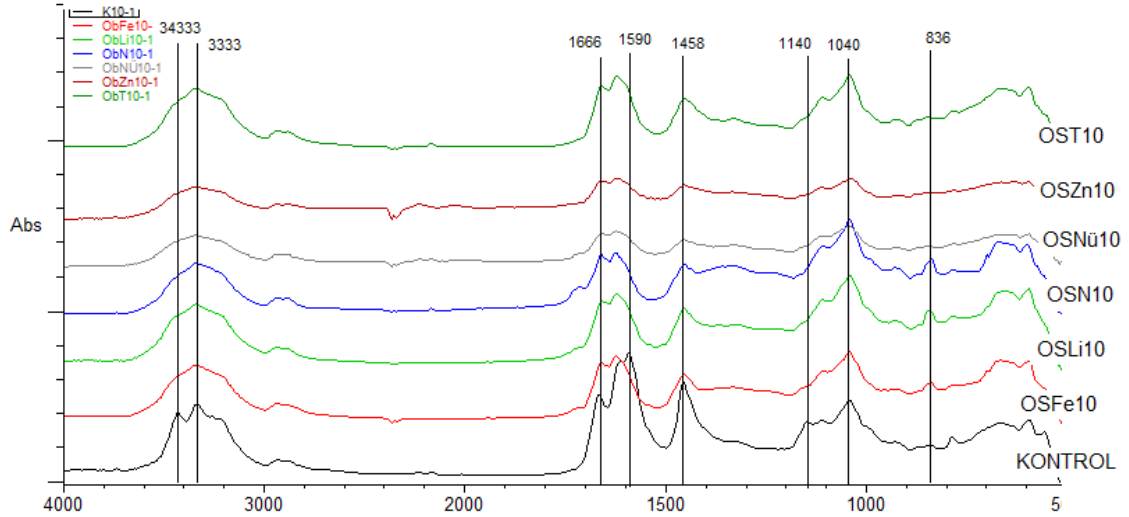
Kimyasal oksidasyona uğratılmış selüloz sonrasında PFI ile dövme işlemine tutularak CMC'nin farklı oranlarıyla karıştırılmıştır. Sonrasında ECH çapraz bağlama yöntemiyle

birlikte SAP üretimi yapılmıştır. Elde edilen selülozik SAP'ın ATR-FTIR spektralleri Şekil 19'da verilmiştir.



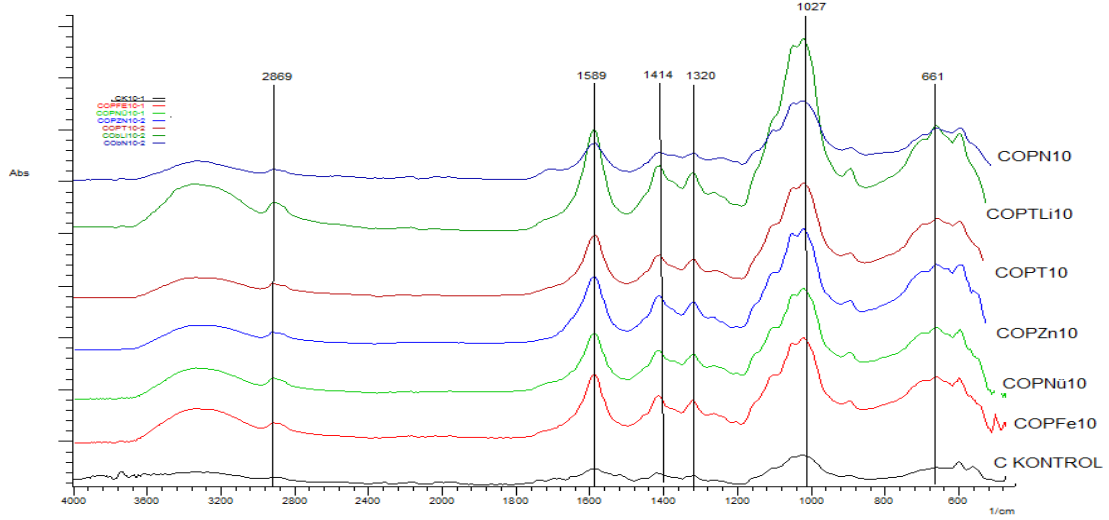
Şekil 19. Kimyasal ön işlem sonrası PFI ile mekanik işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektralleri (ECH çapraz bağlama)

Hidrojen peroksit ve TEMPO ile oksidasyon işlemine uğratılan selüloz sonrasında süpermasscolloider ile mekanik işleme tabi tutulmuştur. Bu işlem sonrasında üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektralleri Şekil 20'de verilmiştir.

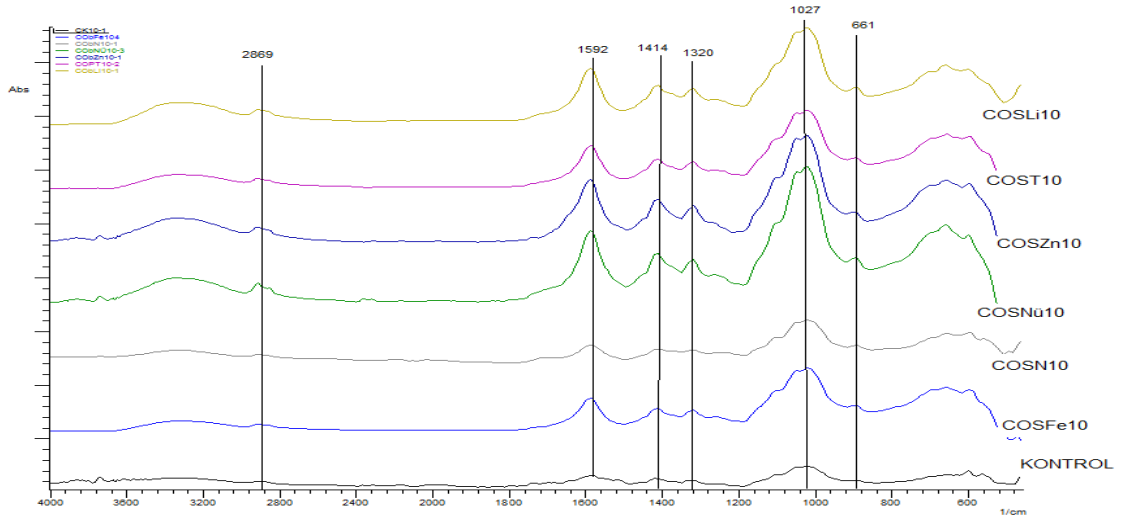


Şekil 20. Kimyasal ön işlem sonrası Supermasscolloider (Masuko) ile mekanik işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektralleri (ECH çapraz bağlama)

Oksidatif kimyasal ve PFI mekanik ön işlem görmüş selüloz ve CMC ile farklı oranlarda karıştırılarak CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektralleri Şekil 21 ve Şekil 22'de verilmiştir.



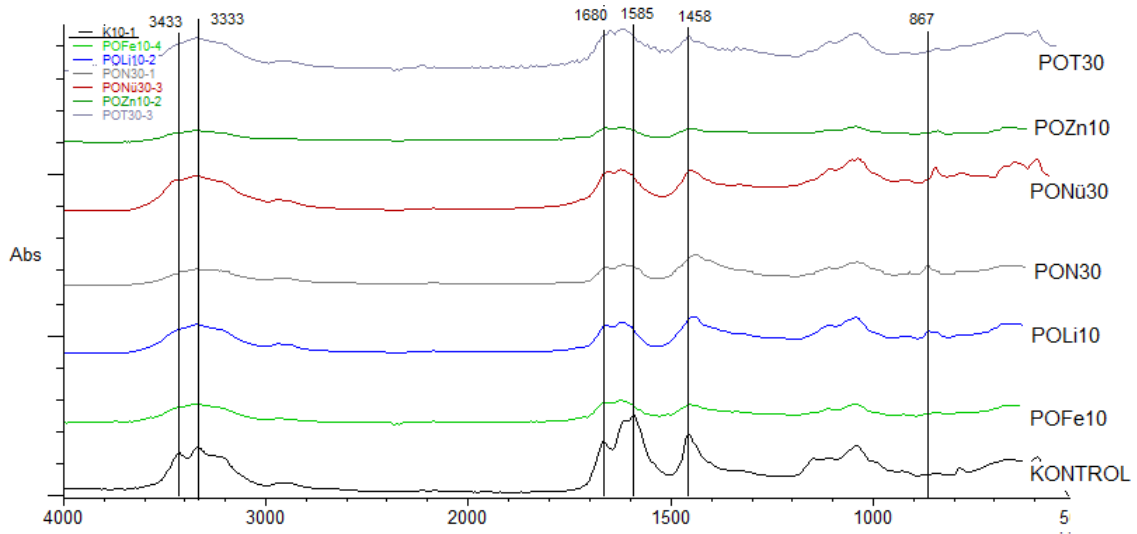
Şekil 21. Kimyasal ön işlem sonrası PFI ile mekanik işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektralleri (CA çapraz bağlama)



Şekil 22. Kimyasal ön işlem sonrası Supermasscolloider (Masuko) ile mekanik işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektralleri (CA çapraz bağlama)

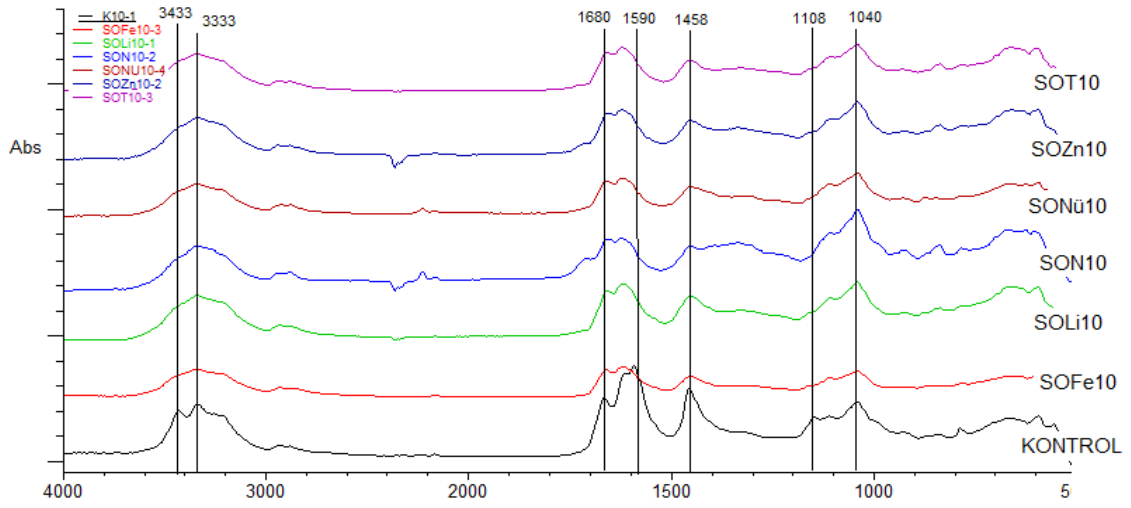
3.4.3. Mekanik ve Kimyasal Ön İşlem Görmüş Selülozla Üretilen SAP'ların ATR-FTIR Spektroskopi

Mekanik ön işlem sonrasında oksidasyona uğratılan selüloz örneklerinden üretilen selülozik SAP'ların ATR-FTIR spektraları aşağıda verilmiştir. İlk kademede PFI değirmeni ile mekanik ön işleme uğratılan selüloz sonrasında hidrojen peroksit ve TEMPO yöntemiyle oksidasyona uğratılmıştır. Bunun sonucunda elde edilen selüloz ve CMC farklı oranlarda karıştırılarak, ECH çapraz bağlama yöntemiyle SAP üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu örneklere ait ATR-FTIR spektraları Şekil 23'te verilmiştir.



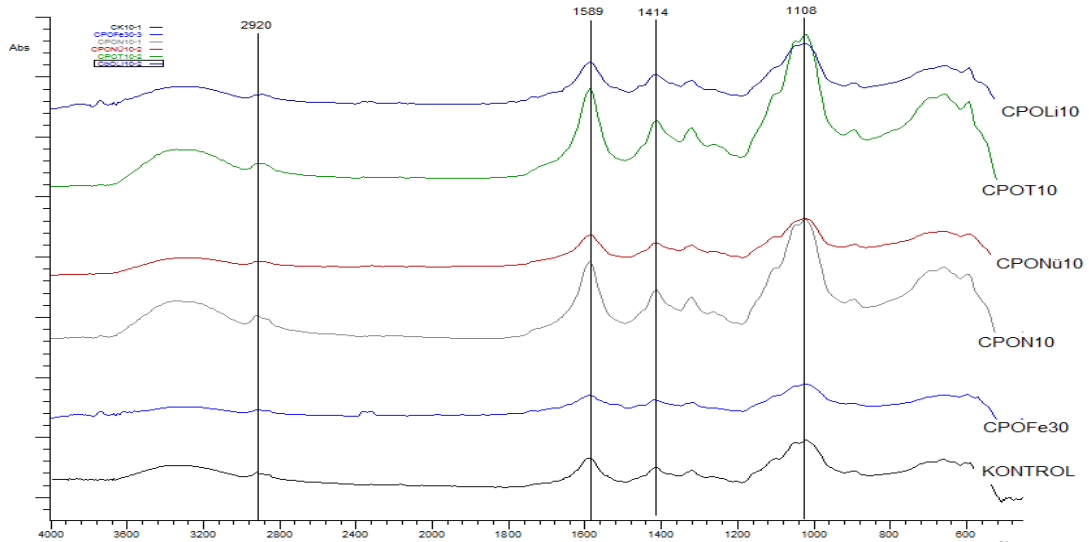
Şekil 23. PFI mekanik ön işlem sonrası kimyasal (oksidatif) işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektraları (ECH çapraz bağlama)

Supermasscollider ile mekanik ön işlem sonrasında hidrojen peroksit ve TEMPO yöntemiyle oksidasyona uğratılmış selüloz örnekleri ile CMC farklı oranlarda karıştırılarak ECH çapraz bağlama yöntemiyle SAP üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu örneklere ait ATR-FTIR spektraları Şekil 24'te verilmiştir.

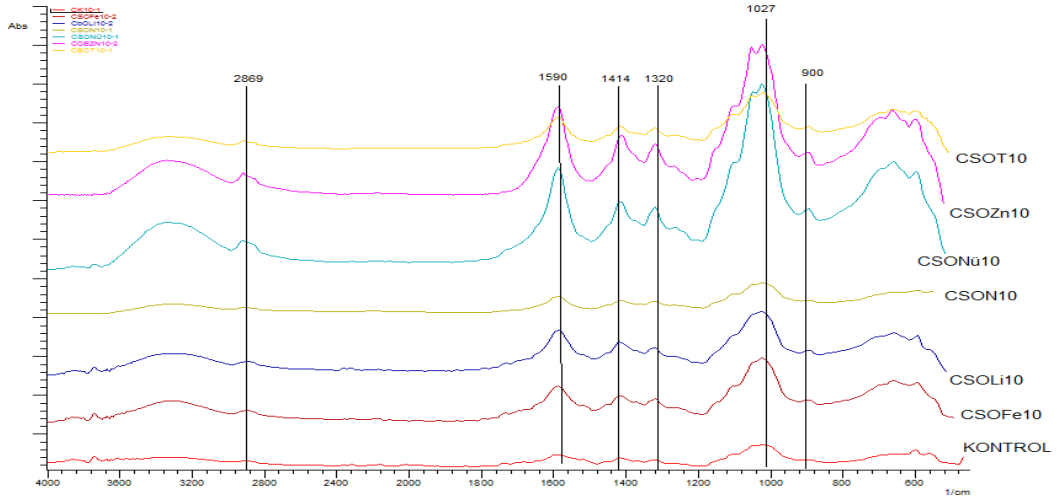


Şekil 24. Supermasscollider mekanik ön işlem sonrası kimyasal (oksidatif) işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektraları (ECH çapraz bağlama)

Supermasscollider ve PFI değirmeni ile mekanik ön işleme tabi tutulan selüloz örnekleri sonrasında hidrojen peroksit ve TEMPO yöntemiyle oksidasyon işlemine tutulmuştur. Bu şekildeki işlemlerden sonra selüloz ve CMC farklı oranlarda karıştırılarak sitrik asit çapraz bağlama yöntemi ile SAP üretimi yapılmıştır. Selülozik SAP örneklere ait olan ATR-FTIR spektraları Şekil 25 ve Şekil 26'da verilmiştir.



Şekil 25. PFI mekanik ön işlem sonrası kimyasal (oksidatif) işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektraları (CA çapraz bağlama)



Şekil 26. Supermasscollider mekanik ön işlem sonrası kimyasal (oksidatif) işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektralleri (CA çapraz bağlama)

3.5. Selülozik SAP'ların Termal Analiz Bulguları

3.5.1. Epiklorohidrin (ECH) Çapraz Bağlama Yöntemiyle Üretilen SAP'ların Termal Analiz Bulguları

Kimyasal ve mekanik ön işlemleri selüloz üzerinde ardışık olarak uygulanmış olup, sonrasında CMC ile farklı oranlarda karıştırılarak epiklorohidrin çapraz bağlama yöntemiyle birlikte selülozik SAP'ların üretimi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen tüm üretimler için DSC (Differential Scanning Calorimetry) termal analizlerinin yapılması ve yorumlanması çok zor olacağından her grupta su alma ve şişme değerleri iyi olan örneklerin termal analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler sonucunda örneklerin camı geçiş sıcaklığı (T_g), kristalleşme sıcaklığı (T_c), erime sıcaklığı (T_m) ve bozunma sıcaklıkları (T_d) belirlenmiştir. ECH çapraz bağlama yöntemiyle gerçekleştirilen selülozik süperabsorbentlere ait termal analiz sonuçları Tablo 31'de sunulmuştur.

Tablo 31. ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların DSC termal analiz bulguları

ÖRNEK ADI	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	T_d (°C)
K10	252,6	-	367,7	-
OFe10	220,5	-	-	-
OLi10	255,7	-	-	480,3
ON10	180,8	-	-	479,6
ONÜ10	172,8	224,8	-	484,8
OT10	166,4	-	-	481,6
OZn30	146,7	-	270,4	-
OPFe10	186,5	-	-	483,2
OPLi10	182,6	-	286,3	483,1
OPN10	156,3	-	313,4	483,4
OPNÜ10	148,5	-	322,9	-
OPT10	142,6	-	317,2	-
OPZn10	184,6	-	-	479
OSFe10	-	-	-	480
OSLi10	155,7	-	332,2	481
OSN10	-	-	-	-
OSNü10	162,5	-	339,5	-
OST10	152,2	-	-	-
OSZn10	161,5	-	-	-
POFe10	-	-	334,6	-
POLi10	155,1	-	270	-
PON30	180,9	-	-	484
POZn10	189	-	-	484
PONÜ30	145,9	-	269	-
POT30	148,7	-	263	-
SOFe10	170,7	-	270,5	-
SOLi10	148,9	-	272,6	-
SON10	-	-	284,5	-
SONÜ10	168,6	-	291	-
SOT10	145,9	-	278	-
SOZn10	-	-	304	-

Sitrik asit (CA) çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların DSC termal analiz sonuçları aşağıda Tablo 32'de verilmiştir.

ECH ve CA çapraz bağlama yöntemiyle elde edilen selülozik SAP'lara ait DSC termal analiz grafleri Ek Şekil 1 ve Ek Şekil 2'de sunulmuştur.

Tablo 32. CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların DSC termal analiz bulguları

ÖRNEK ADI	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	T_d (°C)
CK10	231,1	248,7	336,7	-
COFe30	233,3	240,5	330,8	-
CON30	250,6	-	334,1	-
CONÜ30	238,9	-	324,9	-
COT10	234,4	-	326,6	-
COPFe10	234,6	-	332,8	-
COPN10	237,5	-	331,3	-
COPNÜ10	235,6	-	332,3	-
COPT10	234,9	-	328,9	-
COPZn10	236,3	-	325	-
COSFe30	234,1	-	333,6	-
COSLi10	246,4	-	331,8	-
COSN10	234,9	-	327,5	-
COSNÜ10	237,9	250,9	328,6	465,4
COSZn10	247,3	-	323,8	-
CPOFe30	238,8	-	330,4	-
CPON10	236,3	-	327,4	-
CPONÜ10	234,4	245,6	327,5	-
CPOT10	235,4	-	326,3	-
CSOFe10	233,8	-	329,9	-
CSOLi10	239,2	-	323,8	-
CSON10	237,4	-	332,8	-
CSONÜ10	234,6	-	331,2	-
CSOT10	233,4	-	334,6	-

3.6. Selülozik SAP'ların Scanning Electron Microscopy (SEM) Analizleri

Kimyasal ve mekanik ön işlem görmüş selüloz ve CMC farklı oranlarda karıştırılarak ECH ve CA çapraz bağlama yöntemleriyle selülozik SAP üretimleri gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde üretilen selülozik SAP'ların SEM görüntüleme cihazı birlikte yüzey özellikleri incelenerek, görüntüler alınmıştır. Selülozik SAP yüzey görüntüleri ve yapılan

değerlendirmeler irdeleme bölümünde ayrıca ele alınacaktır. Su alma şişme değerleri en iyi olan örneklerden seçilen selülozik SAP'ların SEM görüntüleri Ek Şekiller bölümünde verilmiştir.



4. TARTIŞMA

4.1. Selülozik SAP Üretiminde Kullanılan Çözünür Hamur Özelliklerinin İrdelenmesi

Selülozik SAP üretiminde tez çalışmasında selüloz kaynağı olarak çözünür hamur kullanılması planlanmıştır. Bu amaçla ladin, okalıptus ve kavak/huş odunu karışımından elde edilen çözünür hamurlar temin edilerek, kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca selülozik SAP üretim denemeleri gerçekleştirilerek çözünür hamurların performansları değerlendirilmiştir.

Yapılan kimyasal analizler sonucunda ladinden elde edilen çözünür hamurların R_{18} alkali direncinin %5,5 polimerleşme derecesinin %34,8 ve su tutma kapasitesinin %22,3 oranlarında okalıptus ve kavak/huş odunu karışımından elde edilen çözünür hamura göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ladin çözünür hamurunun alkali çözünürlüğünün (S_{10} ve S_{18} değeri) %5,4 diğer örneklere göre daha az olduğu yapılan analizler sonucunda tespit edilmiştir.

Okalıptus ve kavak/huş karışımı odunu çözünür hamurlarında $-COOH$ içeriğinin ladinden fazla olduğu Tablo 5'te görülmektedir. Bunun sebebi ladin odunu çözünür hamurunda alkali çözünürlüğün %5,8, diğerlerinde ise bu oranın %11,2-14,2 arasında değişmesiyle açıklanabilir. YA odunu çözünür hamurlarında alfa selüloz oranının düşük olması, hemiselüloz veya amorf selüloz kısımlarının fazla bulunması nedeniyle $-COOH$ içeriğinin yüksek çıkması ile açıklanabilir.

Yapraklı ağaç (YA) odunundan elde edilen çözünür hamurların viskozite değerinin düşük olmasından dolayı uygulanan kimyasal oksidatif ve mekanik ön işlemlerden önce yapraklı ağaç (İYA) odunu çözünür hamuruna göre çok fazla etkilendiği yapılan ön denemelerde tespit edilmiştir.

YA odunu çözünür hamuru kullanılarak üretilen SAP'larda çapraz bağlama reaksiyon süresi 12 saati bulurken, yaklaşık %20 oranında daha fazla miktarda ECH çapraz bağlayıcı kimyasal madde kullanımı gibi dezavantajları görülmüştür. Ayrıca elde edilen SAP'ların jelleşme direncinin çok düşük olduğu bu nedenle yıkama sırasında dağılmaya başladığı belirlenmiştir. Ladin odunu çözünür hamuru kullanılarak üretilen selülozik SAP'larda ise bu sorunların büyük oranda ortadan kalktığı belirlenmiştir. Buna neden olarak ladin odunu

çözünür hamurlarının alfa selüloz oranının, DP'sinin, alkaliye direncinin etkili olduğu Tablo 5 incelendiğinde görülecektir. Bu sebeple çalışma sırasında selüloz kaynağı olarak ladinden üretilmiş ve yurtdışından temini gerçekleştirilen çözünür hamur kullanılmıştır.

4.2. Kimyasal Oksidatif Ön İşlem Görmüş Selülozun WRV ve –COOH Grubu Miktarlarının İrdelenmesi

Selüloz örneklerine kimyasal oksidatif kimyasal ön işlem liflerin fonksiyonel grup miktarını artırarak su alma kapasitesini geliştirmek amacıyla uygulanmıştır. Bu amaçla hidrojen peroksit NaOH, ZnCl₂, LiCl, NaOH-üre ve fenton mekanizması ile uygulanmıştır. Ayrıca nanofibril selüloz eldesinde sıklıkla tercih edilen TEMPO oksidasyon metodu da aynı amaç için kullanılmıştır.

Çözünür hamur örneklerine uygulanan oksidasyon işlemleri sonucunda selülozik liflerin WRV değerleri ve –COOH grubu miktarları Tablo 5'te verilmiştir. Sonuçlara göre hidrojen peroksitin fenton mekanizması ile birlikte uygulanmasının –COOH grubu içeriği üzerine oldukça etkili olduğu görülmüştür. %15 H₂O₂ ve Fenton mekanizması uygulamasıyla –COOH içeriği 0,2912 mmol/g olarak bulunurken, %5 H₂O₂ için bu değer 0.2176 mmol/g olarak tespit edilmiştir. Yine H₂O₂ / NaOH+ZnCl₂ oksidasyon uygulaması sonucunda selülozik liflerdeki –COOH içeriğinin 0,224 mmol/g olduğu tespit edilmiştir.

Aynı şekilde oksidasyon ön işlemine uğratılan selülozik liflerin WRV değerleri belirlenmiş olup, tüm uygulamalarda kontrol örneğine oranla gelişme olduğu tespit edilmiştir. Oksidasyon işlemleri arasında WRV değeri açısından en iyi sonucu H₂O₂ / NaOH+ LiCl oksidasyon uygulaması %177,2 ile vermiştir. Bu değeri H₂O₂ / NaOH+ZnCl₂ uygulamasıyla %150,5 ve H₂O₂ / NaOH + Üre uygulaması ile %145,5 WRV değerleri izlemiştir. Tüm oksidatif kimyasal ön işlemler dikkate alındığında kontrol örneğine göre Fenton mekanizması ile oksidasyonla WRV değerinde %10,29 ve H₂O₂/NaOH + LiCl sisteminde oksidasyonla artış oranının %100,45 arasında bir gelişme sağlandığı Tablo 6'da görülmektedir.

Elde edilen WRV ve –COOH içeriği değerleri karşılaştırıldığında aralarında herhangi bir doğrusal veya ters ilişki olmadığı görülmektedir. –COOH içeriği yüksek olan örneklerden beklenen WRV değerleri yapılan denemeler sonucunda bulunamadı. Bunun sebebi olarak selülozun kimyasal yapısı, oksidasyon reaksiyonlarının homojen olmayışı, şişme ve su alma üzerinde sadece –COOH gruplarının değil aynı zamanda karbonil

gruplarının da etkili olduğu, selülozik lifleri kimyasal maddelerin şişirme yetenekleri ve buna bağlı olarak spesifik yüzey alanlarının artması neden olarak gösterilebilir (Liebert vd., 2010). Bu açıdan özellikle uygulanan kimyasal ön işlemlerin selülozik liflerin kimyasal ve fiziksel yapıları üzerine olan etkilerinin incelenmesi de ayrı bir çalışma konusu olarak önerilebilir.

Bu sebeple elde edilen sonuçlara göre özellikle çalışmanın ana amacı olan su alma kapasitesi yüksek yeni bir ürün üzerine odaklanıldığından ön işlemler arasında WRV değerleri yüksek olan işlemler üzerinde yoğunlaşmıştır.

4.3. Selülozik SAP'ların Su Alma ve Şişme Değerlerinin İrdelenmesi

4.3.1. Kontrol Örneklerinin Su Alma Şişme Değerlerinin İrdelenmesi

Selüloz kaynağı olarak kullanılan çözünür hamurlara kimyasal oksidatif ve mekanik ön işlemler ardışık olarak uygulanmış olup, CMC ile farklı oranlarda (selüloz/CMC:10/90, 30/70, 50/50) karıştırılarak sonrasında epiklorohidrin ve sitrik asit ile çapraz bağlama yöntemiyle selülozik SAP'ların üretimi gerçekleştirilmiştir. Su alma ve şişme değerleri farklı pH değerlerinde (pH:2,7,10) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca selülozik SAP'ların farklı tuzlu solüsyonlardaki (NaCl, KCl, MgCl₂, NH₄Cl₂) sıvı absorblama ve şişme özellikleri de tespit edilmiştir.

Tablo 7 ve Tablo 9 incelendiğinde selülozik SAP'ların farklı pH değerlerindeki su alma ve şişme değerleri üzerinde çapraz bağlama yöntemlerinin etkili olduğu görülmektedir. ECH çapraz bağlama yöntemiyle selüloz/CMC oranı 10/90 olarak karıştırılarak üretilen selülozik SAP'larda pH:10 değerinde şişme miktarı %2522 olarak belirlenirken, pH:7 de %1924 olarak tespit edilmiştir. Aynı selüloz/CMC oranında CA çapraz bağlama ile üretilen selülozik SAP'ların şişme miktarı pH:7 için %2616 olarak hesaplanırken, pH:10 da %1108 olarak bulunmuştur. Kontrol örneklerinde de daha önce yapılan çalışmalarda olduğu gibi selülozik SAP içeriği de selüloz oranı arttıkça su alma ve şişme miktarında azalmalar meydana geldiği görülmektedir. Bu eğilim hem ECH hem de CA çapraz bağlama yöntemleri için geçerlidir. Elde edilen sonuçlara genel olarak bakıldığında ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların su alma ve şişme miktarlarının CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilenlere göre daha iyi olduğu su alma ve şişme, tuzlu solüsyonların absorblanması sırasındaki çözünme durumlarından görülmektedir.

Chang vd. (2010) tarafından yapılan çalışmalarda SAP bünyesinde selüloz oranının artmasına bağlı olarak su alma miktarının azaldığı belirlenmiştir. Bu çalışmada selüloz/CMC oranının 10/90 olduğu durumda şişme miktarı yaklaşık %1000 olarak bulunmuştur.

Tablo 8 ve Tablo 10'da görüldüğü üzere kontrol örneklerinin tuzlu solüsyonlardaki şişme miktarları ele alındığında en iyi şişme özelliği selüloz/CMC oranının 10/90 olduğu örneklerde görülmektedir. Bu oranda ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'larda en iyi şişme miktarı NaCl için %1473, KCl için %1294, MgCl₂ için %829 ve NH₄Cl₂ için ise %1156 olarak bulunmuştur.

Li vd. (2012) tarafından yapılan buğday sapından elde edilen selüloz üzerine akrilik asit, akrilamid ve dimetildialil amonyumklorit graft kopolimerizasyon yöntemiyle üretilen SAP'larda NaCl (%0,9 konsantrasyonluk solüsyon) içerisindeki şişme miktarı %133,76 olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada selülozik SAP'ların şişme üzerine iyonları etkisi Na⁺ > K⁺ > Mg⁺² > Ca⁺² olarak belirlenmiştir.

4.3.2. Kimyasal Ön İşleme Uğratılmış Selülozla Üretilen SAP'ların Su Alma ve Şişme Değerlerinin İrdelenmesi

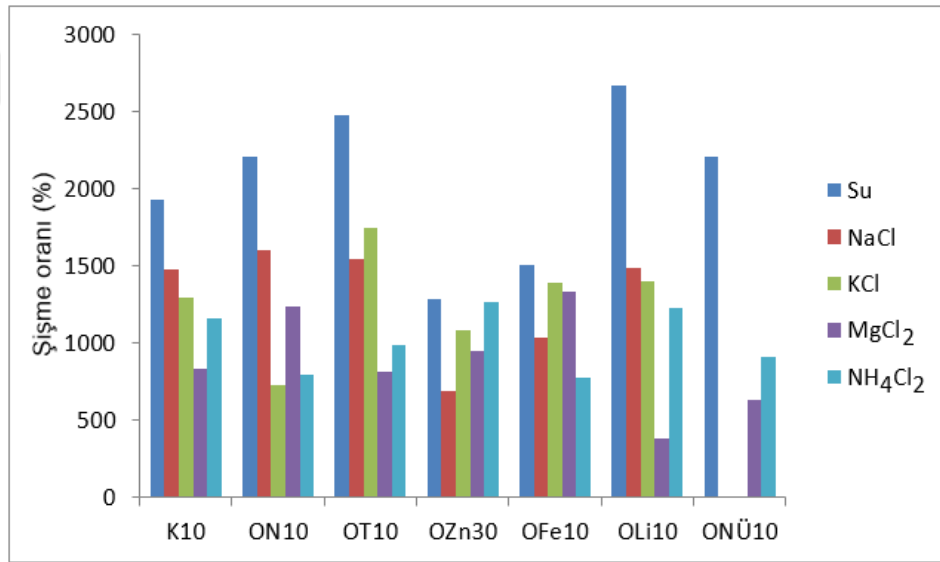
Hidrojen peroksit ve TEMPO oksidasyon yöntemleriyle kimyasal ön işleme uğratılan selüloz CMC ile birlikte farklı oranlarda karıştırılarak ECH ve CA çapraz bağlama yöntemleri kullanılarak SAP'ların üretimi gerçekleştirilmiştir.

Tablo 11'de sunulan verilere göre bu işlem sonucunda ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'larda en iyi şişme miktarı ON30 uygulamasında pH:2 için %766, OLi10 uygulamasında pH:7 için %2633 ve OFe10 uygulaması için %2923 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde ve kontrol örnekleriyle karşılaştırıldığında su alma ve şişme değerlerinde gelişme olduğu görülmektedir. Ayrıca selülozik SAP bünyesinde selüloz içeriğinin artmasıyla bazı uygulamalarda şişme miktarlarının arttığı görülmüştür. Bu durum selülozun oksidasyon reaksiyonu sonucu dejenere olması ile birlikte hem su almaya hem de SAP'ların jelleşme direncine katkı sağlaması ile açıklanmaktadır (Chang, 2009).

Kimyasal oksidatif ön işleme uğratılarak ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların tuzlu solüsyonlardaki şişme miktarları Tablo 12'de sunulmuştur. Elde edilen veriler incelendiğinde NaCl için en iyi şişme değeri OT10 uygulamasında %1540, KCl için OT10 uygulamasında %1746, MgCl₂ için OFe10 uygulamasında %1331 ve NH₄Cl₂ için

OLi10 uygulamasında %1224 olarak bulunmuştur. Kontrol örnekleriyle karşılaştırıldığında genel olarak elde edilen su alma ve şişme değerlerinde gelişme olduğu görülmektedir. Bu uygulamalar sırasında hidrojen peroksit/NaOH+Üre uygulamasında selülozun aşırı derecede rejenere olarak, üretilen SAP'ların jelleşme direncinin düşük olmasına neden olmuştur. SAP'ların jelleşme direncinin düşük olması yani çapraz bağlama dirençlerinin az olması neticesinde de deneyler sırasında çözüne veya dağılma gibi sonuçlarla karşılaşılmaktadır.

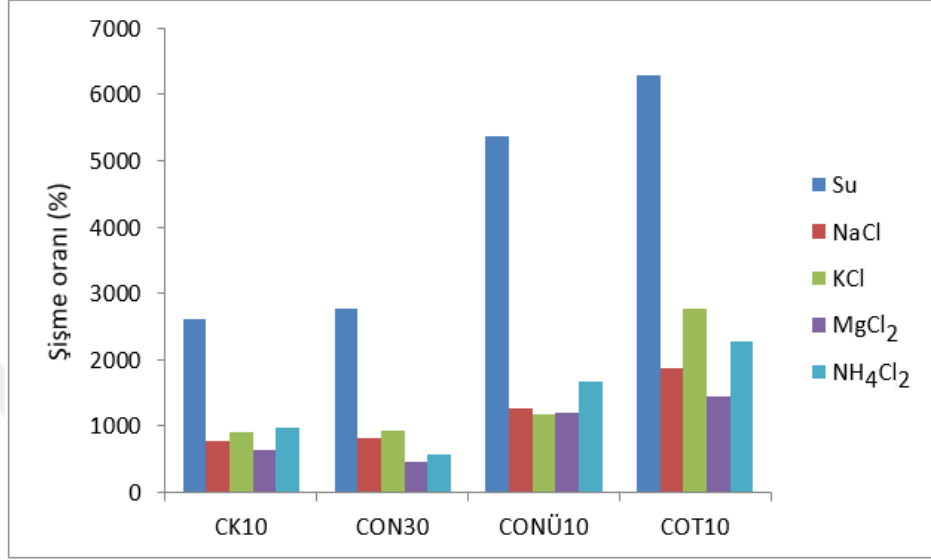
Kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den, ECH çapraz bağlama yöntemiyle elde edilen SAP örneklerinden en iyi su alma ve şişme oranına sahip örnekler Şekil 27'de gösterilmiştir.



Şekil 27. Kimyasal oksidatif ön işleme uğratılan selüloz ve CMC'den elde edilen SAP'ların şişme oranları (ECH çapraz bağlama)

CA çapraz bağlama yöntemiyle kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selülozla üretilmiş SAP'lar için en iyi şişme değerleri pH:2 için COFe10 uygulamasında %979, pH:7 için COT10 uygulamasında %6284 ve pH:10 için ise COT10 uygulamasında %6073 olarak belirlenmiştir. CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların tuzlu solüsyonlardaki şişme miktarları göz önüne alındığında ise en iyi sonuçlar COT10 uygulamasında NaCl için %1872, KCl için %2771, MgCl₂ için %1452 ve NH₄Cl₂ için ise %2280 olarak tespit edilmiştir.

Kimyasal oksidatif ön işleme uğratılmış selüloz ve CMC'den CA çapraz bağlama yöntemiyle elde edilen SAP örneklerinden en iyi su alma ve şişme oranına sahip örnekler Şekil 28'de gösterilmiştir.



Şekil 28. Kimyasal oksidatif ön işleme uğratılan selüloz ve CMC'den elde edilen SAP'ların şişme oranları (CA çapraz bağlama)

Tuzlu solüsyon şişme ve su tutma deneyleri sırasında COZn, COLi ve kısmen COFe kimyasal oksidatif ön işlemleriyle üretilen SAP'ların çözündüğü ve dağıldığı görülmüştür. Buna neden olarak sitrik asit çapraz bağlamada epiklorohidrin kadar etkili olmaması gösterilebilir. Kullanılan çapraz bağlayıcıların etkinliği ATR-FTIR analizlerinde 2500-3500 cm⁻¹ aralığındaki piklerin değişimi ile izlenmiştir. SAP üretiminde CA çapraz bağlamasının asidik koşullarda ve uzun süreli sıcaklık uygulaması nedeniyle hem selüloz hem de CMC üzerinde zararlı etkileri görülebilir. Ayrıca CA'nın özellikle CMC ile birlikte kullanımı sırasında polielektrolit itme olayının meydana geldiği bu sebeple çapraz bağlama potansiyelinin azaldığı Demitri vd. (2008) tarafından belirlenmiştir. Ayrıca oksidasyonda çinko klorürün kullanıldığı denemelerde tuzlu solüsyonlarda çözünmenin meydana geldiği tespit edilmiştir. Bilindiği üzere inorganik tuzların selülozu şişirme ve çözme yetenekleri genelde iyonların hidrasyon dereceleri ile ilişkilidir. Katyonik iyonlar için selülozu şişirme ve çözme yetenekleri şu şekilde sıralanmaktadır: K < NH₄ < Na < Ba < Mn < Ca < Li < Zn (Wertz vd., 2010). Bunlar arasında özellikle Li ve Zn'nun klorlu tuz halleri belirli konsantrasyonlarda su veya organik çözücülerle karıştırılarak rejenere selüloz eldesinde

kullanılmaktadır (Rahman, 2002). Özellikle $ZnCl_2$ selülozun molekül yapısına nüfuz ederek moleküller içi ve arası hidrojen bağı kırma yeteneğine sahiptir. Dolayısıyla selülozun kristal yapısı dağılmakta ve kararsız yapı haline dönüşmektedir (Lue ve Zhang, 2009; Xiong vd., 2016). Ayrıca reaksiyon ortamında Zn^{+2} ve Cl^- iyonları selülozun hidrolizinde de etkin rol oynayarak polimerleşme derecesinin önemli derecede azalmasına neden olmaktadır (Cao vd., 1994). Selülozik SAP sentezi sırasında jelleşme sağlanamayan örneklerle, su ve tuzlu solüsyonlarda şişme sırasında çözünen tüm deneyler tekrarlanarak sonuçların teyidi yapılmıştır.

4.3.3. Kimyasal ve Mekanik Ön İşlem Görmüş Selülozla Üretilen SAP'ların Su Alma ve Şişme Değerlerinin İrdelenmesi

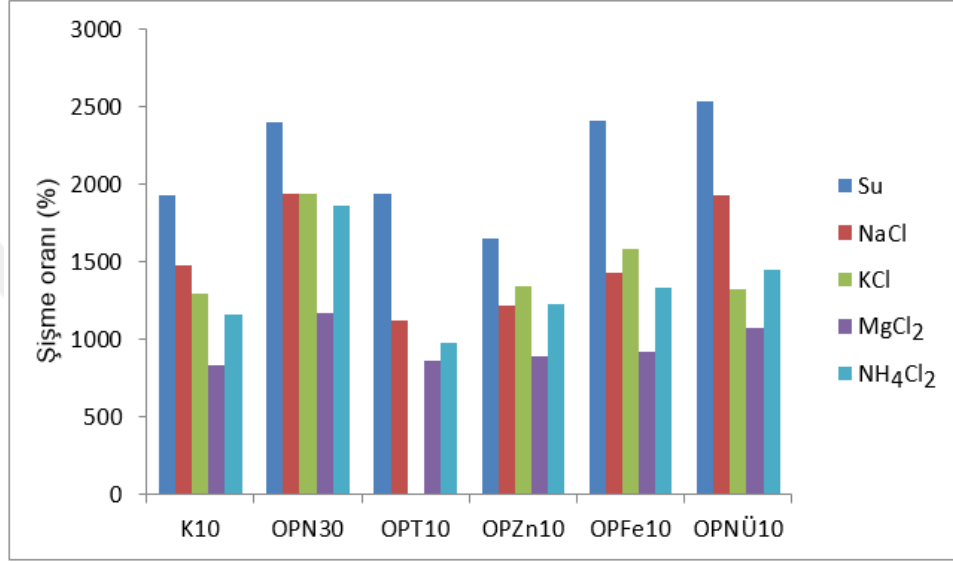
Çalışmanın bu aşamasında kimyasal oksidatif ön işleme tabi tutulmuş selüloza ikinci aşamada PFI değirmeni ve supermasscollider ile mekanik işlem uygulanmıştır. Mekanik işlemle beraber selüloz liflerin spesifik yüzey alanının artması amaçlanarak SAP üretimi sırasında çapraz bağlanma yeteneğinin ve su tutma kapasitesinin artırılması amaçlanmıştır.

ECH çapraz bağlama yöntemiyle kimyasal oksidatif ön işlem ve PFI değirmeni ile mekanik işleme uğratılan selülozla üretilen selülozik SAP'ların su alma ve şişme değerleri Tablo 15'te sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde en iyi su alma ve şişme değerleri pH:2 için OPN10 uygulaması %768, OPNÜ10 uygulaması pH:7 için %2528 ve pH:10 için %2618 olarak bulunmuştur. Bulunan değerler kontrol örnekleriyle karşılaştırıldığında elde edilen şişme değerlerinin daha iyi olduğu, özellikle bazı ön işlem uygulamalarıyla birlikte SAP bünyesinde kullanılan selüloz oranının artırılmasıyla su alma ve şişme değerlerinin kontrol denemelerine göre çok daha iyi olduğu hesaplanmıştır. Bu durumun oluşmasında PFI değirmeni ile yapılan işlemin kağıt üretiminde kullanılan dövme işlemine eşdeğer olması dolayısıyla dövmenin selüloz lifleri üzerine yaptığı spesifik yüzey alanı artışı, hidratlanma kapasitesinin artışı gibi birtakım faydalarının ortaya çıkmasından kaynaklanmaktadır (Holik, 2006).

Kimyasal oksidatif ve PFI mekanik ön işlemlere uğratılan selüloz ile CMC'nin farklı oranlarda karıştırılarak ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların farklı tuz solüsyonlarındaki şişme ve sıvı absorblama kapasiteleri Tablo 16'da verilmiştir. Bu verilere göre OPN10 uygulaması NaCl için %1939, KCl için %1923, $MgCl_2$ %1163 ve NH_4Cl_2 için %1856 değerleri en iyi şişme değerlerini vermiştir. Hidrojen peroksit / NaOH +

LiCl (OPLi) uygulaması sonucunda elde edilen selüloz ile üretilen selülozik SAP'lar ise tuzlu solüsyonlarda çözünerek dağılmıştır.

Kimyasal oksidatif ön işlem sonrası PFI ile mekanik işlem gören selüloz ve CMC ile ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların şişme oranlarına ait en iyi örnekler aşağıda Şekil 29'da verilmiştir.

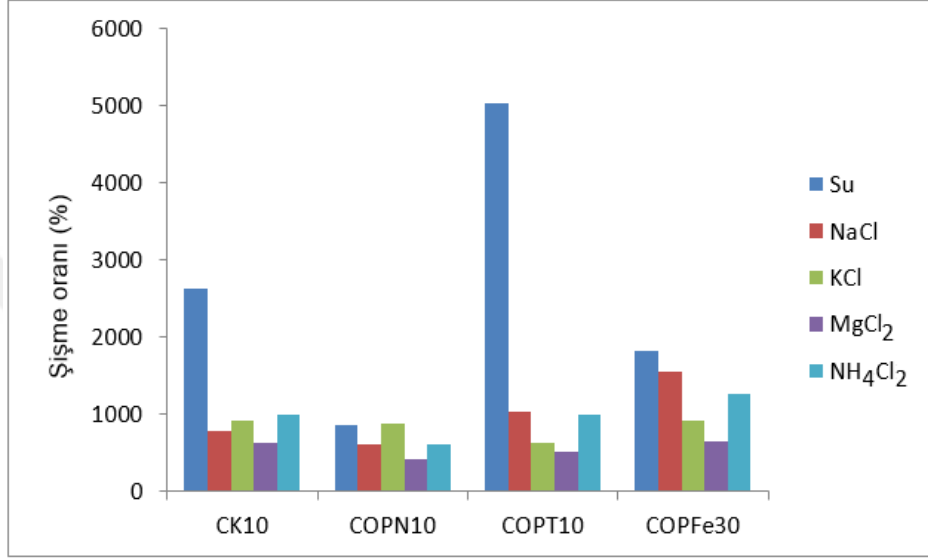


Şekil 29. Kimyasal oksidatif ön işlem ve PFI ile mekanik işleme uğratılan selüloz ve CMC'den elde edilen SAP'ların şişme oranları (ECH çapraz bağlama)

Kimyasal oksidatif ve PFI değirmeni ile mekanik işleme uğrayan selüloz ve CMC'nin farklı oranlarda karıştırılmasıyla CA çapraz bağlama yöntemiyle elde edilen selülozik SAP'lara ait su alma ve şişme değerleri Tablo 17'de verilmiştir. Elde edilen verilere göre COPFe10 uygulamasıyla pH:2 için şişme miktarı %542, COPT10 uygulamasında pH:7 için %5023 ve COPN10 uygulamasında pH:10 için %2243 olarak tespit edilmiştir. Tuzlu solüsyonlardaki sıvı absorblama ve şişme değerleri ise Tablo 18'de sunulmuştur. Sonuçlara göre COPT uygulamasında NaCl solüsyonu için şişme miktarı %1024, COPN10 uygulaması için şişme miktarı %884, COPFe30 uygulamasında MgCl₂ için şişme miktarı %641 ve COPFe10 uygulamasında ise NH₄Cl₂ için şişme miktarı %1265 olarak belirlenmiştir. Bu grupta yapılan SAP örneklerinin sıvı absorblama ve şişme miktarları kontrol örnekleriyle karşılaştırıldığında daha düşük miktarlarda olduğu görülmektedir. Sonuçların kontrol örneklerine göre düşük çıkmasına neden olarak selülozik liflere kimyasal oksidatif ön

işlemden sonra PFI değirmeni ile uygulanan (51 SR°) mekanik işlem ile liflerin zarar görmesi gösterilebilir.

Kimyasal oksidatif ön işlem sonrası PFI ile mekanik işlem gören selüloz ve CMC ile CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların şişme oranlarına ait en iyi örnekler aşağıda Şekil 30'da verilmiştir.

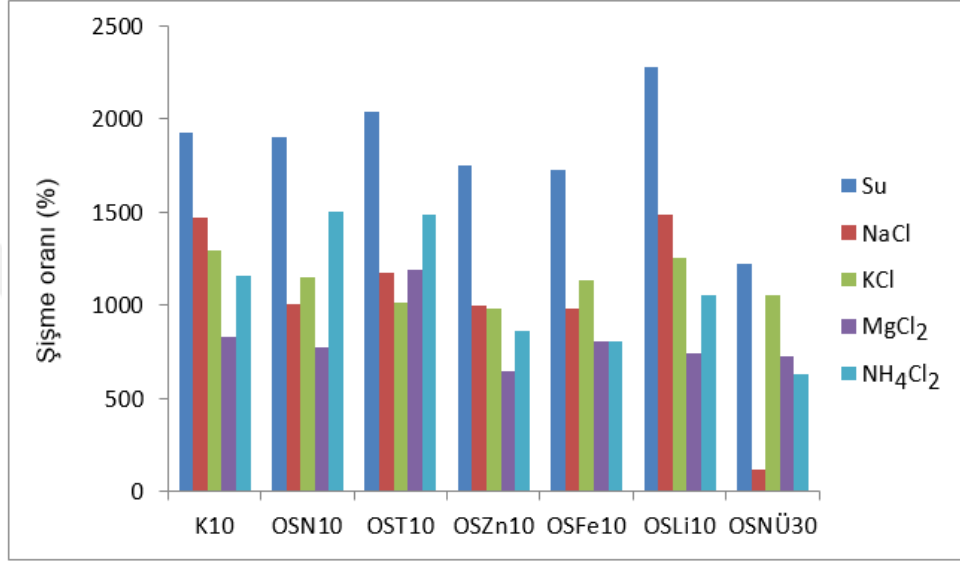


Şekil 30. Kimyasal oksidatif ön işlem ve PFI ile mekanik işleme uğratılan selüloz ve CMC'den elde edilen SAP'ların şişme oranları (CA çapraz bağlama)

Kimyasal oksidatif ön işlemden sonra süpermasscollider ile ikinci aşamada mekanik işleme uğratılan selüloz liflerinden ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların sıvı absorblama ve şişme miktarları Tablo 19'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre şişme miktarlarında en iyi değerler OSZn50 uygulamasında pH:2 için %617, OST10 uygulamasında pH:7 için %2039 ve OSN10 uygulamasında pH:10 için %2359 olarak belirlenmiştir. OSNü uygulamasında özellikle pH:2 ve pH:7 için şişme miktarları selüloz miktarının artması ile birlikte yükselmiştir. Genelde önceki çalışmalarda SAP bünyesinde selüloz oranının artmasına bağlı olarak şişme sıvı absorblama kapasitesinin azaldığı görülmektedir (Chang, 2010). Bu genel eğilim OSNÜ uygulamasında sadece pH:10 için yapılan şişme ve sıvı absorblama kapasitelerinin tespitinde görülmektedir. Bu grup çalışmada tuzlu solüsyon absorblama ve şişme oranları ise Tablo 20'de verilmiştir. Sonuçlara göre NaCl için en iyi şişme değeri OSLi10 uygulamasında %1485, KCl için

OSN10 uygulamasında %1154, MgCl₂ için OST10 uygulamasında %1195 ve NH₄Cl₂ için OSN10 uygulamasında %1502 olarak tespit edilmiştir.

Kimyasal oksidatif ön işlem sonrası supermasscollider ile mekanik işlem gören selüloz ve CMC ile CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların şişme oranlarına ait en iyi örnekler aşağıda Şekil 31'de verilmiştir.



Şekil 31. Kimyasal oksidatif ön işlem ve supermasscollider ile mekanik işleme uğratılan selüloz ve CMC'den elde edilen SAP'ların şişme oranları (ECH çapraz bağlama)

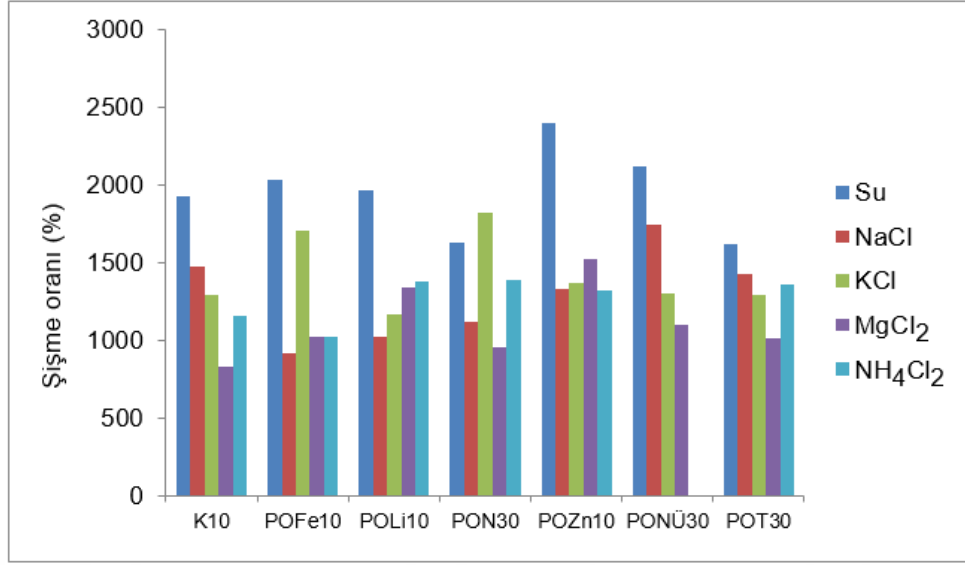
Kimyasal oksidatif ön işlemden sonra süpermasscollider ile ikinci aşamada mekanik işleme uğratılan selüloz liflerinden CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların sıvı absorblama ve şişme miktarları Tablo 21'de verilmiştir. Elde edilen verilere göre şişme miktarları için en iyi sonuçlar pH:2 için COSFe10 uygulamasında %573, pH:7 için COSNÜ uygulamasında %8256 ve pH:10 için yine COSNÜ10 uygulamasında %5130 olarak tespit edilmiştir. COSZn uygulamasında ise sıvı absorblama ve şişme deneylerinin yapılması sırasında çözünme meydana geldiği görülmüştür. Bu grupta tuzlu solüsyonların absorblanması ve şişme miktarlarına ilişkin sonuçlar Tablo 22'de verilmiştir. Sonuçlara göre NaCl için en iyi şişme miktarı COSN30 uygulamasında %738, KCl için COSNÜ10 uygulamasında %1582, MgCl₂ için COSFe10 uygulamasında %723 ve NH₄Cl₂ için COSFe30 uygulamasında %1087 olarak tespit edilmiştir.

4.3.4. Mekanik ve Kimyasal Ön İşlem Görmüş Selülozla Üretilen SAP'ların Su Alma ve Şişme Değerlerinin İrdelenmesi

Selüloz lifleri öncelikle PFI değirmeni ve süpermasscollider ile mekanik ön işleme uğratılarak reaksiyona girme yeteneğinin geliştirilmesi ve spesifik yüzey alanının artırılması amaçlanmıştır. İkinci aşamasında uygulanan kimyasal oksidatif ön işlemler ile de bu özelliklerin geliştirilmesine çalışılmıştır.

PFI değirmeni ile dövme işlemine tabi tutulan lifler ikinci aşamada hidrojen peroksit ve TEMPO oksidasyon yöntemleriyle işleme tabi tutulmuştur. Bu aşamadan sonra selüloz ve CMC nin farklı oranlarda karıştırılarak ECH çapraz bağlama yöntemiyle elde edilen selülozik SAP'ların su alma ve şişme değerleri Tablo 23'te sunulmuştur. Elde edilen verilere göre pH:2 değeri için en iyi şişme oranı POT10 uygulamasında %2510, pH:7 için POZn10 uygulamasında %2398 ve pH:10 için POLi10 uygulamasında tespit edilmiştir. Veriler kontrol örnekleriyle karşılaştırıldığında özellikle selüloz oranının SAP bünyesinde artmasıyla su alma ve şişme değerlerinde sağlanan oranların gelişme kaydettiği belirlenmiştir. Bu denemeler esnasında POLi30 uygulamasında su alma deneyleri sırasında çözünme tespit edilmiş olup, buna neden olarak SAP içindeki çapraz bağlanmanın şişmeye bağlı olarak oluşan gerilimi karşılayacak seviyede olmadığı yapılan literatür taramalarında görülmüştür (Kulicke 1989). Aynı deneme sırasında tuzlu solüsyonlardaki sıvı absorblama ve şişme değerleri incelendiğinde de en iyi değerler NaCl için PONÜ30 uygulaması %1742, KCl için PON10 uygulamasında %1822, MgCl₂ için POLi10 uygulamasında %1364 ve NH₄Cl₂ için PONÜ30 uygulamasında %1389 olarak belirlenmiştir.

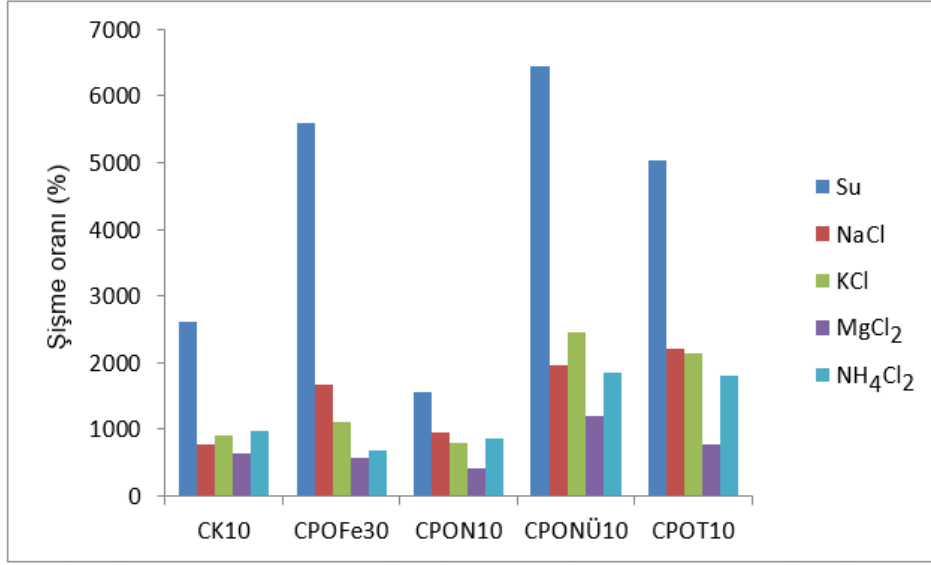
PFI değirmeni ile mekanik işlem sonrası kimyasal oksidatif ön işlem gören selüloz ve CMC ile ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların şişme oranlarına ait en iyi örnekler aşağıda Şekil 32'de verilmiştir.



Şekil 32. PFI ile mekanik işlem sonrası kimyasal oksidatif ön işlem gören selüloz ve CMC'den elde edilen SAP'ların şişme oranları (ECH çapraz bağlama)

PFI değirmeni ile mekanik ön işlem sonrası kimyasal oksidatif işlem uğratılan selülozun CMC'nin farklı oranlarda karıştırılmasıyla CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların sıvı absorblama ve şişme değerleri Tablo 25 ve Tablo 26'da verilmiştir. Bu değerlere göre en iyi sonuçlar CPONÜ10 uygulamasında pH:2 için %4684, pH:7 için %6438 olarak bulunurken, CPOT uygulamasında pH:10 için %5729 olarak tespit edilmiştir. Aynı uygulama kapsamında tuzlu solüsyonlardaki en iyi sıvı absorblama ve şişme değerleri incelendiğinde ise NaCl için CPOT10 uygulamasında %2202, KCl için CPONÜ10 uygulamasında %2445, MgCl₂ için CPONü10 uygulamasında ve NH₄Cl₂ için ise yine CPONÜ10 uygulamasında elde edilmiştir. Bu denemeler sırasında hem su hem de tuzlu solüsyonların absorblama ve şişme deneyleri sırasında CPOZn ve CPOLi uygulamalarında çözümler tespit edilmiştir. ZnCl₂ ve LiCl'ün selülozun şişirme ve çözme potansiyelinin bu uygulamalar sonucunda ortaya çıktığı görülmektedir (Cao vd., 1994; Rahman, 2002; Wertz vd., 2010; Xiong vd., 2016).

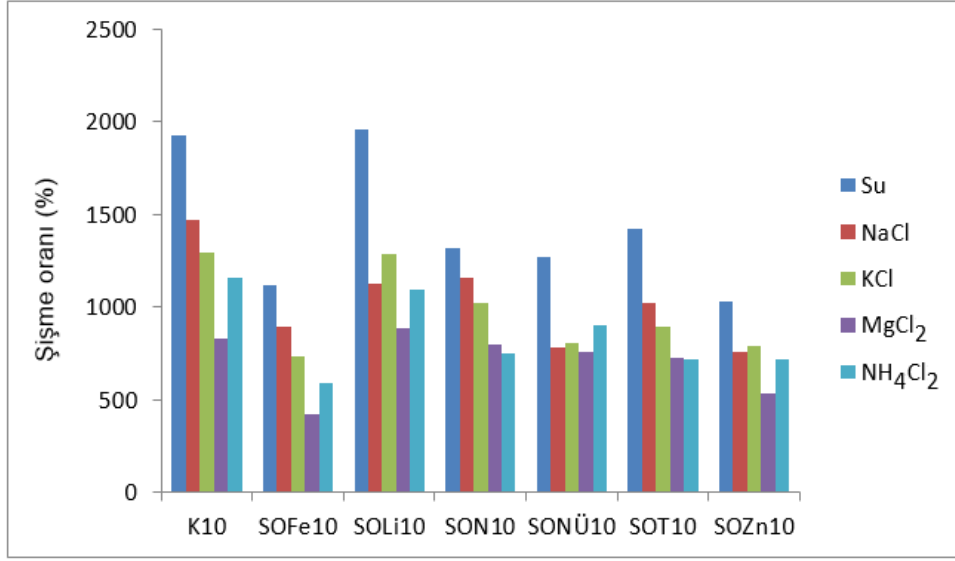
PFI değirmeni ile mekanik işlem sonrası kimyasal oksidatif ön işlem gören selüloz ve CMC ile CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların şişme oranlarına ait en iyi örnekler aşağıda Şekil 33'te verilmiştir.



Şekil 33. PFI ile mekanik işlem sonrası kimyasal oksidatif ön işlem gören selüloz ve CMC'den elde edilen SAP'ların şişme oranları (CA çapraz bağlama)

Supermasscollider ile mekanik işlem sonrası uygulanan kimyasal oksidatif reaksiyonlar sonucunda ECH çapraz bağlama yöntemiyle elde edilen selüloz lifleri ile üretilen SAP'ların su alma ve şişme değerleri Tablo 27 ve Tablo 28'de verilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda sağlanan verilere göre en iyi şişme ve sıvı absorblama kapasiteleri pH:2 için SOLi50 uygulamasında %766, pH:7 için SOLi10 uygulamasında %1957 ve pH:10 için yine SOLi10 uygulamasında %2097 olarak tespit edilmiştir. Burada elde edilen sonuçlar kontrol örnekleri ile karşılaştırıldığında özellikle selüloz oranının artmasıyla SAP'ın sıvı absorblama kapasitesi ve şişme miktarlarındaki azalmanın daha az olduğunu göstermektedir. Bu denemeler sırasında tuzlu solüsyonların absorblama ve şişme miktarları göz önüne alındığında en iyi sonuçlar NaCl için SON10 uygulamasında %1159, KCl için SOLi10 uygulamasında %1286, MgCl₂ için SOLi50 uygulamasında ve NH₄Cl₂ için ise yine SOLi50 uygulamasında elde edilmiştir. Özellikle tuzlu solüsyonlardan elde edilen veriler incelendiğinde SOLi10, SOLi30 ve SOLi50 birbirine yakın sonuçlar verdiği görülmektedir. Uygulanan oksidatif kimyasal ve mekanik işlemlerle selüloz oranının artmasına bağlı olarak SAP'ın su alma ve şişme yeteneğindeki azalma oranının düştüğü yapılan çalışma sonucunda tespit edilmiştir.

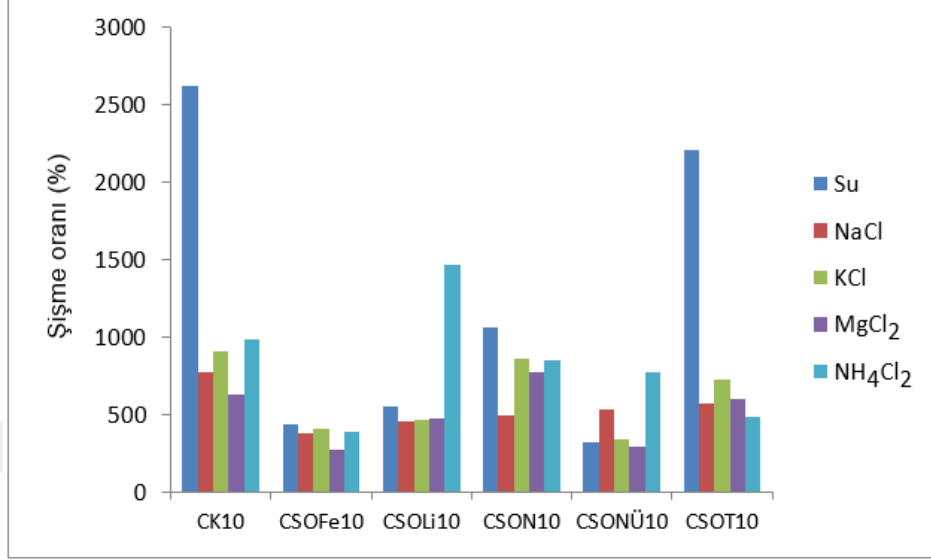
Supermasscollider ile mekanik işlem sonrası kimyasal oksidatif ön işlem gören selüloz ve CMC ile ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların şişme oranlarına ait en iyi örnekler aşağıda Şekil 34'de verilmiştir.



Şekil 34. Supermasscollider ile mekanik işlem sonrası kimyasal oksidatif ön işlem gören selüloz ve CMC'den elde edilen SAP'ların şişme oranları (ECH çapraz bağlama)

Supermasscollider ile mekanik işlem sonrası hidrojen peroksit ve TEMPO oksidasyon yöntemleriyle aktive edilen selüloz ve CMC'nin farklı oranları karıştırılarak CA çapraz bağlama yöntemiyle SAP'lar üretilmiştir. Bu denemeler sonucunda elde edilen veriler Tablo 29 ve 30'da sunulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre bu deneme grubunda en iyi sonuçlar pH:2 için CSONÜ30 uygulamasında %416, pH:7 için CSOT10 uygulamasında %2206 ve pH:10 için CSONÜ30 uygulamasında %4339 olarak belirlenmiştir. Bu grup SAP'ların tuzlu solüsyon absorblama ve şişme miktarlarında ise CSOLi50 uygulamasında NaCl ile şişme miktarı %573, KCl ile şişme oranı CSON10 uygulamasında %863, MgCl₂ için CSOLi50 uygulamasında %801 ve NH₄Cl₂ için ise yine CSOLi uygulamasında %1463 olarak tespit edilmiştir. Bu grup denelerde yine CSOZn denemelerinin tamamı tuzlu solüsyon şişme ve sıvı absorblama kapasitelerinin tespiti sırasında çözündüğü görülmüştür. Kontrol örnekleriyle karşılaştırıldığında farklı pH'lardaki su absorblama ve şişme miktarları açısından denemelerin bazılarında önemli gelişmeler sağlanırken, tuzlu solüsyonların absorblanmasında aynı gelişme görülmemiştir. Bu durum SEM görüntüleri incelendiğinde selülozik liflerin mikrofibriler yapıya dönüştüğü dolayısıyla çapraz bağlanma yeteneğinin artması ile daha sıkı yapıda SAP'ların oluşması ile açıklanabilir. Supermasscollider ile mekanik işlem sonrası kimyasal oksidatif ön işlem gören selüloz ve CMC ile CA çapraz

bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların şişme oranlarına ait en iyi örnekler aşağıda Şekil 35'te verilmiştir.



Şekil 35. Supermasscollider ile mekanik işlem sonrası kimyasal oksidatif ön işlem gören selüloz ve CMC'den elde edilen SAP'ların şişme oranları (CA çapraz bağlama)

4.4. Selülozik SAP ATR-FTIR Spektroskopik Analizlerinin İrdelenmesi

4.4.1. Kimyasal Ön İşleme Uğratılmış Selülozla Üretilen SAP'ların ATR-FTIR Spektroskopik Analizlerinin İrdelenmesi

Proje kapsamında üretilen selülozik SAP'ların ATR-FTIR spektroskopik analizleri yapılırken yapılan tüm ürünlerin analizi yerine her gruptan su alma ve şişme değerleri en iyi olan denemeler seçilmiştir. Bu denemelerle kontrol örneklerinin karşılaştırılması yapılmıştır.

Kimyasal oksidatif ön işleme uğratılan selülozdan üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektroskopik analizinde kullanılan bandlar Tablo 17'de verilmiştir. Şekil 17 incelendiğinde şişme ve su alma değerleri iyi olan OT10, ON30 ve OLi10 uygulamalarında 779 cm^{-1} N-H grubu düzlem dışı absorpsiyon ve 1041 cm^{-1} C-O-C eğilme piklerinin diğer örneklerle göre daha belirgin olduğu görülmektedir. Yine aynı örneklerde 1458 cm^{-1} -OH düzlem iç deformasyon piki OLi10 uygulamasında diğerlerine oranla daha keskin biçimde ortaya çıkmıştır. Bu uygulamada elde edilen şişme ve su alma değeri yaklaşık %2663 olarak tespit edilmiştir. 1612 cm^{-1} CMC asimetrik gerilim piki OT10, ON10 ve OLi10 uygulamalarında

benzer karakteristiklere sahip olduğu Şekil 17'den görülmektedir. 2169 cm^{-1} N gerilmesi en belirgin pik olarak OT10 ve ONÜ10 uygulamasında görülmüştür. $2500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ pikleri arası uygulanan çapraz bağlanma sonucunda moleküller içi ve arası hidrojen bağlanmasını göstermektedir. Bu aralıktaki piklerde kontrol örneği ile ONÜ10 örneği benzer pikler verirken, diğer uygulamalarda birbirine benzer pikler elde edilmiştir.

Hidrojen peroksit ve TEMPO oksidasyon yöntemiyle ön işleme tabi tutulan selüloz ile CMC'nin farklı oranlarda karıştırılarak CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektroskopik sonuçları Şekil 18'de verilmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre 661 cm^{-1} C-OH düzlem dışı eğilme ve 894 cm^{-1} C-H eğilme ve deformasyonu pikleri OT10 uygulamasında diğer uygulamalara göre belirgin oluşmuştur. OT10 denemesinde şişe miktarı %6284 olarak tespit edilmiştir. Yine aynı denemede 1108 cm^{-1} C-C ve C-O gerilmesi (halka asimetrik gerilim) diğer denemelere oranla daha belirgin olduğu görülmektedir. 1320 cm^{-1} C-CH, O-CH gerilmesi, 1414 cm^{-1} CMC bünyesinde C-H simetrik gerilmesi, 1589 cm^{-1} CMC yapısında karboksilat asimetrik gerilmesi ve 2869 cm^{-1} C-C-C gerilme piklerinin hepsi OT10 uygulamasında diğer uygulamalara göre daha belirgin olarak tespit edilmiştir. OT10 denemesinde şişme miktarı %6284 olarak tespit edilmiştir. Bu uygulamaya en yakın sonuç ise ONÜ10 uygulamasında elde edilmiştir.

Chang vd. (2010) yaptıkları çalışmada selülozik SAP bünyesinde CMC oranının artması sonucunda 2860 cm^{-1} pikinin belirginleştiği ve su alma miktarının da arttığını tespit etmişlerdir.

4.4.2. Kimyasal ve Mekanik Ön İşlem Görmüş Selülozla Üretilen SAP'ların ATR-FTIR Spektroskopi Analizlerinin İrdelenmesi

Kimyasal oksidatif ön işlem görmüş selüloz sonrasında PFI değirmeni ile mekanik işleme tabi tutularak CMC'nin farklı oranlarıyla karıştırılmak suretiyle ECH çapraz bağlama yöntemiyle selülozik SAP'lar üretilmiştir. Bu örneklerin ATR-FTIR analiz sonuçları Şekil 19'da sunulmuştur. Bu grup denemelerde 779 cm^{-1} N-H grubu düzlem dışı absorpsiyon piki OPZn10, OPNü10, OPLi10 denemelerinde belirgin olarak tespit edilmiştir. Bunlar arasında OPNü10 uygulamasında şişme miktarı %2528 olarak tespit edilmiştir. 1458 cm^{-1} -OH düzlem içi deformasyon piki OPZn10 uygulamasında belirginleşirken diğer örneklerle birlikte kontrole göre daha yaygın hale gelmiştir. 1690 cm^{-1} -OH eğilmesi piki denemelerin tamamında kaybolurken kontrol analizinde net bir şekilde görülebilmektedir. $3333\text{-}3433\text{ cm}^{-1}$

¹ pikleri moleküller içi ve arası hidrojen bağlanmalarını temsil etmekte olup, bu piklerin yükseklikleri uygulanan kimyasal ve mekanik işlemler sonucunda azaldığı belirlenmiştir.

Kimyasal ön işlem sonrası süpermasscolloider ile mekanik işleme uğratılan selüloz ve CMC ile ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların ATR-FTIR analiz sonuçları Şekil 20'de verilmiştir. Ele edilen verilere göre 836 cm^{-1} C-C deformasyon piki OSN10, OSLi10 ve OSFe10 uygulamalarında tespit edilmiştir. Bu uygulamalar arasında en iyi şişme değeri OSLi10 uygulamasında %2284 olarak belirlenmiştir. 1040 cm^{-1} C-O-C gerilim piki ise OSZn10 ve OSNÜ10 uygulamalarında diğer uygulamalara oranla daha düşük yoğunlukta tespit edilmiştir. 1140 cm^{-1} C-O-C asimetrik genişlemesi kontrol örneğinde tespit edilirken, uygulanan kimyasal ve mekanik işlemler sonucunda tespit edilememiştir. 1458 cm^{-1} -OH düzlem içi deformasyon piki kontrol örneğinde OSZn10, OSNÜ10 ve OSN10 uygulamalarında düşük yoğunlukta belirlenmiştir. 1590 cm^{-1} CMC yapısında karboksilat gerilimi piki kimyasal ve mekanik uygulamalar sonucunda diğer selülozik SAP örneklerinde tespit edilememiştir. 1666 cm^{-1} C=O gerilim pikinde kontrol örneği ve selülozik SAP örnekleri arasında pek bir fark görülmemiştir.

Kimyasal ön işlem sonrası PFI değirmeni ile mekanik işleme tabi tutulan selüloz ile CMC farklı oranlarda karıştırılarak CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektroskopik sonuçları Şekil 21'de verilmiştir. Elde edilen verilere göre kontrol grubunda görülmeyen 661 cm^{-1} C-OH grubu düzlem dışı eğilme piki yapılan kimyasal ve mekanik uygulamayla ortaya çıkmıştır. Bu pik şişmenin en yüksek olduğu COPLi10 (%5023) ve COPT10 (%5023) uygulamalarda daha belirgin şekilde görülmektedir. 1027 cm^{-1} C-C gerilimesi, 1414 cm^{-1} C-H CMC karboksilat simetrik gerilimi, 1589 cm^{-1} CMC karboksilat asimetrik gerilimi piki ise kontrol örneğine göre yapılan oksidatif kimyasal ve mekanik işlemler sonrasında belirginleşmiştir. 2869 cm^{-1} C-C-C gerilimi en belirgin şekilde COPLi10 uygulamasında tespit edilmiştir. COPLi10 uygulaması bu grup içerisinde en iyi şişme derecesini veren bir deneme olmuştur.

Kimyasal ön işlem sonrası Supermasscollider ile mekanik işleme tabi tutulan selüloz ve CMC ile CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektroskopik özellikleri Şekil 22'de verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda elde edilen verilere göre iyi şişme değerinin sağlandığı COSNÜ10 (%8256) uygulamasının ATR-FTIR analizinde 1027 cm^{-1} C-C gerilmesi, 1320 cm^{-1} C-CH ve O-CH gerilmesi, 1414 cm^{-1} -OH gerilmesi, 1592 cm^{-1} CMC karboksilat asimetrik gerilimi pikleri diğer örneklerden belirgin şekilde ayrılmaktadır.

4.4.3. Mekanik ve Kimyasal Ön İşlem Görmüş Selülozla Üretilen SAP'ların ATR-FTIR Spektroskopisi Analizlerinin İrdelenmesi

PFI değirmeni ile birlikte mekanik işleme uğratılan selüloz sonrasında CMC'nin farklı oranlarıyla karıştırılarak ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların ATR-FTIR spektroskopisi analiz sonuçları Şekil 23'de verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda elde edilen veriler ışığında 1548 cm^{-1} -OH düzlem içi deformasyonu en düşük seviyede POZn10 uygulamasında tespit edilmiştir. 1585 cm^{-1} CMC karboksilat asimetrik gerilimi ve 1680 cm^{-1}

-OH eğilmesi piklerinin ise uygulanan işlemlerle birlikte kontrol örneğine oranla azaldığı Şekil 23'den görülmektedir. $2500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ moleküller içi ve arası hidrojen bağlanması piklerinin uygulanan mekanik ve kimyasal işlemlerle daha iyi hale geldiği görülmektedir.

Süpermasscolloider ile mekanik işlem sonrası oksidatif kimyasal ön işleme uğratılan selüloz ve CMC farklı oranlarda karıştırılarak ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların ATR-FTIR spektroskopisi analiz sonuçları Şekil 24'de verilmiştir. Elde edilen verilere göre 1040 cm^{-1} C-O-C eğilme piki en belirgin olarak SON10 uygulamasında görülürken, diğer uygulamalarda belirgin bir değişimin olmadığı görülmektedir. Kontrol örneğinde belirgin olarak tespit edilen 1108 cm^{-1} C-C, C-O gerilmesinin ise yapılan uygulamalarla ortadan kalktığı belirlenmiştir. 1590 cm^{-1} CMC karboksilat asimetrik gerilimi ise kontrol örneğinde varken sonraki SAP analizlerinde görülmemiştir. 1680 cm^{-1} -OH eğilmesi pikinde kontrol ve diğer örneklerde bir değişme saptanmamıştır.

PFI değirmeni ile mekanik ön işleme uğratılan selüloz CMC'nin farklı oranlarıyla karıştırılarak CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektroskopisi analiz sonuçları Şekil 25'te sunulmuştur. Elde edilen verilere göre 1108 cm^{-1} C-C, C-O gerilmesi ve 1414 cm^{-1} C-H CMC simetrik gerilmesi pikleri CPOT10 ve CPON10 belirgin şekilde görülmektedir. 1585 cm^{-1} CMC karboksilat asimetrik gerilimi en fazla CPOT10 ve CPON10 uygulamasında belirgin şekilde görülmektedir.

Supermasscollider ile mekanik işlem sonrası oksidatif kimyasal ön işleme uğratılan selüloz CMC'nin farklı oranlarıyla karıştırılarak CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların ATR-FTIR spektroskopisi analiz sonuçları Şekil 26'da verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre 900 cm^{-1} C-H eğilme ve deformasyonu piki kontrol dışında tüm denemelerde tespit edilmiştir. 1027 cm^{-1} C-C gerilme piki CSOT 10 ve CSOZn10 uygulamalarda daha belirgin hale gelmiştir. 1320 cm^{-1} C-C gerilme, 1414 cm^{-1} CMC karboksilat simetrik gerilim, 1590 cm^{-1} CMC karboksilat asimetrik gerilim ve 2869 cm^{-1} C-C-C gerilim pikleri ise yine

CSOT10 ce CSON10 uygulamalarında diğerlerine göre daha belirgin olduğu tespit edilmiştir.

4.5. Selülozik SAP'ların Termal Analiz Bulgularının İrdelenmesi

Selüloz örnekleri kimyasal oksidatif ön işlem, kimyasal oksidatif ön işlem sonrası PFI değirmeni ve Supermasscollider ile mekanik işlem, PFI değirmeni ve Supermasscolliderle mekanik işlem sonrası kimyasal oksidatif ön işlem uygulaması ile su alma kapasitesinin ve şişme özelliklerinin artırılması amaçlanmıştır. Bu sayede işlem gören selüloz, CMC'nin farklı oranları (10/90, 30/70, 50/50) ile karıştırılarak ECH ve CA çapraz bağlama yöntemleriyle selülozik SAP üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen SAP'lardan en iyi şişme ve sıvı absorblama kapasitesine sahip olan örneklerin DSC (Differential Scanning Calorimetry) ile termal analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.5.1. Epiklorohidrin (ECH) Çapraz Bağlama Yöntemiyle Üretilen SAP'ların Termal Analiz Bulgularının İrdelenmesi

ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların termal analiz sonuçları Tablo 31'de sunulmuştur. Kimyasal ön işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların termal analiz sonuçlarına bakıldığında OZn30 uygulamasının en düşük camsı geçiş sıcaklığına ($T_g=146,5$ °C) sahip olduğu görülmüştür. Aynı örneğin erime sıcaklığının (T_m) ise 270 °C olduğu tespit edilmiştir. Kontrol örneği ile karşılaştırıldığında hem camsı geçiş sıcaklığında hem de erime sıcaklığında belirgin bir azalma olduğu belirlenmiştir. Denemeler arasında en yüksek camsı geçiş sıcaklığı 255,7 °C ile OLi10 uygulamasına ait olduğu görülmüştür.

Kimyasal oksidatif ön işlem sonrası PFI değirmeni ile mekanik işlem uygulanan selüloz ile üretilen selülozik SAP'ların termal analizi sonucunda en düşük T_g , 142,6 °C olarak OPT10 uygulamasında tespit edilmiştir. En düşük T_m ise 286,3 °C olarak OPLi10 uygulamasında belirlenmiştir. Kimyasal oksidatif ön işlem sonrası Supermasscollider ile mekanik işlem gören selülozla üretilen SAP'ların en düşük T_g , 152,2 °C ile OST10 uygulamasında belirlenirken, en düşük T_m ise 332,2 °C olarak OSLi10 uygulamasında belirlenmiştir.

PFI değirmeni ile mekanik işlem sonrası kimyasal oksidatif ön işleme uğratılan selülozla üretilen SAP'ların termal analiz sonuçlarına bakıldığında en düşük T_g değeri 145,9

°C olarak PONÜ30 uygulamasında belirlenmiştir. En düşük T_m ise 263 °C olarak POT30 uygulamasında belirlenmiştir. Supermasscollider ile mekanik işlem sonrası kimyasal oksidatif ön işlem gören selülozla üretilen SAP'ların en düşük T_g değeri 145,9 °C olarak SOT10 uygulamasında, en düşük T_m değeri ise 270,5 °C olarak SOFe10 uygulamasında belirlenmiştir.

Genel olarak sonuçlara bakıldığında SAP bünyesinde CMC oranının artmasıyla termal direncin azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni CMC'nin molekül yapısının selüloza göre zayıf olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan analizler sonucunda bozunma sıcaklıklarının (T_d) hem kontrol hem de selülozik SAP örnekleri için 480-484 °C arasında değiştiği yapılan analizler sonucunda tespit edilmiştir.

Navara vd. (2015) arafından yapılan bir çalışmada selülozik SAP'ların termal degradasyonu üzerine yapılan çalışmada bozunma sıcaklığının selülozun DP'sine bağlı olarak 342 °C-352 °C arasında değiştiği belirlenmiştir. Selülozik SAP'larda termal direnç özelliklerinin kullanılan selülozun ve CMC'nin moleküler özelliklerine ve çapraz bağlanma karakterlerine göre değişim göstereceği yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır.

4.5.2. Sitrik Asit (CA) Çapraz Bağlama Yöntemiyle Üretilen SAP'ların Termal Analiz Bulgularının İrdelenmesi

Sitrik asit çapraz bağlama yöntemiyle bu proje kapsamında üretilen selülozik SAP'ların termal analiz sonuçları Tablo 32'de sunulmuştur. Kimyasal oksidatif ön işlem görmüş selülozla üretilmiş SAP'ların en düşük T_g değeri 233,3 °C ve T_m değeri ise 324,9 °C olarak COFe30 uygulamasında tespit edilmiştir.

Kimyasal oksidatif ön işlem sonrası PFI değirmeni ile mekanik işleme tabi tutulan selülozdan üretilen SAP'ların termal analizleri incelendiğinde en düşük T_g değeri 234,6 °C ile COPFe10 uygulamasında elde edilirken, en düşük T_m değeri ise 325 °C olarak COSZn10 uygulamasında tespit edilmiştir. Supermasscollider ile mekanik işlem sonrası kimyasal oksidatif ön işleme tabi tutulan selülozla üretilen SAP'ların termal analiz sonuçlarında en düşük T_g değeri 234,1 °C ile COSFe30 uygulamasında belirlenirken, en düşük T_m değeri ise 323,8 °C olarak COSZn10 uygulamasında tespit edilmiştir.

PFI değirmeni ile mekanik ön işlem sonrası kimyasal oksidatif işlem gören selülozla CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların termal analizi sonucunda en düşük T_g değeri 234,4 °C ile COPNü10 uygulamasında, en düşük T_m değeri ise 326,3 °C olarak

CPOT10 uygulamasında tespit edilmiştir. Supermasscollider ile mekanik işlem sonrası kimyasal oksidatif ön işleme tabi tutulan selülozla üretilen selülozik SAP'ların termal analizi sonucunda ise en düşük T_g değeri 233,4 °C ile CSOT10 uygulamasında, en düşük T_m değeri ise 323,8 °C olarak CSOLi10 uygulamasında belirlenmiştir.

Bao vd. (2011) yaptıkları bir çalışmada akrilik asit-co-akrilamid-co- 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)/ montmorillonite ile graflanen selülozla üretilen SAP'ın termal analizi sonucunda 4 kademe belirlenmiştir. İlk 168-236 °C arasında %6 ağırlık kaybı, 236-311 °C arasında %15 ağırlık kaybı, 391,7 °C de ise %50 ağırlık kaybının, son kademe olarak da 769,2 °C'de olarak tespit edilmiştir.

Demitri vd. (2008) yaptığı çalışmada SAP üretiminde CMC ve hidroksietilselüloz ile birlikte sitrik asit yöntemini kullanmıştır. DSC analizi sonucunda bozunma sıcaklığının başlangıcı olarak 160 °C belirlenmiştir.

Capaneva vd. (2018) tarafından CMC ve polietilen glikolün CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen süperabsorbentlerde TGA analizi sonucunda ağırlık kayıplarının 400 °C civarında %51-68 arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu değişimler üzerinde özellikle kullanılan CA oranının etkili olduğu elde edilen verilerle tespit edilmiştir.

4.6. SAP'ların SEM (Scanning Electron Microscopy) Görüntü Analizlerinin İrdelenmesi

4.6.1. Kimyasal Ön İşleme Uğratılmış Selülozla Üretilen SAP'ların SEM Görüntü Analizlerinin İrdelenmesi

Hidrojen peroksit ve TEMPO oksidasyon yöntemleriyle kimyasal ön işleme tutulan selüloz ve CMC ile ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların SEM görüntüleri Ek Şekil 3'te verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde her bir gruptan elde edilen görüntülerde SAP'ların farklı yüzeysel özelliklere sahip oldukları görülmektedir. Yapılan kimyasal oksidatif ön işlemin selülozik lifler üzerine olan etkilerinin değişik olması ve CMC'nin çapraz bağlama yöntemlerinde bu selülozik lifler üzerine bağlanmalarındaki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu grup içerisinde SEM görüntüleri açısından K10, OSFe10, OLi10 ve kısmen de ON10 yüzeylerinin daha düzgün olması nedeniyle bir grup, ONÜ10 ve OT10 yüzeylerinde yaprak ve tüy gibi çıkıntılar sebebiyle ikinci bir grup olarak kabul edilebilir. Özellikle ONÜ10 ve OT10 uygulamalarından üretilen selülozik SAP'ların yüzey özellikleri diğer

denemelere göre belirgin bir farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Genel olarak görüntülere bakıldığında OST10 ve ONÜ10 denemelerinde yüzeyi düzgün olmadığı açıkça görülmektedir. Bu uygulamalar arasında OLi10 denemesinde şişme miktarı pH:7 için %2663 olarak bulunurken, OT10 uygulamasında pH:7 için su alarak şişme miktarı %2479 olarak tespit edilmiştir. Genel olarak yüzey özelliklerinin homojen olduğu denemelerde şişme değerleri için diğerlerine göre daha iyi sonuçlar alındığı belirlenmiştir.

Kimyasal oksidatif ön işlem gören selüloz ve CMC'nin farklı oranlarıyla karıştırılarak CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların SEM görüntüleri Ek Şekil 4'te verilmiştir. Görüntülere göre sitrik asit ile yapılan çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'larda lifsel yapılar daha belirgin şekilde görülebilmektedir. Özellikle pH:7 su için şişme değeri çok iyi bulunan CONÜ10 ve COT10 denemelerinin yüzey görüntülerinin birbirine benzer olduğu tespit edilmiştir. Bu denemelerde CONÜ10 uygulamasında pH:7 su daki şişme değeri %5359 ve COT10 uygulaması için şişme değeri %6284 olarak tespit edilmiştir.

4.6.2. Kimyasal ve Mekanik Ön İşlem Görmüş Selülozla Üretilen SAP'ların SEM Görüntü Analizlerinin İrdelenmesi

Kimyasal oksidatif ön işlemler sonrasında PFI değirmeni ile mekanik işleme uğratılan selüloz ile CMC'nin farklı oranlarıyla karıştırılarak ECH çapraz bağlama yöntemiyle elde edilen SAP'ların SEM görüntüleri Ek Şekil 5'te sunulmuştur. SEM görüntüleri incelendiğinde OPLi10 ve OPNÜ10 denemelerinin yüzey özelliklerinin birbirine benzerlik gösterdiği belirlenirken OPT10 ve OPZn10 denemeleri de benzerlik göstermektedir. Ancak yüzey özelliklerinin birbirine benzemesine rağmen bu denemelerden elde edilen su alma ve şişme değerleri arasında belirgin farklılıklar bulunmaktadır. Hatta bazı örneklerde çözünmelerin olduğu tespit edilmiştir. Bu denemelerde pH:7 de en iyi su alma ve şişme değeri veren OPNÜ10 denemesinin yüzey özelliklerine bakıldığında hem düz hem de tüysü iki farklı yapıdan oluştuğu görülmektedir. OPT10 uygulaması sonrası üretilen SAP'da ise granüler yapılar bulunurken, OPN10 uygulamasında SAP yüzeyinde tabakalanma görülmektedir.

Hidrojen peroksitle farklı şartlarda ve TEMPO yöntemiyle oksidasyon sonrasında PFI değirmeniyle mekanik işleme tabi tutulan selülozdan üretilen SAP'lardan elde edilen SEM görüntüleri Ek Şekil 6'da sunulmuştur. Elde edilen SEM görünülerine bakıldığında ECH çapraz bağlama yönteminden farklı olarak lifsel yapılan daha belirgin şekilde

görülebilmektedir. pH:7 su da şişme miktarı %5023 olarak belirlenen COPT10 uygulamasının görüntüsüne bakıldığında bir film yapısında olduğu lifsel yapıların diğerlerine oranla daha küçük boyutlarda olduğu görülebilmektedir. Sıvı absorblama ve şişme deneyleri sırasında gerilimi kaldırmadan çözünen COPNÜ10 ve COPZn10 denemelerinde liflerin belirgin ve net olarak görüldüğü ve SAP yapısının diğerlerine göre daha kaba yapıda olduğu tespit edilmiştir.

Selülozik SAP üretiminde kullanılan kimyasal ve mekanik ön işlemlerin yanında çapraz bağlama yöntemlerinin ürünlerin morfolojik yapısı ve kalite özellikleri açısından ne denli önemli olduğu yapılan SEM görüntüleme analizleri sonucunda belirlenmiştir.

Kimyasal ön oksidatif ön işlem sonrası supermasscollider ile mekanik işleme uğratılan selüloz ve CMC'nin farklı oranlarıyla karıştırılarak ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların SEM görüntüleri Ek Şekil 7'de verilmiştir. SEM görüntülerine göre OSN10 ve OSNÜ10 uygulaması sonucunda elde edilen selülozik SAP'ların SEM görüntülerinin birbirine benzer olduğu belirlenmiştir. OSZn10 uygulamasında ise daha çok film yapısı tespit edilmiştir. OSFe10 ve OST10 uygulamaları sonucunda üretilen SAP'ların yüzeylerinde granüler yapılar dikkati çekmektedir. Denemeler arasında yüzey özelliği diğerlerine göre en farklı olan deneme OSLi10 olup pH:7 sudaki şişme değeri %2283 olarak tespit edilmiştir.

Kimyasal oksidatif işlem sonrası supermasscollider ile mekanik işlem uygulaması yapılan denemelerde CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların SEM görüntüleri Ek Şekil 8'de sunulmuştur. Bu görüntülere göre pH:7 sudaki şişme miktarı %8256 olarak belirlenen COSNÜ10 uygulamasının SEM görüntüsü incelendiğinde filmsi bir yapının oluştuğu görülmüştür. Şişmeden meydana gelen gerilimi karşılamamanın nedeni olarak selülozun görüntüsünden de anlaşılacağı üzere mikrofibriler yapıya kadar indirgendiği dolayısıyla fonksiyonel grup sayısının artması ve bu durumun çapraz bağlama üzerine olumlu etkileri olabileceği düşünülmektedir. Çözünme olan COSZn10 uygulamasında ise liflerin daha kaba yapıda kaldığını görmek mümkündür. Dolayısıyla selülozik liflerin spesifik alanlarının sınırlı kalması onların bağ yapmasını olumsuz yönde etkilediğinde zaman zaman SAP'ların sıvı absorpsiyonu sonunda yapının dağılmasına ve jelleşme direncinin azalmasına neden olmaktadır.

4.6.3. Mekanik ve Kimyasal Ön İşlem Görmüş Selülozla Üretilen SAP'ların SEM Görüntü Analizlerinin İrdelenmesi

PFI ve supermasscollider ile mekanik işlem sonrası oksidatif kimyasal ön işleme uğratılan selüloz ve CMC'nin farklı oranlarıyla ECH ve CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların SEM görüntüleri Ek Şekil 9 ve 10'da sunulmuştur. SEM görüntülerine göre POLi10 ve POZn10, POT30 ve POFe10, PON30 ve PONÜ30 uygulamalarının yüzey özelliklerinin benzer olduğu görülmektedir. POT30 ve POFe10 uygulamalarında yüzeyde granüler yapılar görülürken, POLi10 ve POZn10 uygulamalarında tabaklı ve tüysü yapılar dikkat çekmektedir. PONÜ30 ve PON30 uygulamaları ile üretilen SAP'ların yüzeylerinin ise daha düzgün yapıda olduğu görülmektedir. Bu örnekler arasında pH:7 sudaki şişme miktarında en iyi değer POZn10 uygulamasında %2398 olarak tespit edilmiştir.

PFI değirmeni ile mekanik işlem sonrası kimyasal oksidatif ön işlem gören selüloz ile CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların SEM görüntüleri incelendiğinde özellikle CPOT10, CPONÜ10 ve CPOFe30 uygulamalarında liflerin düzenli dağılımı görülmektedir. Bu düzenli dağılım sonucunda da uygulanan çapraz bağlama yönteminin verimi artarak şişme sırasında meydana gelebilecek gerilimleri kaldırabilecek güce erişebilmektedir. Bu sayede sözü edilen üç denemede pH:7 suda şişme değerleri sırasıyla %5040, %6438 ve %5600 olarak tespit edilmiştir.

Supermasscollider ile mekanik işleme tabi tutulan selülozlar daha sonra kimyasal oksidatif ön işleme tabi tutulmuştur. Sonrasında ECH çapraz bağlama yöntemiyle SAP üretimi gerçekleştirilmiştir. ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların SEM görüntüleri Ek Şekil 11'de sunulmuştur. Elde edilen görüntülerde gruplar içerisinde şişme derecesi en yüksek olan örneklerin tümünün yüzey özelliklerinin birbirinden farklılık gösterdiği belirlenmiştir. SOT10 ve SOFe10 uygulamaları sonucunda üretilen SAP'ların yüzeyinde granüler yapıların oluştuğu izlenmiştir. Aynı şekilde CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların SEM görüntüleri incelendiğinde filmsi yapı oluştuğu, lifsel yapıların varlığı görülebilmektedir. CSOT10 uygulaması sonucunda üretilen SAP'ın pH:7 su da şişme değeri %2206 bulunurken diğerlerinin şişme değerleri aynı koşullarda %300 ile %550 arasında değişmiştir.

Genel itibariyle ele alındığında selülozik SAP üretiminde selüloza uygulanan gerek kimyasal gerekse mekanik ön işlemler tamamıyla aynı koşullarda uygulansa da çapraz bağlama yöntemi olarak epiklorohidrin (ECH) ve sitrik asit (CA) yöntemi kullanılmıştır.

Ancak SEM analizi sonucunda ECH apraz bağlama yontemiyle elde edilen selulozik SAP'larla, CA apraz bağlama yontemiyle uretilen selulozik SAP'ların yuzey goruntuleri arasında belirgin farklılık olduğu tespit edilmiştir. ECH apraz bağlama yontemiyle uretilen SAP'ların bunyesinde daha çok granuler yapıların varlığı dikkat çekerken, CA apraz bağlama yontemiyle uretilen SAP'ların SEM goruntulerinde lifsel yapıların orijinal gorunimleri dikkat çekmektedir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Proje kapsamında üretilen selülozik SAP'larda çözünür hamur esaslı selüloz kullanılmıştır. Çözünür hamur esaslı selülozun kontrol grubu içerisinde kullanılması ile daha önce farklı bilim çalışmaları kağıt hamuru esaslı selülozla yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında su ve tuzlu solüsyonları absorblama kapasitesi ve şişme oranlarında selüloz/CMC'nin 10/90 kullanım oranında %47-92 oranında gelişme olduğu saptanmıştır. Dolayısıyla bu tür ürünlerin eldesinde çözünür hamur esaslı selülozun kağıt hamuru esaslı selüloza oranla avantajlı olduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca çözünür hamurun kullanımı selülozik SAP'ların hazırlanmasında kağıt hamuru bazlı selüloza göre kullanım kolaylığı sağladığı yapılan sentezler sırasında tespit edilmiştir.

Proje kapsamında hedeflenen amaçlardan biri de selülozik SAP bünyesinde kullanılan selüloz oranı arttıkça su alma ve absorblama kapasitesinde meydana gelen azalmayı en aza indirmektir. Kullanılan çözünür hamur esaslı selüloz, uygulanan kimyasal oksidatif işlemler (hidrojen peroksit esaslı oksidasyon ve TEMPO oksidasyonu) ve mekanik işlemler (PFI değirmeni ve süpermasscollider) bu azalmayı minimize etmiştir. Hatta bazı denemelerde en iyi su alma ve absorblama kapasitesi selüloz oranı yüksek denemelerde belirlenmiştir. Farklı çalışmalarda SAP bünyesinde kullanılan selüloz oranı %50 oranına çıkarıldıkça su ve tuzlu solüsyonları absorblama kapasitesi % 80-82 oranında azalırken, proje kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda bu azalma oranı %54-62 oranlarına çekilmiştir.

Selüloz ve CMCnin farklı oranlarda karıştırılarak ECH ve CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen SAP'ların sıvı absorblama kapasiteleri ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Elde edilen verilere göre en iyi şişme miktarları pH:7 su baz alındığında COSNÜ10 uygulamasında %8256, COPT10 uygulamasında %5023 ve COT10 uygulamasında %6284 olarak hesaplanmıştır. Tuzlu solüsyonlar ele alındığında ise COT10 uygulamasında şişme miktarları NaCl için %1872, KCl için %2771, MgCl₂ için %1452 ve NH₄Cl₂ için %2280 olarak bulunmuştur.

Bu sonuçlar doğrultusunda yapılan denemelerde en iyi su alma şişme özelliklerinin CA çapraz bağlama yönteminde elde edildiği görülmektedir. Ancak yine elde edilen verilerden su alma ve şişme deneyleri sırasında selülozik SAP'larda en çok çözünmenin CA çapraz bağlama yönteminde meydana geldiği tespit edilmiştir. ECH çapraz bağlama

yöntemiyle elde edilen selülozik SAP'ların jelleşme direncinin yüksek olduğu yapılan deneyler sırasında görülmüştür.

DSC termal analiz sonuçları ele alındığında ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların T_g değerlerinin 230-250 °C arasında değiştiği, T_m değerlerinin ise 320-336 °C arasında değiştiği belirlenmiştir. CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selüloz SAP'larda ise T_g değerlerinin 145-255 °C arasında değiştiği, T_m değerlerinin ise 270-334 °C arasında değiştiği tespit edilmiştir.

Selülozik SAP'ların SEM görüntüleri incelendiğinde ise genel olarak ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların yüzeyi granüler ve tabakalı şekilde görülmektedir. CA çapraz bağlama yönteminin kullanıldığı selülozik SAP'larda filmsi bir yapı olup, lifler orijinal yapılarına yakın görünüm vermiştir. Uygulanan kimyasal oksidatif ve mekanik işlemlerin lifler üzerine olan etkileri SEM analizleri ile net bir şekilde görülmüştür.

Yapılan çalışma sonucunda uygulanan her bir kimyasal ve mekanik işlemin optimizasyonun başka bir çalışma konusu içerisinde değerlendirilebileceği sonucu çıkarılmıştır. Selülozik SAP kullanımında kullanılan selülozların ve CMC'nin molekül özelliklerinin SAP özellikleri üzerindeki etkileri incelenebilir. Selülozik SAP'larda çapraz bağlamanın su alma ve şişme üzerine olan etkilerinin başka bir çalışmada daha ayrıntılı olarak ele alınması faydalı olacaktır.

Selülozik SAP'ların genel olarak tarımsal alanda, medikal amaçlarla, kişisel bakım ürünlerinde, ilaç sektörü gibi birçok alanda kullanımı mevcuttur. Herbir kullanım alanına bağlı olarak SAP'larda aranan özellikler değişiklik göstermektedir. Bu nedenle sonraki çalışmalarda yukarıda belirtilen konularda gözönüne alınarak bu ihtiyaçları karşılayabilecek deney koşullarının sağlanmasıyla yeni çalışmalar planlanması faydalı olacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Ahmad, H.H. ve Isa, M.I.N.M., 2015. Effect of Edipic Acid Composition on Structural and Conductivity Solid Biopolymer Electrolytes Based on Carboxymethyl Cellulose Studies, American-Euroaseian Journal of Sustainable Agriculture, 9, 2, 39-45.
- Al-Manasır, N., Kjaniksen, A.L. ve Nyström, B., 2009. Preparation and Characterization of Crosslinked Polymeric Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery Applications, Journal of Applied Polymer Science, 113, 3, 1916-1924.
- Bae Y.H., Okano T. ve Kim SW., 1990. Temperature Dependence of Swelling of Crosslinked Poly (N,N'-Alkyl Substituted Acrylamides) in Water, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 28, 923– 936.
- Bao, Y., Ma, J. ve Li, N., 2011. Synthesis and Swelling Behaviours of Carboxymethylcellulose-g-poly(AA-co-AM-co-MPS)/MMT Superabsorbent Hydrogel, Carbohydrate Polymers, 84, 76-82.
- Brandon-Peppes, L. ve Horland, R.S., 1990. Absorbent Polymer Technology, Elsevier, Amsterdam.
- Bucholz, F.L. ve Gatham, A.T., 1997. Modern superabsorbent Polymer Technology, John Wiley and Sons, New York.
- Daft, R. L. ve Marcic, D., 2007. Management The New Workplace, Thomson South-Western, USA.
- Cao, N.J., Xu, Q., Chen C.S., Gong, C.S. ve Chen, L.F., 1994. Cellulose Hydrolysis Using Zinc Chloride as a Solvent and a Catalysis”, Applied Biochemistry and Biotechnology, 45, 46, 521.
- Capaneva, N.S.U., Mansur, A.A.P., De Jesus, A.C., Carvahal, S.M., Oliviera, C.C. ve Mansur, H.S., 2018. Superabsorbent Crosslinked Carboxymethylcellulose-PEG Hydrogel for Potential Wound Dressing Applications, International Journal of Biological Macromolecules, 106, 1218-1234.
- Chang, C., Duan, B., Cai, L. ve Zhang, L., 2010. Superabsorbent Hydrogels Based on Cellulose for Smart Swelling and Controllable Delivery, European Polymer Journal, 46, 92-100.
- Chang, C., Duan, B. ve Zhang, L., 2009. Fabrication and Characterization of Novel Macroporous Cellulose-Alginate Hydrogels, Polymers, 50, 5467.
- Chang, C., Zhang, L., Zhou, J., Zhang, L. ve Kennedy, J.F., 2011. Structure and Properties of Hydrogels Prepared from Cellulose in NaOH/Urea Aqueous Solutions, Carbohydrate Polymers, 82, 122-127.

- Charpentier, D., Mocanu, G., Carpov, A., 1997. Chapelle, S., Merle, L. ve Muller, G., New Hydrophobically modified carboxymethylcellulose cellulose derivatives, Carbohydrate Polymers, 33, 2-3, 177-186.
- Chatterji, P.R. ve Kaur, H., 1992. Interpenetrating Hydrogel Networks, Properties of the Gelatin-Sodium Carboxymethylcellulose System, Polymer, 33, 2388-2391.
- Chen, S.C., Wu, Y.C., Mi, F.L., Lin, Y.H., Yu, L.C. ve Sung, H.W., 2004. A Novel pH Sensitive Hydrogel Composed of N-O-Carboxymethylchitosan and Alginate Crosslinked by Genipin for Protein Drug Delivery, Journal of Controlled Release, 96, 2, 285-300.
- Chen, Y., Liu, Y. ve Tan, H., 2008. Preparation of Macroporous Cellulose Based Superabsorbent Polymer Thorough the Precipitation Method, BioResources, 3, 1, 247-254.
- Chen, Y., Wang, Y., Wan, J. ve Ma, Y., 2010. Crystal and Porestructure of Wheat Straw Cellulose Fiber During Recycling, Cellulose, 17, 329-339.
- Credou, J. ve Berthelot, T., 2014. Cellulose: From Biocompatible to Bioactive Material, Journal of Material Chemistry B, 2, 4767-4788.
- David, N., Hon, S. ve Shirashi, N., 1991. Wood and Cellulose Chemistry, Marcel Dekker Inc., New York.
- Demitri, C., Del Sole, R., Scalera, F., Sannino, A., Vasapollo, G., Maffendi, A., Ambrossio, L. ve Nicolais, L., 2008. Novel Superabsorbent Cellulose Based Hydrogels Crosslinking with Citric Acid, Journal of Applied Polymer Science, 110, 2453-2460.
- Dilaver, M., 2011. Preparation and Characterization of Carboxymethylcellulose based Hydrogels, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Elliott, M., 2010. BASF Technical Bulletin, Aktiengesellschaft, 12-13.
- Eroğlu, H. ve Usta, M., 2000. Lif Levha Üretim Teknolojisi, KTÜ Orman Fakültesi yayın No: 200, Trabzon.
- Fan, L.T., Ghapuray, M.M. ve Lee, Y.H., 1987. Cellulose Hydrolysis, Springer-Verlag, Berlin.
- Fan, M., Dai, D. ve Huang, B., 2012. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibers-Fourier Transform-Materials Analysis, Intech Pub., Croatia.
- Faruk, O., Bledzski, A., Fink, H.P. ve Sain, M., 2012. Biocomposite Reinforced with Natural Fibers:2000-2010, Progress in Polymer Science, 37, 1552-1596.

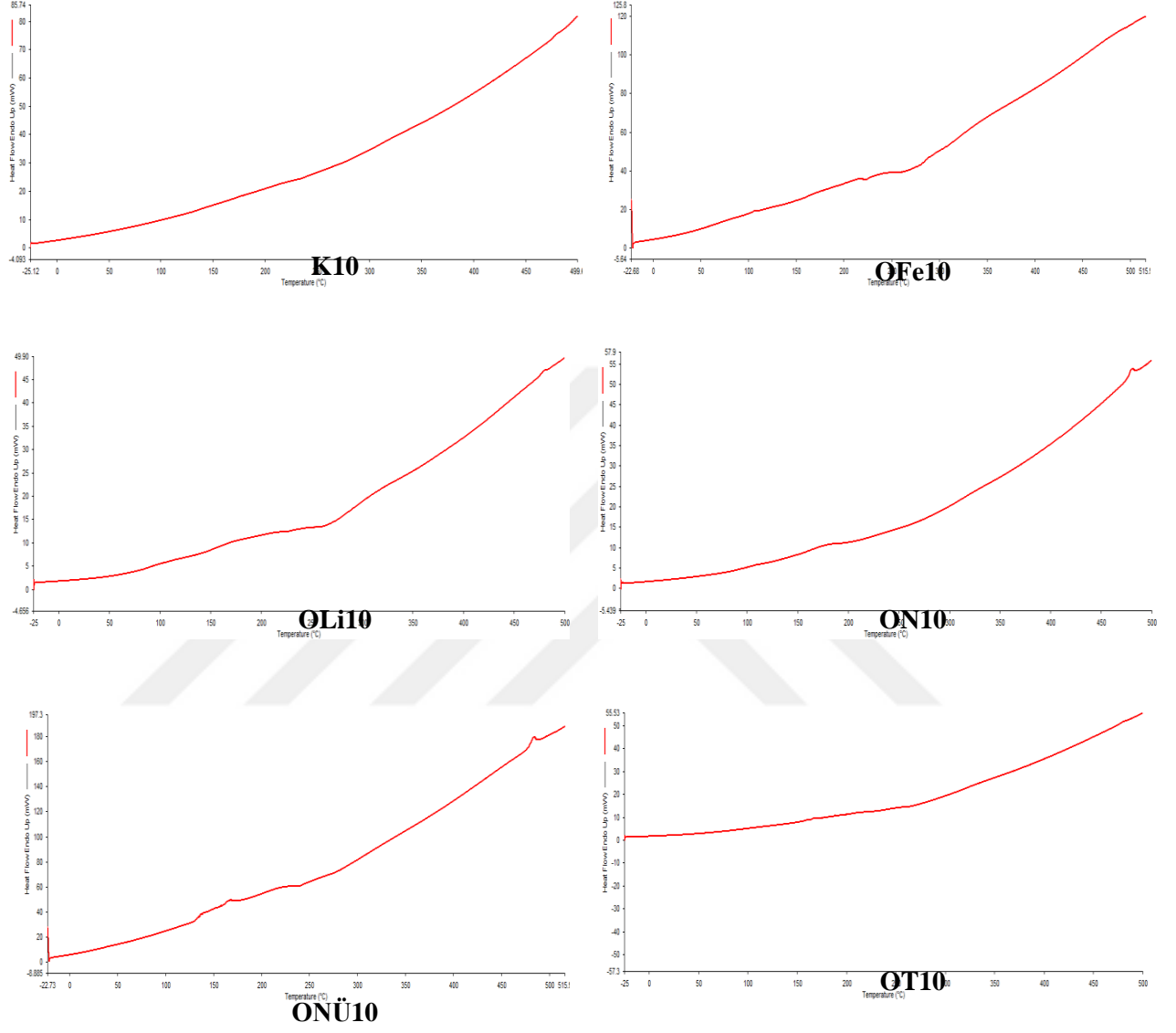
- Fekete, T., Borsa, J., Takacs, E. ve Wojnorovitz, L., 2014. Synthesis Of Cellulose Derivative Based Superabsorbent Hydrogels By Radiation Induced Crosslinking, Cellulose, 21, 4157-4165.
- Fengel, D. ve Wegener G., 1984. Wood Chemistry Ultrastructure Reactions, Walter De Gruyter Co., New York.
- Gordon S. ve Hsieh Y.L., 2007. Cotton: Science and Technology, Woodhead, Cambridge.
- Gümüşkaya, E., 2002 Kendir (*Cannabis sativa* L.) Soymuk Liflerinden Asidik ve Alkali Ortamlarda Üretilen Kağıt Hamurlarının Kimyasal ve Kristal Yapı Özellikleri, Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Hafizoğlu, H. ve Deniz, İ., 2011. Odun Kimyası Basılmamış Ders Notları, Trabzon.
- Hamidi, M., Azadi, A. Ve Fafrei, P., 2008. Hydrogel Nanoparticles in Drug Delivery, Advanced Drug Delivery Reviews, 60, 15, 1638-1649.
- Heinze, T. ve Glasser, W.G., 1996. Cellulose Derivatives; Modification, Characterization and Nanostructure, ACS publishing, Washington.
- Hellström, P., Heijnesson-Hulten, A., Paulsson, M., Hakansson, H. ve Germgard, U., 2014. The Effect of Fenton Chemistry in the Properties of Microfibrillated Cellulose, Cellulose, 21, 1489-1503.
- Holik, H., 2006. Handbook of Paper and Board, Wiley Verlag VCH, Weinheim.
- Hubbe, M., Aguola, A., Daystar, J.S., Venditti, R.A. ve Pawlok, J.J., 2013. Enhanced Absorbed Products Incorporating Cellulose and Its Derivatives: A Review, BioResources, 8, 4, 6556-6629.
- Ichikawa, T. ve Nakajima, T., 1996. Superabsorbent Polymers from Natural Polysaccharides and Polypeptides, in Polymeric Materials, CRC, Florida.
- ISO., 1997. International Standart Paper and Board Measurements, ISO 216, International Organization for Standardization, Switzerland.
- Isogai, A. ve Kato, Y., 1998. Preparation of Polyuronic Acid from Cellulose by TEMPO-Mediated Oxidation, Cellulose, 5, 153-164.
- Isogai, T., Saito, T. ve Isogai, A., 2011. Wood Cellulose Nanofibrils Prepared by TEMPO Electro-Mediated Oxidation, Cellulose, 18, 421-431.
- Kamide, K., 2004. Cellulose and Cellulose Derivatives; Molecular Characterization and Its Applications, Elsevier, Japan.
- Kang, T. ve Paulapuro, H., 2006. New Mechanical Treatment for Chemical Pulp, Journal of Process Mechanical Engineering, 220, 161-166.

- Katima, I., Nousa, R., Diaz, de Apodoca, E., Mendiozal, E. ve Purge, J., 1999. Theophylline Release from Poly(Acrylic Acid-Co-Acrylamide) Hydrogels, Polymer Testing, 18, 7, 559-566.
- Khoo, J.,M.,Y., Chee, S.Y., Lee, L.C. ve Nagolingam, S., 2014. Superabsorbent Polymer Prepared Using Carboxymethyl Cellulose Derived Ceiba Pentedra (L) Gaertn (Kapok) Cotton, Journal of Applied Polymer Science, 40808, 1-8.
- Klemm, D., Phillip, B., Heinze, T., Heinze, U. ve Wagenknecht, W., 1998. Comprehensive Cellulose Chemistry A, Wiley-Verlag, Weinheim.
- Kulicke, W.M. ve Nottelmann, H., 1989. Structure and Swelling of Some Synthetic, Semisynthetic and Biopolymer Hydrogels, Advances in Chemistry, 223, 15-44.
- Laftah, W.A., Hashim, S. ve İbrahim, A.N., 2011 Polymer Hydrogels: A Review, Polymer-Plastic Technology and Engineering, 50, 1475-1486.
- Laitinen, O. ve Niinimäki, J., 2014. Fractional study of the microfibrillated cellulose. Tappi Journal, 13, 49–55.
- Li, Q., Ma, Z., Yue, Q., Gao, B., Li, W. ve Xu, X., 2012. Synthesis, Characterization and Swelling Behaviour of Superabsorbent Wheat Straw Graft Copolymers, Bioresource Technology, 118, 204-209.
- Liebert, T.F., Heinze, T.J. ve Edge, K.J., 2010. Cellulose Solvents: for Analysis, Shaping and Chemical Modification, AS Publishing, Washington DC.
- Lojewska, J., Miskowicz, P., Lejewski, T. ve Proniewicz, L.M., 2005. Cellulose Oxidative and Hydrolytic Degradation: In Situ FTIR Approach, Polymer Degradation and Stability, 88, 512-520.
- Lue, A. ve Zhang, L., 2009. Advances in Aqueous Cellulose Solvents (Ed. Liebert, T.F., Heinze, T.J., Edgar, K.J.) Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification, American Chemical Society, New York.
- Mechtcherine, V. ve Reinhard, H.W., 2012. Application of Superabsorbent Polymers (SAP) in Concrete Constructions, Springer, New York.
- Milanovic, J., Kostic, M. ve Skundric, P., 2012. Structure of Properties of Tempo-Oxidized Cotton Fibers”, Chemistry Industry and Chemical Engineering, 18, 3, 473-481.
- Mishra, S., Misra, M., Tripathy, S.S., Nayak, S.K., ve Mohanty, A.K., 2011. Graft Copolymerization of Acrylonitrile on Chemical Modified Sisal Fibers, Macromolecular Materials and Engineering, 286, 107-113.
- Mitsumata, T., Suemitsu, Y., Fujii, K., Fujii, T., Taniguchi, T. ve Koyama, K., 2013. PH-Response of Chitosan, K-Carrageenan, Carboxymethylcellulose Sodium Salt Complex Hydrogels, Polymer, 44, 7103-7111.

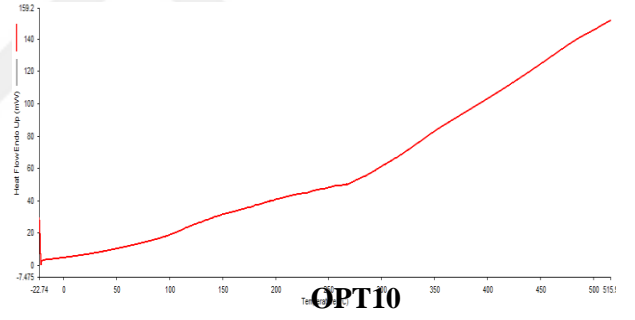
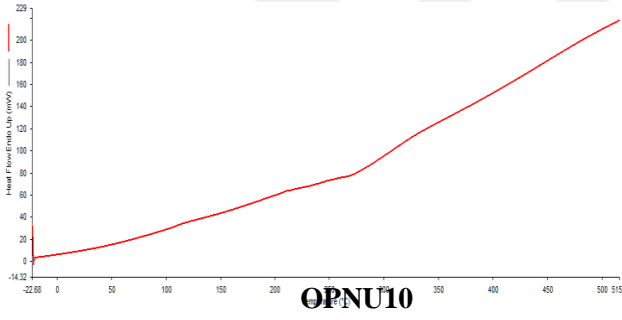
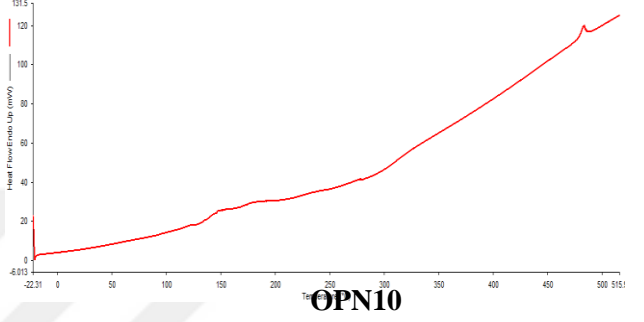
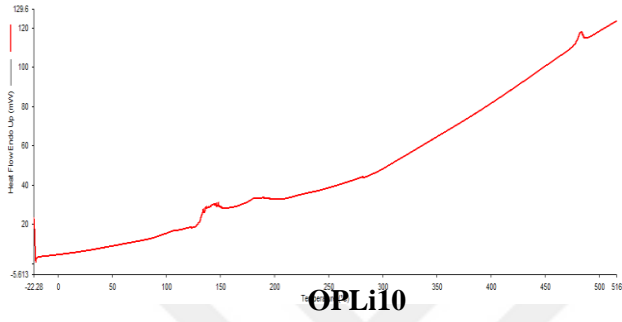
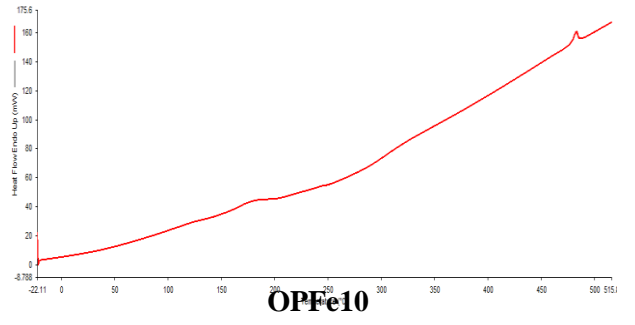
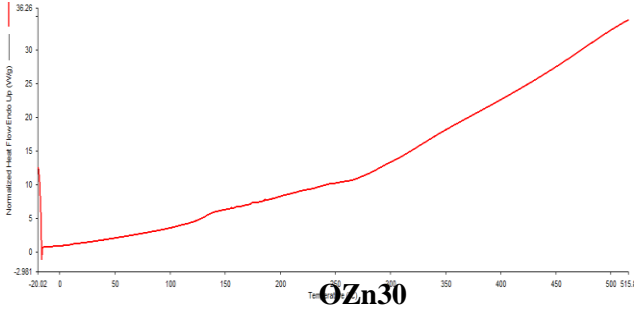
- Mohy-Eldin, M.S., Omer, A.,M., Solimon, E.A. ve Hassan, E.A., 2013. Superabsorbent Polyacrylamide Grafted Carboxymethylcellulose Ph Sensitive Hydrogel: I. Preparation and Characterization, Desalination and Water Treatment, 51, 3196-3206.
- Navara, M.A., Bosco, C.D., Marena, J.S., Vituci, F.M., Paolina, A. ve Panero, S., 2015. Synthesis and Characterization of Cellulose Based Hydrogel to Be Used as Gel Electrolytes, Membrans, 5, 810-823.
- Omidian, H., 1997. Improved Superabsorbent Polymers, Doktora Tezi, Brunell Üniversitesi, İngiltere.
- Omidian, H., 2004. Zohuriaan-Mehr, M.J., Kabiri, J. ve Shah, K., Polymer Chemistry Attractiveness: Synthesis and Swelling Studies of Glutinous Hydrogels in the Advanced Academic Laboratory, Journal of Polymer Materials, 21, 281-292.
- Park, K., Shalaby, W.S.W. ve Park, H., 1993. Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery, CRC Press, Pennsylvania.
- Pasqui, D., De Cagna, M. ve Barbucci, R., 2012. Polysaccharide-Based Hydrogels: The Key Role of Water in Affecting Mechanical Properties, Polymers, 4, 1517-1534.
- Peppas, N.A. ve Mikos, A.G., 1986. Hydrogels in Medicine and Pharmacy– Fundamentals, CRC Press Inc., Florida.
- Peppas, N.A., Bures, P., Leobandung, W. ve Ichikawa, H., 2000. Hydrogels in Pharmaceutical Formulations, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 50, 27–46.
- Praskalo, J., Kostic, M., Potthast, A., Popov, G., Pejic, B. ve Skundric, P., 2009. Sorption Properties of TEMPO-Oxidized Natural and Man-Made Cellulose Fibers, Carbohydrate Polymers, 77, 791-798.
- Rahman, A., 2002. Studies in Natural Products Chemistry, Bioactive Natural Products, Elsevier, Berlin.
- Sannino, A., Demitri, C. ve Madaghiele, M., 2009. Biodegradable Cellulose-Based Hydrogels: Design and Applications, Materials, 2, 353-373.
- STM., 1989. Scandinavian Pulp, Paper and Board Committee, SCAN-Test, Sweden.
- Shenouda, S.G., 1979. The Structure of Cellulose, Academic Press, London.
- Suo, A., Qian, J., Yao, Y. ve Zhang, W., 2007. Synthesis and Properties of Carboxymethylcellulose-Graft-Poly(Acrylic Acid-Co-Acrylamide) as a Novel Cellulose-Based Superabsorbent, Journal Of Applied Polymer Science, 3, 1382-1388.
- Szymanska-Chargot, M. ve Zdunek, A., 2013. Use Of FT-IR Spectra and PCA to the Bulk Characterization of Cell Wall Residues of Fruits and Vegetables Along a Fraction, Food Biophysics, 8, 29-42.

- TP., 1992. Official Test Methods Association of The Pulp and Paper Industry, Tappi Standarts, USA.
- Wang, Y., Shi, X., Wang, W. ve Wang, A., 2013. Sytnhesis, Characterization and Swelling Behaviours of Ph-Responsive CMC-G-Poly(AA-Co-AMPS) Superabsorbent Hydrogel, Turkish Journal of Chemistry, 37, 149-159.
- Weng, L., Zhang, L., Ruan, D. ve Xu, J., 2004. Thermal Gelation Of Cellulose İn A Naoh/Thiourea Aqueous Solutions, Langmuir, 20, 5, 2089-2093.
- Wetrz, J.L., Bedue, O. ve Merciern, J.P., 2010. Cellulose Chemistry and Technology, EPFL Press, Switzerland.
- Wüstenberg, T., 2015. Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry, Markono Print Media Pte Ltd., Singapore.
- Xiong, J., Yu, S., Zhu, H., Wang, S., Chen Y. ve Liu, S., 2016. Dissolution and structure change in Bagasse cellulose in Zinc Chloride solution, BioResources, 11, 2, 3813-3824.
- Yoshimura, T., Matsuo, K. ve Fujioka, R., 2006. Novel Biodegradable Superabsorbent Hydrogel Derived From Cotton Cellulose and Succinic Anhydride: Synthesis and Characterization, Journal of Applied Polymer Science, 99, 3251-3256.
- Zbankov, R.G., 1966. Infrared Spectra of Cellulose and Cellulose Derivatives, Springer Science and Business Pub., New York.
- Zheng, T., Liang, Y., Ye, S. ve He, Z., 2009. Superabsorbent Hydrogels as Carriers the Controlled-Release Urea: Experiments and Mathematical Model Describing the Release Rate, Biosystems Engineering, 102, 1, 44-50.
- Zohurian-Mehr, M.J. ve Kabiri, K., 2018. Superabsorbent Polymer Materials: A Review, Iranian Polymer Journal, 17, 6, 451-477.

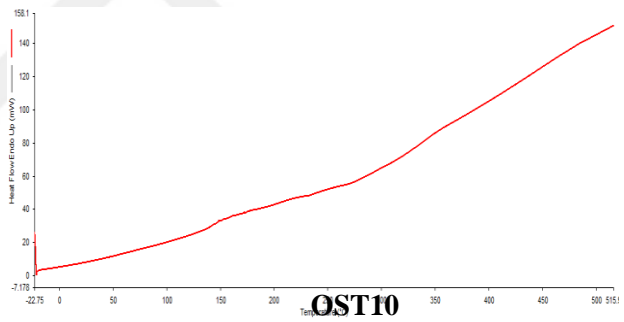
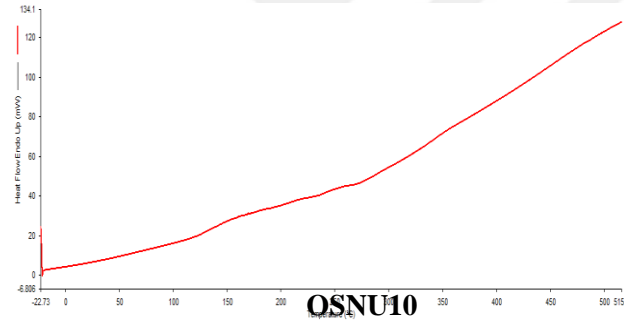
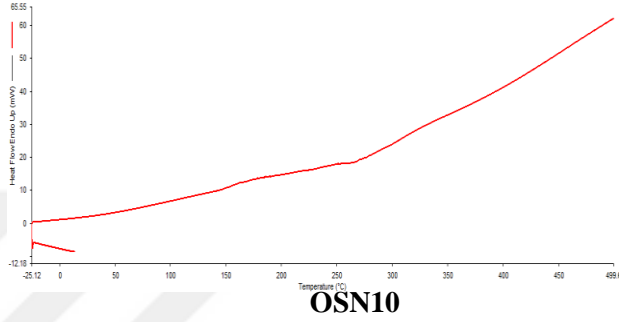
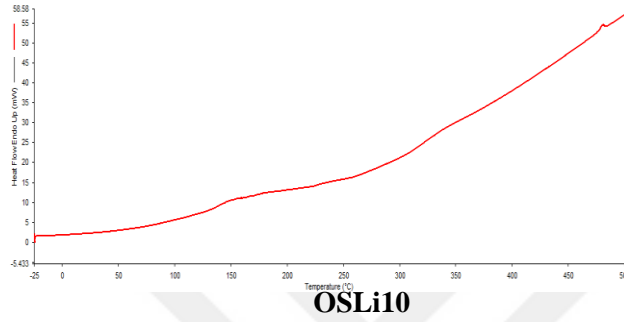
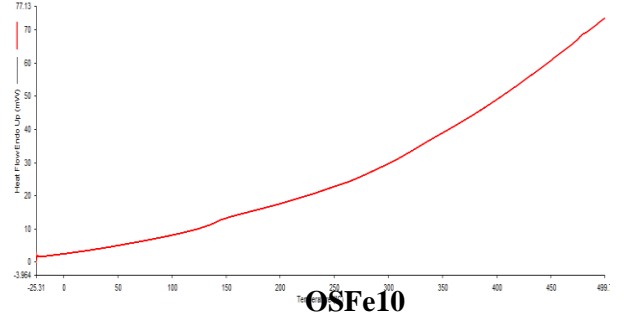
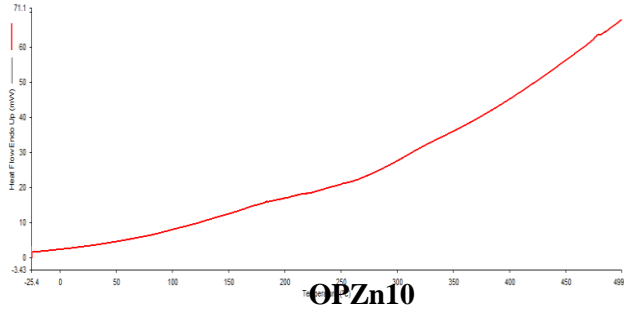
7. EKLER



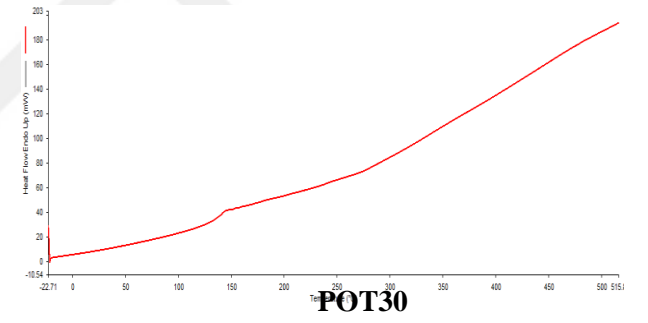
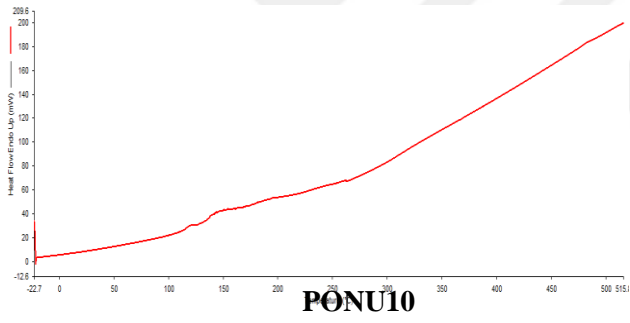
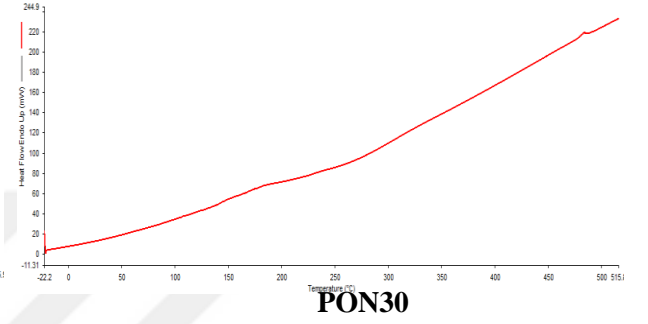
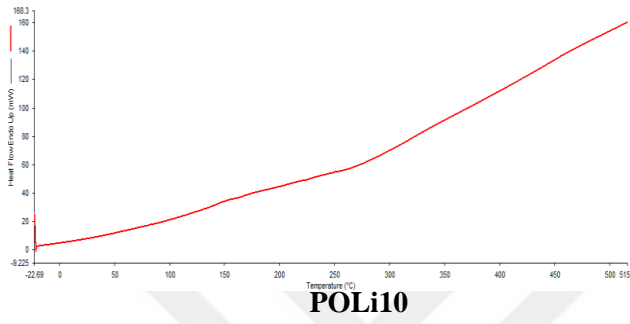
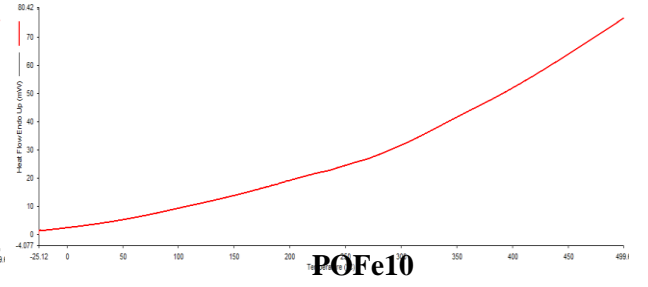
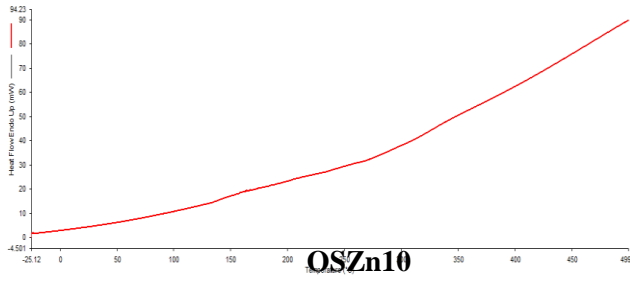
Ek Şekil 1. ECH çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların DSC termal analiz grafikleri



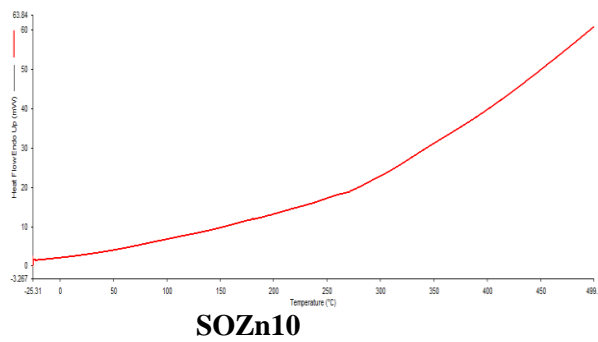
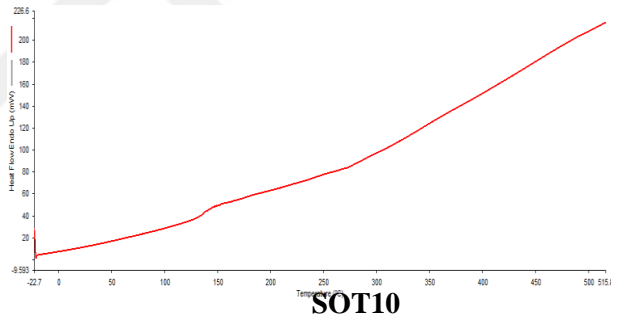
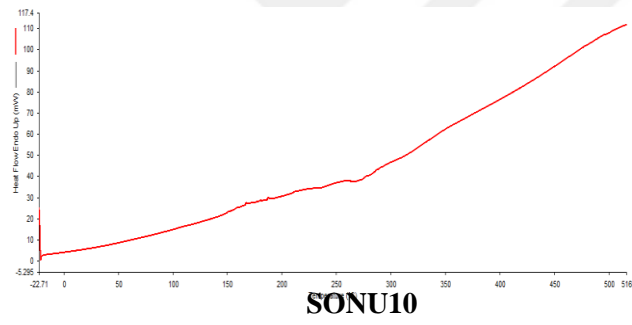
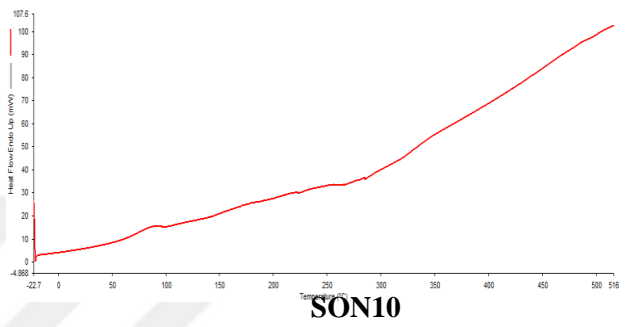
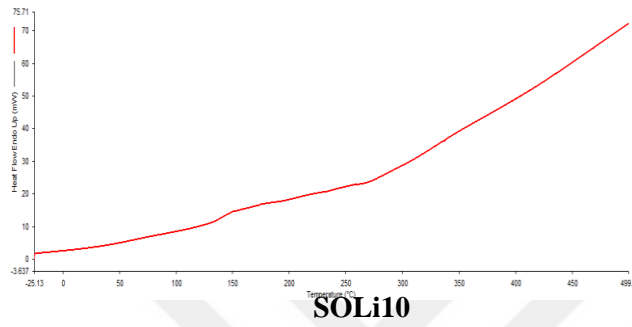
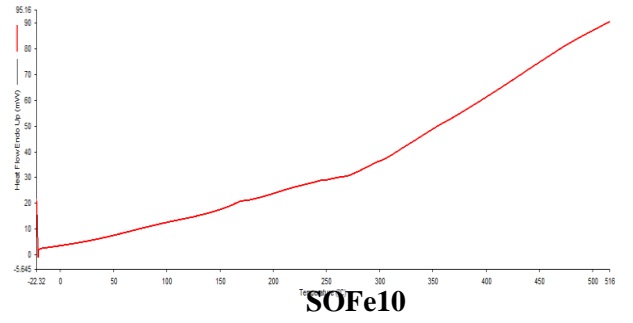
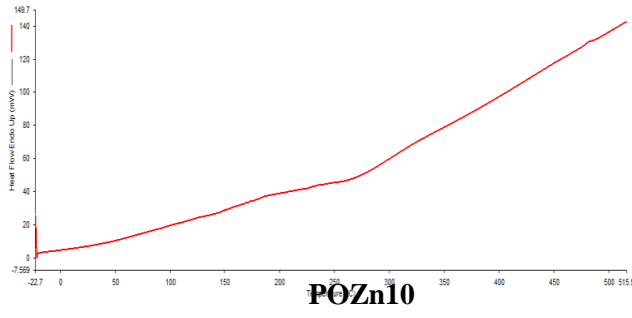
Ek Şekil 1. devamı



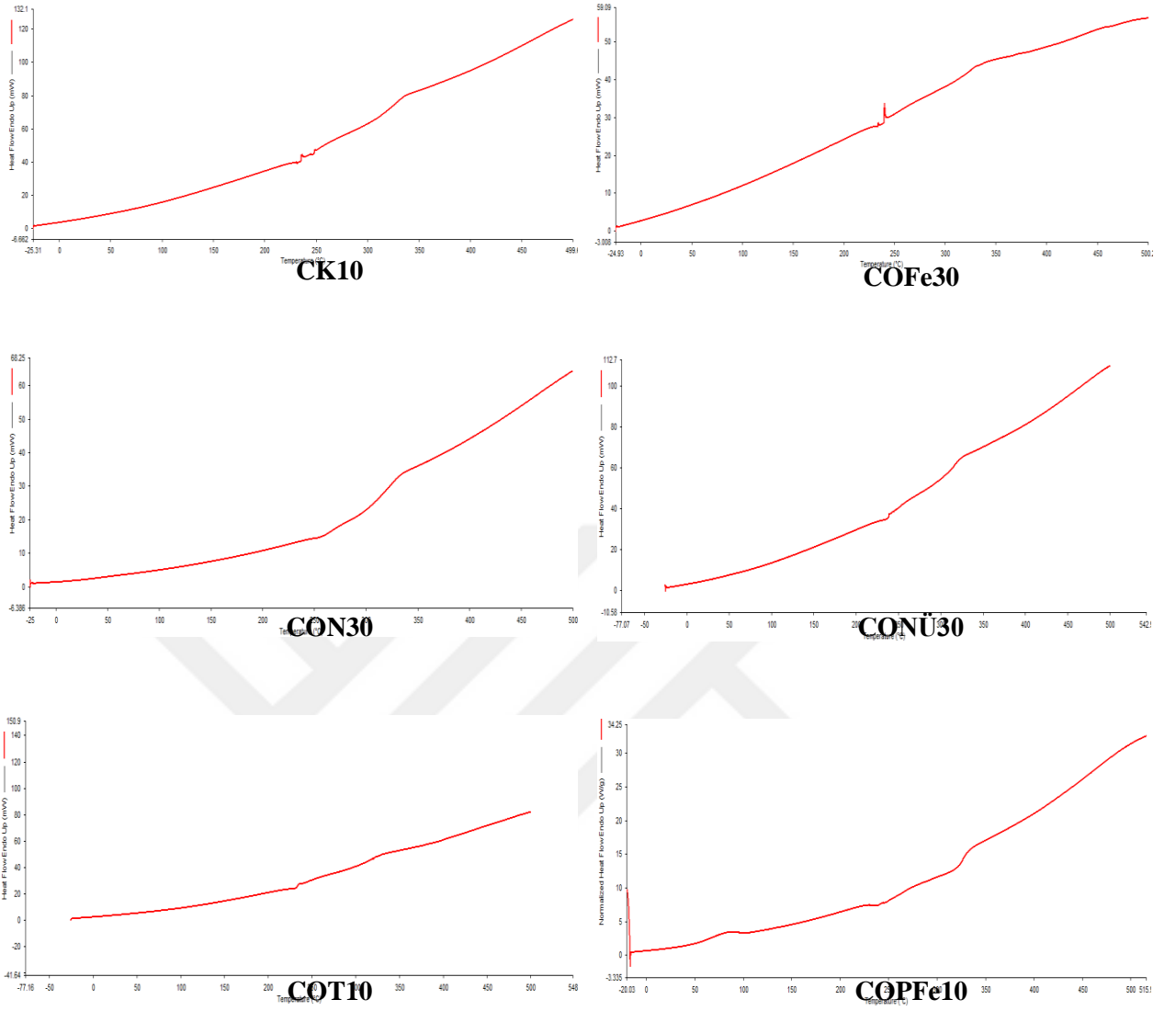
Ek Şekil 1. devamı



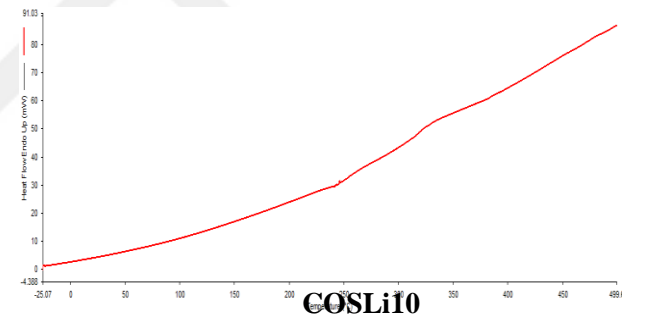
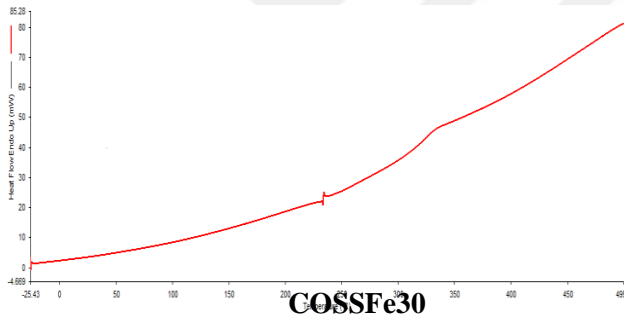
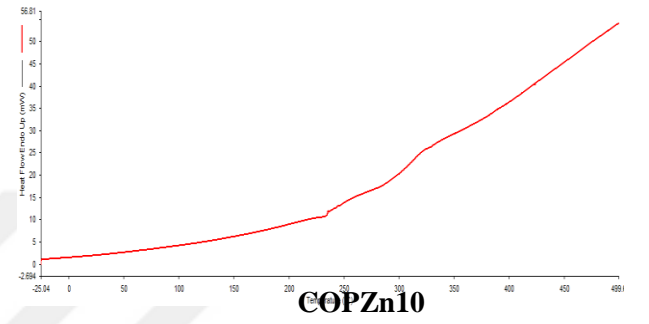
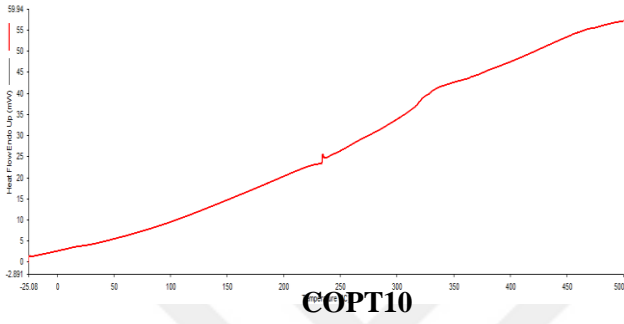
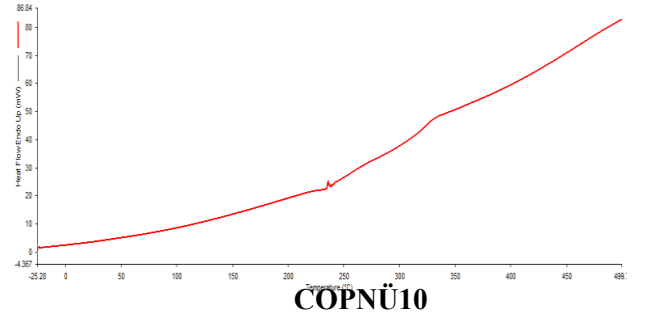
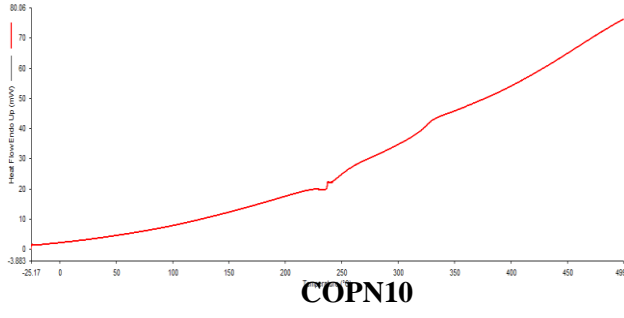
Ek Şekil 1. devamı



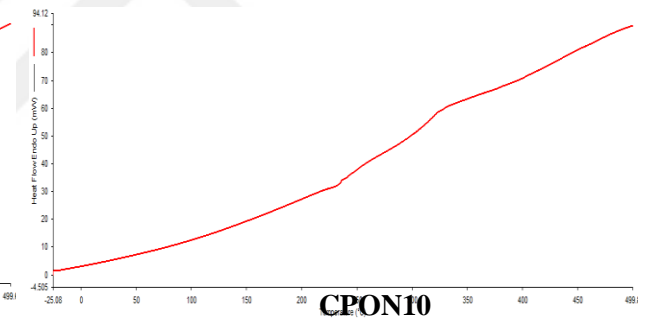
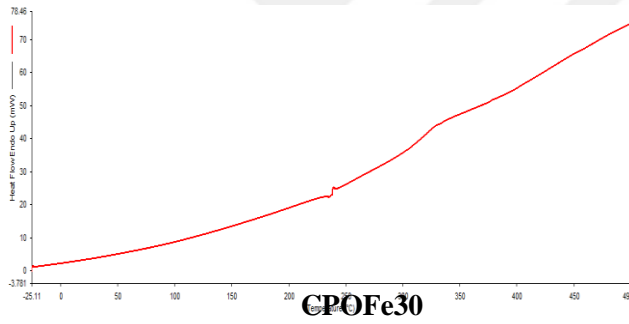
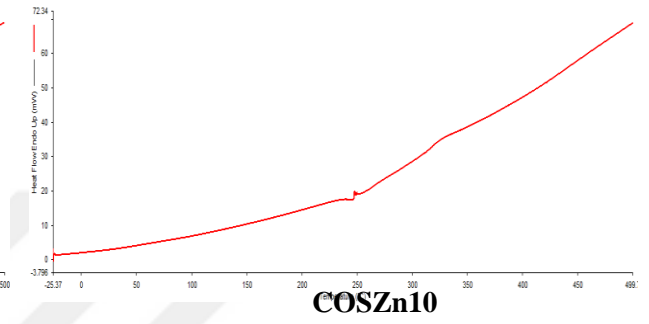
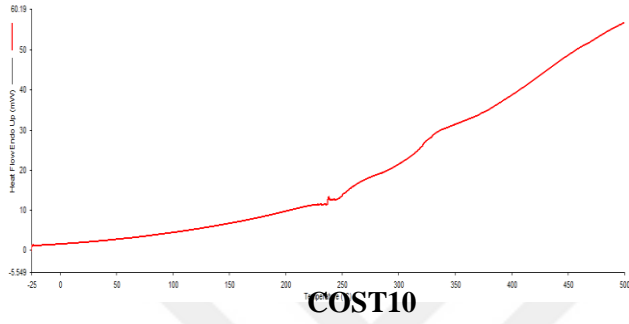
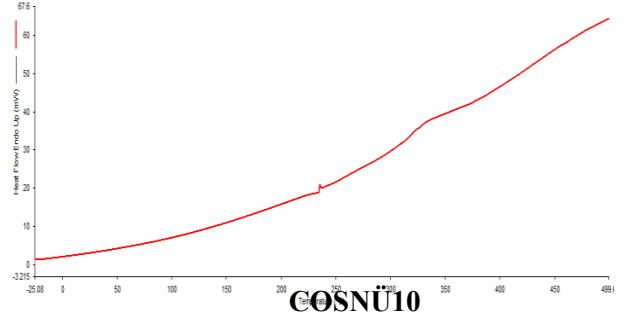
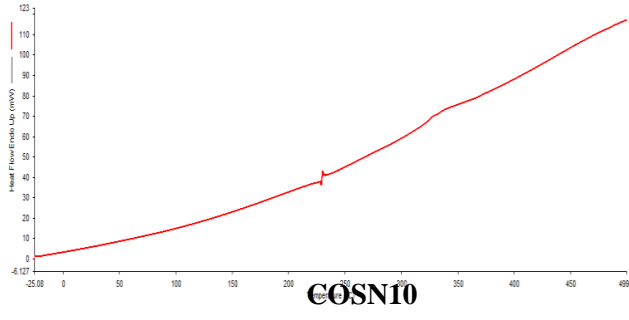
Ek Şekil 1. devamı



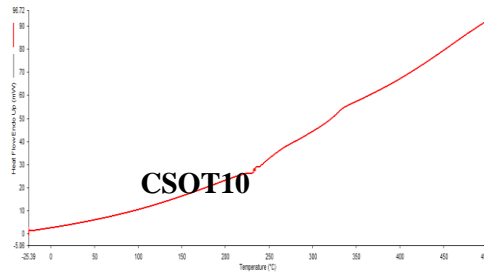
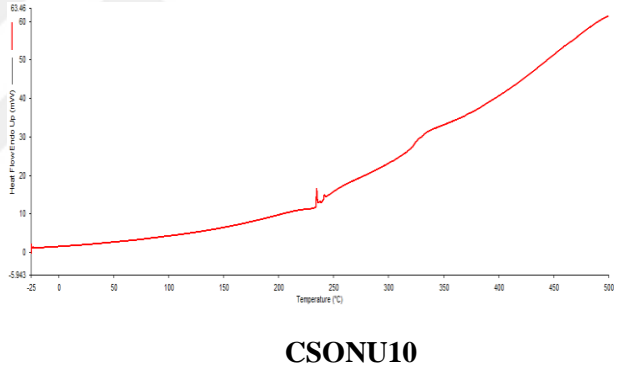
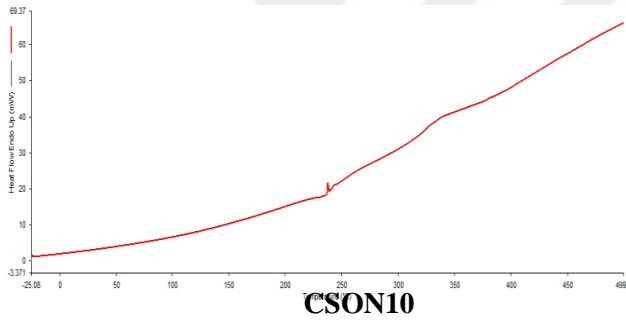
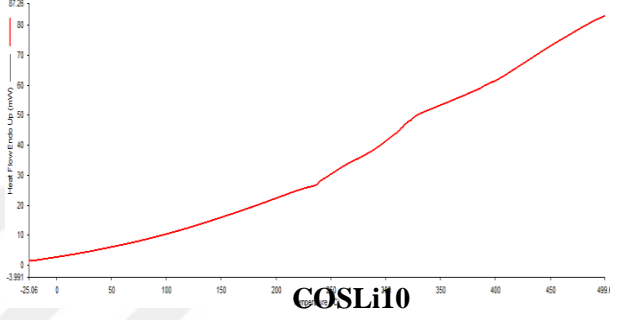
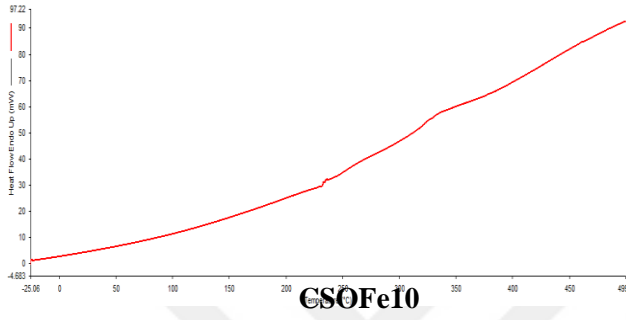
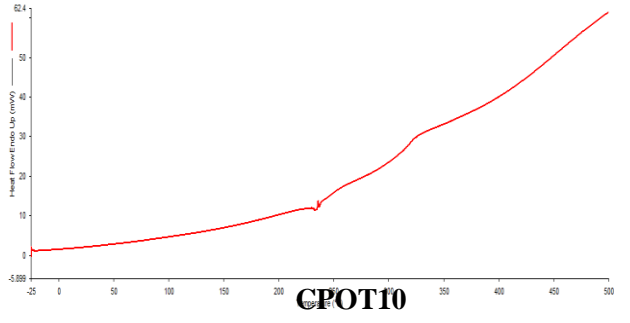
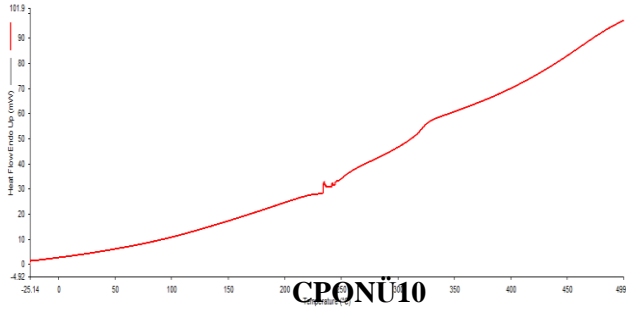
Ek Şekil 2. CA çapraz bağlama yöntemiyle üretilen selülozik SAP'ların DSC termal analiz grafikleri



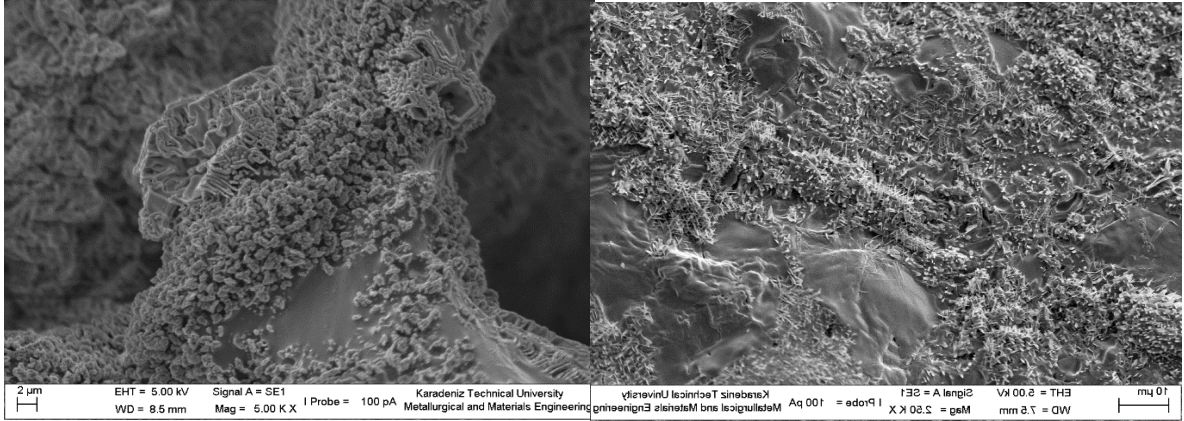
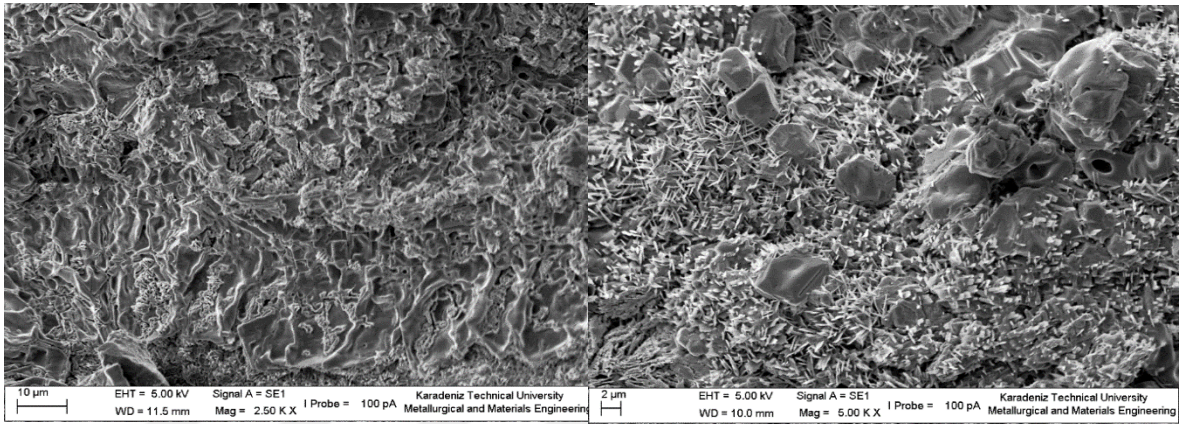
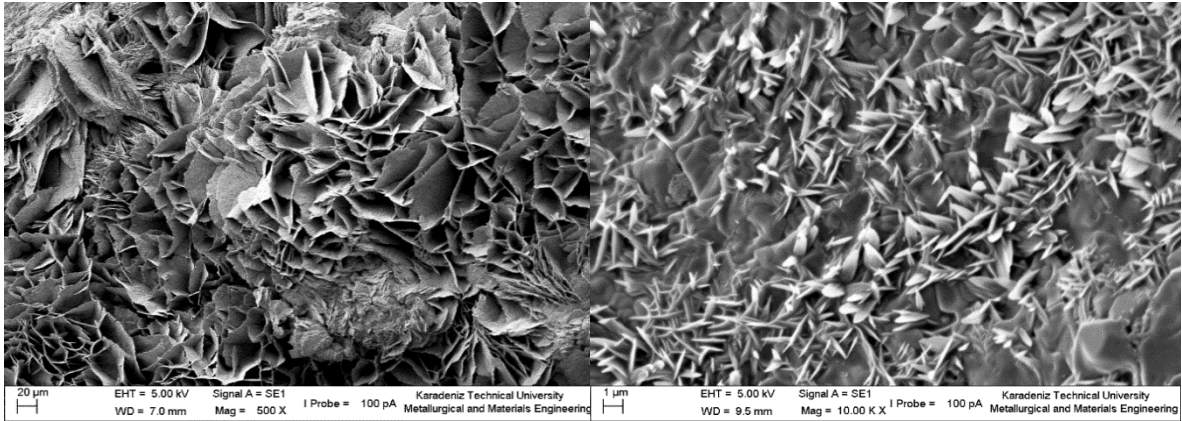
Ek Şekil 2. devamı



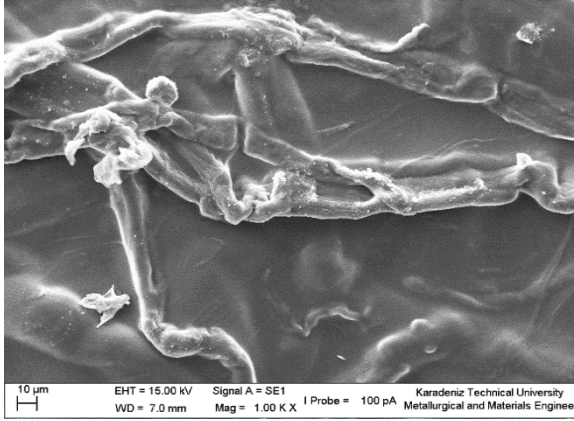
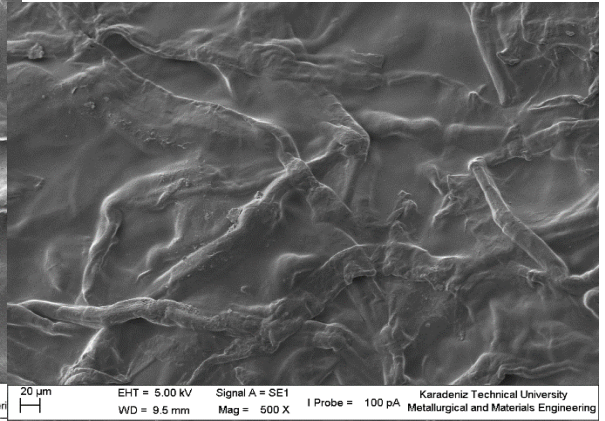
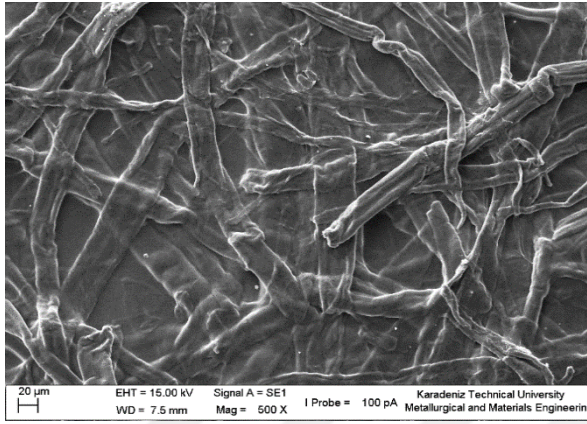
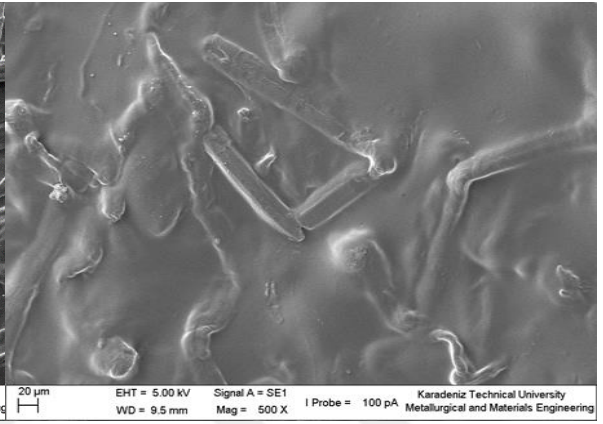
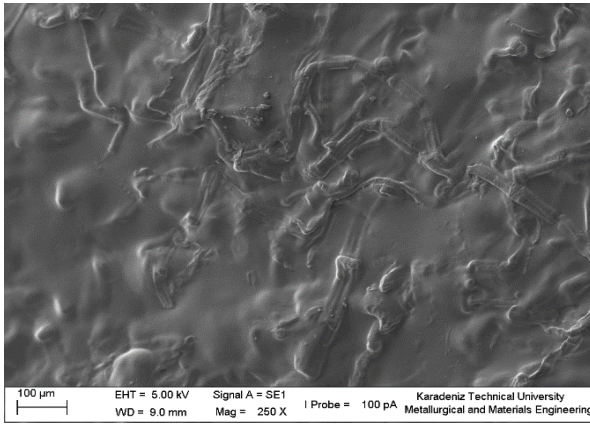
Ek Şekil 2. devamı



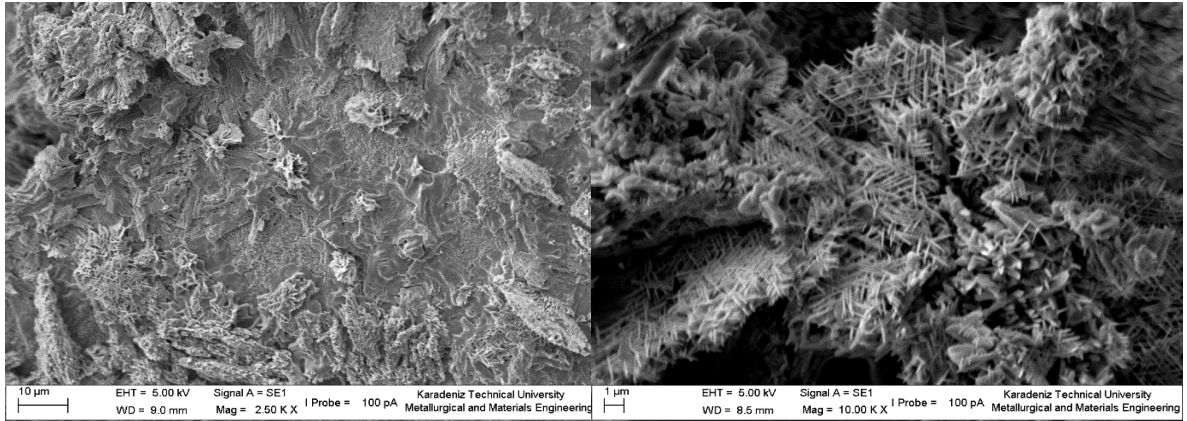
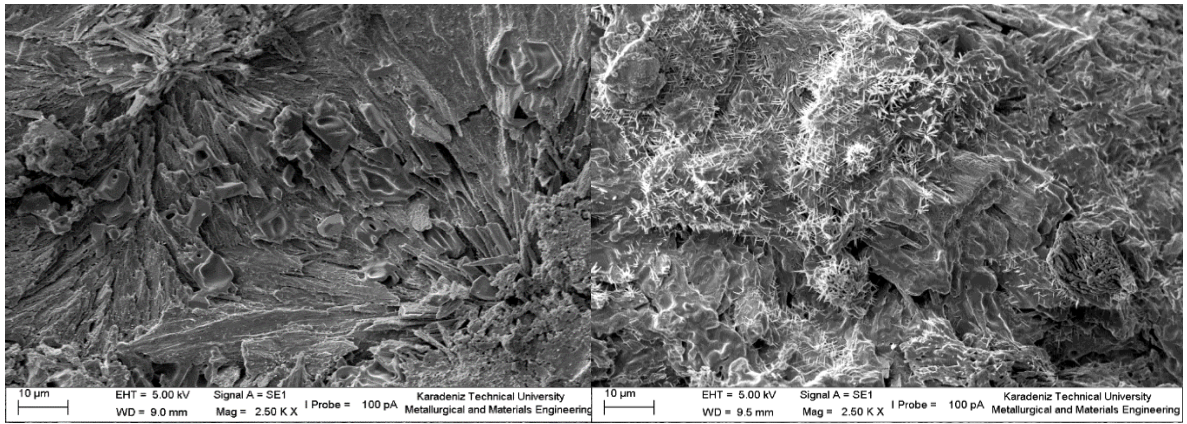
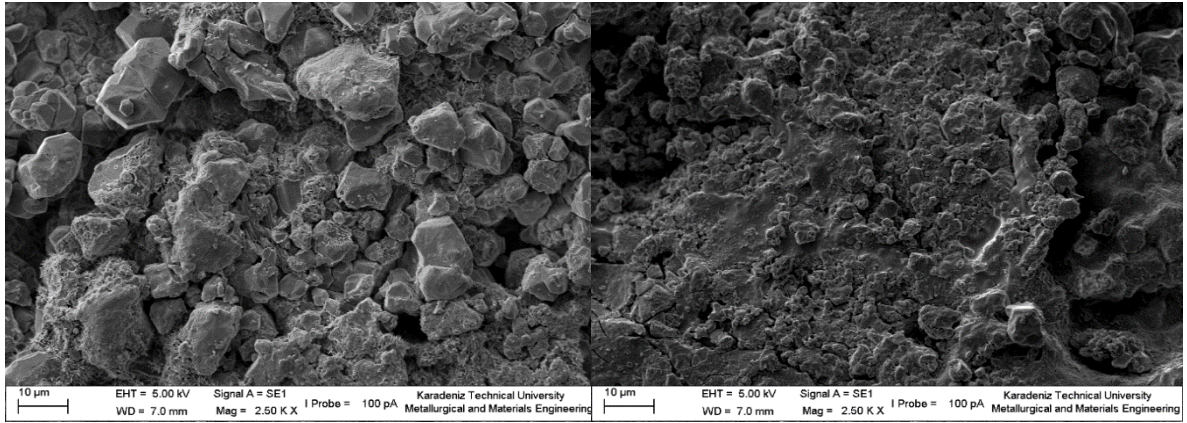
Ek Şekil 2. devamı

**K10****OFe10****OLi10****ON10****ONÜ10****OT10**

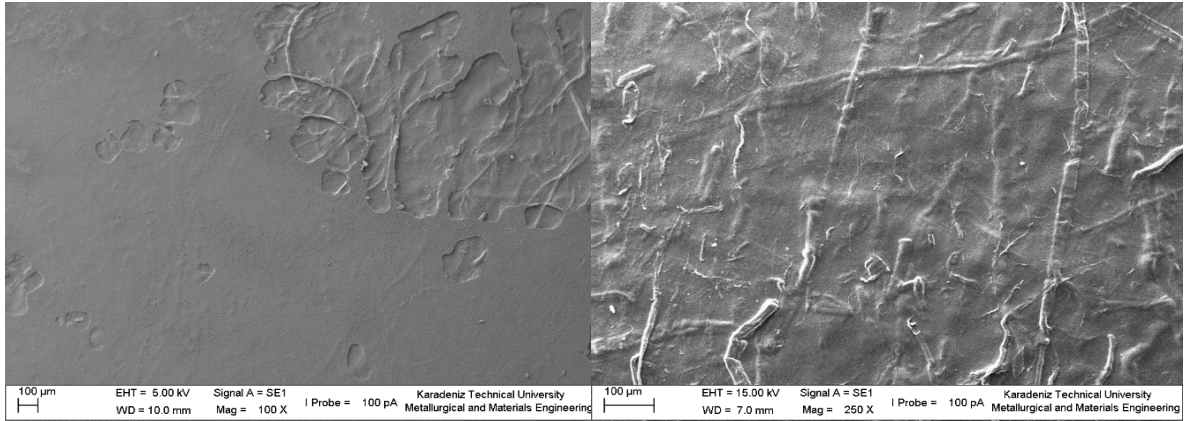
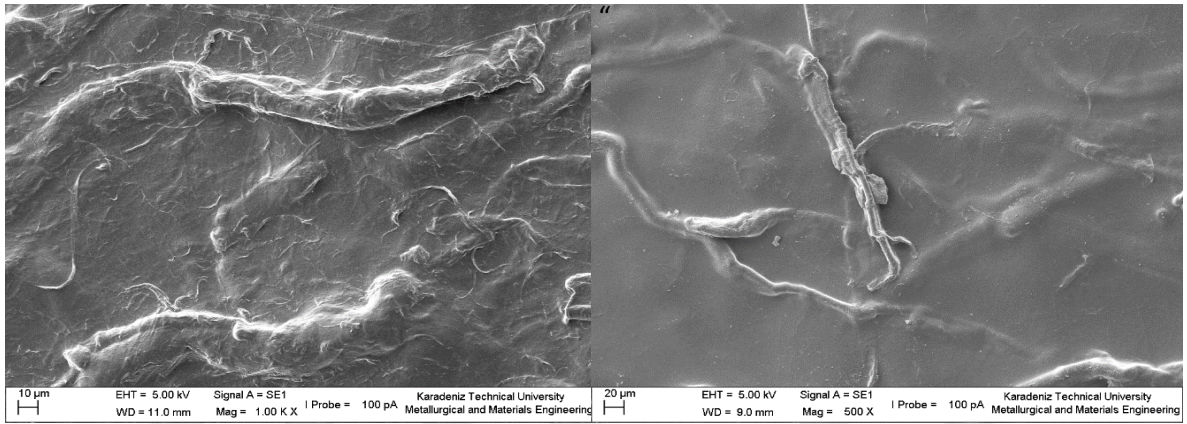
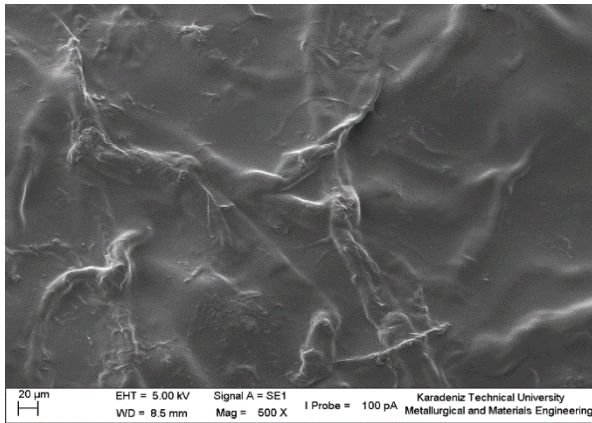
Ek Şekil 3. Kimyasal oksidatif ön işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların SEM görüntüleri (ECH çapraz bağlama)

**CK10****COFe10****CON30****CONU30****COT10**

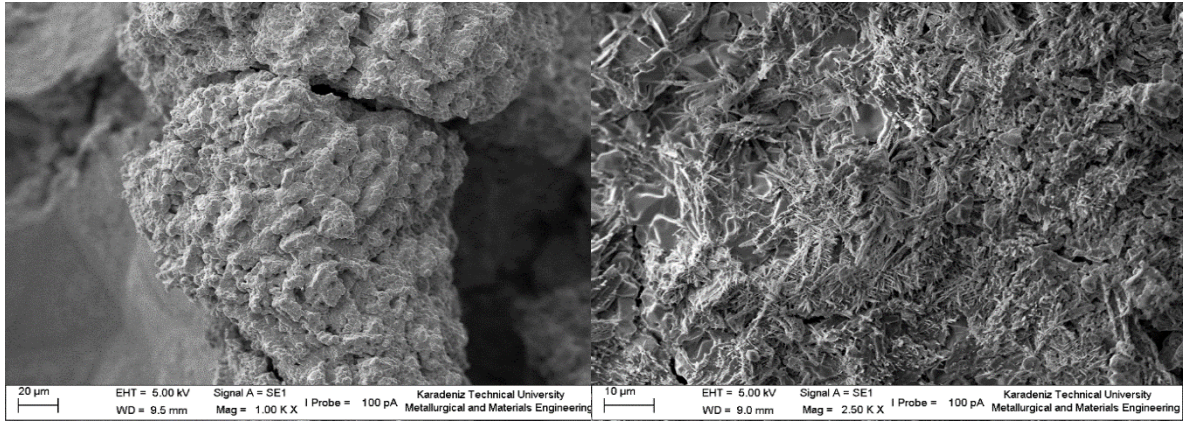
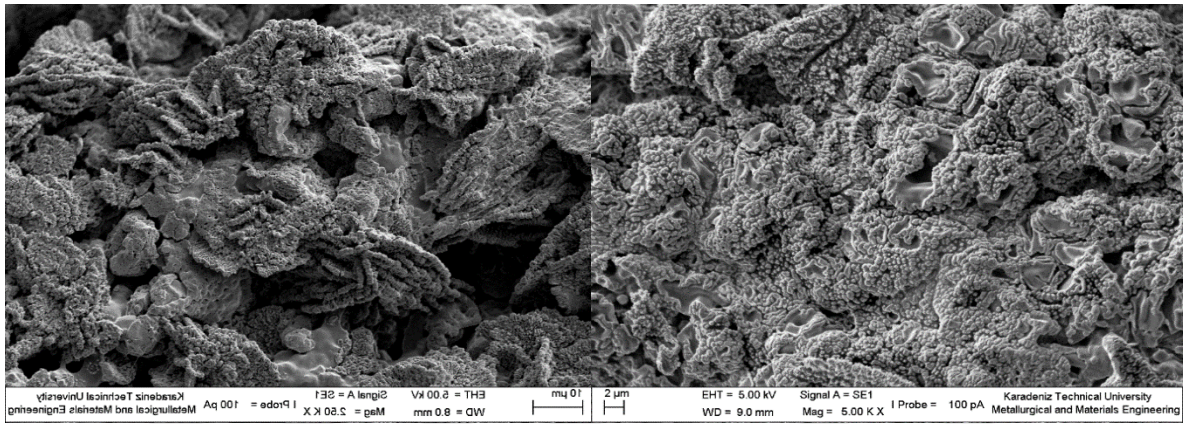
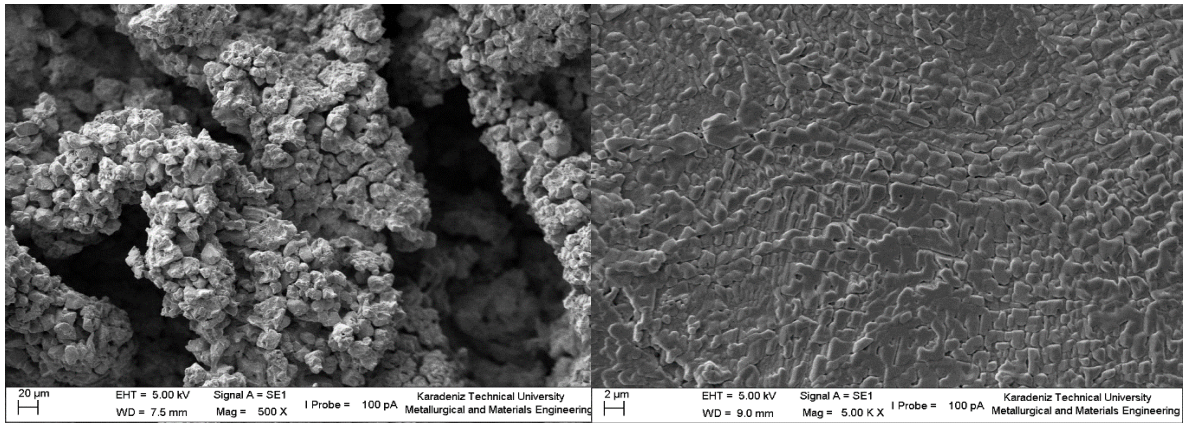
Ek Şekil 4. Kimyasal oksidatif ön işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların SEM görüntüleri (CA çapraz bağlama)

**OPFe10****OPLi10****OPN10****OPNü10****OPT10****OPZn10**

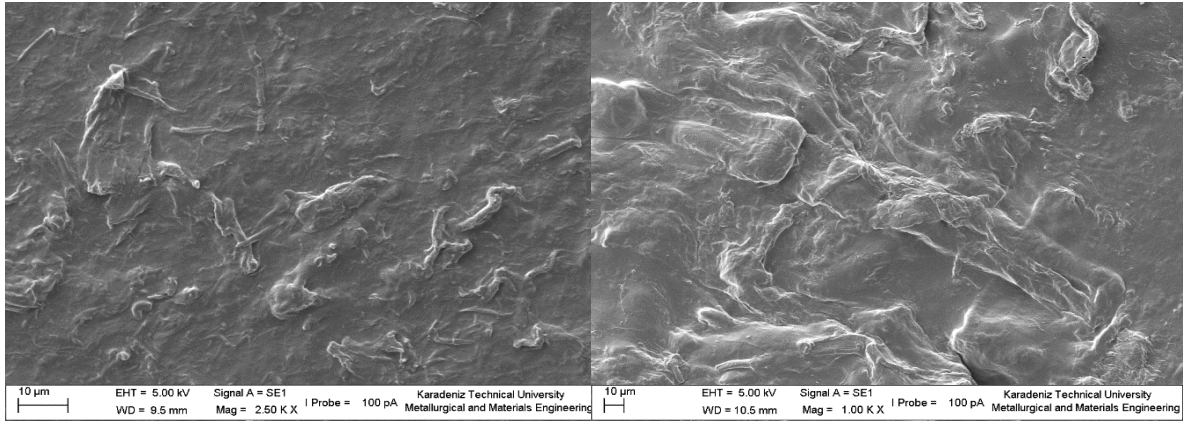
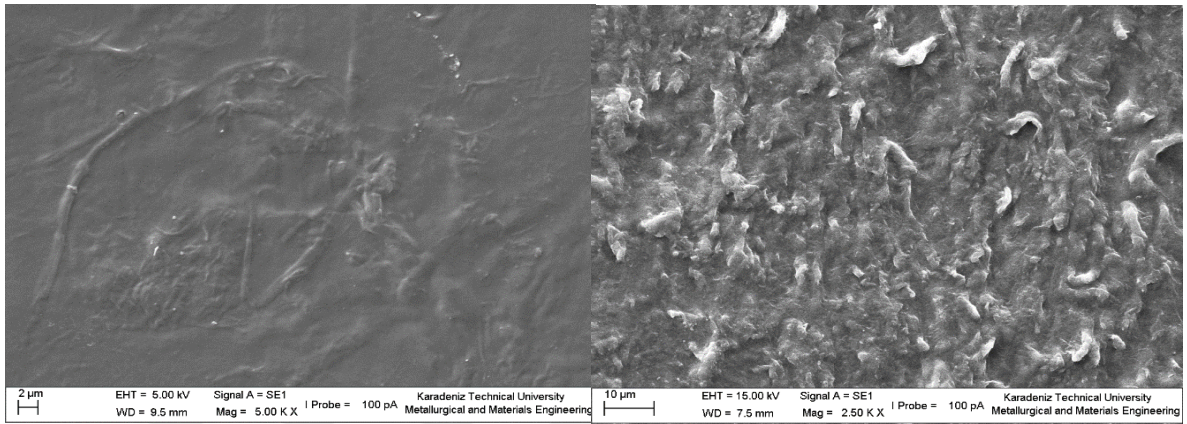
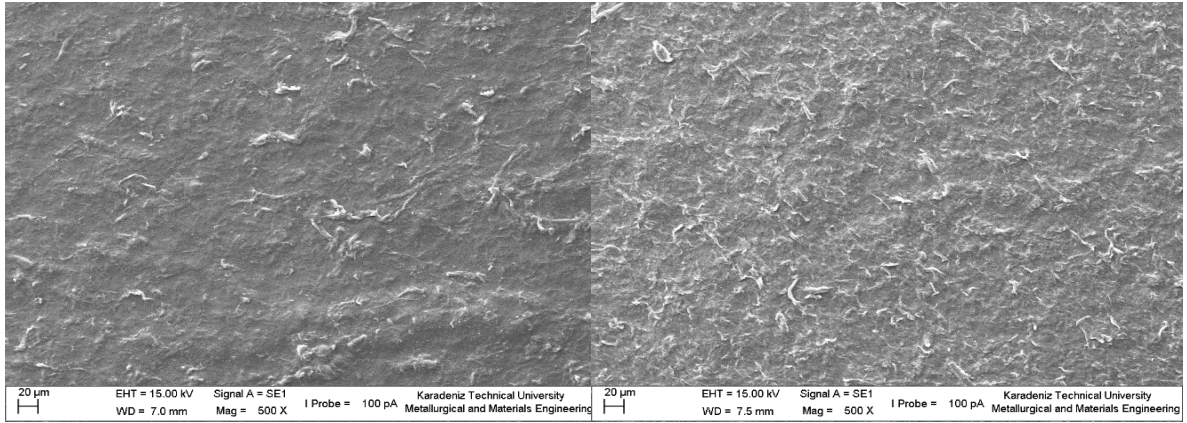
Ek Şekil 5. Kimyasal ön işlem sonrası PFI ile mekanik işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların SEM görüntüleri (ECH çapraz bağlama)

**COPFe30****COPN10****COPNü10****COPT10****COPZn10**

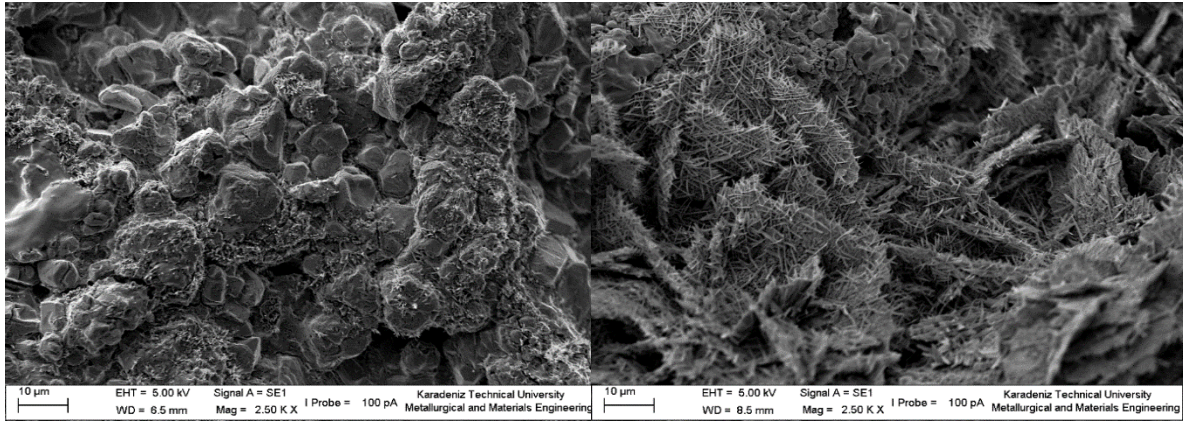
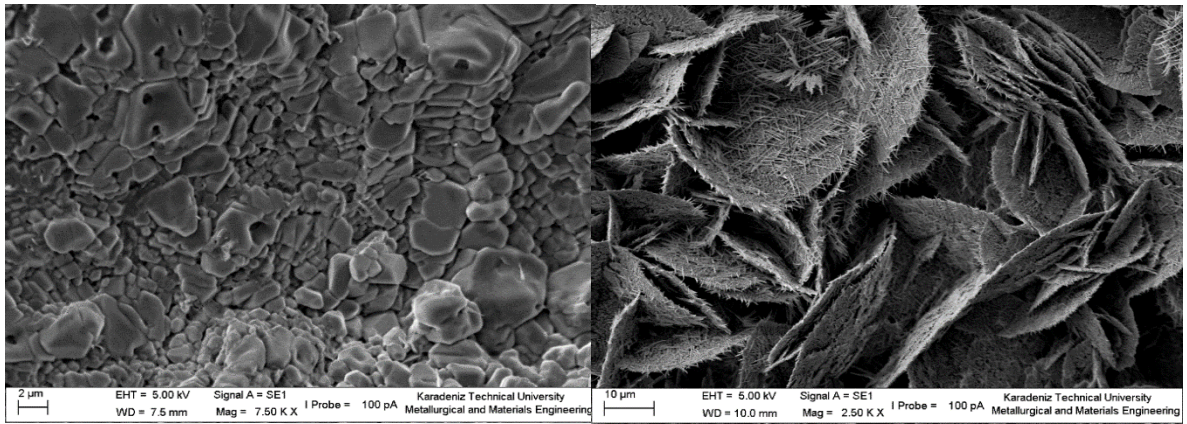
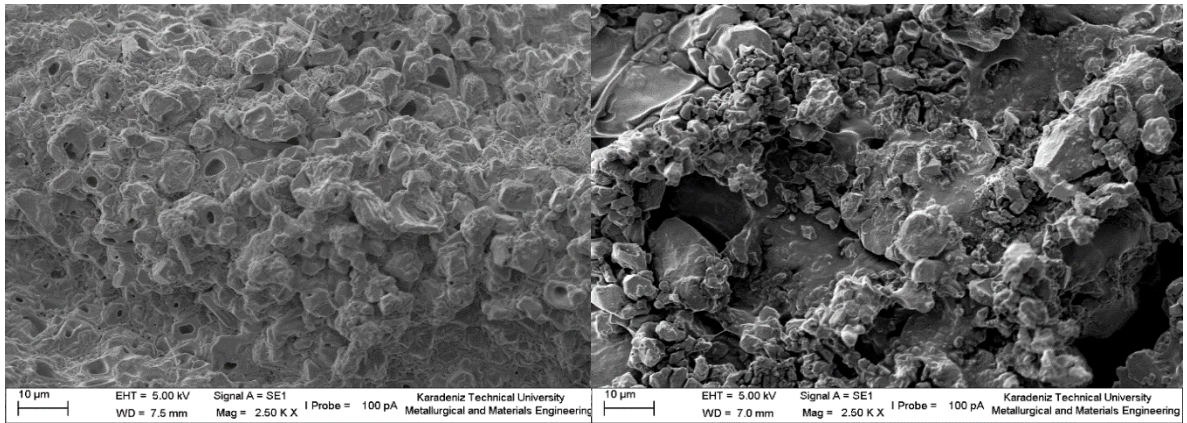
Ek Şekil 6. Kimyasal ön işlem sonrası süpermasscollider ile mekanik işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların SEM görüntüleri (CA çapraz bağlama)

**OSFe10****OSLi10****OSN10****OSNU10****OST10****OSZn10**

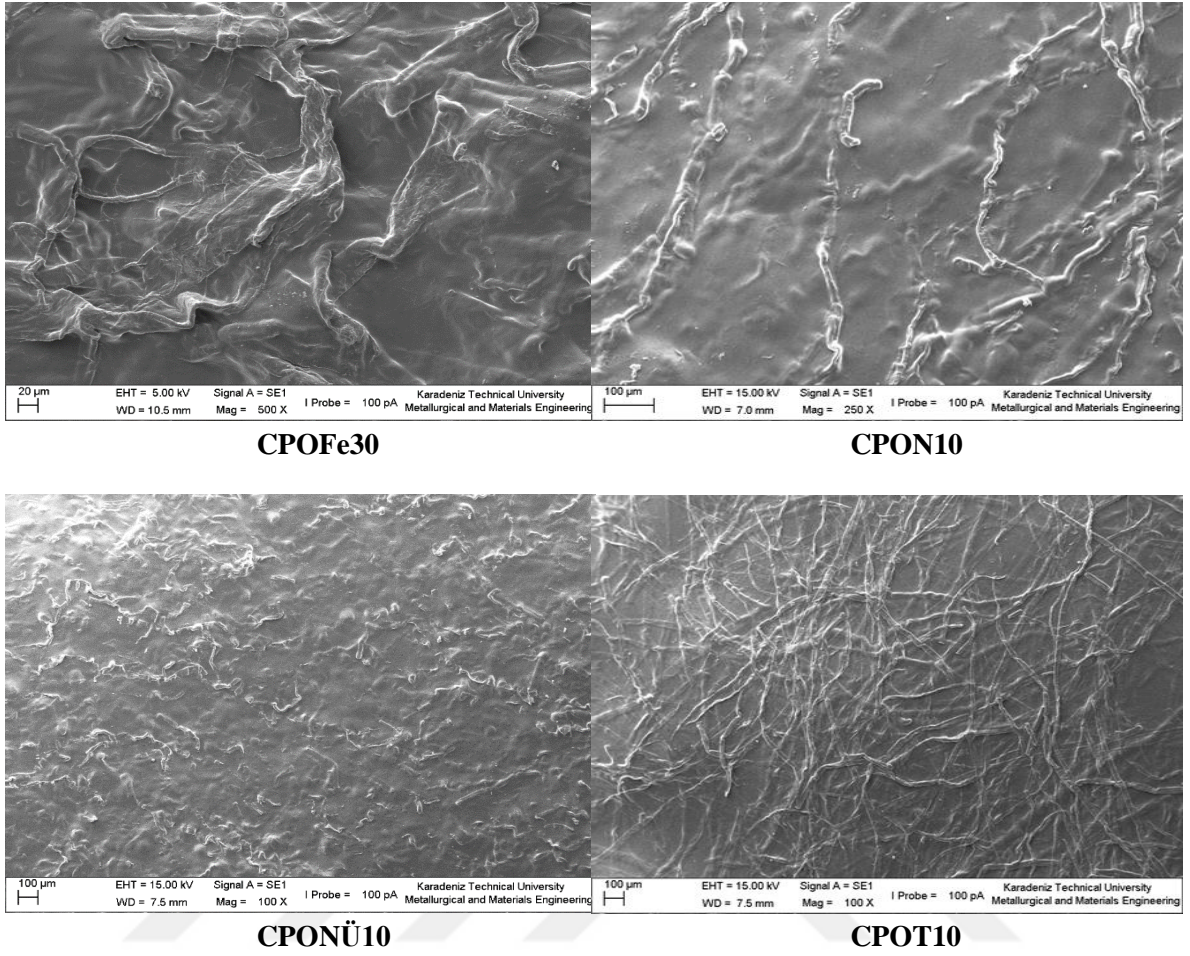
Ek Şekil 7. Kimyasal ön işlem sonrası Süpermasscolloider (Masuko) ile mekanik işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların SEM görüntüleri (ECH çapraz bağlama)

**COSLi10****COSN10****COSNü10****COSZn10****COST10****COSFe30**

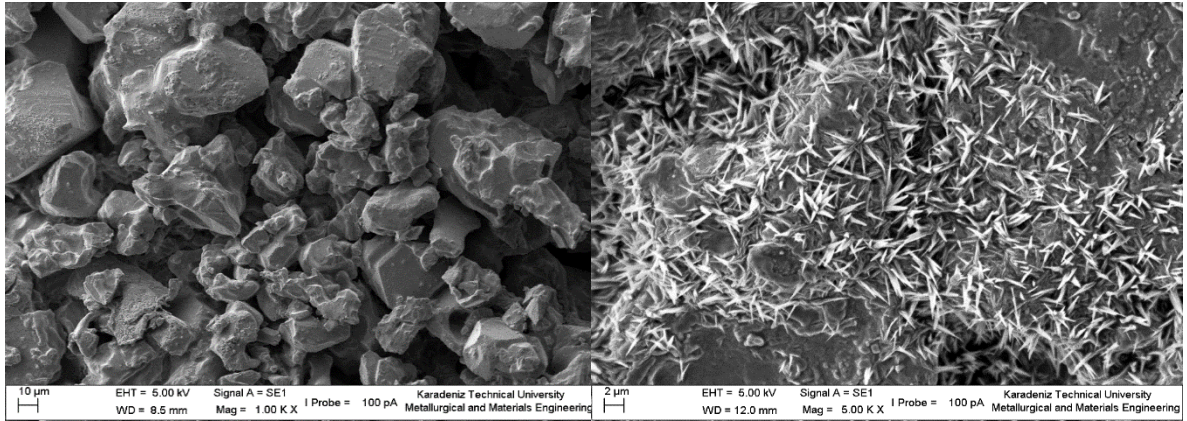
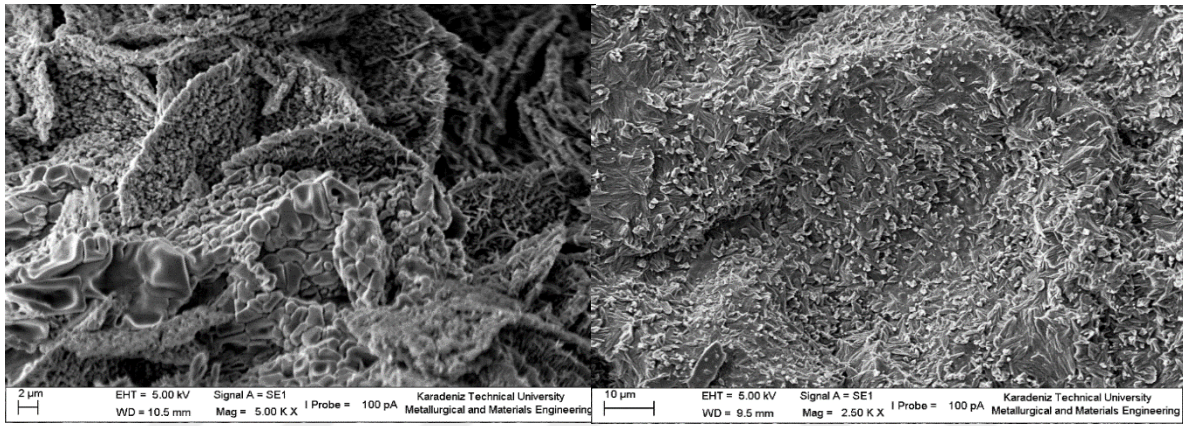
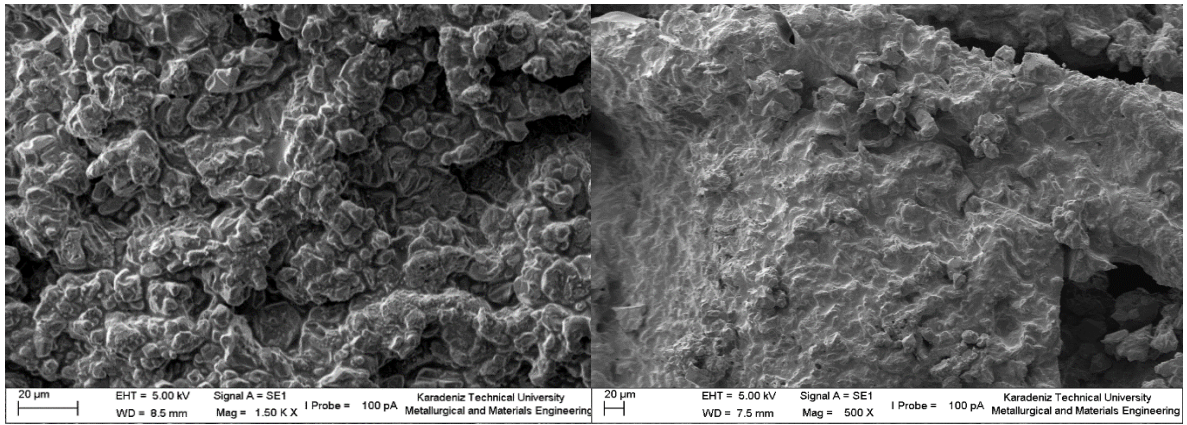
Ek Şekil 8. Kimyasal ön işlem sonrası Süpermasscolloider (Masuko) ile mekanik işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların SEM görüntüleri (CA çapraz bağlama)

**POFe10****POLi10****PON30****POZn10****PONÜ30****POT30**

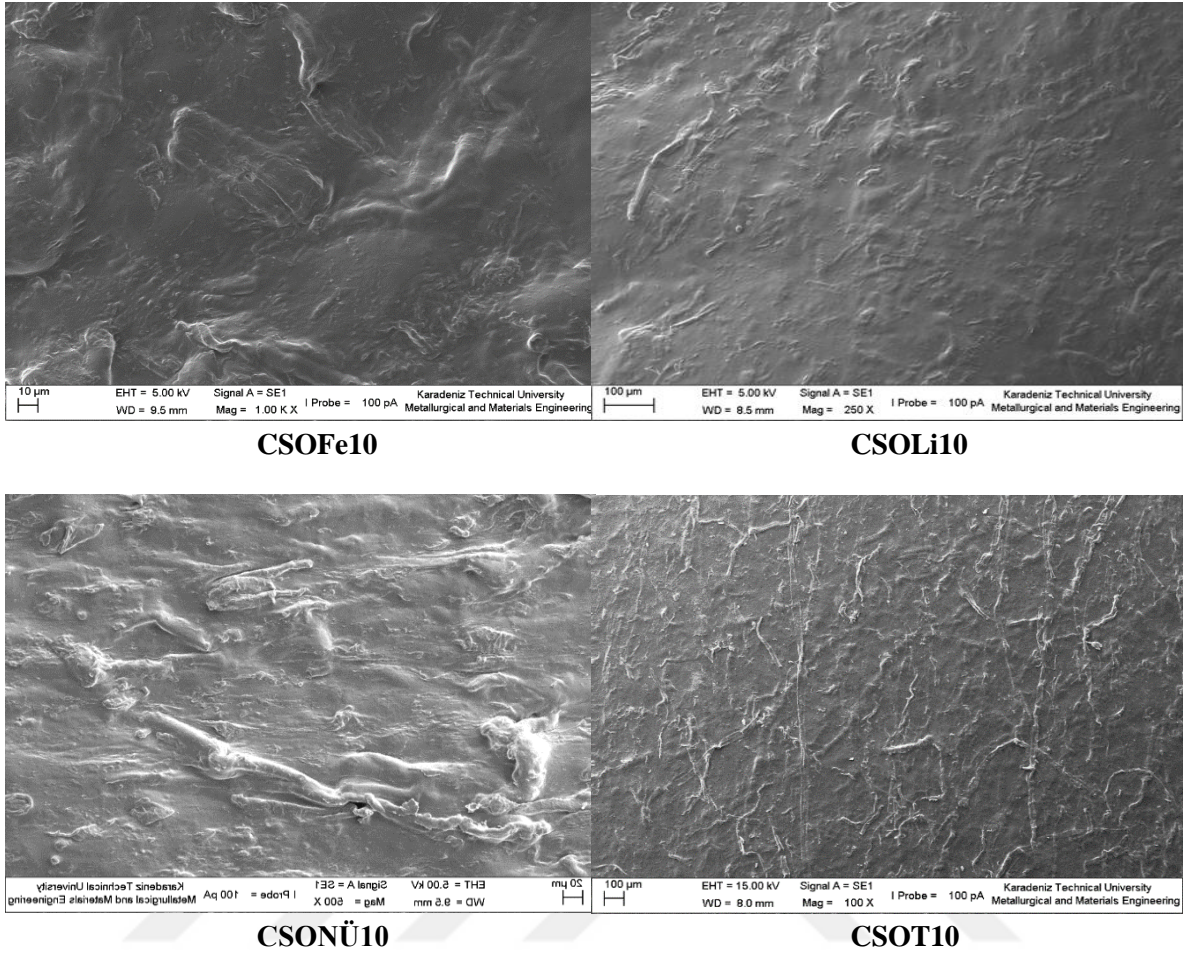
Ek Şekil 9. PFI mekanik ön işlem sonrası kimyasal (oksidatif) işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların SEM görüntüleri (ECH çapraz bağlama)



Ek Şekil 10. PFI mekanik ön işlem sonrası kimyasal (oksidatif) işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların SEM görüntüleri (CA çapraz bağlama)

**SOFe10****SOLi10****SON10****SONÜ10****SOT10****SOZn10**

Ek Şekil 11. Süpermasscollider mekanik ön işlem sonrası kimyasal (oksidatif) işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların SEM görüntüleri (ECH çapraz bağlama)



Ek Şekil 12. Süpermasscollider mekanik ön işlem sonrası kimyasal (oksidatif) işlem görmüş selülozdan üretilen SAP'ların SEM görüntüleri (CA çapraz bağlama)

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Ankara'da doğmuştur. İlk, orta ve lise öğrenimini Ankara'da tamamladı. 2009 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı. Lisans öğrenimini 2013 yılı bahar döneminde tamamladı. 2013 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lif ve Kağıt Teknolojileri Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. 2017 yılında İstanbul ilinin Anadolu Yakası'nda bulunan ARMOR TURKEY firmasında Teknik Satış Mühendisi olarak göreve başladı ve halen bu görevini sürdürmektedir.