

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİF VE KÂĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI**

**ALTI FARKLI YÖNTEMLE SELÜLOZ ASETAT SENTEZİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Orm. End. Müh. Emir ERİŞİR**

**AĞUSTOS 2016  
TRABZON**



**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI**

**ALTI FARKLI YÖNTEMLE SELÜLOZ ASETAT SENTEZİ**

**Emir ERİŞİR**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"DOKTOR (LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ)  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 02 / 08 / 2016**

**Tezin Savunma Tarihi : 29 / 08 / 2016**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA**

**Trabzon 2016**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalında  
Emir ERİŞİR Tarafından Hazırlanan**

**ALTI FARKLI YÖNTEMLE SELÜLOZ ASETAT SENTEZİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 02 /08/2016 gün ve 1663 sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda  
DOKTORA TEZİ  
olarak kabul edilmiştir.**

**Jüri Üyeleri**

**Başkan : Prof. Dr. Mustafa USTA**

.....  
Mustafa Usta

**Üye : Prof. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA**

.....  
Esat Gümüşkaya

**Üye : Prof. Dr. Nurettin YAYLI**

.....  
Nurettin Yaylı

**Üye : Prof. Dr. Mehmet AKGÜL**

.....  
Mehmet Akgül

**Üye : Prof. Dr. Nihat Sami ÇETİN**

.....  
Nihat Sami Çetin

**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ**

**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Ülkemizde selüloz türevlerinin sentezlenmesi üzerine ilk olma özelliğini taşıyan bu çalışmada en önemli doğal polimer olan selülozun organik asit esterlerinden biri olan selüloz asetatın sentezi üzerine çalışılmıştır. Bu çalışmada, altı farklı sentez yöntemi kullanılmış olup, bunlardan ikisi ilk defa literatüre kazandırılmıştır. Bu çalışmanın esas çıkış noktası ise; endüstriyel açıdan en yaygın olarak kullanılan asetik asit yöntemine alternatif yeni yöntemlerin geliştirilebilmesidir. Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 113O252 koduyla desteklenmiş olup, sağladıkları maddi destekten dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi yönden desteğini, sevgisini ve samimiyetini esirgemeyen, bir danışmandan daha çok öz kardeşi gibi davranan ve yaşadığı tüm sıkıntılara rağmen asla güler yüzünü eksik etmeyen tez danışmanım sayın Prof. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA'ya sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışması esnasında laboratuvarlarının kapılarını açan, Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim üyesi, abim sayın Doç. Dr. Ersoy ERİŞİR'e ve Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden sayın Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ'a teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmam süresince değerli görüş ve tavsiyelerini esirgemeyen sayın hocalarım Prof. Dr. Mustafa USTA'ya, Prof. Dr. Nurettin YAYLI'ya, Prof. Dr. Hüseyin KIRCI'ya ve Doç. Dr. Sedat ONDARAL'a ayrıca teşekkür ederim. Tez çalışmam süresince yardımlarından dolayı Arş. Gör. Orçun Çağlar KURTULUŞ'a, Arş. Gör. Sefa DURMAZ'a, Arş. Gör. Uğur ARAS'a, Arş. Gör. Süleyman KUŞTAŞ'a, Lisansüstü öğrencimiz Asena Damla ÇELİK'e ve diğer tüm mesai arkadaşlarıma içtenlikle teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde emeği olan, evden uzakta geçirdiğim 14 yıl boyunca her an yanımdaymış gibi hissettiren canım aileme ve hastalık ve sağlıkta, iyi ve kötü günümde her daim yanımda olan, doktora tezi süresince sıkıntılarımı paylaşan, yükümü hafifleten can yoldaşım Burçin GÜLCÜ'ye sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Emir ERİŞİR  
Trabzon 2016



## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora tezi olarak sunduğum ‘‘Altı Farklı Yöntemle Selüloz Asetat Sentezi’’ 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 kaynakçada 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. 29/08/2016

Emir ERİŞİR

## İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa No</u></b>
ÖNSÖZ .....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET .....	X
SUMMARY .....	XI
ŞEKİLLER TABLOSU .....	XII
TABLolar DİZİNİ.....	XIX
SEMBOLLER DİZİNİ .....	XXII
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Selüloz Asetat .....	4
1.2.1. Selüloz Asetat Hakkında Genel Bilgiler .....	4
1.2.1.1. Selüloz Asetatların İsimlendirilmesi.....	6
1.2.2. Selüloz Asetat Üretim Yöntemleri.....	7
1.2.2.1. Asetik Asit Yöntemi.....	8
1.2.2.2. Metilen Klorür Yöntemi.....	14
1.2.2.3. Heterojenleştirme Yöntemi .....	15
1.2.3. Selüloz Asetat Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	15
1.2.3.1. Selüloz.....	16
1.2.3.1.1. Pamuk.....	18
1.2.3.1.2. Çözünür Odun Hamuru .....	19
1.2.3.1.3. Diğer Selülozik Hammaddeler.....	20
1.2.3.2. Aktivasyon Ortamında Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	21
1.2.3.2.1. Selülozu Çözen Sistemlerde Aktivasyon ve Asetilasyon .....	22
1.2.3.2.2. Selülozu Çözmeyen Sistemlerde Aktivasyon ve Asetilasyon.....	28
1.2.3.3. Katalizör Kullanımı.....	29
1.2.3.4. Selüloz Asetat Sentezi Üzerine Yapılan Diğer Çalışmalar .....	33
1.2.4. Selüloz Asetatın Kullanım Alanları .....	37
1.2.4.1. Film Üretim Teknolojisinde.....	38
1.2.4.1.1. Diasetat Filmleri.....	38

1.2.4.1.2.	Triasetat Filmleri.....	40
1.2.4.2.	Plastik Madde Üretim Teknolojisinde .....	42
1.2.4.3.	Saflaştırma Teknolojisinde .....	44
1.2.4.4.	Tekstil Endüstrisinde.....	47
1.2.4.5.	Selüloz Asetat Ürünlerinin Gelecekteki Potansiyel Kullanım Alanları.....	47
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	49
2.1.	Materyal .....	49
2.2.	Metot .....	49
2.2.1.	Çözünür Hamurun Karakterizasyonu.....	49
2.2.1.1.	Alfa Selüloz Miktarının Belirlenmesi .....	50
2.2.1.2.	Polimerleşme Derecesinin Belirlenmesi .....	50
2.2.1.3.	Alkali Çözünürlük ( $R_{10}$ - $S_{10}$ ve $R_{18}$ - $S_{18}$ ) Değerlerinin Belirlenmesi.....	50
2.2.1.4.	Kristal Yapı Analizi .....	51
2.2.2.	Çözünür Hamura Uygulanan Kimyasal İşlem .....	52
2.2.3.	Selüloz Asetat Sentezleri .....	52
2.2.3.1.	Ön Deneme Çalışmaları .....	52
2.2.3.2.	Asetik Asit Yöntemiyle Gerçekleştirilen Sentezler .....	53
2.2.3.3.	Etil Asetat Yöntemiyle Gerçekleştirilen Sentezler .....	56
2.2.3.4.	Etil Laktat Yöntemiyle Gerçekleştirilen Sentezler .....	57
2.2.3.5.	DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Gerçekleştirilen Sentezler .....	58
2.2.3.6.	Çinko Klorür Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Sentezler .....	60
2.2.3.7.	Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Sentezler .....	61
2.2.4.	Selüloz Asetatın Karakterizasyonu .....	62
2.2.4.1.	Süstitüsyon Derecesi Tayinleri .....	62
2.2.4.1.1.	Titrasyon Metodu.....	62
2.2.4.1.2.	FTIR Spektroskopisi Tekniği.....	63
2.2.4.2.	Serbest Asit Miktarının Tayini.....	64
2.2.4.3.	Kristal Yapı Analizi (XRD Analizi) .....	65
2.2.4.4.	Viskozite Tayini .....	65
2.2.4.5.	Kimyasal Direnç Özelliklerinin Belirlenmesi.....	66
2.2.4.6.	DSC Tekniği İle Termal Özelliklerin Belirlenmesi .....	66
2.2.5.	Selüloz Asetat Filmlerinin Üretimi .....	66
2.2.6.	Selüloz Asetat Filmlerinin Karakterizasyonu .....	67
2.2.6.1.	Su Buharı Geçirgenliğinin Belirlenmesi .....	67

2.2.6.2.	Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi.....	68
2.2.6.3.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi .....	69
2.2.6.4.	UV Geçirgenlik Özelliklerinin Belirlenmesi .....	69
3.	BULGULAR.....	70
3.1.	Çözünür Hamur Analizlerine İlişkin Bulgular.....	70
3.2.	Selüloz Asetat Sentez Yöntemlerine Ait Bulgular.....	72
3.2.1.	Asetik Asit Yöntemine Ait Bulgular.....	72
3.2.2.	Etil Asetat Yöntemine Ait Bulgular.....	75
3.2.3.	Etil Laktat Yöntemine Ait Bulgular.....	79
3.2.4.	DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Gerçekleştirilen Sentezlere Ait Bulgular .....	82
3.2.5.	Çinko Klorür Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Sentezlere Ait Bulgular .....	86
3.2.6.	Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Sentezlere Ait Bulgular.....	88
3.3.	Selüloz Asetat Filmlerine Ait Bulgular.....	91
3.3.1.	Su Buharı Geçirgenliği Özelliği.....	91
3.3.2.	Mekanik Özellikler .....	93
3.3.3.	Yüzey Özellikleri .....	97
3.3.4.	UV Işını Geçirgenliği Özelliği.....	97
4.	İRDELEME .....	100
4.1.	Çözünür Hamura Ait Bilgilerin Değerlendirilmesi.....	100
4.2.	Asetilasyon Sistemlerine Ait Bulguların Değerlendirilmesi.....	105
4.2.1.	Bağlı Asetik Asit Miktarı ve FTIR Analizlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	105
4.2.1.1.	Asetik Asit Yönteminde Sentezlenen Örneklerin Bağlı Asetik Asit İçeriklerine Ait Bulgular .....	105
4.2.1.2.	Etil Asetat Yönteminde Sentezlenen Örneklerin Bağlı Asetik Asit İçeriklerine Ait Bulgular.....	114
4.2.1.3.	Etil Laktat Yönteminde Sentezlenen Örneklerin Bağlı Asetil Asit İçeriklerine Ait Bulgular.....	117
4.2.1.4.	DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Sentezlenen Örneklerin Bağlı Asetik Asit İçeriklerine Ait Bulgular .....	120
4.2.1.5.	Çinko Klorür Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklerin Bağlı Asit İçeriklerine Ait Bulgular .....	123
4.2.1.6.	Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklerin Bağlı Asit İçeriklerine Ait Bulgular .....	125
4.2.2.	Serbest Asit Yüzdesine Ait Bulguların İrdelenmesi .....	126
4.2.2.1.	Asetik Asit Yöntemi ile Sentezlenen Örneklerin Serbest Asit Yüzdelerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	126

4.2.2.2.	Etil Asetat Yöntemi ile Sentezlenen Örneklerin Serbest Asit Yüzdelerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	128
4.2.2.3.	Etil Laktat Yöntemi ile Sentezlenen Örneklerin Serbest Asit Yüzdelerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	130
4.2.2.4.	DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Sentezlenen Örneklerin Serbest Asit Yüzdelerine Ait Bulguların İrdelenmesi .....	132
4.2.2.5.	Çinko Klorür Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklerin Serbest Asit Yüzdelerine Ait Bulguların İrdelenmesi .....	133
4.2.2.6.	Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklerin Serbest Asit Yüzdelerine Ait Bulguların İrdelenmesi .....	134
4.2.3.	Viskozite Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi .....	135
4.2.3.1.	Asetik Asit Yöntemi ile Sentezlenen Örneklerin Viskozitelerine Ait Bulgular ....	135
4.2.3.2.	Etil Asetat Yöntemi ile Sentezlenen Örneklerin Viskozitelerine Ait Bulgular .....	137
4.2.3.3.	Etil Laktat Yöntemi ile Sentezlenen Örneklerin Viskozitelerine Ait Bulgular .....	139
4.2.3.4.	Dmso/Tbaf Çözücü Sisteminde Sentezlenen Örneklerin Viskozitelerine Ait Bulgular.....	140
4.2.3.5.	Çinko Klorür Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklerin Viskozitelerine Ait Bulgular.....	141
4.2.3.6.	Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklerin Viskozitelerine Ait Bulgular.....	142
4.2.4.	XRD Analizlerine Ait Bulguların İrdelenmesi .....	143
4.2.4.1.	Asetik Asit Yöntemi İle Sentezlenen Örneklere Ait Bulgular .....	144
4.2.4.2.	Etil Asetat Yöntemi İle Sentezlenen Örneklere Ait Bulgular .....	146
4.2.4.3.	Etil Laktat Yöntemi İle Sentezlenen Örneklere Ait Bulgular .....	148
4.2.4.4.	DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Sentezlenen Örneklere Ait Bulgular .....	149
4.2.4.5.	Çinko Klorür Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklere Ait Bulgular .....	151
4.2.4.6.	Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklere Ait Bulgular .....	152
4.2.5.	DSC Analizlerine Ait Bulguların İrdelenmesi .....	153
4.2.5.1.	Asetik Asit Yöntemi İle Sentezlenen Örneklerin DSC Analizlerine Ait Bulgular.....	154
4.2.5.2.	Etil Asetat Yöntemi İle Sentezlenen Örneklerin DSC Analizlerine Ait Bulgular.....	156
4.2.5.3.	Etil Laktat Yöntemi İle Sentezlenen Örneklerin DSC Analizlerine Ait Bulgular.....	157
4.2.5.4.	DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Sentezlenen Örneklerin DSC Analizlerine Ait Bulgular.....	159
4.2.5.5.	Çinko Klorür Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklerin DSC Analizlerine Ait Bulgular.....	160



4.2.5.6.	Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklerin DSC Analizlerine Ait Bulgular.....	161
4.2.6.	Kimyasal Çözünürlük Özelliklerine Ait Bulguların İrdelenmesi .....	161
4.2.6.1.	Asetik Asit Yöntemi ile Sentezlenen Örneklere Ait Bulguların İrdelenmesi .....	163
4.2.6.2.	Etil Asetat Yöntemi ile Sentezlenen Örneklere Ait Bulguların İrdelenmesi .....	163
4.2.6.3.	Etil Laktat Yöntemi ile Sentezlenen Örneklere Ait Bulguların İrdelenmesi .....	163
4.2.6.4.	DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Sentezlenen Örneklere Ait Bulguların İrdelenmesi.....	164
4.2.6.5.	Çinko Klorür Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklere Ait Bulguların İrdelenmesi.....	164
4.2.6.6.	Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklere Ait Bulguların İrdelenmesi.....	165
4.3.	Selüloz Asetat Filmlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	165
4.3.1.	Su Buharı Geçirgenliği Özelliğine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	165
4.3.2.	Mekanik Özellik Testine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	169
4.3.3.	Filmlerin Morfolojik Yapılarının İrdelenmesi .....	172
4.3.4.	UV Geçirgenlik Özelliklerinin İrdelenmesi .....	197
5.	SONUÇLAR .....	205
6.	ÖNERİLER.....	210
7.	KAYNAKLAR .....	211
8.	EKLER.....	223
ÖZGEÇMİŞ		

Doktora Tezi

ÖZET

## ALTI FARKLI YÖNTEMLE SELÜLOZ ASETAT SENTEZİ

Emir ERİŞİR

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA  
2016, 223 Sayfa, 59 Ek Sayfa

Selüloz asetat geleneksel olarak Çözelti asetilasyon ve Lif asetilasyon olmak üzere iki yöntemle sentezlenir. Endüstriyel ölçekte en çok kullanılan yöntem olan asetik asit yöntemiyle selüloz asetat sentezi; aktivasyon, asetilasyon, çöktürme ve yıkama olmak üzere dört kademededir yapılmaktadır. Ancak aktivasyon ve asetilasyon kademesinde kullanılan kimyasal maddeler, serbest asetik asit içeriği yüksek ürünler elde edilmesine ve sistemin yüksek asiditesi sebebiyle selüloz zincirlerinde degradasyon meydana gelir. Bu tez çalışması kapsamında; sözü edilen sorunları en az düzeye indirmek için Asetik asit (Kontrol), Etil asetat, Etil laktat yöntemleri ile asetilasyon, Çinko klorür veya Potasyum Asetat katalizörlüğünde asetilasyon ve DMSO/TBAF çözücü sisteminde vinil asetat ile transesterleştirme olmak üzere 6 farklı yöntem ile selüloz asetat sentezlenmiş; sentezlenen selüloz asetatların ve bu asetatlardan üretilen filmlerin özellikleri incelenmiştir. Literatürde daha önce rastlanmayan Etil asetat ve Etil laktat yöntemleri ilk defa bu tez çalışması kapsamında geliştirilmiştir. Asetik asit yönteminde % 15 civarında olan serbest asit içeriği Etil asetat yönteminde % 10; Etil laktat yönteminde ise % 6,5 civarına kadar düşürülebilmektedir. Etil asetat yöntemi ile oda sıcaklığı ve % 1 katalizör oranında gerçekleştirilen sentez sonucunda 2,32 SD değeri elde edilmiştir. Etil asetat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin yapısının Asetik asit yöntemiyle üretilen selüloz asetat filmlerine oranla daha az gevrek olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Selüloz asetat, Etil asetat, Etil laktat, Film üretimi

PhD. Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS OF CELULOSE ACETATES BY SIX DIFFERENT METHODS

Emir ERISIR

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Fiber and Paper Technology Program  
Supervisor: Prof. Esat GUMUSKAYA  
2016, 223 Pages, 59 Appendix

Cellulose acetate is synthesized by two different methods; solution acetylation and fibrous acetylation. Having been the most used method for production of cellulose acetate, the acetic acid method is carried out in four steps: activation, acetylation, precipitation and washing steps. The chemicals used in activation and acetylation stages, however, cause products with high free acidity. Also, polymerisation degrees of cellulose and cellulose acetate were decreased because of the high acidity in acetylation medium. In this thesis, to diminish the problems arising from acetic acid process, cellulose acetates were synthesized by six different methods: Acetic acid method (control), Ethyl acetate method, Ethyl lactate method, Zinc chloride or Potassium acetate catalyzed acetylation and transesterification by vinyl acetate in DMSO/TBAF. Then, synthesized cellulose acetates were characterized by standard test methods and used in the production of cellulose acetate films too. Ethyl acetate and lactate processes, which were not found in the literature before, were developed within the scope of this study. Free acidity amount of cellulose acetate produced by acetic acid method was 15%; while the amount of free acidity was diminished by ethyl acetate method and ethyl lactate to 10% and 6.5% respectively. In the room temperature and with 1% amount of catalyst, cellulose acetate (DS: 2.32) was synthesized by ethyl acetate method. On the other hand, the texture of cellulose acetate film produced from ethyl acetate method was less brittle than those of acetic acid method.

**Key Words:** Cellulose acetate, Ethyl acetate, Ethyl lactate, Film production

## ŞEKİLLER TABLOSU

Şekil 1.	Sellobioz, Sellobiozun Yapısı, Sahip Olduğu Reaktif Noktaları ve Reaktif Noktalarda Gerçekleştirilebilecek Potansiyel Kimyasal Modifikasyonlar.....	3
Şekil 2.	Endüstriyel Ölçekli Selüloz Asetat Üretimi .....	9
Şekil 3.	Asetilasyon Ortamında Sülfürik Asit Moleküllerinin Selülozik Lifler Üzerine Adsorpsiyonunun Sembolik Gösterimi.....	30
Şekil 4.	Selüloz Diasetat Filmleri Üreten Bir Firmaya Ait Üretim Yöntemi.....	39
Şekil 5.	Polarize Katman Yapısı İçerisinde Selüloz Triasetat Film Uygulaması .....	41
Şekil 6.	Selüloz Triasetat Filmlerinin Görüntü Dengeleyici Olarak Kullanımı.....	41
Şekil 7.	Selüloz Triasetat Filmlerinin TFT-LCD Ekranlarda Kullanımı .....	42
Şekil 8.	Desalinasyon İşleminde Su ile Tuzun Osmotik Basınç Yardımıyla Selüloz Asetat Membranları Kullanılarak Ayrılması .....	46
Şekil 9.	Asetik Asit Yönteminde Aktivasyon Kademesi Uygulaması.....	53
Şekil 10.	Asetik Asit Yönteminde Asetilasyon Kademesinin Temsili Gösterimi ve Reaksiyon Süresince Liflerin Asetilasyon Ortamında Çözünmesi.....	54
Şekil 11.	Asetik Asit Yönteminde Reaksiyonun Sonunda Yapılan İşlemlere Ait Görseller .....	55
Şekil 12.	Asetik Asit Yöntemiyle Gerçekleştirilen Asetilasyon Reaksiyonunun Ardından Elde Edilen Yaş Haldeki Ürün .....	56
Şekil 13.	Çinko Klorür Katalizörlüğünde Selüloz Asetat Sentez Sürecine Ait Görüntüler.....	61
Şekil 14.	Selüloz Asetat Filmi Üretim İş Akışı.....	67
Şekil 15.	Su Buharı Geçirgenliği Testi İçin Kullanılan Sistem .....	67
Şekil 16.	%10'luk Alkali Ekstraksiyonu ile İşlem Gören ve Selüloz Asetat Üretiminde Kullanılan Modifiye Edilmiş Çözünür Hamur Örneğine Ait FTIR Analizi Grafiği .....	71
Şekil 17.	%10'luk Alkali Ekstraksiyonu ile İşlem Gören ve Selüloz Asetat Üretiminde Kullanılan Modifiye Edilmiş Çözünür Hamur Örneğine Ait X-Ray Diffraksiyonu Grafiği.....	71
Şekil 18.	Asetik Asit Yöntemiyle 20°C Sıcaklıkta Sentezlenmiş Selüloz Asetatların FTIR Cihazından Elde Edilen Analiz Sonuçları.....	73
Şekil 19.	Asetik Asit Yöntemiyle 40°C Sıcaklıkta Sentezlenmiş Selüloz Asetatların FTIR Cihazından Elde Edilen Analiz Sonuçları.....	74
Şekil 20.	Etil Asetat Yöntemiyle 20°C Sıcaklıkta Sentezlenmiş Selüloz Asetatların FTIR Cihazından Elde Edilen Analiz Sonuçları.....	77

Şekil 21.	Etil Asetat Yöntemiyle 40°C Sıcaklıkta Sentezlenmiş Selüloz Asetatların FTIR Cihazından Elde Edilen Analiz Sonuçları.....	77
Şekil 22.	Etil Laktat Yöntemiyle 20°C Sıcaklıkta Sentezlenen Selüloz Asetatların FTIR Cihazından Elde Edilen Analiz Sonuçları.....	80
Şekil 23.	Etil Laktat Yöntemiyle 40°C Sıcaklıkta Sentezlenen Selüloz Asetatların FTIR Cihazından Elde Edilen Analiz Sonuçları.....	81
Şekil 24.	DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Fosfat Tuz Karışımı Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetatların FTIR Cihazından Elde Edilen Analiz Sonuçları.....	84
Şekil 25.	DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Potasyum Karbonat Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetatların FTIR Cihazından Elde Edilen Analiz Sonuçları.....	84
Şekil 26.	Çinko Klorür Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetatların FTIR Cihazından Elde Edilen Analiz Sonuçları .....	87
Şekil 27.	Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetatların FTIR Cihazından Elde Edilen Analiz Sonuçları .....	90
Şekil 28.	20°C Sıcaklıkta Asetik Asit Yöntemiyle Sentezlenen Selüloz Asetatlardan Üretilen Filmlerin Çekme Dirençlerindeki Değişim .....	94
Şekil 29.	20 ve 40°C Sıcaklıkta Etil Asetat Yöntemiyle Sentezlenen Selüloz Asetatlardan Üretilen Filmlerin Çekme Dirençlerindeki Değişim .....	95
Şekil 30.	20 ve 40°C Sıcaklıkta DMSO/TBAF Çözücü Sistemi İçerisinde Sentezlenen Selüloz Örneklerinden Üretilen Filmlerin Çekme Dirençlerindeki Değişim.....	95
Şekil 31.	Çinko Klorür Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerinin Çekme Dirençleri Değerlerindeki Değişim .....	96
Şekil 32.	Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerinin Çekme Dirençleri Değerlerindeki Değişim.....	96
Şekil 33.	% 10'luk Alkali Çözelti ile Ekstraksiyona Uğratılmış Selülozun FTIR Grafiği.....	104
Şekil 34.	1AA20S010 Örneğine Ait Reaksiyonun Süreye Bağlı Olarak Gelişim Mekanizmasının Gelişim Süreci.....	105
Şekil 35.	20°C Sıcaklıkta Gerçekleştirilen Asetilasyon Reaksiyonunda Kullanılan Katalizör Miktarı ile Selüloz Zincirine Bağlanmış Olan Ortalama Bağlı Asit Yüzdesi Arasındaki İlişki.....	106
Şekil 36.	40°C Sıcaklıkta Gerçekleştirilen Asetilasyon Reaksiyonunda Kullanılan Katalizör Miktarı İle Selüloz Zincirine Bağlanmış Olan Ortalama Bağlı Asit Yüzdesi Arasındaki İlişki.....	108
Şekil 37.	Asetik Asit Yönteminde Aynı Katalizör Miktarında Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerinin Bağlı Asetik Asit Yüzdelere Sıcaklığın Etkisi.....	113



Şekil 38.	Etil Asetat Yöntemiyle 20°C Sıcaklıkta Sentezlenen Selüloz Asetatların Kullanılan Katalizör Miktarı Karşısındaki Bağlı Asit Yüzdelerinin Değişim Grafiği .....	115
Şekil 39.	Etil Asetat Yöntemiyle 40°C Sıcaklıkta Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerinin Bağlı Asit Yüzdelerinin Katalizör Miktarının Artmasıyla Gösterdiği Değişim.....	115
Şekil 40.	Etil Asetat Yöntemiyle Sentezlenen Örneklerin Sıcaklık Değişimi İle Aynı Katalizör Miktarındaki Asetil Yüzdelerinin Değişimleri .....	116
Şekil 41.	20°C Sıcaklıkta Etil Laktat Yöntemiyle Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerinde Katalizör Miktarına Bağlı Olarak Asetik Asit Yüzdesinde Meydana Gelen Değişim .....	117
Şekil 42.	40°C Sıcaklıkta Etil Laktat Yöntemiyle Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerinde Kullanılan Katalizör Miktarına Bağlı Olarak Asetik Asit Yüzdesinde Meydana Gelen Değişim .....	118
Şekil 43.	Aynı Miktarda Katalizör Kullanılarak Farklı Sıcaklıklarda Etil Laktat Yöntemiyle Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerinin Sıcaklığa Bağlı Olarak Değişimleri Grafiği .....	119
Şekil 44.	Katalizör ve Sıcaklık Değişimine Göre DMSO/TBAF Sisteminde Sentezlenen Selüloz Asetatların Bağlı Asetik Asit Yüzdesindeki Değişim ...	120
Şekil 45.	DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Potasyum Karbonat Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerinin Bağlı Asit Yüzdelerindeki Değişim.....	121
Şekil 46.	Çinko Klorür Katalizörlüğünde Üretilen Selüloz Asetatların Bağlı Asetik Asit Yüzdelerinin Kullanılan Katalizör Miktarına Göre Değişim Grafiği .....	124
Şekil 47.	Potasyum Asetatın Katalizör Olarak Kullanıldığı Sistemde Kullanılan Katalizör Miktarı ve Bağlı Asetik Asit Yüzdesi Arasındaki Değişim Grafiği.....	125
Şekil 48.	Asetik Asit Yöntemiyle 20°C Sıcaklıkta Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerindeki Kalıntı Asit Yüzdesi ile Katalizör Miktarı Arasındaki İlişki Diyagramı .....	127
Şekil 49.	Asetik Asit Yöntemiyle 40°C Sıcaklıkta Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerindeki Kalıntı Asit Yüzdesi ile Katalizör Miktarı Arasındaki İlişki Diyagramı .....	127
Şekil 50.	Reaksiyon Sıcaklığının Serbest Asit Yüzdesi Üzerindeki Etkisi .....	128
Şekil 51.	20°C Sıcaklıkta Etil Asetat Yöntemiyle Gerçekleştirilen Sentez Çalışmalarında Katalizör Miktarının Serbest Asit Yüzdesi Üzerine Etkisini Gösteren Grafik .....	129
Şekil 52.	40°C Sıcaklıkta Etil Asetat Yöntemiyle Gerçekleştirilen Sentez Çalışmalarında Katalizör Miktarının Serbest Asit Yüzdesi Üzerine Etkisini Gösteren Grafik .....	129
Şekil 53.	Serbest Asit Yüzdesi ile Sıcaklık Değişimi Arasındaki İlişki .....	130

Şekil 54.	20°C Sıcaklıkta Etil Laktat Yöntemiyle Gerçekleştirilen Sentez Çalışmalarında Katalizör Miktarının Serbest Asit Yüzdesi Üzerine Etkisi....	131
Şekil 55.	40°C Sıcaklıkta Etil Laktat Yöntemiyle Gerçekleştirilen Sentez Çalışmalarında Katalizör Miktarının Serbest Asit Yüzdesi Üzerine Etkisi....	131
Şekil 56.	Etil Laktat Yöntemi ile Sentezlenen Örneklerin Serbest Asit Yüzdeleri ile Sıcaklık Değişimi Arasındaki İlişki.....	132
Şekil 57.	DMSO/TBAF Çözücü Sistemi İçerisinde Fosfat Tuz Karışımı Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetatların Serbest Asit Yüzdeleri ...	133
Şekil 58.	DMSO/TBAF Çözücü Sistemi İçerisinde Potasyum Karbonat Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetatların Serbest Asit Yüzdeleri. ..	133
Şekil 59.	Çinko Klorür Katalizörlüğünde Üretilen Selüloz Asetatların Farklı Miktarlardaki Katalizör Miktarlarında Serbest Asit İçeriklerinin Değişimi...	134
Şekil 60.	Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerinin Serbest Asit Yüzdelerindeki Değişim. ....	134
Şekil 61.	20°C Sıcaklıkta Asetik Asit Yöntemiyle Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerine Ait Viskozite Değerlerinin Değişimini Gösteren Grafik.....	135
Şekil 62.	40°C Sıcaklıkta Gerçekleştirilen Sentezlerde Katalizörün Viskozite Değeri Üzerindeki Etkisi Grafik.....	135
Şekil 63.	Asetik Asit Yöntemiyle Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerinin Viskozite Değerleri Üzerine Sıcaklık Değişiminin Etkisini Gösteren Grafik.....	136
Şekil 64.	Etil Asetat Yöntemiyle 20°C Sıcaklıkta Sülfürik Asit Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetatların Viskozite Değerlerinin Değişimi .....	138
Şekil 65.	Etil Asetat Yöntemiyle 40°C Sıcaklıkta Sülfürik Asit Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetatların Viskozite Değerlerinin Değişimi .....	138
Şekil 66.	Etil Laktat Yöntemiyle 20°C Sıcaklıkta Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerindeki Viskozite Değişimi .....	139
Şekil 67.	Etil Laktat Yöntemiyle 40°C Sıcaklıkta Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerindeki Viskozite Değişimi .....	140
Şekil 68.	DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Fosfat Tuz Karışımı Katalizörlüğünde Vinil Asetat ile Gerçekleştirilen Sentez Çalışmalarının Belirlenen Viskozite Değerlerine Ait Grafik.....	140
Şekil 69.	DMSO/TBAF Çözücü Sistemini Kullanarak Potasyum Karbonat Katalizörlüğünde Vinil Asetat ile Asetillendirilmiş Selüloz Asetatların Viskozite Değerlerindeki Değişim. ....	141
Şekil 70.	Çinko Klorür Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerinin Viskozitelerindeki Değişim Grafiği.....	142
Şekil 71.	Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetatların Viskoziteleri.....	143
Şekil 72.	Asetik Asit Yöntemiyle 20°C'de Elde Edilen Selüloz Asetat Örneklerinin X-Ray Diyagramları .....	145

Şekil 73.	Asetik Asit Yöntemiyle 40°C’de Elde Edilen Selüloz Asetat Örneklerinin X-Ray Diyagramları .....	145
Şekil 74.	Etil Asetat Yöntemiyle 20°C’de Elde Edilen Selüloz Asetat Örneklerinin X-Ray Diyagramları .....	146
Şekil 75.	Etil Asetat Yöntemiyle 40°C’de Elde Edilen Selüloz Asetat Örneklerinin X-Ray Diyagramları .....	147
Şekil 76.	Etil Laktat Yöntemiyle 20°C’de Elde Edilen Selüloz Asetat Örneklerinin X-Ray Diyagramları .....	148
Şekil 77.	Etil Laktat Yöntemiyle 40°C’de Elde Edilen Selüloz Asetat Örneklerinin X-Ray Diyagramları .....	149
Şekil 78.	DMSO/TBAF Yöntemiyle 20°C ve 40°C’de Potasyum Karbonat Katalizörü ile Elde Edilen Selüloz Asetat Örneklerinin X-Ray Diyagramları.....	150
Şekil 79.	DMSO/TBAF Yöntemiyle 20°C ve 40°C’de Fosfat Tamponu ile Elde Edilen Selüloz Asetat Örneklerinin X-Ray Diyagramları .....	150
Şekil 80.	ZnCl <sub>2</sub> Yöntemiyle 100 °C de Elde Edilen Selüloz Asetat Örneklerinin X-Ray Diyagramları.....	151
Şekil 81.	Potasyum Asetat Yöntemiyle 130 °C’de Elde Edilen Selüloz Asetat Örneklerinin X-Ray Diyagramları.....	152
Şekil 82.	1AA20S010 Kodlu Selüloz Asetat Filminin Kopma Yüzeyinin 100x, 500x ve 1000x Büyütmelerdeki Görüntüleri .....	172
Şekil 83.	1AA20S010 Kodlu Selüloz Asetat Filminin Yüzeylerine Ait SEM Görüntüleri.....	173
Şekil 84.	1AA20S025 Kodlu Selüloz Asetat Filminin Kopma Yüzeyinden Enine Kesidinin ve Yüzeylerinin Görüntüleri. ....	174
Şekil 85.	1AA20S050 Kodlu Örneğin Elektron Mikroskobu Görüntüleri: 50x, 100x ve 1000x.....	174
Şekil 86.	1AA20S100 Kodlu Örneğin Elektron Mikroskobunda Alınan Görüntüleri.....	176
Şekil 87.	1AA40S100 Kodlu Örneğin SEM Görüntüleri .....	176
Şekil 88.	Etil Asetat Yöntemiyle Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerinden Üretilen Filmlerin SEM Görüntüleri .....	177
Şekil 89.	1EA20S025 Kodlu Etil Asetat Yöntemiyle Sentezlenen Filme Ait SEM Görüntüleri .....	178
Şekil 90.	1EA20S050 Kodlu Etil Asetat Yöntemiyle Sentezlenen Filme Ait SEM Görüntüleri.....	179
Şekil 91.	1EA20S050 Kodlu Etil Asetat Yöntemiyle Sentezlenen Filmin Çekme Testi Sonrasında Oluşan Kopma Yüzeyinden Alınan SEM Görüntüsü. ....	179
Şekil 92.	1EA40S010 Kodlu Örneğin SEM Görüntüleri.....	180
Şekil 93.	1EA40S025 Kodlu Örneğin SEM Görüntüleri.....	181

Şekil 94.	1EA40S050 Kodlu Örneğin SEM Görüntüleri.....	181
Şekil 95.	2DT20F010 Kodlu Örneğin SEM Görüntüleri.....	182
Şekil 96.	2DT20F020 Kodlu Örneğin SEM Görüntüleri.....	183
Şekil 97.	2DT40F010 Kodlu Örneğin SEM Görüntüleri.....	184
Şekil 98.	2DT40F020 Kodlu Örneğin SEM Görüntüleri.....	184
Şekil 99.	2DT40F020 Kodlu Örneğin Enine Kesitinin Yapısı .....	185
Şekil 100.	2DT40F020 Kodlu Örneğin SEM Görüntüleri.....	185
Şekil 101.	2DT20K010 Kodlu Örneğin SEM Görüntüleri .....	186
Şekil 102.	2DT20K010 Kodlu Örneğin Açık Yüzeyinin SEM Görüntüsü .....	187
Şekil 103.	2DT20K020 Kodlu Örneğin SEM Görüntüleri.....	187
Şekil 104.	2DT20K020 Kodlu Örneğin Kapalı ve Açık Yüzeylerinin SEM Görüntüleri.....	188
Şekil 105.	2DT40K010 Kodlu Örneğin SEM Görüntüleri .....	189
Şekil 106.	2DT40K020 Kodlu Örneğin SEM Görüntüleri .....	189
Şekil 107.	2DT40K020 Kodlu Örneğin Sol Taraftaki Açık Yüzeyinin ve Sağdaki Kalıp Yüzeyinin SEM Görüntüleri.....	190
Şekil 108.	1ZN100100 Kodlu Örneğin SEM Görüntüleri.....	190
Şekil 109.	1ZN100100 Kodlu Örneğin Kalıp Yüzeyinin ve Yüzey Üzerindeki Bir Safsızlığın Görüntüsü .....	191
Şekil 110.	1ZN100200 Kodlu Örneğin SEM Görüntüleri.....	192
Şekil 111.	1ZN100300 Kodlu Örneğin Görüntüleri.....	193
Şekil 112.	1ZN100400 Kodlu Örneğin Görüntüleri.....	193
Şekil 113.	1KA130100 Kodlu Örneğin SEM Görüntüleri.....	194
Şekil 114.	1KA130200 Kodlu Örneğin Açık Yüzey, Kalıp Yüzeyi ve Enine Kesitinin Görüntüleri.....	194
Şekil 115.	1KA130300 Kodlu Örneğin Görüntüleri.....	195
Şekil 116.	1KA130400 Kodlu Örneğin Görüntüleri.....	196
Şekil 117.	1KA130500 Kodlu Örneğin Görüntüleri .....	196
Şekil 118.	Asetik Asit Yöntemiyle 20°C Sıcaklıkta Sentezlenen Selüloz Asetatlardan Üretilen Filmlerin Yüzdesel Olarak UV Geçirgenlikleri .....	197
Şekil 119.	Asetik Asit Yöntemiyle 40°C Sıcaklıkta Sentezlenen Selüloz Asetatlardan Üretilen Filmlerin Yüzdesel Olarak UV Geçirgenlikleri .....	198
Şekil 120.	Etil Asetat Yöntemiyle 20°C Sıcaklıkta Sentezlenen Selüloz Asetatlardan Üretilen Filmlerin Yüzdesel Olarak UV Geçirgenlikleri.....	199
Şekil 121.	Etil Asetat Yöntemiyle 40°C Sıcaklıkta Sentezlenen Selüloz Asetatlardan Üretilen Filmlerin Yüzdesel Olarak UV Geçirgenlikleri.....	199

Şekil 122. DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Potasyum Karbonat Katalizörlüğünde Vinil Asetat ile Sentezlenen Selüloz Asetatlardan Üretilen Filmlerin Yüzdesel Olarak UV Geçirgenlikleri.....	200
Şekil 123. DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Fosfat Tuz Karışımı Katalizörlüğünde Vinil Asetat ile Sentezlenen Selüloz Asetatlardan Üretilen Filmlerin Yüzdesel Olarak UV Geçirgenlikleri.....	201
Şekil 124. Çinko Klorür Katalizörlüğünde Asetik Anhidrit ile Sentezlenen Selüloz Asetatlardan Üretilen Filmlerin Yüzdesel Olarak UV Geçirgenlikleri .....	202
Şekil 125. Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Asetik Anhidrit ile Sentezlenen Selüloz Asetatlardan Üretilen Filmlerin Yüzdesel Olarak UV Geçirgenlikleri .....	202
Şekil 126. Asetik Asit Yöntemiyle Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerindeki Biyolojik Bozunma Görüntüleri .....	206





## TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. Selülozun Asetat Sentezinde Kullanılan Aktivasyon Yöntemleri .....	22
Tablo 2. Homojen Ortamda Selüloz Asetat Sentezi İçin Kullanılan Çözücü ve Reaktifler.....	27
Tablo 3. Membran Teknolojisi Uygulama Örnekleri.....	45
Tablo 4. Asetik Asit Yöntemi ile Selüloz Asetat Sentezinde Reaksiyon Koşulları .....	55
Tablo 5. Etil Asetat Yöntemi ile Selüloz Asetat Sentezinde Reaksiyon Koşulları .....	57
Tablo 6. Etil Laktat Yöntemi ile Selüloz Asetat Sentezinde Reaksiyon Koşulları .....	58
Tablo 7. DMSO/TBAF Çözücü Sisteminin Homojen Reaksiyon Ortamında Selüloz Asetat Sentezi için Kullanılan Reaksiyon Koşulları .....	59
Tablo 8. Çinko Klorür Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Selüloz Asetat Sentezinde Reaksiyon Koşulları.....	60
Tablo 9. Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Selüloz Asetat Sentezinde Reaksiyon Koşulları .....	61
Tablo 10. Polisakkaritlerin FTIR Spektralarının Genel Değerlendirilmesi .....	64
Tablo 11. Selüloz Asetat Sentezi için Ön İşleme Uğratılan Çözünür Hamurların Özellikleri .....	70
Tablo 12. Asetik Asit Yöntemiyle Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerinin Bazı Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	72
Tablo 13. Asetik Asit Yöntemiyle Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerinin Çözünürlük Özellikleri.....	73
Tablo 14. Asetik Asit Yöntemiyle Sentezlenen Selüloz Asetatların Kristallenlik Derecesi ve Kristalit Boyutları.....	75
Tablo 15. Asetik Asit Yöntemiyle 20°C Sıcaklıkta Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerine Ait DSC Sonuçları .....	75
Tablo 16. Asetik Asit Yöntemiyle 40°C Sıcaklıkta Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerine Ait DSC Sonuçları .....	75
Tablo 17. Etil Asetat Yöntemiyle Sentezlenen Selüloz Asetatların Bazı Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	76
Tablo 18. Etil Asetat Yöntemi ile Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerinin Çözünürlük Özellikleri.....	76
Tablo 19. Etil Asetat Yöntemiyle Sentezlenen Selüloz Asetatların Kristallenlik Derecesi ve Kristalit Boyutları.....	78
Tablo 20. Etil Asetat Yöntemiyle 20°C Sıcaklıkta Sentezlenmiş Selüloz Asetatların DSC Grafiklerinden Elde Edilen Termal Dönüşüm Sıcaklıkları .....	78
Tablo 21. Etil Asetat Yöntemiyle 40°C Sıcaklıkta Sentezlenmiş Selüloz Asetatların DSC Grafiklerinden Elde Edilen Termal Dönüşüm Sıcaklıkları .....	79

Tablo 22. Etil Laktat Yöntemiyle Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerinin Bazı Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	79
Tablo 23. Etil Laktat Yöntemiyle Sentezlenen Selüloz Asetatların Çözünürlük Özellikleri .....	80
Tablo 24. Etil Laktat Yöntemiyle Sentezlenen Selüloz Asetatların Kristallenlik Derecesi ve Kristalit Boyutları.....	81
Tablo 25. Etil Laktat Yöntemiyle 20°C Sıcaklıkta Sentezlenen Selüloz Asetatların DSC Cihazından Alınan Grafiklerinin Analizleri Sonucunda Elde Edilen Değerler.....	82
Tablo 26. Etil Laktat Yöntemiyle 40°C Sıcaklıkta Sentezlenen Selüloz Asetatların DSC Cihazından Alınan Grafiklerinin Analizleri Sonucunda Elde Edilen Değerler.....	82
Tablo 27. DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerine Ait Bazı Kimyasal ve Fiziksel Özellikler .....	83
Tablo 28. DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Sentezlenen Selüloz Asetatların Çözünürlük Özellikleri.....	83
Tablo 29. DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Vinil Asetat İle Sentezlenen Selüloz Asetatların Kristallenlik Derecesi ve Kristalit Boyutları .....	85
Tablo 30. DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Fosfat Tuz Karışımı Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetatların Termal Analiz Bulguları .....	85
Tablo 31. DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Potasyum Karbonat Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetatların Termal Analiz Bulguları .....	86
Tablo 32. Çinko Klorür Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerine Ait Bazı Kimyasal ve Fiziksel Özellikler .....	86
Tablo 33. Çinko Klorür Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerinin Çözünürlük Özellikleri.....	87
Tablo 34. Çinko Klorür Katalizörlüğünde Asetik Anhidrit İle Sentezlenen Selüloz Asetatların Kristallenlik Derecesi ve Kristalit Boyutları .....	88
Tablo 35. Çinko Klorür Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetatların Termal Analiz Bulguları.....	88
Tablo 36. Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetat Örneklerine Ait Bazı Kimyasal ve Fiziksel Özellikler .....	89
Tablo 37. Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetatların Çözünürlük Özellikleri.....	89
Tablo 38. Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Asetik Anhidrit İle Sentezlenen Selüloz Asetatların Kristallenlik Derecesi ve Kristalit Boyutları .....	90
Tablo 39. Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetatların Termal Analiz Bulguları.....	91
Tablo 40. Asetik Asit Yöntemiyle Sentezlenen Selüloz Asetat Filmlerinin Su Buharı Geçirgenliği Sonuçları .....	91

Tablo 41. Etil Asetat Yöntemiyle Sentezlenen Selüloz Asetat Filmlerinin Su Buharı Geçirgenliği Sonuçları .....	92
Tablo 42. DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Sentezlenen Selüloz Asetat Filmlerinin Su Buharı Geçirgenliği Sonuçları .....	92
Tablo 43. Çinko Klorür Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetat Filmlerinin Su Buharı Geçirgenliği Sonuçları .....	93
Tablo 44. Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetat Filmlerinin Su Buharı Geçirgenliği Sonuçları .....	93
Tablo 45. Asetik Asit Yöntemiyle Sentezlenen Selüloz Asetat Filmlerine Ait UV Absorpsiyon Kapasiteleri .....	97
Tablo 46. Etil Asetat Yöntemiyle Sentezlenen Selüloz Asetat Filmlerine Ait UV Absorpsiyon Kapasiteleri .....	98
Tablo 47. DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Sentezlenen Selüloz Asetat Filmlerine Ait UV Absorpsiyon Kapasiteleri .....	98
Tablo 48. Çinko Klorür Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetat Filmlerine Ait UV Absorpsiyon Kapasiteleri .....	99
Tablo 49. Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Sentezlenen Selüloz Asetat Filmlerine Ait UV Absorpsiyon Kapasiteleri .....	99

## SEMBOLLER DİZİNİ

Ac <sub>2</sub> O:	Asetik anhidrit
AcOH:	Asetik asit
ADMIMBr:	1-bütül-2,3-dimetil imidazolyum bromür
AMIMBr :	1-N-allil-2,3-dimethylimidazolyum bromür
$\alpha$ -selüloz:	Alfa selüloz
AMIMCl:	1-allil-3-metil imidazolyum klorür
ASTM:	American Society for Testing Materials
atm:	Atmosfer, basınç birimi
$\beta$ :	Beta
BDMIMCl:	1-N-butül-2,3-dimetilimidazolyum klorür
BDTACl:	Benzildimetil (tetradesil) amonyum klorür
BMIMCl:	1-bütül-3-metil imidazolyum klorür
BMIMDca:	1-bütül-3-metil imidazolyum disiyanomid
BMIMFmO:	1-bütül-3-metil imidazolyum format
BMPyCl:	1-bütül-3-metil piridinyum klorür
C:	Karbon atomu
C:	Konsantrasyon
C-1:	Selülozun 1 numaralı karbon atomu
C-2:	Selülozun 2 numaralı karbon atomu
C-3:	Selülozun 3 numaralı karbon atomu
C-4:	Selülozun 4 numaralı karbon atomu
C-5:	Selülozun 5 numaralı karbon atomu
C-6:	Selülozun 6 numaralı karbon atomu
C=O:	Karbon – oksijen bağı
C <sup>13</sup> -NMR:	Karbon (13) nükleer manyetik rezonans
CAB:	Selüloz asetat butirat
Cadoxen:	Kadmiyum etilen diamin
CED:	Bakır etilen diamin
cm:	Santimetre, uzunluk ölçüsü
COCH <sub>3</sub> :	Asetil grubu

COOH:	Karboksil grubu
Cuam:	Bakır amonyum hidroksit
dL:	Desilitre
DEA:	Dietil amin
DMAc:	Dimetil asetamid
DMF:	Dimetil formamid
DMI:	1,3-dimetil-2-imidazolidin
DMSO:	Dimetil sülfoksit
DP:	Polimerleşme derecesi
EMIMAc:	1-etil-3-metil imidazolyum asetat
EMIMCl:	1-etil-3-metil imidazolyum klorür
EMIMFmO:	1-etil-3-metil imidazolyum format
EpyCl:	N-etil piridinyum klorür
FeTNa:	Demir sodyum tartarat
FTIR:	Fournier transform infrared tekniği
FTIR (ATR):	Attenuated total reflection birimine sahip FTIR
GPC:	Jel geçirgenlik kromatografisi
gr:	Gram, ağırlık birimi
H:	Hidrojen atomu
H <sup>1</sup> -NMR:	Hidrojen (1) nükleer manyetik rezonans
HCl:	Hidroklorik asit
HMIMCl:	1-heksil-3-metil imidazolyum klorür
HMPT:	Hekzametil fosforamid
H <sub>2</sub> O:	Su
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	Sülfürik asit
ILs:	İyonik sıvılar
İYA:	İğne yapraklı ağaç
KOH:	Potasyum hidroksit
kPa:	Kilo paskal, basınç birimi
kV:	Kilo volt, enerji birimi
LCD:	Liquid-crystal display
LED:	Light emitting diode



LiCl:	Lityum klorür
lt:	Litre, hacim ölçüsü
Lyocell:	NMMO içerisinde çözündürüldükten sonra rejenere edilmiş selülozik lif
M:	Molarite
μ:	Mikro metre, uzunluk birimi
MFC:	Mikrofibril selüloz
ml:	Mili litre, hacim ölçüsü
mg:	Mili gram, ağırlık ölçüsü
mm:	Mili metre, uzunluk ölçüsü
μL:	Mikro litre, hacim ölçüsü
[η]:	Viskozite
η <sub>REL</sub> :	Bağıl viskozite
η <sub>SP</sub> :	Spesifik viskozite
N:	Normalite
NaOH:	Sodyum hidroksit
Nitren:	Nikeltris(2-aminoetil)amin
NMMO:	N-metilmofrolin-N-oksit
NMP:	N-metil 2-pirolidin
NMR:	Nükleer manyetik rezonans
-OH:	Hidroksil grubu
OAc:	Asetil grubu
Pden:	$([Pd(NH_2)(CH_2)_2NH_2])[OH]_2$
PF:	Paraformaldehit
PVA:	Polivinil alkol
R <sub>10</sub> :	% 10'lük alkali ekstraksiyon sonucunda çözünmeden kalan madde oranı
R <sub>18</sub> :	% 18'lik alkali ekstraksiyon sonucunda çözünmeden kalan madde oranı
S <sub>10</sub> :	% 10'lük alkali ekstraksiyon sonucunda çözünen madde oranı
S <sub>18</sub> :	% 180'lik alkali ekstraksiyon sonucunda çözünen madde oranı
SD:	Süstitüsyon derecesi
SDA:	Selüloz di asetat
SEM:	Taramalı elektron mikroskopisi
SMA:	Selüloz mono asetat
STA:	Selüloz tri asetat

T <sub>C</sub> :	Kristalleşme sıcaklığı
T <sub>d</sub> :	Bozunma sıcaklığı
T <sub>g</sub> :	Camsı geçiş sıcaklığı
T <sub>M</sub> :	Erime sıcaklığı
TBAF:	Tetrabütil amonyum florür
TFA:	Trifloro asetik asit
TFT:	Thin film transistor
TG:	Termogravimetri
THF:	Tetrahidrofur
Tos-Cl:	p-Toluensülfonik
UV:	Ultraviyole
V:	Hacim
WVTR:	Su buharı geçiş hızı
XRD:	X-ışını diffraksiyonu
YA:	Yapraklı ağaç
ZnCl <sub>2</sub> :	Çinko klorür
ZnO:	Çinko oksit

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Günümüzde doğal kaynaklar oldukça hızlı bir şekilde tüketilirken, insanların ihtiyaçlarını karşılamak için kullanılan üretim yöntemlerinin yarattığı kirlilik artmaktadır. Özellikle petrol esaslı materyaller üretimi esnasında yaratılan kirlilik yüzünden alternatif maddelerin üretimine yönelik ihtiyaç da artmıştır. Gerek üretim yöntemi, gerekse de tüketimi sonrasında çevreye uyumu daha yüksek olan, yenilenebilir kaynaklardan üretilerek sürdürülebilirliğe önemli katkıda bulunan biyobozunur malzemelere karşı küresel düzeyde bir ilgi ve arayış mevcuttur. İnsanların sonsuz ihtiyaçlarını karşılarken; diğer bir yandan da gelecek nesillere karşı sorumluluk bilinci ile yaşanabilir bir dünyanın miras olarak bırakılabilmesi son derece önem arz etmektedir. Bu nedenle özellikle bilim dünyasında yapılan çalışmaların pek çoğu, çevreyle olan uyumu daha yüksek, üretim teknolojisi çevreye minimum düzeyde zarar veren, hatta çevreye zararı olmayan bir üretim yöntemi sonucunda üretilen materyallerin üzerine yoğunlaşmıştır. Bu bağlamda selülozdan üretilen selüloz türevleri, özellikle petro-kimya endüstrisi ürünlerine alternatif olarak gösterilmektedir. Doğal selüloz sahip olduğu eşsiz özellikler ve potansiyeli ile değerlendirilmesi ve üzerinde daha detaylı çalışılması gereken çok önemli bir hammadde kaynağıdır.

Selüloz canlı organizmalar tarafından üretilen en önemli biyopolimerdir. Genellikle taşıdığı potansiyelden yeterince faydalanılmayan ve otsu veya odunsu formdaki bitkiler tarafından fotosentez sonucunda karbondan üretilen ve doğada farklı formlarda yaygın olarak bulunan bir kaynaktır. Biyosferde yaşayan organizmalara bağlı olarak 27  $10^{11}$  ton karbon bulunduğu varsayılmaktadır. Bu miktarın neredeyse % 99'u bitkisel hücre bünyesinde yer alırken, bu miktarında yaklaşık % 40'ının selüloz bünyesine katıldığı kabul edilmektedir (Gümüşkaya, 2002).

Doğada; saf formda (pamuk bitkisinin çekirdek tükleri) ve odunsu dokuya sahip bitkilerde karışım halinde olmak üzere iki farklı formda yıllık  $10^{11} - 10^{12}$  ton civarında selüloz üretiminin olduğu tahmin edilmektedir (Klemm vd., 1998a). Bu büyük potansiyelin daha etkin kullanılabilmesi için yapılan araştırmalar son dönemde hız kazanmış ve selülozdan üretilen alternatif materyallerin petrol esaslı maddelerin yerine kullanılabilmesi

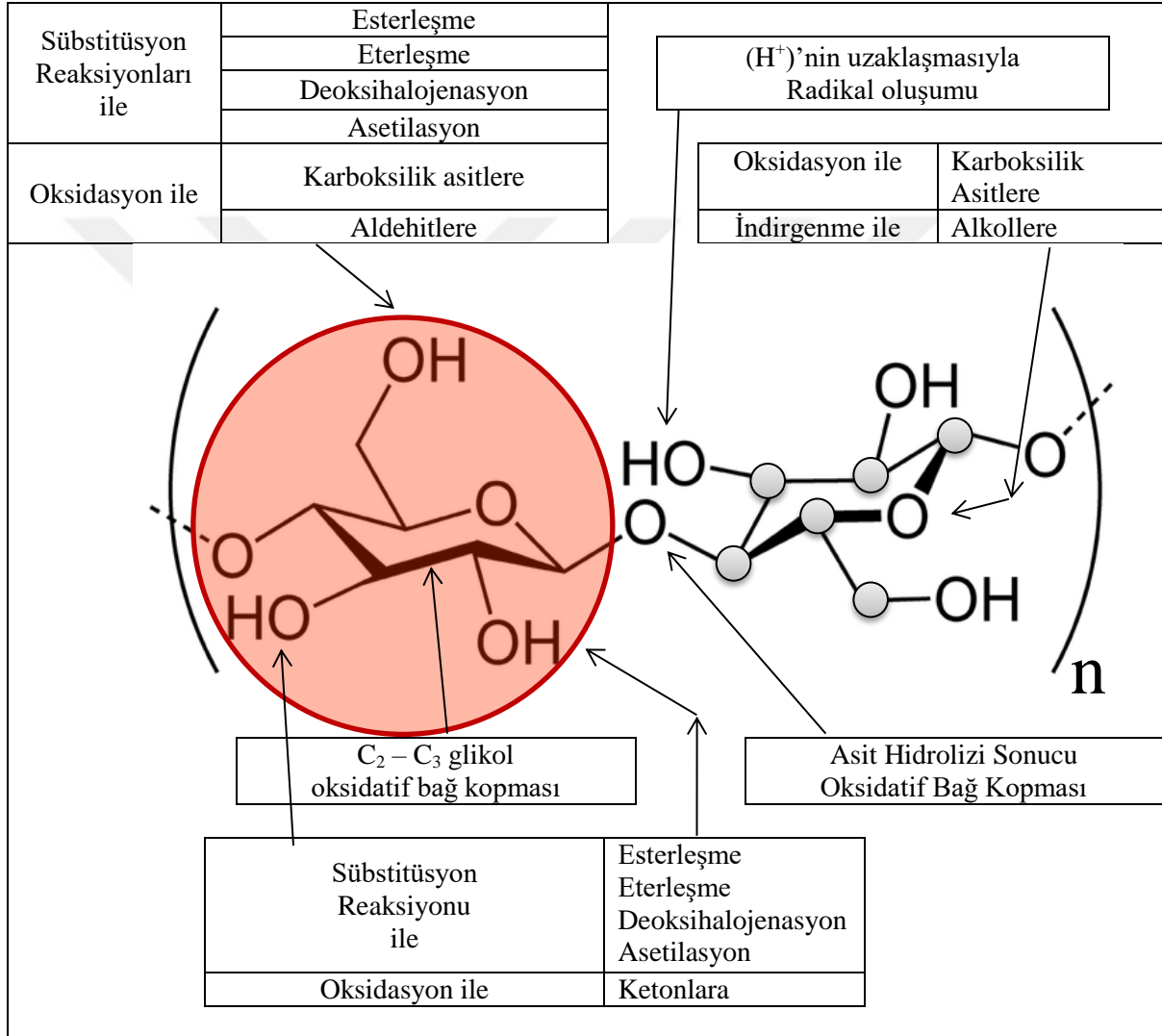
için selülozun ve selülozdan üretilen materyallerin özelliklerinin geliştirilebilmesi adına büyük gayretler gösterilmiştir.

En önemli doğal polimerlerin başında gelen selülozik maddelerin; canlılara karşı zararlı bir etkisinin bulunmaması, geri kazanılabilmesi, büyük miktarlarda kolaylıkla temin edilebilmesi, ucuz olması ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi en büyük avantajları arasında sayılmaktadır. Fakat diğer taraftan; özelliklerinin elde edildikleri kaynaklara göre çeşitlilik göstermesi, selüloz kaynaklarının bazılarının yılın yalnızca belirli bir zaman aralığında elde edilebilmesi, selüloz-su ilişkisinin yarattığı problemler, termal değişimlere hassas yapısı ve sahip olduğu güçlü hidrojen bağı sistemi nedeniyle son derece rijit bir yapıya sahip olması dezavantajları olarak kabul edilmektedir. Biyolojik olarak kolayca bozunabilmesi kullanım amacına bağlı olarak avantaj veya dezavantaj teşkil edebilmektedir.

Selüloz ana zinciri,  $\beta$ -1,4 bağıyla bağlanmış D-glukoz birimlerinden meydana gelmektedir. Moleküller arası ve içi güçlü hidrojen bağı sistemi nedeniyle saf polimer üretilmesi ve polimer yapısının değiştirilmesi oldukça zor bir hal almaktadır. Doğal polimerler, yapılarında kimyasal veya fiziksel herhangi bir değişiklik yapılmadan petrol esaslı malzemelere alternatif olarak genellikle kullanılamazlar. Bu maksatlarla kullanılabilmeleri için mutlaka bir modifikasyona, diğer bir deyişle fonksiyonelleştirme işlemine ihtiyaç duyulmaktadır (Videki 2005; Klebert 2007). Selülozun kendine has karakteristik özellikleri sayesinde, selüloza yeni özelliklerin kazandırılması ve fonksiyonelliğinin artırılması için yeni modifikasyon tekniklerinin kullanılması uzun zamandır ilgi çeken bir araştırma konusudur ve bu alan "Selüloz Bilim ve Teknolojileri" adıyla gelişimine devam etmektedir. Bu açıdan bakıldığında kimyasal modifikasyon işlemlerinde selülozun modifikasyonu merkezi konumda bulunmaktadır (Klemm vd., 1998b).

Doğal kaynaklardan elde edilmelerine rağmen, kimyasal modifikasyonlar sayesinde selüloz ve diğer doğal kaynaklı polimerlere istenilen özellikleri kazandırmak mümkündür. Bu sayede daha üstün özelliklere sahip sentetik materyaller yerine kullanımı mümkün olmaktadır. Selülozun türevlendirilmesi (eterleştirilmesi veya esterleştirilmesi) selülozun özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla en çok kullanılan modifikasyon yöntemleridir. Polisakkaritlerin eterleştirilmesi ve esterleştirilmesi sayesinde çok değerli özelliklere sahip olan birçok biyo-esaslı materyale kolayca erişim sağlanmaktadır (Heinze vd., 2006a).

Selüloz moleküler zincirindeki her bir glukoz ünitesinde alkol karakteri gösteren üç hidroksil grubu taşıyan polialkolik bir bileşiktir. –OH gruplarının çoğunluğu hidrojen bağları aracılığıyla birbirlerine bağ yapmış durumdadır (Şekil 1). Buna rağmen, –OH grupları farklı türevlerin elde edilmesi için diğer alkoller gibi reaksiyona girebilme yeteneğine sahiptir (Fengel ve Wegener, 1983).



Şekil 1. Sellobioz, sellobiozun yapısı, sahip olduğu reaktif noktaları ve reaktif noktalarda gerçekleştirilebilecek potansiyel kimyasal modifikasyonlar

Genel anlamda selülozun önemli kimyasal modifikasyonları bu hidroksil gruplarının esterleştirilmesi ve eterleştirilmesi yoluyla yapılmaktadır. Genellikle selülozun ana özellikleri, yapılan kimyasal modifikasyon işlemleriyle büyük ölçüde değişmektedir. Su veya organik çözücülerde çözünebilir selüloz türevleri, bu süstitüsyon reaksiyonları ile

hazırlanmaktadır. Diğer kimyasal modifikasyon yöntemleri ise iyonik ve radikal aşılama (graftlama), asetilasyon, deoksihalojenasyon ve oksidasyondur (Klemm vd., 1998b).

Selülozun kimyasal modifikasyon yöntemlerinden biri olan asetilasyon reaksiyonu yoluyla selüloz asetat adı verilen ürün sentezlenebilir. Selüloz asetat, selülozun en önemli ticari organik asit esterlerinden biridir ve ileriki bölümlerde bahsedildiği üzere birbirinden farklı birçok alanda kullanılmaktadır.

## **1.2. Selüloz Asetat**

Selüloz asetat, selüloz türevleri içerisinde üzerine en fazla çalışma yapılmış selüloz türevlerinden biridir. 2003 yılında yapılan bir araştırma sonucunda selüloz asetat ve selüloz esterleri üzerine 50.000'in üzerinde çalışma bulunduğu saptanmıştır (Glasser, 2004). Bu çalışmaların büyük çoğunluğu selüloz, kağıt ve odun kimyası alanında bulunmaktadır. Diğer çalışma alanları ise farmasötik, boya ve tekstil endüstrisi, plastik üretimi ve kullanımı, biyokimya metotları, mürekkep ve kaplama malzemeleri ile fotoğrafçılık ve baskı alanıdır. Yukarıda belirtilen çalışmanın ardından geçen 13 yıllık dönemde, konu üzerine yapılan çalışmalar diğer alanlardaki (iyonik çözücüler gibi) gelişmeleri takip ederek daha da artmıştır.

### **1.2.1. Selüloz Asetat Hakkında Genel Bilgiler**

Selüloz asetat, 150 yıldan bu yana gündelik yaşamda birçok alanda kullanılan ve hala bazı alanlarda alternatifsiz bulunan en önemli selüloz esteridir. Selüloz triasetat (STA) ilk defa 1865 yılında Schützenberger tarafından, yüksek basınç ve yüksek sıcaklık (180°C) koşullarında asetik anhidrit ile selülozu reaksiyona sokulmasıyla sentezlenmiştir (Barkalow vd., 1989; Rustemeyer, 2004; Balsler vd., 2007; Biswas vd., 2007).

1879 yılında Franchimont selüloz asetat üretimine sülfürik asidin katalizör olarak kullanılabileceğini keşfetmiş ancak yaptığı keşfin potansiyel önemini fark edememiştir (Rustemeyer, 2004). 1894 yılında selüloz asetat ile ilgili ilk patent Cross ve Bevan tarafından alınmıştır (Cross ve Bevan, 1894). Cross ve Bevan (1894), o tarihlerde fotoğraf filmlerinin üretiminde kullanılan ve yanıcı/patlayıcı özelliklere sahip kollodion (eter ve alkol karışımı içerisinde çözündürülmüş selüloz nitrat-nitroselüloz) yerine selüloz asetatın

film üretiminde kullanılması olanağından söz etmişlerdir. Ancak STA'nın düşük fiyatlı çözücülerdeki sınırlı çözünme yeteneği ve söz konusu tarihlere kullanılan yumuşatıcı/plastikleştiriciler ile olan karışma yeteneğinin kötü olması sebebiyle endüstriyel ölçekli olarak kullanılamamıştır (Balsler vd., 2007). STA'da ana zinciri oluşturan selüloz'un yapı taşı glukoz üzerindeki 2, 3 ve 6 nolu karbon atomlarına bağlı serbest -OH grupları yerlerini COCH<sub>3</sub> gruplarına bırakmıştır. Taşıdığı 3 asetil grubu nedeniyle bu tip selüloz asetata STA denilmiştir.

1902 yılında Eichengrün ve Becker ilk defa STA'nın, deasetilasyon ile birlikte Selüloz diasetat'a (SDA) nasıl dönüştürülebileceklerini bulmuşlar ve patent başvurusunda bulunmuşlardır. Eichengrün ve Becker (1906), yaptıkları çalışmada önce STA'yı sentezlemişler, reaksiyonun sonlarına doğru asetilasyon ortamına su katarak asetil gruplarının koparılabilirliğini keşfetmişlerdir. 1904 yılında Miles da STA'dan SDA üretimine imkân tanıyan yeni bir hidrasyon yöntemini keşfettiğini ifade eden bir patent başvurusunda bulunmuştur (Miles, 1906). SDA'nın, STA'ya göre düşük fiyatlı aseton, kloroform, asetilen tetraklorür, etil ve metil asetat gibi çözücülerde kolaylıkla çözüldüğü belirlenmiştir. Bu sayede endüstriyel ölçekte işlenmesi mümkün hale gelmiş ve değerlendirilme olanakları artmıştır. 1902 yılında yaptıkları çalışma ile Eichengrün ve Becker fotoğraf filmi üretimi, 1904 yılında Miles film ve plastik materyal, 1904 yılında Wagner ve Eichengrün yapay ipek üretimi ve 1905 yılında ise Lederer plastik madde olarak selüloz asetattan yararlanılmasının mümkün olduğunu yaptıkları çalışmalar ile tespit etmişlerdir (Rustemeyer, 2004). SDA'da; selülozun taşıdığı her üç -OH grubunun yerini ortalama olarak en az iki asetil grubu almıştır.

Birinci Dünya Savaşı yıllarında SDA'nın ilk önemli uygulama alanı uçaklar için kaplama üretimi olmuştur (Rustemeyer, 2004). O yıllarda uçaklarda kullanılan kaplamalar günümüzdeki karbon fiber plaka üretimine benzeyen bir şekilde; ana iskeleti linen adı verilen bir kumaş türünden oluşturulurken, uygun bir çözücüde hazırlanmış selüloz asetat çözeltisi (reçine) de sertleştikten sonra dolgu olarak kullanılmıştır. Çözücünün buharlaştırılmasının ardından, asetat lak tabakası linen kumaşa gerekli mukavemeti ve sertliği kazandırmış, kumaşın boşluklu yapısını tamamıyla doldurmuştur. Ayrıca hava ile olan sürtünmeyi azaltan oldukça kusursuz yüzeyler elde edilmesini sağlamıştır. Bu sayede o yıllarda tek alternatif olan ve oldukça ağır bir malzeme olan doğal lastik ürünleri yerine, daha hafif, daha kusursuz yüzeylere sahip, su, yağ, petrol gibi çözücülere karşı ve yanmaya karşı direnci yüksek bir malzeme olarak kullanımı mümkün olmuştur.

Tüm bu gelişmelerin ardından SDA endüstriyel açıdan önem kazanmış ve endüstriyel Selüloz asetat üretimine F. Bayer & Co. tarafından 1905 yılında başlanmıştır. Bayer firması üretilen bu ürüne “Cellit” adını vermiştir. The Dreyfus Brothers isimli başka bir firma önce 1912 yılında Basel fabrikasını, 1914’te Birinci Dünya Savaşının başlaması ile Fransa, İtalya ve İngilteredeki fabrikalarını açmıştır. 1917 yılında Amerika Birleşik Devletlerinde de bir fabrika kurmuşlardır. Aynı firma ürettiği SDA’ya ”Cellonit” adını vermiştir (Rustemeyer, 2004). Bazı kaynaklarda Birinci Dünya Savaşı esnasında Nitroselülozik boyalar yerine daha az yanıcı olan SDA esaslı uçak boyalarının üretildiğinden de bahsedilmektedir (Balsler vd., 2007). Savaşın sona ermesinden sonra, mevcut üretim kapasitesinin değerlendirilebilmesi amacıyla Henri ve Camille Dreyfus kardeşler SDA çözeltisinden spinning yöntemini kullanarak endüstride “Celanese” ve toplumda ise yapay ipek olarak isimlendirilen iplik üretimine başlamışlardır (Rustemeyer, 2004; Biswas vd., 2007). Zaman içerisinde farklı kullanım alanları bulunan selüloz asetat ürünleri 1970’lerde daha ucuz olan petrol türevlerinin tekstil ve plastik endüstrilerinde yakaladığı ivme ile önemli oranda kullanım alanını kaybetmiştir. Günümüzde özellikle biyobozunur malzeme alanında ve halen alternatifsiz olduğu bazı alanlarda (sigara filtresi gibi) selüloz asetat kullanımına ve bu yüzden de üretimine devam edilmektedir.

### **1.2.1.1. Selüloz Asetatların İsimlendirilmesi**

Selüloz asetatlar asetillenme durumlarına bağlı olarak sübstitüsyon derecesi (SD) değeri 0,1 ile 3,0 arasında değişen selüloz esterleridir.

SD değeri 0,6 ile 1,4 arasında olan selüloz asetatlara Selüloz monoasetat (SMA) denir. SD değeri 2,2 ile 2,7 arasında olan asetatlara ise Selüloz diasetat (SDA) denir. SD değeri 2,8 ile 3,0 arasında olanlara da Selüloz triasetat (STA) denir.

Sübstitüsyon derecesi yaklaşık bir değer olarak selüloz asetatların kloroform, aseton veya su gibi çözücülerde çözünmesine göre belirlenebileceği gibi, daha sağlıklı bir karar için enstrümental analiz yöntemleri kullanılmaktadır.



### 1.2.2. Selüloz Asetat Üretim Yöntemleri

Steinmeier (2004), selüloz asetat üretimi için geliştirilen yöntemlerden yalnızca birkaç tanesinin endüstriyel düzeyde önem kazandığını ve bunlardan yalnızca üç tanesinin öne çıkabildiğine değinmektedir;

- 1- Asetik asit yöntemi,
- 2- Metilen klorür yöntemi,
- 3- Heterojenleştirme yöntemi.

Bu yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılan yöntemin asetik asit yöntemi olduğu bilinmektedir. Diğer yöntemlerin ise neden olduğu problemler nedeniyle zaman içerisinde kullanılmasından vazgeçilmiştir.

Asetik asit ve Metilen klorür yöntemlerinde asetilasyon öncesinde selülozik lifler, bir grup kimyasal maddeden (çözücü, asetil donörü ve katalizör) oluşan reaksiyon ortamı heterojen (katı/sıvı) bir yapıya sahiptir. Asetilasyon reaksiyonları başladıktan sonra, üretilen selüloz asetat reaksiyon ortamında çözünür ve asetilasyon reaksiyonunun sonunda reaksiyon ortamında katı madde (selüloz) bulunmaz. Bu yüzden söz konusu iki yöntem reaksiyon ortamı açısından heterojen sistem olarak kabul edilir ve literatürde “Çözelti Asetilasyon Yöntemi” olarak isimlendirilmiştir.

Heterojenleştirme yöntemlerinde ise reaksiyonun başlangıcı veya sonunda reaksiyon ortamında değişim meydana gelmez ve reaksiyon katı/sıvı bir ortamda gerçekleşir. Genellikle kullanılan çözücünün selüloz asetat ve selülozu çözme yeteneği yoktur. Bu yöntemler ise “Lif Asetilasyon Yöntemi” olarak isimlendirilmektedir.

Çözelti asetilasyonu yönteminde esterleştirme reaksiyonu sonucunda triasetat oluşur ve elde edilen triasetat daha sonra hidrolize edilerek diasetata dönüştürülebilir. Ancak, aynı polimerleşme ve süstitüsyon derecelerinde olsalar dahi, çözelti asetilasyon yöntemi ile elde edilen selüloz asetatlar ile lif asetilasyon yöntemi sonucunda elde edilen selüloz asetatların kimyasal davranışlarının tamamı (deasetilasyon hızları dahil) birbirinden farklılık gösterir. Bu farkın sebebi lif asetilasyonu sonucunda üretilen selüloz triasetatın, çözelti asetilasyon sonucunda üretilen selüloz triasetatlara göre, çok daha güçlü zincirler arası bağlara ve bunun sonucu olarak da daha büyük molekül kümelerine sahip olmasıdır (Geurden, 1967; Klemm, 1998a; Steinmeier, 2004; Balser, 2007).

### 1.2.2.1. Asetik Asit Yöntemi

Asetik asit yönteminde selülozun asetilasyonu için asetik anhidrit gibi kuvvetli bir asetil kaynağı, asetilasyonu hızlandırmak için sülfürik asit gibi bir katalizör ve oluşan ürünün çözünmesini sağlamak ve heterojen reaksiyon ortamındaki yoğunluğu düşürmek için de asetik asit gibi bir çözücü kullanılmaktadır. Selüloz asetat ilk defa sentezlendiği tarihten bu yana birçok asetil kaynağı ile elde edilmiş olsa da halen yüksek etkinliği sebebiyle üretimde asetik anhidrit tercih edilmektedir. Ancak asetik anhidrit'in suya karşı hassasiyeti oldukça fazladır ve reaksiyona girerek asetik asit oluşturma eğilimindedir. Bu nedenle asetilasyon öncesinde selülozun en azından hava kurusu hale getirilmesi sarf edilen kimyasal maddenin azaltılması açısından oldukça önemlidir. Asetik asit yöntemindeki önemli değişkenler olarak şunlar gösterilebilir:

- Kullanılan kimyasal maddeler (selüloz, asetil ajanı, çözücü, katalizör tipi),
- Kullanılan katalizör miktarı,
- Asetillendirme sıcaklığı,
- Asetilasyon süresidir.

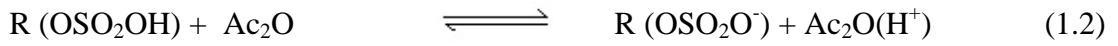
Asetik Asit yönteminin sınıflandırması şu şekilde yapılmıştır (Steinmeier, 2004):

- 1- Düşük miktarda katalizör içeren yöntem; ağırlıkça % 2'den daha az,
- 2- Orta miktarda katalizör içeren yöntem; ağırlıkça % 4-8 arasında,
- 3- Yüksek miktarda katalizör içeren yöntem; ağırlıkça % 11-15 arasında.

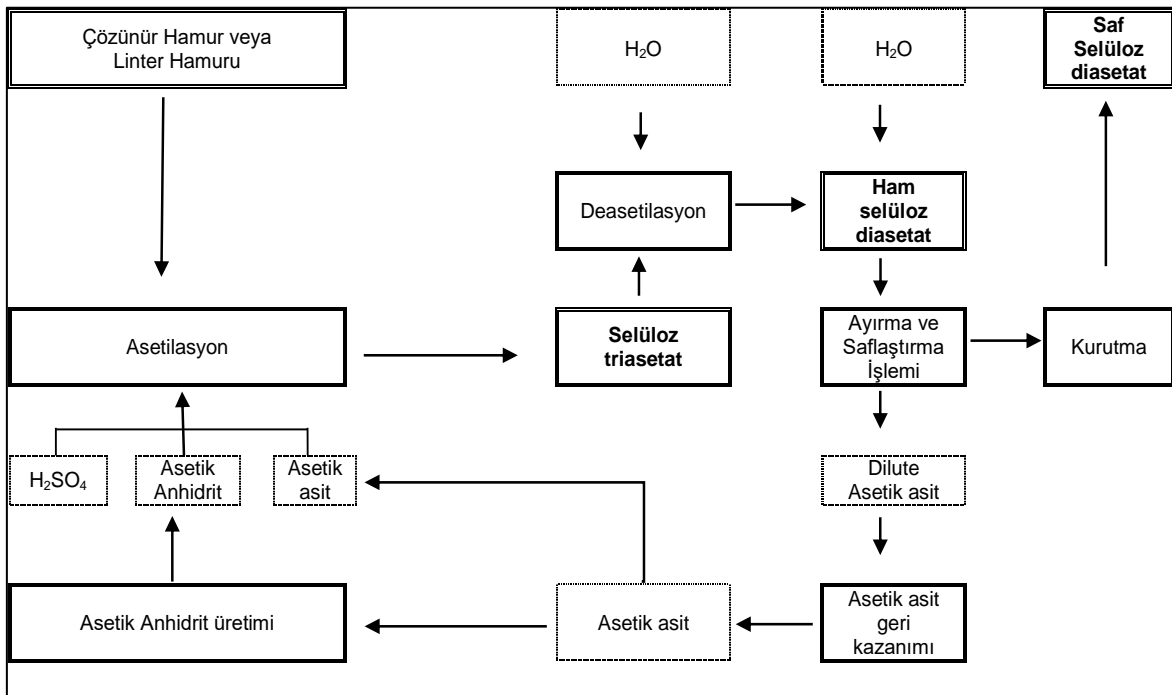
2 ve 3 nolu yöntemlerde sülfürik asit çözücü olarak da rol oynar ve selüloz triasetat elde edilen kademedeki çözünürlüğün artmasına neden olur. Ancak yüksek miktarda kullanılan katalizör; hem selülozun hem de selüloz asetatın degradasyonuna yol açar ve bu nedenle daha düşük sıcaklıkta asetillendirme yapılması tavsiye edilir (Steinmeier, 2004).

Selüloz asetat sentezi esnasında birinci aşamada Selüloz (III) asetat veya STA elde edilmektedir. STA'nın çözünme yeteneği oldukça sınırlı olduğu için özel amaçlar dışında bu haliyle kullanılmamaktadır. İkinci aşamada ise hidroliz uygulaması yardımıyla (su, asetik asit ve katalizör bulunan yüksek sıcaklık ortamında) selüloz triasetat'tan asetil grupları koparılarak SDA (Selüloz (II) asetat) veya SMA (Selüloz (I) asetat) üretilir. Bu kademeye deasetilasyon denir. İstenilen süstitüsyon derecesine ulaşıldıktan sonra katalizörü nötralleştiren alkali karakterli tuzlar kullanılarak deasetilasyon reaksiyonu sona erdirilir. Şekil 2'de endüstriyel ölçekli selüloz asetat üretimi verilmiştir (Klemm vd., 1998a).

Asetillendirmenin kesin reaksiyon mekanizması tam manasıyla belirlenememiştir ancak aşağıdaki eşitlikler en geniş çaplı kabul gören teoriyi ifade etmektedir ve asetilasyon reaksiyonu sülfürik asidin proton aktivasyonu ile açıklanmaktadır:



Alternatif olarak kabul gören diğer bir mekanizmada sülfürik asit selüloz ile reaksiyona girer ve ara ürün olarak selüloz sülfat üretilir. Daha sonra selüloz zinciri üzerinde oluşan sülfat esterleri asetil grupları ile yer değiştirir.



Şekil 2. Endüstriyel ölçekli selüloz asetat üretimi

Asetik asit yöntemiyle selüloz asetat üreten bir tesiste modifikasyon üniteleri (aktivasyon, asetilasyon ve hidroliz işlemlerinin gerçekleştiği bölüm), işleme ünitesi (çökeltme, yıkama ve kurutma işlemlerinin yapıldığı kısım), asetik asit geri kazanma ünitesi ve asetik anhidrit üretim tesislerinden meydana gelmektedir. Aşağıdaki kısımda modifikasyon üniteleri genel itibarıyla ele alınmıştır.

a. Aktivasyon kademesi;

Selülozun herhangi bir üretim yönteminde bir takım kimyasal veya mekanik ön-işlemlere uğratılması, selüloz üzerinde yaratılmak istenen etkilerin homojen bir şekilde meydana gelmesini sağlamaktadır. Kâğıt üretiminde dahi selüloz bir takım ön-işlemlerden geçirildikten sonra kullanılmaktadır. Bu nedenle asetilasyon kademesi öncesinde selülozun işlenmesi gerekmektedir. Selüloz asetat üretiminde de asetilasyon reaksiyonunun olabildiğince homojen bir şekilde gerçekleşmiş olması istenmektedir.

Selülozun aktivasyonu ya da en azından sınırlı bir oranda şişirilmesi selülozun asetillendirilmesi işlemi öncesinde yapılması gerekli olan ve büyük önem arz eden bir işlemdir. Etkili bir şişme gerçekleşmeden yapılan asetilasyonda liflerin yalnızca yüzey tabakalarında asetilasyon meydana gelecek, hücre çeperinin iç kısımlarında istenilen etki yaratılamayacaktır (Klemm vd., 1998a). Aktivasyon kademesi uygulanmadan gerçekleştirilen bir üretimden elde edilen ürünün işlenmesi sırasında bir takım sorunların çıkması muhtemeldir.

Aktivasyonun temel amacı asetik anhidritin selüloz zinciri üzerindeki tüm –OH gruplarına homojen bir şekilde ulaşılabilmesidir. Bunu başarmak amacıyla hamur tabakaları mekanik olarak bir işleme tabi tutulur. Mekanik işlem sonucu yaratılan şişme etkisi sayesinde, asetik anhidritin homojen bir şekilde selüloz zincirindeki –OH gruplarına ulaşması sağlanır (Steinmeier, 2004).

Selülozun aktivasyonu 3 farklı yolla gerçekleştirilebilir:

- Selülozu çözmeyen ancak –OH gruplarının ortaya çıkmasına yardımcı olan bir kimyasal madde ve mekanik işlem kademeli olarak veya birlikte kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalarda en çok tercih edilen yöntemdir. Bu yöntemde selüloz yalnızca su, su ve asetik asit birlikte veya su, asetik asit ve düşük miktarda sülfürik asit birlikte uygulamalarından biri ile işleme tabi tutulur. Her bir yöntemin kendine göre avantajları olduğu gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Örneğin su, asetik asit ve sülfürik asit birlikte uygulamasının başlıca dezavantajı ısıya karşı duyarlı selüloz sülfat esterinin aktivasyon kademesinde meydana gelmesidir. Eğer selüloz asetat

içerisinde selüloz sülfat esteri kalırsa, selüloz asetat düşük sıcaklıklarda dahi işlenirken kararacaktır. Diğer taraftan da selüloz sülfat esterlerinin selüloza oranla daha reaktif olduğu bilinen bir gerçektir. Bu durumda da asetilasyon reaksiyonu öncelikli olarak sülfat esterleri üzerinde meydana gelecektir.

- Tek başına mekanik işlem uygulanabilir. Bu sistemde selüloz disintegrasyon için safiha ezici değirmenlerde mekanik işleme tabi tutulur. Disintegrasyon yoğunluğu iş akışına bağlı olarak istenilen yoğunlukta gerçekleştirilebilir. Ancak değirmen içerisinde meydana gelen olası termomekanik reaksiyonlar sebebiyle lifler kısmen veya geri dönüşümsüz olarak deformasyona uğrayabilir. Bu durumda asetilasyon başarısız olacaktır ve üstelik elde edilen ürünün tekrar aktivasyona uğratılabilmesi mümkün olmamaktadır.
- Herhangi bir mekanik işlem uygulaması olmaksızın asetilasyon reaksiyonu öncesinde selüloz çözündürülebilir. Ağırlıkça % 60-70 oranında çinko klorür içeren Çinko klorür çözeltisi (Cao, 1995), DMAc/LiCl sistemi (Dawsey ve McCormick, 1990; Ass vd., 2006a; Ass vd., 2006b; Almeida vd., 2013; Morgado vd., 2013); DMSO/PF/Piridin sistemi (Seymour ve Johnson, 1978; Saikka vd, 1990; Tosh, 2011); DMF/Kloral/Piridin sistemi (Clermont ve Manery, 1974) ve benzeri belirli özelliklere sahip selülozu çözen sistemler, asetik asit yönteminden farklı olarak, bu amaçla kullanılabilir. Ancak bu gibi uygulamalar günümüz teknolojisindeki yüksek maliyetler nedeni ile sürdürülebilir olarak kabul edilmemektedir.

İlk iki yöntem endüstriyel olarak kabul görürken, son maddede sözü edilen aktivasyon yöntemleri daha çok bilimsel araştırmalara konu olmuştur. Ancak endüstriyel olarak uygulama alanı bulamamışlardır. Yöntemlerin kendilerine göre avantajlarından faydalanmak adına, ilk iki madde de anlatılan işlemlerin bir arada kullanılması tercih edilmektedir.

Genelde aktivasyonun etkinliği:

- Aktivasyon süresi,
- Aktivasyon sıcaklığı,
- Katı/sıvı oranı,
- Su içeriği,
- Katalizör miktarı gibi değişkenler ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Ancak bu değişkenlerin ilerleyen aşamalarda meydana getirebileceği sorunlar göz ardı edilmemelidir.

b. Asetilasyon kademesi;

Selüloz eterleştirme ve esterleştirme reaksiyonlarında olduğu gibi tipik alkol reaksiyonları gösteren bir poli-alkol olarak tanımlanabilir. Asetilasyon reaksiyonu esnasında selülozun polar hidroksil grupları asetil gruplar ile yer değiştirir. Esterleştirme dönüşüm reaksiyonu hidroliz ile eşdeğerdir. Genellikle asetillendirme oldukça fazla miktarda anhidrit ile gerçekleştirilir ve pratikte sistemde su bulunması istenmemektedir. Eğer sistemde su bulunursa asetik anhidritin tamamı asetilasyon reaksiyonu için tüketilmemekte, selülozun içerdiği su miktarı kadar asetik anhidrit kaybedilmektedir.

Endüstriyel uygulamada asetilasyon kademesinde 100 kısım selüloz için, 30-100 kısım asetik asit, 10-40 kısım asetik anhidrit ve 2-15 kısım sülfürik asit kullanılmaktadır (Balsler vd., 2005). Reaksiyon asetik anhidrit ilavesi ile başlatılır. Aktivasyon kademesinden çıkan selüloz ile asetik anhidrit arasındaki reaksiyon ekzotermiktir. Bu ekzotermik reaksiyon esnasında reaktörün iç sıcaklığında 8 - 10°C'lik bir sıcaklık artış meydana gelmektedir. Asetillendirme esnasındaki sıcaklık kontrol altında tutulmalıdır, çünkü selüloz ve/veya selüloz asetat meydana gelen bu sıcaklık artışı ile degradasyona uğrayabilir. Reaktörün soğutulması ve/veya asetik asidin soğutulması ve/veya asetik anhidritin soğutulması gibi önlemler ile bu sorun ortadan kaldırılabilir.

Asetillendirme reaksiyonunun büyük bir kısmı reaksiyon durana kadar heterojen olarak gerçekleşmektedir. Reaksiyon devam ederken reaktör içerisinde çözünmüş halde selüloz asetat ve asetillenmediği için çözünmemiş lifler bulunmaktadır. Reaksiyonun sonunda ise reaksiyon ürünü viskoz bir sıvı elde edilir. Asetilasyon reaksiyonu normalde su veya seyreltilmiş asetik asit ilavesi yapılarak durdurulur. Bu durumda fazla anhidritin ortamda olumsuz etki yaratmasının önüne geçilir. Asetillendirme reaksiyonları esnasında, daima bir degradasyon gerçekleşecektir. Çünkü selülozun glikozidik oksijen bağları asidik hidrolize de maruz kalacaktır.

c. İşleme kademesi;

Bu kademe, hazırlanan selüloz asetat çözeltisinden selüloz asetatın katı olarak çökeltilmesi, geri kazanılması, yıkanması, nötralleştirilmesi ve kurutulması gibi işlemler yapılır. Asetilasyon süresi tamamlandıktan sonra reaksiyon çözeltisi içerisindeki esterin çökeltilmesi sağlanır. Bu işlemden sonra esterin düzenli bir tekstüre sahip olması ve termal stabilizasyon için asit ve tuzların uzaklaştırıldığı yıkama işlemi önem kazanmaktadır. Çökeltme öncesinde, reaksiyon çözeltisi viskoziteyi düşürmek için ilave asetik asit çözeltisiyle seyreltilmelidir (Mark, 2004).

Çökeltme işlemini selüloz asetat partiküllerini yoğunlukları ile karakterize etmek mümkündür. Bunlar;

- Düşük yoğunluğa sahip selüloz asetat: Düşük yoğunluğa sahip asetat üretmek için hazırlanan seyreltik asit reaktördeki selüloz asetat çözeltisi üzerine dökülür (Mark, 2004 ve LaNieve, 2007). Bu gruptaki selüloz asetatın yoğunluğu  $200 - 300 \text{ kg/m}^3$  düzeyindedir ve elde edilen çökelti lifsel veya toz formundadır (Balsler, 2005 ve LaNieve, 2007).

- Yüksek yoğunluğa sahip selüloz asetat: Asetatı bu şekilde çökeltmek için selüloz asetat çözeltisi şiddetli bir şekilde karıştırılan ve % 10 -15'lik asetik asit çözeltisinden oluşan karışımın üzerine boşaltılır. Üretilen selüloz asetatın yoğunluğu  $400 - 600 \text{ kg/m}^3$  düzeyindedir ve tanecik boyutu 2 – 5 mm arasında değişir.

Her iki durumda da çökeltilmiş ester asit – su karışımı içerisinde askıda kalır ve süzülükten sonra bolca deiyonize su ile yıkanır. Üniorm bir tekstür eldesi için; seyreltme işleminde sıcaklık, karıştırma hızı ve asit ortamının kuvveti gibi faktörler kontrol altında tutulmalıdır (Mark, 2004). Yüksek yoğunluktaki asetatların taşınması ve depolanması, düşük yoğunluğa sahip toz formundaki selüloz asetatların yıkanması ve asetonda çözünmesi daha kolaydır (Steinmeier, 2004).

Yıkama ve Kurutma İşlemleri: Çökeltilmiş ve sertleştirilmiş asetat partikülleri asetik asit çözeltisinden filtrasyon yardımıyla ayrılır. Elde edilen katı kısım daha düşük konsantrasyondaki asetik asit süzüntüsüyle yıkanır. Burada karkas sistemlerin kullanılması suyun tasarruflu kullanımı açısından önemlidir. Süzüntü suyun pH'sı sabit bir değere ulaşana kadar yıkama işlemine devam edilir. Yıkama işlemi asetik asit yönteminin en basit kısmı olarak gözükse de, burda selüloz asetat bünyesinden uzaklaştırılamayan asetik asit kalıntıları daha sonraki kullanım yerlerinde ısı, ışık ve rutubete bağlı olarak hidroliz reaksiyonlarına sebep olmakta; bu durumda ürünlerin kullanım ömrünü ve özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Hatta selüloz asetatın özelliklerini geliştirmek için kullanılan plastikleştirici polimerlerle olan reaksiyonlarda dahi olumsuz sonuçlara neden olmaktadır. Kurutma genellikle atmosferik basınç altında  $100^\circ\text{C}$  sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda yapılır. Fazla kurutma selüloz asetatın deaktivasyonuna sebep olmaktadır (Mark, 2004; Steinmeier, 2004 ve LaNieve, 2007).

d. Hidroliz kademesi;

Selüloz asetat üretiminin opsiyonel aşamasıdır. Kullanım alanına bağlı olarak üretilen ürünün özelliklerinin ayarlandığı kademedir. Hidroliz kademesinin temelde iki

görevi vardır. Bunlardan ilki üretilen primer STA bünyesindeki asetil gruplarının uzaklaştırılmasıyla sekonder SDA'yı üretmek (Steinmeier, 2004); ikincisi ise, ürün içerisinde kaldığında asetatin termal stabilitesini olumsuz yönde etkileyen bağlı sülfat esterlerini uzaklaştırmaktır (Mark, 2004 ve Balsler vd., 2005).

Fazla asetik anhidriti uzaklaştırmak, kombine sülfat asit esterlerinin hidrolize olmasını sağlamak, STA'nın asidik hidrolizi ile asetil gruplarının uzaklaştırılmak ve sekonder SDA üretimi için reaksiyon ortamına katılması yeterlidir. Kullanılan su miktarı toplam sıvı ağırlığının % 5 – 20'si kadardır. Sıvı ilavesi ya doğrudan su ilavesi şeklinde olabileceği gibi, asetik asit çözeltisi ilavesi yapılarak da gerçekleştirilebilir (Mark, 2004; Steinmeier, 2004; Balsler vd., 2005 ve LaNieve, 2007).

Hidroliz hızı sıcaklık, katalizör miktarı ve daha az önem taşımakla birlikte ilave edilen su miktarına bağlı olarak değişir. Dolayısıyla hidroliz hızına göre reaksiyon süresi uzun ya da kısa seçilmelidir. Yüksek sıcaklık ve katalizör miktarları hidroliz hızını arttırmaktadır. Yüksek miktarda su ilavesiyle birlikte hidroliz hızı düşük oranda artarken degradasyon hızı düşürülmüş olur. Su miktarı aynı zamanda SDA'daki primer ve sekonder hidroksil gruplarının oranlarını da etkiler ve fazla miktarda su kullanımıyla daha fazla primer hidroksil grubu oluşur (Mark, 2004; Balsler vd., 2005 ve LaNieve, 2007).

#### **1.2.2.2. Metilen Klorür Yöntemi**

Diğer adı "Dormagen Yöntemi" 'dir. Asetik asit yöntemindeki asetik asit yerine metilen klorür çözücü olarak kullanılır. Kaynama noktası asetik aside oranla daha düşük olduğu için asetillendirme ısısının düşürülmesinde avantaj sağlar.

Metilen klorür; selüloz triasetat için asetik asitten daha iyi bir çözücüdür. Bundan dolayı, daha yüksek sıcaklıkta ve daha düşük miktarda katalizör kullanarak asetilasyonun gerçekleştirilebilmesine imkan tanır. Bu avantaj diğer tüm yöntemlerden farklı olarak daha kaliteli ürün elde edilmesine izin verir ve bu durum endüstride yöntem için önemli bir avantaj oluşturur (Mark, 2004 ve Balsler vd., 2005).

60'lı yılların başlarında Dormagen yöntemi ile dünya selüloz asetat (pul/ince tabaka) üretiminin % 15'i gerçekleştirilmekteydi. Ancak yöntemin bir takım dezavantajları büyümesinin önüne geçmiştir. Bu dezavantajlar;

- Yöntemin metal aksam üzerinde korozyon bir etkiye sahip olması,



- Korozyondan kurtulmak adına kullanılacak daha kaliteli metallerin yatırım maliyetlerini arttırması,
- Verimliliğinin düşük olması,
- Asetik asit ile üretilen flakelerin verimliliğinin zaman içerisinde iyileştirilmesi olarak sıralanabilir.

15 yıl öncesine kadar dünyada Dormagen Yöntemi ile üretim yapan 10 fabrika bulunmaktaydı, ancak sonraki dönemlerde bu sayı azalmış ve üretim yapan son tesis 2000’li yılların başında kapatılmıştır (Mark, 2004).

### **1.2.2.3. Heterojenleştirme Yöntemi**

Bu yöntemde selüloz triasetat üretimi için; petrol eteri, karbon tetraklorür, benzen, ksilen veya tolüen gibi hem selüloz hem de selüloz asetat için çözücü olmayan bir kimyasalın mevcudiyetinde; selüloz, asetik anhidrit ile reaksiyona sokulur (Mark, 2004). Ancak diğer yöntemlerden farklı olarak, sülfürik asit esterlerinin reaksiyon ortamında kolaylıkla parçalanması nedeniyle Lif Asetilasyon Yönteminde sülfürik asit yerine katalizör olarak perklorik asit tercih edilir (Balser, 2005). Elde edilen STA herhangi bir şekilde reaksiyon ortamında çözünmez ve fibrillendirme kademesinde elde edilir.

Bu yöntem sadece selüloz triasetat tabakasının üretimi için kullanılmaktadır. Bu yöntemin kullanımı dünyadaki toplam selüloz triasetat üretiminin % 10’unu dahi geçmemiştir. Bu yöntem ile çalışan son tesis 1990’lı yıllarda kapanmıştır (Mark, 2004).

### **1.2.3. Selüloz Asetat Üretiminde Kullanılan Hammaddeler**

Endüstriyel açıdan bakıldığı zaman, klasik asetik asit yönteminde kullanılan asetik asit, asetik anhidrit ve sülfürik asit gibi kimyasal maddeler sistemin vaz geçilmez unsurları olarak görülmektedir. Ancak bilimsel araştırmalarda farklı sınıflarda bulunan birçok kimyasal farklı amaçlarla kullanılmıştır. Öyle ki, bazı kimyasal maddeler hem selülozun çözünmesinde hem de asetilasyonunda görev almaktadır.

Selüloz asetat üretiminde kullanılan kimyasal maddeler şunlardır;

- Selüloz kaynağı olarak “yüksek saflıkta çözünür hamur”,

- Reaksiyon ortamını düzenleyicisi ve aktivasyon ajanı: bir veya birden fazla bileşenli çözücü sistemi,
- Asetil grubu donörü: asetik anhidrit, asetil klorür veya vinil asetat vb,
- Reaksiyonun daha hızlı olmasını sağlayan sisteme uygun bir “katalizör” olarak özetlenebilir.

### 1.2.3.1. Selüloz

Selüloz asetat üretiminde reaksiyon hızı ve tamamlanması kullanılan selülozun kalitesine bağlı olarak değişir. Selülozun kalite parametresini tanımlayan en önemli özelliği ise saflık oranı veya alfa-selüloz oranıdır. Endüstriyel üretim yöntemlerinde sekonder ve primer hidroksil gruplarının birbirinden farklı olan reaktivitelerinin etkisi çoğu zaman göz ardı edilir (Balsler, 2005).

Selüloz asetatın endüstriyel ölçekli sentezinde; pamuk linteri veya saflık ( $\alpha$ -selüloz) yüzdesi % 95’in üzerinde olan çözüdür odun hamurları kullanılmaktadır. Pamuk çekirdeği; lint (uzun lif) ve linter (kısa lif) adını taşıyan ve anatomik açıdan birbirinden farklı olan lifleri üzerinde bulundurur. Genellikle çırçır fabrikalarında atık olarak açığa çıkan ve üzerinde sadece kısa pamuk linterlerinin bulunduğu çekirdeklerden elde edilen lifler bu amaçla değerlendirilir. Lint ve linterler arasında kimyasal açıdan fark bulunmaz ve her ikisi de ağırlıkça % 98’in üzerinde selülozdan oluşmaktadır. Basit bir alkali ekstraksiyon yapılarak içerdikleri vaks ve düşük molekül ağırlığına sahip karbonhidratlardan arındırıldıktan sonra asetilasyon için hazır hale getirilebilir (Saka, 2004).

Çözüdür odun hamurlarının üretimi için ön hidrolizli Kraft veya Sülfite Yöntemlerinden biri kullanılabilir. Elde edilen hamurların saflık derecelerinin artırılması için kademeli ağartma işlemlerinin uygulanması şarttır (Saka ve Matsumura, 2004). Alfa selüloz içeriği % 90’dan daha az olan çözüdür hamurlar “viskoz niteliğindeki hamurlar” olarak nitelendirilirler. Bu tip hamurlar selüloz asetat üretimi için kullanıldığı zaman ürün kökenli bazı sorunlar yaşanmaktadır. Çözüdür hamurdan kalıntı lignin ve hemiselülozun uzaklaştırılması için kademeli bir ağartma sistemiyle saflaştırma işlemi gerçekleştirilir. Hamur içerisinde fazla miktarda kalıntı hemiselüloz veya lignin bulunursa şu sorunlar ile karşılaşılır;

- Asetilasyonun ardından filtrasyon ve yıkama kademesinde bir takım süzülme sorunları ile karşılaşılır (Neal, 1965; Saka ve Matsumura, 2004).

- Kalıntı hemiselüloz içeren selüloz asetatın viskozite değeri, hemiselülozların daha düşük molekül uzunluğuna sahip olması nedeniyle daha düşük olarak belirlenir (Neal, 1965; Saka ve Matsumura, 2004).
- Kalıntı hemiselüloz özellikle film üretiminde bulanıklık gibi sorunlara neden olabilir (Saka ve Matsumura, 2004).
- Kalıntı hemiselüloz miktarı arttıkça selüloz asetatın çözünme yeteneği de olumsuz etkilenir (Shaikh vd., 2009).
- Hemiselülozların termal bozunma sıcaklıklarının selüloza göre daha düşük olduğu bilinmektedir. Hemiselüloz asetatların bozunma sıcaklıklarının da selüloz asetata göre daha düşüktür, bu da selüloz asetatın sıcaklık altında işlenmesi esnasında dayanım sorunları ortaya çıkarabilir. Shaikh vd. (2009) yaptıkları çalışmada selüloz asetat içerisindeki kalıntı hemiselüloz asetatların termal özellikler üzerine etkisini incelemişler ve ksilan miktarı azaldıkça ürünlerinin daha geç bozunduğunu ortaya koymuşlardır.
- Kalıntı hemiselüloz miktarının fazla olması hamur içerisinde daha fazla ligninin kalmasına neden olacaktır. Kalıntı lignin miktarının artması, selüloz asetatın beyaz renginin bozulmasına sebep olacaktır. Film üretiminde selüloz asetat içerisinde koyu renkli lignin asetat bulunması, şeffaf-berrak film üretimi istendiğinde kusurlara sebep olacaktır, çünkü lignin asetatların çözünme yeteneği selüloz asetata göre farklıdır. Özellikle bu durum ambalaj malzemesi olarak kullanılacak selüloz asetatlar için çok istenen bir durum değildir. Lignin UV ışınlarına karşı hassas olması, selüloz asetatın beklenenden daha erken renk değişimi göstermesine sebep olacaktır. Literatürde ligninin asetilasyonu yoluyla foto-oksidasyon reaksiyonlarına karşı dayanımının arttırıldığı belirtilmektedir (Paulsson ve Simonson, 2002). Ancak asetillenmeden kalan ligninin UV-ışını absorplama kapasitesinin selüloza ve selüloz asetata oranla daha fazla olduğu bilinmektedir. Selüloz asetat'ın ise UV ışınları, sıcaklık ve rutubete karşı olan bozunma hassasiyeti çok büyük bir önem taşımaktadır. Kalıntı lignin miktarı arttıkça selüloz asetatın beklenenden daha erken bozunması gerçekleşecektir.

İster endüstriyel amaçlı üretim olsun, isterse de bilimsel amaçla üretilecek olsun yukarıda sayılan tüm bu nedenlerle selüloz asetat üretimi için kullanılacak hamurların alfa selüloz içeriğinin % 95 ve üzerinde olması istenmektedir (Saka ve Matsumura, 2004).

R<sub>10</sub>, R<sub>18</sub>, S<sub>10</sub> ve S<sub>18</sub> gibi farklı konsantrasyonlardaki alkali çözeltiler içerisinde selülozun çözünen ve çözünmeyen miktarlarının belirlenmesi, alfa selüloz içeriği, kromatografik yöntemler vasıtasıyla mannoz ve ksiloz gibi hemiselüloz içerikleri, diklorometan içerisinde çözünen ekstraktif madde miktarları ve viskozite gibi kimyasal özellikler ile Mullen, patlama indisi ve sertlik gibi fiziksel özellikler; selüloz asetat üretimi öncesi karakterize edilmesi gereken hammadde (selüloz veya çözünür hamur) özellikleridir.

Bilimsel amaçlarla selüloz asetat üretimi için birbirinden farklı özelliklere sahip selülozik maddeler ve atıkların değerlendirildiği çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bilindiği üzere selülozik liflerin sahip oldukları morfolojik, kimyasal veya fiziksel özellikler elde edildikleri kaynağa göre önemli ölçüde değişmektedir. Bu bakımdan selüloz üretiminde kullanılan selülozik kaynağın özelliklerinin bilinmesi son derece önemlidir.

Geçmişten bugüne pamuk ve çözünür hamur gibi selülozik materyaller endüstriyel açıdan en fazla tercih edilen hammadde kaynakları olurken, diğer lignoselülozik materyaller ve atıklar daha çok bilimsel araştırmalara konu olmuştur. Endüstriyel açıdan günümüzde halen en çok kullanılan kaynak yüksek alfa selüloz içeriğine sahip, odundan elde edilen çözünür hamurlardır.

#### **1.2.3.1.1. Pamuk**

Tanghe vd. (1963), klasik asetik asit yöntemiyle pamuk liflerinin (linterinin-selülozun) asetillendirilmesi, reaksiyon süresinin asetilasyon yüzdesi üzerine etkisi, yüksek ve düşük asetil yüzdesine sahip selüloz asetatların üretilmesi ve çökeltme konularını uygulamalarıyla birlikte (üretim reçetesi) detaylı bir şekilde ele almışlardır.

Israel vd. (2008) tarafından yapılan çalışmada pamuk bitkisi diğer tarımsal atıkları karşılaştırmak maksadıyla kullanılmıştır. Asetilasyon için klasik asetik asit yöntemi denenmiş ve (% 62,52 STA içeriği ile) STA üretimi için pamuğun diğer türlere göre daha uygun olduğu tespit edilmiştir.

Ass vd. (2006a ve b) tarafından yapılan çalışmalarda selüloz asetat üretimi için pamuk kullanılmıştır. Her iki çalışmada da yapılan NMR ölçümleri sonucunda selülozun asetillendiği görülmüştür.

Saka (2004) tarafından yapılan derleme çalışmasında yüksek saflık oranı ile selüloz asetat üretimine en uygun madde olan pamuk lifleri güzel bir şekilde ele alınmıştır.

Yapılan bu çalışmada pamuk liflerinin genel özellikleri, pamuk bitkisinin işlenmesi, pamuk liflerinin lint ve linter olarak sınıflandırılması, morfolojik ve kimyasal açıdan liflerin karşılaştırılması yapılmıştır. Pamuk lifleri içerik olarak selüloz, vaks, yağlar, protein ve polifenol esaslı epidermik kalıntılar ve külden oluşmaktadır. Yüksek miktarda selüloz içeriği ve selüloz dışındaki safsızlıkların kolaylıkla uzaklaştırılması gibi nedenlerle yüksek oranda saflık gerektiren selüloz asetat üretiminde pamuk lifleri en önemli lif kaynağı olarak gözükmektedir. Ancak pamuk liflerinin tekstil endüstrisi açısından taşıdığı önem, bu bitkinin değerini arttırmaktadır. Yüksek hammadde maliyeti, pamuk bitkisinin yılın belirli dönemlerinde hasat edilebilmesi gibi nedenlerle alternatif selüloz kaynaklarına geçmişten beri ihtiyaç duyulmuştur ve hala bu konu üzerine yapılan araştırmalar devam etmektedir.

#### **1.2.3.1.2. Çözünür Odun Hamuru**

Pamuktan elde edilen lifler kimyasal açıdan daha az safsızlık içerir ve bu safsızlıkları selülozik liflerden uzaklaştırmak daha kolay ve daha ekonomiktir. Ancak, tekstil endüstrisi açısından pamuk en önemli hammadde kaynaklarından biridir ve mevsimsel olarak değişkenlik gösteren pamuk fiyatları işletme maliyetleri açısından önemli bir sorun kaynağı oluşturmaktadır. Bu sebeplerle selüloz asetat üretimi için pamuğun dışında alternatif selüloz kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır ve çözünür hamur bu açıdan oldukça önemli bir alternatiftir. Yüksek saflıktaki çözünür hamurlar ile pamuk lifleri arasında kimyasal açıdan (karbohidrat, lignin ve safsızlık içerikleri) bir fark bulunmamaktadır.

İğne yapraklı veya yapraklı ağaç odunlarından elde edilen, % 90'ın üzerinde selüloz içeriğine sahip odun hamurlarına çözünür hamur adı verilmiştir. Saka ve Matsumura (2004) ve Saka vd. (1998) tarafından yapılan derleme çalışmalarında; çözünür hamurların üretim yöntemleri, hamur özellikleri ve hamur özelliklerinin selüloz asetat üretim yöntemi üzerine olan etkileri açısından kapsamlı bir şekilde özetlenmiştir.

Selüloz asetat üretiminde kullanılacak çözünür odun hamurlarının farklı konsantrasyonlardaki alkali çözünürlük/çözünmezlik, alfa selüloz, hemiselüloz, ekstraktif madde ve kalıntı lignin içerikleri ve viskoziteleri önemlidir.

Bilimsel açıdan incelendiğinde mevcut üretim sistemlerine uygun yüksek kaliteli odun hamurlarının üretimi alternatif yeni yöntemlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar mevcuttur. Ancak bu çalışmalar endüstriyel düzeyde uygulama alanı bulamamıştır.

Saka ve Ohmae (1996) yaptıkları çalışmada % 87,5 oranında alfaselüloz içeriğine sahip düşük kaliteli çözünür hamur kullanmışlardır. Selüloz asetat üretimi için klasik asetik asit yönteminde asetilasyon ortamına bazı çözücü maddelerin ilave edilmesinin etkileri üzerine çalışma yapmışlardır. Düşük kalitede çözünür hamur kullanılırken süzülme, bulanıklık, viskozitenin yanlış ölçülmesi ve termal özelliklerde azalma gibi bazı sorunlarla karşılaşıldığı endüstriyel uygulamalardan bilinmektedir. Asetilasyon ortamında çözücü sistemine yapılan uygun çözücü ilaveleri ile birlikte bu sorunlara sebep olan çözünmeyen madde probleminin üstünden gelinebileceği tespitinde bulunulmuştur.

Saka ve Takanashi (1998) yaptıkları çalışmada 3 farklı tipte çözünür hamur kullanmışlardır. Bunlar; yapraklı ağaç odunundan % 99,3 oranında alfaselüloz içeriğine sahip ön hidrolizli Kraft hamuru, % 96,5 oranında alfaselüloz içeriğine orta kalitede çözünür hamur ve % 86,2 oranında alfaselüloz içeriğine sahip düşük kaliteli çözünür hamurdur. Selüloz asetat üretimi için klasik asetik asit yönteminde asetilasyon ortamına bazı çözücü maddelerin ilave edilmesinin selüloz asetat içerisindeki safsızlıklara karşı olan etkileri üzerine çalışma yapmışlardır. Alfaselüloz içeriği en yüksek olan hamurdan en düşük olana doğru gidildikçe asetilasyon ortamındaki çözünmeyen madde miktarının arttığı belirlenmiştir. Asetilasyon ortamında çözücü sistemine yapılan uygun çözücü ilaveleri ile birlikte bu sorunun üstünden gelinebileceği bulunmuştur.

Saka vd (1998) yaptıkları çalışmada yapraklı ağaç odunundan önhidrolizli Kraft pişirmesi yöntemiyle elde edilen, % 86,2 oranında alfaselüloz içeriğine sahip düşük kaliteli çözünür hamur kullanmışlardır. Selüloz asetat üretimi için klasik asetik asit yönteminde asetilasyon ortamına bazı çözücü maddelerin ilave edilmesinin selüloz asetat içerisindeki safsızlıklara olan etkileri üzerine çalışma yapmışlardır. Kullanılan çözücülerin asetilasyon ortamındaki çözünmeyen madde miktarı üzerine etkili olduğu ve hatta çözünmeyen madde miktarında azalma olduğunu tespit etmişlerdir.

Global düzeyde Borregard, Buckeye, Rayonier, Sappi, Tembec ve Weyerhaeuser gibi çözünür hamur üreten firmalar bulunmaktadır.

### **1.2.3.1.3. Diğer Selülozik Hammaddeler**

Literatürde birçok farklı selülozik kaynak asetilasyon amacıyla değerlendirilmeye çalışılmıştır. Palmiye bitkisinden elde edilen lifler (Israel vd., 2005), rami bitkisinden elde edilen lifler (Fan vd., 2009; Fan vd., 2010), kendir bitkisinden elde edilen lifler, sisal

bitkisinden elde edilen lifler (Ass vd., 2006a; Almeida vd., 2013), mango çekirdeği (Meireles, 2010), mısır bitkisinin saplarından elde edilen lifler (Israel vd., 2005; Biswas vd., 2006), buğday (Biswas vd., 2006), hindistan cevizi meyvesinin dış kabuğundan elde edilen lifler (Israel vd., 2005), pirinç bitkisinin saplarından elde edilen lifler (Biswas vd., 2006), bambu bitkisinden elde edilen lifler (Israel vd., 2005, Yang vd., 2008, He vd., 2009), şeker kamışı bitkisinden elde edilen lifler (Cerqueira vd., 2009) gibi yıllık bitki saplarından elde edilen lifler bilimsel amaçlarla kullanılmıştır. İYA ve YA odunlarından üretilen mekanik hamurların (Barkalow vd., 1989)'ında selüloz asetat üretimi için kullanıldığı literatürde yer almaktadır. Son yıllarda büyük bir ivme kazanan mikrofibril selüloz, mikrokristalen selüloz, nanofibril selüloz gibi mikro ve nano düzeyde üretilen selülozlar üzerinde de asetilasyon çalışmaları yapılmaktadır. Sassi ve Chanzy (1995) ile Kim vd. (2002)'nin yaptığı araştırmalarda bakteriyel selüloz konu olmuştur. Kağıt fabrikalarında ortaya çıkan toz haldeki selüloz fraksiyonu (Loo vd., 2012) ve atık gazete kağıtları (Filho vd., 2008; Meireles vd., 2010) selüloz asetat üretimi için kullanılan en ekstrem örnekler olarak çalışılmıştır.

### **1.2.3.2. Aktivasyon Ortamında Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Aktivasyon ortamında kullanılan kimyasal maddeler; asetilasyon öncesinde selülozun çözündürüldüğü (homojen) sistemlerde kullanılanlar ve asetilasyon öncesinde selülozun çözündürülmediği (heterojen) sistemlerde kullanılanlar olmak üzere ikiye ayrılabilir. Selülozun aktivasyon yöntemleri Tablo 1'de özetlenmiştir.

Homojen sistemlerde selülozun içerisindeki –OH bağı sistemini dağıtacak bir çözücünün veya çözücü sisteminin çözme gücünden faydalanılır. Bu sayede elde edilecek ürün daha homojen bir yapıya sahip olacaktır, ayrıca ürüne istenilen özellikler de kazandırılabilir. Ancak çözücü sistemlerinde kullanılan kimyasal maddelerin oldukça pahalı olması, bu kimyasalların kullanılması olanağını ortadan kaldırmaktadır.

Ticari yöntemler bazı sebeplerden dolayı heterojen koşullar altında gerçekleştirilmek zorundadır. Bunlar arasında en önemli sebepler olarak; polisakkarit çözeltilerinin oldukça viskoz olması (süreç içerisinde bir yerden bir yere taşımada özel sistemler gerektirmeleri), yada yukarıda da bahsedildiği gibi kullanılan çözücü/çözücü sistemlerinin pahalı olması ve çok fazla dönüşümlerde reaksiyon kontrolünün çözünmeyen sistemlerde daha kolay yapılabilmesi gösterilebilir. Kısmi dönüşümler sonucunda genellikle çözünmez ürünler

elde edilmesine yol açması nedeniyle, tamamen fonksiyonelleştirilmiş veya tam dönüştürülmüş türevlerin elde edilmesi üretimi kolaylaştırmaktadır.

Tablo 1. Selülozun asetat sentezinde kullanılan aktivasyon yöntemleri

AKTİVASYON YÖNTEMLERİ					
A- Aktivasyon Kademesinde Selülozu Çözen Sistemler			B- Aktivasyon Kademesinde Selülozu Çözmeyen Sistemler (Endüstriyel Uygulama Alanı Bulanlar)		
Kimyasal Modifikasyon Sistemleri	Protik Sistemler	Aprotik ve Türevlendirmeyen Sistemler	Çözücü Asetilasyon Sistemleri	Lif Asetilasyon Sistemleri	
-Türevlendirme -Diğer	-Protik kompleksler -Seyreltik Alkaliler -Seyreltik Tuzlar	-İyonik Çözücüler -Amin Oksitler -Organik Çözücü/ Tuz sistemleri	-Asetik Asit Yöntemi (Endüstride halen kullanılan yöntem) -Metilen Klorür Yöntemi	- Heterojen Asetilasyon (Toluen, ksilen veya benzen gibi çözücü olmayan bir kimyasal yardımı ile)	

#### 1.2.3.2.1. Selülozu Çözen Sistemlerde Aktivasyon ve Asetilasyon

Homojen reaksiyon koşullarının oluşması; ılımlı reaksiyon koşulları, daha yüksek seçicilik ve türevlendirmede kullanılan kimyasal maddelerin daha etkin kullanılabilmesi gibi üstün özellikleri ile daha kompleks ve daha hassas ester ürünlerinin üretilmesi amaçlandığında selülozu çözen sistemler ön plana çıkmaktadır (Heinze vd., 2006b). Heterojen yöntemlerin aksine, homojen reaksiyon koşullarında istenilen SD'ye daha kolay ulaşabilmek (tek kademedede istenilen özellikleri kazandırmak) mümkündür. Ayrıca bu yolla kısmen sübstitüsyon reaksiyonuna uğratılmış türevlerin hazırlanması da mümkündür. Heterojen reaksiyon ortamında reaksiyon rastgele meydana gelecek, amaçlara ulaşmak adına ulaşılması istenen özellikleri kazandırmak ve benzer reaksiyonu tekrar etmek oldukça güç olacaktır.

Günümüzde selülozun sahip olduğu hidrojen bağı sistemini dağıtmak üzerine kurulmuş sistemlerin sınıflandırılmasına ilişkin halen tam manasıyla bir fikir birliği bulunmamaktadır. Sınıflandırma üzerine birçok fikir ortaya atılmıştır. Bunlar arasında en çok kabul gören 1980 yılında Turbak tarafından yapılan sınıflandırmadır:

- Selülozun alkali, çözücünün asit olarak davrandığı reaksiyon ortamları; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, TFA.



- Selülozun asit, çözücünün ise alkali olarak davrandığı reaksiyon şartları; KOH, Triton.

- Selülozun ligand, çözücünün ise kompleks oluşturma ajanı olarak davrandığı reaksiyon ortamı; Cuam, Cadoxen.

- Selülozun reaktif bir bileşik olarak davrandığı ara ürün durumu; çözünebilen bir geçiş türevi veya ara ürüne dönüştürülür; örneğin ksantat, trifloroasetat.

Philipp (1986) bu sistemi biraz daha değiştirmiş ve selüloz çözücülerin türevlendiren, türevlendirmeyen, su içeren ve su içermeyen çözücü sistemleri olarak kategorize etmiştir.

Liebert (2010) yılında yaptığı bir derleme çalışmasında selülozun çözünmesinde kullanılan sistemleri üç ana başlık altında incelemiştir:

- 1) Kimyasal modifikasyon yoluyla çözünme,
  - a. Türevlendirme yoluyla (selüloz nitrat, selüloz ksantat veya selüloz asetat gibi),
  - b. Diğer modifikasyon yollarıyla.
- 2) Su içeren (Protik) sistemlerde çözünme,
  - a. Protik kompleks kimyasallar,
  - b. Su ile seyreltilmiş alkaliler,
  - c. Su ile seyreltilmiş tuzlar
- 3) Su içermeyen (Aprotik) ve Türevlendirmeyen sistemlerde çözünme
  - a. İyonik Çözücüler
  - b. Aminoksitler
  - c. Organik Çözücü/Tuz Sistemleri

Selülozun asetilasyonunun teoride bu üç yoldan herhangi biri ile gerçekleştirilmesi mümkündür. Esasında her ne kadar farklı başlık altında anılmış olsa da klasik asetik asit yöntemi de bazı araştırmacıların teorileri ile ilk grupta sayılmaktadır. Çünkü asetilasyon reaksiyonu esnasında selüloz ara ürün olarak önce selüloz sülfat esterine dönüşür, daha sonra bu sülfat grupları asetil grupları ile yer değiştirir. Bu örnekten de görülebileceği üzere, bu sınıflandırmalarda, sınıflar arası kesin bir çizgi koymak mümkün olmamaktadır.

Kimyasal modifikasyon yoluyla selülozu çözme;

Kimyasal modifikasyon yöntemiyle selüloz türevlerinin (ara ürünlerinin) üretildiği bu sisteme örnek olarak Dimetilsülfoksit/Paraformaldehit çözücü sistemi verilebilir. Bu çözücü sistem içerisinde, selüloz herhangi bir yan reaksiyon nedeniyle degrade olmadan,

metilol selüloz türevine (ara ürününe) dönüştürülür. Gerektiğinde reaksiyon ortamına su ilave edilirse metilol grupları selüloz zincirinden koparılabilir ve selüloz rejenere olur. Daha sonra sisteme asetillendirme ajanı katılarak selüloz asetat üretimi gerçekleştirilebilir. Ancak bu sisteme uygun karakterdeki asetillendirme ajanının seçilmiş olması zorunludur. Çünkü bazı durumlarda kullanılan reaktif madde, selüloz veya selüloz türevi yerine, ortamda bulunan diğer maddelerle öncelikli olarak reaksiyona girebilir. DMSO/PF sistemindeki DMSO yerine DMAc veya DMF'de çözücü olarak kullanılabilir.

Başka selüloz türevlerinin sentezlenebilmesi için Selüloz Nitrat, Selüloz Ksantat, Selüloz Format, Selüloz Trifloroasetat, Silil Selüloz veya Selüloz Borat üretimi de gerçekleştirilebilir. Daha sonraki aşamalarda selüloza amaçlanan özelliği kazandıracak kimyasal madde reaksiyon ortamına ilave edilir (Liebert, 2010).

Protik sistemler yoluyla selülozu çözme;

Bazı kaynaklarda detaylarını girilmeden değinilmesine rağmen, alkali karakterdeki protik çözücü sistemlerin selülozun asetilasyonunda kullanılmasına yönelik çalışma bulunamamıştır. Ancak, selülozun asetilasyonu amacıyla  $ZnCl_2$  gibi inorganik tuzların çözeltilerinin kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Schweizer kimyasalı, Cuoxen, Nioxam, Zincoxen, Cadoxen, Nitren, Pden, FeTNa çözeltisi gibi kompleks maddelere ait seyreltik çözeltiler, NaOH/su, NaOH/polietilen glikol/su, NaOH/üre/su, LiOH/üre/su, NaOH/tiyo üre/Su gibi su ile seyreltilmiş alkali kimyasallar ve inorganik tuzların seyreltik çözeltileri içerisinde selüloz kimyasal modifikasyon işlemlerine tabi tutulabilir.

Aprotik olan ve türevlendirmeyen kimyasal maddeler yardımıyla selülozu çözme;

Su içermeyen ve türevlendirmeyen sistemler üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir. Selülozun veya diğer doğal polimerlerin (Nişasta, Hemiselülozlar, Kitin, Aljinat, Dekstran, Pullulan, Curdlan, Scleroglucan, Schizophyllan gibi) özellikle bu grupta yer alan iyonik sıvılar içerisinde yapıları zarar görmeden modifikasyona uğratılması üzerine sayısız çalışma bulunmaktadır. Su içermeyen ve türevlendirmeyen bu sistemler iyonik çözücüler, aminoksitler ve organik çözücü veya tuzlar olmak üzere üç ana gruba ayrılır (Liebert, 2010).

İyonik çözücüler ilk defa 1930'lu yıllarda selülozu çözmesi için kullanılmış ve 2000'li yılların başlarında selülozun modifikasyonu çalışmalarında yoğun olarak kullanılmaya başlanmıştır. İyonik sıvılar genellikle oda sıcaklığında katı halde olan ve sıcaklığın yükselmesi ile birlikte sıvı hale geçen tuzlardır. Günümüzde birçok iyonik sıvı tanımlanmıştır ve bu sayı günden güne gittikçe artmaktadır. Amonyum, piridinyum ve

imidazolyum katyonları gruplarından birine sahip olan iyonik sıvılar selülozu çözmeye yeteneğine sahiptir. Selülozun modifikasyonu için en çok kullanılan iyonik sıvı ise 1-alkil-3-metilimidazolyum tuzlarıdır. Bu zamana kadar çalışılan fosfonyum ve sülfonyum tuzları selülozun çözünmesi için uygun bulunmamıştır (Liebert, 2010).

Selülozun çözünmesi için 1-allyl-3-metil imidazolyum klorür (AMIMCl), 1-etil-3-metil imidazolyum klorür (EMIMCl), 1-etil-3-metil imidazolyum format (EMIMFmO), 1-etil-3-metil imidazolyum asetat (EMIMAc), 1-bütül-3-metil imidazolyum klorür (BMIMCl), 1-bütül-3-metil imidazolyum format (BMIMFmO), 1-bütül-3-metil imidazolyum disiyanomid (BMIMDca), 1-heksil-3-metil imidazolyum klorür (HMIMCl), 1-bütül-2,3-dimetil imidazolyum bromür (ADMIMBr) gibi imidazolyum tuzları; 1-bütül-3-metil piridinyum klorür (BMPyCl), N-etil piridinyum klorür (EpyCl) gibi piridinyum tuzları ve benzildimetil (tetradecil) amonyum klorür (BDTACl) gibi amonyum tuzlarının kullanıldığı çalışmalar mevcuttur.

İnert olmaları, yan reaksiyonlara sebebiyet vermemeleri ve çoğunun geri kazanılabilir özellikte olması iyonik tuzların (sıvıların) avantajlarıdır. Ayrıca tuzların birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları da mevcuttur. Örneğin, EMIMAc tuzu AMIM iyonları gibi sabunlaşmamış yan grupları bulundurmaz, toksik ve korozif değildir ve biyobozunur bir maddedir. N-benzilpiridinyum klorür veya EPyCl ile piridin karışımları karboksilik asit anhidritler veya klorürler kullanılarak selülozun homojen asetilasyon reaksiyonları için kullanılmıştır. Bu amaçla bu sistemlerden selülozun asetatları, butiratları, benzoatları, fatalatları ve anthranilik asit esterlerinin üretimi için faydalanılmıştır. Selülozu çözmeye yeteneği bulunmayan su, alkoller ve aseton gibi birçok çözücü yardımıyla ILS çözeltileri içerisinde geri kazanılabilir (Liebert, 2010).

Selülozun aminoksitler ile çözüldüğüne dair ilk patent 1939 yılında alınmıştır. Fink vd. (2001) selülozun aminoksit çözücüleri üzerine yeni kullanım alanları üzerine güzel bir derleme çalışması yapmıştır. NMMO (N-Metilmofrolin-N-Oksit) yöntemi üzerine halen devam eden iki önemli sorun bulunmaktadır: çözücünün (NMMO) stabilitesinin düşük olması ve Lyocell liflerinin fibrillenme eğilimi. Selülozun kimyasal modifikasyonlarında NMMO sistemlerinin kullanımı sistemin yeterince stabil olmamasından dolayı oldukça zor olmaktadır. NMMO sistemlerinin, selülozun asetilasyonu ve karboksimetilasyonu gibi alanlarda kullanımı denenmiştir.

Polar, aprotik organik bir çözücü ve tuzdan oluşan sistemleri; Lityum tuzları kullanılan sistemler ve yerinde aktivasyon ile esterleştirme yapan sistemler olarak ikiye

ayırmak mümkündür. Bilimsel amaçlı çalışmalarda oldukça fazla sayıda konu üzerine yapılmış çalışma mevcuttur.

Bu çözücü sistemleri DMAc (dimetil asetamid), NMP (N-metil 2-pirolidin), DMF (dimetil formamid), DMSO (Dimetil sülfoksit), DMI (1,3-dimetil-2-imidazolidin), DMPU (1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pyrimidin) veya HMPT (heksametil fosforamid) gibi bir organik çözücü ile Li tuzları veya genellikle LiCl gibi bir tuz içeren çift bileşenli bir sistemden oluşmaktadır. Organik çözücü/lityum tuzu sisteminin kullanımı oldukça zahmetli ve zordur. Sistem içerisinde su bulunması genel olarak istenmez, bu nedenle selülozun çözünmesi öncesinde hem sistemin hem de selülozun sıcaklığının 100°C'nin üzerine çıkarılması ve suyun sistemden uzaklaştırılması gerekmektedir. Aprotik organik çözücü/tuz sistemleri selüloz yapısının değiştirilmesi ve yeniden düzenlenmesi maksadıyla kullanılabilir ancak bu pahalı sistemlerin geri kazanılmasında aşılamayan güçlükler hala araştırma konusudur. Bu nedenle endüstriyel ölçekte bu sistemlerin kullanımı bulunmamaktadır. DMAc/LiCl sisteminde karboksilik asit anhidritler ve klorürleri kullanarak selülozun esterleştirilmesi üzerine geçmişten bugüne birçok çalışma yapılmıştır. Bu yöntemle; selülozun asetat, propiyonat, butiratlar ve asetat/propiyonat karışımlarını üretmek mümkündür (Liebert, 2010).

Yerinde aktivasyon ile esterleştirme sistemlerinde esterleştirme reaksiyonu öncesinde kullanılan çözücü sistemi ve asitler reaksiyona sokulur ve çözücünün aktivasyonu sağlanır. p-Toluensülfonik (Tos-Cl) kullanarak karboksilik asitlerin yerinde aktivasyonu yapılabilir. Bu yöntemle selülozun vaks asitleri (C12'den, laurilik asit, C20'ye kadar, eikosanoik asit) ile homojen türevlendirilmesi mümkündür. Asetilasyon reaksiyonlarında kullanılan selüloz çözücü sistemleri Tablo 2'de özet halinde verilmiştir.

Son yıllarda çok sayıda çözücü ve buna uygun asetilasyon sistemi geliştirilmesine rağmen, yalnızca birkaç tanesi polisakkaritlerin kontrollü ve homojen foksiyonelizasyonu için potansiyel taşımaktadır. Bu çözücülerin uygulama alanlarının sınırlı olmasının belli başlı sebepleri benzerdir: yüksek toksiklik, yüksek reaktiflikleri veya reaksiyon esnasında çözünürlük özelliğinin kaybedilmesi. Bu tip çözücülerle gerçekleştirilen esterleştirme işlemi esnasında reaksiyon ortamında karıştırılması ve dağıtılması oldukça güç olan katıya yakın bir jel meydana gelmektedir. Bu yoğun jel yapı reaksiyon ortamının heterojen bir yapıya bürünmesine ve hatta reaksiyon ortamında çökelen düşük reaktifliğe sahip şişmemiş parçacıkların oluşumuna dahi neden olmaktadır. Daha düşük konsantrasyonlarda çalışılması durumunda ise selülozu çözme etkinliğinde azalma meydana gelmektedir.

Neredeyse tüm çözücü sistemleri için selülozun sahip olması gereken belli başlı özellikler bulunmaktadır. Bunun yanında başlangıçtaki konsantrasyon, reaksiyon sıcaklığı ve süresi gibi bazı değişkenleri de sabit tutmak gerekmektedir ve bunları değiştirmek mümkün olmamaktadır.

Tablo 2. Homojen ortamda selüloz asetat sentezi için kullanılan çözücü ve reaktifler

Çözücü	Asetilasyon Reaktifi	SD <sub>maks</sub>	Kaynak
N-Etilpiridinyum klorür		3	Husemann ve Siefert, 1969
1-Allil-3-Metil imidazolyum klorür (AMIMCl)		2,74	Wu vd., 2004
		2,63	Cao vd., 2007
1-N-Allil-2,3-dimethylimidazolyum Bromür (AMIMBr)		2,67	Barthel ve Heinze, 2006
1-Butil-3-metilimidazolyum klorür (BMIMCl)		2,38	Kosan vd., 2010
1-N-butil-2,3-dimetilimidazolyum klorür (BDMIMCl)	Asetik anhidrit	2,92	Barthel ve Heinze, 2006
1-N-Etil-3-metilimidazolyum klorür (EMIMCl)		3	Barthel ve Heinze, 2006
DMI/LiCl		1,4	Takaragi vd., 1999
DMF/Kloral/Piridin		1,76	Clermont ve Manery, 1974
DMSO/TBAF		0,85	Henize vd., 2000
		1,29	Ciacco vd., 2003
DMSO/Paraformaldehit		-	Seymour ve Johnson, 1978
1-Butil-3-metilimidazolyum klorür (BMIMCl)	Asetil klorür	3	Heinze vd. 2005
DMAc/LiCl		3	Heinze vd., 2003
		3	İbrahim vd., 1996
1-Butil-3-metilimidazolyum klorür (BMIMCl)	Asetil klorür Asetik anhidrit	3	Barthel ve Heinze, 2006
1- Etil-3-metilimidazolyum asetat (EMIMAc)	2-Furoil klorür ve Piridin*	1,86	Köhler ve Heinze, 2007
1- Etil-3-metilimidazolyum asetat (EMIMAc)	Tritil klorür *	0,75	Köhler ve Heinze, 2007
1- Etil-3-metilimidazolyum asetat (EMIMAc)	İmidazol ve Tosil klorür*	0,55	Köhler ve Heinz., 2007
N-Metilmofrolin-N-Oksit (NMMO)	Vinil asetat	0,3	Klohr vd., 2000
DMSO/TBAF		2,72	Henize vd., 2000

\* Bu kimyasallar asetilasyon reaksiyonunu başlatması amacıyla kullanılmıştır. Selüloz zincirine eklenen asetil grubu çözücünün sahip olduğu asetil grubudur.

- Belirlenmemiş

### 1.2.3.2.2. Selülozu Çözmeyen Sistemlerde Aktivasyon ve Asetilasyon

Geleneksel olarak uygulanan ticari yöntemler genellikle ekonomik bazı sebeplerden dolayı heterojen koşullar altında gerçekleştirilir. Mevcut sistemlerin halen geleneksel yöntemlere göre tasarlanmış olması, yani yeniden kurulum/dönüşüm maliyetlerinin yüksek olması, polisakkarit çözeltilerinin oldukça yüksek olan viskoziteleri, çözücü sistemlerde kullanılan organik karakterli çözücülerin pahalı olması gibi bazı dezavantajlar nedeniyle selülozu çözen sistemlerin endüstriyel anlamda kullanımı halen ütopyik görülmektedir.

Polisakkaritlerin geleneksel esterleştirme işlemleri heterojen olarak geliştirilmiş yöntemlerdir ancak esterleşme reaksiyonlarının meydana geldiği süreçte asetilasyon karışımı reaksiyonun ilerleyen kademelerinde homojenleşmeye başlar. Bunun sebebi karboksilik asit anhidritler ve klorürler ile esterleştirilen ürünün belirli bir esterleşme oranına ulaştıktan sonra reaksiyon ortamında bulunan çözücü sayesinde çözünmesidir. Bu sistemlerde kullanılan asetil grubu donörleri genellikle oldukça pahalı kimyasal maddelerdir ve üretimleri de zahmetlidir.

Selüloz asetat ticari olarak polisakkaritlerin en önemli karboksilik asit esterlerinden biridir ve gerek endüstriyel ölçekte gerekse de laboratuvar ölçeğinde sülfürik asit katalizörlüğünde (ağırlıkça % 15'e kadar) asetik asit/asetik anhidrit karışımı (selüloz triasetat üretimi için gerekli olan miktarın % 10 – 40 fazlası) ile hazırlanır. Asetilasyonun kimyasında genel olarak sülfürik asit ile asetik asit anhidritin karışımıyla ara ürün olarak asetil sülfürik asit oluştuğu belirtilmektedir. Bu yüzden bu asetilasyon süresince, selüloz zinciri üzerinde kısmi bir sülfonasyon meydana gelir. Oluşan sülfat gruplarının çoğu reaksiyon süresince asetil grupları ile yer değiştirir veya reaksiyon boyunca koparılır. Bu yöntem literatürde Çözeltili Asetilasyon Yöntemi olarak yer almaktadır.

Selüloz asetat üretimi için diğer bir alternatif metot ise (Lif Asetilasyon Yöntemi); toluen gibi inert bir çözücü içerisinde perklorik asit katalizörlüğünde selüloz liflerinin çözünmeden asetilasyonudur. Bu metot, eğer polisakkaridin yapısı korunmak isteniyorsa uygulanır. Ancak reaksiyon süresi oldukça uzundur. Bu metot ile elde edilen ürün, kromatografik metotlarda ayırma işlemi için katı faz olarak kullanılması gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadır.

Bunlardan başka alkalen ortamda da selülozun asetillendirilmesi mümkündür. Asidik katalizörler yardımıyla karboksilik asit anhidritler ile esterleştirme reaksiyonları, zincir degradasyonu ile birlikte meydana gelir. İstenmeyen bu yan reaksiyonlar sayesinde ürünün

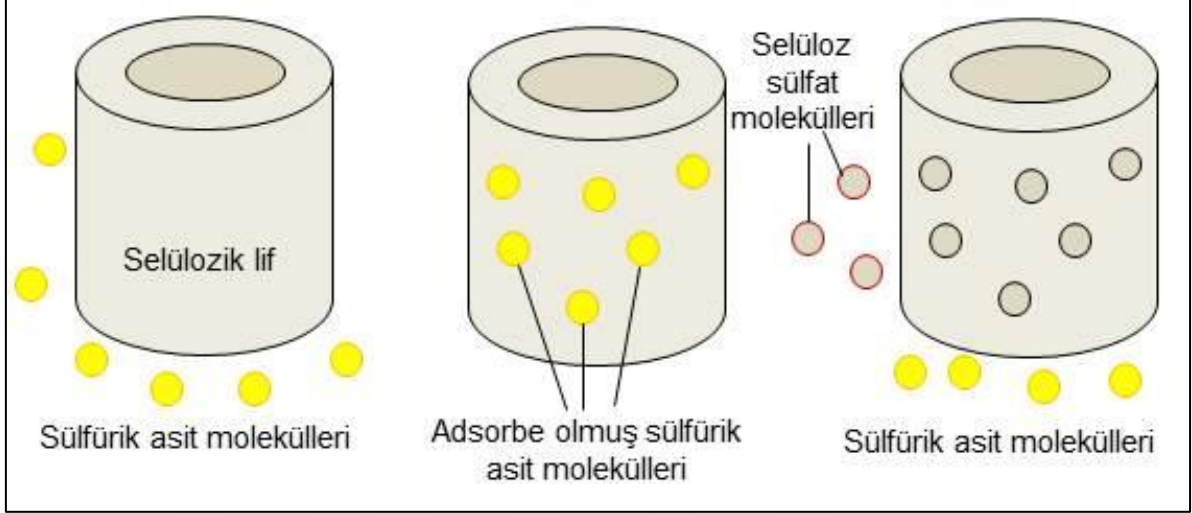
DP'sinin ayarlanmasında kullanılır. Ticari selüloz asetatlar 100 – 360 aralığında bir DP değerine sahiptir. Eğer degradasyonun sınırlandırılması isteniyorsa, piridin veya trietilamin gibi tersiyer bir baz içerisinde anhidrit ile esterleştirme tavsiye edilmektedir. Bu şekilde gerçekleştirilen bir esterleşme reaksiyonunda kullanılan tersiyer baz iki farklı rol oynar. Bunlardan ilki polisakkaridin şişmesini sağlayan reaksiyon ortamı olarak rol oynamasıdır. Bazın gösterdiği diğer etkisi ise reaksiyonda sürekli olarak katalizör rolü oynamasıdır. Ancak bu şekilde gerçekleştirilen bir reaksiyon çok uzun sürmektedir (6-10 gün) (Balsler, 2005; Heinze vd., 2006a).

### 1.2.3.3. Katalizör Kullanımı

Sülfürik asit, endüstriyel ölçek veya bilimsel araştırmalar fark etmeksizin, selülozun asetilasyonu amacıyla en çok kullanılan katalizördür ve tarih boyunca sülfürik asidin asetilasyon reaksiyonundaki rolü birçok araştırmaya konu olmuştur. Selüloz asetat sentezinde katalizörün önemi 1879 yılında Franchimont'un reaksiyon ortamında sülfürik asidi denemesi ile ortaya çıkarılmıştır. Sülfürik asidin bu denli tercih edilmesinin sebebi, asetik asit ortamında etkinliğini kaybetmemesi ve reaksiyon süresini kısaltmasıdır. Sülfürik asit dışında asetilasyon için, kullanılan çözücü sisteminin özelliklerine bağlı olarak, perklorik asit, çinko klorür, potasyum asetat, potasyum karbonat, fosfat tamponları, sülfasetik asit, metan-o-sülfonik asit ve enzimlerin katalizör olarak kullanılması gibi uygulamalar söz konusudur.

Literatüre bakıldığı zaman üzerine en fazla çalışılmış ve endüstriyel ölçekte en fazla kullanılan katalizör sülfürik asittir. Selülozun asetilasyonu reaksiyonunda sülfürik asidin önce selüloz fibrilleri üzerinde etkili olarak, yeni bir yapı oluşturduğu, diğer katalizörlerin ise böyle bir etkisinin bulunmadığı iddia edilmektedir. Bu bakış açısına göre, sülfürik asit selülozik lif yüzeylerine adsorbe olmakta, adsorbe olduğu yerleri selüloza oranla asetilasyon reaksiyonu için daha reaktif bir madde olan selüloz sülfat esterine dönüştürmekte ve oluşan selüloz sülfat esterleri derhal selüloz asetat esterine dönüşmektedir (Şekil 3). Sülfürik asit ilavesinin asetilasyon yönteminin hangi aşamasında yapılacağı son derece önemlidir. Çünkü eğer aktivasyon kademesinin başında sülfürik asit reaksiyon ortamına katılırsa, sülfürik asidin adsorpsiyonu oldukça yüzeysel meydana gelmektedir. Böyle bir durumda asetilasyon süresi aşırı derecede uzayacaktır (Rosenthal, 1967). Bunun yerine uygun bir sıvı ile yeterli derecede selülozun aktivasyonu sağlandıktan

sonra, aktivasyon ortamına sülfürik asit verilmeli ve sülfürik asidin selülozik liflerin hücre çeperi boyunca penetrasyonu artırılmalıdır.



Şekil 3. Asetilasyon ortamında sülfürik asit moleküllerinin selülozik lifler üzerine adsorpsiyonunun sembolik gösterimi.

Malm vd. (1961); perklorik asit (% 72'lik), sülfürik asit (%95'lik), sülfasetik asit (0,7 M) ve metanosülfonik asit gibi katalizörlerin kullanılma olanaklarının araştırılması üzerine çalışmışlardır.

Tanghe vd. (1963); yaptıkları çalışmada sülfürik asit (kullanılan katalizör miktarı selüloza oranla % 10) katalizörlüğünde asetat üretimine uygun kalitede selülozu asetik asit yöntemiyle asetillendirmiş ve lif ve çözelti asetilasyon yöntemlerinin uygulamasına yönelik birçok detay verilmiştir. Üretilen selüloz asetatın özelliklerinin belirlenmesine yönelik bir çalışma yapmamışlardır.

Barkalow vd. (1989) yaptıkları çalışmada lif ve çözelti asetilasyon yöntemleri ile 3,3 gr kadar mekanik odun hamurunun asetilasyonunu sülfürik asit katalizörlüğünde gerçekleştirmişlerdir. Lif asetilasyon yönteminde kullandıkları (% 96'lık) sülfürik asit miktarları sırasıyla 25 $\mu$ L; 50  $\mu$ L 100  $\mu$ L ve 200  $\mu$ L; çözelti asetilasyonu için ise 50  $\mu$ L, 100  $\mu$ L ve 200  $\mu$ L'dir. Ürettikleri selüloz asetatların asetil yüzdelelerini asit-baz titrasyonu ile belirlemişlerdir.

Sassi ve Chanzy (1995) hayvansal selüloz, bir çeşit alg olan valonia'dan elde edilmiş selüloz ve mikrokristalen selüloz'un çözelti ve lif asetilasyon yöntemleriyle asetilasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Çözelti asetilasyon yönteminde katalizör olarak selüloza oranla % 20



oranında sülfürik asit kullanmışlardır. İleri düzey XRD ve FTIR çalışmaları ile selülozun asetilasyonun etkilerini araştırmışlardır.

Saka ve Ohmae (1996) yaptıkları çalışmada klasik asetik asit yönteminde farklı çözücü takviyelerinin (Nitrometan, Nitroetan ve Dikloroasetik asit) etkilerini araştırmışlardır. Selülozun aktivasyonunun yapıldığı reaksiyon ortamında asetik asit/çözücü oranlarını (0/10, 1/9, 2/8, 3/7, ve 5/5) değişken olarak kullanmışlardır. Düşük kalitedeki çözünür hamurlara oranla % 10 sülfürik asit kullanılarak modifiye asetik asit yöntemiyle selülozun asetilasyonu sağlanmıştır. Üretilen selüloz asetatın çözünen ve çözünmeyen madde özelliklerini belirlemişlerdir.

Biswas vd. (2006) farklı lignoselülozik kaynakların metilen klorür yöntemi ile asetilasyonu üzerine çalışmışlardır. Asetilasyon işlemi esnasında % 0,2 oranında katalizör (sülfürik asit) kullanmış ve ürettikleri selüloz asetatları NMR ve ASTM D 871 standardına göre asit-baz titrasyonu ile karakterize etmişlerdir.

Filho vd. (2008) yaptıkları çalışmada delignifikasyona uğrattıkları gazete kağıtlarının asetik asit yöntemiyle asetilasyonu ve selüloz asetat membranlarının üretilmesi üzerine çalışmışlardır. Asetilasyon esnasında % 15 oranında katalizör kullanmışlardır. Elde ettikleri selüloz asetatı ASTM D 871 standardına göre asit-baz titrasyonu ve FTIR analizleri ile karakterize etmişlerdir.

Israel vd. (2008) yaptıkları çalışmada tarımsal artıklardan elde edilen lignoselülozik materyallerden selüloz üretimi yapmışlar, sonrasında ürettikleri selülozu klasik asetik asit yöntemiyle asetillendirmişlerdir. Asetilasyon işlemi esnasında % 20 oranında katalizör kullanmışlardır. Elde ettikleri selüloz asetatın asetilasyon yüzdeleri belirlenmiş ancak hangi yöntemle belirlendiğine ilişkin bir açıklama verilmemiştir.

Yang vd. (2008) yaptıkları çalışmada bambu'dan ürettikleri hamur ve endüstriyel bir firmadan temin ettikleri odun hamurlarını asetik asit yöntemiyle kullandıkları selüloza göre % 10 oranında sülfürik asit kullanarak asetillendirilmesi üzerine çalışmışlar ve asit-baz titrasyonu ve FTIR analizi sonuçları ile yaptıkları asetillendirmeyi ispatlamışlardır.

Cerqueira vd. (2009) yaptıkları çalışmada bagasse liflerinin asetilasyonu için asetik asit yönteminde sülfürik asit kullanmışlardır ve asetilasyonun başarılı bir şekilde gerçekleşip gerçekleşmediğini belirlemek için HNMR ve ASTM D 871 standardına göre asit-alkali titrasyonu tekniklerinden faydalanmışlardır.

He vd. (2009) yaptıkları çalışmada selüloza göre % 0,30 oranında sülfürik asit katalizörlüğünde saflaştırılmış bambu hamurunun asetilasyonunu asetik asit yöntemiyle

yapmıştır. Ürettikleri selüloz asetatları ASTM D 871 standardına göre asit-baz titrasyonu ile karakterize etmişlerdir.

Shaikh vd. (2009) yaptıkları çalışmada şeker kamışı (bagasse) liflerini selüloz üretimi için kullanmışlar, elde ettikleri selülozu klasik asetik asit yöntemiyle asetillendirmişlerdir. Asetilasyon esnasında selüloza oranla % 2,5 oranında sülfürik asit kullanılmıştır. ASTM D 871 standardına göre asit-baz titrasyonu ve FTIR analizi ile SD değerini belirlemişlerdir.

Cheng vd. (2010) yaptıkları çalışmada tekstilde kullanılan pamuk bitkisi artıklarından ürettikleri selülozu metilen klorür yöntemiyle asetillendirmişlerdir. Asetilasyon esnasında % 2 oranında sülfürik asidi katalizör olarak kullanmışlardır. Asetil grupları ve SD değeri NMR tekniği kullanılarak belirlenmiştir.

Fan vd. (2010) yaptıkları çalışmada rami liflerini ağırlıkça % 0,3 ve 0,8 oranında sülfürik asit katalizörü eşliğinde asetik asit yöntemiyle asetillendirmişlerdir. Daha önce yaptıkları bir çalışmada (Fan vd., 2009) selüloza oranla % 0,8 oranında katalizör ile elde ettikleri selüloz asetat örneklerinin asit-baz titrasyonu kullanarak SD değerlerini 2,81 ve 2,92 olarak belirlemişlerdir.

Meireles vd. (2010) yaptıkları çalışmada mango bitkisinin lifleri ile atık gazete kağıtlarını asetik asit yöntemiyle sülfürik asit (kullanılan katalizör miktarı selüloza oranla % 16) katalizörlüğünde asetillendirmişler ve FTIR ve XRD sonuçlarını yorumlamışlardır.

Loo vd. (2012) yaptıkları çalışmada selüloza oranla % 10 civarında sülfürik asit kullanarak alkali oksijen delignifikasyonuna uğratılmış karton tozlarını asetik asit yöntemiyle asetillendirmeye çalışmışlardır

Popescu vd. (2012) yaptıkları çalışmada asetik asit yöntemiyle ağartılmış ve ağartılmamış selülozlara oranla % 1 civarında sülfürik asit kullanmışlar ve değişken olarak reaksiyon süresini seçmişlerdir. Reaksiyon süresinin arttırılması ile asetilasyon derecesi 0,1 düzeyinden 0,8 düzeyine kadar çıkarılmıştır.

Zhang vd. (2013) yaptıkları çalışmada pirinç bitkisi liflerinden elde edilen tozların asetilasyonunu asetik asit yöntemiyle sülfürik asit katalizörlüğünde gerçekleştirmişlerdir. Değişken olarak sülfürik asit/selüloz miktarını seçmişlerdir. Buna göre sülfürik asit miktarı % 4'ten % 10'a doğru arttıkça selülozun asetillenme miktarının arttığını belirlemişlerdir. % 9'un üzerinde katalizör kullanıldığında örnek ağırlığında meydana gelen artışın azaldığını, hatta % 10 katalizör kullanılan asetilasyon reaksiyonunda elde edilen ağırlık artışının % 9'a göre daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir.

Yapılan çalışmalardan tespit edilebileceği üzere kullanılan katalizör miktarı % 20 sınırını aşmamaktadır. Daha öncede değinildiği üzere Steinmeier (2004) yaptığı derleme çalışmasında kullanılan katalizör miktarına göre asetik asit yöntemini şu şekilde sınıflandırmıştır:

- 1- Düşük katalizör yöntemleri; % 2'den daha az katalizör kullanılan sistemler.
- 2- Ortalama katalizör yöntemleri; % 4 – 8 civarında katalizör kullanılan sistemler.
- 3- Yüksek katalizör yöntemleri; % 11 – 15 civarında katalizör kullanılan sistemler.

#### **1.2.3.4. Selüloz Asetat Sentezi Üzerine Yapılan Diğer Çalışmalar**

Çinko klorür ile gerçekleştirilen asetilasyon sonucunda elde edilen selüloz asetatın kalite bakımından oldukça yüksek özelliklere sahip olduğu literatürde belirtilmektedir. Bunun nedeni olarak çinko klorürün selüloz zinciri üzerindeki zararlı etkilerinin sülfürik aside göre daha az olmasıdır. Bu sayede üretilen selüloz asetatın ana zincirini oluşturan selüloz daha uzun polimer zincirine sahip olmaktadır.

Çinko klorürün katalizör olarak kullanıldığı taranabilen ilk çalışmalardan birinde, Lindsay (1917), 100 kısım selülozu 200 kısım asetik asit ve 50 kısım çinko klorürden oluşan bir çözelti içerisinde 48 saat süreyle ara sıra karıştırarak emprenye etmiştir. 48 saatin sonunda başka bir kap içerisinde 450 kısım asetik anhidrit ve 1650 kısım benzen'i karıştırmış, karışımın sıcaklığını 65°C'ye çıkarmış ve bu karışıma asetik asit/çinko klorür ve selülozdan oluşan süspansiyonu ilave etmiştir. Reaksiyon sıcaklığının sabit kalması için reaktör su veya hava ile soğutulmuş, 24 saatlik reaksiyon süresince reaktörün içerisindeki sıcaklığın 65 °C'de kalması sağlanmıştır. Söz konusu tarihlerdeki teknoloji çalışmanın karakterizasyon aşamasında daha ileri boyutlara taşınmasına izin vermemiştir.

Gruber ve Wacker (1929) yaptığı çalışmada 100 kısım çinko klorür, 300 kısım asetik asit ve 400 kısım asetik anhidritten oluşan bir karışım hazırlamış ve çinko klorür tamamen çözününceye kadar karışımı karıştırmıştır. Daha sonra 100 kısım selülozu reaksiyon kabına ilave etmiş ve reaksiyon sıcaklığının 55°C'ye çıkmasını sağlamıştır. Reaksiyon süresini ise 3 – 5 saat olarak seçmiştir. Elde ettiği selüloz asetat filmlerinin, o yıllarda üretilen selüloz asetat filmlerine göre daha yüksek mekanik direnç özelliklerine sahip olduğunu belirtmiştir. Bu patentte de üretilen selüloz asetatın özellikleri hakkında detaylı bilgi bulunmamaktadır.

Hertlein (1933) yaptığı çalışmada çinko klorür ile selüloz asetat üretiminde reaksiyon süresinin uzun olduğunu, sülfürik asit ile elde edilen ürünün yeterli kalitede olmadığını, sülfürik asit ve çinko klorürün birlikte kullanıldığı sistemlerde ise elde edilen ürünün değersiz olduğunu (çözünmediğini) ifade etmektedir. Çinko klorür tek başına kullanıldığında reaksiyon süresi oldukça uzun olarak verilmiştir (12 - 24 saat). Reaksiyon süresini azaltmak için çinko klorürün sülfürik asit ile takviye edilmesi denenmişse de yukarıda açıklanan sebepten dolayı başarılı olunamadığı belirtilmiştir. Bu çalışmada ise çinko klorür/sülfürik asit karışım katalizör sistemi hidroklorik asit ile takviye edilmiş ve asetilasyon bu şekilde yapılmaya çalışılmıştır. Buna göre; 800 kısım asetik asit, 350 kısım asetik anhidrit, 6 kısım çinko klorür, 4 kısım sülfürik asit ve 0,5 kısım hidroklorik asitten oluşan karışıma 100 kısım selüloz ilave edilmiştir. Elde edilen ürünün asetonda çözünebilir bir yapıya sahip olduğu belirtilmiştir.

Furniss vd. (1989) 0,5 gr çinko klorür ile 13,5 gr asetik anhidriti 5 – 10 dakika süreyle çinko klorür çözününceye kadar karıştırmış ve ısıtmıştır. Karışıma 2,5 gr toz  $\alpha$ -glukoz ilave etmiş ve reaksiyonun başlaması için şiddetli bir türbülans yaratmıştır. Isıtılan kap 1 saat süreyle kaynar su banyosunda bekletildikten sonra 125 ml buz-su karışımı kaba ilave edilmiştir. Su ilavesi ile birlikte fazla asetik anhidritin hidrolizi sağlanmıştır. 30 dakika sonra karışımın yağ ve katı olmak üzere iki kısımdan meydana geldiği görülmüştür. Yağ tabakası kaptan alınmış ve süzülmüştür. Daha sonra sabit bir ağırlığa ulaşuncaya kadar yıkanmıştır. Elde edilen ürünün 110°C civarında eridiği tespit edilmiş ve verimin 3,5 gr olduğu belirtilmiştir.

Asit katalizörlü ve asidik ortamda gerçekleştirilen esterleştirmede selülozun depolimerizasyonu ve asetilasyonu reaksiyonları eş zamanlı olarak meydana gelmektedir. Güçlü asidik koşullar altında daima selülozun aşırı depolimerize olması gibi bir ihtimal bulunmaktadır. Selüloz asetatın çözünebilirlik ve lif veya film oluşturma yeteneği gibi özellikleri genellikle asetilasyon derecesi ve kısmen de olsa selülozun polimerizasyon derecesi ile ilişki içerisindedir. Geleneksel asetik asit yönteminde selülozun asetilasyonunu arttırması için katalizör olarak sülfürik asit kullanılmaktadır. Bu katalizör selülozun tam asetilasyonunu (SD=3) sağladığı için genellikle asetonda çözünmeyen ürünler elde edilmektedir. Bu maksatla aşağıda çalışmalarını verilen bazı araştırmacılar potasyum asetatın selülozun asetilasyonu reaksiyonunda kullanılması olanakları üzerine çalışmalar yapmışlardır.

100 - 135 °C sıcaklık aralığında asetik asit/asetik anhidrit karışımı veya yalnızca asetik anhidrit içerisinde potasyum asetat katalizörlüğünde selülozik liflerin asetilasyona uğratıldığı bilinmektedir. Bu yöntemle birlikte selülozik liflerin % 45'in üzerinde bağlı asetik yüzdesine kadar asetillendiği, asetilenmiş liflerin asetilasyon ortamında kısmen çözündüğü veya yumuşadığı bilinmektedir. Diğer taraftan potasyum asetat diğer katalizörler gibi selülozun depolimerizasyonuna sebep olmamaktadır. Bu sayede elde edilen ürünün mekanik özelliklerinin daha yüksek olması beklenebilir. Ancak asetilasyon sıcaklığı çoğunlukla asetik anhidritin buharlaşma noktasına oldukça yakındır ve bazı durumlarda kaynama noktasının üzerinde bir sıcaklıkta çalışılmaktadır.

Ruperti ve Haller (1933) yaptıkları çalışmada 100 kısım lif formundaki selülozu 1000 kısım (% 50'lik) potasyum asetat çözeltisinde lifler açılıncaya kadar empenye edilmiştir. Daha sonra karışımdaki suyu buharlaştırmak için 70 – 80°C sıcaklıktaki bir kabinde süspansiyon kurutulmuştur. Kurutmanın ardından 125 – 135 °C'ye kadar ısıtılmış asetik anhidrit içerisine kurutulmuş haldeki potasyum asetat/selüloz karışımı ilave edilmiştir. Asetilasyon süresi olarak 30 – 60 dakika seçilmiş ve reaksiyon sıcaklığı yukarıda belirtilen aralıkta tutulmuştur. Asetilasyon reaksiyonun ardından vakum altında asetik anhidrit buharlaştırılmış ve geri kazanılmıştır. Geri kazanılan asetik anhidrit yeniden kullanılabilir safliktadır. Lifsel kalıntı bolca su ile yıkandıktan sonra, gerekirse sabunlaştırılarak, kurutulmuştur. Selüloz çözünmeden lif halinde kaldığı için Lif Asetilasyon Yönteminde olduğu gibi deasetilasyona uğratarak asetonda çözünebilen selüloz asetat üretimi mümkün olmamaktadır.

Hiller ve Fenton (1956) yaptıkları çalışmada depolimerizasyona yol açmayan bir katalizör kullanarak, kısmen hidrolize edilebilen ancak lif formunu koruyan bir selüloz asetat üretmeyi amaçlamışlardır. Bu amaçla farklı yöntemlerle polimerleşme derecesi 250 – 700 aralığına çekilmiş ön işleme uğratılmış yaklaşık 10'ar gr selüloz 3 farklı reçete ile potasyum asetat katalizörlüğünde asetillendirilmiştir. İlk yöntemde 2N sülfürik asit ile ön hidrolize edilmiş ve sonrasında nötrleştirilmiş 10 gr pamuk linteri, 300 ml asetik anhidrit ve 5 gr potasyum asetat ile birlikte 1 saat süreyle soğutucu-yoğunlaştırıcı ile irtibatlandırılmış kapalı bir reaktör içerisinde reaksiyona sokulmuştur. Süre sonunda buz/su karışımı reaksiyonun sonlandırılması için kullanılmıştır. Bir diğer yöntemde aynı ön işleme maruz bırakılmış pamuk linterleri 40 ml asetik anhidrit, 260 ml DMF ve 5 gr potasyum asetat ile yukarıda tanımlanan reaktör içerisinde 1 saat süreyle asetilasyon reaksiyonuna uğratılmıştır. Başka bir asetilasyon örneğinde ise 1N sülfürik asit ile ön işleme tabi

tutulmuş üç farklı odun hamuru % 95 alfa selüloz içeriğine sahip hamur; yüksek kalitedeki asetilasyona uygun hamur ve % 88 alfa selüloz içeriğine sahip İYA odunu hamuru örnekleri 150 ml asetik anhidrit, 150 ml DMF ve 5 gr potasyum asetat karışımında yukarıda tanımlanan reaktör içerisinde asetillendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar oldukça tatmin edici bulunmuştur. Bu koşullar altında gerçekleştirilen asetilasyonun depolimerizasyona yol açmadığı ve kısmi hidroliz esnasında depolimerizasyonun istenilen limitler dahilinde tutulabildiği görülmüştür. Bu sayede daha yüksek bir polimerleşme derecesine sahip olan ve asetonda çözünebilen selüloz asetat polimerleri üretmek mümkün olmuştur.

Rajon (1972) yaptığı çalışmada 100 kısım lif formundaki selüloz için 87 – 185 kısım arasında değişen miktarlarda potasyum asetat içeren çözeltilerle emprenye yapmış, sonrasında lifleri en az %90'ı asetik anhidrit olan (geri kalan kısım asetik asit ve benzen, ksilen, tolüen gibi bir çözücüden oluşan) ve kullanılan katalizör miktarına göre sıcaklığı 110 – 130 °C arasında değişen asetilasyon banyosundan geçirmiştir. Liflerin her birinin asetilasyon banyosunda kalma süresi 3 - 6 dakika arasında değişmiştir. Asetilasyon sonrası serbest asetik anhidrit ve katalizör kalmaması için örnekler önce benzen, sonra su ile yıkanmıştır. 110 °C'de su buharında 4 dakika süreyle kurutulmuş ve saklanmıştır. Selüloz çözümeden lif halinde kaldığı için Lif Asetilasyon Yönteminde olduğu gibi deasetilasyona uğratarak asetonda çözünebilen selüloz asetat üretimi mümkün olmamaktadır.

Potasyum asetatın odunun asetilasyonu çalışmalarında da kullanıldığı bilinmektedir. Obataya ve Minato (2009) çalışmalarında üç farklı yöntem ile odun örneklerini asetilasyonu için potasyum asetatı katalizör olarak kullanmışlardır. İlk yöntemde herhangi bir katalizör olmaksızın odun örneklerini (4 – 6 gr) 12 saat süre ve iki farklı sıcaklıkta (40 ve 120°C) içinde asetik anhidrit (500 ml) bulunan bir reaktörde tutulmuştur. Başka bir yöntemde hazırladıkları % 10'luk potasyum asetat çözeltisi ile odun örneklerini 24 saat süreyle emprenye edip tam kuru hale gelinceye kadar kuruttuktan sonra 12 saat süre ve iki farklı sıcaklıkta (40 ve 120°C) 500 ml asetilasyon çözeltisi içerisinde asetilasyona tabi tutmuşlardır. Son yöntemde ise 500 ml'lik asetik anhidrit, asetik asit ve potasyum asetat karışımı (ağırlıkça sırasıyla 4:1:2 oranında) ile vakum altında 12 saat süre ve iki farklı sıcaklıkta (40 ve 120°C) asetilasyon işlemini gerçekleştirmişlerdir.

Kiefer (1962) çalışmasında potasyum karbonatı klasik asetik asit yönteminde katalizör olarak kullanılan sülfürik asidin meydana getirdiği etkileri en az düzeye indirebilmek için kullanmıştır. Amaç reaksiyonu katalizlemek değil aksine reaksiyonu

sınırlandırıcı bir etki meydana getirmektedir. Bu sayede üretilen selüloz asetatın ısı stabilitesini arttırarak daha kaliteli bir ürün elde edilebilir. Diğer taraftan odunun asetik anhidrit ve vinil asetat ile potasyum karbonat katalizörlüğünde asetilasyonuna ilişkin çalışmalar mevcuttur.

Jebrane ve Sebe (2008) tam kuru haldeki 1 gr alkol-benzen ekstraksiyonuna uğratılmış çam odunu tozlarını; 1,32 ml vinil asetat, 0,15 gr potasyum karbonat ve 20 ml DMF eşliğinde asetilasyon reaksiyonuna uğratmışlardır. Reaksiyon süresi 3 saat ve sıcaklığı 90°C olarak seçilmiştir. Asetilasyon sonrası potasyum karbonatın uzaklaştırılabilmesi için örnekler önce iki saat süreyle su ile ekstrakte edilmiş, sonrasında ise diğer serbest haldeki kimyasalların uzaklaştırılabilmesi için tolüen/etanol/aseton (4v/v/v) karışımı ile ekstraksiyona uğratılmıştır. Daha sonrasında ürün kurutulmuştur. Elde edilen ürünlerin FTIR ve NMR sonuçları incelendiğinde asetilasyonun başarılı bir şekilde yapılabildiği görülmüştür.

Çetin vd. (2011) tam kuru haldeki 1 gr alkol-benzen ekstraksiyonuna uğratılmış sarı çam odun tozlarını; x – 5x ml (x:1,32) arasında değişen miktarda vinil asetat veya asetik anhidrit ile x – 4x gr (x:0,05) arasında değişen miktarda potasyum asetat, potasyum karbonat veya sodyum karbonat katalizörlerinden birinin katalizörlüğünde asetillendirmişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı sabit 100°C'dir ve süre 30, 60, 120, 180, 360, 720 ve 1440 dakika olacak şekilde değişken olarak seçilmiştir. Reaksiyon süresinin sonunda elde edilen ürün deiyonize su ile iyice yıkanmış ve tolüen/etanol/aseton karışımı ile ekstraksiyona uğratılmıştır. FTIR ve NMR analizleri ile elde edilen ürünlerin analizleri yapılmış ve asetilasyon reaksiyonlarının başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği görülmüştür.

#### **1.2.4. Selüloz Asetatın Kullanım Alanları**

Film, plastik materyaller, sigara filtresi veya iplik gibi ürünlerin üretimi için kullanılan selüloz asetat dünya çapındaki üreticiler tarafından üretilmekte ve piyasa sunulmaktadır. Dünya üzerinde selüloz asetat üretimi yapan firmalar şunlardır:

- Sichuan Push Acetati (İtalya/Çin ortak);
- Celanese (Amerika); Farklı lokasyonlarda 7 fabrika ve 1 milyar 158 milyon USD pazar payı (Consumer specialties grubu altında ana ürün selüloz asetat ve tatlandırıcı, potasyum sorbat, sorbik asit gibi ürünlerle birlikte 2014 yılına ait satış rakamıdır);

- Daicel (Japonya);
- 316 milyon US pazar payı ile Eastman (Amerika);
- Inacsa (İspanya);
- Mitsubishi Rayon Co (Japonya);
- Novaceta SPA (İtalya);
- Rhodia Acetow GmbH-Solvvia (Almanya);
- SK Chemicals-Eastman (Güney Kore).

Bu firmalar dünya üzerinde birçok noktada selüloz asetat üretimi gerçekleştirmekte ve ülke ekonomilerine önemli katkılarda bulunmaktadır.

Biswas vd. (2006) tarafından yapılan çalışmada global ölçekte yıllık selüloz asetat üretiminin 680.000 ton civarında olduğu tahmininde bulunmuştur. 2008 yılında ise bu kapasitenin 800.000 ton civarına arttırıldığı belirtilmiştir (Puls vd., 2011).

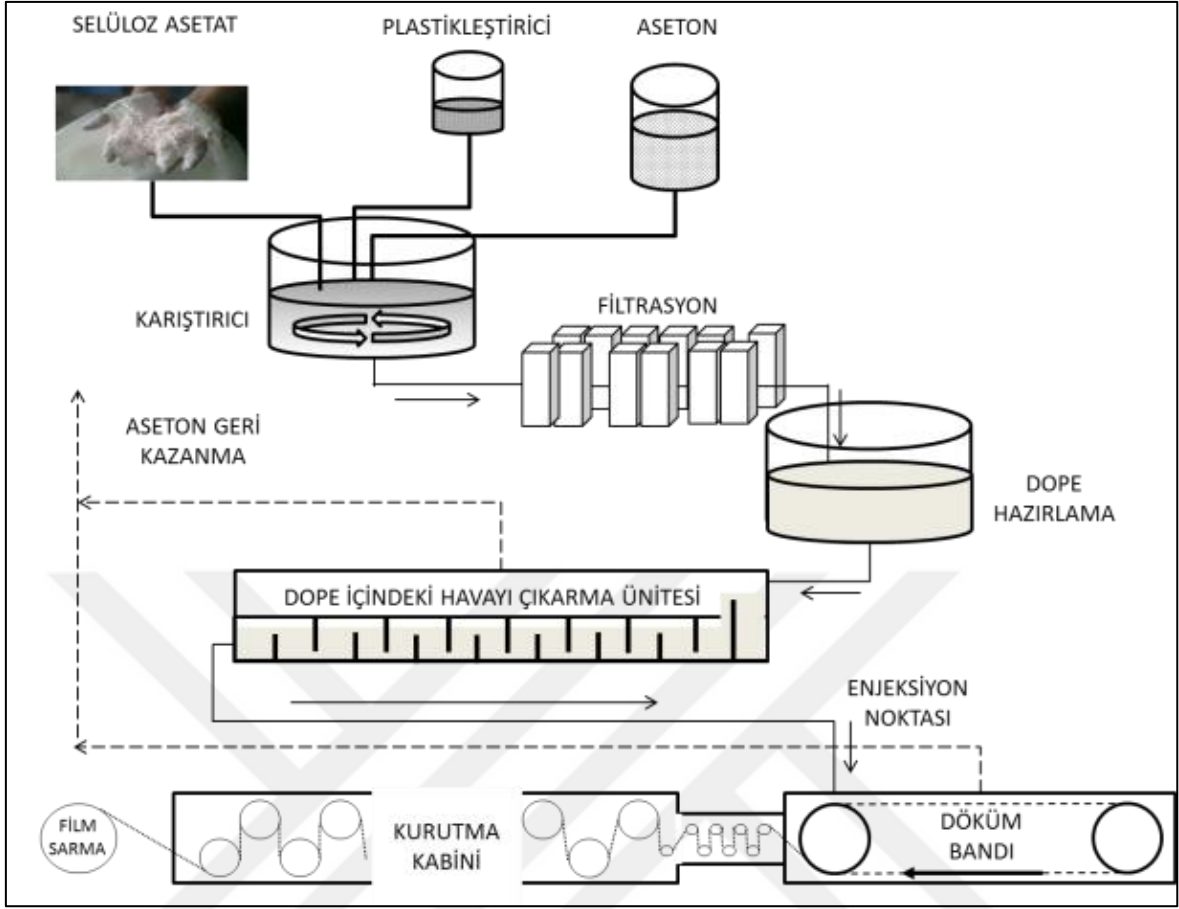
#### **1.2.4.1. Film Üretim Teknolojisinde**

STA veya SDA olmasına göre farklı çözücü sistemler/teknikler yardımıyla film üretimi gerçekleştirilmektedir. Ayrıca farklı selüloz asetat kaynaklarından elde edilen ürünler farklı alanlarda kullanılmaktadır.

##### **1.2.4.1.1. Diasetat Filmleri**

SDA filmleri; solvent cast tekniği adı verilen ve selüloz diasetatın özelliklerine uygun bir çözücüde farklı konsantrasyonlarda çözündürülmesinin (dope-reçine üretimi) ardından oldukça parlak yüzeylere sahip paslanmaz çelik bantlara dökümlerle tekniği ile döküldükten sonra çözücünün buharlaştırılması sonucunda üretilmektedir. Diasetat filmlerinin üretimi esnasında; selüloz asetatın çözünmesi için aseton kullanılırken, üretime yardımcı maddeler olarak; plastikleştirici maddeler, boyar maddeler (renklendirici maddeler), sistemin tıkanmasını önleyen maddeler, üretim bandına yapışmayı önleyen maddeler gibi farklı maddeler kullanılmaktadır. Endüstriyel anlamda SDA filmlerinin üretimine ait bir üretim yöntemi Şekil 4'te verilmiştir.





Şekil 4. Selüloz diasetat filmleri üreten bir firmaya ait üretim yöntemi (Law vd., 2004)

Daha önce de belirtildiği gibi, SDA filmleri ilk defa amatör kullanıcılara yönelik olarak fotoğraf filmlerinin üretiminde patlayıcı ve yanıcı özellikler gösteren sahip selüloz nitrat filmlerinin yerine kullanılmıştır. Takip eden yıllarda patlak veren I. Dünya Savaşı esnasında “Celastoid” adıyla uçak kanatlarının ve pencerelerinin üretilmesinde (kaplanmasında) kullanılmıştır. Savaş sonrasında selüloz asetat filmleri saat camı ve gözlük çerçevesi imalatında kullanılmıştır. II. Dünya Savaşı süresince savaş sanayi alanı dışındaki sanayi faaliyetlerindeki ilerleme ve gelişme çalışmalarının yavaşlaması ve hatta durması ile birlikte kullanım alanı sınırlı kalmıştır. II. Dünya savaşı sonrasında baskı laminasyonu, yapıştırıcı bant, grafik çalışmaları ve fotoğrafçılıkta negatif filmlerin üretilmesinde kullanılmıştır. Geçmişte buharlanmayan aynaların üretiminde, ev tipi mumların kaplanmasında, çizgi film yapımında, sigara kutusu kapaklarında, sinema salonlarında izleyicilere sunulan film veya bantların üretiminde, konser, kutlama benzeri toplumsal eğlencelerde farklı renklerdeki ışık oyunlarını gerçekleştiren ışıklandırma sistemlerinde, iplik makaralarının ambalajında, elektrik kabloları ambalajlarında, dosya

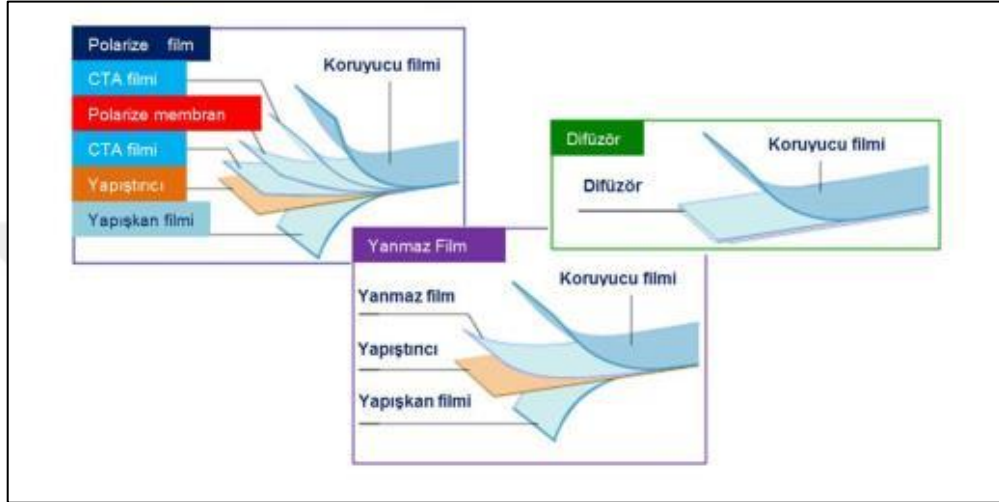
klasörlerinde, alınan parmak izlerinin muhafazasında, kalıp mobilyalarda, şapka kalıplarında, kaleydoskop adı verilen çiçek dürbünlerinde, yazı kaplama filmlerinde, motosiklet kaskı ve kaynak gözlüğü gibi koruyucuların açılıp kapanabilen gözlük kısmında, yaka kartlarında, oyun kartlarında, sargı kartonları için baskı filmlerinde, el ilanlarında, abajurların baskılı perdelerinde, ayakkabı bağcıklarında bulunan marka reklamlarında, UV ışınlarına koruyucu olarak dükkan vitrin camlarının kaplanmasında, şırınga ambalajlarında, teniste sporcuların kullandığı yarım şapkalarda, transparan kutu ve silindir üretiminde, vakum ile şekillendirilmiş medikal ambalajlarda, patlayıcılar için pencere yapımında ve seralarda kablo ile güçlendirilmiş film imalatında kullanılmıştır. Halen birkaç firma selüloz diasetat filmlerinin üretimine devam etmektedir. Bunlardan en önemlisi Clarifoil adıyla üretim yapan Celanese firmasıdır. Bugün hala buharlanmayı önleyen özelliği sayesinde yüzme, kayak, dalış ve motor sporları gibi spor dallarında ve kaynak gözlüklerinde olduğu gibi iş kazalarının önlenmesi amacıyla kullanılan kişisel koruyucu gözlük ve kasklarda koruyucu olarak; nefes alabilen yani su buharını geçirebilen, suya dayanıklı, hafif, yanmayı geciktiren, transparan veya renkli olarak üretilen, UV direnci yüksek ve baskıya uygun ambalaj filmi olarak; yine benzer özellikleri sayesinde ürün güvenlik bandı olarak; gıda ile direkt temas açısından sorunsuz, görünüm özellikleri açısından sorunsuz ve kusursuz, bağlayıcı maddeler açısından sorunsuz olması gibi özellikleri sayesinde gıdaların ve değerli ürünlerin kalıp film olarak veya pencereli karton kutu olarak ambalajlanmasında kullanılmaktadır.

#### **1.2.4.1.2. Triasetat Filmleri**

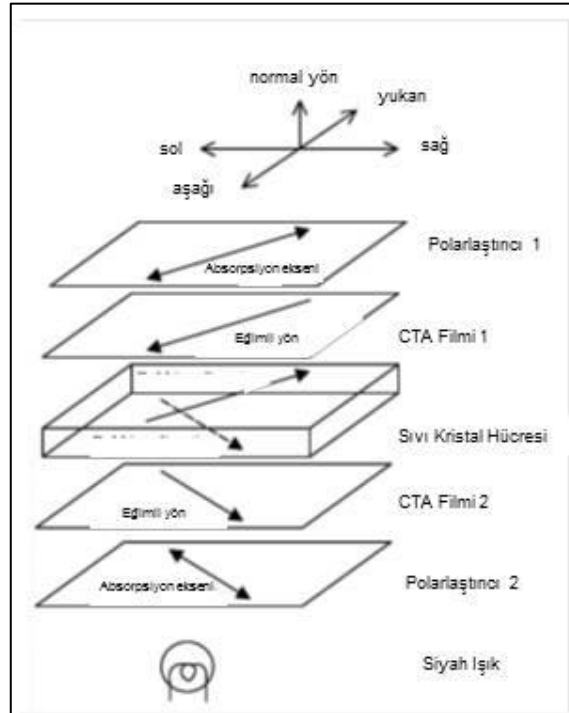
STA filmleri yüksek nem kazanımı, düşük ışık kırınımı ve ortalama mekanik özellikleri ile karakterize edilebilir. Şekil 5'te fotoğraf filmi, polarize film katmanı için koruyucu film (URL 1, 2016) ve Şekil 6'da LCD ekranlar için ışık dengeleme filmi (URL 2, 2016) olarak kullanımı gösterilmiştir.

Bugün hayatımızda olan televizyon, akıllı telefon, tablet, masaüstü veya dizüstü bilgisayar ve ileri teknoloji ürünü diğer birçok elektronik cihazda iki tip ekran kullanılmaktadır: AMOLED ekran ve TFT-LCD ekran. AMOLED ekran her ne kadar bu cihazlar için bugünlerde daha popüler olsa da, özellikle görüntü kalitesinin ön planda olduğu durumlarda TFT-LCD ekrana sahip cihazlar halen daha fazla tercih edilmektedir. STA filmleri TFT-LCD ekrana sahip elektronik cihazlar için hayati önem taşımaktadır.

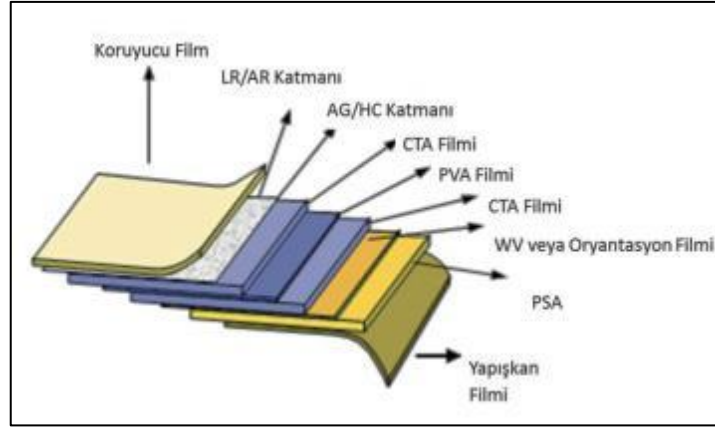
Cihaz ayarlarını değiştirmeden TFT-LCD ekranlı cihazlarda ekrana bakış açısının genişletilmesi ve ışık dengeleme özelliği sayesinde ekrandaki görüntünün daha net alınması/görülmesi gibi özellikler Selüloz triasetat filmleri sayesinde ekrana kazandırılmaktadır. şekil 7’de STA filmlerinin TFT-LCD ekran içerisindeki uygulaması gösterilmektedir (URL 3, 2016).



şekil 5. Polarize katman yapısı içerisinde selüloz triasetat film uygulaması



şekil 6. Selüloz triasetat filmlerinin görüntü dengeleyici olarak kullanımı



Şekil 7. Selüloz triasetat filmlerinin TFT-LCD ekranlarda kullanımı

#### 1.2.4.2. Plastik Madde Üretim Teknolojisinde

Selüloz asetat; plastik madde üretimi için enjeksiyon, ekstrüzyon veya kalıplama işlemlerine tabi tutulur. Selüloz asetatın bu farklı üretim prosedürlerinde işlenebilmesi için plastikleştirici maddelerin ve katkı maddelerinin kullanılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

Ticari selüloz asetatlar toz veya pul şeklinde ve %1'den daha düşük su içeriği ile satılırlar. Selüloz asetat çeşitleri bağlı asetik asit yüzdesine göre fark gösterir ve son kullanım alanı açısından selüloz asetatın uygunluğunu belirleyen en önemli özelliği bağlı asetik asit yüzdesidir.

%56 civarında bağlı asetik asit yüzdesine sahip olan selüloz asetatlar enjeksiyonlu şişirme yöntemi kullanılarak kalıplanırlar.

%55 bağlı asetik asit yüzdesine sahip asetatlar ise enjeksiyon kalıplama ve dökümde kullanılır.

%54 bağlı asetik asit yüzdesine sahip olanlar plastikleştirici maddelere olan benzerlikleri yüzünden film ekstrüzyonu için kullanılırlar.

%53 bağlı asetik asit yüzdesine sahip olanlar ise blok yöntemi tabi tutularak safiha üretimi için kullanılırlar.

Selüloz asetat ve ürünleri kokusuz, tatsız ve toksik olmayan materyallerdir. Elektrostatik yük taşımazlar ve yağ ve çözücülere karşı dirençleri yeterli düzeydedir. Bu sebeple selüloz asetat ürünleri mükemmel bir elektrik yalıtkanıdır.

Temelde selüloz asetat plastikleri şu üç ara üründen üretilir: Selüloz asetat granülleri, selüloz asetat filmleri ve selüloz asetat safhaları. Bu ürünler şekli olarak birbirinden farklı olsa da plastik üretiminin başlangıcındaki karıştırma safhaları benzerdir.

Plastik madde üretiminde kullanılacak diğer bileşenler ile selüloz asetat partikülleri çözücü/çözücü sistemi kullanılmadan yani çözünme işlemi gerçekleştirilmeden de yapılabilir. Bu amaçla ısıtılmış döner bir silindir-laminatör; ekstruder ve karıştırıcı ile üretim gerçekleştirilir. Ekstruder sıcaklığı 120 - 220°C arasında değişirken, sıcaklığa bağlı olarak ekstruder çalışma hızı da değişir.

İlk kullanım alanı olan fotoğraf filmleri üretiminden bu yana selüloz asetatlar pek çok alanda kullanılmışlardır. En fazla kullanıldığı dönem olan 1950 ve 1960'lı yıllarda, gıda ambalajlama, gözlük çerçeveleri, kişisel aksesuar ve takı üretimi, alet sapları, otomobil endüstrisi için aksesuar üretimi, kalem ve oyuncak gibi pek çok alanda kullanılmışlardır.

Uygulama alanları sınıflandırılacak olursa;

a) Moda ve aksesuar alanındaki plastik uygulamaları

Mevcut tüm termoplastik materyallerin yanında, selüloz diasetat farklı uygulamaların gerektirdiği üstün duyuşal/dokunsal nitelikler (dokunma/görsel cazibe, rahatlık), hijyen/sağlık nitelikleri (hipoalerjenik tekstil veya kozmetik alanında alerjik reaksiyon göstermeyen), uzun süreli fiziksel temas durumunda tolere edebilen) ve çevre dostu (biyobozunur ve selüloz nitrat gibi yanıcı özelliklere sahip diğer selüloz türevleri ile karşılaştırıldığında yanmaz özelliğe sahip) olma niteliği gibi özelliklere bir arada sahip olan tek materyaldir. Ayrıca renklendirilmesi kolaydır ve renklendirme başarısı oldukça üst düzeydir.

Yukarıda bahsedilen özellikleri sayesinde 1950 ve 60'lı yıllarda selüloz asetatın üretilen gözlükler, kıyafet takıları, düğmeler, aksesuarlar, dekoratif pullar vb tamamlayıcı plastik ürünlerin üretiminde kullanılmışlardır.

b) Koruyucular

Yüksek materyal kalitesi ve mükemmel saydamlık özelliği spor ve güvenlik ekipmanları alanında selüloz asetatın kullanılmasını kolaylaştırmıştır. Kış sporları ile uğraşan sporcuların maske şeklindeki kar gözlükleri çoğunlukla selüloz diasetattan üretilir. Kar veya aşırı beyaz yüzeylere bakıldığında gözde oluşan kamaşma veya yorulma etkisi, 400 nm dalga boyuna kadar UV ışınlarına karşı koruma etkisi ve fotokromik cam (gün ışığı gibi fazla ışık olan yerde koyu renk alma, az ışık olan yerlerde ise açık renk alma) etkisi

özellikleri sayesinde bu alanda çok tercih edilmektedir. Ayrıca diasetat buğulanmayı bu derece etkin bir şekilde önleyebilen tek polimerdir.

c) Fırça ve Alet Sapları

Sağlık ve hijyenin önemli olduğu diş fırçası üretiminde de selüloz asetat kullanılmaktadır. Ayrıca şemsiye ve el çantası tutacakları ve iş aletlerinin sapları da selüloz asetatın üretilmektedir.

d) Ambalajlama

Özellikle parfüm veya alkol gibi pahalı ve prestijli ürünlerin ambalajlarında selüloz asetat filmleri kullanılmaktadır.

e) Oyun kartları

### 1.2.4.3. Saflaştırma Teknolojisinde

Selüloz asetat ayırma ve saflaştırma yöntemlerinin pek çoğunda kullanılmaktadır. Membran ile ayırma tekniğinde, selülozik materyaller arasında selüloz asetat önemli bir role sahiptir. Hemodiyaliz ve desalinasyon asetat membranlarının kullanıldığı en önemli uygulama alanıdır. 2000'li yılların başlarında içme suyunun saflaştırılmasında asetat membranlarının kullanılmasına yönelik çalışmalar yapılmış ve bu yöndeki çalışmalar önem kazanmıştır. Selüloz asetat membranları kromatografi teknikleri ve kromatografide kullanılan ayırma teknolojisinde de kullanılmaktadır.

a) Membran Ayırma

Membran içinden seçici transporasyon yaşamın temel yöntemlerinden biridir. Asimilasyon, idrar boşaltımı, solunum, sinir uyarıları ve birçok biyokimyasal yöntem membranlar arasında meydana gelir. Bu sebeple, yaşamdaki rolüne bakılmaksızın modern teknolojinin membran ayırma tekniği üzerine çalışması doğal karşılanmaktadır. Yapılan pazar araştırmalarında membran teknolojinin hızlı bir şekilde büyüdüğü görülmektedir. Membran teknolojinin alt kategorileri ve uygulama alanları Tablo 3'te görülmektedir.

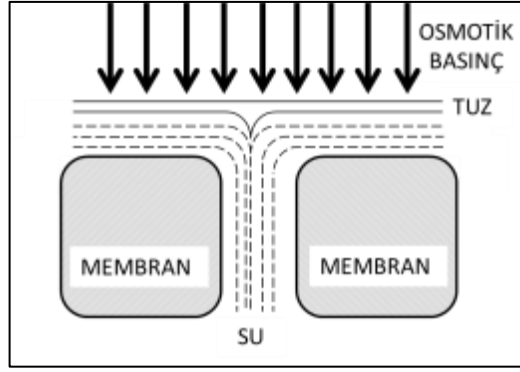
Membran yöntemini karakterize eden en önemli özellik seçici geçirgenliği (geçirgenlik/geçirmezlik)'dir. Sigara filtresi gibi kullanım alanlarında materyalin membran materyaline olan benzerliği geçirgenlik seçiciliğini ciddi olarak etkiler.

Tablo 3. Membran teknolojisi uygulama örnekleri

<b>Tıbbi ihtiyaç, Medikal endüstrisi</b>
Hemodiyalizde; hemofiltrasyonda; pirojensiz su üretiminde; enzimlerin saflaştırılmasında; hormon ve antibiyotik üretiminde.
<b>Gıda endüstrisi</b>
Meyve suyu üretiminde, süt ve kahvenin konsantrasyonun arttırılmasında; şekerin saflaştırılmasında üretiminde; peynir altı suyu üretiminde; soya fasulyesi sütünün fermentasyonu ile elde edilen peynir altı suyu üretiminde; bira, saki ve şarap gibi alkollü içeceklerin üretiminde; şişelenmiş su ve içeceklerin üretiminde; atık suların işlenmesinde
<b>Diğer Endüstriler</b>
Su ve tuzun ayrıştırılması ve tuz üretiminde; yarı iletken üretimi için ultra saf su ayrıştırmasında; atık su işlenmesi ve değerli kalıntıların atık sudan geri kazanımında; oksijenin zenginleştirilmesinde
<b>Yaşam Kaynağı</b>
Kentsel atık suların işlenmesinde; nükleer enerji tesislerinin atık sularının işlenmesinde; içme sularının saflaştırılmasında.

Selüloz asetat membranlar ilk defa 1910 yılında yapılmıştır ve kontrollü membran geçirgenliğinin temel yöntemleri üzerine 20. yüzyılın başlarında çalışılmaya başlanmıştır. İkinci dünya savaşı Almanya’ında su kaynaklarının ve su şebekelerinin, savaşın ilerleyen günlerinde bombalar sonucunda kirlenmesi ile içme sularından koliform bakterileri gibi mikropların ayrıştırılması ve toplanarak kültüre edilmesi için yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Savaş sonrasında bu teknoloji daha da geliştirilmiştir ve bugün hala içme suyunun saflaştırılması işleminde kullanılmaktadır.

Membran teknolojisinde 20. yy ortalarında ters osmos ile tuz ile suyun ayrılması önemli bir eşik olmuştur. Tuzlu Su Yasası, deniz suyundan su veya tuzun elde edilmesine yönelik araştırmaları arttırmak için ABD’de 1952 yılında kanunlaştırılmıştır. Eğer yarı geçirgen uygun bir membran mevcutsa, osmotik basıncın üzerinde ters bir basınç uygulayarak (örneğin deniz suyu için 25 atm) saf su membrandan geçirilebilir (Şekil 8).



Şekil 8. Desalinasyon işleminde su ile tuzun osmotik basınç yardımıyla selüloz asetat membranları kullanılarak ayrılması (Carollo ve Grospietro, 2004)

Selüloz asetat membranlar çoğunlukla faz dönüşümü metodu ile üretilir. Temel yöntemi bir polimer çözeltisinin jelleştirilmesidir. Sırasıyla faz ayrımı ve çözücünün buharlaştırılması veya çözücü olmayan bir kimyasalın katılması sonucunda primer asetat moleküllerinin kümelenmesi teknikleri uygulanır.

#### b) Kromatografi Uygulamalarında Selüloz Asetat

Kromatografi, ayırma ve saflaştırma tekniklerinin kullanıldığı önemli teknolojilerinden bir diğeridir. Membran teknolojisinin aksine kromatografide ayırma için geçiş hızlarında meydana gelen farktan faydalanılır. Asetil grupları taşıyan selüloz kromatografide durağan faz olarak kullanılır. Selüloz asetat üzerine lökositlerin adsorpsiyonu oto immune hastalıklar için umut vaat eden bir yöntem olarak gündemdedir.

Mikroporöz selüloz jel boncukların (beads) hazırlanmasında ara ürün olarak durağan fazın etkinliğini ve kapasitesini arttırmada selüloz triasetat kullanılmıştır. 50 – 100  $\mu$  arasında büyüklüğe sahip selüloz esaslı poröz boncuklar ligand yapılarının bağlanmasını sağlayarak kromatografik ayırma tekniğinin bir çeşidi olarak veya su ile seyreltilmiş halde GPC’de (Gel Permeation Chromatography) uygulanmaktadır. Bu boncuklar enzim ve antikor gibi biyomateryallerin saflaştırılması için kullanılır. Ayrıca kozmetik endüstrisinde de selüloz asetat ve selüloz esaslı boncukların kullanımı mevcuttur.

1990’larda selüloz asetat membranların seçici olarak granüositleri ve monositleri adsorpladığı görülmüştür. Bağışıklık sistemi açısından önemli rollerine rağmen, kan içerisinde bulunan bu maddelerin olağan dışı aktivasyonları bağışıklık sistemi hastalıkları ile ilişkilendirilmektedir. Japonya’daki bir laboratuvar tarafından selüloz diasetat bead (boncuk) boyutu 2 mm olan bir kolon (Adacolumn) geliştirilmiştir. Bu kolon hastanın



kanındaki lökositleri uygun bir şekilde ayırdığı ve semptomları azalttığı belirlenmiştir. Bu kolon ülseratif kolitlerin tedavisinde kullanılmaktadır.

#### **1.2.4.4. Tekstil Endüstrisinde**

Selüloz asetat lifleri endüstriyel anlamda genellikle asetat olarak isimlendirilir ve ilk defa 1918 yılında Avrupa'da üretilmeye başlanmıştır. İlk defa tekstil endüstrisinde kullanıldığı yıllarda, ipeğe rakip olarak gösterilmiş ve yapay ipek olarak isimlendirilmiştir. 1970'li yıllara kadar selüloz asetat iplikleri rakipsiz iken, bu tarihlerden sonra daha düşük maliyetleri nedeniyle polyesterler daha fazla tercih edilmeye başlamıştır.

Sahip olduğu özellikler ve iyi tekstil işleme performansı nedeniyle birçok farklı tekstil uygulamalarında asetat kullanılmıştır ve halen de kullanılmaktadır. Asetat dokuma ve örme kumaş üretiminde halen kullanılmaktadır (Law, 2004).

#### **1.2.4.5. Selüloz Asetat Ürünlerinin Gelecekteki Potansiyel Kullanım Alanları**

Yenilenebilir materyallerden elde edilen, üretim sistemi esnekliği fazla olan, sahip olduğu eşsiz fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleriyle ve farklı miktarlarda birçok üründe bulunması gibi özellikleri ile selüloz asetat ve selüloz esterleri için gelecek oldukça parlak gözükmektedir.

Selüloz asetat veya selüloz esterlerinin geleceğini etkileyecek birçok faktör bulunmaktadır. Bunlardan bazıları selülozun doğal yapısı ve sınırları ile ilgiliyken, bir kısmı da elde edilen selüloz türevi ürünün yapısı/kapasitesi ile ilgilidir.

Gelecekteki potansiyel uygulamalar için beklentiler daha çok selüloza termal işlenebilirlik, suda karışabilirlik, moleküler düzeyde diğer polimerler ile bağ kurabilme yeteneğinin artırılması gibi yeni performans özelliklerinin eklenmesi üzerinedir. Plastikleştirici ester sübstitüentlerinin, karboksil gruplarının, blok kopolimerlerdeki tek fonksiyonlu oligomerlerin kullanımı gibi sekonder modifikasyonlar ile bu amaçlara ulaşılabilir. Bununla birlikte asetilasyon teknolojisinin saflık oranı daha düşük hamurlara ve hatta odun ve odun liflerine tam manasıyla uygulanabilmesi gibi olanaklar da mevcuttur. Bilimsel olarak bu konulardan bazıları araştırılmıştır, bazıları ise hala araştırma konusudur ancak asetilenmiş masif odun ürünleri; sahip olduğu daha yüksek termoplastik,

boyutsal kararlılığı ve ışık stabilitesi ve biyolojik faktörlere karşı yüksek direnç özellikleri ile kendisine endüstriyel bir yer aramaktadır. Ayrıca tüm odunun asetillenmesi ile birlikte çözünebilir odun esterlerinin üretilmesine yönelik yeni potansiyel araştırma alanları da ortaya çıkarabilir. Yine son yıllarda oldukça ön plana çıkan mikrofibril/nanofibril selüloz ürünleri ile birlikte kompozit malzeme olarak veya nanofibril selülozun mevcut veya yeni yöntemlerle asetilasyonu sonucu odun koruma maddesi olarak kullanılması gibi çalışmalar da son dönemde yapılmıştır.

Güneydoğu Asya'da selüloz asetat üretimine yönelik çabalar son yıllarda oldukça hızlı bir artış eğiliminde iken, Avrupa, Kuzey Amerika ve Japonya gibi ülkelerde yapılan çalışmalar daha fazla ikinci jenerasyon ürünlerine doğru kaymıştır. Selüloz asetat günümüzde birçok ileri teknoloji ürünü için ham madde kaynağı konumundadır. Özellikle ayırma, farmasötik/kontrollü madde salınımı ve biyopolimer alanlarında sağladığı faydalar tartışmasızdır.

## **2. YAPILAN ÇALIŞMALAR**

Bu başlık altında tez çalışması esnasında kullanılan tüm materyaller ve çalışma süresince kullanılan deneysel test metotları tanımlanmıştır.

### **2.1. Materyal**

Bu tez çalışmasında selüloz asetat üretimi için kullanılan çözünür hamur İspanya'da bulunan Celltech firmasından temin edilmiştir. Yapraklı ağaç (Okalıptus) odununda üretilen ve alfa selüloz oranı düşük (düşük kaliteli) çözünür hamurun özellikleri aşağıda belirtilen standart test metotlarına göre belirlenmiştir. Bulgular bölümünde detayları verilen hamur özellikleri selüloz asetat üretimine uygun bulunmadığı için, bir ön işlem (alkali ekstraksiyonu) uygulaması sayesinde istenilen kalite özelliklerine sahip çözünür hamur üretimi gerçekleştirilmiştir.

Diğer taraftan bu tez çalışmasında kullanılan sarf malzemeleri istisnalar dışında aynı firmadan temin edilmeye çalışılmıştır.

### **2.2. Metot**

Bu başlık altında analizlerde kullanılan standart test yöntemlerinin detaylarına ve selüloz asetat sentezinde kullanılan yöntemlere ilişkin açıklamalar yer almaktadır.

#### **2.2.1. Çözünür Hamurun (Selülozun) Karakterizasyonu**

Selüloz asetat üretimi açısından kullanılan çözünür hamurların özelliklerinin belirlenmesi son derece önemlidir. Bu yüzden hamurun selüloz asetat üretimine uygun olup olmadığının belirlenebilmesi için aşağıda verilen özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir.

### 2.2.1.1. Alfa Selüloz Miktarının Belirlenmesi

Selüloz asetat sentezinde kullanılan çözünür hamurun alfa selüloz oranı ürün kalitesi üzerine etki eden en önemli girdidir. Selüloz asetatın süzülme, viskozite ve termal özellikleri gibi bir takım özellikleri üzerine çözünür hamur içerisindeki kalıntı lignin ve hemiselülozlar gibi safsızlıkların olumsuz etkileri son derece fazladır. Kalıntı maddelerin neden olduğu bu sorunlarla karşılaşmamak için selüloz asetat 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. Polimerleşme Derecesinin Belirlenmesi

Selüloz asetatın üretim koşulları esnasında meydana gelen asidik hidroliz gibi bazı yan reaksiyonlar nedeniyle, hamurun polimerleşme derecesinin elde edilen selüloz asetatın polimerleşme derecesi üzerine bazı etkileri bulunmaktadır. Hamurun viskozite veya polimerleşme derecesinin tayini selülozun molekül uzunluğunun tayin edilmesi açısından önemli bilgiler taşır. Hamurun polimerleşme derecesi genellikle hamurun CED (Bakır Etilen Diamin) gibi bazı çözücüler içerisinde hazırlanmış olan çözeltilerinin viskozitesinin belirlenmesiyle bulunmaktadır. Bu değerlerin belirlenmesi için SCAN-C 15:62 standardı kullanılmıştır.

### 2.2.1.3. 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.

#### 2.2.1.4. Kristal Yapı Analizi

Kompozit bir malzeme olan odundan elde edilen hamurun kaynağına bağlı olarak farklı kristalen yapıya sahiptir. Selülozun reaktifliği büyük ölçüde kristalen yapısı ile ilgilidir. Farklı kristalen yapıya sahip bölgelerde meydana gelen reaksiyon miktarları farklı olmaktadır. Asetilasyonda kullanılan hamurun sahip olduğu ortalama kristalen ve amorf bölge oranlarının bilinmesi seçilecek reaksiyon parametrelerinin belirlenmesi açısından önemlidir. Hamurun sahip olduğu kristalen ve amorf bölge oranlarının belirlenmesinde X-ışını difraksiyon metodu kullanılmıştır. Çözünür hamur, Wiley tipi değirmende öğütülmüş ve X-ray diffraction (XRD) analizi için hazırlanmıştır. Örneklerin XRD spektra/diffraktogramları ODTÜ Merkez Laboratuvarlarında Rigaku Ultima-IV model X-ray diffractometer ile belirlenmiştir. XRD analizinde Ni-filtreli  $\text{CuK}\alpha$  ışını kullanılmış, dakikada  $1^\circ$  değişim ile  $5-50^\circ$  aralığında,  $0.050$  açısal aralıklarla tarama yapılmıştır. X-ray hücresi  $40 \text{ kV}$  ve  $30 \text{ mA}$  olacak şekilde çalıştırılmıştır. Analiz sonucunda  $2\text{-theta}$  değeri,  $d\text{-space}$ ,  $\text{FWHM}$ ,  $I_{(\text{cps})}$ ,  $I_{(\text{rel})}$  değerleri belirlenmiştir.

Kristallik derecesi Segal yöntemine göre (2.1) eşitliğinden hesaplanır (Gümüşkaya vd. 2003).

$$\text{CrI} = 100 \times \frac{I_{002} - I_{\text{AMORF}}}{I_{002}} \quad (2.1)$$

Kristalit boyutları ise Scherrer eşitliğine (2.2) göre hesaplanmıştır.

$$D_{(\text{hkl})} = \frac{k \times \lambda}{B_{(\text{hkl})} \times \cos \theta} \quad (2.2)$$

Yukardaki formüllerde  $I_{(002)}$  ve  $I_{(\text{amorf})}$ , kristalen ve amorf bölgelerde ölçülen x-ışını değerleridir. Kristalit boyutu eşitliğinde ise  $\lambda$  x-ışını dalga boyu,  $k$  Scherrer sabiti ( $0.84$ ),  $B_{(\text{hkl})}$  kristalen yansımada elde edilen pik genişliği ve  $\theta$  kristal yansımanın elde edildiği açıdır (Gümüşkaya vd. 2006).

### 2.2.2. Çözünür Hamura Uygulanan Kimyasal İşlem

Çözünür hamurun karakterizasyonu sonucu elde edilen bilgiler doğrultusunda, temin edilen hamurun selüloz asetat sentezi için uygun özelliklere sahip olmadığı görülmüştür. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında, farklı oranlardaki safsızlıkların sebep olduğu sorunlardan dolayı, selüloz asetat sentezinde kullanılacak çözünür hamurun oldukça yüksek saflık derecesine sahip olması istenmektedir. Bu sebeple temin edilen hamura saflaştırma işlemi olarak % 10, 15 ve 18'lik NaOH çözeltilerinden biri ile bir saatlik tek kademeli bir saflaştırma işlemi uygulanmıştır. Belirli bir konsantrasyona sahip seyreltik alkali çözelti içerisinde selülozun modifikasyona uğratılması sonucunda selüloz I yapısı kristalen zincirlere sahip selüloz II yapısına dönüşür. Her ne kadar bu prosedür genellikle merserizasyon ve viskoz-rayon üretim yöntemlerinde kullanılıyorsa da, gerçekleştirilen modifikasyon sonucunda selülozun saflığının arttığı bilinen bir gerçektir ve amaca uygun olarak doğru konsantrasyondaki çözelti seçilmiştir. Karşılaştırma maksadıyla saflaştırma işlemi sonrasında elde edilen hamurların da özellikleri belirlenmiştir.

### 2.2.3. Selüloz Asetat Sentezleri

Bu kısımda tez çalışmasının tüm aşamaları boyunca selüloz asetat sentez yöntemi olarak kullanılan ve bazıları ilk defa bu tez çalışması kapsamında geliştirilen sentez yöntemlerinde uygulanan deney planları detaylı olarak sunulmuştur.

#### 2.2.3.1. Ön Deneme Çalışmaları

Çalışmanın başlangıcında mevcut farklı sentez yöntemleri kullanarak selüloz asetat sentezi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Ön denemelerin ikinci aşamasında ise yeni yöntemlerin geliştirilebilmesi için denemeler yapılmış ve literatürde rastlanmayan yeni yöntemler ve üzerinde detaylı olarak çalışılmamış sentez yöntemleri ile TÜBİTAK'tan destek alabilmek için proje yazılmıştır. Bu tez çalışmasında gerçekleştirilen ön denemelerde kullanılan reaksiyon sistemleri Ek Tablo 1'de özetlenmiştir.

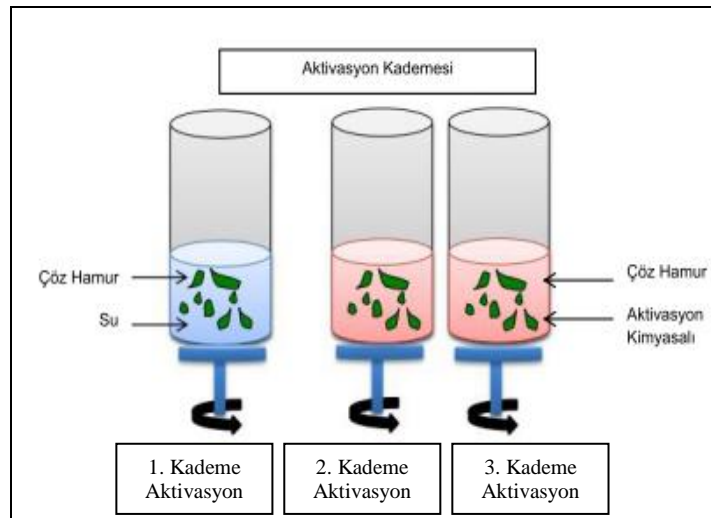
Ön deneme çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre altı farklı yöntem; Asetik asit yöntemi ile asetilasyon, Etil asetat yöntemi ile asetilasyon, Etil laktat yöntemi ile

asetilasyon, DMSO/TBAF çözücü sistemi ile asetilasyon, Çinko klorür katalizörlüğünde asetilasyon ve Potasyum asetat katalizörlüğünde asetilasyon yöntemleri üzerinde çalışılmasına karar verilmiştir.

Mevcut sentez sistemlerinde yapılan farklılıklar ilerleyen bölümlerdeki alt başlıklarda açıklanmıştır.

### 2.2.3.2. Asetik Asit Yöntemiyle Gerçekleştirilen Sentezler

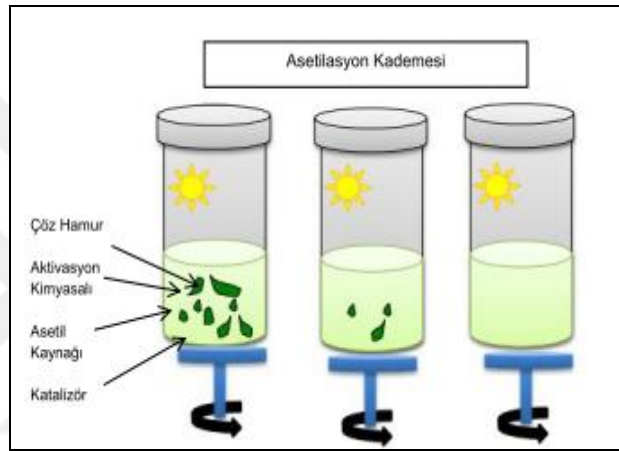
Endüstriyel ölçekte en fazla kullanılan selüloz asetat üretim yöntemidir. Asetik asit yöntemi selülozun tüm reaktif gruplarının açığa çıkmasını sağlayan aktivasyon kademesi, açığa çıkan grupların asetilasyona uğratılıp oluşan yapının asetik asitte çözündürüldüğü asetilasyon kademesi, çözünen selüloz asetatı çökeltme kademesi ve yıkama kademesi olmak üzere dört kademedен oluşmaktadır. Klasik asetik asit yönteminde çözücü olarak asetik asit, asetillendirme ajanı olarak asetik anhidrit ve asetilasyon reaksiyonunu hızlandıran katalizör olarak sülfürik asit kullanılmıştır. Şekil 9, 10 ve 11’de geleneksel asetik asit yöntemine ait kademelerin laboratuvar ölçekli uygulaması gösterilmiştir.



Şekil 9. Asetik asit yönteminde aktivasyon kademesi uygulaması

Şekil 9’da üç kademe gerçekleştirilen aktivasyon kademesi temsili olarak gösterilmiştir. Hava kurusu haldeki 10 gr selüloz 250 ml hacimli bir beher içerisinde tartılmıştır ve Şekil 9’da sol taraftaki görsel ile tasvir edildiği şekilde aktivasyon süreci

başlatılmıştır. İlk kademedede selülozun şişmesini sağlamak için su kullanılmıştır. Hazırlanan süspansiyon 10 dakika süreyle sabit hızda karıştırılmış ve karıştırma işleminin sonunda büchner hunisine sabitlenmiş elek ve vakum tertibatı yardımıyla su uzaklaştırılmıştır. İkinci kademedede aktivasyon sisteminde çözücü değişimine gidilmiş ve su yerine asetik asidin şişirici ve su uzaklaştırıcı etkisinden faydalanılmıştır. 10 dakikalık aktivasyon süresinin sonunda süspansiyon süzölmüş ve selüloz geri kazanılıp son defa asetik asit ile aktivasyona uğratılmıştır. Yeniden süzöldükten sonra, elle preslenerek iyice sıkılmış ve elek üzerinden toplanmıştır.



Şekil 10. Asetik asit yönteminde asetilasyon kademesinin temsili gösterimi ve reaksiyon süresince liflerin asetilasyon ortamında çözünmesi

Şekil 10'un sol üst bölümünde tek kademedede gerçekleştirilen asetilasyon reaksiyonu sembolik olarak gösterilmiştir. Asetilasyon reaksiyonu için 500 ml asetik asit ve 60 ml asetik anhidrit kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 20 ve 40°C olacak şekilde değişken olarak seçilmiştir. Bir diğer değişken ise kullanılan katalizör madde (sülfürik asit) miktarıdır.

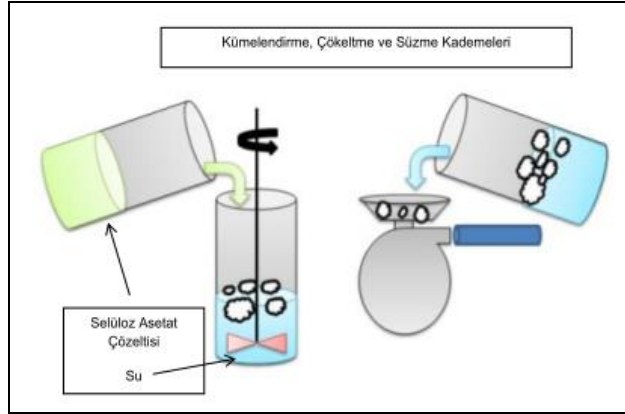
Şekil 10'daki diğer görseller ise asetilasyon ortamında selülozik liflerin reaksiyon süresince meydana gelen değişimini göstermektedir. Tablo 4'te gerçekleştirilen asetilasyon reaksiyonlarına ilişkin parametreler yer almaktadır.



Tablo 4. Asetik asit yöntemi ile selüloz asetat sentezinde reaksiyon koşulları

Asetil Kaynağı	Şiş./Çöz. Grubu	Sıcaklık	Katalizör	Kodlama	
Asetik Anhidrit	Asetik Asit	20 °C	Sülfürik asit	0,10 ml	1AA20S010
				0,25 ml	1AA20S025
				0,50 ml	1AA20S050
				1,00 ml	1AA20S100
		40 °C	Sülfürik asit	0,10 ml	1AA40S010
				0,25 ml	1AA40S025
				0,50 ml	1AA40S050
				1,00 ml	1AA40S100

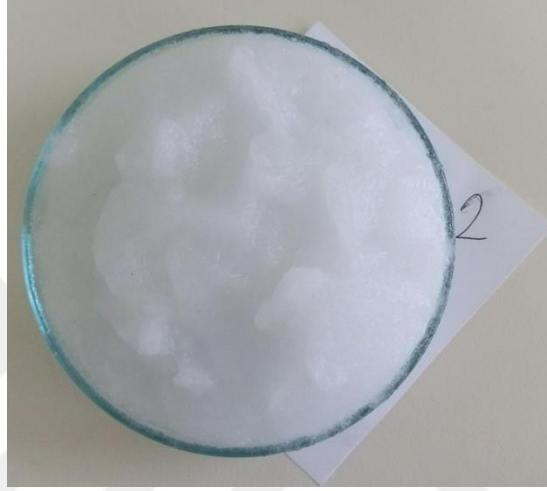
Asetilasyon reaksiyonu için bir erlen ve ısı kontrolü sağlayan ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Asetik asit ve sülfürik asidin bir erlen içerisinde iyice karışması ve reaksiyon sıcaklığına ulaşması sağlanmış, reaksiyon sıcaklığına ulaşan karışıma hazırlanan selüloz ilave edilmiştir. Belirlenen reaksiyon sıcaklığına ulaşılmasının ardından hazırlanan süspansiyona asetik anhidrit ilave edilmiş ve 3 saatlik reaksiyon süresi başlatılmıştır. Asetilasyon reaksiyonu esnasında selülozun lifsel yapısının reaksiyon ortamında tamamen dağıldığı ve selülozun veya oluşan selüloz asetatın reaksiyon ortamında çözüldüğü görülmüştür.



Şekil 11. Asetik asit yönteminde reaksiyonun sonunda yapılan işlemlere ait görseller

Asetilasyon reaksiyonu sonunda selüloz asetatın çökeltilebilmesi için reaksiyon kabındaki sıvı asetat çözeltisi 5 lt su üzerine dökülmüş ve sabit hızdaki karıştırıcı ile selüloz asetatın çökmesi, kümelmesi sağlanmıştır (Şekil 11).

Kümelenen selüloz asetat partikülleri kağıt makinesi eleği üzerine dökülmüş ve bolca su ile yıkanmıştır. Selüloz asetat içinde kalan katalizör ve diğer serbest kimyasalların nötrleştirilmesi için 10 gr Potasyum karbonat 2 lt su ile seyreltilmiş ve hazırlanan çözelti ile selüloz asetat yıkanmıştır. Deasetilasyon reaksiyonu meydana gelmemesi için selüloz asetat partikülleri bir kez daha bolca su ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kuruması sağlanmıştır (Şekil 12).



Şekil 12. Asetik asit yöntemiyle gerçekleştirilen asetilasyon reaksiyonunun ardından elde edilen yaş haldeki (kurutulmamış) ürün

### 2.2.3.3. Etil Asetat Yöntemiyle Gerçekleştirilen Sentezler

Yapılan literatür taraması sonucunda etil asetatın selüloz asetat sentezinde kullanımına yönelik bir çalışma bulunamamıştır. Bu yöntemde asetik asit yönteminde kullanılan asetik asit yerine etil asetat kullanılmıştır. Asetilasyon reaksiyonu için yine 10 gr hava kurusu haldeki selüloz kullanılmıştır. İlk kademedeki selülozu şişirmek maksadıyla su kullanılmıştır. 10 dakikalık karıştırma işleminin sonunda büchner hunisine sabitlenmiş kağıt makinesi eleği ve vakum tertibatı yardımıyla su uzaklaştırılmıştır. İkinci kademedeki etil asetatın kullanımı denenmiş ancak, selülozu şişirme ve su ile yer değiştirme etkilerinin asetik asit kadar kuvvetli olmadığı görülmüştür. Bu nedenle 2. Kademe aktivasyon sisteminde asetik asidin şişirici etkisinden faydalanılmıştır. 10 dakikalık aktivasyon süresinin sonunda süspansiyon süzülüş ve selüloz geri kazanılıp son defa asetik asit ile

aktivasyona uğratılmıştır ve yeniden vakum altında süzöldükten sonra selöloz elek üzerinden toparlanmıştır.

Asetilasyon reaksiyonu için 500 ml etil asetat ve 60 ml asetik anhidrit kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 20 ve 40°C olacak şekilde değişken olarak seçilmiştir. Yine benzer şekilde asetilasyon reaksiyonunda katalizör olarak farklı miktarlarda sülfürik asit kullanılmıştır. Tablo 5'te gerçekleştirilen asetilasyon reaksiyonlarına ilişkin parametreler yer almaktadır.

Tablo 5. Etil asetat yöntemi ile selöloz asetat sentezinde reaksiyon koşulları

Asetil Kaynağı	Şiş./Çöz. Grubu	Sıcaklık	Katalizör	Kodlama	
Asetik Anhidrit	Etil Asetat	20 °C	Sülfürik asit	0,10 ml	1EA20S010
				0,25 ml	1EA20S025
				0,50 ml	1EA20S050
				1,00 ml	1EA20S100
		40 °C	Sülfürik asit	0,10 ml	1EA40S010
				0,25 ml	1EA40S025
				0,50 ml	1EA40S050
				1,00 ml	1EA40S100

Asetilasyon reaksiyonu ve sonrasındaki işlemler asetik asit yöntemiyle benzer adımlarla gerçekleştirilmiştir. Asetik asit yönteminde çözücü olarak kullanılan asetik asidin yerine etil asetat kullanılmıştır. Yapılan ön denemeler sonucunda aktivasyon kademesinin su uzaklaştırma kademelerinde etil asetat yerine, asetik asit kullanılmasının daha faydalı olduğuna karar verilmiştir. Bu sebeple asetik asit aktivasyon kademesinde su uzaklaştırma işleminde kullanılmış, asetilasyon kademesinde ise çözücü olarak etil asetat kullanılmıştır.

#### 2.2.3.4. Etil Laktat Yöntemiyle Gerçekleştirilen Sentezler

Yapılan literatür taraması sonucunda etil laktatın selöloz asetat sentezinde kullanımına yönelik bir çalışma bulunamamıştır. Bu yöntemde de asetik asit yönteminde kullanılan asetik asit yerine etil laktat kullanılması hedeflenmiş ve 10 gr hava kurusu haldeki çözümlü hamur (selöloz) kullanılmıştır. Birinci kademedeki selölozu şişirmek için su kullanılmıştır ve sabit hızdaki mekanik karıştırıcı yardımıyla selöloz/su süspansiyonu 10 dakika süreyle sürekli olarak karıştırılmıştır. Şişirme işleminin sonunda süspansiyon

büchner hunisine sabitlenmiş kağıt makinesi eleği ve vakum tertibatı yardımıyla süzülmesi sağlanmıştır. İkinci kademedede etil laktat kullanımı denenmiş ancak, selülozu şişirme ve su ile yer değiştirme etkilerinin asetik asit kadar kuvvetli olmadığı görülmüştür. Bu nedenle ikinci kademedede aktivasyon sisteminde de asetik asidin şişirici ve su uzaklaştırıcı etkisinden faydalanılmıştır. 10 dakika süreyle sabit bir karıştırma hızı altında selüloz/asetik asit süspansiyonu karıştırılmış ve aktivasyon süresinin sonunda süspansiyon süzülmüştür. Selüloz geri kazanılıp son defa asetik asit ile aktivasyona uğratılmıştır ve yeniden vakum altında süzülükten sonra selüloz elek üzerinden toparlanmıştır.

Asetilasyon reaksiyonu için 50 ml etil laktat ve 50 ml asetik anhidrit kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 20 ve 40°C olacak şekilde değişken olarak seçilmiştir. Asetik asit yöntemine benzer şekilde asetilasyon reaksiyonunda katalizör olarak farklı miktarlarda sülfürik asit kullanılmıştır. Tablo 6'da gerçekleştirilen asetilasyon reaksiyonlarına ilişkin parametreler yer almaktadır.

Tablo 6. Etil laktat yöntemi ile selüloz asetat sentezinde reaksiyon koşulları

Asetil Kaynağı	Şiş./Çöz. Grubu	Sıcaklık	Katalizör	Kodlama	
Asetik Anhidrit	Etil Laktat	20 °C	Sülfürik asit	0,10 ml	1EL20S010
				0,25 ml	1EL20S025
				0,50 ml	1EL20S050
				1,00 ml	1EL20S100
		40 °C	Sülfürik asit	0,10 ml	1EL40S010
				0,25 ml	1EL40S025
				0,50 ml	1EL40S050
				1,00 ml	1EL40S100

### 2.2.3.5. DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Gerçekleştirilen Sentezler

Literatürde DMSO/TBAF çözücü sistemiyle selüloz asetat sentezine yönelik çalışmalar bulunmaktadır ancak bu çalışmada literatürdeki diğer yöntemlerden farklı olarak asetilasyon kademesinde katalizör olarak potasyum karbonatın kullanılması amaçlanmıştır. Bu yöntemle selüloz asetat sentezlenebilmesi için selüloz öncelikli olarak DMSO/TBAF çözücü sistemi içerisinde çözündürülmelidir. Bunun için, suya aşırı şekilde hassas olan 33 gr TBAF tuzu, 165 gr DMSO sıvısı ile karıştırılmış ve çözücü sistem hazırlanmıştır. Mekanik disintegrasyona uğratılmış 10 gr çözünür hamur hazırlanan DMSO/TBAF çözücü sistemine ilave edilmiş ve selülozun çözünmesi sağlanmıştır.

Çalışmanın bu kısmını bu tez çalışmasında kullanılan diğer yöntemlerden ayıran en önemli farklılık ise asetil kaynağı olarak asetik anhidrit yerine vinil asetatın seçilmesidir.

Hazırlanan selüloz çözeltisi, reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılmış, reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında katalizörler sisteme ilave edilmiştir. Bu asetilasyon sisteminde potasyum karbonat veya fosfat karışımı katalizör olarak kullanılmıştır. Tablo 7’de selülozun DMSO/TBAF çözücü sisteminde homojen asetilasyonu için kullanılan reaksiyon koşulları özetlenmiştir.

Tablo 7. DMSO/TBAF çözücü sisteminin homojen reaksiyon ortamında selüloz asetat sentezi için kullanılan reaksiyon koşulları

Asetil Kaynağı	Şiş./Çöz. Grubu	Sıcaklık	Katalizör		Kodlama
Vinil Asetat	DMSO/TBAF	20 °C	Fosfat karışımı	0,1 gr	2DT20F010
				0,2 gr	2DT20F020
		40 °C	Fosfat karışımı	0,1 gr	2DT40F010
				0,2 gr	2DT40F020
		20 °C	Potasyum Karbonat	0,1 gr	2DT20K010
				0,2 gr	2DT20K020
		40 °C	Potasyum Karbonat	0,1 gr	2DT40K010
				0,2 gr	2DT40K020

Fosfat karışım katalizörü Heinze vd (2000) tarafından yapılan çalışma esas alınarak şu şekilde hazırlanmıştır. 0,2 M potasyum dihidrojen fosfat çözeltisinden 33 ml, 0,2 M disodyum hidrojen fosfat çözeltisinden 67 ml alınmış bir kap içerisinde karışması sağlanmıştır. Hazırlanan çözelti ağzı açık bir kaba alınmış ve içerisindeki suyun buharlaşması için 105±3 °C’lık bir etüvde suyu tamamen uzaklaştırılmaya kadar bekletilmiştir. Suyu tamamen uzaklaştırılan fosfat tuz karışımı ağzı kapalı bir kap içerisinde saklanmıştır. Asetilasyon reaksiyonu için hazırlanan fosfat tuzu karışımından 10 ve 20 mg alınarak asetilasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Potasyum karbonatın kullanıldığı sistemde ise karbonat herhangi bir işleme uğratılmadan direkt olarak reaksiyon ortamına katılmıştır.

Katalizörün selüloz çözeltisi içerisinde tamamen çözünmesinin ardından, asetillendirme ajanı olarak kullanılan vinil asetat (63,77 gr) sisteme ilave edilmiş ve 70 saat süren reaksiyon süresi başlatılmıştır. Vinil asetat ilavesinin ardından selüloz çözeltisinin bir süre sonra renginin koyulaşmaya başladığı ve reaksiyon süresinin sonunda koyu kahverengi renkli bir karışım elde edildiği görülmüştür.

Asetilasyon reaksiyonunun ardından hazırlanan selüloz asetat etil alkol üzerine dökülmüş ve çökmesi sağlanmıştır. Elek yardımıyla süzöldükten sonra bolca su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

### 2.2.3.6. Çinko Klorür Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Sentezler

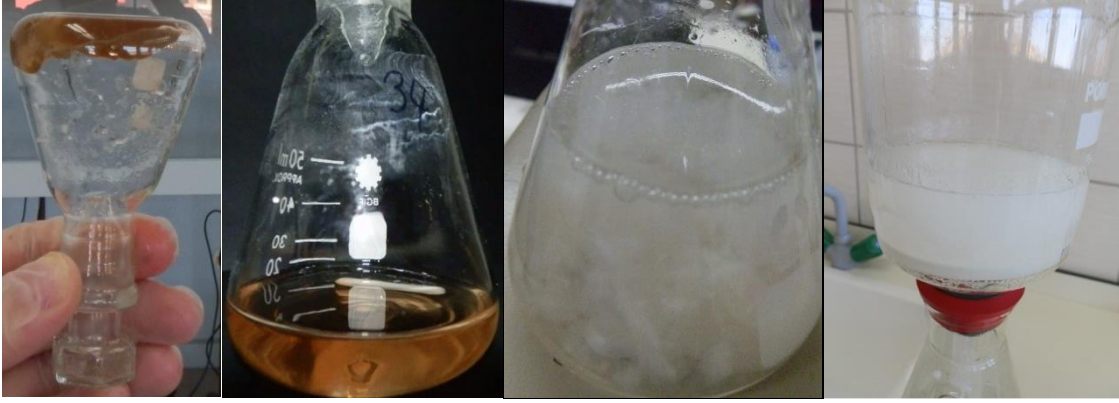
Çok sayıda kaynaktan çinko klorürün selülozun asetilasyonu için kullanıldığına ilişkin bilgi yer alırken, kullanım koşulları ve özellikle sentezlenen selüloz asetatların özellikleri hakkında net bilgiye ulaşılamamıştır. Yapılan çalışmalar genellikle patent niteliğindedir ve günümüz teknolojisi ile analizleri yapılmamıştır. Bu çalışmada literatürden farklı olarak çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların özellikleri de belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışma ile çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatlardan film üretimi olanakları araştırılmış ve üretilen filmlerin özellikleri de test edilmiştir.

Tablo 8. Çinko klorür katalizörlüğünde gerçekleştirilen selüloz asetat sentezinde reaksiyon koşulları

Asetil Kaynağı	Şiş./Çöz. Grubu	Sıcaklık	Katalizör	Kodlama	
Asetik Anhidrit	-	100 °C	Çinko klorür	1,00 gr	1ZN100100
				2,00 gr	1ZN100200
				3,00 gr	1ZN100300
				4,00 gr	1ZN100400
				5,00 gr	1ZN100500

Tablo 8’de belirtilen miktarlarda çinko klorür ile 60 ml asetik anhidrit, çinko klorür tamamen çözününceye kadar karıştırılmıştır. Daha sonra sistemin sıcaklığı asetilasyon sıcaklığı olan 100°C’ye kadar çıkarılmış ve 10 gr çözünür hamur reaksiyon kabı içerisine ilave edilmiştir. Selülozun ilave edildiği andan itibaren reaksiyon süresi başlatılmış ve başlangıçtan 60 dakika sonra reaksiyon su ilavesi ile sonlandırılmıştır.

Çinko klorür katalizörlüğünde selüloz asetat sentez sürecine ilişkin görüntüler Şekil 13’te verilmiştir. Üretilen selüloz asetat elek üzerinde bolca su ile yıkandıktan sonra, kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 13. Çinko klorür katalizörlüğünde selüloz asetat sentez sürecine ait görüntüler

### 2.2.3.7. Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Sentezler

Potasyum asetat literatürde genellikle sülfürik asit ile birlikte katalizör olarak kullanılmıştır. Ancak potasyum asetatın katalizör olarak kullanımı üzerine kapsamlı bir çalışma yer almamaktadır. Ayrıca bu çalışma ile potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatlardan film üretimi olanakları araştırılmış ve üretilen filmlerin özellikleri de test edilmiştir. Tablo 9’da miktarları verilen potasyum asetat ile 100 ml’lik çözeltiler hazırlanmış ve hazırlanan çözeltilere 10 gr çözünen hamur ilave edilmiştir.

Tablo 9. Potasyum asetat katalizörlüğünde gerçekleştirilen selüloz asetat sentezinde reaksiyon koşulları

Asetil Kaynağı	Şiş./Çöz. Grubu	Sıcaklık	Katalizör	Kodlama	
Asetik Anhidrit	-	130 °C	Potasyum asetat	10 gr	1KA130100
				15 gr	1KA130150
				20 gr	1KA130200
				25 gr	1KA130250
				30 gr	1KA130300

Selülozik lifler içerisine hazırlanan çözeltinin penetre olması için bir süre beklenmiş ve sonrasında karışım  $105 \pm 3^\circ\text{C}$ ’lik etüvde kurutulmuştur. 200 ml asetik anhidrit  $130^\circ\text{C}$ ’ye kadar ısıtılmış ve kurutulan selüloz/potasyum asetat karışımı bu sistem içerisine ilave edilmiştir. Asetilasyon reaksiyonuna 1 saat süre ile devam edilmiş ve 1 saatin sonunda üretilen selüloz asetat jeli su üzerine boşaltılmış ve hızlıca karıştırılmıştır. Bu sayede selüloz asetat partiküllerinin kümelenmesi ve asetik anhidritin fazlasının tüketilmesi

amaçlanmıştır. Çökeltilen selüloz asetat bir elek yardımıyla süzölmüş ve sonrasında oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

#### **2.2.4. Selüloz Asetatın Karakterizasyonu**

Sentezlenen selüloz asetatların kullanım alanlarının belirlenebilmesi açısından özelliklerinin belirlenerek karakterize edilmeleri hayati derecede önemlidir. Bu amaçla, selüloz asetatların süstitösyon dereceleri ve serbest asit miktarları ve viskoziteleri standart test metotlarına göre tayin edilmiş; FTIR spektroskopisi ve X-ray difraksiyonu teknikleri ile yapısal ve DSC tekniğı ile termal analizleri yapılmış ve 12 farklı çözücü kullanarak kimyasal direnç özellikleri belirlenmiştir.

##### **2.2.4.1. Süstitösyon Derecesi Tayinleri**

###### **2.2.4.1.1. Titrasyon Metodu**

Üretilen selüloz asetatların süstitösyon dereceleri ASTM D 871-96 standardına göre belirlenmiştir. Bu standartta 0,5 gr selüloz asetat yumuşaması için % 75'lik etil alkol-su karışımına ilave edilir ve kapağı kapatılan kap sıcaklığı 50-60 °C olan bir su banyosunda 30 dakika süreyle ısıtılır. 30 dakikanın sonunda karışımın üzerine 40 ml NaOH çözeltilisi ilave edilir ve aynı su banyosunda yeniden 15 dakika süreyle ısıtılır ve örneğın asetil içeriğine göre 48 veya 72 saat süreyle dinlendirilir. Aynı işlemler içerisinde selüloz asetat bulunmayan bir karışım içinde yapılır (boş tüketim). Bekleme süresinin sonunda fazla NaOH çözeltilisi fenol ftalein indikatörlüğünde 0,5 N HCl çözeltilisi ile titre edilir ve değışim noktasından biraz daha fazla HCl çözeltilisi ilave edilerek 1 gece boyunca NaOH'ın rejenere liften difüze olması için beklenir. Pembe rengin kaybolması NaOH'ın nötralizasyonunun tamamlandığını gösterir. Gerekliyse 0,5 N NaOH çözeltilisi ile geri titrasyon yapılarak fazla HCl çözeltilisi tüketilir. Gerekmiyorsa aşağıda verilen eşitlikten asetik asit yüzdesi hesabı (2.3) eşitliğinden yapılır.

$$\text{Asetil veya Asetik Asit \%} = [(D-C) \cdot N_A + (A-B) \cdot N_B] \times \frac{F}{w} \quad (2.3)$$



- A: Örneğin titrasyonu için tüketilen NaOH miktarı  
B: Boş tüketimde sarf edilen NaOH miktarı  
C: Örneğin titrasyonu için tüketilen HCl miktarı  
D: Boş tüketimde sarf edilen HCl miktarı  
N<sub>A</sub>: NaOH çözeltisinin normalitesi  
N<sub>B</sub>: HCl çözeltisinin normalitesi  
F: Sabit değer (Asetil yüzdesi: 4,305 veya Asetik asit yüzdesi: 6,005)  
w: Kullanılan tam kuru örnek miktarı

#### 2.2.4.1.2. FTIR Spektroskopisi Tekniği

Üretilen selüloz asetatlar Wiley tipi değirmende öğütülmüş ve FTIR analizi için hazırlanmıştır. Örneklerin FTIR spektrumları ODTÜ Merkez Laboratuvarlarında Perkin Elmer Spectrum 400 cihazı ile çekilmiştir. FT-IR (ATR) analizinde çalışma aralığı olarak 4000–500 cm<sup>-1</sup> aralığı belirlenmiş spektral çözünürlük 4 cm<sup>-1</sup> olacak şekilde çalışılmıştır.

Klemm vd (1998) ve Heinze vd (2006c) yaptıkları çalışmada literatürü güzel bir şekilde özetlemişler ve FTIR analiz sonuçlarının sağlıklı bir şekilde yorumlanabilmesi için bir tablo oluşturmuşlardır (Tablo 10).

Tablo 10. Polisakkaritlerin FTIR spektralarının genel değerlendirilmesi

Dalga boyu (cm <sup>-1</sup> )	Değeri görünen yapı
3450-3570	OH genişlemesi, OH grupları arasındaki molekül içi H köprüsü
3322-3340	Selüloz II için OH genişlemesi
3200-3400	OH genişlemesi, OH grupları arasındaki moleküller arası H köprüsü
2933-2981	CH <sub>2</sub> antisimetrik genişlemesi
2850-2904	CH <sub>2</sub> simetrik genişlemesi
1725-1760	Asetilden veya COOH grubundan kaynaklanan C=O genişlemesi
1635	Su absorpsiyonu
1455-1470	Piran halkasında CH <sub>2</sub> simetrik halka genişlemesi; OH düzlem içi deformasyonu
1416-1430	CH <sub>2</sub> kopma vibrasyonu
1374-1375	CH deformasyonu
1335-1336	OH düzlem içi deformasyonu
1315-1317	CH <sub>2</sub> tip vibrasyonu
1277-1282	CH deformasyonu
1225-1235	COOH gruplarının ve OH düzlem içi deformasyonu
1200-1205	OH düzlem içi deformasyonu
1125-1162	C-O-C antisimetrik genişleme
1107-1110	Halka antisimetrik genişlemesi
1015-1060	C-O genişlemesi
985-996	C-O genişlemesi
925-930	Piran halkası genişlemesi
892-895	C-anomerik grup genişlemesi, C1-H deformasyonu; Halka genişlemesi
800	Piran halkası genişlemesi

#### 2.2.4.2. Serbest Asit Miktarının Tayini

20 mesh'lik elekten geçen ve rutubeti bilinen örnekten 1 gr alınmış 30 ml su ile karıştırılmıştır. Kapağı kapatılan kap 3 saat bekletilmiş ve bekleme süresinin sonunda selüloz asetat süspansiyonu vakum altında süzülerek yıkanmıştır. Süzüntü su başka bir kaba alınmış ve fenol ftalein indikatör çözeltisi eşliğinde 0,01N NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Aynı işlemler yalnızca su kullanılarak tekrar edilmiş ve boş tüketim (2.4) eşitliğinden hesaplanmıştır.

$$\text{Serbest asit \%} = \frac{(A-B) \times N \times 0,06 \times 100}{w} \quad (2.4)$$

- A: Örneğin titrasyonu için tüketilen NaOH miktarı  
 B: Boş tüketimde sarf edilen NaOH miktarı  
 N: NaOH çözeltisinin normalitesi  
 w: Tam kuru örnek miktarı

#### 2.2.4.3. Kristal Yapı Analizi (XRD Analizi)

Üretilen selüloz asetatlar XRD analizleri daha önce 2.2.1.4 başlığında belirtilen teknik ile aynı laboratuvarında yapılmıştır.

#### 2.2.4.4. Viskozite Tayini

Viskozite ölçümleri 20L hacimli, sıcaklık kontrollü ve karıştırıcılı Schott Gerate marka viskozimetre banyosunda Übbelohde tipi viskozimetre kullanılarak yapılmıştır. Tüm ölçümler 25°C sıcaklıkta ve 0,25 gr selüloz asetat/100 ml DMSO konsantrasyonu koşullarında yapılmıştır. Selüloz asetatın önce DMSO içerisinde çözünmesi sağlanmış, eğer gerekliyse kalıntılar süzildükten sonra ölçümler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler aşağıdaki (2.5), (2.6) ve (2.7) denklemlerindeki hesaplamalarda kullanılmıştır.

$$\eta_{REL} = \frac{T_2}{T_1} \quad (2.5)$$

$$\eta_{SP} = \eta_{REL} - 1 \quad (2.6)$$

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2 \times (\eta_{SP} - \ln \eta_{REL})}}{C} \quad (2.7)$$

Burada;  $[\eta]$  terimi viskoziteyi;  $\eta_{REL}$  terimi bağıl viskoziteyi;  $\eta_{SP}$  terimi spesifik viskoziteyi, C konsantrasyonu,  $T_1$  ve  $T_2$  çözücü ve çözeltinin akma sürelerini göstermektedir.

#### 2.2.4.5. Kimyasal Direnç Özelliklerinin Belirlenmesi

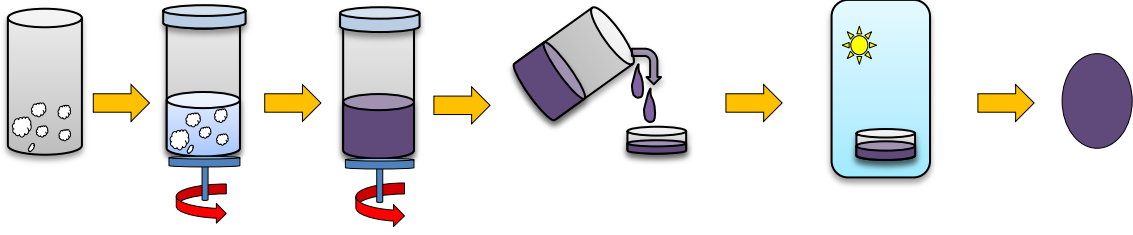
Wiley tipi değirmende öğütülen selüloz asetat partikülleri, spatulun ucu ile bir miktar alındıktan sonra 3 ml çözücü içerisinde alınmış ve bir gece süreyle bekletilen örneklerin durumları ertesi gün incelenmiştir. Toluen, Kloroform, Tetrahidrofur, Dioksan, Eterdietil, Metil etil keton, Sikloheksan, Anilin, Dimetilformamid, DMSO (Dimetilsülfoksit), Metanol ve Etanol gibi çözücüler kullanılmıştır.

#### 2.2.4.6. DSC Tekniği ile Termal Özelliklerin Belirlenmesi

Wiley tipi değirmende öğütülen selüloz asetat partiküllerinin 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.

#### 2.2.5. Selüloz Asetat Filmlerinin Üretimi

Selüloz asetat filmlerinin üretimi için 100 ml diklorometan/etanol (9v/v) karışımı içerisinde 2 gr selüloz asetat ilave edilmiş, sabit bir karıştırma hızı (300 rpm) ile selüloz asetat partiküllerinin tam olarak çözünmesi beklenmiştir. İçinde herhangi bir partikül bulunmayan berrak bir çözelti elde edildikten sonra hazırlanan çözelti 9,5 cm çapındaki petri kapları içerisinde boşaltılmış ve petri kaplarının kapakları kapatılmıştır. Sıcaklığı önceden 37,5°C'ye ayarlanmış etüvde petri kapları 1 gece süreyle tutulmuştur. Etüvden çıkarılan petri kapları derhal 40 - 50°C sıcaklıktaki sıcak su banyosuna alınmış ve filmlerin petri kabından mekanik hasar görmeden ayrılması sağlanmıştır. Selüloz asetat filmlerinin üretimi için kullanılan süreç Şekil 14'te grafik halinde gösterilmiştir.



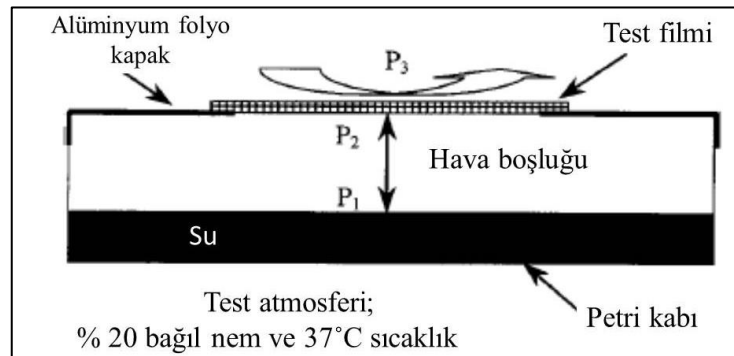
Şekil 14. Selüloz asetat filmi üretim iş akışı

## 2.2.6. Selüloz Asetat Filmlerinin Karakterizasyonu

Üretilen selüloz asetat filmlerinin yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla SEM görüntüleri alınmış, su buharı geçirgenliklerine bakılmış, mekanik (kopma) direnç özellikleri ve UV geçirgenliği belirlenmiştir.

### 2.2.6.1. Su Buharı Geçirgenliğinin Belirlenmesi

Selüloz asetat filmlerinin su buharı geçirgenliği ASTM E-96 standardına göre kap yöntemiyle yapılmıştır. Bu standarda göre test filmi ile kap içerisinde bulunan su arasındaki hava boşluğu en fazla 6 mm ve testin gerçekleştirildiği kabinin kabin içi sıcaklığı  $37^{\circ}\text{C}$  ve bağıl nemi % 20 civarında olmalıdır. Şekil 15'te su buharı geçirgenliğinin belirlenmesinde kullanılan sisteme ait bir grafik bulunmaktadır.



Şekil 15. Su buharı geçirgenliği testi için kullanılan sistem

Bu standarda göre uygun kalınlıkta ve ortasında ölçümün gerçekleştirileceği bir delik bulunan (çapı 6 cm) alüminyum folyo petri kabına akvaryum silikonu ile sabitlenmiştir.

Akvaryum silikonu suya ve su buharına karşı gerekli direnci sağlamıştır. Silikonun tam olarak sertleşmesinden sonra tüm filmler alüminyum desteklere silikon yardımıyla sabitlendikten sonra iğne yardımıyla tüm kaplara bir delik açılmıştır. Açılan deliklerden enjektör yardımıyla 30 ml su ilave edilmiş ve delikler önce silikon, ardından bant yardımıyla kapatılmıştır. Silikonun sertleşmesinin ardından test kapları gerekli şartların oluşturulduğu kabine alınmıştır. Her bir test kabı bir saatlik aralıklarla periyodik olarak kabinden çıkarılarak tartılmış ve tartım sonucu ölçülen ağırlık not alınmıştır. Su buharı geçirgenliği aşağıdaki (2.8) ve (2.9)'da belirtilen denklemler ile hesaplanmıştır:

$$\text{Su Buharı Geçiş Hızı (WVTR)} = \frac{G}{t \cdot A} \quad (2.8)$$

$$\text{Geçirgenlik} = \frac{WVTR}{S \times (R_1 - R_2)} \quad (2.9)$$

Burada;

G: Birim zamanda meydana gelen ağırlık kaybı (gr)

t: Süre (saat) (s: second, h: hours, d: day)

A: Ölçüm alanı (m<sup>2</sup>)

WVTR: Su Buharı Geçiş Hızı (gr/h.m<sup>2</sup>)

S: 37°C'deki doymuş su buharı basıncı (kPa)

R<sub>1</sub>: Kap içerisindeki bağıl nem (% 100)

R<sub>2</sub>: Test kabini içerisindeki bağıl nem (% 20) olarak alınmıştır.

### 2.2.6.2. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

Hazırlanan selüloz asetat filmleri ASTM 638-10 standardına göre hazırlanmış ve yine aynı standarda uygun şekilde Lloyd LC 5kN üniversal mekanik test cihazı ile kopma dirençleri belirlenmiştir. Filmlerin çekme direnci testleri; Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümüne ait Plastik ve Kauçuk Teknolojisi: Karakterizasyon Laboratuvarında yapılmıştır.

Mekanik testlerde kullanılan selüloz asetat filmlerinin ortalama kalınlık değerleri her bir örnekten en az 30 adet ölçüm yapılarak belirlenmiştir.

### **2.2.6.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi (Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi)**

Mekanik testlere tabi tutulan selüloz asetat filmlerinin kopma yüzeylerinin incelenmesi amacıyla Jeol JSM-6060 marka ve Zeiss Evo LS-10 marka elektron mikroskopları ile 100X, 500X, 1000X ve 3000X büyütmelede 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.

Filmlerin SEM görüntüleri; Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne ait Elektron ve Işık Mikroskobisi Laboratuvarında ve Karadeniz Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne ait Elektron ve Işık Mikroskobisi Laboratuvarında alınmıştır.

### **2.2.6.4. UV Geçirgenlik Özelliklerinin Belirlenmesi**

Üretilen filmlerin UV ışını geçirgenlikleri 380 – 780 nm görünür dalga boyu aralığını kapsayacak şekilde Analytik Jena UV-vis Specord 40 spektrofotometre ile 40 nm aralıkla yüzde değer olarak belirlenmiştir.

### 3. BULGULAR

#### 3.1. Çözünür Hamur Analizlerine İlişkin Bulgular

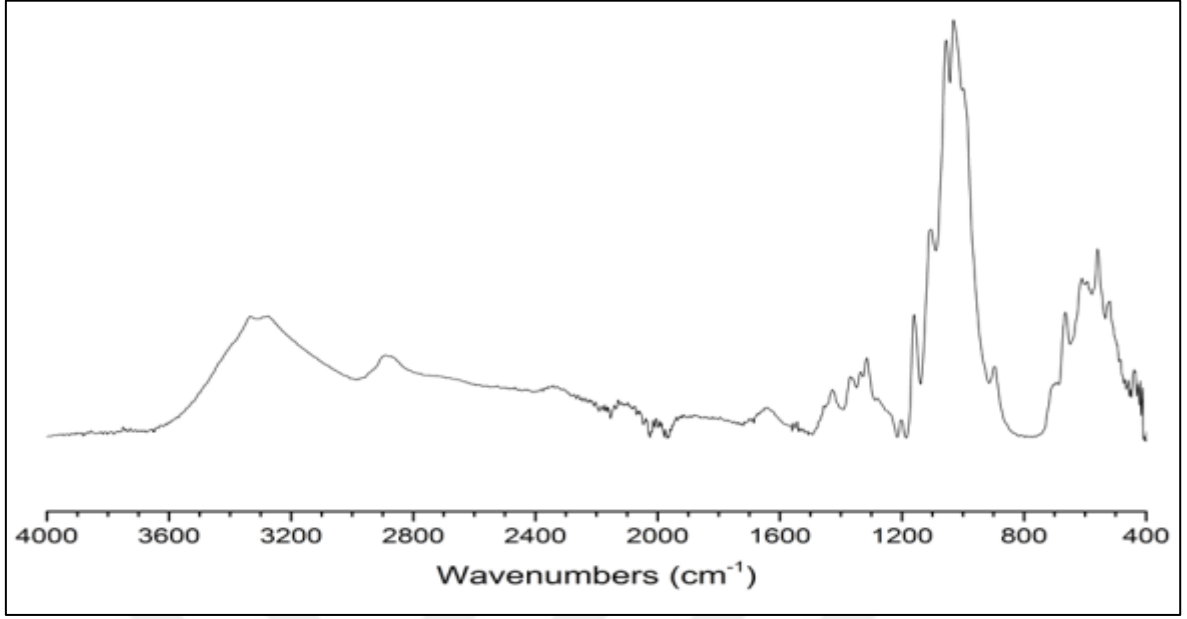
Celltech (İspanya) firmasından temin edilen çözünür hamurun alfa selüloz içeriğinin düşük olması nedeniyle, farklı konsantrasyonlardaki alkali çözeltiler kullanılarak ön işleme uğratılmıştır. Çözünür hamurların standartlara uygun olarak belirlenen bazı özellikleri Tablo 11’de özetlenmiştir.

Tablo 11. Selüloz asetat sentezi için ön işleme uğratılan çözünür hamurların özellikleri

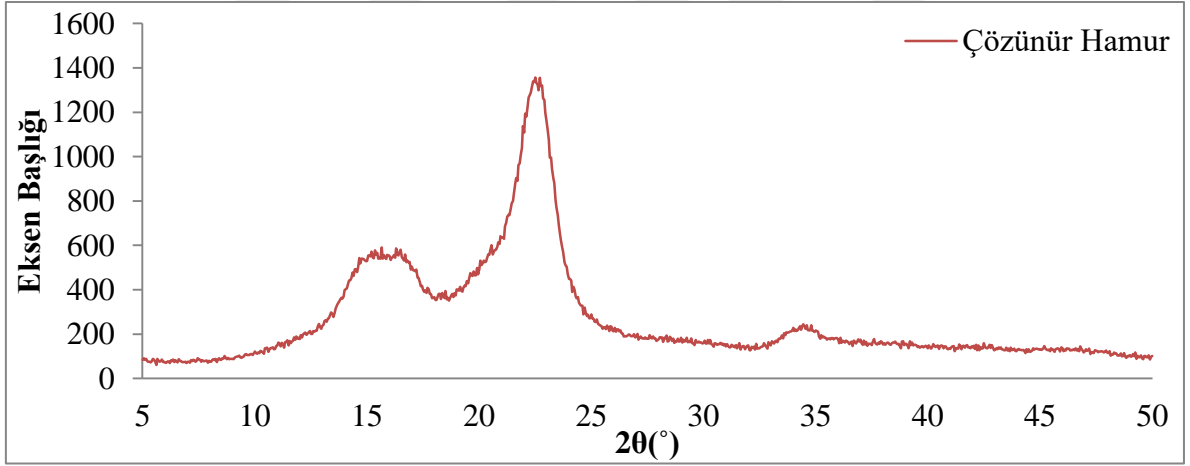
Hamur Özelliği	Kontrol	Ön İşlem		
		% 10 Alkali Ekstraksiyon	% 15 Alkali Ekstraksiyon	% 18 Alkali Ekstraksiyon
Alfa Selüloz Oranı (%)	88,71	95,70	98,30	98,490
Viskozite (cm <sup>3</sup> /g)	478,45	522,16	466,23	-
Kappa Numarası	1,003	0,961	1,1898	-
Alkali Çözünürlük Değerleri				
R10 (%)	88,5334	93,0302	-	-
S10 (%)	10,0955	4,8016	-	-
R18 (%)	92,2148	95,4301	-	-
S18 (%)	2,9488	1,2515	-	-

Şekil 16’da tüm selüloz asetat sentezlerinin yapıldığı % 10 alkali ekstraksiyonu modifikasyonuna uğratılmış çözünür hamura ait FTIR analiz grafiği, Şekil 17’de ise aynı örneğin X ışını difraksiyonu analizi sonuçlarını gösteren grafik yer almaktadır.





Şekil 16. %10'luk alkali ekstraksiyonu ile işlem gören ve selüloz asetat üretiminde kullanılan modifiye edilmiş çözümlü hamur örneğine ait FTIR analizi grafiği



Şekil 17. %10'luk alkali ekstraksiyonu ile işlem gören ve selüloz asetat üretiminde kullanılan modifiye edilmiş çözümlü hamur örneğine ait X-ray diffraksiyonu grafiği

### 3.2. Selüloz Asetat Sentez Yöntemlerine Ait Bulgular

#### 3.2.1. Asetik Asit Yöntemine Ait Bulgular

Asetik asit yöntemiyle üretilen selüloz asetat örneklerine ait bağlı asetik asit yüzdeleri, süstitüsyon derecesi, serbest asit yüzdeleri ve viskozite özelliklerine ait bulgular Tablo 12’de verilmiştir.

Tablo 12. Asetik asit yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerinin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri

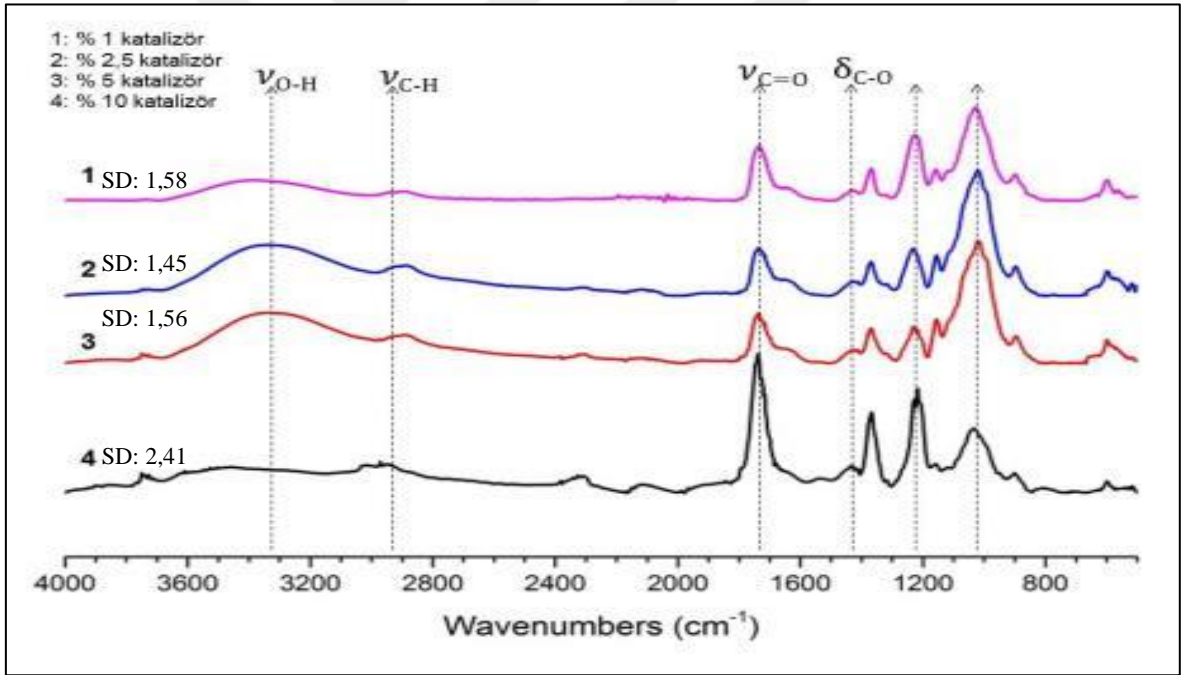
Örnek Kodu	Bağlı Asit (%)	SD	Serbest asit yüzdesi (%)	Viskozite		
				$\eta_{REL}$	$\eta_{SP}$	$[\eta]$ (dL/g)
1AA20S010	41,45	1,58	12,06	1,23	0,23	86,6
1AA20S025	38,95	1,45	13,73	1,13	0,13	48,5
1AA20S050	41,21	1,56	15,63	1,22	0,22	81,7
1AA20S100	54,89	2,41	10,55	1,69	0,69	226,0
1AA40S010	48,08	1,96	11,56	1,13	0,13	47,8
1AA40S025	50,92	2,14	11,56	1,16	0,16	59,4
1AA40S050	44,72	1,76	15,22	1,10	0,10	36,9
1AA40S100	50,88	2,13	14,91	1,17	0,17	64,1

Bu yöntemle sentezlenen selüloz asetatların çözünürlük özellikleri ise Tablo 14’te gösterilmiştir.

Tablo 13. Asetik asit yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerinin çözünürlük özellikleri

Kodlama	Çözücü	Anilin	Aseton	Kloroform	DMSO	DMF	Formik asit	Siklo heksan	Toluen	THF	Dioksan	Dieterler	Diklorometan	Etanol	Metanol
		1AA20S010	Δ	-	Δ	+	+	+	-	-	-	-	-	-	Δ
1AA20S025	Δ	-	Δ	+	+	+	-	-	-	-	-	-	Δ	-	-
1AA20S050	Δ	-	Δ	+	+	+	-	-	-	-	-	-	Δ	-	-
1AA20S100	Δ	-	Δ	+	+	+	-	-	-	-	-	-	Δ	-	-
1AA40S010	Δ	-	Δ	+	+	+	-	-	-	-	-	-	Δ	-	-
1AA40S025	Δ	-	Δ	+	+	+	-	-	-	-	-	-	Δ	-	-
1AA40S050	Δ	-	Δ	+	+	+	-	Δ	-	-	-	-	Δ	-	-
1AA40S100	Δ	-	Δ	+	+	+	-	Δ	-	-	-	-	Δ	-	-

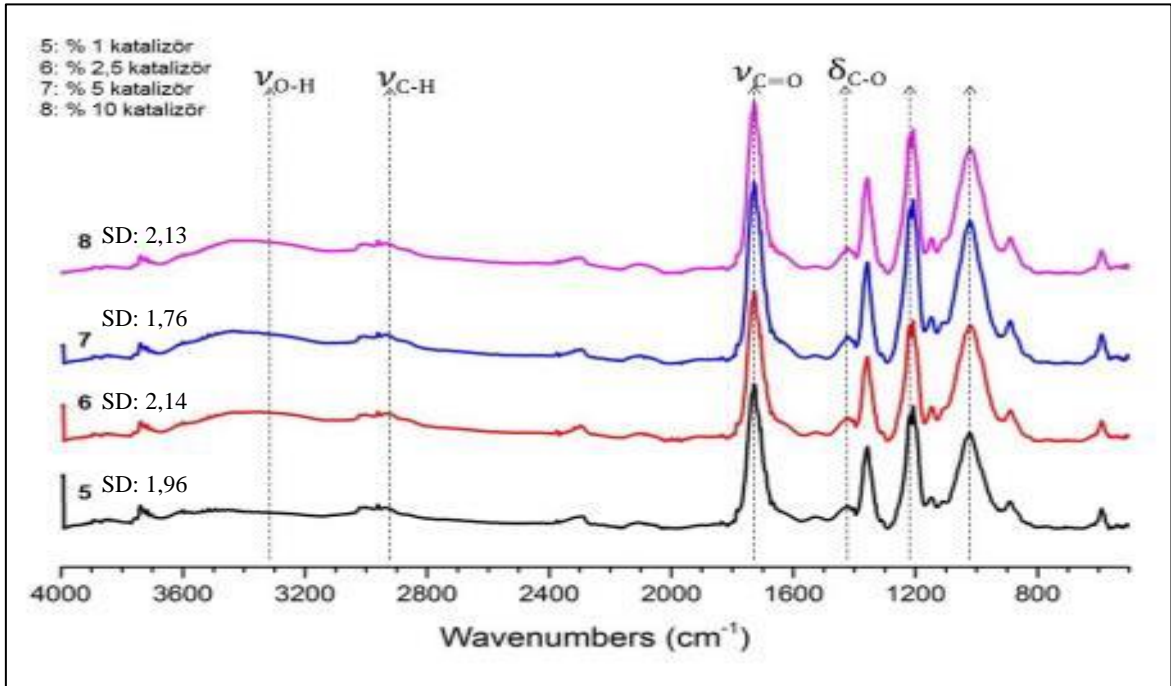
Tam Çözünme: + ; Kısmi Çözünme: Δ ; Jelleşme: J ; Çözünmez: -



Şekil 18. Asetik asit yöntemiyle 20°C sıcaklıkta sentezlenmiş selüloz asetatların FTIR cihazından elde edilen analiz sonuçları (1: 1AA20S010; 2: 1AA20S025; 3: 1AA20S050; 4: 1AA20S100)

Şekil 18 ve 19'da asetik asit yöntemiyle sentezlenmiş selüloz asetatların FTIR cihazından elde edilen analiz sonuçları verilmiştir. FTIR cihazından elde edilen grafikler üzerinde 3200 – 3600 cm<sup>-1</sup> bandında selüloz zinciri üzerindeki OH grupları, 1720 – 1750 cm<sup>-1</sup> bandında esterleşme reaksiyonunu gösteren C=O bağ yapılarından kaynaklanan pik

değerleri işaretlenerek gösterilmiştir. Ayrıca  $1200 - 1250 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1350 - 1380 \text{ cm}^{-1}$  bantlarında selüloz zinciri üzerinde meydana gelen deformasyonlar gösterilmiştir.  $1015 - 1050 \text{ cm}^{-1}$  bandında ise C – O bağının genişlemesi gösterilmiştir. Tablo 14’te asetik asit yöntemiyle sentezlenmiş selüloz asetatların XRD sonuçları verilmiştir.



Şekil 19. Asetik asit yöntemiyle  $40^\circ\text{C}$  sıcaklıkta sentezlenmiş selüloz asetatların FTIR cihazından elde edilen analiz sonuçları (5: 1AA40S010; 6: 1AA40S025; 7: 1AA40S050 ve 8: 1AA40S100).

Tablo 15’te  $20^\circ\text{C}$  reaksiyon sıcaklığı koşulunda sentezlenen selüloz asetat örneklerine ait ve Tablo 16’da ise  $40^\circ\text{C}$  reaksiyon sıcaklığında sentezlenen örneklere ait DSC sonuçları özet olarak verilmiştir

Tablo 14. Asetik Asit yöntemiyle sentezlenen selüloz asetatların kristallenlik derecesi ve kristalit boyutları

Yöntem	Örnek Kodu	SD	CRI (%)	CSIZE <sub>002</sub> (nm)
Asetik Asit	Kontrol	0	68.9	4.15
	1AA20S010	1,58	4.6	1.05
	1AA20S025	1,45	8.2	-
	1AA20S050	1,56	1.1	0.9
	1AA20S100	2,41	9.8	-
	1AA40S010	1,96	2.8	1.04
	1AA40S025	2,14	1.7	2.6
	1AA40S050	1,76	7.4	1.07
	1AA40S100	2,13	1.9	1.17

Tablo 15. Asetik asit yöntemiyle 20°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetat örneklerine ait DSC sonuçları

Örnek Kodu	SD	Termal Dönüşüm			
		Camsı Geçiş Sıcaklığı (T <sub>g</sub> ) (°C)	Kristalleşme Sıcaklığı (T <sub>c</sub> ) (°C)	Erime Sıcaklığı (T <sub>m</sub> ) (°C)	Bozunma Sıcaklığı (T <sub>d</sub> ) (°C)
1AA20S010	1,58	183,5	-	-	329,2
1AA20S025	1,45	175,0	-	-	339,7
1AA20S050	1,56	170,2	-	-	339,2
1AA20S100	2,41	184,4	-	-	347,7

Tablo 16. Asetik asit yöntemiyle 40°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetat örneklerine ait DSC sonuçları

Örnek Kodu	SD	Termal Dönüşüm			
		Camsı Geçiş Sıcaklığı (T <sub>g</sub> ) (°C)	Kristalleşme Sıcaklığı (T <sub>c</sub> ) (°C)	Erime Sıcaklığı (T <sub>m</sub> ) (°C)	Bozunma Sıcaklığı (T <sub>d</sub> ) (°C)
1AA40S010	1,96	196,3	-	-	347,3
1AA40S025	2,14	165,3	-	-	342,4
1AA40S050	1,76	196,7	-	-	331,7
1AA40S100	2,13	158,4	-	-	334,0

### 3.2.2. Etil Asetat Yöntemine Ait Bulgular

Etil asetat yöntemiyle üretilen selüloz asetat örneklerine ait bağlı asetik asit yüzdeleri, sübstitüsyon derecesi, serbest asit yüzdeleri ve viskozite özelliklerine ait bulgular Tablo 17'de verilmiştir. Etil asetat yöntemi ile sentezlenen selüloz asetatların

çözünürlük özellikleri ise Tablo 18’de gösterilmiştir. Şekil 20 ve 21’de etil asetat yöntemiyle üretilen selüloz asetat örneklerinin FTIR cihazında analizleri sonucunda elde edilen sonuçları verilmiştir.

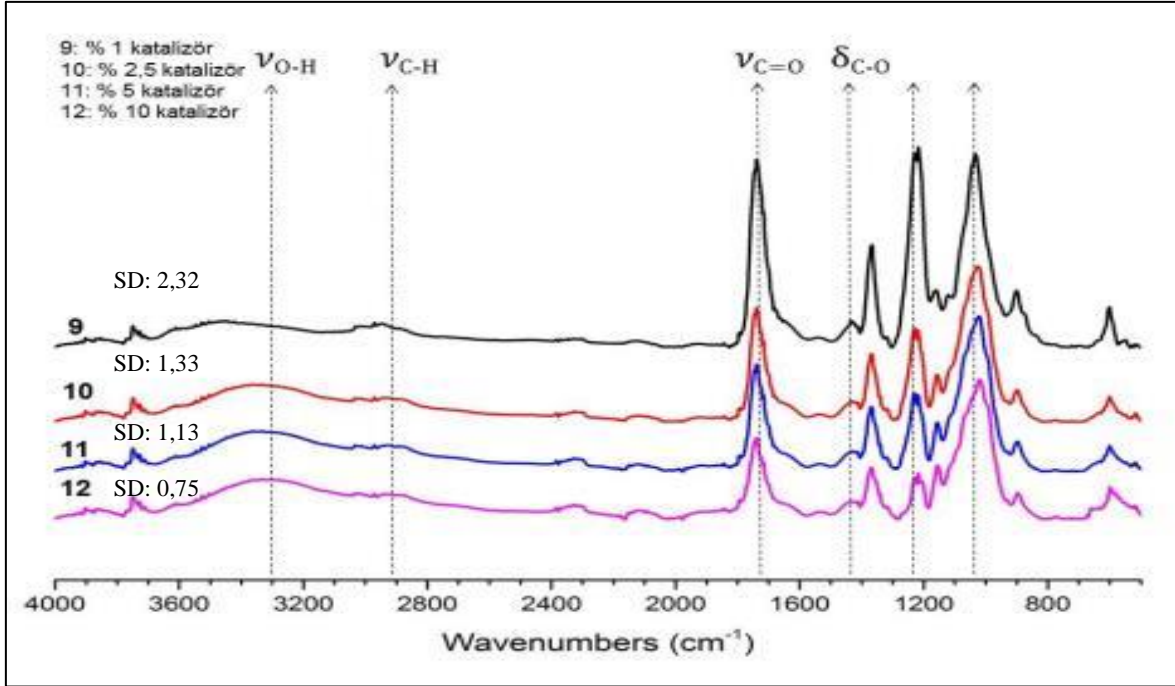
Tablo 17. Etil asetat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetatların bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri

Örnek Kodu	Bağlı Asit (%)	SD	Serbest asit yüzdesi (%)	Viskozite		
				$\eta_{REL}$	$\eta_{SP}$	$[\eta]$ (dL/g)
1EA20S010	53,70	2,32	12,00	1,38	0,38	133,4
1EA20S025	36,71	1,33	10,97	1,15	0,15	57,0
1EA20S050	32,48	1,13	10,55	1,18	0,18	66,7
1EA20S100	23,38	0,75	10,13	1,08	0,08	28,6
1EA40S010	46,60	1,87	11,11	1,22	0,22	81,2
1EA40S025	45,22	1,79	10,36	1,19	0,19	72,2
1EA40S050	48,69	1,99	12,11	1,27	0,27	99,4
1EA40S100	40,49	1,53	10,52	1,11	0,11	42,8

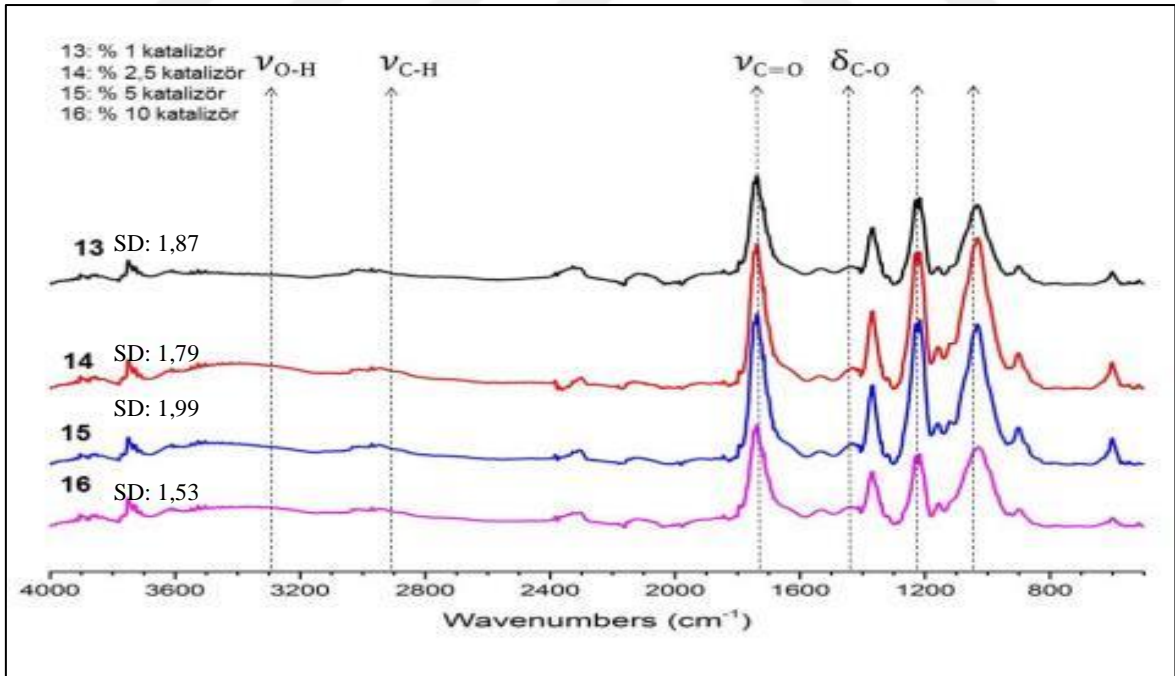
Tablo 18. Etil asetat yöntemi ile sentezlenen selüloz asetat örneklerinin çözünürlük özellikleri

Kodlama	Çözücü	Anilin	Aseton	Kloroform	DMSO	DMF	Formik asit	Siklo heksan	Toluen	THF	Dioksan	Diületer	Diklorometan	Etanol	Metanol
		1EA20S010	+	-	Δ	+	+	+	-	Δ	Δ	-	-	Δ	-
1EA20S025	Δ	-	-	+	Δ	+	-	Δ	-	-	-	-	-	-	
1EA20S050	Δ	-	-	+	Δ	+	-	Δ	-	-	-	-	-	-	
1EA20S100	-	-	-	+	-	Δ	-	-	-	-	-	-	-	-	
1EA40S010	Δ	-	Δ	+	Δ	+	-	Δ	-	-	-	Δ	-	-	
1EA40S025	Δ	-	-	+	Δ	+	-	-	-	-	-	-	-	-	
1EA40S050	-	-	-	+	Δ	+	-	-	-	-	-	-	-	-	
1EA40S100	-	-	-	+	Δ	+	-	-	-	-	-	-	-	-	

Tam Çözünme: + ; Kısmi Çözünme: Δ ; Jelleşme: J ; Çözünmez: -



Şekil 20. Etil asetat yöntemiyle 20°C sıcaklıkta sentezlenmiş selüloz asetatların FTIR cihazından elde edilen analiz sonuçları (9: 1EA20S010; 10: 1EA20S025; 11: 1EA20S050; 12: 1EA20S100)



Şekil 21. Etil asetat yöntemiyle 40°C sıcaklıkta sentezlenmiş selüloz asetatların FTIR cihazından elde edilen analiz sonuçları (13: 1EA40S010; 14: 1EA40S025; 15: 1EA40S050; 16: 1EA40S100).

Tablo 19’da etil asetat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerinin XRD grafikleri verilmiştir.

Tablo 19. Etil Asetat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetatların kristallenlik derecesi ve kristalit boyutları

Yöntem	Örnek Kodu	SD	CRI (%)	CSIZE <sub>002</sub> (nm)
Etil Asetat	Kontrol	0	68.9	4,15
	1EA20S010	2,32	Amorf	-
	1EA20S025	1,33	Amorf	-
	1EA20S050	1,13	Amorf	-
	1EA20S100	0,75	3.3	2,1
	1EA40S010	1,87	Amorf	-
	1EA40S025	1,79	Amorf	-
	1EA40S050	1,99	Amorf	-
	1EA40S100	1,53	2.5	1,1

Tablo 20 ve 21’de etil asetat yöntemiyle sırasıyla 20 ve 40°C reaksiyon sıcaklığında sentezlenen selüloz asetat örneklerine ait DSC grafiklerinin analizleri ile belirlenen termal dönüşüm sıcaklıkları özet şeklinde verilmiştir. Bu örnek gruplarında selüloz asetatın kristalleşme ve erime sıcaklıkları DSC diyagramlarından belirlenememiştir.

Tablo 20. Etil asetat yöntemiyle 20°C sıcaklıkta sentezlenmiş selüloz asetatların DSC grafiklerinden elde edilen termal dönüşüm sıcaklıkları

Örnek Kodu	SD	Termal Dönüşüm			
		Camsı Geçiş Sıcaklığı (T <sub>g</sub> ) (°C)	Kristalleşme Sıcaklığı (T <sub>c</sub> ) (°C)	Erime Sıcaklığı (T <sub>m</sub> ) (°C)	Bozunma Sıcaklığı (T <sub>d</sub> ) (°C)
1EA20S010	2,32	206,7	-	-	390,5
1EA20S025	1,33	174,7	-	-	332,2
1EA20S050	1,13	180,7	-	-	329,0
1EA20S100	0,75	171,0	-	-	324,6



Tablo 21. Etil asetat yöntemiyle 40°C sıcaklıkta sentezlenmiş selüloz asetatların DSC grafiklerinden elde edilen termal dönüşüm sıcaklıkları

		SD	Termal Dönüşüm			
			Camsı Geçiş Sıcaklığı (T <sub>g</sub> ) (°C)	Kristalleşme Sıcaklığı (T <sub>c</sub> ) (°C)	Erime Sıcaklığı (T <sub>m</sub> ) (°C)	Bozunma Sıcaklığı (T <sub>d</sub> ) (°C)
Örnek Kodu	1EA40S010	1,87	162,4	-	-	355,9
	1EA40S025	1,79	166,6	-	-	357,3
	1EA40S050	1,99	176,6	-	-	343,4
	1EA40S100	1,53	185,3	-	-	325,4

### 3.2.3. Etil Laktat Yöntemine Ait Bulgular

Etil laktat yöntemiyle üretilen selüloz asetat örneklerine ait bağlı asetik asit yüzdeleri, süstitüsyon derecesi, serbest asit yüzdeleri ve viskozite özelliklerine ait bulgular Tablo 22’de verilmiştir.

Tablo 22. Etil laktat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerinin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri

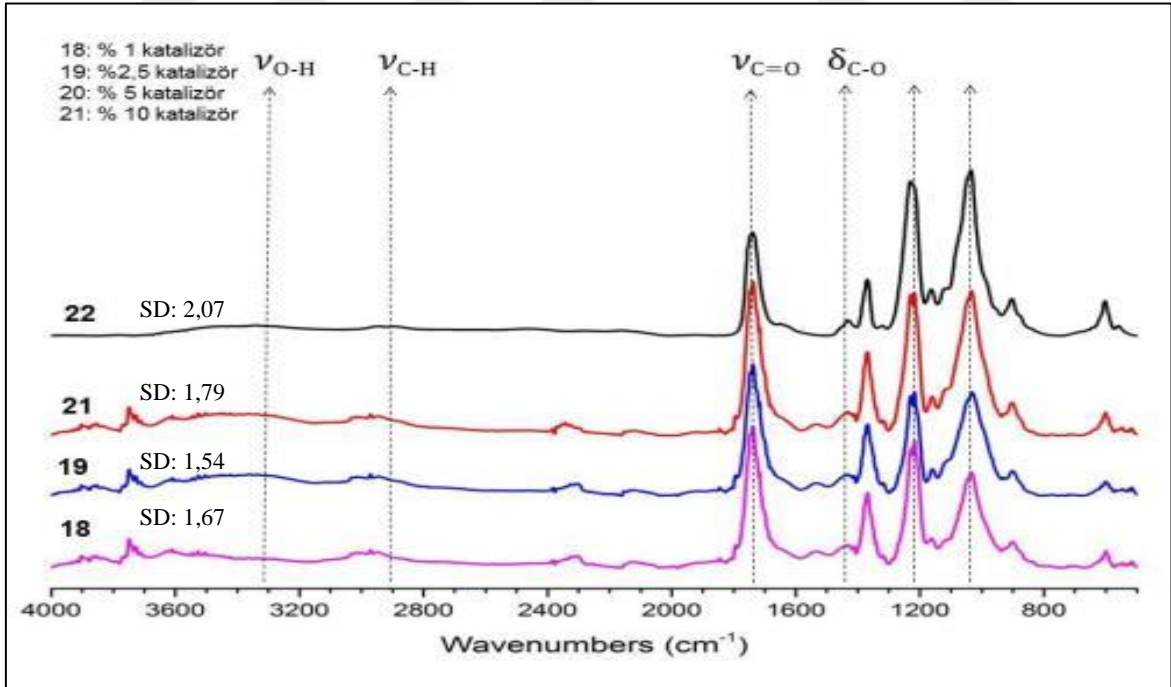
Örnek Kodu	Bağlı Asit (%)	SD	Serbest asit yüzdesi (%)	Viskozite		
				$\eta_{REL}$	$\eta_{SP}$	$[\eta]$ (dL/g)
1EL20S010	43,08	1,67	6,95	1,15	0,15	55,5
1EL20S025	40,69	1,54	9,63	1,09	0,09	34,3
1EL20S050	45,33	1,79	8,46	1,07	0,07	27,8
1EL20S100	49,84	2,07	7,73	1,03	0,03	11,6
1EL40S010	32,46	1,13	6,51	1,10	0,10	36,5
1EL40S025	59,99	2,79	7,51	1,05	0,05	18,7
1EL40S050	41,56	1,58	6,28	1,12	0,12	44,3
1EL40S100	31,17	1,36	7,75	1,06	0,06	20,9

Etil laktat yöntemi ile sentezlenen selüloz asetatların çözünürlük özellikleri ise Tablo 23’te gösterilmiştir.

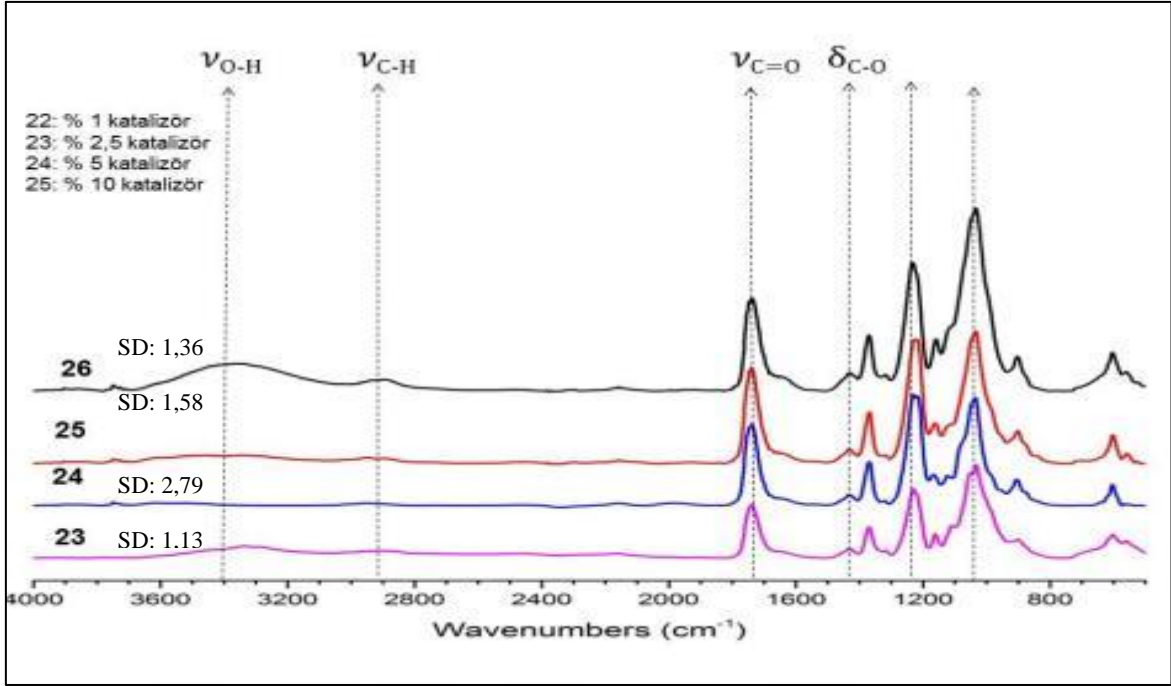
Tablo 23. Etil laktat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetatların çözünürlük özellikleri

	Çözücüler	Anilin	Aseton	Kloroform	DMSO	DMF	Formik asit	Siklo hekzan	Toluen	THF	Dioksan	Dieterler	Diklorometan	Etanol	Metanol
Kodlama	1EL20S010	+	-	-	+	Δ	Δ	-	Δ	-	-	-	Δ	-	-
	1EL20S025	Δ	-	-	+	Δ	Δ	-	-	-	-	-	-	-	-
	1EL20S050	-	-	-	+	Δ	Δ	-	-	-	-	-	-	-	-
	1EL20S100	Δ	-	-	+	Δ	Δ	-	Δ	-	-	-	Δ	-	-
	1EL40S010	Δ	-	-	+	Δ	Δ	-	Δ	-	-	-	Δ	-	-
	1EL40S025	+	-	+	+	Δ	+	-	Δ	-	Δ	-	+	-	-
	1EL40S050	Δ	-	+	+	Δ	Δ	-	Δ	-	-	-	Δ	-	-
	1EL40S100	-	-	-	+	Δ	Δ	-	Δ	-	-	-	-	-	-
Tam Çözünme: + ; Kısmi Çözünme: Δ ; Jelleşme: J ; Çözünmez: -															

Şekil 22 ve 23'te, sırasıyla 20 ve 40° C reaksiyon sıcaklığında, etil laktat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetatların FTIR cihazıyla analizi sonucunda elde edilen grafikleri verilmiştir.



Şekil 22. Etil laktat yöntemiyle 20°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetatların FTIR cihazından elde edilen analiz sonuçları (18: 1EL20S010; 19:1EL20S025; 20:1EL20S050; 21:1EL20S100)



Şekil 23. Etil laktat yöntemiyle 40°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetatların FTIR cihazından elde edilen analiz sonuçları (22: 1EL40S010; 23:1EL40S025; 24: 1EL40S050; 25: 1EL40S100)

Tablo 24'te ise aynı yöntemlerle üretilen selüloz asetatların XRD cihazıyla analizi sonucunda elde edilen grafikleri verilmiştir.

Tablo 24. Etil Laktat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetatların kristallenlik derecesi ve kristalit boyutları

Yöntem	Örnek Kodu	SD	CRI (%)	CSIZE <sub>002</sub> (nm)
Etil Laktat	Kontrol	0	68.9	4.15
	1EL20S010	1,67	27.9	2.95
	1EL20S025	1,54	18.9	3.78
	1EL20S050	1,79	12.8	3.6
	1EL20S100	2,07	4.2	3.3
	1EL40S010	1,13	52.2	4.51
	1EL40S025	2,79	Amorf	-
	1EL40S050	1,58	28.7	2.9
	1EL40S100	1,36	20.1	3.5

Tablo 25 ve Tablo 26'da Etil laktat yöntemiyle 20 ve 40°C sıcaklıkta sentezlenmiş selüloz asetatların DSC cihazıyla elde edilen termal dönüşümlerine ait veriler özet şeklinde verilmiştir.

Tablo 25. Etil laktat yöntemiyle 20°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetatların DSC cihazından alınan grafiklerinin analizleri sonucunda elde edilen değerler

		DS	Termal Dönüşüm			
			Camsı Geçiş Sıcaklığı (T <sub>g</sub> ) (°C)	Kristalleşme Sıcaklığı (T <sub>c</sub> ) (°C)	Erime Sıcaklığı (T <sub>m</sub> ) (°C)	Bozunma Sıcaklığı (T <sub>d</sub> ) (°C)
Örnek Kodu	1EL20S010	1,67	183,8	-	282,2	358,6
	1EL20S025	1,54	154,0	-	-	333,4
	1EL20S050	1,79	182,0	-	-	334,9
	1EL20S100	2,07	193,7	-	270,6	353,3

Tablo 26. Etil laktat yöntemiyle 40°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetatların DSC cihazından alınan grafiklerinin analizleri sonucunda elde edilen değerler

		DS	Termal Dönüşüm			
			Camsı Geçiş Sıcaklığı (T <sub>g</sub> ) (°C)	Kristalleşme Sıcaklığı (T <sub>c</sub> ) (°C)	Erime Sıcaklığı (T <sub>m</sub> ) (°C)	Bozunma Sıcaklığı (T <sub>d</sub> ) (°C)
Örnek Kodu	1EL40S010	1,13	197,5	-	285,8	359,9
	1EL40S025	2,79	198,9	-	293,5	350,6
	1EL40S050	1,58	202,8	-	271,7	360,0
	1EL40S100	1,36	162,3	-	-	323,3

### 3.2.4. DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Gerçekleştirilen Sentezlere Ait Bulgular

DMSO/TBAF çözücü sisteminde iki farklı katalizör sistemi (fosfat tampon karışımı ve potasyum asetat) kullanılarak, vinil asetat ile sentezlenen selüloz asetat örneklerine standart test yöntemleri uygulanmış ve bu standart yöntemlerle elde edilen bağlı asetik asit yüzdeleri, sübstitüsyon derecesi, serbest asit yüzdeleri ve viskozite özellikleri bulguları Tablo 27'de verilmiştir.

Tablo 27. DMSO/TBAF çözücü sisteminde sentezlenen selüloz asetat örneklerine ait bazı kimyasal ve fiziksel özellikler

Örnek Kodu	Bağlı Asit (%)	SD	Serbest asit yüzdesi (%)	Viskozite		
				$\eta_{REL}$	$\eta_{SP}$	$[\eta]$ (dL/g)
2DT20F010	47,56	1,92	1,65	-	-	-
2DT20F020	54,39	2,37	6,32	1,51	0,51	175,9
2DT40F010	50,92	2,14	1,59	1,64	0,64	212,9
2DT40F020	51,66	2,18	7,22	1,50	0,50	172,5
2DT20K010	51,02	1,75	6,39	1,68	0,68	224,4
2DT20K020	51,92	1,84	5,79	1,55	0,55	186,4
2DT40K010	44,76	1,49	6,18	-	-	-
2DT40K020	45,91	1,39	6,84	1,57	0,57	192,7

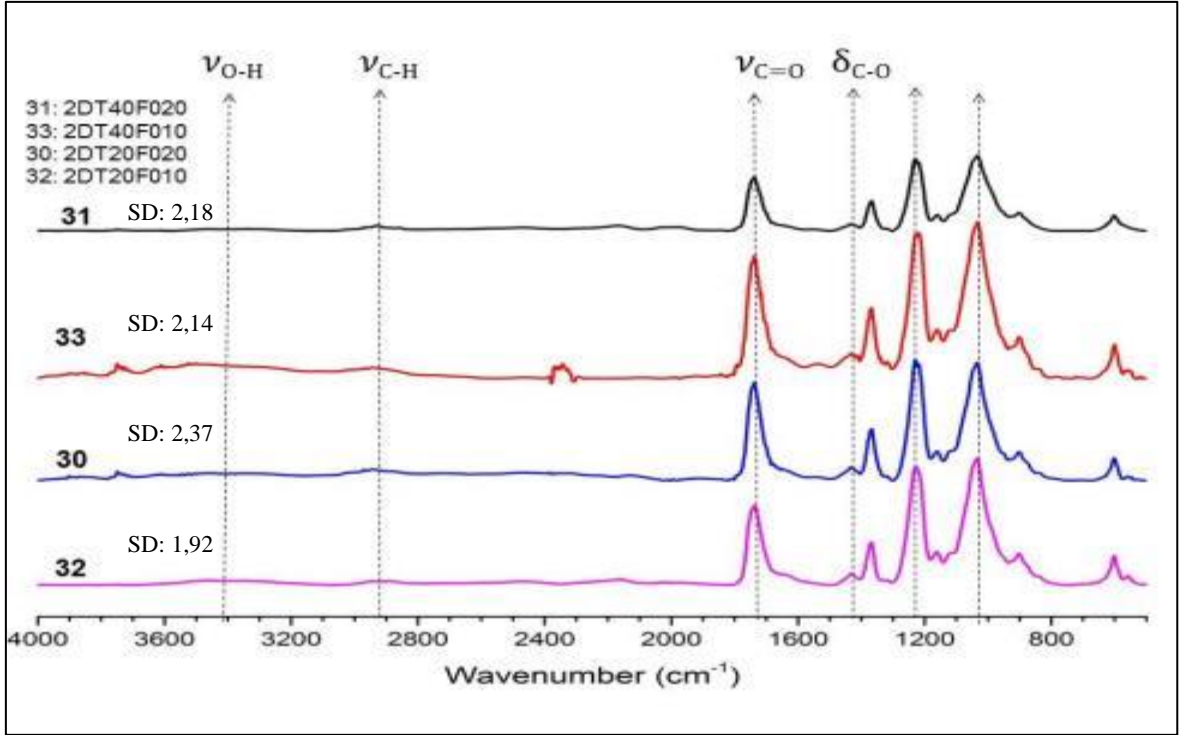
DMSO/TBAF çözücü sisteminde üretilen selüloz asetatların çözünürlük özellikleri ise Tablo 28’de gösterilmiştir.

Tablo 28. DMSO/TBAF çözücü sisteminde sentezlenen selüloz asetatların çözünürlük özellikleri

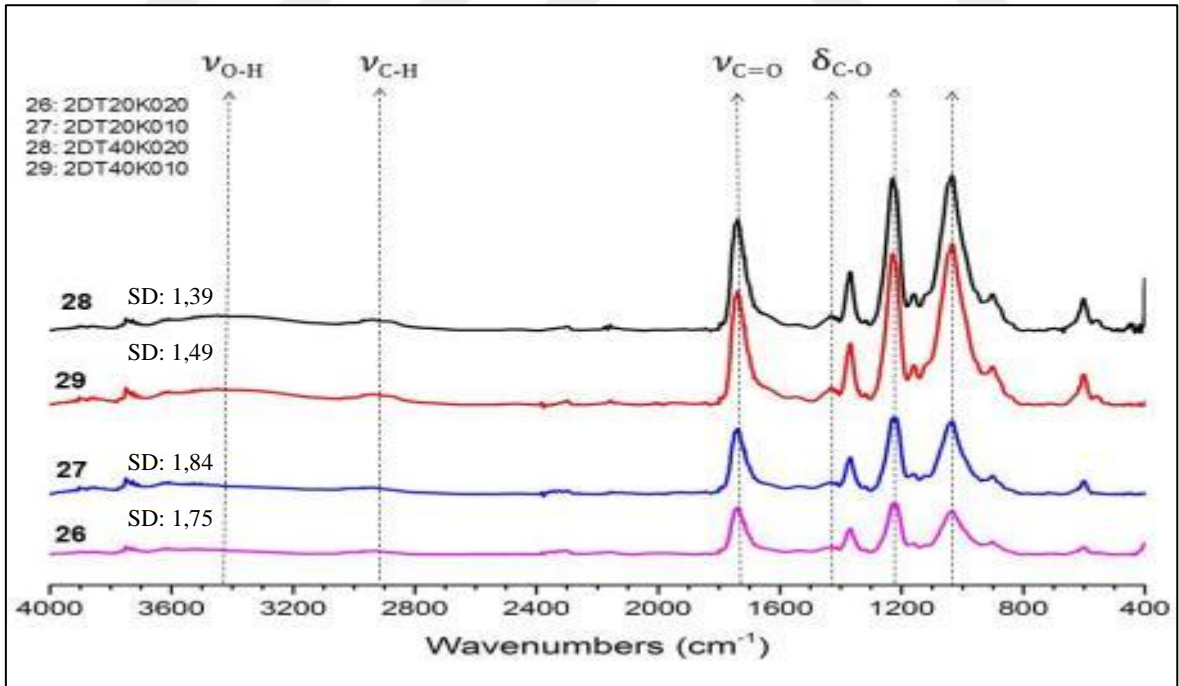
Kodlama	Anilin	Aseton	Kloroform	DMSO	DMF	Formik asit	Siklo heksan	Toluen	THF	Dioksan	Dietileter	Diklorometa	Etanol	Metanol
2DT20F010	J	$\Delta$	-	J	J	J	-	J	-	$\Delta$	-	$\Delta$	-	-
2DT20F020	-	$\Delta$	-	J	J	J	-	J	-	-	-	$\Delta$	-	-
2DT40F010	J	-	-	J	J	$\Delta$	-	J	-	$\Delta$	-	$\Delta$	-	-
2DT40F020	J	$\Delta$	+	J	$\Delta$	J	-	$\Delta$	-	$\Delta$	-	$\Delta$	-	-
2DT20K010	J	$\Delta$	+	J	$\Delta$	+	-	$\Delta$	-	$\Delta$	-	$\Delta$	-	-
2DT20K020	J	$\Delta$	+	J	$\Delta$	+	-	$\Delta$	-	$\Delta$	-	$\Delta$	-	-
2DT40K010	+	$\Delta$	+	J	$\Delta$	+	-	-	-	+	-	$\Delta$	-	-
2DT40K020	+	$\Delta$	+	J	$\Delta$	+	-	$\Delta$	-	+	-	$\Delta$	-	-

Tam Çözünme: + ; Kısmi Çözünme:  $\Delta$  ; Jelleşme: J ; Çözünmez: -

DMSO/TBAF çözücü sistemi içinde sentezlenen selüloz asetatların FTIR cihazıyla elde edilen grafikleri Şekil 24 ve 25’te, XRD cihazından elde edilen sonuçlar Tablo 29’da verilmiştir.



Şekil 24. DMSO/TBAF çözücü sisteminde fosfat tuz karışımı katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların FTIR cihazından elde edilen analiz sonuçları



Şekil 25. DMSO/TBAF çözücü sisteminde potasyum karbonat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların FTIR cihazından elde edilen analiz sonuçları

Tablo 29. DMSO/TBAF çözücü sisteminde vinil asetat ile sentezlenen selüloz asetatların kristallenlik derecesi ve kristalit boyutları

Yöntem	Örnek Kodu	SD	CRI (%)	CSIZE <sub>002</sub> (nm)
DMSO/ TBAF	Kontrol	0	68.9	4.15
	2DT20F010	1,92	8.4	0.9
	2DT20F020	2,37	5.8	0.93
	2DT40F010	2,14	10.2	1.5
	2DT40F020	2,18	12.2	2.0
	2DT20K010	1,75	4.5	1.0
	2DT20K020	1,84	4.2	0.9
	2DT40K010	1,49	15.9	1.7
	2DT40K020	1,39	15.6	1.5

DMSO/TBAF çözücü sisteminde fosfat tuz karışımı katalizörlüğünde sentezlenmiş selüloz asetatların DSC cihazı ile alınan grafiklerinin analizi sonucunda elde edilen termal analiz bulguları Tablo 30'da, DMSO/TBAF çözücü sisteminde potasyum karbonat katalizörlüğünde sentezlenmiş selüloz asetatların özellikleri ise Tablo 31'de özet şeklinde verilmiştir.

Tablo 30. DMSO/TBAF çözücü sisteminde fosfat tuz karışımı katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların termal analiz bulguları

Örnek Kodu	SD	Termal Dönüşüm			
		Camsı Geçiş Sıcaklığı (T <sub>g</sub> ) (°C)	Kristalleşme Sıcaklığı (T <sub>c</sub> ) (°C)	Erime Sıcaklığı (T <sub>m</sub> ) (°C)	Bozunma Sıcaklığı (T <sub>d</sub> ) (°C)
2DT20F010	1,92	181,8	-	287,1	340,0
2DT20F020	2,37	169,6	-	283,3	355,9
2DT40F010	2,14	173,7	-	291,2	354,2
2DT40F020	2,18	161,7	-	290,9	352,4

Tablo 31. DMSO/TBAF çözücü sisteminde potasyum karbonat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların termal analiz bulguları

		SD	Termal Dönüşüm			
			Camsı Geçiş Sıcaklığı (T <sub>g</sub> ) (°C)	Kristalleşme Sıcaklığı (T <sub>c</sub> ) (°C)	Erime Sıcaklığı (T <sub>m</sub> ) (°C)	Bozunma Sıcaklığı (T <sub>d</sub> ) (°C)
Örnek Kodu	2DT20K010	1,75	190,1	-	287,4	352,1
	2DT20K020	1,84	177,3	-	288,4	356,8
	2DT40K010	1,49	173,2	-	-	357,4
	2DT40K020	1,39	181,7	-	-	351,2

### 3.2.5. Çinko Klorür Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Sentezlere Ait Bulgular

Çinko klorür katalizörlüğünde üretimi gerçekleştirilen selüloz asetat örneklerine ait bağlı asetik asit yüzdeleri, süstitüsyon derecesi, serbest asit yüzdeleri ve viskozite özelliklerine ait bulgular Tablo 32’de verilmiştir.

Tablo 32. Çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerine ait bazı kimyasal ve fiziksel özellikler

Örnek Kodu	Bağlı Asit (%)	SD	Serbest asit yüzdesi (%)	Viskozite		
				$\eta_{REL}$	$\eta_{SP}$	[ $\eta$ ] (dL/g)
1ZN100100	55,82	2,47	6,64	1,48	0,48	167,2
1ZN100200	61,94	2,95	5,87	1,60	0,60	201,5
1ZN100300	61,77	2,94	6,29	1,44	0,44	153,2
1ZN100400	62,14	2,97	6,76	1,33	0,33	119,2
1ZN100500	62,50	3,00	6,34	1,24	0,24	89,0

Çinko klorür katalizörlüğünde üretimi gerçekleştirilen selüloz asetatların çözünürlük özellikleri ise Tablo 33’te gösterilmiştir.

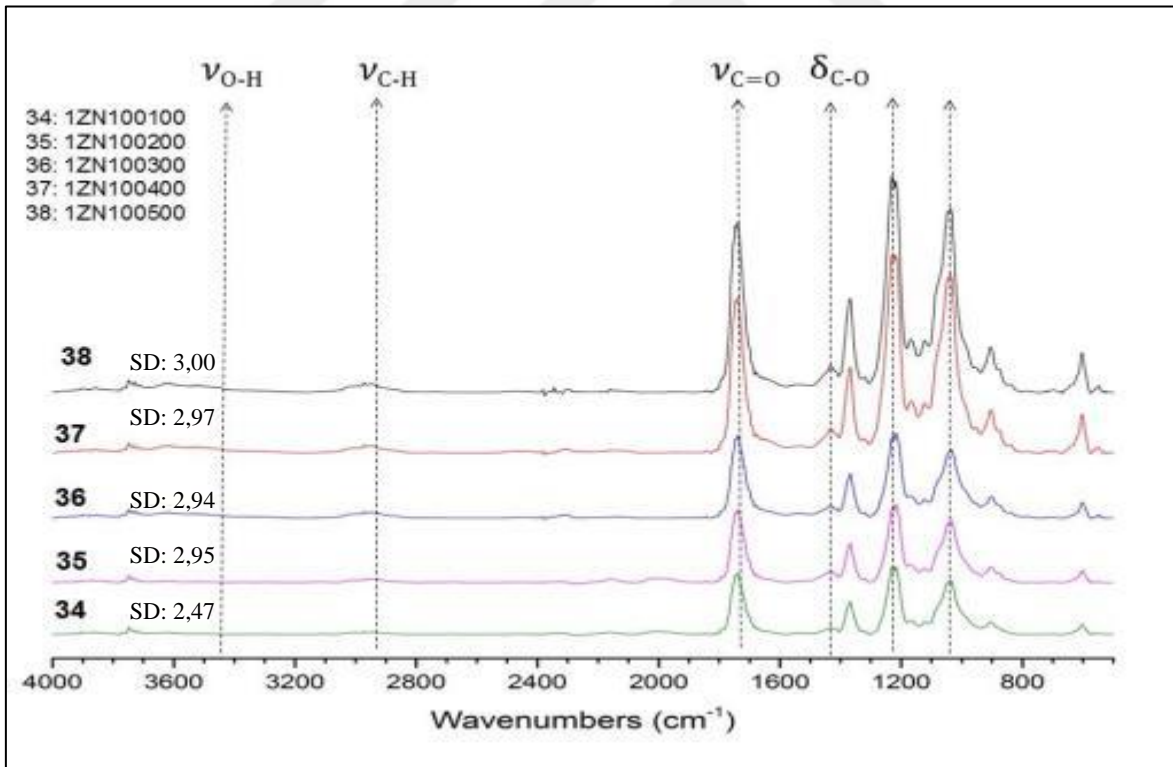


Tablo 33. Çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinin çözünürlük özellikleri

Kodlama	Anilin	Aseton	Kloroform	DMSO	DMF	Formik asit	Siklo heksan	Toluen	THF	Dioksan	Dietileter	Diklorometan	Etanol	Metanol
1ZN100100	J	-	Δ	J	J	Δ	-	J	-	-	-	J	-	-
1ZN100200	J	-	Δ	J	J	J	-	-	-	J	-	+	-	-
1ZN100300	J	Δ	J	J	J	J	-	J	-	J	-	+	-	-
1ZN100400	J	Δ	J	J	J	J	-	J	-	J	-	+	-	-
1ZN100500	J	-	-	J	J	J	-	Δ	-	Δ	-	+	-	-

Tam Çözünme: + ; Kısmi Çözünme: Δ ; Jelleşme: J ; Çözünmez: -

Şekil 26'da çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatlara ait FTIR, aynı örneklerin XRD sonuçları ise Tablo 34'te verilmiştir.



Şekil 26. Çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların FTIR cihazından elde edilen analiz sonuçları

Tablo 34. Çinko Klorür Katalizörlüğünde asetik anhidrit ile sentezlenen selüloz asetatların kristallenlik derecesi ve kristalit boyutları

Yöntem	Örnek Kodu	SD	CRI (%)	CSIZE <sub>002</sub> (nm)
Çinko klorür	Kontrol	0	68.9	4.15
	1ZN100100	2,47	1.2	-
	1ZN100200	2,95	Amorf	-
	1ZN100300	2,94	Amorf	-
	1ZN100400	2,97	Amorf	-
	1ZN100500	3,00	Amorf	-

Çinko klorür katalizörlüğünde 100°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetatların DSC cihazı ile termal analizleri sonucunda elde edilen bulgular Tablo 35'te özetlenmiştir.

Tablo 35. Çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların termal analiz bulguları

	SD	Termal Dönüşüm				
		Camsı Geçiş Sıcaklığı (T <sub>g</sub> ) (°C)	Kristalleşme Sıcaklığı (T <sub>c</sub> ) (°C)	Erime Sıcaklığı (T <sub>m</sub> ) (°C)	Bozunma Sıcaklığı (T <sub>d</sub> ) (°C)	
Örnek Kodu	1ZN100100	2,47	151,1	-	301,7	357,8
	1ZN100200	2,95	151,0	-	303,0	340,7
	1ZN100300	2,94	152,5	-	300,5	337,8
	1ZN100400	2,97	150,5	196,3	297,8	337,6
	1ZN100500	3,00	151,2	193,9	301,8	321,0

### 3.2.6. Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Gerçekleştirilen Sentezlere Ait Bulgular

Potasyum asetat katalizörlüğünde üretimi gerçekleştirilen selüloz asetat örneklerine ait bağlı asetik asit yüzdeleri, süstitüsyon derecesi, serbest asit yüzdeleri ve viskozite özelliklerine ait bulgular Tablo 36'da verilmiştir.

Tablo 36. Potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerine ait bazı kimyasal ve fiziksel özellikler

Örnek Kodu	Bağlı Asit (%)	SD	Serbest Asit Yüzdesi (%)	Viskozite		
				$\eta_{REL}$	$\eta_{SP}$	$[\eta]$ (dL/g)
1KA130100	62,5*	3,00**	3,66	1,22	0,22	80,1
1KA130150	62,5*	3,00**	5,66	1,66	0,66	221,0
1KA130200	62,5*	3,00**	5,65	1,67	0,67	220,5
1KA130250	58,50	2,675	8,85	-	-	-
1KA130300	55,86	2,476	13,66	1,44	0,44	155,2

\* işaretli değerler maksimum bağlı asit yüzdesi olan 62,5 değerinin üzerinde hesaplanmıştır.  
 \*\* işaretli değerler maksimum SD değeri olan 3,00 değerinin üzerinde hesaplanmıştır.

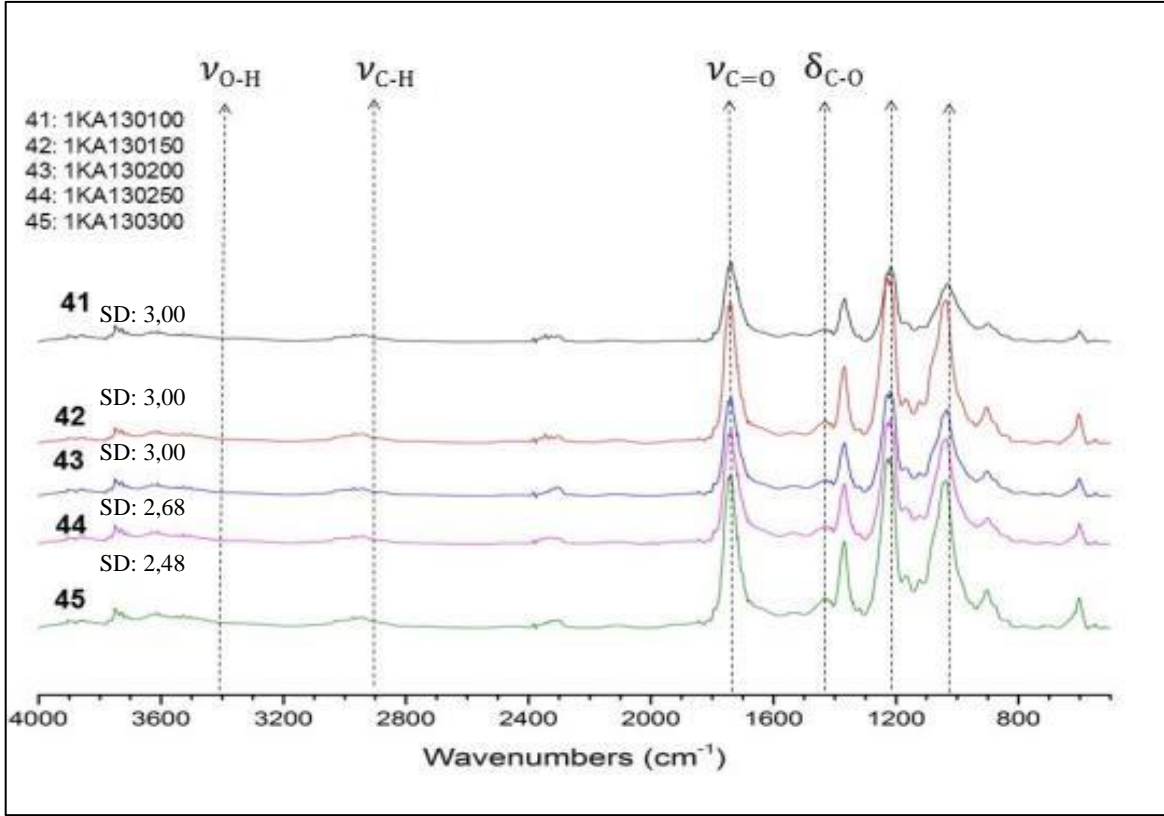
Potasyum asetat katalizörlüğünde üretimi gerçekleştirilen selüloz asetatların çözünürlük özellikleri ise Tablo 37’de gösterilmiştir.

Tablo 37. Potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların çözünürlük özellikleri

Kodlama	Anilin	Aseton	Kloroform	DMSO	DMF	Formik asit	Siklo heksan	Toluen	THF	Dioksan	Dietileter	Diklorometan	Etanol	Metanol
1KA130100	+	$\Delta$	$\Delta$	J	J	+	-	-	-	J	-	$\Delta$	-	-
1KA130150	+	$\Delta$	+	J	J	+	-	J	-	J	-	+	-	-
1KA130200	J	J	+	J	J	+	-	$\Delta$	-	J	-	+	-	-
1KA130250	+	+	+	J	J	+	-	$\Delta$	-	J	-	+	-	-
1KA130300	+	+	+	J	J	+	-	$\Delta$	-	J	-	$\Delta$	-	-

Tam Çözünme: + ; Kısmi Çözünme:  $\Delta$  ; Jelleşme: J ; Çözünmez: -

Şekil 27’de potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların FTIR cihazından elde edilen grafiklerine ve Tablo 38’de XRD cihazından elde edilen grafiklere yer verilmiştir.



Şekil 27. Potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların FTIR cihazından elde edilen analiz sonuçları

Tablo 38. Potasyum Asetat Katalizörlüğünde asetik anhidrit ile sentezlenen selüloz asetatların kristallenlik derecesi ve kristalit boyutları

Yöntem	Örnek Kodu	SD	CRI (%)	CSIZE <sub>002</sub> (nm)
Potasyum asetat	Kontrol	0	68.9	4.15
	1KA130100	3,00	2.3	3.3
	1KA130150	3,00	Amorf	-
	1KA130200	3,00	Amorf	-
	1KA130250	2,675	Amorf	-
	1KA130300	2,476	Amorf	-

Tablo 39’da potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinin DSC cihazından alınan termal analiz grafikleri üzerinden elde edilen ve termal dönüşümleri gösteren reaksiyonlara ait sıcaklık değerleri özet halinde verilmiştir.

Tablo 39. Potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların termal analiz bulguları

		SD	Termal Dönüşüm			
			Camsı Geçiş Sıcaklığı (T <sub>g</sub> ) (°C)	Kristalleşme Sıcaklığı (T <sub>c</sub> ) (°C)	Erime Sıcaklığı (T <sub>m</sub> ) (°C)	Bozunma Sıcaklığı (T <sub>d</sub> ) (°C)
Örnek Kodu	1KA130100	3,00	179,1	-	283,7	336,6
	1KA130150	3,00	183,7	-	292,2	338,0
	1KA130200	3,00	176,6	-	287,9	337,5
	1KA130250	2,675	182,6	-	278,1	338,9
	1KA130300	2,476	170,1	-	282,7	332,1

### 3.3. Selüloz Asetat Filmlerine Ait Bulgular

#### 3.3.1. Su Buharı Geçirgenliği Özelliği

Farklı yöntemlerle üretilen selüloz asetat filmlerine ait su buharı geçirgenliği deneyleri ASTM E-96 standardına göre kap yöntemiyle yapılmıştır. Tablo 40'ta Asetik asit yöntemiyle sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin Su buharı geçirgenliği hızı (WVTR) hesaplarına ait sonuçlar verilmiştir.

Tablo 40. Asetik asit yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat filmlerinin su buharı geçirgenliği sonuçları

	Su Buharı Geçiş Hızı (g/24h.m <sup>2</sup> )	Su Buharı Geçirgenlik Değeri (g/kPa.24h.m <sup>2</sup> )	Ortalama Film Kalınlığı (mm)	Ortalama Geçirgenlik (g.mm/kPa.24h.m <sup>2</sup> )
<b>1AA20S010</b>	21,867	4,367	0,16	0,699
<b>1AA20S025</b>	37,358	7,460	0,13	0,970
<b>1AA20S050</b>	37,277	7,443	0,15	1,117
<b>1AA20S100</b>	46,265	9,238	0,15	1,386
<b>1AA40S010</b>	19,161	3,826	0,21	0,803
<b>1AA40S025</b>	25,676	5,127	0,16	0,820
<b>1AA40S050</b>	27,338	5,459	0,15	0,819
<b>1AA40S100</b>	38,021	7,592	0,13	0,987

Tablo 41'de Etil asetat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin su buharı geçirgenliği sonuçları verilmiştir.

Tablo 41. Etil asetat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat filmlerinin su buharı geçirgenliği sonuçları

	<b>Su Buharı Geçiş Hızı (g/24h.m<sup>2</sup>)</b>	<b>Su Buharı Geçirgenlik Değeri (g/kPa.24h.m<sup>2</sup>)</b>	<b>Ortalama Film Kalınlığı (mm)</b>	<b>Ortalama Geçirgenlik (g.mm/kPa.24h.m<sup>2</sup>)</b>
<b>1EA20S010</b>	33,346	6,659	0,10	0,666
<b>1EA20S025</b>	43,146	8,615	0,11	0,948
<b>1EA20S050</b>	36,779	7,344	0,12	0,881
<b>1EA20S100</b>	56,681	11,318	0,08	0,905
<b>1EA40S010</b>	30,450	6,080	0,12	0,730
<b>1EA40S025</b>	31,965	6,383	0,13	0,830
<b>1EA40S050</b>	27,389	5,469	0,12	0,656
<b>1EA40S100</b>	29,703	5,931	0,11	0,652

Etil laktat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetatlardan film üretimi yapılamadığı için su buharı geçirgenliği ve diğer testlerinde yapılması mümkün olmamıştır. Tablo 42’de DMSO/TBAF çözücü sisteminde sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin su buharı geçirgenliği sonuçları verilmiştir.

Tablo 42. DMSO/TBAF çözücü sisteminde sentezlenen selüloz asetat filmlerinin su buharı geçirgenliği sonuçları

	<b>Su Buharı Geçiş Hızı (g/24h.m<sup>2</sup>)</b>	<b>Su Buharı Geçirgenlik Değeri (g/kPa.24h.m<sup>2</sup>)</b>	<b>Ortalama Film Kalınlığı (mm)</b>	<b>Ortalama Geçirgenlik (g.mm/kPa.24h.m<sup>2</sup>)</b>
<b>2DT20F010</b>	92,275	18,425	0,22	4,054
<b>2DT20F020</b>	28,648	5,720	0,16	0,915
<b>2DT40F010</b>	30,562	6,103	0,14	0,854
<b>2DT40F020</b>	81,810	16,336	0,25	4,084
<b>2DT20K010</b>	54,489	10,880	0,16	1,741
<b>2DT20K020</b>	34,594	6,908	0,12	0,829
<b>2DT40K010</b>	140,567	28,069	0,33	9,263
<b>2DT40K020</b>	149,495	29,851	0,36	10,746

Tablo 43’te Çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin su buharı geçirgenliği sonuçları verilmiştir.

Tablo 43. Çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat filmlerinin su buharı geçirgenliği sonuçları

	Su Buharı Geçiş Hızı (g/24h.m <sup>2</sup> )	Su Buharı Geçirgenlik Değeri (g/kPa.24h.m <sup>2</sup> )	Ortalama Film Kalınlığı (mm)	Ortalama Geçirgenlik (g.mm/kPa.24h.m <sup>2</sup> )
<b>1ZN100100</b>	17,548	3,504	0,16	0,561
<b>1ZN100200</b>	27,091	5,410	0,11	0,595
<b>1ZN100300</b>	25,777	5,147	0,11	0,566
<b>1ZN100400</b>	22,054	4,404	0,16	0,705
<b>1ZN100500</b>	-	-	-	-

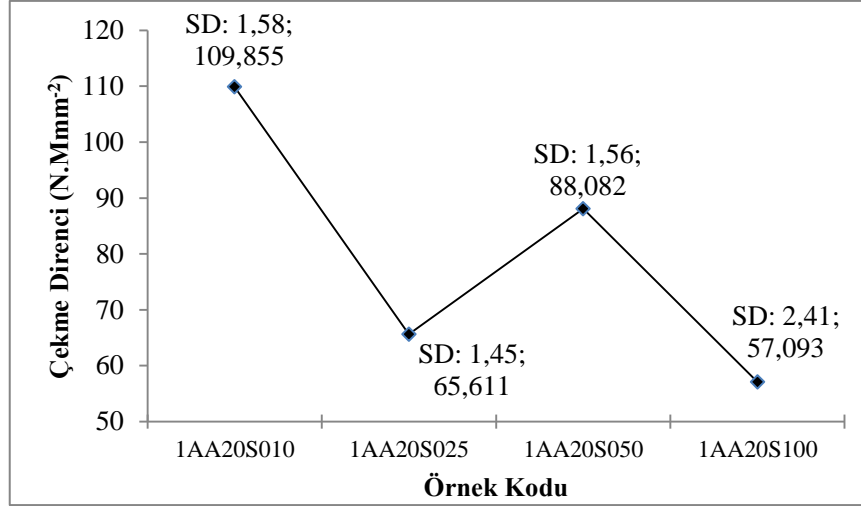
Tablo 44'te potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin su buharı geçirgenliği sonuçları verilmiştir.

Tablo 44. Potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat filmlerinin su buharı geçirgenliği sonuçları

	Su Buharı Geçiş Hızı (g/24h.m <sup>2</sup> )	Su Buharı Geçirgenlik Değeri (g/kPa.24h.m <sup>2</sup> )	Ortalama Film Kalınlığı (mm)	Ortalama Geçirgenlik (g.mm/kPa.24h.m <sup>2</sup> )
<b>1KA130100</b>	17,096	3,414	0,16	0,546
<b>1KA130150</b>	23,231	4,639	0,13	0,603
<b>1KA130200</b>	24,831	4,958	0,12	0,595
<b>1KA130250</b>	23,449	4,682	0,11	0,515
<b>1KA130300</b>	20,866	4,167	0,15	0,625

### 3.3.2. Mekanik Özellikler

Farklı yöntemlerle elde edilen selüloz asetatlardan Sayfa 66'da belirtilen yöntem kullanılarak film üretilmiştir. Üretilen bu standart filmlerin kopma dirençleri test edilerek elde edilen bulgulara aşağıda yer verilmiştir. Klasik asetik asit yöntemiyle 20°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin kopma dirençlerine ait değerler Şekil 28'de gösterilmiştir.

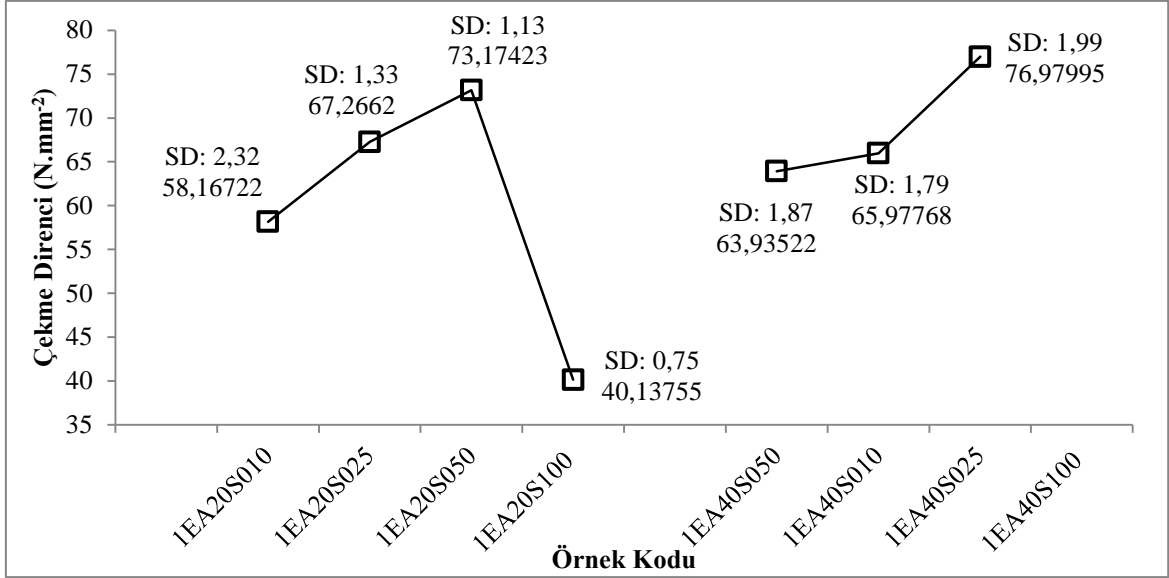


Şekil 28. 20°C sıcaklıkta asetik asit yöntemiyle sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin çekme dirençlerindeki değişim

40°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetatlardan elde edilen filmler gevrek yapıları nedeniyle çekme direnci örnekleri kesilirken makro ve mikro düzeyde kırıklar meydana getirdiği için çekme direncine tabi tutulamamıştır.

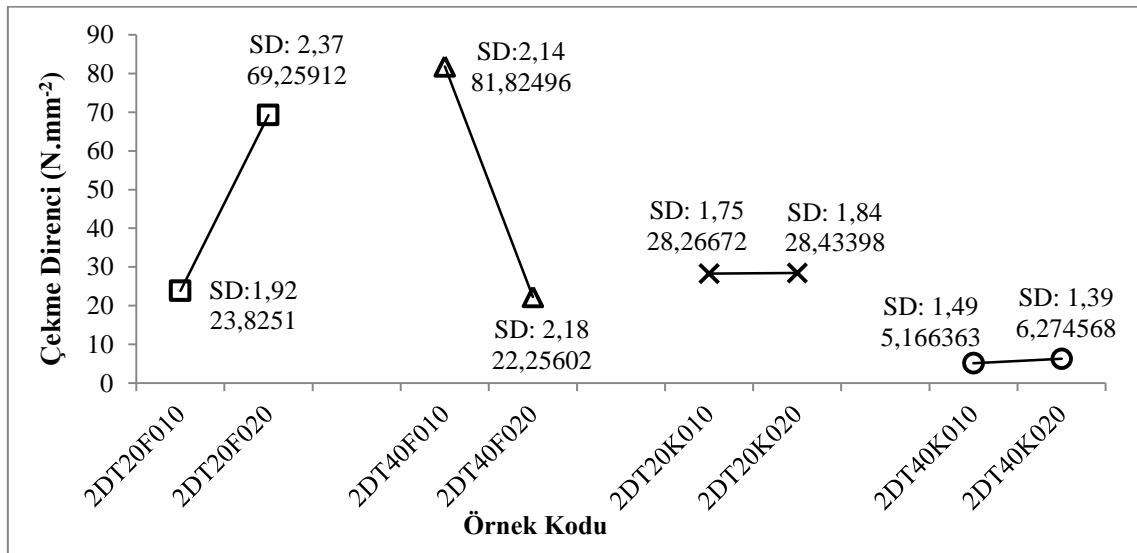
Şekil 29'da 20°C ve 40°C sıcaklıkta etil asetat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin çekme dirençlerindeki değişim gösterilmiştir. Katalizör miktarının ve reaksiyon sıcaklığının maksimum düzeye çıktığı 1EA40S100 kodlu örneğin filmleri çekme direnci örneklerinin hazırlandığı sistem içerisinde gevrek yapısı sebebiyle kırıldıkları veya çatladıkları için bu kodlu örneğin filmlerine çekme direnci testi uygulanamamıştır. Diğer örneklerde ise örnek hazırlama işlemleri esnasında sorunlar yaşanmasına rağmen yeterli sayıda test örneği hazırlamak mümkün olmuştur.





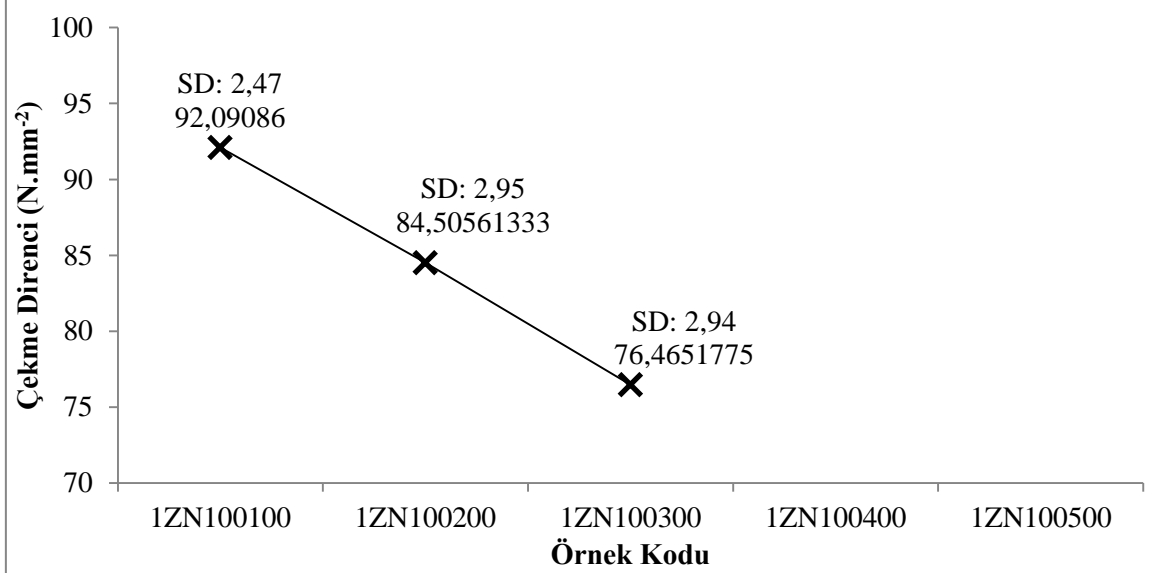
Şekil 29. 20 ve 40°C sıcaklıkta etil asetat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin çekme dirençlerindeki değişim

Şekil 30'da DMSO/TBAF çözücü sistemi içerisinde 20°C ve 40°C sıcaklıkta fosfat tuz karışımı katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinden ve potasyum karbonat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinden üretilen filmlerin standart test yöntemleri ile belirlenen çekme dirençlerindeki değişimleri gösterilmiştir.



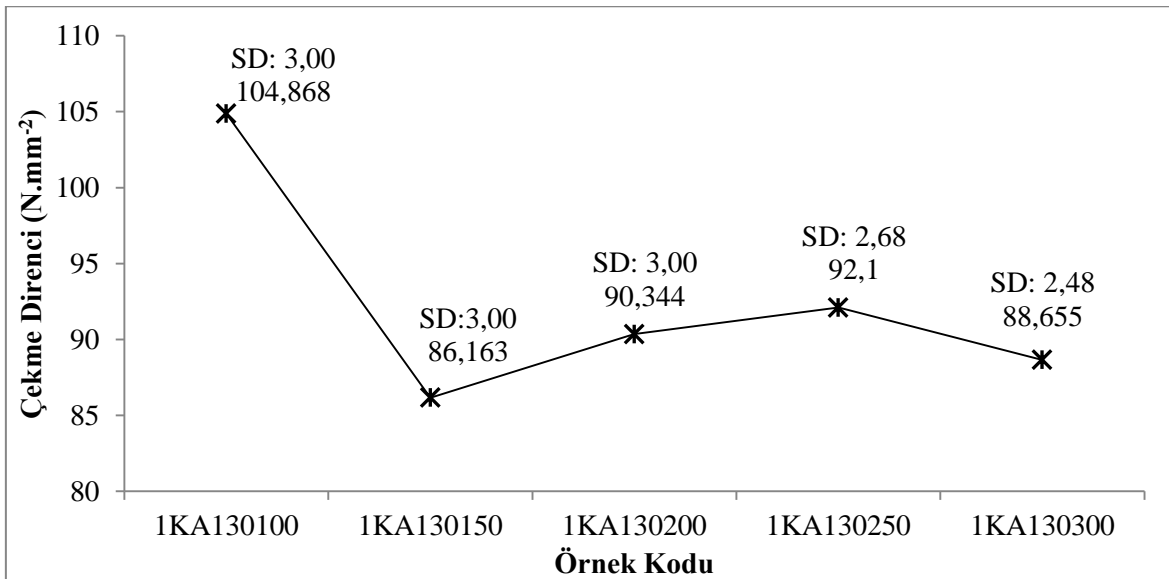
Şekil 30. 20 ve 40°C sıcaklıkta DMSO/TBAF çözücü sistemi içerisinde kullanılan iki katalizörle birlikte sentezlenen selüloz örneklerinden üretilen filmlerin çekme dirençlerindeki değişim

Şekil 31’de çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinin çekme dirençleri değerlerindeki değişim gösterilmiştir.



Şekil 31. Çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinin çekme dirençleri değerlerindeki değişim

Şekil 32’de potasyum asetat klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinin çekme dirençleri değerlerindeki değişim gösterilmiştir.



Şekil 32. Potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinin çekme dirençleri değerlerindeki değişim

### 3.3.3. Yüzey Özellikleri

Üretilen selüloz asetat filmlerinin yüzeylerine ait Scanning Electron Microscopy (SEM) görüntüleri elde edilmiştir. Bu sayede yüzeyler arasında fark olup olmadığı incelenebilmiştir. Elde edilen görüntüler Tartışma bölümünde değerlendirildiği için ilgili görüntüler başlık altında sunulmuştur.

### 3.3.4. UV Işını Geçirgenliği Özelliği

Farklı yöntemlerle sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin UV geçirgenlik değerleri aşağıda verilmiştir. Asetik asit yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat filmlerinin UV absorpsiyon kapasitelerine ait belirlenen değerler Tablo 45'te sunulmuştur.

Tablo 45. Asetik asit yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat filmlerine ait UV absorpsiyon kapasiteleri

Örnek Kodu	Ölçülen Dalga Boyu (nm)											
	380	420	460	500	540	550	580	620	660	700	740	780
1AA20S010	83,23	84,80	85,95	87,68	87,51	87,70	87,73	88,060	88,60	89,00	89,06	89,13
1AA20S025	87,80	90,15	90,37	90,95	91,64	91,78	91,58	91,930	92,31	92,30	92,42	92,45
1AA20S050	87,41	89,56	89,99	90,72	91,47	91,73	91,47	91,540	91,90	92,26	92,50	92,65
1AA20S100	78,60	89,86	90,89	91,50	91,80	91,83	91,99	92,170	90,24	92,71	92,80	92,85
1AA40S010	53,44	70,80	77,05	78,96	79,74	77,80	75,13	76,090	76,65	82,02	83,28	85,21
1AA40S025	74,19	83,79	85,17	86,36	88,77	88,61	88,93	90,050	87,93	90,37	91,13	90,94
1AA40S050	85,08	81,55	85,47	88,11	86,32	89,59	90,46	88,510	91,15	90,83	91,13	89,49
1AA40S100	65,09	74,58	84,15	87,35	89,70	88,73	89,63	91,400	91,32	92,32	92,18	92,66

Tablo 46'da etil asetat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat filmlerine ait UV absorpsiyon kapasiteleri verilmiştir.

Tablo 46. Etil asetat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat filmlerine ait UV absorpsiyon kapasiteleri

Örnek Kodu	Ölçülen Dalga Boyu (nm)											
	380	420	460	500	540	550	580	620	660	700	740	780
1EA20S010	86,59	88,90	90,17	91,02	91,42	91,67	91,75	91,98	92,20	92,24	92,44	92,81
1EA20S025	81,00	84,83	87,57	88,17	88,78	88,84	89,36	90,10	90,35	89,73	90,49	90,93
1EA20S050	91,15	91,73	90,85	91,22	92,80	92,84	91,56	92,14	92,71	92,39	93,27	91,70
1EA20S100	87,45	89,77	90,37	90,82	91,33	91,65	91,81	92,13	92,28	92,44	92,35	92,33
1EA40S010	88,92	90,64	91,34	92,08	91,99	92,30	92,36	91,72	92,34	92,65	92,56	92,66
1EA40S025	84,61	87,63	89,05	90,10	89,97	90,07	90,38	90,78	91,19	91,21	91,54	91,37
1EA40S050	87,40	89,55	90,17	90,74	91,09	91,16	90,97	93,42	92,23	91,69	91,98	92,11
1EA40S100	88,41	90,28	91,62	92,08	92,29	92,46	92,48	92,65	92,80	92,98	93,06	93,12

Etil laktat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerinden film üretimi gerçekleştirilemediği için UV absorpsiyon değerleri de ölçülememiştir. Tablo 47’de DMSO/TBAF çözücü sisteminde sentezlenen selüloz asetat filmlerine ait UV absorpsiyon kapasiteleri verilmiştir.

Tablo 47. DMSO/TBAF çözücü sisteminde sentezlenen selüloz asetat filmlerine ait UV absorpsiyon kapasiteleri

Örnek Kodu	Ölçülen Dalga Boyu (nm)											
	380	420	460	500	540	550	580	620	660	700	740	780
2DT20F010	2,89	5,70	8,57	10,67	12,29	12,67	13,42	14,48	15,39	16,01	15,76	16,45
2DT20F020	56,25	67,70	72,67	76,67	81,27	80,63	79,76	79,65	81,38	80,74	82,10	79,15
2DT40F010	53,04	67,55	76,18	78,12	79,77	82,48	81,69	84,11	84,95	85,20	85,68	85,61
2DT40F020	23,18	26,72	28,75	36,42	39,83	30,98	29,99	34,54	33,21	44,02	42,43	42,87
2DT20K010	12,34	17,74	21,69	25,03	25,66	27,84	26,63	27,78	28,50	29,61	29,14	29,66
2DT20K020	63,97	79,77	82,22	83,17	84,60	82,89	85,32	86,49	86,20	87,93	87,05	88,50
2DT40K010	1,76	2,34	4,82	7,40	9,79	9,74	10,75	12,47	13,33	14,65	14,23	15,55
2DT40K020	1,48	2,95	5,60	8,43	10,87	13,58	13,11	14,54	15,12	14,72	15,18	15,54

Tablo 48’de çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat filmlerine ait UV absorpsiyon kapasiteleri verilmiştir.

Tablo 48. Çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat filmlerine ait UV absorpsiyon kapasiteleri

Örnek Kodu	Ölçülen Dalga Boyu (nm)											
	380	420	460	500	540	550	580	620	660	700	740	780
1ZN100100	77,40	83,93	86,71	88,64	89,46	89,66	89,97	90,38	90,94	89,81	90,16	90,17
1ZN100200	59,98	76,42	83,22	86,63	89,10	89,80	90,60	92,24	91,49	92,05	92,24	92,27
1ZN100300	67,17	80,50	86,05	87,93	89,95	90,06	91,12	91,37	91,71	91,54	93,11	92,26
1ZN100400	74,56	85,33	87,93	89,65	90,86	91,25	91,01	91,44	91,93	92,05	92,17	92,23
1ZN100500	60,34	70,10	82,31	85,01	88,16	87,39	88,33	89,10	89,95	90,46	90,87	91,27

Tablo 49'da potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat filmlerine ait UV absorpsiyon kapasiteleri verilmiştir.

Tablo 49. Potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat filmlerine ait UV absorpsiyon kapasiteleri

Örnek Kodu	Ölçülen Dalga Boyu (nm)											
	380	420	460	500	540	550	580	620	660	700	740	780
1KA130100	29,57	50,20	62,82	71,66	78,71	79,63	82,17	84,38	85,84	86,82	87,80	88,24
1KA130150	0,39	4,81	22,55	45,28	64,27	66,50	74,20	81,67	84,96	86,92	88,40	89,45
1KA130200	3,94	18,56	43,98	59,78	71,64	73,03	78,08	82,78	85,70	87,82	88,99	89,95
1KA130250	0,70	1,56	10,77	25,85	48,20	44,48	55,95	65,58	72,58	79,69	82,55	85,33
1KA130300	0,18	0,62	3,85	13,21	28,18	33,07	41,31	52,19	58,60	64,72	67,77	70,53

## 4. İRDELEME

### 4.1. Çözünür Hamura Ait Bilgilerin Değerlendirilmesi

Alfa selüloz oranı %90'dan daha yüksek olan ve ön-hidrolizli kraft yöntemiyle (İYA odunu) veya sülfite (YA odunu) hamur üretim yöntemiyle üretilen selüloza çözünür hamur denilmektedir. Çözünür hamurlar; alfa selüloz içerikleri ve içerdikleri safsızlık miktarları temel alınarak düşük veya yüksek kaliteli olarak ikiye ayrılmaktadır. Alfa selüloz oranı % 85 – 95 aralığında olan çözünür hamurlar düşük kaliteli çözünür hamurlar olarak nitelendirilmektedir ve genellikle viskoz ve lyocell üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca bu hamurlardan diğer selüloz ester ve eterlerinin üretimi de yapılmaktadır. Ancak bu hamurlar yüksek miktarda safsızlık içermeleri nedeniyle selüloz asetat üretimi için tercih edilmezler. Selüloz asetat üretimi için alfa selüloz oranı en az % 95 olan olan çözünür hamurlar tercih edilmesi uygundur.

Selüloz asetat üretimi için kullanılacak hamurların kalıntı ekstraktif, hemiselüloz ve lignin içeriklerinin ve serbest haldeki metal iyonu miktarının düşük olması, yüksek parlaklık değerine ve homojen bir polimerleşme derecesine (viskoziteye) sahip olması beklenmektedir ve bu tip çözünür hamurlar endüstride “acetate-grade” olarak tanımlanmıştır. Bu özelliklere sahip olan hamurlarda termal özelliklerin düşmesi, viskozitenin yanlış belirlenmesi, filtrasyon sorunları ve üretilen filmlerin bulanık bir yapıya sahip olması gibi sorunlarla karşılaşmaktadır.

Yapraklı ağaç odunlarının kullanıldığı sülfite yönteminde hemiselülozik karbohidratlar ve lignin pişirme kademesinde hamurdan uzaklaştırılır. Bu nedenle sülfite yönteminde ön işlem uygulaması genellikle tercih edilmez. Ancak kraft pişirme yöntemi ile İYA odunlarından çözünür hamur üretiminde hamur içerisindeki hemiselüloz miktarını azaltmak için pişirme öncesi yongalara bir ön-hidroliz basamağı uygulanarak, çözünür hamur açısından safsızlık sayılan hemiselülozların hamurdan uzaklaştırılması sağlanır. Eğer yapılan testler sonucunda hamurdaki safsızlık oranı halen çok yüksek ise hamurun daha saf hale getirilmesi için ilave işlemler de yapılır.

Bu çalışmada kullanılan ve Celltech firmasından temin edilen Yapraklı Ağaç sülfite çözünür hamurunun özellikleri Tablo 11'de özetlenmiştir. Hamurun selüloz asetat üretimi açısından en önemli özelliği olarak kabul edilen alfa selüloz oranı % 88,71 olarak tespit

edilmiştir. Tablo 11'den görülebileceği üzere temin edilen çözünür hamurun içerisindeki, alfaselüloz dışında kalan oranla ifade edilen, kalıntı durumundaki diğer maddelerin oranları da selüloz asetat üretimi için oldukça yüksektir. Söz konusu özellikleri ile Celltech firmasından temin edilen selülozun selüloz asetat üretiminde kullanılması daha önce de belirtildiği üzere selüloz asetat sentezi esnasında ve asetat filmlerinin üretiminde sorunlar ortaya çıkardığı yapılan denemeler sırasında da görülmüştür.

Saka ve Ohmae (1996) yaptıkları çalışmada üç farklı tipte (düşük kalite, ortalama kalite ve yüksek kalite) çözünür hamur kullanarak asetilasyon reaksiyonu ortamında çözünmeden kalan madde miktarlarını karşılaştırmışlardır. Selüloz asetat üretiminde çözünmeden reaksiyon ortamında kalan selülozik parçacıklar safsızlık olarak nitelendirilir ve selüloz asetat üretiminin ardından bu kalıntı materyallerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Düşük kaliteli (% 87,5 alfa selüloz) çözünür hamur ile klasik asetik asit yöntemiyle yapılan sentez esnasında selülozun yaklaşık olarak % 12,8'inin çözünmeden reaksiyon ortamında kaldığını bulmuşlardır. Orta kaliteli (% 93,2 alfa selüloz) çözünür hamur için % 0,8'e ve yüksek kaliteli (% 96,0 alfa selüloz) çözünür hamur için ise % 0,5'e kadar düşmüştür.

Saka ve Takanashi (1998) çalışmalarında üç farklı tipte yapraklı ağaç odunundan ön hidrolizli kraft yöntemiyle üretilmiş hamurdan selüloz asetat sentezi yapmışlardır. Bu hamurlardan ilki % 99,3 oranında alfa selüloz içeriğine sahip yüksek kaliteli (asetat kalitesi) çözünür hamur, ikincisi % 96,5 alfa selüloz içeriğine sahip orta kalite (viscokraft) çözünür hamur ve sonuncusu ise % 86,2 alfa selüloz içeriğine sahip düşük kalite çözünür hamurdur. Asetilasyonda kullanılan çözünür hamurun saflık oranı azaldıkça klasik asetik asit yönteminin reaksiyon ortamında çözünmeden kalan madde miktarında artış (% 1 civarından % 25'e kadar) olduğunu belirlemişlerdir. Dolayısıyla bu safsızlık oluşturan maddelerin uzaklaştırılması için ilave bir işleme ihtiyaç duyulmaktadır. Safsızlık olarak kabul edilen maddelerin oluşmasını önlemek için ya selüloz asetat üretimi öncesinde hamur bir saflaştırma işlemine tabi tutulur veya selüloz asetat üretimi sonrası yapılan bir uygulama ile bu safsızlık yaratan maddeler selüloz asetat çözeltisinden ayrıştırılır.

Ağartılmış hamurların saflaştırılması ve asetat üretmeye uygun kalitede çözünür hamura dönüştürülmesi işlemlerinde enzimatik, alkali, asidik, nötral saflaştırma veya ısı işlem uygulamalarından biri veya bu işlemlerden birkaçının kombinasyonu halinde yapılabilir. Bazı hemiselülozların alkali ve asidik çözeltilere karşı direncinin oldukça yüksek olduğu bilinmektedir. Bu gibi durumlarda hemiselülozların hamurdan

uzaklaştırılmasında farklı mantarlardan elde edilen enzimlerin kullanılması önerilmektedir. Örneğin, Gübitz vd. (1997) yaptıkları çalışmada endoglukonaz, ksilanaz ve mannanaz gibi enzimlerin çözünür hamurların saflaştırılmasında kullanılması potansiyeli üzerine çalışmışlar ve hamurdan hemiselülozların önemli oranda uzaklaştırılması konusunda başarılı olmuşlardır. Enzimatik saflaştırma işlemleri üzerine Perez vd. (2002) tarafından yapılan derleme çalışması konuyu oldukça kapsamlı bir şekilde ele almıştır. Ancak enzimatik saflaştırma işlemlerindeki uygulamaların gerek üretim, gerekse de yatırım üzerinde meydana getireceği yüksek maliyet artışları kaçınılmazdır.

Pişirme sonrasında çözünür hamurda bulunan kalıntı hemiselüloz miktarını azaltmak için sıcak su veya sıcak veya soğuk (20 – 40 °C) alkali ekstraksiyonu uygulamalarından biri de tercih edilebilir (Sixta vd., 2006; Sixta, 2006; Gehmayr, 2011 ve Borrega, 2013). Uygulanan alkali işlem sayesinde bir yandan hemiselülozlar uzaklaştırılırken diğer bir yandan da selülozun yapısında olumlu-olumsuz bir takım değişimler meydana getirilir. Selülozun herhangi bir işlem görmemiş doğal haldeki kristal formuna selüloz I (doğal selüloz) denilir. Yüksek sıcaklık (100°C) koşullarında gerçekleştirilen alkali ekstraksiyonu sonucunda selüloz I yapısı Na-selüloz I-1 yapısına dönüşür (Gümüşkaya, 2002 ve Gehmayr, 2011). Düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen alkali ekstraksiyon sonrasında ise doğal selüloz önce Na-selüloz I-2'ye ve sonrasında selüloz II yapısına dönüştürülür (Gümüşkaya, 2002). Merserize selülozun yapısı doğal selüloza göre daha az kristalendir ve reaktifliği doğal selüloza göre daha fazladır.

Bu çalışmanın ilk aşamasında; ılımlı koşullarda gerçekleştirilen bir soğuk alkali ekstraksiyonu ile birlikte düşük kaliteli çözünür hamurdan istenilen özelliklere sahip yüksek kaliteli çözünür hamur üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla üç farklı konsantrasyondaki (% 10, 15 ve 18) alkali çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltiler kullanılarak selüloz içindeki safsızlıklar uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Oda sıcaklığında tek kademede % 10'luk alkali çözelti kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyon sonucunda selülozun alfa selüloz oranının % 88,71'den % 95,70 oranına yükseldiği tespit edilmiştir. Aynı şartlarda % 15'lik alkali ekstraksiyonu sonrası alfa selüloz oranının % 88,71'den % 98,30'a ve % 18'lik alkali ekstraksiyonu ile birlikte ise aynı değer % 98,49'a arttığı tespit edilmiştir. Bu değerlere bakıldığında, kullanılan alkali miktarının artırılması ile daha yüksek alfa selüloz içeriğine sahip selüloz elde edilmesinin mümkün olduğu görülmektedir. Ancak kullanılan alkali miktarının artması hem bir maliyet unsurudur, hem de selülozun diğer özellikleri üzerine olumsuz bir takım etkilere yol açmaktadır.



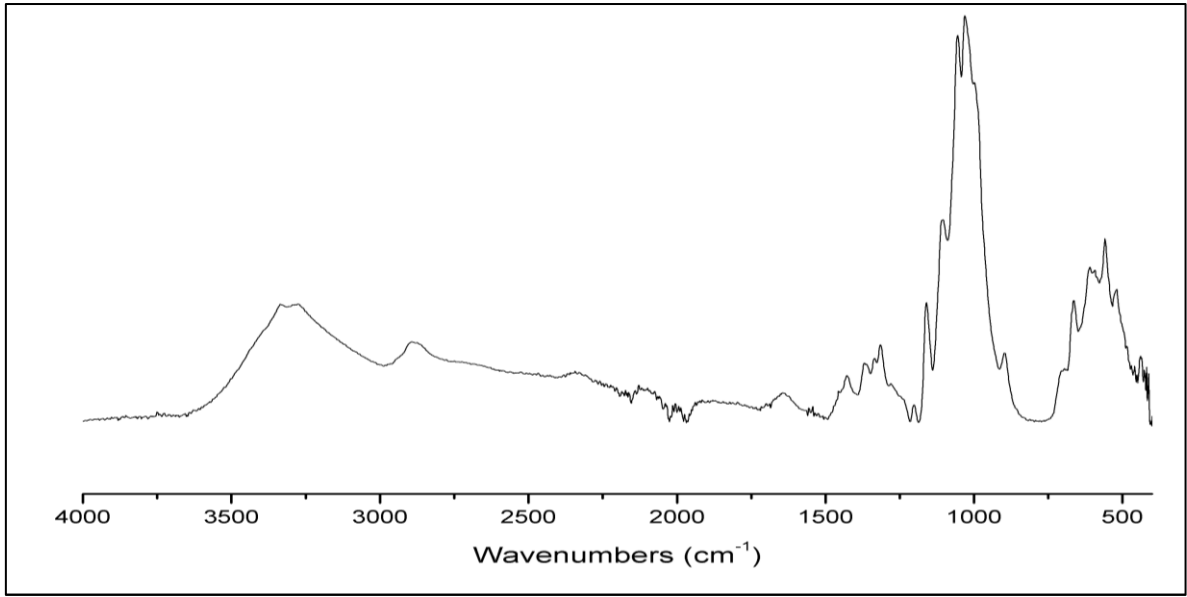
Gerçekleştirilen % 10'luk alkali ekstraksiyonu sonrasında selülozun (çözünür hamurun) viskozitesinin 478,45 cm<sup>3</sup>/g değerinden 522,16 cm<sup>3</sup>/g değerine yükseldiği tespit edilmiştir. Alkali miktarı % 15 seviyesine arttırıldığında viskozitenin 466,23 cm<sup>3</sup>/g değerine düştüğü bulunmuştur. % 18'lik alkali konsantrasyonuna sahip ekstraksiyon sonucunda elde edilen hamura viskozite ölçümü yapılmamıştır. Bunun nedeni alkali konsantrasyonun % 10'dan % 15'e artması ile ölçülen viskozite değerinde yaklaşık %12 azalma meydana geldiği tespit edilmesi ve konsantrasyonun daha fazla artmasının viskozite değerini daha fazla arttıracakını düşünülmesidir. Bu sebeple özellikleri belirlenen hamurlar üzerinde çalışılmıştır.

Elde edilen tüm bulgular dikkatli bir şekilde değerlendirildiğinde, selülozun düşük sıcaklıkta ve düşük konsantrasyondaki alkali çözeltiler ile reaksiyonu sonrasında polimerleşme derecesinin ilk başta yükselmesi sürpriz değildir, aksine beklenen bir gelişmedir. Çünkü kalıntı hemiselülozlar ve düşük polimer uzunluğuna sahip selüloz zincirleri soğuk alkali ekstraksiyon işlemleri sonucunda hamurdan uzaklaştırılmaktadır. Kullanılan alkali miktarındaki artış ile selülozun saflık oranının artması arasında doğrusal bir ilişki mevcuttur. Düşük sıcaklıklarda dahi meydana gelen alkali hidroliz ve sınırlı oranda soyulma gibi reaksiyonlar sonucunda polimerleşme derecesi düşük (kısa) selüloz zincirleri ve hemiselüloz zincirleri parçalanır ve uzaklaşır. Bu sayede selülozun saflık oranı arttırılmıştır. Ancak buradaki faydalı etki, konsantrasyonun arttırılması ile birlikte meydana gelen zararlı yan reaksiyonlar nedeniyle azalmıştır. Viskozite tayinlerine ait sonuçlar incelendiğinde, yüksek konsantrasyonda alkali çözelti uygulamasının selülozun polimer uzunluğu üzerine yarattığı olumsuz etkiler selüloz asetatın özelliklerine de aynı şekilde olumsuz olarak yansımaktadır. Bu sebeple selülozun zincir uzunluğunun ve alfa selüloz oranının en yüksek olduğu selülozun seçilmesi daha doğru bulunmuştur.

Selülozun alkali çözünürlük değerleri de yukarıdaki bulguları doğrular niteliktedir. % 10'luk alkali çözünürlüğü ifade eden S10 değeri herhangi bir işlem görmemiş çözünür hamur için % 10,095 olarak, kalıntı madde miktarını ifade eden R10 değeri ise % 88,53 olarak tespit edilmiştir. % 10 alkali ile modifiye edilmiş hamurda ise bu oranlar sırasıyla % 4,801 ve % 93,03 olarak tespit edilmiştir.

Şekil 33'te; % 10'luk alkali çözelti ile ekstraksiyona uğratılmış selülozun FTIR grafiği verilmiştir. 1430 (CH<sub>2</sub> bağının kopması), 1158 (C – O – C genişlemesi), 1109 (halka genişlemesi), 1025 (C – O bağının genişlemesi), 1000 (C – O bağının genişlemesi) ve 970 cm<sup>-1</sup> (C – O bağının genişlemesi) değerlerindeki absorpsiyon değerleri selüloz için

tipik değerlerdir (Zhang vd., 2006 ve Yang vd., 2008). 2900 ve 1370  $\text{cm}^{-1}$  değerlerindeki bantlar C-H bağının genişleme ve eğilme hareketinden kaynaklanmaktadır. 1430 ve 1060  $\text{cm}^{-1}$  değerlerindeki bantlar  $-\text{CH}_2$  genişlemesi ve C-O genişlemesi piklerinden kaynaklanmaktadır. 1635 – 1640  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda tepe noktasına ulaşan pik selüloz üzerinde absorplanmış su moleküllerini göstermektedir. 3000 – 3600  $\text{cm}^{-1}$  aralığında selüloz zinciri üzerindeki -OH gruplarının neden olduğu bir geniş bir pik görülebilir. Yine 1330  $\text{cm}^{-1}$  bandında O-H genişleme piki görülebilir.



şekil 33. % 10'luk alkali çözelti ile ekstraksiyona uğratılmış selülozun FTIR grafiği

şekil 17'de %10'luk alkali ekstraksiyonu ile ekstraksiyona uğratılmış selülozun XRD grafiği verilmiştir. Selülozun XRD analizine ait detaylı tartışma ilerleyen bölümlerde yapılmıştır.

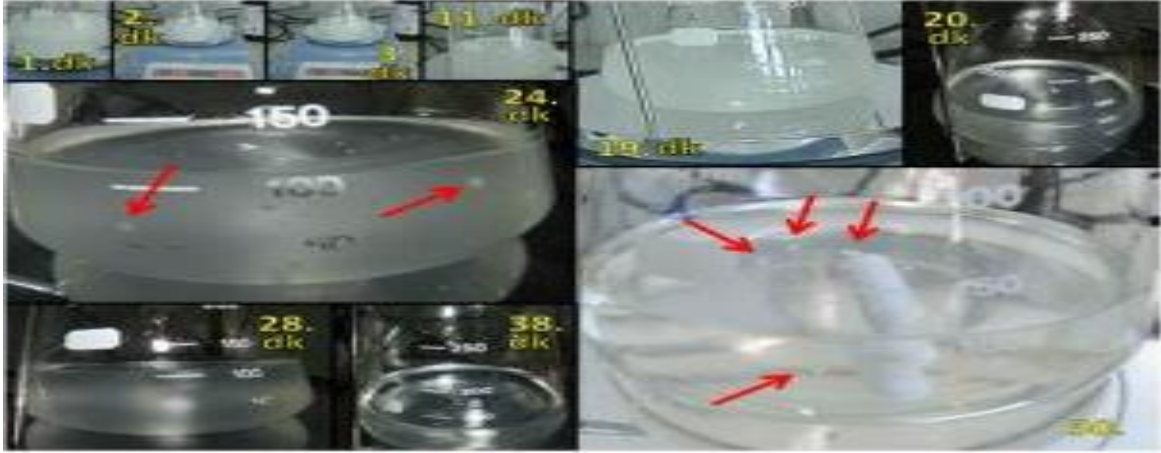
Elde edilen ve yukarıda özetlenen tüm bulgular incelendikten sonra % 10 alkali çözelti ile ekstraksiyona uğratılan hamurun selüloz asetat üretimi için en uygun özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenle bu çalışmada % 10'luk alkali ekstraksiyonuna uğratılan, sülfite yöntemiyle ökaliptus odunundan üretilmiş çözünür odun hamurunun kullanılmasına karar verilmiştir.

## 4.2. Asetilasyon Sistemlerine Ait Bulguların Değerlendirilmesi

### 4.2.1. Bağlı Asetik Asit Miktarı ve FTIR Analizlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

#### 4.2.1.1. Asetik Asit Yönteminde Sentezlenen Örneklerin Bağlı Asetik Asit İçeriklerine Ait Bulgular

Klasik asetik asit yöntemi endüstriyel olarak uygulama alanı bulmuş ve halen en fazla kullanılan selüloz asetat sentez yöntemidir. Bu sentez yönteminde selüloz, selüloz asetat'a dönüştürülür ve glukopiranoz biriminde yeterli miktarda bağlı asetil yüzdesine ulaşan selüloz asetat, reaksiyon ortamında uygun çözücü/çözücü sistemi mevcutsa çözünür ve reaksiyon sonuna doğru reaksiyon ortamında çözünmeden kalan madde miktarı oldukça azalır. Şekil 34'te; 1AA20S010 örneğinin asetilasyon reaksiyonu mekanizmasının gelişim sürecine ait görüntülere yer verilmiştir.

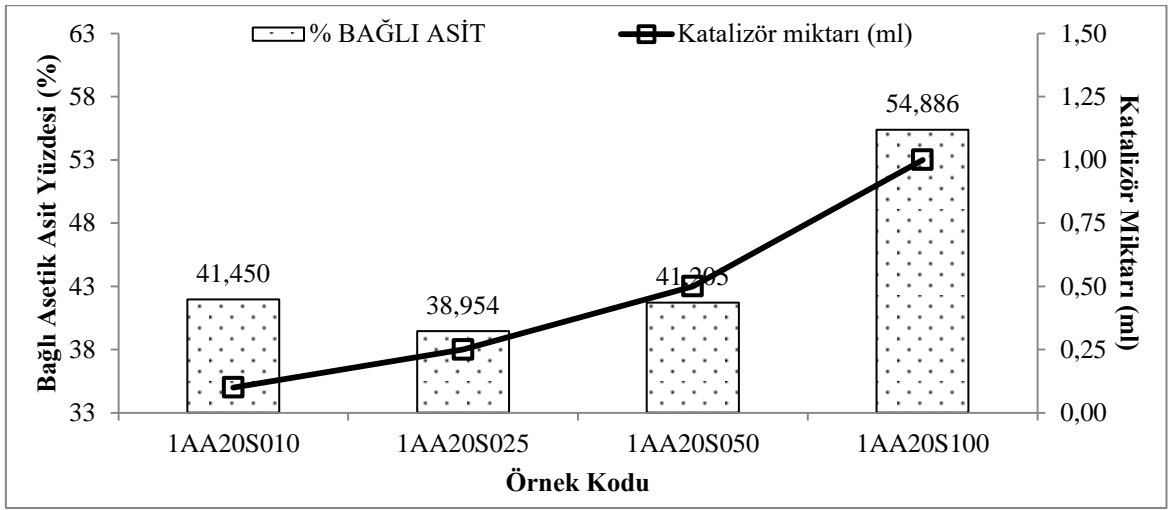


Şekil 34. 1AA20S010 örneğine ait reaksiyonun süreye (dakika) bağlı olarak gelişim mekanizmasının gelişim süreci

Reaksiyonun 20. dakikasından itibaren selülozun asetillenerek reaksiyon ortamındaki çözücü (asetik asit) içerisinde çözündüğü görülmektedir. Asetilasyon reaksiyonundaki çözünme hızı asetillenme hızına bağlıdır ve bu hızı arttıran temel iki faktör katalizör miktarı ve reaksiyon sıcaklığıdır. Reaksiyon ortamında çözünmeden kalan partiküller oklar vasıtasıyla gösterilmiştir. Asetillenmeden kalan partiküllerin oluşmasının farklı sebepleri vardır.

Bu çalışmada asetik asit yöntemiyle yapılan sentezlerde katalizör miktarı ve sıcaklık değişken olarak seçilmiştir. Bunlardan ilki katalizör (sülfürik asit) miktarıdır. Her bir sıcaklık için selüloza oranla % 1 ile % 10 arasında değişen miktarlarda (0,1; 0,25; 0,50 ve 1,00 ml) olacak şekilde katalizör katılmış, selüloz asetat sentezleri gerçekleştirilmiş ve sentezlenen selüloz asetat örneklerinin özellikleri incelenmiştir.

20°C sıcaklıkta gerçekleştirilen asetilasyon reaksiyonunda; kullanılan katalizör miktarı ile alkali-asit titrasyonu yöntemiyle elde edilen, selüloz birimlerinin taşıdığı ortalama bağlı asetik asit miktarı arasındaki ilişki Şekil 35’te bir grafik ile gösterilmiştir.



Şekil 35. 20°C sıcaklıkta gerçekleştirilen asetilasyon reaksiyonunda kullanılan katalizör miktarı ile selüloz zincirine bağlanmış olan ortalama bağlı asetik asit miktarı arasındaki ilişki

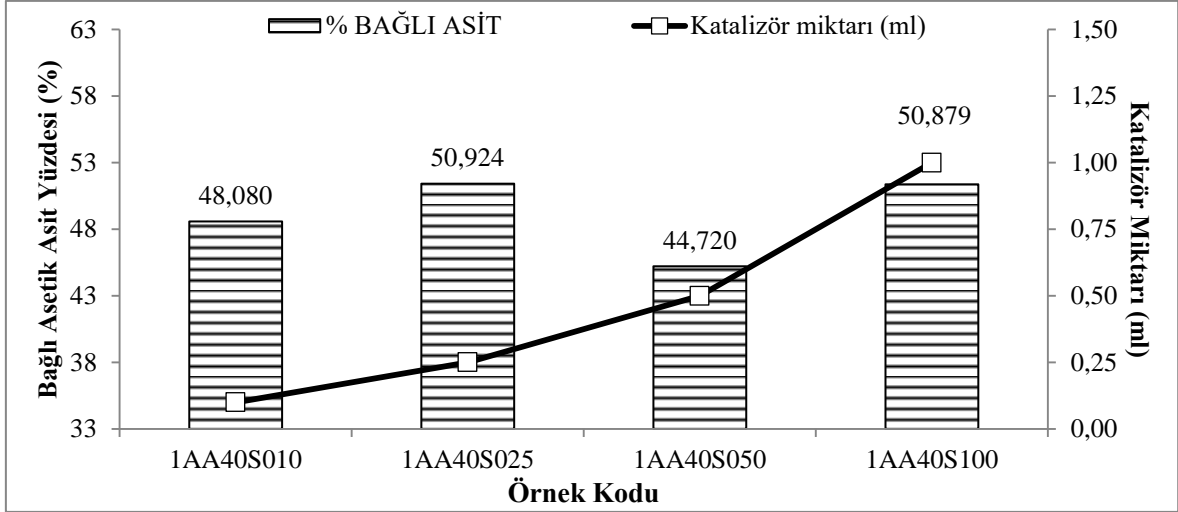
Kullanılan katalizör miktarının artmasıyla selüloz zincirine bağlanan asetik asit miktarında bir artış meydana gelmiştir. Katalizör miktarının en düşük olduğu 1AA20S010 kodlu (% 1 oranında katalizör kullanılan) örnekte bağlı asetik asit miktarı % 41,450 iken, katalizör miktarının en yüksek seviyeye çıktığı 1AA20S100 kodlu (% 10 oranında katalizör kullanılan) örnekte bağlı asetik asit miktarı % 54,886 olarak tespit edilmiştir. Grafikte düzenli bir artışın tespit edilememesinin sebebi Asetik asit sentez yönteminin heterojen asetilasyon sistemleri sınıfına dâhil olmasıdır. Heterojen asetilasyon sistemlerinde reaksiyonlar (asetilasyon, deasetilasyon ve hidroliz) belirli bir düzen dâhilinde meydana gelmemektedir. Ayrıca reaksiyonların kapalı bir ortamda veya gaz atmosferinde

yapılmaması sebebiyle ortam atmosferinde bulunan nemin su kaynağı olarak deasetilasyon reaksiyonlarında rol aldığı düşünülmektedir.

Katalizör miktarı arttırıldığında, katalizör miktarı daha az olan sistemlere göre reaksiyon ortamında selülozun asetillendiğini gösteren çözünme hızının da arttığı tespit edilmiştir. Ancak bu tez çalışması kapsamında çözünme hızının belirlenmesi ve üzerine özel bir çalışma yapılmamıştır. Şekil 34'te 60 dakika içerisinde selülozun birkaç parçacık dışında neredeyse tamamı çözünmüş durumda iken, katalizör miktarı arttırıldığında reaksiyonun ilk birkaç dakikasında dahi reaksiyon ortamında çözünmeyen madde kalmamıştır

Literatürde selülozun sülfürik asit katalizörlüğünde asetilasyonu ve deasetilasyonu üzerine yapılmış çalışmalar bulunmaktadır. Bunlardan biri de Hiller (1953) tarafından yapılan çalışmadır. Hiller katalizörün reaksiyon hızı üzerindeki farklı etkilerini, selüloz zincirini oluşturan anhidroglukoz birimlerinin sahip olduğu primer ve sekonder hidroksil gruplarının farklı reaktivlikleri ile açıklamıştır. 6 nolu karbon atomuna bağlı primer hidroksil grubu sekonder hidroksillerden daha önce asetillenir. Reaksiyon ortamında su bulunduğu takdirde, katalizörün asetilasyon reaksiyonlarının yanında özellikle primer hidroksil gruplarının bağlı bulunduğu karbon atomlarında deasetilasyonu da tetikleyebileceği ifade edilmektedir. Her bir primer gruba karşılık iki adet sekonder grup bulunması nedeniyle, toplam selülozun üçte ikisinin daha yavaş, üçte birinin ise daha hızlı reaksiyona girme eğilimi mevcuttur.

Bu sistemdeki ikinci değişken ise reaksiyon sıcaklığıdır. Reaksiyon sıcaklığı 20°C'den 40°C'ye çıkarılmış ve aynı katalizör miktarlarında çalışılarak üretilen selüloz asetatların özellikleri belirlenmiştir. 40°C sıcaklıkta gerçekleştirilen sentezlerde katalizörün bağlı asit miktarı üzerine olan etkisi Şekil 36'da grafik şeklinde gösterilmiştir.



Şekil 36. 40°C sıcaklıkta gerçekleştirilen asetilasyon reaksiyonunda kullanılan katalizör miktarı ile selüloz zincirine bağlanmış olan ortalama bağlı asit miktarı arasındaki ilişki

40°C sıcaklıkta katalizör miktarının artmasıyla bağlı asit yüzdelerinde düzenli bir artış tespit edilememiştir, ancak ilk ve son değerler arasındaki farka bakıldığında yaklaşık % 3 civarında bir artış olduğu görülmektedir (Şekil 36). Bu sıcaklıkta katalizördeki artışın bağlı asetik asit miktarı üzerindeki etkisi biraz daha sınırlı kalmıştır. 1AA40S010 kodlu örneğin bağlı asit miktarı % 48,080 iken 1AA40S100 kodlu örneğin bağlı asit miktarı 50,879 olarak tespit edilmiştir. Düzenli bir eğilimin olmamasının sebebi asetik asit yönteminde reaksiyon ortamının heterojen bir yapıya sahip olmasıdır.

20°C sıcaklıkta selülozun çözünme hızı katalizör miktarı daha düşük olan sistemlerde daha düşük, yüksek olan sistemlerde ise daha yüksektir. Ancak 40°C sıcaklıkta asetillenmiş selülozun farklı katalizör oranlarında çözünme hızında bir miktar artış olmasına rağmen nispeten birbirine daha yakın hızlarda çözünmenin gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Selülozun, daha fazla katalizör kullanıldığında daha hızlı çözünmesinin sebebi sülfürik asidin Şekil 3'te gösterilen reaksiyon mekanizması ile açıklanabilir. Yüksek miktarda katalizör kullanıldığında, reaksiyon ortamında daha fazla sülfürik asit bulunduğu için, birim zamanda selüloz üzerine absorbe olan sülfürik asit miktarı artmaktadır. Dolayısıyla üretilen selüloz sülfat miktarı da artmaktadır. Selüloz asetat üretiminde; selülozun önce sülfürik asit ile reaksiyona girerek selüloz sülfatları oluşturduğu daha sonra selüloz sülfat esterlerinin asetillenerek selüloz asetata dönüştüğü teorisi geçerliliğini koruyan teorilerden biridir ve daha önceki bölümlerde ele alınmıştır. Birim zamanda daha fazla selüloz sülfat oluşması ancak daha fazla sülfürik asit kullanılmasıyla mümkündür.

Dolayısıyla aynı süre içerisinde daha fazla selüloz asetat oluşması ancak daha fazla katalizör kullanılması ile mümkündür.

Düşük sıcaklık ve düşük katalizör oranı ile gerçekleşen sentezlerde farklı SD değerlerine ulaşılmakta, farklı molekül ağırlığı dağılımına sahip selüloz asetat molekülleri üretilmektedir. Katalizör miktarının düşük olduğu ortamda selüloz daha yavaş ve çok daha heterojen bir şekilde selüloz asetata dönüşmektedir. Zhang vd. (2013) kullanılan katalizör miktarı arttıkça daha yüksek SD değerlerine sahip selüloz asetat moleküllerine daha kısa sürede ulaşıldığını ve daha yüksek SD değerine sahip moleküllerin çökeltme kademesinde daha kolay çöktürebildiğini ifade etmişlerdir.

Bilindiği üzere selüloz asetatın süstitüsyon derecesi değeri 0 ile 3 rakamları arasında değişebilir. Daha önce yapılan çalışmalara dayanarak, Heinze ve Liebert (2004) SD değeri 0,7 – 1,00 arasında olan ve Gomez – Bujedo vd. (2004) SD değeri 0,5 – 1,00 arasında değişen selüloz asetatları suda çözünebilir selüloz asetatlar olarak isimlendirmiştir. Wheatley (2007) ise, bağlı asetik asit miktarı % 18 – 39 arasında olan (SD 0,56 – 1,75) selüloz asetatları suda çözünür selüloz asetat olarak isimlendirmiştir.

Katalizör miktarının daha düşük olduğu sistemlerde suda çözünebilir selüloz mono asetatların verimi daha yüksektir. Diğer reaksiyon değişkenlerine de bağlı olarak katalizör miktarı daha yüksek olan sistemlerde elde edilen ortalama SD değeri daha yüksektir (Zhang, 2013). Suda çözünebilir yapıdaki mono asetatların oluşumu ve bunların heterojen reaksiyon ortamından dolayı farklı miktarlarda meydana gelmesi süstitüsyon derecesi değerlerinde meydana gelen düzensizliklerin sebeplerinden biridir.

Ancak katalizör miktarı düşük olan sistemlerde selüloz asetatın temel zinciri olan selüloz zinciri daha az deformasyona uğradığı durumu da göz önünde bulundurulmalıdır. Kullanılan katalizör miktarı arttıkça selüloz zinciri üzerinde meydana gelen deformasyon miktarının (hidroliz) artması çökeltme işlemi esnasında problemlere yol açmaktadır. Düşük zincir uzunluğuna (molekül ağırlığına) ve yüksek asetil miktarına sahip selüloz asetat zincirlerinin çöktülmesinin zor olması asetilasyon miktarı değerinde düzensizlikler oluşmasının sebeplerinden bir diğeridir.

Fournier Infrared Transform Spektroskopisi (FT-IR) moleküler vibrasyonların ölçülmesi yoluyla fonksiyonel grupların belirlenmesi için oldukça kullanışlı olan analitik bir yöntemdir. Yüksek molar absorplama kapasitesileri ile (ester gruplarının sahip olduğu) karbonil grupları çok düşük konsantrasyonlarda dahi kolayca saptanabilmektedir. Bu yüzden birçok araştırmacının gerek odunun gerekse de selülozun asetilasyonunun

karakterizasyonunda bu yöntemi kullandığı görülmektedir (Hurtubise, 1962; Sassi ve Chanzy, 1995; Klemm vd., 1998; Frisoni vd., 2001; Heinze vd., 2006a; Filho vd., 2008; Çetin vd., 2009; Fan vd., 2009; He vd., 2009; Fan vd., 2010; Jebrane vd., 2011a; Jebrane vd., 2011b; Loo vd., 2012; Popescu vd., 2012).

Klemm vd. (1998)  $1760\text{ cm}^{-1}$  bandında selülozun sahip olduğu asetil veya karboksil grubundan kaynaklanan bir genişleme olduğunu ifade etmektedir. Heinze ve Liebert (2004) yaptıkları çalışmada  $1740 - 1750\text{ cm}^{-1}$  bandında karbonil gruplarından kaynaklanan sinyallerin FTIR spektralarından saptanabileceğini belirtmişlerdir. Heinze vd. (2006c) yaptıkları çalışmada  $1725 - 1730\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında aynı genişlemenin bulunduğunu belirtmişlerdir. Popescu vd. (2012)  $1745\text{ cm}^{-1}$ 'de görüntülenen pikin C=O bağından yani ester grubundan kaynaklandığını ifade etmektedir.  $20$  ve  $40^\circ\text{C}$  sıcaklıkta asetik asit yöntemiyle sentezlenen selüloz asetatların sonuçları Şekil 18'de verilmiştir. Şekil 18'de verilen FTIR sonuçlarına bakıldığında,  $1734$  ve  $1739\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında selüloz zinciri üzerindeki ester grubunu ifade eden pikler görülecektir. Bu piklerden en büyük olanı %10 katalizör kullanılan sistemde elde edilmiştir.

Diğer taraftan aynı kaynaklarda  $3000 - 3600\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında selüloz zinciri üzerindeki OH gruplarını ifade eden piklerin bulunduğu belirtilmektedir. 1AA20S100 kodlu örneğe ait FTIR sonuçlarının da bulunduğu Şekil 18'den de görülebileceği üzere asetil grubunu ifade eden pik en yüksek değerine çıktığında,  $2700 - 3600\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında elde edilen pikler en düşük seviyelerine ulaşmıştır.  $2700 - 3600\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde hidrojen bağlarının güçlü genişleme absorpsiyonları ve önemli C - H bağı genişlemesi absorpsiyonları görülmektedir. Spektrumun hidroksil bağı genişlemesi bölgesi hidrojen bağı kaynaklı titreşim görüntülerinin açıklanabilmesi için özellikle önemlidir. Çünkü her bir hidroksil grubu yalnızca belirli bir frekansta tek genişleme bandı verir. Ancak bunun gerçekleştirilebilmesi için bu aralığın özel olarak çalışılması gerekmektedir. Bu bant hidrojen bağının sağlamlığının artması ile küçülmektedir.

Ökalyptus çözünür hamurunun IR spektrasında (Şekil 16)  $3400 - 3250\text{ cm}^{-1}$  civarında maksimum değerlerine ulaşan genişlemiş pikler bulunmaktadır. Bu pikler selülozun yapısında bulunan molekül içi ve moleküller arasında meydana gelen hidrojen bağlarının genişlemesi sonucunda meydana geldiği bilinmektedir ve bu OH bağının genişleme bandının yoğunluğu veya büyüklükleri selülozun asetillenme derecesi arttıkça azalmaktadır

Asetillenmiş ve asetillenmemiş çözünür hamuların FT-IR spektraları birçok açıdan oldukça büyük farklar göstermektedir. Asetik asit yöntemiyle asetillendirilmiş tüm çözünür



hamurlarda asetil grubunun karakteristik özelliği olarak kabul edilen ve C=O bağımlı sembolize eden bir pik  $1734 - 1739 \text{ cm}^{-1}$  aralığında görünmektedir (Şekil 18 ve Şekil 19). Selüloz asetatın sahip olduğu ortalama asetil grubu miktarı (veya bağlı asetik asit miktarı) arttıkça bu pikin daha büyük hale geldiği diğer taraftan OH gruplarının sebep olduğu bağ yoğunluğunda bir azalma olduğu görülmektedir. Özellikle reaksiyon sıcaklığının  $20^\circ\text{C}$ 'den  $40^\circ\text{C}$ 'ye çıkarıldığı örnek grubunda piklerin daha düzenli olduğu görülmektedir.

Zhang vd. (2013) yaptıkları çalışmada pirinç sapı liflerinden değirmende öğütülerek elde edilen ve 40 meshlik elek üzerinde kalan kısmını (10 gr) sülfürik asit katalizörlüğünde (% 4 – 10) geleneksel asetik asit yöntemiyle  $60^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 2 saat süreyle asetillendirmişlerdir.  $1750 \text{ cm}^{-1}$  bandında tüm örneklerin asetillendiğini gösteren FTIR spektraları sonucuna dayanarak katalizör miktar arttıkça asetil miktarının düzenli bir şekilde arttığını tespit etmişlerdir.

Loo vd. (2012) yaptıkları çalışmada klasik asetik asit asetilasyon yönteminde (% 10) sülfürik asit katalizörlüğünde çözünür hamur (DP), ağartılmamış oluklu mukavva atığı (CPD), asit ile işlem görmüş (ACPD) ve alkali oksijen ağartması uygulanmış oluklu mukavva atıklarının (OCPD) asetilasyonunu gerçekleştirmişlerdir.  $1755,19 \text{ cm}^{-1}$  bandında tüm örneklerin asetillendiğini gösteren FTIR spektraları sonucuna dayanarak asetilasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini belirlemişlerdir. DP örneğinin SD değerini 2,15; CPD örneğinin SD değerini 1,94; ACPD örneğinin SD değerini 2,16 ve OCPD örneğinin D değerini ise 2,19 olarak tespit etmişlerdir.

Meireles vd. (2010) yaptıkları çalışmada ağartılmış atık gazete kağıdı (NP) ve mango meyvesinin çekirdeğinden (MS) elde edilen liflerin klasik asetik asit yöntemiyle (% 16) sülfürik asit katalizörlüğünde asetilasyonu üzerine çalışmışlar ve D değerlerini MS için 2,65 ve NP için 2,67 olarak tespit etmişlerdir. FTIR spektralarında  $1750 \text{ cm}^{-1}$  bandında yer alan pik ile selülozun başarılı bir şekilde asetillendiğini kanıtlamışlardır. Toplam asetilasyon süresi 15 saat olan çalışmalarında katalizör miktarındaki değişimlerin etkileri üzerine çalışmamışlardır.

Cerqueira vd. (2009) yaptıkları çalışmada şeker kamışı liflerinin asetilasyonu üzerine çalışmışlardır. Modifiye edilmiş asetik asit asetilasyon sisteminde 1 gr selüloz için 0,08 ml (% 8) sülfürik asit kullanmışlar ve asit baz titrasyonu ile ulaştıkları asetil miktarı 58,178 ve 61,791 olarak belirlenmiştir. Kullandıkları sistem modifikasyona uğratıldığı için karşılaştırma yapmak zor olmaktadır.

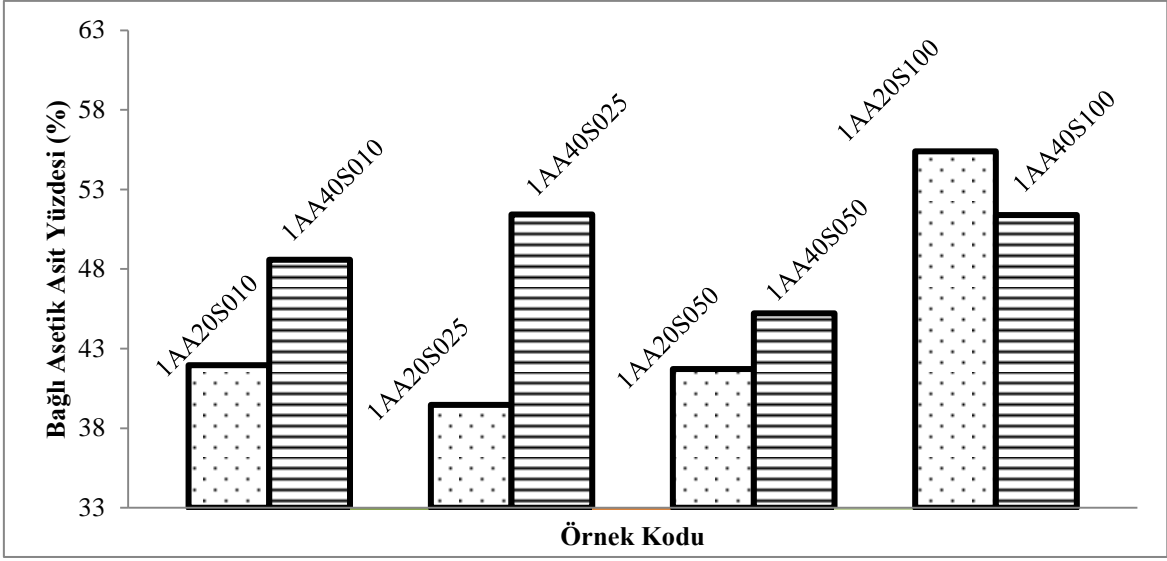
Fan vd. (2009) yaptıkları çalışmada rami bitkisinin liflerini klasik asetik asit yöntemiyle (% 0,8) sülfürik asit katalizörlüğünde asetilasyona uğratmışlardır. Elde ettikleri selüloz asetatın SD değerini 2,81 ve 2,92 olarak bulmuşlardır.

Shaikh vd. (2009) yaptıkları çalışmada şeker kamışı artıklarından elde ettikleri selülozu klasik asetik asit yöntemiyle sülfürik asit katalizörlüğünde asetillendirmişlerdir. Değişken olarak reaksiyon süresinin seçildiği çalışmada 6 saatlik reaksiyon süresinin sonunda SD'yi 3 olarak bulmuşlardır. 4 saatin sonunda tespit ettikleri SD 2,6'dır.

Barkalow vd. (1989) yaptıkları çalışmada mekanik odun hamurunu (% 1,5; 3,0 ve 6,0 oranlarında) sülfürik asit katalizörlüğünde asetik asit yöntemiyle asetillendirmişlerdir. Katalizör miktarı % 1,5'tan % 6'ya çıkarıldığında bağlı asetik asit içeriği de 53,15'den 62,00'a yükselmiştir.

Asetik asit yöntemiyle selüloz asetat üretiminde seçilen diğer bir değişken de reaksiyon sıcaklığıdır. Önceki başlık içerisinde katalizör etkisiyle beraber kısmen de olsa reaksiyon sıcaklığının etkilerine değinilmiştir. Şekil 37'de asetik asit yöntemiyle selüloz asetat üretiminde reaksiyon sıcaklığının bağlı asetik asit miktarı üzerine etkisi gösterilmiştir.

Asit-alkali titrasyonu verilerine göre elde edilen Şekil 37'den de görülebileceği üzere, katalizör miktarının 1,00 ml (% 10) olduğu örnek grubu hariç, sıcaklık artışı bağlı asetik asit miktarının artmasına sebep olmuştur. Sıcaklık artışının son grupta olumsuz etki etmesinin nedeni daha yüksek sıcaklık ve yüksek katalizör miktarlarında, asetilasyon, deasetilasyon ve hidroliz gibi asetilasyon ortamında görülen reaksiyonların daha şiddetli bir şekilde cereyan etmesidir.



Şekil 37. Asetik Asit yönteminde aynı katalizör miktarında sentezlenen selüloz asetat örneklerinin bağlı asetik asit yüzdelerine sıcaklığın etkisi

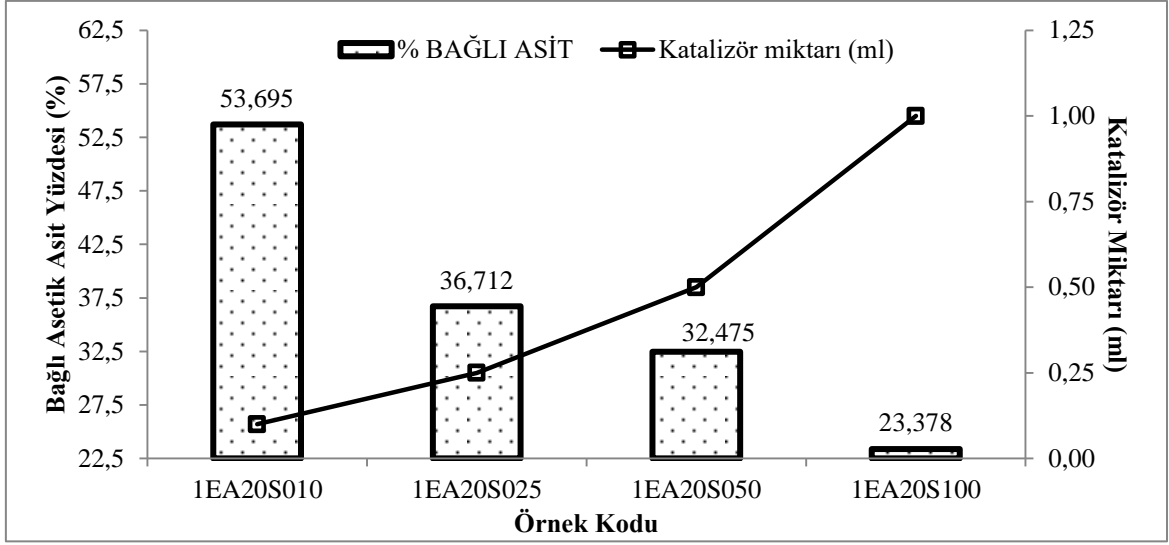
Zhang vd. (2013) yaptıkları çalışmada asetik asit yöntemiyle selüloz asetat üretiminde reaksiyon sıcaklığının bağlı asetik asit miktarı üzerine etkilerini de incelemiştir. Yaptıkları çalışmada 35, 50, 60 ve 70°C gibi 4 farklı sıcaklıkta çalışmışlardır. 35°C'den 60°C'ye doğru gidildikçe reaksiyon sıcaklığının artırılmasının ortalama molekül ağırlığı ve ortalama sübstitüsyon derecesi üzerinde önce olumlu etkisi olduğunu, ancak 60°C değerinden sonra gerçekleştirilen sıcaklık artışının hem bağlı asetil miktarı, hem de ortalama molekül ağırlığı değeri üzerinde olumsuz etki ettiğini ortaya koymuşlardır. 70°C'nin altındaki sıcaklıklarda, hem molekül ağırlığı değerlerinde hem de sübstitüsyon derecesi değerlerinin artmasını, sıcaklığın artmasıyla selülozun reaksiyona girebilme yeteneğinin artması ile açıklamışlardır. Selülozun amorf bölgesindeki tüm OH gruplarının reaksiyona girdiği ve 60°C sıcaklıkta reaksiyonun dengeye ulaştığını, bu yüzden bu değer üzerindeki artışlarda selülozun degrade (hidrolize) olarak suda çözünebilen küçük moleküllere indirgenediğini ifade etmişlerdir.

#### 4.2.1.2. Etil Asetat Yönteminde Sentezlenen Örneklerin Bağlı Asetik Asit İçeriklerine Ait Bulgular

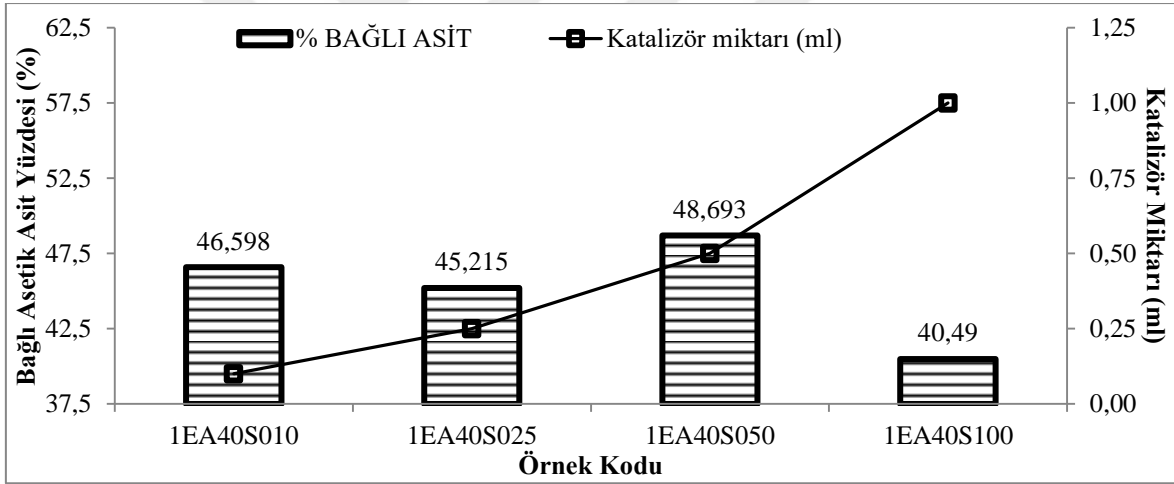
Selüloz asetatın çözünmesinde etil asetatın, asetik aside göre daha iyi bir çözücü olduğu bilinmektedir ve etil asetatın selüloz asetatın sentezinde çözücü olarak kullanılmasına ilişkin daha önce yapılmış bir çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır. Bu durum yöntemin literatür ile kıyaslanabilmesi açısından sorun teşkil etmiştir, ancak sonuçların farklı yöntemlerle karşılaştırması yapılabilir. Etil asetat yöntemi de, tıpkı asetik asit yöntemi gibi reaksiyon ortamında selülozun çözünmeden asetilasyon aşamasına geçilmesi sebebiyle heterojen sentez sistemleri arasında değerlendirilmelidir.

Asetik asit yöntemiyle elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda etil asetat yönteminin genel itibarıyla daha farklı çalıştığı söylenebilir. 20°C sıcaklıkta asetik asit yöntemiyle sentezlenen örneklerde asetil grubu miktarı katalizör miktarının artması ile artış eğilimi gösterirken, aynı sıcaklıkta etil asetat yöntemiyle sentezlenen örneklerde tersine bir eğilim olduğu tespit edilmiştir (Şekil 38). Esasında katalizör miktarının en düşük (%1) olduğu sistemde % 53,695 bağlı asetik asit içeriğine ulaşılmış olması (aynı şartlardaki asetik asit yöntemiyle yapılan sentezde % 41,450 değerine ulaşılmıştır) oldukça değerli bir sonuçtur. Çünkü düşük katalizör miktarı ve düşük sıcaklık şartlarında, asetik asit yönteminde böyle bir sonuç elde edilememiştir. Yüksek bağlı asetik asit miktarına daha ılımlı şartlarda ulaşılması, gerek enerjinin ve gerekse de kaynakların etkin olarak kullanılması gibi bir takım avantajları da beraberinde getirmektedir.

Şekil 39'da 40°C sıcaklıkta etil asetat ortamında sentezlenen selüloz asetatların kullanılan katalizör miktarı karşısındaki bağlı asit yüzdelerinin değişimini gösteren grafik verilmiştir. Bu yöntemle yapılan sentez çalışmalarından edinilen gözlemler sonucunda, 40°C sıcaklıkta katalizör miktarındaki artışın selülozun reaksiyon ortamındaki çözünme (asetillenme) hızına daha az etki ettiği tespit edilmiştir. Dolayısıyla başlangıçta katalizör miktarının 0,1 ml'den 0,5 ml'ye doğru artmasıyla asetil grubu miktarı üzerine olan etkisinin sınırlı kaldığı görülmektedir ancak maksimum katalizör düzeyine (1,00 ml) ulaşıldığında bağlı asit miktarı % 46,598'den 40,490'a kadar gerilemiştir. Daha öncede belirtildiği üzere Etil asetat yönteminin de reaksiyon ortamı heterojen bir yapıya sahiptir, bu nedenle de sonuçların düzenli bir eğilim göstermesi beklenmemelidir.

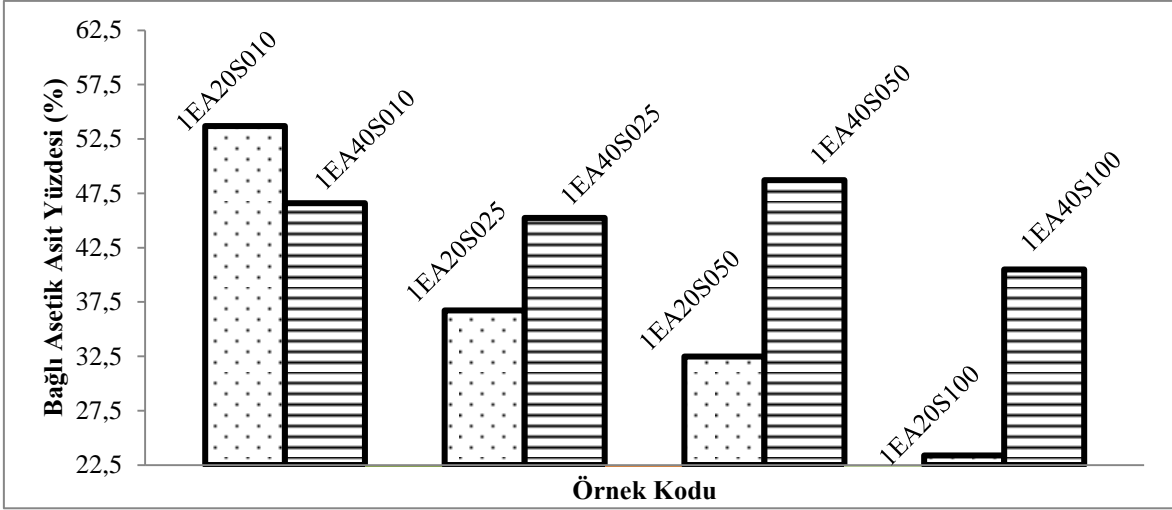


Şekil 38. Etil asetat yöntemiyle 20°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetatların kullanılan katalizör miktarı karşısındaki bağlı asit yüzdelerinin değişim grafiği



Şekil 39. Etil asetat yöntemiyle 40°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetat örneklerinin bağlı asit yüzdelerinin katalizör miktarının artmasıyla gösterdiği değişim

Etil asetat yöntemiyle sentezlenen örneklerin, sabit katalizör miktarında, sıcaklık artışının asetil yüzdesi üzerine olan etkisi Şekil 40'ta gösterilmiştir. Sıcaklık artışının yüksek katalizör oranlarında olumlu, % 1 katalizör kullanıldığı sistemde ise olumsuz etki ettiği görülmektedir. Ayrıca bu yöntemle en yüksek değer 1EA20S010, yani 20°C sıcaklıkta %1 katalizör kullanılan sistemde elde edilmiştir.



Şekil 40. Etil asetat yöntemiyle sentezlenen örneklerin sıcaklık değişimi ile aynı katalizör miktarındaki asetil yüzdelerinin değişimleri

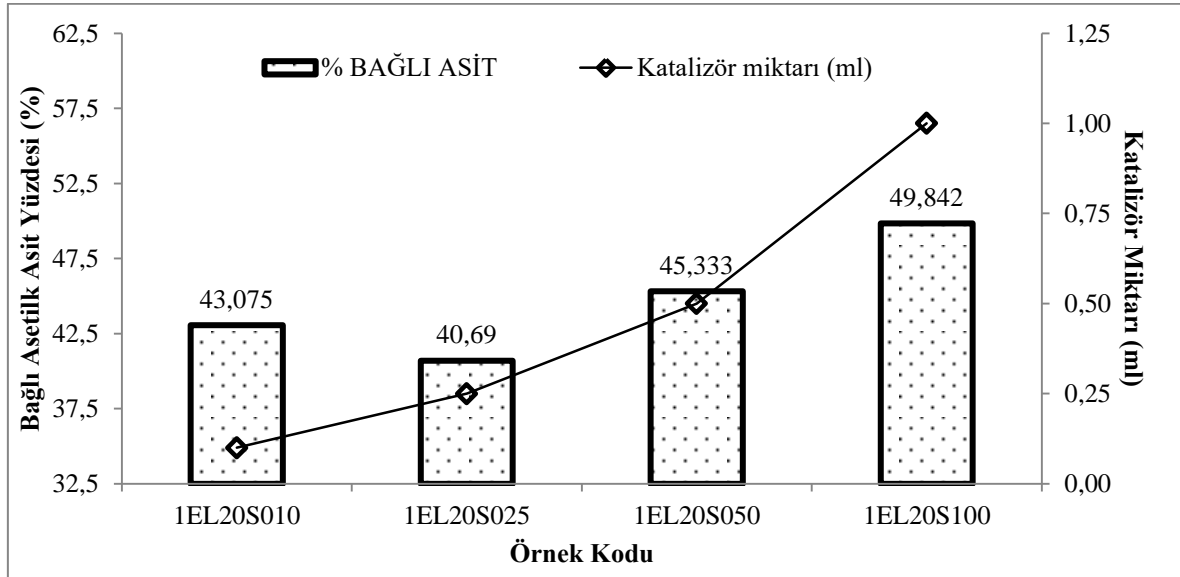
Bu proje kapsamında geliştirilen Etil asetat yöntemiyle Asetik asit yöntemine göre daha düşük sıcaklıkta ve daha az katalizör kullanarak daha yüksek asetil miktarına çıkmak mümkün olmuştur. Ayrıca etil asetatın suyla karışmayan yapısı nedeniyle herhangi bir işlem uygulamadan birbirinden ayrılması mümkündür. Sıvı-sıvı karışımında elde edilen faz ayrımı sayesinde etil asetatın, asetik aside göre daha kolay ve basit bir şekilde geri kazanılır olması sistem açısından çok önemli bir avantaj getirmektedir. Bilindiği üzere asetik asit ile su birbirine karışabilir niteliktedir.

Şekil 20 ve 21'deki FTIR sonuçlarına bakıldığında, yeni geliştirilen bu sistem sayesinde asetilasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği ve alkali-asit titrasyonuna benzer şekilde örneğin SD değeri değiştikçe  $1700 - 1750 \text{ cm}^{-1}$  aralığında elde edilen pikin büyüklüğünün değiştiği ve bu yöntemdeki örnekler içerisinde IEA20S010 kodlu örneğin en büyük pik değerine sahip olduğu görülmektedir. Yine benzer şekilde selüloz zinciri üzerindeki -OH gruplarına ilişkin bilgi veren  $3600 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  aralığındaki vibrasyonların yoğunluğunun asetil gruplarından kaynaklanan pikin yoğunluğunun artması ile birlikte azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlarla birlikte yeni geliştirilen Etil asetat yöntemiyle birlikte selüloz asetat ürünlerinin sentezlendiği doğrulanmaktadır.  $20^\circ\text{C}$  reaksiyon sıcaklığında sentezlenen ürünlerin alınan FTIR spektralarında  $1739 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik yoğunluğu, analiz edilen örneğin asit-alkali titrasyonu ile elde edilen SD değeri azaldıkça azaldığı görülmektedir. Her iki grupta da elde edilen FTIR spektraları ile SD sonuçları birbirine uyum göstermektedir.  $40^\circ\text{C}$  reaksiyon sıcaklığında sentezlenen ürünlerin SD

değerleri de titrasyon yöntemiyle elde edilen sonuçlarla uyumludur ve bu sıcaklık grubunda kullanılan katalizör miktarının SD değeri üzerine önemli bir etkisi bulunmamaktadır. Ancak kullanılan katalizör miktarının % 10 değerine artmasının SD değeri üzerine olumsuz bir etkisinin olduğu açıkça görülmektedir.

#### 4.2.1.3. Etil Laktat Yönteminde Sentezlenen Örneklerin Bağlı Asetil Asit İçeriklerine Ait Bulgular

Etil laktatta selüloz asetatı çözme yeteneği olan çözücülerden biridir ve çevreye daha uyumlu olması nedeniyle etil asetata ikame olan çözücülerden biri olarak kullanılması tavsiye edilmektedir. Buradan yola çıkarak geliştirilen diğer bir yöntemde de çözücü olarak etil laktatın kullanılması nedeniyle Etil laktat yöntemi adı verilmiştir. Etil laktat yönteminde selüloz etil laktat – sülfürik asit karışımı içerisinde karıştırıldıktan sonra, reaksiyon ortamına asetik anhidrit ilave edilmiştir. Bu sistemde de reaksiyon değişkenleri olarak sıcaklık ve katalizör miktarı seçilmiştir. Asetilasyon reaksiyonu başlamadan önce selülozun reaksiyon ortamında çözünmemiş olması nedeniyle bu yeni asetilasyon yöntemi de heterojen asetilasyon sınıfına dâhildir.

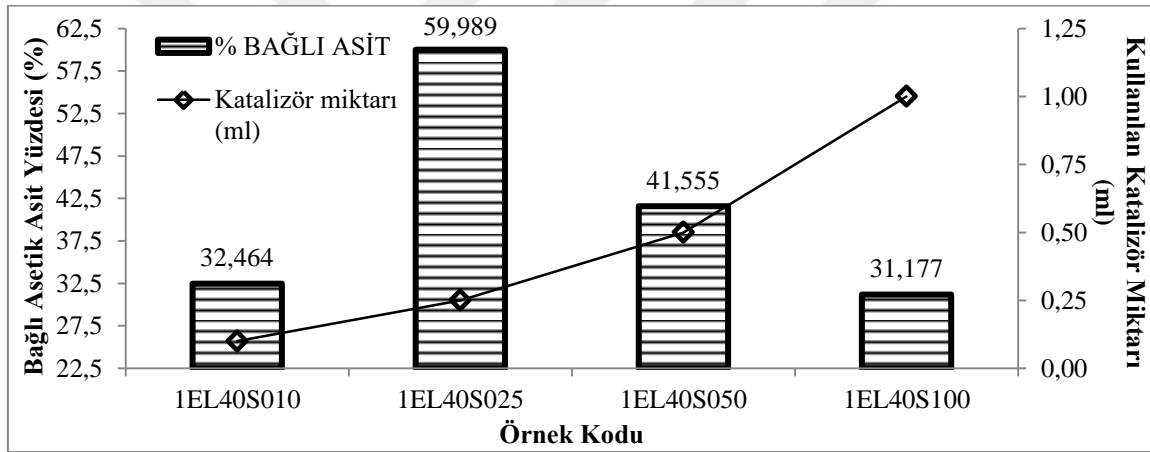


Şekil 41. 20°C sıcaklıkta Etil Laktat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerinde katalizör miktarına bağlı olarak asetik asit miktarında meydana gelen değişim

20°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetat örneklerinin bağlı asetik asit yüzdelerinin katalizör miktarına göre değişimleri Şekil 41'de bir grafik ile özetlenmiştir. Heterojen

reaksiyon ortamı nedeniyle bağı asetik asit miktarında düzenli bir değişim gözlemlenmemiştir. Tespit edilen ortalama SD değerleri arasında oldukça az bir fark olduğu ve elde edilen değerlerin % 40-50 bandında değiştikleri belirlenmiştir. Düşük reaksiyon sıcaklığında bağı asetik asit miktarının, kullanılan katalizör miktarının artması ile arttığı görülmektedir.

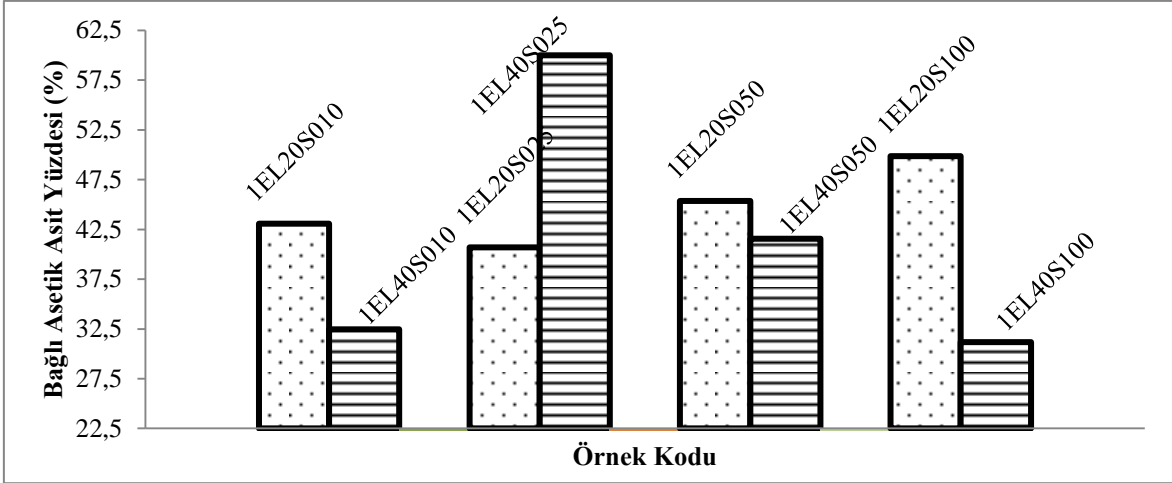
Şekil 42’de 40°C sıcaklıkta katalizör miktarındaki değişimin bağı asetik asit miktarı üzerindeki etkisi görülmektedir. Katalizör miktarındaki değişimin bağı asetik asit miktarı üzerinde düzenli bir etkisi yoktur ancak % 2,5 oranında sülfürik asit kullanıldığı sistemde (1EL40S025) en yüksek bağı asetik asit miktarına ulaşıldığı tespit edilmiştir. Kullanılan sülfürik asit miktarının % 2,5’ten daha yükseğe çıkarılmasının sistem üzerinde olumsuz bir şekilde etki ettiği ve asetil gruplarının hidrolize olduğu belirlenmiştir.



Şekil 42. 40°C sıcaklıkta Etil Laktat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerinde kullanılan katalizör miktarına bağıli olarak asetik asit miktarında meydana gelen değişim

Şekil 43’te aynı katalizör miktarı ve farklı sıcaklık koşullarında Etil laktat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerinin bağıli asetik asit yüzdeleri değerleri verilmiştir. % 2,5 oranında katalizör kullanılan sistem haricinde diğer sistemlerde katalizör miktarındaki artışın bağıli asetik asit miktarı üzerindeki etkisi olumsuz olmuştur.





Şekil 43. Aynı miktarda katalizör kullanılarak farklı sıcaklıklarda Etil Laktat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimleri grafiği

Benzer sistemler arasında en yüksek bağlı asetik asit miktarı ve SD değerine yeni geliştirilen Etil laktat sistemiyle ulaşılmıştır ve yeni geliştirilen bu sistem sayesinde düşük sıcaklıklarda benzer özelliklere sahip bir ürün üretmenin mümkün olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklığın yükseltilmesi ile sistemde meydana gelen olası yan reaksiyonların miktarı artmıştır, bu sebeple düşük sıcaklıklarda bu sistem ile çalışılması uygun görülmektedir.

Şekil 22’de verilen FTIR spektrasına bakıldığında doğal selülozda geniş bir bant şeklinde olan  $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde, selüloz zincirindeki OH gruplarının sebep olduğu vibrasyonların oldukça azaldığı görülmektedir. Ester grubunu işaret eden  $1739 \text{ cm}^{-1}$  bandında görülen pikler esterleştirme reaksiyonlarının başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

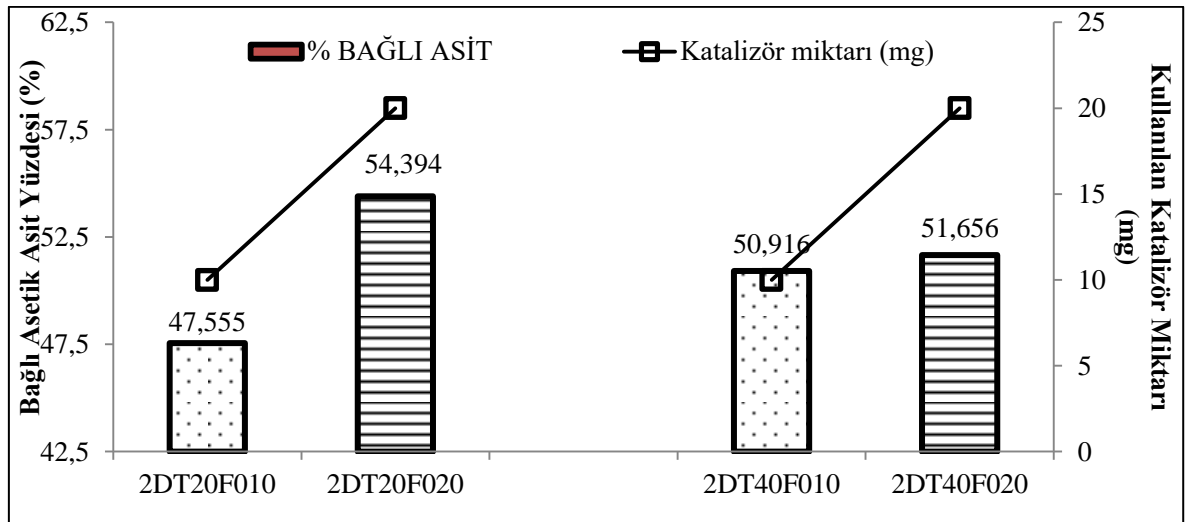
Şekil 23’te Etil laktat yöntemiyle  $40^\circ\text{C}$  sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetat örneklerinin FTIR spektralarına bakıldığı zaman, OH gruplarının yer aldığı  $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  bandında 1EL40S100 kodlu örnek dışında bir artış gözlemlenmemiştir. Söz konusu örnek üzerinde yapılan alkali-asit titrasyonu sonuçlarına göre örneğin bağlı asetik asit miktarı oldukça düşük olmasından dolayı OH gruplarını simgeleyen bölgede seçilebilir nitelikte bir genişleme olduğu tespit edilmiştir. Bu grupta yer alan tüm örneklerde asetil gruplarını simgeleyen bir pikin  $1739 \text{ cm}^{-1}$  bandında olduğu belirlenmiştir.

#### 4.2.1.4. DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Sentezlenen Örneklerin Bağlı Asetik Asit İçeriklerine Ait Bulgular

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan tek homojen sistem olan bu sistemde, selüloz asetilasyon reaksiyonu öncesinde DMSO/TBAF karışımı içerisinde tamamen çözününceye kadar bekletilmiştir. Çözünmenin ardından reaksiyon ortamına katalizör (fosfat karışımı veya potasyum karbonat) ve kullanılan diğer sistemlerden farklı olarak, asetik anhidrit yerine asetil donörü olan vinil asetat ilave edilmiştir. Reaksiyon süresi 70 saat ve reaksiyon sıcaklıkları ise 20 ve 40°C olarak seçilmiştir.

Literatüre bakıldığında benzer sistemlerin daha önceden farklı araştırmacılar tarafından kullanıldığı görülebilir. Yapılan çalışmanın literatürden temel farkı, kullanılan katalizör sisteminin değiştirilmiş olmasıdır. Potasyum karbonat; odunun asetilasyonu (Dicke, 2004; Jebrane ve Sebe, 2007 ve Çetin vd., 2011) ve nişastanın asetilasyonu (Morman ve Al-Higari, 2004) işleminde vinil asetat ile beraber katalizör olarak birçok araştırmacı tarafından kullanılmıştır, ancak daha önce DMSO/TBAF çözücü sisteminde selülozun asetilasyonu maksadıyla kullanılmamıştır.

Ayrıca daha önce selülozun asetilasyonu için Heinze vd. (2000) tarafından kullanılan fosfat tuz karışımının karşılaştırma yapabilmek maksadıyla, farklı sıcaklık ve farklı katalizör miktarındaki davranışları incelenmemiştir.

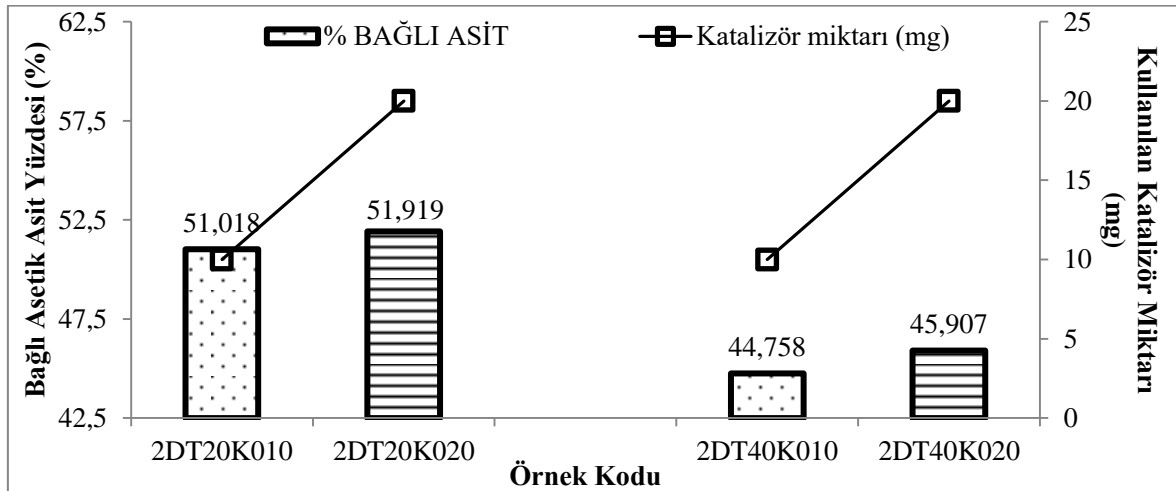


Şekil 44. DMSO/TBAF sisteminde fosfat tuz karışımı katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların bağlı asetik asit miktarındaki değişim

Bağlı asetik asit yüzdesi sonuçlarına göre: katalizör (fosfat karışımı) miktarındaki artışın bağlı asetik asit yüzdesi üzerinde düzenli bir etkisinin olduğu Şekil 44'te görülmektedir. Şekil 44'te grafiğin sol tarafında 20°C sıcaklıkta sentezlenen örneklere ait bulgular yer almaktadır. Sol taraftaki sütunlarda katalizör miktarındaki artışın selülozun bağlı asetik asit yüzdesi üzerine olumlu etki ettiği görülmektedir. 2DT20F010 kodlu örneğin bağlı asetik asit yüzdesi % 47,555 iken, katalizör miktarının arttırıldığı 2DT20F020 kodlu örneğin bağlı asetik asit yüzdesi % 54,394 olarak tespit edilmiştir.

Şekil 44'te sağ tarafta ise reaksiyon sıcaklığının 20°C'den 40°C'ye çıkarıldığı örnekler yer almaktadır. Düşük sıcaklığa benzer şekilde, katalizör miktarı arttırıldığında selülozun bağlı asetik asit içeriğinde bir artış olduğu tespit edilmiştir. 2DT40F010 kodlu örneğin bağlı asetik asit yüzdesi % 50,916 iken, 2DT40F020 kodlu örneğin bağlı asetik asit yüzdesi % 51,656 olarak tespit edilmiştir. Her iki karşılaştırmada da homojen sistemde yapılan asetilasyonun en büyük avantajı göze çarpmaktadır. Elde edilen veriler önceki sistemlere göre daha düzenli bir şekilde değişmektedir.

0,1 gr fosfat tuz karışımı kullanılan örnekler karşılaştırıldığında, sıcaklık artışının bağlı asetik asit yüzdesi üzerine olumlu bir etkisinin olduğu görülürken; 0,2 gr fosfat tuz karışımının katalizör olarak kullanıldığı sentezlere ait örneklerde ise durumun tersine döndüğü görülmüştür. Bunun sebebi sıcaklık ve katalizör miktarındaki artışın, asetilasyon reaksiyonları kadar deasetilasyon reaksiyonlarını da arttırması olarak gösterilebilir.



Şekil 45. DMSO/TBAF çözücü sisteminde potasyum karbonat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinin bağlı asit yüzdelerindeki değişim.

İkinci katalizör grubuna ait çalışmaların yer aldığı Şekil 45'te; DMSO/TBAF çözücü sisteminde asetil ajanı olarak vinil asetat ile birlikte potasyum karbonat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların asetil yüzdelerinin sıcaklık ve katalizör miktarına bağlı olarak değişimleri grafik halinde verilmiştir. Aynı sistemde farklı bir katalizör ile gerçekleştirilen bir önceki sentez sistemine ait yorumlarda da bahsedildiği üzere katalizör miktarı arttıkça düzenli bir gelişim gözlemlenebilmiştir. Her iki sıcaklıkta da katalizör miktarı artırılınca asetil miktarı artmıştır. Şekil 45'te sol tarafta 20°C sıcaklıkta gerçekleştirilen asetilasyon reaksiyonu sonucunda potasyum karbonat katalizörünün bağlı asetik asit yüzdesi üzerine olan etkisi gösterilirken, sağ tarafta ise 40°C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonda aynı katalizörün etkileri gösterilmiştir.

20°C sıcaklıkta gerçekleştirilen sentezlerde katalizör miktarı arttıkça bir miktar artış gözlemlenmiştir. Ancak 20 mg fosfat tuz karışımının kullanıldığı sisteme göre ulaşılan bağlı asetik asit yüzdesi potasyum karbonat katalizörü için daha düşüktür. İkinci grup kendi içerisinde değerlendirildiğinde, 2DT40K010 kodlu örneğin bağlı asetik asit miktarının grup içerisindeki en düşük değer olduğu görülmektedir.

Şekil 24'te DMSO/TBAF çözücü sisteminde vinil asetat kullanılarak fosfat tuz karışımı katalizörlüğünde sentezlenen örneklerin FTIR spektralarına bakıldığında OH gruplarına ait bantların neredeyse yok olduğu ve doğal selülozda bulunmayan asetil gruplarını karakterize eden 1760 – 1725 cm<sup>-1</sup> bandının, tam değer olarak 1739 cm<sup>-1</sup>, ortaya çıktığı görülmektedir.

Şekil 25'te yer alan DMSO/TBAF çözücü sisteminde vinil asetat ile potasyum karbonat katalizörlüğünde sentezlenen örneklerin FTIR spektralarında selüloz zincirlerinin OH gruplarının büyük oranda kaybolduğu bunlar yerine de asetil gruplarını simgeleyen C=O bandı genişlemesine ait piklerin bulunduğu görülmektedir. Doğal selülozda 3600 – 3200 cm<sup>-1</sup> aralığında –OH gruplarını gösteren O-H bağı bandı yer almaktadır.

Heinze vd. (2000) yaptıkları çalışmada Avicel, ladin sülfite hamuru ve linter selülozunu DMSO/TBAF çözücü sisteminde çözdükten sonra, 40°C sıcaklık ve 70 saat süreyle, vinil asetat ile fosfat tuz karışımı (20 mg) katalizörlüğünde asetillendirmiş ve asetik anhidrit için SD değerini 0,83 olduğunu ve vinil asetat için ise 0,63 (% 20,057) – 2,72 (% 59,079) aralığında değiştiğini belirlemişlerdir. Katalizör miktarı ve sıcaklık değişken olarak seçilmemiştir. Söz konusu çalışmada tek sıcaklık ve tek katalizör miktarı çalışılmıştır. Asetil kaynağı olarak kullanılan vinil asetatın mol oranının artması ile SD değerinin arttığını tespit etmişlerdir.

Ciaccio vd. (2003) yaptıkları çalışmada alkali ile muamele edilmiş ve edilmemiş sisal selülozunu DMSO/TBAF sisteminde çözdükten sonra 60°C sıcaklık ve ve 3 saat süreyle asetik anhidrit ile katalizör olmadan reaksiyona sokmuş ve üretilen selüloz asetatların SD değerinin 0,30 – 1,29 aralığında değiştiğini tespit etmişlerdir. DMSO/TBAF sisteminde kullanılan TBAF miktarı azaldıkça SD değerinin arttığını belirlemişlerdir.

Ass vd. (2004) yaptıkları çalışmada pamuk linterini DMSO/TBAF çözücü sisteminde çözmüş ve vinil asetat ile 60, 100 veya 130°C sıcaklıkta ve 1,5 – 3,0 – 14 ve 24 saatlik reaksiyon süresi değişkenlerinde, farklı mol oranlarındaki asetik anhidrit ile katalizör olmadan reaksiyona sokmuşlardır. Üretilen selüloz asetatların SD değerlerinin 0,43 – 2,77 arasında değiştiklerini bulmuşlardır. Kullanılan asetik anhidritin mol oranının veya reaksiyon süresinin artmasının SD değeri üzerinde etkili olduğunu, sıcaklığın artmasının ise doğrusal bir etkisi olmadığını tespit etmişlerdir.

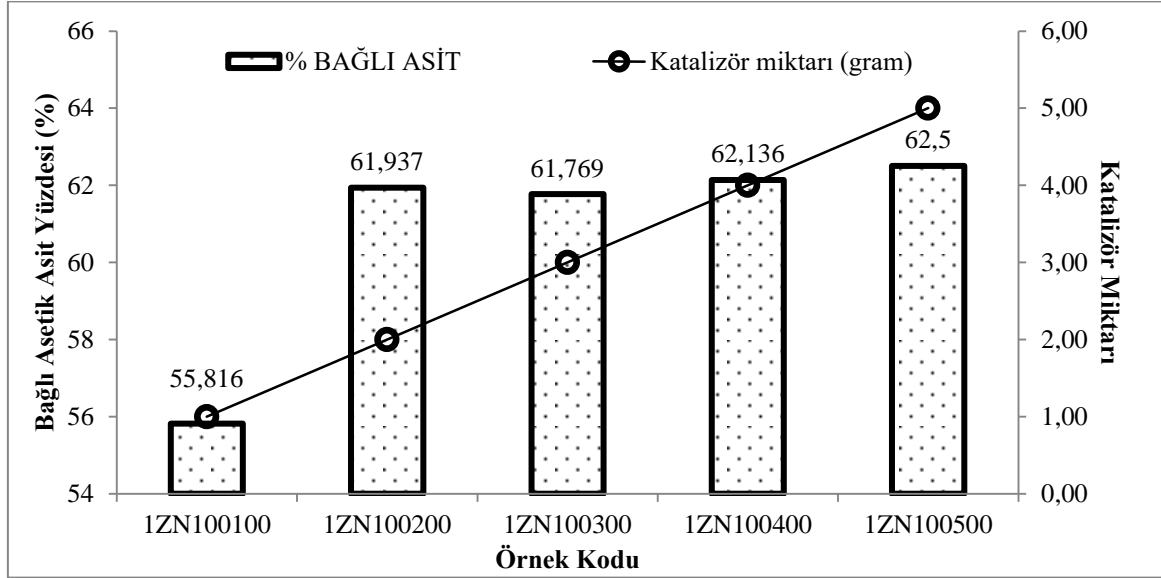
Köhler ve Heinze (2007) yaptıkları çalışmada mikrokristalen selüloz, ladin odunundan üretilmiş selüloz tozu, pamuk linteri ve ağartılmış pamuk liflerini DMSO/TBAF sisteminde çözdükten sonra 40°C sıcaklık ve 70 saat süreyle vinil asetat ile katalizör olmadan reaksiyona sokmuşlar ve üretilen selüloz asetatın en yüksek SD değerinin 1,25 olduğunu tespit etmişlerdir.

Özellikle katalizör kullanılmayan sistemlerle karşılaştırıldığında her iki katalizör ile de daha yüksek SD değerlerinin elde edilebildiği görülmüştür. Asetik anhidrit ile katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen asetilasyonlarla benzer değerler elde edilmiş olsa da, vinil asetatın daha ucuz olması, daha kolay temin edilebilmesi ve suya karşı hassasiyetinin daha düşük olması gibi avantajları sayesinde ön plana çıktığı söylenebilir.

#### **4.2.1.5. Çinko Klorür Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklerin Bağlı Asit İçeriklerine Ait Bulgular**

Literatürde çinko klorürün selüloz asetat üretiminde kullanıldığına yönelik bilgi mevcuttur, ancak elde edilen bilgilerin deneysel çalışmalar ile açıklanmamış, bundan ziyade sistemin avantaj ve dezavantajlarına yönelik ifadelerin bulunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca gösterilen kaynakların pek çoğu çok eski tarihlere dayanmaktadır ve günümüz teknolojisi ile bu çalışmalara ait analizler yapılmamıştır. Çinko klorür katalizörlüğünde gerçekleştirilen sentezlerde, asetik anhidrit reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtıldıktan sonra içerisine çinko klorür ilave edilmiş ve çinko klorürün tamamen çözünmesi beklenmiştir.

Daha sonra selüloz bu karışıma ilave edilmiş ve 3 saatlik reaksiyon süresi boyunca asetilasyona devam edilmiştir. Şekil 46’da Çinko klorür katalizörlüğünde üretilen selüloz asetatların bağlı asetik asit yüzdelерinin kullanılan katalizör miktarına göre değişimlerini gösteren grafik bulunmaktadır.



Şekil 46. Çinko Klorür katalizörlüğünde üretilen selüloz asetatların bağlı asetik asit yüzdelерinin kullanılan katalizör miktarına göre değişim grafiği

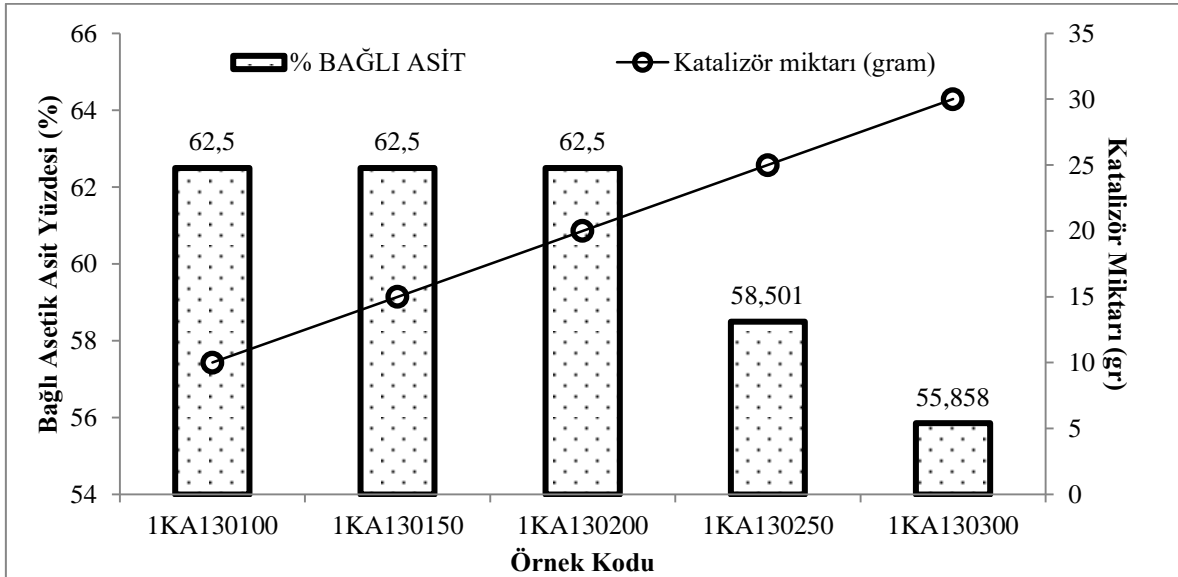
Bu grafiğe göre katalizör miktarının artmasının bağlı asetik asit miktarı üzerinde olumlu bir etkisi bulunmaktadır. 1,00 gr katalizörün kullanıldığı 1ZN100100 kodlu örnekte bağlı asetik asit miktarı % 55,816 iken; 2 gr çinko klorürün kullanıldığı sistemde bağlı asetik asit miktarı % 61,937’e ulaşmıştır. Bu noktadan daha fazla katalizörün kullanıldığı sistemlere geçildiğinde bağlı asetik asit miktarının maksimum değer olan % 62,5 değerine ulaştığı görülmektedir. Ancak katalizör miktarının bu denli artırılmasının maliyet açısından sorun oluşturabileceği aşikârdır. Ayrıca fazla çinko klorür kullanılması ile oluşan daha asidik reaksiyon koşullarının ürün üzerinde yaratacağı sorunlarda göz önünde bulundurulmalıdır. Bu nedenle sistemdeki diğer değişkenler değiştirilerek, 2 gr civarında kullanılan katalizörün daha faydalı sonuçlar vereceğine inanılmaktadır.

Şekil 26’da Çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinin FTIR analizi sonuçları bulunmaktadır. OH gruplarına ait O-H bağlarının genişlemesini gösteren  $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  bandında önemli bir vibrasyona rastlanmamıştır. Bu grubun FTIR spektralarındaki en önemli değişim tüm örneklerde  $1739 \text{ cm}^{-1}$  bandında görülen ve

C=O bandının genişlemesini gösteren, yani asetillenmenin başarılı bir şekilde gerçekleştirilebildiğini ifade eden piktir. Bunun dışında  $1400 - 900 \text{ cm}^{-1}$  aralığında çok sayıda pik bulunmaktadır.

#### 4.2.1.6. Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklerin Bağlı Asit İçeriklerine Ait Bulgular

Şekil 47’de potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların bağlı asetik asit yüzdelерinin katalizör miktarı ile değişimini ifade eden bir grafik yer almaktadır. Potasyum asetat katalizörlüğünde gerçekleştirilen asetilasyon işlemlerinde belirlenen bağlı asetik asit miktarı kullanılan katalizör miktarının artmasıyla ilk başta değişmezken daha sonradan azalma eğilimine girmiştir. İlk üç örnekte maksimum bağlı asetik asit miktarı olan % 62,5 (SD=3) değeri elde edilmiş, bu değer kullanılan katalizör miktarının 10 gr’dan 25 gr’a çıkarılması ile önce % 58,501’e sonra da 30 gr katalizör kullanılan sistemde ise % 55,858’e kadar düşmüştür. Bunun sebebi olarak, asetilasyon reaksiyonlarının yanında yüksek sıcaklıkta meydana gelen en önemli yan reaksiyon olan deasetilasyon reaksiyonlarının ortaya çıkması gösterilebilir (Steinmeier, 2004).



Şekil 47. Potasyum asetatın katalizör olarak kullanıldığı sistemde kullanılan katalizör miktarı ve bağlı asetik asit miktarı arasındaki değişim grafiği

Şekil 27’de potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların FTIR analizleri bulunmaktadır.  $1739\text{ cm}^{-1}$  bandında C=O bağının genişlemesinden kaynaklanan bir pik belirlenmiştir ve bu pik asetilasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştirilebildiğinin kanıtıdır. Selüloz zinciri üzerinde bulunan OH gruplarının yapısını oluşturan O-H bağlarından kaynaklanan bant genişlemesine bu sistemin örneklerinde de rastlanmamıştır.

Çinko klorür ve Potasyum asetat katalizör sistemlerinde sentezlenen selüloz asetatların bağlı asetik asit yüzdeleri karşılaştırıldığında, çinko klorür miktarı arttıkça sentezlenen selüloz asetatın bağlı asetik miktarının arttığı görülmüştür. Potasyum asetatlı sistemde ise katalizör miktarı arttıkça bağlı asetik asit miktarları azalmaktadır. Ancak çinko klorür kullanılan sistemde en fazla 5 gr çinko klorür kullanılırken, potasyum asetat sisteminde en az 10 gr potasyum asetat kullanılmaktadır.

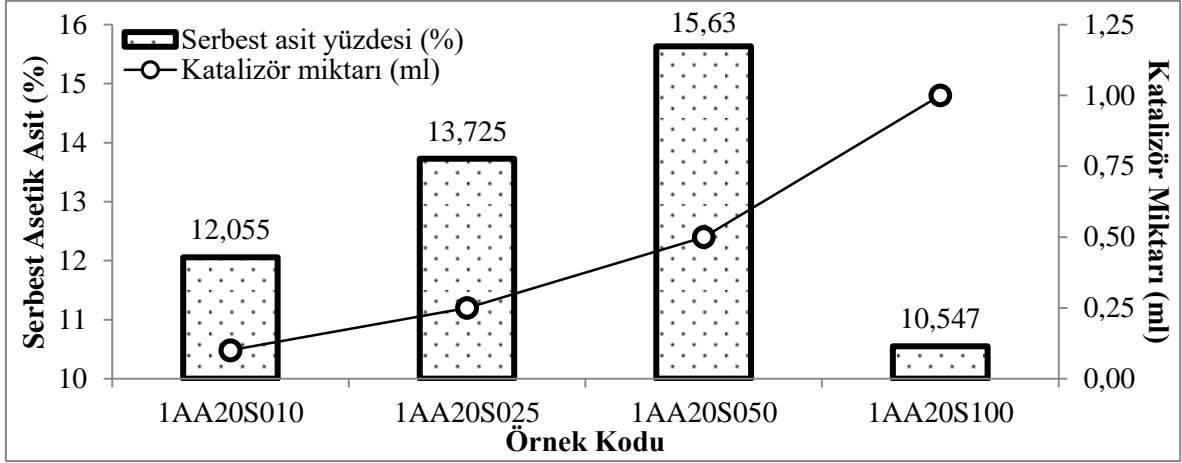
#### **4.2.2. Serbest Asit Yüzdesine Ait Bulguların İrdelenmesi**

Serbest asit miktarı selüloz asetat içerisinde yıkamadan kaynaklı kalıntı olarak bulunan asit yüzdesini ifade eder ve selüloz asetat içerisinde bulunması istenmez.

##### **4.2.2.1. Asetik Asit Yöntemi ile Sentezlenen Örneklerin Serbest Asit Yüzdelerine Ait Bulguların İrdelenmesi**

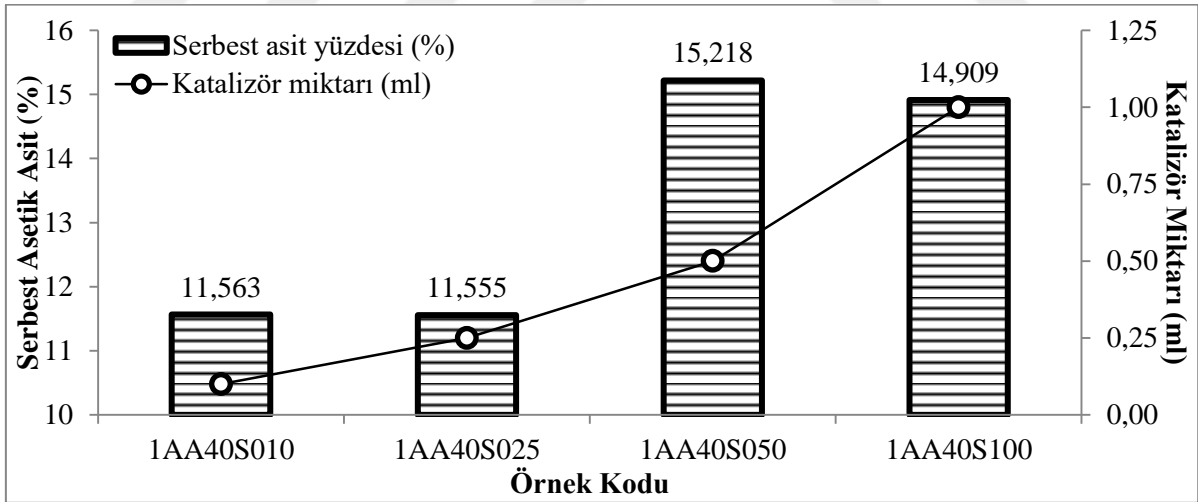
Asetik asit yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerindeki serbest asit miktarı standart yöntemlere dayanarak belirlenmiştir. Şekil 48’de kullanılan katalizör miktarının  $20^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetat içerisindeki serbest asit içeriği ile ilişkisini gösteren grafik yer almaktadır. Katalizör miktarı 0,1 ml değerinden 0,5 ml değerine kadar artırıldığında serbest asit miktarında artış olduğu tespit edilmiştir. Katalizör miktarı 1,0 ml’ye çıkarıldığında en düşük seviyeye gerilemiştir.



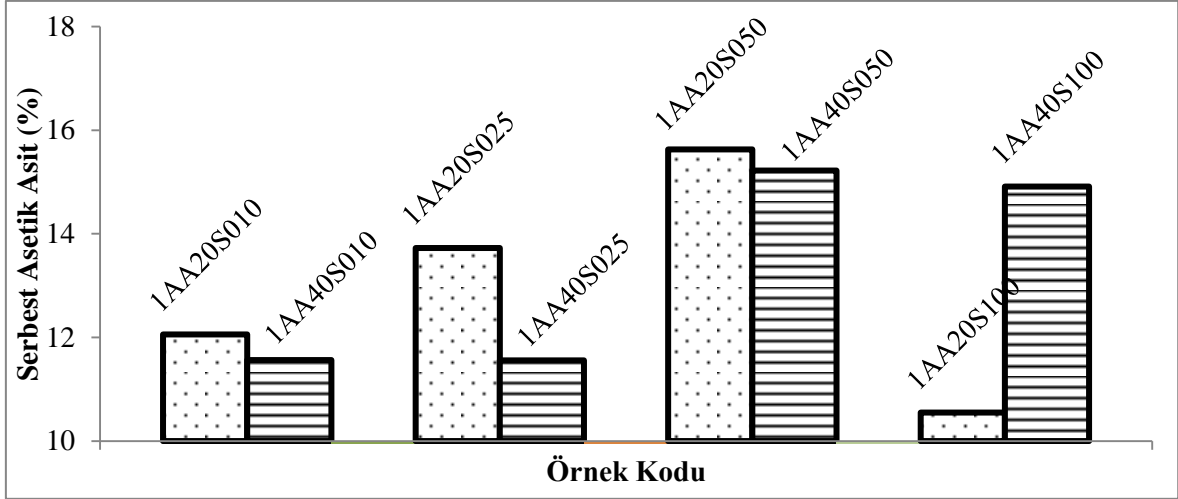


Şekil 48. Asetik asit yöntemiyle 20°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetat örneklerindeki kalıntı asit yüzdesi ile katalizör miktarı arasındaki ilişki diyagramı

Şekil 49'da 40°C'lik reaksiyon sıcaklığında serbest asit yüzdesinde meydana gelen değişim gösterilmiştir. Kullanılan katalizör miktarı arttıkça serbest asit yüzdesinde artış meydana gelmiştir. Bu örnek grubunda da 0,5 ml katalizör kullanılan örnekte serbest asit miktarı en yüksek çıkmıştır.



Şekil 49. Asetik asit yöntemiyle 40°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetat örneklerindeki kalıntı asit yüzdesi ile katalizör miktarı arasındaki ilişki diyagramı



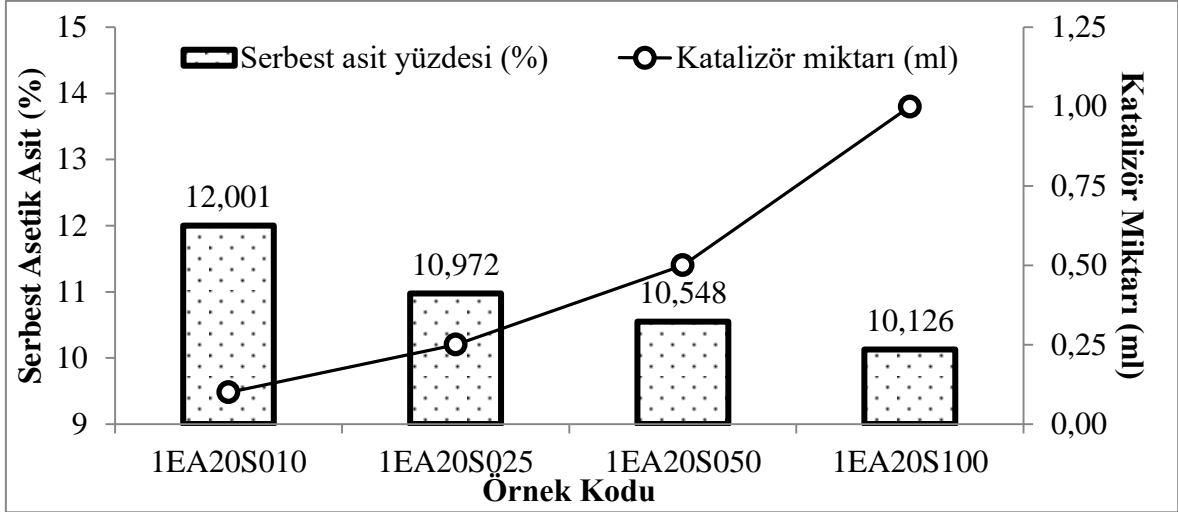
Şekil 50. Reaksiyon sıcaklığının serbest asit yüzdesi üzerindeki etkisi

Şekil 50’de reaksiyon sıcaklığının serbest asit yüzdesi üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Aynı katalizör miktarında örnekler gruplandırılmış ve aralarındaki fark karşılaştırılmıştır. 1,00 ml katalizör kullanılan örnek dışında genellikle örneklerin serbest asit miktarlarının daha yakın seviyelerde benzer olduğu görülmektedir. Düşük ve orta katalizör düzeylerinde sıcaklık değişiminin serbest asit miktarı üzerinde yüksek katalizör kullanılan sisteme göre daha ılımlı bir etkisinin olduğu söylenebilir.

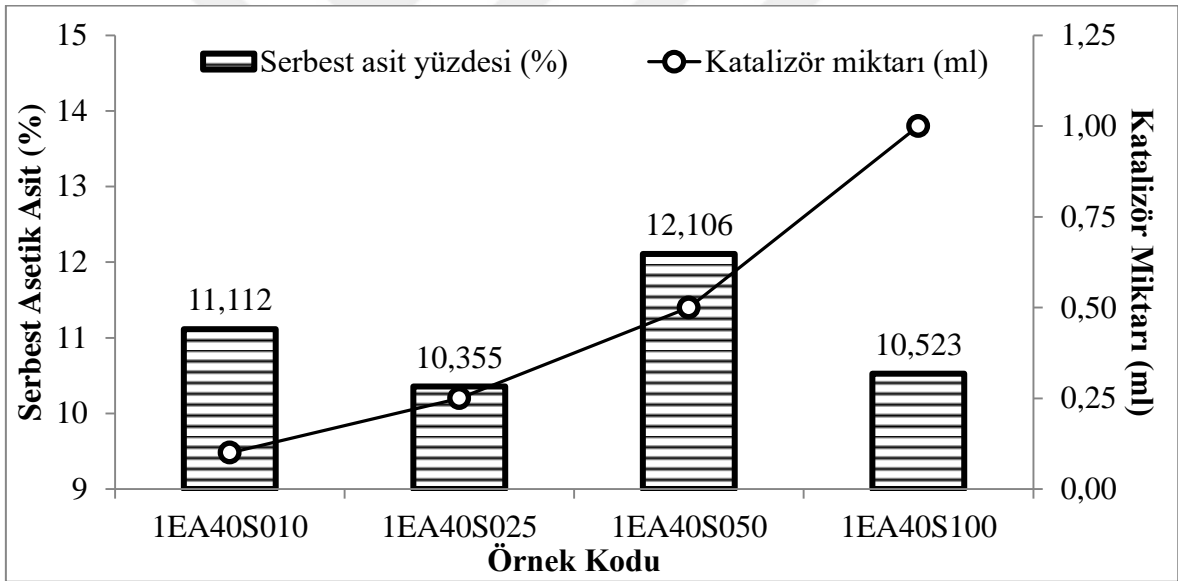
Daha öncede belirtildiği üzere Asetik asit yönteminde reaksiyonların heterojen bir şekilde meydana gelmesi sebebiyle farklı davrandıkları ve belirli bir düzen içerisinde hareket etmedikleri, belirli bir eğilim izlemedikleri anlaşılmıştır.

#### 4.2.2.2. Etil Asetat Yöntemi ile Sentezlenen Örneklerin Serbest Asit Yüzdelerine Ait Bulguların İrdelenmesi

Heterojen reaksiyon ortamına sahip Etil asetat yöntemi ile gerçekleştirilen sentezlerde ortalama serbest asit yüzdesi Asetik asit yöntemine göre daha düşük bulunmuştur. Şekil 51’den de görülebileceği üzere 20°C sıcaklıkta gerçekleştirilen sentez çalışmalarında katalizör miktarının artırılmasıyla örnek içerisindeki kalıntı asit yüzdesinde bir azalma eğilimi mevcuttur. 0,1 ml (%1) katalizör kullanılan sistemin serbest asit içeriği % 12 civarında iken en yüksek miktarda (1,0 ml= % 10) katalizörün kullanıldığı sistemde ise serbest asit içeriği % 10 civarına gerilemiştir.

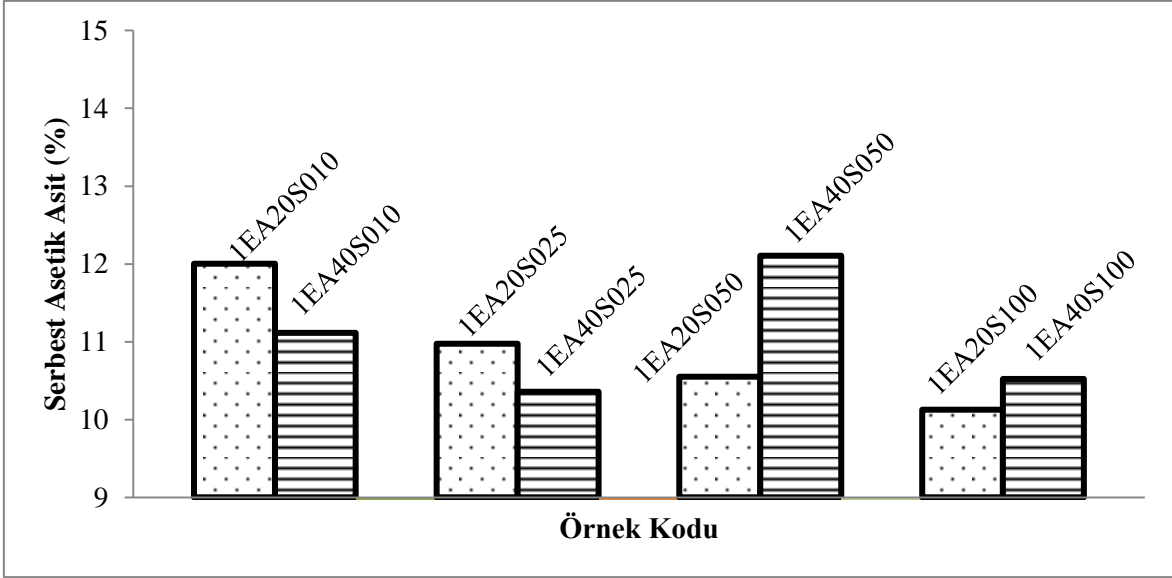


Şekil 51. 20°C sıcaklıkta Etil Asetat yöntemiyle gerçekleştirilen sentez çalışmalarında katalizör miktarının serbest asit yüzdesi üzerine etkisini gösteren grafik



Şekil 52. 40°C sıcaklıkta Etil Asetat yöntemiyle gerçekleştirilen sentez çalışmalarında katalizör miktarının serbest asit yüzdesi üzerine etkisini gösteren grafik

Şekil 52’de Etil asetat ile 40°C sıcaklıkta gerçekleştirilen sentez çalışmalarının sonuçlarında da katalizör miktarı ile serbest asit yüzdesi arasında bir ilişki mevcuttur. Düzenli bir değişim göstermese dahi, en düşük katalizör kullanılan sistem ile en yüksek katalizör kullanılan sistemden elde edilen serbest asit sonuçlarına bakıldığında bir azalma olduğu görülebilir. Ancak serbest asit yüzdesinde meydana gelen düşüş düzenli bir azalma eğilimi izlememektedir.



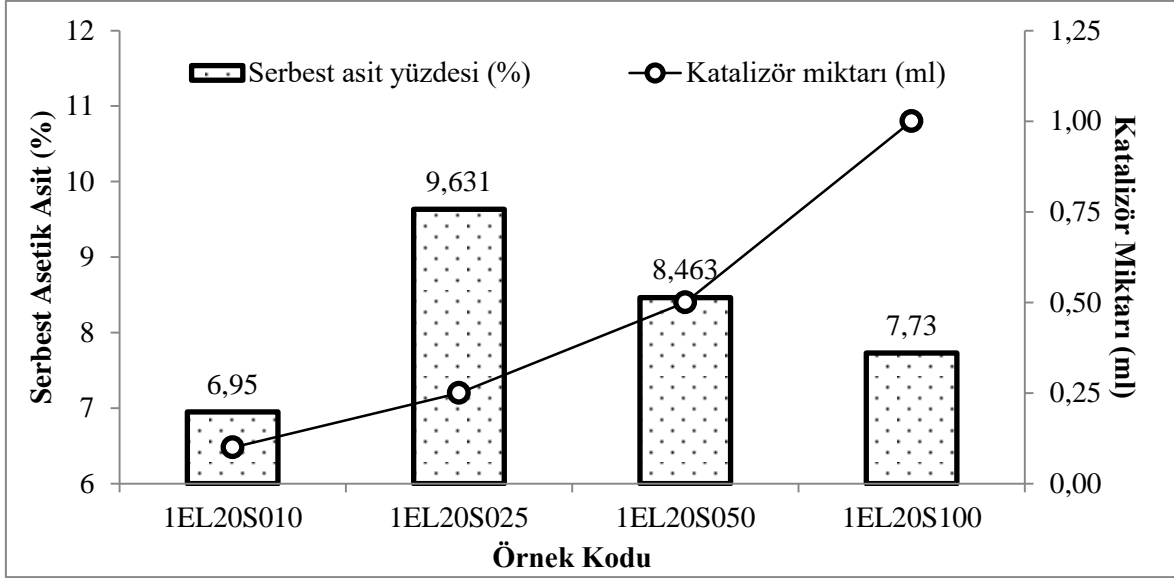
Şekil 53. Etil asetat yönteminde serbest asit yüzdesi ile sıcaklık değişimi arasındaki ilişki

Etil Asetat yöntemiyle gerçekleştirilen sentez çalışmalarında serbest asit yüzdesi ile sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 53'te gösterilmiştir. % 1 ve 2,5 oranında katalizör kullanılan sistemlerde sıcaklık artışının serbest asit yüzdesi üzerinde azaltıcı yönde bir etkisi varken, % 5 ve 10 oranında katalizör kullanılan sistemlerde sıcaklık artışının serbest asit yüzdesi üzerinde arttırıcı yönde bir etkisinin bulunduğu tespit edilmiştir.

Yukarıdaki sonuçların tamamında serbest asit yüzdesindeki değişim belirli bir düzen içerisinde meydana gelmemiştir, bunun Etil asetat sistemindeki reaksiyon ortamının heterojen yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

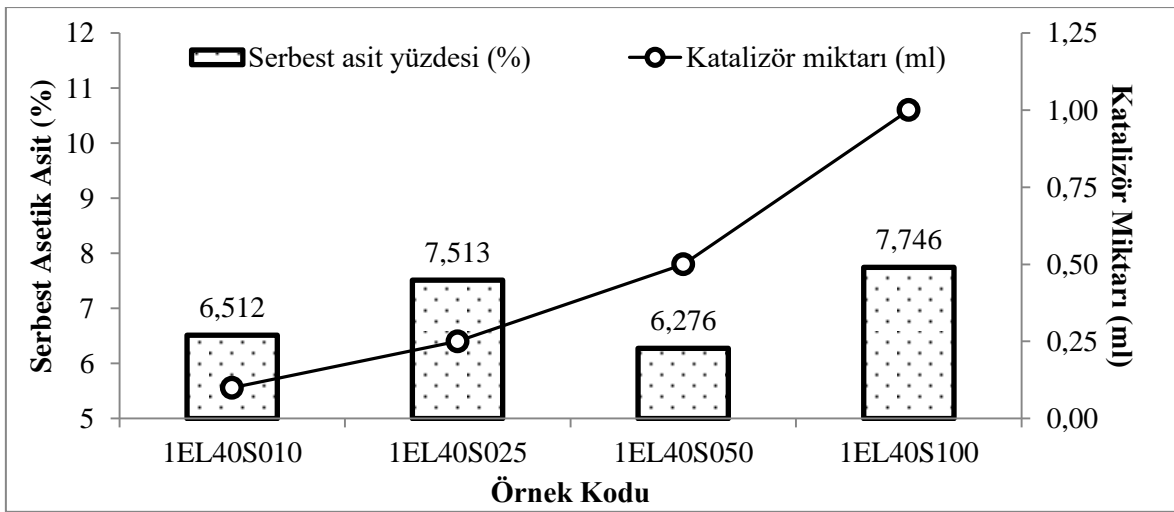
#### 4.2.2.3. Etil Laktat Yöntemi ile Sentezlenen Örneklerin Serbest Asit Yüzdelere Ait Bulguların İrdelenmesi

Heterojen bir reaksiyon sistemine sahip olan Etil laktat yöntemiyle gerçekleştirilen sentezlere ait serbest asetik asit yüzdelere gösteren sonuçlar Şekil 54, 55 ve 56'da verilmiştir. Ortalama olarak serbest asit yüzdelere Etil laktat yöntemiyle sentezlenen sistemlerde Asetik asit ve Etil asetat sistemlerine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir.

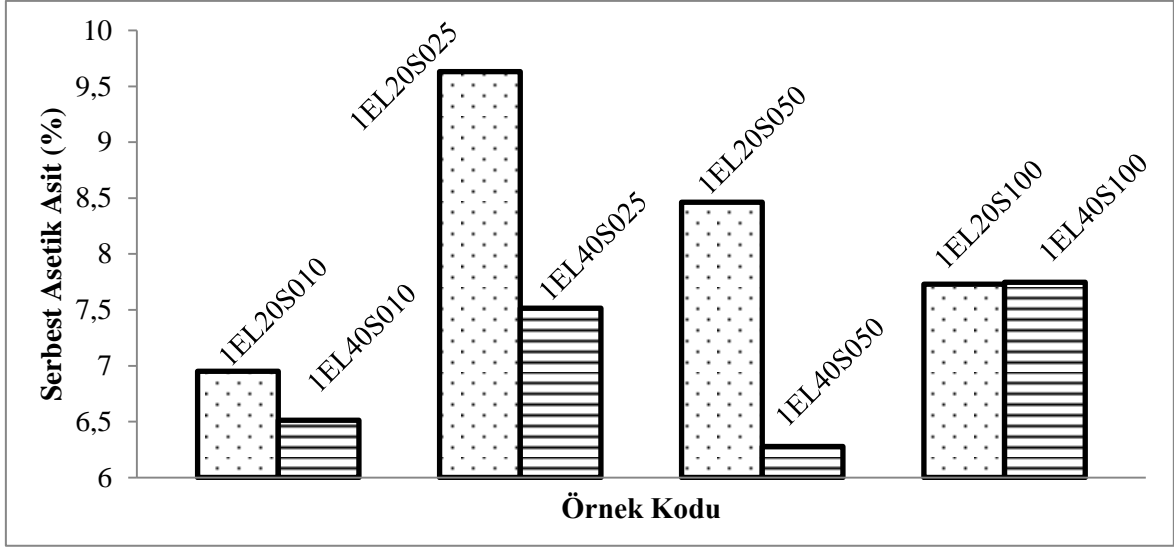


Şekil 54. 20°C sıcaklıkta Etil Laktat yöntemiyle gerçekleştirilen sentez çalışmalarında katalizör miktarının serbest asit yüzdesi üzerine etkisi

20°C sıcaklıkta Etil Laktat yöntemiyle gerçekleştirilen sentez çalışmalarında katalizör miktarının serbest asit yüzdesi üzerine etkisini gösteren grafikte, kullanılan katalizör miktarının artmasının önce serbest asit miktarını arttırdığı, sonrasında ise azalttığı yönünde bir etkide bulunduğu tespit edilmiştir. Etil laktat yöntemiyle 40°C sıcaklıkta gerçekleştirilen sentez çalışmalarında kullanılan katalizör miktarındaki değişimin de serbest asit yüzdesi üzerinde düzenli bir etkisinin bulunmadığı görülmektedir.



Şekil 55. 40°C sıcaklıkta Etil Laktat yöntemiyle gerçekleştirilen sentez çalışmalarında katalizör miktarının serbest asit yüzdesi üzerine etkisi



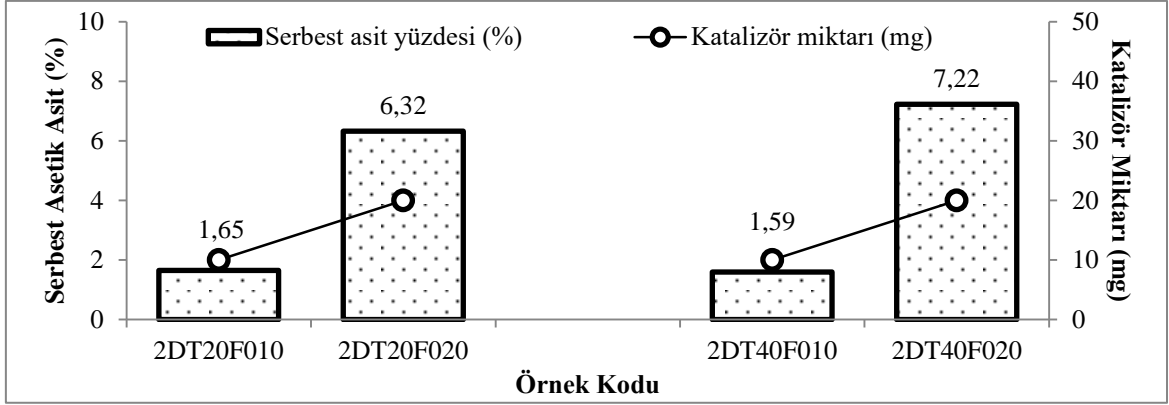
Şekil 56. Etil Laktat yöntemi ile sentezlenen örneklerin serbest asit yüzdeleri ile sıcaklık değişimi arasındaki ilişki

Şekil 56’da reaksiyon sıcaklığının artırılmasının serbest asit yüzdesi üzerinde azaltıcı yönde bir etkisinin bulunduğu görülmüştür. Ancak Etil laktat yöntemi de heterojen karakterli bir sistem olduğu için sonuçların belirli bir düzen dahilinde değişmediği tespit edilmiştir.

#### 4.2.2.4. DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Sentezlenen Örneklerin Serbest Asit Yüzdelerine Ait Bulguların İrdelenmesi

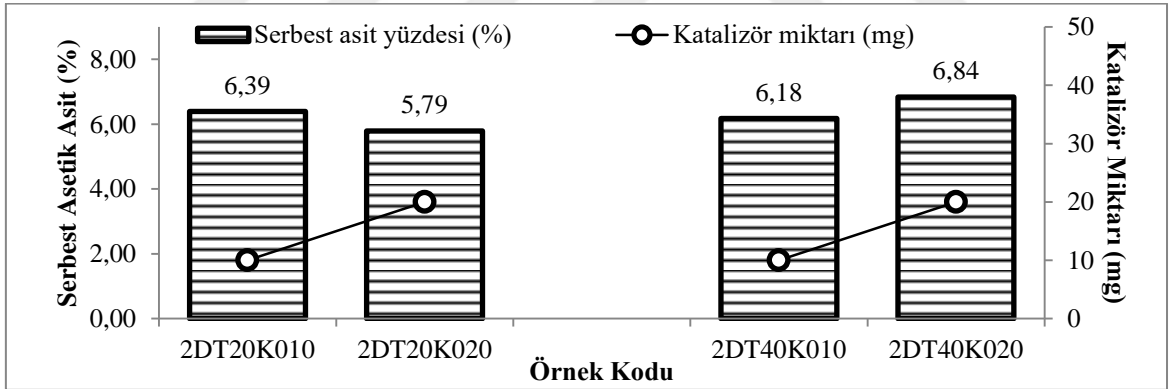
Daha öncede belirtildiği üzere DMSO/TBAF çözücü sisteminde katalizör türü, katalizör miktarı ve sıcaklık değişken olarak seçilmiş ve selülozun asetilasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 57’de fosfat tuz karışımı katalizörlüğünde DMSO/TBAF çözücü sisteminde vinil asetat ile birlikte sentezlenen selüloz asetat örneklerine ait serbest asit yüzdesi değişimleri gösterilmiştir.

Her iki sıcaklıkta da fosfat tuz karışımı miktarının yani katalizör miktarının artmasının serbest asit içeriğini artırıcı bir etkisinin olduğu görülmektedir. 10 mg katalizör miktarı için sıcaklık karşılaştırılması yapılırsa 20 ve 40°C sıcaklıkta yapılan sentezler arasında neredeyse fark olmadığı, 20 mg fosfat tuz karışımı kullanılan örneklerde ise katalizör miktarındaki artışın az da olsa artırıcı yönde bir etkisi olduğu görülmüştür.



Şekil 57. DMSO/TBAF çözücü sistemi içerisinde fosfat tuz karışımı katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların serbest asit yüzdeleri

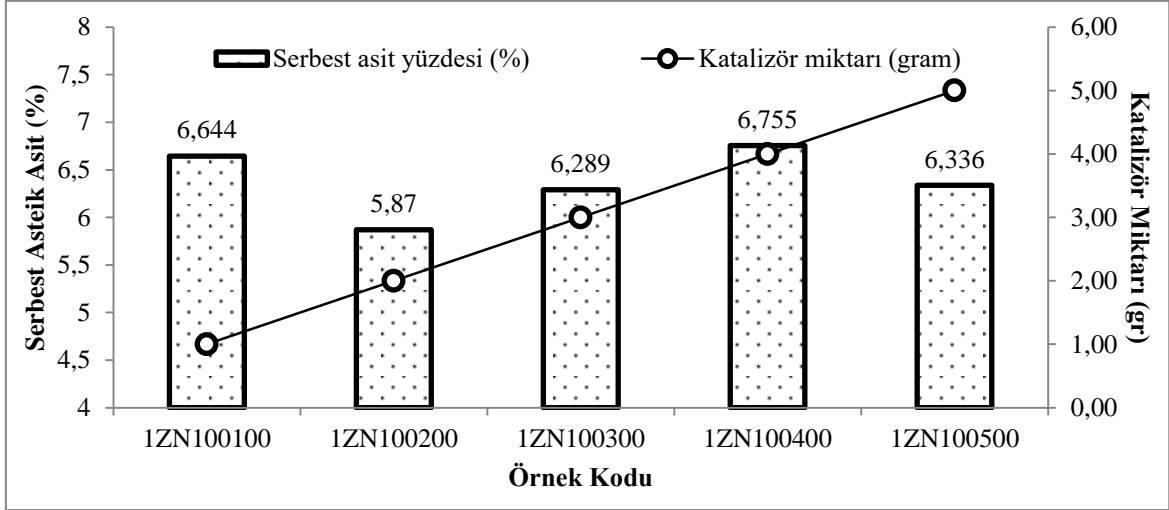
DMSO/TBAF çözücü sistemi içerisinde potasyum karbonat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların serbest asit yüzdeleri Şekil 58’de verilmiştir. Sentezlenen tüm örneklerin sonuçları birbirine oldukça yakın bulunmuş olup, aralarında ihmal edilebilecek düzeyde farklılıklar olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 58. DMSO/TBAF çözücü sistemi içerisinde potasyum karbonat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların serbest asit yüzdeleri.

#### 4.2.2.5. Çinko Klorür Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklerin Serbest Asit Yüzdelerine Ait Bulguların İrdelenmesi

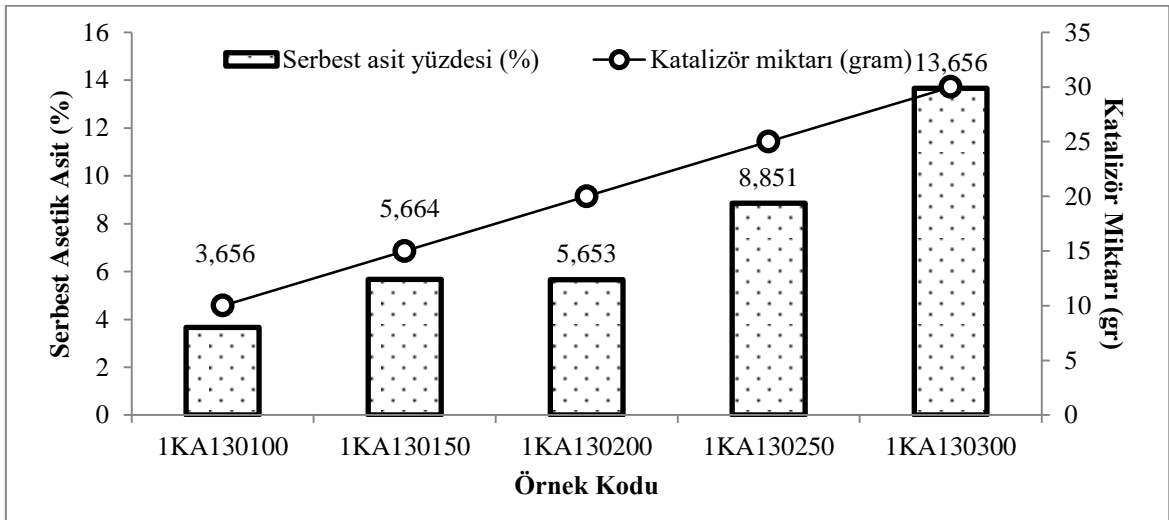
Çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların serbest asit içerikleri Şekil 59’da verilmiştir. Katalizör miktarı ile serbest asit yüzdesi arasında doğrusal bir ilişki olmadığı, tüm örneklerde elde edilen değerlerin bu grup içinde belirli bir aralıkta (% 5,8 – 6,8 aralığı) değişim gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 59. Çinko klorür katalizörlüğünde üretilen selüloz asetatların farklı miktarlardaki katalizör miktarlarında serbest asit içeriklerinin değişimi

#### 4.2.2.6. Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklerin Serbest Asit Yüzdelerine Ait Bulguların İrdelenmesi

Potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinin farklı katalizör miktarlarındaki serbest asit içeriklerine ait grafik Şekil 60'ta verilmiştir. Katalizör miktarı arttıkça örnekteki serbest asit miktarının arttığı yönündeki bulgular oldukça kuvvetlidir. 10 gr katalizör kullanılan sistemde serbest asit miktarı % 3,656 iken, 30 gr katalizör kullanılan sistemde % 13,656 değerine kadar serbest asit içeriği yükselmiştir.



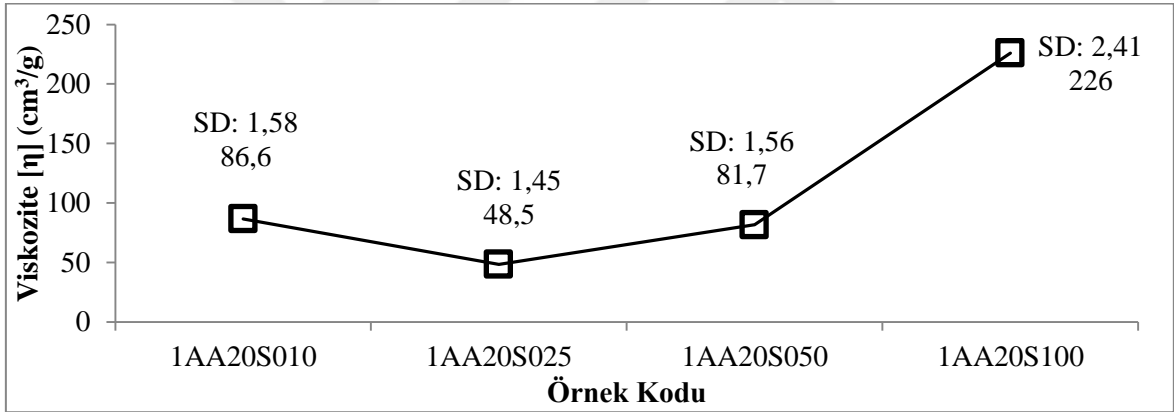
Şekil 60. Potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinin serbest asit yüzdelerindeki değişim.



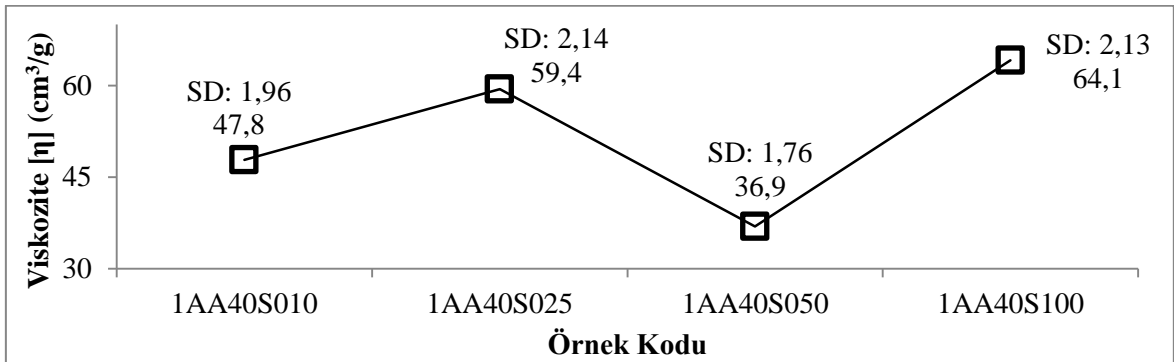
### 4.2.3. Viskozite Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

#### 4.2.3.1. Asetik Asit Yöntemi ile Sentezlenen Örneklerin Viskozitelerine Ait Bulgular

Selüloz asetatın viskozite ölçümleri moleküler kütle dağılımının, çözelti durumunun ve makromoleküllerinin geometrik uzantılarının bir yansımasıdır (Zugenmaier, 2004). Buchanan (1991) tarafından yapılan çalışma esas alınarak ve Ubbelohde tipi viskozimetre ile gerçekleştirilen, 20°C sıcaklıkta Asetik asit yöntemiyle sentezlenmiş selüloz asetat örneklerine ait, viskozite sonuçları Şekil 61’de grafik halinde verilmiştir. Katalizör miktarı arttığında, viskozitenin arttığı tespit edilmiştir. Ancak burada dikkat edilmesi gereken nokta, reaksiyon sıcaklığıdır. Çünkü düşük sıcaklık ve yüksek katalizör ortamında, selüloz ve selüloz asetatın viskozite kayıpları daha düşük oranda kalmaktadır (Steinmeier, 2004).



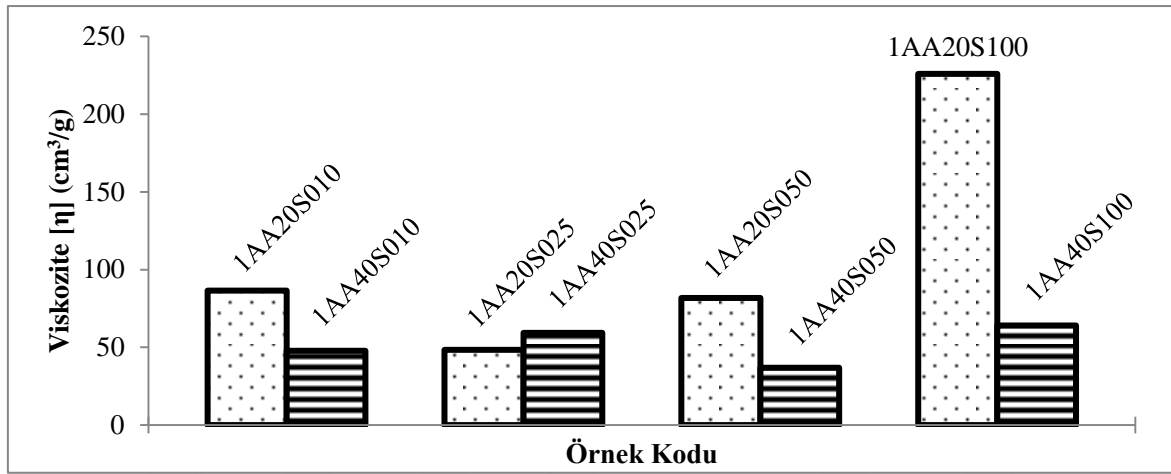
Şekil 61. 20°C sıcaklıkta asetik asit yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerine ait viskozite değerlerinin değişimini gösteren grafik



Şekil 62. 40°C sıcaklıkta asetik asit yöntemiyle sentezlenen selüloz asetatın viskozite değeri üzerine katalizörün etkisini gösteren grafik

Şekil 62’de 40°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetat örneklerinin viskoziteleri ile katalizör miktarları arasındaki ilişki gösterilmiştir. Katalizör miktarı arttıkça viskozite değeri artma eğilimindedir ve 1AA40S100 kodlu örnekte en yüksek değeri almıştır.

Buchanan vd. (1991) yaptıkları çalışmada suda çözünebilir nitelikteki selüloz asetatlar üzerine çalışmış (SD= 0,40 – 1,19) ve bu örneklerin viskozite değerlerinin 20 – 63 cm<sup>3</sup>/g aralığında değiştiğini bulmuşlardır. Ancak buldukları değerler ile SD değerlerini karşılaştırdıklarında örnekler arasında bir korelasyon tespit edememişlerdir.



Şekil 63. Asetik asit yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerinin viskozite değerleri üzerine sıcaklık değişiminin etkisini gösteren grafik

Şekil 63’te Asetik asit yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerinin viskozite değerleri üzerine sıcaklığın etkisi gösterilmiştir. Sıcaklığın artırılmasının viskozite üzerine olumsuz bir etkisi olduğu söylenebilir. Bu örnekler arasında en büyük etki 1,00 ml katalizör kullanılan örnekte meydana gelmiş ve selüloz asetatın viskozitesinde 3 katından daha fazla bir değer kaybının yaşandığı tespit edilmiştir.

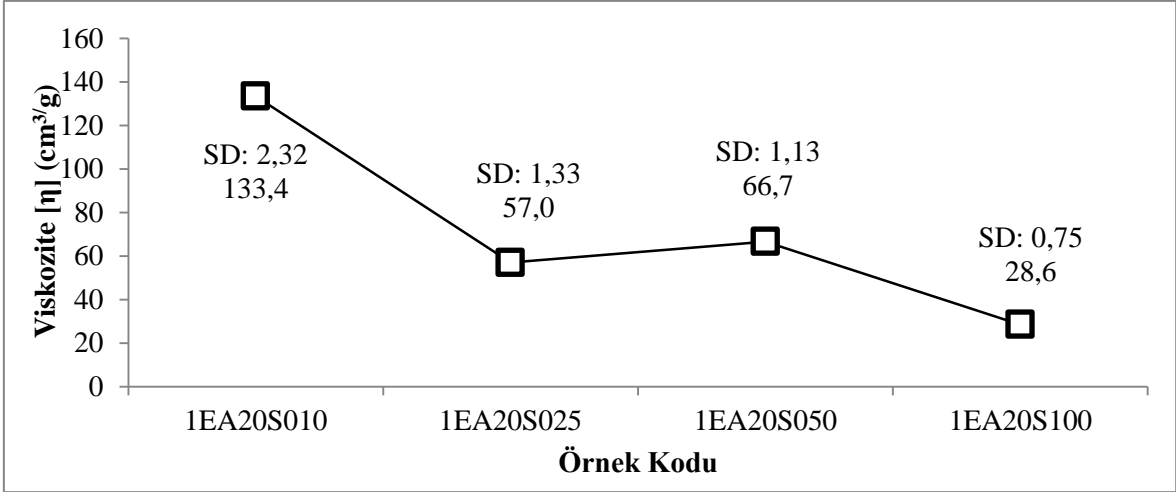
Steinmeier (2004), % 4 – 8 oranında katalizör içeren sistemleri orta, % 11 – 15 oranında katalizör içeren sistemleri ise yüksek katalizör yöntemleri olarak tanımlamıştır. Orta ve yüksek katalizör yöntemlerinde sülfürik asidin katalizör etkisinin yanında, çözücü bir etkisinin de olduğundan bahsetmektedir ve selüloz triasetatın oluştuğu kademedeki çözünme hızının artmasını buna bağlamıştır. Ancak yüksek katalizör yönteminde hem selülozun hem de selüloz asetatın degradasyonunun arttığını ifade etmiştir. Bu yüzden yüksek miktarda katalizör kullanılacaksa, düşük katalizör yöntemine göre daha düşük sıcaklıkta çalışılmasını tavsiye etmiştir. Bu çalışmada kullanılan katalizör miktarları bu üç

sınıf dahilinde dağıtılmıştır. Aynı katalizör miktarında düşük sıcaklıkta selüloz asetatın viskozitesinin daha fazla çıkmış olması Steinmeier (2004) tarafından yapılan çalışma ile de uyumludur.

Selülozun asetilasyonu esnasında, asetilasyon, deasetilasyon ve hidroliz reaksiyonları birlikte yürür. Asetilasyon reaksiyonu süresince, selülozun glikozidik oksijen bağı daima asidik hidrolize maruz kaldığı için selülozun (ve selüloz asetatın) degradasyonu meydana gelir ve bu durum endüstriyel ölçekteki asetilasyon sistemleri için de büyük bir sorun oluşturmaktadır. Çünkü tamamıyla asetillenmiş bir selüloz zinciri elde edebilmek için reaksiyon ortamında kullanılan katalizör miktarını yüksek tutmak ve reaksiyon sıcaklığını da olabildiğince yukarı taşımak gerekmektedir (Steinmeier, 2004). Bu şartlar altında ise selülozun hidrolizi kaçınılmazdır ve hem selüloz hem de selüloz asetat zincirinde kopmalar meydana gelir. Yukarıda bulunan sonuçlar da benzer nitelikler taşımaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 20°C'den 40°C'ye çıkarıldığında örneklerin viskoziteleri düşme eğilimi göstermiştir. Yüksek sıcaklıkta daha düşük katalizör miktarı ile çalışmak viskozite açısından avantajlı gözükmemektedir. Buna göre en büyük azalmanın yüksek sıcaklık ve yüksek katalizör sisteminde meydana gelmiş olması beklenen bir durumdur. Genel itibariyle düşük sıcaklıkta kullanılan katalizör miktarındaki artışın viskozite üzerine sınırlı bir etkisinin olduğu görülmektedir.

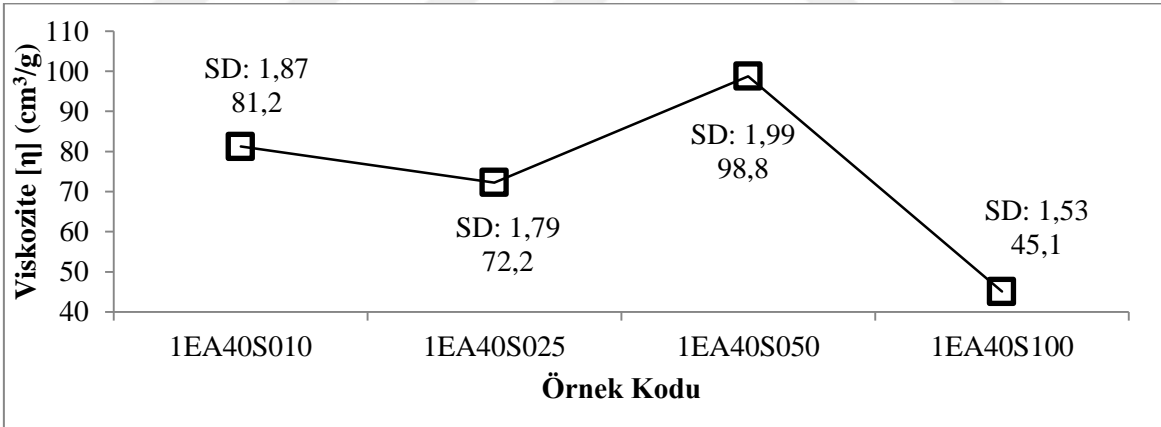
#### **4.2.3.2. Etil Asetat Yöntemi ile Sentezlenen Örneklerin Viskozitelerine Ait Bulgular**

Etil asetat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerinin viskozite değerleri Şekil 64'te grafik halinde verilmiştir. Etil asetat yönteminde elde edilen selüloz asetatların viskozitelerinin reaksiyon ortamında kullanılan katalizör miktarı arttıkça düştüğü tespit edilmiştir. Bu durum şöyle açıklanabilir; bilindiği üzere bir polimerin molekül uzunluğu arttıkça genellikle viskozitesi de artar. Daha öncede belirtildiği üzere katalizör miktarı ve sıcaklığın artması reaksiyon ortamını daha şiddetli hale getirmektedir ve bu durum polimerin ana zincirinin uzunluğunu düşürmektedir (Steinmeier, 2004).



Şekil 64. Etil asetat yöntemiyle 20°C sıcaklıkta sülfürik asit katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların viskozite değerlerinin değişimi

Etil asetat yöntemiyle 40°C sıcaklıkta farklı katalizör miktarlarında gerçekleştirilen ve Şekil 65'te gösterilen grafiğe bakıldığında, katalizör miktarındaki artışın belirli düzeye kadar viskozite üzerinde düzenli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

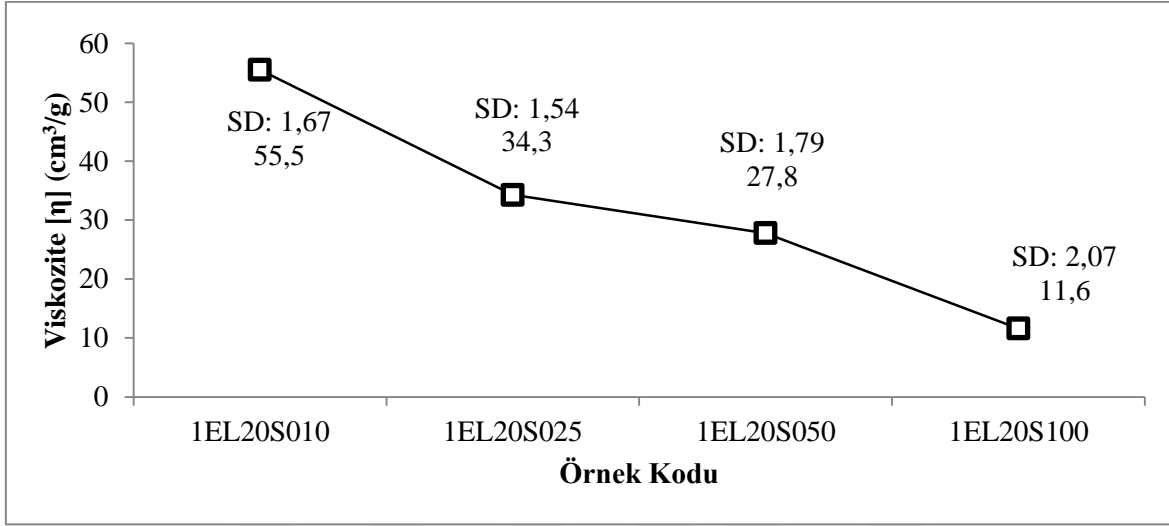


Şekil 65. Etil asetat yöntemiyle 40°C sıcaklıkta sülfürik asit katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların viskozite değerlerinin değişimi

Her iki yöntem sıcaklık yönünden karşılaştırıldığında ise sistemlerin çalışma şekillerinin birbirinden farklı olduğu tespit edilmiştir. % 1 oranında katalizör kullanılan sistemde sıcaklık artışı ile viskozite değerinde çok ciddi kayıplar meydana getirirken, diğer katalizör oranlarında sıcaklık artışının viskozite değeri üzerinde olumlu etki ettiği görülmüştür.

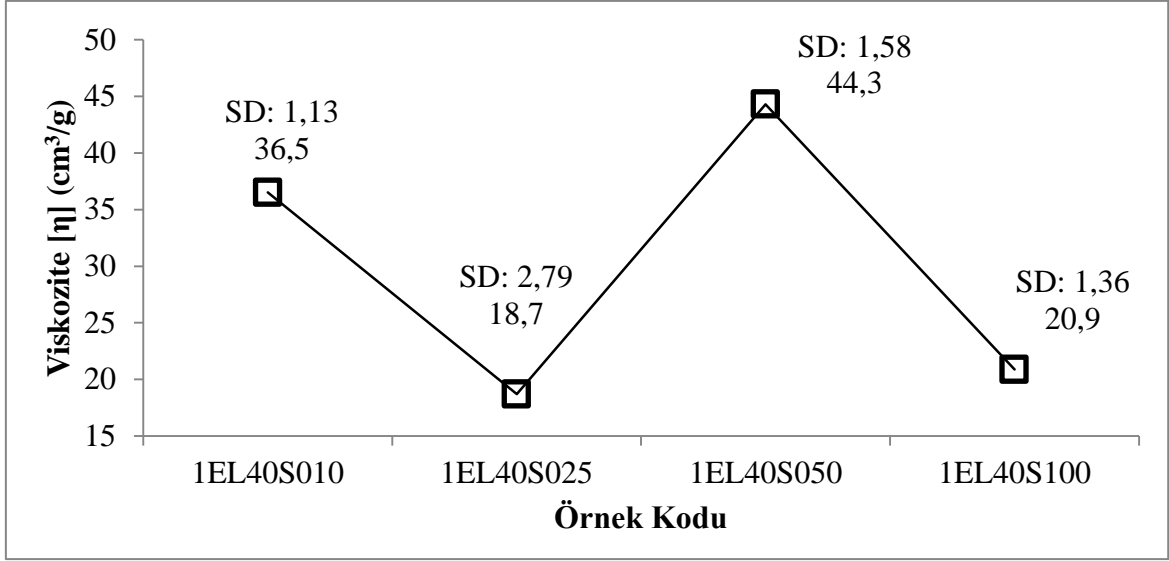
#### 4.2.3.3. Etil Laktat Yöntemi ile Sentezlenen Örneklerin Viskozitelerine Ait Bulgular

Etil laktat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerinin katalizör miktarındaki değişime bağlı olarak viskozite değerlerindeki değişim Şekil 66 ve 67'de gösterilmiştir.



Şekil 66. Etil laktat yöntemiyle 20°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetat örneklerindeki viskozite değişimi

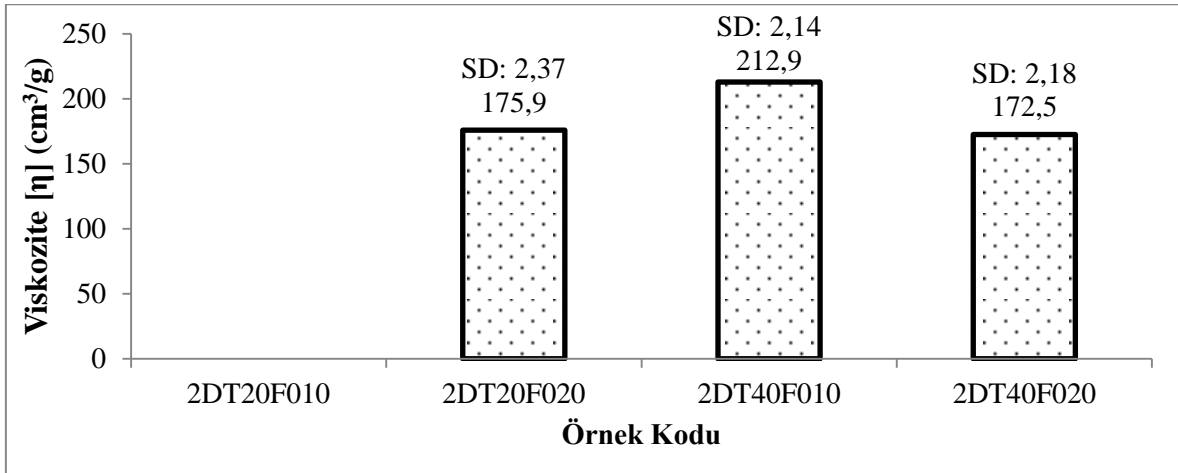
Etil laktat yöntemiyle yapılan sentez çalışmaları esnasında etil laktat-sülfürik asit-selüloz karışımından oluşan süspansiyona asetik anhidrit ilavesi gerçekleştirildiğinde reaksiyon kabının sıcaklığı 100°C'nin üzerine çıkmaktadır. Bu durum selülozun büyük bir hızla degrade olmasına sebep olduğu ve bu etkinin kullanılan asit miktarının artırılması ile daha da arttığı gözlemlenmiştir. Özellikle yüksek katalizör sistemine giren 1EL20S100 kodlu örnekte viskozitenin bu denli düşmüş olması yukarıda bahsedilen sıcaklık artışı neticesinde, yüksek sıcaklıkta meydana gelen hidroliz gerekçesi ile açıklanabilir. Her iki sıcaklık grubunda da benzer etkilerin olduğu yapılan çalışmayla ortaya çıkarılmıştır (Şekil 66 ve 67).



Şekil 67. Etil laktat yöntemiyle 40°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetat örneklerindeki viskozite değişimi

#### 4.2.3.4. DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Sentezlenen Örneklerin Viskozitelerine Ait Bulgular

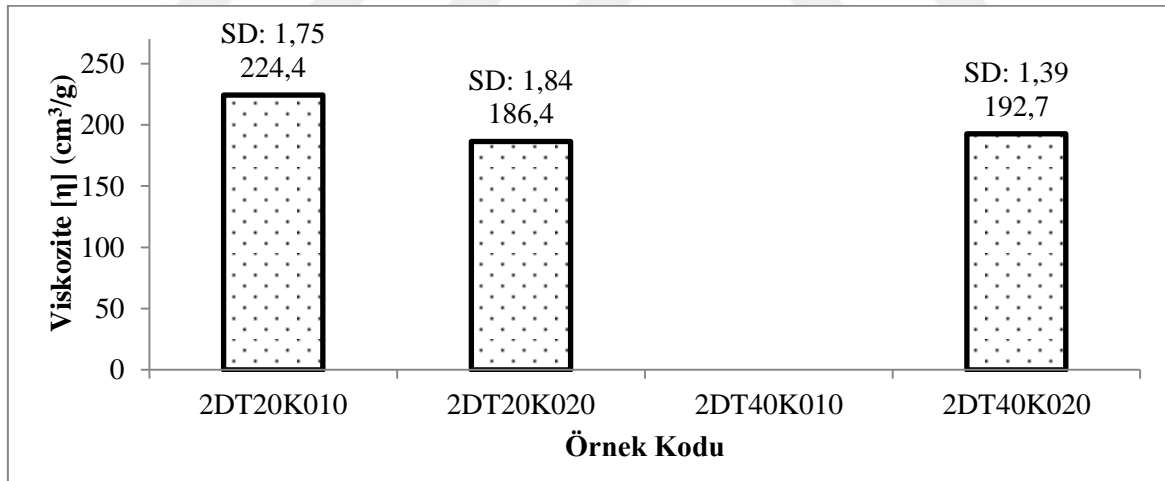
DMSO/TBAF çözücü sisteminde fosfat tuz karışımı katalizörlüğünde vinil asetat ile gerçekleştirilen sentez çalışmalarının belirlenen viskozite değerlerine ait grafik Şekil 68'de verilmiştir.



Şekil 68. DMSO/TBAF çözücü sisteminde fosfat tuz karışımı katalizörlüğünde vinil asetat ile gerçekleştirilen sentez çalışmalarının belirlenen viskozite değerlerine ait grafik

DMSO/TBAF çözücü sisteminin selüloz üzerinde degrade edici etkisi olmadığı, DP'si 650'ye kadar olan selülozu rahat bir şekilde çözdüğü bilinmektedir (Heinze vd., 2000). Elde edilen bulgularda da selülozun molekül uzunluğu üzerine herhangi bir olumsuz etki saptanmamış ve verilerin diğer yöntemlere kıyasla oldukça yüksek olduğu bulunmuştur. 2DT20F010 kodlu örneğin viskozite değeri belirlenememiştir. Bu örnek grubundaki diğer örneklerin viskozite değerleri belirlenmiş ve katalizör miktarında gerçekleştirilen artışın viskozite üzerindeki etkisinin, sıcaklığa oranla daha fazla olduğu görülmüştür.

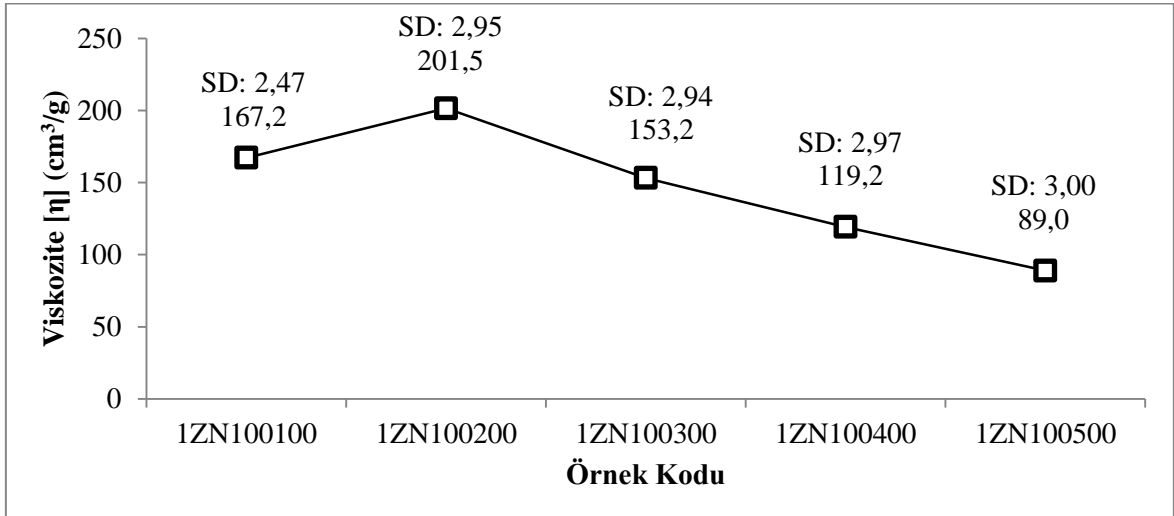
DMSO/TBAF çözücü sisteminde potasyum karbonat katalizörlüğünde vinil asetat ile selülozun asetillendirilmesi sonucunda üretilen selüloz asetatların belirlenen viskozite değerlerini gösteren bir grafik Şekil 69'da bulunmaktadır. 2DT40K010 kodlu örneğin viskozite değeri belirlenememiştir. Diğer örneklerin ise viskozite değerleri önceki gruplara göre oldukça yüksek bulunmuştur. Kullanılan katalizör miktarının viskozite değeri üzerinde olumsuz bir etkisi vardır ve viskozite değeri 224,39 cm<sup>3</sup>/g'dan 186,37 cm<sup>3</sup>/g'a azalmıştır. Sıcaklığın etkisi ile viskozite değerinde küçük bir artış olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 69. DMSO/TBAF çözücü sistemini kullanarak potasyum karbonat katalizörlüğünde vinil asetat ile asetillendirilmiş selüloz asetatların viskozite değerlerindeki değişim.

#### 4.2.3.5. Çinko Klorür Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklerin Viskozitelerine Ait Bulgular

Çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinin viskozite değerlerindeki değişim Şekil 70'teki grafikte gösterilmiştir.



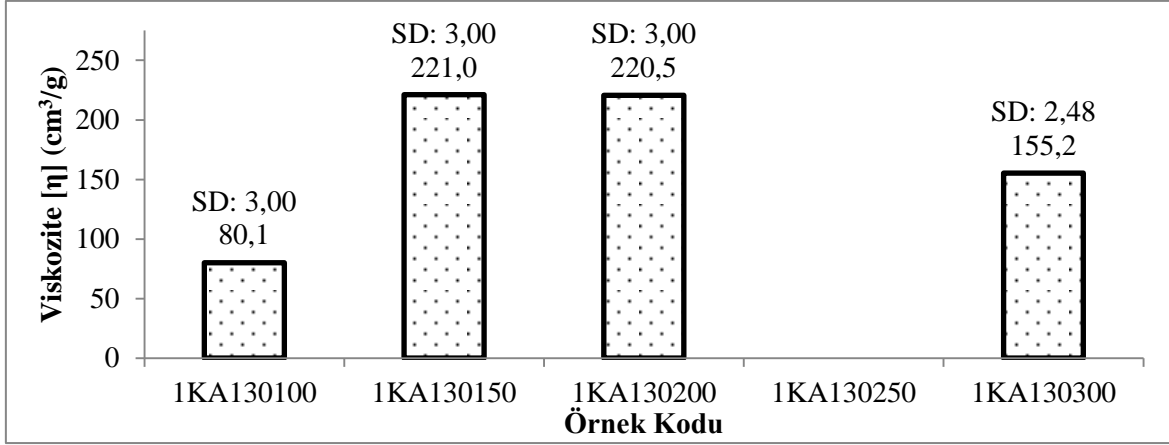
Şekil 70. Çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinin viskozitelerindeki değişim grafiği

Selüloz asetat sentezinde kullanılan çinko klorür miktarı 1 gr'dan 2 gr'a çıkarıldığında örneğin viskozite değerinde bir artış olduğu, 3 gr ve üzeri miktarlarda katalizör kullanıldığında viskozite değerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bağlı asetik asit bulgularında da, katalizör miktarının 3 gr ve üzerine çıkarılmasının bağlı asetik asit yüzdesi üzerinde artırıcı yönde bir katkısının olmadığı daha önceki bölümlerde açıklanmıştı. Asetik anhidrit yalnız başına asidik karakterli bir sıvıdır ve içerisinde çinko klorür çözüldüğünde asetik anhidritin asiditesi daha da artmaktadır. Bu nedenle çinko klorür miktarının artması ile ortam pH'sının daha fazla asidik hale gelmesi ve oluşan asidik koşullar altında meydana gelen hidroliz reaksiyonları artacağı için selüloz ana zincirinde kısaltmalar da olacaktır. Viskozite değerinde meydana gelen azalmanın sebebinin bu olduğu düşünülmektedir.

#### 4.2.3.6. Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklerin Viskozitelerine Ait Bulgular

Potasyum Asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinin belirlenen viskoziteleri Şekil 71'de gösterilmiştir.





Şekil 71. Potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların viskoziteleri

Beş farklı miktarda Potasyum asetat katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen sentez işlemleri sonucunda kullanılan katalizör miktarının artırılması ile birlikte viskozite değeri önce arttığı ancak daha sonra azaldığı tespit edilmiştir. 20 gr'a kadar kullanılan potasyum asetatın viskoziteyi arttırdığı ancak bu noktadan sonra reaksiyon ortamının pH derecesini değiştirmesi neticesinde viskoziteyi azalttığı tespit edilmiştir.

#### 4.2.4. XRD Analizlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

Selüloz molekülü içerisinde hidrojen bağlarıyla birbirine güçlü şekilde bağlanmış kristalen bölgeler ve hidrojen bağlarının rastgele düzenlendiği amorf bölgelerden meydana gelmektedir (Fengel ve Wegener, 1989). Selülozun bu yapısal durumu kaynağına bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Örneğin pamuktan elde edilen selüloz ile bakteriyel selülozun kristal yapı özellikleri birbirine göre önemli farklılıklar gösterebilmektedir (Larena vd., 1993; Yao, 1992; Vozar, 1997). Selüloz genel olarak monoklinik ve triklinik kristal örgü sistemine sahiptir. Bu iki yapı selülozun orijinine bağlı olarak selüloz yapısı içerisinde farklı oranlarda bulunabilmektedir. Yapılan çalışmalarda algal-bakteriyel selüloz bünyesinde triklinik yapının, pamuk ve ramie gibi yüksek yapıli bitki bünyesinden elde edilen selülozda ise monoklinik yapının baskın şekilde bulunduğu tespit edilmiştir (Baker vd., 1997; Imai ve Sugiyama 1998; Okamoto vd., 1996; Imai vd., 1997; Helbert vd., 1997; Focher vd., 2001).

Selülozun kristallik yapı özellikleri elde edilen hammaddeye, saflaştırma tekniğine, selüloza uygulanan kimyasal ve mekaniksel işlemlere bağlı olarak değişiklik

göstermektedir (Fengel ve Wegener, 1989). Genel olarak polimerlerin kristal yapı özellikleri fiziksel ve mekaniksel özellikleri yanında kimyasal işleme özellikleri açısından da büyük önem taşımaktadır (Yao, 1992; Vozar, 1997).

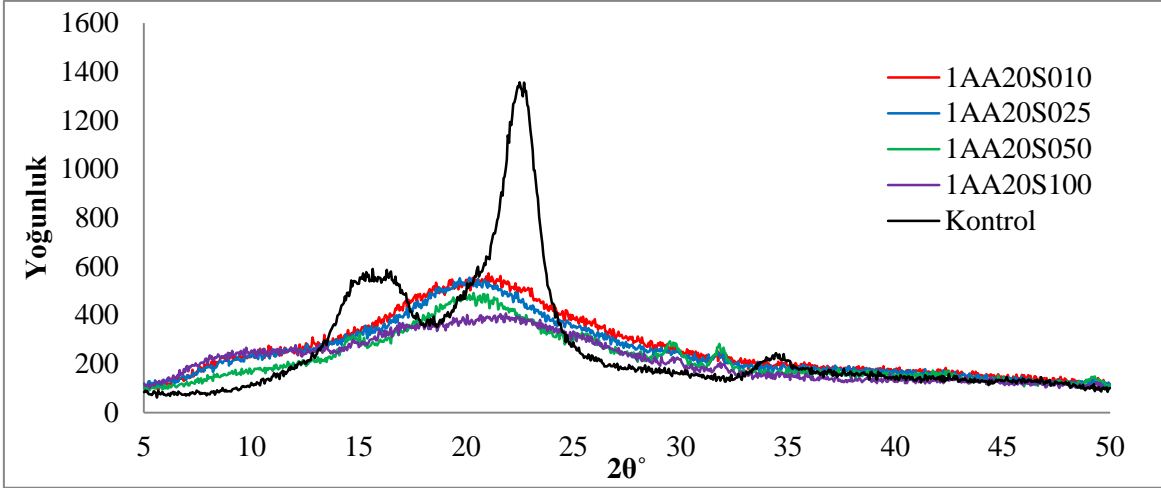
Selülozun kristal yapı özellikleri hammaddeye, uygulanan saflaştırma yöntemlerine (kimyasal ve mekanik) ve uygulanan kimyasal modifikasyon yöntemlerine göre birçok çalışmaya konu olmuştur. Bu çalışma kapsamında ise farklı yöntemlerle elde edilen selüloz asetatın kristal yapı özelliklerindeki değişimler incelenmeye çalışılmıştır. Yapılan literatür taramalarında ise selüloz asetatın kristal yapısı üzerinde çok fazla çalışmanın bulunmadığı görülmüştür.

Çalışmaya konu olan selüloz asetat klasik asetik asit yöntemi, etil asetat yöntemi, etil laktat yöntemi, DMSO/TBAF yöntemi, çinko klorür yöntemi ve potasyum asetat yöntemi ile elde edilmiştir. Yapılan üretimlerde değişken olarak çözücü ortam kimyasalları, sıcaklık ve katalizör miktarları değişken olarak seçilmiştir. Bu değişkenlere göre elde edilen selüloz asetat örneklerinin kristallik dereceleri ve kristalit boyutları belirlenmiştir.

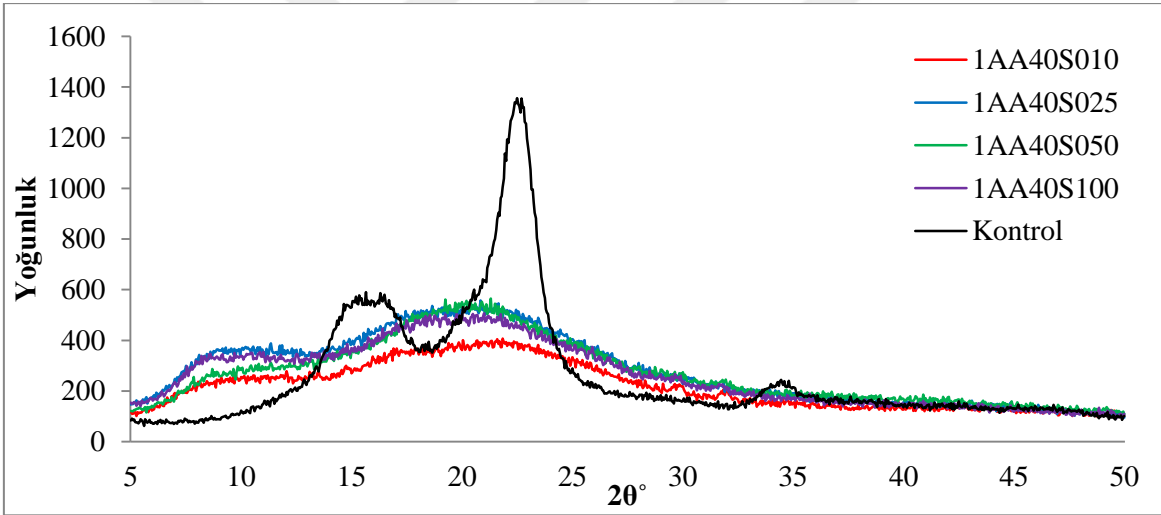
#### 4.2.4.1. Asetik Asit Yöntemi ile Sentezlenen Örneklerle Ait Bulgular

Klasik asetik asit yöntemiyle selüloz asetat üretimi 20 ve 40 °C'de, % 1, 2,5, 5 ve 10 oranlarında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalizörü ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle elde edilen selüloz asetat örneklerinin x-ray diyagramları aşağıda Şekil 72 ve 73'te gösterilmiştir.

Asetik asit yöntemiyle 20 °C de elde edilen selüloz asetat örneklerinin x-ray diyagramları incelendiğinde (101), (10<sup>-1</sup>) ve (002) düzlem yansımalarındaki azalmanın selüloz asetat üretiminde kullanılan çözünür hamura göre azaldığı görülmektedir. Tablo 14'te görüldüğü üzere asetilasyon işlemi sonrasında selülozun kristallik derecesinde % 5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalizörü uygulamasıyla % 98'lere varan bir azalmanın olduğu görülmektedir. Asetik asit yöntemiyle yine aynı katalizör oranında çözünür hamura göre kristalit boyutundaki azalma ise % 78'lere kadar ulaştığı tespit edilmiştir.



Şekil 72. Asetik asit yöntemiyle 20 °C de elde edilen selüloz asetat örneklerinin x-ray diyagramları

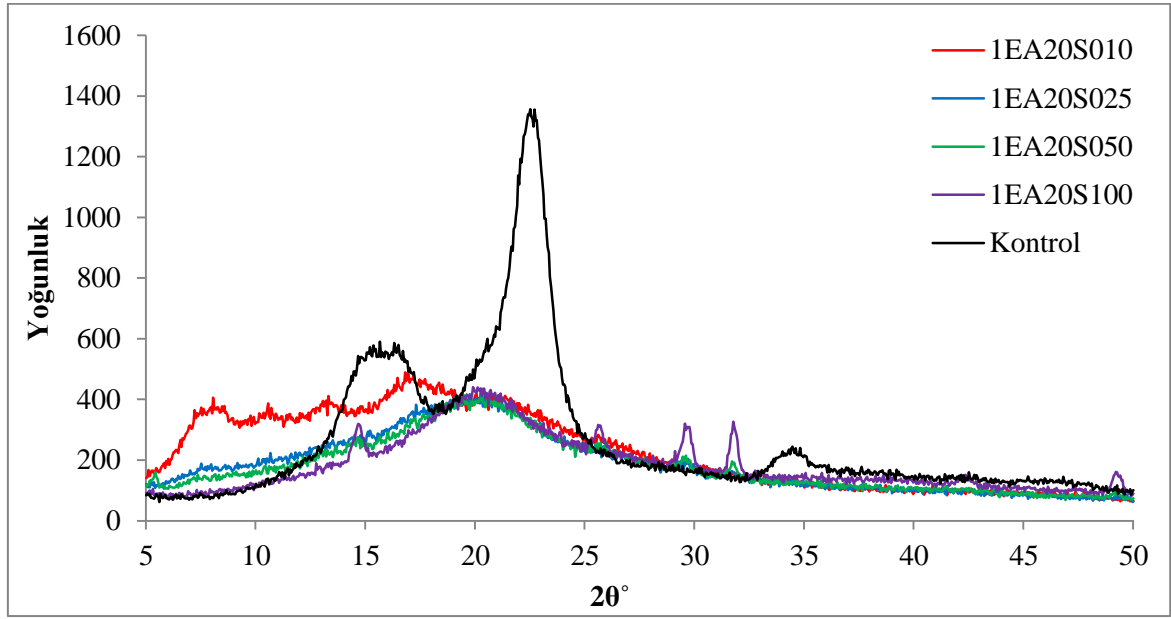


Şekil 73. Asetik asit yöntemiyle 40 °C de elde edilen selüloz asetat örneklerinin x-ray diyagramları

Asetik asit yöntemiyle 40°C de elde edilen selüloz asetat örneklerinin x-ray diyagramlarındaki (101), (10<sup>-1</sup>) ve (002) düzlem yansımalarındaki azalmanın selüloz asetat üretiminde kullanılan çözünür hamura göre azaldığı belirlenmiştir. Tablo 14'te görüleceği üzere 40°C de uygulanan asetilasyon işlemi sonrasında selülozun kristallik derecesindeki azalma % 2,5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalizör oranında % 97,5, kristalit boyutundaki azalmanın ise % 1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalizör kullanımında % 74,9 oranında olduğu tespit edilmiştir.

#### 4.2.4.2. Etil Asetat Yöntemi ile Sentezlenen Örneklerle Ait Bulgular

Etil asetatın çözücü ortamında kullanıldığı sistemde ise sıcaklık 20 ve 40 °C’de, % 1, 2,5, 5 ve 10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalizör oranları seçilerek gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle elde edilen selüloz asetat örneklerinin x-ray diyagramları 20 °C için Şekil 74 ve 40 °C için Şekil 75’te verilmiştir.

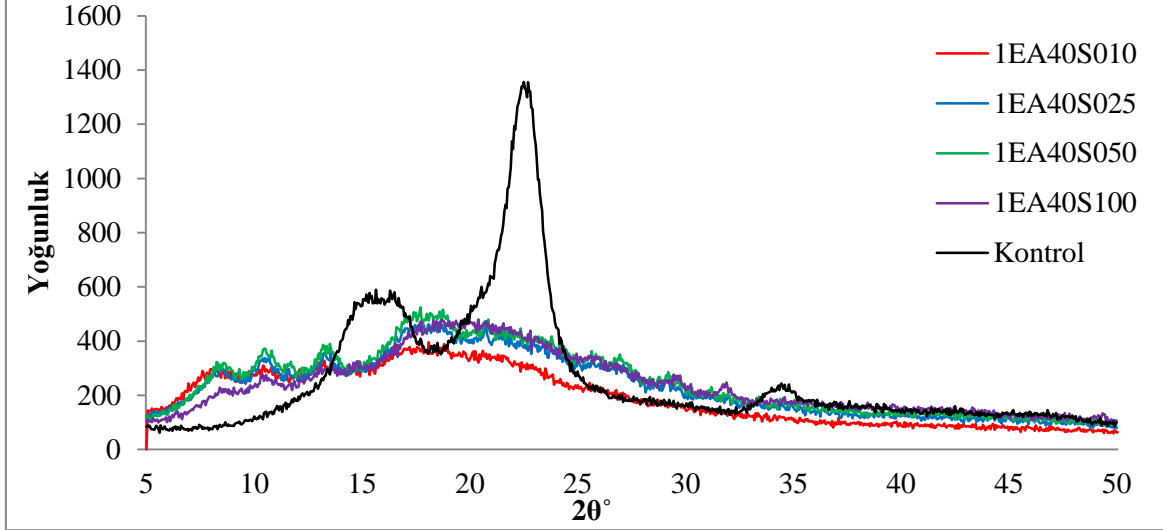


Şekil 74. Etil asetat yöntemiyle 20°C de elde edilen selüloz asetat örneklerinin x-ray diyagramları

Etil asetat yöntemiyle selülozun 20°C de asetilasyonu neticesinde (002) düzleminde alınan kristal yapı yansımalarının hem çözünür hamura hem de asetik asit yöntemine göre belirgin şekilde azaldığı görülmektedir. Tablo 19’da görüldüğü üzere Segal yöntemine göre yapılan hesaplamalarda kristal yapı yansımalarının amorf bölge standardı olarak seçilen 18° deki yansıma değerinden düşük olması nedeniyle amorf yapının hâkim olduğu tespit edilmiştir. Bu yöntemde sadece % 10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalizörünün kullanıldığı yöntemde kristal yansıma tespit edilmiştir.

40°C de etil asetat ortamında selülozun asetilasyonu işleminde elde edilen veriler 20°C’dekilere benzer şekilde gerçekleşmiştir. 40°C de elde edilen selüloz asetat örneklerinin (002) kristal yansıma değeri sadece %10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalizör oranında amorf

standart değerinin üzerinde belirlenmiştir. Kristalit boyutu ise %10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalizör oranında 1,1 nm olarak tespit edilmiştir.



Şekil 75. Etil asetat yöntemiyle 40°C de elde edilen selüloz asetat örneklerinin x-ray diyagramları

Bello et al (2016) tarafından pamuk selülozunun asetilasyonu üzerine yapılan çalışmada kristallik derecesinde belirgin bir azalmanın meydana geldiği belirlenmiştir. Bu azalmanın kullanılan hammaddenin özelliklerine, uygulanan reaksiyon ortamındaki kimyasal madde türü, oranı, reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlı değişebileceği tespit edilmiştir. Bu çalışmada kristallik derecesindeki azalmanın nedeni olarak hidroksil gruplarına süstitüye olan asetil gruplarının daha geniş hacime sahip olması ve hidrojen bağ oranını azaltması gösterilmiştir (Fritz ve Cant 1986).

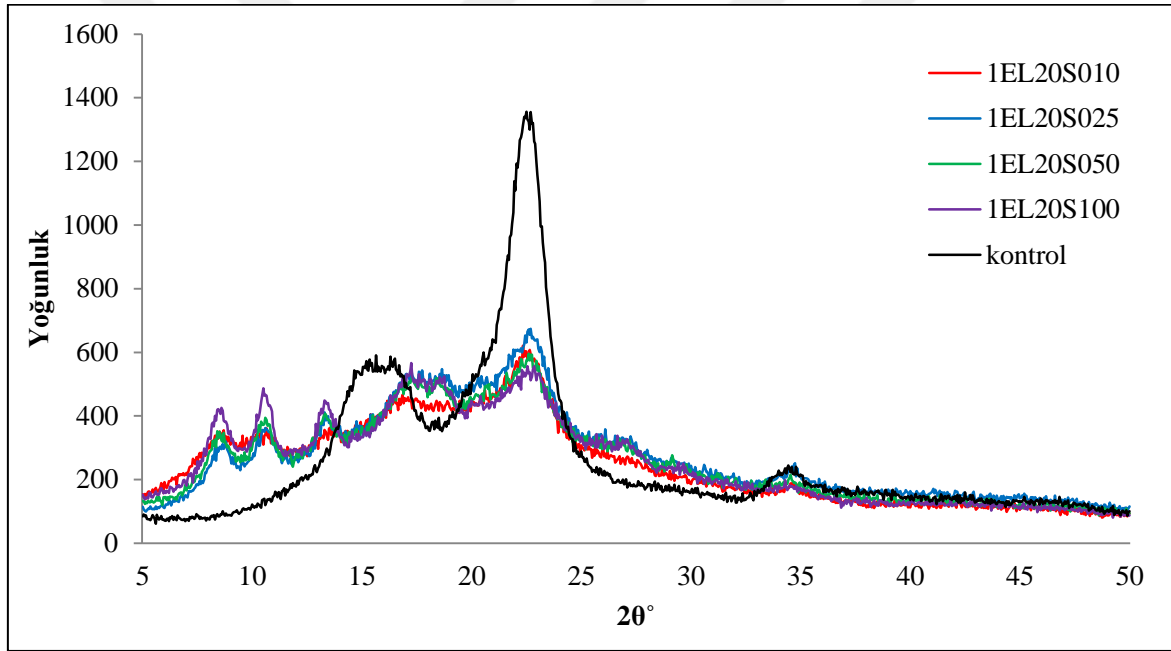
Kim vd. (2002) tarafından bakteriyel selülozun asetilasyonu (SD= 0.17-2.77) sonucunda kristal yapı özellikleri incelenmiş ve sonuçta (002) kristal yapı yansımada belirgin bir azalmanın meydana geldiği tespit edilmiştir. Aynı azalmanın kristalit boyutlarında gerçekleştiği de belirlenmiştir.

Farklı selüloz kaynakları olarak seçilen çözünür hamur, kağıt üretim atıklarının asetilasyonunu konu alan bir diğer çalışmada da uygulanan kimyasal işlemlerin selülozun kristallik derecesini belirgin şekilde azalttığı tespit edilmiştir. Azalmaya neden olarak da asetil gruplarının hidrojen bağ oranını azaltması sonucunda kristal yapının dağılması gösterilmiştir (Loo vd., 2012; Poletto vd., 2013).

#### 4.2.4.3. Etil Laktat Yöntemi ile Sentezlenen Örneklerle Ait Bulgular

Etil asetat'a ikame olarak düşünülen etil laktatın selüloz asetat üretiminde denemesi sırasında sıcaklık 20 ve 40 °C'de, katalizör oranları % 1, 2,5, 5 ve 10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olarak seçilmiştir. Etil laktat sistemi ile üretilen selüloz asetatların hem asetik asit hem de etil asetat üretim sistemleri elde edilen ürünlerin XRD sonuçlarında belirgin farklılıklar olduğu tespit edilmiştir.

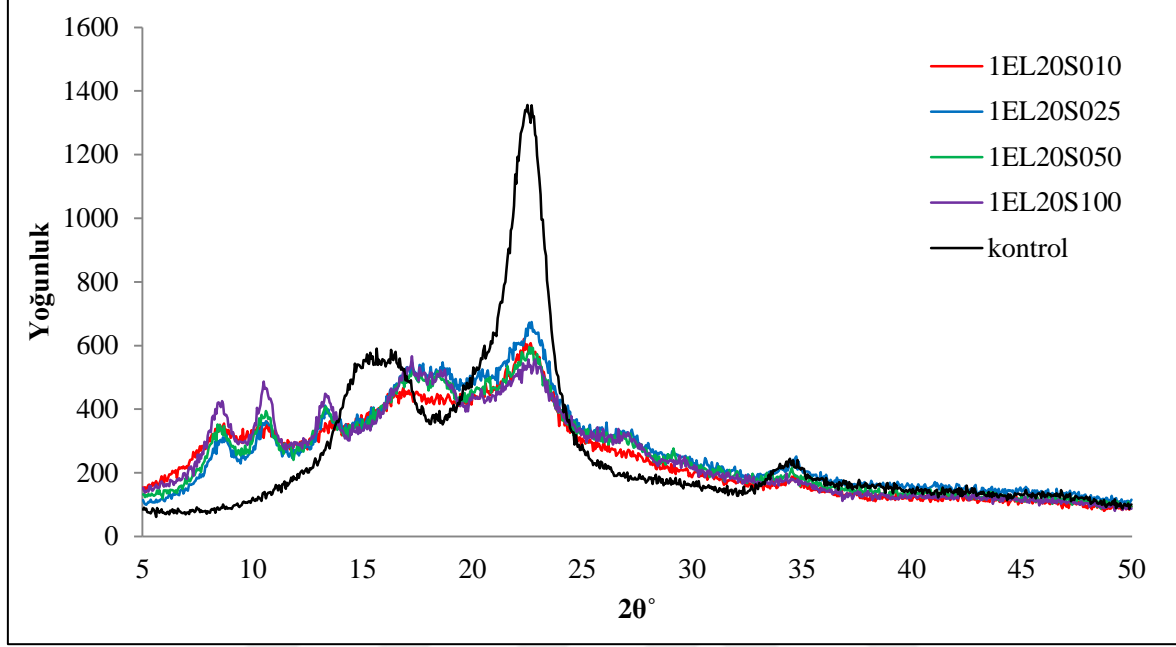
Selüloz asetat üretiminde etil laktatın kullanımının selülozun kristal yapı özelliklerine olan etkilerini gösteren x-ray diyagramları 20°C için Şekil 76 ve 40°C için Şekil 77'de gösterilmiştir.



Şekil 76. Etil laktat yöntemiyle 20°C de elde edilen selüloz asetat örneklerinin x-ray diyagramları

Etil laktat yöntemiyle elde edilen selüloz asetatın kristallik derecesi ve kristalit boyut değerleri Tablo 24'te görülmektedir. Değerler incelendiğinde hem asetik asit hem de etil asetat yöntemiyle asetillendirilendirilen selülozun kristallik derecelerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. En düşük değer 20°C de, % 10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalizör değerinde % 4,2 olarak belirlenirken bu değer % 1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalizör değerinde % 27,9 olarak tespit edilmiştir. Yöntemin 40°C de uygulandığında ise kristallik derecesi en az %10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalizör değerinde % 20,1 olarak belirlenirken, en yüksek %1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalizör değerinde

% 52,2 olarak belirlenmiştir. Kristalit boyutlarındaki azalma ise her iki sıcaklık derecesi ve tüm katalizör değerlerinde asetik asit ve etil laktat yöntemindeki kadar belirgin değildir.



Şekil 77. Etil laktat yöntemiyle 40°C de elde edilen selüloz asetat örneklerinin x-ray diyagramları

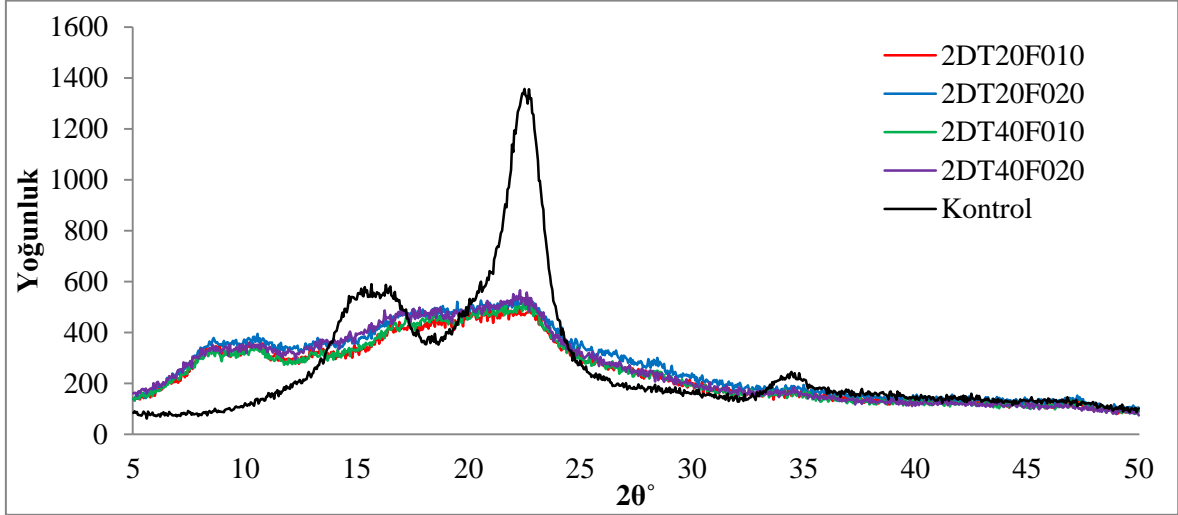
Etil laktat yöntemi ile elde edilen selüloz asetat örneklerinden film elde edilmesinde zorluklarla karşılaşmıştır. Kristallik derecesinin yüksek olması bu zorluğun nedeni olarak gösterilebilir. Bilindiği üzere selülozun kristal bölge oranının artması reaktifliği azaltarak yeni hidrojen bağlarının oluşmasını etkilemektedir. Dolayısıyla oluşacak filmin kompakt bir yapı oluşturması bu hidrojen bağları sayesinde olacaktır. Dolayısıyla kristallik derecesinin yüksekliği etil laktat yöntemi ile elde edilen selüloz asetatın film oluşturma yeteneğini azalttığını söylemek mümkündür.

#### 4.2.4.4. DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Sentezlenen Örneklere Ait Bulgular

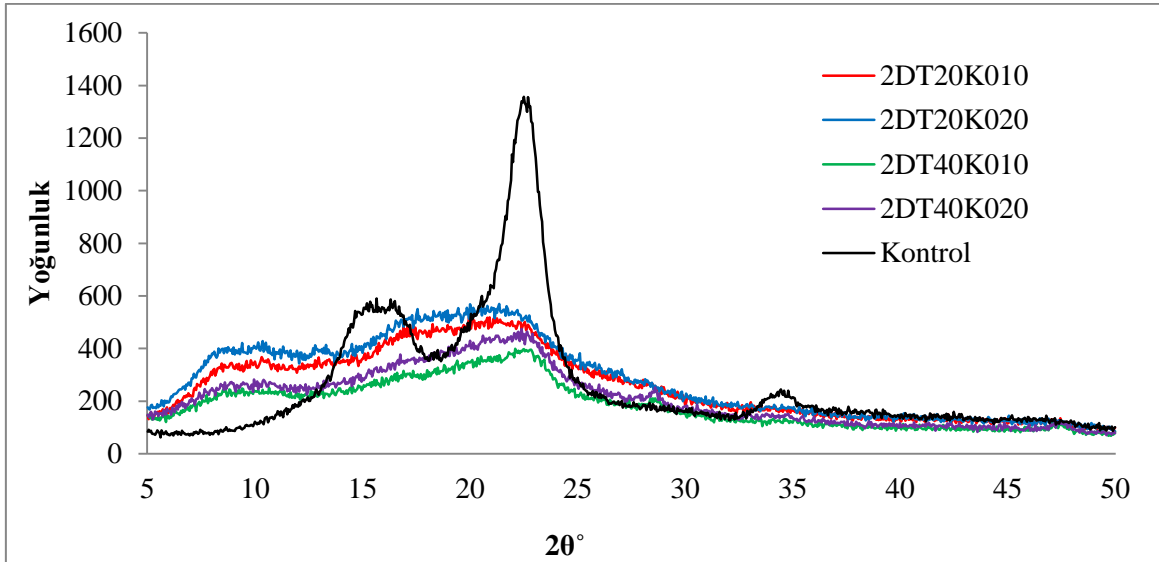
DMSO/TBAF çözücü sistemi içerisinde 20°C ve 40°C de, potasyum karbonat ve fosfat tamponu kullanılarak gerçekleştirilen asetilasyon işlemi sonucunda selülozun kristal yapı özelliklerindeki değişimler Tablo 29, Şekil 78 ve 79'da gösterilmiştir.

Elde edilen veriler incelendiğinde DMSO/TBAF çözücü sisteminde 20°C de , % 2 potasyum karbonat katalizörlüğünde yapılan asetilasyon işleminin selülozun kristal yapısı

üzerinde diğer sıcaklık ve katalizör oranlarına göre daha fazla etkili olduğu görülmektedir. Sıcaklığın 40°C ye yükseltilmesiyle birlikte bu etkinin bir miktar azaldığı tespit edilmiştir. Sıcaklığın ve potasyum karbonat katalizörünün kristallik derecesi ve kristalit boyutu üzerine olan etkileri aynı şekilde gerçekleştiği Segal yöntemi ve Scherrer eşitliği kullanılarak yapılan hesaplamalarda da belirlenmiştir.



Şekil 78. DMSO/TBAF yöntemiyle 20°C ve 40°C de potasyum karbonat katalizörü ile elde edilen selüloz asetat örneklerinin x-ray diyagramları



Şekil 79. DMSO/TBAF yöntemiyle 20°C ve 40°C de fosfat tamponu ile elde edilen selüloz asetat örneklerinin x-ray diyagramları

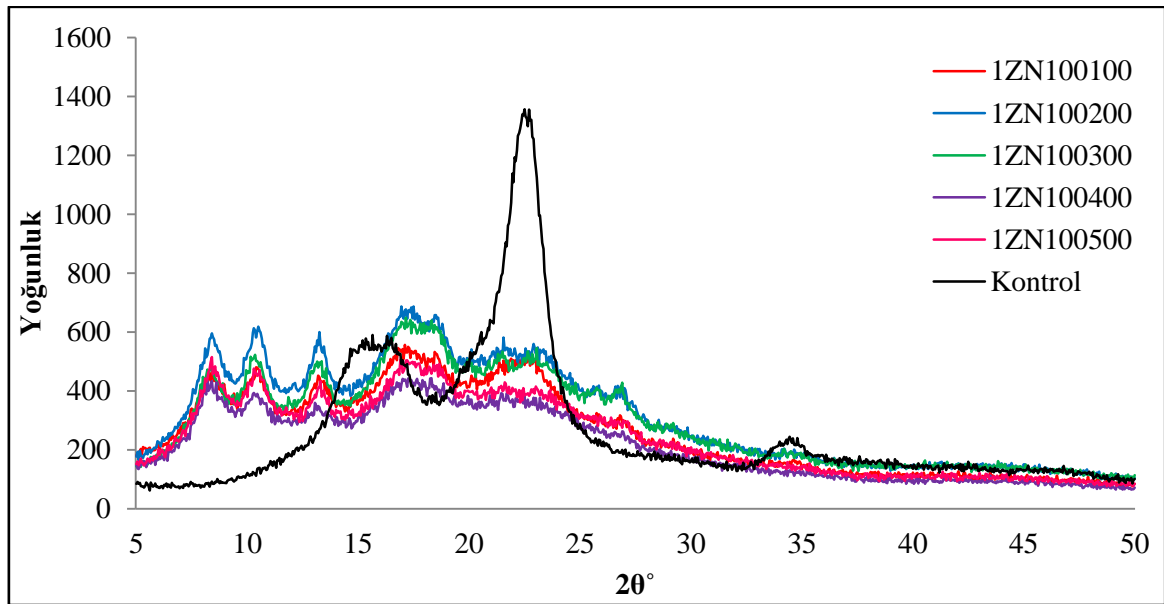


DMSO/TBAF çözücü sistemi içerisinde 20 ve 40°C de, fosfat tamponu (potasyum dihidrojen fosfat ve disodyum hidrojen fosfat karışımı) ile gerçekleştirilen asetilasyon sonucunda elde edilen sonuçlar potasyum karbonat katalizörlüğünde gerçekleştirilen işlem sonuçlarına benzerlikler göstermektedir. Tablo 29'da görüldüğü üzere DMSO/TBAF çözücü sistemi içerisinde fosfat tamponunun 20°C de kullanılması ile kristallik derecesindeki azalma miktarı 40°C ye göre biraz daha yüksektir. Aynı durumun yapılan hesaplamalar sonucunda kristalit boyutu içinde geçerli olduğunu göstermiştir.

Ciololcu vd. (2011) tarafından SO<sub>2</sub>-Dietilamin (DEA)-Dimetilsülfoksit (DMSO) sisteminin selülozun rejenerasyonu sırasında kristal yapı üzerine olan etkileri hammaddeye bağlı olarak incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda yapılan kısa süreli (5 ve 10 dakikalık) kimyasal rejenerasyon işleminin kristallik derecesinde mikrokristalen selülozda % 77, pamuk selülozunda ise % 74 oranında azalmalara neden olduğu belirlenmiştir.

#### 4.2.4.5. Çinko Klorür Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklerle Ait Bulgular

60 ml asetik anhidrit içerisinde selüloza göre %10, 20, 30, 40 ve 50 oranlarında ZnCl<sub>2</sub>'ün çözündürülmesiyle 100 °C'de gerçekleştirilen asetilasyon sonucunda elde edilen selüloz asetatın kristal yapı özellikleri Tablo 34 ve Şekil 80'de gösterilmiştir.

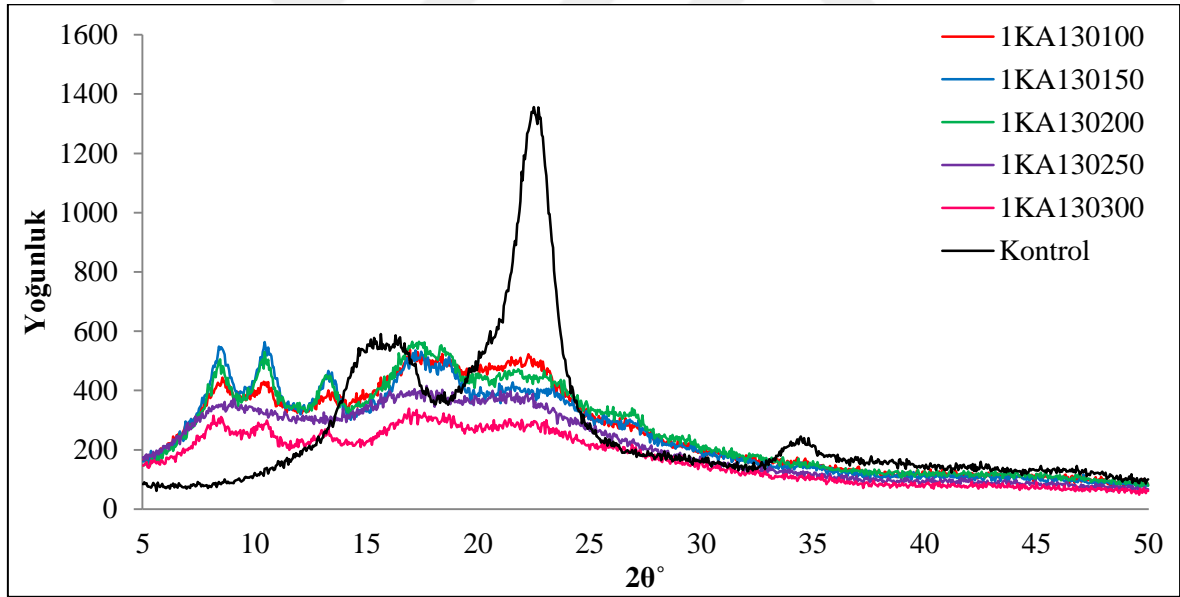


Şekil 80. ZnCl<sub>2</sub> yöntemiyle 100 °C de elde edilen selüloz asetat örneklerinin x-ray diyagramları

Bu çalışma kapsamında selülozun çözündürülmesinde kullanılan yüksek konsantrasyonlu  $ZnCl_2$  daha düşük konsantrasyonlarda katalizör olarak kullanılmıştır. Düşük konsantrasyonlu  $ZnCl_2$  ve asetik anhidrit karışımı ile selülozun asetilasyon işlemi gerçekleştirilmiş olup, elde edilen ürünün genel olarak amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir.

#### 4.2.4.6. Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklerle Ait Bulgular

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen bir diğer denemede 200 ml asetik anhidrit içerisinde selüloza oranla 1:1, 1:1,5, 1:2, 1:2.5 ve 1:3 olacak şekilde potasyum asetatın çözündürülmesiyle 130 °C sıcaklıkta asetilasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde üretilen selüloz asetat için belirlenen değerler ve x-ray diyagramları Tablo 38 ve Şekil 81’de verilmiştir.



Şekil 81. Potasyum asetat yöntemiyle 130 °C de elde edilen selüloz asetat örneklerinin x-ray diyagramları

Potasyum asetat katalizörlüğünde asetik anhidrit içerisinde gerçekleştirilen asetilasyonun selülozun kristal yapı özellikleri çinko klorür yöntemine benzer şekilde bozunmasına neden olarak, amorf yapıya dönüşmesini sağlamıştır.

Literatür incelemelerinde gerek çinko klorür gerekse potasyum asetat yöntemine benzer yöntemlerle selülozun asetilasyon işlemlerine rastlanmış olup, bu çalışmalarda

örneklerin kristal yapı özellikleri x-ray diffraction ya da farklı bir yöntemle incelenmediği görülmüştür.

#### 4.2.5. DSC Analizlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

DSC cihazı ile yapılan analiz bir polimerin termal davranışlarını araştırmaya imkân tanıyan bir tekniktir. Bu davranışlar genellikle sıcaklık değişimleri karşısında polimerin yapısında meydana gelen fiziksel ya da kimyasal değişimleri (kristalen bir polimerin erimesi veya camsı geçiş gibi) ifade etmektedir. Erimiş durumda olan bir polimerin sıcaklığının azalması, polimerin camsı geçiş sıcaklığına ( $T_g$ ) ulaştığına işaret eder. Bu noktada polimerin mekanik özellikleri elastikten camsılığa yani kırılganlığa doğru değişim gösterir. Camsı geçiş sıcaklığının altında, mevcut polimer hareketleri sınırlıdır, camsı geçiş noktasının üzerinde daha fazla hareket mevcuttur. Camsı geçiş sıcaklığı özellikle amorf yapıdaki polimerler için önemlidir.

Diğer taraftan kristalen yapıdaki polimerlerde erime ve kristalleşme gibi dönüşümler meydana gelmektedir. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde, polimer zincirleri dikkate değer bir değişkenliğe/hareketliliğe sahiptir. Polimer zincirleri sıcaklığın etkisiyle eğilip bükülür ve asla çok uzun süre tek bir pozisyonda sabit kalamazlar. Doğru sıcaklığa ulaşıldığında, zincirler yeterli düzeyde enerji kazanacak ve oldukça düzenli bir yapıya yani kristal bir yapıya ulaşacaklardır. Polimerler kristalen değişimlere maruz kaldığında, sisteme ısı verirler, bu yüzden kristalleşme süreci ekzotermik bir dönüşüm reaksiyonudur.

Erime sıcaklığında ( $T_m$ ) ise, polimer zincirleri serbest bir şekilde hareket eder, böylece polimer yapısı içerisindeki düzenli bölgeler kaybolur. Erime sıcaklığının üzerinde polimer ısı absorpsiyonuna başlar, bu nedenle erime sıcaklığı endotermik bir dönüşümdür. Erime ilk düzenli dönüşümdür. Çünkü erime sıcaklığına ulaşıldığında, polimerin sıcaklığı kristaller tamamen eriyinceye kadar yükselmeyecektir. Kristalen yapıdaki polimerler için erime sıcaklığı diğer kavramlardan daha fazla önem taşır.

Tamamıyla amorf olan polimerlerde kristalleşme veya erimeden biri görünmeyebilir. Bazı durumlarda da erime ve bozunma pikleri üst üste binebilir. Bu durumda hangi pikin hangi özelliğe ait olduğunu tespit etmek imkansızdır.

#### 4.2.5.1. Asetik Asit Yöntemi ile Sentezlenen Örneklerin DSC Analizlerine Ait Bulgular

Asetik asit yöntemiyle 20°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetat örneklerinin grafikleri (Ek Şekil 1) üzerinde belirlenen değerler Tablo 15'te özet olarak verilmiştir. 50 – 150°C aralığında endotermik bir değişim gözlemlenmektedir, bu değişimin sebebi örnekten su uzaklaşmasıdır. Takip eden süreçte amorf yapıdaki bir polimerin ilk dönüşümü yani camsı geçiş davranışı bulunmaktadır. Bu grafikte yaklaşık 150°C civarındaki sıcaklıklarda sentezlenen polimer üzerinde dönüşümler/değişimlerin başladığı görülmektedir.

Daha önce anlatıldığı üzere bir DSC grafiği üzerinde polimerin öncelikle camsı geçiş davranışı görülmektedir, ancak camsı geçiş sıcaklığının bulunduğu noktalarda hidroliz gibi bozunma reaksiyonlarını ifade eden başka pikler de görülebilir. Bu örnek grubunda camsı geçişi ifade ettiği düşünülen değişim, dönüşüm veya geçiş sırasıyla 1AA20S010 için 159,2°C; 1AA20S025 için 161,2°C; 1AA20S050 için 151,1°C ve 1AA20S100 için ise 140,4°C sıcaklıkta başlamıştır. Camsı geçiş sıcaklığı değeri ise bu dönüşümün tam orta noktasında yer alan değeri ifade eder. Bu orta değer ( $T_g$ ); 1AA20S010 için 183,5°C; 1AA20S025 için 175,0°C; 1AA20S050 için 170,2°C ve 1AA20S100 için ise 184,4°C olarak tespit edilmiştir.

Selüloz asetat gibi amorf sayılabilecek nitelikteki polimerlerde camsı geçiş dönüşümüne rastlanır ancak daha çok kristal yapıdaki polimerlerde görülebilen erime ve kristalleşme sıcaklıklarına bu örnek grubunda rastlanmamıştır. Amorf yapıdaki polimerlerde daha önce de ifade edildiği üzere kristalleşme ve erime dönüşümleri genellikle birlikte görülmez. İkisinden biri bulunabileceği gibi ikisi birden de bulunmayabilir (Chartoff ve Sircar, 2005; Anonim 4, 2016).

Bilindiği üzere polimerlerin termal bozunma sıcaklıkları ve termal bozunma davranışları TGA cihazı ile incelenir, ancak DSC cihazı da yaklaşık değerler olarak termal bozunmanın başladığı sıcaklık hakkında bilgi verir. Bu grupta yer alan örneklerin termal bozunma sıcaklıkları yaklaşık olarak şu şekilde belirlenmiştir; 1AA20S010 için 329,2°C; 1AA20S025 için 339,7°C; 1AA20S050 için 339,2°C ve 1AA20S100 için ise 347,7°C. 20°C sıcaklıkta gerçekleştirilen sentezlere içerisinde 1AA20S050 kodlu örnek en düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olan örnek olarak tespit edilmiştir. Termal bozunma açısından ise 1AA20S100 kodlu örneğin en geç bozulan örnek olduğu tespit edilmiştir.

Asetik asit yöntemi ile 40°C sıcaklıkta gerçekleştirilen sentezlere ait DSC grafiği (Ek Şekil 2) üzerindeki termal dönüşümlere ilişkin belirlenen sıcaklık değerleri Tablo 16'da

özetlenmiştir. Beklendiği üzere bu örnek grubunda da öncelikle suyun buharlaşmasını ifade eden bir pik görünmektedir. Bu örnek grubunda bulunan selüloz asetatların ilk termal dönüşümleri yine 150°C civarında başlamıştır. 1AA40S010 kodlu örneğin camsı geçişi 184,6°C'de, 1AA40S025 kodlu örneğin camsı geçişi 150,1°C'de; 1AA40S050 kodlu örneğin camsı geçişi 165,8°C'de ve 1AA40S100 kodlu örneğin camsı geçişi ise 152,7°C'de başlamıştır. 1AA40S010 kodlu örneğin ( $T_g$ ) değerinin 196,3°C'de, 1AA40S025 kodlu örneğin ( $T_g$ ) değerinin 165,3°C'de; 1AA40S050 kodlu örneğin ( $T_g$ ) değerinin 196,7°C'de ve 1AA40S100 kodlu örneğin ( $T_g$ ) değerinin ise 158,4°C'de olduğu belirlenmiştir. Örneklerin bozunma sıcaklıkları ise 1AA40S010 kodlu örnek için 347,3°C; 1AA40S025 kodlu örnek için 342,4 °C; 1AA40S050 kodlu örnek için 331,7 °C ve 1AA40S100 kodlu örnek için ise 334,0 °C olarak belirlenmiştir. 40°C sıcaklıkta gerçekleştirilen sentezlere içerisinde 1AA40S025 kodlu örnek en düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olan örnek olarak tespit edilmiştir. Termal bozunma açısından ise 1AA40S010 kodlu örneğin en geç bozulan örnek olduğu tespit edilmiştir.

Kamide ve Saito (1985), farklı sübstitüsyon derecelerine ve farklı molekül ağırlığı dağılımına sahip selüloz asetat örnekleri için camsı geçiş ( $T_g$ ), erime noktası ( $T_m$ ) ve termal bozunma ( $T_d$ ) değerleri üzerine toplam sübstitüsyon derecesinin ( $SD$ ) ve ortalama molekül ağırlığının etkilerini belirlemek amacıyla kapsamlı bir çalışma yapmışlardır. Bu amaçlara ulaşmak için; DSC, TG ve X-Ray teknikleri kullanarak, fraksiyonlanmış ve fraksiyonlanmamış selüloz asetat örneklerinin  $T_g$ ,  $T_c$ ,  $T_m$  ve  $T_d$  değerleri belirlenmiştir. Sübstitüsyon derecesine bakılmaksızın tüm selüloz asetat örneklerinde camsı geçiş sıcaklığına ilişkin pikler elde edilmiştir. Fraksiyonlarına ayrılmış selüloz asetat örneklerinin ( $SD= 2,92$ ) camsı geçiş sıcaklıklarının 181 - 187°C aralığında olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan  $SD$  değeri 2,46 olan selüloz asetatlar için camsı geçiş sıcaklığı değerinin 207 °C, 1,75 olan selüloz asetatın 216 °C ve 0,49 olan selüloz asetatın 247 °C sıcaklıkta camsı geçiş davranışı gösterdiğini tespit etmişlerdir. Fraksiyonlarına ayrılmış 2,46 ve 2,92'lik  $SD$  değerine sahip örneklerde  $T_g$ ,  $T_c$ ,  $T_m$  ve  $T_d$  değerleri saptanabilmiştir. Sonuç olarak  $T_g$ ,  $T_m$  ve  $T_d$  gibi davranışları ifade eden değerler önemli oranda  $SD$ 'ye bağımlı olarak değiştiğini, ancak tek örnek dışında  $T_g$  değeri ile ortalama molekül ağırlığı ile termal özellikler arasında bir bağlantı bulunmadığını tespit etmişlerdir.

Filho vd (2008) yaptıkları çalışmada; geri kazanılmış atık gazet kağıtlarının delignifikasyonunun gerçekleştirdikten sonra, sülfürik asit katalizörlüğünde asetik asit yöntemiyle 24 ve 48 saat süreyle asetilasyonunu gerçekleştirmişler ve ürettikleri selüloz

asetatlar ve ticari bir örneğin DSC tekniği ile termal analizlerini yapmışlardır. Ticari örneğin termal analiz sonuçlarında örneğin 190°C sıcaklıkta kristalleşme davranışını gösterdiğini, 225°C sıcaklıkta ise erime davranışını gösterdiğini belirtmişlerdir. 24 saat sürede gerçekleştirilen asetilasyon işleminin sonucunda örneğin SD değerinin 2,79 olduğunu ve bu örneğin kristalleşme sıcaklığına ait pikin 190°C’de, erime sıcaklığına ait pikin ise 280°C sıcaklıkta meydana geldiğini bulmuşlardır. 48 saat süreyle asetillendirilen örneğin ise SD değerinin 1,98, kristalleşme sıcaklığının 210 °C ve erime sıcaklığının 265 °C’de olduğunu tespit etmişlerdir.

Zhang vd (2013) pirinç saplarından elde ettikleri selülozu sülfürik asit katalizörlüğünde klasik asetik asit yöntemiyle asetilasyon reaksiyonuna sokmuşlar ve ürettikleri 1,28; 1,51 ve 1,72’lik sübstitüsyon derecesine sahip selüloz asetatların DSC ile termal analizini gerçekleştirmişlerdir. SD değeri 1,28 olan selüloz asetat için 135 - 186°C aralığında, 1,51 olan örnek için 188°C’de ve 1,72 olan örnek için 175 - 210°C aralığında meydana gelen olayların sebebini kristalen yapıdaki selüloz asetatların erimesi olarak göstermişlerdir.

Barud vd (2008) sentezledikleri selüloz asetat örneklerinin üretimde kullanılan yoğun asidik ortam nedeniyle selülozun hidrolize olduğunu ve bu durumda termal analizler esnasında sorun oluştuğunu iddia etmişlerdir. Yaptıkları DSC analizleri sırasında 160 - 300 °C aralığında endotermik bir takım düzensiz piklerin veya olayların meydana geldiğini ve bu olayların asit uygulaması esnasında, selülozun düzenli ve yoğun kristalit bölgelerine giren asidin, selüloz zincirlerinde degradasyona sebep olduğuna, bu durumun da yöntemin başlangıcında bileşiğin termal stabilitesinin azalttığını ifade etmişlerdir.

Bu tez çalışması esnasında kullanılan asetik asit yönteminde de serbest asit miktarının fazla olması sebebiyle DSC analizi sırasında meydana gelen reaksiyonlar piklerin düzensiz olarak elde edilmesine sebebiyet vermişlerdir.

#### **4.2.5.2. Etil Asetat Yöntemi ile Sentezlenen Örneklerin DSC Analizlerine Ait Bulgular**

Etil asetat yöntemiyle 20°C sıcaklıkta üretilen selüloz asetatların DSC grafikleri Ek Şekil 3’te verilmiştir. Bu grafik üzerinde yapılan analizler Tablo 20’de özet olarak verilmiş ve camsı geçişin şu sıcaklık değerlerinde başladığı belirlenmiştir; 1EA20S010 kodlu örnek için 172,2 °C; 1EA20S025 kodlu örnek için 163,4 °C; 1EA20S050 kodlu örnek için 154,9

$^{\circ}\text{C}$  ve 1EA20S100 kodlu örnek için  $169,3^{\circ}\text{C}$ 'dir.  $T_g$  değerleri ise 1EA20S010 kodlu örnek için  $206,7^{\circ}\text{C}$ ; 1EA20S025 kodlu örnek için  $174,7^{\circ}\text{C}$ ; 1EA20S050 kodlu örnek için  $180,7^{\circ}\text{C}$  ve 1EA20S100 kodlu örnek için  $171,0^{\circ}\text{C}$  olarak belirlenmiştir. Bu örnek grubunda yer alan örneklerin bozunmaya başladıkları sıcaklıklar ise şu şekildedir: 1EA20S010 örneği için  $390,5^{\circ}\text{C}$ ; 1EA20S025 örneği için  $332,2^{\circ}\text{C}$ ; 1EA20S050 örneği için  $329,0^{\circ}\text{C}$  ve 1EA20S100 örneği için  $324,6^{\circ}\text{C}$ 'dir.  $20^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta gerçekleştirilen sentezlere içerisinde 1EA20S100 kodlu örnek en düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olan örnek olarak tespit edilmiştir. Termal bozunma açısından ise 1EA20S010 kodlu örneğin en geç bozunan örnek olduğu tespit edilmiştir.

Etil asetat yöntemiyle  $40^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta üretilen selüloz asetatların DSC grafikleri ise Ek Şekil 4'te ve elde edilen bulgulara ait sonuçlar Tablo 21'de özet halinde verilmiştir. Bu grafik üzerinde yapılan analizde 1EA40S010 kodlu örneğin  $160,0^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta camsı geçişinin başladığı ve  $T_g$  değerinin  $162,4^{\circ}\text{C}$  olduğu tespit edilmiştir. 1EA40S025 kodlu örneğin ise camsı geçişinin  $163,1^{\circ}\text{C}$  civarında başladığı,  $T_g$  değerinin  $166,6^{\circ}\text{C}$  olduğu tespit edilmiştir. 1EA40S050 kodlu örneğin camsı geçiş davranışı  $161,9^{\circ}\text{C}$  civarında başlamış,  $T_g$  değeri ise  $176,6^{\circ}\text{C}$  olarak belirlenmiştir. 1EA40S100 kodlu örneğin camsı geçişi  $155,6^{\circ}\text{C}$  civarında başlamış,  $T_g$  değerinin  $185,3^{\circ}\text{C}$  olduğu tespit edilmiştir. 1EA40S010 örneğinin termal bozunmasının  $355,9^{\circ}\text{C}$  civarında başladığı, 1EA40S025 örneği için bu sıcaklığın  $357,3^{\circ}\text{C}$ , 1EA40S050 kodlu örnek için bu değer  $343,4^{\circ}\text{C}$  ve 1EA40S100 kodlu örnek için  $325,4^{\circ}\text{C}$  olduğu tespit edilmiştir.  $40^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta gerçekleştirilen sentezlere içerisinde 1EA40S050 kodlu örnek en düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olan örnek olarak tespit edilmiştir. Termal bozunma açısından ise 1EA40S025 kodlu örneğin en geç bozunan örnek olduğu tespit edilmiştir.

#### **4.2.5.3. Etil Laktat Yöntemi ile Sentezlenen Örneklerin DSC Analizlerine Ait Bulgular**

Etil laktat yöntemiyle  $20^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta üretilen örneklerin DSC cihazıyla gerçekleştirilen termal analizleri sonucunda elde edilen bulgular Ek Şekil 5 ve Tablo 25'te özetlenmiştir.  $100^{\circ}\text{C}$  sıcaklığa kadar gerçekleşen endotermik reaksiyonun örnek içindeki suyun buharlaşması ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Örneğin sıcaklığı arttıkça meydana gelen davranışlardan ilki örneğin camsı geçişi ile ilgilidir ve belirli bir sıcaklık değerinde bu reaksiyonun başladığı görülmektedir. Camsı geçiş reaksiyonlarının başladığı bu sıcaklık

1EL20S010 kodlu örnek için 165,3°C olarak; 1EL20S025 kodlu örnek için 153,8°C; 1EL20S050 kodlu örnek için 178,0°C ve 1EL20S100 kodlu örnek için ise 150,9°C olarak belirlenmiştir. Örneklerin camsı geçiş sıcaklıklarını ifade eden ( $T_g$ ) değeri ise 1EL20S010 kodlu örnek için 183,8°C olarak; 1EL20S025 kodlu örnek için 154,0°C; 1EL20S050 kodlu örnek için 182,0°C ve 1EL20S100 kodlu örnek için ise 193,7°C olarak belirlenmiştir. Bu örnek grubunda önceki gruplardan farklı olarak erime sıcaklığına ait reaksiyon pikleri de tespit edilmiştir. Erime reaksiyonları endotermik bir süreçtir ve sistemden ısı absorpsiyonu ile kendini gösterir. 1EL20S010 kodlu örnek için erime sıcaklığı ( $T_m$ ) değeri 282,2°C ve 1EL20S100 kodlu örnek için 270,6°C olarak tespit edilmiştir. Sıcaklık yükseldikçe bu örnek grubu için tespit edilen son değer ise örneklerin sıcaklık etkisiyle bozunmaya başladıklarını gösteren bozunma sıcaklığı ( $T_d$ ) değeridir. 1EL20S010 kodlu örnek için 358,6°C olarak; 1EL20S025 kodlu örnek için 333,4°C; 1EL20S050 kodlu örnek için 334,9°C ve 1EL20S100 kodlu örnek için ise 353,3°C olarak belirlenmiştir. 20°C sıcaklıkta gerçekleştirilen sentezlere içerisinde 1EL20S025 kodlu örnek en düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olan örnek olarak tespit edilmiştir. Erime sıcaklığı bakımında ise 1EL20S100 kodlu örneğin en düşük erime sıcaklığına sahip örnektir. Termal bozunma açısından ise 1EL20S010 kodlu örneğin en geç bozunan örnek olduğu tespit edilmiştir.

Aynı yöntemle 40°C sıcaklıkta gerçekleştirilen sentezler sonucunda elde örneklerin camsı geçiş reaksiyonlarının 1EL40S010 kodlu örnek için 195,8°C; 1EL40S025 kodlu örnek için 191,5°C; 1EL40S050 kodlu örnek için 199,6°C ve 1EL40S100 kodlu örnek için 159,4°C'de başladığı belirlenmiştir. Camsı geçiş sıcaklığı ise 1EL40S010 kodlu örnek için 197,5°C; 1EL40S025 kodlu örnek için 198,9°C; 1EL40S050 kodlu örnek için 202,8°C ve 1EL40S100 kodlu örnek için 162,3°C'de olduğu tespit edilmiştir. Bu örnek grubunda 1EL40S100 kodlu örnek hariç erime reaksiyonlarını gösteren endotermik bir pik belirlenmiştir.  $T_m$  değeri 1EL40S010 kodlu örnek için 285,8°C; 1EL40S025 kodlu örnek için 293,5°C ve 1EL40S050 kodlu örnek için 271,7°C olarak tespit edilmiştir. 1EL40S010 kodlu örneğin 359,9°C; 1EL40S025 kodlu örnek için 350,6°C; 1EL40S050 kodlu örnek için 360,0°C ve 1EL40S100 kodlu örnek için 323,3°C'de bozunmaya başladığı tespit edilmiştir (Tablo 26 ve Ek Şekil 6). 40°C sıcaklıkta gerçekleştirilen sentezlere içerisinde 1EL40S100 kodlu örnek en düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olan örnek olarak tespit edilmiştir. Erime sıcaklığı bakımında ise 1EL40S050 kodlu örneğin en düşük erime sıcaklığına sahip örnektir. Termal bozunma açısından ise 1EL40S050 kodlu örneğin en geç bozunan örnek olduğu tespit edilmiştir.



#### 4.2.5.4. DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Sentezlenen Örneklerin DSC Analizlerine Ait Bulgular

DMSO/TBAF çözücü sisteminde iki farklı katalizör kullanılarak 20 ve 40 °C sıcaklıkta asetilasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve elde edilen ürünlere DSC cihazı ile termal analizler yapılmıştır (Tablo 30 ve 31).

Fosfat tampon karışımının katalizör olarak kullanıldığı örnek grubunda diğer DSC analizi sonuçlarına benzer şekilde öncelikle suyun buharlaştığını gösteren endotermik bir reaksiyonu gösteren bir pik saptanmıştır (Ek Şekil 7 ve Tablo 30). Sıcaklığın artırılmasıyla camsı geçiş reaksiyonlarını gösteren bir sapma görülmektedir. Bu sapmanın yani camsı geçişin 2DT20F010 kodlu örnek için 165,6°C; 2DT20F020 kodlu örnek için 149,6°C; 2DT40F010 kodlu örnek için 141,7°C ve 2DT40F020 kodlu örnek için 152,7°C sıcaklıkta başladığı tespit edilmiştir. ( $T_g$ ) değerleri ise 2DT20F010 kodlu örnek için 181,6°C; 2DT20F020 kodlu örnek için 169,6°C; 2DT40F010 kodlu örnek için 173,7°C ve 2DT40F020 kodlu örnek için 161,7°C olarak belirlenmiştir. Bu örnek grubunda da örnek bozunmaya başlamadan önce 250 – 300 °C sıcaklık aralığında başka bir dönüşüme ait belirtiler mevcuttur ve belli belirsiz bu dönüşümün sebebinin örneğin erimesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu dönüşüm 2DT20F010 kodlu örnek için 287,1°C; 2DT20F020 kodlu örnek için 283,3°C; 2DT40F010 kodlu örnek için 291,2°C ve 2DT40F020 kodlu örnek için 290,9°C olarak saptanmıştır. Bu dönüşümün hemen arkasından ise örneklerin bozunmaya başladıklarını gösteren ekzotermik karakterli reaksiyonlar gözlemlenmiştir. Bu reaksiyonların 2DT20F010 kodlu örnek için 340,0°C; 2DT20F020 kodlu örnek için 355,9°C; 2DT40F010 kodlu örnek için 354,2°C ve 2DT40F020 kodlu örnek için 352,4°C sıcaklıkta başladığı tespit edilmiştir.

Potasyum karbonatın katalizör olarak kullanıldığı sistemlerde de benzer davranışların olduğu tespit edilmiştir (Ek Şekil 8 ve Tablo 31). Camsı geçiş reaksiyonlarının 2DT20K010 kodlu örnek için 175,5°C; 2DT20K020 kodlu örnek için 149,9°C; 2DT40K010 kodlu örnek için 148,5°C ve 2DT40K020 kodlu örnek için 210,6°C sıcaklıkta başladığı tespit edilmiştir. ( $T_g$ ) değerinin 2DT20K010 kodlu örnek için 190,1°C; 2DT20K020 kodlu örnek için 177,3°C; 2DT40K010 kodlu örnek için 173,2°C ve 2DT40K020 kodlu örnek için 181,7°C olduğu tespit edilmiştir. Bu örnek grubunda da camsı geçiş reaksiyonlarının ardından erime reaksiyonlarını gösteren belli belirsiz pikler tespit edilmiştir. Elde edilen grafik sonuçlarından da görülebileceği gibi 2DT20K010 kodlu örnek için 287,4°C ve 2DT20K020 kodlu örnek için 288,4°C sıcaklıkta endotermik

reaksiyonlar sonucunda belli belirsiz pikler elde edilmiştir. Sıcaklığın daha fazla artırılması ile örneklerin bozunmaya başladığı görülmektedir. Bozunmanın başladığı sıcaklık değerleri olarak 2DT20K010 kodlu örnek için 352,1°C; 2DT20K020 kodlu örnek için 356,8°C; 2DT40K010 kodlu örnek için 357,4°C ve 2DT40K020 kodlu örnek için 351,2°C olarak tespit edilmiştir.

#### **4.2.5.5. Çinko Klorür Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklerin DSC Analizlerine Ait Bulgular**

Çinko klorür katalizörlüğünde gerçekleştirilen sentezlerde önceki örnek gruplarından farklı olarak camsı geçiş sıcaklığının daha düşük sıcaklıklarda saptandığı ve bunun yanında kristalleşme sıcaklığını gösteren ekzotermik pikin de mevcut olduğu saptanmıştır (Ek Şekil 9 ve Tablo 35). 1ZN100100 kodlu örnek için 137,4°C; 1ZN100200 kodlu örnek için 138,8°C; 1ZN100300 kodlu örnek için 136,3°C; 1ZN100400 kodlu örnek için 136,8°C ve 1ZN100500 kodlu örnek için 137,2°C sıcaklıkta örneklerin camsı geçiş davranışlarını gösteren değişimler belirlenmiştir. ( $T_g$ ) değeri 1ZN100100 kodlu örnek için 151,1°C; 1ZN100200 kodlu örnek için 151,0°C; 1ZN100300 kodlu örnek için 152,5°C; 1ZN100400 kodlu örnek için 150,5°C; 1ZN100500 kodlu örnek için 151,2°C olarak saptanmıştır. Önceki örnek gruplarından en büyük fark olarak 1ZN100400 kodlu örnek için 196,3°C ve 1ZN100500 kodlu örnek için 193,9°C sıcaklıkta ekzotermik bir pik olduğu belirlenmiştir. Bu piklerin kristalleşme reaksiyonlarına ait olduğu düşünülmektedir. 1ZN100100 kodlu örnek için 301,7°C; 1ZN100200 kodlu örnek için 303,0°C; 1ZN100300 kodlu örnek için 300,5°C; 1ZN100400 kodlu örnek için 297,8°C; 1ZN100500 kodlu örnek için 301,8°C erime reaksiyonlarına ait pikler bulunmaktadır. Sıcaklığın artırılması ile 1ZN100100 kodlu örnek için 357,8°C; 1ZN100200 kodlu örnek için 340,7°C; 1ZN100300 kodlu örnek için 337,8°C; 1ZN100400 kodlu örnek için 337,6°C; 1ZN100500 kodlu örnek için 321,0°C bozunma reaksiyonlarının başladığı tespit edilmiştir. Bu örnek grubunda, örneklerin camsı geçiş sıcaklıkları birbirine oldukça yakın olarak tespit edilmiştir ve bu grup için en düşük camsı geçiş sıcaklığı değeri 1ZN100400 kodlu örnekte saptanmıştır. Kristalleşme sıcaklığı açısından 1ZN100500 kodlu örneğin kristalleşme derecesinin aynı gruptaki diğer örneklerle göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Yine bu grubun erime sıcaklıklarının birbirine oldukça yakın olduğu ve gruptaki en düşük değer 1ZN100400 kodlu örneğe ait olduğu

tespit edilmiştir. Bozunma sıcaklıkları açısından 1ZN100100 kodlu örneğin en geç bozunduğu tespit edilmiştir.

#### **4.2.5.6. Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklerin DSC Analizlerine Ait Bulgular**

Potasyum asetat katalizörlüğünde gerçekleştirilen sentezlere ait sonuçlar Ek Şekil 10'da grafik halinde verilmiş ve Tablo 39'da özetlenmiştir. Diğer tüm örneklerde olduğu gibi grafiğin başlangıcında örnekten su çıkışını ifade eden endotermik bir reaksiyona ait pik mevcuttur. Daha sonra düzlem içinde meydana gelen kaymalar örneğin camsı geçiş davranışlarına işaret etmektedir ve bu davranışların 1KA130100 kodlu örnek için 171,3 °C; 1KA130150 kodlu örnek için 168,0 °C; 1KA130200 kodlu örnek için 169,1 °C; 1KA130250 kodlu örnek için 176,6 °C ve 1KA130300 kodlu örnek için 170,1 °C sıcaklıkta başladığı tespit edilmiştir. Bu grupta yer alan örneklerin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) değerleri 1KA130100 kodlu örnek için 179,1 °C; 1KA130150 kodlu örnek için 183,7 °C; 1KA130200 kodlu örnek için 176,6 °C; 1KA130250 kodlu örnek için 182,6 °C ve 1KA130300 kodlu örnek için 178,6 °C şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık arttıkça örneklerde gözlemlenen diğer bir değişim de yine endotermik reaksiyonları gösteren piklerdir. Bu pikler 1KA130100 kodlu örnek için 283,7 °C; 1KA130150 kodlu örnek için 292,2 °C; 1KA130200 kodlu örnek için 287,9 °C; 1KA130250 kodlu örnek için 278,1 °C ve 1KA130300 kodlu örnek için 282,7 °C sıcaklıkta tanımlanmıştır. Ayrıca yine bu gruptaki örneklerin bozunma sıcaklıkları şu şekilde tespit edilmiştir: 1KA130100 kodlu örnek için 336,6 °C; 1KA130150 kodlu örnek için 338,0 °C; 1KA130200 kodlu örnek için 337,5 °C; 1KA130250 kodlu örnek için 338,9 °C ve 1KA130300 kodlu örnek için 332,1 °C. Bu örnek grubun camsı geçiş sıcaklığı en düşük olan örneği 1KA130300 koduyla verilen, erime sıcaklığı en düşük olanı 1KA130250 koduyla verilen ve termal bozunma sıcaklığı en geç başlayanı ise 1KA130250 koduyla verilen örnektir.

#### **4.2.6. Kimyasal Çözünürlük Özelliklerine Ait Bulguların İrdelenmesi**

Selüloz asetatın çözünürlük özelliği; selüloz asetatın kimyasal birleşimi (süstitüsyon derecesi, süstitüentlerin dağılımı, hemiselüloz içeriği gibi), fiziksel yapısı (örneğin sahip olduğu tanecik boyutu), polaritesi, molekül kütlesi dağılımı ve morfolojik

karakteristiklerine ve bunun yanı sıra çözücünün tipine, polaritesine ve moleküler boyutuna bağlı olarak değişmektedir (Pintaric vd., 2000; Shaikh vd., 2009). Selüloz asetat'ın süstitüsyon derecesinin değişmesi ile birlikte örneği çözmekte kullanılan çözücünün de değiştirilmesi gereklidir. Heinze ve Liebert, (2004) yaptıkları derleme çalışmasında DP değeri 300 civarında olan bir selüloz triasetatın diklorometan, kloroform klorlanmış hidrokarbonlarda ve formik asit, asetik asit, anilin ve piridin de çözünebildiğini belirtmişlerdir. En önemli etkenlerden biri olarak selüloz asetatın ana zincirini oluşturan selülozun polimerleşme derecesinin olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca çözünlükteki bu farkın önemli bir diğer sebebi olarak da selüloz asetatın STA I ve STA II olarak iki farklı polimorfik kristalen yapısının var olmasını göstermişlerdir. Zugenmaier (2004); STA I yapısının genellikle doğal selülozdan heterojen asetilasyon sistemi sonucunda üretildiğini, STA II üretiminde ise rejenere veya merserize selüloz'un başlangıç materyali olarak kullanıldığını belirtmiştir.

Ek Şekil 11'de STA-2 numara ile gösterilen, STA'nın asidik-1 ve alkali hidrolizi-3 ile üretilmiş selüloz asetat örneklerinin çözünlükleri ile ilgili bir grafik verilmiştir. Ek Şekil 11'den de görülebileceği üzere, her çözücünün çalışma aralığı birbirinden farklı olabileceği gibi, farklı yöntemlerle sentezlenen ama SD değeri aynı olan selüloz asetatlar aynı çözücülerde her zaman çözünmemektedir. Örneğin; aynı yöntemle üretilmiş selüloz asetatlara asidik deasetilasyon işlemi uygulanmış ve STA'dan deasetilasyona uğratılmış farklı SD değerlerine sahip selüloz asetatlar üretilmiştir. Bu örneklerin ortalama SD değeri 1,5'ten 2,7 – 2,8 aralığına kadar olanları etil asetat çözerken, 2,8 – 3 arasında olanları ise sadece şişirmiştir. Aynı STA örneği alkali yöntemle deasetilasyona uğratılmış ve selüloz asetat üretilmiştir. Bu örneklerin ise yalnızca 2,1 – 2,6 aralığında olanları etil asetat çözebilmiştir (Heinze ve Liebert, 2004).

Selüloz asetatın çözünme yeteneğinin belirlenmesi bu proje özelinde film üretilebilme yeteneğinin açığa çıkarılması, aydınlatılması açısından önemlilik arz etmektedir. Ek Şekil 12'de gösterildiği üzere üretilen selüloz asetatlar kloroform, diklorometan ve anilin gibi çözücülerde şişmiş ancak çözünmemiştir. Şişmenin meydana gelmesi bu çözücülerde yardımcı bir madde kullanılarak çözünmenin gerçekleştirilebileceğine işaret etmektedir. Diğer yandan çözünme özelliklerinin düşük olması kullanım alanları açısından önem teşkil etmektedir, saf çözücülere karşı direnç göstermesi kullanım alanlarının artması açısından önemlidir.

#### **4.2.6.1. Asetik Asit Yöntemi ile Sentezlenen Örnekler Ait Bulguların İrdelenmesi**

Tablo 13'te Asetik Asit yöntemi ile sentezlenen selüloz asetat örneklerinin farklı özelliklere sahip çözücüler içerisindeki davranışlarına ilişkin sonuçlar özet halinde verilmiştir. Ek Şekil 12'de DMSO, DMF ve Formik asit içerisinde asetik asit yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerinin çözünme durumları gösterilmiştir (1: 1AA20S010; 2: 1AA20S025; 3: 1AA20S050; 4: 1AA20S100; 5: 1AA40S010; 6: 1AA40S025; 7: 1AA40S050 ve 8: 1AA40S100). Ek Şekil 13'te asetik asit yöntemiyle üretilen örnekleri kısmen çözen çözücülere ilişkin görseller verilmiştir. Anilin, kloroform ve diklorometan bu örnekleri kısmen çözme etkisine sahip iken, toluen bu grupta yer alan örneklerin bazılarını kısmen çözme etkisine sahiptir. Ek Şekil 14'te ise bu yöntem ile üretilen selüloz asetatların diğer bazı çözücülerdeki durumlarına ait görüntüler sunulmuştur.

#### **4.2.6.2. Etil Asetat Yöntemi ile Sentezlenen Örnekler Ait Bulguların İrdelenmesi**

Etil asetat yöntemiyle üretilen selüloz asetatların kullanılan çözücü kimyasal maddelere karşı çözünme direnci biraz daha yüksek olarak bulunmuş ve sonuçlar Tablo 18'de özet olarak sunulmuştur. Kullanılan çözücüler arasında sadece DMSO tüm örnekleri çözme başarısı gösterirken, formik asit 1EA20S100 kodlu örnek dışında diğer tüm örnekleri çözme başarıyla başarmıştır. DMF, anilin ve toluen gibi çözücüler örneklerin şişmesine sebep olmuştur. Ek Şekil 15'te etil asetat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerinin çözünme durumlarına ait fotoğraflar bulunmaktadır: 1EA20S010; 10: 1EA20S025; 11: 1EA20S050; 12: 1EA20S100; 13: 1EA40S010; 14: 1EA40S025; 15: 1EA40S050 ve 16: 1EA40S100). Ek Şekil 16'da ise bu yöntemle sentezlenen selüloz asetatları çözmeyen bazı çözücülerdeki davranışlarına ait görüntüler verilmiştir.

#### **4.2.6.3. Etil Laktat Yöntemi ile Sentezlenen Örnekler Ait Bulguların İrdelenmesi**

Etil laktat yöntemiyle üretilen selüloz asetatların çözücülere karşı dirençlerinin özetlendiği Tablo 23'ten de görülebileceği üzere DMSO'nun bu gruptaki tüm örnekleri çözen tek solvent olduğu tespit edilmiştir. DMSO'nun yanında anilin, diklorometan,

dimetilformamid, formik asit ve toluen gibi çözücülerin örnekler üzerinde şişirici etkisi bulunmaktadır.

Ek Şekil 17’de etil laktat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerinin çözünme durumlarına ait görüntüler bulunmaktadır (18: 1EL20S010; 19: 1EL20S025; 20: 1EL20S050; 21: 1EL20S100; 22: 1EL40S010; 23: 1EL40S025; 24: 1EL40S050 ve 25: 1EL40S100).

#### **4.2.6.4. DMSO/TBAF Çözücü Sisteminde Sentezlenen Örnekler Ait Bulguların İrdelenmesi**

DMSO/TBAF çözücü sisteminde fosfat tuz karışımı ve potasyum karbonat katalizörleri ile sentezlenen selüloz asetat örneklerinin çözünme özellikleri Tablo 28’de verilmiştir. Bu gruptaki örnekler, kullanılan çözücülerin neredeyse tamamına karşı hassasiyet göstermişlerdir. Anilin, aseton, kloroform, dimetilsülfoksit, dimetilformamid, formikasit, toluen, dioksan, diklorometan gibi çözücüler örneklerin ya çözünmesine, ya jelleşmesine ya da kısmen çözünmelerine sebep olmuştur. Dietileter, metanol, etanol ve tetrahidrofuran gibi çözücülerin örnekler üzerinde etkisi olmamıştır.

Ek Şekil 18’de DMSO/TBAF çözücü sisteminde sentezlenen selüloz asetat örneklerinin çözünme durumlarına ait görüntüler bulunmaktadır (26: 2DT20F010; 27: 2DT20F020; 28: 2DT40F010; 29: 2DT40F020; 30: 2DT20K020; 31: 2DT40K020; 32: 2DT20K010 ve 33: 2DT40K010).

#### **4.2.6.5. Çinko Klorür Katalizörlüğünde Sentezlenen Örnekler Ait Bulguların İrdelenmesi**

Çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinin çözünme özellikleri Tablo 33’te verilmiştir. Anilin, kloroform, dimetilsülfoksit, dimetilformamid, formik asit, toluen, dioksan ve diklorometan gibi çözücülerin çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen örnekleri jelleştirme ve kısmen veya tamamen çözme yeteneğine sahip olduğu görülmüştür. Sikloheksan, dietil eter, aseton, etanol ve metanol gibi çözücülerin ise bu yöntemle sentezlenen selüloz asetatlara etki edememiştir.

Ek Şekil 19’da çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinin çözünme durumlarına ait görüntüler bulunmaktadır (34: 1ZN100100; 35: 1ZN100200; 36: 1ZN100300; 37: 1ZN100400; ve 38: 1ZN100500).

#### **4.2.6.6. Potasyum Asetat Katalizörlüğünde Sentezlenen Örneklere Ait Bulguların İrdelenmesi**

Potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinin çözünme özellikleri Tablo 37’de verilmiştir. Anilin, aseton, kloroform, dimetilsülfoksit, dimetilformamid, formik asit, toluen, dioksan ve diklorometan gibi çözücüler potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen örnekleri jelleştirme ve kısmen veya tamamen çözme yeteneğine sahip olduğu görülmüştür. Sikloheksan, dietil eter, etanol ve metanol gibi çözücüler ise bu yöntemle sentezlenen selüloz asetatlara etki edememiştir.

Ek Şekil 20’de potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinin çözünme durumlarına ait görüntüler bulunmaktadır (41: 1KA130100; 42: 1KA130150; 43: 1KA130200; 44: 1KA130250; ve 45: 1KA130300).

#### **4.3. Selüloz Asetat Filmlerine Ait Bulguların İrdelenmesi**

Asetik asit, Etil asetat yöntemlerinde, DMSO/TBAF çözücü sisteminde, Çinko klorür ve Potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinden uygun çözücü sistem kullanılarak selüloz asetat çözeltileri hazırlanmış ve çözeltiler kalıplara dökülerek, çözücünün buharlaşması sağlanmıştır. Ancak Etil laktat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetatlara uygun çözücü sistemi tespit edilememiştir. Bu sebeple dolayı bu bölümde Etil laktat yöntemine ait bulgular elde edilemediği için değerlendirmeye alınmamıştır.

##### **4.3.1. Su Buharı Geçirgenliği Özelliğine Ait Bulguların İrdelenmesi**

Su buharı geçirgenliği testinde; petri kaplarının üzeri yeterli kalınlıktaki alüminyum folyo ile akvaryum silikonu kullanılarak, su ve su buharını sızdırmaz olacak şekilde kaplanmıştır. Kaplamada kullanılan alüminyum folyoların ortasına, daha önceden, eşit büyüklükte dairesel bir pencere açılmıştır. Silikonun tam olarak sertleşmesinden-kurumasından sonra selüloz asetat filmleri bu boşluğu kapatacak şekilde alüminyum folyonun üzerine yine silikon yardımıyla yapıştırılarak sabitlenmiştir. Ayrıca filmlerin alüminyum folyo üzerine taşan kısımlarına ve alüminyum folyo üzerine izolasyon bandı yapıştırılarak ilave bir koruma daha sağlanmıştır. Daha sonra alüminyum folyo üzerine bir iğne yardımıyla delik açılarak şırınga vasıtasıyla eşit miktarda su her bir kaba boşaltılmış ve açılan delik önce silikon ardından izolasyon bandı ile kapatılmıştır. Standartlarda

belirtilen sıcaklık ve bağıl nem ortamına sahip bir iklimlendirme dolabı içerisine örnekler yerleştirilmiş ve her saat başında deney kapları dolaptan alınarak tartım yapılmıştır. Her bir tartım işleminde kap içerisindeki suyun bir miktarının buharlaşarak uzaklaştığı görülmüştür. Buharlaşma sonucunda kap içerisinde yaratılan basınç etkisiyle, su buharı bariyer film içerisindeki boşluklardan geçmiş ve bunun sonucu olarak kabın ağırlığında meydana gelen kayıp miktarı her 1 saatte bir defa kabın tartılmasıyla belirlenmiştir. Kaplarda meydana gelen kayıplara dayanarak, üretilen selüloz asetat filmlerine ait su buharı geçiş hızı, su buharı geçirgenlik değeri ve ortalama geçirgenlik değerleri hesaplanmış ve hesaplanan sonuçlar Tablo 40, 41, 42, 43 ve 44'te verilmiştir.

Üretilen tüm filmlerde her bir filmin ağırlığı birbirine eşit olarak kabul edilebilecek kadar birbirine yakındır. Benzer ağırlıklara sahip filmlerin kalınlıklarının birbirinden farklı olması, birim hacme düşen madde miktarı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Değerlendirme yapılırken bu konunda göz önünde bulunması gereklidir.

Asetik asit yöntemiyle sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlere ait sonuçların bulunduğu Tablo 40'ta yer alan 8 örnek içerisinde 1AA20S100 kodlu örneğin en yüksek ortalama geçirgenliğe (1,386 g.mm/kPa.24h.m<sup>2</sup>) sahip olduğu ve genel itibariyle katalizör miktarı arttıkça ortalama su buharı geçirgenliğinin arttığı görülmektedir.

Bunun olası iki sebebi vardır. Bunlardan ilki; katalizör miktarı arttıkça selülozda meydana gelen deformasyondur. Selülozda meydana gelen deformasyon dolayısıyla daha geçirgen bir yapı elde edilmesi olasıdır. Diğeriyse asetil grubu yüzdesindeki artış, selüloz ve selüloz asetatın bağ yapma davranışını değiştirir. Asetil grubu miktarı arttıkça selüloz zincirlerinin kendi aralarında ve içinde bağ yapma kapasiteleri azalacaktır. Dolayısıyla da daha boşluklu bir yapı elde edilmesi olasıdır.

Etil asetat yöntemiyle sentezlenmiş selüloz asetatlardan üretilen filmlerin su buharı geçirgenlikleri Tablo 41'de verilmiştir. 20°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetat filmlerinin yer aldığı ilk grupta su buharı geçiş hızının düzenli bir şekilde arttığı görülmektedir. Kullanılan katalizör miktarındaki artışın selüloz üzerinde yarattığı farklı etkilere bağlı olarak su buharı geçirgenliği artmıştır. İlk grupta yer alan ilk örnek (1EA20S010) ile son örnek (1EA20S100) arasındaki farka bakıldığında neredeyse % 50 civarında bir geçirgenlik değişimi olduğu gözlemlenmiştir. İkinci grupta ise katalizör miktarının artmasının filmlerin geçirgenliği üzerine önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. İlk örnek ile son örnek arasında azalma yönünde bir fark mevcuttur ancak bu farkın önceki gruba göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara bakarak Etil



asetat asetilasyon yöntemi ile sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin ortalama geçirgenliğinin Asetik asit yöntemine göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç iki türlü yorumlanabilir; birincisi Etil asetat grubu filmlerinin içerisinde saklanan malzemenin daha uzun süre dış etkilerden korunabileceği ve malzemenin sahip olduğu rutubeti daha zor kaybedeceğidir, diğeri ise eğer malzemenin nefes alıp verebilen bir saklama kabına ihtiyacı olması durumunda bu gerekliliğin karşılanamayacağıdır.

DMSO/TBAF çözücü sisteminde sentezlenen selüloz asetat örneklerinin filmlerine ait su buharı geçirgenliği sonuçları Tablo 42'de bulunmaktadır. Bu sistemde yapılan sentezleri katalizör olarak fosfat tuzlarının kullanıldığı sistem ve potasyum karbonat kullanıldığı sistem olarak ikiye ayırmak gereklidir. Fosfat tuz karışımının katalizör olarak kullanıldığı sistemde düzenli bir değişim gözlemlenmemiştir. Ancak diğer sistemlere göre oldukça yüksek sonuçlar da görülmüştür. Potasyum karbonat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinden üretilen filmlerin ise geçirgenliğinin çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun temel sebebi bu örneklerin film oluşturma kabiliyetini daha düşük olmasıdır. 40°C sıcaklıkta sentezlenen örneklerden üretilen filmler de ise sonuçlar en yüksek düzeydedir. DMSO/TBAF çözücü sisteminde sentezlenen örnek grubundan film üretimi sırasında, örnekler çözücü sistem içerisinde tamamen çözünmesine rağmen, film üretiminin buharlaştırma kademesinde çökelmeler meydana gelmiştir. Bu nedenle filmlerin diğer filmlere göre daha farklı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bu durum SEM görüntüleri ile açık bir şekilde gösterilmiştir. Üretilen safihanın iki farklı yapıdan meydana geldiği ve daha çok selülozik bir maddeden üretilen safihaya benzediği görülmüştür. Çözünen partiküllerin oluşturduğu ve kalıp olarak kullanılan petri kabına temas eden film yüzeyi düz bir yüzeye sahiptir. Buharlaşmanın gerçekleştiği açık yüzey olan diğer yüzeyde ise kümeler ve çökeltiler oluştuğu, film oluşturma özelliğini ise kaybettiği görülmüştür.

Çinko klorür katalizörlüğünde gerçekleştirilen sentezlerden üretilen selüloz asetatların filmlerinin ortalama geçirgenlik değerinin bağlı asetil yüzdesi miktarı arttıkça bir miktar arttığı tespit edilmiştir (Tablo 43). Tabloda dikkat çeken ilk bulgu kullanılan katalizör miktarının artmasının geçirgenliği arttırdığı yönündedir, ancak elde edilen değerler Asetik asit ve Etil asetat yöntemlerine ait değerlere göre daha düşük olarak tespit edilmiştir.

Çinko klorür grubu kendi içerisinde değerlendirildiğinde 1ZN100100 kodlu örneğin ortalama geçirgenlik değerinin bu sistemdeki en düşük değer olduğu tespit edilmiştir.

Dolayısıyla en az su buharı kaybı bu örnekten meydana gelmiştir. 1ZN100500 kodlu senteze ait filmin aşırı kırılğan yapısı nedeniyle bu test uygulanamamıştır.

Potasyum karbonatın katalizör olarak kullanıldığı örneklerden üretilen filmler içinde düzenli bir değişim olmadığı tespit edilmiştir ve Tablo 44'te Potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenmiş selüloz asetat örneklerinden üretilen filmlerin su buharı geçirgenlik özelliklerine ilişkin hesaplamalar ve sonuçlar yer almaktadır. Tablodan da görülebileceği üzere, katalizör miktarındaki artışın su buharı geçiş hızı üzerine önce olumsuz etki ettiği, su buharı geçiş hızının arttırdığı ancak daha sonra bu etkinin azaldığı tespit edilmiştir.

Potasyum asetat ve Çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin diğer yöntemlere göre su buharı geçirgenliği özelliğinin daha düşük olduğu görülmektedir. Yani bu sistemlerle üretilen selüloz asetatların filmlerinin daha iyi yalıtkan olduğu, ambalaj malzemesi olarak kullanıldıkları zaman rutubet alışı verişleri açısından daha sınırlandırıcı bir özelliğe sahip oldukları söylenebilir. Diğer taraftan asetik asit ve etil asetat yöntemleriyle sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin ise daha fazla su buharı geçirgenliği özelliğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu örneklerden üretilen filmlerin nefes alması istenen ürünlerin ambalajlanmasında kullanılmasının daha uygun olduğu düşünülmektedir.

Tock (1983) yaptığı çalışmada ticari polimer filmlerinin geçirgenlik ve su buharı geçiş hızlarını farklı kaynaklardan derlemiştir. Ticari selüloz asetat filmlerinin su buharı geçirgenliği değerini  $25 \pm 15 \text{ g.mil}/24\text{h}.10\text{in}^2$  olarak belirlemiştir. STA filmlerinin su buharı geçirgenliğini  $35 \pm 5 \text{ g.mil}/24\text{h}.10\text{in}^2$  olarak ve CAB (Selüloz asetat butirat) filmlerinin ise aynı değerini  $35 \pm 5 \text{ g.mil}/24\text{h}.10\text{in}^2$  olarak vermiştir.

Bhat ve Wavhal (2000) yaptıkları çalışmada kloroform/metanol karışımında STA'yı çözdükten sonra film üretmişler, ürettikleri filmler üzerine hidrofobik bir polimer olan tiyofen'i plazma tekniği ile kaplamışlar ve bu filmlerin su buharı geçirgenliği hızını ASTM standardına göre belirlemişlerdir. Herhangi bir işleme uğratılmamış STA filminin su buharı geçirgenliği hızını  $2,97 \text{ mg}/\text{h.cm}^2$  olarak tespit etmişlerdir.

Liu ve Williams (2002) yaptıkları çalışmada dietil fatalat ve trietil sitrat gibi plastikleştiriciler ile kaplanmış selüloz asetat fatalat filmlerini iki farklı koşulda ısı işleme tabi tutmuş ve üretilen filmlerin su buharı geçirgenliği özelliklerini belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçların  $0,072$  ile  $0,46944 \text{ g.mm}/\text{kPa}.24\text{h.m}^2$  aralığında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Chaurasia vd (2010) yaptıkları çalışmada ZnO-Selüloz asetat filmleri hazırlamışlar ve bu filmlerin su buharı geçirgenliği özelliklerini ASTM standardına göre 20, 30 ve 37°C sıcaklıkta olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta belirlemişlerdir. 20 °C sıcaklıkta 1,5984 g.mm/kPa.24h.m<sup>2</sup> olarak; 30°C'de 3,2112 g.mm/kPa.24h.m<sup>2</sup> olarak ve 37°C'de ise 4,824 g.mm/kPa.24h.m<sup>2</sup> olarak tespit etmişlerdir. Sentez sıcaklığının arttırılmasının su buharı geçişini arttırdığı yönünde bir bulguları olmuştur.

### 4.3.2. Mekanik Özellik Testine Ait Bulguların İrdelenmesi

Üretilen selüloz asetat filmlerinin çekme testleri; ASTM D638 standardına uygun olacak şekilde numuneleri hazırlandıktan sonra Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında yine aynı standarda göre yapılmıştır.

Asetik yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerinden üretilen selüloz filmleri 20°C sıcaklıkta sentezlenen örnekler ve 40°C sıcaklıkta sentezlenen örnekler olmak üzere iki gruba ayrılmıştır. İlk gruptaki örneklerin testleri yapılabilirken, ikinci grupta yer alan örneklerin kırılğan yapıları nedeniyle standarda uygun şekilde numune hazırlanmasının dahi mümkün olmadığı için direnç özelliklerinin belirlemek de mümkün olmamıştır.

Şekil 28'de 20°C sıcaklıkta sentezlenen örneklerin yer aldığı gruba ait çekme direnci sonuçları verilmiştir. Şekilde gösterildiği üzere kullanılan katalizör miktarının grup içerisindeki artışı (% 1 katalizörden % 10 katalizöre doğru) selüloz asetat filmlerinin çekme dirençlerinde azalmaya neden olmuştur. Kullanılan katalizör miktarının artmasının, selülozun polimerizasyon derecesinin azalmasına sebebiyet verdiği bilinmektedir. Bu durum selüloz asetat filmlerinin direnç özelliklerinde azalmaya sebep olmuştur. Bu grup içerisinde en yüksek (109,855 N.mm<sup>-2</sup>) çekme direnci değeri 1AA20S010 kodlu örnekte elde edilirken en düşük (57,093 N.mm<sup>-2</sup>) değere ise 1AA20S100 kodlu örnekte ulaşılmıştır.

Puleo ve Kelley (1989) yaptıkları çalışmada farklı SD değerine sahip selüloz asetatlardan üretilen selüloz asetat filmlerinin mekanik özelliklerini belirlemişlerdir. 1,75 SD'ye sahip selüloz asetat filminin çekme direncinin 6,6x10<sup>3</sup> N.mm<sup>-2</sup>, 2,45 SD'ye sahip olanların 12,7x10<sup>3</sup> N.mm<sup>-2</sup> ve 2,84 SD'ye sahip olan filmlerin ise 14x10<sup>3</sup> N.mm<sup>-2</sup> çekme direncine sahip olduklarını tespit etmişlerdir.

Buchanan vd. (1993) yaptıkları çalışmada selüloz asetat filmlerinin aerobik biyodegradasyonu üzerine çalışmışlar ve belirli periyotlarla üretilen selüloz asetat (SD=

2,5) filmlerinin mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimleri gözlemlemiştir. Herhangi bir bozunmaya uğramamış selüloz asetat filmlerinin kopma direncini  $75,153 \text{ N.mm}^{-2}$  olduğunu tespit etmişlerdir.

Zhou vd. (2003) yaptıkları çalışmada farklı oranlarda selüloz asetat ve poliüretanı karıştırarak selüloz asetat/üretan filmleri üretmişler ve bunların çekme direnci değerlerini belirlemiştir. Herhangi bir katkı malzemesi kullanılmayan ve % 54,5 – 56,0 asetik asit yüzdesine sahip selüloz asetat filmlerinin çekme direnci özelliğinin  $50 \text{ N.mm}^{-2}$  civarında olduğunu tespit etmişlerdir.

Rodriguez vd. (2012) yaptıkları çalışmada farklı oranlarda organokil katkısı içeren selüloz asetat filmlerinin mekanik özelliklerini belirlemiş ve herhangi bir katkı maddesi içermeyen iki farklı saf selüloz asetat filminin çekme dirençlerinin belirlemiştir. Asetik asit yüzdesi % 39,8 ve molekül ağırlığı 30000 olan selüloz asetatın çekme direncinin  $53,4 \pm 4,6 \text{ N.mm}^{-2}$ ; asetik asit yüzdesi % 39,7 ve molekül ağırlığı 50000 olan selüloz asetatın çekme direncinin  $48,0 \pm 7,3 \text{ N.mm}^{-2}$  olduğunu tespit etmişlerdir.

Etil asetat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin mekanik özellikleri daha önce bahsedilen standarda göre belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 29'da verilmiştir.  $20^\circ\text{C}$  sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetat örneklerinden üretilen filmlerin direnç özelliklerinin SD değerindeki düşüşe paralel olarak azaldığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte katalizör miktarındaki artışın da SD değerindeki düşmeyle birlikte mekanik özellikler üzerinde etkili olduğu görülmektedir. 2,32 SD değerine sahip 1EA20S010 kodlu örneğin çekme direnci değeri  $73,174 \text{ N.mm}^{-2}$  olarak tespit edilmişken, 0,75 SD'ye sahip 1EA20S100 kodlu örneğin çekme direncinin ise  $40,138 \text{ N.mm}^{-2}$  olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık  $40^\circ\text{C}$  çıkartıldığında üretilen selüloz asetatların SD değerinde görülen artma eğilimi ile birlikte çekme direnci değerlerinde de artış tespit edilmiştir. 1EA40S010 kodlu örneğin SD değeri 1,87 olarak belirlenmiş ve aynı örneğin çekme direncinin  $63,935 \text{ N.mm}^{-2}$  olduğu tespit edilmiştir. 1EA40S050 kodlu örneğin ise SD değerinin 1,99 olduğu, çekme direncinin de  $76,978 \text{ N.mm}^{-2}$  olduğu tespit edilmiştir. Bu grupta 1EA40S100 kodlu örneğin çekme direnci örnekleme esnasında yaşanan kırılma problemleri nedeniyle belirlenememiştir. Etil asetat yöntemiyle üretilen selüloz asetat örneklerinin çekme dirençlerinin asetik asit yöntemi ile üretilen selüloz asetat filmlerine oranla daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

DMSO/TBAF çözücü sisteminde fosfat tuz karışımı katalizörlüğünde gerçekleştirilen sentezlere ait sonuçlar Şekil 30'da grafik halinde verilmiştir. Oda sıcaklığında

gerçekleştirilen sentezler sonucunda elde edilen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin çekme direnci kullanılan katalizör miktarı arttıkça  $23,825 \text{ N.mm}^{-2}$  değerinden  $69,259 \text{ N.mm}^{-2}$  değerine yükselmiş,  $40^\circ\text{C}$ 'de ise tam tersi bir gelişim izlemiş ve  $81,825 \text{ MPa}$ 'dan  $22,256 \text{ MPa}$  değerine gerilemiştir. Bu sistem için katalizör miktarındaki (dolayısıyla SD değerindeki) artışın düşük sıcaklıkta mekanik özellikler üzerine olumlu etki ettiği, yüksek sıcaklıkta ise katalizör miktarında gerçekleştirilen artışın mekanik özellikler üzerine olumsuz bir etkisinin olduğu düşünülmektedir. Yüksek sıcaklıkta katalizör miktarında gerçekleştirilen artışın üretilen polimerin SD değeri üzerine büyük bir etkisinin olmadığı ancak mekanik özelliklerin selüloz zinciri üzerindeki etkiler nedeniyle bu artıştan olumsuz etkilendiği düşünülmektedir. Potasyum karbonat katalizörlüğünde gerçekleştirilen sentezlerden üretilen filmlerin ise direnç özellikleri film oluşturma kapasitelerinin düşük olması neticesinde oldukça düşük bulunmuştur (Şekil 30). Düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen sentezlerden üretilen selüloz asetatların üretiminde kullanılan katalizör miktarı arttıkça SD değerlerinde meydana gelen artışın selüloz asetat filmlerinin çekme dirençlerinde artışa neden olduğu tespit edilmiştir.

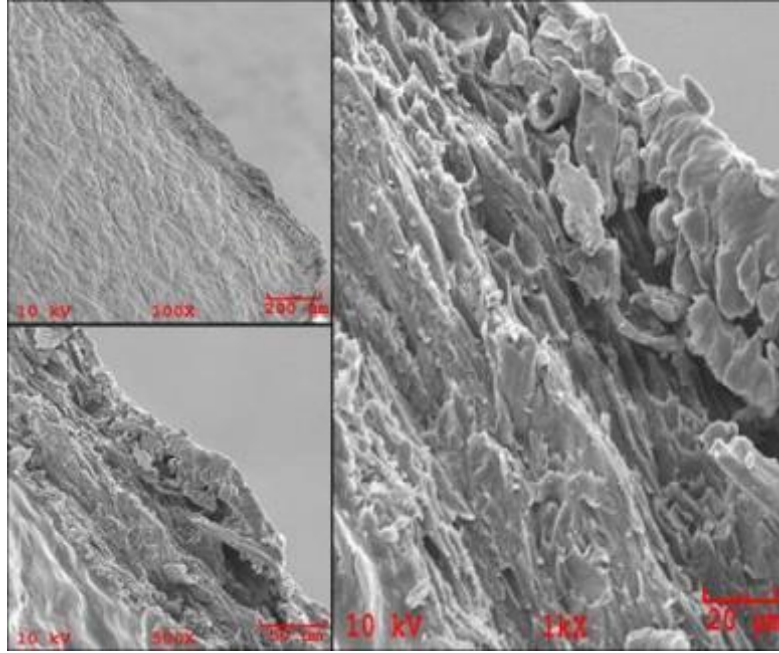
Çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin mekanik özelliklerinin, kullanılan katalizör miktarı arttıkça, dolayısıyla SD değeri arttıkça, olumsuz etkilendiği tespit edilmiştir (Şekil 31). 1ZN100100 kodlu örneğin çekme indisi  $92,091 \text{ N.mm}^{-2}$  iken, 1ZN100200 kodlu örneğin değeri  $84,506 \text{ N.mm}^{-2}$  olarak, 1ZN100300 kodlu örneğin ise  $76,465 \text{ N.mm}^{-2}$  olarak belirlenmiştir. Katalizör miktarının daha yüksek olduğu diğer iki örnekte ise bu değer belirlenememiştir. SD değeri artarken çekme direncinin düşmesinin sebebi ana zinciri oluşturan selüloz da zincir uzunluğuna meydana gelen degradasyon olarak gösterilebilir.

Potasyum asetatın katalizör olarak kullanıldığı sistem ile sentezlenen selüloz asetat örneklerinden üretilen selüloz asetat filmlerinin çekme direnci sonuçları Şekil 32'de verilmiştir. En düşük katalizör oranında  $105 \text{ N.mm}^{-2}$  civarında olan çekme direncinin katalizör miktarının arttırıldığı diğer sentezlerden üretilen filmlerde  $85 - 95 \text{ N.mm}^{-2}$  bandına düştüğü ve bu aralıkta değiştiği gözlemlenmiştir. Kullanılan katalizör miktarının artmasının asetilasyon ortamında pH'ı değiştirdiği bunun sonucunda değişen pH değerinin selüloz zincirinin molekül uzunluğunu olumsuz etkilediği düşünülmektedir.

### 4.3.3. Filmlerin Morfolojik Yapılarının İrdelenmesi

Sentezlenen selüloz asetatlardan başarılı bir şekilde üretilebilen ve mekanik özellikleri belirlenen selüloz asetat filmlerinin kopma yüzeylerindeki davranışlarının, kopma yüzeylerinde ortaya çıkan içyapılarının ve yüzey morfolojilerinin analizlerinin yapılabilmesi için SEM görüntüleri elde edilmiştir.

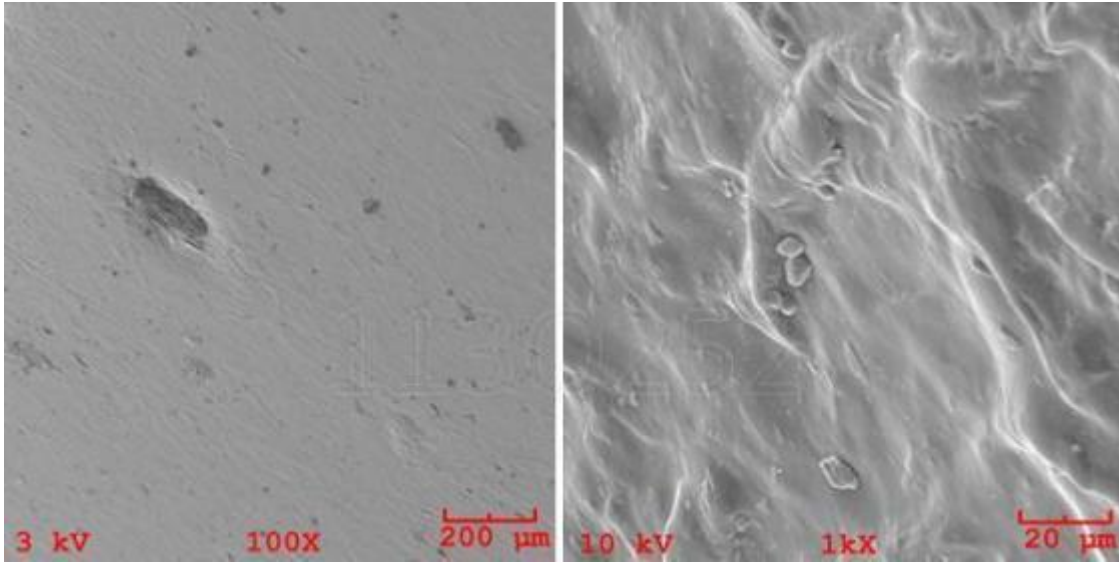
1AA20S010 kodlu sentezden üretilen selüloz asetat filminin kopma yüzeyinden görülen enine kesitine (Şekil 82) bakıldığında selüloz asetat filminin tabakalı bir yapıya sahip olduğu, yeknesak tek bir katmandan oluşmadığı görülmektedir. Yine kopma yüzeyinin görüntülediği aynı şekilde filmin kopma davranışına ilişkin yorumlarda da bulunulabilir. Üretilen filmin plastik bir malzeme gibi uzayarak kopmadığı, bir bütün halinde zayıf noktalardan ilerleyerek koptuğu görülmektedir. Bu davranış gevrek yapıya sahip malzemelere özgü bir davranış olup bu gevrek davranışın üretilen tüm filmlerde farklı düzeylerde ortaya çıktığı yapılan testlerle ortaya koyulmuştur. Ayrıca katmanlar arasında devam eden sürekli kanallar veya boşluk sistemi de bulunmamaktadır. Ancak enine kesitten görülebileceği üzere film yapısı içerisinde süreklilik arz etmeyen mikron düzeyinde boşlukların olduğu tespit edilmiştir.



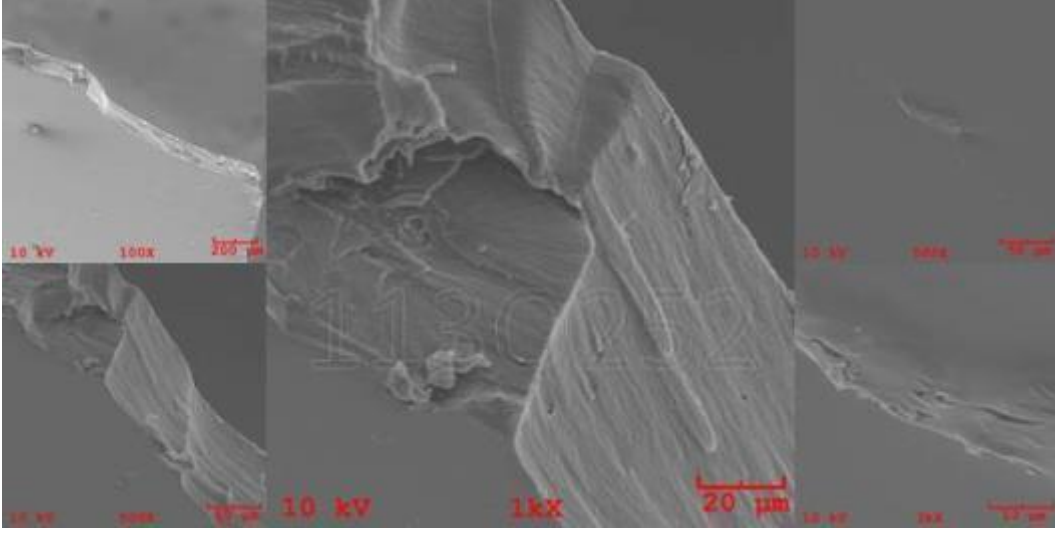
Şekil 82. 1AA20S010 kodlu selüloz asetat filminin kopma yüzeyinin 100x (sol üst), 500x (sol alt) ve 1000x (sağ) büyütmelerdeki görüntüleri

Şekil 83'te aynı kodlu örneğe ait yüzey özelliklerin gösteren bir görüntü bulunmaktadır. Üretilen filmlerin elektron mikroskopunda 1000x büyütmede mikron düzeyinde lif benzeri yapıların film boyunca heterojen bir şekilde dağılmış halde bulunduğu görülmektedir. Bu lifsel yapının filmin mekanik özellikleri üzerinde de etkili olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan 100x büyütmede görüntülenen yüzey düz olarak kabul edilebilecek kadar az kusur içermektedir.

Şekil 84'te 1AA20S025 kodlu selüloz asetat filminin kopma yüzeyinden enine kesiti (sol alt ve üst ve orta) ve yüzeyinin (sağ alt ve üst) SEM görüntüleri yer almaktadır. Ortada yer alan 1000x büyütmeden de görülebileceği üzere film yapısı giderek tek katmandan oluşmaya başlamıştır ve katmanlar neredeyse tek tabaka haline dönmüştür. Film yine gevrek bir malzeme gibi davranmış ve zayıf noktalardan koparak kırılmıştır. Plastik malzemeler gibi bir uzama davranışının olmadığı görüntülerden de açıkça görülmektedir. Her iki yüzeyde de bu lifsel yapının kaybolduğu görülmüştür. Bu durum çekme direncinde aniden meydana gelen düşmenin açıklaması olabilir. Ayrıca sağ alttaki 3000x büyütmede film üzerindeki mekanik testler esnasında oluştuğu düşünülen bir zayıf nokta görüntülenmiştir.

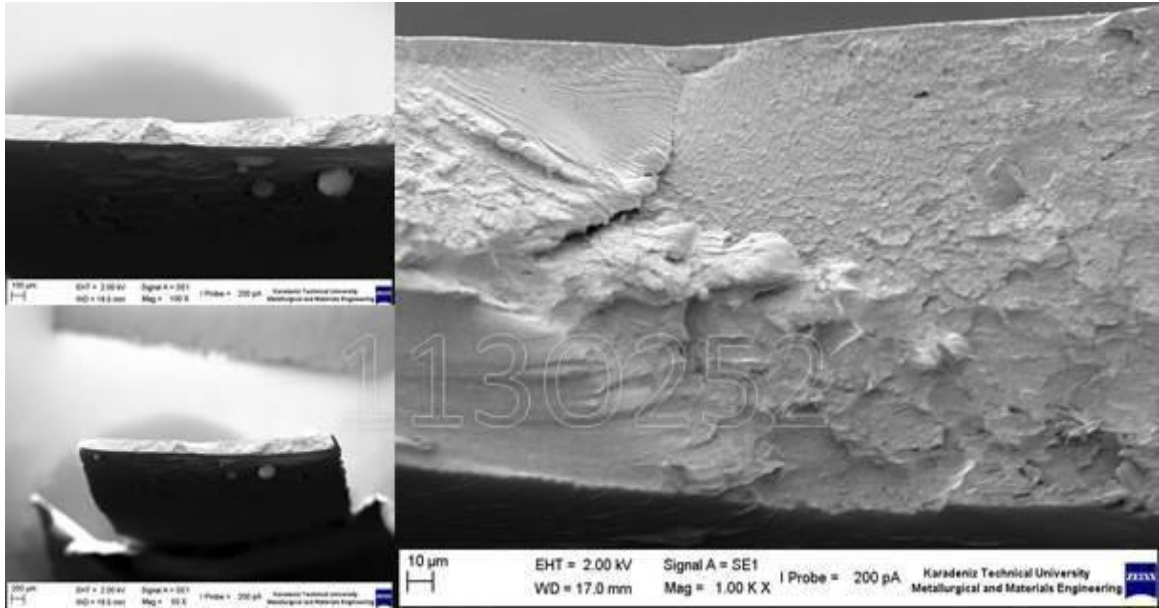


Şekil 83. 1AA20S010 kodlu selüloz asetat filminin yüzeylerine ait SEM görüntüleri



Şekil 84. 1AA20S025 kodlu selüloz asetat filminin kopma yüzeyinden enine kesidinin ve yüzeylerinin görüntüleri.

Şekil 85'te 1AA20S050 kodlu örneğin 50x (sol alt), 100x (sol üst) ve 1000x (sağ) olmak üzere elektron mikroskopunda alınmış üç görüntüsü bulunmaktadır. 1000x büyütmeli görüntüde selüloz asetat filminin kopma yüzeyindeki enine kesit görüntüsünde filmin yine gevrek bir malzeme gibi davrandığı ve uzama davranışı göstermediği görülmektedir.



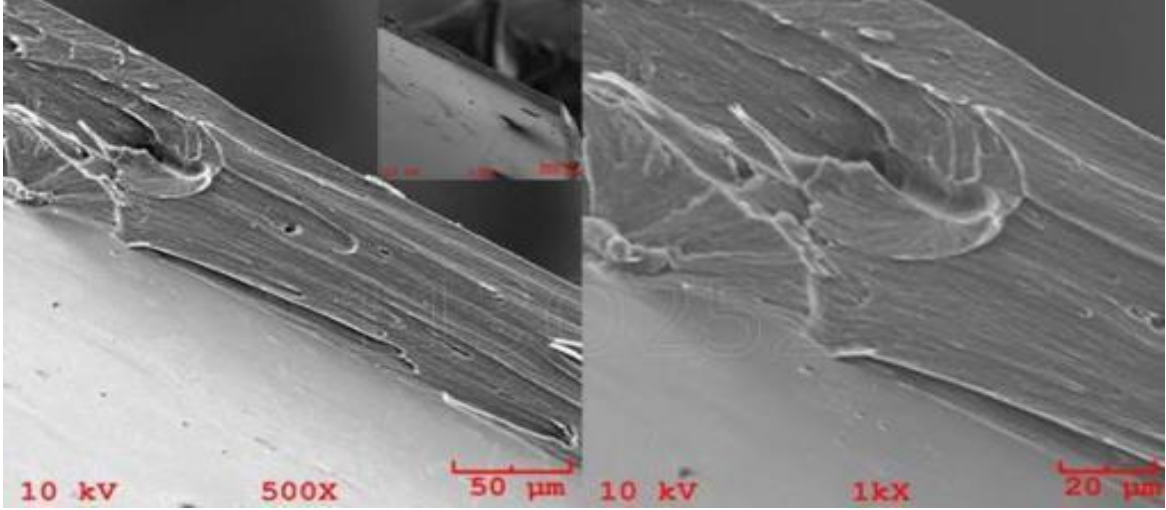
Şekil 85. 1AA20S050 kodlu örneğin elektron mikroskobu görüntüleri: 50x (sol alt), 100x (sol üst) ve 1000x (sağ).



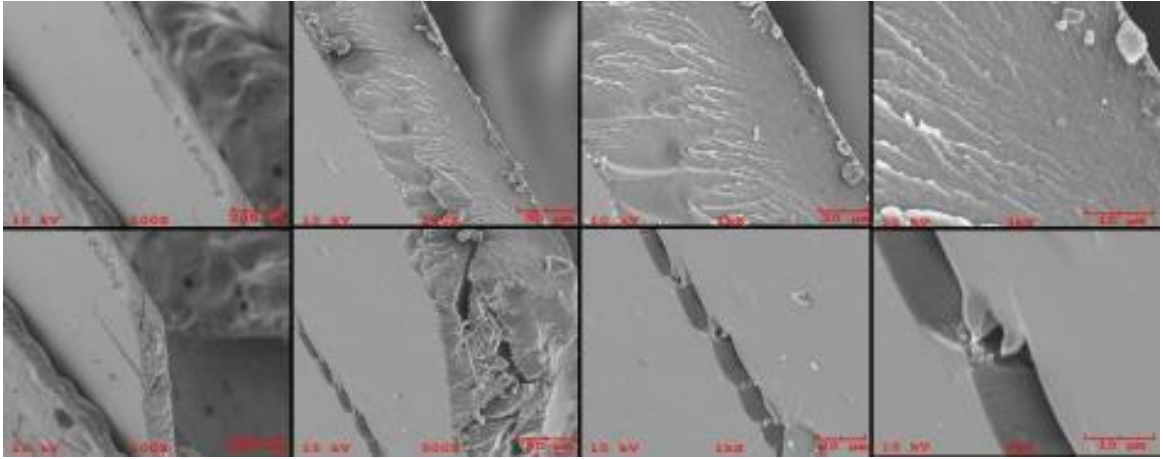
Aynı görüntüde film içerisinde mikron düzeyinde boşluklar olduğu görülmektedir. Ancak görüntü kopma yüzeyine ait olduğu için bunların mekanik test esnasında mı oluştuğu yoksa film yapısında var olan yapılar mı olduklarına dair bir yorum yapmak bu görüntüden mümkün değildir. Bu örneğin her iki yüzeyinin de oldukça düz olduğu ve lifsel yapının ortadan kalktığı görülmüştür.

Şekil 86'da 1AA20S100 kodlu örneğin elektron mikroskobunda alınan görüntüleri bulunmaktadır. (Sol 500x büyütme, üst orta 100x büyütme ve sağ 1000x büyütme). Şekilden görülebileceği üzere film yapısı tek katmana yaklaşmakta ve kopmanın meydana geldiği yüzey oldukça düzgün gözükmemektedir. Filmi oluşturan katmanlı yapının hemen hemen ortadan kalktığı tespit edilmiştir. Filmin açık (buharlaştırmanın meydana geldiği) ve kapalı (petri kabına temas eden) yüzeyleri arasında yapısal bir farklılık gözükmemektedir.

40°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin gevrek ve kırılğan yapıları nedeniyle SEM görüntüleri 1AA40S100 kodlu örnek hariç alınamamıştır. Şekil 87, herhangi bir mekanik teste uğratılmaksızın, mekanik testler için 1AA40S100 kodlu örnekten standart aparatlar kullanılarak hazırlanan ve dog-bone olarak isimlendirilen numuneye ait SEM görüntüleridir. Alt sıradaki SEM görüntülerinden de görülebileceği üzere filmin gevrek yapısı nedeniyle film hazırlama işlemlerinde dahi numunenin yapısında çataklar oluşmaktadır. Bu durum mekanik testlerin bu örnekler üzerinde yapılmasını anlamsız kılmaktadır. Yine alt sıradaki görüntülerde, katalizör miktarı arttıkça film yüzeyinin düzgün ve kusursuz yapıya kavuşması da dikkat çeken önemli bir ayrıntıdır. Üst sıradaki görüntülerde ise hazırlanan örneğin enine kesidinin bir görüntüsü bulunmaktadır. Bu görüntülerde filmin birden fazla katmandan değil, tek bir katman olarak üretilmediği bunun kullanılan yüksek miktarda katalizör nedeniyle lifsel yapının tamamen bozunması neticesinde gerçekleştiği düşünülmektedir.



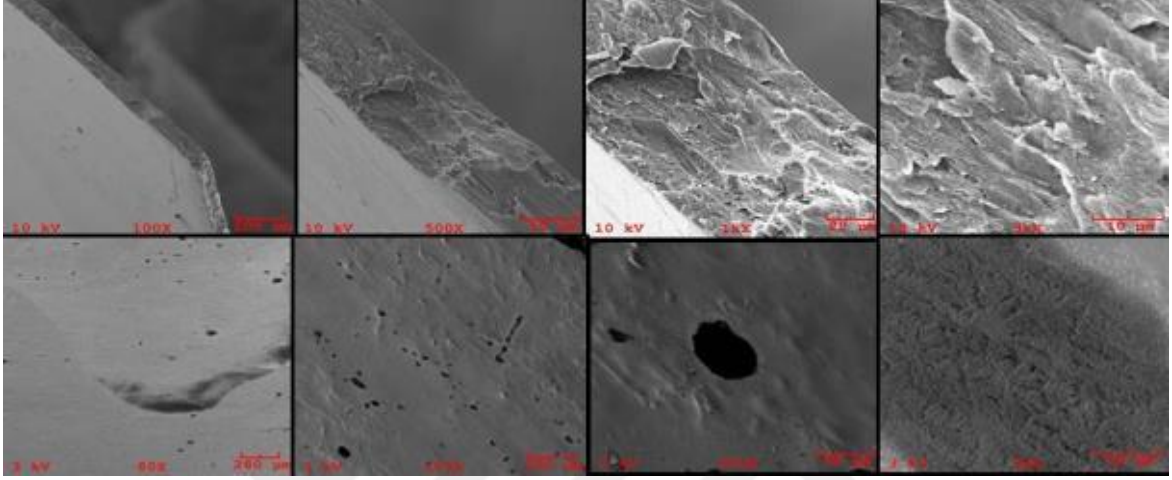
Şekil 86. 1AA20S100 kodlu örneğin elektron mikroskopunda alınan görüntüleri (Sol: 500x; sağ:1000x ve orta: 100x büyütme).



Şekil 87. 1AA40S100 kodlu örneğin SEM görüntüleri (üst sıra solda sağa: 100x, 500x, 1000x ve 3000x; alt sıra soldan sağa 100x, 500x, 1000x ve 3000x).

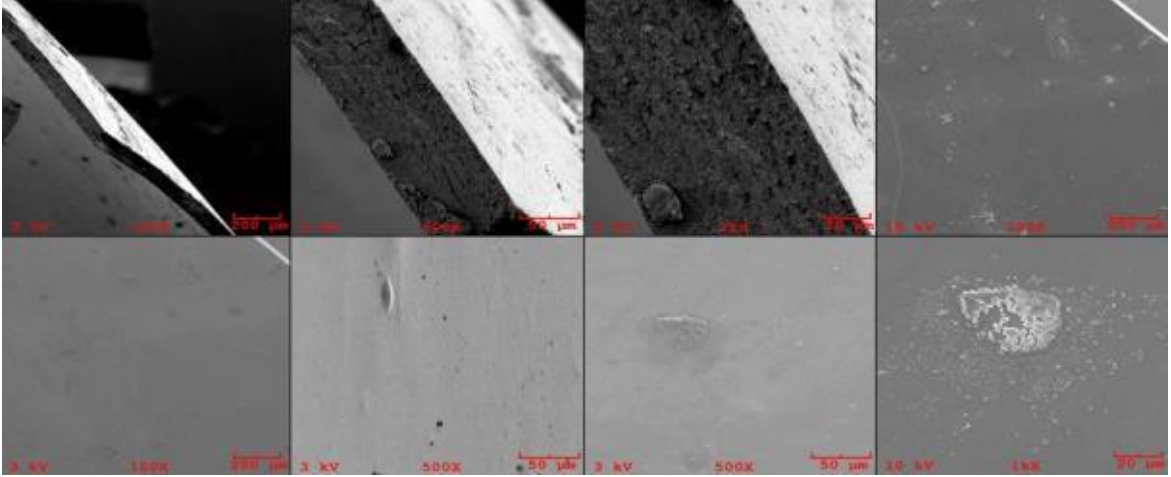
Etil asetat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerinden üretilen filmlerin (1EA20S010 kodlu örneğin) SEM görüntüleri Şekil 88’de verilmiştir. Üst satırda yer alan SEM görüntülerinin 100x büyütmesinde filmin kopma testi sonrasında oluşan enine kesiti ve yapısı gösterilmiştir. Kopma testi sonrasında alınan bu görüntüde filmin uzama katsayısı ve miktarının oldukça düşük olduğu ve gevrek bir şekilde kopmanın meydana geldiği görülmektedir. 500 ve 1000x büyütmelerde ise filmin enine kesitinde meydana gelen deformasyonlar ve filmin mekanik yükler karşısındaki zorlanma şekli gösterilmiştir. 3000x büyütmeden de rahatlıkla görülebileceği gibi film tek katmandan meydana gelmiştir. Asetik asit yöntemine kıyasla bu oldukça önemli bir avantaj olabilir.

Şekil 88’de alt satırda ise aynı filmin yüzey özellikleri gösterilmiştir. Selüloz asetat film yüzeyinin bazı kusurlar dışında oldukça düzgün olduğu görülmektedir. Bu kusurlardan bazıları filmlerin üretimleri esnasında bazıları ise filmlerin SEM görüntüleri için hazırlanması esnasında meydana gelmiştir.



Şekil 88. Etil asetat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerinden üretilen filmlerin SEM görüntüleri

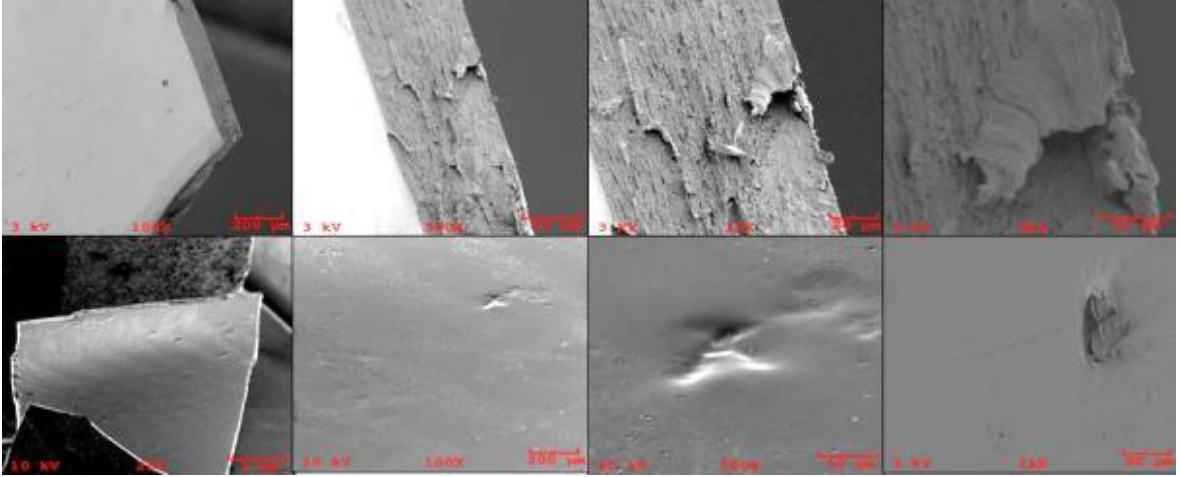
Şekil 89’da 1EA20S025 kodlu örneğin SEM görüntüleri yer almaktadır. Daha iyi görüntülerin alınabilmesi için kullanılan voltaj 3 veya 10 kV olacak şekilde seçilmiştir. Bilindiği üzere yüksek voltajlar ile çalışıldığı zaman daha iyi görüntüler alınabilmektedir ancak yüksek voltaj ile çalışıldığında örnek üzerinde kararmalar da meydana gelmektedir. Şekil 89’da üst satırda çekme testi sonucunda elde edilen kopma-kırılma yüzeyinin veya bir başka deyişle enine kesitinin görüntüleri yer almaktadır. Etil asetat yöntemindeki bu ikinci filmin enine kesitinde de filmin tek katmandan meydana geldiği görülmüştür.



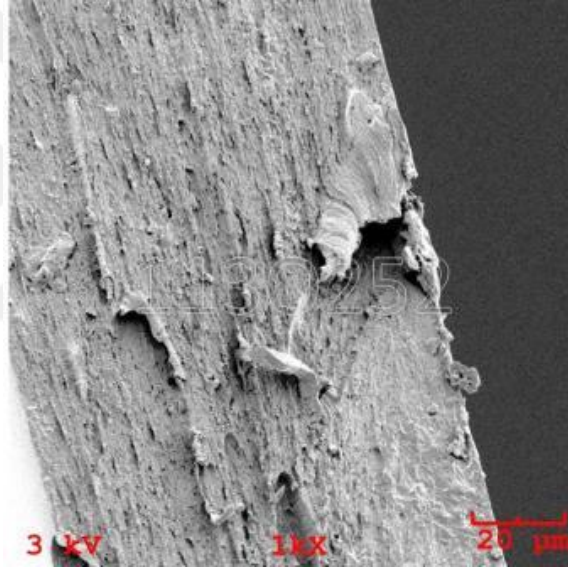
Şekil 89. 1EA20S025 kodlu etil asetat yöntemiyle sentezlenen filme ait SEM görüntüleri (Üst sıra solda sağa doğru: 100x (3kV), 500x (3kV), 1000x (3kV) büyütme enine kesit görüntüleri ve 100x (10kV) yüzey görüntüsü. Alt sıra soldan sağa doğru: 100x (3kV), 500x

Diğer görüntüler ise film yüzeylerine aittir ve film yüzeyinde boşluk, gözenek ya da por oluşumları gözlemlenmemiştir. Alt sırada en sağdaki görüntüde ise film yapısı içerisinde çözünmeden kalan bir küme gözükmektedir, bunun selüloz asetat olduğu düşünülmektedir.

Şekil 90'da 1EA20S050 kodlu etil asetat yöntemiyle sentezlenen filme ait farklı açılardan alınmış SEM görüntüleri bulunmaktadır. Üst sıradaki görüntüler örneğin çekme testinin ardından elde edilen kopma yüzeyini ve örnek enine kesitinin yapısını göstermektedir. Etil asetat yöntemiyle üretilen tüm örneklerde olduğu gibi bu filmin de tek katmanlı bir yapısı bulunmaktadır.



Şekil 90. 1EA20S050 kodlu etil asetat yöntemiyle sentezlenen filme ait SEM görüntüleri

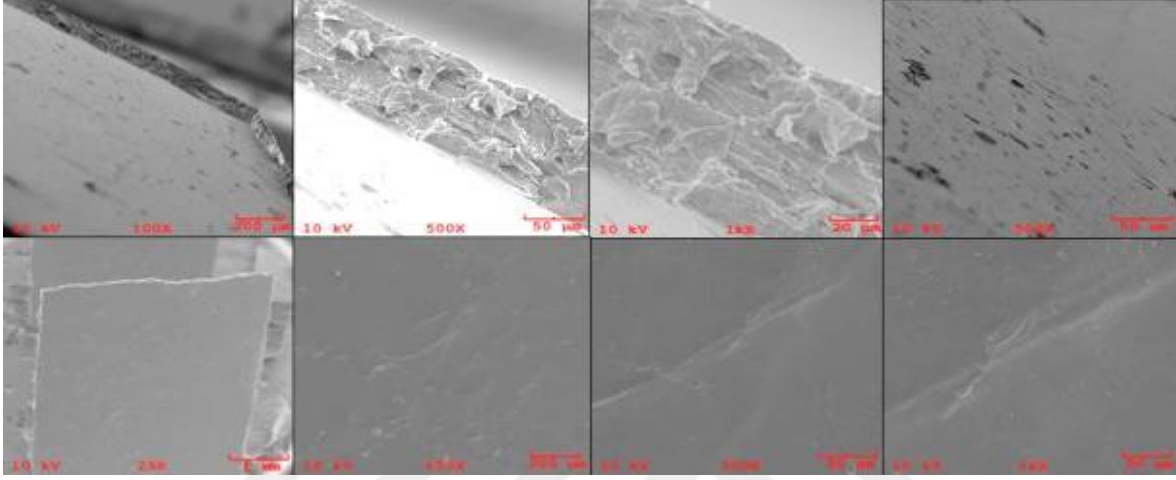


Şekil 91. 1EA20S050 kodlu etil asetat yöntemiyle sentezlenen filmin çekme testi sonrasında oluşan kopma yüzeyinden (enine kesit) alınan SEM görüntüsü.

Şekil 91’de daha yakından gösterilen 1000x büyütmesinde de görüntülenebileceği gibi film enine kesitinde mikron altı boşluklar bulunmaktadır. Oluşum zamanı bilinmemekle birlikte, bu boşlukların filmin su buharlaşma hızı üzerinde önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir.

Şekil 92’de 1EA40S010 kodlu örneğin SEM görüntüleri yer almaktadır. Tüm görüntüler aynı voltajda alınmıştır. Üst sırada örneğin 100x, 500x ve 1000x görüntülerinde kopma yüzeyinden elde edilen enine kesiti görüntülenmiştir ve enine kesit görüntüsünden

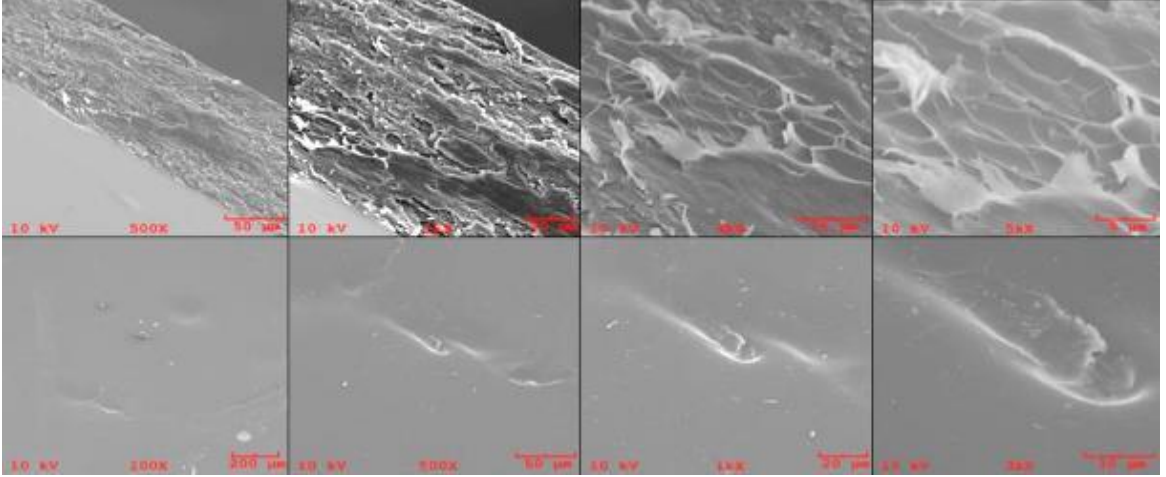
de görülebileceği gibi film tek katmandan oluşmaktadır. Filmin yine bir düzlem üzerinde meydana gelen kırılmalar sayesinde bir hat boyunca koptuğu görülmektedir. Diğer beş görüntü ise filmin yüzey özelliklerinin anlaşılabilmesi için alınmıştır ve filmin düz bir yapıya sahip olduğu yüzeyde mikron boyutunda boşluklar olmadığı görülmüştür. Şekil 92’de filmin her iki yüzeyi de, açık yüzey ve kapalı yüzey, ayrı görüntülerde görülebilir.



Şekil 92. 1EA40S010 kodlu örneğin SEM görüntüleri. (Üst sıra soldan sağa: 100x, 500x ve 1000x büyütme enine kesit ve kapalı (petri kabına temas eden) yüzey ve 500x büyütme kapalı yüzey. Alt sıra soldan sağa doğru; 25x, 100x, 500x ve 1000x büyütmelerde filmin açık yüzeyi).

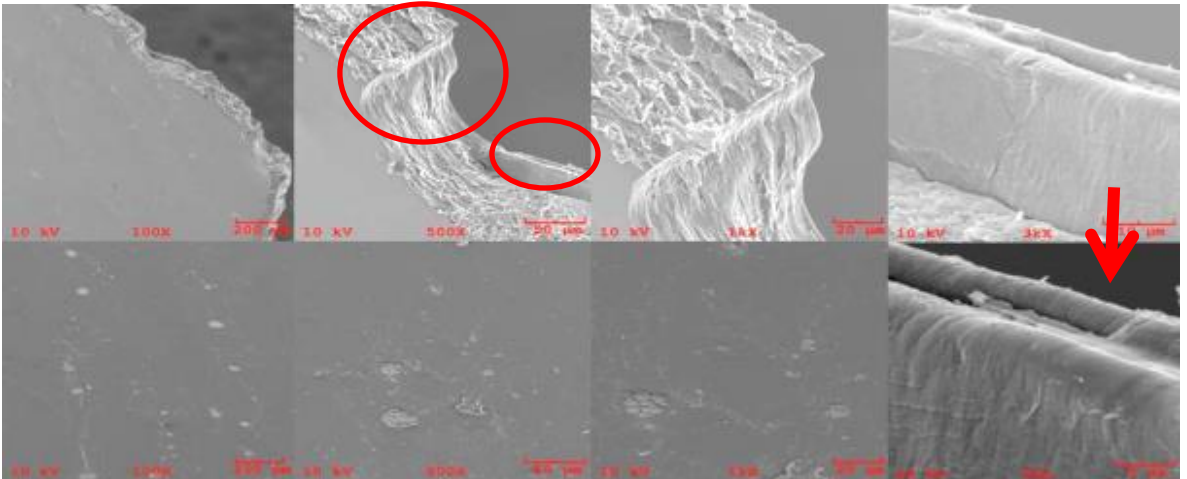
Şekil 93’te 1EA40S025 kodlu örneğin SEM görüntüleri yer almaktadır. Üst satırda 500x, 1000x, 3000x ve 5000x büyütmelerde enine kesit ve kopma yüzeyinin görüntüsü mevcuttur. 3000 ve 5000x büyütmelerde filmin çekme testi esnasında bazı bölgelerinde uzamalar meydana geldiğine dair izler kalıntılar bulunmaktadır. Alt satırdaki görüntülerde ise filmin hava ile temas eden buharlaşma (açık) yüzeyinin görüntüleri bulunmaktadır. Her iki yüzeyde bir takım safsızlıklar bulunsa da film yüzeyleri oldukça düzgün gözükmemektedir. Film içerisinde hava boşlukları gibi bir takım boşluklar bulunmamaktadır.





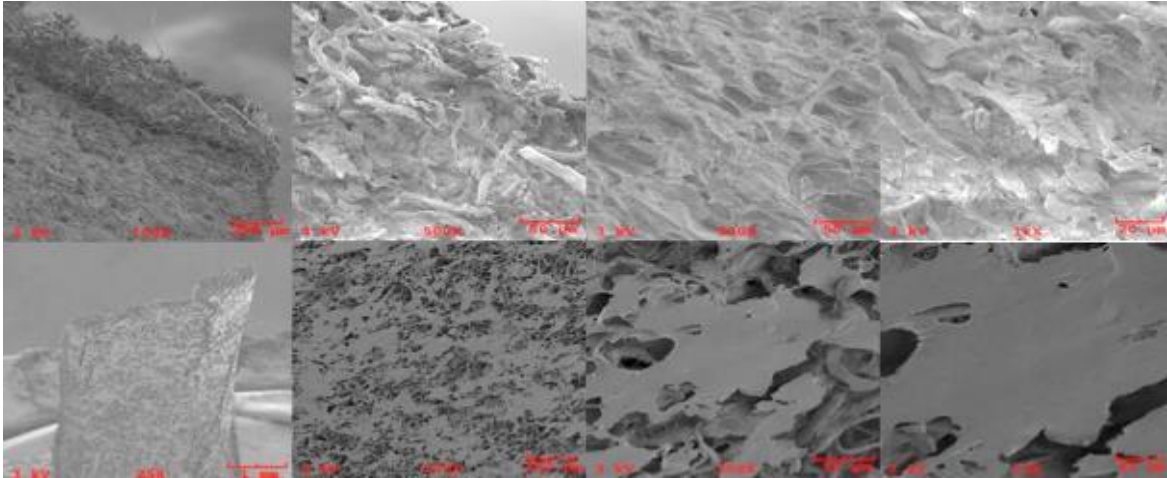
Şekil 93. 1EA40S025 kodlu örneğin SEM görüntüleri (Üst satırda soldan sağa doğru: 500x, 1000x, 3000x ve 5000x büyütmelerde kopma yüzeyi ve film enine kesiti. Alt satırda soldan sağa doğru: 100x, 500x, 1000x ve 3000x büyütmelerde film yüzeyi).

Şekil 94'te 1EA40S050 kodlu örneğin çekme testine tabi tutulmuş filmlerinin SEM görüntüleri yer almaktadır. 100x büyütmede filmin zayıf noktalar boyunca ilerlediği parçalı koptuğu görülmektedir. Daha yakın büyütmelerde filmin katmanlı bir yapıya sahip olduğu görülebilir. Her iki film yüzeyinin de düz bir yapıya sahip olduğu ve birbirine benzediği tespit edilmiştir.



Şekil 94. 1EA40S050 kodlu örneğin SEM görüntüleri (Üst satırda soldan sağa doğru: 100x, 500x, 1000x ve 3000x büyütmelerde kopma yüzeyi ve film enine kesiti. Alt satırda soldan sağa doğru: 100x, 500x ve 1000x büyütmelerde film yüzeyi ve 5000x büyütmede enine kesitten bir görüntü).

Etil asetat yöntemiyle üretilen 1EA40S10 kodlu örneğin yapısı da kırılğan olduğu için SEM cihazında görüntüleri alınamamıştır. Şekil 95'te 2DT20F010 kodlu örneğin SEM görüntüleri yer almaktadır. Filmlerin SEM görüntülerinden de görülebileceği üzere daha önceki filmlerden farklı olarak yapı içerisindeki liflerin durumu çok net bir şekilde gözükmemektedir. Enine kesit (üst satır 500x büyütme) ve kapalı yüzey (alt satır 500x ve 1000x büyütme) görüntülerinde lifsel yapının etrafını, içlerini ve altını yeni oluşan bir yapının doldurduğu ve filme benzer bir yapının oluştuğu görülmektedir. Esasında görüntülerde filmde daha çok kompozit benzeri bir maddenin üretildiği de söylenebilir ancak bu kompozit benzeri maddenin tek bileşeni vardır (selüloz asetat). Bu görüntülerle birlikte su buharı geçirgenliği değerinin yüksek çıkması ve mekanik özelliklerin düşük çıkmasının nedeni daha kolay açıklanabilir. Film üretimi aşamasında selüloz asetat filmlerinin çözücüde çözündürülmesinin ardından, çözücünün buharlaştığı kademede rejenerasyon meydana gelmiş ve ortamda yeniden lifler oluşmuştur. Bu nedenle kısmen film kısmen lifsel doku özellikleri taşıyan bir materyal üretilmiştir.

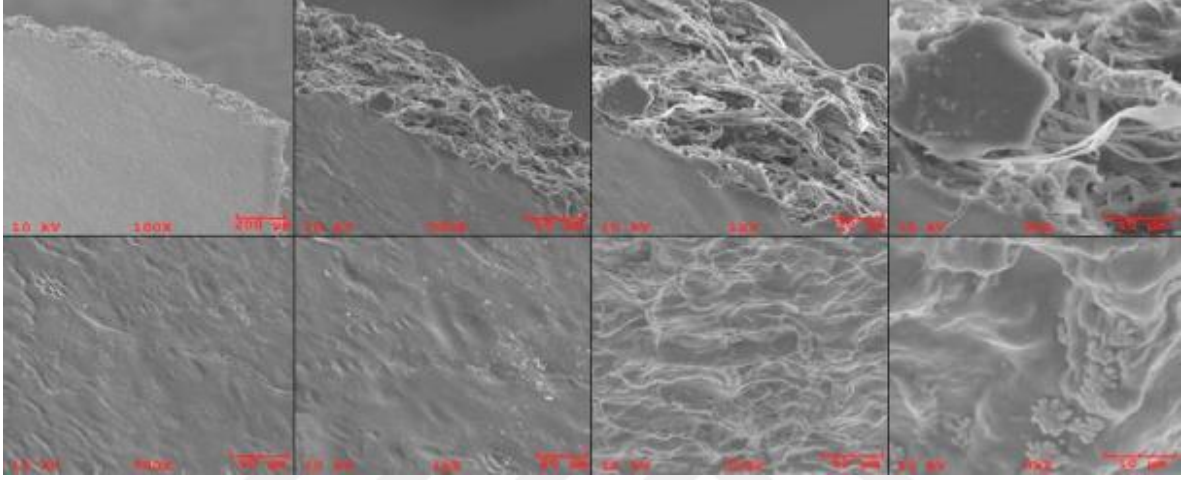


Şekil 95. 2DT20F010 kodlu örneğin SEM görüntüleri (Üst satır soldan sağa doğru sırasıyla: 100x, 500x, 1000x ve 3000x büyütmelerde açık yüzey. Alt satır soldan sağa doğru: 25x, 100x, 500x ve 1000x büyütmelerde kapalı yüzey).

2DT20F020 kodlu örneğin SEM görüntülerinin bulunduğu Şekil 96'dan da görülebileceği üzere bu sistemle elde edilen film, katalizör miktarındaki artış ile birlikte biraz daha normal film yapısına benzemiştir ve tam kapalı bir katman elde edilebilmiştir. Mekanik ve su buharı geçirgenliği testleri sonuçları da bu sistemin düşük katalizörlü olana göre daha iyi bir film oluşturduğunu destekler niteliktedir. Üst sıradaki 500, 1000 ve 3000x

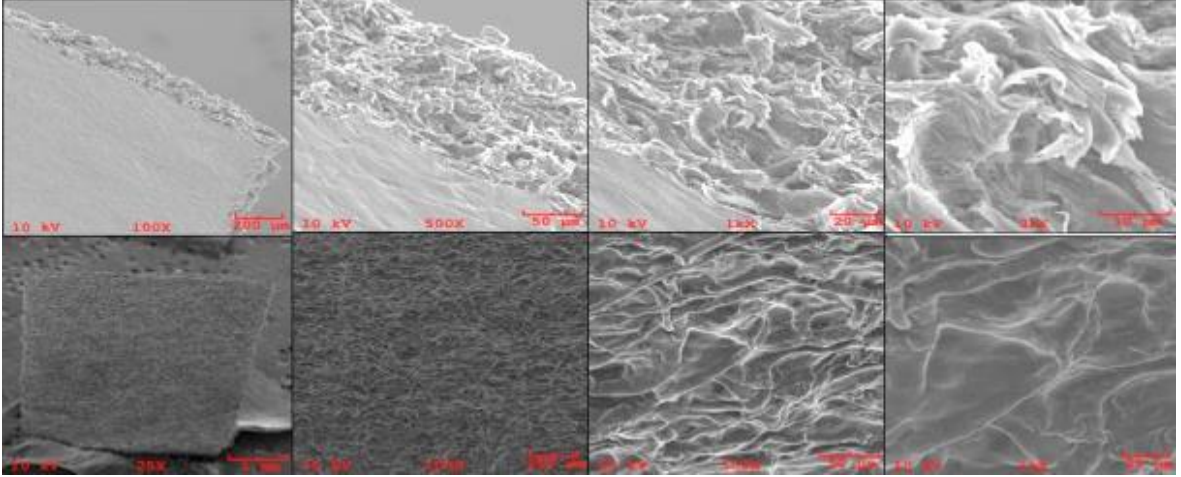


büyütmelerde film enine kesidinde liflerin var olduğu ve tam manası ile bir çözünmeden ziyade hacimli bir yapı elde edilebildiği görülmektedir. Alt sırada filmin sırasıyla kapalı ve açık yüzeyleri görüntülenmektedir. Her iki yüzeyde de film yapısındaki lifler belirgindir ancak iki yüzeye ait görüntülerde filmin her iki yüzeyinin de tam manasıyla kapalı olduğu görülmektedir.

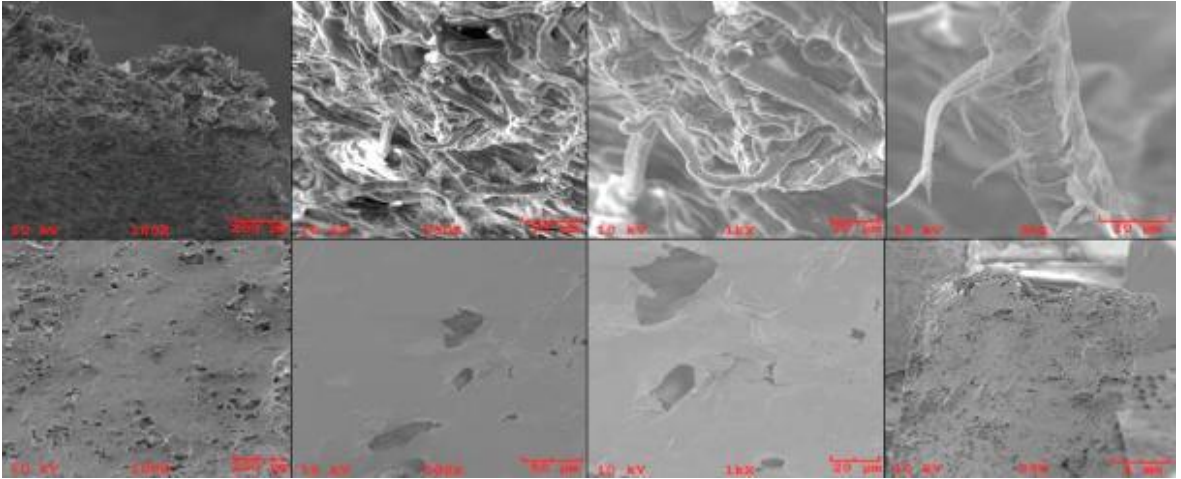


Şekil 96. 2DT20F020 kodlu örneğin SEM görüntüleri (Üst satır soldan sağa doğru sırasıyla: 100x, 500x, 1000x ve 3000x büyütmelerde kapalı yüzey ve enine kesit. Alt satır soldan sağa doğru: 500x ve 1000x'te kapalı yüzey ve 500x ve 1000x büyütmelerde açık yüzey).

Şekil 97'de 2DT40F010 kodlu örneğin SEM görüntülerine yer verilmiştir. Üst satırdaki enine kesit görüntülerinde film yapısını oluşturan liflerin iç içe geçtiği birbiri ile neredeyse tam bir katman oluşturacak şekilde bağlandığı ve bir tabaka meydana getirdiği görülmektedir. Ancak bireysel halde lifler de film yapısında halen bulunmaktadır. Alt sıradaki görüntülerde filmin açık yüzeyinin görüntüleri bulunmaktadır. Petri kabının düzgün yüzeyine temas ederek oluşan kapalı yüzey oldukça düz gözükürken, açık yüzeyde lifler oldukça belirgindir. Yine enine kesit görüntülerinde çekme testi esnasında uygulanan kuvvetle birlikte filmde meydana gelen uzamanın oldukça sınırlı olduğu görülmektedir.



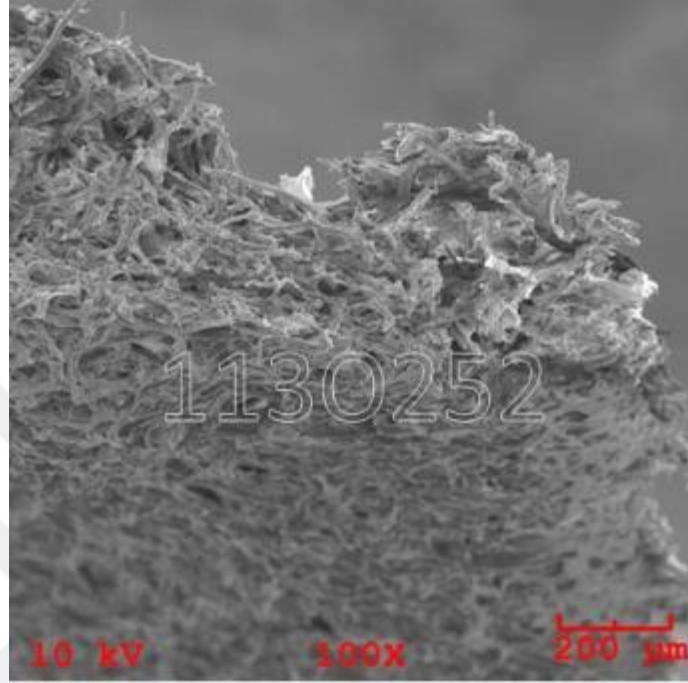
Şekil 97. 2DT40F010 kodlu örneğin SEM görüntüleri (Üst satır soldan sağa doğru sırasıyla: 100x, 500x, 1000x ve 3000x büyütmelerde kapalı yüzey ve enine kesit. Alt satır soldan sağa doğru: 25x, 100x, 500x ve 1000x büyütmelerde açık yüzey).



Şekil 98. 2DT40F020 kodlu örneğin SEM görüntüleri (Üst satır soldan sağa doğru sırasıyla: 100x, 500x, 1000x ve 3000x büyütmelerde açık yüzey ve enine kesit. Alt satır soldan sağa doğru: 100x, 500x, 1000x ve 25x büyütmelerde kapalı yüzey).

2DT40F020 kodlu örneğin SEM görüntüleri Şekil 98 ve 99’da yer almaktadır. Şekil 98’de örneğin enine kesidi, açık ve kapalı yüzeylerine ait görüntüler yer alırken, diğer görüntülerde ise bireysel haldeki bir lifin görüntüsü bulunmaktadır. Enine kesidinin yer aldığı görüntüde filmin sünger gibi bir yapısının olduğu, içinde bolca boşluk bulunduğu görülmektedir. Bu bol boşluklu yapı filmin mekanik özelliklerinin azalmasına ve de su buharı geçirgenliğinin artmasına sebep olmaktadır. Plastik malzemelere alternatif olarak

düşünülen bir malzemeden beklenen performansın oldukça altında özelliklere sahip olmasının sebebi bu görüntülerde açıkça gözükmektedir.



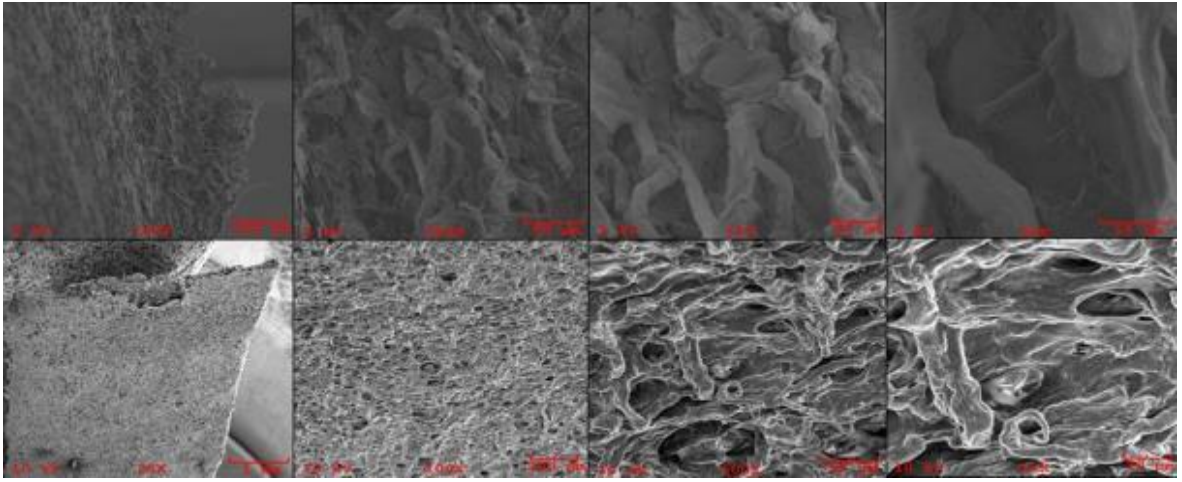
Şekil 99. 2DT40F020 kodlu örneğin enine kesitinin yapısı



Şekil 100. 2DT40F020 kodlu örneğin SEM görüntüleri

Bireysel haldeki bir lifin görüntüsünün bulunduğu Şekil 100'de ise 7500x büyütmede lifin hücre boşluklarının çözünen ve rejenere olmayan selüloz asetatlar ile dolduğu, bireysel halde kalan lifin ise katman katman soyulduğu görülmektedir.

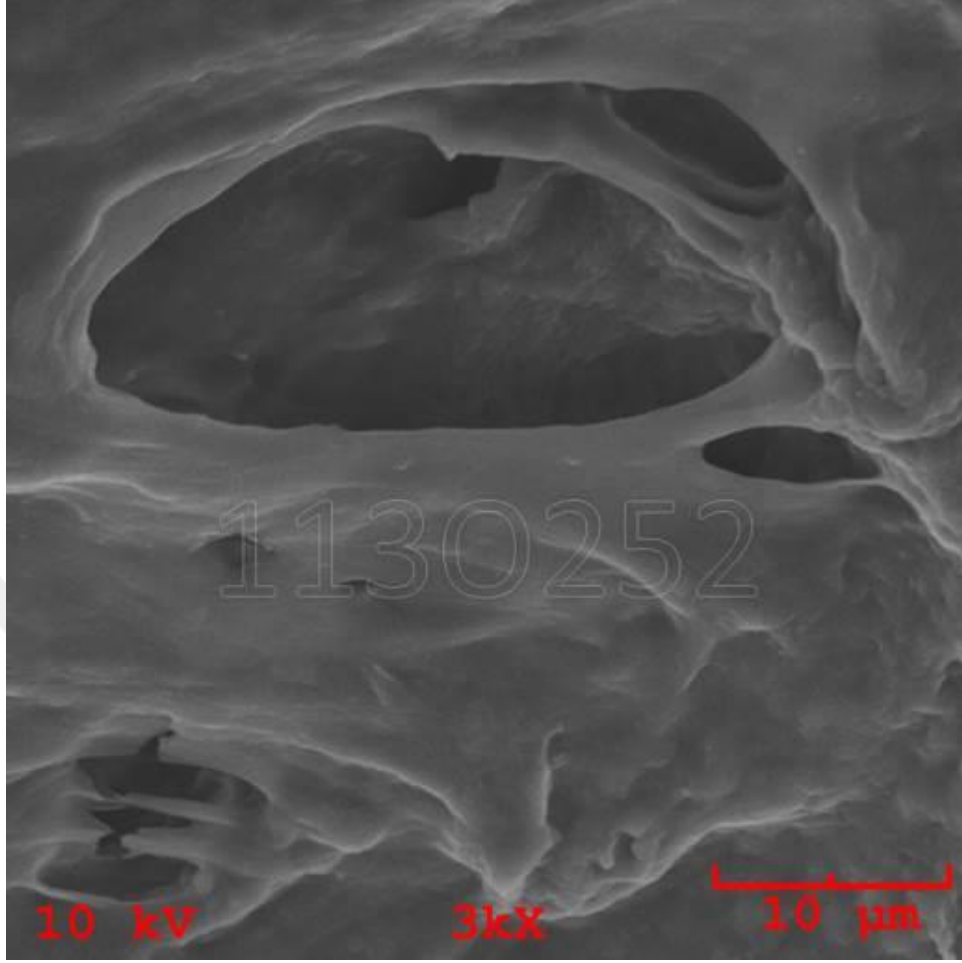
Şekil 101'de 2DT20K010 kodlu örneğin SEM görüntüleri yer almaktadır ve görüntülerde dikkat çeken ilk şey filmin sünger benzeri dokusudur. 500x ve daha büyük görüntülerde çözünmeden kalan lifler net bir şekilde görülmektedir. Açık ve kapalı yüzeylerin her ikisinde de mevcut olan boşluklar bu örnek grubunun su buharı geçirgenliğinin yüksek olmasını açıklamaktadır.



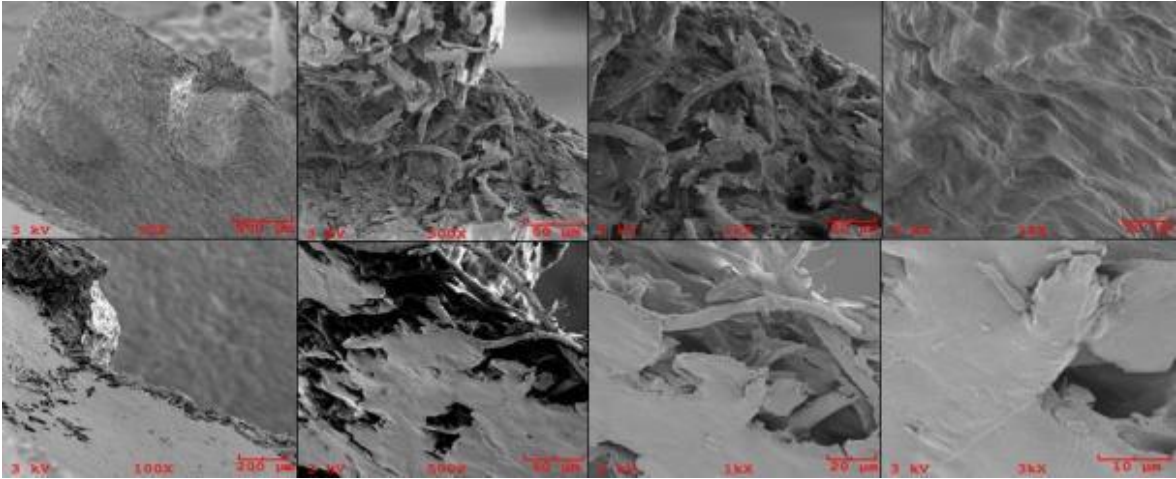
Şekil 101. 2DT20K010 kodlu örneğin SEM görüntüleri (Üst satır soldan sağa doğru sırasıyla: 100x, 500x, 1000x ve 3000x büyütmelerde kapalı yüzey ve enine kesit. Alt satır soldan sağa doğru: 25x, 100x, 500x ve 1000x büyütmelerde açık yüzey).

Şekil 102'de yer alan aynı örneğin açık yüzeyine ait SEM görüntüsünde; çözünen selüloz asetatların oluşturduğu yapı ve yapı içerisindeki boşluk ve dolu kısımlar görüntülenmiştir. Dolu kısımların oluşmasının iki sebebi olabilir. Çözünen ve çözücünün buharlaştırılmasının ardından katılaştırılan selüloz asetatlar dolu kısımları oluşturmuşlardır. İkinci olarak, düşük bir ihtimalle, çözünmeden yapı içerisinde kalan asetillenmiş liflerde dolu kısımların oluşmasında pay olabilirler. Ancak çözünen kısımların miktarının artması özellikle direnç özelliklerinde artışa sebep olmaktadır. Çözünmeden kalan kısımların bağ yapma yeteneklerinin düşük olmasından dolayı film sağlamlığına olan katkıları da oldukça sınırlı olmaktadır. Filmin homojen bir yapıda olmasının sebebi bağ yapan ve yapmayan kısımlardan oluşmasıdır.



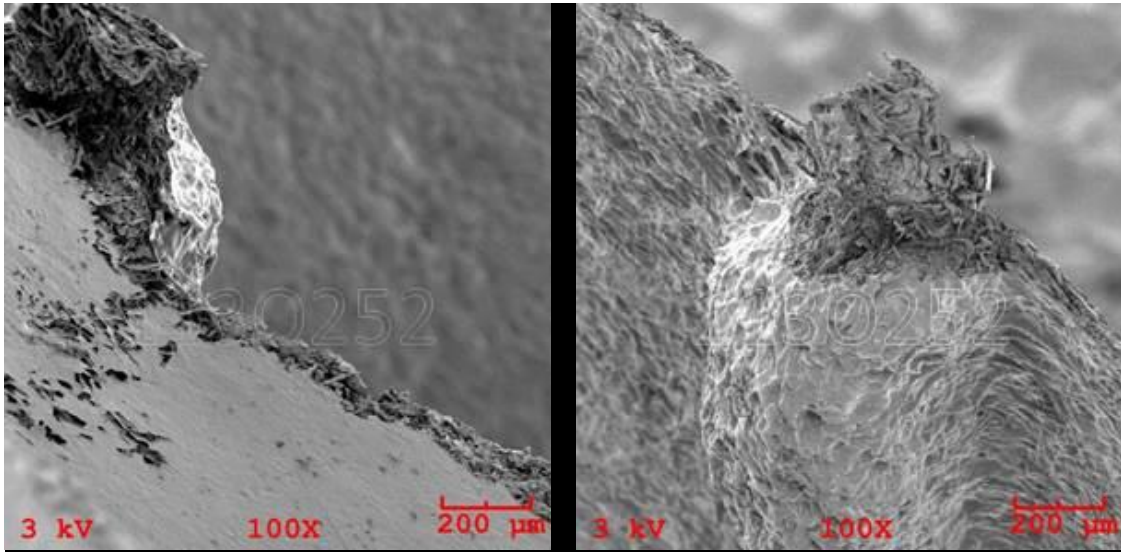


Şekil 102. 2DT20K010 kodlu örneğin açık yüzeyinin SEM görüntüsü



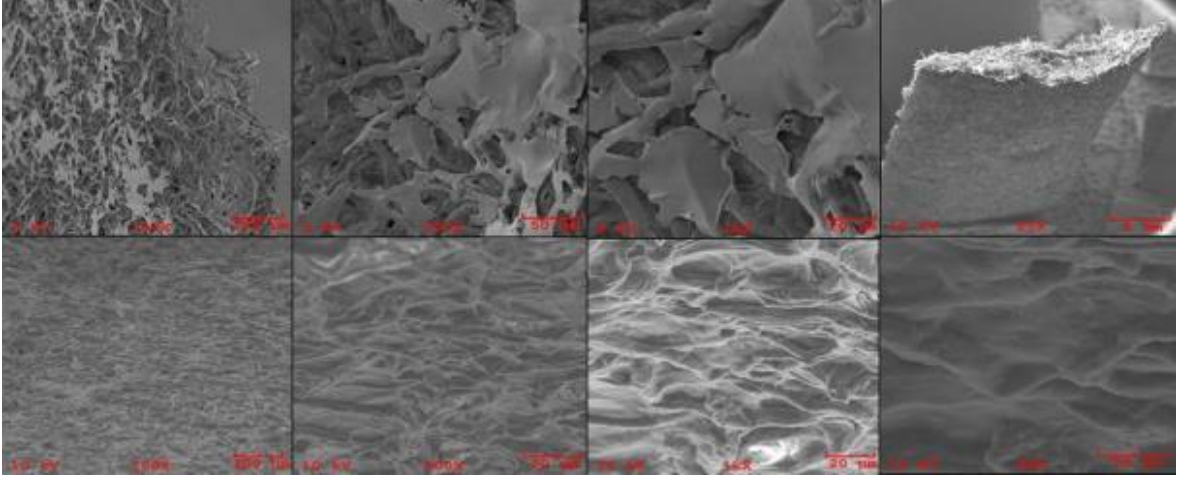
Şekil 103. 2DT20K020 kodlu örneğin SEM görüntüleri (Üst satır soldan sağa doğru sırasıyla: 50x, 500x, 1000x ve 3000x büyütmelerde açık yüzey ve enine kesit. Alt satır soldan sağa doğru: 100x, 500x, 1000x ve 3000x büyütmelerde kapalı yüzey).

Şekil 103'te 2DT20K020 kodlu örneğin enine kesitinin, açık ve kapalı yüzeylerinin SEM görüntüleri yer almaktadır. Tüm görüntülerde çözünmeden film yapısında kalan lifler dikkat çekmektedir. Diğer taraftan bu örneğin gerek mekanik özelliklerinin gerekse de su buharı geçirgenliği özelliklerinin daha düşük katalizör kullanılan aynı sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlere göre daha iyi olduğu belirlenmiştir. Şekil 104'te 2DT20K020 kodlu örneğin kalıp (soldaki görüntü) ve açık (sağdaki görüntü) yüzeylerinin SEM görüntüleri de bu bulguları doğrular niteliktedir.



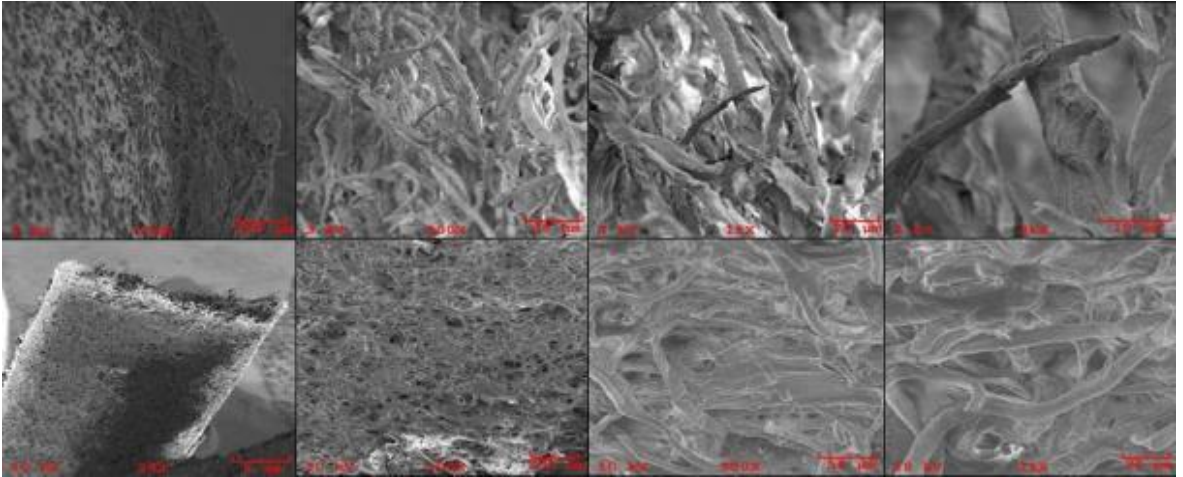
Şekil 104. 2DT20K020 kodlu örneğin kapalı (soldaki görüntü) ve açık (sağdaki görüntü) yüzeylerinin SEM görüntüleri

Şekil 105'te 2DT40K010 kodlu örneğin SEM görüntüleri yer almaktadır. Kalıp yüzeyinin geniş bir şekilde görüntülediği üst sıradaki 100x büyütme görüntüde bir önceki gruptaki kapalı yüzeye oranla kapalı yüzey alanındaki düşüş ve boşluk miktarındaki artış dikkat çekmektedir. Enine kesitin görüntülediği aynı ölçekli görüntüde film yapısında rejener olan lifler çok belirgin bir şekilde görülmektedir. Açık yüzeyde ise kapalı alan kalıp yüzeyine göre daha fazladır. Kapalı alanın azalması ile birlikte su buharı geçirgenliğinin artması beklenir ve bu özelliği test etmek amacıyla yapılan deney sonuçlarında da bu örnek grubunun sonuçlarının beklendiği gibi diğer tüm gruplara oranla daha yüksek olduğu görülmüştür.

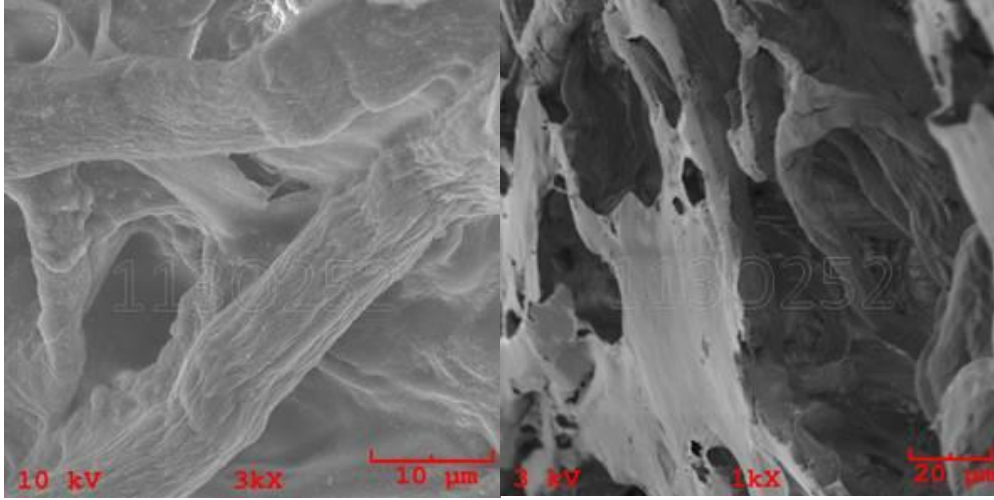


Şekil 105. 2DT40K010 kodlu örneğin SEM görüntüleri (Üst satır soldan sağa doğru sırasıyla: 100x, 500x, 1000x ve 25x büyütmelerde kalıp yüzeyi ve enine kesit. Alt satır soldan sağa doğru: 100x, 500x, 1000x ve 3000x büyütmelerde açık yüzey).

Şekil 106 ve 107’de görüntülenen 2DT40K020 kodlu örneğin SEM görüntüleri için de bir önceki örneğe benzer yorumlar yapılabilir. Bu örnek içerisindeki liflerin görüntüleri ise 500, 1000 ve 3000x büyütmelerde belirgin bir şekilde verilmiştir.

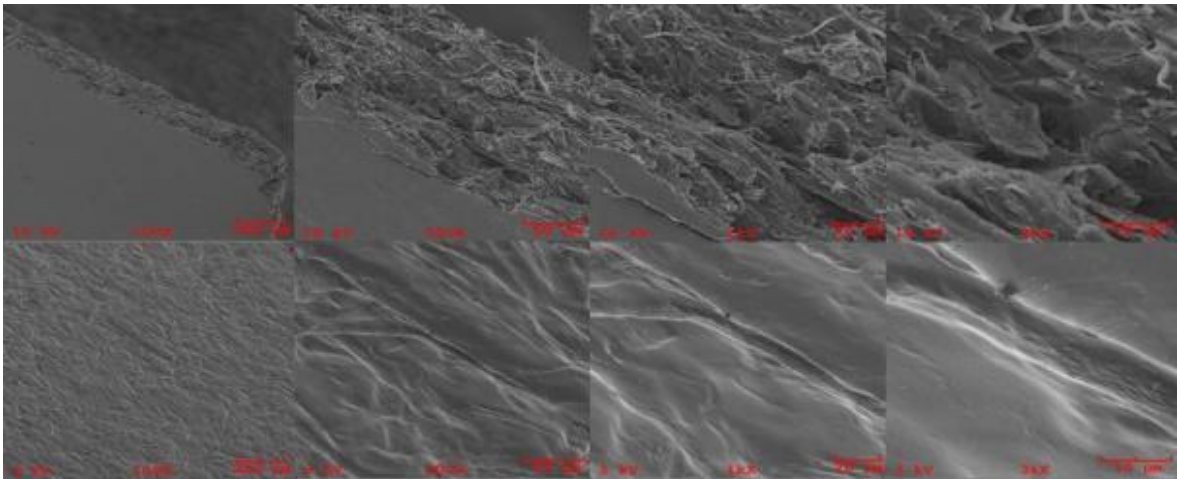


Şekil 106. 2DT40K020 kodlu örneğin SEM görüntüleri (Üst satır soldan sağa doğru sırasıyla: 100x, 500x, 1000x ve 3000x büyütmelerde kapalı yüzey ve enine kesit. Alt satır soldan sağa doğru: 25x, 100x, 500x ve 1000x büyütmelerde açık yüzey).



Şekil 107. 2DT40K020 kodlu örneğin sol taraftaki açık yüzeyinin ve sağdaki kalıp yüzeyinin SEM görüntüleri

Şekil 108 ve 109’da 1ZN100100 kodlu örneğe ait SEM görüntüleri bulunmaktadır. 100, 500, 1000 ve 3000x büyütmelerde görülen enine kesitte üretilen selüloz asetatların iyice çözündüğü, yapıda düşük miktarda da olsa liflerin bulunduğu, film tabakasının oldukça yoğun ve hacimli olduğu görülmektedir. 100 ve 500x büyütmelerde örneğin oldukça düzgün olan kalıp yüzeyi görülmektedir. Alt satırda ise örneğin açık yüzeyine ait görüntüler mevcuttur (100 – 3000x). Filmin açık yüzeyinde film yapısını oluşturan lifler oldukça belirgindir.



Şekil 108. 1ZN100100 kodlu örneğin SEM görüntüleri (Üst sıra soldan sağa: 100x, 500x, 1000x ve 3000x büyütmelerde enine kesitin ve kalıp yüzeyinin görüntüsü. Alt sıra soldan sağa: 100x, 500x, 1000x ve 3000x büyütmelerde açık yüzeylerin görüntüsü).

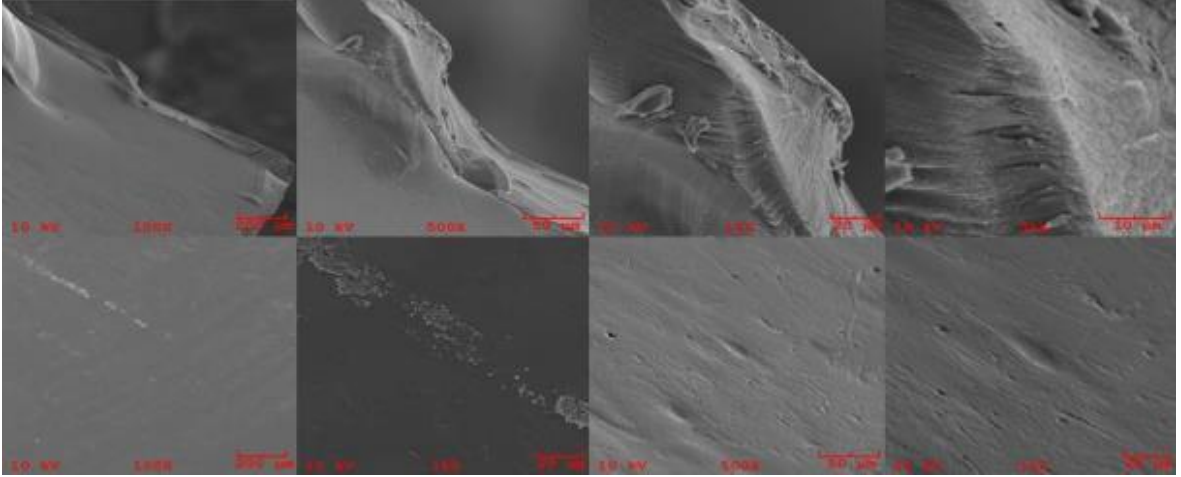


Şekil 109’da ise örneğin kalıp yüzeyinin daha büyük bir görüntüsü mevcuttur. Bu görüntüde film yüzeyinde mikron düzeyinde boşlukların bulunmadığı görülmektedir.



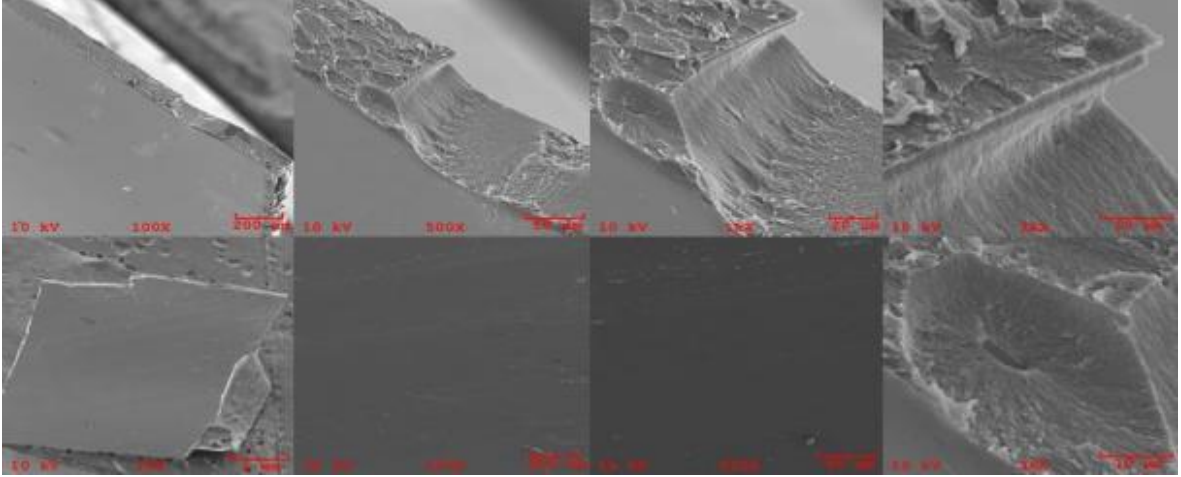
Şekil 109. 1ZN100100 kodlu örneğin kalıp yüzeyinin ve yüzey üzerindeki bir safsızlığın görüntüsü

Şekil 110’da 1ZN100200 kodlu örneğin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Şekilde görüldüğü üzere film çekme testinde çeneye yakın bir noktadan kopmuştur ve filmin ezildiği bölgeler de özellikle 100x büyütmeden zemin dokusundan daha farklı olarak görülmektedir. Kopma hattı boyunca enine kesite bakıldığında filmin tek katmandan oluştuğu görülmektedir. Alt satırdaki 100 ve 1000x büyütmesinde oldukça düzgün olan kalıp yüzeyi de görülmektedir. Alt satırdaki 500 ve 3000x görüntülerden de görülebileceği üzere film yüzeyi açık yüzeyde biraz daha kusurludur ve yüzeyde bozukluk oluşturan bu kusurlar aynı görüntülerden görülebilir.



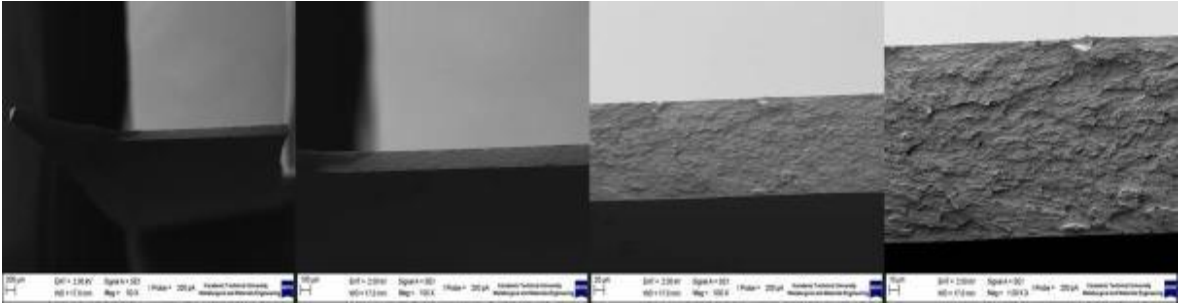
Şekil 110. 1ZN100200 kodlu örneğin SEM görüntüleri (Üst sıra soldan sağa: 100x, 500x, 1000x ve 3000x büyütmelerde enine kesitin ve açık yüzeyinin görüntüsü. Alt sıra soldan sağa: kalıp yüzeyinin 100x ve 1000x büyütmelerde; açık yüzeylerin 500 ve 3000x büyütmelerde görüntüsü).

Şekil 111’de 1ZN100300 kodlu örneğin görüntülerine yer verilmiştir. Üst satırda enine kesidin ve filmin açık yüzeyine ait görüntüler bulunmaktadır. Enine kesidine bakıldığı zaman, filmin tek katmandan oluştuğu ve homojen bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Kırılma yüzeyi (enine kesit) film genişliğinde ilerlemiş ve zayıf noktaları takip etmiştir. Uzamaya ilişkin kalıntılar bulunmayışı ve mekanik test sonuçlarında malzemenin gevrek bir şekilde koptuğu anlaşılmaktadır. Filmin açık ve kapalı yüzeylerinin bulunduğu görüntülerde hava kabarcıklarının veya hızlı buharlaşmanın neden olabileceği boşluk benzeri kusurlara rastlanmamıştır. Genelde bu tip kusurlar film içerisinde bazen yalnızca tekil boşluklar bazen de kanallar oluşturmaktadır. Bu filmde bu gibi kusurlar ile karşılaşılmamıştır. Film içerisinde boşluk veya kanalların bulunması su buharı geçirgenliği gibi geçirgenlik özelliklerinin artmasına, filmlerin daha geçirgen olmasına sebep olmaktadır.



Şekil 111. 1ZN100300 kodlu örneğin görüntüleri (Üst sıra soldan sağa: 100x, 500x, 1000x ve 3000x büyütme ve enine kesitin ve açık yüzeyinin görüntüsü. Alt sıra soldan sağa: kalıp yüzeyinin 25x, 100x ve 1000x büyütme ve enine kesitin 3000x büyütme görüntüsü).

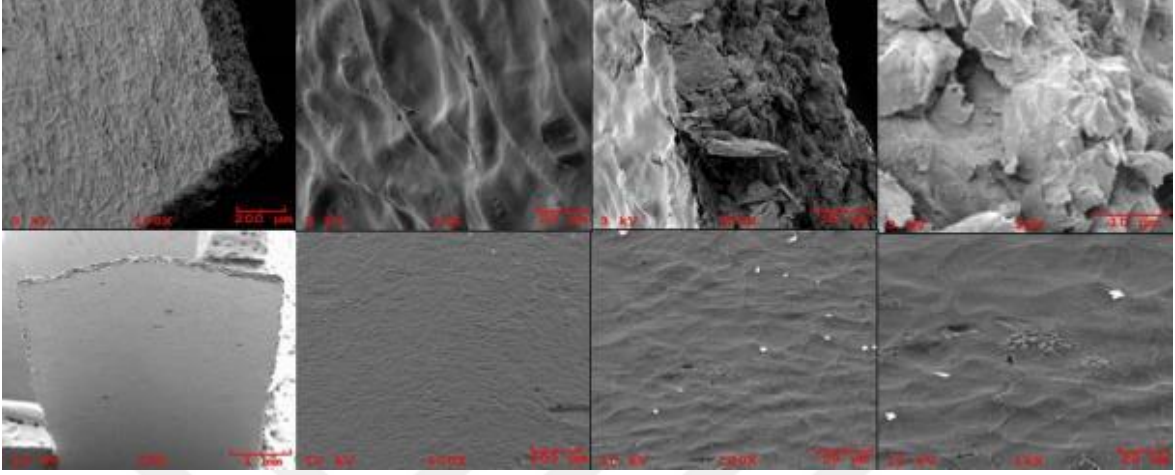
Şekil 112’de 1ZN100400 kodlu örneğin enine kesitinin SEM görüntüleri yer almaktadır. 1000x büyütmesinde filmin önceki örnekler gibi tek ve homojen bir katmandan oluştuğu görülmektedir.



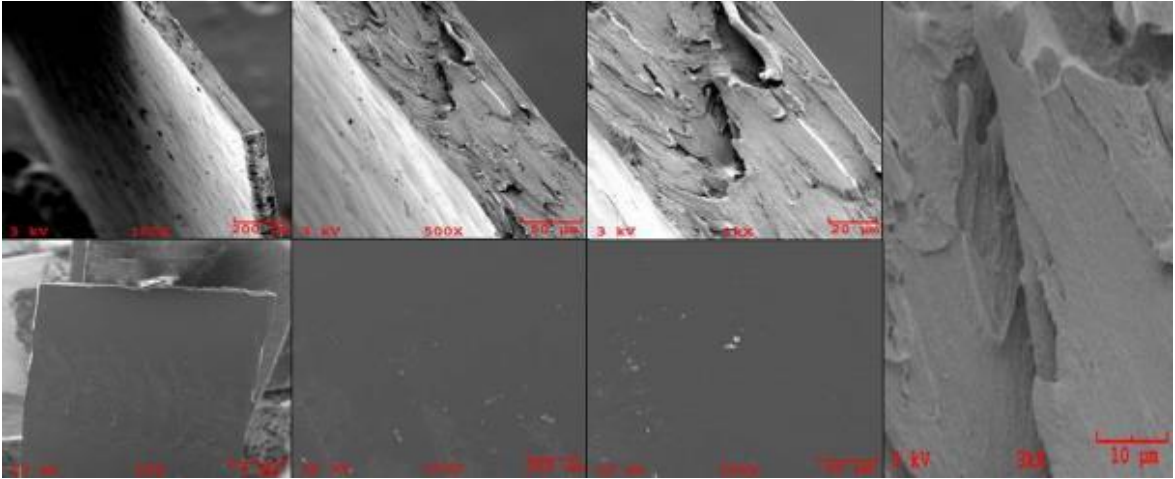
Şekil 112. 1ZN100400 kodlu örneğin görüntüleri (Soldan sağa: 50x, 100x, 500x ve 1000x büyütme ve enine kesitin görüntüsü).

Şekil 113’te 1KA130100 kodlu örneğin enine kesit, açık yüzey ve kalıp yüzeyinin SEM görüntüleri yer almaktadır. Alt satırda bulunan kalıp yüzeyi görüntüleri ile üst satırda bulunan açık yüzey görüntüleri arasındaki fark özellikle 1000x büyütme ve enine kesitinden rahatlıkla görülebilir. Kalıp yüzeyi diğer yüzeye göre daha düzdür ve daha az kusur içermektedir. Filmin kırılma yüzeyine veya enine kesitine bakıldığında filmin tek katmandan oluştuğu ancak yapısının oldukça parçalı bir şekilde kırıldığı görülmektedir. Yine açık yüzey görüntülerinde film yapısında lif benzeri maddelerin olduğuna ilişkin izlenimler

edinilmiştir. Lif benzeri bu yapıların sebebi buharlaşma hızı nedeniyle film yüzeyinde oluşan gerilimler de olabilir.



Şekil 113. 1KA130100 kodlu örneğin SEM görüntüleri (Üst sıra soldan sağa sırasıyla: 100x (enine kesitin ve açık yüzeyi), 1000x (açık yüzeyi), 500x ve 3000x (enine kesit) büyütmelerde elde edilen görüntüler. Alt sıra soldan sağa: kalıp yüzeyinin 25x, 100x, 500x ve 1000x büyütmelerde görüntüsü).

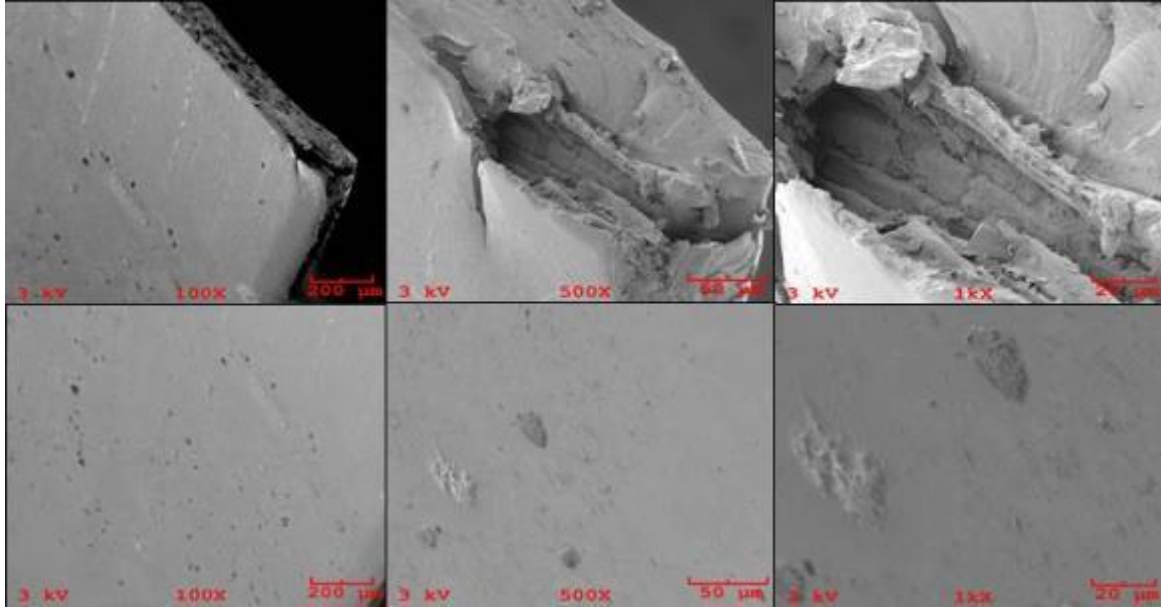


Şekil 114. 1KA130200 kodlu örneğin açık yüzey, kalıp yüzeyi ve enine kesitinin görüntüleri (Üst sıra soldan sağa sırasıyla: 100x ve 500x (enine kesitin ve açık yüzeyi), 1000x ve 3000x (enine kesit) büyütmelerde elde edilen görüntüler. Alt sıra soldan sağa: kalıp yüzeyinin 25x, 100x ve 500x büyütmelerde görüntüsü).

Şekil 114'te 1KA130200 kodlu örneğin açık yüzey, kalıp yüzeyi ve enine kesitinin görüntüleri verilmiştir. Film enine kesitine bakıldığı zaman filmin tek katmandan oluştuğu net bir şekilde görülmektedir. Buharlaşma (üst satır 100, 500 ve 1000x büyütmeleri) ve

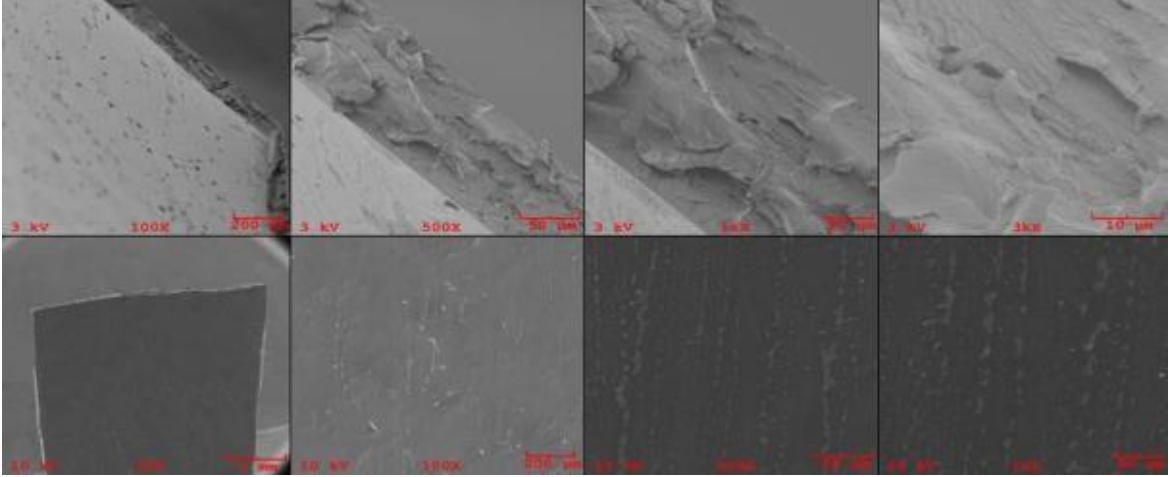
kalıp (alt satır 50, 100 ve 1000x büyütme) yüzeyleri arasında yüzey düzgünlüğü bakımından büyük bir fark vardır. Film enine kesidi veya yüzeylerinde boşluk yapılarına bu büyütmelelerde rastlanmamıştır.

Şekil 115'te 1KA130300 kodlu örneğe ait SEM görüntüleri yer almaktadır. Enine kesitin bulunduğu görüntülerde filmin tek katmanlı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Film yüzeylerinin oldukça düzgün bir yapıya sahip olduğu, birkaç mikronluk alanlarda boyutu 1 mikronun üzerinde delik veya boşluk gibi kusurların yüzeylerde bulunmadığı tespit edilmiştir. Bu özellikleri sayesinde filmlerin mekanik ve su buharı geçirgenliği özelliklerinin yüksek olduğu düşünülmektedir.



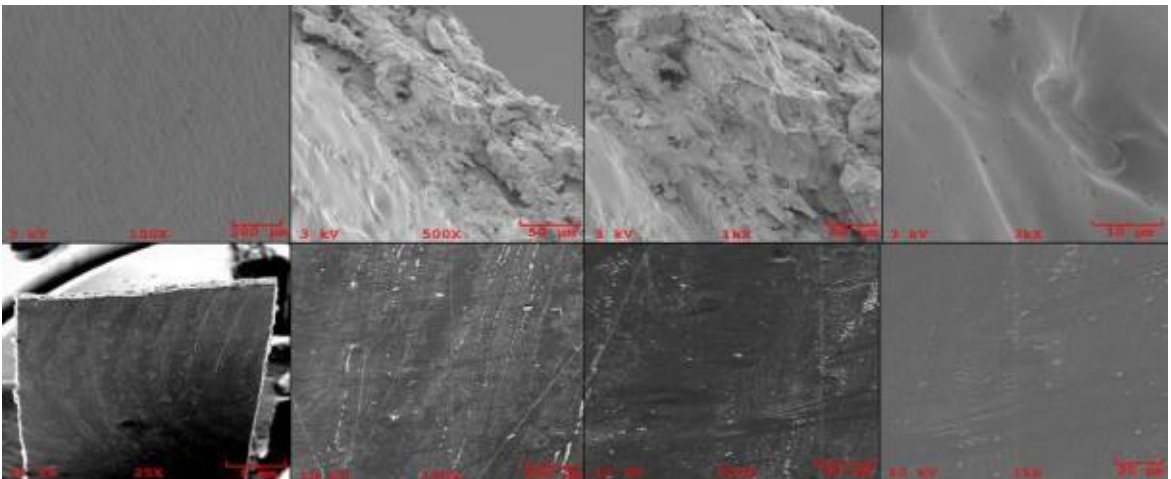
Şekil 115. 1KA130300 kodlu örneğin görüntüleri (Üst sıra soldan sağa sırasıyla: 100x ve 500x (enine kesitin ve açık yüzeyi) ve 1000x (enine kesit) büyütmelelerde elde edilen görüntüler. Alt sıra soldan sağa: kalıp yüzeyinin 25x, 100x ve 500x büyütmelelerde görüntüsü).





Şekil 116. 1KA130400 kodlu örneğin görüntüleri(Üst sıra soldan sağa sırasıyla: 100x ve 500x (enine kesitin ve açık yüzeyi) ve 1000x ve 3000x (enine kesit) büyütmelerde elde edilen görüntüler. Alt sıra soldan sağa: kalıp yüzeyinin 25x, 100x ve 500x büyütmelerde görüntüsü).

Şekil 116’da 1KA130400 kodlu örneğin enine kesit, açık ve kalıp yüzeylerinin SEM görüntüleri yer almaktadır. Enine kesit görüntülerinden filmin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür. 500x ve üzeri büyütmelerde filmin tek katmanda oluştuğu ve yapısında boşluklar bulunmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca çekme testi esnasında film yapısında uzama olmadığı da hem enine kesitten hem de yüzey görüntülerinden görülebilir. Açık ve kalıp yüzeylerinde delik veya boşluk gibi kusurlara rastlanmamıştır.

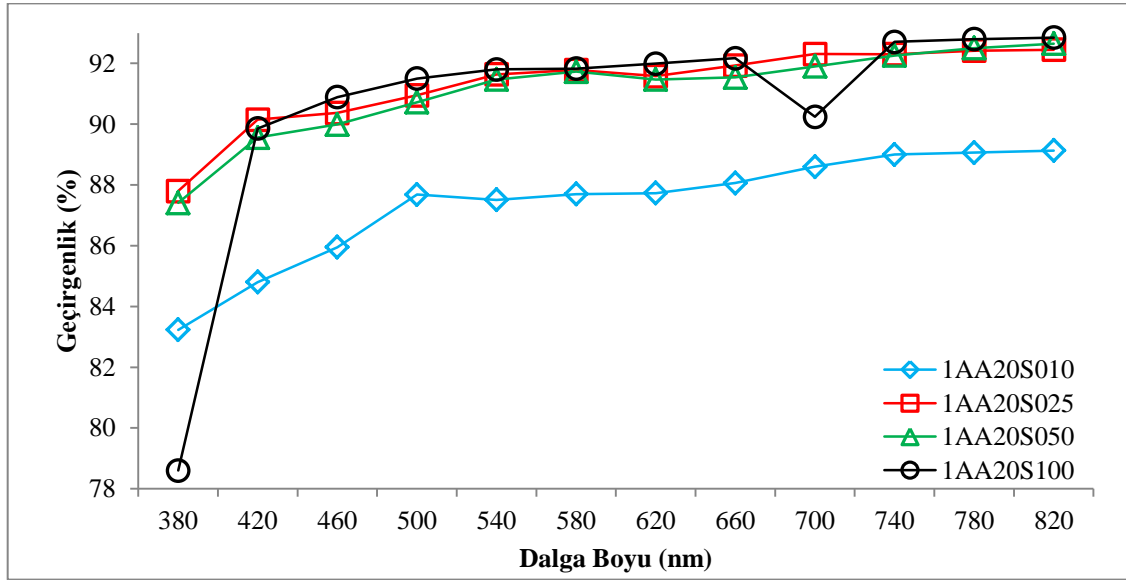


Şekil 117. 1KA130500 kodlu örneğin görüntüleri (Üst sıra soldan sağa sırasıyla: 100x ve 3000x (açık yüzey) ve 500x ve 1000x (enine kesit) büyütmelerde elde edilen görüntüler. Alt sıra soldan sağa: kalıp yüzeyinin 25x, 100x, 500x ve 1000x büyütmelerde görüntüsü).

Şekil 117’de 1KA130500 kodlu örneğin SEM görüntüleri yer almaktadır. SEM görüntülerinde çekme testi esnasında uzama ve filmin yapısında 1 mikrondan daha büyük delik veya boşluk gibi kusurların bulunmadığı gözlemlenmiştir.

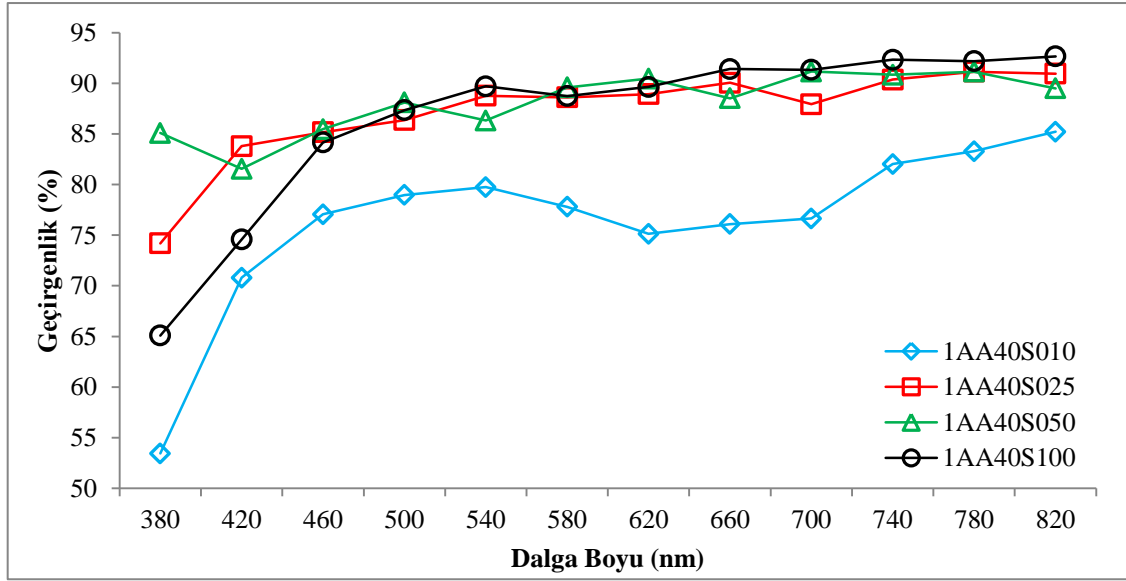
#### 4.3.4. UV Geçirgenlik Özelliklerinin İrdelenmesi

Üretilen filmlerin UV geçirgenlik özelliklerinin belirlenmesi için standart bir yöntem kullanılmamış olup, Ifuku vd (2007), Tang ve Liu (2008), Aulin vd (2010), Yang vd (2013) tarafından yapılan çalışmalarda kullandıkları sistem esas alınarak yapılmıştır. Analytik Jena Specord 40 model bir UV spektrofotometre kullanarak 380 – 820 nm dalga boyları arasında belirlenmiştir. Şekil 118’de Asetik Asit yöntemiyle 20°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin UV geçirgenlikleri verilmiştir. 1AA20S010 kodlu film örneğinin UV geçirgenliğinin aynı gruptaki diğer filmlerden daha düşük olduğu görülmektedir. Su buharı geçirgenliği öncesinde belirlenen ortalama film kalınlıklarına bakıldığında en kalın filmin 1AA20S010 kodlu film örneği olduğu görülmektedir. Ayrıca bu sisteme ait filmlerin yapısı şeffaf ve renksizdir.



Şekil 118. Asetik Asit yöntemiyle 20°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin yüzdesel olarak UV geçirgenlikleri

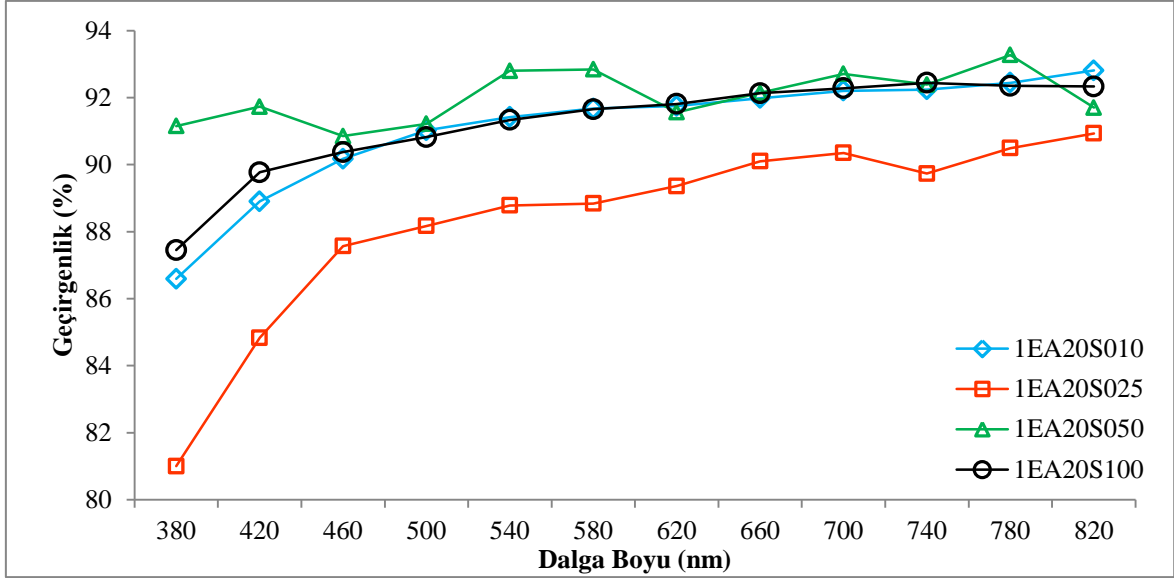
Şekil 119’da Asetik Asit yöntemiyle 40°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin yüzdesel olarak UV geçirgenlikleri grafik halinde karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Önceki gruba benzer şekilde en düşük UV geçirgenliğinin en düşük miktarda katalizör kullanılan sistemde elde edildiği belirlenmiş ve yine benzer şekilde en yüksek film kalınlığının (0,21 mm) bu örneğe (1AA40S010) ait olduğu belirlenmiştir. Her iki grupta da en yüksek geçirgenlik değerine en fazla katalizörün kullanıldığı grupta ulaşılmıştır.



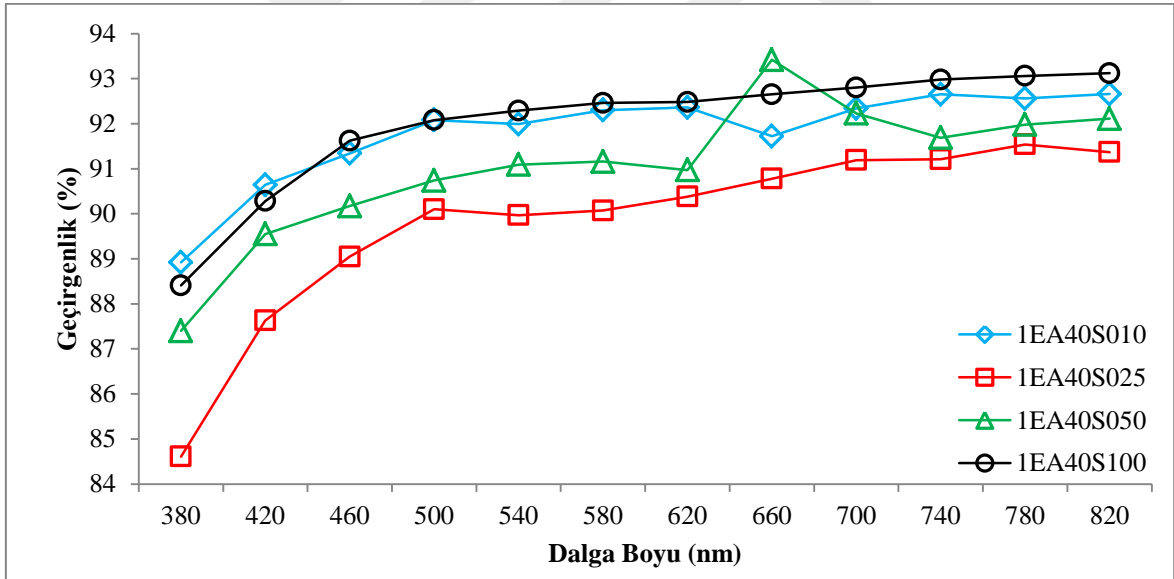
Şekil 119. Asetik Asit yöntemiyle 40°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin yüzdesel olarak UV geçirgenlikleri

Şekil 120’de Etil Asetat yöntemiyle 20°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin yüzdesel olarak UV geçirgenlikleri grafik halinde karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bu örnek grubundaki filmlerin kalınlıkları birbirine çok yakın olarak bulunmuştur. 1EA20S025 kodlu örneğin en düşük UV geçirgenliğe sahip filmleri verdiği tespit edilmiştir. Diğer örneklerin ise UV geçirgenlik değerleri özellikle 620 nm’nin üzerinde birbirine oldukça yakındır. Yine bu sistemle üretilen filmler de renksiz ve şeffaf bir yapıdadır.





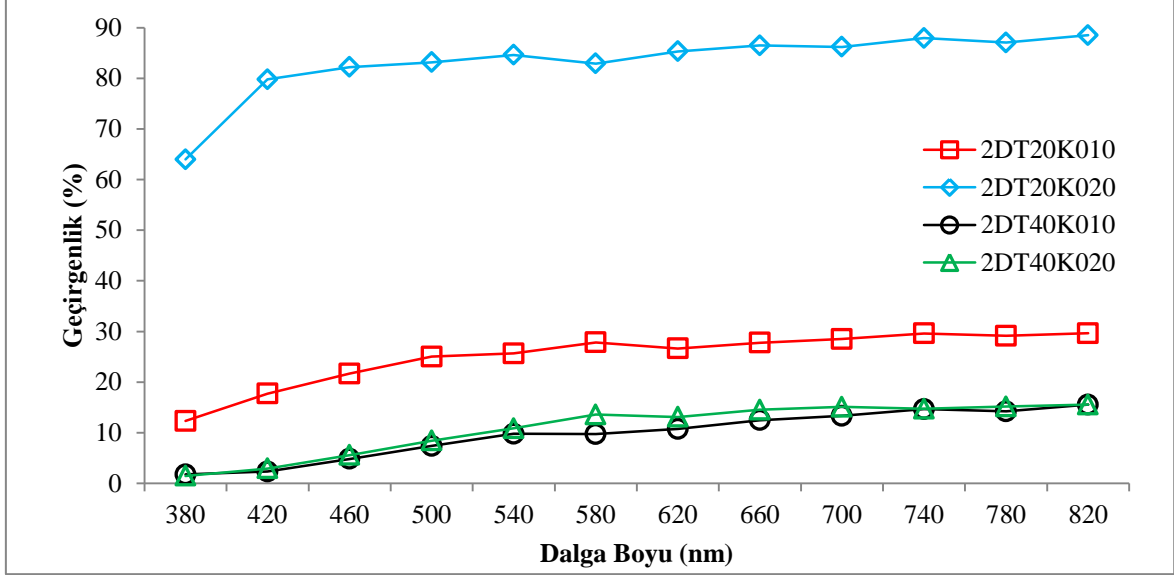
Şekil 120. Etil Asetat yöntemiyle 20°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin yüzdesel olarak UV geçirgenlikleri



Şekil 121. Etil Asetat yöntemiyle 40°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin yüzdesel olarak UV geçirgenlikleri

Şekil 121’de Etil Asetat yöntemiyle 40°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin yüzdesel olarak UV geçirgenlikleri grafik olarak verilmiştir. Etil asetat yönteminde 40°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetat filmlerinin film kalınlığı ve SD değeri gibi özelliklerinin birbirine oldukça yakın olduğu önceki analizlerden bilinmektedir. En düşük UV geçirgenlik değerleri % 2,5 oranında katalizör kullanılan 1EA40S025 kodlu

sistemde elde edilmiş, en yüksek değerler ise % 10 oranında katalizör kullanılan sistem ile ulaşılmıştır.

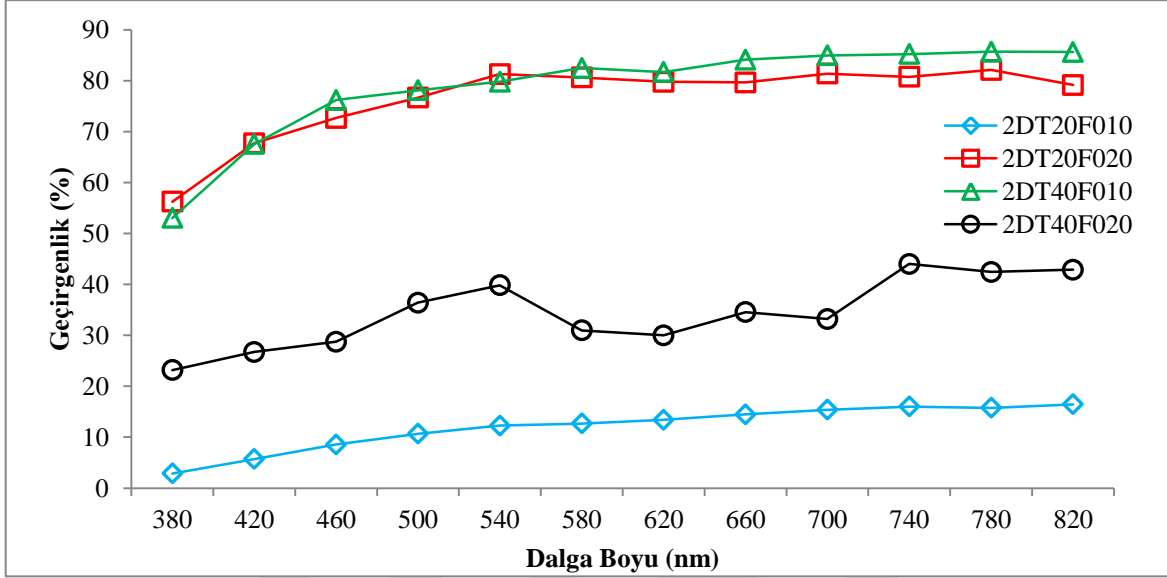


Şekil 122. DMSO/TBAF çözücü sisteminde Potasyum Karbonat katalizörlüğünde Vinil Asetat ile sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin yüzdesel olarak UV geçirgenlikleri

DMSO/TBAF çözücü sisteminde, katalizör olarak Potasyum Karbonat'ın ve asetillendirme ajanı olarak Vinil Asetat'ın kullanılmasıyla sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin yüzdesel olarak UV geçirgenliklerindeki değişimler Şekil 122'de grafik halinde verilmiştir. Film kalınlığı en düşük olan 2DT20K020 kodlu film örneği dışında diğer filmlerin UV geçirgenlik değerleri yapılarından dolayı oldukça düşük bulunmuştur. Bunun nedeni olarak 2DT20K020 kodlu film örneğinin yapısının aynı gruptaki filmlere kıyasla daha geçirgen olmasıdır. Oldukça kalın ve mat yapıya sahip bu gruptaki filmlerin geçirgenlik özelliklerinin düşük olması beklentileri doğrulamıştır.

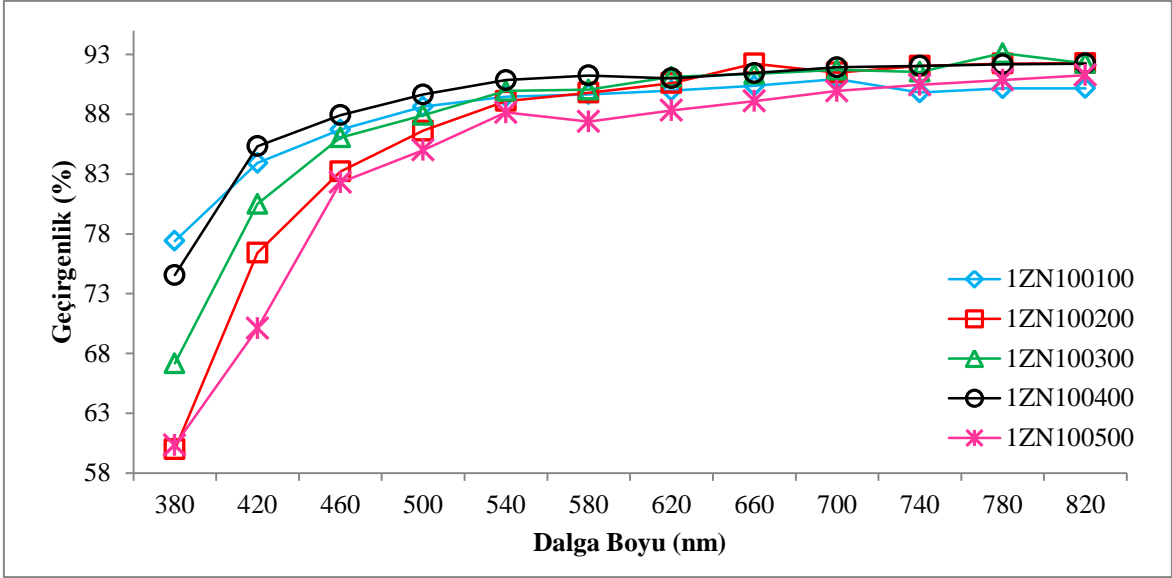
Şekil 123'te DMSO/TBAF çözücü sisteminde Fosfat Tuz karışımı katalizörlüğünde Vinil Asetat ile sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin UV geçirgenliklerine ilişkin değerler bir grafik haline getirilmiş ve değişimleri bu grafik üzerinde gösterilmiştir. Çekme mukavemeti, su buharı geçirgenliği, film kalınlığı ve SEM görüntüleri gibi önceki bulgulardan da görülebileceği üzere, 2DT20F020 ve 2DT40F010 kodlu örneklerin yapılarının diğer örnek gruplarındaki filmler gibi davrandığı belirlenmiştir. Bu grupta yer alan diğer iki örneğin ise mat ve safiha benzeri bir yapıya sahip olduğu yapılan analizler

sonucunda ortaya çıkarılmıştır. UV geçirgenlik sonuçları da önceki bulguları desteklemektedir ve 2DT20F020 ve 2DT40F010 kodlu örneklerin UV geçirgenliklerinin aynı gruptaki diğer iki örnekten daha yukarıda olduğu belirlenmiştir.

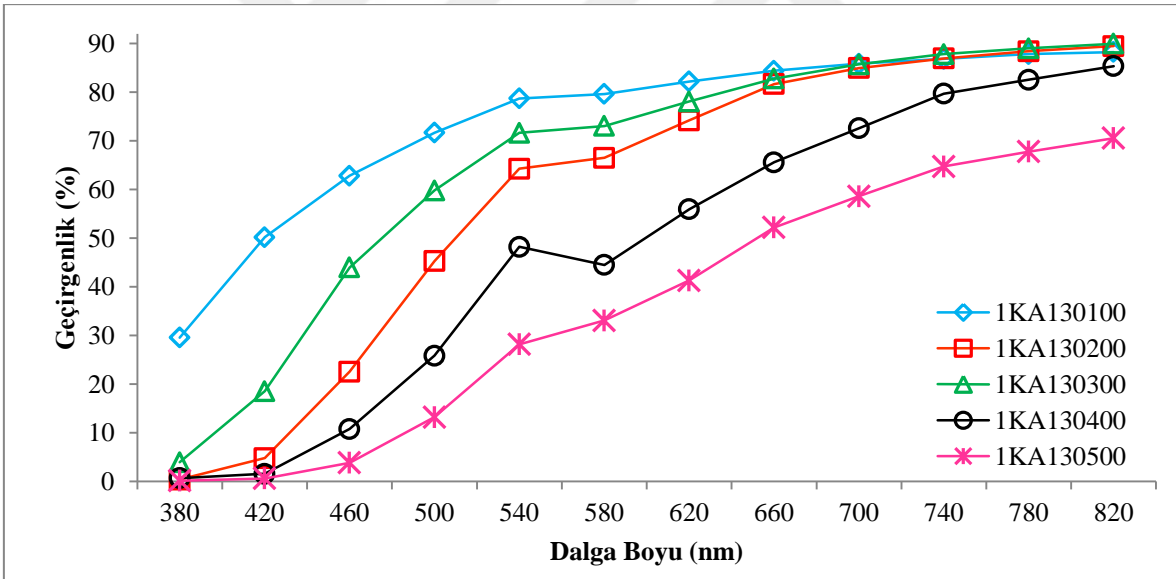


Şekil 123. DMSO/TBAF çözücü sisteminde Fosfat Tuz karışımı katalizörlüğünde Vinil Asetat ile sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin yüzdesel olarak UV geçirgenlikleri

Çinko Klorür katalizörlüğünde Asetik Anhidrit ile sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin UV geçirgenlik yüzdeleri Şekil 124'te bir grafik haline verilmiştir. Daha önceki bulgularda da filmlerin dokularının birbirine benzer olduğu ortaya koyulmuştur. Farklı olarak film üretimi başarılı olan ancak aşırı gevrek yapısı nedeniyle diğer özellikleri belirlenemeyen 1ZN100500 kodlu örneğin UV geçirgenliği belirlenmiş ve gruptaki diğer örneklerle oranla daha az geçirgen bir yapısı olduğu ortaya çıkarılmıştır.



Şekil 124. Çinko Klorür katalizörlüğünde Asetik Anhidrit ile sentezlenen selüloz asetatlarından üretilen filmlerin yüzdesel olarak UV geçirgenlikleri



Şekil 125. Potasyum Asetat katalizörlüğünde Asetik Anhidrit ile sentezlenen selüloz asetatlarından üretilen filmlerin yüzdesel olarak UV geçirgenlikleri

Potasyum Asetat katalizörlüğünde Asetik Anhidrit ile sentezlenen selüloz asetatlarından üretilen filmlerin UV geçirgenliklerine ilişkin sonuçlar Şekil 125'te grafik halinde verilmiştir. Katalizör miktarının artırılması ile birlikte, özellikle 380 – 540 nm dalga boyu aralığında, filmlerin UV geçirgenliklerinin düzenli bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bu iki sistemle üretilen filmler koyu renklidir.

Ifuku vd. (2007) yaptıkları çalışmada bakteriyel selüloz safihalarını farklı oranlarda asetik anhidrit ile reaksiyona sokmuş ve bakteriyel selülozun asetillenmesini sağlamıştır. Daha sonra kontrol örneği ve farklı SD değerlerine sahip asetilenmiş bakteriyel selüloz safihalarını basınç altında akrilik reçine karıştırarak film üretmişlerdir. Ürettikleri filmlerin 200 – 1000 nm dalga boyu aralığında transmittans değerlerini belirlemişlerdir. Buna göre belirli bir değere kadar bakteriyel selülozun SD değeri arttıkça geçirgenlik yüzdesinin arttığını, SD 2'ye doğru yaklaştıkça bu değer azaldığını tespit etmişlerdir. Asetillenmiş bakteriyel selüloz nanokompozitlerinin geçirgenliğinin 400 nm dalga boyunun üzerinde % 80'in üzerine çıktığını tespit etmişlerdir.

Tang ve Liu (2008) yaptıkları çalışmada farklı oranlarda nanofibril selüloz içeren PVA filmlerine 200 – 800 nm dalga boyu aralığında UV testi uygulamışlardır. Yalın haldeki PVA filmlerinin geçirgenliğinin % 92 civarında olduğunu tespit etmişlerdir. PVA filminin içerisindeki nanofibril selüloz miktarı % 2'den % 60'a doğru arttıkça geçirgenliğin % 90 değerinden % 50 değerinin altına doğru azaldığını tespit etmişlerdir. Bu azalmanın en önemli sebebi olarak selüloz nanofibrillerinin boyutlarındaki artışı göstermişlerdir.

Aulin vd (2010) yaptıkları çalışmada mikrofibril sellüloz (MFC) ve akrilik reçinesi karışımından üretilen selülozik filmlerin UV geçirgenlik özelliklerini belirlemişlerdir. MFC-akrilik reçinesi filmlerinin UV geçirgenliği 200 – 800 nm aralığında çalışılmış ve homojenizatörden geçirilmemiş selülozdan üretilen kontrol filmi ve 10 defa homojenizatörden geçirilmiş MFC'den üretilen filmin geçirgenlik özelliklerini karşılaştırmışlardır. 10 defa homojenizatörden geçirilmiş MFC'den üretilen filmin geçirgenliği % 90 olarak bulunurken, homojenizatörden geçirilmemiş selülozdan üretilen filmin aynı dalga boyundaki değeri % 25 olarak belirlenmiştir. 10 defa homojenizatörden geçirilmiş MFC'den hazırlanmış MFC filminin transparan bir yapıya sahipken, homojenizatörden geçirilmemiş selülozdan yapılan film opak bir yapıya sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Yang vd. (2013) yaptıkları çalışmada farklı oranlarda asetilenmiş selüloz nano-whiskerları içeren selüloz asetat karışımlarını aseton içerisinde çözdükten sonra film elde edebilmek için melamin kalıplara bu karışımları dökmüş ve çözücüyü buharlaştırıp selüloz asetat/asetilenmiş selüloz nano-whisker kompozit filmleri üretmişlerdir. 400 – 800 nm içerisinde tüm dalga boyu aralığında tüm nanokompozitlerin transmittans değerlerini belirlemişlerdir. Herhangi bir katkı maddesi içermeyen selüloz asetat filmlerinin 550 nm

değerindeki transmittans değeri % 91 olarak bulunurken, asetilenmiş selüloz nanowhisker ilavesi arttıkça aynı dalga boyunca ölçülen transmittans değerinin % 70 seviyelerine kadar azaldığını tespit etmişlerdir.



## 5. SONUÇLAR

Bu çalışma ile ülkemizde yerli selüloz asetat üretimi için gerekli olan nitelikli bilgi ve dökümana ulaşılmış ve yapılan laboratuvar çalışmaları ile birlikte selüloz türevlerinin üretimi ve karakterizasyonu açısından önemli tecrübeler elde edilmiştir.

Tez çalışması kapsamında, daha önce literatürde karşılaşılmayan, iki yeni yöntem (Etil asetat yöntemi ve Etil laktat yöntemi) geliştirilmiş ve literatürde birçok defa karşılaşılan ancak üzerinde detaylı araştırma yapılmamış DMSO/TBAF çözücü sistemi, Çinko klorür ve Potasyum asetat gibi katalizörlerin kullanım şekilleri belirlenmiş ve bunların karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma kapsamında geliştirilen Etil asetat yöntemiyle özellikle 40°C reaksiyon sıcaklığında Asetik yöntemine eş değer nitelikte selüloz asetat üretmenin mümkün olduğu yapılan analizler ile de belirlenmiştir.

Bu çalışma kapsamında geliştirilen Etil asetat yöntemi ile gerçekleştirilen selüloz asetat sentezinin çökeltme kademesinde etil asetatın geri kazanılması daha kolay ve basit olduğu tespit edilmiştir. Çünkü etil asetat ve su birbirine karışmayan sırasıyla apolar ve polar özellikleri sahip farklı iki yapıdaki sıvılardır. Çökeltme işlemi esnasında selüloz asetat partikülleri askı halde katı/sıvı süspansiyonu içerisinde bulunur. Filtrasyon ve ardından yıkama yardımıyla partiküller kolayca geri kazanılıktan sonra herhangi bir ilave işleme gerek duyulmadan su-etil asetat karışımının faz ayırımından etil asetat geri kazanılabilir. Asetik asit yönteminde kullanılan asetik asit ve su karışabilir niteliktedir. Asetik asit-su karışımında bileşenlerden birinin buharlaştırılmasına ihtiyaç duyulur. Sisteme yönelik en büyük avantajlardan biri budur.

Bu çalışma kapsamında geliştirilen etil asetat yöntemi ile selüloz asetat sentezinde örnek içerisinde kalan serbest asit miktarının, asetik asit yöntemine göre % 33 oranında azaltılabildiği tespit edilmiştir. Asetik asit yönteminde % 15 civarında olan serbest asit içeriği Etil asetat yönteminde % 10 değerine kadar düşürülebilmektedir. Daha düşük kalıntı asit içeriğinin selüloz asetat örneklerinin biyolojik ömrünü uzattığı ve termal bozunma sıcaklığı üzerinde olumlu etkilerinin bulunduğu ispatlanmıştır. Örneğin asetik asit yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerinin 103±2°C sıcaklıktaki etüvde kurutulması esnasında ciddi sıkıntılar yaşanmıştır, bunun üzerine oda sıcaklığında kurutma yoluna gidilmek zorunda kalınmıştır. Diğer yöntemlerle elde edilen selüloz asetat

örneklerinin etüvde kurutulmasının herhangi bir soruna yol açmadığı tespit edilmiştir. Yine aynı koşullarda ağzı kapalı poşetlerde gün ışığından korunarak saklanan tüm selüloz asetat örneklerinden yalnızca asetik asit yöntemi ile sentezlenen selüloz asetatların bozunduğu, sentez ardından beyaz olan renginin zamanla esmerleştiği görülmüştür. Şekil 126'da görülebileceği üzere sentezlenen selüloz asetat örneklerinin rengindeki bozunma miktarı özellikle kullanılan katalizör miktarı arttıkça artmaktadır.



Şekil 126. Asetik asit yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerdeki zamana bağlı bozunma görüntüleri

Bu çalışma kapsamında geliştirilen etil laktat yöntemiyle, asetik asit yöntemiyle üretilen selüloz asetat içindeki kalıntı serbest asit miktarı %15'ten % 6,5 civarına kadar düşürülebilmektedir.

Potasyum asetat ve Çinko klorür katalizörlüğünde gerçekleştirilen sentez sistemleri ile birlikte, reaksiyon değişkenleri arasındaki farklar yok sayılarak, sadece sonuçlar dikkate alındığında en yüksek bağlı asetik yüzdesine ulaşıldığı tespit edilmiştir. İkinci sırada Etil laktat yöntemi, üçüncü sırada DMSO/TBAF çözücü sisteminde gerçekleştirilen asetilasyon sistemi, dördüncü sırada Asetik asit yöntemi ve son sırada Etil asetat sisteminin olduğu bulunmuştur.



Bunların yanında Etil asetat yöntemiyle, oda sıcaklığı ve % 1 oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen selüloz asetat üretiminde asetik asit yöntemi ile üretilen selüloz asetatın SD değerinden daha yüksek bir değeri elde etmek mümkündür.

Yine reaksiyon değişkenleri arasındaki farklar yok sayılarak, sonuçlar değerlendirildiğinde, tüm sonuçların ortalaması alınarak elde edilen viskozite değerleri açısından sıralama yapılmış ve en yüksek değer DMSO/TBAF çözücü sisteminde gerçekleştirilen asetilasyon sisteminde olduğu tespit edilmiştir. Takiben sıralama şu şekilde gelişmiştir: Potasyum asetat katalizörlüğünde gerçekleştirilen sentez sistemi, Çinko klorür katalizörlüğünde gerçekleştirilen sentez sistemi, Asetik asit yöntemi, Etil asetat sistemi ve Etil laktat sistemi.

Yine reaksiyon değişkenleri arasındaki farklar yok sayılarak, sonuçlar değerlendirildiğinde, tüm sonuçların ortalaması alınarak elde edilen serbest asit yüzdesi sıralaması yapıldığında, en düşük değerin DMSO/TBAF çözücü sisteminde gerçekleştirilen asetilasyon sistemi ile elde edildiği tespit edilmiştir. Diğer sonuçlar sıralandığında ise ikinci sırada Çinko klorür katalizörlüğünde gerçekleştirilen sentez sistemi, üçüncü sırada Potasyum asetat katalizörlüğünde gerçekleştirilen sentez sistemi, dördüncü sırada Etil laktat sistemi, beşinci sırada Etil asetat sistemi ve son sırada Asetik asit yönteminin olduğu bulunmuştur.

Yapılan XRD analizleri sonucunda Etil asetat yöntemi, Çinko klorür ve Potasyum asetat katalizörlüğünde gerçekleştirilen sentezler sonucunda üretilen selüloz asetatın yapısının selüloz yapısından tamamen farklılaşarak, amorf bir hal aldığı görülmektedir. Asetik asit yöntemi sonucunda üretilen selüloz asetatın yapıları da amorf yapıya oldukça yaklaşmıştır. Etil laktat yönteminde ise diğer yöntemlere göre kristallenlik yüzdesi daha yüksek bulunmuştur.

DSC analizleri sonucunda Çinko klorür katalizörlüğünde gerçekleştirilen asetilasyon sonucunda üretilen selüloz asetat örneklerinin camsı geçiş sıcaklığının 150°C civarında değiştiği gözlemlenmiştir. Diğer yöntemlerin camsı geçiş sıcaklıklarının ise 170 – 200°C aralığında değiştiği belirlenmiştir. Asetik asit ve Etil asetat yöntemlerinde üretilen selüloz asetatlarda kristalleşme ve erime davranışları gözlemlenmemiştir. DMSO/TBAF çözücü sisteminde sentezlenen, Etil laktat yönteminde sentezlenen, Çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen ve Potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatlarda erime davranışı gözlemlenmiş ancak kristalleşme davranışı yalnızca Çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen örneklerde tespit edilmiştir.

Çalışma kapsamında geliştirilen Etil laktat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetatlardan film üretimi örneklerin çözünmesinde yaşanan zorluklardan dolayı mümkün olmamıştır.

Çalışma kapsamında geliştirilen Etil asetat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin mekanik özelliklerinin, düşük sıcaklıkta, Asetik asit yöntemi filmlerine göre dirençlerinin düşük olduğu belirlenmiştir. Ancak buna karşın özellikle reaksiyon sıcaklığı yükseldiğinde üretilen filmlerin yapısının Asetik asit yöntemi filmlerine göre daha az gevrek olduğu ve filmlerin su buharı geçirgenliklerinin, her iki sıcaklık grubunda da, daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Etil asetat yöntemiyle sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin yapısının asetik asit yöntemiyle üretilen selüloz asetat filmlerine oranla daha az gevrek olduğu tespit edilmiştir. Asetik asit ile 40°C sıcaklıkta sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için örnek hazırlama işlemleri esnasında dahi filmleri kırılırken, etil asetatta bu filmlere ait testler başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmiş ve filmlerin özellikleri belirlenebilmiştir.

Çinko klorür ve Potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat filmlerinin su buharı geçirgenlikleri diğer iki yöntemle göre de daha düşük ve birbirlerine yakın olarak bulunmuştur. Diğer taraftan Çinko klorür katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatların filmlerinin mekanik özellikleri Etil asetat sisteminden üretilenlere göre, düşük katalizör miktarlarında daha yüksek değerlere sahip olsalar da, yüksek katalizör miktarlarında aşırı gevrek yapıları nedeniyle Çinko klorür sisteminin filmlerini test etmek mümkün olmamıştır. Potasyum asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerin ise mekanik özellikleri Asetik asit ve Çinko klorür sistemlerine eş değer iken, Etil asetat sisteminden daha yüksek olduğu bulunmuştur. DMSO/TBAF sisteminde sentezlenen selüloz asetatların mekanik özellikleri diğer filmlere göre oldukça düşük olarak bulunmuşken, su buharı geçirgenliği özellikleri de diğer filmlerden daha yüksek bulunmuştur.

SEM görüntülerinde DMSO/TBAF sisteminde sentezlenen selüloz asetatların filmlerinin yapılarının diğer yöntemlere göre oldukça farklı olduğu tespit edilmiştir. Liflerin film yapısı içerisinde olduğu gibi durduğu ve yekpare bir katman oluşturamadıkları gözlemlenmiştir. Diğer taraftan diğer yöntemlerle üretilen selüloz asetat filmlerinin bir veya birden fazla katman meydana getirerek lifsel yapılarının büyük oranda dağıldığı filmlerinin SEM görüntülerinden belirlenmiştir.

Asetik asit ve Etil asetat filmlerinin UV geçirgenlikleri diğer yöntemlere göre birbirine oldukça yakın bulunmuştur. Çinko klorür sisteminin UV geçirgenlik özelliği ise bu iki grubun altında ancak Potasyum asetat ve DMSO/TBAF sistemlerinin üzerindedir. DMSO/TBAF zc sisteminde sentezlenen selüloz asetatlardan üretilen filmlerinin ise UV geçirgenliklerinin tüm gruplar arasında en düştük değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir.



## 6. ÖNERİLER

Bu çalışmada selüloz asetat üretimi için; Asetik asit asetilasyon yöntemi, Etil asetat asetilasyon yöntemi, Etil laktat asetilasyon yöntemi, DMSO/TBAF çözücü sistemi ile asetilasyon, Çinko klorür katalizörlü asetilasyon sistemi ve Potasyum asetat katalizörlü asetilasyon sistemi kullanılmıştır.

Özellikle ilk defa kullanılan Etil asetat ve Etil laktat yöntemleriyle selüloz asetat üretiminde reaksiyon değişkenlerinin (süre, katalizör tipi ve miktarı, aktivasyon ortamı gibi) optimize edilmesi faydalı olacaktır.

Yine aynı yöntemlerle reaksiyon mekanizmalarının nasıl gerçekleştiğinin tespit edilmesi, ürün özelliklerinin anlaşılması açısından önemlidir.

Yukarıda bahsedilen konuların her biri yöntem bazında ayrıntılı olarak ayrı ayrı çalışma konusu yapılması konunun daha iyi anlaşılması ve irdelenebilmesi açısından faydalı olacaktır.

Ayrıca bu yöntemlerden elde edilen selüloz asetatlarda film üretimi sırasında farklı çözücü ve çözücü sistemlerinin denemesi; plastikleştirici kimyasallarla veya polimerlerle etkileşiminin ve elde edilen filmlerin özelliklerinin belirlenmesinin başka bir çalışma konusu olarak ele alınması gereklidir. Bu durum bu çalışma kapsamında kullanılan yöntemlerle elde edilen selüloz asetatın değişik kullanım alanlarına uygunluğu açısından önem teşkil etmektedir.

## 7. KAYNAKLAR

- Almeida, E. V. R., Morgado, D. L., Ramos, L. A., ve Frollini, E., 2013. Sisal cellulose and its acetates: generation of films and reinforcement in a one-pot process, Cellulose, 2, 453–465.
- Ass, B. A., Frollini, E. ve Heinze, T., 2004. Studies on the homogeneous acetylation of cellulose in the novel solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride trihydrate, Macromolecular bioscience, 4, 11, 1008-1013.
- Ass, B. A. P., Ciacco, G.T. ve Frollini, E., 2006a. Cellulose acetates from linters and sisal: Correlation between synthesis conditions in DMAc/LiCl and product properties, Bioresource Technology, 97, 1696–1702.
- Ass, B. A., Belgacem, M. N. ve Frollini, E., 2006b. Mercerized linters cellulose: characterization and acetylation in N, N-dimethylacetamide/lithium chloride, Carbohydrate polymers, 63, 1, 19-29.
- Aulin, C., Gällstedt, M. ve Lindström, T., 2010. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings, Cellulose, 17, 3, 559-574.
- Baker, A. A. Helbert, W., Sugiyama, J., ve Miles, M. J., 1997. High-Resolution Atomic Force Microscopy of Native Valonia Cellulose I Microcrystals. Journal of structural biology, 119, 2, 129-138.
- Balsler, K., Hoppe, L., Eichler, T., Wendel, M., Astheimer, H. –J. ve Steinmeier, H., 2007. Cellulose Esters, Ullmann's Enc. of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 30 s.
- Barkalow, D. G., Rowell, R. M., ve Young, R. A., 1989. A new approach for the production of cellulose acetate: Acetylation of mechanical pulp with subsequent isolation of cellulose acetate by differential solubility, Journal of applied polymer science, 37, 4, 1009-1018.
- Barthel, S. ve Heinze, T., 2006. Acylation and carbanilation of cellulose in ionic liquids, Green Chemistry, 8, 3, 301-306.
- Barud, H. S., de Araújo Júnior, A. M., Santos, D. B., de Assunção, R. M., Meireles, C. S., Cerqueira, D. A., Filho, G. R., Riberio, C. A., Messadeq, Y. ve Ribeiro, S. J., 2008. Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose, Thermochimica Acta, 471, 1, 61-69.
- Bello, A., Isa, M. T., Aderemi, B. O. ve Mukhtar, B., 2016. Acetylation of Cotton Stalk for Cellulose Acetate Production, American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences, 15, 1, 137-150.

- Bhat, N. V. ve Wavhal, D. S., 2000. Characterization of plasma-polymerized thiophene onto cellulose acetate membrane and its application to pervaporation, Separation Science and Technology, 35, 2, 227-242.
- Biswas, A., Saha, B.C., Lawton, J.W., Shogren R.L. ve Willett, J.L., 2006. Process for obtaining cellulose acetate from agricultural by-products, Carbohydrate Polymers, 6, 134–137.
- Biswas, A., Selling, G., Appell, M., Woods, K. K., Willett, J. L. ve Buchanan, C. M., 2007. Iodine catalyzed esterification of cellulose using reduced levels of solvent, Carbohydrate polymers, 68, 3, 555-560.
- Borrega, M., Tolonen, L. K., Bardot, F., Testova, L. ve Sixta, H., 2013. Potential of hot water extraction of birch wood to produce high-purity dissolving pulp after alkaline pulping, Bioresource technology, 135, 665-671.
- Buchanan, C. M., Edgar, K. J. ve Wilson, A. K., 1991. Preparation and characterization of cellulose monoacetates: the relationship between structure and water solubility, Macromolecules, 24, 11, 3060-3064.
- Buchanan, C. M., Gardner, R. M. ve Komarek, R. J., 1993. Aerobic biodegradation of cellulose acetate, Journal of Applied Polymer Science, 47, 10, 1709-1719.
- Cao, N. J., Xu, Q. ve Chen, L. F., 1995. Acid hydrolysis of cellulose in zinc chloride solution, Applied Biochemistry and biotechnology, 51, 1, 21-28.
- Cao, Y., Wu, J., Meng, T., Zhang, J., He, J., Li, H. ve Zhang, Y., 2007. Acetone-soluble cellulose acetates prepared by one-step homogeneous acetylation of cornhusk cellulose in an ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl), Carbohydrate Polymers, 69, 4, 665-672.
- Carollo, P. ve Grospietro, B., 2004. Plastic materials, Cellulose Acetates: Properties and Applications, Rustemeyer, P., Ed., Macromolecular Symposia 208, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 335-369 s.
- Cerqueira, D. A., Valente, A. J.M., Filho, G. R. ve Burrows, H. D., 2009. Synthesis and properties of polyaniline–cellulose acetate blends: The use of sugarcane bagasse waste and the effect of the substitution degree, Carbohydrate Polymers, 78, 402–408.
- Chartoff, R. P., ve Sircar, A. K., 2005. Thermal Analysis of Polymers, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 11 s.
- Chaurasia, V., Chand, N. ve Bajpai, S. K., 2010. Water sorption properties and antimicrobial action of zinc oxide nanoparticles-loaded cellulose acetate films, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 47, 4, 309-317.

- Cheng, H. N., Dowd, M. K., Selling, G. W. ve Biswas, A., 2010. Synthesis of cellulose acetate from cotton byproducts, Carbohydrate polymers, 80, 2, 449-452.
- Ciacco, G. T., Liebert, T. F., Frollini, E. ve Heinze, T. J., 2003. Application of the solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutyl-ammonium fluoride trihydrate as reaction medium for the homogeneous acylation of Sisal cellulose, Cellulose, 10, 2, 125-132.
- Ciolacu, D., Ciolacu, F. ve Popa, V. I., 2011. Amorphous cellulose—structure and characterization, Cellulose chemistry and technology, 45, 1, 13.
- Cetin, N. S., Özmen, N. ve Birinci, E., 2011. Acetylation of wood with various catalysts, Journal of Wood Chemistry and Technology, 31, 2, 142-153.
- Clement, L. E., 1938. U.S. Patent No. 2,104,023. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Clermont, L. P. ve Manery, N., 1974. Modified cellulose acetate prepared from acetic anhydride reacted with cellulose dissolved in a chloral–dimethylformamide mixture, Journal of Applied Polymer Science, 18, 9, 2773-2784.
- Ciacco, G. T., Liebert, T. F., Frollini, E. ve Heinze, T. J., 2003. Application of the solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutyl-ammonium fluoride trihydrate as reaction medium for the homogeneous acylation of Sisal cellulose, Cellulose, 10, 2, 125-132.
- Clermont, L. P. ve Manery, N., 1974. Modified cellulose acetate prepared from acetic anhydride reacted with cellulose dissolved in a chloral–dimethylformamide mixture, Journal of Applied Polymer Science, 18, 9, 2773-2784.
- Cross, C. P. ve Bevan, E. J., 1894. U.S. Patent No. 530,826. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Çetin, N. S., Tingaut, P., Özmen, N., Henry, N., Harper, D., Dadmun, M. ve Sèbe, G., 2009. Acetylation of cellulose nanowhiskers with vinyl acetate under moderate conditions, Macromolecular bioscience, 9, 10, 997-1003.
- Çetin, N. S., Özmen, N., ve Birinci, E., 2011. Acetylation of wood with various catalysts, Journal of Wood Chemistry and Technology, 31, 2, 142-153.
- Dawsey, T. R. ve McCormick, C. L., 1990. The lithium chloride/dimethylacetamide solvent for cellulose: a literature review, Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, 30, 3-4, 405-440.
- Deus, C., Friebolin, H. ve Siefert, E., 1991. Partiell acetylierte cellulose—synthese und bestimmung der substituentenverteilung mit hilfe der <sup>1</sup>H NMR-spektroskopie, Die Makromolekulare Chemie, 192, 1, 75-83.
- Dicke, R., 2004. A straight way to regioselectively functionalized polysaccharide esters, Cellulose, 11, 2, 255-263.

- Eichengruen, A. ve Becker, T., 1906. U.S. Patent No. 809,935. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Fan, X., Liu, Z.-W., Lu, J. ve Liu, Z.-T., 2009. Cellulose Triacetate Optical Film Preparation from Ramie Fiber, Ind. Eng. Chem. Res., 48, 6212–6215.
- Fan, X.-S., Liu, Z.-T., Liu, Z.-W. ve Lu, J., 2010. Cellulose Acetate Membrane Synthesis from Biomass of Ramie, Journal of Applied Polymer Science, 117, 588–595.
- Fengel, D. ve Wegener, G., 1983. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter, 496 s.
- Filho, G. R., Monteiro, D. S., Meireles, C. da S., de Assuncao, R. M. N, Cerqueira, D. A., Barud, H. S., Ribeiro, S. J.L. ve Messadeq, Y., 2008. Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper, Carbohydrate Polymers, 73, 74–82.
- Fink, H. P., Weigel, P., Purz, H. J. ve Ganster, J., 2001. Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions, Progress in Polymer Science, 26, 9, 1473-1524.
- Focher, B., Palma, M. T., Canetti, M., Torri, G., Cosentino, C. ve Gastaldi, G., 2001. Structural differences between non-wood plant celluloses: evidence from solid state NMR, vibrational spectroscopy and X-ray diffractometry, Industrial Crops and Products, 13, 3, 193-208.
- Frisoni, G., Baiardo, M., Scandola, M., Lednická, D., Cnockaert, M. C., Mergaert, J. ve Swings, J., 2001. Natural cellulose fibers: heterogeneous acetylation kinetics and biodegradation behavior, Biomacromolecules, 2, 2, 476-482.
- Fritz, A. ve Cant, J. 1986. Consumer textiles, Oxford University Press, Melbourne, Australia, 1-656.
- Furniss, B. S., Hannaford, A. J., Smith P. W. G. ve Tatchel, A. R., 1989. Experiment 5.106: 1,2,3,4,6-Penta-O-Acetyl- $\alpha$ -D-Glucopyranose, Vogel's textbook of practical organic chemistry, Furniss, B. S., Hannaford, A. J., Smith P. W. G. ve Tatchel, A. R., Ed., 5. Baskı, John Wiley & Sons. New York USA, 644-645 s.
- Gehmayr, V., Schild, G. ve Sixta, H., 2011. A precise study on the feasibility of enzyme treatments of a kraft pulp for viscose application, Cellulose, 18, 2, 479-491.
- Geurden J., 1967. Heterogeneous process for acetylation of celluloses, The Journal of Pure and Applied Chemistry, 14, 3-4, 507-522.
- Gomez-Bujedo, S., Fleury, E. ve Vignon, M. R., 2004. Preparation of cellouronic acids and partially acetylated cellouronic acids by TEMPO/NaClO oxidation of water-soluble cellulose acetate, Biomacromolecules, 5, 2, 565-571.



- Gruber, W. ve Wacker, A., 1929. U.S. Patent No. 1,711,314. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Gübitz, G. M., Lischning, T., Stebbing, D. ve Saddler, J. N., 1997. Enzymatic removal of hemicellulose from dissolving pulps, Biotechnology Letters, 19, 5, 491-495.
- 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, 18-19 s.
- Gümüşkaya, E., Usta, M. ve Kırıcı, H., 2003. The effects of various pulping conditions on crystalline structure of cellulose in cotton linters, Polymer Degradation and Stability, 81, 559-564.
- Gümüşkaya, E. ve Usta, M., 2006. Dependence of chemical and crystalline structure of alkali sulfite pulp on cooking temperature and time, Carbohydrate Polymers, 65, 461-468.
- He, J., Zhang, M., Cui, S. ve Wang, S.-Y., 2009. High-Quality Cellulose Triacetate Prepared from Bamboo Dissolving Pulp, Journal of Applied Polymer Science, 113, 456-465.
- Heinze, T., Dicke, R., Koschella, A., Kull, A. H., Klohr, E. A. ve Koch, W., 2000. Effective preparation of cellulose derivatives in a new simple cellulose solvent, Macromolecular Chemistry and Physics, 201, 6, 627-631.
- Heinze, T., Liebert, T. F., Pfeiffer, K. S. ve Hussain, M. A., 2003. Unconventional cellulose esters: synthesis, characterization and structure–property relations, Cellulose, 10, 3, 283-296.
- Heinze, T. ve Liebert, T., 2004. 4.2 Chemical characteristics of cellulose acetate, *Cellulose Acetates: Properties and Applications*, Macromolecular Symposia 208, Rustemeyer, P., Ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 167-238 s.
- Heinze, T., Schwikal, K. ve Barthel, S., 2005. Ionic liquids as reaction medium in cellulose functionalization, Macromolecular bioscience, 5, 6, 520-525.
- Heinze, T., Liebert, T. ve Koschella, A., 2006a. Esterification of polysaccharides, Bölüm 1, Springer Science & Business Media, 1-4.
- Heinze, T., Liebert, T. ve Koschella, A., 2006b. New paths for the introduction of organic ester moieties, Esterification of polysaccharides, Bölüm 5, Springer Science & Business Media, 53-116.
- Heinze, T., Liebert, T. ve Koschella, A., 2006c. Analysis of polysaccharide structures, Esterification of polysaccharides, Bölüm 3, Springer Science & Business Media, 15-40.

- Helbert, W., Sugiyama, J., Ishihara, M. ve Yamanaka, S., 1997. Characterization of native crystalline cellulose in the cell walls of Oomycota, Journal of Biotechnology, 57, 1, 29-37.
- Hiller, L. A. J. ve Fenton, H. S., 1956. U.S. Patent No. 2,773,866. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Hertlein, H. O., 1933. U.S. Patent No. 1,912,275. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Hurtubise, F. G., 1962. The analytical and structural aspects of the infrared spectroscopy of cellulose acetate, Tappi, 45, 6.
- Husemann, E. ve Siefert, E., 1969. Systematics of cellulose functionalization, Bölüm: 4. 4. 4. Makromol. Chem, 128, 288-291.
- Ibrahim, A. A., Nada, A. M. A., Hagemann, U. ve El Seoud, O. A., 1996. Preparation of dissolving pulp from sugar cane bagasse, and its acetylation under homogeneous solution condition, Holzforchung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood, 50, 3, 221-225.
- Ifuku, S., Nogi, M., Abe, K., Handa, K., Nakatsubo, F. ve Yano, H., 2007. Surface modification of bacterial cellulose nanofibers for property enhancement of optically transparent composites: dependence on acetyl-group DS. Biomacromolecules, 8, 6, 1973-1978.
- Imai, T., Sugiyama, J. ve Itoh, T., 1997. Structure determination of cellulose microfibrils in cell Wall of Cladophora, Wood Research, 84, 28-30.
- Imai, T. ve Sugiyama, J., 1998. Nanodomains of I $\alpha$  and I $\beta$  cellulose in algal microfibrils, Macromolecules, 31, 18, 6275-6279.
- Israel, A.U., Obot, I.B., Umoren, S. A., Mkpenie, V. ve Asuquo, J.E., 2008. Production of Cellulosic Polymers from Agricultural Wastes, E-Journal of Chemistry, 5, 81-85.
- Jebrane, M. ve Sebe, G., 2007. A novel simple route to wood acetylation by transesterification with vinyl acetate, Holzforchung, 61, 2, 143-147.
- Jebrane, M. ve Sèbe, G., 2008. A new process for the esterification of wood by reaction with vinyl esters, Carbohydrate polymers, 72, 4, 657-663.
- Jebrane, M., Pichavant, F. ve Sèbe, G., 2011a. A comparative study on the acetylation of wood by reaction with vinyl acetate and acetic anhydride, Carbohydrate Polymers, 83, 2, 339-345.
- Jebrane, M., Harper, D., Labbé, N. ve Sèbe, G., 2011b. Comparative determination of the grafting distribution and viscoelastic properties of wood blocks acetylated by vinyl acetate or acetic anhydride, Carbohydrate Polymers, 84, 4, 1314-1320.

- Kamide, K. ve Saito, M. 1985. Thermal analysis of cellulose acetate solids with total degrees of substitution of 0.49, 1.75, 2.46, and 2.92, Polymer Journal, 17, 8, 919-928.
- Kırcı, H., Ateş, S. ve Akgül, M., 2001. Selüloz Türevleri ve Kullanım Yerleri, Fen ve Mühendislik Dergisi, 4, 2.
- Kiefer, J.E., 1962. Method of preparing heat stable cellulose acetate sulfates, U.S. Patent No 3,057,852, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Kim, D. Y., Nishiyama, Y. ve Kuga, S., 2002. Surface acetylation of bacterial cellulose, Cellulose, 9, 3-4, 361-367.
- Klébert, S., 2007. Modification of Cellulose Acetate by Reactive Processing—Chemistry, Structure and Properties, Doktora Tezi, Budapest University of Technology and Economics, Institute of Materials and Environmental Chemistry, 7-21 s.
- Klemm D, Phillip B, Heinze T, Heinze U, ve Wagenknecht W., 1998a. Comprehensive cellulose chemistry, Wiley, Weinheim, 1, 1-7 s.
- Klemm D, Phillip B, Heinze T, Heinze U. ve Wagenknecht W., 1998b. Comprehensive cellulose chemistry, Wiley, Weinheim, 2, 10-11 s.
- Klohr, E.-A., Koch, W., Klemm, D. ve Dicke, R., 2000. DE Patent 19951734 A.1. Deutsches Patent- und Markenamt.
- Kosan, B., Dorn, S., Meister, F. ve Heinze, T., 2010. Preparation and subsequent shaping of cellulose acetates using ionic liquids, Macromolecular Materials and Engineering, 295, 7, 676-681.
- Köhler, S., Liebert, T., Schöbitz, M., Schaller, J., Meister, F., Günther, W. ve Heinze, T., 2007. Interactions of Ionic Liquids with Polysaccharides 1. Unexpected Acetylation of Cellulose with 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate, Macromolecular Rapid Communications, 28, 24, 2311-2317.
- Köhler, S. ve Heinze, T. 2007. New solvents for cellulose: dimethyl sulfoxide/ammonium fluorides, Macromolecular Bioscience, 7, 3, 307-314.
- LaNieve, H. L., 2007. Cellulose acetate and Triacetate fibers, Handbook of fiber chemistry, Lewin, M., Ed., 3. Baskı, International fiber science and technology series, 16, 774-808 s.
- Larena, A., Peña, M. C. ve Pinto, G., 1993. Effect of water absorption on the variation of degree of crystallinity of regenerated cellulose films, Journal of materials science letters, 12, 22, 1745-1746.
- Law, R. C., 2004. Cellulose acetate in textile application, Cellulose Acetates: Properties and Applications, Macromolecular Symposia 208, Rustemeyer, P., Ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 255-266 s.

- Law, P. W., Longdon, A. ve Willins, G. G., 2004. Solvent Cast Cellulose Diacetate Film. Cellulose Acetates: Properties and Applications, Macromolecular Symposia 208, Rustemeyer, P., Ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 293-322 s.
- Liebert, T., 2010. Cellulose solvents-remarkable history, bright future, Cellulose Solvents: for Analysis, Shaping and Chemical Modification, ACS symposium series Oxford University Press. 3-54 s.
- Lindsay, W. G., 1917. U.S. Patent No. 1,236,579. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Liu, J. ve Williams, R. O. 2002. Properties of heat-humidity cured cellulose acetate phthalate free films, European journal of pharmaceutical sciences, 17, 1, 31-41.
- Loo, M. M. L., Hashim, R. ve Leh, C. P. 2012. Recycling of valueless paper Dust to a Low Grade Cellulose Acetate: Effect of Pretreatments on Acetylation, Bioresources, 7, 1068-1083.
- Malm, C. J., Tanghe, L. J. ve Schmitt, J. T., 1961. Catalysts for acetylation of cellulose, Industrial and Engineering Chemistry, 53, 5, 363-367.
- Mark, H., 2004. Cellulose Esters, Organic, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Mark, H., Ed., 3. Baskı, John Wiley & Sons, Inc., 9, 129 s.
- Meireles, C. da S., Filho, G. R., Ferreira Jr., M. F., Cerqueira, D. A., Assunção, R. M. N., Ribeiro, E. A. M. Poletto, P. ve Zeni, M., 2010. Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from biomass: Newspaper and mango seed, Carbohydrate Polymers, 80, 954-961.
- Miles, G. W., 1906. U.S. Patent No. 838,350. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Morgado, D. L., Rodrigues, B. V., Almeida, E. V., Seoud, O. A. E. ve Frollini, E., 2013. Bio-based films from linter cellulose and its acetates: formation and properties, Materials, 6, 6, 2410-2435.
- Neal, J. L., 1965. Factors affecting the solution properties of cellulose acetate. Journal of Applied Polymer Science, 9, 3, 947-961.
- Obataya, E. ve Minato, K., 2009. Potassium acetate-catalyzed acetylation of wood at low temperatures I: Simplified method using a mixed reagent, Journal of wood science, 55, 1, 18-22.
- Okamoto, T., Sugiyama, J. ve Itoh, T., 1996. Structural diversity of ascidian crystalline celluloses, Wood Research, 27-29.

- Ott, E., Harold, S. M. ve Grafflin, M. W., 1955. Cellulose and Cellulose Derivatves, High polymers, Bölüm 2, Interscience Publishers INC., New York, 782 – 783 s.
- Paulsson, M. ve Simonson, R., 2002. Acetylation of lignin and photostabilization of lignin-rich mechanical wood pulp and paper, Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin, Springer, U.S., 221-245.
- Pérez, J., Munoz-Dorado, J., de la Rubia, T. D. L. R. ve Martinez, J., 2002. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview, International Microbiology, 5, 2, 53-63.
- Philipp, B., Lukanoff, B., Schleicher, H. ve Wagenknecht, W., 1986. Homogene umsetzung an cellulose in organischen lösemittelsystemen, Zeitschrift für Chemie, 26, 2, 50-58.
- Pintarić, B., Rogošić, M. ve Mencer, H. J., 2000. Dilute solution properties of cellulose diacetate in mixed solvents, Journal of molecular liquids, 85, 3, 331-350.
- Poletto, M., Pistor, V. ve Zattera, A. J., 2013. Structural characteristics and thermal properties of native cellulose, Cellulose-fundamental aspects, Van de Ven, T. and Gdbout, L., Ed., InTech, 45-68 s.
- Popescu, C. M., Larsson, P. T., Olaru, N. ve Vasile, C. 2012. Spectroscopic study of acetylated kraft pulp fibers, Carbohydrate Polymers, 88, 2, 530-536.
- Puleo, A. C., Paul, D. R. ve Kelley, S. S., 1989. The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate, Journal of Membrane Science, 47, 3, 301-332.
- Puls, J., Wilson, S. A. ve Hölter, D., 2011. Degradation of cellulose acetate-based materials: a review, Journal of Polymers and the Environment, 19, 1, 152-165.
- Rajon, A., 1972. U.S. Patent No. 3,655,326. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Rodríguez, F. J., Coloma, A., Galotto, M. J., Guarda, A. ve Bruna, J. E., 2012. Effect of organoclay content and molecular weight on cellulose acetate nanocomposites properties, Polymer Degradation and Stability, 97, 10, 1996-2001.
- Rosenthal, A. J., 1967. The role of acid catalysts in the manufacture of cellulose acetate, Pure and Applied Chemistry, 14, 3-4, 535-546.
- Rupert, A. ve Haller, R., 1933. U.S. Patent No. 1,930,895. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Rustemeyer, P., 2004. 1. History of CA and evolution of the markets, Cellulose Acetates: Properties and Applications, Macromolecular Symposia 208, Rustemeyer, P., Ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 1-6 s.

- Saka, S. ve Ohmae, K., 1996. Thermal properties of cellulose triacetate as prepared from low-grade dissolving pulp, Journal of applied polymer science, 62, 7, 1003-1010.
- Saka, S. ve Takanashi, K., 1998. Cellulose Triacetate Prepared from Low-Grade Hardwood Dissolving Pulp and Its Insoluble Residues in Acetylation Mediums, Journal of Applied Polymer Science, 67, 289–297.
- Saka, S., 2004. Cotton Fibers as a Natural Raw Materials for Cellulose Acetate Production, Cellulose Acetates: Properties and Applications, Macromolecular Symposia 208, Rustemeyer, P., Ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 8-48 s.
- Saka, S. ve Matsumura, H., 2004. Wood as a Natural Raw Materials for Cellulose Acetate Production, Cellulose Acetates: Properties and Applications, Macromolecular Symposia 208, Rustemeyer, P., Ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 7-27 s.
- Saka, S. ve Takanashi, K., 1998. Cellulose triacetate prepared from low-grade hardwood dissolving pulp and its insoluble residues in acetylation mediums, Journal of applied polymer science, 67, 2, 289-297.
- Saka, S., Takanashi, K., ve Matsumura, H., 1998. Effects of solvent addition to acetylation medium on cellulose triacetate prepared from low-grade hardwood dissolving pulp, Journal of applied polymer science, 69, 7, 1445-1449.
- Saikia, C. N., Dutta, N. N., Baruah, J. N. ve Dass, N. N., 1990. Thermal behaviour of high  $\alpha$ -cellulose pulp from fast growing plant species and its acetylation product, Thermochimica acta, 168, 9-23.
- Sassi, J. F. ve Chanzy, H. 1995. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose, Cellulose, 2, 111-127.
- Seymour, R. B. ve Johnson, E. L., 1978. Acetylation of DMSO: PF solutions of cellulose, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 16, 1, 1-11.
- Shaikh, H. M., Pandare, K. V., Nair, G. ve Varma, A. J., 2009. Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: Novel use of residual hemicellulose as plasticizer, Carbohydrate Polymers, 76, 1, 23-29.
- Sixta, H., Potthast, A. ve Krottschek, A. W., 2006. Chemical Pulping Processes, Handbook of Pulp, 1. Cilt, Sixta, H., Ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 325 – 366 s.
- Sixta, H., 2006. Pulp Properties and Applications, Handbook of Pulp, 1. Cilt, Sixta, H., Ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1009 – 1067 s.

- Steinmeier, H., 2004. Acetate Manufacturing, Process and Technology, Cellulose Acetates: Properties and Applications, Macromolecular Symposia 208, Rustemeyer, P., Ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 49-60 s.
- Takaragi, A., Minoda, M., Miyamoto, T., Liu, H. Q. ve Zhang, L. N., 1999. Reaction characteristics of cellulose in the LiCl/1, 3-dimethyl-2-imidazolidinone solvent system, Cellulose, 6, 2, 93-102.
- Tang, C. ve Liu, H., 2008. Cellulose nanofiber reinforced poly (vinyl alcohol) composite film with high visible light transmittance, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 39, 10, 1638-1643.
- Tanghe, L. J.; Genung, L., Mench, B. ve Warren, J. 1963. Cellulose Acetate, Acetylation of cellulose: Methods, Carbohydrate Chemistry, 3. Cilt, Cellulose, Whistler, R.L., Green, J. W., BeMiller, J. N., Wolfrom, M. L., Ed., New York; Academic Press, 193-198.
- Tock, R. W., 1983. Permeabilities and water vapor transmission rates for commercial polymer films, Advances in Polymer Technology, 3, 3, 223-231.
- Tosh, B., 2011. Thermal analysis of cellulose esters prepared from different molecular weight fractions of high  $\alpha$ -cellulose pulp, Indian Journal of Chemical Technology, 18, 451-457.
- Vidéki, B., Klébert, S. ve Pukánszky, B., 2005. Grafting of caprolacton to cellulose acetate by reactive processing, European polymer journal, 41, 8, 1699-1707.
- Vozar, M., 1997. Application in the study of cellulose of six hardwood species. Medzinorada vedecka Konferencia, LeDrava, Zvatne Prostedre 97, 39-44 s.
- Wheatley, T. A., 2007. Water soluble cellulose acetate: a versatile polymer for film coating, Drug development and industrial pharmacy, 33, 3, 281-290.
- Wu, J., Zhang, J., Zhang, H., He, J., Ren, Q. ve Guo, M., 2004. Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid, Biomacromolecules, 5, 2, 266-268.
- Yang, Z., Xu, S., Ma, X. ve Wang, S. 2008. Characterization and acetylation behavior of bamboo pulp, Wood Sci Technol, 42, 621-632.
- Yang, Z. Y., Wang, W. J., Shao, Z. Q., Zhu, H. D., Li, Y. H. ve Wang, F. J., 2013. The transparency and mechanical properties of cellulose acetate nanocomposites using cellulose nanowhiskers as fillers, Cellulose, 20, 1, 159-168.
- Yao, N., 1992. General procedure for evaluating apparent crystallinity and substantial crystallinity from WAXS patterns of binary and ternary copolymers, Polymer, 33, 9, 1802-1808.
- Zhang, G., Huang, K., Jiang, X., Huang, D. ve Yang, Y., 2013. Acetylation of rice straw for thermoplastic applications, Carbohydrate polymers, 96, 1, 218-226.

Zhou, Q., Zhang, L., Zhang, M., Wang, B. ve Wang, S., 2003. Miscibility, free volume behavior and properties of blends from cellulose acetate and castor oil-based polyurethane, Polymer, 44, 5, 1733-1739.

Zugenmaier, P., 2004. 4. Characteristics of cellulose acetates 4.1 Characterization and physical properties of cellulose acetates. Cellulose Acetates: Properties and Applications, Macromolecular Symposia 208, Rustemeyer, P., Ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 81-166 s.

URL 1, [http://www.sekisui.com.hk/s-chi/product/itd\\_b01.htm](http://www.sekisui.com.hk/s-chi/product/itd_b01.htm) (01.08.2016)

URL 2, <http://www.sharp-world.com/corporate/info/rd/tj4/pdf/5.pdf> (01.08.2016)

URL 3, <http://informationdisplay.org/IDArchive/2011/January/DisplayMarketplaceGettingtheLightThroughTF.aspx> (01.08.2016)

URL 4, <http://polymerscience.physik.hu-berlin.de/index2.html> (01.08.2016)



## 8. EKLER

**Ek Tablo 1.** Ön deneme çalışmalarında kullanılan reaksiyon sistemleri

Deney No	Asetilasyon ortamı	Asetilasyon koşulları		Asetilasyon Ortamında Çözünme
		Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)	
1	Etil asetat (100 ml) Asetik anhidrit (7 ml) Sülfürik asit (0,2 ml)	40	180	Tam çözünme
2	Etil asetat (100 ml) Vinil asetat (15 + 20 ml) Piridin (3 + 3 ml)	50	1440	Çözünme yok
3	Etil asetat (100 ml) Vinil asetat (30 ml) Potasyum karbonat (0,6 gr)	40	1440	Çözünme yok
4	Etil asetat (100 ml) Vinil asetat (15 ml) Sülfürik asit (0,2 ml)	50	180	Çözünme yok
5	Formamid (50 ml) Vinil asetat (15 ml) Piridin (3 ml)	50	270	Çözünme yok
6	Formamid (50 ml) Vinil asetat (15 ml) Potasyum karbonat (0,6 gr)	50	180	Çözünme yok
7	Etil asetat (100 ml) Asetik anhidrit (7 ml) Sülfürik asit (0,2 ml)	50	180	Tam çözünme
8	Asetik asit (160 ml) Vinil asetat (15 ml) Sülfürik asit (0,2 ml)	50	180	Çözünme yok
9	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (7 ml) Sülfürik asit (1,0 ml)	Oda sıcaklığı	180	Çözünme yok
10	Etil asetat (100 ml) Asetik anhidrit (7 ml) Sülfürik asit (1,0 ml)	Oda sıcaklığı	180	Çözünme yok
11	Etil asetat (100 ml) Asetik anhidrit (7 ml) Sülfürik asit (0,1 ml)	Oda sıcaklığı	180	Çözünme yok
12	Asetik asit (160 ml) Asetik anhidrit (7 ml) Sülfürik asit (0,1 ml)	40	180	Tam çözünme

Ek Tablo 1'in devamı

Deney No	Asetilasyon ortamı	Asetilasyon koşulları		Asetilasyon Ortamında Çözünme
		Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)	
13	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (7 ml) Sülfürik asit (0,1 ml)	40	180	Tam çözünme
14	Etil laktat (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Sülfürik asit (0,1 ml)	40	180	Çözünme yok
15	Etil laktat (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml)	Oda sıcaklığı	1 gece	Çözünme yok
16 <sup>[1]</sup>	Etil laktat (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Sülfürik asit (0,1 ml)	80	180	Çözünme yok
17 <sup>[2]</sup>	Etil laktat (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Sülfürik asit (0,1 ml)	80	180	Çözünme yok
18 <sup>[3]</sup>	Etil laktat (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Sülfürik asit (0,1 ml)	80	180	Çözünme yok
19	Etil laktat (12,5 ml) Asetik anhidrit (25 ml) Sülfürik asit (0,1 ml)	40	180	Tam çözünme
20 <sup>[4,5]</sup>	Etil laktat (10 ml) Asetik anhidrit (5 ml) Sülfürik asit (0,1 ml)	40	180	Çözünme yok
21 <sup>[4,5]</sup>	Etil laktat (10 ml) Asetik anhidrit (10 ml) Sülfürik asit (0,1 ml)	40	180	Çözünme yok
22 <sup>[4,5]</sup>	Etil laktat (10 ml) Asetik anhidrit (16 ml) Sülfürik asit (0,15 ml)	40	180	Tam çözünme
23 <sup>[2,4]</sup>	Etil laktat (10 ml) Asetik anhidrit (16 ml) Sülfürik asit (1 damla)	40	180	Tam çözünme
24 <sup>[4,5]</sup>	Etil laktat (10 ml) Asetik anhidrit (13 ml) Sülfürik asit (1 damla)	40	180	Kısmen çözünme
25 <sup>[2,4]</sup>	Etil laktat (10 ml) Asetik anhidrit (13 ml) Sülfürik asit (1 damla)	40	180	Tam çözünme
26 <sup>[4,6]</sup>	Etil laktat (10 ml) Asetik anhidrit (13 ml) Sülfürik asit (1 damla)	40	180	Tam çözünme
27	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Sülfürik asit (0,05ml)	Oda sıcaklığı	180	Tam çözünme

Ek Tablo 1'in devamı

Deney No	Asetilasyon ortamı	Asetilasyon koşulları		Asetilasyon Ortamında Çözünme
		Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)	
28	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Sülfürik asit (0,05 ml)	40	180	Tam çözünme
29 <sup>[7]</sup>	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Sülfürik asit (0,05 ml)	60	180	Tam çözünme
30	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Sülfürik asit (0,1 ml)	Oda sıcaklığı	180	Tam çözünme
31	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Sülfürik asit (0,1 ml)	40	180	Tam çözünme
32 <sup>[7]</sup>	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Sülfürik asit (0,1 ml)	60	180	Tam çözünme
33 <sup>[8]</sup>	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Sülfürik asit (0,2 ml)	Oda sıcaklığı	180	Tam çözünme
34 <sup>[7]</sup>	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Sülfürik asit (0,2 ml)	40	180	Tam çözünme
35 <sup>[7]</sup>	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Sülfürik asit (0,2 ml)	60	180	Tam çözünme
36	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Çinko klorür (0,25 gr)	Oda sıcaklığı	180	Çözünme yok
37	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Çinko klorür (0,25 gr)	40	180	Çözünme yok
38	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Çinko klorür (0,25 gr)	60	180	Çözünme yok
39	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Sülfürik asit (0,025 ml)	Oda sıcaklığı	180	Tam çözünme
40	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Sülfürik asit (0,025 ml)	40	180	Tam çözünme
41 <sup>[7]</sup>	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Sülfürik asit (0,025 ml)	60	180	Tam çözünme

Tablo 4'ün devamı

Deney No	Asetilasyon ortamı	Asetilasyon koşulları		Asetilasyon Ortamında Çözünme
		Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)	
42	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Çinko klorür (1,0 gr)	Oda sıcaklığı	180	Çözünme yok
43	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Çinko klorür (1,0 gr)	40	180	Çözünme yok
44	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Çinko klorür (1,0 gr)	60	180	Çözünme yok
45	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Çinko klorür (2,0 gr)	40	180	Çözünme yok
46	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Çinko klorür (2,0 gr)	60	180	Çözünme yok
47 <sup>[9]</sup>	Asetik anhidrit (6 ml) Çinko klorür (0,1 gr)	100	60	Tam jelleşme
48 <sup>[9]</sup>	Asetik anhidrit (6 ml) Çinko klorür (0,2 gr)	100	45	Tam jelleşme
49 <sup>[9]</sup>	Asetik anhidrit (6 ml) Çinko klorür (0,2 gr)	40	180	Çözünme veya jelleşme yok
50 <sup>[9]</sup>	Asetik anhidrit (6 ml) Çinko klorür (0,2 gr)	60	85	Tam jelleşme
51 <sup>[9]</sup>	Asetik anhidrit (6 ml) Çinko klorür (0,2 gr)	80	45	Tam jelleşme
52 <sup>[9]</sup>	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Sülfürik asit (0,01 ml)	Oda sıcaklığı	180	Çözünme veya jelleşme yok
53 <sup>[9]</sup>	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Sülfürik asit (0,01 ml)	40	180	Tam çözünme
54 <sup>[9]</sup>	Asetik asit (100 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Sülfürik asit (0,01 ml)	60	180	Tam çözünme
55 <sup>[9]</sup>	Asetik anhidrit (6 ml) Çinko klorür (0,05 gr)	100	60	Tam jelleşme
56 <sup>[9]</sup>	Asetik anhidrit (6 ml) Çinko klorür (0,15 gr)	100	60	Tam jelleşme
57 <sup>[9]</sup>	Asetik anhidrit (6 ml) Çinko klorür (0,25 gr)	100	60	Tam jelleşme
58 <sup>[9]</sup>	Asetik anhidrit (6 ml) Çinko klorür (0,30 gr)	100	60	Tam jelleşme
59 <sup>[9]</sup>	Asetik anhidrit (6 ml) Çinko klorür (0,40 gr)	100	60	Tam jelleşme
60 <sup>[9]</sup>	Asetik anhidrit (6 ml) Çinko klorür (0,50 gr)	100	60	Tam jelleşme

Tablo 4'ün devamı

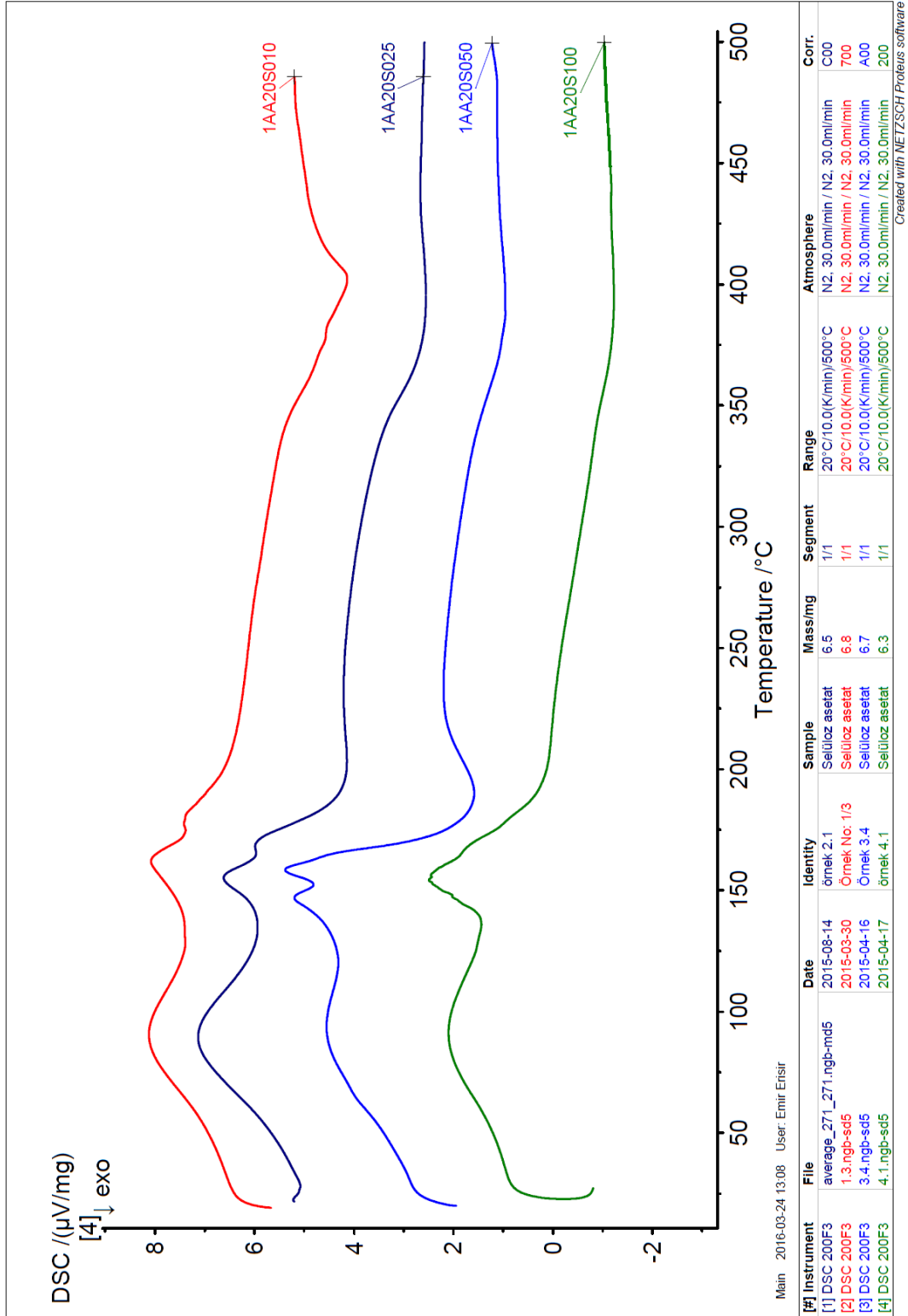
Deney No	Asetilasyon ortamı	Asetilasyon koşulları		Asetilasyon Ortamında Çözünme
		Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)	
61	Asetik anhidrit (6 ml) Potasyum asetat (0,80 gr)	100	60	Çözünme veya jelleşme yok
62	Asetik anhidrit (6 ml) Potasyum asetat (0,50 gr)	100	60	Çözünme veya jelleşme yok
63	Asetik anhidrit (6 ml) Potasyum asetat (1,0 gr)	100	60	Çözünme veya jelleşme yok
64	Asetik asit (10 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Potasyum asetat (0,80 gr)	100	60	Çözünme veya jelleşme yok
65	Asetik asit (10 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Potasyum asetat (0,80 gr)	100	60	Çözünme veya jelleşme yok
66	Asetik asit (10 ml) Asetik anhidrit (6 ml) Potasyum asetat (0,80 gr)	100	60	Çözünme veya jelleşme yok
67 <sup>[10]</sup>	Asetik anhidrit (20 ml) Potasyum asetat (1,5 gr)	130	60	Tam jelleşme
68 <sup>[10]</sup>	Asetik anhidrit (10 ml) Potasyum asetat (0,05 gr)	130	60	Çözünme veya jelleşme yok
69 <sup>[10]</sup>	Asetik anhidrit (10 ml) Potasyum asetat (0,15 gr)	130	60	Çözünme veya jelleşme yok
70 <sup>[10]</sup>	Asetik anhidrit (10 ml) Potasyum asetat (0,25 gr)	130	60	Çözünme veya jelleşme yok
71 <sup>[10]</sup>	Asetik anhidrit (10 ml) Potasyum asetat (0,30 gr)	130	60	Çözünme veya jelleşme yok
72 <sup>[10]</sup>	Asetik anhidrit (10 ml) Potasyum asetat (0,40 gr)	130	180	Çözünme veya jelleşme yok
73 <sup>[10]</sup>	Asetik anhidrit (10 ml) Potasyum asetat (0,50 gr)	130	180	Çözünme veya jelleşme yok
74 <sup>[10]</sup>	Asetik asit (20 ml) Asetik anhidrit (10 ml) Potasyum karbonat (0,70 gr)	130	1440	Çözünme veya jelleşme yok
75 <sup>[10]</sup>	Asetik asit (20 ml) Asetik anhidrit (10 ml) Potasyum karbonat (0,70 gr) Sülfürik asit (1,0 ml)	130	1440	Çözünme veya jelleşme yok
76 <sup>[10]</sup>	Asetik asit (40 ml) Vinil asetat (10 ml) Sülfürik asit (0,02 ml)	Oda sıcaklığı	180	Tam çözünme
77 <sup>[10]</sup>	Asetik asit (40 ml) Vinil asetat (10 ml) Çinko klorür (0,2 gr)	Oda sıcaklığı	250	Çözünme veya jelleşme yok

Tablo 4'ün devamı

Deney No	Asetilasyon ortamı	Asetilasyon koşulları		Asetilasyon Ortamında Çözünme
		Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)	
78 <sup>[10]</sup>	Asetik asit (40 ml) Vinil asetat (10 ml) Potasyum asetat (0,02 gr)	Oda sıcaklığı	200	Çözünme veya jelleşme yok
79 <sup>[10]</sup>	Asetik asit (40 ml) Vinil asetat (10 ml) Potasyum karbonat (0,02 gr)	Oda sıcaklığı	200	Çözünme veya jelleşme yok
80 <sup>[10]</sup>	Asetik asit (40 ml) Vinil asetat (10 ml) Trifloroasetik asit (30 ml)	Oda sıcaklığı	240	Jelleşme
81	Etil asetat (100 ml) Vinil asetat (10 ml)	60	1440	Çözünme veya jelleşme yok
82	Etil asetat (100 ml) Vinil asetat (10 ml) Potasyum asetat (1,5 gr)	60	1440	Çözünme veya jelleşme yok
83	Etil asetat (100 ml) Vinil asetat (10 ml) Potasyum karbonat (1,0 gr)	60	1440	Çözünme veya jelleşme yok
84	Etil asetat (100 ml) Vinil asetat (10 ml) Potasyum asetat (1,5 gr) Potasyum karbonat (0,5 gr)	60	1440	Çözünme veya jelleşme yok
85	Etil asetat (100 ml) Vinil asetat (10 ml) Trifloroasetik asit (35 ml)	25	1440	Çözünme veya jelleşme yok
86	% 72'lik Sülfürik asit (15 ml) Etil asetat (100 ml)	Oda sıcaklığı	180	-
87	% 72'lik Sülfürik asit (15 ml) Vinil asetat (10 ml)	Oda sıcaklığı	180	-
88	% 72'lik Sülfürik asit (15 ml) Etil asetat (50 ml) Vinil asetat (10 ml)	Oda sıcaklığı	180	-
89	Trifloroasetik asit (15 ml) Etil asetat (200 ml) Vinil asetat (15 ml) Potasyum karbonat (20 gr)	70	1440	Çözünme
90	Trifloroasetik asit (15 ml) Etil asetat (200 ml) Vinil asetat (15 ml) Potasyum asetat (15 gr)	70	1440	Çözünme veya jelleşme yok
91	Trifloroasetik asit (15 ml) Etil asetat (200 ml) Vinil asetat (15 ml) Potasyum karbonat (20 gr)	70	1440	Çözünme
92	Trifloroasetik asit (15 ml) Etil asetat (200 ml) Vinil asetat (15 ml) Potasyum asetat (15 gr)	70	1440	Çözünme veya jelleşme yok

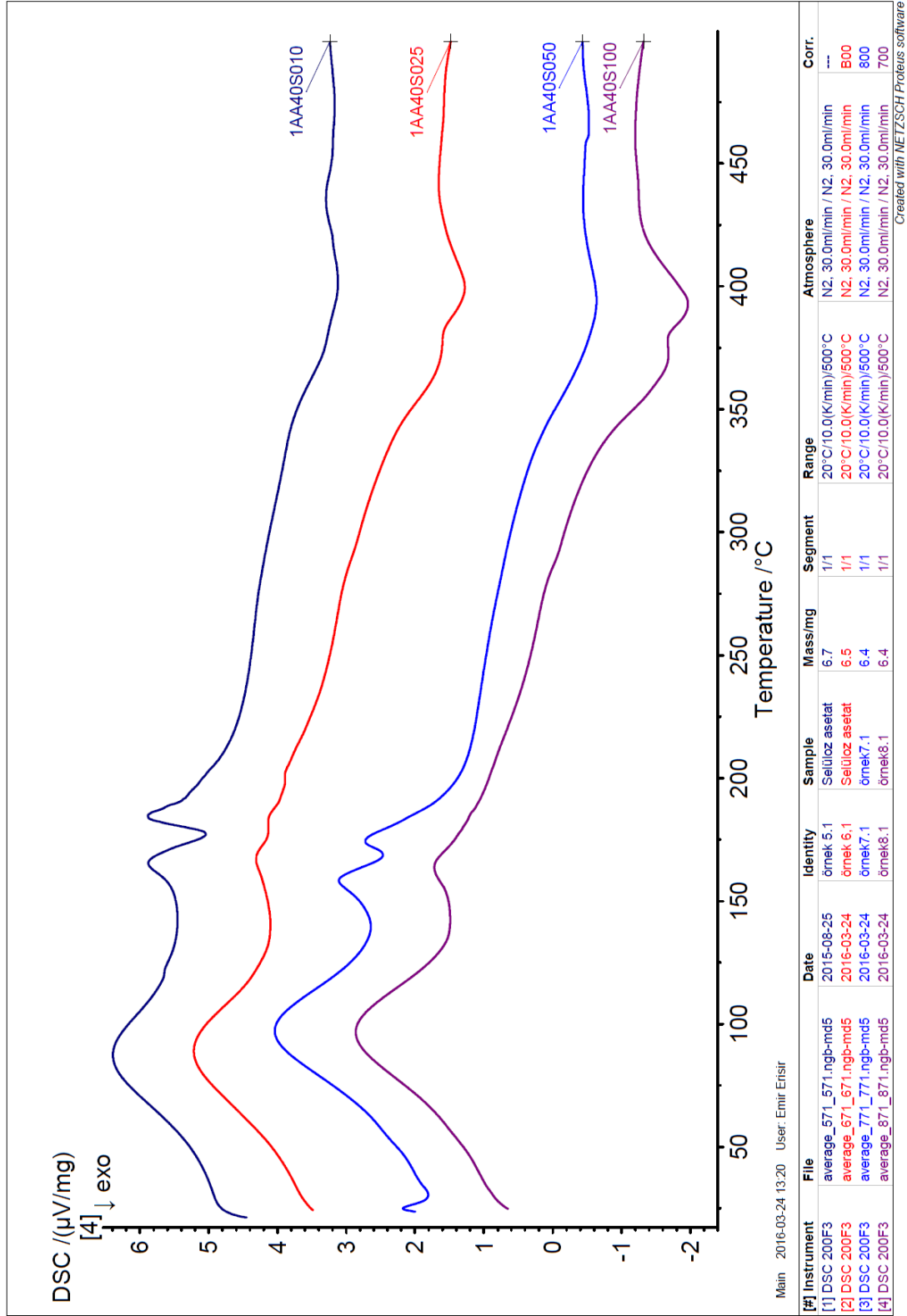
Tablo 4'ün devamı

Deney No	Asetilasyon ortamı	Asetilasyon koşulları		Asetilasyon Ortamında Çözünme
		Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)	
93	NaOH(%7)+Üre(%12) (100 ml) Etil asetat (200 ml) Vinil asetat (30 ml)	40	1440	Çözünme veya jelleşme yok
94	Trifloroasetik asit (15 ml) Etil asetat (200 ml) Potasyum karbonat (12 gr) Vinil asetat (15 ml)	40	1440	Çözünme
<b>Açıklama:</b>				
<p>Tüm denemelerde klasik yöntemde yer aldığı şekilde, selüloz önce su içerisinde mekanik karıştırıcı vasıtasıyla dağıtılmıştır. Daha sonra süzölmüş, preslenmiş ve tekrar asetik asit içerisinde mekanik karıştırıcı yardımıyla dağıtılmıştır. Bu işlemin ikinci defa tekrarlanmasından sonra asetilasyon reaksiyonuna geçilmiştir. Bu işlem dizisi aktivasyon olarak isimlendirilir.</p> <p>[1] Aktivasyonda asetik asit yerine her iki kademede de aseton kullanılmıştır.</p> <p>[2] Standart aktivasyon yöntemi kullanılmıştır.</p> <p>[3] Aktivasyonda asetik asit yerine her iki kademede de etil asetat kullanılmıştır.</p> <p>[4] 0,5 gr selüloz ile çalışılmıştır.</p> <p>[5] 1. kademede su, 2 ve 3. kademelerde etil laktat ile aktivasyon.</p> <p>[6] 1. kademede su, 2. kademede asetik asit ve 3. kademede etil laktat ile aktivasyon.</p> <p>[7] Elde edilen ürünün çökeltme işlemi başarısız olmuştur.</p> <p>[8] Çok az miktarda çökeltilebilmiştir.</p> <p>[9] Standart aktivasyon yöntemi kullanılmıştır.</p> <p>[10] Aktivasyon yöntemi olarak Wiley tipi değirmende mekanik öğütme gerçekleştirilmiştir. Bu sayede selülozun aktif yüzey alanının artırılması amaçlanmıştır.</p>				

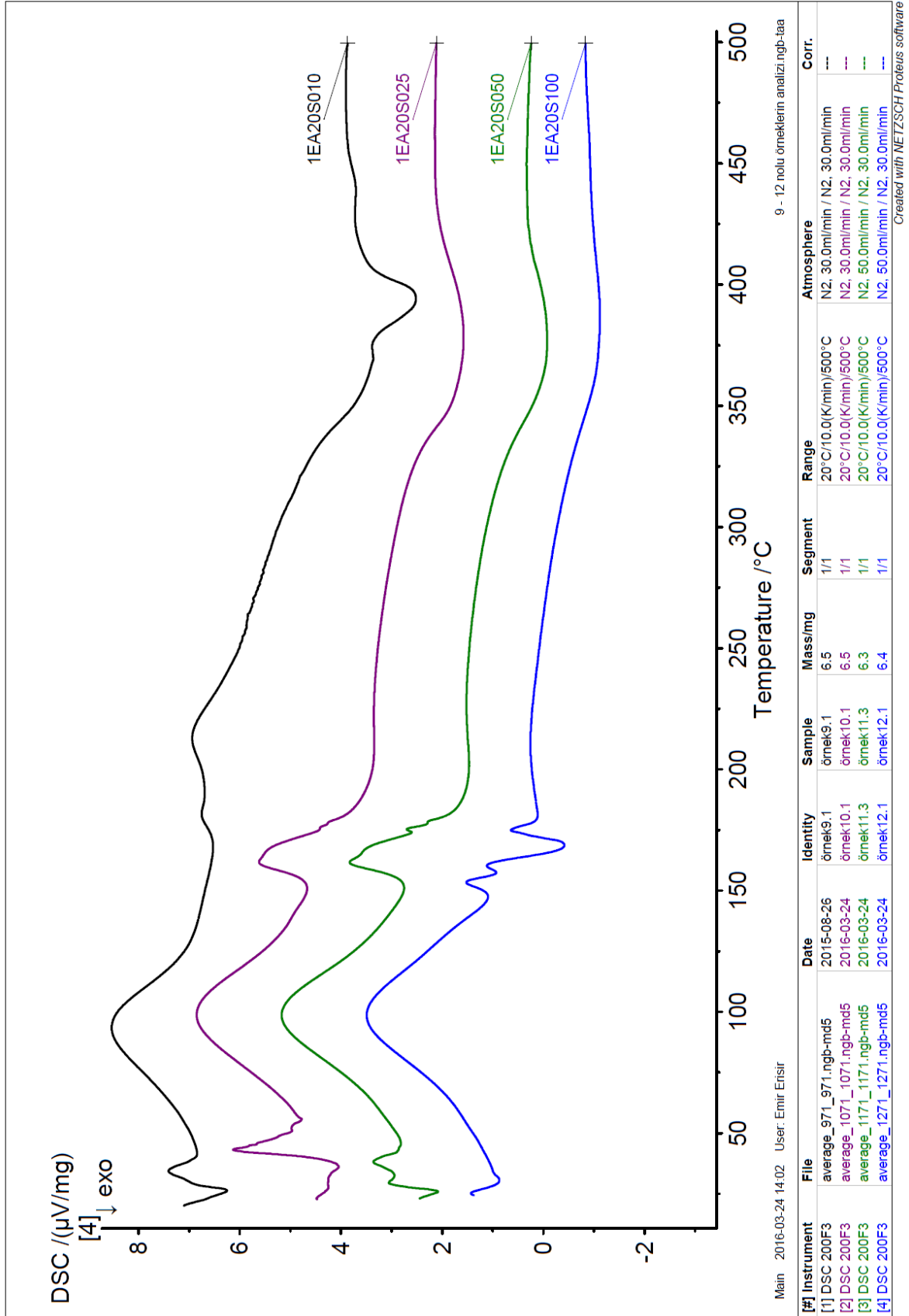


Ek Şekil 1. Asetik asit yöntemiyle 20° C sıcaklıkta üretilen selüloz asetatların DSC termogramları

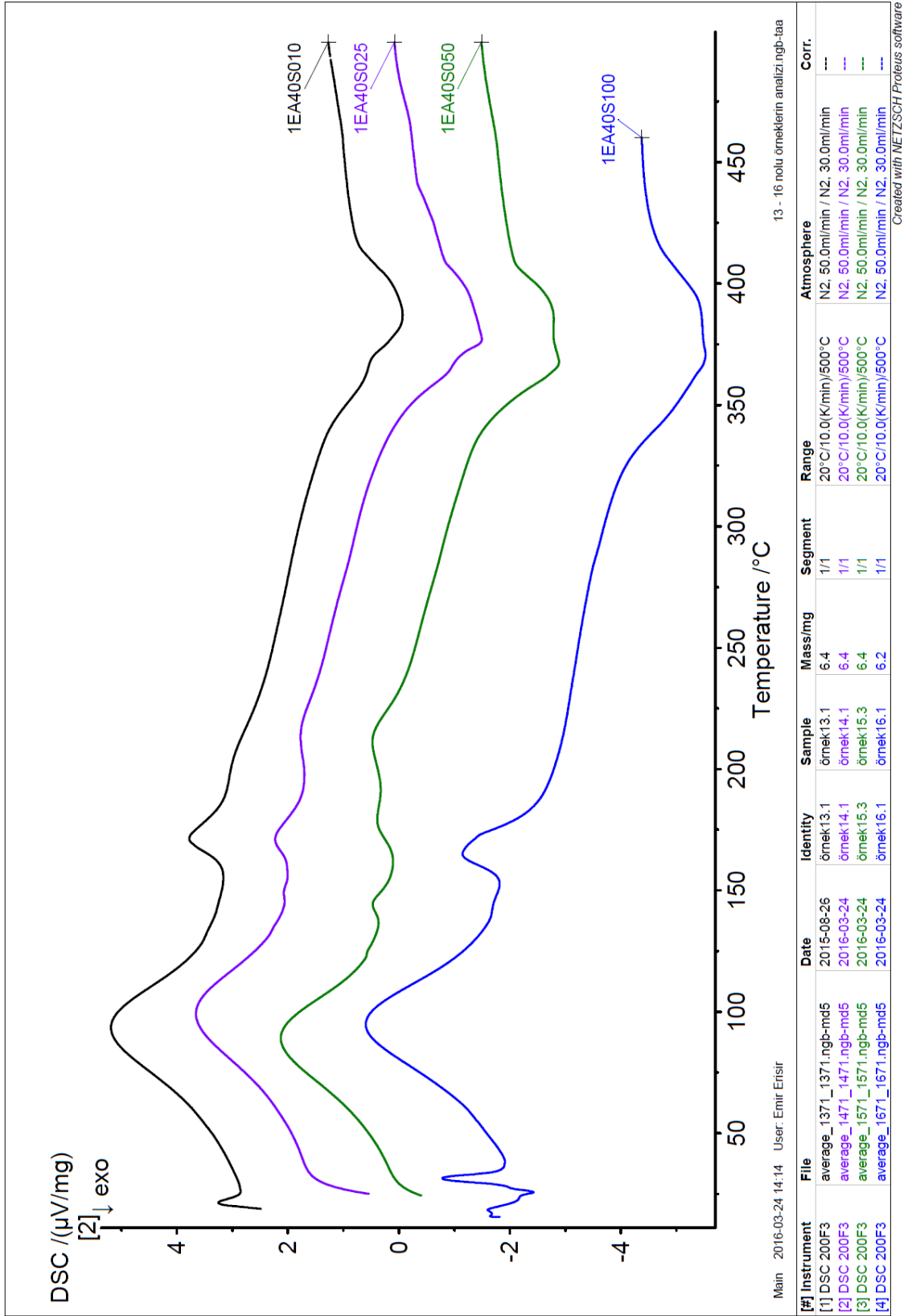




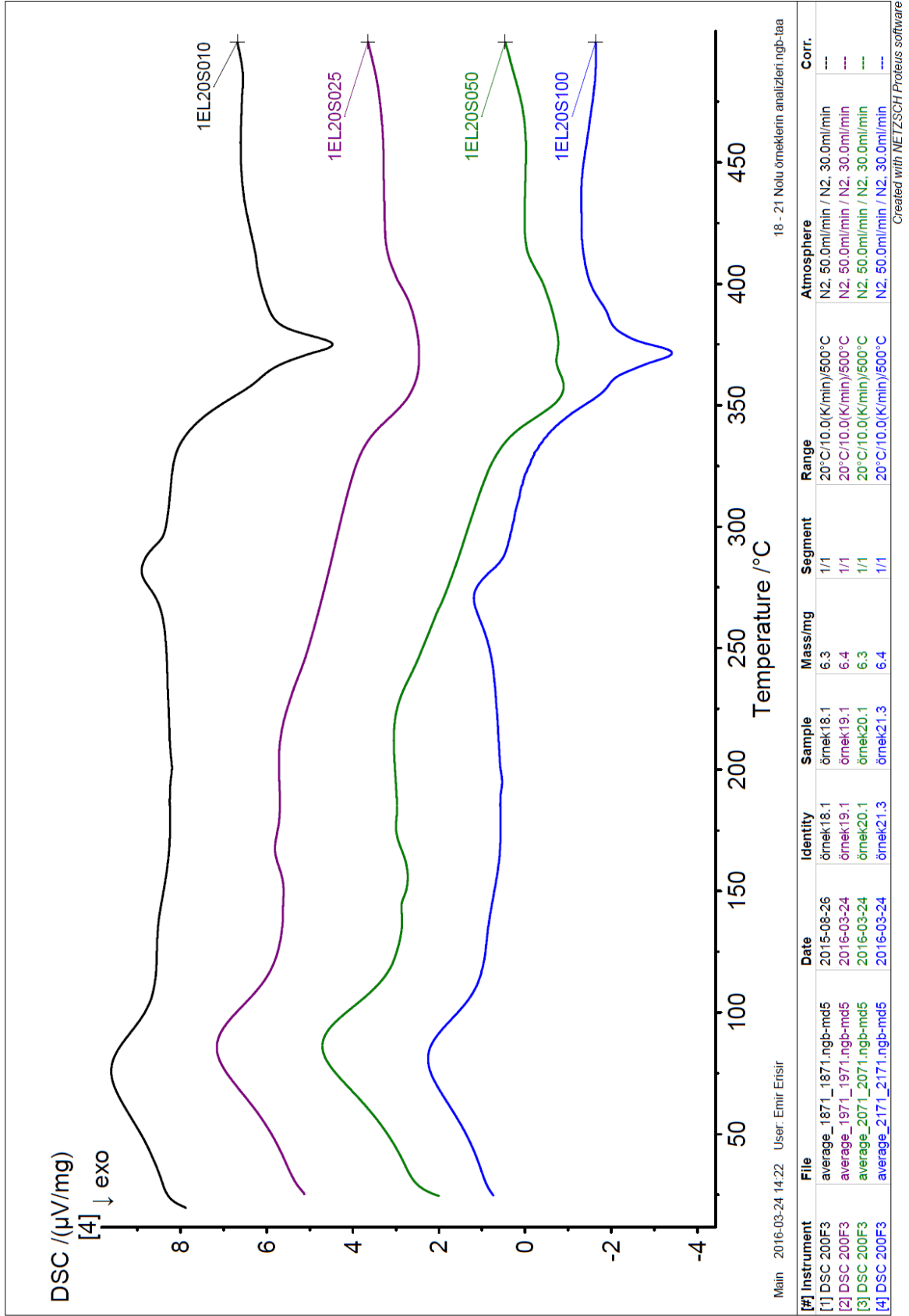
Ek Şekil 2. Asetik asit yöntemiyle 40° C sıcaklıkta üretilen selüloz asetatların DSC termogramları



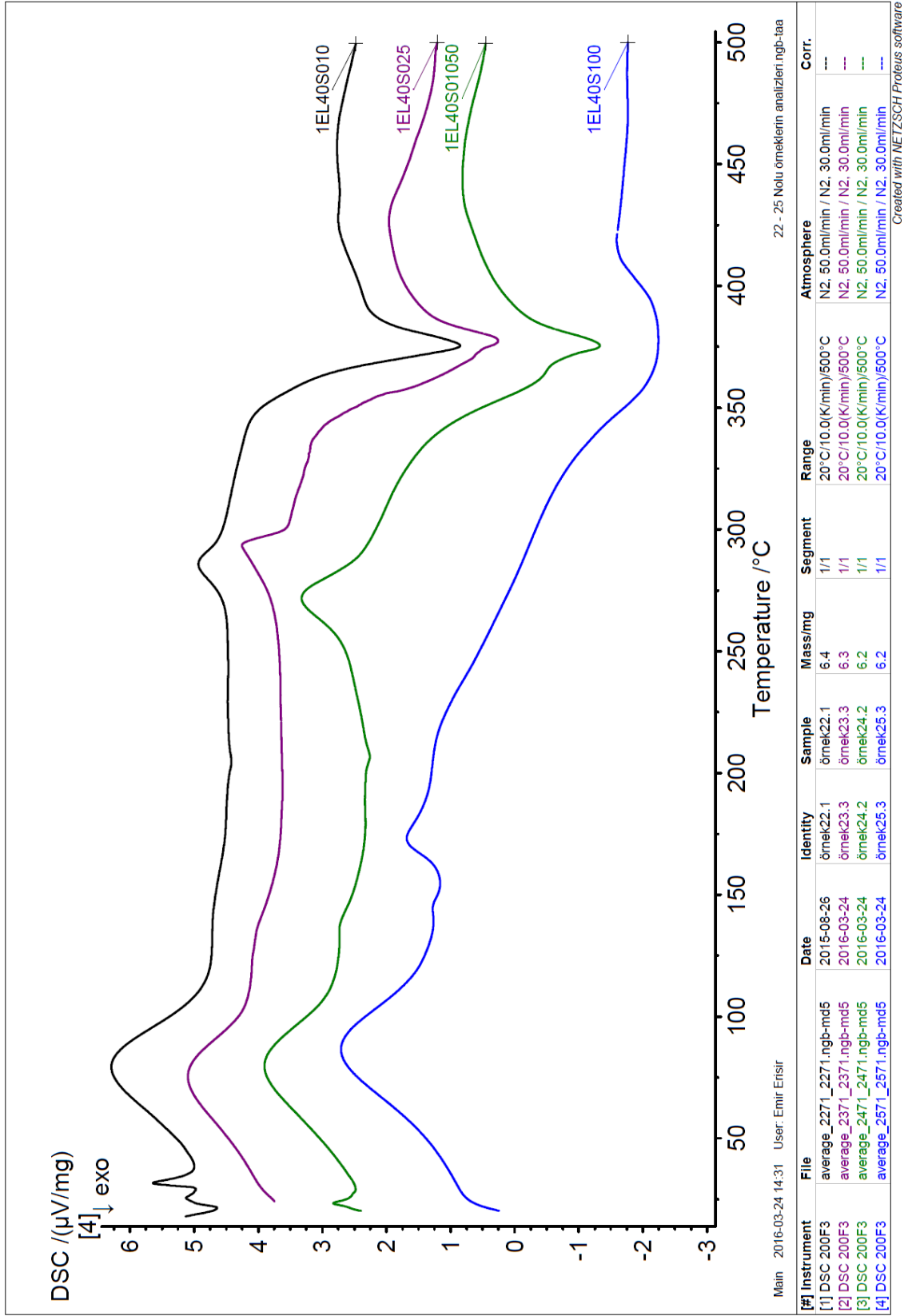
Ek Şekil 3. Etil asetat yöntemiyle 20° C sıcaklıkta üretilen selüloz asetatların DSC grafikleri



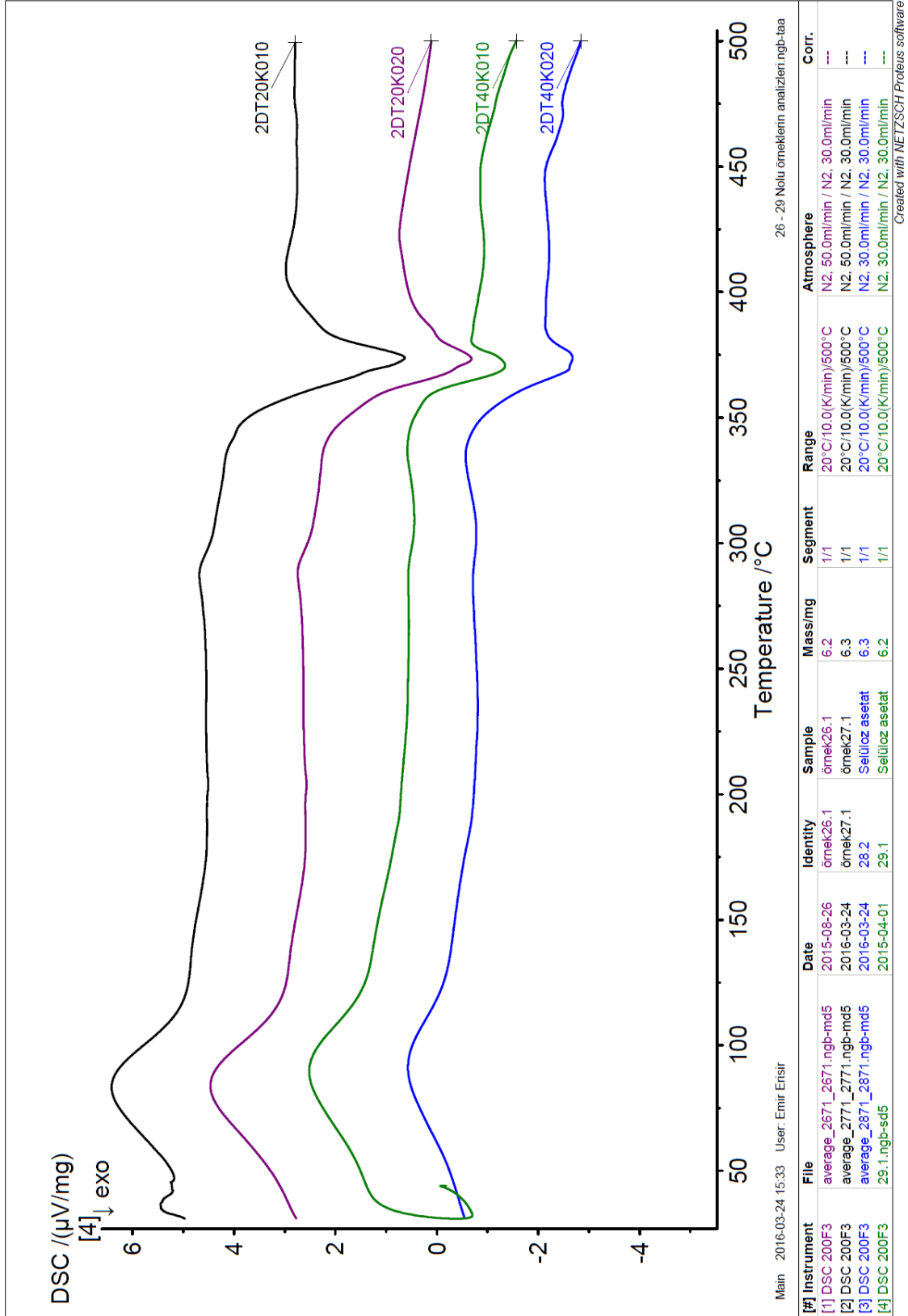
Ek Şekil 4. Etil asetat yöntemiyle 40° C sıcaklıkta üretilen selüloz asetatların DSC grafikleri



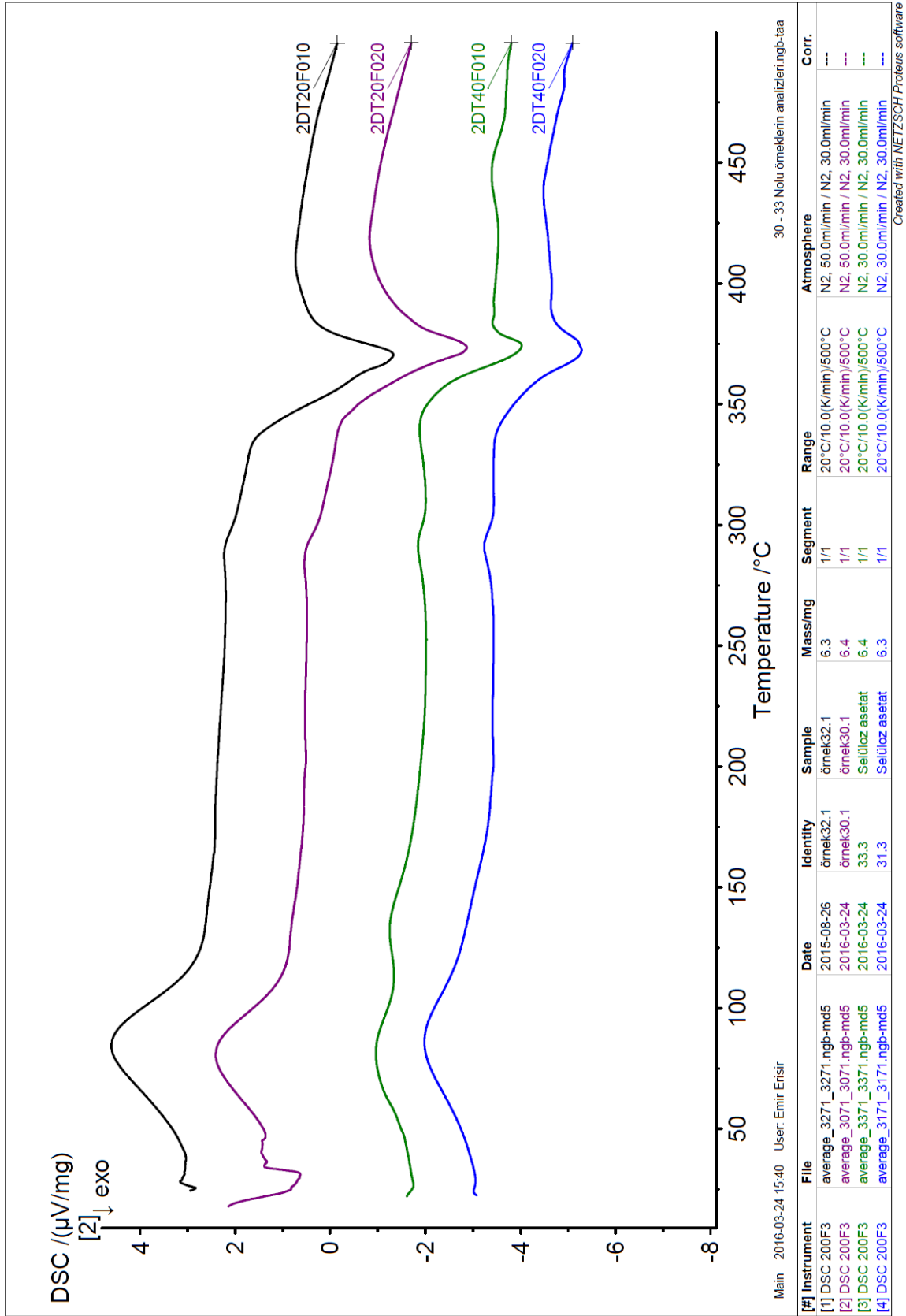
Ek Şekil 5. Etil laktat yöntemiyle 20° C sıcaklıkta üretilen selüloz asetatların DSC grafikleri



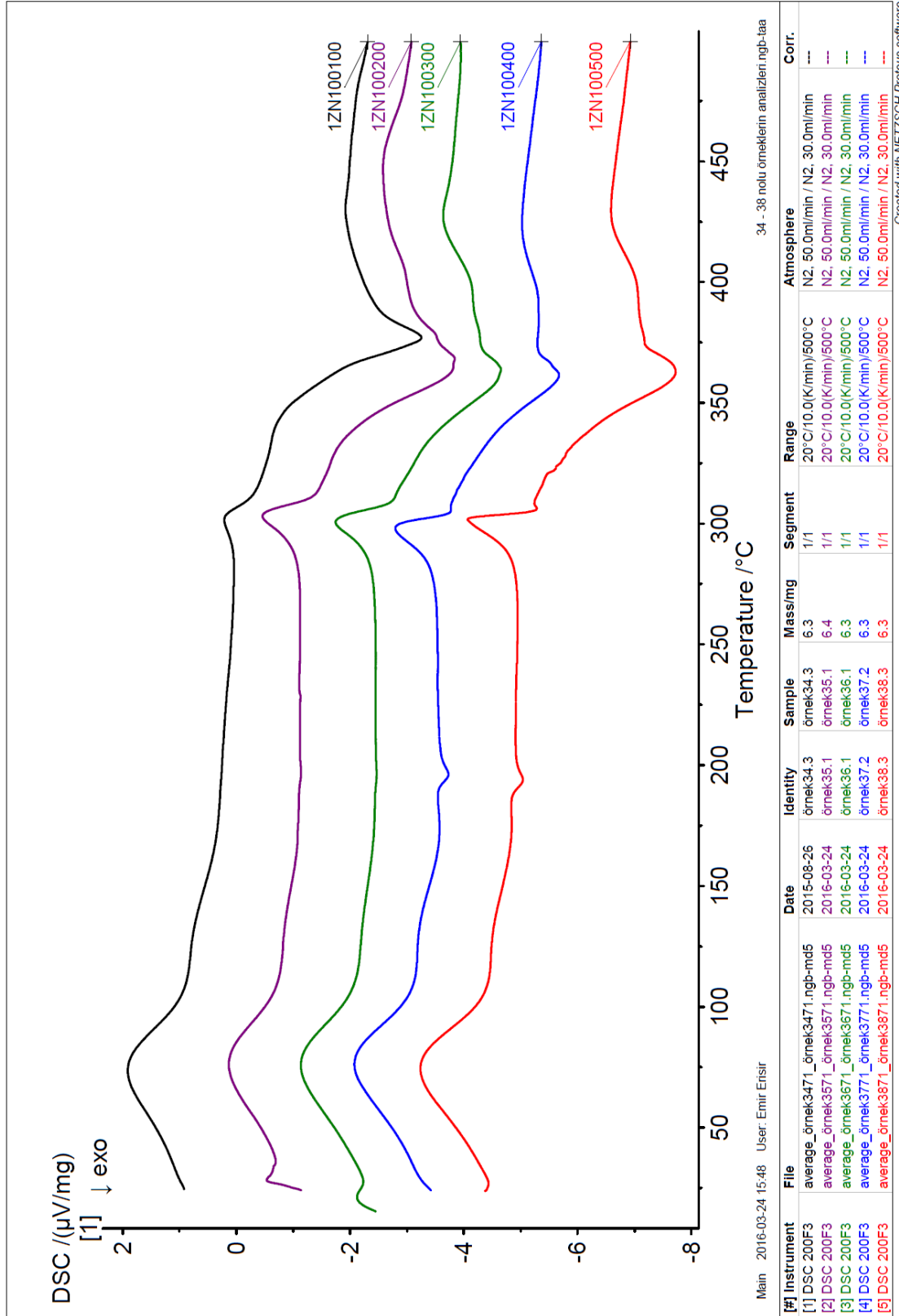
Ek Şekil 6. Etil laktat yöntemiyle 40° C sıcaklıkta üretilen selüloz asetatların DSC grafikleri



Ek Şekil 7. DMSO/TBAF çözücü sisteminde potasyum karbonat katalizörlüğünde sentezlenmiş selüloz asetatların DSC cihazından elde edilen analiz sonuçları

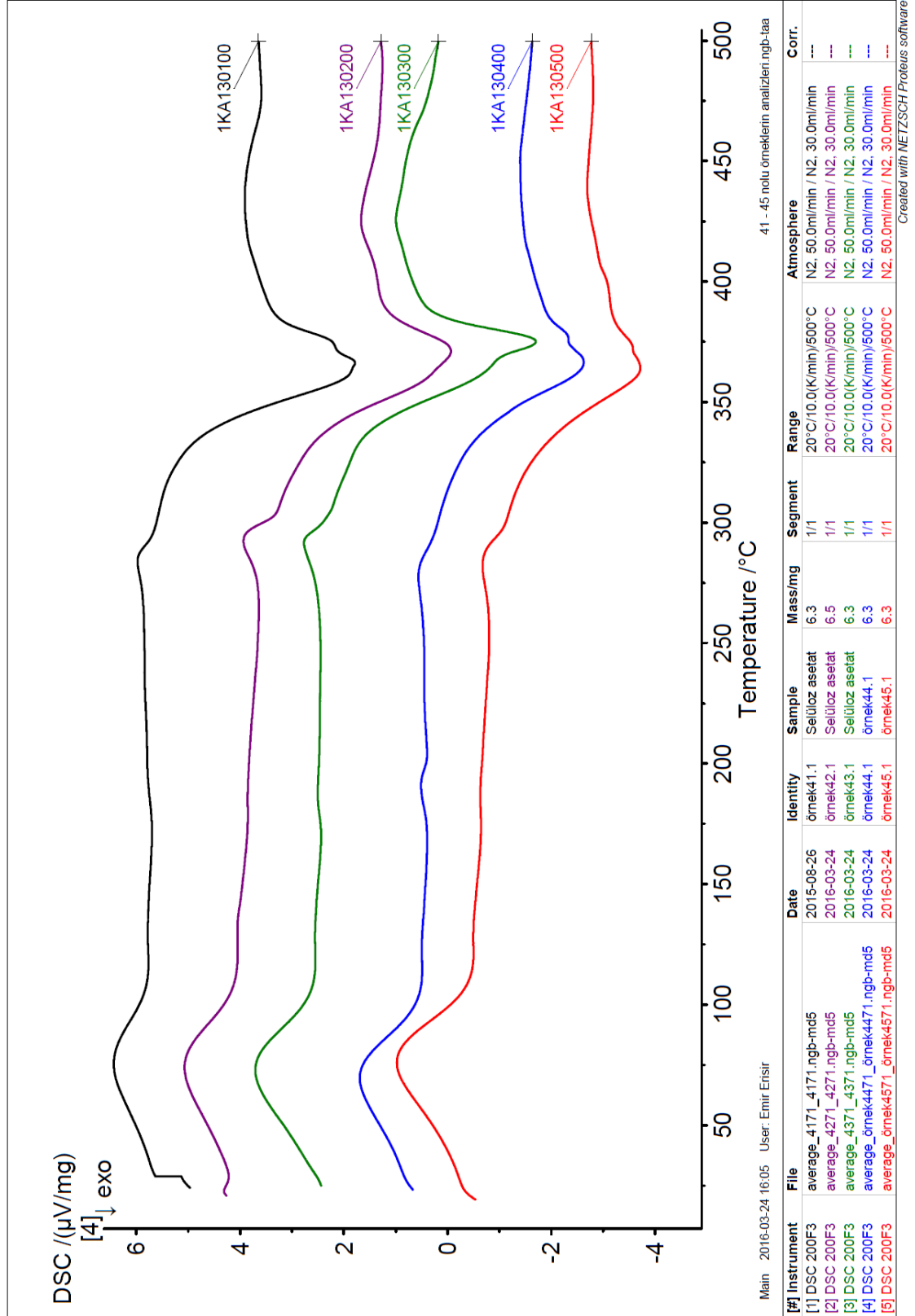


Ek Şekil 8. DMSO/TBAF çözücü sisteminde fosfat tampon karışımı katalizörlüğünde sentezlenmiş selüloz asetatların DSC cihazından elde edilen analiz sonuçları

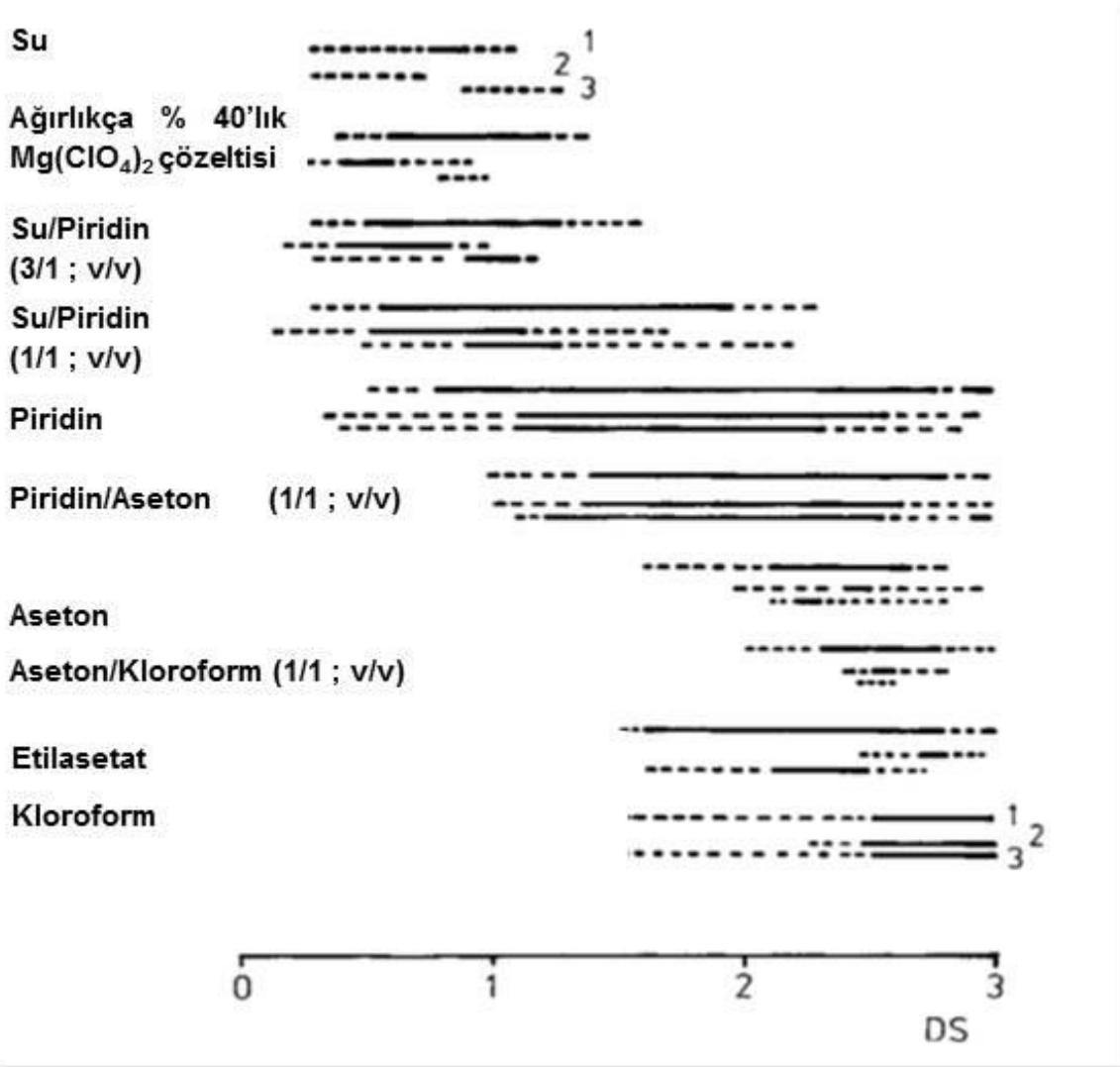


Ek Şekil 9. Çinko klorür katalizörlüğünde 100°C sıcaklıkta sentezlenmiş selüloz asetatların DSC cihazından elde edilen analiz sonuçları

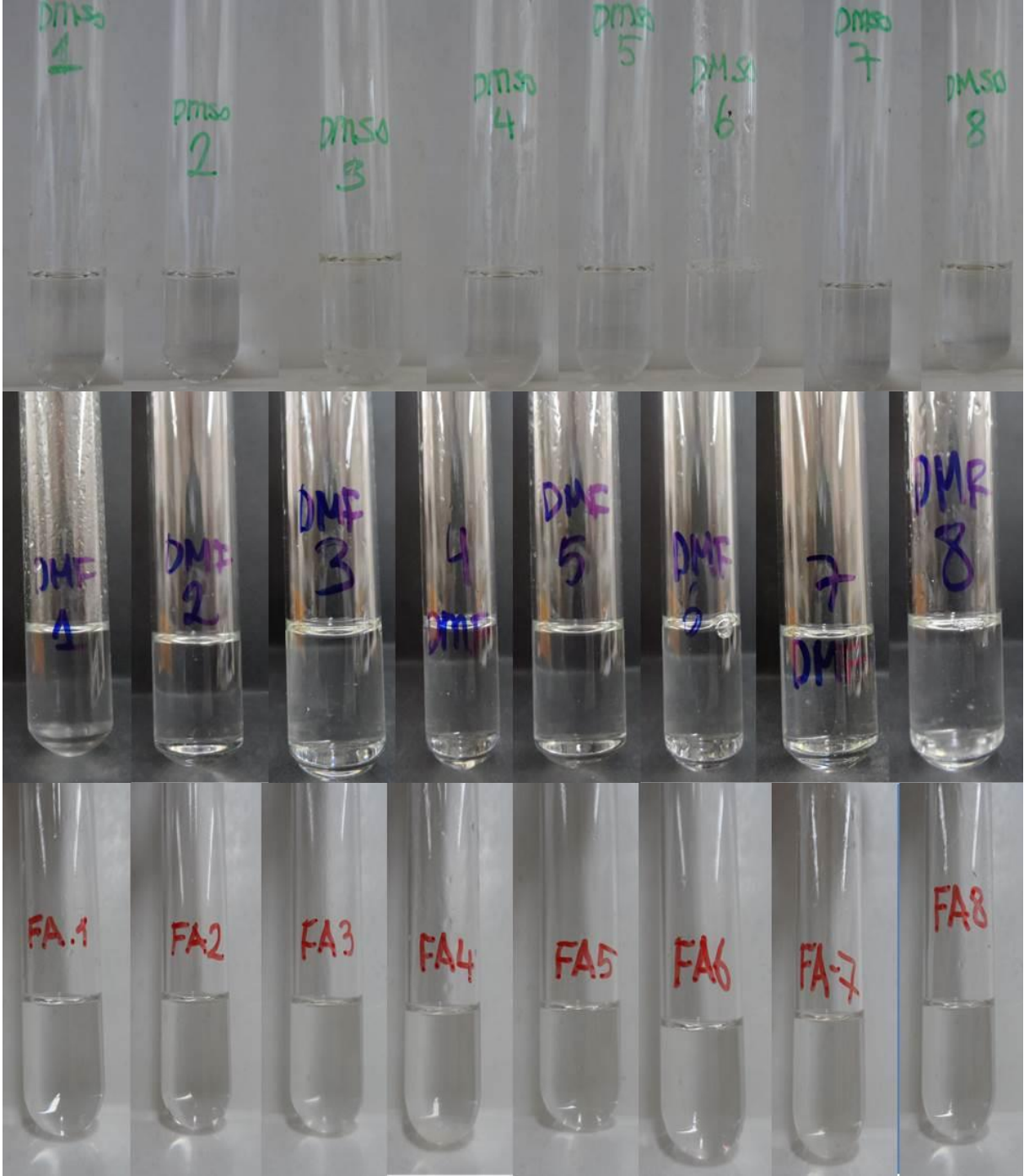




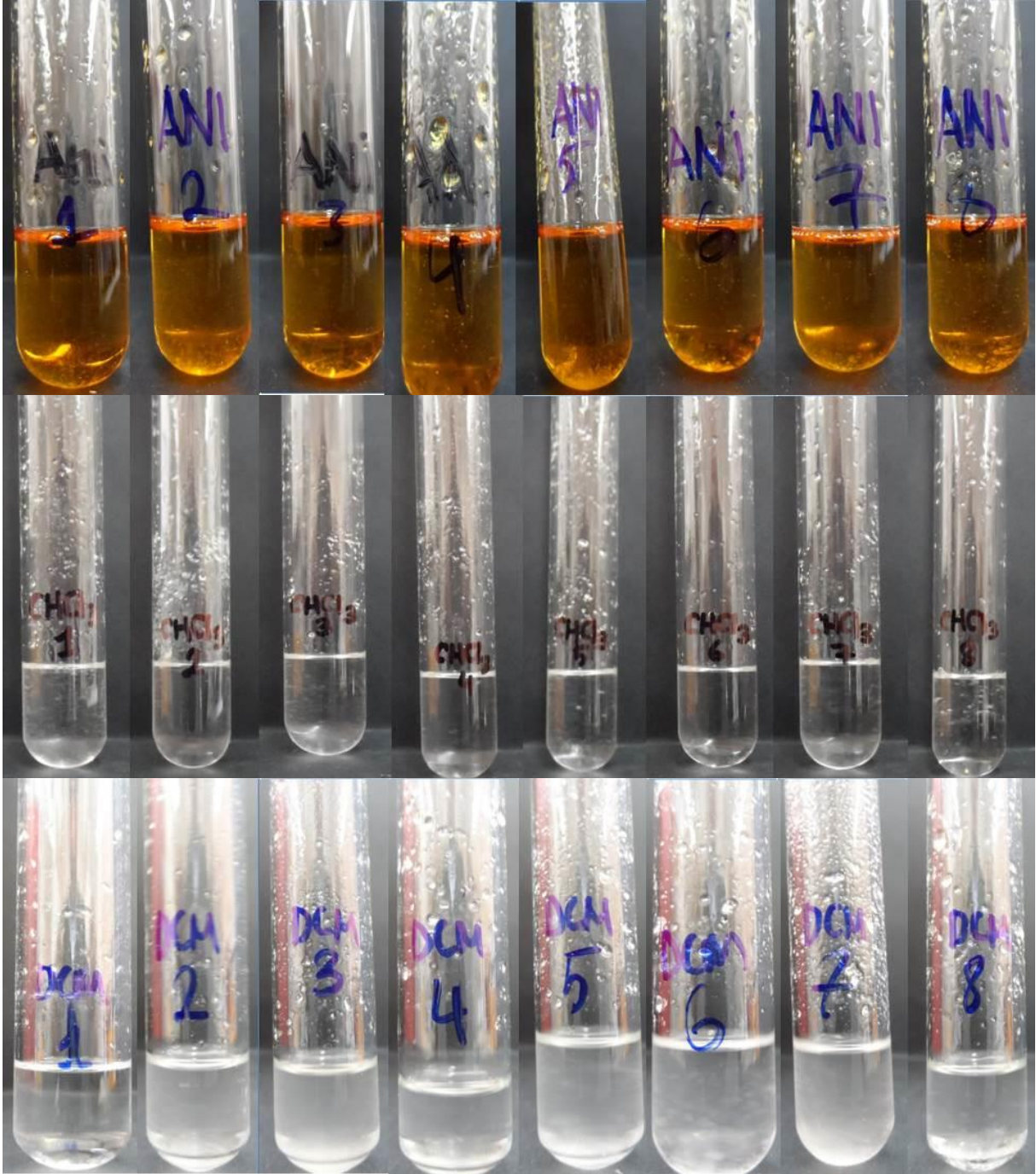
Ek Şekil 10. Potasyum asetat katalizörlüğünde 130°C sıcaklıkta sentezlenmiş selüloz asetatların DSC cihazından elde edilen analiz sonuçları



Ek Şekil 11. SD'ye bağlı olarak selüloz asetat örneklerinin çözünme, şişme ve çözünmeme durumları. Kesik çizgiler-şişme durumunu ve tam çizgiler ise çözünürlüğü göstermektedir.

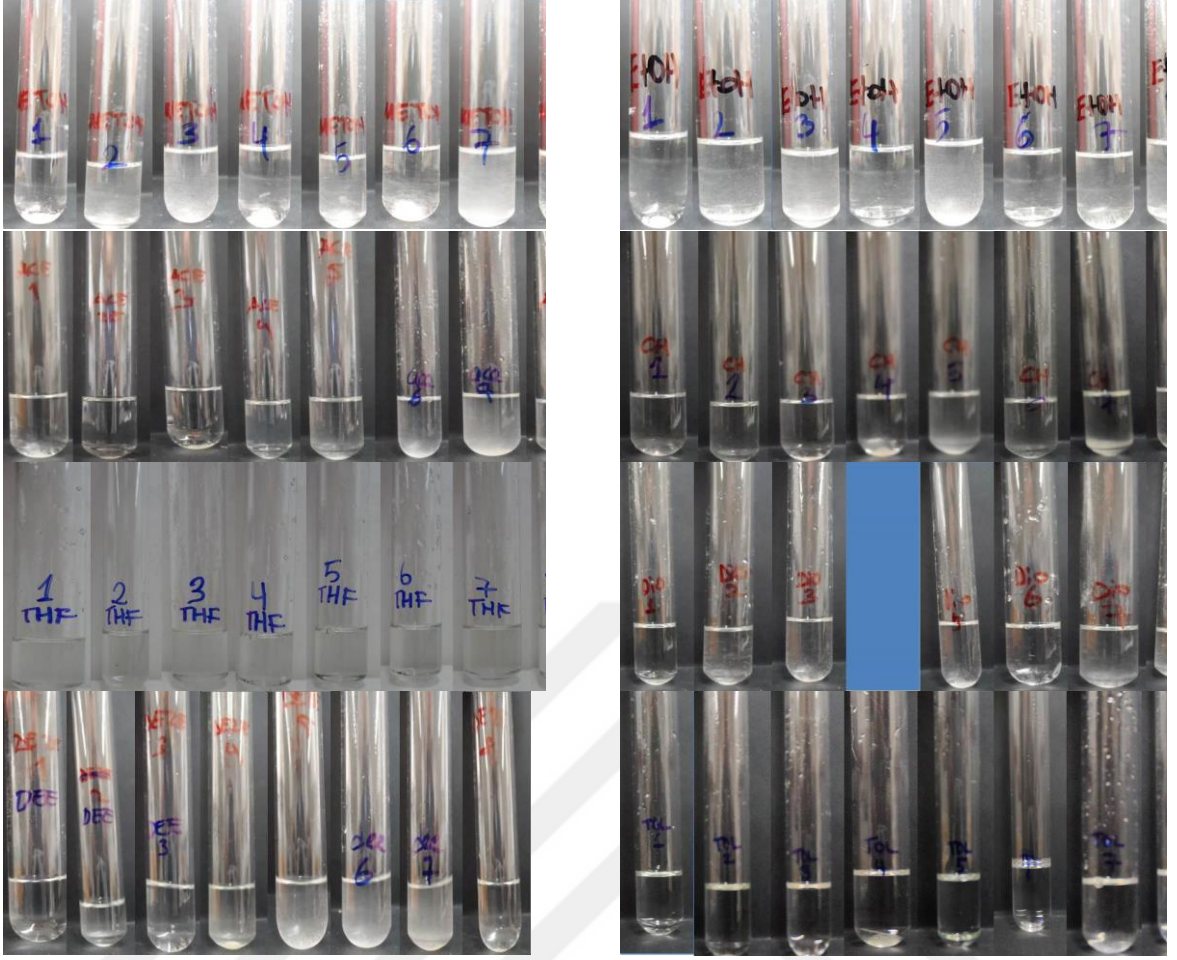


Ek Şekil 12. Asetik asit yöntemiyle sentezlenen selüloz asetatların (DMSO: Dimetil sülfoksit, DMF: Dimetil formamid ve FA: Formik asit) gibi çözücüler içerisindeki durumları



Ek Şekil 13. Asetik asit yöntemiyle üretilen selüloz asetat örneklerini kısmen çözen çözücüler ve örneklerin çözünme durumları (Ani: anilin; CHCl<sub>3</sub>:kloroform ve DCM: diklorometan).

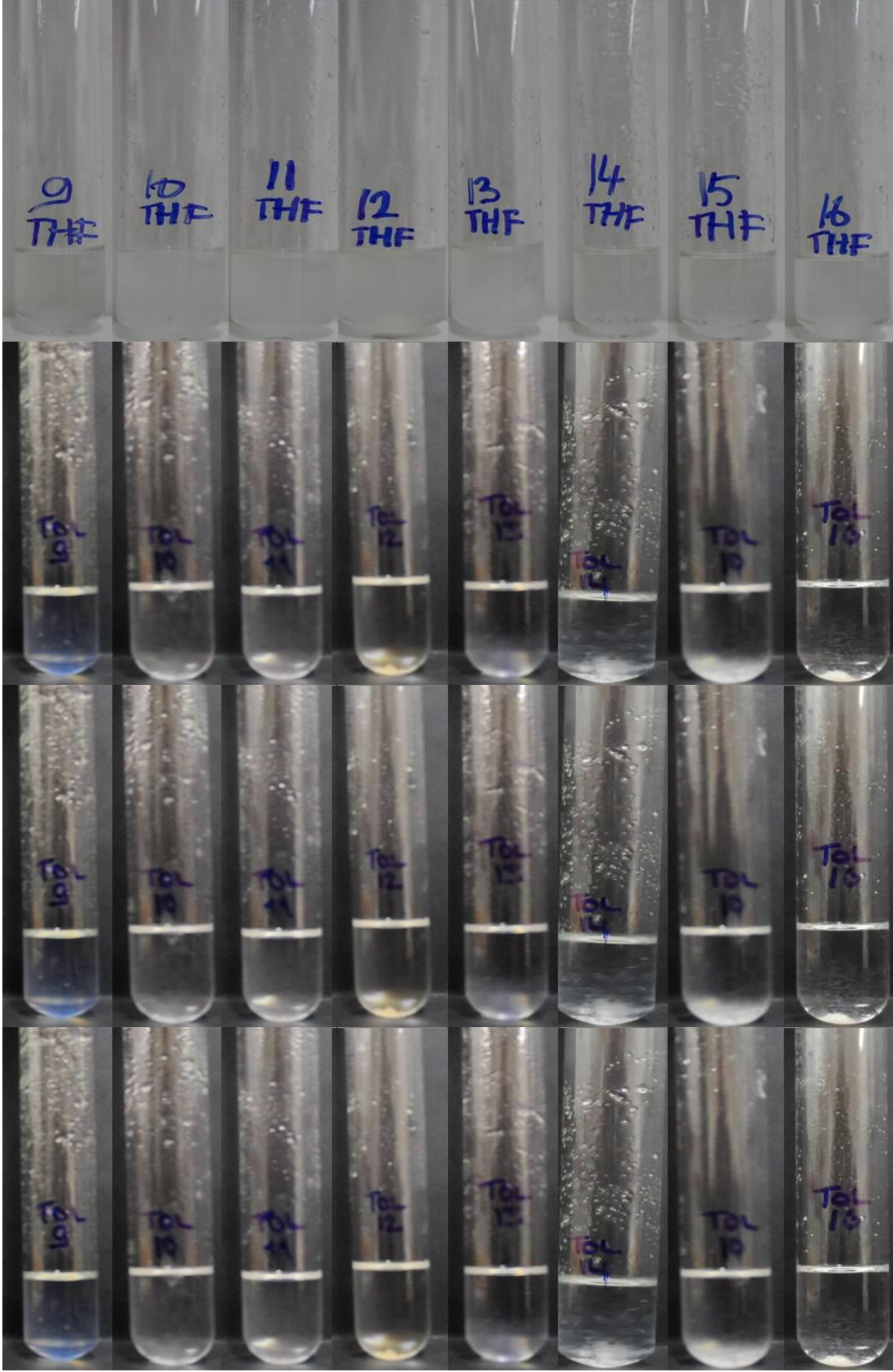




Ek Şekil 14. Asetik asit yöntemiyle üretilen selüloz asetatların etanol (EtOH), metanol (MetOH), aseton (ace), sikloheksan (CH), tetrahidrofuran (THF), dioksan (Dio), dietil eter (Dee) ve toluen (tol) gibi çözücülerdeki durumu.



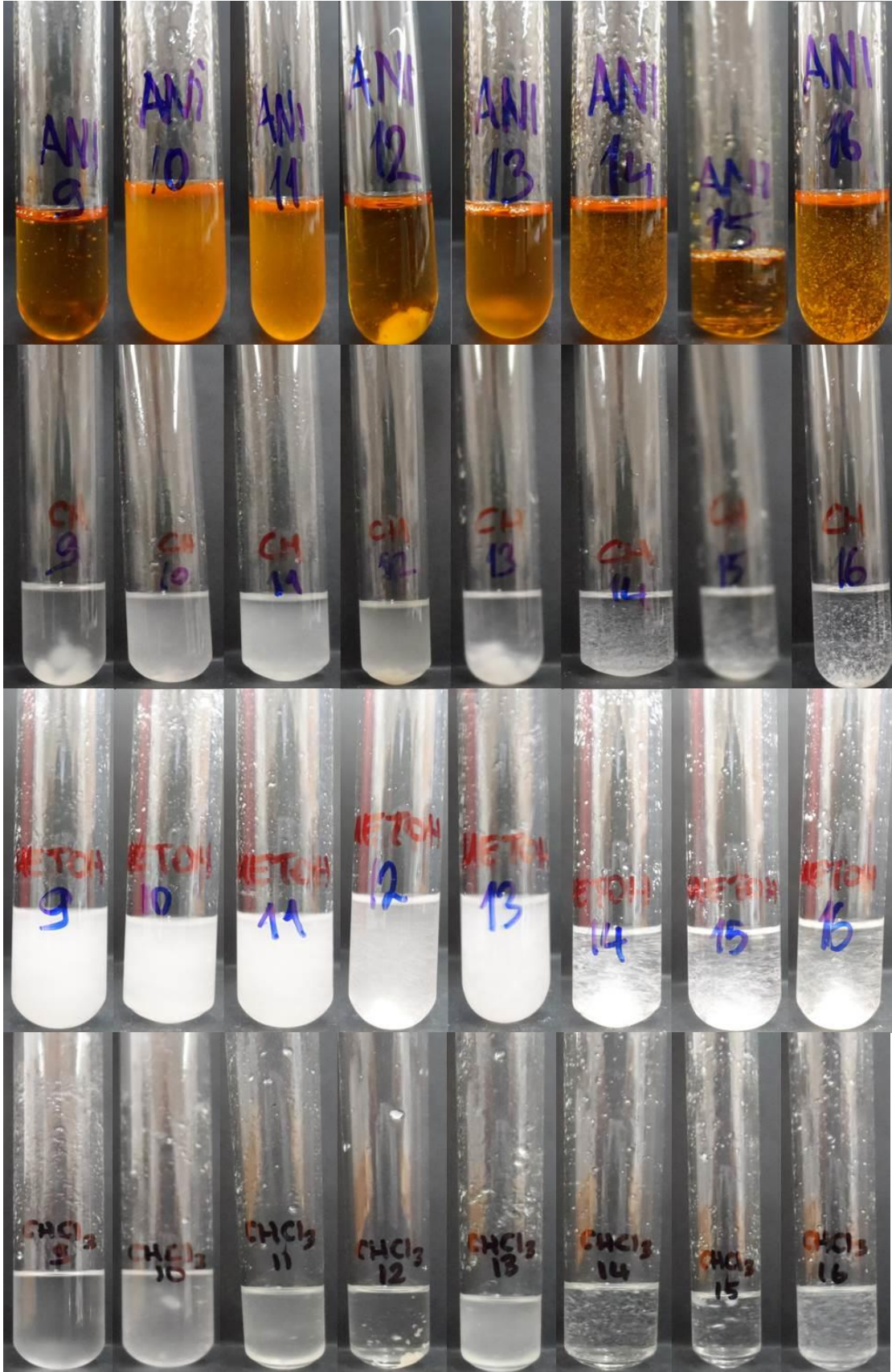
Ek Şekil 15. Etil asetat yöntemiyle sentezlenmiş selüloz asetat örneklerinin çözünme durumlarına ilişkin görüntüler (9: 1EA20S010; 10: 1EA20S025; 11: 1EA20S050; 12: 1EA20S100; 13: 1EA40S010; 14: 1EA40S025; 15: 1EA40S050 ve 16: 1EA40S100).



Ek Şekil 16. Etil Asetat Yöntemi ile sentezlenen selüloz asetatların çözünmediği çözücülerdeki durumlarına ait görüntüler

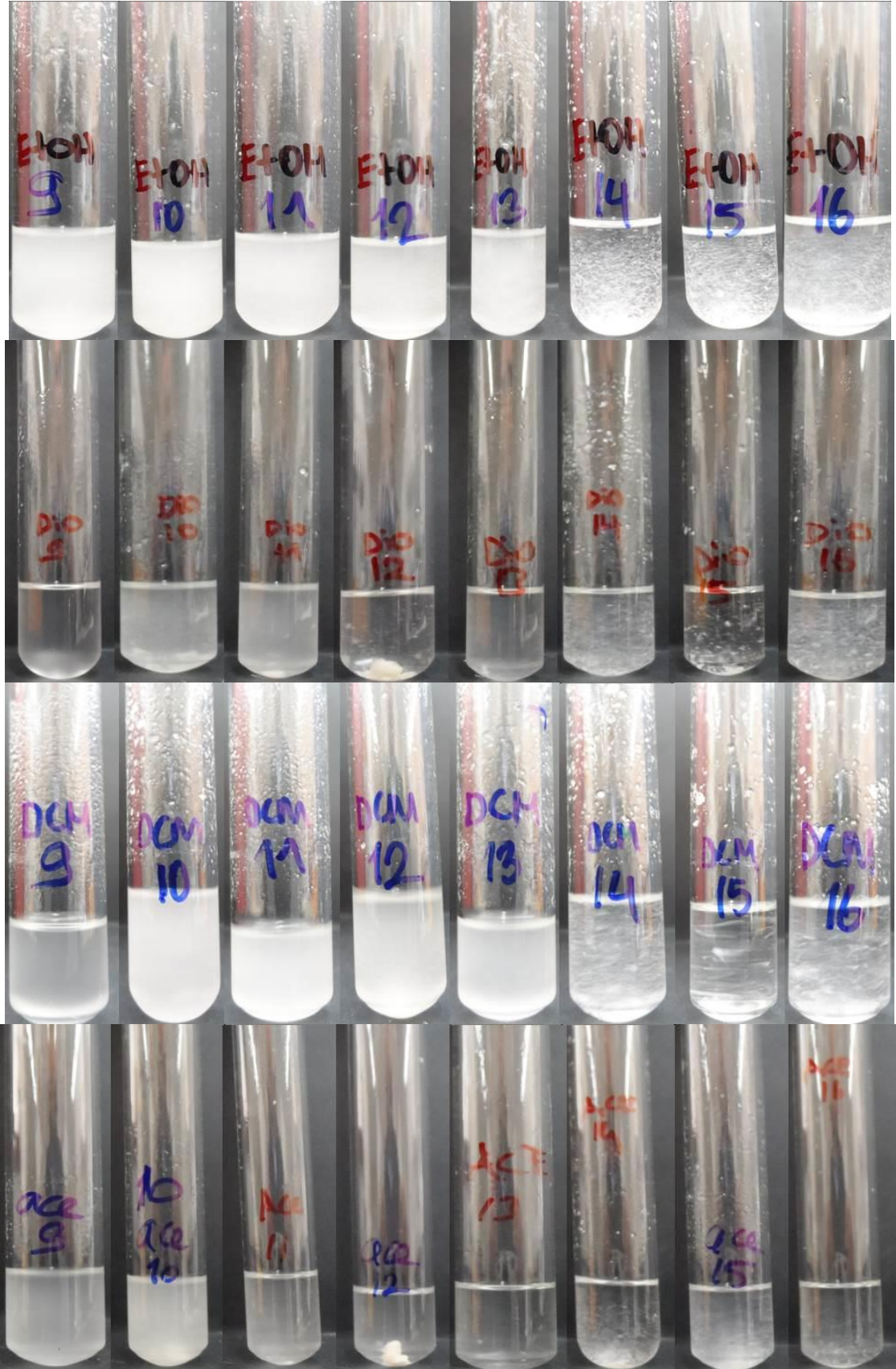


Ek Şekil 16'nın devamı

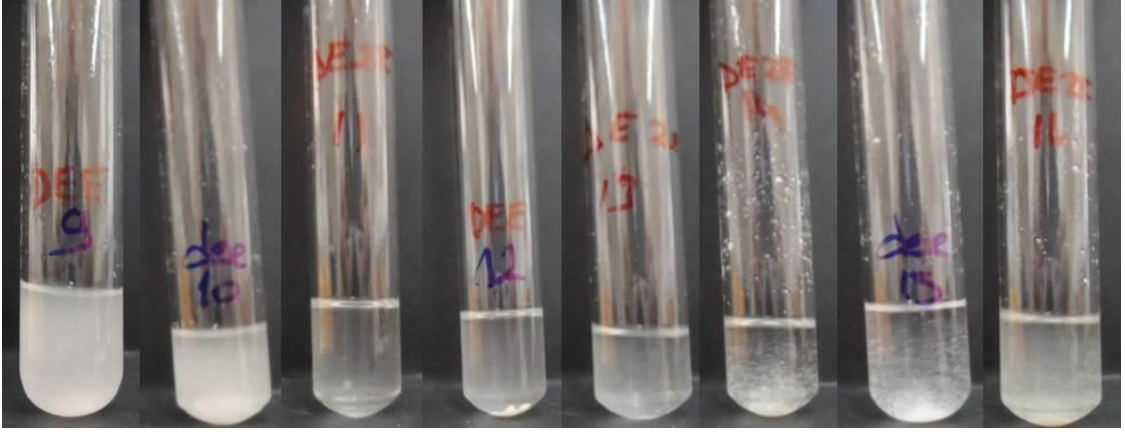


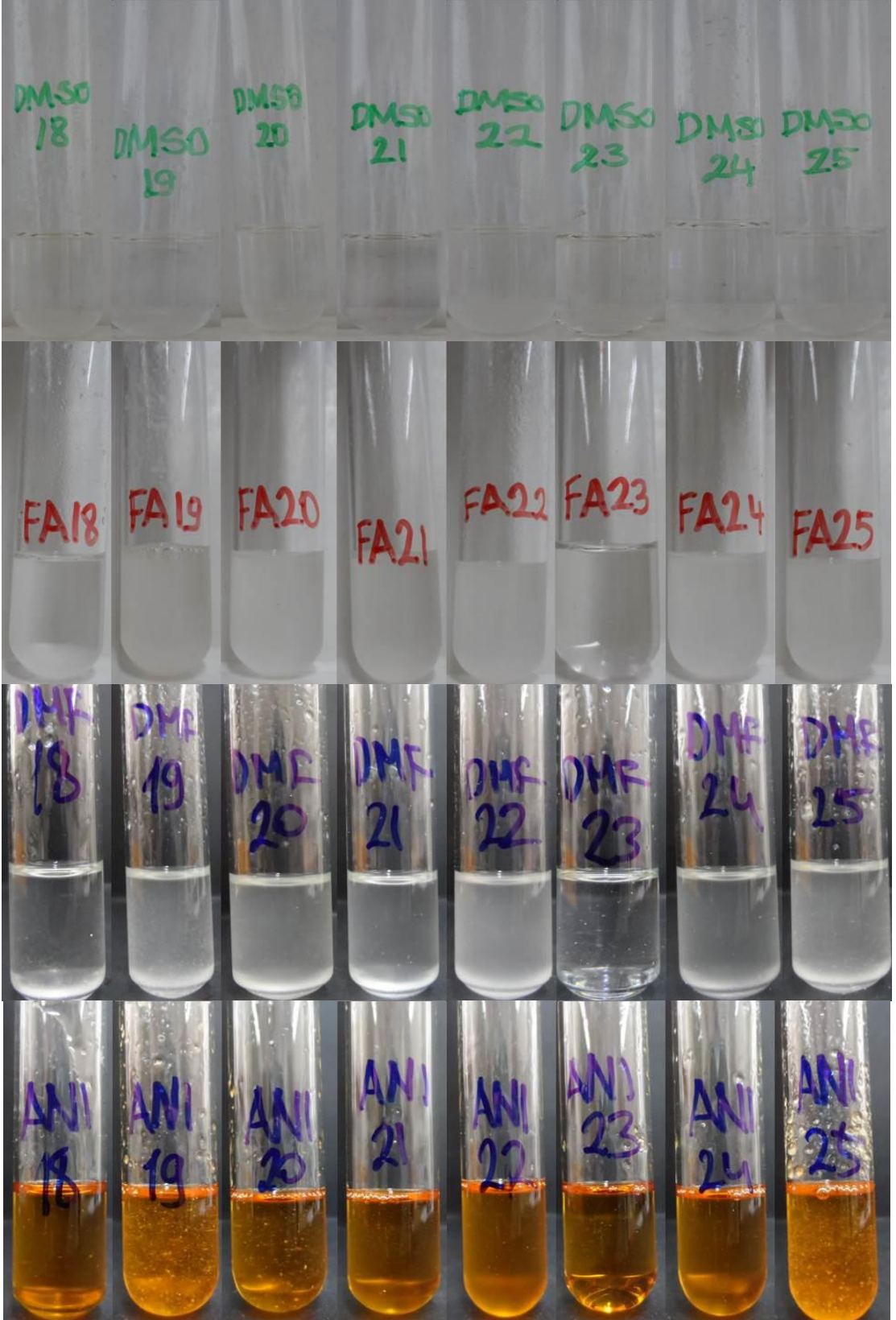


Ek Şekil 16'nın devamı



Ek Şekil 16'nın devamı

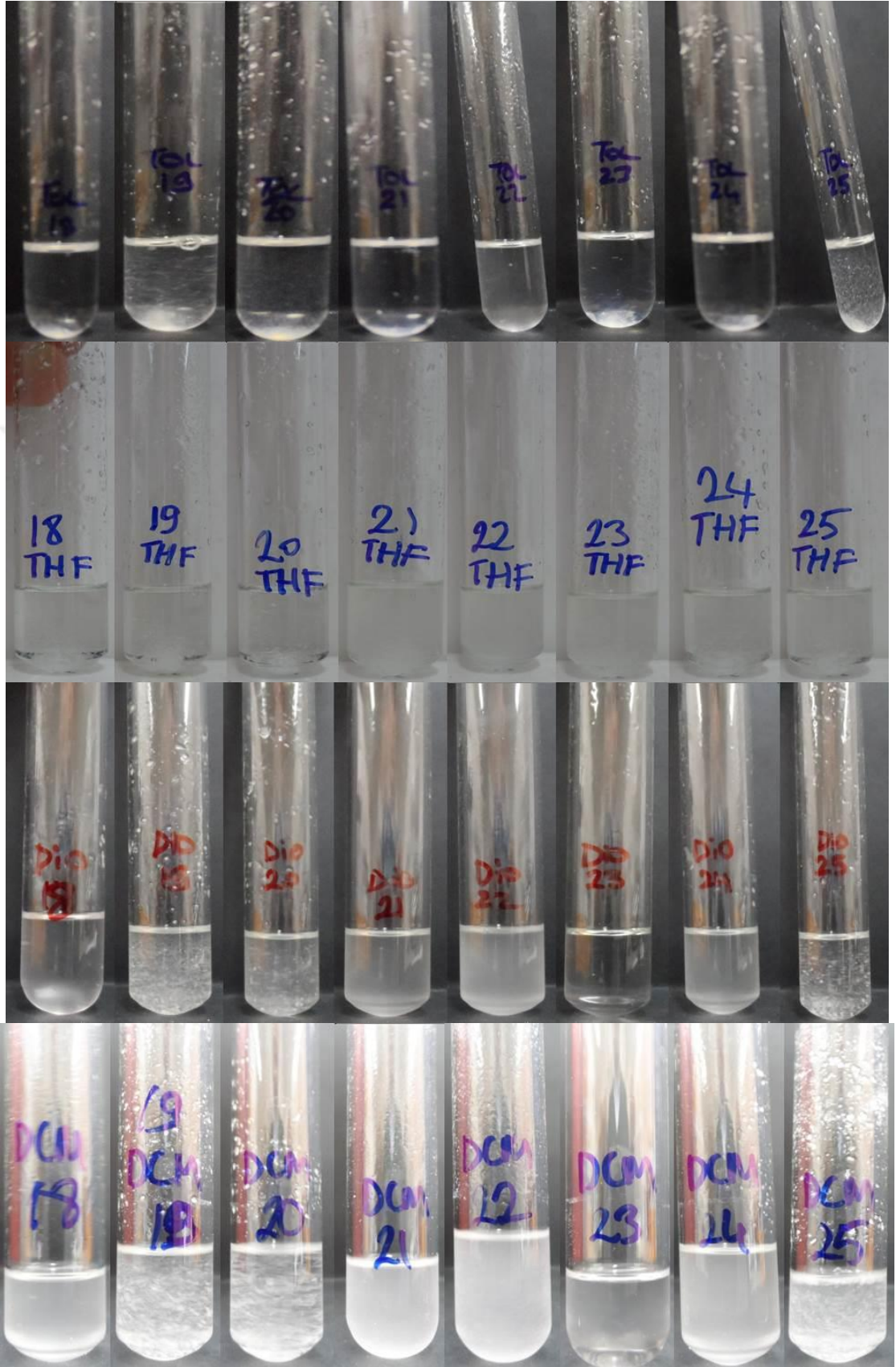




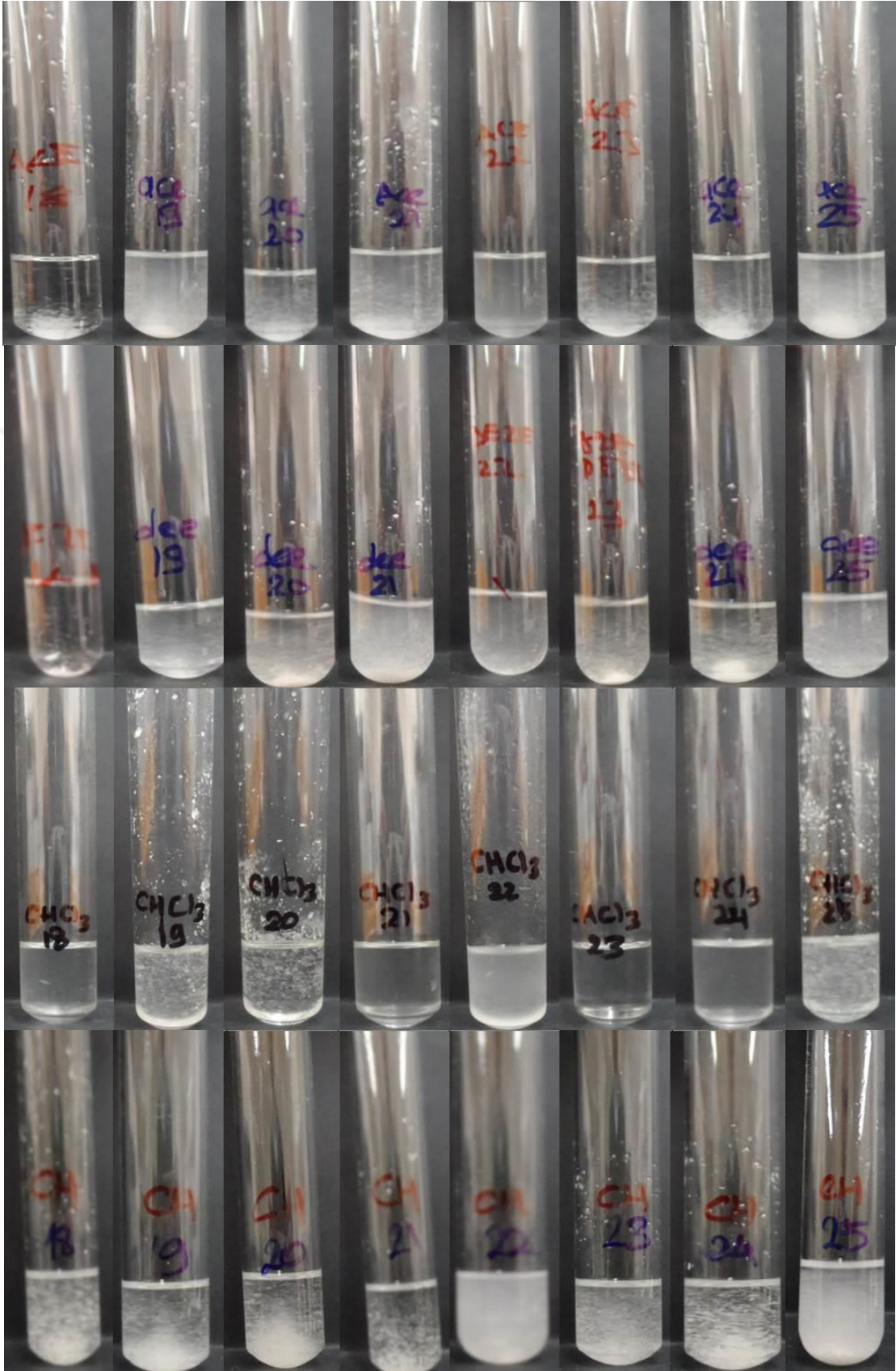
Ek Şekil 17. Etil Laktat Yöntemiyle sentezlenen selüloz asetat örneklerinin çözünme durumlarına ait görüntüler



Ek Şekil 17'nin devamı

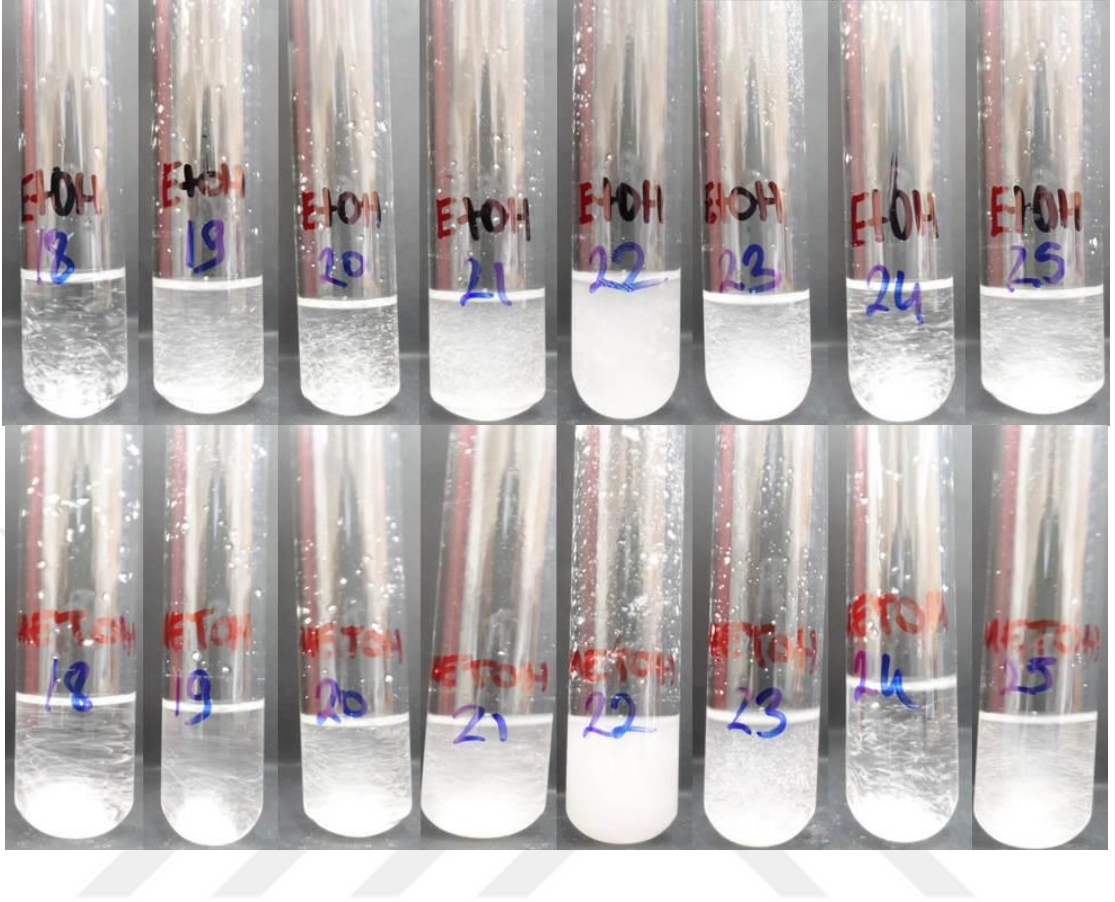


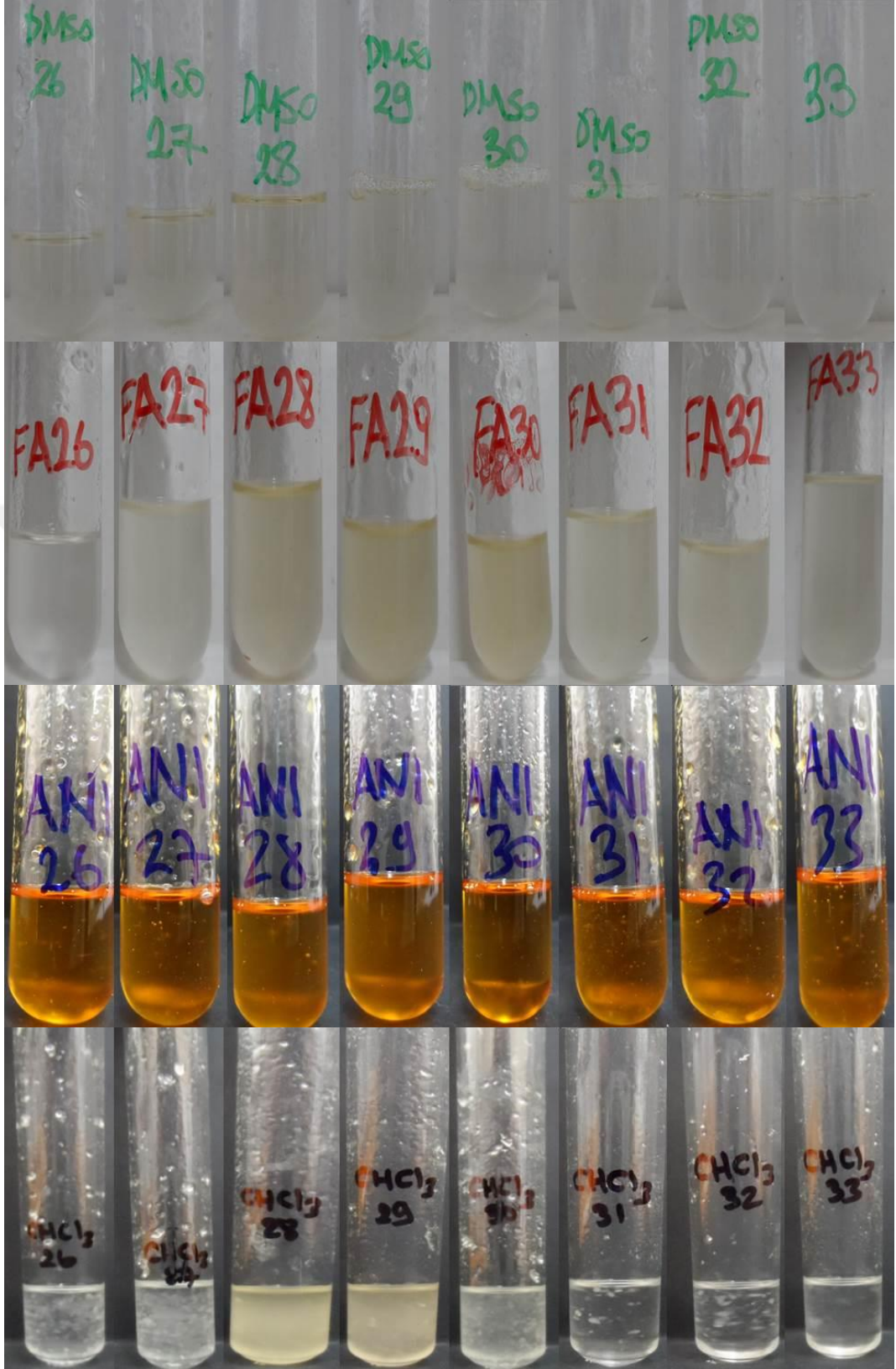
Ek Şekil 17'nin devamı





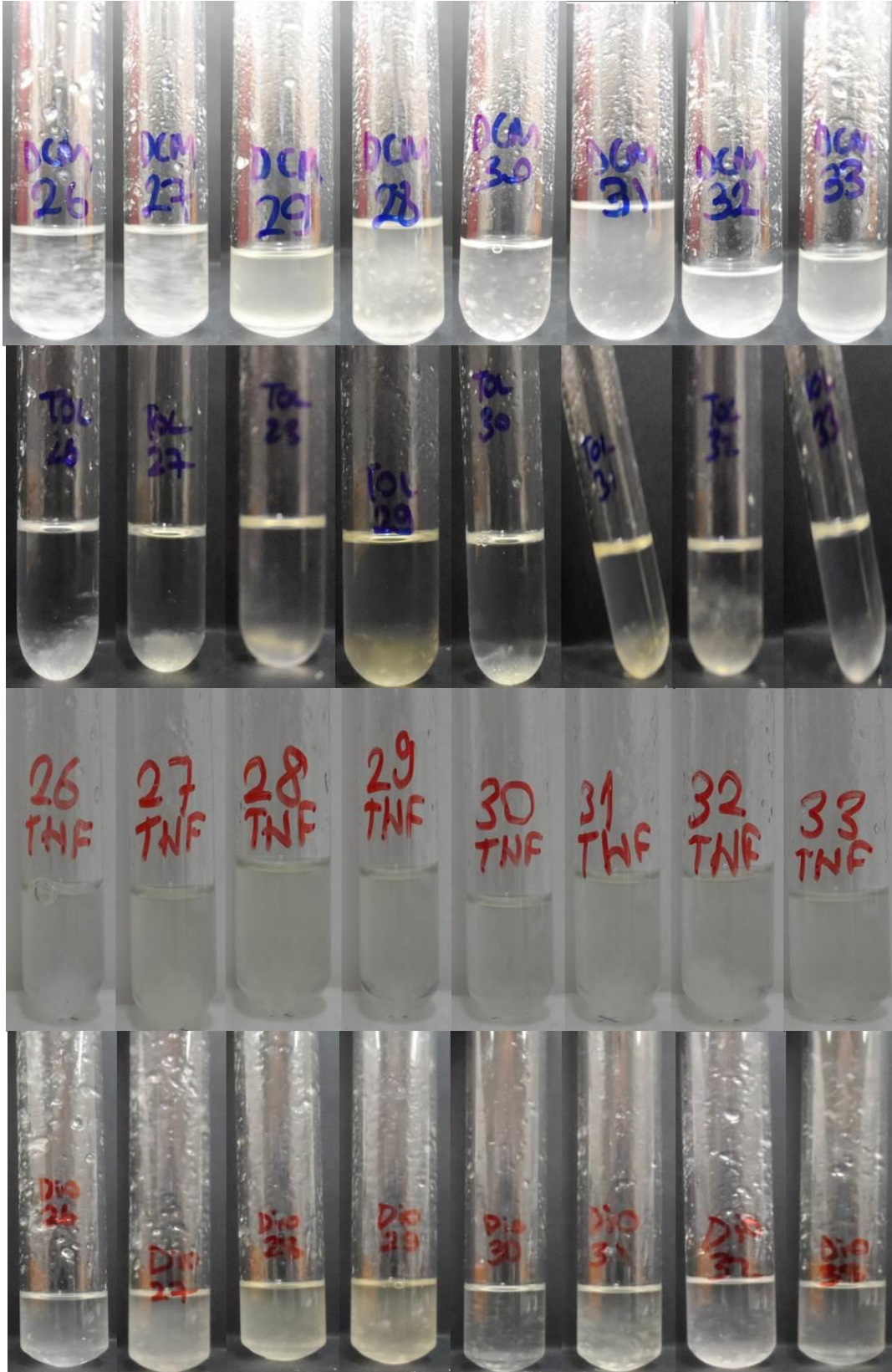
Ek Şekil 17'nin devamı





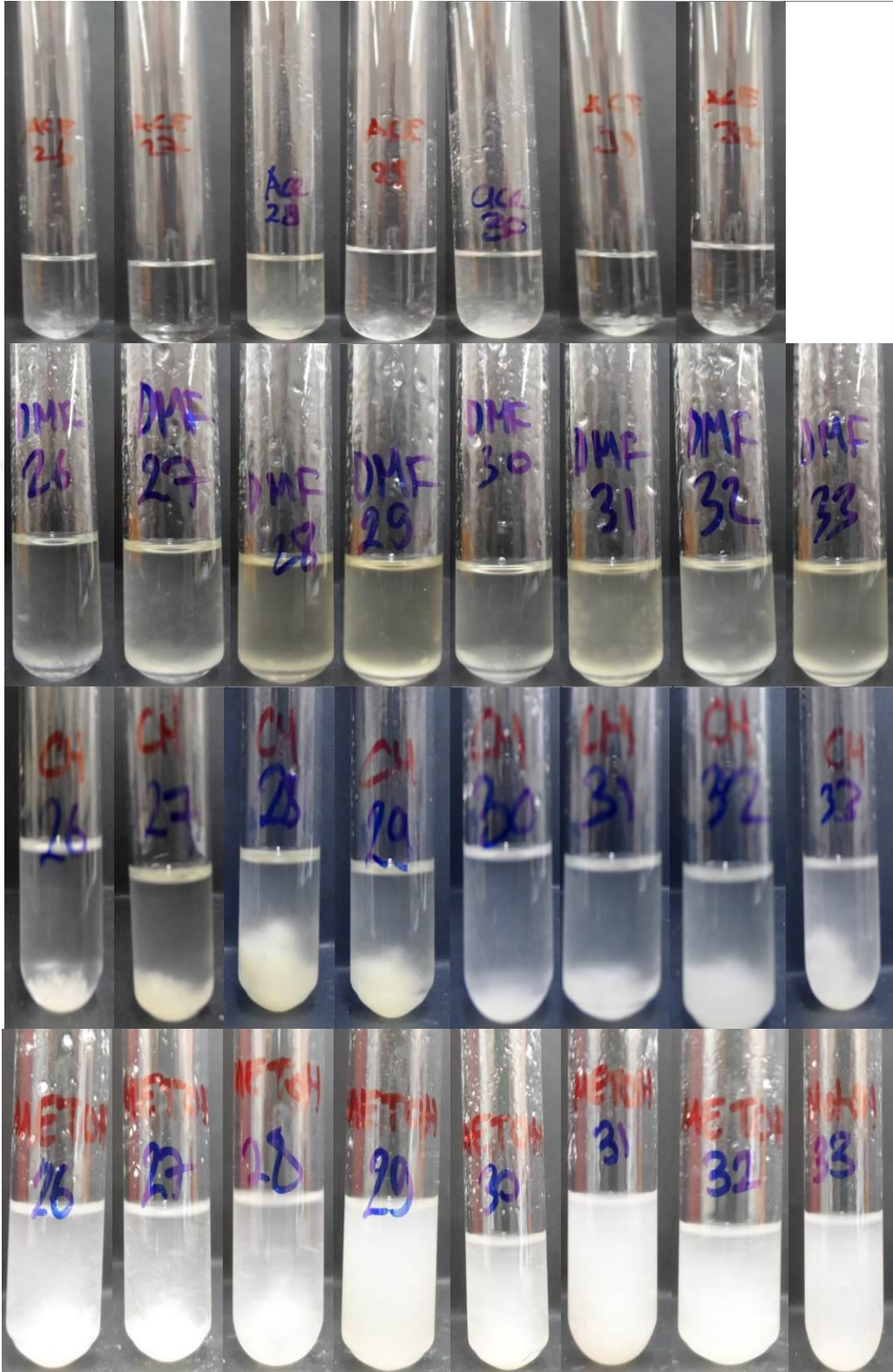
Ek Şekil 18. DMSO/TBAF çözücü sisteminde sentezlenen selüloz asetat örneklerinin çözünme durumlarına ait görüntüler

Ek Şekil 18'in devamı

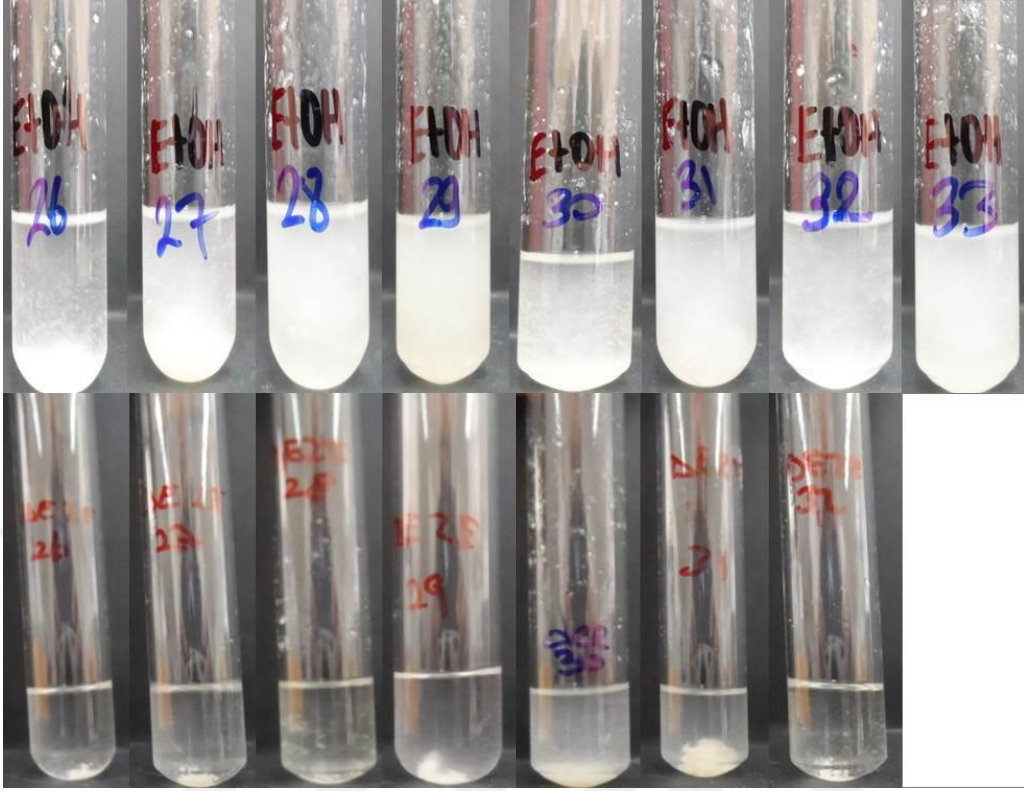


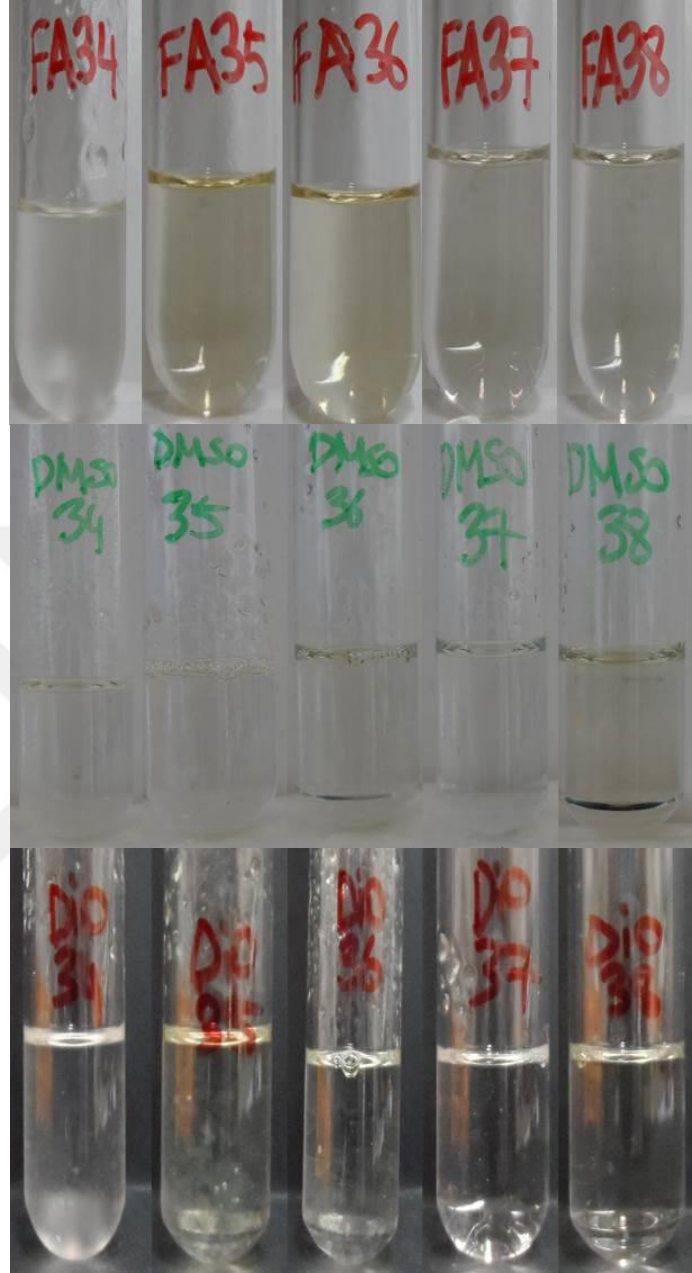


Ek Şekil 18'in devamı



Ek Şekil 18'in devamı

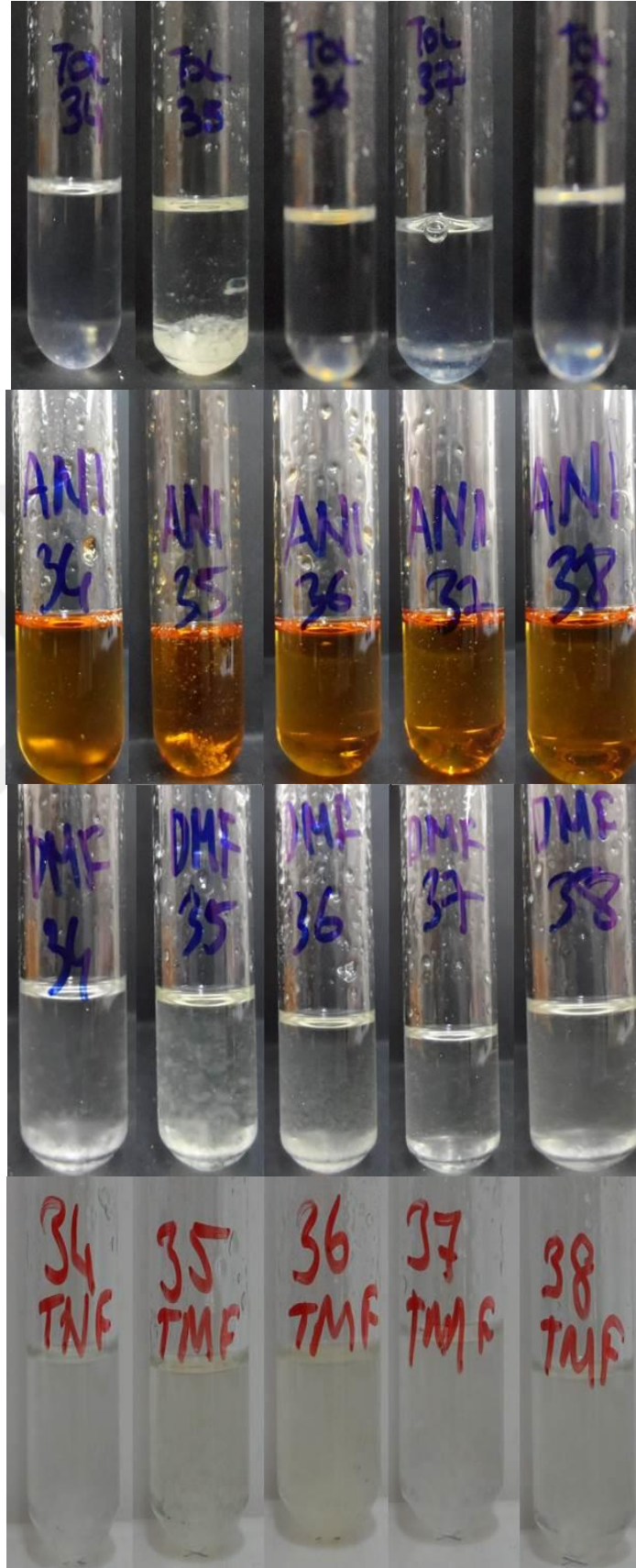




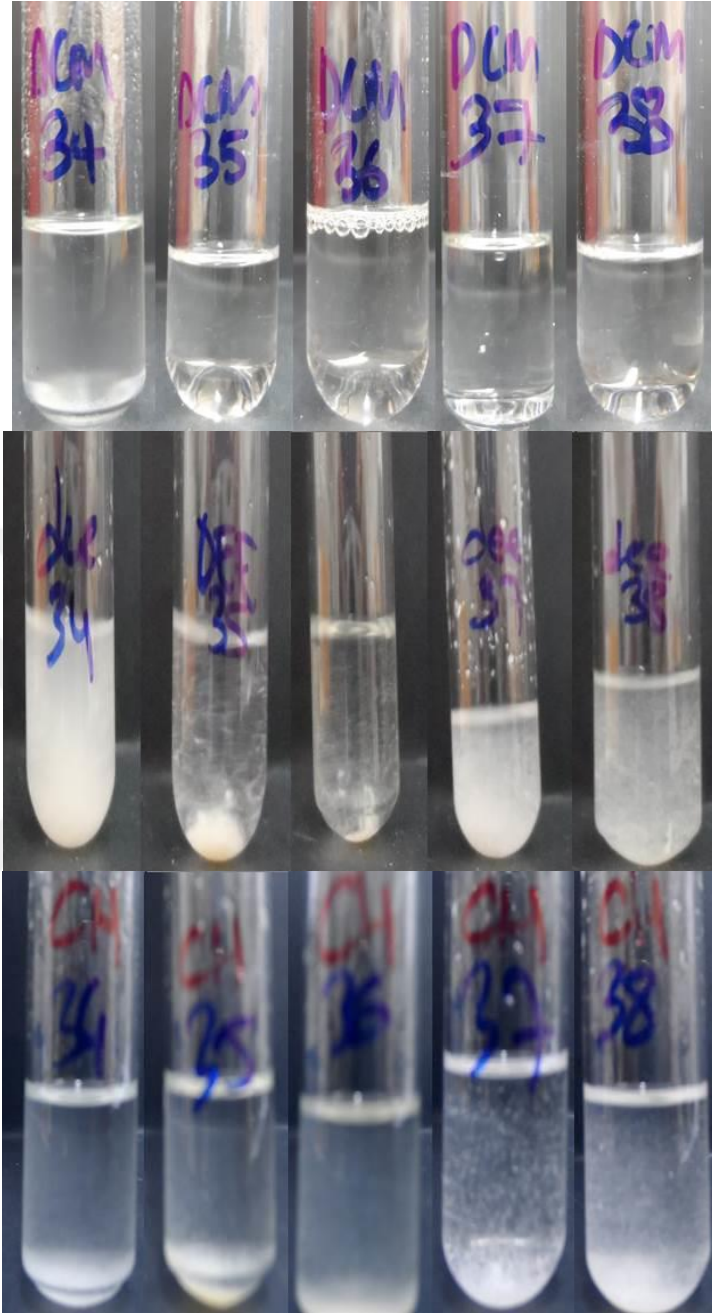
Ek Şekil 19. Çinko Klorür Katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinin çözünme durumlarına ait görüntüler



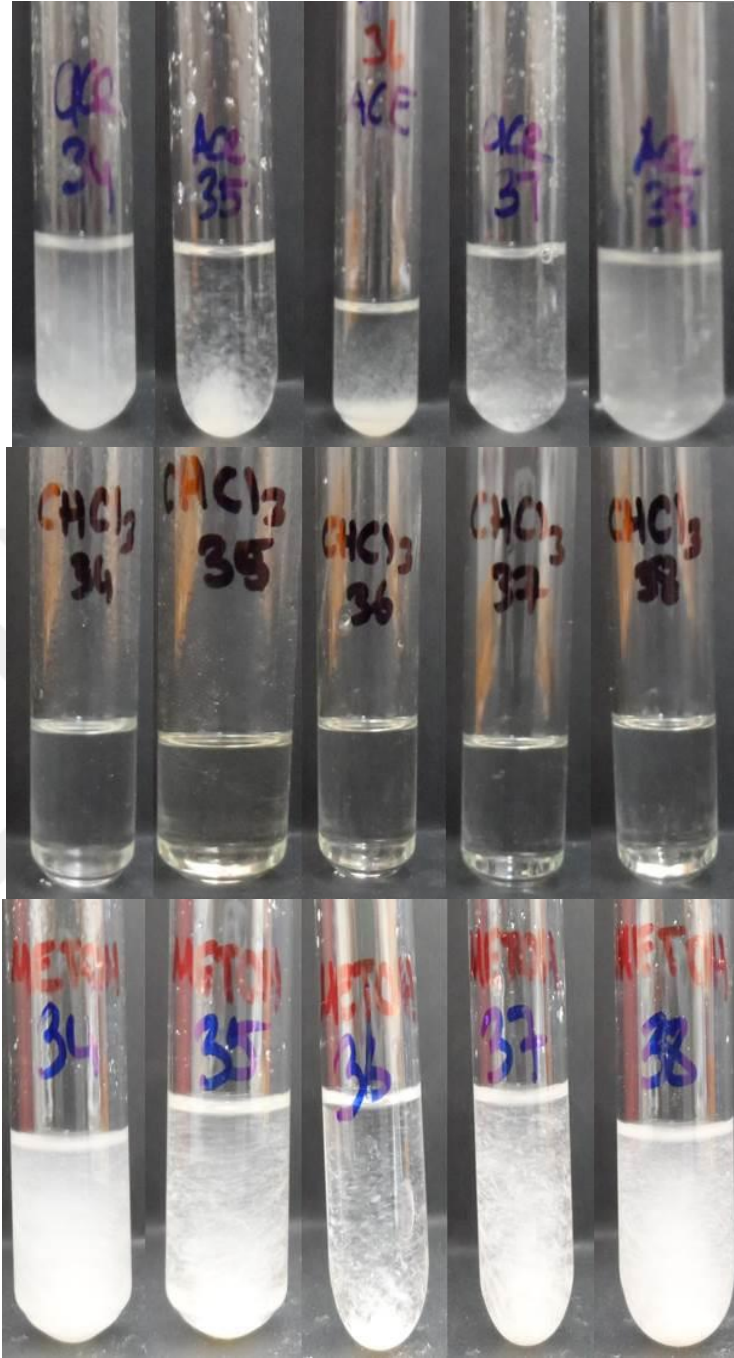
Ek Şekil 19'un devamı



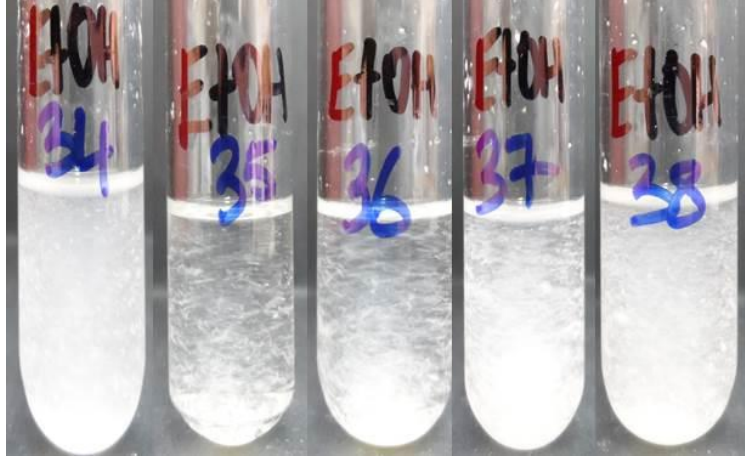
Ek Şekil 19'un devamı



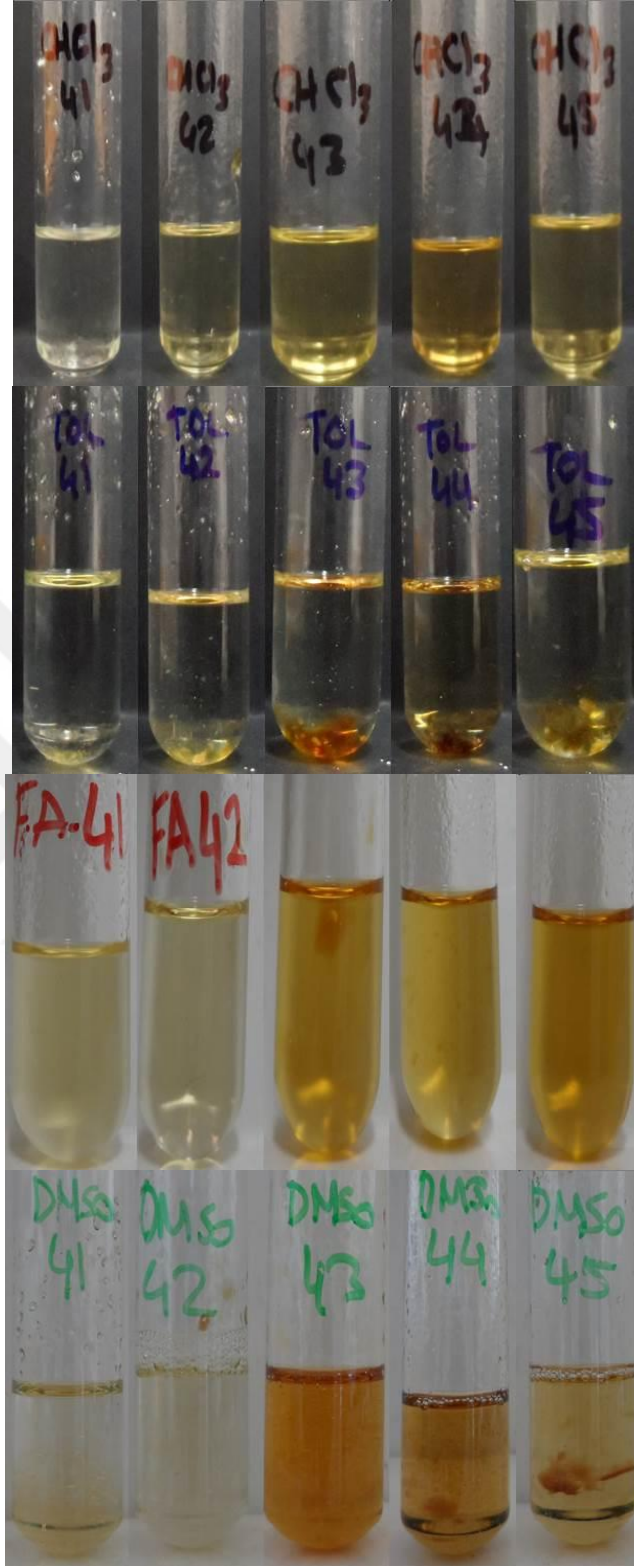
Ek Şekil 19'un devamı



Ek Şekil 19'un devamı



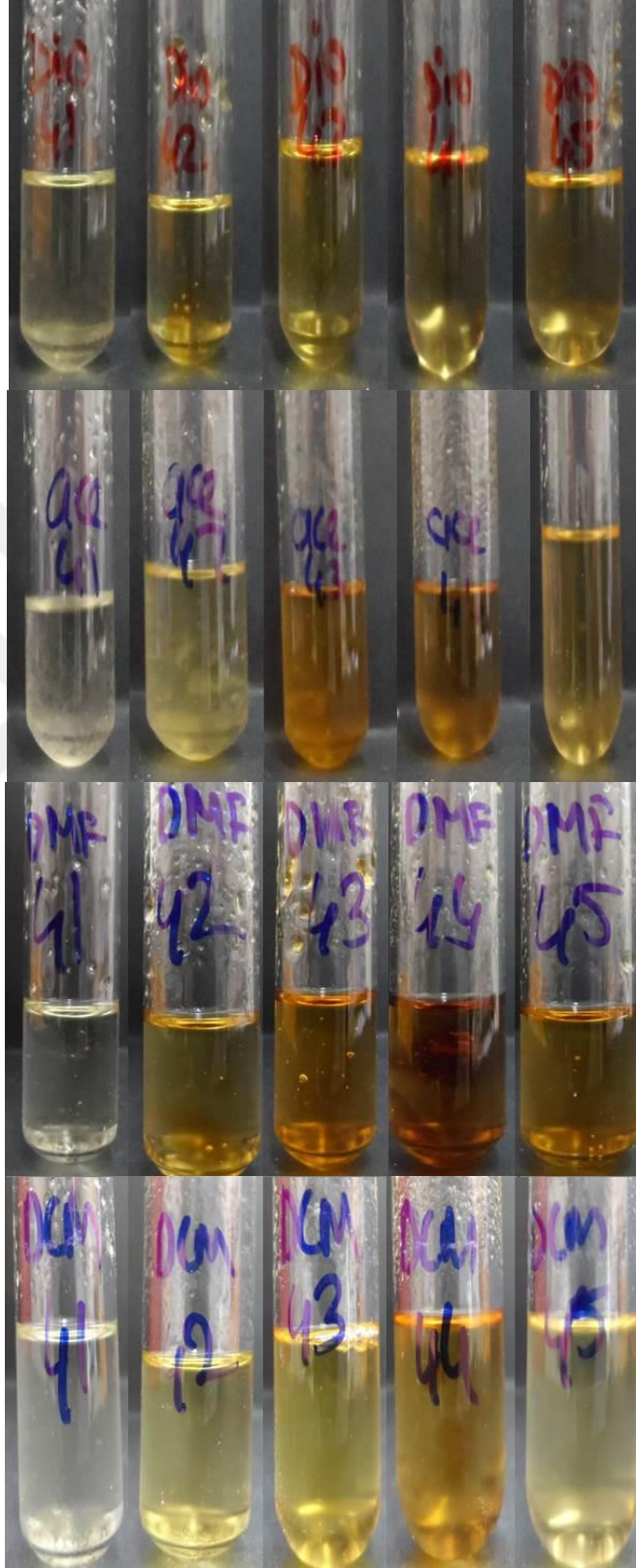




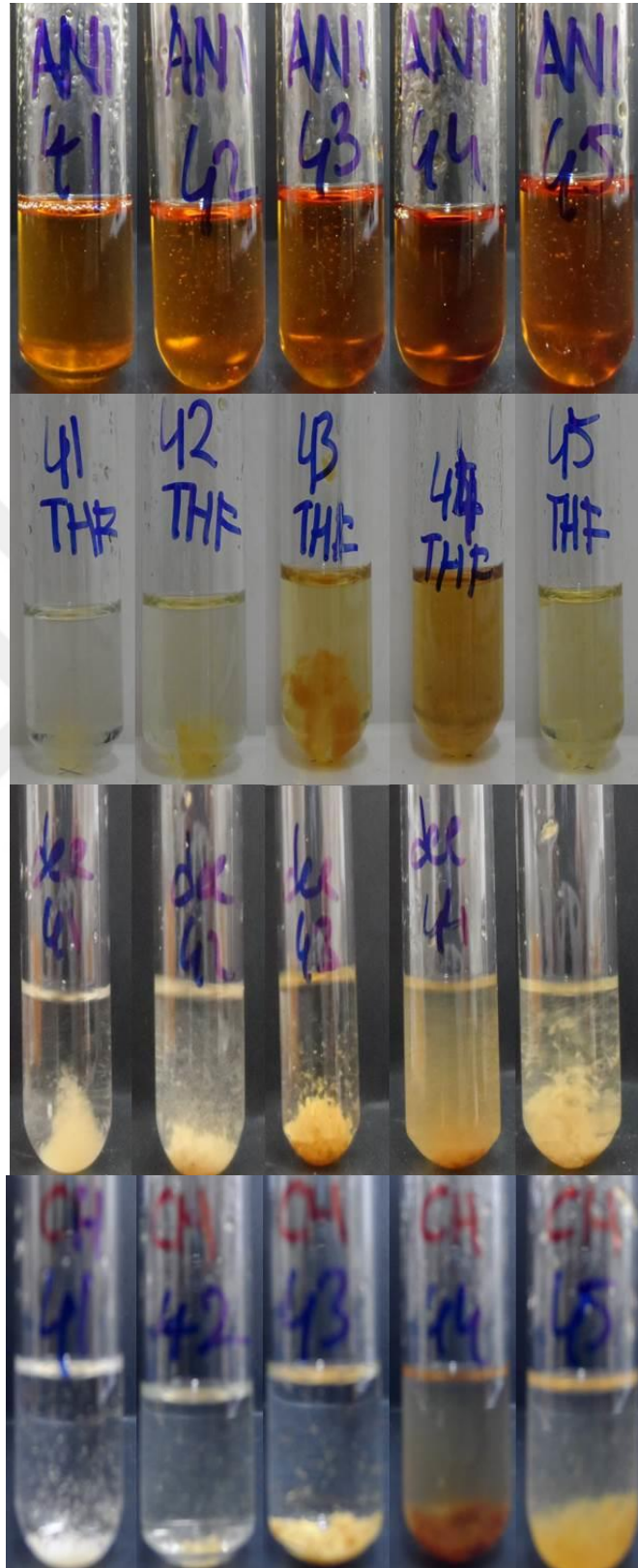
Ek Şekil 20. Potasyum Asetat katalizörlüğünde sentezlenen selüloz asetat örneklerinin çözünme durumlarına ait görüntüler.



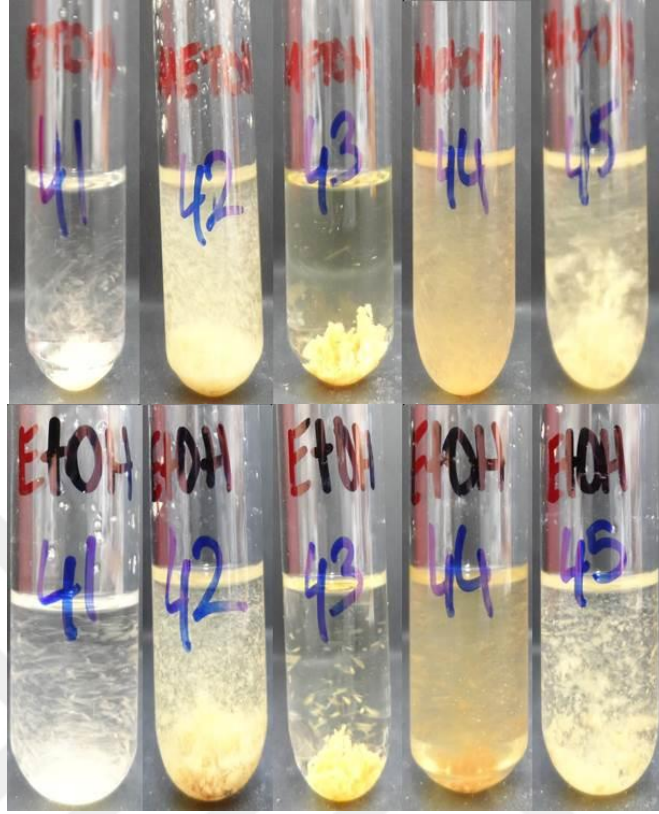
Ek Şekil 20'nin devamı



Ek Şekil 20'nin devamı



Ek Şekil 20'nin devamı



## ÖZGEÇMİŞ

29.06.1982 tarihinde Sakarya ilinin Adapazarı (Merkez) ilçesinde dünyaya gelmiştir. İlk ve orta öğrenimini Sakarya'da tamamladıktan sonra 2003 yılının Eylül ayında Karadeniz Teknik Üniversitesinin Orman Endüstri Mühendisliği Bölümüne kayıt yaptırmış, 2007 yılının Haziran ayında "Onur" derecesiyle bölüm ikincisi olarak mezun olmuştur. 2007 yılının Eylül ayında lisansüstü eğitimine KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsüne bağlı olan Lif ve Kâğıt Teknolojisi Anabilim Dalında Yüksek Lisans Öğrencisi olarak başlamış ve 2010 yılının Haziran ayında Yüksek Lisans derecesini almıştır. 2010 yılının Eylül ayında KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü bünyesinde yer alan Lif ve Kâğıt Teknolojisi Anabilim Dalında Doktora Programında eğitime başlamış ve 2010 yılının Aralık ayında KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsüne "Araştırma Görevlisi" olarak atanmıştır. 2016 yılının Temmuz ayı itibariyle görev süresi sona ermiştir. Yüksek Lisans Tezi 1080875 koduyla ve Doktora Tezi ise 1130252 koduyla TÜBİTAK Projesi olarak desteklenmiştir. SCI, SSCI, AHCI ve SCI-Exp indekslerine giren Uluslararası dergilerde basılmış 4 adet (3'ü basılmış, 1'i basımda) makalesi bulunmaktadır. Uluslararası Hakemli Kongre ve Sempozyumların Bildiri Kitaplarında yer alan 2 adet ve Ulusal Hakemli Kongre ve Sempozyumların Bildiri Kitaplarında yer alan 1 adet bildirisi bulunmaktadır. Medeni durumu Bekâr olup, iyi derecede İngilizce bilmektedir.