

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SONBAHAR ATIĞI YAPRAKTAN POLİÜRETAN ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşegül BÜYÜKLİMANLI

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

MAYIS 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SONBAHAR ATIĞI YAPRAKTAN POLİÜRETAN ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ayşegül BÜYÜKLİMANLI
(509101090)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Oya ATICI

MAYIS 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509101090 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ayşegül BÜYÜKLİMANLI**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**Sonbahar Atığı Yapraktan Poliüretan Eldesi**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Oya ATICI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri: **Prof. Dr. Oya ATICI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yeşim GÜRSEL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **12 Aralık 2014**
Savunma Tarihi : **12 Mayıs 2015**

Anne ve Babama,

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve deneyimlerinin yanısıra gösterdiği ilgi ve destek ile her zaman yanımda olan değerli hocam Prof. Dr. Oya Atıcı'ya;

Bilgi birikimini her zaman paylaşan Öğr. Gör. Dr.Cüneyt H. Ünlü'ye;

Beraber çalıştığım ve her konuda yardımlarını gördüğüm arkadaşlarım Erdem Tezcan'a, Gökçe Mihlaç'a, Cihad Karaçam'a, Ömer Akkanat'a, Emine Evkaya'ya, ve Meltem Kutlu'ya;

Hayatım boyunca benden desteklerini ve ilgilerini esirgemeyen annem Maiye Aydın'a, babam Mustafa Aydın'a, Kardeşim Kadir Can Aydın'a;

Çalışmalarım sırasında hayatıma katılan eşim Bora Büyüklimanlı'ya ve sabırla beni bekleyen kızım Masal Büyüklimanlı'ya teşekkür ederim.

Aralık 2014

Ayşegül BÜYÜKLİMANLI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1. Yaprığın Morfolojisi	3
2.2. Bitki Hücre Duvarı Bileşenleri.....	4
2.2.1. Selüloz	4
2.2.2. Selüloz türevleri ve kullanım alanları.....	7
2.2.2.1. Selülozun ekstraksiyonu ve delignifikasyonu	11
2.2.3. Hemiselüloz	12
2.2.4. Lignin.....	13
2.3. Poliüretan	14
2.3.1. Poliüretanın bileşenleri	17
2.3.1.1. İzosiyanatlar	17
2.3.1.2. Polioller	20
2.3.1.3. Zincir uzatıcılar.....	21
2.3.1.4. Katalizörler	22
2.3.2. Poliüretanların kullanım alanları	23
3. DENEYSEL KISIM.....	25
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	25
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	26
3.3. Yapraktan Selüloz Eldesi.....	26
3.3.1. Yaprğa uygulanan ön işlemler.....	26
3.3.2. Selülozun yapraktan alkali peroksit ile ekstraksiyonu	27
3.4. Poliüretan Sentezi.....	27
3.5. Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri	28
3.5.1. Molekül ağırlığı tayini.....	28
3.5.2. Kappa metoduyla lignin tayini	29
3.5.3. Hidroksil tayini.....	29
3.5.4. Poliolun eşdeğergram hesaplaması.....	30
3.5.5. NCO miktar tayini	30
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	31
4.1. Selüloz Eldesi ve Karakterizasyonu	31
4.2. Atık Yaprak Selulozundan Poliüretan Sentezi ve Karakterizasyonu	35
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	43

KAYNAKLAR.....	45
ÖZGEÇMİŞ.....	49

KISALTMALAR

DBTL	: Dibütilkalaydilaurat
Dp	: Polimerizasyon Derecesi
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMA	: Dimetilamin
DMF	: Dimetilformamid
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektroko
H₂O₂	: Hidrojen peroksit
HDI	: Hekzametilenendiizosiyanat
IPA	: İzopropil alkol
NMP	: N-metil prolidon
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PU	: Poliüretan
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEA	: Trietilenamin
TEOA	: Trietanolamin
TFAc	: Trifluoroasetikasit
THF	: Tetrahidrofuran

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1: Doğal liflerde bulunan lignoselülozik bileşenlerin miktarları.....	1
Çizelge 2.1: Çeşitli kaynakların hemiselüloz bileşeninde bulunan ksilan içerikleri..	13
Çizelge 2.2: Alifatik ve aromatik izosiyanatlar (Grand,1991).....	18
Çizelge 2.3: Zincir uzatıcılar.....	22
Çizelge 2.4: Çapraz bağlayıcılar	22
Çizelge 4.1: Etanol: Toulon (3:1) karışımı ile oda sıcaklığında yapılan yapraktan selülozun ekstraksiyon koşulları ve neticeleri	32
Çizelge 4.2: 60°C’de poliüretan sentez değerleri	36
Çizelge 4.3: PU denemelerinin FTIR spektrumları.....	38
Çizelge 4.4: PU numunelerinin 60°C’deki çözünürlük denemeleri	38
Çizelge 4.5: Poliüretan denemelerinin karakteristik ¹³ C-NMR bantları.....	42

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: (a) Yaprığın ve (b) Hücre duvarının yapısı	3
Şekil 2.2: Poliüretanın yapısı (Rogers ve Long, 2003)	15
Şekil 2.3: Oligopoliol yapısı	21
Şekil 3.1: Soksilet ekstraksiyonu	26
Şekil 3.2: Yaprığın NaOH ve H ₂ O ₂ ile reaksiyonu	27
Şekil 3.3: Poliüretan sentezi	28
Şekil 4.1: Yaprığın bileşenlerine ayrılması	31
Şekil 4.2: A8 Selülozunun FTIR spektrumu	33
Şekil 4.3: Selülozun SEM görüntüsü	34
Şekil 4.4: PU7 ve PU17 FTIR spektrumları	37
Şekil 4.5: PU14, PU17, PU8 örneklerinin FTIR spektrumları	39
Şekil 4.6: PU7 örneğinin CF ₃ COOH ile alınan ¹ H-NMR spektrumu	40
Şekil 4.7: PU17 örneğinin CHCl ₃ ile alınan ¹ H-NMR spektrumu	40
Şekil 4.8: PU6 ¹³ C-NMR spektrumu	41
Şekil 4.9: PU7 ¹³ C-NMR spektrumu	41
Şekil 4.10: PU9 ¹³ C-NMR spektrumu	42

SONBAHAR ATIĞI YAPRAKTAN POLİÜRETAN ÜRETİMİ

ÖZET

Son yıllarda yüksek performanslı ve uygun maliyetli yeni malzemeler için büyük çapta bir arayış başladı. Bu süreçte polimerik malzemeler bir çok malzemenin önüne geçti. Fakat petrol temelli monomerlerden üretilen polimerlerin doğada uzun yıllar yok olmayışı ve çevrede yarattığı kirlilik yüzünden daha doğal yöntemler aranmaktadır. Artan çevre bilinci ile bu arama özellikle yenilenebilir ve sürdürülebilir sloganları altında toplanmaktadır. Bu kavramların ön plana çıktığı günümüzde doğal liflerin kompozit malzemelerde ve polimerlerde kullanımı hızla artmaktadır. Yeni istihdam alanları yaratmasının yanında doğal liflere olan ilginin artmasının nedenlerinden bir diğeri de selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi lignoselülozik malzemelerin yapısının daha iyi anlaşılmış olmasıdır.

Doğada yaygın olarak bulunan selüloz sert, fibröz ve suda çözülmeyen doğal bir polimerdir. Selüloz, hemiselüloz ve lignin ile beraber bitki hücrelerinde, hücre duvarının temel yapısında bulunur. Selüloz odunun büyük kısmını oluşturur doğrusal ve dallanmamıştır ve 10000-15000 D-glukoz birimi içerir. Glukoz β konfigürasyonundadır. Selülozun yapısında glukozlar (β 1 $\rightarrow$ 4) glukozidik bağla bağlanmıştır. Doğal bir makromolekül olan selüloz, sentetik moleküller ile birleştirilerek çeşitli polimerizasyonlar ile kompozit malzemeler elde edilebilir.

Çok kullanılan polimerlerden olan poliüretanlar genel olarak bakıldığında bir diol grubu ile bir diizosiyanat grubunun kondenzasyon polimerizasyonu ile ardarda birleşmesinden oluşurlar. Poliüretanlar yumuşak ve sert kısımdan oluşan parçalı bir yapıya sahiptir. Yumuşak kısım poliollerden oluşurken, sert kısım izosiyanat ve zincir uzatıcıdan oluşur. Yumuşak kısmın camsı geçiş sıcaklığı sert kısma göre daha düşüktür ve yapıya esneklik özelliği kazandırır. Bu iki yapısal bileşenin oranına bağlı olarak son ürünün mekanik özellikleri geniş bir aralıkta değişmektedir.

Bu çalışmada sonbahar atığı olarak nitelendirilen ve içinde lignoselülozik birimler barındıran yapraklar toplanarak içindeki selülozdan yararlanılmak istendi. Elde edilen selülozun endüstride değerlendirilebilmesi için polioller olarak poliüretan polimerizasyonunda kullanılmıştır.

Çalışmamızda İstanbul Teknik Üniversitesi'nden toplanan yapraklar selüloz geri kazanımı için soksilet ekstraksiyonunda toulene:etanol veya toulene:metanol ile ekstrakte edildi. Ekstrakte edilen yaprak hidrojen peroksit ve sodyum hidroksit ile oksidasyon yapıldı. İdeal koşulların belirlenmesi için baz miktarı, süre gibi koşullar değiştirildi. Analitik bir yöntem olan alkali delignifikasyonun literatürdeki emsallerinden farklı olarak, çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Yapılan denemeler sonucunda oda sıcaklığında selüloz sentezinde zamanın uzamasının selülozu parçaladığı, selülozunda hemiselüloz ve lignin ile beraber çözeltiye katıldığı ve ideal sürenin 24 saat olduğu gözlemlendi. Baz miktarının kullanılanın üzerine çıkarılmasının verimi negatif etkilediği baz/peroksit oranının 0,8-1,0 arasında sabit

tutulması gerektiği gözlemlendi. İdeal parametreler doğrultusunda yapılan denemede verim %65 bulundu.

Selüloza yapılan FTIR incelemelerinde 3400 cm^{-1} civarındaki yayvan OH bandları ve 895 cm^{-1} civarındaki β glukozit bandları gözlemlendi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile alınan görüntüde selülozun mikrofibril yapısı görüldü.

Alkali peroksitle oksidasyon sonucu elde edilen selülozların birleştirilip toplu bir şarj karışımı elde edildi. Poliüretan denemeleri bu karışım üzerinden devam ettirildi. Yapılan poliüretan sentezinde selüloz, aseton ve N-metilprolidon (NMP) içinde karıştırılıp yüzey alanı genişletildi. Daha sonra heksametilendiizosiyanat (HDI) ve 0,10 ml Dibütilkalaylaurat (DBTL) veya Trietilenamin (TEA) ilave edildi. Bu aşamalarla elde edilen prepolimere 1 saat sonra Trietanolamin (TEOA) ilave edildi. Reaksiyon 3 saat sonunda 15 mL su ilave edilerek sonlandırıldı.

Yapılan poliüretan sentez denemelerinde selüloz/HDI oranı, zincir uzatıcı miktarı veya katalizör değiştirilerek ideal koşullar sağlandı. Bu denemelerin sonucunda HDI/Selüloz oranının 0,80'nin altında olmaması gerektiği gözlemlendi. Oran düştüğünde prepolimer eldesi sırasında bütün -NCO gruplarının selülozun -OH gruplarıyla reaksiyona girdiği ve zincir uzatıcı ilave edildiğinde reaksiyona katılacak -NCO grubu kalmadığı anlaşıldı. Zincir uzatıcı ilavesiyle kolay parçalanmayan ürünler elde edildi. Katalizör olarak DBTL'nin daha iyi çalıştığı süre takip edilerek gözlemlendi.

Poliüretan denemelerine yapılan FTIR incelemelerinde 3330 cm^{-1} civarlarında N-H bandları, 1710 cm^{-1} ile 1680 cm^{-1} aralığında gözükten bandlar ise C=O poliüretan bandlarıdır. -NCO grubunun su ile reaksiyona girmesiyle oluşan üre bandları 1620 cm^{-1} civarında gözlenmektedir. Tüm denemelerde 2270 cm^{-1} civarında band gözlenmemesiyle ortamdaki bütün heksametilendiizosiyanatın reaksiyona katıldığı anlaşıldı.

Kısacası bu tez çalışmasında öncelikle yapraktan selüloz sentezlendi. Sentezlenen bu selüloz poliüretan polimerizasyonuna katıldı. Daha sonrasında yapılan denemelerin spektral ve morfolojik incelemeleri yapıldı.

POLYURETHAN PRODUCTION FROM FALL LEAVES

SUMMARY

A large scale search has begun for new high-performance and cost-effective materials in recent years. With increasing environmental awareness, this search has been gathered under the slogans of “particularly renewable and sustainable”. These concepts are coming into prominence today, and the usage of natural fibers with composite materials and polymers is increasing rapidly. The improvement of these materials are really important for not just science, but for creating new employment opportunities. The non-nutrient agricultural wastes create new business opportunities in countryside.

Polymeric materials replaced a lot of materials over the last few years, but polymers synthesized from petroleum based monomers can do a lot of harm to the environment and the bad effects of those polymers doesn't dissolve quickly and pollutes the environment for a long time, and the researchers' interest headed towards more natural procedures and natural products.

The interest to the natural fibers increased rapidly after 1990's, because researchers tried to find environment friendly products. Also, the petroleum resources weren't infinite, and the structure of lignocellulosic materials (such as cellulose, hemicellulose and lignin) were studied and understood a lot better, compared to petroleum based products. Cellulose, hemicellulose and lignin can be found in the plant cells; in the structure of the cell wall. Our country has a high potential in terms of renewable energy sources. Turkey accounts for two-thirds of these resources according to the report biomass energy. This is a result of studies to assess the causes biomass.

Cellulose - which is widespread in nature- is a tough, fibrous, and hydrofobic natural polymer. The structure of wood is heavily consisted of cellulose. It can be found on plants' branches, and all of the woody parts of the plants. The molecular structure is not branched, and it includes 10000-15000 D-Glukose unit. The glukose units in the cellulose structure are bonded with (β 1→4) glucosidic bonds. The secondary cell wall, primary cell wall microfibrils are microfibrils and more intense than those of cellulose crystals. Cellulose nature almost never does it alone. Usually found in combination with other herbal substances. This affects the degradation of cellulose in the natural environment. Cellulose fibers are primarily hemicellulose, being embedded in the matrix of other polymers, including pectin and protein. The chemical properties of cellulose are determined almost exclusively by functional groups. These groups are usually participate in any chemical reaction cellulose. Functional groups in the cellulose molecules within the three alcoholic hydroxyl group in each glukozanhidrit units are oxygen bridge between units. One of the primary hydroxyl groups (C6-OH) two secondary (C2-OH and C3-OH) in character. The acidity of these hydroxyl groups C6-OH < C3-OH < C2-OH increases as. If ionized C2-OH group Besides this case, the No. 3 acidity of the OH group and may

also increase acidity due to carbon falls in the C6-OH position. In general, the OH group connected to the carbon number 2 shows more reactivity to esterification reactions shows evidence of more acidity. Number 6, which is connected to the carbon is important to the OH group, etherification reactions.

The polyurethanes from frequently used polymers are produced from condensation reactions of a diol group and a diisocyanate group, whose merge one after another. Polyurethanes consist of a scattered structure, which are soft and hard parts. The soft parts consists of polyols, and the hard parts consists of isocyanate and chain lengthener. The glass transition temperature of the soft part is lower compared to the hard part, and it adds flexibility to the structure. The mechanical characteristics of the final product changes in a wide range, and it depends on the ratio of those two structural components. The hard part is formed by diisocyanate effective in the formation of cross-linking. By phase separation between the hard segment urethane polyol soft segment is available. This structure results in the dispersion in the matrix of the soft segment, the hard segment areas occurs. Physical and mechanical properties of the polyurethane will depend largely on the distribution of hard and soft segments of the material. Changing the phase distribution of the material between the soft and hard segments, mechanical, physical properties and biocompatibility may be varied.

Polyurethane may be a single step or two-step synthesis. Isocyanate in a one-step process, the polyol, chain extender is also added to the solvent. The reaction temperature is above 80°C. Catalyst can be used if necessary. The two-step synthesis by reacting the polyols excess isocyanate prepolymer is obtained. The resulting structure is a low melting solid or viscous prepolymer. This prepolymer is reacted with chain extenders and high molecular weight polyurethane is obtained afterwards.

Structure polyols used in polyurethane production are at least two or more hydroxyl group bearing compound. Polyols provide high elasticity to the main chain, so are referred to as soft segments. Polyols can be divided into two groups in terms of structural differences. The first group of propylene glycol, ethylene glycol, low molecular weight polyols, such as glycerin. The second group are the molecular weight oligopolyol containing terminal OH groups of up to 10 000 daltons.

The intent of this study was to collect autumn wastes (autumn leaves which contains lignocellulosic units) and use the cellulose inside the structure of those wastes. The cellulose gathered from the wastes used in polyurethane polymerisation as polyol, to evaluate in industry.

The leaves gathered from Istanbul Technical University has been extracted with soxhlet extraction, and toluen:ethanol and toluen:methanol have been used for extraction for cellulose retrieval. Soxhlet phase methanol: toluene and ethanol: toluene solvent grade ethanol, including two types: toluene was determined that the impurities are more expenses.

After the extraction, the leaves have been oxidated with hydrogen peroxide and sodium hydroxide. Conditions like base quantity or the elapsed time has been altered to determine the ideal conditions. After the experiments, it turned out that lengthening the reaction time in cellulose synthesis would lead to the fragmentation of the cellulose in room temperature, the ideal time was 24 hours, increasing the base quantity would reduce the efficiency, and the ideal ratio of base/peroxide need to be fixed at 0,8 – 1,0. Determination was made of the amount of lignin with lignin kappa method to detect analytically.

In the FTIR examination of cellulose, broad OH bands at 3400 cm^{-1} and β glycoside bands at 895 cm^{-1} has been observed, and the microfibril structure of cellulose has been observed with the SEM.

All carbohydrates such as cellulose can enter the hydroxyl group in the structure and acetal and the reaction of the aldehyde group in the structure. The most important reactions in acid and alkaline degradation reactions, oxidation, esterification, etherification and is polymerized.

The cellulose units gathered from alkaline peroxide oxidation has been mixed to make a charge mixture. The polyurethane experiments continued with this mixture. In the polyurethane synthesis, the surface area has been widened by mixing the cellulose inside acetone and N-methylprolydon (NMP). Then hexamethylendiisocyanate (HDI), and 0,10 ml dibuthyltinlaurate (DBTL) or triethylenamine (TEA) has been added to the mixture. Then triethanolamine (TEOA) has been added to the gathered prepolymer after this steps, after one hour. To end the reaction, 15 mL water has been added after 3 hours.

The cellulose/HDI ratio, chain lengthener quantity or catalytic had been changed in these experiments to determine the ideal conditions. It turned out that the ideal ratio of cellulose/HDI should be under 0,80, when the ratio lowers during the prepolymer synthesis, all of the -NCO groups would react with -OH groups, and there wouldn't any -NCO group left to react with the chain lengthener. With the chain lengthener addition, more durable and stronger products had been synthesized, and the best catalytic was determined as DBTL, by measuring the elapsed time.

In the FTIR examination of polyurethane experiments, broad N-H bands at 3330 cm^{-1} and C=O bands between 1710 cm^{-1} and 1680 cm^{-1} has been observed. In all experiments, a band at 2270 cm^{-1} has been observed, this shows that all of the hexamethylendiisocyanate joined the reaction. PU polymers with trans-cis isomerism indicated characteristic bands such as N-H stretching at 3323 cm^{-1} , C-N and N-H stretching at 1532 cm^{-1} and asymmetric and symmetric stretching N-CO-O and C-OC at around 1247 and 1249 cm^{-1} respectively. ^1H NMR results showed characteristic. FTIR studies that some of the polyurethane synthesized in cis-cis or trans-trans conformation of the owners of some products cis-trans, structure and showed that the vast majority of product urea-urethane has the structure.

Stirring the obtained cellulose in a single sample when employed in polyurethane trials "result HDI / cellulose ratio should be below 0,80" was observed. When the ratio falls during the prepolymer obtained is reacted with -OH group of the cellulose of all the -NCO groups and a chain extender was found to not participate in the reaction of -NCO group is added. Products of the addition fragmentation chain extender easily obtained. DBTDL as the catalyst was observed in a shorter time complete the reaction.

To conclude; cellulose has been synthesized from leaf in the first step of this thesis experiment. Unlike their alkali cellulose was obtained at room temperature delignification methods. The obtained sample was observed where the fiber lignin in the FTIR spectrum analyzed. The gathered cellulose has been used in polyurethane polymerisation, and the spectral and morphologic analysis of the experiments has been done. Polyurethane-polyurea structure in the product were confirmed on the desired mechanical properties of the product may be obtained by the change ratio of hard segment and soft segment.

1. GİRİŞ

Son yıllarda yüksek performanslı ve uygun maliyetli yeni malzemeler için büyük çapta bir arayış başladı. Artan çevre bilinci ile bu arama özellikle yenilenebilir ve sürdürülebilir sloganları altında toplanmaktadır. Bu kavramların ön plana çıktığı günümüzde doğal liflerin kompozit malzemelerde ve polimerlerde kullanımı hızla artmaktadır. Bu malzemelerin geliştirilmesi sadece bilim açısından değil, aynı zamanda istihdam oluşturmak adınada bir fırsattır. Besin dışı tarım temelli atıklar, kırsal kesimde yeni iş kolları doğurmaktadır. Selüloz zengini olan ananas yapraklarıyla, yeni geçim kaynağı oluşturmuştur ve Brezilya’da bunun örneği görülmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynakları bakımından ülkemiz yüksek potansiyele sahiptir. Türkiye enerji raporuna (2013) göre bu kaynakların üçte ikisini biyokütle oluşturmaktadır. Bu sonuç biyokütlenin değerlendirilmesi için çalışmalar yapılmasında neden olmaktadır.

1990’lardan sonra özellikle doğal liflere olan ilginin artmasının nedenleri; çevre dostu ürün aramak, petrol kaynaklarının sonlu olması ve selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi lignoselülozik malzemelerin yapısının daha iyi anlaşılmış olmasıdır (Satyanara ve diğ, 2008).

Çizelge 1.1: Doğal liflerde bulunan lignoselülozik bileşenlerin miktarları.

Lif	Selüloz %	Lignin %	Hemiselüloz %
Jüt	61-72	12-13	13-20
Keten	70-71	1-3	18-21
Kenevir	70-74	3-6	18-22
Rami	69-76	0-1	13-17
Kenaf	31-39	15-19	20-21
Sisal yaprağı	67-78	8-11	10-14
Velvet yaprağı	67-71	16-18	-
Pamuk	82-96	0-1	2-6
Hindistan cevizi	36-43	41-45	0-1
Ananas yaprağı	80-81	4-12	16-19
Muz lifi	60-65	5-10	6-19

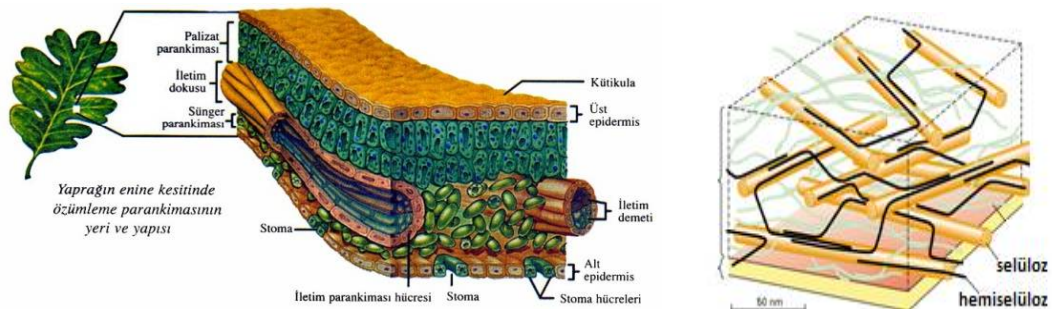
Doğrusal bir polisakkarit olan selüloz doğada en çok bulunan yenilenebilir doğal lif kaynağıdır. Bitkilerin hücre duvarında hemiselüloz ve lignin ile beraber bulunur (Yılmaz ve Erdoğan 2011; Reddy ve Yang 2008) (Çizelge 1.1).

Bu çalışmada sonbahar atığı olarak nitelendirilen ve içinde lignoselülozik birimler barındıran yapraklar toplanarak içindeki selülozdan yararlanılmak istendi. Elde edilen selülozun endüstride değerlendirilebilmesi için bir poliol bileşiği olarak poliüretan polimerizasyonunda kullanılmıştır.

2. TEORİK KISIM

2.1. Yaprığın Morfolojisi

Yapraklar tipik olarak üç ana dokudan oluşur (Şekil 2.1a): Üst deri (epidermis), mezofil ve iletim doku. Epidermis tek sıralı hücre katmanı şeklinde koruyucu bir dokudur. Kutikula denen ince mumsu bir yapıyla örtülüdür. Kutikula su geçirmediği için su kaybını en aza indirger. Üst deri hücreleri arasında yaprağın atmosferle gaz alışverişini sağlayan stoma adı verilen gözenekler vardır. Oksijen, karbondioksit ve su buharının bitkiye giriş çıkışını sağlar. Her stoma bir çift kilit hücreyle çevrilmiştir. Bunlar bitkideki su basıncına göre stomanın büyüklüğünü ayarlarlar. Yaprığın üst yüzeyinde su kaybını önlemek amacıyla çok daha az gözenek (stoma) bulunur. İletim doku bitki içerisinde madde alışverişinde yer alır. Klorofilce zengin mezofil bölümü ise sık hücre dizileri halinde bulunan palizat dokusunu ve hücreleri arasında geniş boşluklar olan sünger dokusunu kapsar. Palizat doku fotosentezin en yoğun yaşandığı yerdir. Hücre duvarı ise mezofil kısmında hücre zarının dış katmanında bulunur ve lignoselülozik yapılıdır (Şekil 2.1b). Hücreyi dış etkilere karşı korur, cansızdır, esnekliği yok denecek kadar azdır. Hücrenin dayanıklılığını sağlar (Gözükara, 1997).



Şekil 2.1: (a) Yaprığın ve (b) Hücre duvarının yapısı.

Hücre duvarını oluşturan lignoselülozik yapılar başlıca üç polimerden oluşmuştur. Bunlar selüloz, hemiselüloz, lignindir. Bunlara ilaveten nişasta, pektin, proteinler, çeşitli ekstraktlar veya reçineli materyalleride içermektedir. Lignoselülozik kaynakları oluşturan gerek iğne yapraklı ve geniş yapraklı orman ağaçlarının,

gerekse yıllık bitkilerin, lignoselülozik materyallerinin %30-95'iniselüloz, %2-50'sini hemiselüloz ve %9-49'ni lignin içermektedir.

Selülozun bitkilerdeki en önemli görevi hücre duvarı yapısına katılarak dayanıklılık sağlamasıdır. Bitki hücrelerinde ilk olarak birincil hücre duvarı oluşur ve hemen ardından orta lamel meydana gelir. Bu lamelin iki yanında selüloz birikmeye başlar. Hücre yaşlandıkça oluşan lamellerin üzerinde selüloz ve başka maddeler birikmeye devam eder. İkinci bir katman oluşur ve buna ikincil hücre duvarı denir. Hücre yaşlandıkça bu ek katmanların sayısı artabilir (Özyiğit 2002). Bu durumda selüloz oranında artacaktır ve hücre daha dirençli hale gelecektir (Jung 1997). Selüloz molekülünün büyüklüğü (polimerizasyon derecesi), bitki hücre duvarında bulunan ikincil duvarda her molekülde 500'den az glukoz biriminin bulunmasına bağlı olarak değişir. Genellikle selülozun bitki hücre duvarındaki oranı hücre tipine ve evresine göre değişmektedir. Örneğin; birincil duvarın kuru ağırlığının %20-40 selülozdan oluşurken ikincil duvarın %40-60'ı selülozdan oluşmaktadır (Nugzar 1997).

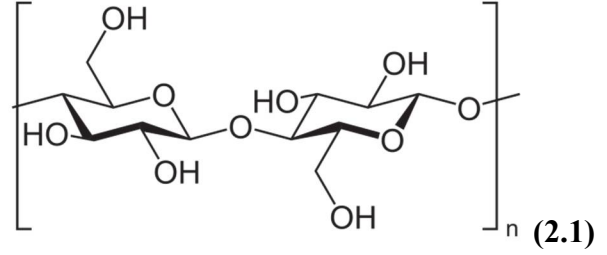
Hücre yaşlandıkça oluşan bir diğer süreç ise bitki hücrelerinin kofullarının dolmasıdır. Bitki hücreleri ile hayvansal hücreleri karşılaştırdığımızda hayvansal hücreler atıkları (dışkı, idrar) dışarı atarken, bitkiler bunları kofullarda biriktirir. Bu hücre ölümüne ve yaprak, meyve ve kabuk gibi kısımların dökülmesine neden olmaktadır. Doğal yaşam döngüsünde, yaprak yaşlanırken sararmalarında meydana geldiği senesens adı verilen bir süreç geçirmektedir. Bu sararmayla yaprağın hücre duvarındaki lignin miktarının da azaldığı belirlenmiştir (Lebo ve diğ., 2001). Bunun yanı sıra protein ve nükleik asitler parçalanmakta ve klorofil kaybı olmaktadır (Öktüren ve Sönmez, 2005). Lignoselülozik bileşenlerde ise büyük oranda değişiklik gözlenmemektedir (Bilgen ve Özyiğit 2006).

2.2. Bitki Hücre Duvarı Bileşenleri

2.2.1. Selüloz

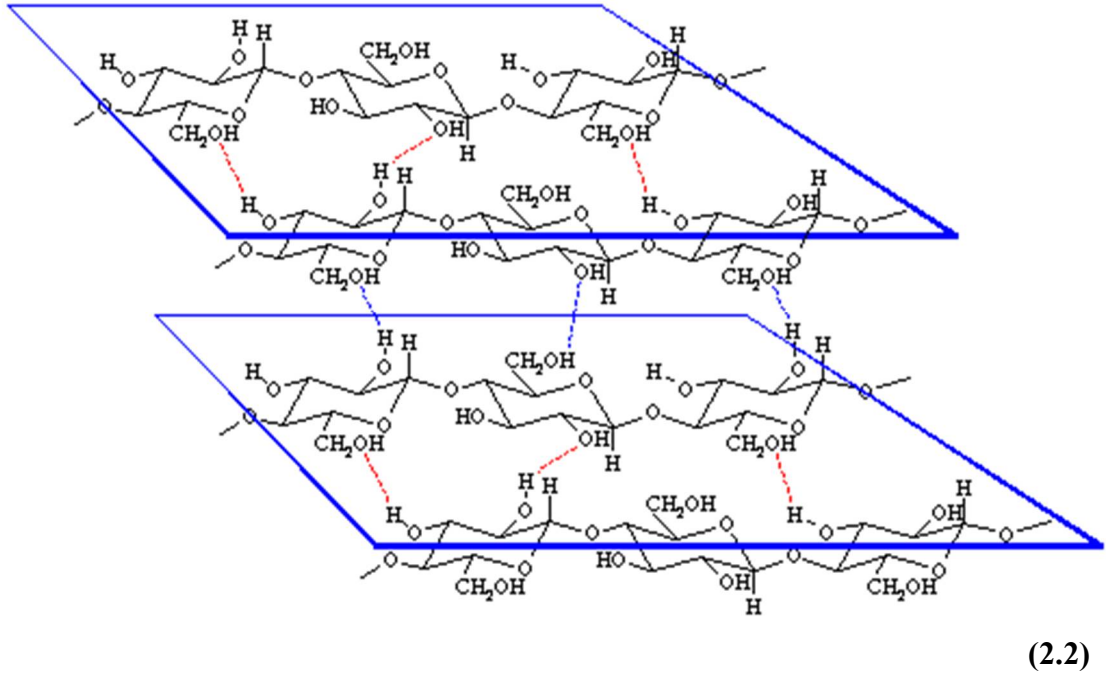
Doğada yaygın olarak bulunan selüloz sert, fibröz ve suda çözülmeyen doğal bir polimerdir. Odunun büyük kısmını oluşturur. Bitkilerde özellikle sap, dal ve bitkinin tüm odunsu kısımlarında bulunur. Pamuk ise neredeyse saf selülozdur. Selüloz molekülü doğrusal ve dallanmamıştır ve 10000-15000 D-glukoz birimi içerir. Glukoz, β konfigürasyonundadır. Selülozun yapısında glukozlar (β 1 $\rightarrow$ 4) glukozidik bağla bağlanmıştır. En kararlı olduğu yapı (2.1)'de gösterilen sandalye

konformasyonudur ve bütün büyük sübstitüyetler ekvatoryel pozisyonunda yer alır (Valenzuela,2006).



Selüloz molekülleri $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülüne sahip anhidroglikoz birimlerinin ucuca eklenmesiyle oluşmuştur. Bu birimlerin sayısına polimerizasyon derecesi denir.

Molekül içindeki hidrojen bağları selüloz yapısının, gücünün ve rijitliğinin anlaşılmasında önemli bir faktördür (2.2) (Köse,2006).



Selülozun en önemli görevi bitkilere sağlamlık, diklik ve destek sağlamaktır. Doğada saf halde bulunmaz. Odunun ağırlıkça %40'ını, ketenin %60-85'ini pamuk liflerinin %85-90'ını selüloz oluşturur (Johansson, 2000). Genellikle selülozun bitki hücre duvarındaki oranı hücre tipine ve evresine göre değişmektedir. Pamuk tohumunun ikincil duvarının %100'ü selülozdur. İkincil hücre duvarı mikrofibrilleri birincil hücre duvarı mikrofibrillerine göre daha yoğundur ve daha çok selüloz kristalleri içerir. Selüloz doğada hemen hemen hiçbir zaman tek başına bulunmaz. Genellikle diğer bitkisel maddelerle beraber bulunur. Bu selülozun doğal ortamda parçalanmasını etkilemektedir.

Selüloz fibrilleri öncelikle hemiselüloz, pektin ve proteinlerin dahil olduğu diğer polimerlerin matriksine gömülmüş haldedir. Selüloz, hücre duvarına turgor basıncına (bitki hücrelerinin saf suya konmasıyla içine su alarak, şişmesi ve hücrenin çeperine basınç yapması) dayanabilecek gerilebilir bir kuvvet verir. Eğer hücre duvarındaki su lignin ile değiştirilirse yüksek bir kuvvet elde edilir (Kurtuluş, 2010). Bu sağlam yapı onu günümüzün en önemli maddelerinden biri haline getirmiştir. Kâğıt, karton, suni ipek, yalıtım maddeleri ve diğer birçok paket ve inşaat malzemeleri gibi ürünler selülozdandır.

Selüloz son derece nem çekici bir maddedir. Oda sıcaklığında suda ve seyreltik asitlerde çözünmez iken derişik asitlerde, hidroliz sonucu çözünmektedir. Selüloz erimez, 180°C ve üzerinde bozunur. Yoğunluğu 1.52-1.59 g/cm³ arasında değişir. Kristalizasyon ısısı 18.7-21.8 kJ/mol'dür (Günel, 2008).

Selüloz bitkiler dışında bakteri ve küflerden de elde edilir. Bitkiler dışında üretilen selüloza bakteriyel selüloz denir. Bakteriyel selülozun ticari olarak üretimini sağlayan tek canlı *Acetobacter xylinum*'dur (Brown, 1886). Gram negatif asetik asit bakterisi ilk kez sirke fermantasyonu sırasında sıvı yüzeyden oluşan jelatinimsi yapıdan izole edilmiştir. Bakteriyel selüloz senteziyle ilgili yapılan çalışmalarda hala *Acetobacter xylinum* model olarak kullanılmaktadır (Klemm ve diğ., 2001). Selüloz üretiminde pahalı besi ortamı bileşiklerinin yerine; beyaz kabak suyu, şeker pancarı atığı veya peynir altı suyu gibi ucuz endüstriyel atıklar da kullanılabileceği belirtilmiş ve bu atıkların kullanıldığı çalışmalar yapılmıştır (Keshki, 2006; Bae ve Shoda, 2005).

Bakteriyel selüloz ise bitki selülozuyla aynı kimyasal yapıdadır ancak; makromoleküler yapısı ve özellikleriyle bitki selülozundan farklıdır. Bakteriyel selüloz genel olarak suda çözünmeyen ancak su tutma kapasitesi yüksek olan esnek, gerilme direnci yüksek, jelatinimsi elastik biyoyumlu bir polimerdir. Ağsı bir yapıya sahip olan polimerin kristrilize özelliği yüksektir. Bu özellikler bitki kökenli selülozda bulunmaz. Ayrıca bakteriyel selülozun yüzeyi bitkisel selülozun yüzey alanına göre 200 kat büyüktür. Bakteriyel selüloz ses dalgalarını hızlı bir şekilde iletebildiği için akustik membran olarak kullanılmaktadır (Vandamme ve diğ., 1998; Jonas ve Ferah, 1998; Holmes 2004).

Bakteriyel selüloz, çok iyi mekanik özelliklere sahip olduğundan birinci kalite kağıt üretiminde kullanılmaktadır. Bakteriyel selüloz içerikli kağıtlar, dolgu ve renk maddesi gibi katkı maddelerini iyi tutabilmeleri yanında aynı zamanda elastik, geçirgen, yırtılmalara-yanmalara dirençli ve iyi derecede suyu emme özelliğine de sahiptirler (Iguchi ve diğ., 1988). Tarihi dokümanların tamirinde kullanılan el yapımı kağıtların iplikçiklerine az miktarda bakteriyel selüloz ilave edilmesiyle yıpranmaya dirençli bir etki elde edilmiştir (Krystynowicz, 1999).

Üretilen bakteriyel selüloz, yanık bölge üzerinde iyileştirici bir özelliğe de sahiptir. Bakteriyel selüloz steril edilebilir, dokuya uyumludur, gözenekli, elastik ve elle tutulması kolaydır, suyu adsorpladığı için belli oranda nem içerir, böylece yaraların daha hızlı iyileşmesini sağlar. Ayrıca yaralı bölgede ikincil enfeksiyonların oluşmasını engeller. Yanan bölgedeki ısıyı adsorplayarak acıyı ve ağrıyı azaltır ve dokuda yaranın yayılmasını engeller (Krystynowicz, 2000). Bakteriyel selüloz, işlenmiş gıdalarda hiçbir yan etkisi olmayan kalorisiz bir katkı maddesi olarak da kullanılır (Sutherland, 1998). Bakteriyel selüloz ayrıca tekstil sanayinde yapay deri ve diğer tekstilürünlerinde adsorplayıcı madde olarak, kozmetik sanayinde ise kremlerin, toniklerin, tırnak cilalarının emilimini kolaylaştırmada da kullanılır (Jonas ve Farah, 1998; Son, 2000).

2.2.2. Selüloz türevleri ve kullanım alanları

Bütün karbonhidratlar gibi selüloz da yapısındaki hidroksil ve asetal gruplarından ve aldehit yapısındaki gruplardan reaksiyona girebilir. En önemli reaksiyonları asit ve alkalilerde bozunma reaksiyonları, oksidasyonu, esterleşmesi ve eterleşmesidir (Günel, 2008). Selüloz, türevlerine dönüşürken hidroksil grupları reaksiyona girer.

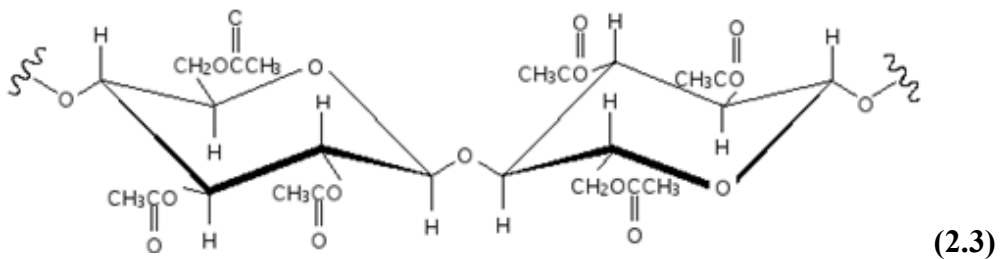
Selülozun kimyasal özellikleri hemen hemen sadece fonksiyonel gruplarca belirlenmektedir. Bu gruplar genellikle selülozun tüm kimyasal reaksiyonlarına katılmaktadır. Selüloz molekülü bünyesinde fonksiyonel gruplar her glukozanhidrit ünitesindeki 3 alkolik hidroksil grubuyla, üniteler arasındaki oksijen köprüleridir. Hidroksil gruplarının biri primer (C6-OH) ikisi sekonder (C2-OH ve C3-OH) karakterlidir. Bu hidroksil gruplarının asiditesi $C6-OH < C3-OH < C2-OH$ şeklinde artar. Bunun yanında C2-OH grubu iyonize olursa bu durumda 3 nolu karbona bağlı -OH grubunun asiditesi düşer ve C6-OH pozisyonunda da asidite artabilir. Genel olarak, 2 nolu karbona bağlı OH grubu daha fazla asitlik gösterdiğinden esterleştirme

reaksiyonları için daha fazla reaktiflik gösterir. 6 nolu karbona bağlı OH grubu ise eterleşme reaksiyonları için önemlidir (Ekman ve diğ., 1986).

Böylelikle inorganik ve organik asitlerle esterleri, bazı alkollerle eterleri, bazılar ile alkolatları ve asitlerle oksidasyon ürünlerini oluştururlar. Bunun yanında halojenürler, aminler ve bazı komplekslerde reaksiyona girerler. Ham selüloz suda ve organik çözücülerde çözünmezken, selüloz türevlerinin bir kısmı suda, bir kısmı da hem organik çözücülerde, hem de suda çözünebilir. Selüloz türevleri çeşitli sertlikte, termoplastik veya termoset özelliklerde olabilir. Selülozun endüstriyel kullanımını arttırmak üzere modifikasyonları gerçekleştirilir. Selüloz türevlerinden üretilecek pek çok son ürünün eldesinde, selülozun saflık dercesi ve yapısı gibi bazı özellikler aranmaktadır (Kordsachia ve diğ., 1999).

Endüstriyel olarak selülozun en önemli türevleri selüloz esterler ve selüloz eterlerdir. Bu türevler için öncelikle alkali selüloz oluşturulması, uygulanması gereken bir başlangıç işlemidir (Akgül, 2001). Yapısı selülozdan oluşan selüloz esterleri, selülozun kimyasal yapısının değiştirilmesi ile elde edilir. Uygulanan kimyasal işlem selülozun esterleştirilmesidir. Her selüloz biriminde üç adet OH grubunun varlığı mono-, di ve tri- ester oluşumunu mümkün kılar. Selülozester oluşumu teorik olarak bütün organik ve inorganik esterler için mümkündür. Bu esterler arasında ticari olarak en önemlisi selüloz nitrat, selüloz ksantat ve selüloz asetatıdır. Selüloz sülfat, fosfat, trikarbonilat ve daha yüksek karbonik asitli bazı esterlerde önem kazanmıştır.

Selüloz asetat organik asit kaynaklı önemli selüloz türevlerindendir **(2.3)**. İlk defa 1865 yılında Schutzenburger adlı bir bilim adamı, selülozu, ağzı kapalı bir tüp içinde asetik anhidrit ile ısıtarak selüloz triasetat elde etmiştir (Schutzenburger, 1865). 1894'te Cross ve Beyan, selülozun asetillendirilmesi işlemini oda sıcaklığında sülfürik asit ve çinko klorür ile gerçekleştirerek, selüloz triasetatı endüstriyel ölçüde elde etmişlerdir. Böylece selüloz zincirinde glikoz birimleri üzerinde bulunan üç hidroksil grubu, asetik asitle esterleşerek yeni bir madde oluşturmuştur.

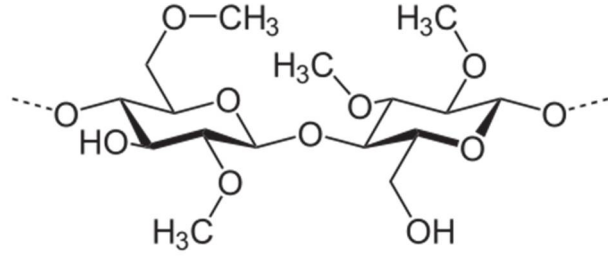


Selüloz triasetat filminin yüzeyi pürüzsüz olup, optiksel özellikleri iyidir. Suyu, yağ, aseton gibi çözücülere ve kıvrılmaya karşı dirençlidir. Selüloz asetatın bilinen en önemli özellikleri mekanik dayanıklılık, yüksek mukavemet, yüksek aşınma direnci, saydamlık, boyanabilme, işlenebilme çeşitliliği, kalıplanabilirliği ve yüksek dielektrik özelliğidir. Selüloz asetat-butirat ve selüloz asetat-propiniyat düşük nem absorpsiyonu, yüksek boyutsal kararlılık, çok üstün atmosfer dayanıklılığından dolayı normal selüloz asetattan daha büyük öneme sahiptirler (Ott, 1954).

Triasetat kaplamalar ve filmler katlanabilir, delinebilir, basınçla şekillenebilir. Tebrik kartları, fotoğraf albümleri, kılıflar yapılabilir. Bobin, izolasyon ve iletken olmayan parçaların yapımında da kullanılabilir. Ancak kloroformda çözünen bu maddenin elyaf haline getirilmesinde başarı sağlanamamış ve sadece metal kumaşların kaplanmasında kullanılmıştır.

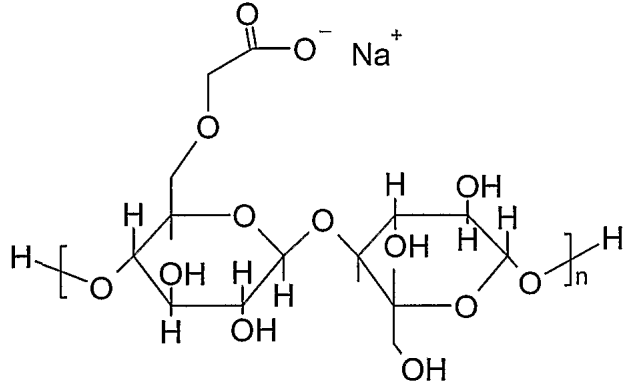
Selüloz asetat tekstil alanının dışında sinema filmleri, çeşitli lak yapıştırıcılar, plastik boru, profil levha gibi çok çeşitli mamüllerin yapılmasında kullanılır. Bu amaçlarla kullanılan selülozların esterleşme değerleri birbirinden farklı olur. Selüloz asetatların kimyasal lif oranında kullanılabilmeleri için asetil selüloz oranının % 53.5-55.5 arasında olması gerekmektedir Vernik, plastik malzemeler, film ve liflerin yapımında kullanılan selüloz asetat, selüloz nitratla karşılaştırıldığında yanma ve tutuşma özelliğinin daha düşük olmasıyla bilinir. Ayrıca selüloz asetattan yapılan film şeritlerin yapısı uzun yıllar tahrip olmadan kalır (Kırcı ve diğ., 2001).

Alkoller yapılarındaki hidroksil grupları üzerinden reaksiyona girerler. Bir alkolün kimyasal olarak yapısının değiştirilmesinde hidroksil gruplarının önemi büyüktür. Bir polialkol olan selüloz içinde durum aynıdır. Alkolik OH grupları kuvvetli asidik çözeltideki inorganik ve organik asitler gibi gruplar veya bileşiklerle yer değiştirebilir nükleofilik katılma yapabilir (Fengel ve diğ., 1989). Selüloz aktif glikozidik hidroksi grubuyladiger bileşikteki hidroksil grupları birleşerek eter formlarını da oluştururlar (Ott, 1954). Selüloz eterleri, selülozu alkali hale çevirdikten sonra alkil veya sülfatlarla reaksiyonundan yapılabilirdiği gibi anorganik asitlerin alkil veya sülfat eterlerinin doğrudan selüloza etkisi ile oluşturulabilir.



(2.4)

Selüloz eterler, non iyonik veya iyonik olabilirler. Endüstriyel olarak oldukça önemli olan non iyonik selüloz eterlerden metil selüloz (2.4), hidroksietilselüloz, hidroksi propil selüloz soğuk suda çözünürken, etil selüloz hem soğuk hemde sıcak suda çözünür. Benzil selüloz ise sadece organik çözücülerde çözünür. İyonik selüloz eterlerden karboksimetilselüloz (2.5) hem soğuk suda hemde sıcak suda çözülenlere örnek olarak gösterilebilir (Jiang ve diğ, 2011).



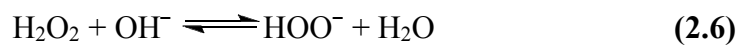
(2.5)

Selüloz eter çözeltilerinin reolojik özellikleri üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Film oluşumu, tutkal dirençleri gibi bir takım özellikleri olduğu gibi selüloz eterlerin reolojik davranışında ticari ürünleri açısından çok önemlidir. Örneğin selüloz eterlerden karboksimetil selüloz, kokusuz toksik olmayan ve biyolojik olarak indirgenilebilen bir yapıya sahiptir ve gıda sanayisinde E466 gıda kodu ile çikolatalı içeceklere, meyveli yoğurtlar gibi süt ürünlerine; dondurulmuş ürünlere; soya sosu, mayonez gibi emülsifiye soslara; spor içeceklerinin yapısına katılmaktadır. Gıda sanayiinin yanında kozmetik sanayisinde, ilaç sanayisinde, temizlik, kimya ve plastik endüstrilerinde de emülsiyon sağlayıcı, stabilizatör ve dağıtıcı olarak veya yardımcı madde olarak, mürekkep ve verniklerde inceltici olarak, duvar kağıtlarında yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır (Heinze, 2005; Balser ve diğ., 1984).

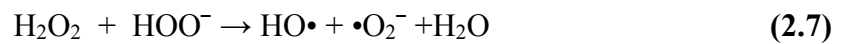
2.2.2.1. Selülozun ekstraksiyonu ve delignifikasyonu

Bitkisel liflerde bulunan vaks gibi safsızlıklar istenmemektedir. Soksilet ile ekstraksiyonla bitkisel liflerden yağlar; dietil eter, toulon, kloroform, karbondioksit, petrolyum eteri gibi organik çözücülerde çözünerek ayrılır. Lignoselülozik bileşiklerden selüloz ve hemiselülozun çıkarılması kritik bir işlemdir. Bunun için iki yapısında iyi bilinmesi gerekmektedir. Lignin varlığı selüloz mikrofibrillerine ulaşmayı zorlaştırır. Bunun için ligninin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla en yaygın kullanılan analitik prosesler Klason delignifikasyonu ve alkali yöntemle delignifikasyondur; endüstriyel prosesler ise Kraft delignifikasyonu ve asit hidroliz delignifikasyonudur (Hubbel ve diğ, 2009).

Hemiselüloz ve selüloz hidrojen köprüleri ile bağlıken, hemiselüloz ve lignin arasında ise kovalent bağlar vardır. Alkali ortamda yapılan lignin ekstraksiyon reaksiyonlarında; hemiselüloz çözünürlüğünü arttırdığı, maddeyi beyazlattığı ve ligninin ayrımını kolaylaştırdığı için H_2O_2 kullanılması tercih edilebilmektedir. Alkali ortam peroksitle aktiflendiğinde hemiselülozun ligninle olan kovalent bağları kırılır, selülozla olan hidrojen köprüleri yıkılır. Böylelikle hemiselüloz çözeltiye alınabilir. PH 11.5 alkali ortamda peroksit varlığı istenen şartları sağlamaktadır (Gould,1984; Sun, 2000; Ünlü, 2009). Oranlar ayarlandığında çözeltinin bazikliği ortamda yeterli hidroperoksit anyonunun (HOO^-) oluşabileceği kadar yüksek olmalıdır (2.6).



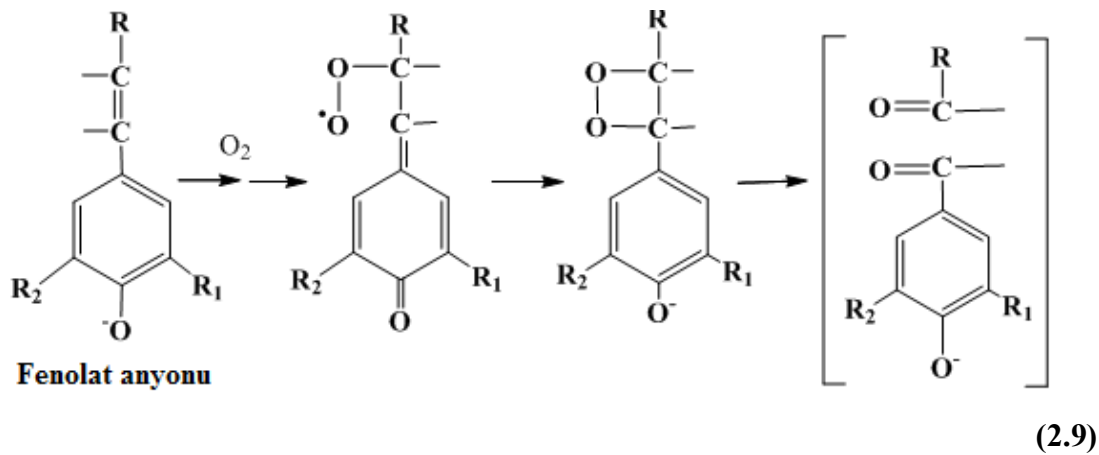
Ph uygun ise, yani yeterli baziklik sağlanmışsa hidroperoksit anyonu, hidroksil radikallerini ($HO\bullet$) ve süperoksit radikallerini ($O_2^{\bullet-}$) oluşturur (2.7).



Süperoksit ve hidroksil radikalleri reaksiyona girer (2.8). Bu da pH'ın artmasına neden olur (Ünlü, 2009).



Önerilen reaksiyon mekanizmasına göre fenolik lignin birimleri önce bazik ortamda fenolat anyonuna, sonra fenolat radikallerine dönüşür (Liitiä, 2002). Daha ileri reaksiyonla fenoksi radikalleri peroksit radikaline dönüşür (2.9).



R₁, R₂=H veya OCH₃
R=H, Alk, Ar veya OAr

Bu radikallerin molekül içi nükleofilik reaksiyonları yapının C_α-C_β bağlarından parçalanarak kolayca okside olup ligninin bölünmesine ve karbonil yapılarının oluşumuna neden olurlar (Hettrich ve diğ., 2006; Petzold ve diğ., 2006; Ren ve diğ., 2007).

2.2.3. Hemiselüloz

Hemiselüloz bitki dokusunun hücre duvarında selülozla birlikte bulunan ve su veya daha sıklıkla alkali ile ekstraksiyonla izole edilebilen polisakkaritler için kullanılır. Farklı şeker ünitelerinin farklı şekillerde birleşmesi ile oluşmuş dallı bir heteropolisakkarittir. Hemiselüloz, 5 C'lu pentoz şekerler (ksiloz, arabinoz gibi) ile 6 C'lu heksoz şekerler (mannoz, glukoz, galaktoz gibi) ve şeker asitlerinden oluşmuş heterojen polimerdir. Selülozun aksine kimyasal bakımdan homojen yapı göstermez. Sert odun hemiselülozu daha çok ksilan içerirken yumuşak odun hemiselülozu daha çok glukomannan içermektedir. Dallanma tekrarı ve kompozisyonu ksilanın kaynağına bağlıdır (Obemba ve diğ., 2006).

Selülozda 7000-15000 glukoz molekülü düz zincir şeklinde birleşmişken hemiselülozda yaklaşık 200 farklı şeker birimi kısa zincirler şeklinde birleşmiştir.

Hemiselülozlar doğada toplam lignoselülozik kütlenin (biyokütlenin) %30-35'ini oluşturmaktadır (Kulkarani, 1999). Ksilanlar en genel hemiselülozlardır ve bitkiler aleminde bulunan en sık rastlanan biyopolimer arasında ikinci sırada yer alır (Çizelge 2.1). Çok yıllık ve tek yıllık bitkilerin biyokütlelerinin %50'sine kadarı hemiselülozdur. Hemiselüloz önemli bir yenilenebilir biyopolimer kaynağıdır (Ebringerová ve diğ., 2005). Hemiselülozun yapısının çeşitli olması onu önemli bir

biyopolimer kılar. Hemiselülozun doğal ve modifiye formları yiyecek ve yiyecek dışı çeşitli alanlarda kullanılabilir.

Çizelge 2.1: Çeşitli kaynakların hemiselüloz bileşeninde bulunan ksilan içerikleri.

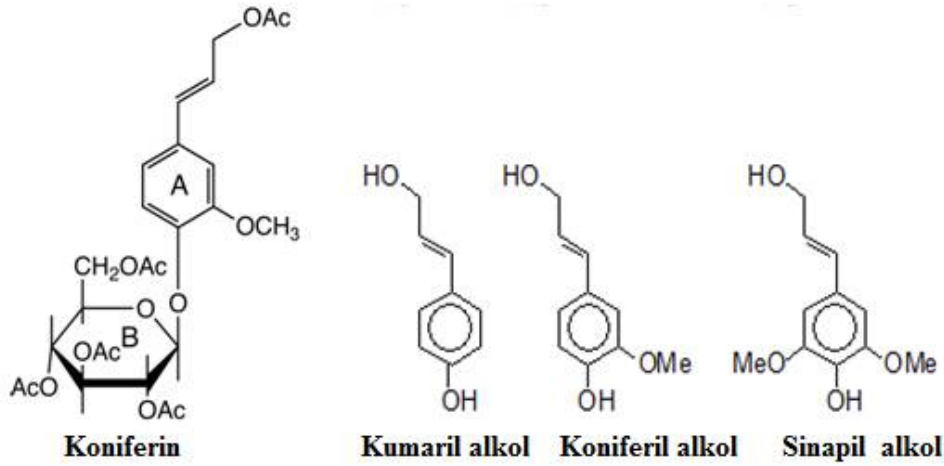
Biyomateryal	Ksiloz	Arabinoz
Huş ağacı	%89	%1
Pirinç kepeği	%46	%44
Buğday	%65	%33
Mısır lifi	%51	%34

Kenaf bitkisindeki hemiselülozda iskelet polimeri olan D-ksilopiranoza yan dallarda D-galaktoz ve L-arabinoz bağlıdır. Bambudaki hemiselülozun D-ksilopiranoz ana iskeletinde yan dalları D-glukouronik asit içeren ksiloz şekerine 2 pozisyonda glikozidik bağla tutunmuş ortalama 8 ksiloz ünitesi β -1,4 bağı ile bağlanmıştır. Yumuşak odun hemiselülozunun ana iskelet polimer şekerleri D-galaktoz, D-glukoz ve D-mannozdur. Galaktoglukomannan (%20) başlıca yumuşak odun hemiselülozudur, β -1,4 bağı ile bağlı, düz veya az dallıdır. Galaktoz içeren dala birlikte glukoz ve mannoz polimer iskeletini oluşturur. Galaktoglukomannan galaktoz içeriği bakımından iki farklı formdadır. Düşük galaktoz formun galaktoz:glukoz:mannoz oranı 0,1:1:4 iken yüksek galaktoz formun oranı 1:1:3'tür (Saha, 2003 ; Ebrigerova, 2005).

2.2.4. Lignin

Ligninin kendisi bir karbonhidrat olmamasına karşın, doğada selüloz ve hemiselüloz ile beraber bulunduğundan karbonhidratlar arasında incelenmesine sıkça rastlanır. Temel yapı taşı fenil propan bileşiği olan sinapil ve koniferil alkollerdir. Lignin bir glikozit olup kolayca glukoz ve aromatik bir alkole ayrıştırılabilmektedir. Bu glikozit koniferin (2.10) olarak adlandırılır. Bu bileşikten elde edilen alkole de buna uygun olarak koniferil alkol denilmiştir.

Ligninin kimyasal yapısını incelediğimizde birbirine yakın üç aromatik bileşikten meydana geldiğini görürüz. Bu maddeler koniferil alkol, sinapil alkol ve p-kumaril alkoldür. Lignin asitlerle hidroliz olmaz. Bu alkoller içinde koniferli alkol esas bileşen olup, kozalaklı ağaçların lignininde %90, yayvan yapraklı ağaçların lignininde %50 oranında koniferil alkol bulunur. Otlar ve tarım ürünleri kumaril alkol içerir. Yaprak döken (sert odun) ağaçların %40'ı sinapil alkol içerir.



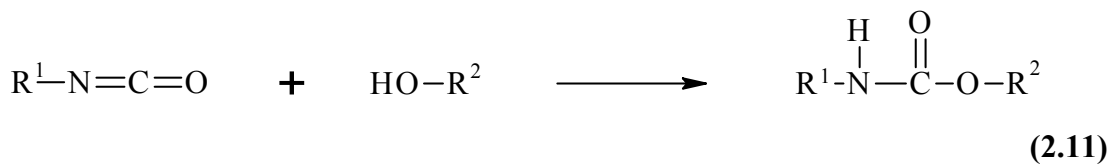
(2.10)

Vejetasyon (bitkinin tohumdan gelişip tekrar tohum verecek hale gelene kadar geçen süre) esnasında polisakkarit hücre membranı ve hücre arsasını da dolgusu olarak depolanır. Genç bitkide selüloz fazla iken bitki yaşlanıp kartlaştığında lignin miktarı artar. Kuru ot ve samanda (%13-17) yüksek oranda ligno-selüloz kompleksi halinde bulunur. Lignin hayvanlar tarafından sindirilemez. Bitkide kök ve gövdenin odunsu yapısını oluşturan madde olarakta bilinir. Lignin, odunun özünde denen su geçirmez bir yapıya sahiptir. Yaşlanmış ölü hücrelerin selüloz çeperleri üzerinde birikerek bitkiyi uygun olmayan çevre şartlarından korur (Martinez, 2001).

Ligninin kimyasal olarak polisakkaritlerle bağlı bulunduğu ortaya çıkmıştır. Bunca çalışmalara rağmen lignin hakkında yeterli bilgi elde edilememiştir. Bunun nedeni elde etme esnasında; özütlemeye aşamasında maddenin doğasının bozulmasıdır. Bu yüzden kimyacılar odun özünü (lignini) doğada bulunduğu biçimiyle elde edememekte, asıl madde yerine türevlerini incelemek zorunda kalmaktadırlar.

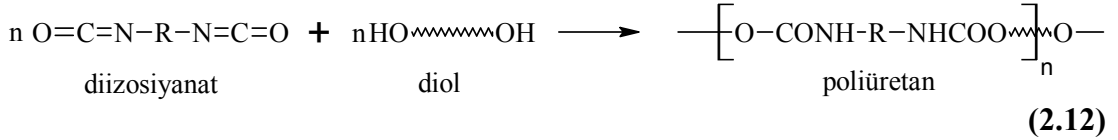
2.3. Poliüretan

İzosiyanat ve hidroksil bileşikleri arasındaki reaksiyon 19. yüzyılda tanımlanmıştır (2.11).

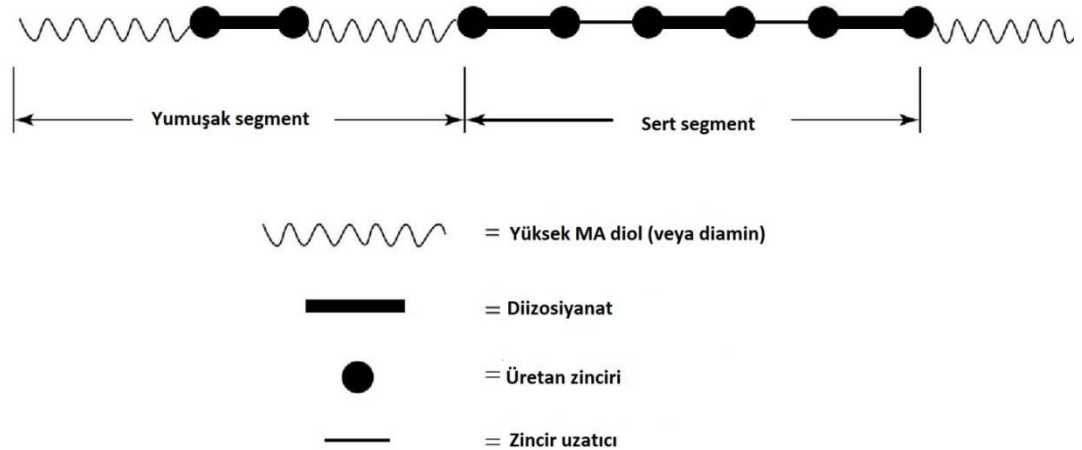


Poliüretanların temel kimya açıklaması Bayer tarafından 1947’de gerçekleştirildi (Bayer, 1947). ABD’de Dupont tarafından 1954 yılında izosiyanatın azçeşitli

reaksiyonları patentlendirildi (James, 1961). Poliüretanlar genel olarak bakıldığında bir diol grubu ile bir diizosiyanat grubunun kondenzasyon polimerizasyonu ile ardarda birleşmesinden oluşurlar. (2.12)'de görüldüğü gibi monomer olarak dioller ve diizosiyanatların kullanıldığı reaksiyonlarda elde edilen ürün lineer yapıdadır (Ebewele, 2000).



Poliüretanlar yumuşak ve sert kısımdan oluşan parçalı bir yapıya sahiptir. Şekil:2.2'de şekli görüldüğü gibi yumuşak kısım poliollerden oluşurken, sert kısım izosiyanat ve zincir uzatıcıdan oluşur (Yılgör, 1999). Yumuşak kısmın camsı geçiş sıcaklığı sert kısma göre daha düşüktür ve yapıya esneklik özelliği kazandırır. Bu iki yapısal bileşenin oranına bağlı olarak son ürünün mekanik özellikleri geniş bir aralıkta değişmektedir (Tsai, 1998).



Şekil 2.2: Poliüretanın yapısı (Rogers ve Long, 2003).

Diizosiyanatların oluşturduğu sert kısımlar ise çapraz bağlanma oluşumunda etkilidir (Mutlu 2008). Sert üretan segmenti ile yumuşak polioller segmenti arasında faz ayrımı mevcuttur. Bu da yapıda sert segment alanlarının yumuşak segment matrisi içinde dağılması sonucunda meydana gelir. Poliüretanın fiziksel ve mekanik özellikleri, büyük ölçüde yumuşak ve sert segmentlerin malzeme içindeki dağılımına bağlıdır. Yumuşak ve sert segmentler arasındaki faz dağılımı değiştirilerek malzemenin mekanik, fiziksel özellikleri ve biyouyumluluğu çeşitlendirilebilir (Lamba, 1998; Kricheldorf ve diğ., 2005).

Üretan tepkimelerinin mekanizması açıklanırken izosiyanat grubundaki karbon atomu üzerine nükleofilin atak yapması ile başladığı kabul edilir. Karbon atomu üzerindeki pozitif yüklemenin biraz artması tepkimeni hızının artması ile sonuçlanacaktır (**2.13**). Aromatik izosiyanatlarla olan üretan tepkimelerinin daha hızlı olması bu varsayıma dayanır.



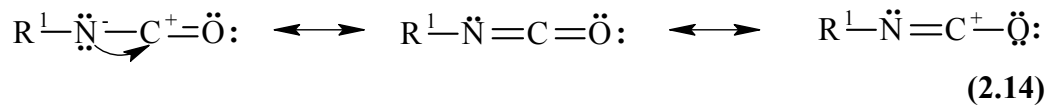
Poliüretanların, sentezlerinde kullanılan bileşiklerin yapıları veya kullanılan zincir uzatıcılarının uzunluğuna bağlı olarak çok farklı özelliklerde hazırlanabilirler. Üretimde kullanılan diizosiyanatın, diolün ve çözücünün tipi reaksiyonun hızını etkiler, bu etkiler ürünün özelliklerini değiştirebilir. Örneğin kullanılan diollerin molekül ağırlıkları ve dolayısı ile zincir uzunluklarındaki değişime bağlı olarak poliüretanın özellikleri de değişir. Poliüretanın ilk uygulamaları poliester poliollerladır ama daha sonra 1957’de polieter polioller tanıtılmıştır. Polieter polioller esnek ve sert köpüklerde; polyester polioller elastomerlerde, esnek köpüklerde ve kaplamalarda kullanılır (Oertel 1994).

Poliüretanların mükemmel mekanik özelliklerine karşı ısı direnci oldukça zayıftır. İstenilen mekanik özellikleri 80-90°C'ye kadar koruyabilmektedir. Termal bozunma ise 250°C'nin üzerinde başlamaktadır. Poliüretanın yapısındaki çapraz bağlanma miktarı arttıkça, malzemenin sıcaklık dayanıklılığı da artmaktadır. Bunun yanında poliüretanların sıcaklık dayanıklılığının artırılması için ana zincire imid gibi heterosiklik grupların ilave edilmesi de mümkündür. Böylece yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı olan imid, poliüretan yapısına daha iyi termal özellikler kazandırmış olur (Sriram ve diğ.2005,Senthilkumar ve diğ., 2005).

2.3.1. Poliüretanın bileşenleri

2.3.1.1. İzosiyanatlar

Charles Adolphe Wurtz 1849 yılında izosiyanatları keşfetti (Segura ve diğ. 2005). İzosiyanatlar, -N=C=O reaktif gruplarını içerirler. Bu reaktif gruplar kendisi gibi birçok grupla reaksiyona girebilir. Alifatik ve aromatik izosiyanatlar PU sentezinde ana bileşen olarak kullanılırlar. Poliüretanın sert segmentinde bulunan aromatik izosiyanat daha sıkı bir polimer zinciri ve dolayısıyla yüksek erime noktasına sahip bir PU oluşumuna sebep olur.İzosiyanatların reaktifliği kimyasal yapısına bağlıdır(Saunders 1962). Aktif hidrojen içeren izosiyanatların yüksek reaktivitesi rezonans formu ile açıklanabilir (2.14).

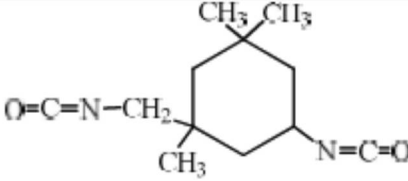
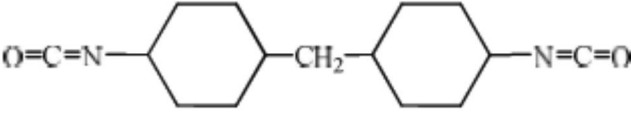
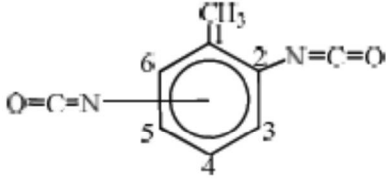
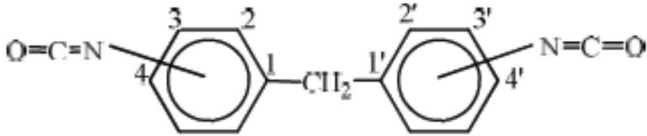
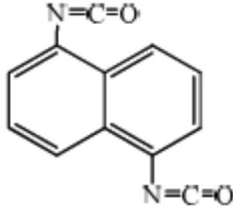


Oksijen atomunun elektron yoğunluğu yüksek, karbon atomununki ise en düşüktür. Bunun sonucunda karbon atomunun bir pozitif yükü, oksijen atomunun negatif, azot atomunun ise ortalama negatif yükü bulunmaktadır. İzosiyanatın aktif hidrojenli bileşiklerle reaksiyonu gerçekte, karbon-azot çift bağına bir katılım reaksiyonudur (Szycher, 1999).

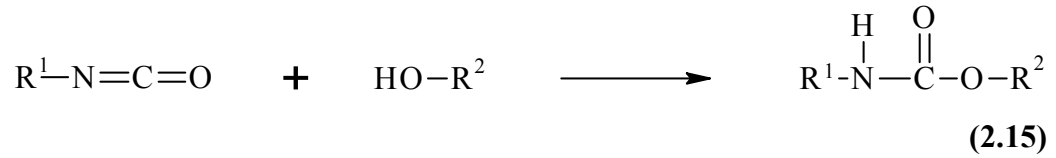
Aktif hidrojen bileşiğinin nükleofilik merkezi (hidroksit grubunun oksijen atomu veya aminlerde ise azot atomu) elektrofilik karbon atomu ile etkileşir ve hidrojen atomuda -NCO grubunun azot atomuna katılır. Elektron çeken gruplar -NCO grubunun reaktivitesini artırır. Elektron veren gruplar ise hidrojeni aktif bileşiklere karşı reaktiviteyi azaltır. Aromatik izosiyanatlar alifatik izosiyanatlara göre daha reaktiftirler.

İzosiyanatların reaktiviteleri kimyasal yapılarına bağlıdır. Genellikle aromatik izosiyanatlar, alifatik izosiyanatlardan daha reaktiftirler (Grand, 1991; Açıklım, 2011). Poliüretan yapımında en çok tercih edilen alifatik ve aromatik izosiyanatlar Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2: Alifatik ve aromatik izosiyanatlar (Grand,1991).

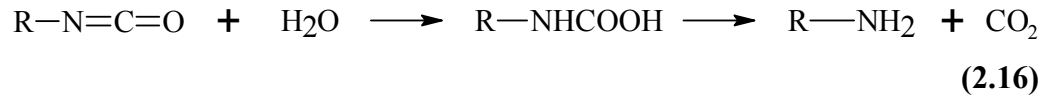
İsim	Yapı
1,6- hekzametilen diizosiyanat	
5 izosiyanat-1 izosiyanatmetil-1,3,3 trimetilsiklohekzen	
4,4- disikloheksametilen diizosiyanat	
Toulen 2,4-diizosiyanat (TDI)	
4,4-metilendifenil diizosiyanat	
Naftalin 1,5-diizosiyanat	

İzosiyanatlar; hidroksil grupları, su, aminler, üre, üretan, karboksilik asit ve aynı zamanda diğer izosiyanatlarla reaksiyona girebilirler (Pappas ve diğ.; 2007). Hidroksil sonlu poliester ve polieterlerin izosiyanatlarla arasındaki reaksiyon karbamat üretilmesi için en önemli reaksiyondur ve bunlar üretan olarak adlandırılır(2.15) (Segura ve diğ.;2005).

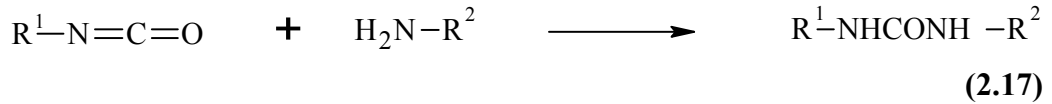


Birincil alifatik alkoller sterik nedenlerden dolayı ikincil ve üçüncül alkollerden daha çok reaktiftirler. Fenol, izosiyanatla alkollerden daha yavaş reaksiyona girer ve elde edilen üretan grupları kolayca orijinal izosiyanat ve fenol vermek üzere bölünür (Segura ve diğ., 2005).

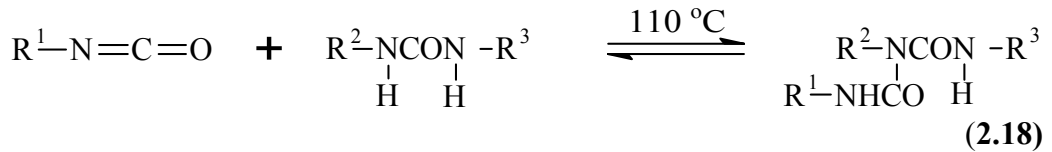
Amin ve karbondioksit veren izosiyanat ve su reaksiyonu oldukça ekzotermiktir. 2.16'de görüldüğü gibi ilk ürün kararsız karbamik asittir. Sonra birincil amin ve karbondioksite bölünür. Ardından amin, üre üretmek için hemen izosiyanatla reaksiyona girer (Clarke 2008, Pappas ve diğ., 2007).



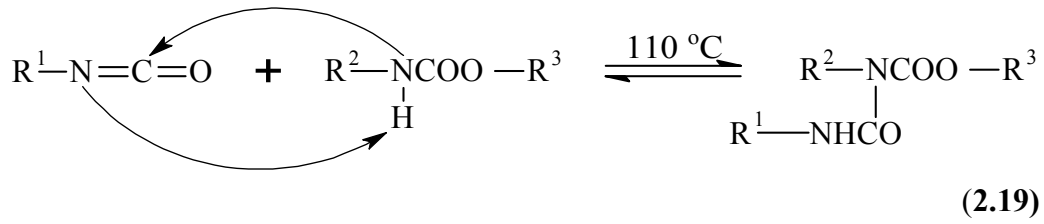
İzosiyanat üre üretmek için birincil ve ikinci aminlerle reaksiyona girer. Birincil aminlerle reaksiyon, ikincil ve aromatik olanlarla olandan daha hızlıdır. Bu dönüşüm ekzotermiktir (2.17) (Randoll ve diğ., 2002).



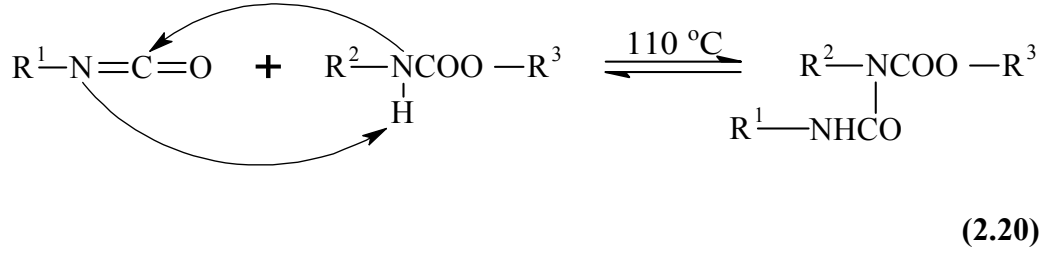
İzosiyanatlar biüre oluşturmak için ekzotermik bir reaksiyonla üre ile reaksiyona girebilirler (2.18).



Bu reaksiyon allophanate reaksiyonlarına göre daha hızlıdır. Allophanete grup üretan üzerinde aktif hidrojen ile izosiyanatın reaksiyonu sonucu meydana gelir (2.19) (Clarke 2008).



Karboksilik asit amidleri oluşturmak üzere izosiyanat ile yavaş reaksiyona girer (2.20).



2.3.1.2. Polioller

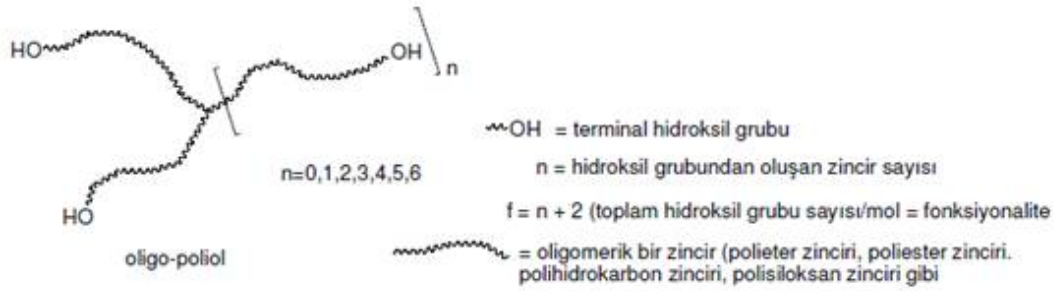
Poliüretan üretiminde kullanılan polioller yapısında en az iki ya da daha fazla hidroksil grubu taşıyan bileşiklerdir. Polioller ana zincire yüksek elastikiyet sağlar, bu yüzden yumuşak segment olarak adlandırılırlar (Saunders ve diğ, 1962). Polioller yapısal farklılıklar bakımından iki grupta incelenebilir. İlk grup propilen glikol, etilen glikol, gliserin gibi düşük molekül ağırlığına sahip poliollerdir. İkinci grup ise molekül ağırlığı 10000 daltona kadar çıkabilen terminal OH grubu içeren oligopoliollerdir.

1990'lardan önce poliester polioller hammadde olarak kullanılırken, 1990 sonrasında daha ucuz olan polieter polioller poliüretan piyasasında öne çıkmıştır. Poliüretan üretiminde kullanılan polieter polioller 250-8000 değişen molekül ağırlığına sahip hidroksi uçlu makromoleküllerdir. Hidroksi fonksiyonaliteleri 2 ile 8 arasındadır (Mutlu, 2011). Yüksek kaliteli köpükler ve elastomerler polieter poliollerle üretilmektedir. Tetrahidrofurandan oluşturulan poli(oksitetrametilen) glikol bu amaçla üretilen ilk polioldür, günümüzde ise esnek poliüretan köpüklerin üretimi için kullanılan polieterlerin çoğu propilen oksit veya etilen oksitten üretilmektedir (Ođian, 2004).

Poliesterler daha düşük molekül ağırlıklıdır, polieterlere göre ısı ve ışığa daha çok dayanırlar. Bu yüzden lak ve kaplama malzemesi olarak kullanılırlar. Bunun dışında sert köpük üretiminde depoliesterler kullanılır. Bu poliesterler tereftalik asit

üretiminden, DMT'nin transesterifikasyonundan veya polietilenterftalatın kalıntılarından elde edilirler.

Poliüretan sentezinde kullanılan oligo polioller ise çok fonksiyonaltelidir (Şekil 2:3) (Lonescu, 2005). Dioller yüksek esnekliğin ve uzamanın gerekli olduğu uygulamalarda tercih edilirken, çok fonksiyonel polioller sert ve rijit poliüretanlarda kullanılırlar. Böyle ürünler çapraz bağlanmıştır ve solvent içinde kolay çözünmezler (Philips ve Parker, 1964).



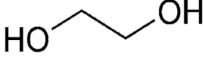
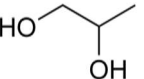
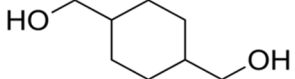
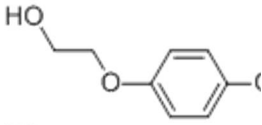
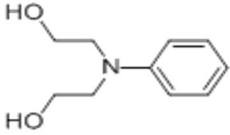
Şekil 2.3: Oligopolyol yapısı.

2.3.1.3. Zincir uzatıcılar

Düşük molekül ağırlıklı reaktif polifonksiyonel yapılar, izosiyanatlar ile birlikte kullanıldıklarında çapraz bağlayıcılar veya zincir uzatıcılar olarak adlandırılırlar. Difonksiyonel yapılar özellikle zincir uzatıcı olarak görev alırken, yüksek fonksiyonel yapılar da çapraz bağlayıcılar olarak işlev görür.

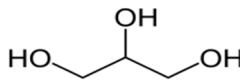
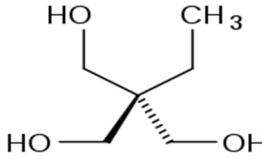
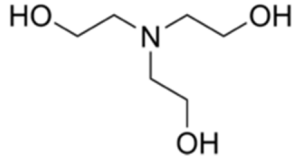
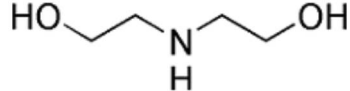
Poliüretan sentezinde zincir uzatıcı olarak düşük molekül ağırlıklı diol ve diaminler kullanılır. Poliüretan zincir uzatıcılar aromatikler ve alifatikler olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Zincir uzatıcı olmaksızın yapılan poliüretan, genelde çok düşük fiziksel özelliklere sahip olmaktadır. Genel olarak alifatik zincir uzatıcıların kullanımı, aromatik zincir uzatıcıların kullanımına göre daha yumuşak malzeme elde edilmesini sağlamaktadır. Ayrıca, zincir uzatıcılar hidrojen bağı yoğunluğunu ve molekül ağırlığını arttırmak için de kullanılmaktadırlar (Oertel, 1994). Ticari olarak kullanılan zincir uzatıcıların bazıları; 1,4-bütandiol, etilen diamin ve etilen glikoldür (Özkaynak, 2004). Bu zincir uzatıcılardan bazıları Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3: Zincir uzatıcılar.

Kimyasal Adı	Kimyasal yapısı	Kimyasal Adı	Kimyasal yapısı
Etilen glikol		Propilen glikol	
1,4-sikloheksandi metanol		Hidrokinon dihidroksietil eter	
Etanolamin		N-feniletanolamin	

Çapraz bağlayıcılar üç veya daha fazla fonksiyonludur. Poliüretan ağlarının dallanma ve çapraz bağlanmalarını arttırmak için kullanılır. Tipik çapraz bağlayıcılar gliserol, trimetenolpropan, amin bileşikleridir (Çizelge 2.4) (Randoll ve diğ. 2002).

Çizelge 2.4: Çapraz bağlayıcılar.

Kimyasal adı	Kimyasal yapısı	Kimyasal adı	Kimyasal yapısı
Gliserol		Trimethanol propan	
Trietanol amin		Dietanolamin	

2.3.1.4. Katalizörler

Katalizörler reaktanların aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyonun hızını kontrol eder ve değişmeden reaksiyondan çıkar (Szycher, 1999). Poliüretan üretiminde katalizörler reaksiyonun hızını arttırmanın yanında zincir büyümesine, çapraz bağların oluşmasına ve sonuç ürünün özelliklerinede etki eder. Üretan reaksiyonlarında genellikle kullanılan tersiyer amin katalizörleri; trietilendiamin, tetrametilbütandiamin, dimetiletanolamin, trietilamindir. Bunların dışında diazobissiklooktan (DABCO), N-alkilmorpholin, dibütilkalay dilaurat (DBTL), kalayoktoat kullanılabilir. Kalay katalizörleri amin katalizörlerine göre daha güçlüdür. Genellikle iki katalizörün karışımı kullanılmaktadır. Çünkü organik metal

tuzlar reaksiyonun jelimsi hale gelmesini sağlarken, aminler reaksiyonda şişirme işinide yardımcı olmaktadır.

2.3.2. Poliüretanların kullanım alanları

Poliüretanlar uygun fiziksel, mekanik özellikler ve iyi biyouyumlulukları sebebiyle çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler (Yeganah ve Talemi 2006).

Poliüretanlar otomotiv sektöründen tıba kadar çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Mobilya, kaplama, yapıştırıcı, yapı malzemesi, fiber, boya, elastomer, çeşitli tıbbi cihaz üretiminde kullanılmaktadır. (Gültekin, 2006).

Suda şişebilen ve çözünmeyen polimerik malzemeler biyomedikal uygulamalarda artan ilgiyle karşı karşıyadır. Doğal yumuşak dokulara benzerlikleri hidrojel doku mühendisliğinde yapı iskeletleri/matris açısından cazip kılmaktadır. Poliüretanlar, reaktantların uygun seçimi ile hidrofilik yapılar haline getirilebilirler. Bu genellikle polietilen oksit gibi hidrofilik yumuşak yapıların ilave edilmesi ile olur (Petrini ve diğ, 2003). Bunlar suda çözünen moleküllerden elde edilen, genellikle kovalent bağlı, 3 boyutlu, çözünmeyen, ağ yapılarıdır. Zincirler arasındaki boşluklar çözeltilerin difüzyonuna elverişlidir ve bu boşluklar çapraz bağlanmış moleküllerin derecesi ile kontrol edilebilmektedir. Poliüretanlar genellikle kan, vücut sıvısı ve dokulara karşı çok iyi biyouyumluluk göstermektedir. Bu nedenle polimerik hidrojel, tıbbi malzeme olarak kullanılmaktadır. Acıyı ferahlatma, sızıntıları absorplama, mikroorganizmalara karşı koruma, iyi geçirgenlik gibi özelliklerinden dolayı bandajlarda, yanık yara kaplamalarında kullanılmak için önerilmektedir (Roger ve diğ, 2003).

Farklı türdeki poliüretanlar farklı biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır. İki segmentten oluşan poliüretanlar biyolojik ortamda kararlılıklarını korumalarından ve yüksek dayanıklılık ve mukavemet gösterdiklerinden yaygın olarak damar ve deri nakillerinde, kan filtrelerinde, yapay kalp, kalp kapakçığı ve kateter uygulamalarında kullanılmaktadır. Sahip oldukları mekanik özellikler ve kan pıhtılaştırma etkisi göstermemelerinden dolayı en önemli uygulama alanları kardiyovasküler (kalp-damar) uygulamalardır (Özdemir, 2001). Poliüretanların biyouyumlu çeşitli özellikleri nedeniyle kan torbaları, kan oksijenleme boruları, diş dolguları, meme protezleri, kalp pili kaplamaları, hemodiyaliz boruları, deripansumanı için örtüler,

ameliyat örtüleri, dikiş iplikleri, sentetik safra borusu, yapay karın duvarı, yapay kıkırdak, kemik yedek malzemesi gibi alanlarda kullanılır (Akkaş, 2011).

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Yaprak	:İstanbul Teknik Üniversitesi Ayazağa kampüsünden toplanan sonbahar yaprakları
Toulen	:Merk.Damıtılarak saflaştırılıp kullanıldı
İzopropil alkol	:Tekkim.Damıtılarak saflaştırılıp kullanıldı
Benzoil peroksit	:Merck
Sodyum hidroksit	:Merck, 2N çözelti hazırlandı.
Aseton	:Merck ve Tekkim. Damıtılarak saflaştırılıp kullanıldı
Hekzametilen diizosiyanat	:Merck
Trietilamin	:Merck
N-metil 2 prolidon	:Fluka
Etanol	:Alkomed, Damıtılarak saflaştırılıp kullanıldı
Metanol	:Merck
Hidroklorik asit	:Merck
Trietanolamin	:Merck
Dibütil kalaydilaurat	:Goldschmidt
Dibutilamin	:Merck
Bromfenol mavisi	:Merck
Kloroform	: Zag
Trifluoroasetik asit	: Aldrich

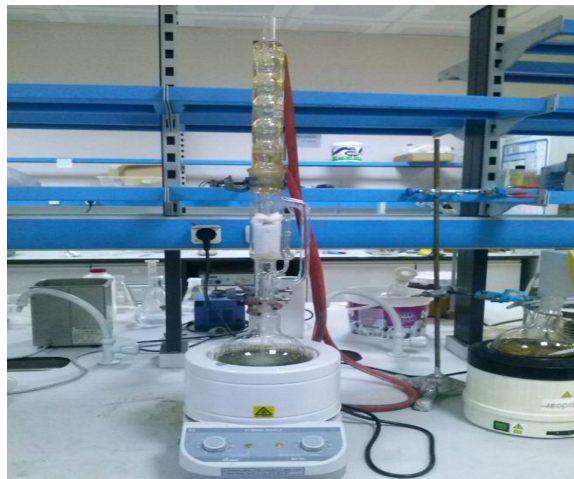
3.2. Kullanılan Cihazlar

FT-IR Spektrometresi	: FTIR spektrumları Thermo-Nicolet Perkin Elmer cihazıyla %1'lik KBr diskleri halinde hazırlanmış, sayısı cm^{-1} cinsinden verilmiştir.
NMR Spektroskopisi	: ^1H -NMR spektrumları, Varian UNITY INOVA 500MHz NMR spektrometresi
pH metre	: Thermo scientific
Santrifüj	: Centurion Scientific Ltd. Santrifüjü
Vakum Etüvü	: Shel-Lab vakum etüvü
Manyetik Karıştırıcı	: Heidolph MR 3001 K
Taramalı Elektron Mikroskobu	: (SEM) Tübitak MAM bünyesindeki JEOL6510-LV JSM cihazıyla alınmıştır.

3.3. Yapraktan Selüloz Eldesi

3.3.1. Yaprğa uygulanan ön işlemler

Kampüs çevresinden toplanan yapraklar 35 mesh'e kadar öğütülerek veya öğütülmeden soksilet cihazının ekstraktör kısmına yerleştirildi (Şekil 3.1). Toulén:etanol veya toulén:metanol ile 6 saat ekstrakte edildi. İşlem sonunda alınan yapraklar etüvde kurutularak tartıldı.



Şekil 3.1: Soksilet ekstraksiyonu.

3.3.2. Selülozun yapraktan alkali peroksit ile ekstraksiyonu

5 gr yaprak Şekil 3.2’de görüldüğü gibi 50 ml su ile NaOH ile H₂O₂ varlığında çeşitli sürelerde oda sıcaklığında karıştırıldı (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Yaprığın NaOH ve H₂O₂ ile reaksiyonu.

Oda sıcaklığında karışan çözelti 2500 rpm’de 15 dakika santrifüj edildi. Santrifüj sonrası elde edilen katı kısım su ile 4-6 kez yıkandı ve sonrasında etüvde kurutuldu. Desikatörde saklandı.

Santrifüjden elde edilen filtrata ise pH5.5’te 3 hacim IPA eklendikten sonra tekrar 2500’de 10 dakika santrifüj edildi. Çökelek kısmı etüvde kurutuldu. Filtrat ise pH’ı 1,5’e getirilerek damıtıldı ve lignin ölçüldü.

3.4. Poliüretan Sentezi

Isısı 60°C’de sabitlenmiş üç boyunlu balona belli hacimlerde selüloz, aseton ve N-metil prolidon (NMP) konularak azot ortamında 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çeşitli hacimlerde heksametilendiizosiyanat (HDI) ve katalizör (DBTL veya TEA) ilave edildikten sonra reaksiyon 1-2 saat sürdürüldü. İstenilen sürenin sonunda trietanolamin ilave edilerek reaksiyona devam ettirildi. 3 saat sonra damlatma hunisindeki 15 ml su, 20 dakikada eklendi ve reaksiyon sonlandırıldı (Şekil 3.3). Sentezlenen ürün polipropilen kaba aktarılıp bir gün boyunca oda sıcaklığında bekletildi. Daha sonra vakum etüvünde sabit tartıma gelene kadar kurumaya bırakıldı.



Şekil 3.3: Poliüretan sentezi.

3.5. Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri

3.5.1. Molekül ağırlığı tayini

Selülozun molekül ağırlığının bulunması için; selüloz, 0,5 N bakır etilen diamin hidroksit çözeltisine eklendi, daha sonra bu çözeltinin viskozitesi ölçüldü (ASTM, 2014). Viskozite ölçümünde 25°C'ye sabitlenmiş termostatik su banyosunun içinde Ubbelohde viskozimetresiyle ölçümler alındı. 0,5 N bakır etilen diamin çözeltisinin akış hızı belirlendi ve viskozite sabiti C bulundu.

Çözeltilerin akış süreleri ortalamasının (t), çözücünün akış süreleri ortalamasına (t₀) oranıyla relatif viskozite (η_r) hesaplandı (3.1). Relatif viskoziteden 1 çıkartılarak spesifik viskoziteye (η_{sp}) geçildi (3.2). Solomons-Ciuta eşitliği ile intristik viskozite ([η]) bulundu (3.3). İntristik viskoziteden de Mark-Houwink denklemi kullanılarak molekül hesabı yapıldı (3.4).

$$\eta_r = t/t_0 \quad (3.1)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (3.2)$$

$$[\eta] = \sqrt{2} \cdot (\eta_{sp} - \ln \eta_r) / C \quad (3.3)$$

$$[\eta] = 1,278 \times 10^{-4} \cdot M_v^{1,19} \quad (3.4)$$

3.5.2. Kappa metoduyla lignin tayini

Erlen içerisinde 50 ml KMnO_4 , 25 ml saf su, 25 ml H_2SO_4 çözeltisi hazırlandı. Daha sonra bir balonjoje içerisine 300 ml saf su konuldu. Bunun üzerine öğüttüğümüz yapraklardan 0.25 g ya da 0.5 g eklendi. Bu balonjoje içerisine daha önce hazırladığımız çözelti ilave edildi. Balonjoje 500 ml ye saf su ile tamamlandı. 10 dakika beklendi ve üzerine 10 ml potasyum iyodür eklendi böylece metalik iyot elde edildi. Daha sonra 0.2 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisiyle titre edildi ve renk hafifçe açılınca nişasta eklendi. Renk berrak hale gelince harcanan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ miktarı not edildi. Bulunan değerler Tappi metodunda verilen formüllere yerleştirilerek sonuçlandırıldı (Tappi,1993).

$$p = \frac{(b - a)}{0,1}$$

$$\log K = \log \frac{P}{W} + 0,00093(p - 50) \quad (3.5)$$

K=Kappa sayısı

W=Nemsiz numune ağırlığı,g

p=Tüketilen 0,1 N permanganat çözeltisi, mL

b=Tiyosülfatın kör çözeltide harcanan miktarı, mL

a=Harcanan tiyosülfat miktarı, mL

N=Tiyosülfatın normalitesi

3.5.3. Hidroksil tayini

Hidroksil tayini için hacimce 1:3'lük asetik anhidrit:pidin çözeltisi hazırlandı. Beklenen hidroksil sayısının 1-100 arasında olmasından dolayı 2.0gr numune tartıldı ve 5 ml çözelti ilave edildi. 110°C sıcaklıkta 1 saat tutuldu. Daha sonra oda sıcaklığında soğutuldu ve 2 ml distile su ilave edildi. 110°C 10 dakika daha bekletildi. Tekrar oda sıcaklığında soğutuldu. 10 ml etilalkol ilave edildi. Fenolftalein indikatörlüğünde NaOH'a karşı titrasyon yapıldı. Formülde yerine yerleştirilip hidroksisayısı hesaplandı (3.6).

$$HD = \frac{56,1 \times N \times (V1 - V0)}{W} \quad (3.6)$$

W: Tartılan numune

V1: Numune için harcanan NaOH miktarı, mL

V0: Blank çözelti için harcanan NaOH miktarı, mL

N:NaOH normalitesi

3.5.4. Poliölün eşdeğergram hesaplaması

Eşdeğer gram ağırlığı bileşiğin 1 mol hidrojeniyle birleşen veya onun yerine geçebilen miktarı ifade eder. Bir oligopoliölün eşdeğer gramı aşağıda 3.7’de verilen formülüzzerinden hesaplanır (Lonesco, 2005).

$$EW = \frac{M}{f} = \frac{\frac{f \cdot 561000}{OH\#}}{f} \quad EW = \frac{56100}{OH\#} \quad (3.7)$$

EW= Eşdeğer gram

OH#= Hidroksi sayısı

M= Molekül ağırlığı

f= Fonksiyonolite

3.5.5. NCO miktar tayini

0,1gr prepolimer 250mL’lik erlende 25mL toulen ile magnetik karıştırıcıda karıştırılır. Sonrasında 25 ml 0,1N dibutilamin toulen çözeltisine ilave edir ve 15 dakika karıştırılır. 100mL izopropil alkol ve 4-6 damla bromofenol mavisi ilave edilir. Son olarak 0,1 N HCl ile sarı renk olana kadar titre edilir. Bulunan değerler (3.8)’de formüle yerleştirildi (ASTM D2572).

$$\%NCO = \frac{(B - V) \times N \times 0,042}{W} \times 100 \quad (3.8)$$

B= Kör çözeltide harcanan HCl miktarı, mL

V= Harcanan HCl miktarı, mL

W= Alınan numune miktarı, gr

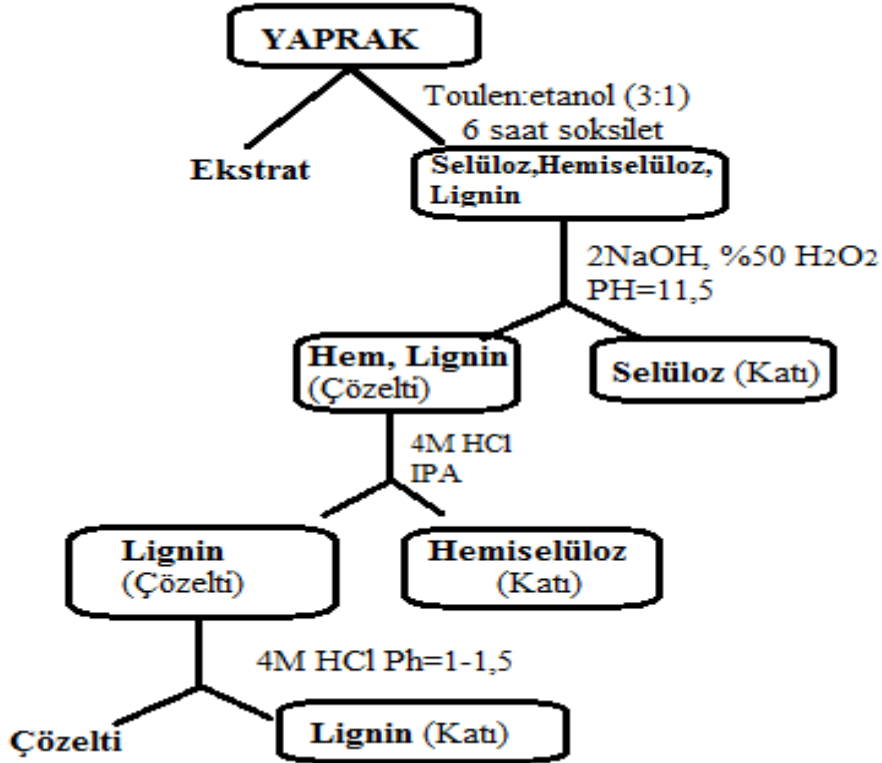
N= HCl normalitesi

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Selüloz Eldesi ve Karakterizasyonu

İstanbul Teknik Üniversitesi Maslak kampüsünde ağaçlardan dökülen sonbahar yaprakları toplandı. Yapraklarda bulunan lignoselülozik kısımların çözünen proteinler, yağlar, vakslar gibi çeşitli safsızlıklardan uzaklaştırılması için (dewaxing) soksilet ekstratöründe 6 saat ekstrakte edildi. Soksilet aşamasında metanol:toulen ve etanol:toulen olmak üzere iki çeşit solvent kullanıldı. Etanol:toulen ile soksilet yapılan denemelerde %20 kadar çözünen safsızlıklar elde edilirken metanol:toulen karışımında %15 elde edildi. Safılaştırma işlemleri etanol:toulen üzerinden yapıldı.

Safsızlıklarından kurtarılan yapraklar kurutulduktan ve 35 mesh'e kadar öğütüldükten sonra, oda sıcaklığında lignoselülozik bileşenleri birbirinden ayrıldı (Şekil 4. 1).



Şekil 4.1: Yaprığın bileşenlerine ayrılması.

Bileşenlerin ayrılması ve selülozun saf olarak elde edilmesi için NaOH ve H₂O₂ kullanılarak alkali delignifikasyon yapıldı. Selüloz veriminin arttırılması için baz/peroksit oranı ve zaman değiştirildi. Sıcaklık, çalışma grubumuz ve literatür çalışmalarından farklı olarak oda sıcaklığında tutuldu. Reaksiyonlara ait kayda değer veriler Çizelge 4.1’de görülmektedir.

Çizelge 4.1: Etanol: Toulén (3:1) karışımı ile oda sıcaklığında yapılan yapraktan selülozun ekstraksiyon koşulları ve neticeleri

Kod	H ₂ O ₂ /yaprak mmol/g	NaOH/H ₂ O ₂ mol/mol	NaOH/Yaprak mmol/g	Zaman Saat	Selüloz %
A6	7,50	0,77	5,80	24	65,2
A7	7,50	0,77	5,80	72	61,8
A10	7,50	0,77	5,80	168	50,7
A12	7,50	0,80	6,00	16	62,3
A13	7,50	0,80	6,00	8	58,0
A15*	7,50	0,80	6,00	1	56,9
A16	7,50	1,01	7,60	16	49,9
A18	7,50	1,01	7,60	20	52,8

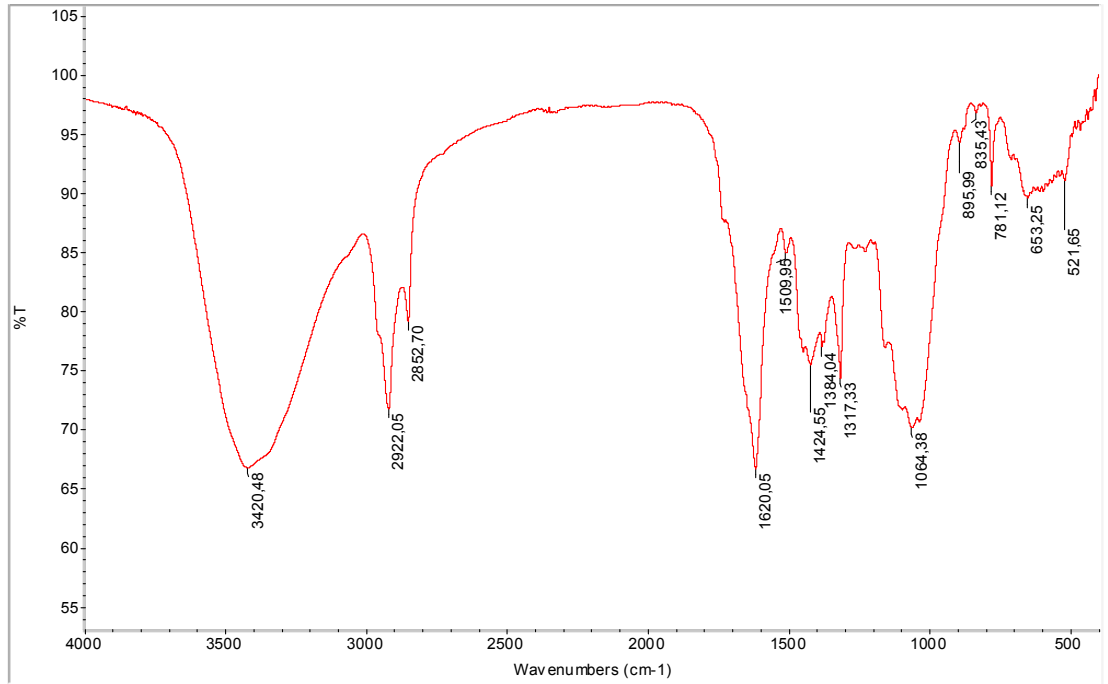
*45 °C’de yapıldı.

Oda sıcaklığında zaman faktörünü incelemek için aynı oranda H₂O₂ ve baz kullanılarak yapılan denemelerde zamanın uzadıkça verimin düştüğü gözlemlendi (A6, A7 ve A10). Sürenin uzamasıyla peroksit selülozu parçalamakta; selülozda, lignin ve hemiselülozla beraber çözeltiye geçmektedir. Koşullar karşılaştırıldığında 24 saatlik sürenin oda sıcaklığında yeterli olduğu gözlemlendi. Sıcaklığın süredeki değişimini izlemek için 45°C’de yapılan çalışmada 1 saatte elde edilen verimin oda sıcaklığında 8 saatte elde edilen verime yakın olduğu gözlemlendi (A12 ve A15). Zaman faktörü sabit tutulup baz oranını arttırdığımızda ise bazın selülozu dekompoze ettiğini ve verimi düşürdüğü izlendi (A12 ve A16).

Yapılan denemeler sonucunda oda sıcaklığında selüloz sentezinde zamanın uzamasının selülozu parçaladığı ve ideal sürenin 24 saat olduğu ve baz miktarının kullanılanın üzerine çıkarılmasının verimi negatif etkilediği baz/peroksit oranının 0,8-1,0 arasında sabit tutulması gerektiği gözlemlendi.

Bütün ölçümlerin %1’lik KBr pelletleri hazırlanarak FTIR spektrumları alındı. Selüloz örneklerinin spektrumları incelendiğinden birbirlerine çok yakın bandlar verdikleri gözlemlendi. Şekil 4.2’de yaprağa ait A8 selülozun FTIR spektrumu gösterilmektedir. 3420 cm⁻¹ civarındaki geniş band molekülü ve moleküller arası hidrojen bağlı OH gerilme titreşim bandıdır ve selüloz molekülünde çokça olan –OH

gruplarını göstermektedir. 2922 cm^{-1} 'deki ve 2852 cm^{-1} 'deki bandlar C-H asimetrik ve simetrik gerilme bandıdır. 1620 cm^{-1} 'deki karakteristik band absorbe olmuş sudan kaynaklıdır. 1509 cm^{-1} 'deki band çift bağlardan kaynaklıdır ve selülozdaki lignin kalıntısını gösterir (Darkecheva, 2008; Kangal, 2011). 1425 cm^{-1} 'de C-C-C eğilme bandıdır ve 1384 cm^{-1} deki band C-H eğilme titreşim bandıdır (Haleem, 2014). 1064 cm^{-1} 'de belirgin band C-O-H bandıdır (Sun ve diğ, 1999). β -glukozidik bağlarının karakteristik bandı 895 cm^{-1} 'de gözükmemektedir (Xiao, 2001; Atıcı 2009). 600 cm^{-1} civarındaki ve daha düşük bandlar ise glikopiranoz iskeletindeki C-C-C, C-O, C-C-O halka deformasyon titreşimleridir (Almlöf, 2002).



Şekil 4.2: A8 Selülozunun FTIR spektrumu.

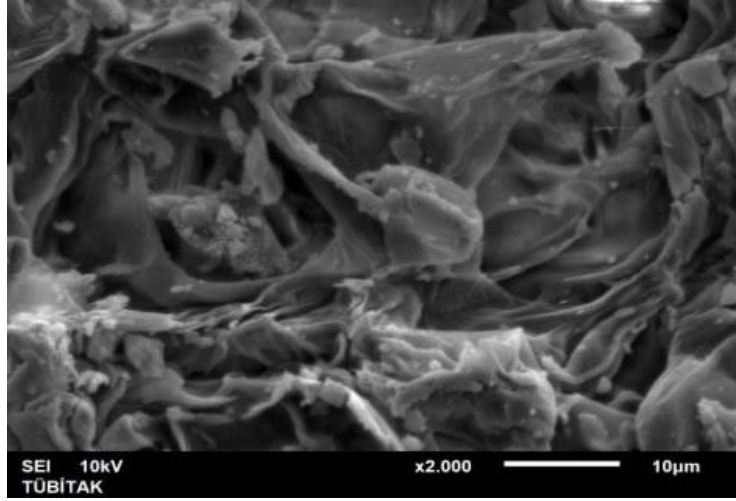
Elde edilen bütün selüloz numunelerinin FTIR incelemelerinde benzer spektrumlar vermesine dayanarak, tüm numuneler karıştırılarak selüloz şarj karışımı elde edildi. Yapılan FTIR incelemelerinde elde edilen tüm selülozlarda azda olsa lignin kalıntılarının olduğu anlaşılmaktadır.

Lignin miktarını analitik olarak bulmak için kappa metoduyla lignin tayini yapıldı. İçinde selüloz bulunan kappa çözeltisi hazırlandı ve tiyosülfatla titrasyon yapıldı. Harcanan tiyosülfat miktarı üzerinden gerekli hesaplamalar yapıldı ve selüloz örneklerinde %6-8 aralığında lignin olduğu görüldü. Şarj selülozun Kappa tayini yapıldığında ise %7,3'ünün lignin olduğu hesaplandı.

Selülozşarj karışımının molekül ağırlığını hesaplamak için intristik viskozite bulundu. İntristik viskoziteden yola çıkılarak ASTM D1795-13'e dayanarak yapılan hesaplamalarla molekülün polimerizasyon sayısı (Dp) 11200 bulundu.

Hidroksi tayini sonucunda şarj selülozun %OH'ı 33,69 eşdeğergramı (Eq) ise 50,45 olarak hesaplandı.

Yapraktan elde edilen selüloz şarj karışımının taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleri alınarak yapısal ve morfolojik özellikleri incelendi. Elde edilen selülozun SEM görüntüsü Şekil 4.3'de verilmektedir.. SEM görüntülerinden görüldüğü üzere selüloz mikrofibrillerden oluşan bir yapıya sahiptir. Standart selülozun SEM görüntüsü (Haensel ve diğ, 2009) ile selüloz şarj karışımıyla uyumlu olduğu gözlemlendi.



Şekil 4.3: Selülozun SEM görüntüsü.

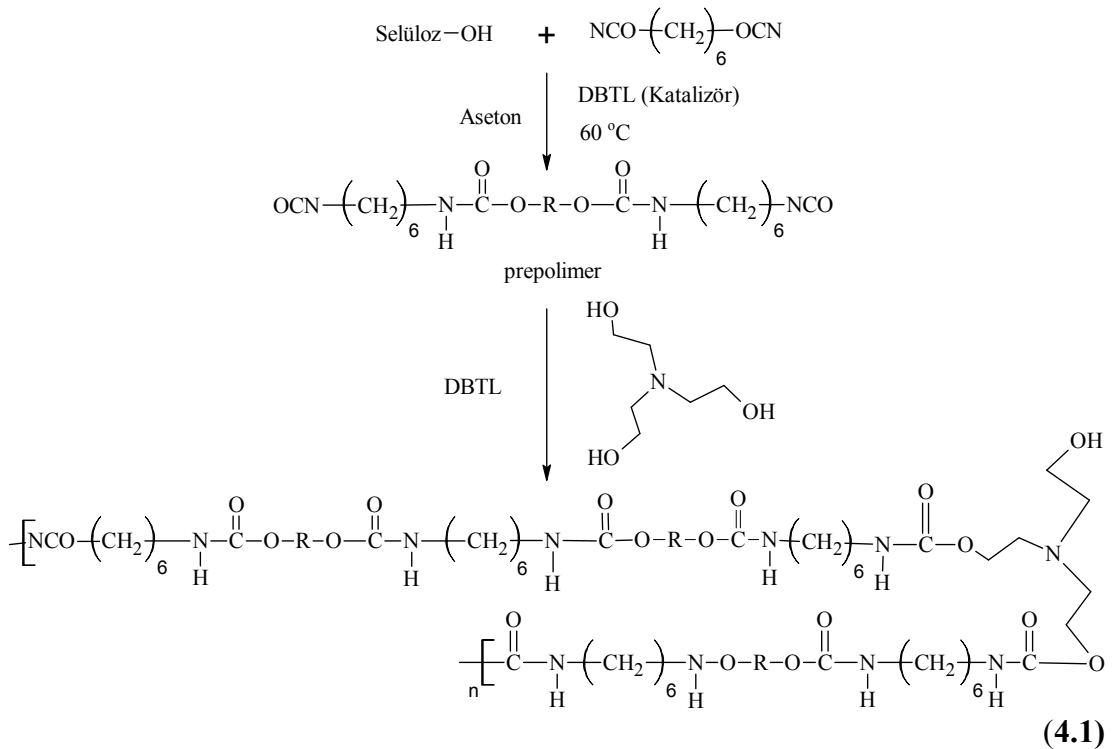
Sonuç olarak literatürde yapılan benzer alkali delignifikasyon yöntemlerinden farklı olarak oda sıcaklığında selüloz elde edildi. Elde edilen selüloz numunelerinin FTIR spektrumları incelenerek içerisinde lignin bulunduğuna gözlemlendi. Aynı yöntemle yüksek sıcaklıkta yapılan diğer çalışmalarda lignin miktarı %16 civarında bulunurken, oda sıcaklığında yapılan çalışmada lignin miktarının daha düşük olduğu belirlendi. Aynı zamanda elde edilen selülozun molekül ağırlığında da 10 kat düşme olduğu gözlemlendi. Daha düşük sıcaklıkta molekül ağırlığının düşmesinin nedeni ise sürenin 24 saate kadar uzatılması olarak yorumlandı.

4.2. Atık Yaprak Selülozundan Poliüretan Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu bölümde, selüloz üzerindeki fonksiyonel hidroksil gruplarının heksametilen diizosiyanat (HDI) ile kondenzasyon polimerizasyonu ile polimerleşmesi amaçlanmıştır. Poliüretan polimerlerinin ikili kolloid sistemleri olan su bazlı poliüretan dispersiyonları (WPU), çok az yardımcı çözücü içermeleri ya da hiç yardımcı çözücü içermemelerinden dolayı tercih edildi. Su bazlı poliüretan dispersiyonu, emülgatör katarak veya katmayarak su içinde kararlı olan, üretan ve üre grupları içeren reaktif ya da reaktif olmayan polimerler olarak tarif edilebilir.

Sulu dispersiyonun bir teknik avantajı, mükemmel performansa sahip filmler oluşturmak için yeterince yüksek bir molekül ağırlığına sahip katı madde içeriği, sadece fiziksel kurutma işlemi ile elde edilebilir. Bu film oluşumu oda sıcaklığında suyun buharlaştırılmasıyla yapılabilir.

Poliüretan sentezi iki adımda yapıldı.. Poliöl (selüloz) ve izosiyanat ile reaksiyona sokularak prepolimer elde edildi (4.1). Daha sonra oluşan prepolimer çapraz bağlayıcı trietanolamin ile reaksiyona sokuldu.



Selüloz miktarı, HDI, katalizör değişimi, zincir uzatıcı miktarı ve süre gibi parametrelerin polimerleşme verimi üzerine etkileri Çizelge 4.2’de görülmektedir. Poliüretan sentezinde kullanılan poliöl (selüloz) şarj karışımının OH tayini yapıldı.

Eşdeğer gramı hesaplandı. Bu hesaplamalara göre selüloz miktarı HDI'ya oranla fazla olacak şekilde reaksiyonlara başlandı (PU1).

Çizelge 4.2: 60°C'depoliüretan sentez değerleri.

KOD	Eşdeğer gram HDI/selüloz Oranı	TEOA mol	Katalizör	Süre	Hard segment	Polimerleşme verimi%
PU1	1:5	7,5	TEA	3	42	9
PU6	4:5	7,5	TEA	4	64	73
PU7	8:5	45	TEA	3	83	85
PU8	8:5	0	TEA	4	73	85
PU9	4:5	15	TEA	3	68	34
PU10	4:5	0	TEA	3	58	80
PU12	30:5	7,5	TEA	4	57	126
PU14	6:5	15	TEA	4	74	109
PU16	12:5	7,5	DBTDL	3	83	116
Pu17	8:5	60	DBTDL	3	85	74
PU23	8:5	45	DBTDL	3	83	100

Sonrasında HDI miktarı arttırılarak deneylere devam edildi. HDI miktarı arttıkça reaksiyon verimi arttığı gözlemlendi (PU1-PU6-PU16). HDI verimini 30 katına çıkardığımızda çok nem çeken ve kurumayan ürün elde edildi (PU12).

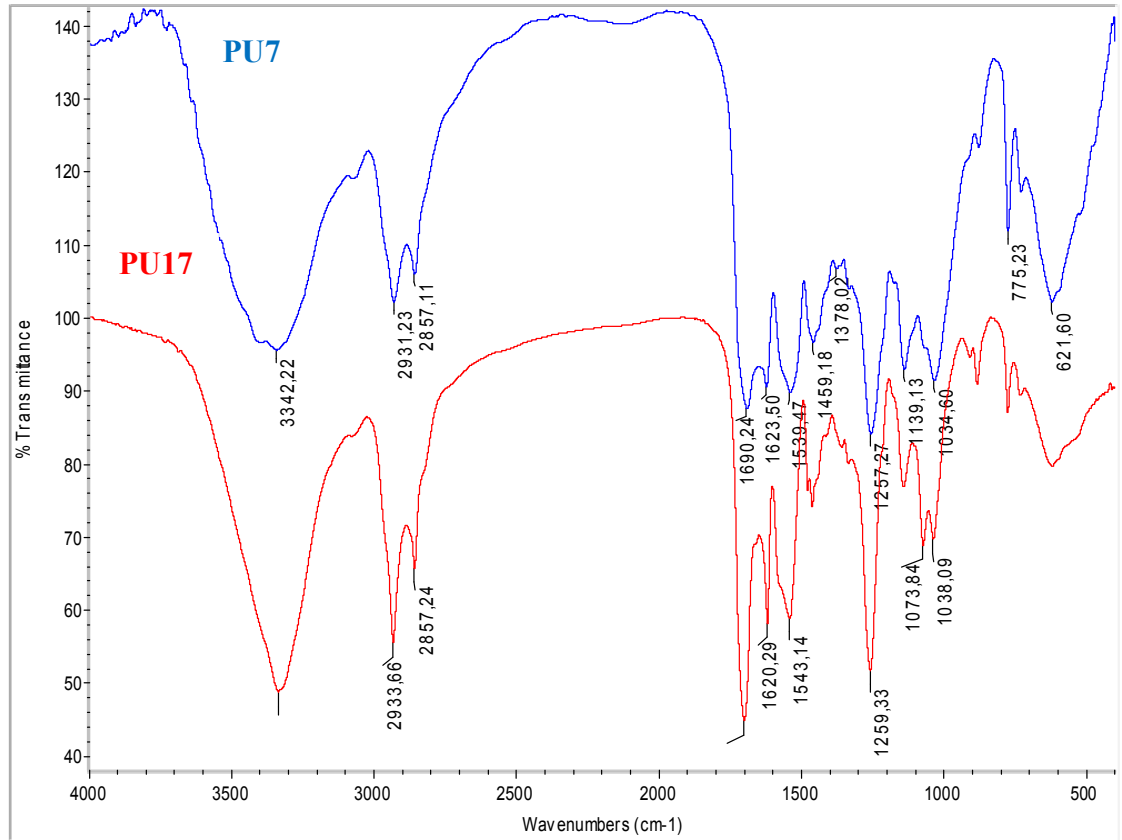
Çapraz bağlayıcı (zincir uzatıcı) kullanılan ve kullanılmayan denemelerin verimlerinde çok büyük bir değişiklik görülmesede elde edilen ürünün mukavemetinde ve esnekliğinde farklılıklar gözlemlendi. HDI/Selüloz miktarları sabit tutulup sadece çapraz bağlayıcı trietanolaminin miktarı değiştirildi. Çapraz bağlayıcı ilave edilen örneğin zor parçalanana, ilave edilmeyen örneğin ise kolay parçalanana bir ürün olarak elde edildiği gözlemlendi (PU7-PU8 ve PU6-PU10).

Çapraz bağlayıcı miktarının fazla olduğu bazı reaksiyonların faz ayrımlı olarak sonlandığı gözlemlendi. Bu reaksiyonlarda NCO grupları başta eklenen selülozla reaksiyon verdiğinden prepolimer eldesinden sonra ilave edilen trietanolamin ile reaksiyona girecek NCO grubu ortamda kalmadı ve reaksiyon sonlandığında 2 faz gözlemlendi. Bunlar prepolimer fazı ve trietanolamineden kaynaklı olan fazdır (PU9). Çapraz bağlayıcı miktarı diğer denemelere oranla yüksek miktarda arttırıldığında ise elde edilen ürünün yapısının esnek ve zor parçalanana yapıya olduğu belirlendi (PU17). Kısacası zincir uzatıcı eklenen denemelerde mukavemetin arttığı ve zincir uzatıcı miktarının artmasıyla zor parçalanana ürünler elde edildiği anlaşıldı.

İki cins katalizör kullanıldı. Dibütilkalaydilaurat eklenen denemenin, trietilamin eklenen denemesine göre daha kısa sürede daha yüksek verimli sonuçlar verdiği gözlemlendi (PU7-PU23).

Sentezlenen denemelerin FTIR analizinin yapılması için %1'lik KBr pelletleri hazırlandı. Deneyler sonucunda tüm denemelerde birbirine benzer spektrumlar elde edildi. Örnek olarak PU7 ve PU17 denemelerinin spektrumu Şekil 4.4'de görülmektedir. Çizelge 4.3'te ise diğer spektrumların verileri özetlenmiştir.

Spektrumunlarda $3328-3350\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen band N-H bandı, 2930 cm^{-1} ' ve 2850 cm^{-1} 'de görülen çift dişli band C-H gerilme bandıdır. 1700 cm^{-1} 've üstündeki band C=O poliüretan bandalarının cis-cis veya trans-trans formundan kaynaklıdır. 1690 cm^{-1} 'deki band cis-trans C=O poliüretan bandından kaynaklıdır. 1620 cm^{-1} civarında görülen band ise C=O üre bandıdır. $1543-1587\text{ cm}^{-1}$ 'deki band C-N ve N-H bandlarıdır. 1259 cm^{-1} civarındaki bandlar ise simetrik N-CO-O+COC gerilmelerinden kaynaklıdır. 1073 cm^{-1} 'deki band ise COC asimetrik gerilmelerindendir. 700 cm^{-1} civarındaki band β -glikozit bağlarının olduğu yani bu pikin selülozdan kaynaklı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.4: PU7 ve PU17 FTIR spektrumları.

Çizelge 4.3: PU denemelerinin FTIR spektrumları.

	N-H	C=O Cis- trans- trans	C=O Cis- trans	C=O Üre	C-N + N-H	C-C-C	N-CO-O + COC	C-O-C
PU1	3333			1625	1578	1478	1253	1075
PU3	3350		1698	1629	1569	1451	1255	1037
PU5	3336			1626	1578	1469	1255	1073
PU6	3346	1704		1630	1567	1455	1255	1036
PU7	3342		1690	1623	1539	1459	1257	1034
PU8	3338			1626	1575	1472	1254	
PU9	3328		1696	1624	1573	1472	1255	1072
PU10	3337			1626	1560	1457	1255	1074
PU12	3347		1666	1627	1562	1454	1257	
PU14	3331		1697	1627	1570	1489	1259	1038
PU15	3335			1624	1576	1478	1255	
PU17	3336	1701		1620	1543		1259	1038
PU18	3336	1700		1621	1543		1259	1037
PU20	3354		1688	1626	1574		1259	1042
PU23	3336		1698	1620	1544	1478	1259	1074

Yapılan FTIR incelemeleri sonucunda sentezlenen poliüretanların bir kısmının cis-cis veya trans-trans konformasyona sahipken bazı ürünlerin cis-trans yapıda olduğu ve ürünlerin büyük kısmının poliüretan-poliüreyapısında olduğu gözlemlendi.

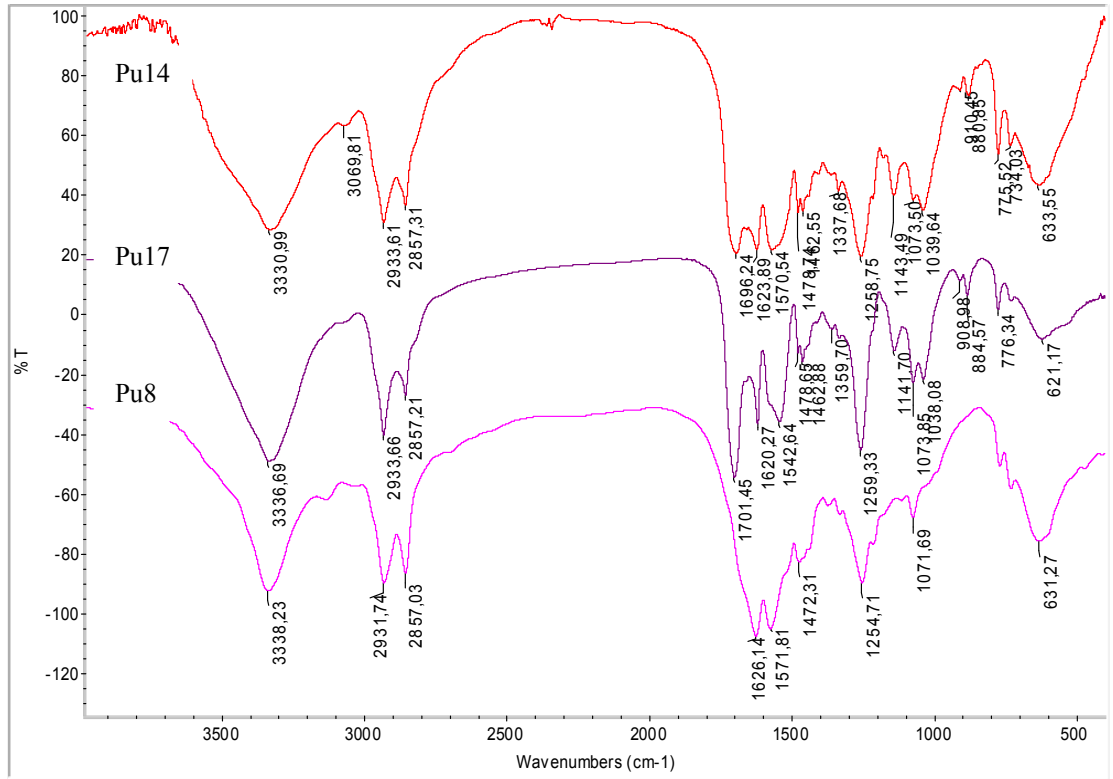
Elde edilen ürünlerin 0,1 gramları tartılarak çözünürlük denemeleri yapıldı. Çizelge 4.4'te çözünürlük denemeleri gösterilmiştir. Numunelerin çözünürlüğü tam sağlanamamıştır. Oda sıcaklığında yapılan denemelerde çözünme gerçekleşmedi. Bunun üzerine sıcaklık 60°C'ye sabitlenip 1 saat bekletildi.

Çizelge 4.4: PU numunelerinin 60°C'deki çözünürlük denemeleri.

Kod	Toulen	THF	Kloroform	DMSO	DMA	DMF
PU3	●	●	◐	◐	●	◐
PU5	●	●	◐	●	●	◐
PU6	●	●	◐	◐	●	◐
PU7	●	●	◐	◐	●	◐
PU8	●	●	◐	●	●	◐
PU9	●	●	◐	◐	●	◐
PU14	●	●	◐	●	●	●
PU17	●	●	◐	◐	●	●

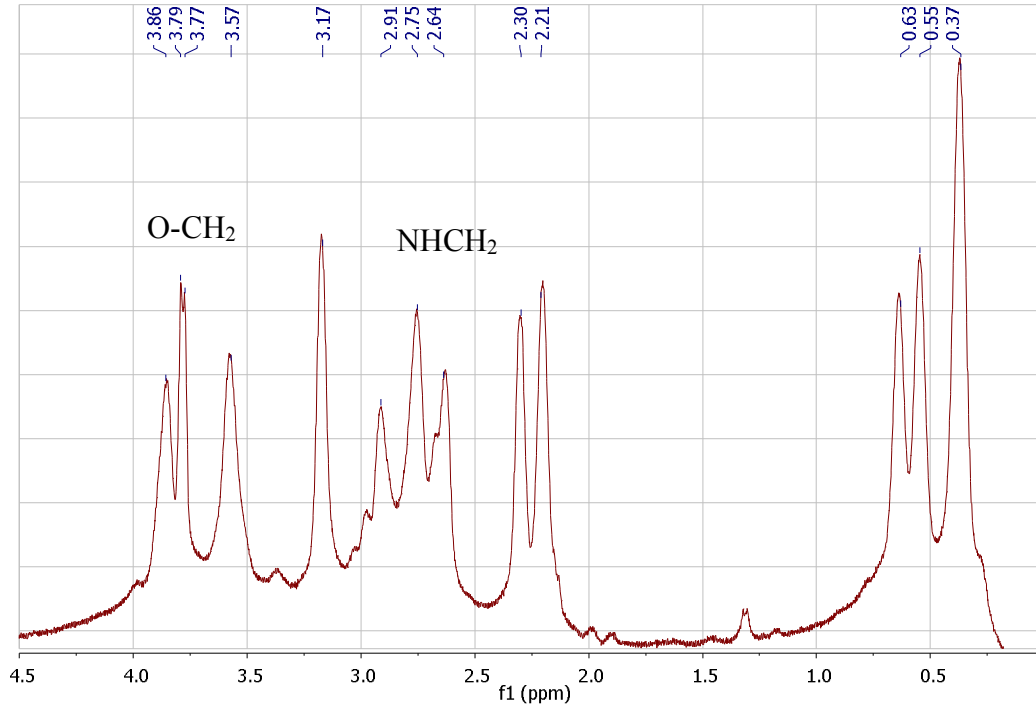
● : Çözünmedi ◐ : Az çözündü ◑ : Çok Çözündü

Çözünürlük denemeleri FTIR spektrumlarıyla beraber incelendi (Şekil 4.5). Ürünlerin kloroformda azda olsa çözünürlük gösterdiği belirlendi. 1543-1569 cm^{-1} 'de görülen NH ve CN bandlarını veren ürünlerin yapısının ürean ağırlıklı olduğu ve DMSO'da çözünürlüğünün arttığı gözlemlendi. 1570 cm^{-1} ve üstünde band veren NH ve CO titreşim bandlarının yapıdaki üreden kaynaklı olduğu belirlendi (Radovanovic, 1992; Singh, 2004) ve bu ürünlerin DMSO'da çözünmediği (PU5, PU8, PU14) gözlemlendi. Spektrumların sola kaydıka ürünlerin DMSO'da çözündüğü gözlemlendi (PU3, PU6, PU7, PU9, PU17). 900 cm^{-1} civarında band veren ürünlerin DMF'de çözündüğü belirlendi (PU10, PU14, PU17).

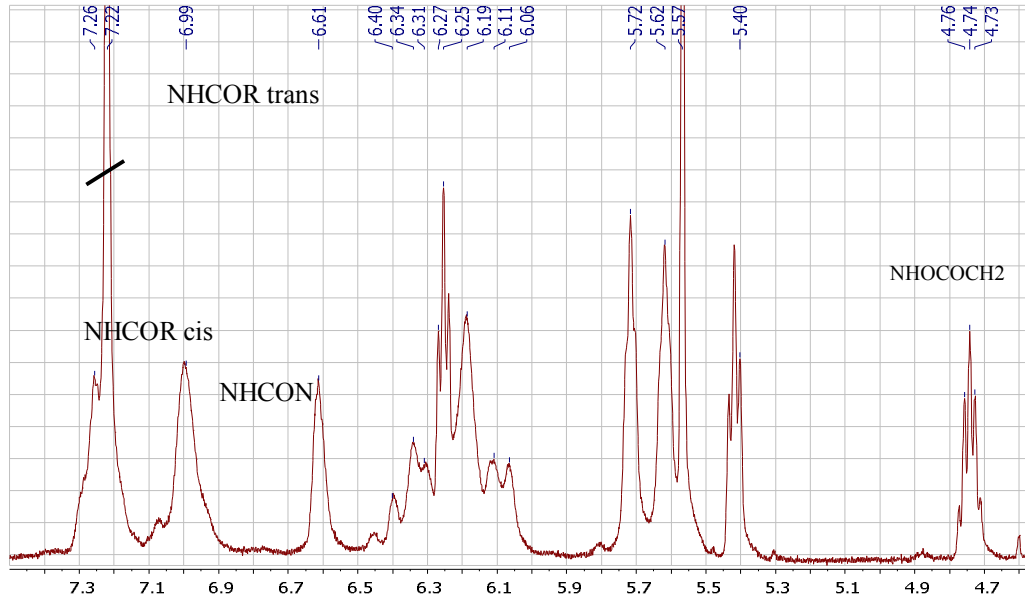


Şekil 4.5: PU14, PU17, PU8 örneklerinin FTIR spektrumları.

Çözünürlük denemelerinden yola çıkılarak kloroform veya TFAc ile hazırlanan PU örneklerinin ^1H -NMR analizleri yapıldı. Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 de PU7 ve PU17 örneklerinin ^1H -NMR spektraları gösterilmiştir.



Şekil 4.6: PU7 örneğinin CF_3COOH ile alınan ^1H -NMR spektrumu.

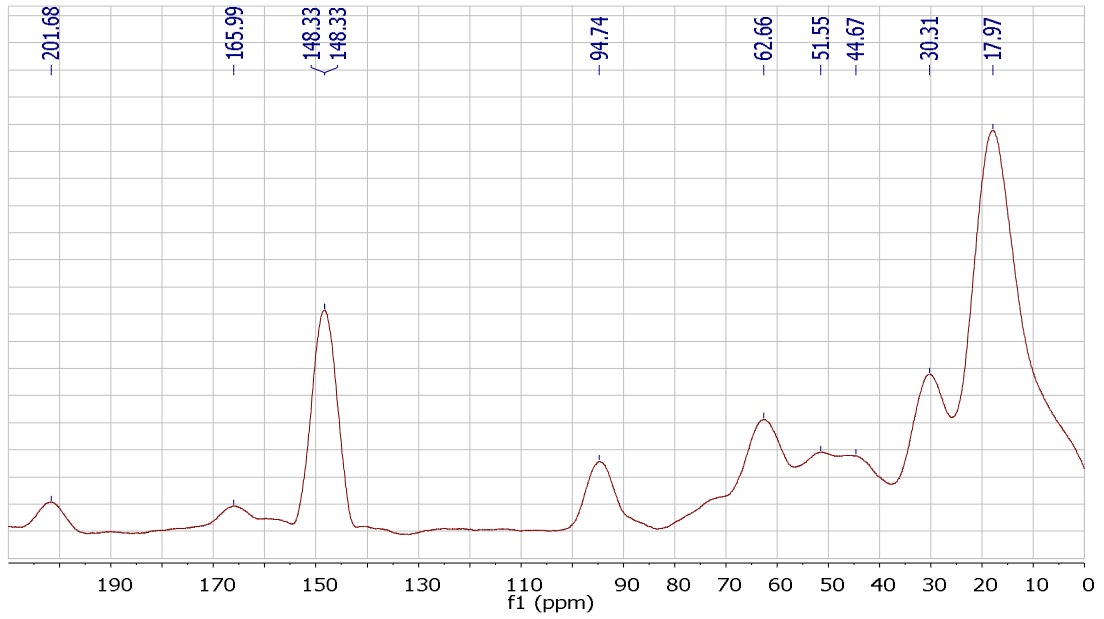


Şekil 4.7: PU17 örneğinin CHCl_3 ile alınan ^1H -NMR spektrumu.

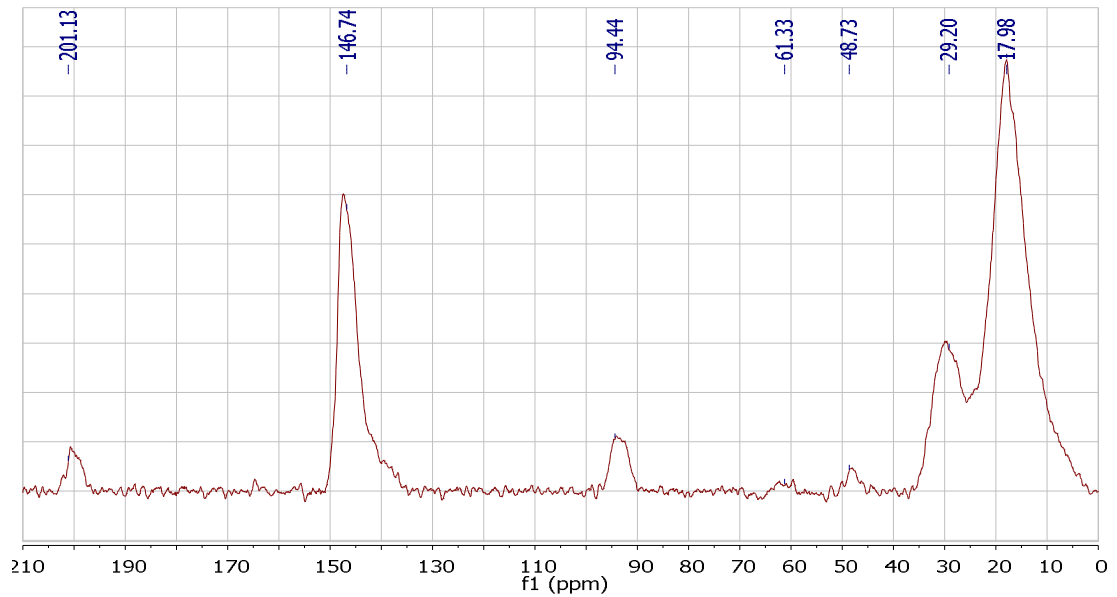
PU 17 örneğinin 7.22-7.26 ppm'de gözükten bandı üretan trans konformasyonundan kaynaklı N-H bandıdır. 6.99 ppm'deki band ise cis üretan konformasyonunun N-H bandıdır. 6.61 ppm'de gözükten band üreden kaynaklı N-H protonudur. 4.7 ppm'deki band üretana bağlı CH_2 bandıdır (NHOCOCH_2). PU7 örneğinin H-NMR

spektrumunda gözükten 3.7-3.8 ppm'deki band O-CH₂ bandıdır. 2.91 ppm'deki band ürean (NHCH₂) kaynaklıdır. 2.7-2.9 ppm N-CH₂- grubundandır.

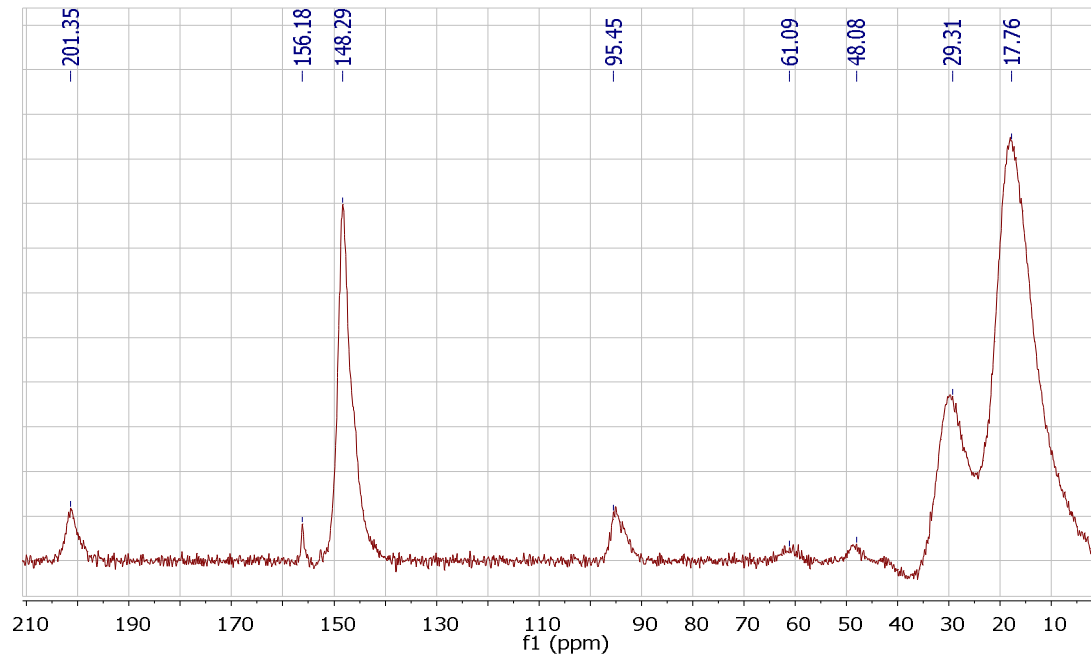
¹HNMR ölçümünden sağlıklı bir değerlendirme yapılamadığı için polimerin katı hal ¹³C-NMR spektrumları alındı. Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da poliüretan örneklerinin ¹³C-NMR spektrumları gösterildi. 148 ppm civarı band ürean-üre yapıları ürünler olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.5'te karakteristik ¹³C-NMR bandları verilmektedir.



Şekil 4.8: PU6 ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 4.9: PU7 ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 4.10: PU9 ^{13}C -NMR spektrumu.

Çizelge 4.5: Poliüretan denemelerinin karakteristik ^{13}C -NMR bantları.

Yapı	Fonksiyonel Grup	Kimyasal Kayma (ppm)
Üretan-Üre	-NHCOR- ve -NHCOCHN-	146-148
Dendirik üniteler	-NHCO-N-(CH ₂ -OCONH) ₂	94-95
Üretan	-CH ₂ -NH-CO-O	61-62
Üretan	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-O	29-30

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sonbahar atığı yapraktan oda sıcaklığında selüloz sentezinde zamanın uzamasının selülozu parçaladığı ve ideal sürenin 24 saat olduğu ve. baz miktarının kullanılanın üzerine çıkarılmasının verimi negatif etkilediği baz/peroksit oranının 0,8-1,0 arasında sabit tutulması gerektiği gözlemlendi.

Yapılan FTIR incelemelerinde 3400 cm^{-1} civarındaki yayvan OH bandları ve 895 cm^{-1} civarındaki β glukozit bandaları gözlenmektedir. 1510 cm^{-1} civarındaki banddan alınan örnekte lignin kalıntılarının olduğu anlaşılmaktadır.

Lignin miktarını analitik olarak bulmak için kappa metoduyla lignin tayini yapıldı. Selüloz karışım örneğinin %7,3'ünün lignin olduğu hesaplandı.

Elde edilen selülozların karıştırılıp tek bir numune halinde kullanıldığı poli ürethan denemelerinin “sonucunda HDI/Selüloz oranının 0,80'nin altında olmaması gerektiği gözlemlendi. Oran düştüğünde prepolimer eldesi sırasında bütün –NCO gruplarının selülozun –OH gruplarıyla reaksiyona girdiği ve zincir uzatıcı ilave edildiğinde reaksiyona katılacak –NCO grubu kalmadığı anlaşıldı. Zincir uzatıcı ilavesiyle kolay parçalanmayan ürünler elde edildi. Katalizör olarak DBTL'nin daha kısa sürede reaksiyonu tamamladığı gözlemlendi.

Yapılan FTIR incelemeleri sonucunda sentezlenen poliüretanların bir kısmının cis-cis veya trans-trans konformasyona sahipken bazı ürünlerin cis-trans yapıda olduğu ve ürünlerin büyük kısmının üre-üretan yapısında olduğu gözlemlendi

KAYNAKLAR

- Açıklan, E.** (2011) Preparation of waterborne polyurethane-OMt nanocomposite (Doktora tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Akkaş Tuğba** (2011) Poliüretan filmlerin yüzey modifikasyonu ve biyouyumluluk çalışmaları (yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Alkema, J.ve Seager, L.** (1982) Box 2053, Weber Stage College, Ogden, UTAH 84408.
- Bae, S.O and Shoda, M.** (2005) Production of bacterial cellulose by *Acetobacter xylinum* BPR2001 using molasses medium in a jar fermentor. *Biotechnological Products and Process Engineering*, 67(1): 45-51.
- Balser K., Szablikowski K.** (1984) Cellulose Ethers.
- Bayer O.** (1947) *Angewandte Chemie*, 1947.
- Brown AJ,** (1886) An acetic ferment which forms cellulose. *J Chem Soc* 49:432–439.
- Bulut Yasemin, Erdoğan Ümit** (2011) UCTEA The Chamber of Textile Engineers Yıl 18, Sayı 12.
- Clarke W. James,** (2008) Patent EP1911781 A1.
- Ebewele, R.O.** (2000). *Polymer Science and Technology*, CRC Press.
- Ebringerová, A., Hromádková, Z. ve Heinze, T.** (2005) Hemicellulose. *Advances in Polymer Science*. 186, 1–67.
- Ekman, K., Eklund, U., Forst, J., Huttunen, J.I., Selin, J.F., Turunen, O.T.** (1986) Cellulose Carmate, In *Cellulose Structure, Modification and Hydrolysis*, Edited by Raymond A. Young and Roger M. Rowell, John Wiley and Sons Inc., New York.
- Fengel, D., Wegener, G.** (1989) *Wood Chemistry, ultrastructure, reactions*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York.
- Grand, M.H.** (1991) *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Ed., Vol.14, pp. 903-993, Wiley Interscience Publishers, John Wiley and Sons Inc., New York.
- Gültekin Güncem** (2006) Yara örtü malzemesi uygulamaları için yağ asidi temelli poliüretan filmlerin üretimi (yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Günel Banu** (2008) Karboksimetil selülozun çözünürlüğünün artırılması (yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Gözükara Engin** (1997) *Biyokimya*, cilt 1,3. Baskı, Nobel tıp kitapları sf.232.
- Heinze, T., Liebert, T.** (2001) Unconventional methods in cellulose functionalization, *Prog. Polym. Sci*, 26, 1689-1762.
- Hettrich, K., Fischer, S., Schröder, N., Engelhardt, J., Drechsler, U. ve Loth, F.** (2006) Derivatization and Characterization of Xylan from Oat Spelt *Macromolecular Symposia*. 232, 37–48.

Hubbell, H.Chiristoper ve Ragauskas, J. Arthur (2010) Bioresurce technology 101 7410-7415 Effect of acid-chlorite delignification on cellulose degree of polymerization.

Jiang Guasen, Huang W., Li Lin, Wang Xiao, Pang Fengjian, Zhang Yumei (2011) Structure and properties of regenerated cellulose fibers from different technology processes, Carbohydrate Polymers 87 2012– 2018.

Jonas, R. and Farah, L.F. (1998) Production and application of microbial cellulose. Polymer Degradation and Stability, 59:101-106. Iguchi, M., Mitsuhashi, S. and Ichimura, K. Bacterial cellulose-containing molding material having high dynamic strength. US Patent 4,742,164.

Jung, H. G., Sheaffer, C. C., Barnes, D.K. and Halgerson, J. L. (1997) Forage Quality Variation in the U.S. Alfalfa Core Collection. *CropScience*. 37: 1361-1366.

Keshki, S. M. A. S., Razeki, T. M. A. and Sameshima, K. (2006) Bacterial Cellulose Production from Beet Molasses. African Journal of Biotechnology 5 (17):1519-1523.

Kırcı Hüseyin, Ateş Saim, Akgül Mehmet (2001) Selüloz Türevleri ve Jullanım Yerleri. Fen ve Mühendislik Dergisi Cilt 4/ Sayı 2.

Klemm Dieter, Schumann Dieter, Udhart U., Marsch S. (2001) Bacterial synthesized cellulose Progress in polymer science 26 1561-1603

Kordsachia O., Patt R. and Sixta H. (1999) Cellulosegewinnung aus verschiedenen Rohstoffen. Das Papier , 2, 96-108.

Köse Gülnur, (2006) Bazı Doğal Bileşiklerin Mannich Modifikasyonları (yüksek lisan tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi.

Kricheldorf, H.R., Nuyken, O. and Swift, G. (2005) Handbook of Polymer Synthesis, Marcel Dekker, U.S.A.

Krystynowicz, A., Czaja, W., Pomorski, L., Kolodziejczyk, M. and Bielecki, S. (2000) The evalution of usefulness of microbial cellulose as a wound dressing material. 14th Forum for Applied Biotechnology, pp. 213-220.Gent, Belgium, Meded. Fac. Landbouwwet Rijksuniv.Gent, Proceedings Part I Sutherland, I.W. 1998. Novel and established applications of microbial polysaccharides.Tıbtech., 38:41-47.

Kurtuluş Mehtap (2010) Lignoselülozik metaryellerden termokatalitik işlemle suda çözündürülen polisakkaritlerin moleküler yapılarının incelenmesi (yüksek lisans tezi), Çukurova Üniveresitesi.

Mutlu, H.B. (2008) Hint Yağı Temelli Poliüretan Hidrojel Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi.

Mutlu Pınar (2008) Starch modified biodegradable polyurethane film (yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi.

Odian, G. (2004) Principles of Polimerization, 4th Edition, Hoboken, N.J. Wiley-Interscience, New York.

Oertel G. (1994). Polyurethane Handbook (2nd edition) (pp.30-32). New York, USA.

- Ott Emil, Spurlin Harold M. , Grafflin Mildres W.** (1954) Cellulose and Cellulose derivatives İnterscience publishers, INC. , NewYork
- Öktüren Filiz, Sönmez Sahriye** (2005) Bitki besin maddeleri ile bazı bitki büyüme düzenleyicileri arasındaki ilişkiler.
- Özalp, Y. ve Özdemir, N.** (1996) Biyomateryaller ve Biyouyumluluk. *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*. Cilt: 25, Sayı:2, s. 57-72.
- Özkaynak, M.U.** (2004) Polyurethane Films for Wound Dressings, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Özyiğit Yaşar** (2002) The Effect of different cutting time on the yield quality and agricultural characteristics of some forage plants used as bee plant.
- Özyiğit Yaşar, Bilgen Mehmet** (2006) Bazı baklagil yem bitkilerinde Farklı biçim dönemlerinin kalite faktörleri üzerine etkisi, akdeniz üniversitesi ziraat fakültesi dergisi, 19(1), 29-34.
- Pappas, S.P., Wicks, Z.W., Jones, F.N. and Wicks, D.A.** (2007). Organic Coatings: Science and Technology, pp. 1-5, Wiley-Interscience.
- Petzold, K., Schwikal, K., Günther, W. ve Heinze, T.** (2006) Carboxymethyl Xylan- Control of Properties by Synthesis. *Macromolecular Symposia*. 232, 27–36.
- Randall, D. And Lee, S.** (2002) The Polyurethanes Book, John Wiley & Sons, LTD.
- Reddy, Narendra ve Yang, Yigi** (2008) Bioresurce technology 99(2449-2454 Characterizingnatural cellulose fibers from velvet leaf stems.
- Ren, J. L., Sun, R.-C., Liu, C. F., Lin, L. ve He, B. H.** (2007) Synthesis and characterization of novel cationic SCB hemicelluloses with a low degree of substitution. *Carbohydrate Polymers*. 67, 347–357.
- Rogers E.M., Long T.E.** (2003) Synthetic methods of Step Growth Polymers, Chapter 4-Polyurethanes and Polyureas, pp.210-232, John Wiley&Sons, NJ, USA.
- SatyanarayanaKestur G, Arizaga Gregorio G.C.** (2008) Wypych Fernando, Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview, *Progress in Polymer Science* 34 982–1021.
- Saunders, J. H. And Frisch, K.C.** (1962) Polyurethanes; Chemistry and Technology, pp. 64-70, Interscience Publishers, New York.
- Segura, D.M. , Nurse, A.D., McCourt, A., Phelps, R. and Segura, A.** (2005) Chapter 3: Chemistry of polyurethane adhesives and sealants, *Handbook of Adhesives and Sealants*, 1, 101-162.
- Senthilkumar, N., Raghavan, A. and Nasar, A.S.** (2005) Novel metalcontainingpolyurethane elastomers prepared using tetradentate Schiff base metal complexes, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206, 2490-2500.
- Son, H.J., Heo, M.S., Kim, Y.G. and Lee, S.J.** (2001) Optimization of fermentation conditions fort he production of bacterial cellulose by a newly isolated *Acetobacter* sp. A9 in shaking cultures. *Biotechnol. Appl. Biochem.* 33: 1-5.
- Sriram, V., Sundar, S., Dattathereyan, A. and Radhakrishnan, G.** (2005) Synthesis and characterization of cationomeric AB crosslinked polyurethane

polymers based on different chain extenders, *Reactive & Functional Polymers*, 64, 25-34.

Sun, R.-C. ve Hughes, S. (2000) Fractional isolation and physico-chemical characterization of alkali-soluble polysaccharides from sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers*. 38, 273–281.122.

Szycher M. (1999) Szycher's Handbook of Polyurethanes (chapter 2-6). USA: CRC Press.

Tsai, Y.M., Yu, T.L. and Tseng, Y.H. (1998) Physical properties of crosslinked polyurethane, *Polymer International*, 47, 445-450.

Ünlü, Cüneyt H. (2009) Mısır koçanı ksilanından mikro/nanokompozit eldesi (Doktora tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi.

Valenzuela Mariefel B., Jones Christopher W., Agrawal Pradeep K. (2006) Batch Aqueous-Phase Reforming of Woody Biomass, *Energy & Fuels* 20, 1744-1752.

Vandamme, E.J., De Baets, S., Vanbaelen, A., Joris, K., De Wulf P. (1998) Improved production of bacterial cellulose and its application potential. *Polymer Degradation and Stability*, 59(7),1:93-99.

Yeganeh, H. And Mehdizadeh, M.R. (2004) Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol. *European Polymer Journal* Vol. 40, pp. 1233–1238.

Yılğör E. and Yılğör I. (1999) Hydrophilic polyurethane membranes: influences of soft block composition on the water vapor permeation rates, *Polymer*, 40, 5575-5581.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ayşegül Aydın Büyüklimanlı

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 1987

Adres: Beykoz, İstanbul

E-Posta: aysegulbuyukliman@gmail.com

Lisans: Kocaeli Üniversitesi

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi

