

## SELÜLOZ TÜREVLERİ VE KULLANIM YERLERİ

**Hüseyin KIRCI**  
KTÜ Orman Fakültesi,  
Orman Endüstri  
Mühendisliği Bölümü,  
Trabzon

**Saim ATEŞ**  
GÜ Orman Fakültesi,  
Orman Endüstri  
Mühendisliği Bölümü,  
Kastamonu

**Mehmet AKGÜL**  
KSÜ Orman Fakültesi,  
Orman Endüstri  
Mühendisliği Bölümü,  
Kahramanmaraş

### ÖZET

Günümüzün en başta gelen endüstri kollarından olan petrokimya endüstrisi bu yüzyılın ikinci yarısından sonra hammadde darlığı ile karşı karşıya kalacaktır. Bunun yanında petrol ve petrol ürünlerinin fiyatlarının sürekli global krizlerle artması ve çevresel kirlenmeye yol açması gibi nedenlerle, lignoselülozik kökenli maddelerden elde edilen selüloz ve türevlerinin, petrol kökenli ürünlere ikame olarak önemini tekrar kazanacağı açıktır.

Bu çalışmada, selüloz ve türevleri hakkında bilgi vermek, önümüzdeki dönemde organik kökenli maddeler yerine, yenilenebilir lignoselülozik kökenli kaynakların değerlendirilmesinin çevresel faydaları vurgulanmıştır.

**Anahtar Sözcükler:** Selüloz, Selüloz Türevleri, Petrokimya Ürünleri

### CELLULOSE DERIVATES AND USAGE AREA

#### ABSTRACT

As one of the most important industry in today world, petrochemical industry will experience a serious problem with finding raw materials in near future. In addition to this, due to increasing price of petrol and derivatives as a result of global crisis and causing environmental pollution, it is believed that some petrochemical products will be replaced with lignocellulosic materials and derivatives.

In this study, it is aimed to give some information about cellulose/derivatives and environmental benefits of using lignocellulosic materials as a replacement to organic ones.

**Key Words:** Cellulose, Cellulose Derivatives, Petrochemical Product

#### GİRİŞ

Tarih boyunca insanlar her zaman yaşantılarını daha çok kolaylaştırmayı sağlayacak çalışmalar yapmayı ve yeni şeyler ortaya koymayı kendilerine en önemli bir görev addetmişlerdir. Sanayi devriminden günümüze kadar insan yaşamının hemen hemen her alanına girmiş olan petrokimya ürünlerinin, bir takım sağlık problemlerinin yanında doğada çok uzun yıllar bozunmadan kalmaları sebebiyle yaptıkları çevresel sorunlar, insanları alternatif kaynaklar aramaya zorlamıştır. Bu çalışmamızda hem bu

sakıncaları minimize eden, hem de doğada en çok kullanıma elverişli bir malzeme olan selülozdan elde edilen türevlerin, yapısal özellikleri ve kullanım yerlerindeki bir takım avantajları araştırılmıştır.

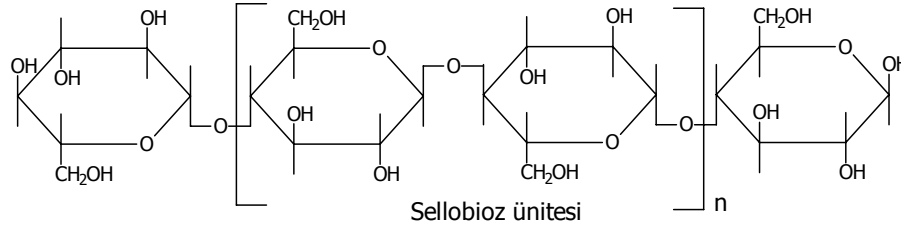
Dünyada alfa-selülozca zengin (çözünebilir) nitelikte kimyasal hamur üretimi 1980'li yıllara kadar 4,6 ile 5,0 milyon ton arasında değişmekte iken, bunun yaklaşık 1,4 tonu Kuzey Amerika'da üretilmektedir (1). O yıllardan günümüze kadar gerek alternatif ürünlerin şu an için daha düşük maliyetle üretilmeleri gerekse de mevcut kurulu sistemlerin teknolojilerinin eski olması nedeniyle üretim miktarı 2,7 milyon ton seviyelerine kadar düşmüştür (2,3). Ayrıca bu çalışmamızda, doğa ile dost selüloz türevlerinin önemini vurgulayarak bu düşüşe dikkatleri yoğunlaştırmak hedeflenmiştir.

### SELÜLOZ VE TÜREVLERİ

Selüloz türevlerinin üretiminde hammadde olarak odundan izole edilen çok veya az saflığa sahip selülozlar kullanılmaktadır. Selüloz türevlerinden üretilen pek çok son ürünün elde edilebilmesi için üründe aranan bazı spesifikasyonlar (selülozün saflık derecesi ve yapısı v.b.) vardır (4).

Polimerler, tekrar eden monomerlerden oluşan zincir halindeki moleküllerdir. Moleküller bir arada bir takım çekim kuvvetleri sayesinde dururlar. Selüloz molekülleri ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> formülüne sahip anhidroglukoz birimlerinin uç uca eklenmesiyle oluşmuştur. Bu birimlerin sayısına polimerizasyon derecesi (DP) denir ve birbirlerine 1,4-β-glukozidik bağlarla bağlanmış olup, her iki birimden birisi diğerine göre 180° lik bir dönüşle bağlanmıştır. Bunun sonucu olarak da gerilimsiz lineer bir yapı ortaya çıkmaktadır (5).

Selüloz, kağıt ve karton gibi temel kullanım alanları dışında polimerik bir ürün olması sebebiyle de bir çok kullanım alanı bulmuştur. Selüloz molekülü doğrusal ve doğal bir polimer olup, her bir monomer ünitesi üzerinde oksitlenmeye karşı hassas olan üç adet hidroksil grubu bulunur (Şekil 1). Bu OH gruplarının bir başka selüloz zincirinin OH grubuyla bağlanma özelliği vardır. Hidrojen bağları denilen bu bağlar selüloz moleküllerinin hidrofil (suyu seven) özellik kazanmasını sağlarlar (5,6).



Şekil 1. Selüloz Molekülünün Kimyasal Yapısı (Selülozün DP'si = 2n+2).

Selülozün kimyasal değişikliklere uğraması sonucu oluşturduğu ürünlere selüloz

türevleri denir. Selüloz, türevlerine dönüşürken hidroksil grupları reaksiyona girer. Böylelikle inorganik ve organik asitlerle esterleri, bazı alkollerle eterleri, bazılar ile alkolatları ve asitlerle oksidasyon ürünlerini oluşturdukları gibi halojenürler, aminler ve bazı komplekslerle de reaksiyona girerler (6). Endüstriyel olarak selülozun en önemli türevleri selüloz esterleri ve eterleridir. Selüloz esterleri ve eterleri meydana gelmeden önce alkali selüloz oluşturulması, uygulanması gereken bir başlangıç işlemidir. Selülozun oksidatif reaksiyonları ve halojenürlerle verdiği türevleri kağıt hamurunun ağartılması sırasında meydana gelen arzu edilmeyen reaksiyonlardır (7).

Tablo 1. Çözünebilir Selülozların Son Kullanım Yerleri

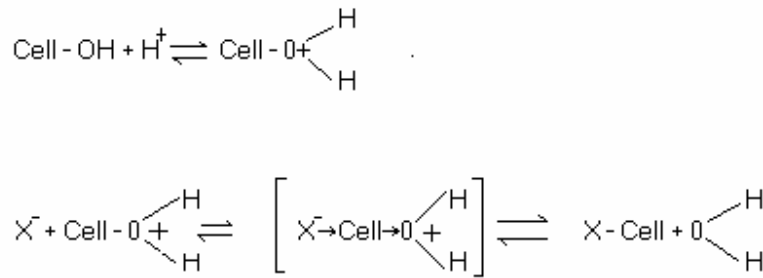
| Selüloz Türevleri                        | Son Kullanım Yerleri   |
|--|--|
| Viskoz – Rayon                           |  |
| Tekerlek Lastiği Lifleri (Tire Cord)     | Tel Ve Kuvvetlendirilmiş Kayışlar  |
| Yüksek Islaklık Lif Modülleri            | Giyim Eşyası, Mobilya Teçhizatı  |
| Normal Flament (Regular Staple)          | Giyim Eşyası   |
| Sellopon (Cellophane)                    | Paketleme  |
| Kesintisiz Flament (Continious Flament)  | Giyisiler  |
| <i>Çeşitli Ürünler</i>                   |  |
| Esterler                                 |  |
| Asetat                                   | Film   |
| Flament                                  | Giyim Eşyası, Mobilya Teçhizatı  |
| Tow                                      | Sigara Filtresi  |
| Plastikler                               | Film, Levha, Preslenmiş (Kalıplanmış) Eşya                                   |
| Karışık Esterler (Plastikler)            | Levha Ve Preslenmiş Eşyalar  |
| Nitratlar                                | Vernik, Cila, Film ve patlayıcılar   |
| Eterler                                  |  |
| CMC (Karboksimetilselüloz)               | Deterjan, Kozmetikler, Gıda, Tekstil, Kağıt Yapıştırma, Sondaj Kuyusu Sıvısı |
| HEC (Hidroksietilselüloz)                | Kauçuk, Boyalar, Polimerizasyon Emülsiyonları, Petrol Kuyularında            |
| MC (Metilselüloz)                        | Gıda, Boyalar, İlaç Endüstrisi   |
| EC (Etilselüloz)                         | Kaplama, Mürekkepler   |
| HPC (Hidroksipropilselüloz)              | Gıda, İlaç Endüstrisi  |
| HMHEC(Karboksimetil-Hidroksietilselüloz) | Sıvı Deterjanlar   |

Viskoz rayon, selüloz esterleri (asetatlar, propiyonatlar, butiratlar, nitratlar) ve selüloz eterleri (karboksimetil, etil, metil) üretimi için genellikle ön hidrolizli kraft ve asit sülfite yöntemiyle elde edilen, alfa-selüloz oranı yüksek çözünabilir hamurlar kullanılmaktadır. Selüloz sıradan çözücülerde çözünmediğinden türev oluşturmanın amacı, selüloz bileşiğinin genel çözeltiler içerisinde çözünmesini sağlamaktır. Böylece bu çözünürlük lif, film ve plastiklerin uygun bir teknoloji ile oluşumunu mümkün kılar. Tablo 1'de selüloz türevlerinin son kullanım yerlerinden bazıları gösterilmektedir (1).

Selüloz türevlerinin hazırlanması sırasında selüloz molekülü içerisindeki sübtitüe grupları ortaya çıkarılır. Bu işlem fiziksel özelliklerde değişikliklere sebebiyet verir. Bu da selüloz türevlerinin endüstriyel açıdan kullanılabilirliğini belirler. Bu etki hem doğal sübtitüe grupları tarafından hem de sübtitüsyon derecesi tarafından ortaya çıkarılır. Gerek selülozun gerekse de selüloz türevlerinin mekanik ve fiziksel özellikleri ortalama molekül ağırlıklarına göre değişim gösterir. Molekül ağırlığındaki herhangi bir artış direnç değerlerinin artması yönünde bir etki yapmaktadır. Fakat bu etkinin derecesi belli bir seviyeden sonra azalmaktadır (8).

### Selüloz Esterleri

Bir alkolün kimyasal olarak yapısının değiştirilmesinde hidroksil gruplarının önemi büyüktür. Bir polialkol olan selüloz için de durum aynıdır. Alkolik OH grupları kuvvetli asidik çözeltilerde nükleofilik gruplar veya bileşiklerle yer değiştirebilir (Şekil 2). Bu şekildeki nükleofilik bir reaksiyonda ilk adım oksanyum iyonunun oluşumudur. Bu mekanizma inorganik asitlerle olan reaksiyon için söz konusudur. Buna karşın bir organik asitle olan reaksiyonda nükleofilik katılma reaksiyonu vermektedir. Alkolün organik asitlere katılmasını bir asit katalize edebilir (6).



Şekil 2. Selülozun Esterleşme Reaksiyonu.

Her glikoz biriminde üç adet OH grubunun varlığı mono-, di- ve tri- ester oluşumunu mümkün kılar. Selülozun büyük molekül yapısı içerisinde hidrojen bağları

ile OH<sup>-</sup> gruplarının karşılıklı bağlanması esterleşme sırasında kısmen veya tamamen kopmaktadır. Selüloz grupları selüloz zincirine doğru, parçalar halinde atak yaptıkça zincir yapısı ya başkalaşır veya da bozunur.

Selüloz esterlerinin oluşumu teorik olarak bütün inorganik ve organik asitler için mümkündür. Bu esterler arasında ticari ve teknolojik yönden en önemlileri selüloz nitrat, selüloz ksantat ve selüloz asetattır. Selüloz sülfat, nitrat, fosfat, trikarbonilat ve daha yüksek karbonik asitli bazı esterler de önem kazanmıştır (6).

#### **Selüloz Nitrat**

Selüloz nitrat selülozun değişik amaçlar için üretilen en önemli esterlerinden birisi olup, selülozun inorganik asitlerle reaksiyonu sonucu oluşan bir türevidir. Nitrik asit, sülfürik asit ve su karışımı ile selülozun nitratlanması sonucunda elde edilir. Nitratlanma seviyesine (nitrojen içeriği ile ilgilidir) bağlı olarak selüloz nitrat, plastikler (selüloid), vernikler, yapıştırıcılar ve patlayıcıların (dumansız barut, dinamit) yapımında kullanılmaktadır. Selülozun polimerizasyon derecesine (DP) ilave olarak azot içeriğine göre belirlenebilen süstitüsyon derecesindeki farklılık da ürünlerin farklılaşmasında önemli bir etkidir. Ayrıca farklı oranlarda süstitüsyona uğratılmış selüloz nitratların organik çözücülerdeki çözünürlüğü de fark gösterir (Tablo 2) (6).

Tablo 2. Selüloz Nitratın Değişik Tipleri

| N İçeriği (%) | Süstitüsyon Derecesi | Uygun Çözücü                                | Ürünün Kullanım Yeri      |
|---------------|----------------------|---|---------------------------|
| 10.5-11.1     | 1.8-2.0              | Etanol                                      | Plastikler, Vernikler     |
| 11.2-12.2     | 2.0-2.3              | Metanol, Esterler, Aseton, Metil etil keten | Vernikler, Yapıştırıcılar |
| 12.0-13.7     | 2.2-2.8              | Aseton                                      | Patlayıcılar              |

Selüloz nitrat bu kullanım alanları dışında termoplastik özelliği açısından da iyi bir materyaldir. Isıtıldığında kolayca eriyebilme özelliğinden dolayı kauçuktan farklılık gösterir. Kauçuktan farklı bir diğer yönü de, selüloz nitratın elastomer özelliğidir. Yani formunu kolaylıkla deforme olmayacak şekilde muhafaza etmesidir (9).

Ticari nitratlama amacıyla sülfürik asit ve sulu nitrik asit kullanılmakta, selüloz hammaddeleri ise kimyasal açıdan saf olan pamuk veya lintersten sağlanmaktadır (6).

Odundan elde edilen selülozun polimerizasyon derecesini belirlemek için odunun direkt nitratlanması metodu bazı çalışmalarda uygulanmıştır. Selülozun elde edilmesi sırasında delignifikasyon ve alkali ekstraksiyonu ile degradasyon etkilerinden kaçınmak için ve yüksek DP değerleri elde etmek için selüloz, nitratlanmış odundan ekstrakte

edilir. Bu şekildeki bir uygulama ile değişik odun türlerinin polimerizasyon derecesi (DP) 5000 – 10.000 arasında bulunmuştur. Bu konu üzerinde yapılan çalışmalarda  $\text{HNO}_3$ 'çe zengin olan karışımların selüloz üzerine düşük oranda degradasyon etkisi gösterdiği ortaya konulmuştur. Uzun muamele süresi ve yüksek sıcaklık ekstraksiyon verimini artırmaktadır (10).

#### ***Selülozun Diğer İnorganik Asitlerle Olan Esterleri***

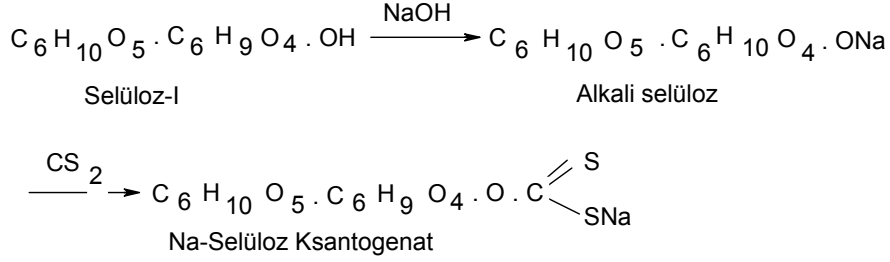
Selülozun sulu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile muamele edilmesi yalnızca düşük oranda bir selüloz sülfat esteri vermektedir. Sülfatasyonun süstitüsyon derecesi 1,5 olduğunda selüloz molekülünde büyük ölçüde degradasyon oluşmaktadır (11). Sülfatasyon olayının kimyasal mekanizması selülozun hidroksil gruplarına, ara oksonyum iyonlarının ayrılmasını takiben kuvvetli elektrofilik  $\text{SO}_3$ 'ün bağlanması olarak tanımlanabilir. Selüloz sülfatı elde etmenin bir diğer yolu da konsantre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içerisinde butil sülfat ve selüloz arasında bir trans-esterleşme oluşturmaktır (12).

Selüloz sülfatlar, eğer DP'si çok yüksek değilse suda ve dimetilformamid (DMF)'de çözünebilir yapıdadır. Bunlar vernik ve baskı mürekkepleri için inceltici (tiner) olarak kullanılırlar. Selüloz sülfatlar "iyonojenik" bileşikler olup tuz formuna ve iyon değiştirme özelliğine sahiptirler. Bu özellik yardımıyla sülfatlama öncesinde selülozun epiklorhidrin ile muamele edilerek enine bağlarla bağlanması selüloz sülfatı suda çözünmez yapabilmektedir (6).

Fosfor içeren selüloz esterleri (fosfatlar, fosfitler ve türevleri) üzerine de birtakım araştırmalar yapılmış ve fosfat bağlanmış selüloz esterlerinin aleve karşı dayanıklılık gösterdiği ortaya çıkarılmıştır (11). Ayrıca, selülozun  $\text{N}_2\text{O}_4$  veya dimetilformamid (DMF) içinde çözünen  $\text{NOCl}$  ile muamele edilmesiyle elde edilen selüloz nitrit yakın zamanda yapılan araştırmalara konu olmuştur. Selüloz nitrit lif ve film endüstrisinde kullanılmaktadır (6).

#### ***Selüloz Ksantat***

Selüloz ksantat rejenere selüloz üretiminde önemli bir ara madde olup, bu reaksiyonun sınıflandırılması oldukça zordur. Ditiyokarbonik asit (ksantagonik asit) esasında bir esterden çok tuz karakteri göstermektedir. Selülozksantat, viskoz rayon ve selülozik film hazırlama proseslerinde, oluşumu ile büyük öneme sahip bir selüloz türevidir. İşlemin ilk basamağında selüloz %18'lik  $\text{NaOH}$  ile muamele edilir. Elde edilen alkali selülozun  $\text{CS}_2$  ile işleme sokulmasıyla ortaya çıkan reaksiyonla elde edilir. Şekil 3'de gerçekleşen reaksiyonun ürünü Na-selüloz ksantogenattır (6).



Şekil 3. Selülozun Ksantogasyonu.

Selülozun ksantogasyonun başlangıcında reaksiyon, selülozun amorf kısımlarında çok hızlı bir seyir izler. Ancak, selülozun kristalen bölgelerinde CS<sub>2</sub> ile olan reaksiyon çok yavaş ilerler (13).

#### **Selüloz Asetat**

Selüloz asetat organik asit kaynaklı en önemli selüloz türevidir. Daha çok vernik, plastik malzemeler, film ve liflerin yapımında kullanılan selüloz asetat, selüloz nitratla karşılaştırıldığında tutuşma ve yanma özelliğinin oldukça düşük olmasıyla bilinir. Ayrıca selüloz asetatın yapılan film şeritleri uzun yıllar yapısı tahrip olmadan kalabilmektedir.(9).

Selüloz asetatın bilinen en önemli özellikleri, mekanik dayanıklılık, yüksek aşınma direnci, saydamlık, boyanabilme, işlenebilme çeşitliliği, kalıplanabilirliği ve yüksek dielektrik özelliğidir. Selüloz asetat-butirat ve selüloz asetat propiyonat ise düşük nem absorpsiyonu, yüksek boyutsal kararlılık, çok üstün atmosfer dayanıklılığı, yüksek aşınma direnci, boyanabilme ve iyileştirilmiş bitirme işlemleri gibi özelliklerinden dolayı normal selüloz asetatın daha büyük öneme sahiptirler (8,14).

Selüloz asetatın teknik özellikleri süstitüsyon derecesiyle belirlenmekte olup, selüloz asetatın organik çözücüde çözünübilirliği, plastik malzeme yapımı, vernik reçinesi yapımı gibi kullanım alanlarındaki davranışları açısından çok önemlidir (Tablo 3). Ürünün mekanik ve çalışabilirlik özellikleriyle yakından ilgili olan ve viskozite olarak adlandırılan polimerizasyon derecesidir (6).

Tablo 3. Selüloz Asetatın Değişik Tipleri

| Asetil İçeriği (%) | Süstitüsyon Derecesi | Uygun Çözücüler  | Ürünün Kullanım Yeri |
|--------------------|----------------------|------------------|----------------------|
| 13.0-18.6          | 0.6-0.9              | Su               | -                    |
| 22.2-32.2          | 1.2-1.8              | 2-Metoksi etanol | Plastik, vernik      |
| 36.5-42.2          | 2.2-2.7              | Aseton           | Lif, fotoğraf filmi  |
| 43.0-44.8          | 2.8-3.0              | Kloroform        | Dokuma, folyo, lif   |

Teknik selüloz asetat üretimi için kullanılacak hammadde pamuk linteri veya kimyasal ölçüde saf selülozdur. Asetillendirme işleminden önce selüloz lifleri, reaksiyonun hızlı gerçekleşmesi için su ve asetik asitle muamele edilir. Asetillendirme reaksiyonu selüloz moleküllerinin kristalen bölgelerinde de homojen bir şekilde gerçekleşmesi için seyreltik  $H_2SO_4$  katalizörlüğünde gerçekleştirilir (6).

#### ***Selülozun Diğer Organik Asitlerle Olan Esterleri***

Selülozun alifatik esterleri istenilen özelliklere sahip olmasına karşın (düşük erime noktası, yüksek su direnci v.b.) bunlardan yalnızca birkaçı, çoğunlukla karışık esterler halinde üretilmektedirler. Selüloz asetopropiyonat ve selüloz asetobutirat film, vernik ve plastik malzeme yapımında kullanılmaktadır. Ticari ürünlerde asetil, propiyonat ve butiril gruplarının miktarı farklı olup, hidroliz seviyeleri istenilen amaca göre değişir (15).

Selüloz valerat ve selüloz propiyovalerat da düşük erime noktası, yüksek nem direnci, ısı stabilitesi ve reçine plastik üretimine uygunluğu yönüyle üstün özelliklere sahiptir. Selüloz kapratın ise lenslerde ve optik sistemlerde yapıştırıcı olarak sınırlı bir kullanım alanı vardır.

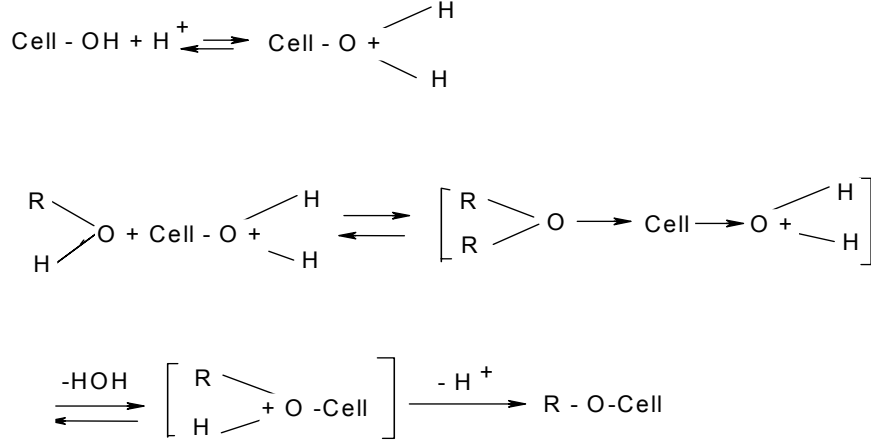
Selülozun piridin ya da DMF'de çözünen fenil izosiyanat ile katalizör olarak trietilen diamin ilavesiyle muamele edilmesi sonucunda bilimsel anlamda önemli bir bileşik olan selüloz trikarbonilat elde edilebilmektedir (16). Selüloz trikarbonilat bir çok organik çözücüde kolaylıkla çözünebilmekte çoğunlukla selülozun polimerizasyon derecesi (DP) ve DP dağılımını belirlemede kullanılmaktadır.

#### ***Selüloz Eterleri***

Selüloz eterleri, etilselüloz, metilselüloz, karboksietilselüloz, hidroksietilselüloz ve benzilselüloz gibi türevlerle endüstriyel önem kazanır. Selüloz eterleri ticari olarak, alkali ortamda (genellikle NaOH) uygun bir alkolün sülfat veya klor tuzlarıyla etkileşimi sonucu hazırlanır (Şekil 4). Alkali selüloz bir ara ürün olarak oluşur. Eterleşme derecesi reaksiyon sıcaklığının yanı sıra, selüloz, alkali, su ve diğer değişkenlerin de oransal özelliklerine bağlıdır (8).

Selüloz eterleri, alkali tüketimli proseslerden üretilenler ve alkali tüketimsiz proseslerden üretilenler olarak iki grupta incelenmektedir. İlk proseste selüloz eterleştirilmeden önce alkil halojenürle alkalileştirilir ve sonuçta metilselüloz, etilselüloz, karboksietilselüloz, propilselüloz ve benzilselüloz. İkinci proses ise alkali tüketimsiz proses olup, selüloz molekülleri, iç kısımlarında da eterleşmenin homojen bir şekilde gerçekleşmesine yardımcı olmak amacıyla, moleküllerin şişmesini ve kafes yapısının genişlemesini sağlamak için başlangıçta az bir miktar NaOH ile muamele edilir. Bu reaksiyon sonucunda hidroksialkilselüloz, siyanoetilselüloz, karboksietilselüloz, hidroksietilselüloz ve hidroksibütilselüloz elde edilir.





Şekil 4. Selülozun Eterleşme Reaksiyonu.

Selüloz içerisindeki eter grupları selüloza soğuk suda dahi şişebilme ve çözünebilme özellikleri kazandırmaktadır. Bu özelliği selüloz eterlerinin süstitüsyon derecesini belirlemektedir. Düşük, alkali ve su içerisinde hidrofobik davranış gösterirler. Aynı şekilde süstitüsyon derecesindeki artışla birlikte organik çözücüler içerisindeki çözünebilirlikleri artmaktadır (6).

Selüloz eter çözeltilerinin reolojik özellikleri (akışkanlık) üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Film oluşumu ve tutkal dirençleri gibi bir takım özelliklerinde olduğu gibi, selüloz eterlerinin reolojik davranışı da ticari ürünleri açısından çok önemlidir. Bunlar; kozmetik sanayiinde emülsiyon sağlayıcı, dağıtıcı ve stabilizator olarak, ilaç, gıda, kimya ve plastik endüstrilerinde, kağıt, tekstil, çimento ve beton endüstrilerinde yardımcı madde olarak, mürekkep ve verniklerde inceltici olarak, yapıştırıcı olarak özellikle duvar kağıtlarında, korunmuş film ve folyoların yapımında kullanılmaktadır (17).

#### ***Alkil Selüloz***

Alkil selülozlar genellikle alkali selülozun alkil klorürlerle reaksiyona girmesi sonucunda üretilirler. Metilselüloz dimetilsülfat ile metilleşme sonrasında da elde edilebilir. Endüstriyel ölçüde sodyumselüloz, metilklorüre dönüştürülür (6).

#### ***Karboksimetilselüloz***

Karboksimetilselülozun ve onun sodyum tuzunun (Na-CMC) çok fazla kullanım alanına sahip olması diğer ticari selüloz eterlere göre daha fazla üretilmesine yol açmıştır. Karboksimetilselüloz (CMC) üretimi alkali selüloz ile monokloroasetik asit veya Na-monokloroasetat'ın reaksiyonu sonucu üretilmektedir (6).

### ***Hidroksialkilselüloz***

Selülozun bu tip esterlerinden ticari ölçekte üretilenlerinden en önemlileri, hidroksietilselüloz (HEC) ve hidroksipropilselüloz (HPC) dur. Bunlar metilselüloz üretimine benzer şekilde Na-selüloz üzerine gaz haldeki etilenoksit ve propenoksitin etkimesi sonucu elde edilmektedir. Bu işlem sırasında her anhidroglukoz birimi üzerine 2,5 mol alken oksit tesadüfi olarak bağlanmakla birlikte yalnızca DS (süstitüsyon derecesi) oranı 0,5 olan polioksialken zinciri oluşur(6).

Hidroksialkilselülozlar suda, seyreltik alkolde veya organik çözücülerde çözünebilir forma sahip olup termoplastik ve film oluşturma özelliği gösterirler. Süstitüsyon oranı ortamdaki OH konsantrasyonuna bağlı olarak 0,4-1,5 arasında olabilir (6).

Kağıt hamurunun kağıt yapılmadan önce az bir miktar hidroksietillenme işlemine uğratılması halinde elde edilen ürünün bir takım direnç özellikleri (kopma uzunluğu, çift katlama direnci ve gerilme direnci) ve ısı stabilitesi artmaktadır. Ancak, opaklığı önemli ölçüde düşmektedir (18,19).

### ***Diğer Selüloz Eterleri***

Siyanoetilselüloz, NaOH varlığında selülozun akrilonitril ile reaksiyonu sonucu üretilir. Çözünebilirliği süstitüsyon derecesine bağlı olup, tümüyle süstitüe olan siyanoetil %13 azot içeriğine sahiptir ve asetonda çözünebilir. Alkolde çözünebilirlik için ise, DS'nin 0,25 – 0,5 olması ve süstitüsyonun homojen olması gerekmektedir (20,21). Siyanoetilselülozun en önemli özelliği, yüksek bir dielektrik sabitine sahip olmasıdır. Bundan dolayı yalıtım malzemesi ve elektronikte kondansatör yapımında kullanılabilir (22).

Tritilselüloz (Trifenilmetilselüloz), rejenere selülozun piridin içerisinde trifenilmetil klorür ile ısıtılmasıyla elde edilen bir üründür (23). Ayrıca aromatik yapıya sahip fenilselüloz, benzilselüloz ve benzhidrikselüloz üzerinde de bilimsel çalışmalar yapılmıştır. Yalnızca benzilselüloz (fenilmetilselüloz) bir süre için verniklerin temel maddesi olarak kullanılmıştır (6).

Alkali selülozun etil sülfonat ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen sülföetilselülozun çok iyi iyon değiştirme özelliklerine sahip olduğu görülmüştür (24).

### ***Selülozun Graft Kopolimerleri***

Selülozun graft kopolimerleri, doğal polimer olan selüloza kovalent bağlarla sentetik polimerlerin bağlanmasıyla elde edilirler. Selülozun aşılması denilen bu olayda sadece selülozun davranışları ve özellikleri değiştirilmektedir (6).

Bu konu üzerinde sayısız çalışmalar yapılmıştır. Bu tür çalışmaların önemli bir kısmı kağıt hamuru, pamuk, suni ipek, bagas hamuru ve kağıt gibi selülozik maddeler üzerine vinil polimerlerin (polivinilklorür (PVC), polistiren, polimetakrilat v.b.) aşılması üzerinedir. Bu işlemler sayesinde kuru ve ıslak sağlamlık, yüzey özellikleri, kimyasal direnç özellikleri v.b. iyileştirilebilmektedir (25).

### SONUÇLAR

Alfa-selülozca zengin hamurlar (çözünabilir hamur) selüloz türevleri endüstrisinin yegane hammadidesidir. Geçmişte plastik malzeme yapımında da kullanılan rejener selüloz üretimi günümüzde suni lif, folyo ve suda çözünebilir selüloz eterleri üretimi amacıyla halen kullanılmaktadır (7).

Çözünabilir hamur üretiminde kullanılacak en zengin hammadde bir pamuk artığı olan linterstir. Ülkemizdeki selüloz türevleri endüstrisi için linters kaynaklı çözünebilir hamur üretimi şu anda yeterli gibi görünürse de gelecekte sentetik lif, folyo ve plastik üretiminde şu an yaygın olarak kullanılan petrolün yakın gelecekte rezervlerinin bitmeye yüz tutması veya maliyetinin artışı karşısında çözünebilir selülozun ikame hammadde olarak öneminin artacağı muhtemeldir.

Petrol kökenli liflerin selülozik lifler gibi suyu absorbe etme özellikleri olmadığından giysi üretiminde ve kullanımında alışılmış rahatlığı verememektedir. Selüloz esaslı malzeme üretimi geçen yüzyıl içerisinde esas gelişimini tamamlamış bir teknoloji olmakla birlikte, petrokimya ürünlerinin baskısı altında, yavaş bir gelişim süreci göstermiştir. Oysa ki, selüloz türevleri endüstrisi hammadde olarak yenilenebilir kaynakları kullanan temiz bir teknolojidir. Doğada daha kısa zamanda biyodegradasyona uğramaları açısından da, yüzyıllardır yapısı bozunmadan kalabilen petrokimya ürünleriyle karşılaştırıldığında çok büyük bir üstünlüğe sahip oldukları görülmektedir.

### KAYNAKLAR

1. HINCK, J.F., CASABIER, R.L., HAMILTON, J.K. 1985. Dissolving Pulp Manufacture, in: Pulp and Paper Manufacture Vol. 4, Sulfite Science & Tech., Joint Textbook Committee of Paper Industry, Atlanta.
2. ANONİM. 2000. <http://www.fao.org>.
3. PATT, R., KORDSACHIA, O., SIXTA, H. 1997. Suitability of Raw Materials and Processes for the Production of Dissolving Pulps, *Das papier*, 12(1997), p.637-642.
4. KORDSACHIA, O., PATT, R., SIXTA, H. 1999. *Das papier*, 2(3), p. 96-108.
5. EROĞLU, H., USTA, M., , 2000. Liflehva Üretim Teknolojisi, K.T.Ü. Orman Fakültesi Yayın No: 200/30, K.T.Ü. Matbaası, Trabzon.
6. FENGEL, D., WEGENER, G. 1989. Wood: Chemistry, Ultrastructure Reactions, Walter de Gruyter, Berlin-New York.
7. AKGÜL, M. 2001. Kavak Odunundan Organosolv Yöntemle Çözünabilir Selüloz Elde Edebilme Olanaklarının Araştırılması, KTÜ Orman Fakültesi, Doktora Tezi.
8. OTT, E. 1954. Cellulose and Cellulose Derivatives, Part 2, p : 1075. NY.
9. ANONİM. 2001. <http://www.psrc.usm.edu>, <http://www.eng.rpi.edu>
10. TIMELL, T.E. 1963. *J. Polym. Sci., Pt. C.*, No. 2, 109-116
11. HIATT, G.D. AND REBEL, W.J. 1971. Esters in: Cellulose and Cellulose Derivatives, Wiley-Intersci., New York, London, Sydney, Toronto, pp. 741-784

12. DELSEMME, A. 1967. Pure Appl. Chem. 14,481-487
13. FAHMY, Y.A., FADL. M.H. 1964. Svensk Papperstid. 67, 101-109, 279-285.
14. SHREVEE R. N., BRINK, J.A. JR. 1983. Çev. A. İ. Çataltaş, Kimyasal Proses Endüstrileri Cilt 2, İnkilap ve Aka Kitapevleri A.Ş., İstanbul.
15. EICHER, T., FISCHER, W. 1975. Celluloseester. in: Ullmanns Encyklopedie der technischen Chemie, 4th Ed., Vol.9 Verlag Chemie, Weinheim, pp.227-246.
16. HALL, D.M., HORNE, J.R.. 1973a. J. Appl. Polym. Sci. 17, 3727-3732.
17. BALSER, K., SZABLIKOWSKI, K.. 1981, Papier 35, 578-585.
18. PLUNGIAN, M. 1961. Atip Bull. 1961, 277-286.
19. WARD, K., SWENSON, H.A., WINK, W.A., GREISINGER, R.J. 1969. Tappi 52, 2336-2341.
20. SCHLEICHER, H., LUCANOFF, B., PHILIPP, B. 1974. Faserfoosch. Textiltechn.17, 276-282.
21. KOURA, A.,LUCANOFF, B., PHILIPP, SCHLEICHER, H. 1977. Faserfoosch. Textiltechn. 28, 63-65.
22. BIKALES, N.M., SEGAL, L. 1971. Cellulose and Cellulose Derivatives, Wiley-Intersci., New York, London, Sydney, Toronto.
23. SAVAGE, A.B. 1971. Esters in: Cellulose and Cellulose Derivatives, Wiley-Intersci., New York, London, Sydney, Toronto, pp.785-809.
24. PASTYR, J., KUNIAK, L. 1971. Cell. Chem. Technol. 5, 17-22.
25. ROGOVIN, Z.A. 1974. Tappi 57, No.7, 65-68.