



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIK TEKSTİL ÜRÜNLERİNDEN
HİDROKSİPROPİLMETİL SELÜLOZ (HPMC)
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE İNŞAAT
SEKTÖRÜNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

MURAT TÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2019

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIK TEKSTİL ÜRÜNLERİNDEN
HİDROKSİPROPİLMETİL SELÜLOZ (HPMC)
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE İNŞAAT
SEKTÖRÜNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

MURAT TÜRK

YÜKSEK LİSANS
Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

KAHRAMANMARAŞ 2019

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Murat TÜRK tarafından hazırlanan “ATIK TEKSTİL ÜRÜNLERİNDEN HİDROKSİPROPİLMETİL SELÜLOZ (HPMC) SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE İNŞAAT SEKTÖRÜNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI” adlı bu tez, jürimiz tarafından 24/12/2019 tarihinde oy birliği ile Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mustafa DOLAZ (DANIŞMAN)

Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Çevre Bölümü
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Ferhan TÜMER (ÜYE)

Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Handan ÖZLÜ TORUN (ÜYE)

Elbistan Mühendislik Fakültesi Enerji Sistemleri Bölümü
Kahramanmaraş İstiklal Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YAZICI

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, alıntı yapılan her türlü kaynağa eksizsiz atıf yapıldığını bildiririm.

Murat TÜRK



Bu çalışma Kahramanmaraş Stu İmam Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 2018/7-13 YLS

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**ATIK TEKSTİL ÜRÜNLERİNDEN HİDROKSİPROPİL METİL SELÜLOZ
(HPMC) SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE İNŞAAT SEKTÖRÜNDE
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

MURAT TÜRK

ÖZET

Bir ülkenin kalkınabilmesi o ülkenin kimya sanayinin gelişmişliğine bağlıdır. Türkiye’de’ki kimya sanayi gerek hammadde gerekse kimyasal madde bakımından büyük ölçüde dışa bağımlıdır. Dolayısıyla ülkemizin kalkınabilmesi için temel kimyasal maddelerin üretimi ve ülkemizde bulunan hammaddelerin kullanılabilirliğine yönelik Ar-Ge çalışmaları yapılmalıdır.

Yıllık yenilenebilir bir bitki olan pamuk ve tekstil fabrikalarında ortaya çıkan atıklarda büyük oranlarda selüloz bulunmaktadır. Bu atıklardan biri olan havlu kırıntılarından katma değeri yüksek Hidroksipropilmetil selüloz (HPMC) sentezlenmiştir. Bunun için önce havlu kırıntıları NaOH ile -20 °C’de merserize edilmiştir. Merserize selüloz sonra sızdırmaz basınçlı bir reaktörde izopropil alkol (İPA) ortamında propilen oksit (C₃H₆O) ve klorometan (CH₃Cl) ile reaksiyonu gerçekleştirilerek elde edilen HPMC sentezlenmiştir. Sentezlenen HPMC’lerin ¹H-NMR, FT-IR ve XRD spektroskopileri ile yapıları aydınlatılmış, DTA/TGA ile termal yapısı ve SEM ile yüzey morfolojileri incelenerek viskoziteleri ölçülmüştür. Yapısı aydınlatılan HPMC’ler daha sonra inşaat sektöründeki uygulama alanı olarak çimento pastasının prizlenme (hidratasyon) süresi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Havlu kırıntısı, atık selüloz, HPMC, NMR, çimento pastası

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği
Anabilim Dalı, Aralık / 2019

Danışman: Prof. Dr. Mustafa DOLAZ

Sayfa sayısı: 120

**SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of HYDROXYPROPYLMETHYL
CELLULOSE (HPMC) from WASTE TEXTILE PRODUCTS: INVESTIGATION
OF USE IN THE CONSTRUCTION SECTOR
(M.Sc. THESIS)**

MURAT TÜRK

ABSTRACT

The development of a country depends on the development of the chemical industry of that country. Turkey chemical industry in terms of raw materials and chemicals are largely dependent on external. Therefore, for the development of our country, R & D studies should be carried out for the production of basic chemicals and the usability of the raw materials in our country.

There is cellulose with high added value in cotton which is an annual renewable plant and also in the waste produced of textile factories. Hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC) with high added value was synthesized from one of these wastes, towel clippings. Therefore, firstly towel scraps were mercerized with NaOH at -20 °C. To synthesize hydroxypropylmethyl cellulose, mercerized cellulose was then reacted with propylene oxide (C₃H₆O) and chloromethane (CH₃Cl) in isopropyl alcohol (IPA) in a sealed pressure reactor. The structure of the synthesized HPMCs was characterized by ¹H-NMR, FT-IR and XRD spectroscopy, thermal structure by DTA/TGA and surface morphology by SEM were examined, the viscosity was also measurement. HPMCs whose structure is illuminated, were then examined for the effect of cement paste on the hydration time in terms of application area in the construction sector.

Key words: Towel clippings, waste cellulose, HPMC, NMR, cement paste

University of Kahramanmaraş Sütçü İmam, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Environmental Engineering, December / 2019

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa DOLAZ

Page Numbers: 120

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen ve her daim yanımda olan, bilgi birikiminden istifade ettiğim, Sayın Hocam **Prof. Dr. Mustafa DOLAZ**'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yine bilgi birikiminden ve deneyimlerinden her zaman faydalandığım ve bana yardımcı olan Sayın Hocam **Öğr. Gör. Cengiz Ayhan ZIBA**'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, düşünce ve fikirleriyle de pozitif enerji aldığım laboratuvar ekip arkadaşım **Ecenaz Merve NAMLI**'ya teşekkür ederim.

Tez yazımında ve almış olduğumuz analizlerde bize maddi ve manevi her türlü imkânı sunan ÜSKİM personellerine ve **Arş. Gör. Elif Sena KIRMIZIKAYA** ve **Feridun KOÇER**'e teşekkür ederim.

Kimya Bölümüne ve bölüm hocalarıma, spektroskopi analizleri için yardımlarını esirgemeyen **Seyit Ali GÜNGÖR** ve **İrfan ŞAHİN**'e teşekkür ederim.

Son olarak, bu zamana kadar gelmemde bana maddi manevi her türlü yardım sağlayan, desteklerini hiç esirgemeyen ablalarım: **Nimet TUĞRA**, **Firdevs TÜRK**; kardeşim **Şeyma İĞCİ** ve enişterim **İbrahim İĞCİ** ve **Fatih TUĞRA**'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Özellikle Anne ve Babam

Müzeyyen TÜRK ve **Mehmet TÜRK...**

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
EKLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Pamuk ve Tekstil Atıkları	2
1.2. Selüloz	4
1.2.1. Selülozun fiziksel özellikleri	9
1.2.1.1. Selülozun yoğunluğu.....	9
1.2.1.2. Selülozun çözünürlüğü.....	9
1.2.1.3. Kristalin ve amorf selüloz	10
1.2.1.4. Selülozda adsorpsiyon ve şişme olayı.....	11
1.2.1.5. Selüloz çözeltilerinin viskozite tayini	12
1.2.2. Selülozun kimyasal özellikleri.....	12
1.2.2.1. Selülozun moleküler yapısı	12
1.2.2.2. Selülozdaki hidrojen bağları.....	15
1.2.3. Selüloz türevleri.....	16
1.2.3.1. Selüloz esterleri	19
1.2.3.2. Selüloz eterleri.....	21
1.2.4. Selüloz türevlerinin kullanım alanları	27
1.2.5. Hidroksipropilmetil selüloz	29
1.2.5.1. İkame derecesi.....	32
1.2.5.2. Hidroksipropilmetil selülozun kullanım alanları.....	34
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	36
3. MATERYAL VE METOT	47
3.1. Materyal	47
3.1.1. Kullanılan kimyasallar.....	47
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	47

3.2. Metot	48
3.2.1. Selülozun merserizasyonu	48
3.2.2. Hidroksipropilmetil selüloz sentezi	49
3.2.3. Hidroksipropilmetil selülozun nötralizasyonu.....	51
3.2.4. Hidroksipropilmetil selüloz viskozitesinin ölçümü	51
3.2.5. Çimento pastasında prizlenme süresine HPMC'nin etkisinin incelenmesi ...	51
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	56
4.1. Hidroksipropilmetil Selülozun SEM Görüntüleri	56
4.2. Hidroksipropilmetil Selülozun FT-IR Spektrumu	59
4.3. Hidroksipropilmetil Selülozun ¹ H-NMR Spektrumu	61
4.4. Hidroksipropilmetil Selülozun XRD Kırın Desenleri	63
4.5. Hidroksipropilmetil Selülozun DTA/TGA Analizi	64
4.6. Hidroksipropilmetil Selülozun Viskozite Ölçümü	66
4.7. Hidroksipropilmetil Selülozun Çimento Pastasındaki Prizlenme (Hidratasyon) Süresine Etkisinin İncelenmesi	67
5. SONUÇLAR	69
KAYNAKLAR.....	70
ÖZGEÇMİŞ	86
EKLER	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1. 2010 yılı dünya kimya sanayi üretimi paylaşımı	1
Şekil 1. 2. Hammadde bazında kimya sanayine tarihsel bakış grafiği	1
Şekil 1. 3. Biyokütlenin temel bileşenleri	5
Şekil 1. 4. Biyokütlenin yapısı	5
Şekil 1. 5. Hemiselülozun moleküler yapısı	7
Şekil 1. 6. Ligninin makro moleküler yapısı	8
Şekil 1. 7. Kristal birim hücresi	11
Şekil 1. 8. Selülozun mikrofibril yapısı	13
Şekil 1. 9. Anhidroglikopiranoz üniteleri arasındaki glikozit bağları	13
Şekil 1. 10. Alfa- ve beta-glikozun kimyasal yapısı	14
Şekil 1. 11. Sellobiyoz kimyasal yapısı	14
Şekil 1. 12. Selüloz yapı zinciri	14
Şekil 1. 13. Selülozdaki hidrojen bağları	16
Şekil 1. 14. Selüloz modeli	16
Şekil 1. 15. Selüloz türevlerinin kimyasal yapısı	17
Şekil 1. 16. Selülozun esterleşme reaksiyonu	19
Şekil 1. 17. Selüloz ksantat	19
Şekil 1. 18. Rayon veya selofan	20
Şekil 1. 19. Selüloz sülfat	20
Şekil 1. 20. Selüloz asetat	20
Şekil 1. 21. Selüloz nitrat	21
Şekil 1. 22. Selülozun S_N2 reaksiyonu	21
Şekil 1. 23. Selülozun eterleşme reaksiyonu	22
Şekil 1. 24. Merserize selüloz ve selülozun FT-IR spektrumu	23
Şekil 1. 25. Williamson eter sentezi mekanizması	23
Şekil 1. 26. Metil selüloz	25
Şekil 1. 27. Etil selüloz	25
Şekil 1. 28. Hidroksietil selüloz	26
Şekil 1. 29. Hidroksipropil selüloz	26
Şekil 1. 30. Karboksimetil selüloz	26
Şekil 1. 31. Tritil selüloz	27
Şekil 1. 32. Siyanoetil selüloz	27
Şekil 1. 33. Hidroksipropilmetil selülozun moleküler yapısı	30
Şekil 1. 34. HPMC'nin isimlendirme örneği	32

Şekil 1. 35. HPMC'nin FT-IR spektrumu	33
Şekil 1. 36. HPMC'nin ¹ H NMR spektrumu	33
Şekil 1. 37. HPMC'nin ¹³ C NMR spektrumu.....	33
Şekil 1. 38. HPMC'nin TGA (a) ve DTA (b) diyagramları	34
Şekil 2. 1. HPMC'nin Raman spektrumunun 1540 cm ⁻¹ ile 1660 cm ⁻¹ arasında genişlemesi.	36
Şekil 2. 2. Farklı HPMC'lerin çözünme çalışmaları	37
Şekil 2. 3. PCE ile çimento macununun reolojisinde HPMC'nin etkisi.	39
Şekil 2. 4. Su tutma kapasiteleri	39
Şekil 2. 5. Polimer dozajının, su tutulması üzerindeki etkisi	41
Şekil 2. 6. % POOH (a) ve % OCH ₃ (b) 'nin portlanditte çökelme gecikmesi.....	41
Şekil 2. 7. HPMC'nin bozunma ürünleri	42
Şekil 2. 8. HPMC'ler için karakterize edilmiş gözenekli ağ	43
Şekil 2. 9. Çimento macunu SEM görüntüleri: (a) Referans; (b) S-C; (c) H-C; (d) S-H-C.43	
Şekil 2. 10. HPMC konsantrasyonlarının, HPMC nanojellerinin pH = 6'daki faz geçiş davranışı üzerindeki etkisi (A) ve HPMC nanojellerinin parçacık büyüklüğü (B).	46
Şekil 2. 11. Zamanla değişen çimento macunlarının zeta potansiyelleri.....	46
Şekil 3. 1. Havlu Kırpıntısı.....	48
Şekil 3. 2. NaOH ile muamele edilmiş merseze selüloz	48
Şekil 3. 3. Merseze selüloz.....	49
Şekil 3. 4. HPMC'nin sentez mekanizması şeması	50
Şekil 3. 5. Sentezlenen HPMC	50
Şekil 3. 6. Brookfield viskozimetresi	51
Şekil 3. 7. Çimento pastasının hazırlanması.....	52
Şekil 3. 8. Çimento pastasının karıştırılması	52
Şekil 3. 9. Çimento pastası kıvam testi.....	53
Şekil 3. 10. Priz başlama süresinin ölçümü	54
Şekil 3. 11. Priz ölçüm testi yapılmış çimento pastaları.....	54
Şekil 4. 1. Selülozun 3 K X SEM görüntüsü	57
Şekil 4. 2. HPMC-80'nin 3 K X SEM görüntüsü.....	57
Şekil 4. 3. HPMC-69'un 3 K X SEM görüntüsü	58
Şekil 4. 4. HPMC-77'nin SEM 3 K X görüntüsü	58
Şekil 4. 5. FT-IR spektrumu	61
Şekil 4. 6. Mikrokristalin selüloz ¹ H-NMR spektrumu	62
Şekil 4. 7. Hidroksipropilmetil selülozun ¹ H-NMR spektrumu	62
Şekil 4. 8. HPMC-80'in ¹ H-NMR spektrumu	62

Şekil 4. 9. XRD kırınım desenleri	64
Şekil 4. 10. Selüloz ve HPMC'lerin DTA eğrileri	65
Şekil 4. 11. Selüloz ve HPMC'lerin TGA eğrileri	65
Şekil 4. 12. Çimento pastası ve HPMC karışımlarının priz başlama ve priz sonu süreleri .	68



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. 1. Bazı biyokütle türlerinin ağırlıkça selüloz, hemiselüloz ve lignin yüzdeleri ...	6
Çizelge 1. 2. Selülozun birim hücresindeki bağ çeşitlerinin enerji kapsamaları.....	11
Çizelge 1. 3. Çözünabilir selülozların son kullanım yerleri	18
Çizelge 1. 4. Ticari olarak üretilen önemli selüloz ester ve eterleri	18
Çizelge 1. 5. Suda çözünebilen selüloz eterleri	24
Çizelge 1. 6. Suda çözünebilen karışık selüloz eterleri	24
Çizelge 1. 7. Ticari olarak sentezlenen önemli selüloz türevlerinin kullanım alanları	29
Çizelge 1. 8. USP tarafından sınıflandırılan HPMC türleri.....	31
Çizelge 1. 9. HPMC'nin başlıca kullanım alanları.....	34
Çizelge 2. 1. Farklı dozlardaki HPMC'nin test sonuçları	44
Çizelge 3. 1. HPMC sentezinde kullanılan reaktanların miktarları.....	49
Çizelge 3. 2. Çimento-HPMC karışımlarının kıvamları.....	53
Çizelge 3. 3. HPMC-69 eklenen çimento pastasının prizlenmesi	55
Çizelge 4. 2. Selüloz ve HPMC'nin FT-IR titreşim bantları	60
Çizelge 4. 3. HPMC'lerin ¹ H-NMR pikleri.....	63
Çizelge 4. 4. Selüloz ve HPMC'lerin DTA/TGA verileri	65
Çizelge 4. 5. % 2'lik HPMC çözeltilerinin viskozite değerleri	66

EKLER DİZİNİ

Şekil 1. Selülozun 500 X SEM görüntüsü	88
Şekil 2. Selülozun 1 K X SEM görüntüsü	88
Şekil 3. Selülozun 5 K X SEM görüntüsü	89
Şekil 4. HPMC-69'un 1 K X SEM görüntüsü	89
Şekil 5. HPMC-69'un 2 K X SEM görüntüsü	90
Şekil 6. HPMC-69'un 3 K X SEM görüntüsü	90
Şekil 7. HPMC-69'un 5 K X SEM görüntüsü	91
Şekil 8. HPMC-69'un 5 K X SEM görüntüsü	91
Şekil 9. HPMC-69'un 5 K X SEM görüntüsü	92
Şekil 10. HPMC-69'un 10 K X SEM görüntüsü	92
Şekil 11. HPMC-77'nin 500 X SEM görüntüsü	93
Şekil 12. HPMC-77'nin 1 K X SEM görüntüsü	93
Şekil 13. HPMC-77'nin 5 K X SEM görüntüsü	94
Şekil 14. HPMC-80'nin 500 X SEM görüntüsü	94
Şekil 15. HPMC-80'nin 1 K X SEM görüntüsü	95
Şekil 16. HPMC-80'nin 1 K X SEM görüntüsü	95
Şekil 17. HPMC-80'nin 5 K X SEM görüntüsü	96
Şekil 18. HPMC-80'nin 15 K X SEM görüntüsü	96
Şekil 19. HPMC-81'in 500 X SEM görüntüsü	97
Şekil 20. HPMC-81'in 1 K X SEM görüntüsü	97
Şekil 21. HPMC-81'in 3 K X SEM görüntüsü	98
Şekil 22. HPMC-81'in 5 K X SEM görüntüsü	98
Şekil 23. HPMC-81'in 5 K X SEM görüntüsü	99
Şekil 24. HPMC-84'ün 100 X SEM görüntüsü	99
Şekil 25. HPMC-84'ün 500 X SEM görüntüsü	100
Şekil 26. HPMC-84'ün 1 K X SEM görüntüsü	100
Şekil 27. HPMC-84'ün 3 K X SEM görüntüsü	101
Şekil 28. HPMC-84'ün 5 K X SEM görüntüsü	101
Şekil 29. HPMC-84'ün 5 K X SEM görüntüsü	102
Şekil 30. HPMC-85'in 500 X SEM görüntüsü	102
Şekil 31. HPMC-85'in 1 K X SEM görüntüsü	103
Şekil 32. HPMC-85'in 3 K X SEM görüntüsü	103
Şekil 33. HPMC-85'in 5 K X SEM görüntüsü	104

Şekil 34. HPMC-86'nın 500 X SEM görüntüsü.....	104
Şekil 35. HPMC-86'nın 1 K X SEM görüntüsü.....	105
Şekil 36. HPMC-86'nın 3 K X SEM görüntüsü.....	105
Şekil 37. HPMC-86'nın 5 K X SEM görüntüsü.....	106
Şekil 38. HPMC-87'nin 500 X SEM görüntüsü.....	106
Şekil 39. HPMC-87'nin 1 K X SEM görüntüsü.....	107
Şekil 40. HPMC-87'nin 3 K X SEM görüntüsü.....	107
Şekil 41. HPMC-87'nin 5 K X SEM görüntüsü.....	108
Şekil 42. HPMC-87'nin 12 K X SEM görüntüsü.....	108
Şekil 43. HPMC-77'nin FT-IR spektrumu	109
Şekil 44. HPMC-80'nin FT-IR spektrumu	109
Şekil 45. HPMC-81'in FT-IR spektrumu	110
Şekil 46. HPMC-84'ün FT-IR spektrumu	110
Şekil 47. HPMC-85'in FT-IR spektrumu	111
Şekil 48. HPMC-86'nın FT-IR spektrumu	111
Şekil 49. HPMC-87'nin FT-IR spektrumu	112
Şekil 50. HPMC-69'un ¹ H-NMR spektrumu	113
Şekil 51. HPMC-77'nin ¹ H-NMR spektrumu	113
Şekil 52. HPMC-82'nin ¹ H-NMR spektrumu	114
Şekil 53. HPMC-77'nin XRD kırınım deseni	115
Şekil 54. HPMC-80'nin XRD kırınım deseni	115
Şekil 55. HPMC-81'in XRD kırınım deseni	116
Şekil 56. HPMC-86'nın XRD kırınım deseni	116
Şekil 57. HPMC-87'nin XRD kırınım deseni	117
Şekil 58. Selülozun DTA/TG diyagramı	118
Şekil 59. HPMC-69'un DTA/TGA diyagramı	118
Şekil 60. HPMC-84'ün DTA/TGA diyagramı	119
Şekil 61. HPMC-85'in DTA/TGA diyagramı	119
Şekil 62. HPMC-Ticari'nin DTA/TGA diyagramı.....	120

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

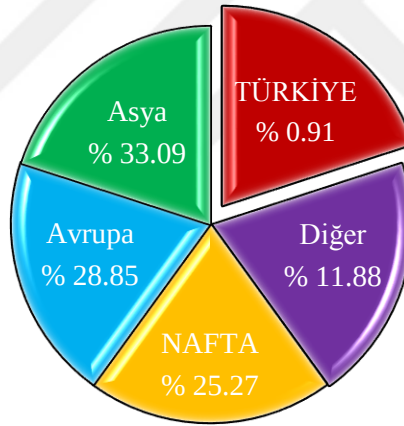
%	: Yüzde
¹³C-NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
Å	: Angstrom
CA	: Selüloz Asetat
CE	: Selüloz Eterleri
cm	: Santimetre
CMC	: Karboksimetil selüloz
CMHEC	: Karboksimetilhidroksietil Selüloz
CyEC	: Siyanoetil Selüloz
DMF	: Dimetilformamid
DP	: Polimerizasyon Derecesi
DS	: İkame Derecesi
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
EC	: Etil Selüloz
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
g	: Gram
g/cm³	: Yoğunluk
HEC	: Hidroksietil Selüloz
HEEC	: Hidroksietiletil Selüloz
HEHPC	: Hidroksietilhidroksipropil Selüloz
HEMC	: Hidroksietilmetil Selüloz
HEMCMC	: Hidroksietilmetilkarboksimetil Selüloz
HEPC	: Hidroksietilpropil Selüloz
HESEC	: Hidroksietilsülfoetil Selüloz
HPC	: Hidroksipropil Selüloz
HPCMC	: Hidroksipropilkarboksimetil Selüloz
HPMC	: Hidroksipropilmetil Selüloz

İPA	: İzopropil Alkol
kg	: Kilogram
kPa	: Kilopaskal
L	: Litre
m	: Metre
MC	: Metil Selüloz
MCMC	: Metilkarboksimetil Selüloz
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
MS	: Molar Substitüsyon Derecesi
nm	: Nanometre
°C	: Derece Santigrat
SEC	: Sülfötil Selüloz
SECMC	: Sülfötilkarboksimetil Selüloz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
ν	: Frekans
WR	: Su Tutma Kapasitesi
XRD	: X-Işını Difraksiyonu
α	: Alfa
β	: Beta
γ	: Gama
δ	: Kimyasal Kayma
θ	: Teta

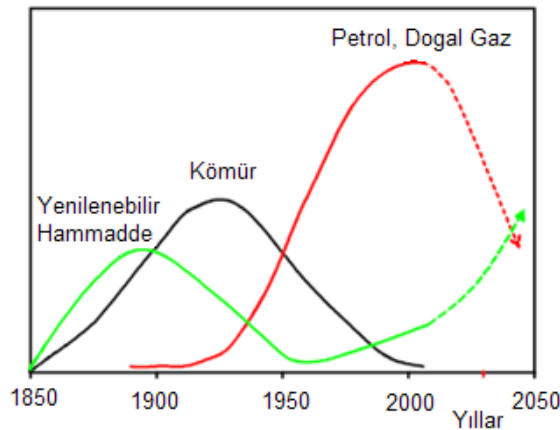
1. GİRİŞ

Kimya Sanayi sadece tüketime yönelik değil, diğer sektörlerle ara ürünler ve hammadde sağlayan, temel sektör olmaktadır. Bir ülkenin gelişmişliği kimya sanayisine bağlıdır. Bir ülkenin kalkınabilmesi o ülkenin kimya sanayisi ile orantılıdır.

Dünyada kimya sanayi dağılımı yaklaşık olarak % 38'ini ana kimyasallar, % 25'ini farmasötikler, % 27'sini özel kimyasallar ve % 10'unu tüketici kimyasalları oluşturmaktadır. Kimyasal üretiminin yaklaşık % 29'u Avrupa Birliği ülkelerinde, % 33'ü Asya, % 25'i NAFTA ülkeleri tarafından gerçekleştirilmektedir. Türkiye'ye ise bu dilimden yaklaşık % 1'lik bir kısım kalmaktadır (Şekil 1.1) (Cefic, 2010). Bununla birlikte petrol ve petrol ürünlerindeki, sürekli global krizlerle fiyatların yükselmesi ve çevreyi kirlletmesi gibi nedenlerle, yenilenebilir ligno-selülozik gibi maddelerden elde edilen selüloz ve selüloz türevlerinin önem kazanacağı açıkça görülmektedir (Şekil 1.2) (Liebert, 2010).



Şekil 1. 1. 2010 yılı dünya kimya sanayi üretimi paylaşımı



Şekil 1. 2. Hammadde bazında kimya sanayine tarihsel bakış grafiği

Geçtiğimiz on yıl içinde tüm dünyadaki selüloz araştırması ve ürün geliştirmelerindeki önemli artışa bakıldığında, bunların kâğıt selüloz imalatında, yapı malzemeleri, sondaj teknikleri, ilaç ve gıda maddeleri kullanımı, kaplamalar, filmler, membranlar için yenilikçi selüloz türevlerinin gelişimi dikkat çekmektedir (Kırcı ve ark, 2001).

Temel kullanım alanı olarak kâğıt ve karton olan, kullanım alanları dışında kullanılabilen selüloz, polimerik yapıda olması nedeniyle de birçok kullanım alanı bulmuştur. Suda çözünebilen selüloz türevleri dünya çapında genellikle hammaddesi çok olan Amerika Birleşik Devletleri, Almanya, Çin, Hindistan ve bazı Türk Cumhuriyetleri gibi ülkelerde üretilmektedir. Hammadde bakımından oldukça zengin olan ülkemizde maalesef sadece karboksimetil selüloz (CMC) üretilmektedir.

Selüloz türevleri Türkiye’de hemen hemen tüm sanayi sektörlerinde kullanılmaktadır ve yurt dışından ithal edilmektedir. Yapılan araştırmalar neticesinde Türkiye’de yaklaşık yılda 40-50 bin ton ithalat yoluyla temin edildiği tespit edilmiştir. İthalat yoluyla ülkemize gelen bu ürünlere kilogram başına yaklaşık 10-20 TL ödendiği düşünülrse oldukça büyük miktarlarda paramızın dışarıya gittiği kolaylıkla anlaşılmaktadır.

1.1. Pamuk ve Tekstil Atıkları

Pamuk, çoğunlukla lif ve yağ eldesi için tropikal ve subtropikal bölgelerde tarımı yapılan bir bitkidir. Pamuk çok yıllık bir bitki olmasına rağmen, ekonomik anlamda tek yıllık bir bitki olarak tarımı yapılmaktadır (Mert, 2007). Ülkemiz için oldukça önemli bir lif ve yağ bitkisi olan pamuk, *Malvaceae* familyası, *Gossypium* cinsi, *Gossypium spp.* türünden olup endüstri bitkileri grubunda yer almaktadır (Yalçın, 1999; Korhan, 2019).

Pamuk, yarattığı katma değer ve istihdam olanaklarıyla üretici ülkeler açısından, yaygın ve zorunlu kullanım alanlarıylada insanlık açısından büyük bir ekonomik öneme sahip bir üründür. Pamuk bitkisi, işlenmesi açısından çırçır sanayisinin, lifi ile tekstil sanayisinin, çekirdeği ile yağ ve yem sanayisinin ve linteri ile de kâğıt sanayisinin hammaddesi olmuştur. Petrole alternatif olarak pamuk çekirdeğinden elde edilen yağ, biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca nüfus artışı ve yaşam standartlarının yükselmesi, pamuk bitkisine olan talebi de artırmaktadır (Terzi, 2018; Korhan, 2019).

Pamuk tarımına elverişli ekolojiye sahip, dünya üretiminin yaklaşık % 80'ini Türkiye'nin de içerisinde bulunduğu az sayıda ülke tarafından gerçekleştirilmektedir (Mert, 2007). Uluslararası Pamuk İstişare Komitesi (ICAC)'ın 2012-2016 yılları arasında, dünyada yaklaşık 33.4 milyon hektar alanda pamuk ekildiği ve bu pamuk ekiminden yaklaşık 28.5 milyon ton lif pamuk elde edilmiştir. ICAC'ın verilerine göre, Türkiye'nin pamuk ekim alanı yönünden Dünyada dokuzuncu, birim alandan elde edilen lif pamuk verimi yönünden beşinci, pamuk üretimi miktarı yönünden sekizinci, pamuk tüketimi yönünden dördüncü ve pamuk ithalatı yönünden dördüncü sırada yer almaktadır (Anonim, 2016; Terzi, 2018).

Her yıl ormanların artan tahribatı ve tükenmekte olan kaynaklar göz önüne alındığında, pamuk linterinin kullanımı dünyada daha cazip hale gelmiştir. 1950 yılından beri, pamuk linterinden elde edilen hamurların, kağıt üretiminde yaygın bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir. Pamuk linter selülozu, yaklaşık olarak %90 oranında α -selüloz içeriği ile kimya sanayi için önemli bir kaynaktır (Ward ve ark., 1965; Orhan, 2015).

Tekstil fabrikalarında, pamuk ipliğinin işlenmesi sırasında kısa lif yapılı, iplik olmaya elverişsiz selüloz içerikli atıklar bulunmaktadır. Bu atıklar sürekli olarak üretim yapan işletmelerde ortaya çıkmakta olup tekrardan değerlendirilememektedir. Dolayısıyla doğal kaynakların fuzuli kullanılarak tükenmesinin önüne geçmek için, atıkların geri dönüşümü yapılarak tekrardan kullanıma uygun hale getirilebilir (Koç, 2015).

Geri dönüşüm, atık olarak ortaya çıkan maddelerin kimyasal yapısının değiştirilmeden bir takım işlemlerden geçirilerek "yeni hammadde" olarak değerlendirilmesi anlamına gelmektedir. Dünya çapında yaşanan hammadde sıkıntısı, dünya ülkelerini geri dönüşüm ile ilgili çalışmalar yapmaya teşvik etmiştir. Dünyada heryıl tonlarca atık ortaya çıkmakta olup, bu atıkların büyük bir kısmı çöp depolama alanlarına gömülmektedir. Bu miktar yaklaşık olarak 4.5 milyar varil petrol eşdeğeri enerji seviyesindedir. Bu enerji seviyesi, dünyada tüketilen elektrik enerjisinin %10'unu karşılayabilecek kapasitededir. Günümüzde geri dönüşüm sektörüne yatırım yapan ülkeler birçok avantaja sahiptirler. Yaşanan kaynak sıkıntısı nedeniyle, doğal kaynakların kullanımı azaltılarak doğaya katkı sağlanırken, atıkların yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülmesiyle de ülke ekonomisine katkı sağlanabilmektedir (Yıldız, 2017).

Selüloz içerikli tonlarca pamuklu atıkların geri dönüşüm ile kazanılması, ekonomik ve doğal seleksiyon açısından büyük önem taşımaktadır. Kullanılmış olan pamuklu

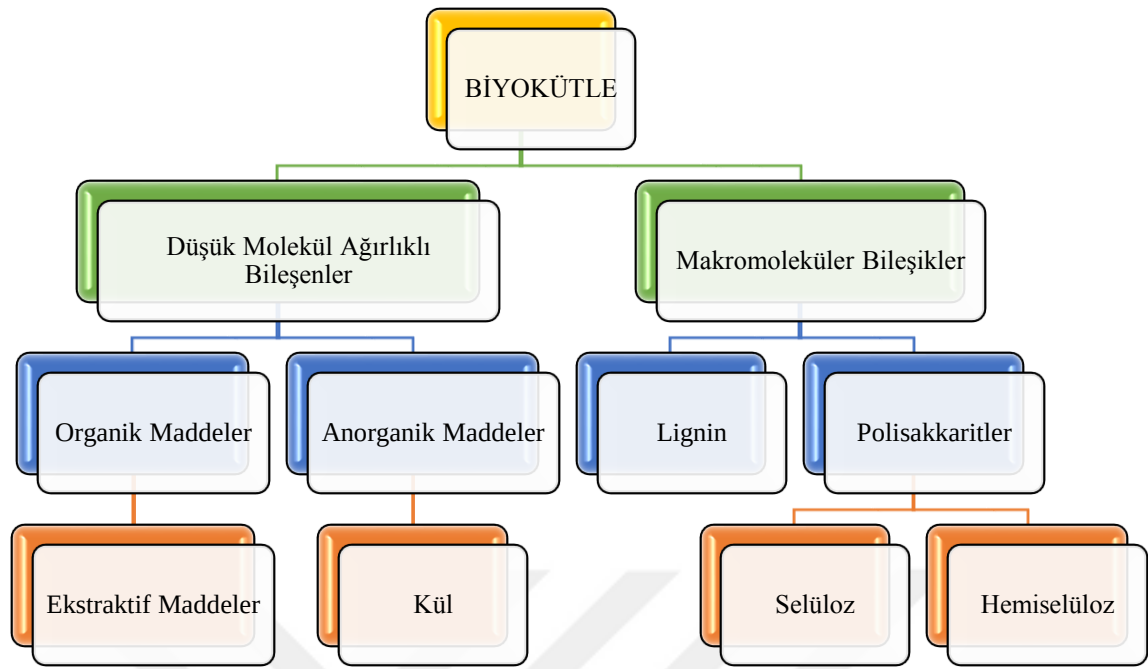
atıkların geri dönüşümü sağlanarak tekrardan kullanılabilir duruma getirilmesi ile ülkenin doğal kaynaklarının tamamen yok edilmesinin önüne geçilmiş olacaktır. Eğer dönüşümlü kullanım tam verimle sonuçlandırılır ise; doğal kaynaklar amacına uygun şekilde kullanılmış olmakla birlikte ülke ekonomisine de katkı sağlayacaktır (Yıldız, 2017).

1.2. Selüloz

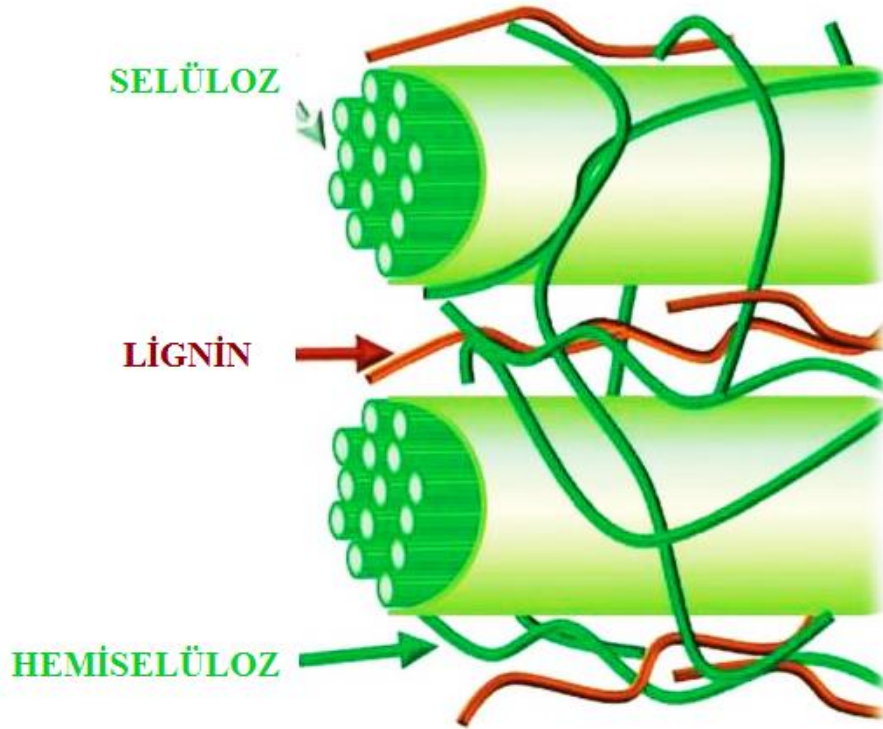
Bitkilerin ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan biyokütle, genelde güneş enerjisini fotosentez yardımıyla depolayan bitkisel organizmalar olarak düşünülse de 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan atıkları, gübre, gıda endüstri atıkları, orman yan ürünleri ile kentsel atıkları da kapsayan organik maddelerin tümü biyokütle kapsamı içerisine girmektedir (Angın, 2005; Gürleyik, 2006; Taşar, 2011).

Biyokütle kaynaklarının kimyasal bileşimleri ve morfolojik yapıları birbirlerinden oldukça farklıdır. Ancak genel olarak biyokütle kaynaklarının tümünün yüksek oranda oksijen içeren organik polimerik yapılardan oluştuğu söylenebilir. Biyokütlenin yapısındaki temel bileşenler Şekil 1.3'te şematize edildiği gibi iki temel grupta ele alınabilir; bunlar yüksek molekül ağırlıklı polisakkaritler (selüloz, hemiselüloz) ve lignin ile düşük molekül ağırlıklı organik maddeler (ekstraktifler) ile anorganik (kül) maddeleri içermektedir (Taşar, 2018). Şekil 1.4'te üç temel makro molekülden (lignin, hemiselüloz ve selülozdan) oluşan biyokütle materyalinin yapısı gösterilmiştir.

Lignoselülozik yapılu biyokütle kaynaklarının fiziksel ve mekanik özelliklerinin yanı sıra kimyasal bileşimleri de farklılık göstermektedir. Biyokütle kaynaklarının, yapısı, yaşı ve yetiştirme koşullarına (iklim ve çevresel faktörlere) bağlı olarak farklı bileşim oranlarında hemiselüloz, selüloz ve lignin içerdiği bilinmektedir (Mohan ve ark, 2006; Taşar, 2011). Bileşimi değişse de biyokütlenin toplam kuru ağırlığın yaklaşık % 90'ını makro moleküller, geri kalan % 10'luk fraksiyonu ise proteinler, yağlar ve kül oluşturmaktadır (Hasyierah ve ark., 2008; Balat, 2011; Usal, 2014; Taşar, 2018). Çizelge 1.1'de lignoselülozik biyokütle kaynaklarının hücre duvarında bulunan bu temel bileşenlerin biyokütle türlerinde bulunma yüzdeleri verilmiştir (Hon, 1996; Heinze ve ark., 2001; Averous ve ark, 2006; Brienzo ve ark, 2009; Brinchi ve ark, 2013; Evkaya, 2014).



Şekil 1. 3. Biyokütlenin temel bileşenleri

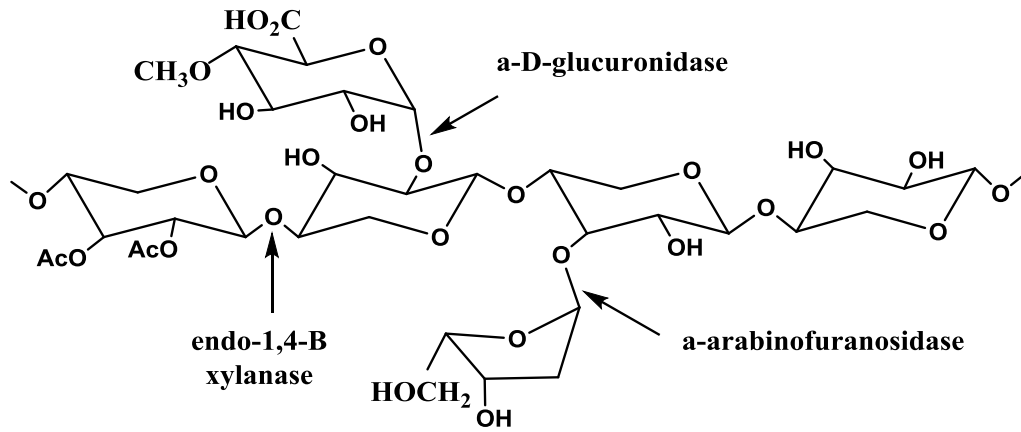


Şekil 1. 4. Biyokütlenin yapısı

Çizelge 1. 1. Bazı biyokütle türlerinin ağırlıkça selüloz, hemiselüloz ve lignin yüzdeleri

Kaynak	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)	Ekstraktif Maddeler (%)
Yumuşak ağaç	40-44	25-29	25-31	1-5
Pirinç kabuğu	35-45	19-25	20	14-17
Sert ağaç	43-47	25-35	16-24	2-8
Buğday sapı	38-51	15-31	12-20	0-7
Şeker pancarı	40-55	16-30	19-24	1-10
Hint keneviri	61-72	13-20	12-14	0.5-2
Pamuk	93-95	2-3	0-0.9	0.4-1

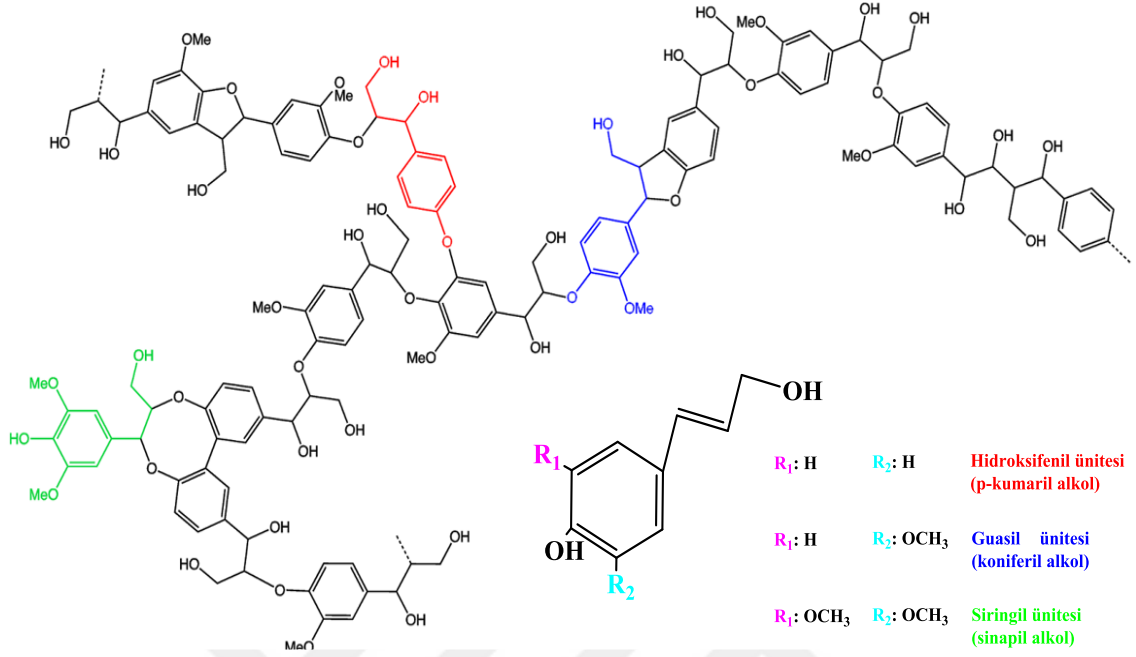
Hemiselüloz ($C_5H_8O_4$)_n, genellikle bitkilerin hücre duvarlarında selüloz ve pektin ile birlikte bulunan kompleks yapılı bir makro moleküldür (Şekil 1.5) (Kurtuluş, 2010). Hemiselüloz genel olarak, 5 karbonlu pentoz (ksiloz, arabinoz) şekerler ile 6 karbonlu heksoz (mannoz, glikoz, galaktoz) şekerler ve şeker asitlerinden meydana gelen bir heteropolisakkarittir (Mohan ve ark, 2006; Varol, 2007; Taşar, 2011). Selüloza göre oldukça düşük polimerizasyon derecesine sahip olan hemiselüloz, selüloz mikrofibrillerine destekleyici matriks görevi görürler. Amorf yapıda olmasından dolayı hemiselülozun çözünürlüğü selülozdan daha fazladır. Alkalide ve seyreltik asit çözeltilerinde çözünebilen hemiselüloz, biyokütle yapısından kolaylıkla ekstraksiyon yöntemiyle izole edilebilir (McKendry, 2002; Yaman, 2004; Taşar, 2011). Biyokütle kaynağına bağlı olarak hemiselülozun yapısı, glikomannan ya da ksilan yapısında bulunmaktadır (Fengel ve ark, 1989; Pasha ve ark, 2013; Usal, 2014; Taşar, 2018). Sert odunsu bitkilerde hemiselüloz büyük oranda ksilanlardan oluşurken, yumuşak odunsu bitkilerde ise çoğunlukla mannanlardan oluşmaktadır (Saha, 2003; Usal, 2014). Hemiselüloz biyobozunur bir polimer olmakla birlikte, kimya ve yakıt sanayisinde, gıda, yem ve kâğıt endüstrilerinde kullanılmaktadır (Parajo ve ark, 1998; Saha, 2003; Cuoci ve ark, 2007; Hansen ve ark, 2008; Max ve ark, 2010; Saito ve ark, 2012; Usal, 2014).



Şekil 1. 5. Hemiselülozun moleküler yapısı

Lignin, tüm biyokütle kaynaklarında selüloz ve hemiselülozdan sonra en yaygın bulunan kompleks yapılı bir makro moleküldür (Buranov ve ark, 2008; Lu ve ark, 2012; Usal, 2014; Taşar, 2018). Ligninin hücre duvarının dayanıklılığını, direncini artırdığı ve bitkilerin kök ve yaprakları arasında besin ve su dolaşımında etkili olduğu bilinmektedir (Buranov ve ark, 2008; Hasyierah ve ark, 2008; Ghaffar ve ark, 2013; Usal, 2014; Taşar, 2018). Anselme Payen, 1838 yılında odunun alkali ve nitrik asit çözeltileriyle reaksiyonu sonucu keşfetmiştir (Schulze, 1932; Büyükdere, 2011). Kompleks yapılı bir glikozit olan lignin molekülü üç aromatik bileşiğin, galaktan, araban, glukon ve ksilan gibi karbonhidratlara glikozit bağlarıyla bağlanarak oluşmuştur. Bu üç aromatik bileşik guasil ünitesi içeren propenol (koniferil alkol), şiringil ünitesi içeren propenol (sinapil alkol) ve hidroksifenil ünitesi içeren propenol (p-kumaril alkol)'dür (Şekil 1.6) (Morf, 2001). Bu aromatik yapılı birimler karbon-karbon, ester ve eter bağlarıyla bağlanırlar. Bağlardan en baskın bulunanı β -O-4 bağıdır (Castro, 1994; Ghaffar ve ark, 2013; Usal, 2014). Biyokütle türüne bağlı olarak lignin bileşimi ve yapısı önemli ölçüde farklılık göstermektedir (Max ve ark, 2010; Usal, 2014). Sert odunsu ligninler büyük ölçüde şiringil ve guasil birimlerini içerirken, yumuşak odunsu bitkiler ise sadece guasil birimini içermektedirler (Sun ve ark, 1997; Palonen ve ark, 2004; Sabancı, 2012; Taşar, 2018). Partiküler formda hidrofobik özelliğe sahip olan lignin, amorf bölgeler içermektedir (Palonen ve ark, 2004; Usal, 2014). Yapısında bulundurduğu metoksil ve hidroksil grupları ile hidrofobik özelliğine rağmen selülozla etkileşime girebilmektedir. Optikçe aktif olmayan ligninin, yapısında bulundurduğu fenolik gruplar antioksidan özellik göstermektedir (Lu ve ark, 2012; Silva ve ark, 2013; Usal, 2014). Lignin, kompleks aromatik bileşiminden dolayı pek çok kimyasal madde üretiminde kullanılmaktadır. Ligninin parçalanma ürünleri ilaç, kozmetik ve gıda sanayilerinde kullanılan fenolik bileşiklerin üretimi için potansiyel bir kaynaktır. Yüksek

molekül ağırlıklı lignin, polimer tamamlayıcı, karbon lifler, reçine ve yapıştırıcı üretiminde kullanılabilmektedir (Silva ve ark, 2013; Usal, 2014; Taşar, 2018).



Şekil 1. 6. Ligninin makro moleküler yapısı

Selüloz, yeryüzündeki canlı organizmalar tarafından üretilen en önemli ve dünyanın en yaygın doğal organik kimyasal maddesidir. En ilkel bitkilerden ağaçlara, hatta bazı hayvansal kaynaklarda bile selüloz vardır. Selüloz, biyoyumlu materyallere olan talebin artmasıyla tükenmez hammadde kaynağı olarak kabul edilir. Selüloz ana bileşen olarak yıllık yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilen en bol bulunan biyopolimerdir (Purves, 1954). Selüloz dünya çapında pamuktan yaklaşık olarak yılda 10^{11} - 10^{12} ton üretilmektedir (Krassig, 1993; Lima ve ark, 2004; Klemm ve ark, 2004; Arslan ve ark, 2014; Koç, 2015; Orhan, 2015; Nechyporchuk ve ark, 2016).

Selüloz, canlı birimlerin yapı taşlarını oluşturan karbon, hidrojen ve oksijen elementlerinden meydana gelen bir karbonhidrattır. Bitkiler bu elementleri sudan ve havadan karşılamaktadırlar ve yapraklarında güneş ışığından aldıkları enerjiyle fotosentez yaparak şekere dönüştürüp besin suyu ile diğer dokulara taşımaktadırlar. Bitkiler şekerin bir bölümünü gelişme, onarım ve enerji sağlamak için kullanırlarken geri kalan bölümünü ise selüloza dönüştürerek bitkiye esneklik sağlamaktadır (O'Sullivan, 1997; Klemm ve ark, 2005; Orhan, 2015).

Kara bitkilerinin esas maddesini oluşturan selüloz: pamukta % 90'dan fazlasını, ketenin % 70'ini, odunun % 50'sini ve samanın ise % 30'unu oluşturmaktadır (Franck,

2005; Ayten, 2011; Çankaya, 2011; Doğan ve ark, 2013; Büyüküstün, 2019). Ağaçlarda selüloz lignin ile karışık bir halde bulunurken, özellikle odun ve pamuğun içindeki yabancı maddeler temizlenmek suretiyle elde edilirler. Kokusu olmayan, beyaz renkli ve tatsız bir madde olan selüloz, diğer organik bileşikler gibi karbondioksit (CO₂) ve su (H₂O) oluşturarak yanarlar ve geriye kalan kısım ise külü oluşturmaktadır.

1.2.1. Selülozun fiziksel özellikleri

Selüloz molekülünün uzun zincir boyu yaklaşık 500-1000 angstrom (Å), molekül genişliği 6 Å ve kalınlığı ise 4.7 Å olduğu kabul edilmektedir. Selüloz molekülünün gerilme dayanımı polimerizasyon derecesindeki artışla neredeyse doğrusal biçimde artmaktadır. Böylelikle moleküllerin zincir şeklindeki yapısı, liflere gerilme dayanımı sağlayan etmen olmaktadır (Kirk ve ark, 1967).

Selülozun, α-, β- ve γ- olarak dağılımı alkali çözünürlüğü esasına dayandırılmaktadır ve 20 °C de % 17,5 sodyum hidroksit çözeltisinde selülozun çözünmeyen kısmı α-selüloz, çözünen kısmın nötr hale getirilmesi esnasında çöken kısım β-selüloz ve çökmeyen kısım ise γ-selüloz olarak adlandırılır (O’Sullivan, 1997; Gümüşkaya, 2005; Çankaya, 2011; Kiper, 2018).

Selüloz başta su olmak üzere aseton, benzen, kloroform ve alkol gibi organik çözücülerde çözünmez. 100 °C’ye kadar ısıtıldıklarında bünyesinde hapsetmiş olduğu suyu tekrardan kaybederler. Düşük basınç ve yaklaşık 250 °C sıcaklıkta parçalanarak erime özelliği gösterirler.

1.2.1.1. Selülozun yoğunluğu

Selüloz, kaynağına veya elde edildiği kimyasal sürece göre yoğunluğu değişiklik göstermektedir. Selülozun lif yapısıyla ilgili yapılan araştırmalarda amorf ve kristal bölgeler olmasından dolayı yoğunluğun üniform olmadığı görülmüştür. Amorf selülozun yoğunluğu ortalama 1.48 g/cm³, selüloz-I’in (doğal selülozun kristal yapısı) ortalama yoğunluğu 1.61 g/cm³ ve selüloz-II’in (çözeltiden çökeltilmiş selülozun kristal yapısı) ortalama yoğunluğu ise 1.607 g/cm³’dür (Kirk ve ark, 1967).

1.2.1.2. Selülozun çözünürlüğü

Selüloz higroskopik olmasına rağmen suda çözünmezken, % 72’lik H₂SO₄, % 40’lık HCl ve % 85’lik H₃PO₄ derişik asit çözeltilerinde çözünebilir. Oda sıcaklığında asit

çözeltilerinde hidroliz olan selülozun, hidroliz hızı sıcaklık ile doğru orantılı olacak şekilde değişmektedir (Ott, 1946; Casey, 1960; Kirk ve ark, 1967; Ayten, 2011).

1.2.1.3. Kristalin ve amorf selüloz

Selüloz molekülünde hidrojen bağları serbest bir şekilde düzenlenmemiştir. Kristal formu oluşturabilecek bir şekilde meydana gelmiştir. 1913 yılında Nishikawa ve Ono tarafından X-ışını difraksiyonu yöntemi ile aydınlığa kavuşmuştur. Diğer bilim insanları tarafından aynı yöntem kullanılarak yapılan çalışmalar takip etmiştir. Bu bilim adamları tarafından selülozun kristal formu hakkında birçok teori ortaya konmuş ancak en çok kabul gören 1937 yılında Meyer ve Misch'in ortaya attığı görüş olmuştur (Meyer ve ark, 1928; Meyer ve ark, 1937; Gümüşkaya, 2005).

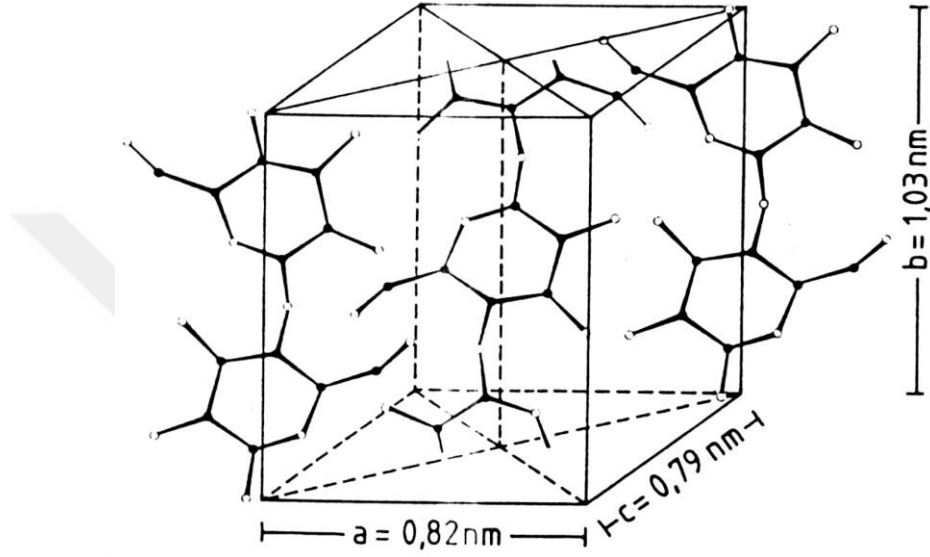
Kristal olmayan, moleküllerin serbest bir dizilim şekline sahip olan ve çok sık olmayan bölgelerine ise amorf bölgeler denilmektedir. Selüloz moleküllerinin fiziksel özellikleri, selülozda bulunan kristal ve amorf bölgelerin oranına göre değişmektedir. Amorf bölgelerin selülozda bulunması olumsuz bir durum gibi düşünülmektedir. Düzensiz kısımlara su ve kimyasallar daha kolay erişebileceği için bu bölümler daha reaktiftir. Böylelikle selülozun işlenebilmesi, selüloz türevlerinin elde edilmesinde oldukça önemli bir rol oynamaktadır (Ott, 1946; Kirk ve ark, 1967; Eroğlu ve ark, 2000; Gümüşkaya, 2002).

Van der Waals bağları ve hidrojen bağları selülozda kristalin ve amorf karışımı şeklinde bulunmaktadır. Amorf selüloz ve kristalin selüloz oranı, belirli bir prosese ve selülozun türüne göre belirlenmektedir (Fink ve ark, 1995; Nechyporchuk ve ark, 2016). Bakteriyel selülozun % 75 kristalinite derecesi olup, 5-6 nanometre (nm) kristalin genişliği bulunmaktadır (Kulshreshtha ve ark, 1973). Pamuk % 40-45 yaklaşık kristalinite derecesine sahip olmakla birlikte 4-5 nm kristalin genişliğindedir (Morosoff, 1974). Kristalin selülozun öz kütlesi her bir kristal için 1.59 g/cm^3 'dür.

Meyer ve Misch tarafından önerilen mono klinik kristal birim hücresi yapısı Şekil 1.7'de görülmektedir. Çizelge 1.2'de Selülozun kristal yapısının meydana gelmesinde etkili olan kimyasal bağların, birim hücre eksenlerine göre enerji kapsamları verilmiştir (Gümüşkaya, 2005).

Çizelge 1. 2. Selülozun birim hücresindeki bağ çeşitlerinin enerji kapsamları

Birim hücre eksen	Bağın çeşidi	Enerji kapsamı (kcal)
a	Hidrojen bağı	15
b	Kovalent bağ	50
c	Van der Waals bağı	8



Şekil 1. 7. Kristal birim hücresi

1.2.1.4. Selülozda adsorpsiyon ve şişme olayı

Selüloz katı, sıvı ve gazları adsorbe edebilmektedir. Selülozun yüksek derecede molekülleri bir arada tutma yeteneği vardır. Nüfus edici maddelerin polarlığı yüksek ise liflerde şişme meydana gelmektedir. Amonyak (NH_3), karbondioksit (CO_2) ve kükürt dioksit (SO_2) gibi polar gazlar, polar olmayan gazlara göre daha fazla miktarda adsorbe edilirler (Ayten, 2011).

Selülozun suya karşı olan büyük ilgisi ve bünyesinde tutmuş olduğu su miktarı, selülozun saflığına ve atmosferdeki veya bulunmuş olduğu ortamdaki nem miktarına bağlıdır. Su molekülleri amorf selüloz liflerinde serbest hidroksil gruplarına hidrojen bağı ile bağlanırlar. Bu reaksiyon ekzotermik bir olaydır. Selülozun kristal yapısı ile ters orantılı olacak şekilde selüloz bünyesine su alarak şişer. Yani, selülozun şişme derecesi, lifin taşıdığı serbest hidroksil grupları miktarına bağlıdır. Selülozda şişme olayı liflerin enine kesitinde olmaktadır.

1.2.1.5. Selüloz çözeltilerinin viskozite tayini

Viskozite bir akışkanın, yüzey gerilimi altında deforme olmaya karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür. Bir diğer deyişle, viskozite akışkanın akmaya karşı gösterdiği iç direnç olarak da tanımlanabilir. Süper akışkanlar hariç tüm gerçek akışkanlar yüzey gerilimine karşı direnç gösterirler. Öte yandan, yüzey gerilimine hiç direnç göstermeyen bir akışkan “ideal akışkan” olarak adlandırılır. Viskozluğun tersi olan niceliğe ise “akıcılık” denir. Akışkanlık ve viskozluk birbiri ile ters orantılıdır. Akışkanlığı düşük olan sıvının viskozitesi yüksektir.

Selülozun özelliklerini belirlemek için kullanılan analizlerden bir diğeri de viskozitedir. Viskozite, selüloz ve selüloz türevlerinin karakterize edilebildiği en önemli özelliklerden birisidir. Çözeltideki selüloz konsantrasyonu ve polimerizasyon derecesi ile doğru orantılı olacak şekilde viskozite değişiklik göstermektedir.

Selüloz yapısı için moleküler zincir teorisi esasına göre düşük bir viskozite, düşük ortalama zincir uzunluğunun bir göstergesidir. Aynı şekilde uzun zincirli moleküllerde zincir uzunluğunun artmasıyla çözeltinin viskozitesi artacaktır. Böylelikle ortalama polimerizasyon derecesini bulmak için kullanılan en ilkel ve yaygın yöntem, çözeltinin viskozite tayinidir.

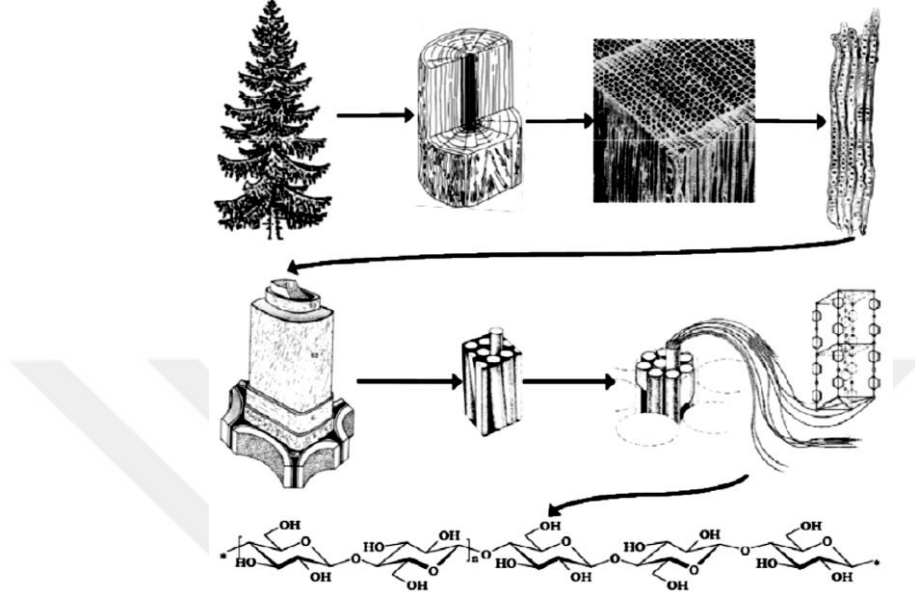
1.2.2. Selülozun kimyasal özellikleri

1.2.2.1. Selülozun moleküler yapısı

Selülozun elementel analiz yöntemi ile yapısında % 49 oksijen % 6.2 hidrojen ve % 44 karbon içeriği ile moleküler olarak $C_6H_{10}O_5$ bileşimine karşılık geldiği ve nişasta ile izomer olduğu görülmüştür (Büyüküstün, 2019). Selüloz hidroliz edildiğinde yaklaşık % 95 verimle D-glikoza ($C_6H_{12}O_6$) dönüşmektedir. Böylelikle selülozun yapı biriminin anhidroglikoz’a karşılık geldiği görülmüştür. Başka bir deyişle selüloz, D-glikoz molekülünden bir mol su çekilmesi ile meydana gelmektedir. Selüloz molekülleri anhidroglikoz moleküllerinin uç uca eklenmesiyle oluşur ve bu birimlerin sayısına polimerizasyon derecesi (DP) denir. Bu birimlerin tekrarlanma sayısı odunda 600 ila 1000 arasında iken pamukta yaklaşık 3500 civarındadır.

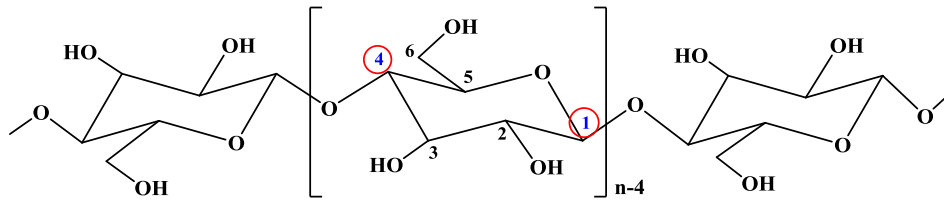
Selüloz molekülünde bulunan (1→4) β-D-glikopiranoz zincirleri, bitkilerde biyosentez yolu ile meydana gelerek mikrofibril oluşturmak suretiyle de bir araya gelirler (Şekil 1.8) (Bierman, 1993). Bir araya gelen bu yapı molekül içi ve moleküller arası

hidrojen bağları tarafından stabilize edilmiştir. Mikrofibriller; belirli bir düzen içerisinde ve yoğun hidrojen bağlarının bulunduğu kristalin bölge ve belirli bir düzen bulunmayan gevşek yapıdaki düzensiz bölge olmak üzere iki farklı bölümden oluşmaktadır. Genel olarak selüloz molekülü yaklaşık % 70 kristal ve % 30 amorf kısımdan oluşmaktadır.



Şekil 1. 8. Selülozun mikrofibril yapısı

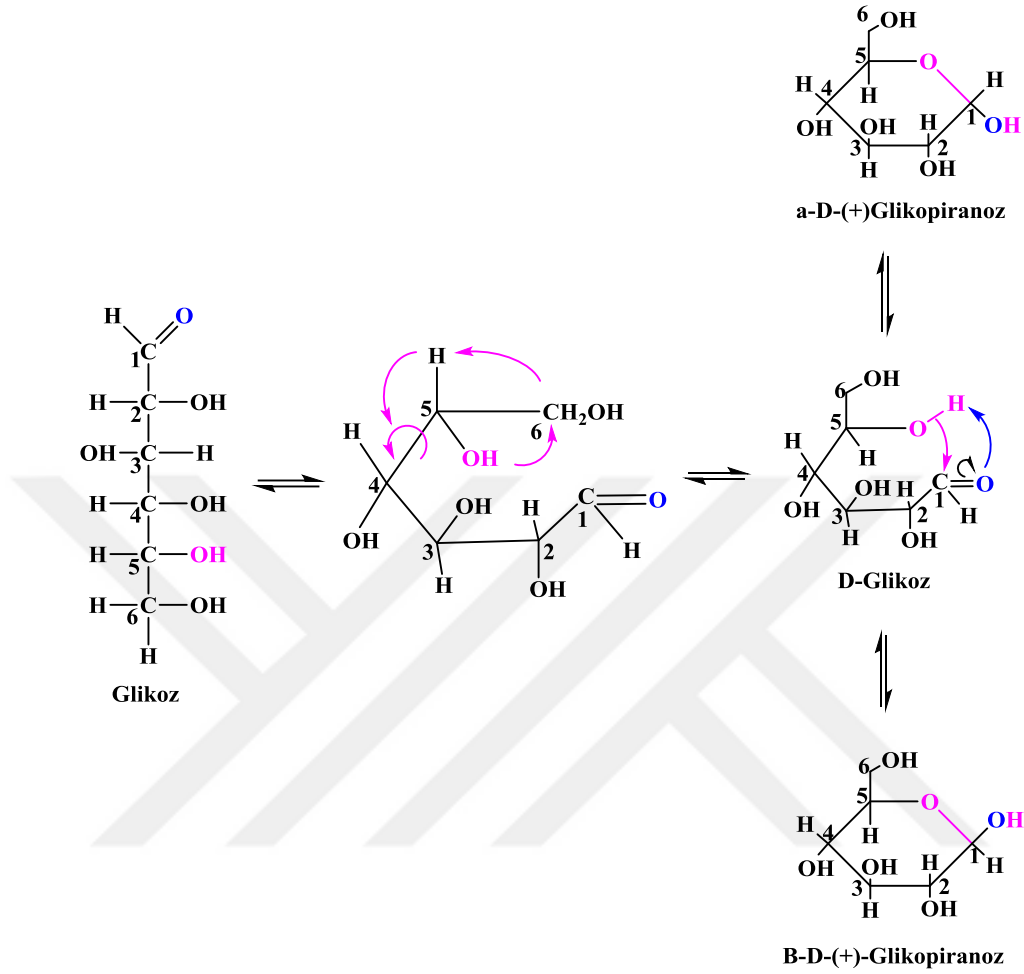
Selülozu oluşturan anhidroglikopiranoz üniteleri (AGU) birbirlerine, C_1 ve C_4 atomları arasındaki β -(1 $\rightarrow$ 4)- glikozit bağlarla bağlanırlar. Komşu AGU üniteleri arasındaki glikozit bağlar Şekil 1.9’de görülmektedir.



Şekil 1. 9. Anhidroglikopiranoz üniteleri arasındaki glikozit bağları

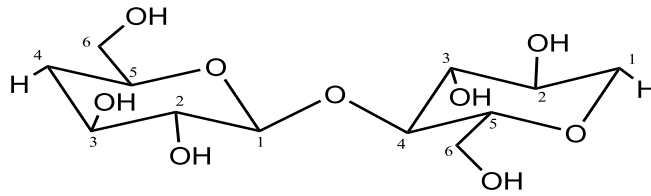
Selüloz kimyasal formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan ve dallanmış yapısındaki β -D-glikopiranoz üniteleri (1 $\rightarrow$ 4) glikozit bağı ile bağlanmıştır (Şekil 1.10) (Solomons, 2002). Her iki birimden birisi diğerine 180°’lik açı ile bağlanmıştır. Böylece lineer gerilimsiz bir yapı oluşturmaktadır. ^1H -NMR spektroskopisi ile β -D-glikopiranoz ünitelerinde olan en küçük serbest molekülün enerji konformasyonunun $^4C_1$ olduğu görülmüştür. Böylelikle hidroksil grupları ekvatorial halka düzleminde düzlenmiş ve hidrojen atomları eksen üzerinde dik pozisyonda bulunmaktadır. Hidroksil grubu ile oksijen atomları arasında glikozit bağı oluşturacak şekilde etkileşirler. Selüloz molekülündeki alkol grupları; alkolat

oluşumu, ester oluşumu ve yükseltgenme gibi tipik alkol reaksiyonları verirler. Bu gruplar selülozun su emiciliğinden sorumludur.

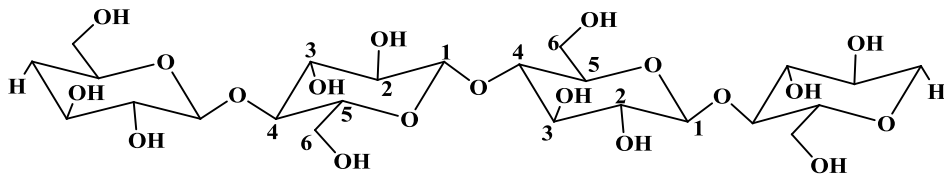


Şekil 1. 10. Alfa- ve beta-glikozun kimyasal yapısı

İki glikoz molekülü bir araya gelerek sellobiyoz oluşturur ki bunlar bazik kimyasal bir selüloz molekülü oluşturmuştur (Şekil 1.11) (Krassig, 1993).



Şekil 1. 11. Sellobiyoz kimyasal yapısı



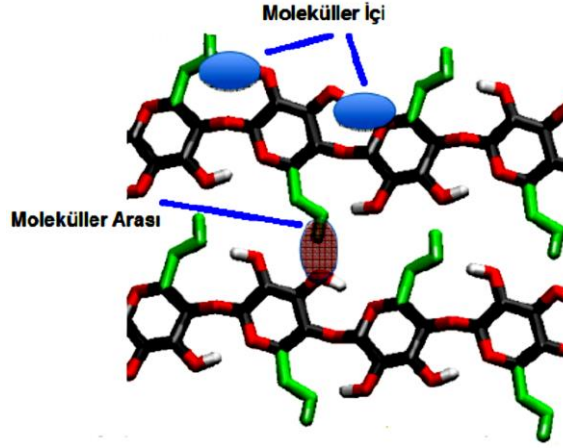
Şekil 1. 12. Selüloz yapı zinciri

Selüloz yapısında bulunan fonksiyonel gruplar alkolik hidroksil grubu ile üniteler arasındaki oksijen köprüleridir. Selüloz molekülündeki her bir glikoz birimi iki adet sekonder ve bir adet primer alkol grubundan oluşan üç serbest hidroksil (-OH) grubu taşırlar. Bu hidroksil grupları selüloz molekülünün C₂, C₃ ve C₆ numaralı atomlarında bulunur. Bu hidroksil gruplarının asitlik dereceleri C₂-OH > C₃-OH > C₆-OH olacak şekilde sıralanır. Bununla birlikte C₂ atomuna bağlı olan hidroksil grubu iyonlaşırsa, C₃ atomuna bağlı -OH grubunun asitliği azalır ve C₆ atomuna bağlı -OH grubunun ise asitlik derecesi artabilir. Genel olarak, C₂ atomuna bağlı -OH grubu daha fazla asit özelliği gösterdiğinden esterleşme reaksiyonları için reaktif durumda iken, C₆ atomuna bağlı -OH grubu ise eterifikasyon için önem taşımaktadır (Ekman ve ark, 1986; Arca ve ark., 2018).

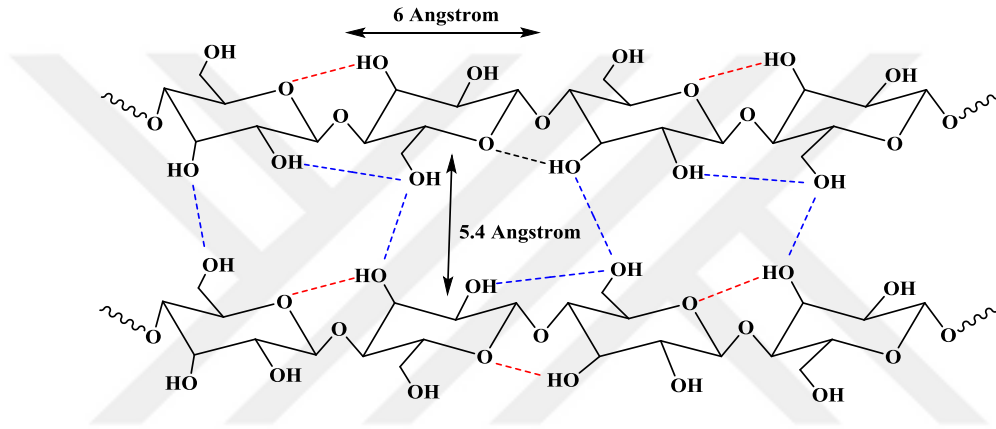
1.2.2.2. Selülozdaki hidrojen bağları

Selüloz içerisinde, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı vardır. Hidrojen bağları O-3-H ve O-5 ile komşu glikopiranoz ünitesi arasında ve O-2-H ve O-6 selüloz kristalin arasında olduğu X-Ray kırınımı, nükleer manyetik rezonans (NMR) ve infrared (IR) spektroskopisinde gözlenmiştir (Şekil 1.13) (Krassig, 1993; Sarko ve ark, 1974). Molekül içi hidrojen bağları, selülozdaki şiddeti ve tek zincir konformasyonu ile ilgilidir (O'Sullivan, 1997; Sarko, 1978). Moleküller arası hidrojen bağları, OH grupları ile C-6 ve C-3 komşu karbonları arasında, selüloz molekülleri içerisinde kafes düzlem şeklinde bulunur (O'Sullivan, 1997).

Selüloz yapısını açıklamak için çeşitli modeller ileri sürülmüştür. Güçlü hidrojen bağları ve kuvvetli Van der Waals bağları, bitişik selüloz zincirleriyle elementel lifleri oluşturur, kristalin ve amorf olarak her iki molekülü de ihtiva eder ve 3,5 nm arasında bir ortalama kalınlığa sahiptir. Temel lifler çeşitli uzunlukta ve genişlikte olmaları selülozun kaynaklarına bağlıdır. Hemiselülozlar kapalı temel lifler içerisinde veya arasındadır. Hemiselülozlar temel liflere nazaran daha gevşek bir yapıya sahiptir. Bazı mikrolifler yaklaşık 30 nm çapında lifler oluşturmak üzere bir arada tutulur, hemiselülozu ve lignini bir matris içine alır. Selüloz makro moleküler; bireysel glikoz molekülleri arasındaki mesafe yaklaşık 6 Å ve zincirleri arasındaki mesafe 5,4 Å'dur (Şekil 1.14) (Fengel ve ark, 1989).



Şekil 1. 13. Selülozdaki hidrojen bağları



Şekil 1. 14. Selüloz modeli

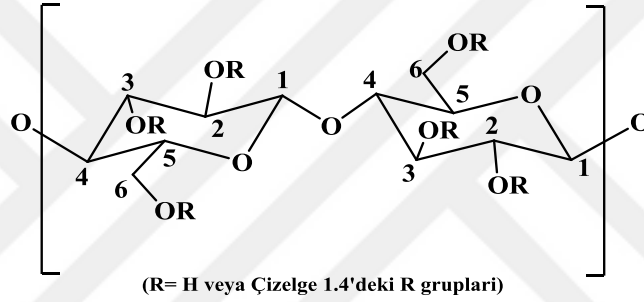
1.2.3. Selüloz türevleri

Kimya Sanayi sadece tüketime yönelik değil, diğer sektörlerde ara ürünler ve hammadde sağlayan, temel sektör olmaktadır. Bir ülkenin gelişmişliği kimya sanayisine bağlıdır. Bir ülkenin kalkınabilmesi o ülkenin kimya sanayisi ile orantılıdır. Yıllardır yapılan araştırmalarda selüloz türevlerinin performansı ve yapısal özellikleri arasındaki ilişki büyük ilgi görmüştür.

Genellikle selüloz türevlerinin üretimi odundan izole edilen çok veya daha az saf olan selülozlar kullanılmaktadır. Selüloz türevlerinden üretilecek pek çok son ürünün elde edilebilmesi için ürünlerde aranan bazı spesifikasyonlar (selülozun saflık derecesi ve yapısı vb.) bulunmaktadır (Kordsachia ve ark, 1999). Bunun yanında son yıllarda selüloz türevlerinin endüstride yaygın olarak kullanımının artmasıyla pamuk linterinin de selüloz türevlerinin üretiminde hammadde olarak kullanılmaya başlanılmıştır. Pamuk kaynağı olarak kullanılan bu linterlerde % 95'in üzerinde bir oranda selüloz olması, hammadde olarak kullanılmasında önemli rol oynamaktadır.

Ülkemizde selüloz türevleri üretimi için pamuk kaynağı bol miktarda bulunmaktadır. Bunun yanında yine tekstil fabrikalarında atık olarak bol miktarda selüloz kaynağı bulunmaktadır. Bu bağlamda tekstil fabrikalarında atık olarak çıkan klima tozları, defolu üretilen pamuklu kumaşlar, iplikler ve çiğit delintasyonundan kalan atıklardan tekrardan katma değeri yüksek kimyasallara dönüştürülerek geri kazanılabilir.

Selülozun kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşturduğu yeni ürünlere selüloz türevleri denir. Selüloz türevleri sentezlenirken selülozdaki hidroksil grupları üzerinden reaksiyona girmektedir (Şekil 1.15). Böylelikle, esterifikasyon inorganik ve organik asitlerle, bazı alkollerle eterifikasyon, bazılar ile alkolatları ve asitlerle oksidasyon ürünlerini oluşturmaktadır. Halojenürler, aminler ve bazı komplekslerle de reaksiyonu söz konusu olmaktadır (Fengel ve ark, 1989).



Şekil 1. 15. Selüloz türevlerinin kimyasal yapısı

Selüloz türevlerinin hazırlanması sırasında selüloz molekülünde bulunan süstitüe grupları selülozda fiziksel özelliklerde değişikliklere neden olmaktadır. Bu da selüloz türevlerinin endüstriyel açıdan kullanılabilirliğini ortaya koymaktadır.

Fiziksel ve mekanik özellikler selüloz türevlerinin ve selülozun molekül ağırlığına göre değişmektedir. Selülozun molekül ağırlığındaki herhangi bir artış, selülozun direnç değerlerini arttırmaktadır. Ama bu etki zamanla kaybolmaya başlayarak azalmaktadır (Ott, 1954).

Endüstriyel olarak en önemli selüloz türevlerinin genel kullanım alanları Çizelge 1.3'de gösterilmiştir (Cefic, 2010). 2010 yılı verilerine göre dünya genelinde üretilen bazı selüloz türevlerinin miktarları, fonksiyonel grupları ve süstitüsyon dereceleri Çizelge 1.4'de verilmiştir (Heinze ve ark, 2001). Günümüzde bu üretim miktarların, tüketimin arttığı ve kullanım alanlarının gün geçtikçe çeşitlendiği düşünülürse, daha da çok arttığı düşünülmektedir.

Çizelge 1. 3. Çözünebilir selülozların son kullanım yerleri

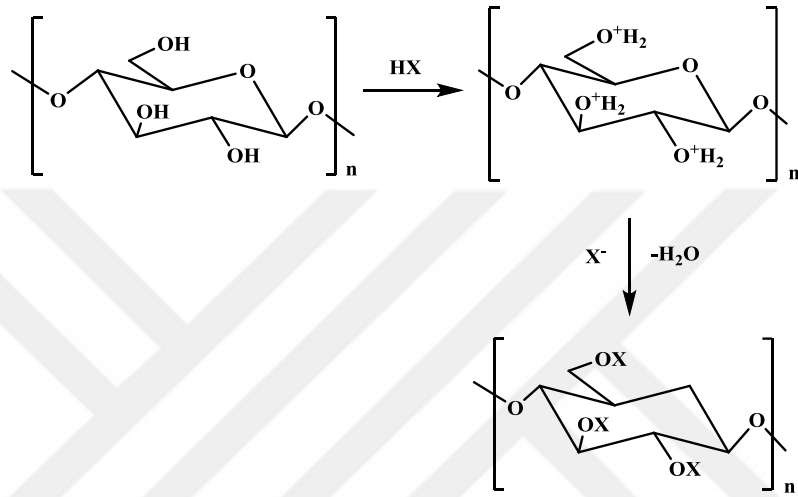
Selüloz Türevleri	Son Kullanım Yerleri
Esterler	
Asetat	Film
Flament	Mobilya Malzemeleri, Giyim
Plastikler	Preslenmiş Eşya, Film, Levha
Karışık Esterler (Plastikler)	Preslenmiş Eşya, Levha
Nitratlar	Cila, Vernik, Patlayıcılar, Film
Eterler	
CMC (Karboksimetilselüloz)	Kozmetikler, Deterjan, Tekstil, Gıda, Kâğıt Yapıştırma, Sondaj Kuyusu Sıvısı
HEC (Hidroksietilselüloz)	Boyalar, Kauçuk, Petrol Kuyularında, Polimerizasyon Emülsiyonları,
MC (Metilselüloz)	İlaç Endüstrisi, Gıda, Boyalar
EC (Etilselüloz)	Mürekkepler, Kaplama
HPC, HPMC (Hidroksipropilselüloz, Hidroksipropilmetilselüloz)	İlaç Endüstrisi, Gıda, Kozmetik, İnşaat
CMHEC(Karboksimetil-Hidroksietilselüloz)	Sıvı Deterjanlar

Çizelge 1. 4. Ticari olarak üretilen önemli selüloz ester ve eterleri

Ürün	Dünyada Üretimi (ton/yıl)	Fonksiyonel Gruplar (R)	Süstitüsyon Derecesi (SD)	Çözücüler
Selüloz Asetat	900	-C(O)CH ₃	1.2-1.8 2.2-2.7 2.8-3.0	2-Metoksi Etanol Aseton Kloroform
Selüloz Asetopropinat	Belli değil	-C(O)CH ₃ / -C(O)CH ₂ CH ₃	2.4/0.2	Aseton, Etilasetat
Selüloz Asetobütirat	Belli değil	-C(O)CH ₃ / -C(O)(CH ₂) ₂ CH ₃	0.2/2.7 1.1/1.6	Aseton, Diisobütilketon Aseton
Selüloz Nitrat	200.000	-NO ₂	1.8-2.0 2.0-2.8	Etanol Metanol, Aseton
Selüloz Ksantat	3.200.000	-C(S)SNa	0.5-0.6	Sulu NaOH
Karboksimetil Selüloz	300.000	-CH ₂ COONa	0.5-2.9	Su
Metil Selüloz	150.000	-CH ₃	0.4-0.6 1.3-2.6 2.5-3.0	4% Sulu NaOH Soğuk Su Organik Çözücüler
Etil Selüloz	4.000	-CH ₂ CH ₃	0.5-0.7 0.8-1.7 2.3-2.6	4% Sulu NaOH Soğuk Su Organik Çözücüler
Hidrosietil Selüloz	50.000	-CH ₂ CH ₂ OH	0.1-0.5 0.6-1.5	4% Sulu NaOH Su
Hidroksipropilmetil Selüloz	150.000	-(CH ₂) ₂ OCHCH ₃ OH	0.5-2.9	Su

1.2.3.1. Selüloz esterleri

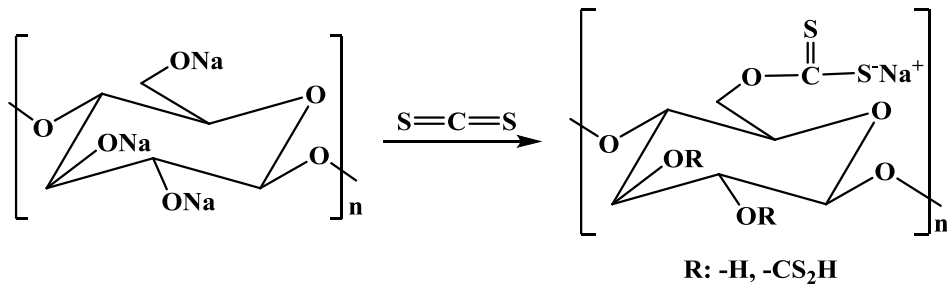
İnorganik ve organik asitlerle sentezlenen selüloz esterleri kovalent olarak modifiye edilen selüloz türevleridir (Şekil 1.16) (Doğan ve ark, 2013). Selüloz, üç serbest hidroksil grubu ile polimerik üç değerli alkol olarak kabul edilebilir ki bunlar polar ve güçlü bir asit çözeltisi içinde nükleofilik bir grup ile ikame edilebilir (Balser ve ark, 1986). Selüloz asetat, selüloz nitrat, selüloz ksantat ve selüloz sülfat endüstriyel ölçekte üretilen önemli selüloz türevleridir.



Şekil 1. 16. Selülozun esterleşme reaksiyonu

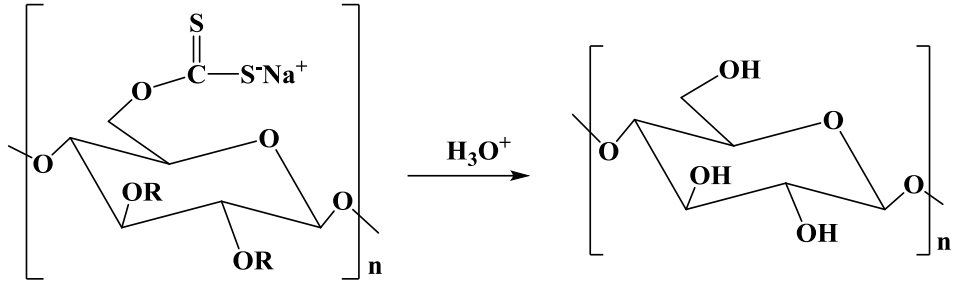
1.2.3.1.1 Selüloz ksantat

Selüloz, merserizasyon işlemi ile alkali selüloz haline dönüştürüldükten sonra karbon sülfür (CS_2) ile reaksiyonuyla sentezlenir. Bu tepkime selülozu çözebilen bir ksantata dönüştürür (Şekil 1.17) (Solomons, 2002).



Şekil 1. 17. Selüloz ksantat

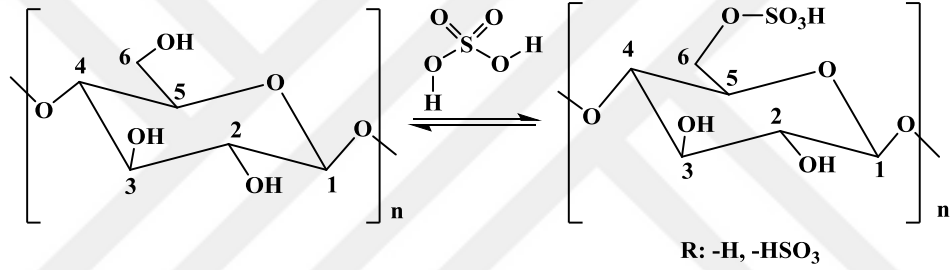
Küçük bir delik veya yarıktan selüloz ksantatın üzerine asit çözeltisi püskürtülmesi ile selülozun -OH gruplarını serbest hale geçirir ve selülozun, bir lif veya bir tabaka halinde çökmesine yol açar. Lifler rayon, tabakalar ise gliserinle yumuşatıldıktan sonra selofandır (Şekil 1.18) (Solomons, 2002).



Şekil 1. 18. Rayon veya selofan

1.2.3.1.2 Selüloz sülfat

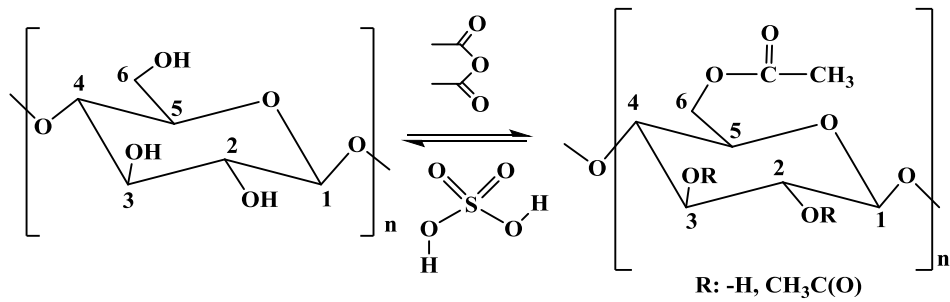
Selülozun seyreltik sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu düşük oranda selüloz sülfat esteri oluşmaktadır (Şekil 1.19). Polimerizasyon derecesi düşük olan selüloz sülfatlar su ve dimetilformamid (DMF)'de çözünmektedir. Baskı mürekkepleri ve vernik için tiner görevi görürler.



Şekil 1. 19. Selüloz sülfat

1.2.3.1.3 Selüloz asetat

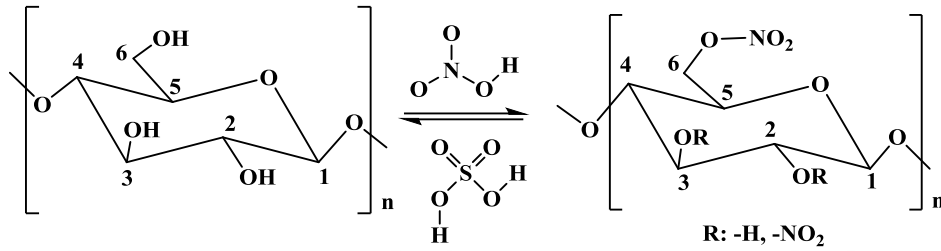
Selüloz asetat (CA), organik asit kaynaklı en önemli selüloz türevidir ve tekstil sektöründe asetat ipeği olarak bilinmektedir. Katalizör olarak sülfürik asit veya perklorik asit varlığında asetanhidrid ile selülozun reaksiyonu ile elde edilir (Şekil 1.20). Plastik borular, farmasotik, kozmetik, fotoğraf filmleri, profil levha formülasyonlarında hammadde ve kumaşlarda buruşmazlık ve parlaklık verme özelliğinden dolayı tekstil sektörü gibi çeşitli endüstri kollarında kullanılmaktadır (Yıldız, 2017).



Şekil 1. 20. Selüloz asetat

1.2.3.1.4 Selüloz nitrat

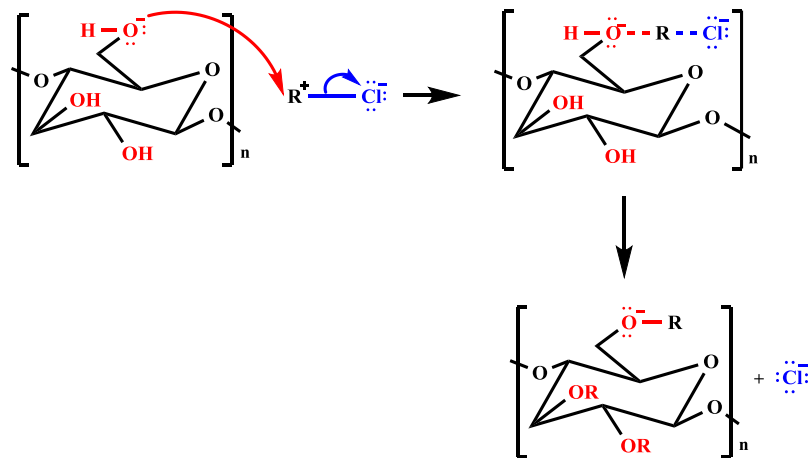
Selüloz nitrat, selülozun farklı kullanım amaçları için üretilen, pamuk barutu adı da verilen bu selüloz esteri, selülozun inorganik asitlerle reaksiyonu sonucu oluşan bir türevidir. Selülozun HNO_3 ve H_2SO_4 ile nitronlanması sonucunda elde edilen ve nitrolama seviyesine bağlı olarak selüloz nitratlar, plastik, yapıştırıcılar, vernikler ve patlayıcıların (dinamit, dumansız barut) yapımında kullanılmaktadır (Şekil 1.21) (Tüzün, 1999).



Şekil 1. 21. Selüloz nitrat

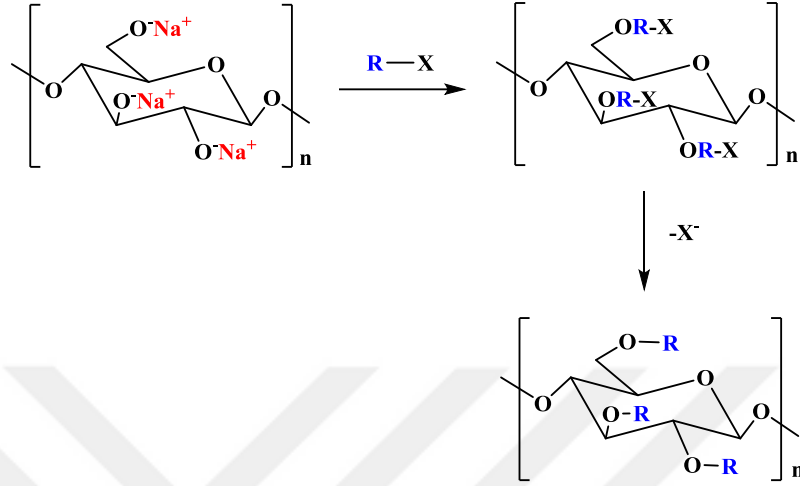
1.2.3.2. Selüloz eterleri

Selüloz eterleri, en önemli selüloz türevleridir. Selüloz eterlerinin süstitüsyon derecesini, selülozun yapısındaki eter gruplarının selüloza soğuk suda çözünme ve şişebilme özelliği belirlemektedir. Selülozun alkalizasyonu sonucu elde edilen polimer sınıfı selüloz eteri olarak adlandırılmaktadır. Selüloz eterleri genel olarak iki aşamada ($\text{S}_{\text{N}}2$) elde edilir (Şekil 1.22) (Tüzün, 1999; Solomons, 2002). Alkali selüloz, selülozun sulu bir alkali çözeltisiyle mersefizasyonu sonucu oluşur (Tüzün, 1999). Alkali olarak genellikle sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmaktadır (Krassig, 1993). Karışık eterleri sentezlemek için, çeşitli reaktanlar aynı anda veya farklı farklı aşamalarda selüloz ile reaksiyona sokulmaktadır (Brandt, 1986).



Şekil 1. 22. Selülozun $\text{S}_{\text{N}}2$ reaksiyonu

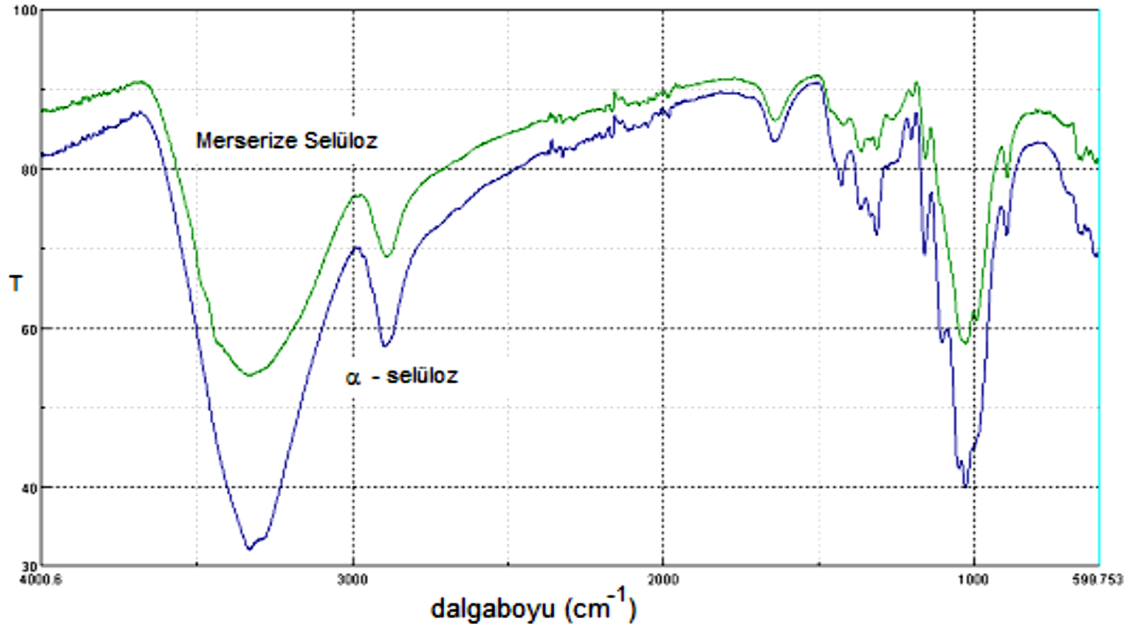
Eterifikasyon homojen veya heterojen sistemler içerisinde sürekli veya kesikli reaksiyonlar olarak gerçekleştirilir. Heterojen sistemler içerisinde selüloz eteri meriserizasyon, eterifikasyon ve saflaştırma olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilir (Şekil 1.23) (Brandt, 1986; Tüzün, 1999).



Şekil 1. 23. Selülozun eterleşme reaksiyonu

Selüloz eterlerinin polimerizasyon dereceleri, farklı süstitüsyon derecesi, çeşitli fonksiyonel grupları ve hatta çeşitli karışık süstitüent ile endüstrilerde geniş bir kullanım yelpazesi için uygun hale getirilebilir. Gıda endüstrisi, kâğıt, yapıştırıcı, tarım, kozmetik, eczacılık, seramik, yağların geri kazanımı, tekstil ve inşaat gibi sektörlerde geniş bir kullanım alanına sahiptir.

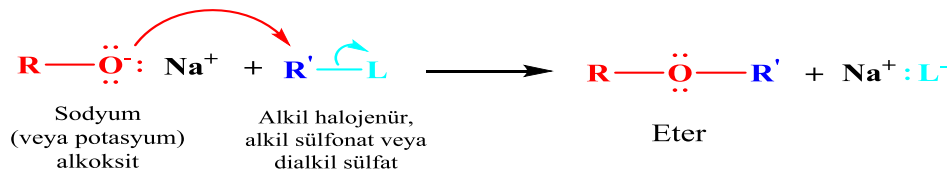
Merserizasyon, Modern merserizasyon proseslerinde, karıştırma esnasında kuru selüloz üzerine % 30-70'lik NaOH çözeltisi ilavesi ile gerçekleştirilmektedir. Eterleşme reaksiyonu için alkali, 1 mol AGU'ye karşılık minimum 0.8 mol NaOH içermelidir. Homojen eterler üretmek için merserizasyon işlemi temel bir gerekliliktir. Genellikle viskozitesi düşük selüloz eterlerin sentezi, merserizasyonla ayarlanmaktadır. Yaşlanma süreci olarak ifade edilen bu proste, optimum parametrelerle NaOH konsantrasyonu, sıcaklık ve yaşlandırma süresi kontrol edilmektedir (Brandt, 1986). Merserize selülozun ve selülozun FT-IR spektrumları Şekil 1.24'de verilmiştir.



Şekil 1. 24. Merseze selüloz ve selülozun FT-IR spektrumu

Eterleşme, tercihen çözelti sistemi içerisinde sentezlenen selüloz eterleri (Donges, 1990), nihai bir çözelti oluşturmak için çoğu reaksiyon organik sistemler içerisinde gerçekleştirilmektedir. Böylece katı eterler kolayca çözünebilir. Bunun nedeni, eterifikasyonun ekzotermik bir reaksiyon olmasıdır. Böyle bir çözeltide ısıtma ve soğutma kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Fazla alkali selüloz elde etmek ve reaktiflerin hazırlanması için organik çözücüler kullanılır. Alkali tüketimine bağlı olarak eterifikasyonun iki önemli türü vardır (Brandt, 1986).

Williamson eter sentezi: Simetrik olmayan eterlerin sentezi için önemli bir yol, Williamson yöntemi olarak bilinen bir nükleofilik yer değiştirme tepkimesidir (Şekil 1.25). Bu sentez, bir sodyum alkoksitin, bir alkil halojenür, bir alkil sülfonat veya bir alkil sülfatla verdiği bir S_N2 tepkimesini içerir (Solomons, 2002).



Şekil 1. 25. Williamson eter sentezi mekanizması

Michael katılması: Moleküllerdeki hidroksil gruplarına epoksitlerin katılması sırasında sodyum hidroksit gibi bazlar katalizör olarak işlev görmektedir. Bu tür bazların, eterifikasyon işlemi süresince ortamda muhafaza edilmesi, saflaştırma aşamasından önce ise nötralize edilmesi gerekmektedir.

Saflaştırma, meriserizasyon işleminde kullanılan NaOH fazlası sonucunda yan ürün olarak ortaya çıkan organik ve inorganik tuzların ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için öncelikle reaksiyon sonrası nötrale işleminin yapılması gerekmektedir. Daha sonra sıcak suda çözünmeyen selüloz eterleri 80-90 °C'deki su ile yıkanmasıyla, sistemdeki organik ve inorganik tuzların suda çözünerek uzaklaştırılması sağlanır. Sıcak su içerisinde çözünen selüloz eterleri, % 80-95'lik organik çözelti içerisinde saflaştırılmalıdır. Bu sürecin son adımında ise selüloz eterlerin homojenlik ve çözünürlüklerini iyileştirmek için kurutma ve öğütme işlemi yapılmalıdır (Donges, 1990).

Selüloz eterlerinin endüstride yaygın bir şekilde kullanılabilmesi için düşük maliyetli ve bol miktarda bulunabilen bir çözücü olan su içerisinde çözünebilmesi gerekmektedir. Çizelge 1.5 ve 1.6'da suda çözünebilir selüloz eterleri verilmiştir.

Çizelge 1. 5. Suda çözünebilir selüloz eterleri

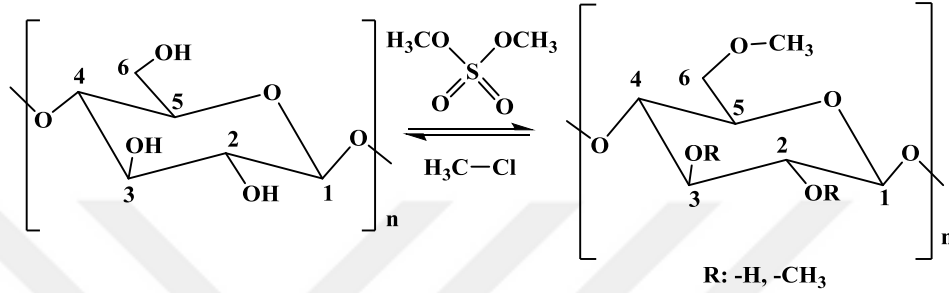
Selüloz Eterleri	R
Karboksimetil selüloz (CMC)	-CH ₂ COONa
Metil selüloz (MC)	-CH ₃
Hidroksietil selüloz (HEC)	-CH(OH)CH ₃
Hidroksipropil selüloz (HPC)	-CH ₂ CH(OH)CH ₃
Etil selüloz (EC)	-CH ₂ CH ₃
Sülfoetil selüloz (SEC)	-CH ₂ CH ₂ SO ₃ Na
Siyanoetil selüloz (CyEC)	-CH ₂ CH ₂ CN

Çizelge 1. 6. Suda çözünebilir karışık selüloz eterleri

Karışık gruplu selüloz eterleri	R
Hidroksipropilmetil selüloz (HPMC)	-CH ₃ , -CH ₂ CH(OH)CH ₃
Metilkarboksimetil selüloz (MCMC)	-CH ₃ , -CH ₂ COONa
Sülfoetilkarboksimetil selüloz (SECMC)	-CH ₂ CH ₂ SO ₃ Na, -CH ₂ COONa
Hidroksietilmetil selüloz (HEMC)	-CH ₃ , -CH(OH)CH ₃
Hidroksietiletil selüloz (HEEC)	-CH(OH)CH ₃ , -CH ₂ CH ₃
Hidroksietilpropil selüloz (HEPC)	-CH(OH)CH ₃ , -CH ₂ CH ₂ CH ₃
Hidroksietilsülfoetil selüloz (HESEC)	-CH(OH)CH ₃ , -CH ₂ CH ₂ SO ₃ Na
Hidroksietilkarboksimetil selüloz (HECMC)	-CH(OH)CH ₃ , -CH ₂ COONa
Hidroksietilhidroksipropil selüloz (HEHPC)	-CH(OH)CH ₃ , -CH ₂ CH(OH)CH ₃
Hidroksietilmetilkarboksimetil selüloz (HEMCMC)	-CH(OH)CH ₃ , -CH ₃ CH ₂ COONa

1.2.3.2.1 Metil selüloz

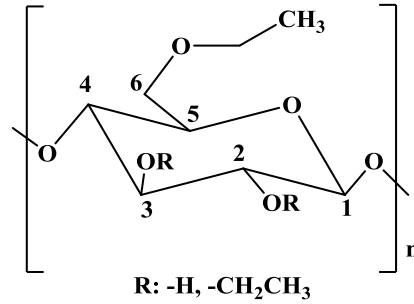
En önemli selüloz eterlerinden biri olan metil selüloz (MC), selülozun merserizasyonundan sonra dimetilsülfat ((CH₃)₂SO₄) veya klorometan (CH₃-Cl) ile reaksiyonu sonucu elde edilmektedir (Şekil 1.26). Alkil selülozlar suda, organik çözücülerde veya seyreltik alkolde çözünür. MC, gıda endüstrisi, yağların geri kazanımı, kâğıt, kozmetik, eczacılık, yapıştırıcı, tarım, seramik, tekstil ve inşaat gibi birçok sektörde kullanılır (Donges, 1990).



Şekil 1. 26. Metil selüloz

1.2.3.2.2 Etil selüloz

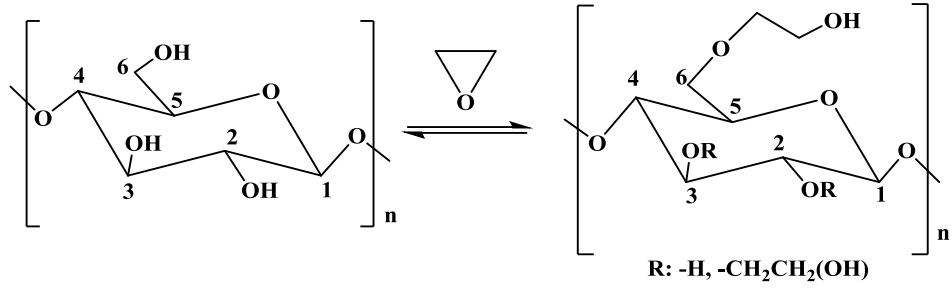
Yüksek sıcaklıklara dayanıklı olan ve bu özelliğinden ötürü plastik üretiminde kullanılan etil selüloz (EC) aynı zamanda bazı otomobil parçalarında yüksek mukavemeti sonucu kullanılmaktadır.



Şekil 1. 27. Etil selüloz

1.2.3.2.3 Hidroksietil selüloz

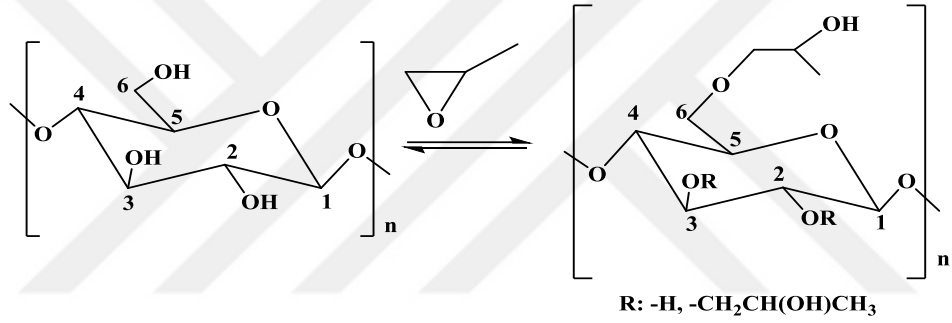
Selüloz eterlerinin en önemlileri arasında hidroksietil selüloz (HEC) bulunmaktadır. Selülozun merserizasyonundan sonra gaz halindeki etilen oksit ile reaksiyonu sonucu elde edilmektedir (Şekil 1.28). Hidroksialkil selülozlar suda, seyreltik alkolde veya organik çözücülerde çözünür. Bu selüloz eteri ilaç endüstrisi, kozmetik ve boya sanayisinde kullanılmaktadır.



Şekil 1. 28. Hidroksietil selüloz

1.2.3.2.4 Hidroksipropil selüloz

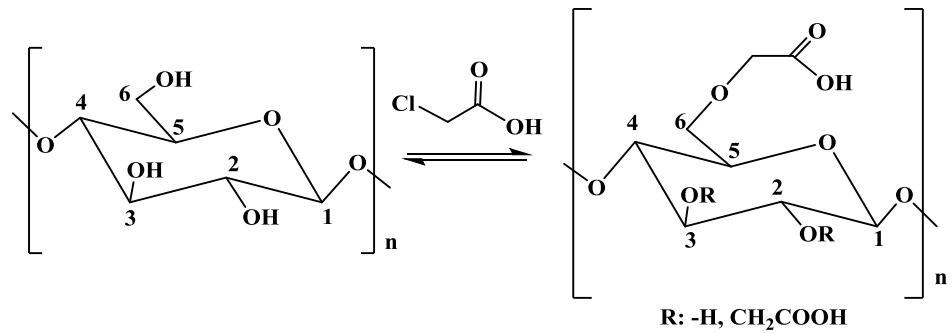
Selülozun önemli bir diğer selüloz eteri ise hidroksipropil selülozdur (HPC). Merseze selülozun gaz fazındaki propilen oksit ile reaksiyonu sonucu elde edilmektedir (Şekil 1.29). Suda, seyreltik alkol veya organik çözücülerde çözünebilirler. Bu selüloz eteri gıda, ilaç endüstrisi, inşaat ve kozmetik sanayisinde kullanılmaktadır.



Şekil 1. 29. Hidroksipropil selüloz

1.2.3.2.5 Karboksimetil selüloz

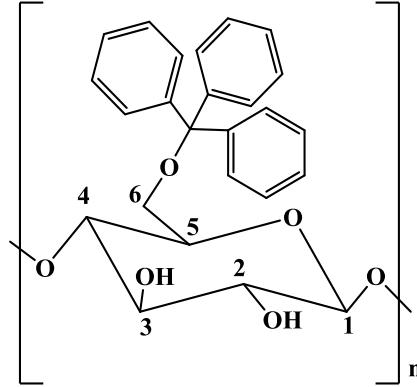
Merseze selülozun monokloroasetik asit ile reaksiyonu sonucu karboksimetil selüloz (CMC) sentezlenmektedir (Şekil 1.30). Karboksimetil selüloz veya nişasta ile birlikte karışımı; tekstilde haşılama işleminde, duvar kâğıdı yapıştırıcısında, çimento ve seramik sanayisinde, lateks yapıştırıcılarda kıvam artırıcı ve su tutucu olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1. 30. Karboksimetil selüloz

1.2.3.2.6 Tritil selüloz

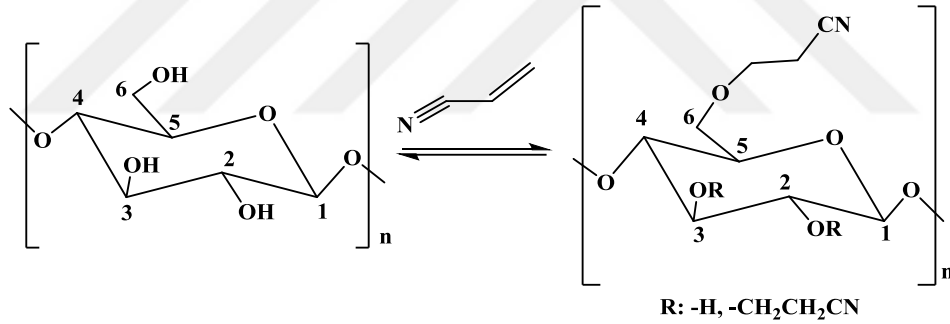
Tritilselüloz (Trifenilmetil selüloz), selülozun CS₂ (pirid) içerisinde trifenilmetil klorür ile ısıtılmasıyla elde edilen bir üründür (Şekil 1.31).



Şekil 1. 31. Tritil selüloz

1.2.3.2.7 Siyanoetil selüloz

Selülozun sodyum hidroksit varlığında akrilonitril reaksiyonu ile siyanoetil selüloz (CyEC) sentezlenir (Şekil 1.32). Aseton içerisinde kolaylıkla çözünür.



Şekil 1. 32. Siyanoetil selüloz

1.2.4. Selüloz türevlerinin kullanım alanları

Doğal bir polimer olan selüloz türevleri; süstitüentler, ikame derecesi, polimerizasyon derecesi, molekül ağırlıkları gibi farklı türlerinden dolayı fizikokimyasal özelliklerin değişmesine neden olurlar. Bu etki hem doğal süstitüe grupları tarafından hem de süstitüsyon derecesi tarafından ortaya çıkarılır. Bu durum selüloz türevlerinin endüstriyel açıdan kullanışlılığını belirler. Selüloz veya selüloz türevlerinin ortalama molekül ağırlığı, maddelerin fiziksel ve mekaniksel özellikleri üzerinde değişim göstermektedir. Molekül ağırlığındaki artış ile selülozdaki direnç artışına olan etkisi belli bir zaman sonra azalmaktadır (Ott, 1954).

Endüstriyel bazda en önemli selüloz türevleri selüloz esterleri ve eterleridir. Selüloz esterleri ve eterleri meydana gelmeden önce yapılan merserizasyon işlemi, başlangıç işlemidir. Selülozun oksidatif reaksiyonları ve halojenürlerle verdiği türevleri kâğıt hamurunun ağartılması sırasında meydana gelen istenmeyen reaksiyonlardır (Akgül, 2001). Selüloz türevleri, suda ve organik çözücüler içinde çözünebilir. Selülozun çok çeşitli türevlerine rağmen bunların kullanılabilirliği, ekonomik verimliliği, kolay kullanımı, düşük toksisitesi ve çok çeşitli tipleri nedeniyle dünya çapında selüloz eterleri pazarında sürekli artış vardır. Selüloz eterleri tarafından sağlanan akış kontrolü; stabilizasyon, su tutma, film oluşumu gibi etkileri, genellikle tamamen sentetik polimerlerin kullanılmasıyla elde edilemez. Karboksimetil selüloz (CMC), hidroksipropil selüloz (HPC), etilselüloz (EC), metilselüloz (MC), hidroksietil selüloz (HEC), hidroksipropilmetil selüloz (HPMC), karboksimetilhidroksietil selüloz (CMHEC) gibi selüloz eterleri, çok işlevli özellikleri nedeniyle pazarlardaki yerlerini almışlardır. Bunlar; kalınlaşma, termal jelleşme, sürfaktan, film oluşumu ve yapışma özelliklerine sahiptirler. Dahası kinetik ve termodinamik olarak daha kararlıdır ve hazırlanması, karakterize edilmesi kolaydır. Bu özellikler sayesinde gıda endüstrisi, yağların geri kazanımı, kâğıt, kozmetik, eczacılık, yapıştırıcı, tarım, seramik, tekstil ve inşaat gibi birçok sektörde kullanılır. Selüloz eterleri toplam üretimi günümüzde yüksek miktarlara ulaşmıştır (Donges, 1990). Endüstriyel olarak kullanılan selüloz eterlerinden en önemlileri kullanım amaçlarına ve kullanım yerlerine bağlı olarak Çizelge 1.7’de gösterilmiştir (Nikitin, 1962; Greminger, 1979; Hink ve ark, 1985; McGinnins ve ark, 1990; Baehr ve ark, 1991; Heinze ve ark, 2001).

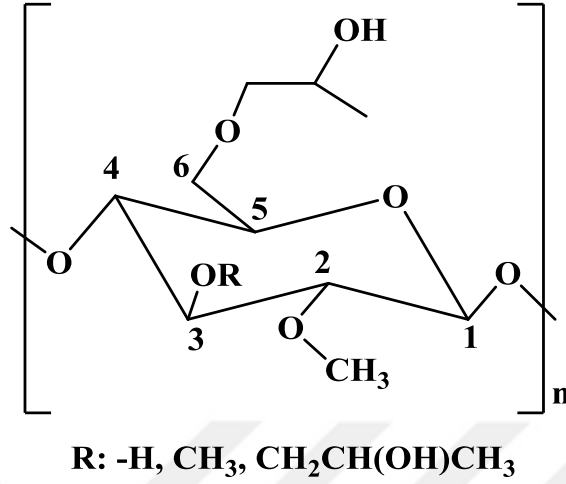
Çizelge 1. 7. Ticari olarak sentezlenen önemli selüloz türevlerinin kullanım alanları

Uygulamalar	Selüloz türevleri	Fonksiyonları
İnşaat malzemeleri (alçı-astar, dolgular, yapıştırıcı pasta)	MC, HEMC, HPMC, CMC, HEMCMC	Su tutucu, stabilizatör, yapıştırma
Boyalar	CMC, HEC, HEMC, HPMC, HEMCMC	Süspansiyon stabilitesi, kıvamlaştırıcı, film oluşturma, ıslatma
Kâğıt üretimi	CMC, HEC, HEMC, HPMC	Bağlama ve askıda maddeler için ajan, boyutlandırma ve stabilizatör
Tekstil endüstrisi (tutkal, baskı boyama)	CMC, MC, HPMC, SECMC	Yapıştırıcı ve film oluşturuca özellik, kıvamlaştırıcı, kir çıkarma
Polimerleşme işleminde	HEC, HPC, HPMC	Koruyucu koloit, yüzey aktivitesi
Maden, kazı ve sondaj endüstrisi	CMC, SECMC, HEC, HPC HPCMC	Su tutma, akış özellikleri, yüzey aktivitesi
Deterjanlar	CMC, HEMC, HPMC	Kirin yüzeye yeniden yapışmasını engelleme, ıslatma yeteneği, emülsifiye ve süspansiyon edici
Mühendislik (kalıptan çıkarma, elektrot yapımı, seramik sinterleme)	MC, HPC, HPMC	Sürtünmeyi azaltma, su emülgatörü, gelişmiş ateşleme sistemlerinde
Kozmetikler (kremler, şampuanlar, farmasötikler, merhemler, jeller, tabletler, tablet kaplamalar)	CMC, MC, HEC, HEMC, HPMC	Kıvamlaştırıcı, bağlayıcı, emülgatör ve stabilizatör, film oluşturuca, tablet parçalayıcılar
Gıda malzemeleri (soslar, süt çeşitleri, ekmek çeşitleri)	CMC, HPMC, MC	Kıvamlaştırıcı, bağlayıcı, emülgatör ve stabilizatör

1.2.5. Hidroksipropilmetil selüloz

Hidroksipropilmetil selüloz (HPMC)'nin ham maddesi yüksek oranda selüloz içeren kâğıt hamuru veya pamuktur (Şekil 1.33). Merserize selülozun klorometan ve propilen oksit ile tepkimeye girmesi ile sentezlenmektedir (Tezuka ve ark, 1990; Tezuka ve ark, 1991; Barde ve ark, 2011). HPMC, kısmi O-metil ve O-(2-hidroksipropil) selüloz türevidir. Aynı zamanda metil selülozun propilen glikol eteridir (Velasco ve ark, 1999; Pal ve ark, 2009). Hidrojen bağları ile uzun zincir halkasından oluşmuştur. Beyaz, grimsi beyaz veya sarımtırak renklerde bulunabilen HPMC hidrokopik bir tozdur (Burdock, 2007). Aseton, tolüen ve sıcak suda teorik olarak çözünmez iken soğuk suda kolloidal,

viskoz bir çözelti oluşturacak şekilde çözünür (Rekhi ve ark, 1995; Rogers, 2009). Camısı geçiş sıcaklığı 170-180 °C olan HPMC'nin molekül ağırlığı yaklaşık olarak 10000 ila 1500000 g/mol aralığındadır.



Şekil 1. 33. Hidroksipropilmetil selülozun moleküler yapısı

HPMC'nin hidrasyon derecesi, süstitüsyon derecesine ve molekül yapısına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Hidrasyon hızındaki artış yapısında bulunan hidroksipropil içeriği ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Sıvı çözeltilerindeki viskozite, HPMC'nin konsantrasyonu, ortalama molekül ağırlığı veya çözelti sıcaklığının azalmasına bağlı olarak artış göstermektedir (Alderman, 1984; Amaral ve ark, 2001; Samaligy, 2010).

Soğuk suda çözünen ve toksik özellik göstermeyen HPMC, non-iyonik yapıda olup pH'sı 3 ila 11 arasında iken kararlı yapıdadır (Maderuelo ve ark, 2011). Soğuk suda çözünerek jel fazına geçen HPMC, sıcaklığın yükseltilmesi ile şekilsizleşerek çökelmektedir (BeMiller, 2008; Maderuelo ve ark, 2011).

HPMC, suyu yapısına bağlayarak çözeltilere viskozite sağlar ve karmaşık oluşumların ihtimalini azaltır (Selomulyo ve ark, 2007). Ayrıca bu yapı, gaz genişlemesinin ve bazı değişikliklerin önüne geçerek stabilite sağlamak amaçlı arayüzey filmler oluşturur (Bell, 1990). Arayüzey filmlerinde olduğu gibi HPMC tarafından jellerde geçici ağ oluşturulur. Bu oluşturulan jeller, suyun bünyeden ayrılarak kaybolmasına karşı engel olmaktadır (Sarkar ve ark, 1995). Bunların yanı sıra depolimerizasyon süreciyle daha düşük viskoziteli HPMC türlerini elde etmek mümkündür (Rogers, 2009).

HPMC çözeltisi, değişken sıcaklıklarda dehidrasyon ve hidrasyon özelliklerine bağlı olarak benzersiz özelliklere ve yüksek yüzey aktivitesine sahip olmaktadır.

HPMC'nin yapısında bulunan hidroksipropil grupları hidrofilik özellik sağlarken, metoksil grupları ise yüzey aktif madde benzeri özellik vererek hidrofobik olmasını sağlamaktadır. Böylelikle HPMC'de hidrofobik gruplar varken aynı zamanda selülozunda hidrofilik özelliğini kısmen de olsa koruyarak farklı özellikler göstermesine neden olmaktadır (Sarkar ve ark, 1995; Barcenaz ve ark, 2005).

Yüksek sıcaklıklarda çözünmeyen HPMC, iyi özelliklerde dispersiyonların elde edilmesini sağlarken, düşük sıcaklıklarda koloidal solüsyon oluşturarak daha hızlı çözünmesini sağlamaktadır (Samaligy, 2010).

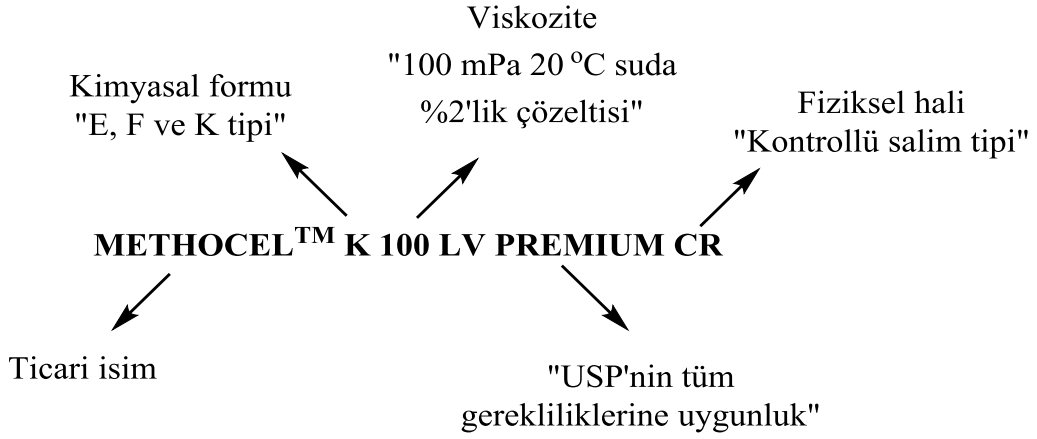
HPMC'nin fizikokimyasal özellikleri hidroksipropilat ve metoksi gruplarının oranından büyük ölçüde etkilenmektedir. Amerika Birleşik Devletleri Farmakopesi (USP), HPMC'yi dört farklı türe ayırarak, içerdiği metoksi (-OCH₃) ve hidroksipropilat (-OCH₂CH(OH)CH₃) gruplarına göre sınıflandırma yapmıştır. Bunlar; HPMC 2910, HPMC 2802, HPMC 1828 ve HPMC 2906'dır. Bu sınıflandırmada, HPMC'nin yanında bulunan rakamlardan ilk ikisi molekül yapısındaki metoksi (-OCH₃) grubunu, sondaki iki rakam ise molekül yapısındaki hidroksipropilat (-OCH₂CH(OH)CH₃) grubunun yüzdesini temsil etmektedir (Çizelge 1.8) (Siepmann ve ark, 2001; Ford, 2014).

Çizelge 1. 8. USP tarafından sınıflandırılan HPMC türleri

HPMC Tipi	Metoksi (%)		Hidroksipropilat (%)	
	Min.	Maks.	Min.	Maks.
HPMC 1828	16,5	20,0	23,0	32,0
HPMC 2208	19,0	24,0	4,0	12,0
HPMC 2906	27,0	30,0	4,0	7,5
HPMC 2910	28,0	30,0	7,0	12,0

HPMC, Dow Kimyasal Şirketinin ticari markası olup Methocel olarak da bilinmektedir. Methocel E, Methocel F veya Methocel K ile belirtilmektedir. Herbir harf Methocel'i tanımlamaktadır. Örneğin, Methocel K, HPMC 2208 ve Methocel E, HPMC 2910'u belirtmektedir. Methocel'lerde vizkozite aralığı geniştir; 100 cp'den 100,000 cp'ye kadardır. Methocel E veya K'nın yanında verilen rakamsal ifadelerde, o Methocel'in vizkozitesini belirtmektedir. Örneğin, Methocel K100LV düşük vizkoziteye sahip Methocel K olduğunu (100 cp) veya Methocel K15M vizkozitesinin 15,000 olduğunu ifade etmektedir. HPMC veya Methocel K, vizkozitesi en güçlü olan HPMC çeşitidir.

Methocel'in isimlendirilmesinde kullanılan bu harf ve rakamlar maddenin çeşitli fizikokimyasal özelliklerini tanımlar (Şekil 1.34) (Ford, 2014).

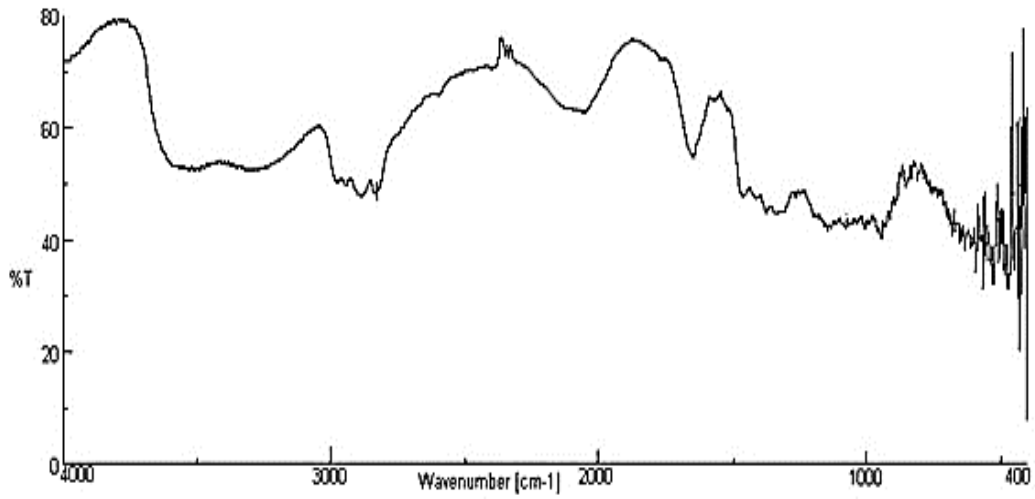


Şekil 1. 34. HPMC'nin isimlendirme örneği

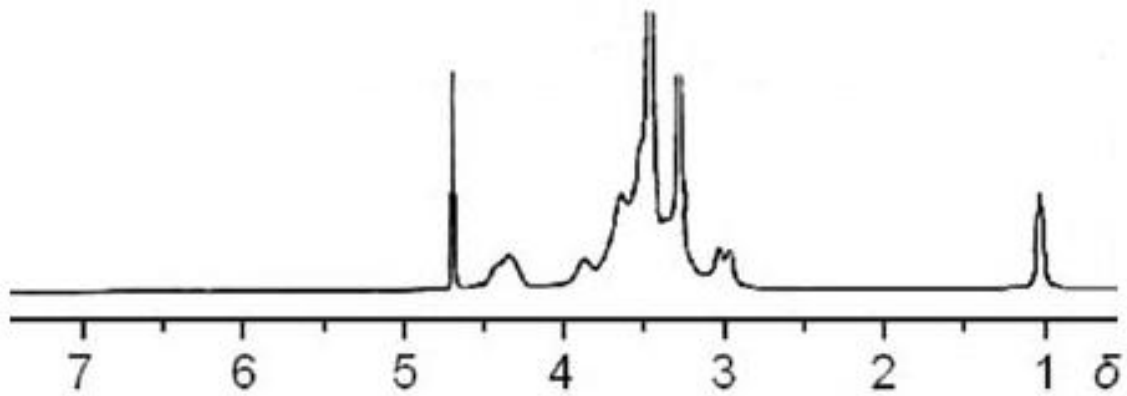
1.2.5.1. İkame derecesi

İkame edici grupların miktarı, selüloz eterlerin önemli bir moleküler parametresidir ve iki parametre ile karakterize edilebilir: ikame derecesi (DS) ve molar ikame derecesi (MS). DS, bir anhidroglikoz biriminde kaç adet -OH grubunun ortalama olarak eterlendiğini gösterir. DS değeri 0-3 arasında değişiklik gösterir. MS, anhidroglikoz birimi başına ortalama ikame grubu sayısını ifade eder. HPMC'de hidroksipropilasyon yeni serbest -OH gruplarında meydana gelir ve yan zincirlerin gelişmesi ile sonuçlanır. Bu nedenle, MS (hidroksipropil) değeri 3'den büyük olabilir ve teorik olarak üst sınır yoktur (Hua ve ark, 2012).

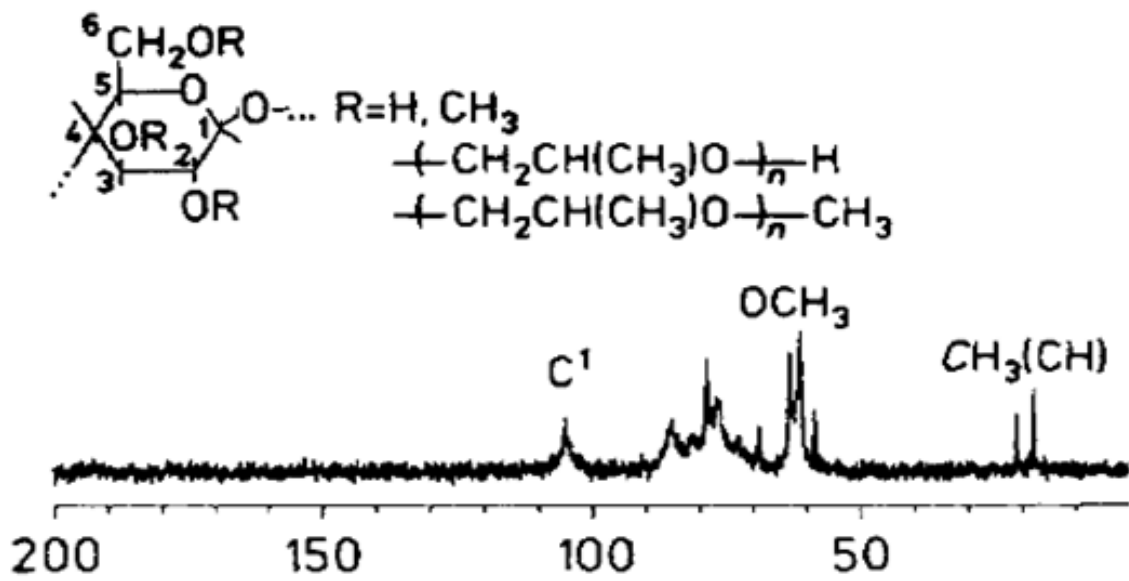
Hidroksipropilmetil selülozun FT-IR spektrumları Şekil 1.35'de (Aloorkar ve ark, 2010), ¹H-NMR spektrumu Şekil 1.36'da (Wang ve ark, 2014), ¹³C-NMR spektrumu Şekil 1.37'de (Tezuka ve ark, 1990), DTA/TGA diyagramları Şekil 1.38'de (Wang ve ark, 2018) gösterilmektedir. Hidroksipropilmetil selüloz, fibröz veya granüler yapılıdır. Hidroksipropilmetil selüloz özellikleri; süstitüsyon dereceleri (DS), molekül ağırlıklarının, moleküler ağırlık dağılımı, polimerizasyon (DP), glikoz ünitesi ve polimer zinciri boyunca hidroksipropilat ve metoksi gruplarının dağılımına bağlıdır. Hidroksipropilmetil selüloz koşulları, kuvvetle selülozun özellikleri ve davranışlarına bağlıdır ki burada selülozun özellikleri; bitki türü, kâğıt hamuru ağartma koşulları, hatta bitki hasat şekline bağlıdır.



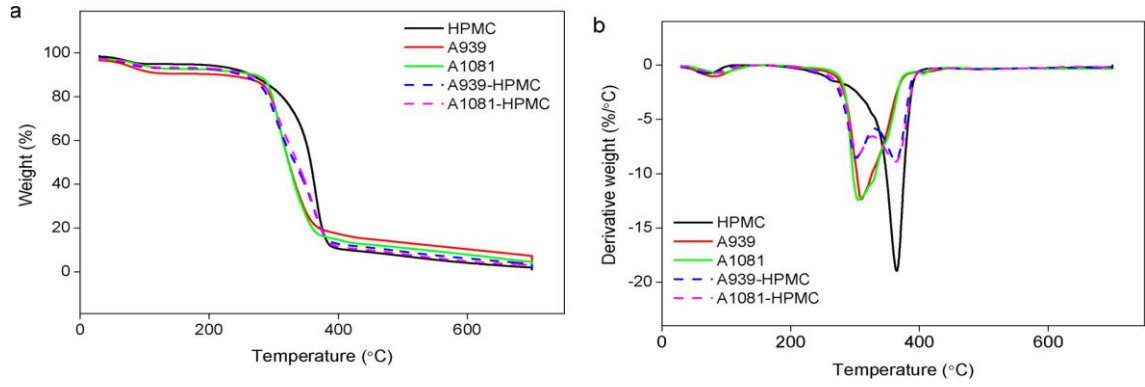
Şekil 1. 35. HPMC'nin FT-IR spektrumu



Şekil 1. 36. HPMC'nin ¹H NMR spektrumu



Şekil 1. 37. HPMC'nin ¹³C NMR spektrumu



Şekil 1. 38. HPMC'nin TGA (a) ve DTA (b) diyagramları

1.2.5.2. Hidroksipropilmetil selülozun kullanım alanları

Hidroksipropilmetil selülozun sulu çözeltileri başlıca kıvam artırıcı, yapıştırıcı maddesi, emülsifer ve stabilizatör olarak uygulamalarda yaygın olarak yer tutmaktadır (Çizelge 1.9). Hatta bunlar yüzey aktiviteli, film oluşturucu, büyük miktarlarda su tutucu kapasiteli özelliktedirler. Bu özelliklerinden dolayı selüloz türevleri; gıda ürünlerinde (Belitz ve ark, 1992; Petzold ve ark, 2010), ilaç (Beesher ve ark, 2007), kozmetik (Domsch, 1992), deterjanlar, tekstil, kâğıt, inşaat, tarım ve kaplama endüstrisi gibi daha birçok endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır (Meltzer, 1981; Burchard, 1985; Kulicke ve ark, 1998).

Çizelge 1. 9. HPMC'nin başlıca kullanım alanları

Uygulamalar	Selüloz türevleri	Fonksiyonları
İnşaat malzemeleri (alçı-astar, dolgular, yapıştırıcı pasta)	HPMC	Su tutucu, stabilizatör, yapıştırma
Boyalar	HPMC	Süspansiyon stabilitesi, kıvamlaştırıcı, film oluşturma, ıslatma
Kâğıt üretimi	HPMC	Bağlama ve askıda maddeler için ajan, boyutlandırma ve stabilizatör
Polimerleşme işleminde	HPMC	Koruyucu koloit, yüzey aktivitesi
Deterjanlar	HPMC	Kirin yüzeye yeniden yapışmasını engelleme, ıslatma yeteneği, emülsifiye ve süspansiyon edici
Kozmetikler (kremler, şampuanlar, farmasötikler, merhemler, jeller, tabletler, tablet kaplamalar)	HPMC	Kıvamlaştırıcı, bağlayıcı, emülgatör ve stabilizatör, film oluşturucu, tablet parçalayıcılar
Gıda malzemeleri (soslar, süt çeşitleri, ekmek çeşitleri)	HPMC	Kıvamlaştırıcı, bağlayıcı, emülgatör ve stabilizatör

Kozmetik sektöründe; emülgatör, kıvamlaştırıcı ve dispers edici olarak büyük oranda kullanılırlar.

Eczacılık sektöründe; ilaç endüstrisinde HPMC'nin çok çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır. HPMC biyoadeziv malzeme, kaplama ajanı, modifiye alım ajanı, emülsiyon stabilizatörü, film oluşturma ajanı, köpük oluşturma ajanı, çözünürlük arttırıcı, stabilite arttırıcı, süspansiyon oluşturunu, tabletlerde bağlayıcı, kıvam arttırıcı ve viskozite artıcı olarak kullanılabilir (Rogers, 2009).

Boya endüstrisinde; pigment süspansiyon yardımcıları olarak kıvamlaştırıcı, koruyucu koloit, viskozite kararlılığını ve su esaslı emülsiyon boyaların çözünürlüğünü geliştirmek için kullanılır.

Gıda endüstrisinde; birbiri ile karışmayan iki veya daha fazla fazın homojen bir karışımını oluşturup dengede tutabilmek ve kıvam arttırıcı olarak kullanılır.

Yapıştırıcı sektöründe; yapışkan dispersiyonlarda film oluşturmak ve kıvamlaştırmak için kullanılır.

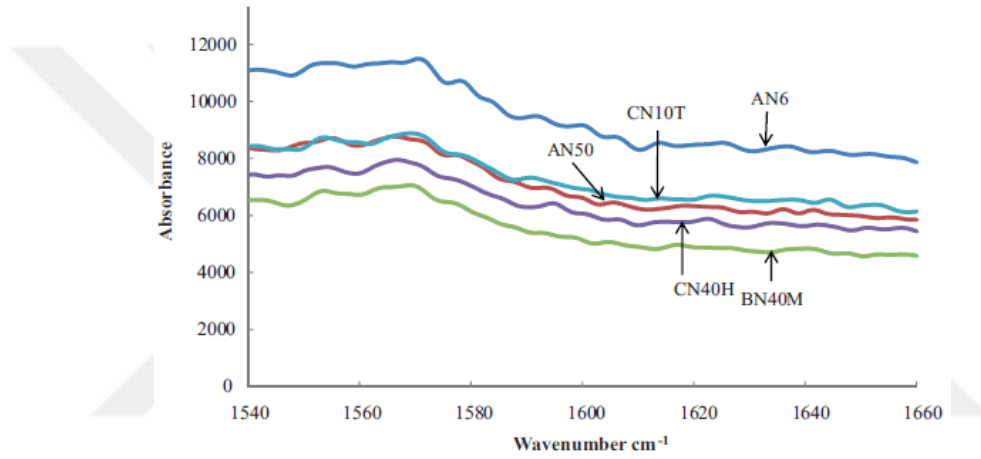
Tekstil sektöründe; tekstil fabrikalarında kumaşın boya baskı macunlarında ve lateks kaplamalarda bağlayıcı olarak kullanılır.

İnşaat sektöründe; yapı kimyasalları, inşaat sektöründe kullanılan yardımcı malzemeler olarak bilinmektedir. İnşaatla kullanılan ve son teknoloji ile üretilen yapı kimyasalları geleneksel yapıştırıcıların, klasikleşmiş güçlendirme tamir malzemelerinin yerine kullanılmaya başlamıştır.

Bu projenin amacı; atık tekstil ürünlerinden olan havlu kırpıntısı fabrikadan temin edildiği gibi direkt kullanılmıştır. Optimum şartları sağlamak için farklı süre ve sıcaklıklarda, % 95 selüloz içerikli havlu kırpıntısı, konsantrasyonu belli olan NaOH ile merseze edilmiştir. Merseze selüloz, basınca dayanıklı sızdırmaz bir reaktörde farklı oranlarda propilen oksit ve klorometan ile reaksiyonundan hidroksipropilmetil selüloz (HPMC) sentezlenmiştir. Sentezlenen HPMC'lerin yapıları ¹H-NMR, FT-IR, XRD ile aydınlatılıp termal analizleri DTA/TGA ile araştırılmış, yüzey morfolojileri SEM ile incelenmiş ve viskoziteleri ölçülmüştür. Bu proje kapsamında yapısı aydınlatılan HPMC'ler çimento pastasına katılarak etkileri incelenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Akinosho ve ark. (2013) yapmış oldukları çalışmada, HPMC jelindeki metil ve hidroksipropil sübstituentlerini Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), Raman spektroskopisi ve Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) kullanarak karakterize etmişlerdir (Şekil 2.1). FT-IR ile en yoğun pikin glikoz halkasında (1053 cm^{-1}), Raman spektroskopisi ile HPMC'un kristalliliğinin artan hidroksipropil içeriği ile azaldığını, DSC ile hidroksipropil yüzdesinin HPMC jelindeki serbest su yüzdesi arasında doğrudan bir ilişki olmadığını görmüşlerdir. Ayrıca gaz kromatografisi ile metilasyon yüzdesinin pik yoğunluklarıyla doğrusal bir ilişki olduğunu görmüşlerdir.



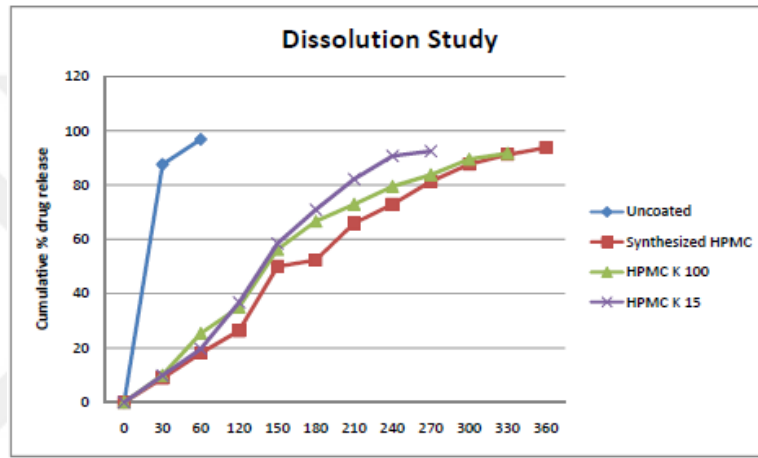
Şekil 2. 1. HPMC'nin Raman spektrumunun 1540 cm^{-1} ile 1660 cm^{-1} arasında genişlemesi.

Aloorkar ve arkadaşlarının (2010) yapmış olduğu çalışmada, hidroksipropil metilselüloz (HPMC) sentezlemişler ve FTIR ve NMR spektroskopisi, DSC analizi ve viskozite ölçümleri ile fizikokimyasal özelliklerini belirlemişlerdir. Kimyasal modifikasyonun HPMC'nin ilaç salım özellikleri üzerindeki etkisini değerlendirmek için HPMC ve modifiye HPMC kullanılarak ibuprofen, parasetamol ve diklofenak sodyum matris tabletleri hazırlamışlardır. İlaç salımının değiştirilmiş HPMC matrislerinden arttırıldığı ve HPMC'den farklı olarak salım mekanizmasının polimer erozyonuna bağlı olduğu görmüşlerdir.

Baoguo ve arkadaşlarının (2011) yapmış olduğu çalışmada, FT-IR, termal analiz ve SEM kullanarak HEMC ve HPMC tarafından modifiye edilen çimento macunlarındaki hidrasyon ürünlerini karakterize etmişlerdir. Sonuçlar, modifiye çimento macunlarındaki hidrasyon ürünlerinin nihayetinde modifiye edilmemiş çimento macunundakilerle aynı olduğunu, ancak CH (kalsiyum hidroksit), etrenjit ve C-S-H gibi ana hidrasyon ürünlerinin,

modifiye edilmemiş çimento macunlarında olduğundan daha sonra ortaya çıktığını görmüşlerdir. Modifiye edilmemiş çimento macunları ile karşılaştırıldığında, bu çalışmada modifiye edilmiş çimento macunları içerisinde yeni ürün oluşmadığını görmüşlerdir.

Barde ve arkadaşlarının (2011) yapmış oldukları çalışmada, sentezlemiş oldukları HPMC ile ticari olarak üretilen HPMC'ları karşılaştırmışlardır. Sürekli salınımlı Diltiazem HCl tableti için kaplama olarak kullanılan ve farklı derecelerde HPMC K 100 ve HPMC K 15 ile karşılaştırıldığında, sentezlenen HPMC polimerinin, ilaç çözünme çalışmasına göre pazarlanan HPMC K 100 ve HPMC K 15'ten daha uzun süreli salınım modeli için daha iyi sonuç verdiğini gözlemlemişlerdir (Şekil 2.2).



Şekil 2. 2. Farklı HPMC'lerin çözünme çalışmaları

Bodvik ve arkadaşlarının (2012) yapmış olduğu çalışmada, üç farklı selüloz eterinin, metilselüloz (MC), hidroksipropilmetilselüloz (HPMC) ve etil (hidroksietil) selülozun (EHEC) sulu çözeltilerinin viskozite ve agregasyon davranışı üzerindeki sıcaklık etkileri, viskozite ve dinamik ışık saçılım ölçümleri ile kriyo-TEM kullanılarak araştırmışlardır.

Brumaud ve arkadaşları (2013) yapmış oldukları çalışmada selüloz eterlerin (CE) sulu çözeltilerdeki viskozite artırıcı etkisini ve bunun sözde örtüşen konsantrasyonu etrafındaki gelişimini incelemişlerdir. CE içeren harçlarda su tutması iki fazlı bir filtrasyon işlemi olarak görmüşlerdir. Arayer çözeltinin reolojik özellikleri, örtüşen konsantrasyonun altında su tutulması, suyun bir basınç gradyanı altında göçe karşı koyabilme yeteneğini belirlerken, örtüşen konsantrasyonun üstünde ise su tutma, çimento tanecikleri arasında sıkışabilen polimer halka yardımcılarından kaynaklandığını gözlemlemişlerdir.

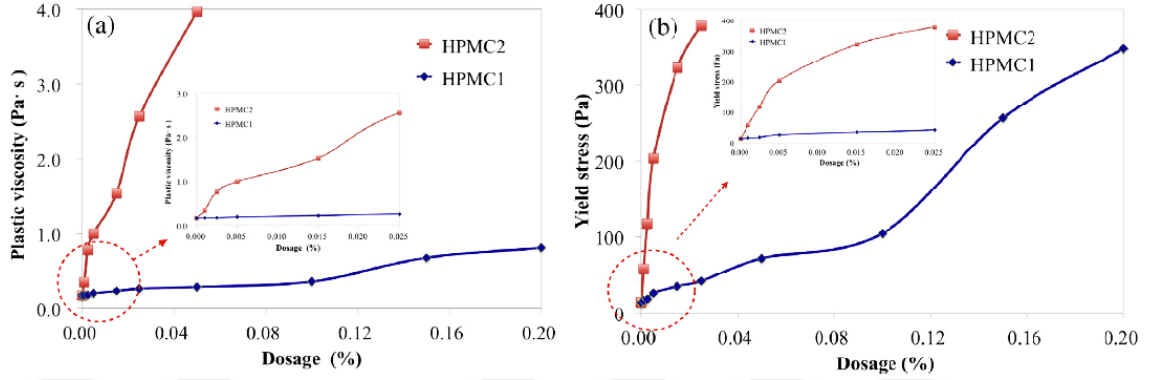
Brumaud ve arkadaşları (2014) selüloz eterlerin (hidroksietilmetil selüloz, hidroksipropilmetil selüloz), çimento hamurlarının akış başlangıcı üzerindeki fiziksel ve kimyasal etkilerini incelemişlerdir. Akış başlangıcı, adsorpsiyon izotermi ölçümleri ile değerlendirilebilen, bir desorpsiyon prosesi vasıtasıyla meydana gelmiştir. Selüloz eterleri adsorpsiyonunun, çimento tanelerinin yüzeyindeki kalsiyum silikat oluşumlarının, karışımdan on dakika sonra yavaşladığını gözlemlemiştir. Eklenen selüloz eterlerle Van der Waals etkileşim ağının azaldığını, emilimini, adsorbe edilmiş selüloz eter molekülleri tarafından oluşan itici sterik kuvvetler olduğunu gözlemlemiştir. Ayrıca, sistemde yeni bir etkileşim ağının oluştuğunu, boyutlararası parçacık-içi kuvvet analizinden, adsorbe edilmiş selüloz eter molekülleri ile çimento tanelerinin köprülenmesi sonucu oluştuğunu görmüşlerdir.

Bülichen ve Plank'ın (2013) yapmış olduğu çalışmada, çimento harcında ve alçı sıvada ticari olarak üretilen hidroksipropilmetil selüloz (HPMC) numunesinin ($DS_{metil} = 1.6$, $MS_{hidroksipropil} = 0.2$, $M_w = 419,000$ g/mol) su tutma etkinliği, filtre kağıdı testinden yararlanılarak karşılaştırmışlardır. Kalsiyum sülfat sisteminde su tutma kapasitesinin önemli ölçüde azaldığını gözlemlemiştir. Bu nedenle, alçı sıvada ve çimentoda bulunanlara benzer su tutma değerlerine ulaşmak için daha yüksek dozajlarda HPMC'ye ihtiyaç olduğunu belirtmişlerdir.

Hua ve arkadaşları (2012)'nin yapmış olduğu bu çalışmada selüloz eterleri (CE)'nin kuru harçlar için moleküler parametrelerinin erken yaşlarda portland çimentosunun hidrasyon kinetiği üzerindeki etkisini araştırmak için izotermal kalorimetri ile incelemişlerdir. Sonuç olarak, CE'lerin hidrasyon geciktirici etkisinin HEMC'lerde metil ve hidroksietil grubu, HPMC'lerde ise sadece metil grubunun geciktirme kabiliyetinin daha güçlü olduğu gözlenmiştir. Başlıca geciktirme mekanizmasının, CE molekülleri ve hidrasyon ürünleri üzerindeki metal hidroksitin CE molekülleri ve OH grupları arasında hareket eden hidrasyon ürünleri arasındaki adsorpsiyon olduğunu gözlemlemiştir. CE molekülünün ana zincirleri ve süstitüent gruplarının yan zincirleri, CE moleküllerinde OH gruplarında sterik engelleme etkisine sahip olduğunu, OH grubunun sterik engellemesi ne kadar küçükse, CE'lerin adsorpsiyon kabiliyetinin o kadar güçlü olduğunu vurgulamışlardır.

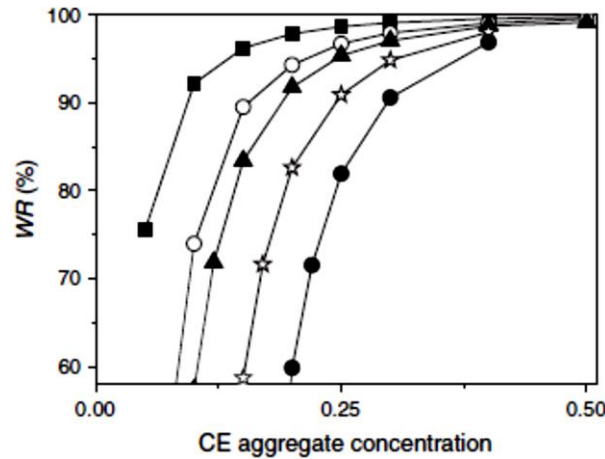
Ma ve arkadaşları (2018) hidroksipropilmetil selüloz eterin (HPMC), polikarboksilat süper plastikleştirici (PCE) ile plastikleştirilen çimento macunu reolojisi

üzerine etkisini araştırmışlardır. İki farklı viskoziteye (400 mPa s - 100000 mPa s) sahip HPMC'lerin çimento macunundaki plastik viskoziteyi ve akma gerilmesini artırdığı gözlemlenmiştir. PCE ile plastikleştirilen çimento macununa HPMC eklenmesi ile plastik viskozitede ve akma gerilmesinde bariz bir artış olduğu görülmüştür (Şekil 2.3).



Şekil 2. 3. PCE ile çimento macununun reolojisinde HPMC'nin etkisi.

Marliere ve arkadaşları (2012) gözenekli ortamlarda selüloz eterleri (CE) ile suyun nasıl tutulduğuna dair çalışma yapmışlardır. Su tutma kapasitesi (WR), emme ve filtrasyon testleri uygulanarak ilgili mekanizmaları açıklamaya çalışmışlardır. Süzme testleri ile WR'nin çimentoya özgü olmadığı kanıtlanmış ve gözenekli ortamdan su taşınması sırasında bir sıkışma etkisine uğradığı düşünülmüştür. Filtrasyon için istatistiksel bir model sayesinde elde edilen eğrilerin her zamanki WR eğrileriyle eşleştiğini gözlemlenmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2. 4. Su tutma kapasiteleri

Paiva ve arkadaşları (2006) su tutucu eklenmiş çimento esaslı bir harçın, reolojik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Kullanılan hidroksipropilmetil selüloz (HPMC) ağırlıkça % 0.08 ve % 0.2 olacak şekilde kullanılmıştır. Harçlar için iki farklı hız

profili belirlenip reometre ile incelemişlerdir. İlk olarak adım profili ile, HPMC miktarının akma gerilmesi ve plastik viskozite ile doğrudan ilişkili olduğu gözlenmiş, bekleme profili ile yapısal bozulmanın ve rekonstrüksiyon olayının zamanla reolojik davranışındaki değişimini gözlemlemişlerdir.

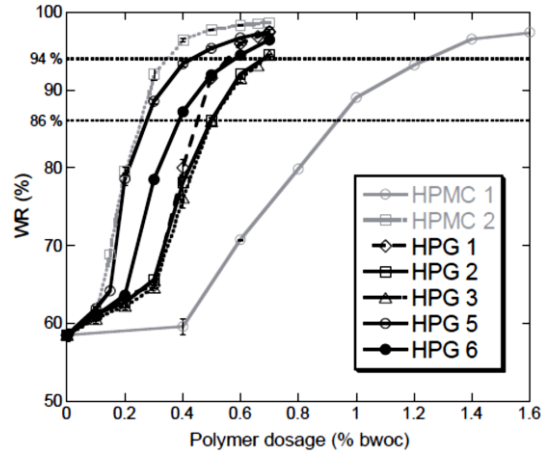
Paiva ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada, su tutucu ajan olarak, hidroksipropilmetil selüloz (HPMC) ve süper emici polimerleri (SAP), harç içeriğinin % 0.05 ila % 0.15'i olacak şekilde eklemişlerdir. HPMC'nin, karışım esnasında hava sürüklenmesinden dolayı akışkanlığı artırdığı gözlenirken, SAP ile daha düşük akışkanlığa sahip malzemelere neden olduğu görülmüştür. Kurutma işleminde, HPMC'nin 40 °C sıcaklıklarda bile harçta su tutabilirken, SAP, HPMC kadar verimli olmasa da su tutucu madde olarak davranabildiğini gözlemlemişlerdir.

Patural ve arkadaşları (2011) tarafından yapılan bu çalışmada çimento esaslı harçlarda hidroksipropilmetil selüloz (HPMC), hidroksietilmetil selüloz (HEMC) ve Hidroksietil selüloz (HEC) kullanarak su tutma ve kıvamı üzerine araştırma yapmışlardır. Molekül ağırlığı arttıkça, akma gerilmesinin azaldığı, kıvamın ve su tutmanın arttığını gözlemlemişlerdir. Reolojik ölçümler, CE'nin ağırlıkça % 0.27 oranında bir yoğunlaşma etkisine sahip olduğunu göstermiştir.

Pichniarczyk ve Niziurska (2015) yapmış oldukları çalışmada, hidroksipropilmetil selüloz (HPMC) viskozitesinin, seramik fayans yapıştırıcısındaki etkileri incelemişlerdir. Bunun için, farklı viskozitelerdeki (11-18 Pa.s, 35-45 Pa.s, 65-75 Pa.s) üç tür HPMC kullanmışlardır. Sertleştirilmiş HPMC katkılı çimento harçlarının mikro yapısını SEM ile faz bileşimini ise XRD ile karakterize etmişlerdir. Referans çimentonun 24 saatlik hidrasyon ürünleri (ettringite, portlandit) miktarının, HPMC ilaveli çimento harcı hidrasyon ürünleri miktarından fazla olduğunu XRD analizi ile gözlemlemişler, 48 saatlik hidrasyon sonrasında bu farklılığın görülmediğini sunmuşlardır. Yapılan çalışmada 15-40 Pa.s viskoziteli HPMC'lerin yapıştırma özelliklerinin iyi olmadığını ve yapıştırıcı bileşiminin iyileştirilmesi gerektiğini vurgularken, 70 Pa.s viskoziteli HPMC'lerin kullanılmasının yapıştırıcı özelliğinin iyi olduğu gözlenmiştir.

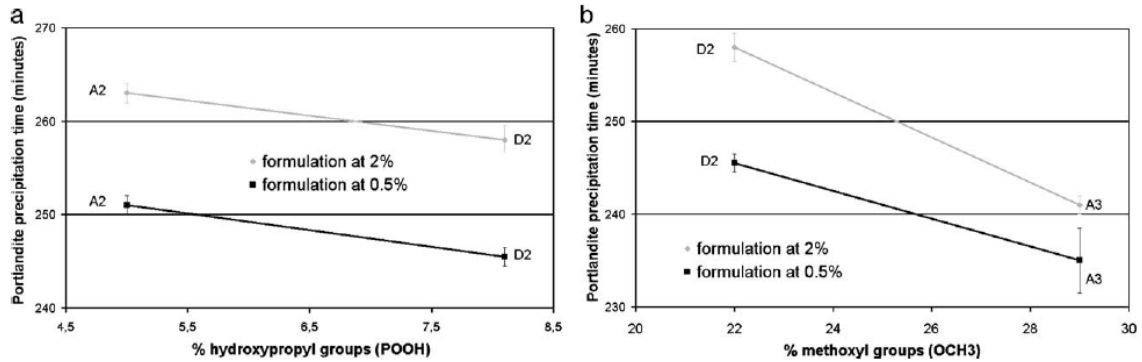
Poinot ve arkadaşları (2014) yapmış oldukları çalışmada, çimento esaslı harçların su tutma kapasitesi (WR) üzerindeki hidroksipropilguarların (HPG) rolünü incelemişlerdir (Şekil 2.5). Farklı dozaj ve tipte HPG ve HPMC'ler ile formüle edilen harçların WR ve gözenekli çözelti viskozitesi araştırmışlardır. WR'nin sadece gözenekli çözelti viskozitesi

tarafından yönetildiğini belirlemişler ve WR'nin ilave edilen polimer dozajı ile arttığını gözlemlemişlerdir.



Şekil 2. 5. Polimer dozajının, su tutulması üzerindeki etkisi

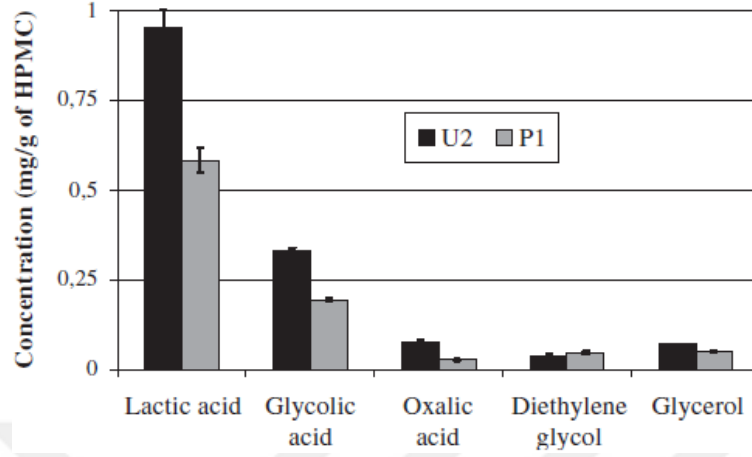
Pourchez ve arkadaşları (2006a) HEMC ve HPMC moleküllerinin çimento hidratasyonu üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Hidratasyon kinetiği koşulları, metoksil içeriğinin HPMC ve HEMC'lerin neden olduğu portlandit çökeltme gecikmesi ile ilgili anahtar parametre olduğunu göstermişlerdir. Aksine, moleküler ağırlık ve hidroksipropil içeriği, çimento hidratasyon prosesi üzerinde daha düşük bir etkiye sahip olduğunu vurgulamışlardır (Şekil 2.6).



Şekil 2. 6. % POOH (a) ve % OCH₃ (b) 'nin portlanditte çökeltme gecikmesi

Pourchez ve arkadaşları (2006b) yaptıkları çalışmada, selüloz eterlerin (hidroksipropilmetil selüloz, hidroksietilmetil selüloz) bozunmasının çimento hidratasyon kinetiğinin değişmesi üzerindeki potansiyel rolünü araştırmışlardır (Şekil 2.7). Selüloz eterlerin bozunması sonucu hidroksi karboksilik asitlerin (laktik asit, glikolik asit, oksalik asit) ve yan ürün olarak da alkollerin (dietilen glikol, gliserol) oluştuğunu belirtmişlerdir. Ayrıca hidroksi karboksilik asitlerin, alkol konsantrasyonundan en az on kat fazla

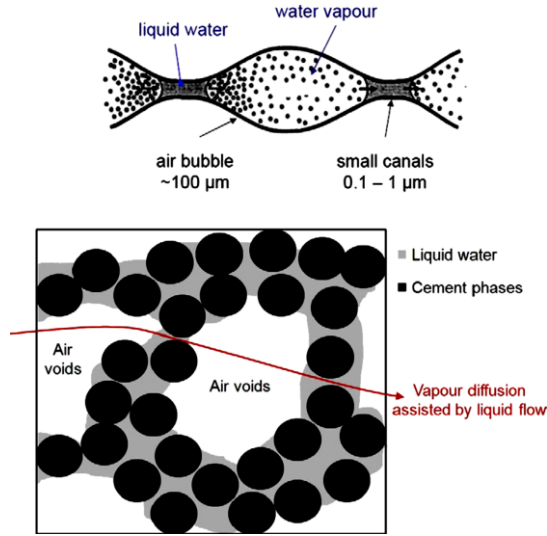
olduğunu ve bu nedenle de hidroksipropilmetil selülozun alkali ortamlarda çok kararlı olduklarını gözlemlemişlerdir. Selüloz eterleri bozunma ürünlerinin çimento hidratasyonunun kinetiği üzerinde çok düşük etkilerinin olduğunu göstermişlerdir.



Şekil 2. 7. HPMC'nin bozunma ürünleri

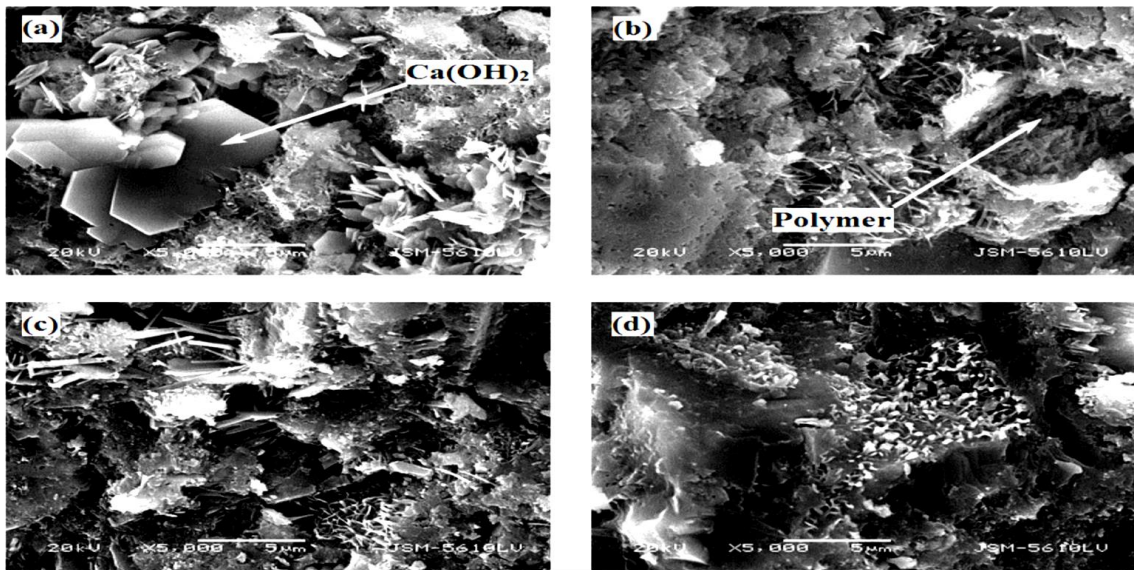
Pourchez ve arkadaşları (2006c), selüloz eterlerinin molekül ağırlığının portlandit çökeltme gecikmesi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Bunun için hidroksietil selüloz (HEC), Hidroksietilmetil selüloz (HEMC) ve hidroksipropilmetil selüloz (HPMC)'yi karşılaştırmışlardır. HEMC ve HPMC'ler tarafından indüklenen portlandit çökeltmesindeki hidrasyon gecikmesi iki saatten az iken, HEC'da 2 saatten fazla olduğunu gözlemlemişlerdir.

Pourchez ve arkadaşlarının (2010) yapmış olduğu çalışmada, selüloz eterlerinin (CE)'nin çimento hamuru mikro yapısı üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla MIP, 2D ve 3D gözlemler, görüntü analizleri ile birleştirerek incelemişlerdir (Şekil 2.8). CE ilavesinin sertleştirilmiş çimento macunlarına daha düşük bir kapilerite su emme, su geçirgenliği ve karıştırılmamış çimento macunu ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir su buharı geçirgenliği ve su tutuculuğunu geliştirdiğini kanıtlamışlardır. Böylelikle, hidroksietil selüloz (HEC) ve hidroksipropilmetil selülozun (HPMC) ikame gruplarının doğası ve moleküler kütle ve ikame gruplarının içeriği ile sutaşıma ve gözenekli yapı üzerinde, taze ve sertleşmiş çimentolu materyallerde önemli kontrol faktörleri olduğunu göstermişlerdir. CE'nin neden olduğu gözenekli yapı, çok sayıda 50-250 mikron çapındaki hava boşluklarının varlığı nedeniyle “yavaş” buhar difüzyonu ile su taşımacılığının bir parçası olduğunu kanıtlamışlardır.



Şekil 2. 8. HPMC’ler için karakterize edilmiş gözenekli ağ

Qu ve Zhao (2017), stiren-bütadien kauçuk lateks (SBR lateks) ve hidroksipropilmetil selülozu (HPMC) kullanarak çimento macunlarının hidratasyon davranışları üzerindeki etkilerini ısı akışı kalorimetrisi, XRD, FTIR ve SEM analizi kullanılarak araştırmışlardır. SBR lateks ve HPMC ’nin çimento macunu hidratasyon hızını 5 ila 20 saat arasında azalttığını, kümülatif ısısını ise 72 saatten önce düşürdüğünü gözlemlemişlerdir. Referans çimento macununun, FTIR’ da görülen 3643 cm^{-1} pikini ve XRD de görülen 18° deki kırınım pikinin Ca(OH)_2 kristalinin varlığına işaret ettiğini, SBR lateks, HPMC ve SBR lateks/HPMC polimerlerinin eklenmesi ile çimento yapısına birleşerek, oluşan Ca(OH)_2 kristallerinin miktarının azaldığını SEM ile görüntülemişlerdir (Şekil 2.9).



Şekil 2. 9. Çimento macunu SEM görüntüleri: (a) Referans; (b) S-C; (c) H-C; (d) S-H-C.

Sang ve arkadaşları (2015), yüksek gözenekli çimento esaslı köpük malzemeleri, fiziksel hava sürüklenme yöntemi ile hazırlamış, gözenek yapısını ve malzemelerin özelliklerini karakterize etmişlerdir. Su-çimento oranı ve hidroksipropilmetil selüloz (HPMC) miktarının malzeme özellikleri üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu görmüşlerdir. Su-çimento oranı 0.9 ve HPMC içeriği %0.4 olduğunda, % 94.33 gözeneklilik ve 0.049 W/(m.K) ısı iletkenlik değerine sahip çimento esaslı köpük malzemesi elde etmişlerdir (Çizelge 2.1.). Ayrıca artan su-çimento oranının 0.8'den sonra gözenek yapısında kırılmalara neden olduğunu SEM ile görüntülemişler ve bu kırılmaların HPMC eklenmesi ile giderildiğini gözlemlemişlerdir.

Çizelge 2. 1. Farklı dozlardaki HPMC'nin test sonuçları

No	Karışım Oranı			Test Sonuçları				
	Çimento (g)	Köpürme Ajanı (g)	HPMC Karışımı (%)	Görünür Yoğunluk (kg/m ³)	3d.komp gücü (kPa)	Gözeneklilik (%)	Su Emme (%)	Termal iletkenlik değeri (W/mK)
1	500	3,0	0,2	180	262	93,48	42,42	0,055
2			0,3	159	243	94,11	41,15	0,051
3			0,4	153	232	94,33	41,53	0,049
4			0,5	151	230	94,41	40,96	0,050

Silva ve Monteiro (2006) yaptıkları çalışmada, C₃S ve C₃A'nın hidratasyonuna neden olan hidroksipropilmetil selüloz (HPMC) ve polietilen-ko-vinil asetat (EVA) etkilerini gözlemek ve karşılaştırmak için Soft X-ışını transmisyon mikroskobu kullanmışlardır. C₃S ve C₃A'nın hidratasyonunun HPMC ve EVA ile ilk birkaç dakikadan itibaren etkilendiğini ve hidratasyon kinetiğini düşürüp, hidratların morfolojisini etkilediklerini gözlemlemişlerdir. EVA partiküllerinin hidratasyon sırasında C₃S taneleri etrafında yoğunlaşp hidratların büyümesi eğiliminde iken, C₃A taneleri etrafında yoğunlaşarak küçük ve saydam parçacıkların oluşumuna yol açtığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca HPMC partiküllerinin ise hidratasyon sırasında C₃S taneleri arasındaki hidrat liflerinin oluşmasına yol açtığını ve C₃A tanelerinin ise hidratasyon kinetiğini geciktirdiğini gözlemlemişlerdir.

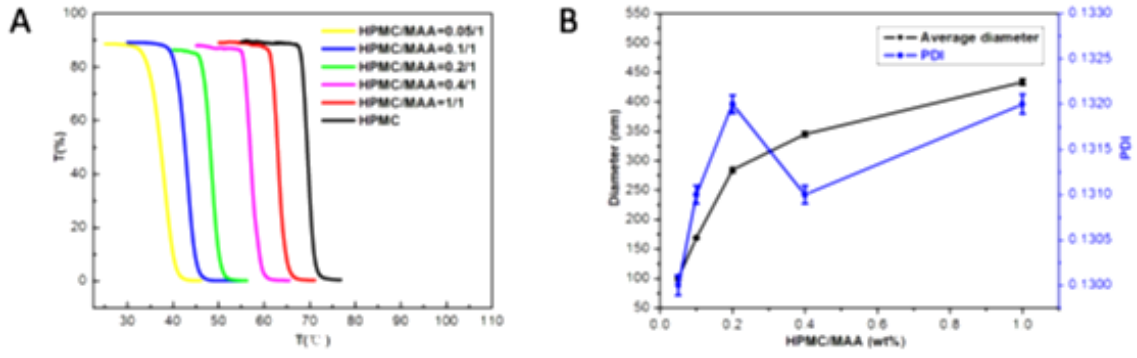
Wan ve arkadaşları (2018), yapmış oldukları bu çalışmada, hafif prefabrik kalıplarını incelemişler ve bunun için karışımın yapışkanlığını geliştirmek için endüstriyel sınıf hidroksipropilmetil selüloz (HPMC) kullanmışlardır. Doğrulama testi ile köpüklü

betonun yaklaşık 1500 kg/m³ kurutma büzülmesinin, köpüklenmemiş olan muadiline yaklaşılabileceğini gözlemlemişlerdir.

Wyrzykowski ve arkadaşları (2014), yaptıkları çalışmada, farklı dozlarda (% 0.3, % 0.8) selüloz eteri (CE) içeren metil selüloz, hidroksietilmetil selüloz ve hidroksipropilmetil selülozlarının fayans yapıştırıcısı olarak kullanımını incelemişlerdir. Bu harçların gözenek yapısını incelemek için çok döngülü cıva giriş porosimetresi (MIP) kullanmışlardır. Farklı tiplerdeki CE'lerin (DS= 1.87) kümülatif gözenekliliğin eşdeğer boyut dağılımına yol açtığını ve bu gözenekliliğin hava boşlukları ile olduğunu gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte, CE ilavesi ile yapışma mukavemetinde bir artış olduğunu gözlemlemişlerdir.

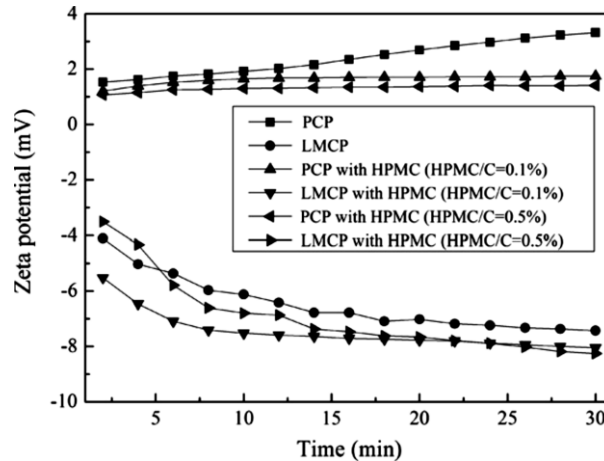
Yuan ve arkadaşlarının (2013) yapmış oldukları çalışmada, modifiye nişasta, bentonit ve kompozit tozunun HPMC ile birlikte çimento harçlarının performansı üzerine etkilerini incelemişlerdir. Asetat nişasta, bentonit ve asetat nişasta / bentonit kompozit içeren taze çimento harcının tiksotropik indeksi ve su tutma değeri, hidroksipropilmetil selüloz (HPMC) ile karışımını ve HPMC eklemekten ölçmüşlerdir. HPMC uygulaması, harca yüksek su tutma kabiliyeti ve viskozite sağlamış, ancak tiksotropik özelliğini geliştirmemiştir. HPMC ile asetat nişasta / bentonit kompozitin birlikte kullanımı, yüksek HPMC harcı su tutma değerini (WRV) korumakla kalmaz, aynı zamanda geliştirilmiş bir tiksotropik özelliğe de yol açabileceğini savunmuşlardır. HPMC ile asetat nişasta / bentonit kompozitin kombine kullanımıyla, harcın (WRV)'ni % 98 kadar yükseltmiş ve tiksotropik indeksi, yüksek bir viskozite değeri ile 4.06'dan 5.30'a çıktığını gözlemlemişlerdir.

Zhao ve arkadaşlarının (2016) yapmış oldukları çalışmada, sulu çözeltide sürfaktan içermeyen polimerizasyon ile sentezlenen kapsülleme kabuğu malzemeleri olarak hidroksipropil metilselüloz (HPMC) hibrit nanogellerin kullanılmasıyla, kontrollü salınımlı nanojeller dağıtım sistemi geliştirmişlerdir. Reaksiyon süresi ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun nanogelin boyutuna etkileri incelemişlerdir. Sonuçlar belirli bir aralıkta, partikül boyutunun artan reaksiyon süresi ve artan çapraz bağlayıcı konsantrasyonuyla azaldığını görmüşlerdir. 0.05/1 HPMC/metakrilik asitin (MAA) besleme oranında, pH = 6'da hazırlanan nanogellerin LCST'si, sürekli insülin verme sistemi olarak kullanılabilen vücut sıcaklığına yakın olduğunu görmüşler (Şekil 2.10). Ayrıca, insülin yüklü HPMC nanogelleri % 21,3'lük yüksek ilaç yüküne ve % 95,7'lik yüksek tuzak verimine sahip olduğunu görmüşlerdir.



Şekil 2. 10. HPMC konsantrasyonlarının, HPMC nanojellerinin pH = 6'daki faz geçiş davranışı üzerindeki etkisi (A) ve HPMC nanojellerinin parçacık büyüklüğü (B).

Zhong ve arkadaşları (2013), polimer modifiye harçlarının, hidroksipropilmetil selüloz (HPMC) ile daha iyi sonuçlar gösterdiğini adsorbsiyon ve zeta potansiyeli ile açıklamışlardır. Çimento üzerinde adsorbe edilmiş stiren-akrilik ester (SAE) lateks oranının % 75.24 olduğu gözlenirken, HPMC ilavesiyle lateks modifiye çimento macununda (LMCP) adsorbe edilmiş SAE lateks partikül oranının ise % 72.47 olduğu gözlenmiştir. Susuz çimento macunu (PCP) zamanla artan zeta potansiyeline sahipken, LMCP zamanla azalan zeta potansiyeline sahiptir. Bu nedenle, PCP ve LMCP 'ye farklı HPMC-çimento oranlarında (% 0.1, %0.5) olacak şekilde HPMC eklemişlerdir. Ayrıca, PCP ve LMCP 'ye eklenen HPMC-çimento oranının artmasıyla zeta potansiyelinin azaldığı görülmüştür (Şekil 2.11). LMCP'nin mikro yapıları SEM kullanarak incelemişlerdir, LMCP'ye HPMC ilave edilmesiyle daha büyük ve daha fazla polimer filmlerin oluştuğu görülmüştür.



Şekil 2. 11. Zamanla değişen çimento macunlarının zeta potansiyelleri

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Pamuklu tekstil atıkları (havlu kırıntısı), sodyum hidroksit (NaOH), hidrojen peroksit (H_2O_2), izopropil alkol (C_3H_8O), klorometan (CH_3-Cl), propilen oksit (C_3H_6O), asetik asit (CH_3COOH) ve Portland Çimento CEM I 42,5.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Infrared (FT-IR) Spektrofotometresi: Perkin Elmer Spectrum 400. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Laboratuvarı, Kahramanmaraş.

Nükleer Magnetik Rezonans: (^1H -NMR) Spektrofotometresi: AGILENT NMR 400 MHz. Harran Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Şanlıurfa.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): JEAL/NEOSCOPE JCM-5000 SEM. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı, ÜSKİM, Kahramanmaraş.

Termal analiz yöntemleri (DTA/TGA): SEIKO II TG-DTA. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Laboratuvarı, Kahramanmaraş.

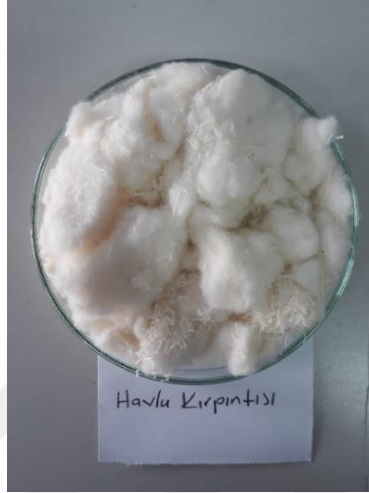
X-Işını Difraksiyonu (XRD): Philips X'Pert PRO. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı, ÜSKİM, Kahramanmaraş.

Viskozimetre: Brookfield DV-I Prime Viscometer. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Bölümü Laboratuvarı, Kahramanmaraş.

Vicat: Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, İnşaat Bölümü Laboratuvarı, Kahramanmaraş.

3.2. Metot

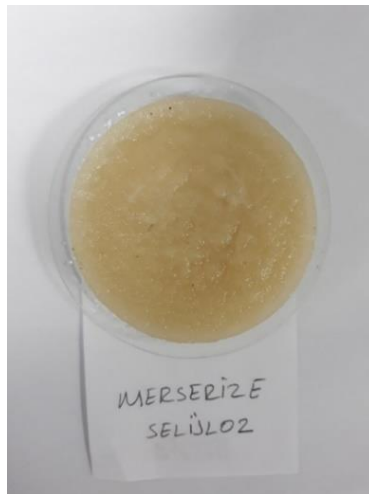
Pamuklu tekstil atıkları olarak % 95'den fazla selüloz içeren havlu kırıntıları, havlu üreten fabrikalardan temin edilmiştir (Şekil 3.1). Hidroksipropilmetil selüloz; merserizasyon, propilenoksit ve klorometan ile reaksiyonu ve nötralizasyon olmak üzere üç aşamada sentezlenmiştir.



Şekil 3. 1. Havlu Kırıntısı

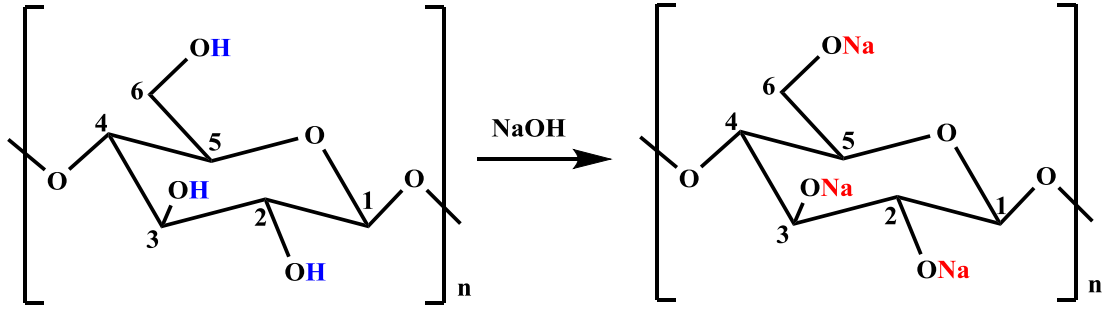
3.2.1. Selülozun merserizasyonu

Havlu kırıntıları herhangi bir işleme tabi tutmadan fabrikalardan temin edildiği gibi direkt kullanılmıştır. Merserizasyonda, 2 g havlu kırıntısı üzerine % 40'lık 50 mL NaOH ilave edilerek oda sıcaklığında iyice karıştırıldıktan sonra bir gece boyunca -20 °C'de buzdolabında bekletilerek merserizasyon işlemi gerçekleştirildi (Şekil 3.2).



Şekil 3. 2. NaOH ile muamele edilmiş merserize selüloz

Sonra donmuş olan bu meriserize havlu kırpıntısının buzları eritildikten sonra vakumlu pompa yardımıyla sodyum hidroksit çözeltisinin fazlası süzöldü (Şekil 3.3).



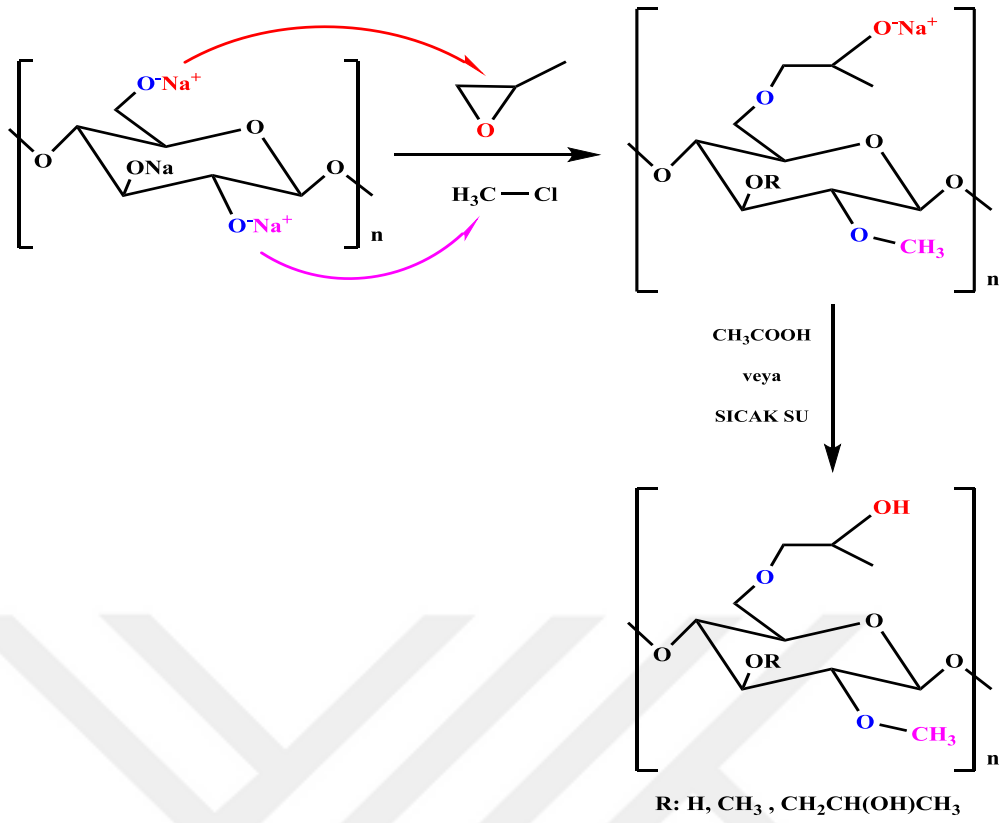
Şekil 3. 3. Meriserize selöloz

3.2.2. Hidroksipropilmetil selöloz sentezi

HPMC sentezinde reaktan miktarları, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon ortamı parametreleri belirlenerek optimum koşullarda çalışıldı (Tezuka ve ark, 1990; Tezuka ve ark, 1991; Barde ve ark, 2011). Literatürlerden de anlaşıldığı gibi reaksiyon süresi 6,5 saat, reaksiyon sıcaklığı 70 °C olarak belirlendi. HPMC sentezinde; meriserize selölozun, izopropil alkol (İPA) ortamında, basınç altında bir reaktörde propilen oksit ve klorometan miktarları değıştirildi (Çizelge 3.1). Sonra, reaktör soğutulup oda sıcaklığına getirilerek reaksiyon sonlandırıldı (Şekil 3.4-3.5).

Çizelge 3. 1. HPMC sentezinde kullanılan reaktanların miktarları

Numune	Propilen Oksit (g)	Klorometan (g)	Basınç (bar)
HPMC-69	10	5.25	19.5
HPMC-77	15	5.25	18.25
HPMC-80	25	5.25	18
HPMC-81	35	5.25	19
HPMC-84	5	7.35	15.5
HPMC-85	10	7.35	19.25
HPMC-86	15	7.35	19
HPMC-87	10	7.35	16.5



Şekil 3. 4. HPMC'nin sentez mekanizması şeması



Şekil 3. 5. Sentezlenen HPMC

3.2.3. Hidroksipropilmetil selülozun nötralizasyonu

Reaktörden çıkan HPMC ilk olarak çözücüsünden süzülerek ayrıldı. Sonra sıcak su içerisinde yıkama işlemi yapılarak bu ortamda çöken hidroksipropilmetil selüloz süzüldü ve 60 °C’de etüvde kurutulup öğütüldü.

Sentezlenen HPMC’lerin yapıları FT-IR, XRD ve ¹H-NMR spektroskopileri ile aydınlatıldı. Ayrıca termal kararlılıkları DTA/TGA ile ve yüzey morfolojileri ise SEM görüntüleri ile incelendi.

3.2.4. Hidroksipropilmetil selüloz viskozitesinin ölçümü

Sentezlenen HPMC’lerin viskozite değerleri, Brookfield Viscometer DV-I Prime ile belirlendi (Şekil 3.5). HPMC’lerden 2’şer gram alınarak 25 °C’de 100 mL saf suda çözünene kadar karıştırıldıktan sonra 2 nolu spindle ile viskozitesi cP olarak ölçüldü.



Şekil 3. 6. Brookfield viskozimetresi

3.2.5. Çimento pastasında prizlenme süresine HPMC’nin etkisinin incelenmesi

Vicat deneyi, çimento pastasının prizlenme süresini ölçmek için yapılan bir deneydir. Şahit numunede öncelikle 300 g CEM I 42.5’luk portland çimentosu, çimento ağırlığının % 30’u kadar su ile karıştırılarak hamur haline getirildi (Şekil 3.7-3.8). Sonra vicat priz ölçme iğnesi 10 dk aralıklarla serbest düşürülerek priz başlama ve bitiş süreleri belirlendi. Son olarak çimento içerisine belirli oranlarda HPMC eklenerek aynı deneyler tekrarlandı ve prizlenme tablosu oluşturuldu.



Şekil 3. 7. Çimento pastasının hazırlanması



Şekil 3. 8. Çimento pastasının karıştırılması

Çimento kıvamının belirlenmesi; Vicat cihazına takılan kıvam ölçme sondası öncelikle taban plakası üzerine indirilerek vicat cihazı göstergesi sıfıra ayarlandı. 300 g çimento üzerine 91 g su 5 ila 10 saniye içerisinde eklendi. Sonra 4.5 dakika iyice karıştırılarak hamur haline getirildi. Çimento pastası vicat haznesine konularak tamamen dolduruldu ve üzeri düzlendi (Şekil 3.9). Vicat sondası çimento yüzeyine yavaş bir şekilde indirildi ve 1-2 saniye boyunca o şekilde tutuldu. Serbest düşmeye bırakılan vicat sondası, 30 saniye içerisinde taban plakası ile arasında 6 (± 1) mm'de sabit kalana kadar beklendi. HPMC eklendikten sonraki kıvamları Çizelge 3.2'de verildi.

Çizelge 3. 2. Çimento-HPMC karışımlarının kıvamları

Miktar (g)	Ticari HPMC (mm)	HPMC-69 (mm)
0.5	34	21
0.75	36	27
1	36.5	33.5



Şekil 3. 9. Çimento pastası kıvam testi

Priz başlama süresi; Vicat cihazına takılan deney iğnesi öncelikle taban plakası üzerine indirilerek sıfıra ayarlandı. Vicat cihazına yerleştirilen çimento pastası yüzeyine vicat iğnesi yavaş bir şekilde indirilerek 1-2 saniye bekletildi sonra serbest düşmeye bırakılan vicat iğnesinin, çimento pastasına saplanması sabitlendikten sonra okuma yapıldı (Şekil 3.10). İğnenin ucu ile taban plakası arasındaki mesafenin 4 (± 1) mm olması istenir ve bu değer priz başlama süresi olarak kaydedildi. Daha sonra her 10 dakika aralıklarla, bir önceki ölçüm noktasından itibaren 10 mm mesafe olacak şekilde ölçüm yapılmaya devam edildi. Her ölçüm sonrasında iğne ucu iyice temizlendi.



Şekil 3. 10. Priz başlama süresinin ölçümü

Priz bitiş süresi; priz başlama noktasından itibaren her 10 dakikada bir vicat iğnesi çimento pastası üzerine bırakıldı ve değerler kaydedildi. Vicat iğnesinin çimento pastası yüzeyine 0.5 mm kadar battığı an priz sonu süresi olarak kaydedildi (Şekil 3.11).



Şekil 3. 11. Priz ölçüm testi yapılmış çimento pastaları

Priz başlama süreleri, priz bitiş süreleri ve çimento içerisine eklenen HPMC miktarları Çizelge 3.3’de verildi. Kıvam testi, priz başlama süresi ve priz bitiş süresi TS EN 196-3 standardına göre yapıldı. Çizelge 3.3’e göre çimento, su ve HPMC’nin karıştırıldığı andan itibaren her 10 dakikada bir vicat iğnesinin çimento pastasına saplandıktan sonra taban plakası ile arasındaki mesafe ölçüldü ve değerler milimetre

cinsinden verildi. Vicat iğnesi ucu ile taban plakası arasındaki mesafe 4 (± 1) mm olduğu an prizlenme başlangıç anı kabul edildi ve değerler kaydedildi. Bu ölçümler 1 adet 300 g CEM-I 42.5'luk çimento (şahit) ve 6 adet 300 g'lık çimento içerisine 0.5, 0.75 ve 1 gram hidroksipropilmetil selüloz eklenerek yapıldı.

Çizelge 3. 3. HPMC-69 eklenen çimento pastasının prizlenmesi

Süre (dk)	Şahit (mm)	0.5/300		0.75/300		1/300	
		Ticari (mm)	HPMC-69 (mm)	Ticari (mm)	HPMC-69 (mm)	Ticari (mm)	HPMC-69 (mm)
140	4.5	-	-	-	-	-	-
150	5.5	-	-	-	-	-	-
160	6.5	-	-	-	-	-	-
170	8	-	-	-	-	-	-
180	10.5	-	5	-	-	-	-
190	14	-	11	-	-	-	-
200	19	3	23	5	4.5	4	-
210	27	6.5	24	9.5	11	16.5	-
220	34	10	35	13	20	18	-
230	39.5	16	38	17	27	20	-
240	40	19	40	19	33	26	4
250	40.5	27	40	20	38	33	7
260		38	40.5	27	40	39	11
270		39.5		39.5	40.5	40	14.5
280		40.5		40		40.5	20
290				40.5			22.5
300							25
310							39
320							40
330							40.5

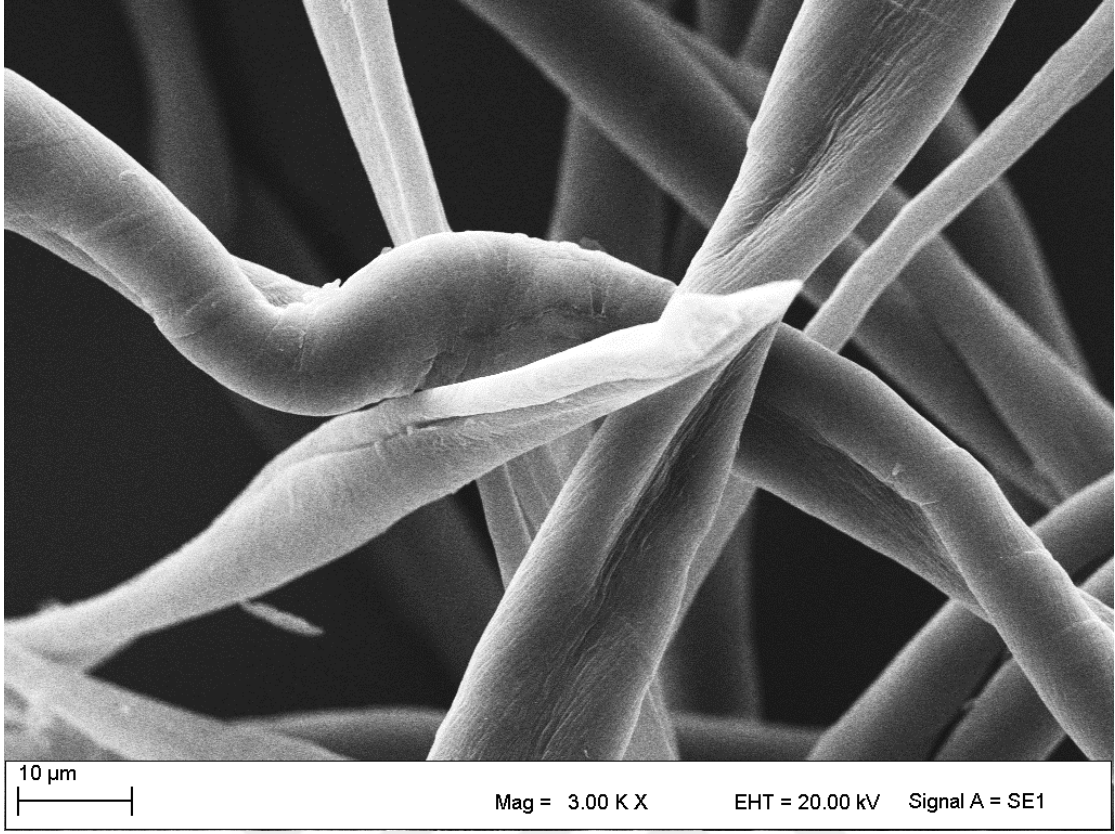
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında, atık olarak nitelendirilen selüloz içerikli havlu kırpıntılarından katma değeri yüksek hidroksipropilmetil selülozun (HPMC) sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla havlu kırpıntısından sentezlenen hidroksipropilmetil selüloz saflaştırıldıktan sonra spektroskopik (^1H -NMR, FT-IR ve XRD) yöntemlerle yapısı aydınlatılmıştır. Termal bozunmaları DTA/TGA ile incelenmiş, yüzey morfolojileri SEM görüntüleri ile izlenmiş ve viskoziteleri ölçülmüştür. Spektrumlardan elde edilen deneysel sonuçlarla diğer literatürler ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

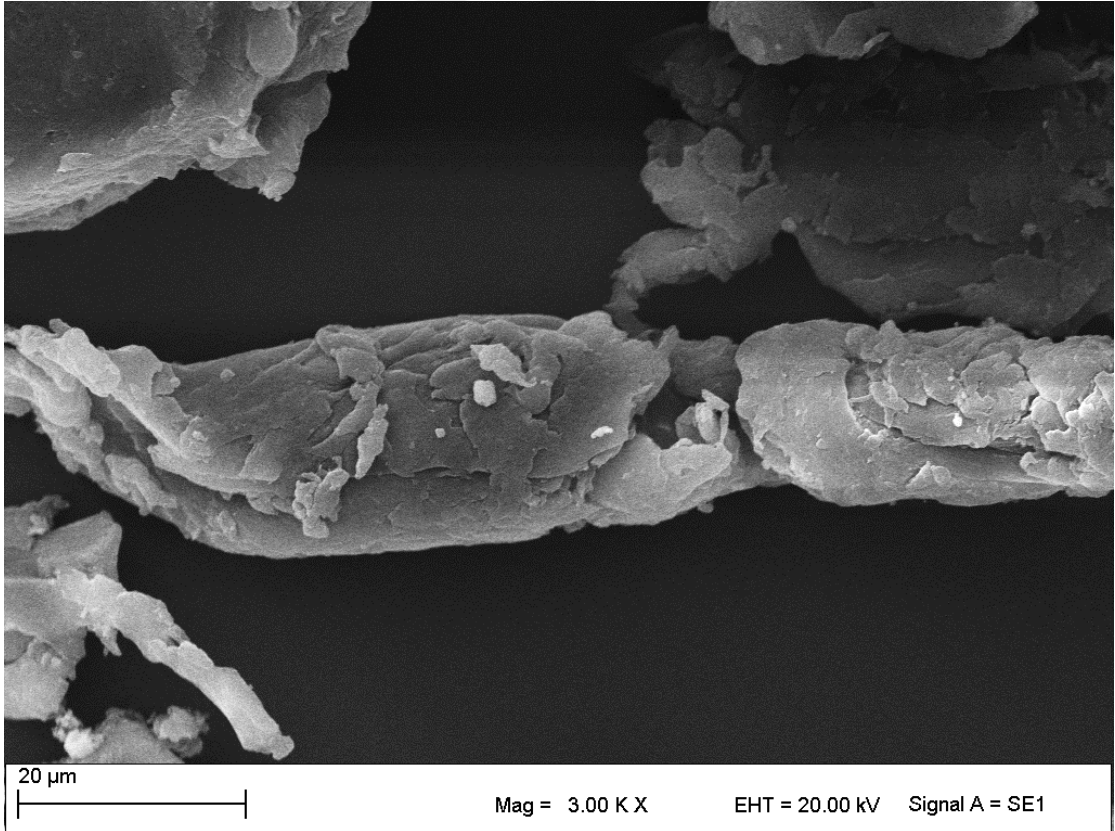
Ayrıca sentezlenen hidroksipropilmetil selülozun çimento pastasındaki prizlenme (hidratasyon) süresi üzerindeki etkisi incelenerek inşaat sektöründe kullanılması araştırılmıştır.

4.1. Hidroksipropilmetil Selülozun SEM Görüntüleri

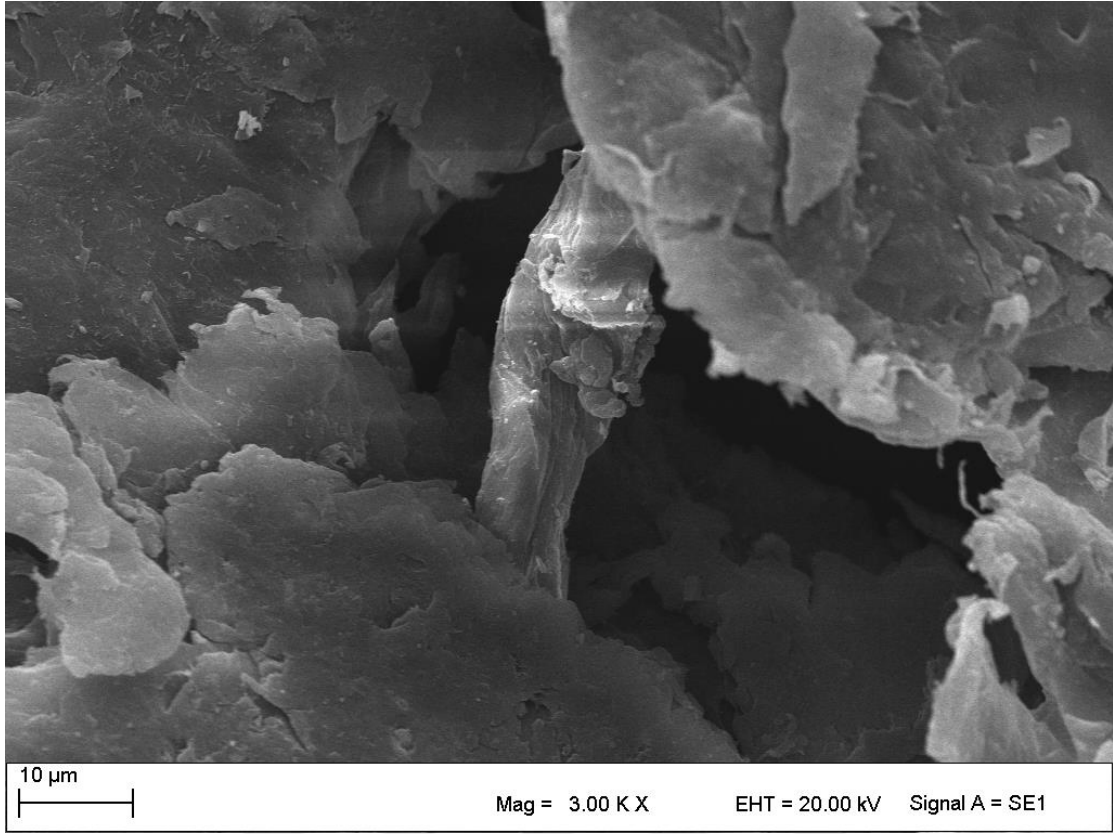
Havlu kırpıntısından elde edilen selüloz ve sentezlenen hidroksipropilmetil selülozun SEM görüntüleri EK-A de verilmiştir. Selüloz ve hidroksipropilmetil selülozların SEM görüntüleri Şekil 4.1 ila Şekil 4.4 arasında verilmiştir. Bu görüntülerden anlaşıldığı üzere, selülozun lif yapısı bozularak hidroksipropilmetil selülozlara ait farklı bir yüzey morfolojisi gözlenmiştir. HPMC'lerin SEM görüntüleri incelendiğinde, birbirinden farklı lif boyutlarında, dağınık ve pürüzlü yüzey morfolojisine sahip olduğu görülmüştür.



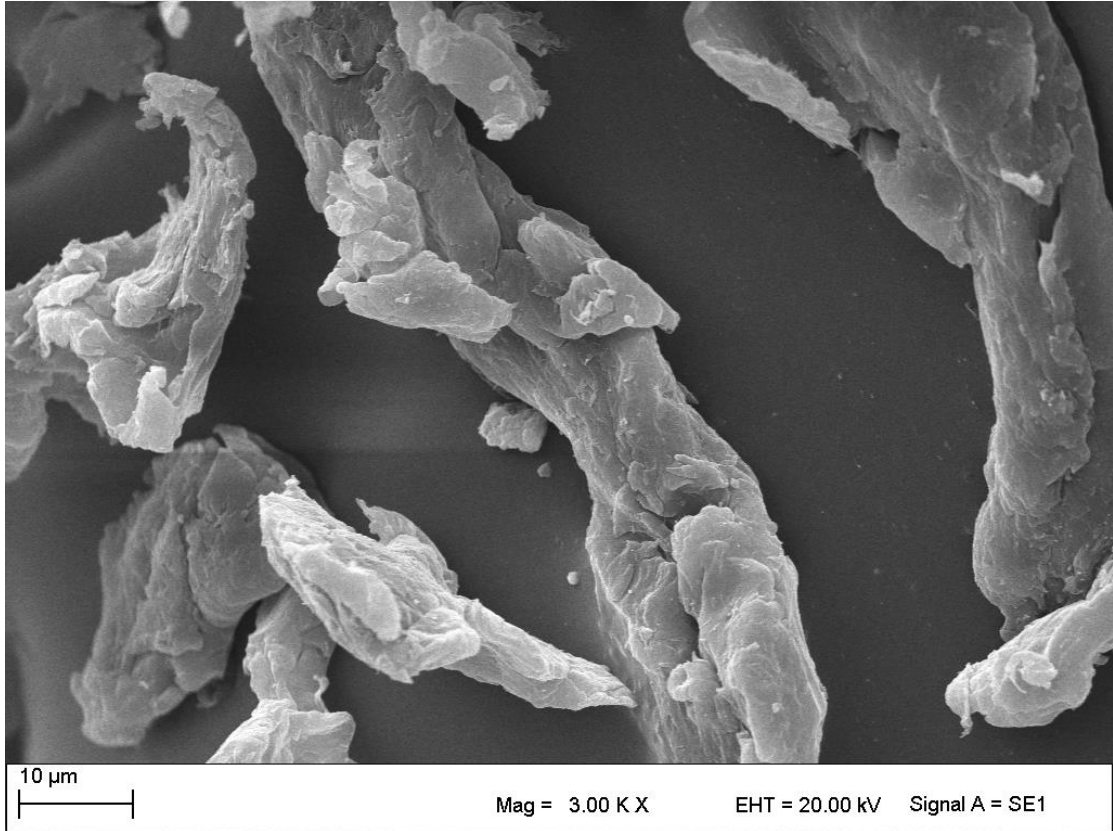
Şekil 4. 1. Selülozun 3 K X SEM görüntüsü



Şekil 4. 2. HPMC-80'nin 3 K X SEM görüntüsü



Şekil 4. 3. HPMC-69'un 3 K X SEM görüntüsü



Şekil 4. 4. HPMC-77'nin SEM 3 K X görüntüsü

4.2. Hidroksipropilmetil Selülozun FT-IR Spektrumu

Havlu kırıntısından elde edilen selüloz ve sentezlenen hidroksipropilmetil selülozun FT-IR spektrumları EK-B de verilmiştir. Fonksiyonel grupların bağlı olduğu titreşim bantları (Çizelge 4.1), selüloz ve sentezlenen HPMC'lerin titreşim bantları ise (Çizelge 4.2)'de verilmiştir.

Selülozun FT-IR spektrumundan, $\nu(\text{O-H})$ titreşim bandı su pikleri ile örtüşerek 3274 cm^{-1} 'de geniş ve yayvan bir bant görülmektedir. HPMC spektrumunda bu pik, $3394\text{-}3455 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 4.5) (Dani, 1995; Silverstein ve ark, 2002; Otoni ve ark, 2018). Selüloz molekülündeki $\nu(\text{C-H})$ grubunun simetrik gerilmesi 2895 cm^{-1} 'de gözlenirken, HPMC spektrumunda, hidroksipropil ve metil gruplarının simetrik gerilmesi $2895\text{-}2927 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür (Dani, 1995; Otoni ve ark, 2018). Selülozda 1621 cm^{-1} 'de görülen glikoz halkasındaki $\nu(\text{C-O})$ gerilme titreşimi, HPMC'de 1646 ve 1636 cm^{-1} 'de varlığını göstermiştir (Raj ve ark, 2009; Otoni ve ark, 2018).

Çizelge 4. 1. HPMC'nin FT-IR titreşim band aralıkları (Sahoo ve ark, 2012; Amin ve ark, 2017)

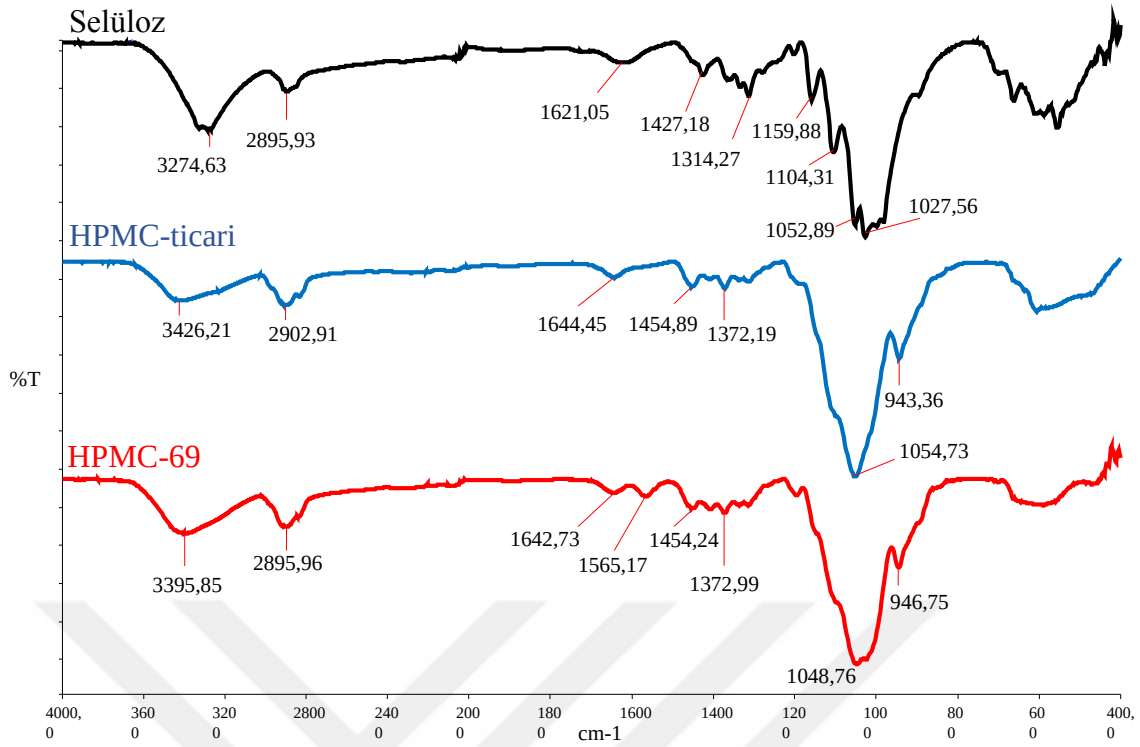
Pik değerleri	Fonksiyonel gruplar	Pik atamaları
3500-3400	Hidroksil grup	O-H germe titreşimi, moleküller arası H bağlanması
2900	Metil ve hidroksipropil grubu	Metil ve propil grubunun $\nu(\text{C-H})$ gerilmesi
2550-2500	Hidroksil grup	O-H germe titreşimi, moleküller arası H bağlanması
1650-1600	Altı üyeli halka	$\nu(\text{C-O})$
1500-1450	δCH , δOCH , δCCH	OCH_3 'de metil grubunun asimetrik eğilme titreşimi
1400-1350	Siklik anhidritler	$\nu(\text{C-O-C})$ ve metoksi grubunun simetrik eğilmesi
1300-1250	Epoksitler	siklik $\nu(\text{C-O-C})$
1100-1000	Ether $\nu(\text{C-O-C})$ grubu	$\nu(\text{C-O-C})$ grubunun germe titreşimi
1000-950	Piranoz halkası	Piranoz halkasının ν
850-800	CH_2 grubu	CH_2 grubunun sallanma titreşimi

Bir metil grubu içinde iki bükülme titreşimi meydana gelebilir. İlk olarak; Metoksi grubunun simetrik bükülme titreşimi, $\nu(\text{C-H})$ bağlarının faz bükülmesinde rol

oynamaktadır. İkincisi; Metoksi grubunun asimetrik bükülme titreşimi, $\nu(\text{C-H})$ bağlarının faz dışı bükülmesinden kaynaklanmaktadır (Sahoo ve ark, 2012). Metoksi grubunun asimetrik bükülme titreşimleri $1462\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ortaya çıkarken, simetrik titreşimler çoğunlukla $1400\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkmaktadır (Raj ve ark, 2009; Govindarajan ve ark, 2010). 1400 ila 1350 cm^{-1} arasındaki bant $\nu(\text{C-O-C})$ siklik anhidritlere ait titreşim bantlarıdır. $1300\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ 'de ki bandlar, $\nu(\text{C-O-C})$ siklik epoksit grubundan kaynaklanmaktadır (Sahoo ve ark, 2012). $1054\text{-}1027\text{ cm}^{-1}$ 'de bant, eter $\nu(\text{C-O-C})$ gruplarının titreşiminin gerilmesine aittir (Sahoo ve ark, 2012; Otoni ve ark, 2018). $1000\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ 'de pikler ise glikoz halkasındaki titreşimlerden kaynaklanmaktadır (İbrahim ve ark, 2006). CH_2 'nin sallanma modu $850\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ arasında bulunmaktadır (Raj ve ark, 2009). Elde edilen bu verilerde, sentezlenen HPMC'lerin diğer literatür çalışmaları ile uyumlu olduğu görülmektedir (Wang ve ark, 2007; Roy ve ark, 2010; Sahoo ve ark, 2012; Ding ve ark, 2015; Amin ve ark, 2017; Otoni ve ark, 2018).

Çizelge 4. 2. Selüloz ve HPMC'nin FT-IR titreşim bantları

Numune	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-O-C})$
Selüloz	3274	2895	1621	1427	1313	1027
HPMC-Ticari	3426	2902	1644	1454	1313	1054
HPMC-69	3395	2895	1646	1452	1315	1049
HPMC-77	3394	2895	1640	1450	1313	1047
HPMC-80	3450	2905	1636	1455	1311	1049
HPMC-81	3452	2896	1638	1455	1309	1051
HPMC-84	3455	2925	1642	1455	1309	1050
HPMC-85	3425	2927	1640	1462	1311	1054
HPMC-86	3453	2925	1640	1455	1313	1050
HPMC-87	3449	2917	1640	1455	1307	1048

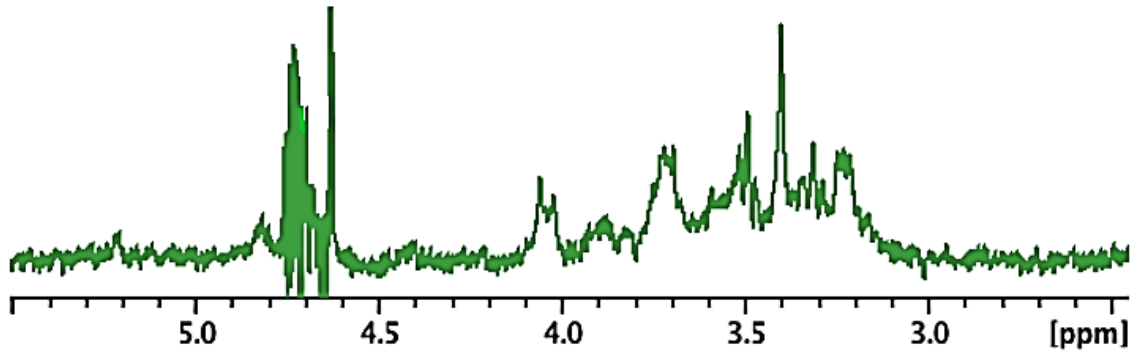


Şekil 4. 5. FT-IR spektrumu

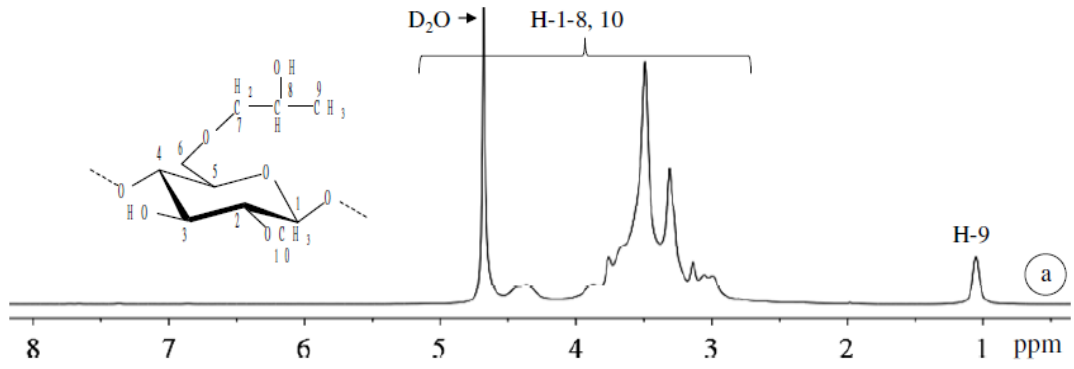
4.3. Hidroksipropilmetil Selülozun ^1H -NMR Spektrumu

Selüloz halkasının ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında $\delta=3-5$ ppm arasında anhidroglikoz ünitesine ait pikler görülmektedir (Şekil 4.6) (Virtanen, 2014). Bu piklere ek olarak hidroksipropilmetil selülozun ^1H -NMR spektrumunda ise $\delta=1.13$ ppm'de hidroksipropilat grubunun metilen gruplarına ait proton piki görülmektedir (Şekil 4.7) (Amin ve ark, 2017).

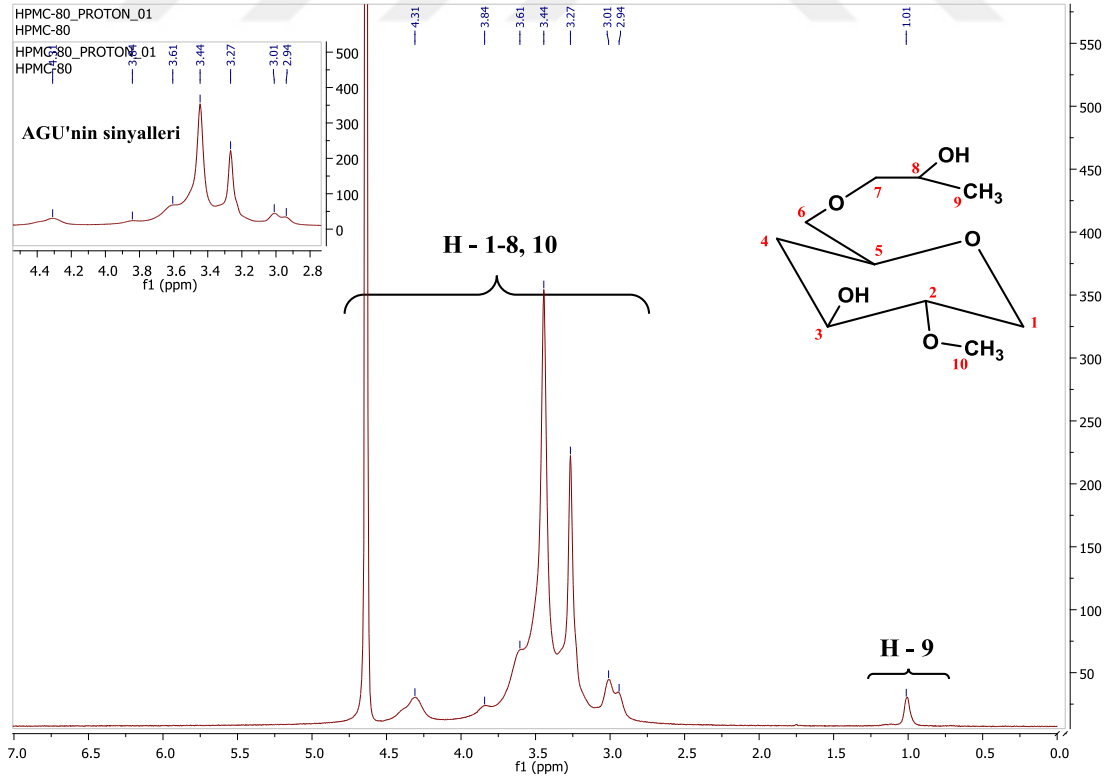
Havlu kırpıntılarından sentezlemiş olduğumuz hidroksipropilmetil selülozun D_2O 'da alınan ^1H -NMR spektrumları ise Şekil 4.8'de ve ayrıca Çizelge 4.3'de verilmiştir. EK-C de her bir numunenin ^1H -NMR spektrumları ayrıca verilmiştir. Sentezlenen hidroksipropilmetil selülozun ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde $\delta=3-5$ ppm arasında selülozun anhidroglikoz ünitesinin pikleri ile metoksi sübstitüentinin (H-10) ve hidroksipropilat sübstitüentinin (H-7, H-8) metil grupları ile üst üste binerek birlikte çıktığı görülmektedir (Hussain ve ark., 2011). Buna ek olarak hidroksipropilat grubunun metil (H-9) sinyaline ait pik ise $\delta=1.01$ ppm'de net bir şekilde görülmektedir. Spektrumların diğer literatür verileri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Wang ve ark, 2014; Ueda ve ark, 2015; Amin ve ark, 2017).



Şekil 4. 6. Mikrokristalin selüloz ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4. 7. Hidroksipropilmetil selülozun ^1H -NMR spektrumu



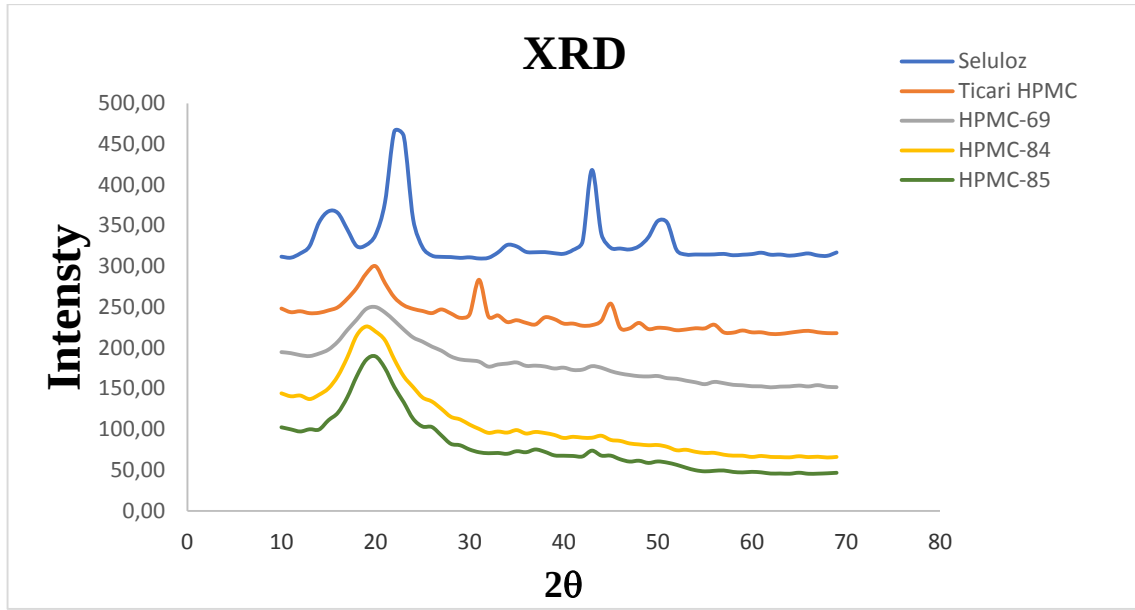
Şekil 4. 8. HPMC-80'in ^1H -NMR spektrumu

Çizelge 4. 3. HPMC'lerin ¹H-NMR pikleri

Numune	H ₁ -H ₅ (ppm)	H ₆ (ppm)	H ₇ (ppm)	H ₈ (ppm)	H ₉ (ppm)	H ₁₀ (ppm)
HPMC-69	3-5	3,47	3,60	4,36	1,03	3,29
HPMC-77	3-5	3,43	3,59	4,30	1,01	3,25
HPMC-80	3-5	3,44	3,61	4,31	1,01	3,27
HPMC-82	3-5	3,51	3,68	4,47	1,07	3,33

4.4. Hidroksipropilmetil Selülozun XRD Kırınım Desenleri

HPMC ve selülozun XRD kırınım desenleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Her bir numunenin XRD kırınım desenleri ise EK-D'de verilmiştir. Diğer polimerlerde olduğu gibi selülozun da kristalin ve amorf bölgelerin bulunduğu ve böylelikle heterojen bir yapıda olduğu görülmektedir. Selülozda bulunan hidroksil (-OH) gruplarının ulaşılması kolay olan amorf bölgelerinde reaksiyon gerçekleşmektedir (Wang ve ark, 2007). Selüloz 16-51° 'de yayvan ve 23-43° 'de keskin olmak üzere dört adet tepe noktası vermiştir. Sentezlenen HPMC'lerde ise 20° civarlarında yayvan pikler vermiştir. HPMC sentezinde, selülozda bulunan kristalin bölgelerin kaybolup, reaksiyon sonrasında farklı şiddetlerde yeni bir kristalin bölgenin oluştuğu görülmektedir (Park ve ark, 2010; Roy ve ark, 2010; Ciolacu ve ark, 2011). Bu sonuçlar HPMC ve selülozun yüzey morfolojileri (SEM) görüntüleri ile de uyumlu olup desteklenmektedir. Ticari HPMC'nin içerisindeki katkı maddeleri bilinmediği için farklı bir XRD kırınım deseni vermiştir. Ancak sentezlenen HPMC'ler ile karşılaştırıldığında 20° civarlarında yayvan tepe noktaları birbiri ile uyum içerisinde olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca HPMC'lerin viskoziteleri değiştikçe XRD kırınım desenlerinde farklılık görülmemektedir.



Şekil 4. 9. XRD kırınım desenleri

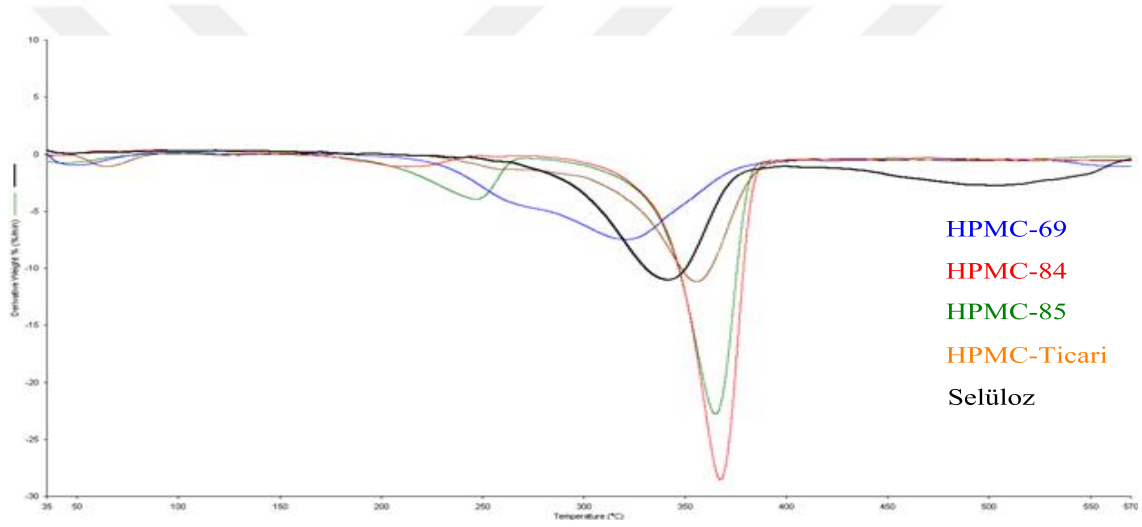
4.5. Hidroksipropilmetil Selülozun DTA/TGA Analizi

Havlu kırıntısından elde edilen selüloz ve sentezlenen hidroksipropilmetil selülozun DTA/TGA diyagramları EK-E’de verilmiştir (Çizelge 4.4). Selüloz ve HPMC’lerin TGA ve DTA eğrilerine bakıldığında üç aşamada kütle kaybının gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 4.10 ve 4.11). İlk kütle kaybının 30-100 °C’de gerçekleştiği ve bu aşamada maksimum % 3’lük bir kütle kaybı görülmektedir. Burada gerçekleşen kütle kaybı, moleküller arası dehidrasyondan, yani higroskopik matris içerisinde serbest halde bulunan nemin desorpsiyonuna atfedilmektedir (Li ve ark, 1999; Ford, 1999; Otoni ve ark, 2018). Feller ve Wilt; 1990 yılında yapmış olduğu çalışmada, selüloz eterlerin süstitüsyon derecesi ne kadar düşük ise denge neminin o kadar yüksek olduğunu bildirmiştir. HPMC’lerin 200 °C’ye kadar termal olarak kararlı olduğu görülmüştür.

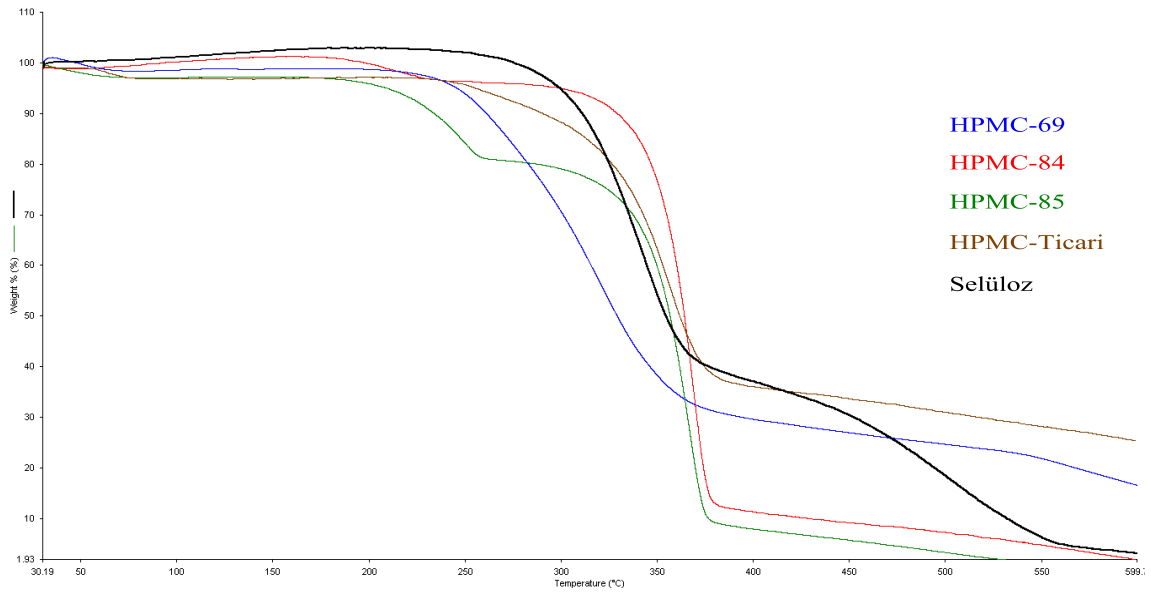
Kütle kaybının büyük oranda kaybolduğu ikinci aşama olan termal bozunma yaklaşık 200-400 °C’de gerçekleşmiş olup ortalama % 80’lik bir kayıp gerçekleşmiştir. İkinci aşama, intramoleküler dehidrasyon ve demetilasyon işlemlerini içeren selüloz eterlerin oksidatif ayrışmalarına atfedilmiştir (Li ve ark, 1999; Yin ve ark, 2006; Otoni ve ark, 2018). Son aşamada, 400-600 °C gerçekleşen kütle kaybını ise fazla miktardaki karbon ve kül kalıntıları oluşturmaktadır. Elde edilen bu değerler ile sentezlenen HPMC’lerin önceki çalışmalarla uyumlu olduğu görülmektedir (Lim ve ark, 2009; Ding ve ark, 2015; Hay ve ark, 2018; Wang ve ark, 2018; Calvo ve ark, 2019).

Çizelge 4. 4. Selüloz ve HPMC'lerin DTA/TGA verileri

Numune	30-100 °C arası kütle kaybı (%)	200-400 °C arası kütle kaybı	
		Termal bozunma °C	Kütle kaybı (%)
Selüloz	-	341	64.240
HPMC-69	1.439	319	69.096
HPMC-84	-	367	83.629
HPMC-85	2.935	365	87.980
HPMC-Ticari	3.091	355	61.079



Şekil 4. 10. Selüloz ve HPMC'lerin DTA eğrileri



Şekil 4. 11. Selüloz ve HPMC'lerin TGA eğrileri

Termogram eğrilerinden anlaşıldığı gibi, sentezlenen HPMC'lerin bozunma başlangıç sıcaklıkları selüloza göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Viskozite değerleri arttıkça bozunmaya başlangıç sıcaklıklarının düştüğü görülmüştür. Yani selüloza göre sentezlenen HPMC'lerin termal kararlılıkları düşmektedir.

4.6. Hidroksipropilmetil Selülozun Viskozite Ölçümü

Brookfield Viskozimetresi ile viskozite değerleri cP olarak ölçülmüştür. Çizelge 4.5'e bakıldığında 2.5 rpm'de en yüksek viskozitenin % 14.5 verim 2740 cP değeri ile HPMC-77 de ölçülürken, en düşük viskozitenin ise % 0.7 verim 380 cP değeri ile HPMC-69'da ölçülmüştür. 100 rpm'de en yüksek viskozitenin % 30 verim 422 cP değeri ile HPMC-81'de ölçülürken, en düşük viskozite ise % 86 verim 140 cP değeri ile HPMC-69'da ölçülmüştür.

Çizelge 4. 5. % 2'lik HPMC çözeltilerinin viskozite değerleri

Numune		2.5 rpm	5 rpm	10 rpm	20 rpm	50 rpm	100 rpm
HPMC-69	%	0.7	1.5	2.8	5.6	14	30
	cP	380	300	260	240	160	140
HPMC-77	%	14.5	23	40	63.7	87	-
	cP	2740	1980	1758	1457	1321	-
HPMC-80	%	3.9	6.5	11.5	20	35.9	60
	cP	640	520	457	392	287	239
HPMC-81	%	6.7	15	27.3	45.2	63.1	86
	cP	1590	1400	1099	870	640	422
HPMC-84	%	13	21.9	37.9	62.4	-	-
	cP	2080	1752	1516	1248	-	-
HPMC-85	%	2.7	5.1	8.5	15.1	29	52.3
	cP	432	408	340	308	232	209
HPMC-86	%	10.5	17.8	29.2	47	95	-
	cP	1680	1424	1168	940	760	-
HPMC-87	%	5.3	7.9	14.2	23.8	42.8	67.7
	cP	848	632	568	476	342	270
Ticari-HPMC	%	21	36	54	80	-	-
	cP	3520	2920	2170	1730	-	-

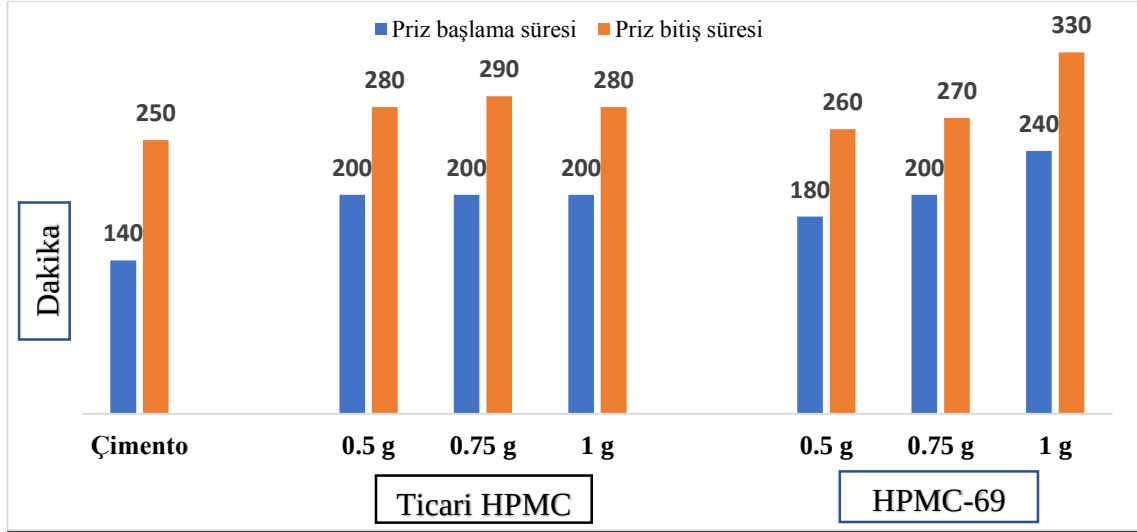
4.7. Hidroksipropilmetil Selülozun Çimento Pastasındaki Prizlenme (Hidratasyon) Süresine Etkisinin İncelenmesi

Çimentonun sertleşmesini ve donmasını açıklamak üzere birçok teori ortaya atılmışsa da hemen hemen bütün araştırmacılar, donma sırasında hidrasyon ve hidroliz reaksiyonlarının meydana geldiğini kabul etmektedirler. Hidrasyon ürünlerinin sudaki çözünürlükleri çok düşüktür. Çimento harcına katılan suyun görevi harcın belirli bir sürede sertleşmesini ve bağlama yapmasını, yani priz yapmasını sağlamaktır (Özer, 2012). Priz; çimento gibi bağlayıcı maddelerin suyla birleştiği an ile çimento hamurunun yapısındaki suyu kaybedip (kimyasal birleşim, buharlaşma vb.) katılarak plastik özelliğini kaybettiği an arasındaki süreye denir. Yaz ve kış aylarına göre değişiklik gösteren priz süresinin, normal şartlar altında 1 saatten az, 10 saatten de fazla olması istenmez. Artan sıcaklık ile priz süresi azalırken, düşük sıcaklık veya nemli ortamlarda priz süresi uzamaktadır. Çimento üretiminde sıcak klinker üzerine alçı taşının eklenmesi ile alçıya dönüşen, sonrasında çimento-alçı karışımının su ile birleşip alçının aniden donması olayına ise “yalancı priz” denilmektedir. Çimentoya alçı taşı katılmadığı durumlarda, çimento bileşenlerinin hızlı bir şekilde hidratasyon yaparak, ön görülen süreden önce ekzotermik olarak kristallerin meydana gelmesi olayına “ani priz” denilmektedir. Ani prizin geri dönüşümü olmamakla birlikte, kalitesiz ve mukavemeti düşük bir betonun oluşmasına neden olur. Dolayısıyla harcın kurumması anında suyu tutması ve hidratasyonun düşük olması istenmektedir (Koç, 2015). Hidroksipropilmetil selülozun çimento pastası karışımında prizlenmeye olan etkisini araştırmak için Vicat deneyi yapılmıştır.

Hidroksipropilmetil selülozun bünyesinde suyu tutarak viskoz bir yapıya dönüştüğü ve bu sayede birçok endüstri dalında kullanıldığı bilinmektedir. En sık kullanım alanlarından biri olan inşaat sektöründe ise kullanım amacı; çimento pastasının prizlenme (hidratasyon) süresine olan etkisidir. Bu sayede inşaat sektöründe hidrolik bağlayıcılarda (yapı kimyasallarında) harcın kayma direncini artırarak zemine yapışma mukavemetini artırması, harcın kıvamını iyileştirerek sıva işlemini kolaylaştırması ve harcın çalışma süresini ayarlayabilmesinden dolayı son zamanlarda sık sık kullanılmaktadır.

Hidroksipropilmetil selülozun çimento pastasında prizlenme süresine olan etkisini incelemek için Vicat deneyi yapılmıştır. Vicat deneyinde süreler dakika olarak verilmiştir. Vicat deneyi sonuçlarından da anlaşılabacağı üzere (Şekil 4.12), çimento pastasına eklenen hidroksipropilmetil selüloz oranı arttıkça priz başlama süresi ve priz bitiş süresinin şahit

numuneye göre artış gösterdiği görülmektedir. Dolayısıyla, düşük kayma direnci, priz süresi ve çalışma koşullarından dolayı oluşan olumsuzluklar gibi birçok problemlerin önüne geçilerek olumlu sonuçlar alınacağı görülmüştür.



Şekil 4. 12. Çimento pastası ve HPMC karışımlarının priz başlama ve priz sonu süreleri

Şekil 4.12'den de anlaşılacağı üzere herhangi bir katkı olmaksızın çimento pastasının prizlenme süresi başlangıcı ve bitişi 140-250 dakikada iken ticari ve tez kapsamında sentezlenen HPMC'lerin ilavesiyle prizlenme başlama ve bitiş süreleri artarak değişmektedir. Bu çalışmada sentezlenen HPMC'ler ile ticari olanların prizlenme başlangıç ve bitiş süreleri kıyaslandığında, daha farklı istenilen özellikte HPMC'lerin sentezlenebileceği de anlaşılmıştır.

5. SONUÇLAR

Selüloz ve selüloz türevlerinin elde edilmesi için ağaçların kesilerek ormanların azalması durumu gün geçtikçe artmaktadır. Hayati fonksiyonlarımız için önem arz eden ve bizim yaşam kaynağımız olan oksijeni de, ağaçları keserek azaltmış ve bu sebeple seviyesinin, önümüzdeki yıllarda yaşamımız için tehlike arz edecek kadar düşmesine neden olacağız. Bu olumsuzlukların önüne geçebilmek için, endüstriyel bazlı selüloz türevlerinin üretiminde; ağaçları keserek yok etmek yerine yıllık yenilenebilir bitkilerden ve selüloz içerikli tekstil atıklarından üretim yapılmasına yönelmemiz gerekecektir.

Yapmış olduğumuz yüksek lisans tez çalışmasında, tekstil fabrikalarında atık olarak nitelendirilen selüloz içerikli pamuklu havlu kırpıntısından selüloz eteri olan hidroksipropilmetil selüloz (HPMC) sentezlenmiştir. Sentezlenen hidroksipropilmetil selülozun ¹H-NMR, FT-IR ve XRD ile yapısı aydınlatılmış, termal bozunmaları DTA/TGA ile analiz edilmiş, yüzey morfolojileri SEM ile incelenmiş ve viskoziteleri ölçülmüştür.

Endüstriyel olarak birçok kullanım alanına sahip olan hidroksipropilmetil selülozun, en yaygın kullanım alanlarından biri olan inşaat sektöründeki kullanımı araştırılmıştır. Bu bağlamda, yapılan tez çalışması ile çimentonun, prizlenme (hidratasyon) süresi üzerindeki etkisi araştırılmış olup çimento pastasına katılan hidroksipropilmetil selülozun miktarının arttırılması sonucu, ortamdaki suyu tutmasıyla birlikte çimento pastasının priz başlama ve bitiş süresinin arttığı sonucuna varılmıştır. Böylelikle ülkemizde HPMC'nin üretim teknolojisi gerçekleştirilecek ve Türkiye ekonomisine katkı sağlanacaktır. Dışa bağımlılığımız azalmış olacaktır. Bu bulgular ışığında gelecekte; ülkemizde üretilmeyen diğer selüloz türevlerinin üretilbileceği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Akgül, M. (2001). Kavak Odunundan Organosolv Yöntemle Çözülebilir Selüloz Elde Edebilme Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Trabzon, Türkiye.
- Akinosho, H., Havkins, S., Wicker, L. (2013). Hydroxypropyl Methylcellulose Substituent Analysis and Rheological Properties. *Carbohydrate Polymers*, 98, 276-281.
- Alderman, D.A. (1984). A Review of Cellulose Ethers in Hydrophilic Matrices for Oral Controlled-Release Dosage Forms. *International Journal of Pharmaceutical Technology & Product Manufacture*, 5, 1-9.
- Aloorkar, N.H., Bhatia, M.S. (2010). Synthesis, Characterization and Evaluation of Effect of Chemical Modification of Hydroxypropyl Methylcellulose on Drug Release. *Der Pharmacia Lettre*, 2(4): 509-519.
- Amaral, M.H., Lobo, J.M., Ferreira, D.C. (2001). Effect of Hydroxypropyl Methylcellulose and Hydrogenated Castor Oil on Naproxen Release From Sustained-Release Tablets. *An Official Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists*, 2(2), E6.
- Amin, M., Hussain, M.A., Bukhari, S.A.B., Sher, M., Shafiq, Z. (2017). Green Synthesis and Isoconversional Thermal Analysis of HPMC Acetate: A Potent Matrix for Drug Delivery. *Cellulose Chemistry and Technology*, 51 (3-4), 245-252.
- Angın, D. (2005). Aspirin (*Charthamus Tinctorius L.*) Tohumu Pres Küspesinin Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir, Türkiye.
- Anonim. (2016). Aydın İli İklim Değerleri. Devlet Meteoroloji İşleri Aydın Bölge İstasyonu Kayıtları, Aydın.
- Arca, H.C., Mosquera-Giraldo, L.I., Bi, V., Xu, D., Taylor, L.S., Edgar, K.J. (2018). Pharmaceutical Applications of Cellulose Ethers and Cellulose Ether Esters. *Biomacromolecules*, 19(7), 2351-2376.
- Arslan, S., Erbaş, M. (2014). Selüloz ve Selüloz Türevi Diyet Liflerinin Özellikleri ve Fırın Ürünlerinde Kullanım İmkanları. *Gıda*, 39 (4), 243-250.

- Averous, L., Digabel, F.L. (2006). Properties of Biocomposites Based on Lignocellulosic Fillers, *Carbohydrate Polymers*, 66, 480-493.
- Ayten, A. (2011). Limon Kabuğu Selülozundan Üretilen Karboksimetil Selülozun Reolojik Davranışı ve Meyve Kaplama Filmlerinde Hidrofil Polimer Olarak Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Elazığ, Türkiye.
- Baehr, M., Führer, C., Puls, J. (1991). Molecularweight Distribution, Hemicellulose Content and Batch Conformity of Pharmaceutical Cellulose Powders. *Biopharm European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 37 (3), 136-141.
- Balat, M. (2001). Production of Bioethanol From Lignocellulosic Materials Via The Biochemical Pathway: A Rewiev. *Energy Conversion and Management*, 52,858-875.
- Balser, K., Hoppe, L., Eiche,R T., Wendel, M., Astheimer, A.J. (1986). Cellulose Esters. (Editorler: Gerhartz, W., Yamamoto Y.S., Champbell, F.T., Pferrerkom, R., Rounsaville, J.F.). Ullmann's Ensyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim, New York: Vch. A5 419-461.
- Baoguo, M.A., Zhihua, O.U., Shouwei, J., Rulin, X.U. (2011). Influence of Cellulose Ethers on Hydration Products of Portland Cement. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*, 26,3. DOI: 10.1007/s11595-011-0273-6.
- Barcenas, M. E., Rosell, C. M. (2005). Effect of HPMC Addition on The Microstructure, Quality and Aging of Wheat Bread. *Food Hydrocolloids*, 19, 1037–1043.
- Barde L.N., Bhutada D.S., Mathur V.B., Shivhare U.D. (2011). Synthesis of Hpmc and Its Application as Coating Material for Sustained Release Diltiazem HCl Tablet. *International Journal of Universal Pharmacy and Life Sciences*,1(2).
- Beesher, A., Hause, G., Kressler, J., Maeder, K. (2007). Hydrophobically Modified Hydroxyethyl Starch: Synthesis, Characterization, and Aqueous Self-Assembly Into Nano Sized Polymeric Micelles and Vesicles. *Biomacromolecules*, 9, 1487-1492.
- Belitz, H.D., Grosch, W. (1992). Lehrbuch Der Lebensmittelchemie. Fourth Edition. Berlin: Springer Verlag.

- Bell, D. A. (1990). Methycellulose as A Structure Enhancer in Bread Baking. *Cereal Foods World*, 1001-1006.
- BeMiller, J. N. (2008). Gluten-Free Breads. In: *Gluten-Free Cereal Products and Beverages*. Academic Press, (Eds) Arendt, E. K and Dal Bello, F, (1st Ed.), Oxford, Uk, Pp. 203-217.
- Bierman, C.S. (1993). *Essential of Pulping and Papermaking*, Academic Press, Inc.
- Bodvik, R., Karlson, L., Edwards, K., Eriksson, J., Thormann, E., Claesson, P.M. (2012). Aggregation of Modified Celluloses in Aqueous Solution: Transition from Methylcellulose to Hydroxypropylmethylcellulose Solution Properties Induced by a Low-Molecular-Weight Oxyethylene Additive. *Langmuir*, 28, 13562–13569.
- Brandt, L., (1986). Cellulose Ethers. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- Brienzo, M., Siqueira, A. F., Milagres, A. M. F. (2009). Search for Optimum Conditions of Sugarcane Bagasse Hemicellulose Extraction. *Biochemical Engineering Journal*, 46, 199–204.
- Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., Kenny, J. M. (2013). Production of Nanocrystalline Cellulose From Lignocellulosic Biomass: Technology and Applications, *Carbohydrate Polymers*. 15, 94(1),154-69.
- Brumaud, C., Baumann, R., Schmitz, M., Radler, M., Roussel, N. (2014). Cellulose Ethers and Yield Stress of Cement Pastes. *Cement and Concrete Research*, 55, 14-21.
- Brumaud, C., Bessaies-Bey, H., Mohler, C., Baumann, R., Schmitz, M., Radler, M., Roussel, N. (2013). Cellulose Ethers and Water Retention. *Cement and Concrete Research*, 53, 176 184.
- Buranov, A. U., Mazza, G. (2008). Lignin in Straw of Herbaceous Crops. *Industrial Crops and Products*, 28, 237-259.
- Burchard, W. (1985). Molecular Properties in Dilute Solutions. In: W Burchard, Ed. *Polysaccharide*. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.
- Burdock G. (2007). Safety Assessment of Hydroxypropyl Methylcellulose as A Food Ingredient. *Food and Chemical Toxicology*, 45, 2341-51.

- Bülichen, D., Plank, J. (2013). Water Retention Capacity and Working Mechanism of Methyl Hydroxypropyl Cellulose (HPMC) in Gypsum Plaster-Which Impact Has Sulfate?. *Cement and Concrete Research*, 46, 66–72.
- Büyükdere, B. (2011). Doğal Atık Materyal Lignininden Yüzey Aktif Madde Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul, Türkiye.
- Büyükcüstün, A.D. (2019). Selülozik Süperabsorbent Üretiminde Mekanik ve Kimyasal Ön İşlemlerin Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Trabzon, Türkiye.
- Calvo, N.L., Svetaz, L.A., Alvarez, V.A., Quiroga, A.D., Lamas, M.C., Leonardi, D. (2019). Chitosan-Hydroxypropyl Methylcellulose Tioconazole Films: A Promising Alternative Dosage Form for The Treatment of Vaginal Candidiasis. *International Journal of Pharmaceutics*, 556, 181–191.
- Casey, J.P. (1960). Selüloz, Kağıt Kimyası ve Teknolojisi. Cilt 1, *Interscience Publishers, Inc.*, New York.
- Castro, F.B. (1994). The Use of Steam Treatment to Upgrade Lignocellulosic Materials for Animal Feed. Doctor of Philosophy in The University of Aberdeen.
- Cefic. (2010). Türk Kimya Sanayi Genel Müdürlüğü.
- Ciolacu, D., Ciolacu, F., Popa, V. I.(2011). Amorphous Cellulose – Structure and Characterization, *Cellulose Chemistry and Technology*, 45, 13–21.
- Cuoci, A., Faravelli, T., Frassoldati, A., Granata, S., Migliavacca, G., Ranzi, E., Sommariva, S. (2007). A General Mathematical Model of Biomass Devolatilization Note 1. Lumped Kinetic Models of Cellulose, Hemicellulose and Lignin, Italian Combustion Institute.
- Çankaya, N. (2011). Selüloz Üzerinde Aşılama Çalışmaları, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Elazığ, Türkiye.
- Dani, V.R. (1995). Organic Spectroscopy. 1st Ed. New Delhi: Tata Mcgraw-Hill Publishing Company Limited.

- Ding, C., Zhang, M., Li, G. (2015). Preparation and Characterization of Collagen/Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) Blend Film. *Carbohydrate Polymers*, 119, 194–201.
- Doğan, H., Sezer, S. (2013). Doğal Bir Polimer Olan Selüloz ve Türevleri, *Tübitak Marmara Araştırma Merkezi*, Kimya Enstitüsü.
- Domsch, A. (1992). Die Kosmetischen Praparate, Augsburg: Verlag Für Chemische Industrie.
- Donges, R., (1990). Non-Ionic Cellulose Ethers. *British Polymer Journal*, 23: 315-326.
- Ekman, K., Eklund, U., Fora, J., Huttunen, J.I., Selin, J.F., Turunen, O.T. (1986). Cellulose Carmate, in Cellulose Structure, Modification and Hydrolisis, Edited by Raymond A. Young and Roger M. Rowell, *John Wiley and Sons Inc.*, New York.
- Eroğlu, H., Usta, M. (2000). Lif Levha Üretim Teknolojisi, K.T.Ü. Orman Fakültesi, Yayın No: 200/30, K.T.Ü. Matbaası, Trabzon.
- Evkaya E. (2014). Şeker Pancarı Atığından Geri Kazanılan Selülozun Biyokompozit Olarak Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul, Türkiye.
- Feller, R. L., Wilt, M. (1990). Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation. Research in Conservation. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.
- Fengel, D., Wegener, G. (1989). Wood. Chemistry, Ultrastructure and Reactions. Walter De Gruyter. Berlin/Newyork.
- Fink, H.P., Hofman D., Philipp, B. (1995). Some Aspects of Lateral Chain Order in Cellulosics From X-Ray Scattering. *Cellulose*, 2: 51-70.
- Ford, J. L. (1999). Thermal Analysis of Hydroxypropylmethylcellulose and Methylcellulose: Powders, Gels And Matrix Tablets. *International Journal of Pharmaceutics*, 179(2), 209–228.
- Ford, J. L. (2014). Design and Evaluation of Hydroxypropyl Methylcellulose Matrix Tablets for Oral Controlled Release: A Historical Perspective, Hydrophilic Matrix Tablets for Oral Controlled Release, *Springer*, New York.
- Franck, R. (2005). Bast and Other Plant Fibres, *Woodhead Publishing*, England.

- Ghaffar, S. H., Fan, M. (2013). Structural Analysis for Lignin Characteristics. *Biomass and Bioenergy*, 30, 1-16.
- Govindarajan, M., Periandy, S., Ganesan, K. (2010). Scaled Quantum FT-IR and FT-Raman Spectral Analysis of 1-Methoxynaphthalene. *E-Journal of Chemistry*; 7(2): 457-64
- Greminger, G.K, (1979). Cellulose Derivatives Ethers. Mark, H.F., Othmer, D.F., Overberg, C.G., Seaborg, G.T. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Vol V. A Wiley Interscience Publication. 143-161.
- Gümüşkaya, E. (2002). Kendir (Cannabis Sativa L.) Soymuk Liflerinden Asidik ve Alkali Ortamlarda Üretilen Kâğıt Hamurlarının Kimyasal ve Kristal Yapı Özellikleri, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Trabzon, Türkiye.
- Gümüşkaya, E. (2005). Selülozun Kristal Yapısı, *Artvin Orman Fakültesi Dergisi*, 6 (1-2), 69-78.
- Gürleyik E. (2006). Fosil Kaynakların Yağlı Tohumlar ile Birlikte Pirolyzi ve Ürünlerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir, Türkiye.
- Hansen, N.M.L., Plackett, D. (2008). Sustainable Films and Coatings From Hemicelluloses: A Review, *Biomacromolecules*, 9(6), 1493-1505.
- Hasyierah N.M.S., Zulkali M.M.D., Syahidah K.K.I. (2008). Ferulic Acid From Lignocellulosic Biomass: Review. *Malaysian Universities Conferences on Engineering and Technology*, Putra Brasmana, Perlis, Malaysia.
- Hay, W.T., Fanta, G.F., Peterson, S.C., Thomas, A.J., Utt, K.D., Walsh, K.A., Boddu, V.M., Selling, G.W. (2018). Improved Hydroxypropyl Methylcellulose (HPMC) Films Through Incorporation of Amylose-Sodium Palmitate Inclusion Complexes. *Carbohydrate Polymers*, 188, 76–84.
- Heinze, T., Liebert, T. (2001). Unconventional Methods in Cellulose Functionalization. *Progress in Polymer Science*, 26 (9), 1689-1762.

- Hink, J.F., Casebier, R.L., Hamilton, J.K., (1985). Dissolving Pulps Manufacture. A Sulfite Science and Technology. (Editörler: Ingruber, O.V. Kokurek, M. J., Wong, A.). Tappi, Atlanta.
- Hon, D.N.S. (1996). Chemical Modification Of Cellulose. In: Hon, D.N.S. (Ed.), Marcel Dekker, *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*, New York, Basel, P 114.
- Hua, O.Z., Guo, M.B., Wei, J.S. (2012). Influence of Cellulose Ethers Molecular Parameters on Hydration Kinetics of Portland Cement at Early Ages. *Construction and Building Materials*, 33, 78–83.
- Hussain, M.A., Abbas, K., SherM., Tahir, M.N., Tremel, W., Iqbal, M.S., Amin, M., Badshah, M. (2011). Macromolecular Prodrugs of Aspirin with HPMC: A Nano Particulate Drug Design, Characterization, and Pharmacokinetic Studies. *Macromolecular Research*, 19(12), 1296-1302.
- Ibrahim, M., Alaam, M., El-Haes, H., Jalbout, A.F., De-Leon, A. (2006). Analysis of The Structure and Vibrational Spectra of Glucose and Fructose. *Eclet Quim*, 31(3).
- Kırcı, H., Ateş, S., Akgül, M. (2001). Selüloz Türevleri ve Kullanım Yerleri, *Fen Ve Mühendislik Dergisi*, 4(2).
- Kiper, A.G. (2018). Elektrospinning Yöntemi ile Doğal Selülozdan Nanofiber Elde Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul, Türkiye.
- Kirk, R.E., Othmer, D.F. (1967). Cellulose. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4, 593-683.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H-P., Bohn, A. (2005). Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material, *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22), 3358–3393.
- Klemm, D., Schmauder, H.P., Heinze, T. (2004). Cellulose, Biopolymer in 10 Volumes, Vol:6, *Wiley-Vch*, 275-312.
- Koç, A. (2015). Pamuklu Tekstil Atıklarından Selüloz Eldesi, Metil Selüloz Sentezi, Karakterizasyonu ve Kullanım Alanlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi,

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
Kahramanmaraş, Türkiye.

- Kordsachia, O., Patt, R., Sixta, H. (1999). Cellulose Production From Various Raw Materials. *Das Papier*, 53, 96-108.
- Korhan, H. (2019). Bazı Atagonistik Bakterilerin Pamukta (*Gossypium Hirsutum L.*) Bitki Gelişimine ve *Verticillium Solgunluğuna (Verticillium Dahliae Kleb.)* Etkisi, Doktora tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Kahramanmaraş, Türkiye.
- Krassig, H.A. (1993). Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity. Gordon and Breach Science Publishers. *Polymer Monographs*, 11.
- Kulicke, W.M., Arendt, O., Berger, M. (1998). Characterization of Hydroxypropyl-Methylcellulose-Stabilized Emulsions, Part I: Particle Size Determination, *Colloid and Polymer Science*, 276, 1019-23.
- Kulshreshta, A.K., Dweltz, N.E. (1973). Paracrystalline Lattice Disorder in Cellulose I. Reappraisal of Application of 2-Phase Hypothesis to Analysis of Powder X-Ray Diffractograms of Native and Hydrolyzed Cellulosic Materials. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 11: 487-497.
- Li, X.G., Huang, M.R., Bai, H. (1999). Thermal Decomposition of Cellulose Ethers. *Journal of Applied Polymer Science*, 73(14), 2927–2936.
- Liebert, T. (2010). Cellulose Solvents – Remarkable History, Bright Future; *American Chemical Society*: Washington DC, USA.
- Lim, W-S., Choi, J-W., Iwata, Y., Koseki, H. (2009). Thermal Characteristics of Hydroxypropyl Methyl Cellulose. *Journal of Loss Prevention in The Process Industries*, 22, 182–186.
- Lima, M.M.D., Borsali, R.D. (2004). Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications, *Macromolecular Rapid Communications*, 25, 771-787.
- Lu, F., Ralph, J. (2012). Lignin. Cereal Straw as A Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels, University of Wisconsin, 169-207.

- Ma, B., Peng, Y., Tan, H., Jian, S., Zhi, Z., Guo, Y., Qi, H., Zhang, T., He, X. (2018). Effect of Hydroxypropyl-Methyl Cellulose Ether on Rheology of Cement Paste Plasticized by Polycarboxylate Superplasticizer. *Construction and Building Materials*, 160, 341–350.
- Maderuelo, C., Zarzuelo, A., Lanao, J. M. (2011). Critical Factors in The Release of Drugs From Sustained Release Hydrophilic Matrices. *Journal of Controlled Release*, 154: 2-19.
- Marliere, C., Mabrouk, E., Lamblet, M., Coussot, P. (2012). How Water Retention in Porous Media with Cellulose Ethers Works. *Cement and Concrete Research*, 42, 1501–1512.
- Max, B., Salgado, J.M., Cortes, S., Dominguez, J.M. (2010). Extraction of Phenolic Acids by Alkaline Hydrolysis From the Solid Residue Obtained After Prehydrolysis of Trimming Vine Shoots. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 1909-1917.
- McGinnins, G.D., Shafizadeh, F. (1990). Celulosa Y Hemicelulosa. In: *Pulpa Y Papel. Quimica Y Tecnologia Del Papel.*, Vol I., De.J.P. Casey, Noriega Limusa, México. 29-64.
- McKendry, P., (2002). Energy Production From Biomass (Part I): Overview of Biomass, *Bioresource Technolgy*, 83, 37–46.
- Meltzer, Y.L. (1981). Water-Soluble Polymers, Developments Since 1978. *Noyes Data Corporation*, Park Ridge, New Jersey.
- Mert, M. (2007). Pamuk Tarımının İlkeleri. TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası Teknik Yayınları, No: 7, Hatay.
- Meyer, K.H., Mark, H. (1928). The Structure of The Crystallized Components of Cellulose. *Berichte Der Deutschen Chemica Gesellschaft*, 61b: 593-614.
- Meyer, K.H., Misch, L. (1937). Positions Des Atomes Dans Le Nouveau Mode Le Spatial De La Cellulose. *Helvetica Chimica Acta*, 20: 232-245.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio Oil: A Critical Review, *Energy and Fuels*, 20, 848-889.

- Morf, P.O. (2001). Secondary Reaction of Tar During Thermochemical Biomass Conversion, PhD Thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- Kurtuluş, M. (2010). Lignoselülozik Materyallerden Termokatalitik İşleme Suda Çözündürülen Polisakkaritlerin Moleküler Yapılarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Adana, Türkiye.
- Morosoff, N. (1974). Never Dried Cotton Fibres. Crystallinity and Crystallite Size. *Journal of Applied Polymer Science*, 18: 1837-1854.
- Nechyporchuk, O., Belgacem, M.N., Bras, J. (2016). Production of Cellulose Nanofibrils: A Review of Recent Advances, *Industrial Crops and Products*, 93, 2-25.
- Nikitin, N. I. (1962). Cellulose Ethers. In: *The Chemistry of Cellulose and Wood*, 307-358.
- Orhan, B. (2015). Pamuklu Tekstil Atıklarından Selüloz Eldesi, Hidroksietil Selüloz Sentezi, Karakterizasyonu ve Kullanım Alanlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Kahramanmaraş, Türkiye.
- O'Sullivan, A.C. (1997). Cellulose: The Structure Slowly Unravels. *Cellulose*, 4: 173–207.
- Otoni, C.G., Lorevicea, M. V., De-Mourad, M.R., Mattosoa, L.H.C. (2018). On The Effects of Hydroxyl Substitution Degree and Molecular Weight on Mechanical and Water Barrier Properties of Hydroxypropyl Methylcellulose Films. *Carbohydrate Polymers*, 185, 105–111.
- Ott, E. (1946). Cellulose and Cellulose Derivatives, High Polymers, *Interscience Publishers, Inc.*, New York.
- Ott, E. (1954). Cellulose and Cellulose Derivatives, Part 2, P:1075. New York, USA.
- Özer, A. (2012). Kimyasal Teknolojiler Ders Notları. Elazığ, Türkiye, 110-124.
- Paiva, H., Esteves, L.P., Cachim, P.B., Ferreira, V.M. (2009). Rheology and Hardened Properties of Single-Coat Render Mortars With Different Types of Water Retaining Agents. *Construction and Building Materials*, 23, 1141–1146.
- Paiva, H., Silva, L.M., Labrincha, J.A., Ferreira, V.M. (2006). Effects of A Water-Retaining Agent on The Rheological Behaviour of A Single-Coat Render Mortar. *Cement and Concrete Research*, 36,1257–1262.

- Pal, K., Paulson, A.T., Rousseau, D. (2009). Bipolymers in Controlled-Release Delivery Systems. Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics, USA: Elsevier Inc. 329-363.
- Palonen, H., Thomsen, A.B., Tenkanen, M., Schmidt, A.S., Viikari, L. (2004). Evaluation of Wet Oxidation Pretreatment for Enzymatic Hydrolysis of Softwood, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 117, 1–17.
- Parajo, J.C., Dominguez, H., Dominguez, J.M. (1998). Biotechnological Production of Xylitol. Part 1: Interest of Xylitol and Fundamentals of Its Biosynthesis. *Bioresource Technology*, 65, 191-201.
- Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Johnson D.K. (2010). Cellulose Crystallinity Index: Measurement Techniques and Their Impact on Interpreting Cellulase Performance, *Biotechnology for Biofuels*, 3, 1-10.
- Pasha, I., Saeed F., Waquas, K., Anjum, F. M., Arshad, M.U. (2013). Nutraceutical and Functional Scenerio of Wheat Straw. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 53, 287-295.
- Patural, L., Marchal, P., Govin, A., Grosseau, P., Ruot, B., Devès, O. (2011). Cellulose Ethers Influence on Water Retention and Consistency in Cement-Based Mortars. *Cement and Concrete Research*, 41, 46–55.
- Payen, A., Hebd, Cr. (1838). Seances Acad. Sci, A) 7: 1052 (1838); B) 7: 1125.
- Petzold, K., Kotteritzsch, M., Heinze, T. (2010). 2,3-O-Methyl Cellulose: Studies on Synthesis and Structure Characterization, *Cellulose*, 17, 449–457.
- Pichniarczyk, P., Niziurska, M. (2015). Properties of Ceramic Tile Adhesives Modified by Different Viscosity Hydroxypropyl Methylcellulose. *Construction and Building Materials*, 77, 227–232.
- Poinot, T., Govin, A., Grosseau, P. (2014). Importance of Coil-Overlapping for The Effectiveness of Hydroxypropylguars as Water Retention Agent in Cement-Based Mortars. *Cement and Concrete Research*, 56, 61–68.
- Pourchez, J., Govin, A., Grosseau, P., Guyonnet, R., Guilhot, B., Ruot, B. (2006b). Alkaline Stability of Cellulose Ethers and Impact of Their Degradation Products on Cement Hydration. *Cement and Concrete Research*, 36, 1252–1256.

- Pourchez, J., Peschard, A., Grosseau, P., Guyonnet, R., Guilhot, B., Vallee, F. (2006a). HPMC and HEMC Influence on Cement Hydration. *Cement and Concrete Research*, 36, 288 – 294.
- Pourchez, J., Grosseau, P., Guyonnet, R., Ruot, B. (2006c). HEC Influence on Cement Hydration Measured by Conductometry. *Cement and Concrete Research* 36, 1777-1780.
- Pourchez, J., Ruot, B., Debayle, J., Pourchez, E., Grosseau, P. (2010). Some Aspects of Cellulose Ethers Influence on Water Transport and Porous Structure of Cement-Based Materials. *Cement and Concrete Research*, 40, 242–252.
- Purves, C.B. (1954). Chemical Nature of Cellulose and Its Derivatives. In: Cellulose and Cellulose Derivatives, Part 1, Spurlin, H.M., Grafflin, M.W., Eds., Interscience: New York. 29-98.
- Qu, X., Zhao, X. (2017). Influence of Sbr Latex and HPMC on The Cement Hydration at Early Age. *Case Studies in Construction Materials*, 6, 213–218.
- Raj, A., Raju, K., Varghese, H.T., Granadeiro, C.M., Nogueira, H.I.S., Panicker, C.Y. (2009). IR, Raman and Sers Spectra of 2-(Methoxycarbonylmethylsulfanyl)-3,5-Dinitrobenzene Carboxylic Acid. *Journal of the Brazilian Chemical Society*; 20(3): 549-59.
- Rekhi, G. S., Jambhekar, S. S. (1995). Ethylcellulose – A Polymer Review, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 21: 61-77.
- Rogers T. (2009). Hypromellose, In: Handbook of Pharmaceutical Excipients. Eds: Rowe Rc, Sheskey Pj, Quinn Me, 6th Ed, Pharmaceutical Press, *American Pharmaceutical Association*, 326-329.
- Roy, S., Pal, K., Thakur, G., Prabhakar, B. (2010). Synthesis of Novel Hydroxypropyl Methyl Cellulose Acrylate — A Novel Superdisintegrating Agent for Pharmaceutical Applications. *Materials and Manufacturing Processes*, 25: 1477–1481.
- Sabancı, S. (2012). Buğday Tarlası Atıklarından Ksilitol Üretim Koşullarının Optimizasyonu ve Ksilitolün Saflaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Tokat, Türkiye.

- Saha, B. C. (2003). Hemicellulose bioconversion. *Journal of Industrial Microbiology Biotechnology*, 30, 279 -291.
- Sahoo, S., Chakraborti, C.K., Behera, P.K. (2012). Spectroscopic Investigations of A Ciprofloxacin / HPMC Mucoadhesive Suspension. *International Journal of Applied Pharmaceutics*, 4,3.
- Saito, K., Hasa, Y., Abe, H. (2012). Production of Lactic Acid From Xylose and Wheat Straw by *Rhizopus Oryzae*. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 114 (2), 166-169.
- Samaligy S.E. (2010). Floating Systems for Oral Controlled Release Drug Delivery. Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie Der Freien Universitat, Doktora Tezi, Berlin.
- Sang, G., Zhu, Y., Yang, G., Zhang, H. (2015). Preparation and Characterization of High Porosity Cement-Based Foam Material. *Construction and Building Materials*, 91, 133–137.
- Sarkar, N., Walker, L.C. (1995). Hydration-Dehydration Properties of Methylcellulose and Hydroxypropylmethylcellulose. *Carbohydrate Polymers*, 27, 177–185.
- Sarko, A. (1978). What is The Crystalline Structure of Cellulose. *Tappi Journal*, 61 (2): 59- 61.
- Sarko, A., Muggli, R. (1974). Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. III. Valonia Cellulose and Cellulose II. *Macromolecules*, 7: 486-494.
- Schulze, F. (1932). Chem Zentr. 1857,321.
- Selomulyo, V. O., Zhou, W. (2007). Frozen Bread Dough: Effects of Freezing Storage and Dough Improvers. *Journal of Cereal Science*, 1-17.
- Siepmann, J., Peppas, N.A. (2001). Modelling of Drug Release From Delivery Systems Based on Hydroxypropyl Methylcellulose (HPMC). *Advanced Drug Delivery Reviews*, 48,139-157.
- Silva, C.G., Grelier, S., Pichavant, F., Frollini, E., Castellan, A. (2013). Adding Value to Lignins Isolated From Sugarcane Bagasse and Miscanthus. *Industrial Crops and Products*, 42, 87-95.

- Silva, D.A., Monteiro P.J.M. (2006). The Influence of Polymers on The Hydration of Portland Cement Phases Analyzed by Soft X-Ray Transmission Microscopy. *Cement and Concrete Research*, 36, 1501–1507.
- Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J. (2002). Spectrometric Identification of Organic Compounds. *Jhon Wiley and Sons*. 6th Ed. New York.
- Solomons, G. (2002). Organik Kimya (Editörler: Okay, G., Yıldırım, Y.). *Literatür Yayınları*, Ankara, Türkiye. S. 503-508.
- Sun, R., Lawther, J.M. Ve Banks, W.B. (1997). A Tentative Chemical Structure of Wheat Straw Lignin. *Industrial Crops and Products*, 6, 1-8.
- Taşar, Ş. (2011). Mobilya Fabrikası Atık Tozunun Pirolizi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Elazığ, Türkiye.
- Taşar, Ş. (2018). Atık Çay Posasından Biyobozunur ve Antimikrobiyal Polimerik Jel-Film Üretimi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Elazığ, Türkiye.
- Terzi, H. (2018). Pamukta (*Gossypium Hirsutum L.*) Hasadın Kalite Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Aydın, Türkiye.
- Tezuka, Y., Imai, K., Oshima, M., Chiba, T. (1990). Determination of Substituent Distribution in Cellulose Ethers by Means of A ^{13}C NMR Study on Their Acetylated Derivatives, 4-O-Methyl-O-Hydroxyalkylcelluloses. *Makromolecular Chemistry and Physics* 191,681- 690.
- Tezuka, Y., Imai, K., Oshima, M., Chiba, T. (1991). ^{13}C NMR Structural Study on Methylhydroxypropylcellulose Obtained by Different Procedures. *Polymer Journal*, 23(3), 189-193.
- Tüzün, C. (1999). Organik Kimya. ISBN: 975-7477-19-2, Türkiye, 149s.
- Ueda, K., Higashi, K., Yamamoto, K., Moribe, K. (2015). Equilibrium State at Supersaturated Drug Concentration Achieved by Hydroxypropyl Methylcellulose Acetate Succinate: Molecular Characterization Using ^1H NMR Technique. *Molecular Pharmaceutics*, 12, 1096–1104.

- Usal, G. (2014). Buğday Tarlası Atıklarından Alkali Hidroliz ile Fenolik Bileşiklerin Üretimi ve Üretim Koşullarının Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Tokat, Türkiye.
- Varol E. A. (2007). Farklı Biyokütlelere Değişik Isıl İşlemler Uygulanması ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir, Türkiye.
- Velasco, M.V., Ford, J.L., Rowe, P., Siahboomi, A.R. (1999). Influence of Drug: Hydroxypropylmethylcellulose Ratio, Drug and Polymer Particle Size and Compression Force on The Release of Diclofenac Sodium From HPMC Tablets. *Journal of Controlled Release*, 57: 75-85.
- Virtanen, T. (2014). Combining Multiple NMR Spectroscopic Approaches in Study of Cellulosic Materials. Academic Dissertation. Department of Chemistry University of Helsinki, Helsinki, Finland.
- Wan, K.T., Zhu, H., Yuen, T.Y.P., Chen, B., Hu, C., Leung, C. K. Y., Kuang, J.S. (2018). Development of Low Drying Shrinkage Foamed Concrete and Hygro-Mechanical Finite Element Model for Prefabricated Building Façade Applications. *Construction and Building Materials*, 165, 939–957.
- Wang, L., Dong, W., Xu, Y. (2007). Synthesis and Characterization of Hydroxypropyl Methylcellulose and Ethyl Acrylate Graft Copolymers. *Carbohydrate Polymers*, 68, 626–636.
- Wang, G.F., Chu, H.J., Wei, H.L., Liu, X.O., Zhao, Z.X., Zhu, J. (2014). Click Synthesis by Diels–Alder Reaction and Characterisation of Hydroxypropyl Methylcellulose-Based Hydrogels. *Chemical Papers*. DOI: 10.2478/S11696-014-0574-2.
- Wang, Y., Yu, L., Xie, F., Li, S., Sun, Q., Liu, H., Chen, L. (2018). On The Investigation of Thermal/Cooling-Gel Biphasic Systems Based on Hydroxypropyl Methylcellulose and Hydroxypropyl Starch. *Industrial Crops and Products*, 124, 418–428.
- Ward, K., Voelker, M.H., MacLaurdn, D.J. (1965). *Tappi*, 48(11):657.

- Wyrzykowski, M., Kiesewetter, R., Kaufmann, J., Baumann, R., Lura, P. (2014). Pore Structure of Mortars With Cellulose Ether Additions - Mercury Intrusion Porosimetry Study. *Cement and Concrete Composites*, 53, 25–34.
- Yalçın, İ. (1999). Değişik Toprak İşleme ve Pamuk Ekim Tekniklerini Aydın Yöresi Koşullarına Uygulama Olanakları, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. İzmir, Türkiye
- Yaman, S. (2004). Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks, *Energy Conversion and Management*, 45, 651–671.
- Yıldız, Ş. (2017). Havlu Kırpıntılarından Selüloz Eldesi, Selüloz Asetat Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Kahramanmaraş, Türkiye.
- Yin, J., Luo, K., Chen, X., & Khutoryanskiy, V. V. (2006). Miscibility Studies of The Blends of Chitosan With Some Cellulose Ethers. *Carbohydrate Polymers*, 63(2), 238–244.
- Yuan, K., Liao, L., Wang, Y., Zhang, Z., Chen, D., Wang, C. (2013). Individual and Combined Effects of Modified Starch, Bentonite and Their Composite Powder With HPMC on The Performance of Cement Mortars. *Journal of Polymer Engineering* 33(6): 551–555.
- Zhao, D., Shi, X., Liu, T., Lu, X., Qiu, G., Shea, K.J. (2016). Synthesis of Surfactant-Free Hydroxypropyl Methylcellulose Nanogels for Controlled Release of Insulin. *Carbohydrate Polymers*, 151, 1006-1011.
- Zhong, S., Li, J., Ni, K., Han, D. (2013). Influences of HPMC on Adsorption of Styrene-Acrylic Ester Latex Particles on Cement Grains. *Construction and Building Materials*, 38, 567–574.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Murat TÜRK
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 28.04.1989 / GÖKSUN
Medeni hali : Bekâr
Telefon : 0541 512 86 31
E-posta : mrttrk89@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	: KSÜ / Çevre Mühendisliği	2019
Lisans	: FÜ / Kimya Mühendisliği	2014
Lise	: İbrahim Çalık Lisesi	2006

Yabancı Dil

İngilizce

Lisans Bitirme Çalışması

Refrakter Malzemeler

Projeler

KSÜ BAP projesi, “Atık Tekstil Ürünlerinden Hidroksipropilmetil Selüloz (HPMC) Sentezi, Karakterizasyonu ve İnşaat Sektöründe Kullanımının Araştırılması” Proje No: 2018/7-13 YLS.

Bildiriler

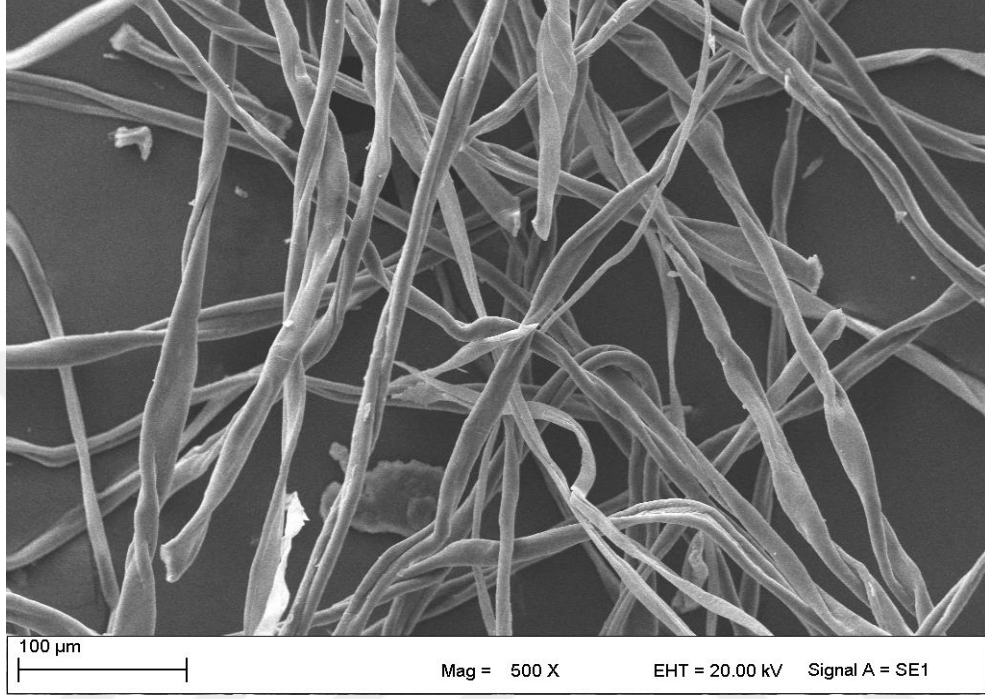
Çapar, M., Türk, M., Zıba, C.A., Dolaz, M. (2018). Patatesten Karboksimetil Nişasta Eldesi ve Çatlak Kremlerinde Kullanımı. *KSÜ. MMF. 7. Arge Proje Pazarı*, Kahramanmaraş / Türkiye.

- Gönül, G., Türk, M., Zıba, C. A., Dolaz, M. (2019). Synthesis, Characterization and Utilization of Hydroxypropyl Acorn Starch (HPAS). *International Symposium on Advanced Engineering Teknologies*, Kahramanmaraş / Turkey.
- Namlı, E.M., Türk, M., Celikci, N., Arıkan, Y., Zıba, C.A., Dolaz, M. (2019). Synthesis and Characterization of Methylcellulose (MC) From “Cottonseed Delintation” and “Air Particle Vacuum Dust”. *International Symposium on Advanced Engineering Teknologies*, Kahramanmaraş / Turkey.
- Türk, M., Dolaz, M. (2019). Synthesis and Characterization of Hydroxpropyl Methyl Cellulose (HPMC) From Microcrystalin Cellulose Obtained From Waste of Cottonseed Delintation. *International Symposium on Advanced Engineering Teknologies*, Kahramanmaraş / Turkey.

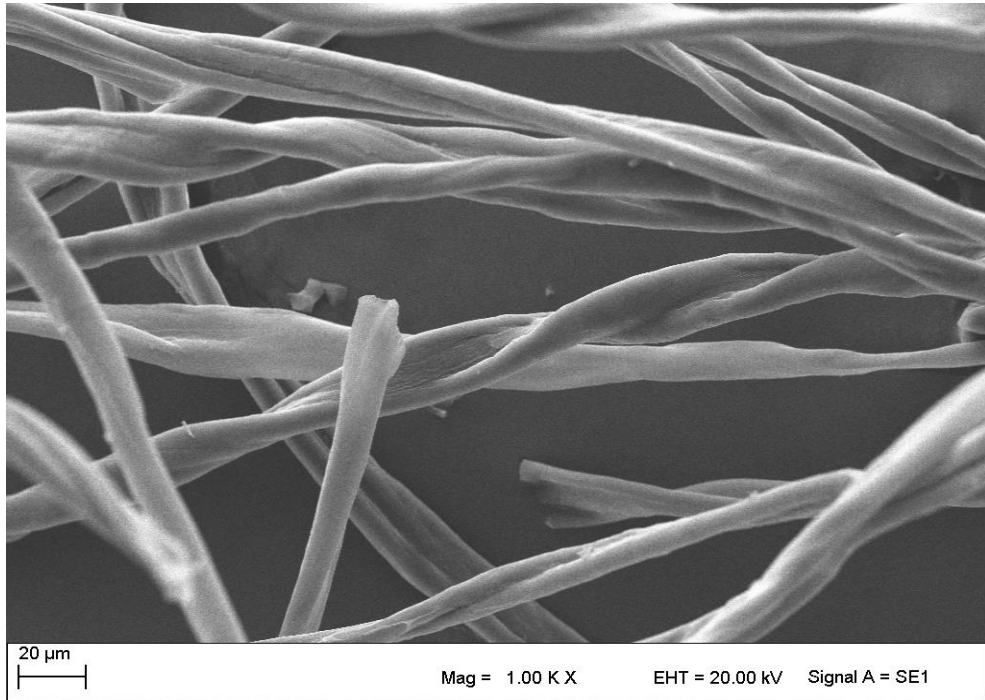
EKLER

EK - A

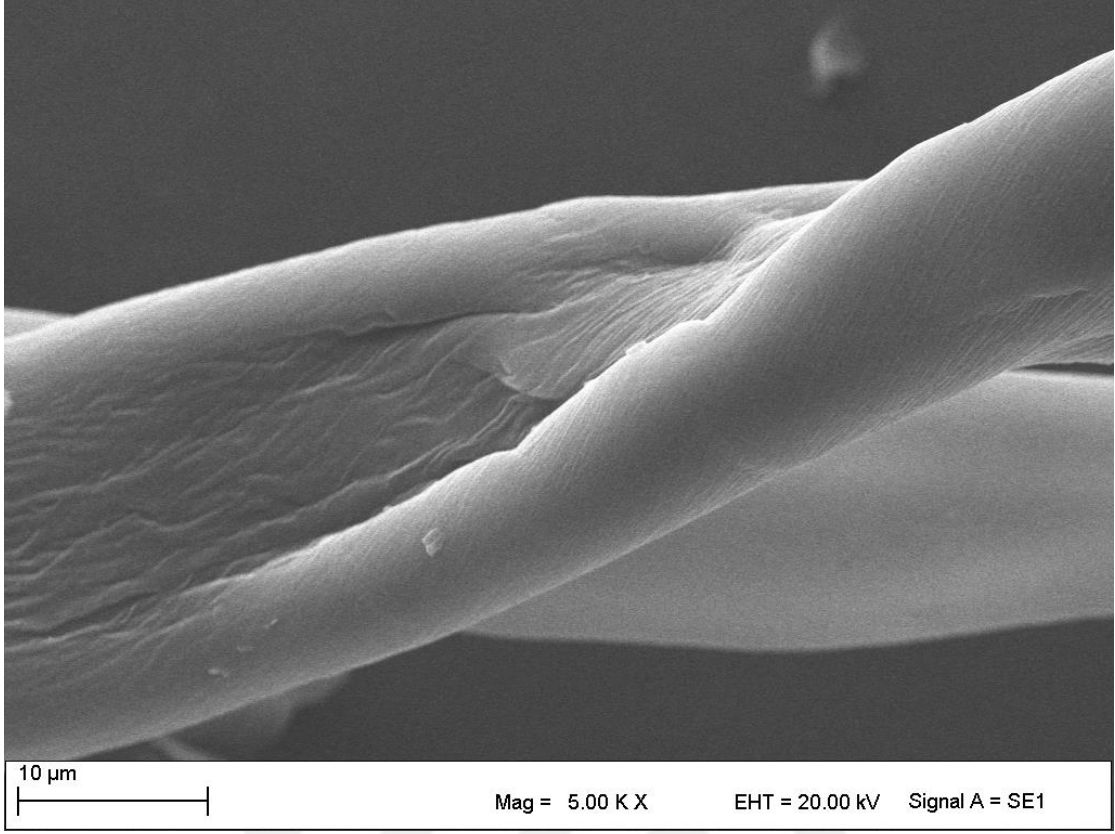
Selüloz ve hidroksipropilmetil selüloza (HPMC) ait SEM görüntüleri



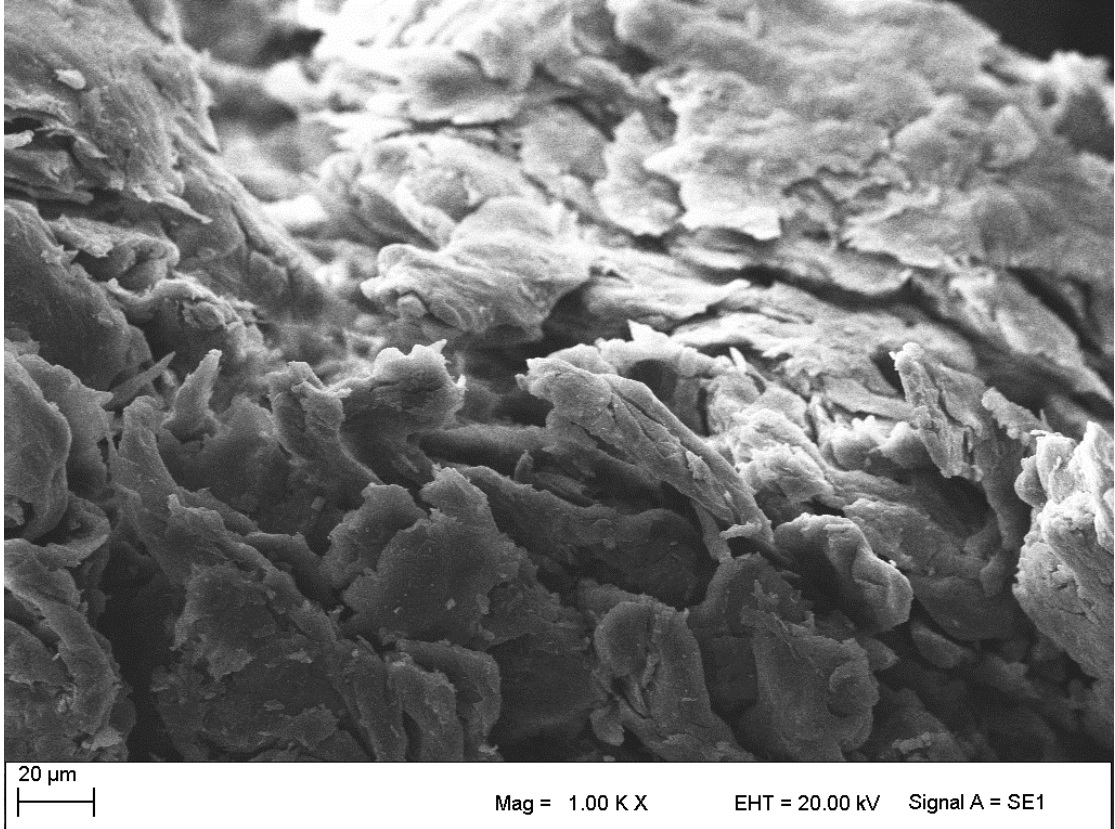
Şekil 1. Selülozun 500 X SEM görüntüsü



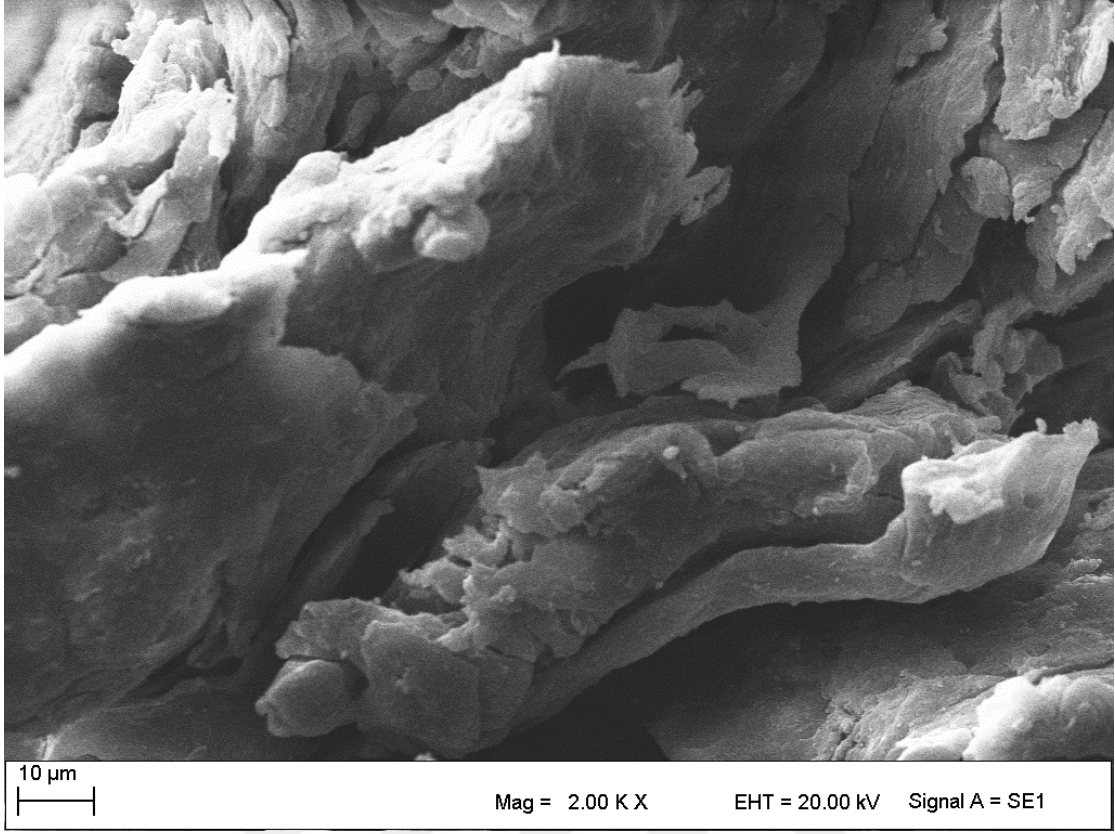
Şekil 2. Selülozun 1 K X SEM görüntüsü



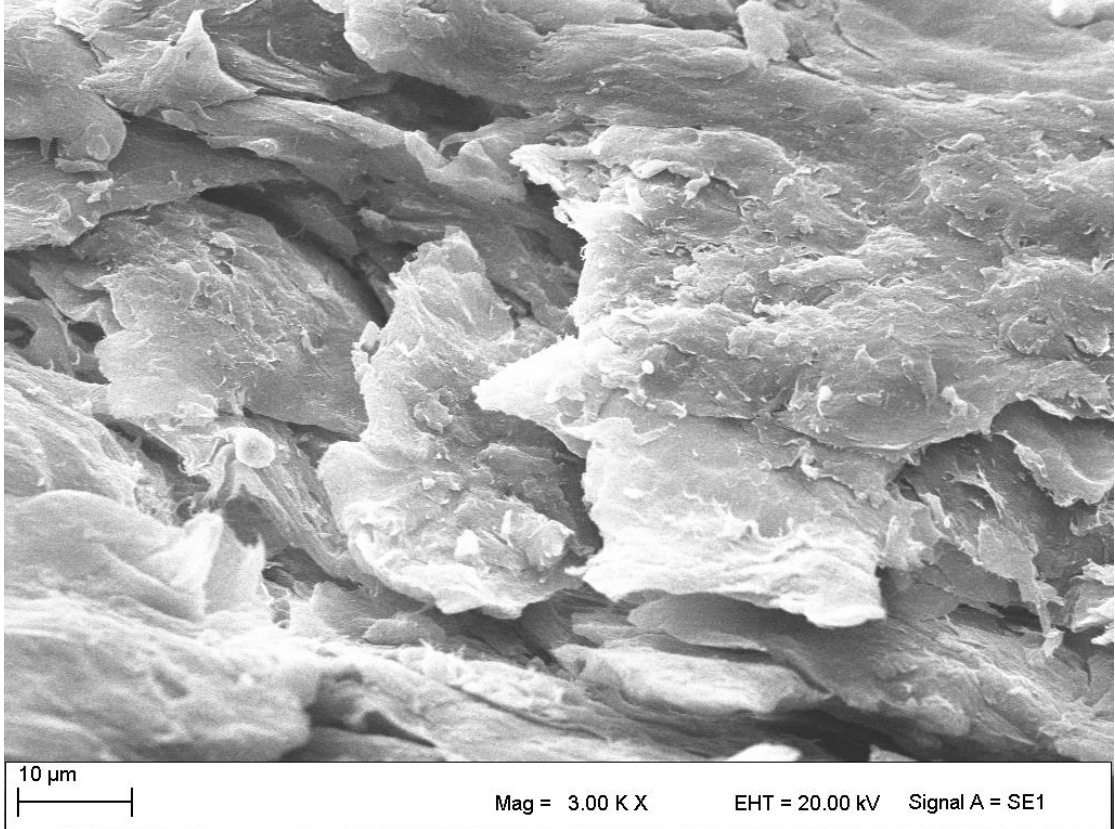
Şekil 3. Selülozun 5 K X SEM görüntüsü



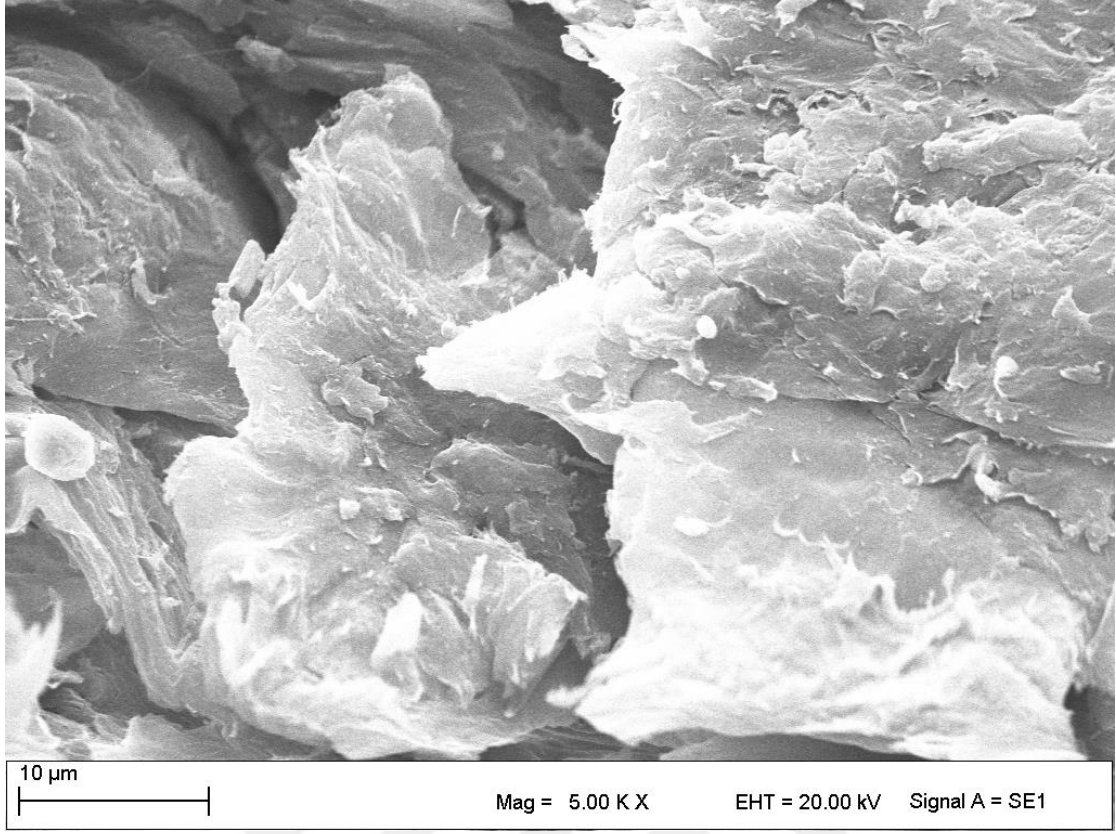
Şekil 4. HPMC-69'un 1 K X SEM görüntüsü



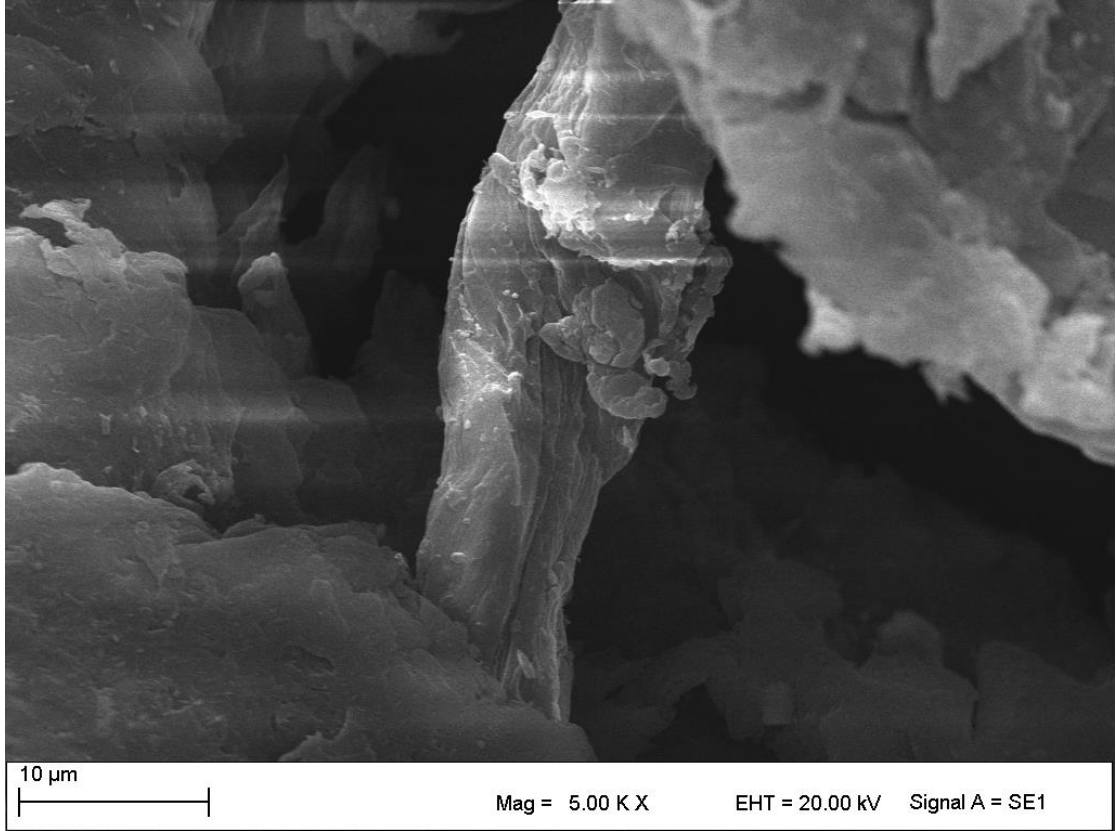
Şekil 5. HPMC-69'un 2 K X SEM görüntüsü



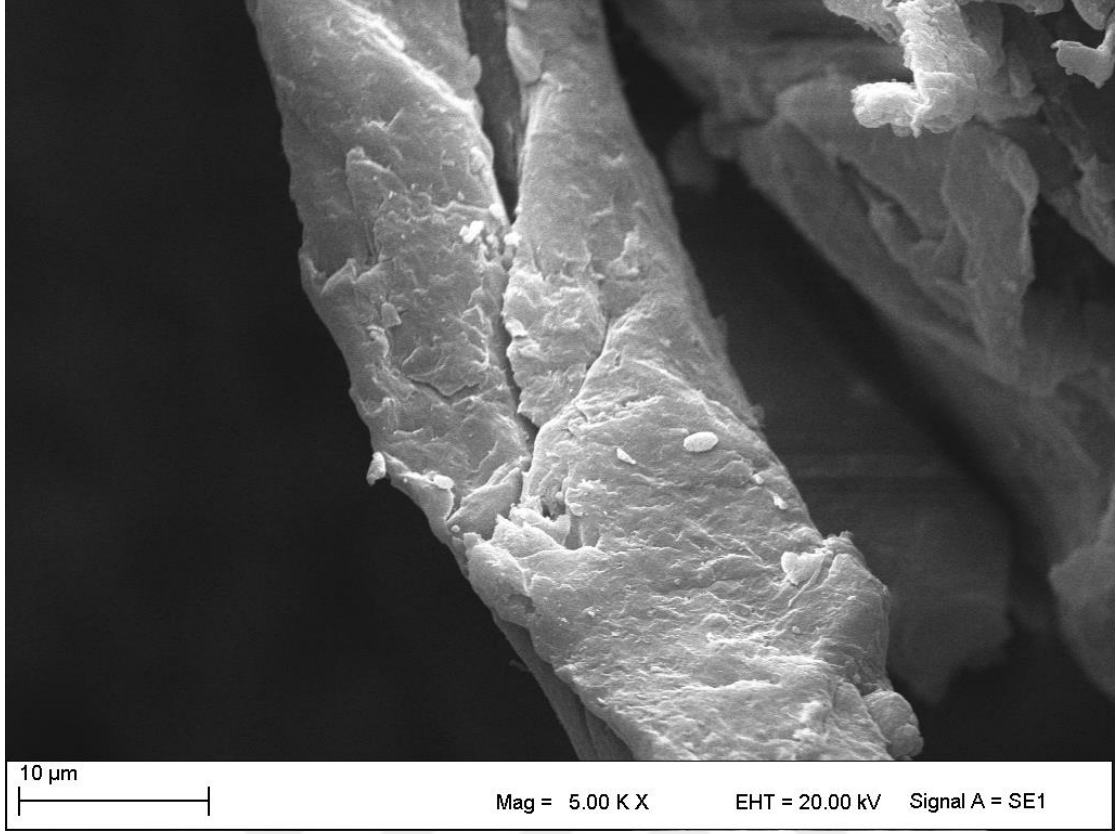
Şekil 6. HPMC-69'un 3 K X SEM görüntüsü



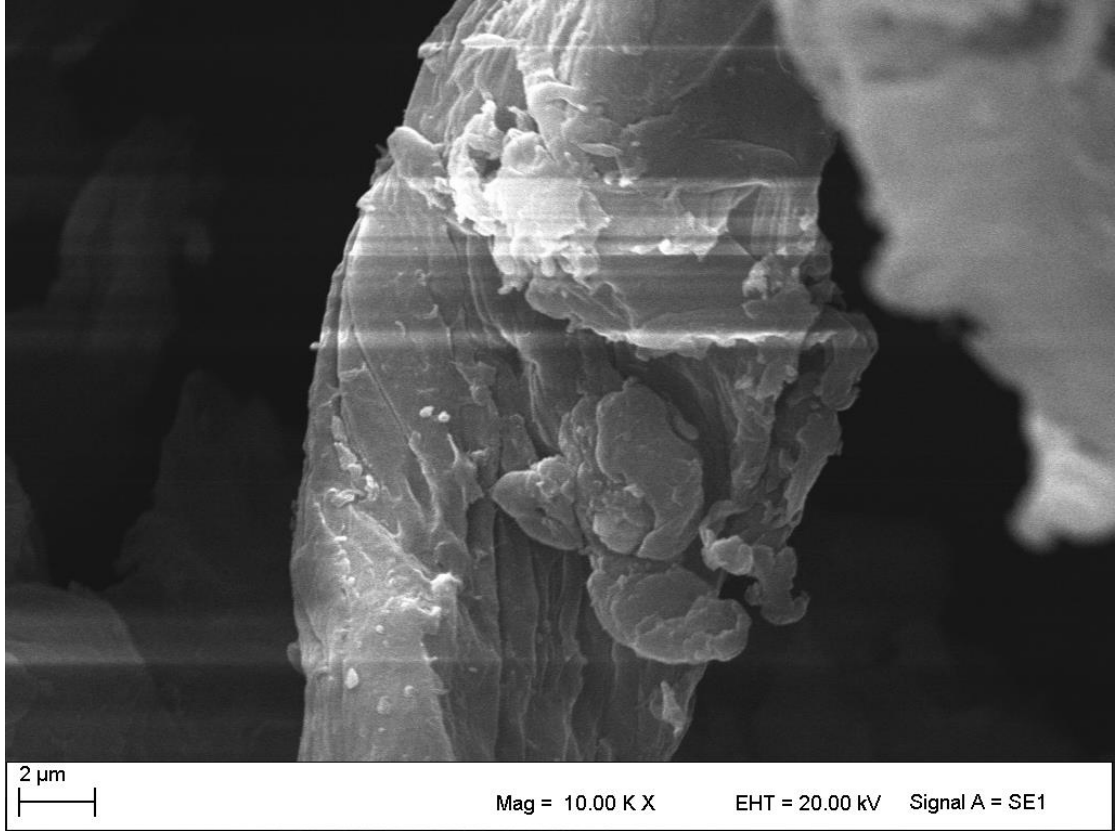
Şekil 7. HPMC-69'un 5 K X SEM görüntüsü



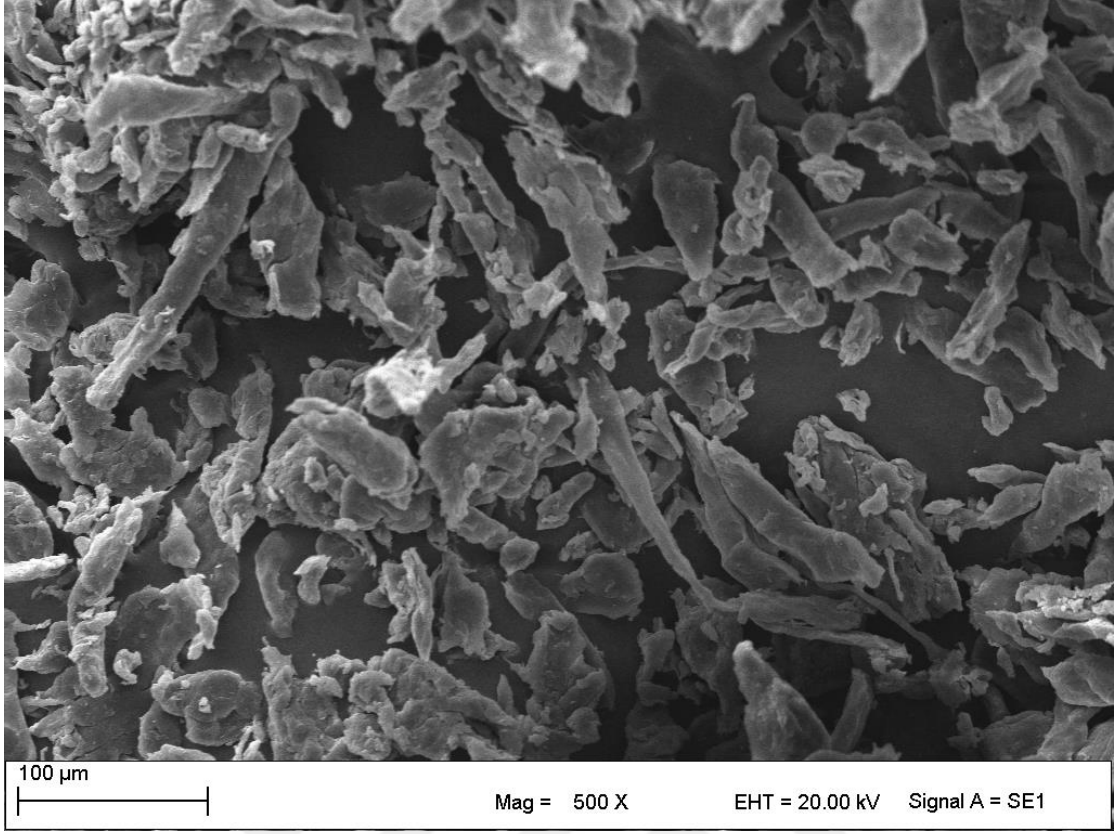
Şekil 8. HPMC-69'un 5 K X SEM görüntüsü



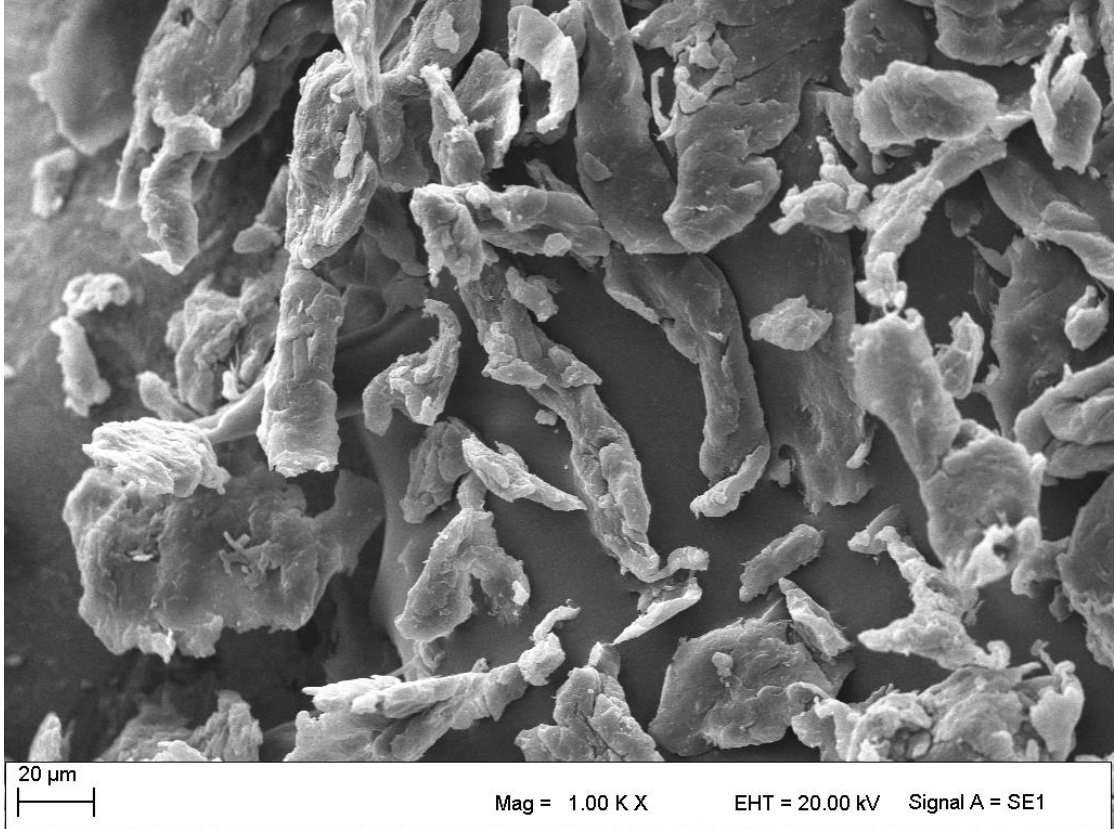
Şekil 9. HPMC-69'un 5 K X SEM görüntüsü



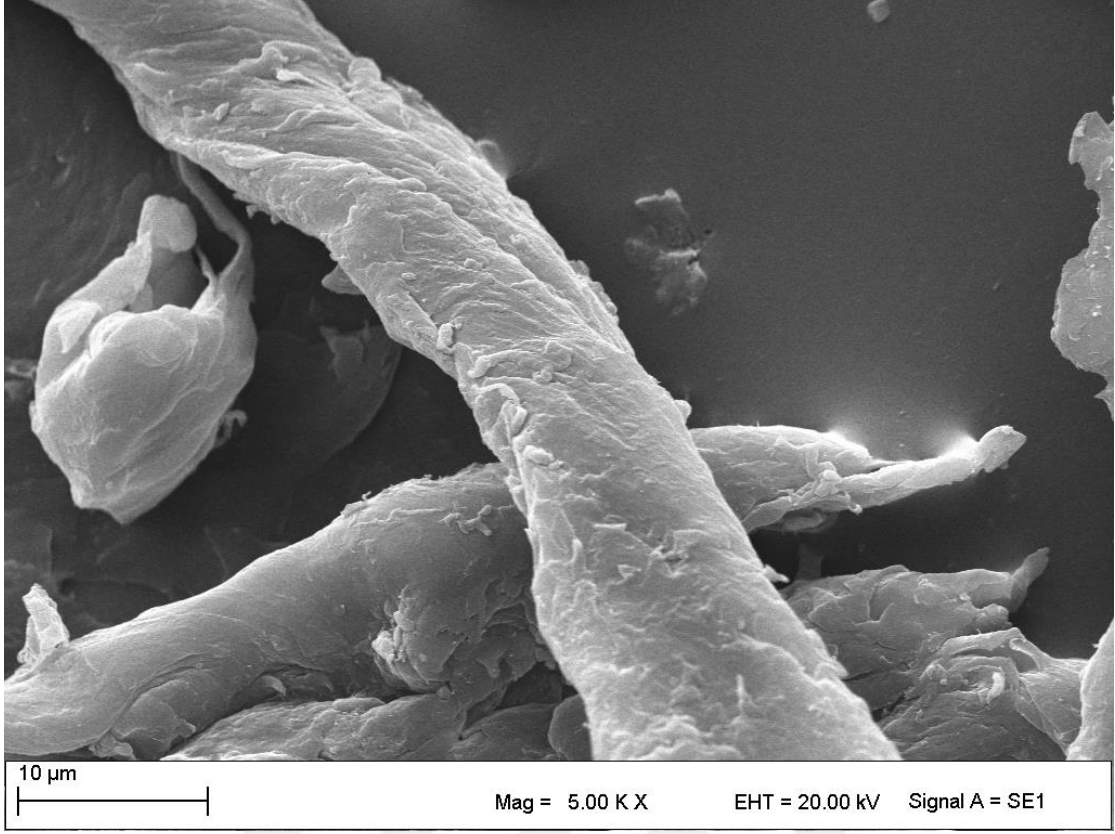
Şekil 10. HPMC-69'un 10 K X SEM görüntüsü



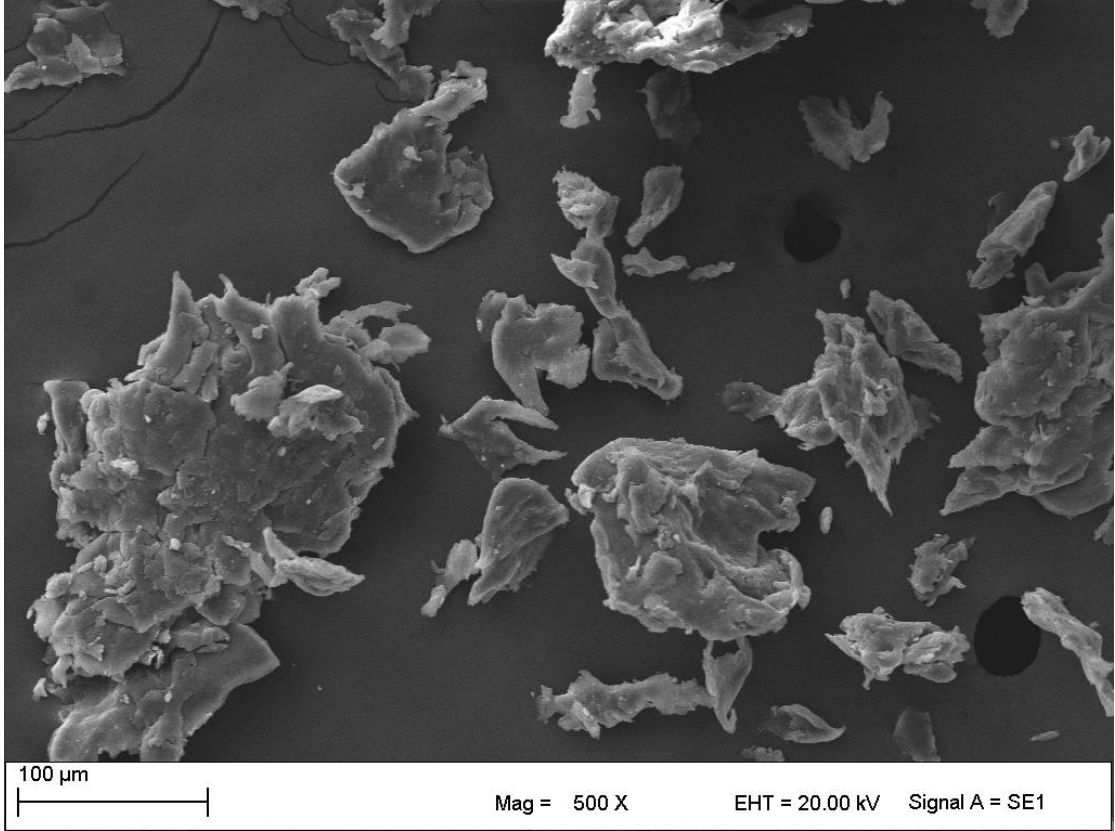
Şekil 11. HPMC-77'nin 500 X SEM görüntüsü



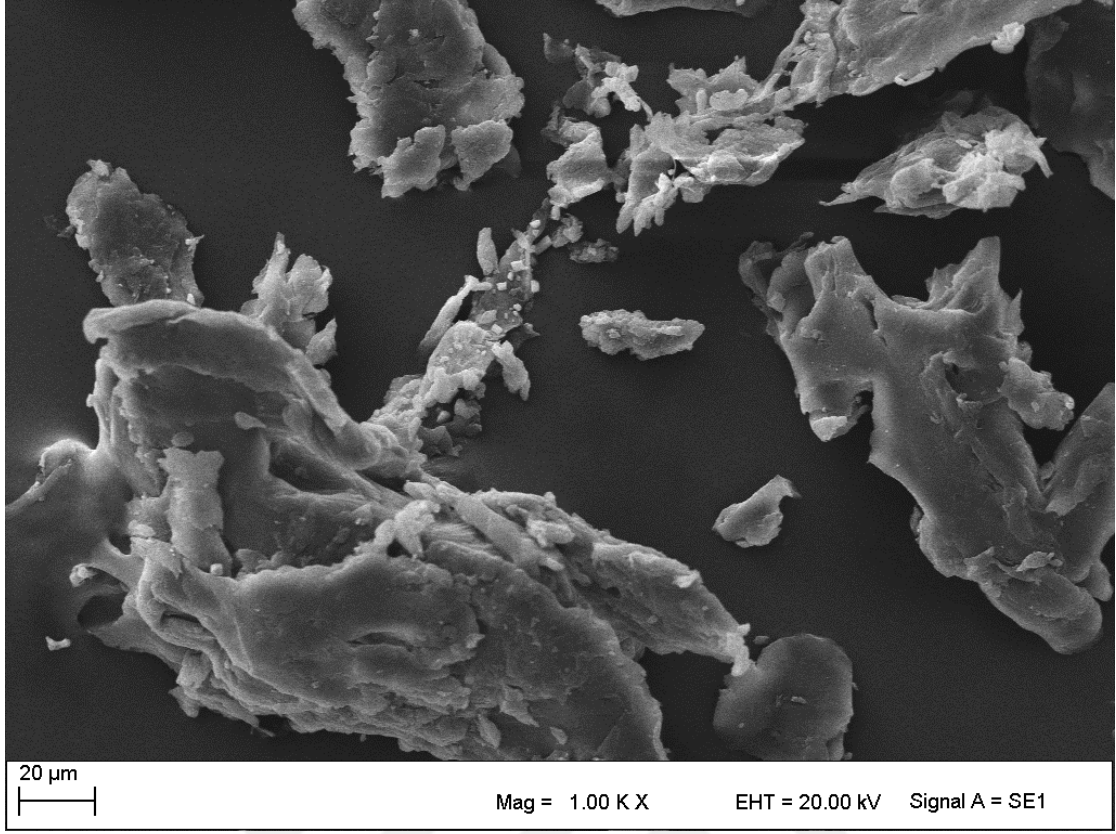
Şekil 12. HPMC-77'nin 1 K X SEM görüntüsü



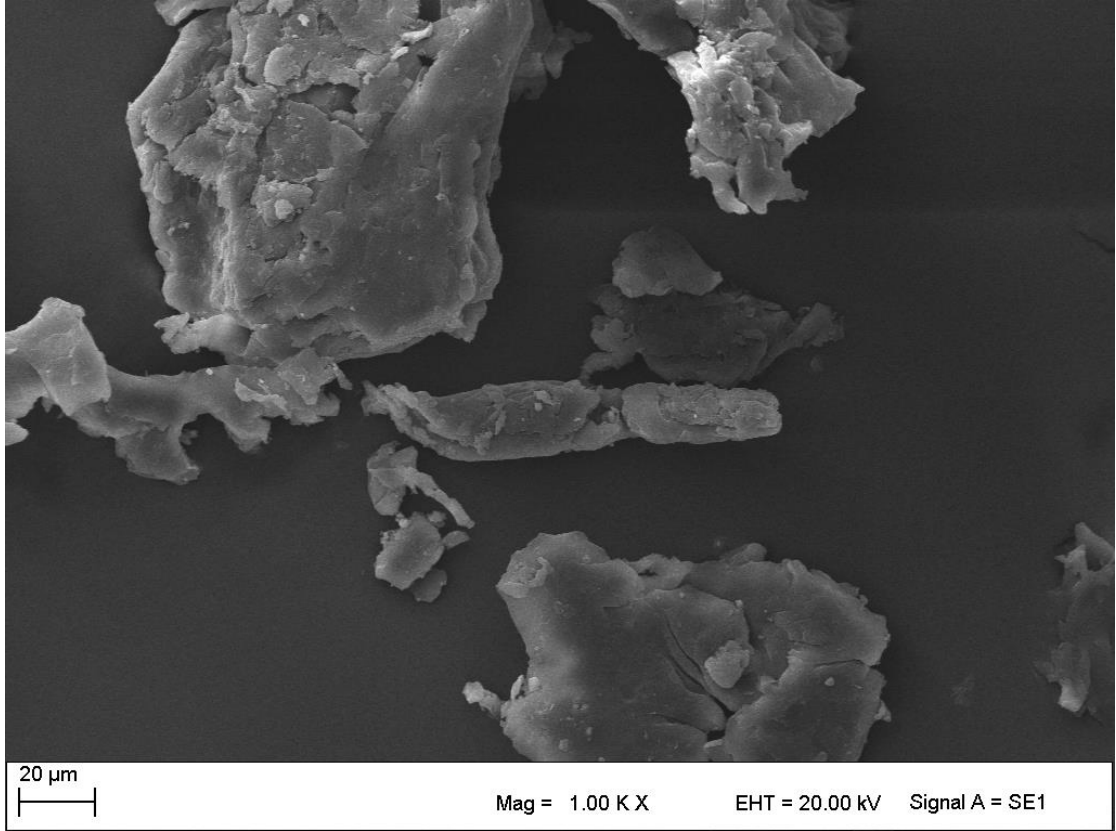
Şekil 13. HPMC-77'nin 5 K X SEM görüntüsü



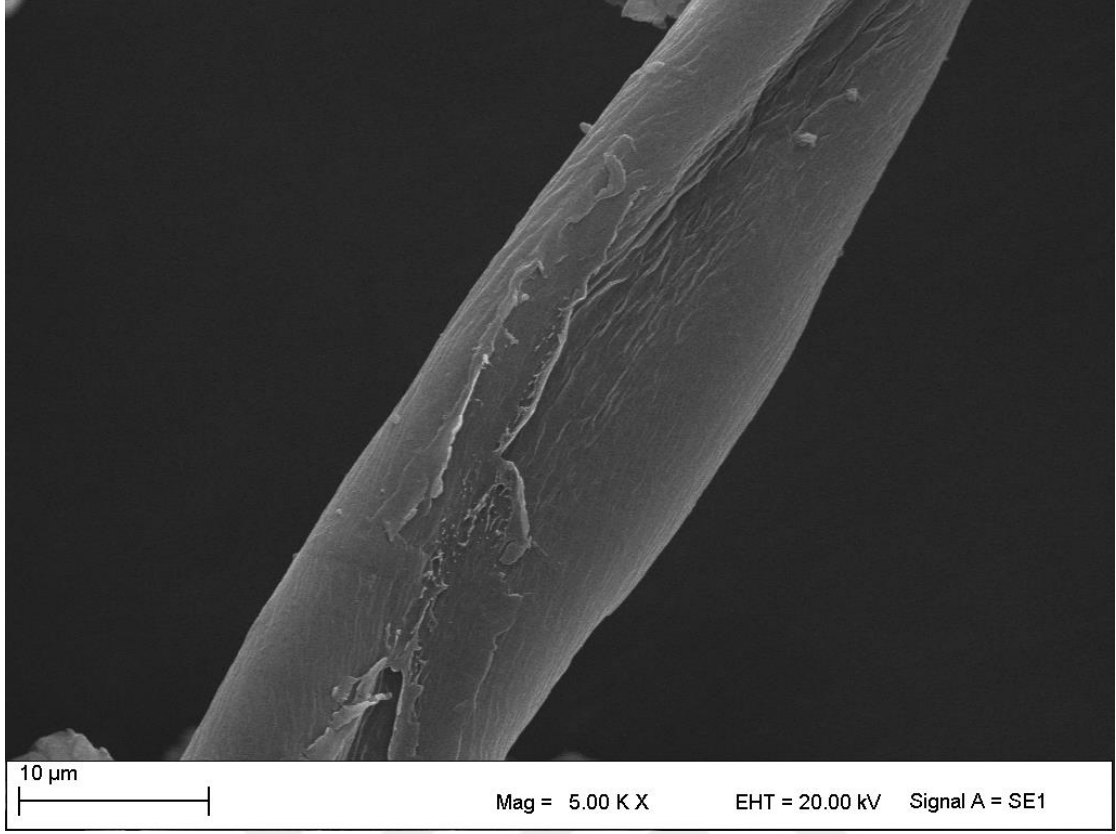
Şekil 14. HPMC-80'nin 500 X SEM görüntüsü



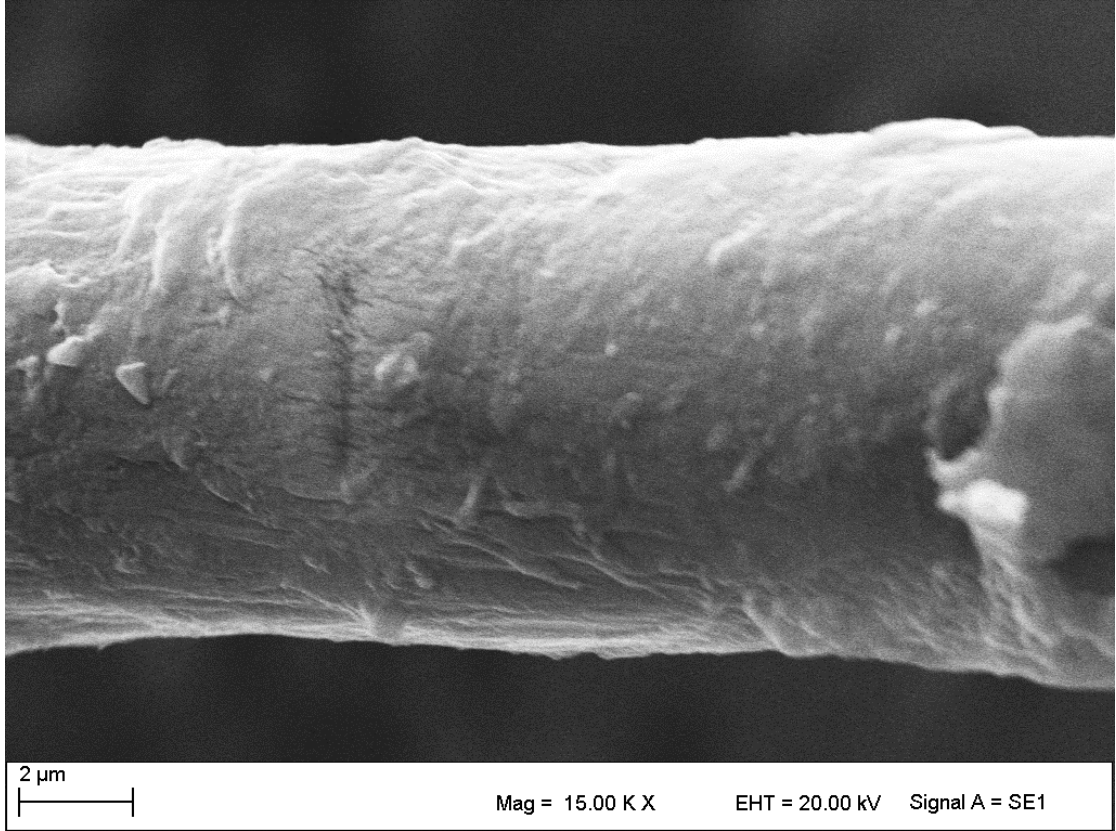
Şekil 15. HPMC-80'nin 1 K X SEM görüntüsü



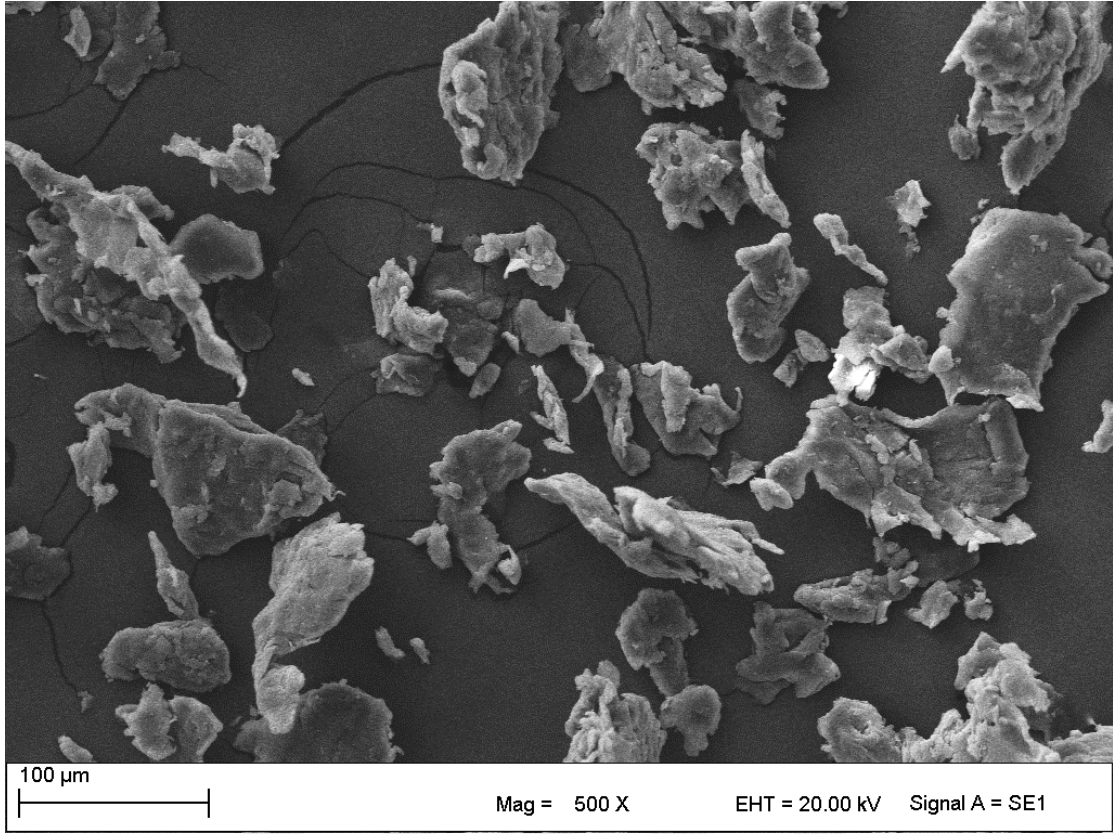
Şekil 16. HPMC-80'nin 1 K X SEM görüntüsü



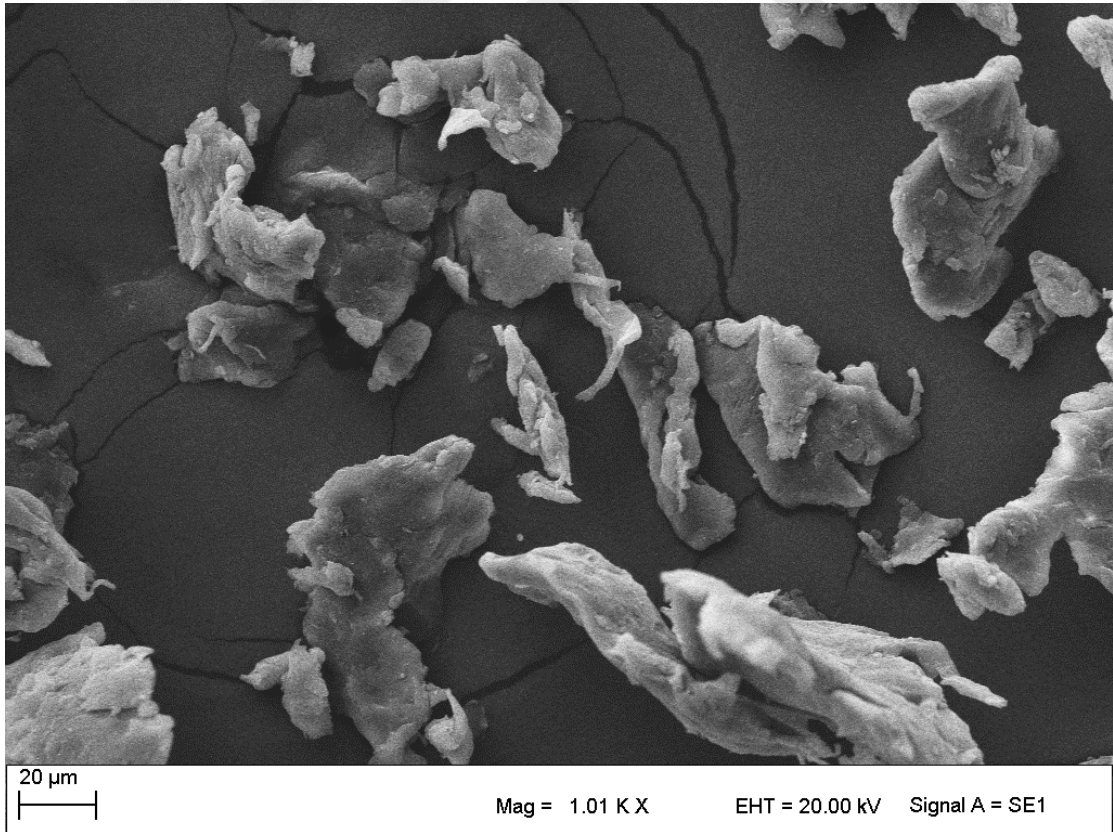
Şekil 17. HPMC-80'nin 5 K X SEM görüntüsü



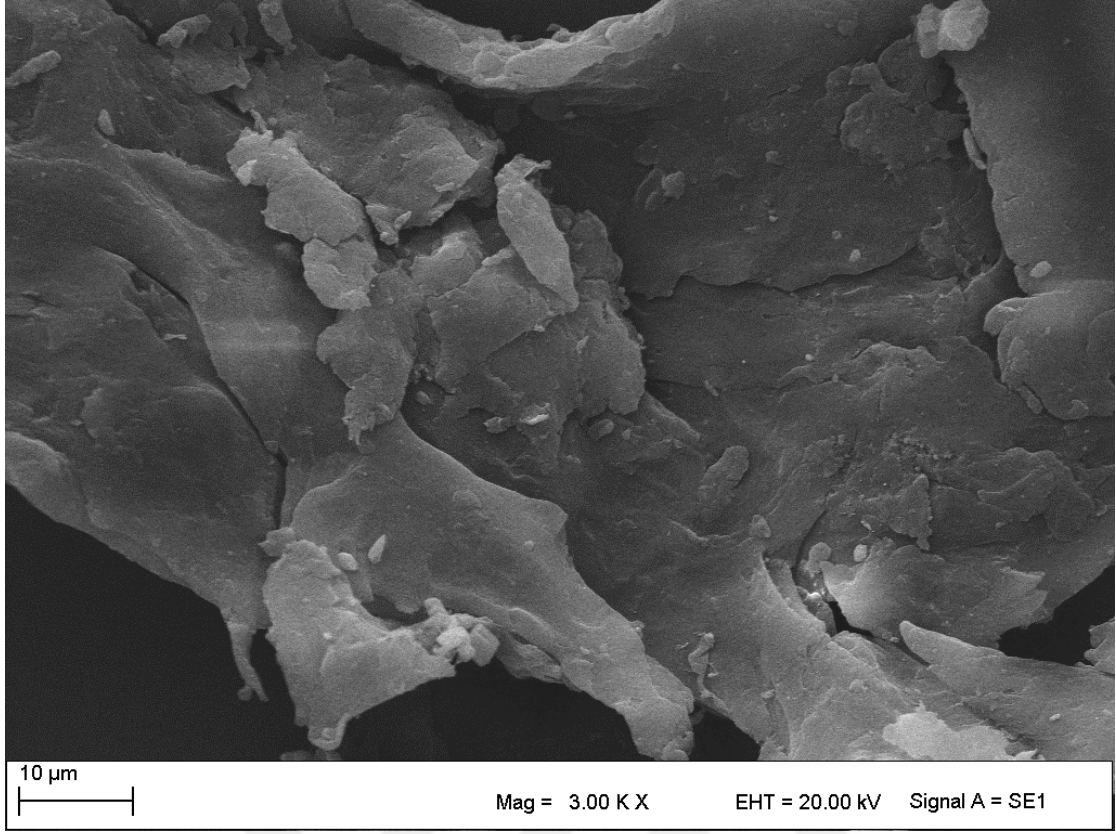
Şekil 18. HPMC-80'nin 15 K X SEM görüntüsü



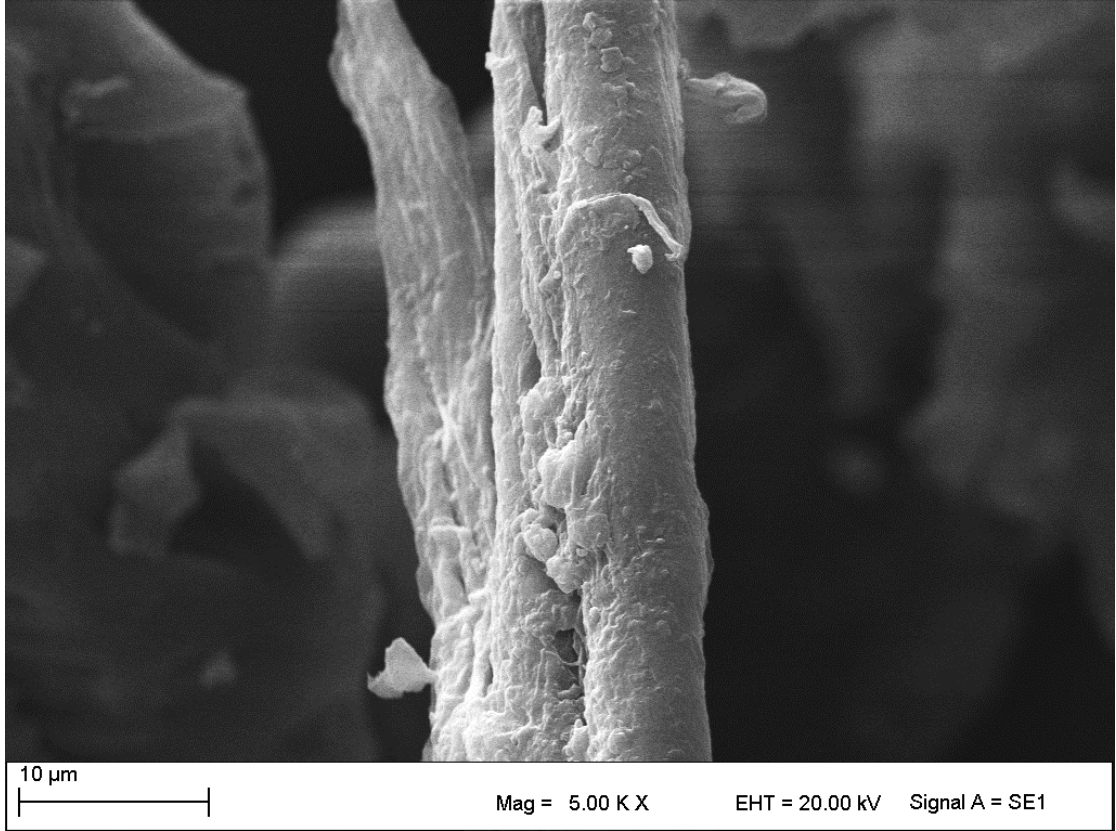
Şekil 19. HPMC-81'in 500 X SEM görüntüsü



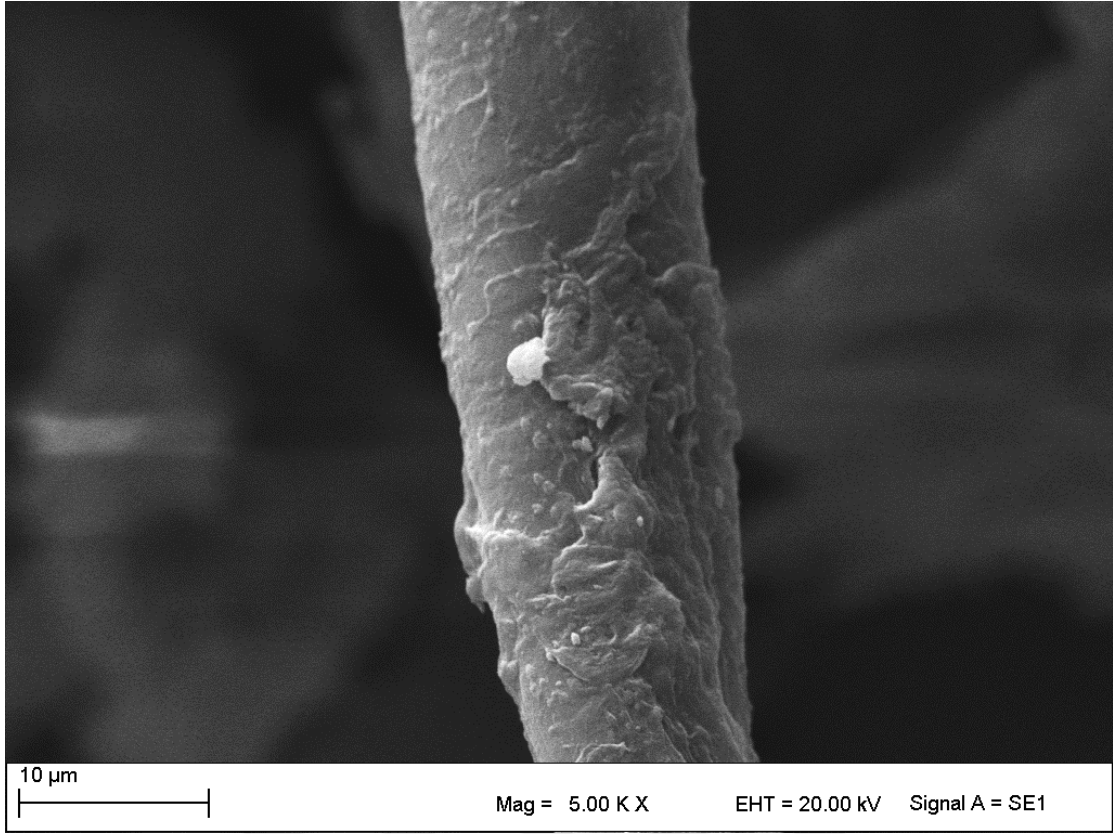
Şekil 20. HPMC-81'in 1 K X SEM görüntüsü



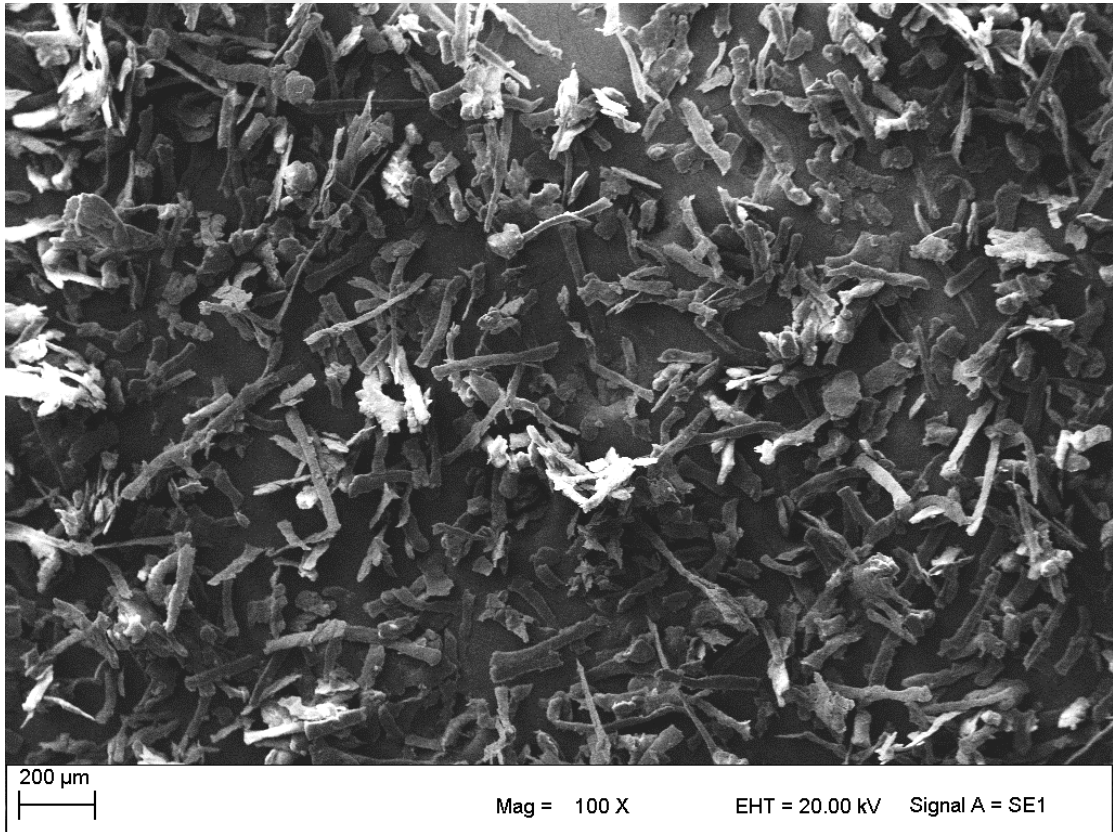
Şekil 21. HPMC-81'in 3 K X SEM görüntüsü



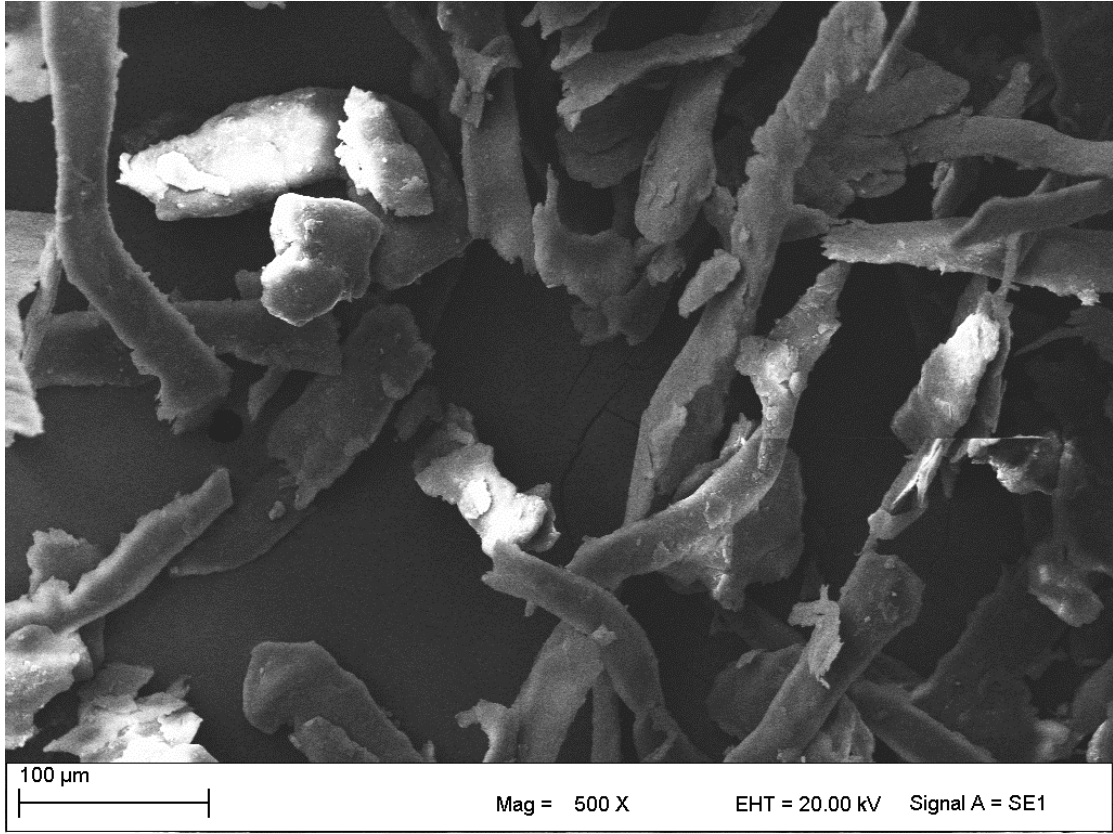
Şekil 22. HPMC-81'in 5 K X SEM görüntüsü



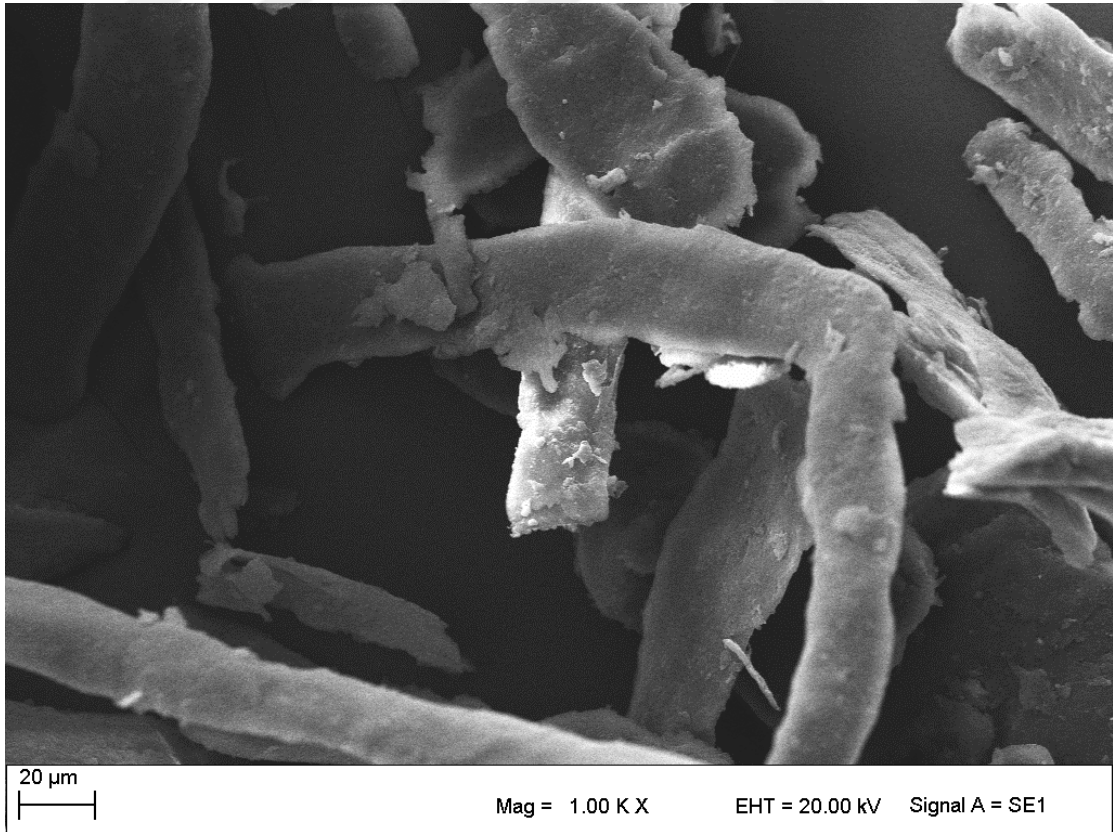
Şekil 23. HPMC-81'in 5 K X SEM görüntüsü



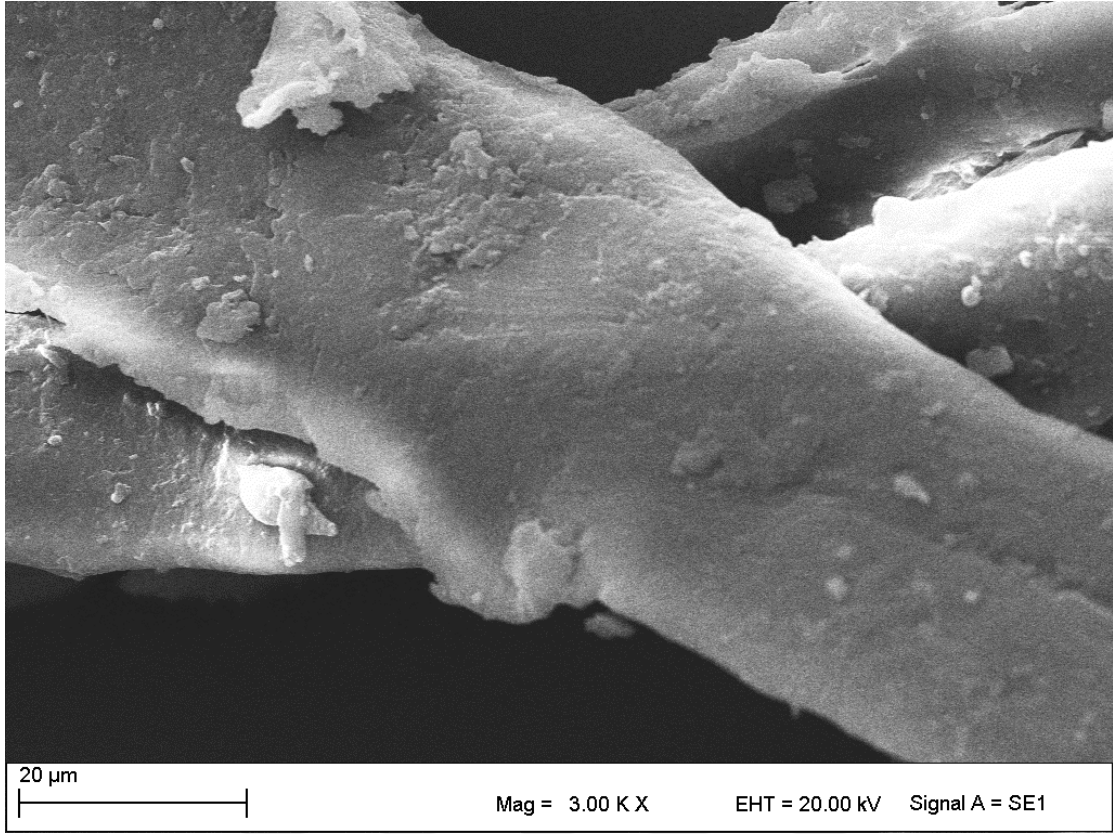
Şekil 24. HPMC-84'ün 100 X SEM görüntüsü



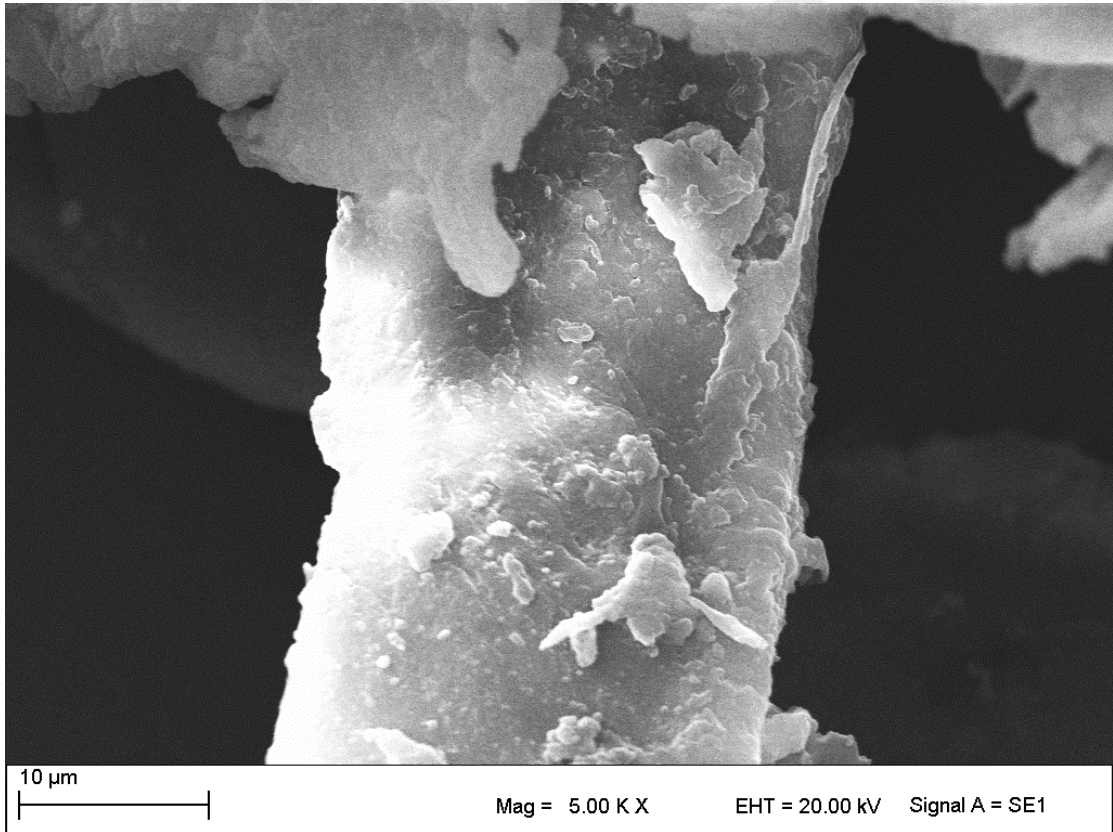
Şekil 25. HPMC-84'ün 500 X SEM görüntüsü



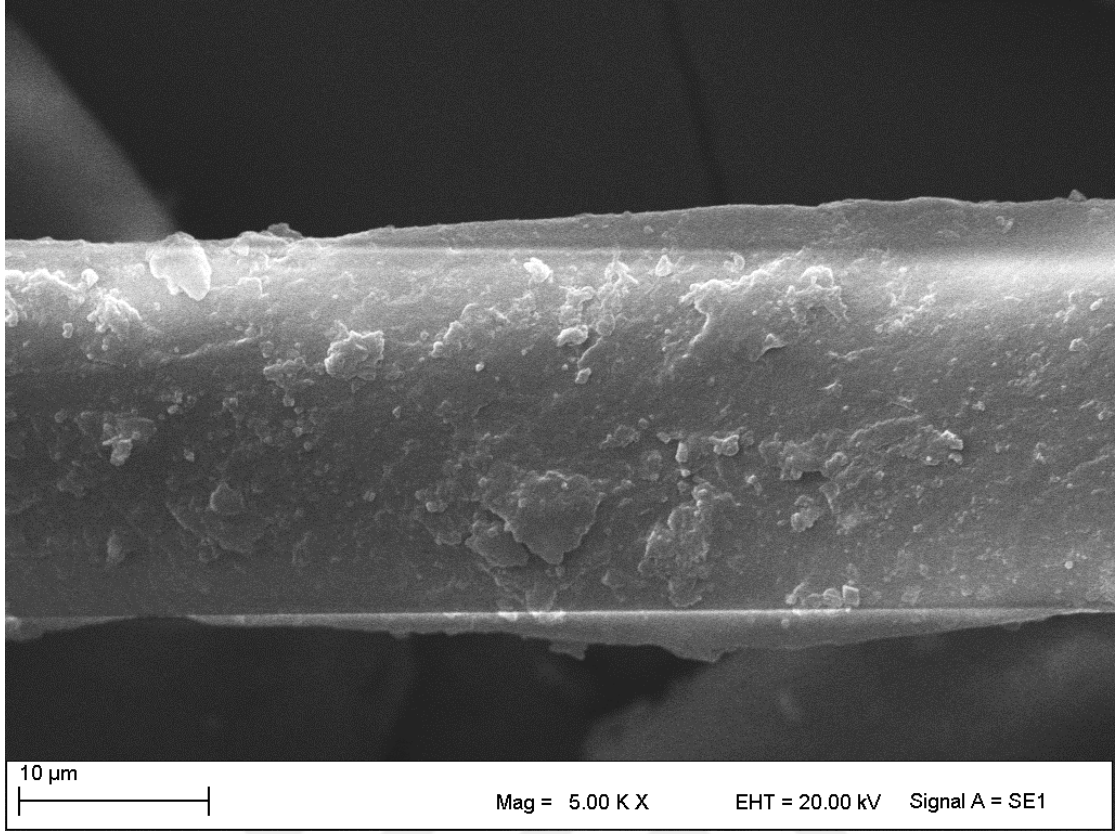
Şekil 26. HPMC-84'ün 1 K X SEM görüntüsü



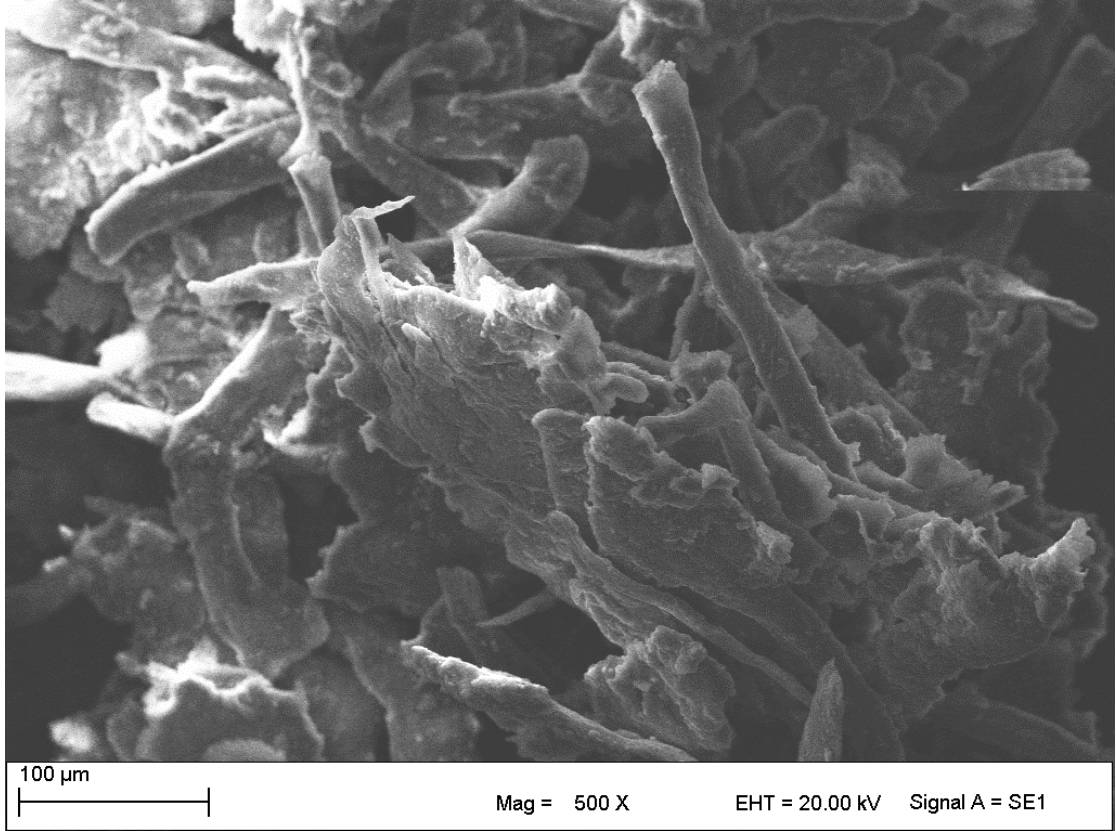
Şekil 27. HPMC-84'ün 3 K X SEM görüntüsü



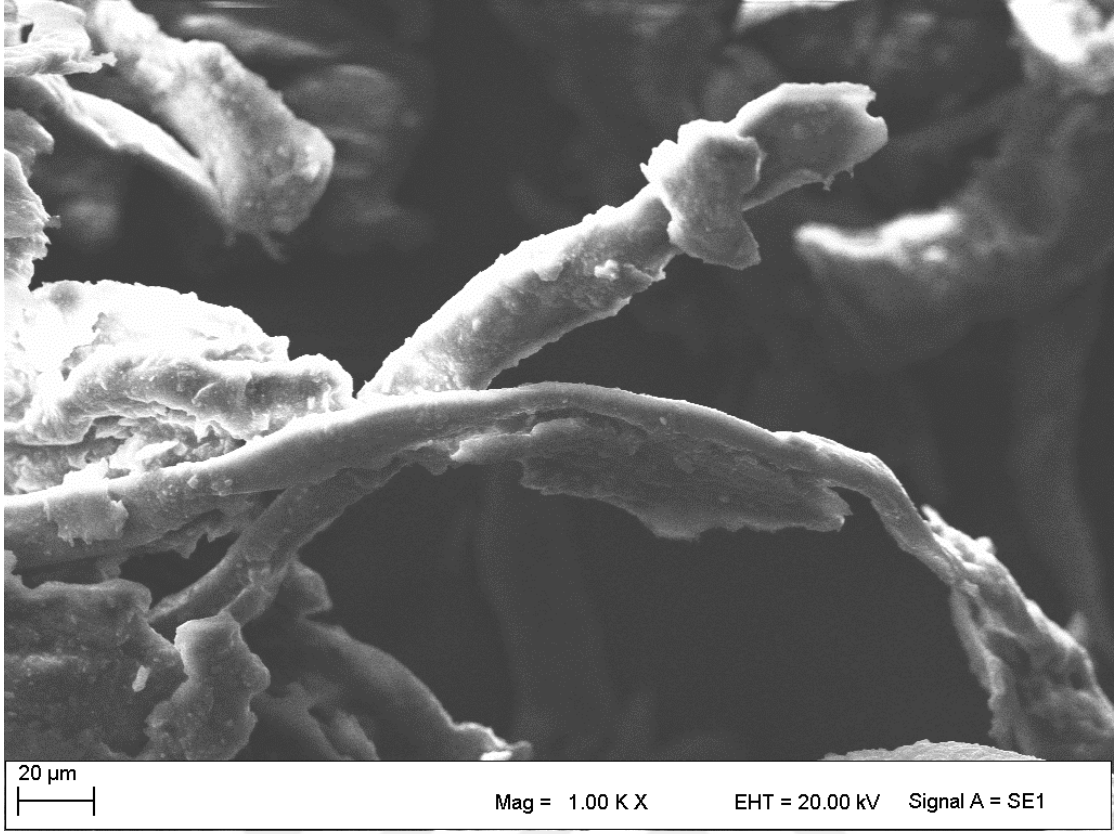
Şekil 28. HPMC-84'ün 5 K X SEM görüntüsü



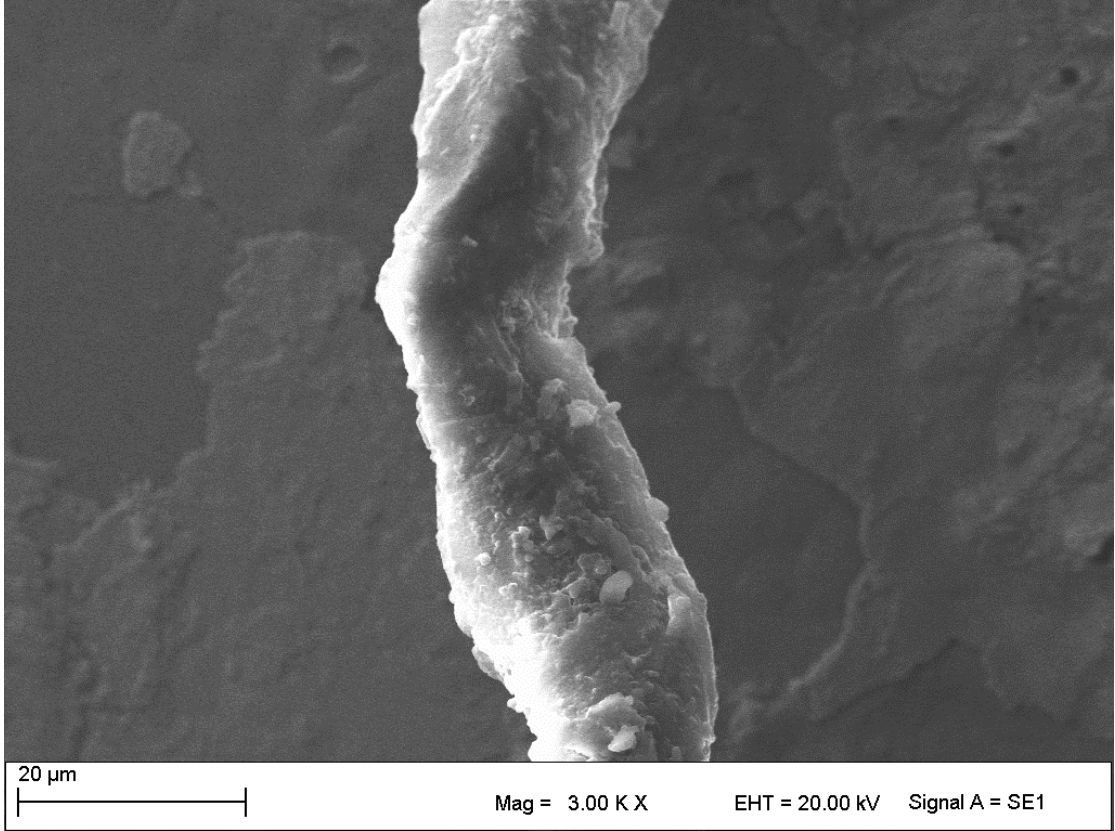
Şekil 29. HPMC-84'ün 5 K X SEM görüntüsü



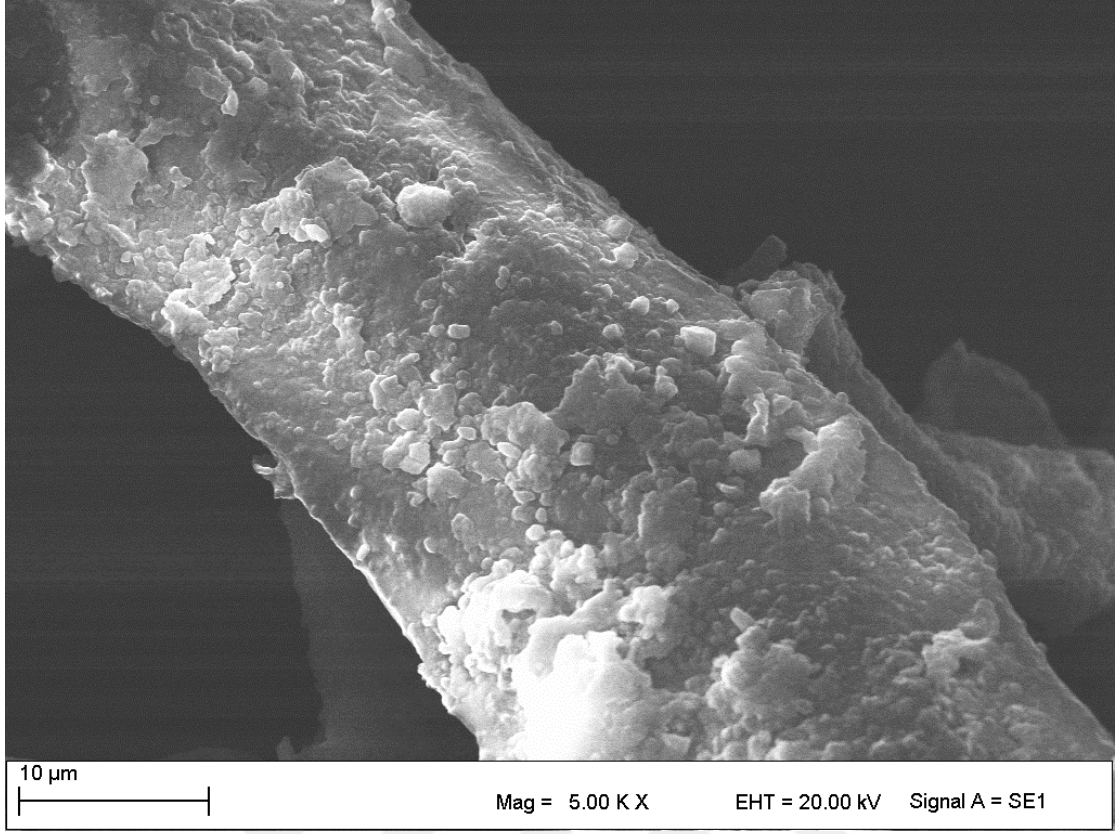
Şekil 30. HPMC-85'in 500 X SEM görüntüsü



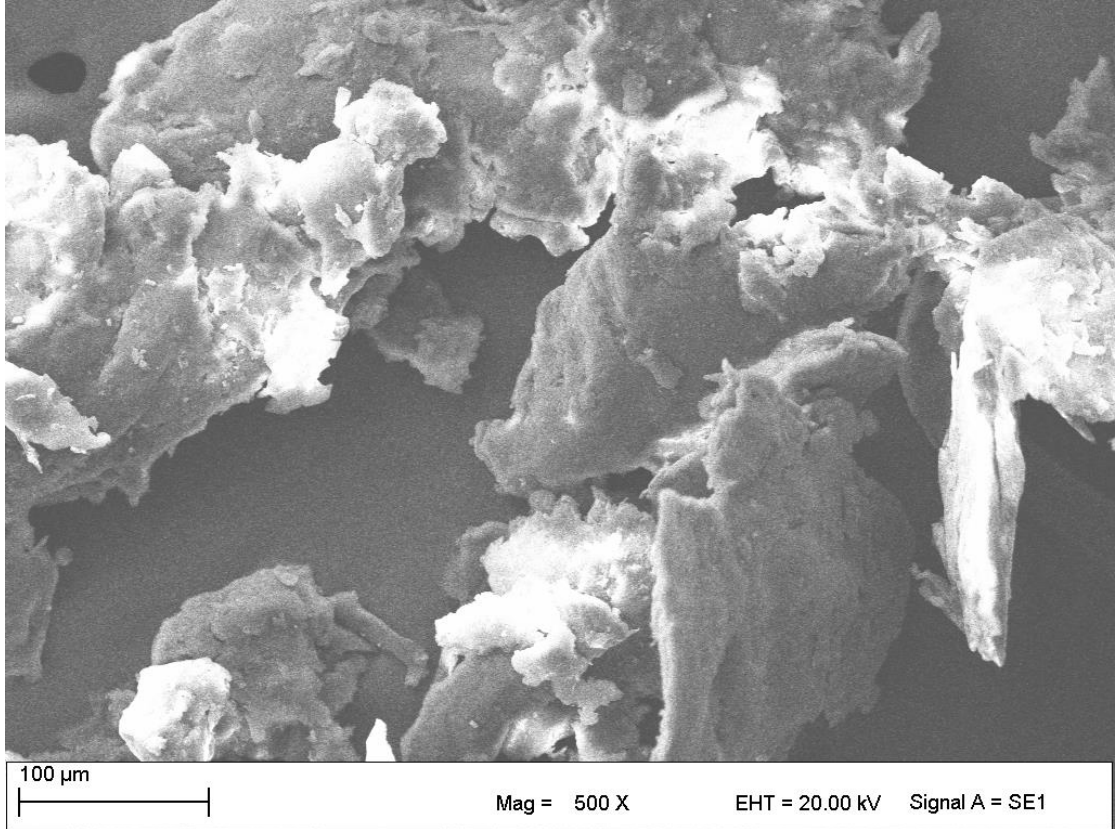
Şekil 31. HPMC-85'in 1 K X SEM görüntüsü



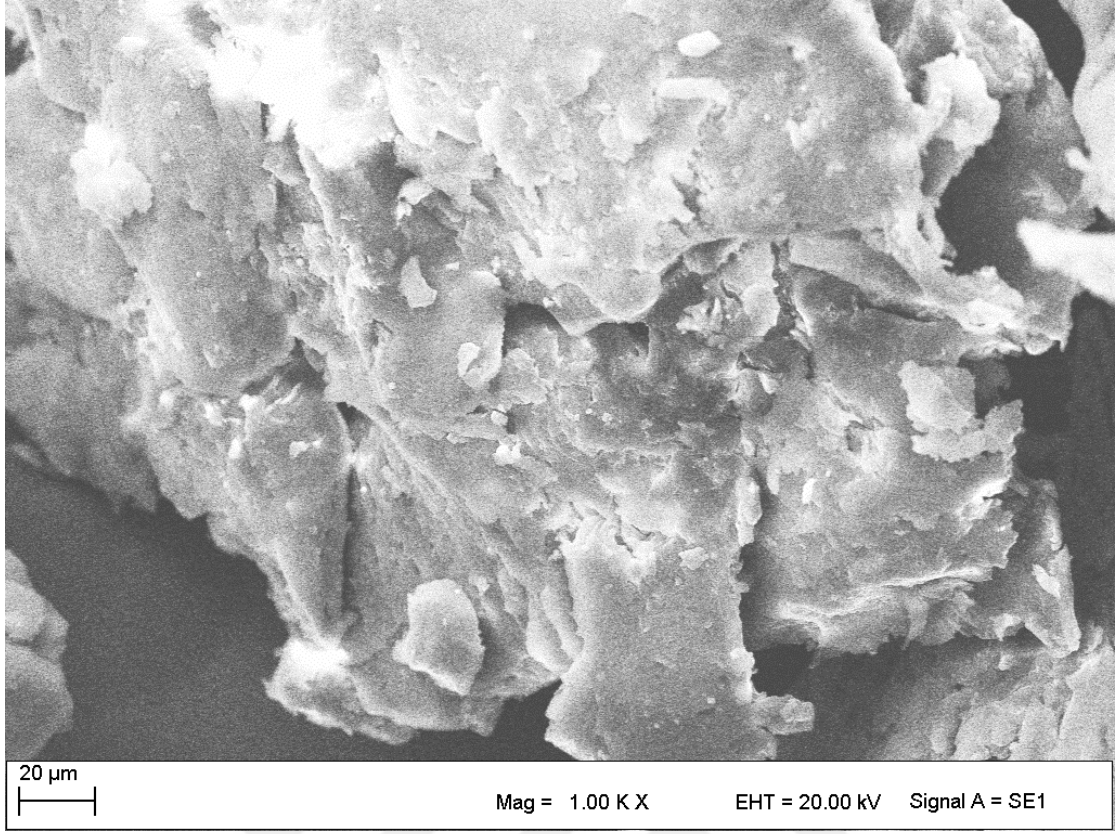
Şekil 32. HPMC-85'in 3 K X SEM görüntüsü



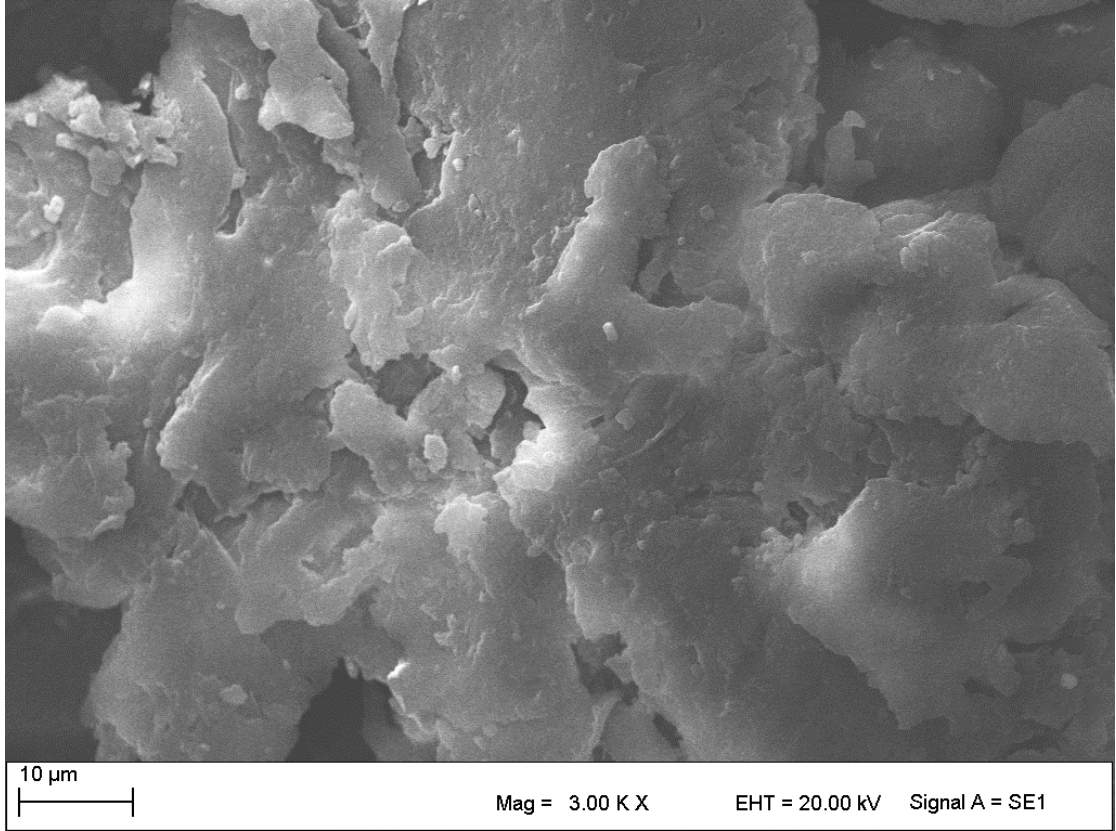
Şekil 33. HPMC-85'in 5 K X SEM görüntüsü



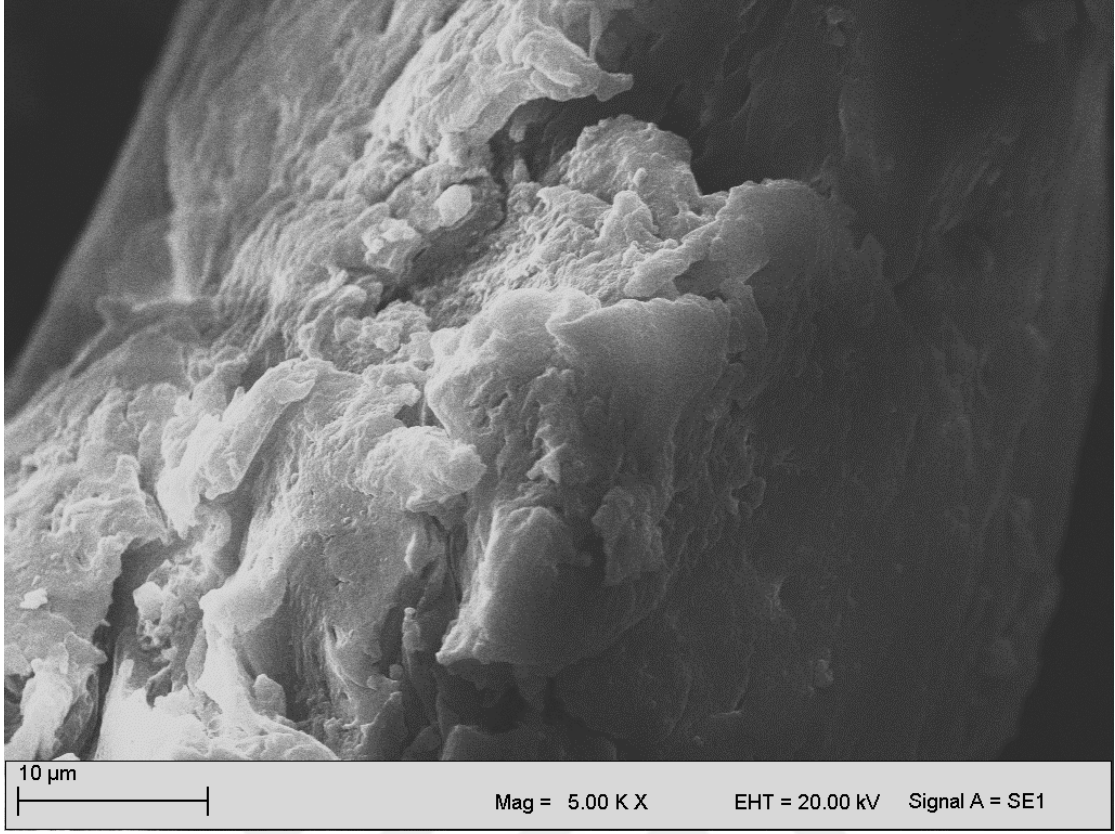
Şekil 34. HPMC-86'nın 500 X SEM görüntüsü



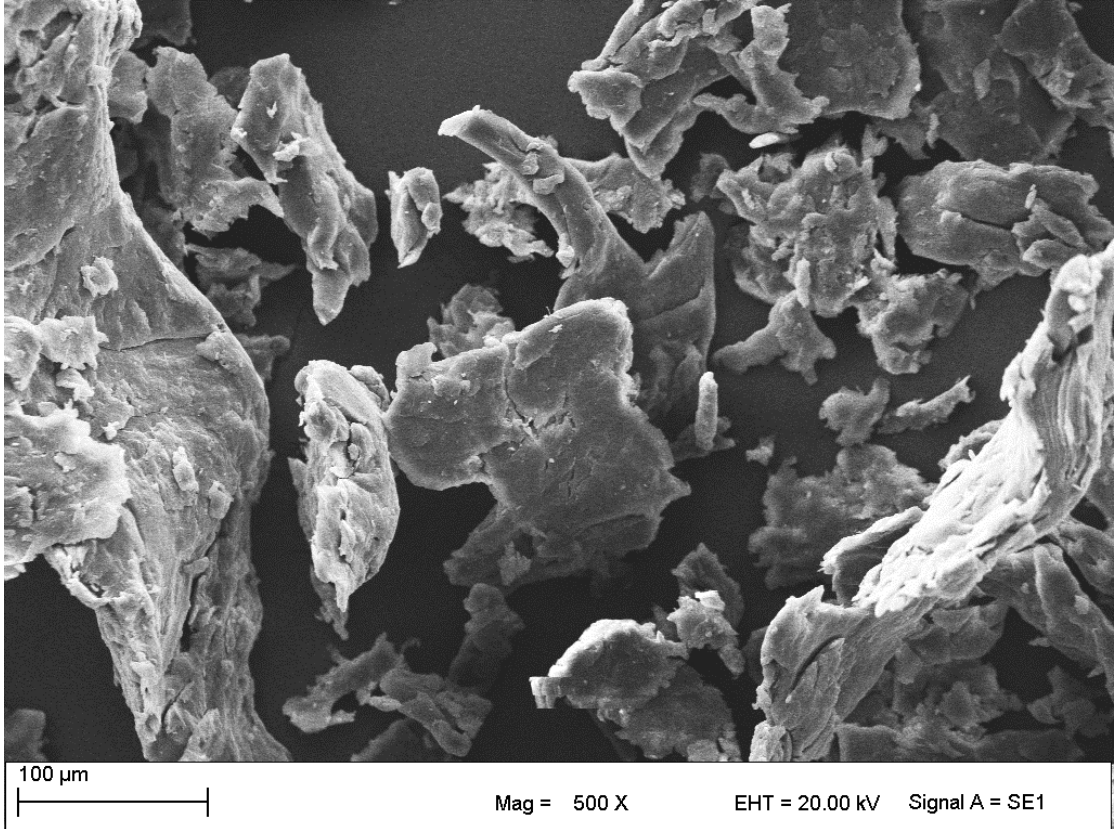
Şekil 35. HPMC-86'nın 1 K X SEM görüntüsü



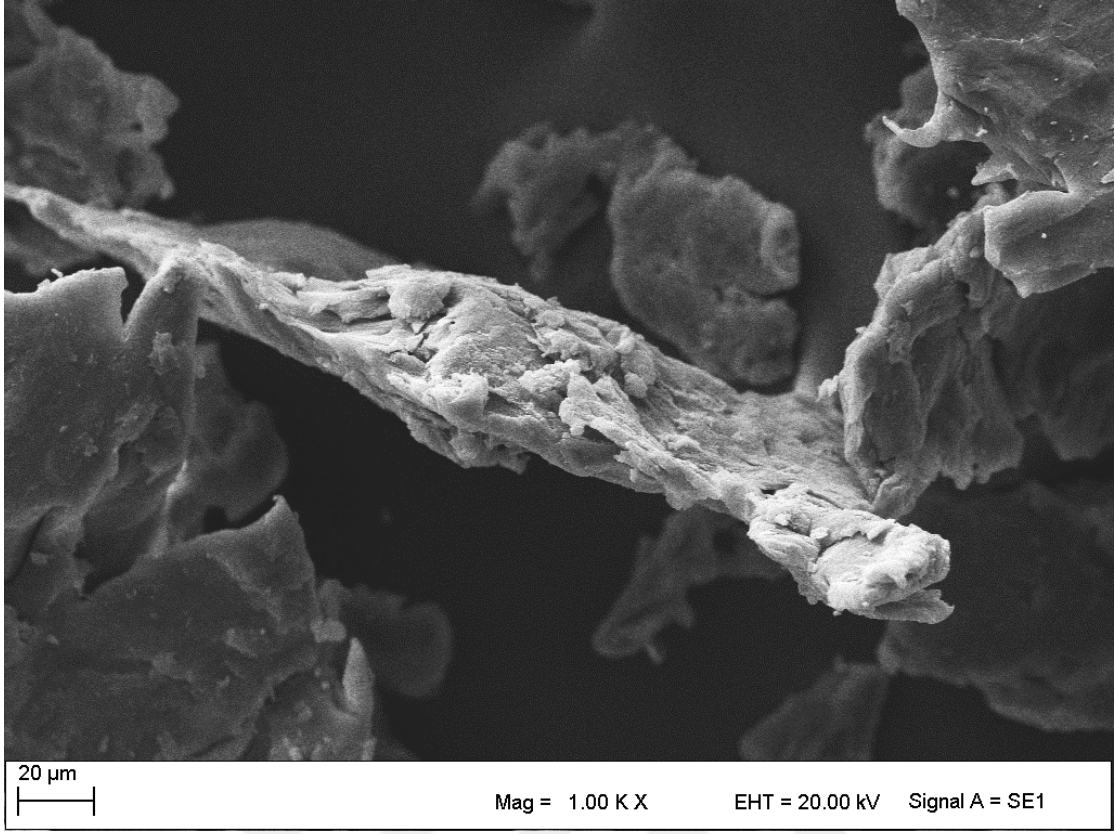
Şekil 36. HPMC-86'nın 3 K X SEM görüntüsü



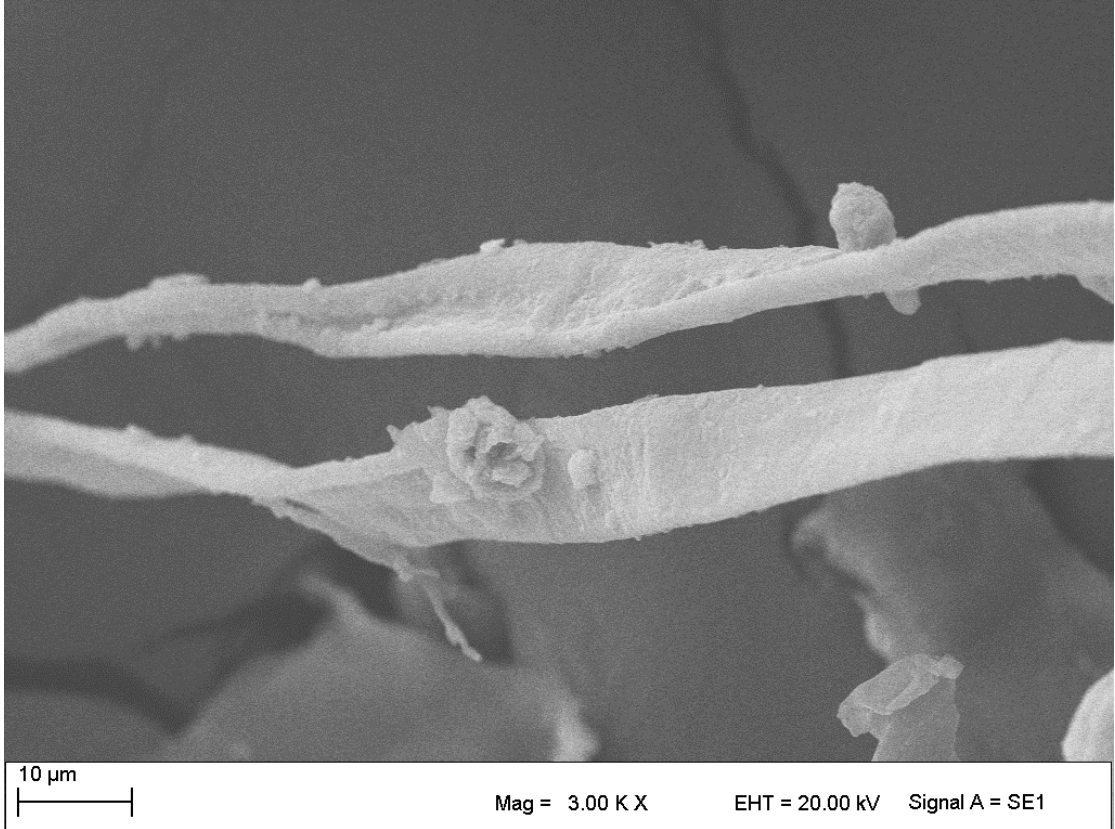
Şekil 37. HPMC-86'nin 5 K X SEM görüntüsü



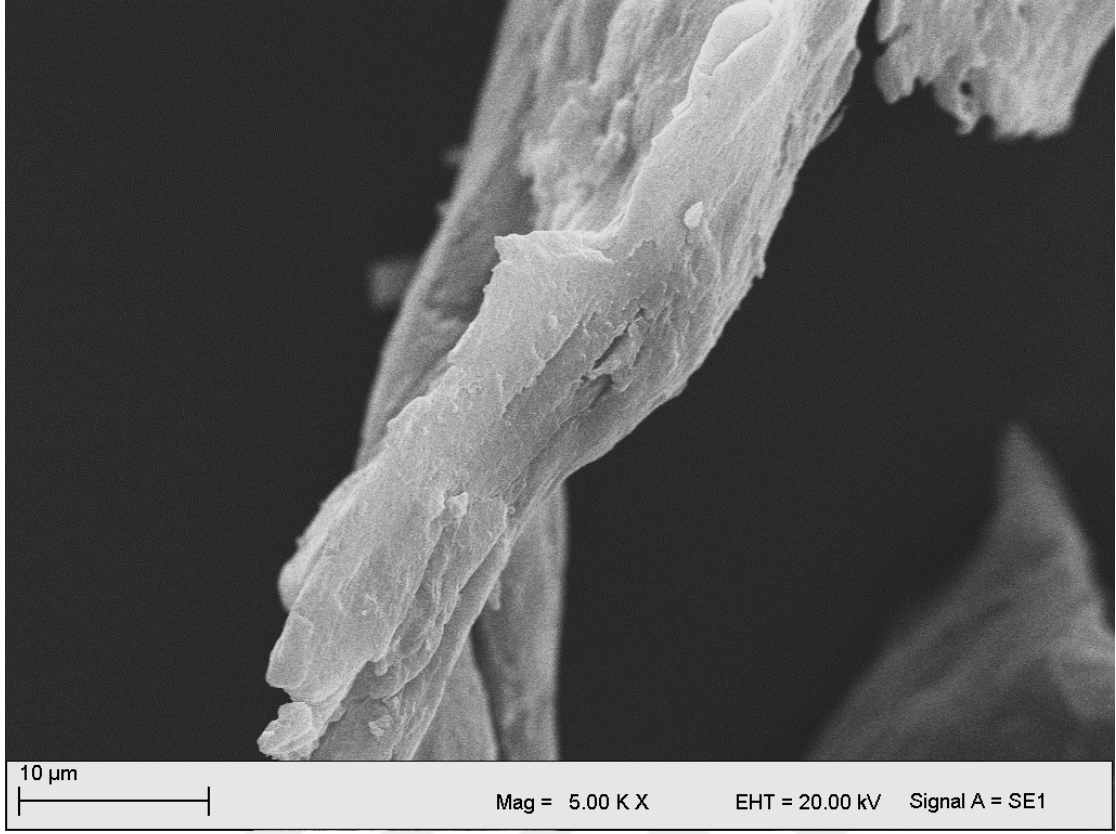
Şekil 38. HPMC-87'nin 500 X SEM görüntüsü



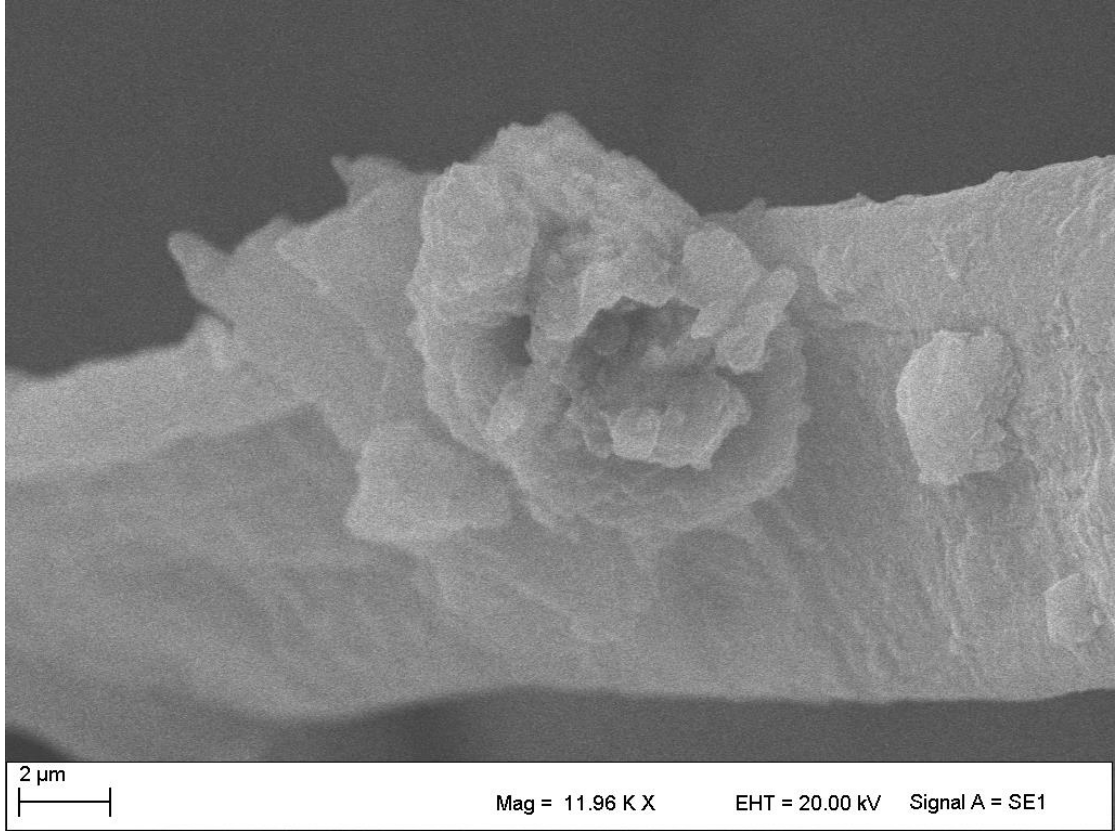
Şekil 39. HPMC-87'nin 1 K X SEM görüntüsü



Şekil 40. HPMC-87'nin 3 K X SEM görüntüsü



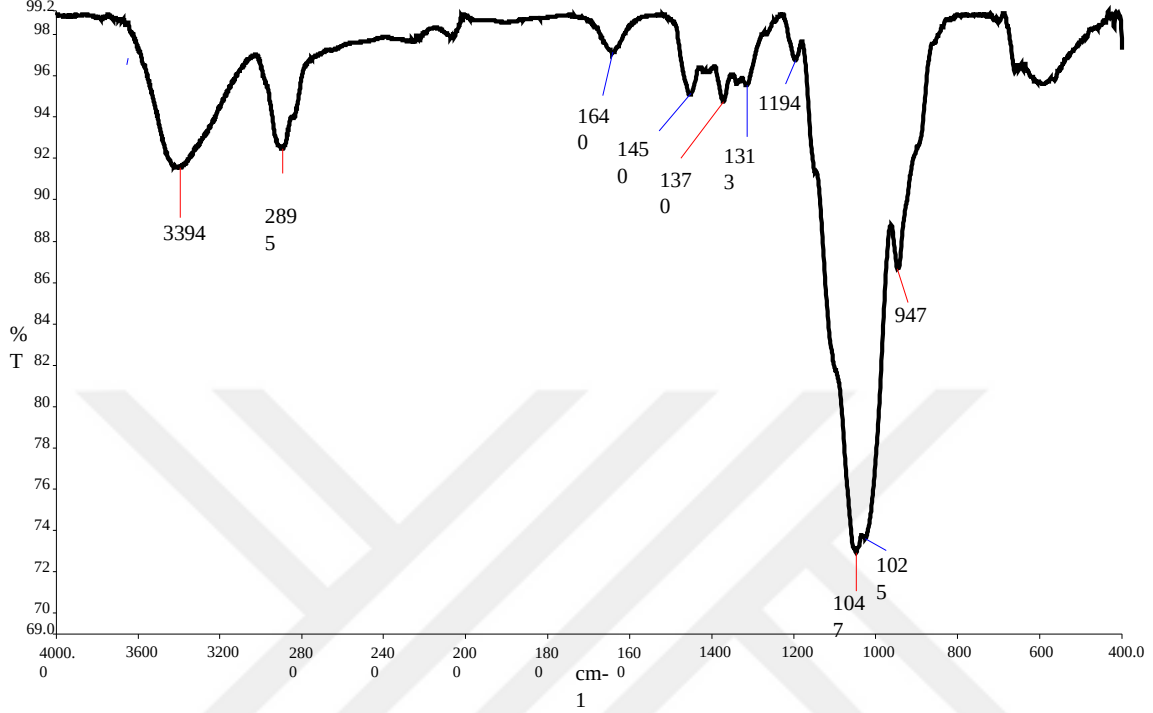
Şekil 41. HPMC-87'nin 5 K X SEM görüntüsü



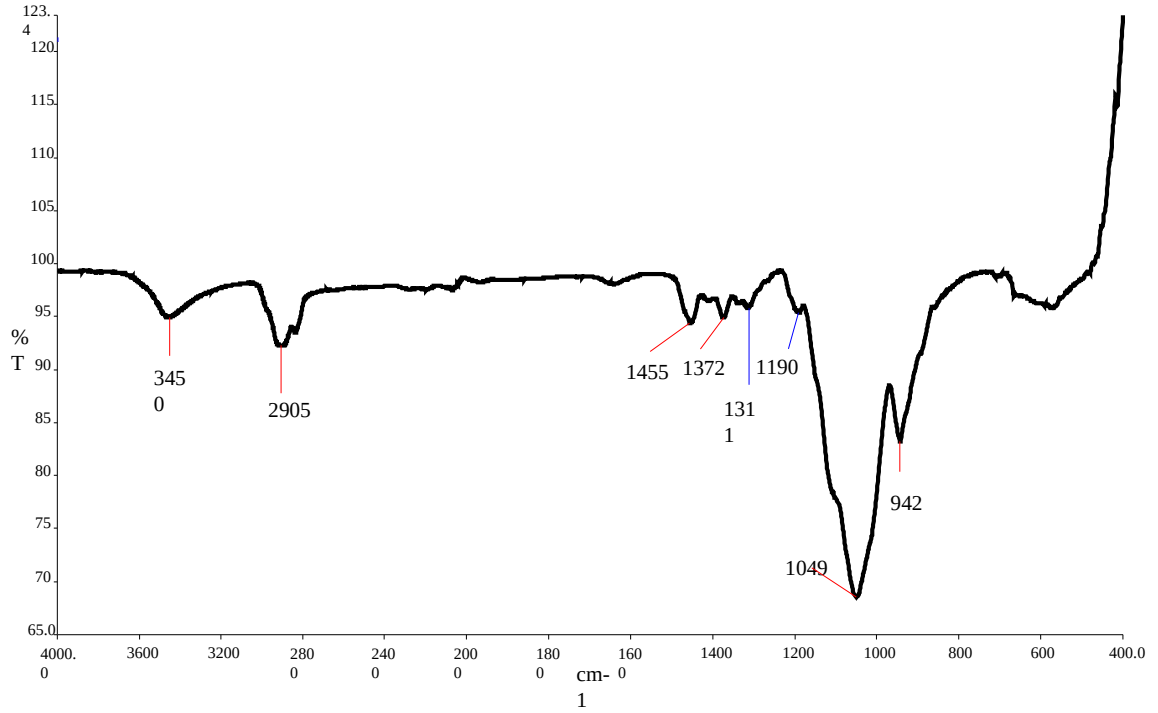
Şekil 42. HPMC-87'nin 12 K X SEM görüntüsü

EK - B

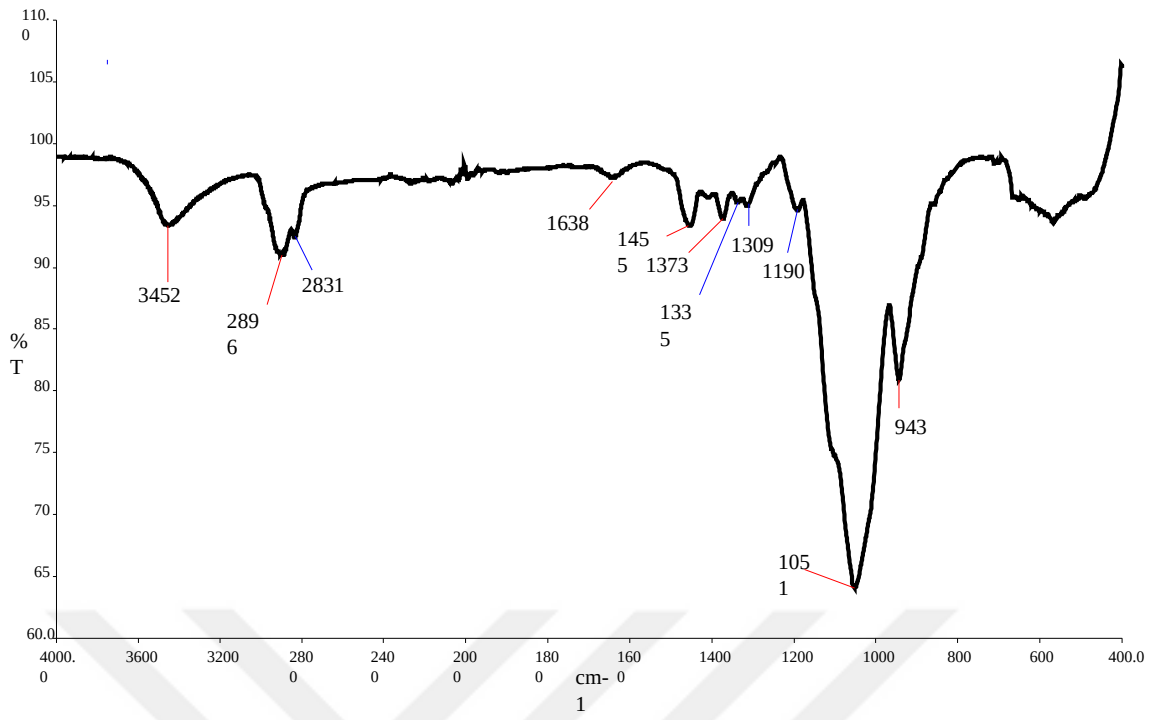
Selüloz ve hidroksipropilmetil selüloza (HPMC) ait FT-IR spektrumları



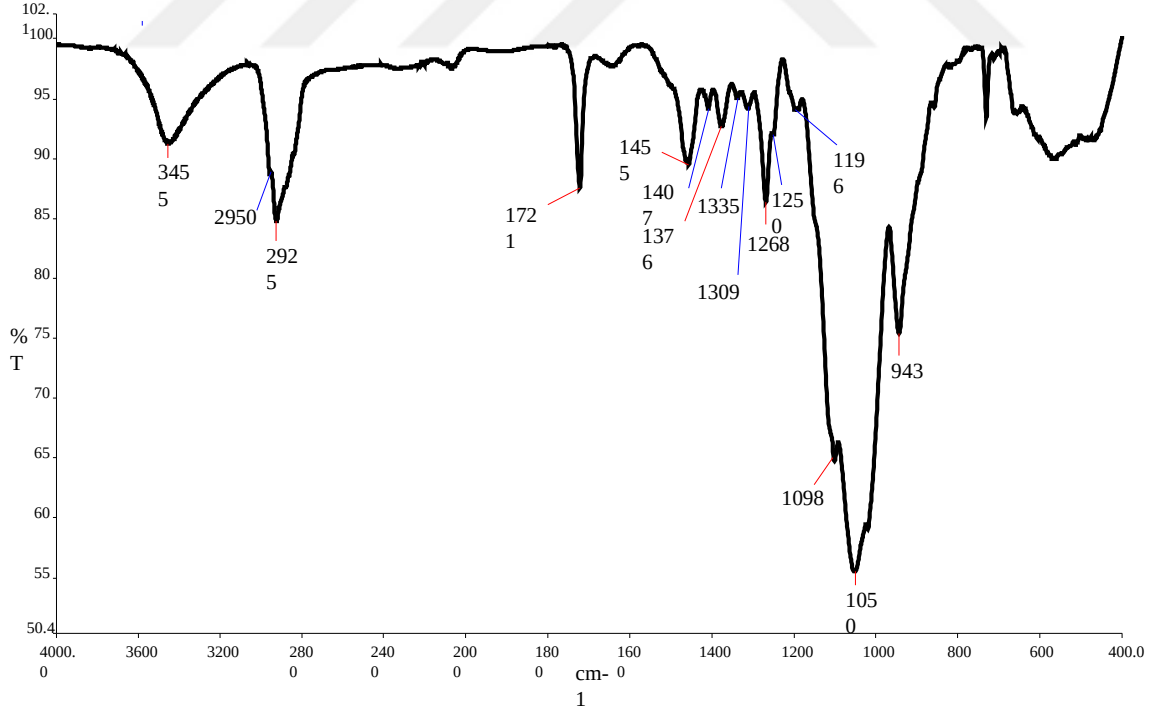
Şekil 43. HPMC-77'nin FT-IR spektrumu



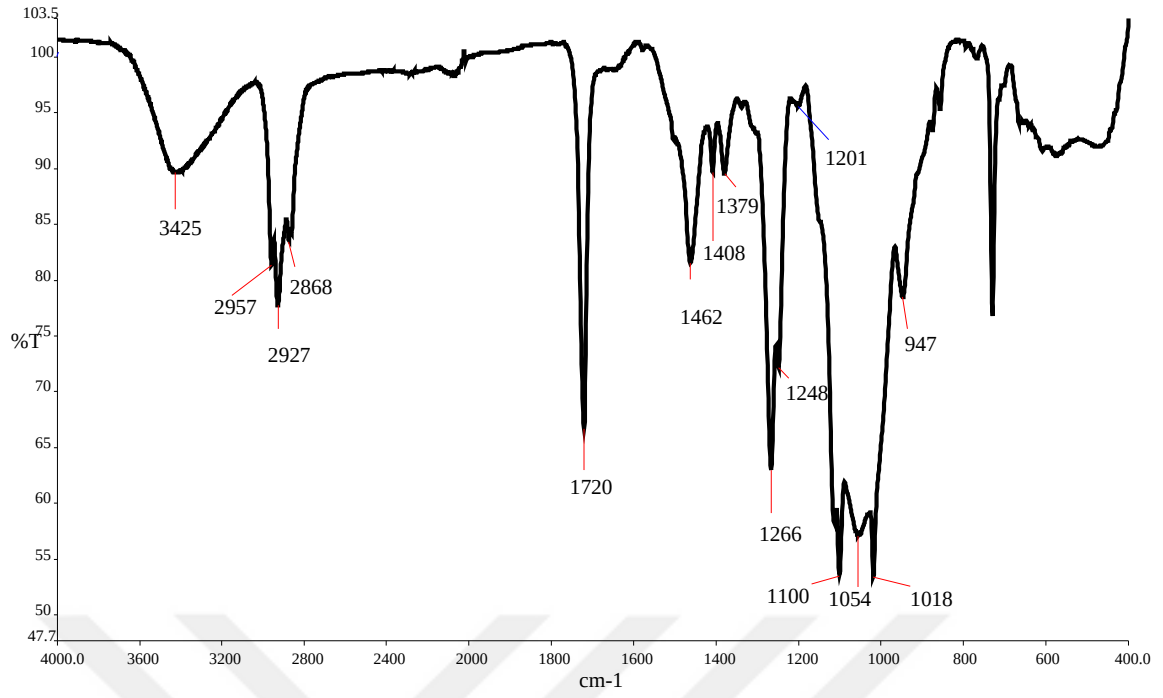
Şekil 44. HPMC-80'nin FT-IR spektrumu



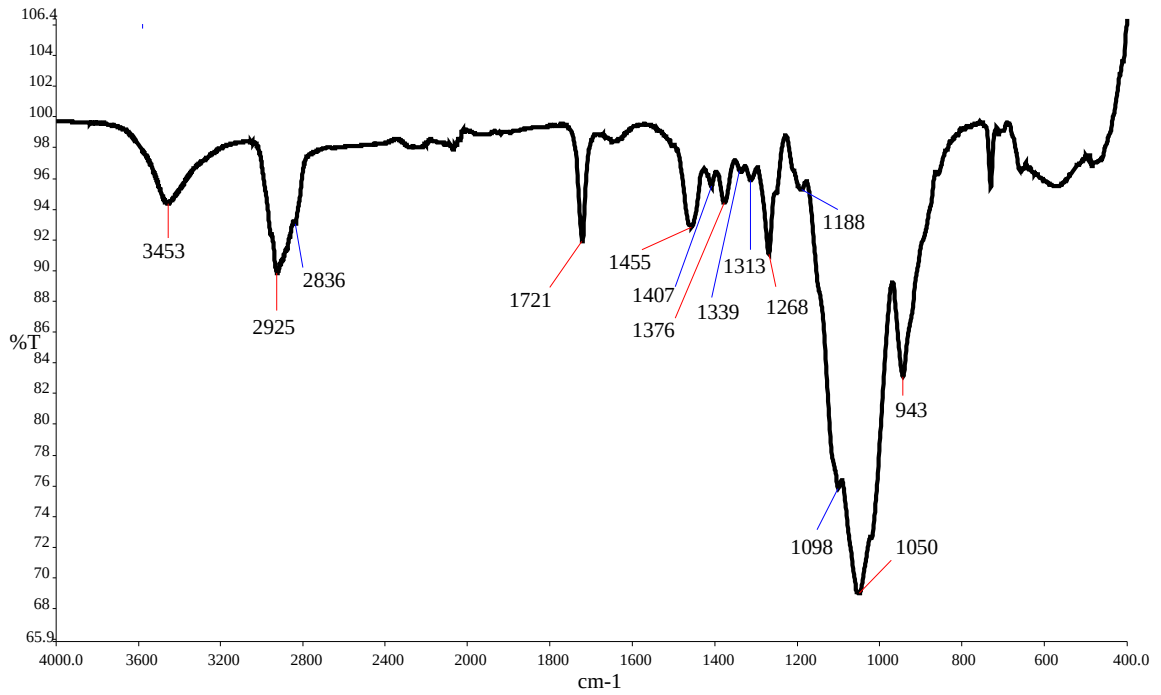
Şekil 45. HPMC-81'in FT-IR spektrumu



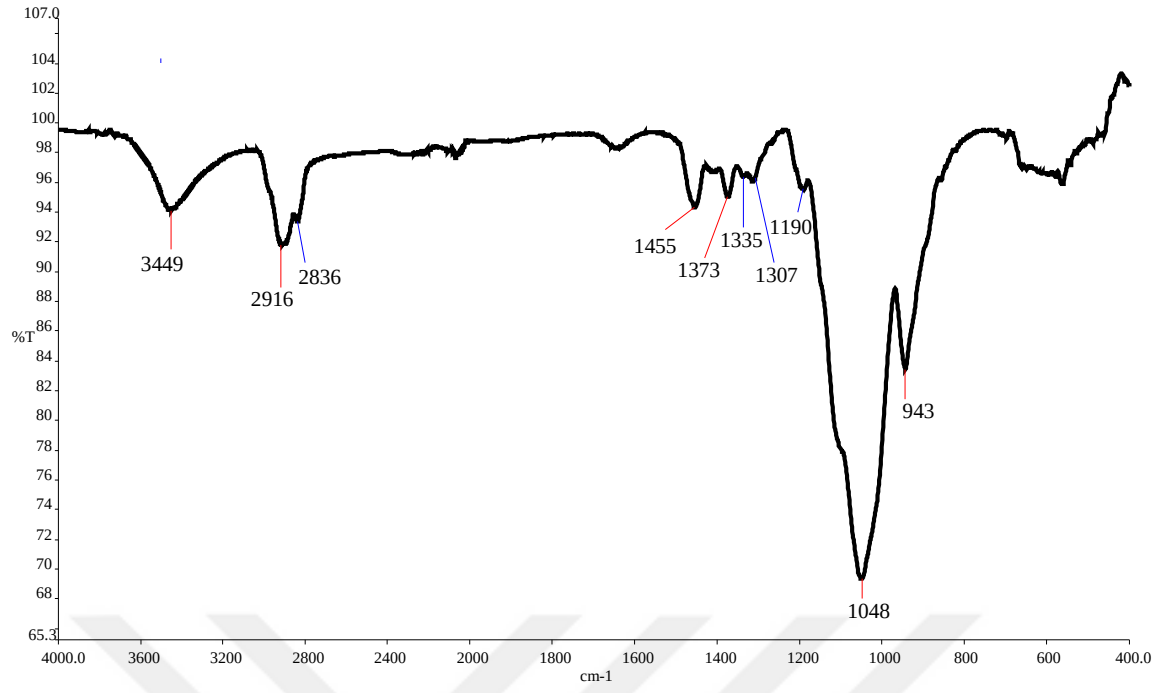
Şekil 46. HPMC-84'ün FT-IR spektrumu



Şekil 47. HPMC-85'in FT-IR spektrumu



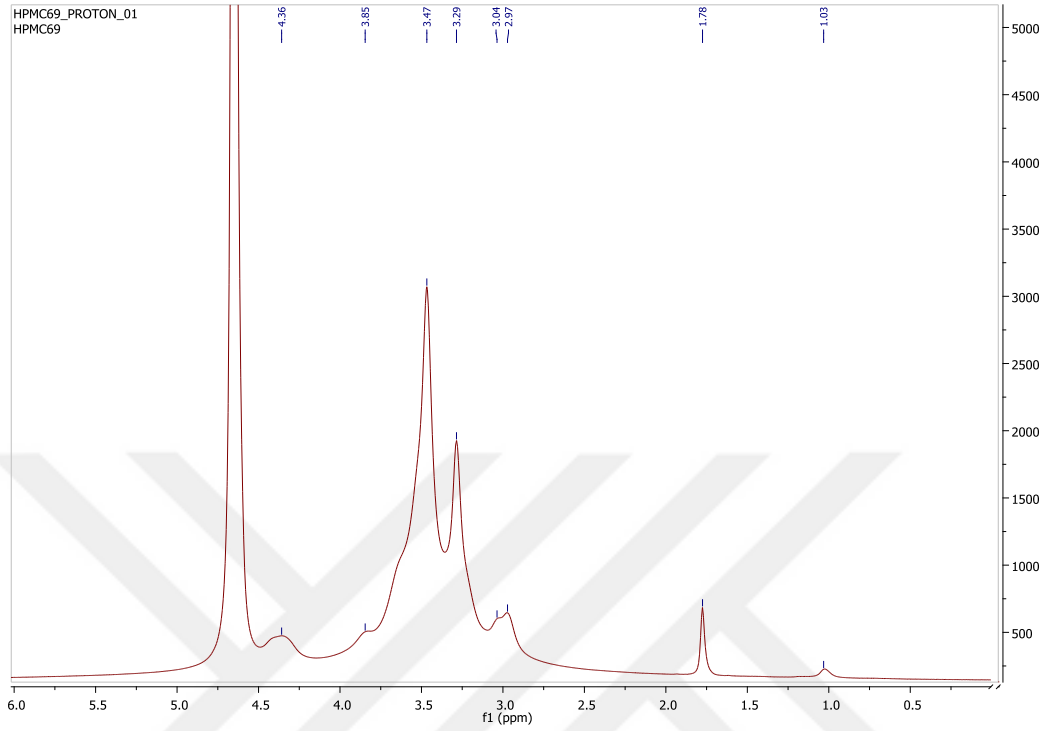
Şekil 48. HPMC-86'nın FT-IR spektrumu



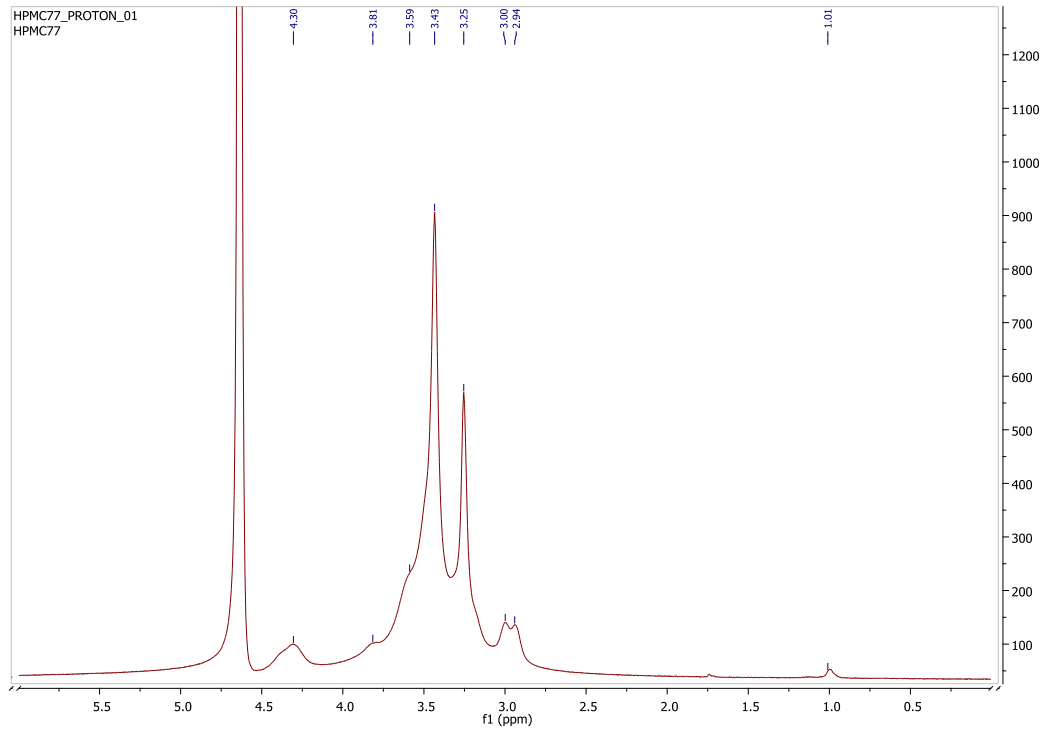
Şekil 49. HPMC-87'nin FT-IR spektrumu

EK - C

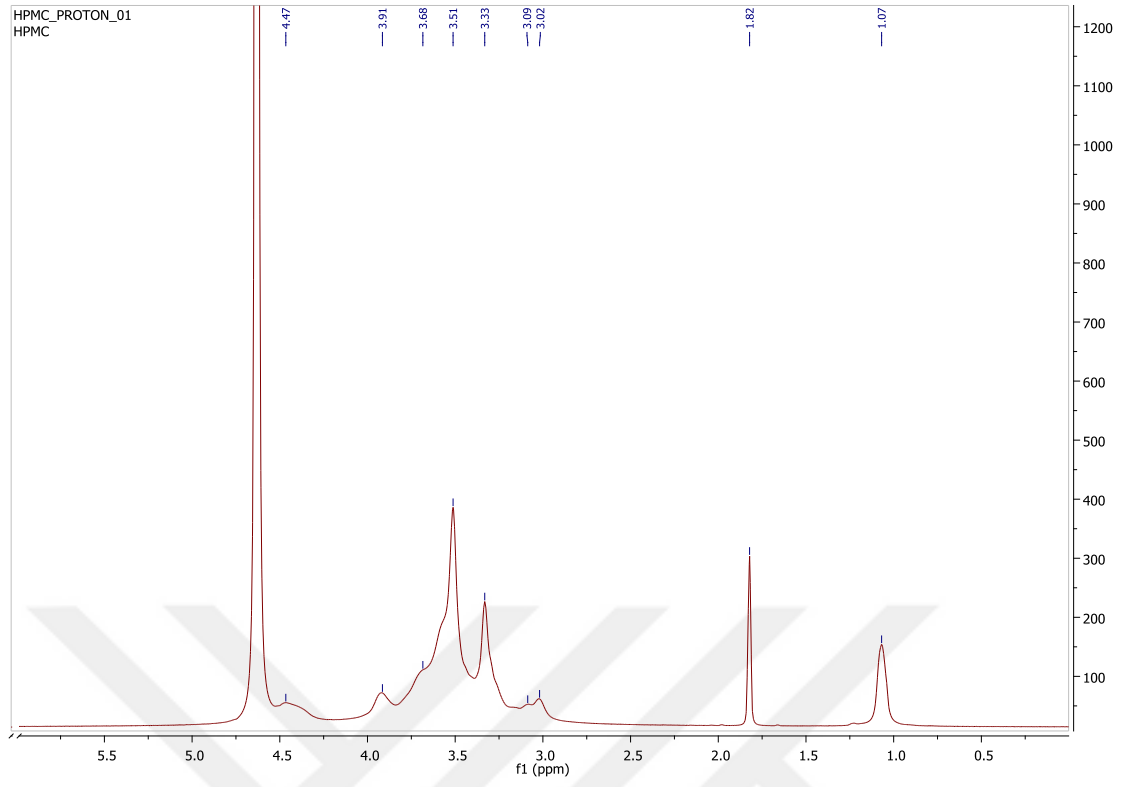
Selüloz ve hidroksipropilmetil selüloza (HPMC) ait ^1H -NMR spektrumları



Şekil 50. HPMC-69'un ^1H -NMR spektrumu



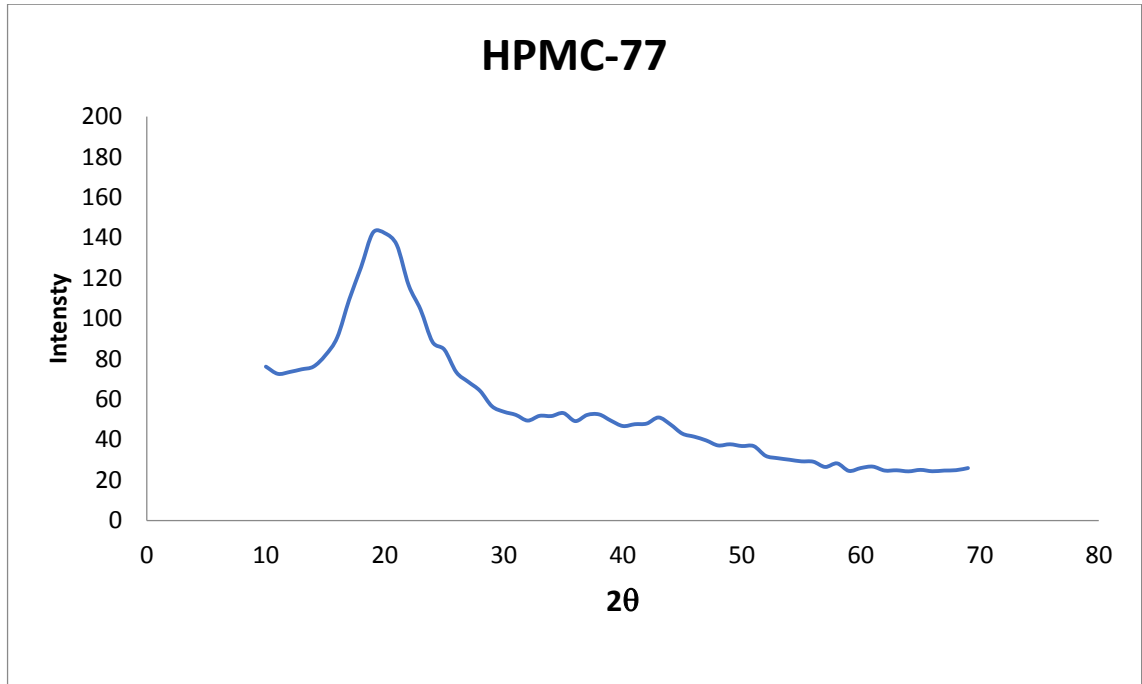
Şekil 51. HPMC-77'nin ^1H -NMR spektrumu



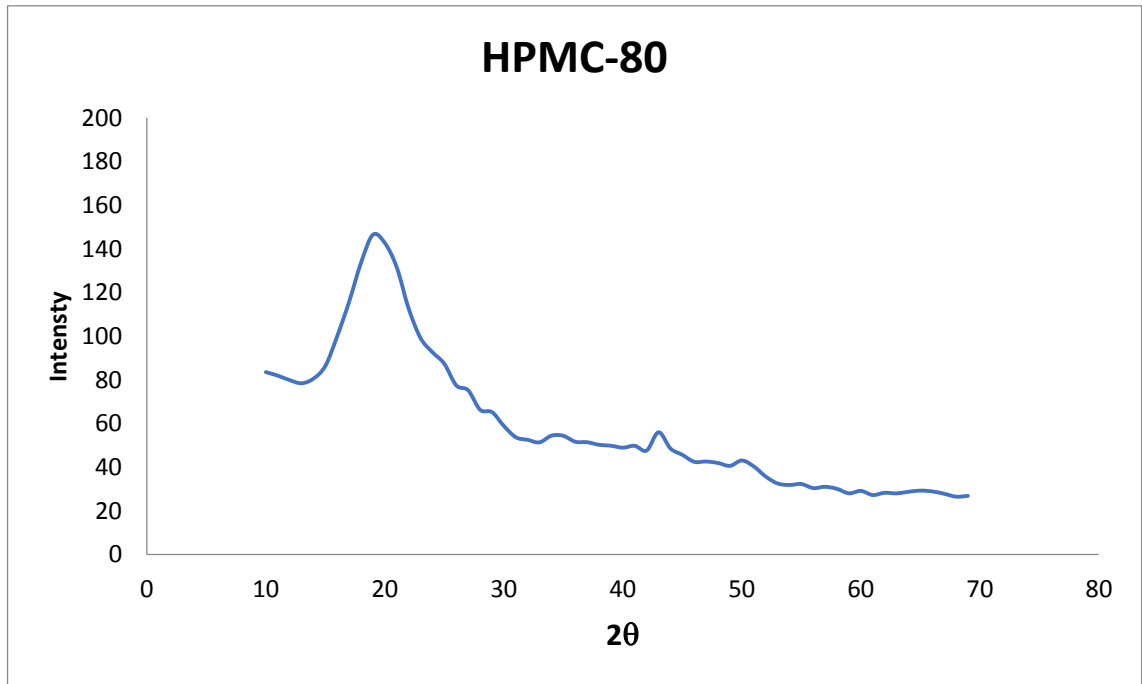
Şekil 52. HPMC-82'nin ¹H-NMR spektrumu

EK - D

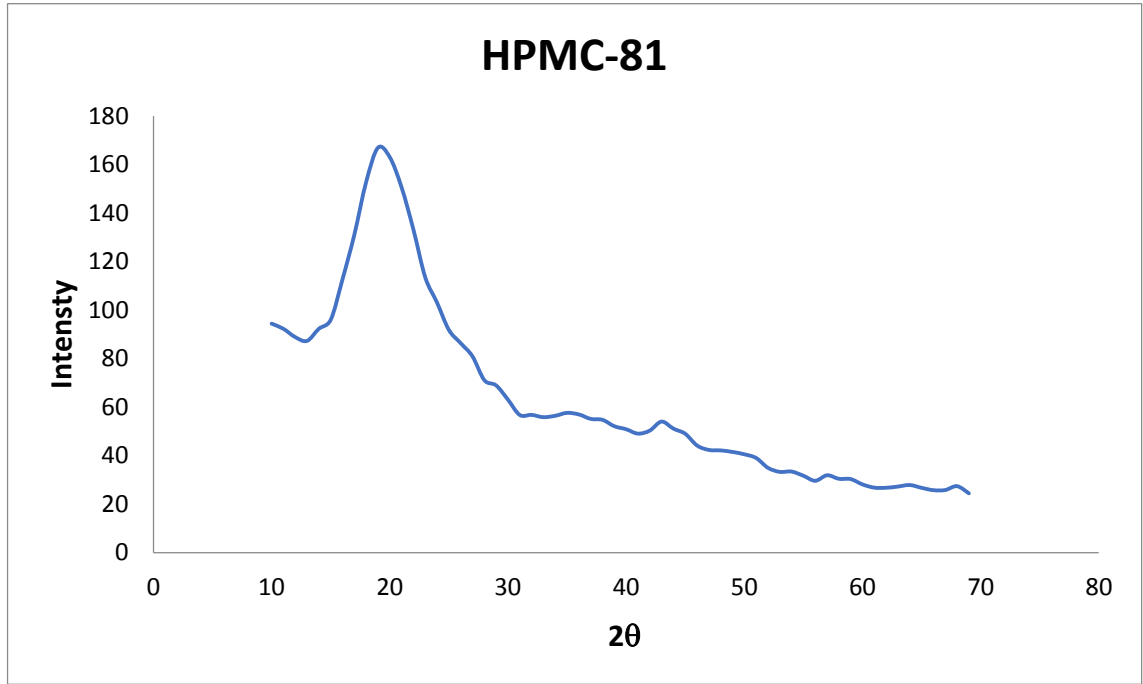
Selüloz ve hidroksipropilmetil selüloza (HPMC) ait XRD kırınım desenleri



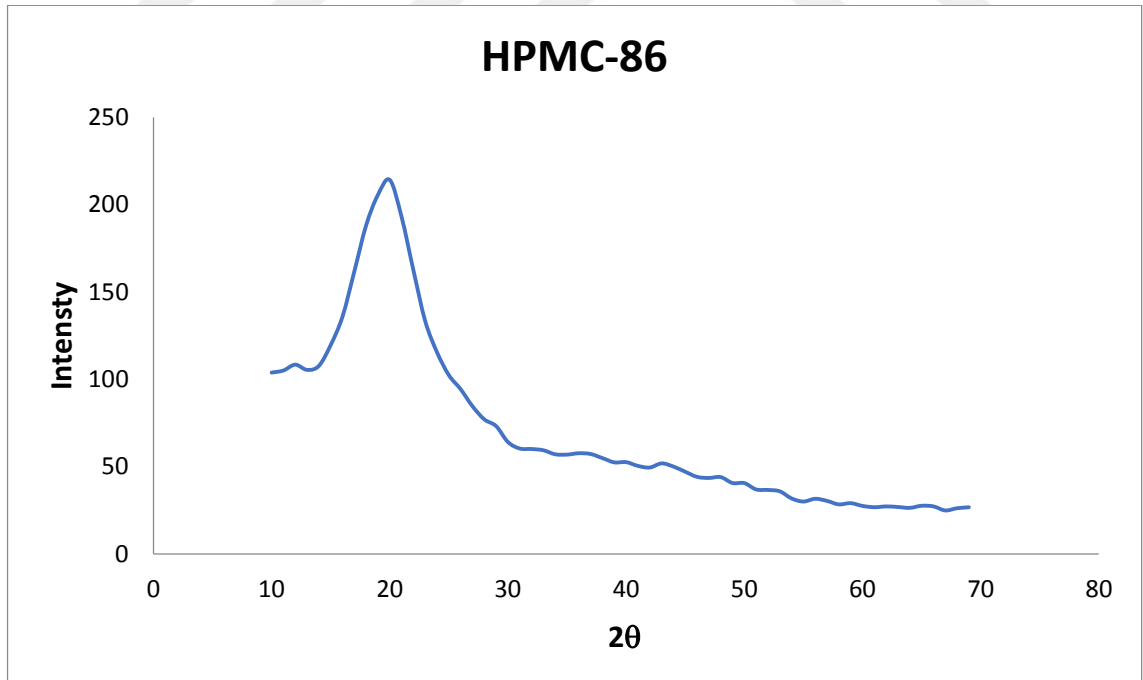
Şekil 53. HPMC-77'nin XRD kırınım deseni



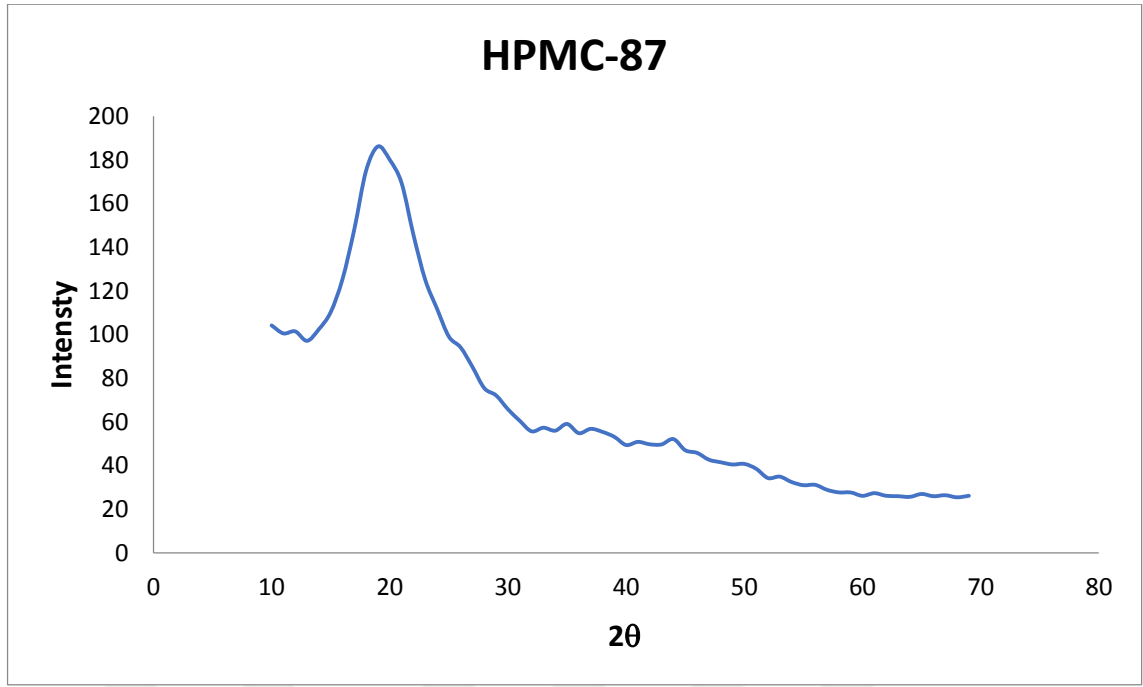
Şekil 54. HPMC-80'nin XRD kırınım deseni



Şekil 55. HPMC-81'in XRD kırınım deseni



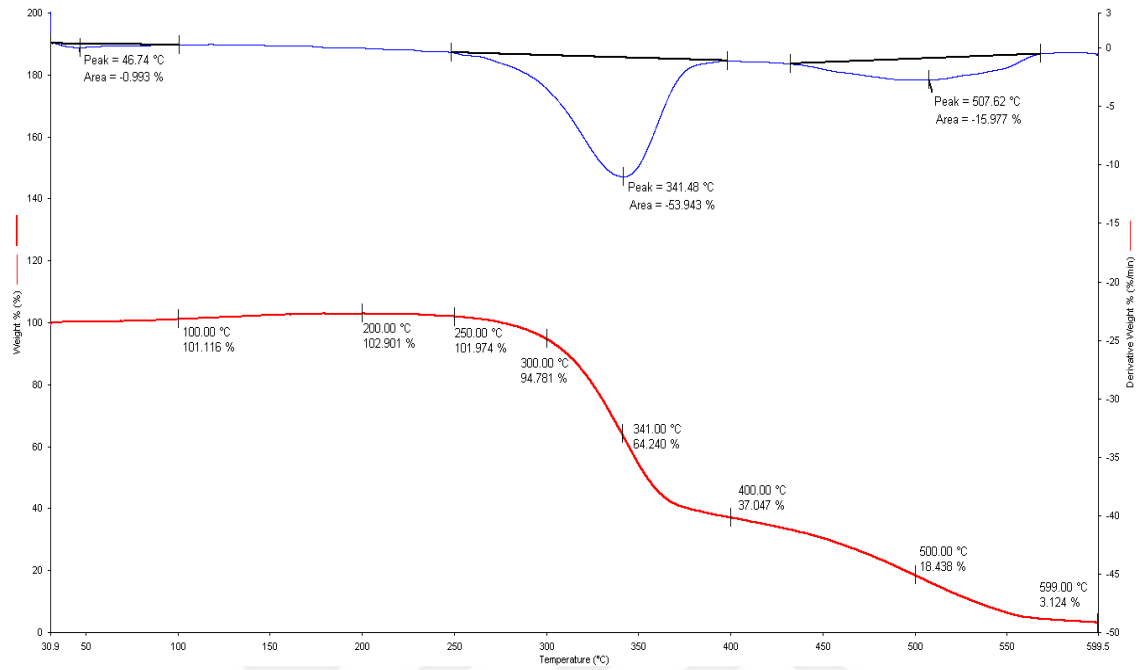
Şekil 56. HPMC-86'nın XRD kırınım deseni



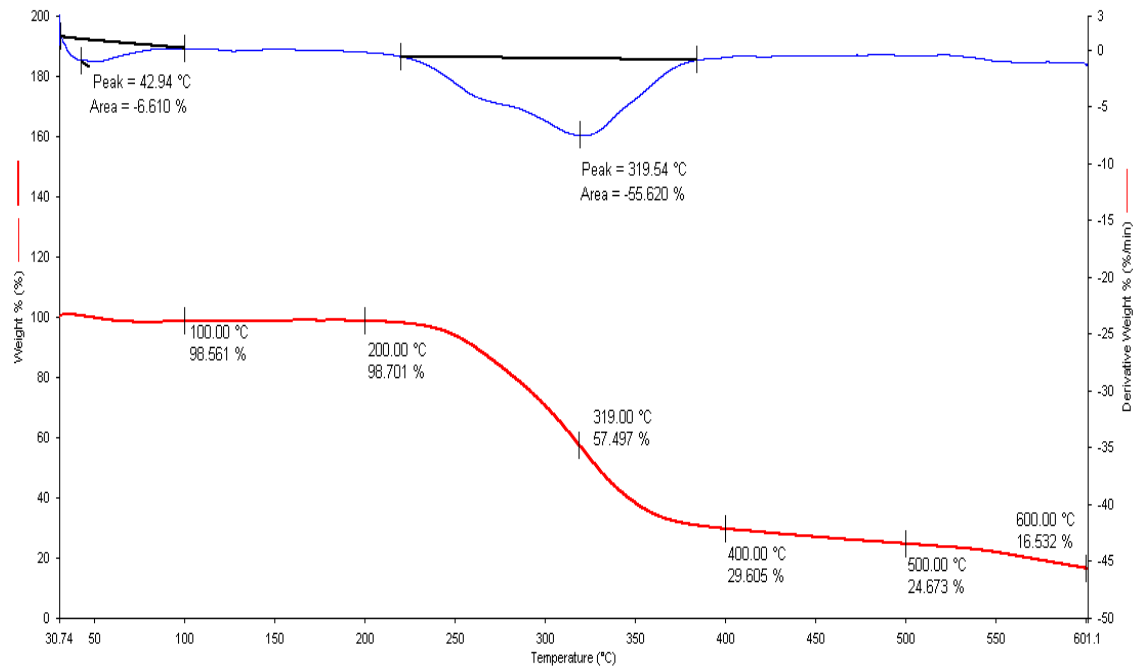
Şekil 57. HPMC-87'nin XRD kırınım deseni

EK - E

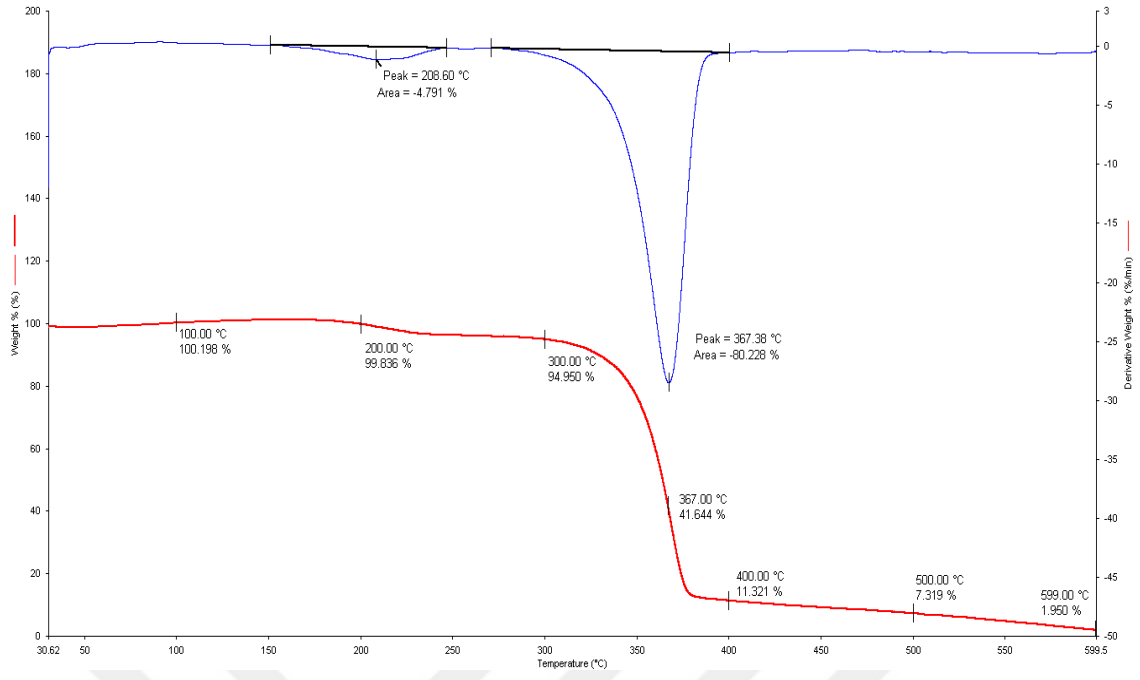
Selüloz ve hidroksipropilmetil selüloza (HPMC) ait DTA/TG diagramları



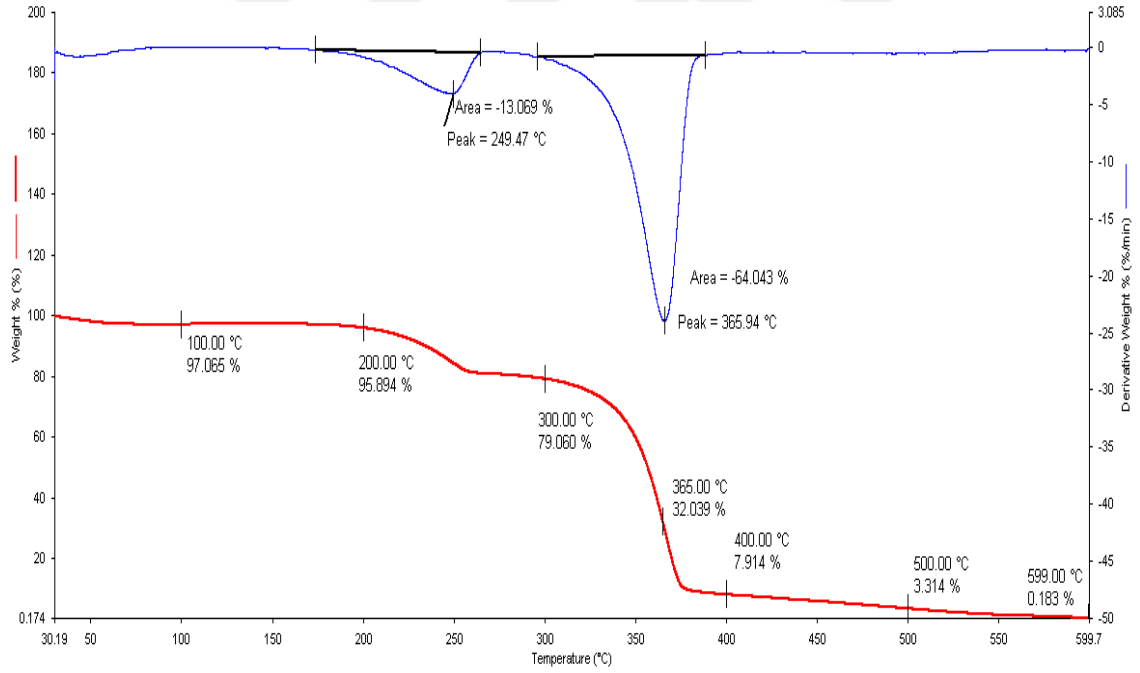
Şekil 58. Selülozun DTA/TG diyagramı



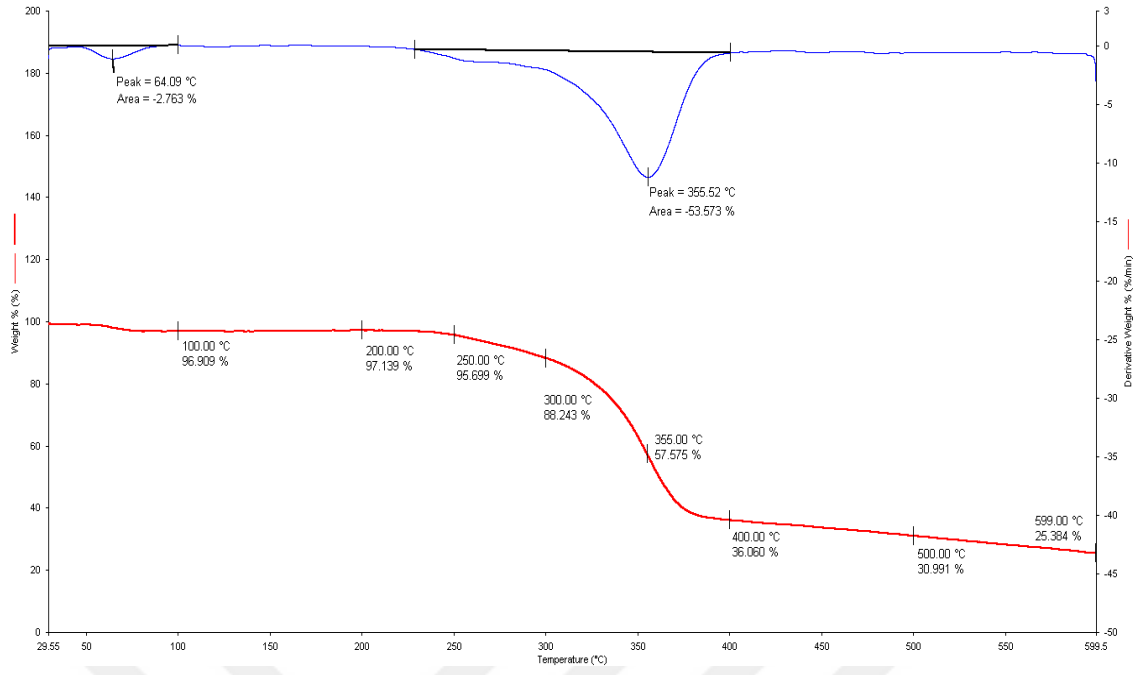
Şekil 59. HPMC-69'un DTA/TGA diyagramı



Şekil 60. HPMC-84'ün DTA/TGA diyagramı



Şekil 61. HPMC-85'in DTA/TGA diyagramı



Şekil 62. HPMC-Ticari'nin DTA/TGA diyagramı