

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ŞEKER PANCARI ATIĞINDAN GERİ KAZANILAN SELÜLOZUN
BİYOKOMPOZİT OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emine EVKAYA

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

MAYIS 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ŞEKER PANCARI ATIĞINDAN GERİ KAZANILAN SELÜLOZUN
BİYOKOMPOZİT OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Emine EVKAYA
(509101094)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Oya ATICI

MAYIS 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509101094 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Emine EVKAYA**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ŞEKER PANCARI ATIĞINDAN GERİ KAZANILAN SELÜLOZUN BİYOKOMPOZİT OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ahmet AKAR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. F.Seniha GÜNER
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **5 Mayıs 2014**
Savunma Tarihi : **30 Mayıs 2014**

Aileme,

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca benden bilgi birikimini esirgemeyen ve sonsuz desteğini her zaman hissettiren çok değerli danışmanım Prof. Dr. Oya ATICI'ya;

Teorik, teknik ve laboratuvar çalışmalarımda her daim yardımına koşan Araş. Gör. Dr. Cüneyt H. ÜNLÜ'ye;

Laboratuvarda birlikte çalışmaktan çok zevk aldığım çalışma arkadaşlarım; Erdem TEZCAN, Gökçe YAKUPOĞLU, Gökçe MİHLAÇ, İlkin AYDIN, Ayşegül AYDIN ve Nermin Simge ÖZTEKİN'e;

Her zaman yanımda olan dostum Tuğba YILDIZ'a;

Bugünlere gelmemde çok büyük desteği olan ve bana güç veren canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs 2014

Emine EVKAYA
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Şeker Pancarı.....	3
2.1.1 Şeker pancarından şeker üretimi ve şeker pancarı küspesi	3
2.2 Hücre Duvarının Temel Bileşenleri	5
2.3 Seryum Başlatıcılı Redoks Polimerizasyonu	10
2.4 Vinil Asetat Ve Özellikleri.....	13
2.5 Polimer Kompozitler	14
3. DENEYSEL KISIM.....	19
3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	19
3.2 Kullanılan Alet Ve Ölçüm Cihazları	20
3.3 Küspeden Selüloz Elde Edilmesi	21
3.3.1 Küspeden yağ ve vaksların ayrılması.....	21
3.3.2 Devaks küspeden alkali ortamda selüloz eldesi ve lifli kısımların ayrılması	22
3.4 Selüloz-graft-Polivinilasetat Eldesi.....	22
3.5 Selüloz-graft-Polivinilasetat Polimerinin Montmorillonit İle Kompozit Eldesi .	23
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	25
4.1 Küspeden Selüloz Eldesi	25
4.2 Selüloz-graft-Polivinilasetat Eldesi.....	29
4.3 Montmorillonitin Selüloz-graft-Polivinilasetat İle Kompozit Eldesi Ve Karakterizasyonu	39
4.4 Selüloz-graft-Polivinilasetat Kopolimeri İle Nanokompozitlerinin Termal Ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi	44
4.4.1 Termal özelliklerinin incelenmesi.....	44
4.4.2 Morfolojik özelliklerinin incelenmesi.....	46
5. SONUÇLAR	49
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ.....	55

KISALTMALAR

^{13}C-NMR	: Karbon 13 Nükleer Manyetik Rezonans
^1H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
CCl_4	: Karbontetraklorür
Ce(IV)	: Seryumamonyumnitrat çözeltisi
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EtOAc	: Etil asetat
EtOH	: Etanol
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
H_2O_2	: Hidrojen peroksit
HCl	: Hidroklorik asit
IPA	: İzopropil alkol
MMT	: Montmorillonit
NaMMT	: Sodyum montmorillonit
NaOH	: Sodyum hidroksit
PVAc	: Polivinilasetat
S	: Selüloz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SVAc	: Selüloz- <i>graft</i> -polivinilasetat kopolimeri
TGA	: Termogravimetrik Analiz
VAc	: Vinil asetat
XRD	: X-Işını Difraksiyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Bazı bitki liflerinde saptanmış selüloz, hemiselüloz ve lignin yüzdeleri	6
Çizelge 2.2: Vinil asetat monomerinin özellikleri	13
Çizelge 3.1: Ce(IV) stok çözeltileri için alınan seryum tuzu ve asit miktarları	19
Çizelge 4.1: 35 mesh büyüklüğünde küspeye uygulanan oksidasyon koşulları	27
Çizelge 4.2: $46\pm 1^{\circ}\text{C}$ 'de şeker pancarı selülozuna uygulanan polimerleştirme reaksiyon koşulları	32
Çizelge 4.3: Kopolimer örneklerine ait esterleşme oranları	35
Çizelge 4.4: Çözünürlük denemeleri	36
Çizelge 4.5: Selüloz- <i>graft</i> -polivinilasetat/NaMMT kompozit sentezi	40
Çizelge 4.6: Selüloz, kopolimer ve nanokompozitlere ait DSC ve TGA verileri.....	44

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Şeker üretimi.	4
Şekil 2.2: Hemiselüloz yapısı.	6
Şekil 2.3: Lignin yapısı.	7
Şekil 2.4: Selüloz yapısı.	8
Şekil 2.5: Selüloz zincirlerindeki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları. ..	8
Şekil 2.6: Polimer-kil nanokompozit yapıları.	16
Şekil 2.7: Smektit kili 2:1 tipi kristal yapısı (NaMMT).	17
Şekil 3.1: Sokslet düzeneği.	21
Şekil 3.2: Küspeden alkali ortamda selüloz çekilmesi.	22
Şekil 3.3: Polimerleştirme deney düzeneği.	23
Şekil 4.1: Küspeden selülozun çekilmesi.	26
Şekil 4.2: S7 ve S10 selülozlarına ait FTIR spektrumu.	28
Şekil 4.3: Toplu selüloz şarjına ait katı hal ¹³ C-NMR spektrumu.	29
Şekil 4.4: İndirgen madde miktarı-verim ilişkisi.	33
Şekil 4.5: Selüloz, SVAc17 kopolimeri, PVAc'ye ait FTIR spektrumları.	34
Şekil 4.6: SVAc12 ve SVAc19 kopolimerlerine ait FTIR spektrumu.	35
Şekil 4.7: SVAc17 kopolimerine ait çözünen kısımların ¹ H-NMR spektrumu.	37
Şekil 4.8: SVAc15 kopolimerine ait katı hal ¹³ C-NMR spektrumu.	38
Şekil 4.9: SVAc19 kopolimerine ait katı hal ¹³ C-NMR spektrumu.	39
Şekil 4.10: NaMMT'ye ait FTIR spektrumu.	40
Şekil 4.11: SVAc15 ve kompozitlere ait FTIR spektrumları.	41
Şekil 4.12: PK-1 kompozitine ait katı hal ¹³ C-NMR spektrumu.	41
Şekil 4.13: PK-3 kompozitine ait katı hal ¹³ C-NMR spektrumu.	42
Şekil 4.14: PK-5 kompozitine ait katı hal ¹³ C-NMR spektrumu.	42
Şekil 4.15: SVAc15 ve kompozitlere ait XRD spektrumu.	43
Şekil 4.16: PK-1 kompozitine ait DSC grafiği (a), türevi alınmış DSC grafiği (b). .	45
Şekil 4.17: SVAc 15 ve kompozitlere ait %TG termogramı.	46
Şekil 4.18: Selüloz (a); SVAc12 (b); SVAc15 (c); SVAc17 (d); SVAc18 (e); SVAc19 (f) SEM mikrografları.	47
Şekil 4.19: SVAc15 (a); PK-1 (b); PK-3 (c); PK-5 (d) SEM mikrografları.	48

ŞEKER PANCARI ATIĞINDAN GERİ KAZANILAN SELÜLOZUN BİYOKOMPOZİT OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

ÖZET

Şeker endüstrisinde şeker üretimi sonucunda atık olarak açığa çıkan küspe, içerisinde selüloz, hemiselüloz, lignin gibi önemli lifli maddeler bulundurmaktadır. Selüloz; doğal, lineer homopolisakkarit olup D-glukoz birimlerinin β -1,4 bağlanmasıyla oluşur. Hemiselüloz ve ligninle birlikte bitkilerin hücre duvarında bulunur. Bu bileşenlerden alkali peroksit ortamda izole edilebilir. Selüloz; hidrofilik, kimyasallara karşı kararlı, biyobozunur olması gibi özellikleri sayesinde; kağıt, gıda, ilaç, boya gibi endüstride birçok alanda kullanılmaktadır.

Polimerik malzemeler son yıllarda cam ve metal gibi malzemelerin yerini almaya başlamıştır. Fakat, çoğunlukla petrol temelli monomerlerden üretilen polimerlerin doğada uzun yıllar parçalanmadan kalması, doğayı ve insan sağlığını olumsuz etkilemektedir. Petrol temelli üretilen monomerlerin doğal fiberlerle yapılarının birleştirilmesi, bu soruna çözüm sunabilmektedir. Redoks polimerizasyonu ile birçok monomer gibi vinil monomerlerin de doğal fiberler üzerine graft polimerizasyonu gerçekleştirilebilmektedir.

Farklı tipte iki yada daha fazla bileşenin bir araya getirilmesiyle elde edilen kompozit malzemelerde amaç; fiziksel, mekanik ve termal yönden daha dayanıklı yapılar oluşturmaktır. Polimer-kil nanokompozitleri bu amaçlara yönelik malzeme eldesinde önemli bir yer tutmaktadır. Kil minerali tabakalı yapıya sahiptir ve tabakalar arasında Na^+ , Ca^{2+} gibi katyonlar bulunur. Polimer moleküllerinin bu tabakalar arasına girmesiyle tabakalar arasındaki mesafeler artırılabilir. Nanoboyuttaki bu tabakalar polimer içerisinde düzgün olarak dağıtıldığında ise kompozit özelliklerinde gelişme sağlanır.

Çalışmamızda; şeker pancarı küspesinden geri kazanılan selülozun Ce(IV) başlatıcılı redoks polimerizasyonu ile vinil asetatla graft kopolimeri elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen bu graft kopolimerin sodyum montmorillonit (NaMMT) tipi kil ile nanokompozit eldesi gerçekleştirilerek özelliklerinde gelişme sağlanması amaçlanmıştır. Kopolimerler ve nanokompozitlerin; spektral, termal ve morfolojik analiz metotlarıyla yapısının aydınlatılmasına çalışılmıştır.

Selüloz geri kazanımı için küspe önce sokslet ekstraktöründe toluen:etanol (3:1) karışımıyla reflux edildi (devaks işlemi). Sonra oksidasyon için hidrojen peroksit (H_2O_2) oranı 0,25mol/L, sodyum hidroksit (NaOH) miktarı 0,75 mol/L civarında olacak şekilde reaksiyonlar gerçekleştirildi. Küspe miktarı, süre, sıcaklık gibi parametrelerin değiştirilmesiyle ideal oksidasyon şartları belirlendi. Reaksiyonlarda sıcaklık artışı selüloz kazanımını yükseltirken, reaksiyon süresinin uzaması olumsuz etkiledi. Küspe başına düşen baz ve peroksit miktarının azalmasına bağlı olarak verimlerde az oranda düşme gözlemlendi. Oksidasyon denemeleri sonucunda; 60°C ve 2

saatte yapılan, NaOH/küspe oranının 0,15 (mol/g) ve H₂O₂/küspe oranının 0,05 (mol/g) olduğu şartlarda küspeden %33 civarında kararlı bir kazanım elde edildi.

Polimerleştirme reaksiyonları, alkali peroksit oksidasyonu ile küspeden çektiğimiz selülozlar birleştirilerek bu toplu selüloz (S) üzerinden gerçekleştirildi. Reaksiyonlarda; indirgen madde (selüloz), Ce(IV) ve monomer miktarları ile çözeltinin asitliği, reaksiyon ortamının sıcaklığı, reaksiyon süresi gibi parametreler değiştirilerek optimum reaksiyon koşulları belirlendi. Optimizasyon sonucunda; toplam asit derişiminin 0,02 mol/L, indirgen madde miktarının 7,8 g/L, Ce(IV) miktarının 0,039 mol/L, reaksiyon sıcaklığının 46°C ve reaksiyon süresinin 1 saat olduğu koşullar en ideal koşul olarak bulundu.

Selüloz-*graft*-polivinilasetat kopolimerlerinin FTIR spektrumlarında; polivinilasetat homopolimerine ait 1736 cm⁻¹'de görülen karakteristik karbonil grubu (C=O) bandı ve selüloza ait 3448 cm⁻¹'deki hidroksi bandı gözlemlendi. Selüloza ait 899 cm⁻¹'de görülen β-glikozidik bağlarına ait band örtülerek görüntülenememiştir. Bu durum selüloz ana zincirindeki aktif gruplar ile vinil asetat monomerinin kovalent bağlarla birbirine bağlandığı ve *graft* kopolimerizasyonun gerçekleştiğine işaret eder. ¹H-NMR ve katı hal ¹³C-NMR ölçümleri ve diğer analizler de bunu desteklemiştir.

Kompozit eldesi reaksiyonları; yüksek selüloz içeriğine sahip ve yüksek verim elde edilen kopolimerleştirme reaksiyonunun şartları kullanılarak gerçekleştirildi. Kil ile selülozun etkileşmesi için su ile birlikte 1 saat süreyle karıştırıldıktan sonra monomer ve başlatıcı eklenip 1 saat reaksiyon sürdürülerek ağırlıkça %1, %3 ve %5'lik kompozitler sentezlendi. FTIR spektrumlarında NaMMT kiline ait karakteristik bandların açıkça görülmesi ve bazı bandlarında gözlenen değişiklikler; kilin selüloz-*graft*-polivinilasetat kopolimerlerine dağılımının gerçekleştiğini düşündürmüştür. Katı hal ¹³C-NMR analizlerinden kompozitlerin benzeri bir verimle elde edildiği ve yapılarının ana hatlarla aynı olduğu görüldü.

XRD analizlerine göre; elde edilen kompozitlerin nanoboyutlarda olduğu saptandı. Kompozit difraktogramlarında NaMMT'ye ait pikin literatüre göre daha düşük θ değerinde görülmesi kil ile kopolimerin birbiriyle tamamen etkileştiğinin ve yapraklanmış (exfoliated) tipte nanokompozit elde edildiğinin göstergesidir.

DSC analizlerinde; kopolimer ve nanokompozit örneklerinde camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri görünmemiştir. Bunun yerine her örnekte farklı kristallenme noktaları (T_c) saptanmıştır. Buradan kopolimer ve nanokompozitlerin farklı oranlarda kristallenmeye sahip olduğu anlaşılmıştır.

TGA sonuçlarında; kopolimer ve nanokompozitler iki bozunma sıcaklığı göstermiştir. Kopolimerlerin maksimum bozunma sıcaklıklarında saf polivinilasetata göre artışlar olmuştur. Eklenen NaMMT miktarının artmasıyla birlikte nanokompozitlerin termal dayanımlarında farklılıklar gözlemlenmiştir.

Kopolimer örneklerinin SEM görüntülerindeki farklılıkların örneklerdeki farklı selüloz oranlarından kaynaklandığı düşünülmüştür. Ayrıca kopolimer ve nanokompozitlerin görüntüleri incelendiğinde kil tabakaları açıkça görülmektedir.

Kısacası, bu tez çalışması sırasında, öncelikle selüloz ile vinil asetatın *graft* kopolimerlerini sentezledikten sonra bu kopolimerlerin NaMMT kili ile nanokompozitleri elde edildi. Tüm reaksiyonların her bir aşaması için optimal parametreler belirlenip; oluşan ürünlerin (kopolimerler ve kompozitler) termal, spektral ve morfolojik analizleri gerçekleştirilerek yapıları incelenmiştir.

EVALUATION OF CELLULOSE RECOVERED FROM SUGAR BEET BAGASSE AS BIOCOMPOSITE

SUMMARY

Throughout the world, the need of sugar is supplied with some plants such as maple tree and chicory and mostly from sugar beet and sugar cane. However, the sugar production is provided mostly from sugar beet in our country. Sugar beet bagasse is released as a waste during the production of sugar in the sugar industry and it contains important fibrous materials such as cellulose, hemicellulose and lignin. Cellulose is natural, linear homopolysaccharide composed of β -1,4 linked D-glucose units and it is located in plant cell walls with hemicellulose and lignin. Cellulose can be isolated by hydrogen peroxide in alkaline solutions from hemicellulose and lignin. Because of its extending properties, mainly strong hydrophilicity, resistance to chemicals, biodegradability, cellulose is used in several industries such as paper industry, food industry, pharmaceutical, paint and many more.

In recent years polymeric materials began to take the place of other materials such as glass and metal. However, these polymeric materials are usually produced from petroleum-based monomers that are not biodegradable and have negative effects on nature and human health. This problem can be solved by combining (grafting) natural fibers such as cellulose with petroleum based polymers. As like other monomers, vinyl monomers can be grafted on natural fibers by redox polymerization method.

Composites are used in many areas of industry such as construction, paint, food, packaging, electronics, automotive. Composite materials are made of two or more different materials and the purpose of constructing composite materials is to increase physical, mechanical and thermal properties. For this aim, lots of researches have been conducted with several materials and polymer-clay composites are one of the most interesting composites. Clay has a layered structure and alkaline cations such as Na^+ , Ca^{2+} are present between these layers. When the polymer molecules enter between the layers, the distance between the clay layers can be increased and mechanical, thermal and morphological properties of the resulting composite can be enhanced when these nanoscale layers uniformly distributed within a polymer matrix.

As known, agricultural wastes containing lignocellulosic are used to manufacture biocomposite materials. Natural fibers like cellulose are produced from the agricultural wastes and biocomposites of these natural fibers with polymers are used to produce nature-friendly materials that have improved mechanical and thermal properties. Then, such nature-friendly materials are used in many fields of industry.

In our study, redox polymerization with Ce(IV) redox initiator was used to graft vinyl acetate monomer on cellulose recovered from sugarcane bagasse. Then, the resulting graft polymer was nanocomposited with sodium montmorillonite

(NaMMT) clay to increase its properties. Spectral, thermal and morphological analyses were conducted to understand the cellulose-*graft*-polyvinylacetate copolymers and nanocomposites.

To recover cellulose from sugar beet bagasse, firstly, sugar beet bagasse was dewaxed with soxhlet extraction with toluen:etanol (3:1). Then, alkaline peroxide extraction method was used with 0.25M hydrogen peroxide and 0.75M sodium hydroxide. Ideal extraction parameters were optimized by trying several sugar beet bagasse amount, reaction time and reaction temperature. We found that increasement of reaction temperature increased the cellulose recovery but higher reaction time decreased the cellulose recovery. Lower hydrogen peroxide sugar beet bagasse amount resulted in small decreasement in the cellulose recovery. Finally, we found the optimal parameters: 60°C temperature, 2 hours of reaction time, NaOH/sugar beet bagasse content as 0.15 (mole/g) and H₂O₂/sugar beet bagasse as 0.05 (mole/g) with the recovery yield of 33%.

Polymerization reactions were carried out through this bulk cellulose by combining cellulose which was obtained from pulp with alkaline peroxide oxidation. In the reactions; optimal conditions were determined by changing parameters such as the acidity of the solution, temperature of the reaction medium with reducing agent (cellulose), Ce(IV) and the amount of monomer. As a result of optimization; optimal parameters were found: total acid concentration as 0.02 M, reducing agent amount as 7.8 g/L, Ce(IV) concentration as 0.039 M, the reaction temperature as 46°C and reaction time as 1 hour.

When we investigated the FTIR spectra of synthesized cellulose-*graft*-polyvinyl acetate copolymers, they have a characteristic carbonyl group peak of polyvinylacetate homopolymer at 1736 cm⁻¹ and a characteristic hydroxyl group peak of cellulose at 3448 cm⁻¹. However, β-glycosidic group bands of cellulose at around 899 cm⁻¹ did not observed. This situation shows that graft polymer was synthesized by covalent reactions of active groups of main cellulose chain with vinyl acetate monomers. ¹H-NMR and solid state ¹³C-NMR spectra and other analyses supported this situation too.

Composite synthesis reactions were conducted at the same conditions of the optimal graft polymerization parameters which resulted in high cellulose content and high yield. Firstly, clay and cellulose were activated by mixing them in water for 1 hour. Then, monomer and initiator were added and the reaction was conducted for 1 hour. %1, %3 and %5 composites (% is clay weight) were obtained. We suggest that NaMMT clay was distributed into the cellulose-*graft*-polyvinylacetate copolymer well because of the characteristic peaks of NaMMT clay and shifts of some peaks at FTIR spectrum of the composite. Also, solid satate ¹³C-NMR spectral analyses confirmed the synthesis of the composites and the core structures of the composites were the same.

XRD analyses confirmed that the synthesized composites were nanostructures. When we investigated the composite diffractograms, the peak belonging to NaMMT was at lower θ value than that of NaMMt alone in the literature. This situation proved that NaMMT clay and the graft polymer were interacted completely each other and the resulted in exfoliated type nanocomposite.

DSC analyses of graft polymers and the composites did not show glass transition temperature (T_g). Instead, there were crystallization temperature (T_c) values specific

to each sample. This situation shows that graft polymer and nanocomposites have different degree of crystallization.

TGA analyses showed that graft polymer and nanocomposites have 2 degradation temperature. Degradation temperature of the graft polymers were higher than that of polyvinyl acetate homopolymer. Increase of NaMMT amount changed the thermal resistance of the composites.

When we investigated SEM images, graft polymers had different SEM images because of different cellulose ratios. Also, clay layer was clearly distinguishable when we compare the SEM images of graft polymers and nanocomposites.

In short, during this thesis work, we firstly synthesized graft copolymers of vinyl acetate with cellulose and then transform the resulting graft copolymers to nanocomposite with NaMMT. We find the optimal reaction conditions of each step and confirmed the structures with thermal, morphological and spectral analyses. As a result, cellulose in the sugar beet bagasse, an industrial waste, was recovered and its evaluability in any field of industry as biocomposite was investigated.

In conclusion, obtained results of this thesis showed that the cellulose in sugar beet bagasse is evaluable. Also the industrial applicability of this thesis work needs more comprehensive researches.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günlük yaşamda kullandığımız petrol temelli polimerik malzemelerin atıklarının doğada parçalanmadan uzun yıllar kalması doğayı ve insan sağlığını olumsuz etkilemektedir. Bu soruna alternatif çözüm üretmek amacıyla doğada varolan doğal polimerler değerlendirilerek yeni malzemeler oluşturulmaya çalışılmaktadır. 1838’de ilk kez Payen tarafından keşfedildikten bu yana selülozun fiziksel ve kimyasal yapısı üzerinde yapılan çalışmalar yoğun şekilde sürmektedir. Özellikle son yıllarda selüloz ile ilgili bilimsel yayınların ortalamasındaki artış dikkat çekmektedir. Selüloz mikrofibrilleri ile ilgili ortalama yayın sayısı 1999 yılında 200 civarında iken 2011 yılında bu sayı 1200’lere ulaşmıştır (Lavoine ve diğ, 2012).

Dünyada en çok bulunan yenilenebilir biyopolimer olan selüloz, bitkilerin temel yapıtaşıdır. Kağıt sanayinin temel hammaddesi olan bu bileşenin çeşitli türevleri, gıda sektöründen yapı sektörüne kadar birçok alanda değerlendirilmektedir. Örneğin, Thakur ve diğ. (2013); Himalaya Bölgesi’ndeki çam ağaçlarının atık mataryeli olan iğne yapraklarından elde ettikleri selülozun graft polimerini elde etmişler ve bu polimerin paketlenme ve biyoplastik endüstrisinde kullanılabileceği sonucuna varmışlardır.

Vinil ester grubunun bir üyesi olan vinil asetat ($\text{CH}_2=\text{CHOCCH}_3$) renksiz, keskin kokuya sahip, kolayca alevlenebilen bir bileşiktir. 1912 yılında Fritz Klatte tarafından keşfedilen bu monomer yüksek adhezyon ve gerilim özelliği nedeniyle suya oldukça duyarlıdır. Kütle, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu ile polimerleştirilir. Yapıştırıcı ve boyalarda bağlayıcı olarak kullanılan vinilasetat polimerlerinin çeşitli kopolimerleri sentezlenerek yapı, tekstil, paketlenme gibi alanlarda da kullanılmaktadır (Kantouch ve diğ, 1972; Voitovich, 2008).

Güncel başka bir çalışma alanı ise nanokompozitlerdir. Kompozit malzemeler birbirinden farklı özelliklere sahip iki bileşenin (matris ve takviye) bir araya gelmesiyle oluşurlar ve oluşan malzeme her iki bileşenden farklı özelliklere sahiptir. Takviye malzemesi olarak nanoboyutlara sahip kil minerallerinin bir polimer

matrisle birlikte kullanılmasıyla elde edilen nanokompozit yapılarında fiziksel, termal ve mekanik yönden gelişmeler sağlanabilmektedir. Bu bağlamda bakıldığında günümüzde nanokompozitlerle ilgili çalışmalar oldukça dikkat çekmektedir. Petersson ve Oksman (2006) elde ettikleri nanokompozitin polimere göre oksijen geçirgenliğinde azalma sağladığını dolayısıyla paketlemede kullanılabileceğini; Liu ve diğ. (2013) ise nanokompozitin yüksek transparan özellik gösterdiğini dolayısıyla optik alanında kullanılabilirliğini saptamışlardır ve literatürde buna benzer birçok çalışma mevcuttur.

Doğal elyaf takviyeli kompozit malzemeler ekonomik, çevreyle uyumlu, iyi işlenebilme gibi özellikleriyle cam, mika gibi geleneksel dolgu malzemelerine alternatif olmakta ve sanayinin birçok alanında biyokompozit olarak değerlendirilmektedir (Pandey ve diğ, 2010). Bilindiği gibi ülkemizde şeker üretimi şeker pancarından sağlanmaktadır. 7-8 kg şeker pancarından yaklaşık 1 kg kristal şeker elde edildiği gözönüne alınırsa şeker endüstrisinden tonlarca küspe atık olarak açığa çıkmaktadır. Küспенin çok az kısmı hayvanların beslenmesinde kullanılırken, büyük bir kısmı yakılarak ya da gömülerek yok edilmeye çalışılmaktadır. Yok edilmeye çalışılan bu küspe yapısında selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi önemli bileşenleri barındırmakla birlikte, %40-55 arasında selüloz içeriğine sahiptir. Bu bilgiler ışığında bakıldığında, küspedeki selülozun değerlendirilebileceği düşünülebilir. Bu tez çalışmasında; şeker pancarı bitkisinin atığı olan küspeden geri kazanılan selülozun, redoks polimerizasyonu ile seryum başlatıcısı kullanılarak vinil asetatla graft kopolimerlerinin sentezlenmesi; daha sonra bu graft kopolimerlerin montmorillonit tipi kil kullanılarak nanokompozitlerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen kopolimer ve nanokompozitlerin spektral, termal ve morfolojik analizleri de yapılarak yapılarının aydınlatılması hedeflenmiştir. Kısacası bu çalışmada; endüstriyel bir atık olan şeker pancarı küspesindeki selüloz geri kazanılarak bunun yine endüstrinin herhangi bir alanında biyokompozit olarak değerlendirilebilirliği araştırılmıştır.

2. TEORİK KISIM

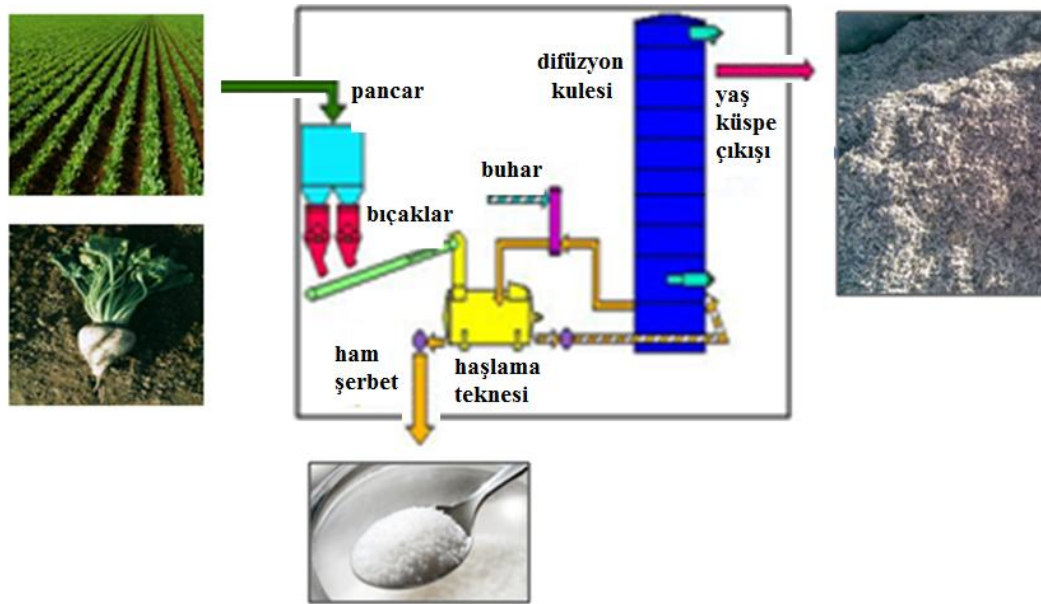
2.1 Şeker Pancarı

Çıkış yeri Ortadoğu (Fırat ve Dicle nehirleri civarı) olarak kabul edilen şekerpancarı; *Chenopodiaceae* familyasının, *Beta vulgaris* türünden olup, etli kökünden şeker elde edilen, 2 yıllık bir bitkidir. Toprak altında kök ve gövde, toprak üstünde ise çiçek, tohum, sap ve yapraklardan oluşmaktadır. İlk yıl yapraklar ve şeker elde edilen kök gövdesini yani şeker pancarını oluştururken, ikinci yılda ise çiçek ve tohum oluşturur. Birinci yılın sonu en fazla karbonhidrat içerdiği zamandır. Boyu yetiştiği yere, iklime ve türüne göre 85-180 cm arasında değişmektedir. *Beta vulgaris* türleri arasında şeker üretimi için yetiştirilen şeker pancarının (*Beta vulgaris* var. *saccharifera*) yanı sıra; kırmızı pancar (*curenta*), pazı (*cicla*) ve hayvan yemi olarak kullanılan (*rapa*) adı verilen üç farklı çeşidi vardır. Şeker pancarı Ortadoğu'da ilk kullanılmaya başlandığında daha çok sebze ve hayvan yemi olarak kullanılırken, 18.yüzyılda Almanya'da Marggraf tarafından yapılan çalışmalarda, yapısında şeker kamışı ile aynı şekeri içerdiği görülmüştür (Url-1). Tropikal ve yarı tropikal bölgelerde yetiştirilen şeker kamışının ise, anavatanı Hindistan ve Arap ülkeleridir. Dünyada şeker ihtiyacı akçaağaç, hindibağ gibi bitkilerle birlikte en çok şeker pancarı ile şeker kamışından sağlanmaktadır. Ve dünyada 2011/2012 pazarlama yılında üretilen şekerin %77,6'sı şeker kamışından, %22,4'ü ise şeker pancarından üretilmiş olup şeker fiyatlarını düşük maliyetli şeker kamışı belirlemektedir (Url-2). Ülkemizde şeker kamışı tarımı yapılamamakta ve şeker üretiminin çok büyük bir kısmı şeker pancarından sağlanmaktadır. Üretim en fazla, İç Anadolu Bölgesi'nde yapılır ve bu bölge ihtiyacın yarıya yakınına karşılır. Şeker pancarının bünyesinde %15-18 oranında şeker bulunurken; şeker kamışında bu oran %12-16 aralığına düşmektedir.

2.1.1 Şeker pancarından şeker üretimi ve şeker pancarı küspesi

Şekil 2.1'de görüldüğü gibi tarlalardan toplanan şeker pancarı fabrikaya getirildikten sonra pancar yüzdürme kanallarından geçerek ot ve taş ayıklayıcı elekler üzerinden

geçirilerek yıkama teknesine iletilir. Yıkama teknesinde yıkanıp temizlendikten sonra pancar kıyım makinelerine gelir. Burada döner bıçaklar yardımıyla kıyılarak haşlama teknesine gönderilir. Sonraki aşamada difüzöre iletilerek burada pancarların su ile ters akım prensibinden yararlanarak ham şerbet elde edilir. Bu esnada yeterince şekeri alınmış olarak difüzyon cihazını terk eden pancar kıyımları küspe preslerinden geçirilip; yaş küspe olarak elde edilirken; ham şerbetin içerdiği şeker dışı maddeler bir sonraki aşama olan kireçleme işlemleriyle çöktürülür. Daha sonra karbonatlama işlemleriyle de berraklaştırılarak sulu şerbet elde edilir. Şerbetin içerdiği su buharlaştırıcılar yardımıyla alındıktan sonra koyu şerbet rafineriye gönderilir ve burada şeker pişirilip, kristalizasyon işlemlerinden de geçtikten sonra beyaz şeker elde edilir (Url-3).



Şekil 2.1: Şeker üretimi.

Sulu küspe, tuzlar ve protein bakımından oldukça fakir, nişasta varlığı bakımından ise zengin olduğu için hayvanların beslenmesinde önemli bir yer tutmaktadır. Yaş küspe şeklinde korunması zor olduğundan dolayı da genellikle kurutularak saklanan küspede; %12-14'ten fazla su bulunmamaması gerekmektedir. Aksi halde dayanıklılığı azalmaktadır. Bazı ülkelerde, küspeye kurutmadan önce bazı endüstriyel ekstreler eklenerek veya kuru küspe basınç altında amonyakla muamele edilerek protein açısından da zenginleştirilmektedir (Erdinç, 2000).

Şeker pancarı küspesi içerisinde selüloz, hemiselüloz, lignin, pektin bileşikleri, protein ve mineraller olmak üzere birçok bileşen barındırmaktadır. Dolayısıyla

küspede doğal olarak bulunan bu pektinler selülozun film oluşturma esnasında gösterdiği mekanik davranışlarını etkilemektedir. Öyle ki, pektinden arındırılmamış ve arındırılmış selüloz fibrilleriyle yapılan bir çalışmada (Dufresne, 1997); fibriller arasında bağlayıcı olarak görev alan pektinlerin, hemiselüloz ve selüloz mikrofibrilleri arasındaki hidrojen bağı ve kovalent etkileşimler sayesinde kohezyonu arttırdığı görülmüştür. Böylece numune mekanik işleme tabi tutulduğunda mikrofibrillere doğru yük transfer mekanizmasının geliştiği gözlenmiş ve pektinden arındırılmış küspenin mekanik işleme tabi tutulmasının daha kolay olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca yine bu çalışmada nemli ortamda; pektin içeriğiyle birlikte young modulünün (elastisite modülü) azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni ise, pektinlerin hidrofilik karakteri sebebiyle nemden dolayı yumuşaması ve su içeren bölgeleri öncelikli alan olarak seçmesinden kaynaklanmaktadır.

2.2 Hücre Duvarının Temel Bileşenleri

Doğada en çok bulunan, insanların ve hayvanların beslenmesinde önemli bir enerji kaynağı olan karbonhidratlar (veya sakkarit olarak da adlandırılırlar); polihidroksi aldehit ve keton türevleri olarak tanımlanabilir. Optikçe aktif olan bu bileşikler tek başına bulundukları gibi birçok organik ve inorganik moleküllerle de birleşerek kompleks yapıda da bulunabilirler.

Karbonhidratlar; farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Yapılarındaki şeker ünite sayılarına göre bir sınıflandırma yapılırsa; monosakkarit, oligosakkarit ve polisakkaritler olmak üzere 3 ana gruba ayrılırlar. Hidrolize olarak daha küçük birimlere ayrılamayan, karbohidratların temel yapıtaşı olan monosakkaritler; tek bir polihidroksi aldehit veya keton ünitesi içerirler. Doğada bulunan karbonhidratların çoğu yüksek moleküler ağırlıklı polisakkaritler halindedir. Çok sayıdaki monosakkarit biriminin dehidrasyonu sonucunda oluşan bu polisakkaritler, genellikle mantar, alg, bitki, hayvan ve mikroorganizmalarda depo polimerleri şeklinde bulunmaktadır. Polisakkaritler; tekrarlayan monosakkarit birimlerinin benzerliği, dallanma derecesi gibi özelliklerinden dolayı farklılıklar gösterirler ve bu nedenle homopolisakkarit ve heteropolisakkarit olmak üzere iki grupta incelenir. Tek tip monosakkarit birimlerinin doğrusal ya da dallanmış biçimde biraraya gelmesiyle oluşan yapılar homopolisakkarit olarak adlandırılır. Depo polimerlerinden olan

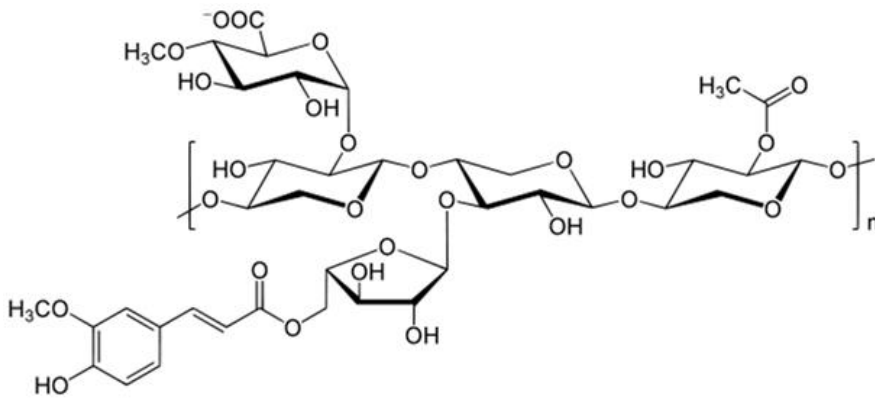
selüloz da bir yapısal homopolisakkarit olup hemiselüloz ve ligninle birlikte hücre duvarının ana bileşenidir.

Çizelge 2.1’de hücre duvarında bulunan bu ana bileşenlerin bazı bitki liflerinde bulunma yüzdeleri verilmiştir. Bitkilerin yetiştiği iklim ve çevresel faktörlere göre bu bileşenlerin oranları farklılık gösterebilmektedir.

Çizelge 2.1: Bazı bitki liflerinde saptanmış selüloz, hemiselüloz ve lignin yüzdeleri (Heinze ve Liebert, 2001; Brienzo ve diğ, 2009; Omar Faruk ve diğ, 2012; Brinchi ve diğ, 2013; Averous ve Digabel, 2006).

Kaynak Materyal	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)	Ekstrakt (%)
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

Hemiselülozu; genel olarak bitki hücre duvarlarında selüloz ve pektinle birlikte bulunan kompleks polisakkaritler olarak adlandırabiliriz. Selülozun aksine hemiselüloz; 5 C’lu pentoz şekerler (ksiloz, arabinoz gibi) ile 6 C’lu heksoz şekerler (mannoz, glukoz, galaktoz gibi) ve şeker asitlerinden oluşmuş heterojen polimerdir (Şekil 2.2).

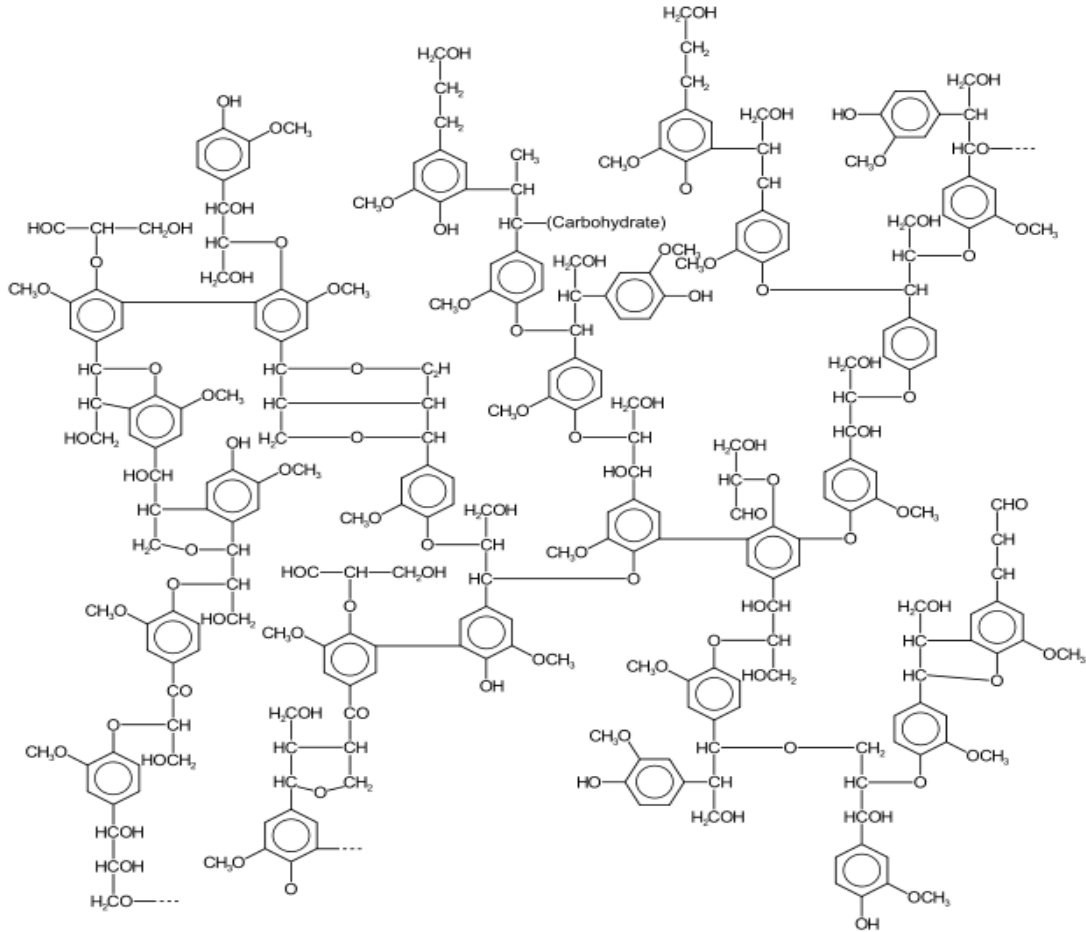


Şekil 2.2: Hemiselüloz yapısı.

Hemiselülozların polimerizasyon derecesi selüloza göre oldukça düşük (DP:50-300) olup, selüloz mikrofibrillerine destekleyici matriks görevi görürler. Ayrıca oldukça

hidrofiliktir, alkali ortamda çözünebilir ve asitlerle kolayca hidrolize olabilirler. Ksilanlar en bilinenidir.

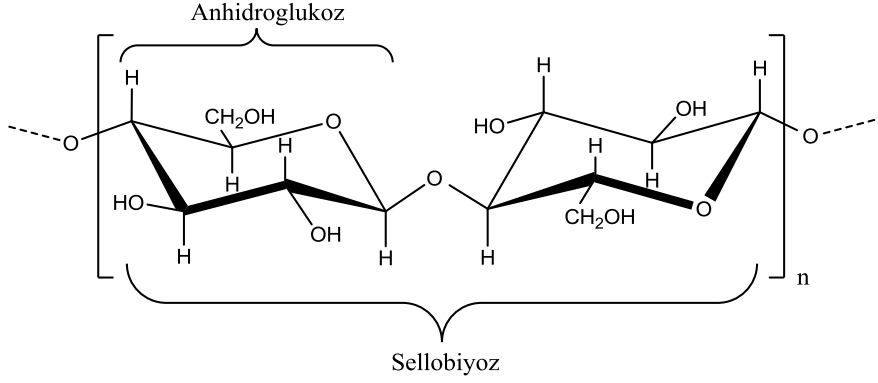
Lignin; sarı esmer renkte, amorf yapıdadır ve bu polisakkaritin bileşimi kesin bir şekilde saptanamamıştır. Yapısında yüksek molekül ağırlığına sahip aromatik ve alifatik bileşenler içerdiği bilinmektedir (Şekil 2.3). Oksidan maddelerle kolayca okside olan bu bileşen, asitlerle hidrolize olmayıp, alkalilerle sıcak muamele edildiğinde çözünebilir ve fenolle birlikte kolayca yoğunlaşabilme özelliklerine sahiptir. Hidrofobik olup, hemiselüloza eter ya da ester bağlarıyla bağlıdır ve hücre duvarında selüloz, hemiselüloz ve pektinin arasındaki boşlukları doldurur. Dolayısıyla bitkilere rijidite sağlar. Karbon fiberleri, yapışkanlar, yüzey aktif maddesi gibi değerli ürünlere çevrilebilir (John ve Thomas, 2008; Büyükdere, 2011).



Şekil 2.3: Lignin yapısı.

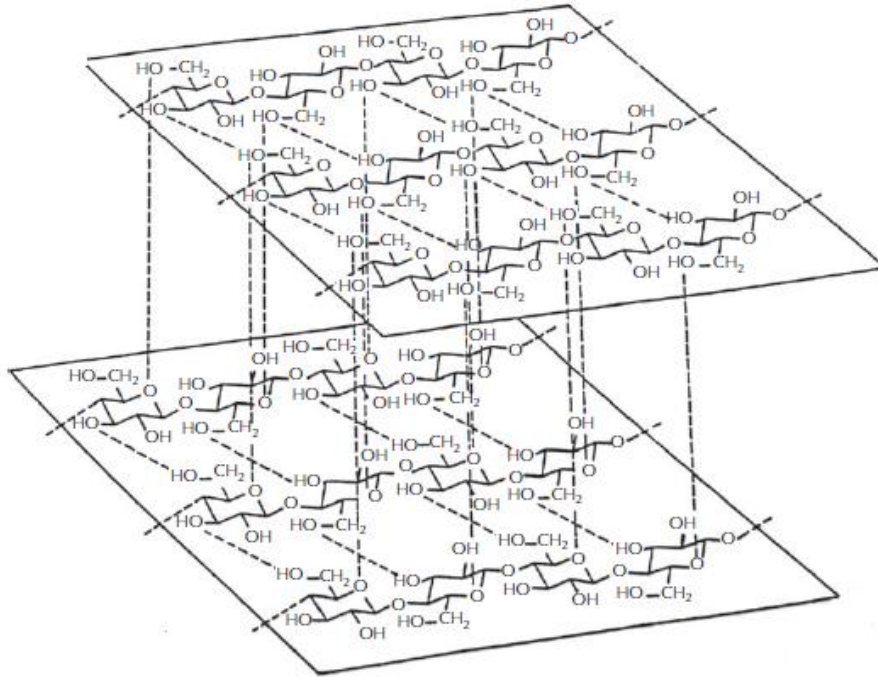
Selüloz, regio ve enantiyoselektif olarak β -D-glukopiranoz birimlerinin β -1,4 glikozidik bağlanmalarıyla oluşan lineer doğal bir homopolisakkarit olup, bitkilerin %33'ü, ağaçların %50'si, pamuğun %90'nını oluşturmaktadır. İki

β -D-glukopiranoz molekülünün biraraya gelmesiyle oluşan sellobiyoz ünitelerinin tekrarıyla Şekil 2.4'te görüldüğü gibi meydana gelen bu molekülün polimerizasyon derecesi (DP) yaklaşık 10.000'dir.



Şekil 2.4: Selüloz yapısı.

Her bir glukopiranoz birimindeki 3 hidroksi (-OH) grubunun (C2, C3 ve C6) farklı konum ve polariteye sahip olması sayesinde molekül içi ve moleküler arası hidrojen bağı yapabilme yeteneği kazanmış olan selüloz zincirleri, bu hidrojen bağları sayesinde tabakaya benzer bir halde düzenlenir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: Selüloz zincirlerindeki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları.

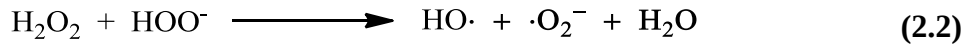
Selülozun yüksek gerilme mukavemeti ve çoğu çözücünde çözünmezlik gibi tipik özelliklerini paralel yapıda paketlenmiş bu sıkı lif yapısı sağlar (Run-Cang Sun, 2010). Ayrıca bu hidrojen bağları sayesinde molekülde kristal ve amorf bölgeler

oluşmaktadır. Ve molekülde kristal bölgelerin oranı amorf bölgelere oranla az ise yani molekül düşük kristallliğe sahipse, daha kolay türevlendirilebilmektedir. Selüloz eterleşme ve esterleşme gibi birtakım reaksiyonlarını bu -OH grupları üzerinden göstermektedir. Nitekim hemiselüloz ve selüloz birbirlerine hidrojen köprüleriyle bağliken, hemiselüloz ligninle eter ve/veya ester bağları ile bağlanmıştır (Ünlü, 2009).

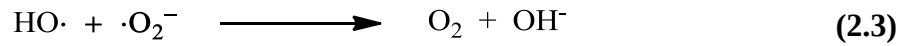
Selüloz, hemiselüloz ve ligninden alkali ortamda hidrojen peroksit varlığında oksidasyona uğratarak ayrılabilir (delignifikasyon). Burada hidrojen peroksit (H_2O_2), ligninin yapısındaki ve ona renk veren karbonil grubu içeren yapılarıyla etkileşerek ağartma etkisini göstermektedir. Bunu ise alkali ortamda hidroperoksit anyonunun (HOO^-) gösterdiği reaksiyon ile açıklayabiliriz (2.1).



Burada pH değerine bağlı olarak H_2O_2 , nükleofilik ya da elektrofilik özellik gösterebilir. Asidik ortamda kararlı olan bu bileşik pH değerinin 6'nın üzerine çıkması durumunda ve özellikle demir, bakır, mangan gibi geçiş metalleri varlığında bozunmaktadır. Reaksiyonun gerçekleşebilmesi için çözelti bazikliğinin, ortamda yeteri kadar hidroperoksit anyonu oluşturabilecek kadar yüksek olması gerekmektedir. Eğer ortam bazikliği, peroksit bozunmasını sağlayacak kadar yüksek olursa (pH=11,5 civarı), aktif radikaller olan hidroksi radikalleri ($HO\cdot$) ve süperoksit anyon radikalleri ($\cdot O_2^-$) ortamda oluşmaya başlar (2.2).



Bunlar birbirleriyle reaksiyona girerek moleküler oksijen (O_2) ve hidroksil anyonları (OH^-) oluşturarak reaksiyonun ortam pH değerinin yükselmesine neden olur (2.3).



Alkali ortamda peroksitle muamele sonucunda eter ve ester bağları koparılırken, hidrojen bağları yıkılır. Böylece H_2O_2 ligninle çeşitli şekillerde reaksiyona girerek ligninin çözünürlüğünün artırır ve dolayısıyla yapısında bulunan alfa ve beta aril eter

gruplarının hidrolizini de sağlar ve delignifikasyon gerçekleşir (Ünlü, 2009; Run-Cang Sun, 2010).

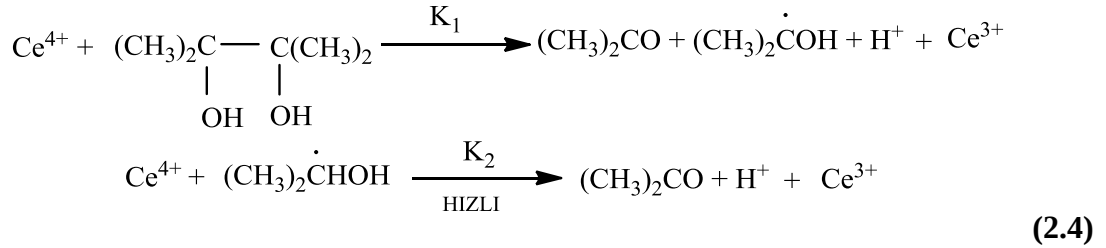
Graft polimerizasyonu; selülozun fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmek üzere ona çeşitli işlevsellikler kazandırılmaktadır. Ayrıca bu graft işlemiyle birlikte selülozun farklı bileşenlerle kompozitleri de oluşturulabilmekte ve değişik kullanım alanları bulunmaktadır. Örneğin Gupta ve Khandekar (2003); Ce(IV) başlatıcısı kullanarak selülozun N-izopropilakrilamidle graft kopolimerini elde etmiş ve kopolimerleşmeye etki eden başlatıcı ve monomer derişimi, sıcaklık gibi parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Elde ettikleri graft kopolimerin kontrollü salım için uygun olduğunu bulmuşlardır. Bir başka çalışmada Li ve diğ. (2011); etilen glikol içerisinde gümüş nitratı indirgeyici olarak kullanıp mikrodalga destekli bir metotla, selüloz-gümüş nanokompoziti elde etmişlerdir. Yapılan analizler sonucunda bu nanokompozitin gram pozitif ve negatif olmak üzere iki tür bakteriye karşı antimikrobiyal özellik gösterdiği saptanmıştır. Kisku ve diğ. (2014) yaptıkları çalışmada; çözelti tekniği ile elde edilen selüloz/silikon karbid biyonanokompozitin işlenmemiş selüloza göre termal yönden daha dayanıklı olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin de selüloz matriksiyle silikon karbidin yapraklanmış kompozit oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Ayrıca silikon karbit konsantrasyonu arttıkça kompozitin oksijen geçirgenliğinde azalma gözlemlenmiş, böylece bu biyonanokompozitin paketlenme için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

2.3 Seryum Başlatıcılı Redoks Polimerizasyonu

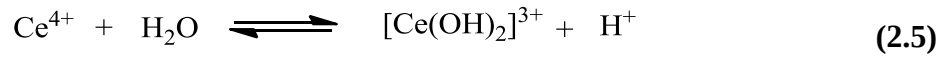
1920'lerde ilk Staudinger tarafından gerçekleştirilen katılma polimerizasyonu günümüzde birçok ticari polimerin üretiminde kullanılmaktadır. Katılma polimerizasyonunun bir çeşidi olan radikal başlatıcılı reaksiyonlarda; iki şekilde radikal oluşumu gerçekleşmektedir. Homolitik kırılma ile radikal oluşumunda; radikali oluşturacak molekül enerji absorblayarak parçalanır ve polimerizasyonu bu radikal başlatır. Heterolitik kırılmada ise ortaklanmamış elektron içeren atom veya iyondan elektron transferiyle (redoks); alıcı molekülde bağ ayrışması gerçekleşir ve polimerizasyon başlatılır. Redoks başlatıcılar genelde suda çözünen ve redoks (yükseltgenme-indirgenme) tepkimeleriyle radikal üreten bileşiklerdir. Alkol, aldehit, keton ve diğer organik bileşenlerle; Mn(III ve IV), Co(III), Fe(III) yüksek değerlikli metal iyonları gibi Ce(IV) iyonu da redoks başlatıcı sistemlerinde yükseltgen olarak

kullanılmaktadır. Ce(IV) iyonu bu organik bileşenleri yükseltgerken Ce(IV) amonyum nitrat, Ce(IV) amonyum sülfat, perklorat halinde kullanılmaktadır. Bunların vinil monomerler için oksidasyon güçleri sıralayacak olursak en yüksekten düşüğe doğru Ce(IV) perklorat, Ce(IV) nitrat ve Ce(IV) sülfat sıralamasını yapabiliriz (Saraç, 1999).

Periyodik tablonun III-A grubu olarak bilinen lantanit grubunun bir üyesi olan seryumun 4f düzeyinde bulunan valens elektronları nedeniyle oksidasyon konumları üç (seröz, Ce^{3+}) ve dördttür (serik, Ce^{4+}). Yani seryum lantanitler arasında özel olarak kararlı tetravalent oksidasyon seviyesine geçebilen yapıdadır ve organik sentezlerde, titrimetride ve otokataliz reaksiyonlarında kullanılan klasik oksitleme reaktifi (2.4) olarak kullanılmaktadır (Mino ve diğ, 1958; Öztekin, 2013).



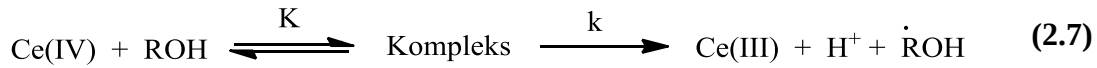
Ce(IV) yukarıda belirtilen organik reaksiyonlarda görev yaptığı gibi indirgen bileşiklerle birlikte kullanıldığında da vinil monomerlerin graflanması için etkili bir başlatıcıdır. Ayrıca vinil monomerlerin selülozla (indirgen bileşik) graft polimerizasyonunda ise; selüloz üzerinde radikalik merkezlerin oluşabilmesi için asitle birlikte kullanılması gerekmektedir. Bu yüzden asit çözeltileriyle ve çoğunlukla nitrik asit çözeltisinde çözülerek reaksiyonlarda kullanılmaktadır. Ce(IV) iyonu sulu ortamda; $[Ce(OH)]^{3+}$ formuna oradan da $[Ce-O-Ce]^{6+}$ yapısına geçiş yapabilmektedir (2.5 ve 2.6) (Gürdağ ve Sarmad, 2013).



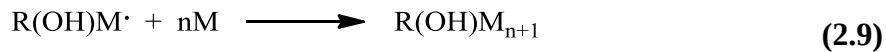
Dolayısıyla sulu ortamda yeterli asit derişimi sağlanmadıysa; Ce(IV) iyonunun yükseltgen özelliği (oksidasyon potansiyeli) azalmakta bu da selülozun graft polimerizasyonunu olumsuz yönde etkilemektedir.

Ce(IV) tuzu, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, Lewis asidi olma özelliğinin yanında elektron transfer yeteneğine de sahip olması, suda kolay çözünmesi, kolay elde edilebilir ve doğayla uyumlu olması, iyi bir reaktif olma gibi özelliklerinden dolayı da endüstride oldukça tercih edilen bir katalizördür (More ve diğ, 2006).

1958’de ilk Mino ve Kaizerman tarafından gerçekleştirilen seryum iyonu-alkol redoks sistemi günümüzde de birçok vinil monomerlerin selülozik mataryeller üzerine graft polimerizasyonunu açıklamamıza yardımcı olmaktadır. Seryum tuzlarının vinil monomerlerin graft polimerleşmesi için oldukça uygun başlatıcılar olduğu bilinmektedir (Akar ve diğ, 1990). Genellikle Ce(IV) tuzu ile polimerleşme mekanizması Ce(IV) tuzu ile indirgen bileşik arasında meydana gelen kompleks oluşumu ve hemen ardından bu kompleksten serbest radikallerin oluşumuyla ilerlemektedir (2.7).



Oluşan bu radikaller, ortamda varsa vinil monomerlerine atak ederek bunlarla birleşir. Bundan sonra oluşan bu yapı yine ortaklanmamış bir elektron içermektedir (2.8). Dolayısıyla bu yapı da bir serbest radikal olduğundan ortamdaki diğer monomerlere atak ederek yapı büyür (2.9).



Polimerizasyon ilerledikçe zincir sayısı ve miktarı artar, ortamdaki monomer sayısı azalır ve oluşan radikaller sönmülenererek polimerizyon sonlanır.

Literatürde seryum ile yapılan birçok çalışma mevcuttur. Örneğin; pamuk selülozu Ce(IV) tuzu başlatıcı olarak kullanılarak farklı hacim oranlarında (80/20 ve 85/15) vinil asetat-metil akrilat monomerleri kullanılarak polimerleştirilmiş ve biyobozunurluluğu incelenmiştir (Flaque ve diğ, 2000). Vinilik zincirlerin kompozisyonu ve mekanik davranışlarını da inceleyerek (aktivasyon enerjisi, camı geçiş sıcaklığı vb) vinil asetat graftlarının fazla olduğu durumda, selülozun -OH grupları kapanacağından biyobozunurluğunun azaldığını gözlemlemişlerdir. Goyal

ve diğ. (2008); daha çok Güneydoğu Asya ülkelerinin gıda endüstrisinde önemli ölçüde kıvamlaştırıcı, stabilizatör ve jelleştirici olarak kullanılan doğal bir polisakkarit olan demirhindi çekirdeği tozu üzerine, seryum amonyum nitrat-nitrik asit redoks başlatıcı sistemini kullanarak akrilamidle graftını elde etmişlerdir. Bu reaksiyon için uygun başlatıcı ve monomer derişimi, reaksiyon süresi ve sıcaklık gibi parametreleri inceleyerek optimum reaksiyon şartlarını saptamışlardır. Bir başka çalışmada Bajpai ve Simon. (2002); hidroksi sonlu polibütadien-Ce(IV) başlatıcı sistemi kullanarak stirenin bütadienle blok kopolimerini sentezlenmiştir. Polimerin viskozite ve şişme ölçümlerinden stiril radikalleri ile polibütadien zincirleri arasında çapraz bağların oluştuğu saptanmıştır. Sonuçta tek tipte dağılım göstermeyen ve doğrusal yapıya sahip olmayan stiren bütadien blok kopolimerleri üretimi için, bu başlatıcı sisteminin oldukça uygun olduğu saptanmıştır.

2.4 Vinil Asetat Ve Özellikleri

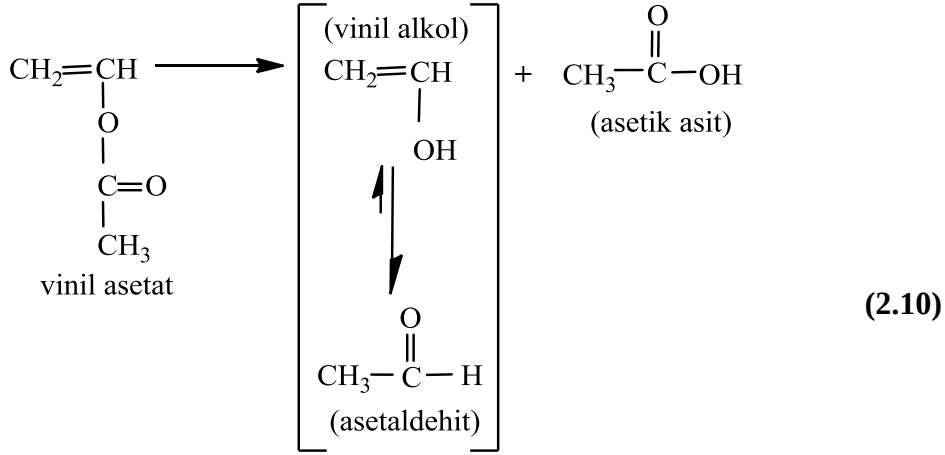
Vinil asetat monomeri, polivinilasetat ve vinil asetat kopolimerlerinin sentezinde kullanılır; asetik asitin etenil esteri olup, $\text{CH}_2=\text{CHOOCCCH}_3$ formülüne sahiptir. Renksiz, keskin bir kokuya sahip kolayca alevlenen bu monomere ait fiziksel özellikler Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2: Vinil asetat monomerinin özellikleri.

Molekül Ağırlığı	86,09g/mol
Yoğunluk	0,934g/cm ³
Kaynama Noktası	72,7°C
Donma Noktası	-92,8°C

Doymamış bir kimyasal olan bu monomer, ısı, ışık ve kimyasal başlatıcılar kullanılarak polimerleştirilir. Serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilirken genellikle başlatıcı olarak organik ve inorganik peroksitler, azo bileşenler, redox sistemleri kullanılmaktadır. Aromatik hidroksil, nitro ve amin bileşenleri, oksijen, bakır tuzları gibi bileşenler polimerizasyonu inhibe etmektedir.

Vinil asetatın suda çözünebilir olması polimerizasyon davranışlarını önemli ölçüde etkilemektedir. Sulu ortamda asit ve baz katalizörleri varlığında asetik asit ve vinil alkole dönüşürken, tautomerizasyonla aldehit formuna kolayca geçiş yapabilmektedir (2.10). Karbonlar arasındaki çift bağa atak edilmesi sonucunda, okside olabilir ve transesterleşme ile diğer vinil esterlere dönüşebilir.



Vinil asetat polimerleri ile ilgili literatürde birçok çalışma mevcuttur. Örneğin; Lai ve diğ. (2006) seryum amonyum nitrat ve potasyum persülfat (KPS) olmak üzere iki ayrı redoks başlatıcı kullanarak mısır nişastasının vinil asetat ile graft polimerini sentezlemişlerdir. Aynı reaksiyon koşullarında KPS'nin aksine seryum amonyum nitrat kullanarak yaptıkları reaksiyonlarda daha yüksek graftlama sağlamışlardır. Graftlama sonucunda hidrofilik nişasta yüzeyine hidrofobik polivinilasetat zincirleri bağlanmasıyla amfilik (suda çözünen ve çözünmeyen fonksiyonel grupları içeren) özellik gösteren polimer elde etmişlerdir. Polivinilasetatın polivinil alkole dönüşme özelliğinden yararlanarak da enzimatik degradasyonu incelenmiş ve seryum başlatıcısı kullanılarak yapılan graftlarda bozunmanın daha iyi gerçekleştiğini bulmuşlardır. Voitovich (2008); plastikleştirilmiş polivinilasetat dispersiyonlarının kuru harçlara alternatif olabileceğini saptamıştır. Çimento polivinilasetat harcına eklenen etil silikat-32 içeriğinin; polivinilasetat homopolimer dispersiyonlarının kırılma mukavemeti, yapışma gücü gibi parametrelerine etkisini inceleyerek bu sonuca varmıştır. Lee ve diğ. (2005); gümüş partikülleri ve nanoboyuttaki gümüş kolloidlerini polivinilasetat emülsiyonlarına ekleyerek iletken özellikte yapıştırıcı elde etmişlerdir.

2.5 Polimer Kompozitler

Kompozit malzemeler, belli bir amaç doğrultusunda en az iki farklı malzemenin biraraya getirilmesiyle elde edilir. Burada hedeflenen, oluşan bu malzemenin kendisini oluşturan diğer malzemelere göre özelliklerinin geliştirilmesidir.

Örneğin;

- Çekme, eğilme, mekanik ve çarpma dayanımı,
- ısı iletkenliği veya ısıl direnci,
- korozyon ve aşınma direnci,

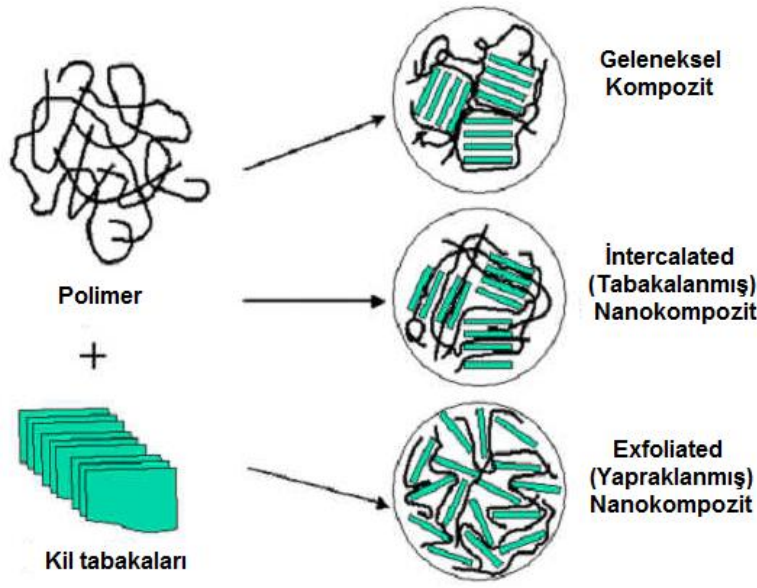
ve bunun gibi birçok özelliğinin geliştirilmesiyle malzeme fiziksel, mekanik ve termal olarak daha nitelikli ve sağlam hale gelmektedir. Dolayısıyla bu malzemeler otomotiv, elektronik, havacılık, inşaat, gıda gibi birçok sektörde kullanım alanı bulmaktadır.

Kompozit malzemeler genelde matris ve takviye olmak üzere iki tür bileşenden oluşur. Burada matris fazı sürekli bir faz iken, takviye (destek) bileşenini matris içerisinde dağılan bileşen olarak adlandırabiliriz. Kompozit malzemelerde eğer kullanılan takviye malzemesi nano boyutlardaysa, oluşan kompozit nanokompozit adını alır. Nanokompozitlerin önemli özelliği ise üzerlerine uygulanan yükü iyi bir şekilde taşımaları ve deformasyonu engellemeleridir. Kompozit malzemelerin taneli, lifli ve tabakalı olmak üzere çeşitleri vardır. Yapı sektöründe daha çok taneli ve liflerle donatılı kompozit malzemeler kullanım alanı bulmaktadır.

Nanokompozitleri destek malzemesinin matris içerisinde dağılmasına göre iki grupta inceleyebiliriz. Birincisi polimerin kil tabakaları arasına girdiği “intercalated (tabakalanmış)” olarak adlandırılan yapı, diğeri ise polimerin kil tabakaları içerisinde homojen dağılması ile oluşan “exfoliated (yapraklanmış)” yapıdır. Ayrıca polimer molekülleri kil tabakalarının içine karışmamış ve bahsedilen iki yapıya benzemeyen bir şekilde kümeler oluşturmuşsa, bu yapı da geleneksel kompozit olarak adlandırılır (Şekil 2.6).

Polimer/silikat tabakalı nanokompozitler ise, mikro ve makro kompozitlere göre polimerin materyel özelliklerinde gözle görülür gelişmeler sağlaması nedeniyle son yıllardaki çalışmalarda oldukça dikkat çekmektedir (Ray ve Okamoto, 2003). Bu nanokompozitlerde kullanılan kil tabakalı silikatlardan olan montmorillonit, smektit grubu kil minerallerindendir.

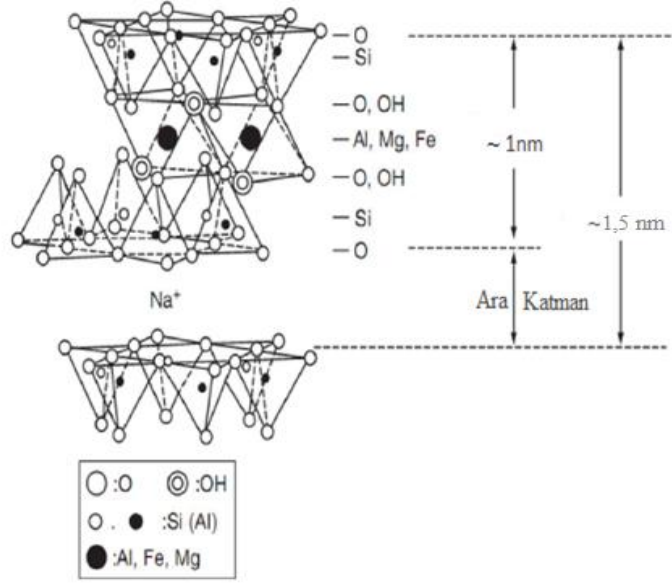
Killer; topraktaki parçaçık boyutu 2 μ 'nun altında bulunan belli bir kristal yapıya sahip yüklü taneciklerdir. Kimyasal analizde killer silika, alümina, su ve bunlarla birlikte demir alkali ve toprak alkalileri içerirler. Kil mineralleri smektit, illit, kaolin gibi sınıflara ayrılırlar (İşçi, 2007).



Şekil 2.6: Polimer-kil nanokompozit yapıları.

Kil mineralleri tetrahedral ve oktahedral olmak üzere iki çeşit kristal yapıda bulunur. Oktahedral yapı üçer oksijen veya hidroksilden oluşan iki tabaka arasında paketlenmiş katyon modelidir. Bu katyonlar alüminyum (Al), demir (Fe) ya da magnezyum (Mg) olabilir. Buna gipsit adı verilmektedir. Tetrahedral yapıda ise; köşelerde oksijen atomu bulunan düzgün bir dörtyüzlünün ortasına bir silikon atomu yerleşmiştir ve SiO_2 olarak ifade edilir. Bu yapıların değişik kombinasyonlarla üst üste gelmesiyle kil minerallerinin kristal yapısı oluşur. Oluşan tabakalar bir tetrahedral bir oktahedral (1:1) ise kaolinit grubu, iki tetrahedral bir oktahedral (2:1) ise smektit grubu, iki oktahedral bir tetrahedral ve bir oktahedral ise 2:1-1 tabakalı olarak sınıflandırılır. Endüstride en çok kullanılan smektit grubu killerden olan montmorillonit (MMT, bentonit) kilidir. (Şekil 2.7). Na ve Ca olmak üzere iki çeşit MMT (NaMMT, CaMMT) vardır (Açıkalın, 2011).

MMT ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) kuru halde nispeten daha güçlü bağlara sahip (birim hücreleri oluşturan yapraklar iyonik bağlarla bağlı) ve stabil iken; suyla temas ettiğinde birim hücreleri oluşturan tabakalar birbirine zayıf vanderwalls etkileşimleriyle bağlı olmasından dolayı su molekülleri tabakalar arasındaki boşluklara rahatça girerek kilin şişmesine neden olur. MMT'nin bu yüksek adsorpsiyon özelliğiyle katyon değişim kapasitesi oldukça yüksektir.



Şekil 2.7: Smektit kili 2:1 tipi kristal yapısı (NaMMT) (Hussain ve diğ, 2006).

Kil tabakaları polimer içerisinde dağıldığı zaman polimerin termal, mekanik ve reolojik gibi özelliklerinde gelişme sağlanmaktadır. Polimer-kil nanokompozit elde edilmesinde farklı yöntemler kullanılmaktadır (Alaxandre ve Dubois, 2000). Bu yöntemlerden biri de in situ polimerizasyon tekniğidir. Örneğin Mohsen-Nia ve Daulabi (2011); polivinilasetatın organik modifiye edilmiş cloisit tipi MMT ile yapraklanmış nanokompozitini bu yöntemle elde etmişlerdir. Bu nanokompozitin saf polivinilasetata göre daha yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğunu, dolayısıyla da daha iyi termal kararlılık gösterdiğini SEM, TEM, XRD, DSC gibi analizler sonucunda saptamışlardır. Liu ve diğ. (2000) ise polivinilasetatın grafit oksit ile tabakalanmış nanokompozitini yine bu yöntemle elde ettiklerinde grafit oksitle yapılan diğer polimer kompozitlere göre bu nanokompozitin daha iyi elektrik iletkenliğine sahip olduğunu bulmuşlardır.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

- Şeker pancarı küspesi : Adapazarı yöresindeki pancarlardan elde edilmiş küspe, yıkanıp kurutulduktan sonra kullanılmıştır.
- Sodyum montmorillonit : Ünye yöresine ait olup, kütlece yüzde oranlarıyla: SiO₂ 70.30; Al₂O₃ 15.00; Fe₂O₃ 1.10; CaO 1,60; MgO 2.30; Na₂O 1.45; K₂O 1.20; TiO₂ 0.30 içerir.
- Hidrojen peroksit çözeltisi : H₂O₂, %50'lik ve %35'lik sulu çözelti, Balmumcu Kimya.
- Sodyum hidroksit çözeltisi : NaOH, ZAG, 2M hazırlanıp kullanıldı.
- Hidroklorik asit çözeltisi : HCl, Merck, 4M hazırlanıp kullanıldı.
- Stok seryum amonyum nitrat : Değişik miktarlarda katı seryum amonyum nitrat (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, Merck, tartılarak farklı derişime sahip 100'er ml'lik HNO₃ çözeltilerinde çözülerek hazırlandı. Buzdolabında saklandı.

Çizelge 3.1 : Ce(IV) stok çözeltileri için alınan seryum tuzu ve asit miktarları.

Ce (IV)	HNO ₃	100 ml'deki	
		(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	%65'lik HNO ₃
(mol/L)	(mol/L)	(gr)	(ml)
0,33	0,1	18,9	0,64
0,33	0,2	18,9	1,28
0,33	0,5	18,9	3,25
0,10	0,1	5,48	0,64

- Vinil asetat : VAc, Fluka, soğuk ortamda bekletildi, saflaştırılmadan kullanıldı.
- Etanol : EtOH, Merck

Izopropil alkol	: IPA, Tekkim
Asetik asit	: Merck
Toluen	: Merck
Dioksan-1,4	: Labkim
Karbontetraklorür	: Carlo Erba
Dimetilsülfoksit	: DMSO, Merck
Etil asetat	: EtOAc, Akkimya

3.2 Kullanılan Alet Ve Ölçüm Cihazları

Termal kontrollü manyetik karıştırıcı	: Heidolph MR 3001 K
Vakum etüvü	: Shel-Lab vakum etüvü
Santrifüj	: Centurion Scientific Ltd marka
Su banyosu	: Gerhardt marka
FTIR Spektrofotometresi	: FTIR spektrumları Thermo-Nicolet ve Perkin Elmer cihazlarla %1'lik KBr diskleri halinde hazırlanmış, dalga sayısı cm^{-1} cinsinden verilmiştir.
NMR Spektroskopisi	: ^1H -NMR spektrumları, Varian UNITY INOVA 500MHz NMR spektrometresiyle kaydedilmiştir. Katı hal ^{13}C -NMR spektrumları Anadolu Üniversitesi bünyesindeki AUBİAM merkezindeki cihazla alınmıştır.
X-Işını Difraktometresi (XRD)	: Rigaku D/Max-2200/PC XRD Cihazı 200 Vac 3q 20 A/50 Hz güç kapasitesine sahiptir.
Termogravimetrik Analiz (TGA) Cihazı	: Tübitak MAM Kimya Enstitüsü bünyesindeki cihazla alınmıştır.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) : Tübitak MAM Kimya Enstitüsü
bünyesindeki cihazla alınmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) : Tübitak MAM bünyesindeki JEOL
6510-LV JSM cihazıyla alınmıştır.

3.3 Küspeden Selüloz Elde Edilmesi

3.3.1 Küspeden yağ ve vaksların ayrılması

Fabrikadan alınan kuru küspe, su ile yıkanıp kurutulduktan sonra öğütüldü. 35 mesh elekten geçirilerek sonraki işlemler için hazır hale getirildi. Daha sonra Şekil 3.1'deki sokslet düzeneği kuruldu.

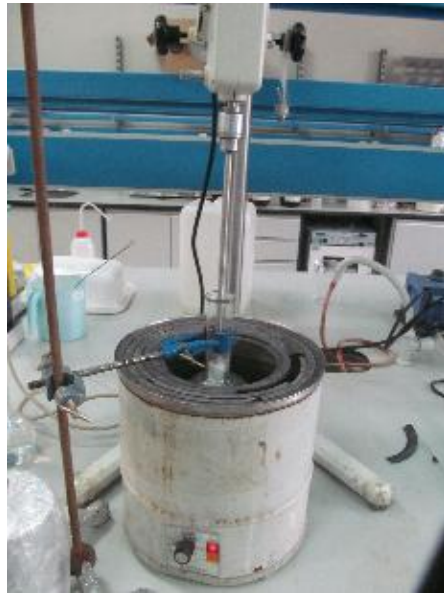


Şekil 3.1: Sokslet düzeneği.

Toluen:etanol (3:1 hacimde) çözeltisi balona kondu. Daha sonra sokslet ekstraktörüne içerisinde küspe bulunan filtre kağıdı yerleştirildi ve son olarak geri soğutucu da yerleştirilip, 6 saat boyunca manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda karıştırıldı. Böylelikle 6 saat boyunca reflux edilen küspe sonraki aşamalar için yağ, vaks vb. maddelerden arındırıldı (Devaks). Daha sonra küspe bir gece boyunca 60°C'lik etüvde kurutuldu. Nem kapmaması için desikatörde saklandı.

3.3.2 Devaks küspeden alkali ortamda selüloz eldesi ve lifli kısımların ayrılması

Bu işlem için Şekil 3.2'deki düzenek kullanıldı. Balon içerisine belirli miktarda küspe ve su koyularak 50 veya 60°C'ye ayarlanmış su banyosunda mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Küspe ve su karışımı 50 veya 60°C'de iken üzerine belli hacimlerde NaOH ve H₂O₂ çözeltileri eklendi. Balon içerisindeki karışımın pH'ı kontrol edilerek reaksiyonlar sürdürüldü. pH 11,5 civarında ve farklı reaksiyon sürelerinde selüloz eldesi gerçekleştirildi. Karışım nuçede süzöldükten sonra, çökelti etanolle yıkandı. 60°C'lik etüvde bir gece kurumaya bırakıldı. Elde edilen selüloz havan yardımıyla öğütöldü ve nem kapmaması için desikatörde saklandı.



Şekil 3.2: Küspeden alkali ortamda selüloz çekilmesi.

Selüloz küspeden ayrıldıktan sonra geriye kalan süzöntünün pH değeri 4M HCl ile yaklaşık 5-5,5 civarına getirildikten sonra; süzöntü miktarının 3 katı kadar IPA eklendi ve santrifüjde çöktürölerek hemiselölöz kısmı ayrıldı. Geriye kalan sıvı kısmın içerdığı IPA damıtma ile alındıktan sonra geriye kalan fraksiyonun pH değeri yine 4M HCl ile 1-1,5 arası bir değere getirilip santrifüjle çöktüröldü. Üst kısım dekante edilerek çökmüş olan lignin alındı.

3.4 Selölöz-graft-Polivinilasetat Eldesi

Termometreli, geri soğutuculu ve azot girişli üç boyunlu balona (Şekil 3.3) belli miktarda selölöz ve belli hacimde su konularak, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile ısıtıldı. İstenilen reaksiyon sıcaklığına ulaştıktan sonra vinil asetat (VAc) belli

hacimde eklendi. 10-15dk sonra sisteme Ce(IV) çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla 10-12dk süresinde balona damlatıldı. Farklı sürelerde reaksiyon sürdürüldü. Reaksiyon sonlandıktan sonra selüloz-*graft*-polivinilasetat polimeri yaklaşık 16 saat (1 gece) oda sıcaklığında dinlenmeye bırakıldıktan sonra nuçeden süzöldü ve vakum etövinde oda sıcaklığında sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. Kuruyan polimerler öğütöldükten sonra numune kaplarına konarak desikatörde saklandı.



Şekil 3.3: Polimerleştirme deney düzeneği.

3.5 Selöloz-*graft*-Polivinilasetat Polimerinin Montmorillonit İle Kompozit Eldesi

Şekil 3.3'te görölen reaksiyon düzeneği bu aşamada kompozit elde etmek için tekrar kuruldu. Kompozit eldesi için en yüksek verimle elde edilen polimerleştirme koşulları kullanıldı. İlk önce selöloz sırasıyla %1, 3 ve 5'lik sulu montmorillonit çözeltileriyle 46°C'de 1 saat süreyle karıştırıldı. Daha sonra karışım üzerine vinil asetat monomeri ilave edilip 10 dk karıştırıldıktan sonra Ce(IV) çözeltisi de ortama 10-12 dk'da damlatılarak reaksiyon başlatıldı. 1 saat sonunda reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım bir gece oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Ertesi gün kompozit nuçeden süzöldükten sonra vakum etövinde oda sıcaklığında sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. Ve numune kaplarına alınarak nem kapmaması için desikatörde saklandı.

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

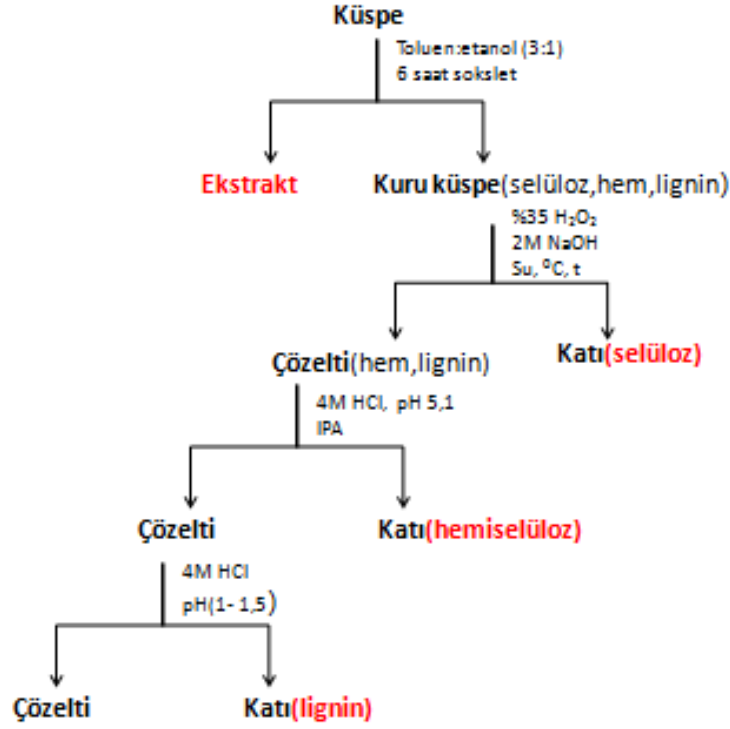
Çalışmamızda elde edilen sonuçlar aşağıda belirtildiği gibi değerlendirilecektir.

- Endüstriyel bir atık olan şeker pancarı küspesinden selüloz liflerinin alınması için uygulanan oksidasyon işlemi sonucunda optimum koşulların saptanması ve spektral analizinin yapılması,
- İlk aşamada elde edilen selüloz örneklerinin vinil asetatla Ce(IV) başlatıcısı kullanılarak graft polimerizasyonunun gerçekleştirilmesi, elde edilen selüloz-*graft*-polivinilasetat kopolimerinin kil minerali (NaMMT) ile nanokompozitlerinin elde edilmesi,
- Elde edilen kopolimerlerin ve kompozitlerin spektral, termal, morfolojik analizlerinin değerlendirilmesi.

4.1 Küspeden Selüloz Eldesi

Selüloz elde etme denemelerimizden önce, küspedeki yağ, vaks gibi bileşiklerin deneylerimizi safsızlık olarak etkilememesi için; küspe toluen:etanol çözücü karışımıyla 6 saat boyunca ekstraksiyona tabi tutuldu (Şekil 4.1). Ekstraksiyon sonucunda, küspeden ayrılan yağ ve vaks oranının %10-11 arasında olduğu saptandı.

Vakslı kısımlarından arındırılan küspe sadece selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi lifli kısımları içermektedir. Hemiselüloz ile selüloz arasında hidrojen bağları ve lignin ile selüloz arasında kimyasal bağlar vardır. Bu üç lifli kısmın birbirinden ayrılması için Şekil 4.1’de şematik olarak gösterildiği gibi devaks küspe alkali ortamda önce H₂O₂ yardımıyla okside edilerek selüloz ortamdan ayrıldı. Selüloz ayrıldıktan sonra geride kalan çözeltinin pH’nın ayarlanmasıyla, önce hemiselüloz ve daha sonra lignin ayrı ayrı çöktürüldü. Küспенin lifli kısmında bulunan hemiselüloz ve lignin fraksiyonlarının oranları hemiselüloz için %28-30 lignin için ise %9-13 olarak bulundu. Elde edilen hemiselüloz oranı literatürle uyumludur oysa lignin aralığında yaklaşık %10 oranında bir farklılık görülmektedir (Bkz. Çizelge 2.1).



Şekil 4.1: Küşpeden selülozun çekilmesi.

Bunun nedeni ise; kullandığımız oksidasyon yöntemine bağlı olarak ligninin degradasyona uğrayıp, suda çözünebilen kısımlarının çözünerek ortamdan uzaklaşması olabilir.

Lifli kısımdan selülozun alınması için devaks küspeye uygulanan oksidasyon koşulları ve neticeler Çizelge 4.1’de özetlenmiştir. Çizelgede görülen her bir reaksiyon koşulu en az 2’şer kez tekrar edilmiştir.

Çalışma grubumuzun daha önce yapmış olduğu çalışmalar doğrultusunda; yaklaşık olarak peroksit (H_2O_2) oranı 0,25 mol/L ve baz miktarı (NaOH) 0,75 mol/L civarında alınarak denemeler gerçekleştirilmiş, küspe miktarı, sıcaklık ve süre gibi diğer parametreler değiştirilerek ideal oksidasyon şartları bulunmaya çalışılmıştır.

Tüm koşullar aynı iken reaksiyon sıcaklığının $50^{\circ}C$ ’den $60^{\circ}C$ ’ye çıkmasıyla kazanılan selüloz miktarı yaklaşık iki katına çıkmıştır (S1 ve S2). Yine tüm koşulların aynı olduğu ve sadece reaksiyon süresi arttırılarak gerçekleştirilen denemelerde ise (S3, S4 ve S5) alınan selüloz yüzdelerindeki azalmalar dikkat çekmektedir. Buradan reaksiyon süresinin uzamasının selüloz kazanımını olumsuz yönde etkilediği saptanmıştır.

Cizelge 4.1: 35 mesh büyüklüğünde küspeye uygulanan oksidasyon koşulları.

Kod	H ₂ O ₂		NaOH mol/L	NaOH/ H ₂ O ₂ (mol/mol)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	NaOH / Küspe (mol/g)	H ₂ O ₂ / Küspe (mol/g)	Selüloz (%)
	son %	mol/L							
S1	0,89	0,26	0,75	2,87	50	2	0,25	0,09	17,99
S2	0,89	0,26	0,75	2,87	60	2	0,23	0,08	30,16
S3	0,89	0,26	0,75	2,87	60	2	0,13	0,04	29,33
S4	0,89	0,26	0,75	2,87	60	4	0,12	0,04	24,40
S5	0,89	0,26	0,75	2,87	60	3	0,12	0,04	28,76
S6	0,89	0,26	0,75	2,87	60	3	0,06	0,02	27,30
S7	0,88	0,26	0,75	2,91	60	2	0,15	0,05	31,87
S8*	0,86	0,25	0,76	3,01	60	3	0,13	0,04	32,79
S9	0,86	0,25	0,76	3,01	60	3	0,13	0,04	31,60
S10**	0,86	0,25	0,76	3,01	60	3	0,13	0,04	41,83

* 20 mesh büyüklüğünde

** ham küspe

Yapılan denemelerde sıcaklık ve sürenin yanında; küspe başına düşen baz ve peroksit oranlarındaki değişimlerin reaksiyona etkisi incelendi. 2 saat ve 60°C’de gerçekleştirilen reaksiyonlarda küspe başına düşen baz ve peroksit miktarının azalmasına bağlı olarak verimlerde az da olsa düşme gözlenmiştir (S2 ve S3, S5 ve S6).

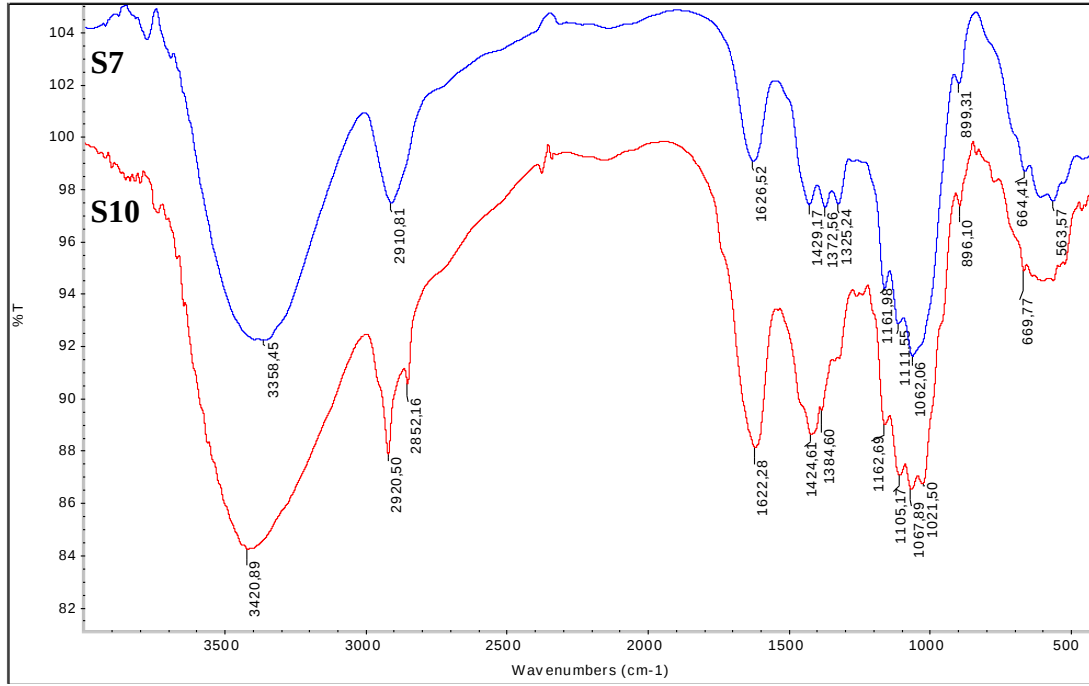
Ayrıca deneylerde oksidasyona uğratılan küспенin boyutlarındaki farklılıkların kazanımı nasıl etkilediği de incelenmiştir. Daha küçük (S7, 35 mesh) ve daha büyük (S8, 20 mesh) boyutlarda oksidasyona uğratılan küspelerden gerçekleştirilen reaksiyonlarda; küspe boyutunun küçülmesi selüloz kazanımını çok az etkilediği (yaklaşık %1 kadar) sonucuna varıldı.

Yapılan denemeler sonucunda 60°C ve 2 saatte yapılan, NaOH/küspe oranının 0,15 mol/g ve H₂O₂/küspe oranının 0,05 mol/g olduğu şartlarda %33 civarında kararlı bir kazanım elde edildi (S7).

Elde edilen selüloz örneklerinin her birinin %1’lik KBr peletleri hazırlanarak FTIR ölçümleri alındı. Ölçümler incelendiğinde S10 hariç diğerlerinin spektrumlarının birbirlerine oldukça benzer olduğu gözlemlendi.

Şekil 4.2’de görülen S7 spektrumunda tepe noktası 3400 cm⁻¹ civarında görülen yayvan band O-H gerilimini, 2900 cm⁻¹’de görülen ise karakteristik C-H gerilim bandını ifade etmektedir. 1630 cm⁻¹’de keskin band adsorbe olmuş suya ait H-O-H bağ açılarında meydana gelen değişiklikleri göstermektedir. 1060 cm⁻¹’deki ise piranoz

halkasındaki C-O-C gerilmesini ifade etmekteyken, 900 cm^{-1} ile 1300 cm^{-1} arasında gördüğümüz bandlar çeşitli C-O, C-C, C-O-C gerilme ve C-O-H eğilme bantlarıdır. 890 cm^{-1} civarında görülen band ise selüloz molekülündeki β -glikozidik bağların varlığını kanıtlamaktadır. Gözlemlenen bu bandların literatürdeki selüloz bandlarıyla oldukça uyumlu olduğu görülmektedir (Sun ve Hughes, 1998; Mandal ve Chakrabarty, 2011).

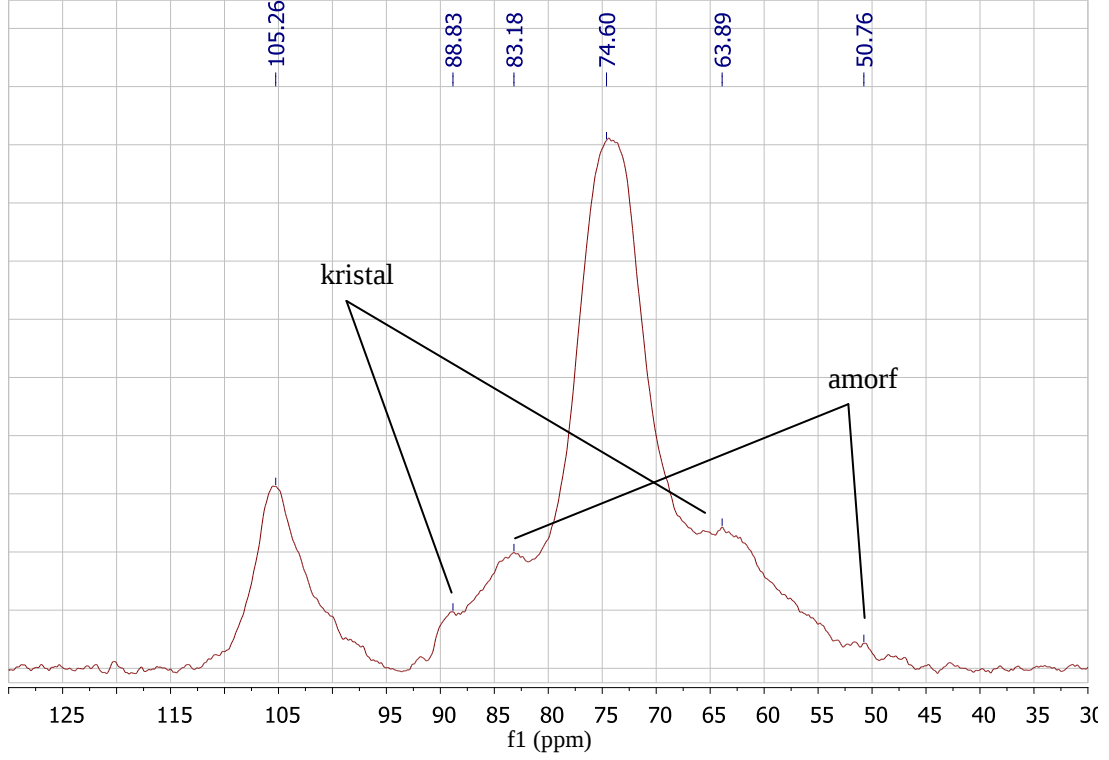


Şekil 4.2: S7 ve S10 selülozlarına ait FTIR spektrumu.

Ayrıca hiçbir ön işlem (sokslet, öğütme) yapılmaksızın ham küspeden daha fazla selüloz kazanımı gözlenen S10'a ait Şekil 4.2'de verilen spektrumu incelediğimizde; 1040 cm^{-1} civarında band görülmemesi yapının ksılan içermediğini fakat 1420 cm^{-1} ve 1464 cm^{-1} 'deki bandlardan da yapının az da olsa hemiselülozik fraksiyonlar içerdiğini söyleyebiliriz (Lan ve diğ, 2011; Xiao ve diğ, 2001). Dolayısıyla ham küspeden elde ettiğimiz S10 selülozunun diğer selüloz örneklerine (S1-S9) göre farklılıklar gösterdiği, bu durumun polimerleşme deneylerimizi etkileyebileceği düşünülerek S10 hariç, kazanılan tüm selüloz numuneleri tek bir şarj olarak birleştirilmiş ve polimerizasyon deneylerinde kullanılmıştır.

Selüloz zayıf alkali ve asit çözeltilerinde çözünmediği gibi çoğu organik çözücüde de çözünmemektedir. Ayrıca dötoro solventlerde de çözünmediği için ^1H -NMR spektrumu alınamış bu yüzden katı hal ^{13}C -NMR ölçümü alınmıştır. Toplu selüloz şarjına (S1-S9) ait ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 4.3'te görülmektedir. Katı hal

^{13}C -NMR spektrumunda 50 ve 110 ppm arasında görülen pikler selüloza ait farklı karbon atomlarını ifade etmektedir (Liu ve diğ, 2007). 105,2 ppm C1 karbonunu (anomerik karbon) ifade etmektedir. 74,6 ppm'de görülen band ise C2, C3 ve C5 karbon atomlarını belirtirken, yaklaşık 88 ile 63 ppm'de görülen band çifti kristal, 83 ile 50 ppm'deki band çifti ise amorf bölgeleri ifade etmektedir.



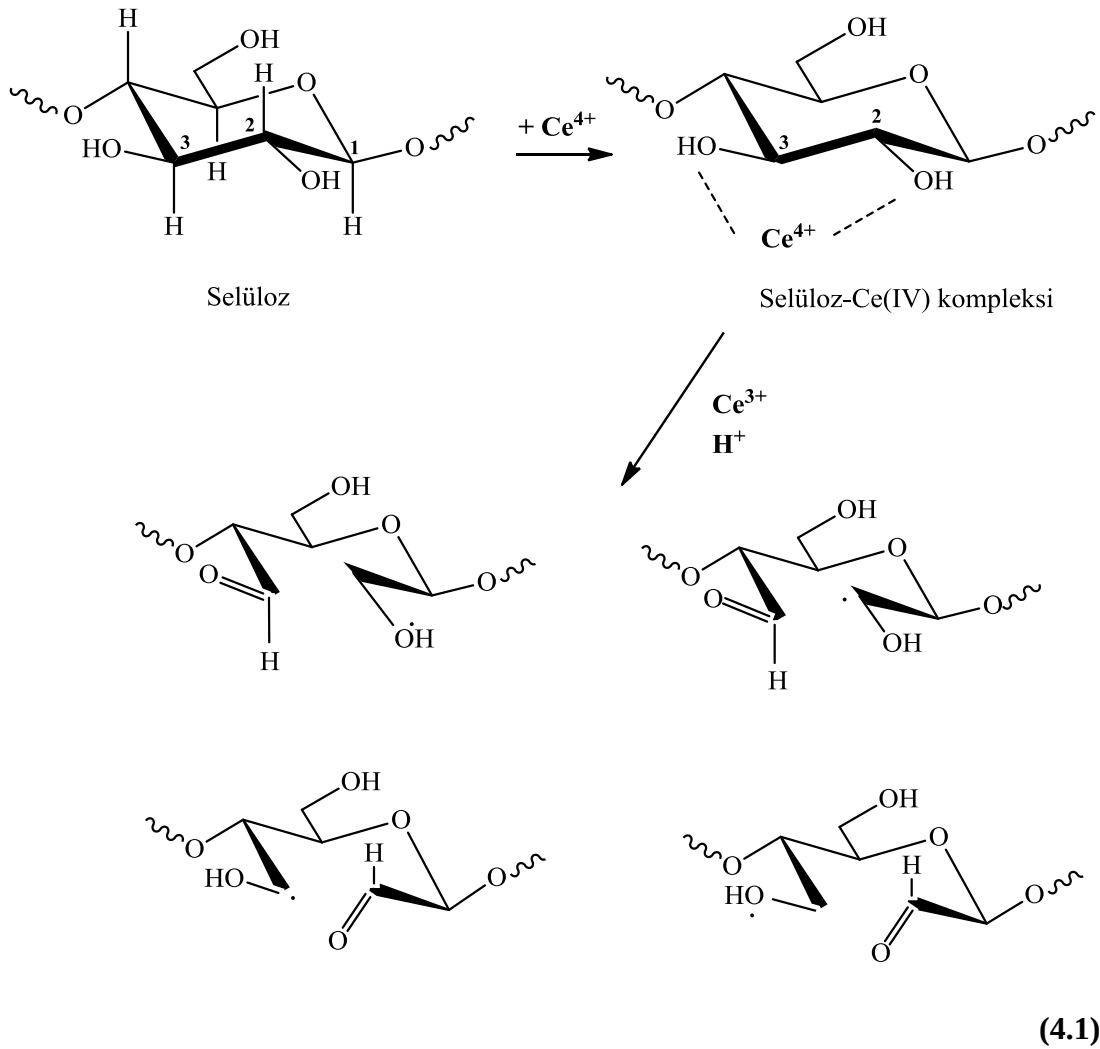
Şekil 4.3: Toplu selüloz şarjına ait katı hal ^{13}C -NMR spektrumu.

Selüloz şarjımıza ait bandlarımızı; iyonik likitte çözündürülerek alkali ekstraksiyon uygulanmış şeker kamışından elde edilen selüloz bandları ve mikrokristalin selüloza ait bandlarla birebir karşılaştırdığımızda (Lan ve diğ, 2011); reaksiyonlarda kullandığımız selülozun hem kristal hem de amorf bölgeler içerdiği görüldü. Bu durum da yarı kristal yapıda bir selüloz şarjına sahip olduğumuzu düşündürdü. Katı hal ^{13}C -NMR spektrumundan da polimerleştirmede kullandığımız selülozun yarı kristal formda olduğunu görebilmekteyiz (Şekil 4.3).

4.2 Selüloz-graft-Polivinilasetat Eldesi

Ce(IV) tuzunun indirgen ajan olarak kullanıldığı redoks başlatıcı sisteminin vinil monomerlerin graft kopolimerizasyonu için oldukça uygun olduğu bilinmektedir (Atıcı ve diğ,1994). Bu çalışmada indirgen bileşik olarak şeker pancarı küspesinden

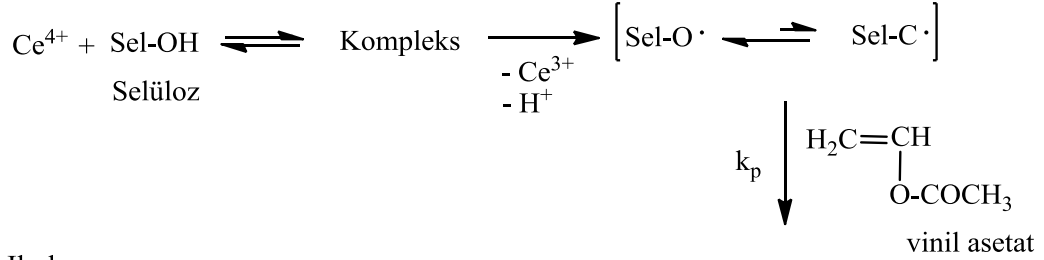
elde edilen selüloz, vinil monomeri olarak vinil asetat kullanılarak Ce(IV) tuzu yardımıyla selüloz-*graft*-polivinilasetat kopolimerinin elde edilmesi hedeflenmiştir. Selülozun üzerindeki 2, 3 ve 6 konumundaki hidroksil grupları farklı reaktiviteye sahip olup; selüloz bu hidroksil gruplarının üçü üzerinden de reaksiyon verme kabiliyetine sahiptir. Selülozun *graft* kopolimerizasyonu reaksiyonunda teorik olarak serbest radikal oluşum mekanizması; anhidroglukoz birimlerindeki 2, 3 ve 6 numaralı karbon atomlarına bağlı hidroksil grupları ile Ce^{4+} iyonu arasında oluşan şelat kompleksi üzerindendir. Oluşan şelat kompleksiyle Ce^{4+} iyonu Ce^{3+} iyonuna indirgenirken, selüloz molekülü üzerinde radikalik merkezler oluşmaktadır. Örneğin (4.1)'de 2 ve 3 numaralı karbonlar üzerinden radikal oluşumu görülmektedir.



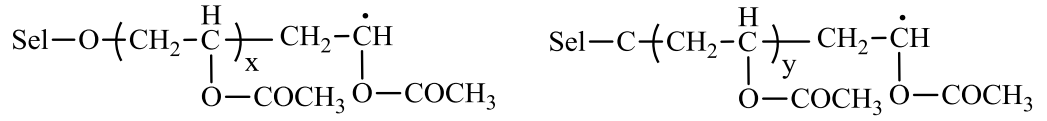
Reaksiyon ortamında selüloz ana zincirinde oluşan bu radikaller; vinil asetat monomerleri ile bağlanarak yeni radikaller verir (4.2). Bu radikaller de vinil asetat monomerleri ile bağlanarak makroradikaller oluşturur. Reaksiyon koşullarına göre makroradikaller sonlandığında yeni polimer zincirleri oluşur. Böylelikle biri doğal

diğeri sentetik, iki polimerin özelliklerine sahip bir kopolimer olan selüloz-*graft*-polivinilasetat sentezlenebilir.

Başlama:

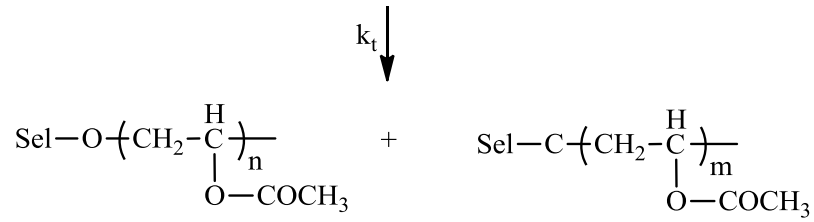


İlerleme:



Selüloz-g-polivinil asetat makroradikalleri

Sonlanma:



Selüloz-O-g-polivinilasetat

Selüloz-C-g-polivinilasetat

(4.2)

Çalışmamızda, alkali peroksit oksidasyonu ile küspeden çektiğimiz selülozlar birleştirilerek elde edilen toplu şarj (S) üzerinden polimerleşme reaksiyonları gerçekleştirildi. Bilindiği gibi Ce(IV) alkenlere elektrofilik radikallerin katılma reaksiyonlarında karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağ oluşumlarını sağlamanın yanı sıra; ikincil alkollerini ketonlara dönüştürebilen iyi bir oksidasyon reaktifidir. Ayrıca, bu tipteki organik reaksiyonların yanında polimerik reaksiyonlar için de iyi bir oksitleyicidir. Kullanıldığı reaksiyonlarda ortam koşulları organik reaksiyon lehine olduğunda ise polimerleşme gerçekleşmeyebilir. Çalışmamızda ise; reaksiyonların polimer oluşumu yönünde ilerlemesi için, şartlar optimize edilmeye çalışıldı. Optimizasyonda; indirgen bileşik (selüloz), Ce(IV) ve monomer miktarları ile çözeltinin asitliği, reaksiyon ortamının sıcaklığı, reaksiyon süresi gibi parametrelerin değiştirilmesinin polimerleşme reaksiyonuna etkisi incelendi. Verim yükselmesi görülen reaksiyon koşullarında reaksiyon ortamında indirgen bileşik

(selüloz) olmaksızın blank deneyleri yapıldı. Yapılan blank deneyleri sonucunda polimerleşme olmadığı belirlenen koşullar üzerinden optimizasyon sürdürüldü. Polimerizasyon işlemi için şeker pancarı küspesinden geri kazanılan selüloza uygulanan reaksiyon koşulları ve neticeler Çizelge 4.2’de görülmektedir.

Çizelge 4.2 incelendiğinde; toplam asit derişiminin iki katına çıkması durumunda buna paralel olarak verimde artış göze çarpmaktadır (SVAc1 ile SVAc17, SVAc3 ile SVAc16, SVAc9 ile SVAc11). Toplam asit derişiminin en az 3 katı arttırıldığı reaksiyonlarda (SVAc11 ile SVAc12) verimde azalma gözlemlendi. Dolayısıyla çok yüksek ya da çok düşük asit derişiminin, verimi olumsuz yönde etkilediği belirlendi.

Çizelge 4.2: 46±1°C’de şeker pancarı selülozuna uygulanan polimerleştirme reaksiyon koşulları.

Deney adı	S (g/L)	Süre (sa)	Ce(IV) (mol/L)	Toplam [M]	VAc (mol/L)	S/Ce (g/mol)	S/Vac (g/mol)	Ce/Vac (mol/L)	Toplam Verim (%)	PVac Dönüşüm (%)**
SVAc1	7,8	1	0,039	0,01	0,95	203,3	8,38	0,041	50,6	45,7
SVAc3	3,9	1	0,039	0,01	0,95	102,1	4,21	0,041	26,5	22,9
SVAc4	2,8	1	0,028	0,01	0,68	102,3	4,21	0,041	13,4	9,1
SVAc5	2,8	3	0,028	0,01	0,68	102,1	4,21	0,041	38,2	35,2
SVAc6	2,9	6,5	0,028	0,01	0,68	104,1	4,29	0,041	40,6	37,6
SVAc7	5,7	3	0,028	0,01	0,68	204,3	8,42	0,041	38,3	32,3
SVAc8	4,0	1	0,039	0,01	0,95	104,0	4,29	0,041	54,1	51,9
SVAc9	16,0	1	0,039	0,01	0,95	414,7	17,09	0,041	48,6	38,4
SVAc10	15,7	1	0,012	0,01	0,95	1337,3	16,81	0,013	40,7	29,1
SVAc11	15,6	1	0,039	0,02	0,95	405,7	16,83	0,041	60,9	53,3
SVAc12	15,1	1	0,039	0,06	0,95	405,3	16,81	0,041	22,0	6,8
SVAc13*	15,6	1	0,039	0,02	0,95	406,5	16,86	0,041	64,6	57,7
SVAc15	19,8	1	0,039	0,02	0,95	513,5	21,30	0,041	76,9	71,2
SVAc16	3,9	1	0,039	0,02	0,95	101,7	4,19	0,041	53,5	51,2
SVAc17	7,8	1	0,039	0,02	0,95	203,3	8,38	0,041	80,4	78,5
SVAc18	7,5	1	0,049	0,03	0,91	155,6	8,38	0,054	76,3	74,0
SVAc19	1,9	1	0,039	0,02	0,95	50,4	2,08	0,041	58,3	57,3

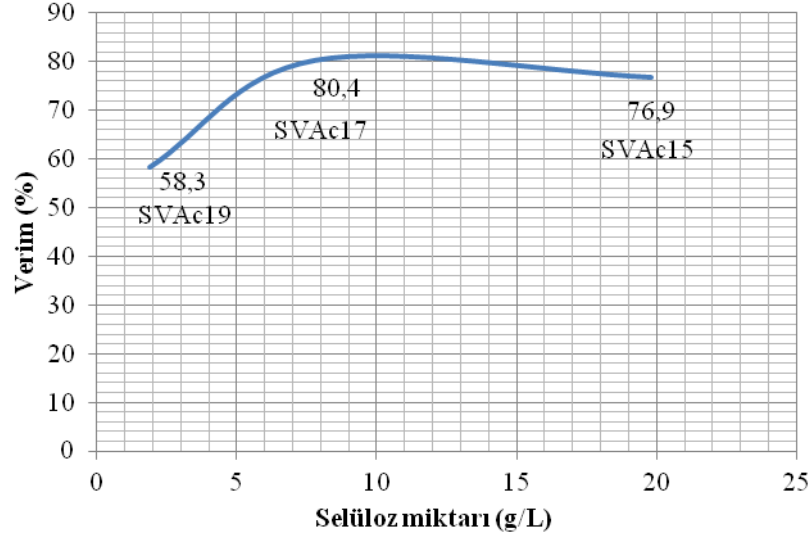
* Reaksiyon sıcaklığı: 51°C.

** : [toplam ürün (g) - selüloz (g)] / vinil asetat (g)*100

Tüm şartlar aynı iken sadece reaksiyon süresi uzatılan denemelerde (SVAc4, SVAc5 ve SVAc6) reaksiyon süresinin 1 saatten 3 saate uzatılması verimde artış sağladı. Fakat 3 saatin üzerinde sürdürülen denemede verim çok fazla etkilenmemiştir.

Ayrıca kopolimerleşmede kullanılan indirgen madde (selüloz) miktarının reaksiyon verimine etkisi de incelendi. Kullanılan Ce(IV) miktarının 0,028 mol/L ve toplam

asit derişiminin 0,01 mol/L olduğu Şartlarda (SVAc5 ile SVAc7) indirgen madde miktarının artması verimi çok etkilemedi. Ancak; toplam asit derişiminin en uygun derişim olarak bulunduğu 0,02 mol/L'de; indirgen madde miktarının artmasıyla verimde değişmeler olduğu, belli indirgen madde miktarından sonra verimde düşme olduğu belirlendi (Şekil 4.4; Çizelge 4.2'de SVAc15, SVAc17 ve SVAc19).



Şekil 4.4: İndirgen madde miktarı-verim ilişkisi.

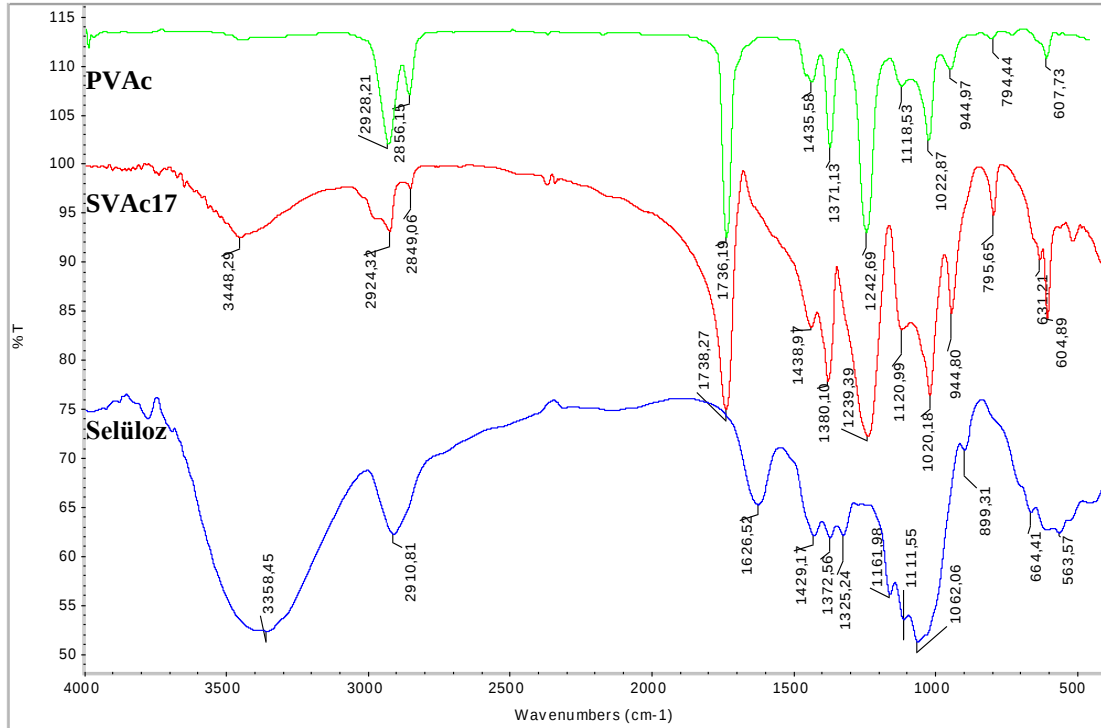
Reaksiyon verimi üzerine etkili diğer bir etken reaksiyon sıcaklığıdır. Reaksiyon sıcaklığının 5°C kadar arttırılması verimde %5 kadar artışa neden olmuştur (SVAc11 ile SVAc13).

Yapılan denemeler sonucunda; toplam asit derişiminin 0,02mol/L, indirgen madde miktarının 7,8g/L, Ce(IV) miktarının 0,039mol/L, reaksiyon sıcaklığının 46°C ve reaksiyon süresinin 1 saat olduğu koşullar en ideal koşul olarak bulundu, reaksiyon sıcaklığının 50°C'ye yükseltilmesinin veya reaksiyon süresinin uzatılmasının verimde yükselmeye sebep olması beklenmektedir.

Optimizasyon deneyleri sonunda elde edilen selüloz-*graft*-polivinilasetat kopolimer örneklerinin her birinin %1'lik KBr peletleri hazırlanarak FTIR ölçümleri alındı ve incelendi. Deneyler sonucunda elde edilen kopolimerlerde birbirlerine benzer spektrumlar gözlemlendi. şekil 4.5'de en yüksek reaksiyon verimi elde edilen kopolimere ait spektrum verilmiştir. Polivinilasetat homopolimerine ait spektrumda; 2800 cm⁻¹ ile 2900 cm⁻¹ aralığında karakteristik C-H gerilme bandları, 1736 cm⁻¹'de polivinilasetata özgü C=O gerilim bandı, 1300 cm⁻¹ ve 1400 cm⁻¹ civarında CH₂ ve CH₃ bozulmalarına ait bandlar, 1242 cm⁻¹'de düzlem içi C-H eğilme bandı, 1118

cm^{-1} 'deki C-O gerilme bandı, 944 cm^{-1} 'deki CH_3 dalgalanma bandı ve 794 cm^{-1} 'deki ise CH_3 sallanma titreşim bandını gösterir (Devi ve Madivanane, 2012).

Sentezi gerçekleştirilen selüloz-*graft*-polivinilasetat kopolimerlerinde; polivinilasetat homopolimerine ait bandlar dışında 3448 cm^{-1} 'de selülozdan gelen hidroksi (-OH) bandı ve yaklaşık 1000 cm^{-1} ile 1100 cm^{-1} arasındaki C-O bandlarında değişiklikler gözlenmiştir.

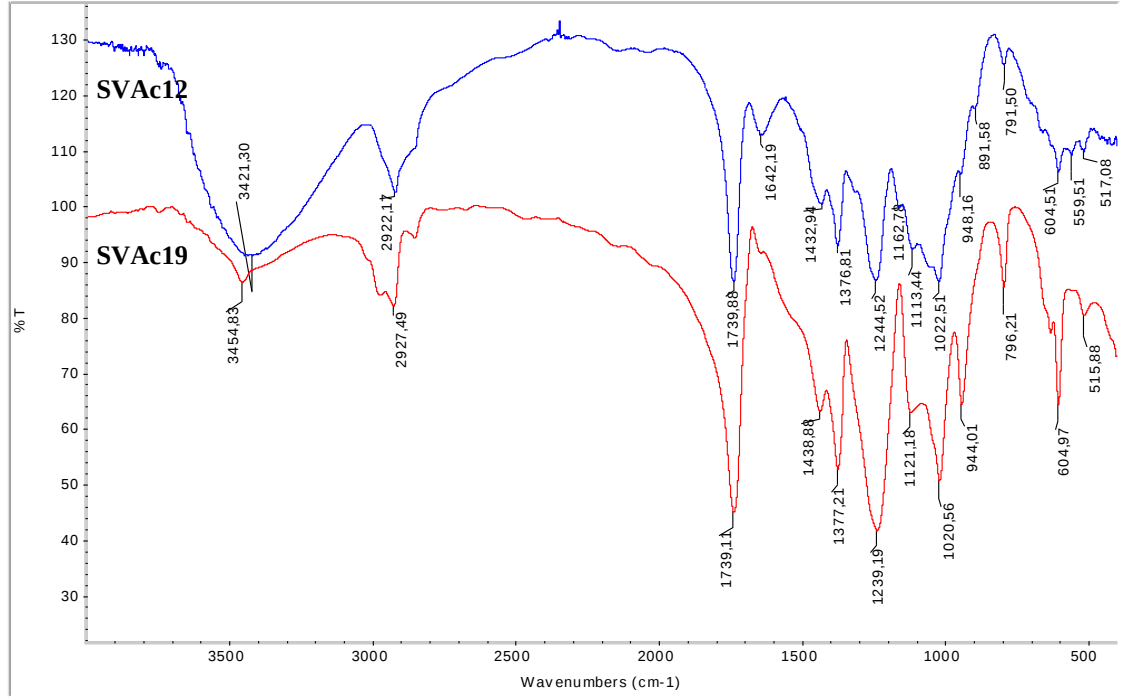


Şekil 4.5: Selüloz, SVAc17 kopolimeri, PVAc'ye ait FTIR spektrumları.

Ayrıca selüloza ait 899 cm^{-1} 'de görülen β -glikozidik bağlarına ait band örtülerek görüntülenememiştir.

Bu incelemeler, selüloz ana zincirindeki -OH grupları ile vinil asetat monomerinin kovalent bağlarla birbirine bağlandığı ve graft kopolimerizasyonun gerçekleştiğini düşündürdü.

Reaksiyon verimi düşük bulunan SVAc12 kopolimerine ait FTIR spektrumunda (Şekil 4.6); 3450 cm^{-1} civarındaki tepe noktası veren -OH gerilim bandında yayvanlığın arttığı, 1739 cm^{-1} 'de gelen C=O bandının diğer kopolimerlere göre daha keskin olduğu, 1630 cm^{-1} 'deki selüloza ait adsorbe olmuş su bandının kaybolmadığı ve özellikle 891 cm^{-1} 'deki β -glikozidik bağlarına ait band görülmektedir.



Şekil 4.6: SVAc12 ve SVAc19 kopolimerlerine ait FTIR spektrumu.

Selüloz-*graft*-polivinilasetat kopolimerlerinin FTIR spektrumlarında polivinilasetat segmenti için C=O gerilme bandı, selüloz segmenti için ise -OH ve β -glikozidik bağa ait bandlar tipik bandlardır. Bu bandlar kullanılarak her bir kopolimerdeki polivinilasetat/selüloz oranları hesaplandı (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3: Kopolimer örneklerine ait esterleşme oranları.

Polimer	C-OH band yüksekliği	C=O band yüksekliği	(C=O)/(C-OH)	PVAc dönüşüm (%)
SVAc12	81,0	89,8	1,11	6,8
SVAc10	68,8	77,1	1,12	29,1
SVAc15	10,7	14,6	1,36	71,2
SVAc13	51,8	73,3	1,42	57,7
SVAc11	54,3	81,0	1,49	53,3
SVAc9	51,5	81,7	1,59	38,4
SVAc4	40,1	67,1	1,67	9,1
SVAc8	35,7	75,7	2,12	51,9
SVAc18	7,5	16,4	2,20	74,0
SVAc7	13,6	30,2	2,21	32,3
SVAc6	20,9	66,5	3,18	37,6
SVAc17	7,7	25,1	3,28	78,5
SVAc16	12,5	47,7	3,81	51,2
SVAc5	13,9	54,6	3,92	35,2
SVAc19	13,8	54,9	3,99	57,3

Hesaplamalarda β -glikozidik band, vinil asetata özgü bağlar tarafından örtüldüğünden -OH gerilim bandları kullanılarak karşılaştırma yapıldı. Tüm polimerlerde ortak olarak gözlenen 795 cm^{-1} 'deki band referans alınarak, FTIR programında (EZ-OMNIC programı) pik yükseklikleri yardımıyla polimerlerin (C=O/C-OH) oranları hesaplandı.

Çizelge 4.4'te ise selüloz-*graft*-polivinilasetat kopolimerlerine uygulanan çözünürlük denemelerinden kayda değer olanlar verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi polivinilasetat homopolimeri aseton, metanol, etanol, IPA gibi çeşitli alkollerde, toluen, CCl_4 , DMSO gibi organik çözücülerde veya bunların çeşitli oranda karıştırılmasıyla hazırlanan çözeltilerde çözünmediği oysa reaksiyonda kullanılan selülozun hiçbir genel çözücünde çözünmediği belirlenmiştir. Literatürde bulunan verilere göre lineer selüloz NaOH/üre, etilendiamin/potasyumtiyosiyanat (EDA/KSCN), inorganik tuzlar gibi kuvvetli çözücü sistemleriyle çözünabilmektedir (Cai ve Zhang, 2005; Frey ve diğ, 2006); reaksiyonlarda kullanılan selüloz bu çözücülerde de çözünmemiştir.

Çizelge 4.4: Çözünürlük denemeleri.

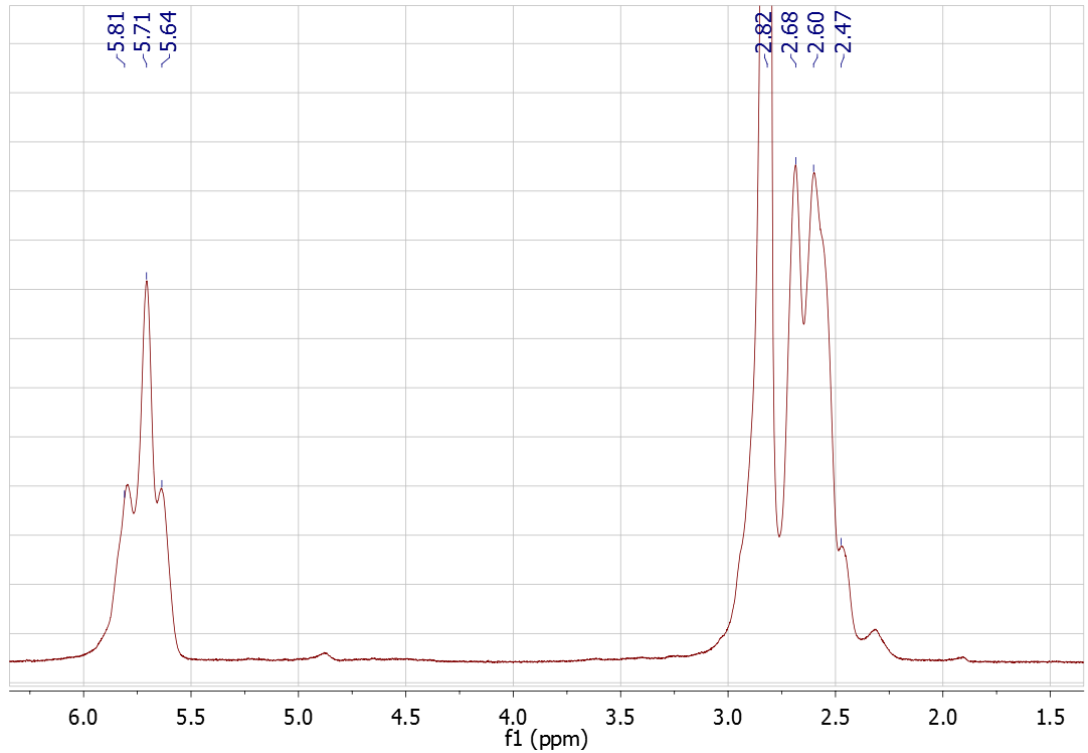
Polimer	Aseton	EtOH	Etil asetat	DMSO	Toluen	Asetik asit	Dioksan 1-4	CCl_4 - EtOH (1:1)
PVAc	○	○	○	○	○	○	○	○
S	●	●	●	●	●	●	●	●
SVAc11	●	●	●	●	●	●	●	●
SVAc12	●	●	●	●	●	●	●	●
SVAc15	●	●	◐	◐	●	◐	◐	◐
SVAc17	●	◐	◑	◑	◐	◑	◑	◑
SVAc19	●	◐	◑	◑	◐	◑	◑	◑

●:Çözünmez ◐: Az çözünür ◑: Çok çözünür ○:Tamamen çözünür

Elde edilen selüloz-*graft*-polivinilasetat kopolimerlerine çözünürlük denemeleri uygulandığında, denenen tüm çözücülerde oda sıcaklığında çözünmediği ancak $60\text{-}70^\circ\text{C}$ ısı uygulandığında bazı numuların farklı çözünürlükler gösterdiği belirlendi.

Selüloz içeriği fazla olan kopolimerin (SVAC15) içerdiği selülozdan dolayı çözünmezlik göstermesi gerekirken burada böyle bir durum olmamıştır aksine az da olsa çözünme gözlenmiştir (Çizelge 4.4). Yine selülozu fazla olan kopolimerlerde (SVAc11 ve SVAc12) polivinilasetat dönüşüm oranı (Bkz. Çizelge 4.3) fazla olan SVAc11 kopolimerinin çözünürlüğünde farklılık beklenirken, görülmemiştir. Dolayısıyla bu durum; selüloz ve vinil asetat fraksiyonları arasında farklı bir şekilde bağlantı kurulduğunu bize düşündürdü. Ayrıca az çözünen kopolimerlerin selüloz ağırlıklı olduğu (SVAc15), daha çok çözünen kopolimerlerin ise diğerlerine göre daha fazla polivinilasetat içerdiği (SVAc17 ve SVAc19) gözlemlendi. Bu durumun FTIR spektrumları incelemeleriyle de örtüştüğü görüldü (Şekil 4.6).

Asetik asitte diğerlerine göre daha fazla çözüldüğü belirlenen kopolimerler triflorasetik asitte çözüldü. Bu nedenle bu kopolimerler trifloroasetik asitte ısı uygulanarak çözülüp çözünen kısımların $^1\text{H-NMR}$ ölçümleri alındı (Şekil 4.7).

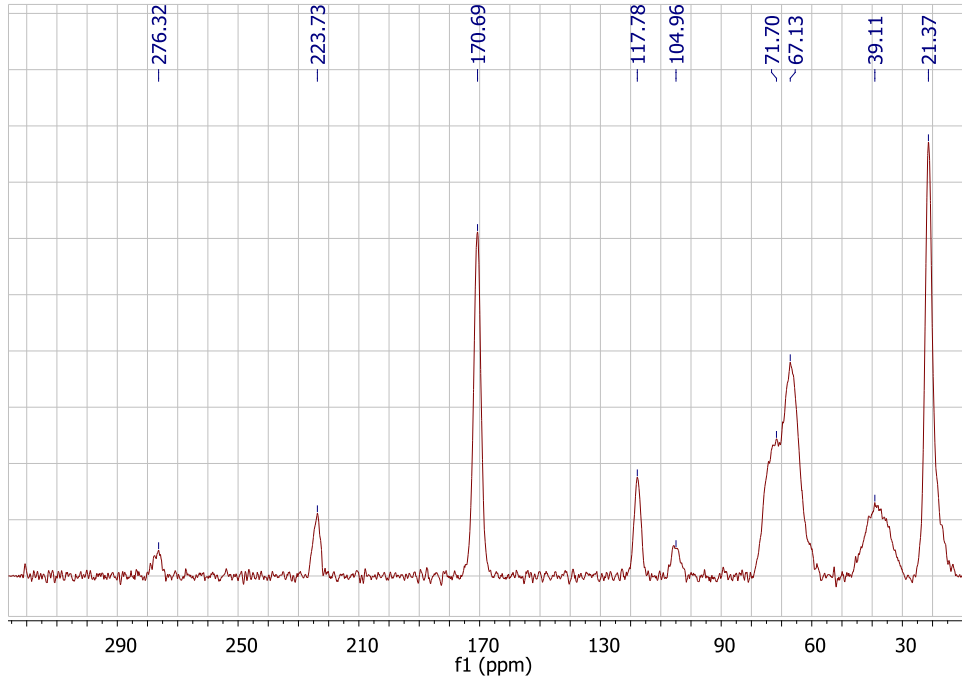


Şekil 4.7: SVAc17 kopolimerine ait çözünen kısımların $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Spektrumda; 2,47-2,68 δ ppm civarındaki pikler kopolimere graflanılan vinil asetat ana zincirindeki CH_2 protonlarını, 2,82 δ ppm'deki CH_3 protonlarını ve 5,60-5,80 δ ppm civarındakiler ise CH protonlarını göstermektedir. Kopolimerlerdeki $^1\text{H-NMR}$ piklerinin bu şekilde gözlenmesi bize bu durumun; aynı cinste olan fakat bağlanma

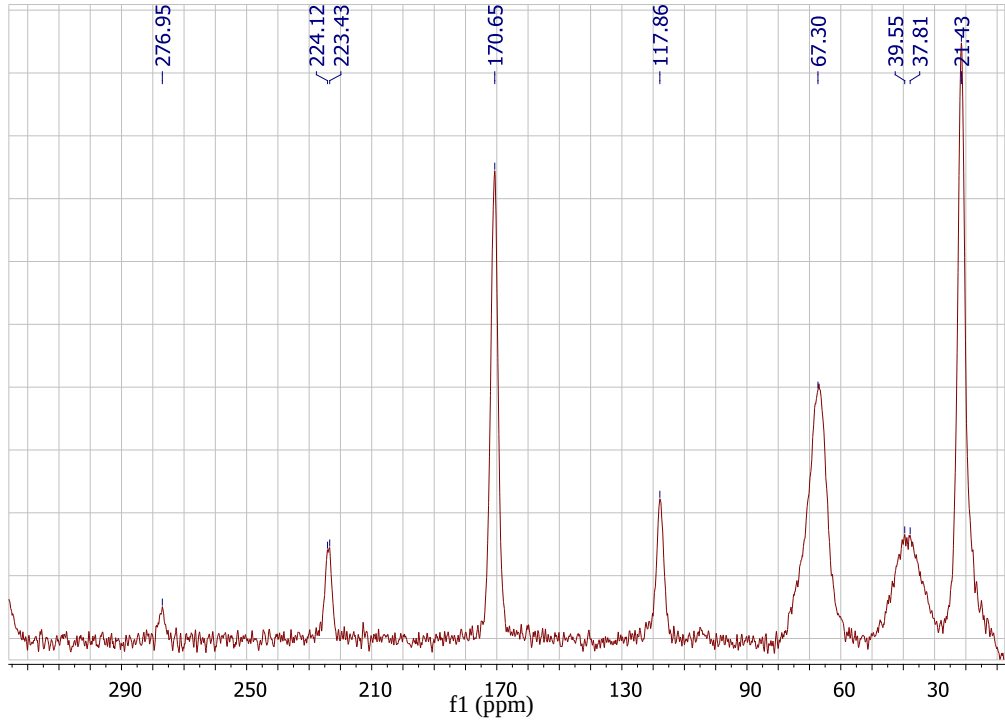
şekilleri farklı olan karbon ve hidrojen atomlarından kaynaklandığını düşündürmüştür.

^1H -NMR ölçümünden sağlıklı bir değerlendirme yapılamadığı için kopolimerlerin katı hal ^{13}C -NMR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.8’de SVAc15 kopolimerine ait spektrum görülmektedir. 170,6 ppm’de görülen band vinil asetat molekülündeki $\text{C}=\text{O}$ gerilimlerini, 21,3 ppm’deki vinil asetattaki CH_3 , 39,1 ppm’deki ana zincirdeki CH_2 , 67,1 ppm’deki CH pikini gösterir (Britton ve diğ, 1998).



Şekil 4.8: SVAc15 kopolimerine ait katı hal ^{13}C -NMR spektrumu.

71,7 ppm’deki pik selüloza ait C2, C3 ve C5 karbonlarını, 104,9 ppm’deki pik ise selüloza ait olan β -glikozidik bağı gösterir. Selüloz içeriği az olan kopolimer spektrumunda (Şekil 4.9); selüloz segmentine ait 105 ve 72 ppm’deki pikler iyice azalmıştır. Bu da çözünürlükleri de farklılık göstererek, iki kopolimerin farklı yapılar/süstitüsyon derecesi içerdiğini düşündürmektedir. Her iki spektrumdaki (Şekil 4.8; Şekil 4.9), 117 ve 223 ppm ile 90 ve 276 ppm’de görülen pik çiftleri ise; kopolimerde olduğu düşünülen farklı yapıların süstitüsyon dereceleriyle de bağlantılı olarak ölçüm esnasında aletin gösterdiği α -relaxation etkilerinden kaynaklanmaktadır (Samios ve diğ, 1997).



Şekil 4.9: SVac19 kopolimerine ait katı hal ^{13}C -NMR spektrumu.

4.3 Montmorillonitin Selüloz-graft-Polivinilasetat İle Kompozit Eldesi Ve Karakterizasyonu

Selüloz-graft-polivinilasetat kopolimerleri sentezlendikten sonra hem selüloz ağırlıklı hem de yüksek verim elde edilen SVAc15 kopolimerinin NaMMT (sodyummontmorillonit) ile kompozit eldesi gerçekleştirildi. Kil molekülleri aralarında nanometre boyutlarında boşluklar içeren tabakalı bir yapıya sahiptir. Polimerin bu tabakalar arasına girerek tabakalar arasındaki mesafeyi arttırması kompozit sentezinde büyük öneme sahiptir. Bu nedenle öncelikle, belli hacimde su içerisinde selüloz ve NaMMT bir saat süreyle karıştırıldı böylece selüloz moleküllerinin tabakalar arasına girmesi sağlandı. Sonra reaksiyon koşulları SVAc15 kopolimer senteziyle aynı olacak şekilde, monomer ve başlatıcı eklenerek reaksiyon sürdürüldü. Reaksiyonlarda ağırlıkça %1, %3 ve %5'lik olmak üzere farklı miktarlarda NaMMT kullanılarak kompozit sentezleri gerçekleştirildi. Çizelge 4.5'te reaksiyonlar sonucunda elde edilen verimler görülmektedir. Reaksiyon şartlarında değişiklikler yapılarak verimlerde yükselme sağlanabilir.

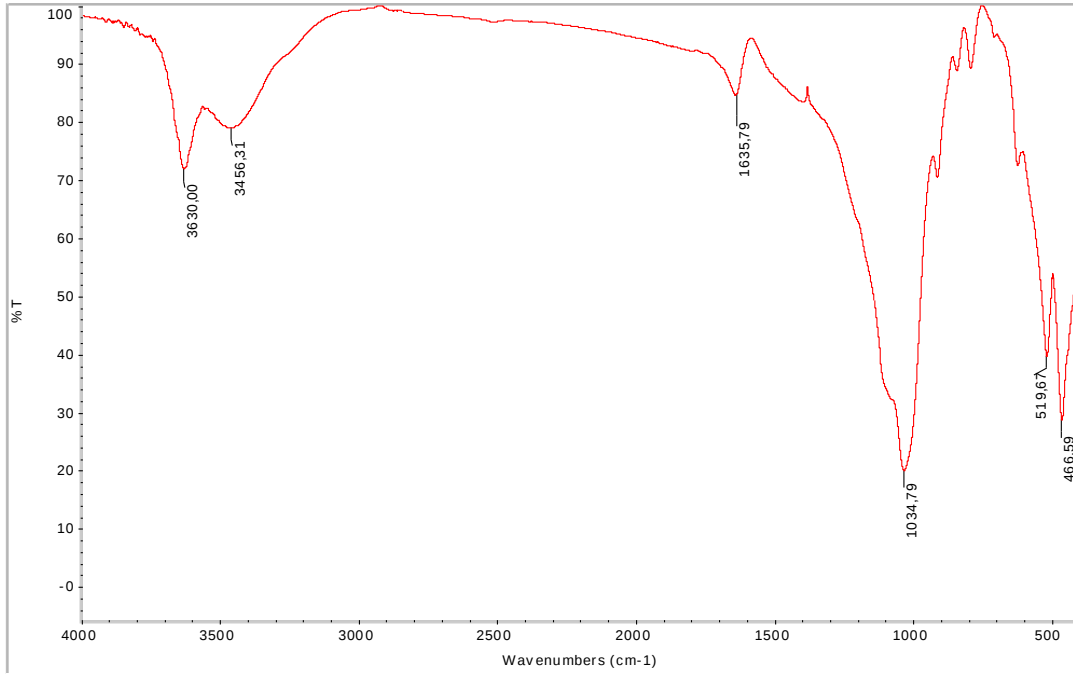
Şekil 4.10'da NaMMT kiline; Şekil 4.11'de ise SVAc15 kopolimeriyle %1, %3 ve %5'lik kompozitlere ait FTIR spektrumları görülmektedir.

Çizelge 4.5: Selüloz-*graft*-polivinilasetat/NaMMT kompozit sentezi*.

Kompozit	NaMMT miktarı (%)	Verim (%)
SVAc15	0	76,9
PK-1	1	73,3
PK-3	3	76,4
PK-5	5	71,7

*Tüm kompozit deneyleri için sıcaklık (46°C), reaksiyon süresi (1 saat)

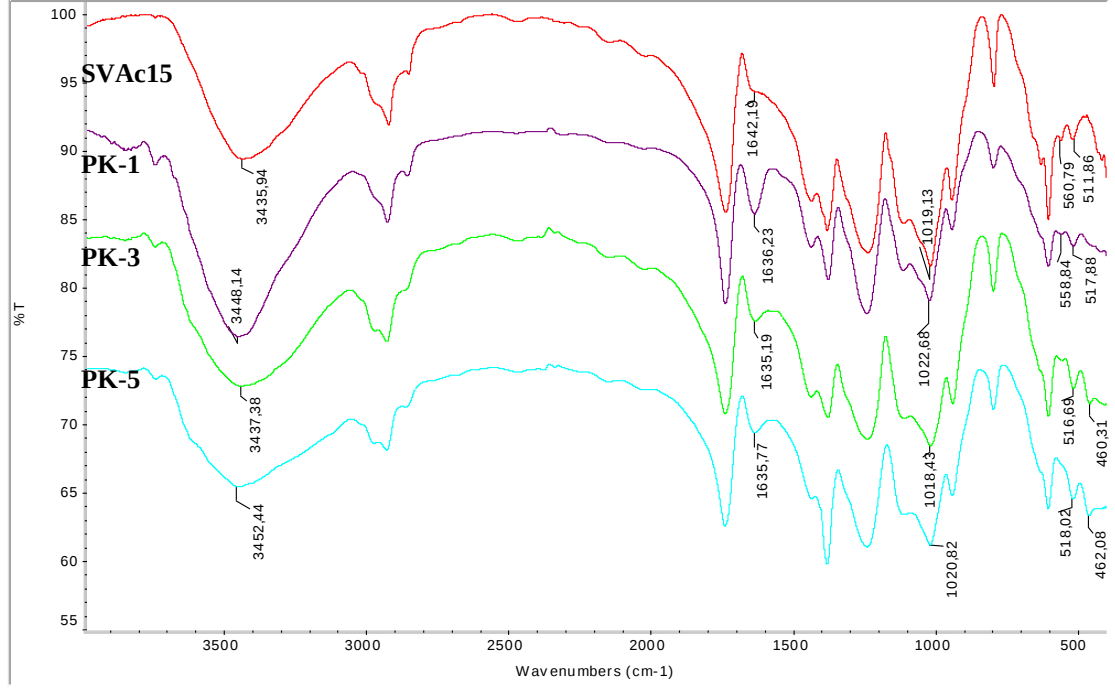
NaMMT kiline ait spektrumda; 3630 cm^{-1} 'deki band NaMMT'nin yapısal hidroksi bandı, 3456 cm^{-1} 'deki hidroksi bandı, 1636 cm^{-1} 'deki NaMMT üzerine adsorbe olmuş su bandını, 1034 cm^{-1} 'de maksimum veren Si-O gerilim bandı, 519 ve 460 cm^{-1} 'deki bandlar ise Si-O eğilmelerini göstermektedir (Güngör ve diğ, 2001).



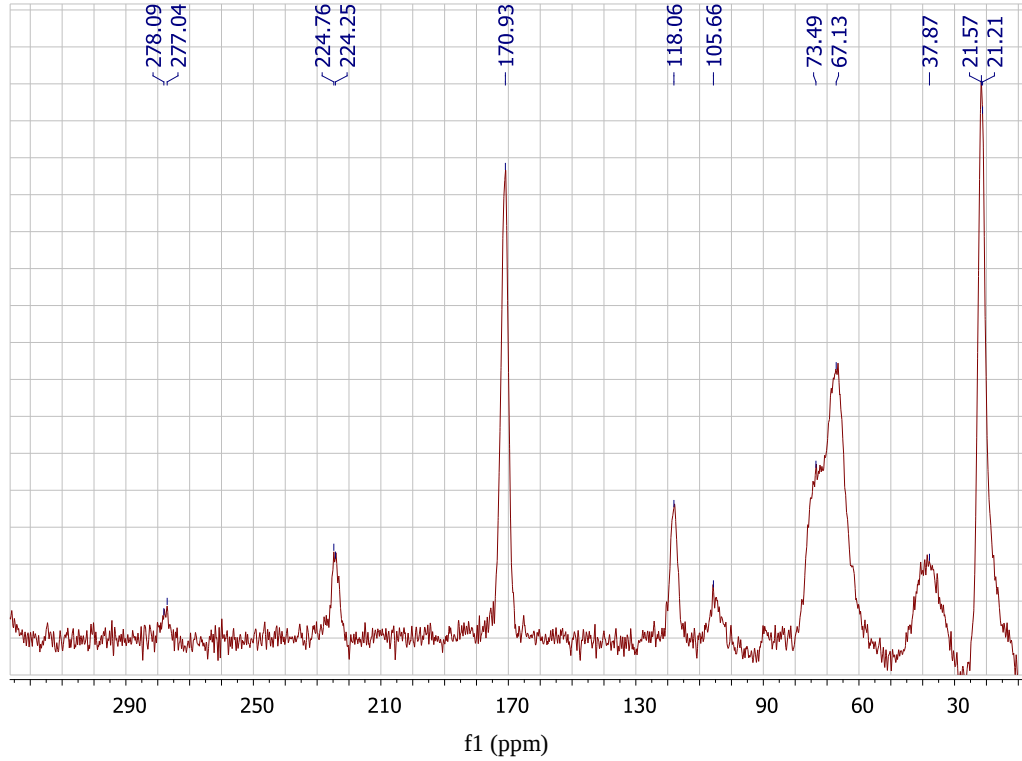
Şekil 4.10: NaMMT'ye ait FTIR spektrumu.

%1, %3 ve %5'lik üç kompozit örneğinde (Şekil 4.11); NaMMT'ye ait 3630 cm^{-1} 'deki yapısal hidroksi bandı görülmemiştir. 3456 cm^{-1} 'deki hidroksi bandında değişiklikler (yayvanlaşma) ve 1636 cm^{-1} 'de NaMMT'ye adsorbe olmuş su bandı net bir şekilde görülmektedir. 1034 cm^{-1} 'deki Si-O gerilimine ait band polimerdeki C-O gerilimlerinden dolayı örtüldüğü için gözlenememiştir. Karakteristik olarak 519 ve 460 cm^{-1} bölgesinde çıkan Si-O eğilmelerine (bending) ait bandlar özellikle %3'lük ve %5'lik kompozitte açıkça görülmektedir. PK-1 kompozitinde ise NaMMT polimer içinde tamamen dağıldığı için bandların yayvanlaşmasından 460 cm^{-1} 'deki

band görünmemiştir. FTIR spektrumlarındaki bu veriler kilin selüloz-*graft*-polivinil asetat kopolimerlerine dağılımının gerçekleştiğini düşündürmüştür.

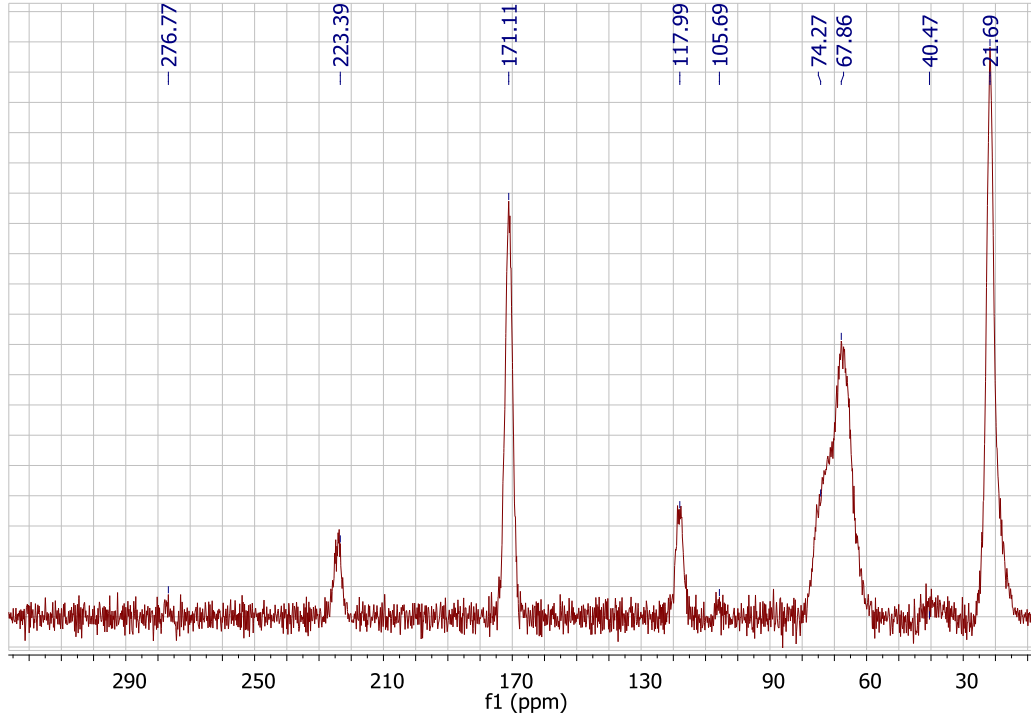


Şekil 4.11: SVAc15 ve kompozitlere ait FTIR spektrumları.

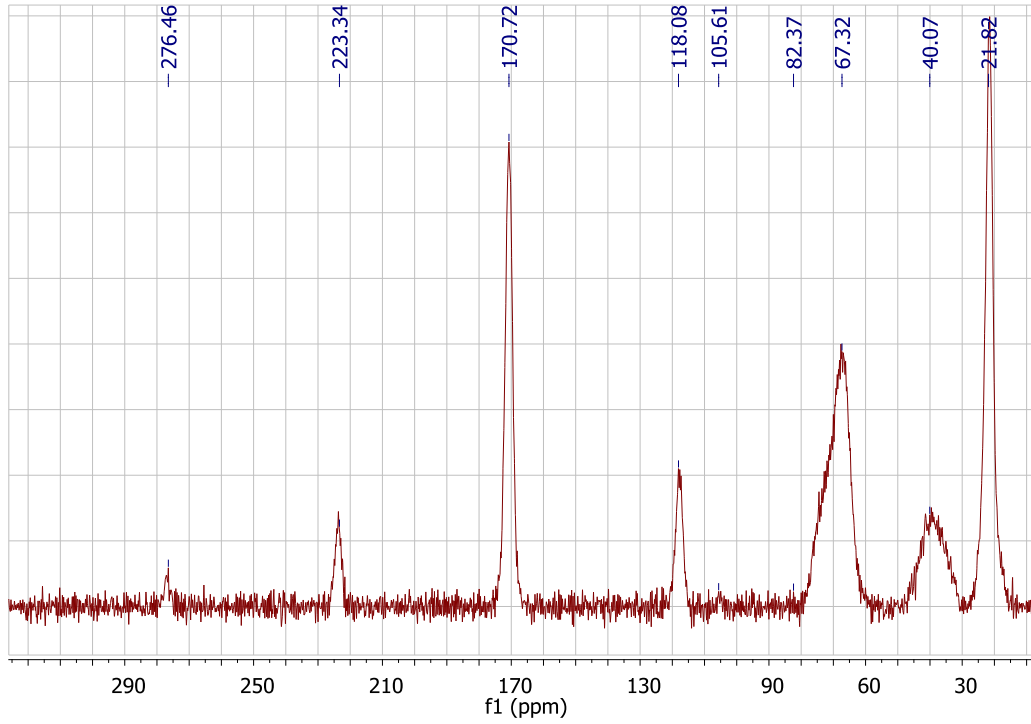


Şekil 4.12: PK-1 kompozitine ait katı hal ^{13}C -NMR spektrumu.

PK-1, PK-3 ve PK-5 kompozitlerine ait katı hal ^{13}C -NMR spektrumlarına bakıldığında (Şekil 4.12; Şekil 4.13; Şekil 4.14); kompozitlerde yapısal olarak çok belirgin farklılıklar görülmemektedir.



Şekil 4.13: PK-3 kompozitine ait katı hal ^{13}C -NMR spektrumu.

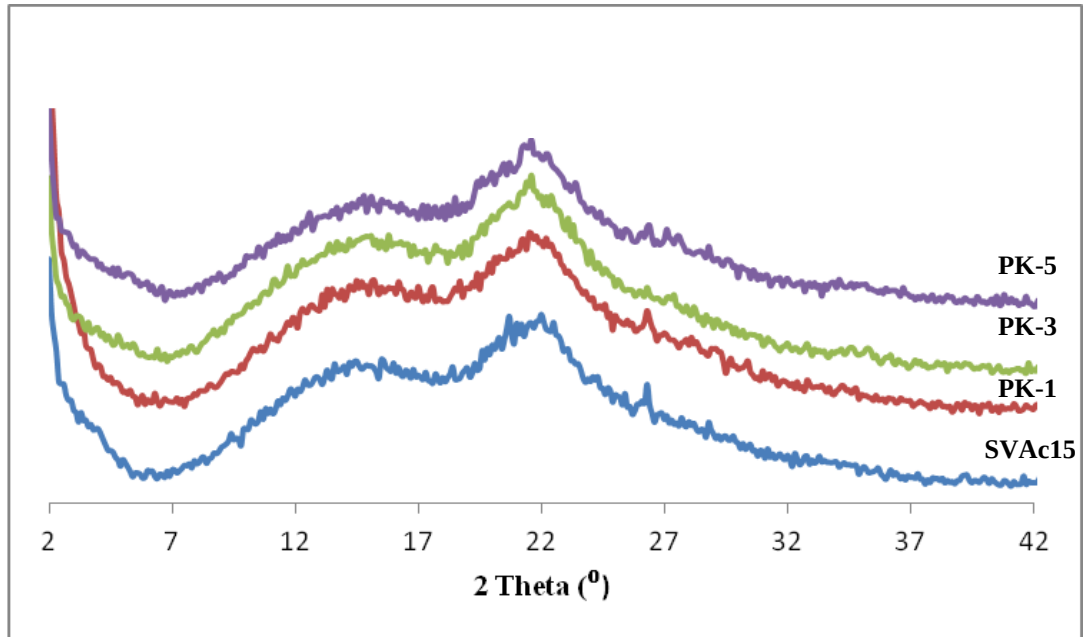


Şekil 4.14: PK-5 kompozitine ait katı hal ^{13}C -NMR spektrumu.

Karakterizasyonlardan da anlaşıldığı gibi kompozitlerin benzeri bir verimle elde edildiği ve yapılarının ana hatlarla aynı olduğu görülmüştür.

Polimer ve kompozitlerimizin kristal yapısı hakkında bilgi sahibi olmak için; X ışını difraktometresi (XRD) yönteminden faydalandık. Bu yöntemde; her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırmasına bağlı olarak; kırılan ışının açısı ve yoğunluğu ölçülerek numunelerin kristal yapıları hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir.

SVAc15 kopolimerine ve kompozit örneklerimize XRD analizi yapılarak kopolimerin kil tabakaları ile etkileşimi saptandı. Bu amaçla NaMMT ait d_{001} değerleri ölçülmüştür. Literatürde, NaMMT için d_{001} $2\theta = 7,01^\circ$ (1.260 nm)'dir (Günister ve diğ, 2007). Şekil 4.15'teki difraktogramda; %1, %3 ve %5'lik NaMMT ilavelerinin tümünde, NaMMt'ye ait pikin difraktogramda daha düşük θ değerinde ve çok az olarak görülmesi kil ile polimerin birbiriyle tamamen etkileştiğinin göstergesidir. Bu durum kil tabakalarının birbirinden tamamen ayrılmış olduğunu ve yapraklanmış (exfoliated) tipte nanokompozit elde ettiğimizi düşündürdü.



Şekil 4.15: SVAc15 ve kompozitlere ait XRD spektrumu.

Spektral analizler ve XRD analizlerinden; kilin polimerle tamamen etkileşime girerek kompozit oluşturduğu ve bu kompozitin de nano boyutlarda olduğu anlaşılmıştır.

4.4 Selüloz-*graft*-Polivinilasetat Kopolimeri İle Nanokompozitlerinin Termal Ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi

4.4.1 Termal özelliklerinin incelenmesi

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC); numune ısıtılırken, soğutulurken veya sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan veya salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile numuneden gelen veya uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA) ise; inert ve kontrollü akış atmosferinde ısıtma işlemine tabi tutulan bir numunenin ağırlığının sıcaklıkla değişimini ölçer. Ağırlık değişimi (ağırlık kaybı) zaman veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirtilir. Malzemenin bileşimine bağlı olarak 1000°C'ye ya da daha yüksek sıcaklıklarda malzemenin termal dayanımı bu teknikle belirlenir ve dekompozisyon, oksidasyon ve dehidrasyona bağlı olarak kütle kaybı ölçülür. Çalışmamızda selüloz, kopolimer ve nanokompozitlerimize hem DSC hem de TGA analizleri yapılmıştır. Her iki analiz de argon gaz atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.6: Selüloz, kopolimer ve nanokompozitlere ait DSC ve TGA verileri*.

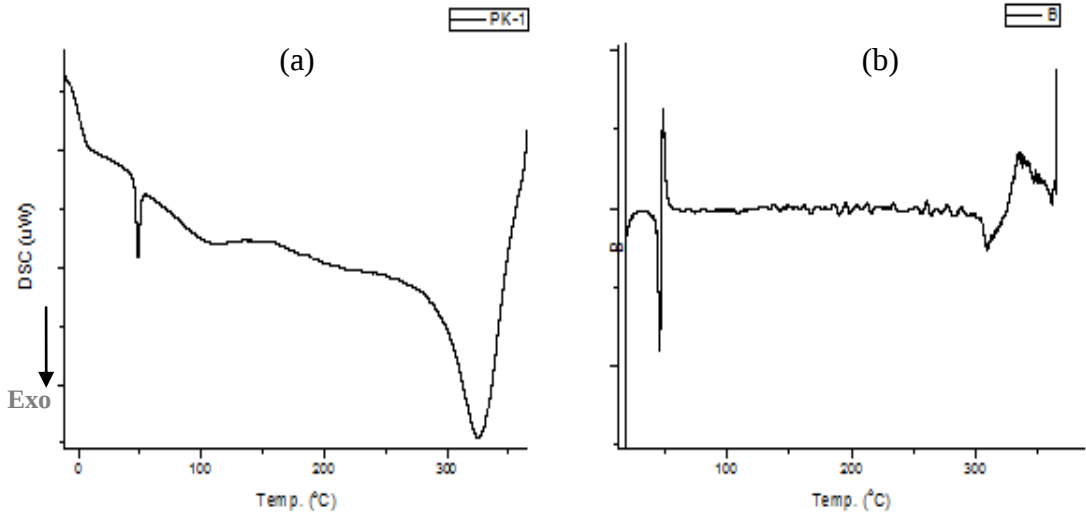
Deney Kodu	T _g (°C)	T _c (°C)	T _{dhid} (°C)	T _d ^{max} (°C)	W _R (%)	W ₃₀₀ (%)	W ₄₀₀ (%)
PVAc	40	-	-	331 436	-	-	-
S	-	-	123,8	345,1	47,9	79,7	30,3
SVAc-12	-	45,9	128,4	347,5 436,0	47,7 19,6	86,3	22,4
SVAc-17	-	46,6	118,7	338,9 445,1	60,2 21,2	93,5	29,7
SVAc-15	-	49,0	121,0	338,2 439,9	61,2 24,0	92,1	30,4
PK-1	-	48,3	106,0	337,8 439,7	59,6 21,2	92,2	27,9
PK-3	-	47,3	121,9	339,1 442,8	60,8 21,4	92,0	28,7
PK-5	-	47,3	123,4	336,1 441,3	64,1 26,1	90,5	33,1

* T_g (°C): Camlı geçiş noktası; T_c (°C): Kristallenme noktası; T_{dhid} (°C): Dehidrasyon noktası; T_d^{max} (°C): Bozunma noktası; W_R (%): Bozunma noktasındaki kalıntı yüzdesi; W_{300, 400} (°C): Belli sıcaklıklardaki kalıntı yüzdeleri

DSC ölçümleri 10°C/dk akış hızında -10°C'den 350°C'ye ısıtılarak, TGA ölçümleri 10°C/dk akış hızında 20°C'den 1000°C'ye ısıtılarak yapılmıştır. Çizelge 4.6'da selüloz, kopolimer örnekleri ve nanokompozitlere ait DSC ve TGA verileri görülmektedir.

Çizelgedeki kopolimer ve nanokompozitlere ait camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristallenme noktası (T_c) ve dehidrasyon noktası (T_{hid}) verileri DSC analizlerinden elde edilen verilerdir. Polivinilasetatın camsı geçiş sıcaklığı 40°C'dir. Fakat kopolimer ve nanokompozit örneklerimizin DSC grafiklerini incelediğimizde T_g değerleri görünmemiş bunun yerine herbirinde farklı T_c değerleri saptanmıştır.

Şekil 4.16'da PK-1 kompozitine ait DSC grafiğinde T_g 'den T_c 'ye olan geçiş görülmektedir. Buradan kompozitin belli bir miktarda kristallenme gösterdiğini görebiliriz. Diğer kopolimer ve kompozit örneklerinin T_c değerlerinde ise az da olsa farklılıklar gözlenmektedir. Bu da kopolimer ve nanokompozitlerin farklı miktarlarda kristallenme gösterdiğinin kanıtıdır.

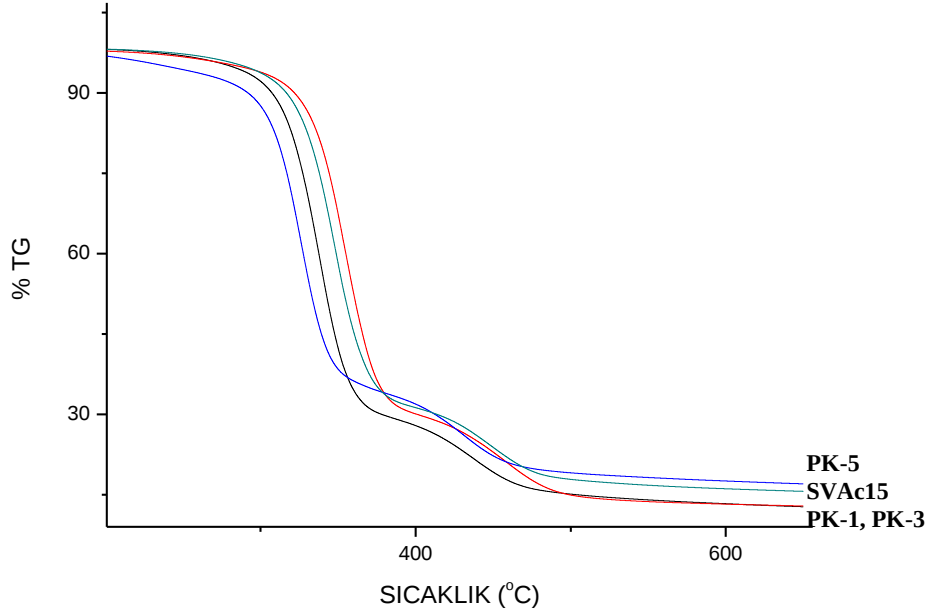


Şekil 4.16: PK-1 kompozitine ait DSC grafiği (a), türevi alınmış DSC grafiği (b).

Çalışmamızda kullandığımız selüloz örneğimizin T_{hid} sıcaklığı 123,8°C bulunmuştur. Kopolimer ve nanokompozit örneklerinin T_{hid} verilerinde ise değişiklikler gözlenmektedir. Bu da kopolimer ve nanokompozitlerimizde belli miktarda kristallenme meydana geldiğini desteklemektedir.

Çizelge 4.6'da T_d^{max} (bozunma noktası), W_R (bozunma noktasındaki kalıntı yüzdesi) ile $W_{300, 400}$ (belli sıcaklıktaki kalıntı yüzdeleri) verileri TGA analizlerinden elde

edilen verilerdir. Literatürde saf selüloz 205°C’de C1, 240°C’de C3, 260°C’de C6 fraksiyonları bozunmaya başlamakta ve 305-430°C’de ise büyük çoğunluğu dekompoze olmaktadır (Sun ve diğ, 2004). Çalışmamızda kullandığımız selüloz da benzer şekilde 200-205°C’de civarında bozunmaya başlamış ve T_d^{max} değeri 345,1°C olarak saptanmıştır. Polivinilasetat homopolimeri ise 331°C ve 436°C’de maksimum kütle kaybı göstermektedir (Kaboarani ve diğ, 2012). TGA analizleri sonucunda iki bozunma sıcaklığı gösteren kopolimer ve nanokompozitlerin T_d^{max} değerleri incelendiğinde; birinci ve ikinci bozunma sıcaklıklarında ve bozunma noktalarındaki maksimum kalıntı yüzdelerinde (W_R) değişiklikler görülmektedir. Kopolimerlerin T_d^{max} ve W_R değerlerinde saf polivinil asetata göre yükselmeler gözlenmiştir. Belli derecelerdeki kalıntı yüzdelerinde de farklılıklar açıkça görülmektedir. Bu da kopolimer ve nanokompozitlerin termal bozunmasının daha yüksek sıcaklıklara kaydığının göstergesidir. Eklenen NaMMT miktarının artmasıyla birlikte nanokompozitlerin termal dayanımlarında farklılıklar gözlenmiştir. 400°C ve üzerindeki sıcaklıkta içerdiği kil miktarı daha fazla olan PK-5 nanokompozitinde kütle kaybının kilden dolayı daha az olduğu söylenebilir (Şekil 4.17).

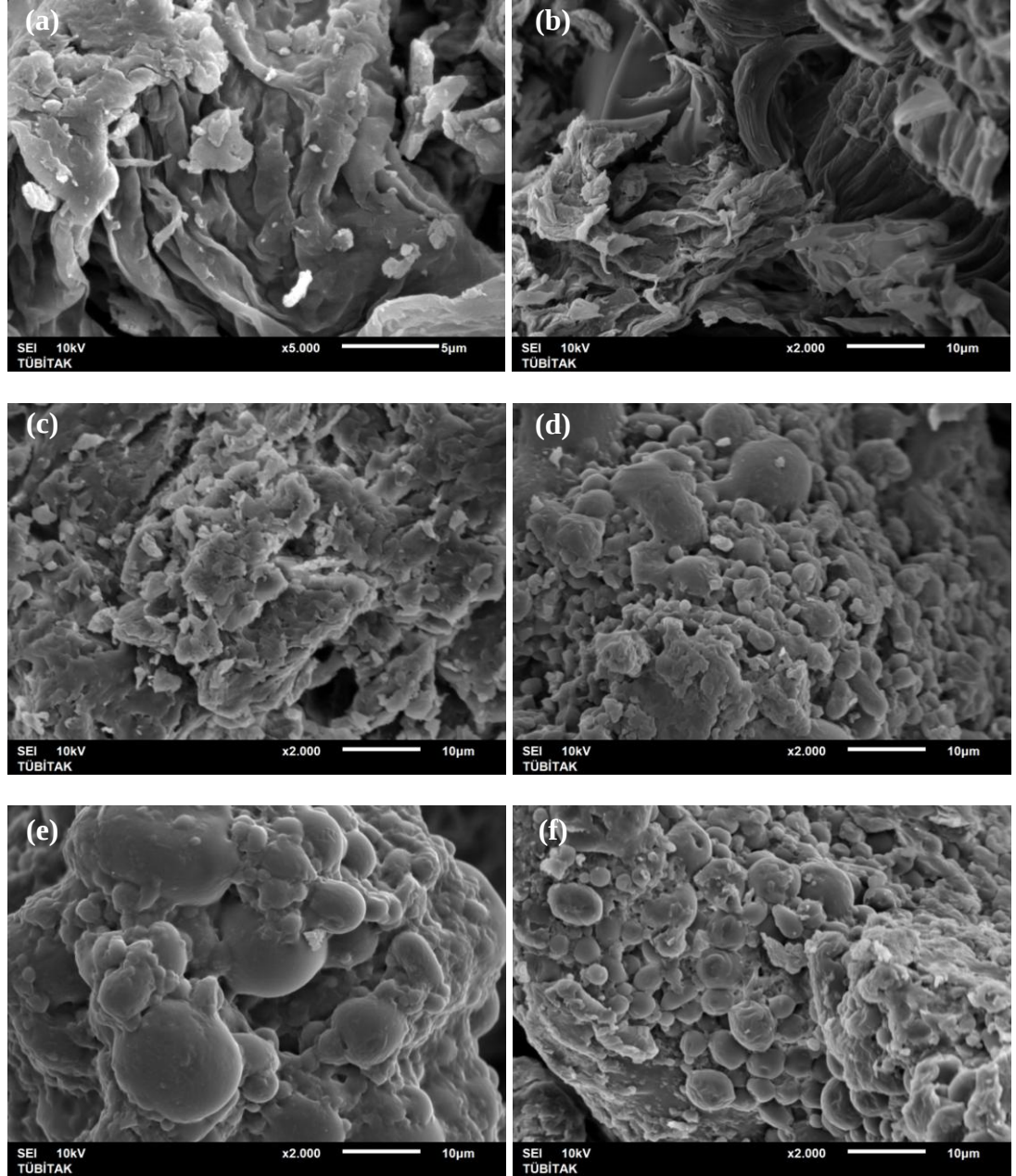


Şekil 4.17: SVAc 15 ve kompozitlere ait %TG termogramı.

4.4.2 Morfolojik özelliklerinin incelenmesi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışma prensibi; bir elektron demetinin örnek üzerine gönderilerek örnek yüzeyi boyunca taranması ve numuneden saçılan

elektronların algılanıp, görüntü haline getirilmesi temeline dayanır. Maddelerin morfolojisi, şekil, boyut gibi özellikleri bu yöntemle saptanabilmektedir. Kullanılan selülozun, elde edilen selüloz-*graft*-polivinilasetat kopolimerlerinin ve nanokompozitlerin SEM mikrografları Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da görülmektedir.

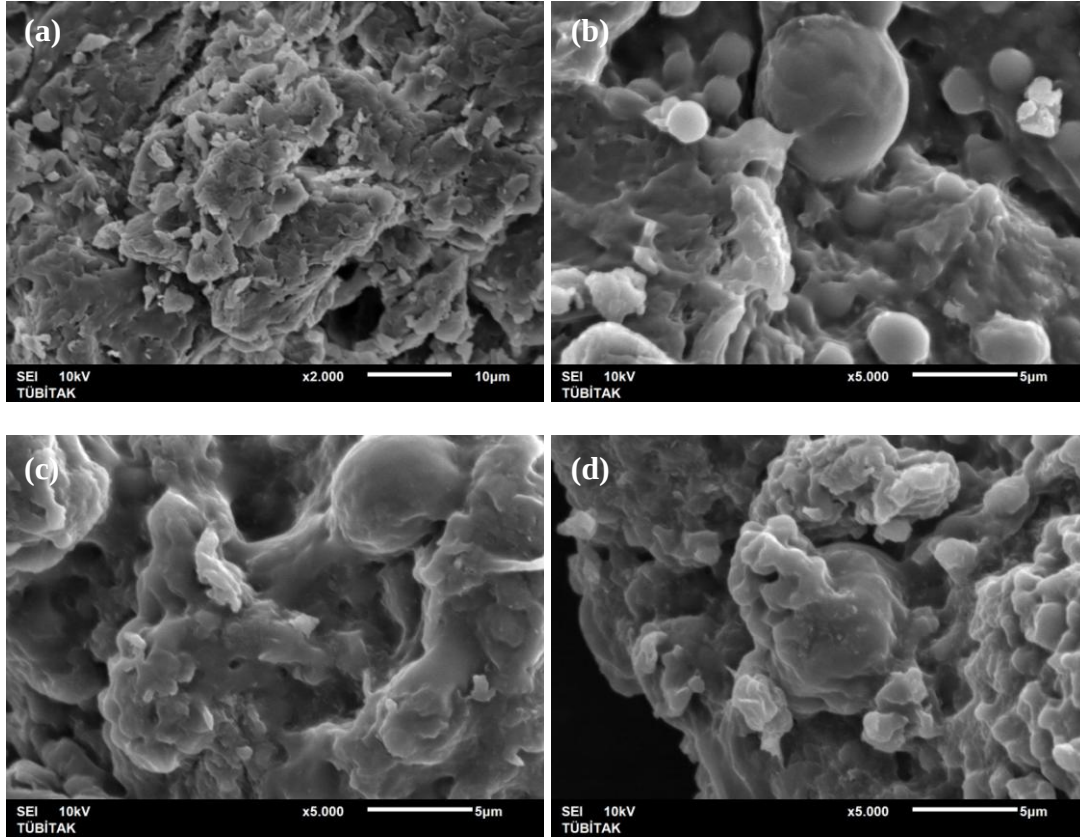


Şekil 4.18: Selüloz (a); SVAc12 (b); SVAc15 (c); SVAc17 (d); SVAc18 (e); SVAc19 (f) SEM mikrografları.

Çalışmamızda kullandığımız selülozun silindirik halindeki lifli yapısı mikrograflardan açıkça görülmektedir (Luz ve diğ., 2008). Saf polivinilasetatın SEM görüntüsü mikrokürecikler şeklinde olup; bu küreciklerin boyutları ise birbirlerine benzer

biçimdedir. Elde ettiğimiz selüloz-*graft*-polivinilasetat kopolimerlere ait mikrograflar incelendiğinde ise bu küreciklerin boyut ve şekillerinin düzensiz olduğu; selüloz içeriği fazla olan bazı kopolimerlerde (SVAc12 ile SVAc15) ise tam olarak gözlenememiştir.

Nanokompozitlere ait SEM mikrografları incelendiğinde; mikrokürecikler kil tabakaları arasında yine farklı büyüklüklerde görülmektedir.



Şekil 4.19: SVAc15 (a); PK-1 (b); PK-3 (c); PK-5 (d) SEM mikrografları

Ayrıca eklen kil miktarı arttıkça nanokompozitlerdeki mikroküreciklere kil moleküllerinin daha çok temas etmesinden dolayı pürüzlü bir görünüm kazandığı görülmektedir (Jung ve diğ, 2007). Yine kil miktarı arttıkça sistemde nanokompozit oluşumu arttığından karıştırma yetersiz kalmış, sistemin yoğun bir hal almasına neden olduğu, bunun sonucunda da mikroküreciklerin bu şekilde oluştuğu düşünüldü. Sonuç olarak; kopolimerlere ait SEM görüntülerindeki farklılıklardan ve kompozitlere ait SEM görüntülerinde kil tabakalarının açıkça görülmesinden; nanobiyokompozit eldesini gerçekleştirebildiğimizi söyleyebiliriz.

5. SONUÇLAR

Şeker pancarı küspesinin %10-11 yağ ve vaks içerdiği, geri kalan katının %24-42 selüloz, %28-30 hemiselüloz ve %9-13 lignin olduğu bulundu. Selüloz kazanımını, sıcaklık, süre, baz/peroksitin oranlarının değişmesinin büyük oranda etkilediği görüldü.

Selüloz-*graft*-polivinilasetat kopolimerleştirme deneylerinde en ideal koşul olarak; toplam asit derişiminin 0,02mol/L, indirgen madde miktarının 7,8g/L, Ce(IV) miktarının 0,039mol/L, reaksiyon sıcaklığının 46°C ve reaksiyon süresinin 1 saat olduğu bulundu. Ce(IV) başına düşen indirgen madde miktarının aşırı düşmesi ya da yükselmesi verimi olumsuz etkiledi.

Sentezlenen kopolimerler; etanol/karbontetraklorür karışımında, dioksanda ve asetik asitte az çözünmüş diğer hiçbir çözücünde çözünmemiştir.

Sentezlenen selüloz-*graft*-polivinilasetat/NaMMT kompoziti için yüksek selüloz içeriğine sahip olan yüksek verimli kopolimer sentezi verilerinden yararlanılmıştır. Kütlece; %1, %3 ve %5'lik kompozitler sentezlenmiştir.

Sentezlenen kompozitlerin spektral ve XRD analizlerinden; kilin polimerle tamamen etkileşime girerek kompozit oluşturduğu ve bu kompozitin de nano boyutlarda olduğu anlaşılmıştır.

DSC sonuçlarında; kopolimer ve nanokompozitlerin T_c (kristallenme noktası) değerlerinden farklı miktarlarda kristallenme gösterdiği saptanmıştır.

Yapılan TGA incelemelerinde kopolimer ve nanokompozitlerin termal bozunmalarında farklılıklar olduğu görülmüştür.

SEM sonuçlarından; kopolimerdeki görüntülerinden polimer yapılarının değişiklik gösterdiği görülmekte ayrıca nanokompozit görüntülerinde ise kil tabakaları açıkça gözlenmiştir.

Kopolimer ve nanokompozitlere uygun çözücü bulunamadığı için mekanik mukavemet testleri yapılamamıştır.

Çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlar küspe içeriğindeki selülozun değerlendirilebileceğini göstermiştir. Ayrıca endüstriye uygulanabilirliğinin daha kapsamlı incelenmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Açıklan, E. (2011). Preparation of waterborne polyurethane-OMt nanocomposites
- Akar, A., Galioglu, O., Göçmen, A. ve Saraç, A. S. (1990). Copolymer of ketonic resin-polyacrylonitrile. *Journal of Applied Polymer Science*, **39**, 1657-1663
- Alexandre, M., Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering*, **28**, 1-63
- Averous, L., ve Digabel, F. Le. (2006). Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. *Carbohydrate Polymers*, **66**, 480-493
- Bajpai, A., Simon, J. (2002). Redox Initiation of Copolymerization of Styrene with Hydroxyl Terminated Polybutadiene Using Ce(IV) as an Oxidant, *Journal of Applied Polymer Science*, **Vol. 85**, 244-256
- 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*, **94**, 154-169
- Britton, D. Heatley, F., Lovell, P. A. (1998). Chain Transfer to Polymer in Free-Radical Bulk and Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate Studied by NMR Spectroscopy, *Macromolecules*, **31**, 2828-2837
- Büyükdere, B.C. (2011). Doğal atık materyal lignininden yüzey aktif madde eldesi
- Cai, J., Zhang, L. (2005). Rapid Dissolution of Cellulose in LiOH/Urea and NaOH/Urea Aqueous Solutions, *Macromol. Biosci.*, **5**, 539-548
- Devi, K.B.R., Madivanane, R. (2012). Normal Coordinate Analysis of Poly vinyl acetate, *Engineering Science and Technology: An International Journal (ESTIJ)*, **Vol.2**, No. 4, 795-799
- Dufresne, A., Cavaille, J-Y., Vignon, M. R. (1997). Mechanical Behavior of Sheets Prepared from Sugar Beet Cellulose Microfibrils, *J Appl Polym Sci*, **64**, 1185-1194
- Erdinç Z. (2000). Şeker Pancarı Ziraati ile Şeker Sanayinin Ekonomik Gelişmeye Etkileri-Türkiye Uygulaması, Anadolu Üniversitesi Yayınları-Eskişehir
- Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H.-P., Sain, M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010, *Progress in Polymer Science*, **37**, 1552- 1596

- Flaque, C., Contat Rodrigo, L., Ribes-Greus, A.** (2000). Biodegradation Studies of Cellulose and Its Vinylic Graft Copolymers by Thermal Analysis and Mechanical Spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science*, **Vol. 76**, 326–335
- Frey, M. W., Li, L., Xiao, M., Gould, T.** (2006). Dissolution of cellulose in ethylene diamine/salt solvent systems, *Cellulose*, 13:147 –155
- Galioglu, O., Soydan, A. B., Akar, A., Saraç, A. S.** (1994). Block/graft copolymer synthesis via ceric salt. *Die Angewandte Macromolekulare Chemie*, **214**, 19-28.
- Goyal, P., Kumar, V., Sharma, P.** (2008). Graft Copolymerization of Acrylamide onto Tamarind Kernel Powder in the Presence of Ceric ion, *Journal of Applied Polymer Science*, **Vol. 108**, 3696–3701
- Gupta, K. C., Khandekar, K.** (2003). Temperature-Responsive Cellulose by Ceric (IV) Ion-Initiated Graft Copolymerization of N-Isopropylacrylamide. *Biomacromolecules*, **4**, 758-765
- Günister, E., Pestreli, D., Ünlü, C. H., Atıcı, O., Güngör N.** (2007) Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems, *Carbohydrate Polymers*, 67, 358–365
- Güngör, N., Alemdar, A., Atıcı, O., Ece, I. O.** (2001). The effect of SDS surfactant on the flow and zeta potential of bentonite suspensions, *Materials Letters*, **51**, 250–254
- Gürdağ, G., Sarmad, S.** (2013). Polysaccharide Based Graft Copolymers, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Heinze, T., Liebert, T.** (2001). Unconventional methods in cellulose functionalization, *Prog. Polym. Sci*, **26**, 1689-1762
- Hussain F., Hojjati, M.** (2006). Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, *Journal of Composite Materials*, **Vol. 40**, No. 17
- İşçi, S.** (2007). Kil/pva ve organokil/pva nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu
- John, M J., Thomas, S.** (2008). Biofibres and biocomposites *Carbohydrate Polymers*, **71**, 343–364
- Jung, H. M., Lee, E. M., Ji, B. C., Deng, Y., Yun, J. D., Yeum, J. H.** (2007) Poly (vinyl acetate)/poly(vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposite microspheres prepared by suspension polymerization and saponification, *Colloid Polym Sci*, **285**, 705–710
- Kantouch, A., Hebeish, A., El-Rafie, M. H.** (1972). Graft copolymerization of vinyl monomers on modified cotton, *Textile Research Journal*, **42**, 10.
- Kaboorani, A., Riedl, B., Blanchet, P., Fellin M., Hosseinaei, O., Wang, S.** (2012). Nanocrystalline cellulose (NCC): A renewable nano-material for polyvinyl acetate (PVA) adhesive, *European Polymer Journal*, **48**, 1829–1837

- Kisku, S K., Dash, S., Swain, S K.** (2014). Dispersion of SiC nanoparticles in cellulose for study of tensile, thermal and oxygen barrier properties, *Carbohydrate Polymers*, **99**, 306– 310
- Lai, S.-M., Don, T.-M., Liu, Y.-H., Chiu, W.-Y.** (2006). Graft Polymerization of Vinyl Acetate Onto Granular Starch: Comparison on the Potassium Persulfate and Ceric Ammonium Nitrate Initiated System, *Journal of Applied Polymer Science*, **Vol. 102**, 3017–3027
- Lan, W., Liu, C.-Fu., Sun, R.-C.** (2011). Fractionation of Bagasse into Cellulose, Hemicelluloses, and Lignin with Ionic Liquid Treatment Followed by Alkaline Extraction, *J. Agric. Food Chem.*, **59**, 8691–8701
- Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., Bras, J.** (2012). Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review, *Carbohydrate Polymers*, **90**, 735– 764
- Lee, H.-H., Chou, K.-S., Shih Z.-W.** (2005). Effect of nano-sized silver particles on the resistivity of polymeric conductive adhesives, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **25**, 437–441
- Li, S.-M., Jia, N., Ma, M-G., Zhang, Z., Liu, Q-H., Sun, R-C.** (2011). Cellulose–silver nanocomposites: Microwave-assisted synthesis, characterization, their thermal stability, and antimicrobial property, *Carbohydrate Polymers*, **86**, 441– 447
- Liu, C. F., Sun, R. C., Zhang, A. P., Ren, J. L., Wang, X. A., Qin, M. H., Chaod, Z. N. and Luo, W.** (2007). Homogeneous modification of sugarcane bagasse cellulose with succinic anhydride using a ionic liquid as reaction medium, *Carbohydrate Research*, **342**, 919–926
- Liu, D., Sun, X., Tian, H., Maiti, S., Ma, Z.** (2013). Effects of cellulose nanofibrils on the structure and properties on PVA nanocomposites, *Cellulose*, DOI 10.1007/s10570-013-0073-6
- Luz, S.M., Tio, J. Del., Rocha, G. J. M., Goncalves, A.R., Del’Arco Jr, A.P.** (2008). Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties, *Composites: Part A*, **39** 1362–1369
- Mino, G., Kaizerman, S., Rasmussen, E.** (1958). The Oxidation of Pinacol by Ceric Sulfate, Contrubution from the American Cyanamid Co, Vol 81
- Mino, G. ve Kaizerman, S.** (1958). A new method for the preparation of graft polymers. Polymerization initiated by ceric ion redox systems. *Journal of Polymer Science*, **31**, 242
- More, S. V., Sastry, M. N. V., Yao, C.-Fa .** (2006). Cerium (IV) ammonium nitrate (CAN) as a catalyst in tap water: A simple, proficient and green approach for the synthesis of quinoxalines, *Green Chem.*, **8**, 91–95
- Öztekin, N. S.** (2013). Çitosan-graft-poliakrilonitril/bor nanobiyokompozit eldesi
- Pandey, J. K., Ahn, S. H., Lee, C. S., Mohanty, A.K., Misra, M.** (2010). Recent Advances in the Application of Natural Fiber Based Composites, *Macromol. Mater. Eng.*, **295**, 975–989

- Petersson, L., Oksman, K.** (2006). Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement, *Composites Science and Technology*, **66**, 2187–2196
- Ray, S. S., Okamoto, M.** (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539–1641
- Samios, E., Dart, R.K., Dawkins, J. W.** (1997). Preparation, characterization and biodegradation studies on cellulose acetate with varying degrees of substitution. *Polymer*, Vol 38, 3045-3054
- Sarac A, S.** (1999). Redox polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 1149–1204
- Staudinger, H.** (1920). Über Polymerisation, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 53, 6, 1073-1085
- Sun, R., Hughes, S.** (1998). Fractional extraction and physico-chemical characterization of hemicelluloses and cellulose from sugar beet pulp, *Carbohydrate Polymers*, **36**, 293–299
- Sun, J.X., Sun, X.F., Zhao, H., Sun, R.C.** (2004). Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse, *Polymer Degradation and Stability*, **84**, 331-339
- Sun Run-Cang .** (2010). Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels. Elsevier B.V.
- Thakur, V. K., Thakur, M. K., Gupta, R. K.** (2013). Graft copolymers from cellulose: Synthesis, characterization and evaluation, *Carbohydrate Polymers*, **97**, 18– 25
- Ünlü, C.H.** (2009). Mısır koçanı ksilanından mikro/nanokompozit eldesi
- Voitovich, V. A.** (2009). Cement–Polyvinyl-Acetate Adhesives: An Alternative to Dry Mortar, *Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials*, **Vol. 2**, No. 2, pp. 88–91.
- Url-1** < <http://www.mku.edu.tr/me.php?mid=nisler#tab4>>, alındığı tarih: 28.04.2013
- Url-2** <http://www.turkseker.gov.tr/WORLD_SUGAR_SECTOR2011.pdf>, alındığı tarih: 28.04.2013
- Url-3** <http://www.turkseker.gov.tr/seker_uretimi.aspx>, alındığı tarih: 30.04.2013

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Emine EVKAYA

Doğum Yeri ve Tarihi: 08. 09. 1986

Adres: Kartal / İSTANBUL

E-Posta: emineevkaya@gmail.com

Lisans: Kocaeli Üniversitesi-Kimya Bölümü