

**M.Hilmi EREN**

**04 - 98 - 3636**

www.geocities.com/mhilmieren

Endüstriye Organik Kimya II

1.Deney Grubu

## DENEY RAPORU

**DENEY ADI** Rejenere Selüloz Lifleri ve Üretimi (4 No'lu deney)

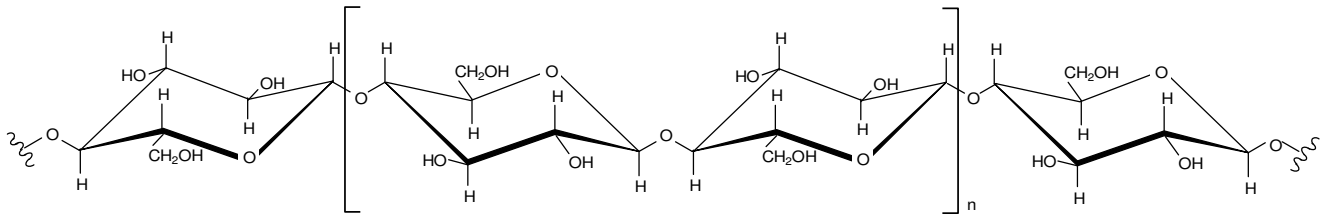
**DENEY TARİHİ** 15-22 Nisan 2004 Perşembe

**AMAÇ** Selülozun yapısının incelenmesi, reaksiyonları, endüstride kullanımı, türevleri, rejenere selüloz lifleri üretimi,  $\alpha$  selüloz tayini, viskoz reyon ipeği üretimi.

### TEORİK BİLGİ

#### Selüloz

1,4  $\beta$ -glikozit bağlarıyla oluşmuş dallanmamış glukoz polimeridir. Selülozun X- ışını incelemesi, halka oksijenlerinin karşılıklı olarak öne ve arkaya gelecek şekilde olduğu sellobioz birimlerinin doğrusal zincirleşmesinden oluştuğunu göstermektedir. Bu doğrusal moleküller, komşu zincirlerdeki hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağlarıyla bağlanmış küçük lifleri oluşturmak için bir araya gelen ortalama 5000 glukoz birimi içerir. Fiziksel dayanıklılığı çok olan selüloz lifleri, merkez ekseninde ve zıt yönlerde sarmal olarak yapılanmış liflerden oluşmaktadır. Bilinen önemli selüloz yapıları odun, pamuk, kendir, saman ve mısır koçanıdır.



Selüloz ticari olarak bazı önemli türevlerin ham maddesidir. Selülozdaki her bir glukoz birimi üç hidroksil grubu içerir. Bu hidroksil grupları alkollerle tepkime veren tepkenlerle değişik türevlere dönüştürülebilir. Selüloz asetik asitle tepkime verirse selüloz asetat elde edilir. Selülozdaki hidroksil grubunun % 97'si asetillenirse dokumacılıkta kullanılan asetat ipeği (asetat rayonu) elde edilir. Selüloz gliserine benzer şekilde nitrik asit ile tepkimesi sonucu nitrat esteri oluşturur. Glukoz birimi başına nitratlanmış hidroksil grubu sayısı, oluşan ürünün niteliğini belirler. Aşırı nitratlanmış selülozdan elde edilen pamuk barutu dumansız barut adını alır ve etkili bir patlayıcıdır.

Doğada en saf selüloz pamuk liflerinde bulunmaktadır. Bu lifler selülozun yanında bir miktar yağlı, mumlu, mineral, renk maddeleri ile pektin, lignin ve bazı protoplazmik artıklar ve su içermektedir. Aşağıda bazı bitkisel lifler ve selüloz içeriği verilmiştir.

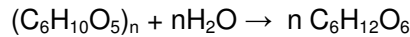
Lifler	Selüloz	H.Selüloz	Pektin	Lignin	Ekstrakt Maddeler
Pamuk	94,0	2,0	2,0		2,0
Kapok	64,0	23,0	23,0	13,0	
Keten	71,2	18,5	2,0	2,2	6,0
Kenevir	74,3	17,9	0,9	3,7	3,1
Rami	76,2	14,5	2,1	0,7	6,4
Jüt	71,5	13,3	0,2	13,1	1,8
Manila Keneviri	70,0	21,8	0,5	5,7	1,8
Sisal	73,2	13,3	0,9	11,0	1,6

### Selülozun Kimyasal Yapısı

Saf selüloz karbon, hidrojen ve oksijenden ibarettir. Kapalı formülü  $(C_6H_{10}O_5)_n$  şeklindedir. Saf selüloz higroskopik bir maddedir. %6-12 oranında su emebilir.  $100^\circ C$ ' ye kadar ısıtılırsa bu suyu tekrar kaybedebilir. Az basınçta erimez, ancak  $260^\circ C$ ' ye kadar ısıtılırsa paraçlanarak erir. Yoğunluğu 1,45-1,52 dir. Suda alkali ve asitli çözeltilerde şişerek koloidal bir hal alır. Tuzlu bir çözelti içinde erimeden önce fazla miktarda tuz absorbe ederek şişer ve hacmi büyür, daha sonra yavaş yavaş jelatimsi bir hal alır. Bu özellikleriyle selülozdan bir çok kimyasal madde yapımında faydalanılır. Selülozin tipi ayacı Schweitzer (bakır amonyum hidroksit) dir

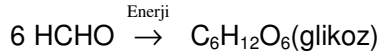
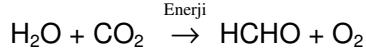
Selüloz günümüzde dokuma endüstrisinde , kağıt, suni lif, lak vernik, film, barut ve diğer patlayıcı maddeler ile plastik madde yapımında kullanılmaktadır.

Glikozun kapalı formülü  $(C_6H_{10}O_5)_n$  yapısındadır. Selüloz asitlerle veya enzimatik fermentasyonla glikoz haline dönüşür.



Doğada  $\alpha$  ve  $\beta$  olmak üzere iki çeşit glikoz mevcuttur. Glikozda pyroniz halkası 5 C ve 1 O ile bağlanmıştır. Pyroniz halkası yan yana getirilerek reaksiyona tutulursa karşılıklı bulunan OH gruplarında 1 mol su çıkararak iki halkalı ve daha büyükçe molekülü bir zincir meydana gelir. Bu olaya kondenzasyon denir. Halkalar birbirinden  $180^\circ$  farklı bir duruşla ve – O – köprüsü yardımıyla bağlanmıştır. Bu iki molekül aynı kimyasal yapıya sahip olup birlikte oluşturdukları bu halkaya “**glikoz halkası**” ve iki halka arasındaki bağ da “**glikoz bağı**” denir. Bu zincirleri uzatmak ve büyütme mümkündür. Oluşan glikozit bağının sayısı mevcut halka sayısından bir eksik olur. Bu zincirin her iki sonuna isabet eden halkalar birer – OH – grubu ile son bulur, bu şekilde selüloz oluşmuş olur.

Selülozun doğada oluşumu ise aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanabilir.

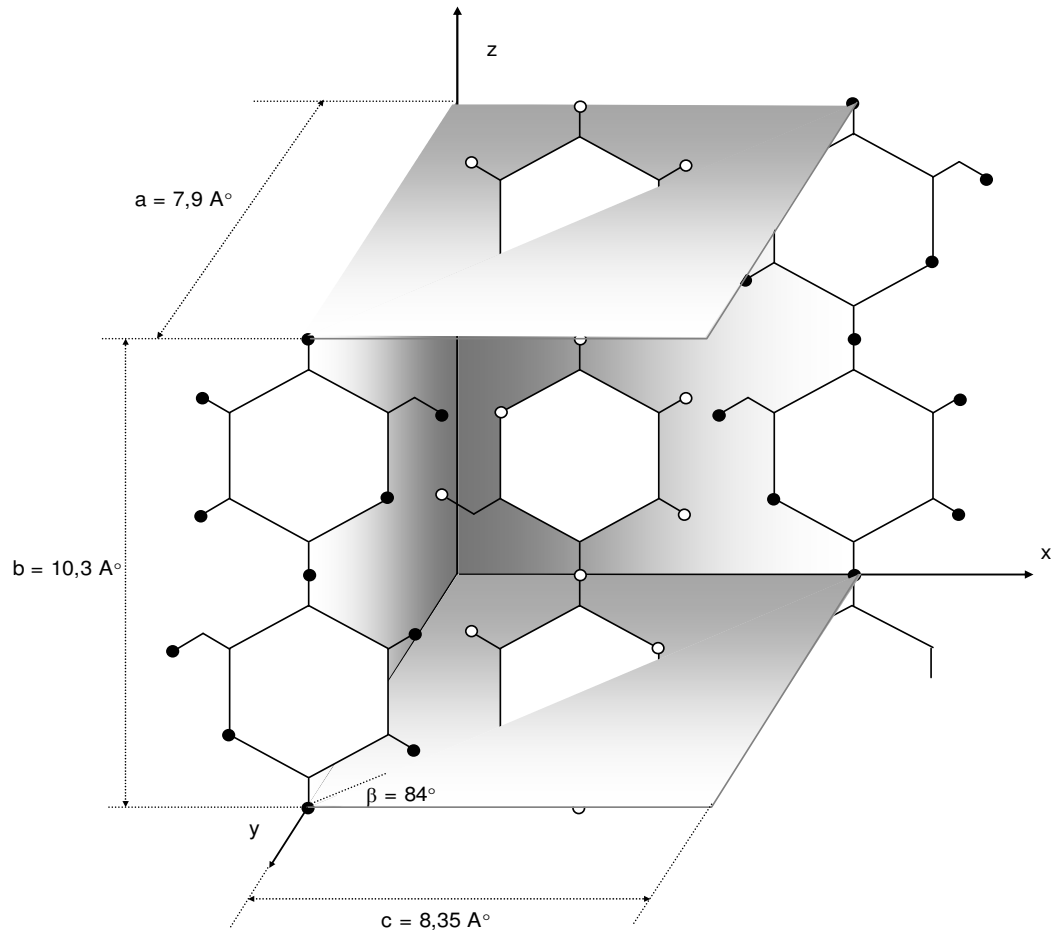


Bitki köklerinden yapraklara ulaşan su ve yapraklarda meydana gelen glüköz önce bitkilerin diğer doku ve hücrelerine taşınarak birikir. Daha sonra polimerizasyon sayesinde selüloza çevrilir.

Selüloz lifleri %100 kristal bir yapıdadır. Selülozun yapısındaki değişimler kristal parçalarının düzgün olmayan bir şekilde bir araya gelmesinden kaynaklanmaktadır. Kristalin parçası olmayan madde miktarı çok azdır.

Bir bitkisel lif içinde selülozik zincirler birbirleriyle birleşerek uzunlamasına birinci, enlemesine ikinci valanslarıyla bağlanıp sağlam bir yapı oluştururlar. Bu bağlanma düzgün geometrik şekiller meydana getirmektedir. Bunların belli bir ölçüye sahip boyutları vardır. Bu ölçülere sahip en küçük üniteye “**kristal ünite**” denir.

Aşağıda kristal ünitenin üç boyutlu görünümü verilmiştir.



Şekide de görüldüğü gibi  $a = 8,35 \text{ \AA}$   $b = 10,3 \text{ \AA}$   $c = 7,9 \text{ \AA}$  olup  $\beta$  açısı  $84^\circ$  dir. Merserizsyon işleminde aşağıdaki bölümlerde de açıklanacağı gibi bu boyutlar ve açı değişmektedir.

Lif eksenine paralel olan z eksenindeki boyut iki adet anhidroglikoz bireyinin yerleşebileceği genişliktedir

Selülozik litis çeşitli bağlarla birbirine bağlanır. z eksenini boyunca (b boyutu) bağlar kovalent bağlanır. Bu eksene dik bağlar ise hidrojen bağlarıdır. Selülozik liflerde görülen mekanik ve optik anizotropi bununla açıklanabilir. Kovalent bağların kopması lif mukavemetinin azalmasına yol açar. Hidrojen bağları ise sadece genişler veya zayıflar. Lif mukavemetine etkisi yoktur.

Selülozun kimyasal reaksiyonlara etkisi iki şekilde olur.

a) Son halkalarının bittiği OH grupları ile

b) Halkalarının birbirlerine bağlanmalarını sağlayan zincir bağlarının yardımı ile.

Selüloz çeşitli kimyasal maddelerin etkisine bırakıldığında bir takım değişikliklere uğrar. Kimyasal maddelerin bir kısmı selülozun makropiler, bir kısmı mikrokapiler yapısına etki eder. Makrokapiler yapısına etki edenler sadece selülozun yumşamasını sağlar. Mikrokapiler yapıya etki edenler selülozun parçalanmasına sebep olur, bağlar kopar veya kırılır. Selüloz üzerindeki etkiler aşağıdaki sonuçları ortaya çıkarır.

a) Selüloz ortalama zincir uzunluğu bozulmadığından sadece yumuşamış veya dispersiyona uğrayarak dağılmış veya zincir gruplarının kimyasal yapısı değişmiş olur.

b) Selülozun ortalama zincir uzunluğu küçülmüş olacağından bu maddenin doğal hali değişmiş, yani rejenere edilmiş olur.

c) Selülozun yapısı kimyasal değişikliğe uğatılarak hidroksil grubunun esterleşmesi veya xanthation olayına uğraması sağlanmış olur.

### **Asitlerin Selüloz İle Reaksiyonları**

Sıcakta asitler selüloz üzerinde etkilidir.  $50^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde selülozu hidrolize ederler. Hidroliz olan selüloz kimyasal yapısına 1 molekül su alır. Madensel asitler yoğun halde selülozik zincirin hidroksil grupları üzerine fikse olarak yeni bir şeklin meydana gelmesine neden olur. Asitlerle reaksiyonu sonucu aşağıdaki asit selülozları oluşur.

Nitrik asit ile  $2 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{HNO}_3$

Fosforik asit ile  $2 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$

Perklorik asit ile  $2 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{HClO}_4$

Hidroklorik asit ile  $2 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{HCl}$

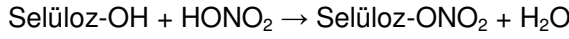
Yukarıdaki asitlerle reaksiyonları sonucu selüloz rejenere olarak jelatimsi bir yapı alır ve kurutulunca da parşümen halini alır. Sülfirik asitle bu reaksiyon daha çabuk olur.

Çok yoğun madensel asitlerle selüloz esterleri oluştururlar.

Sulu organik asitlerle katalizör varlığında organik esterleri oluştururlar. Esterleşme selülozun karakteristik bir reaksiyonudur. Esterleşme sonunda meydana gelen selüloz organik eriticilerde erir ve bu erime esterlemenin derecesiyle yarıdan ilgilidir. Selülozun nitrik asit ile reaksiyonu sonucu oluşan selüloz nitrat, asetik asit ile reaksiyonu sonucu oluşan selüloz asetat ve formik asit ile reaksiyonu sonucu oluşan selüloz format önemli selüloz esterleridir.

### Selüloz Nitrat

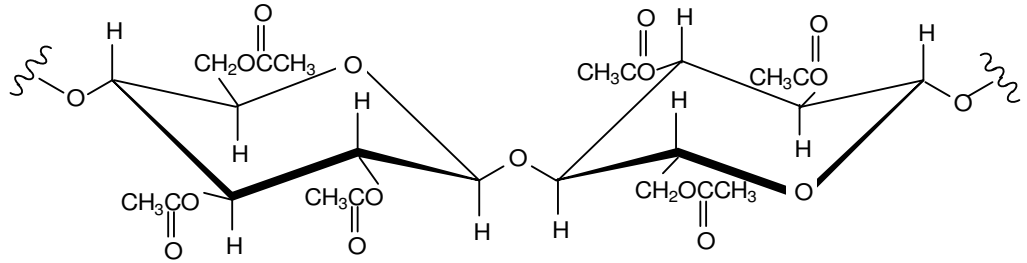
Selüloz nitrat ilk defa Schönbein tarafından bulunmuştur ve endüstride geniş bir kullanım alanı vardır. Reaksiyonda selüloz zincirleri arasına asit nüfuz eder ve selülozun hidroksil gruplarına direkt bağlanır.



Raksiyonda esterleşen her bir hidroksil grubu için 1 mol su açığa çıkar. Oluşan selüloz nitrattaki su miktarı %28,6 iken, N yüzdesi %6,5' den daha azdır. Su miktarı %5-6 olduğu zaman N yüzdesi yükselerek % 13,65 olur. Bu nedenle nitrasyon derecesi su ile kontrol edilebilir. Nitratın erirliği nitrasyon derecesi ile değiştiği için istene erirlik dercesi ayarlanabilir.

### Selüloz Asetat

Rayon endüstrisinin esasını oluşturan ve bir çok ticari adlar altında plastikler alanına da girmiş olan selülozun en önemli organik esteri selüloz asetatıdır. Reaksiyon tipik esterleşme reaksiyonudur.



Selüloz asetik asit, asetik anhidrit ve katalizör olarak sülfirik asit karışımı ile reaksiyona sokulur. Reaksiyonda indirgenmeyi sağlamak için düşük sıcaklıkta ir süre işlemden sonra selüloz tamamen eriyik hale getirilir ve su içine dökülmek suretiyle çöktürülür. Bu elde edilen ilk primer madde yıkanarak beyaz lifli bir toz elde edilir. Bundan meydana getirilen film ve filamentler gevşektir. Sekonder asetata çevrilmesi gerekir. Bu işlem kısmen sulandırılarak ve madensel asitlerle hidrolize edilerek sağlanır. Bundan faydalanarak asetat lifleri elde edilir. Sekonder asetat asetonda erir.

## Selüloz Format

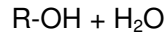
Selüloz katalizör varlığında doğrudan formik asit ile işleme tabi tutulursa format haline çevrilir. Disperse edilmiş selüloz format elde etmek için selüloz formik asit yardımıyla esterleştirilir. Fakat daha önce şişirici ve yumşatıcı maddelerle işlenmesi gerekir. Selülozun format haline dönüşmesi ancak % 50 civarında sağlanabilir.

## Selülozun Mercerizasyonu

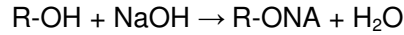
Selülozik lifler NaOH'ın yoğun eriyiğinde oda sıcaklığında parlak bir renk alır. Alkalilerin bu etkisi –OH grupları üzerine alkali moleküllerinin fikse edilmesi ile olur. Alkalilerin yoğunluğuna göre çeşitli alkali selülozlar oluşur. Alkali selüloz viskoz suni lifi ve selüloz eterlerinin hammaddesidir.

Mercerizasyon ilk defa 1844 yılında John Mercer tarafından görülmüştür. Mercer kumaşın ilk uzunluğuna göre %1-1,5 kadar büzölmüş fakat parlak bir görünüm aldığını farketmiştir. Ayrıca selülozun belirli miktar NaOH bağladığını da görmüştür. Konu o yıllarda fazla ilgi görmemiş, daha sonra 1888-1890 yıllarında H.A.Love ve 1895'de Thomas-Prevost konuyu yeniden incelemiş ve sonuçta hiçbir patent kaydı olmadan ilk bulucusu Mercer'e atfen **Mercerizasyon** adıyla kamoyu yararına sunulmuştur. İşlem aşağıdaki şekilde olmaktadır.

1. Lifin şişmesi

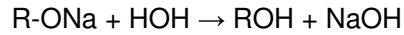


2. Isı oluşumu ile Sodyum selüloz safhası



3. Selülozik fibrillerde NaOH ve Na<sup>+</sup> absorbe edilmesi

4. Rejenere selüloz oluşumu



Bu işlem sırasında selülozun kimyasal yapısı kısmında şekille açıklanan selülozun krsital ünitesi değişime uğramaktadır. Bu şekilde a, b, c boyutlarından b değişmediği halde a ve c boyutları aşağıdaki gibi değişir.

Şekilde de görüldüğü gibi a = 8,35 Å°    b = 10,3 Å°    c = 7,9 Å°

### Doğal Pamuk

$$a = 8,35 \text{ Å}^\circ$$

$$b = 10,3 \text{ Å}^\circ$$

$$c = 7,9 \text{ Å}^\circ$$

### Mercerize Pamuk

$$8,1 \text{ Å}^\circ$$

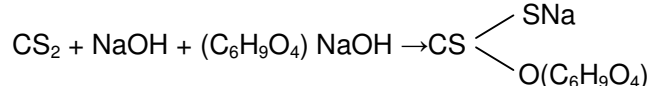
$$10,3 \text{ Å}^\circ$$

$$9,1 \text{ Å}^\circ$$

Diğer yandan β açısı 84° den 62° 'ye düşmektedir.

## Viskoz

Rejenere lif üretiminde en çok kullanılan viskoz alkali selüloza CS<sub>2</sub> etki ettirilerek yapılır. Reaksiyon aşağıdaki gibi olur.



Oluşan madde % 40 selüloz içerir. Denklemdе görüldüğü gibi esası selüloz ksantat olan viskoz, dayanıklı bir eriyik değildir. Olgunlaşma işlemine tabi tutularak içindeki %9-11 kadar S bırakılır. Olgunlaşma derecesi yeteli olduğu zaman viskoz , lif veya filamnet haline getirilir, asit veya tuzlu banyoda selüloz hemen rejenere olur.

### **Selüloz Eteri**

Selüloz alkol veya alkol derivatları ile birleşerek eter formlarını oluşturur. İşlem anorganik asitlerin alkil ve sülfat eterlerininin direkt olarak selüloza etkisi ile veya selülozu alkali haline çevirdikten sonra alkil veya sülfatlarla reaksiyondan yapılır.

Selüloz formaldehitte, sülfrik asit aşığında muamele edildiği zaman veya alkali selüloz metilen sülfatla muamele edildiği zaman formaldehitin % 17 sini bünyesine bağlayarak yeni bir madde elde edilir. Su geçirmes, buruşmaz lifler bu yöntemle elde edilir. Yanmayan filmlerin, parlak ambalaj kağıtlarının, asetil selüloitin, yanmayan verniklerin, izole edici lakların ve bazı plastik meddelerin elde edilmesinde selüloz eterleri kullanılır.

**DENEYİN**

**YAPILIŞI**

.....

**SONUÇ**

.....

