

ÖZET

TÜREVLENDİRME REAKSİYONLARI İÇİN UYGUN OLAN BİR ALKALİ SELÜLOZUN ÜRETİLMESİ

- 5 Buluş, işlem görmemiş selüloz I'den türevlendirme reaksiyonları için uygun olan bir alkali selülozun üretilmesi için yöntem olup şu adımları kapsamaktadır: a) selüloz I'in, havada kurutulmuş haldeyken, bir öğütme takımı ile, ortalama parçacık büyüklüğü (d50) < 100 µm olacak şekilde ufalanarak aktive edilmesi, bunun neticesinde selüloz II veya selüloz II'nin prekürsörü olarak amorf selüloz
- 10 elde edilmektedir, ve b) selüloz II'nin veya selüloz II'nin prekürsörü olarak amorf selülozun konsantrasyonu ağırlıkça < %12, tercihen ağırlıkça < %6 olan bir sodyum hidroksit çözeltisi ile alkalileştirilmesi veya a) selüloz I'i ve konsantrasyonu ağırlıkça < %12, tercihen ağırlıkça < %6 olan sodyum hidroksit çözeltisini ihtiva eden bir mayşenin hazır edilmesi, b) mayşenin, ortalama
- 15 parçacık büyüklüğü (d50) < 100 µm olacak şekilde ufalanarak aktive edilmesi, bunun neticesinde selüloz II veya selüloz II'nin prekürsörü olarak amorf selüloz elde edilmektedir, ve c) alkali selülozun filtrelenmesi veya santrifüjlenmesi. Bu şekilde, bir alkalileştirme çözeltisi içerisindeki NaOH-konsantrasyonunun, tekniğin bilinen durumunda alışılmış olan ağırlıkça %17-22'lik değerin altına
- 20 düşürülmesi için öngörülen bir yöntem sağlanmaktadır.

İSTEMLER

1. İşlem görmemiş selüloz I'den türevlendirme reaksiyonları için uygun olan bir alkali selülozun üretilmesi için yöntemdir, aşağıdaki adımlar olması **ile karakterize edilir:**
 - a) selüloz I'in, havada kurutulmuş haldeyken, bir öğütme takımı ile, ortalama parçacık büyüklüğü (d_{50}) < 100 μm olacak şekilde ufalanarak aktive edilmesi, söz konusu öğütme takımı, selüloz I'in kristal yapısı bozulacak şekilde teşekkül edilmiştir, bunun neticesinde selüloz II veya selüloz II'nin prekürsörü olarak amorf selüloz elde edilmektedir, ve
 - b) selüloz II'nin veya selüloz II'nin prekürsörü olarak amorf selülozun konsantrasyonu ağırlıkça < % 12, tercihen ağırlıkça < % 6 olan bir sodyum hidroksit çözeltisi ile alkalileştirilmesi.
2. İşlem görmemiş selüloz I'den türevlendirme reaksiyonları için uygun olan bir alkali selülozun üretilmesi için yöntemdir, aşağıdaki adımlar olması **ile karakterize edilir:**
 - a) selüloz I'i ve konsantrasyonu ağırlıkça < % 12, tercihen ağırlıkça < % 6 olan sodyum hidroksit çözeltisini ihtiva eden bir mayşenin hazır edilmesi,
 - b) mayşenin, bir öğütme takımı ile, ortalama parçacık büyüklüğü (d_{50}) < 100 μm olacak şekilde ufalanarak aktive edilmesi, söz konusu öğütme takımı, selüloz I'in kristal yapısı bozulacak şekilde teşekkül edilmiştir, bunun neticesinde selüloz II veya selüloz II'nin prekürsörü olarak amorf selüloz elde edilmektedir, ve
 - c) alkali selülozun filtrelenmesi veya santrifüjlenmesi.
3. İstem 1 veya 2'ye göre alkali selüloz üretimi için yöntemdir, selülozun maksimum 30 dakika, tercihen maksimum 15 dakika içerisinde ufalanıyor olması **ile karakterize edilir.**

4. Önceki istemlerden herhangi birine göre alkali selüloz üretimi için yöntemdir, selülozun, sodyum hidroksit çözeltisinin içinde tutulma süresinin ≥ 1 saat, tercihen 30 dakika olması **ile karakterize edilir.**
- 5
5. Yukarıdaki istemlerden herhangi birine göre alkali selüloz üretimi yöntemidir, selülozun ufalanması için kullanılan bir öğütme takımının, çarpma- ve sürtünme kuvvetleri uyguluyor olması **ile karakterize edilir.**
- 10
6. İstem 1 ila 4'ten herhangi birine göre alkali selüloz üretimi yöntemidir, selülozun ufalanması için kullanılan bir öğütme takımının, basınç-, kesme- ve sürtünme kuvvetleri uyguluyor olması **ile karakterize edilir.**
- 15
7. İstem 5 ve 6'dan herhangi birine göre alkali selüloz üretimi yöntemidir, selülozun ufalanması için kullanılan öğütme takımının, titreşimli salınımlar, tercihen dairesel salınımlar uyguluyor olması **ile karakterize edilir.**
- 20
8. İstem 5 ila 7'den herhangi birine göre alkali selüloz üretimi yöntemidir, darbe- ile sürtünme kuvvetleri veya basınç-, kesme- ile sürtünme kuvvetleri arasındaki oranın kontrolünün,
- öğütme cisimlerinin seçilmesi;
 - devir sayısı veya frekans; ve
 - salınım dairesi çapı veya salınım dairesi amplitüdü
- 25
- parametrelerine sahip olması **ile karakterize edilir.**
- 30
9. Yukarıdaki istemlerden herhangi birine göre alkali selüloz üretimi yöntemidir, selülozun ufalanması için kullanılan bir öğütme takımı tarafından, 500 Hz ila 2000 Hz'lik bir frekans ve 5 mm ila 20 mm'lik bir salınım amplitüdü ile darbe- ve sürtünme kuvvetleri veya basınç-, kesme-

ve sürtünme kuvvetleri vasıtasıyla selülozun içine enerji uygulanıyor olması **ile karakterize edilir.**

5 10. İstemler 5 ila 9'dan herhangi birine göre alkali selüloz üretimi yöntemidir, öğütme takımının, bir salınımlı öğütücü, salınımlı diskli öğütücü veya bir ubuklu öğütücü olması **ile karakterize edilir.**

10 11. nceki istemlerden herhangi birine göre alkali selüloz üretimi yöntemidir, ufalamanın, aşınmaya karşı dayanıklı olan bir öğütme cismi ve tercihen paslanmaz çelikten olan, aşınmaya karşı dayanıklı bir kaplama ile yapılıyor olması **ile karakterize edilir.**

15 12. nceki istemlerden herhangi birine göre alkali selüloz yöntemidir, sodyum hidroksit zltisinin, ağırlıkça % 2 ila 11, tercihen ağırlıkça % 2 ila 8, özellikle tercihen ağırlıkça % 2 ila 5 olan bir konsantrasyon ile ngrlmş olması **ile karakterize edilir.**

20 13. İstemler 2 ila 12'den herhangi birine göre alkali selüloz üretimi yöntemidir, mayşenin, ağırlıkça > % 5 ve/veya ağırlıkça < % 10 olan bir selüloz içeriğine sahip olması **ile karakterize edilir.**

TARİFNAME
TÜREVLENDİRME REAKSİYONLARI İÇİN UYGUN OLAN BİR
ALKALİ SELÜLOZUN ÜRETİLMESİ

5 Buluşun Sahası

Buluş, işlem görmemiş doğal selülozdan türevlendirme reaksiyonları için uygun olan bir alkali selülozun üretilmesi için öngörülen bir yöntem ile ilgilidir.

10 Alkali selüloz, kimya endüstrisinin nihai ürünü olarak selüloz eterlerinin veya selüloz esterlerinin, örneğin selülozksantogenatın üretilmesi için, rejeneratif selülozdan ürünlerin üretilmesi için bir ara üründür. Rejeneratif selülozdan ürünler örneğin viskoz yöntemine göre olan lifler veya filamentlerdir veya da ilgili filmler veya folyolar, mesela selofandır.

15

Alkali selülozun, türevlendirme reaksiyonları için ara ürün olarak uygun olması için, alkalizasyon esnasında selüloz moleküllerinin kimyasal ajanlar için erişilebilir olması kaçınılmazdır. Selüloz I'nin doğal selüloz liflerinin içinde mevcut bulunan kristal yapısı, üretim prosesinde, selüloz II'nin genişletilmiş
20 kristal kafesine veya selüloz II'nin prekürsörü olarak amorf selüloza dönüştürülmek zorundadır.

Tekniğin bilinen durumu

25 Viskoz yöntemi uzun yıllardır bilinmektedir ve endüstriyel ölçekte uygulanan bir türevlendirme reaksiyon için tipik bir örneği teşkil etmektedir. Bu yöntem örneğin ayrıntılı şekilde K. Götze, Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren (viskoz yöntemine göre kimyasal lifler), Springer-Verlag, 3. Auflage (1967) içinde ve daha genel olarak Ullmanns Encyclopaedia of Industrial Chemistry, VCH
30 Publishing, 5. Auflage, Band A5 (1986), Kapitel "Cellulose" içinde tarif edilmektedir.

Viskoz yönteminin alışılmış adımları aşağıdaki şekilde özetlenebilmektedir:

- Kimyasal selüloz veya uygun olan başka bir selüloz içerikli hammadde, mayşeleme yöntemi ile, alkalileştirilmektedir. Preslerde fazlalık olan sıvının ayrılmasıyla, oluşturulan alkali selüloz elde edilmektedir. İzole edilen alkali selüloz, alışılmış şekilde, önceden olgunlaştırılmaktadır, yani bir oksidatif bozunma elde etmek için birkaç saat boyunca hava etkisine maruz bırakılmaktadır. Bu şekilde, selüloz molekülleri, küçük bir polimerizasyon derecesine getirilmektedir. Ardından, alkali selüloz, karbondisülfid ile reaksiyona sokulmaktadır. Bu ksantogenizasyonda, selülozdan bir selülozksantogenat oluşmaktadır. Selülozksantogenat, akabinde, bir sulu sıvının (seyreltilmiş sodyum hidroksit çözeltisinin veya suyun) içinde çözülmeaktadır. Bu çözelti, viskozdur. Viskoz, birkaç saat boyunca yaklaşık olarak ortam sıcaklığında depolanarak tekrar olgunlaştırılmaktadır. Bu süre içerisinde, kimyasal değişikliklerin yanı sıra, ksantogenat gruplarının selüloz zincirleri boyunca bir yeniden dağılımı meydana gelmektedir. Tekrar olgunlaşma süresi içerisinde filtrasyon ve havasını giderme gibi başka yöntem adımları da uygulanmaktadır.
- Uzunca olan elementlerin, örneğin liflerin ve folyoların üretilmesi için, tekrar olgunlaştırılan viskoz, bir nozul üzerinden, normalde sülfürik olan bir su banyosunun içine ekstrüde edilmektedir. Bu eğirme banyosunun içinde viskoz topaklaşmaktadır. Topaklaşmaya uygun olarak, selüloz da selülozksantogenattan rejenere edilmektedir. Bu şekillendirme prosesine normalde lif üretiminde eğirme ve folyo üretiminde dökme denilmektedir. Rejenere edilen, uzunca olan selüloz elementi, ardından, yıkanarak kirlenmelerden temizlenmekte ve kurutulmaktadır.

- Viskoz teknolojisinde, viskozdaki karbondisülfid içeriğinin, alkali selüloz içindeki ağırlıkça selüloz fraksiyonuna göre ($\% \text{CS}_2$; CiA üzerinde), ksantogenizasyonda kullanılan karbondisülfid miktarı olarak ifade edilmesi, alışılmış bir uygulamadır. Artık, daha az yetkiyle, viskozun içindeki selüloza ($\%$

CS₂; CiV üzerinde) göre, CS₂;- içeriğinden da bahsedilmektedir. Alkali selülozdaki yüzde cinsinden selüloz içeriği (% CiA), gravimetrik olarak, asitleştirme, suyla yıkama ve kurutma yoluyla tayin edilebilmektedir. Viskozdaki yüzde cinsinden selüloz içeriği (% CiV), gravimetrik olarak, sülfürik asit içinde
5 rejenerasyon, suyla yıkama ve kurutma yoluyla tayin edilebilmektedir. Alkali selülozun ve viskozun (% SiA veya % SiV) alkaliliği, titrimetrik olarak, analiz ürününün ilk önce bilinen bir miktarda sülfürik asit ile asitleştirilmesi ve ardından sülfürik asit kalanının, sodyum hidroksite karşı titrasyon yoluyla tayin edilmesi suretiyle geri titrasyon yoluyla tayin edilebilmektedir. Bu şekilde ölçülen
10 alkalilikler normalde yüzde cinsinden ağırlıkça sodyum hidroksit fraksiyonu olarak belirtilmektedir. Viskozun alkali fraksiyonunun selüloz fraksiyonuna olan ağırlık oranına genel olarak alkali oranı da denilmektedir.

Genel dil kullanımında, sodyum hidroksitin selüloz biriktirme ürününe veya
15 katılma ürününe alkali selüloz denilmekte olup o, selülozun sulu sodyum hidroksit çözeltisi ile işlem gördüğü bir alkalileştirme veya merserizeleme prosesi ile elde edilmektedir.

Endüstriyel ölçekte, ağaçların tahtasından kazanılan kimyasal selüloz veya pamuk
20 üretiminde yan ürün olarak oluşan ve eğirme için uygun olmayan, çok kısa pamuk liflerinden oluşan linterler, başlangıç malzemesi olarak işlev görmektedir.

Alkalileştirme veya merserizeleme prosesi, günümüzde uygulanan yöntemlerde, sulu sodyum hidroksit çözeltisinin içine ince dağılmış selüloz karıştırılarak
25 gerçekleştirilmektedir: Bu, mayşe alkalileştirmesidir.

Bunun için tipik olan reaksiyon koşulları şunlardır:

- NaOH konsantrasyonu: ağırlıkça % 17-22
- Sıcaklık: 40-55 °C, linterlerde 70 °C
- 30 • Tutma süresi: 15-60 dakika
- Mayşe yoğunluğu: Ağırlıkça % 3-5,5 selüloz

Mayşe alkalileştirmesi sona erdikten sonra, alkali selüloz, alkalileştirme preslerinin, ters dönüşlü elekli silindirlerin üzerinde preslenerek, fazlalık olan sodyum hidroksit çözeltisinden arındırılmaktadır. Belirtilen reaksiyon koşulları altında, alkali selüloz genel olarak aşağıdaki bileşime sahip olmaktadır:

- Selüloz içeriği (CiA): ağırlıkça $\leq$ % 33-35
- NaOH-içeriği (SiA): ağırlıkça $\leq$ % 16
- Su içeriği: ağırlıkça % 50-52

10 Bilinen bu yöntemin bir dezavantajı, yüksek maliyetlerin yanı sıra çevre için hiç de az olmayan bir yük teşkil eden sodyum hidroksit çözeltisi ihtiyacının yüksek olmasıdır.

15 Hem selülozun sulu sodyum hidroksit çözeltisi ile alkali selüloz haline gelmek üzere reaksiyonu hem de türevlendirme reaksiyonunun kendisi, metil klorü, atil klorür, kloroasetik asit ve karbondisülfid gibi reaktantlar ile tipik heterojen, kimyasal reaksiyonlardır.

20 Homojen bir süstitüsyon derecesi elde etmek için, selüloz liflerinin yükseğe düzenlenmiş, kristalin aralıkta bulunan selüloz moleküllerinin hem alkali selüloz oluşumu esnasında sodyum hidroksit çözeltisi için hem de kimyasal türevlendirme ajanları için iyi erişilebilir olması, özellikle önemlidir.

25 Selüloz moleküllerine daha iyi hale getirilmiş bir erişebilirlik, aşağıdaki zaten bilinen metotlar ile elde edilmektedir:

- Alkalileştirme esnasında, tekli selüloz liflerinin, mayşenin içine iyi dağıtılması
- bunun, selüloz/sodyum hidroksit çözeltisi veya alkali selüloz/kimyasal türevlendirme ajanları sınır bölgesinde etki eden ve erişebilirliği daha iyi hale getiren, piyasada bulunan katkıların ilave edilmesi yardımıyla yapılması

- Selüloz liflerinin yapısının, alkalileştirmeden önce, elektronlarla ışınlama yoluyla veya da buhar ile (buna buhar patlaması denilmektedir) veya amonyak ile işleme tabi tutarak aktive edilmesi, yani açılması
- Türevlendirme öncesinde, parçalama yoluyla, alkali selülozda mümkün olduğunca büyük bir yüzeyin yaratılması
- Ancak, homojen bir türevlendirme reaksiyonunun cereyan etmesi için sağlanması gereken bir temel koşul, önceden olduğu gibi günümüzde de, selülozun veya linterlerin içinde bulunan selüloz liflerinin kristal kafesinin genişletilmesidir. Bu doğal selüloz, kristalin aralıklarda, selüloz I'den oluşmakta olup söz konusu bu selüloz I, kristal kafes genişledikten sonra, alkali selülozun rejenerasyonundan sonra elde edilen selüloz II'ye dönüşmektedir.

Alkalileştirmenin uygulama koşulları altında, zaten belirtilmiş olan reaksiyon koşulları altında kristal kafesinin tamamen dönüştürülmesini sağlamak için, ağırlıkça % 17 - 22 olan NaOH-konsantrasyonları gereklidir.

Dönüştürme ıspatı, Raman-spektroskopisi veya x-ışın kırınımı yoluyla yapılabilmektedir. Bu, Schenzel K., Fischer S. tarafından "Cellulose 2001 " (selüloz 2001) başlıklı yayında, S. 49'da ifşa edilmiştir. Schenzel ve Fischer, kimyasal selüloz veya eritici hamur denilen bir selüloza, 1.270'lik bir ortalama polimerizasyon derecesi ile, farklı sodyum hidroksit çözeltisi konsantrasyonları (ağırlıkça % 0-16) ile işlem yapımı ve bu esnada, ancak ağırlıkça % 14 olan bir konsantrasyondan itibaren, selüloz I'den selüloz II'ye kayda değer bir dönüşmenin meydana geldiğini belirlemiş olup, söz konusu bu dönüşme, daha önce zaten açıklanmış olduğu gibi, alkaliselülozun rejenerasyonundan sonra, x-ışınları kırınımı yoluyla ispat edilebilmektedir. Ancak, zaten belirtilmiş olan tipik reaksiyon koşulları altında, uygulamada, alkalileştirmede ağırlıkça % 17-22 olan NaOH konsantrasyonları ile çalışılmaktadır.

30

Uygulama koşulları altında bu konsantrasyonun ağırlıkça $\geq$ % 16'nın altına

düşürülmesi ancak selüloz liflerinin yapısı uygun şekilde aktive edildikten, yani açıldıktan sonra, mümkündür.

5 Bu hususta DE 2 941 624 C2 numaralı patent belgesinden, selülozdan viskozların üretilmesi için öngörülen bir yöntem bilinmekte olup onda selüloza ışınlama uygulanması yoluyla bir ön aktivasyon sağlanmaktadır. Burada, selüloza, enerji bakımından zengin ışınlar ile, tercihen enerji bakımından zengin elektron ışınları ile ışınlama yapılması yoluyla, alkalileştirme çözeltisinin NaOH-içeriğinin düşürülmesinin mümkün olduğu tarif edilmektedir.

10

Uygulanan ışın dozu, 1-30 kGy aralığında öyle bir şekilde seçilmektedir ki alkalileştirme sonrasında istenen ortalama polimerizasyon derecesi mevcut bulunmaktadır. Alkalileştirme, ağırlıkça % 19'un, tercihen ağırlıkça % 16'nın altında olan bir NaOH-çözeltisi ile yapılmaktadır.

15

Bu yöntemin sağladığı avantajlar, selüloza ışınlama uygulanması yoluyla, bir ön aktivasyonun yapılıyor ve aynı zamanda yapının gevşetiliyor ve depolimerizasyonun meydana geliyor olmasından ibarettir. Bu sayede, alkalileştirme, düşük çözelti konsantrasyonlarında sağlanmaktadır ve o zamana kadar uygulanan ön olgunlaştırma ortadan kalkmaktadır.

20

Bu şekilde işlem gören selülozun yüksek reaktifliği, kendisini, yine bu patent belgesinde belirtilmiş olduğu gibi ürünlerin viskoz yöntemine göre üretilmesi esnasında ara adım olarak uygulanan ksantogenizasyonda karbondisülfid kullanımının azaltılması ile de ifade etmektedir.

25

US 2002/099203 A1, alkali selüloz içerisinde çok homojen bir alkali dağılımı arz eden ve yüksek bir yığın yoğunluğuna sahip olan bir alkali selüloz üretimi için öngörülen bir yöntemi ifşa etmektedir. Bunun dışında, alkali selülozun yüksek yığın yoğunluğundan dolayı, bir eterleştirme reaksiyonu adımı daha küçük bir reaksiyon kabının daha büyük bir mitara alkali selüloz ile doldurulmasına ve bu

30

sayede çözünürlüğü çok iyi olan bir selüloz eterin üretilmesine olanak sağlamaktadır. Özel olarak, hamurun ezilerek bir toz haline getirilen toz halindeki selüloz, sürekli olarak bir çift milli yoğurucuya beslenmektedir ve eş zamanlı ve sürekli olarak aynı giriş açıklığı üzerinden veya başka bir yerden beslenen bir sulu 5 alkalik çözelti ile karıştırılmaktadır. Onlar, yoğurucunun içinde karıştırıldıktan ve sıkıştırıldıktan sonra, elde edilen ürün sürekli olarak bir çıkış açıklığından dışarı taşınmaktadır. Toz halindeki hamurun beslenme hızı, onun istenen bir akış hızı ile beslenmesi için, bir dozlamalı besleme donanımı tarafından kontrol edilmektedir. Sulu alkalik çözeltinin beslenme hızı, söz konusu bu çözeltinin, ön tanımlı bir 10 alkali konsantrasyonunun elde edilmesini sağlayan bir hız ile beslenmesi için, bir dozaj pompası ile kontrol edilmektedir.

Toz halindeki ürünlerin üretilmesi için önceden başka şekilde işlem gören selülozun konvansiyonel öğütücüler (çarpma takımlı, bilyeli ve kesmeli 15 öğütücüler) ile mekanik işlem görmesi DD 222 887 A1'de ifşa edilmektedir.

Burada, lif şeklindeki selüloz, uygun işlem görerek öyle bir şekilde gevrek hale getirilmektedir ki bu sayede daha iyi bir öğütülebilirlik sağlanmaktadır ve böylece ince partikül fraksiyonu daha büyük olan ve yığın yoğunluğu daha yüksek olan 20 selüloz tozu elde edilmektedir. Gevrekleştirme, burada, % 0,5 ile 25 arasında farklı neme sahip 10 ile 200 kGy arasında olan lif şeklindeki selüloza enerji bakımından zengin ışınlama ile ışınlama yapılması yoluyla gerçekleştirilmektedir. Ayrıca, enzimatik olarak ön hidrolize edilmiş, lif şeklindeki selülozlar da ışınlama vasıtasıyla gevrekleştirilebilmektedir. Mevcut buluşun aksine, işlem görmemiş 25 selülozun konvansiyonel öğütücülerde (çarpma takımlı, bilyeli ve kesmeli öğütücüler) öğütülmesi, DD 222 887 A1'de özellikle belirtildiği gibi, toz halinde ürünlere yol açmamaktadır.

Elde edilen toz halindeki ürünler, tercihen selüloz- ve kağıt endüstrisinde, plastik 30 üreten endüstride, özellikle filtrasyon malzemesi ve katalizör taşıyıcı olarak kullanılabilmektedir. Ayrıca, selülozun ortalama polimerizasyon derecesinin (DP)

düşmesi tarif edilmekte olup söz konusu bu ortalama polimerizasyon derecesi, selülozun öğütülme yoğunluğuna ve ön işlemine bağlıdır.

5 EP1245 576 A1'de, sülfite selülozunun, ıslak öğütme için uygun olan çeşitli öğütücüler ile öğütülmesi tarif edilmektedir. Öğütmeler, NaOH-içeriği % 0,5 ila < 6,5 olan bir $\leq$ % 5'lik sulu selüloz süspansiyonunun içinde yapılmıştır. Bu metot ile, $\geq 30 \mu\text{m}$ olan parçacık büyüklüklerinin elde edilmesi mümkün olmuş olmasına rağmen, işlem görmemiş sülfite selülozunda yaklaşık 0,55 ila 0,65 mertebesinde olan kristal fraksiyonu, NMR-analizi ile ispat edilmiş olduğu gibi, 10 sadece $\geq 0,5$ 'e düşmüştür.

EP1245 576 A1'in hedefi, NaOH-konsantrasyonu % 6,5 - 11'e çıkartıldıktan sonra, selülozun çözünür olmasıdır.

15 DE 600 21 963 T2'de, selüloz eterlerinin üretilmesi için öngörülen bir yöntem tarif edilmektedir.

Pamuk linterleri olduğu kadar, odun hamuru da bir dikey merdaneli öğütücü yardımıyla, işlem görerek, ortalama parçacık büyüklüğü 20 ila 300 μm olan toz 20 halinde selüloz haline getirilmektedir. Kristallilik ölçümleri yapılmamıştır, böylece kristal yapının bozulması, bu ön işlemin amacı olmamıştır.

Gıda farmasötik endüstrisinde katkı olarak işlev gören diğer toz halindeki selülozlar olarak, toz selülozlar da denilen mikrokristalin selülozlar bilinmektedir. 25 Toz selülozlar, doğal selülozlardan olan selülozların öğütülmesi yoluyla ve mikrokristalin selülozlar (MCC), selülozların asitli hidrolizi yoluyla elde edilmektedir.

30 Halle Üniversitesi'nin <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/dissonline/05/06H028/t5.pdf> ile <http://sundoc.bibliothek.uni->

halle.de/dissonline/03/03H149/t8.pdf doktora tezlerinde bu ürünler karakterize edilmiştir:

	PC selüloz)	(toz MCC selüloz)	(mikrokristalin selüloz)
Ortalama polimerizasyon derecesi (DP):	120-300	600-1 250	
Ortalama parçacık büyüklüğü (d50):	40-200 µm	20-185 µm	
Kristallilik indeksi (KI):	0,3	0,7/0,71	

Beklenene uygun şekilde, MCC’de, kristallilik indeksi (KI), başlangıç selülozuna (takriben 0,6) kıyasla, 0,7/0,71’e çıkarken (Elisabeth J. Storz’a ait doktora tezi, Bonn Üniversitesi, 2003: Untersuchung funktioneller Parameter pharmazeutischer Hilfsstoffe mittels Nahinfrarot Spektroskopie (NIRS)), öğütmeden dolayı, kristalin yapı tamamen bozulmadan, bir yarıya düşme meydana gelmektedir.

- 10 Bu nedenle, mevcut buluşa, tekniğin bilinen durumundaki dezavantajların önlenmesi ve işlem görmemiş doğal selülozda, yani nihayetinde selülozun oluştuğu tekli liflerde, alkalileştirme çözeltisinin içindeki NaOH-konsantrasyonunun, tekniğin bilinen durumunda alışılmış değer olan ağırlıkça % 17-22’nin altına düşürülmesi görevi temel teşkil etmektedir. Bu sayede serbest
- 15 alkali içeriği mümkün olduğunca az olan bir alkali selüloz elde edilmelidir.

Bu görev, İstem 1 ve 2’nin özelliklerine sahip olan, selülozdan alkali selülozun üretilmesi için öngörülen bir yöntem ile çözümlenmektedir. Buluşa ait avantajlı uygulama şekilleri ve ileri tasarımlar, alt istemlerde tarif edilmektedir.

20

Buluşa göre, işlem görmemiş doğal selülozun mekanik ön aktivasyonu yoluyla, alkalileştirme çözeltisinin içindeki NaOH-konsantrasyonu ağırlıkça % 2-10 olan bir aralığa düşürülecektir.

Bunun için, buluşa göre, selülozdan alkali selülozun üretilmesi için öngörülen bir yöntem sağlanmakta olup söz konusu bu yöntem aşağıdaki adımları kapsamaktadır:

- 5 1. Selülozun, havada kurutulmuş haldeyken, bir öğütme takımı ile, ortalama parçacık büyüklüğü (d_{50}) < 100 μm olacak şekilde ufalanarak aktive edilmesi, söz konusu öğütme takımı, selüloz I'in kristal yapısı bozulacak şekilde teşekkül edilmiştir, bunun neticesinde selüloz II veya selüloz II'nin prekürsörü olarak amorf selüloz elde edilmektedir, ve
- 10 2. Selüloz II'nin veya selüloz II'nin prekürsörü olarak amorf selülozun konsantrasyonu ağırlıkça < % 12, tercihen ağırlıkça % 6 olan bir sodyum hidroksit çözeltisi ile alkalileştirilmesi.

Ayrıca, buluşa göre, selülozdan alkali selülozun, selülozu ve sodyum hidroksit çözeltisini ihtiva eden mayşeden üretilmesi için öngörülen bir yöntem sağlanmakta olup söz konusu bu yöntem aşağıdaki adımları kapsamaktadır:

- Selüloz I'i ve konsantrasyonu ağırlıkça < % 12, tercihen ağırlıkça < % 6 olan sodyum hidroksit çözeltisini ihtiva eden bir mayşenin hazır edilmesi,
- Mayşenin, bir öğütme takımı ile, ortalama parçacık büyüklüğü (d_{50}) < 100 μm olacak şekilde ufalanarak aktive edilmesi, söz konusu öğütme takımı, selüloz I'in kristal yapısı bozulacak şekilde teşekkül edilmiştir, bunun neticesinde selüloz II veya selüloz II'nin prekürsörü olarak amorf selüloz elde edilmektedir, ve
- Alkali selülozun filtrelenmesi veya santrifüjlenmesi.

25

Buluşa uygun olan yöntem koşulları, sodyum hidroksit çözeltisi konsantrasyonunun düşük olması sayesinde, ihtiyaç duyulan sodyum hidroksit çözeltisinden yüksek oranda tasarruf edilmesine olanak sağlamaktadır ve alkalileştirme sonrasında serbest alkali içeriği belirgin ölçüde düşük olmasına yol açmaktadır. Ayrıca, bu yöntem koşulları, daha iyi hale getirilmiş bir reaktifliğe,

30

yani yükseğe düzenlenmiş, kristalin aralıklarda selüloz moleküllerine daha iyi bir erişebilirliğe yol açmaktadır.

5 Böylece, bir yandan trevlendirmenin yan reaksiyonları için daha az fazlalık, serbest sodyum hidroksit mevcut olmaktadır ve diğer yandan, kristalin aralıklara erişebilirliğin ve açılmanın daha iyi olmasına bağlı olarak, bütün moleküler ağırlıklar boyunca selüloz türevinin daha homojen bir sübstitüsyon derecesi mümkün olmaktadır.

10 Bu sayede, bu çözeltiden lifler veya filmler řekillendirilebilmektedir (viskoz prosesi).

15 zet halinde belirtilecek olursa, bu sayede, düşük bir karbondislfit kullanımı ile, sübstitüsyon derecesinin düşürülmesi ve çözeltinin veya viskozun sodyum hidroksit içeriğinin de yine belirgin şekilde düşürülmesi mümkün olmaktadır. Ayrıca, sübstitüsyon derecesinin düşük olması ve karbondislfitin sodyum hidroksit çözeltisi ile yan reaksiyonlarında gerileme olması sayesinde, karbondislfitten tasarruf sağlanabilmektedir. Viskoz prosesinin malzeme maliyetlerinden, özellikle NaOH ve sülfürik asitten tasarruf sağlanması, 20 önemlidir.

Sonuçta, bu sayede, atık hava ve atık su emisyonlarının daha az olması ile çevreye verilen zarar da azaltılmış olmaktadır.

25 Buluşa uygun olan her iki yöntemin birbiriyle kombine edilmesi de mümkündür.

Avantajlı biçimde, selüloz maksimum 30 dakika, tercihen maksimum 15 dakika içerisinde ufalanmaktadır. Selülozun ufalanması esnasında yüksek derecede enerjinin uygulanmasından dolayı, selülozun ufalanması için sadece az olan bir 30 sreye ihtiyaç duyulmaktadır.

Ufalama yapılıyor olmasından ve bununla bağlantılı olarak uygulanan enerjinin yüksek olmasından dolayı, selülozun sodyum hidroksit çözeltisi içerisinde tutulma süresinin ≥ 1 saat, tercihen 30 dakika olması sağlanabilmektedir.

5

Avantajlı biçimde, selülozun ufalanması için kullanılan bir öğütme takımı, titreşimli salınımlar uygulamaktadır. Burada, tercihen 500 ile 2000 Hz arasında olan bir frekans bandında titreşimli salınımlar oluşturulabilmektedir. Bu tür salınımlar, salınım amplitüdü ile tarif edilebilmektedir.

10

Bu salınımlar tercihen 700 ila 1400 Hz olan, özellikle tercihen 950 ila 1050 Hz aralığında olan bir frekans bandında oluşturulmaktadır. Burada dairesel salınımlar oluşturulabilmektedir. Örneğin oval veya bir elips vb. şeklinde olan salınım biçimleri de düşünülebilir. Tipik salınım amplitüdü, 5 ila 20 mm aralığındadır, tercihen 8 ile 16 mm olan aralıktadır, özellikle 10 ile 14mm arasında olan aralıktadır.

15

Avantajlı biçimde, enerji uygulaması yüksek çarpma- ve sürtünme kuvvetleri ile gerçekleştirilmektedir. Bu sayede enerji uygulaması en kısa sürede gerçekleştirilebilmektedir. Aynı zamanda selüloz lifleri en kısa sürede ufalanmaktadır. Bu ufalama her şeyden önce bu çarpma- ve sürtünme kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, böylece optimum olan bir ortalama polimerizasyon derecesi ayarlanabilmektedir. Selüloz I denilen doğal selülozun kristalin yapısını bozmak için, çarpma kuvvetlerinin yanı sıra, bilyeli öğütücülerde elde edilebilen sürtünme kuvvetlerinden daha yüksek olan sürtünme kuvvetleri gereklidir.

20

25

Ayrıca, yüksek basınç-, kesme- ve sürtünme kuvvetleri ile enerji uygulanması da düşünülebilir.

30

Öğütme takımının veya öğütme cisimlerinin salınımlı hareketinden

ve bunun neticesinde selüloza etki eden aşırı çarpma- ve sürtünme kuvvetlerinden veya basınç-, kesme- ve sürtünme kuvvetlerinden dolayı, enerji en kısa sürede uygulanabilmektedir. Aynı zamanda, selüloz lifleri en kısa sürede ufalanmaktadır ve kristalin yapı bozulmaktadır. Ayrıca, böylece de yine optimum olan bir

5 ortalama polimerizasyon derecesi ayarlanabilmektedir.

Çarpma- ve sürtünme kuvvetleri burada tercihen 500 ile 2000 Hz arasında olan bir frekans bandındaki salınımlar ile oluşturulabilmektedir. Bu salınımlar tercihen 700 ila 1400 Hz olan, özellikle tercihen 950 ila 1050 Hz aralığında olan bir

10 frekans bandında oluşturulmaktadır.

Selülozun ufalanması için etki eden büyük kuvvetler, başka kombinasyonlar halinde de düşünülebilir.

15 Avantajlı biçimde, çarpma- ile sürtünme kuvvetleri veya çarpma-, kesme ile sürtünme kuvvetleri arasındaki oranın kontrolü başlıca

- öğütme cisimleri (sayısı, büyüklüğü, malzemesi, sertliği, kütlesi, vb.)
- devir sayısı veya frekans; ve
- salınım dairesi çapı veya salınım dairesi amplitüdü parametreleri ile

20 yapılabilmektedir. Burada, çift salınım dairesi amplitüdü genel olarak salınım dairesi çapına denktir.

Burada, öğütme cisimleri, sayı, büyüklük, ağırlık ve malzeme bakımından aynı seçilebilmektedir. Burada, öğütme cisimlerinin özgül ağırlığı $2,6 \text{ g/cm}^3$ ila 8 g/cm^3 aralığında, özellikle tercihen $2,8 \text{ g/cm}^3$ ile $7,7 \text{ g/cm}^3$ arasında olmalıdır.

25 Rockwell sertliği, (HRC), burada, 44 HRC ile 72 HRC aralığında olmalıdır, özellikle tercihen 50 HRC ile 70 HRC arasında olmalıdır. Devir sayısı tarafından salınım sayısı da belirlenmektedir. Devir sayısının salınım sayısından dekopple edilmesi de düşünülebilir.

Aşırı çarpma- ve sürtünme kuvvetleri, avantajlı biçimde, öğütme cisimleri arasında selüloza etki eden doğrusal yük neticesinde oluşmaktadır.

- 5 Aşırı basınç- ve kesme kuvvetleri, öğütme cisimleri arasında selüloza etki eden doğrusal yük neticesinde de oluşabilir.

Aşırı çarpma- ve sürtünme kuvvetleri, öğütme cisimleri arasında selüloza etki eden noktasal yük neticesinde de oluşabilir.

- 10 Ayrıca, aşırı basınç- ve kesme kuvvetlerinin, öğütme cisimleri arasında selüloza etki eden noktasal yük neticesinde de oluşabilir.
- Son olarak, selüloza etki eden kuvvetler başka kombinasyonlar halinde de düşünülebilir.

- 15 Selülozu ufalamak ve selüloz I denilen doğal selülozun kristal yapısını en kısa sürede bozmak için, alışılmış çarpma kuvvetlerinin yanı sıra kesme-, sürtünme ve basınç kuvvetleri şeklinde yüksek bir enerjinin uygulanması gerekmektedir. Bunun için, avantajlı biçimde, salınlı öğütücüler, örneğin çubuklu veya salınlı diskli öğütücüler uygundur. Bir yatay eksen etrafında salınan çubuklu
- 20 öğütücüler aşağıdaki koşulları sağlamalıdır:

- Dakika başına 17 saniye⁻¹ $\cong$ 1 020 salınlı salınımlar
- 6 ila 10 mm olan salınım amplitüdü
- Öğütme cisimleri: 18 mm genişliğinde ve takriben 300 mm uzunluğunda olan, cypes denilen kesilmiş çubuklar

25

Deneyler için seçilen, Retsch firması ürünü (RS 100) olan, paslanmaz çelikten veya agattan olan öğütme takımları (silindirik kap ile öğütme cisimleri olarak diskler) ile donatılmış olan salınlı diskli öğütücü, özellikle kesme-, sürtünme ve basınç kuvvetleri uygulamaktadır. Öğütücü, bir dikey etrafında dakika başına 700

30 veya 1.400 salınım ile salınmaktadır. Salınım amplitüdü 100 mm'den büyük olmalıdır.

Belirtilen koşullar altında, ≥ 30 dakikada, bir d_{50} -değeri $< 100 \mu\text{m}$ olan bir x-ışın amorf selüloz elde edilmektedir.

- 5 Öğütme cisimlerinde meydana gelen aşınmayı azaltmak için, avantajlı biçimde paslanmaz çelikten olan öğütme cisimleri ve paslanmaz çelikten olan kaplamalar kullanılmaktadır. Aşınmaya dayanıklı başka malzemelerden olan öğütme cisimlerinin kullanılması da aynı şekilde düşünülebilir. Ayrıca, bir seramik malzemenin veya agatın veya bir kompozit malzemenin kullanılması da
- 10 düşünülebilir. Son olarak farklı malzemelerin bir kombinasyonu da düşünülebilir.

- Avantajlı biçimde, selülozun alkalileştirilmesi, konsantrasyonu ağırlıkça % 2 ila 11, tercihen ağırlıkça % 2 ila 8, tercihen ağırlıkça % 2 ila 5 olan sodyum hidroksit çözeltisi ile yapılmaktadır. Bu sayede, sodyum hidroksit çözeltisi tüketimi daha da
- 15 azaltılabilmektedir. Viskoz prosesinin malzeme maliyetlerinden, özellikle NaOH ve sülfürik asitten sağlanan tasarruf bir kez daha arttırılabilmektedir.

- Avantajlı biçimde, ağırlıkça $> \% 5$ ve/veya ağırlıkça $< \% 10$ 'luk bir selüloz fraksiyonunu ihtiva eden bir mayşeye enerji uygulanmaktadır. Bu sayede özellikle
- 20 homojen olan bir karışım üretilmekte olup söz konusu bu karışım, minimum düzeyde NaOH ve sülfürik asit ile işlenerek, alkali selüloz haline getirilebilmektedir.

- Selüloz, avantajlı biçimde, nihai inceliği 1 ila $100 \mu\text{m}$, tercihen 10 ila $90 \mu\text{m}$ olacak şekilde ufalanmaktadır. Bu sayede en hızlı şekilde optimum olan bir
- 25 ortalama polimerizasyon derecesi ayarlanabilmektedir. Bu sayede, sodyum hidroksit çözeltisi tüketimi bir kez daha azaltılabilmektedir.

- Rejenerasyondan sonra, selüloz II'nin bir kristal yapısından veya selüloz II'nin prekürsörü olarak amorf selülozdan üretilen alkali selüloz, konsantrasyonu
- 30 ağırlıkça $< \% 12$ olan bir sodyum hidroksit çözeltisi ile alkalileştirme yoluyla

oluşan % 32-34 CiA'lık bir selüloz içeriğinde, < % 11 NaOH veya %SiA olan bir alkali içeriğine sahiptir.

Alkali selüloz, avantajlı biçimde, selüloz ksantogenat üretimi için
5 kullanılmaktadır.

Şeklin kısa açıklaması

Aşağıda, bu buluş, bir uygulama örneğine ve ekli bir çizime dayalı olarak
10 açıklanmaktadır. Burada:

Şekil 1, bir bilyeli öğütücünün öğütme süresinin korelasyonunu, uygulanan enerjiye ve ortalama polimerizasyon derecesine (DP) bağlı olarak, göstermektedir.

15 Deneylerin uygulanması

S. Fischer et al.: "Applications of FT Raman Spectroscopy and Microspectroscopy Characterizing Cellulose and Cellulosic Biomaterials", Makromolekulares Symposium 2005, Band 223, Seite 41-56'da, S. Fischer et al., birkaç saat süren
20 yoğun öğütme yoluyla, bir amorf selüloz üretmiş olup FT-raman spektroskopisi ve mikrospektroskopi yardımıyla farklı menşeye sahip selülozların kristallilik derecesinin tayin edilmesi için, söz konusu bu amorf selüloz, bir ölçüm metodunun kalibrasyonuna yaramıştır.

25 Havada kurutulmuş, önceden ufalanmış kimyasal selüloz (Eukalyptus Sulfite, DP 666) ile bir Bond-öğütücünün içinde çelik öğütme cisimleri ile ve bir porselen-döner değirmen ile bizzat yapılan deneyler, öğütme süresi arttıkça, selüloz amorfleşmesinin arttığını ortaya koymuştur. Ancak, örneğin porselen döner öğütücü ile, 10 saatlik öğütme süresinin ardından halen daha x-ışın kırınımı
30 yoluyla selüloz I ispat edilebilmiştir. DD 222 887 A1'de belirtilen, öğütme esnasında selülozun ortalama polimerizasyon derecesinin azaldığı, bu deneylerde

teyit edilebilmiştir. Çelik cisimlere sahip bond-öğütücüsü ile yapılan öğütmelerde, başlangıç selülozun DP'si, 3 saatlik öğütme süresinin ardından zaten 666'dan 416'ya düşmüştür.

- 5 Retsch firması ürünü olan RS 100 tipi bir salınımlı diskli öğütücü ile, hem bir paslanmaz çelik öğütme takımı ile hem de bir agat öğütme takımı ile, bir yandan selüloz I'in yapısını bozmak için ve diğer yandan daha öğütme esnasında selüloz I'in selüloz II'ye dönüşmesini sağlamak için, farklı koşulları altında öğütme deneyleri yapılmıştır.

10

Buluşun Detaylı Açıklaması

- 15 Hem havada kurutulmuş olan okaliptüs selülozunun hem de su içindeki ağırlıkça % 6'lık selüloz mayşesinin, 1 saatlik bir öğütme süresi boyunca, agattan üretilmiş bir gömme parça ve agattan üretilmiş salınımlı cisimler ile, dakika başına 700 salınım ile öğütülmesi, selüloz liflerinin en büyük ölçüde bozulmasına yol açmıştır, ancak x-ışın kırınımı yoluyla selüloz I'in kristal yapısında değişiklikler tespit edilememiştir.

- 20 Ancak, % 3-11'lik sodyum hidroksit çözeltisi içinde % 6'lık bir selüloz mayşesi ile, aşağıda verilen deney koşulları altında, selülozun yapısı en büyük ölçüde bozulmuştur ve aynı zamanda, bu şekilde üretilen alkali selülozun rejenerasyonundan sonra ispat edilebilmiş olan selüloz II veya selüloz II'nin prekürsörü olarak amorf selüloz oluşmuştur.

25

- Hem havada kurutulmuş olan okaliptüs selülozunun hem de su içindeki ağırlıkça yüzde 6'lık selüloz mayşesinin, 30 dakikalık bir öğütme süresi boyunca, paslanmaz çelikten üretilmiş bir gömme parça ve paslanmaz çelikten üretilmiş salınımlı cisimler ile, dakika başına 700 salınım ile tekrar öğütülmesi de, selüloz 30 liflerinin kristalin yapısının bozulmasına yol açmıştır, böylece x-ışın kırınımı yoluyla artık selüloz I tespit edilememiştir.

Aşağıdaki tablo 6 deney örneğini derlemektedir:

	Örnek 1	Örnek 2	Örnek 3	Örnek 4	Örnek 5	Örnek 6
Öğütme cisimleri:	Paslanmaz çelik	Agat	Paslanmaz çelik	Paslanmaz çelik	Paslanmaz çelik	Paslanmaz çelik
% olarak selüloz-mayşesi	6	6	6	6	6	100(+)
% olarak NaOH- konsantrasyonu	8	8	6	6	4	0
Dakika olarak öğütme süresi	20	60	10	30	30	30
Dakika başına salınım sayısı	700	700	1,400	700	700	700

(+) havada kurutulmuş selüloz

- Örnek 6'dan olan numune, öğütüldükten sonra, % 4'lük sodyum hidroksit
5 çözeltisi ile işlem görmüş ve alkali selüloza dönüştürülmüştür.

Kristal yapının ölçümü, numunelerin rejenerasyonundan sonra, x-ışın kırınımı
veya ft-raman-spektroskopisi yoluyla yapılmıştır.

- 10 Havada kurutulmuş bir cellulose (selüloz) öğütülmesi, akabinde alkali selüloz
üretimi için alkalileştirme yapılması ve selüloz mayşelerinin, ağırlıkça % 4 ila 8
NaOH ile uygun işlem görmesi ile, bir alkali selülozun üretilmesi mümkün olmuş
olup onda, selüloz I'in, selüloz II veya selüloz II'nin prekürsörü olarak amorf
selüloza dönüştürülmesi, gerekli kristal yapısı dönüştürmesi için şimdiye kadar
15 belirlenen ağırlıkça % 14'lük konsantrasyonun belirgin ölçüde altında olan NaOH
-konsantrasyonlarında yapılmıştır.

Bunun için, öğütme esnasında uygun bir enerjinin uygulanması kaçınılmaz olup, söz konusu bu enerji, belirtilen deneylerde, Retsch firması ürünü olan bir salınımlı cisimli öğütücü RS 100 ile uygulanmıştır. Burada, paslanmaz çelikten olan öğütme cisimleri, $7,7 \text{ g/cm}^3$ olan bir özgül ağırlığa ve 44 HRC olan bir Rockwell sertliğine sahiptir. Agattan olan öğütme cisimleri, $2,8 \text{ g/cm}^3$ olan bir özgül ağırlığa ve 72 HRC olan bir Rockwell sertliğine sahiptir. Burada, özgül ağırlıktan (g/cm^3) ve Rockwell sertliğinden (HRC) oluşan birimsiz ürün burada 200'den büyük veya ona eşit, tercihen 300'den büyük veya ona eşit olmalıdır. Ayrıca, enerji, başlıca darbe- ve sürtünme kuvvetleri ile uygulanmak zorundadır, uygulanan bu enerji neticesinde yüksek bir sürtünme kuvveti oluşmaktadır ve selüloz I'i ince bir şekilde "didik didik ayırmaktadır" etmektedir ve öğütmektedir. Burada (d_{50})-değeri $< 100 \mu\text{m}$ olan bir nihai incelik elde edilmiştir.

Böylece, bu yöntem için vazgeçilemez olan, yüksek çarpma- ve sürtünme kuvvetlerinin oluşturulmasıdır. Burada, paslanmaz çelik ile elde edilen etki, agat ile edilene nazaran daha iyidir. Bir salınımlı diskli öğütücüde, şimdiye kadar küçük laboratuvar veya teknoloji merkezi ölçeğinde kullanılmış olan bir salınımlı öğütücünün özel bir uygulama şekli söz konusudur.

20

Çarpma kuvvetlerinin sürtünme kuvvetlerine oranı başlıca aşağıdaki parametreler ile kontrol edilmektedir:

- öğütme cisimlerinin seçilmesi
- devir sayısı
- salınım dairesi çapı

25

Bu şekilde üretilen alkali selüloz, alkalileştirme esnasında çok düşük olan NaOH-içeriklerinden dolayı mümkün olduğunca düşük bir serbest alkali fraksiyonunu ihtiva etmekte olup söz konusu bu fraksiyon, türevlendirme esnasında rahatsız edici yan reaksiyonlar için dikkate alınmak zorundadır.

30

Selüloz moleküllerinin, türevlendirme ajanları için daha iyi erişilebilir olmuş olması, ayrıca, selüloz türevlerinin sübstitüsyon derecesinin daha homojenleşmesini sağlamaktadır.

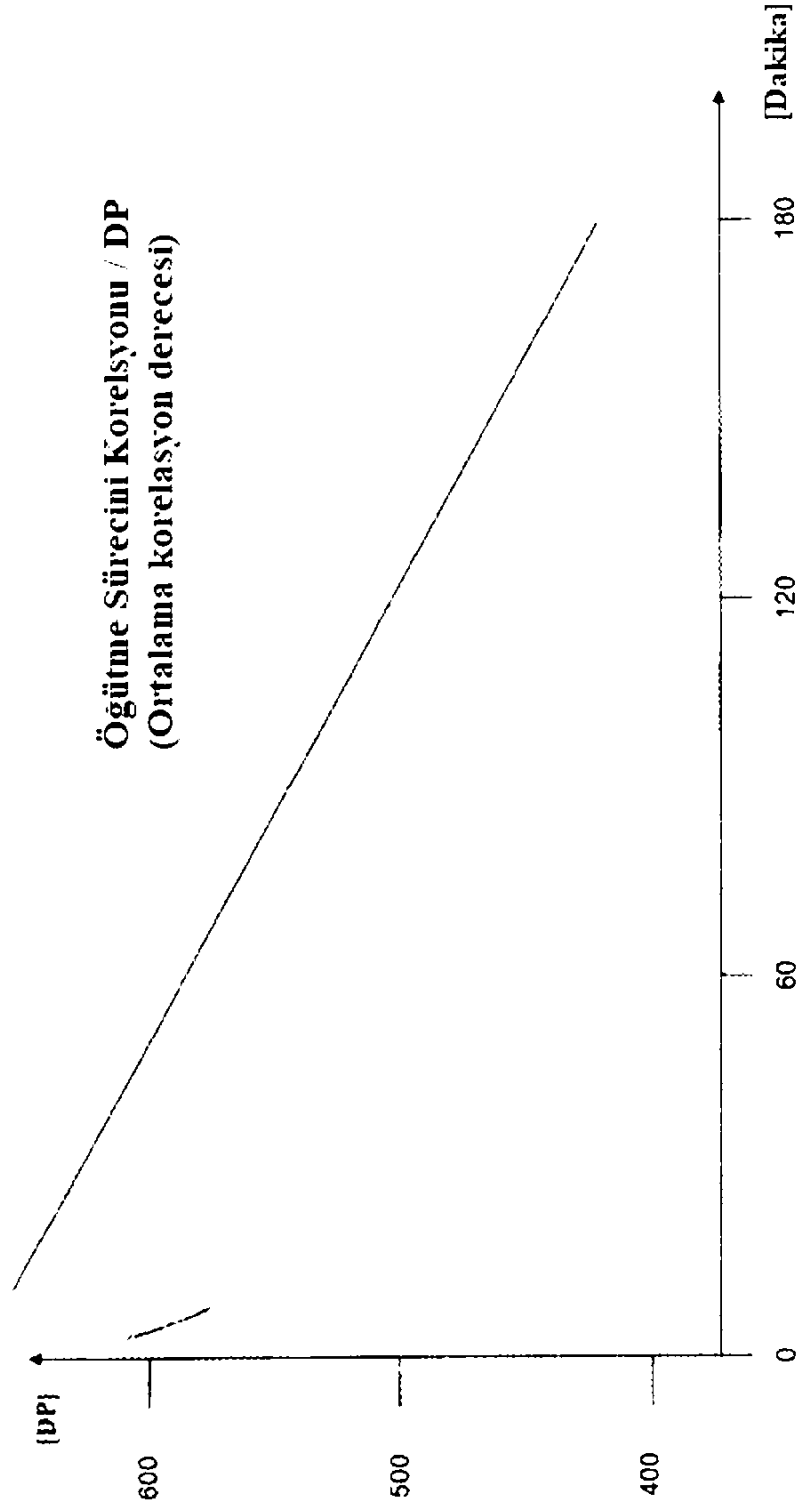
5

Mayşe halinde mevcut bulunan alkali selülozun, uygulama koşulları altında ileri işlem görmesi, farklı şekilde mümkündür:

- Piyasada ve uygulamada alışılmış olan alkalileştirme presleri, selüloz partiküllerinin inceliğinden dolayı, kullanılmadığı için, alkali selüloz diğer yöntem adımlarından geçmeden önce, fazlalık olan alkalileştirme çözeltisinin uygun santrifüjler ile ayrılması önerilir.
- Ağırlıkça $\geq$ % 4 olan NaOH-konsantrasyonlarında, selüloz moleküllerine daha iyi erişebilirlik ve selülozun NaOH'ya uygun bir oranı nedeniyle, türevlendirme için, viskoz prosesi esnasında, asıl yerinde alkali selüloz izolasyonu yapılmadan, örneğin karbondisülfid ile bir türevlendirme yapılması düşünülebilir. Ancak, bu durumda, selülozun türevlendirme için gerekli olan DP'si (ortalama polimerizasyon derecesi), öğütme ve alkalileştirme esnasında dP-bozunumu yoluyla ayarlanmak zorundadır.

- 20 Şekil 1, bir bilyeli öğütücünün öğütme süresinin korelasyonunu, uygulanan enerjiye ve ortalama polimerizasyon derecesine bağlı olarak, göstermektedir. Burada, uygulanan enerji ile ortalama polimerizasyon derecesinin doğrusal bağımlılığı gösterilmektedir. Bunun aksine, uygulanan enerji bağımlılığı, selüloza bir ışınlam uygulandığında (doz), bir üstel fonksiyonu izlemektedir.

25



Şekil 1