

Zeytinyağı ve Gliserin Katkılı Kitosan-Kil Polimer Kompozitlerinin
Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Arzu Yener

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2014

Preparation and Characterization of Olive Oil and Glycerine Added
Chitosan-Clay Polymer Composites

Arzu Yener

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

June 2014

Zeytinyağı ve Gliserin Katkılı Kitosan-Kil Polimer Kompozitlerinin
Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Arzu Yener

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Demet TOPALOĞLU YAZICI

Haziran 2014

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Arzu Yener'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Zeytinyağı ve Gliserin Katkılı Kitosan-Kil Polimer Kompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Demet TOPALOĞLU YAZICI

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Demet TOPALOĞLU YAZICI

Üye : Doç. Dr. Hakan DEMİRAL

Üye : Doç. Dr. Fatma TÜMSEK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Musa ŞÖLENER

Üye : Yrd. Doç. Dr. İbrahim ÇELİKÜREK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, dağıtıcı faz olarak doğal bir biyopolimer olan kitosan ve destek malzemesi olarak Tokat Reşadiye bölgesinden (SAMAŞ AŞ.) alınan nano boyutlardaki saf kil ile organik yapıcı eklenerek özellikleri değiştirilmiş kil kullanılarak iki kompozit malzeme hazırlanmıştır. Kompozitlerde katkı malzemelerinin etkisini inceleyebilmek için; her bir destek malzemesi-dağıtıcı faz ikilisine hidrofobik özellikteki zeytinyağı ve zeytinyağı ile gliserin karışımı katkı malzemeleri katılarak dört ayrı kompozit malzeme daha hazırlanmıştır. Bu çalışmanın amacını belirlemede en önemli etken; su tutma direncinin düşük olduğu bilinen polisakkarit kaynaklı biyopolimerler ile hazırlanan kompozitlerin su tutma dayanımının artırılabilirliğini araştırmaktır. Diğer etken ise; kompozit ve film hazırlamada bu katkı malzemelerinin kullanıldığı, (literatürde bildiğimiz kadarı ile) çok az olan çalışma sayısını artırarak bu alanda çevre dostu, yeni katkılı malzemelere dikkat çekmektir. Bu nedenlerle hazırlanan malzemelerin ATR/FTIR spektrumları, XRD desenleri ve SEM görüntüleri alınmıştır ve katkı malzemelerinin kompozitlerin su ve nem tutma özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca biyopolimer dağıtıcı fazlı ve sağlık sektöründe kullanılan destek malzemeli kompozitlerin biyokompozit olarak değerlendirilebilirliğini araştırmak amacıyla metilen mavisi adsorpsiyonu ve B12 vitamini desorpsiyonu davranışları incelenmiştir. Metilen mavisi tıpta görüntüleme ve fototerapi amaçlı oldukça sık kullanılan bir boyadır. Hazırlanan kompozit malzemeler arasında su tutma analizlerinde zeytinyağı ve gliserin eklenen kompozitlerin su tutma miktarlarının azaldığı belirlenmiştir. Bununla birlikte en yüksek su tutma eğilimi gösteren katkı malzemesi eklenmeyen kompozitlerin metilen mavisi adsorpsiyonunda dengede en yüksek adsorplanan miktarlara sahip oldukları belirlenmiştir. B12 desorpsiyon çalışmalarında ise kompozit malzemelere katkı malzemesi olarak eklenen hidrofobik yapıdaki zeytinyağı her iki destek malzemesi için de benzer etkiyi göstererek % çözünen miktarını azaltmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER

Kitosan polimer kompozit, Kompozit karakterizasyonu, Su tutma, Adsorpsiyon, Desorpsiyon.

SUMMARY

In this study, two composite materials were prepared by using chitosan which is a natural biopolymer as matrix and nanosize pure clay (that was provided from Tokat Reşadiye (SAMAŞ AŞ.) region) and modified clay adding organic matter as reinforcement materials. Four composite materials were also prepared in order to investigate the effect of additive materials by adding hydrophobic olive oil and olive oil-glycerin mixture to the each pair of reinforcement material-matrix. The most important factor of determining the purpose of this study is investigating the increaseability of water uptake tolerance of composites which were prepared by using polysaccharide sourced biopolymers are known with their low water uptake resistance. The other factor is paying attention to the environmentally benign, new additives by increasing as far as we know, the low number of studies in which these materials are used for preparing the composites and films. Therefore the ATR/FTIR spectrums, X-Ray patterns and SEM images of prepared materials were obtained and the effect of additive materials on water and moisture uptake characteristics of composite materials were analyzed. Also, the behaviour of methylene blue adsorption and B12 vitamin desorption were analyzed to investigate the evaluability of the composites prepared by using the biopolymer matrix and reinforcement materials which are used in medical applications. Methylene blue is a dye which is usually used for screening and phototherapy in medicine. Among the prepared composite materials, (in water uptake analyses) it was determined that the amount of water uptake was decreased in which the olive oil and glycerine added composites. However, it is determined that nonadditive composites that showed the highest water uptake tolerance adsorbed the highest amounts of methylene blue at equilibrium. In B12 desorption studies, the hydrophobic olive oil added composites had decreased the % percent dissolved amount by showing the similar effects for both reinforcement materials.

KEYWORDS

Chitosan polymer composite, Composite Characterization, Water uptake, Desorption.

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarında anlayış ve yardımlarını esirgemeyen, bilgisi, tecrübesi ve katkılarıyla daima bana yol gösteren, beni yönlendiren, her türlü olanağı sağlayan ve desteğini her zaman hissettiren değerli hocam Doç. Dr. Demet TOPALOĞLU YAZICI'ya en derin teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında, laboratuvarlarını ve cihazlarını kullanmama izin veren Doç. Dr. Hakan DEMİRAL'a ve Yrd. Doç. Dr. Musa ŞÖLENER'e, XRD ve SEM analizlerinde çok büyük katkılarını gördüğüm Araş. Gör. Hayrullah ÇETİNKAYA'ya, bu seviyeye gelmemde büyük emeği ve katkısı olan bütün hocalarıma ve destekleriyle her zaman yanımda olan arkadaşlarım Arzu Sinem SATILMIŞ ve Yeşim YILMAZ'a teşekkürü borç bilirim.

Yanımda olamasalar da, çalışmalarım sırasında bana büyük bir moral ve güç veren, her türlü fedakarlıktan kaçınmayan, anlayış ve destekleri için sevgili anneme, babama ve kardeşime en derin şükranlarımı sunarım.

Arzu YENER

Haziran 2014

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
 1. GİRİŞ	 1
 2. POLİMER KOMPOZİT MALZEMELER	 4
2.1. Doğal Polimerler	5
2.2. Killer	10
2.3. Katkı Malzemeleri	13
2.4. Kompozit Malzeme Karakterizasyonu	14
2.4.1. Fourier transform infrared spektroskopisi	15
2.4.2. XRD ve SEM analizleri	17
2.4.3. Su ve nem tutma analizleri	17
2.4.4. Adsorpsiyon ve desorpsiyon	18
2.5. Önceki Çalışmalar	19

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	21
3.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler	21
3.2. Polimer Kompozit Malzemelerin Hazırlanması	21
3.3. FTIR Spektrumları	23
3.4. SEM Görüntüleri	23
3.5. XRD Kırınım Desenleri	23
3.6. Su Tutma Deneyleri	23
3.7. Nem Tutma Deneyleri	24
3.8. Metilen Mavisi Adsorpsiyon Deneyleri	24
3.9. B12 Desorpsiyon Deneyleri	25
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1. ATR/FTIR Spektrumları	29
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri	35
4.3. XRD Kırınım Desenleri	40
4.4. Su Tutma Analizleri	42
4.5. Nem Tutma Analizleri	45
4.6. Metilen Mavisi Adsorpsiyon Deneyleri	48

İÇİNDEKİLER (devam)**Sayfa**

4.7. B12 Desorpsiyon Deneyleri	54
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	62
EK AÇIKLAMALAR	64
Ek Açıklamalar-A	64
Ek Açıklamalar-B	67
KAYNAKLAR DİZİNİ	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kitinin deasetilasyonu sonucu oluşan kitosanın kimyasal yapısı	5
2.2. Kitosan türevleri	7
2.3. Silika (a) tetrahedral birim ve (b) oktahedral birim	11
2.4. Na MMT'nin yapısı	12
2.5. IR spektroskopisinin çeşitleri	15
4.1. Hazırlanan kompozitlerin genel görüntüleri (a) MK, (b) OK, (c) MKZ, (d) OKZ, (e) MKZG, (f) OKZG	28
4.2. KTS'nin ATR/FTIR spektrumu	29
4.3. MMT'nin ATR/FTIR spektrumu	30
4.4. OMMT'nin ATR/FTIR spektrumu	30
4.5. MK'nin ATR/FTIR spektrumu	31
4.6. OK'nin ATR/FTIR spektrumu	32
4.7. MKZ'nin ATR/FTIR spektrumu	32
4.8. OKZ'nin ATR/FTIR spektrumu	33
4.9. MKZG'nin ATR/FTIR spektrumu	34
4.10. OKZG'nin ATR/FTIR spektrumu	34
4.11. KTS'nin 2500 ve 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü	36
4.12. MMT'nin 2500 ve 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü	36

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.13. OMMT'nin 5000 ve 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü	37
4.14. MK'nın 2500 ve 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü	37
4.15. OK'nın 2500 ve 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü	38
4.16. MKZ'nin 2500 ve 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü	38
4.17. OKZ'nin 2500 ve 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü	39
4.18. MKZG'nin 2500 ve 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü	39
4.19. OKZG'nin 2500 ve 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü	40
4.20. KTS, MMT, MK, MKZ ve MKZG kompozit malzemelerinin ve bileşenlerinin XRD desenleri	41
4.21. KTS, OMMT, OK, OKZ ve OKZG kompozit malzemelerinin ve bileşenlerinin XRD desenleri	42
4.22. MK, MKZ ve MKZG için zamanla % su tutma miktarındaki değişim	44
4.23. OK, OKZ, OKZG için zamanla % su tutma miktarındaki değişim	45
4.24. Kompozit bileşenleri için zamanla % nem tutma miktarındaki değişim	47
4.25. MK, MKZ ve MKZG için zamanla % nem tutma miktarındaki değişim	47
4.26. OK, OKZ ve OKZG için zamanla % nem tutma miktarındaki değişim	48
4.27. Metilen mavisi adsorpsiyonu çalışma doğrusu	49
4.28. MK, MKZ ve MKZG için zamanla adsorplanan miktardaki değişim	51

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.29. OK, OKZG için zamanla adsorplanan miktardaki değişim	52
4.30. Kompozit malzemeler için zamanla % adsorplanan miktar değişimlerine zeytinyağı etkisi	53
4.31. Kompozit malzemeler için zamanla % adsorplanan miktar değişimlerine zeytinyağı ve gliserin karışımının etkisi	54
4.32. B12 desorpsiyonu çalışma doğrusu	55
4.33. Kompozit bileşenleri için zamanla % çözünen miktardaki değişim	58
4.34. MK, MKZ ve MKZG için zamanla % çözünen miktardaki değişim	58
4.35. OK, OKZ ve OKZG için zamanla % çözünen miktardaki değişim	59
4.36. Kompozit malzemeler için zamanla % çözünen miktar değişimlerine zeytinyağı etkisi	60
4.37. Kompozit malzemeler için zamanla % çözünen miktar değişimlerine zeytinyağı ve gliserin karışımının etkisi	61
A.1. Kompozit malzeme ve bileşenlerinin 25000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri (a) KTS, (b) MMT, (c) MK, (d) MKZ, (e) MKZG	65
A.2. Kompozit malzeme ve bileşenlerinin 25000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri (a) OMMT, (b) OK, (c) OKZ, (d) OKZG	66
B.1. KTS'nin $2\theta = 5-80^\circ$ aralığındaki kırınım deseni	67
B.2. MMT'nin $2\theta = 5-80^\circ$ aralığındaki kırınım deseni	67
B.3. OMMT'nin $2\theta = 5-80^\circ$ aralığındaki kırınım deseni	68
B.4. MK'nin $2\theta = 5-80^\circ$ aralığındaki kırınım deseni	68

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
B.5. OK'nın $2\theta = 5-80^\circ$ aralığındaki kırınım deseni	69
B.6. MKZ'nin $2\theta = 5-80^\circ$ aralığındaki kırınım deseni	69
B.7. OKZ'nin $2\theta = 5-80^\circ$ aralığındaki kırınım deseni	70
B.8. MKZG'nin $2\theta = 5-80^\circ$ aralığındaki kırınım deseni	70
B.9. OKZG'nin $2\theta = 5-80^\circ$ aralığındaki kırınım deseni	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Hazırlanan kompozit malzeme kısaltmaları ve içerikleri	22
4.1. Kompozit malzemelerin su tutma miktarlarındaki değişim değerleri	43
4.2. Kompozit bileşenlerinin nem tutma miktarlarındaki değişim değerleri	46
4.3. Kompozit malzemelerin nem tutma miktarlarındaki değişim değerleri	46
4.4. Metilen mavisi çalışma doğrusu için okunan absorbens değerleri ($\lambda_{\max}=661$ nm)	49
4.5. Metilen mavisi adsorpsiyonu için hesaplanan derişim değerleri	50
4.6. B12 desorpsiyonu çalışma doğrusu için absorbens değerleri ($\lambda=361$ nm)	55
4.7. Kompozit ve kompozit bileşenlerinin B12 desorpsiyonu için hesaplanan derişim değerleri	56
4.8. Kompozit ve kompozit bileşenlerinin B12 desorpsiyonu için hesaplanan desorplanan miktarlar	57

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

C_0	Başlangıç derişimi (mg/L)
C_t	t anındaki derişim (mg/L)
m	Madde miktarı (g)
V	Çözelti hacmi (L)
q_t	t anında adsorplanan miktar (mg/g)

Kısaltmalar

Açıklama

FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HDTMAB	Hekzadesil trimetil amonyum bromür
KTS	Kitosan
MMT	Montmorillonit
MK	Montmorillonit-Kitosan
MKZ	Montmorillonit-Kitosan-Zeytinyağı
MKZG	Montmorillonit-Kitosan-Zeytinyağı-Gliserin
OK	Organomontmorillonit-Kitosan
OKZ	Organomontmorillonit-Kitosan-Zeytinyağı
OKZG	Organomontmorillonit-Kitosan-Zeytinyağı-Gliserin
OMMT	Organomontmorillonit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-ışını Kırınımı

1. GİRİŞ

Kompozit malzeme hazırlarken polimer dağıtıcı faz içinde destek malzemesinin iyi dağılımını sağlayabilmek için, kompozit bileşenlerinin ara yüzeylerinin değiştirilmesi, geliştirilmesi amacıyla kullanılacak katkı malzemelerinin araştırılması çok önemli bir konudur. Polimer kompozitlerde; polimerlerin büzülme veya kalınlaşma eğiliminin, elektriksel, mekanik veya yanmazlık gibi özelliklerinin değiştirilmesi, bozunma direnci ve düşük ısı dayanımı gibi bazı zayıf yanlarının güçlendirilmesi amacıyla çeşitli katkı malzemeleri kullanılmaktadır. Örneğin; termoset polimerlere eklenen çapraz bağlayıcılar termosetlerin katı hale dönüşmelerini sağlamaktadır. Termoplastik polimerlere eklenen plastikleştiriciler termoplastiklerin erime akma eğilimini düşürmektedirler. İnert katkı malzemeleri polimerin sertliğini, çekme dayanımını, darbe direncini ve aşınma direncini artırmak için katılmaktadır. Polimerin ultraviyole ışınlarına karşı dayanımını artırmak amacıyla da katkı malzemeleri eklenmektedir. Kompozit hazırlama aşamasında pigmentler eklenerek de kompozitleri sonradan boyama ihtiyacı ortadan kalkmaktadır. Ayrıca destek malzemesinin dağıtıcı faz malzemeye daha iyi bağlanmasını sağlamak amacıyla da katkı malzemeleri kullanılmaktadır. Kompozite istenen özellikleri kazandırma amacı ile katkı malzemelerini eklemek faydalı olmakla birlikte kompozit içinde dağıtıcı fazın yığın özelliklerini azaltarak istenmeyen bir duruma neden olabileceklerini de belirtmek gerekmektedir.

Polimer kompozitler hazırlanırken karşılaşılan, sağlığı tehdit eden maddeler genellikle termoset yapıcı reçineler, çapraz bağlayıcılar ve diğer katkı malzemeleridir (Sheikh-Ahmad, 2009). Tüm dünyada gelişen yaşam kalitesi bilinciyle sağlık otoriteleri, üretimde çalışan ve malzemeleri kullananlar için zararlı kimyasallara maruz kalma kısıtlarını belirleyerek çevre dostu ve yeşil ürünlerin hazırlanması gerekliliğini ortaya koymuştur. Bu çalışmada, sürdürülebilir bir yaşam için çevreci araştırma geliştirme faaliyetlerine katkıda bulunabilmek amacıyla kitosan ve nano boyutlardaki kil ile hazırlanan kompozit malzemelere zeytinyağı ve gliserin katkı malzemeleri eklenmiştir ve kompozit malzeme üzerine etkileri incelenmiştir.

Günümüzde kullanılan polimerlerin büyük çoğunluğunu sentetik polimerler oluşturmaktadır. Bu polimerlerin biyobozunurluğu ve biyouyumluluğu, doğal kaynaklı biyopolimerlere göre son derece sınırlıdır. Biyopolimerlerle hazırlanan malzemeler, çevreye zararlarını azaltmak amacıyla petrol kaynaklı plastik malzemelerle yer değiştirebilecek potansiyele sahiptir. Polisakkarit kaynaklı biyopolimerlerin mekanik özellikleri iyi fakat hidrofilik doğaları nedeniyle nem geçirme dayanımları zayıftır. Bu özelliklerini iyileştirmek için malzemelere yağlar gibi hidrofobik bileşenler eklenmektedir (Maa et al., 2012). Zeytinyağı gibi doymamış yağların kitosan kaynaklı kompozitlerin ve polimer filmlerin özelliklerine etkisi ile ilgili oldukça az araştırma bulunmaktadır (Valenzuela et al., 2013). Sadece kitosan ve zeytinyağının veya kitosan ve zeytinyağı bileşenlerinin etkileşimlerinin incelendiği birkaç araştırma vardır. Zeytinyağı; besin değerinin yüksek olması, içerdiği doymamış yağ asitleri ve bunların antioksidan karaktere sahip olması gibi nedenlerle polimer filmlerde su buharı geçişini azaltmak amacıyla düşünülebilecek alternatif bir katkı malzemesidir (Pereda et al., 2011). Asitli ortamda kitosanın amino grupları üzerinde bulunan pozitif yük nedeniyle negatif yüklü yağları bağlayabilmektedir (Pichavanta et al., 2005).

Karbonhidrat kaynaklı filmlerdeki hidrojen bağları içine karışarak filmlerin kırılgenliklerini azaltan, düşük molekül ağırlıklı, plastikleştirici olarak kullanılan gliserin katkı malzemesi ile hazırlanan polimer filmler, daha esnek olabilmekte ve düzgün bir yüzey özelliği gösterebilmektedir (Pereda et al., 2011).

Biyopolimer-kil nanokompozitler ilaç, tıp ve biyomedikal mühendisliği gibi alanlarda artan kullanımlarıyla malzeme ailesinin genç üyelerinden birisidir. Polimer ve/veya killerin özellikleri geliştirilerek polimer dağıtıcı faz içerisine kilin yerleştirilmesiyle hazırlanan kompozit malzemeler, ilaç sanayiinde özellikle yeni ilaç salım malzemelerinin geliştirilmesinde büyük ilgi çekmektedir (Viseras et al., 2008).

Yukarıda belirtildiği gibi bu çalışmada, doğal bir biyopolimer olan kitosan dağıtıcı faz ve nano boyutlardaki kil ve organik yapıcı eklenerek özellikleri değiştirilmiş kil destek malzemesi ile hazırlanan kompozit malzemelere hidrofobik özellikteki zeytinyağı ve gliserin katkı malzemeleri eklenmiştir. Bu çalışmanın amacını

belirlemede en önemli etken; suya direncinin düşük olduğu bilinen polisakkarit kaynaklı bir biyopolimer ile hazırlanan kompozitlerin dayanımının artırılabilirliğini araştırmak ve bildiğimiz kadarı ile bu katkı malzemelerinin kompozit hazırlamada kullanıldığı literatürde çok nadir olan çalışma sayısını artırmaktır. Bu nedenlerle hazırlanan malzemelerin ATR/FTIR spektrumları, XRD desenleri ve SEM görüntüleri alınmıştır ve katkı malzemelerinin kompozit malzemenin nem ve su tutma özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca biyopolimer dağıtıcı fazlı ve sağlık sektöründe kullanılan destek malzemeli kompozitlerin biyokompozit olarak değerlendirilebilirliğini araştırmak amacıyla metilen mavisi adsorpsiyonu ve B12 vitamini desorpsiyonu davranışları incelenmiştir. Metilen mavisi tıpta görüntüleme ve fototerapi amaçlı oldukça sık kullanılan bir boyadır.

Bu tez incelendiğinde, polimer kompozit malzemeler hakkındaki bilgiler ve daha önce yapılan çalışmalar 2. Bölüm’de, deneysel çalışmada kullanılan yöntemler 3. Bölüm’de, deneysel çalışmalarda elde edilen bulgular 4. Bölüm’de ve bu bulgularla varılan sonuçlar, SONUÇLAR VE ÖNERİLER Bölümü’nde verilmiştir.

2. POLİMER KOMPOZİT MALZEMELER

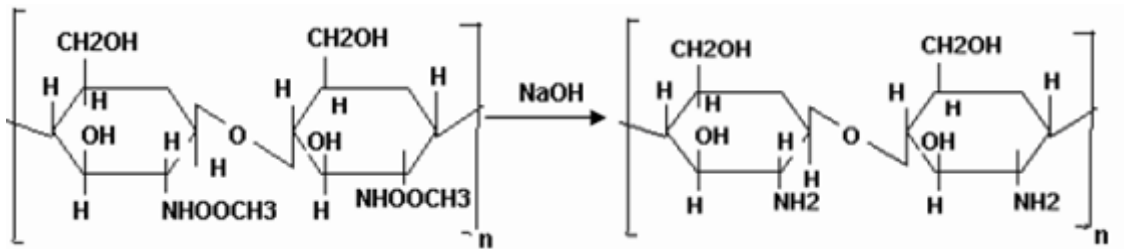
Kompozit malzemeler, malzeme teknolojisinde bir malzemenin istenilen özelliği sağlaması ve bunu yaparken malzemenin maliyetinin düşük olması için yapılan çalışmalarda son elli yıllık süreçte sıklıkla tercih edilmektedir. Kompozit malzemeler insanlarca yüzyıllardır kullanılmaktadır; saman ve çamur kullanılarak meydana gelen yapı malzemesinin hazırlanması en iyi örneklerden biridir. Kompozitler iki veya daha fazla bileşenden (dağıtıcı faz ve destek malzemesi) oluşan işlenmiş malzemelerdir. Bu bileşenlerin her biri genelde farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Polimer kompozit malzeme; destek malzemesi organikten inorganığa her türlü malzeme olabilirken dağıtıcı faz polimerdir. Polimer kompozit malzemelerde, destek malzemesi malzemenin genel özelliklerinde belirleyici rol oynar, dağıtıcı faz malzemesi ise destek malzemesini tutar, yüklerin eşit miktarda dağılmasına yardımcı olur. Kullanılacağı yere bağlı olarak farklı polimerler dağıtıcı faz olarak kullanılmaktadır. Kompozit malzemeler kullanılan dağıtıcı faz ve destek malzemesine bağlı olarak sınıflara ayrılmıştır. Bu sınıflandırma destek malzemesine göre yapıldığında lif destekli polimer kompozit ve parçacık destekli polimer kompozit olarak ikiye ayrılır. Dağıtıcı faz malzemesine göre yapılan sınıflandırmada polimer, metal ve seramik kompozit malzemeler olarak üçe ayrılır. Dağıtıcı faz ve destek malzemesinin yenilenebilen ve yenilenemeyen doğasına bağlı olarak da sınıflandırılır ve üçe ayrılır. Bunlar % 100 yenilenebilen, kısmen yenilenebilen ve yenilenemeyen kompozitlerdir. % 100 yenilenebilen polimer kompozitlerde her iki malzeme de biyoyenilenebilen kaynaklardan elde edilirken, kısmen yenilenebilen polimer kompozitlerde ya dağıtıcı faz ya da destek malzemesi yenilenebilen kaynaklardan elde edilir. Ancak yenilenemeyen polimer kompozitlerde iki bileşen de yenilenemeyen kaynaktan elde edilir (Thakur and Thakur, 2014). Yenilenebilen dağıtıcı faz malzemeleri arasında doğal polimerler öne çıkmaktadır.

2.1. Doğal Polimerler

Polimerler, günlük hayatımızın her alanında sıkça kullandığımız plastik, kauçuk, lif, boya, yapıştırıcı gibi malzemelerin üretiminde yararlanılan temel girdilerdir. Doğada, kendiliğinden oluşabilen polimerler doğal polimer olarak adlandırılır ve doğal polimerlerin çoğu canlı yapısında bulunmaktadır (Saçak, 2005). Bunlara örnek olarak, lignin, selüloz, hemiselüloz, aljinat, kitin, kitosan, heparin gibi polisakkaritler; kolajen, fibrin, keratin, yumurta kabuğu zarı gibi proteinler verilebilir (Sandak et al., 2014; Mogosanu and Grumezescu, 2013).

Kitosan, genel olarak, bazı deniz kabuklularının, yumuşakçaların ve böceklerin kabuklarında yer alan, uzun ve dallanmış bir yapıya sahip kitinin deasetilasyonu ile elde edilen bir polisakkarittir (Demirci, 2010; Altınışık, 2007). Deasetilkitin, Poli-(D)glukozamin ve Poliglusam isimleri ile de bilinen kitosan molekülleri, N-asetil-D-glukozamin ve D-glukozamin'in kopolimeridir (Şakar, 2012).

Kitosanın molekül ağırlığı ve deasetilasyon derecesi kitinin kaynağına, izolasyon yöntemine, sodyum hidroksit ile işlem görme süresine, derişimine ve işlem sırasındaki sıcaklığa bağlıdır. Kitosanın çözünürlüğü, deasetilasyon derecesi ile kontrol edilebilmektedir (Şakar, 2012). Kitinin deasetilasyonu sonucu oluşan kitosanın kimyasal yapısı Şekil 2.1'de verilmiştir.



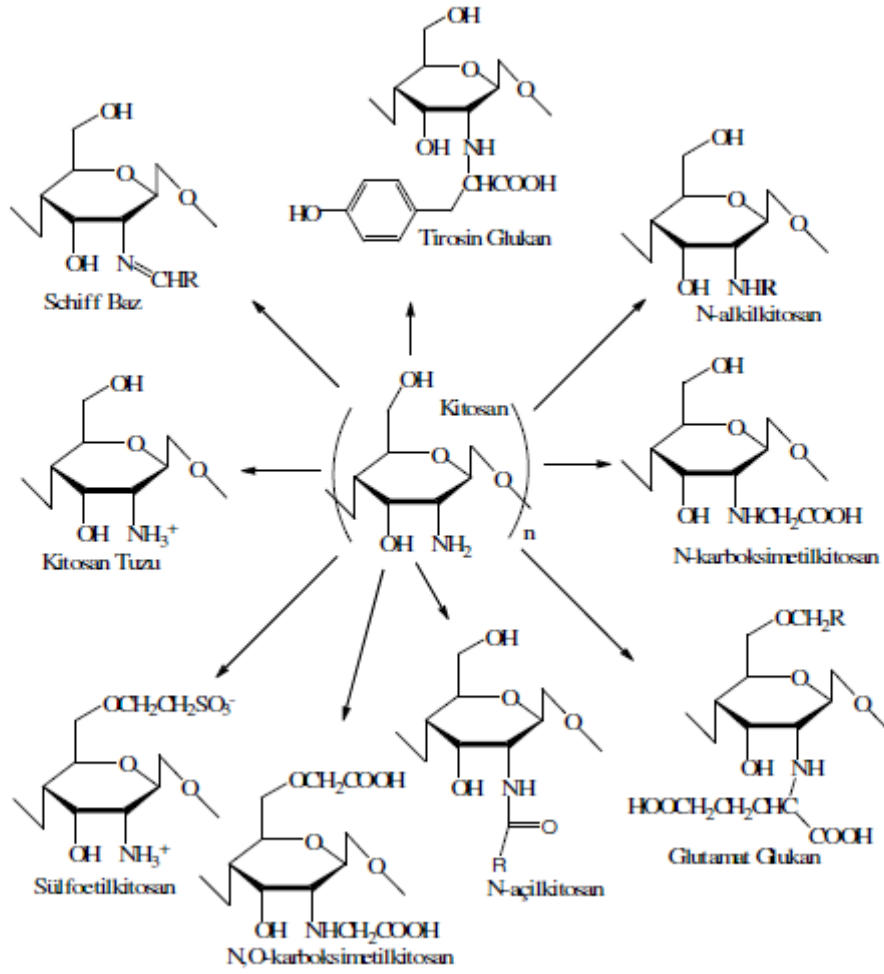
Şekil 2.1. Kitinin deasetilasyonu sonucu oluşan kitosanın kimyasal yapısı (Özdemir, 2006)

Kitosan, primer amin grubunun, primer ve sekonder hidroksil gruplarının reaktiflikleri nedeniyle kolayca türevlendirilebilmektedir. N-alkil kitosan, N-karboksi

alkil (aril) kitosan, N-karboksialkil kitosan, O-karboksialkil kitosan kitosan türevlerinden (Şekil 2.2) bazılarıdır. Kitosanın enzimatik ya da kimyasal hidrolizi ve radyasyon depolimerizasyon yöntemi ile oligomerleri hazırlanabilmektedir. Kitosan oligomerleri daha düşük viskoziteye, molekül ağırlığına ve daha küçük zincirlere sahip olup nötral sulu çözeltilerde çözünabilmektedir (Demetgül, 2008).

Kitosan, kullanım alanlarında polisakkaritlere benzer işlev görürken; farklı olarak hidrofobik, suda ve birçok organik çözücüde çözünmeyen, asetik asit ve formik asit gibi seyreltik asit çözeltileri içerisinde çözünabilen karakter sergilemektedir. Kitosan bazik halde bulunur. pH'a bağımlı, katyonik bir polisakkarit olan kitosanın diğer önemli özellikleri arasında, biyouyumluluğu, biyoemilebilirliği, biyobozunurluğu, toksik olmaması, kan pıhtılaştırma ve yara tedavisindeki üstünlüğü, koruyucu filme dönüştürülebilmesi, sıvıları absorplayabilme kabiliyeti ve serum kolesterol düşürücü seviyeleriyle asidik sıvıları seçici bağlaması sayılabilir (Özdemir, 2006; Altınışık, 2007). Ayrıca bu polimer, anyonik bir polielektrolit ile suda çözünmez bir kompleks oluşturabilmektedir (Yıldız, 2008). Antimikrobiyal etki ve enzim immobilizasyonu gibi özel işlevlere de sahiptir (Demirci, 2010). Kanserojen, teratojen, irritan veya alerjik olmaması ve biyoadezif olması biyomalzeme olarak kullanımında tercih nedenidir (Şakar, 2012). Diğer materyallerle kompozit oluşturabilen, hücresel tutunmaya ve çoğalmaya olanak sağlayan bir polimerdir (Özdemir, 2006).

Fakat bunların yanı sıra, kitosanın dezavantajları da mevcuttur. Asetik asit gibi asitlerin küçük miktarlarını içeren sulu ortamlarda bile çözülebilir ve bazı medikal uygulamalar için mekanik özellikleri pek iyi değildir. Bu nedenle birçok araştırmacı, özelliklerini değiştirip geliştirmeyi denemiştir (Altınışık, 2007).



Şekil 2.2. Kitosan türevleri

Kitosan jel, toz, sünger, film ve lif biçiminde hazırlanabilmektedir (Şakar, 2012).

Kitosanın asit türevleri, UV ışınları kullanılarak jel biçiminde hazırlanabilmektedir. Üç boyutlu, su ve biyolojik sıvı varlığında şişebilen jellere hidrojel denilmektedir. Hidrojeller çok miktarda sıvı tutabilen hidrofilik polimer yapılarıdır. Kitosanın molekül ağırlığı ve deasetilasyon derecesi jel oluşumunu etkiler. Jelin hazırlanmasında kullanılan çözücü tipi, hazırlama yöntemi ve hidrojellerdeki su içeriği, hidrojinin mekanik ve yüzey özelliklerini ve biyoyumluluğunu etkilemekte; hazırlanan kitosan jellerdeki kitosan derişimi ise jelin viskozitesini etkilemektedir.

Kitosan hidrojellerin oluşumunda sıklıkla kullanılan bir yöntem de, değişik çapraz bağlayıcılar eklenerek oluşturulan kovalent ve iyonik olarak çapraz bağlama yöntemidir. Ancak yapılan *invivo* alışmalarda, özellikle kovalent bağlanmada eklenen çapraz bağlayıcıların toksik etkileri olduğu saptanmıştır. Ayrıca apraz bağlanmanın tam oluşabilmesi için ek maddelere veya katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır, bu da çapraz bağlanma sonrasında saflaştırma ve çeşitlendirme işlemlerini beraberinde getirmektedir. Bu olumsuz etkileri ortadan kaldırmak amacıyla kitosana herhangi bir çapraz bağlayıcı eklenmeden, kitosan zincirleri arasındaki kompleksleşme ile oluşturulan polimerler üzerine çalışmalar başlamıştır (zdemir, 2006).

Kitosan filmler, genellikle kitosan çözeltisinden hareketle çözücü uçurma yöntemiyle hazırlanmaktadır. Kurutma etüvde, infrared yardımıyla ya da oda sıcaklığında 30–36 saat bekletilerek yapılmaktadır. Filmler, kitosan çözeltisinin belli bir süre çapraz bağlayıcı çözeltisine batırılması ile çapraz bağlanmaktadır. Kitosan filmlerde, çapraz bağlayıcı deşişimi arttıkça, filmlerin su tutma kapasitesinin ve filmlerden etkin madde salınımının azaldığı gösterilmiştir. Yapılan çalışmalarda kitosan filmlerde çapraz bağlanma ile kitosanın pozitif yüklü kısımlarındaki azalmaya bağlı olarak biyoadezif özelliğin azaldığı bildirilmiştir. Kullanılan kitosanın molekül ağırlığına bağlı olarak filmlerin kalınlığı ve su tutma kapasitesi ve buna bağlı olarak kitosan filmlerden etkin madde salınımı değişmektedir. Düşük molekül ağırlığına sahip kitosan ile kitosan-aljinat polielektrolit filmler hazırlandığında daha ince, şeffaf, su buharı için daha az geçirgen ve su tutma kapasitesi daha yüksek filmler elde edilmiştir (Demetgül, 2008).

Kitosan uygulamaları, her geçen gün hızla artmaktadır. Bunun gibi doğal kaynaklı ürünler, sentetik ürünlerin yerine geçmektedir. Özellikle kozmetik ve biyofarmasotik endüstrilerde kitosan, diğer sentetik ürünlerde olmayan, daha önce anlatılan ayrıcalıklı özelliklere sahiptir. Kitosanın kullanım alanları; yapısına, etkileşimlerine ve etkileşim çeşidine göre farklılık göstermektedir (zdemir, 2006; Altınışık, 2007). Örneğin tarımda kitosan, aşının insanlar üzerindeki davranışı gibi davranarak bitkilerdeki savunma mekanizmasını tetikler. Fitoaleksin, kitinaz, pektinaz, glukonaz ve lignin sentezleyerek büyümeyi ve enzimleri uyarır. İçilebilir suyun

hazırlanması ve atık suyun arıtılması gibi su içeren uygulamalarda ise fizikokimyasal süreçlerde sıkça kullanılmaktadır. Bu gibi uygulamalarda sentetik kimyasal malzeme kullanımının en önemli dezavantajı, çevre kirliliği riskidir. “Yeşil” metotlar kullanılarak atık su işleme, ekolojik bir gereklilik haline gelmiştir. Kitosan, doğal kökenine ve biyobozunur özelliğine bağlı olarak en ilgi çeken alternatif malzemedir.

Kitosan, Japonya’da, Avrupa’da ve ABD’de, yağ ayırıcı (tuzağı) özelliği ile önemli bir diyetetik buluş olarak yiyeceklerde kullanılmaktadır. Bağırsaklarda, benzersiz bir yağ bağlama özelliğine sahiptir. İnsan vücudunda kolesterol miktarını % 20-30 oranında azaltır. Bununla birlikte besin koruyucu olarak kullanımı da vardır. Kozmetikte, cilt yüzeyinde koruyucu ve nemlendirici gibi ürünlerde elastik bir film biçimini alır. Böylece kitosan güneş kremleri, organik asit gibi nemlendirici ajanların biyoaktifliğini ve etkinliğini artırmak için kullanılabilir. Bugün kitosan, antibakteriyel özelliklerine bağlı olarak cilt koruyucu kremlerde, şampuanlarda ve saç spreylerinde gerekli bir bileşendir. Kitosanın kozmetikteki uygulamalarına; akne tedavisi, cilt tonunun ayarlanması, epidermisin korunması, saçtaki statik elektriğin azaltılması, saç esnekliğinin geliştirilmesi, saçın daha yumuşak yapılması sayılabilir.

Kitosanın sağlığa yönelik birçok özelliği (bakteriyostatik, immünolojik, antitümör, yara kapatıcı, hemostatik, antikoagülan) biyofarmakoloji alanında kullanımında ilgi çekmektedir. Örneğin, insan dokusuyla biyouyumluluğundan dolayı ve yara kapatıcı özelliği ile özellikle kemik ve diş etinin yeniden yapılandırılmasında kullanımı, bir bileşen olarak bu alandaki etkinliğini kanıtlamaktadır. Gelişmekte olan uygulamalar, yapay deri, operasyondan sonra doğal yollarla absorbe edilen cerrahi dikişler ve korneal kontakt lenslerdir. Yani kitosan, hayvan ve insan tedavisinde kullanılabilir. Mümkün olan ve beklenen uygulamalar, yaralar için merhem, cerrahi dikiş, oftomoloji, ortopedi, farmasotik ürünler (salım ajanları) ve kontakt lenslerdir (Altınışık, 2007).

Kitosan membranların yüksek gerilim kuvveti ve uygun geçirgenlik özellikleri sayesinde yapay böbrek membranı olarak kullanıma uygun olacağı bulunmuştur. Renk giderimi için de etkin bir adsorbandır. (Yıldız, 2008; Demetgül, 2008).

Ayrıca mikropartiküllerde, lipozomlarda, gen terapisinde, jel sistemlerinde, hücre ve tohum kaplamalarında; oral, parenteral, oküler ve nazal olarak kullanılmaktadır. Endüstride ise poliüretan kaplama ile birlikte kullanıldığında UV ışığına cevap vererek araç boyalarında ve kaplamalarda kullanıldığında pürüzsüzlüğü sağlayabilmektedir (Şakar, 2012).

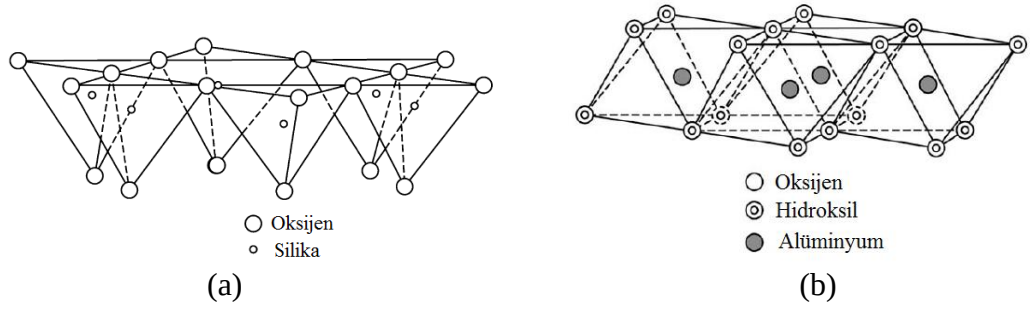
2.2. Killer

Güçlü hava akımlarının etkisi altında kayaların aşınmasıyla oluşan killer ya oluştukları yerde ya da rüzgar ve su ile taşınarak başka yerlerde büyük yataklar halinde depolanmışlardır (Loughnan, 1969). Bu büyük yatakların varlığı, killeri bol ve kolay bulunan, ucuz hammaddeler arasına yerleştirmiştir. Bu, zehirli organik maddelerin giderimi ve ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması, petrol jeolojisi, eczacılık, lastik üretimi, kağıt kaplaması, boya ve seramik gibi birçok alanda uzun zamandır kullanılmasına neden olmuştur. Bunun yanı sıra, diğer gözenekli katılar gibi çözeltilerden ağır metalleri ve boyar maddeleri adsorplamada da etkindir. En sık kullanılan adsorban olan aktif karbonun bile, rejenere edilebilir özellikte olmasına rağmen her rejenerasyonda tutucu özelliğinin bir kısmını kaybetmesi nedeniyle ekonomik olarak bakıldığında kullanılması pek uygun değildir. Bu nedenle, son yıllarda organik killer gibi spesifik yüzeylerin adsorban olarak gelişimine ilgi artmıştır (Yıldız, 2008).

Killer sınırlı miktarda suyla karıştırıldığında esnekliği geliştirilen iyi öğütülmüş, doğal, toprağımsı maddeleri içerir. Kilin kimyasal analiz sonuçlarına bakıldığında, killerin; silika, alümina, su ve fark edilebilir miktarlarda demir, alkali toprak bileşiminden meydana geldiği görülür (Altınışık, 2007).

Kil mineralleri filosilikatların veya tabakalanmış silikatların bir grubudur. Doğada partiküllerin kümeleşmesi ile meydana gelir. Kil minerali; SiO_4^{4-} tetrahedral ve Al^{+3} veya Mg^{+2} oktahedral tabakalarını içerir (Şekil 2.3) (Murray, 2007). Kil mineralleri, bu tetrahedral ve oktahedral tabakalardaki katyonları değiştirmeye uygundur. Bu değişimlerde görülen en yaygın katyonlar tetrahedral tabakalarda Si^{+4}

için Al^{+3} ve oktahedral tabakada Al^{+3} için Fe^{+2} , Fe^{+3} veya Mg^{+2} 'dir. Killer tetrahedral ve oktahedral yapıların tabakaların içinde birleşme şekline bağlı olarak sınıflandırılır. Tetrahedral tabakalar, oktahedral tabakada yer alan bir hidroksille paylaşılmamış oksijenin yer değiştirmesi sonucu oktahedral tabakaya bağlanır. Her bir tabakada bir tetrahedral ve bir oktahedral yapı varsa kil, 1:1 kil olarak adlandırılır. Oktahedral yapının her iki yanında birer tetrahedral yapı varsa 2:1 kil olarak bilinir. Tabakalar, hidrojen bağlarıyla ya da tabakalar arası katyonlar ve yüklü tabakalar arasındaki elektrostatik kuvvetlerle bir arada tutulur. Simektitler gibi 2:1 killerde tabaka yükü az olduğunda tabakalar arası uzaklık büyüktür. Bu nedenle farklı iyonları ve değişik miktarlardaki su moleküllerini yapısında barındırabilir ve bağıl nem değişiminin bir sonucu olarak büzülebilir veya şişebilir (Lei and Plank, 2014).

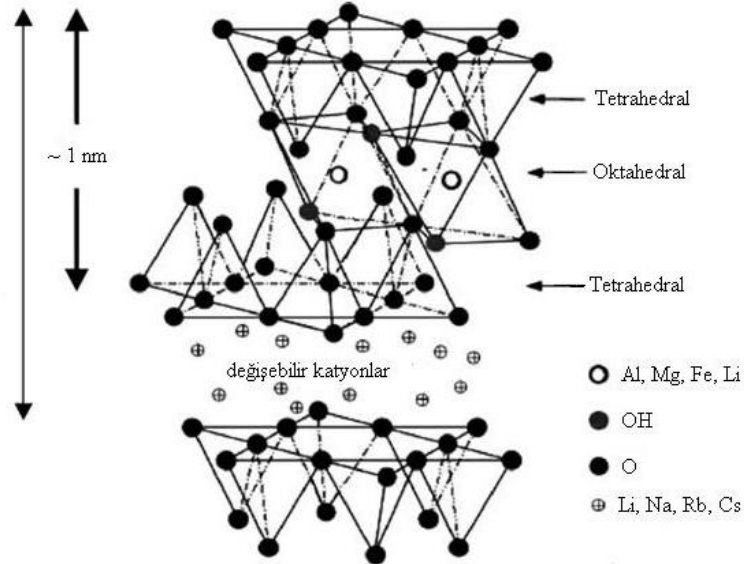


Şekil 2.3. Silika (a) tetrahedral birim ve (b) oktahedral birim (Murray, 2007)

En yaygın kullanılan kil mineralleri kaolinitler, illitler ve başlıca montmorilloniti içeren simektitlerdir. Simektit; hidratlanmış sodyum, kalsiyum, magnezyum, demir ve lityum alüminyum silikatlarına verilen genel grup ismidir. Bu gruptaki özel isimler ise; sodyum montmorillonit, kalsiyum montmorillonit, saponit (Mg), nontronit (Fe) ve hektorit (Li)'tir. Bentonit kaya terimi bu mineraller için yaygın kullanılmaktadır ve Ross ve Shannon (1926) tarafından genellikle camsı volkanik kayaların küllerinden değişerek oluşan bir kil malzemesi olarak tanımlanmıştır. Grim ve Güven (1978) ise, kaynağına bakmaksızın baskın olarak simektit mineralinden oluşan bir kil için bentonit ifadesini kullanmışlardır. Bu bentonitlerden endüstriyel olarak kullanılanları en çok

sodyum montmorillonit ve kalsiyum montmorillonit olmakla birlikte az miktarda hektorite de bazen rastlanmaktadır (Murray, 2007).

MMT dioktahedral smektitlerdendir. Na-Montmorillonitin atomik yüzey yapısı Şekil 2.4'te görüldüğü gibidir. İki silika tetrahedral tabaka arası merkezi alümina oktahedral tabakasının olduğu 2:1 tabakalı kristal kil mineralidir (Altınışık, 2007). Na-montmorillonitte silikat tabakaları arası boşluklarda sodyum iyonları bulunur. Bu boşluklar genelde kil galerisi veya tabakalar arası boşluk olarak adlandırılır (Sperling, 2006).



Şekil 2.4. Na MMT'nin yapısı (Gümüş, 2013)

Na MMT'in polar inorganik yapısı hidrofiliktir ve monomer veya polimerler gibi organik moleküllerle karıştırılamaz (Sperling, 2006). Kil minerallerinin alüminyum silikat tabakaları, su varlığında kolayca hidratlanabilen inorganik değişebilen katyonlar (Na⁺ ve Ca⁺² gibi) içerdiğinden net negatif bir yüke sahiptir. Doğal killerin yüzey özellikleri organik katyonlarla basit bir iyon değişimiyle değiştirilebilir. Bentonit ve kaolinit doğal killerin yüzeyleri, sahip oldukları inorganik katyonların amonyum katyonlarıyla değişimi ile kolayca değiştirilebilir. Bu, killerin tabakalar arası boşluklarında artma ve yeni sorpsiyon alanlarının oluşumu ile

sonuçlanabilir. Daha da önemlisi kile yerleşen bu organik katyonların hidratlanma özelliği çok zayıftır. İnorganik katyonlar organik katyonlarla yer değiştirdiğinde kilin yüzey özellikleri hidrofilik yapıdan organofilik yapıya dönmektedir. Organokillerde bileşenlerin sorpsiyonunu kontrol eden mekanizmalar, organokili oluşturan organik katyonların çeşidine bağlıdır. Genellikle killerde inorganik katyonlarla yer değiştiren amonyum katyonları, R'nin aromatik veya alkil hidrokarbon grubunu temsil ettiği $[(CH_3)_3NR]^+$ olarak verilir. R küçük bir grup (R: $-CH_3$, $-C_6H_5$ gibi) olduğunda, killerin tabakalar arası bölgesindeki organik katyonlar birbirinden izole olur. Böyle organokiller nispeten daha yüksek yüzey alanına sahiptir ve yüzey adsorban karakteri gösterir. Alternatif olarak R büyük bir alkil grubu (hekzadesil trimetil amonyum (HDTMA), R: $-C_{16}H_{33}$ gibi) olduğunda; organokiller düşük yüzey alanına sahip olur ve sorpsiyonda dağılım ortamı gibi davranır (Ceyhan ve Baybaş, 2001).

2.3. Katkı malzemeleri

Kompozit malzemeler temelde, çekirdek olarak adlandırılan destek malzemesi ve bu destek malzemesini çevreleyen dağıtıcı faz malzemesi olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Ancak bu bileşenlerin kompozit malzemeyi oluştururken birbirlerine daha güçlü bağlanmaları, ara yüzeylerin uyumlu olması, kararlılıklarının ve çeşitli şartlara dayanımlarının artırılması gibi amaçlar için katkı malzemelerinin eklenmesi gerekmektedir.

Katkı malzemelerinin sadece polimer dağıtıcı faza eklenmesi destek katısı yükleme miktarını veya davranışını etkileyebilmektedir. Destek malzemelerine eklenen katkı malzemeleri de dağıtıcı faz olarak kullanılmak istenen polimerin özelliğini yitirmesine ya da azalmasına neden olabilmektedir (Rothon, 2003). Kompozit malzemenin kullanılacağı alana göre eklenen katkı malzemeleri de değişmektedir. Çevre dostu malzeme arayışları veya biyomalzeme üretimi, katkı malzemelerinin de zararsız olması gibi zorunlulukları beraberinde getirmektedir. Gıda ve tıp alanlarında farklı amaçlarla kullanılan zeytinyağı ve gliserinin kompozit malzemelerde katkı malzemesi olarak kullanımı düşünülmektedir.

Zeytinyağı, zeytin ağacı meyvesinden yalnızca fiziksel veya mekanik işlemler uygulanarak elde edilen ve rafine edilmeden ham olarak tüketilebilen yegane yağdır. Dünyada sağlıklı yaşama doğru eğilimlerin yükselişi ve Akdeniz diyetinin popüler olması sayesinde Türkiye’de de tüketicilerin zeytinyağına olan ilgisi her geçen gün artmaktadır. Zeytinyağı, kardiyovasküler rahatsızlıklar, sinirsel bozukluklar, meme ve kolon kanseri gibi hastalıklara yakalanma riskini azaltması sebebiyle Akdeniz diyetinin temel yağ kaynağını oluşturmaktadır. Zeytinyağının bu yararları yağ asidi kompozisyonu, vitaminler ve doğal antioksidanlar gibi minör biyomoleküllerin varlığından kaynaklanmaktadır. Bu özellikler, bütün olarak bakıldığında, zeytinyağını çok değerli bir gıda maddesi yapmaktadır (Bıyıklı, 2009; Oktay, 2010). Tekli doymamış yağ asidi içeriği yüksek olan bitkisel bir yağdır. Başta oleik asit olmak üzere % 56,3-86,5 tekli doymamış yağ asidi içerir ve tekli doymamış yağ asitleri antioksidan olarak bilinen tokoferoller ve fenolik maddelerde zengindir (Pereda et al., 2011).

Kimyasal adı "Gliserol" olan gliserin, biyodizel üretimi sırasında faz ayırma işleminden sonra elde edilen veya bitkisel ve hayvansal yağların trans esterifikasyonundan meydana gelen bir yan üründür. Son yıllarda artan biyodizel üretimine bağlı olarak gliserin miktarında da artış meydana gelmiştir. Günümüzde ilaç, kozmetik, diş macunu gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır. Tıpta yumuşatıcı olarak, endüstride sabun ve özel dokumaların yapımında kullanımına rastlanmaktadır. Bunların yanı sıra yapıştırıcı, nem tutucu, plastikleştirici olarak, sanayi çözücülerinin üretiminde ve patlayıcı madde yapımında kullanılmaktadır (Özgür, 2008; Deveci, 2008; Güngörmüşler, 2009). Kompozit malzemelere elastik özellik kazandırmasından dolayı son yıllarda bu alanda kullanıldığı da bildirilmiştir (Pereda et al., 2011).

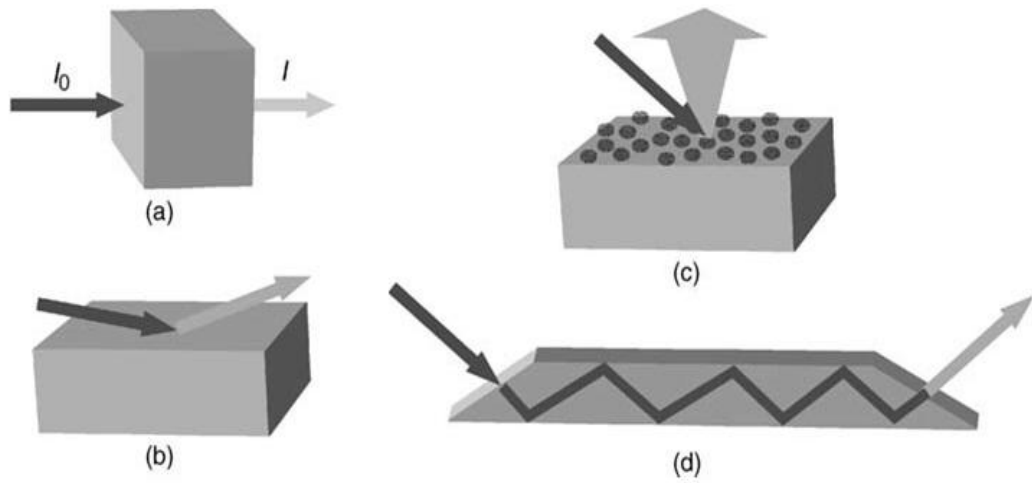
2.4. Kompozit Malzeme Karakterizasyonu

Kompozit malzemelerin bileşenleri ve katkı malzemeleri arasındaki etkileşimlerin ve malzemelerin fiziksel, kimyasal özelliklerinin belirlenmesi, bu malzemelerin uygulama alanlarında etkin kullanımlarını sağlamak için çok önemlidir.

Literatürde; malzeme morfolojik yapısını aydınlatmak için XRD, SEM ve TEM gibi görüntüleme tekniklerinin, malzeme ısı davranışını belirlemek için TGA, DSC gibi ısı analizlerin, yapıdaki fonksiyonel grupları belirleyerek kompozit malzeme bileşenlerinin etkileşimlerini incelemek için FTIR spektrumlarının, nem ve/veya su tutma deneylerinin, kullanıldığı alanda adsorplama ve/veya desorplama davranışlarını belirlemek için adsorpsiyon/desorpsiyon deneylerinin yapıldığı görülmektedir (Chen and Evans, 2005; Dragan et al., 2010; Fujimori et al., 2008; Gao et al., 2008; Lee and Hana, 2008; Ren et al., 2008; Sadeghi and Ajji, 2009; Zulfiqar et al., 2008)

2.4.1. Fourier transform infrared spektroskopisi

FTIR spektrumlarının yaygın kullanım amacı; güvenilirliği fazla olan soğurma bantlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına (veya yokluğuna) karar verilmesi, iki malzemenin aynı olup olmadığının değerlendirilmesidir (Atabek, 2004). Kompozit malzemelerde ise FTIR; dağıtıcı faz ve destek malzeme farkının ortaya konulması, yeni malzemedeki etkileşimlerin incelenmesi ve bazen de kaba bir kontrol amacıyla sıklıkla kullanılan bir yöntem olarak dikkat çekmektedir (Araújo et al., 2004; Chen and Kim, 2010; Cho and Choi, 2001; Gümüş, 2010; Taylan, 2009; Zhang et al., 2009).



Şekil 2.5. IR spektroskopisinin çeşitleri (Kolasinski, 2008)

Infrared spektroskopisi genellikle dört başlıkta toplanır:

- I. *Geçirgenlik* (Şekil 2.5.(a)): Sadece geçirgen yüzeyler ve gelen ışığı çok fazla soğuramayacak kadar ince filmler için uygundur. Bu yöntem, metalle desteklenmiş katalizörlerin, yalıtkan ve yarı iletken yüzeyler üzerine ince filmlerin ve gözenekli katıların yüzeyleri üzerine adsorpsiyon çalışmalarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.
- II. *Yansıma* (Şekil 2.5.(b)): Daha çok tekil metal kristallerde kullanılan yöntem; gelen ışının yüzeye yakın bölgeden ayrılmasının incelenmesine dayanır. Yansıma absorpsiyon infrared spektroskopisi (RAIRS=reflection absorption infrared spectroscopy) veya infrared yansıma absorpsiyon spektroskopisi (IRAS=infrared reflection absorption spectroscopy) olarak adlandırılır.
- III. *Dağılmış yansıma* (Şekil 2.5.(c)): Toz veya yüzeyi düzgün olmayan malzemeler ışığı yansıtmaktan çok dağıtarak saçarlar. Bir adsorpsiyon spektrumu bütün saçılan ışımaların toplanmasıyla elde edildiğinde bu spektruma dağılmış yansımali infrared Fourier transform spektroskopisi (DRIFTS=diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy) adı verilir (Kolasinski, 2008).
- IV. *İç yansıma* (Şekil 2.5.(d)): İnfrared ışığı özellikle elmas, Si, Ge veya ZnSe gibi saydam yüzeylerin içinden kırılarak geçer ve yansımanın olduğu her bir yüzeyde soğurma meydana gelir. Bu ölçüm yöntemi zayıflatılmış toplam yansıma (ATR=attenuated total reflectance) veya çoklu iç yansıma (MIR=multiple internal reflection) spektroskopisi olarak bilinir. Bu yöntem saydam olan katı-katı, katı-sıvı, katı-gaz gibi iki faz arasındaki ara yüzeyi incelemek için kullanılabilir. Bundan başka daha çok elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan mat sıvıların bile yarı iletken sulu çözelti arayüzeyleri bu sistemle incelenebilmektedir. Buna ek olarak yarı iletken prizma üzerine yerleştirilip sıkıştırılan katıların yüzeylerini incelemek amacıyla da kullanılabilir.

2.4.2. XRD ve SEM analizleri

Polimer-kil kompozitlerin yapısı X ışını difraktogramları (XRD) ve elektron mikroskop görüntüleri kullanılarak belirlenebilmektedir. Konum, şekil ve dağılmış kil tabakalarından bazal yansıma yoğunluğu izlenerek, nanokompozit malzemenin yapısı (pul pul dökülmüş ya da araya eklenmiş olarak) tanımlanabilmektedir. Örneğin; pul pul dökülen nanokompozitlerin difraktogramlarında; polimer dağıtıcı fazdaki silikat tabakalarının ayrımıyla bağlantılı olarak orijinal silikat tabakaları ile uyumlu x-ray kırınımının kaybolmasıyla sonuçlanır. Diğer yandan, araya eklenmiş nanokompozitlerin difraktogramlarında, polimerin araya eklenmesiyle bağlantılı olarak sonlu tabaka genişlemesine neden olan yeni bir bazal yansımanın oluşmasıyla sonuçlanır. Ek olarak; bazı tabakalanmış silikatlar, iyi tanımlanabilen bir bazal yansımayı gösteremez. Bundan dolayı gözlenen pik genişlemesi ve yoğunluk azalmaları nedeniyle sistematik çalışmak zordur. Deneysel kararlarda nanokompozit yapısının açıklanmasında karışıklığa neden olabilir (Ray and Okamoto, 2003).

XRD kırınım desenleri ile malzemelerde tabakalar arası uzaklık Bragg Yasası ($n\lambda = 2d \sin\theta$, burada n yansıma sırası, λ gelen dalga boyu, d düzlemler arası boşluk ve θ gelen yansıma açısıdır.) ile belirlenebilmektedir.

Birkaç Å boyutuna kadar olan mikro yapıların yüzeyinin üç boyutlu yapısının görüntülenmesinde SEM analizleri öne çıkmaktadır (Lüth, 2010). Yüzey ve ara tabakalardaki çok küçük değişikliklerin bile görülebilmesiyle özellikle heterojen yapıların değerlendirilmesinde kullanılmaktadır (Sayyad Amin et al., 2009).

2.4.3. Su ve nem tutma analizleri

Malzemenin kullanılacağı alana göre bazen su ve/veya nem tutması, bazen de su ve/veya nem tutmaması istenmektedir. Su tutarak şişme veya nem etkisiyle kalınlaşma ile kompozit malzemelerin mekanik, fiziksel ve ısı özelliklerinden adsorpsiyon/desorpsiyon kapasitelerine kadar birçok özelliği değişebilecektir. Ayrıca malzemelerin su ve nem tutma miktarları kompozit bileşenleri arasındaki adezyon ve birbirine bağlanma karakterlerini de etkilemektedir.

Nemin kompozit malzemelerin içine girmesi üç farklı mekanizmayla gerçekleşir. Ana mekanizma; su moleküllerinin polimer zincirleri arasındaki mikro boşluklara difüzyonunu içerir. Diğer iki mekanizma; polimer ve destek malzemesi ara yüzeyindeki boşluklara ve birleşme kusurlarına kapiler aktarım ve kompozit hazırlama sürecinde dağıtıcı fazda oluşan mikro çatlaklara olan aktarımdır (Kim and Seo, 2006).

2.4.4. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon

Bir katı ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değışmesi olayına “adsorpsiyon” denir. Derişimin artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde de negatif adsorpsiyon denir (Berkem ve Baykut, 1984). Burada gaz ya da çözünen madde “adsorplanan”, bunları adsorplayan katı ya da sıvı da “adsorplayıcı” ya da “adsorban” olarak isimlendirilir. Adsorbandan ve adsorplanandan oluşan karışıma da “adsorpsiyon sistemi” denir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir (Voyutsky, 1978).

Bir çözeltide bulunan adsorplanan maddenin adsorban tarafından adsorplanması işlemi dört basamakta gerçekleşmektedir:

Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanan, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru yayılır. Film tabakasına gelen adsorplanan buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler. Adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceğı yüzeye doğru ilerler. En son olarak adsorplananın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (Berkem ve Baykut, 1984; Ekmen, 2009).

Seyreltik sulu çözeltilerden katı yüzeyine adsorpsiyon; atık su arıtımı, sıvı karışımların ayrılması ve saflaştırılması veya biyoteknoloji proseslerinde polar organik çözücülerin geri kazanımı gibi birçok uygulama için cazip bir ayırma tekniğidir (El-Halwany, 2010).

Desorpsiyon ise bir katı yüzeyinde tutunan atom, iyon ya da moleküllerin yüzeyden ayrılmasıdır (Sarıkaya, 1996).

Kompozit malzemeler için literatürdeki adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları etkin maddenin kompozit ile etkileşiminin açıklanmasına yöneliktir (Liu et al., 2008; Zhang and Wu, 2004; Yang et al., 2011; Figueroa et al., 2004).

2.5. Önceki Çalışmalar

Doğal bir polimer olan kitosanın en önemli özelliklerinden biyouyumlu, biyobozunur olması ve çevreye zararlı olmaması, malzeme alanındaki akademik ve endüstriyel araştırmalarda sıkça rastlanır olmasına neden olmuştur. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Liu ve arkadaşları, MMT-CTS nanokompozit hidrojellerinin elektrouyarımla değişen davranışlarını incelemek amacıyla farklı miktarlarda kitosan ile MMT-CTS nanohidrojeller hazırlamışlardır. Yapısal karakterizasyonları, $2\theta=1-30^\circ$ 'de XRD kullanılarak yapılmış ve yaklaşık $2\theta=6,5^\circ$ 'de pik görülmüştür. Ancak, kitosan miktarı azaldıkça bu değerin $5,6^\circ$ 'ye kadar azaldığı gözlenmiştir. Kuru nanohidrojellerin, fosfat tampon çözeltisindeki (PBS) şişme karakterlerine bakıldığında, hidrojellerdeki MMT miktarının artmasıyla şişme oranının azaldığı görülmüştür. Ayrıca MMT-CTS hidrojellerine B12 yüklenmiş; PBS içindeki salımı UV spektrofotometrede incelenmiş ve artan MMT miktarıyla salımın azaldığı gözlenmiştir (Liu et al., 2008).

Farklı destek malzemeleri kullanılarak hazırlanan kitosan kompozitlerle atık sulardan boya gidermek amacıyla birçok çalışmaya rastlanmaktadır. Bir çalışmada montmorillonit destek malzemesi kullanılarak hazırlanan kitosan kompozit ile atık sulardan kongo kırmızısı giderimi üzerine (Chang and Juang, 2004), diğer bir çalışmada da (Wang and Wang, 2007) aktifleştirilmiş kil ile hazırlanmış kitosan kompozit ile atık sudan metilen mavisi giderimi üzerine çalışılmıştır.

Boddu ve arkadaşları (2003), kitosan dağıtıcı fazlı yeni bir kompozit hazırlamış ve atık sulardan Cr(VI) giderimi çalışmışlardır. Kompozit destek malzemesi olarak alümina kullanılmıştır. Adsorpsiyon izotermi için, deiyonize suda potasyum

dikromat çözerek Cr(VI) çözeltileri hazırlanmış, farklı oranlardaki kompozitlerle giderim yapılmıştır.

Bhattarai ve arkadaşları (2010), kitosandan hazırlanan hidrojellerin kullanım alanına göre karakterizasyonu çalışmaları arasında malzemenin su salımı, su ve nem tutma gibi özelliklerini araştıran çalışmaları derlemişlerdir. Bir başka çalışmada (Pereda et al., 2011), kitosan ve zeytinyağı emülsiyonlarını kullanarak filmler hazırlamışlar ve nem sorpsiyonu ve su buharı geçirgenliği araştırılmış, yüzey karakterizasyonu yapılmıştır.

Aiedeh ve arkadaşı (1999), kitosan süksinat ve kitosan fitalat türevlerini sentezleyip ilaç salımı çalışmışlardır. Kitosan süksinat ve kitosan fitalat temelli tabletler hazırlanmış ve medikal ajan olarak sodyum diklorofenak kullanılmıştır. Hazırlanan katı dağıtıcı fazların, mide-bağırsak ortamına benzer ortam ve koşullarda çözünmeleri ve bu çözünmeye pH (pH=2; pH=7,4) etkisi incelenmiştir. Salımda, kitosan süksinatın kitosan fitalattan daha iyi sonuçlar verdiğini ve en iyi salımın her ikisi için de pH=7,4 iken olduğu gözlenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

Deneylerde kullanılan kimyasal malzemeler, kitosan (KTS) (Sigma, orta viskozlukta), % 100 saflıkta asetik asit (Merck, 1,05 kg/l), % 100 saflıkta gliserin (Merck, 1,26 kg/l), hekzadesil trimetil amonyum bromür (HDTMAB) (% 97'den büyük saflıkta, sentez için), NaOH (Sigma), NaCl (Merck), % 8,333 saflıkta B12 (Nautre's Bounty), metilen mavisi (Merck), KH_2PO_4 (Merck), H_3PO_4 (Merck)'dir. Çalışmalarda kullanılan kil, Tokat Reşadiye bölgesinden (SAMAŞ AŞ.) temin edilmiştir. Zeytinyağı (% 100 ekstra saf), Aydın yöresinden temin edilmiştir.

3.2. Polimer Kompozit Malzemelerin Hazırlanması

Kompozit malzeme hazırlamak için matris (dağıtıcı faz) bileşeni olarak KTS, destek malzemesi bileşeni olarak da kil kullanılmıştır. Destek malzemesi olan kil, hiçbir işlem görmeden topraktan çıkarıldığı gibi alındığından içinde birçok safsızlık bulunmaktadır. Kili hem çamurundan arındırmak hem de içindeki safsızlıkları azaltmak için çöktürme (sedimentasyon) işlemi uygulanmıştır. Bu işlem temelde Stoke's yasasına dayanmaktadır (Yurdakoç et al., 2008; Rajapakse et al., 2010). Daha sonra saflaştırılan kile NaCl çözeltisi eklendi ve 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karışım süzölmüştür, distile su ile yıkanmıştır. Na ile doyurulmuş olan bu kil 110 °C' de etüvde kurutulmuştur.

Polimer ve kil arasındaki etkileşimi geliştirmek için, kilin genellikle bir organik madde ile işlem görmesi gerekmektedir. Eklenecek organik madde (HDTMAB) miktarı, kilin katyon değişim kapasitesi (KDK) kullanılarak belirlenmiştir. Kilin KDK değeri, metilen mavisi yöntemi ile belirlenmiştir (Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay. ANSI/ASTM C 837-76). UV spektroskopisi yardımıyla kilin katyon değişim kapasitesi 110 mmol/100 g kil olarak bulunmuştur. Belirli sıcaklıktaki distile suya gerektiği kadar kil ve KDK değerinin bir miktarı kadar organik yapıcı madde eklenerek manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra karışım

süzülmüştür, distile su ile yıkandıktan sonra etüvde kurutulmuştur ve organik killer (OMMT) öğütülmüştür.

Kompozit malzemelerin hazırlanmasında, çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi kullanılmıştır. Kütlece % 3 destek malzemesi sabit olacak şekilde 6 farklı kompozit malzeme hazırlanmıştır. Bu kompozit malzemelerin kısaltmaları ve kütlece yüzde bileşenleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Kompozit malzemelere eklenen katkı malzemelerinin oranları belirlenirken literatürde (Pereda et al, 2011) kitosan filmlerde kullanılan oranlardan yararlanılmıştır. Destek malzemesi olarak saf MMT ve OMMT kullanılmıştır. Çözeltilerin birleştirilmesi yönteminde; KTS % 1’ e seyreltilmiş asetik asitle çözülmüştür ve kil üzerine de saf su eklenerek karışımı hazırlanmıştır. Karışımlar manyetik karıştırıcıda 60’ar dakika karıştırıldıktan sonra, kili içeren çözelti, KTS içeren çözeltiliye topraklanma olmaması için yavaş yavaş eklenmiştir. Bu karışımlar da 60-90 dakika manyetik karıştırıcıda 800 devir/dk hızla karıştırılmıştır, sonra 20 dakika süreyle oda sıcaklığında en yüksek frekansta ultrasonik banyoda bekletilmiştir ve kurutma havuzlarına dökülmüştür. Kurutma havuzlarındaki karışımlar 60°C sıcaklıktaki etüvde kuruyana kadar bekletilerek film şeklinde malzemeler elde edilmiştir. Hazırlanan film biçimindeki kompozitlerin kalınlıkları ortalama 200 µm’dir. Bazı kompozit malzemeler için kullanılan zeytinyağı ve gliserin ise, dağıtıcı faza önceden eklenerek karışımları hazırlanmıştır.

Çizelge 3.1. Hazırlanan kompozit malzeme kısaltmaları ve içerikleri

Kısaltmalar	İçerik
MK	% 3 MMT, % 97 KTS
OK	% 3 OMMT, % 97 KTS
MKZ	% 3 MMT, % 95 KTS, % 2 zeytinyağı
OKZ	% 3 OMMT, % 95 KTS, % 2 zeytinyağı
MKZG	%3 MMT, % 70 KTS, % 7 zeytinyağı, % 20 gliserin
OKZG	%3 OMMT, % 70 KTS, % 7 zeytinyağı, % 20 gliserin

3.3. FTIR Analizleri

Malzemelerin FTIR spektrumları, Perkin Elmer marka Spektrum 100 model Fourier Transform Infrared spektrometre cihazında $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında alınmıştır. $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ boyutlarında kesilen filmlerin, zayıflatılmış toplam yansımaya (ATR; Attenuated total reflectance) hücresi kullanılarak spektrumları alınmıştır.

3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri

Altın ile kaplanan malzemelerin yüzey mikrografları Philips FEI Quanta250 FEG model taramalı elektron mikroskobunda alınmıştır.

3.5. XRD Analizleri

Kompozit malzemelerin ve kompozit bileşenlerinin XRD analizleri Philips X'pert Pro model XRD cihazı ile oda sıcaklığında 45 kV ve 40 mA'de monokromatik $\text{CuK}\alpha$ radyasyon kaynağı kullanılarak yapılmıştır ($\lambda = 1,54056\text{ \AA}$). Her malzeme 12° 'den 80° 'ye (2θ) $0,017$ basamak aralığı ile çalışılmıştır. Ayrıca kompozit malzemelerin XRD analizleri $2\theta = 4$ ile 12° aralığında tekrarlanmıştır.

3.6. Su Tutma Analizleri

Su tutma analizlerinde, her bir numune için birer behere 30'ar mL saf su konulmuştur. İçlerine, $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ boyutlarında kesilmiş, tartımı alınmış film kompozit malzemelerden konulmuştur. 30 dakikada bir, su içinden çıkarılan filmlerin fazla suyu alınmıştır ve tartılmıştır (Chen et al., 2009). Laboratuvar ortamının nemi % 42 idi. Kompozit bileşenleri toz olduğu için bu analiz kompozit bileşenlerine uygulanamamıştır.

Kompozit malzemeler için % su tutma miktarı,

m_0 : kuru ağırlık (g)

m_t : t anındaki ağırlık (g) olmak üzere;

$$\% \text{ su tutma} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (3.1)$$

eşitliği ile hesaplanmıştır.

3.7. Nem Tutma Analizleri

Kompozit malzemelerin ve bileşenlerinin nem tutma miktarlarının belirlenmesi için 1cmx1cm boyutlarında kesilmiş her bir film ve toz örnek krozelere konulmuştur, toplam tartımları alınmıştır. Malzemeler içinde 50 mL saf su olan bir desikatörde oda sıcaklığında bekletilmiştir (Wang et al., 2013; Fan et al., 2014). Desikatördeki nem, deney boyunca % 88 olarak ölçülmüştür. Malzemelerin saatte bir tartımları alınmıştır. Krozenin nem tutma miktarını belirlemek için aynı ortamdaki boş krozenin tartımı da alınmıştır.

Kompozit malzemeler ve bileşenleri için % nem tutma miktarı, Eşitlik 3.1. kullanılarak hesaplanmıştır.

3.8. Metilen Mavisi Adsorpsiyon Deneyleri

Hazırlanan kompozit malzemelerin ve bileşenlerinin metilen mavisi adsorpsiyon davranışını incelemek için JENWAY 6105 UV/Vis. Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Cihaz 320-3000 nm dalga boyu arasında çalışabilmektedir.

Metilen mavisi adsorpsiyonu çalışmalarında öncelikle maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunun belirlenebilmesi için 20 mg/L'lik metilen mavisi stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bu stok çözeltiden, 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5 mL çekilerek 100 mL'ye tamamlanmıştır ve 400-700 nm dalga boyları arasında absorbans değerleri okunmuştur ve maksimum absorbans 661 nm dalga boyunda gözlenmiştir. Cihazda bu dalga boyu ayarlanarak çalışma doğrusu hazırlanmıştır. Bu amaçla stok çözeltiden 0,5;

1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5 mL çekilerek 100 mL'ye tamamlandı ve saf su referans alınarak absorbans değerleri okunmuştur.

Adsorpsiyon deneyleri için, daha önce hazırlanmış olan stok çözelti kullanılarak 2 mg/L'lik metilen mavisi çözeltisi hazırlanmıştır. % 2'lik asetik asit ve 0,1 N NaOH çözeltisi kullanılarak çözelti pH'ı 6,5'e ayarlanmıştır (Badrudodoza et al., 2010). İçinde bu çözeltiden 20'şer mL bulunan beherlere her bir kompozit malzeme ve bileşeninden 0,05'er gram tartım alınarak eklenmiştir ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 200 devir/dk hızla karıştırılmıştır. Her bir beherden 10 dakikada bir örnekler alınıp santrifüj edilerek UV'de absorbans değerleri okunmuştur. Örnek alma işlemine adsorpsiyon tamamlanıp desorpsiyon başlayıncaya kadar devam edilmiştir.

Kompozit malzemeler ve bileşenleri için adsorplanan metilen mavisi miktarı,

q_t : t anındaki adsorplanan miktar (mg/g)

C_0 : başlangıç derişimi (mg/L)

C_t : t anındaki derişimi (mg/L)

V: çözelti hacmi (L)

m: kompozit veya bileşen ağırlığı (g) olmak üzere;

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (3.2)$$

eşitliği ile hesaplanmıştır.

3.9. B12 Desorpsiyon Deneyleri

Hazırlanan kompozit malzemelerin ve bileşenlerinin B12 vitamini desorpsiyon davranışını incelemek için Thermo Electron Corp., Helios Aquamate model UV Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Cihaz 90-1100 nm arasında çalışabilmektedir.

Desorpsiyon deneyleri için, B12 yüklü kompozit ve bileşenler hazırlanmıştır. Bunun için, her bir kompozit malzeme ve kompozit bileşeni için % 1'lik asetik asit çözeltisinden 10'ar mL alınarak pH'ları 0,1 N NaOH ile yaklaşık 5'e ayarlanmıştır (Liu et al., 2008). İçlerine birer tablet B12 vitamini eklenmiştir ve karıştırıcıya konulmuştur.

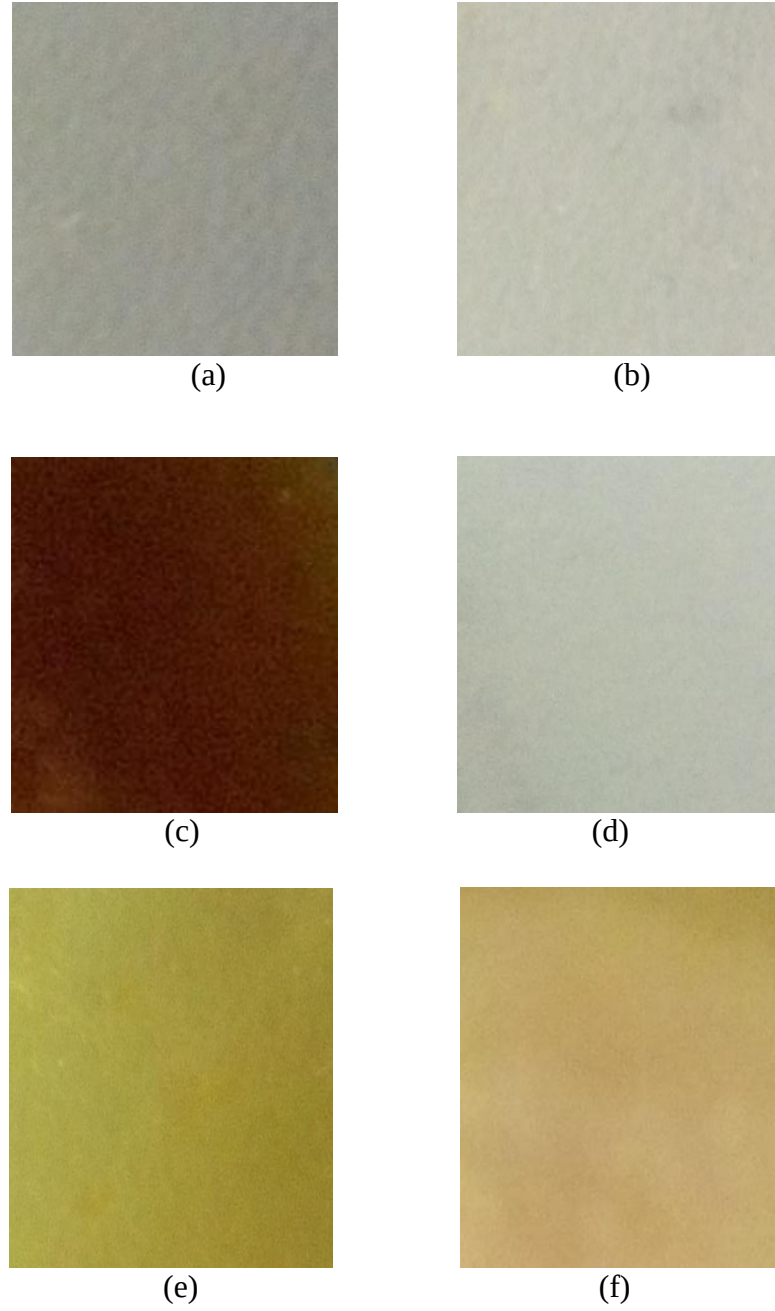
Homojen bir karışım elde edildikten sonra, 0,1'er gram malzeme eklenmiştir ve 1 saat boyunca 200 devir/dk hızla karıştırılmıştır. Karışımlar petri kaplarına dökülerek 50°C'deki etüvde kurutulmuştur.

B12 desorpsiyon çalışmaları için öncelikle çalışma doğrusu hazırlanmıştır. Bu amaçla 0,0010; 0,0015; 0,0020; 0,0030; 0,0040; 0,0050; 0,0060; 0,0070; 0,0080; 0,0090; 0,0100 gram B12 tartılıp üzerlerine 60 mL PBS (Phosphate Buffer Saline) tampon çözeltisi konulmuştur. Maksimum absorbans 361 nm (Liu et al., 2008) dalga boyuna ayarlanarak ve PBS referans alınarak absorbans değerleri okunmuştur. Daha sonra her bir kompozit malzeme ve kompozit bileşeni için birer behere 30'ar mL PBS çözeltisi konulmuştur. İçlerine 0,02'şer gram B12 yüklü kompozit malzeme ve kompozit bileşenlerinden eklenmiştir ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 200 devir/dk hızla karıştırılmıştır. Her bir beherden 10 dakikada bir örnekler alınıp santrifüj edilmiştir. Maksimum absorbans 361 nm dalga boyuna ayarlanarak ve PBS referans alınarak absorbans değerleri okunmuştur. Örnek alma işlemine absorbans değerleri sabitleninceye kadar devam edilmiştir.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Uygulama alanına göre kullanılacak malzemenin yapısı, malzeme yüzeyinin morfolojisi ve destek malzemesi ile dağıtıcı faz arasındaki etkileşimin belirlenerek malzemelerin etkin olarak değerlendirilmesi sağlanabilir. Bu amaçla, yeni hazırlanan malzemelerin çok yönlü incelenmesi önemlidir. Bu bölümde kompozit malzemeler ve bileşenlerinin sırasıyla, ATR spektrumları, SEM görüntüleri, XRD desenleri verilmiştir. Malzemelerin su ve nem tutma davranışları incelenmiştir ve değerlendirilmiştir. Ayrıca kompozit malzemelerin ve bileşenlerinin metilen mavisi adsorpsiyonu ve B12 vitamini desorpsiyonu incelenmiştir.

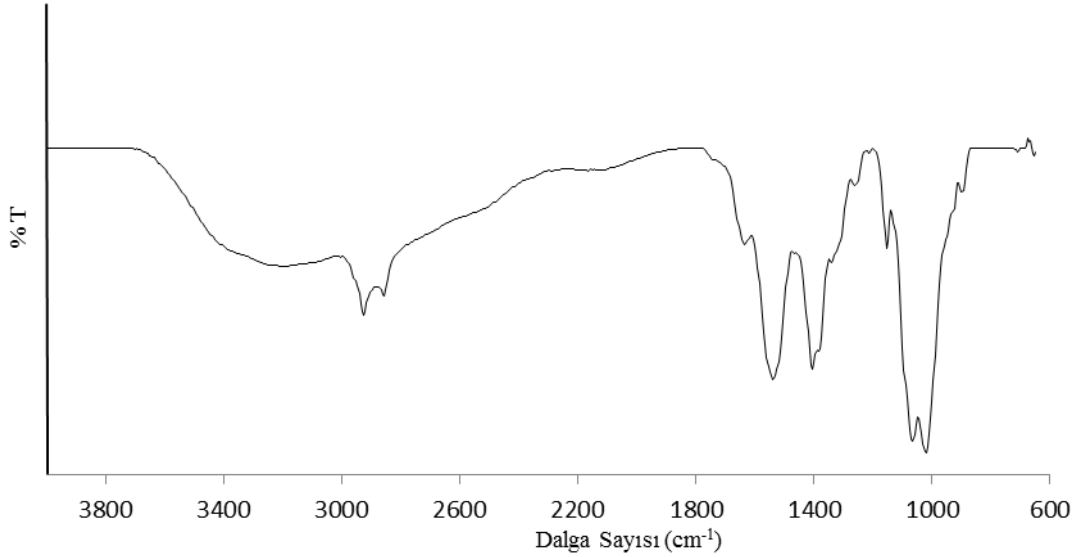
Montmorillonit ve organomontmorillonit destek malzemesi kullanılarak hazırlanan MK, OK, MKZ, OKZ, MKZG, OKZG kompozitlerinin dijital fotoğraf makinesi görüntüleri sırasıyla Şekil 4.1 a-f’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Hazırlanan kompozitlerin genel görüntüleri (a) MK, (b) OK, (c) MKZ, (d) OKZ, (e) MKZG, (f) OKZG

4.1. ATR/FTIR Spektrumları

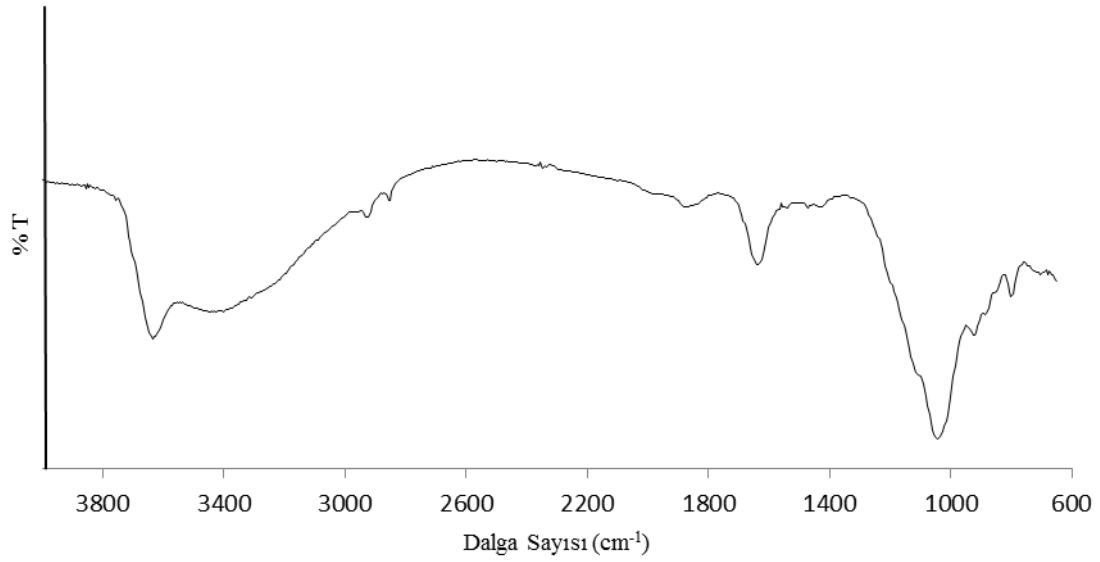
Örneklerin FTIR spektrumları alınırken ATR hücresi kullanılmıştır. Bu hücre, film yüzeylerin kimyasal bileşimi hakkında bilgiler edinme ve katı yüzeylerin etkileşimleri sonucu malzeme yüzeyinde meydana gelen küçük değişiklikleri bile belirleme olanağı sağlar. Diğer hücrelerde film şeklindeki malzemeleri inceleme kısıtını ortadan kaldırır. Kompozit malzeme ve kompozit bileşenlerinin ATR hücresi ile alınan spektrumları % T (% geçirgenlik) olarak Şekil 4.2-4.10’da verilmiştir.



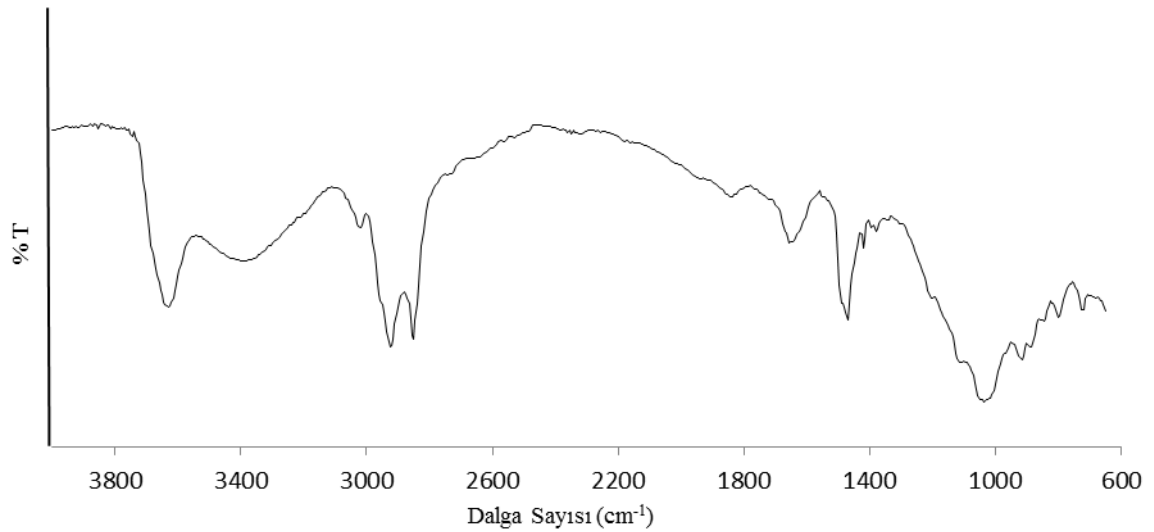
Şekil 4.2. KTS'nin ATR/FTIR spektrumu

Şekil 4.2’de KTS’nin FTIR spektrumu görülmektedir. 2940 ve 2920 cm^{-1} dalga sayılarında görülen pik, molekülde N-alkil varlığının kanıtıdır (Zhang et al., 2006). 1655 cm^{-1} ’de CONH_2 grubuna ait pik görülmektedir (Qi et al., 2004). 1555 cm^{-1} ’deki pikler, amid N-H bandlarına ait piklerdir (Tangpasuthadol et al., 2003). 1410 cm^{-1} ’de, CH_2 sallanma bandlarına ait pikler vardır (Osman and Arof, 2003). 1295 cm^{-1} ’de, N-C gerilme titreşimine ait pikler görülmektedir (Demirci, 2010). 1160 cm^{-1} ’de, C-O-C bağlarındaki C-O gerilme titreşimine ait pik görülmektedir (Yuan et al., 2010). 1075 cm^{-1} ’de, iskelet gerilmesine ait pik görülmektedir (Osman and Arof, 2002). Kitosanın

sakkarit yapısına ait $1025-1005\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik burada da gözlenmektedir (Boonsongrit et al., 2008).



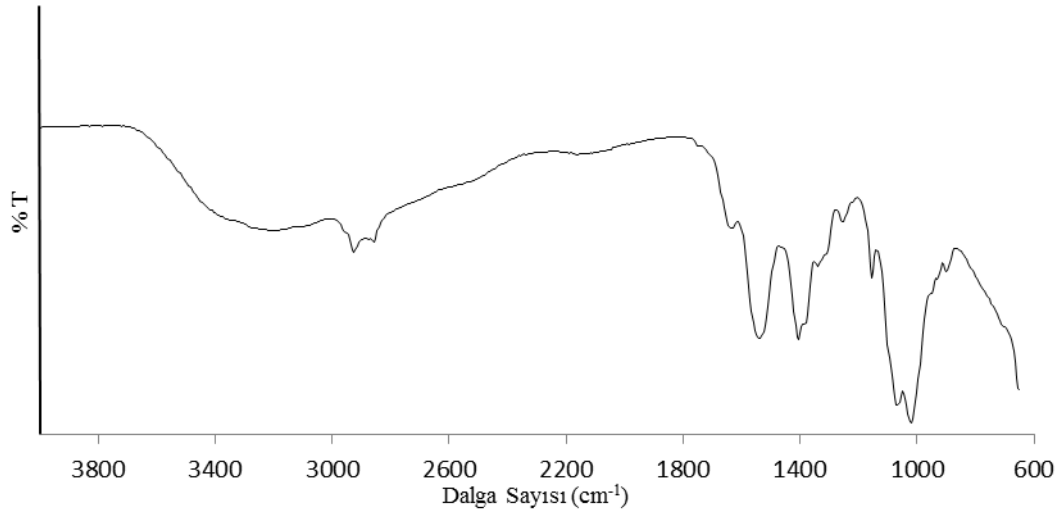
Şekil 4.3. MMT'nin ATR/FTIR spektrumu



Şekil 4.4. OMMT'nin ATR/FTIR spektrumu

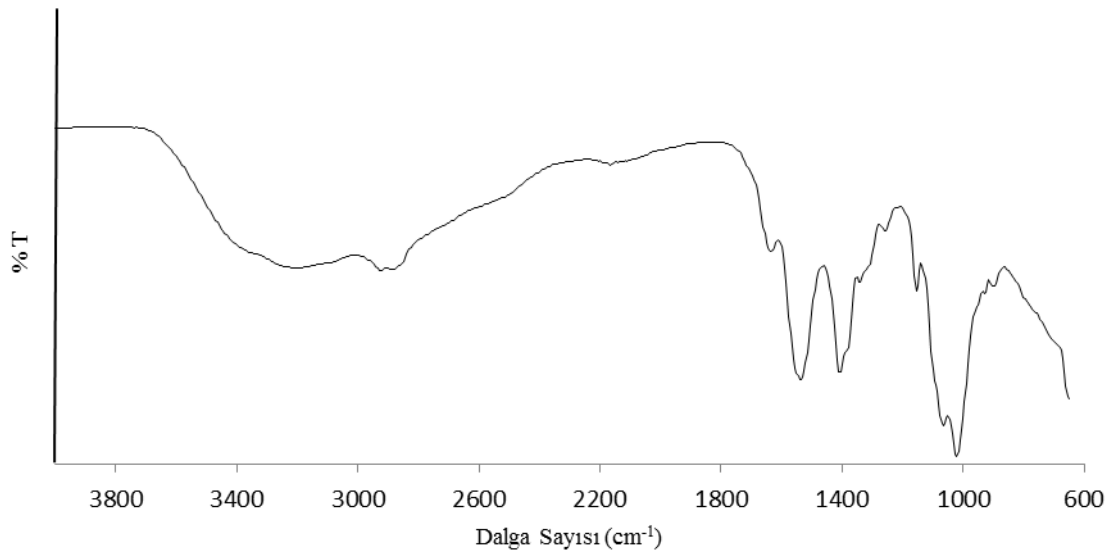
Şekil 4.3'te MMT'nin spektrumunda 3620 cm^{-1} civarında gözlenen temel pik kildeki yapısal $-\text{OH}$ gruplarına karşılık gelir. 3440 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ($-\text{OH}$

gerilme) kilin üzerine adsorplanan serbest suya karşılık gelmektedir (Mandalia and Bergaya, 2006). 1150–900 cm^{-1} bölgesindeki geniş ve şiddetli pikler MMT yüzeyinin karakteristik görüntüsüdür. 1022 ve 914 cm^{-1} 'deki kuvvetli absorbans ise sırasıyla Si-O-Si and Al-O-Si gerilmelerini göstermektedir. 797 cm^{-1} 'deki zayıf band ise Si-O-Si bozunmasına aittir (Djouani et al., 2011). Şekil 4.4'te 3018 cm^{-1} 'deki band organik yapıcı malzemenin $\text{N}^+\text{-CH}_3\text{C-H}$ grubunun asimetrik gerilmesine aittir (He et al., 2004). 2920 ve 2850 cm^{-1} 'de gözlenen pikler -CH_2 asimetrik ve -CH_2 simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu pikler, organokildeki organik yapıcının killerle birleştiğini göstermektedir (Mandalia and Bergaya, 2006). Organik yapıcı malzemenin spektrumunda 1467 cm^{-1} 'deki -CH_2 gerilme titreşim pikinin organokilde gözlenmesi etkileşimin bir başka belirtisidir (Xi et al., 2005).



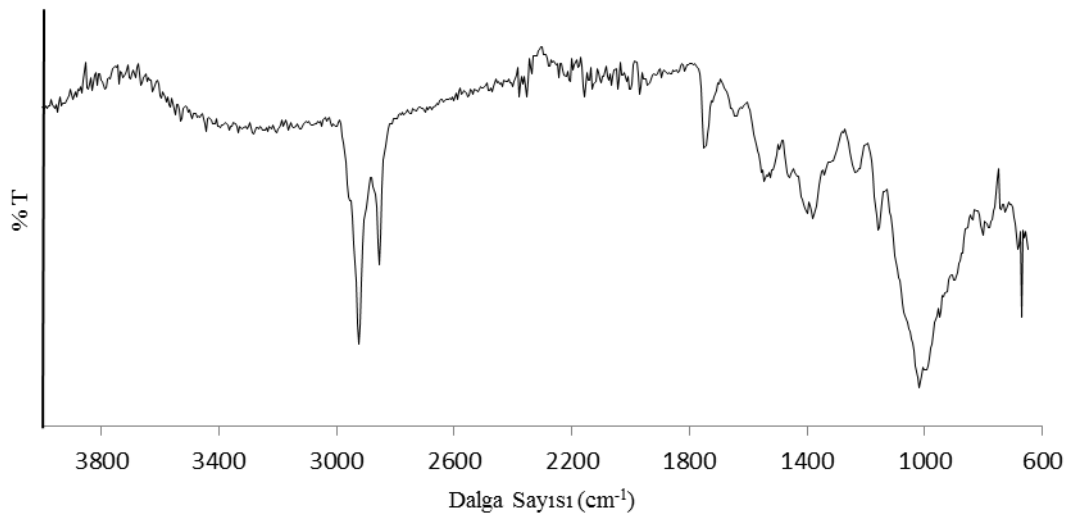
Şekil 4.5. MK'nin ATR/FTIR spektrumu

Şekil 4.5'e göre MMT ve KTS ile hazırlanan bu kompozit malzemede, KTS'de görülen karakteristik pikler görülmektedir. KTS'da 1295 cm^{-1} 'de görülen N-C titreşim bandının ve 1075 cm^{-1} 'de görülen iskelet gerilmesine ait piklerin yanında yeni piklerin varlığı dikkat çekmektedir. 940-915 cm^{-1} 'de görülen pikler ise, N-O bağına aittir (Demetgül, 2008).



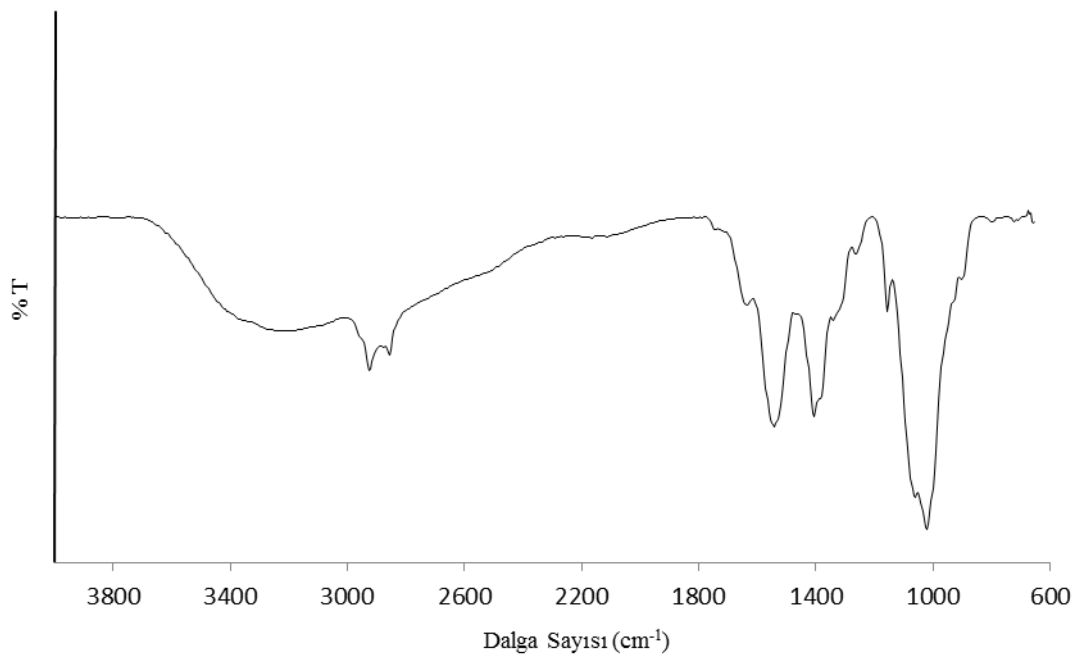
Şekil 4.6. OK'nin ATR/FTIR spektrumu

Şekil 4.6'da, KTS'ye ait $2940\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$ 'de ve 1295 cm^{-1} 'de görülen sırasıyla N-alkil grubuna ve N-C gerilmesine ait piklerin ise şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. KTS'a ait 1295 cm^{-1} 'de görülen N-C gerilmesine ait pikin ise şiddetinin azalarak çattalandığı göze çarpmaktadır. $1070\text{-}1025\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında, C-O-C gerilme titreşim bantları görülmektedir (Demetgül, 2008).



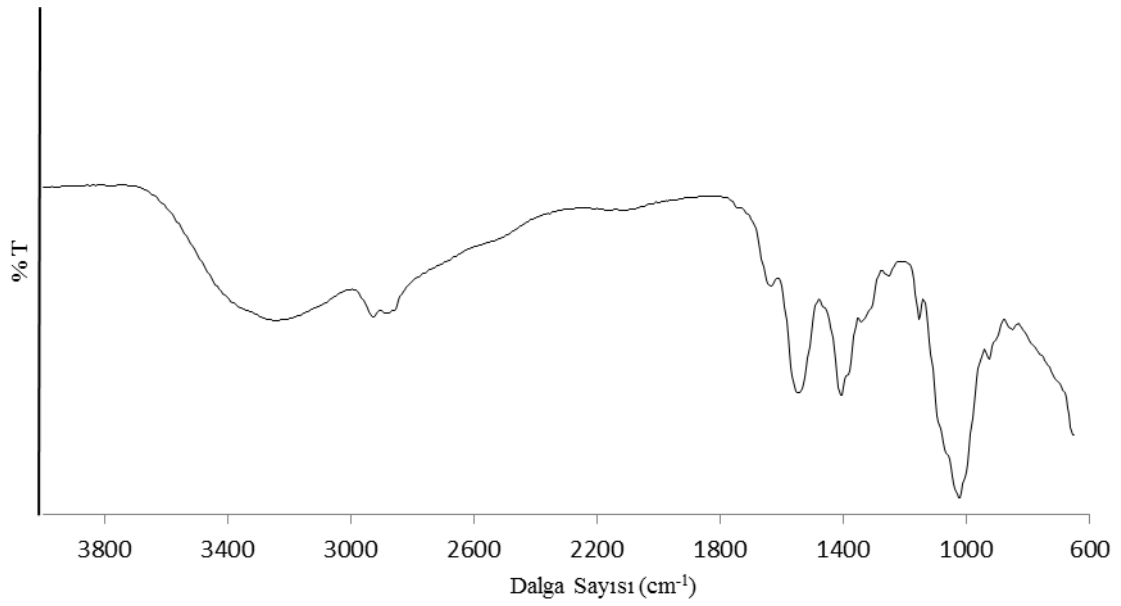
Şekil 4.7. MKZ'nin ATR/FTIR spektrumu

Şekil 4.7’de, KTS’ye ait $2940-2920\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen N-alkil grubuna ait pikin şiddetinin arttığı görülmektedir. 2855 cm^{-1} ’deki pik C-H simetrik ve asimetrik gerilmelerden kaynaklanmaktadır (Sanyakamdhorn et al., 2013) 1745 cm^{-1} civarında gözlenen piklerin zeytinyağında bulunan trigliseritlerin fonksiyonel grubu olan karbonil esterlere ait olduğu bildirilmiştir (Rohman and Man, 2010). $1025-1005\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen pik, kitosanın sakkarit yapısına aittir (Boonsongrit et al., 2008) 805 cm^{-1} ’de silanol – OH eğilmesi görülmektedir (Demetgül, 2008).



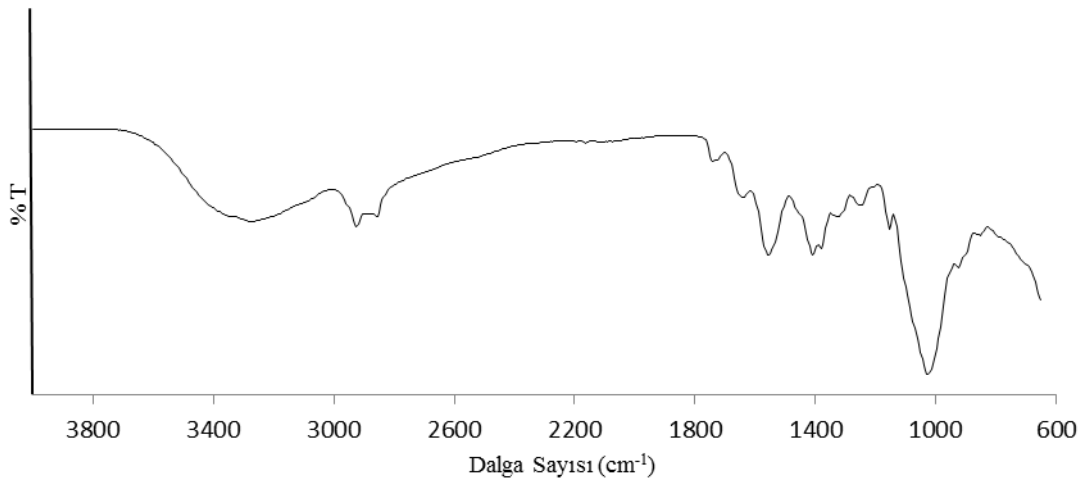
Şekil 4.8. OKZ’nin ATR/FTIR spektrumu

Şekil 4.8’de, KTS’den kaynaklanan piklerin dışında 1035 cm^{-1} ’de görülen pik, kompozitlerdeki killerin karakteristik Si-O bağlarının gerilmesine aittir (İşçi, 2007). 1745 cm^{-1} civarında gözlenen piklerin zeytinyağında bulunan trigliseritlerin fonksiyonel grubu olan karbonil esterlere ait olduğu bildirilmiştir (Rohman and Man, 2010).



Şekil 4.9. MKZG'nin ATR/FTIR spektrumu

Şekil 4.9'da, 2925 cm^{-1} 'de görülen $-\text{CH}_2$ gerilmesine ait pikin MKZ'ye göre şiddetinin azaldığı gözlenmektedir. KTS'dan kaynaklanan görülen N-C gerilmesine ait pik ve 1075 cm^{-1} 'deki iskelet gerilmesine ait pik burada kaybolmuştur (Dragan et al., 2010).



Şekil 4.10. OKZG'nin ATR/FTIR spektrumu

Şekil 4.10'da, 1750 cm^{-1} dalga sayısında, esterdeki C=O gerilmesi görülmektedir (Ghaffari et al., 2007). 1455 cm^{-1} 'de görülen küçük pik gliserindeki primer alkolden kaynaklanan C-O gerilmesini temsil etmektedir (Hidawati and Sakinah, 2011).

Kompozit malzemelerde; her iki kompozit bileşeninin belirgin pikleri görülmekle birlikte, yukarıda belirtilen yeni dalga sayılarında farklı piklere de rastlanmaktadır. Bitkisel yağlarda oldukça fazla miktarda bulunan trigliseritlerdeki alkillerden kaynaklanan CH_2 ve CH_3 alifatik gruplarda bulunan simetrik ve asimetrik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2965 , 2935 , 2895 ve 2855 cm^{-1} dalga sayısında gözlenir. Bu dalga sayılarında zeytinyağı içeren kompozit malzemelerin pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir (Poiana et al., 2012). OKZG ve MKZG'nin spektrumlarında, KTS'nin iskelet gerilmesinden kaynaklanan 1075 cm^{-1} dalga sayısındaki pik kaybolmuştur.

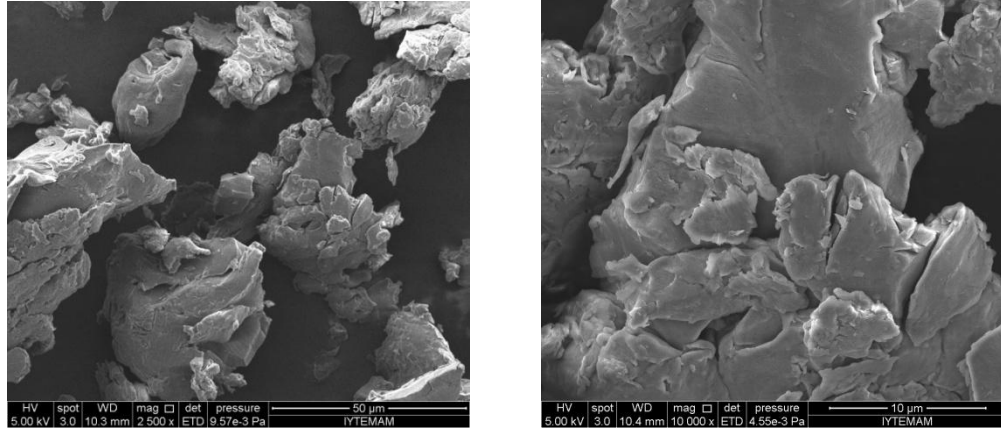
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

Polimerlerin yer aldığı bütün çalışma ve uygulamalarda yüzeylerdeki çatlak veya çizdiği, malzemedeki faz sınırlarını, destek ve katkı malzemelerinin topaklaşmasını, malzemeler arasındaki çekimi ve malzemenin yüzey pürüzlülüğünü incelemek amacıyla SEM kullanılmaktadır. Yüzeyde oluşan girinti ve çıkıntılar gibi pürüzlülükler ıslatabilme özelliğini yoğun biçimde etkilediği için çok önemlidir. Katılarda ıslatabilme özelliği olarak bilinen ve akışkanların bir yüzeye yapışma eğilimine benzeyen bu özellik yüzeyin yapısı ile doğrudan ilgilidir.

SEM incelemeleri için örneğin yüzeyi elektriksel olarak iletken olmak zorundadır. Bu nedenle iletken olmayan katılar elektriksel iletken tabaka ile (vakumla altın kaplanması) kaplanmaktadır. Bu çalışmada da malzemeler altın ile kaplanarak incelendi. SEM analizleri destek malzemesinin polimer içindeki dağılımını görüntülemek ve yüzey yapısı hakkında görsel bilgi edinmek amacıyla yapılmıştır.

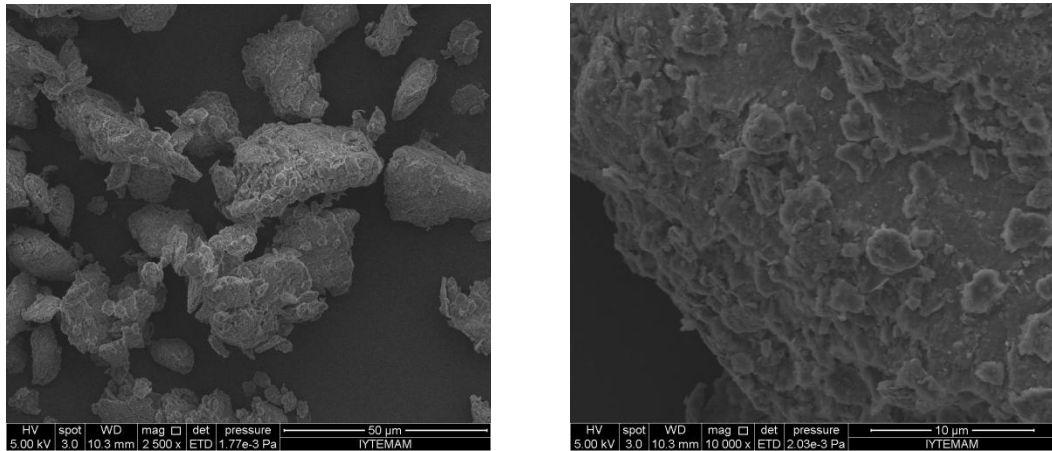
Bu çalışmada hazırlanan kompozit malzemeler ve kompozit bileşenlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.11-4.20'de verilmiştir. Aynı destek malzemesi ile hazırlanan

kompozit malzemelerin SEM görüntüleri değişimi gözleyebilmek için bir arada EK-A1 ve A2’de verilmiştir. Bu görüntüler değerlendirildiğinde zeytinyağı ve gliserin eklenerek hazırlanan kompozit malzemelerin yüzeylerindeki pürüzlülüğün azaldığı, KTS’nin MMT’ye göre daha az pürüzlü olan yüzeyine benzediği görülmektedir. Şekil 4.12 ve 4.13’e göre OMMT yüzeyinin MMT’ninkine göre daha düzgün olduğu görülmektedir.



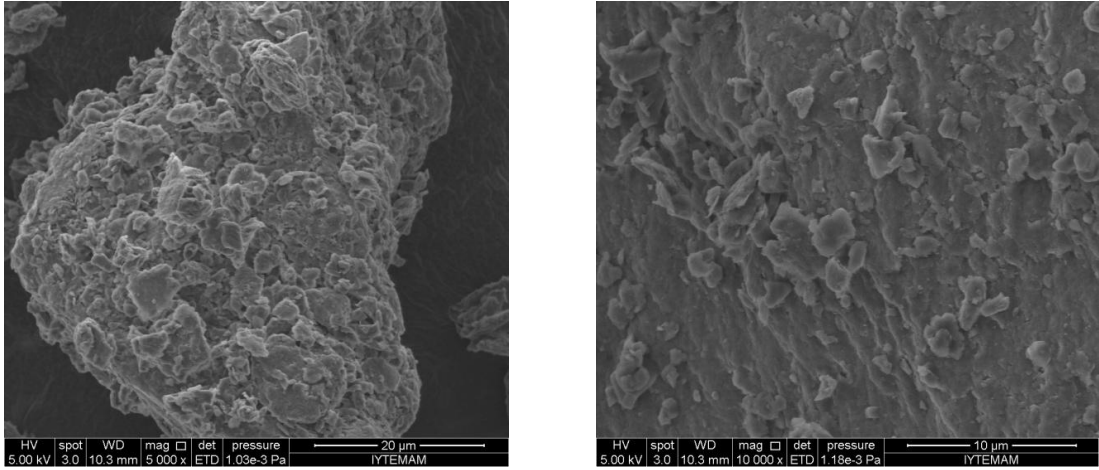
Şekil 4.11. KTS’nin 2500 ve 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

KTS, düz, parçalı ve düzensiz bir yapı gösterirken, KTS’ye MMT ve OMMT destek malzemeleri eklendiğinde morfolojik yapıdaki değişimler gözlenmiştir.

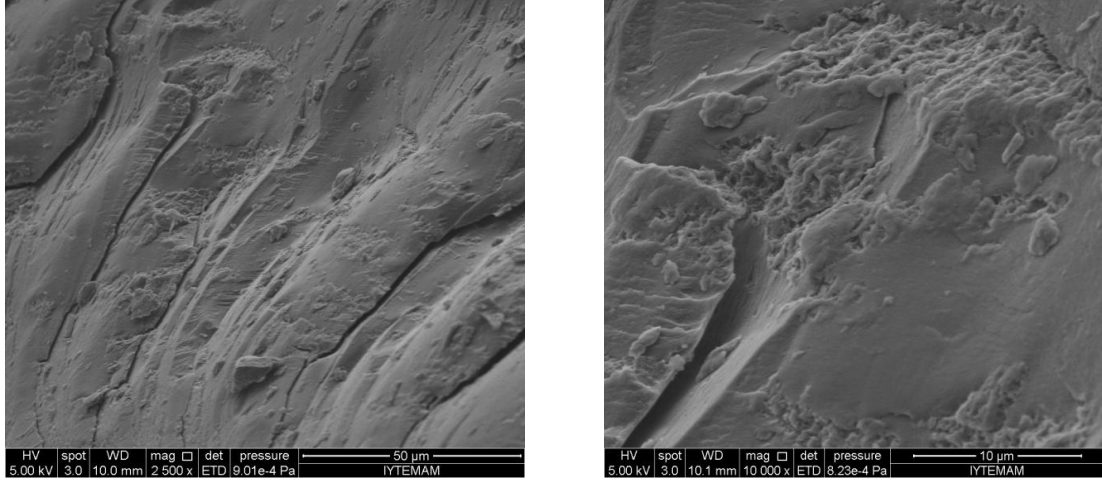


Şekil 4.12. MMT’nin 2500 ve 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

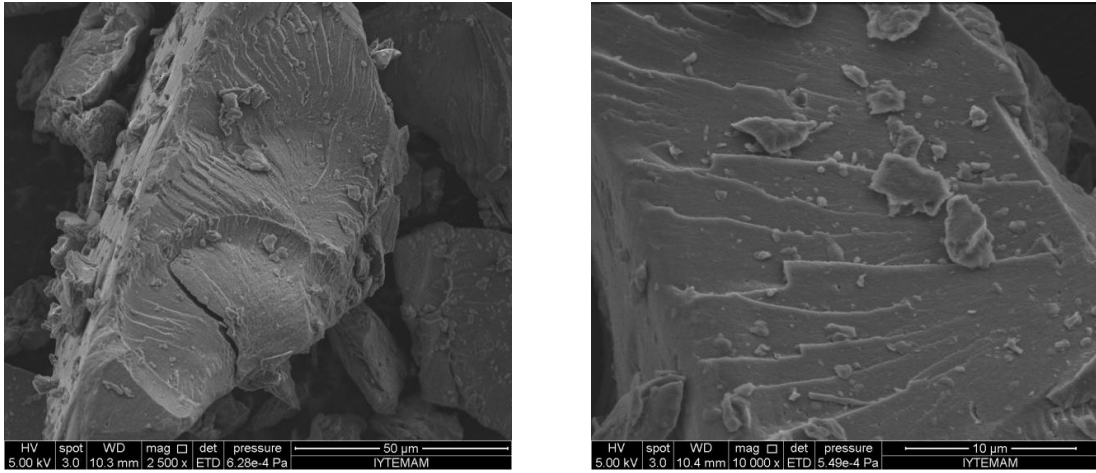
MMT'ye ait tabakalı yapı, pul pul olan doku ile açıkça görülebilmektedir (Kaplaner, 2010). OMMT'nin SEM görüntüsünden ise organik yapıcının kilin yüzey görüntüsünü değiştirdiği görülmektedir. MMT yapısında gözlenen basık tabakalı yapı ve keskin uçlar, OMMT'de yerini daha şişkin ve yuvarlanmış bir tabakalı yapıya bırakmıştır.



Şekil 4.13. OMMT'nin 5000 ve 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

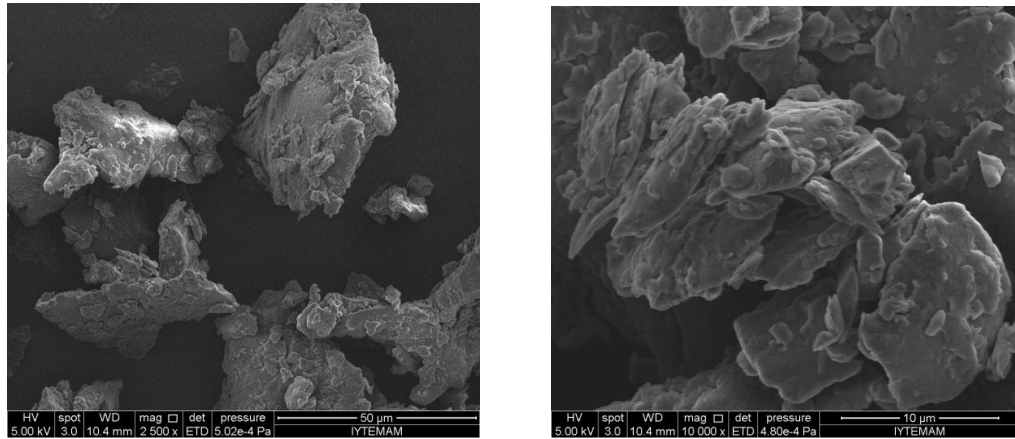


Şekil 4.14. MK'nın 2500 ve 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

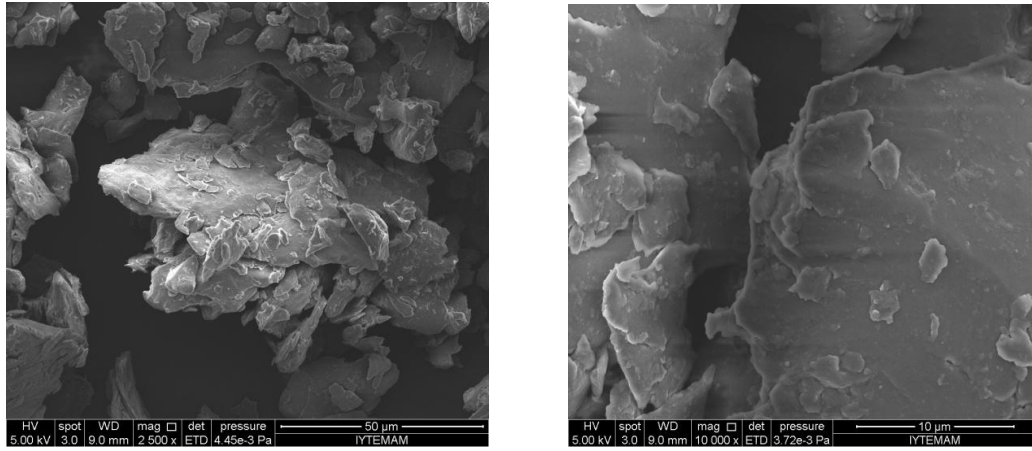


Şekil 4.15. OK'nın 2500 ve 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

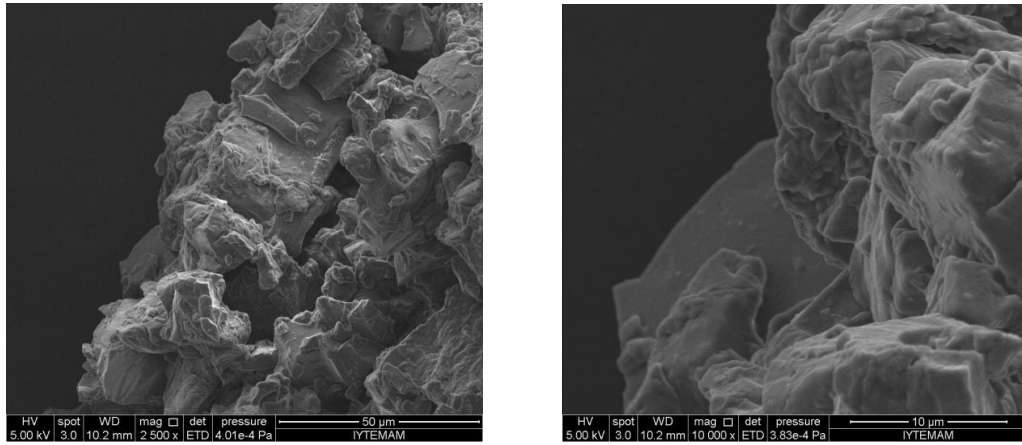
Şekil 4.14 ve 4.15'ten kompozit malzemelerin polimer yüzeyine daha çok benzediği görülmekle beraber 10000 kat büyütülmüş görüntülerde kilin pul pul olan tabakalı dokusuna rastlanmaktadır.



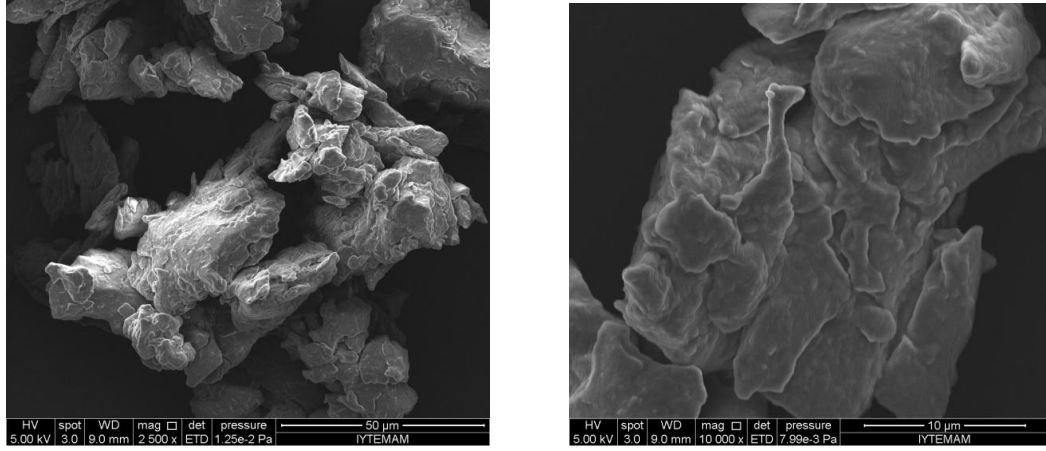
Şekil 4.16. MKZ'nin 2500 ve 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 4.17. OKZ'nin 2500 ve 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 4.18. MKZG'nin 2500 ve 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 4.19. OKZG'nin 2500 ve 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

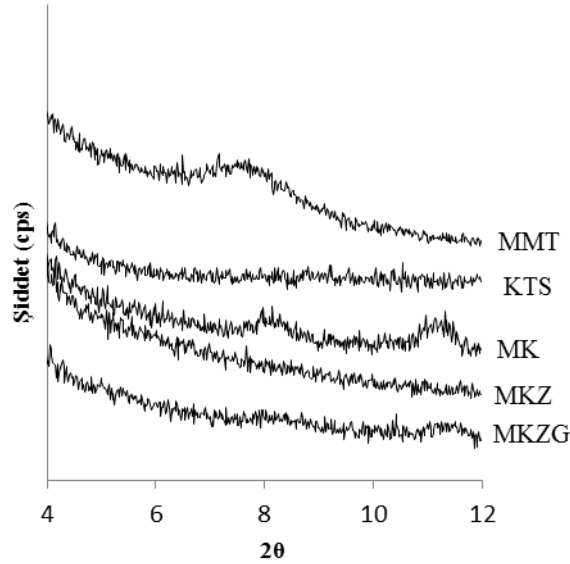
4.3. X-Işını Dağılımı Kırınım Desenleri

SEM görüntülerine destek olarak kompozit bileşenlerinin yüzey yapısının ve dağıtıcı fazdaki dağılımlarını aydınlatabilmek için XRD analizleri yapılmıştır. Hazırlanan kompozit malzemelerin ve bileşenlerinin kırınım desenleri Şekil 4.20 ve 4.21'de $2\theta = 4-12^\circ$ aralığında bir arada, EK B'de ise $2\theta = 12-80^\circ$ aralığında ayrı ayrı verilmiştir.

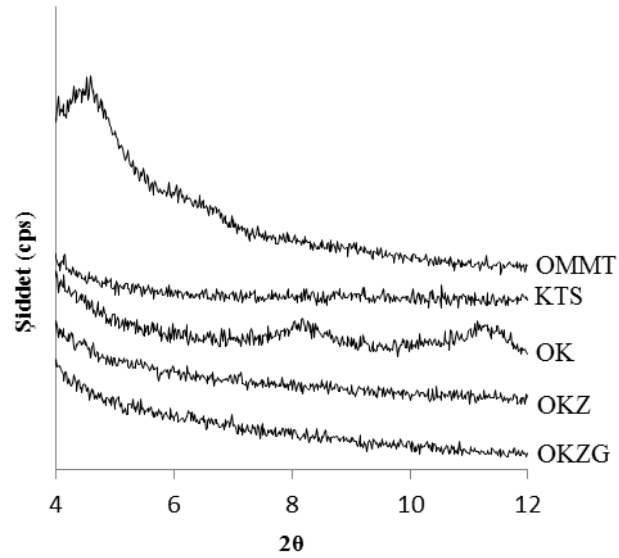
Şekil 4.20'de $2\theta = 4-12^\circ$ arasında MMT için $7,5^\circ$ 'de görülen pik MK kompozit malzemesinde $7,9^\circ$ 'de görülmekte; bu değerlere karşılık Bragg Yasası ile hesaplanan tabakalar arası uzaklık sırasıyla $11,8 \text{ \AA}$ ve $11,2 \text{ \AA}$ 'dur. Destek malzemesindeki tabakalar arası uzaklık değeri ile kompozit malzemedeki değerin yakın olması, tabakalar arası uzaklığın pek değişmediğine bunun da polimerin destek malzemesi içine girmedigine işaret ettiği söylenebilir (Ray and Okamoto, 2003; Zanetti et al., 2000). MMT ve OMMT için $2\theta = 4-12^\circ$ arasında görülen bu pikler (Canbaz, 2008) ve KTS için EK B'de verilen $2\theta = 12-80^\circ$ 'de yaklaşık 20° 'de görülen karakteristik pik literatürdekilerle (Aslan, 2011) uyumludur.

Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de $2\theta = 4-12^\circ$ arasında MKZ, MKZG, OKZ ve OKZG kompozit malzemeleri için belirgin bir pik görülmemektedir. Daha önce yapılan bir çalışmada da (Canbaz, 2008) % 3 ve % 4 MMT'nin KTS'ye katılarak hazırlandığı kompozitlerde MMT'nin karakteristik pikinin gözlemlendiği belirtilmiştir. Bu çalışmada

da sadece % 3'lük MMT içeren kompozit malzemede kilin karakteristik pikinin gözlenmesi, diğerlerinde gözlenmemesinin nedeninin kompozit malzemenin içerdiği zeytinyağından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kompozit malzemelerde bileşenlere özgü piklerin gözlenmemesi, polimerin kil tabakalarının arasına girmiş olması ve kil tabakalarının XRD sinyali veremeyecek kadar yeterli derecede düzensiz hale ulaşması ile açıklanabilir (Erol, 2008; Zanetti et al, 2000). Kompozit malzemelerinin XRD kırınım desenlerinde destek malzemesine özgü piklerin görülmemesi, destek malzemesinin polimer içerisinde iyi dağılmış olduğunun bir göstergesi olarak bilinir (Ray and Okamoto, 2003).



Şekil 4.20. KTS, MMT, MK, MKZ ve MKZG kompozit malzemelerinin ve bileşenlerinin XRD desenleri



Şekil 4.21. KTS, OMMT, OK, OKZ ve OKZG kompozit malzemelerinin ve bileşenlerinin XRD desenleri

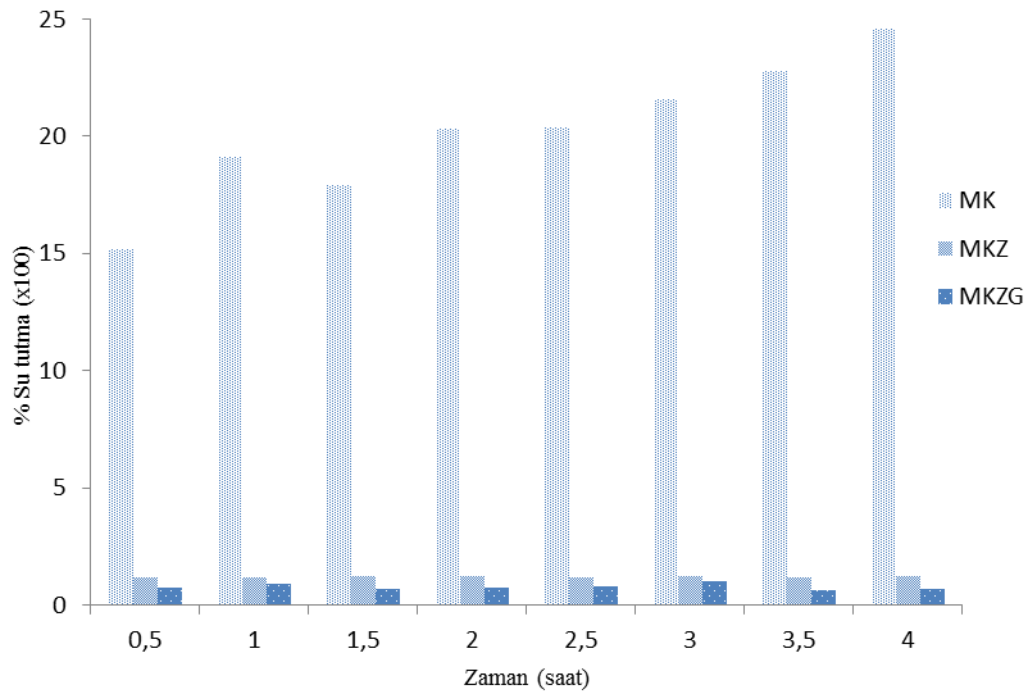
4.4. Su Tutma Analizleri

Kompozit malzemelerin su tutma özelliğini incelemek için gravimetrik yöntem kullanılmıştır. Malzemelerin miktarlarındaki değişimler Çizelge 4.1’de verilmiştir. Eşitlik 3.1’ e göre hesaplanan % su tutma miktarlarının zamana göre değişimi MK, MKZ ve MKZG için Şekil 4.22’de, OK, OKZ ve OKZG için Şekil 4.23’te verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kompozit malzemelerin su tutma miktarlarındaki değişim değerleri

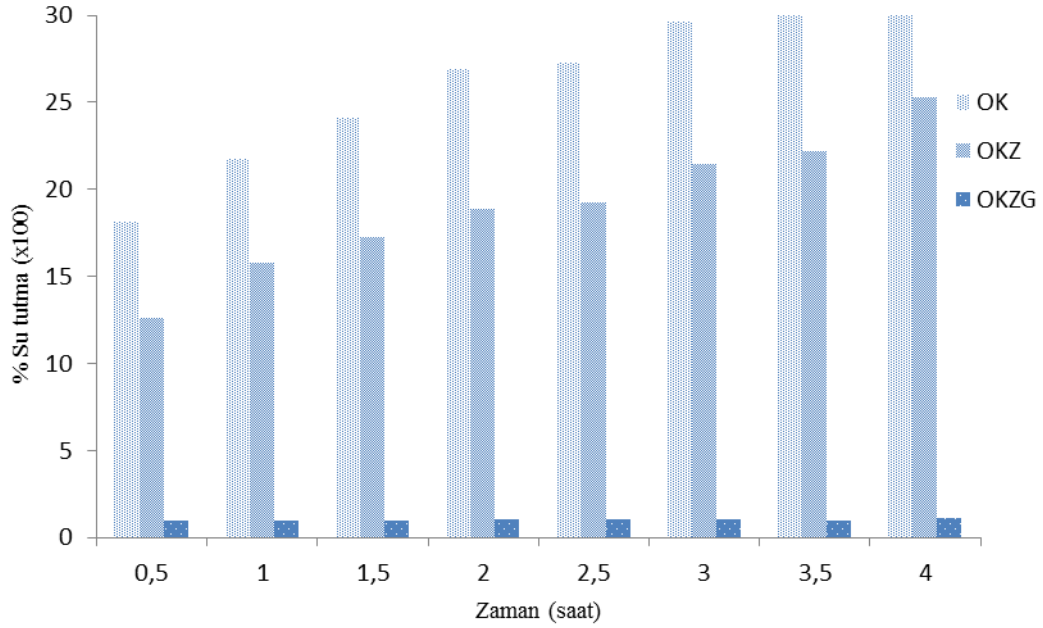
Kompozitler Zaman (saat)	Kompozit malzemelerin ağırlıkları (g)					
	MK	OK	MKZ	OKZ	MKZG	OKZG
0	0,0285	0,0149	0,0760	0,0133	0,0152	0,0380
0,5	0,4608	0,2854	0,1624	0,1815	0,0261	0,0758
1	0,5728	0,3387	0,1647	0,2234	0,0288	0,0746
1,5	0,5390	0,3739	0,1683	0,2423	0,0254	0,0751
2	0,6070	0,4163	0,1675	0,2644	0,0261	0,0784
2,5	0,6081	0,4220	0,1652	0,2690	0,0269	0,0773
3	0,6422	0,4563	0,1678	0,2982	0,0305	0,0771
3,5	0,6771	0,4693	0,1645	0,3086	0,0243	0,0762
4	0,7288	0,4709	0,1698	0,3491	0,0254	0,0801

Çizelge 4.1’den MK, MKZ, MKZG ve OK, OKZ, OKZG kompozit malzemelerinin 4 saat sonunda ölçülen ağırlıklarından; başlangıç ağırlıklarının sırasıyla 25,6; 2,2; 1,7 ve 31,6; 26,3; 2,1 kat arttığı bulunmuştur. MK, MKZ, MKZG ve OK, OKZ, OKZG kompozit malzemelerinin su tutma analizlerinde ilk 30 dakika sonundaki ağırlıklarının ise başlangıç ağırlıklarının sırasıyla 16,2; 2,1; 1,7 ve 19,2; 13,7; 2 kat üzerine çıkabildiği gözlenmiştir. Bu sonuçlardan; MK, OK ve OKZ’nin dışındaki diğer malzemelerin su tutma miktarlarında ilk 30 dakikadan sonra artışın oldukça az olduğu görülmektedir.



Şekil 4.22. MK, MKZ ve MKZG için zamanla % su tutma miktarındaki değişim

MMT destek malzemesi kullanılarak hazırlanan MK kompozit malzemesinin zeytinyağı ve gliserin katılarak hazırlanan kompozitlere göre 4 saat sonunda sırasıyla % 95 ve % 97 daha fazla su tuttuğu belirlenmiştir. Bu kompozit malzemelerde gözlenen hidrofobik davranış, hidrofobik yapıdaki zeytinyağı ve gliserinin tüm malzemede homojen olarak dağıldığını göstermektedir.



Şekil 4.23. OK, OKZ, OKZG için zamanla % su tutma miktarındaki değişim

OMMT destek malzemesi kullanılarak hazırlanan OK kompozit malzemesinin zeytinyağı ve gliserin katılarak hazırlanan kompozitlere göre 4 saat sonunda sırasıyla % 18 ve % 96 daha fazla su tuttuğu belirlenmiştir. OKZ kompozit malzemesinin OK'ya yakın su tutma karakteri sergilediği görülmektedir. OKZ su içerisinde ilk 30 dakikadan sonra jelleşme eğilimi gösterdiği için alınan tartımları etkilediği düşünülmektedir.

Şekil 4.22 ve 4.23'ten görüldüğü üzere gliserin eklenerek hazırlanan kompozit malzemelerin her ikisi de diğerlerine göre en az su tutan malzemelerdir. Gliserinin su aktivitesini düşürülmesine yardımcı olduğu bilindiğinden bu beklenen bir sonuçtur (http1).

4.5. Nem Tutma Analizleri

Kompozit malzemelerin ve bileşenlerinin nem tutma özelliğini incelemek için gravimetrik yöntem kullanılmıştır. Malzemelerin miktarlarındaki değişimler Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'te verilmiştir. Eşitlik 3.1'e göre hesaplanan % nem tutma

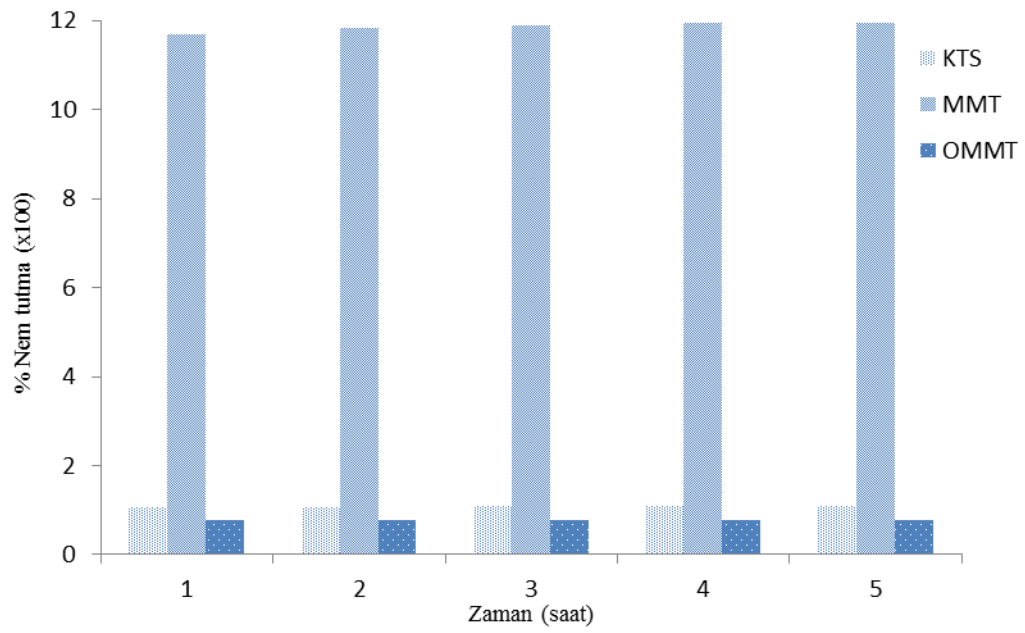
miktarlarının zamana göre değişimi KTS, MMT, OMMT için Şekil 24’te, MK, MKZ ve MKZG için Şekil 4.25’te, OK, OKZ ve OKZG için Şekil 4.26’da verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kompozit bileşenlerinin nem tutma miktarlarındaki değişim değerleri

Kompozit bileşenleri Zaman (saat)	Kompozit malzeme bileşenlerinin ağırlıkları (g)		
	KTS	MMT	OMMT
0	0,1738	0,0283	0,2024
1	0,3570	0,3592	0,3556
2	0,3597	0,3632	0,3559
3	0,3617	0,3646	0,3584
4	0,3618	0,3661	0,3600
5	0,3640	0,3662	0,3601

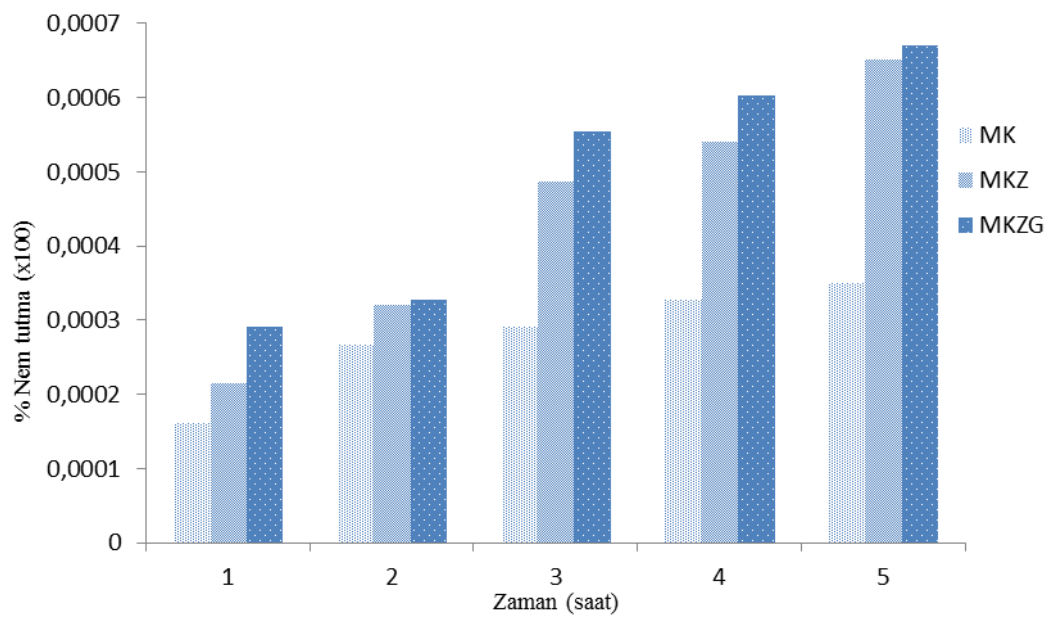
Çizelge 4.3. Kompozit malzemelerin nem tutma miktarlarındaki değişim değerleri

Kompozitler Zaman (saat)	Kompozit malzemelerin ağırlıkları (g)					
	MK	OK	MKZ	OKZ	MKZG	OKZG
0	0,0279	0,0291	0,0734	0,0119	0,0231	0,0357
1	0,0339	0,0354	0,0938	0,0203	0,0341	0,0449
2	0,0379	0,0388	0,0953	0,0243	0,0355	0,0468
3	0,0388	0,0403	0,0960	0,0274	0,0441	0,0525
4	0,0401	0,0412	0,0992	0,0299	0,0459	0,0541
5	0,0410	0,0435	0,0989	0,0321	0,0485	0,054

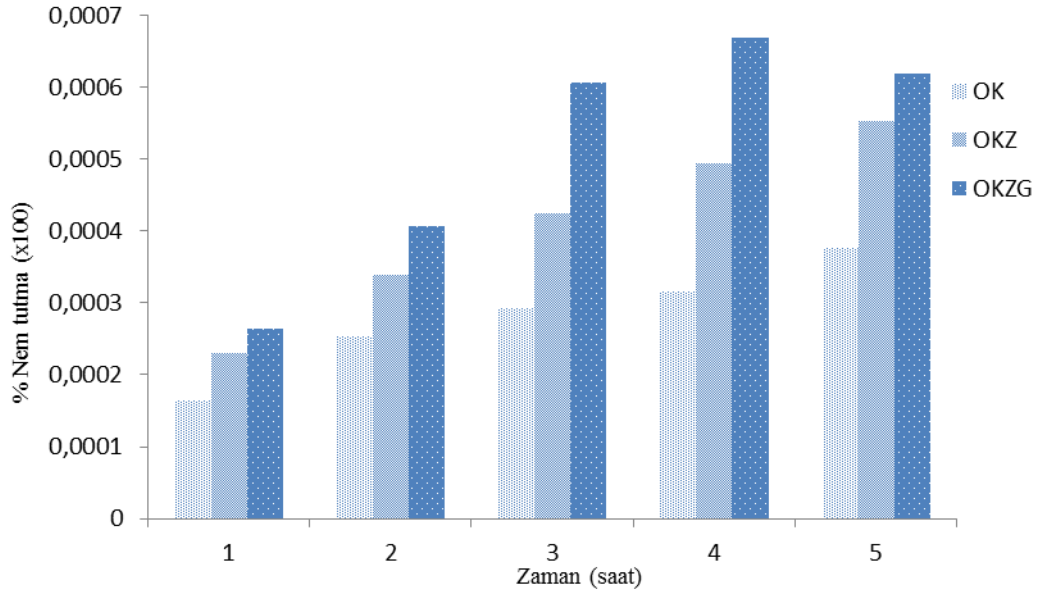


Şekil 4.24. Kompozit bileşenleri için zamanla % nem tutma miktarındaki değişim

Şekil 4.24'ten kompozit malzeme bileşenlerinden MMT'nin % nem tutma miktarının en yüksek olduğu, hidroforik yapıdaki OMMT'nin % nem tutma miktarının da en az olduğu görülmektedir.



Şekil 4.25. MK, MKZ ve MKZG için zamanla % nem tutma miktarındaki değişim



Şekil 4.26. OK, OKZ ve OKZG için zamanla % nem tutma miktarındaki değişim

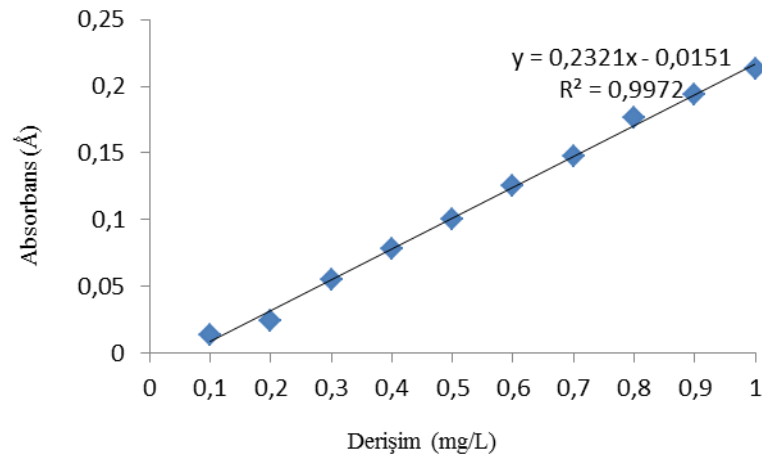
Şekil 4.24'ten 5 saat sonunda hesaplanan % nem tutma miktarlarının KTS, MMT ve OMMT kompozit bileşenleri için sırasıyla % 110; % 1194 ve % 80 olduğu bulunmuştur. Şekil 4.25 ve 4.26'dan 5 saat sonunda hesaplanan % nem tutma miktarlarının MK, MKZ, MKZG ve OK, OKZ, OKZG kompozit malzemeleri için sırasıyla % 0,035; % 0,065, % 0,067 ve % 0,038; % 0,055; % 0,062 olarak arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.25 ve 4.26'ya göre zeytinyağı ve gliserin eklenen malzemelerin nem tutma miktarının diğer kompozitlere göre MKZG > MKZ > MK ve OKZG > OKZ > OK sıralamasıyla değiştiği gözlenmektedir. Bu sonuçlardan kompozit bileşenleri kompozit malzeme olarak değerlendirildiğinde nem tutma miktarının azaldığı belirlenmiştir.

4.5. Metilen Mavisi Adsorpsiyon Deneyleri

Metilen mavisi adsorpsiyon deneylerinde kullanmak üzere hazırlanan çalışma doğrusu için okunan absorbans değerleri Çizelge 4.4'te ve Şekil 4.27'de doğru denklemi verilmiştir. Kompozit ve kompozit bileşenlerinin çalışma doğrusu kullanılarak hesaplanan derişim değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Metilen mavisi çalışma doğrusu için okunan absorbans değerleri ($\lambda_{\max}=661$ nm)

Derişim (mg/l)	Absorbans (Å)
0,1	0,013
0,2	0,024
0,3	0,055
0,4	0,078
0,5	0,100
0,6	0,125
0,7	0,148
0,8	0,176
0,9	0,194
1	0,213



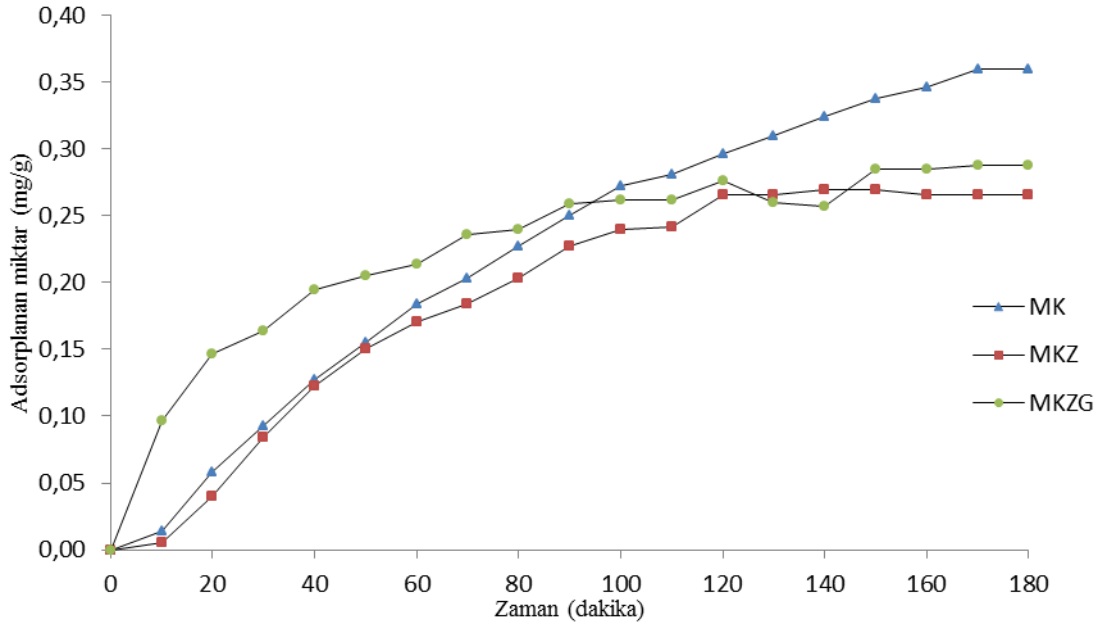
Şekil 4.27. Metilen mavisi adsorpsiyonu çalışma doğrusu

Çizelge 4.5. Metilen mavisi adsorpsiyonu için hesaplanan derişim değerleri

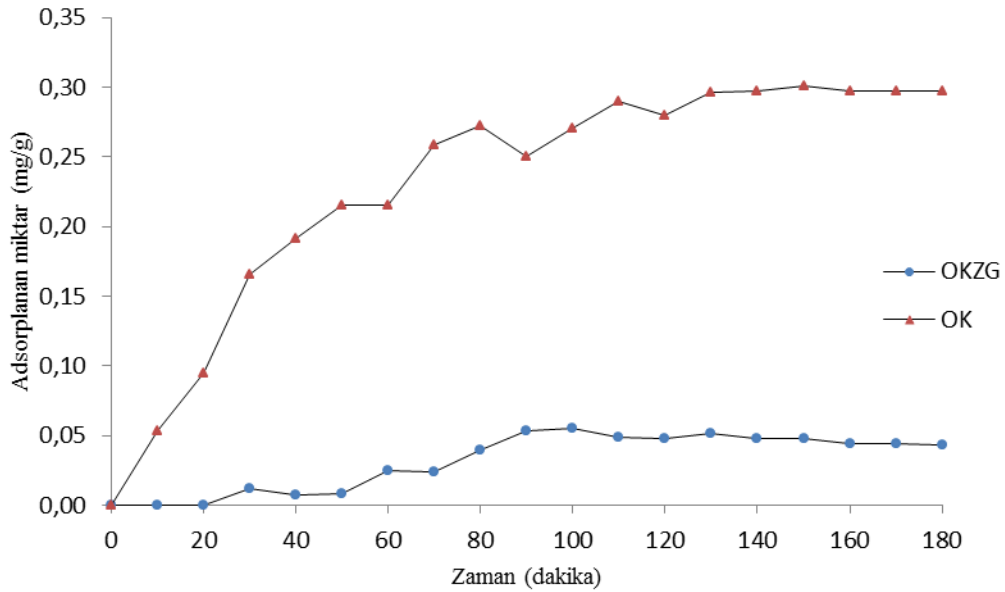
Zaman(dk)	Derişim (mg/L)					
	OMMT	MK	OK	MKZ	MKZG	OKZG
0	2,28	2,22	2,29	2,22	2,21	2,25
10	2,13	2,18	2,16	2,21	1,97	2,25
20	2,16	2,07	2,05	2,12	1,84	2,25
30	1,93	1,98	1,88	2,01	1,80	2,22
40	1,80	1,90	1,81	1,91	1,72	2,23
50	1,78	1,83	1,75	1,84	1,69	2,23
60	1,72	1,75	1,75	1,79	1,67	2,19
70	1,58	1,71	1,64	1,76	1,62	2,19
80	1,53	1,65	1,61	1,71	1,61	2,15
90	1,49	1,59	1,66	1,65	1,56	2,12
100	1,50	1,53	1,61	1,62	1,55	2,11
110	1,45	1,51	1,56	1,62	1,55	2,13
120	1,43	1,47	1,59	1,56	1,52	2,13
130	1,47	1,44	1,55	1,56	1,56	2,12
140	1,43	1,41	1,55	1,55	1,56	2,13
150	1,37	1,37	1,54	1,55	1,50	2,13
160	1,36	1,35	1,55	1,56	1,50	2,14
170	1,37	1,31	1,55	1,56	1,49	2,14
180	1,37	1,31	1,55	1,56	1,49	2,14

Çizelge 4.5'te verilen C_0 değerleri başlangıç derişimi 2 mg/L olan çözeltilerin pH'ları 6,5'e ayarlandıktan sonra malzemeler eklenmeden önceki ölçülerek hesaplanan derişim değerleridir. MMT, KTS kompozit bileşenlerinin ve OKZ ompozit malzemesinin metilen mavisi adsorpsiyonunda derişimin zamanla arttığı belirlenmiştir. Bu nedenle çizelgede yer verilmemiştir. Hidrofilik yapıdaki MMT'nin ve su tutma eğilimi yüksek olan KTS'nin (Khan et al, 2002) zamanla çözeltilerdeki suyu tuttuğu ve çözelti derişimini buna bağlı olarak artırdığı değerlendirilmiştir.

Zamanla adsorplanan metilen mavisi miktarının değişimi MMT destek malzemesi kullanılarak hazırlanan kompozitler için Şekil 4.28’de, OMMT destek malzemesi kullanılarak hazırlanan kompozitler için Şekil 4.29’da, zeytinyağı eklenmiş ve eklenmemiş kompozitler için Şekil 4.30’da ve gliserin eklenmiş ve eklenmemiş kompozitler için Şekil 4.31’de verilmiştir. KTS, MMT ve OKZ’ye yukarıda açıklanan sebeplerle ve su tutma analizlerinde de bahsedildiği gibi jelleşme eğilimi gözlemlendiği için şekillerde yer verilmemiştir.



Şekil 4.28. MK, MKZ ve MKZG için zamanla adsorplanan miktardaki değişim

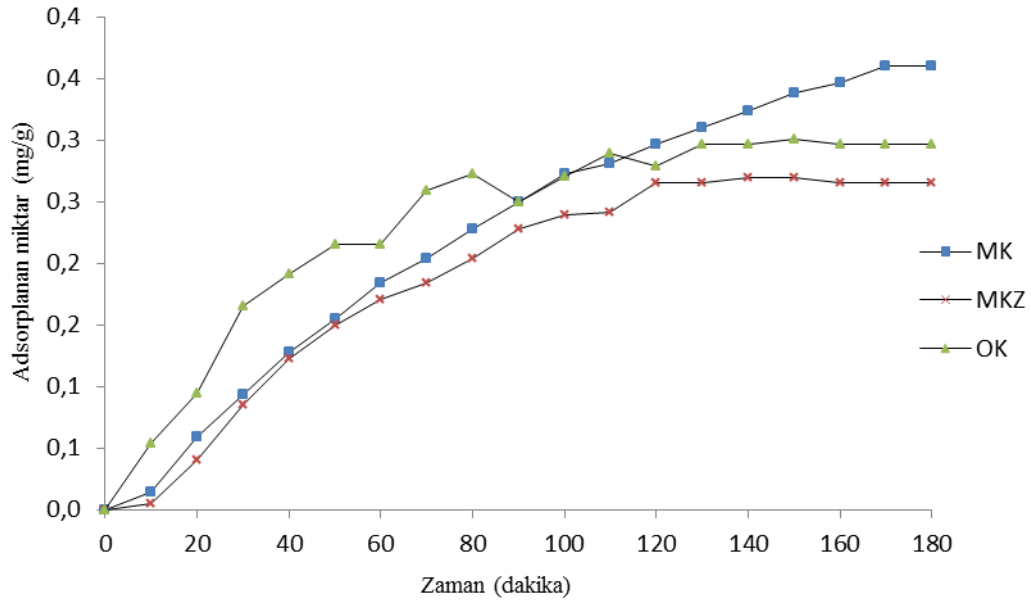


Şekil 4.29. OK, OKZG için zamanla adsorplanan miktardaki değişim

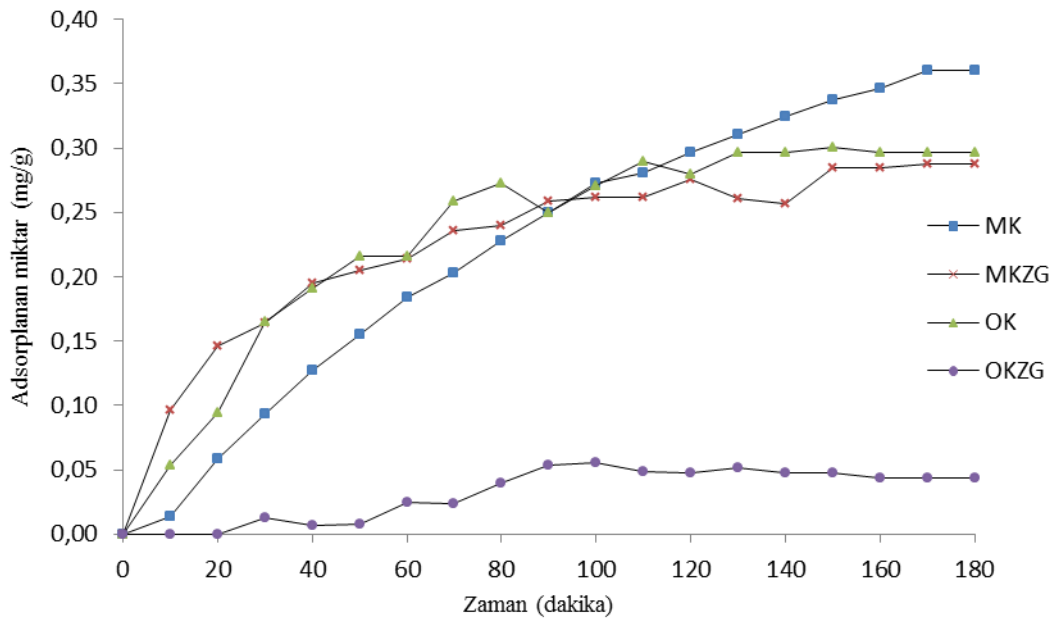
Şekil 4.28 ve 4.29'dan görüldüğü üzere MK, MKZ, MKZG için dengeye erişildiği zaman ve adsorplanan miktar sırasıyla 170. dakika 3,6 mg/g; 120. dakika 2,7 mg/g; 150. dakika 2,9 mg/g; OK ve OKZG için 130. dakika 3,0 mg/g; 110. dakika 0,5 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan MMT içeren kompozit malzemelerin metilen mavisi adsorpsiyonunda en çabuk dengeye gelen malzemenin MKZ olduğu, dengede adsorplanan miktarın en çok olduğu malzemenin ise MK olduğu belirlenmiştir. Ayrıca MK kompozit malzemesinin MKZ ve MKZG'nin dengede adsorplanan miktar olan 2,7 ve 2,9 mg/g değerine 100 dakika civarında ulaştığı gözlenmiştir. OMMT içeren kompozit malzemelerin metilen mavisi adsorpsiyonunda ise 110. dakikada OKZG'nin en çabuk dengeye geldiği, dengede adsorplanan miktarın en çok olduğu malzemenin ise OK olduğu belirlenmiştir. OK kompozit malzemesinin OKZG'nin dengede adsorplanan miktarı olan 0,5 mg/g değerine 10. dakika ulaştığı gözlenmiştir. Ayrıca OMMT'nin 150. dakikada dengeye ulaştığı ve dengede 3,7 mg/g metilen mavisi adsorpladığı hesaplanmıştır. Buna göre bu kompozit bileşeninin kompozitlerinden daha fazla metilen mavisi adsorpladığı sonucuna varılmıştır.

Kompozit malzemeler arasında su tutma analizlerinde en yüksek su tutma eğilimi gösteren MK ve OK'nın metilen mavisi adsorpsiyonunda da dengede en yüksek

adsorplanan miktarlara sahip olduğu görülmektedir. Yüksek oranda su tutma eğilimi gösteren malzemelerin adsorpsiyon için uygun olduğu literatürde de belirtilmiştir (Kundakcı, 2011).



Şekil 4.30. Kompozit malzemeler için zamanla % adsorplanan miktar değişimlerine zeytinyağı etkisi



Şekil 4.31. Kompozit malzemeler için zamanla % adsorplanan miktar değişimlerine zeytinyağı ve gliserin karışımının etkisi

Şekil 4.30 ve 4.31’den görüldüğü üzere OK’nın diğer kompozitlere göre ilk 80 dakikada daha çok metilen mavisi adsorpladığı belirlenmiştir.

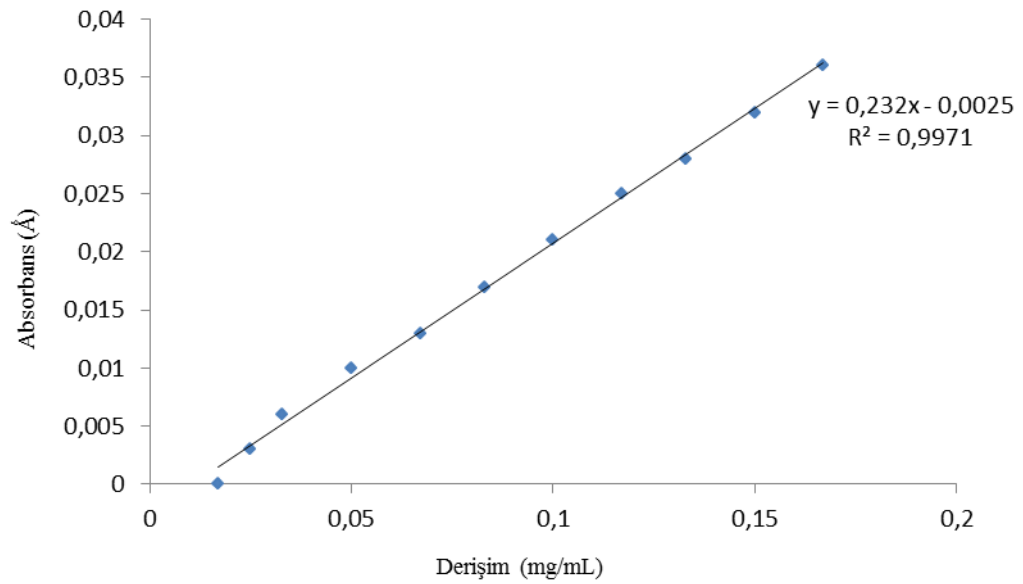
4.6. B12 Desorpsiyon Deneyleri

B12 hidrofilik bir vitamindir. Normal olarak hidrofilik ilaç salımı ilacın sulu çözeltilerde yüksek çözünürlüğünden dolayı PBS’de in vitro ya da in vivo koşullarda yüksek salım sergileyecektir (Madhaiyan et al.,2013).

B12 desorpsiyon deneylerinde kullanmak üzere hazırlanan çalışma doğrusu için okunan absorbans değerleri Çizelge 4.6’da ve doğru denklemi Şekil 4.32’de verilmiştir. Kompozit ve kompozit bileşenlerinin B12 desorpsiyonunda okunan absorbans değerleri Çizelge 4.7’de, çalışma doğrusu kullanılarak hesaplanan derişim değerleri Çizelge 4.8’de, zamanla desorplanan miktarın değişim değerleri Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. B12 desorpsiyonu çalışma doğrusu için absorbans değerleri ($\lambda=361$ nm)

Derişim (mg/mL)	Absorbans (Å)
0,017	0,000
0,025	0,003
0,033	0,006
0,050	0,010
0,067	0,013
0,083	0,017
0,100	0,021
0,117	0,025
0,133	0,028
0,150	0,032
0,167	0,036



Şekil 4.32. B12 desorpsiyonu çalışma doğrusu

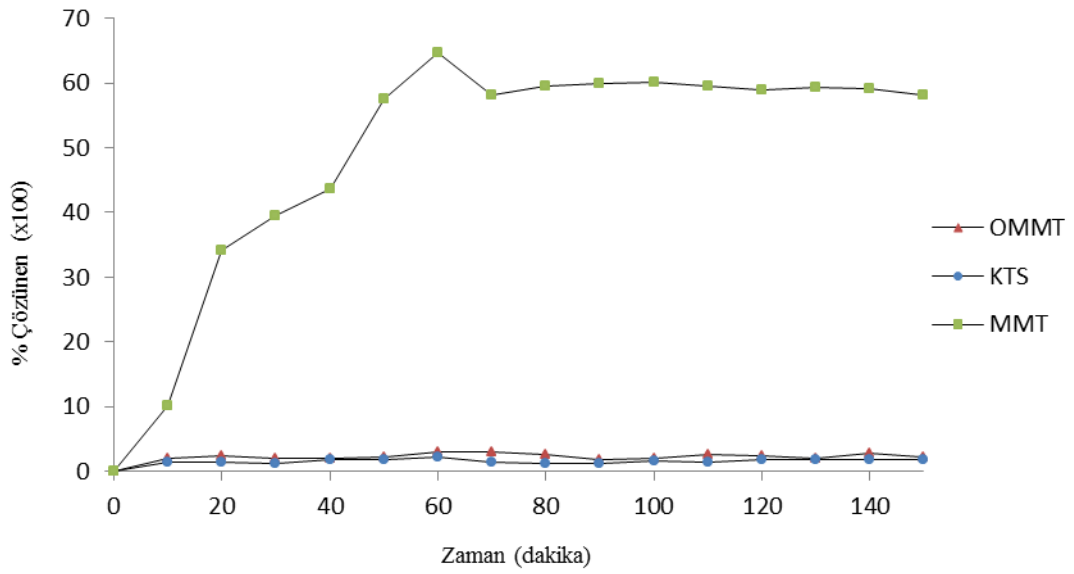
Çizelge 4.7. Kompozit ve kompozit bileşenlerinin B12 desorpsiyonu için hesaplanan derişim değerleri

	Derişim (mg/mL)								
Zaman(dk)	KTS	MMT	OMMT	MK	OK	MKZ	OKZ	MKZG	OKZG
10	0,103	0,241	0,228	0,091	0,125	0,194	0,069	0,233	0,091
20	0,103	0,759	0,263	0,082	0,138	0,250	0,069	0,155	0,060
30	0,099	0,871	0,228	0,095	0,134	0,164	0,060	0,233	0,103
40	0,125	0,961	0,237	0,099	0,134	0,207	0,065	0,228	0,056
50	0,125	1,263	0,246	0,103	0,129	0,198	0,056	0,276	0,043
60	0,138	1,414	0,310	0,095	0,138	0,164	0,086	0,228	0,047
70	0,103	1,276	0,306	0,095	0,121	0,241	0,034	0,099	0,017
80	0,099	1,306	0,284	0,095	0,142	0,211	0,060	0,181	0,056
90	0,099	1,315	0,224	0,091	0,125	0,237	0,060	0,138	0,078
100	0,112	1,319	0,233	0,108	0,138	0,177	0,043	0,147	0,078
110	0,103	1,306	0,280	0,103	0,125	0,241	0,034	0,147	0,078
120	0,125	1,293	0,259	0,103	0,125	0,220	0,043	0,151	0,078
130	0,125	1,302	0,228	0,108	0,129	0,228	0,047	0,151	0,091
140	0,121	1,297	0,293	0,125	0,134	0,228	0,047	0,147	0,069
150	0,121	1,276	0,246	0,103	0,142	0,241	0,047	0,116	0,056

Çizelge 4.8. Kompozit ve kompozit bileşenlerinin B12 desorpsiyonu için hesaplanan desorplanan miktarlar

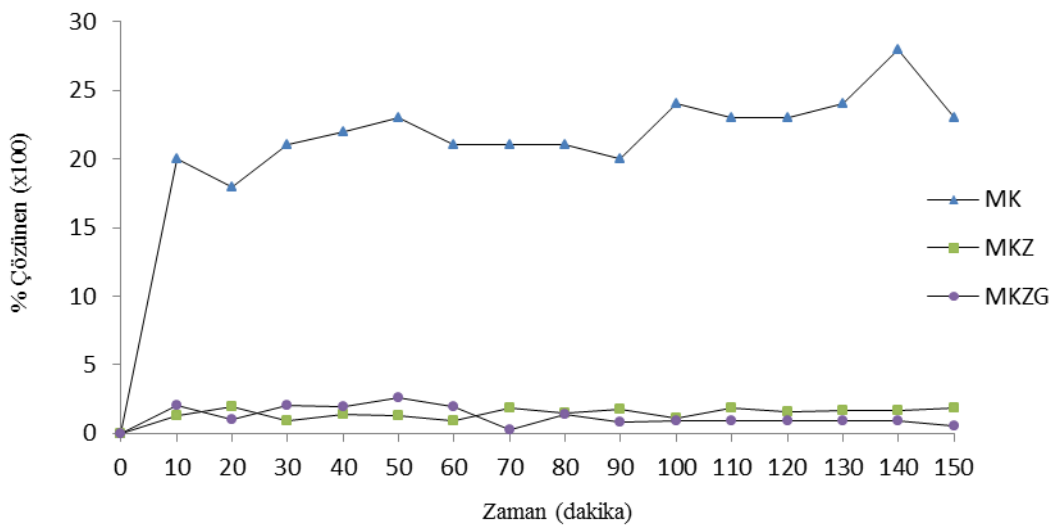
Zaman(dk)	Desorplanan miktar (mg/g)								
	KTS	MMT	OMMT	MK	OK	MKZ	OKZ	MKZG	OKZG
10	0,072	0,264	0,181	0,103	0,134	0,129	0,067	0,186	0,093
20	0,072	0,884	0,222	0,093	0,150	0,197	0,067	0,093	0,057
30	0,067	1,019	0,181	0,109	0,145	0,093	0,057	0,186	0,109
40	0,098	1,128	0,191	0,114	0,145	0,145	0,062	0,181	0,052
50	0,098	1,490	0,202	0,119	0,140	0,134	0,052	0,238	0,036
60	0,114	1,671	0,279	0,109	0,150	0,093	0,088	0,181	0,041
70	0,072	1,505	0,274	0,109	0,129	0,186	0,026	0,026	0,005
80	0,067	1,541	0,248	0,109	0,155	0,150	0,057	0,124	0,052
90	0,067	1,552	0,176	0,103	0,134	0,181	0,057	0,072	0,078
100	0,083	1,557	0,186	0,124	0,150	0,109	0,036	0,083	0,078
110	0,072	1,541	0,243	0,119	0,134	0,186	0,026	0,083	0,078
120	0,098	1,526	0,217	0,119	0,134	0,160	0,036	0,088	0,078
130	0,098	1,536	0,181	0,124	0,140	0,171	0,041	0,088	0,093
140	0,093	1,531	0,259	0,145	0,145	0,171	0,041	0,083	0,067
150	0,093	1,505	0,202	0,119	0,155	0,186	0,041	0,047	0,052

Zamanla % çözünen miktarın değişimi kompozit bileşenleri için Şekil 4.33'te, MMT destek malzemesi kullanılarak hazırlanan kompozitler için Şekil 4.34'te, OMMT destek malzemesi kullanılarak hazırlanan kompozitler için Şekil 4.35'te, zeytinyağı eklenmiş ve eklenmemiş kompozitler için Şekil 4.36'da ve gliserin eklenmiş ve eklenmemiş kompozitler için Şekil 4.37'de verilmiştir.



Şekil 4.33. Kompozit bileşenleri için zamanla % çözünen miktardaki değişim

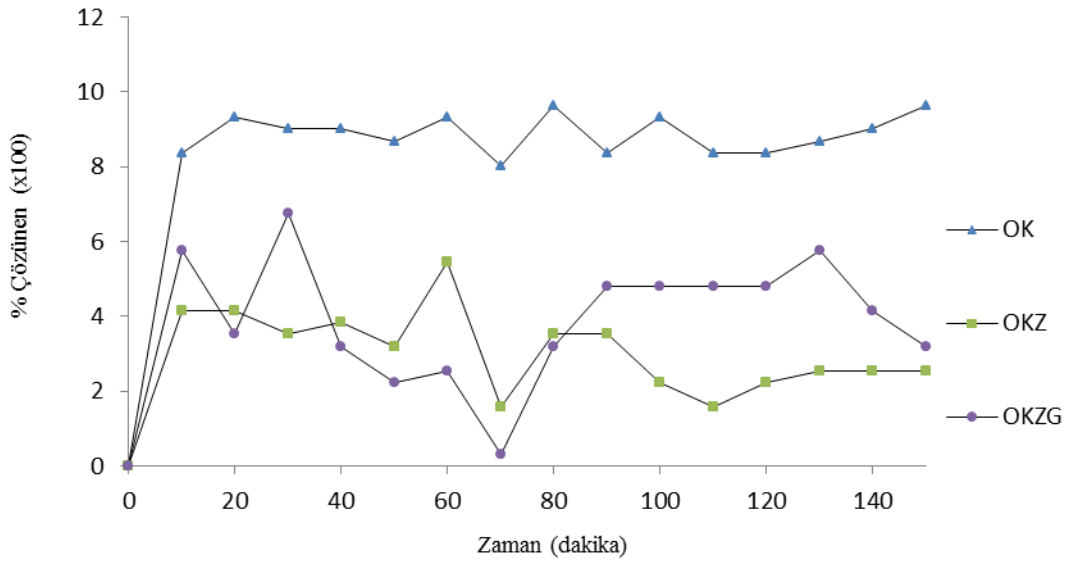
Şekil 4.33 incelendiğinde MMT' için zamanla % çözünen miktarın değişimi en yüksektir. % çözünen miktarın değişiminde MMT'yi OMMT ve KTS izlemiştir. OMMT ve KTS'de ilk 10 dakikada desorpsiyon gerçekleşmiş daha sonra % çözünen miktar en fazla sırasıyla % 0,6 ve % 0,8 olan artışlardan sonra ilk sıçrama değeri dolaylarında seyretmiştir.



Şekil 4.34. MK, MKZ ve MKZG için zamanla % çözünen miktardaki değişim

MMT destek malzemesi kullanılarak hazırlanan kompozit malzemeler için zamanla % çözünen miktardaki değişimler incelendiğinde kompozitlerin % çözünen miktarlarının, kompozit bileşenleri olan KTS ve MMT arasında kaldığı belirlenmiştir. Zeytinyağı ve gliserin eklenerek hazırlanan kompozitlerde % çözünen miktarlar daha düşüktür. Kompozitlerin hidrofobik özelliği arttıkça adsorplanan malzemenin çözünme miktarının yavaşladığı literatürde de belirtilmiştir (Giray, 2010).

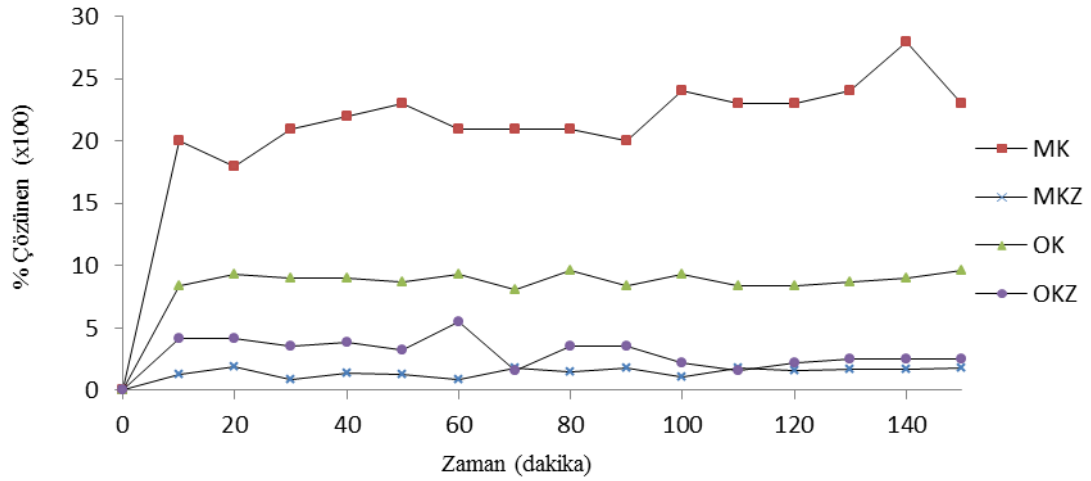
Bhattarai ve arkadaşlarının (2010) yaptığı çalışmada ağırlıkça % 2 MMT eklenilerek hazırlanan nanohidrojellerin saf kitosanla karşılaştırıldığında ritmik salım profili gözlenmiştir. Bu çalışmada da saf KTS'ye göre MMT ile hazırlanan kompozitler için benzer profil görülmektedir.



Şekil 4.35. OK, OKZ ve OKZG için zamanla % çözünen miktardaki değişim

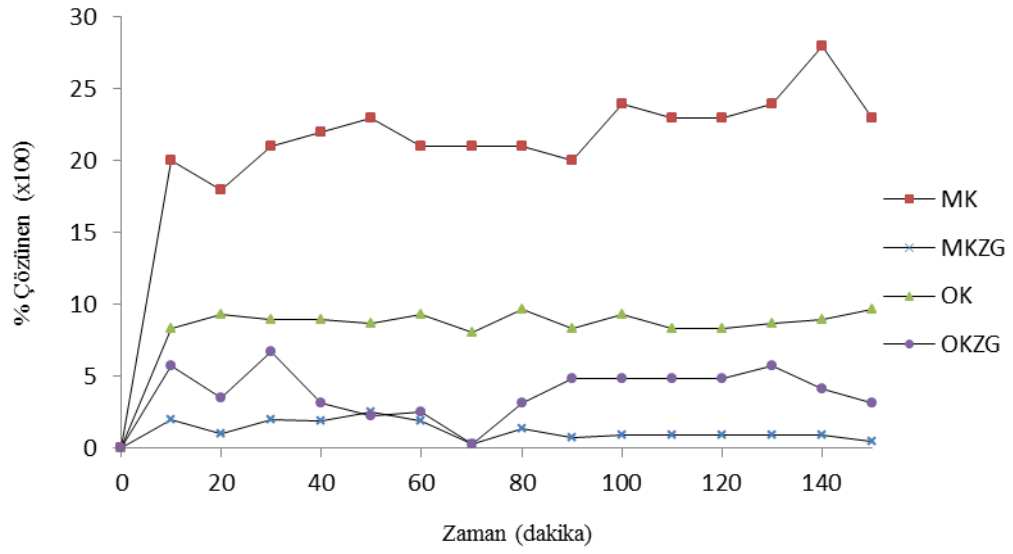
OMMT destek malzemesi kullanılarak hazırlanan kompozit malzemeler için zamanla % çözünen miktardaki değişimler incelendiğinde kompozitlerin % çözünen miktarlarının, kompozit bileşenleri olan KTS ve OMMT'den daha fazla olduğu

görülmektedir. Hazırlanan kompozitler, kompozit bileşenlerinin % çözünen miktardaki değişiminin artmasını sağlamıştır.



Şekil 4.36. Kompozit malzemeler için zamanla % çözünen miktar değişimlerine zeytinyağı etkisi

Kompozit malzemelere katkı malzemesi olarak eklenen hidrofobik yapıdaki zeytinyağı her iki destek malzemesi için de benzer etkiyi göstererek % çözünen miktarı azaltmıştır.



Şekil 4.37. Kompozit malzemeler için zamanla % çözünen miktar değişimlerine zeytinyağı ve gliserin karışımının etkisi

Kompozit malzemelere katkı malzemesi olarak eklenen hidrofobik yapıdaki zeytinyağı ve gliserin her iki destek malzemesi için de zeytinyağındaki etkiyi göstererek % çözünen miktarı azalttığı gözlenmiştir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, doğal polimer olan kitosan dağıtıcı faz ile nano boyutlardaki montmorillonit ve organomontmorillonit destek malzemeleri ile iki kompozit malzeme hazırlanmıştır. Kompozit malzemelerde katkı malzemelerinin etkisini inceleyebilmek için; her bir destek malzemesi-dağıtıcı faz ikilisine hidrofobik özellikteki zeytinyağı ve zeytinyağı ile gliserin karışımı katkı malzemeleri katılarak dört ayrı kompozit malzeme daha hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozitlerin karakterizasyon çalışmaları kapsamında ATR/FTIR, SEM, XRD, su ve nem tutma, metilen mavisi adsorpsiyonu ve B12 desorpsiyonu analizleri yapılmıştır.

Alınan ATR/FTIR spektrumları incelenerek kompozit malzemelerde kompozit bileşenlerine ve eklenen katkı malzemelerine ait bazı piklerin kompozit malzemelerde bir arada gözlenmesi; kompozit yapıların polimer, destek malzemesi ve katkı malzemelerinin bileşiminde olduğunu göstermektedir.

SEM ve XRD analizleri destek malzemelerinin polimer içindeki dağılımını görüntülemek ve yüzey yapısı hakkında görsel ve yapısal bilgi edinmek amacıyla yapılmıştır. SEM görüntülerinden, kompozit malzemelere eklenen zeytinyağı ve gliserinin malzeme yüzeyindeki pürüzlülüğü azalttığı görülmektedir. Yapılan XRD kırınım desenlerinden, MK ve OK kompozitlerinde MMT'ye ve OMMT'ye ait piklerin sağa kaydığı, zeytinyağı ve gliserin eklenen diğer kompozitlerde ise kaybolduğu gözlenmiştir.

Su tutma analizlerinden elde edilen sonuçlarda, MK ve OK kompozit malzemelerinin beklenildiği gibi, zeytinyağı ve gliserin eklenerek hazırlanan kompozitlerden daha yüksek su tutma kapasitesi sergilediği görülmektedir. Nem tutma analizleri incelendiğinde, kompozit bileşenlerinden MMT'nin diğer kompozit bileşenlerine göre, zeytinyağı ve gliserin birleşimiyle hazırlanan MKZG ve OKZG kompozit malzemelerinin ise diğer kompozitlere göre daha yüksek nem tutma eğilimi gösterdiği bulunmuştur.

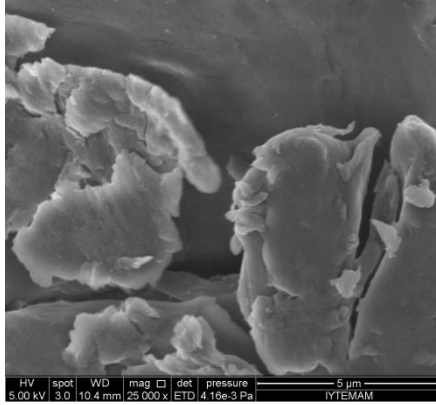
Metilen mavisi adsorpsiyonu çalışlarında, MK ve OK kompozit malzemelerinin diğerkompozitlere kıyaslandığında dengede daha fazla metilen mavisi adsorpladığı bulunmuştur. B12 desorpsiyonu için en yüksek % çözünen değerine MMT kompozit bileşeni ile erişilmiştir. Aynı destek malzemesi ile hazırlanan kompozit malzemeler birlikte değerlendirildiğinde ise, MMT ile hazırlanan MK kompozitinde ve OMMT ile hazırlanan OK kompozitinde diğerkompozitlere göre daha yüksek % çözünen değeri gözlenmiştir.

Bu çalışmanın devamı olarak uygulama alanındaki ihtiyaçlara göre şekillenen karakterizasyon çalışmaları çeşitlendirilebilir. Örneğin; malzemelerin BET yüzey alanı ve gözenek boyutu belirleme gibi analizlere de yer verilerek kompozit malzeme ve bileşenlerinin bu özellikleri aydınlatılabilir.

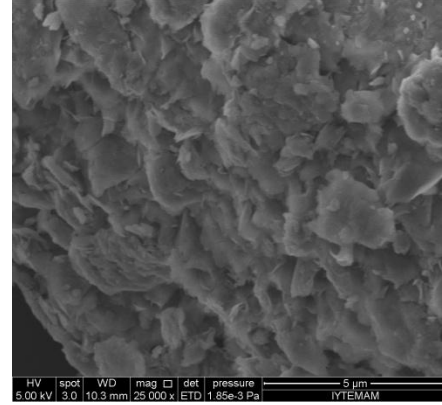
Bu çalışmada kullanılan dağıtıcı faz başka bir biyopolimer ile değiştirilerek, yeni dağıtıcı faz ile hazırlanacak kompozitlerde zararsız, biyoyumlu katkı malzemeleri olan zeytinyağı ve gliserinin etkisi araştırılabilir.

EK AÇIKLAMALAR

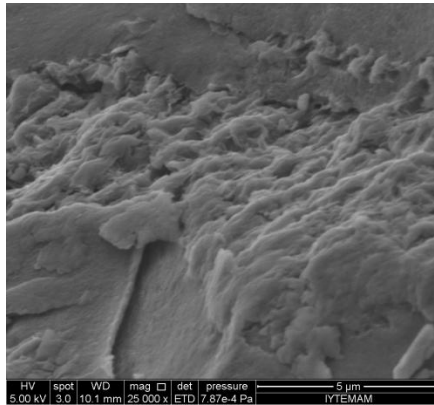
Ek Açıklamalar – A1



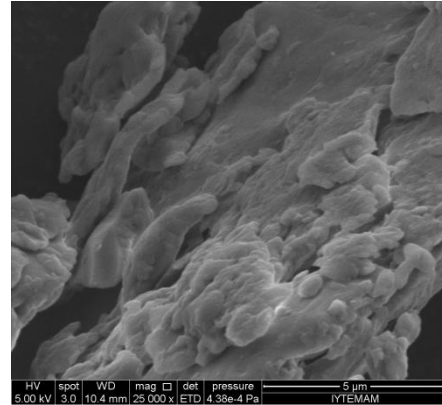
(a)



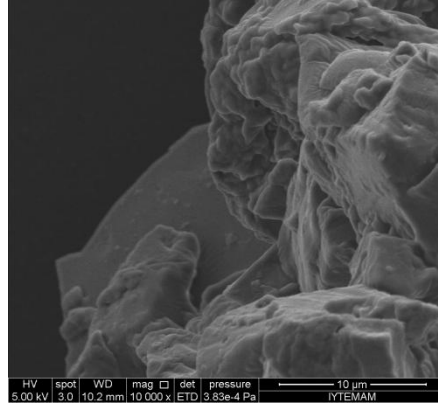
(b)



(c)



(d)

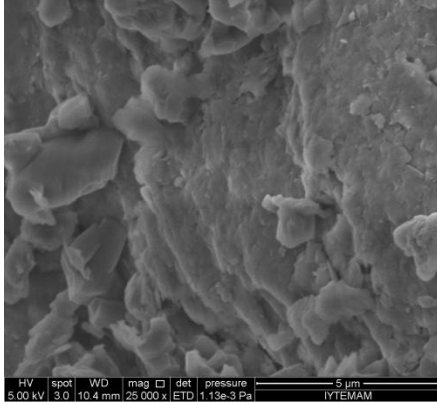


(e)

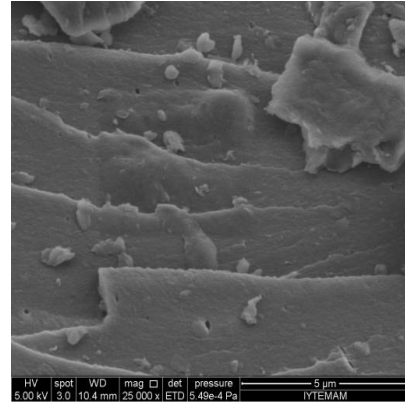
Şekil A.1. Kompozit malzeme ve bileşenlerinin 25000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri
(a) KTS, (b) MMT, (c) MK, (d) MKZ, (e) MKZG¹

¹ MKZG'ye ait SEM görüntüsü 10000 kat büyütülmüş görüntüdür.

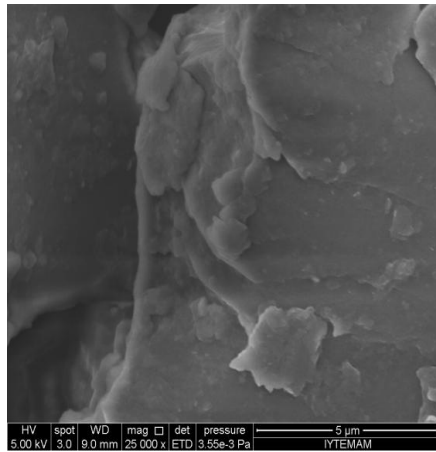
Ek Açıklamalar – A2



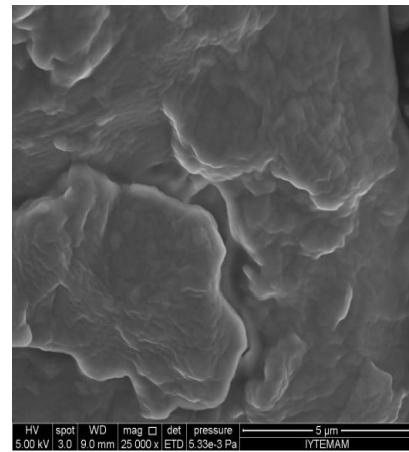
(a)



(b)

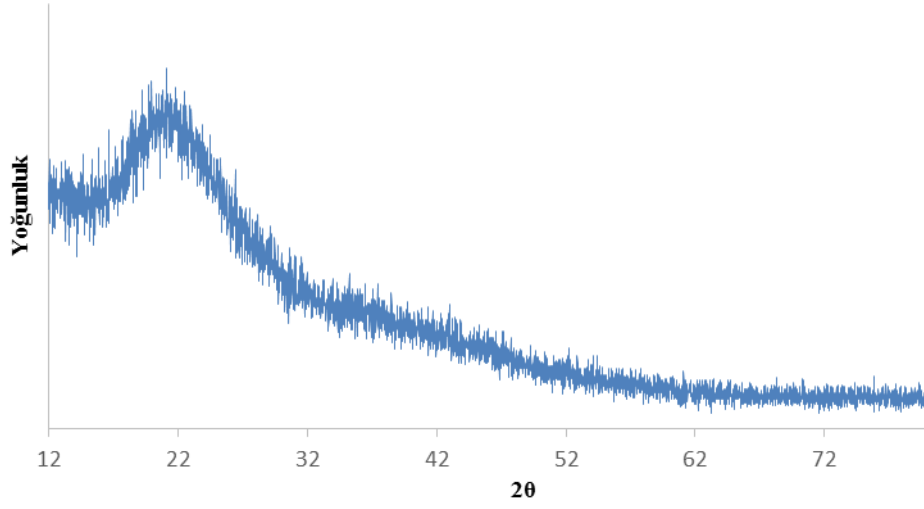


(c)

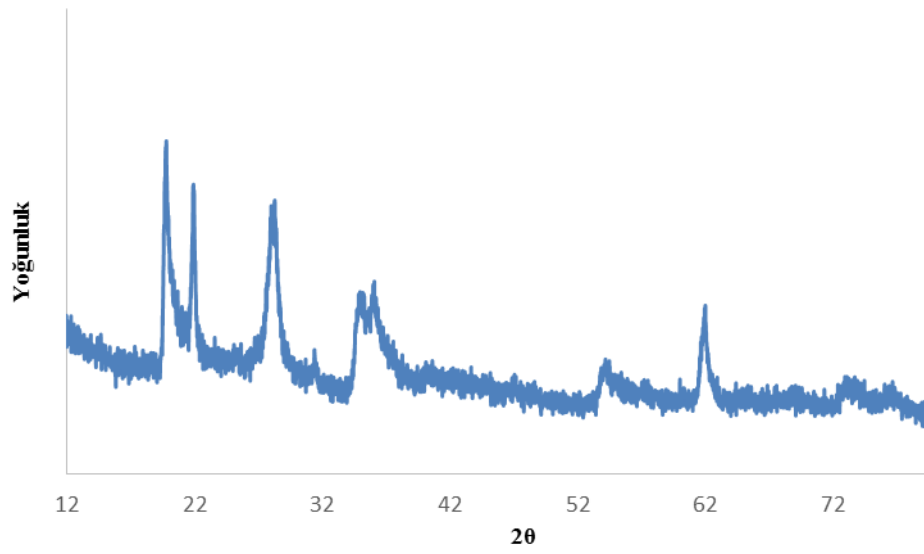


(d)

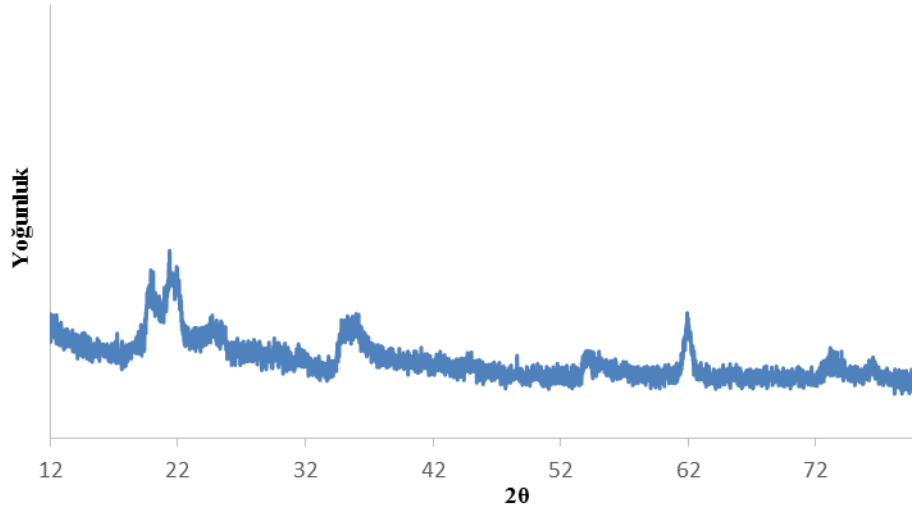
Şekil A.2. Kompozit malzeme ve bileşenlerinin 25000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri
(a) OMMT, (b) OK, (c) OKZ, (d) OKZG

Ek Açıklamalar – B

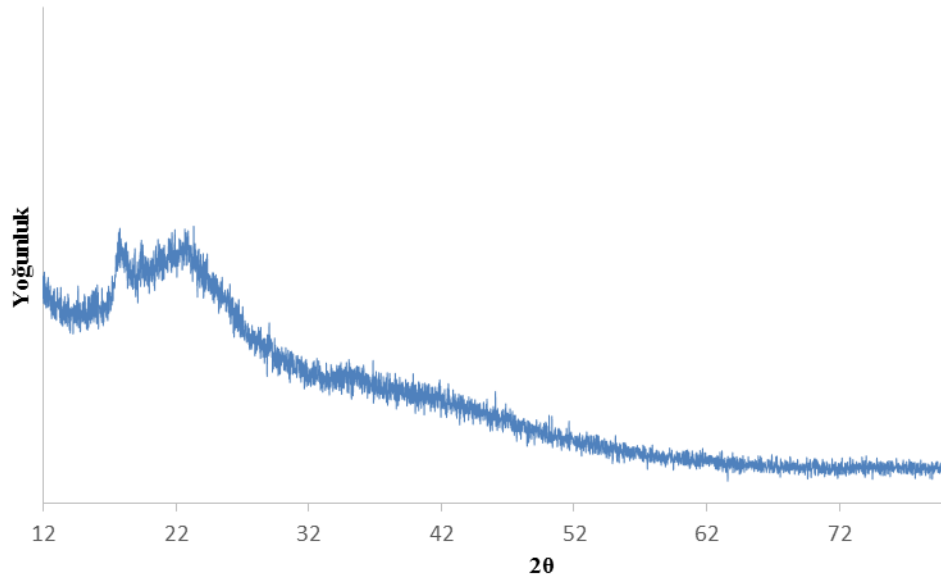
Şekil B.1. KTS'nin $2\theta = 12-80^\circ$ aralığındaki kırınım deseni



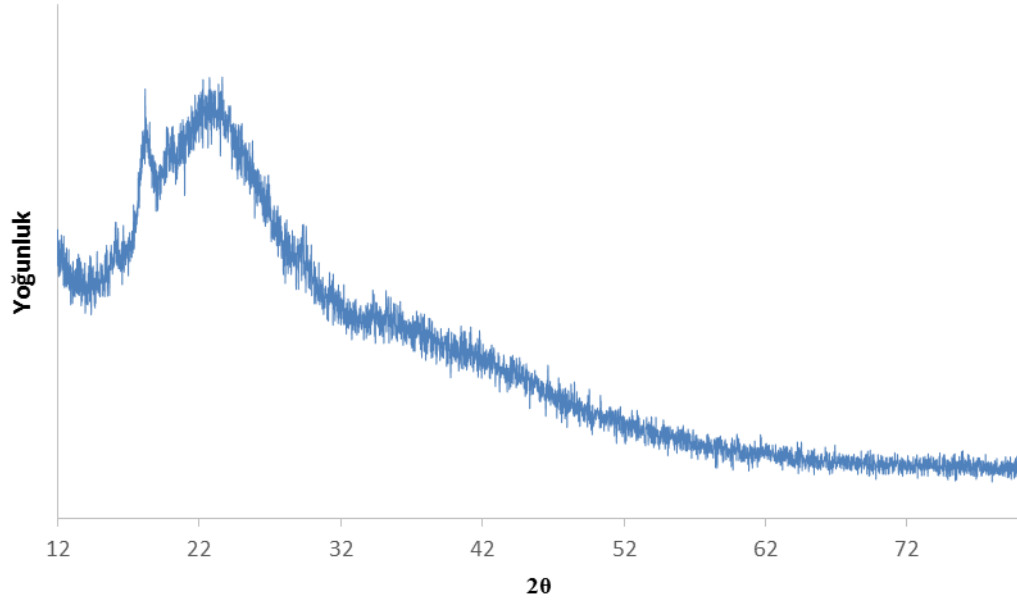
Şekil B.2. MMT'nin $2\theta = 12-80^\circ$ aralığındaki kırınım deseni



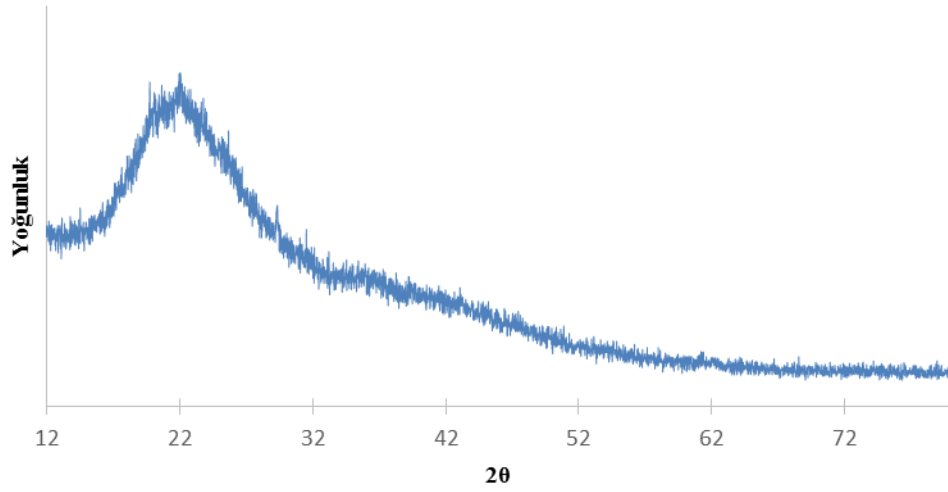
Şekil B.3. OMMT'nin $2\theta = 12-80^\circ$ aralığındaki kırınım deseni



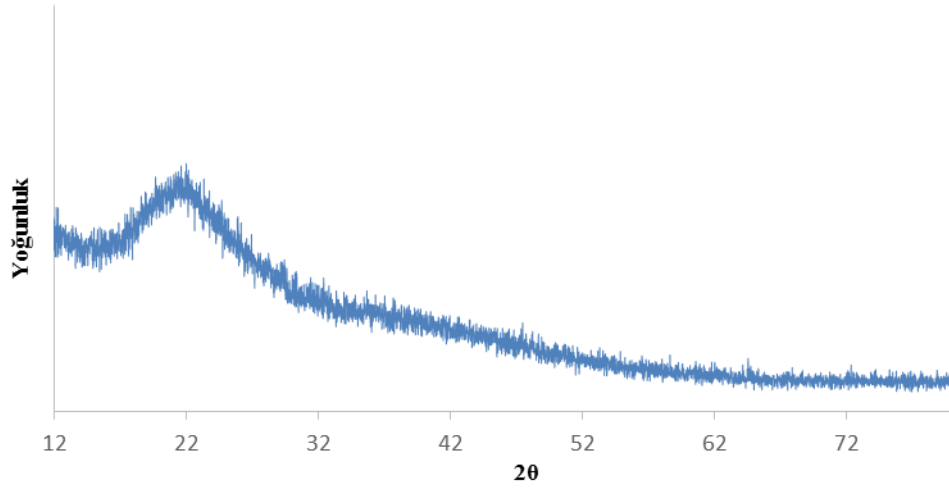
Şekil B.4. MK'nın $2\theta = 12-80^\circ$ aralığındaki kırınım deseni



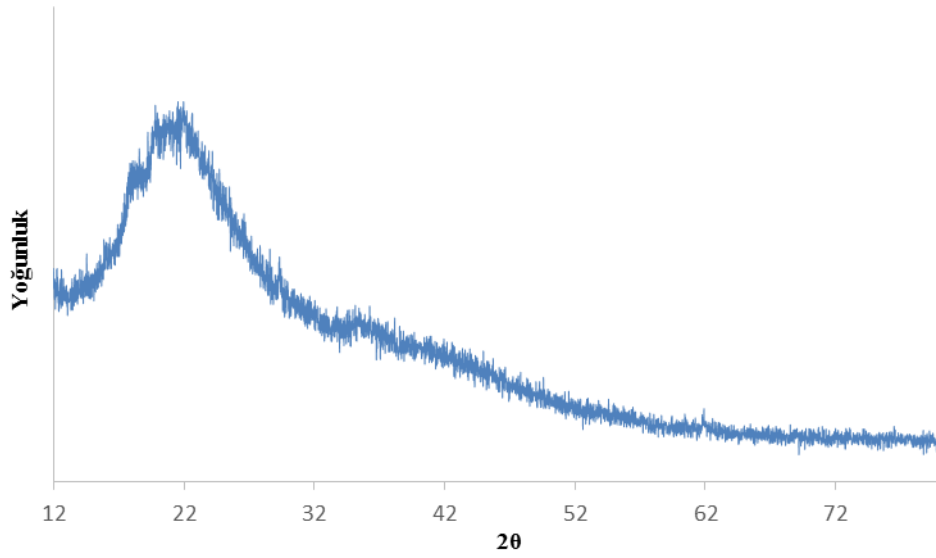
Şekil B.5. OK'nın $2\theta = 12-80^\circ$ aralığındaki kırınım deseni



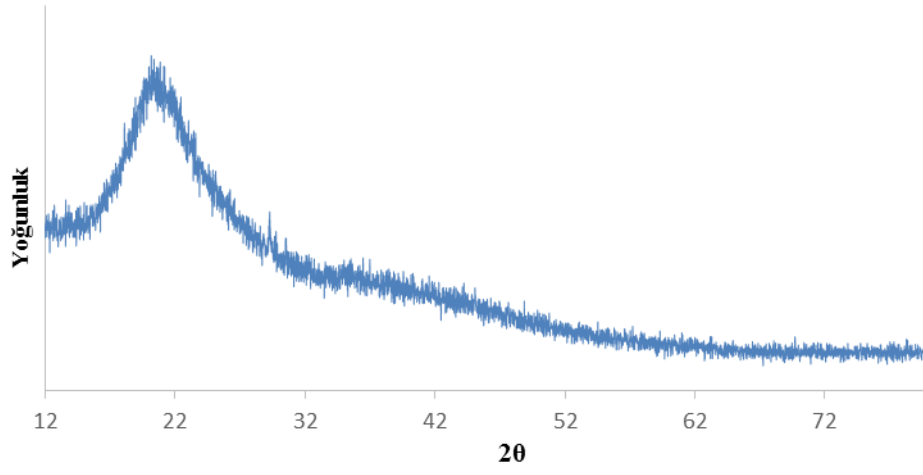
Şekil B.6. MKZ'nin $2\theta = 12-80^\circ$ aralığındaki kırınım deseni



Şekil B.7. OKZ'nin $2\theta = 12-80^\circ$ aralığındaki kırınım deseni



Şekil B.8. MKZG'nin $2\theta = 12-80^\circ$ aralığındaki kırınım deseni



Şekil B.9. OKZG'nin $2\theta = 12-80^\circ$ aralığındaki kırınım deseni

KAYNAKLAR

- Aiedeh, K., and Taha, M. O., 1999, synthesis of chitosan succinate and chitosan phthalate and their evaluation as suggested matrices in orally administered, colon-specific drug delivery systems, *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* 332, 103–107.
- Altınışık, A., 2007, Preparation and characterization of chitosan-clay biocomposites, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 48 s.
- Araújo, E. M., Méloa, T. J. A., Santana, L. N. L., Nevesa, G. A., Ferreira, H. C., Liraa, H. L., Carvalhoa, L. H., A'via Jr. M. M., Pontes, M. K. G. and Araújo, I. S., 2004, The influence of organo-bentonite clay on the processing and mechanical properties of nylon 6 and polystyrene composites, *Materials Science and Engineering B*, 112,175-178.
- Aslan, E., 2011, Yüzey aktif madde varlığında politiyofen/kitosan kompozitlerinin kimyasal sentezi ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 102 s.
- Atabek, E., 2004, PVC/ PMMA blendlerinin karışabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 75 s.
- Badrudodoza, A.Z.M., Hazel G. S. S., Hidajat, K. and Uddin, M.S., 2010, Synthesis of carboxymethyl- β -cyclodextrin conjugated magnetic nano-adsorbent for removal of methylene blue, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 367, 85–95.
- Berkem, A.R., Baykut, S., 1984, *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 787-797.
- Bhattarai, N., Gunn, J., and Zhang, M., 2010, Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 62, 83-99.
- Bıyıklı, K., 2009, Türk zeytinyağlarının saflık derecelerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 83 s.
- Boddu, V., Habburi, K., Talbott, J. and Smith, E., 2003, Removal of Hexavalent Chromium from Wastewater Using a New Composite Chitosan Biosorbent, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4449-4456.
- Boonsongrit, Y., Mueller, W. B. and Mitrevej, A., 2008, Characterization of drug-chitosan interaction by H NMR, FTIR and isothermal titration calorimetry, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 69, 388-395.

KAYNAKLAR (devam)

- Canbaz., E., 2008, Biyopolimer/kil nanokompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 119 s.
- Ceyhan, Ö., Baybaş, B., 2001, adsorption of some textile dyes by hexadecyltrimethylammonium bentonite, Turk J Chem, 25, 193-200.
- Chang, M. Y., Juang, R. S., 2004. Adsorption of tannic acid, humic acid and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay, Journal of Colloid and Interface Science, 278, 18–25.
- Chen, L., Tang, C., Ning, N., Wang, C., Fu, Q. and Zhang, Q., 2009, Preparation and properties of chitosan/lignin composite films, Chinese Journal of Polymer Science, 27, 5, 739–746.
- Chen, Y. and Kim, H., 2010, Preparation and application of sodium borohydride composites for portable hydrogen production, Energy, 35, 960-963.
- Chen, B., and Evans, J. R. G., 2005, Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics, Carbohydrate Polymers, 61, 455–463.
- Cho, S. and Choi, W., 2001, Solid-phase photocatalytic degradation of PVC-TiO₂ polymer composites, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 143, 221-228.
- Demetgül, C., 2008, Katı desteğe tutturulmuş oksim bileşiklerinin ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 141 s.
- Demirci, N., 2010, Kateter üretiminde kullanılmak üzere anti-mikrobiyal ve hidrofilik polimer kaplamaların geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 186 s.
- Deveci, Ş. T., 2008, Atık gliserinlerden çeşitli polimerlerin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 38 s.
- Djouani, F., Herbst, F., Chehimi, M. M. and Benzarti, K., 2011, Synthesis, characterization and reinforcing properties of novel, reactive clay/poly(glycidylmethacrylate) nanocomposites, Constr. Build. Mater., 25, 424–31.
- Dragan, E. S., Dinu, M. V. and Timpu, D., 2010, Preparation and characterization of novel composites based on chitosan and clinoptilolite with enhanced adsorption properties for Cu⁺², Bioresource Technology, 101, 812-817.

KAYNAKLAR (devam)

- Ekmen, M., 2009, Hidroksiapatit kristallerinin kontrollü ilaç salımında kullanım, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 127 s.
- El-Halwany, M.M., 2010, Study of adsorption isotherms and kinetic models for methylene blue adsorption on activated carbon developed from Egyptian rice hull (Part II), *Desalination*, 250, 208–213.
- Erol, Ö., 2008, Polindol/montmorillonit nanokompozit sentezi, karakterizasyonu ve elektroeolojik özelliklerin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 151 s.
- Fan, L., Wu, H., Zhou, X., Peng, M., Tong, J., Xie, W. and Liu, S., Transglutaminase-catalyzed grafting collagen on chitosan and its characterization, 2014, *Carbohydrate Polymers*, 105, 253–259.
- Figueroa, L.A. and Silverstein, J. A., 2004, Ruthenium red adsorption method for measurement of extracellular polysaccharides in sludge flocs, *Biotechnology and Bioengineering*, 33, 941–947.
- Fujimori, A., Ninomiya, N. and Masuko, T., 2008, Structure and mechanical properties in drawn poly(L-lactide)/clay hybrid films, *Polymer Advanced Technology*, 19, 1735-1744.
- Gao, J.; Gu, Z., Song, G., Li, P. and Liu, W., 2008, Preparation and properties of organo-montmorillonite/fluoroelostomer nanocomposites, *Applied Clay Science*, 42, 272-275.
- Ghaffari, A., Navaee, K., Oskoui, M., Bayeti, K. and Tehrani, M. R., 2007, Preparation and characterization of free mixed-film of pectin/chitosan/eudragit RS intended for sigmoidal drug delivery, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 67, 175-186.
- Giray, S., 2010, PEG-hydrogel coated silica aerogels / a novel drug delivery system, Doktora Tezi, Koç Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 78 p.
- Grim, R. E. and Güven, N., 1978, Bentonites, geology, mineralogy, properties and uses, *Dev. Sediment*, 24, 256 p.
- Gümüş, Ö. Y., 2010, Politiofen/boraks kompozitin sentezi, karakterizasyonu ve elektroeolojik özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 118 s.

KAYNAKLAR (devam)

- Gümüş, R., 2013, Polibenzimidazol/silika nanokompozitlerin sentez ve karakterizasyonları, Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 91 s.
- Güngörmüşler, M., 2009, Biyodizel üretim atığı gliserinden mikrobiyolojik yollarla biyopolimer hammadde üretilirliğinin incelenmesi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 155 s.
- He, H, Frost, R. L., Xi, Y., Zhu, J., 2004, Raman spectroscopic study of organo-montmorillonites, J. Raman Spectrosc., 35, 316–323.
- Hidawati, E. N. and Sakinah, M. M., 2011, Treatment of glycerin pitch from biodiesel production, International Journal of Chemical and Environmental Engineering, 2, 5, 309-313.
- http1: <http://tr.wikipedia.org/wiki/Gliserin> (24.05.2014).
- Kaplaner, S., 2010, Farklı montmorillonit tipi killer kullanılarak polianilin nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 116 s.
- Khan, T., Peh, K., Ching, H.S., 2002, Reporting degree of deacetylation values of chitosan: the influence of analytical methods. J Pharm Pharmaceut Sci.. 5(3):205-212.
- Kim, H. and Seo, D. W., 2006, Effect of water absorption fatigue on mechanical properties of sisal textile-reinforced composites, International Journal of Fatigue, 28, 1307–1314.
- Kolasinski, K. W., 2008, Surface science: Foundations of catalysis and nanoscience, John Wiley & Sons Ltd., West Chester, PA, USA, 2nd ed., 503 p.
- Kundakcı, S., 2011, Jelatin, akrilamid, poli(etilen glikol) ve poli(vinil alkol) esaslı yeni polimerik taşıyıcı ve soğurucuların biyopotansiyel kullanım kapasitelerinin araştırılması, Doktora Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 249 s.
- Lee, S. Y. and Hana, M. A., 2008, Preparation and characterization of tapioca starch poly(lactic acid)-cloisite Na⁺ nanocomposite foams, Journal of Applied Polymer Science, 110, 4, 2337-2344.
- Lei, L., Plank, J., 2014, A study on the impact of different clayminerals on the dispersing force of conventional and modified vinyl ether based polycarboxylate superplasticizers, Cement and Concrete Research, 60, 1-10.

KAYNAKLAR (devam)

- Liu, K., Liu, T., Chen, S., Liu, D., 2008, Drug release behavior of chitosan–montmorillonite nanocomposite hydrogels following electrostimulation, *Acta Biomaterialia*, 4, 1038–1045.
- Loughnan, F. C., 1969, *Chemical Weathering of the Silicate Minerals*. American Elsevier Publ. Comp. Inc., New York.
- Lüth, H., 2010, *Solid Surfaces, Interfaced and Thin Films*, Fifth edition, Springer, Germany, 586 p.
- Maa, W., Tang, C. H., Yin, S. W., Yang, X. Q., Qi, J. R. and Xia, N., 2012, Effect of homogenization conditions on properties of gelatin–olive oil composite films, *Journal of Food Engineering*, 113, 136–142.
- Madhaiyan, K., Sridhar, R., Sundarrajan, S., Venugopal, J. R. and Ramakrishna, S., 2013, Vitamin B12 loaded polycaprolactone nanofibers: A novel transdermal route for the water soluble energy supplement delivery, *International Journal of Pharmaceutics*, 444, 70-76.
- Mandalia, T. and Bergaya, F., 2006, Organoclay mineral-melted polyolefin nanocomposites effect of surfactant/CEC ratio, *J. Phys. Chem. Solids*, 67, 836–845.
- Mogosanu, D. G., Grumezescu, A. M., 2013, Natural and synthetic polymers for wounds and burns dressing, *International Journal of Pharmaceutics*, 463, 127-136.
- Murray, H. H., 2007, *Applied clay mineralogy : occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskite, sepiolite, and common clays, developments in clay science*, 1st edition, Elsevier.
- Oktay, D., 2010, Ege bölgesi’nde zeytinyağı tüketiminin artırılmasında arz zinciri yönetiminin olası katkıları üzerine bir araştırma, *Doktora Tezi*, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 195 s.
- Osman, Z. and Aro, A.K., 2003, FTIR studies of chitosan acetate based polymer electrolytes, *Electrochimica Acta*, 48, 993-999.
- Özdemir, E., 2006, *Biyobozunur ve enjekte edilebilir polimerik ilaç salım sistemlerinin dizaynı ve sol-jel geçiş özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi, 120 s.
- Özgür, D., 2008, *Gliserinden sıvı faz katalitik reforming yöntemi ile hidrojen üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 105 s.

KAYNAKLAR (devam)

- Pereda, M., Amica, G., Marcovich, E. N., 2011, Development and characterization of edible chitosan/olive oil emulsion films, *Carbohydrate Polymers*, 87, 1318–1325.
- Pichavanta, F. H., Se`beb, G. , Pardona, P. and V. Coma, 2005, Fat resistance properties of chitosan-based paper packaging for food applications, *Carbohydrate Polymers*, 61, 259–265.
- Poiana, M. A., Mousdis, G., Alexa, E., Moigradean, D., Negrea, M. and Mateescu, C., 2012, Application of FT-IR spectroscopy to assess the olive oil adulteration, *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 18, 277-282.
- Qi, L., Xu, Z., Jiang, X., Hu, C. and Zou, X., 2004, Preparation and antibacterial activity of chitosan nanoparticles, *Carbohydrate Research*, 339, 2693–2700.
- Rajapakse, R. M. G., Murakami K., Bandara H. M. N., Rajapakse R. M. M. Y., Velauthamurti K., Wijeratne S., 2010, Preparation and characterization of electronically conducting polypyrrole-montmorillonite nanocomposite and its potential application as a cathode material for oxygen reduction, *Electrochimica Acta*, 55, 2490–2497.
- Ray, S. S., and Okamoto, M., 2003, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539-1641.
- Ren, J., Yu, T., Li, H., Ren, T. and Yang, S., 2008, Studies on morphologies and thermal properties of poly(lactic acid)/polycaprolactone/organic-modified montmorillonite nanocomposites, *Polymer Composites*, 29, 10, 1145-1151.
- Rohman, A., and Man, Y.B. C., 2010, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil, *Food Research International*, 43, 886–892.
- Ross, C.S. and Shannon, E.V., 1926, The minerals of bentonites and related clays and their physical properties, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 9, 77-96.
- Rohton, R. (editör), 2003, Particulate-filled polymer composites, Smithers Rapra Publishing, 2nd Edition, 544 p.
- Saçak, M., 2005, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, 431 s.
- Sadeghi, F. and Ajji, A., 2009, Study of crystal structure of (polyvinylidene flüoride/clay) nanocomposite films: effect of process conditions and clay type, *Polymer Engineering and Science*, 49, 200-207.

KAYNAKLAR (devam)

- Sandak, A., Sandak, J., Babinski, L., Pauliny D., Riggio, M., 2014, Spectral analysis of changes to pine and oak wood natural polymers after short-term waterlogging, *Polymer Degradation and Stability*, 99, 68-79.
- Sanyakamdhorn, S., Agudelo, D. and Tajmir-Riahi, H. A., 2013, Encapsulation of antitumor drug doxorubicin and its analogue by chitosan nanoparticles, *Biomacromolecules*, 14, 557–563.
- Sarıkaya, Y., 1996, *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitapevi, 1. Baskı, 672 s.
- Sayyad Amin, J., Ayatollahi, Sh. and Alamdari, A., 2009, Fractal characteristics of an asphalthene deposited heterogeneous surface, *Applied Surface Science*, 256, 67-75.
- Schoonheydt, R. A., 2014, Functional hybrid clay mineral films, *Applied Clay Science*, DOI: 10.1016/j.clay.2014.04.010.
- Sheikh-Ahmad, J. Y., 2009, *Machining of polymer composites*, Springer Science Business Media, 321 p.
- Sperling, L. H., 2006, *Introduction to physical polymer science*, Wiley Interscience, 4th edition, 866 p.
- Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay. ANSI/ASTM C 837-76
- Şakar, F., 2012, Modern ilaç taşıyıcı nanosistemler ve bu sistemlerin gama radyasyonu ile sterilizasyonu üzerinde çalışmalar, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 188 s.
- Tangpasuthadol, W., Pongchaisirikul, N. and Hoven, V. P., 2003, Surface modification of chitosan films. effects of hydrophobicity on protein adsorption, *Carbohydrate Research* 338, 937–942.
- Taylan, N. B., 2009, Poli(vinil klorür)/poliindol kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 146 s.
- Thakur, W. K, Thakur, M. K., 2014, Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites, *Carbohydrate Polymers*, 109, 102-117.
- Valenzuela, C., Abugoch, L., and Tapia, C., 2013, Quinoa proteine chitosan-sunflower oil edible film: Mechanical, barrier and structural properties, *LWT - Food Science and Technology*, 50, 531-537.

KAYNAKLAR (devam)

- Viseras, C., Aguzzi, C., Cerezo, P. and Bedmar, B. C., 2008, Biopolymer-clay nanocomposite for controlled drug delivery, *Materials Science and Technology*, 27, 9, 1020-1027.
- Voyutsky, S., 1978, *Colloid Chemistry*, Mir Publishers, 560 p.
- Wang, J., Jin, W., Hou, Y., Niu, X., Zhang, H. and Zhang, Q., 2013, Chemical composition and moisture absorption/retention ability of polysaccharides extracted from five algae, *International Journal of Biological Macromolecules*, 57, 26–29.
- Wang, L., Wang, A., 2007, Adsorption characteristics of congo red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 979–985.
- Xi, Y., Frost, R. L., He, H., Klopogge, J. T. and Bostrom, T., 2005, Modification of wyoming montmorillonite surfaces using a cationic surfactant, *Langmuir* 21, 8675–8680.
- Yang, H., Hua, S., Wenbo W. and Wang, A., 2011, Composite hydrogel beads based on chitosan and laponite: preparation, swelling, and drug release behaviour, *Iranian Polymer Journal* 20, 6, 479-490.
- Yıldız, A., 2008, Reaktif azo boyanın kitosan ile adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 83 s.
- Yuan, Q., Hein, S. and Misra R.D.K., 2010, New generation of chitosan-encapsulated ZnO quantum dots loaded with drug: Synthesis, characterization and in vitro drug delivery response, *Acta Biomaterialia*, 6, 2732–2739.
- Yurdakoç, M., Akçay M., Tonbul Y., Ok F. and Yurdakoç K., 2008, Preparation and characterization of Cr- and Fe-pillared bentonites by using CrCl₃, FeCl₃, Cr(acac)₃ and Fe(acac)₃ as precursors, *Microporous and Mesoporous Materials*, 111, 211-218.
- Zanetti, M., Lomakin, S., and Comino, G., 2000, Polymer layered silicate nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.*, 279, 1-9.
- Zhang, C., Ding, Y., Ping, Q., Yu, L., 2006, Novel chitosan-derived nanomaterials and their micelle-forming properties, *J. Agric. Food Chem.*, 54, 8409-8416.
- Zhang, K., Wu, X. Y., 2004, Temperature and pH-responsive polymeric composite membranes for controlled delivery of proteins and peptides, *Biomaterials*, 25, 5281–5291.

KAYNAKLAR (devam)

- Zhang, Q., Ma, X., Wang, Y. and Kou, K., 2009, Morphology and interfacial action of nanocomposites formed from ethylene-vinyl acetate copolymers and organoclays, J. Phys. Chem. B, 113, 11898-11905.
- Zulfiqar, S., Ahmad, Z. and Sarwar, M. A., 2008, Preparation and properties of aramid/layered silicate nanocomposites by solution intercalation technique, Polym, Adv. Technol., 19, 1720-1728.