

Kil/Kitosan ve Organokil/Kitosan nanokompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu

Ebru GÜNİSTER CANBAZ*, Nurfer GÜNGÖR

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Bu çalışmanın amacı, tıpta ve endüstride pek çok farklı kullanım alanı olan kitosan biyopolimerinin özelliklerini tabakalı yapıdaki montmorillonit kili katkısı ile geliştirmektir. Kil tanelerinin kitosan içinde en ideal şekilde dağıldığı ve iki bileşenin en iyi şekilde etkileşebildiği uygun koşullar reolojik, elektrokinetik ve morfolojik yapı çalışmaları ile araştırılmıştır. Öncelikle montmorillonit tipi kil; sedimantasyon, santrifuj, diyaliz, kurutma ve öğütme işlemleri ile saflaştırılmış ve boyutları küçültülerek saf kil (SMt) elde edilmiştir. Hidrofilik yapıda olan SMt kilinin kitosan biyopolimeri ile optimum etkileşimini sağlamak amacı ile, kil katyonik bir yüzeyaktif olan hegzadesiltrimetil amonyum bromür (HDTABr) ile modifiye edilerek organofilik yapıya dönüştürülmüş ve HDTABr/kil (OSMt) organokili elde edilmiştir. SMt ve OSMt killerinin su bazlı dispersiyonlarında reolojik, elektrokinetik ölçümler ve mikroyapı analizleri yapılarak özellikleri belirlenmiştir. Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile kil ve organokil, kitosan polimeri ile etkileştirilerek nanokompozit filmler elde edilmiştir. Kil ve organokil miktarı farklı olarak sentezlenen kil/kitosan nanokompozit filmlerinin mikro yapıları X ışını kırınımı (XRD) ve geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) analizleri ile, termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleriyle belirlenmiştir. Kompozitler kilin veya organokilin kitosan biyopolimeri ile etkileşimine göre yapraklanmış veya tabakalaşmış nanokompozitler olarak tanımlanmışlardır. Sentezlenen nanokompozit filmlerin geçirgenlikleri ve kilin polimer içinde ne şekilde dağıldığının anlaşılması için UV spektrofotometre ile de optik geçirgenlik testleri yapılmıştır. Filmlerin sert ve kırılğan özelliğinin giderilmesi, elastikliklerinin artırılması için yapılan gliserin ilavesinin optik geçirgenliği azaltması nedeniyle; filmlerde UV geçirgenliğinin engellenmesi için gliserin kullanılabileceği anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Montmorillonit, kitosan, organokil, biyopolimer, kil/kitosan nanokompozit.*

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ebru GÜNİSTER. gunistere@itu.edu.tr Tel: (212) 285 7227

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Programında tamamlanmış olan "Biyopolimer/Kil nanokompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 04.06.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 29.06.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Synthesis and characterization of clay/chitosan and organoclay/chitosan nanocomposites

Extended abstract

Nowadays, the physical and engineering properties of polymers are improved by addition of nanosize clay to the clay/polymer nanocomposite materials. Clay/polymer nanocomposites exhibit various superior properties such as high strength, high modulus, and a high distortion temperature, compared to the pristine polymer. Montmorillonite (Mt) is the most widely used layered silicate in polymer nanocomposites due to its higher ion exchange capacity, surface area, and adsorption capacity, moreover that is friendly of environment, natural abundant and economic. Mt is composed of silicate sheets of 1 nm thickness with adsorbed exchangeable cations. The intercalation with organic materials increases the spacing between the silicate sheets and even lead to the complete dissociation of the sheets to form a Mt/organic composite with a nanometer scale. These nanoparticles have high aspect ratios (length-to-diameter (L/D) ratio for Mt clay ~ 220). Clay can be dispersed in polymeric matrix as conventional filler with aggregated particles, intercalated clay, ordered exfoliated nanocomposites, or disordered exfoliated nanocomposites. At very low loadings of nanoclay (~2-10 %), nanocomposites exhibit to increase in mechanical, thermal, electrical or barrier properties. Strong materials can be produced with inherent bioproperties (biocompatibility, biodegradability, antimicrobial) due to the completely biomolecular nature of the material.

Biodegradable polymers which are provided from natural sources are desired polymers to make clay/polymer nanocomposite. Researches which were made to develop the properties of biopolymers are showed that the usage of clays, an inorganic material, as an additive gives positive effects. Physical and engineering properties of polymers can be improved by even a few amount of clay addition because of the crystal layer structure and characteristic properties of clays. The distribution of nano-size clay particles in polymers gets a strong interaction between clay and polymer that caused by superior properties clay/polymer nanocomposites.

Chitosan is a biopolymer derived from chitin by N-deacetylation. Chitin and chitosan are natural biodegradable and non-toxic linear heteropolysaccharides and waste products of the crab and shrimp in-

dustry. Chitosan is used in applications from health to agriculture to dyes for fabrics, because of its chemical and biological properties. There are even medical applications.

The aim of this study, to improve the properties of the chitosan polymer, which has huge applications at medical and industrial fields, by adding clay particles. Clay particles were distributed homogenous in chitosan and suitable conditions for the best interaction of these two component are examined with using rheological, electrokinetical and morphological structure experiments.

The clay samples were purified by using sedimentation, centrifuge, dialize, drying and grinding processes and called SMt. The purified clay SMt and organoclay form of it, which was manufactured by interaction of HDTABr surfactant with the aim of having optimum interaction between hydrophilic structured clay minerals and chitosan biopolymer were formed with chitosan. The micro structures of the composites were determined by using X-ray diffractometer (XRD) and transmission electron microscope (TEM) analysis. In addition, thermal properties of these samples were determined by using classical methods like differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). Both rheological and electrokinetical properties of nanocomposite dispersions were obtained and optical transparency tests of nanocomposite films were experimented by using Ocean Optic HR 4000 UV/Visible spectrophotometer to determine light transmission of nanocomposite films beside how clay is distributed in polymer.

The composite products were characterized by XRD, TEM to determine the microstructure, and DSC, TGA to find out the thermal properties. Besides, rheological and electrokinetic properties and optical transparency of the nanocomposites were determined. We suggested that optical transparency could help us to understand the distribution of the clay in polymer. The optical transparency tests was done and seen that the the transparency of the films were decrease due to the aggregation of the particles. Also, glycerin which used to prepare the films caused to decrease the transparency of the chitosan biopolymer, so it is determined that the films can be used as a UV light stopper materials.

Keywords: Montmorillonite, chitosan, organoclay, biopolymer, clay/chitosan nanocomposite.

Giriş

Son yıllarda polimer ve polimer kompozitlerin özelliklerinin geliştirilmesi çalışmalarında polimer-tabakalı silikat nanokompozit yapıların öneminin anlaşılması ile bu konuda yapılan sentez ve karakterizasyon araştırmaları gerek bilimsel (akademik) gerekse endüstriyel alanda büyük önem kazanmıştır. Amaç polimerin tabakalı yapıya girmesini sağlayarak nanokompozit oluşturmaktır. Tabakalı bir yapısı olan montmorillonit kili bu işlem için ideal bir inorganik malzemedir. Kil, polimerin birçok fiziksel ve yapısal özelliğini değiştirebilir. Güncel hayatın vazgeçilmez malzemelerinden olan polimerik malzemelerin mekanik, termal dayanımlarını artırabilir, gaz geçirgenliğini ve su duyarlılığını azaltabilir, ateşe dayanıklılığını geliştirebilir. Kil katkısıyla gelişen özellikleri nedeni ile polimerin kullanım alanları artabileceği gibi yeni kullanım alanları da doğabilir. Bu konuda polimerlerin ve kilin endüstrideki yerlerini güçlendiren pek çok bilimsel araştırma mevcuttur (Ray vd., 2003; Utracki, 2004; Mandalia, 2006; Harrane, 2007).

Smektit kil grubundan olan montmorillonit kili kristal yapısı ve sahip olduğu özellikler nedeni ile kil-polimer nanokompozit yapımında çok kullanılan bir kildir. Adsorpsiyon yeteneği, şişme özelliği ve yaklaşık 1 nm olan birim hücreler aralığı nedeni ile tercih edilir. Polimer kil ile etkileştirildiğinde polimer zincirler kilin bazal aralıklarına girerek yerleşebilir veya kil polimer içinde birim hücre bazında dağılır. Polimer içinde çok az miktarda nano ölçek boyutundaki kilin homojen bir şekilde dağılmasının sağlanması ile oluşturulan yapılar ile polimerin pek çok özelliği geliştirilebilmektedir.

İyi bir kil/polimer nanokompozit sentezi, diğer bir deyişle kullanılan polimerin özelliklerinin geliştirilmiş olduğu bir kil/polimer nanokompozit eldesi için kilin polimer içinde homojen ve birim hücre bazında dağıtılabilmesi gerekir. Bu yüzden polimer ve kil birbirleri ile uyumlu ve etkileşimleri yüksek olmalıdır. Pek çok polimer hidrofobiktir ve hidrofilik yapıdaki kil partikülleri ile uyumlu değildir. Bu etkileşimi arttırmak için katyon değişimi yapılır. Çok popüler bir yöntem ise kilin yüzeyaktif malzemelerle

modifiye edilmesidir. Organik katyon içeren kimyasallarla kil muamele edildiğinde, kilin ara tabakalarındaki metal katyonlar organik katyonlarla yer değiştirebilirler. Elde edilen modifiye kil organokil olarak tanımlanır ve polimerlerle daha uyumludurlar. Yüzeyaktiflerle yapılan yüzey modifikasyonu işlemi ile polimerin kil galerilerine girmesi mümkün olur, böylece polimerle katkı maddesi etkileşimi için yüzey alanı artar. Ayrıca kil parçacıklarının tabakalarının dağılarak mikro boyutlu taneciklerin nano boyuta kadar küçülebilmeleri kil taneciklerinin polimer matrisi içinde çok daha homojen dağılmasını sağlar.

Son yıllardaki endüstriyel uygulamalarda kısa süreli olarak kullanılabilen ve çevreye geri dönüşümü olmayan petrol temelli pahalı polimerler yerine, biyolojik olarak bozunabilen, doğal kaynaklardan elde edilen biyopolimerler daha çok tercih edilmektedir (Darder vd., 2005; Ruiz-Hitzky vd., 2005; King-Fu Lin, 2005, Günister vd., 2007). Bu çalışmada kullanılan kitosan biyopolimeri, yengeç ve karides gibi kabuklu deniz canlılarının kabuğundan elde edilen kitinden türetilmiş olup başta tıp olmak üzere tarımdan tekstile kadar geniş uygulama alanları olan pozitif yüklü bir biyopolimerdir. Özellikle karaciğer, ülser, kanser hastalıkları tedavisinde ve ilaç sanayiinde pek çok ilacın yapımında kullanılmaktadır.

Bu çalışmada saflaştırılmış bir montmorillonit kil numunesinin heksadesiltrimetil amonyum bromür yüzeyaktifi ile etkileştirilmesi ile organokil elde edilmiş, kil ve organokil numuneleri kitosan biyopolimeri içinde dağıtılarak kil/kitosan ve organokil/kitosan nanokompozitleri sentezlenmiştir. Mikro yapıları ve özellikleri XRD ve TEM analizleri ile mikro yapıları, TGA ve DSC ile termal özellikleri belirlenmiştir. Su bazlı dispersiyonlarının yapısı reolojik ve elektrokinetik ölçümlerle saptanmış, oluşturulan filmlerin optik geçirgenlikleri bir UV spektrofotometre ile bulunmuştur.

Deneyisel Kısım

Malzemeler

Çalışmada kullanılan bentonitik kil Edirne-Lalapaşa bölgesinden alınmıştır (Bensan A.Ş.).

Kil numunelerinin kimyasal analizi XRF (X-ışınımı floresans) yöntemi ile firma tarafından yapılmıştır. Bu yöntem, X ışını dalga boylarının tek bir kristalde kırılması ve ayrılarak ölçülmesi ilkesine dayanır. Numunede esas kil minerali olarak belirlenen montmorillonit kili dışında illit, kalsit, feldspat ve kuvars bulunmuştur ve numune değişebilir kationunun sodyum olması dolayısıyla NaMt olarak adlandırılmıştır. Bulunan oksitlerin ağırlıkça yüzdeleri (%): SiO₂ 56.7, Al₂O₃ 19.27, Fe₂O₃ 2.33, CaO 3.5, Na₂O 4.54, K₂O 0.41, MgO 4.48 ve TiO₂ 0.22 olarak belirlenmiştir (Günister, 2003). SMt kilinin ve hazırlanan organokilin metilen mavisi yöntemi ile kation değiştirme kapasiteleri (KDK) hesaplanmış ve her ikisi için de 135 meq/100g olarak bulunmuştur.

Deneysel çalışmalarda yüzey aktif madde olarak HDTABr (hekzadesiltrimetilamonyum bromür) kullanılmıştır. HDTABr'nin kapalı formülü C₁₆H₃₃N⁺(CH₃)₃Br⁻, molekül ağırlığı 364.46 g/mol'dür. Yüzeyaktif Merck, kitosan biyopolimeri (orta viskoz) Fluka firmasından alınmıştır.

Dispersiyonların reolojik parametreleri 0-330sn⁻¹ kayma hızı aralığında Brookfield DV III model reometre ile belirlenmiştir. Hazırlanan tüm nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonu XRD (Philips PW1040) ve TEM (JEOL 2000 EX) yöntemleri ile, termal analizleri TGA (Perkin Elmer Diamond cihazında 50 ile 550°C sıcaklıkları arasında azot atmosferinde) ve DSC (Perkin Elmer Diamond cihazında 50 ile 550°C) ile yapılmıştır. Filmlerin optik geçirgenlikleri bir UV/görünür bölge spektrometresi (Ocean Optics marka HR 4000 UV-VIS) ile saptanmıştır.

NaMt kili, oksitlerin, karbonatların, organik malzemelerin kil yüzey yüklerinin ekranlamalarını önlemek amacıyla sedimantasyon, santrifuj, diyaliz, kurutma ve öğütme işlemleri ile saflaştırılarak saf montmorillonit (SMt) elde edilmiştir.

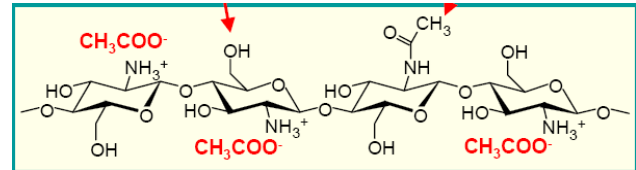
Organokil sentezi

SMt kilinin KDK değeri de 135 meq/100g (KDK:1) olarak bulunmuştur ve organokil hazırlanırken KDK:0.75 olacak miktarda yüzeyak-

tif kullanılmıştır. OSMt organokili hazırlanırken öncelikle 400 ml distile su içerisinde 10 g SMt kili mekanik karıştırıcıyla 450 rpm'de iyice dağıtılmıştır. SMt dispersiyonunun oda sıcaklığındaki pH değeri 8.8 olarak ölçülmüştür. Başka bir beherde, 400 ml 80°C'deki distile su içerisinde 3.69 g HDTABr çözünmüş ve HCl ilavesi sonrasında pH'sı 2.74 ölçülmüştür. SMt ve HDTABr karışımları 1 litrelik beherde birleştirilerek HCl ilavesi ile dispersiyonun pH'sı 3'e ayarlanmış, 24 saat 450 rpm ve 80°C'de mekanik karıştırıcıyla karıştırılmıştır. Dispersiyondaki kil parçacıkları 4000 rpm'de 1 gün boyunca santrifuj yardımıyla çöktürülmüş, çöken kil 40°C'de etüvde kurutulmuştur. Kuruyan kilin parçacık boyutu bilyeli öğütücüyle 400 rpm'de 20 dk öğütülerek küçültülmüş ve kil toz haline getirilerek OSMt organokili elde edilmiştir.

Kil/Kitosan ve Organokil/Kitosan nanokompozitlerinin hazırlanması

Kitosan biyokimyasal olarak ele alındığında β(1-4)-D-glokosamin ve N-asetil-D-glukosamine'nin lineer bir kopolimeridir (Şekil 1).



Şekil 1. Kitosan'ın kimyasal yapısı

%1'lik asetik asitte çözünen kitosan biyopolimeri 60°C'de yarım saat manyetik karıştırıcıda (450 rpm) işlem gördükten sonra 5 cm çapındaki petri kabına 20 ml dökülerek 40°C'de etüvde kurutulmuştur. Elde edilen kitosan filmlerinin transparan, sert ve kırılğan olduğu gözlenmiştir. Kitosan polimerinin endüstriyel kullanım alanları göz önünde bulundurularak gliserin ilavesi ile filmlerin kolay şekil alabilmesi ve elastik olma özelliklerinin artırılması amaçlanmıştır. Farklı miktarlarda gliserin içeren kitosan filmleri hazırlanmış 1 g/g gliserin/kitosan oranındaki filmin optimum özellikte olduğu görülmüştür.

SMt/Kitosan (SK) ve OSMt/Kitosan (OSK) biyokompozit filmleri kil/biyopolimer oranları

% 1, 2.5, 5, 7.5 ve 10 olacak şekilde 5 farklı katı oranında hazırlanmıştır. Gliserinin biyokompozit filmlerin özellikleri üzerindeki etkisini görebilmek amacıyla SMt/Kitosan/Gliserin (SKG) ve OSMt/Kitosan/Gliserin (OSKG) biyokompozitleri yine aynı katı miktarları içerecek şekilde hazırlanmıştır. %1'lik asetik asit içerisinde disperse edilen %3 SMt kili; 60°C'ye ısıtılmış ve 300 rpm'de manyetik karıştırıcıda dağıtıldıktan sonra 10 g/L'lik kitosan çözeltisinin 16 ml'si içine yavaş yavaş karıştırılmıştır. Yarım saat manyetik karıştırıcıda, 60°C'de işlem gören SK dispersiyonu 5 cm'lik petri kaplarına 20 ml dökülerek 40°C etüvde kurumaya bırakılmıştır.

Sonuçlar

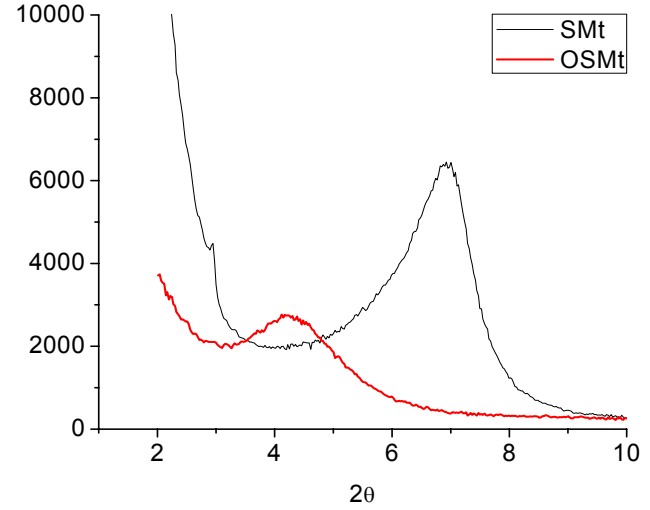
NaMt ve SMt killerinin karakterizasyonu için su bazlı dispersiyonlarında reolojik, elektrokinetik ve mikro yapı analizleri yapılmış, dispersiyonların deflokül yapıda oldukları, 20°C'de akış modellerinin Bingham akış modeline uyduğu saptanmıştır.

Saflaştırılmış kil (SMt) ve bu kilin yüzeyaktif ile modifikasyonu ile elde edilen organokilin (OSMt) su bazlı dispersiyonlarının akış davranışları reolojik ölçümlerle, yüzey yükleri ve flokülasyon davranışları elektrokinetik ölçümler ile saptanmış, mikroyapı analizleri XRD ile yapılmış, katyon değiştirme kapasiteleri metilen mavisi adsorpsiyon yöntemi ile bulunmuştur. XRD ile SMt kilinin bazal aralığı 1.272 nm, OSMt organokilinin bazal aralığı 3.000 nm olarak bulunmuştur (Şekil 2).

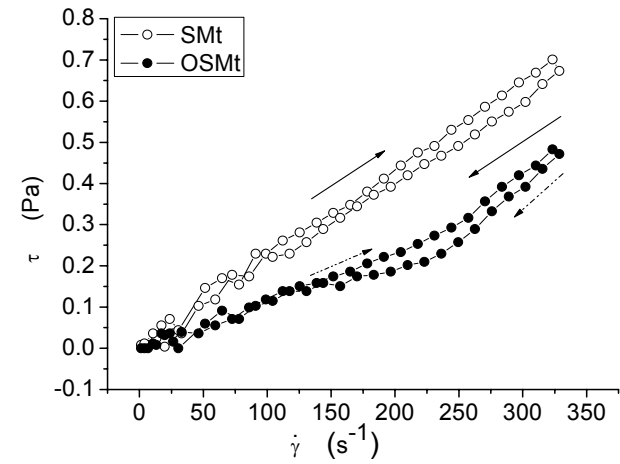
Organokil sentezi esnasında kil tabaka aralıklarındaki küçük ve değişebilir inorganik katyonların yerine daha büyük organik moleküllerin geçmesi nedeni ile SMt kilinin kalınlığı artmıştır. Bazal aralığın genişleme miktarından yüzeyaktif moleküllerinin aralıklara parafin tipi olarak tanımlanan düzende yerleştikleri anlaşılmaktadır (Laird, 1994).

NaMt kili saflaştırıldığında tane boyutu küçülürken yüzey alanı artmakta böylece kil tanecikleri arasındaki elektrostatik etkileşimler daha çok olmakta, küme yapıların oluşumu daha olası

olmakta, neticede ortam akışa karşı daha büyük tepki göstermektedir. Bu durum reolojik parametrelere yansımaktadır. Organokillerde ise tanecik yüzeyleri yüzeyaktifle kaplı olduklarından aralarındaki elektrostatik etkileşimler azalmakta, reolojik parametreler küçülmektedir. SMt ve OSMt killerinin su bazlı dispersiyonlarının (%2 g/g) kayma gerilimi-kayma hızı eğrileri Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 2. %3'lük kil ve organokil dispersiyonlarının XRD desenleri



Şekil 3. SMt ve OSMt killerinin su bazlı dispersiyonlarının (%2) kayma gerilimi (τ) - kayma hızı eğrileri

Su bazlı %2 lik SMt kil dispersiyonlarının akış modeli Bingham akış olarak saptanmıştır. OSMt dispersiyonlarının plastik viskoziteleri görünür viskozite değerlerinden büyüktür bu nedenle

OSMt dispersiyonlarının akış modeli dilatant akış modeli olarak belirlenmiştir. Tüm dispersiyonlar deflokül yapıda olup tiksotropik özellik göstermektedirler.

SMt killerin su bazlı dispersiyonunda (%2) ölçülen zeta potansiyeli değerinden (-39.4 mV) dispersiyonun deflokül yapıda olduğu, kil taneçik yüzeylerinde net elektrik yükün negatif olduğu, kil taneçiklerinin birbirlerini elektrostatik olarak kuvvetle ittikleri anlaşılmaktadır. OSMt kilinin zeta potansiyeli +35.5 mV olarak bulunmuştur. Bu değerden OSMt dispersiyonlarının SMt kil dispersiyonlarına göre daha az deflokül yapıda olduğu, potansiyelin pozitif değerde olmasından da yüzeyaktif moleküllerin kil taneçik yüzeylerini kapladıkları anlaşılmaktadır.

Nanokompozit filmlerinin yapısal karakterizasyonu

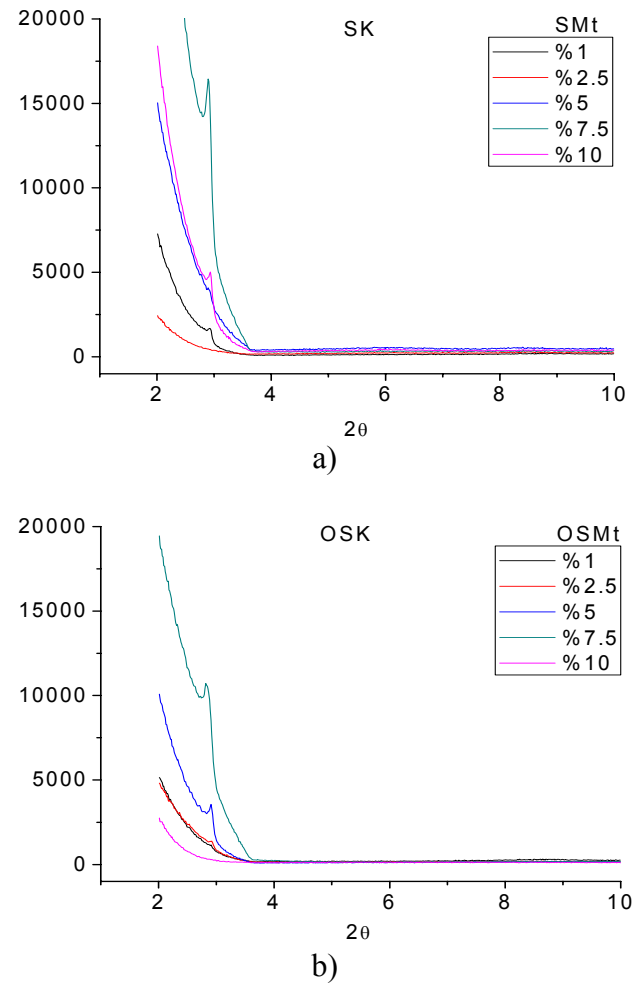
Şekil 4'te elde edilen SK ve OSK biyokompozitlerinin XRD desenleri verilmiştir. %1, 2.5 ve 5 kil katkıli kompozitlerde Bragg kırınım piklerinin gözlenmemesi, sentezlenen bu kompozitlerin yapraklanmış olarak tanımlanan türde olduklarını göstermektedir. % 7.5 ve 10 kil katkıli kompozitlerde ise kil pikinin kaydığı gözlenmesi ile bu konsantrasyonlarda polimerin araya girdiği türden nanokompozit sentezlendiği anlaşılmıştır. %1, 2.5 ve %5 organokil katkıli filmlere ait XRD desenlerinden filmlerin yapraklanmış, %7.5 organokil katkıli filmin ise tabakalaşmış nanokompozit olduğu anlaşılmıştır.

Şekil 5'te gliserin katkıli SKG ve OSKG nanokompozitlerinin XRD eğrileri verilmiştir.

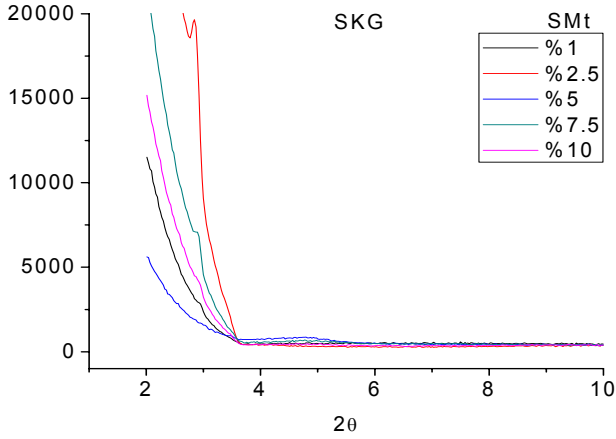
Gliserin katkıli filmlerde %1 kil içeren SKG biyokompozitlerinde kil pikleri gözlenmemiş, diğer katkılarda ise pik değerlerinde kaymalar tespit edilmiştir. Organokilin kullanıldığı gliserin katkıli OSKG biyokompozit filmlerinde ise %1 ve %2.5 OSMt içeren filmlerde kil piki gözlenmemiştir.

Sentezlenen kil/kitosan ve organokil/kitosan kompozitlerinin termal özellikleri; DSC ve TGA ile araştırılmıştır. Kitosan, SMt/Kitosan/Gliserin

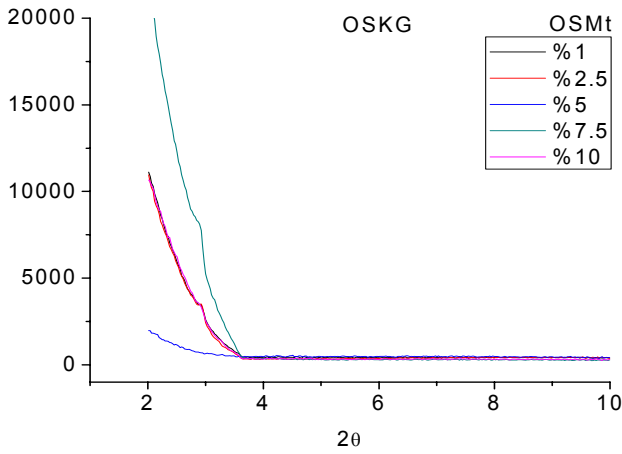
(SKG) ve OSMt/Kitosan/Gliserin (OSKG) biyokompozit filmlerinin camsı geçiş davranışları gözlenmemiştir. Analiz kitosan filmlerine eklenen gliserinin; su kaybını gösteren pik sıcaklığının (ilk endotermik pik) ve erimenin başlamış olduğu sıcaklığın (T_{ei}) üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. Su kaybının olduğu sıcaklık değeri gliserin katkısı ile daha yüksek sıcaklıklara (yaklaşık 15°C kadar) kaymıştır (Şekil 6). Gliserin içeren kitosan filmlerde erime daha yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 7°C) başlamaktadır. Kil ve organokil miktarının artırılması ile genel olarak su kaybının olduğu sıcaklık artmıştır. %5 OSMt içeren OSKG filminin su kayıp sıcaklığının KG filmine göre 62.96°C arttığı hesaplanmıştır. Kil ve organokil katkıli filmlerde de kil (%1 hariç) ve organokil ilavesinin erimenin başladığı sıcaklık değeri de artmıştır.



Şekil 4. a) SK, b) OSK nanokompozit filmlerinin XRD desenleri

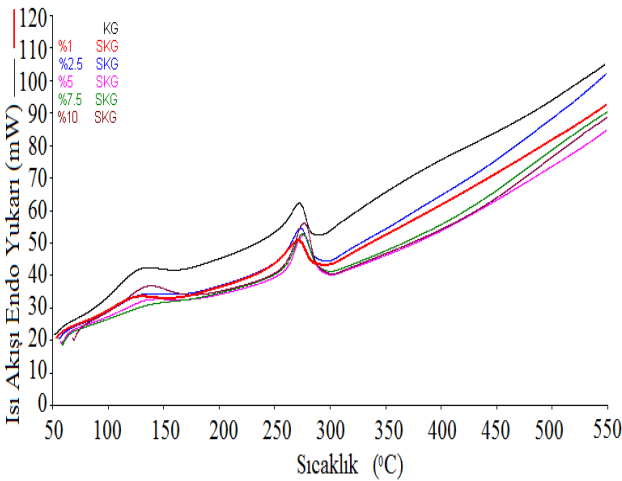


a)



b)

Şekil 5. a) SKG, b) OSKG nanokompozit filmlerinin XRD desenleri



Şekil 6. SKG biyokompozit filmlerinin DSC analiz eğrileri

TGA analizlerinde gliserin katkılı kitosan filminin kütle kaybının kitosan filmlerine göre %

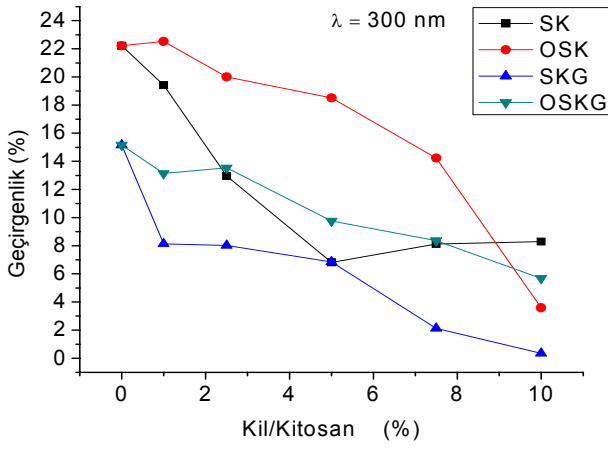
19.047 daha fazla olduğu anlaşılmıştır. KG filmlerine SMT ve OSMt katkısı yapıldığında genel olarak kütle kaybının çok az miktarda da olsa azaldığı tespit edilmiştir. Polimere nano ölçekte inorganik partiküller eklendiğinde bu partiküllerle polimer arasında bağlar oluşmakta, oluşan bağlar polimer zincirlerinin hareketlerini kısıtlamakta, bu durumda termal stabilitenin artmasına neden olmaktadır. Kilin polimer içindeki dağılımı; kilin polimere katkı miktarına bağlı olarak kümeleşmeleri de arttıracığından nanokompozitin termal stabilitesini etkileyerek bir miktar artırır. Özellikle SKG filmlerinden % 7.5 SMT katkılı ve OSKG filmlerinden % 10 OSMt katkılı filmlerin kütle kayıplarının KG filmlerine göre sırasıyla % 3.147 ve % 1.791 daha az olduğu hesaplanmıştır.

Polimere kil ilavesi genellikle optik geçirgenliğini etkiler, şeffaflığının azalmasına neden olur. Kil taneciklerinin boyutları, birbirleri ile etkileşerek kümeleşmeleri veya polimer içinde ayrık yapılar şeklinde bulunmaları, homojen veya homojen olmayan dağılımları optik geçirgenliğinin değişiminde etkili olan faktörlerdir. Nanokompozitlerin UV geçirgenlikleri 300-600 nm dalga boyu aralığında bir spektrofotometre ile araştırılarak kitosan filminin geçirgenliği üzerine kil veya organokil ilavesinin etkisi araştırılmıştır (Şekil 7).

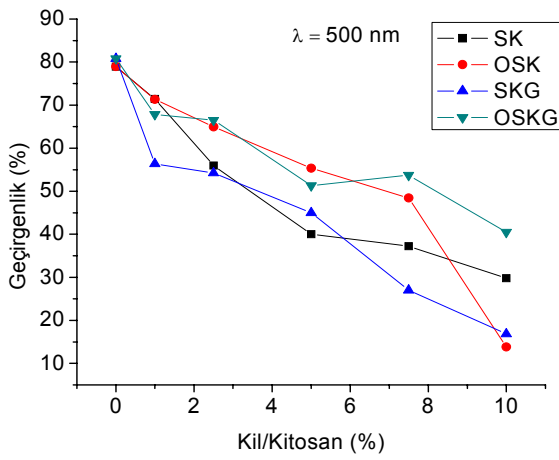
Kitosan biyopolimerinin filmleri şeffaf olup genelde açık sarı renktedir. Filmlere kil ilavesi yapıldığında filmler daha opak bir görünüm sergilemişlerdir. Şeffaflık kil veya organokil miktarının artırılması neticesinde kil partiküllerinin kümeleşmeleri nedeni ile azalmıştır. Kil veya organokil içeren daha koyu sarı renktedir. Kil konsantrasyonu artırıldığında UV geçirgenliğinin bir miktar azaldığı gözlenmiştir.

Genellikle kompozitlerin morfolojisi kil tabakalarının dispersiyon durumu gözlenerek TEM ile araştırılır. TEM polimer-tabakalı silikat nanokompozitlerin morfolojisini ayrıntılı bir şekilde verir.

Kil/kitosan nanokompozitlerin TEM görüntüleri Şekil 8 a ve b'de verilmiştir. Kil tabakaları siyah oluşumlar olarak, biyopolimer matris ise parlak

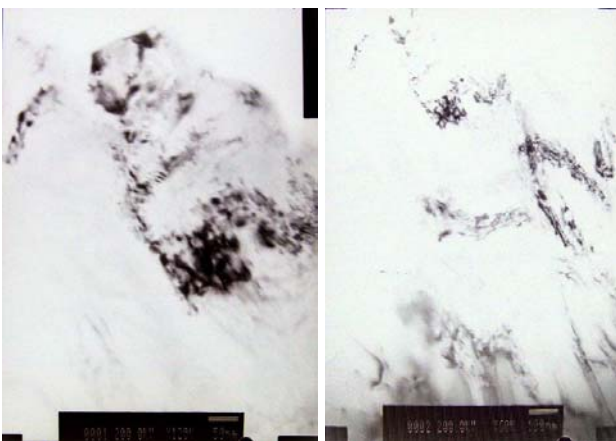


a)



b)

Şekil 7. Kil/kitosan oranına bağlı olarak film nanokompozitlerin a) 300 nm, b) 500 nm dalgaboylarındaki geçirgenlik değerleri



a)

b)

Şekil 8. Kil/Kitosan nanokompozitlerinin a) 100nm b) 50 nm ölçeğindeki TEM görüntüleri

bölgeler olarak gözlenmektedir. Kil tabakaları kitosan matrisinde rastgele dağılmıştır. Kitosan matrisinde kilin yer yer gözlenen yapraklaşmış dağılımı kitosan ve kilin kuvvetle etkileştiklerini göstermektedir.

Tartışma

Killerle hazırlanan dispersiyonlarının akış modeli Bingham plastik, organokillerin akış modeli dilatant akış olarak (20°C) saptanmıştır. SMT ve OSMt dispersiyonlarının zeta potansiyelleri her iki kille de hazırlanan dispersiyonların defloküle bir yapı gösterdiğini, kil tanelerinin birbirlerini elektrostatik olarak kuvvetle ittiklerini göstermiştir. Ancak organokillerde zeta potansiyel değerleri yüzeyaktifin negatif yüklü kil tanecik yüzeylerini tümüyle kaplamaları nedeniyle pozitifdir. SMT kili ile OSMt organokilinin bazal aralıkları X-ışını kırınımı analizi ile belirlenmiş, bazal aralığın genişleme miktarından yüzeyaktif moleküllerinin aralıklara parafin tipi olarak tanımlanan düzende yerleştikleri anlaşılmıştır.

Sentezlenen filmlerin sert ve kırılğan olduğunun gözlenmesi üzerine filmlerin kolay şekil alabilmesinin sağlanması ve elastik olma özelliklerinin arttırılabilmesi için gliserin ilavesi yapılmıştır. Bu amaçla farklı miktarlarda Gliserin içeren kitosan filmleri hazırlanmış 1 g/g Gliserin/Kitosan oranındaki filmin optimum özellikte olduğu görülmüştür.

SK ve OSK kompozitlerinin XRD analizleri %1, 2.5 ve 5 kil katkılı kompozitlerin yapraklanmış olarak tanımlanan türde, % 7.5 ve 10 kil katkılı kompozitlerin ise polimerin araya girdiği türden nanokompozit olarak sentezlendiği anlaşılmıştır. Gliserin katkılı filmlerde %1 kil içeren SKG biyokompozitleri yapraklanmış türde diğerleri tabakalaşmış türde nanokompozit olarak tanımlanmıştır. Organokilin kullanıldığı gliserin katkılı OSKG biyokompozit filmlerinde ise %1 ve %2.5 OSMt içeren filmler yapraklanmış türde nanokompozit olarak tanımlanmıştır.

DSC analizleri filmlerde kil ve organokil miktarının arttırılması ile su kaybının olduğu sıcaklığın arttığını göstermiştir. Filmlere kil ve organo-

kil ilavesi erimenin başladığı sıcaklık değerini arttırmıştır.

TGA analizleri KG filmlerine SMT ve OSMt katkısı yapıldığında genel olarak kütle kaybının bir miktar azaldığı tespit edilmiştir.

Kitosan filmlerinin UV geçirgenliği üzerine kil veya organokil ilavesinin etkisi 300-600 nm dalga boyu aralığında araştırılmıştır. Kil veya organokil miktarının artırılması neticesinde kil partiküllerinin kümeleşmeleri nedeni ile filmlerin şeffaflığı azalmış, kil konsantrasyonu artırıldığında tanelerin birbirleri ile bitişerek kümeleşmeleri ve kitosanla etkileşmelerinin artması nedeniyle geçirgenlik bir miktar azalmıştır. Ayrıca çalışmada filmlerin sert ve kırılğan özelliğinin giderilmesi, elastikliklerinin artırılması için kullanılan gliserinin UV ölçümleri sonunda optik geçirgenliği azaltması nedeniyle; kitosan biyopolimer filmlerinde UV geçirgenliğinin engellenmesi amacıyla kullanılabileceği anlaşılmıştır.

Kil ve organokil miktarları farklı olarak sentezlenen filmlerin mikro yapıları, termal özellikleri, UV geçirgenlikleri belirlenmiş, sonuç olarak kitosan biyopolimerinin özelliklerinin nano ölçekte kil partikülleri tarafından değiştirilebileceği, kullanım alanlarının geliştirilebileceği ortaya konmuştur. sentezlenen nanokompozitlerde TEM görüntüleri ve UV ölçümlerinin uyumlu olmasının anlaşılması nedeni ile kitosan veya kitosan/kil nanokompozit filmlerinin kullanıldığı alanlar için UV spektrofotometre analizinin daha kısa zamanda sonuç vermesi, maliyetinin çok daha az olması nedeni ile kullanılabileceği anlaşılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma fonu (No: 00_05_106) ve TÜBİTAK [(Proje No: 107T291 (TBAG-HD-/279)] tarafından desteklenmiştir. TÜBİTAK kurumuna, XRD analizleri için Prof. Dr. Onuralp Yücel'e, TGA analizleri için Prof. Dr. F. Seniha Güner ve Y. Kimya Müh. Işık Ya-

vuz'a, TEM analizleri için Prof. Dr. Lütfi Öveçoğlu ve Çiğdem Çakır'a teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Darder, M., Colilla, M., Ruiz, H.E. (2005). Chitosan-clay nanocomposites: application as electrochemical sensors, *Applied Clay Science*, **28**, 199-208.
- Günister, E., (2003). Na-Aktif bir bentonit-su sisteminde partikül etkileşimleri üzerine DTABr ve BDTDACl katyonik yüzey aktiflerinin etkisinin reolojik ve elektrokinetik yöntemlerle incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Günister, E., Pestreli, D., Ünlü, C.H., Atıcı, O., Güngör, N., (2007). Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems, *Carbohydrate Polymers*, **67**, 358-365.
- Harrane, A., Belbachir, M., (2007) Synthesis of biodegradable polycaprolactone/montmorillonite nanocomposites by direct in-situ polymerization catalysed by exchanged clay, *Macromolecular Symposium*, 247-379-384.
- Laird, D. A., (1994). Evaluation of Structural Formulae and Alkylammonium Methods Determining Layer charge, Layer Charge Characteristic of 2:1 Silicate, *Clay Minerals The Clay Mineral Society*, **6**, 81-101.
- Lebaron, P.C., Wang Z., Pinnavaia, T.J., (1999). *Applied Clay Science*, 15:11.
- Lin, K.F., Hsu, C.Y., Huang, T.S., Chiu, W.Y., Lee, Y.H., Young, T.H., (2005). A novel method to prepare chitosan/Montmorillonite nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, **98**, 2042-2047.
- Mandalia, T., Bergaya, F., (2006). Organo clay mineral-melted polyolefin nanocomposites effect of surfactant/CEC ratio, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67**, 2006, 836-845.
- Ray, S.S., Okamoto, M., (2003). Polymer/Layer silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, **28**, 1540-1641.
- Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Aranda, P., (2005). Functional biopolymer nanocomposites based on layered solids, *Journal of Materials Chemistry*, **15**, 3650-3662.
- Utracki L.A., (2004). Clay-Containing Polymeric Nanocomposites, *Rapra Technology Limited*, UK.