

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİTOSAN/MONTMORİLLONİTE NANOKOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Yasemin KASIRGA

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 07/07/2011

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Cengiz CANER

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

YASEMİN KASIRGA, tarafından **DOÇ. DR. CENGİZ CANER** yönetiminde hazırlanan “**KİTOSAN/MONTMORİLLONİTE NANOKOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
Doç. Dr. Cengiz CANER

Jüri Başkanı

.....
Yrd.Doç.Dr. Murat ZORBA

Jüri Üyesi

.....
Yrd. Doç.Dr. Ayhan ORAL

Jüri Üyesi

Sıra No:.....

Tez Savunma Tarihi: 07/07/2011

Prof. Dr. İsmet KAYA

.....
Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Yüksek Lisans Tezi Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından 2009/132 no'lu proje ile desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Yasemin KASIRGA

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca gösterdiği üstün sabır ve gayretle bu çalıőmayı ortaya çıkarmama büyük yardımları olan, birlikte çalıőmaktan mutluluk duyduğum sevgili danışmanım Doç. Dr. Cengiz Caner'e,

Tezimde emeđi geçen deđerli jüri üyelerim Yrd. Doç. Dr. Ayhan ORAL ve Yrd. Doç. Dr. Murat ZORBA'ya,

Uygulamalarda kullanılan materyallerden MMTK10'u sađlayan Arçelik'e,

Hayatım boyunca benden maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen ve çalıőmalarım boyunca her anlamda yanımda olan aileme ve emeği geçen herkese,

Teőekkürlerimi sunarım.

Yasemin KASIRGA

Temmuz, 2011

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

- A°** : Angstrom (10^{-10} metre)
Al : Alüminyum
Atm : Basınç Birimi
aw : Su Aktivitesi
Ca(OH)₂ : Kalsiyomhidroksit
Ca(HSO₃)₂ : Kalsiyumsülfıt
dk : Dakika
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EB : Uzama Yüzdesi
EPA : Çevre Koruma Örgütü (Amerika)
FCM : İleri Gıda Temas Materyalleri
GPC : Jel Geçirgenlik Kromatografisi
GlcNAc: N-Asetil-D-Glukozamin
GlcN : D-Glukozamin
HCl : Hidrojenklorür
H₂O₂ : Hidrojenperoksit
IR : Infrared Region
MnO₄ : Potasyumpermanganat
KOH : Potasyum Hidroksit
kV : Kilovolt
LSNC : Tabakalı Silikat Nanokompozitleri
MAP : Modifiye Atmosfer Paketleme
Mg : Magnezyum
MMT : Montmorillonit
MMTK10: Montmorillonit K10
µm : Mikrometre
ml : Mililitre
NaOCl : Sodyumhipoklorit
NaOH : Sodyum Hidroksit
Na₂CO₃ : Sodyumbikarbonat
NaHSO₃ : Sodyumbisülfıt
Na₃PO₄ : Trisodyumfosfat

Na₂S : Sodyumsülfid
Na₂S₂O₄ : Sodyumhidrosülfid
nm : Nanometre (10⁻⁹ metre)
OSMt : Organokil
OSKG: Organokil/Kitosan/Gliserin Nanokompozitleri
OTA : Office of Technology Assessment
OTR : Oksijen Geçirgenlik Yüzdesi
PEG : Polietilen Glikol
PGA : Poliglukonik Asit
PLA : Polilaktik Asit
PLPGA: Polilaktik Asit ve Poliglukonik Asit Kopolimerleri
psi : İngiliz Basınç Birimi
SEM : Taramalı (Scanned) Elektron Mikroskobu
SiO₄ : Silisyumtetraklorür
SMt : Saf Kil
SKG : Saf Kil/Kitosan/Gliserin Nanokompozitleri
TEM : Geçirgenlik (Transmittion) Elektron Mikroskobu
TGA : Termogravimetrik Analiz
TOT : Tetrahedral/Oktahedral/Tetrahedral Yapı
TO : Tetrahedral/Oktahedral
TS : Gerilme Direnci
WVP : Su Buharı Geçirgeliği
WVTR: Su Buharı Geçirgenlik Yüzdesi
XRD : X Işınları Kırınımı
M : Molarite
g : Gram
cm : Santimetre
L : Litre
°C : Derece Celcius
rpm : Dakikada Dönüş Miktarı

ÖZET

KİTOSAN/MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Yasemin KASIRGA

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Cengiz CANER

07.07.2011, 85 s.

Bu çalışmanın asıl amacı, kil içeren biyobozunur nanokompozit polimer üretmektir. Çalışmanın konusu, kitosan/kil nanokompozit polimerleri hazırlayarak bu nanokompozit polimerlerin araştırılmasıdır. Farklı oranlarda montmorillonit MMTK10 nano boyutlu kil içeren kitosan filmlerin üretilmesidir. Montmorillonit (MMTK10) inorganik dolgu maddesi farklı oranlarda (%0.5, %1, %2.5, %5) kullanılarak biyobozunur kitosan kompozit malzeme üretildi. Hazırlanan kompozit filmler, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), termogravimetrik analizler (TGA), X-ışını kırınımı analizleri gibi teknikler kullanılarak çalışılarak gaz geçirgenlikleri (su buharı, oksijen), optik, mekaniksel ve termal özellikleri, taramalı elektron mikroskop (SEM) çalışmaları ile karakterize edildi.

Anahtar Sözcükler: Kitosan, montmorillonit, nanokompozit, bariyer, karakterizasyon.

ABSTRACT

PREPARATION OF CHITOSAN/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES AND CHARACTERIZATION

Yasemin KASIRGA

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair for Food Engineering Division, Thesis of Master of Science

Advisor: Assist. Prof. Dr. Cengiz CANER

07.07.2011, 85 p.

The main aim of this project is to produce biodegradable polymer containing clay nanocomposites. The objective of this study is to prepare chitosan/clay nanocomposites, and then to investigate mechanical, barrier and thermal properties of the nanocomposites. Chitosan nanocomposites materials are produced by mixing various percentage of nanoclays (Montmorillonite-K10; 0.5, %1, %2.5, %5) as filler. The material is studied by the conventional techniques such as differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction analysis (XRD), and the other classical techniques cited in the literature. The nanocomposites are characterized using barrier (oxygen and water permeability), mechanical properties, thermal behaviors and microscopic (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and compared each others.

Keywords: Chitosan, montmorillonite, nanocomposites, barrier, characterization.

TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ÖZET	vii
ABSTRACT.....	viii
BÖLÜM 1 – GİRİŞ	1
1.1. Biyobozunur Polimerler.....	5
1.1.1. Biyolojik Başlangıç Materyallerinin Kimyasal Polimerizasyon Yöntemiyle Üretilmesi.....	9
1.1.1.1. Laktik Asitten Sentezlenen Biyopolimerler.....	9
1.2. Kitin ve Kitosan.....	9
1.2.1. Kitin ve Kitosan Eldesi.....	10
1.2.2. Kitin ve Kitosanın Kimyasal Yapıları.....	13
1.2.3. Kitosanın Özelliklerine Etki Eden Parametreler.....	14
1.2.3.1. Deasetilasyon Derecesi.....	14
1.2.3.2. Molekül Ağırlığı.....	15
1.2.3.3. Viskozite.....	15
1.2.3.4. Çözünürlük.....	15
1.2.3.5. Renk.....	16
1.2.4. Kitin ve Kitosanın Mevcut ve Muhtemel Uygulamaları.....	16
1.3. Kil Çeşitleri ve Özellikleri.....	18
1.3.1. Montmorillonitin Kimyasal Yapısı ve Özellikleri.....	19
1.4. Nanokompozitler.....	23
1.4.1. Polimerik Nanokompozitler.....	23
1.4.2. Polimer-Kil (Tabakalı Silikat) Nanokompozitler.....	24
1.4.2.1. Polimer-Kil (Tabakalı Silikat) Nanokompozit Çeşitleri.....	24
1.4.2.1.1. Aralanmış Tabakalı Nanokompozit Yapı (Intercalated).....	25
1.4.2.1.2. Dağılmış Tabakalı Nanokompozit Yapı (Exfoliated).....	25
1.4.3. Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Hazırlama Yöntemleri.....	26

1.4.3.1. Eş-Anlı (In-Situ) Polimerizasyon Metodu.....	26
1.4.3.2. Eriyikle Harmanlama (Melt İntercalation) Metodu.....	27
1.4.3.3. Çözeltide Harmanlama Metodu.....	27
1.4.4. Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Özellikleri.....	27
1.4.4.1. Bariyer Özellikleri.....	27
1.4.4.1.1. Geçirgenlik.....	27
1.4.4.1.1.1. Oksijen Geçirgenliği.....	29
1.4.4.1.1.2. Su Buharı Geçirgenliği.....	30
1.4.4.2. Tabakalı Silikat Nanokompozit Yapıların Karakterizasyonu.....	31
1.4.4.2.1. X Işınları Kırınımı (XRD).....	31
1.4.4.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	33
1.4.4.2.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	34
1.4.4.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	34
1.5. Nanokompozit ve Nanokilin Ambalaja Kattığı Özellikler ve Gelişimi.....	34
BÖLÜM 2- ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	36
2.1.Kitosan/MMT Hazırlanması ve Karakterizasyonuna Yönelik Çalışmalar.....	36
2.2. Kitosan Filmlerin Biyobozunur Özellikleri Üzerine Çalışmalar.....	40
BÖLÜM 3- MATERYAL VE YÖNTEM.....	41
3.1. Materyal.....	41
3.2. Yöntem.....	41
3.2.1. MMK10/Kitosan Filmlerinin Hazırlanması.....	41
3.2.2. Optik Özelliklerin Belirlenmesi	42
3.2.3. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi.....	42
3.2.4. Bariyer Özelliklerinin Belirlenmesi.....	43
3.2.5. Polimer-Kil Nanokompozit Filmlerin Karakterizasyonu.....	44
3.2.5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	44
3.2.5.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	44
3.2.5.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	44
3.2.5.4. X Işınları Kırınımı (XRD).....	44
3.2.5.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	44
3.2.5.6. FTIR İncelemesi.....	44
3.2.6. İstatistiksel Analizler.....	44

BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	46
4.1. Bariyer Özelliklerine Ait Bulgular	46
4.1.1. Oksijen Geçirgenliğine Ait Bulgular.....	46
4.1.2. Su Buharı Geçirgenliğine Ait Bulgular.....	47
4.2. Optik Özelliklerine Ait Bulgular.....	47
4.3. Mekanik Özelliklerine Ait Bulgular.....	49
4.4. FTIR İncelemelerine Ait Bulgular.....	49
4.5. Termal Özelliklere Ait Bulgular.....	50
4.6. Elektron Mikroskobu İncelemesi (SEM).....	57
4.7. XRD Sonuçları.....	59
BÖLÜM 5- SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	61
KAYNAKLAR	63
Çizelgeler.....	I
Şekiller.....	II
Özgeçmiş.....	IV

**BÖLÜM 1
GİRİŞ**

Geçmiş yıllarda, ambalajlama gıdayı ısı, ışık, nem, oksijen, mikroorganizmalar, böcekler ve kirlilikten koruma amacı için geliştirilmişti. Son elli yılda gıdaları çevreleyen ortamlarda oksijen uzaklaştırılması, tuz veya karbon dioksit salınımının kontrolü gibi stratejilerle ortam şartlarının mikrobiyal, enzimatik ve biyokimyasal reaksiyonların kontrol edilmesi raf ömürlerinin uzatılması için gereken özellikler haline gelmiştir (Robinson ve Morrison, 2010).

Gıda ambalajı, gıdayı korumasının yanında çeşitli özellikler kazandırır. Gıda ambalajı çeşitli standartlarla koruma altına alınmıştır. Ambalajlama üretim ve dağıtımla olan yakın ilişkisi nedeniyle çeşitli üretim alt sektörüyle olduğu kadar işletmecilik, pazarlama ve ambalaj materyali üreten sanayi kollarını da ilgilendiren geniş kapsamlı bir konu haline gelmiştir. Bu bakımdan tarımsal üretim, gıda sanayi, imalat sanayi, işletmecilik, iç ve dış pazarlama, ulaştırma, depolama ve ambalaj materyali üretimi açısından ambalajdan beklenen fayda ve işlevler ve buna bağlı olarak ambalajın taşıyacağı özellikler birbirinden farklı olmaktadır. Çizelge 1’de ambalajdan beklenen özellikler ve bu özelliklerin işlevleri gösterilmiştir.

Çizelge 1. Ambalajdan beklenen işlevler (Dölekoğlu; 2003)

Özellik	İşlev
-İçindeki malı koruma özelliği	Mikrobiyolojik yönden koruma Nem ve atmosferik etkiler yönünden koruma Çarpma, ezilme gibi mekanik etkilerden koruma
-Depolamayı kolaylaştırma	Üst üste yığılabilmek, Depo içinde kolayca yer değiştirebilme Ayırt edilebilmesinin kolay olması
-Taşıma ile ilgili özellikler	Mamulleri bir arada tutması, Taşıt aracına (Kara, Hava, Deniz yolu) kolaylıkla yüklenip boşaltılabilmesi, Emniyetli olması (Akma, dökülme, patlama, dağılma yönlerinden) Bir defa ya da birden fazla kullanılabilmesi

Çizelge 1 (Devam)

-Pazarlama ile ilgili özellikler	Hafif olması, Satış sırasında göze çarpıcı ve tüketiciye cezbedici bir görünümde olması, Depolama sırasında ve satış yeri rafında az yer işgal etmesi, Tüketiciye içinde bulunulan mal hakkında fikir veren bir görünümde olması, bilgi verici yazılar bulundurması
-Tüketici açısından	Yasal kurullarla kısıtlamalara uygun olması, Çekici bir görünümde olması, Kullanışlı ve açılır kapanır şekilde olması, Boşaldıktan sonra yeniden kullanılabilmesi, İçindeki mamul hakkında gerekli bilgileri bulundurması,
-Çevre kirlenmesi açısından	Kullanıldıktan sonra atıldığında kimyasal ve biyolojik yönlerden çevre kirlenmesine neden olmaması, Büyük çöp yığınları meydana getirerek yok edilmesi için ilave bir masraf gerektirmemesi, Kimyasal yoldan parçalanarak veya yeniden aynı ambalaj materyalinin yapımında kullanılarak değerlendirilebilmesidir

Gıdanın korunması/muhafazasındaki diğer önemli başlıklar çevreleme ve atık azaltılması, uygun ambalajlama ve izlenebilirlik olarak görülmektedir. Bu gereksinimler daha geniş bir fonksiyonellik için çeşitli materyal geliştirme alanlarına ilham kaynağı olmuştur (Robinson ve Morrison, 2010):

- İleri gıda temas materyallerinin nanomateryallerle birleştirilip sıcaklık ve nem stabilitesi, esneklik, bariyer özellikleri gibi ambalaj özelliklerinin geliştirilmesi.
- Aktif ambalajlama (dış ortamın gıda bileşenleriyle etkileşiminin kontrolü)
- Akıllı ambalajlama (izleme ve sahteciliğin belirlenmesi gibi özellikleri içerir)
- Biyobozunur ambalaj materyalleri

Nanoteknoloji bu geniş fonksiyonel gereksinimler için ümit verici gelişmeler sunmaktadır. Özellikle, nanokompozitler yakın zamanda bunların çoğunu gerçekleştirmek için kayda değer bir potansiyel değer oluşturmuştur. Sonuç olarak marketlerde bazı nanokompozit uygulamaları görülmeye başlanmıştır. Nanokompozit içeren ürünlerden Imperm® CO₂ salınımını azaltmak için (Nanocor® Inc), Aegis® oksijen tutulması için naylon resin bariyeri (Honeywell) ve Durethan® KU2-2601 geliştirilmiş bariyer özellikleri için (Bayer AG) üretilmiştir (Robinson ve Morrison, 2010).

Son yıllarda, sentetik polimer ambalaj materyallerinin artan kullanımı sonucu meydana gelen katı atık problemlerin giderilmesine yönelik araştırmalar artan çevre koruma bilincinden dolayı yoğunlaşmaktadır. Bu açıdan, özellikle biyolojik türevli kaynaklardan elde edilen biyobozunur polimerlerin geliştirilmesine ve bunların sentetik ambalaj materyalleri yerine kullanılmasına yönelik çalışmalara artan bir ilgi vardır.

Çizelge 2. Türk Standartları Enstitüsü'nün (TS EN 13430) atık oranını azaltmak için 2005-2014 arası yapmış olduğu ambalaj geri kazanım hedefi oranları.

Ambalaj Cinsi	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Cam	32	35	37	40	43	45	48	52	56	60
Plastik	32	35	37	40	43	45	48	52	56	60
Metal	30	33	35	38	42	45	48	52	56	60
Kâğıt/karton	20	30	35	38	42	45	48	52	56	60
Kompozit*										

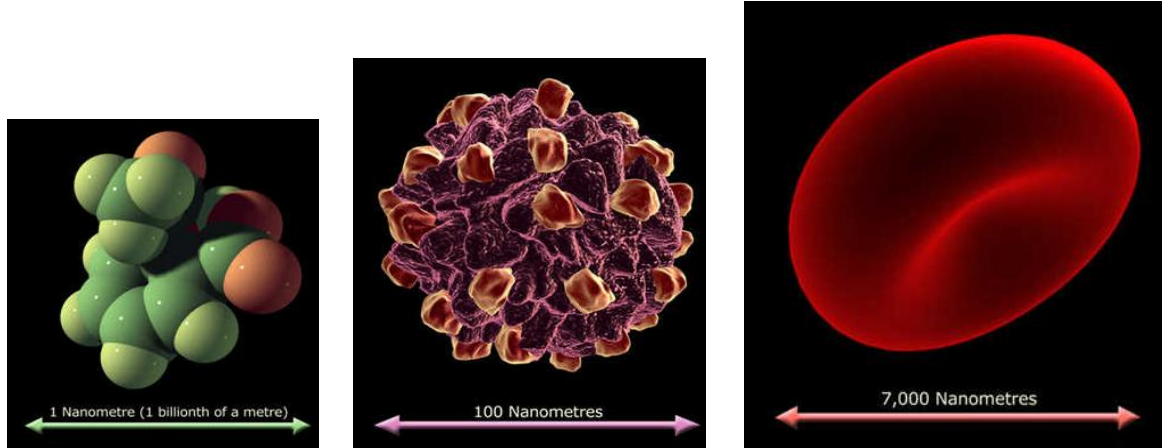
*Kompozit ambalajların geri kazanımında; birim ambalajın bileşiminde bulunan ve ağırlıkça en fazla miktarı oluşturan malzemenin cinsine ait oran esas alınır.

Çizelge 2'de, 2014 yılının hedeflenen geri kazanım oranı %60 olarak belirlenmiş ve bu da %40 gibi ciddi bir yüzdenin atık olarak kalması anlamına gelmektedir. Bu da biyobozunur ambalaj materyallerine gelecekte daha da fazla ihtiyaç duyulacağını gösterir.

Biyobozunur polimerler, geniş ve kompleks bir yapıya sahip olmalarına karşın, göreceli olarak kısa bir süre içinde, yaşayan organizmaların (mikroorganizmalar) aktiviteleri sonucu daha basit ve küçük moleküllere kompleks bir yapıya sahip olmalarına

karşın, göreceli olarak kısa bir süre içinde, yaşayan organizmaların (mikroorganizmalar) aktiviteleri sonucu daha basit ve küçük moleküllere parçalanarak toprağa karışabilen çevre dostu polimerlerdir. Günümüzde gelişim aşamasında olan nanokompozit içeren biyopolimerlerden NanoBioTer® ve Degradal® nano ölçekli katkı maddeleriyle kontrollü ve hızlandırılmış kompostlama ve biyobozunma sağlanması amaçlanmıştır (Robinson ve Morrison, 2010).

Nanoteknoloji uygulamaları madde atom ve moleküllerinin düzenlenmesi ile yeni yapıların oluşturulması olarak tanımlanmaktadır. Molekül yapıları yeniden tasarlanarak üründe pek çok fonksiyon bir araya getirilebilir ya da iyileştirilebilir (Şahin ve Bayazit; 2008). Nano, kelime anlamı ile herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelmektedir. Nanoyapılar uzunluk olarak bakıldığında yaklaşık 10-100 atomluk sistemlere (10^{-9} metre) karşılık gelmektedirler. Bu boyutlarda sistemlerin fiziksel davranışlarında normal sistemlere kıyasla farklı özellikler gözlemlenmektedir (Şekil 1).



Şekil 1. Sırasıyla aspirin, virüs ve kırmızı kan hücresinin nanometrik boyutları.

Nano-ölçek seviyesinde malzemelerin özellikleri makroskopik ölçekten tamamen farklı olup nano-ölçeğe yaklaştıkça birçok özel ve yararlı olay ve yeni özellikler ortaya çıkmaktadır. Örneğin, iletim özellikleri (momentum, enerji ve kütle) artık sürekli olarak değil ancak kesikli olarak tarif edilmektedir. Benzer olarak, optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar klasik değil kuantum olarak tanımlanmaktadır. Şimdi maddeyi nanometre seviyesinde işleyerek ve ortaya çıkan değişik özellikleri kullanarak, yeni teknolojik nano-ölçekte aygıtlar ve malzemeler yapmak mümkün olmuştur. Örneğin, tarama tünelleme ve atomik kuvvet mikroskoplarını kullanarak yüzey üzerinde atomları iterek birbirlerinden ayırmak ve istenilen şekilde dizmek mümkündür. Bütün bu gelişmeler, 19. yüzyılda dünyayı yeniden şekillendiren sanayi devrimine eşdeğer bir

bilimsel ve teknolojik devrim başlatmıştır. Bu şekilde atom ve moleküller ile oynayarak tek molekülden oluşan transistör ve elektronik aygıtlar gerçekleştirilmiştir ve dünyada birçok grubun aktif çalışmaları ile geliştirilmektedir. Bütün bu çalışmalar ve gelişmeler elektronik, kimya, fizik, malzeme bilimi, uzay ve hatta sağlık bilimlerini bir ortak ara kesitte buluşturmuştur (Çıracı ve Gülseren, 2004). Bu çalışmada doğada selülozdan sonra en fazla bulunan doğal biyopolimerden birisi olan kitosan kullanılacaktır.

1.1. Biyobozunur Polimerler

Polimerler hem doğal hayatta hem de modern endüstriyel ekonomilerde merkezi bir rol oynamaktadırlar. Nükleik asitler ve proteinler gibi bazı doğal polimerler biyolojik bilgileri taşıırken, polisakkaritler gibi diğer polimerler hücre için yakıt ihtiyacını karşılayarak yaşayan sistemlerde yapısal element olarak görev yapmaktadırlar. Geçtiğimiz yüzyılda, kimya ve materyal biliminin gelişmesiyle sentetik polimerle tanışılmıştır. Naylon, polietilen ve poliüretan günlük yaşamda kullanılmaya başlanmıştır.

Diğer yandan, sentetik polimerlere olan ilginin artmasıyla beraber çevre ve insan sağlığı endişeleri de artış göstermiştir. Çoğu plastik materyaller doğada bozunmadığı gibi yenilenemeyen kaynaklardan elde edilmektedir. Kalıcı ve güçlü olmaları bu materyalleri kullanışlı kılmakla beraber çevresel dirençleri nedeniyle elverişsiz olmaktadır. Ayrıca bazı polimerik materyallerin sentezlenmesinde zehirli ya da kısmen toksik bileşikler de kullanılmaktadır. Bu problemler biyolojik kaynaklardan, biyoteknolojik yöntemlerle elde edilen polimerlere olan ilginin artmasını sağlamıştır.

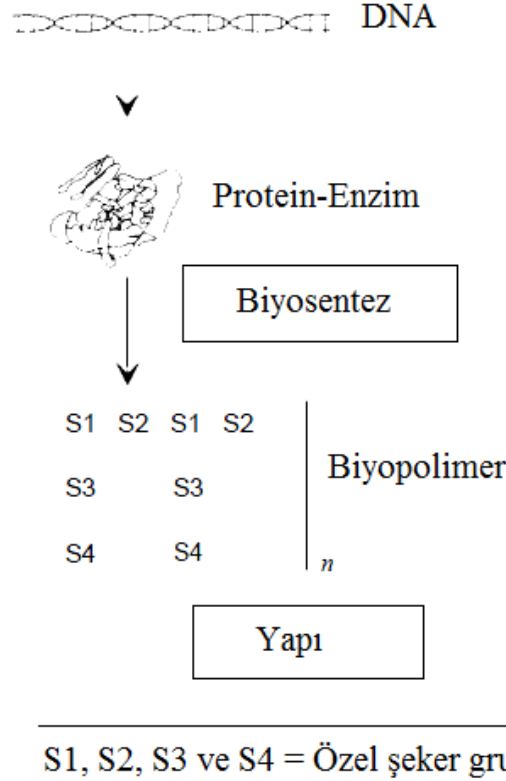
Biyopolimerler hemen hemen tüm ekonomik sektörlerde kullanılabilir. Örneğin; biyopolimerler, yapışkan, emici, yağlayıcı, ilaç dağıtım aracı, tekstil, güçlü yapı materyalleri ve bilişim materyali olarak kullanılabilirler. Hali hazırda çoğu biyopolimer hala gelişim aşamasındadır (Anonim, 1993).

Bozunma ile ilgili tanım ve standartlar bilimsel olarak hala yayınlanmayı beklemektedir. Çevre Koruma Örgütü (EPA) ve USDA bozunma üzerine çalışmalar yaparken, kongreler hala bu alanda teknik standartlar belirlemiş değildirler. Yine de Amerika'da cam ve konserve ambalajlarının bozunur olma zorunluluğu kanunla belirlenmiştir. Bu kanun çerçevesinde EPA kullanılacak materyalleri özel olarak belirtmemiş, fakat bunun yerine biyobozunur materyallerin performans kriterlerini belirlemiştir (Anonim, 1993).

Performans kriteri 3 faktörden oluşmaktadır;

- 1- Fiziksel bozunma için bir bitiş tarihi
- 2- Bozunma süre kısıtlaması
- 3- Sulu ortam şartları

EPA materyallerin kısıtlanması yerine performans hedefleri belirleyerek, endüstrinin daha esnek şartlarda yeni bozunur polimer üretebilmesini amaçlamaktadır. Halen içecek kutuları sadece fotobozunur olan etilen karbonmonoksit kopolimerlerden yapılmaktadır (Ham, 1989). Şekil 2’de DNA’dan protein sentezi şematize edilmiştir. Öncelikle bir protein-enzim kompleksi oluşmakta ve bu biyosentez sonucu biyopolimer elde edilmektedir.



Şekil 2. DNA'dan protein sentezinin şematik gösterimi (Anonim, 1993).

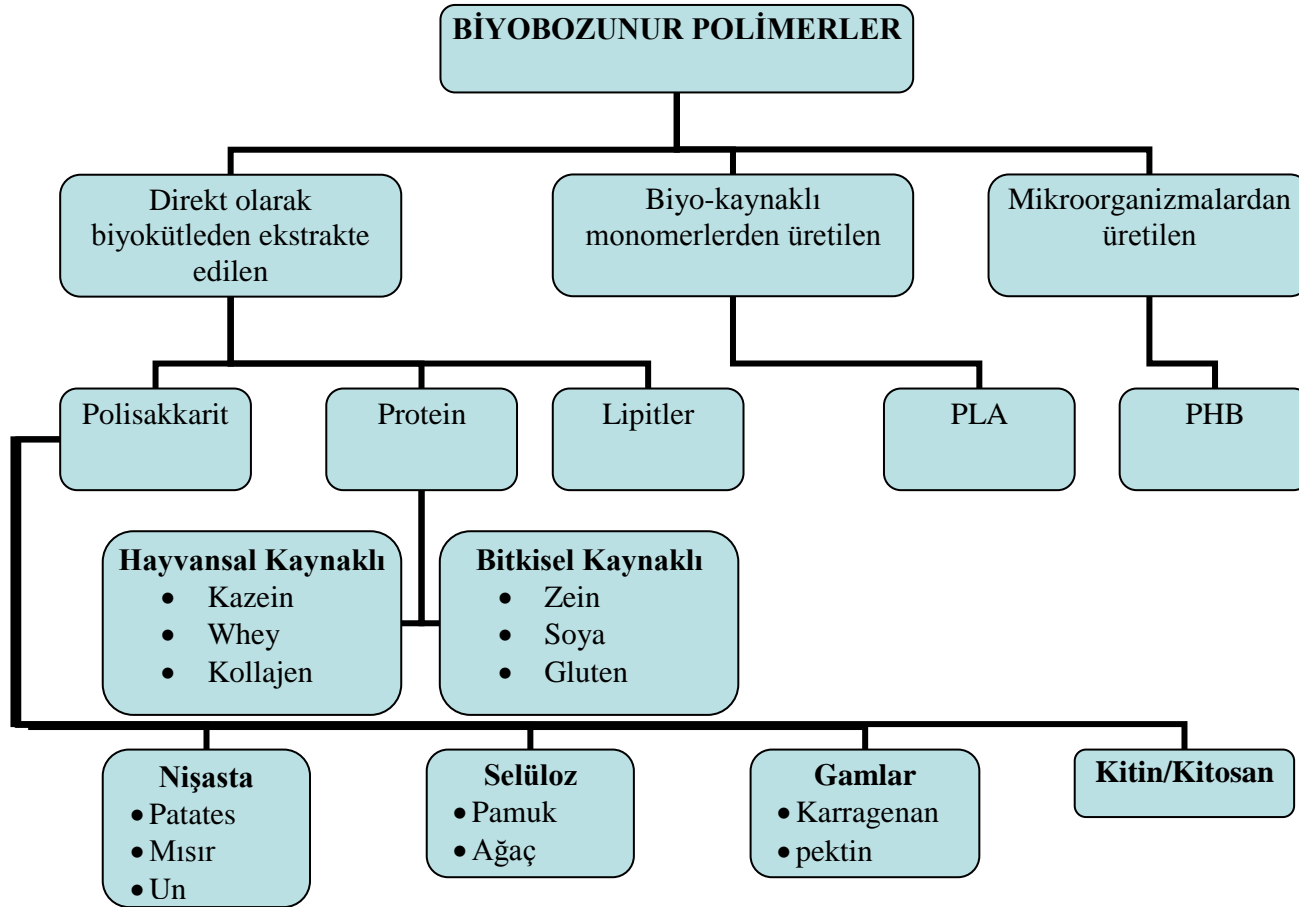
Son 5 yılda PHA'nın biyosentez, fermentasyon ve karakterizasyonu uğraşanların sayısı önemli ölçüde artmıştır. Proteinlerin aksine polisakkarit ve diğer doğal polimer üretiminde genetik bir iz takip edilmekten ziyade her aşaması spesifik bir enzimle yürütülen bir süreçtir ve bazen 10 aşamadan fazla bile olabilir. Bu yeni biyolojik çemberler ile özel bir polimer muazzam miktarlarda üretilebilmektedir (Anonim, 1993).

Çizelge 3'te de doğal biyopolimerlerin yararları ve bu yararların endüstriyel alanda muhtemel kullanımları verilmiştir.

Çizelge 3. Doğal biyopolimerlerin yararları ve muhtemel uygulamaları (Briassoulis, 2004; Han ve Gennadios, 2005)

Doğal Biyopolimerlerin Yararları	Muhtemel Uygulamaları
<ul style="list-style-type: none">• Yenebilir	<ul style="list-style-type: none">• Yenmez filmlerle beraber çok katmanlı gıda kaplama materyali olarak kullanılabilir.
<ul style="list-style-type: none">• Biyobozunur	<ul style="list-style-type: none">• Antimikrobiyal ajan ve antioksidanlarla birlikte aktif yapı oluşturabilir.
<ul style="list-style-type: none">• Besleyici özellikteki gıdaları tamamlayıcı	<ul style="list-style-type: none">• Mikroinkapsülasyon ve gıda bileşenlerinin kontrollü salınımı gerçekleştirilebilir
<ul style="list-style-type: none">• Gıdaların görünüş, koku ve aroma gibi organoleptik özelliklerini zenginleştirir.	<ul style="list-style-type: none">• Kuru üzüm ve fındık gibi küçük partiküllü gıdaların özel olarak paketlenmesi yapılabilir.
<ul style="list-style-type: none">• Ambalaj hacmini, ağırlığını ve atığını azaltır.	<ul style="list-style-type: none">• Nem, gaz, lipit ve çözünen maddelerin migrasyonu kontrol edilebilir.
<ul style="list-style-type: none">• Düşük maliyetli ve bolca bulunabilir.	
<ul style="list-style-type: none">• Yıllık yenilenebilir kaynaklar	
<ul style="list-style-type: none">• Genellikle paketlenmeyen ürünlerde uzun raf ömrü ve iyi kalite sağlama	

Biyobozunur polimerler ailesi üç ana gruba ayrılmaktadır. Şekil 3'te de görüldüğü üzere kitin ve kitosan direkt olarak biyokütleden ekstrakte edilen biyobozunur polimer ailesindedir.



Şekil 3. Biyobozunur polimer ailesi (Weber ve ark., 2002; Kolybaba ve ark., 2003).

1.1.1. Biyolojik Başlangıç Materyallerinin Kimyasal Polimerizasyon Yöntemiyle Üretilmesi

Doğal monomerlerden elde edilen polimerler ticari olarak ilgiyi üzerlerine çekmektedirler. Bu polimerler biyolojik sistemler tarafından üretilmemesine rağmen temel biyolojik bloklardan elde edilmeleri sebebiyle, mikrobiyal olarak veya bitkilerden üretilen polimerlerle aynı özellikleri göstermektedirler. Toksik olmamaları, biyobozunur ve biyoyumlu olmaları bu özellikler arasında gösterilebilir. Bunlar arasında iki önemli sınıf öne çıkmaktadır; birincisi laktik asitten üretilen polimerler diğeri de poliaminoasit polimerleridir (Anonim, 1993).

1.1.1.1. Laktik Asitten Sentezlenen Biyopolimerler

Laktik asit (laktat) gıdalarda koruyucu ve aroma bileşeni olarak görev yapan doğal bir moleküldür. Polilaktid polimer ailesinin kimyasal olarak sentezlenmesinde ana yapıyı oluşturur. Bu aile polilaktid homopolimerler (PLA) ve glikolik asitli kopolimerlerden (PLAPGA) oluşmaktadır. Glikolik asit şeker kamışı şurubunda doğal olarak bulunmasına rağmen genellikle kimyasal olarak sentezlenir. Biyopolimerler modern ekonomi endüstrilerinin her sektöründe potansiyel uygulamaları bulunan farklı ve dikkat çeken bir sınıf olmuştur. Hala birçok biyopolimer gelişim aşamasındadır (Anonim, 1993).

1.2. Kitin ve Kitosan

Kitin, selülozdan sonra dünyada en yaygın olarak bulunan ikinci biyopolimerdir. Yengeç, karides gibi kabuklu su ürünlerinin ana bileşeni olup, böceklerin iskeletinde ve mantarların hücre duvarlarının yapısında da bulunmaktadır. Dünyada yıllık kitin üretiminin yaklaşık 150×10^3 ton civarında olduğu belirtilmektedir. Bunun 56×10^3 tonu karidesten, 39×10^3 tonu çeşitli deniz kabuklularından, 32×10^3 tonu mantarlardan ve 23×10^3 tonu istiridyelerden elde edilmektedir (Guang, 2002). Böcek kabuklarında yaklaşık %23,5 oranında kitin bulunurken bu oran yengeç ve karideste sırasıyla %17 ile %32 arasında değişmektedir (Demir ve Seventekin, 2009).

Kitinin birçok türevi bulunmakla beraber, bunlar arasında en önemlisi kitosandır. Kitosan, ilk kez 1811 yılında Henri Bracannot tarafından Fransa'da keşfedilmiştir. Bracannot, mantarlarda bulunan kitini sülfürik asitte çözmeye çalışmış ancak başarılı olamamıştır. 1894'de Hoppe-Seyler, kitini potasyum hidroksit içerisinde 180°C 'de işleme sokmuş (deasetilasyon) ve asetil içeriği azaltılmış bir ürün olan "kitosan"ı elde etmiştir.

1934 yılında kitosandan film üretimi ve lif eldesi konusunda olmak üzere iki patent alınmıştır. Aynı yıl, Clark ve Smith tarafından çok iyi oryante olmuş kitosan lifi üretimi de başarı ile gerçekleştirilmiştir (Benedict, b.t.).

Kitin ve kitosan hakkındaki ilk kapsamlı yayın, 1977 yılında Muzarelli tarafından yapılmıştır. Daha sonra bu konuda çeşitli uluslararası sempozyumlar ve araştırmalar ile devam eden incelemeler günümüze kadar gelmiştir. Bu çok yönlü polimerlerin yeni uygulama alanlarını bulmaya ve uygulamaya yönelik akademik ve endüstriyel araştırmalar halen kapsamlı ve yoğun bir şekilde devam etmektedir (Benedict, b.t.; Guang, 2002; El-Tahlawy ve ark., 2005).

Kitin ve kitosan üretimi günümüzde özellikle Oregon, Washington, Virginia, Japonya ve Antartika'daki kabuklu deniz hayvanlarından üretilen konserve endüstrisine bağımlı olarak gerçekleştirilmektedir. Bu konuda özellikle Norveç, Meksika ve Şili gibi ülkeler çalışmalarını yürütmektedir. Örneğin "Flonac" ticari adıyla yengeç kabuklarından üretilen kitosan polimerinin 2000 yılı üretimi 1250 ton/yıl civarında olmuştur. Bir kilogramının üretim maliyeti ürün kalitesine ve üretim prosesine bağlı olarak 6 ile 32 USD arasında değişmektedir (El-Tahlawy ve ark., 2005; Ayhan, 2002; Çalkı ve Kılınç, 2004). Kabuklu su ürünleri artıklarının başta kitin olmak üzere çeşitli ürünlerin eldesi şeklinde değerlendirilmesiyle hem ekonomik açıdan kazanç hem de çevre açısından oldukça büyük yarar sağlanmış olmaktadır.

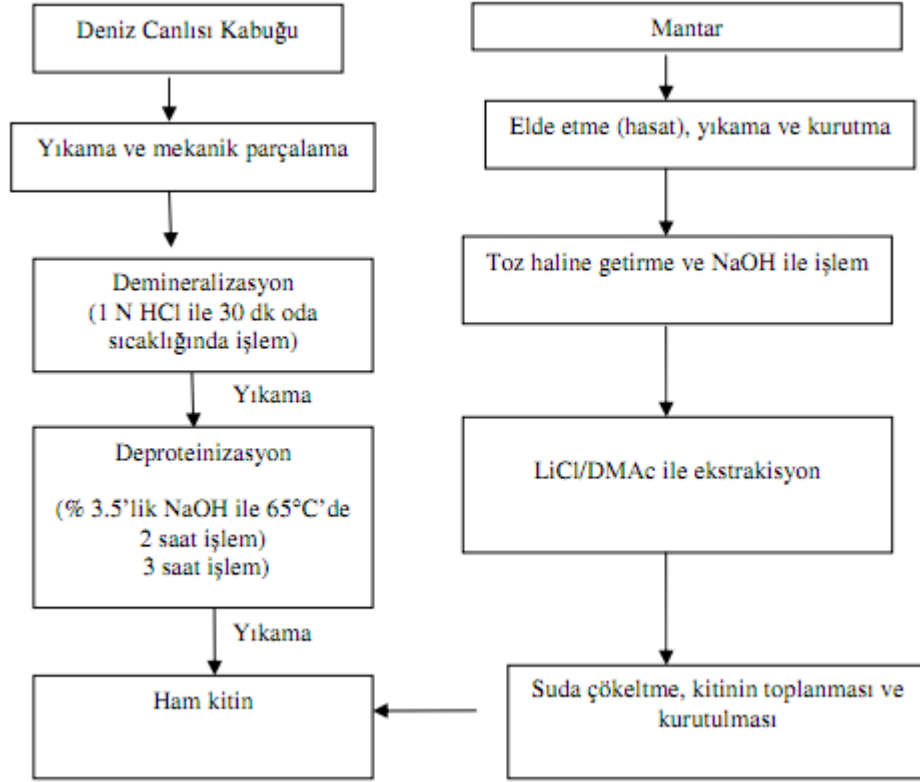
1.2.1. Kitin ve Kitosan Eldesi

Kitosan deniz kabuklularından elde edilen ve maliyeti pahalı olmayan doğal bir biyopolimer olup antimikrobiyal aktiviteye sahiptir (Caner ve ark., 1998). Kitosan için, ilaç salınım sistemi, toksinlerin uzaklaştırılması, bazı dental ve ortopedik malzemelerin üretimi gibi uygulama alanları vardır (Yixiang ve ark., 2006).

Denizler zengin protein, polisakkarit ve diğer polimerik bileşiklerin kaynağıdır. Deniz organizmaları genellikle zor olan farklı birçok çevrede yaşadıklarından dolayı geniş özellikleri olan polimerler geliştirmişlerdir. Örneğin bir deniz kabuklusu olan ve Türkiye'de denizkulağı da denen abalonun sert kalsiyum karbonat kabuğu protein ve şekerden oluşan bir yapışkan tarafından tutulur. Ayrıca kutup iklimlerinde yaşayan okyanus türleri antifriz proteinleri üreterek hayatta kalmayı başarabilmektedir.

Agar, alginat ve karragenan gibi kitin ve bazı alg kökenli polisakkaritler endüstri ve ilaç sektöründe kullanılmaktadır. Bu deniz polimerleri pazarı yıllık bir kaç yüz milyon

dolar değerindedir. Şekil 4'te ham kitinin, deniz canlısı kabuğu ve mantardan eldesi şematize edilmiştir. Deniz canlısı kabuğundan ham kitin eldesi, mantardan ham kitin eldesinden farklı olarak demineralizasyon ve deproteinizasyon aşamaları bulunmaktadır.



Şekil 4. Deniz canlıları kabuğundan ve mantardan kitin eldesi (Khor, 2001)

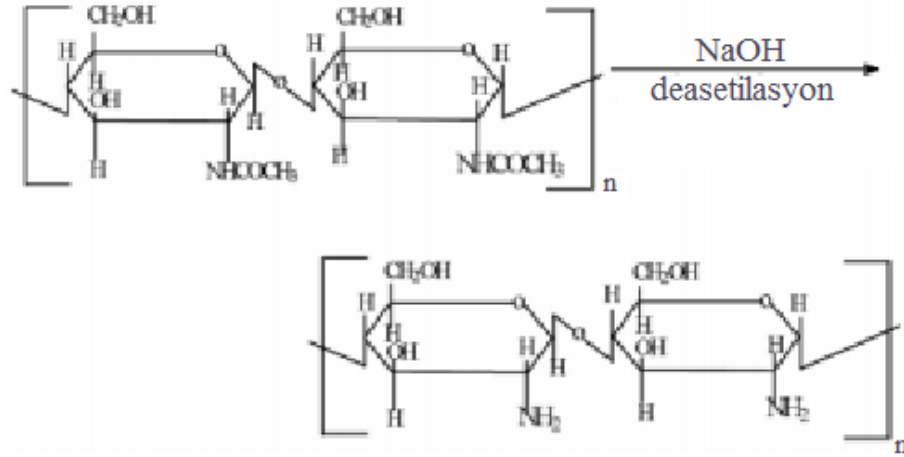
Genel olarak bakıldığında, yengeç, ıstakoz ve karides gibi deniz hayvanlarının kabuk kısmı %30-40 protein, %30-50 kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfat ile %20-30 kitinden oluşmaktadır. Kabuklu deniz hayvanlarının yapısındaki protein bazı insanlarda alerjiye sebep olabilmektedir. Dolayısıyla, proteinin tamamen uzaklaştırılması özellikle biyomedikal uygulamalarda kullanımı açısından son derece önemlidir.

Bu amaçla, kitinin protein kompleksindeki kovalent bağlar deproteinizasyon ile koparılmaktadır. Ancak kullanılan kimyasal maddelerin biyopolimeri de depolimerize etme tehlikesi nedeniyle işlem esnasında dikkatli olmak gerekmektedir (Demir ve Seventekin, 2009).

Çizelge 4. Kitosanın teknik üretim koşulları (Lim, 2002)

Adım	Kimyasal Madde	Sıcaklık (°C)	Süre
Deproteinizasyon	% 0.5-15 NaOH	25-100	0.5-72 saat
Demineralizasyon	% 2-8 HCl	15-30	0.5-48 saat
Dekolorizasyon	Çeşitli organik çözümler (NaOCl, H ₂ O ₂)	20-30	Yıkama, 60 dk
Deasetilasyon	% 39-60 NaOH	60-150	0.5-144 saat

Çizelge 4'te deproteinizasyon, demineralizasyon, dekolozasyon ve deasetilasyon aşamaları için kullanılan kimyasal maddeler, işlem sıcaklıkları ve işlem süreleri verilmiştir. En uzun sürede gerçekleştirilen işlemin deasetilasyon aşaması olduğu görülmüştür (Lim, 2002). Deproteinizasyon için NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, NaHSO₃, Ca(HSO₃)₂, Na₃PO₄ ve Na₂S gibi çeşitli kimyasal maddeler denenmiştir. Ancak yapılan araştırmalar sonucunda en uygun olan maddenin NaOH olduğu görülmüştür (Çizelge 4). Bu amaçla deasetilasyon işleminde 1M NaOH çözeltisi kullanılmaktadır. NaOH, kitinin kısmen deasetillenmesine ve biyopolimerin hidrolize olması sonucu molekül ağırlığının azalmasına neden olmaktadır. İşlem herhangi bir sorun olmaksızın yerine getirildiği takdirde kitinin protein içeriği %1 civarında kalmaktadır. Ayrıca, pepsin, papain, tripsin, ve proteaz gibi proteolitik enzimler de protein uzaklaştırma amacıyla kullanılmaktadır. Deproteinizasyon, aynı zamanda kitine belli bir kalite de kazandırmaktadır. Son olarak kitosan %2'lik asetik asit çözeltisi ile ekstrakte edilip ardından filtre edilmekte, destile suda çöktürülüp kurutulmakta ve depolanmaktadır (Lim, 2002; Fouda, 2005).



Şekil 5. Kitinin deasetilasyonu (Demir ve Seventekin, 2009).

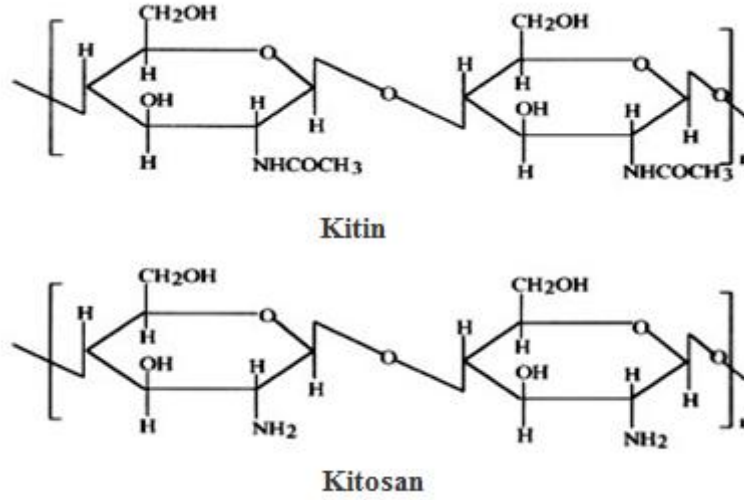
Şekil 5'te kitinin kimyasal yapısı ve deasetilasyonu sonucu, asetil grubunun ayrılmasıyla oluşan kitosanın kimyasal yapısı gösterilmiştir. Kitosan, her tekrarlayan birimdeki primer (C-6), ve sekonder (C-3) hidroksil grupları ile amin (C-2) grubu olmak üzere toplam üç tane reaktif gruba sahiptir (Şekil 5). Bu reaktif gruplar kolayca kimyasal modifikasyona uğrayabilmekte ve kitosanın mekaniksel ve fiziksel özellikleri ile çözünürlüğünü değiştirmektedir.

Kitinin azot içeriği, deasetilasyon derecesine göre %5-8 (genellikle %6,9) arasında değişmektedir. Azot içeriği selüloza göre yüksek olan kitin ve kitosan (selülozda azot miktarı %1,25 civarında) özellikle atık sularda metal bağlayıcı (kelatlama maddesi) olarak büyük avantaj sağlamaktadır (Demir ve Seventekin, 2009).

1.2.2. Kitin ve Kitosanın Kimyasal Yapıları

Kitosan, bir çeşit polisakkarit olup kitinin deasetillenmesinden elde edilebileceği gibi kabuklu canlıların kabuklarından da ekstraksiyon yöntemiyle elde edilebilir. Kitin, β-1,4 glikozidik bağlara sahip N-asetil-D-glukozamin (GlcNAc) rezidülerinden oluşmuş lineer bir polimer olup, paralel zincirler şeklinde kristalli bir yapıya sahiptir (Canbaz, 2009). Kitosan ise kitinin bir türevi olup, kitinin de-asetilasyonu sonucu elde edilmektedir.

Kitosan yaklaşık %80 D-glukozamin (GlcN) ve %20 N-asetil- D-glukozamin birimlerinden oluşmuş bir polimerdir. Bu birimlerin (GlcNAc ve GlcN rezidüleri) dizilişleri rastgele veya blok halindedir.



Şekil 6. Kitin ve kitosanın yapısı (Majeti ve Kumar, 2000.)

Şekil 6’da kitin ve kitosanın kimyasal yapıları arasındaki fark açıkça görülmektedir. Kitinde asetil grubu bulunurken, kitosanda bu grup deasetilasyon sonucu uzaklaştırılmıştır.

1.2.3. Kitosanın Özelliklerine Etki Eden Parametreler

Kitosanın özelliklerine etki eden parametreler; deasetilasyon derecesi, molekül ağırlığı, viskozite, çözünürlük ve renk şeklinde sıralanabilmektedir.

1.2.3.1. Deasetilasyon Derecesi

Kitin ve kitosan arasındaki temel farklılık, yapılarındaki asetil içeriğinden kaynaklanmaktadır. “Deasetilasyon Derecesi (DD)” kitinin yapısında bulunan aminoasetil gruplarından asetil grubunun uzaklaştırılma derecesidir. Böylece geride sadece amin grubu kalmaktadır. Kitosanın deasetilasyon derecesinin, başta çözünme özelliği olmak üzere birçok parametre üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır. Kitinin belli derecede deasetillenmesi (%60 ve üzeri) sonucunda “kitosan” elde edilmektedir (Knaul, 1999; Vilchez ve ark., 2005).

Deasetilasyon derecesi, deniz kabuklularının cinsine ve üretim yöntemine göre %56-99 arasında değişebilmektedir. Kitosanın kitine göre iki büyük avantajı bulunmaktadır. Bunlardan birincisi kitini çözmek için lityum klorür ve dimetilasetamid gibi toksik özellikte olabilen çözümler kullanılmasına karşın kitosanın seyreltik asetik asit içinde kolayca çözünebilmesidir. İkinci avantajı ise birçok kimyasal reaksiyon için aktif kısım

olan serbest amin gruplarına sahip olmasıdır. Deasetilasyon derecesinin belirlenmesi için ninhidrin testi, lineer potansiyometrik titrasyon, yakın-infrared spektroskopisi gibi yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler arasında en çok kullanılanı IR spektroskopisi olmasına karşın, IR spektroskopisi sonunda farklı dayanakların ortaya çıkması nedeniyle yöntemler hakkında halen çeşitli tartışmalar söz konusudur (Knaul, 1999; Vilchez ve ark., 2005).

1.2.3.2. Molekül Ağırlığı

Kitosanın doğal ve sentetik polimerlere uygulamasında önemli olan diğer bir parametre de molekül ağırlığıdır. Kitin ve kitosanın molekül ağırlığı, elde edildiği kaynağa ve özellikle deasetilasyon koşullarına (sıcaklık, zaman ve NaOH konsantrasyonu) bağlı olarak değişmektedir. Ortamda bulunan çözülmüş oksijen, kitosanın parçalanmasına neden olmakta ve molekül ağırlığını düşürmektedir. Diğer yandan, çok yüksek sıcaklıklar da kitosanın molekül ağırlığına olumsuz etki etmektedir. Örneğin 280°C ve üzerindeki sıcaklıklarda kitosan parçalanmaya başlamakta, polimer zinciri kopmakta ve böylece molekül ağırlığı düşmektedir (Agboh ve Qin, 1997).

1.2.3.4 Viskozite

Sıcaklık, viskozite, deasetilasyon ve pH derecesi gibi parametreler kitosanın özelliklerine etki etmektedir. Viskozite, demineralizasyon süresinin artması ile düşmektedir. Yaklaşık 4°C’de depolanan kitosan çözeltisinin viskozite açısından en iyi stabiliteyi gösterdiği görülmüştür (Demir ve Seventekin, 2009).

1.2.3.5. Çözünürlük

Kitin, çok miktardaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile yarı kristalin yapıda bir polimerdir. Bu nedenle seyreltik asitlerde ve birçok organik çözügede çözünmemektedir. Kitosan, katyonik yapısı sayesinde pH<6 ortamında bazı çözütilerde kolayca çözünebilmektedir. Diğer yandan, inorganik asitler içerisinde kitosanın çözünürlüğü oldukça düşüktür. Kitosanın çözünmesi amacıyla genellikle asetik asit, formik asit ve laktik asit gibi organik asitler kullanılmaktadır. Bunlar arasında en çok kullanılan çözüten asetik asittir. Kitosanın çözünürlüğünü etkileyen sıcaklık, çözüten konsantrasyonu ve partikül büyüklüğü gibi birçok parametre bulunmaktadır. Yapılan araştırmalar iyi bir çözünürlük için kitosanın en az %75-80 deasetilasyon derecesine sahip olması gerektiğini göstermiştir (Demir ve Seventekin, 2009).

Asidik ortamda NH_2 grubu $-\text{NH}_3^+$ şeklinde bulunmakta ve ortamdaki anyonik gruplarla elektrostatik olarak etkileşime girmektedir. Protonlaşmış durumda katyonik polielektrolit davranışı göstermekte, viskoz çözeltiler oluşturmakta ve zıt yüklü molekül ve yüzeylerle etkileşime girebilmektedir. Kitosanın çözünürlüğü, kimyasal modifikasyonları, film veya lif oluşumu gibi kullanımları açısından da oldukça önemli bir parametredir. Çizelge 5'te kitosanın çeşitli organik asitler içinde çözünürlük durumu gösterilmiştir.

Çizelge 5. Kitosanın çeşitli organik asitlerde çözünürlük durumu (Knittel ve Schollmeyer, 1998)

Asitler	Kitosan Konsantrasyonu				
	% 1	% 5	% 10	% 50	> % 50
Asetik	+	+	+		
Sitrik	-	+	+		
Formik	+	+	+	+	+
Laktik	+	+	+		
Malik	+	+	+		
Malonik	+	+	+		
Tartarik	-	-	+		

(+): çözünür, (-) çözünmez

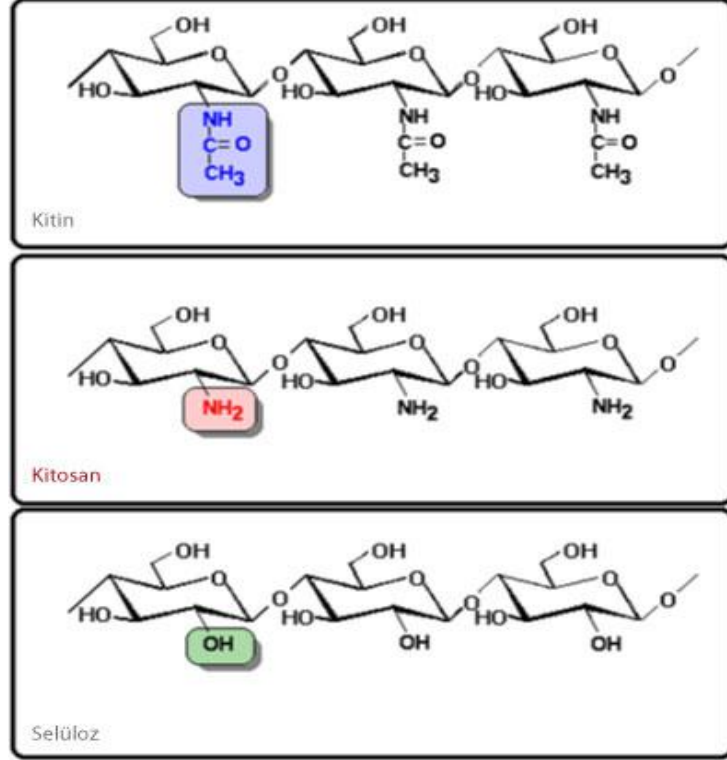
1.2.3.6. Renk

Kabuklu deniz hayvanlarının yapısındaki pigment, kitin ile kompleks oluşturmaktadır (4-keto ve 3,4,4'-diketo- β -keroten türevleri). Toz halindeki kitosan oldukça yumuşak olup rengi açık sarıdan beyaza kadar çeşitli tonlarda değişebilmektedir. Kitinden kitosan eldesi esnasında renk giderilmesi aseton ile ekstraksiyon ve ardından %0,3 NaOCl ile oda sıcaklığında yapılan 5 dakika işlem sonunda gerçekleşmektedir. Çeşitli literatürlerde, renk giderme işlemi için alternatif olarak; KMnO_4 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ veya H_2O_2 gibi kimyasalların da kullanılabilceği ifade edilmektedir (Demir ve Seventekin, 2009).

1.2.4. Kitin ve Kitosanın Mevcut ve Muhtemel Uygulamaları

Kitin ailesi polimerleri ilaç, üretim, ziraat ve atık uygulamalarında geniş yer bulmaktadır. Biyomedikal alanda da suyu absorbe etme, oksijen geçirme ve biyoyumlu film olabilme özelliklerinden dolayı kitosan bandaj ve dikiş gibi yara tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Doku onarımını hızlandırmak için yanık tedavisinde sıvı solüsyon

halinde direkt olarak uygulanabilmektedir. Yüksek oksijen geçirgenliği özelliğinden dolayı kitosan, kontakt ve göz içi lenslerinin yapımında da kullanılmaktadır (Ruprecht, 1993).



Şekil 7. Kitin, kitosan ve selülozun kimyasal yapısı (Ruprecht, 1993).

Şekil 7’de kitin, kitosan ve selülozun yapılarındaki farklı gruplar şematize edilmiştir. Kitosanın kan pıhtılaşmasını hızlandırdığı da bulunmuştur. Kitin bileşiklerinin biyobozunur olması (insan vücudu kitini karbonhidrat, karbondioksit ve suya parçalayabilmektedir) ilaç dağıtım sistemleri kullanımı için çok uygun kılmaktadır. Kanser hastalığında kemoterapi uygulamalarında kullanılan maddelerin yüksek toksisitede olmaları ve kontrolünün uzun bir zaman gerektirmesi sebebiyle kitinin bu özelliği hayli önem kazanmaktadır. Ayrıca bir kitosan bileşiği, AIDS virüsü inhibitörü olarak araştırılmaktadır (Ruprecht, 1993).

Kitosan yüksek nem tutma ve film olabilme özellikleri kişisel bakım ürünleri ve kozmetik sektöründe kullanımını da arttırmıştır. Saç spreyleri, cilt kremleri, şampuanlar, sabunlar, ojeler, diş macunları ve kişisel hijyen ürünlerinde kitosanın özelliklerinden yararlanılmaktadır (Anonim, 1993).

Kağıt üretiminde ağırlığın %1'i kadar kitin kullanımı kağıt liflerinin, özellikle ıslak halde, daha güçlü olmasını sağlamıştır. Bu nedenle alışveriş çantaları ve kağıt havlularda kullanımı artmaktadır. Kağıt-kitin kompozitlerine ek olarak araştırmacılar mükemmel su geçirmezlik özelliği olan kitin-selüloz kompleksini geliştirmişlerdir (Hosokawa ve ark., 1990). Bu madde biyobozunur plastik filmlere de dönüşebilmektedir. Sonuç olarak yüksek mukavemetli kitin polimerleri gıda ambalajlamada kullanılmaktadır (Anonim, 1993).

1.3. Kil Çeşitleri ve Özellikleri

Killer, ince taneli (0,2-2µm) katılar olup, üst üste sıralanmış katmanlardan meydana gelir. Killer, taşların fiziksel nedenlerden dolayı en ileri aşamada parçalanmalarıyla oluşan, 2µ veya daha küçük boyutlu tanecikler içeren tortul kayaçlardır. Killer, bazik volkanik küller ve Cretaceous (kireç, tebeşir) dönemi kayalarının hidrotermal değişimi sonucu meydana gelmiştir (85–125 milyon yıl önce). Rüzgârla taşınan kül, yüksek hacimli birikinti yataklarını oluşturduktan sonra bazik göller ve denizlerde tutunmaya başlamıştır. Külün kile dönüşümüyle ilgili mekanizmalar hakkında çeşitli fikirler öne sürülmektedir. Bu dönüşüm muhtemelen denizde yeterli miktardaki Mg^{+2} ve Na^{+} iyonlarını içeren reaksiyonlar sonucu meydana gelmektedir. Kilin dönüşümüne yıllardır çeşitli jeolojik prosesler liderlik yapmıştır (Keller, 1979; Giese ve Oss, 2002; Drits 2003; Lagaly ve Zismer 2003). Çizelge 6'da kil minerallerinin sınıflandırılması, mineral örnekleri, ideal kompozisyonları ve bu grupların basal açıklıkları gösterilmiştir.

Çizelge 6. Kil minerallerinin sınıflandırılması ve örnekleri (Hussain ve Ark., 2006)

Yapı	Grup	Mineral örnekleri	İdeal Kompozisyon	Basal Açıklık (A°)
2:1(TOT)	Simektit	Montnorillonit	$[(Al_{3.5-2.8}Mg_{0.5-0.2})(Si_8)O_{20}(OH)_4] Ex_{0.5-1.2}$	12.4–17
		Hektorit	$[(Mg_{5.5-4.8}Li_{0.5-1.2})(Si_8)O_{20}(OH)_4] Ex_{0.5-1.2}$	
		Saponit	$[(Mg_6)(Si_{7.5-6.8}Al_{0.5-1.2})O_{20}(OH)_4] Ex_{0.5-1.2}$	
2:1(TOT)	İllit	İllit	$[(Al_4)(Si_{7.5-6.5}Al_{0.5-1.5})O_{20}(OH)_4]K_{0.5-1.5}$	10
2:1(TOT)	Vermikalit	Vermikalit	$[(Al_4)(Si_{6.8-6.2}Al_{1.2-1.8})O_{20}(OH)_4]Ex_{1.2-1.8}$	9.3–14
1:1(TO)	Kaolin-Serpentin	Kaolinit Dikayt, nakrayt	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	7.14

*TOT ve TO yapıları Şekil 11 ve 12'de verilmiştir.

Killer kayalardan çeşitli nedenlerden dolayı ayrı tutulurlar;

1. Islak killer ışık gücü uygulamasıyla meydana gelebilirler ve basınç etkisinden kurtulduklarında sahip oldukları şekli yitirmezler.

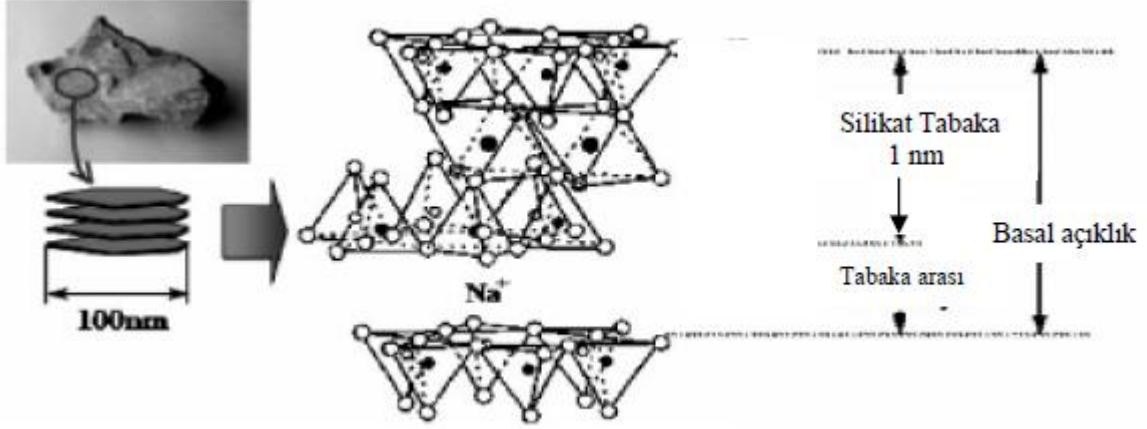
2. Killer son derece güzel görünümlü kristaller olup genelde tabaka yapılı, çapı 2 µm küçük ve kalınlığı 10 nm' den küçük olan yapılardır. En azından tek boyutlarının küçük yapıda olması ve yüksek yüzey oranlarının olması büyük ve spesifik yüzey alanlı olmalarını sağlar. Bu da killeri fiziksel olarak emici ve kimyasal olarak aktif yüzeyli yapar. Çeşitli kil tipleri fazlasıyla negatif yük taşırlar bunların yanında değişken düşük değerlikli kationlar da bulunur (Al^{+3} yerine Mg^{+2}) ve kili az da olsa asidik yapar. Bir kil birikintisi genellikle koloidal boyuttan çakıl taşına kadar kil olmayan mineraller de içerir.

Simektit killer; yüzey alanı 750 m²/g, uzunluğu 50-100 nm arasında ve 1 nm kalınlığında olan düzenli olarak hazırlanmış tabakalardan oluşmaktadır. SiO₄ tetrahedrallerin meydana getirdiği iki katmanın birikmesi ile tabaka yığınları oluşmaktadır (Kim, 2004). Simektit killer, tabakalı killerin bir sınıfıdır ve suda şişerler. Doğal killer 1,2-2,0 nm arasında değişen bazal açıklığa (d- açıklığı) sahiptirler ve bu değer su miktarına ve kation tipine bağlı olarak değişir. Simektit killerin en önemli karakteristikleri şişme kabiliyetleridir. Yüksek makro molekül konsantrasyonları gibi durumlarda çok fazla şişme gösterirler ve dağılmış tabakalı yapıyı (exfoliated) oluştururlar. Bütün simektit killer temel olarak farklı elementsel kompozisyon, iyon değişim kapasitesi, partikül boyutu ve boyut (aspect ratio) oranına sahiptir (Corrado ve ark., 2003).

1.3.1. Montmorillonitin Kimyasal Yapısı ve Özellikleri

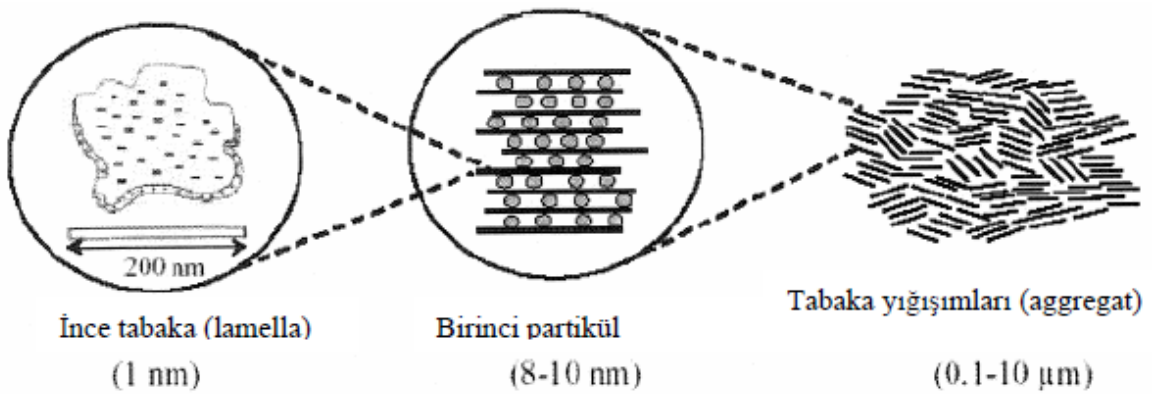
Killer 2,1 filosilikat olarak bilinen, montmorillonit (simektit kil), hektonit, saponit, flormika, florohektorit, vermikalit, kaolit ve magadayttan (magadite) oluşan tabakalı silikat ailesindedir. Montmorillonit (MMT), bentonit kilinin bir minerali olup, smektit ailesinin (genişleyen kafes yapılı killer) bir üyesidir. Bazı bentonitlerin MMT oranı %90'a kadar çıkmaktadır. Montmorillonit ilk olarak 1933 yılında Hofman ve arkadaşları tarafından karakterize edilmiştir. Montmorillonitin hücre başlangıç birimi ortorombik tir; a=5,20 Å, b=8.56 Å, c=9. 5 Å. Burada c, silikat tabakalarına dikey eksenidir. MMT kil mineralinde, bir yapısal ünite 3 tabakadan meydana gelir. Ortada alüminyum iyonlarının yer aldığı oktahedral tabaka, her iki uçta, silisyum dioksidin oluşturduğu tetrahedral tabakalar tarafından sandviçlenmiştir. Kimyasal yapısı; $[Al(2x)MgxSi(4-y)Al_yO_{10}(OH)^2]Na^{+(x+y)}$ 'dir. Burada (x+y) yaklaşık olarak 0,33'tür (Kim, 2004). İki

metal oktahedral silikat tabaka arasına sokulmuş metal oktahedral tabaka Şekil 8’de görülmektedir (Okada ve Usuki, 2006).



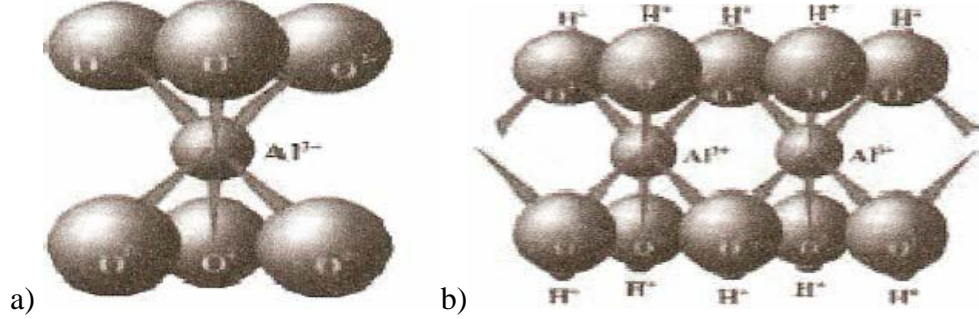
Şekil 8. Montmorillonitin yapısı (Okada ve Usuki, 2006).

Montmorillonit tabakalarının şişebilme özelliği nedeniyle, uygun hazırlama koşullarında tabaka yığılımlarının (agregat) başka bir faz içinde tek tabakalar halinde dağılmaları ya da daha küçük tabaka yığılımlarına (tactoid) bölünmeleri mümkündür (Kim, 2004). Montmorillonit mikro yapısının hiyerarşisi Şekil 9’da görülmektedir (Austin, 2004). Montmorillonit simektit kilin SEM fotoğrafının şematik temsili Şekil 10’da görülmektedir (Corrado ve ark., 2003).



Şekil 9. Doğal montmorillonitin mikro yapısının 3 halinin şematik gösterimi (Austin, 2004).

Şekil 12’de şematize edilen oktahedral birim, geometrik şekli düzgün dört yüzlü, merkezde alüminyum iyonları, köşelerde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan yapı birimidir (Kocatürk ve Özdemir, 2006).



Şekil 12. a) Oktahedral birim, b) Alümina tabakası (Kocatürk ve Özdemir, 2006).

Farklı nanokompozit türleri; karışmaz olarak bilinen ve kilin nano boyutta dağılmadığı, mikron boyutlu dolgu davranışı gösterdiği mikrokompozitler; kilin tamamen nano boyutta dağılımının olduğu ve kil tabakalarının orijinal kil dizilişinde kaldıkları aralanmış tabakalı (intercalated) nanokompozitler ve delaminet olarak bilinen, mükemmel nano dağılım gözlenen ve kil tabakaları arasındaki diziliş düzeninin bozulmuş olduğu dağılmış tabakalı (exfoliated) nanokompozitlerdir. Tabakaların matriks içinde dağılımı x-ışını kırınım difraksiyonuna dayanarak ölçülür (Chiwada, 2005).

Killer reaksiyonlarda kullanılmadan önce çeşitli işlemler uygulanarak aktif hale getirilirler.Çeşitli işlemlere mahruz bırakılan killerin özellikleri son derece iyileşmektedir. Asitler ile MMT’in muamelesi killerin katalitik özelliklerini belirleyen yüzey asitliliğini verir. Asit merkezlerinin sayısı ve gücüne dayanarak yüzey asitlik kil mineralinin katalitik özelliğini etkiler. Killerin asitle aktifleştirilmesi, sıcak mineral asitlerin (H₂SO₄, HCl vs.) uygun oranlarının, belirli sürede kil ile muamele edilmesi işlemini içerir. Normal kilde bu değer 30-70 m²/g iken, asitle aktifleştirilmiş MMTK10 kilinin yüzey alanı 220-270 m²/g’dir (Ahmed ve Dutta, 2005). Asitle muamele edilmiş MMT’den elde edilen MMTK10 asidik özelliğinden dolayı birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir. MMTK10 ile ilgili çalışmalara baktığımızda, bu çalışmalarda asidik katalizör, (Yao ve Kawi 1999; Choudhary ve ark. 2002; Xiomara ve ark. 2003; Devendrapratap ve ark., 2004), iyonik kromofor kolloid sistem (Yamaoka ve ark., 2000), antibiyotiklerin atık sulardan temizlenmesi (Bekçi ve ark., 2007) gibi çalışmalarda kullanılmıştır.

1.4. Nanokompozitler

Matriks yapısına göre, Nanokompozit'ler üç kategoride toplanabilir:

- Polimerik nanokompozitler (PNC)
- Seramik nanokompozitler (CNC)
- Metalik nanokompozitler (MNC) (Üner, 2008).

1.4.1. Polimerik Nanokompozitler

Polimerlere sertlik kazandırmak ve dayanıklılıklarını geliştirmek, bariyer özelliklerini arttırmak, elektronik özelliklerini değiştirmek, yanmaya karşı dirençlerini arttırmak ve maliyeti düşürmek amacıyla partiküller/dolgu malzemeleri eklenmektedir. Son zamanlarda dolgu malzemeleri polimerler içine nanometre boyutunda dağıtıldığında, bu kompozitlerin sıradan polimerik kompozitlerden farklı özellikler gösterdiği gözlenmiştir. Bu yeni sınıf kompozitler polimerik nanokompozitler olarak ifade edilmektedir. Polimerik nanokompozitler, bileşenlerinden en az birinin bir ya da birden fazla boyutunun nanometre düzeyinde olması gereken polimerik kompozit malzemelerdir. Polimer nanokompozitler konusunda ilk çalışmalara 1987 yılında Toyota Araştırma Laboratuvarlarında (Toyota Central Research and Development Laboratories, JAPAN) başlanmış ve geliştirilen Naylon-6/doğal kil (montmorillonit) nanokompozitinin, poliamid (PA) ve konvansiyonel dolgularla hazırlanan PA kompozitlere göre birçok fiziksel üstünlükleri olduğu saptanmıştır. 1989 yılında bu çalışmanın sonuçlarının yayınlanmasından sonra tüm dünyada polimer nanokompozit çalışmaları hızla yaygınlaşmış ve farklı yapıdaki polimerlerin ve dolgu maddelerinin nanokompozit yapısı ve özelliklerine etkilerinin araştırılması yönünde büyük bir ivme kazanmıştır (Durmuş, 2006).

Halen termoplastik ve termoset polimerlerin üstün performanslı nanokompozitlerinin geliştirilmesini amaçlayan araştırmalar hızla artmasına rağmen, polimer nanokompozitlerin endüstriyel ürünler olarak kullanıma sunulması süreci oldukça yavaş ilerlemektedir. Polimer nanokompozitlerin üstün fiziksel özellikleri yanında endüstriyel/ticari polimer işleme yöntemleri ile kolaylıkla şekillendirilebilir olmaları ve genellikle yüksek yoğunluklu olan anorganik kompozit dolgu maddelerinden çok az miktarlarda kullanılması sebebiyle konvansiyonel kompozitlere göre çok daha hafif malzemeler üretilebilmesi de, bu yeni malzemelerin diğer önemli üstünlüklerindedir. Hafiflik, özellikle polimer nanokompozitlerin en yoğun endüstriyel kullanım hedeflerinden biri olan otomotiv

plastikleri sektöründe etkin kazanımlar için potansiyel oluşturmaktadır. Örneğin; polimer nanokompozitlerin Amerikan otomotiv üreticisi firmalar tarafından etkin olarak kullanımı durumunda, yıllık 1,5 milyar litre yakıt tasarrufuna ve toplam CO₂ emisyonunda 10-12 milyon pound'luk bir azalmaya yol açacağı bildirilmiştir (Durmuş, 2006).

1.4.2. Polimer-Kil (Tabakalı Silikat) Nanokompozitler

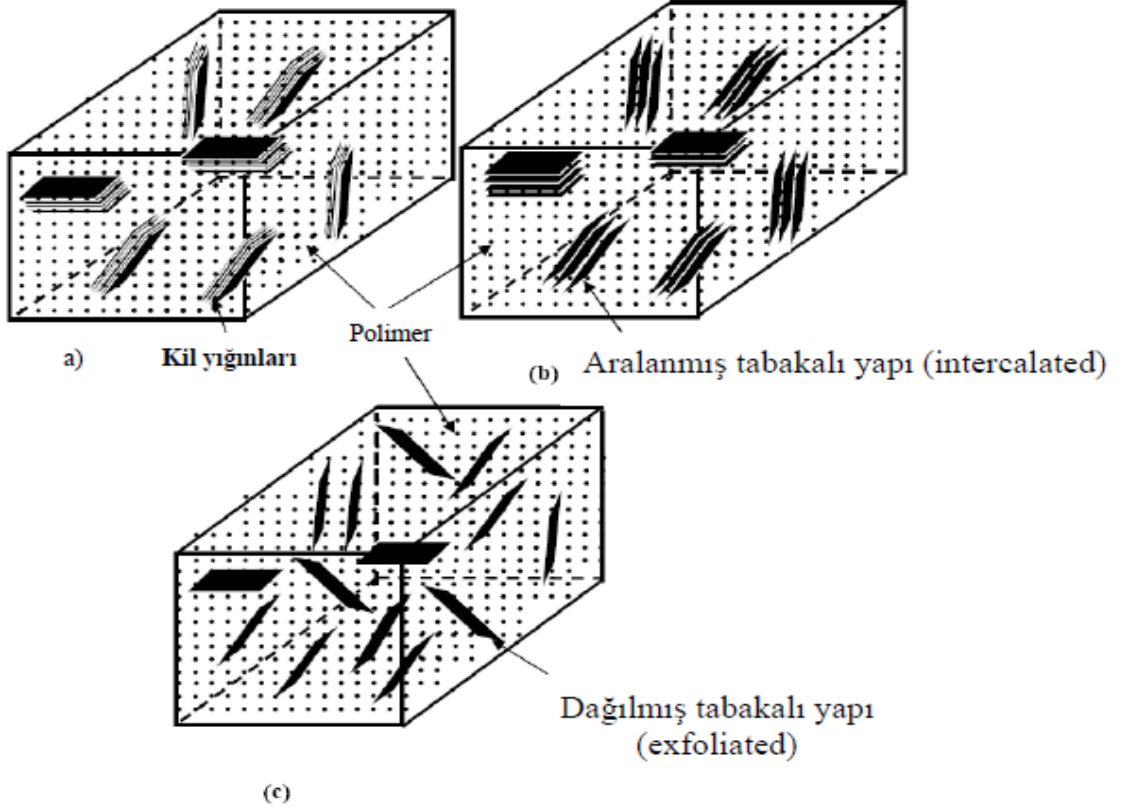
Polimer-kil nanokompozitleri 1980'lerin sonlarında üretilmiş (Collister, 2002) ve pazara ilk defa Toyota tarafından sürülmüştür. Sonrasındaki yıllarda, araştırmacıların nanokompozitlerin gıda ambalajlamadaki uygulamalarını keşfetmeye başlamasıyla o zamandan beri hızla ilerleyen bir büyüme görülmüştür (Ray ve ark., 2006).

Nanokompozitler nanomateryal dolguları ve polimerlerin (fosil yakıt veya biyo-kaynaklı) karışımlarıdır. Bazı nanomateryaller lif (Torres-Giner ve ark., 2008) veya nanopartikül (Wu ve ark., 2002) veya pul (killer gibi) (Alexandre ve Dubois, 2000) gibi formlar alabilirler.

Nanokil kompozit oluşumu için gerekli anahtar, kil yığınları ve tabakalarının "eksfoliasyon" denen işlemlerle ayrılmasıdır (Şekil 14).

1.4.2.1. Polimer-Kil (Tabakalı Silikat) Nanokompozit Çeşitleri

Polimer nanokompozitlerinin aralanmış tabaka yapısı (intercalated) ve dağılmış tabaka yapısı (exfoliated) olmak üzere iki yapı çeşidi vardır. Bu yapılar Şekil 13'te görülmektedir. (Bafna, 2004).



Şekil 13. Kil tabakalarının durumuna göre farklı dağılımların gösterimi a) kil yığınları ve polimerin karışmayan mikro yapısı, b) aralanmış tabakalı yapı (intercalated), c) dağılmış tabakalı yapı (exfoliated) (Bafna, 2004).

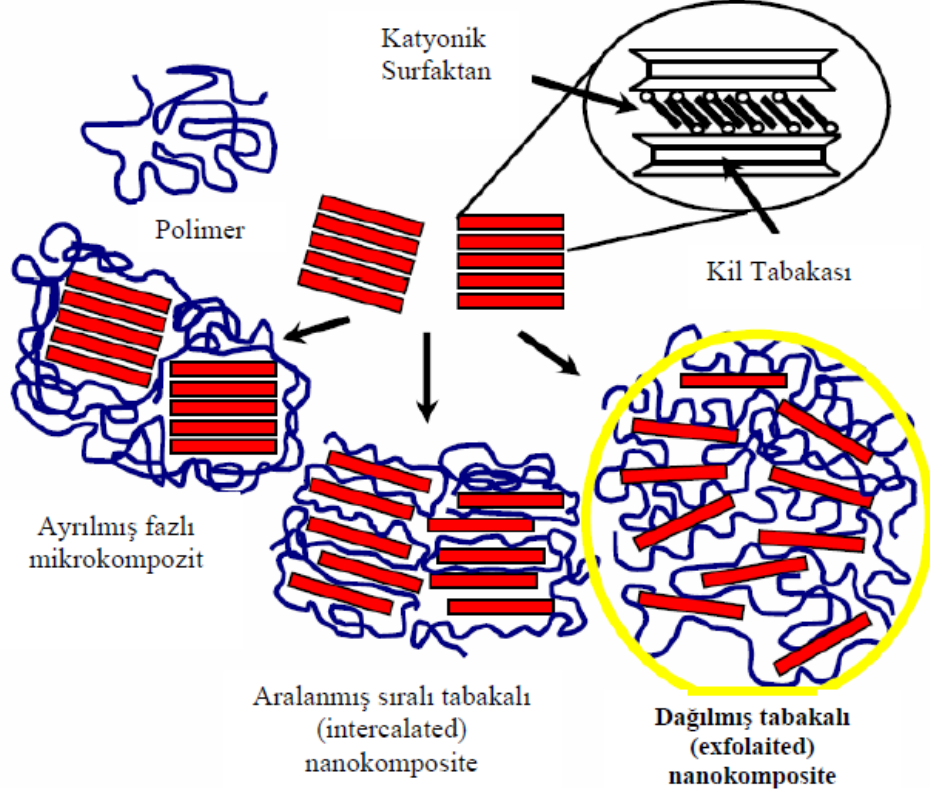
1.4.2.1.1. Aralanmış Tabakalı Nanokompozit Yapı (Intercalated)

Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği fakat tabakaların kristal düzenlerinin halen tam olarak bozulmadığı nanokompozitlerde gözlenen morfolojik yapı aralanmış tabaka yapısına sahip nanokompozittir (intercalated) (Durmuş, 2006).

1.4.2.1.2. Dağılmış Tabakalı Nanokompozit Yapı (Exfoliated)

Şekil 14'te de görüldüğü gibi dağılmış tabakalı nanokompozit yapı (exfoliated), polimer-kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer fazı içinde, düzenli yığılma yapısının tamamen bozularak maksimum dağılım gösterdikleri durumdur. Aynı oranda kil içeren polimer/kil nanokompozit bileşimleri için, dağılmış polimer/kil nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerindeki iyileşmeler tabakalar arası nanokompozit yapıları olanlara göre daha fazladır. Bu sebeple dağılmış yapı

nanokompozitlerin eldesi genellikle çoğu polimer/kil nanokompoziti için hedeflenen durumdur. X-Işını analiz yöntemlerinde, kil tabakalarının düzenli yapısını belirten herhangi bir pik gözlenmez ve TEM (taramalı elektron mikroskobu) fotoğraflarında kil tabakalarının boyutları ve dağılımı açıkça görülebilmektedir (Durmuş, 2006).



Şekil 14. Polimer kil kompozitlerin oluşumu. Kil tabakalarının ayrımı olmadan bir mikrokompozit üretilir (ayrılmış fazlı (immiscible)). Tabakaların ayrılmasıyla aralanmış sıralı tabakalı (intercalated) ve tam ayrılma ile dağılmış tabakalı nanokompozit oluşur (Rhim ve Ng 2007), (Chiwada, 2005).

Faz ayrılmış (immiscible) kompozitler, mikrokompozitler veya konvansiyonel olup mekanik özellikleri iyi olmasına rağmen, bariyer özellikleri zayıftır.

1.4.3. Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Hazırlama Yöntemleri

1.4.3.1. Eş-Anlı (In-Situ) Polimerizasyon Metodu

Bu yöntem; sıvı monomer içinde tabakalı silikatın şişmesi işlemidir (Özden, 2004). Bu metotta; polimerizasyon reaksiyonu sıvı monomer veya sıvı monomer solüsyonu

içerisinde gerçekleşir. Bu yöntemin avantajı polimerin nano-dolgularla beraber sentezlenmesidir. Ayrıca yöntem, daha düşük molekül ağırlıklı monomer veya oligomer çözeltilerinin gelişmiş dağılım gösteren tabakalı silikat oluşturmaya yardımcı olmaktadır (Ray ve Okamoto, 2003).

1.4.3.2. Eriyikle Harmanlama (Melt Intercalation) Metodu

Erimiş durumdaki polimer matris ile tabakalı silikatın karıştırılmasıdır. Tabaka yüzeyi, seçilen polimer ile yeterli derecede uygun olduğunda, polimer, kil tabakalarını aralanmış tabaka yapılı (intercalated) veya dağılmış tabaka yapılı (exfoliated) nanokompozit şeklinde ayırır (Özden, 2004).

1.4.3.3. Çözeltide Harmanlama Metodu

Polimer ve organokilin dağılımını sağlamak için bir çözücü kullanılır. Çözücünün uzaklaştırılması ile homojen bir polimer karışımı ve tabakalı silikat elde edilir. Bu yöntem en kolay ve temel polimerizasyon yöntemidir. (Özden, 2004).

1.4.4. Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Özellikleri

1.4.4.1. Bariyer Özellikleri

1.4.4.1.1. Geçirgenlik

Nanokompozit malzemelerin önemli özelliklerinden biri de bariyer özellikleridir. Özellikle ambalaj sanayi için nanokompozitlerin bariyer özelliklerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu yeni teknoloji hafif, koku, hava ve nem geçirmeyen uzun süre tazeliğin korunduğu gıda ambalajlarının gelişimini sağlamıştır (Köksal, 2007).

Metal ve camın en önemli karakteristik özelliği gaz ve buhar geçirgenliğinin çok yüksek olmasıdır. Polimerler, esneklik, sertlik, hafiflik, şekil alabilirlik ve basılabilirlik gibi özelliklerine rağmen belli ölçüde gaz ve buhar geçişine izin vermektedirler. Özel bir uygulama için bariyer polimer seçimi permetasyon, mekanik ve estetik özellikleri ile ekonomik ve geri dönüşüm özellikleri arasında bir seçim yapmak anlamına gelmektedir. Gıdanın kalitesi ve raf ömrü, gıda dış ortamla etkileşim içerisinde olduğunda azalmaktadır. Gıda nem ve aroma kazanabilir veya kaybedebilir, oksijen alabilir (ki bu oksidatif acılaştırma oluşturur) veya mikroorganizma bulaşabilir (Krochta ve Mulder, 1997).

Ambalajlanan gıda ve içeceklerin raf ömrünü arttırmak için bariyer polimerlerinin özelliklerinin optimizasyonuna sürekli devam eden bir ilgi söz konusudur (Freeman ve ark., 2002).

Geçirgenlik, polimerin birim alanına düşen birim kalınlığından permeant bir molekülün geçişinin denge durumundaki yüzdesidir. Geçirgenlik (permeabilite) katsayısı, P polimer-geçirgen sistemin hem kinetik hem termodinamik özelliklerini içerir ve bundan dolayı tam bir toplu taşıma özelliği gerektirmektedir.

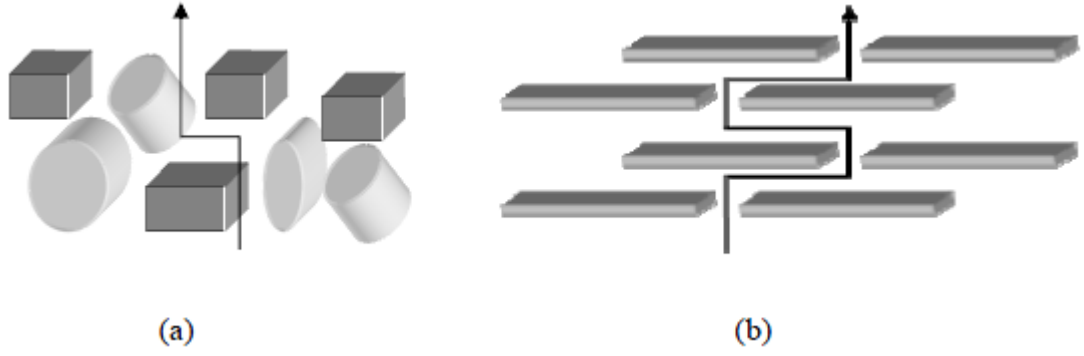
$$P = \frac{V.H}{p.A.t} \quad (1.1)$$

Denklem (1.1): Geçirgenlik katsayı formülü. P: gaz geçirgenlik değeri, V: filmin içerisinden geçen gazın hacmi (ml), H: filmin kalınlığı (cm), A: filmin kesit alanı (cm²), t: gazın film içerisinden geçme zamanı (dk), p: basınç (gr/cm²) (Olabarietta, 2005).

Kimyasal yapı, hazırlama metodu, işleme, şartlar, serbest hacim, kristallenme, polarite, çapraz bağlanma, katkı maddelerinin varlığı, diğer polimerlerin harmanlanması, nem hassasiyeti ve sıcaklık gibi birçok ambalaj materyal özelliği geçirgenliği etkilemektedir. Bundan dolayı film özellikleri test veya analizlerin yapıldığı şartlara en yakın ortamlarda gerçekleştirilmelidir (Miller ve Krochta, 1997).

Oksijen Geçirgenlik Yüzdesi (OTR) ve Su Buharı Geçirgenlik Yüzdesi (WVTR) gıdayı etkileyen iki önemli parametredir. Proteinlerin bariyer özelliklerinin belirlenmesi biyopolimer ve plastikleştirici seçimi, istenen bariyer özelliklerini optimize eden film oluşturma şartlarının belirlenmesi -ki bu sırada esneklik ve mukavemet gibi diğer istenen özellikler de sağlanabilir- ile sağlanmaktadır.

Tabakalı silikat nanokompozitleri (LSNC) özel geometrileri ve özellikleriyle bariyer özelliklerinin gelişiminde çok önemli avantajlar sunmaktadırlar.



Şekil 15. Nanokompozitlerdeki dolambaçlı geçiş yolunun gösterimi. Solda (a) geleneksel dolgu maddesi kullanımındaki, sağda (b) ise tabakalı silikatlardaki geçiş yolu şematize edilmiştir (Özçalık, 2010).

Şekil 15'te de görüldüğü gibi geleneksel dolgu maddeleri yerine kullanılan nanokillerin polimer matrisi içerisindeki dağılımları gaz geçiş yollarını önemli ölçüde uzatmakta ve gıdanın korunmasını sağlamaktadır.

1.4.4.1.1.1. Oksijen Geçirgenliği

Ortamdan gıdaya oksijen transferi gıda kalitesi ve raf ömrü üzerinde çok önemli bir etkiye sahiptir. Gıdalardaki en önemli kalite kayıpları, gıda bileşenlerinin oksidasyonu sonucu oluşmaktadır. Oksijen gıda bileşenleriyle güçlü ve geri dönüşümsüz bir şekilde reaksiyona girmektedir. Yağlar ve diğer gıda bileşenlerinin oksidasyonu sonucu aroma ve besin değeri kayıpları oluşur (Krochta ve Mulder, 1997). Böylelikle gıdaların oksijene karşı korunması ambalajlamanın en önemli gereklerinden birini oluşturmaktadır. Ambalaj bariyer özelliklerinin iyi olması içindeki gıdanın kalitesinin korunmasında kritik bir rol oynamaktadır.

Birçok biyopolimer film araştırmasında meyve ve sebzeler gibi gıdaların oksidasyon ve solunum yüzdelerine etkilerinden dolayı oksijen ve karbondioksitin üzerinde durulmuştur (Pavlath ve ark., 1993; Gennaidos, 2002; Farber ve ark., 2003; Emmambux ve ark., 2003). Çoğu durumda oksijen için iyi bariyer özellik gösteren filmlerin karbondioksit, organik bileşikler ve aromalar için de iyi bariyer olduğu söylenebilmektedir (Salame, 1986). Yenebilir film ve kaplamaların bariyer özelliklerinin geliştirilmesiyle solunum gazlarının, modifiye atmosfer (MAP) etkisi oluşturularak kontrolünün sağlanması amaçlanmaktadır (Gontard ve ark., 1996; Farber ve ark., 2003; Makino ve Hirata, 1997)

Hidrojen bağlarının çok olmasından dolayı biyopolimerlerin hidrofilik özellikte olmaları, onları oksijen ve aroma bileşikleri gibi polar olmayan maddelere karşı mükemmel bir bariyer yapmaktadır (Miller ve Krochta, 1997). Bu hidrofilik özellik gaz bariyer özelliklerinin ölçümünde ortam neminin çok önemli olmasını sağlamaktadır. Böylece nemin artmasıyla gaz geçirgenliğinin artması durumu oluşabilmektedir (Olabarietta, 2005).

1.4.4.1.1.2. Su Buharı Geçirgenliği

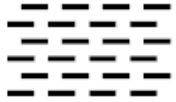
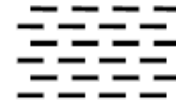
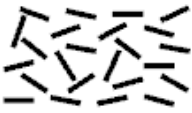
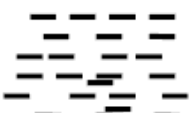
Su buharı geçirgenliği (WVP) uygun kütle aktarım mekanizmaları, çözümleri ve tüm ambalaj materyallerinin polimer etkileşimlerini anlamada faydalanılan bir kavramdır. Su kimyasallarının potansiyel farklılıkları su buharının ambalaj filmine nüfuz etmesinde itici güç olarak görev alır. Bu itici güç sabit sıcaklık ve basınçta filmin iki tarafındaki su buharı oranının farkıdır (Bertuzzi ve ark., 2007)

İtici kuvvetin de yardımıyla, ambalaj filminin içinden su buharı geçişi öncelikle suyun ambalaj materyali yüzeyine absorpsiyonu, su buharı çözeltisinin polimer matriksine difüzyonu ve son olarak da su buharının ambalajın diğer tarafına geçişi olmak üzere tipik bir yol izler. Bu hidrofobik ve hidrofilik arasındaki ana farkı gösterir. Örneğin polietilen (PE) gibi hidrofobik filmlerde su buharı geçirgenliği su buhar basıncından yoksundur. Ancak hidrofilik filmlerde su moleküllerinin polar gruplarla etkileşimine göre bağlı su buhar basıncı geçişi görülebilir (Flores ve ark., 2007). Daha önce de bahsedildiği üzere biyobozunur materyaller iyi bariyer polimerler olarak bilinirler ama hidrofilik durumları ve suya hassas olmaları gıda ambalajlamada çok da istenmeyen bir durum oluşturmaktadır.

Normal olarak biyobozunur filmler, nem bariyer kaplamalarıyla karşılaştırıldıklarında oldukça yüksek bir su buharı geçirgenliğine sahiptirler. Filmlerin su buharı geçirgenliğine karşı zayıf olmaları biyobozunur ambalaj materyalinin hidrofilik doğasına ve esnekliği artırmak için konan hidrofilik plastikleştiricinin miktarıyla ilişkilendirilebilir.

Çizelge 7’de nanokompozitlerin bariyer performans ölçümlerinde kullanılan en yaygın geçirgenlik modelleri gösterilmiştir.

Çizelge 7. Nanokompozitlerin bariyer performans ölçümlerinde kullanılan en yaygın geçirgenlik modelleri

Model	Tabakalı Silikat YüzeY Dağılımı	Formül	Yöntemin İlkesi
Nielsen (Nielsen, 1967)		$\frac{P}{P_0} = \frac{1-\phi}{1+\frac{\alpha}{2}\phi}$	2 boyutlu, dörtgen yapı, düzgün dağılım, dağılım aynı yönde sıralanmış
Cussler (düzenli) (Eitzman ve ark., 1996)		$\frac{P}{P_0} = \frac{1-\phi}{1+\frac{(\alpha\phi)^2}{4}}$	2 boyutlu, dörtgen yapı, düzgün dağılım, dağılım aynı yönde sıralanmış
Bharadwaj (Bharadwaj, 2001)		$\frac{P}{P_0} = \frac{(1-\phi)}{1+\frac{2}{3}\frac{\alpha}{2}\phi(S+\frac{1}{2})}$	2 boyutlu, dörtgen yapı, düzgün dağılım, dağılım farklı yönde sıralanmış
Cussler (rastgele) (Lape ve ark., 2004)		$\frac{P}{P_0} = \frac{1-\phi}{(1+\frac{\alpha}{3}\phi)^2}$	2 boyutlu, dörtgen yapı, dağınık dağılım, dağılım aynı yönde sıralanmış

1.4.4.2. Tabakalı Silikat Nanokompozit Yapıların Karakterizasyonu

1.4.4.2.1. X Işınları Kırınımı (XRD)

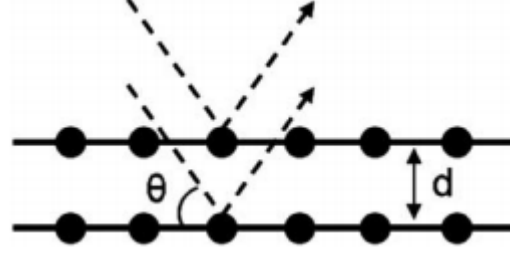
Nanokompozit araştırmalarında karakterizasyon, gıdanın muhtemel modifikasyonları ve eklenebilecek özelliklerin belirlenmesi için kullanılan bir anahtar gibidir. Karakterizasyon ilk olarak XRD ve TEM kullanılarak yapılmaktadır. Moleküler etkileşimleri görmek için XRD'ye yardımcı olarak FTIR ve NMR gibi diğeri tekniklerin de birlikte kullanımı mevcuttur (Ray ve ark., 2003).

XRD analizlerinde, örneğin üzerine yollanan X-Ray ışınları-özellikle düzgün kristal yapısı olanların- farklı atom pozisyonlarından elde edilen pikler olarak toplanır ve analiz edilir. Tabakalı silikatlar genellikle üzerlerine dağılmış ışın gönderildiğinde yansıma yapan düzenli yapılara sahiptirler Silikat tabakalarının polimer matriks içerisinde dağılımı bazal yansımaların pozisyon, şekil ve yoğunluğuna göre takip edilmektedir. (Ray ve Bousmina, 2006)

Silikat tabakalarının dağılımı galeri yüksekliği veya d-aralığının artmasıyla sonuçlanır. Böylelikle d-aralığının Bragg kuralı ile (Denklem 1.2) hesaplanmasıyla dağılım hakkında kesin sonuçlara ulaşmak mümkündür.

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (1.2)$$

Burada, n kırılma indisi, λ dalga boyu, θ ölçülen kırılma açısı ve d tabakalar arası uzaklıktır (Köksal, 2007).



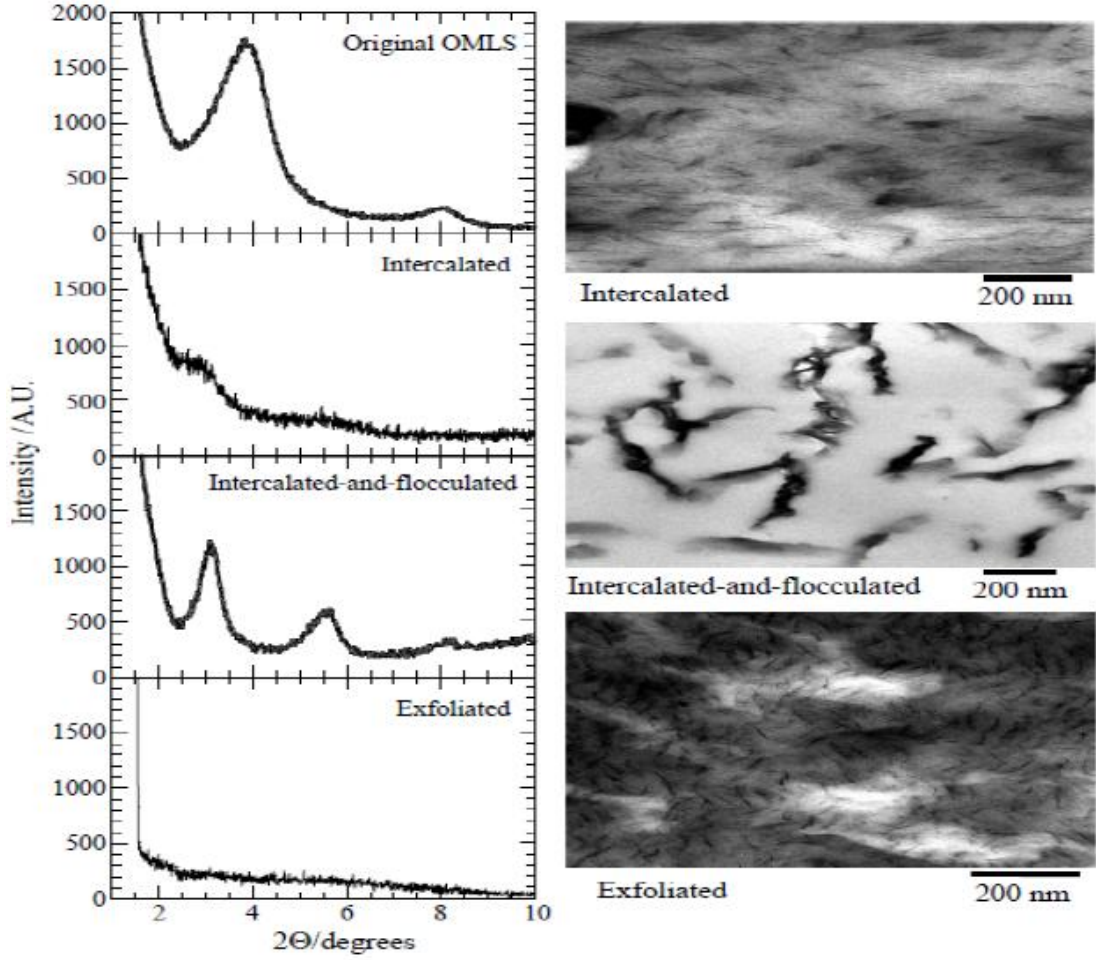
Şekil 16. Bragg kuralının şematik görünümü (Naveau ve ark., 2008).

XRD'nin genellikle TEM ile kullanılan bir metot olduğundan bahsetmiştik. XRD sinyal gücü, kil miktarı ve tabaka yerleşimi gibi faktörlerden çok fazla etkilendiğinden dolayı XRD sonuçlarının diğer bazı tekniklerle desteklenmesi gerekmektedir (Ijdo ve ark., 2006). Bunun yanı sıra TEM nanokompozit yapısının gerçek resminin ortaya çıkmasını sağlamaktadır. TEM iç yapının kalitatif olarak anlaşılmasını mümkün kılmaktadır (Ray ve ark., 2003; Goettler ve ark., 2007). Çeşitli tip yapılanmaların XRD kromatogramları ve TEM görüntüleri Şekil 17'de verilmiştir.

Filmlerin X ışınları dağılım grafikleri Bakır (Cu) radyasyonu kullanan (50 kV, 40 mA), Siemens D5000 difraktometresi ile elde edilmiştir. Tarama hızı ve basamak büyüklüğü 0,15°/dk ve 0,02°'dir. Örneğin dönme hızı ise 15 rpm'dir.

Taramalı Elektron Mikroskobu veya SEM (Scanning Electron Microscope), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır.

Bir materyalin opaklığı içerisinden ne kadar ışık geçirdiğinin göstergesidir. Maksimum opaklık, materyalden minimum ışık geçmesi anlamına gelmektedir. Genellikle, opaklık yansımaya ölçümleriyle değerlendirilmektedir. Örneklerin opaklığı Hunter lab metoduna göre, filmlerin benzer özellikleri de göz önüne alınarak her biri siyah (Yb) ve beyaz (Yw) standartlarda ölçülmüştür (Garcia ve Sobral, 2005).



Şekil 17. Üç farklı nanokompozit tipi için XRD örnekleri ve TEM görüntüleri (Okamoto, 2005).

1.4.4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Kontrollü şartlarda maddenin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçülmesine “termogravimetri” denir. Bir termogravimetri deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılıklarının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlede meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenecektir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna “dinamik termogravimetri”, sabit bir sıcaklıkta zamanın fonksiyonu olarak ağırlık kaybı incelenecekse buna da

“izotermal termogravimetri” denir. Termogravimetrik analiz sonucunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve %50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

1.4.4.2.3.Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bir malzemenin sıcaklık artışı ile bünyesinde meydana gelen termal ve gravimetrik değişimleri belirlemekte kullanılır. Malzeme bünyesinde meydana gelen ağırlık değişimleri (su kaybı, organik madde uzaklaşması gibi) termogravimetri (TG), ekzotermik yada endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimleri diferansiyel termal analiz (DTA) cihazı ile tespit edilir. Bu metotta, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana getirecektir. DTA ölçümlerinde katı ve sıvı örnekler kullanılabilir.

1.4.4.2.4.Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC, test edilecek madde ile referans arasındaki sıcaklık farkını sıfır yapmak için gerekli enerjinin zaman ya da sıcaklığa karşı kaydedilmesidir. Bu yöntem entalpi değişimleri hesaplanmasında kullanılır. Kararlı çevre şartlarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden ibarettir. Bunlardan biri incelenen örneğe diğeri ise referans maddeye aittir. Örnek ve referans kalorimetrelerinin ısıtıcıları aynı sıcaklıkta sabit tutulur. İki kalorimetreye bağlanmış güçler arasındaki fark, örnekteki enerji değişiminin hızını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder.

1.5. Nanokompozit ve Nanokilin Ambalaja Kattığı Özellikler ve Gelişimi

Nanokompozit materyaller, geleneksel kompozit ve polimerlere bariyer özellikleri, kuvvet, elastiklik ve optik netlik gibi gelişmiş özellikler sunmaktadır. Nanokompozitler, antimikrobiyal özellikler, gıda tazeliğini gösteren görsel indikatörler, tanımlama veya takip kolaylığı gibi fonksiyonlara yönelik kullanılabilir. Gelişmekte olan bir diğer istenen özellik ise kalıcılıktır. Çoğu polimer kompozit materyaller fosil yakıt atıkları kaynaklıdır, ama biyopolimerler (ağaç veya mısır atıkları gibi kaynaklardan elde edilenler) üzerine

yapılan araştırmalar biyobozunur alternatifler sunmaktadır. Biyopolimerlerin düşük bariyer ve mekanik özellikleri sebebiyle çok parlak olmayan kötü imajı, nanoteknolojinin de işin içine girmesiyle ortaya çıkan nano-yapılı biyopolimerlerle (biyananokompozitler) silinebilmektedir. Gıda paketlenme endüstrisinde kullanılmak üzere nanokil partikülleri içeren birçok nanokompozit materyal üretiliyor ya da geliştiriliyor, buna rağmen nanoparçacıklar, metal, metal oksitleri, biyopolimerler (Kriegel ve ark., 2008; Torres-Giner ve ark., 2008; Matthews ve ark., 2002) ve diğerkarbon kaynaklı materyallerin nanotüp veya nanofiberlerini içeren kompozitler de gelişmelerini sürdürmektedir.

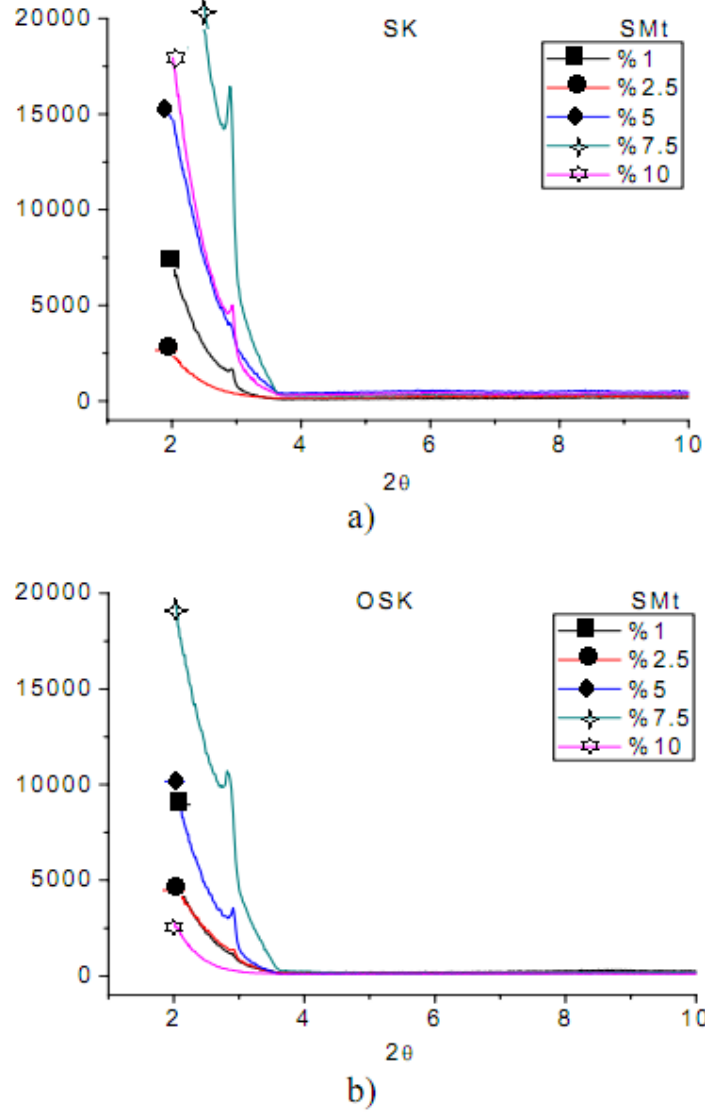
Bu projenin ana gayesi; MMTK10 kil numunesinin, kitosan biyopolimeri içinde dağıtılarak kil/kitosan nanokompozitler üretilmesidir:

- Nanokompozit hazırlama yöntemi ile malzemenin özelliklerini geliştirir,
- Üretilen kitosan filmlerin, karakterizasyonu,
- İyi mekanik, bariyer ve termal özelliklere sahip film üretmek ve bileşiminin belirlenmesi,
- XRD ve TEM analizleri ile mikro yapılarının ,
- TGA ve DSC ile termal özellikleri belirlenmesidir.

**BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR****2.1. Kitosan/MMT Hazırlanması ve Karakterizasyonuna Yönelik Çalışmalar**

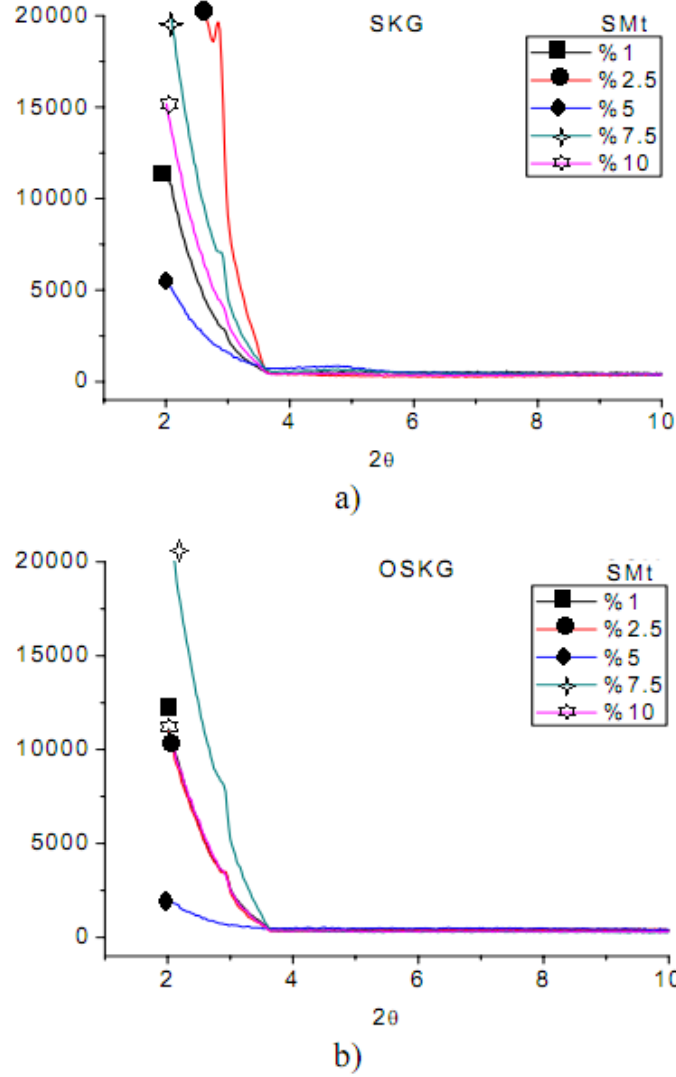
Canbaz ve Güngör (2009)'ün yaptığı çalışmada %1'lik asetik asitte çözünen kitosan biyopolimeri 60°C'de yarım saat manyetik karıştırıcıda (450 rpm) işlem gördükten sonra 5 cm çapındaki petri kabına 20 ml dökülerek 40°C'de etüvde kurutulmuştur. Elde edilen kitosan filmlerinin transparan, sert ve kırılğan 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 (Canbaz ve Güngör, 2009).



Şekil 18. a) SK b) OSK filmlerin XRD nanokompozit desenleri (Canbaz ve Güngör, 2009).

Canbaz ve Güngör (2009) yaptıkları çalışma sonunda Şekil 18’de görüldüğü gibi SK ve OSK biyokompozitlerinin XRD desenlerini elde etmişlerdir. %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 oranlarda 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 18).



Şekil 19. a) SKG, b) OSKG nanokompozitlerinin XRD desenleri (Canbaz ve Güngör, 2009).

Şekil 19’da 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 camı geçiş davranışları gözlenmemiştir. Analiz kitosan filmlerine eklenen gliserinin; su kaybını gösteren pik

sıcaklığının (ilk endotermik pik) ve erimenin başlamış olduğu sıcaklığın üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. Su kaybının olduğu sıcaklık değeri gliserin katkısı ile daha yüksek sıcaklıklara (yaklaşık 15°C kadar) kaymıştır (Şekil 19). 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 katkılı filmlerde de kil (%1 hariç) ve organokil ilavesinin erimenin başladığı sıcaklık değeri de artmıştır (Canbaz ve Güngör, 2009).

Son yıllarda kitosan karışımı hazırlama çalışmaları iyice artmıştır. Bunlara, kolajen, PEG, PLA, nişasta ve polihidroksibütirat'ı örnek verebiliriz. Tabakalı silikat-kitosan nanokompozitinin sentezi ile de bu elektrot daha kararlı hale getirilmiştir (Darder ve ark., 2003).

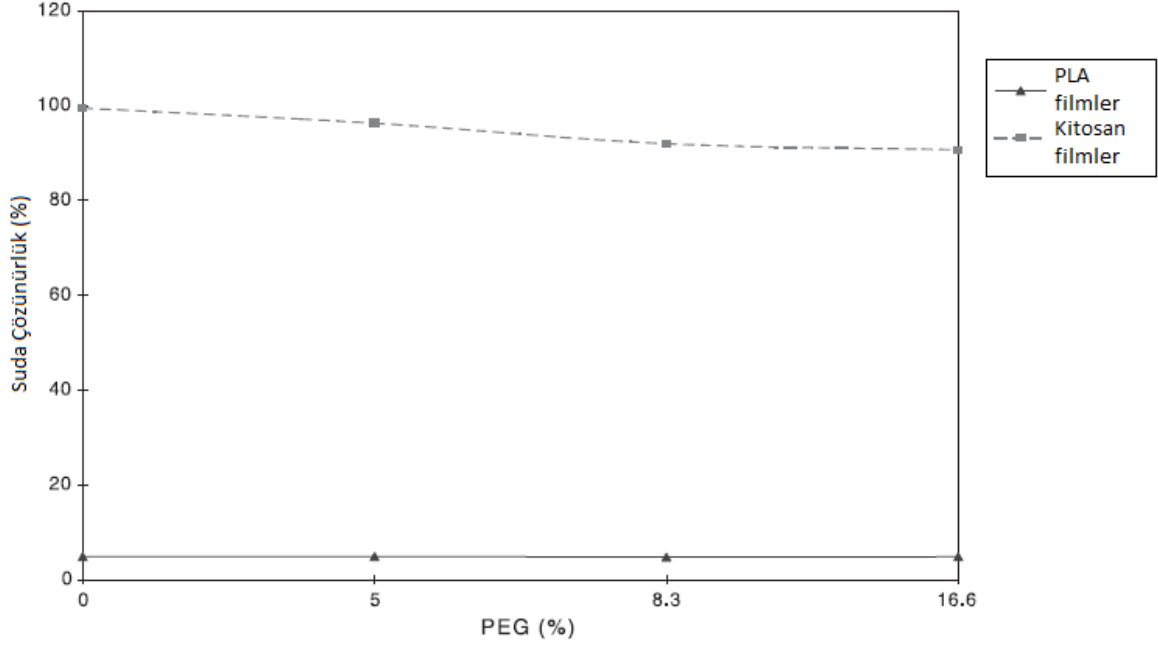
Laponit sentetik katyonik kil deiyonize suda askıda kaldığında (konsantrasyonu <10 g l⁻¹), fonksiyonel materyal olarak, biyopolimer kitosan biyo-uyumlulukta, film oluşturma kabiliyeti, toksik olmaması, fiyolojik inertlik, antibakteriyel özelliği ve yüksek mekaniksel kuvvet gibi mükemmel özellikler sunmaktadır (Krajewska, 2004; 2005).

Kitosan ve nanokil (MMT-Na ve Cloisite 30B) nanokompozit solvent dökme yöntemiyle hazırlanmıştır. Yapısal özellik, ısıl davranış ve mekaniksel özellikler X-ray (XRD), TEM mikroskop, atomik kuvvet mikroskobu, DSC, TGA ve mekaniksel özellikleri karakterize edilmiştir. Cloisite 30B kitosan matrise eklendiğinde mikro-skala kompoz (tactoid) oluşan matriks yüzeyinde sertliğin eklenen kil oranıyla arttığı bildirilmiştir. Kitosan matrikse kil ilavesiyle kopma kuvveti artmış ve esneme değeri azalmıştır. Erime davranışı ve ısı stabilitesi kil ilavesiyle önemli derecede değişmemiştir. (Xu ve ark., 2005).

Kitosanın blend ve kompozit çalışmalarına da literatürde rastlanmaktadır. (Alexandre ve Dubois, 2000; Ray ve ark., 2003; Pandey ve Singh, 2004; Ray ve Bousmina, 2005; Darder ve ark., 2003; Casariego ve ark., 2009). Na⁺-montmorillonite kitosan içerisine dağıtarak ilginç özelliklere sahip yoğun (kompakt) ve sağlam üç boyutlu nanokompozit katyonik biyopolimer elde etmişlerdir.

2.2. Kitosan Filmlerin Biyobozunur Özellikleri Üzerine Çalışmalar

Sebastian ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada %5, %8,3 ve %16,6 oranlarında Polietilen glikol (PEG) içeren Kitosan ve PLA biyobozunur polimerleri üretilmiş ve bu filmlerin suda çözünme yüzdeleri karşılaştırılmıştır (Şekil 20).



Şekil 20. Kitosan ve PLA filmlerin PEG oranına göre suda çözünürlük farkları (Sebastian ve ark., 2006).

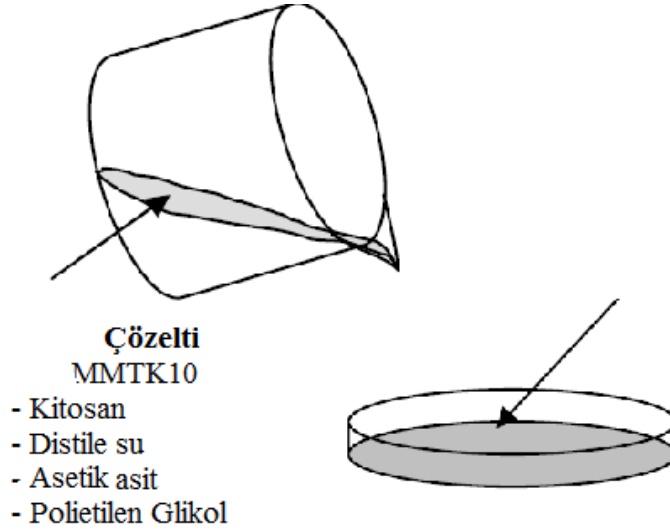
Suda çözünürlük, gıda ambalajı olarak muhtemel kullanımlarında önemli bir parametre olmuştur. Ambalajların suda düşük çözünürlükte olmaları, özellikle yüksek su aktivitesine (a_w) sahip gıdaların korunması bakımından gereklidir. Şekil 20'de de görüldüğü gibi saf kitosan filmlerin neredeyse tamamı suda çözünmektedir. PEG oranının artmasıyla suda çözünürlük bir düşüş göstermişse de bu azalış yeterli değildir. %16,6'luk PEG içeriğinde bile saf kitosan filmlere göre ancak %10'luk bir azalma söz konusudur. PLA filmler, 24 saat suda kaldıktan (immersiyon) sonra %5 civarında çözünürlük göstermiştir. Ancak bu oran, ester bağlarının hidrolitik olarak kopması dolayısıyla meydana gelen düz alifatik polyeşterin ve mekanik özelliklerin bozunumu için potansiyel oluşturacağından kritik olabilmektedir (Sebastian ve ark., 2006)

**BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM****3.1. Materyal**

Kitosan / MMTK10 filmlerin hazırlanmasında yaklaşık olarak %90 deasetilasyon derecesinde kitosan, asetik asit (Merck ®, Almanya), 2 mm ortalama partikül boyutlu (partiküllerin %20'si <100 nm) MMTK10 nanokili ve distile su kullanılmıştır.

3.2. Yöntem**3.2.1. MMTK10/Kitosan Filmlerinin Hazırlanması**

Tüm kitosan, kitosan-MMTK10 filmleri çözeltide harmanlama-dökme metoduyla üretilmiştir. 100 ml su ve %2'lik asetik asitte çözünen kitosan biyopolimeri 60°C'de manyetik karıştırıcıda işlem gördükten sonra 10 cm çapındaki petri kabına 150 ml dökülerek kurutulmuştur. Filmlerin endüstriyel uygulamaları göz önünde bulundurularak esnek ve elastik yapıda olmaları açısından plastikleştirici olarak %0,5 (w/w kitosan) oranında polietilen glikol kullanılmıştır (Şekil 21).



Şekil 21. Çözelti hazırlanmasının şematik olarak gösterimi.

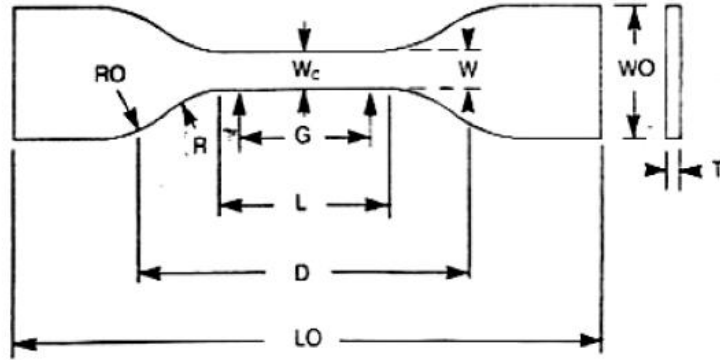
Çözeltiler farklı MMTK10 nanokil oranlarında hazırlanmıştır. Yapılan denemeler sonucunda %0,5; %1; %2,5 ve %5'lik MMTK10 oranlarının optimum sonuç alınabilecek değerler olduğu görülmüştür. Kontrol grubu da dahil edildiğinde, 5 farklı türde film hazırlanmıştır.

3.2.2. Optik Özelliklerin Belirlenmesi

Kitosan–MMTK10 filmlerinin renk analizleri Minolta Kolorimetresi (CR 400; Minolta, Japan) ile yapılmıştır. Kalibrasyon için kaplama filmlerinin renk analizlerinde kullanılan standart beyaz renk tablası ($Y^{1/4}$ 93,5, $x^{1/4}$ 0,3114, $y^{1/4}$ 0,3190), yansıma ölçümleri için ise CIE $L^*a^*b^*$ değerleri kullanılmıştır. L parlaklığı (siyahtan beyaza kadar olan aralık), a ve b ise kromatik özellikleri gösterir (a: yeşilden kırmızıya kadar olan aralık; b: maviden sarıya kadar olan renk aralığı) (Oğuzlu ve Tihminlioğlu, 2010).

3.2.3. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

Filmlerin mekanik davranışlarının belirlenmesinde ASTM D638 test metodu ve sıklıkla kullanılan Shimadzu Autograph (Japonya) test makinesi kullanıldı. Gerilme direnci (TS), filmin kopması için gerekli maksimum kuvvetin hesaplanmasıyla elde edildi. Uzama yüzdesi (EB) ise, filmin kırıldığı andaki boyu ile ilk boyu arasındaki ölçümler esas alınarak bulunmuştur. Çekme numunelerini testleri 1 mm/dk çekme hızı ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Çekme testlerinde kullanılan numunenin örnek görüntüsü ve boyutları şekil 22’de de verilmektedir.



Şekil 22. Çekme testi numunesi (ASTM D638).

Çizelge 8. Çekme testi numune boyutları.

W/Wc	Dar kısmın genişliği, mm	6
L	Dar kısmın uzunluğu, mm	33
LO	Tüm uzunluk, mm	25
G	Ölçüm uzunluğu, mm	115
D	Kıskaçlar arası mesafe, mm	25
R	Pervaz yarıçapı, mm	80
RO	Dış yarıçap, mm	14
WO	Tüm genişlik, mm	25
T	Kalınlık, mm	4

Çekme testi sonucunda çekme dayanımı, young modülü ve kopmadaki çekme uzaması değerleri elde edilir.

3.2.4. Bariyer Özelliklerinin Belirlenmesi

Filmlerin oksijen geçirgenlikleri ASTM D3985 standart metoduna göre ölçüm yapan oksijen geçirgenlik ölçüm cihazı (OTR; SYTECH INSTRUMENTS Model 8001) ile belirlenmiştir.

Filmlerin oksijen geçirgenlikleri Faraday kanunu ile çalışan Coulox sensör ile %0 bağıl nem ve 1 atm basınç altında 23°C sıcaklıkta ölçüm alınmıştır. Ölçümü yapılacak filmler cihazın ölçüm haznesine sığacak biçimde alanları 50 cm² olacak şekilde maket bıçağı ile dairesel olarak kesilmiştir. Filmlerin kalınlıkları dijital mikrometre ile (Fowler, Promax, Massachusetts, A.B.D) ile ölçülmüştür. Filmler silikon yağlı özel bir yapıştırıcı ile ölçüm haznesine yerleştirildikten sonra geçiş gazı olarak %3 O₂ + %97 N₂ karışımı, taşıyıcı gaz olarak ise %99 saflıkta N₂ gaz kullanılmıştır.

Geçiş ve taşıyıcı gazların akış hızları 20 psi ve 10 psi olarak ayarlanmıştır. Oksijen geçirgenlik ölçümleri, filmlerin son 3 oksijen geçirgenlik değeri arasındaki fark %5 değerinden düşük olduğunda sonlandırılmıştır.

Kitosan filmlerin su buharı geçirgenliği (SBG) ASTM E96 standart metodu kullanılarak ve su buharı geçirgenlik cihazı (SBG; SYTECH INSTRUMENTS Model 7000) ölçülmüştür.

3.2.5. Polimer-Kil Nanokompozit Filmlerin Karakterizasyonu**3.2.5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)**

Örneklerin ısısız bozunmaları, ısısız geçişleri ve kütle kayıp analizleri; örnekler vakum etüvünde kurutulduktan sonra N₂(g) atmosferinde, 10°Cdk⁻¹ ısıtma hızında, 30–800°C sıcaklık aralığında, Universal TA Instruments termal analiz cihazı ile incelendi.

3.2.5.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

TGA–DTA deneyleri, Setsys Evolution Seteram termal analiz cihazında eşzamanlı olarak yapılmıştır. Yaklaşık olarak 30mg zeolit ve aynı miktarda Al₂O₃ referans maddesi kullanılmıştır. Sıcaklık 10°C/dak. ısıtma oranında, 30°C'den 1000°C'ye kadar arttırılmıştır.

3.2.5.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) deneyleri Seteram DSC-151R diferansiyel termal analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 30°C ve 550°C arasındaki sıcaklık aralığı, 5°C/dak. ısıtma oranı ile taranmıştır.

3.2.5.4. X Işınları Kırınımı (XRD)

Filmlerin X ışınları dağılım grafikleri Bakır (Cu) radyasyonu kullanan (50 kV, 40 mA), Siemens D5000 difraktometresi ile elde edilmiştir. Örnekler sıvı azotta toz haline getirildikten sonra analizi gerçekleştirilmiştir. Tarama hızı ve basamak büyüklüğü 0,15°/dk ve 0,02°'dir. Örneğin dönme hızı ise 15 rpm'dir.

3.2.5.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Örnekler yüzey taramaları fotoğraflamaları Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde, ZEISS LS-10 ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.5.6. FTIR İncelemesi

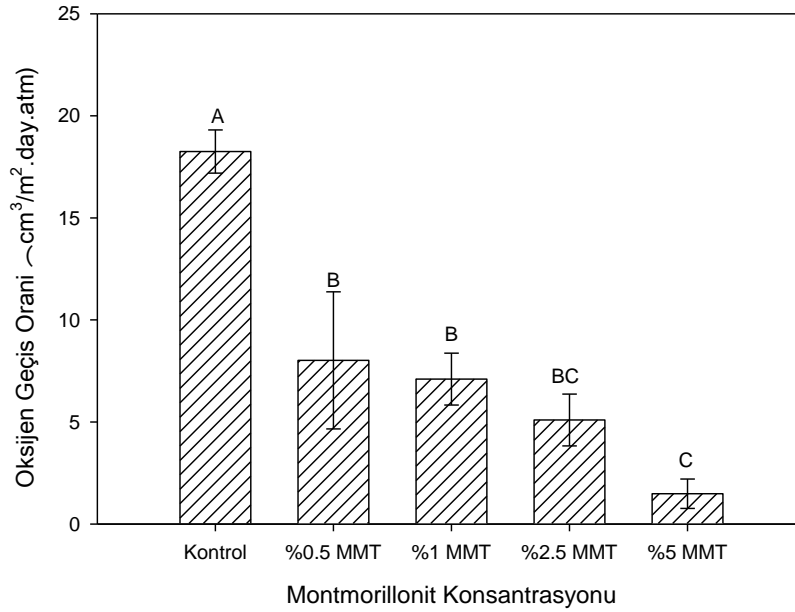
Örneklerin FTIR incelemeleri Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, Perkin-Elmer Spectrum One cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.6. İstatistiksel Analizler

Bu çalışmada farklı oranlarda MMTK10 katılan kitosan nanokompozitlerin bariyer ve mekaniksel özellikleri üzerine etkileri belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan tüm analizlerde, herhangi bir farklılığın saptanması için varyans analiz tekniklerinden yararlanılmıştır. Söz konusu istatistiksel analizlerin yapılmasında SAS (version 6) istatistik programı kullanılmıştır. İstatistiksel farklılık p değerinin 0,05 veya daha küçük olmasına göre belirlenmiştir.

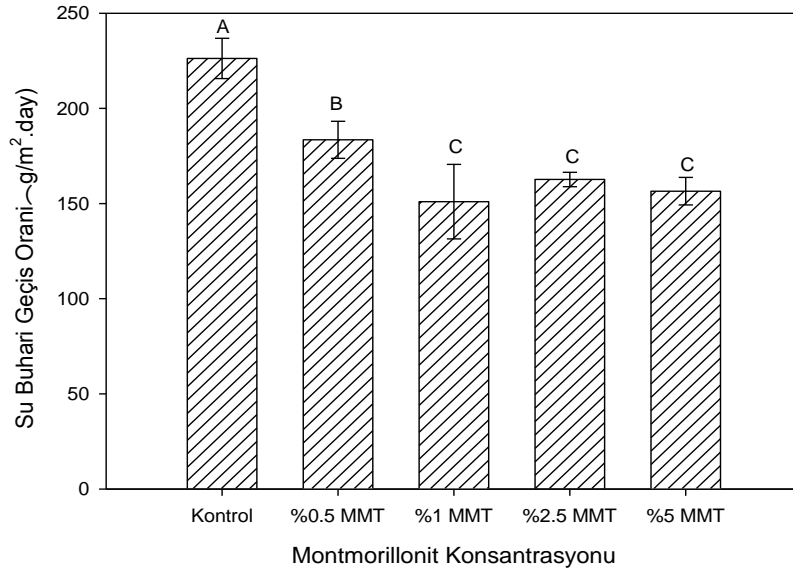
BÖLÜM 4**ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA****4.1. Bariyer Özelliklerine Ait Bulgular****4.1.1. Oksijen Geçirgenliğine Ait Bulgular**

Daha önce de bahsedildiği gibi polimer içerisindeki geçirgen olmayan MMTK10 nanokili oksijenin geçiş yolunu uzattığından geleneksel dolgu maddelerine göre daha iyi bir bariyer özelliği göstermektedir. Bulunan sonuçlarda da kontrol grubunun (%0 MMTK10) oksijen geçiş oranının MMTK10'un çeşitli oranlarında hazırlanan diğer kitosan kompozit filmlerine nazaran en yüksek olması da MMTK10'un oksijene karşı bariyer özelliğini geliştirdiği gözlenmiştir.



Şekil 23. Çeşitli oranlarda MMTK10 içeren kitosan filmlerin oksijen geçiş oranları.

Kontrol gurubu ve diğerleri arasında istatistiksel olarak önemli bir fark oluşmuştur. %0,5; % 1 ve %2,5'lik MMTK10 oranlarındaki kitosan filmlere ait sonuçlarda farklılıklar gözlenirse de bu fark istatistiksel açıdan (B, B, BC) önemli değildir. %5'lik MMTK10 içeren filmlerin ise oksijen geçirgenliğinde en iyi performansı göstermiştir. Ancak %2,5 ve %5'lik filmlerin arasında istatistiksel bir fark (BC, C) oluşmamıştır (Şekil 23).

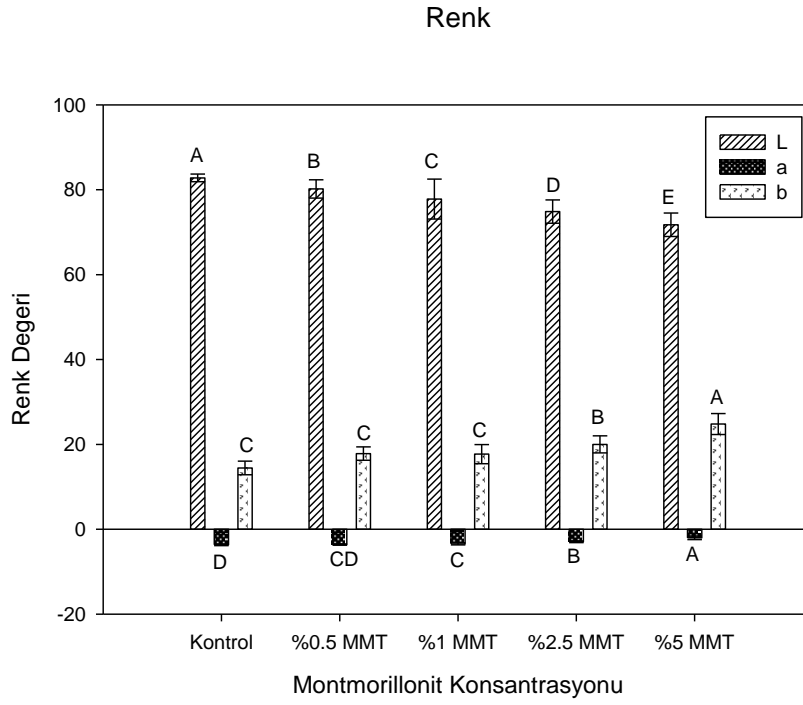
4.1.2. Su Buharı Geçirgenliğine Ait Bulgular

Şekil 24. Çeşitli oranlarda MMTK10 içeren kitosan filmlerin su buharı geçiş oranları.

Elde edilen sonuçlarda kontrol grubunun en yüksek geçiş oranına sahip olduğu, %0,5'lik MMTK10 içeren filmlerde nispeten bir düşüş olduğu görülmüştür. Diğer %1, %2,5 ve %5'lik filmlerin diğerlerinden düşük geçirgenlik seviyelerinde oldukları sonucuna ulaşılmıştır. %1'lik MMTK10 içeren kitosan filmler en düşük su buharı geçiş oranına sahip olmasına rağmen bu fark istatistik olarak %2,5 ve %5'lik oranlara göre önemsiz bulunmuştur (Şekil 24).

4.2. Optik Özelliklerine Ait Bulgular

Minolta kromametriyle yapılan analizler sonucunda tüm filmlerin L (parlaklık) değerinin %75-80 oranında olduğu ve örneklerin MMTK10 oranının artmasıyla L değerinin periyodik olarak düştüğü sonucuna varılmıştır.



Şekil 25. Çeşitli oranlarda MMTK10 içeren kitosan filmlerin L (parlaklık), a (yeşilden kırmızıya) ve b (maviden sarıya) değerleri.

Şekil 25'te elde edilen veriler doğrultusunda MMTK10 oranı ile filmlerin matlığının doğru orantılı olduğu söylenebilir. Buna karşın %0,5; %1'lik MMTK10 içeren ve kontrol filmlerin b (maviden sarıya) değerlerinde önemli farklar görülmemiştir. Ancak elde edilen veriler doğrultusunda %2,5 ve %5 MMTK10 oranındaki kitosan filmlerin "b" değerlerinin MMTK10 oranıyla arttığı filmlerin daha sarıya dönük bir renk verdiği söylenebilir. Filmlerin a değerleri için ise kontrol ve %0,5'lik filmler arasında aynı zamanda %0,5 ve %1'lik filmler arasında da fark olmadığı ama bir düşüş söz konusu olduğu sonucuna varılmıştır. Yine b değerlerinde görüldüğü gibi a değerleri de %2,5 ve %5'lik filmlerde farklı sonuçlar vermiş ve düzenli artış göstermiştir.

Sonuç olarak Kitosan biyopolimerinin filmleri şeffaf olup genelde açık sarı renktedir. Filmlere kil ilavesi yapıldığında filmler daha opak bir görünüm sergilemişlerdir.

MMTK10 miktarının artırılması, şeffaflık azalmasıyla (matlık) sonuçlanmaktadır.

4.3. Mekanik Özelliklere Ait Bulgular

Kitosan-MMTK10 filmlerinin gerilme dirençleri (TS) kontrol, %0,5 ve %1'luk filmlerde küçük artışlar gözlemlense de bu fark istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur. Bu durum %0,5, %1 ve %2,5'luk MMTK10-kitosan filmlerde de söz konusudur. Önemsenecek boyuttaki fark %5'lik filmlerde görülmüştür.

Çizelge 9'daki uzama verilerine bakacak olunursa kontrol, %0,5 ve %1 filmler arasında önemli bir fark olmadığı (C, BC, BC) buna karşın %5'lik filmlerde dramatik bir düşüş (A) olduğu görülmektedir.

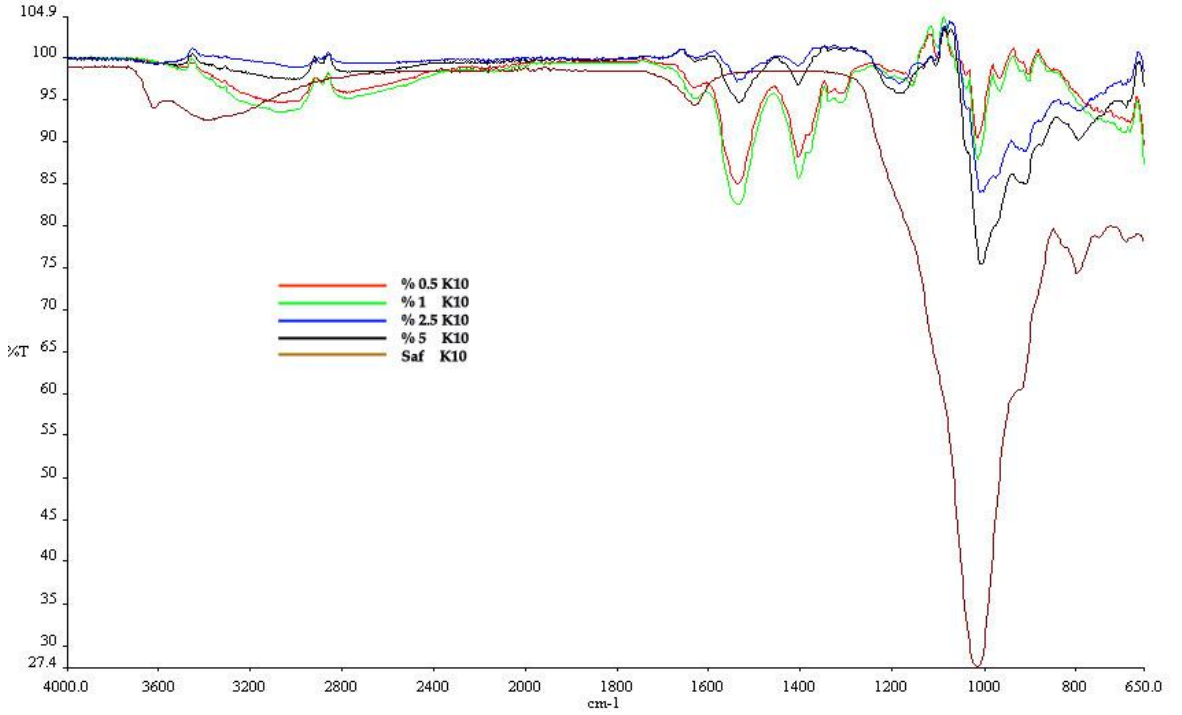
Çizelge 9. Çeşitli oranlarda MMTK10 içeren kitosan filmlerin gerilme direnci (TS) ve uzama (EB) değerleri

Grup	Gerilme Direnci (TS)(mPa)	Uzama (EB)(%)
Kontrol	19,9440±1,29C	22,6025±1,72D
%0,5	21,7817±1,57BC	20,5850±1,11D
%1	22,8213±1,13BC	21,9300±2,45D
%2,5	25,5060±1,60B	19,3300±0,55D
%5	34,8275±3,99A	6,5350±1,63E

Uzama değerleri göz önüne alındığında %5'lik MMTK10 içeren filmler dışındakilerin arasında (D) istatistiksel bir fark bulunmamıştır (Çizelge 9). %5'lik filmlerde uzama yüzdesi (E) diğerlerine göre en düşük değerlerde elde edilmiştir. Sonuç olarak filmlere eklenen MMTK10 miktarının artmasının gerilme direncini artırarak, uzama oranlarını azalttığı böylelikle filmlerin daha kırılğan özellik gösterdikleri söylenebilmektedir.

4.4. FTIR İncelemelerine Ait Bulgular

Saf polimer ile MMTK10 katkılı polimerler kıyaslandığı zaman saf MMTK10'a ait 1010 cm⁻¹'deki Si-O bağına ait karakteristik pik görülmektedir. Polimerin içerisine farklı oranlarda kil ilave edildiği zaman ise bu karakteristik pikin şiddetindeki artış rahatlıkla görülebilmektedir (Şekil 26). MMTK10 miktarındaki artış bu pikin şiddetini arttırmıştır. Bu polimer içindeki MMTK10 miktarının artmasının doğal bir sonucudur.

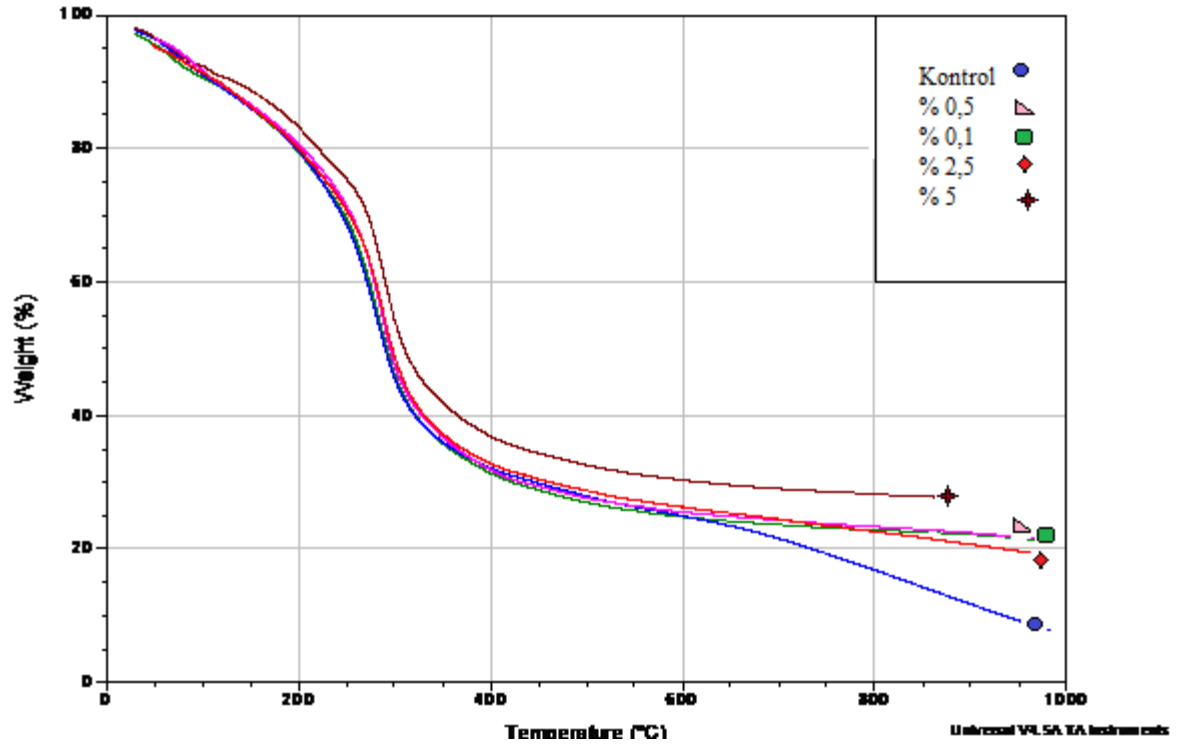


Şekil 26. Saf MMTK10 ve farklı oranlarda MMTK10 katkıli polimerlerin FTIR diyagramları.

4.5. Termal Özelliklere Ait Bulgular

Polimer kompozitlerin, saf polimer ile termal özelliklerinin kıyaslanabilmesi için TGA analizi sonuçlarından yararlanılmıştır.

Şekil 27'deki ve polimerik malzemenin %50'sinin bozunma sıcaklıkları diyagramları ve tablodan incelendiği zaman MMTK10 ilave edildiği zaman polimerin termal kararlılığının az miktarda arttığı görülmektedir.



Şekil 27. Saf polimer ve farklı oranlarda MMTK10 kil katkılı polimerlerin TGA diyagramları

Polimer-kil etkileşiminin yeterince kuvvetli olmaması -ki bu ilave edilen kil partiküllerinin mikrometre ölçeğinde kalması ile ilgilidir- ve MMTK10'un asidik karakteri (Camino ve ark., 2005; Belluci ve ark., 2007) degradasyonun hızlanması ile sonuçlanmıştır. MMTK10 üretim aşamasında MMT'in asit ile muamele edilmesi ile elde edilmektedir. Bu nedenle oldukça asidik bir malzemedir. Bu da polimerin degradasyonunun hızlanması yönünde etki etmiştir. Bu negatif etki nedeni ile termal kararlılıktaki artış çok yüksek olmamıştır.

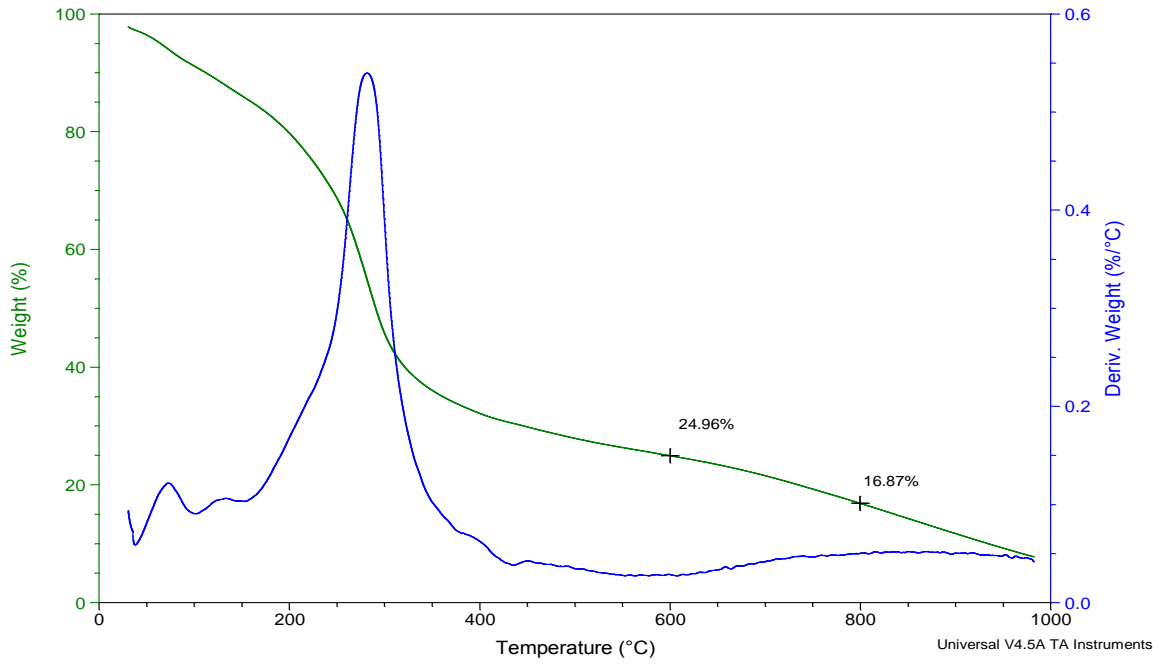
Çizelge 10. Örneklerin %50'sinin Bozunma Sıcaklıkları

Ürün Kodu	Bileşimi	%50 Bozunma Sıcaklığı
Kontrol	Kitosan	290,3
0,5	Kitosan + %0,5 MMTK10	295,1
1	Kitosan + %1 MMTK10	292,1
2,5	Kitosan + %2,5 MMTK10	298,1
5	Kitosan + %5 K10	309,6

Sample: COUN_kntrol_TGA
Size: 5.0270 mg
Method: COUN_kntrol_TGA
Comment: COUN_kntrol_TGA

TGA

File: C:\...\COUN\COUN_kntrol_TGA.001
Operator: mao
Run Date: 25-Apr-2011 11:58
Instrument: TGA Q500 V20.10 Build 36

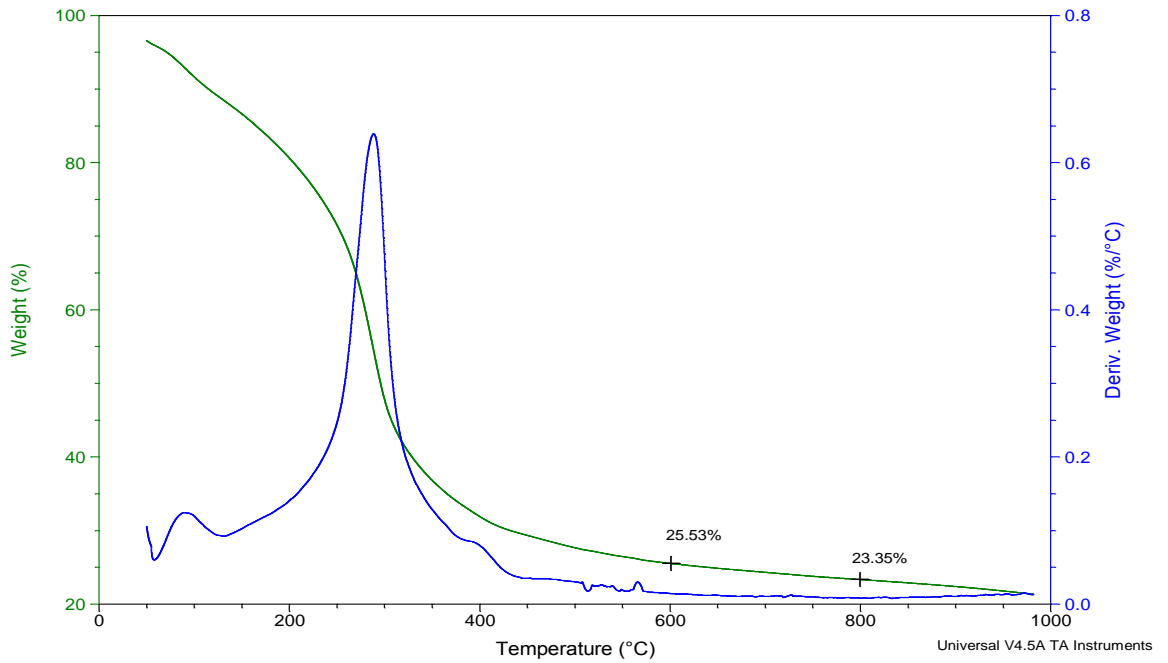


(a)

Sample: COUN_0-5b_TGA
Size: 8.4720 mg
Method: COUN_kntrol_TGA
Comment: COUN_0-5b_TGA

TGA

File: C:\...\COUN\COUN_0-5b_TGA.001
Operator: mao
Run Date: 26-Apr-2011 08:59
Instrument: TGA Q500 V20.10 Build 36

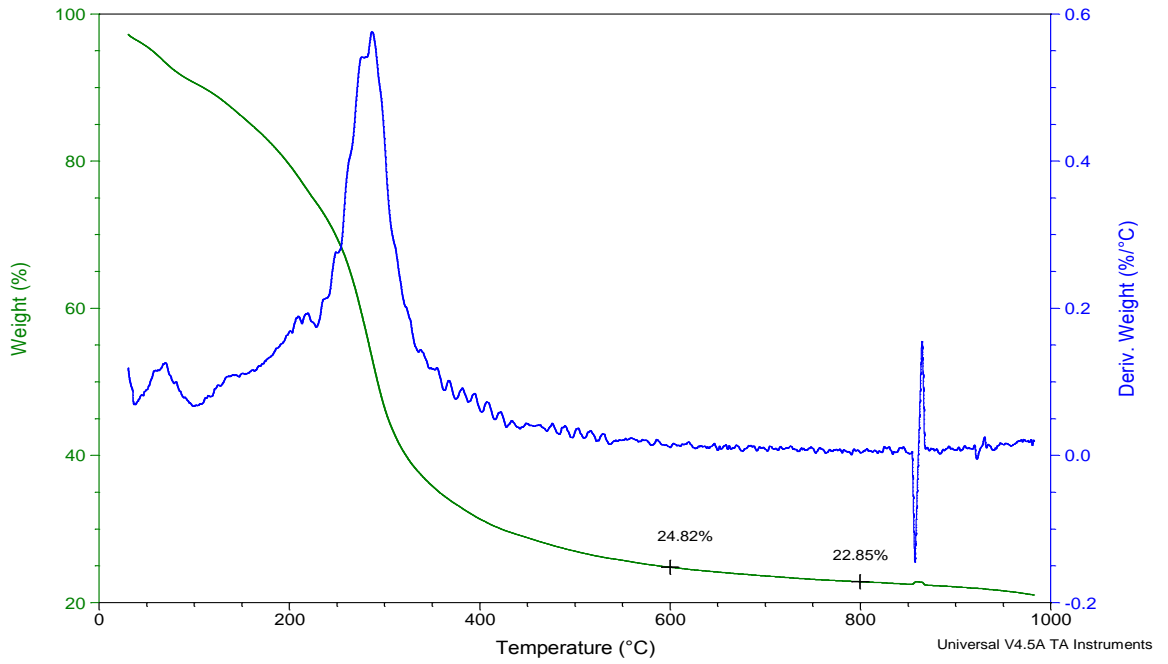


(b)

Sample: COUN_1002_1B_TGA
Size: 2.5040 mg
Method: COUN_1002_1B_TGA
Comment: COUN_1002_1B_TGA

TGA

File: C:\...\COUN\COUN_1002_1B_TGA.001
Operator: SEVINC MERT
Run Date: 21-Apr-2011 14:40
Instrument: TGA Q500 V20.10 Build 36

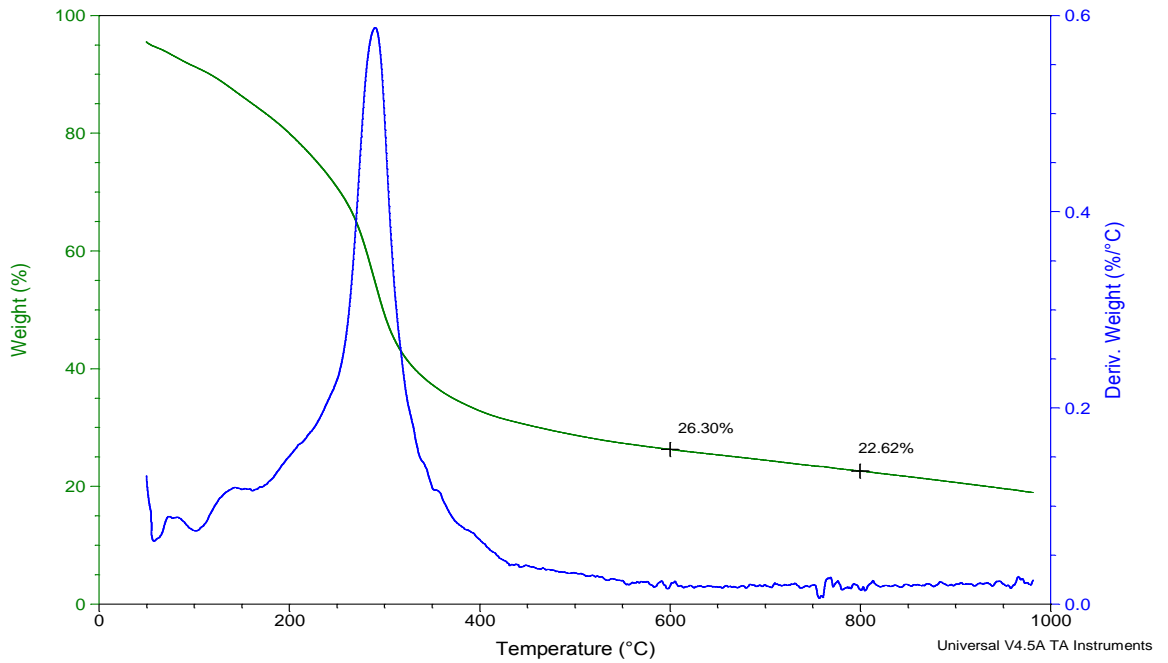


(c)

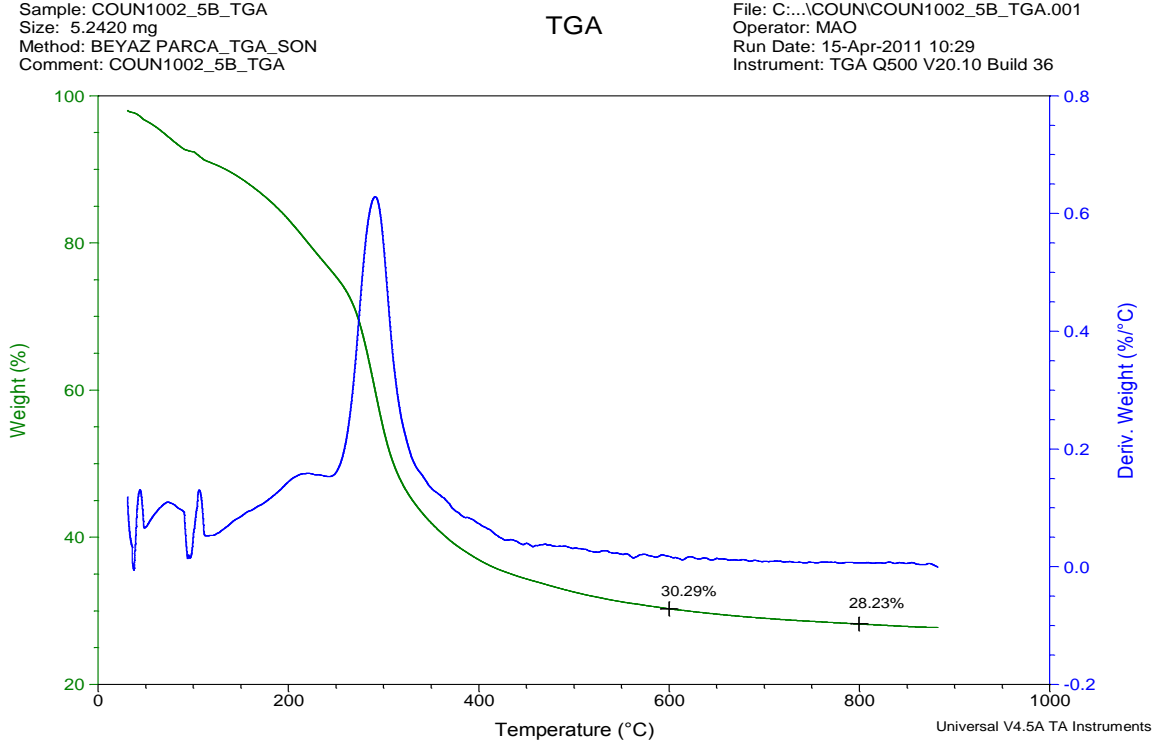
Sample: COUN_2-5b_TGA
Size: 3.3630 mg
Method: COUN_kntrol_TGA
Comment: COUN_2-5b_TGA

TGA

File: C:\...\COUN\COUN_2-5b_TGA.001
Operator: mao
Run Date: 25-Apr-2011 14:50
Instrument: TGA Q500 V20.10 Build 36



(d)



(e)

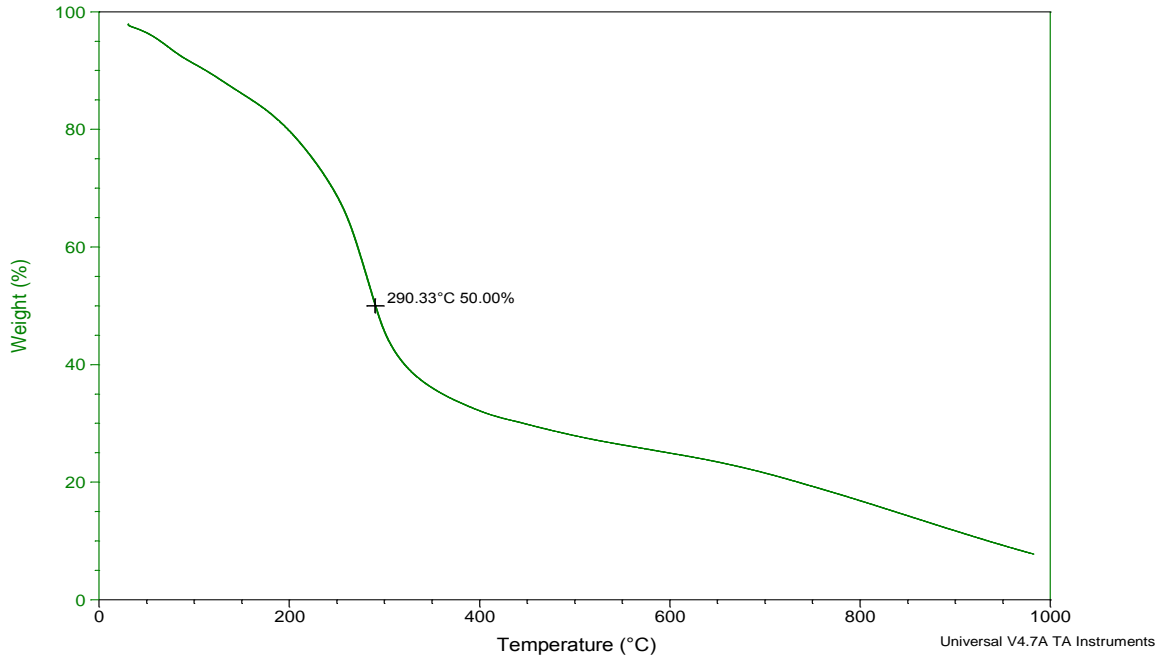
Şekil 28. Saf kitosan polimer ve farklı oranlarda kil katkılı kitosan polimerlerin TGA-DTA diyagramları (a, saf polimer; b, %0,5 MMTK10 katkılı polimer; c, %1 MMTK10 katkılı polimer; d, %2,5 MMTK10 katkılı polimer; e, %5 MMTK10 katkılı polimer).

TGA-DTA diyagramlarından da anlaşılacağı üzere %5'lik polimerlerde diğerlerine göre bir miktar artış görülmesine rağmen bu artış MMTK10'un asidik karakteri nedeniyle önemli ölçüde olmamıştır. Tüm sonuçlarda pikler 290°C ve 300°C arasında görülmüştür (Şekil 28).

Sample: COUN_kntrol_TGA
Size: 5.0270 mg
Method: COUN_kntrol_TGA
Comment: COUN_kntrol_TGA

TGA

File: D:\...\COUN\COUN_kntrol_TGA.001
Operator: mao
Run Date: 25-Apr-2011 11:58
Instrument: TGA Q500 V20.10 Build 36

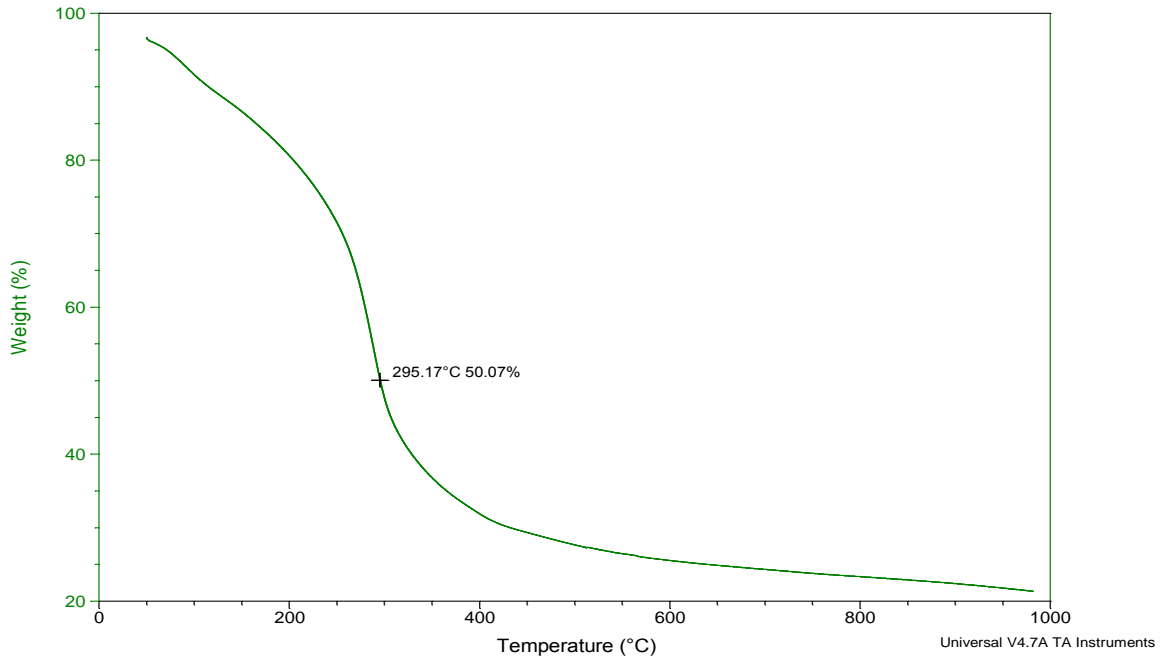


(a)

Sample: COUN_0-5b_TGA
Size: 8.4720 mg
Method: COUN_kntrol_TGA
Comment: COUN_0-5b_TGA

TGA

File: D:\...\COUN\COUN_0-5b_TGA.001
Operator: mao
Run Date: 26-Apr-2011 08:59
Instrument: TGA Q500 V20.10 Build 36

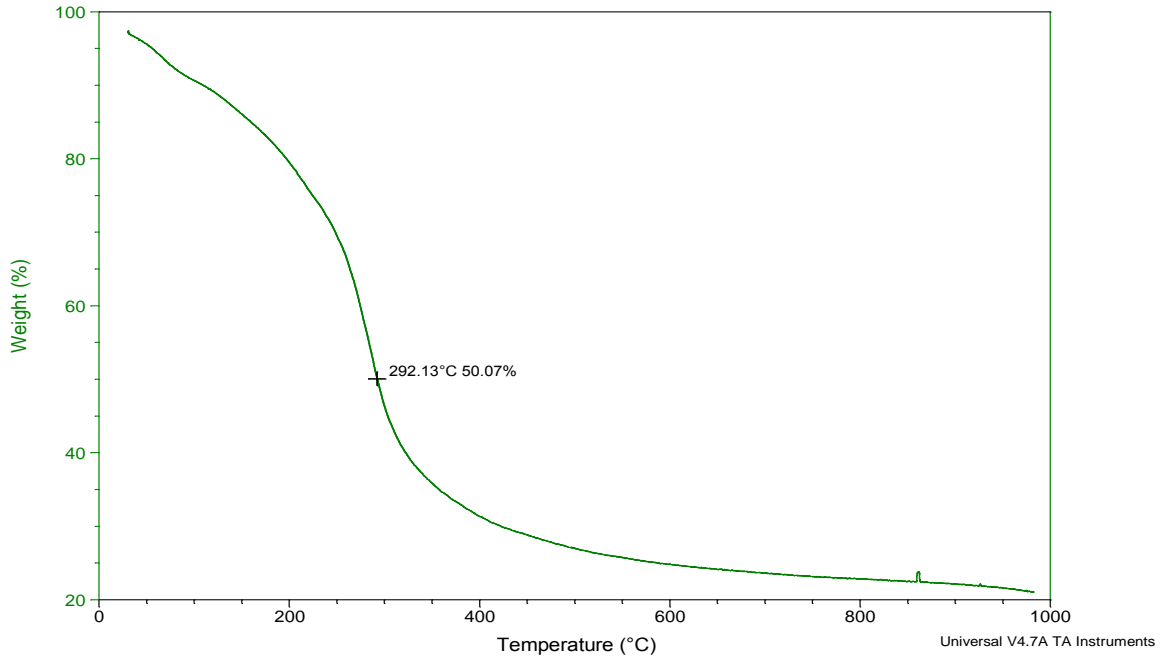


(b)

Sample: COUN_1002_1B_TGA
Size: 2.5040 mg
Method: COUN_1002_1B_TGA
Comment: COUN_1002_1B_TGA

TGA

File: D:\...\COUN\COUN_1002_1B_TGA.001
Operator: SEVINC MERT
Run Date: 21-Apr-2011 14:40
Instrument: TGA Q500 V20.10 Build 36

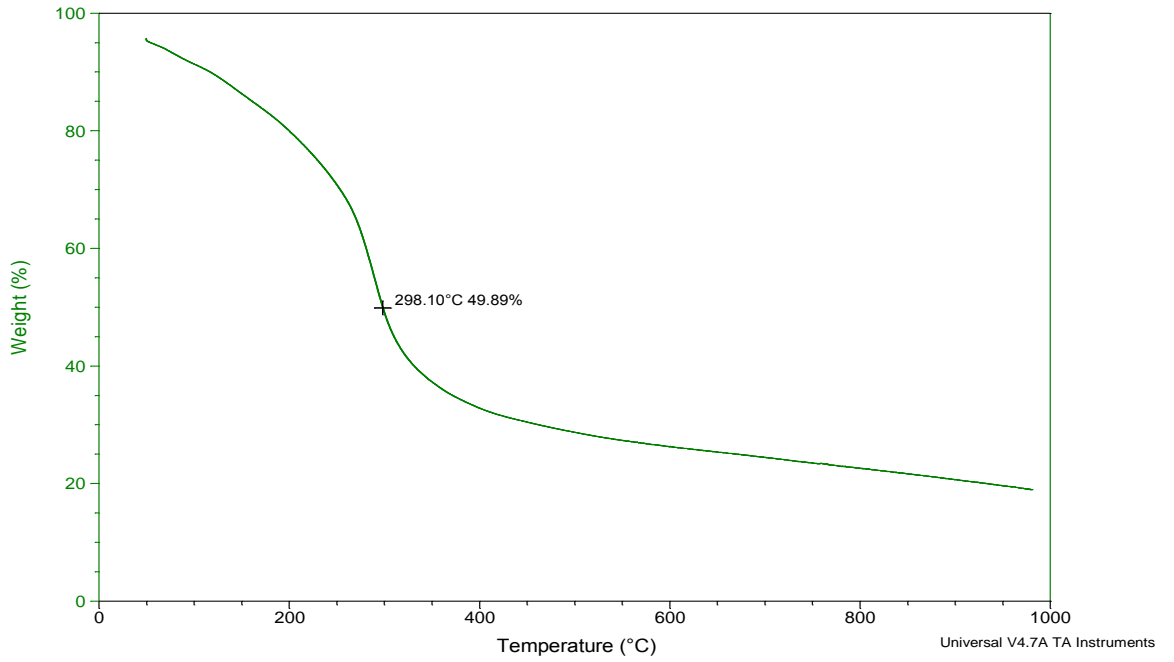


(c)

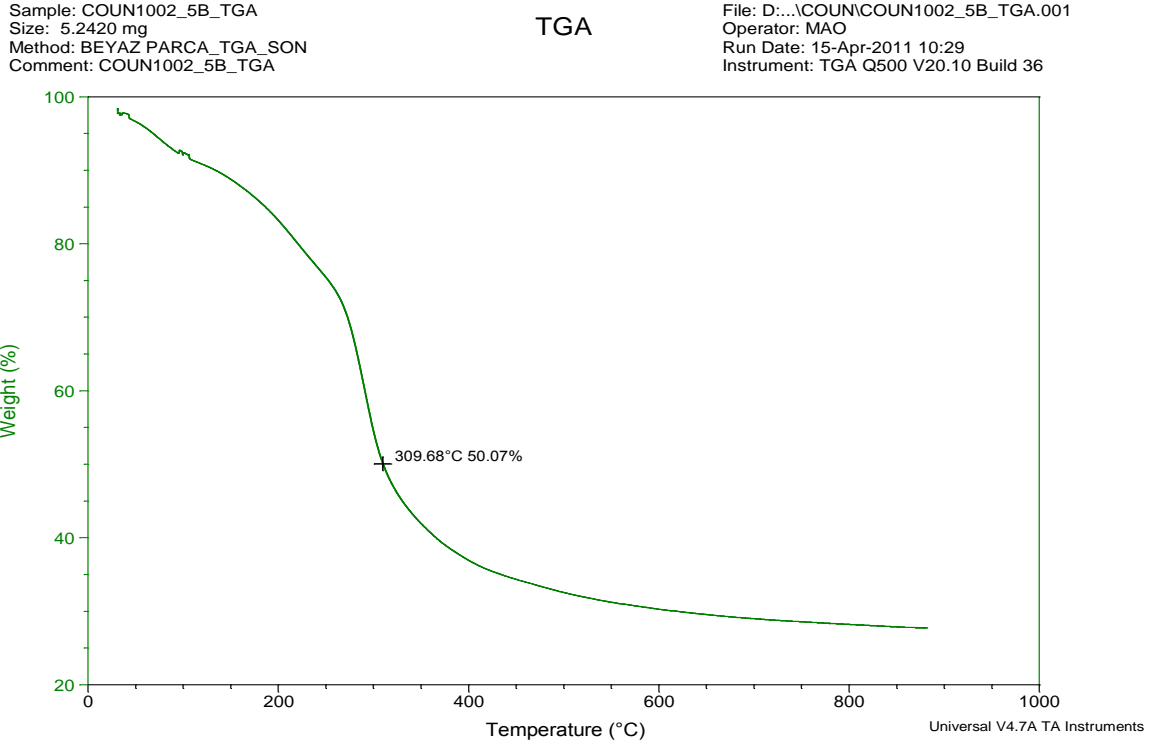
Sample: COUN_2-5b_TGA
Size: 3.3630 mg
Method: COUN_kntrol_TGA
Comment: COUN_2-5b_TGA

TGA

File: D:\...\COUN\COUN_2-5b_TGA.001
Operator: mao
Run Date: 25-Apr-2011 14:50
Instrument: TGA Q500 V20.10 Build 36



(d)



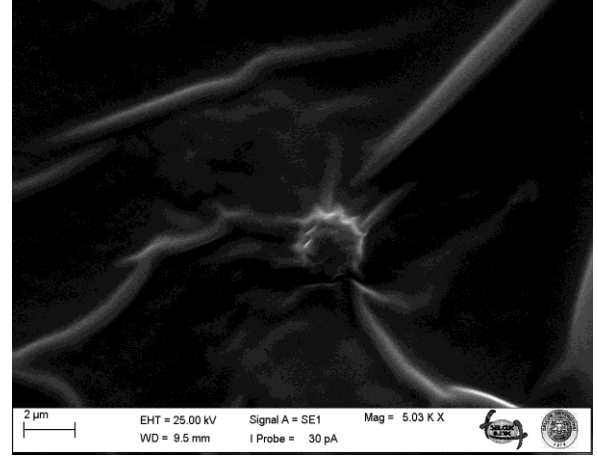
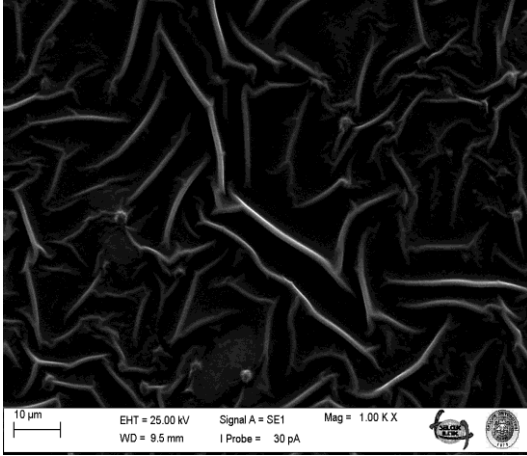
(e)

Şekil 29. Saf polimer ve farklı oranlarda kil katkılı polimerlerin TGA diyagramları (%50 bozunma) (a, saf polimer; b, %0,5 MMTK10 katkılı polimer; c, %1 MMTK10 katkılı polimer; d, %2,5 MMTK10 katkılı polimer; e, %5 MMTK10 katkılı polimer).

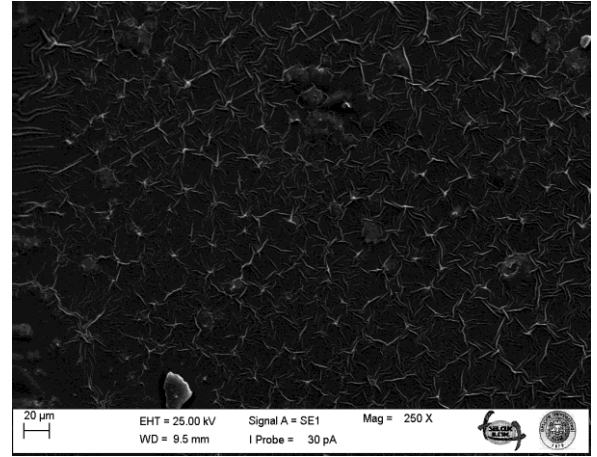
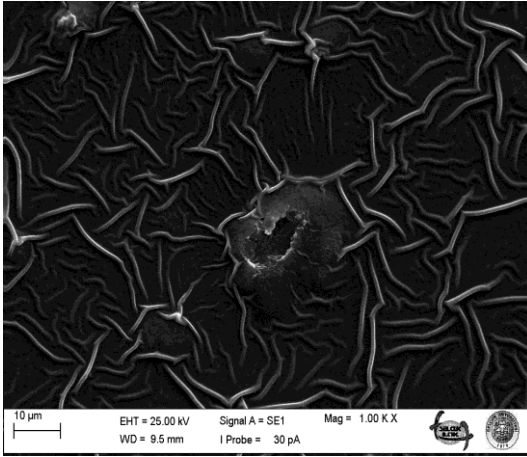
Şekil 29’da kontrol polimerlerinin 290,3°C olarak ölçülmüştür. Polimerin MMTK10 oranının artmasıyla derecenin yükseldiği görülmüştür. %5’lik örneklerin TGA sonuçları 309,7°C olarak ölçülmüştür. Saf polimerin TGA-DTA diyagramına bakıldığı zaman (şekil 29-a) örnekten bir su çıkışına ait DTA piki (100⁰C civarı) ve de polimerin bozunmasına ait DTA pikini görebilmekteyiz (290⁰C civarı). Örneğin içerisine K10 ilave edildiği durumda da yine beklenildiği iki pik gözlenmiş; polimerin bozunmasına ait pikin çok az kaydığı görülmektedir. Sonuç olarak kil ilavesi polimerin bozunma kinetiği üzerine bir etkide bulunmamıştır, sadece bozunma sıcaklıklarında değişime neden olmuştur.

4.6. Elektron Mikroskobu İncelemesi (SEM)

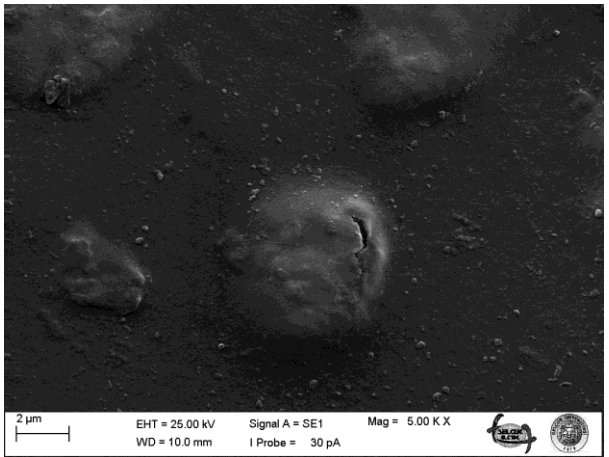
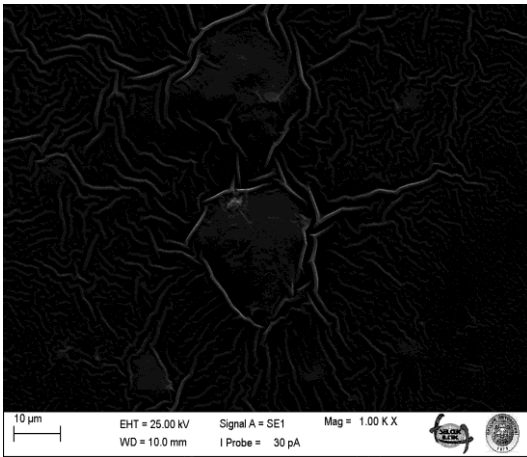
Elektron mikroskobu incelemeleri için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmış ve fotoğrafları Şekil 30’daki gibidir;



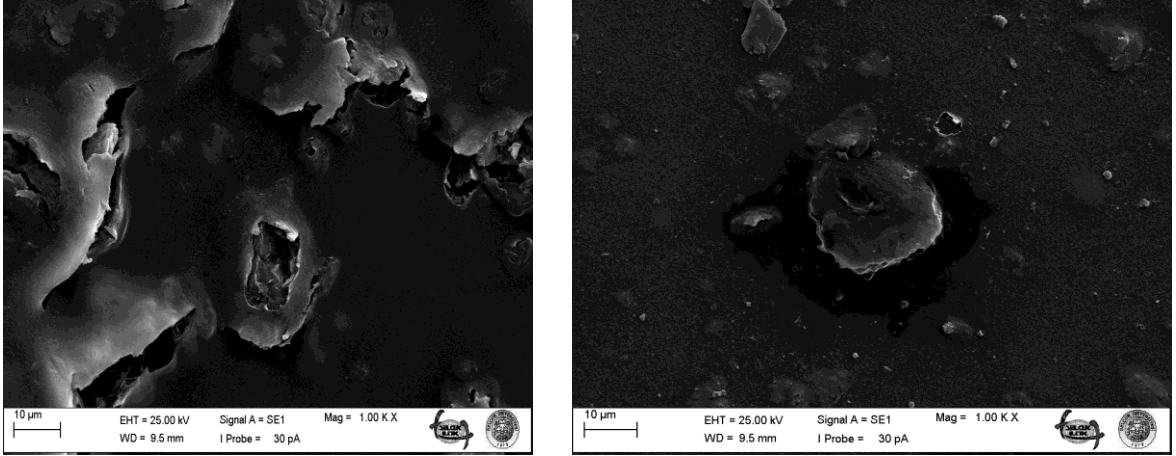
(a)



(b)



(c)

**(d)**

Şekil 30. Saf polimer ve farklı oranlarda kil katkılı polimerlerin farklı büyütme ölçeklerinde SEM fotoğrafları (a, saf polimer; b, %0,5 K10 katkılı polimer; c, %1 K10 katkılı polimer; d, %5 MMTK10 katkılı polimer).

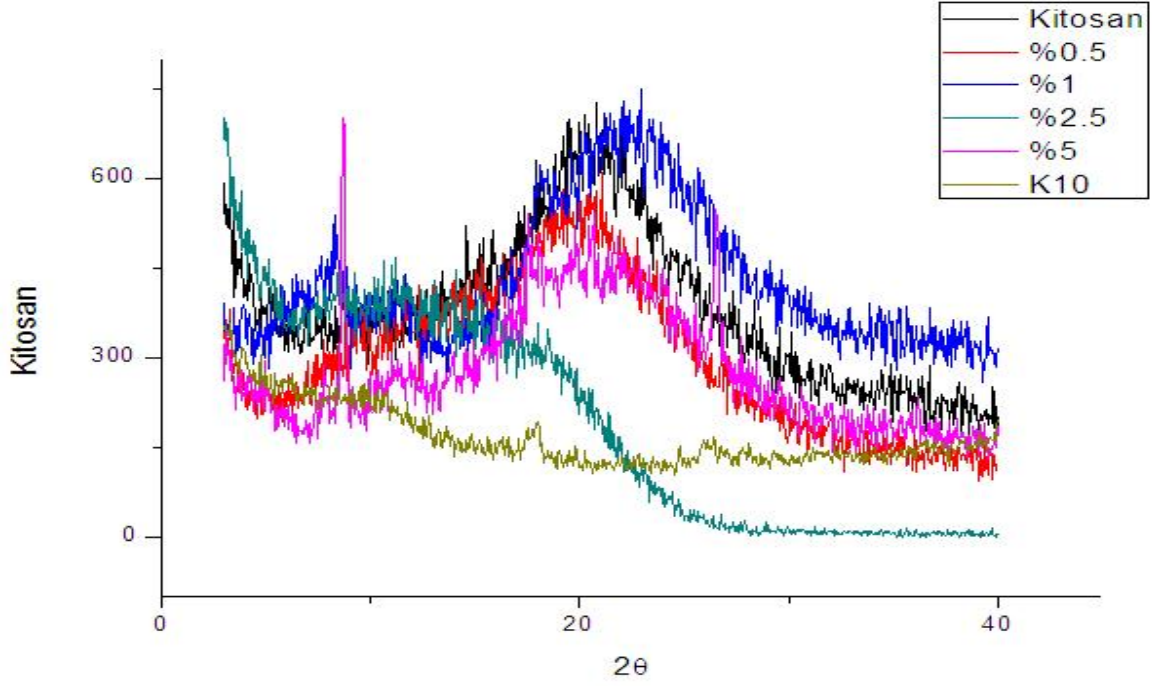
Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) polimer/kil nanokompozitlerin karakterizasyonu için oldukça faydalı bir tekniktir. SEM fotoğrafları incelendiği zaman polimer matrisi içerisinde mikrometre boyutundaki kil partiküllerinin dağıldığını görülmektedir. Kitosana MMTK10 eklendikçe morfolojik yapısındaki değişimler gözlenmiştir. %1-5 MMTK10 içeren nanokompozit yüzeyi engebeli ve pürüzlü görünüşlüdür, bunun nedeni kil partiküllerinin kümeleşmesi ve homojen olarak dağılması sonucu oluşmuştur. Bu kümeleşme µm olarak çekilen fotoğraflardan da açık bir şekilde görülebilmektedir. MMTK10 Kitosan nanokompozitin taramalı elektron mikroskopisi incelemelerinden, MMTK10 morfolojisi üzerine etkisi olduğu ve MMTK10'in dağıldığı gözlenmiştir (Şekil 30).

Saf polimerin TGA diyagramına bakıldığı zaman (Şekil 30-a) %50'sinin bozunma sıcaklığı 290°C olduğu görülebilmektedir. Saf polimer içerisine MMTK10 ilave edildiği zaman ise bu bozunma sıcaklıklarının daha yüksek sıcaklığa kaydığı görülmektedir (Şekil 30-b,c,d,e). Sonuç olarak kil ilavesi ile polimerin termal kararlılığının arttığı görülmektedir.

4.7. XRD Sonuçları

Örnekler toz haline getirildikten sonra XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 31'deki diyagramlar incelendiği zaman saf polimer ve saf MMTK10 incelendiği zaman pikleri

gayet açık görülebilmektedir. Kompozit malzeme incelendiğinde ise polimerin pikleri görülür ve 2θ açısı 10'dan daha küçük bölgelerde kile ait pik görülmemektedir.



Şekil 31. Saf polimer ve farklı oranlarda kil katkılı polimerlerin XRD diyagramları.

Bu sonuç normalde kil tabakalarının matris içine dağıtıldığı anlamına gelse de SEM incelemesine bunun olmadığı görülmüştür. Bunun nedeni de XRD analizi için alınan örnek miktarının azlığı nedeniyle; alınan örnekler içerisinde kil partikülü içermeme ihtimalidir.

**BÖLÜM 5
SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Proje kapsamında geliştirilen üretim yöntemi ve optimum karışım oranları; biyopolimer üretimi konusunda üretim yapmak isteyen sanayi kuruluşları için bir yol gösterici ve pilot çalışma olması neticesinde bu sanayinin ülkemizde gelişmesine büyük katkıda bulunacaktır.

Hazırlanan Kitosan/MMTK10 polimer nanokompozit filmlerin farklı oranları ve kontrol grubundan farkları incelenmiş olup gıda korunmasında kullanılmak üzere hangilerinin daha etkili olduğu araştırılmıştır.

MMTK10 oranının artmasıyla iyileşen bariyer özellikleri, eklenen kilin polimer matrisinde gaz geçirgenliğini uzatması gibi kazandırdığı olumlu özellikler yanında filmlerin daha mat görünmelerini de beraberinde getirmiştir.

Sonuç olarak %5'lik filmlerin oksijen bariyerinde çok iyi olmalarına karşın kırılabilirliği ve matlığı en fazla olan filmler olduğunu söylemek mümkün olmaktadır. Bu nedenle optimum özellikler bakımından %2,5'lük filmlerin kırılabilirliklerinin daha az ve bariyer özelliklerinin de diğerlerine nispeten daha iyi olduğu görülmüştür.

MMTK10 içeren filmlerin bariyer özelliklerinin, kontrole kıyasla daha iyi olmasının en önemli sebeplerinden biri olarak tabakalı silikatların polimer matrisi içerisinde gösterdikleri homojen dağılım oranı gösterilebilir.

XRD sonuçları, tabakaların ayrıldığı ve dağıldığı nanokompozitlerin oluşmuş olduğunu ifade etmektedir. Genel olarak XRD sonuçlarında, farklı oranlarda görülen pikler dağılmış yapının yanı sıra öbek halinde dağılımların da olduğunu ortaya koymuştur. Ancak %2,5'lük polimerlerin, tamamen dağılmış yapı grafiği göstermesi dolayısıyla diğer oranlardan farklılık gösterdiği saptanmıştır. Termogravimetrik analiz sonuçları ise MMTK10 nanokompozitlerin saf polimere göre çok daha iyi termal kararlılığa sahip olduğunu ve termal bozunma hızının azaldığını gösterdi. Bu termal kararlılığın artması, polimerin uygulanabileceği ürün çeşitliliğinin ve dolayısıyla işlevselliğinin artması anlamına gelmektedir. SEM mikrograflarının incelenmesinden, kil partiküllerinin ve tabakalarının polimer matrisi içerisinde homojen bir şekilde dağıldığını ve interkelatlaşmış nanokompozit olduğu gözlemlendi. 20 nm gibi boyutlarda bile dağılmış yapının görülmesi işlem şartlarının optimizasyonunun sağlanmasıyla mümkün olmuş ve gaz geçirgenliğinin dramatik şekilde azalmasını da açıklamıştır.

Gıda ambalajının sahip olması gereken özellikleri optimum olarak gösterenlerin %1'lik ve %2,5'luk Kitosan/MMTK10 nanokompozit filmler olduğu sonucuna varılabilir. Endüstriyel alanda düşünüldüğünde ise %1 MMTK10 içeren nanokompozit polimerler maliyetinin daha düşük olacağı gerekçesiyle tercih sebebi olacaktır.

Bu filmlerin içereceği gıdaya en uygun koşulları sağlayabilecek olan oranlarının seçilerek, mükemmel bariyer özellikte ve aynı zamanda doğa dostu filmler üretmek mümkündür. Filmin bariyer ve mekanik özelliklerine etki eden parametrelerden kil, plastikleştirici, polimer oranları ve çeşitleri ayrıca üretim şartları üzerine araştırmaların yapılarak sentetik polimerlerin yerini alabilecek biyobozunur polimer üretmek mümkündür.

Kitosan gibi biyobozunur plastiklerin, sıvı gıdalardaki su, asit vb. karşı dayanıksız olmaları nedeniyle, araştırmalar bu konu üzerinde yoğunlaştırılarak, ambalaj materyali olarak kullanım alanlarının genişletilmesi sağlanmalıdır.

Elbette gelecekte geri dönüşümlü ve doğaya zarar vermeyen her türlü teknolojinin ve kaynağın kullanılmasıyla atık oranının en aza indirilmesi temel amaç olacaktır. Ancak bu tür polimerlerin kullanımının yaygınlaşması hammaddenin üretim maliyetinin düşürülmesi ve sentetik plastiklere kıyasla ambalaj özelliklerinin daha da iyileştirilmesi ile mümkün olabilir.

KAYNAKLAR

- Agboh O.C., Qin Y., 1997, Chitin and Chitosan Fibers, *Polymers for Advanced Technologies*, (8): 355-36.
- Ahmed O. S., Dutta D. K., 2005 'Friedel-Crafts benzylation of benzene using Zn and Cd ions exchanged clay composites' *Journal of Molecular Catalysis*, (229): 227-231.
- Anonim, 1993, OTA-BP-E-102, September , "*Making Materials Nature's Way*", NTIS order, PB94-107638.
- Alexandre M., Dubois, P., 2000, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, (28): 1–63.
- Anker M., 1996, *Edible and biodegradable films and coatings for food packaging. A literature review*. Chalmers University of Technology: Göteborg.
- Austin R. J., 2004, Synthesis and Characterization of Polyolefin Elastomer and Polypropylene Based Nanocomposites and Their Blends, Queen's University, Doktora Tezi, Kingston, Ontario, Canada. 7- 22.
- Ayhan H., 2002, Kompozitler, Temmuz, *Bilim ve Teknik Dergisi*, p11.
- Bafna A. A., 2004, Polyethylene-Clay Nanocomposites:Processing-Structure-Property Relationship, The Department of Chemical and Materials Engineering of The College of Engineering, The University of Cincinnati, Doktora Tezi, 19-42.
- Bekçi Z., Seki Y., Yurdakoc M. K., 2007, A study of equilibrium and FTIR, SEM/EDS analysis of trimethoprim adsorption onto K10. *Journal of Molecular Structure*, (827): 67–74.
- Belluci F.; Camino, G.; Frache, A.; Saffa, A., 2007, *Polymer Degradation Stab.*, (92): 425-436.
- Benedict K., (b.t.), "Chitosan", Vanderbilt University.
http://www.vanderbilt.edu/AnS/psychology/health_psychology/chitosan1.htm
- Bertuzzi M.A., Armada, M., Gottifredi, J.C., 2007, Physicochemical characterization of starch based films. *Journal of Food Engineering*, (82): 17–25.
- Briassoulis D. 2004. An overview on the mechanical behavior of biodegradable agricultural films. *J. Polym. Environm.*, 12(2): 65–81.
- Camino G.; Tartaglione, G.; Frache, A.; Manfredi, C.; Costa, G., 2007, *Polymer Degradation Stab.*, (92): 425-436.

- Caner C.; Vergano, PJ; Wiles, JL., 1998, Chitosan film mechanical and permeation properties as affected by acid, plasticizer and storage. *Journal of Food Science*, (63): 1049-1053.
- Canbaz E. G., Güngör N., 2009, "Kil/Kitosan ve Organokil/Kitosan nanokompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu", *itdergisi/c, fen bilimleri*, Cilt:7, Sayı:1, 45-53, Kasım http://itudergi.itu.edu.tr/index.php/itudergisi_c/article/viewFile/474/450
- Casariego A., Souza, B. W. S., Cerqueira, M. A., Teixeira, J. A., Cruz, L., Díaz, R., and Vicente, A. A., 2009, Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. *Food Hydrocolloids*, (23): 1895-1902.
- Chiwada G., 2005, Effects of Additives and Structure of Surfactants on Fire Retardancy of Polymer Nanocomposites, The Faculty of The Graduate School, Marquette University, Doktora Tezi, 1-8.
- Collister J., 2002, Commercialisation of polymer nanocomposites. In R. Krishnamoorti & R. A. Vaia (Eds.), *Polymer nanocomposites: Synthesis, characterisation and modelling*. Washington: American Chemical Society.
- Corrado, Sarzanini: Abollino O; Aceto M; Malandrino M; Mentasti E., 2003, Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water research*, 37(7):1619-27.
- alkı Ő., Kılın, B., 2004, *E.. Su rnleri Dergisi*, Cilt: 21, Sayı: (1-2): 145-152.
- ıracı S., Glseren, O., 2004, *Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri*. Tbitak (2004-2023).
- Darder M., Colilla, M., Ruiz-Hitzky E., 2003, Biopolymer–clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. *Chem Mater*, (15):3774–80.
- Demir A., Seventekin N., 2009, Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi* Cilt: 3, No: 2: 92-103. http://www.teknolojikarastirmalar.com/pdf/tr/04_2009_3_2_56_389.pdf
- Devendrapratap U Singh, Pankajkumar R Singh and Shriniwas D Samant. 2004, Fe-exchanged montmorillonite K10—the first heterogeneous catalyst for acylation of sulfonamides with carboxylic acid anhydrides. *Tetrahedron Letters* Volume 45, Issue (24): 4805-4807.
- Dölekoğlu C. ., 2003, Gıdalarda kalite güvenlik sistemleri. *Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü- Bakış*, <http://www.aeri.org.tr/PDF/Bks-3-2.pdf>.
- Durmuş A., (2006), "Poliolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması", *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 1-41.

- Drits V.A., 2003, Structural and chemical heterogeneity of layered silicates and clay minerals, *Clay Minerals*, (38): 403-432.
- El-Tahlawy K.F., El-bendary M.A., Elhendawy A.G., Hudson S.M., 2005, The Antimicrobial Activity of Cotton Fabrics Treated with Different Crosslinking Agents and Chitosan, *Carbohydrate Polymers*, (60): 421-430.
- Emmambux M.N., Iannace S., Stading M., 2003, *Cereal biopolymer films, coatings and other industrial products*. in *Workshop on the proteins of sorghum and millets: enhancing nutritional and functional properties for Africa*. Pretoria, South Africa: P.S. Belton and J.R.N Taylor.
- Farber J.N., et al., 2003, *Microbiological safety of controlled and modified atmosphere packaging of fresh and fresh-cut produce*. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, (2).
- Flores S., Conte, A., Campos, C., Gerschenson, L., Del Nobile, M.A., 2007b. Mass transport properties of tapioca-based active edible films. *Journal of Food Engineering* (81): 580–586.
- Fouda M., 2005, Use of Natural Polysaccharides in Medical Textile Applications, Doktora Tezi, Essen University.
- Freeman B.D., Dhoot S.N., Stewart M.E., 2002, *Barrier Polymers*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc.
- García María A., Adriana Pinotti, Miriam N. Martino and Noemí E. Zaritzky, (2009), “Characterization of Starch and Composite Edible Films and Coatings”, 2009, 169-209, DOI: 10.1007/978-0-387-92824-1_6
- Garcia F.T., Sobral, P.J.A., 2005. Effect of the thermal treatment of the filmogenic solution on the mechanical properties, color and opacity of films based on muscle proteins of two varieties of Tilapia. *LebensmittelWissenschaft Technol.* 38 (3): 289–296.
- Gennadios A., *Protein-based Films and Coatings*, ed. A. Gennadios. 2002, CRC Press LLC, USA.
- Giese R.F., Van Oss C.J., 2002, *Colloid and surface properties of clays and related materials*, Marcel Dekker, New York.
- Goettler L.A., Lee K.Y., Thakkar H., 2007, Layered silicate reinforced polymer nanocomposites: development and applications, *Polym. Rev.* Volume 47, (2):291 – 317.

- Gontard N., et al., 1996, Influence of Relative Humidity and Film Composition on Oxygen and Carbon Dioxide Permeabilities of Edible Films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(4):1064-9.
- Guang W.Y., 2002, The Effect of Chitosan and Its Derivatives on the Dyeability of Silk, *Ph.D. Thesis, Hong Kong Polytechnic University*.
- Han J. H., and Gennadios, A., 2005, Edible films and coatings: a review. In: *Innovations in Food Packaging* (Han, J. H ed.), Elsevier Academic Press, San Diego, CA. 239–262.
- Ham J., 1989, “Degradable Plastics and Municipal Solid Waste Management” before the Senate Committee on Governmental Affairs, July 18.
- Hosokawa J., et al., 1990, Biodegradable Film Derived from Chitosan and Homogenized Cellulose, *Indusm”al Engineering Chemical Research*, (29): 800-805.
- Huang X., 2002, Preparation, Characterization and Properties of Polymer- Layered Silicate Nanocomposites, The Graduate Faculty of the University of Akron.
- Hussain F., Hojjati, M., Okamoto, M., Gorga, R., 2006, Polymer- Matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing and Application: An Overview, *Journal of Composite Materials*, (40):1511-1576.
- Ijdo W., Kemnetz S., Benderly D., 2006, *Polymer Engineering Sci* (46):1031.
- Kaplan David L ve ark., “Naturally Occuring Biodegradable Polymers”, G Swifft and R Narayan (eds), *Polymer Systems-synthesis and Utility* (New York, NY Hanser Publishing, forthcoming 1994)
- Keller W.D.; (1979); in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, M. Grayson and D. Eckroth, Eds., 3rd Edition, Vol.6, Wiley-Interscience Pub., New York
- Khor E., 2001, Chitin, Fulfilling a Biomaterials Promise, Dept. Of Chemistry, National University of Singapore, Rep. Of Singapore.
- Kim Y., 2004, A Study of Polymer/Clay Nanocomposite Formation By Melt Intercalation Process, The Graduate Faculty of the University of Akron, *Doktora Tezi*, 1- 23.
- Knaul J. Z., Hudson S. M., Creber K. M., 1999, Crosslinking of Chitosan Fibers with Dialdehydes: Proposal of a New Reaction Mechanis, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, (37): 1079–1094.
- Knittel D., Schollmeyer, E., 1998, Chitosan und seine Derivate für die Textilveredlung Teil 1: Ausgangsposition, *Textilveredlung* 33, Nr. 3/4.

- Kocatürk B., Özdemir, S., 2006, Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Hazırlanması, Özellikleri ve Bu Materyallerin Kullanımı, 1. Polimerik Kompozitler Sempozyumu ve Sergisi, 17 Kasım, İzmir.
- Kolybaba M., Tabil, L.G., Panigrahi, S., Crerar, W.J., Powell, T., and Wang, B., 2003, In proceeding:Development of an agricultural based biopolymer product, CSAE/ASAE North Central Intersectional Conference, October 3-4, Fargo, ND, USA, RRV03-008.
- Krajewska B., 2004, Application of chitin-and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review. *Enzyme Micro Technol* (35):126–139.
- Krajewska B., 2005, Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosan materials. *Sep Purif Technol* (41):305–312.
- Kriegel C., Arrechi A., Kit K., McClements D. J., Weiss J., 2008, Fabrication, functionalization, and application of electrospun biopolymer nanofibers. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, (48): 775–797.
- Krochta M. and C.D. Mulder-Johnston, *Edible & Biodegradable Polymer Films*. 1997, Department of Food Science and Technology, University of California- Davis.
- Lagaly G., Zisner, S., 2003, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 100-102, 105.
- Lim S.H., 2002, Synthesis Of A Fiber-Reactive Chitosan Derivative And its Application to Cotton Fabric as an Antimicrobial Finish and a Dyeing-Improving Agent.
- Makino Y., Hirata T., 1997, *Modified atmosphere packaging of fresh produce with a biodegradable laminate of chitosan-cellulose and polycaprolactone*. *Postharvest Biology and Technology*, (19): 247-254.
- Majeti N.V., Kumar, R., 2000, A review of chitin and chitosan applications, *Reactive & Functional Polymers*. (46): 1-27.
- Matthews J. A., Wnek G. E., Simpson D. G. And Bowlin G. L., 2002, Electrospinning of Collagen Nanofibers. *Biomacromolecules*, (3): 232-238.
- Miller K.S., Krochta, J.M., 1997, Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. *Trends in Food Science and Technology*. (8): 228-237.
- Naveau E., Detrembleur C., Jérôme C. and Alexandre M., 2008, Patenting Activity in Manufacturing Organoclays for Nanocomposite Applications, Received: October 24, Accepted: November 14, Revised: December 3.
- Oguzlu H., Tihminlioglu F., 2010, Preparation and Barrier Properties of Chitosan-Layered Silicate Nanocomposite Films, *Macromol. Symp* 298: 91–98.

- Olabarietta I., 2005, Strategies To Improve The Aging, Barrier And Mechanical Properties Of Chitosan, Whey And Wheat Gluten Protein Films, KTH Fibre and Polymer Technology.
- Okada A., Usuki, A., 2006, Twenty Years of polymer-Clay Nanocomposites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 291: 1449-1476.
- Okamoto M., 2005, in *Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and their Applications*, Mallapragada, S.; Narasimhan, P., American Scientific Publishers, Vol.1: 1-45.
- Özçalık O., 2010, Preparation And Characterization Of Corn Zein Nanocomposite Coated Polypropylene Films For Food Packaging Applications, Izmir Institute of Technology, Master Thesis.
- Özden G., 2004, " Synthesis and Characterization of Polystyrene Clay Nanocomposites", The Graduate School of Natural and Applied Sciences Of Middle East Technical University Yüksek Lisans Tezi, 1-12.
- Pandey J. K., R. P. Singh., 2004, Green Nanocomposites from Renewable Resources: Effect of Plasticizer on the Structure and Material Properties of Clay-filled Starch, Article first published online: 30 DEC, DOI: 10.1002/star.200400313.
- Pavlat A.E., D.S.W. Wong, T.F. Kumosinski, 1993, *New coatings for cut fruits and vegetables*. CHEMTECH, (2): 36-40.
- Ray S.; Okamoto, K.; Okamoto, M., 2003, "Structure-Property Relationship in Biodegradable Poly(butylene succinate)/Layered Silicate Nanocomposites" *Macromolecules*.36: 2355-2367.
- Ray S., Eastal A., Quek S. Y., Chen, X. D., (2006). The potential use of polymer-clay nanocomposites in food packaging. *International Journal of Food Engineering*, 2(4).
- Ray S., Bousmina, M., 2006, in *Polymer Nanocomposites*, Mail, Y.W.; Yu, Z.Z.; 1st ed, Woodhead Publishing, Cambridge, 57-129.
- Rhim J. W. & Ng P. K. W., 2007, Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical, Reviews in Food Science and Nutrition*, 47, 411-433.
- Robinson D. K. R. And Morrison M. J., 2010, Nanotechnologies for food packaging: Reporting the science and technology research trends: Report for the ObservatoryNANO. August.
- Ruprecht R., 1993, See "Chitin Craze," *Science News*, at Harvard University, Vol. 144, Jdy 31, 72-74.

- Salame M., 1986, *Barrier Polymers*, in *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*, M. Bakker, Editor., John Wiley & Sons. 48-54.
- Sebastien F., Ste'phane G., Copinet A., Coma V., 2006, "Novel biodegradable films made from chitosan and poly(lactic acid) with antifungal properties against mycotoxinogen strains", *Carbohydrate Polymers* 65: 185–193.
- Şahin O. I., Bayizit A., 2008, *Nanokompozit Filmlerin Gıda Sanayi Uygulamaları*, Türkiye 10. Gıda Kongresi, 21-23 Mayıs, Erzurum.
- Torres-Giner S., Ocio M. J., Lagaron J. M., 2008, Development of Active Antimicrobial Fiber-Based Chitosan Polysaccharide Nanostructures using Electrospinning. *Engineering in Life Sciences Volume 8*, (3): 303 – 314.
- Üner D., 2008, TUD-ODTU Yenilenebilir Kaynaklar için Nanomalzeme ve Nanoteknoloji Araştırma ve Eğitim Ağyapısı, 107M447.
- Vilchez S., Jovancic, P., Manich, A.M., Julia M. R., Erra P., 2005, Chitosan Application on Wool Before Enzymatic Treatment, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 98: 1938-1946.
- Weber C. J.; Haugaard, V.; Festersen, R.; Bertelsen, G., 2002, Production and Applications of Biobased Packaging Materials for the Food Industry. *Food Additives and Contaminants.*, 19: 172-177.
- Wu C. L., Zhang M. Q., Rong M. Z. & Friedrich K., 2002, Tensile performance improvement of low nanoparticles filled polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 62: 1327–1340.
- Yao Y.Z., Kawi S., 1999, Surfactant-Treated K10 Montmorillonite: A High-Surface-Area Clay Catalyst. *Journal of Porous Materials* 6: 77–85.
- Yixiang X., Xi R., Milford A. H., 2006, Chitosan/clay nanocomposites film preparation and characterization. *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 99: 1684–1691.
- Xiomara Y., Claver C., Castillon S., Fernandez E., 2003, Montmorillonite K10 as a suitable co-catalyst for atom economy in chelation-assisted intermolecular hydroacylation. *Tetrahedron Letters* 44: 1631–1634.
- Xu Y., Kim K.M., Hanna M.A., Nag D., 2005, Chitosan–starch composite film: preparation and characterization, *Industrial Crops and Products* (21): 185–192.

ÇİZELGELER

Sayfa No

Çizelge 1. Ambalajdan beklenen işlevler	1
Çizelge 2. Türk Standartları Enstitüsü'nün (TS EN 13430) atık oranını azaltmak için 2005-2014 arası yapmış olduğu ambalaj geri kazanım hedefi oranları	3
Çizelge 3. Doğal biyopolimerlerin yararları ve muhtemel uygulamaları.....	7
Çizelge 4. Kitosanın teknik üretim koşulları	12
Çizelge 5. Kitosanın çeşitli organik asitlerde çözünürlük durumu.....	16
Çizelge 6. Kil minerallerinin sınıflandırılması ve örnekleri	18
Çizelge 7. Nanokompozitlerin bariyer performans ölçümlerinde kullanılan en yaygın geçirgenlik modelleri	31
Çizelge 8. Çekme testi numune boyutları.....	43
Çizelge 9. Çeşitli konsantrasyonlarda MMTK10 içeren kitosan filmlerin TS ve uzama değerleri.....	49
Çizelge 10. Örneklerin %50'sinin Bozunma Sıcaklıkları.....	51

ŞEKİLLER

Sayfa No

Şekil 1. Sırasıyla aspirin, virüs ve kırmızı kan hücresinin nanometrik boyutları.....	4
Şekil 2. DNA'dan protein sentezinin şematik gösterimi	6
Şekil 3. Biyobozunur polimer ailesi	8
Şekil 4. Deniz canlıları kabuğundan ve mantardan kitin eldesi	11
Şekil 5. Kitinin deasetilasyonu	13
Şekil 6. Kitin ve kitosanın yapısı	14
Şekil 7. Kitin, kitosan ve selülozun kimyasal yapısı.....	17
Şekil 8. Montmorillonitin yapısı	20
Şekil 9. Doğal montmorillonitin mikro yapısının 3 halinin şematik gösterimi.	20
Şekil 10. Simektit SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) fotoğrafının şematik temsili	21
Şekil 11. a)Tetrahedral birim, b) Silikat tabakaları	21
Şekil 12. a) Oktahedral birim, b) Alümina tabakası	22
Şekil 13. Kil tabakalarının durumuna göre farklı dağılımların gösterimi a) kil yığınları ve polimerin karışmayan mikro yapısı, b) aralanmış tabakalı yapı (intercalated), c) dağılmış tabakalı yapı (exfoliated).....	25
Şekil 14. Polimer kil kompozitlerin oluşumu. Kil tabakalarının ayrımı olmadan bir mikrokompzit üretilir (ayrılmış fazlı/immiscible). Tabakaların ayrılmasıyla aralanmış sıralı tabakalı (intercalated) ve tam ayrılma ile dağılmış tabakalı nanokompzit oluşur	26
Şekil 15. Nanokompzitlerdeki dolambaçlı geçiş yolunun gösterimi. Solda (a) geleneksel dolgu maddesi kullanımındaki, sağda (b) ise tabakalı silikatlardaki geçiş yolu şematize edilmiştir	29
Şekil 16. Bragg kuralının şematik görünümü	32
Şekil 17. Üç farklı nanokompzit tipi için XRD örnekleri ve TEM görüntüleri	33
Şekil 18. a) SK b) OSK filmlerin XRD nanokompzit desenleri	37
Şekil 19. a) SKG, b) OSKG nanokompzitlerinin XRD desenleri	38
Şekil 20. Kitosan ve PLA filmlerin PEG oranına göre suda çözünürlük farkları	40
Şekil 21. Çözelti hazırlanmasının şematik olarak gösterimi.....	41
Şekil 22. Çekme testi numunesi.....	41

Şekil 23. Çeşitli konsantrantrasyonlarda MMTK10 içeren kitosan filmlerin oksijen geçiş oranları.	45
Şekil 24. Çeşitli konsantrantrasyonlarda MMTK10 içeren kitosan filmlerin su buharı geçiş oranları.	46
Şekil 25. Çeşitli konsantrantrasyonlarda MMTK10 içeren kitosan filmlerin L (parlaklık), a (yeşilden kırmızıya) ve b (maviden sarıya) değerleri.....	47
Şekil 26. Saf MMTK10 ve farklı oranlarda MMTK10 katkılı polimerlerin FTIR diyagramları.....	50
Şekil 27. Saf polimer ve farklı oranlarda kil katkılı polimerlerin TGA diyagramları.....	51
Şekil 28. Saf polimer ve farklı oranlarda kil katkılı polimerlerin TGA diyagramları (a, saf polimer; b, %0,5 K10 katkılı polimer; c, %1 K10 katkılı polimer; d, %2,5 K10 katkılı polimer; e, %5 K10 katkılı polimer).....	52-54
Şekil 29. Saf polimer ve farklı oranlarda kil katkılı polimerlerin TGA diyagramları (%50 bozunma) (a, saf polimer; b, %0,5 K10 katkılı polimer; c, %1 K10 katkılı polimer; d, %2,5 K10 katkılı polimer; e, %5 K10 katkılı polimer).....	55-57
Şekil 30. Saf polimer ve farklı oranlarda kil katkılı polimerlerin SEM Fotoğrafları (a, saf polimer; b, %0,5 K10 katkılı polimer; c, %1 K10 katkılı polimer; d, %5 K10 katkılı polimer).....	58-59
Şekil 31. Saf polimer ve farklı oranlarda kil katkılı polimerlerin XRD diyagramları.....	60

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Yasemin KASIRGA

Doğum Yeri: Çayeli

Doğum Tarihi: 22. 09. 1985

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü

Unisa Degli Studi di Salerno, Engineering Faculty, Food Engineering (6 ay)

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce (İleri), İtalyanca (İyi), Almanca (Temel Bilgiler)

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

Chitosan/Clay Nanocomposite Film Preparation and Characterization-Yasemin Kasirga, Doç. Dr. Cengiz Caner, Dr. Ayhan Oral –Ambalaj Kongresi, November 2009

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl:

-Bolu Tuna A.Ş. (Ar-Ge Gıda Mühendisi) 2011 (Haziran)-Halen

-Rauf Orbay İlköğretim Okulu (Sözleşmeli Memur) / 2010 (Kasım)-2011 (Haziran)

-Dilem Gıda (Carrefour) ve Kervan Pide (Çanakkale-Sorumlu Yönetici) / 2009 (1 Yıl)

-YaylaTürk Et ürünleri (Fulya Dış Ticaret- Stajyer) / Ocak – Mart 2007

-ÇOMÜ Mikrobiyoloji Laboratuvarı (Stajyer) / 2006 (Haziran – Ağustos)

İLETİŞİM

E-posta Adresi: kasirga.yasemin@gmail.com