İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİTOSAN-*graft*-POLİAKRİLONİTRİL/BOR NANOBİYOKOMPOZİT SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nermin Simge ÖZTEKİN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİTOSAN-*graft*-POLİAKRİLONİTRİL/BOR NANOBİYOKOMPOZİT SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nermin Simge ÖZTEKİN
(509101068)

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Oya ATICI

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509101068 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Nermin Simge ÖZTEKİN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"ÇİTOSAN-*graft*-POLİAKRİLONİTRİL/BOR NANOBİYOKOMPOZİT SENTEZİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Oya ATICI** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. B. Filiz ŞENKAL** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Doç. Dr. Sibel SARGUT Marmara Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : 03 Mayıs 2013
Savunma Tarihi : 05 Haziran 2013

ÖNSÖZ

Beraber çalışmaktan çok zevk aldığım, benden bilgi birikimini ve desteğini esirgemeyen değerli tez danışmanım Prof. Dr. Oya GALİOĞLU ATICI'ya;
Laboratuvar çalışmalarımda ve teorik her konuda sorularımı cevapsız bırakmayan, yardımıma koşan Araş. Gör. Dr. Cüneyt H. ÜNLÜ'ye;
Bana hep inanan ve yanımda olan annem Emine Gönül ÖZTEKİN ve başta ablam olmak üzere Meltem-Salih-Ege-Sıla KÜÇÜKOĞLU ailesine;
Laboratuvara renk katan çalışma arkadaşlarım Rüya Sezgi TINÇ, Hülya ÇOBAN, Durin ARTUK, Nurten UZUN, Emine EVKAYA, Ayşegül AYDIN ve Erdem TEZCAN'a;
Tezimin her aşamasını ezbere bilen Göker ZAFER, Oya ATMACA ve Elif AKÇAY'a;

Teşekkürü borç bilirim.

Haziran 2013

Nermin Simge ÖZTEKİN
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
2. TEORİK KISIM **3**
2.1 Çitosan 3
2.1.1 Çitin/çitosan yapısı 4
2.1.2 Kullanım alanları ve özellikleri 7
2.1.3 Çitosan ile ilgili çalışmalar 8
2.2 Ce(IV) ve Redox Polimerizasyonu 10
2.3 Polimer/Bor Minerali Nanokompozitleri 16
2.3.1 Kolemanit minerali yapısı ve özellikleri 17
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler 23
3.2 Kullanılan Laboratuvar Aletleri 24
3.3 Çitosan-*g*-Poliakrilonitril Sentezi 25
3.4 Çitosan-g-Poliakrilonitril Polimerinin Kolemanit ile Kompozit Sentezi 26
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR **27**
4.1 Çitosan-*g*-Poliakrilonitril Sentezi ve Karakterizasyon 27
4.2 Kolemanitin Çitosan-*g*-poliakrilonitril ile Kompozit Sentezi 33
4.3 Termal, Reolojik, Mekanik ve Çözünürlük Özelliklerinin İncelenmesi 36
4.3.1 XRD analizi 36
4.3.2 TGA analizi 37
4.3.3 Reolojik analizler 40
4.3.4 TEM analizi 41
4.3.5 Çözünürlük denemeleri 42
4.3.6 DMA analizleri için film hazırlama 43
5. SONUÇ VE ÖNERİLER **45**
KAYNAKLAR **47**
ÖZGEÇMİŞ **50**

KISALTMALAR

DMF : Dimetilformamid
DMSO : Dimetilsülfoksit
PAN : Poliakrilonitril
AN : Akrilonitril
Cs : Çitosan
CsPK : Çitosan-*graft*-Poliakrilonitril/Kolemanit
APS : Amonyum persülfat
KPS : Potasyum persülfat
FAS : Demir Amonyum sülfat
ABS : Akrilonitril bütadien stiren kopolimeri
CAN : Seryum Amonyum sülfat
TGA : Termogravimetrik Analiz
XRD : X-ışını Difraksiyonu
TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobu
FT-IR : Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
^{1}H-NMR : Proton Nükleer Manyetik Rezonans
^{13}C-NMR : Karbon Nükleer Manyetik Rezonans

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Akrilonitril monomerinin özellikleri 14
Çizelge 2.2 : Ticari bor mineralleri 17
Çizelge 2.3 : Dünya bor rezervleri 18
Çizelge 2.4 : ETİ maden rezerv miktarları. 19
Çizelge 4.1 : 0,1 N stok Ce(IV) çözeltisi ile 40^{o}C'de çitosan-*g*-poliakrilonitril sentezi değerleri 26
Çizelge 4.2 : Reaksiyon ortamındaki Ce(IV) miktarı değişiminin çitosan-g-poliakrilonitril sentezine etkisi. 27
Çizelge 4.3 : Reaksiyon ortamındaki akrilonitril monomeri miktarı değişiminin çitosan-g-poliakrilonitril sentezine etkisi. 27
Çizelge 4.4 : Reaksiyon ortamındaki asit derişimi miktarının değişiminin çitosan-*g*-poliakrilonitril sentezine etkisi 28
Çizelge 4.5 : Çitosan-graft-poliakrilonitril/kolemanit kompozit sentezi 32
Çizelge 4.6 : Termogramlara göre termal dayanımın yorumlanması 37
Çizelge 4.7 : Reolojik çalışmalar sonunda elde edilen veriler 38
Çizelge 4.8 : KSCN ile çözünürlük denemeleri 40
Çizelge 4.9 : NaSCN ile çözünürlük denemeleri 41
Çizelge 4.10 : NH_4SCN ile çözünürlük denemeleri 41

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Çitin yapısı. 4
Şekil 2.2 : Çitosan yapısı. 5
Şekil 2.3 : Seryum kompleks yapısı 12
Şekil 2.4 : Poliakrilonitril yapısı 15
Şekil 2.5 : Seryum ve akrilonitril monomerinin reaksiyon mekanizması 15
Şekil 2.6 : Kolemanit cevheri resmi 15
Şekil 2.7 : Kolemanit yapısı. 19
Şekil 3.1 : Reaksiyon düzeneği 23
Şekil 4.1 : Reaksiyon mekanizması. 28
Şekil 4.2 : Çitosan ve CsP13 polimerinin FT-IR spektrumları. 29
Şekil 4.3 : Yüksek verimli CsP9, CsP10 ve CsP15 çitosan-*g*-poliakrilonitril polimerlerinin FT-IR spektrumları. 30
Şekil 4.4 : CsP13'ün d^6-DMSO çözücüsündeki ^{1}H-NMR spektrumu. 31
Şekil 4.5 : CsP13'ün d^6-DMSO çözücüsündeki ^{13}C-NMR spektrumu. 31
Şekil 4.6 : CsPK5ve CsP13'e ait FT-IR Spektrumları 33
Şekil 4.7 : CsP13'ün X-ışını Kırınımı Spektrumu. 33
Şekil 4.8: CsPK5'e ait ^{13}C-NMR spektrumu. 34
Şekil 4.9 : CsP13'ün X-ışını Kırınımı spektrumu. 35
Şekil 4.10 : (a) Tüm örneklere ait %TG spektrumu (b) 250-500 ^oC aralığındaki davranışına ait %TG termogramı 36
Şekil 4.11 : TGA analizine ait 300-550 ^oC termogramı. 38
Şekil 4.12 : TEM analizi yöntemiyle ölçülen (a) CsPK1. (b) CsPK2. (c) CsPK3. (d) CsPK4. (e) CsPK5. (f) CsP13. 'e ait görüntüler 40
Şekil 4.13 : (a)CsP. (b)CsPK. (c)CsP ve CsPK. (d)Polimerik yüzeyde hazırlanan film 42

ÇİTOSAN-*graft*-POLİAKRİLONİTRİL/BOR NANOBİYOKOMPOZİT SENTEZİ

ÖZET

Çitosan, yani poli[β-(1-4)-2-amino-2-deoksi-D-glikoz], çitin biyopolimerinin (poli[β-(1-4)-2-asetamido-2-deoksi-D-glikoz]) deasetillenmesiyle elde edilen ve sulu asidik çözeltide çözünen doğal bir polimerdir. Bu biyopolimer birçok canlı organizma tarafından sentezlenmektedir ve selülozdan sonra yeryüzünde en yaygın olarak üretilen biyopolimerdir. Biyobozunur, antimikrobiyal ve toksik olmayan yapısı nedeniyle başta gıda ve tarım uygulamaları olmak üzere, endüstriyel olarak çok farklı alanlarda kullanılmaktadır.

Çitosan, aynı zamanda yapısında aktif amin, hidroksi ve amid gruplarını barındırır. Doğal olan tek psödonatürel katyonik polimerdir. Çitosan kullanımı için en önemli parametre çözünürlüktür. Çünkü orta dereceli deasetillenmesi, asetil gruplarının ana zincirde yerleşimine ve molekül ağırlığına bağlıdır. Çitosanın film olarak kullanımı ve kaplayıcı olarak uygunluğu meyve ve sebzelerin raf ömrünün uzatılması ve kalitesinin korunmasında büyük dikkat çekmiştir.

Son yıllarda polimerler, değişik uygulama alanlarında birçok metal/malzeme ile yer değiştirdi. Polimerleri kullanmanın en avantajlı yanları uygulama kolaylığı, verimliliği ve üretim maliyetinin düşük olmasıdır. Polimerik reaksiyonlar ile biyouyumlu olmayan monomer yapıları biyopolimerlerle birleştirilerek özellikleri arttırılabilir. Bu polimerleşme yöntemlerinden biri de redox polimerizasyonudur. Vinil monomerlerinin redox polimerizasyonları geçiş metallerinin sulu çözeltilerindeki yüksek değer seviyeli iyonlarıyla başlatılır. Bu çalışmada Seryum(IV) metali ve akrilonitril monomerinin redox polimerizasyonundaki özelliklerinden yararlanılmıştır.

Seryum (IV) üzerine yapılan araştırmalar, radikalik temelli polimerleşmeyi başlatmasına uygun özellikte olduğunu ortaya koymuştur. Çeşitli organik ve inorganik indirgeme ajanları vinil monomerlerinin polimerleşmesi için kullanılmaktadır. Akrilonitril monomer ise C_3H_3N kapalı formülüne sahip, siyanoetilen, propennitril yada vinil siyanid olarak da adlandırılabilen bir bileşiktir. Akrilonitrilin başka monomerlerle oluşturduğu kopolimerleri sıkça kullanılır. Çitosan-*g*-PAN polimeri radikalik başlatıcılarla veya katalizörlerle kısa reaksiyon süresinde sentezlenebilmektedir. Çitosan üzerindeki $-NH_2$ gruplarının proton kazanarak aktifleşmesiyle veya -OH gruplarının kolayca modifiyesiyle suda çözünmesi sağlanmıştır.

Bunların yanısıra; Dünya bor tüketimi 2010 yılında yaklaşık %32 artarak 3,95 milyon ton (1,88 milyon ton B_2O_3) olarak gerçekleşmiştir. Türkiye %72'lük payıyla diğer bölgelerden büyük bir farkla ayrılırken, onu %8 ile Rusya ve %7 ile ABD izlemektedir. Yapılan araştırmalarda, bor minerallerinin polimerlere eklenmesiyle

örneklerin yüzey yaşlanmalarının geciktiği gözlenmiştir. Yüzey gerilimi kolemanit eklenmesiyle artrak, dış mekan uygulamalarında önemli kullanım alanı kazanmıştır.

Polimer sentezinde 5,5 g/L'deki çitosan 5 ml distile su içerisinde ve 2,1 mol/L akrilonitril monomeri ile ayrı ayrı 20 şer dakika karıştırılmış ve sıcaklık 40^oC'ye çıkartılmıştır. Daha sonra 17,8 mmol/L Ce(IV) çözeltisi eklenerek reaksiyon 40^oC sıcaklıkta 1 saat boyunca devam ettirilmiştir. Bu verilere dayanarak %96 verimle çitosan-g-poliakrilonitril polimeri elde edilmiştir. Aynı verilerle %10, 7, 5, 3 ve 1 oranında kolemanit eklenmesiyle kompozit sentezi yapılmıştır. Bu sentez sonucunda %7'lik çitosan-g-poliakrilonitril/Kolemanit kompozitinin en yüksek verimde olduğu gözlenmiştir.

Termal, reolojik, mekanik ve diğer karakterizasyon methodlarıyla yapıların aydınlanmasına ve sonuçların ispatlanmasına çalışılmıştır. 2244,11 ve 1251,7cm^{-1}'te görülen pikler doymamış nitrojen grubuna ve üçlü karbon bağına işaret eder (C≡ N), bu da çitosan ve poliakrilonitril arasında bağ kurulduğuna işarettir. Kompozit için ^{1}H-NMR çalışmaları sonucunda 1.3 ppm civarında görülen pik, kolemanit yapısındaki –OH fonksiyonel grupları ve B üzerindeki diğer H gruplarının etkisiyle ortaya çıkmış olabilir.

XRD analizine göre, Çitosan-g-poliakrilonitril polimerinin tipik piklerinden biri olan 2θ – 20^o 'den 30^o'ye kadar görülen yükseliş poliakrilonitril'in çitosan üzerine bağlandığını gösterir. Aynı zamanda 2θ – 42^o ve 45^o'ler arasındaki geniş pik buradaki graft polimerizasyonun varlığına işarettir. tüm kompozitlerin 42^o ve 45^o bölgesindeki sivrileşme miktarları reaksiyon verimiyle doğru orantılıdır. Buradaki yoğunlaşmış pikler kolemanitle oluşan kompozitlerin farkının göstergesidir.

TGA analizleri değerlendirildiğinde, en fazla termal dayanım ve en az kütle kaybı CsPK1 kompozitinde, en az termal dayanım ve en fazla kütle kaybı ise CsP10 polimerinde görülmektedir. CsP10 ve CsP13 polimerleri karşılaştırıldığında CsP13 polimerinin termal olarak daha dayanıklı olması, daha fazla dallanmış ve içiçe geçmiş ağsı polimerik yapısının olmasında kaynaklandığı düşünülmektedir.

CsPK1'e ait olan bağımsız partikülün çapı 57,10 nm iken CsPK2'de 68,95 nm olarak görülmüştür. CsPK3 için ölçülen partikül çapı 79,96 nm, CsPK4'te 86,30 nm iken CsPK5 için çap 72,88 nm olarak bulunmuştur. CsP13 partikülü için ise çap en büyük değerde ve 113,37 nm'dir. Bu değerler TEM analizinin değerlendirilmesiyle bulunmuştur.

BIONANOCOMPOSITE SYNTHESIS of CHITOSAN-*graft*-POLYACRYLONITRILE/BORON

SUMMARY

Chitosan is a widely-used natural polysaccharide which has highly degradable, nontoxic and antimicrobial properties in food and agricultural industries. Chitosan [poly[β-(1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glu-cose]] derived from chitin [poly[β-(1-4)-2-acetamido-2-deoxy-D-glucose]] by deacetylation. Moreover, the structure of chitosan has reactive amine, hydroxyl and amid groups on to compose and improve novel applications. Chitosan, a natural hydrophilic biopolymer, is likely to impart hydrophilicity of the membrane prepared by formation of its omposite with another mechanically stronger and hydrophobic material such as polyacrylonitrile.

Polyacrylonitrile (PAN) is one of the most important fiber-forming polymers and has been widely used because of its high strength, abrasion resistance, and good insect resistance. However, it also has some disadvantages, such as strong hydrophobicity, electrostatic accumulation due to the lack of segmental mobility resulting from intensive molecular orientation of the highly polar nitrile groups. There have been many attempts to improve the electrostatic property of the PAN fiber: blending with other hydrophilic polymers and the alkaline hydrolysis of nitrile groups to hydrophilic groups.

During last decades, it has been a challenging research area to graft vinyl monomers onto natural and synthetic polymers. Graft copolymerization of vinyl monomers onto chitosan has been investigated with different types of initiators. In addition, nowadays composite material synthesis by bounding organic/inorganic interfaces and obtaining new networks at high molecular level is scientifically increasing. New generation natural sourced composites dominantly have the attraction on chitosan in order to improve the mechanical strength and porous surface activities. Due to their influence over interfacial adhesion and friction, graft copolymers have tremendous potential for improving the mechanical properties of composites.

Boron compounds are very important raw materials in many branches of industry and their uses have beenincreasing and expanding continuously. Colemanite, one of the most common boron minerals, has a monoclinic crystal structure with a chemical formula of $2CaO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}5H_2O$ and is used usually in the production of boric acid. Addition of boron minerals into polymers provides thermal and mechanical strength to polymers. Also, Turkey is the largest boron deposits of the world. As a primary boron mineral, colemanite is commonly associated with clay minerals. As the particle size of the colemanite ore gets smaller the clay/boron ratio increases. Polymer nanocomposites refer to multiphase materials consisting of a polymer matrix and nanofillers.

Cerium (III) nitrate ($CeNO_3$) was selected as corrosion inhibitors due to its known inhibiting properties for alloys and low toxicity. Transition metals in higher

oxidation states can generally be stabilized by chelation with suitable complex agent. Among lanthanides, cerium is peculiar for its ability to reach a stable tetravalent oxidation state besides the usual trivalent one. Cerium(IV) itself is also a traditional oxidizing agent used in organic synthesis, titrimetry and autocatalyst reactions. In addition, Ce(IV) features a high coordination number (up to 12) and with a fast

ligand exchange rate. Cerium ion has a good antibiotic capability and cleavage of the phosphodiester. Some experts think that the low concentration of cerium in their study could not be responsible for any toxicity; further, they suggest cerium may have significant antioxidative potential.

In this study, it is aimed to focus on synthesis and characterization of chitosan-*g*-polyacrylonitrile/ boron composite. At the first step of the study, the optimum conditions for grafting acrylonitrile monomers onto chitosan with cerium (IV) solution are investigated by redox polymerization. Chitosan concentration was kept constant at $5{,}5\times10^{-3}$g/ml and acidity of medium, acrylonitrile and Ce(IV) solution concentration, reaction temperature and time were changed to observe the polymerization.

After finding optimum concentrations, they were kept constant, temperature and time were changed to investigate their effects on the polymerization. Acidity of reaction medium was investigated and found the most important parameter for the synthesis. Polymerization was activated at $2{,}72\times10^{-5}$mol/L total acidity. The highest yield (96%) was observed at 1,8 mol/L acrylonitrile monomer concentration and 0,015 mol/L cerium(IV) initiator concentration.

Caracterization studies were held with FTIR spectrums and observed the significant pick for acrylonitrile at around 2200 cm^{-1}. Moreover, NMR studies proves that polyacrylonitrile branches were combined with the backbone of chitosan. The pick was seen at 3.10 ppm belongs to carbon atoms of cyanide groups on acrylonitrile polymers.

XRD studies also prove that Chitosan-g-polyacrylonitrile polymers has a range from $2\theta - 20^{o}$ to 30^{o}, it belongs to chemical bond between PAN polymer and chitosan. At the same time the broad pick between $2\theta - 42^{o}$ and 45^{o} shows the graft polymerization.

At the second step, the concentration values for synthesizing polymer were kept the same as first step and different percentages (%1, 3, 5, 7 and 10) of boron mineral were added to chitosan-*g*-polyacrylonitrile polymer to have composite. Natural chitosan and all other products were examined in terms of their spectral, thermal, rheological and morphological analysis.

According to the TGA analysis, decomposition temperatures of Chitosan-*g*-polyacrylonitrile/Colemanite samples, demonstrated an increase by increasing of colemanite percent compared to CsP polymers. Thermal analysis demonstrated the enhancement in thermal stability which colemanite provided in nanocomposites. DMA analysis was plan to performe to determine mechanical resistance of CsP and CsPK samples.

According to TEM studies it is clearly seen that boron compound has an effective change when the percentage of the colemanite increases in composite structure. The pictures which are belongs to pure polymer is more clear than composite materials. Adding boron to polymer makes the structure more porous so that polymer gains electrically and thermally strength.

Moreover, solubility studies also prove the polymeric network between and around the Chitosan-g-polyacrylonitrile polymers decreases adding boron minerals. The solvent usually plays effective role on the chemical behavoir of antioxidant compounds.

1. GİRİŞ

Çitin, selülozdan sonra doğada bulunan en dayanıklı doğal polisakkarittir. Çitosan biyopolimeri, yengeç, karides, ıstakoz, mercan, uğur böceği, mantar gibi canlılardan çitinin ekstrakte edilmesinin ardından kimyasal olarak işlenmesiyle elde edilir (Venketasan ve Kim, 2010). Yapılan araştırmalarda, çitosanın toksik olmayan, antimikrobiyal, biyouyumlu ve biyobozunur özellikleri gözlenmiştir. Aynı zamanda literatürde incelenen araştırmalarda çitosanın film oluşturma özelliğinin kullanıldığı çalışmalara da yer verilmiştir Böylelikle çitosandan elde edilen malzemeler medikal, hijyenik cihaz yapımında ve gıda endüstrisinde ambalaj kaplamalarında kullanılmaktadır.

Vinil monomerleri içinde akrilonitril monomeri en hızlı ve yüksek dallanma oranına sahip monomerlerden biridir. Aynı zamanda oluşan yan ürünlerinin hidroliz edilerek ortamdan uzaklaştırılması kolaydır. Poliakrilonitril homopolimeri ise fiziksel ve kimyasal olarak kuvvetli lif olabilme özelliği ile tekstil endüstrisinde kullanılan en önemli malzemelerden biridir (Ferrero ve Periolatto, 2012). Doğal ürünler ile poliakrilonitrilin mekanik, termal dayanım ve biyobozunur özelliklerinin birleştirilmesiyle yeni malzemeler üretilmektedir. Çitosan-*graft*-poliakrilonitril polimerinin de biyobozunur ve absorban özelliği incelenmiştir (Mahdavinia ve diğ., 2004).

Graft kopolimerizasyon son yıllarda hibrit malzemelerin oluşmasında en çok kullanılan yöntemlerden biridir. İstenilen özelliklerin doğal malzemelere sentetik olarak eklenmesi ve kullanım alanlarının genişlemesi bakımından sentezlerde çokça kullanılmaya başlanmıştır. Redoks polimerizasyonu yöntemi, bir başlatıcı yardımıyla indirgen moleküle yük transferi mekanizmasıyla yürür. Redoks polimerizasyonu ile APS, KPS, FAS gibi farklı başlatıcılar ve monomerlerle yapılan graft polimerizasyon çalışmaları sonucunda çitosanın çift fonksiyonlu polimerleri elde edilmiştir (Lagos ve Reyes, 1988). Vinil polimerizasyonunda kullanılan Ce(IV) geçiş metali tek başına ya da indirgen başka bileşikle kullanılabilir. Doğal bileşikler seryum amonyum nitrat içindeki Ce(IV) iyonunu homo, blok ve graft polimerizasyon için redoks formunda

tutabilir. Çitosan ve akrilonitril arasındaki polimerleşme de Ce(IV) başlatıcısıyla sağlanmaktadır. Çitosan-*graft*-poliakrilonitril polimerine kolemanit in situ olarak eklenerek sentezlenen kompozitin antimikrobiyal özellikli, nano boyutlu, mekanik ve termal dayanımı yüksek yeni bir materyal olacağı öngörülmektedir.

Batı Türkiye dünyanın en zengin bor rezervlerine sahiptir ve bu deponun en büyük payı kolemanite aittir. Kolemanit, diğer minerallere göre daha ucuz, kolay ulaşılabilir, termal dayanımı yüksek, nötron ve gama ışını kalkanı olarak kullanılan bir inorganik bileşiktir(Gencel, 2012). Polimer matriksine inorganik bileşikler eklenerek termomekanik, dielektrik, iletkenlik, manyetik, optik özellikleri modifiye edilerek arttırabilir. Bu özellikler eklenen bileşiğin parçacık büyüklüğüne, parçacık şekline, yüzey alanına ve kimyasal yapısına göre değişmektedir.

Çalışmamızda; önceden CAN başlatıcısıyla çitosan ana zincirinin üzerinde redoks polimerizasyonu yöntemini kullanarak poliakrilonitril dalları oluşturulmadığı gözlenerek bu reaksiyon optimum koşullarda oluşturulmaya çalışılmıştır. Hem çitosanın hem de poliakrilonitrilin nano ve gözenekli olma özelliklerini sağlayan yeni bir polimer oluşturularak yarı sentetik malzeme elde edilmesi amaçlanmıştır. Aynı zamanda Türkiye'de çokça bulunan kolemanit mineralinin ulaşım kolaylığı, suda çözünme ve termal dayanımı arttırma özelliklerini kullanma amacıyla kompozit oluşturma reaksiyonu yapılmıştır. Bunun sonucunda yapılan karakterizasyon analizlerinde de dallanmanın ve kompozit oluşumunun özellikleri tartışılmıştır.

2. TEORİK KISIM

2.1 Çitosan

Çitosan β-(1-4), çitinin deasetillenmesiyle elde edilen ve sulu asidik çözeltide çözünen doğal bir polimerdir. Devam eden D-glukozamin ünitesindeki ikinci pozisyonundaki amin ($C–NH_2$) fonksiyonunun protonlanmasıyla çözünürlük sağlanır. Polisakkarit, asidik ortamda polielektrolite dönüşür.

Çitosan, biyobozunur, ucuz ve memeliler için toksik özelliği olmayan bir polimerdir. Bu yüzden çitosan, gıda endüstrisinde katkı maddesi, kozmetikte hidratlama ajanı ve ilaç endüstrisinde farmasötik ajan olarak kullanılır.

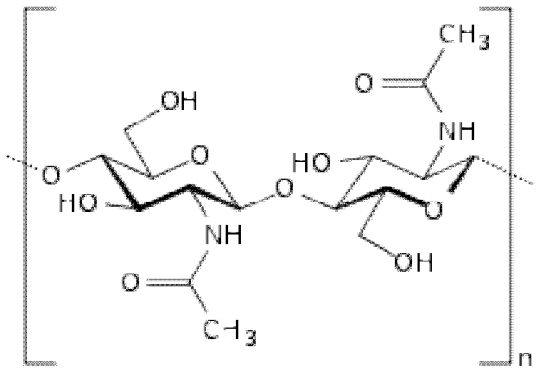
Bu biyopolimer birçok canlı organizma tarafından sentezlenir ve selülozdan sonra en yaygın olarak üretilen biyopolimerdir. Çitin doğada eklembacaklıların dış iskeletlerinde kristal mikrolifler olarak oluşur ya da Aspergillus ve Mucor gibi fungilerin ve mayaların hücre duvarında görülür. Ayrıca, küçük bitkiler ve hayvanlar âlemindeki birçok diğer canlı tarafından sentezlenir ve depolandıktan sonra destek/kuvvet gerektiren diğer fonksiyonlarca tüketilirler.

Endüstriyel uygulamalarda, çitinin kalsiyum karbonat çözebilmek için asidik uygulama ile kabuklulardan ektrakte edildikten sonra alkalin ekstrakt ile proteinler çözülür. Ek olarak artık pigmentleri çıkarmak ve renksiz bir ürün elde etmek için renksizleştirme aşaması eklenir. Bu aşama her çitin kaynağına ve başlangış malzemesinin nanoboyuttaki farklı yapılarına uygun olarak seçilmelidir. Sonuç çitin saflık ve renksizlik bakımından derecelenmelidir çünkü artık protein ve pigmentler bir sonraki uygulama için özellikler biyomedikal uygulamalarda sorun oluşturabilirler. Kısmi deasetilasyonla alkali koşullarda çitosan elde edilir.

2.1.1 Çitin/çitosan yapısı

Çitin, poly(β-(1-4)-*N*-asetil-D-glukozamin), 1884'te bulunan çok önemli bir doğal polisakkarittir. Genellikle ayrılmış yada tek başına değillerdir ve kompleks yapı içerisinde bağlı halde bulunurlar.

Kaynağına bağlı olarak, hidrojen bağlarının farklılaşmasıyla çitin 2 amorf yapı olarak α ve β formlarındadır. İnfrared, katı hal NMR spektroskopisi ve X-ışını saçılımı yöntemlerinin analiziyle 3. form olarak γ-çitin tanımlanmıştır ama detaylı analizler yapıldığında daha çok α formunun bir çeşidi olarak görülmüştür. α çitin aralarında en fazla bulunan çeşittir; fungi ve liflerin hücre duvarında, yengeç tendonları ve kabuğunda ve böcek kütiküllerinde bulunur. Ayrıca çeşitli deniz canlısı organizmalarında bulunur ya da üretilir. Yapısı genellikle iki antiparalel çitin molekülünün hidrojen bağlarıyla bağlanmasından oluşmuştur. Daha az bulunan β formu proteinlerle birlikte bulunur, α çitin'in tersine iki paralel çitin molekülü birbirine bağlanmıştır. Şu zamana kadar, β çitin formunun çözelti halinde ya da biyosentezle in vitro şeklinde elde edilmesi mümkün olmamıştır.

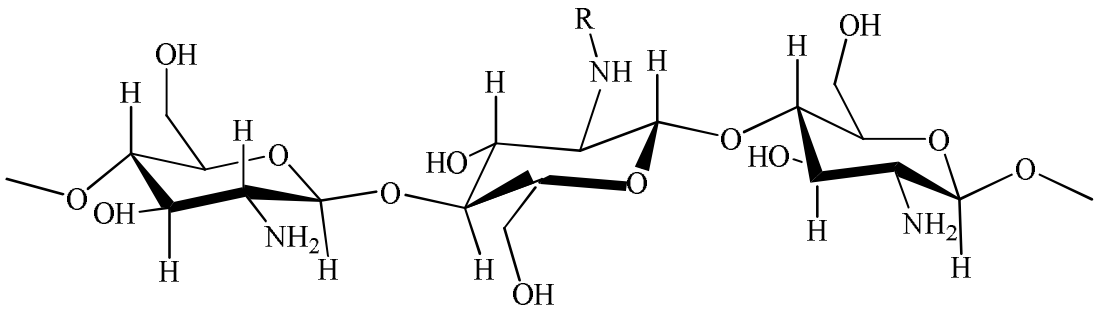


Şekil 2.1: Çitin yapısı.

Çitin'in en önemli türevi çitosan, katı fazda alkali ortamda (konsantre NaOH) kısmi deasetilasyonuyla yada çitin deasetilaz varlığında enzimatik hidrolizle elde edilir. Çitin'in yarı kristal yapısı nedeniyle, çitosan, katı-hal reaksiyonu sonucunda asetil gruplarının zincir boyunca heterojen olarak dağıtılmasıyla oluşur. Ek olarak, β çitin'in α çitin'den daha fazla reaktif olarak deasetilasyon reaksiyonunu gerçekleştirdiği kanıtlanmıştır. Heterojen dağılımın, blok ya da random olması çözelti özelliklerinin kontrolu açısından çok önemlidir.

Reasetilleme, çitin'in %51 e kadar deasetillenmiş asetik anhidritin varlığında suda çözünen çeşidini verir, heterojen ürün çitinin kısmi asetillenmesiyle asidik koşullarda çözünmesine ya da hiç çözünmemesine yol açar. NMR ölçümleri suda çözülen bir yapı elde etmek için asetil gruplarının yerleşmesinin random olmasını ve %50 civarında deasetillenmesini gerektiğini göstermiştir. Çitosan, antimikrobiyal özelliklerini aktive etmek için bir asit çözeltisi içinde çözünmeli ve asetik asit bu amaç için en iyi asittir.

Çitosan, tek psödonatürel katyonik polimerdir ve bulunmaz özelliğinden dolayı birçok uygulama alanında yer alır. Çitosan kullanımı için en önemli parametre çözünürlüktür. Çünkü orta dereceli deasetillenmesi, asetil gruplarının ana zincirde yerleşimine ve molekül ağırlığına bağlıdır. Çitosan çözünürlüğü genelde %1'lik 0,1 M asetik asit ile test edilebilir. Ayrıca, asit miktarı çözülecek çitosan miktarına bağlı olarak değişmektedir.



Şekil 2.2: Çitosan yapısı.

Proton konsantrasyonu en azından $-NH_2$ ünitelerinin konsantrasyonuna uygun olarak seçilmelidir. Ayrıca çitosan polimeri üzerindeki $-NH_2$ gruplarının varlığıyla iyi kompleks yapabilme yeteneğine sahiptir. Daha iyi şelatlaşma deasetilasyonun yüksek derecelerine ve $-NH_2$ gruplarının sayısı kadar zincir üzerinde nasıl yerleştiğiyle de alakalıdır.

Çitosanın katyonik özellikleri nedeniyle şelat mekanizması önem taşımaktadır. Çitosanın eğilimi aşağıdaki sırayı kapsamaktadır:

$$Cu^{2+} >> Hg^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} \sim Ca^{2+} \qquad \textbf{(2.1)}$$

Katı fazda çitosan yarıkristal polimer halindedir. Morfolojisi araştırıldığında literatürde birçok polimorf yapısı görülmektedir. Çitosanın tek kristalli yapısı tamamen deasetillenmiş çitinin moleküler ağırlığıyla elde edilmiştir.

Çitosan, geniş antimikrobiyal aktivitesi, antioksidan özellikleri, renklendirme ve tatlandırmadaki iyileştirici ajan olması, çok iyi derecede filmleşme özelliği bakımından birçok alanda özellikle tercih edilir. Çitosan, çilek, elma, şeftali, erik, kivi, salatalık, kiraz ve asitli meyvelerin depolama süresini uzatır ve bozunmasını kontrol eder. Bu biyopolimer ikili bir mekanizmaya sahiptir: hem bozunmaya neden olan fungilerin büyümesinin durdurulmasında hem de funginin yer aldığı dokunun savunma halindeki cevap verme hızını arttırır.

Özellikle, çitosanın film olarak kullanımı ve kaplayıcı olarak uygunluğu meyve ve sebzelerin raf ömrünün uzatılması ve kalitesinin korunmasında son zamanlarda büyük dikkat çekmiştir. Etkili bir kaplama için, filmlerdeki bazı mekanik özellik zorluklarının yok edilmesi ve bir gaz bariyerinin oluşturulması gerekir. Çitosanın çözünebilmesi için sulu asidik ortamın yaratılması önemli bir zorluktur çünkü mekanik özelliklerin çitosanın çözünme özelliklerine göre değişmektedir. Değişik asidik sulu ortamlarda farklı kuvvette ve kırılganlıkta filmler oluşmaktadır. Birçok araştırmacı çitosanın özelliklerini geliştirmek için kimyasal ve enzimatik methodları kullandılar.

Mekanik özellikleri arttırmak ve çitosanın hidrofilik karakterini ortadan kaldırmak için bir yol da alkil türevlerini sentezlemektir. Alkil varlığı iç ve dış kanallardaki hidrojen bağını azaltıp, çeşitlerine plastik özellikleri katar ve su kaybına karşı bariyer özelliklerini arttırır. Bunun yanında, çitosan çeşitlerindeki alkil varlığı antimikrobiyal aktiviteyi arttırır.

Çitosanın farklı alkillenmiş çeşitlerinin suda çözünen kuarterner tuzları etilleme ajanı olarak dietil sulfatın kullanılmasıyla elde edilebilir. Gıdada kullanımı için, kuarterner tuzlarının oluşumu asidik ortamda kullanım için bir avantaj oluşturur.

Çitosanın özelliklerinin arttırılması için diğer bir özellik de çitosan-glukoz komplekslerini oluşturmaktır. Oluşan bu kompleks sadece çitosandan daha iyi koruyucu özellik gösterir. Bu konu üzerine araştırmalar gösterdi ki bu kompleks yalnız başına çitosandan yada glukozdan daha yüksek bir antioksidan aktivite göstermektedir. Bu bileşenlerin doğal olması nedeniyle gıda endüstrisinde geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

2.1.2 Kullanım alanları ve özellikleri

Çitin ve çitosanın doğal ve modifiye halleri gıda, biyoteknoloji, malzeme bilimi, ilaç ve son zamanlarda gen terapisi gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir. Biyobozunur ve biyouyumlu özellikleri çitosanı bütün bu uygulama için ilginç yapmaktadır. Katyonikliği ve reaktif grup varlığı (her glukoz-N bileşiğine 1 amino grup ve 2 hidroksil grup) çitosanı çekici biyomolekül haline getirmektedir.

Protonlamasından sonra, sulu asidik ortamda serbest amino gruplarının amonyum grubu haline gelmesi dolayısıyla, özel ve çeşitli uygulamalarının tarım ve ilaç gibi değişik alanlarda kullanılmasını sağlar.

Gıda endüstrisinde, çitosan antimikrobiyal ve antioksidan olarak görev yapmaktadır. Balık atıklarından proteinin geri kazanılmasında, kaplamalarda, film yapımında, meyve sularının temizlenmesinde, enzimatik kararmasında ve suların saflaştırılmasında kullanılır. Çitosan ayrıca, lipofilik ilaçların bazı hassas malzemelerinin enkapsülasyonunda, D_2 vitamini, astaxanthin ve zeytinyağı ekstraklarında kullanılır.

Çitosanın antimikrobiyal aktivitesinin mekanizması henüz tam olarak açıklığa kavuşturulamamıştır ama birçok hipotez ortaya atılmıştır. Bunlardan en uygunu, pozitif yüklü çitosan polimeriyle mikrobiyal hücre membranının negatif yüklü bileşiklerinin (lipopolisakkaritler-proteinler) arasındaki hücre geçişi değişimidir. Pozitif yüklü çitosan molekülü mikrobiyal hücre yüzeyine bağlanması, hüvre membranının çekmesine ve hücrenin ölmesine neden olmaktadır. Bu etkileşme, proteinimsi bileşiklerle diğer hücrelerarası yapıların arasında boşlukların oluşmasına neden olur. Diğer etkiler, mikrobiyal DNA ile hidroliz ürünlerinin oluşturulması ve mRNA ve protein sentezinin önlenmesi ve şelat metalleriyle ilişkisine dayanmaktadır.

Çitosanın bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitesi molekülün polikatyonik olarak bakterilerle etkileşmesine ve bakterilerin hücre yüzeyinde bulunan asit polimerlerle çitosanın polielektrolik kompleks oluşumuna bağlıdır. Çitosan temelli filmler ve kaplamalar *Listeria monocytogenes* bakterisi üzerinde test edilmiştir ve mikroorganizma büyümesini inhibe ettiği bulunmuştur Yapılan incelemelerde; saf çitosan çözeltisi, çitosan içeren filmlerden daha fazla mikroorganizmaların azalmasına neden olmuştur.

Gıdalar üzerinde yapılan araştırmalarda görüldü ki, oda sıcaklığında 12 saat bekletilen çitosan, nişasta, çitosan/asetik asit ve nişasta/asetik asit çözeltileriyle kaplı meyvelerden sadece çitosan çözeltisiyle kaplı meyveler orijinal rengini ve kıvamını korumuşlardır. Ayrıca, sarımsak dişleriyle yapılan bir başka deneyde de gözlenen; soyulmuş sarımsak dişlerinden çitosan-agar ile kaplı olan deney grubunun, hiçbir çözeltiyle kaplı olmayan kontrol deneyinden daha düşük hava geçirgenliği oranına sahip olduğudur. Yani bu çözeltiler, ürünün havayla temasını keserek bozunmasını engellemektedir.

Kamil ve diğ., (2002) yaptıkları bir çalışmada, çitosanın antioksidan aktivitelerinin moleküler ağırlığına ve çitosanın konsantrasyonuna bağlı olduğunu varsayıp, çeşitli viskozitelerde çitosan çözeltilerini araştırmışlardır. Ticari olarak kullanılan antioksidanlardan butillenmiş hidroksisiyanat + butillenmiş hidroksitoluen (BHA + BHT) ve tersiyer butilhidrokinon (TBHQ) ile yapılan karşılaştırmalarda, 14 cP'lik çitosan çözeltisinin, lipid oksidasyonunu korumada en etkili çözelti olduğu gözlenmiştir.

Birçok ülkede sodyum nitrat, çeşitli et ürünlerinde renk ve tat geliştirmenin yanında koruyucu özellikte iyileştirici ajan olarak da kullanılmaktadır. Ancak; nitrit grupları, et ürünlerindeki amin gruplarıyla reaksiyon vererek, kuvvetli toksik özellikteki nitrozamin'i oluşturabilirler. Çitosanın sodyum nitrat yerine kullanımı, nitritle yer değiştirerek koruyucu etkisinin yanında renk gelişiminin de etkilenmesini engellemiştir (Park ve diğ., 1999).

2.1.3 Çitosan ile ilgili çalışmalar

Çitosan'ın antibakteriyel aktivitelerini geliştirmek için, çitosanın amonyum tiyosiyanat ile reaksiyonu ve takibinde gümüş ile kompleksleşmesi sonucunda tiyoüre çitosan hazırlanmıştır (Chen ve diğ., 2005). Çitosanın kuarterner amonyum tuzlarının iyi antibakteriyel özellikler göstediği bulunmuştur. Örneğin, dietilmetil çitosan klorit çitosandan daha yüksek antibakteriyel özellik göstermiştir.

Aynı noktadan yola çıkarak yapılan bir başka araştırma, kuarterner amonyum tuzuyla elde edilen çitosan türevlerinin suda çözünür olduğunu ortaya koymuştur. Kuarterner türevlerinden etilamin hidroksietil çitosan, Van der Waals kuvvetleri gibi moleküller arası etkileşimi azaltarak molekülük sudaki çözünürlüğünü arttırır.

Ayrıca yapılan çalışmalarda moleküldeki $\%NH_2$ miktarının suda çözünürlüğü etkileyen en önemli faktörlerden biri olduğu gözlenmiştir. *N,O* açilçitosan türevleri konsantrasyona bağlı olarak bakımından çitosanın kendinden daha etkili antibakteriyel özellikler göstermektedirler. Hidroksipropil çitosan ile sodyum maleik asit çözeltisi bazı tür bakterileri %99 oranında öldürmektedir. Ayrıca, çitosan türevlerinin antibakteriyel özellikleri alkil sübstitüentlerinin zincir uzunluğunun artışına bağlı olarak artmaktadır, bu özellikler artan hidrofobiklikten kaynaklanmaktadır (Prashanth ve Tharanathan, 2007).

Gıda kaplamaları ya da filmlerinin uygulamalarında; aromalar, antioksidanlar ve diğer katık maddeleri gibi bir araya gelen bileşiklerin, kaplama ya da filmden paketlenmiş ürüne daha iyi kontrollü salınımı gerekir. Bu özelliği geliştirebilmek için, çitosan temelli film ve kaplamalara nanokompozitler eklenmiştir. Çitosan/ organik rektorit (çitosan/OREC) nanokompozit filmleri, düşük kütle oranlı çitosanın çözücü uçurma methodu ile elde edilir. Çitosan/OREC nanokompozit filmleri antimikrobiyal ajanlar, su bariyerli bileşikler, anti-UV bileşikler, ve kontrollü ilaç salınımı taşıyıcıları gibi gıda paketlemeleri ve ilaç salınımı sistemlerinde kullanılabilmektedir.

Çitosan ve poli(vinilalkol)'un karışımıyla enjekte edilebilir ve termal duyarlı sistem geliştirilerek, terapötik ve doku yenilemede kullanılmayı hedefleyen ilaçlar geliştirilmiştir (Tang ve diğ., 2007). Termal duyarlı hidrojeller çitosan, PVA ve sodyum hidrojenkarbonat'ın karıştırılmasıyla elde edilir.

Çitosan üzerindeki pozitif ve negatif yükler; metil iyodür (MeI) kullanılarak metillenmeyle ve 5-formil-2-furan sülfonik asit (FFSA) kullanılarak indirgeyici alkillemeyle elde edilebilir. Çitosan filmler *N*-sülfofurfuril gruplarının yüzeyde toplanmasıyla selektif protein adsorpsiyonu yaparak, negatif (albumin ve fibrinojen) ve pozitif (ribonükleaz, lizozim) proteinlerle bir araya gelir. Adsorpsiyon elektrostatik çekmelere ve itmelere bağlı olarak açıklanır (Jia ve diğ., 2001).

Son yıllarda, biyolojik materyallerin elektronik aletlerin oluşturulmasında kullanımıyla ilgili çalışmalar yaygınlaşmıştır. Çitosan pH değişiminden etkilenir ve pKa~6,5 civarında kuarterner amonyum tuzu olarak suda çözünebilir hale gelir. Ayrıca, çitosan pH'ın artması durumunda elektrot yüzeyinde kararlı hidrojel film olarak stabil olarak yerleşir.

Tüm bu avantajlı özellikler göz önünde bulundurularak, elektrot yüzeyine kaplanan çitosan film pH değişimlerine cevap verir, optik ve elektrik sinyallerinin kararlı iletimi sağlanır. Böylelikler elektronik aletlere biyofonksiyonellik kazanır (Liu ve diğ., 2010).

2.2 Ce(IV) ve Redox Polimerizasyonu

Son yıllarda polimerler, değişik uygulama alanlarında birçok metal/malzeme ile yer değiştirdi. Polimerleri kullanmanın en avantajlı yanları uygulama kolaylığı, verimliliği ve üretim maliyetinin düşük olmasıdır.

Uygulamaların birçoğunda, polimerlerin özelliklerinin kuvvetlendirilmesi için polimerler değişik dolgu maddeleri ve liflerle modifiye edilerek yüksek dayanıklılık ve gerilme katsayısı kazanması sağlanır (Saheb ve Jog, 1999). Diğer kompleks polimerleştirme sistemlerinin yanında dallanmış polimer yapısı sistemleri son yıllarda ivmelenen bir dikkatle incelenmiştir.

Vinil monomerlerinin redox polimerizasyonları geçiş metallerinin sulu çözeltilerindeki yüksek değer seviyeli iyonlarıyla başlatılır (Mahadevaiah, 2008). Vinil monomerinin bağlanacağı radikal ana zincirde oluştuktan monomerler kovalent bağ ile ana zincire bağlanarak yeni polimer zincirleri oluşturur. Bu tür reaksiyonların sonucunda farklı iki polimerin özelliklerine sahip yeni bir polimer ortaya çıkar (Jenkins ve Hudson, 2001).

Polimerleşme sürecince en önemli aşama, ilerleme aşaması için gerekli olan serbest radikali oluşturma aşamasıdır **(2.4)**. Serbest radikaller, eşleşmemiş elektronu bulunan atom veya moleküllerdir. Polimerizasyonun başlayabilmesi için serbest radikalin oluşması gerekmektedi ve bu aşama için başlatıcılar kullanılır. Başlatıcılar çok kararsız yapılar olduklarından dolayı içlerindeki kovalent bağ çok kolay kırılır ve kovalent bağı oluşturan eşleşmiş haldeki elektronlar, başlatıcı parçalanınca oluşan moleküllere eşleşmemiş olarak dağılır. Böylece her molekülün eşleşmemiş birer elektronu olur. Oluşan moleküller artık birer serbest radikallerdir.

$$I \xrightarrow{kd} 2R\cdot$$

Başlatıcının parçalanması

$$R^{\bullet} + M \xrightarrow{k_i} \begin{matrix} RM_1^{\bullet} \\ \text{veya} \\ M_1^{\bullet} \end{matrix}$$

Zincir oluşması

(2.2)

Başlama aşamasında oluşan serbest radikal çok aktif bir moleküldür. Bu molekül ortamda bulunan monomerlere atak edip birleşerek yapı büyür. Serbest radikalde eşleşmemiş bir elektron vardır. Serbest radikal, monomerle birleşince oluşan yapıda da eşleşmemiş bir elektron bulunur. Oluşan bu yapı da bir serbest radikal olduğundan o da ortamdaki monomerlere atak eder **(2.7)** ve böylece yapı büyümeye devam eder.

$$M_1^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} M_2^{\bullet}$$

$$M_2^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} M_3^{\bullet}$$

$$M_1^{\cdot} + M \xrightarrow{k_p} M_{i+1}^{\bullet} \quad (i=1,2,3,...n)$$

(2.3)

Sonlanmanın olması için radikallerin aktivasyonunun sönmesi gerekmektedir. Sönümleme, iki tane radikalin birleşerek radikallerde bulunan eşleşmemiş elektronların birbirleriyle eşleşmesiyle olur. Polimerizasyon reaksiyonunda sonlanma, büyüyen radikal yapıların birbirlerini sönümlemesiyle veya büyüyen radikal yapıların başlatıcı tarafından oluşan radikallerle sönümlenmesiyle olur **(2.3)**.

$$M_1^{\bullet} + M_1^{\bullet} \xrightarrow{k_t} M_2$$

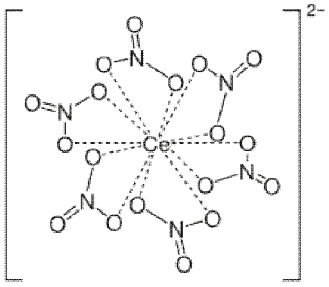
$$M_2^{\bullet} + M_j^{\bullet} \xrightarrow{k_t} M_{1+j}$$

$$M_2^{\bullet} + M_1^{\bullet} \xrightarrow{k_t} M_3$$

(2.4)

Yüksek oksidasyon seviyesindeki geçiş metalleri genellikler uygun bir kompleksleme ajanı ile şelat yaparak kararlı hale geçebilirler. Lantanitler arasında, seryum özel olarak kararlı tetravalent oksidasyon seviyesine geçebilen yapıdadır. Seryum (IV) organik sentezlerde, titrimetride ve otokataliz reaksiyonlarında kullanılan klasik oksitleme reaktifidir. Ayrıca Ce(IV), yüksek hızlı değişim oranına ve yüksek koordinasyon basamaklarına (12'ye kadar) çıkma özelliğine sahiptir. Seryum iyonu iyi bir antibiyotiktir ve fosfodiestere yarılma özelliği gösterir. Toksik icelemelerde düşük konsantrasyonlu seryumun herhangi bir etki göstermediği ve antioksidatif özelliğe sahip olduğu kanıtlanmıştır (Jabbari ve Gharib, 2012).

Ek olarak, suda çözünebilir, ucuz, ekolojik olarak doğayla uyumlu ve kolay elde edilebilir olmasıyla endüstride kullanılabilecek yeşil ve güvenli bir potansiyel katalizördür (More ve diğ., 2005).



Şekil 2.3 : Seryum kompleks yapısı.

Seryum (IV) üzerine yapılan araştırmalar, radikalik temelli polimerleşmeyi başlatmasına uygun özellikte olduğunu ortaya koymuştur. Çeşitli organik ve inorganik indirgeme ajanları vinil monomerlerinin polimerleşmesi için kullanılmaktadır. Araştırmalar, Ce(IV) iyonunu alkoller, aldehitler, ketonlar ve diğer organik bileşenlerle birlikte çeşitli asidik ortamlarda vinil monomerlerinin polimerleşmesinde birleştirmişlerdir. Ce(IV) özellikle asidik ortamlarda oksitleyici olarak kullanılmıştır (Mahadevaiah, 2008). Ce(IV) birçok organik bileşiğin oksitlenmesinde seryum (IV) amonyu nitrat, Seryum (IV) amonyum sulfat, Seryum (IV) sulfat ve seri perklorat olarak kullanılmıştır (Saraç, 1999).

Ce(IV) ile alkollerin oksidasyonu koordinasyon komplekslerinin kimyasal tepkimesiyle gerçekleşir, yine de Ce(IV) oksidasyonuyla ilgili yüksek yapıdaki komplekslerle verdiği reaksiyon mekanizmaları halen daha açıklığa kavuşturulamamıştır. Bu sistem, serbest radikalik noktalar yaratarak çitosan malzemesine bağlanır ve özelliklerini geliştirecek polimerizasyona yardımcı olur (Don ve diğ., 2002). Seryum amonyum nitrat, vinil monomerlerinin dallanma kopolimerizasyonlarında redox başlatıcı sistemi olarak kullanılabilir. Ceryum (IV) amonyum nitrat [$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$] (CAN) çeşitli organik çevirimlerde kullanılan elektron oksitleme reaktifidir. Örneğin, elektrofilik radikallerin aklenlere katılma reaksiyonlarında karbon-karbon ve karbon-heteroatam bağ yapılaşmasında moleküliçi ve moleküllerarası bağ oluşumuyla sonuçlanan tepkimeler verir (Bulgakov ve Kinzyabaeva, 2012). Ayrıca CAN, sekonder ve benzilik alkollerleri oksitleyerek sırasıyla ketonlara ve aldehitlere çevirir.

$[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ iyonu Ce_2O_3'in sıcak ve konsantre HNO_3'te çözülmesiyle elde edilir (Beineke ve Delguadio, 1968).

Seryum amonyum nitrat molekülünde $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ iyonuna karşıt iyon olarak molekülde NH_4^+ katyon çifti bulunur. Amonyum (NH_4^+) iyonları bu tuzun oksitlenme basamağına katılmayarak dışarıdan şelat halindedirler.

Ce^{+4}, Cl_2'den bile daha kuvvetli oksitleyicidir, kararlı iyonlardan çok azı bu özelliğe sahiptir. Çitosan ve Seryum (IV) iyonunun polimerleşme aşamaları aşağıda gösterilmiştir:

I.Basamak: Başlangıç

1) Doğrudan Oksitlenme

$$Cs + Ce^{+4} \longrightarrow Cs + Ce^{+3} + H^+$$

2) Kompleks Oluşumu

$$\text{Kompleks} \longrightarrow Cs + Ce^{+3} + H^+$$

$$Cs + M \longleftrightarrow CsM$$

Cs, çitosan zincirini ve M de akrilonitril monomerini ifade etmektedir.

II.Basamak: İlerleme

$$Cs + M \longleftrightarrow CsM_2$$

$$CsMx + P \longleftrightarrow CsMxP$$

$$P=CsMx + Mx$$

CsMx, çitosanla poliakrilonitril zincirinin dallanmış halidir.

III.Basamak: Sonlanma

$$CsMx + P \longrightarrow CsMxP$$

P, ilerleme zincir basamağıdır.

IV. Zincir Transferi

$$\begin{aligned} CsMx + Ce^{+4} &\longrightarrow CsMx + Ce^{+3} + H^{+} \\ CsMx + M &\longrightarrow CsMxM \\ CsMx + P &\longrightarrow CsMxP \end{aligned} \qquad \textbf{(2.5)}$$

Akrilonitril ilk olarak 1893 yılında akrilamid yada etilen siyanohidrinin fosfor pentaoksit ile dehidrasyonuyla hazırlanmıştır (Fugate, 1963). 1960 a kadar akrilonitril hidrojen siyanür ve etilen oksit temelli olarak üretiliyordu ama 1950'lerde başlayan endüstri için gerekli akrilik liflerini elde edebilmek için Dupont firması heterojen gaz katalizör kullanarak saf halde akrilonitrili üretmeyi başardı.

$$2\,CH_3{-}CH{=}CH_2 + 2NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2\,CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N + 2H_2O \qquad \textbf{(2.6)}$$

Akrilonitril en büyük oranda üretilen nitril bileşiğidir. Endüstriyel akrilonitrilin çoğu propilenin katalitik amoksidasyonunu içeren Sohio prosesiyle **(2.6)** elde edilir. Dünyadaki akrilonitril üretimi 2001 yılında 4 milyon ton, 2005 yılında is 6 milyon ton olarak belirlenmiştir.

Akrilonitril monomer C_3H_3N kapalı formülüne sahip, siyanoetilen, propennitril yada vinil siyanid olarak da adlandırılabilen bir bileşiktir. H_2C=CH-C ≡ N olarak gösterilen monomer renksiz bir sıvıdır. Aseton, benzen, dietil eter ve etanolde çözünür. Akrilonitril yanıcı ve toksiktir. Yanınca hidrojen siyanür ve azot oksit dumanı açığa çıkarır. Akrilonitril aynı zamanda kanserojendir.

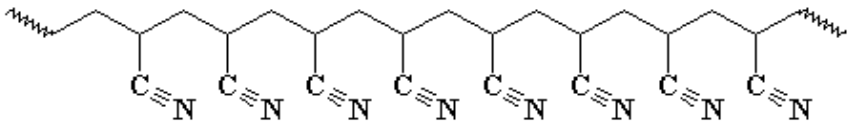
Akrilonitrilin fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Akrilonitril çoğunlukla sentetik polimerlerin üretiminde kullanılır. Bu polimerlerin başında akrilik liflerini içeren poliakrilonitril gelir. Akrilonitril sentetik kauçuğun da bir bileşenidir. Akrilonitrilin dimerleşmesiyle oluşan adiponitril bazı naylonların sentezinde kullanılır. Akrilonitril ve 2-kloro-akrilonitril gibi türevleri Diels-Alder reaksiyonlarında dienofildirler. Akrilonitril akrilamid ve akrilik asitinin endüstriyel üretiminde ve karbon lifi üretiminde de öncü olarak kullanılır.

Çizelge 2.1 : Akrilonitril monomerinin özellikleri.

Molar Ağırlık	53.06g/mol
Yoğunluk	0.8060 g/cm^3 (25^{o}C' de)
Erime Noktası	- 83,5^{o}C
Kaynama Noktası	77,3^{o}C
Sudaki Çözünürlük	7,35 ml/100 ml (20^{o}C)

Poliakrilonitril, serbest radikal veya anyonik başlatıcılarla akrilonitril monomerinin polimerleştirilmesiyle oluşan termoplastik bir polimerdir. Poliakrilonitril erime noktasına ulaşmadan dekompoze olur. Bozunma sıcaklığı yaklaşık 300^{o}C'dir. Saf polimerin çözülmesi zordur. Dimetilformamid, tetrametilensülfon gibi çözücüler poliakrilonitril için uygun bulunmuştur.

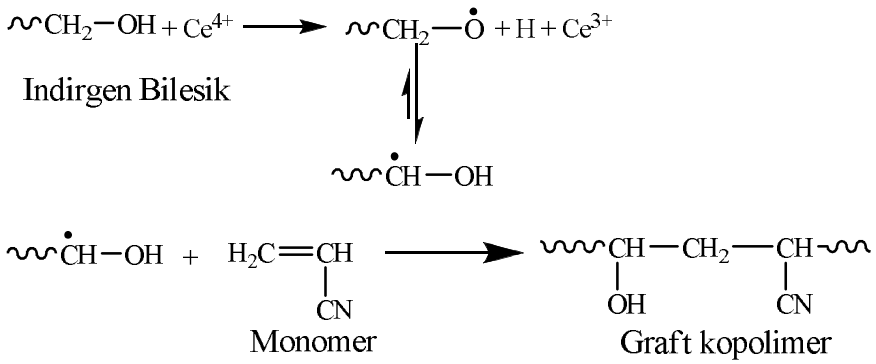
Polar bir madde olan poliakrilonitril çözücülere karşı yüksek bir direnç gösterir. Ayrıca düşük gaz geçirgenliği olan rijit bir maddedir. Poliakrilonitril oksijen ve karbon dioksite karşı bariyer özelliği sergiler.



Şekil 2.4: Poliakrilonitril yapısı.

Akrilonitrilin başka monomerlerle oluşturduğu kopolimerleri sıkça kullanılır. Akrilonitril ve viniliden klorür kopolimeri gaz geçirgenliği düşük film yapımında kullanılır. Stiren-akrilonitril kopolimerleri de paketleme uygulamalarında kullanılır. Akrilonitril, butadien ve stiren ile ABS polimerini oluşturmakta da kullanılır.

Akrilonitril başka monomerlerle kopolimerleştirilerek lif yapımında da çok kullanılır. Bu akrilik lifleri yüksek aşınma dayanımına, esnekliğe, tokluğa ve yüksek mukavemete sahiptir. Leke ve neme karşı iyi bir direnç gösterirler.



Şekil 2.5 : Seryum ve akrilonitril monomerinin reaksiyon mekanizması.

Çitosan-*g*-PAN polimeri radikalik başlatıcılarla veya katalizörlerle kısa reaksiyon süresinde sentezlenebilmektedir. Çitosan üzerindeki -NH_2 gruplarının proton kazanarak aktifleşmesiyle veya -OH gruplarının kolayca modifiyesiyle suda çözünmesi sağlanmıştır. Yakın zamanda yapılan çalışmalardaki KPS ($K_2S_4O_8$) ve askorbik asit ile oluşturulan asidik redox sisteminde, çitosan üzerine poliakrilonitril aşılanmış ve daha sonra amidoksim türevlerine geçilerek boya endüstrisinde kullanımı amaçlanmıştır(Singh ve diğ., 2004).

Yine benzer amaçlı bir çalışmada, çitosan karboksilmetillenerek suda çözünürlülüğü sağlanmış ve KPS ile sentezlenen Çitosan-*g*-PAN polimeri üzerinde boya tutuculuğu asidik Kongo Kırmızısı ve katyonik Maxilon Mavisi ile denenmiştir (Mohamed ve Sabaa, 2009). $KMnO_4$ ve oksalik asitin ($H_2C_2O_4$) kombinlenmesiyle elde edilen redox başlatıcı sistemiyle ilaç taşınmasında kullanılması amaçlanan Çitosan-*g*-PAN polimer matirisi sentezlenmiştir. Oluşan polimer, boşluklu kimyasal yapısı nedeniyle içerisine ilaç almaya müsait ve vücutla da uyumludur. Hidrofobik kısımları dallanma oranlarına göre stabilite sağlayabilir ve difüzyon, erozyon, şişme özellikleri gösterebilmektedir (Sarhan ve diğ., 2010). Farklı deney koşullarındaki CAN başlatıcılı sistemde H-çitosanPAN polimeri ile pH'a duyarlı hidrojel sentezlenerek, 24 saat DMF ile ekstraksiyonundan sonuç malzemesi elde edilmiştir (Mahdavinia ve diğ., 2004).

2.3 Polimer/Bor Minerali Nanokompozitleri

Polimer/Bor minerali kompozitleri nanoboyutta kalınlık ve elektrik iletkenliğinin kontrolünü ayarlamak için kullanılmıştır (Song ve diğ., 2012). Polimerik malzemelerin UV radyasyonu, sıcaklık değişimi, mekanik gerginlik gibi çeşitli çevresel bozunma faktörleriyle etkilenmesi engellemektedir (Ersoy ve diğ., 2007).

Dolgu malzemesi olarak dallı iletken polimerlerle birlikte stabilitenin düzenlenmesini sağlamaktadır. Çeşitli polimerlerle birlikte üleksit, tinkal, bor nitril gibi bor minerallerinin kompozit sentezleri yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır.

2.3.1 Kolemanit minerali yapısı ve özellikleri

Bor, element olarak hem metalik hem de ametalik karakter taşımaktadır ve çok çeşitli bileşik yapma kapasitesine sahiptir. Çok büyük moleküllere sahip olan bor bileşikleri çoklu anyonlar ve katyonlar içerir (Alkan, 2007).



Şekil 2.6: Kolemanit cevheri resmi.

Ayrıca nötronları tutma özelliğinden dolayı birçok endüstride hammadde olarak kullanılmaktadır.Yerkabuğunda çok küçük bir yüzdeyi kapsamasına rağmen, bor minerallerinin bugüne kadar saptanmış büyük rezervleri sayılıdır. Bor mineralleri doğal yapılarında farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) içerirler (Çizelge 2.3), bununla birlikte laboratuvar ortamında sentezlenen B-O (borat) bağının oluşturulmasıyla sentetik olarak da borat içeren moleküller elde edilmektedir. Bunlardan kolemanit cevheri, borik asit üretiminde önemli rol oynamaktadır ve yeryüzündeki en önemli bor bileşiğidir. Bilinen 200'den fazla bor bileşiğinin sadece çok küçük bir bölümü ticari olarak kullanılmaktadır.

Bor bileşikleri endüstrinin birçok dalı için önemli bileşiklerdir ve kullanım alanları devamlı olarak genişlemeye ve artmaya devam etmektedir. Nötron absoplayıcı özelliği sayesinde betona ve seramiklere eklenerek radyasyon geçirmeyen yapılar oluşturulmaya çalışılmıştır (Gencel, 2012), (Ediz ve Yurdakul, 2009).

Uzay ve hava araçları, atom reaktifleri, nükleer uygulamalar, askeri araçlar, yakıtlar, cam malzemeler (cam elyafı, borosilikat cam), tekstil, kozmetik, antiseptik ve elektronik sanayii, tarım sektörü, fotoğrafçılık, kimya ve deterjan uygulamaları, kullanıldığı ticari alanlardan birkaçıdır.

Çizelge 2.2 : Ticari bor mineralleri. (ETİ Maden Raporu, 2012)

Mineral	Formül	İçerik $\%B_2O_3$
Kernit	$Na_2B_{14}O_7.4H_2O$	51,0
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	50,8
Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}.6H_2O$	50,5
Pandermit	$Ca_4B_{10}O_9.7H_2O$	49,8
Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	43,0
Tinkal	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	35,5

Bor minerallerinden kolemanite, yeryüzünde sınırlı bölgelerde rastlanır. Türkiye, Rusya, ABD ve Çin'de zengin bor yatakları bulunur, bununla birlikte Güney Amerika ve Orta Asya'daki yer yer farklı bölgelerde de bor madenleri görülmektedir. Türkiye %72'lük payıyla diğer bölgelerden büyük bir farkla ayrılırken, onu %8 ile Rusya ve %7 ile ABD izlemektedir (Çizelge 2.3). Dünya bor tüketimi 2010 yılında yaklaşık %32 artarak 3,95 milyon ton (1,88 milyon ton B_2O_3) olarak gerçekleşmiştir.

Bor tüketim miktarı genel olarak dünya ekonomik büyümesine paralel olarak ilerler. 2011 yılında Avrupa gibi gelişmiş ekonomilerde yaklaşık %11 olarak azalan bor tüketim miktarı krizin işaretidir. Bununlu birlikte Amerika'da %12'lik ve Asya'da %11'lik bor talebi artışı gözlenmiştir. Bir kalsiyum tuzu olan kolemanit yatakları ülkemizde Batı Anadolu bölgesinde bulunur ve başlıca 4 bölgede toplamak mümkündür. Bunlar; Bursa ili Mustafakemalpaşa ilçesi Kestelek mevkii, Balıkesir ili Bigadiç ilçesi civarı, Kütahya ili Emet ilçesi civarı ve Eskişehir ili Seyitgazi ilçesi Kırka mevkii'dir. Bu kaynakların kimyasal, jeolojik ve köken olarak farklılıkları araştırılmıştır (Gülensoy ve Kocakerim, 1977). Türkiye'de Bor madencilik faaliyetleri ve süreç yönetimleri kanunla monopol olarak Eti Maden İşletmelerine bağlıdır. Konsantre Bor elde etmenin yanında, atık Bor minerallerinin de geri dönüşümünü sağlamaktadır.

Bu, hem çevre koruması için hem de atıkların değerlendirilerek gelir kaynağı oluşturulması bakımından kazançlıdır (Ediz ve Yurdakul, 2009).

Çizelge 2.3 : Dünya bor rezervleri. (ETİ Maden Raporu, 2012)

Ülkeler	Toplam Rezerv (Bin ton B_2O_3)	Dağılım (%)
Türkiye	864.500	72
Rusya	100.000	8
A.B.D.	80.000	7
Çin	47.000	4
Şili	41.000	3
Peru	22.000	2

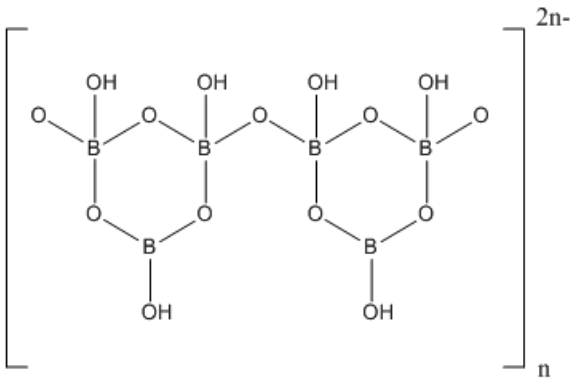
Bor, doğada B_2O_3 olarak diğer elementlerin oksitleriyle birlikte; sodyum, kalsiyum ve sodyum-kalsiyum boratları olarak bulunur. Bor kaynakları arasında kolemanit, dünya bor rezervlerinin %72'sine sahip Türkiye'nin en önemli yer altı zenginliklerinden biridir (ETI Maden Raporu, 2012). En çok bilinen bor minerallerinden biri olan kolemanit, $2CaO.3B_2O_3.5H_2O$ kimyasal formüllü mono klinik kristal yapıya sahiptir ve genlikle borik asit üretiminde kullanılır. Doğal olarak mineral içermesinin yanında, çeşitli kil mineralleri de içerir (Kemp, 1956).

Çizelge 2.4 : ETİ maden rezerv miktarları. (ETİ Maden Raporu, 2012)

Cevher	Toplam (milyon ton)
Emet (Kolemanit)	1.676
Kırka (Tinkal)	733
Bigadiç (Kolemanit-Üleksit)	616
Kestelek(Kolemanit)	5
Toplam	3.030

Sertlik derecesi 4 - 4.5 olup yoğunluğu 2.4 g/cm^3 ' tür. Saf kolemanit %51 oranında B_2O_3 içerir. ETI Maden işletmelerinden temin edilen kolemanitte safsızlıklarla birlikte B_2O_3 (%27), CaO (%26), SiO_2 (%13), MgO (%6), Al_2O_3 (%0,5), SrO (%1,5), Fe_2O_3 (%0,4), Na_2O (%0,6), SO_4 (%1), As (70ppm) ve %24 oranında ateşleme kaybı görülür. Bor içeriğinden dolayı beton yapısında bulunmasıyla nötron kalkanı olarak kullanılabilir (Gencel ve diğ., 2012).

Böylelikle radyoterapi odaları, X ışını kullanılan ortamlar gibi medikal uygulamalar için kullanılacak iyi yalıtılmış odaların yapı malzemesi olarak koruma sağlar.



Şekil 2.7: Kolemanit yapısı.

Kolemanitin temel yapısı, kenetlenmiş sonsuz $BO_2(OH)$ üçgenleri ve $BO_3(OH)$ dörtyüzlülerinin arasına serpiştirilmiş kalsiyum, kristal su molekülü ve ektra hidroksitleri içerir (Sari ve Tuzen, 2009).

Kolemanitin H_2SO_4, HCl, HNO_3 gibi kuvvetli asitlerde çözünürlüğü incelenmiş ve HNO_3 çözeltisinde en fazla çözünürlük oranına sahip olduğu görülmüştür. En düşük oran H_2SO_4'te görülmüştür çünkü SO_4^{2-} iyonları kolemanitin yapısında bulunan Ca^{2+} katyonlarıyla birlikte $CaSO_4.2H_2O$ oluşturur.

Bu katı yüzeyde oluşan ürün $H_3O^{+'}$nın minerale nüfuz etmesini engeller ve çözünürlüğü azaltır, bor mineralleri H_3BO_3 kristalleri olarak ince bir film olarak yüzeyi kaplar (Gür, 2007).

Yapılan araştırmalarda, bor minerallerinin polimerlere eklenmesiyle örneklerin yüzey yaşlanmalarının geciktiği gözlenmiştir. Yüzey gerilimi kolemanit eklenmesiyle artrak, dış mekan uygulamalarında önemli kullanım alanı kazanmıştır. Elektrik iletkenliğinin değişmesinin yanında yanmaya dayanımlı karakteri polimerlerin kolemanit dolgusuyla farklı özelliklerde yeni malzemeler üretilebileceğini ortaya koymuştur (Ersoy ve diğ., 2011).

2.3.2 Polimer/kolemanit kompozitleri

Kolemanit minerali elektrik iletkenliğini denetlemek için polyester (Ersoy ve diğ.,2008), ferroelektrik ve alevlenme geciktirici özelliklerini geliştirme için PVC polimerlerine (Gavrilova ve diğ., 2006) ve elektrokinetik davranışlarını incelemek için poliiden reçinesine (Ünal ve diğ.,2012) eklenerek kompozit sentezi yapılmıştır.

Literatür araştırmalarında kolemanit ile sentezlenen polimer kompozitlere pek rastlanılmamaktadır.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

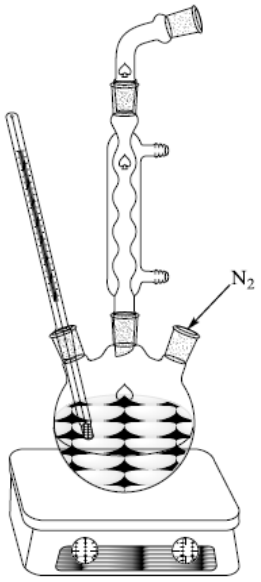
0,1M Nitrik asit stok çözeltisi:	%65'lik HNO_3 sulu çözeltisinden 0,8 ml alınarak, 100ml distile suda hazırlandı.
0,1N Seryum (IV) amonyum nitrat stok çözeltisi:	5,48 gram kuru seryum amonyum nitrat tartılarak 0,1 N HNO_3 çözeltisi içinde çözündü. Karanlık ortamda buzdolabında saklandı.
Akrilonitril:	C_3H_3N, Fluka, karanlık ve soğuk ortamda bekletilen monomer kullanıldı.
Amonyum tiyosiyanat	İTÜ Merkez Depo'dan alınmıştır.
Aseton:	C_3H_6O, Tekkim teknik aseton, damıtılarak saflaştırıldı.
Asetik asit	Riedel de Haen, %99'luk çözeltisi
Çitosan:	%90 Deasetilasyon dereceli, ~ 600000 molekül ağırlıklı
Dimetilformamid:	DMF, $HCON(CH_3)_2$, Merck
Dimetil sülfoksit:	DMSO, $(CH_3)_2SO$, Merck
Hidroklorik asit	HCl, Merck %37'lik sulu çözelti
Kolemanit:	ETİ Maden İşletmeleri, 2012 $(CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O)$, kütlece % oranlarıyla: B_2O_3 27, CaO 26, SiO_2 13, MgO 6, Al_2O_3 0,5, SrO 1,5, Fe_2O_3 0,4, Na_2O 0,6, SO_4 1
Nitrik asit:	HNO_3, Merck %65'lik sulu çözelti
Seryum amonyum nitrat:	$Ce(NO_3)_6(NH_4)_2$,
Sodyum tiyosiyanat	İTÜ Merkez Depo'dan alınmıştır.
Potasyum tiyosiyanat	İTÜ Merkez Depo'dan alınmıştır.

3.2 Kullanılan Laboratuvar Aletleri

Termogravimetrik Analiz (TGA) Cihazı	:Perkin-Elmer Diamond TG/DTA
Freeze Dryer	: Chirist, ALFA 1-4 model Laboratuvar tipi Lyofilizatör.
FT-IR Spektrofotometresi	: FT-IR spektrumları, Thermo-Nicolet ve Perkin Elmer cihazlarla %1'lik KBr diskleri halinde hazırlanmış, dalga sayısı cm^{-1} cinsinden verilmiştir.
NMR Spektroskopisi	: ^{1}H-NMR spektrumları, Varian UNITY INOVA 500MHz NMR Spektrometresi ile kaydedilmiştir. DMSO-d_6 ortamında çekilmiştir.
Santrifüj	: Centurion Scientific Ltd. Santrifüjü
Termal kontrollü manyetik karıştırıcı	: AGE 10.0164, VELP Scientifica srl
Viskozimetre	: Brookfield CAP Viscometer. CAP Spindle: 21 numaralı
X-ışını Difraktometresi (XRD)	:Rigaku D/Max-2200/PC XRD Cihazı 200 Vac 3q 20 A/50 Hz güç kapasitesine sahiptir.
Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	:FEI Company-TecnaiTM G2 Spirit/Biotwin
Vakum Etüvü	Shel-Lab vakum etüvü

3.3 Çitosan-*g*-Poliakrilonitril Sentezi

Şekil 3.1'de gösterilen geri soğutuculu, damlatma hunili ve termometreli sistemde 3 boyunlu balon içine $N_2(g)$ ile inert bir atmosfer oluşturuldu. Bu ortam bir yağ banyosuna oturtuldu.



Şekil 3.1: Reaksiyon düzeneği.

Öncelikle çitosanın çözülebilmesi için distile su içerisine belli miktarlarda çitosan ve 0,1N HNO_3 eklenip 20 dakika boyunca karıştırıldı ve sıcaklık 40^oC'ye getirilerek sabitlendi. Daha sonra damlatma hunisiyle monomer akrilonitril yaklaşık 15 dakika boyunca damlatılarak çözeltiyle iyice karışması sağlandı. 0,1N'lik seryum amonyum nitrat çözeltisi de aynı şekilde damlatılarak reaksiyona başlandı. Reaksiyonun başlamasından 1 saat sonra, oluşan ürüne içindeki safsızlıkların ve kalan monomerlerin uzaklaştırılması için çözeltinin 2 katı hacminde distile su eklendi. Yaklaşık 15 saat dinlenmeye bırakıldıktan sonra falkon tüplerine alınarak 2500rpm'de 15 dakika boyunca 3 kez santrifüjlenerek su trompunda süzüldü. Ürünün kurutulması ve diğer safsızlıkları uzaklaştırmak için de 2 kez aseton ile yıkandı ve 24 saat vakum etüvünde bekletildi. Kuruyan ürünün büyük parçacıkları havanda küçültülerek örnekler desikatörde saklandı. Bu deney aşamaları çeşitli koşullarda incelenerek polimerleşmenin en verimli olduğu koşul bulunmaya çalışıldı.

3.4 Çitosan-g-Poliakrilonitril Polimerinin Kolemanit ile Kompozit Sentezi

Şekil 3.1'te gösterilen geri soğutuculu, damlatma hunili, termometreli ve $N_2(g)$ 'lı sistem tekrardan kurularak en yüksek verimli polimerleşme koşullarında oluşan Çitosan-*g*-poliakrilonitril şartları kullanıldı. Buna göre çitosan ve sırasıyla %1, 3, 5, 7 ve 10'luk farklı ağırlık yüzdelerinde sulu kolemanit çözeltileriyle karıştırıldı. 40^oC'de 1 saatlik karıştırmanın sonunda akrilonitril monomeri ortama damlatılarak ilave edilerek 15 dakika daha karıştırıldı. Sonrasında Ce(IV) stok çözeltisinin de 15 dakika damlatılarak eklenmesiyle reaksiyon başlatıldı. 1 saat sonunda tamamlanan reaksiyon soğtulduktan sonra su trompunda süzüldü. Distile su ile yıkanıp asetonla kurutularak vakum etüvünde saklandı.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Çalışmada elde edilen sonuçlar iki alt bölümde incelenecektir:

- Biyobozunur polimer özellikli çitosan-*g*-poliakrilonitril'in optimum koşullarda sentezi ve karakterizasyonu,
- Mekanik ve termal özelliklerinin iyileştirilmesi için oluşan çitosan-*g*-poliakrilonitril polimerine bor minerali kolemanit ile optimum koşullarda kompozit sentezi ve karakterizasyonu

4.1 Çitosan-*g*-Poliakrilonitril Sentezi ve Karakterizasyon

Bu bölümde; çitosan üzerindeki indirgen –OH, $-NH_2$, anhidrit gibi fonksiyonel grupların Ce(IV) ile redoks reaksiyonu sonucunda radikalik gruplarının oluşturulması ve bu radikal grupların akrilonitril monomeri ile polimerleşmesi amaçlanmıştır. İndirgen madde, akrilonitril miktarı, asitlik derecesi, süre ve sıcaklık gibi parametrelerin polimerleşme üzerine etkileri incelenmiştir. Çizelge 4.1'de bu parametreler ve miktarlarının verime etkileri görülmektedir. İlk olarak 5,5 g/L'deki çitosan 5 ml distile su içerisinde ve 2,1 mol/L akrilonitril monomeri ile ayrı ayrı 20 şer dakika karıştırılmış ve sıcaklık 40^oC'ye çıkartılmıştır. Daha sonra 17,8 mmol/L Ce(IV) çözeltisi eklenerek reaksiyon 40^oC sıcaklıkta 1 saat boyunca devam ettirilmiştir (CsP1). Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözeltinin 2 katı hacminde distile su ilave edilerek kıvamlı çözelti seyreltilmiştir. Yaklaşık 15 saat dinlenmeye bırakıldıktan sonra falkon tüplerine alınarak 2500rpm de 15 dakika santrifüjlenir ve nuçe erleninde süzülür. Asetonla kurutulan ürünler vakum etüvünde bırakıldıktan sonra desikatörde saklanır. Bu deney sonunda elde edilen verim (%56) yeterli görülmediği için daha sonraki denemeler verimin yükseltilmesi amacıyla çeşitli parametrelerin değiştirilmesiyle devam etmiştir. CsP13 deneyinde %96 ile en fazla verime ulaşılmıştır. Aynı reaksiyon koşullarında çitosan olmaksızın yapılan blank denemede akrilonitrilin homopolimerleşme veriminin çok düşük olduğu görülmüştür.

Ayrıca reaksiyon ortamına asit eklenerek, çözelti içindeki toplam asit derişiminin polimerleşme sırasında sabit kalması sağlanmıştır. Çizelge 4.2'de reaksiyon ortamında bulunan Ce(IV) miktarının reaksiyon verimine etkisi ve Çizelge 4.3'te akrilonitril monomerindeki değişimin reaksiyon verimine etkisi ve Çizelge 4.4'te de reaksiyon ortamındaki asit konsantrasyonu değişiminin reaksiyon verimine etkisi ayrıca incelenmiştir. Toplam asit derişimindeki çok küçük farklılıklar bile verimi değiştirebilmektedir. Sıcaklık en yüksek verimli deneyin koşullarına göre değişirilmiş ve verimin 40^{o}C'deki verimden düşük olduğu bulunmuştur. Reaksiyon süresi ise 50 dakikaya kadar düşürülebilir.

Çizelge 4.1 : 0,1 N stok Ce(IV) çözeltisi ile 40^{o}C'de çitosan-*g*-poliakrilonitril sentezi değerleri*

Kod	Ce(IV) mmol/ L	AN mol/L	[H^{+}] mol/L	Çitosan/ Ce(IV) g/mol	Çitosan/ AN g/mol	AN/ Ce(IV) (mol/L)	Verim (%)
CsP1	17,8	2,1	30,4	2,2	0,02	117,5	56,1
CsP6	14,7	2,1	29,4	14,0	0,09	152,7	80,1
CsP9	14,7	2,1	19,3	26,2	0,09	305,5	86,4
CsP10	14,7	1,8	30,2	14,1	0,12	122,2	92,2
CsP13	14,7	1,8	27,2	13,7	0,11	122,2	96,4
CsP15	14,7	1,8	25,	13,6	0,11	122,2	87,7
Blank	14,7	1,8	27,2	13,7	0,11	122,2	17,6

* Tüm deneyler için reaksiyon süresi 1 saat, distile su miktarı 25 ml ve çitosan miktarı 0,2 gram'dır.

İkinci denemede (CsP6), başlatıcı miktarı azaltılarak diğer bütün koşullar birinci denemeyle (CsP1) sabit tutulmuş ve Ce(IV) miktarının azalmasıyla verimin arttığı gözlendi(%80,1). Buna göre başlatıcı miktarı ve monomer miktarı diğer denemede (CsP9) sabit tutularak reaksiyon ortamındaki asit derişiminin azaltılmasıyla verimin %6 kadar arttığı bulundu. CsP6 denemesiyle aynı koşullarda akrilonitril monomerinin azaltılmasıyla aynı asitlik derecesi ve başlatıcı miktarının bulunduğu ortamda %12 lik verim artışı gözlendi. Buna göre maksimum verime CsP13 denemesiyle ve %96,4'lük verimle ulaşıldı. CsP15 denemesiyle de tekrar maksimum verimli deneme koşullarının sadece reaksiyon ortamındaki asit derişimi parametresi değiştirilerek maksimum verime ulaşıldığı doğrulandı.

Çizelge 4.2 : Reaksiyon ortamındaki Ce(IV) miktarı değişiminin çitosan-g-poliakrilonitril sentezine etkisi.

Kod	Ce(IV) mmol/L	AN mol/L	$[H^+]$ mol/L	Verim (%)
CsP9	14,7	2,1	30	86,4
CsP7	11,7	2,1	30	71,3
CsP8	9,1	2,1	30	56,9
CsP11	7,7	2,1	30	68,5

Parametrelerin etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için ek denemeler yapıldı. Buna göre Çizelge 4.2'de reaksiyon ortamındaki Ce(IV) miktarı her denemede azaltılarak verimdeki değişimler kaydedildi. En yüksek verimli deneme CsP9 denemesi olarak bulundu. Buna göre reaksiyon ortamında başlatıcı miktarının fazla olması çitosan-*g*-akrilonitril polimerinin oluşma verimliliğini arttırmaktadır. Bu polimerleşme reaksiyonuna en uygun başlatıcı konsantrasyonu 14,7 mmol/l'dir.

Çizelge 4.3 : Reaksiyon ortamındaki akrilonitril monomeri miktarı değişiminin çitosan-g-poliakrilonitril sentezine etkisi.

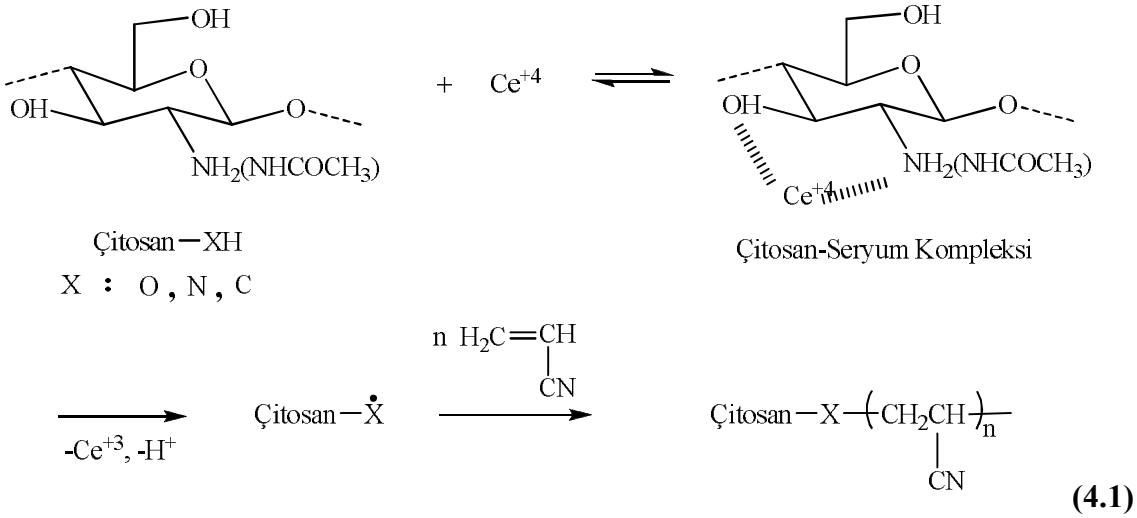
Kod	Ce(IV) mmol/L	AN mol/L	$[H^+]$ mol/L	Verim (%)
CsP6	14,7	2,1	29,415	86,4
CsP13	14,7	1,8	27,233	96,4
CsP16	14,7	1,4	25,900	44,9

Diğer bir deneme grubunda da optimum Ce(IV) miktarı sabit tutularak akrilonitril monomerindeki azalmanın reaksiyon verimine etkisi incelendi. Buna göre optimum akrilonitril konsantrasyonu 1796 mmol/L'dir. Bu değerin üstünde ya da altında reaksiyon veriminin düşük olduğu kaydedildi. Bunun nedeni başlatıcıyla birlikte oluşturulan radikalik uçların miktarına göre monomerlerin çitosan molekülüne bağlanması olduğu düşünüldü. Bu değerden daha az ya da fazla değerlerde radikalik uçlarda doygun polimerleşme olmadığı gözlendi.

Çizelge 4.4 : Reaksiyon ortamındaki asit derişimi miktarının değişiminin çitosan-*g*-poliakrilonitril sentezine etkisi.

Kod	Ce(IV) mmol/L	AN mol/L	$[H^+]$ mol/L	Verim (%)
CsP10	14,7	1,8	30,221	92,2
CsP13	14,7	1,8	27,233	96,4
CsP15	14,7	1,8	25,094	87,7

Son olarak reaksiyon ortamındaki asit miktarının reaksiyon verimine etkisi incelendi. Azalan asit derişimine karşılık, belli bir değerde maksimum verime ulaşıldığı görüldü. Buna göre çitosan molekülü üzerindeki amin gruplarının sayısına göre katyonik uç oluşturduğu göz önünde bulundurulduğunda optimum bir değere ulaşılması gerektiği düşünüldü. Bu asit derişiminin altında veya üstünde katyonik polimer oluşumu yeterli olarak sağlanamadığı anlaşıldı.

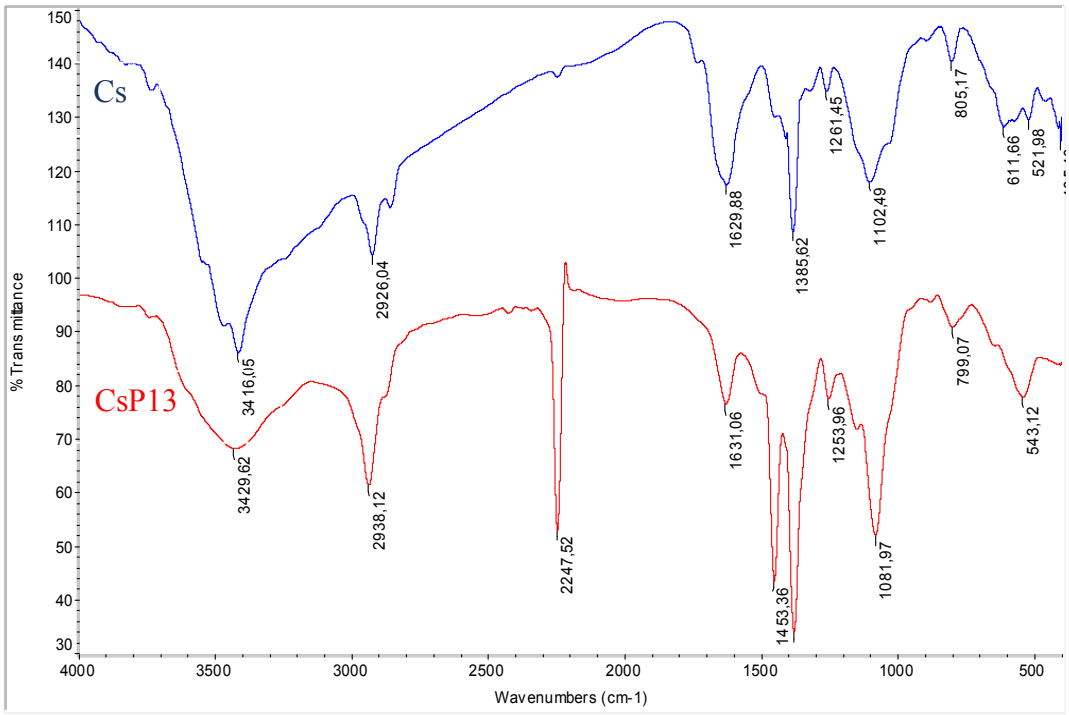


(4.1)

Şekil 4.1 : Reaksiyon mekanizması.

Bu sentez mekanizmasına göre, reaksiyon tamamlandığında oluşan polimerin üzerindeki fonksiyonel gruplar hidroksil (–OH), amin (-NH2), siyano (-CN), karboksil (-C=O) ve imin(-CNH) grupları olarak görülebilir. Buna göre elde edilen ürünün FTIR spektrumuna baktığımız zaman bu fonksiyonel grupların piklerini görmeyi beklemekteyiz.

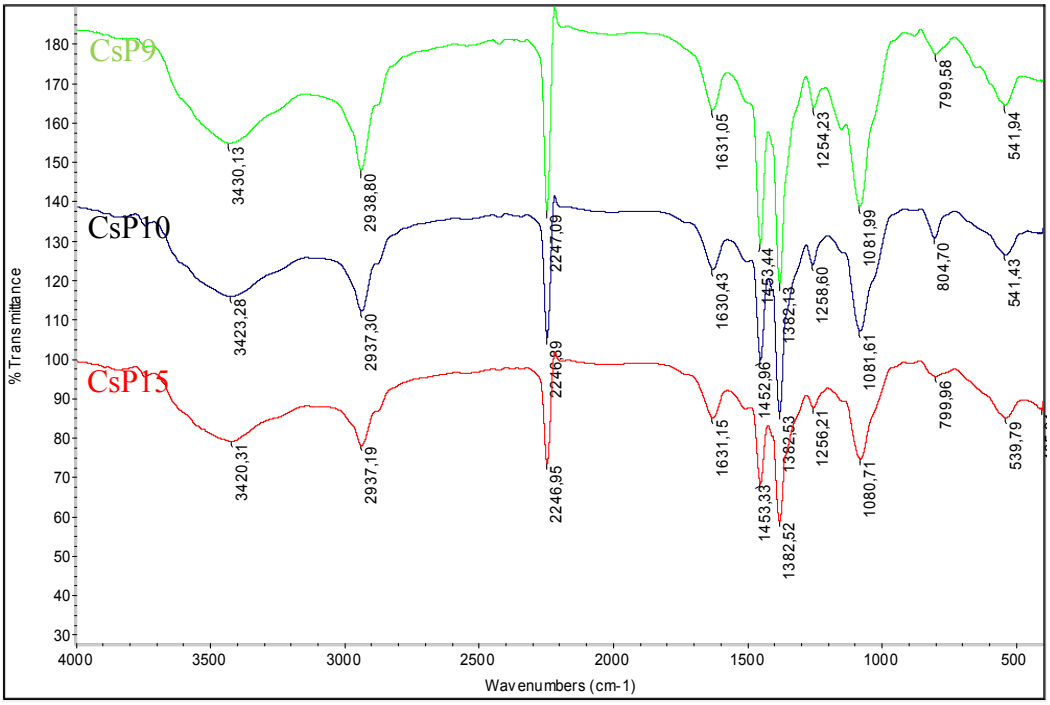
Başlatıcı, monomer ve asit derişimi miktarı değiştirilerek farklı denemeler sonucunda elde edilen çeşitli çitosan-*g*-poliakrilonitril polimerlerinin FT-IR spektrumları aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.2 : Çitosan ve CsP13 polimerinin FT-IR spektrumları.

En yüksek verimli CsP13 ile çitosan molekülünün FT-IR spektrumları karışılaştırılmıştır. CsP13 deneyinde, 3436,60 cm^{-1} de görülen pik çitosan ana zincirinin hidrojen bağı yapmasıyla kayan OH ve NH gruplarının gerilmelerine aittir (Shanmugapriya ve diğ., 2011). 2941,60 cm^{-1} CH_2 üzerindeki C-H gerilmelerine, 2244,11 ve 1251,74 cm^{-1}'te görülen pikler doymamış nitrojen grubuna ve üçlü karbon bağına işaret eder (C≡ N), bu da çitosan ve poliakrilonitril arasında bağ kurulduğuna işarettir (Lv ve diğ., 2009). 2244,11 cm^{-1} görülen keskin bant kopolimerin karakteristik gerilme pikidir. 1632,69 cm^{-1} N-H bükülmelerini ve 1455,33 cm^{-1} CH_2 deformasyonunu gösterir, bu da graft polimerleşmenin göstergesidir (Singh ve diğ., 2005). 1084,80 cm^{-1} ve 1152,51 cm^{-1} sakkarit yapısındaki O-H bükülme ve C-H gerilmelerinin sonucudur.

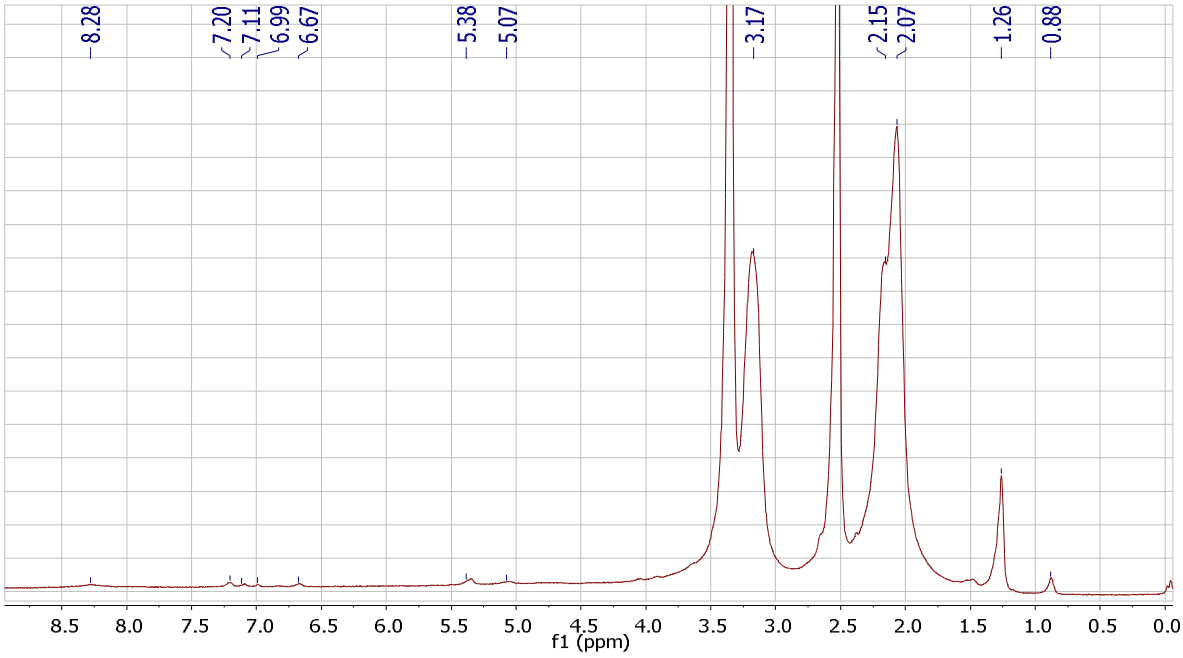
Farklı koşulların uygulandığı polimerleşmelere ait Şekil 4.2'de görülen spektrumda polimerlerin birbirinin aynı olduğu ve polimerleşmenin başarılı olduğu gözlendi. Bu spektrumlar arasındaki fark verimden kaynaklanan pik şiddetlerinin farklı olmasıdır. Diğerlerine göre daha düşük verimli olan CsP15 polimerine ait spektrumda -C≡N fonksiyonuna ait 2246 cm^{-1} civarında görülen pik diğer polimerlere göre daha düşük yoğunluktadır.



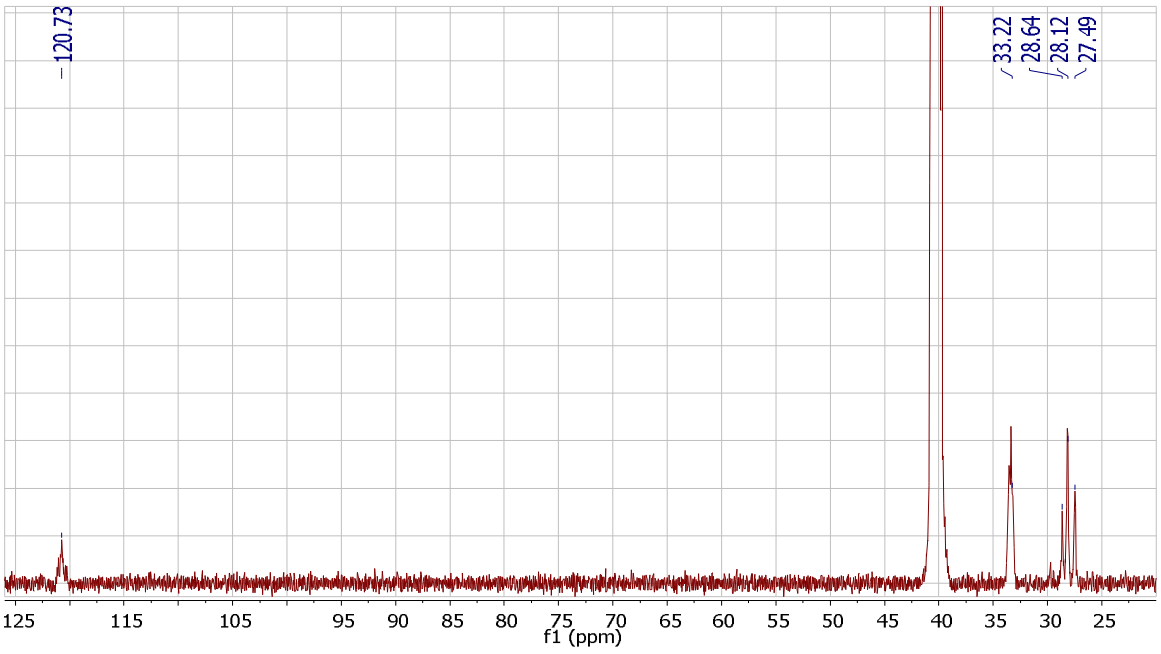
Şekil 4.3: Yüksek verimli CsP9, CsP10 ve CsP15 çitosan-*g*-poliakrilonitril polimerlerinin FT-IR spektrumları.

Aşağıdaki NMR spektrumunda görülen bileşiğin tanımlanmasında literatürde yayınlanan yayınlara göre 3,2 ppm civarında görülen pikler karakteristik poliakrilonitril pikleridir (Lv ve diğ., 2009). Buna göre Şekil 4.4'te görülen CsP13 bileşiğine ait 3,41 ppm'de görülen pik β-metilen'dir. Aynı zamanda yine bu yayında 2,03 ppm civarındaki daha küçük piklerin N-asetil glukozamine ait olduğu belirtilmiştir. Spektrumda görülen 2,56 ppm'deki pik çitosanın bu temel yapısına aittir. Aynı şekilde ^{13}C-NMR'da görülen 27.49-33.22 ppm de görülen karbon pikleri akrilonitrile ait olup, polimerin karbonlarının arasında akrilonitril karbonlarının baskın olması sebebiyle çitosana ait karbonlar gözlemlenememiştir. Şekil 4.5 ise 4 farklı karbona ait olan pikler poliakrilonitril varlığını kanıtlamaktadır. Buna göre; 120 ppm civarı -C≡N gruplarına, 27 ppm civarı pikler =CH-C≡N gruplarına ve 33 ppm civarı olan pik de son olarak

CH_2= CH- grubuna aittir.



Şekil 4.4: CsP13'ün d^6-DMSO çözücüsündeki ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 4.5 : CsP13'ün d^6-DMSO çözücüsündeki ^{13}C-NMR spektrumu.

4.2 Kolemanitin Çitosan-*g*-poliakrilonitril ile Kompozit Sentezi ve Karakterizasyonu

Sentezlenen çitosan-*g*-poliakrilonitril polimerleri incelenerek en yüksek verimli CsP13'ün şartlarında kompozit oluşturulmaya çalışılmıştır. Kolemanit eklenmesiyle birlikte reaksiyon veriminde düşüş gözlenmiştir.

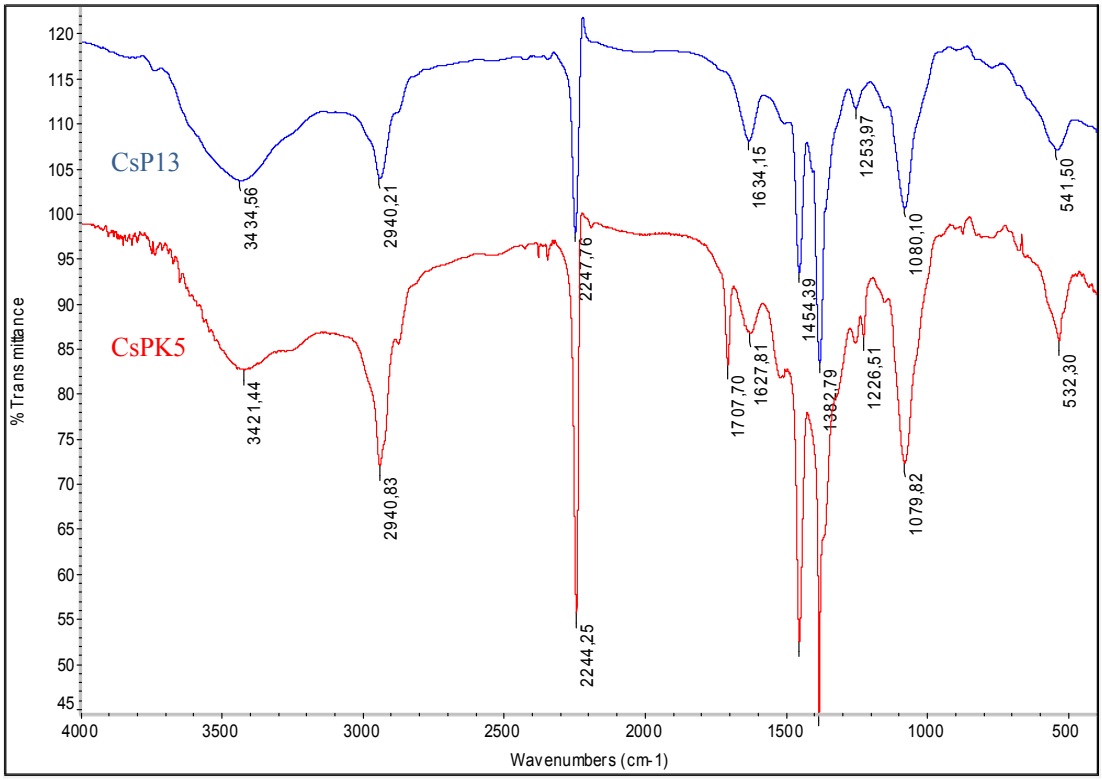
Kolemanit bileşiğinin yapısında bulunan hidroksil gruplarının ve bor elementinin çitosanın porlu yapısına karışma oranı verimi etkilemiştir. Optimum koşullar oluşturulmaya çalışılmış ve kolemanit miktarı ağırlıkça %10, %7, % 5, %4 ve %1'lik olarak reaksiyon ortamına eklenerek verim değişmiştir. Buna göre Çizelge 4.5'te görülen verilerde en yüksek verim %7 lik kolemanit ağırlık yüzdesiyle CsPK2 kompozitinde görülmektedir. Aynı zamanda CsPK1 ile K5 kompozitlerini karşılaştırdığımızda, %10 lik madde miktarına karşılık yaklaşık verim miktarının %1 lik kompozitte görülmesi, madde miktarının azalmasıyla karışmanın daha iyi sağlanabileceğini, nüfus eden kolemanit miktarına göre de verimin değişebileceğine işaret etmektedir. CsPK1 kompozitinde, kolemanit miktarı fazla olduğu için etkileşim artarken, CsPK5 kompozitinde madde miktarı az olduğu için porlu yapının içine kolaylıkla girilmesi sağlanmıştır.

Çizelge 4.5 Çitosan-graft-poliakrilonitril/kolemanit kompozit sentezi.*

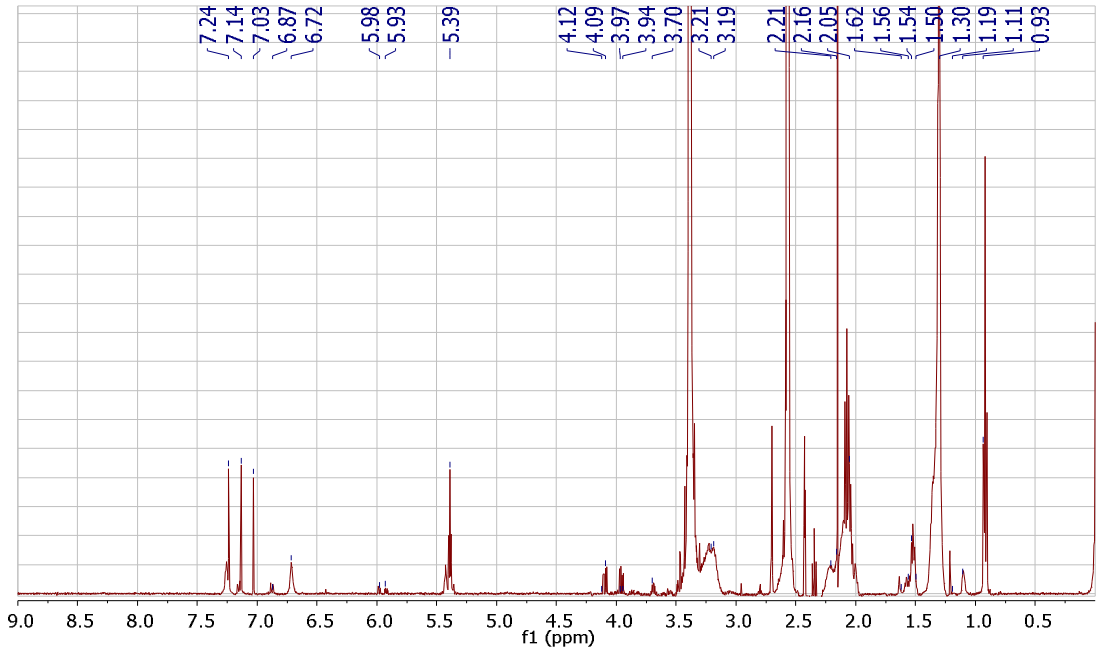
Deney Adı	Kolemanit miktarı (%)	Verim (%)
CsPK1	10,01	80,47
CsPK2	6,97	81,16
CsPK3	4,99	71,23
CsPK4	3,97	75,69
CsPK5	0,98	80,10

*Tüm kompozit deneyleri için sıcaklık (40^{o}), karıştırma (15 dk.) ve reaksiyon süresi (1 saat) aynı olup, en yüksek verimli CsP13 polimerinin koşulları kullanılmıştır.

Şekil 4.6'de CsPK5 kompozitine ait FT-IR spektrumları görülmektedir. Buna göre Şekil 4.6'de CsP13 polimeri ve CsPK5 kompozitinin karşılaştırılmasında 3421,44 cm^{-1} 'de görülen –OH'a ait gerilme pikinin yayvanlaştığı gözlenmektedir (Ünal ve diğ., 2012). Kolemanit yapısında bulunan –OH'ların da yapı içine girerek H-bağı yapmasının ve yine yapıda bulanan Bor ile hidroksil gruplarının etkileşmesi sonucunda bu farklılığın olduğu düşünülmektedir. Polimerin reaksiyon ortamında baskın bir yüzdesi olduğu için kolemanit yapısındaki B-O'ya ait pikler spektrumda 1384 cm^{-1} de sivrilerek yoğunluğunu göstermiştir.

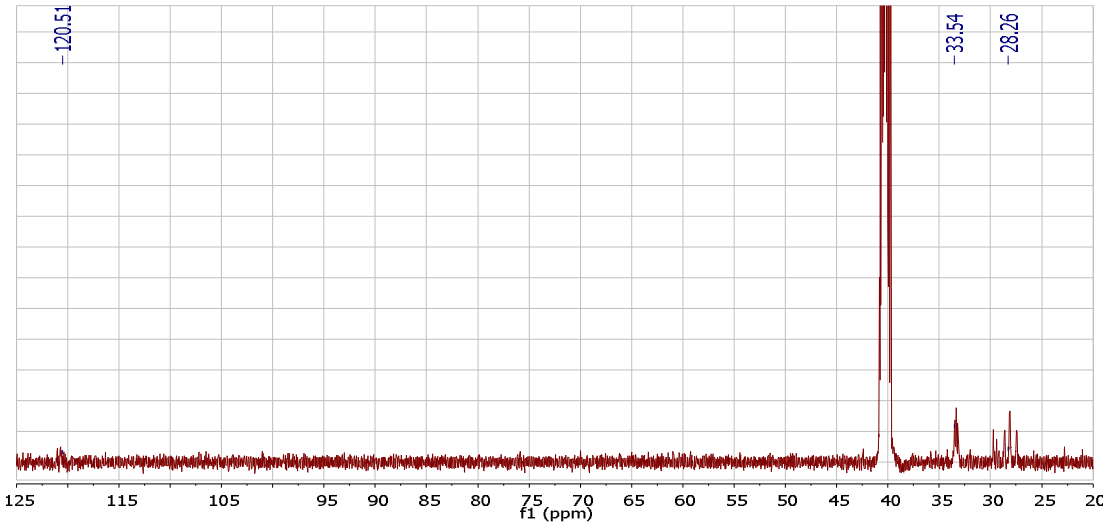


Şekil 4.6 : CsPK5ve CsP13'e ait FT-IR spektrumları.



Şekil 4.7 : CsPK5'in d^6-DMSO çözücüsündeki ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 4.8'teki spektrumda Şekil 4.7'deki spektrumdan farklı olarak kompozit spektrumunda 1.3 ppm civarında görülen pik, kolemanit yapısındaki –OH fonksiyonel grupları ve B üzerindeki diğer H gru plarının etkisiyle ortaya çıkmış olabilir. Aynı zamanda 120 ppm civarındaki pikin de küçüldüğü gözlemlenmektedir.



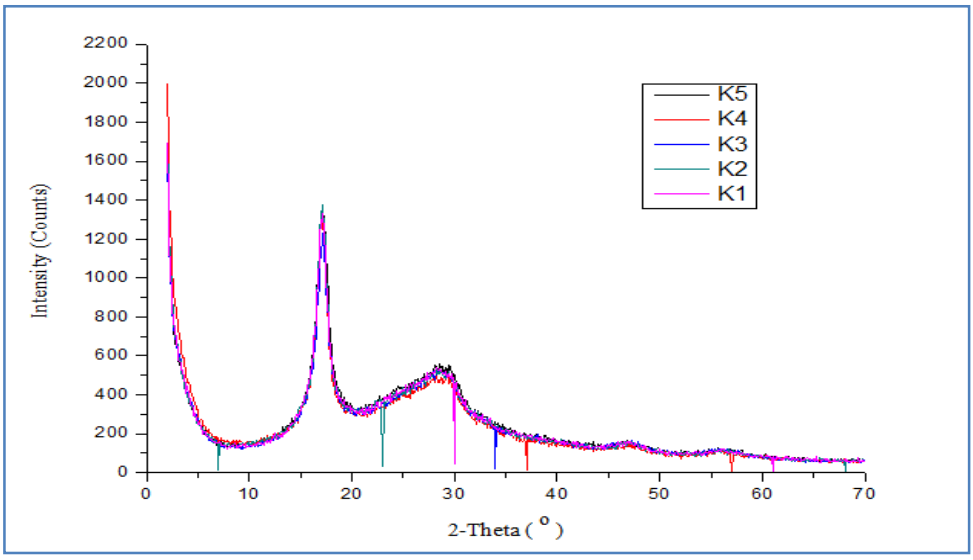
Şekil 4.8: CsPK5'in d^6-DMSO çözücüsündeki ^{13}C-NMR spektrumu.

4.3 Termal, Reolojik, Mekanik ve Çözünürlük Özelliklerinin İncelenmesi

4.3.1 XRD analizi

X-ışını difraktometresi yöntemi malzeme içerisinde bulunan kristal fazların kendine özgü atomik ve moleküler yapısına bağlı olarak gönderilen X-ışınlarına cevaben karakteristik olarak kırılması esasına dayanır. Kırılan ışının açısı ve yoğunluğu ölçülerek kristal yapıları hakkında yorum yapılmaktadır. Bu yöntem ile sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki numunelerin analizleri elde edilebilir.

Çalışmamızda sentezlenen polimer ve kompozitlerin yapılarının aydınlatılması için bu yönteme başvurulmuştur. Buna göre elde edilen difraktogramlarda genel olarak amorf yapıdan farklı olan kristalliği belirten iki ana pik görülmektedir. Numunelerin kendi içindeki farklılığı, belirli açılarda görülen piklerin yoğunluklarının değişmesi ve negatif açı sapmalarında ortaya çıkmaktadır. Kompozit malzemesindeki kolemanit mineralinin etkisiyle polimerlere göre daha fazla kristal özellikte olması beklenmektedir.



Şekil 4.9 : CsP13'ün X-ışını Kırınımı Spektrumu.

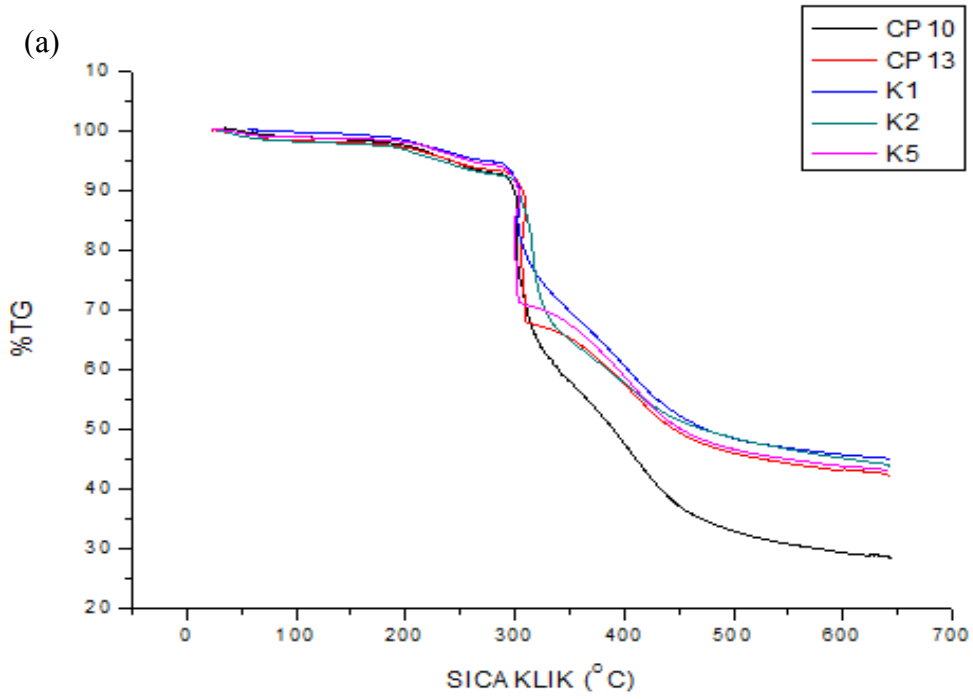
Şekil 4.9'teki spektrumda iki ana pik ortaya çıkmıştır buna göre kristal halde olan çitosan görülebilmektedir. Çitosan-g-poliakrilonitril polimerinin tipik piklerinden biri olan 2θ – 20^{o} 'den 30^{o}'ye kadar görülen yükseliş poliakrilonitril'in çitosan üzerine bağlandığını gösterir (Shanmugapriya ve diğ., 2001). Aynı zamanda 2θ – 42^{o} ve 45^{o}'ler arasındaki geniş pik buradaki graft polimerizasyonun varlığına işarettir.

X-ışını kırınımı spektrumunda kolemanitin eklenmesiyle 7^{o} ve 23^{o} 'teki negatif piklerin artışı görülmüştür. Reaksiyonlardaki verim farklılıklarıyla bu bölgedeki sivrilme miktarını karşılaştıracak olursak, Şekil 4.8'de tüm kompozitlerin 42^{o} ve 45^{o} bölgesindeki sivrileşme miktarları reaksiyon verimiyle doğru orantılıdır. Buradaki yoğunlaşmış pikler kolemanitle oluşan kompozitlerin farkının göstergesidir.

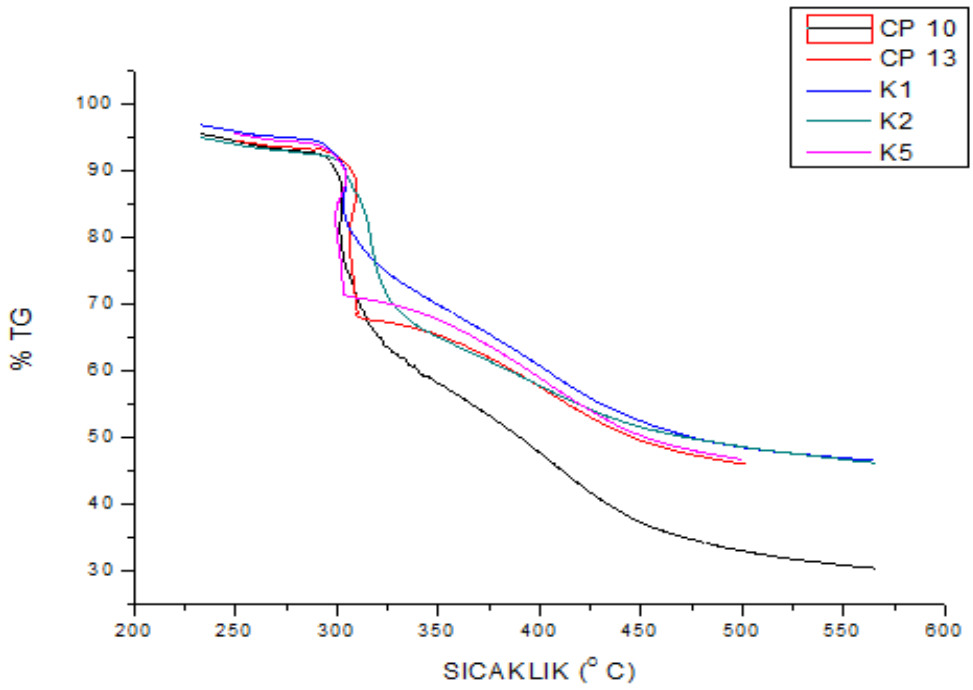
4.3.2 TGA analizi

Termogravimetrik analiz, inert ve kontrollü akışlı atmosferde zamanın ya da sıcaklığın fonksiyonu olarak malzemenin ağırlığındaki değişimin hızını ya da miktarını ölçen yöntemdir. Malzemenin bileşmine bağlı olarak 1000^{o}C'ye kadar veya üzerindeki sıcaklıklarda termal dayanımını ölçer. Dekompozisyon, oksidasyon veya dehidrasyona bağlı olarak kütle kaybı görülür. CsP polimerleri ve CsPK kompozitleri için ölçümler N_2(g) atmosferinde, 10 ^{o}C/dakika akış hızında 700^{o}C'ye kadar ısıtılarak yapılmıştır. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi kompozitler ve polimerler sıcaklık artışıyla farklı kütle kayıpları göstermiştir. Malzeme içindeki kolemanit miktarı arttıkça termal dayanımı artmış aynı sıcaklı değerinde daha az kütle kaybı görülmüştür.

(a)



(b)



Şekil 4.10 : (a) Tüm örneklere ait %TG spektrumu (b) 250-500 °C aralığındaki davranışına ait %TG termogramı.

Genel olarak kompozitlerdeki kolemanit yüzdesi arttıkça termal dayanımları artmıştır. Şekil 4.10'da görülen spektrumlarda en fazla termal dayanım ve en az kütle kaybı CsPK1 kompozitinde, en az termal dayanım ve en fazla kütle kaybı ise CsP10 polimerinde görülmektedir.

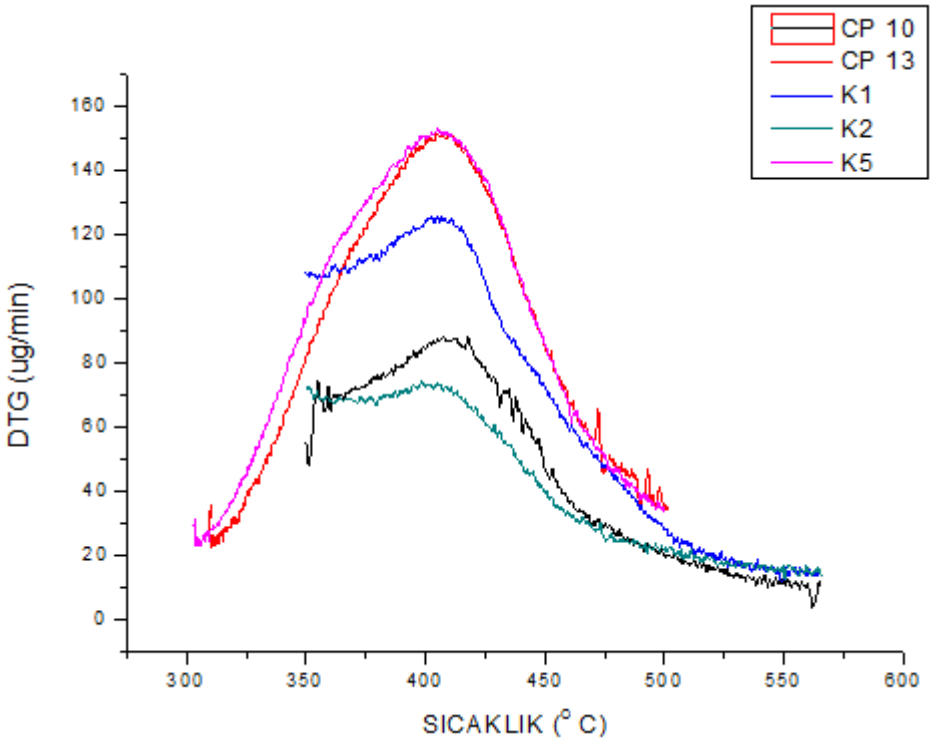
CsP10 ve CsP13 polimerleri karşılaştırıldığında CsP13 polimerinin termal olarak daha dayanıklı olması, daha fazla dallanmış ve içiçe geçmiş ağsı polimerik yapısının olmasında kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna göre CsP10 polimeri CsP13 polimerine göre daha lineer bir yapıya sahiptir.

Çizelge 4.6 : Termogramlara göre termal dayanımın yorumlanması.

Deney Kodu	$T_D^{max.}$ (^oC)	W_R (%)	W_{300} (%)	W_{600} (%)	T_{20} (^oC)	T_{50} (^oC)
CP10	195,2	98	80,9	29,1	303,9	393,0
	291,5	92,1				
	396	48,7				
CP13	189,4	98,3	92,06	43,76	300,2	454,8
	304,3	89,6				
	339,8	68,8				
CK1	183,7	98,8	92,5	45,7	308,7	478,5
	288,7	94,1				
	375,7	65,4				
CK2	184,4	97,4	92,1	45,2	317,5	466,4
	297,5	91,9				
	392,2	58,7				
CK5	186,2	97,5	92,6	43,2	307,8	446,9
	309,3	88,5				
	357,4	64,6				

Çizelge 4.6'da özetlenen sonuçlara göre; termogramların detaylı incelenmesiyle herbir malzemeye ait 3 ayrı bozunma piki gözlenmiştir. Polimer ve kompozit termogramlarının birbirinden farklı çıkması her iki yapının tamamen birbirinden farklı olduğunun kanıtıdır. 600 ^oC'ye kadar ısıtma sonucunda en az kütle kaybı en fazla kolemanit (kütlece %10'luk) içeren kompozitte görülür. Buna göre kompozit içeriğindeki kütlece yüzde azaldıkça malzeme de daha düşük sıcaklıklarda bozunmaktadır.

Ek olarak Şekil 4.11'deki DTG termogramlarında incelenen yapılarında CsP13 biyokompozit polimerinin en az mineral kompozit yapısı kadar kararlı olduğu gözlenmiştir. Bu da oluşturulan polimer yapısının kararlı bir ağsı yapıda olduğu göstermektedir.



Şekil 4.11 : TGA analizine ait 300-550 °C'de DTG termogramı.

4.3.3 Reolojik analizler

Çizelge 4.7'de özetlenen sıcaklık değişimine bağlı olarak CsP2 polimeri ve CsPK1 kompozitine ait örnekler 5mg/10ml DMSO çözeltisi içinde hazırlanmıştır. Reolojik incelemeler 40 °C, 50 °C ve 60 °C'de gözlemlenmiştir. Ölçümler 10 rpm ile 100 rpm arasında 10 dakikalık aralarla alınmıştır.

Çizelge 4.7 : Reolojik çalışmalar sonunda elde edilen veriler.

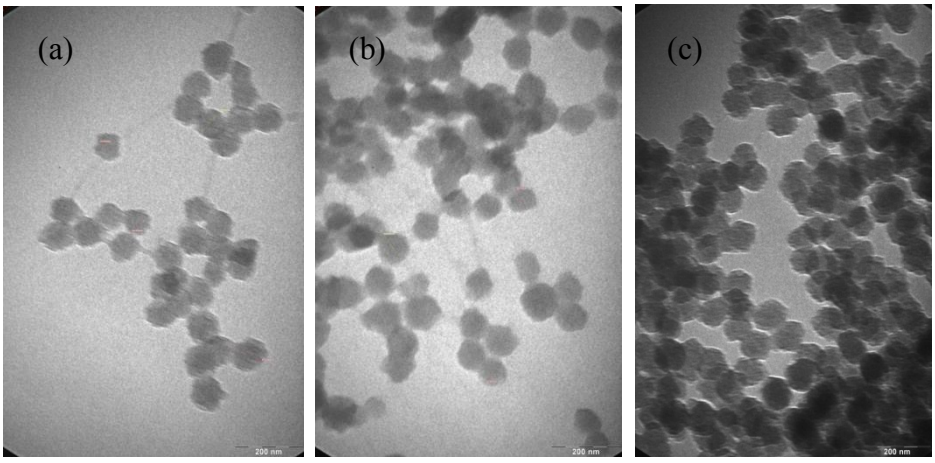
Kod	Akma Gerilimi, τ_B (Pa)	Akış indeksi	Plastik Viskozite (mPa.s)
	50°C	50°C	50°C
CsP13	3,15	0,18	21,3
CsPK5	1,62	0,29	22,1
CsPK2	1,17	0,53	36,0

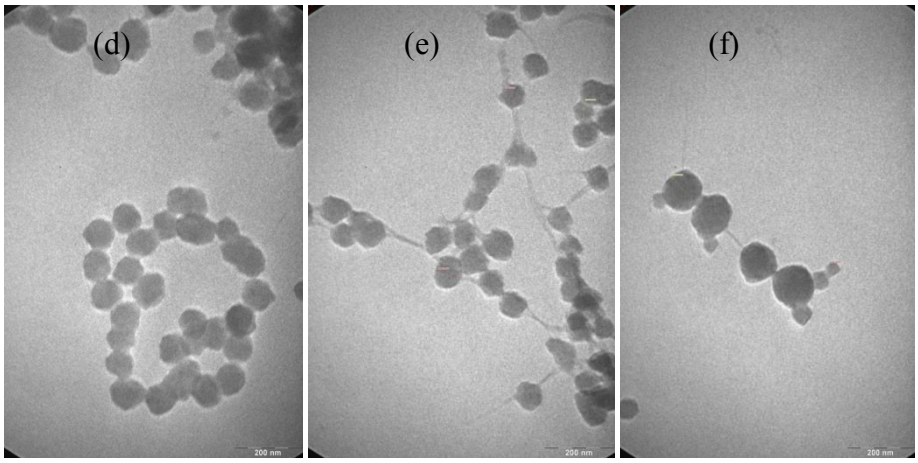
4.3.4 TEM analizi

Numuneye gönderilen paralel bir elektron demetiyle numuneden doğrudan geçen kırınıma uğramamış ışınları ve numunenin belirli düzlemlerinden uygun açılarda kırınıma uğramış ışınları numunenin altında toplamak esasına dayanır. Işınların yansımasından elde edilen bölgeler karanlık ve aydınlık olarak görüntülenmektedir. Geçişli elektron mikroskobuyla hem kırınım hem de nano boyutta görüntüleme aynı anda yapılabilmektedir. Bu karakterizasyon metodu malzemenin mikroyapısal olarak incelenmesini ve kristal yapısını ortaya çıkartmaktadır.

Şekil 4.12'te toplu halde görülen görüntülerin incelenmesiyle partiküllerin çaplarının eklenen kolemanit yüzdesine bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Bor mineralinin çapı 98 pm olarak bilinmektedir. Polimer partikülleri ve kompozit partikülleri arasındaki farklılık görüntülerdeki bulanıklıktan anlaşılmaktadır. Buna göre nm'den daha küçük olan bor atomı çapları görüntüleri birleşerek pürüzlü bir yapı oluşmasını sağlamıştır. Polimerik partiküller yüzeyinde bor minerali olmadığından pürüzsüz bir görüntüye sahiptir.

CsPK1'e ait olan bağımsız partikülün çapı 57,10 nm iken CsPK2'de 68,95 nm olarak görülmüştür. CsPK3 için ölçülen partikül çapı 79,96 nm, CsPK4'te 86,30 nm iken CsPK5 için çap 72,88 nm olarak bulunmuştur. CsP13 partikülü için ise çap en büyük değerde ve 113,37 nm'dir.





Şekil 4.12 : TEM analizi yöntemiyle ölçülen (a) CsPK1 (b) CsPK2 (c) CsPK3 (d) CsPK4 (e) CsPK5 (f) CsP13 'e ait görüntüler.

4.3.5 Çözünürlük denemeleri

Sentezlenen Çitosan-*g*-poliakrilonitril polimerlerinin TEM analizlerinden de görüleceği gibi yapılarında oluşan hidrojen bağları nedeniyle saf çözücülerde çözünürlüğü çok düşük oranlarda görülmektedir. Kolemanit ile elde edilen kompozitinin çözünmesi polimerden daha zordur. Öncelikle çitosan grubunun üzerindeki amin gruplarının çözünmesini sağlamak amacıyla asidik çözeltilerden yararlanılmıştır. Saf çözücülerde polimer çözünürlüğü az olduğundan kompleks çözücü sistemleri hazırlanılması düşünülmüştür. Aşağıdaki çizelgelerde 0,1 gram numune için çeşitli denemeler yapılmıştır ancak numunelerin çözünürlüğü istenildiği gibi sağlanamamıştır.

Çizelge 4.8 : KSCN ile çözünürlük denemeleri.

Polimer	DMSO		CH_3COOH		HCl			HNO_3	
Kodları	%100	%20DMF	%1'lik	%10'luk	0.1N	1N	4N	0.1 N	1N
CP1	x	~	+	+	*	*	*	*	*
CP3	x	~	+	+	*	*	*	*	*
CP13	x	~	+	+	*	*	*	*	*
CK2	x	~	+	+	*	*	*	*	*

x: çözünmeme ~: şişme +: çözünme *: parçalanma

İncelenen araştırmalardaki verilere dayanarak Çizelge 4.8'da potasyum çapının polimerin boşluklu yapısına girebilecek büyüklükte olduğu düşünülerek çözünürlük denemelerine başlanmıştır.

Çizelge 4.9 : NaSCN ile çözünürlük denemeleri.

Polimer Kodları	DMSO %100	DMSO +%20DMF	CH_3COOH %1'lik	CH_3COOH %10'luk	HCl 0.1N	HCl 1N	HCl 4N	HNO_3 0.1 N	HNO_3 1N
CP1	x	~	+	+	*	*	*	*	*
CP3	x	~	+	+	*	*	*	*	*
CP13	x	~	+	+	*	*	*	*	*
CK2	x	~	+	+	*	*	*	*	*

x: çözünmeme ~: şişme +: çözünme *: parçalanma

Çizelge 4.9'de görülen denemeler sonucunda asitlik oranının artmasıyla birlikte polimer ve kompozitlerde parçalanma görülmüştür. Sodyum atomunun çapının daha geniş olması nedeniyle çözünmeme oranı daha fazla olmuştur, çünkü sistemdeki atomlar polimer partikülleri içine ulaşamamıştır.

Çizelge 4.10 : NH_4SCN ile çözünürlük denemeleri.

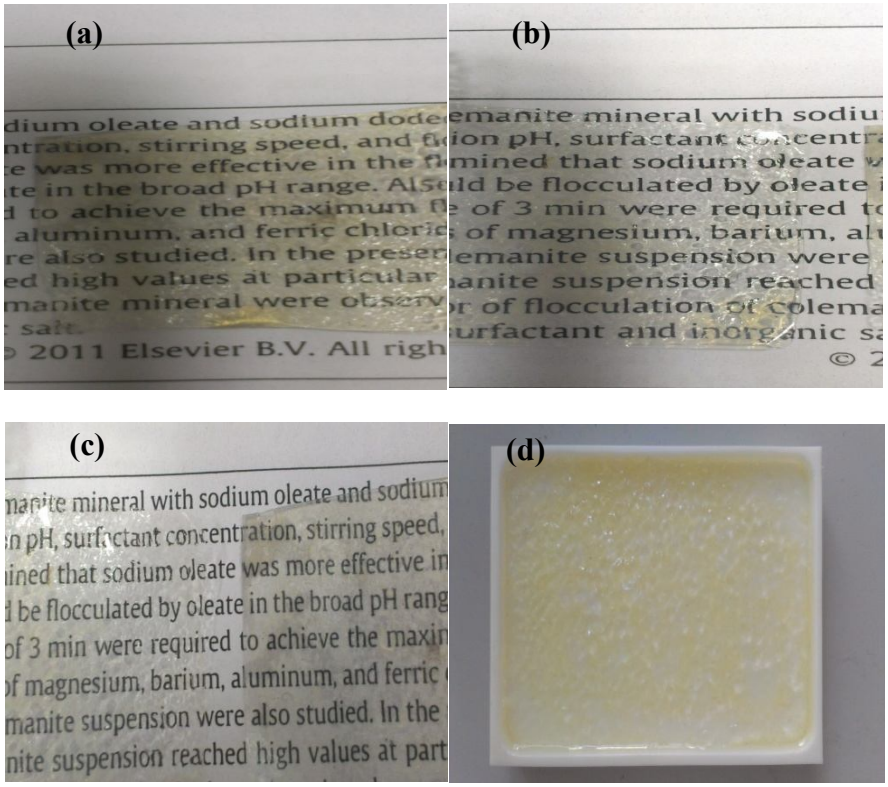
Polimer Kodları	DMSO %100	DMSO +%20DMF	CH_3COOH %1'lik	CH_3COOH %10'luk	HCl 0.1N	HCl 1N	HCl 4N	HNO_3 0.1 N	HNO_3 1N
CP1	x	~	+	+	*	*	*	*	*
CP3	x	~	+	+	*	*	*	*	*
CP13	x	~	+	+	*	*	*	*	*
CK2	x	~	+	+	*	*	*	*	*

x: çözünmeme ~: şişme +: çözünme *: parçalanma

Çizelge 4.10'de çitosan üzerinde görülen amin grupları nedeniyle amonyum iyonunun polimeri daha iyi çözeceği düşünülmüştür. Ancak yine iyon büyüklüğü nedeniyle başarılı olunamamıştır. Polimerin daha düşük ağırlıkları için çözünme gözlemlenmiştir.

4.3.6 DMA analizleri için film hazırlama

Sentezlenen tüm polimer ve kompozitlerden 0,7 g tartıldı, 8 ml DMSO ve 2 ml DMF ile hazırlanan çözücü sisteminde dispers olmaları sağlandı. Çözeltiler Şekil 4.13-d'de görüldüğü gibi polimerik bir yüzeye yayılarak çözücülerinin uçması beklendi. Tamamen uçan çözücülerden geriye kalan yapılar film halinde gözlemlendi. Buna göre her iki yapıda ışığı geçirmektedir ama polimerik malzeme filmi (a) kompozite (b) göre daha mat renklidir. Kompozit içerisindeki kolemanit minerali yardımıyla daha kristal bir forma geçmiş ve transparanlığı artmıştır (c).



Şekil 4.13 : (a)CsP (b)CsPK (c)CsP ve CsPK (d)Polimerik yüzeyde hazırlanan film.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Redoks polimerizasyonuyla Çitosan-*g*-poliakrilonitril polimer sentezi ve Çitosan-*g*-poliakrilonitril/Kolemanit kompozit sentezi sonucunda gözlemlenen veriler aşağıda gibi özetlenebilir:

- Çitosan-*g*-poliakrilonitril polimeri Ce(IV)/HNO_3 redox başlatıcı çifti ile emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir.
- Çitosan-*g*-poliakrilonitril polimer sentezinde çitosanın suda çöznürlüğünü sağlamak için monomer eklenmeden önce reaksiyon ortamına çeşitli konsantrasyonlarda HNO_3 çözeltisi eklenmiş ve optimum miktardaki asidin sonuç ürünün verimini arttırdığı görülmüştür.
- Sentez için optimum koşullar 5g/L çitosan için 27,2 mol/L HNO_3, 1,8 mol/L AN ve 14,5 mmol/L Ce(IV) çözeltileri olarak bulunmuştur ve %96 verimle ürün elde edilmiştir.
- Sentezlenen polimerin çeşitli saf ve kompleks çözücü sistemlerinde çözünürlüğü incelenmiş ve minimum miktarda (5mg) DMSO'da (10ml) çözündüğü bulunmuştur.
- DMSO çözücüsündeki polimer miktarı arttıkça polimer hidrojen köprüleri kurarak jel formuna geçebilmekte ve dışarıdan bir etki uygulanmadıkça stabil olarak durabilmektedir.
- Çitosan-*g*-poliakrilonitril polimeri termal dayanımı yüksek elastik film oluşturabilmektedir.
- Sentezlenen Çitosan-*g*-poliakrilonitril/kolemanit kompoziti için en yüksek verimli polimer sentezi verilerinden yararlanılmıştır ve kütlece %10,7,5,3 ve 1'lik kompozitler sentezlenmiştir.
- Sentezlenen ürünler içinde en yüksek verimlisi %81 verim ile %7'lik CsPK2 kompoziti olarak gözlenmiştir.

- FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ile CsP polimerlerinin ve CsPK kompozitlerinin başarıyla sentezlendiği ispatlanmıştır.
- TGA analizi ile kompozitin polimerden daha fazla termal dayanıma sahip olduğu kanıtlanmıştır.
- Maddenin antimikrobiyal, termal dayanımı ve kaplama özelliklerinden dolayı hijyenik ortamlar için uygun bir malzeme olduğu söylenebilmektedir.

KAYNAKLAR

Akar, A., Galioglu, O., Gocmen, A. and Sarac, A. S., (1990), Copolymer of Ketonic Resin-Polyacrylonitrile. *Journal of Applied Polymer Science*. Cilt ***39***, Sayı 8, Sf. 1657-1663.

Beineke, T. A. ve Delgaudio, J. (1968), The Crystal Structure of Ceric Ammonium Nitrate, *Inorganic Chemistry*, Institue for Atomic Research and the Department of Chemistry, Iowa State University, Cilt *7, Sayı. 4, Sf. 715-721.*

Bulgakov, R. G. ve Kinzyabaeva, Z. S. (2012). A new application of cerium(IV) ammonium nitrate [$(NH_4)_2Ce(NO_3)_3$] in fullerene chemistry free-radical alkoxylation of C_{60} fullerene on reaction with primary alcohols, *Tetrahedron Letters* Sayı 53 Sf. 5781–5783.

Cetin, B., Unal, H., I., Erol, O., (2012) Synthesis, Caracterization and Electrokinetic Properties of Polyindene/Colemanite Conducting Composite,*Clays and Clay Minerals*, Cilt 60, Sayı 3, Sf. 300–314.

Ediz, N. ve Yurdakul, A., (2009), Development of body formulations using colemanite waste in porcelain tile production. *Journal of Ceramic Processing Research,* Cilt 10, Sayı 6, Sf. 758-769.

Ersoy, A., Uğur, M., Kuntman, A., MEREV, A., Ozturk, B., The Effect of Colemanite on Dielectric Properties of Polymers. I-341-343.

Galioglu, O., Soydan, A. B., Akar, A. and Sarac, A. S., (1994), Block and graft copolymer synthesis via ceric salt. *Angewandte Makromolekulare Chemie*. Cilt **214**, Sf.19-28.

Gencel, O., (2012), Gamma and neutron shielding characteristics of concretes containing different colemanite proportions. *Nuclear Science and Technology*, Sf. 41-49.

Gencel, O., Brostow, W., Martinez-Barrera, G., Gok, M. S., (2012), Mechanical properties of polymer concretes containing different amount of hematite or colemanite Polimery, Cilt ***57***, Sayı 4, Sf. 276-283.

Gencel, O., Brostow, W., Ozel, C., Filiz, M., (2010), An investigation on the concrete properties containing Colemanite, *International Journal of Physical Sciences* Cilt ***5***, Sayı 3, Sf. 216-225.

Gülensoy, H. ve Kocakerim, M. M., (1977), Kolemanit Mineralinin Karbondioksitli Sulardaki Çözünürlüğü ve Jeolojik Oluşumu

Gür, A., (2007). Dissolution mechanism of colemanite in sulphuric acid solutions, *Korean Journal of Chemical Engineering*, Cilt 24, Sayı 4, Sf. 588-591.

Jabbari, M., Gharib, F., (2012), Solvent dependence on antioxidant activity of some water-insoluble flavonoids and their cerium(IV) complexes. Journal *of Molecular Liquids*, Sayı 168, Sf. 36–41.

Jenkins, D. W. ve Hudson, S. M., (2001), Review of Vinyl Graft Copolymerization Featuring Recent Advances toward Controlled Radical-Based

Reactions and Illustrated with Chitin/Chitosan Trunk Polymers. Chemical Review, Sayı 101, Sf. 3245-3273.

Lagos, A. ve Reyes, J. (1988), Grafting onto chitosan. I. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto chitosan with Fenton's reagent (Fe^{2+}–H_2O_2) as a redox initiator., *Journal of Polymer Science*, Cilt ***26***, Sayı 4, Sf. 985-991.

Mahadevaiah, T. D.,(2008), Polymerization of Acrylonitrile Initiated by Cerium(IV)-Oxalic Acid Redox System: A Kinetic Study. *Journal of Applied Polymer Science*. Sayı 108, Sf. 1667–1674.

Mahdavinia, M. J. Zohuriaan-Mehr, M. J., Pourjavadi, A., (2004), Modified chitosan III, superabsorbency, salt- and pH-sensitivity of smart ampholytic hydrogels from chitosan-g-PAN. Polymer Advance Technology, Sayı 15, Sf. 173-180.

More, S. V., Sastry, M. N. V., Yao, C. F:, (2006) Cerium (IV) ammonium nitrate (CAN) as a catalyst in tap water: A simple, proficient and green approach for the synthesis of quinoxalines., *Green Chemistry*, 8, 91–95.

Periolatto, M., Ferrero, F.,Vineis, C., (2012), Antimicrobial chitosan finish of cotton and silk fabrics by UV-curing with 2-hydroxy-2-methylphenylpropane-1-*one. Carbohydrate Polymers*, Cilt ***88***, Sayı 1, Sf. 201-205

Rashad Mohamed, R. ve Wadid Sabaa, M. (2010). Graft Copolymerization of Acrylonitrile and its Amidoxime Derivative onto Chitosan, *Journal of Applied Polymer Science*, Sayı 116, Sf. 413–421.

Saheb, D.N. ve Jog, J. P., (1999), Natural Fiber Polymer Composites: A Review, *Advance in Polymer Technology*, Sayı 18, Sf. 351–363.

Saraç, A. S., (1999) Redox Polymerization, *Progress Polymer Science*, Cilt 24, Sayı 8, Sf. 1149-1204.

Sarhan, A. A. , Monier, M. , Ayad, D. M. , Badawy, D. S. (2010). Evaluation of the Potential of Polymeric Carriers Based on Chitosan-grafted-Polyacrylonitrile in the Formulation of Drug Delivery Systems. *Journal of Applied Polymer Science*, Sayı 118, Sf. 1837–1845.

Sarı, A. ve Tuzen, M., (2009) Kinetic and equilibrium studies of Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solution onto colemanite ore waste. *Desalination*, Sayı 249, Sf. 260–266.

Singh, V., Tripathi, D. N., Tiwari, A., Sanghi, R., (2005).Microwave Promoted Synthesis of Chitosan-Graft-Poly(acrylonitrile), *Journal of Applied Polymer Science*, Sayı 95, 820–825.

Venkatesan, J. Ve Kim, S. K. (2010), Chitosan composites for bone tissue engineering an overview. *Marine Drugs.* Cilt **8,** Sayı 8, Sf. 2252-66.

Wadid Sabaa, M., Nadia A., Mohamed, R. A., Abd El Latif, S. M., (2010). Chemically Induced Graft Copolymerization of Acrylonitrile onto Carboxymethyl Chitosan and its Modification to Amidoxime Derivative, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Sayı 49, Sf. 1055–1064.

Eti Maden İşletmeleri, 2012. Bor Sektör Raporu.

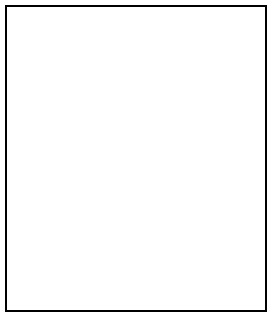
Lu, S., Song, X., Cao, D., Chen, Y., Yao, K., (2004). Preparation of water-soluble Chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, Sayı 91, Sf. 3497–3503.

Harish Prashanth, K.V. ve Tharanathan, R.N., (2003), Studies on graft copolymerization of chitosan with synthetic monomers, *Carbohydrate Polymers*, Sayı 54, Sf. 343–351.

Lv, P., Bin, Y., Li, Y., Chen, R., Wang, X., (2009), Studies on graft copolymerization of chitosan with acrylonitrile by the redox system, *Polymer*, Sayı 50, Sf. 5675–5680.

Zhi, C., Bando, Y., Tang, C., (2006), Boron nitride nanotubes/polystyrene composites, *Journal of Material Research*, Cilt 21, Sayı 11, Sf. 2794-2800.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Nermin Simge ÖZTEKİN

Doğum Yeri ve Tarihi: 22/12/1987, Üsküdar

Adres: Çamlık Mah. İkbal Cad. Keten Sok. Çamlık Evleri B Blok Daire 4 Ümraniye/İSTANBUL

E-Posta: simgeoztekin@gmail.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi

Kimya Bölümü

Yüksek Lisans : Université de Poitiers

Biomolécules, Catalyse et Environnement

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Oztekin, N.S., Atıcı, O. Bionanocomposite Synthesis of Chitosan-g-PAN/Boron Mineral, *44th World Chemistry Congress*, IUPAC 2013 August 11-16, 2013 İstanbul, Turkey.