

Kitosan-Kil Biyonanokompozitleri

Nevin ÇANKAYA, Özlem SÖKMEN

Uşak Üniversitesi, Fen –Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, UŞAK

(Geliş / Received : 20.10.2015 ; Kabul / Accepted : 08.12.2015)

ÖZ

Doğada bulunan kaynaklardan bol miktarda elde edilebilen kitosan, canlılara karşı toksik özelliğinin olmaması, biyolojik olarak parçalanabilirliği, biyoyumluluğu, kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından diğer biyopolimerlere göre üstün özellikler göstermesi nedeniyle birçok endüstri dalı için uygun bir maddedir. Doğal bir biyopolimer olan kitosan, başta gıda, kozmetik, ziraat, tıp, kâğıt ve tekstil olmak üzere birçok endüstri dalında kullanım alanı bulmuştur. Nanoparçacıkların biyobozunur polimerlerle modifiye edilerek güçlendirilmesiyle tamamen farklı özelliklerde yeni malzemeler geliştirilmekte ve bazı materyallerin olumsuz özellikleri iyileştirilebilmektedir. Bu çalışmada biyobozunur ve toksik özelliği olmayan, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, doğada bol bulunan çevre dostu kitosan biyopolimeri ile organokil haline dönüştürülen sodyum montmorillonit (Na^+MMT) tipi killerden, biyonanokompozit hazırlama teknikleri incelenmiştir. Farklı spektroskopik yöntemlerle karakterize edilen bu biyonanokompozitlerin hedeflenen uygulama alanlarına yönelik özellikleri incelenmiş, ayrıntılarıyla bilgi verilmiş ve şimdiki kadar yapılmış olan çalışmalar irdelenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Kitosan, Na-Montmorillonit (Na^+MMT), Organokil, Biyopolimer-Kil Nanokompozit, Biyonanokompozit.

Chitosan-Clay Bionanocomposites

ABSTRACT

Chitosan, which could be obtained abundantly from natural sources, is a suitable material for many applications in food, cosmetics agriculture, medical, paper and textile industries since it non-toxic, biodegradable, biocompatible, and superior to other biopolymers because of its chemical and physical properties. Modifying nanoparticles with biodegradable polymers yield to new and reinforced materials with drastically different properties while some inappropriate properties could be improved. This study investigates bionanocomposite preparing methods from biodegradable, non-toxic, abundant and obtained-from-edible-sources chitosan and sodium montmorillonite type clays (Na^+MMT), which has been transformed into organoclay. These bionanocomposites have been characterized by various spectroscopic characterization methods for targeted applications, and detailed information as well as existing studies has been provided.

Keywords : Chitosan, Na-Montmorillonite (Na^+MMT), Organoclays, Biopolymer-Clay Nanocomposites, Bionanocomposites.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Biyopolimerlerin yenilenebilir, ayrışabilir olmaları, doğada bol miktarda bulunmaları ve düşük maliyetle elde edilmeleri en büyük avantajlarından [1]. Son yıllarda çevre kirliliği ve küresel ısınmadan dolayı, petrokimyasal polimerlerden farklı olarak çevreye minimum zararı bulunan çevre dostu biyopolimerler üzerinde çalışılmakta ve bu konu geliştirilmektedir [2]. Biyopolimerler, biyolojik çevrelerde (deniz, toprak, nehir, göl, insan ve hayvan bedeni) hem enzimatik hem de enzimatik olmayan yollarla parçalanabilir [3]. Doğal polimerlerin yararları ve uygulama alanları aşağıda verilmiştir [4,5].

Doğal Biyopolimerlerin Yararları

- Yenilenebilir.
- Biyobozunur.
- Besleyici özellikteki gıdaları tamamlayıcı.

- Gıdaların görünüş, koku ve aroma gibi organoleptik özelliklerini zenginleştirme.
- Düşük maliyetli ve bolca bulunabilme.
- Genellikle paketlenmeyen ürünlerde uzun raf ömrü ve iyi kalite sağlama.
- Ambalaj hacmini, ağırlığını ve atığını azaltma.
- Yıllık yenilenebilir kaynaklar.

Uygulama Alanları

- Yenmez filmlerle beraber çok katmanlı gıda kaplama materyali olarak kullanılabilir.
- Antimikrobiyal ajan ve antioksidanlarla birlikte aktif yapı oluşturabilir.
- Mikroinkapsülasyon ve gıda bileşenlerinin kontrollü salınımı gerçekleştirilebilir.
- Kuru üzüm ve fındık gibi küçük partiküllü gıdaların özel olarak paketlenmesi yapılabilir. Nem, gaz, lipit ve çözünen maddelerin migrasyonu kontrol edilebilir

Biyobozunur polimerlerin (biyopolimer) büyük miktarı organizmaların büyüme döngüleri sırasında kimyasal veya biyolojik olarak sentezlenmektedir. Biyopolimerler

* Sorumlu Yazar (Corresponding Author)

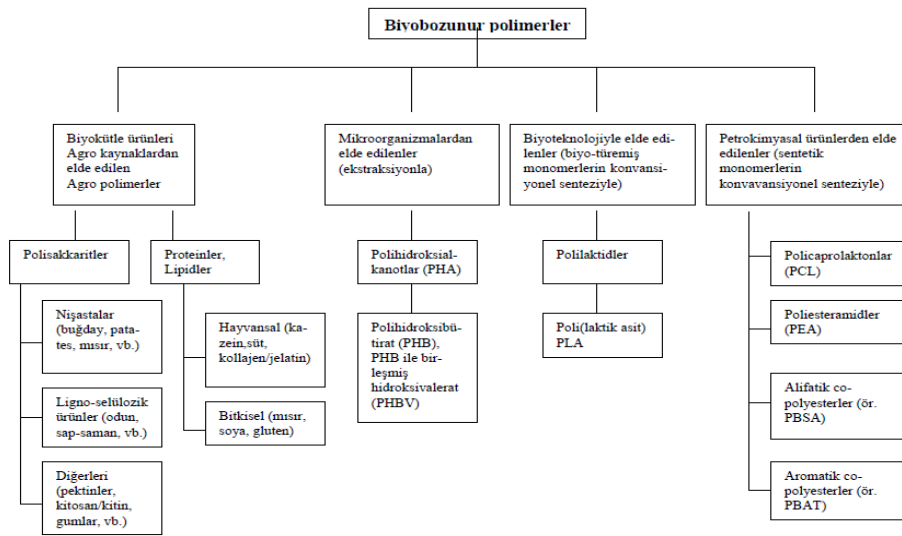
e-posta: nevin.cankaya@usak.edu.tr

Digital Object Identifier (DOI) : 10.2339/2016.19.3 283-295

sentezlerine bağlı olarak dört farklı kategoride sınıflandırılmıştır.

- Tarımsal kaynaklı biyokütlerden elde edilen polimerler, (Nişasta, selüloz)
- Mikrobiyal üretimden elde edilen polimerler, (Polihidroksialkanoatlar)
- Tarımsal kaynaklardan elde edilen monomerler kullanılarak kimyasal olarak sentezlenen polimerler, (Polilaktik asit)
- Hem monomerleri hem de polimerleri fosil kaynakların kimyasal sentezinden elde edilen polimerlerdir.

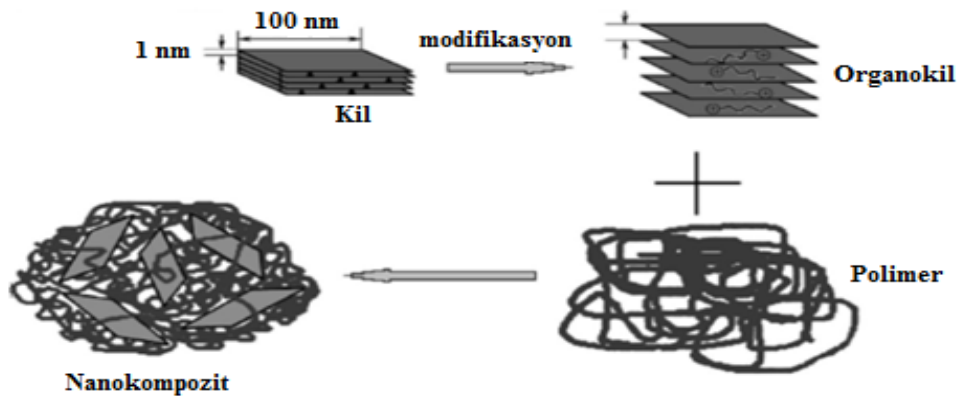
Biyobozunur polimerlerin sentezlerine bağlı olarak sınıflandırılması Şekil 1’de verilmiştir [6].



Şekil 1. Biyobozunur polimerlerin sentezlerine bağlı olarak sınıflandırılması (The classification by synthesis of biodegradable polymers)

Doğal bir polimer olan kitosan, kil ile muamele edilerek kitosan/kil nanokompozitler oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlar neticesinde kitosan biyopolimerinin özellikleri-

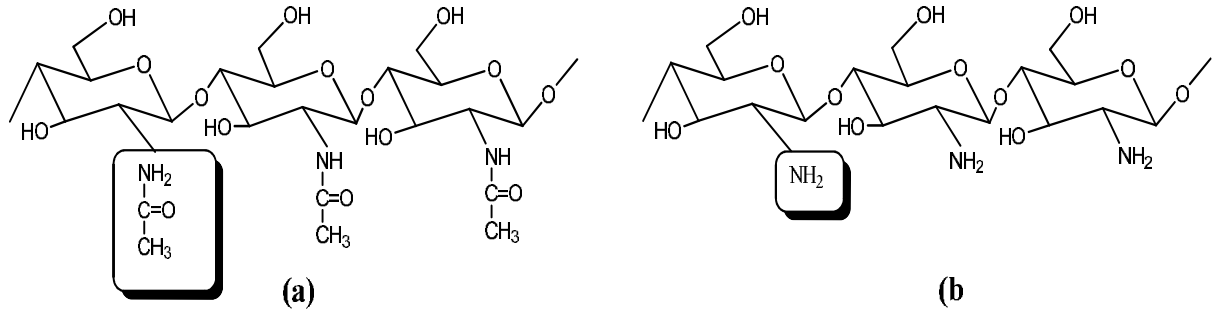
(glukozamin) monomerlerinin birbirine β -1,4 bağlarıyla bağlandığı, reaktif fonksiyonel amino ve hidroksil gruplarına sahip, kimyasal yapı olarak selüloza benzeyen ve doğada selülozdan sonra en sık rastlanan



Şekil 2. Polimer/kil nanokompozitlerin sentezi (The synthesis of polymer/clay nanocomposites)

nin nano ölçekte kil partikülleri tarafından değiştirilebileceği, kullanım alanlarının geliştirilebileceği tespit

biyopolimerdir [9, 10]. Kristal ve yarı kristal formlarda bulunan kitosan, polikationik özellik gösteren lineer



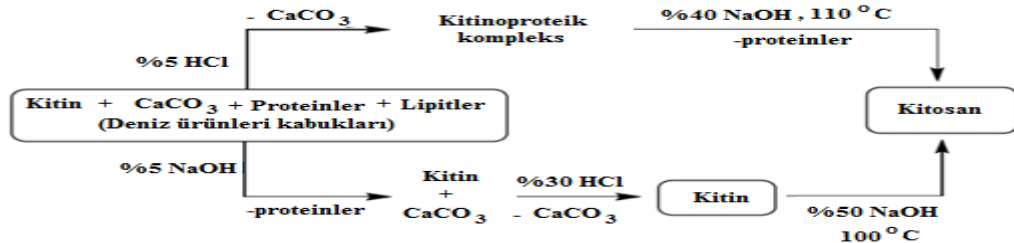
Şekil 3. Kitin (a), kitosanın (b) kimyasal yapısı (The chemical structures of chitin (a), chitosan (b))

yapılı bir polimerdir. Özel yapılarından dolayı biyoenilenebilir, biyobozunabilir ve biyofonksiyonel gibi yüksek biyolojik ve mekaniksel özelliklere sahip olan kitosan biyopolimerleri, araştırmacıların ilgisini çekmiştir [11].

Kitosan, serbest amino gruplarına sahip olduğundan sulu asidik ortamlarda çözünen bir biyopolimerdir. Bu çözünme kitosanın C-2 pozisyonunda bulunan NH_2 gruplarının protonlanması sonucu polielektrolite dönüşmesiyle gerçekleşir. Yüksek yük yoğunluğuna sahip olan kitosan bir çok metal iyonu ile kompleks oluşturabilir [12]. Kitosan bu özelliği ile boyaları, aromatik hidrokarbonları ve proteinleri adsorplayabilir. Kitosan özellikle serbest amino grupları üzerinden metalle kompleks oluşturarak metal adsorpsiyonunda ve atık su arıtım uygulamalarında aktif çamurun susuzlaştırılmasında kullanılmaktadır. Biyobozunur ve

çözündüğünde yüksek yük yoğunluğuna sahip katyonik polimerler oluşturmaktadır. Bu özelliğinden dolayı kitosan birçok anyonik polimerlerle polielektrolit kompleksler oluşturmaktadır. Kitosanın bu özelliği, yara dokusunun iyileşmesine, DNA ile kompleksler oluşturabilme özelliğinden dolayı da viral olmayan gen taşıma araçları olarak kullanılmaktadır [16].

Farklı deasetilasyon, polimerizasyon ve molekül ağırlığı derecelerinde; kitin, kitosan ve bunların oligomerlerinin hazırlanması için kimyasal ve enzimatik olmak üzere iki farklı yöntem vardır. Kitin, kitosan ve bunların oligomerleri konsantre asit uygulaması ile üretildikten sonra, kolon kromatografik yöntemi ile fraksiyonlarına ayrılırlar. Aynı zamanda kitin ve kitosan oligomerleri mikrobiyolojik ve fungal uygulamalarla (enzimatik hidrolizler) da hazırlanabilir [17]. Şekil 4'te kitinden kitosan eldesi ve kitinin izolasyonu ifade edilmiştir.



Şekil 4. Kitinin izolasyonu ve kitinden kitosan elde edilmesi (The isolation of chitin and synthesis of chitosan from chitin)

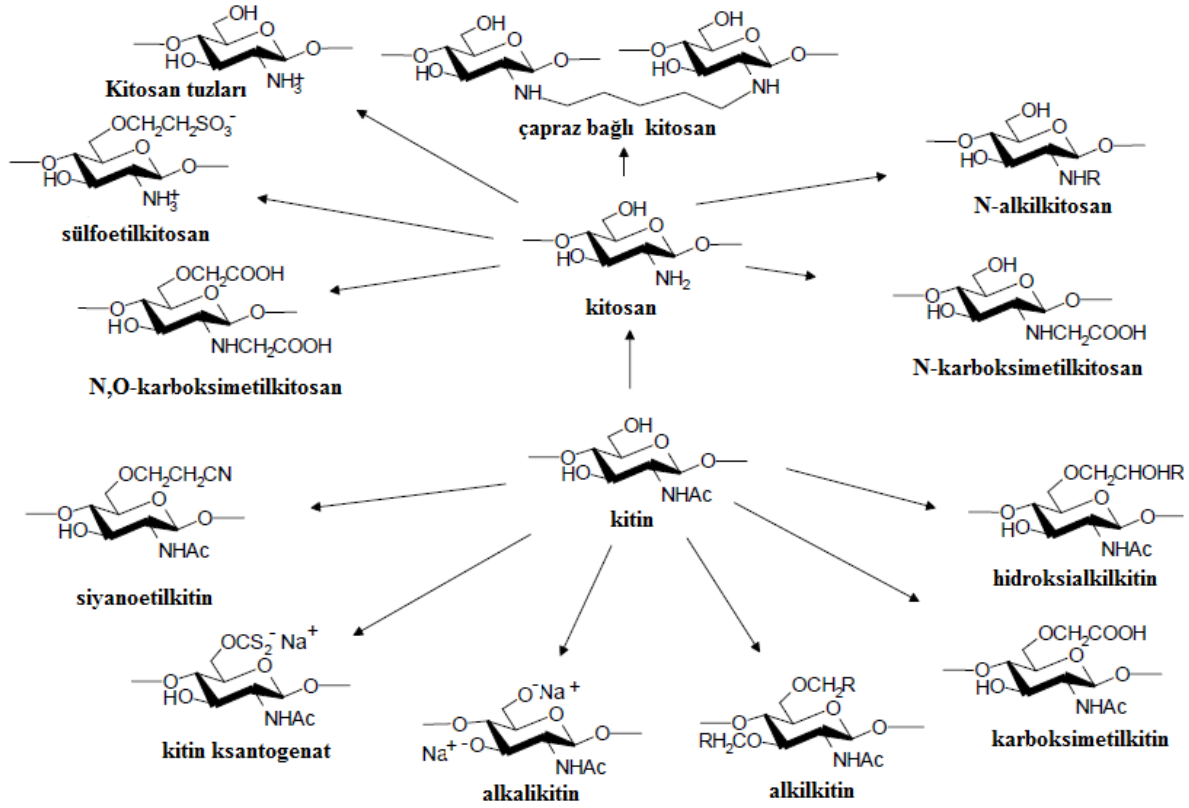
daha az toksik olduğu için çevre korunmasında sentetik polimerlere göre daha çok tercih edilmektedir [13, 14].

Herhangi bir toksisitesinin bulunmaması, alerji ve irritasyon yapıcı olmamasının yanı sıra, biyoparçalanabilir ve biyogeçimli oluşu farmasetik ve medikal alanda kitosanı önemli ve ilgi çekici bir biyomateriyal yapmaktadır. Kitosan, hemostatik, bakteriyostatik, fungusatik, antikanserojen, yara ve kemik iyileşmesini hızlandırıcı gibi biyoaktif özelliklere sahiptir. Kitosan bu özelliklerinden bazıları ile beşeri ilaçların yanı sıra veteriner alanında da kullanım yeri bulmuştur [15]. Ayrıca kitosan ve polimeri kullanılarak elde edilen komplekslerin yara örtü malzemesi, ilaç dağıtım sistemleri gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılmasına olanak sağlamıştır. Kitosan zayıf asitlerle

Deasetilasyon derecesi; deasetilasyona uğramış N-asetil-D-glukozamin ünitelerinin sayısının toplam ünite sayısına göre miktarını gösterir. Kitosanın fizikokimyasal özellikleri, deasetilasyon derecesi ve molekül ağırlığı ile değişmektedir [18]. Ortalama molekül ağırlığı 3.200-2.000.000 g/mol arasındadır [12]. Çoklu nükleofilik yapıya sahip olmasından dolayı, organik reaksiyonlara yatkındır. Kitosan primer amin ve primer-sekonder hidroksil grupların reaktivitesi nedeniyle kolayca türevlendirilebilmektedir. N-alkil kitosan, N-karboksi alkil (aril) kitosan, şeker türevleri ve metal iyon şelatları kitosan türevlerinden bazılarıdır. Kitosanın enzimatik ya da kimyasal hidrolizi ve radyasyon depolimerizasyon yöntemi ile oligomerleri

hazırlanabilmektedir [19, 20]. Şekil 5'te kitin-kitosan türevleri gösterilmiştir.

kalan 2 µm çapından küçük taneler içeren malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Kimyasal analizler sonucunda

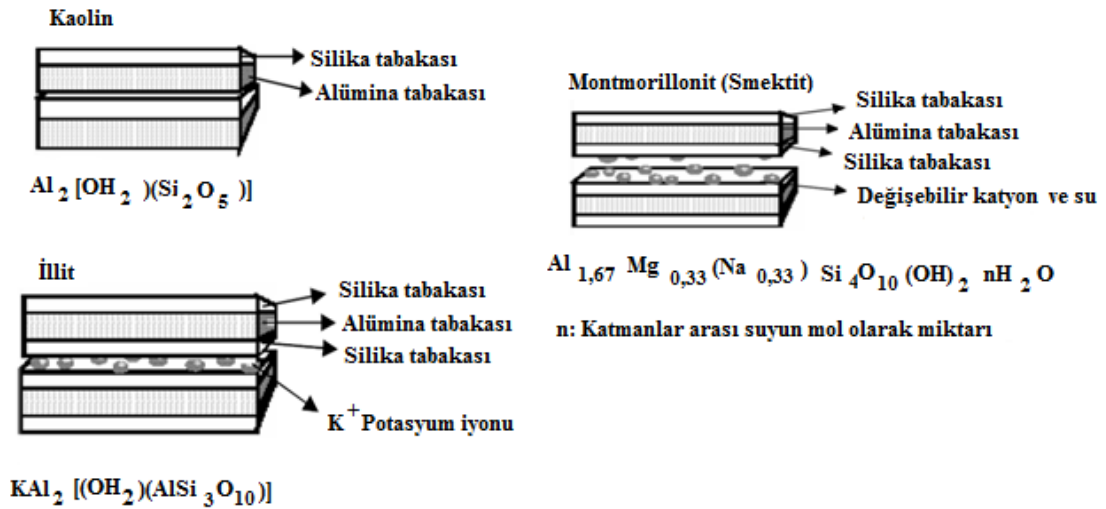


Şekil 5. Kitin ve kitosanın türevleri (The derivatives of chitin and chitosan)

1.2. Kil Mineralleri ve Organokiller (Clay Minerals and Organoclays)

Kil doğal, küçük parçacık boyutuna sahip su ile etkileşime girdiğinde plastik özellik kazanan malzemelere verilen genel bir isimdir. Parçacık boyutu olarak killer, mikroskopla tanımlama sınırları dışında

kil minerallerinin yapılarında ağırlıklı olarak silika, alüminyum, su belirli miktarlarda alkali ve toprak alkali metalleri bulunduğu tespit edilmiştir. Fakat tüm kil mineralleri aynı özellikleri göstermemektedir [21]. Kil mineralleri su moleküllerini adsorpladıkça ya da diğer polar (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve organik bileşikler vb.) iyonları yapısına aldıkça hacmi değişir. Bu durum kilin şişme



Şekil 6. Bazı kil türleri (Some clay types)

özelliği olarak tanımlanır. Kil tabakaları arasında bulunan boşluklara galeri denir. Bu galerilerde Van der Waals kuvvetleri etkilidir. Tabakalar genelde negatif yüklü olduğundan, galerilerde pozitif yüklü iyonlar (katyon) bulunur [22]. Şekil 6’da bazı kil türleri ve tabakalı yapıları gösterilmektedir.

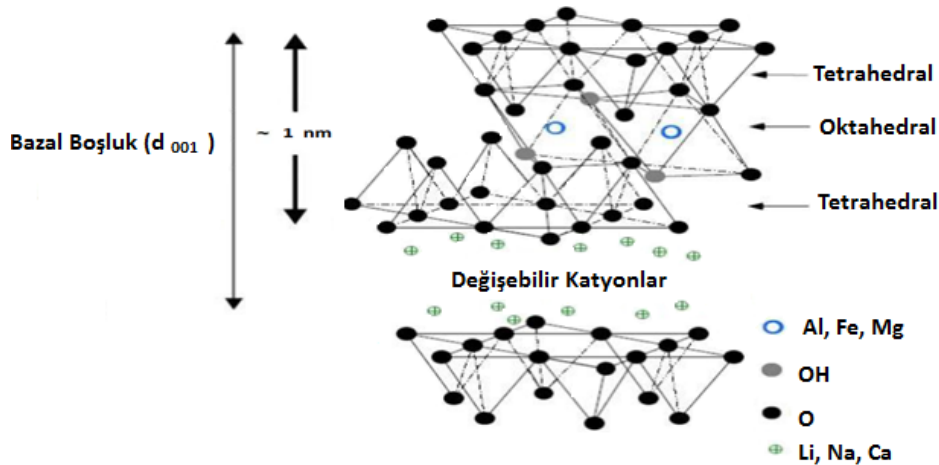
Montmorillonitler, üç (2:1) tabakalı, iki tetrahedral (T) tabakanın arasına bir oktahedral (O) tabakanın girmesi sonucu, birim hücre (TOT) olarak tanımlanan yapıların yüzlercesinin bir araya gelmesiyle oluşan smektit grubu bir kil türüdür. Oktahedral birimlerin diğer oktahedral birimler ile bir araya gelmesi durumunda alümina

Çizelge 1. Kil türlerinin sınıflandırılması (Classification of clays)

Tabaka Yapısı	Tabaka Cinsi	Şişme Özelliği	Kil Çeşitleri
1 : 1	Si : Al	Yok	Kaolin Grubu (Kaolinit, Hallosit, Diksit)
2 : 1	Si : Al : Si	Yok	İllit Grubu
2 : 1	Si : Al : Si	Var	Smektit Grubu (Montmorillonit, Biedelit, Nontronit)
2 : 2	Si : Al : Si : Al	Yok	Klorit
Lifli Yapılı Kil Mineralleri			Poligorskit, Sepiyonit

Killer ucuz olduğundan, kolay temin edildiğinden ve özellikle çevreye duyarlı bir materyal olmasından dolayı kitosan nanokompozitlerin sentezinde kullanılmaktadır [23]. Tüm kil mineralleri silikaca zengindirler bununla birlikte kil tabakaları arasında Ca^{+2} , Fe^{+2} , Na^+ , Mg^{+2} veya Al^{+3} gibi iyonlar bulunur ve bu iyonlar kilin özelliğini etkiler. Killer adsorplama kapasitelerine göre şişen ve şişmeyen killer olarak iki grupta incelenirken, tabakalar

tabakaları oluşur. Silika ve alümina tabakaları arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşın birim tabakalar birbirine zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlanmıştır. Tabakalar arasında ise su molekülü ve pozitif yük noksanlığını karşılayan değişebilir katyonlar bulunmaktadır. Su ve organik moleküller bu birim tabakalar arasına girerek yapının genişlemesine neden olurlar [27].



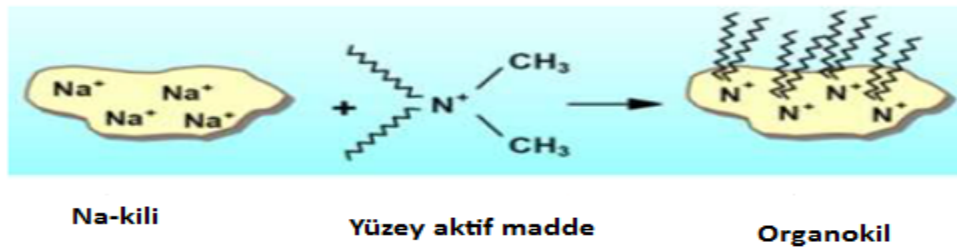
Şekil 7. Montmorillonit kilinin kristal yapısı (The crystal structure of montmorillonite clay)

arası mesafe ve kristal yapıları da killerin sınıflandırılmasında önemli rol oynamaktadır [24]. Çizelge 2’de killerin sınıflandırılması gösterilmektedir.

Montmorillonit, adını Fransa’nın “Montmorillon” bölgesinden almış ve 1896’da Knight tarafından “montmorillonit” olarak isimlendirilen smektit türü bir kildir. Genel formülü $[Al_{1,67}Mg_{0,33}(Na_{0,33}) Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O]$ şeklinde olan montmorillonit, daha çok alkali ve toprak alkali metal tuzlarından meydana gelir. Beyaz, kahverengi ve yeşilimsi sarı renklerde bulunabilen, kristal yapısı monoklinik-prizmatiktir ve ortalama yoğunluğu $2,35 \text{ gr/cm}^3$ ’tür. Su içerisinde diğer minerallerden daha çok şişen Montmorillonitin su emme özelliğinden dolayı hacmi artar ve plastisitesi de yükselir [25]. Montmorillonit kolay elde edilmesi, yüksek yüzey alanı ve yüksek yüzey reaktifliği nedeniyle polimer nanokompozitler için kullanıma en uygun kildir [26].

Kil minerallerinin tabakaları arasında Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ gibi inorganik katyonlara, değişebilir katyonlar denir. Montmorillonit mineralinin ve diğer kil minerallerinin 100 gramında bulunan değişebilir inorganik katyonların mili eşdeğer molar kütle sayısına ise *Katyon Değişim Kapasitesi* denmektedir [23]. Kil galerilerindeki mevcut katyonlar, katyon değişim tepkimesi ile değiştirilebilir. Katyon değişim kapasitesi; sulu bir çözelti içinde, katyon değişim kapasitesine denk gelen kil minarelinin tabakalar arasındaki katyonun, katyonik surfaktanlarla değişimidir. Çok sayıda katyonik modifiye edilmiş montmorillonitler ticari olarak kolaylıkla temin edilebilmektedir [28, 29]. Ogawa ve arkadaşları kil minerallerini, amonyum mineralleri ile ilk kez katyon değişimini gerçekleştirmişlerdir [30].

Organokiller; kil minerallerinin içindeki değişebilen kationların alkilamonyum, dialkilamonyum ya da kuaterner amonyum kationları ile yer değiştirmesinden oluşmaktadır. Alkilamonyum, dialkilamonyum yanında daha çok kuaterner amonyum kationları organokil oluşturmada kullanılmaktadır. Organokillerin hazırlanmasında kullanılan organik kationların büyüklüğü ve kilin tabakaları arasındaki moleküler diziliş şekline göre organokilin adsorplama özellikleri değişmektedir. Kil katmanları arasına giren alkilamonyum, dialkilamonyum ya da dördü amonyum kationlarının yönelme şekilleri kationun büyüklüğüne, yani alkil zincir uzunluğuna ve mineralin yük yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Şekil 8’de kil türü Na-Montmorillonit (Na^+MMT) ile organokil sentezi gösterilmiştir [31].



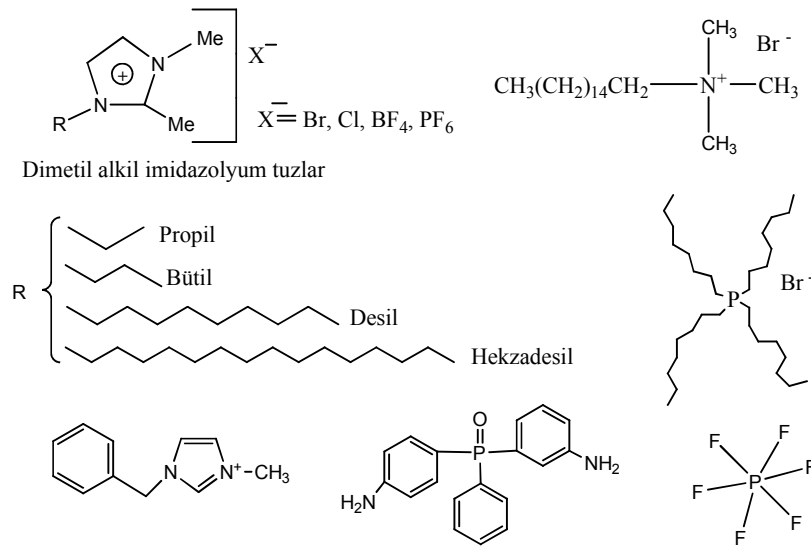
Şekil 8. Organokil sentezi (The synthesis of organoclay)

2:1 grubundan olan montmorillonit killeri, birim hücre aralıklarında tuttuğu iyonların yapısına bağlı olarak şişme özelliğine sahiptir. Bu özellik büyük molekül ağırlıklı bileşiklerin tabakalar arasında difüzyonunun yanı sıra, tabakalar arasındaki kationların büyük molekül ağırlıklı bileşiklerle yer değiştirebilmelerine de olanak sağlar. Böylece kil Kil yüzeyi, hidrofob özellik kazandırılarak modifiye edilebilir. Reaksiyon sonunda iki netice olur: organik kationlar aralığa yerleşerek killerin yüzey enerjilerini düşürerek tabaka aralıklarını genişletirler, yüzey özellikleri değişerek hidrofobik yapıya dönüşür [32,33].

Kil boşlukları içinde yer alan Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} gibi kationlar yüzey aktif maddeleriyle yer değiştirme reaksiyonu vermektedirler. Silikatların modifikasyon işlemi sonucunda tabakaları arasındaki uzaklık artarak yüzey enerjisi düşmekte ve organik polimerlerle kimyasal etkileşimleri artmaktadır. Böylece, uzun alkil zincirleri içeren iyonlarla organo-modifiye edilmiş silikatlar (organokiller) kullanılırken, polimerler silikat tabakaları arasına daha iyi nüfuz edebilir [34]. Galeri içi molekül yoğunluğu veya zincir uzunluğu azaldıkça (veya sıcaklık arttıkça) galeri içinde daha düzensiz sıvıya benzer bir yapı görülmektedir. Bunun yanında, alkil zincir uzunluğu arttıkça, diğer bir deyişle molekül ağırlığı arttıkça, galeri içi yapı daha sıvı kristalin gibi bir yapı gösterir. Yüzey aktif madde olarak kullanılan değişik alkil zincir uzunluklarına sahip alkil amonyum

iyonları ile yapılan deneylerde alkil zincirleri daha uzun (C18-20) olan alkil amonyum iyonlarının silikat tabakaları arasındaki uzaklığı, daha kısa (C9-10) zincirlere sahip iyonlara oranla daha fazla artırdığı görülmüştür. Ayrıca kullanılan birli, ikili, üçlü ve dördü kuaterner iyonları arasında killerin tabaka kalınlığını etkilediği şekilde artıran iyon, dördü (kuaterner) alkil amonyum iyonu olmuştur [35, 36]. Şekil 9’da farklı tür yüzey aktif maddeleri verilmiştir.

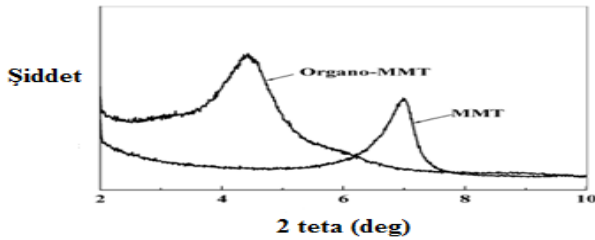
Peng Liu’nun yapmış olduğu çalışmada organokil elde etmek için yüzey aktif maddesi olarak sadece kuaterneramonyum tuzları kullanılmayacağını, ayrıca



Şekil 9. Na^+MMT 'yi organokile dönüştürmede kullanılan bazı yüzey aktif maddeleri (Some surface activation agents used in converting Na^+MMT into organoclay)

polimerik yapıya yüzey aktif maddeleri de killeri organokil haline dönüştürmek için kullanılabileceğini bildirmiştir [37].

Kil tabakaları arasında bazı organik polar gruplar sokularak tabakaların arası açılır. Bu şekilde tabakaları genişletilmiş olan organomodifiye killerde, tabakalar arasında giren organik grubun iyonik etkisine ve büyüklüğüne göre tabakalar arası boşluk da değişir. Bu boşlukların genişlemesi en iyi olarak X-Ray spektrumları ile belirlenebilir. Bir kil türü olan montmorillonit ile organokil haline getirilmiş montmorillonitin, tabakalar arasındaki uzaklık değişimini gösteren X-ışını kırınımı difraksiyonu (XRD) spektrumu Şekil 10'da gösterilmiştir [38]. Buradan da yorumlanabileceği gibi, killer organokil haline dönüştükçe, tabakalar arası boşlukları açılmaktadır. Ayrıca organokil, nanokompozit yapımında kullanılmasının dışında kıvamlaştırıcı olarak boya, yağ, mürekkep vb. yapımında, kozmetikte, toksik gazları adsorblamada ve kontrollü ilaç salınımında da kullanılmaktadır [39].



Şekil 10. Kil minerallerinde tabakalar arası genişlemeyi gösteren XRD spektrumu (The XRD spectrum that shows the interlayer expansion of the clay minerals) [MMT: Montmorillonit ($2\theta=7.0^\circ$, $d=1.26\text{nm}$), Organo-MMT: Organomodifiye Montmorillonit ($2\theta=4.4^\circ$, $d=1.99\text{nm}$)]

Tabakalı nanopartiküllerin düzenli yapısına ait bir XRD piki vardır ve dağılmış yapıya ulaşırsa bu pik gözlenmez. Araya girmiş yapılarda ise bu pik az şiddette de olsa görülür. Tabakalı nanoparçacığa ait pikin şiddeti ve araya girmiş yapıda şiddeti azalmış pik kullanılarak, tabakalı nanoparçacığın tabakalarının aralanma miktarı Bragg Eşitliği yardımıyla bulunabilir.

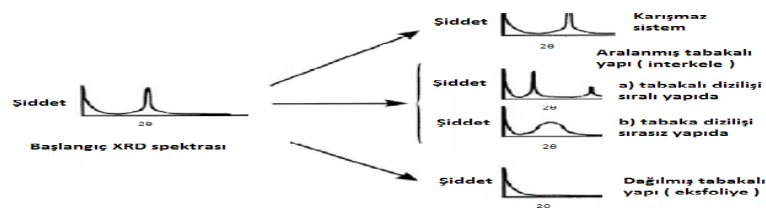
$$n\lambda : 2d \sin \theta$$

n : Kırınım mertebesi

λ : XRD cihazının yaydığı ışının dalga boyu (nm)

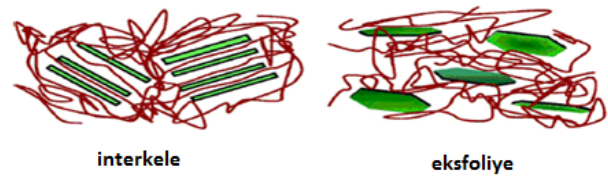
d : İki paralel tabaka arası mesafe (nm)

θ : Kırılma açısı [40].

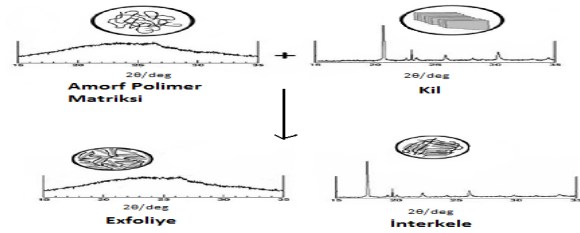


Şekil 13. Nanokompozitlerin farklı yapılarının XRD analizi sonucunda elde edilen grafikler (The graphs obtained by XRD analysis of different structures of nanocomposites)

X-ışını kırınım difraksiyonu, kil tabakalarının dağılımı hakkında kantitatif bilgiler verir. Dağılmış tabakalı sistemlerde, tabakalar periyodik olarak düzenlenmiştir. Bu nedenle kil tabakalarının yansıması X-ışını kırınımı difraksiyon modelinde incelenir. Kil galerisine polimer girişi artarsa, kil tabakalarının temel açıklığı (d- açıklığı) artar ve kil piki yön değiştirir. Bundan dolayı tabakaların ayırımında periyodiklik azalır ve bu da kil piki yoğunluğunu düşürür. Dağılmış tabakalı (eksfoliye) sistemlerde, kil tabakaları, polimer matrisinde rastgele dağılmışsa, X-ışını modelinde kil piki izlenemez. Şekil 11'de Polimer/kil nanokompozitlerde aralanmış (interkele) ve dağılmış yapıdaki (eksfoliye) nanokompozitlerin gösterimi ve Şekil 12'de Polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerinin XRD analizi verilmiştir [41-42].



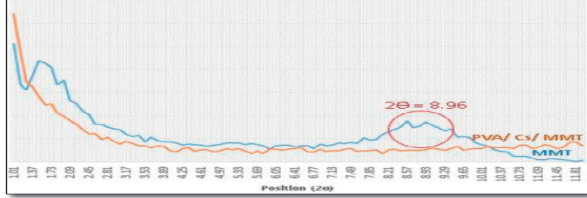
Şekil 11. Aralanmış (interkele) ve dağılmış yapıdaki (eksfoliye) nanokompozitlerin gösterimi [41](The representation of intercalated and exfoliated nanocomposites)



Şekil 12. Polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerinin XRD analizi [42] (XRD analysis of polymer/layered silicate nanocomposite)

Şekil 13'te nanokompozitlerin farklı yapılarının XRD analizi sonucunda elde edilen grafikler görülmektedir. Buna göre eğer karışmaz sistem ise yani kil galerisi hiç açılmamış ve plakalar arasında polimer matris girmemiş ise, XRD analizinde sadece bir tane ve dik bir pik gözlenir. Nanokompozit aralanmış tabakalı yapıya (interkele) sahip ise, iki farklı grafik görülme olasılığı vardır. Tabakalar aralanmış, ancak tabakalar arasındaki sıralı diziliş düzeni bozulmuşsa, yani dağılmış tabakalı yapıya (eksfoliye) daha yakın bir tabaka düzeni var ise, dik olmayan bir pik görülür. Eğer tabakalar polimer matris içinde dağılmış ise, hiç pik gözlenmez [42].

Noori ve ark. tarafından sentezlenen Polivinilalkol/kitosan/Montmorillonit (PVA/Cs/MMT) biyonompozit hidrojelinin XRD spektrumunu inceleyecek olursak, (Şekil 14) MMT, $2\theta=8.96^\circ$ 'da bir pik verirken; PVA/Cs/MMT biyonompozit hidrojel, herhangi bir pik vermemiştir. Bu durum sentezlenen biyonompozit hidrojelinin eksfoliyeye yapıda olduğunu, yani kili oluşturan tabakaların polimer matrisi içinde dağıldığını göstermektedir [43].

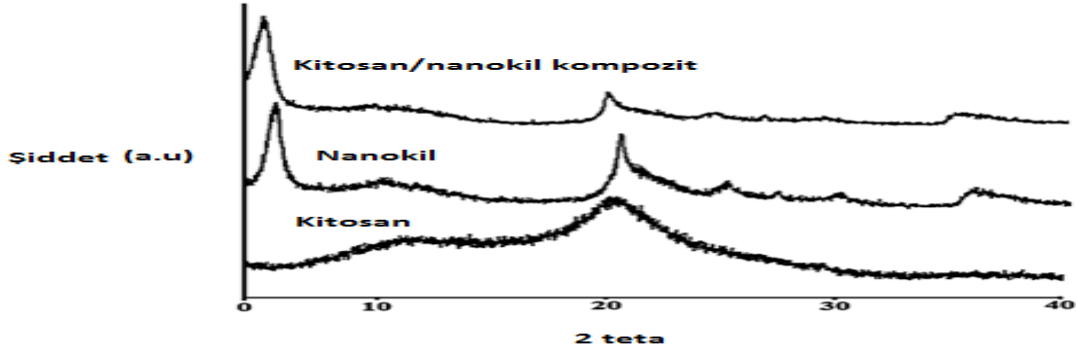


Şekil 14. MMT ve PVA/Cs/MMT biyonompozit örneklerinin XRD spektrumu (XRD spectrum of MMT and polyvinyl alcohol/chitosan/MMT bionanocomposites)

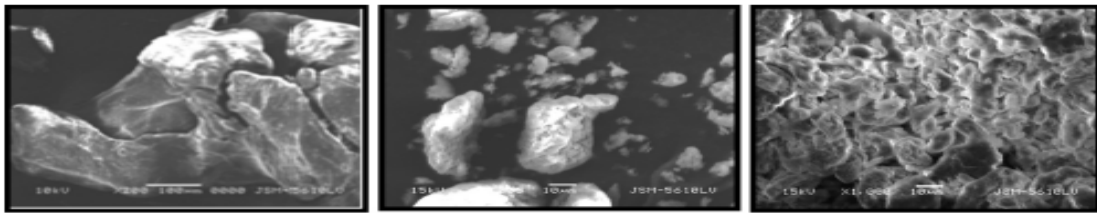
Vanamudan ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, kitosan/nanokil biyokompozitinin yapısını karakterize etmek için, XRD, TGA, SEM, TEM kullanmışlardır. Bu örnek üzerinde XRD spektrumunu inceleyecek olursak (Şekil 15), kitosan 10.746 ve 19.994'te iki spesifik pik vermiştir. Nanokilin 5.238'de görülen karakteristik piki, kitosan kildeki tabakalar arası boşluğun artmasıyla 4.985'e kaymıştır. Kitosan/nanokil biyokompozitinde kil tabakalarının polimer arasına iyice girmesiyle XRD spektrumunda yayvan bir pik görülmüştür [44].

Aynı çalışmaya ait, Şekil 16 ve 17'de Kitosan, nanokil, kitosan/nanokil kompozit örneklerinin SEM ve TEM fotoğrafları görülmektedir. Burada kitosan matrisi içindeki kil tabakalarının herhangi bir topaklanma olmadan, düzenli şekilde dizildiği görülür. Bu durum elde edilen nanokompozitin adsorpsiyon çalışmalarında başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

Şekil 18'de yine aynı çalışmaya ait kitosan, nanokil, kitosan/nanokil biyokompozit örneklerinin



Şekil 15. Kitosan, nanokil, kitosan/nanokil biyokompozit örneklerinin XRD spektrumu (XRD spectrum of Chitosan, nanoclays, chitosan/nanoclay biocomposite)

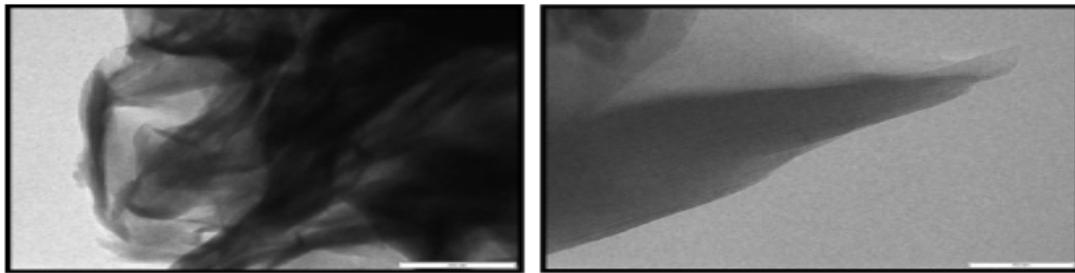


a) Kitosan

b) Nanokil

c) Kitosan/nanokil kompozit

Şekil 16. Kitosan, nanokil, kitosan/nanokil biyokompozit örneklerinin SEM görüntüleri (SEM images of chitosan, nanoclays, chitosan/nanoclay biocomposite)

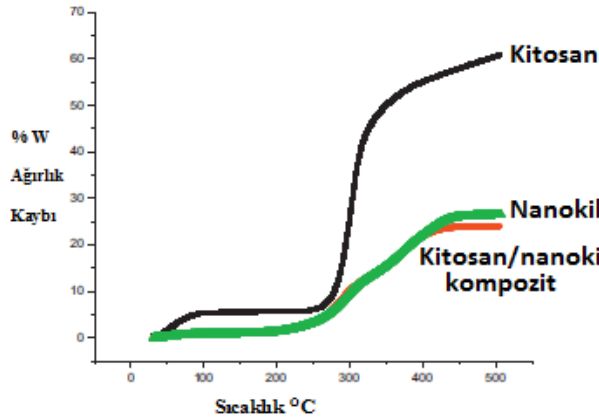


a) Nanokil

b) Kitosan/nanokil kompozit

Şekil 17. Nanokil ve kitosan/nanokil biyokompozit örneklerinin TEM görüntüleri (TEM images of nanoclay and chitosan/nanoclay biocomposite)

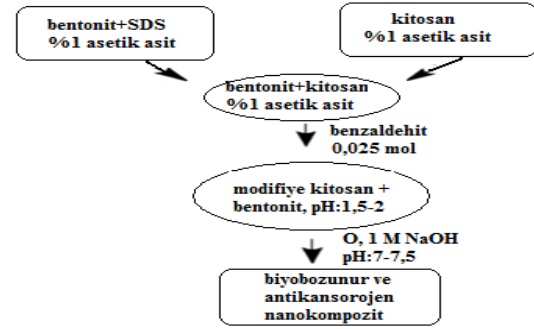
Termogravimetrik Analizleri verilmiş ve üç örnekte de 50-250 °C'deki kütle kaybı, su molekülünün ortamdaki ayrılmasından kaynaklanmıştır. 250-350 °C'deki kitosandaki kütle kaybı, kitosandaki asetil grubunun ayrılması ile bozunmanın başladığını; 290-430 °C'de nanokildeki kütle kaybı ise, organik materyalin bozunduğunu göstermektedir. Kitosan/nanokil biyokompozitindeki bozunma ise, 290-340 °C'deki kitosanın asetil grubunun ayrılması ve 380-460 °C'de organik materyalin bozunmasıyla gerçekleşmiştir [44].



Şekil 18. Kitosan, nanokil, kitosan/nanokil biyokompozit örneklerinin termogravimetrik analizleri (The thermogravimetric analysis of chitosan, nanoclay, chitosan/nanoclay biocomposite)

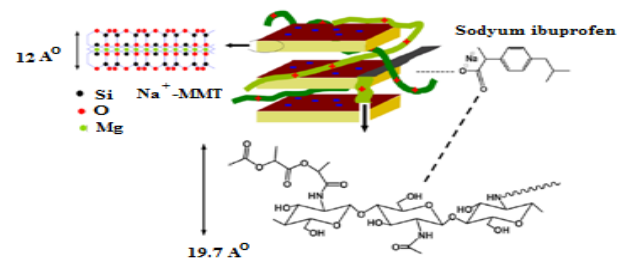
2. BİYOPOLİMER-KİL NANOKOMPOZİTLERİ (BIOPOLYMER-CLAY NANOCOMPOSITES)

Nanoparçacıkların biyobozunur polimerlerle modifiye edilerek güçlendirilmesiyle tamamen farklı özelliklerde yeni malzemeler geliştirilmekte ve bazı materyallerin olumsuz özellikleri iyileştirilebilmektedir [45]. Biyopolimerde mikrobiyal etkiye bağlı olarak parçalanma işlemi sırasında; polimer zincirinde kopma, oksidasyon, hidroliz ve fotobozunma olayları görülebilmektedir. Biyopolimerlerin depolanma ya da kullanım süresince stabil kalması ve istenilen kullanım ömrünü tamamladıktan sonra bir kerede parçalanabilmesi nedeniyle, bu polimerlerin biyokompozit üretiminde kullanılabilmesi için yapısının ve özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir [46]. Çabuk ve ark. yapmış oldukları çalışmada, bentonit kilini organokil haline dönüştürmek için, yüzey aktif madde olarak sodyum dodesilsülfat kullanmışlardır. Kitosan molekülleri benzaldehit ile modifiye edilerek, kitosan/bentonit biyonanokompozitini sentezlemişler, biyonanokompozitin yapısını FTIR, XRD, TGA ve SEM ile karakterize etmişlerdir. Sentez diyagramı Şekil 19'da verilmiştir. Modifiye edilmiş kitosan/bentonit biyonanokompoziti, biyouyumlu ve anti kanserojen özelliklere sahip olduğundan ve çevre dostu olmasından dolayı, çeşitli medikal ve endüstriyel alanda kullanılabilirliği düşünülmüştür [47].



Şekil 19. Kitosan/bentonit biyonanokompozit sentez diyagramı (The synthesis diagram of chitosan/bentonite bionanocomposites)

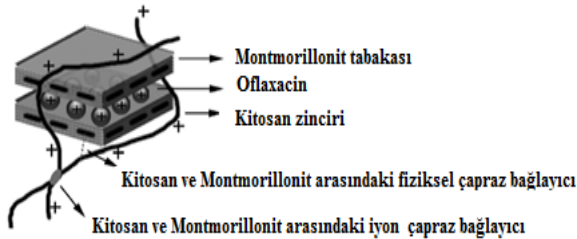
Depan ve ark. yapmış oldukları çalışmada, laktik asiti kitosan üzerine aşılamışlardır. Poli(kitosan-g-laktik asit) aşırı kopolimerinin Na⁺MMT ile kitosan-g-laktik asit/Na⁺MMT biyonanokompozitini sentezlemişler, biyonanokompozitin yapısını XRD, FTIR, TGA, elementel analiz ile karakterize etmişlerdir. Böylece kitosan-g-laktik asit/Na⁺MMT biyonanokompozitinin termal ve fiziksel özelliklerinin poli(laktik asit) ve poli(kitosan-g-laktik asit) aşırı kopolimerinden daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. Kitosan üzerine aşılanmış laktik asit zincirleri plastikleştirici gibi davranarak, esnek film oluşturduğu sonucuna varılmıştır [48]. Aynı grubun yapmış olduğu başka bir çalışmada, kitosan-g-laktik asit/Na⁺MMT biyonanokompozitini sentezlemişler, biyonanokompozitin yapısını FTIR, XRD, SEM ve ¹H-NMR ile karakterize etmişlerdir. Şekil 20'de kitosan-g-laktik asit/Na⁺MMT biyonanokompozitinin sentezi verilmiştir. Bu biyonanokompozitin, kontrollü ilaç salınımında ve doku mühendisliğinde kullanılabilirliğini düşünmüşlerdir. Bu amaçla da, Sodyum Ibuprofen isimli ilacın taşınmasında sentezledikleri kitosan/kil biyonanokompozitini kullanmışlardır [49].



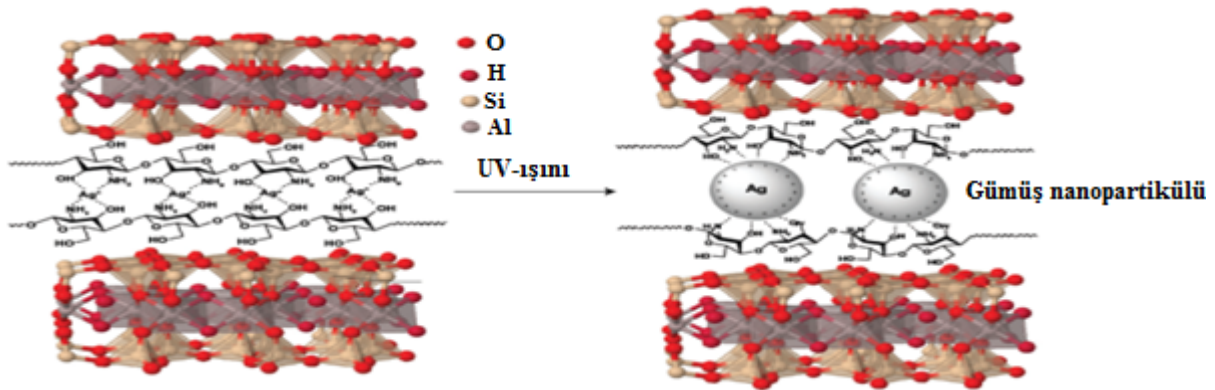
Şekil 20. Kitosan-g-laktik asit/Na⁺MMT biyonanokompozitinin sentezi (The synthesis of chitosan-g-lactic acid/Na⁺ MMT bionanocomposites)

Lin ve ark. yapmış oldukları çalışmada, Na⁺MMT ile potasyumpersülfat kullanarak organokil elde etmişlerdir. Organokili asetik asit içerisindeki kitosana karıştırarak, kitosan/organokil biyonanokompozitini sentezlemişler, biyonanokompozitin yapısını XRD, TEM, kimyasal analiz elektron mikroskobu (ESCA) ve dinamik ışık saçılması (DLS) ile karakterize etmişlerdir. Biyonanokompozitin mekanik özelliğinin kitosana

karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu sonucuna varılmış ve bu biyanokompozitin biyodegradasyonu geciktirdiği düşünülmüştür [50]. Han ve ark. yaptıkları çalışmada ise, satın alınan kitosan oligomeri ile kitosan/ Na^+MMT biyanokompozitini sentezlemişler, biyanokompozitin yapısını FTIR, TGA ve XRD ile karakterize etmişlerdir. Kitosan/ Na^+MMT biyanokompoziti, ham kitosanla karşılaştırıldığında *Escherichiacoli* and *Staphylococcus aureus* bakterilerine karşı daha fazla antimikrobiyal etki gösterdiği sonucuna varılmıştır [51]. Wang ve ark. ise, kitosanı modifiye ederek karboksimetil kitosanı oluşturmuşlar ve ardından N,N,N-Trimetilkitosan klorür, modifiye kitosanlar ve Na^+MMT ile biyanokompozitlerini sentezlemişler, biyanokompozitlerin yapısını FTIR, TGA, $^1\text{H-NMR}$ ve TEM ile karakterize etmişlerdir. Elde edilen bu biyanokompozitin sadece termal özelliklerini değil, aynı zamanda biyobozunurluk, mekanik ve bariyer özelliklerini de önemli derecede geliştirdiği sonucuna varmışlardır [52]. Hua ve ark. yaptıkları çalışmada, sentetik antibiyotik olan ofloxacin kullanarak, kitosan/ofloxacin/MMT biyanokompozit hidrojelini sentezlemişler ve FTIR ve XRD ile karakterize etmişlerdir. Anyonik çapraz bağlayıcı olarak sodyumtripolifosfat kullanmışlardır. İlaç taşıma sisteminde kitosan boncukları pH=1,2'de 3 saat içerisinde bozulurken, sentezlenen biyanokompozit hidrojelini ise, 12 saatte bozduğu yapılan analizler sonucunda tespit edilmiştir. Şekil 21'de biyanokompozitin yapısı verilmiştir [53].



Şekil 21. Kitosan/ofloxacin/montmorillonit biyanokompozitinin yapısı (The structure of chitosan/ ofloxacin/ montmorillonite bionanocomposites)



Şekil 22. Ag/montmorillonit/kitosan biyanokompozitinin UV ışınıyla sentezlenmesi (The synthesis of Ag/ montmorillonite/ chitosan biocomposite by UV ray)

Shameli ve ark. yapmış oldukları çalışmada, Ag nanopartiküllerini UV ışını kullanarak, Ag/kitosan/montmorillonit biyanokompozitini sentezlemişler ve bu Şekil 22'de gösterilmiştir. Bu durum montmorillonitin kristal yapısının değişmesine, bazal boşlukların genişlemesine ve biyanokompozitin yüzey morfolojisinin değişmesine yol açmıştır. Biyanokompozitin yapısındaki bu değişimleri FTIR, UV, XRD, SEM ve TEM ile tespit etmişlerdir. Ayrıca biyanokompozitin yüksek oranda antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiş ve biyomedikal alanda kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [54].

Zhang ve ark. yapmış oldukları çalışmada, akrilik asit monomerini kitosan üzerine aşılamışlardır. Kitosan-g-akrilik asit aşılı kopolimerinin Na^+MMT ile biyanokompozitini sentezlemişler ve yapılarını FTIR, XRD, SEM, TEM ile karakterize etmişlerdir. Böylece biyanokompozitin su adsorplama kapasitesinde akrilik asit, kitosan ve montmorillonit miktarlarının etkisi araştırılmıştır. Kitosan-g-akrilik asit/ Na^+MMT biyanokompozitinin suyu iyi bir şekilde adsorpladığı tespit edilmiştir [55]. Yu ve ark. yapmış oldukları çalışmada, bütül akrilat monomerini ^{60}Co γ -ışın saçılması polimerizasyon yöntemini kullanarak kitosan üzerine aşılamışlardır. Poli(kitosan-g-bütülakrilat) aşılı kopolimerinin Na^+MMT ile biyanokompozitini sentezlemişler, yapısını XRD, TGA ve Dinamik Mekanik Analiz ile karakterize etmişlerdir. Ayrıca çekme testleri ve su adsorplama kapasitesi özelliklerini de araştırmışlardır. %3'lük kil ilavesinin bile biyanokompozitin, termal özellikleri, mekanik özellikleri ve su adsorplama direncinde önemli değişimlere sebep olduğunu tespit etmişlerdir. Bu biyanokompozitlerin endüstri ve ziraat alanında önemli uygulama alanına sahip olacağı düşünülmüştür [56].

Başka bir çalışmada, Çiftçi ve ark. kitosan polimeri ile polivinil alkol (PVA) polimerini kullanarak elektrostatik lif çekim yöntemiyle nanolif elde etmişlerdir. Çapraz bağlayıcı olarak çözeltiliye glüteraldehit ilave edilmiş, çekilen nanoliflerin arasına bentonit nanokili konularak, PVA/kitosan/bentonit biyanokompozitini sentezlemişler, yapısını FTIR, TGA ve SEM ile karakterize etmişlerdir. Böylece, elektrostatik lif çekim yöntemi

kullanılarak elde edilen nanokil katkılı bu biyonompozitin nanolif yüzeylerin adsorpsiyon çalışmalarında, adsorban olarak kullanılabilmesi düşünülmüştür [57]. Wang ve ark. yapmış oldukları çalışmada ise, farklı oranlarda montmorillonit kili ve kitosan kullanarak kitosan/kil biyonompozitlerini sentezlemişler ve yapılarını FTIR ve XRD ile karakterize etmişlerdir. Biyonompozitlerin farklı pH ve sıcaklık aralığındaki sulu çözeltide Congo Redin (kırmızı boya) adsorpsiyon kapasitesini ayrı ayrı ölçmüşlerdir. Kitosan/kil biyonompozitlerin adsorpsiyon kapasitesinin, kitosanın ve montmorillonitin kendisine göre daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Bu yüzden kirli atık çözeltilerindeki Congo Redin uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olacağı düşünülmüştür [58]. Aynı ekibin yapmış olduğu başka bir çalışmada ise, Na⁺MMT ile setiltrimetilamonyum bromür yüzey aktif maddesi ile organokil elde etmişler ve kitosan/organokil biyonompozitini sentezlemişlerdir. Kompozitin yapısını FTIR, XRD, SEM ve TEM ile karakterize etmişler ve biyonompozitin sulu çözeltideki Congo kırmızısını adsorplama kapasitesinin, organokil ve kitosana göre daha yüksek olduğu sonucuna varmışlardır [59].

3. SONUÇLAR (CONCLUSION)

Polimer-kil içerikli biyonompozitler, yanmazlık özelliği, gaz ve su buharına karşı bariyer özellikleri, iyonik iletkenlik, ısıl genleşme kontrolü özelliklerinden dolayı malzemelerin termal ve mekanik özelliklerini iyileştirmektedir. Ayrıca otomobil parçaları, yiyecek paketleme, havacılık, elektrooptik sistemler ve akıllı aygıtlarda da uygulama sahası bulmuştur. Biyopolimer-kil nanokompozitlerin belirtilen alanların çoğunda uygulama alanı bulması zordur. Çünkü biyopolimerler materyal özellikleri bakımından sentetik polimerlere göre daha sınırlı çalışma sahasına sahiptir. Bu yüzden, biyopolimer-kil nanokompozitlerinin kullanım alanı, diğer polimer-kil biyonompozitlerine göre sınırlı kalmaktadır. Biyopolimer-kil nanokompozitlerinin çalışma sahası olarak, atık suların temizlenmesi, biyomedikal ve yiyecek paketleme vb. örnek olarak verilebilir [60]. Kitosan-kil biyonompozitleri, antimikrobiyal ve biyodegradasyon özelliklerinden dolayı; yiyeceklerin paketlenmesinde, biyomedikal alanda ise; kontrollü ilaç salınımında, diş tedavisinde, iskeletteki kemik kırılmalarında, kemik yerine destek organ olarak ve kirli atık sulardaki yabancı maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Bordes P.E., Avérous P.L., "Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems", *Progress in Polymer Science*, 34:125-155, (2009).
- Petersson L., Oksman K., "Biopolymer based nanocomposites: comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement composites", *Science and Technology*, 66:2187-2196, (2006).
- Ave'rous L., "Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review", *Journal of Macromolecular Science PartC-Polymer Reviews*, C44: 231-274, (2004).
- Briassoulis D., "An overview on the mechanical behavior of biodegradable agricultural films", *Journal of Polymers and the Environment*, 12(2):65-81, (2004).
- Han J.H., Gennadios A., "Edible films and coatings: a review", *In: Innovations in Food Packaging (Han, J. H ed.)*, Elsevier Academic Press, San Diego, CA. 239-262, (2005).
- Dursun S., Erkan N., Yeşiltaş M., "Doğal biyopolimer bazlı (biyobozunur) nanokompozit filmler ve su ürünlerindeki uygulamaları", *Journal of Fisheries Sciences.com*, 4(1):50-77, (2010).
- Canbaz E.G., Güngör N., "Kil/kitosan ve organokil/kitosan nanokompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu", *İTÜ Dergisi/c Fen Bilimleri*, 7: 45-53, (2009).
- Ke Y.C., Stroeve P., "Polymer-layered silicates and silica nanocomposites", Chapter 2, 104, (2005).
- Anan N.A., Hassan S.M., Saad E.M., Butler I.S., Mostafa S.I., "Preparation, characterization and pH-metric measurements of 4-hydroxysalicylidenechitosan schiff-base complexes of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II) and Au(III)" *Carbohydrate Research*, 346:775-793, (2011).
- Shepherd R., Reader S., Falshaw A., "Chitosan functional properties", *Glycoconjugate Journal*, 14: 535-542, (1997).
- Shadidi F.R., Abuzaytoun R., "Chitin, chitosan, and coproducts: chemistry, production, applications, and health effects", *Advances in Food and Nutrition Research*, 49:93-135, (2005).
- Çabuk M., "Bazı biyobozunur polimerlerin modifikasyonu ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi" **Doktora Tezi**, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 173: (2012).
- Kurita K., "Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans", *Marine Biotechnology* 8(3):203-226, (2006).
- Rao M.S., Stevens W.F., "Chitin production by lactobacillus fermentation of shrimp biowaste in a drum reactor and its chemical conversion to chitosan", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80(9):1080-1087.
- Duman S.S., Şenel S., "Kitosan ve veteriner alandaki uygulamaları", *Veteriner Cerrahi Dergisi*, 10(3-4): 62-72, (2004).
- Şaşmaz H., "Hibrit kitosan/PCL doku iskelelerinin elektro-eğirme tekniği ile üretimi ve hücre kültürü uygulamaları", (2010).
- Synowiecki J., Al-khatteb A., Nadia A., "Production, properties, and some new applications of chitin and its derivatives", *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 43:145-171, (2003).
- Burkhanova N.D., Yugai S.M., Pulatova K.P., Voropaeva G.V., Rashidova S.S., "Structural investigations of chitin and its deacetylation products", *Chemistry of Natural Compounds*, 36: 352-355, (2000).
- Hai L., Diep T.B., Nagasawa N., Yoshii F., Kume T., "Radiation depolymerization of chitosan to prepare oligomers", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 208:466-470, (2003).

20. www.mpikg.mpg.de/886855/Polysaccharide.pdf, Supramolecular Biopolymers II, Chapter 2, 73.
21. Grim R.E., "Clay mineralogy", **McGraw-Hill**, USA, 596, (1968)
22. Qian G., Lan T., "Handbook of polypropylene and polypropylene composites", Edited by Harutun G. Karian, **Second edition, Marcel Dekker**, New York, 20: (2003).
23. Adams J.M., "Determination of the cation-exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry", **Clay and Clays minerals**, 27: 137-139, (1979).
24. Yano K., Usuki A., Okada A., "Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films", **John Wiley & Sons, Inc.**, 35:2289-2294, (1997).
25. Utracki L.A., "Clay-containing polymeric nanocomposites", Volume 1, **Rapra Technology Limited**, 434: (2004).
26. Pavlidou S., Papaspyrides C.D., "A review on polymer-layered silicate nanocomposites", **Progress in Polymer Science**, 32:1119-1198, (2008).
27. Mittal V., "Polymer layered silicate nanocomposites: a review" **Materials**, 2:992-1057, (2009).
28. Markarian J., "Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites", **Plastics, Additives and Compounding**, 7:18-21, (2005).
29. Paiva L.B., Morales A.N., Valenzuela F.R., "Organoclay: properties, preparation and applications", **Applied Clay Science**, 42:8-24, (2008).
30. Ogawa M., Handa T., Kuroda K., Kato C., "Formation of organoammonium-montmorillonite by solid-state reactions", **Chemistry Letters**, 19: 71-74, (1990).
31. Çalimli A., "Nanokil-polimer kompozitlerinin sentez ve karakterizasyonu", **Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri**, Proje Numarası: 2080745001, (2008).
32. İşçi S., Ece Ö.I., Güngör N., "Characterization of rheology, electrokinetic properties and surface micromorphology of DTABr/MMT and CPBr/MMT organoclays", **Journal of Composite Materials**, 40: 1105-1115, (2006).
33. Mandalia T., Bergaya, F., "Organo clay mineral-melted polyolefin nanocomposites effect of surfactant/CEC Ratio", **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 67: 836-845, (2006).
34. Alexandre M., Dubois P., "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of new class of materials", **Materials Science and Engineering**, 28:1-63, (2000).
35. Xiao W., Zhan M., Li Z., "Organically modifying and modeling analysis of montmorillonites", **Materials and Design**, 24: 455-462, (2003).
36. Vaia R.A., Teukolsky R.K., Giannelis E.P., "Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates", **Chemistry of Materials**, 6:1017-1022, (1994).
37. Liu P., "Polymer modified clay minerals: A review", **Applied Clay Science**, 38: 64-76, (2007).
38. Zhang Y.H., Wu J.T., Fu S.Y., Yang S.Y., Li Y., Fan L., Li R.K.Y., Li L.F., Yana Q., "Studies on characterization and cryogenic mechanical properties of polyimide-layered silicate nanocomposite films", **Polymer**, 45:7579-7587, (2004).
39. Atıcı, O., "Yüzey aktif maddeler", **İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları**, 1991, İstanbul.
40. Thomas V., Yallapu M.M., Sreedhar B., Bajpai S.K., "A versatile strategy to fabricate hydrogel-silver nanocomposites and investigation of their antimicrobial activity", **Journal of Colloid and Interface Science**, 315(1): 389-395, (2007).
41. Ray S.S., Bousmina M., "Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites", **Progress in Materials Science**, 50: 962-1079, (2005).
42. Anaklı D., "Poli(2-EtilAnilin)-Kaolinit" malzemelerin hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi, **Yüksek Lisans Tezi**, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (2008).
43. Nooria S., Kokabia M., Hassan Z.M., "Nanoclay enhanced the mechanical properties of poly(vinyl alcohol)/chitosan/montmorillonite nanocomposite hydrogel as wound dressing", **Procedia Materials Science**, 11: 152 - 156, (2015).
44. Vanamudan A., Pamidimukkala P., "Chitosan, nanoclay and chitosan-nanoclay composite as adsorbents for rhodamine-6G and the resulting optical properties", **International Journal of Biological Macromolecules**, 74, 127-135, (2015).
45. Wang S.F., Shen L., Tong Y.J., Chen L., Phang I.Y., Lim P.Q., Liu T.X., "Biopolymer chitosan/ montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization", **Polymer Degradation and Stability**, 90:123-131, (2005).
46. Bulut Y., "Selüloz esaslı doğal liflerin kompozit üretiminde takviye materyali olarak kullanımı", **The Journal of Textiles and Engineers**, 18:26-35, (2011).
47. Çabuk M., Yavuz M., Hlavá J., "Biyobozunur ve anti-kanserojen kitosan/benzaldehit modifikasyonu ve nanokompozitin hazırlanması", **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 27:247-251, (2011).
48. Depan D., Kumar A.P., Singh R.P. "Preparation and characterization of novel hybrid of chitosan-g-lactic acid and montmorillonite", **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, 78:372-382, (2006).
49. Depan D., Kumar A.P., Singh R.P., "Cell proliferation and controlled drug release studies of nanohybrids based on chitosan-g-lactic acid and montmorillonite", **Acta Biomaterialia**, 5:93-100, (2009).
50. Lin K.F., Hsu C.Y., Huang T.S., Chiu W.Y., Lee Y.H., Yong T.H., "A novel method to prepare chitosan/montmorillonite nanocomposites", **Journal of Applied Polymer Science**, 98:2042-2047, (2005).
51. Han Y.S., Lee S.H., Choi K.H., Park I. "Preparation and characterization of chitosan-clay nanocomposites with antimicrobial activity", **Journal of Physics and Chemistry of Solid**, 71: 46-467, (2010).
52. Wang S., Chen L., Tong Y. "Structure-property relationship in chitosan-based biopolymer/montmorillonite nanocomposites", **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, 44:686-696, (2006).
53. Hua S., Yang H., Wang W., Wang A., "Controlled release of ofloxacin from chitosan-montmorillonite hydrogel", **Applied Clay Science**, 50:112-117, (2010).
54. Shameli K., Ahmad M.B., Yunus W.M.Z.W., Rustaiyan A., Ibrahim, N.A., Zargar M., Abdollahi, Y., "Green synthesis of silver/montmorillonite/chitosan bionanocomposites using the UV irradiation method and evaluation of

- antibacterial activity”, *International Journal of Nanomedicine*, 5:875-887, (2010).
55. Zhang J., Wang L., Wang A., “Reparation and properties of chitosan-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite superabsorbent nanocomposite via in situ intercalative polymerization”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 46: 2497-2502, (2007).
56. Yu L., Li L., Wei’an Z., Yue’e F., “A new hybrid nanocomposite prepared by graft copolymerization of butyl acrylate onto chitosan in the presence of organophilic montmorillonite”, *Radiation Physics and Chemistry*, 69:467-471, (2004).
57. Çiftçi Ş., Özek S., Aksoy S.A., Aksoy K., Göde, F., “Nanokil katkılı PVA/kitosan nanolif sentezi ve karakterizasyonu”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Dergisi*, 10 (1):118-128, (2015).
58. Wang L., Wang A., “Adsorption characteristics of congo red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite”, *Journal of Hazardous Materials*, 147:979-985, (2007).
59. Wang L., Wang A., “Removal of congo red from aqueous solution using a chitosan /organomontmorillonite nanocomposite”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82: 711-720, (2007).
60. John J.M., Thomas S., “Natural polymers”, *RSC Green Chemistry, 1: Composites*, 254, (2012).