

Çapraz Bağlı Kitosan/Selüloz/Grafen Kompozitinin Şişme Davranışlarının İncelenmesi

Betül ÇİÇEK ÖZKAN^{1*}

¹ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye

*¹ bcozkan@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 12/01/2020;

Kabul/Accepted: 08/02/2021)

Öz: Kitosan/selüloz biyopolimer matrisi grafen ile katkılıandıktan sonra basit ve pratik bir yolla çapraz bağlı üçlü absorban kompozit sistemi üretildi. Kitosan iyi film özelliği gösteren, birçok fonksiyonel gruba ve geniş kullanım alanına sahip, yeryüzünde selülozdan sonra en çok bulunan ikinci biyopolimer malzemedir. Kitosanın düşük mekanik özelliklerini arttırmak ve kırılma yapısını elimine ederek daha esnek bir yapı elde etmek için selüloz ile karıştırıldı. Bu biyopolimer karışım, üretilecek malzemeye iletkenlik kazandırmak ve geniş kullanım alanına sahip bir malzeme üretebilmek için grafen ile katkılıandı. Bu kapsamda üç farklı oranda çapraz bağlayıcı kullanılarak hazırlanan kompozitlerin sıvı absorplama özelliklerine pH'ın ve çapraz bağlayıcı miktarının etkisini araştırmak amacıyla şişme testleri yapıldı. Çapraz bağlayıcı olarak glutaraldehit kullanıldı. Artan çapraz bağlayıcı miktarı ve pH ile birlikte şişme ve absorplanan sıvı oranının azaldığı gözlemlendi. Hazırlanan kompozitlerin mekanik özellikleri çekme testleri ile araştırıldı ve çapraz bağlayıcı miktarı kompozitin çekme dayanımını arttırırken bu artışın çapraz bağlayıcı miktarı ile orantılı olmadığı tespit edildi. Hazırlanan kompozitin yapısal ve moleküler özellikleri FT-IR ve FESEM analizleri ile tespit edildi. Bu analizlerin sonucunda üç bileşenin birbiri içerisinde iyi bir biçimde dağıldığı, bu bileşenler arasında molekül içi ve moleküller arası bağlar ve sinerjik etki sebebiyle güçlü bir etkileşimin olduğu bunun sonucunda da kompozitin yeniden yapılandığı gösterildi.

Anahtar kelimeler: Kitosan, Grafen, Selüloz, Çapraz Bağlanma.

Investigation of Swelling Behavior of Cross-Linked Chitosan / Cellulose / Graphene Composite

Abstract: The chitosan / cellulose biopolymer matrix was filled with graphene and a cross-linked ternary absorbent composite system was produced in an easy and practical way. Chitosan is the second most abundant biopolymer material after cellulose, with many functional groups and wide usage areas, showing good film properties. Chitosan with having many functional groups and wide usage areas, showing good film properties is the second most abundant biopolymer material after cellulose. The chitosan/cellulose blend was prepared in order to change the brittle structure of chitosan and to obtain the more flexible material network. Biopolymer blend was filled with graphene to increase the mechanical strength of produced composite material and to produce a conductive and widely used material. In this context, the effect of pH and the amount of crosslinker on the liquid absorption properties of composites prepared with three different amount of crosslinker was investigated by swelling tests. Glutaraldehyde was used as the crosslinker. It was observed that swelling and absorbed liquid ratio decreased with increasing amount of crosslinker and pH. The mechanical properties of the prepared composites were investigated by tensile tests and it was determined the increasing amount of crosslinker increases the tensile strength of the composite and this increase is not proportional to the amount of crosslinker. The structural and molecular properties of the prepared composite were determined by FT-IR and FESEM analysis. As a result of these analyzes, it has been shown the three components were well dispersed in this composite system. Besides them, it was figure out a strong interaction between these components due to the intramolecular and intermolecular bonds and synergistic effect.

Key words: Chitosan, Graphene, Cellulose, Crosslinking.

1. Giriş

Süper emici (süper absorban - SA) malzemeler akışkan maddeleri, vücut sıvılarını ve kan çözeltilerini absorbe etme yeteneğine sahip üçboyutlu, çapraz bağlı, hidrofil ve lineer ya da dallanmış yapıdaki polimerlerdir. Süper absorbanlar hidrofil ve yüksek şişme kapasitesine sahip olmaları sebebiyle kişisel bakım ürünlerinde, biyomedikal uygulamalarda, tarımda, ağır metallerin uzaklaştırılmasında ve ilaç taşıma sistemlerinde yaygın olarak kullanılırlar. Sentetik polimerlerden süper absorban malzeme üretimi oldukça yaygın olmakla birlikte bunların zararları göz önüne alınarak günümüzde doğal malzemelerden süper absorban üretimi de ilgi çekmekte ve birçok bilimsel çalışmanın konusu olmaktadır. Çapraz bağlanma reaksiyonu SA'yı kendi molekül yapısı içerisinde hareketsizleştirir ve malzemenin mekanik dayanımını ve su içerisinde çözülmesine engel olur. Çapraz bağlanma yoğunluğu ve yüklü grupların malzemenin absorpsiyon kapasitesini direk etkilemektedir. Selüloz bazlı süper

* Sorumlu yazar: bcozkan@firat.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0002-8852-6650

absorbanlar gibi doğal polimerler sentetik polimerler göre çok daha iyi biyoyumludurlar ve gizli toksisiteleri çok daha düşüktür [1].

Selüloz (S), 100'ün üzerinde tekrara sahip $\beta(1\rightarrow4)$ ile bağlı D-glikoz birimlerinden oluşan, kimyasal formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan, doğada bol bulunan, yenilenebilir ve sürekliliği olan polisakkarit grubunun bir üyesidir. Selülozun kullanımı fiber ya da fiber türevi olan ve geniş bir ürün yelpazesine dayanmaktadır. Kitosan (C) kitinin N-deasetilasyonu sonucu elde edilen glikozamin ve N-asetilglikozamin birimlerinden oluşan doğal bir polimer malzemedir. Aynı zamanda kitosan biyoyumlu, biyobozunur ve yaygın olarak bulunan bir biyokütleden ucuz olarak üretilip çeşitlendirilebilir olması sebebiyle geniş ölçüde araştırılmış ve günümüzde araştırılmaya devam etmektedir [2] [3] [4]. Ayrıca kitosan antibakteriyel, hemostatik ve yara iyileştirme özelliğinden dolayı biyomedikal alanda, gübre olarak tarımda, stabilizör ve kıvam arttırıcı olarak gıda endüstrisinde ve iyon değiştirici olarak su arıtma işlemlerinde kullanılmaktadır [5] [6]. Ancak, kitosanın tek başına kullanılmasıyla üretilen filmlerin düşük mukavemet göstermesi kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Kitosanın katyonik yapısı diğer negatif yüklü sentetik veya doğal polimerler ile elektrostatik kompleksler ya da çok tabakalı yapılar oluşumuna imkan sağlar. Kitosanın amino ($-NH_2$) ve hidroksil ($-OH$) grupları selüloz ve nişasta gibi doğal hidrofilik moleküllere spesifik aşılama ve çapraz bağlanma reaksiyonları ile bağlanabilir. Kimyasal çapraz bağlanma malzemenin mekanik, termal ve kimyasal stabilite özelliklerinin artırılabilirdiği polimer nano yapılar tasarlamak ve modifiye etmek için kullanılabilen çok yönlü bir yöntemdir. Çapraz bağlayıcılar molekülleri birbirine bağlar, molekül ağırlığını artırır ve genellikle daha yüksek mekanik özellikler ve gelişmiş stabilite sağlar. Bununla birlikte, çapraz bağlanma malzemenin parçalanabilirliğinin ve fonksiyonel grupların azalmasına, polimerin reolojik özelliklerini değiştirerek işlem zorluğuna yol açar [7]. Bu bağlamda malzeme üretilirken kullanım amacına ve ihtiyaca göre uygun yöntem seçilerek hazırlanmalıdır. Malzemeyi modifiye etmek, bozulma direncini arttırmak ve stabilize etmek için formaldehit, glutaraldehit, epoksi bileşikler ve karboimid gibi yapay çapraz bağlayıcılar yaygın olarak kullanılmaktadır. Glutaraldehit kullanılarak gerçekleştirilen çapraz bağlanma işlemi ekonomik ve basit bir çapraz bağlanma yöntemidir. İki boyutlu yapısı, mükemmel termal, elektriksel ve mekanik özellikleri ile grafen (G) yeni malzemeler üretmek için biyopolimer matris içerisinde iyi bir biçimde dağılıbilir [8] [9]. G'nin üstün özellikleri, selülozun iyi mekanik ve kimyasal yapı özellikleri ve kitosanın antibakteriyel, biyoyumluluk özellikleri ve fonksiyonel grupları yardımıyla çapraz bağlı geliştirilmiş özellikleri ile üçlü biyo-nano kompozit sistemi üretilebilir. Selüloz, kitosan ve grafen kullanılarak üretilmiş kompozit malzemeler ilaç taşıma sistemleri [10], paketlenme [11], kaplama [12], membranlar [13], implantlar [14], doku mühendisliği [15], yara örtüsü [16], su arıtma [17] ve akıllı tekstiller [18] gibi birçok uygulama alanı bulabilmektedir.

Grafen (G) çok iyi iletkenlik, hızlı elektron transferi, geniş düzlemsel yüzey alanı, yüksek mekanik dayanımı ve kolayca fonksiyonlandırılabilme gibi üstün özelliklere sahip iki boyutlu (2D), düzlemsel yapılı, sıfır bant aralıklı bir karbon allotropudur [19]. G özellikle polimer kompozitlerde nano-güçlendirme için üstünlük yaratan mükemmel elektriksel ve mekanik özelliklere sahiptir. Buna ilaveten, G'nin dolgu malzemesi olarak üstün özellikler gösterirken son yıllarda antibakteriyel etkisi de keşfedilmiştir. Bu özellik G'nin kullanım alanlarını genişletmektedir. G bazı biyokompozitler biyogörüntüleme, ilaç taşıma, nanotıp, biyosensörler gibi birçok alanda araştırılmakta ve kullanılmaktadır. Grafen ve kompozitleri geniş yüzey alanına sahiptir ve bu özellik malzemenin kullanım alanına göre performansını artırır [20] [21].

Bu çalışmada S/C/G üçlü kompozit sisteminin farklı oranlarda glutaraldehit kullanılarak çapraz bağlanma yöntemiyle üretilmesi, glutaraldehit konsantrasyonunun hazırlanan kompozitin şişme ve mekanik özelliklerine etkisinin araştırılması ve kompozitin sıvı absorpsiyon oranının tespit edilmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1 Materyal

Grafen nanoplateletler (Safılık: 99.9%, Boyut: 3 nm, Yüzey Alanı: 800 m²/g, Çap: 1.5 μ m) Nanografi'den, düşük molekül ağırlıklı C (deasetilasyon derecesi: 80%) Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir. Glutaraldehit (% 25'lik Sulu Çözelti, Sigma-Aldrich), Sülfürik asit (H₂SO₄ 95.0–98.0 wt. %, Vetec, P.A.), Sodyum Klorit (NaClO₂, technical grade, 80%, Sigma-Aldrich), mutlak asetik asit (Sigma-Aldrich), sodyum hidroksit (NaOH, Sigma-Aldrich), Sodyum Dihidrojen Fosfat dihidrat (NaH₂PO₄*2H₂O, Merck Millipore) temin edildiği şekilde kullanılmıştır.

2.2 At Kestanesi Kabuğundan Selüloz Ekstraksiyonu

Fırat Üniversitesi Kampüsünden toplanan atkestanesi kabuklarından selüloz elde edildi. At kestanesi tohumlarının kabukları ve içi birbirinden ayrıldıktan sonra kabukları kesici mikser yardımıyla öğütüldü. Öğütülen kabuklar mekanik karıştırıcıda 4 saat boyunca 80 °C'deki ağırlıkça 4%'lük NaOH çözeltisi içerisinde karıştırıldı. Alkali işlemi dört kez tekrar edildi ve her muameleden sonra alkali ortamda çözünabilir kısmın temizlenmesi için yıkandı, filtrelendi ve 60 °C'deki hava sirkülasyonlu fırında 24 saat boyunca kurutuldu. Alkali işlemin ardından eşit hacimde (v:v) asetat tampon çözeltisi (8,1 g NaOH ve 22,5 mL saf asetik asit 300 mL suda) ve sulu sodyum klorit çözeltisi (1,7 wt.% NaClO₂ suda) ile arda kalan lignini uzaklaştırmak ve α-selüloz elde etmek için ağartma işlemi yapıldı. Ağartma işlemi 4 kez (80 °C'de ve 4 saat boyunca) tekrarlandı. Her işlemin ardından ağartılan fiberler saf su ile ortam nötrleşinceye kadar yıkandı ve filtrelendi.

2.2 Numune Hazırlanması

C ve S 40 mL hacimce % 0.5'lik hacimce (v/v) asetik asit çözeltisi içerisinde 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Ardından C/S blendine grafen ilave edilerek 4 saat mekanik karıştırıcıda ve 1 saat sonikatörde karıştırıldı. Ardından karışıma oda sıcaklığında hacimce yüzde 0.5, 1.5 ve 2.5 oranında glutaraldehit çözeltilerinden eklenip karıştırılarak kalıp içerisinde çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleştirildi (Tablo 1). Kompozit bileşenlerinin oranları daha önce yapılan çalışmalar referans alınarak belirlenmiştir [1]. GA miktarı ise ilgili literatüre dayanılarak GA'nın bağlanacağı NH₂ grubu oranına göre belirlenmiştir [13].

Tablo 1. Hazırlanan kompozitlerin bileşenleri

Numune	GA (% v/v)	C (% w/w)	S (% w/w)	G (% w/w)
N1	0.5	49	49	2
N2	1.5	49	49	2
N3	2.5	49	49	2

2.3 Karakterizasyon

FTIR spektroskopisi (Thermo Scientific, Nicolet iS20) 4000 ile 550 cm⁻¹ aralığında, 4 cm⁻¹ çözünürlükte çeşitli işlemler sonucunda fonksiyonel gruplarda meydana gelen değişiklikleri araştırmak amacıyla yapıldı. Morfolojik araştırmalar Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) (ZEISS Sigma 300) Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak gerçekleştirildi. Numune yüzeyleri elektriksel iletkenliği sağlamak amacıyla mikroskobik taramadan önce ince altın film ile kaplandı.

Şişme Testleri

Hazırlanan numunelerin şişme davranışlarını ve sıvı absorpsiyon kapasitelerini araştırmak için şişme testleri üç farklı pH'ta (3.0, 5.5 ve 7.4) fosfat tampon çözeltisi içerisinde gerçekleştirildi. Kuru haldeki kompozitler tartılarak farklı pH'lardaki tampon çözeltiler içerisinde bekletildi. Periyodik zaman aralıklarında şişme dengesine ulaşıncaya kadar tartımlar yapıldı. Denge şişme kapasitesi (DSK) aşağıdaki Eşitlik 1 yardımıyla hesaplandı.

$$DSK (\%) = \frac{W_S - W_D}{W_D} \times 100 \quad (1)$$

Burada sırasıyla W_S şişmiş ve W_D ise sırasıyla kuru malzeme ağırlığıdır.

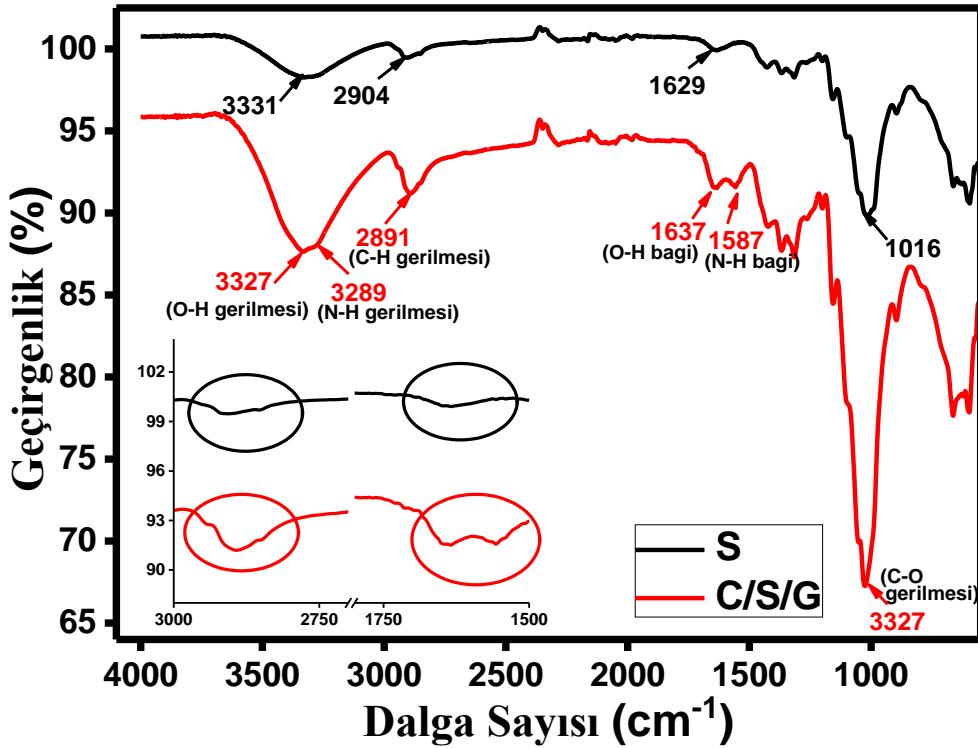
Mekanik Özellikler

Hazırlanan kompozitlerin mekanik özellikleri Instron 8503 Çekme Test Cihazı kullanılarak belirlendi. Numune ölçüm boyu uzunluğu (gauge lengths) 5mm ve gerilme hızı 1mm/s dir. Deneylerin tekrarlanabilirliği tasdik etmek amacıyla her test 3 kez tekrarlandı. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1 FT-IR Karakterizasyonu

Atkestanesi kabuğundan üretilmiş selülozun ve glutaraldehit ile çapraz bağlanmış kompozit C/S/G'nin molekül yapısını incelemek amacıyla FT-IR analizi yapılmıştır. C'nin karakteristik pikleri 3363, 3289, 2869, 1653, 1587 ve 1027 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır ve bunlar sırasıyla O-H gerilmesi, N-H gerilmesi, C-H gerilmesi, O-H bağı, N-H bağı ve C-O gerilmesi ile ilişkili titreşimleri göstermektedir [22]. S'nin karakteristik FT-IR spektrumları 3331, 2904, 1629 ve 1016 cm^{-1} 'dir ve bunlar sırasıyla O-H gerilmesi, C-H gerilmesi, O-H bağı ve C-O gerilmesi ile ilişkili titreşimleri ifade eder. C'nin ve S'nin molekül yapısı oldukça benzer olmakla birlikte aralarındaki temel fark C'nin sahip olduğu NH_2 grupları sebebiyle oluşan 3289 ve 1587 cm^{-1} 'deki N-H gerilmesine ve bağına ait spektrumlar ile açıklanabilir. Şekil 1'de görüldüğü gibi C/S/G kompoziti C ve S'ye ait bütün karakteristik pikleri göstermektedir. Ancak grafene ait fonksiyonel grup bulunmaması sebebiyle kompozite ait FT-IR spektrumunda grafen tespit edilememektedir [23]. Glutaraldehit ile çapraz bağlanmış kompozitin hem S'nin hem de C'nin karakteristik spektrumlarını göstermesi kullanılan bileşenlerin kompozit sisteminde iyi bir biçimde dağıldığını göstermektedir. Ayrıca geçirgenlik yoğunluğunun selüloza göre düşük olması C, S ve G arasındaki güçlü etkileşimi ifade etmektedir. Bunun yanında iç grafikte görüldüğü gibi C ve S'ye ait O-H ve C'ye ait N-H grupları arasındaki molekül içi ve moleküller arası etkileşimler, çapraz bağlanma ve hidrojen bağları sebebiyle saf S'ye göre absorbands eğrisinde bir artış görülür. Bu durum ilgili literatür ile teyit edilmiştir [24].

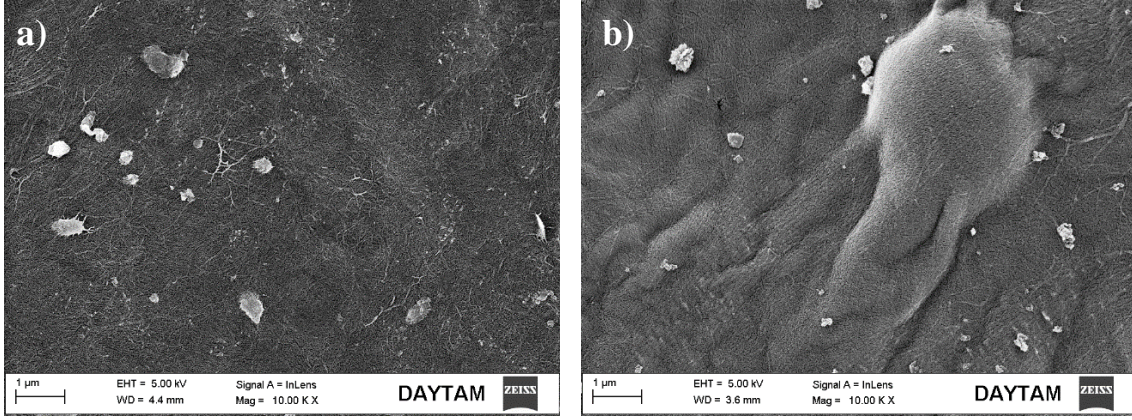


Şekil 1. S ve C/S/G'ye ait FT-IR spektrumu

3.2 Morfolojik Özellikler

Atkestanesi kabuğundan üretilen S ve C/S/G kompozitinin morfolojik özellikleri FESEM ile araştırıldı. G'nin ince levha şeklindeki görünümü ve C'nin bantlı yapısı bir araya geldiğinde kendiliğinden agregasyona sebep olduğu önceki çalışmalara belirtilmiştir [25]. Şekil 2-a'da gösterilen S'ye ait FESEM fotoğrafı fiberlerin homojen yapısını ve yoğun lif demetini göstermektedir. C/S/G kompozitinin, yapısını oluşturan bileşenlerinin temel özelliklerini taşıdığı (S'nin geniş ve yoğun lifli yapısı ve C/G'nin bantlı film yapısı) Şekil 2-b'de görülmektedir. S'de görülen belirgin lif yapısı C ve G ile etkileştirildikten sonra molekül içi ve moleküller arası etkileşim, hidrojen bağları ve çapraz bağlar sebebiyle C/S/G kompozitinde kısmen azalmıştır. Daha önce yapılmış ilgili çalışmalarda

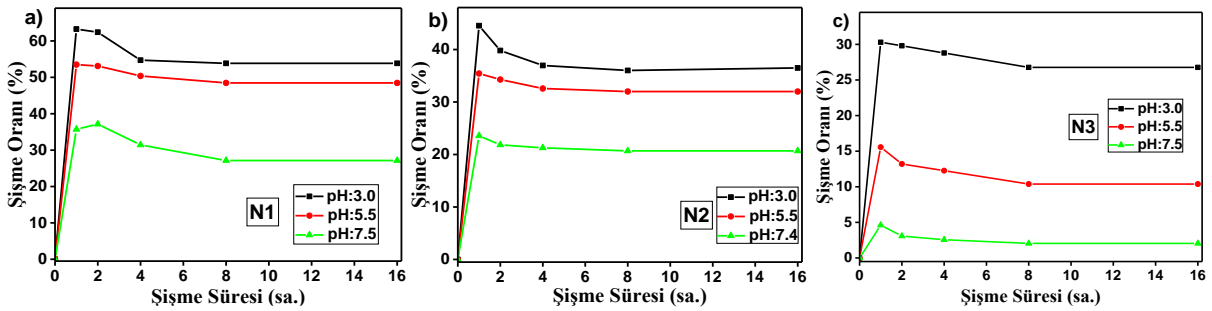
belirtildiği gibi çapraz bağlanma reaksiyonu malzemenin morfolojisinde, yapısında, sertliğinde ve gözenekliliğinde değişim meydana gelmesine sebep olur [26][17]. Ayrıca Rodríguez ve diğerleri tarafından rapor edildiği gibi G'nin az bir miktarı bile malzemenin morfolojisinde değişiklikler meydana gelmesine sebep olabilir [27]. Üç bileşenin kompozit sistemi içerisinde iyi bir biçimde dağılması ve birbirleri arasındaki güçlü etkileşim sebebiyle C/S/G kompoziti öncüllerinin temel özelliklerini taşımakla birlikte yeniden yapılanmıştır.



Şekil 2. a) S ve b) C/S/G'nin FESEM fotoğrafı

3.3 C/S/G Kompozitinin Şişme Davranışları

Kompozitin moleküler yapısında yapıtaşlarına göre meydana gelecek değişiklikler malzemenin fiziksel özelliklerini de değiştirebilir. Bu değişiklikler FT-IR spektrumu, morfolojik çalışmalar, şişme testleri ve mekanik testler ile belirlenebilir. 3 farklı çapraz bağlayıcı (GA) konsantrasyonunda hazırlanan C/S/G kompozitlerinin şişme testleri fosfat tamponu içerisinde pH 3.0, 5.5 ve 7.4 'ta maksimum şişme kapasitesine ulaşmaya kadar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3-a,b,c). Bu pH değerleri insan vücudunda karşılaşılabilecek ortamların pH değerleri ile uyumlu olması için seçilmiş ortalama değerlerdir. N1'in maksimum absorpsiyon kapasitesi pH 3.0, 5.5 ve 7.4 için sırasıyla % 63, 53 ve 35'tir (Şekil 3-a). Bunun ardından dengeye ulaşmaya kadar şişme oranının azaldığı gözlenir. Kompozitin şişme değerleri artan pH ile birlikte kitosanın amin grupları ile uyumlu olarak azalır. Bu kitosanın NH₂ gruplarının asidik ortamda iyonlaşarak NH₃⁺ formuna dönüşmesi ve bu dönüşümün kompozit ağının genişlemesine ve daha fazla suyu bünyesine almasına sebep olmasından kaynaklanır [28][29]. Ayrıca C ve S amorf ve kristal kısımlardan oluşan yarı kristal malzemelerdir ve bunların amorf bölümleri yüksek oranda -OH grubu içerir. Bu -OH grupları sıvı absorpsiyon kapasitesini artırır. N2 ve N3 numunelerinde de N1 numunesine benzer olarak artan pH ile birlikte şişme oranında azalma eğilimi görülmektedir.



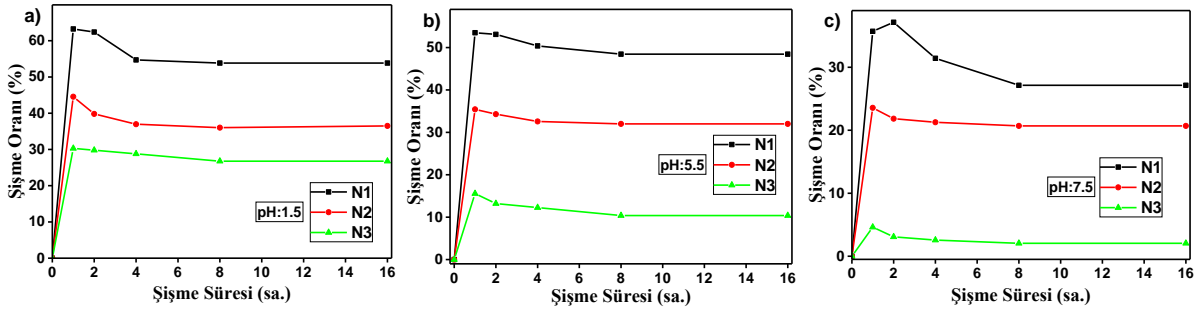
Şekil 3. a) N1, b) N2 ve c) N3 kompozitinin pH 3.0, 5.5 ve 7.4'te, oda sıcaklığında, 16 saat boyunca şişme davranışları

Tablo 2'de N1,N2 ve N3 için farklı pH'larda maksimum şişme ve denge şişme oranları verilmiştir.

Tablo 2. N1,N2 ve N3 için pH 3.0, 5.5 ve 7.4'teki maksimum şişme ve denge şişme oranları

pH	Maks. Şişme Oranı (%)			Denge Şişme Oranı (%)		
	3.0	5.5	7.4	3.0	5.5	7.4
N1	63	53	35	54	48	27
N2	45	35	23	37	32	21
N3	30	15	4	27	10	2

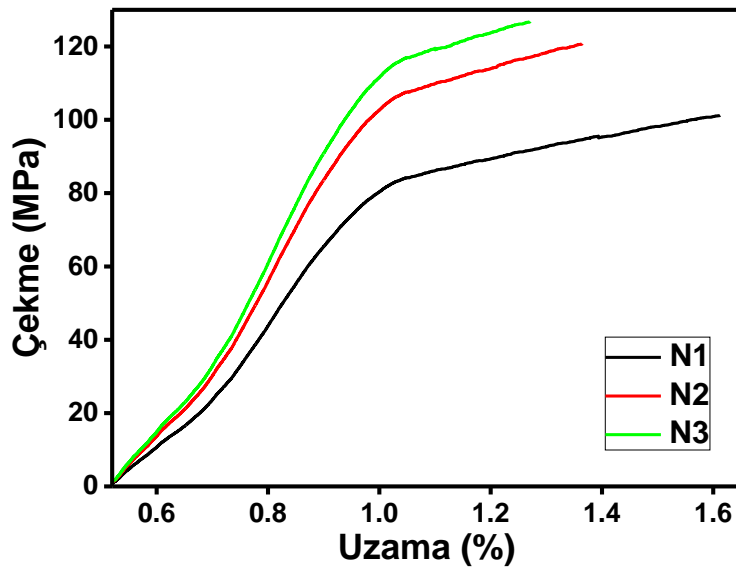
Çapraz bağlanma reaksiyonu asidik ortamda şişme oranının artmasına sebep olan serbest NH_2 gruplarının azalmasına ve tüm pH değerlerinde şişme oranının azalmasına sebep olur [30][31]. Artan çapraz bağlanma oranı (artan GA miktarı) ile pH 3.0, 5.5 ve 7.4'teki şişme davranışlarındaki değişim sırasıyla Şekil 5-a,b,c'de gösterilmiştir. Malzemeler arasındaki bağlar ve etkileşimler kompozitin absorpsiyon kapasitesi konusunda önemli rol oynar. Çapraz bağlanma derecesi kompozit ağırlık bütünlüğü ve gücünü etkiler, çözülmeye engel olur ve kompozitin higroskopik özelliğini ve şişme oranını düşürür [32]. Şekil 4-a'da görülen pH 3.0'te artan çapraz bağlanma oranı ile şişme oranının azalması eğilimi pH 5.5 (Şekil 4-b) ve pH 7.4'te de (Şekil 4-c) görülmektedir.



Şekil 4. a) 3.0, b) 5.5 ve c) 7.4'te N1, N2 ve N3 kompozitlerinin oda sıcaklığında, 16 saat boyunca şişme oranlarının karşılaştırılması

3.4 Mekanik Özellikler

Kitosanın deasetilasyon derecesi, pH çözeltisi, kurutma profili, karıştırma prosedürü ve çapraz bağlayıcı gibi hazırlanan kompozitin mekanik özelliklerini etkileyen birçok parametre vardır. Şekil 5'de N1,N2 ve N3 kompozitlerinin mekanik özellikleri üzerinde çapraz bağlayıcı oranının etkisi gösterilmiştir. Çapraz bağlanma oranı arttıkça çekme dayanımının arttığı ancak çekme uzamasının azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 5. N1, N2 v N3 kompozitinin çekme-uzama grafiği; oda sıcaklığında 1mm/s çekme hızında

Tablo 3'te farklı oranlardaki GA ile hazırlanan C/S/G kompozitlerinin mekanik özellikleri özetlenmiştir. Çapraz bağlanma oranının artmasıyla Elastisite Modülü (Young Modülü, E-Modülü) artarken bu artış oranı çapraz bağlayıcı miktarı ile orantılı değildir. N2 (30.16 ± 1.02) kompozitinin E-Modülü N1'e (22.34 ± 1.15) göre artarken N3 (29.06 ± 1.87) yaklaşık olarak aynıdır. Çapraz bağlayıcı miktarı belli bir noktadan sonra mekanik özellikleri daha az etkiler.

Tablo 3. C/S/G kompozitlerinin mekanik özellikleri

Kompozit	E- Modülü (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Akma Uzaması (%)	Çekme Dayanımı (MPa)	Maksimum Uzama (%)
N1	22.34 ± 1.15	79.18 ± 6.05	0.99 ± 0.08	100.96 ± 25.23	1.62 ± 0.25
N2	30.16 ± 1.02	104.87 ± 9.65	1.02 ± 0.18	121.14 ± 15.46	1.36 ± 0.55
N3	29.06 ± 1.87	115.29 ± 11.22	1.03 ± 0.14	126.69 ± 19.86	1.27 ± 0.68

4. Sonuçlar

Sentetik polimerlerin doğada bozunmaması ve çevreye verdiği zararlar ucuz, sürdürülebilir, çevre dostu, biyobozunur doğal polimer malzemelere olan ilgiyi arttırmıştır. S ve C sentetik polimerlere göre birçok üstün özellikleri olan, doğada en çok bulunan, ucuz biyopolimer malzemelerdir. C'nin fonksiyonel grupları, S'nin iyi mekanik özelliği, grafenin iletkenliği ve geniş yüzey alanı gibi özellikleri yardımıyla bu üç malzemeden fonksiyonel ve iletken bir kompozit malzeme üretilmesi hedeflenmiştir. Tek adımda, ucuz, pratik çapraz bağlayıcı ile çözültide karıştırma metodu kullanılarak üretilen C/S/G kompozitlerinin şişme davranışları araştırılmıştır. S'de bulunmayan fonksiyonel NH₂ gruplarının kompozite ait FT-IR spektrumunda var olması bileşenlerin bir biri içerisinde iyi bir biçimde dağıldığını ve aralarındaki sinerjik etki, -OH ve -NH bağları sebebiyle güçlü bir etkileşim olduğunu göstermektedir. FESEM analizi de FT-IR sonuçlarını onaylamakta ve bununla paralel olarak üç bileşenin kompozit yapısındaki iyi dağılımını ve bunlar arasındaki etkileşimler sebebiyle kompozit ağının yeniden yapılandığını göstermektedir. Çapraz bağlanmanın kompozitin sıvı absorplama yeteneğini azalttığı ve çapraz bağlayıcı oranı arttıkça şişme oranının azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca artan pH oranının da şişme oranını düşürdüğü belirlenmiştir. Artan çapraz bağlayıcı oranı ile birlikte kompozitin mekanik dayanımının arttığı ancak bu artışın çapraz bağlayıcı artışı ile orantılı olmadığı tespit edilmiştir. Yani üretilen kompozitlerin mekanik dayanımı % 1,5'lük çapraz bağlayıcı oranına kadar hızla artmış ancak bu orandan sonra kompozitteki çapraz bağlayıcı oranı artırıldığı halde mekanik dayanım artış oranının azaldığı gözlenmiştir. Hazırlanan bu üçlü kompozit su arıtma işlemleri, ilaç taşıma sistemleri, sensör uygulamaları, doku mühendisliği vb. birçok alanda kullanılabilir.

Kaynaklar

- [1] M.N. Alam, L.P. Christopher, Natural Cellulose-Chitosan Cross-Linked Superabsorbent Hydrogels with Superior Swelling Properties, ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 6 (2018) 8736–8742. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01062>.
- [2] M. Ety, S.D. Auria, S. Shankar, S. Salmieri, J. Coutu, New immobilization method of anti-PepD monoclonal antibodies for the detection of Listeria monocytogenes p60 protein – Part A : Optimization of a crosslinked film support based on chitosan and cellulose nanocrystals (CNC), Reactive and Functional Polymers. 146 (2020) 104313. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.06.021>.
- [3] S. Omid, M. Pirhayati, A. Kakanejadifard, Co-delivery of doxorubicin and curcumin by a pH-sensitive , injectable , and in situ hydrogel composed of chitosan , graphene , and cellulose nanowhisker, Carbohydrate Polymers. 231 (2020) 115745. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115745>.
- [4] E.A. Hassan, M.L. Hassan, R.E. Abou-zeid, N.A. El-wakil, Novel nanofibrillated cellulose / chitosan nanoparticles nanocomposites films and their use for paper coating, Industrial Crops & Products. 93 (2016) 219–226. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.006>.
- [5] M.F. Mohamed, X. Zhou, H.S. Ibrahim, N.S. Ammar, H.A. Essawy, International Journal of Biological Macromolecules Grafting polymerization of acrylic acid onto chitosan-cellulose hybrid and application of the graft as highly efficient ligand for elimination of water hardness : Validation of high selectivity in prese, International Journal of Biological Macromolecules. 116 (2018) 530–536. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.062>.
- [6] X. Fan, Y. Li, X. Li, Y. Wu, K. Tang, J. Liu, X. Zheng, Injectable antibacterial cellulose nanofiber / chitosan aerogel with rapid shape recovery for noncompressible hemorrhage, International Journal of Biological Macromolecules. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.273>.

- [7] N. Reddy, R. Reddy, Q. Jiang, Crosslinking biopolymers for biomedical applications, *Trends in Biotechnology*. 33 (2015) 362–369. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2015.03.008>.
- [8] O. Yigit, B. Dikici, T.C. Senocak, N. Ozdemir, One-step synthesis of nano-hydroxyapatite/graphene nanosheet hybrid coatings on Ti6Al4V alloys by hydrothermal method and their in-vitro corrosion responses, *Surface and Coatings Technology*. 394 (2020) 125858. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125858>.
- [9] S. Bodur, S. Erarpat, S. Bakırdere, Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposites based dispersive solid phase microextraction for trace determination of profenofos in white rice flour samples, *Journal of Food Composition and Analysis*. 91 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103516>.
- [10] A.L. Harkins, S. Duri, L.C. Kloth, C.D. Tran, Chitosan-cellulose composite for wound dressing material. Part 2. Antimicrobial activity, blood absorption ability, and biocompatibility, *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*. 102 (2014) 1199–1206. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33103>.
- [11] C. Demitri, V.M. De Benedictis, M. Madaghie, C.E. Corcione, A. Maffezzoli, Nanostructured active chitosan-based films for food packaging applications: Effect of graphene stacks on mechanical properties, *Measurement*. 90 (2016) 418–423. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.measurement.2016.05.012>.
- [12] G. Jena, B. Anandkumar, S.C. Vanithakumari, R.P. George, J. Philip, G. Amarendra, Graphene oxide-chitosan-silver composite coating on Cu-Ni alloy with enhanced anticorrosive and antibacterial properties suitable for marine applications, *Progress in Organic Coatings*. 139 (2020) 105444. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105444>.
- [13] Y.E. Aguirre-Chagala, L.B. Pavón-Pérez, V. Altuzar, J.G. Domínguez-Chávez, S. Muñoz-Aguirre, C. Mendoza-Barrera, Comparative Study of One-Step Cross-Linked Electrospun Chitosan-Based Membranes, *Journal of Nanomaterials*. 2017 (2017) 1980714. <https://doi.org/10.1155/2017/1980714>.
- [14] Z. Zhong, J. Qin, J. Ma, Cellulose acetate/hydroxyapatite/chitosan coatings for improved corrosion resistance and bioactivity, *Materials Science and Engineering: C*. 49 (2015) 251–255. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.020>.
- [15] N. Latifi, M. Asgari, H. Vali, L. Mongeau, A tissue-mimetic nano-fibrillar hybrid injectable hydrogel for potential soft tissue engineering applications, *Scientific Reports*. 8 (2018) 1–18. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18523-3>.
- [16] M. Alavi, A. Nokhodchi, An overview on antimicrobial and wound healing properties of ZnO nanobiofilms, hydrogels, and bionanocomposites based on cellulose, chitosan, and alginate polymers, *Carbohydrate Polymers*. 227 (2020) 115349. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115349>.
- [17] L. Zhao, S. Yang, A. Yilihamu, Q. Ma, M. Shi, B. Ouyang, Q. Zhang, X. Guan, S.T. Yang, Adsorptive decontamination of Cu²⁺-contaminated water and soil by carboxylated graphene oxide/chitosan/cellulose composite beads, *Environmental Research*. 179 (2019) 108779. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108779>.
- [18] Shahid-ul-Islam, B.S. Butola, A. Kumar, Green chemistry based in-situ synthesis of silver nanoparticles for multifunctional finishing of chitosan polysaccharide modified cellulosic textile substrate, *International Journal of Biological Macromolecules*. 152 (2020) 1135–1145. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.202>.
- [19] R. Ayranci, G. Başkaya, M. Güzel, S. Bozkurt, F. Şen, M. Ak, Carbon Based Nanomaterials for High Performance Optoelectrochemical Systems, *ChemistrySelect*. 2 (2017) 1548–1555. <https://doi.org/10.1002/slct.201601632>.
- [20] J. Phiri, P. Gane, T.C. Maloney, General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. 215 (2017) 9–28. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.10.004>.
- [21] H. İncebay, Z. Yazıcıgil, Effect of different copper salts on the electrochemical determination of Cu(II) by the application of the graphene oxide-modified glassy carbon electrode, *Surfaces and Interfaces*. 9 (2017) 160–166. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2017.09.004>.
- [22] B.C. Ozkan, T. Soganci, H. Turhan, M. Ak, Investigation of rGO and chitosan effects on optical and electrical properties of the conductive polymers for advanced applications, *Electrochimica Acta*. 295 (2019) 1044–1051. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.032>.
- [23] T. Huang, Y.W. Shao, Q. Zhang, Y.F. Deng, Z.X. Liang, F.Z. Guo, P.C. Li, Y. Wang, Chitosan-Cross-Linked Graphene Oxide/Carboxymethyl Cellulose Aerogel Globules with High Structure Stability in Liquid and Extremely High Adsorption Ability, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 7 (2019) 8775–8788. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00691>.
- [24] E.A. El-Hefian, M.M. Nasef, A.H. Yahaya, The preparation and characterization of Chitosan / Poly (Vinyl Alcohol) blended films, *E-Journal of Chemistry*. 7 (2010) 1212–1219. <https://doi.org/10.1155/2010/626235>.
- [25] M. Muthuchamy, R. Govindan, K. Shine, V. Thangasamy, N.S. Alharbi, M. Thillaichidambaram, J.M. Khaled, J.L. Wen, K.F. Alanzi, Anti-biofilm investigation of graphene/chitosan nanocomposites against biofilm producing *P. aeruginosa* and *K. pneumoniae*, *Carbohydrate Polymers*. 230 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115646>.
- [26] L. Yan, W. Chen, Preparation of chitosan / graphene oxide composite film with enhanced mechanical strength in the wet state, *Carbohydrate Polymers*. 83 (2011) 653–658. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.038>.
- [27] C. Rodríguez-González, A.L. Martínez-Hernández, V.M. Castañó, O. V. Kharissova, R.S. Ruoff, C. Velasco-Santos, Polysaccharide nanocomposites reinforced with graphene oxide and keratin-grafted graphene oxide, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 51 (2020) 3619–3629. <https://doi.org/10.1021/ie200742x>.
- [28] A.R. Karimi, M. Tarighatjoo, G. Nikravesh, 1,3,5-Triazine-2,4,6-tribenzaldehyde derivative as a new crosslinking agent for synthesis of pH-thermo dual responsive chitosan hydrogels and their nanocomposites: Swelling properties and drug release behavior, *International Journal of Biological Macromolecules*. 105 (2017) 1088–1095.

- <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.128>.
- [29] R. Wang, D. Shou, O. Lv, Y. Kong, L. Deng, J. Shen, pH-Controlled drug delivery with hybrid aerogel of chitosan, carboxymethyl cellulose and graphene oxide as the carrier, *International Journal of Biological Macromolecules*. 103 (2017) 248–253. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.064>.
- [30] I.M. Garnica-Palafox, F.M. Sánchez-Arévalo, Influence of natural and synthetic crosslinking reagents on the structural and mechanical properties of chitosan-based hybrid hydrogels, *Carbohydrate Polymers*. 151 (2016) 1073–1081. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.036>.
- [31] O. Guaresti, C. García-Astrain, T. Palomares, A. Alonso-Varona, A. Eceiza, N. Gabilondo, Synthesis and characterization of a biocompatible chitosan-based hydrogel cross-linked via ‘click’ chemistry for controlled drug release, *International Journal of Biological Macromolecules*. 102 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.04.003>.
- [32] T.H. Mokhothu, M.J. John, Review on hygroscopic aging of cellulose fibres and their biocomposites, *Carbohydrate Polymers*. 131 (2015) 337–354. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.027>.