

T.C.  
İSTANBUL AYDIN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**GIDA AMBALAJLARINDA ANTİMİKROBİYAL NANOKOMPOZİTLERİN  
SENTEZLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Burç Yılmaz ÇELİK**

**(Y1413.040014)**

**Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**Gıda Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Gülay BAYSAL**

**Nisan, 2018**



T.C.  
İSTANBUL AYDIN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**GIDA AMBALAJLARINDA ANTİMİKROBİYAL NANOKOMPOZİTLERİN  
SENTEZLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Burç Yılmaz ÇELİK**

**(Y1413.040014)**

**Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**Gıda Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Gülay BAYSAL**

**Nisan, 2018**





T.C.  
İSTANBUL AYDIN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

**Yüksek Lisans Tez Onay Belgesi**

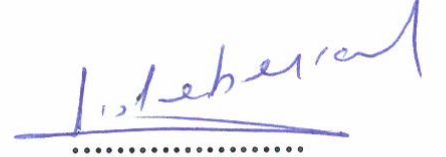
Enstitümüz Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı Gıda Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programı **Y1413.040014** numaralı öğrencisi **Burç Yılmaz ÇELİK** 'in "**GIDA AMBALAJLARINDA ANTİMİKROBİYAL NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZLENMESİ**" adlı tez çalışması Enstitümüz Yönetim Kurulunun 19.04.2018 tarih ve 2018/07 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından **Başarılı** ile Tezli Yüksek Lisans tezi olarak **Kabul** edilmiştir.

Öğretim Üyesi Adı Soyadı

İmzası

**Tez Savunma Tarihi : 26/04/2018**

1) **Tez Danışmanı:** Dr. Öğr. Üyesi Gülay BAYSAL

  
.....

2) **Jüri Üyesi :** Prof. Dr. Zeynep Dilek HEPERKAN

  
.....

3) **Jüri Üyesi :** Doç. Dr. Esra KASAPBAŞI

  
.....

Not: Öğrencinin Tez savunmasında **Başarılı** olması halinde bu form **imzalanacaktır**. Aksi halde geçersizdir.



## YEMİN METNİ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum “Gıda Ambalajlarında Antimikrobiyal Nanokompozitlerin Sentezlenmesi” adlı çalışmanın, tezin proje safhasından sonuçlanmasına kadarki bütün süreçlerde bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurulmaksızın yazıldığını ve yararlandığım eserlerin Bibliyografya’da gösterilenlerden oluştuğunu, bunlara atıf yapılarak yararlanılmış olduğunu belirtir ve onurumla beyan ederim. (26/04/2018)

**Burç Yılmaz ÇELİK**









*anneme ve babama,*



## ÖNSÖZ

Uzun zamanların ve büyük emeklerin harcadığı bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde; değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam kıymetli vaktini ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenin hep en fazlasını sunan, her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana kattıklarından faydalanacağımı düşündüğüm pek kıymetli ve de Danışman Hoca ünvanının hakkını sonuna kadar veren Dr. Öğr. Üyesi Gülay Baysal'a teşekkürü bir borç biliyor, en derin şükranlarımı sunuyorum. Yine çalışmamda deneysel yöntemler açısından bana sürekli yol gösteren, tezimin hazırlanıp düzenlenmesinde ve daha birçok konuda yardımını esirgemeyen ve gelecekteki hayatında çok daha başarılı olacağına inandığım, kendi gibi yüreği de güzel, değerli arkadaşım Yüksek Gıda Mühendisi Gülşen Nas'a yürekten teşekkür ediyorum.

Deneysel analizlerimde gerek deneylerin yapılması gerekse deney sonuçlarının yorumlanmasında: FTIR analizi için Marmara Üniversitesi öğretim görevlisi Doç. Dr. Emrah Çakmakçı'ya, İstanbul Teknik Üniversitesi öğretim görevlisi Prof. Dr. Hüsnü Atakül'e, Yüksek Kimya Mühendisi Tuğçe İnan'a, saygıdeğer meslektaşım Burcu Tüzün'e; XRD analizi için Yıldız Teknik Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. Tarık Eren'e, Dr. Özlem Yağcı'ya, Arş. Gör. Caner Macit'e şükran ve saygılarımı sunuyorum.

Teşekkürlerin yetersiz kalacağı diğer üniversite hocalarımdan hepsine, bana 4 yıllık lisans eğitimim boyunca kazandırdıkları her şey için ve beni gelecekte söz sahibi yapacak bilgilerle donattıkları için teker teker teşekkür etmek istiyorum.

Bu meşakkatli süreçte Türkiye Jokey Kulübü Bilgi İşlem Müdürü Dr. Özgür Özasan ve sevgili çalışma arkadaşlarım; Anıl Tekin, Bülent Tandoğan, Hakan Dürüm, Okan Kılıcı, Keramettin Alsaç, Seval Şahin ve de Soner Sülün'e göstermiş oldukları sabır ve anlayışlarından dolayı çokça teşekkür ediyorum.

Son olarak; ihtiyaç anlarında ellerini uzatmaktan çekinmeyen, adeta kardeşim gibi olan Türkolog Hakan Geçici ve Fırat Geçici'ye ve en önemlisi beni bu günlere sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek getiren, benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen ve bu hayattaki en büyük şansım olan; annem Sevim Çelik'e, babam Ali Çelik'e, teyzelerim Sevinç Yılmaz, Seval Dağdelen, Meryem Yılmaz, Arzu Şenay'a, kuzenlerim Gerçek Barış Akçay'a, Aydın Dağdelen'e, Helin Dağdelen'e, Reyhan Önen'e, Ateş Şenay'a ve tabii ki sevgili büyükannem ve büyükbabam Reyhan ve Aydın Yılmaz'a sonsuz teşekkürler.



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	ix
İÇİNDEKİLER.....	xi
KISALTMALAR.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
ABSTRACT.....	xxi
<b>1 GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Genel bilgiler.....	1
<b>2 KİLLER VE ORGANOKİLLER.....</b>	<b>5</b>
2.1 Kil Minerallerinin Tanımı.....	5
2.1.1 Montmorillonit ve Bentonit.....	6
2.1.2 Killerin Sınıflandırılması.....	9
2.1.3 Killerin Karakteristik Özellikleri.....	10
2.2 Kuaterner Amonyum Tuzları.....	12
2.3 Organokiller.....	14
2.3.1 Organokillerin kullanım alanları.....	16
2.4 Polimerler.....	16
2.5 Kompozit Malzemeler.....	18
2.5.1 Kompozit malzemelerin özellikleri.....	18
2.5.2 Kompozit malzemelerin sınıflandırılması.....	19
2.6 Polimer- Kil Nanokompozitleri.....	20
2.6.1 Polimer-kil nanokompozit çeşitleri.....	20
2.6.2 Nanokompozit hazırlama metodları.....	21
2.7 Polimer Kil Nanokompozitlerinin Genel Özellikleri.....	23
2.8 Karakterizasyon Yöntemleri.....	25
2.8.1 Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR).....	25
2.8.2 X – Işını kırınımı cihazı ( XRD ).....	28
2.8.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	32
<b>3 MATERYAL VE METOT.....</b>	<b>35</b>
3.1 Kullanılan cihazlar ve aletler.....	35
3.1.1 Isıtıcıli manyetik karıştırıcı.....	35
3.1.2 Vakum etüvü.....	35
3.1.3 Ultraturaks (Homojenizatör).....	35
3.1.4 Ultrasonik Cihaz.....	35
3.1.5 Fourier transform infrared spektrometresi ( FTIR ).....	36
3.1.6 X-Işını kırınım cihazı (XRD).....	36
3.1.7 Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	36
3.2 Kullanılan Materyal.....	36
3.2.1 Kullanılan kil.....	36
3.3 Ham Kilin Hazırlanması.....	37
3.4 Kilin Modifikasyonu.....	37

3.4.1	Hekzadesiltribütilfosfonyum Bromür (HDTBPBr) .....	38
3.4.2	Setiltrimetilamonyum Bromür (STMABr) .....	39
3.5	Nanokompozit Film Eldesi.....	39
3.6	Organokillerde Mikrobiyolojik Analiz.....	41
<b>4</b>	<b>BULGULAR.....</b>	<b>43</b>
4.1	FTIR Analiz Sonuçları .....	43
4.2	SEM Analizi Sonuçları.....	47
4.3	Mikrobiyolojik Analiz Sonuçları.....	50
4.4	XRD Analiz Sonuçları.....	62
<b>5</b>	<b>TARTIŞMA.....</b>	<b>65</b>
	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>67</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>73</b>



## KISALTMALAR

<b>T</b>	: Tetrahedron
<b>O</b>	: Oktahedron
<b>KDK</b>	: Katyon değiştirme kapasitesi (CEC)
<b>MMT</b>	: Montmorillonit
<b>Na<sup>+</sup>-MMT</b>	: Sodyum montmorillonit
<b>t</b>	: Sıcaklık
<b>MN</b>	: Mısır Nişastası
<b>Θ</b>	: Teta açısı
<b>A<sup>o</sup></b>	: Angstrom
<b>XRD</b>	: X ışını kırınımı difraktometresi
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron mikroskobu
<b>FTIR</b>	: Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
<b>gr</b>	: Gram
<b>lt</b>	: Litre
<b>K</b>	: Kelvin
<b>T</b>	: Zaman (dk)
<b>nm</b>	: nanometre





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1: Tetrahedral ve oktahedral yapılar .....	6
Şekil 2.2: Bağlanmış yapılar .....	7
Şekil 2.3: Kil taneciklerinin oluşum reaksiyonu .....	8
Şekil 2.4: Kalsiyum-karbonat ve Montmorillonit .....	11
Şekil 2.5: Kuaterner Amonyum Tuzu oluşumu .....	12
Şekil 2.6: Hidrofilik kil ile herhangi bir kuaterner amonyum tuzunun tepkimesi ....	13
Şekil 2.7: Tabakalar arasında kuaterner amonyum tuzlarının yönelme şekilleri .....	13
Şekil 2.8: Organokil Sentezi .....	15
Şekil 2.9: Organokil eldesi .....	15
Şekil 2.10: Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması .....	19
Şekil 2.11: Nanokompozit Çeşitleri .....	21
Şekil 2.12: Eş-Anlı Polimerizasyon Metodu .....	22
Şekil 2.13: Eriyikle Harmanlama metodu .....	22
Şekil 2.14: Çözeltide Harmanlama metodu .....	22
Şekil 2.15: Akışkan ya da gaz moleküllerinin kil tabakaları arasından geçişi .....	24
Şekil 2.16: Gerilme titreşimleri .....	26
Şekil 2.17: Eğilme titreşimleri .....	26
Şekil 2.18: X-Işınlarının kristal düzlemler tarafından kırılması .....	30
Şekil 3.1: a) Vakum altında kil süzme işlemi, b) Kilin kurumuş hali, c) Kilin toz haline gelmesi .....	38
Şekil 3.2: Killerin tüplere doldurulması ve kodlanması .....	38
Şekil 3.3: HDTBPBr'nin kimyasal yapısı .....	38
Şekil 3.4: STMABr'ün kimyasal yapısı .....	39
Şekil 3.5: Behere aktarılan nişasta-kil karışımı .....	40
Şekil 3.6: Çözeltiler eklendikten sonraki renk değişimi .....	40
Şekil 3.7: STMABr ve HDTBPBr'in 3mmol, 5mmol ve 8mmol filmleri .....	40
Şekil 3.8: Bakteri canlandırılması .....	41
Şekil 4.1: FTIR spektrumları, a) MMT b) HDTBPBr c) CTMABr .....	44
Şekil 4.2: Mısır nişastas FT-IR görüntüsü .....	45
Şekil 4.3: FTIR analizi; a) CTMABr-MMT, b) MN / CTMABr-MMT-3, c) MN / CTMABr-MMT-5 d)MN/CTMABr-MMT-8.....	46
Şekil 4.4: FTIR analizi; a) HDTBPBr-MMT, b) MN/HDTBPBr-MMT-3, c) MN/HDTBPBr-MMT-5, d) MN/HDTBPBr-MMT-8 .....	47
Şekil 4.5: SEM görüntüleri; a) MMT, b) CTMABr-MMT, c) HDTBPBr-MMT .....	48
Şekil 4.6: SEM görüntüleri; a) MN, b) MN/CTMABr-MMT-3, c) MN/CTMABr-MMT-5, d) MN/CTMABr-MMT-8.....	48
Şekil 4.7: SEM görüntüleri; a) MN, b) MN/HDTBPBr-MMT-3, c) MN/HDTBPBr-MMT-5, d) MN/HDTBPBr-MMT-8 .....	49
Şekil 4.8: a ve b) MMT, c ve d) HDTBPBr-MMT, e) MN/HDTBPBr-MMT-3, f) 5 ve g) 8 (E. coli bakterisine karşı direnci), h) MN/HDTBPBr-MMT-3, j) 5 ve k) 8 (S. aureus bakterisine karşı direnci) .....	51

<b>Şekil 4.9:</b> a ve b) MMT, c ve d) CTMABr-MMT, e) MN/ CTMABr-MMT-3, f) 5 ve g) 8 (E. coli bakterisine karşı direnci), h) MN/ CTMABr-MMT-3, j) 5 ve k) 8 (S. aureus bakterisine karşı direnci) .....	52
<b>Şekil 4.10:</b> a) MN/HDTBPBr-MMT-3, b) 5 ve c) 8 (E. coli bakterisine karşı direnci), d) MN/ HDTBPBr -MMT-3, e) 5 ve f) 8 (S. aureus bakterisine karşı direnci).....	54
<b>Şekil 4.11:</b> a) MN/CTMABr-MMT-3, b) 5 ve c) 8 (E.coli bakterisine karşı direnci), d) MN/ CTMABr-MMT-3, e) 5 ve f) 8 (S. aureus bakterisine karşı direnci) .....	55
<b>Şekil 4.12:</b> a) MN/ HDTBPBr -MMT-3, b) 5 ve c) 8 (E. coli bakterisine karşı direnci), d) MN/ HDTBPBr -MMT-3, e) 5 ve f) 8 (S. aureus bakterisine karşı direnci) .....	56
<b>Şekil 4.13:</b> a) MN/CTMABr-MMT-3, b) 5 ve c) 8 (E. coli bakterisine karşı direnci), d) MN/ CTMABr-MMT-3, e) 5 ve f) 8 (S. aureus bakterisine karşı direnci) .....	57
<b>Şekil 4.14:</b> a) MN/ HDTBPBr -MMT-3, b) 5 ve c) 8 (E. coli bakterisine karşı direnci), d) MN/ HDTBPBr -MMT-3, e) 5 ve f) 8 (S. aureus bakterisine karşı direnci) .....	58
<b>Şekil 4.15:</b> a) MN/CTMABr-MMT-3, b) 5 ve c) 8 (E. coli bakterisine karşı direnci), d) MN/ CTMABr-MMT-3, e) 5 ve f) 8 (S. aureus bakterisine karşı direnci) .....	59
<b>Şekil 4.16:</b> a) MN/ HDTBPBr -MMT-3, b) 5 ve c) 8 (E. coli bakterisine karşı direnci), d) MN/ HDTBPBr -MMT-3, e) 5 ve f) 8 (S. aureus bakterisine karşı direnci) .....	60
<b>Şekil 4.17:</b> a) MN/CTMABr-MMT-3, b) 5 ve c) 8 (E. coli bakterisine karşı direnci), d) MN/ CTMABr-MMT-3, e) 5 ve f) 8 (S. aureus bakterisine karşı direnci) .....	61
<b>Şekil 4.18:</b> a) CTMABr-MMT ve b) HDTBPBr-MMT'nin XRD analiz sonuçları ..	62
<b>Şekil 4.19:</b> a) MN/CTMABr-MMT ve b) MN/HDTBPBr-MMT kompozitlerinin XRD analizi .....	63

## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1:</b> Farklı kil minerallerinin formülleri .....	10
<b>Çizelge 3.1:</b> Sodyum Montmorillonit kilinin kimyasal ve fiziksel özellikleri .....	37
<b>Çizelge 4.1:</b> 2 gr kil ilaveli kompozitler için antibakteriyel analiz verileri (inhibisyon zon ölçümleri(mm <sup>2</sup> )) .....	53
<b>Çizelge 4.2:</b> 4 gr kil ilaveli kompozitler için antibakteriyel analiz verileri (inhibisyon zon ölçümleri(mm <sup>2</sup> )) .....	55
<b>Çizelge 4.3:</b> 6 gr kil ilaveli kompozitler için antibakteriyel analiz verileri (inhibisyon zon ölçümleri(mm <sup>2</sup> )) .....	57
<b>Çizelge 4.4:</b> 8 gr kil ilaveli kompozitler için antibakteriyel analiz verileri (inhibisyon zon ölçümleri(mm <sup>2</sup> )) .....	59
<b>Çizelge 4.5:</b> 8 gr Ag <sup>+</sup> -kil ilaveli kompozitler için antibakteriyel analiz verileri (inhibisyon zon ölçümleri(mm <sup>2</sup> )).....	61



## GIDA AMBALAJLARINDA ANTİMİKROBİYAL NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZLENMESİ

### ÖZET

Gıda sanayinde enzimatik ve bakteriyel bozulmaların geciktirilmesi için farklı paketlenme ve muhafaza yöntemleri kullanılmaktadır. Bu alandaki önemli gelişmelerden birisi de nano teknolojidir ve bu teknoloji ile hazırlanan biyopolimer içerikli nanokompozit filmlerdir. Nanoteknoloji bilim insanlarına ambalaj malzemesinin kimyasal yapısında atomik boyutta değişiklik yapma olanağı sağlamaktadır. Araştırmacılar molekül içeriklerini tekrardan tasarlayarak gıda ambalajlarında istenilen birçok fonksiyonu bir araya getirebilmektedir. Polimer-kil kompozitlerinin 2000’li yıllardan sonra değeri anlaşılmış ve bu yeni kompozit türlerinden biri olmuştur. Bu ayrı özelliklere sahip yapılar bir araya gelerek normal polimer yapılarına göre daha dayanıklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip nanokompozitleri meydana getirmiştir. Nano parçacıklarının ilavesi ile ürünlerde ışık ve yüksek dereceli sıcaklıklara karşı direnç, darbe dayanımı ve gazlara karşı yüksek bariyer özelliklerinde iyileşmelerin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Ayrıca nano malzemeler ile antimikrobiyal, oksijen tutucu nanokompozit filmler elde edilmektedir. Nanokompozit filmlerin üretilmesinde kullanılan polimer doğal kaynaklı olup polisakkarit, protein ve lipid gibi kaynaklardan elde edilmektedir ve bunlar biyobozunur, yenilenebilir, çevre dostu ve antikanserojen olduklarından dolayı petrol türevli plastiklerin yerine kullanılabilecek alternatif bir malzeme olarak görülmektedir. Bu elde edilen nanokompozitler günlük hayatta ve sanayide kullanılmaktadır. Genel olarak, nanokompozit-kil üretim işlemi kuarterner amonyum tuzuyla modifikasyona uğramış killerin polimerler ile karıştırılmasıyla gerçekleştirilir.

Bu çalışmada, kuarterner amonyum tuzu olarak setiltrimetilamonyum bromür (STMABr) ve heksadesiltribütilfosfonyum bromür (HDTBPBr) tuzu, kil olarak ise sodyum montmorillonit ( $\text{Na}^+$ -MMT) ve biyopolimer matriksi olarak mısır nişastası kullanılmıştır. Çalışmanın amacı gıda ambalajlarında kullanılmak üzere antibakteriyel biyopolimer kil nanokompozit filmleri sentezlemektir. Bu nedenle çalışmada elde edilen organokillerin XRD, FTIR ve SEM analiz yöntemleri ile karakterizasyonları yapıldı ve sentezlenen örneklerin antimikrobiyal analizleri yapılarak antimikrobiyal etkileri karşılaştırıldı.

**Anahtar kelimeler:** *Biyobozunur polimer, organokil, modifikasyon, antimikrobiyal analiz, gıda ambalajı, nanokompozit*



## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ANTIBACTERIAL BIO-NANO FILMS FOR FOOD PACKAGING

### ABSTRACT

Different packaging and preservation methods are used in food industry to delay enzymatic and bacterial degradation. One of the most important improvements in this area is nanotechnology and bio-polymer nanocomposite films which are produced with this technology. Nanotechnology gives the scientists the opportunity to change the chemical structure of the packaging material at the atomic size. By designing the molecular contents from scratch, researchers can combine many desired functions in food packaging. The value of polymer-clay composites has been noticed since 2000s and polymer-clay composites have become one of the new composite types. Combining with certain properties, polymer-clay composites have made more durable physical and chemical properties called “nanocomposites” compared with the normal polymer structures. With addition of nanoparticles, it has been observed that products have become more resistant to the light, high temperature, all the other impacts such as strike and gas. Additionally, antimicrobial, oxygen-retaining nanocomposite films are obtained with the help of nanomaterials. The polymer used to produce nanocomposites has its own peculiar structure and is derived from sources such as polysaccharide, protein and lipid. They are also considered as an alternative to petroleum-derived plastics since they are biodegradable, renewable, environmentally friendly and anticancer. The obtained nanocomposites are used in everyday life and industry as well. In general, the nanocomposite-clay production process is achieved by mixing the polymer with the modified quaternary ammonium salt. In this study, quaternary ammonium salt such as cetyl trimethyl ammonium bromide and hexadecyl tributyl phosphonium bromide, sodium montmorillonite as the clay, and corn starch as the biopolymer matrix were used. The purpose of this study is to synthesize antibacterial biopolymer clay nanocomposite films which are to be used for antimicrobial food packaging. For this reason, the organoclays acquired in the study were characterized by FTIR, SEM and XRD. Furthermore, the antimicrobial analysis of synthesized samples were conducted and their antimicrobial impacts were compared.

**Keywords:** *Biodegradable polymer, organoclay, modification, antimicrobial analysis, food packaging, nanocomposite*





# 1 GİRİŞ

## 1.1 Genel bilgiler

Polimer malzemeleri günlük yaşantımızda çok geniş bir yere sahiptir. Ambalaj malzemesi, tekstil sanayinde, yapı kimyasalları olarak, taşıma, sağlık gibi birçok farklı endüstri sanayisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Polimerlerin tüm kullanım alanlarını saymak olanaksızdır. Polimer endüstrisi araştırma ve geliştirmesi, günümüzdeki teknoloji sayesinde oldukça hızlanmış ve farklı tipte polimer bulunmakta olup mevcut polimerlerin daha üstün özellikli olanları geliştirilmektedir. Polimer kompozit malzemeler bu geliştirmede en yaygın olan polimer malzemeleridir.

Günümüzde gıda sektöründe ambalajlama malzemesi olarak kullanılan ürünlerin bir bölümünün yapısı plastiktir. Petrol kökenli bu materyallerin hem maliyetlerinin yüksek olması hem de doğaya verdikleri zararların fazla olması sebebiyle ve gelişen teknoloji ile gelecek nesillere yeni alternatif ürünler bulma gerekliliği kaçınılmazdır.

Biyopolimerler petrol kökenli polimerik malzemelerin yerine geçecek alternatif malzemelerin başında gelmektedir. Bu sebeple yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi, biyobozunma özelliği sayesinde toprak ve suda çözünebilmesi ve zehirli gaz yaymaması sebepleriyle biyopolimerler, çevreye zararlı olmayan polimerik malzemelerin üretiminde kullanılan ham maddelerdir. Bütün bu yararlı özellikleri sayesinde, elde edilen film tabakalarının yapay polimerlerden üretilen film tabakalarından daha yaygın kullanım alanları mevcuttur. Gıda ambalaj malzemesi olarak kullanılmaları gibi, yenilenebilir gıda ambalaj malzemesi olarak da kullanılarak bakteri üremesine karşı daha dayanıklı ve raf ömrünü uzatan ürünler piyasada kullanılabilmektedir [1]. Gıda sektöründen farklı olarak yara kapatma tedavilerinde, kontrollü ilaç salınımında, dış kaplama ve diş sağlığı gibi farklı medikal alanlarda olmak üzere sağlık sektöründe sıkça kullanılmaktadır [2].

Endüstrinin her alanında gelişen nanoteknoloji sayesinde birbirinden farklı yapıdaki katkı maddeleri ile polimerik ürünlerin optik, termal ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi mümkün olmaktadır. Bu amaçla en çok kullanılan ilave katkı maddesi tabakalı yapıya sahip kil mineralleridir. Nanokompozit malzemelerde kil minerallerinin çok az oranda (% 5'ten az) polimer ile etkileştirilerek geliştirilmiş yapılı ve daha dayanıklı polimerik malzeme üretilmektedir [3].

İnsan yaşamında önemli bir yerde bulunan killer, eski zamanlardan beri kullanılmaktadır. Mineral yapısındaki bu killer doğada kendiliğinden oluşmaktadır ve eski zamanlarda çanak, çömlek yapımında kullanılmışlardır. Geçmişten bugüne bol miktarda ve kolay bulunabilmeleri sebebiyle endüstride oldukça fazla kullanılan malzemeler arasında olmuşlardır. Gelişen teknoloji ile killerin kullanım alanları oldukça genişlemiş ve günümüzde killer; çimento üretimi, nanokompozit üretimi, filtreleme üretimi ve kullanımında görülmektedir. Ayrıca killerin modifikasyona uğratarak özelliklerini iyileştirmek amacıyla yapılan çalışmalarda tuz, yüzey aktif ve polimer malzemeleri ile etkileşimleri incelenmiştir.

Bilim insanları, polimer yapılarına farklı parçacıklar katarak daha üstün özellikli polimerler elde etmeye çalışmışlardır. Kullanılan bu dolgu malzemelerinin başında da killer önemli bir yer almaktadır. Yapıya eklenen bu dolgu malzemeleri polimer yapısının darbe direnci, sertlik, ısıya dayanıklılık, esneme özelliği gibi parametrelerin iyileşmesini sağlamıştır. Bazen yapıya eklenen yeni bir özellik, oluşan son ürünün aynı zamanda donuk ya da kırılğan bir yapıda olmasına da sebep olabilmektedir. Bu anlamda dolgu materyali olarak kullanılan killer oldukça etkin bir rol oynamaktadır.

Gelişen nanoteknoloji sayesinde kompozit bilimi de oldukça öne çıkmıştır. Nano boyutundaki parçacıkların polimer malzemesi içinde dağılmasıyla, kompozit malzemelerin en yenisi olan nanokompozitler üretilmektedir. Nanokompozitlerin, normal halde bulunan kompozitlere ya da temel haldeki polimerlere kıyasla çok daha fazla üstün özellikleri vardır. Bundan dolayı en bilinen örneklerden polimer-kil nanokompoziti oldukça yaygın kullanıma sahiptir. Killerin tercih edilmesindeki en önemli etken ucuz olmalarıdır. Ayrıca

düşük miktarlarda oluşturdukları iyi özelliklerinden dolayı bu tür kompozitler için tercih sebebi olmuşlardır.

Montmorillonit kili, tabakalar arası uzaklığın 1 nm olmasından dolayı kullanımı en yaygın kil türüdür. Montmorillonit killeri doğal oluşumlu tabakalı yapısından dolayı polimer-kil nanokompozit sentezi sırasında yüksek performans gösterirler. Bu çalışmada kullanılan montmorillonit merkezi alümina oktahedral tabaka ile iki adet tetrahedral tabakadan oluşmuş alümina-silika kilidir. Ara yüzlerde bulunan  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Ca}^{2+}$  iyonları, alkilamonyum iyonları gibi organik katyonlarla iyon değişimi reaksiyonları ile hidrofilik silika tabakaları lipofilik durumuna geçiş yapar. Bu iyileştirmeden dolayı kilin organik polimer fazında dağılması gerçekleşir.

Çalışmalara bakıldığında yapılan ilk araştırmaların kilin kimyasal yapısının ve minerolojik tanımlanması, farklı yapıdaki killerin sınıflandırılması, kimyasal yapısının belirlenmesi, sudaki şişme özelliğinin belirlenmesi ile ilgili oldukları görülmektedir [4-9]. Kil dispersiyonlarına tuz ilave edilmesi ve pH etkisi araştırmaları killerin jelleşmesini açıklayabilmek için yapılmıştır [6].

1950 yıllarında killerin polimer ile etkileşimleri arttırılarak kil-polimer kompozitleri sentezlenmeye başlanmış ve bu konuda dikkat çeken ilk çalışma Toyota araştırma geliştirme grubunun nylon-6 / montmorillonit nanokompozitlerinde kil ilavelerinde malzemenin mekanik ve ısıl özelliklerinin geliştiğini gösteren çalışmadır [9]. Bundan sonra Vaia ve grubunun bu tür kompozitlerde herhangi bir organik çözücü kullanmadan polimeri eriterek yapılabildiğini gösterdikleri çalışma ile son yıllarda kil-polimer nanokompozitleri endüstride ve bilimsel araştırmalarda oldukça yoğun bir ilgi görmüştür [10].

Nanoteknoloji, araştırmacılara ambalaj malzemesinin atomik seviyede değiştirme olanağı sağlamaktadır. Araştırmacılar, molekülleri tekrardan tasarlayarak birçok fonksiyonun bir araya toplamaktadır. Farklı gaz ve sıvı geçirgenlikleri elde edilebilmektedir. Nano seviyesindeki malzemelerin yapıya ilave edilmesi ile ürünlerde sıcaklığa ve ışığa karşı direnci daha yüksek, güçlü mekaniksel özellikler elde edilmektedir. Gıdaların tazeliğini korumak ve donmuş ürünlerin daha önce çözünüp çözünmediklerini görmek bu ambalaj

malzemeleri ile mümkün olmaktadır. Nano seviyesindeki materyallerle oksijen tutucu, antibakteriyel ve gaz geçirgenlik özelliği olan filmler elde edilmektedir. Bu nanokompozit filmler ambalaj içinde bulunan kirli havayı ambalaj dışına atmak için kullanılabilir [11].



## 2 KİLLER VE ORGANOKİLLER

### 2.1 Kil Minerallerinin Tanımı

Killer için 19. yüzyıldan bu zamana kadar birden fazla tanım yapılmıştır. Genel olarak kil, kristal yapıları birbirinden değişik olan birkaç mineralin bir araya getirdiği mineral karışımının adıdır. Doğada yüksek oranda kil bulunmaktadır ve saf olarak bulunmaları oldukça zordur. Kil bileşimi aşağıda ki gibi formulize edilebilir;

$KİL = \text{Ana kil minerali} + \text{Diğer kil mineralleri} + \text{Eser organik maddeler}$

Mineral karışımlarının parçacık boyutu kendiliğinden 2  $\mu\text{m}$ 'den küçük taneciklerdirler [12,13]. Sulu çözelti ortamlarında plastik özellik gösteren toprağın en küçük fraksiyonu ve kolloidal özellik gösterebilen yüklü partiküllerden oluşan kristal yapılardır [14]. Association International Pour L' etude des Argiles (AIPEA) terimler komitesi raporlarına istinaden kil ve kil mineralleri topraktan doğal olarak meydana gelen ve ince taneli minerallerden oluşan kısımdır [15]. Killer birbirinden farklı renkler ihtiva edebilirler. Bunlar sarı, kırmızı, beyaz, gri, mavi renklerinin çeşitli tonlarında bulunabilirler. Bu farklılıklar mineral içerikleri ve minerallerinin birbirleriyle oluşturdukları kimyasal bileşimlerine bağlı olarak değişim göstermektedirler.

Kimyasal analizler, killerin alümina, silika, su ve bunlarla beraber demir, toprak alkali ve alkali bileşikleri olduğunu göstermiştir. Doğal ortamından alınan killer kaolinit, montmorillonit, illit, vermikülit gibi kil minerallerini yapılarında bulundurlar. Bazı killer ise kil minerali olmayan kuars, magnezit, kalsit, feldispat, prit, dolomit, alunit, opal gibi mineralleri de bulundurabilmektedir. Bunlara ek olarak eser seviyede de olsa organik maddeler ile birlikte amorf maddeleri de içerirler [16].

Killer ile kayalar arasında ki en önemli fark, killerin çok küçük kristal yapılarından meydana gelmiş olmasıdır. Küçük boyutlu olmalarına rağmen killer geniş yüzey alanına sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı fiziksel olarak

yüksek adsorpsiyon özellikleri vardır. Killer yapıları nedeniyle su çekme özelliğine sahiptirler ve bu özelliklerinden dolayı her zaman nemli olarak bulunurlar. Kilin ihtiva ettiği nemin uzaklaştırılması uzun ve dikkatle yapılması gereken bir işlemdir [17].

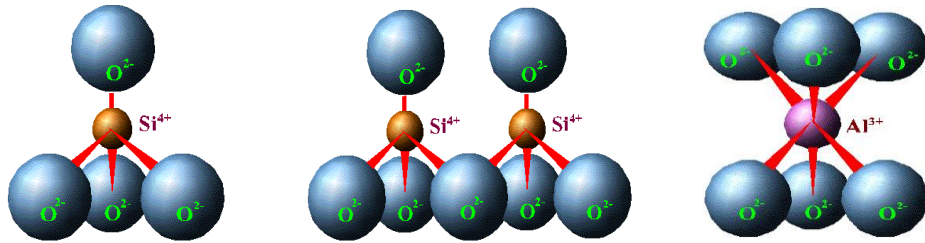
### 2.1.1 Montmorillonit ve Bentonit

Bentonit'in yapısında bulunan mineral, kalitesi ve içeriği değişiklik göstermekle birlikte tabiatta doğal olarak var olan bir maddedir. Genel bir tanımla bentonitler, içinde %80 ' den fazla montmorillonit minerali bulunduran smektit grubu killerindendir. İlk olarak ABD 'nin Wyoming Eyaleti Ford-Benton civarında bulunan ve plastik özelliği yüksek ve koloidal silis yapı özelliği gösteren bu tür kil bentonit olarak adlandırılmıştır. Aynı özelliklere sahip farklı bir kil Fransa'nın Montmorillon civarlarında bulunmuş ve montmorillonit ismi verilmiştir [18].

Kil mineralleri tabakalı yapı özelliğine sahiptir. Bu tabakaların kristal yapıları iki ana birimden oluşmaktadır. Bunlar tetrahedral ve oktahedral'dir.

#### *Tetrahedral Birim*

Tetrahedral birim, merkezinde bir tane silisyum atomu bulundurur. Bu silisyum atomu 4 farklı oksijen atomu ile çevrilidir ve oluşan bu görüntü düzgün dört yüzlü yapıdadır (Şekil 2.1 (a)). Merkezde bulunan silisyum atomu, etrafını çevreleyen oksijen atomları ile yükünü eşit olarak paylaşır. Bu sayede etrafındaki atomların negatif yüklü olmasını sağlar. Oluşan silisyum oksit ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) anyonu, alkali ve toprak alkali metalleriyle etkileşime açıktır.



a) Tetrahedral      b) Bağlanmış Silisyum Tetrahedral      c) Alüminyum oktahedral

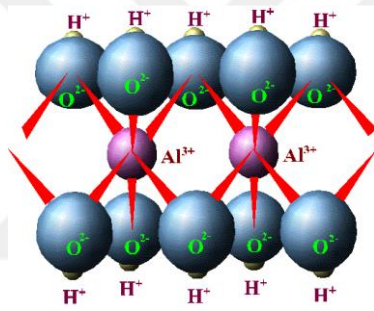
**Şekil 2.1:** Tetrahedral ve oktahedral yapılar [19,20].

Şekil 2.1 a' da görünen silisyum atomu başka bir silisyum ile oksijen atomunu ortaklaşa kullanarak bağ oluşturabilir. Yapının köşelerinde bulunan oksijen

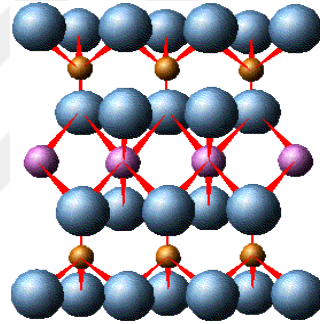
iyonları başka bir silisyum atomuyla bağ oluşturarak yapıyı iki farklı yönde genişletip silikat tetrahedron tabakasını meydana getirir. Oluşacak yeni yapı Şekil 2.1 b’de gösterilmiştir.

### *Oktahedral birim*

Merkezde bir alüminyum atomu ihtiva eden ve bu atomun dört veya altı oksijen atomu ile çevrilmesiyle meydana gelmiş düzgün sekizyüzlü şekildir. Merkezdeki alüminyum dört veya altı oksijen atomu ile bağ yapabilir; fakat silikat yapılarında alüminyum oluşturduğu altı bağ ile daha kararlı yapıdadır. Şekil 2.1 c’de görünen yapıdır. Birleştirilmiş tetrahedral birimde uygulanan yaklaşımla, oktehdral yapıdaki tabakalarda birleştirilebilir. Birleşme sonucunda ortaya çıkan negatif yüklü iyonlar pozitif yüke sahip olan hidrojenler ile dengelenmektedir.



a) Bağlanmış alüminyum oktahedral



b) TOT yapı

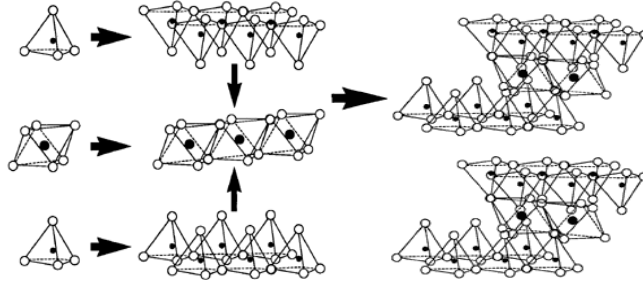
**Şekil 2.2:** Bağlanmış yapılar [19,20].

Böylelikle tetrahedral tabakanın oluşturduğu yaklaşımla bir oktahedral tabaka yapısı elde edilir. Bu yapı da Şekil 2.2 a’da gösterilmiştir.

Oktahedral tabaka yapısının dış yüzeylerinde ortaya çıkan negatif yükü dengelemenin bir diğer yolu da negatif olarak yüklenmiş oktahedral tabakanın iki yüzeyinde bulunan oksijenlerin silikat tabakasında bulunan oksijenlerle ortaklaşa kullanılmasıdır. Tetrahedral-Oktahedral-Tetrahedral (TOT) yapıları birleşerek yapı üzerindeki yük dengesi sağlanmış olur ve Şekil 2.2 b’de gösterilmiştir.

Şekil 2.3’de görülen yapı, kristal yapıların bir araya gelmesi sonucu oluşur ve bu bir kil tabakası yapısıdır. Her bir yapının baş harflerinin sırasıyla yazılmasıyla adlandırılır. Meydana gelen çok sayıda tabaka birimlerinin üst üste

gelmesiyle yapı büyür ve kil taneciklerini oluşturur. Oluşan bu kil taneciklerinin katmanları arasında alkali veya toprak alkali kationları bulunur.



**Şekil 2.3:** Kil taneciklerinin oluşum reaksiyonu [19]

Birim hücreleri oluşturan yapılar arasında kuvvetli iyonik bağlar olmasına rağmen birim hücrelerin oluşturduğu tabaka yapıları birbirlerine zayıf Wan Der Walls bağları ile bağlıdır. Bu sebepten dolayı sulu ortamlarda su molekülleri ve organik moleküller tabakalar arasında kolayca yerleşip birim hücrenin genişlemesine yani kil minerallerinin şişmelerine neden olabilirler [4]. Birim hücrelerin birbirlerine hem oldukça yakın hem de oldukça uzak yapılar oluşturmasına, aralarına giren bu moleküller sebep olmaktadır.

Negatif yüke sahip yüzeyler, yakınlarındaki pozitif yüke sahip molekülleri adsorblarlar. Bunun sonucunda ortaya çıkan kationlar elektriksel olarak nötrleşmeyi sağlar ve zayıf elektriksel kuvvetler ile tutunurlar. Ortama eklenen başka kationlar ile adsorblanan bu moleküller yer değiştirme reaksiyonları gösterebilirler. Bundan dolayı bu kationlar, ‘değişebilir kationlar’ olarak adlandırılırlar. En sık görülen değişebilir kationlar ise;  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$  dir. Doğal olarak oluşan tabakalar arası değişebilir kationu genellikle  $Ca^{2+}$  iyonudur [15]. Değişebilir kationlar yüzeylerde bulduklarından dolayı temel yapıda değişiklik oluşturmazlar.

Kil minerallerinde değişebilen kationlarının miktarı 100 gr kuru kil numunesi için ölçülmektedir ve ölçüm birimi miliekivalanttır [6]. Kil minerallerinin birçok özelliğini ve kolloidalliğini, killerde bulunan değişebilir kationların bulunma derecesi ve cinsi etkilemektedir. pH, suda şişme özelliği, spesifik iletkenlik, gözeneklilik, suda şişme oranı, disperse olabilme derecesi, partikül dağılımı, geçirgenlik gibi özellikler kil minerallerinin net yük miktarlarına ve değişebilir kationlarının cinsine doğrudan bağlıdır [15,18,21].



### 2.1.2 Killerin Sınıflandırılması

Killer çok büyük ve karmaşık yapılara sahiptirler. Aşağıda verilen sınıflandırma bu killerin; içinde bulunan yabancı madde, oluştukları yerler ve özelliklerinin farklılığı gibi etmenleri vasıtasıyla oluşmuştur [22].

- Minerolojik Özelliklerine Göre Killer
  - Kaolin grubu
  - Montmorillonit ( smektit ) grubu
  - İllit grubu
  - Klorit grubu
- Yapılarına Göre Killer
  - Amorf grup
  - Kristal grup
- Kimyasal Farklılıklarına Göre Sınıflandırma
  - Yüksek alüminyum içerikli
  - Boksit içerikli
  - Silikat içerikli
  - Demir içerikli
  - Kalsit içerikli
  - Karbonat içerikli
- Fiziksel Olarak Sınıflandırma
  - Şişme özelliği
  - Plastiklik özelliği
  - Renk özelliği
  - Adsorblama özelliği
  - Reolojik özelliği
  - Katyon değişim kapasitesi

**Çizelge 2.1:** Farklı kil minerallerinin formülleri [23].

Kilin adı	Molekül Formülü
Na <sup>+</sup> - Montmorillonit	Si <sub>8</sub> (Al <sub>3,31</sub> Mg <sub>0,66</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> <sub>0,66</sub> .nH <sub>2</sub> O <sup>+</sup>
Ca <sup>++</sup> - Montmorillonit	Si <sub>8</sub> (Al <sub>3,31</sub> Mg <sub>0,66</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> Ca <sup>2+</sup> <sub>0,33</sub> .nH <sub>2</sub> O
Berdellit	(Si <sub>7,33</sub> Al <sub>0,67</sub> )A <sub>14</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> Na <sup>+</sup> <sub>0,67</sub> .nH <sub>2</sub> O
Vermikulit	(Si, Al) <sub>8</sub> (Mg, Fe, Al) <sub>6</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> Mg <sup>++</sup> <sub>0,7</sub> .nH <sub>2</sub> O

### 2.1.3 Killerin Karakteristik Özellikleri

Bazı ana özellikleri şunlardır:

*Şişme özelliği;* Su ile temas ettiğinde kilin hacminin artmasını sağlayan bir özelliktir. Montmorillonit en fazla şişme özelliği gösteren kildir. Bu kil hacmini genişletebilmek için sahip olduğu kütlenin birkaç katı miktarda suyu bünyesine hapseder. Montmorillonit kilinin bünyesinde bulunan su miktarı, sahip olduğu diğer özellikleri de etkiler. Bu nedenle şişme özelliği oldukça büyük önem taşır [17].

*Plastiklik özelliği;* Montmorillonit kiline uygun hacimde su eklendiğinde işlenebilme ve şekillenebilme özelliği sağlar. Kilin kolay şekil almasının sebebi bu özelliğidir. Örnek olarak; kum, suyla karıştırıldığında herhangi bir plastik özellik kazanamaz fakat kil, su ile karıştırıldığında şekillenebilme özelliği kazanmaktadır. Kil, sudan başka bir madde ile karıştırıldığında plastik özelliği kazanamaz, bu sebeple sadece su ile karıştırılması gerekir.

*Renk;* Killer doğada renkli halde bulunurlar. Bu durum oksitler ile karışmış durumda olmalarındandır. Kile, kırmızı rengini demir oksit, esmer rengini ise limonit vermektedir. Oksitler ise yüksek sıcaklıklarda farklı renkler aldıklarından dolayı killer pişmeden önce ve piştikten sonraki renkleri farklı olabilir.

*Adsorplama özelliği;* Montmorillonit kili yaklaşık olarak 800 m<sup>2</sup>/g değeriyle oldukça yüksek bir yüzey alanına sahiptir. Bu özellik diğer kil minerallerine göre daha yüksek olduğundan daha fazla madde adsorplayabilir.

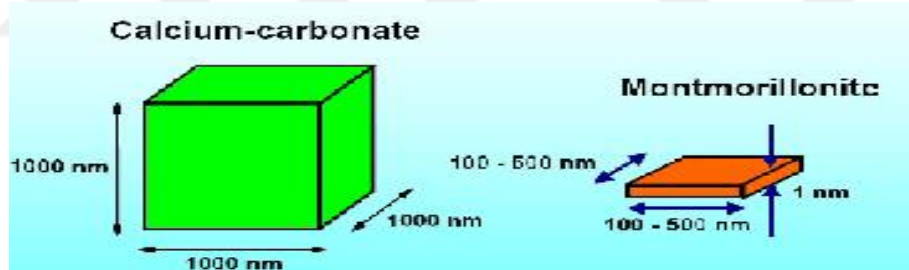
*Reolojik özelliklik;* Montmorillonit mineralindeki su miktarı oranı fazla oldukça, kil akışkan duruma geçer ve akış tipi, viskozite gibi özellikler kazanır. Yapısında

bulunan su miktarındaki çok az seviyedeki artış veya azalma bu özelliği direkt olarak etkiler. Reolojik özellikleri sayesinde montmorillonit, petrol sondajlarında delici başlıkların soğutma sıvısı olarak kullanılır.

*Katyon değişim kapasitesi;* Sodyum ve kalsiyum değişebilir katyonlarının tepkimeler sonucu başka maddelerle yerlerini değiştirmeleri şeklinde oluşur. Bu değişim miktarı 100 gramlık bir örnekte yer değiştirebilen katyonların milieşdeğer miktarı olarak tanımlanmaktadır. Birimi ise meq/100gr' dır.

Yıllardır bilinen killer birçok alanda kullanılır ve son yıllarda nanoteknolojide de kullanılmaya başlanmıştır. Boyutlarından en az bir tanesi nanometre boyutunda olan maddelere nanomadde denmektedir. Montmorillonit'in ise bir tabakasının kalınlığı 1 nm olmasından dolayı nanomadde olarak adlandırılmaktadır ve nanoteknolojide kullanılmaktadır.

Şekil 2.4'te görüldüğü gibi kalsiyum karbonat kristalinin boyutları yaklaşık olarak 1000 nm'dir. Karşılaştırma için montmorillonit katmanı örnek verilmiştir. Tabakanın genişliği ile uzunluğu 100-500 nm arasındadır. Ancak kalınlığı 1 nm olduğundan, montmorillonit nanomadde sınıfına girmektedir.



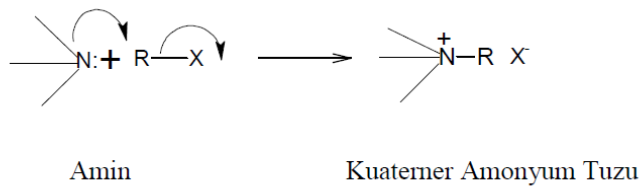
**Şekil 2.4:** Kalsiyum-karbonat ve Montmorillonit [24].

Yukarıdaki açıklamalara göre, killerin hemen hemen bütün özellikleri en bilinen anorganik akışkan madde olan suya göre belirlenmiştir. Bu durum killerin hidrofilik (suyu seven) olmalarından kaynaklanmaktadır. Bu hidrofilik özellikleri sebebiyle killerin, polimer nanokompozit sentezinde kullanılmaları, doğada buldukları haliyle olanaksızdır. Bu nedenle kil yapılarına organik karakter kazandırabilmek için bazı modifiye edici organik bileşikler kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan organik bileşiklerin başında kuaterner amonyum tuzları yer almaktadır.

## 2.2 Kuaterner Amonyum Tuzları

Birçok faydalı özelliği olan ve yüzey aktiviteleri oldukça iyi bilinen kuaterner amonyum tuzları yüzey aktif maddeler olarak da adlandırılmaktadır ve sanayide çok geniş bir kullanım alanı vardır. Söz konusu yüzey aktif maddeler su içinde, herhangi bir sulu çözelti ya da başka bir sıvı içinde çözündüklerinde bu sıvının yüzeyini küçültür ve yüzey gerilimini azaltır. Temel seviyedeki kimyasal yapısı, bir hidrokarbon ve bir polar ya da iyonik kısımdan meydana gelmektedir. Kuyruk kısmı olan hidrokarbon dallanmış yapıda ya da lineer yapıda olabilir. Yüzey aktif maddenin suyu seven ya da hidrofilik olarak adlandırılan iyon yüklü baş kısmı ya da polar olan kısmı iyon-dipol yahut dipol-dipol etkileşimini su molekülleri ile yaparlar [25]. Yüzey aktif maddeleri 200-400 g/mol civarında molekül ağırlığına sahiptir. Günümüzde katyonik yüzey aktif maddeler; tabakalı kil mineral parçacıklarının tabakaları arasındaki mesafeyi arttırmada ve boyutlarını küçülterek nano seviyesine indirmede kullanılır. Kil mineralleri ile yüzey aktiflerin etkileşmesinde bazı parametreler vardır. Bunlar; parçacıkların biçimi, büyük veya küçük olması, yüzeylerinde buldukları yükler, içeriklerinde bulunan yüzey aktif maddelerin anyonik, katyonik, yüklü veya yüksüz olma özellikleri ve de molekül ağırlıkları gibi değişkenlerdir.

Aminler baz özelliği gösterirler ve azot atomlarının üstünde bulunan paylaşılmamış elektron çiftlerinin bulunmasından dolayı nükleofil özellikleri vardır. Şekil 2.5'te aminden kuaterner amonyum tuzu oluşum mekanizması gösterilmektedir.

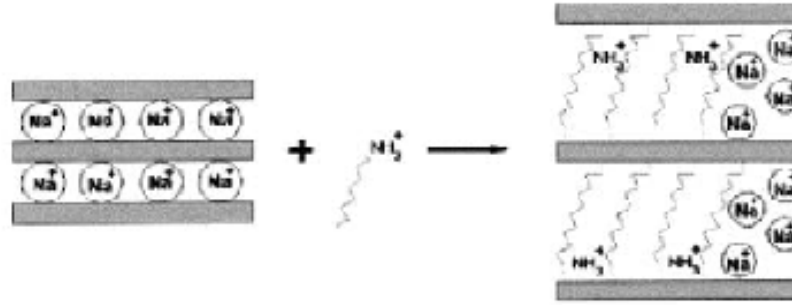


**Şekil 2.5:** Kuatener Amonyum Tuzu oluşumu [26].

Genel olarak, organokillerin hazırlanma esnasında dialkilamonyum, alkilamonyum ve bunlardan farklı olarak kuaterner amonyum katyonları kullanılır. Bu katyonların farklı hidrokarbon ya da alkil zincir grupları içermesi farklı yüzey ve reolojik özelliklere sahip yeni organokillerin oluşmasına olanak

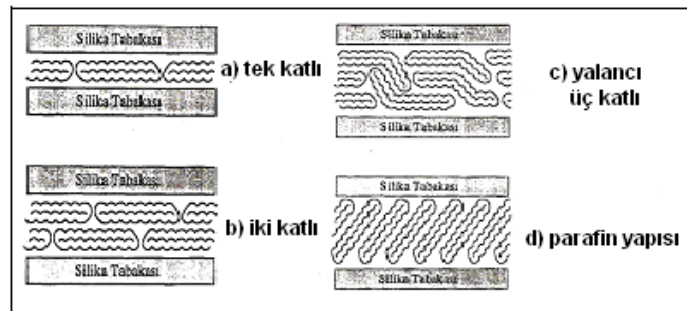
sağlamaktadır. Kuaterner amonyum tuz gruplarından herhangi bir tanesiyle hidrofilik kilin iyon değiştirme reaksiyonu Şekil 2.6'da Őematize edilmiştir.

Kil tabakaları arasına girmiş olan alkil amonyum veya kuaterner amonyum tuzlarının yapı içindeki yönlenmeleri, katyonun büyüklüğüne, kil mineralinin yük yoğunluğu ile alkil zincirinin uzunluğuna bağlı olarak değişmektedir.



**Şekil 2.6:** Hidrofilik kil ile herhangi bir kuaterner amonyum tuzunun tepkimesi [27].

Bu katyon yapıları, tabakalar arasında tek tabakalı yapı, çift tabakalı yapı, yalancı üç tabakalı yapı ve parafin tipi tabakalı yapı olarak yerleşebilirler. Bu dizilimler aşağıdaki Şekilde gösterilmiştir (Şekil 2.7). Yük yoğunluğunun az olması halinde kısa zincirli yapılar tek katlı olarak dizilmektedir. Fakat alkilamonyum zinciri yüke göre büyük ise alkilamonyum katyonları çift tabaka olarak dizilmektedir. Daha fazla yük yoğunluğu varsa yalancı üç tabakalı olarak, yük yoğunluğunun daha da fazla olması durumunda parafin tipi tabakalı yapı olarak yerleşmektedir.



**Şekil 2.7:** Tabakalar arasında kuaterner amonyum tuzlarının yönelme Şekilleri [27].

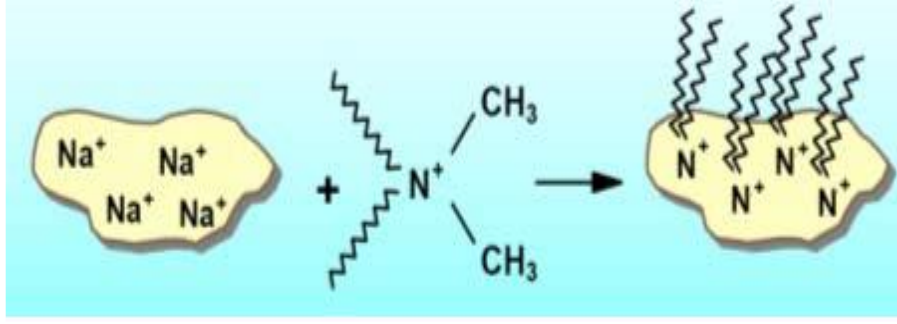
a) *Tek katlı yapı (Monolayer):* Şekil 2.7 a'da görülmekte olan yapıdır. Zincir yapılarının yoğunluğu az ise zincirler tabaka düzlemlerine paralel olarak uzanırlar [28].

- b) *İki katlı yapı(Bilayer)*: Şekil 2.7 b'de görülmekte olan yapıdır. Zincir yapıları silikat tabakalarına paralel olarak dizilmiştir [28].
- c) *Yalancı üç katlı yapı( Pseudo trilayer)*: Şekil 2.7 c'de görülmekte olan yapıdır. Alkil amonyum molekülünün son grupları tabakalara tutunmuştur. Polar yapıda olmayan alkil amonyum zincir gruplarının sonları birbirlerinin üzerlerine yerleşmiş durumdadırlar [28].
- d) *Parafin tipi tabakalı yapı*: Şekil 2.7 d'de görülmekte olan yapıdır. Amonyum grupları silika tabakalarına tutunmuş haldedir ve zincirlerin tamamı trans halinde yüzeyden uzaklaşmış gibi görünmektedir [28].

### 2.3 Organokiller

Organik yapı formunda olan yüzey aktif maddeler ile muamele edilen kil mineralleri, organokil olarak adlandırılmaktadır. Organokillerin üretilmesi ve kullanılması günümüzde oldukça yaygın kullanılmaktadır. Kil mineral gruplarından olan smektitler, özellikle montmorillonit, geniş yüzey alanı, tabakalar arasındaki uzaklık değeri, adsorpsiyon kapasitesi gibi üstün özellikleri olmasından dolayı organokil elde edilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [29].

Kil mineralleri doğada tabakaları arasında sodyum ve kalsiyum değişebilir katyonları ihtiva eder ve yüklü olmaları sebebi ile yüksek hidrofilik özellik gösterir. Hidrofilik olmaları sebebiyle su fazından oldukça iyi dağılım gösterirler, fakat endüstride kullanılabilmesi için organik fazda dağılması yani organofilik yapıya sahip olmaları gerekmektedir. Organokil üretimi, kil minerallerinin organik katyonlar ile etkileşimlerine bağlıdır. Bu etkileşimler teknik açıdan, çözültide bulunan kuaterner amonyum katyonlarının kil tabakaları arasındaki katyonları ile iyon değiştirme reaksiyonu ile yer değiştirmesi ile gerçekleşmektedir ve bu yer değiştirme reaksiyonu Şekil 2.8 ve Şekil 2.9'da gösterilmiştir [30].

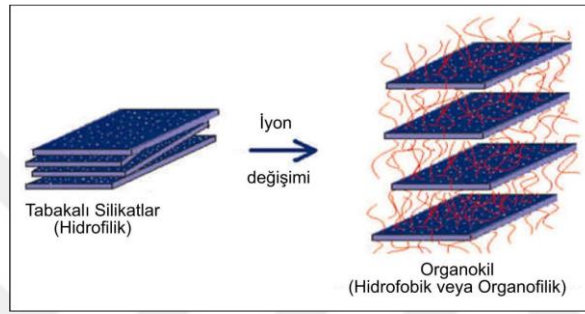


Sodyum iyonu

Uzun zincirli yüzey aktif

Organokil

Şekil 2.8: Organokil Sentezi [24].



Şekil 2.9: Organokil eldesi [31].

Organokillerin tabakalar arası uzaklık değeri killere oranla daha fazladır. Organokiller, tabakalarının arasına girmiş olan kuaterner amonyum katyonlarının zincir uzunluğuna ve büyüklüklerine göre farklı yapılar gösterirler (Şekil 2.10). Kuaterner amonyum tuzlarının on karbon atomundan daha uzun zincir ihtiva edenler, kil tabakaları arasına girdiği zaman, farklı tabaka şeklinde mineral yüzeylerinde bulunurlar. Bunlar tabakaların içine girmeleri sonucu olarak  $d(001)$  katman kalınlığı, montmorillonit kilinde 1,79- 2,29 nm, vermikulit kil grubunda ise 2,8 nm değerlerine ulaşır. Kuaterner amonyum tuzlarının on karbon atomundan daha kısa zincir uzunluğuna sahip olanları ise, katmanların arasına girdiklerinde alanları bazı kısımları boş kalmaktadır. Bu şekilde yerleşmeleri sonucu, yüzeylerin kuaterner amonyum tuzları ile örtünmeyen kısımları hidrofilik iken, yüzeylerin örtünen kısımları ise hidrofobik özellik göstermektedir. Yapıya kısa zincirli amonyum tuzları girmesi sonucu  $d(001)$  katman kalınlığı 1,37-1,51 nm değerine ulaşır [32]. Organokilleri normal killerden ayıran temel özelliklerinden birisi tabakalar arası uzaklığın yüksek olması, diğer özellik ise organofilik davranış göstermesidir.

### 2.3.1 Organokillerin kullanım alanları

Son yıllarda polimer ve polimer kompozit malzemeleri özelliklerini geliştirmek için yapılan çalışmalarda nanokompozit yapıların öneminin anlaşılması ile bu konudaki yapılan karakterizasyon ve sentez araştırmaları bilimsel ve endüstriyel anlamda büyük değer kazanmıştır. Nanokompozit eldesi için, polimer zincirinin tabakalı yapı içine girmesini sağlamak gerekmektedir. Bu tür işlemler için ideal bir malzeme olan montmorillonit kilinin tabakalı bir yapıya sahip olması önemli bir etkidir. Kil mineralleri, polimer zincirlerinin birçok fiziksel ve kimyasal özelliğini değiştirebilir. Killer, polimerik malzemelerin mekanik, ısıl dayanıklılığını arttırabilir, su ve gaz geçirgenliğini azaltabilir, ateşe karşı olan direncini yükseltebilir. Kil ilavesi ile geliştirilen özelliklerinden dolayı polimer malzemelerinin kullanım alanları artabileceği gibi farklı kullanım alanları da bulunabilmektedir. Bu konuda kilin ve polimerlerin endüstrideki yerini daha da güçlendiren birbirinden farklı bilimsel çalışmalar mevcuttur [33].

Organokillerin kullanım alanlarına örnek olarak;

- Petrol ve doğalgaz sondaj sanayinde, sondaj çamuruna katılarak,
- Boya kıvamlaştırıcısı,
- Toksik gazları absorblamada,
- Mürekkep üretiminde,
- Kontrollü ilaç salınımında kullanılmaktadır [25].

### 2.4 Polimerler

Polimerler, çok sayıda monomer yapılarının kovalent bağlar ile düzenli olarak bağlanması ile oluşturdukları, uzun zincirli yapılardan oluşmuş yüksek molekül ağırlığına sahip bileşiklerdir. Poli kelimesi latince kökenli olup çok sayıda anlamına gelmektedir. Polimer yapıları 'monomer' diye adlandırılan birimlerin art arda birleşmesiyle meydana gelmektedir [34,35]. Polimerler; hafif, kolay bulunabilir olmaları, mekaniksel özelliklerinin yeterli olması, şekillendirilmesi basit, aşınmayan, kimyasal olarak aktif olmayan yani inert maddelerdir. Bu yararlı özellikleri olması sebebiyle makine, gıda ambalaj malzemesi, tekstil, endüstri, tıp, biyokimya, moleküler biyoloji alanlarında da polimerlerin önemi oldukça büyüktür.



Biyopolimerler, kökenlerine göre 3 farklı grupta elde edilebilmektedir. Sentetik olarak elde edilebildikleri gibi canlı organizmadan ve mikroorganizmalardan da elde edilebilmektedirler. Canlılar kimyasal yapılarına göre farklı tipte polimer sentezleyebilirler. Bu polimerlere örnek olarak; nükleik asitler, protein gibi poliamitler, selüloz, nişasta gibi polisakkaritler, kitin, polimalik asit gibi organik polioksi esterler verilebilir.

Nanometre seviyesindeki malzemelerden elde edilen biyopolimer içerikli nanokompozitlerin birçok avantajı vardır. Bunlardan bazıları şunlardır;

- Biyobozunur olmaları,
- Ambalaj malzemesinin hacim, ağırlık ve atığını azaltması,
- Raf ömrünü uzatması,
- Badem ve kuru üzüm gibi küçük gıdaların tekli olarak paketlenmesini sağlaması,
- Antimikrobiyal ajanlar için taşıyıcı olarak görev yapması başlıca örnek olarak verilebilir.

Bu sebeplerden dolayı biyopolimer içerikli nanokompozit ambalaj malzemesi gıdanın kalitesini, güvenliğini artırma ve yenilikçi bir ambalaj teknolojisi için büyük bir potansiyele sahiptir. Ayrıca en büyük avantajları; bireysel ambalajlanması ve aktif maddeler ile besinler katkıların taşınması gibi özellikleridir [36].

Biyopolimer içerikli ambalaj malzemeleri gıda kalitesinin korunmasını ve ürünlerdeki mikrobiyal bozulmayı geciktirerek raf ömrünün uzamasını sağlayan faydalı özelliklere sahiptir. Biyopolimer içerikli antibakteriyel filmler et, tavuk ürünleri, peynir, meyve ve sebzelerde nem göçünü ve uçucu bileşenlerin kaybını yavaşlatma ve solunum oranını azaltmaktadır. Mikrobiyal bozulmayı geciktirmek için özellikle vişne ve çilek ambalajlarında yapılan sülfitleme işlemlerinin yerine antimikrobiyal özellik kazandırılmış ambalaj filmlerinin kullanılması daha fazla tercih edilen bir yöntem haline gelmiştir [37].

Petrokimyasal içerikli, biyolojik olarak parçalanmayan plastik ürünlerinin yerine doğada çözünebilir ve ambalajlama malzemelerinin geliştirilmesinde oldukça yaygın olan nişasta doğal bir biyopolimerdir. Yenilenebilir, biyobozunur ve maliyeti düşük olan nişasta gıda ürünlerinin ambalajlanmasında oldukça yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Gerçek bir termoplastik olmayan

saf nişasta, plastik türevi bir malzemeye geçiş yaptığından dolayı termoplastik nişasta olarak adlandırılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda (90°C-180°C) nişasta kolayca erimekte ve sentetik termoplastik polimerlere benzeyerek enjeksiyon, ekstrüzyon veya şişe kalıbı malzemesi olacak şekilde kıvamlı olarak akmaktadır. Fakat saf nişasta ile saf termoplastik nişasta aynı dezavantajlara sahiptir. Suya karşı hassasiyeti olup aynı zamanda mekaniksel özellikleri zayıftır. Bu özelliklerini güçlendirmek için nano seviyesinde mineraller ile nişastanın güçlendirilmesi düşünülmüştür [38].

Nişastanın sodyum montmorillonit kilinin az bir miktarı (%5'ten daha az) ile muamalesinden elde edilen kompozit filmin gerilme direnci ve kopma sırasında uzamasını arttığı görülmüştür. Nişastanın dekompozisyon sıcaklığı artarken su buharı difüzyon kat sayısında azalma olmuştur [39].

## **2.5 Kompozit Malzemeler**

Birbirinden farklı özellik gösteren maddelerin zayıf olan özelliklerini iyileştirmek, en iyi özelliklerini bir araya getirmek veya ortaya hepsinden farklı olan yeni bir özellik çıkarmak için, bu malzemelerin bir araya getirilmesiyle elde edilen materyallerdir. Kompoziti meydana getiren malzemelerin arasında kimyasal etkileşimler bulunmaz. Birbirinden farklı özellik gösteren maddelerin en iyi özelliklerini tek bir üründe birleştirmek için kompozit malzemeler hazırlanır [40].

### **2.5.1 Kompozit malzemelerin özellikleri**

*Hafif olmaları:* polimerler 1,5-2 g/cm<sup>3</sup> iken metal kompozitler 4,5-5 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa sahiptirler. Seramik kompozitler ise bu iki grubun arasındadır.

*Rijitlik ve boyut kararsızlığı:* sert, sağlam bir yapı oldukları gibi genleşme katsayıları düşüktür ve büyük bir boyut kararlılığı gösterirler.

*Yüksek mekanik özelliği:* darbe, çekme ve basma dayanıklılıkları çok yüksektir.

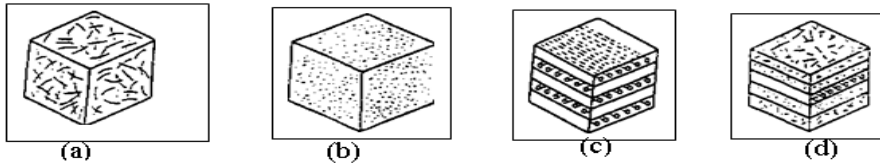
*Yüksek kimyasal direnç:* kompozit malzemeler birden fazla kimyasal maddeye – asitler, çözücüler, açık hava koşulları – karşı oldukça yüksek dirençli davranırlar. Bu malzemelerin kimya tesislerinde kullanımı oldukça uygundur.

*Yüksek ısı dayanımı:* normal plastiklere göre kompozitlerin ısı dayanıklılığı daha yüksektir.

*Elektriksel özellikler:* kompozit malzemelerde isteğe göre ayarlanabilir [40].

### 2.5.2 Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

Kompozit malzemeler yapılarında çok farklı malzeme ihtiva edebilirler ve yapıda bulunan malzemelerin formuna göre bir sınıflandırma yapmak mümkündür ve Şekil 2.10'da bu sınıflandırma gösterilmektedir.



Elyafli kompozitler Parçacıklı kompozitler Tabakalı kompozitler Karma kompozitler

**Şekil 2.10:** Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması [40].

- Elyafli kompozitler:* İnce elyafların matris yapı içerisinde dağılmasıyla elde edilir. Elyafların matris içinde dağılma yönleri yapının dayanıklılığını etkilemektedir. Uzun elyafların birbirlerine dik şekilde dağılmaları dayanıklılığı azaltırken, birbirlerine paralel şekilde dağıldıklarında yapının dayanıklılığını arttırmaktadır.
- Parçacıklı kompozitler:* Bir malzemenin matris içinde parçacıklar halinde dağılması ile oluşur. Yapının dayanıklılığı parçacıkların sertliğine göre değişmektedir.
- Tabakalı kompozitler:* Kullanımı en yaygın ve eski olan kompozit malzemedir. Elyaf yönlenmelerinin farklı olması ile dayanıklılık değeri oldukça yüksek kompozit malzeme elde edilir. Isı ve neme dayanıklılığı fazladır. Metallere göre daha hafiftir ve aynı zamanda dayanıklılık değerinin yüksek olmasından dolayı tercih edilirler.
- Karma kompozitler:* İki ya da daha fazla elyaf türünün aynı kompozit yapıda bulunması olasıdır. Bu tür kompozitlere karma (hibrid) kompozitler denir. Yeni türdeki kompozitlerin geliştirilmesi için uygun bir alandır.

## 2.6 Polimer- Kil Nanokompozitleri

Mikro veya nano seviyesindeki parçacıkların polimer malzemeleri içine ilave edilmesi ile kompozit malzeme oluşturma işlemi son yıllarda oldukça popüler olmuştur. Smektit grubundan olan montmorillonit kili bu amaç için kullanılan kil örneklerinden biridir [41]. Polimer-kil nanokompozitleri termal ve mekanik özelliklerinin üstün olduğu, 1-100 nm boyutlarında olan bir malzemedir [42]. Yapı içinde dağılmış nano seviyesinde organik ya da anorganik, doğal ya da sentetik olan başka bir faz içeren plastik kompozitler, polimer nanokompoziti olarak adlandırılmaktadır. Mekanik ve fiziksel özelliklerini geliştirmek için polimer matriksi içinde dağılmış dolgu malzemeleri kullanılmaktadır [43]. Nanokompozit yapılarında nano dolgu malzemelerinin düşük miktardaki ilaveleri ile polimer zinciri içindeki konsantrasyonlarının yüksek olmasından dolayı takviye edici özellik sağlarlar. Polimer-kil kompozitlerini oluşturmak için iki farklı yolla hazırlanabilmektedir. Kil içersine monomer eklenip polimerizasyon işlemi için ısı uygulanması birinci yoldur. İkinci yol ise, önceden hazırlanmış olan polimerin tabakalı kil içinde doğrudan eklenmesidir [44].

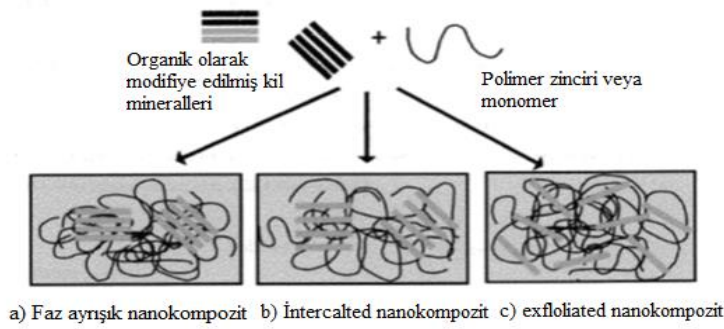
### 2.6.1 Polimer-kil nanokompozit çeşitleri

*Geleneksel tabakalı nanokompozit:* polimer matriksi içinde kil mineral parçacıkları bulunur ancak polimer kil tabakalarının arasında dağılamaz, sadece kil minerallerini çevreler. Kil mineralleri dolgu maddesi olarak kullanılırlar ve ekonomik olmaları dışında başka bir özellikleri yoktur. Bazı durumlarda optik özellikleri arttırabilir fakat aynı anda malzemenin kırılma, elastiklik gibi özelliklerini zayıflatırlar.

*Dağılmış tabakalı nanokompozit (exfoliated):* Kil tabaka yapıları ile polimerin ara yüzey etkileşimlerinin fazla olduğu ve kil tabakalarının faz içerisinde, maksimum dağılma özelliği olan durumdur. İçerdikleri kil miktarları aynı olan polimer-kil nanokompozitleri, dağılmış polimer-kil nanokompozitlerinin aralanmış tabakalı nanokompozit yapılarına göre fiziksel özelliklerindeki iyileşmeler daha fazladır. Bu özelliklerinden dolayı dağılmış tabakalı nanokompozitlerin elde edilmesi hedeflenmektedir. Ayrıca homojen dağılımın

net bir şekilde gözlemlendiği durumdur [45]. Elde edilme yöntemlerinde en sık olarak eş-anlı polimerizasyon yöntemidir

*Aralanmış tabakalı nanokompozit (intercalated):* Kil tabakalarının arasına polimer zincirlerinin girdiği ve kil tabaka yapılarının arasındaki mesafeyi belli bir miktar genişleten ancak tabakaların kristal düzenlerinin tam olarak bozulmadığı nanokompozitlerdir [45]. Az seviyede geçirgenlik ve dielektrik güçlerinden farklı olarak, non-lineer optik özellikleri ve elektriksel iletkenliklerinin olması bu nanokompozitlerin en önemli özelliklerindedir. Aralanmış tabakalı nanokompozitler, polimer zincirlerinin direkt tabaka aralarına katılmalarıyla ya da aralanmış tabakalı nanokompozit monomerlerinin eş-anlı polimerizasyonu ile gerçekleşir. Oluşan bu nanokompozit türleri Şekil 2.11’de gösterilmiştir.

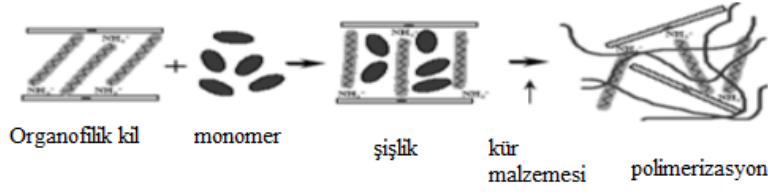


**Şekil 2.11:** Nanokompozit Çeşitleri [42].

## 2.6.2 Nanokompozit hazırlama metodları

### a) Eş-Anlı (In-Situ) Polimerizasyon Metodu

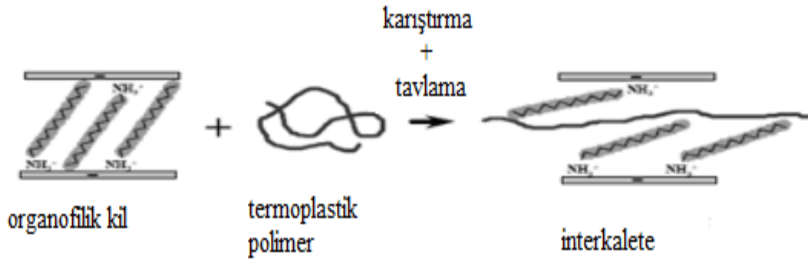
Performans değerleri yüksek nanokompozitler hazırlamak için kullanılan yöntemlerden biridir. Bu metod, sıvı monomer zincirleri içinde tabakalı silikat malzemesinin içine difüzyonu ile şişmesi işlemidir [46]. Daha sonra tabakaların arasında bulunan monomerler polimerizasyon tepkimeleri ile polimer şeklini alır. Eş zamanlı olarak nanokompozit oluşur ve reaksiyon şeması Şekil 2.12’de gösterilmiştir.



**Şekil 2.12:** Eş-Anlı Polimerizasyon Metodu [47].

b) Eriyikle Harmanlama (Melt İntercalation) Metodu

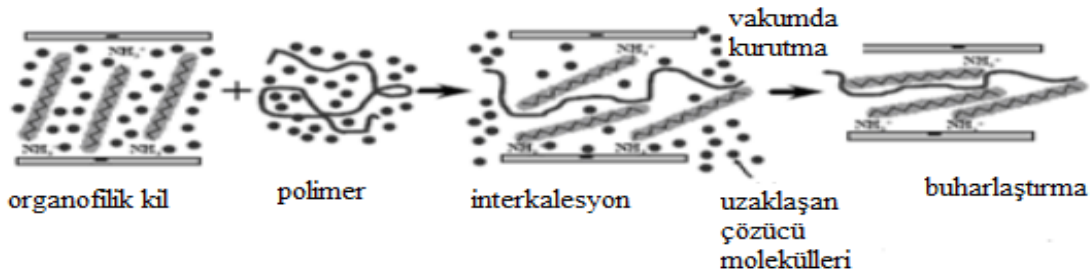
Eriyik halde bulunan polimer matrisi ile tabakalı silikat yapısının karıştırılmasından elde edilir [48]. Tabakaların yüzeyi ve seçilmiş olan polimer ile yeterli derecede uygun olması durumunda, polimer, kil mineral tabakalarını, aralanmış veya dağıtılmış tabakalı nanokompozit şeklinde ayırır ve reaksiyon şeması Şekil 2.13’de gösterilmiştir [47].



**Şekil 2.13:** Eriyikle Harmanlama metodu [47].

c) Çözeltide Harmanlama Metodu

Bir çözücü kullanılarak polimer ve organokilin dağılması sağlanır. Çözücünün ortamdaki uzaklaştırılması ile homojen bir polimer karışımı ve tabakalı silikat elde edilmiş olur ve reaksiyon şeması Şekil 2.14’de gösterilmiştir.



**Şekil 2.14:** Çözeltide Harmanlama metodu [47].

## 2.7 Polimer Kil Nanokompozitlerinin Genel Özellikleri

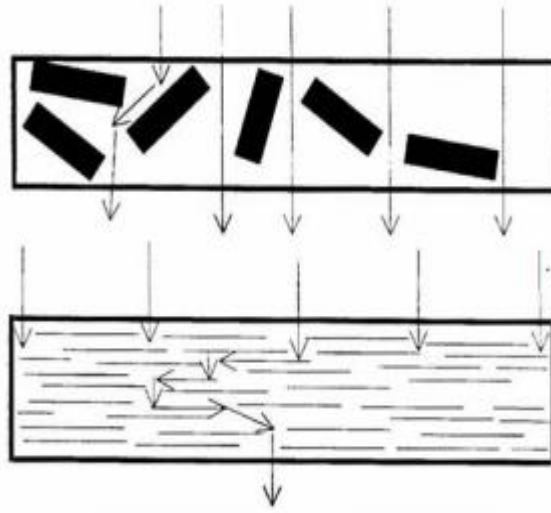
Polimer kil nanokompozitleri, kullanım amaçlarına uygun olarak sahip olması gereken veya üstün olması gereken özellikler dikkate alınarak sınıflandırılmıştır. Bunlar; mekanik, geçirgenlik, elektiriksel özellik, boyutsal kararlılık, optik, reolojik ve ısı özellikleridir.

*Mekanik Özellikler:* Nano seviyesindeki dolgu maddesinden farklı olarak, bilinen diğer dolgu malzemeleri kullanılarak elde edilen polimer kompozit ürünlerde, mekanik özelliklerinin daha iyi olması için ağırlıkça %20-40 civarında oldukça fazla dolgu malzemesi kullanılması gerekmektedir. Bundan dolayı da esneme ve işlenebilme özelliklerinde önemli miktarda kayıplara sebep olarak daha sert, daha kırılabilir yapıya sahip ve darbe dayanımı oldukça düşük ürünlerin elde edilmesine sebep olur.

Buna karşın nanokompozit malzemelerde, malzemelerin işlenebilme özelliklerinde, esneklik ve darbe dayanıklılıklarında belirgin bir şekilde azalma olmaz. Başka bir özellik ise dolgu malzemeleriyle hazırlanan kompozitlerin, camsı geçiş sıcaklığı yakınında esneklik özelliklerinde önemli derecede kayıp meydana gelirken, nanokompozit malzemelerinde kayıp miktarı oldukça düşük seviyelerdedir.

*Geçirgenlik özellikleri:* Dolgu malzemesi ile elde edilen kompozitler ile polimerlerin gaz geçirgenlikleri nano dolgulu kompozitlere göre oldukça fazladır. Bunun başlıca sebebi, polimer matriksi içinde dağılmış olan kilin, akışkan malzemeleri geçirmemesi ve akışkan moleküllerin difüzyonunu engelleyen bir bariyer etkisi oluşturarak moleküllerin geçiş yolunu uzatmalarından kaynaklanmaktadır.

Gaz molekülleri veya akışkanların kil tabakalarının arasında geçerken izlediği yol Şekil 2.15'te gösterilmektedir.



**Şekil 2.15:** Akışkan ya da gaz moleküllerinin kil tabakaları arasından geçişi [48].

*Elektriksel özellik:* Polimer nanokompozitlerinin nerede kullanılacağına göre istenilen elektriksel özeliğe sahip olacakları şekilde üretilmektedir.

*Boyutsal kararlılık:* Yaygın olarak mikro elektronik sanayisinde kullanım alanına sahip olan, başlıca poliimidlerden elde edilen nanokompozitlerin farklı ısı ve çevresel şartlarda üstünlükleri görülmektedir.

*Optik özellikler:* Genellikle dağılmış yapılı olan polimer kil nanokompozitlerinde optikçe şeffaf özellik görülmektedir. Optik olarak şeffaf olması, özellikle ambalaj ve paketleme sanayi için önem teşkil etmektedir.

*Reolojik özellikler:* Eriyik halde bulunan reolojik özelliklerinin nano seviyesindeki dolgu malzemesinin polimer matriksi içindeki dağılımı, polimer dolgu malzemesi arasındaki etkileşimlerin kuvveti ve dolgu malzemelerinin mikro boyutlarındaki yapılar ile direkt olarak ilişkilidir.

*Isıl özellikler:* Isı ile bozulma sıcaklığının yükselmesi, havada ya da havasız ortamda yüksek sıcaklıklarda bozulma göstermesi, daha düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olması ve yanma özelliğinde gecikme olması polimer kil nanokompozitlerinin diğer dolgu malzemeleriyle hazırlanmış olan dolgu kompozit malzemelerine göre ısıl özelliklerinde meydana gelen önemli değişikliklerdir.



## 2.8 Karakterizasyon Yöntemleri

Organokil analizi için çeşitli karakterizasyon yöntemleri mevcuttur.

### 2.8.1 Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR)

Yapısal analizlerde uygulanan, örnek numune kaybı olmayan, hızlı, ekonomik bir yöntemdir. Analiz yönteminin çok yönlü olması malzemenin hem kristal yapı çalışmalarındaki parametrelerin analiz incelemelerinde hem de bu iki maddenin aralarında oluşan ilişkinin ve saflık derecesinin kontrolünde oldukça sık kullanılan bir analiz yöntemidir. IR tekniği, kil mineralojisinde ve toprak biliminde kullanılan çok basit ve oldukça yaygın bir tekniktir.

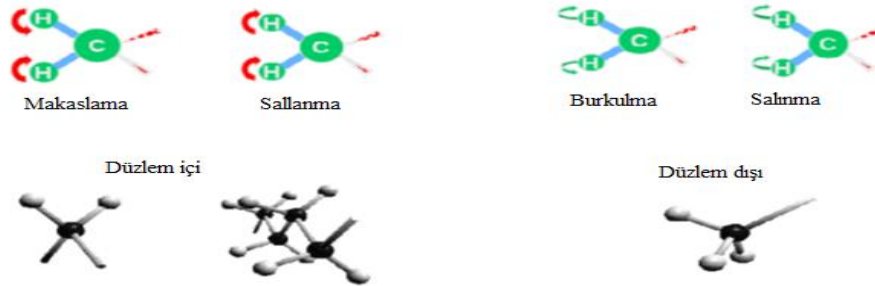
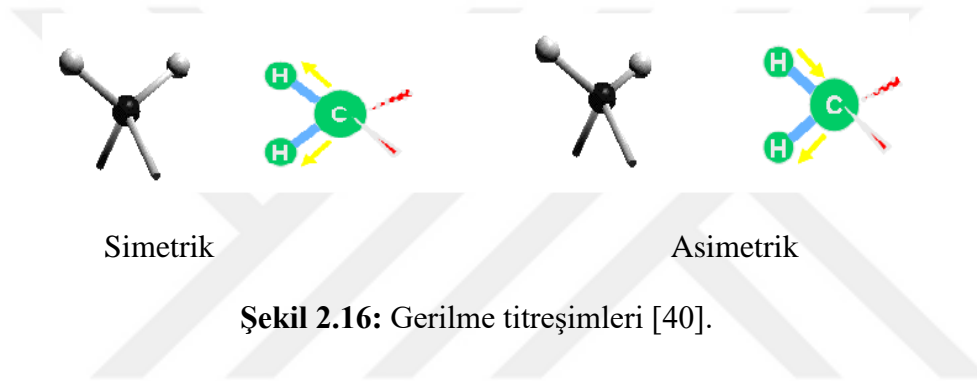
İnfrared ışınım, mikrodalğanın ve elektromanyetik spektrumda görünür bölgelerin arasında bulunmaktadır ve dalga boyu 0,8 – 500  $\mu\text{m}$ (dalga sayısı: 12500-20  $\text{cm}^{-1}$ ) olan ışınımalar gerçekleşmektedir. 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine yakın infrared bölgesi, 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine infrared, 400-20  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine ise uzak infrared bölgesi olarak isimlendirilmektedir. İnfrared spektrumları iki tür bilgi vermektedir, bunlardan birincisi organik bileşiklerdeki yapılarda bulunan fonksiyonlu gruplar ve ikinci olarak ise iki organik bileşiğin birbirinin aynı mı yoksa farklı mı olduğunu öğrenmemizi sağlar.

İnfrared bölgesindeki absorblama, moleküllere dönme ve titreşme özelliklerini uyarır. İnfrared ışınımının sahip olduğu enerji, molekülün ihtiva ettiği bağları bozmaya yetmez ve elektronik uyarma da yapamaz; fakat atomların sahip oldukları kütlelerine, moleküllerin geometrik yapısına ve bağların gücüne göre titreşme genliğini artırır. İnfrared absorblama bantlarında görünen titreşimler, molekülün sahip olduğu atom gruplarının ve dipol momentlerinde değişiklik yapabilen titreşimler oluşturmaktadır.

Moleküllerdeki titreşim hareketleri iki farklı şekilde olmaktadır. Bunlar, gerilme ve eğilme titreşimleridir. Gerilme titreşimlerinde bağ eksenini yönünde ritmik hareketler olduğu anlaşılmaktadır. Eğilme titreşimi ise aynı bir atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketleri anlaşılır. Eğilme titreşimleri iki türdür ve bunlar sırasıyla; düzlem içi ve düzlem dışıdır. Gerilme titreşiminde iki atom aralarında ihtiva ettiği bağ eksenini boyunca atomların arasındaki uzaklık sürekli değişmektedir. Eğilme

titreşimleri ise iki bağ arasında bulunan açının değişmesiyle analiz edilirler ve dört farklı eğilme titreşimi vardır. Bunlar; *makaslama*, *salınma*, *burkulma* ve *sallanma* 'dır. Bu titreşim tipleri şekil 2.16 ve 2.17'de gösterilmektedir.

Aşağıda gösterilmiş olan titreşim tiplerinin tümü ikiden daha fazla atom ihtiva eden bir molekülde gerçekleşmektedir. Ayrıca, titreşimler merkezde bulunan tek bir atomun bağları ile ilgiliyse, titreşimlerin etkileşmesi veya örtüşmesi muhtemeldir. Bu etkileşmelerin sonucu olarak, yapıda bulunan titreşimlerin özelliklerinde bir farklılaşma olur.



Aromatik bileşiklerde bulunan C-H gerilme titreşimleri,  $3000\text{ cm}^{-1}$ 'in çok az üzerinde gözlenir. Hatta aromatik bileşiklerde  $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  aralığında üç yada dört tane C = C gerilme titreşim bandı bulunur.  $750\text{ cm}^{-1}$  ile  $950\text{ cm}^{-1}$  aralığında bulunan eğilme titreşim bantları ile  $1600\text{ cm}^{-1}$  ile  $2000\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki titreşimlere ait olan üst tonların sayısı ve birbirlerine göre bağlı şiddetleri benzen halkasına kaç farklı grubun bağlı olduğunu ve bu grupların hangi konumda yer aldıklarını belirtir.

Alifatik bileşiklerdeki C – H gerilme titreşimleri,  $3000\text{cm}^{-1}$  çok az altında gözlenir. Ayrıca  $1400\text{cm}^{-1}$  civarlarında bir çift C – H eğilme bandı bulunur. Alken grubundan olan bileşiklerde ise C = C gerilme titreşimi,  $1600\text{cm}^{-1}$  civarlarında olmaktadır. Allenlerin ( C = C = C )  $1950\text{cm}^{-1}$  de, keten gruplarının ( C = C = O )  $2150\text{cm}^{-1}$  de, ve izosiyonatların ( - N = C = O )  $2250\text{cm}^{-1}$  de belirgin bir şekilde bantları vardır. Alkinlerin  $2200\text{cm}^{-1}$  deki C = C gerilme titreşimi  $3300\text{cm}^{-1}$  de güçlü bir bantla beraber çıkıyorsa terminal bir alkin ( - C  $\equiv$  C – H) mevcuttur.  $468\text{cm}^{-1}$  de Si – O – Si tepe titreşimi görülmektedir. Ayrıca  $808\text{cm}^{-1}$  de Si – O bağının titreşim absorpsiyonu ile bükme piki görülmektedir.  $1100\text{cm}^{-1}$  deki bant ise Si – O asimetrik gerilme titreşimi ile oluşan piktir.

Aldehitlerde bulunan C = O' un  $1700\text{cm}^{-1}$  de ki gerilme titreşimi,  $2800\text{cm}^{-1}$  civarlarında bir veya iki tane C – H gerilme bandı ile beraber gözlenmektedir. Karboksilli asitler, esterler ve laktonlarda bulunan C = O gerilme titreşimi  $1100\text{cm}^{-1}$  –  $1300\text{cm}^{-1}$  arasında görülen C – O gerilme titreşimi ile bir aradadır. Buna ek olarak karboksilli asitlerde  $3000\text{cm}^{-1}$  civarlarında O – H gerilme titreşim bandı da görülmektedir. Amidlerde,  $1650\text{cm}^{-1}$  civarında C = O gerilme bandında  $3200\text{cm}^{-1}$  ve  $3400\text{cm}^{-1}$  civarlarında bir çift N – H gerilme bandı ile birlikte görülür.

Fenol ve alkollerde bulunan serbest O – H gerilmesi,  $3600\text{cm}^{-1}$  de bir keskin bant, hidrojen bağı O – H gerilmesi  $3100\text{cm}^{-1}$  –  $3500\text{cm}^{-1}$  aralığında geniş bir bant olarak görünür. Ayrıca bu bileşiklerin spektrumunda  $1300\text{cm}^{-1}$  civarlarında C – O gerilmesi,  $1000$ – $1200\text{cm}^{-1}$  aralığında ise O – H eğilme bantları bulunmaktadır. Eterlerde  $1100\text{cm}^{-1}$  ile  $1200\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlemlenen C – O gerilme bandı oldukça belirgindir. Aminlerde N-H gerilme bantları ise  $3200\text{cm}^{-1}$  –  $3500\text{cm}^{-1}$  aralığındadır ve hidrojen bağı oluşması sebebiyle O – H grubunun etkilendiği kadar olmasa da bir miktar etkilenmektedir. Aminlerde N – H eğilme bandı  $1600\text{cm}^{-1}$  de, C – N gerilme bandı  $1300\text{cm}^{-1}$  de net bir şekilde gözlemlenmektedir. Nitril bileşiklerinin  $2200\text{cm}^{-1}$  de bulunan bandı net bir şekilde gözlenmektedir. Nitro bileşiklerinde bulunan simetrik ve asimetrik N – O gerilme titreşimlerin bantları ise,  $1500\text{cm}^{-1}$  –  $1600\text{cm}^{-1}$  ve  $1300\text{cm}^{-1}$  –  $1400\text{cm}^{-1}$  aralıklarındadır.

Organik bileşiklerde bulunan fonksiyonlu gruplar için belli gerilme ve eğilme titreşimler vardır ve infrared spektrumunda, fonksiyonlu gruplar için belirgin absorplama bantlarının gözlemlendiği  $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  bölgesi vardır ve bu bölgeye fonksiyonlu grup bölgesi denmektedir.

$1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki absorplama bantları ise tek fonksiyonlu gruplardan ziyade çok molekülün tamamının titreşmesine aittir ve iki bileşiğin birbirinin aynısı olup olmadıklarını anlamak için incelenir. Bu bölge parmak izi bölgesi olarak adlandırılmaktadır.

İnfrared spektrometrelere ait spektrum kayıt hızlarının düşük olması, dalga boyu kalibrasyonu ile birlikte duyarlılıklarının az olması gibi bazı sorunların olduğu bilinmektedir. Spektrum kaydı uzun sürede sonuç vermesinden dolayı hızlı işlemlere, örnek olarak kromatografi kolonu çıkışında bulunan maddelere uygulanmamaktadır. Günümüzde yapılan çalışmalarda infrared spektrumlarının kayıtları yapılması için yeni bir yöntem olarak Michelson interferometresi kullanılır. İnterferogramın Fourier dönüşümünü gerçekleştirebilmesi için spektrofotometresinin eski yöntemle göre birçok üstün özellikleri vardır. Her dalga boyu için tek tek tarama yapılmadığı için spektrum sonucu birkaç saniyede alınmaktadır. Yüksek ayırmalı bir spektrum sonucu elde edilmiş olunur. Spektrum sonucu dijital ortamda kayıt altına alındığı için karışımın analizinde, bileşenlerden herhangi birisinin spektrum sonuçları ile karışımın spektrum sonuçlarından çıkartılarak, karışımda bulunan diğer bileşenlerin spektrum verileri elde edilmiş olunur [40].

### **2.8.2 X – Işını kırınımı cihazı ( XRD )**

XRD analizi numunelerin kristallik seviyeleri hakkında sonuç vermektedir. Amorf yapıların geniş bantları olmaktadır. Kristal yapıların ise keskin pikler şeklinde görülmektedir. XRD analizi, tabakalar arasında ki açılan yapıları ( intercalated, exfoliated) analiz etmek için de kullanılan bir analiz çeşididir. Analizi yapılacak olan organokil numuneleri, iç içe geçmiş, korunan ve birbirini takip eden çok sayıda tabakadan oluşan yapılar bulundurur. XRD analizi ile tabakalar arasındaki uzaklık ölçülebilir [52]. XRD kırınımı analizi cihazı, kristal faz varlığının belirlenmesi, faz bileşimleri, gerilme, kristal yönelim, kusurlar ve

tane boyutları gibi fazın sahip olduğu özelliklerini tayin edebilmek için kullanılan zararsız ve çok fonksiyonlu bir analiz yöntemidir [49].

Tabakalar arasındaki uzaklık miktarı, tabakalı kil malzemelerinin olması gereken en önemli özelliklerinden birisidir ve kompozit sentezinde kullanılan en önemli parametredir. Bu sebeple, doğal killerden başlayarak son ürün oluşumuna kadar kompozit sentezinde tabakalar arasındaki uzaklık değerinin bilinmesi gerekmektedir. Bunun için XRD analizi yapılır [50].

Katı maddelerinin büyük bir kısmı kristalden oluşmaktadır. Düzlem yüzeylerin sınırladıkları üç boyutlu şekil yapılar ise kristaldir. Yüzeylerin kesiştiği noktalardaki açılar, belirli bir madde için her zaman aynı olup ve bu maddenin sahip olduğu karakteristik özelliği olarak sayılabilmektedir.

Özdeş yapıtaşların uzayda dizilişi ile ideal bir kristal elde edilir. Basit kristallerde ( bakır, altın, gümüş, alüminyum, demir ve alkali metaller) en küçük yapı birimleri tek atomlarıdır. Ancak en küçük yapı birimi birkaç atom ya da molekül olabilmektedir.

Bütün kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilmektedir. Söz konusu örgünün her bir düğüm noktasındaki mevcut atom gruplarına baz denir. Uzayda bu bazın tekrarlanması ile kristal oluşur. Üç ana öteleme vektörü ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ) ile bir örgü tanımlanmaktadır. Bu durumda örgü, uzayda belli aralıklar ile sıralanmış noktalar dizisidir. Bunun iki boyuttaki karşılığı 'ağ' ile adlandırılır. Baz ile örgü kavramlarının arasındaki ilişki aşağıda ifade edilmiştir;

Örgü + Baz = Kristal yapı

Uzayda bulunan herhangi bir kristal düzlem, aynı doğru düzlemi üstünde olmayan üç farklı nokta ile belirlenmektedir. Eğer bu noktalar farklı bir kristal eksenini üstünde bulunuyorlarsa, düzlemi ifade eden noktaların koordinatları a, b, c gibi örgü sabitleri ile ifade edilirler.

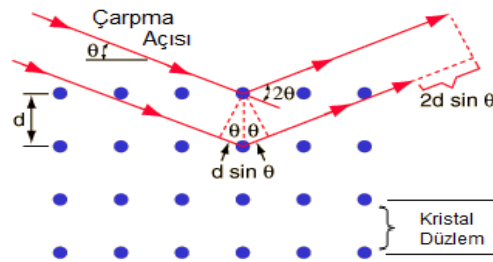
Ancak kristal yapıların analizleri için daha ergonomik olan başka bir yöntem, noktaların bulunduğu her bir düzlem için indisler tanımlanır. Bu indisleri belirleyen kurallar aşağıda açıklanmıştır;

- İfade edilmek istenen düzlemin kristal eksenleri kestiğin noktalar örgü sabitleri olan a, b, c cinsinden bulunur

- Bu sayıların tersleri alınır, daha sonra aynı orana sahip olan en küçük üç tamsayı elde edilecek şekilde indirgenir. Parantez içinde ( hkl ) ifade edilen bu sayı kümesi, o düzlemin indisi olur. Bulunan bu indisler (hkl), bir düzlem veya birbirlerine paralel olan tüm düzlemleri ifade edebilmektedir. Bir düzlem, eksenlerin bir tanesini negatif tarafta keser ise buna karşılık gelen indir değeri negatif olur ve indisin üstüne “ – “ işareti koyulur.

Elektron, foton ve nötronların kırınımı ile kristal yapılar incelenmektedir. Kırınım, dalga boyu ve kristal yapıya bağlı olarak değişmektedir. W.L. Bragg tarafından, bir kristalden basit bir kırınım olayı açıklaması yapılmıştır. Gelen bir dalganın kristaldeki atomlardan meydana gelmiş olan düzlem tabakalardan gelen yansımaları bir aynadaki gibi (yansıma açısı geliş açısına eşit) olduğunu varsayalım. Kırınım olayı, birbirinden tabakalardan yansıyan dalgaların girişimi ile oluşmaktadır. Burada yansıma esnasında x-ışınlarının elastik özellik göstererek saçıldıkları, başka bir deyişle enerjilerinin değişmediği varsayılmaktadır.

Paralel örgü düzlemlerinin  $d$  aralıklarıyla dizildiğini varsayalım. Gelen ışın, kağıt düzlemi içerisindeydir. Komşu olan iki düzlemden yansıyıp gelen ışınlar arasındaki yol farkı  $2d\sin\theta$  olur.  $\theta$  düzlemler ile olan açı olarak kabul edilir. Yapıcı girişim olayı için birbirini takip eden düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki bu yol farkının dalga boyunun tam katları olması gerekmektedir;  $2d\sin\theta = n\lambda$ . Bu ‘Bragg yasası’ olarak adlandırılmaktadır ve bu yansıma Şekil 2.18’de gösterilmektedir. Bragg yansımasının olması için  $\lambda < 2d$  olması gerekmektedir [40]. Bu eşitliğin sonucunun önemi, belli bir çarpma açısında, sadece belirli dalga boyuna sahip X-ışınları içinde buldukları fazda kalırlar ve yeniden enerji verilerek aşağıdaki şekilde görüldüğü üzere kristal tarafından kırılır [51].



**Şekil 2.18:** X-ışınlarının kristal düzlemler tarafından kırılması [51].

Tek bir düzlemden olan yansıma, düzlem ayna gibi davranmasına rağmen, ancak belirli  $\Theta$  açılarında tüm paralel düzlemden yansıyan ışınlar, yapıcı girişimin sonucu güçlü bir yansımanın oluşmasına sebebiyet verirler. Eğer her düzlem, uygun bir yansıtıcı olsaydı, yalnızca birinci sıradaki düzlemden yansıma gerçekleşirdi ve her dalga boyunda yansıma gözlemlenirdi. Ancak her düzlem gelen ışınların sadece  $10^{-3} - 10^{-5}$  oranında yansıtır ve ideal bir kristalde Bragg yansımasının gerçekleşmesi için,  $10^3 - 10^5$  sayıda düzlem gerekebilir. X – ışınlarıyla yapılan kristalografi çalışmalarında toz kırınım ve tek kristal analiz yöntemi kullanılmaktadır. Tek kristal yönteminde, X – ışınları bir kolimatör ile filtrelenip, aks ile dönen bir eksen üzerinde takılı örnek kristalinin üzerine düşürülür. Kırınımına uğradıktan sonra kristalden çıkan demet, kristalin etrafını saran bir fotoğraf filminin üzerine kayıt edilir. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken en önemli husus, kristalin belirli düzlemlerinden rastgele birinin dönme eksenine paralel olarak yerleştirilmesidir. Bunu sağlayabilmek için kristal bir ganyometre üzerine yerleştirilir. Bu yöntemdeki en büyük avantaj, ortaya çıkan yansımada kristalin farklı düzlemler takımına sahip olan yansımalarının birbirlerinden basitçe ayrılabilmesidir.

Toz kırınım yöntemi ise kristal yapı hakkında bilgi alabilmek için kullanılan en yaygın analiz yöntemlerinden biridir. Bu yöntemin en büyük avantajı ise tek bir kristal kullanmadan kristal deseninin bulunmasına imkan sağlamasıdır. Bu yöntemde, toz halinde bulunan kristal numuneleri üzerine belli bir doğrultu üstünde tek dalga boylu X-ışınları gönderilir. Numunenin üzerine gelen X-ışınları tek dalga boyludur. Kristallerin bu ışının geliş doğrultusuna göre yönelmesi, değişik olacaktır.

Bu biçimde yönelme gösteren kristallerin çoğunluğunda kırınım için uygun yönelmeler olmayabilir, ancak büyük bir kısmı da uygun doğrultuda olacak ve kristallerin birbirlerinden çıkan kırınımına maruz kalmış ışın demetlerinin kuvvetini de arttıracaklardır. Bu sebeple toz örneğin kütlesi, bütün eksenlerin üzerinde bir kez dönen tek kristal gibi varsayılabilir ve bu kristalin verebileceği tüm parıldamaları verebilmektedir.

XRD analizi, kil mineral özelliklerini saptanması ile tanımlanmalarında kullanılan güvenilirliği yüksek ve hızlı sonuç alınabilen bir yöntem olmaktadır [9]. XRD analizi yöntemi, organokillere ait tabakalı yapıların aralarını ve

polimer matriksi içerisinde gerçekleşen dağılımları incelemeye kullanılan yöntemlerden biridir. Özellikle birbirini tekrarlayan yapılarda, silika yapıları gibi, bu analiz yönteminin değerini arttırmaktadır. Analiz sonuçlarında elde edilmiş olan X-ışını kırınımı grafikleri, piklerin sapma yoğunluklarına göre yapının konvansiyonel, intercaeted ya da exfoliated olup olmadığına bakılması amacıyla kullanılmaktadır.

Silika tabakaları aralarına polimer zincirlerinin sokulması bazal genişlikte bir açılma gerçekleşmesini sağlar. Bu sebeple XRD karakteristik pikinde derecesi düşük açılara doğru bir kayma gözlemlenir. Bu yapılar araya sokulmalı olmalarına rağmen bazal genişlikte artış olmasından dolayı tabakaların arasında çekici kuvvetler bulunmaktadır. Bu kuvvetlerin etkisiyle tabakalar bir arada düzen içinde bulunabilmektedirler [40].

### **2.8.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

Taramalı elektron mikroskobu, ışık yerine elektronların kullanıldığı mikroskop türüdür. Rastgele bir numunenin içini veya yüzeyini elektronların yardımıyla gösteren büyütelere ‘elektron mikroskobu’ olarak isimlendirilmektedir [52].

Taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscopy), geçişli elektron mikroskop (Transmission electron microscop-TEM)’ undaki gibi vakum düzeneği, elektronik devreler ve elektron optik kolonundan meydana gelmektedir. SEM’ de sadece üç tane mercekle olmasından dolayı TEM’e kıyasla daha kısa ve örneğin alt kısmında mercek bulunmamasından dolayı örnek yeri daha geniş olacak şekilde tasarlanmıştır. SEM’ de numunelerin yüzeyleri incelendiği için numunelerin kalınlıkları önemli değildir. Numunenin boyutunu sınırlayan tek değişken, numunenin yerinin ve büyüklüğü olmaktadır. Bu değişken üretici firma tarafından belirlenmektedir. SEM’ de, TEM’ de olmayan tarama ve gösterge ekranları bulunmasından dolayı elektronik devre sistemi oldukça karmaşıktır. Elektron optik kolonunun üst kısmında bulunan elektron tabancasından elde edilen elektron demeti numune yüzeyine 4 nm’den küçük yarıçaplı bir bölge üzerine odaklanabilmektedir. Bu odaklanma ile örneğin yüzeyi taranmaktadır. Bu tarama esnasında elektron bombardımanı ile örnek yüzey arasında etkileşimler olmaktadır. Bu etkileşimleri genel itibarıyla şöyle sıralanabilir;



- a) Numunenin kendisi sekonder elektron yaymaktadır.
- b) Primer elektronlardan bir kısmı geri saçılır.
- c) Elektornlar numune tarafından soğrulur.
- d) Numune X ışınları yayar.

Diğer etkileşimlerden farklı olarak, numuneden yayılan sekonder elektronlar uygun bir dedektör yardımı ile kaydedilir. Bu elde edilen sinyaller güçlendirilir. Tarama süresince primer elektronlarla aynı anda elde edilen sekonder elektronlar katot ışınları tüpündeki parlaklığı oluşturmada kullanılmaktadır. Bu sebeple, numuneden yayılan sekonder elektronların sayısı ile monitörde görünen görüntünün parlaklığı ile direkt olarak bir bağlantı vardır.

Monitör üzerindeki görüntünün büyüklüğü ile numune üzerinde tarama yapılan alanın büyüklüğü arasındaki oranı büyütme miktarını vermektedir.

$$\text{SEM büyütme oranı} = \frac{\text{Elektron demeti tarafından ekrana düşürülen bir çizginin uzunluğu}}{\text{Örnek üzerinde elektron demetinin bir izinin boyu}}$$

SEM' de çözünürlük derecesi ve büyütme tamamen, numuneyi tarayan ışın demetini kontrol eden elektronik sistemler yardımı ile belirlenmektedir. Maksimum büyütme genellikle 300000 – 600000X' dir.

İlke olarak, SEM' de çözünürlük numune üzerine gönderilen elektron demetinin yarıçapına bağlı olduğu gibi numuneye ve numunenin hazırlanma yöntemlerine de bağlı olmaktadır. Buna ek olarak ışık yoğunluğu, voltaj, numunenin lense olan uzaklığı, taramanın hızı ile numune yüzeyinin dedektöre göre açısı gibi enstrümantel değişkenler de rezolüsyon üstünde etkili olmaktadır. Optimum şartlarda 1 nm'lik rezolüsoyna da ulaşmak mümkündür.

Herhangi bir numunenin yüzeyi hakkında sahibi olmak istenildiğinde SEM kullanılabilir. Ayrıca elektron demeti numuneye çarptığında X-ışınları yaydığından uygun bir dedektör yardımı ile kantitatif analiz yapılabilir. Bunun yapılabilmesi için gerekli olan tek şart numunenin vakum altından elektron ışın demetine dayanabilmesidir.

Genel olarak numuneler, sadece yüzeylerini parlatma ve temizleme işlemleri ile muamele edilirler. Ancak su gibi buharlaşma özelliği içeren numuneler, ilk

olarak vakum altında kurutulma işlemi uygulanır ve iletkenliği iyi olmayan, örnek olarak, polimer özelliği gösteren malzemelerin yüzeyleri altın ya da karbon benzeri iletken özelliği olan bir malzeme ile kaplanmalıdır. Altın, çok ince bir yüzey oluşturarak kaplandığı için ve çok iyi sekonder elektronlar ürettiği için görüntü oluşumunun net olmasını sağlamaktadır. Altından daha ucuz olan karbon kaplama yöntemi ise, numune üzerine gelen elektron demetinin numuneyle elektriksel etkinin sağlanması için kullanılır. Bunun kullanılmasının amacı ise, tarama işlemi boyunca monitörde görüntü elde etmektir.

Modifiye edilmiş ve ham killere ait yüzey morfolojileri, SEM cihazı ile görüntülenmektedir. SEM cihazının yani elektron mikroskobunun gelişmesi ile farklı türlerdeki kil minerallerinin şekil ve partiküllerinin boyutlarını belirlemede olanak sağlamaktadır. Literatürde elektron mikroskobu ile yapılan çalışmalar göstermektedir ki, kil mineralinin kaynağı, türü ve zayıf ya da güçlü kristal olmasına göre elde edilen görüntüler farklılık göstermektedir [40].

### **3 MATERYAL VE METOT**

HDTMABr ve STMABr yüzey aktif maddeleri ile modifiye edilen sodyum montmorillonit kilinin eldesinden oluşan organokilin üç farklı hacimde elde edilen film kompozitlerinin antimikrobiyal etkinlikleri incelendi ve enstrumental analiz teknikleri ile karakterizasyonu yapıldı.

#### **3.1 Kullanılan cihazlar ve aletler**

Çalışma sırasında çeşitli cihaz ve ekipmanlardan faydalanılarak bulgular elde edildi.

##### **3.1.1 Isıtıcı manyetik karıştırıcı**

Heidolph MR Hei Standart manyetik karıştırıcı ile kil ve iyonik sıvıların karıştırılması ve modifikasyonun sabit sıcaklıkta gerçekleşmesi için kullanıldı. Kil-su karışımının ve modifiye edici-su bileşiminin karıştırılması için kullanıldı. Bu cihazın maksimumdaki karıştırma hızı 1200 rpm'dir ve sıcaklık olarak en yüksek 300 °C'ye çıkmaktadır.

##### **3.1.2 Vakum etüvü**

Wtv Binder modelinde olan etüv, modifiye etme işlemlerinden sonra killerin 75°C'de 8 saat süreyle kurutma işlemi için kullanıldı.

##### **3.1.3 Ultraturaks (Homojenizatör)**

IKA markasında olan ve yellowline DI25 modelinde kil ve polimer matriksi karıştırmak için kullanıldı.

##### **3.1.4 Ultrasonik Cihaz**

Bandelin markasında olan Sonorex Super modeli, homojenizatörde karıştırma işlemi yapıldıktan sonra çözelti içindeki hava kabarcıklarını uzaklaştırmak için 1 saat süreyle kullanıldı.

### **3.1.5 Fourier transform infrared spektrometresi ( FTIR )**

Kil ve organokil numunelerinin FTIR spektrumları Marmara Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR Spektrometre cihazı ile 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi.

### **3.1.6 X-Işını kırınım cihazı (XRD)**

Numunelerin XRD ölçümler Yıldız Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan Rigaku marka cihazın Xtalab Mini modeli ile 5-90  $\theta$  aralığında ve 0.02 dakika tarama hızı ile analizi yapıldı.

### **3.1.7 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)**

Numune yüzeylerinin görüntüleri, Namık Kemal Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan 35x-1.000.000x büyütme oranına sahip, FEİ marka cihazın QUANTA FEG 250 modeli ile sonuçlar alındı.

## **3.2 Kullanılan Materyal**

Kil mineralleri bu çalışmada karakterizasyon özellikleri ile antibakteriyel dirençlerin belirlenmesi amacıyla kullanıldı.

### **3.2.1 Kullanılan kil**

Sodyum montmorillonit formunda olan kil Southern Clay Products firmasından temin edildi. Kil yoğunluğu, CEC, mA, partikül büyüklükleri, pH'ı, molekül formülü, yüzey alanı gibi özellikleri üretilen firma tarafından belirlenmiştir. Bu özellikler çizelge 3.1'de detaylandırılmıştır.

**Çizelge 3.1:** Sodyum Montmorillonit kilinin kimyasal ve fiziksel özellikleri [27].

Molekül formülü	$(\text{Na, Ca})_{0.33} (\text{Al, Mg})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Yoğunluğu( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.86
pH(%3 çözelti)	8
Yüzey alanı( $\text{m}^2/\text{g}$ )	750
CEC(meg/100g)	92
Bileşim yüzdeleri (%)	1.40Na, 2.44Ca, 9.99Al, 8.88Mg, 20.7Si, 35.53 O, 0.37H

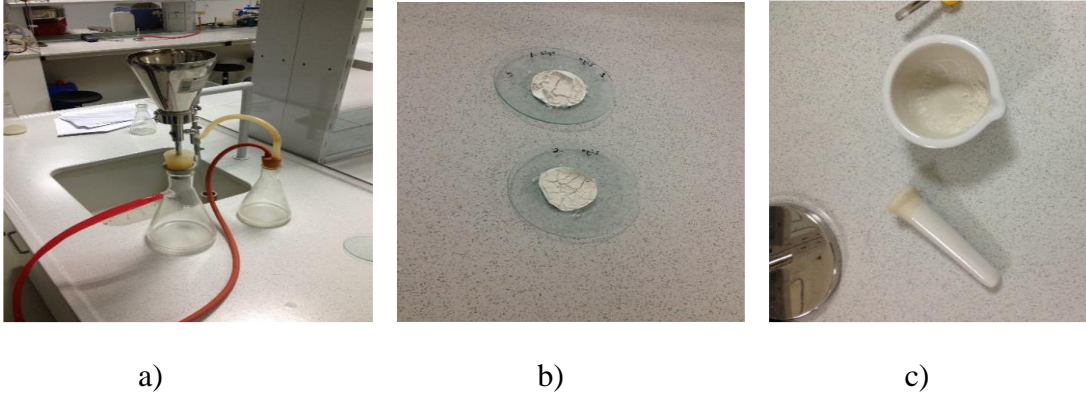
### 3.3 Ham Kilin Hazırlanması

Sodyum montmorillonit kili etüvde  $100^\circ\text{C}$ ' de 12 saat süreyle bekletilip, kullanılmak üzere desikatör içinde muhafaza edildi.

### 3.4 Kilin Modifikasyonu

Modifikasyon işlemi için kuaterner amonyum tuzları ile montmorillonit kili kullanıldı. Ham kilden 1 g alınarak 100 mL ultra saf su-etanol karışımı v/v (1:1) ile  $25^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süreyle karıştırıldı. Kuaterner amonyum tuzlarının  $25^\circ\text{C}$ 'de 50 mL ultra saf su-etanol karışımında çözülmesiyle bir kuaterner maonyum tuzu çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiye 2 gr, 4 gr, 6 gr, 8 gr kil ve 8 gr  $\text{Ag}^+$ -Kil olmak üzere farklı ağırlıklarda kil çözeltileri ilave edildi ve karıştırma işlemi  $25^\circ\text{C}$ 'de 24 saat boyunca devam etti. Çökelti, mavi çizgili süzgeç kağıdından süzüldü ( Şekil 3.1 a'da). Elde edilen organokil süzüntüsü,  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi ile hiçbir iyodür iyonu kalmadığı anlaşılıncaya kadar 10 defa yıkandı. Daha sonra 100 mL ultra saf su-etanol karışımı ile yıkandı. Filtrasyon ile elde edilen ürün, 8 saat boyunca  $70^\circ\text{C}$ 'de kurutuldu (Şekil 3.1 b'de). Kuruması kontrol edildikten sonra kil, dövülerek toz haline getirildi (Şekil 3.1 c'de). Madde kaybı minimum olacak şekilde deney tüplerine aktarıldı ve kodlama

yapıldı (Şekil 3.2). Bu işlemler her iki kuarterner amonyum tuzları için tekrar edildi.



Şekil 3.1: a) Vakum altında kil süzme işlemi, b) Kilin kurumuş hali, c) Kilin toz haline gelmesi

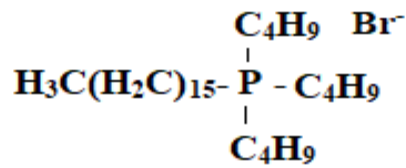


Killerin kodlanması ve tüplere konması

Şekil 3.2: Killerin tüplere doldurulması ve kodlanması

### 3.4.1 Hekzadesiltribütilfosfonyum Bromür (HDTBPBr)

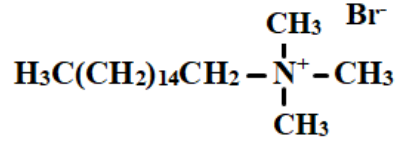
Yapılan bu tez çalışmasında 2 tane yüzey aktif madde kullanılmıştır. Bunlardan biri HDTBPBr'dir ve yüzey aktif maddesinin kimyasal yapısı aşağıda gösterilmiştir. Katyonik özelliği olan yüzey aktif maddesinin kapalı formülü  $C_{16}H_{33}P(C_4H_9)_3Br^-$  dir ve molekül ağırlığı 507,67 g/mol'dür (Şekil 3.3).



Şekil 3.3: HDTBPBr'nin kimyasal yapısı

### 3.4.2 Setiltrimetilamonyum Bromür (STMABr)

Deneyleerde kullanılan diğer yüzey aktif maddesinin kapalı formülü  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$  dir ve 364,46 g/mol moleköl ağırlığına sahiptir (Şekil 3.4).



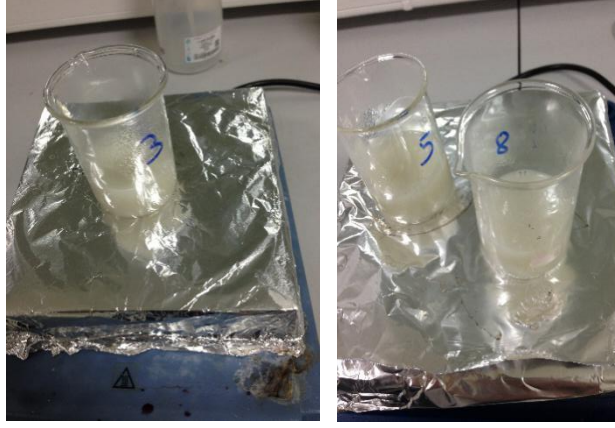
Şekil 3.4: STMABr'ün kimyasal yapısı

### 3.5 Nanokompozit Film Eldesi

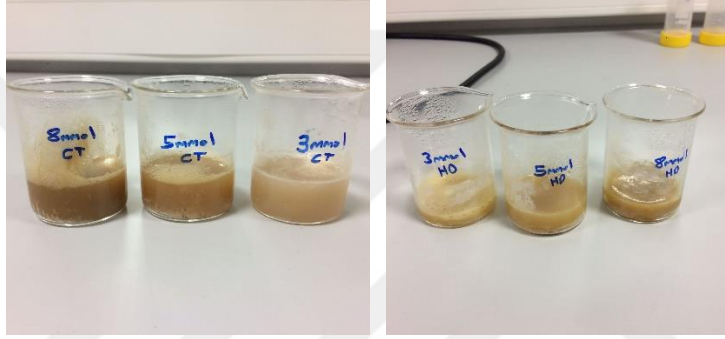
Elde edilen organokiller ile farklı hacimlere sahip 3 mmol, 5mmol, 8mmol, nanokompozit filmler elde edildi.

Bir mısıır nişastası çözeltisi (62,5 g / L) hazırlandı ve çözelti, mısıır nişastasının tamamen çözünmesine kadar karıştırılarak 70-80 °C'ye ısıtıldı. Bundan sonra, sulu çözeltiye önceden hazırlanmış olan organokillerden 2 gr, 4 gr, 6 gr, 8 gr ve 8 gr  $Ag^+$ -Kil eklendi ve karışımlar 10 dakika süresince bir homojenizatör kullanılarak karıştırıldı. Daha sonra çözelti, ultrasonik cihazda oda sıcaklığında 1 saat bekletildi.

Ultrasonik cihazda bekletilen kil-mısıır nişastası karışımı 30 mL'lik beherlere eklendi ve tekrardan ısıtılarak karıştırılmaya devam edildi (Şekil 3.5). Farklı konsantrasyonlarda gümüş nitrat çözeltisi (3, 5 ve 8 mmol) 25 mL organokil / nişasta dispersiyon çözeltisi ile 5 dakika karıştırıldı. Bundan sonra indirgeyici madde olan, sodyum borhidrür ( $NaBH_4$ ) ve gümüş nitrat ( $AgNO_3$ ) ile aynı konsantrasyonlarda ilave edildi. Gümüş nitrat çözeltisinin konsantrasyonunu arttırmak, çözeltinin rengini açık kahverengiye ve sonra kahverengiye değiştirdi (Şekil 3.6). Bütün karışımlar 5 dakika kaynatıldı.



Şekil 3.5: Behere aktarılan nişasta-kil karışımı



Şekil 3.6: Çözeltiler eklendikten sonraki renk değişimi

Organokil / nişasta çözeltileri cam plakalara (7.0 x 1.5 cm) döküldü. Bundan sonra çözeltiler 52 saat oda sıcaklığında kurutuldu. Daha sonra vakumlu kurutucuda kurutma işlemi gerçekleştirildi. Kuruma işlemi bittikten sonra nanokompozit filmler elde edildi [53] (Şekil3.7).



Şekil 3.7: STMABr ve HDTBPBr'in 3mmol, 5mmol ve 8mmol filmleri



### 3.6 Organokillerde Mikrobiyolojik Analiz

Bu çalışmada *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli* bakteri örnekleri alındı. Elde edilen 3 mmol, 5 mmol ve 8 mmol çözeltilerinin bakterilere karşı dirençleri incelendi. Bu işlemi yapmak için önce bakteriler nutrient broth'ta 24 saat süreyle 37 °C'de aerobik ortamda canlandırıldı (Şekil 3.8). Canlandırılan bakterilerden 0.2 µL çekilerek nutrient broth'a enjekte edildi ve 0.5 macfarland ile saat başı kontrol edilerek bakteri üremesi takip edildi. Bakteri üremesi macfarland ile uygun görüntü elde edilince nutrient agar'lı besiyerlerine ekim yapıldı. Ekim yapıldıktan sonra besiyerlerine organokil bileşiği eklendi ve 24 saat süreyle etüv'de 37 °C' de bekletildi. 24 saat sonunda bakteri üremesinin organokillere karşı olan direnci gözlemlendi.



Şekil 3.8: Bakteri canlandırılması

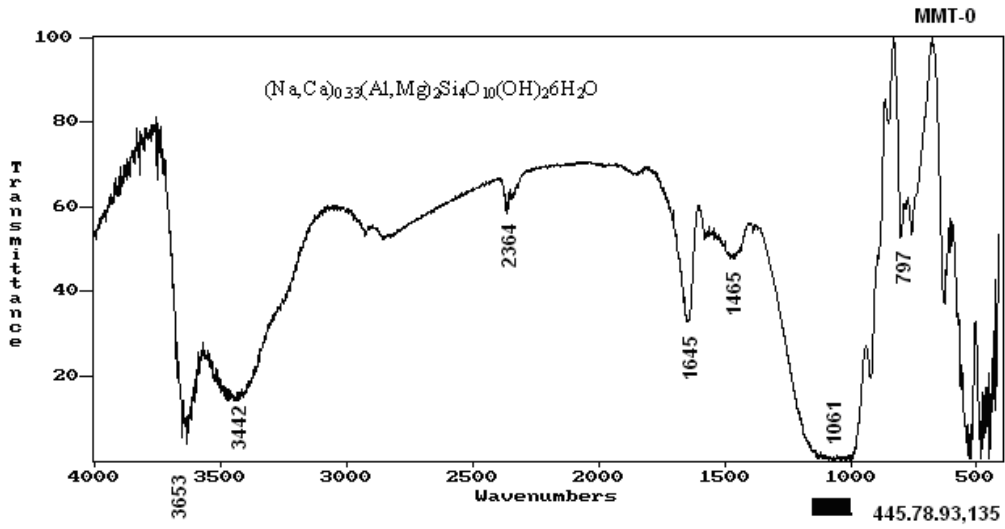


## 4 BULGULAR

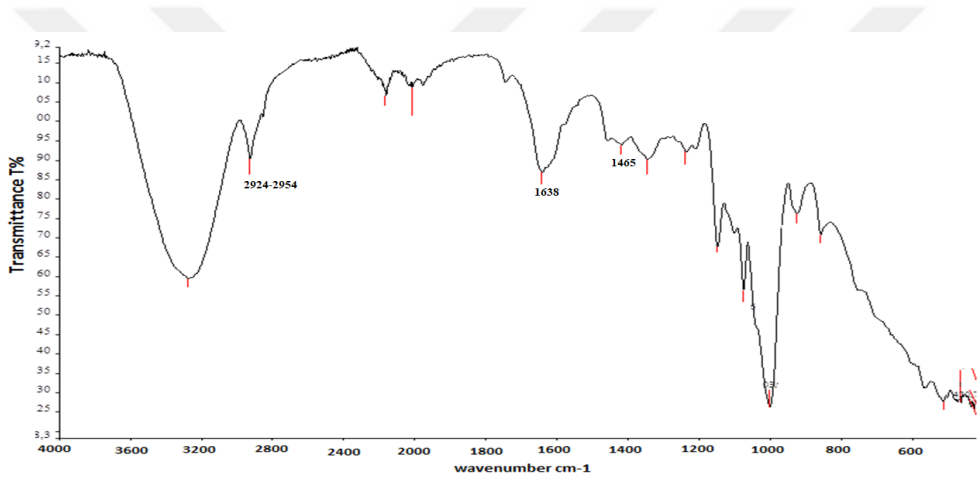
Organokil karakterizasyonu genelde FTIR, XRD ve SEM gibi analiz yöntemleriyle yapılır. FTIR analizi ile kilin modifikasyonu sonucu, fonksiyonel grupların belli pik dereceleri ile yapıya bağlanıp bağlanmadıkları belirlendi. Modifikasyon işleminden sonra, kuaterner amonyum tuzlarının katyon değişim reaksiyonu ile yapıya bağlanıp bağlanmadığı, eğer bağlanmış ise nasıl bir etki yarattığı, XRD analizi ile tabakalar arası mesafe ve yansıma açılarının hesaplanması ile bulundu. SEM cihazı ise yüzey morfolojisi hakkında bilgi alabilmek için kullanıldı ve ham kil ile modifiye edilmiş kilin görüntüleri karşılaştırılarak meydana gelen değişiklikler görsel olarak belirlendi. Elde edilen bu nanokompozit filmlerin antimikrobiyal etkileri incelenerek bakterilere karşı gösterdikleri direnç  $\text{mm}^2$  olarak hesaplandı.

### 4.1 FTIR Analiz Sonuçları

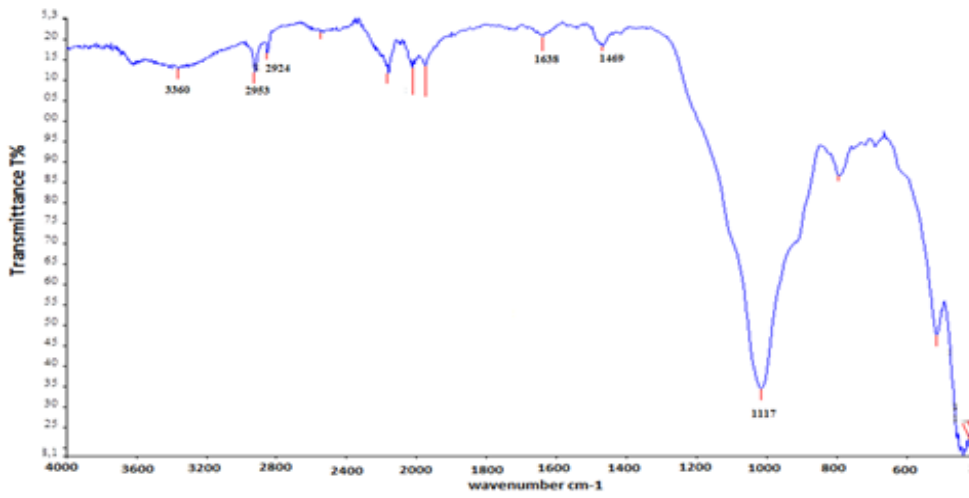
Montmorillonit ve organokil FTIR spektrumları Şekil 4.1’de gösterilmektedir. Nanokompozit-SiO<sub>2</sub> spektrumunda 468  $\text{cm}^{-1}$ ’deki tepe Si-O-Si bağı ile oluşan titreşim eğilimidir, 808  $\text{cm}^{-1}$ ’deki tepe ise Si-O bağı bükme titreşim absorpsiyonu ile oluşan piktir. 1100  $\text{cm}^{-1}$ ’deki bant, Si-O asimetrik gerilme titreşimi ile oluşan piktir. Yüzey işlemi tabii tutulmuş nanokompozit- SiO<sub>2</sub> spektrumunda, tek SiO<sub>2</sub>’ye ait piklerinin yanı sıra, alkil gruplarının ortaya çıktığını gösteren 2984 ve 2920  $\text{cm}^{-1}$  pikleri vardır. 1645  $\text{cm}^{-1}$ ’deki güçlü pik ve 3442  $\text{cm}^{-1}$ ’deki geniş bant, emilen suyun ve bükme ve gerilme durumlarını belirtmektedir. Hidroksil grubu yaklaşık 3653  $\text{cm}^{-1}$  kesin pikler ile belli olmaktadır [54].



(a)



(b)

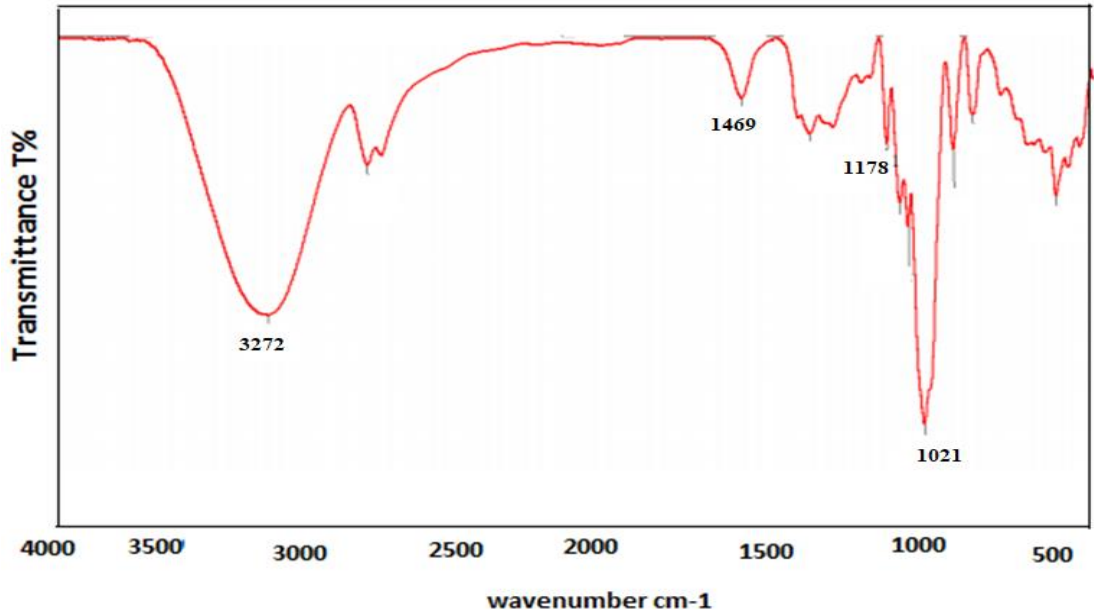


(c)

**Şekil 4.1:** FTIR spektrumları, a) MMT b) HDTBPBr c) CTMABr

HDTBPBr ve CTMABr ile modifiye edilen MMT için FTIR spektrumları Şekil 4.1 b ve c' de gösterilmiştir. CTMABr'de daha uzun bir hidrokarbon zinciri 2924-2953  $\text{cm}^{-1}$  ve 1469-1638  $\text{cm}^{-1}$  aralığında önemli ölçüde güçlü pikler verir. Bu pikler, 1469  $\text{cm}^{-1}$ , 1638  $\text{cm}^{-1}$  ve 2924-2953  $\text{cm}^{-1}$  aralığında meydana gelir ve modifiye edilen MMT içinde CTMABr varlığını göstermektedir. CTMABr'ün FT-IR spektrumlarında, 3360  $\text{cm}^{-1}$ 'deki geniş bir bant N-H gerdirme titreşimine karşılık gelmektedir, 2924  $\text{cm}^{-1}$  ve 2853  $\text{cm}^{-1}$  deki bantlar sırasıyla, sekonder amin grubu gerilme, anti gerilme ve C-H gerilme bağlarıdır. Buna ilaveten, 1469  $\text{cm}^{-1}$  frekansında kuvvetli bir pik C-N gerilimi nedeniyle ortaya çıkmıştır ve 1117  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik N-H bükülmesinden kaynaklanmaktadır [55].

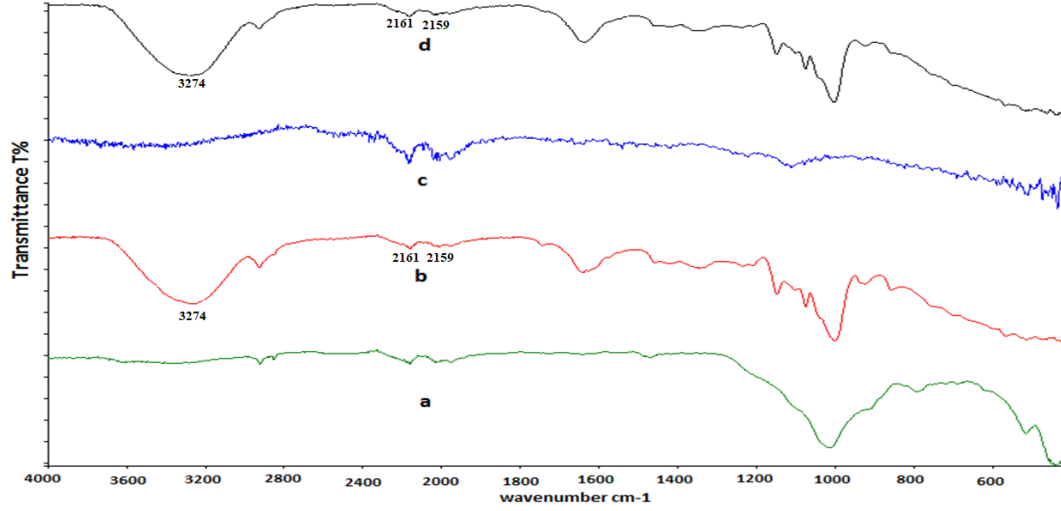
Benzer şekilde HDTBPBr'de daha uzun bir hidrokarbon zinciri, 2924-2954  $\text{cm}^{-1}$  aralığında önemli ölçüde güçlü pikler verir ve adsorbe edilen suya bağlı olarak 1638  $\text{cm}^{-1}$  de -OH bükme titreşiminin zayıf bir yoğunluğunu gösterir. Bu pikler modifiye edilmiş HDTBPBr kilinde HDTBPBr'ün varlığını gösteren 1465  $\text{cm}^{-1}$ , 1638  $\text{cm}^{-1}$  ve 2924-2954  $\text{cm}^{-1}$  aralığında meydana gelir.



Şekil 4.2: Mısır nişastası FT-IR görüntüsü

Mısır nişastası filmlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Mısır nişastası filminin spektrumunda 1649  $\text{cm}^{-1}$  de ortaya çıkan karakteristik pik, bağlı olan suyun mevcudiyetini göstermektedir ve 3272  $\text{cm}^{-1}$  de ortaya geniş bant, hidrojenle bağlanmış hidroksil gruplarını ifade etmektedir. 1178  $\text{cm}^{-1}$  deki

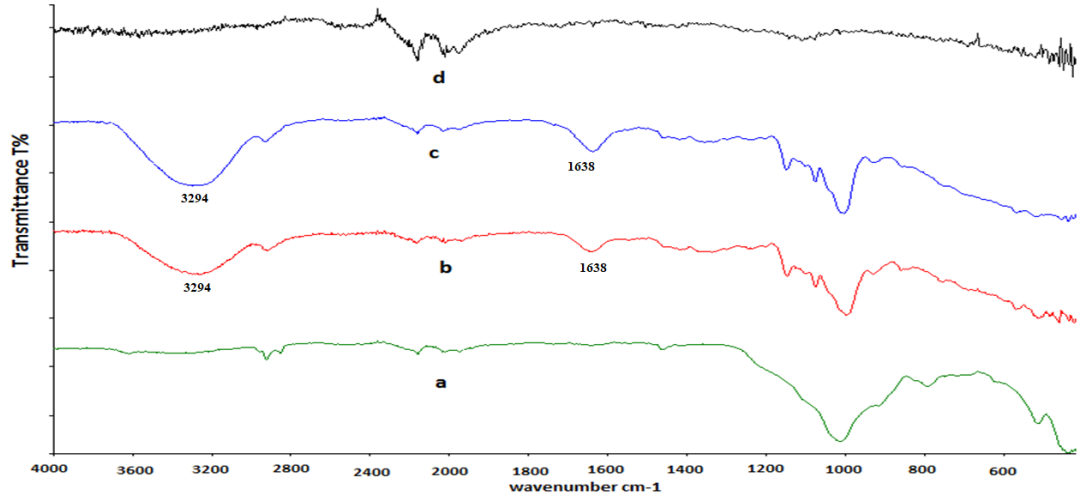
pikler, C-O-H gruplarında C-O'nun gerdirme titreşimleridir ve  $1021\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik, C-O-C gruplarında C-O'nun gerilme titreşimlerine aittir. Kuaterner amonyum tuzları (HDTBPBr ve CTMABr) ile modifiye edilen kil ve mısır nişastası karıştırıldığında fiziksel ve kimyasal etkileşimler, dalga sayılarındaki karakteristik spektrum piklerinde değişiklikler ile benzersiz bir şekilde yansıtılabilir. Mısır nişastası / organokil FT-IR spektrumları Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



**Şekil 4.3:** FTIR analizi; a) CTMABr-MMT, b) MN / CTMABr-MMT-3, c) MN / CTMABr-MMT-5 d)MN/CTMABr-MMT-8

CTMABr-MMT eklendikten sonra  $1641\text{ cm}^{-1}$ 'deki nişastada bulunan pikin yoğunluğu artmıştır ve MN/CTMABr-MMT filminin spektrumundaki CTMABr'nin N-H pikleri  $1638\text{ cm}^{-1}$ 'den  $1641\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. MN/CTMABr-MMT filmlerinin sentez fazında 3, 5 ve 8 mmol'lük üç farklı konsantrasyonlarda gümüş nitrat ve indirgeyici madde çözeltileri kullanıldı. Üç farklı kompozit için elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Şekil 4.3'de gösterildiği gibi MN/CTMABr-MMT-3 ve MN/CTMABr-MMT-8'in FT-IR spektrumları nişastadaki ( $3376$  ve  $3274\text{ cm}^{-1}$ ) molekül içi hidrojen bağlarının karakteristik pikleri görülmektedir. C≡N'nin  $2159$  ve  $2161\text{ cm}^{-1}$ 'deki keskin pikleri, kompozit film yapısı içinde CTMABr ile modifiye edilmiş kil varlığını kanıtlamaktadır. MN/CTMABr-MMT-5'in FT-IR spektrumlarında  $\approx 3200\text{ cm}^{-1}$ 'de pik olmamasının nedeni, indirgeyici madde ve gümüş nitratın konsantrasyonunun optimal değerinden farklı olmasını temsil etmektedir. Benzer şekilde, MN/CTMABr-MMT-5'in FT-IR spektrumlarında  $\approx 1600\text{ cm}^{-1}$

bölgesinde pik olmadığı görülmektedir. Bu sonuç benzer bir şekilde yorumlanabilir.

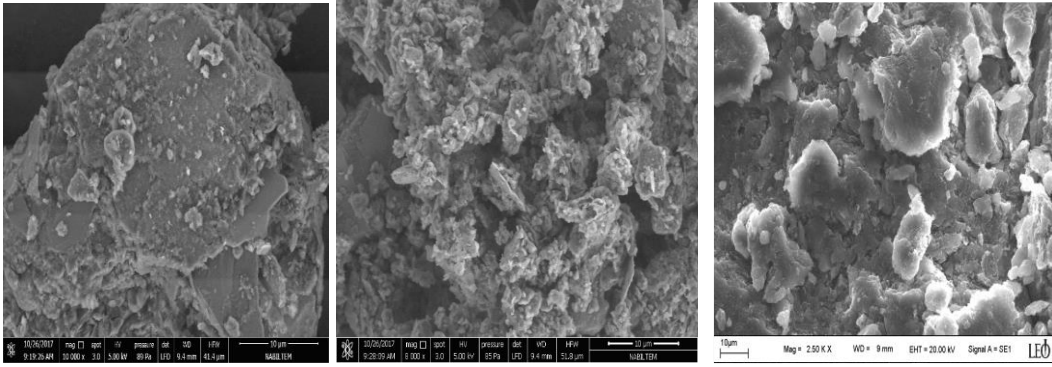


**Şekil 4.4:** FTIR analizi; a) HDTBPBr-MMT, b) MN/HDTBPBr-MMT-3, c) MN/HDTBPBr-MMT-5, d) MN/HDTBPBr-MMT-8

Benzer bir olay, MN/HDTBPBr-MMT-8 ve 3'te de gözlemlenmektedir. MN/HDTBPBr-MMT-8 ve MN/HDTBPBr-MMT-3 kompozitlerinin FT-IR spektrumları  $\approx 3300 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde zayıf bir pik vermektedir. Fakat MN/HDTBPBr-MMT-5'in FT-IR spektrumlarında  $3294 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli bir pik görülmektedir. Bunu MN/HDTBPBr-MMT-5'in dışındaki diğer kompozitlerin bileşiminde agregasyon meydana gelmesi olarak yorumlayabiliriz. MN/HDTBPBr-MMT-5'in FT-IR spektrumları, nişastadaki moleküler içi ve moleküller arası ve hidrojen bağlarının  $3294 \text{ cm}^{-1}$ 'de karakteristik piklerini göstermektedir. HDTBPBr-MMT eklendikten sonra nişastada bulunan  $1638 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin yoğunluğu artmaktadır.

## 4.2 SEM Analizi Sonuçları

Numunelerin yüzeylerinin SEM incelemesi yüzey morfolojisini göstermektedir. Şekil 4.5'te yüzey kırılmalarının bir mikrografını göstermektedir.



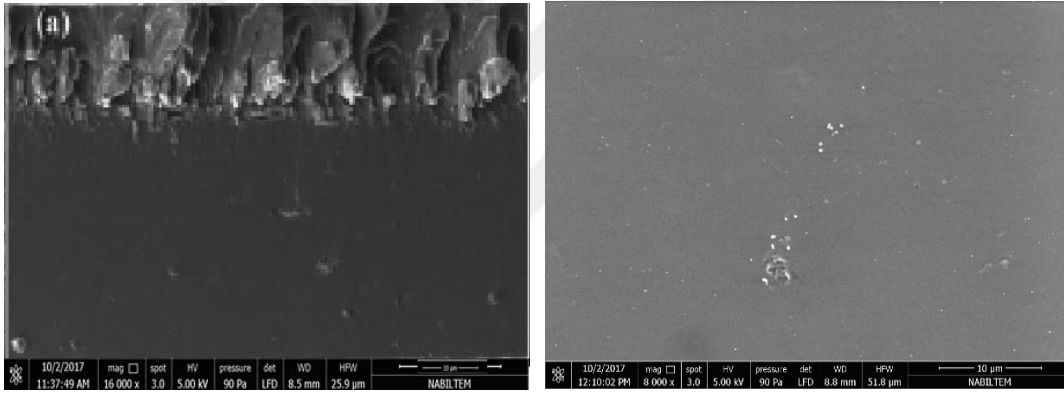
(a)

(b)

(c)

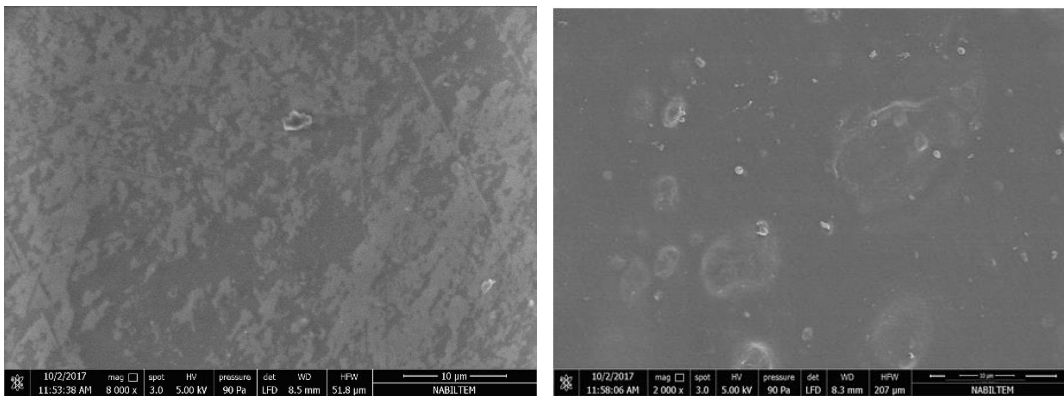
**Şekil 4.5:** SEM görüntüleri; a) MMT, b) CTMABr-MMT, c) HDTBPBr-MMT

Organokil yüzeylerindeki baskı kopma ve gerilmeler kil dispersiyonu, konsantrasyon ve modifiye edicinin durumuna bağlı olarak artar. Enerji değerleri kırılmadaki baskı ve gerilme ile korelasyon içindedir.



(a)

(b)



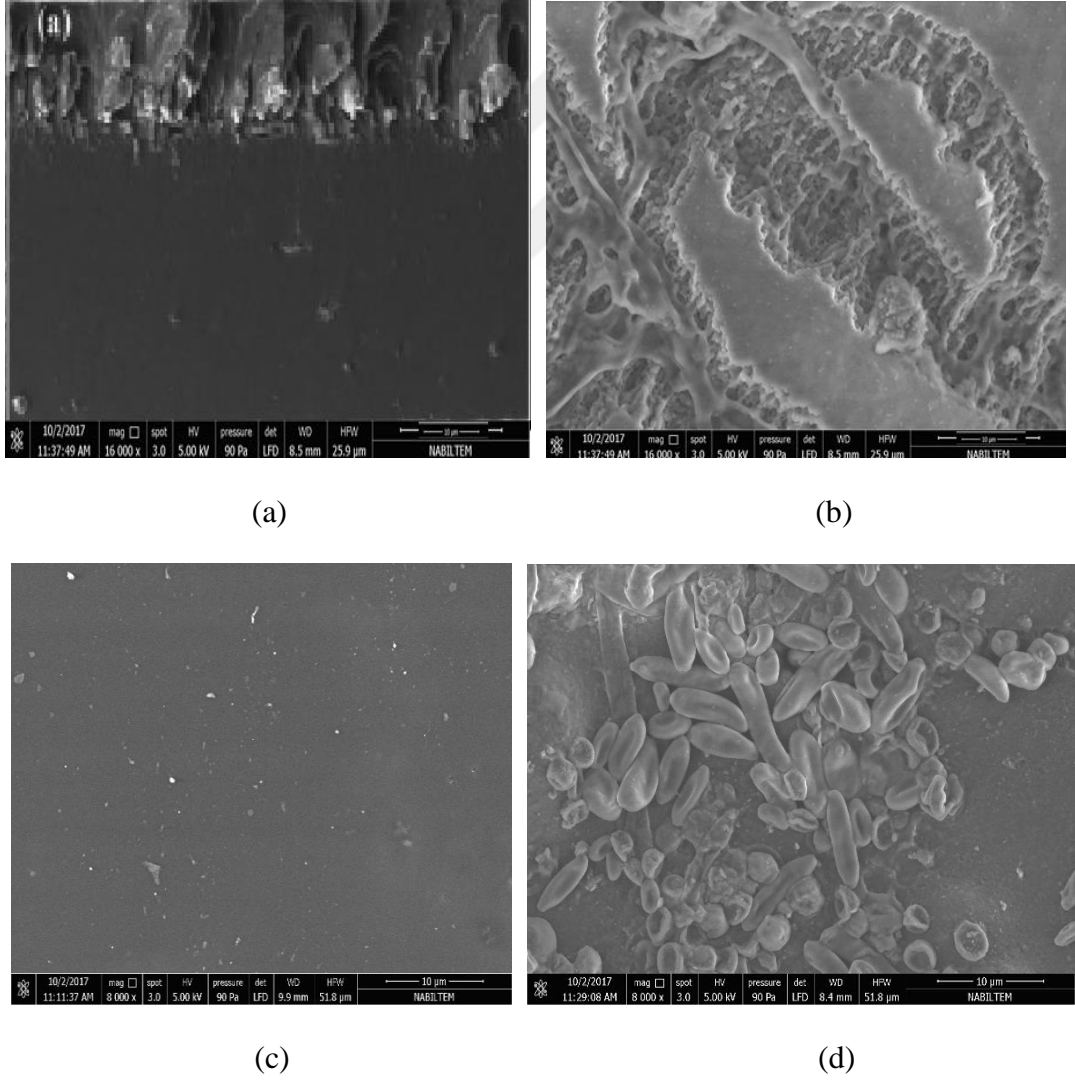
(c)

(d)

**Şekil 4.6:** SEM görüntüleri; a) MN, b) MN/CTMABr-MMT-3, c) MN/CTMABr-MMT-5, d) MN/CTMABr-MMT-8



Yüzeylerin SEM görüntüleri ve antimikrobiyal biyo-polimer filmlerin kesitleri Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Plastikleştirilmiş mısır nişastası filmin düzgün yüzeyler ve kompakt yapılar gösterdiğini belirtmek gerekir (Şekil 4.6). SEM görüntüleri CTMABr-MMT'nin mısır nişastası içine eklenmesi, MN/CTMABr-MMT-3 (b) ve MN/CTMABr-MMT-8 (d)'nin polimer matrisindeki kil dispersiyonunu geliştirdiğini göstermektedir. Şekil 4.6 (b)' de görüldüğü gibi, STMABr-MMT-3 organokilinin nişasta ile arasındaki uyumluluk nedeniyle kusurlar olmadan yoğun ve pürüzsüz bir yüzeye sahiptir. İhmal edilebilecek çok az gözenek içerir. Sadece MN / STMABr-MMT-5 (Şekil 4.6 c'de) yüzey morfolojisi yüzeyde yoğun aglomerasyon gösterir. Bu filmin yüksek homojenliğe sahip olduğunu öne süren, yukarıda tartışılan FTIR sonuçları ile uyumludur.

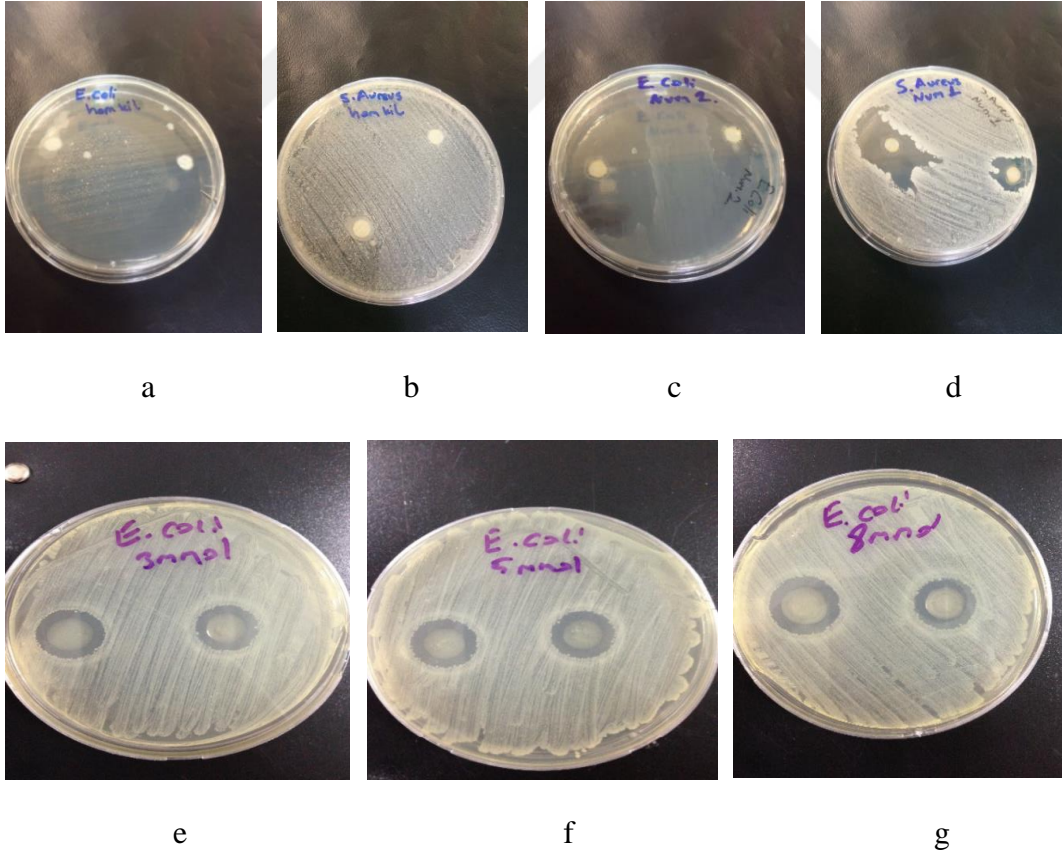


Şekil 4.7: SEM görüntüleri; a) MN, b) MN/HDTBPBr-MMT-3, c) MN/HDTBPBr-MMT-5, d) MN/HDTBPBr-MMT-8

Mısır nişastası, MN/HDTBPBr-MMT-3, MN/HDTBPBr-MMT-5 ve MN/HDTBPBr-MMT-8 organokillerinin SEM mikrografları Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Şekil 4.7 c’de görüldüğü gibi, homojen bir yüzey oluşmaktadır ve hiçbir aglomerasyon gözlenmemektedir. Şekil 4.7 b’de gösterildiği gibi MN/HDTBPBr-MMT-3 kompozit film yüzeyi daha gözenekli bir görünüm vermektedir. Bununla birlikte aglomerasyonlar Şekil 4.7 d’de görülmektedir. Bazı kil topaklarının varlığı, bazı kil birikimlerine yol açan film hazırlama yöntemi, çözelti dökümü ve yavaş çözücü buharlaştırma ile ilişkili olabilir [53-62]. Böylece SEM görüntüleri FTIR sonuçları tarafından desteklenmektedir.

### 4.3 Mikrobiyolojik Analiz Sonuçları

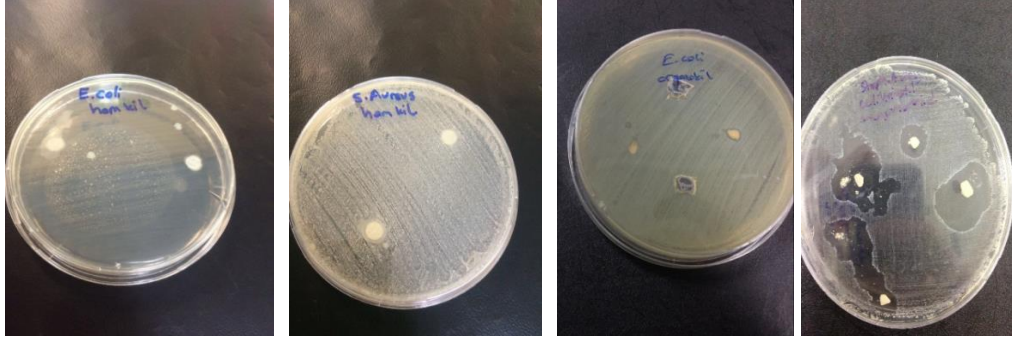
MMT ve HDTBPBr’ün antimikrobiyal özellikleri *E. coli* ve *S. aureus*’a karşı değerlendirilmektedir.





**Şekil 4.8:** a ve b) MMT, c ve d) HDTBPBr-MMT, e) MN/HDTBPBr-MMT-3, f) 5 ve g) 8 (E. coli bakterisine karşı direnci), h) MN/HDTBPBr-MMT-3, j) 5 ve k) 8 (S. aureus bakterisine karşı direnci)

Şekil 4.8 (a ve b)' de gösterildiği gibi MMT bakterilere karşı önemli direnç göstermedi. Ancak, Şekil 4.8 (c ve d)' de HDTBPBr-MMT'nin E. coli ve S. aureus'a karşı güçlü bir antimikrobiyal etki gösterdiği gözlenmektedir. HDTBPBr-MMT'nin iki farklı bakteri türüne karşı antimikrobiyal etkiyi karşılaştırdığımızda S. aureus'a karşı daha baskın bir antimikrobiyal etki gösterdiği sonucuna varıldı. Gram pozitif bakterilerin yenilebilir filme gram negatif bakterilere göre daha duyarlı olduğu açıktır. Bu, gram negatif özelliği olan bakterileri çevreleyen, geçirgen olmayan dış zardan kaynaklanabilir [61]. HDTBPBr-MMT (MN/ HDTBPBr- MMT filmler) içeren numunelerin test edilen konsantrasyonlarında bakteriyel proteinin fosfonyum grupları arasındaki etkileşimden kaynaklanan temas alanında filmde hiçbir mikroorganizma büyümesi gözlenmemektedir. Film kompozitlerinin S. aureus'a karşı direnci, çok yüksek bir aktiviteye sahip olduğunu doğrulamaktadır (Şekil 4.8 (e, f, g, h, j ve k)). Ek olarak Şekil 4.8 (k)' ya göre, MN/ HDTBPBr-MMT-3 ve MN/ HDTBPBr-MMT-8 en yüksek antimikrobiyal etkiye sahiptir. Ayrıca, en uygun  $AgNO_3$  konsantrasyonlarında ve indirgeyici ajanda bile bir inhibisyon halinin yokluğu, nanokompozit film matriksindeki aktif bileşiklerin iyi bir şekilde tutulduğunu göstermektedir (bileşiklerin matristen salınması, bir inhibisyona sebebiyet verecek ve bakteri üremesine yol açacaktır).

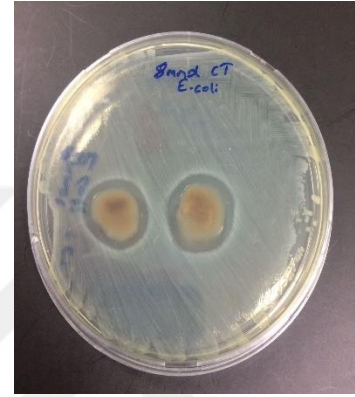


a

b

c

d



e

f



h

j

k

**Şekil 4.9:** a ve b) MMT, c ve d) CTMABr-MMT, e) MN/ CTMABr-MMT-3, f) 5 ve g) 8 (E. coli bakterisine karşı direnci), h) MN/ CTMABr-MMT-3, j) 5 ve k) 8 (S. aureus bakterisine karşı direnci)

Şekil 4.9 ( c ve d)' de CTMABr-MMT'nin S. aureus'a karşı daha güçlü bir antimikrobiyal etki gösterdiği, ancak MN/ CTMABr-MMT kompozitlerinde tam tersi olduğu gözlemlenmektedir. MN/ CTMABr-MMT kompozitleri, E. coli'ye karşı daha güçlü bir mikrobiyal aktivite gösterdi. Bakterilere karşı CTMABr-MMT antimikrobiyal etkisi, bakteriye duyarlı nanokillerden amonyum tuzlarının salınmasıyla açıklanabilir [53]. Sonuç olarak, mikroorganizmaları

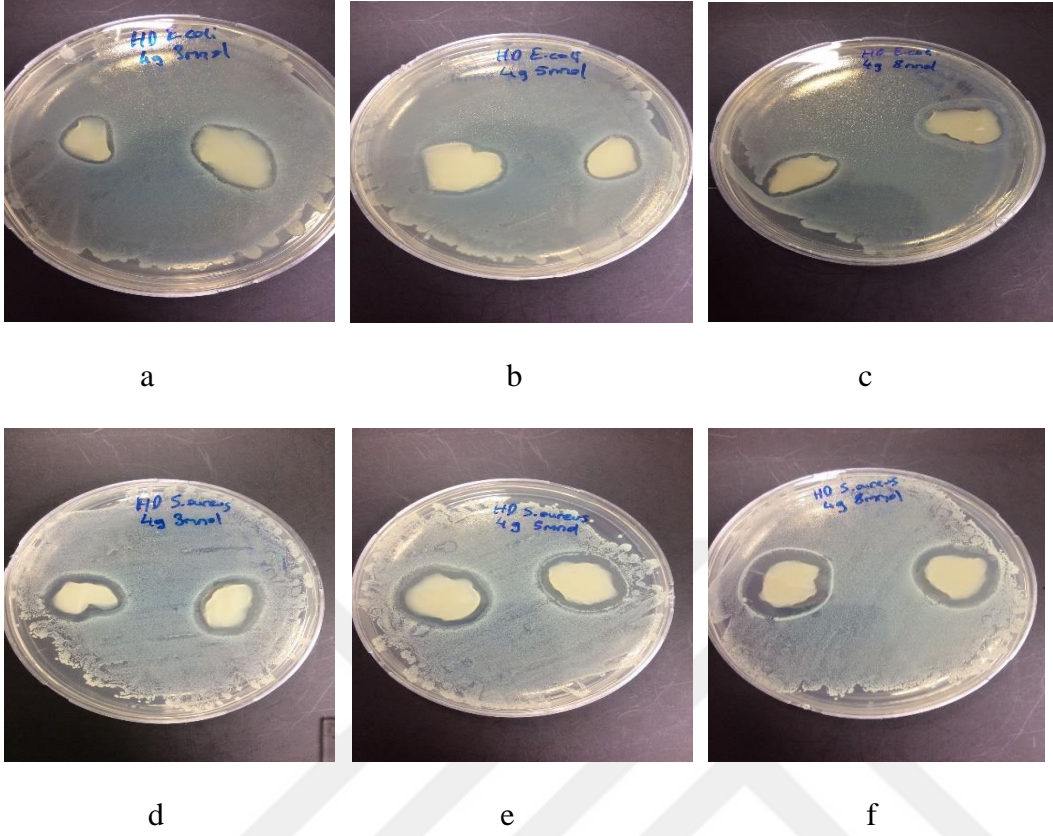
engelleyen, film tabakalarını çevreleyen kuaterner amonyum tuzlarının salınması azalmaktadır. Antimikrobiyal testlerin inhibisyon zonu ölçümleri (mm<sup>2</sup>) Çizelge 4.1’de verilmektedir.

**Çizelge 4.1:** 2 gr kil ilaveli kompozitler için antibakteriyel analiz verileri (inhibisyon zon ölçümleri(mm<sup>2</sup>))

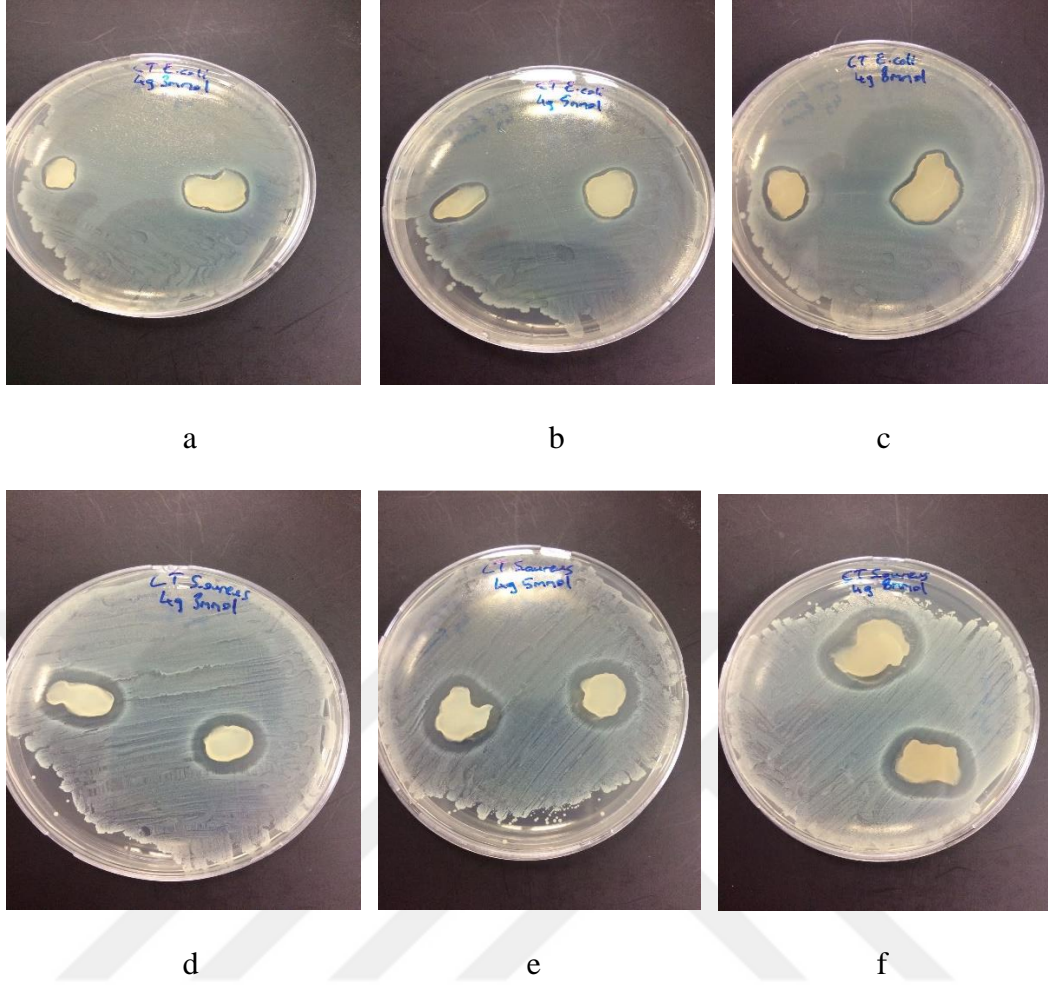
Örnek (2 gr kil ilavesi ile) / Bakteri	E. coli(Gram -)	S. aureus (Gram +)
MMT	-	-
CTMABr-MMT	4,52	216,42
HDTBPBr-MMT	6,15	38,48
MN/CTMABr-MMT-3	15,20	78,53
MN/CTMABr-MMT-5	30,19	16,61
MN/CTMABr-MMT-8	4,52	4,50
MN/HDTBPBr-MMT-3	32,17	145,26
MN/HDTBPBr-MMT-5	60,82	15,20
MN/HDTBPBr-MMT-8	63,61	81,71

Abreu ve ark. [53], temel olarak metiltallowilbis-2-hidroksietilamonyum klorür’ü modifiye edici olarak kullandı. Li Shen ve ark.nın çalışmasında potasyumsorbat ve kitosan kullanıldı [63]. Çalışmamızın inhibisyon bölgeleri Song ve ark. [61], MN/HDTBPBr-MMT-3 ve CTMABr-MMT materyalleri ile gösterilen antimikrobiyal aktivitelerin çalışmalarını içeren benzer çalışmalardan çok daha etkili sonuçlar verdiği görülmektedir.

4 gr kil ilavesi ile edilen kompozit filmlerin mikrobiyolojik analizleri;



Şekil 4.10: a) MN/HDTBPBr-MMT-3, b) 5 ve c) 8 (E. coli bakterisine karşı direnci), d) MN/ HDTBPBr -MMT-3, e) 5 ve f) 8 (S. aureus bakterisine karşı direnci)

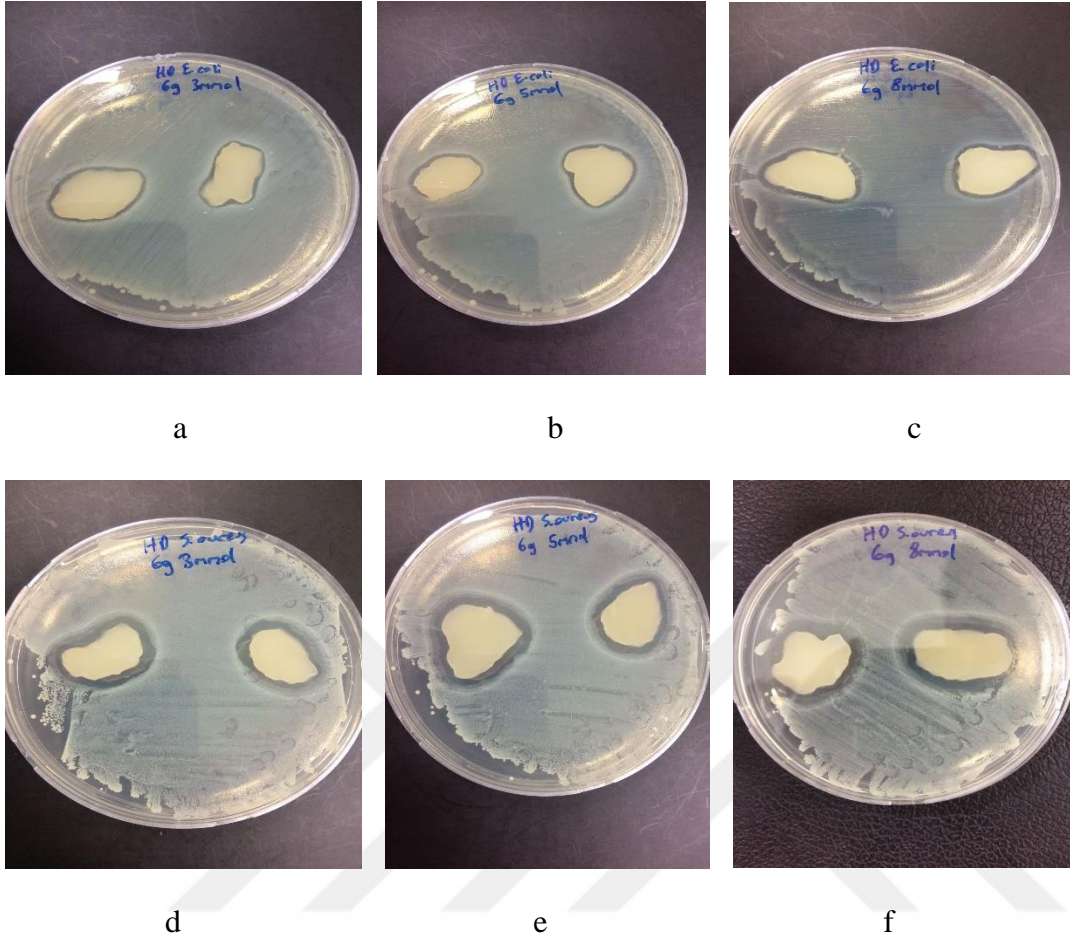


**Şekil 4.11:** a) MN/CTMABr-MMT-3, b) 5 ve c) 8 (E.coli bakterisine karşı direnci), d) MN/CTMABr-MMT-3, e) 5 ve f) 8 (S. aureus bakterisine karşı direnci)

**Çizelge 4.2:** 4 gr kil ilaveli kompozitler için antibakteriyel analiz verileri (inhibisyon zon ölçümleri(mm<sup>2</sup>))

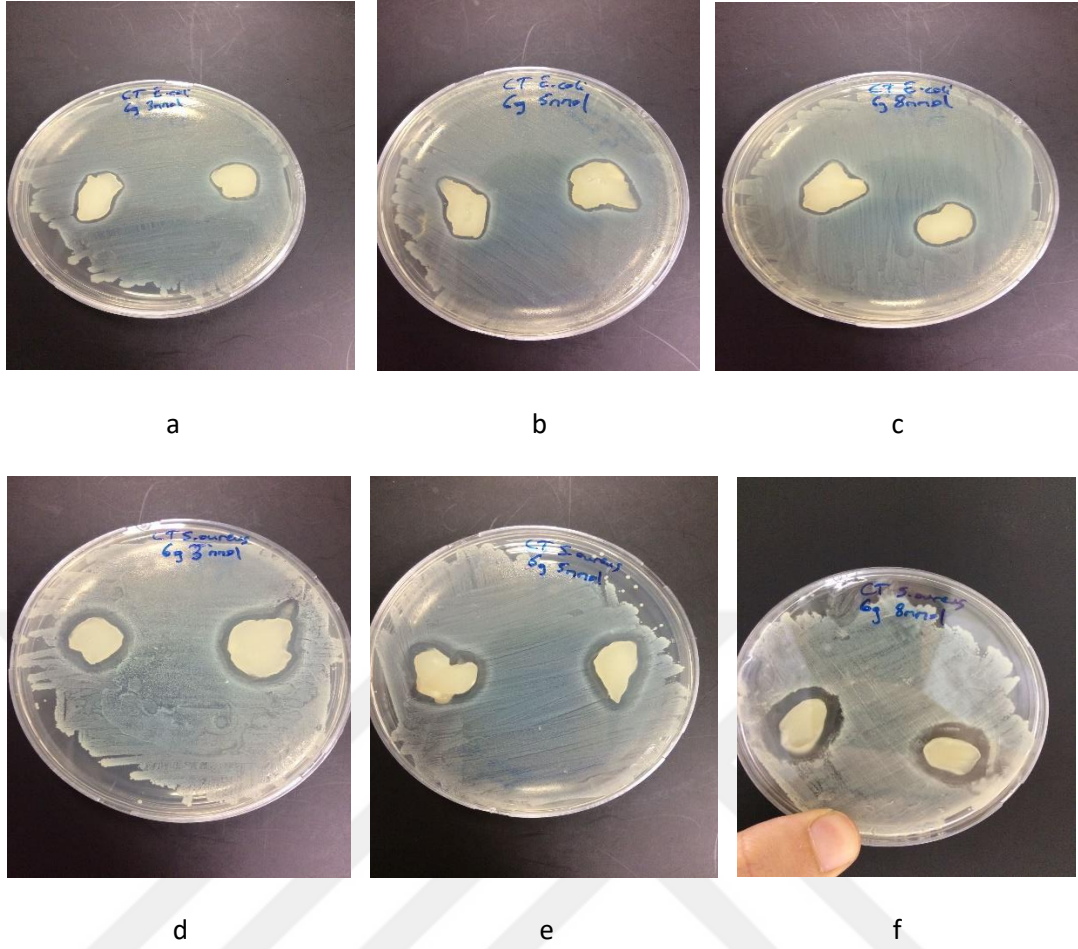
Örnek (4 gr kil ilavesi ile) / Bakteri	E. coli(Gram -)	S. aureus (Gram +)
MN/CTMABr-MMT-3	12,56	50,26
MN/CTMABr-MMT-5	7,54	113,05
MN/CTMABr-MMT-8	13,20	75,42
MN/HDTBPBr-MMT-3	11,34	48,52
MN/HDTBPBr-MMT-5	7,06	50,26
MN/HDTBPBr-MMT-8	12,60	75,43

6 gr kil ilavesi ile edilen kompozit filmlerin mikrobiyolojik analizleri;



**Şekil 4.12:** a) MN/ HDTBPBr -MMT-3, b) 5 ve c) 8 (*E. coli* bakterisine karşı direnci), d) MN/ HDTBPBr -MMT-3, e) 5 ve f) 8 (*S. aureus* bakterisine karşı direnci)



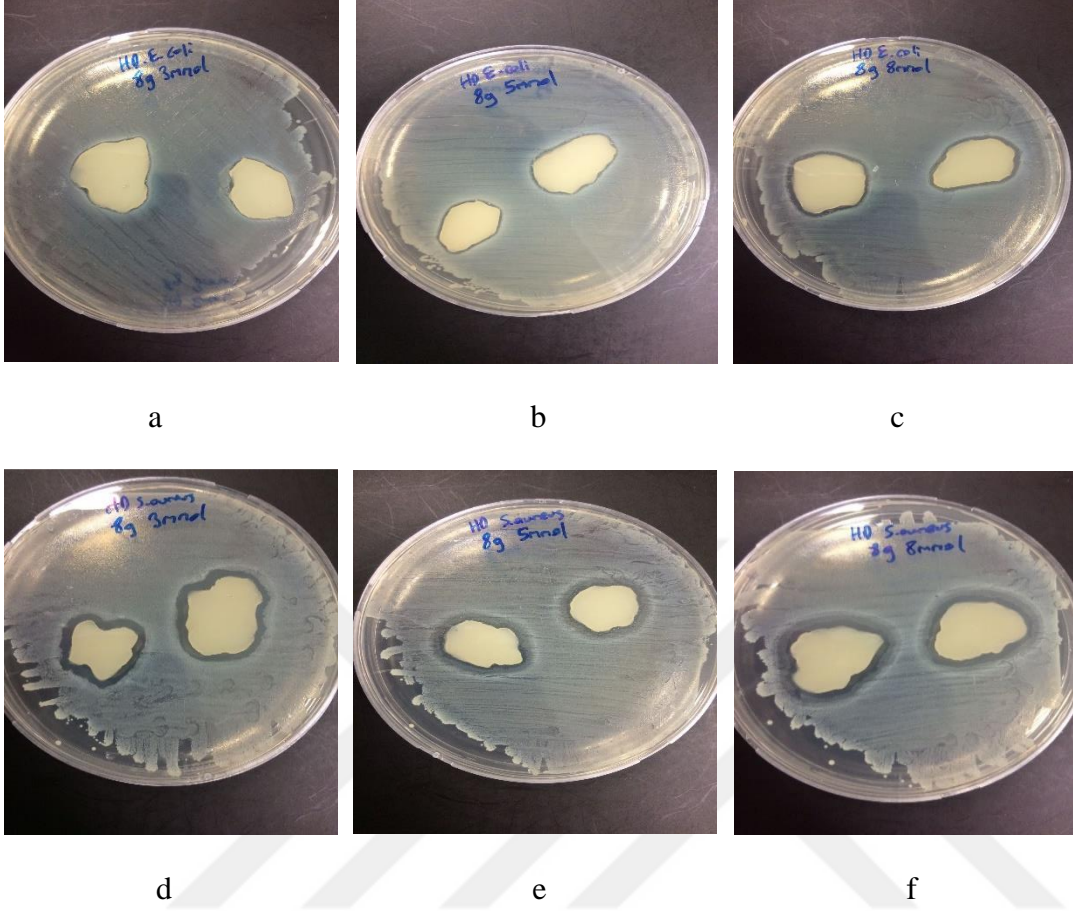


**Şekil 4.13:** a) MN/CTMABr-MMT-3, b) 5 ve c) 8 (*E. coli* bakterisine karşı direnci), d) MN/CTMABr-MMT-3, e) 5 ve f) 8 (*S. aureus* bakterisine karşı direnci)

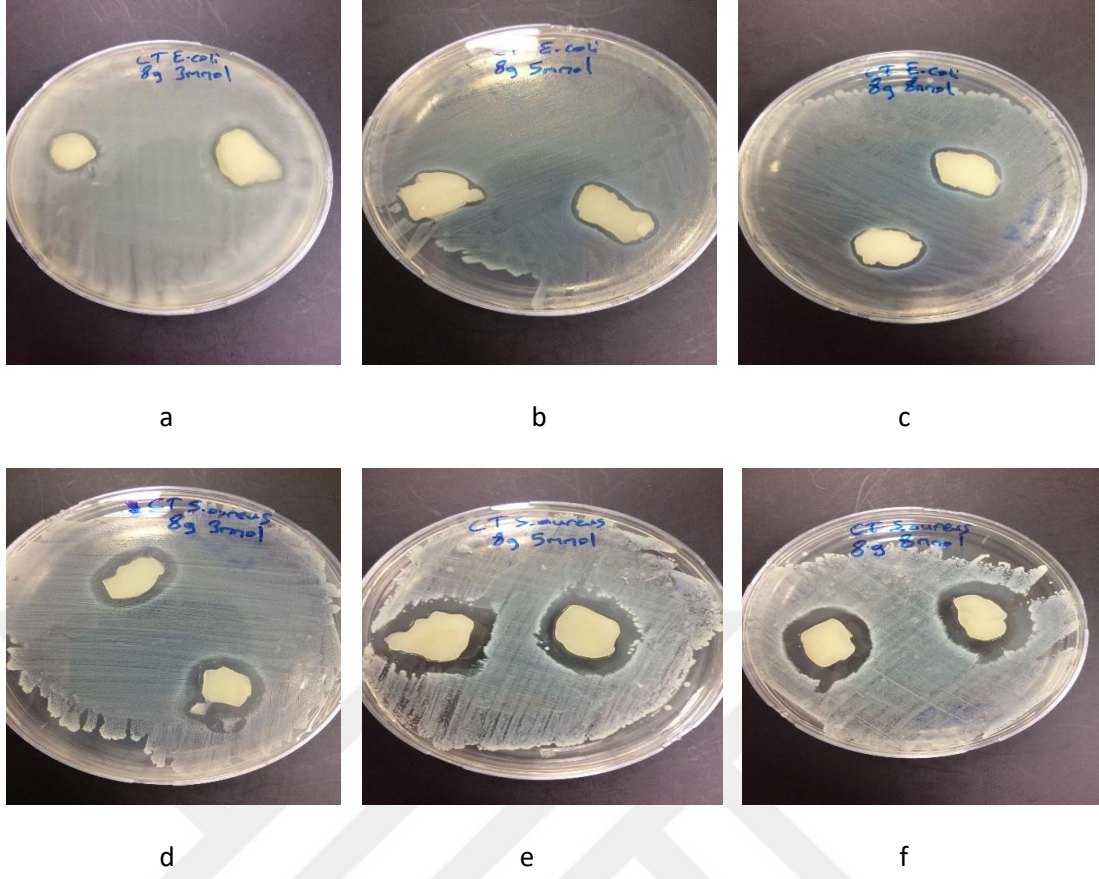
**Çizelge 4.3:** 6 gr kil ilaveli kompozitler için antibakteriyel analiz verileri (inhibisyon zon ölçümleri(mm<sup>2</sup>))

Örnek (6 gr kil ilavesi ile) / Bakteri	<i>E. coli</i> (Gram -)	<i>S. aureus</i> (Gram +)
MN/CTMABr-MMT-3	3,80	26,42
MN/CTMABr-MMT-5	12,56	47,78
MN/CTMABr-MMT-8	8,04	75,42
MN/HDTBPBr-MMT-3	3,80	26,42
MN/HDTBPBr-MMT-5	7,54	47,78
MN/HDTBPBr-MMT-8	12,56	62,21

8 gr kil ilavesi ile edilen kompozit filmlerin mikrobiyolojik analizleri;



**Şekil 4.14:** a) MN/ HDTBPBr -MMT-3, b) 5 ve c) 8 (*E. coli* bakterisine karşı direnci), d) MN/ HDTBPBr -MMT-3, e) 5 ve f) 8 (*S. aureus* bakterisine karşı direnci)



**Şekil 4.15:** a) MN/CTMABr-MMT-3, b) 5 ve c) 8 (*E. coli* bakterisine karşı direnci), d) MN/ CTMABr-MMT-3, e) 5 ve f) 8 (*S. aureus* bakterisine karşı direnci)

**Çizelge 4.4:** 8 gr kil ilaveli kompozitler için antibakteriyel analiz verileri (inhibisyon zon ölçümleri(mm<sup>2</sup>))

Örnek (8 gr kil ilavesi ile) / Bakteri	<i>E. coli</i> (Gram -)	<i>S. aureus</i> (Gram +)
MN/CTMABr-MMT-3	6,60	61,93
MN/CTMABr-MMT-5	3,14	109,36
MN/CTMABr-MMT-8	11,34	149,57
MN/HDTBPBr-MMT-3	1,38	26,42
MN/HDTBPBr-MMT-5	3,07	28,27
MN/HDTBPBr-MMT-8	3,80	19,63

8 gr Ag<sup>+</sup>-kil ilavesi ile edilen kompozit filmlerin mikrobiyolojik analizleri;



a



b



c



d

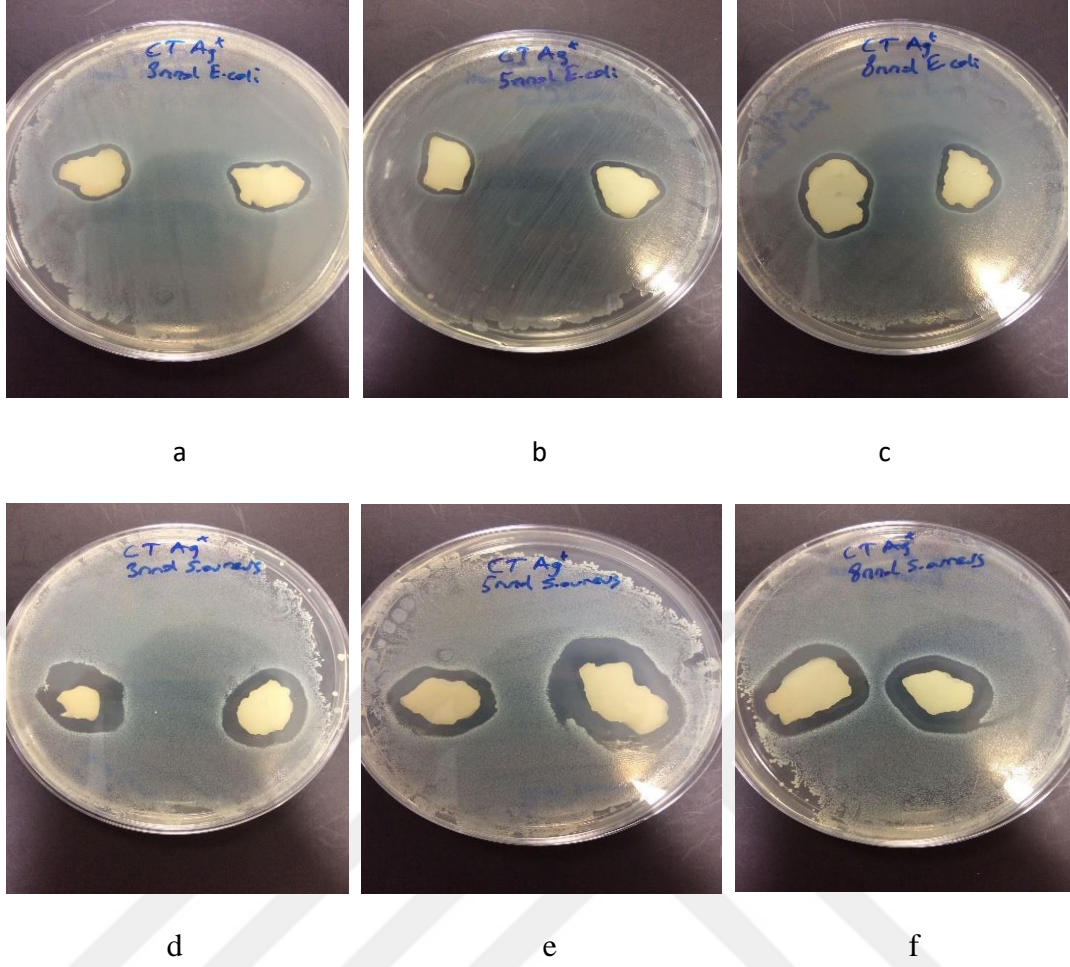


e



f

**Şekil 4.16:** a) MN/ HDTBPBr -MMT-3, b) 5 ve c) 8 (E. coli bakterisine karşı direnci), d) MN/ HDTBPBr -MMT-3, e) 5 ve f) 8 (S. aureus bakterisine karşı direnci)



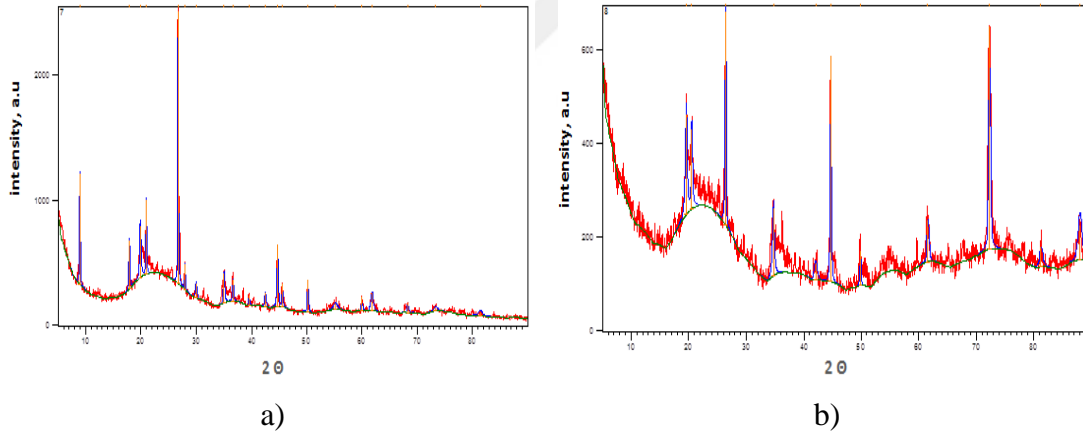
**Şekil 4.17:** a) MN/CTMABr-MMT-3, b) 5 ve c) 8 (*E. coli* bakterisine karşı direnci), d) MN/ CTMABr-MMT-3, e) 5 ve f) 8 (*S. aureus* bakterisine karşı direnci)

**Çizelge 4.5:** 8 gr  $Ag^+$ -kil ilaveli kompozitler için antibakteriyel analiz verileri (inhibisyon zon ölçümleri( $mm^2$ ))

Örnek (8 gr $Ag^+$ -kil ilavesi ile) / Bakteri	<i>E. coli</i> (Gram -)	<i>S. aureus</i> (Gram +)
MN/CTMABr-MMT-3	6,60	61,93
MN/CTMABr-MMT-5	3,14	109,36
MN/CTMABr-MMT-8	11,34	149,57
MN/HDTBPBr-MMT-3	1,38	26,42
MN/HDTBPBr-MMT-5	3,07	28,27
MN/HDTBPBr-MMT-8	3,80	19,63

#### 4.4 XRD Analiz Sonuçları

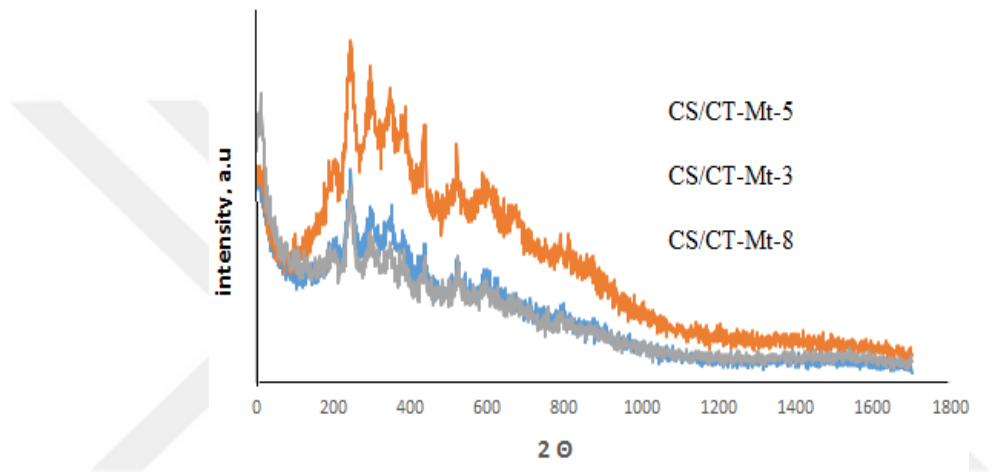
Şekil 4.18’de, X-ışını difraktometrisi (XRD) kullanılarak incelenen nanoyapılı filmlerdeki kil dağılımını göstermektedir. Bragg yasasını kullanarak, ham kil MMT düzleminin (d001) tabaka aralığı 0.98 nm’dir. Modifiye edilmiş organokillerin d001 tabaka aralığı ise sırasıyla CTMABr-MMT ve HDTBPBr-MMT için 2.3 nm ve 0.45 nm’dir. Bu sonuçlara dayanarak CTMABr-MMT ve HDTBPBr-MMT’nin kırınım pikleri sırasıyla 3.98 ve 19.54 iken, CTMABr-MMT organokilinin kırınımı alt açılara doğru kaymışken, HDTBPBr-MMT’in daha yüksek açılara doğru kaydığı gözlenmektedir. Bu sonuçlar, organokil yapılarının CTMABr-MMT için bir interkalasyon yapısı olduğunu ve CTMABr’ün kil tabakalarını aralığını artırdığını gösterirken, HDTBPBr-MMT organokilinde bir dağılmış tabakalı yani exfoliated yapı elde edildiğini gösterir ve modifikasyonun yüksek başarı ile gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 4.18’de sırasıyla CTMABr-MMT (a) ve HDTBPBr-MMT (b) piklerini göstermektedir.



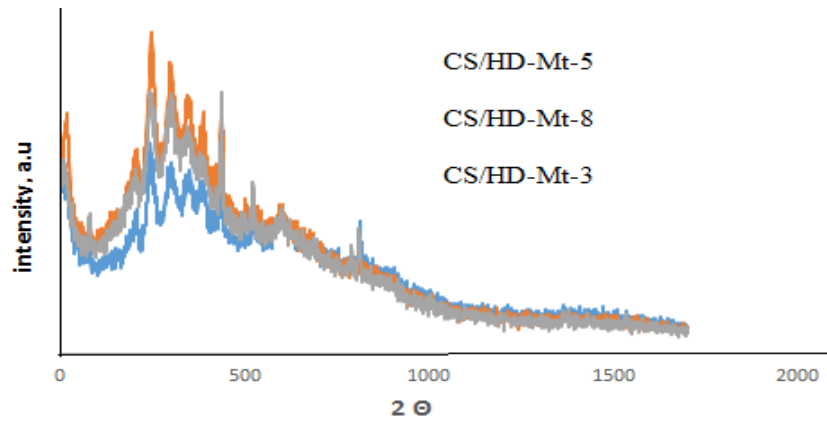
Şekil 4.18: a) CTMABr-MMT ve b) HDTBPBr-MMT’nin XRD analiz sonuçları

Şekil 4.19’da, Bragg yasasını uygulayarak MN/CTMABr-MMT ve MN/HDTBPBr-MMT film kompozitlerinin XRD piklerini göstermektedir. MN/CTMABr-MMT film kompozitlerinde, MN/CTMABr-MMT-3 ve MN/CTMABr-MMT-5’deki tabakalar arasındaki boşluk miktarı yaklaşık 17.22’ye yükseldi. Bu her iki yapısında dağılmış tabakalı (exfoliated) bir yapı sergilediğini kanıtlamaktadır. Bununla birlikte, MN/CTMABr-MMT-8’de, interkalasyon yapı gözlenmiş ve d001 tabakalar arası 2,2 nm’ye yükseldi. Bu sonuçlar tabakalar arasındaki (d001) mesafede önemli bir artış olduğunu

göstermektedir. Benzer bir durum MN/HDTBPBr-MMT film kompozitlerinde de görülmektedir. MN/HDTBPBr-MMT-5 ve MN/HDTBPBr-MMT-3 film kompozitlerinde, tabakalar arası mesafe yaklaşık 1.9 nm idi. MN/HDTBPBr-MMT-8'deki tabakalar arasındaki mesafe 0.5 nm'ye düştü ve teta açısı ( $\Theta$ ) 17.24'e yükseldi. Bazı nanoyapı olan mısır nişastası filmlerinde CTMABr-MMT ve HDTBPBr-MMT eklenmesi, daha yoğunlaştırılmış bir yapıyla ilişkili olabilen bir pik yoğunluğunda küçük bir varyasyona sebep olmuştur. Yapılacak muhtemel açıklama şudur; CTMABr-MMT ve HDTBPBr-MMT'in kil tabakaları arasında katmanlı yapıda dağılmasına katkıda bulunurlar.



a)



b)

**Şekil 4.19:** a) MN/CTMABr-MMT ve b) MN/HDTBPBr-MMT kompozitlerinin XRD analizi

Tabakalar arasındaki mesafe artış oranları, film kompozitlerine uygulanan sonikasyon yönteminin, ara yapıların geliştirilmesinde önemli bir değere sahip olduğunu göstermektedir. Bunlar ayrıca nişastada bulunan hidroksil gruplarının

kil ile etkileşimini arttırdığı gerçeğiyle de ilişkilidir [53]. Literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırıldığında [53, 59, 62 gibi], bulgular kullandığımız kuaterner amonyum tuzlarının tabakalar arasındaki mesafeyi çok yüksek değerlerle genişletildiğini göstermektedir. Bu sonuçlar aynı zamanda film kompozit tabakaları arasındaki mesafeyi de aynı oranda arttırmaktadır. Bu bulgu, MN/HDTBPBr-MMT-8 için, özellikle Şekil 4.19'daki tepe yoğunluklarından ve tabakalar arasındaki mesafe  $d_{001}$ 'in değerinden görülebilir





## 5 TARTIŞMA

Nişasta film kompozitleri, ilk kez bu çalışmada hegzadesiltribütilfosfonyum bromür (HDTBPBr) ve setiltrimetilamonyum bromür (CTMABr) kuarterner amonyum tuzları kullanılarak sentezlendi, optimize ve karakterize edildi. Elde edilen film kompozitlerinin antimikrobiyal aktiviteleri incelenerek literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırıldı. MN/CTMABr-MMT ve MN/HDTBPBr-MMT film kompozitleri arasında MN/HDTBPBr-MMT film kompozitinin *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı daha güçlü bir direnç gösterdiği sonucuna varıldı. MN/HDTBPBr-MMT film kompoziti de benzer çalışmalarda kullanılan malzemelere üstünlük gösterdi. Çalışmamızda antimikrobiyal aktivite sonuçlarından elde edilen inhibisyon bölgelerinin benzer çalışmalardaki sonuçlardan iyi olduğu gerçeğine ek olarak, XRD sonuçlarında aralanmış tabakalı, interkalasyon, nanokompozit ve dağılmış tabakalı, exfoliated, yapılar elde edildi ve bu aralıkların son derece başarılı olduğu gözlemlendi. Bu bağlamda, bulgularımızın literatüre önemli katkı sağladığını düşünmüyoruz.



## KAYNAKLAR

- [1]. **Bangyekan, C., Aht-Ong, D., Srikulkit, K.**, 2006. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films, *Carbohydrate Polymers*, 63, 61-71. Doi: 10.1016/j.carbpol.2005.07.032
- [2]. **Van de Velde, K., Kiekens, P.**, 2002. Biopolymers:overview of several properties and consequences on their applications, *Polymer Testing*, 21, 433-442. Doi: 10.1016/S0142-9418(01)00107-6
- [3]. **Meneghetti, P., Qutubuddin S.**, 2006. Synthesis, thermal properties and applicaiton of polymer-clay nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 442 , 74 77. Doi: 10.1016/j.tca.2006.01.017
- [4]. **Grim, R. E.**, 1953. Clay Minerology, McGraw-Hill book, New York. ISBN: 0070248362
- [5]. **Searle, A. B., Grimshaw, R.A.**, 1960. The Chemistry and Physics of Clays and other Ceramic Materials, Ernest Benn limited, London. Doi: 10.1021/ed037p108.3.
- [6]. **Van Olphen, H.**, 1977. Introduction to Clay Chemistry, Willey, New York. Doi: 10.1002/bbpc.197800022.
- [7]. **Hoffman, R.W., Brindley, G.W.**, 1960. Adsorption of nonionic aliphatic molecules from aqueous solutions on montmorillonite, clay-organic studies, II, *Geochim Cosmochim. SActa*, 20,15-29. Doi: 10.1002/jps.2600530238.
- [8]. **Worrall, W.E.**, 1986. Clays and Ceramic Raw Materials, Elsevier, London. ISBN: 1851660046 9781851660049.
- [9]. **Okada, A., Kawasumi, M., Usuki, A., Kojima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O.**, 1990. A Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids, *MRS Symposium Proceedings*, 171, 45-50.
- [10]. **Vaia, R.A., Ishii, H., Giannelis, E.P.**, 1993. Synthesis and properties of two dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chem Mater*, 5, 1694-1696. Doi: 10.1021/cm00036a004.
- [11]. **Çeliker, G.**, (2006). Nanotechnology in Packaging Industry and Its Applications. Yaşar Paint and Chemical Group, 8 s.
- [12]. **DPT Müsteşarlığı**; Seramik-Refrakter-Cam Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, 2418-ÖİK:477, Ankara, (1995). ISBN: 9789751911919.
- [13]. **Malayoğlu,U.; Akar,A.**; Killerin Sınıflandırmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranan Kriterlerin İrdelenmesi, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, (1995).
- [14]. **Güngör, N.**, 1981. Bentonik kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonlarının etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Temel Bilimler Fakültesi, İstanbul.

- [15]. **Alemdar, A.**, 2001. Bentonit ve montmorillonit dispersiyonlarının reolojik, viskoelastik, koloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik katkıların etkisi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [16]. **Akıncı,Ö.**; Seramik Killeri ve Jeolojisi Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara.
- [17]. **Köroğlu, F.N.** 2004. Nitrofenollerin İyonik ve İyonik Olmayan Organobentonitlerle Adsorpsiyon ve Desorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara.
- [18]. **İşçi, S.**, 2002. Bentonit dispersiyonlarına organik ve inorganik katkıların adsorpsiyonunun reolojik özellikleri üzerine etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [19]. **A. A. Sapalidis, F. K., Katsaros, and N. K., Kanellopoulos**, *PVA /52 Montmorillonite Nanocomposites : Development and Properties*, vol. 15, pp. 178–221, 2003.
- [20]. **B., Dolinar and B., Macuh**, *Applied Clay Science Determining the Thickness of Adsorbed Water Layers on the External Surfaces of Clay Minerals Based on the Engineering Properties of Soils, Appl. Clay Sci.*, vol. 123, pp. 279–284, 2016.
- [21]. **Yalçın, T.**, 2001. Bentonit-su sistemlerinin reolojik ve elektrokinetik özellikleri Üzerine yüzey aktif maddelerinin etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [22]. **Malayoğlu, U.**, 1992. Float and Sink Characteristics of Clay in Mineral Processing, DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [23]. **Toprakezer F.**, (2009). Nanokompozit Sentezinde Kullanılacak Na<sup>+</sup>-Bentonit Kilinin Saflaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [24]. **Großmann, J.** 2004. New Generation of Nanocomposites for Thermoplastic Polymers. Sunum. Süd-Chemie AG Moosburg, Almanya.
- [25]. **Atıcı, O.**, 1991. *Yüzey Aktif Maddeler*, İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları.
- [26]. **Anonim** (2007). Aminler Ve Diazonyum Bileşikleri, Fatih Üniversitesi, 2007.
- [27]. **Kanat, E.E.**, (2013). Yeni Organofilik Montmorillonitlerin Boyarmadde Uzaklaştırılmasında Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Diyarbakır.
- [28]. **Bonczek, J. L., Harris, W. G., Nkedi-Kizza P.**, 2002, *Monolayer To Bilayer Transitional Arrangements Of Hexadecyltrimethylammonium Cations On Na-Montmorillonite*, Clays and Clay Minerals, 50, 11-17.
- [29]. **Akbulut, S., Hamutçu, U., Arasan, S., Kurt, Z., N.**, (2010). Laboratuvarında Geliştirilen Bir Organokilin Bazı Geoteknik Özelliklerinin Araştırılması, Zemin Mekaniği ve Temel Mühendisliği Onüçüncü Ulusal Kongresi 30 Eylül-1 Ekim 2010, İstanbul Kültür Üniversitesi, İstanbul.
- [30]. **Paiva, L.B., Morales, A.R., Díaz, F.R.V.**, (2008). Organoclays: Properties, preparation and applications . *Applied Clay Science* 42: 8–24. Doi: 10.1016/j.clay.2008.02.006

- [31]. **Hasmukh, A.P., Rajesh, S.S., Hari, C.B., Raksh, V.J.**, 2006, *Nanoclays For Polymer Nanocomposites, Paints, Inks, Greases And Cosmetics Formulations, Drug Delivery Vehicle and Waste Water Treatment*, Bull.Mater. Sci., 29, (2), 133-145.
- [32]. **Önal, M.**, (1997). Reşadiye/Tokat Bentonitinden Elde Edilen Sodyum Montmorillonit ile Hazırlanan Organokillerin Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [33]. **Harrane, A., Belbachir, M.**, (2007) Synthesis of Biodegradable Polycaprolactone/ Montmorillonite Nanocomposites by Direct In-situ Polymerization Catalysed by Exchanged Clay, *Macromol. Symp.* 2007, 247, 379–384. Doi: 10.1002/masy.200750144
- [34]. **Ece, O.I., Gungor, N., Alemdar, A.**, 1999. Influence of some polymers, electrolytes, and the surfactant on flow properties of bentonite-water systems. *Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 33,155-168.
- [35]. **Gungor, N., Ece, I.** 1999. Effect of the absorption of non-ionic polymer PVP on the rheological properties of Na-activated bentonite. *Materials Letter*, 39, 1-5.
- [36]. **Zhao, R., Torley, P., Halley, P. J.**, (2008). Emerging Biodegradable Materials: Starch and Protein-Based Bio-Nanocomposites, *Journal of Materials Science*, 43:3058-3071. doi:10.1007/s10853-007-2434-8
- [37]. **Casariago, A., Souza, B. W. S., Cerqueira, M. A., Teixeira, J. A., Cruz, L., Di'az, R., Vicente, A. A.**, (2009). Chitosan/Clay Films' Properties as Affected by Biopolymer and Clay Micro/Nanoparticles' Concentrations, *Food Hydrocolloids*, xxx:1-8. doi:10.1016/j. foodhyd.2009.02.007
- [38]. **Rhim, J. W., Ng P. K. W.**, (2007). Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging Applications, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47(4): 411-433. doi:10.1080/10408390600846366
- [39]. **Sorrentino, A., Gorrasi, G., Vittoria, V.**, (2007). Potential Perspectives of Bio Nanocomposites for Food Packaging Applications, *Trends in Food Science & Technology*, 18: 84-95. Doi: 10.1016/j.tifs.2006.09.004
- [40]. **Baysal, G.**, (2010). İyonik Sıvılarla Modifiye Edilmiş Montmorillonit Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Diyarbakır.
- [41]. **İşçi, S., Güner, S., Ece, Ö., Güngör, N.**, 2005. Investigation of rheological and colloidal properties of bentonitic clay dispersion in the presence of a cationic surfactant, *Progress in Organic Coatings*, 54, 28-33.
- [42]. **Seçkin, T.; Köytepe, S.**; Poliimit-Smektit Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Turkey, (2006), 7-16.
- [43]. **Pourabas,B.; Raeesi,V.**; Preparation of ABS/Montmorillonite Nanocomposite Using A Solvent/Non-Solvent Method, İnan, (2005), 46, 5533–5540.
- [44]. **Rehab,A.; Salahuddin, N.**; Nanocomposite Materials Based on Polyurethane Intercalated Into Montmorillonite Clay, Egypt, (2005). Doi: 10.1016/j.msea.2005.04.019.

- [45]. **Jo,B.W.; Park,S.K.; Kim,D.K.;** Mechanical Properties of Nano-MMT Reinforced Polymer Composite and Polymer Concrete, Korea, (2008), 22,14–20.
- [46]. **Saminathan,K.; Selvakumar,P.; Bhatnagar,N.;** Fracture Studies of Polypropylene/Nanoclay Composite, India, (2007). Doi: 10.1016/j.polymertesting.2007.11.008.
- [47]. **Toprak,P.;** A New Route to The Synthesis of Nanocomposites By Using An Unsaturatedpolyester Matrix, Yüksek lisans Tezi, OTDÜ-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2004).
- [48]. **Joshi, M.; Banerjee, K.; Prasanth, R.,** 2006, *Polymer/clay nanocomposite based coatings for enhanced gas barrier property*, Department of Textile Technology, Indian Institute of Technology, India, 202-214. IPC Code: Int. Cl<sup>8</sup> B82B3/00, C01B33/00.
- [49]. **Olad, A., Naseri, B.,** (2010). Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite. *Progres in Organic Coatings*, 67,233-238. Doi: 10.1016/j.porgcoat.2009.12.003
- [50]. **Çalımlı, A.,** (2008) Nanokil-Polimer Kompozitlerinin Sentez ve Karakterizasyonu, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, Ankara Üniversitesi, Ankara. Doi: 10.1501/ankara-5311.
- [51]. **Kaplaner, S.,** (2010). Farklı Montmorillonit Tipi Killer Kullanılarak Polianilin Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [52]. **Deniz, M.,** (2012). Anilinin Oksidatif Polimerleşmesi İle Çeşitli Takviye Malzemeli Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Çorum.
- [53]. **Ana S. Abreu, M. Oliveiraa, Arsénio de Sá, Rui M. Rodrigues, Miguel A. Cerqueirab, António A. Vicenteb, A.V. Machado,** Antimicrobial nanostructured starch based films for packaging, *Carbohydrate Polymers* 129 (2015) 127–134. Doi: 10.1016/j.carbpol.2015.04.021.
- [54]. **X.Gao, Y.Zhu, X.Zhao, Z. Wang,** Synthesis and characterization of polyurethane/SiO<sub>2</sub> nanocomposites, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 4719–4724. Doi: 10.1039/C5RA02912K.
- [55]. **Harsh Kumar, Arjuna Katal, Pradeep Rawat,** FT-IR spectroscopic and micellization studies of cetyltrimethylammonium bromide in aqueous and aqueous solution of ionic liquid (1-butyl-3-methylimidazolium bromide) at different temperatures, *Journal of Molecular Liquids* 249 (2018) 227–232. Doi: 10.1016/j.molliq.2017.11.032.
- [56]. **Ahmed M. Youssef, F.M. Malhat, A.A. Abdel Hakim, Imre Dekany,** Synthesis and utilization of poly (methylmethacrylate) nanocomposites based on modified montmorillonite, *Arabian Journal of Chemistry* (2015) xxx, xxx–xxx. Doi: 10.1016/j.arabjc.2015.02.017.
- [57]. **Lili Rena, Xiaoxia Yana, Jiang Zhoua, Jin Tonga, Xingguang Su,** Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films, *International Journal of Biological Macromolecules* 105 (2017) 1636–1643

- [58]. **Hasmukh A. Patel, Rajesh S. Somani, Hari C. Bajaj, Raksh V. Jasra**, Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability, *Applied Clay Science* 35 (2007) 194–200. Doi: 10.1016/j.clay.2006.09.012.
- [59]. **Lei Dai, Chao Qiu, Liu Xiong, Qingjie Sun**, Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles, *Food Chemistry* 174 (2015) 82–88). Doi: 10.1016/j.foodchem.2014.11.005.
- [60]. **Thi Nga Tran, Athanassia Athanassiou, Abdul Basit, Ilker S. Bayer**, Starch-based bio-elastomers functionalized with red beetroot natural antioxidant, *Food Chemistry* 216 (2017) 324–333. Doi: 10.1016/j.foodchem.2016.08.055.
- [61]. **Xiaoyong Song, Guanjie Zuo, Fusheng Chen**, Effect of essential oil and surfactant on the physical and antimicrobial properties of corn and wheat starch films, *International Journal of Biological Macromolecules* 107 (2018) 1302–1309. Doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.09.114.
- [62]. **Min Zhou, Qin Liu, Shuaishuai Wu, Zhenqiong Gou, Xiyu Wu, Dan Xu**, Starch/chitosan films reinforced with polydopamine modified MMT: Effects of dopamine concentration, *Food Hydrocolloids* 61 (2016) 678–684. Doi: 10.1016/j.foodhyd.2016.06.030.
- [63]. **Xiao Li Shen, Jia Min Wu, Yonghong Chen, Guohua Zhao**, Antimicrobial and physical properties of sweet potato starch films incorporated with potassium sorbate or chitosan, *Food Hydrocolloids* 24 (2010) 285–290. Doi: 10.1016/j.foodhyd.2009.10.003.





## ÖZGEÇMİŞ



**Ad-Soyad:** Burç Yılmaz Çelik

**Doğum Tarihi ve Yeri:** 10.01.1989 Küçükçekmece/İSTANBUL

**E-posta:** [burccelik@gmail.com](mailto:burccelik@gmail.com)

### ÖĞRENİM DURUMU:

**Lisans :** 2010, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

