

T.C.
UŞAK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜŐÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KİTOSAN/ORGANOKİL BİYONANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RESUL ŞAHİN

UŞAK 2017

T.C.
UŞAK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜŐÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KİTOSAN/ORGANOKİL BİYONANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RESUL ŞAHİN

Bu alıŐma, UŞak Üniversitesi Bilimsel ArŐtırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2017/TP001 kodu ile desteklenmiŐtir.

UŞAK 2017

Resul ŞAHİN tarafından hazırlanan “*Kitosan/Organokil Biyonanokompozitlerinin Sentez ve Karakterizasyonu*” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Nevin ÇANKAYA

Tez Danışmanı Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Nevin ÇANKAYA

Kimya Anabilim Dalı Uşak Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Ahmet HELVACI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Afyon Kocatepe Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. İbrahim BULDUK

Sağlık Yüksekokulu İş Sağlığı ve Güvenliği Uşak Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Naci Ömer ALAYUNT

Banaz M.Y.O. Kimya Teknolojisi Uşak Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Yasemin SUNUCU KARAFAKIOGLU

Fen Bilgisi Öğretmenliği Uşak Üniversitesi

Tarih:18/08/2017

Bu tez ile U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. İsa YEŞİLYURT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Resul ŞAHİN



**KİTOSAN/ORGANOKİL BİYONANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZ VE
KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)**

Resul ŞAHİN

**UŞAK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ağustos 2017

ÖZET

Bu çalışmada, kitosan biyopolimer/kil nanokompozitlerin hazırlanmasında nano-doldurucu destek maddesi olarak Na⁺ Montmorillonit, Nanokil 1-135 ve Nanokil 1-140 killeri kullanılmıştır. Bu amaçla, kitosanın çözünmesi ve killerin dağılmasında seyreltik asetik asit çözeltisi sulu ortamda kullanılarak, kitosan/ C Na, kitosan/ C 10A ve kitosan/ C 15A biyonanokompozitleri sentezlenmiştir. Farklı kil türlerinin yükleme miktarları %1, %3, %5 ve %10 oranında değiştirilerek, biyonanokompozit üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Toplamda 3 kil türüyle 4 farklı oranda 12 çeşit biyonanokompozit çözeltide harmanlama yöntemiyle oluşturulmuştur. Kompozitlerin karakterizasyonu, kimyasal olarak FTIR (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi), fiziksel olarak XRD (X-ışını Difraksiyonu) ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), termal olarak da TGA/DTA (Termogravimetrik Analiz) ile yapılmıştır. Ayrıca biyolojik olarak antimikrobiyal özellik için, *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli* bakterilerinin kil ve biyonanokompozit üzerindeki etkisi araştırılmış olup, kil ve biyonanokompozitlerin şişme deneyleri de yapılmıştır. En iyi antimikrobiyal özellik gösteren kitosan/ C 10A biyokompozitinin olduğu ve bu kompozitin termal kararlılığı arttırdığı görülmüştür. Tüm kitosan/kil biyokompozitlerinin eksfoliyasyon davranış sergilediği XRD desenleri ve SEM görüntüleri ile gözlemlenmiştir.

Bilim Kodu : Kimya Anabilim Dalı

Anahtar Kelimeler : Kitosan, biyonanokompozit, montmorillonit, organokil, termal kararlılık, antimikrobiyal özellik

Sayfa Adedi : 112

Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Nevin ÇANKAYA

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CHITOSAN/ORGANOCLAY BIONANOCOMPOSITES

(M. Sc. Thesis)

Resul ŞAHİN

UŞAK UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

August 2017

ABSTRACT

In this study, Na⁺ Montmorillonite, Nanoclay 1-135 and Nanoclay 1-140 clay were used as nano filler-support in the preparation of chitosan biopolymer / clay nanocomposites. For this purpose dilute acetic acid solution was used as solvent for dissolving and dispersing chitosan and clays respectively, chitosan/ C Na, chitosan/ C 10A and chitosan/ C 15A bionanocomposites were synthesized. The effect on the bionanocomposite was investigated by changing the loading rates of different clay species by 1%, 3%, 5% and 10%. In total, 12 kinds of bionanocomposite were done in 4 different amounts with 3 clay species by solution induced intercalation method. The characterization of the composites was done chemically by FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), physically XRD (X-ray Diffraction) and SEM (Scanning Electron Microscopy) and thermally by TGA/ DTA (Thermogravimetric Analysis). In addition, for biologically antimicrobial properties, the effects of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* bacteria on clay and bionanocomposite were investigated, swelling tests of clay and bionanocomposite were carried out. It has been found that the best antimicrobial property is the chitosan/ C 10A biocomposite and the thermal stability of this composite is increased. All chitosan/ clay biocomposites were observed in XRD patterns and SEM images showing exfoliate behavior.

Science Code : Department of Chemistry

Keywords : Chitosan, bionanocomposite, montmorillonite, organoclay, thermal stability, antimicrobial property.

Page : 112

Adviser : Asst. Prof. Dr. Nevin ÇANKAYA

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca yardımlarıyla beni yönlendiren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Nevin ÇANKAYA'ya, maddi ve manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan değerli aileme çok teşekkür ederim.

Bu çalıőmayı destekliyen Uşak Üniversitesi Bilimsel Arőtırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Resul ŞAHİN



İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGE DİZİNİ.....	xi
KISALTMALAR.....	xii
GİRİŞ.....	1
1. KİTOSAN.....	4
1.1. Biyopolimerler.....	5
1.2. Kitin ve Kitosan.....	6
1.3. Kitosanın Uygulama Alanları.....	7
1.4. Kitosanın Antimikrobiyal Aktivitesi.....	8
2. KİLLER.....	10
2.1. Killerin Sınıflandırılması.....	10
2.1.1. Killerin Mineralojik Özellikleri.....	11
2.1.2. Killerin Kullanım Alanları.....	13
2.2. Organokiller.....	13
2.2.1. Organokil Eldesi.....	14
3. POLİMER/KİL NANOKOMPOZİTLERİ.....	22
3.1. Polimer/Kil Kompozitlerin Sınıflandırılması.....	22
3.1.1. Geleneksel Kompozitler.....	22
3.1.2. Tabakalaşmış Nanokompozitler.....	23
3.1.3. Yapraklanmış Nanokompozitler.....	23
3.2. Polimer/Kil Kompozitlerin Hazırlama Yöntemleri.....	24
3.2.1. Eş-Anlı (in-Situ) Polimerizasyon.....	24
3.2.2. Çözeltide Harmanlama.....	25
3.2.3. Eriyikte Harmanlama.....	26
3.3. Polimer/Kil Nanokompozitlerinin Özellikleri.....	27
3.3.1. Mikro Yapı (Morfoloji).....	27
3.3.1.1. Mikrokompozit Yapısı.....	27
3.3.1.2. Tabakalar Arası ya da Aralanmış Tabakalı Nanokompozit Yapı (Intercalated).....	28
3.3.1.3. Dağılmış ya da Dağıtılmış Nanokompozit Yapı (Exfoliated).....	28

3.3.1.4. Dağılmış-Aralanmış Karma Nanokompozit Yapı	29
3.3.2. Mekanik Özellikleri.....	29
3.3.3. Bariyer Özellikleri	31
3.3.4. Reolojik Özellikleri	31
3.3.5. Termal Özellikleri	32
3.3.6. Elektriksel Özellikleri.....	33
3.3.7. Optik Özellikleri.....	33
3.4. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	34
3.4.1. FTIR (Flourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi).....	34
3.4.2. XRD (X-Işınları Difraksiyonu)	34
3.4.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu).....	35
3.4.4. TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu)	35
3.4.5. AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu)	36
3.4.6. NMR (Nükleer Manyetik Rezonans).....	36
3.4.7. Termal Analiz Yöntemleri.....	37
3.4.7.1. TGA (Termogravimetrik Analiz)	37
3.4.7.2. DTA (Diferansiyel Termal Analiz)	38
3.4.7.3. DSC (Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi)	38
3.5. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Kullanım Alanları	39
3.6. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Biyolojik Aktivite Özellikleri	39
3.7. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Literatür Taraması	41
4. MATERYAL VE METOT	45
4.1. Materyal.....	45
4.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	45
4.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	45
4.1.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	46
4.2. Deneysel Çalışmalar	49
4.2.1. Kitosan/Kil Biyonanokompozitlerin Hazırlanması	49
4.2.2. Şişme Deneyi.....	50
4.2.3. Kitosan/Kil Biyonanokompozitlerin Antimikrobiyal Aktivite Çalışmaları	50
4.3. Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler.....	52
4.3.1. Numunelerin Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR) Spektrumu	52
4.3.2. XRD Analizi.....	52
4.3.3. SEM Analizi	52

4.3.4. Termal Analiz.....	53
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	54
5.1. FTIR Bulguları	54
5.1.1. Kitosanın FTIR Karakterizasyonu.....	54
5.1.2. C Na ve Kitosan/ C Na biyanokompozitlerin FTIR Karakterizasyonu	55
5.1.3. C 10A ve Kitosan/ C 10A Biyanokompozitlerin FTIR Karakterizasyonu	56
5.1.4. C 15A ve Kitosan/ C 15A Biyanokompozitlerin FTIR Karakterizasyonu	58
5.2. XRD Bulguları	60
5.2.1. Kitosanın XRD Bulguları	61
5.2.2. Na ⁺ MMT (C Na), Nanokil 1-135 (C 10A), Nanokil 1-140 (C 15A) killerinin XRD Bulguları.....	62
5.2.3. Kitosan/C Na Biyanokompozitlerin XRD Bulguları.....	63
5.2.4. Kitosan/C 10A Biyanokompozitlerin XRD Bulguları.....	64
5.2.5. Kitosan/C 15A Biyanokompozitlerin XRD Bulguları.....	65
5.3. SEM Analiz Bulguları	66
5.3.1. Kitosanın SEM Bulguları	66
5.3.2. C Na, C 10A ve C 15A killerinin SEM Bulguları	67
5.3.3. Kitosan/C Na, Kitosan/C 10A ve Kitosan/C 15A Biyanokompozitlerin SEM Bulguları	69
5.4. Termal Bulgular	73
5.4.1. Kitosanın Termal Analiz Sonuçları	73
5.4.2. C Na, C 10A ve C 15A Killerinin Termal Analiz Sonuçları	74
5.4.3. Kitosan/C 10A Biyanokompozitlerin Termal Analiz Sonuçları.....	76
5.5. Şişme Deney Bulguları.....	78
5.6. Antimikrobiyal Aktivite Bulguları	82
6. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	86
KAYNAKÇA	89
ÖZGEÇMİŞ	97

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Kitosanın kimyasal yapısı	5
Şekil 1.2. Kitinden kitosanın elde edilmesi	6
Şekil 2.1. Kaolinitin yapısı	12
Şekil 2.2. Tabakalı silikat yapısı	12
Şekil 2.3. Farklı kil mineral yapılarının şekilsel gösterimi	13
Şekil 2.4. Cloisite 6A Cloisite 15A, Cloisite 20A ve Cloiste 93A'nın kimyasal modifikatörü	15
Şekil 2.5. Cloisite 10A'nın kimyasal modifikatörü.....	16
Şekil 2.6. Cloisite 25A'nın kimyasal modifikatörü.....	18
Şekil 2.7. Cloisite 30B'nin kimyasal modifikatörü.....	19
Şekil 2.8. Montmorillonit kil yapıları.....	21
Şekil 3.1. Geleneksel polimer/kil kompozitler	23
Şekil 3.2. Yapraklanmış tipte nanokompozit ve polimerlerin bazal aralığa eklendiği tipte nanokompozit.....	24
Şekil 3.3. Eş zamanlı polimerizasyon metodunun şematik gösterimi.....	25
Şekil 3.4.Çözeltide polimer nüfuzu metodu şematik görünümü.....	26
Şekil 3.5. Eriyik fazda polimer nüfuzu metodu şematik görünümü.....	26
Şekil 3.6. Polimer/kil nanokompozitlerde, kil dağılımına bağlı olarak gözlenen mikro-yapı farklılıkları	27
Şekil 3.7. Nanokompozitlerde yanma gecikmesi	33
Şekil 3.8. Atomik kuvvet mikroskopunun manivelasının ve sivri ucunun görüntüsü	36
Şekil 4.1. Kitosan, kil ve biyonanokompozitlerin şişme deney prosedürü	50
Şekil 5.1. Kitosanın FTIR spektrumu.....	54
Şekil 5.2. C Na kilinin FTIR spektrumu	55
Şekil 5.3. Kitosan, Kitosan/C Na biyonanokompozitlerin ve C Na kilinin kıyaslamalı FTIR spektrumları	56
Şekil 5.4. C 10A kilinin FTIR spektrumu	57
Şekil 5.5. Kitosan, Kitosan/C 10A biyonanokompozitlerin ve C10A kilinin kıyaslamalı FTIR spektrumları	58
Şekil 5.6. C 15A kilinin FTIR spektrumu	59
Şekil 5.7. Kitosan, Kitosan/C 15A biyonanokompozitlerin ve C 15A kilinin kıyaslamalı FTIR spektrumları	60
Şekil 5.8. Kitosanın XRD eğrisi.....	61
Şekil 5.9. C Na ⁺ kilinin XRD eğrisi	62
Şekil 5.10. C 10A kilinin XRD eğrisi	62
Şekil 5.11. C 15A kilinin XRD eğrisi	63
Şekil 5.12. Kitosan/C Na biyonanokompozitlerin XRD eğrileri	64
Şekil 5.13. Kitosan/C 10A biyonanokompozitlerin XRD eğrileri	65
Şekil 5.14. Kitosan/C 15A biyonanokompozitlerin XRD eğrileri	66
Şekil 5.15. Kitosanın SEM görüntüleri	67
Şekil 5.16. A) C Na B) C 10A C) C 15A killerinin SEM görüntüleri	69
Şekil 5.17. SEM görüntüleri A) Cs/ 1% C Na B) Cs/ 3% C Na C) Cs/ 5% C Na D) Cs/ 10% C Na	70

Şekil 5.18. SEM görüntüleri A) Cs/ 1% C 10A B) Cs/ 3% C 10A C) Cs/ 5% C 10A D) Cs/ 10% C 10A.....	71
Şekil 5.19. SEM görüntüleri A) Cs/ 1% C 15A B) Cs/ 3% C 15A C) Cs/ 5% C 15A D) Cs/ 10% C 15A.....	72
Şekil 5.20. Kitosanın TGA/DTA analizi.....	73
Şekil 5.21. C Na kilinin TGA analizi.....	74
Şekil 5.22. C 10A kilinin TGA analizi.....	75
Şekil 5.23. C 15A kilinin TGA analizi.....	76
Şekil 5.24. Kitosan, kitosan/ C 10A ve C 10A kilinin TGA analizi.....	77
Şekil 5.25. Kitosan ve C Na, C 10A ve C 15A killeri şişme kapasitelerinin zamanla değişimi.....	79
Şekil 5.26. C Na ve Kitosan/C Na biyonanokompozitlerin şişme kapasitelerinin zamanla değişimi.....	79
Şekil 5.27. C 10A ve Kitosan/C 10A biyonanokompozitlerin şişme kapasitelerinin zamanla değişimi.....	80
Şekil 5.28. C 15A ve Kitosan/C 15A biyonanokompozitlerin şişme kapasitelerinin zamanla değişimi.....	81
Şekil 5.29. Kitosan, Cs/ 5% C Na, Cs/ 5% C 10A, Cs/ 5% C 15A biyonanokompozitlerinin şişme kapasitelerinin zamanla değişimi.....	81
Şekil 5.30. Kitosan, kil türleri ve biyonanokompozitlerin <i>S.aureus</i> ve <i>E.coli</i> 'ye karşı antibakteriyel aktivite zon bölgesi fotoğrafları.....	85

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 1.1. Kitosanın çeşitli organik asitler içinde çözüne bilirlilik durumu	7
Çizelge 2.1. Cloisite 6A'nın alkil zinciri fiziksel özellikleri	15
Çizelge 2.2. Cloisite 10A'nın alkil zinciri fiziksel özellikleri	16
Çizelge 2.3. Cloisite 15A'nın alkil zinciri fiziksel özellikleri	17
Çizelge 2.4. Cloisite 20A'nın fiziksel özellikleri.....	17
Çizelge 2.5. Cloisite 25A'nın fiziksel özellikleri.....	18
Çizelge 2.6. Cloisite 30B'nin fiziksel özellikleri.....	19
Çizelge 2.7.cloisite 93A'nın fiziksel özellikleri	20
Çizelge 2.8. Cloisite Na ⁺ 'nın fiziksel özellikleri	21
Çizelge 3.1. Nylon6/organo-montmorillonit nanokompozitinin mekanik değerlerindeki değişim.....	30
Çizelge 3.2.MMT kil ve organo MMT nanoparçacıklarıyla güçlendirilmiş bazı biyomedikal polimerler.....	40
Çizelge 5.1. C Na, C 10A ve C 15A termal bozunma değerleri	76
Çizelge 5.2. Kitosan, kitosan/ C 10A ve C 10A kilinin termal bozunma değerleri	77
Çizelge 5.3. C Na, C 15A kili ve biyananokompozitlerinin Agar difüzyon metodu ile elde edilen antimikrobiyal etki sonuçları (mm).....	84
Çizelge 5.4.Kitosan ve C 10A kili ile biyananokompozitlerinin Agar difüzyon metodu ile elde edilen antimikrobiyal etki sonuçları (mm)	84

KISALTMALAR

Kısaltmalar

Açıklama

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
DA	: Klindamisin
DSC	: Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
<i>Escherichia coli</i>	: <i>E.coli</i>
FTIR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
Kitosan	: Cs
Kitosan/ %1 Na ⁺ MMT	: Cs/ 1% C Na
Kitosan/ %3 Na ⁺ MMT	: Cs/ 5% C Na
Kitosan/ %5 Na ⁺ MMT	: Cs/ 3% C Na
Kitosan/ %10 Na ⁺ MMT	: Cs/ 10% C Na
Kitosan/ %1 Nanokil1-135	: Cs/ 1% C 10A
Kitosan/ %3 Nanokil1-135	: Cs/ 5% C 10A
Kitosan/ %5 Nanokil1-135	: Cs/ 3% C 10A
Kitosan/ %10 Nanokil1-35	: Cs/ 10% C 10A
Kitosan/ %1 Nanokil1-140	: Cs/ 1% C 15A
Kitosan/ %3 Nanokil1-140	: Cs/ 5% C 15A
Kitosan/ %5 Nanokil1-140	: Cs/ 3% C 15A
Kitosan/ %10 Nanokil1-140	: Cs/ 10% C 15A
MMT	: Montmorillonit
MHA	: Muller hinton agar
NB	: Nutrient broth
Na ⁺ Montmorillonit	: Na ⁺ MMT
Na ⁺ MMT	: C Na
Nanokil 1-135	: C 10A
Nanokil 1-140	: C 15A

P	: Penisilin
S	: Streptomisin
<i>Staphylococcus</i>	: <i>S.aureus</i>
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
Va	: Vankomisin
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu



GİRİŞ

Kil ucuz ve bol bulunan bir madde olduğundan inorganik matriks olarak kullanılması oldukça ekonomik bir yaklaşımdır ve teknik uygulamalarda geniş bir uygulama alanı bulur. Nanokompozitler iki farklı materyalin belirli oranlarda karıştırılması ile elde edilir. Kompozitlerin termal ve mekanik özellikleri saf polimere göre üstündür. Kompozitlerde polimerlerin kullanılması ise esneklik, hafiflik ve kolay işlenebilirlik açısından avantaj sağlar. Kil tabakalı yapısı nedeniyle bu tür hibrit materyallerin eldesi için uygundur. Ayrıca kil ucuz ve bol bulunan bir madde olduğundan inorganik matriks olarak kullanılması oldukça ekonomik bir yaklaşımdır ve teknik uygulamalarda geniş bir uygulama alanı bulur. Nanokompozitler sürekli bir polimer matris içerisine dağılmış en az bir boyutu 100 nanometreden küçük olan parçacıkları içeren heterofazlı kompozit yapılarıdır [1]. Kil mineralleri farklı türlerdeki polimerlere, plastiklere ve reçine matrisine gelişmiş yapısal güçlülüğe sahip yeni nanokompozit malzemeler elde etmek amacı ile katılır [2]. Polimer matrisinin kilin nano boyutta silikat tabakaları arasına girmesi ile hazırlanan polimer-kil nanokompozit malzemeleri, bilimin güncel araştırma konuları arasında yer almaktadır [3]. Polimer kompozitler, özellikle nano boyutlu kil, silika veya bazı metal oksit katkı maddeleri ile polimerlerin etkileştirilmesinden elde edilir. Bu şekilde elde edilen polimerik kompozitlere polimer nanokompozitler adı verilmektedir. Polimer nanokompozitler yapılarında bulunan organik ve anorganik bileşenlerin özelliklerinden farklı özellikler gösterirler. Termal iletkenlik, termal kararlılık, yüksek mekanik dayanım ve T_g gibi bu özellikler çoğunlukla hazırlandıkları malzemelerden daha ileri yöndedir [4]. Polimerik nanokompozit malzemeler bir polimer ana faz içerisinde katkı boyutları 1-100 nm aralığında olan yeni bir sınıf malzeme grubunu oluşturmaktadır. Bu tür malzemeler geleneksel mikro ve makro kompozitlere oranla oldukça yüksek özellikler gösterirler. Bu özellikler yüksek mekanik direnç, ısı kararlılık, düşük gaz geçirgenliği ve biyobozunur polimerlerin kullanılması ile artan biyobozunurluk özellikleridir [5, 6]. Biyolojik olarak parçalanmayan petrokimya bazlı plastik ambalaj malzemelerinin neden olduğu çevresel atık sorunlarının yanında tüketicilerin yüksek kaliteli gıda ürünlerine olan talepleri, polisakkaritler ve proteinler gibi yıllık olarak yenilenebilir doğal biyopolimerler kullanılarak biyobozunur ambalajlama materyallerinin geliştirilmesini gündeme getirmiştir

[7]. Biyobozunur, yani doğada bozunan plastikler; nişasta, selüloz, protein gibi doğal polimerlerden üretilmektedir. Doğada bozunabildikleri için çevreyi daha az kirletmekte, atık sorununu azalttığı için tercih edilmektedirler [8]. Doğal biyopolimerler biyolojik olarak parçalanması ve yenilenebilir olmasının yanında yenilebilir olduğu için de sentetik polimerlerin üzerinde avantajlara sahiptir [7]. Özellikle biyopolimer bazlı antimikrobiyal filmler et, balık, tavuk ürünleri, tahıl, peynir, meyve ve sebze ürünlerini içeren geniş bir gıda grubu için, potansiyel uygulamaları ile gıda endüstrisinde daha çok ilgi uyandırmaktadır. Ancak, kombine özellikli biyopolimer filmlerin kullanılması özellikle nemli ortamlarda suya karşı hassaslığı ve nispeten az olan katılığı ve gücü nedeniyle sınırlıdır. Birçok araştırma çalışması hidrofilitiyi azaltarak ve mekaniksel özellikleri geliştirerek biyopolimer bazlı filmlerin fiziksel özelliklerini iyileştirmeye odaklanmıştır. Nötral lipidler, yağ asitleri veya vakslar gibi hidrofobik materyaller biyopolimer filmlerin nem bariyeri özelliklerini geliştirmek için ilave edilmiştir. UV veya γ -radyasyonu, ultrasonik muamele ve ısı muamele gibi çeşitli fiziksel araçlar ve pH'nın ayarlanması, kimyasal modifikasyon ve çapraz bağlama ajanlarının ilavesi gibi kimyasal araçlar polimer matriksi içinde inter- veya intra-moleküler çapraz bağlarla indüklenen biyopolimer bazlı filmlerin özelliklerini modifiye etmek için denenmiştir [9]. Polimerik nanokompozitlerde, polimer ile kil arasında tam bir kimyasal bağ olmamasına rağmen, daha çok Van der Waals ve iyonik türden etkileşimler söz konusudur. Bu etkileşimlerin artması hibrit malzemelerin termal ve mekanik özelliklerinin daha çok artması anlamına gelir. Polimerik nanokompozitlerde daha çok tabakalı yapıya sahip olan ve tabakaları arasında değişebilir katyonlar içeren killer tercih edilir [10]. Polimerler yalıtkan malzemeler olmasına rağmen, son zamanlarda polimer matris içerisine iletken tanecikler katılarak elde edilen bazı iletken polimerik nanokompozitler geliştirilmiştir. İletken polimerlerin yaygın olarak kullanıldığı alanlar; şarj olabilen pil yapımı, elektronik alet (transistor, kapasitor, sensör) yapımı, iyon seçici elektrot yapımı, korozyon önleme, biyokimyasal analizlerdir [11, 12]. Doğal olarak nano ölçekte bir boyuta sahip olan kilin bir polimerle etkileştirilmesi ile elde edilen malzemelerin polimerin özelliklerini iyileştirdiğinin, geliştirildiğinin gözlenmesi ile polimer ve kil çalışan pek çok araştırma grubu çalışmalarını polimer/kil nanokompozit sentezi ve karakterizasyonuna yönlendirmiştir [13, 14]. Polimer nanokompozitler, akademik ve endüstriyel anlamda büyük dikkat çekmektedir. Çünkü bu nanokompozitler; önemli mekaniksel direnç, su ve oksijen bariyeri (geçirmezlik), boyutsal kararlılık, termal

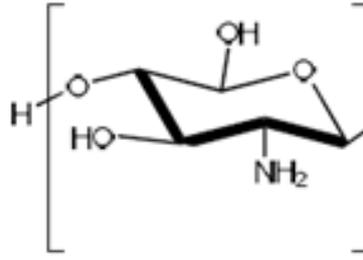
kararlılık, alev geciktirici, kimyasal direnç, optik, manyetik ve elektriksel özellikler sergilerler. Makro ve mikro kompozitlerle karşılaştırıldığında, polimer nanokompozitlerin gelişmiş bu karakteristik davranışları, nano dolgu malzemelerinin yüksek oranda ve geniş bir yüzeye etki etmesinden kaynaklanmaktadır. Polimerlerin özelliklerindeki bu kayda değer gelişme, dolgu malzemelerinin nano boyuttaki dağılımının az oranda ilavesiyle dahi başarılabilir [15]. Modifiye kilin, modifiye edilmemiş kile nazaran daha iyi elastik modül ve kuvvet sergilediği tespit edilmiştir [16]. Polimer/kil nanokompozitlerin özelliklerine bağlı olarak dispersiyon, film ve katı halinde birçok farklı kullanım alanı bulunmaktadır. Polimere ilave edilen kilin, polimerin molekül ağırlığını artırması nedeniyle çok yüksek molekül ağırlıklı polimer üretimi içinde polimer/kil nanokompozitleri kullanılmaktadır. Polimer/kil nanokompozitlerin kullanım alanları ile ilgili çalışmaların giderek artması, bu malzemelerin gelecekte çok daha ucuz ve yaygın olacağını göstermektedir. Polimer/kil nanokompozitleri; otomotiv sektöründe nanokompozitlerin mekanik dayanım özelliğinden yararlanarak, otomobilde yakıt tankları, iç ve dış paneller ve tamponlarda kullanılır. İnşaat sektöründe nanokompozitlerin mekanik ve termal özelliğinden yararlanarak, dış cephelerde, panellerde, borularda kullanılmaktadır. Biyomedikal alandaysa; düşük gaz geçirgenliği özelliğini kullanarak yapay bağırsak alanında kullanılır. Boya endüstrisinde ise; nanokompozitlerin mekanik ve termal özelliklerini kullanarak dış cephe boyasında kullanılmaktadır. Kozmetik alanında ise; düşük UV geçirgenlik özelliğini kullanarak bakım kremleri ve güneş ürünlerinde kullanılır [17].

Deterjanlar, yüzey gerilimini azaltan yüzey aktif maddeler olup hidrofobik ve hidrofilik gruplara sahiptirler. Hidrofobik kısım, uzun zincirli hidrokarbonlardan oluşur. Hidrofilik polar grup karakterlerine göre aniyonik, noniyonik ve katyonik surfaktanlar olarak gruplandırılırlar [18, 19]. Aniyonik tipte olanlar temizlik, noniyonik deterjanlar ilaç ve kozmetik endüstrisinde kullanılırlar [20, 21]. Katyonik gruptan, kuaterner amonyum tuzları jermisidler, antiseptik ve dezenfektan olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca; mukozalar üzerine, mesane, vajina ve diğer vücut boşlukları ile konjiktiva kesesinin irrigasyonunda, yanık yaralarının tedavisi ve periton diyalizi yapılanlarda oluşan peritonitin tedavisinde, oral ve el antisepsisinde de kullanılırlar [22]. Benzalkonyum klorür, setil-piridinyumklorür, alkil dimetil benzil amonyum klorür, Kuarterner amonyum bileşikleri grubunda olan dezenfektanlardır. Genel olarak katyonik deterjan özelliği gösteren yüzeye etkili bir

maddeler olup klinikte hasta cildine temas eden tansiyon manşonu ve steteskop gibi kritik olmayan aletlerin yüzeylerinin temizliğinde de kullanılabilir. Alkil dimetil benzil amonyum klorür hastanelerde kullanılan başlıca bileşiktir. Fungusid, bakterisid ve virüs id olarak etkinliği vardır [19, 23]. Bakterisidal etkilerini enerji üreten enzimlerin inaktivasyonu, protein denatürasyonu ve hücre membranının yıkımı ile gösterirler. Bakterilerde sitoplazmik membran, mayalarda plazma membranı hedefidir. Mikroorganizmaya adsorbe ve penetre olan katyonik deterjanlar, yüzeyde aktif olmaları nedeniyle sitoplazmik membran permeabilitesini artırarak lipid veya proteinlerini etkileyerek membranı disorganize ederler. Bunu takiben hücre içi enzimlerin, koenzimlerin, iyon ve metabolitlerin hücre dışına sızması ile bakteri hücrelerinin işlevsel dengesini bozarlar. Katyonik deterjanlar konsantrasyon artışına bağlı olarak bakteri hücrelerinde glukoz ve laktöz metabolizmasının inhibisyonu, yapısal proteinlerin denatürasyonu ile inaktivasyon, metabolik bozukluklara sebebiyet verirler. Protein ve nükleik asitlerin degradasyonu sonucunda otolitik enzimler tarafından hücre lizis olur [18-19, 22, 24-25]. Gram-pozitif bakteriler üzerindeki etkileri, gram-negatif bakterilere olan etkilerine göre daha güçlüdür. *Pseudomonas*, *Serratia* türleri ve *E.coli* gibi bazı gram-negatif bakterilere zayıf gösterirler [18-19, 23-25]. *Candida*'ya karşı olan dışında fungistatik etkinlikleri azdır. Zarflı viruslar inaktive etmelerine rağmen, zarfsız virüslere etkisizdirler [18, 22-23].

1. KİTOSAN

Selülozdan sonra doğada en yaygın bulunan biyopolimer kitinin alkali ortamda desatilasyonu ile elde edilen kitosan, deniz ürünü eklem bacaklıların büyük bir bölümünün artıklarının işlenmesi ile kolayca elde edilebilir [26, 27]. Katyonik bir polisakkarit olan kitosan β -(1→4) – 2 – amino – deoksi – D -glukopiranoz ve β - (1→4) – 2 – asetamido – 2 – deoksi – D – glukopiranoz birimlerinden oluşur. Kitosanın biyobozunabilirliği, kimyasal uyumluluğu ve antibakteriyel aktivitesi araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Son zamanlarda kitosanın adsorplayıcı olarak ağır metal uzaklaştırılmasında kullanımı gittikçe artmaktadır [27, 28]. Kitosanın yapısı Şekil 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1. Kitosanın kimyasal yapısı

1.1. Biyopolimerler

Biyopolimerler (literatürde ekstrasellüler polisakkarit, eksosellüler polisakkarit, ekso-polimerik bileşen, ekzopolimer gibi eş anlamlı isimler almıştır), ASTM (American Society for Testing and Materials)'nin yaptığı tanıma göre; bakteri, alg ve fungus gibi mikroorganizmaların doğal faaliyetleri sonucu tamamen yıkılabilen doğal materyallerdir [29].

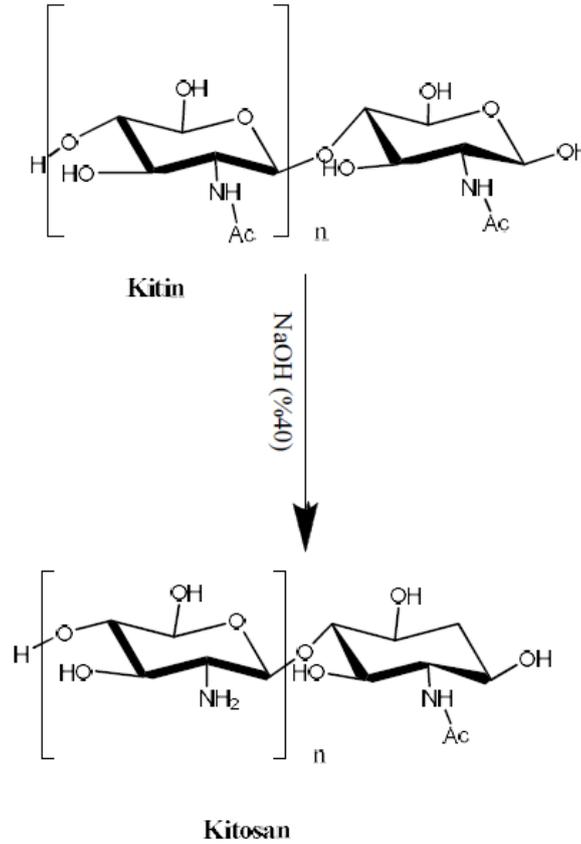
Biyopolimerlerin özellikleri, üretildikleri hammaddelerin cinsine bağlı olduğu kadar, üretildikleri ortamların fizyolojik koşullarında yapılacak olan kimyasal modifikasyonlardan da etkilenmektedir. Bu etkileşimler, biyopolimerlerin bazı belirgin özellikleri (nem, su dirençliliği, saydamlık, yüksek ısıya karşı dirençlilik vb.) yönünden oldukça belirleyici olabilmektedirler. Biyopolimerlerin bu sayılan karakteristik özellikleri, bu materyallerin nasıl bir uygulamada yani hangi endüstriyel süreçte kullanılabileceğini belirlemektedir [30].

Biyokimya literatüründe biyopolimerler, fizyolojik aktiviteleri temel alınarak, üç temel grup altında sınıflandırılmış ve yapısal tanımları verilmiştir:

- Polisakkaritler: Monosakkaritlerin poliasetal ve/veya poliketal organizasyonları
- Proteinler: α -aminoasitlerin poliamidleri
- Polinükleotidler: Nükleositlerin ve fosforik asidin poliesterleri
- Biyopolimerler materyallerin cinsini tanımlama da kullanılır ve iki ana kategoriye ayrılır: Mikroorganizma, bitkiler ve hayvanlardan üretilen polimerler ve aminoasit, şeker, doğal yağlar gibi biyolojik kökenli materyallerden türetilen kimyasal olarak sentezlenen polimerler [31].

1.2. Kitin ve Kitosan

Kitin, [β -(1-4)-poli-N-asetil-D-glukozamin], eklem bacaklıların iskeletlerinin esas maddesi olup bazı bakteri ve mantarların hücre duvarında, kelebek kanadında, ıstakozda, mürekkep balığında ve böceklerde bulunur [32]. Kitosan ise kitinin alkali ortamda asetamid gruplarının hidrolizi sonucu elde edilen (1-4) bağlı D-glukozamin ünitelerinden oluşan lineer katyonik bir polimerdir. Kitosan farklı viskozite, molekül ağırlığı (50.000-2.000.000 Da) ve deasetilasyon derecelerine (% 40-98) sahiptir [33]. Deasetilasyon derecesi, deasetilasyona uğramış N-asetil D-glukozamin ünitelerinin sayısının toplam ünite sayısına göre miktarını gösterir. Kitosanın fizikokimyasal özellikleri deasetilasyon derecesi ve molekül ağırlığına bağlıdır. Kitosanın molekül ağırlığı ve deasetilasyon derecesi ise kitinin kaynağına, izolasyon yöntemine, sodyum hidroksit ile işlem görme süresine, konsantrasyonuna ve işlem sırasındaki sıcaklığa bağlıdır [34]. Kitinden kitosan elde edilmesi aşağıda verilmiştir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Kitinden kitosanın elde edilmesi

Kitosan nötral ve alkali ortamlarda çözünmez, fakat glutamik asit, hidroklorik asit, laktik asit ve asetik asit gibi inorganik ve organik asitlerle suda çözünebilir hale gelir [35]. Kitosanın çeşitli organik asitler içinde çözünebilirlik durumu aşağıda (Çizelge 1.1) verilmiştir [36, 37].

Çizelge 1.1. Kitosanın çeşitli organik asitler içinde çözünebilirlik durumu

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

1.3. Kitosanın Uygulama Alanları

Kitosanın sahip olduğu fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri sebebiyle

- Tarımsal alanda; çeşitli tahıl, meyve ve sebzelerin mantar ve benzeri mikroorganizma enfeksiyonlarına karşı korunmasında kullanılmaktadır.
- Kâğıt endüstrisinde selüloz gibi destek materyali olarak kullanılmaktadır.
- Tekstilde boya bağlama özelliğinden dolayı ağartıcı olarak kullanılmaktadır.
- Kozmetik endüstrisinde saç ve cilt bakım ürünlerinde kullanılmaktadır.
- Medikal alanda hemostatik ajan olarak yara ve yanıkların tedavisinde kullanılmaktadır.

- Antimikotik etkisi nedeni ile antifungal ajan olarak kullanılmaktadır.
- Diyet programlarında yağ asitlerini bağlayıcı özelliğinden dolayı zayıflatıcı, kolesterol düşürücü diyet ürün olarak kullanılmaktadır.
- Antikolesterik ve antiaterosklerotik özelliği nedeni ile hiperbilirubinemi, hiperkolesteronemi, dermatit ve pürülan hastalıkların (ülserasyon, pododermatit, flegmon) tedavisinde ilaç olarak kullanılmaktadır.
- Oftalmolojide kontak lens yapımında kullanılmaktadır.
- Cerrahide greft, stent ve sütür materyali olarak kullanılmaktadır.
- Biyoteknolojik alanda ise kitosan dolgu materyali olarak kromatografik çalışmalarda, hücre ve enzim enkapsülasyonunda ve doku mühendisliği çalışmalarında kullanılmaktadır [38, 39].

Kitosanın, en önemli kullanım alanlarından bir diğeri de ilaç endüstrisidir. Farmasötik amaçla, ilaç taşıyıcı temel ve/veya yardımcı materyal olarak tabletler, granüller, hidrojeller, nano ve mikropartiküler sistemlerin hazırlanmasında kitosan kullanımı oldukça yaygındır [40, 41]. Vücutta ani ilaç serbestleşmesinin önüne geçmek amacıyla uygun taşıyıcı sistemlerin geliştirilmesine yönelik olarak, biyolojik olarak yıkıma uğrayabilen ve toksik etkileri düşük polimerlerin kullanımı oldukça önemlidir [42]. Bu kapsamda, kimyasal ve biyolojik özellikleri iyi bilinen kitin ve kitosan türevleri ile polimerizasyon, iyonotropik jelleşme vb. yöntemleri sonrası oluşturulan nano-mikroküre, nano-mikrokapsül ve boncuklar, ilaç taşıyıcı sistem olarak büyük bir potansiyele sahiptirler. Bu yapılar arasında etkinliği en fazla bilinen form olan hidrojel formu, yüksek miktarda ilaç taşınmasına ve kontrollü salıma uygun bir oluşum olarak bilinmektedir [43, 44]. Kitin ve kitosan türevi polimerlerin kullanımında, mevcut uygulamalar dışında ideal kontrollü salım formülasyonlarının geliştirilmesi yönünde çok sayıda araştırma yapılmaktadır [45].

1.4. Kitosanın Antimikrobiyal Aktivitesi

Gıda maddelerinin muhafazası ve raf ömrünün artırılmasında da bir alternatif olarak kitosandan yararlanılabileceği çeşitli kaynaklarda yer almıştır. Burada en önemli etki kitosanın antimikrobiyal aktivite göstermesinden ileri gelmektedir. Bu etkinin mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte çeşitli teoriler ileri sunulmuştur. Bunlar;

- Pozitif yüklü kitosan moleküllerinin negatif yüklü hücre membranına bağlanarak fonksiyonunu bozması
- İntrasellüler içeriğin dışarı sızmasını teşvik etmesi ve aynı zamanda besin elementlerinin hücreye transportunun inhibe edilmesi
- Flelat yapıcı bir ajan olarak rol oynayarak iz elementlere bağlanması ve bu suretle mikrobiyel gelişme ile toksin üretiminin inhibe edilmesi
- Suyu bağlayarak enzimleri inhibe etmesi
- DNA ile bağlanması ve mRNA sentezini engelleyerek üremenin durdurulması.

Kitosan pH 6,5 civarında zayıf çözünürlüğe sahip olduğundan antibakteriyel aktivitesini sadece asidik ortamda göstermektedir. Kitosanın antibakteriyel aktivitesi, kitosanın tipi, polimerizasyon derecesi, moleküler ağırlığına ve çözücüsünün cinsi gibi bazı faktörlere bağlıdır. Kitosan gram pozitif bakterilere gram negatif bakterilere kıyasla daha yüksek antibakteriyel aktivite göstermektedir [46, 47].

2. KİLLER

Killer, doğal olarak kayaların kimyasal ayrışmasından oluşmuş, tabiatta bol miktarda bulunan minerallerdendir. Kilin içerisinde en çok silisyum oksit, alüminyum oksit bileşikleri bulunur. Geoteknik açıdan killer bazı özelliklerinden (oturma, şişme, vs.) dolayı sorunlu zeminler arasında yer alabilmektedir. Ancak, killer bu olumsuz yönlerinin yanında düşük geçirimsizlik katsayıları ve adsorbsiyon özelliklerinden dolayı da geçirimsizlik elemanı olarak birçok inşaat mühendisliği uygulamasında (dolgu barajlarda kil çekirdek, katı atık depolarında kil şilte, vb.) yaygın olarak kullanılırlar. Ayrıca, tuğla, kiremit ve seramik yapımı gibi birçok mühendislik alanında da sıklıkla kullanılmaktadırlar.

Çoğu kil mineralleri kayaların fiziksel ve kimyasal olarak taşınması ve parçalanmasıyla oluşmaktadır. Kaya ve zeminler, fiziksel ve kimyasal yollarla ayrışarak bozunur ve 3 etmene bağlı olarak kil mineralleri oluşur. Bunlar; kaya mineralojisi, suyun kimyasal bileşimi ve suyun kaya içerisindeki ilerleme miktarına bağlı olarak değişir [48].

2.1. Killerin Sınıflandırılması

Kil minerallerini çok büyük ve karmaşık bir mineral dizisine sahip olmaları, içeriklerindeki yabancı maddelerin varlığı, oluşum bölgesi ve özelliklerinin değişik olması gibi etmenlerden dolayı killer birçok farklı şekilde sınıflandırılabilirler. Genelde bu sınıflandırmalar aşağıda verildiği gibidir [49].

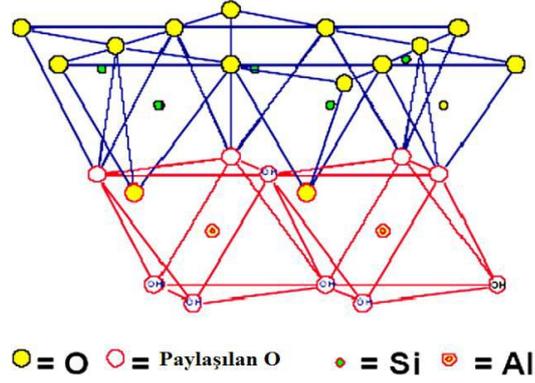
- ❖ Minerolojik özelliklerine göre killer
 - Kaolin grubu
 - Smektit (montmorillonit) grubu
 - Mika grubu
 - Klorit grubu
 - İllit grubu
 - Attapulgit grubu
- ❖ Yapılarına göre killer
 - Amorf grup
 - Kristal grup

- ❖ Kimyasal içeriklerine göre sınıflandırma
 - Yüksek alüminyum içerikli
 - Boksit içerikli
 - Silikat içerikli
 - Demir içerikli
 - Kalsit içerikli
 - Karbonat içerikli
- ❖ Fiziksel sınıflandırma
 - Plastik özelliğine göre
 - Tane boyutuna göre
 - Refrakter özelliğine göre
 - Renk özelliğine göre
- ❖ Üretildikleri yatak veya bölgeye göre sınıflandırma
- ❖ Kullanım alanlarına göre sınıflandırma

2.1.1. Killerin Mineralojik Özellikleri

Kil zeminler için tane boyu dağılımının mühendislik davranışındaki etkisi oldukça az iken su, kilin davranışını oldukça etkiler. Kil mineralleri aktif elektrokimyasal olan partiküller olup tane boyutları 2 mikrondan küçüktür. Bu kilin zemin kütlelerinde oldukça az miktarda bulunması halinde bile zemin kütlelerinin mühendislik özelliklerini etkileyeceği anlamına gelmektedir.

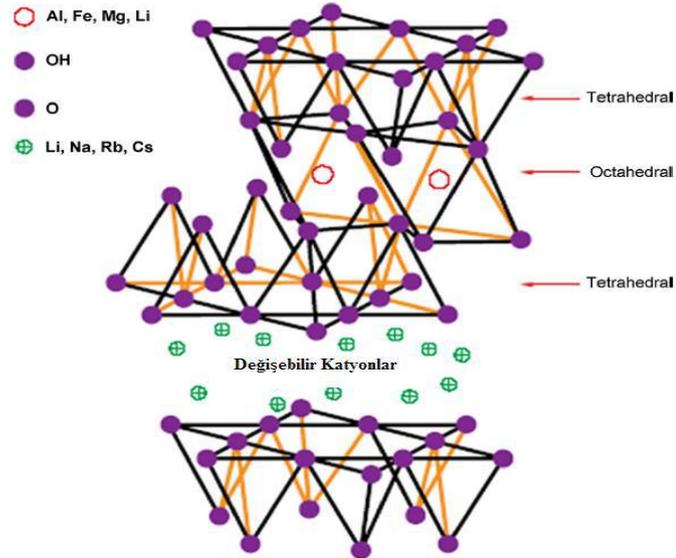
Kil mineralleri kaya formundaki minerallerin kimyasal ayrışmasından meydana gelen çok ince kristalimsi elementler olup yalnızca Elektron Mikroskobu ile görülebilirler. Birçok kil minerali vardır. Bunlardan başlıcaları; kaolinit, halloysit, montmorillonit, illit ve vermikülittir. kaolinit, 1-tetrahedral (silika) ve 1-oktahedralın (Alümina veya Gibsit) tekrarlı tabakalanmasında oluşan 1:1 kil mineralidir (Şekil 2.2). Kaolinite benzer diğer 1:1 tabakalı kil minerali halloysittir [49].



Şekil 2.1. Kaolinitin yapısı

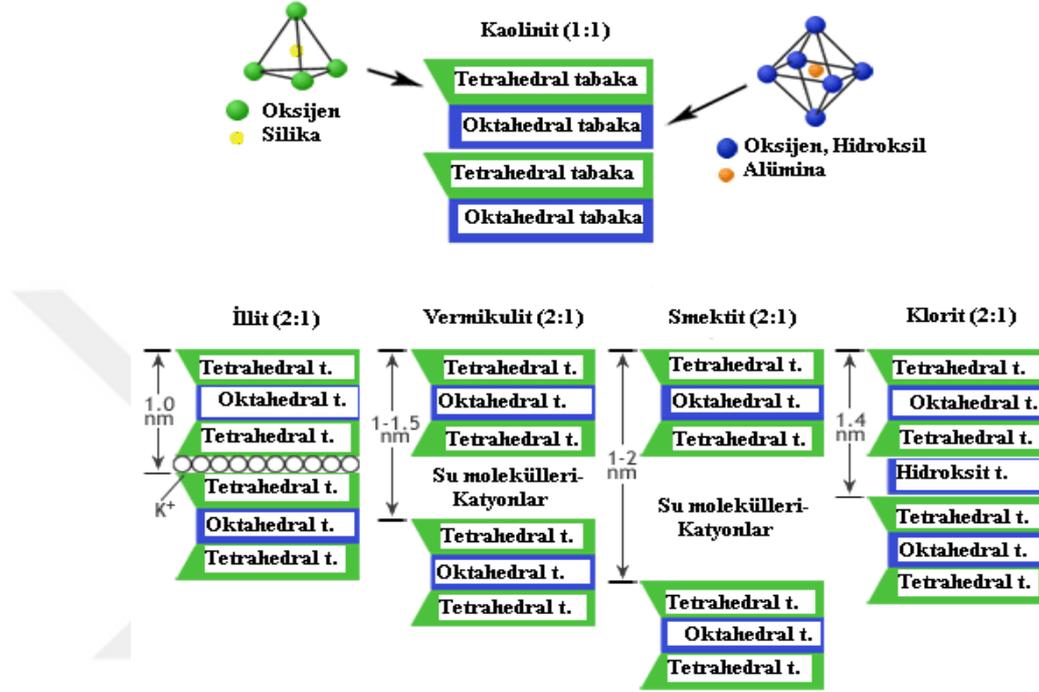
Çoğunlukla smektit olarak isimlendirilen Montmorillonit, 2:1 tabakalı olup, 2 silika ve 1 alüminanın birleşiminden meydana gelmektedir (Şekil 2.1). Silika tabakalarının üzerindeki Van der Waals kuvvetleri zayıftır ve oktahedral tabakada net bir yük açıklığı vardır. Tabaka aralarına su ve değişebilir iyonlar girebilir ve tabakaları ayırabilir [50].

Oldukça küçük olan montmorillonit minerallerinin suyla güçlü bir etkileşimleri vardır. Montmorillonit içeren zeminler şişmeye müsaittir. İllit minerali de montmorillonite benzer 2:1 tabaka yapısındadır. Ara tabakada Potasyum iyonları yer alır [51, 52]. Tabakalı silikat yapısı aşağıda verilmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Tabakalı silikat yapısı

Klorit minerali 2:1:1 tabakasında olup, Silika tabakası, Alümina tabakası, diğer bir silika tabakası ve gibsit Alüminyum veya brusid Magnezyum tabakasından oluşur. Klorit minerali şişmeye müsait olup, montmorillonite göre daha az aktiftir [53]. Şekil 2.3'de farklı kil mineral yapıları gösterilmektedir [54].



Şekil 2.3. Farklı kil mineral yapılarının şekilsel gösterimi

2.1.2. Killerin Kullanım Alanları

Çok çeşitli sınıflandırmaya sahip killerin tüketim alanlarının spesifikasyonlarına göre seramik, çimento, ilaç, kozmetik, deri, kâğıt, plastik, tekstil, boya, cam, yapay abrasivler, emaye, asbest üretimi, döküm sanayi, petrol ve yağ endüstrisinde katalizör olarak kullanılmaktadır.

2.2. Organokiller

Killer doğada tabakalarının arasında sodyum ve kalsiyum değişebilir katyonlarıyla bulunur ve hidrofilik yani suyu seven bir yapıdadırlar. Su fazında oldukça iyi dağılım gösterirler; ancak endüstride kullanılmaları için organik fazlarda dağılan yani organofilik yapıya sahip olmaları gerekmektedir. Killerin organokillere dönüşmeleri, basit bir yer

değiştirme tepkimesi sonrasında gerçekleşir. Tepkime sonrasında kilin yüzeyi organofilik özellik kazanır ve organik fazlarda dağılması sağlanmış olur [55].

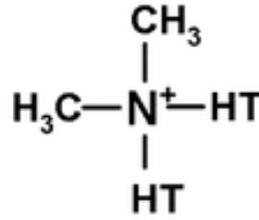
2.2.1. Organokil Eldesi

Polimer/kil nanokompozitlerinin hazırlanabilmesi için, doğal kil tabakalarının hidrofilik karakterli yüzeylerinin, polimer ve uyumlaştırıcı gibi organik gruplarla uyumlu hale getirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, doğal kile katyonik organik gruplarla iyon değişimi işlemi uygulanarak hidrofilik tabaka yüzeyleri organofilik hale getirilir. Kilin katyon değiştirme kapasitesine (CEC, Cation Exchange Capacity, Meq/g) bağlı olarak, organik bileşiklerin suda ya da organik çözücülerdeki çözeltileri ile muamele edilerek iyon değişimi gerçekleştirilir. Bu işlem sırasında tabakaların yüzey enerjileri düşürülür ve yüzeylerinin fizikokimyasal yapısı değişirken aynı zamanda tabakalar arası doğal mesafe (~0,9-1,0 nm) bir miktar açılır ve sonraki proses adımlarında, elde edilen organokil (org-kil) tabakaları arasına polimer zincirlerinin difüzyonu kolaylaştırılmış olur. Organokil hazırlanmasında en çok kullanılan bileşikler genellikle katyonik yüzey aktif madde olarak kullanılan uzun zincirli alkil-aminlerdir. Bunların en çok kullanılanlarından bazıları; Oktadesilamonyum (ODC), Hekzadesilamonyum (HDMA) ve Dodesilamonyum (DDA) bileşiklerinin Klorür ya da Bromür tuzları olarak sıralanabilir. Kil tabakaları üzerinde alkil aminlerin adsorbsiyonu çalışmalarında, her bir tabaka yüzeyine ($\sim 8 \times 10^{-15} \text{ m}^2$) yaklaşık 100 alkil amin molekülünün tutunduğu hesaplanmıştır [56]. Alkilamin bileşiklerinin tabakalar arasındaki konsantrasyonu ve zincir uzunluklarına bağlı olarak, tabakalar arasında sıvı ya da katı faz davranışı sergiledikleri tespit edilmiştir. Kullanılan organik amin bileşiğinin yapısına, zincir uzunluğuna ve tabaka yüzeylerindeki fiziksel tutulumuna (Monolayer, Bilayer yada Parafin model) bağlı olarak tabakaların açılma/genişleme miktarı da değişmektedir. Kullanılan birçok organokil için tabakalar arası mesafe genellikle 1,5-2,5 nm arasındadır.

Çeşitli firmalar tarafından farklı isimlerle farklı organokil türleri sentezlenmekte ve firma türüne göre isimlendirme değişebilmektedir. Bunlardan literatürde en çok karşılaşılan Cloisite türleridir. Cloisite kilinin hem farklı organik guruplarla modifiye edilmiş türleri hem de aynı organik guruplarla farklı miktarlarda modifiye edilmiş türleri bulunmaktadır. Modifikasyon işlemi doğal bir kil türü olan bentonitlerin alt

sınıflamasında yer alan montmorillonit (MMT) kili üzerine farklı organik kimyasallarla yapılmaktadır. Bunlar sırasıyla aşağıda verilmiştir [57].

Cloisite 6A: Kimyasal modifikatörünün kısaltılması 2M₂HT: Dimetil, dialkil zinciri kuarterner amonyum klorür (Dimethyl, dihydrogenated tallow, quaternary ammonium chloride) HT: Alkil Zinciri (~65% C₁₈; ~30% C₁₆; ~5% C₁₄) olarak bilinen organokilin kimyasal modifikatörü ve fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir [57].



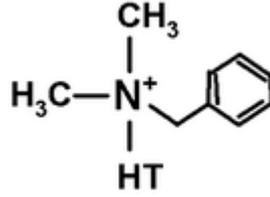
Şekil 2.4. Cloisite 6A, Cloisite 15A, Cloisite 20A ve Cloisite 93A'nın kimyasal modifikatörü

Çizelge 2.1. Cloisite 6A'nın fiziksel özellikleri

Özellikler	Cloisite 6A
Organik Değiştirici	2M ₂ HT
Cloisite ® Değiştirici Konsantrasyon	140 Meq/100g Clay
Cloisite™ Değiştirici Konsantrasyon	Yok
Kuru Tipik Bir Partikül Boyutu: (Mikron, Hacim Bazında)	10% Daha Az: 2µ 50% Daha Az: 6µ 90% Daha Az: 13µ
Renk	Kapalı Beyaz
X- Ray Sonucu (Tabaka Aralığı, d ₀₀₁)	35,1 Å ^o

Cloisite 10A: Kimyasal modifikatörünün kısaltılması 2MBHT: Dimetil, benzil alkil zinciri kuarterner amonyum klorür (Dimethyl, benzyl, hydrogenated tallow, quaternary ammonium chloride) HT: Alkil Zinciri (~65% C₁₈; ~30% C₁₆; ~5% C₁₄) olarak bilinen organokilin kimyasal modifikatörü ve fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir [57, 58].

Cloisite 10A organokili bu çalışmada kullanılan ve Esan-firmasından alınan Nanokil 1-135 organokiliyle muadildir.



Şekil 2.5. Cloisite 10A'nın kimyasal modifikatörü

Çizelge 2.2. Cloisite 10A'nın alkil zinciri fiziksel özellikleri

Özellikler	Cloisite 10A
Organik Değiştirici	2MBHT
Cloisite ® Değiştirici Konsantrasyon	125 Meq/100g Clay
Cloisite™ Değiştirici Konsantrasyon	39 Meq/100g Clay
% Nem	< 2%
% Ağırlık Kaybı	39 %
Kuru Tipik Bir Partikül Boyutu: (Mikron, Hacim Bazında)	10% Daha Az: 2µ 50% Daha Az: 6µ 90% Daha Az: 13µ
Renk	Kapalı Beyaz
Gevşek Yığın Yoğunluğu, Lbs/Ft ³	10,21
Paketlenmiş Toplu Yoğunluk, Lbs/Ft ³	10,52
Spesifik Yoğunluk, G/Cc	1,90
X- Ray Sonucu (Tabaka Aralığı, d ₀₀₁)	19,2 Å ^o

Cloisite 15A: Kimyasal modifikatörünün kısaltılması (2M₂HT⁺)Cl⁻: Dimetil, dialkil zinciri kuarterner amonyum klorür (Dimethyl, dihydrogenated tallow, quaternary ammonium chloride) HT: Alkil Zinciri, (~65% C₁₈; ~30% C₁₆; ~5% C₁₄) şeklindedir. Cloisite 15A organokilinin kimyasal modifikatörüyle, Cloisite 6A, Cloisite 20A ve Cloisite 93A'nın kimyasal modifikatör yapıları aynı olup, özellikle değiştirici konsantrasyonu ve tabakalar arası uzaklıkları farklıdır. Cloisite 15A organokilinin fiziksel özellikleri aşağıda

verilmiştir [58, 59]. Cloisite 15A organokili bu çalışmada kullanılan ve Esan-firmasından alınan Nanokil 1-140 organokiliyle muadildir.

Çizelge 2.3. Cloisite 15A'nın alkil zinciri fiziksel özellikleri

Özellikler	Cloisite 15A
Organik Değiştirici	2M ₂ HT
Cloisite ® Değiştirici Konsantrasyon	125 Meq/100g Clay
Cloisite TM Değiştirici Konsantrasyon	43 Meq/100g Clay
% Nem	< 2%
% Ağırlık Kaybı	38 %
Kuru Tipik Bir Partikül Boyutu: (Mikron, Hacim Bazında)	10% Daha Az: 2µ 50% Daha Az: 6µ 90% Daha Az: 13µ
Renk	Kapalı Beyaz
Gevşek Yığın Yoğunluğu, Lbs/Ft ³	10,79
Paketlenmiş Toplu Yoğunluk, Lbs/Ft ³	18,64
Spesifik Yoğunluk, G/Cc	1,66
X- Ray Sonucu (Tabaka Aralığı, d ₀₀₁)	31,5 Å ^o

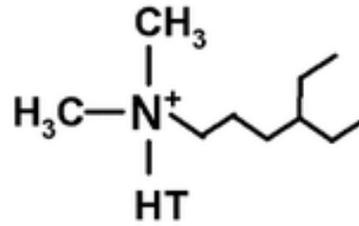
Cloisite 20A: Kimyasal modifikatörünün kısaltılması (2M₂HT⁺)Cl⁻: Dimetildialkil zinciri kuarterner amonyum klorür (Dimethyl, dihydrogenated tallow, quaternary ammonium chloride) HT: Alkil Zinciri (~65% C₁₈; ~30% C₁₆; ~5% C₁₄) şeklindedir. Cloisite 20A organokilinin kimyasal modifikatörüyle, Cloisite 6A, Cloisite 15A ve Cloisite 93A'nın kimyasal modifikatör yapıları aynı olup, özellikle değiştirici konsantrasyonu ve tabakalar arası uzaklıkları farklıdır. Cloisite 20A organokilinin fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir [58, 59].

Çizelge 2.4. Cloisite 20A'nın fiziksel özellikleri

Özellikler	Cloisite 20A
Organik Değiştirici	2M ₂ HT
Cloisite ® Değiştirici Konsantrasyon	95 Meq/100g Clay

Cloisite™ Değiştirici Konsantrasyon	38 Meq/100g Clay
% Nem	< 2%
% Ağırlık Kaybı	43 %
Kuru Tipik Bir Partikül Boyutu: (Mikron, Hacim Bazında)	10% Daha Az: 2µ 50% Daha Az:6µ 90% Daha Az:13µ
Renk	Kapalı Beyaz
Gevşek Yığın Yoğunluğu, Lbs/Ft ³	7,35
Paketlenmiş Toplu Yoğunluk, Lbs/Ft ³	13,55
Spesifik Yoğunluk, G/Cc	1,77
X- Ray Sonucu (Tabaka Aralığı, d ₀₀₁)	24,2 A°

Cloisite 25A: Kimyasal modifikatörünün kısaltılması (2MHTL₈)CH₃HSO₄⁻: Dimetil, alkilzinciri, 2-etilhekzil kuarterner amonyum metil sülfat (Dimethyl, dihydrogenated tallow, 2ethylhexyl quaternary ammonium) HT: Alkil Zinciri (~65% C₁₈; ~30% C₁₆; ~5% C₁₄) olarak bilinen organokilin kimyasal modifikatörü ve fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir [57, 58].



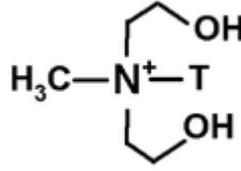
Şekil 2.6. Cloisite 25A'nın kimyasal modifikatörü

Çizelge 2.5. Cloisite 25A'nın fiziksel özellikleri

Özellikler	Cloisite 25A
Organik Değiştirici	2MHTL ₈
Cloisite® Değiştirici Konsantrasyon	95 Meq/100g Clay
Cloisite™ Değiştirici Konsantrasyon	34 Meq/100g Clay
% Nem	< 2%
% Ağırlık Kaybı	34 %

Kuru Tipik Bir Partikül Boyutu: (Mikron, Hacım Bazında)	10% Daha Az: 2μ 50% Daha Az:6μ 90% Daha Az:13μ
Renk	Kapalı Beyaz
Gevşek Yığın Yoğunluğu, Lbs/Ft ³	12,08
Paketlenmiş Toplu Yoğunluk, Lbs/Ft ³	20,48
Spesifik Yoğunluk, G/Cc	1,87
X- Ray Sonucu (Tabaka Aralığı, d ₀₀₁)	18,6 A°

Cloisite 30B: Kimyasal modifikatörünün (MT₂EtOH)⁺Cl⁻: Metil, alkil zinciri, Bis-2-hidroksietil kuarterner amonyum klorür (Methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium chloride) HT: alkil zinciri (~65% C₁₈; ~30% C₁₆; ~5% C₁₄) olarak bilinen organokilin kimyasal modifikatörü ve fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir [57, 58].



Şekil 2.7. Cloisite 30B'nin kimyasal modifikatörü

Çizelge 2.6. Cloisite 30B'nin fiziksel özellikleri

Özellikler	Cloisite 30B
Organik Değiştirici	MT ₂ EtOH
Cloisite ® Değiştirici Konsantrasyon	90 Meq/100g Clay
Cloisite TM Değiştirici Konsantrasyon	30 Meq/100g Clay
% Nem	4-9 %
% Ağırlık Kaybı	7 %
Kuru Tipik Bir Partikül Boyutu: (Mikron, Hacım Bazında)	10% Daha Az: 2μ 50% Daha Az:6μ 90% Daha Az:13μ

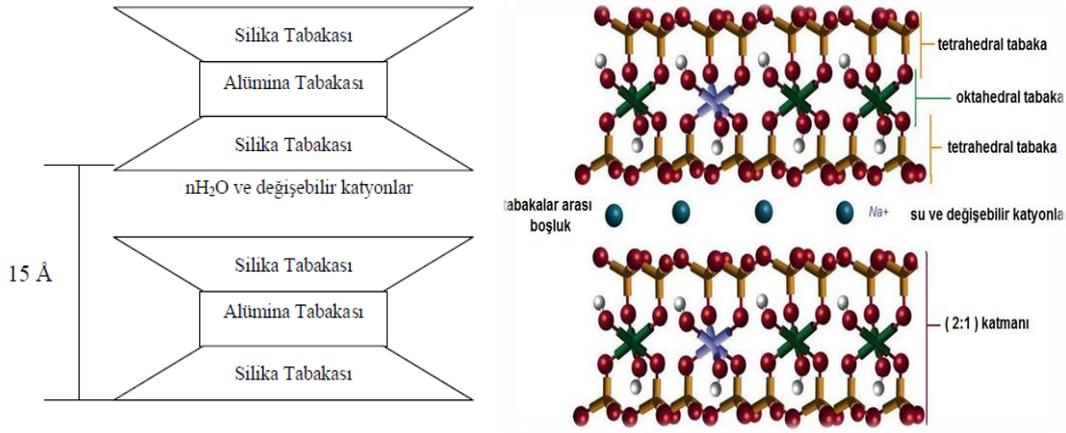
Renk	Kapalı Beyaz
Gevşek Yığın Yoğunluğu, Lbs/Ft ³	14,25
Paketlenmiş Toplu Yoğunluk, Lbs/Ft ³	22,71
Spesifik Yoğunluk, G/Cc	1,98
X- Ray Sonucu (Tabaka Aralığı, d ₀₀₁)	18,5 A°

Cloisite 93A: Kimyasal modifikatörünün kısaltılması (M₂HT)⁺HSO₄⁻: Metil dihidrojen, alkilzinciri amonyum bisülfat (Dimethyl, dihydrogenated tallow, ammonium bisulfate) HT: Alkil Zinciri (~65% C₁₈; ~36% C₁₆; ~5% C₁₄) şeklindedir. Cloisite 20A organokilinin kimyasal modifikatörüyle, Cloisite 6A, Cloisite 15A ve Cloisite 20A'nın kimyasal modifikatör yapıları aynı olup, özellikle değiştirici konsantrasyonu ve tabakalar arası uzaklıkları farklıdır. Cloisite 93A organokilinin fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir [58, 59].

Çizelge 2.7.Cloisite 93A'nın fiziksel özellikleri

Özellikler	Cloisite 93A
Organik Değiştirici	M ₂ HT
Cloisite ® Değiştirici Konsantrasyon	90 Meq/100g Clay
Cloisite TM Değiştirici Konsantrasyon	40 Meq/100g Clay
Kuru Tipik Bir Partikül Boyutu: (Mikron, Hacim Bazında)	10% Daha Az: 2µ 50% Daha Az:6µ 90% Daha Az:13µ
Renk	Kapalı Beyaz
Gevşek Yığın Yoğunluğu, Lbs/Ft ³	10,56
X- Ray Sonucu (Tabaka Aralığı, d ₀₀₁)	23,6 A°

Doğal bentonit kilinin bir türü olan ve kimyasal yapısı Na_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si₄O₁₀(OH)₂ olarak bilinen, organik modifiye edilmemiş ancak Na⁺ iyonlarıyla aktive edilmiş Na⁺ MMT (Cloisite Na⁺)'nın tabaka yapısı ve fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir [49].



Şekil 2.8. Montmorillonit kil yapıları

Çizelge 2.8. Cloisite Na⁺'nın fiziksel özellikleri

Özellikler	Cloisite Na ⁺
Organik Değiştirici	Yok
Cloisite ® Değiştirici Konsantrasyon	Yok
Cloisite™ Değiştirici Konsantrasyon	Yok
% Nem	< 2%
% Ağırlık Kaybı	30%
Kuru Tipik Bir Partikül Boyutu: (Mikron, Hacim Bazında)	10% Daha Az: 2µ 50% Daha Az: 6µ 90% Daha Az: 13µ
Renk	Kapalı Beyaz
Gevşek Yığın Yoğunluğu, Lbs/Ft ³	12,45
Paketlenmiş Toplu Yoğunluk, Lbs/Ft ³	20,95
Spesifik Yoğunluk, G/Cc	2,86
X- Ray Sonucu (Tabaka Aralığı, d ₀₀₁)	11,7 A°

3. POLİMER/KİL NANOKOMPOZİTLERİ

Polimer/kil nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi yapı içerisinde nano dolgu malzemesi olarak kullanılan tabakalı yapıdaki kilin yapı içerisindeki dağılıma derecesine bağlıdır [60]. Polimer/kil nanokompozitlerinin mekanik özelliklerindeki iyileşme için genellikle tabaka dağılımının (exfoliation) yüksek olması hedeflenir. Eş-anlı polimerizasyon ile hazırlanan epoksi, poliüretan ve polietilen teraftalat bazlı polimer/kil nanokompozitlerin yüksek akma gerilimi ve elastik modül (Young's Modülü) E değerleri gösterdikleri tespit edilmiştir [61]. İstenilen özelliklere sahip bir polimer/kil nanokompozit yapı hazırlamak için polimer ve organik olarak modifiye edilmiş (organik katyonlarla tabakalar arası genişletilmiş) kil mineralleri arasındaki kimyasal ilginin yüksek olması gerekir [60]. Böylece kilin polimer yapı ile etkileşiminin artarak yapı içerisinde homojen dağılımı hedeflenir.

3.1. Polimer/Kil Kompozitlerin Sınıflandırılması

Polimer/kil kompozitleri geleneksel kompozitler ve nanokompozitler olarak ikiye ayrılırlar. Polimer/kil nanokompozitler, kilin polimer matris içinde dağılımına göre iki gruba ayrılır: tabakalaşmış nanokompozitler (araya giren, intercalated) ve yapraklaşmış nanokompozitler (dağılan, exfoliated, delaminated) [62].

3.1.1. Geleneksel Kompozitler

Geleneksel kompozitlerde kil mineralleri polimer matrisinde bulunurlar fakat polimer kil tabakaları arasına yerleşmez sadece kil parçacıklarını çevreler. Bu kompozitlerdeki kil gibi inorganik fazlar dolgu maddesi olarak görev alırlar ve ekonomik etkileri dışında çok önemli bir görev yerine getirmezler. Kil mineralleri bazı durumlarda malzemenin modülünü veya optik özelliklerini geliştirebilirler ancak aynı anda malzemenin bazı özelliklerini (kırılma ve elastiklik) zayıflatırlar [62]. Aşağıda Geleneksel polimer/kil kompozitlerin muhtemel şekli verilmiştir (Şekil 3.1.)



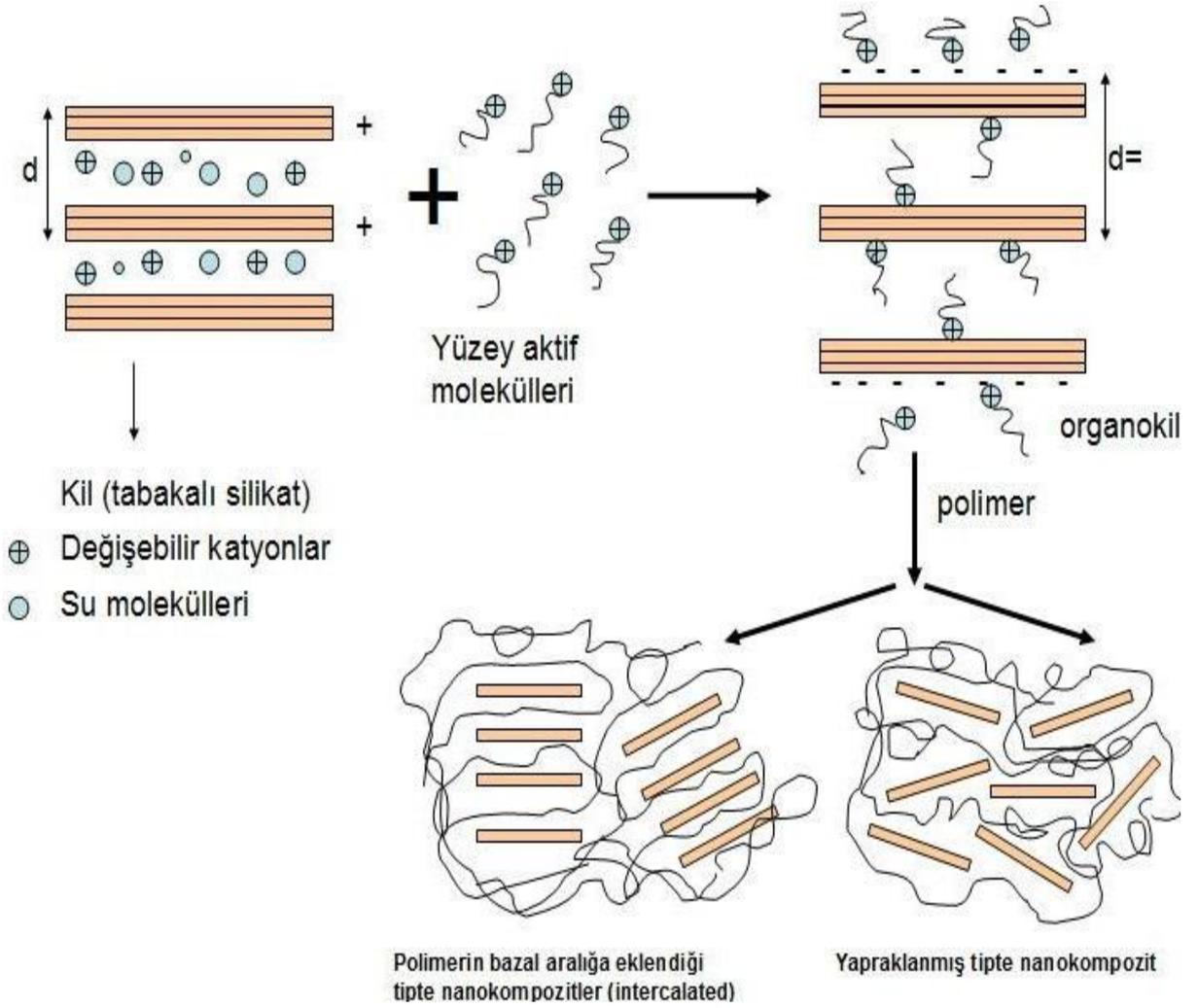
Şekil 3.1. Geleneksel polimer/kil kompozitler

3.1.2. Tabakalaşmış Nanokompozitler

Bu tip kompozitlerde polimer, kilin silikat tabakaları arasına yerleşir. Bu yerleşim sırasında kil parçacıkları kısmen parçalanır, bir veya birden fazla polimer birbirlerine tutunarak kil parçacıklarının tabaka aralıklarına yerleşir ve aralığı genişletir. Ayrıca kil tabakalarının arasına yerleşen polimerler geniş kil yüzeylerini de çevreleyebilirler [62].

3.1.3. Yapraklanmış Nanokompozitler

Bu gruptaki polimer/kil nanokompozitler, polimer matrisinin içinde silikat nano tabakalarının birim tabakalarına dağılmasıyla oluşmaktadır. Kil parçacıkları tamamen birim yapılarına ayrılır ve polimer matrisi içerisinde homojen olarak dağılır. Nano tabakalar arasındaki ayrılmalar düzenli veya düzensiz bir şekilde olabilmektedir. Bu grup nanokompozitler tabaklanmış grup nanokompozitlere göre daha büyük bir faz homojenliği sergilerler. Her bir nano tabaka polimer matrisi ile ara yüz etkileşimine büyük katkı sağlamaktadır. Polimer zincirleri ve kil nano tabakaları arasında büyük yüzey alanı (dolayısıyla güçlü bağ) sağladığı için ve kilin homojen dağılmasına yüksek görünüm oranı ile imkân verdiği için, polimerin özelliklerinin geliştirilmesinde için daha çok tercih edilir. Çoğu zaman yapraklanmış nanokompozitlerin kil içeriği tabaklanmış nanokompozitlere göre daha düşüktür. Şekil 3.2’de polimer/kil nanokompozitlerin iki tipi şematik olarak gösterilmiştir [62].



Şekil 3.2. Yapraklanmış tipte nanokompozit ve polimerlerin bazal aralığa eklendiği tipte nanokompozit

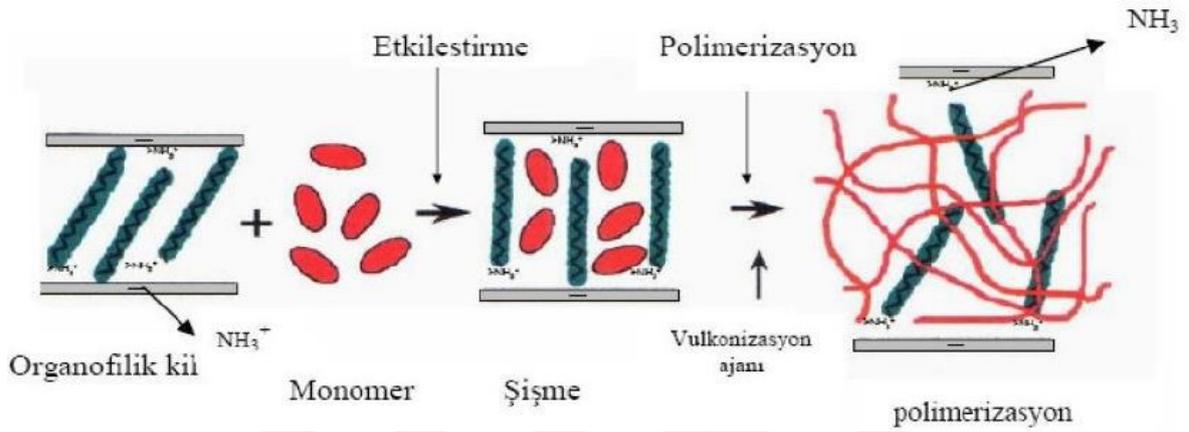
3.2. Polimer/Kil Kompozitlerin Hazırlama Yöntemleri

Polimer/kil nanokompozitlerin hazırlanmasında üç temel yöntem kullanılır. Bunlar: eş-anlı (İn-situ) polimerizasyon yöntemi, çözeltide harmanlama yöntemi ve eriyik harmanlama yöntemleridir.

3.2.1. Eş-Anlı (in-Situ) Polimerizasyon

Polimer-kil nanokompozitlerinin eldesinde kullanılan üretim yöntemlerinden biri eş-anlı (in-situ) polimerizasyon yöntemidir. Bu yöntemde, öncelikle monomer veya

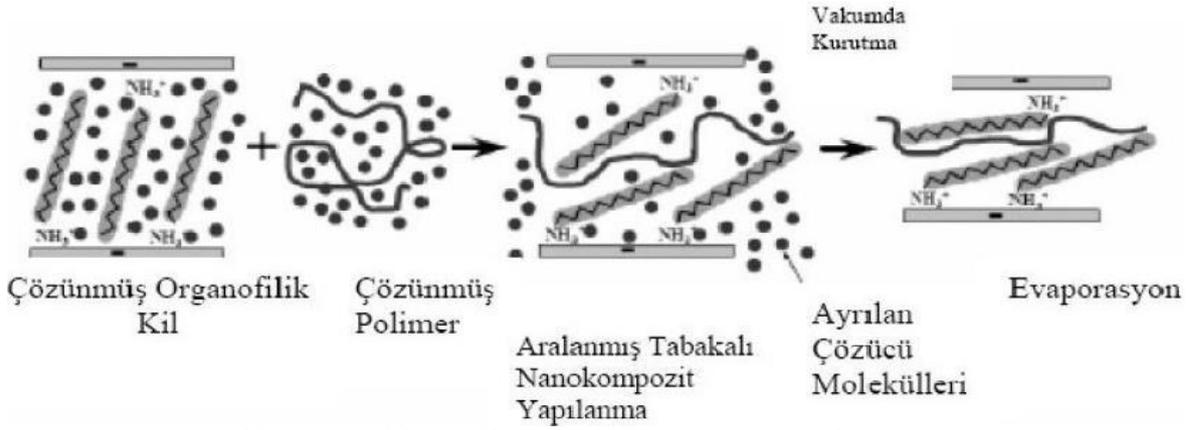
monomerlerin uygun ortamda ve şartlarda (çözelti fazı vs.) kil tabakaları arasında difüzyonu sağlanır. Daha sonra kil tabakaları arasındaki monomer veya monomerlerin uygun reaksiyon şartları (sıcaklık, radyasyon vs.) ve/veya kimyasallar (başlatıcı sistemleri vs.) etkisiyle polimerizasyonu sağlanır. Böylece elde edilen polimerin, zincir büyüme reaksiyonları sırasında kil tabakalarını zorlayarak açması sağlanarak kil tabakalarının polimer matris içinde dağıtılması mümkün olmaktadır [63, 64].



Şekil 3.3. Eş zamanlı polimerizasyon metodunun şematik gösterimi

3.2.2. Çözeltide Harmanlama

Çözeltide harmanlama ile polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanması yöntemi; polimer veya polimer çözeltisi içinde kil ya da organokilin karıştırılması, takiben çözücünün uzaklaştırılarak polimer/kil nanokompozitinin eldesi yöntemidir. Polimer çözeltisinin konsantrasyonu, viskozitesi, karıştırma şartları, kil ya da organokilin çözücüye karşı davranışı gibi parametreler kilin dispersiyonu ve elde edilen nanokompozitin fiziksel özellikleri üzerinde etkilidir. Polimerlerin çözelti ortamında organokil ile karıştırılmaları kil tabakaları arasında polimer zincirlerinin difüzyonu ve kil tabakalarının polimer içinde dağılımı için termodinamik açıdan en uygun proses olmasına karşın, ticari polimer şekillendirme yöntemlerine göre oldukça zor ve fazla miktarda organik çözücü kullanımı gerektirdiğinden ekonomik olmaması nedeniyle fazla tercih edilmemektedir [63,64].

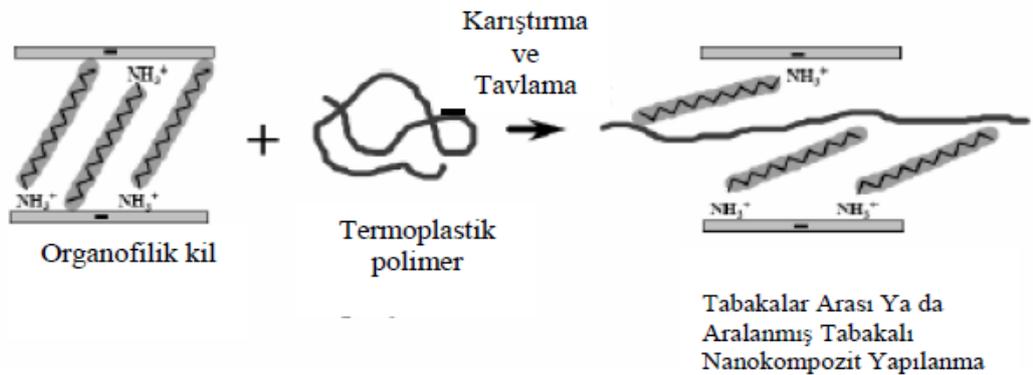


Şekil 3.4.Çözeltide polimer nüfuzu metodu şematik görünümü

3.2.3. Eriyikte Harmanlama

Bu yöntem, polimerin erime sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta (eriyik halde), organik silikat ve diğer bileşenlerle çift vidalı ekstruderde veya diğer durağan karıştırıcılarda (static mixers) proses edilerek gerçekleştirilir. Son yıllarda polimer/silikat nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan eriyik fazda karıştırma yöntemi bir standart haline gelmiştir. Çözelti içinde gerçekleştirilen yöntemlerde, silikat molekülleri çok miktarda çözücü absorplamak zorunda kalmaktadır. Eriyik faz yönteminde hiç çözücü kullanılmıyor olması, yöntemin endüstriyel uygulamalarını hem daha çevreci hem de daha ekonomik hale getirmektedir.

Eriyikte harmanlama yönteminin pratik ve ekonomik olması yanında, ekstrüzyon gibi sürekli çalışan ticari plastik şekillendirme proseslerinde genellikle malzemenin ekstruderde kalma zamanının kısa oluşu ve bu durumun etkin ve homojen bir kil-polimer karışımı oluşumu ve kil 16 tabakalarının polimer yapı içinde tamamen dağılımını sınırlaması gibi sorunlar da mevcuttur [63,64]

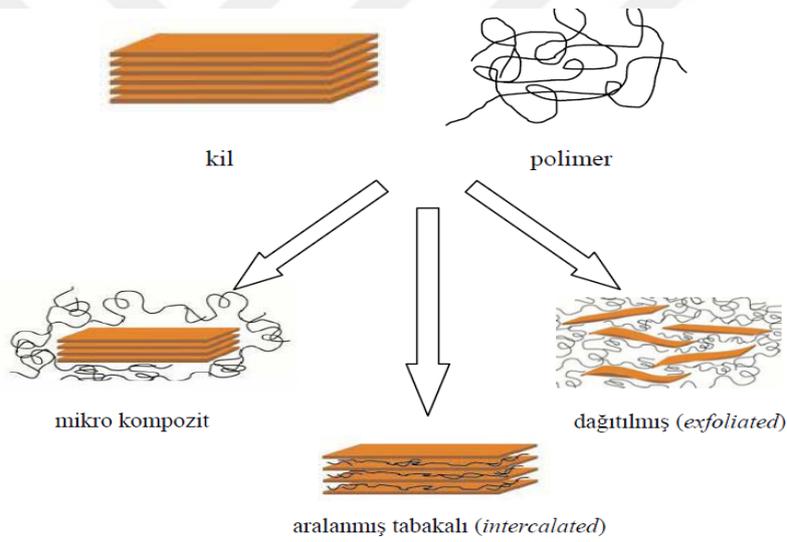


Şekil 3.5. Eriyik fazda polimer nüfuzu metodu şematik görünümü

3.3. Polimer/Kil Nanokompozitlerinin Özellikleri

3.3.1. Mikro Yapı (Morfoloji)

Polimer/kil nanokompozitlerinde, polimer ile kil tabakaları arasındaki etkileşimlere ve ara yüzey ilişkilerine, dolayısıyla kil tabakalarının polimer fazı içindeki dağılımlarına bağlı olarak temelde 3 tip mikro yapı tanımlanmaktadır. Bunlar; mikrokompzit yapısı, tabakalar arası ya da aralanmış tabakalı nanokompzit yapı (intercalated) ve dağılmış ya da dağıtılmış nanokompzit (exfoliated) yapılarıdır [65]. Bu yapılar için şematik gösterim Şekil 3.3'de verilmiştir. Bir diğer nanokompzit yapı da, genellikle eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan polimer/kil nanokompzitlerinde gözlenen dağılmış-aralanmış tabakalı karma yapı olarak tanımlanabilir.



Şekil 3.6. Polimer/kil nanokompzitlerde, kil dağılımına bağlı olarak gözlenen mikro-yapı farklılıkları

3.3.1.1. Mikrokompzit Yapısı

Bu tip mikro yapı oluşumu, polimer ve kil arasındaki yüzey etkileşimlerinin en zayıf olduğu ve kil tabakalarının polimer içinde dağılımının en düşük oranda gerçekleştiği kompozit tipi için kullanılır. Genellikle, gerektiği halde uyumlaştırıcının kullanılmadığı ya da gereğinden daha az kullanıldığı durumlarda karşılaşılan morfolojik yapı bu türdendir ve bu malzemelerden gerçek bir nanokompzit olarak bahsetmek pek mümkün değildir.

Kompozitin yapısı, tek bir kil tabakasının boyutlarıyla karşılaştırıldığında, çok daha büyük mikro ölçekli dolgu maddelerine yakın boyutlarda kil yığılımları (agregat) içerdiğinden ve düşük oranlarda dolgu kullanımıyla (ağırlıkça %3-5) birlikte polimer-dolgu ara yüzey etkileşimleri zayıf olduğundan, ürün kompozitin fiziksel özelliklerinde herhangi bir iyileşme sağlanamaz.

3.3.1.2. Tabakalar Arası ya da Aralanmış Tabakalı Nanokompozit Yapı (Intercalated)

Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği fakat tabakaların kristal düzenlerinin halen tam olarak bozulmadığı nanokompozitlerde gözlenen morfolojik yapıdır. Bu tür nanokompozitlerin XRD (X-Ray Diffraction-X-Işını Difraksiyon), SAXS (Angle-Small X-Ray Scattering - Küçük Açılı X-Işını Saçılım), WAXS (Wide-Angle X-Ray Scattering-Geniş Açılı X-Işını Saçılım), SAXES (The Super Advanced X-Ray Emission Spectrometer-Süper Gelişmiş X-Ray Emisyon Spektrometresi) gibi cihazlarla gerçekleştirilen yapısal analizlerinde, düşük açılarda (2θ) kil tabakalarını belirten pikler gözlenmekte ve kil tabakaları arasındaki mesafelerin (d_{001}) kantitatif olarak 2.5–4.0 nm arasında olduğu belirlenebilmektedir. Ayrıca TEM (Transmission Electron Microscopy-Geçirimli Elektron Mikroskobu) incelemelerinde, genişlemiş kil tabakaları birbirlerine paralel siyah bantlar şeklinde görülür. Aralanmış nanokompozit yapı gösteren polimer/kil nanokompozitlerinde, kil tabakalarının genişlemesi yanında, org-kilin başlangıçtaki çoklu tabaka yığılımının, proses şartları ve bileşim etkilerine bağlı olarak genellikle daha küçük yığılımlar (tactoid) halinde parçalandığı gözlenir [66].

3.3.1.3. Dağılmış ya da Dağıtılmış Nanokompozit Yapı (Exfoliated)

Dağılmış (Eksfoliye) nanokompozit yapı, polimer-kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer fazı içinde, düzenli yığılım yapısının tamamen bozularak maksimum dağılım gösterdikleri durumdur. Aynı oranda kil içeren polimer/kil nanokompozit bileşimleri için, dağılmış polimer/kil nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerindeki iyileşmeler tabakalar arası nanokompozit yapıları olanlara göre daha fazladır. Bu sebeple dağılmış yapıları nanokompozitlerin eldesi genellikle çoğu polimer/kil

nanokompoziti için hedeflenen durumdur. X-ray analiz yöntemlerinde, kil tabakalarının düzenli yapısını belirten herhangi bir pik gözlenmez ve TEM fotoğraflarında kil tabakalarının boyutları ve dağılımı açıkça gözlemlenebilmektedir. Dağılmış yapıdaki polimer nanokompozitlerin eriyik şekillendirme süreçleri ile şekillendirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda, bazı şekillendirme prosesleri ve şartlarının kil tabakalarının yönleneşine yol açtığı ve bu yönleneşinin malzemenin mekanik özelliklerinde kayıplara sebep olduğu bildirilmiştir [67].

3.3.1.4. Dağılmış-Aralanmış Karma Nanokompozit Yapı

Kil tabakalarının bir bölümü polimer içinde tamamen dağılmış halde iken (Eksfoliye) bir kısmı da polimer zincirlerinin tabaka aralarına difüzyonu ile genişlemiş fakat düzenli yapısını korumaktadır. Özellikle eriyik prosesleri ile hazırlanan Poliolefin/kil nanokompozitlerinde en çok gözlenen morfolojik yapı tipidir.

3.3.2. Mekanik Özellikleri

Mikro boyutlu konvansiyonel dolgularla hazırlanan plastik kompozitlerin mekanik özelliklerindeki iyileşmeler, kompozit malzemenin bazı makroskopik özelliklerinde kayıpları da beraberinde getirir. Örneğin konvansiyonel dolgulu plastik kompozitlerde, mekanik özelliklerde iyileşme sağlayabilmek için fazla miktarda (ağırlıkça % 20-40) dolgu maddesi kullanımı gerekirken, bu durum nanokompozitlerde çok daha az (ağırlıkça % 3-5) nano boyutlu dolgu maddesi kullanımı ile sağlanmaktadır. Konvansiyonel kompozitlerde, dolgu maddesi miktarındaki artış kompozit malzemenin esneklik ve işlenebilme özelliklerinde oldukça önemli kayıplara sebep olur, malzeme sertleşir ve kırılma dayanımı düşer. Oysa nanokompozitlerde malzemelerin işlenebilme özelliklerinde, esneklik ve darbe dayanımında belirgin kayıplar olmaz. Toyota'nın geliştirdiği Nylon6/organo-montmorillonit nanokompozitinin mekanik özelliklerindeki iyileşmeler aşağıda verilmiştir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. Naylon6/organo-montmorillonit nanokompozitinin mekanik değerlerindeki değişim

Çekme Dayanımı	% 55	İyi
Esneklik Modülü	% 90	İyi
Bükülme Dayanımı	% 60	İyi
Bükülme Modülü	% 126	İyi
Isıl Deformasyon Sıcaklığı	87-150 °C	İyi
Darbe Dayanımı	% 10	Kötü

Polimer/kil nanokompozitlerinin elastik modül değerlerindeki artış, kullanılan kilin polimer ile etkileşimi, tabaka uzunluğu ve dolayısıyla dağılım oranı ile doğrudan ilişkilidir. Kil tabakaları ile polimer arasındaki etkileşimlerin ve kil dağılımının iyi olduğu nanokompozitlerde malzemeye uygulanan gerilim, polimer zincirlerinden tabakalar üzerine çok daha etkin olarak aktarılabilir. Çeşitli çalışmalarda, Poliamid/kil nanokompozitlerinde, kil tabakaları ve polimer zincirleri arasında kuvvetli hidrojen köprülerinin olduğu bildirilmiştir. Ayrıca aynı bileşimdeki iki polimer/kil nanokompozit örneği için üretim yöntemi farklılaştırıldığında, kil tabakalarının eş-anlı polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan nanokompozitdeki dağılımının, eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozite oranla daha iyi olduğu ve buna bağlı olarak mekanik özelliklerindeki iyileşmenin de daha fazla olduğu tespit edilmiştir [68].

Yüksek oranda kil içeren polimer nanokompozitlerin elastik modül ve akma gerilimlerindeki artmaya rağmen, bazen akma ve kopma uzaması değerlerinde azalmalar görülebilmektedir. Fakat bu düşüşler konvansiyonel dolgularla hazırlanan polimer kompozitlerindeki kayıplara oranla daha azdır. Bunların yanında, konvansiyonel dolguların kompozit malzemelerin camsı geçiş sıcaklığı civarındaki esneklik modüllerinde önemli kayıplara sebep oldukları bilinmektedir. Bu kayıplar nanokompozitlerde çok daha düşük seviyelerde gerçekleşmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda ise nanokompozit malzemelerin sünme dayanımları konvansiyonel dolgulu kompozitlere oranla çok daha yüksektir.

3.3.3. Bariyer Özellikleri

Polimer/kil nanokompozitleriyle hazırlanan malzemelerin gaz (oksijen, azot, karbon dioksit, su buharı, hidrokarbon vs.) geçirgenliklerinin konvansiyonel dolgulu kompozitlere ve polimer fazına göre çok daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Gaz geçirgenliğindeki bu iyileşme, özellikle dağılmış yapıli nanokompozitlerde, polimer fazının geçirgenlik değerine oranla %50'ye varabilmektedir. Dağılmış yapıli polimer/kil nanokompozitlerinin gaz geçirgenliğindeki düşüş, akışkanlara karşı geçirimsiz olan kil tabakalarının akışkan moleküllerinin yapı içindeki difüzyonlarını engelleyici bloklar olarak davranmaları ve akışkan moleküllerinin geçiş yolunu uzatmaları şeklinde açıklanmaktadır [69]. Bu konudaki, dolaşimli yol teorisi ve polimer/kil nanokompozitlerinin gaz geçirgenlik değerlerinin ölçüm ve hesaplanmasını sağlayan matematiksel ifadeler daha sonraki bölümlerde ayrıntılı olarak verilecektir.

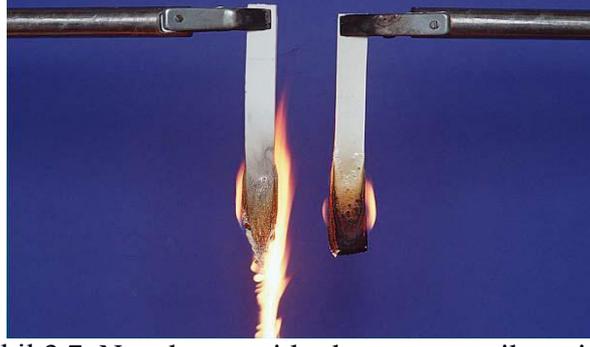
3.3.4. Reolojik Özellikleri

Polimer nanokompozitlerin reolojik özelliklerinin bilinmesi, polimer şekillendirme yöntemleri ile proses edilebilirlikleri, şekillendirme süreçlerindeki akış davranışları ve bazı yapı-fiziksel özellik ilişkilerinin öngörülebilmesi için çok önemlidir. Polimer nanokompozitlerin özellikle eriyik haldeki reolojik özellikleri, nano dolgunun polimer içindeki dağılımı, dolgu ve polimer arasındaki etkileşimlerin kuvveti ve dolgu maddelerinin mezo-mikro boyuttaki yapıları ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle nanokompozitlere uygulanan reolojik testlerle, nano dolgunun polimer fazı içindeki miktarı ve dağılımının, malzemenin lineer ve non-lineer viskoelastik özelliklerine etkisi incelenerek, kompozit yapısının aralanmış tabakalı yada dağılmış olması hakkında bilgi elde edilebilir ve kil dağılımını veren kantitatif hesaplamalar yapılabilir [70]. Bu amaçla yapılabilecek birçok reolojik test olmakla birlikte, mikro yapının öngörülebilmesi açısından bazı reolojik testler oldukça hızlı ve kesin sonuçlar vermektedir. Literatürde polimer/kil nanokompozitlerinin lineer viskoelastik bölgedeki reolojik testlerine dayanan model çalışmaları daha fazla olmakla birlikte. Non-lineer testlerin de, özellikle kil tabakalarının ve yığılımların yüksek deformasyon kuvvetlerinin etkisiyle akış yönünde yönlendirmeleri, gerçek proses şartlarına yakın kesme kuvvetleri altında nanokompozitin mezo-yapısının şekillenmesi gibi biçim değiştirmeleri hakkında çok önemli veriler

sağladığı bilinmektedir [71, 72]. Literatürde halen, bu konudaki çalışmalar hızla devam etmekte ve genelde konvansiyonel mikro kompozitlerin reolojik davranışları ve küresel dolguların bu kompozitlerin reolojilerine etkisi ya da kolloidal süspansiyonlar, jeller gibi farklı sistemlerin reolojik özelliklerinin kompozitlere benzeştirimi yoluyla, bilinen modellerin nanonankompozit sistemleri için uygunluğu üzerine birçok tartışma ortaya konulmaktadır. Kullanılan modeller, farklı geometrik özelliklerdeki dolgular için modifiye edilmekte ya da yeni modeller öngörülmektedir. Reolojik veriler kullanılarak polimer/kil nanokompozitlerin mikro-yapılarının analizi ve kil dağılımının belirlenmesi konusundaki yaklaşımlar, örneklerin lineer ya da non-lineer viskoelastik davranışlarının incelendiği testlerden elde edilen veriler kullanılarak türetilir.

3.3.5. Termal Özellikleri

Polimer/kil nanokompozitlerinin termal özelliklerinde polimer ya da mikrokompozitlere göre belirgin farklılıklar gözlenmektedir. Nano dolgu olarak kil tabakalarının, kompozit malzemenin termal özelliklerinde sebep olduğu önemli değişimler; Isıl deformasyon sıcaklığında (Heat Distorsion Temperature) artma, oksidatif ya da non-oksidatif şartlardaki bozunma sıcaklığında artma, yanmazlık ya da yanmayı geciktirme (Flame Retardant) ve termal genişleme katsayısında düşüş olarak sıralanabilir [73]. Termal özelliklerdeki bu iyileşmeler özellikle dağılmış yapıdaki polimer/kil nanokompozitlerinde, aralanmış tabakalı yapıdakilere oranla daha fazladır. Plastik malzemelerin ısıl deformasyon sıcaklığı, belirli bir yük etkisi altındaki ısıl dayanımlarını belirten bir indeks olarak tanımlanır. Isıl deformasyon sıcaklığının, % 4,7 org-kil içeren naylon6/kil nanokompozitlerinde 85 °C, % 6 org-kil içeren polimer/kil nanokompozitlerinde 50-55 °C arttığı tespit edilmiştir [74, 75]. Şekil 3.4'de bir polimer/kil nanokompozitinin yanma gecikmesi özelliğini belirten bir fotoğraf görülmektedir.



Şekil 3.7. Nanokompozitlerde yanma gecikmesi

Polimer/kil nanokompozitlerinin termal bozunma davranışı üzerine yapılan çalışmalarda, bozunma sıcaklığının artması ve yanma gecikmesi gibi malzemenin termal dayanımını arttıran üstün fiziksel özellikler, kil dağılımı, mikro-yapı, ısıl bozunma mekanizması ve oksijen difüzyonu gibi etkenler ile birlikte değerlendirilmektedir.

3.3.6. Elektriksel Özellikleri

Polimer nanokompozitlerin elektriksel özellikleri nanokompozit malzemenin kullanım hedefine bağlı olarak, iki ayrı grupta değerlendirilebilir. Bunlar, elektriksel iletkenlik istenen ürünlerin hazırlanmasında kullanılan ve nano boyutlu iletken dolgular (karbon nanotüp ve metal bileşikleri gibi) içeren nanokompozitler ve üründe yalıtkanlık istenen ya da dielektrik özelliklerinde iyileşme sağlanması amaçlanan nanokompozitler olarak sınıflandırılabilir [76].

3.3.7. Optik Özellikleri

Polimer/kil nanokompozitleri üretiminde kullanılan bazı killer için tabakalarının yatay boyutları mikrona yakın olmasına rağmen, birçok dağılmış yapılı polimer/kil nanokompozitlerinde optik şeffaflık sağlanabilmektedir. Çünkü kil tabakalarının kalınlığı ve polimer içindeki boyutları görünür ışığın dalga boyundan daha küçüktür. Bu bulgular çeşitli polimer/kil nanokompozitlerinin UV/Görünür Alan Spektrumlarında (UV/Visible Transmission Spectra), görünür alanda ışık geçirgenliğinin yapıda kil bulunmasından etkilenmediğini gösteren çalışmalarla da desteklenmektedir [77]. Hem üstün fiziksel özelliklere sahip hem de şeffaf polimer/kil nanokompozitlerin üretimi, bu malzemelerin özellikle ambalaj plastikleri alanındaki kullanımları açısından oldukça önemlidir.

3.4. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

Polimer/kil nanokompozitlerin çeşitli amaçlarla kullanımları, özelliklerinin bilinmesini gerektirir; bu nedenle de çeşitli yöntemlerle karakterize edilirler. Bu yöntemlerin en önemlileri; X-Işınları Difraksiyonu (XRD), Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR), Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisidir [78].

3.4.1. FTIR (Flourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi)

Bu yöntemle polimer/kil nanokompozitlerin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapıdaki değişiklikleri incelemek için kullanılan basit bir tekniktir. Özellikle nanokompozitin içerdiği polimer hakkında (yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri gibi) bilgi vermektedir. Bu yöntem tek başına çok aydınlatıcı olmamaktadır ve diğer karakterizasyon yöntemlerinde destekleyici olarak kullanılmaktadır [79].

3.4.2. XRD (X-Işınları Difraksiyonu)

Kil minerallerinin türünün, saflığının ve polimer/kil nanokompozitlerin yapısının belirlenmesinde kullanılan en önemli yöntemlerden biridir. Genellikle bakırın ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) ya da kobaltın ($\lambda= 1,7903 \text{ \AA}$) kullanıldığı bir X ışını jeneratöründen gönderilen ışımının kristal yüzeyine çarpması ve belli bir açı ile saçılması sonucu oluşan difraksiyon açısı ve şiddeti dedekte edilerek X-ışınları desenleri belirlenir.

Difraksiyon açısından yararlanılarak Bragg denklemi ($2d\sin\theta = n\lambda$) yardımıyla tabakalar arası uzaklık bulunur. Piklerin yeri; kil mineralinin birim hücresindeki atomların düzenlenmesi, şiddeti ise kristalitesi hakkında bilgi verir.

XRD desenlerinden kil tabakalarının polimer içerisinde nasıl dağıldığına ilişkin bilgi edinilebilir. Mikrokompozit yapısındaki nanokompozitin ve kullanılan kilin XRD'den elde edilen d uzaklığı değişmezken, interkelatlaşmada uzaklığın arttığı, eksfoliye nanokompozit türünde ise kil tabakaları polimer matriksi içinde tamamen dağıldığı için bu

uzaklığın belirlenemediği gözlenmiştir. Ancak XRD tek başına nanokompozitin türünü belirlemede yetersiz kalmaktadır. Bu yüzden XRD analiziyle birlikte SEM ya da TEM analizi de yapılmaktadır [78].

3.4.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek numune üzerindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller üretir. Elektron demeti raster tarama düzeni ile yüzeyi tarar ve demetin konumu, algılanan sinyalle eşleştirilerek görüntü oluşturulur. SEM ile 1 nanometreden daha yüksek çözünürlüğe ulaşılabilir. Standart SEM cihazları yüksek vakumda, kuru ve iletken yüzeyleri incelemek için uygundur. Ancak düşük vakumda, nemli koşullarda (çevresel taramalı elektron mikroskobu), çok düşük sıcaklıklardan yüksek sıcaklıklara değişen koşullarda çalışabilen özelleşmiş cihazlar da mevcuttur.

SEM'de görüntü oluşturmak için en çok, elektron demeti tarafından uyarılan numune atomlarının yaydığı ikincil elektronlardan (SE) faydalanılır. Numunenin farklı bölgelerinden kopan ikincil elektronların sayısındaki değişim öncelikle demetin yüzeye buluşma açısına, yani yüzeyin topografisine bağlıdır. İkincil elektronların yanında geri saçılan elektronlar, karakteristik X-ışınları, ışık (katot ışını), numune akımı ve aktarılan elektronlarla da numuneden çeşitli sinyaller elde edilerek amaca uygun topografi ve kompozisyon analizleri yapılır [79].

3.4.4. TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu)

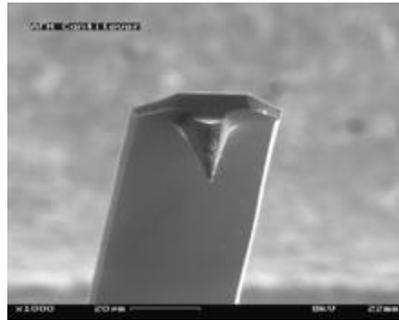
Kil tabakalarının polimer dağıtıcı fazı içinde nasıl dağıldığı hakkında bilgi verebilir. TEM yönteminde elektronların elastik ve elastik olmayan saçılmaları kullanılarak görüntü oluşturulmaktadır; elektronlar örnekten geçtiği için görüntünün derinliği yoktur ve örneğin yüzey özellikleri incelenemez. TEM'den elde edilen görüntü kalitesi hazırlama koşullarına bağlıdır. TEM, içyapı hakkında kalitatif bilgi ve belli bir alanda morfoloji ve kusurlu yapı hakkında kesin bilgi verebilir. Ancak elde edilen TEM fotoğrafları matriksin sadece küçük bir bölgesinden oluşan yapı hakkında bilgi vermekte ve tek başına nanokompozitin türünü

açıklamada yetersiz kalmaktadır. Bu yüzden XRD desenleri ve SEM/TEM görüntüleri birlikte incelenerek daha doğru sonuçlar elde edilebilmektedir [78].

3.4.5. AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu)

Polimer matriksinde kilin dağılımının incelenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Kimyasal işlemlerle kil tabakaları AFM’de görüntülenebilir hale getirilir. Çok yüksek çözünürlüklü bir taramalı kuvvet mikroskobudur. Ulaşılmış çözünürlük birkaç nanometre ölçeğinde olup optik tekniklerden en az 1000 kat fazladır.

Cihazın çakışma prensibinden bahsedecek olursak: AFM esnek bir maniveladan ve (yüzeyi taramak için kullanılan) buna bağlı olarak sivri bir uçtan oluşur. Manivela genellikle silikon ya da silikon nitrürdür. Nanometre ölçeğinde eğrilik yarıçapı olan bir uç taşır. Uç numune yüzeyine yakın bir mesafeye getirilince, uç ile yüzey arasındaki kuvvetler Hooke kanunu manivelanın bükülmesine yol açar. Duruma bağlı olarak AFM’de ölçülen kuvvetler mekanik temas kuvveti, Van der Waals kuvveti, kılcallık kuvveti, kimyasal bağ, elektrostatik kuvvet, manyetik kuvvet, çözünme kuvveti, vb... olabilir. Kuvvetler ile birlikte, diğer başka özellikler eşzamanlı olarak özel tip algılama teknikleri ile ölçülebilir. Genellikle maniveladaki bükülme, manivelanın bir ucundan dedektöre (bir dizi fotodiyot) yansıtılan bir lazer ışını sayesinde ölçülür [78, 79].



Şekil 3.8. Atomik kuvvet mikroskobunun manivelasının ve sivri ucunun görüntüsü

3.4.6. NMR (Nükleer Manyetik Rezonans)

Polimer/kil nanokompozitlerin karakterizasyonun da kullanılan bir başka yöntem de katı hal nükleer manyetik rezonans (NMR)’dır. NMR ile nanokompozitin morfolojisi, yüzey kimyası ve az da olsa eksfoliye polimer/kil nanokompozitinin içeriği hakkında

önemli bilgiler elde edilmektedir. NMR içerisinde ki atomların ya da moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler. NMR spektroskopisi nükleer manyetik rezonans olgusuna dayanmaktadır ve içerisinde ki atomun ya da molekülün yapısı, dinamiği, reaksiyon durumu ve molekülün kimyasal çevresi hakkın da detaylandırılmış bilgi sağlar. Molekül içerisinde ki bir atomun atom içi manyetik alanı, rezonans frekansını değiştirdiği için molekülün elektronik yapısının detaylarına erişimi sağlar [78, 79].

3.4.7. Termal Analiz Yöntemleri

DTA (Diferansiyel Termal Analiz), TGA (Termogravimetrik Analiz) ve DSC (Diferansiyel tarama kalorimetrisi) yöntemleri polimer/kil nanokompozitlerin termal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle polimerin, kilin ve polimer/kil nanokompozitlerin ısı artışı karşısında göstermiş oldukları kütle ve enerji değişimleri, erime, bileşimsel bozunma, su kaybı, oksidasyon, faz geçiş sıcaklıkları gibi özellikler karşılaştırılarak kilin polimere sağladığı termal kararlılığın sayısal değerleri elde edilir [79, 80].

3.4.7.1. TGA (Termogravimetrik Analiz)

TGA ile bir örneğin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği incelenir. Termogravimetrik bir analizde, örnek sıcaklığı çevre koşullarından başlayarak 1200 °C 'ye ulaşan sıcaklıklara kadar ısıtılırken kütlesi(ağırlığı) sürekli olarak izlenir. Kütlenin sıcaklığa karşı çizilen grafiğine "termogram" denir ve kalitatif/kantitatif tayinlerde kullanılır. Termogravimetrik analiz cihazında, hassas bir analitik terazi, bir fırın, bir fırın sıcaklığı kontrol edici ve programlayıcı ve bir kaydedici bulunur. Kaydedici örnek kütlesinin sıcaklığa karşı grafiğini çizer. İnert bir atmosferde gerektiği hallerde bunu sağlayacak yardımcı sistemlere de gereksinim duyulur [79, 80].

3.4.7.2. DTA (Diferansiyel Termal Analiz)

Diferansiyel termal analizde bir kimyasal sistem (örnek) ile inert bir referans bileşik (bu alüminyum, silisyum karbür veya cam parçacıklar olabilir) arasındaki sıcaklık farkı ölçülerek sistemin absorbladığı ısı gözlenir. Çalışmada sistem ve referansın sıcaklıkları sabit bir hızda artırılır. Örnek ve referans arasındaki sıcaklık farkı sıcaklığın fonksiyonu olarak izlenir. Tartılmış miktarlardaki örnek ve referans küçük tavalara içine konur. Sisteme bağlı olan bir programlayıcıdaki kontrol termokupllu (bir çift sıcaklık ölçmeye yarayan sensörler), fırının sıcaklığının doğrusal bir hızla yükselmesini kontrol eder. Örnek ve referans termokuplları seri olarak bağlanmışlardır. Örnek veya referansın sıcaklıkları arasındaki farklılık bir akım doğmasına neden olur ve yükseltilecek akım programlayıcıdaki kalemin konumunu değiştirir. Bir diferansiyel termal cihazda örnek ve referans odacıkları inert veya reaktif gazların dolaşabileceği şekilde dizayn edilirler. Bazı sistemlerde düşük veya yüksek basınçta çalışma olanağı da vardır. Diferansiyel termogramın ordinatı kalori/saniye veya milikalori/saniye cinsinden verilir [80].

3.4.7.3. DSC (Diferansiyel Tarama Kalorimetri)

Diferansiyel tarama kalorimetrede de örnek ve referansın sıcaklıkları yine düzenli bir hızla artırılır, ancak her ikisinin sıcaklığının aynı olması için örnek veya referansa dışardan gereken miktarda ısı ilavesi yapılır. İlave edilen ısı (kaydedilir), örnekte oluşan endotermik veya ekzotermik reaksiyonlar sonucu kaybedilen veya kazanılan ısıyı karşılar. DSC’de ısıtıcılar örnek ve referans kaplarının çok yakınına yerleştirilmiştir. Termokupllar bir sıcaklık farkı algıladığında, örnek ve referansdan soğuk olanın sıcaklığı diğeri ile aynı seviyeye gelecek miktarda ısı verilir. Isıtma hızı örnek sıcaklığının fonksiyonu olarak kaydedilir [80].

3.5. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Kullanım Alanları

Polimer/kil nanokompozitlerin potansiyel kullanım alanları:

- Otomobil endüstrisi (mekanik dayanım nedeniyle; yakıt tanklarında, iç ve dış panellerde, tamponlarda vs.)
- İnşaat sektörü (mekanik ve termal dayanım nedeniyle; panellerde, dış cephede, borularda)
- Elektronik ve elektrik (iletkenlik, termal özellikleri ve ateşe dayanım nedeniyle; devrelerde, elektrik bileşenlerde)
- Gıda paketlenme (düşük gaz geçirgenlikleri, termal ve mekanik dayanım nedeniyle; kutu, şişe vs. kaplarda, filmlerde)

Biyomedikal malzemelerde düşük gaz geçirgenlikleri nedeniyle yapay bağırsak olarak şişirilmiş film halinde kullanılmaları ile ilişik çalışmalar devam etmektedir. Bir çok tip gıda malzemesinin raf ömrünü belirgin bir biçimde uzattıkları, düşük gaz geçirgenlikleri dolayısıyla özellikle paketlenmede gıdaların bozulma sürelerini uzattıkları ve daha taze tuttıkları için gıda endüstrisinde uygulamaları hızla araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Bira ve kolalı alkolsüz içeceklerin daha kolay nakledilebilmeleri için cam yerine plastik şişelerde ambalajlanması tercih edilir. Araştırmalar, biranın raf ömrünü 18 aya çıkarabilecek plastik şişelerin yakın bir gelecekte kullanıma hazır hale geleceğini göstermektedir.

Polimer/kil nanokompozitlerinin kullanım alanları ile ilişik çalışmaların giderek artması bu malzemelerin gelecekte çok daha ucuz ve yaygın olacağını göstermektedir.

Polimere ilave edilen kilin, polimerin molekül ağırlığını arttırması nedeniyle çok yüksek molekül ağırlıklı polimer üretimi içinde polimer/kil nanokompozitleri kullanılmaktadır [81].

3.6. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Biyolojik Aktivite Özellikleri

Bugün, polimer/kil nanokompozit biyomalzemelerin disiplinlerarası doğası, polimer biliminden, biyolojiden, malzeme ve biyomedikal mühendisliğinden, kimya ve fizikten araştırmacıları bir araya getirmektedir.

Polimer/kil nanokompozitler çeşitli biyomedikal uygulamalara yanıt vermek üzere geliştirilmiştir:

- Yara iyileştirme
- Sert doku rejenerasyonu
- Yumuşak doku rejenerasyonu
- Hücre katman(sheet) tasarımı
- Yüzey modifikasyonu
- Biyosensörler
- İlaç ve gen iletimi (aktarımı)

Kil nanoparçacıkları sentetik ve doğal polimerlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Çizelge 3.2). Litaratürde yapılan çalışmaların sonucunda ortaya çıkan polimer nanokompozitlerin yapısal, modül, dayanıklılık ve sertlik açısından önemli ilerlemeler göstermiştir. Bu özelliklerinin tek başına polimer kullanılarak geliştirilmesi mümkün değildir. Bu yüzden, biyomedikal uygulamalar için kullanılan polimerlere kil nanoparçacıkların eklenmesiyle sağlanmıştır.

Biyomedikal uygulamalar için kille sağlanmıştır polimerleri geliştirirken dikkate alınması gereken zorluklardan bazıları in vivo (vücutta) çözülme (non-degradable) kil nanoparçacıkların birikme potansiyelidir. Uzun vadede biyo uyumluluk gösterebilmeleri de bir başka zorluktur. Çünkü polimerin sitotoksik olmaması in vivo biyo uyumluluk göstereceği anlamına gelmez. Bu alandaki literatürün çoğu mekanik özelliklerin iyileştirilmesine odaklanma birlikte, biyolojik sınırlamalar yeterince işlenmemiştir [82].

Çizelge 3.2. MMT ve organo MMT nanoparçacıklarıyla güçlendirilmiş bazı biyomedikal polimerler.

Nanoparçacıklar	Polimer	Deneyisel Gözlemler
Montmorilonit kil (MMT)	Poli(Laktik-ko-Glikolid)	Nanokompozitlerin sertliği ve esnekliği nanoparçacıkların eklenmesiyle artmıştır.
Montmorilonit kil (MMT)	Poli(L-Laktik asit)	Polimer ve nanoparçacıklar arasındaki yüzey etkileşiminin artması polimer kristalinitesini düşürmüş ve nanokompozitin çözünürlüğünü arttırmıştır.

Montmorilonit kil (MMT)	Poli(L-Laktik asit)	MMT nanokompozitlerin yapısal kararlılığını arttırmıştır.
Montmorilonit kil (MMT),	Poli(Laktik asit)	MMT polimer matrisinin sıkıştırma özelliklerini ve hidrofilitasını geliştirmiştir.
Montmorilonit kil (MMT)	Poli(L-Laktik asit)	Daha yüksek miktarda MMT ve tamamen eksfolye yapılar daha sert malzemelere sebep olmuştur. MMT'nin eklenmesi, artan yüzey etkileşimi nedeniyle polimer kristalizasyonunu baskılamıştır.
Montmorilonit kil (MMT)	Jelatin-Kitosan	MMT'nin polimer karışımına eklenmesinden sonra daha düşük çözünürlük oranı ve daha güçlü hücre bağları gözlenmiştir.
Cloisite	Etilen Vinil Asetat	%10'luk kil konsantrasyonu daha yüksek modülüsü ve daha güçlendirilmiş hücre artışı olan malzemeler üretmiştir.
Cloisite	Poli Üretanlar	Nanokompozitler su buharına karşı beş kat daha az geçirgenlik ve daha ileri mekanik özellikler sergilemiştir.

Bu sağlamlaşma ve sertlik, polimer zincirleriyle MMT kil nanoparçacıklarının arasındaki çapraz bağlarla açıklanmaktadır. Bu fiziksel çapraz bağlar polimerin sağlamlığını arttırmaktadır.

3.7. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Literatür Taraması

Doğal bir polimer olan kitosanın ve kilin en önemli özellikleri biyouyumlu, biyobozunur olması ve çevreye zararlı olmamasından dolayı, akademik çalışmalara ve endüstriyel araştırmalara konu olmuştur. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Cojocariu A. ve arkadaşları (2012); kitosan nanokompozit hidrojelleri bronkodilatör (bronş açıcı şurup) ve anti-inflamatuar (iltihapla savaşan ilaçlar) aktiviteleri olan bazı bileşikler kontrolü ilaç salınımında taşıyıcı olarak kullanmışlardır. Kitosan nanokompozitlerini glutaraldehitte çapraz bağlayarak nanokompozit hidrojelleri

hazırlamışlar ve nanokompozitin yapısını X-ışınları kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize etmişlerdir. Kontrollü salınımı, yapay mide özsisında asidik ortamda (pH=2.2) değerlendirmişler ve Cloisite 15A ilavesinin ilaç salınımına etkisini belirlemişlerdir. %9 Cloisite 15A içeren kitosan hidrojenlerin ilaç salınımını önemli ölçüde geciktirdiği tespit edilmiştir. Tabakalı yapıya sahip killerle ilaç salınımı kontrol edilebilir olduğundan, kitosan içrikli nanokompozit hidrojellerin, farmasötik alanda bir nakil sunucusu olarak büyük bir potansiyele sahip olacağı sonucuna ulaşılmıştır [83].

Pandey S. ve Mishra S.B (2011); kitosan/Cloisite 10A nanokompozitlerini sentezlemişler ve yapısını FTIR, XRD, TEM, SEM ve EDAX ile karakterize etmişlerdir. Sentezlenen nanokompozitin sulu çözeltideki Cr(VI) adsorpsiyonunda iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Adsorpsiyona geniş pH aralığında çalışmışlar ve pH=3'te optimum sonucu bulmuşlardır. Bu pH değerinde, adsorpsiyon verileri 15 °C ve 35 °C'de Langmuir ve Freundlich izotermleri çizilmiş ve Langmuir modeline göre Cr(VI) adsorpsiyonu 357,14 mg/g olarak hesaplanmıştır [84].

Cojocarıu A. ve arkadaşları (2011); kitosan-MMT nanokompozit hidrojelleri glutaraldehit ile çapraz bağlayarak, kitosan/glutaraldehit/MMT (Cloisite 15A, Cloisite 93A, Dellite HPS ve Dellite 67G) nanokompozit hidrojellerini hazırlamışlar, çapraz bağlı hidrojellerin şişme davranışını pH=2.2 olan asidik ortamda incelemişlerdir. Bu hidrojellere parasetamol, teofilin, iki ksantin türevi, nitrik oksit verici bileşikleri yüklemişler ve yapay mide özsisında asidik ortamda (pH=2.2) salınım kinetiğini araştırmışlardır [85].

Nanda ve arkadaşları (2011); farklı oranlarda kitosan, polilaktik asit (PLA) ile Cloisite 30B den kütlece %1, %3 ve %5 oranlarında alınarak Kitosan/ PLA/ Cloisite 30B biyonanokompozitini sentezlemişler ve yapısını FTIR, SEM ve XRD ile karakterize etmişlerdir. Kontrollü ilaç salınımı, pH ve ilaç konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak salınım kinetiğini incelemişlerdir. Kitosan/ PLA /Cloisite 30B biyonanokompozitinin paclitaxel kanser önleyici ilaçların kontrollü salınımında kullanılabileceği sonucuna varmışlardır [86].

Oğuzlu ve Tihmimlioğlu (2010); kitosan ve Cloisite 10A kullanılarak nanokompozit film hazırlamışlar ve elde edilen nanokompozit filminin termal, mekanik, renk, su buharı ve oksijen geçirgenliğini, spektroskopik ve termal yöntemlerle karakterize ederek ölçmüşlerdir. Nanokompozitlerin yapısı ve kilin interkalasyon durumunu XRD ile,

termal özellikleri DSC ile, mekanik özellikleri ise ASTM cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Nanokompozit filmlerin özellikle % 10'luk kil ilavesinde gerilme özelliklerinde ham kitosana göre artış olduğu tespit edilirken, kompozitlerin kopma mukavemetinde ve uzamasında kil ilavesi önemli ölçüde artırmış ancak filmlerin termal ve renk özellikleri kilin polimer matrisine katılmasıyla fazla etkilenmemiştir. Kompozit filmlerin su buharı ve gaz geçirgenlik özellikleri ise organokil konsantrasyonunun artmasıyla önemli ölçüde azalmıştır. Kitosan polimer matrisine kil ilave edilmesiyle, kitosanın geçirgenlik ve bariyer özellikleri gibi bazı özellikleri iyileştirilerek, gıda paketlenme ve koruyucu kaplamada kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [87].

Han Y.S ve arkadaşları (2009); kitosan ile kitosan/Na⁺MMT nanokompozitini sentezlemişler ve yapısını FTIR, TGA ve XRD ile karakterize etmişlerdir. Kitosan/Na⁺MMT nanokompoziti, ham kitosana karşılaştırıldığında *E.coli* ve *S.aureus* bakterilerine karşı daha fazla antimikrobiyal etki gösterdiği sonucuna varılmıştır [88].

Whan Rhim J. ve arkadaşları (2006); dört tip kitosan biyonanokompozit film sentezlenmişler ve yapısını XRD, SEM ile karakterize etmişlerdir. Nanokompozit filmlerin XRD desenlerinde en yüksek interkalasyon derecesinin sırasıyla Cloisite 30B ve Ag-iyonlu kitosan filmlerde olduğu tespit edilmiştir. SEM'de nanokompozit filmlerin tümünde nano-Ag ile birleştirilmiş olan filmin dışında, nanopartiküllerin, kitosan polimer matrisi boyunca homojen bir şekilde dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Kitosan filmlerin mekanik-çekme mukavemeti % 7-16 artarken, bariyer özellikleri-su buharı geçirgenliği, test edilen nanopartikül materyaline bağlı olarak % 25-30 azalma gösterdiği tespit edilmiştir. Cloisite 30B içeren nanokompozit filmler, Na⁺MMT içeren filmlerden daha çok antimikrobiyal etki gösterdiği sonucuna varılmıştır [89].

Xu Y. ve arkadaşları (2005); kitosan ile Cloisite 30B ve Na⁺MMT killeri kullanılarak kitosan/kil nanokompozitini sentezlemişler ve yapısını XRD, TEM, AFM (Atomik Kuvvet Mikroskopisi), TGA ve DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) ile karakterize etmişlerdir. XRD sonuçları incelendiğinde Cloisite 30B içeren nanokompozitlerin taktit yapıda oldukları, farklı oranlarda Na⁺MMT içerenlerin ise interkele ve eksfoliyeye yapıda oldukları tespit etmişlerdir. Sonuç olarak XRD ve TEM sonuçlarına göre kitosan matrisine az miktarda MMT-Na⁺'nın eklenmesiyle eksfoliyeye yapının olduğu tespit edilmiştir. Kitosan matrisine kil ilavesiyle çekme mukavemeti artmış, uzama katsayısı azalmış, eriyik ve termal stabilitede önemli bir değişim olmamıştır.

Na⁺MMT kilinin kullanıldığı nanokompozit filmlerinde mekaniksel ve termal özelliklerin Cloisite 30B içeren nanokompozitlere göre daha çok geliştirdiği sonucuna varılmıştır [90].

Altınışık A. ve arkadaşları (2009); kitosan ve KSF-montmorillonite (KSF) kullanarak kitosan-kil nanokompozitlerini hazırlamışlar ve KSF yüklerinin nanokompozitlerdeki etkisini araştırmışlar. Kitosan/ KSF nanokompozit sistemlerin karakterizasyonunu FTIR, DSC, TGA, SEM ve XRD ile incelemişlerdir. Kitosan nanokompozitlerinin morfolojisi ve özelliklerini, saf kitosan ile karşılaştırarak termal stabilitesi, mekanik özellikleri, gerilme mukavemeti ölçümlerini yapmışlardır. XRD ve SEM sonuçlarında, düşük KSF içeriğinde bir interkalasyona uğramış ve eksfoliyeli yapı oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Kompozitlerin termal stabilitesini DSC, TGA/ DTG ile incelemişler ve kil yüklenmesiyle sistematik olarak matrisin termal stabilitesinin geliştiğini gözlemlemişlerdir [91].

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak; beherler, damlatma hunileri, huniler, bütretler, küçük numune şişeleri
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar
- Sıcaklık ölçümleri için termometreler
- Öğütmek için seramik ve metal havan
- Nano boyuta getirmek için 20 mikronluk elek
- Baget, pipet, piset, spatül, süzgeç kâğıdı vb.

4.1.2. Kullanılan Cihazlar

- IR spektrumları için, Perkin Elmer Spectrum Two (UATR) IR Spektrometresi (Uşak Üniversitesi, Uşak)
- XRD analizleri için, Bruker Axs D8 Advance Model X-Işınları Toz Difraksiyon Cihazı (Erciyes Üniversitesi, Erciyes)
- SEM analizleri için Zeiss Evo LS 10 Taramalı Elektron Mikroskobu (Erciyes Üniversitesi, Erciyes)
- Termal analizler için, Hitachi 7000 TG/DTA simultane sistem (Uşak Üniversitesi, Uşak)
- Isıtma ve karıştırma işlemleri için; Heidolph MR Hei-Standard Isıtıcıly Manyetik Karıştırıcı
- Asitlik değerini ölçmek için, cep tipi taşınabilir Ph metre+sıcaklık
- Saf su için; Thermo Scientific Smart2pure (Uşak Üniversitesi, Uşak)

- Yapılan çalışmada bakterilerin gelişmelerini sağlamak için Mueller Hinton Agar (MHA) Nutrient Broth kullanılmıştır (NB) (Uşak Üniversitesi, Uşak).

4.1.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Kitosan yüksek molekül ağırlıklı, $\overline{M}_w = 310.000-375.000$ g/mol, deasetilasyon derecesi: $\geq\% 75$ ve asetik asit Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Distile saf su
- Antimikrobiyal aktivite çalışmasında kullanılan test mikroorganizmaları Staphylococcus aureus ATCC 25923 ve Escherichia coli ATCC 3521
- Bakterilerin gelişmelerini sağlamak için Mueller Hinton Agar (MHA) Nutrient Broth (NB)
- Na^+ Montmorillonit (Na^+MMT), Nanokil 1-135 ve Nanokil 1-140 killeri Esan-Eczacıbaşı firmasından temin edilmiş olup, firma tarafından gönderilen özellikler aşağıda verilmiştir.

Na^+MMT 'nin tane boyut dağılımı $< 63 \mu$ olup; kimyasal analizleri ve XRD tabakalar arası mesafe boyut analizi aşağıda verilmiştir.

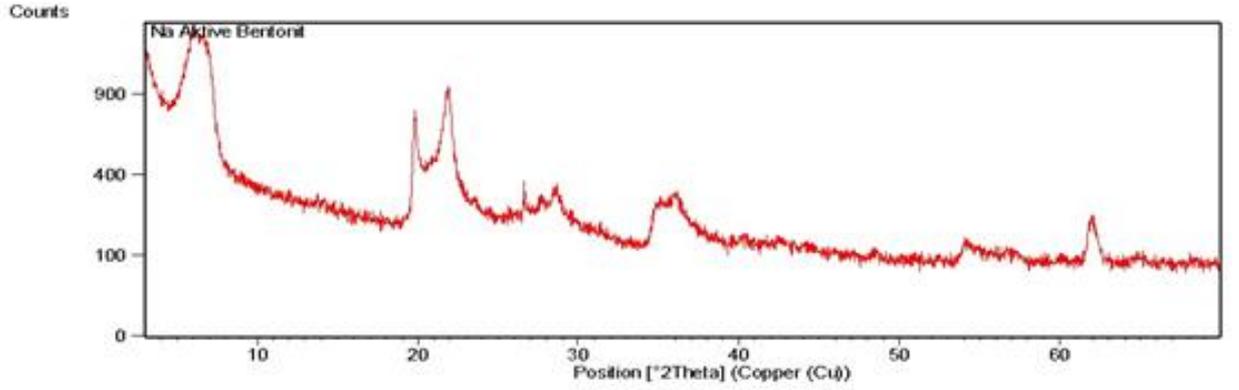
Kimyasal Analizleri

SiO₂	(%)	73,00 ± 1,50
Al₂O₃	(%)	13,00 ± 1,00
Fe₂O₃	(%)	0,70 ± 0,20
TiO₂	(%)	0,07 ± 0,02
CaO	(%)	1,50 ± 0,50
MgO	(%)	3,00 ± 0,30
Na₂O	(%)	2,50 ± 0,50
Oksijen limiti	(%)	7,00 ± 1,00

XRD Analizi-Tabakalar Arası Mesafe

Date: 5/11/2017 Time: 9:27:46 AM

User: Esan Eczacibasi



Nanokil 1-135 'in tane boyut dağılımı $< 15 \mu$ olup; kimyasal analizleri ve XRD tabakalar arası mesafe boyut analizi aşağıda verilmiştir

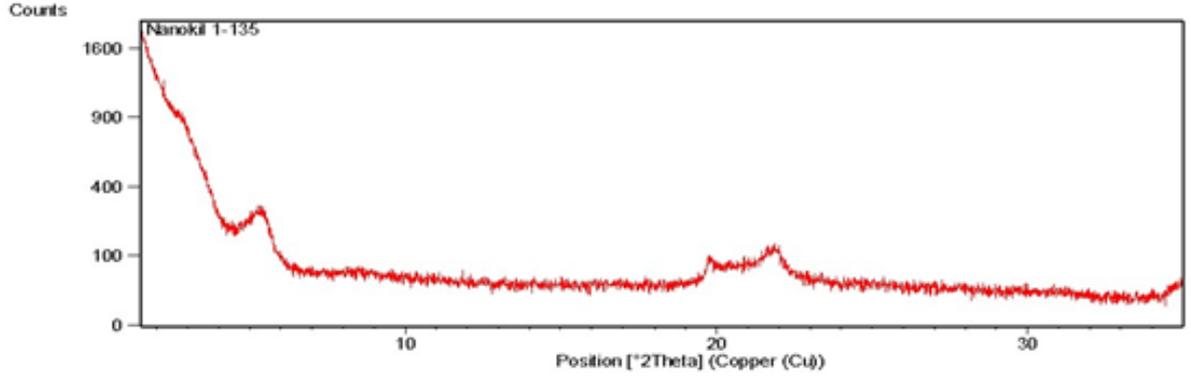
Kimyasal Analizleri

Al₂O₃	(%)	$6,0 \pm 1,0$
SiO₂	(%)	$45 \pm 2,0$
Na₂O	(%)	$0,6 \pm 0,2$
Fe₂O₃	(%)	$0,5 \pm 0,2$
K₂O	(%)	$1,0 \pm 0,1$
CaO	(%)	$1,0 \pm 0,1$
MgO	(%)	$1,3 \pm 0,2$
TiO₂	(%)	$0,05 \pm 0,02$
Oksijen limiti	(%)	$40 \pm 2,0$

XRD Analizi-Tabakalar Arası Mesafe

Date: 5/11/2017 Time: 9:28:27 AM

User: Esan Eczacibasi



Nanokil 1-140 'ın tane boyut dağılımı $< 20 \mu$ olup; kimyasal analizleri ve XRD tabakalar arası mesafe boyut analizi aşağıda verilmiştir

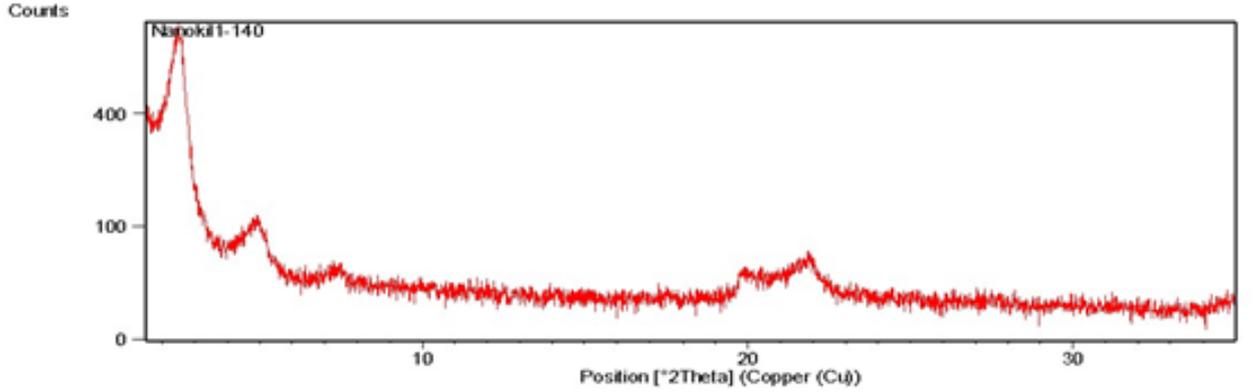
Kimyasal Analizleri

Al₂O₃	(%)	$6,0 \pm 1,0$
SiO₂	(%)	$44 \pm 1,0$
Na₂O	(%)	$0,6 \pm 0,2$
Fe₂O₃	(%)	$0,4 \pm 0,2$
K₂O	(%)	$0,3 \pm 0,1$
CaO	(%)	$0,4 \pm 0,1$
MgO	(%)	$1,4 \pm 0,2$
TiO₂	(%)	$0,05 \pm 0,02$
Oksijen limiti	(%)	$45 \pm 2,0$

XRD Analizi-Tabakalar Arası Mesafe

Date: 5/11/2017 Time: 9:25:22 AM

User: Esan Eczacıbaşı



4.2. Deneysel Çalışmalar

4.2.1. Kitosan/Kil Biyanokompozitlerin Hazırlanması

Kitosan/kil biyanokompozitleri çözültide harmanlama (birleştirme) yöntemiyle sentezlendi. Bu amaçla 2 gr kitosan 400 ml % 2'lik asetik asit çözültisinde 24 saat 60 °C'de karıştırılarak çözüldü. Na⁺MMT (C Na), Nanokil 1-135 (C 10A), Nanokil 1-140 (C 15A) killlerinden kitosana göre, ağırlıkça %1, %3, %5 ve %10 oranlarında alınarak 24 saat distile saf suda karıştırılarak şişmesi sağlandı. Elde edilen kil süspansiyonlarının herbiri, hazırlanan kitosan çözültisine yavaş yavaş ve karıştırarak ilave edildi. Tüm kitosan/kil kompozitleri 24 saat 60 °C'de 750 rpm hızda karıştırıldı. Sentezlenen biyokompozitler sudan uzaklaştırmak amacıyla etüvde kurutuldu. Kuru biyokompozitlerin asitini uzaklaştırmak amacıyla nötrleşene kadar bol suyla 3 kere yıkandı. Yıkama işleminde pH değeri, pH-metre ile kontrol edildi. Hazırlanan kitosan/ C Na, kitosan/ C 10A ve kitosan/ C 15A biyokompozitleri havanda dövülerek toz hale getirildi ve 20 mikronluk elekten geçirilerek nano boyuta indirildi. Böylece 3 kil türüyle 4 farklı oranda 12 çeşit biyanokompozit sentezlenmiş olundu.

4.2.2. Şişme Deneyi

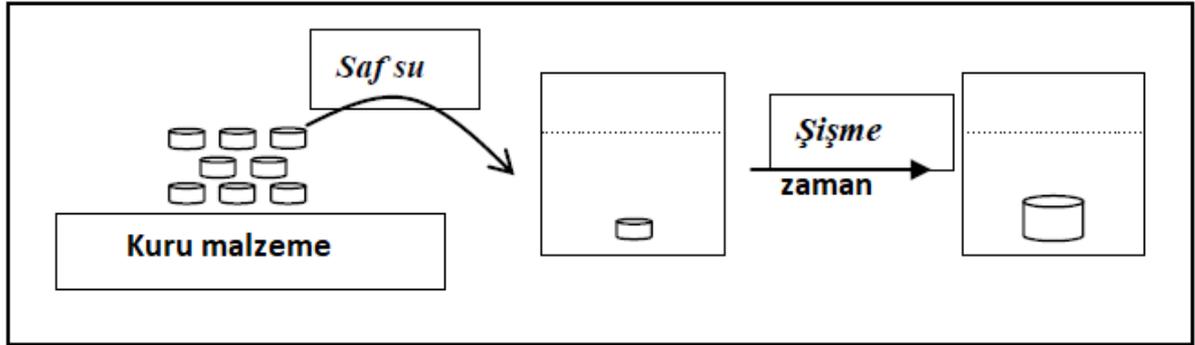
Kitosan, kil ve polimer/kil biyonanokompozitlerin şişme değerleri oda sıcaklığında, pH: 7.4'de, 1, 3, 6 ve 9 saat süreyle distile suyla incelendi. Etüvde kurutulup sabit tartıma getirilen numuneler, ilk tartımları alındıktan sonra (W_o), distile su dolu şişelere konuldu. Örneğin suya bırakıldığı an $t=0$ olarak alındı ve belirli zaman aralıklarında zamanla değişmeyen değerler elde edilene kadar devam edildi, süzgeç kâğıdıyla süzüldü ve tartıldı (W). Her bir numunenin yüzde şişme (S_w) değeri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı. Kitosan, C Na, C 10A ve C 15A, killeri ve bu killerin biyonanokompozitlerine ait şişme deney prosedürü Şekil 4.1 gösterildi.

$$S_w = \frac{W - W_o}{W_o} \times 100$$

W = Şişirilmiş numune kütlesi

W_o = Kuru numune kütlesi

S_w = yüzde şişme miktarı



Şekil 4.1. Kitosan, kil ve biyonanokompozitlerin şişme deney prosedürü

4.2.3. Kitosan/Kil Biyonanokompozitlerin Antimikrobiyal Aktivite Çalışmaları

Kitosan, kil ve polimer/kil biyonanokompozitlerin Antimikrobiyal aktivitesi 24 saat 37 °C bakıldı, kullanılan test mikroorganizmaları *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 ve *Escherichia coli* ATCC 3521'dir. Yapılan çalışmada bakterilerin gelişimlerini sağlamak

için Mueller Hinton Agar (MHA) Nutrient Broth (NB) kullanılmıştır. Kitosan/kil biyolanokompozitin antimikrobiyal aktivitesi iki test yöntemiyle bakılmıştır. Bunlar Halo testi ve Disk difüzyon testidir.

4.2.2.1. Antimikrobiyal Aktivitenin Halo Test ile Belirlenmesi

Broth besiyeri ortamında 37 °C’de bir gün inkübe edildikten sonra 0.5 Mac Farland (108 mikroorganizma/ml) bulanıklığına göre hücre yoğunlukları ayarlandı. Antimikrobiyal aktiviteyi steril eküvyon çubukları bakteri süspansiyonu içeren besiyerine daldırılarak MHA’lı petri kaplarına tüm yüzeyi kaplayacak şekilde yayma ekim yapılarak üzerine 0.1 gr materyal tartıldıktan sonra yerleştirildi. 24 saat 37 °C’de inkübasyona bırakıldı ve inkübasyon süresi sonunda disklerin çevresinde meydana gelen inhibisyon zonu oluşturup oluşturulmadığına bakıldı.

4.2.2.2. Antimikrobiyal Aktivitenin Disk Difüzyon Testi ile Belirlenmesi

Çalışmada kullanılan test bakterileri NB sıvı besiyeri ortamında 37 °C’de 24 saat inkübe edilerek aktifleştirildikten sonra 0.5 Mac Farland (108 mikroorganizma/ml) bulanıklığına göre hücre yoğunlukları ayarlandıktan sonra antimikrobiyal aktiviteyi saptamak için kullanılmıştır. Bu amaçla steril eküvyon çubukları bakteri içeren besiyerine daldırılarak MHA’lı petri kaplarına tüm yüzeyi kaplayacak şekilde ekim yapılmıştır. 0.1 gr test maddesi 1000 µL DMSO (dimetil sülfoksit) içerisinde süspansiyon edildikten sonra, 20 µl ve 10 µl olacak şekilde ayrı ayrı disklerle emdirilmiştir. Diskler petri plakları üzerine yerleştirilerek 24 saat 37 °C’de inkübasyona bırakılmış ve inkübasyon süresi sonunda disklerin çevresinde meydana gelen inhibisyon zonları ölçülmüştür. Ayrıca negatif kontrol olarak DMSO, pozitif kontrol olarak S (streptomisin), P (penisilin), VA (vankomisin) ve DA (klindamisin) antibiyotik diskleri kullanılmıştır.

4.3. Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler

4.3.1. Numunelerin Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR) Spektrumu

Kitosan, kil ve kitosan/kil örnekleri arasındaki etkileşimler hakkında bilgi elde etmek için FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Kitosan, kil (C Na, C 10A, C 15A) ve kitosan/kil biyokompozitleri 24 saat süreyle 60 °C'de bir kurutma fırınında sabit ağırlığa getirilmiştir. Katı toz numunelerin FTIR analizi, 450-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında Perkin Elmer Spektrum Two Model FTIR spektrofotometresiyle yapılmıştır.

4.3.2. XRD Analizi

Hazırlanan polimer/kil biyanokompozitlerin tabakalar arası uzaklıkları ve polimer matrisi içinde kil dağılımının X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniği ile incelendi. Toz halindeki kil (C Na, C 10A, C 15A) tabakalar arası uzaklığının belirlenmesinde ve kil tabakalarının polimer içerisinde dağılımıyla oluşturulan polimer/kil biyanokompozitlerin yapılarının aydınlatılmasında Bruker Axs D8 Advance Model X-Işınları Toz Difraksiyon Cihazı kullanılmıştır. Cu ışınlarının birinci mertebeden (n=1) saçılma açıları ölçülerek XRD eğrileri belirlenmiştir. Her pike karşılık gelen tabakalar arası uzaklık (d001) XRD eğrilerindeki piklerin maksimumlarına karşılık gelen θ açıları okunarak Bragg denkleminden ($2d \sin\theta = n\lambda$) hesaplanmıştır.

4.3.3. SEM Analizi

Polimer/kil biyanokompozitlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskopu kullanılarak incelendi. Polimer, kil ve polimer/kil biyanokompozitlerin yüzey morfolojisi görüntüleri Zeiss Evo LS 10 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir.

4.3.4. Termal Analiz

Polimer, kil ve polimer/kil biyonanokompozitlerin termogravimetrik analizi 25-550 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk ısıtma hızıyla, 100 mL/dk akış hızındaki azot atmosferinde Hitachi 7000 TGA/DTA (Termogravimetrik Analiz/Diferansiyel Termal Analiz) simultane sistem cihazı kullanılarak yapılmıştır.



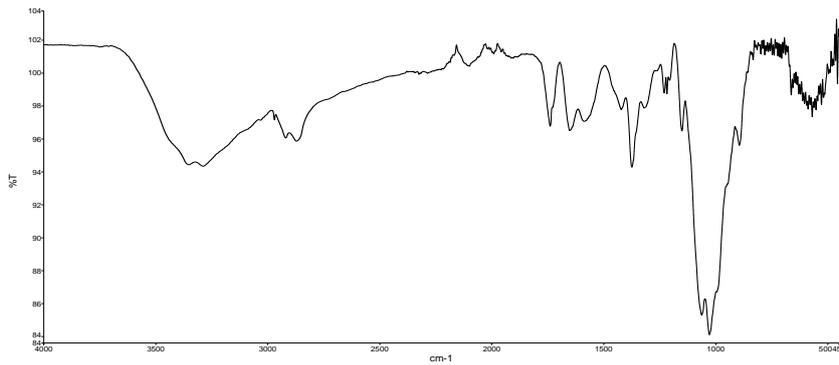
5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. FTIR Bulguları

Kitosan (Cs), Na⁺MMT (C Na), Nanokil 1-135 (C 10A), Nanokil 1-140 (C 15A) killeri, Cs/ C Na, Cs/ C 10A ve Cs/ C 15A biyonanokompozitlerin kimyasal yapıları, bileşimlerindeki fonksiyonel grupların varlığı ve değişimleri FTIR spektroskopisinde incelenmiş ve karakteristik pikler yorumlanmıştır.

5.1.1. Kitosanın FTIR Karakterizasyonu

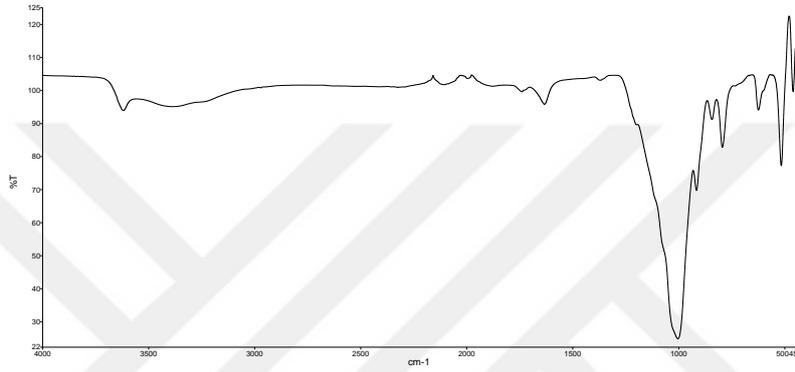
Şekil 1.1'de (bölüm 1) kimyasal formülü verilen kitosanın FTIR spektrumu incelendiğinde karakteristik olarak; O-H gerilme 3360 cm^{-1} , C-O gerilme bandının $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ arasındaki küçük pikler, alifatik C-H gerilmenin 2900 ve C-H eğilmenin 1380 cm^{-1} 'de, N-H gerilmenin 3290 ve N-H eğilmenin 1640 cm^{-1} 'de, C-O-C bağlarındaki C-O simetrik 1025 ve asimetrik titreşimlerin 1062 cm^{-1} 'de pik verdiği görülmüştür. Şekil 5.1'da kitosana ait FTIR spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.1. Kitosanın FTIR Spektrumu

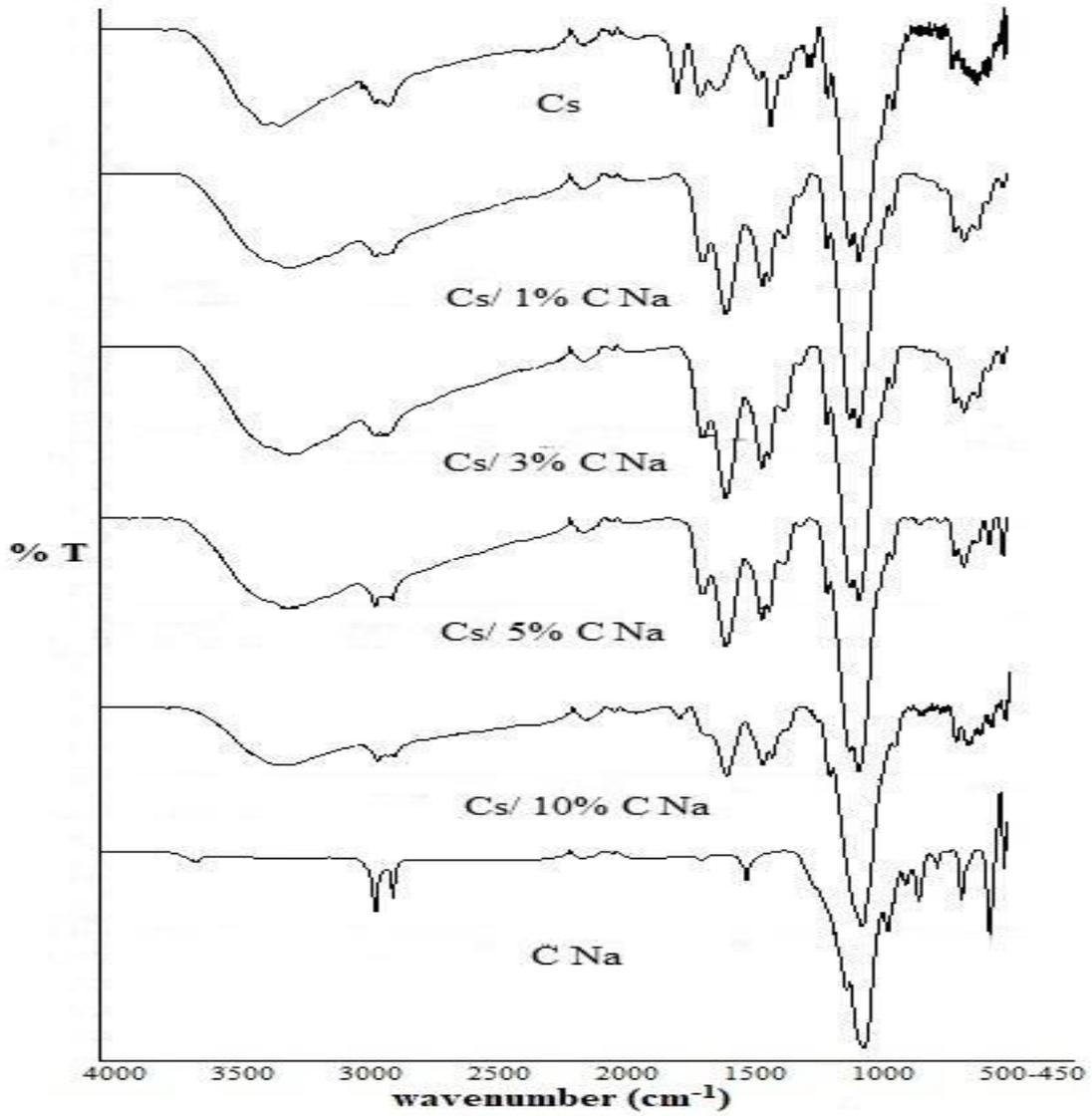
5.1.2. C Na ve Kitosan/ C Na biyonanokompozitlerin FTIR Karakterizasyonu

Kilin yapısının karakteristik özelliği SiO_2 , Al_2O_3 , MgO gibi moleküller içermesidir. C Na kilinin FTIR spektrumu incelendiğinde karakteristik olarak; O-H gerilme titreşiminin 3624 ve O-H eğilme titreşiminin 1450 cm^{-1} , Si-O gerilme titreşiminin 1010 ve eğilme titreşiminin 514 cm^{-1} , Al-OH titreşiminin 913 cm^{-1} , Mg-O titreşiminin 475 cm^{-1} 'de pik verdiği görülmüştür. Şekil 5.2'de C Na kiline ait FTIR spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.2. C Na kilinin FTIR spektrumu

Kitosan/C Na biyonanokompozitlerin FTIR spektrumuna bakıldığında ise; kitosandan gelen 3290 cm^{-1} N-H piki ve 3360 cm^{-1} O-H gerilme piki, C Na kilinden gelen 3624 cm^{-1} O-H gerilme pikiyle birleşerek, biyokompozitlerde yaklaşık 3260 cm^{-1} 'lerde yayvan pike dönüşmüştür. Tüm biyokompozitlerde kitosandan gelen 1025 cm^{-1} C-O-C bağlarındaki C-O simetrik piki, C Na kilinden gelen 1010 cm^{-1} Si-O gerilme pikiyle çakışmıştır. Biyokompozitlerin hepsinde yeni bir pik olarak gözlemlenen 1550 cm^{-1} piki, kitosanın kompozit oluşumunda asitte çözünürken adsorbe edilen NH_3^+ (protonlanmış amin) grubuna aittir. Kompozitlerin tümünde yukarıda bahsedilen kitosan ve kile ait karakteristik pikler görülürken, kil konsantrasyonu arttıkça bu pikler daha rahat gözlemlenmektedir. Ayrıca, pikler kompozitteki etkileşimden dolayı da farklı dalgaboylarına da kayabilmektedir. Şekil 5.3'de toplu halde kitosan/C Na biyonanokompozitlerine ait FTIR spektrumları görülmektedir [92].

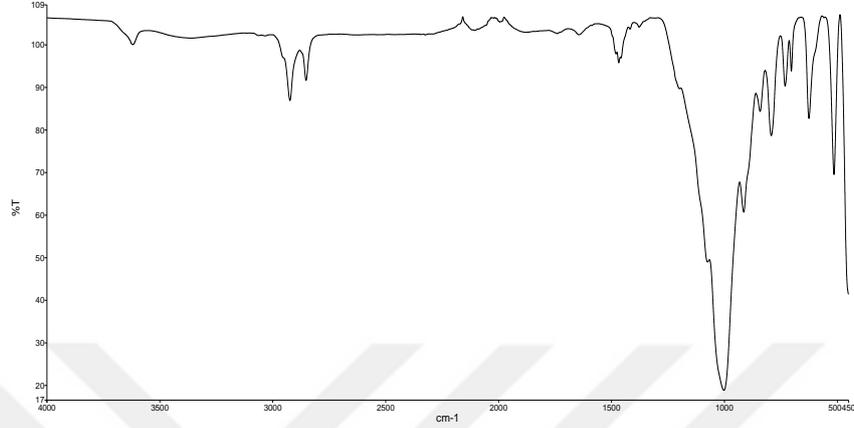


Şekil 5.3. Kitosan, kitosan/ C Na biyananokompozitlerin ve C Na kilinin kıyaslamalı FTIR spektrumları

5.1.3. C 10A ve Kitosan/ C 10A Biyananokompozitlerin FTIR Karakterizasyonu

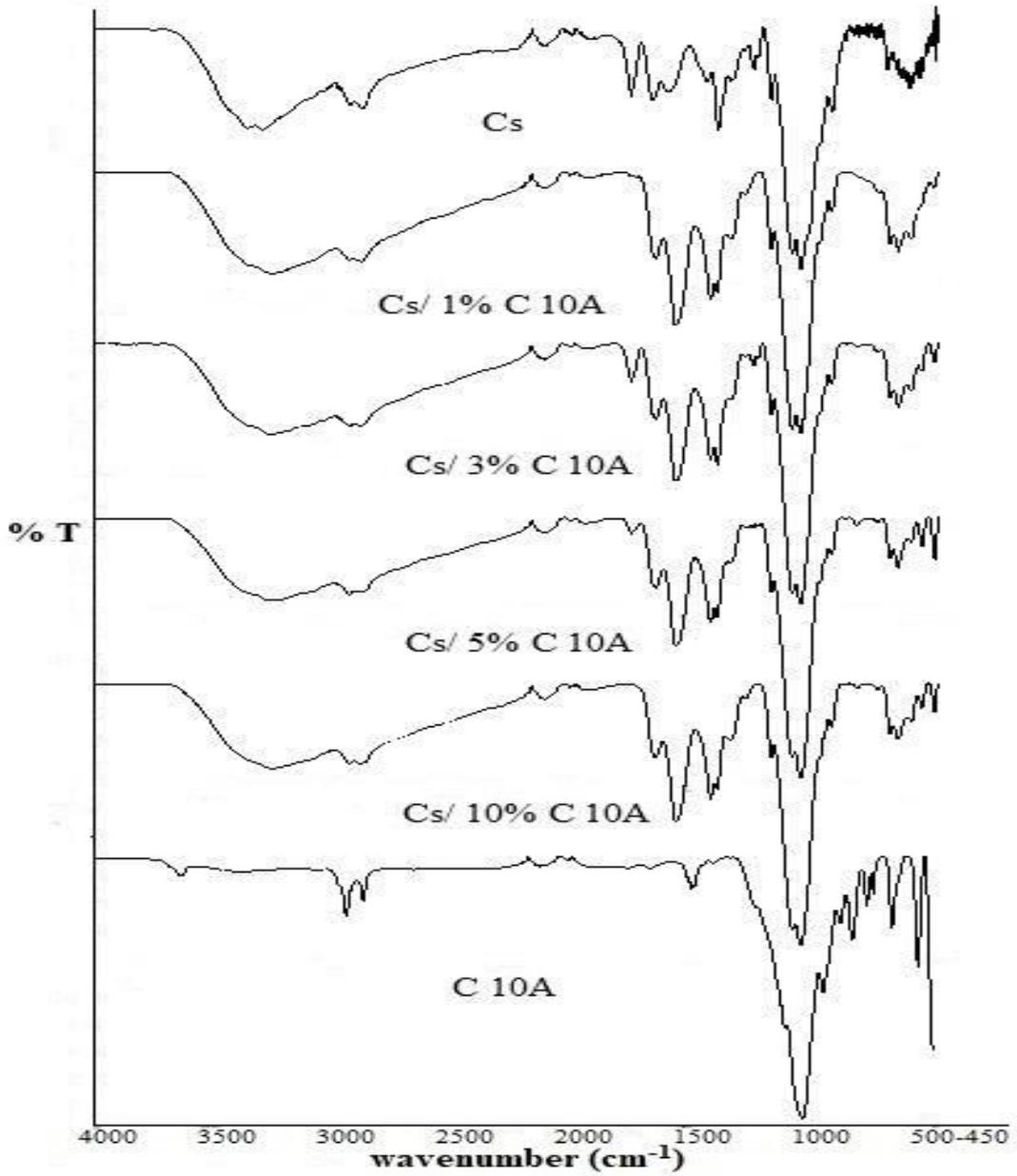
C 10A kilinin yapısında karakteristik olarak SiO₂, Al₂O₃, MgO gibi moleküllerin dışında, modifikasyonunda kullanılan dimetil, benzil alkil zinciri kuarterner amonyum klorür yapılarını da içermektedir (C 10A kilinin modifiye edici yapısı Bölüm 2.2). C 10A kilinin FTIR spektrumu incelendiğinde karakteristik olarak; O-H gerilme titreşiminin 3620 cm⁻¹, Si-O gerilme titreşiminin 1005 ve eğilme titreşiminin 514 cm⁻¹, Al-OH titreşiminin 913 cm⁻¹, Mg-O titreşiminin 476 cm⁻¹, kimyasal modifikatörden gelen alifatik N-CH₃

titreşiminin 2840 cm^{-1} , alifatik CH_2 titreşiminin 1465 cm^{-1} , simetrik ve asimetrik C-H gerilme titreşiminin 2920 cm^{-1} ve aromatik C=C gerilme titreşiminin 1644 cm^{-1} 'de pik verdiği görülmüştür. Şekil 5.4'de C 10A kiline ait FTIR spektrumu verilmiştir [92].



Şekil 5.4. C 10A kilinin FTIR spektrumu

Kitosan/ C 10A biyonanokompozitlerin FTIR spektrumuna bakıldığında; kitosandan gelen 3290 cm^{-1} N-H piki ve 3360 cm^{-1} O-H gerilme piki, C 10A kilinden gelen 3620 cm^{-1} O-H gerilme pikiyle birleşerek, biyokompozitlerde $\sim 3260\text{ cm}^{-1}$ 'lerde yayvan pike dönüşmüştür. Tüm biyokompozitlerde kitosandan gelen 1025 cm^{-1} C-O-C bağlarındaki C-O simetrik piki, C 10A kilinden gelen 1005 cm^{-1} Si-O gerilme pikiyle çakışmıştır. Biyokompozitlerin hepsinde yeni bir pik olarak gözlemlenen 1552 cm^{-1} piki, kitosanın kompozit oluşumunda asitte çözünürken adsorbe edilen protonlanmış amin (NH_3^+) grubuna aittir. Kompozitlerin tümünde yukarıda bahsedilen kitosan ve kile ait karakteristik pikler görülürken, kil konsantrasyonu arttıkça bu pikler daha rahat gözlemlenmektedir. Şekil 5.5'de toplu halde kitosan/C 10A biyonanokompozitlerine ait FTIR spektrumları görülmektedir.

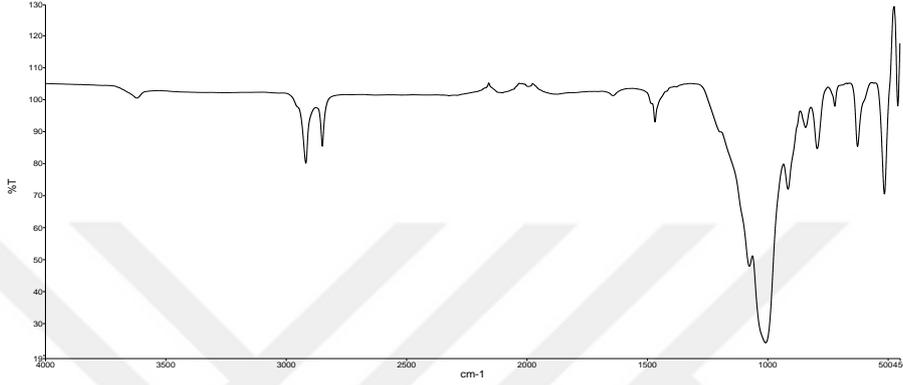


Şekil 5.5. Kitosan, kitosan/ C 10A biyananokompozitlerin ve C 10A kilinin kıyasalamalı FTIR spektrumları

5.1.4. C 15A ve Kitosan/ C 15A Biyananokompozitlerin FTIR Karakterizasyonu

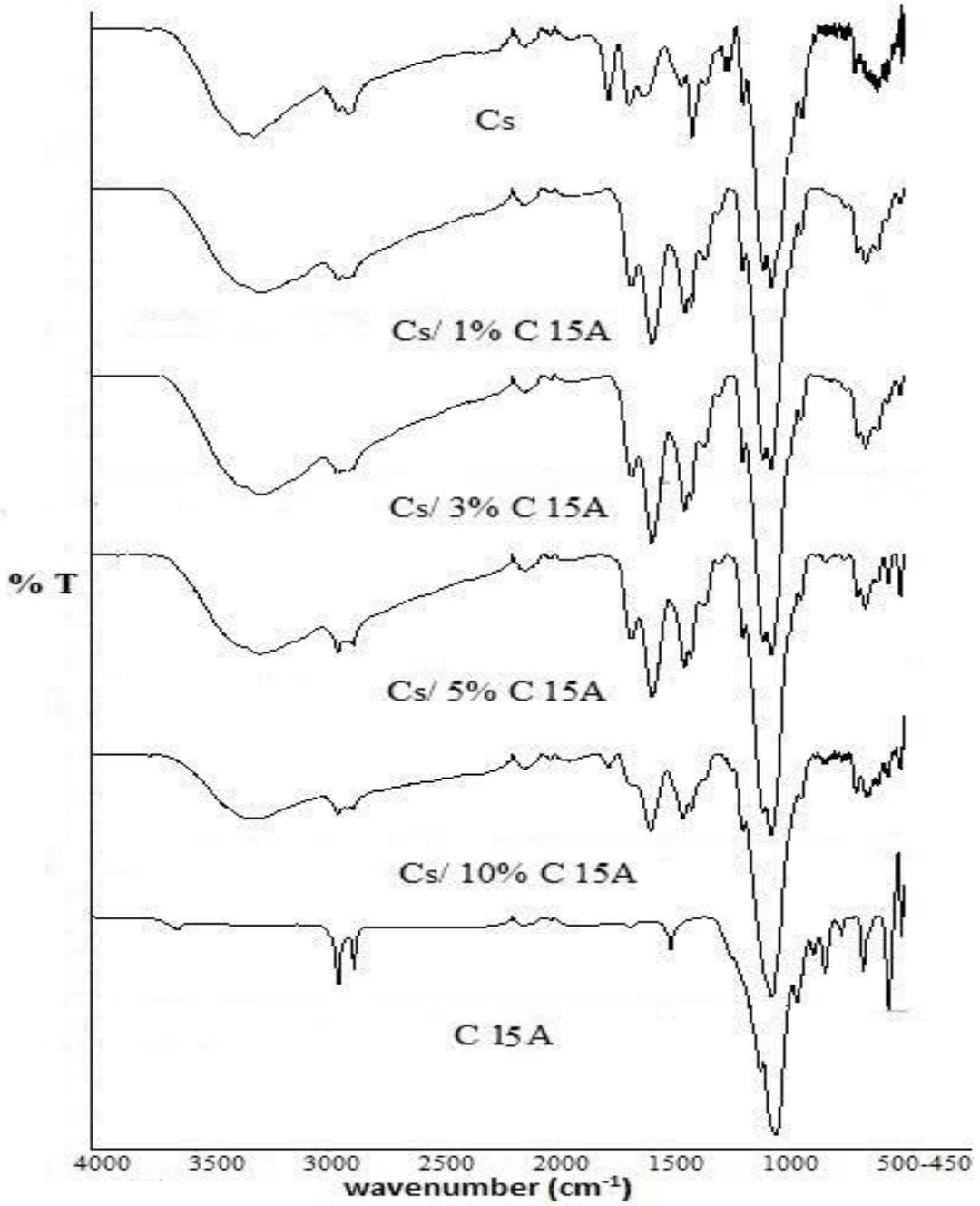
C 15A kilinin yapısında karakteristik olarak SiO₂, Al₂O₃, MgO gibi moleküllerin dışında, modifikasyonunda kullanılan dimetil, dialkil zinciri kuarterner amonyum klorür yapılarını da içermektedir (C 15A kilinin modifiye edici yapısı Bölüm 2.2). C 15A kilinin FTIR spektrumu incelendiğinde karakteristik olarak; O-H gerilme titreşiminin 3622 cm⁻¹,

Si-O gerilme titreşiminin 1010 ve Si-O eğilme titreşiminin 511 cm^{-1} , Al-OH titreşiminin 915 cm^{-1} , Mg-O titreşiminin 474 cm^{-1} , kimyasal modifikatörden gelen alifatik N-CH₃ titreşiminin 2840 cm^{-1} , alifatik CH₂ titreşiminin 1465 cm^{-1} ve simetrik ve asimetrik C-H gerilme titreşiminin 2920 cm^{-1} 'de pik verdiği görülmüştür. Şekil 5.6'de C 15A kiline ait FTIR spektrumu verilmiştir [92].



Şekil 5.6. C 15A kilinin FTIR spektrumu

Kitosan/ C 15A biyanokompozitlerin FTIR spektrumları için, kitosan/C Na ve kitosan/C 10A biyokompozitleri için yapılan yorumları söylemek mümkündür. Kompozitlerin tümünde kullanılan bileşiklerin karakteristik bantları gözlemlenmektedir. FTIR sonuçlarına göre tüm geliştirilen materyallerde yüzey aktif maddeler ve kitosan, kil ara tabakalarına yerleşmiştir. Şekil 5.7'de toplu halde kitosan/ C 15A biyanokompozitlerine ait FTIR spektrumları görülmektedir.



Şekil 5.7. Kitosan, kitosan/ C 15A biyonanokompozitlerin ve C 15A kilinin kıyaslamalı FTIR spektrumları

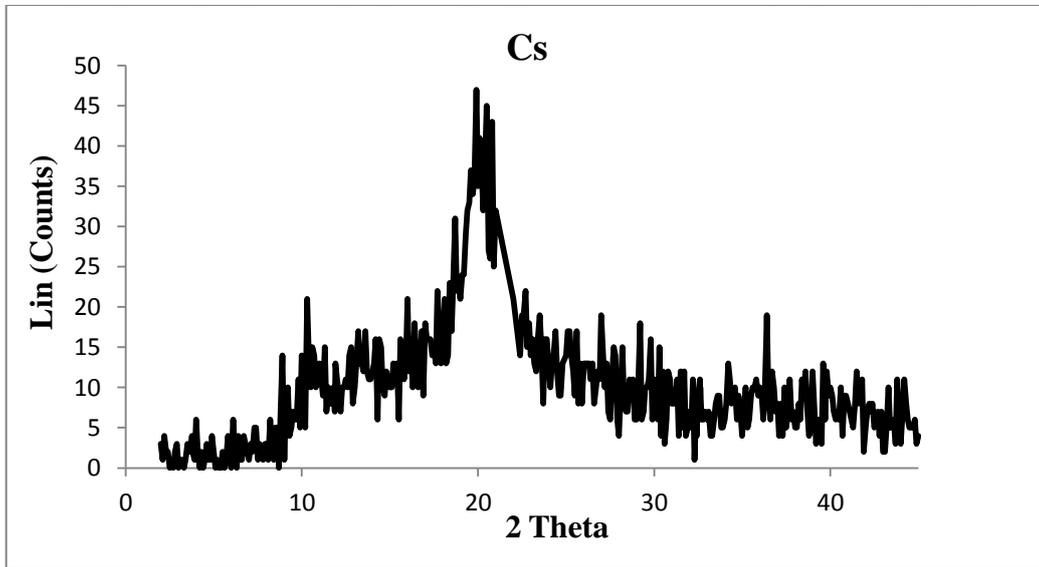
5.2. XRD Bulguları

Sentezlenen kitosan/kil biyonanokompozitlerin tabakalar arası uzaklıkları ve polimer matriksi içinde kil dağılımının exfoliye ya da interkale yapı sergileyip

sergileyemediği X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniği ile karakterize edildi. Bu teknikte, interkalasyon davranış sergileyen polimer-kil nanokompozitlerinin XRD difraksiyon pikleri saf doğal kile göre daha geniş mesafelidir ve kil tabakaları birbirinden tamamen ayrılmamıştır, kısmen bir genişleme söz konusudur. Ancak, eksfoliye davranış sergileyen nanokompozitlerin kil tabakaları birbirinden tamamen ayrılmasından dolayı, bu tür nanokompozitler test açısı bölgesinde XRD kırınım piki göstermemektedir. Dolayısıyla kilden kaynaklı XRD pikleri kaybolmakta ve nanokompozitin eksfoliye yapılı olduğu kanıtlanmaktadır. Kil galerilerinin yüksekliği (d_{001}), Bragg's yasası: $2d \sin\theta = n\lambda$ kullanılarak pik pozisyonundaki değişimden belirlenir. λ : X-ışını dalgaboyu (1.5418 Å) [93].

5.2.1. Kitosanın XRD Bulguları

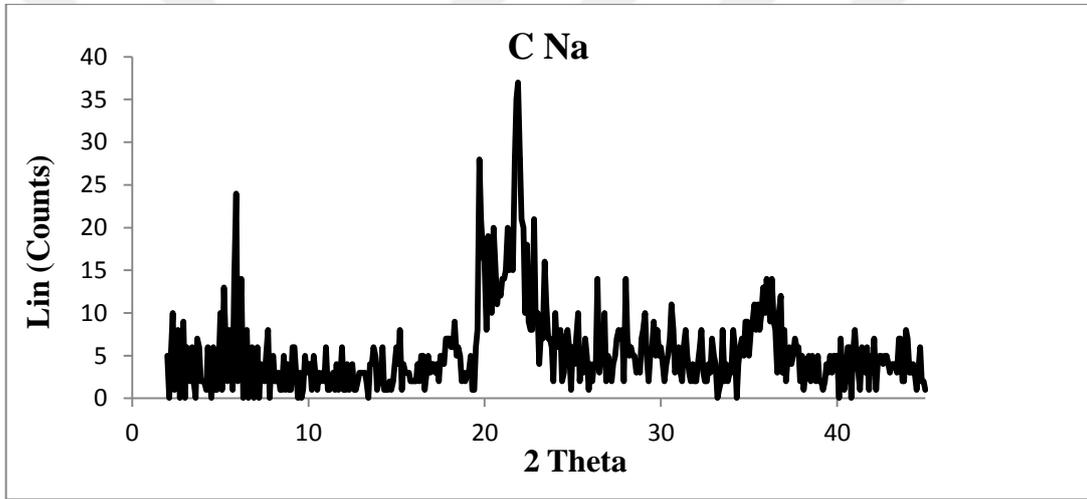
Kitosanın saf halinin XRD eğrisinden 10.5° ve 20° ($d= 0.84$ ve 0.44 nm) belirgin pik verdiği görülmüştür, zira kitosanın karakteristik kristal piki 20° civarındır. Kitosana ait XRD eğrisi Şekil 5.8'de verilmiştir.



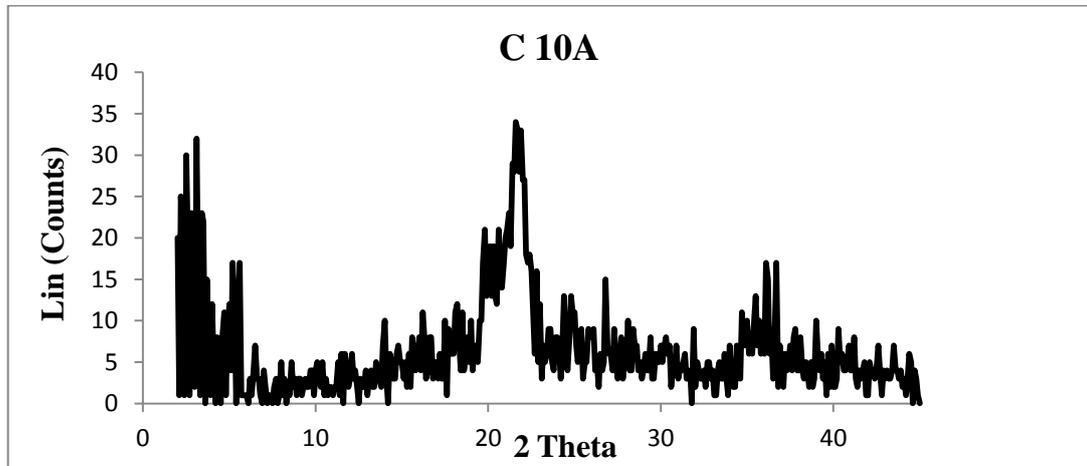
Şekil 5.8. Kitosanın XRD eğrisi

5.2.2. Na⁺MMT (C Na), Nanokil 1-135 (C 10A), Nanokil 1-140 (C 15A) killerinin XRD Bulguları

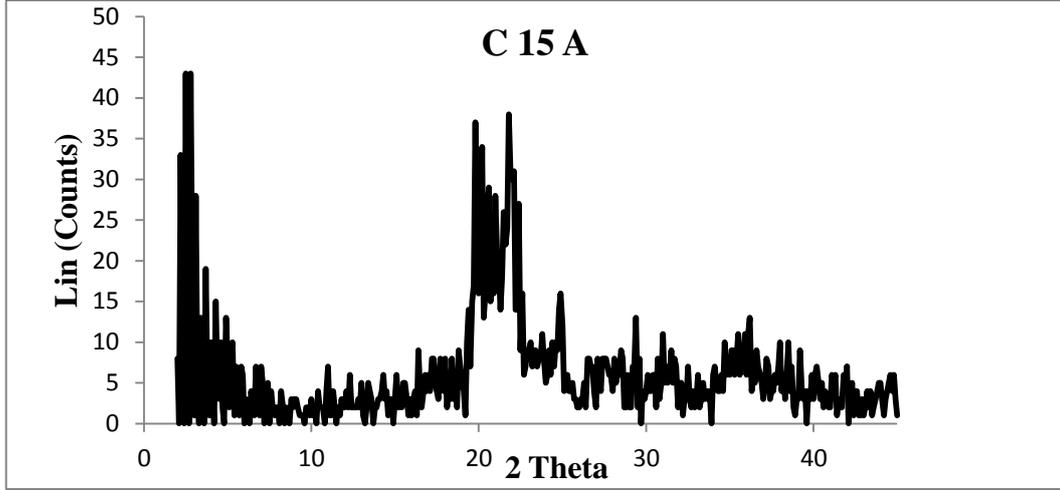
Esan-Eczacıbaşı firmasından edinilen XRD eğrileri (Bölüm 4.1.3) ile Erciyes Üniversitesinde çekilen XRD eğrileri kıyaslandığında, birbirleriyle uyum içerisindedir. Her iki eğriden de keskin pikler olarak sırasıyla şu sonuçlar bulunmuştur: C Na kilinin kırınım açısı 6.5°, 20°, 22° (d= 1.36, 0.44, 0.40 nm); C 10A kilinin kırınım açısı 5.4°, 20°, 22° (d = 1.64, 0.44, 0.40 nm); C 15A kilinin kırınım açısı 3°, 4.8°, 20°, 22° (d = 1.47, 1.64, 0.44, 0.40 nm) olarak okunmuştur. C Na, C 10A ve C 15A killerine ait XRD eğrileri sırasıyla Şekil 5.9, Şekil 5.10, Şekil 5.11’de verilmiştir.



Şekil 5.9. C Na kilinin XRD eğrisi



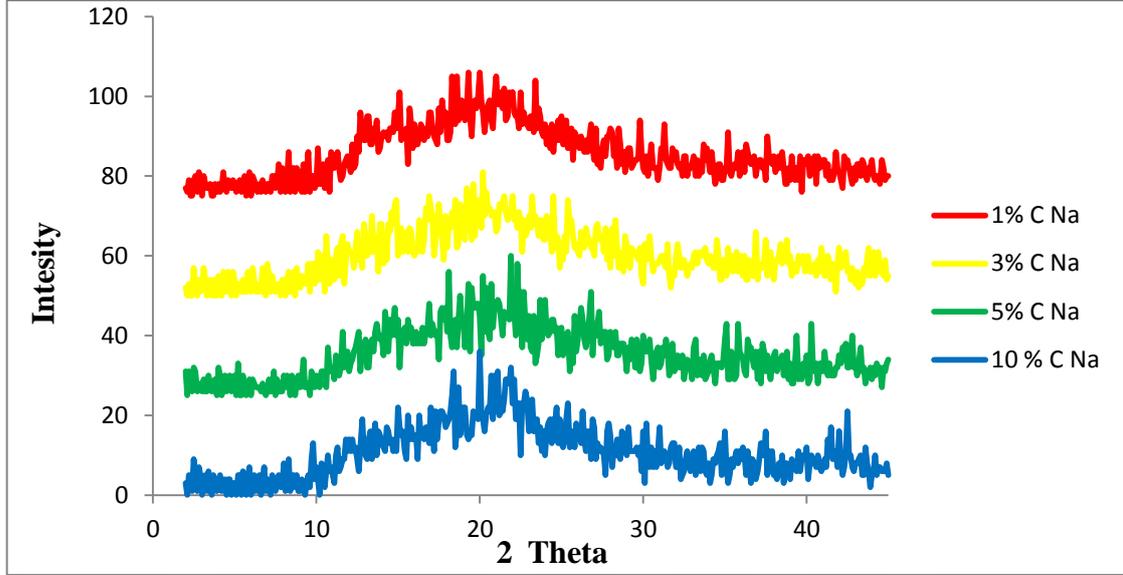
Şekil 5.10. C 10A kilinin XRD eğrisi



Şekil 5.11. C 15A kilinin XRD eğrisi

5.2.3. Kitosan/C Na Biyokompozitlerin XRD Bulguları

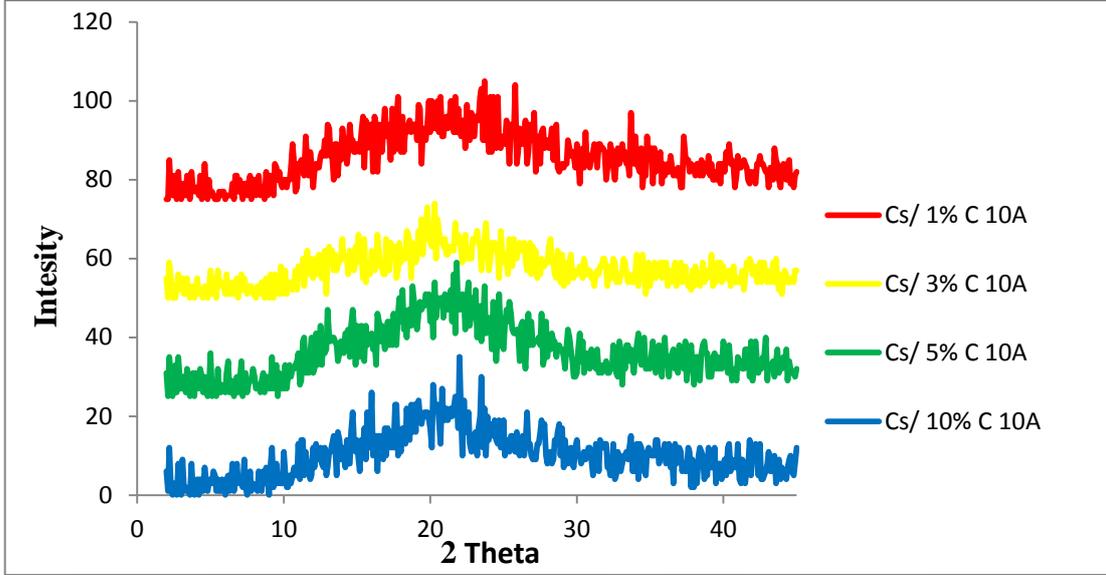
Farklı yüzdelerde hazırlanan kitosan/C Na biyokompozitlerin XRD eğrileri yukarıdan aşağıya doğru artan kil katkısıyla Şekil 5.12’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre kitosanın, killerin ve biyokompozitlerin 20° civarında pik verdiği düşünüldüğünde, killerin polimer matrisi içinde dağıldığını kil tabakalarının birbirinden ayrılarak eksfoliyeye yapı sergilediği söylenebilir. Polimerin kilin silikat tabakaları arasında dağılması, nanokompozitlerde net bir XRD pikinin görülememesine sebep olmaktadır. Bu da galerilerin birbirinden tamamen ayrılarak polimerin içerisine girdiğini göstermektedir. C Na kilinin XRD eğrisinde gözlemlenen 6.5° piki, biyokompozitlerin hiçbirinde gözlemlenmemesi de eksfoliyeye yapının oluştuğunun kanıtıdır [91, 94].



Şekil 5.12. Kitosan/C Na Biyonanokompozitlerin XRD eğrileri

5.2.4. Kitosan/C 10A Biyonanokompozitlerin XRD Bulguları

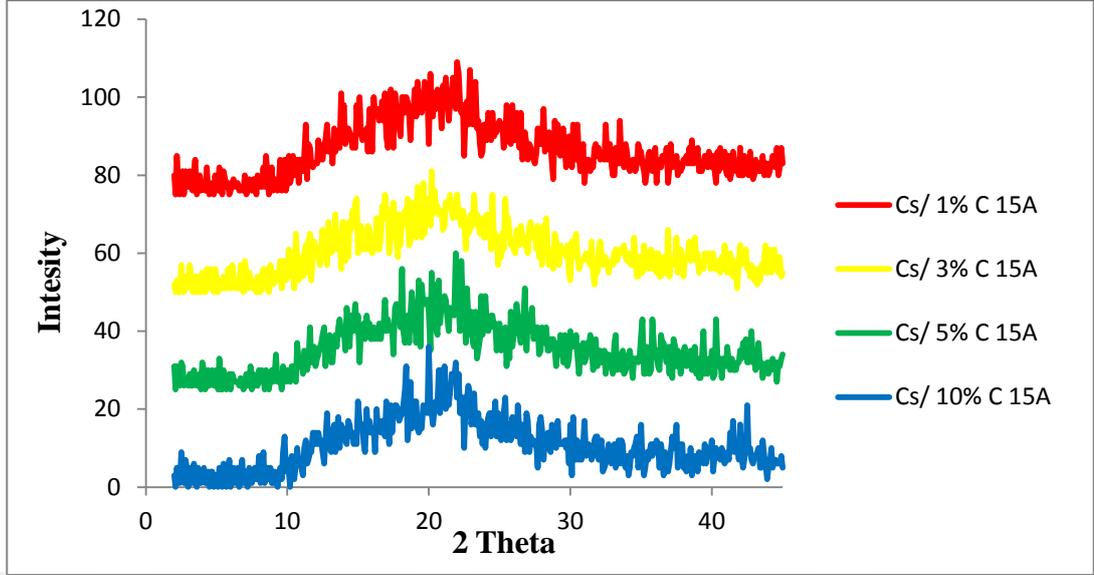
Kitosan/C 10A biyonanokompozitlerin XRD sonuçlarından 20° civarında yayvan pikler verdiği görülmektedir. C 10A kilinin XRD eğrisinde gözlemlenen 5.4° pikinin biyokompozitlerin hiçbirinde gözlemlenmemesi, kitosanın tabakalar arasını açarak dağıldığını ve eksfoliye yapının oluştuğunu gösterir. Polimerin kilin silikat tabakaları arasında dağılması, nanokompozitlerde net bir XRD pikinin okunamamasına sebep olmaktadır. Kompozit malzemelerde bileşenlere özgü piklerin gözlenmemesi, polimerin kil tabakalarının arasına girmiş olması ve kil tabakalarının XRD sinyali veremeyecek kadar yeterli derecede düzensiz hale ulaşması ile açıklanabilir. Kompozit malzemelerinin XRD kırınım desenlerinde destek malzemesi olan kile özgü piklerin görülmemesi, destek malzemesinin polimer içerisinde iyi dağılmış olduğunun bir göstergesi olarak bilinmektedir [95] ve C 10A kil türüyle sentezlenen biyonanokompoziteler için eksfoliye yapı sergilediği söylenebilir. Kitosan/C 10A Biyonanokompozitlerine ait XRD eğrileri yukarıdan aşağıyadoğru artan kil katkısıyla Şekil 5.13’de verilmiştir.



Şekil 5.13. Kitosan/C 10A Biyanokompozitlerin XRD eğrileri

5.2.5. Kitosan/C 15A Biyanokompozitlerin XRD Bulguları

Kitosan/C 15A biyanokompozitlerin XRD sonuçlarında, kitosanın C 15A kiliyle yaptığı kompozitlerde sergilediği davranışlara benzer sonuçlar verdiği görülmektedir. Kitosan kilin ara yüzeylerine yerleşerek, kil bazal boşluğunu arttırmış ve kildeki tabakalar arası paralellik bozulmuştur. C 15A kilinin XRD eğrisinde gözlemlenen 3° ve 4.8° pikinin biyokompozitlerin hiçbirinde gözlemlenmemesi, kitosanın kilin tabakaları arasına yerleştiğini ve eksfoliyasyon yapının oluştuğunu gösterir. Kitosan/ C 15A Biyanokompozitlerine ait XRD eğrileri yukarıdan aşağıya doğru artan kil katkısıyla Şekil 5.14.'de verilmiştir [91, 94].



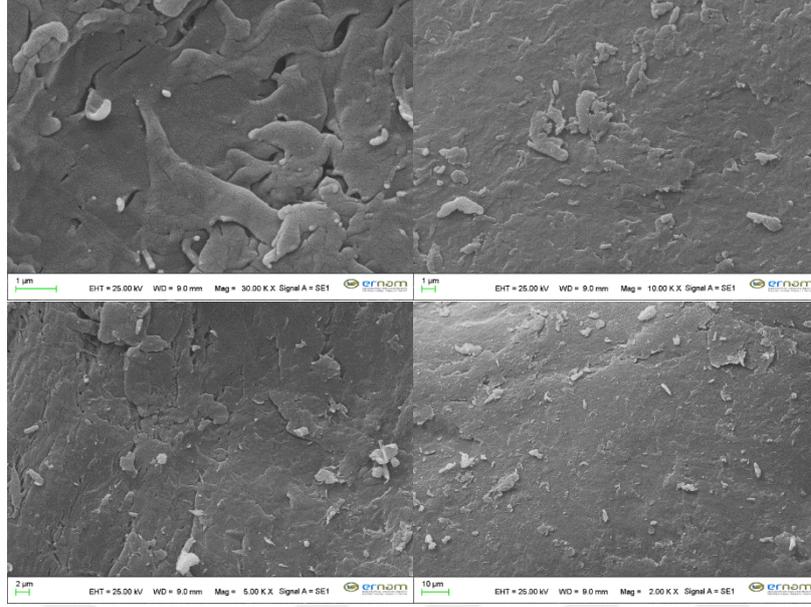
Şekil 5.14. Kitosan/C 15A Biyanokompozitlerin XRD eğrileri

5.3. SEM Analiz Bulguları

Yüzey analiz yöntemlerinden biri olan Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), polimer/kil nanokompozitlerin karakterizasyonu için oldukça faydalı ve gerekli bir tekniktir. Polimer matrisi içinde kil dağılımının detaylı analizi için SEM tekniği kullanılmıştır. Kitosanın, killerin ve kitosana C Na, C 10A ve C 15A nanokilleri ilave edilerek yapılan biyanokompozitlerin morfolojik yapısındaki değişimler gözlemlenmiştir.

5.3.1. Kitosanın SEM Bulguları

Kitosanın SEM bullgularından, yüzeyinin düz, parçalı ve düzensiz bir yapı sergilediği görülmektedir. Kitosana ait çeşitli büyütmelerdeki SEM fotoğrafları Şekil 5.15’de görülmektedir.

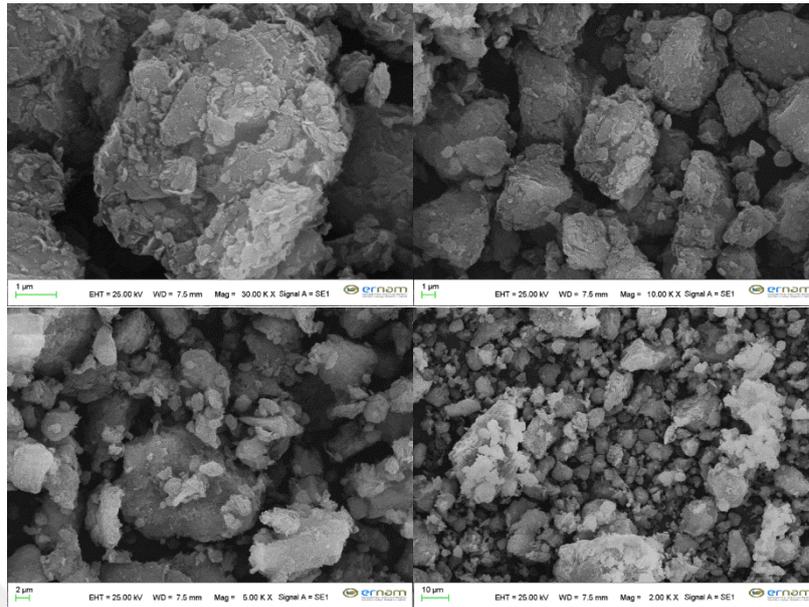


Şekil 5.15. Kitosanın SEM görüntüleri

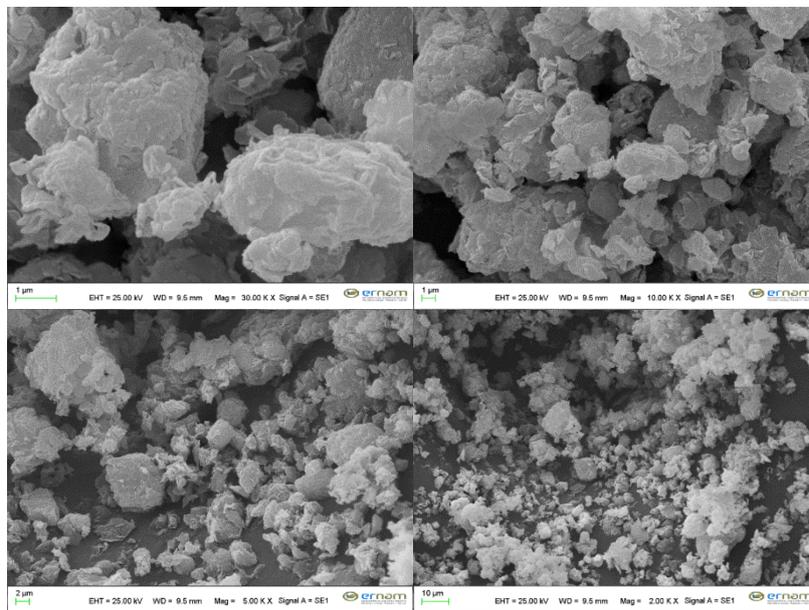
5.3.2. C Na, C 10A ve C 15A killerin SEM Bulguları

Killere ait SEM aynı büyüklükteki mikrografları incelendiğinde, farklı büyüklüklerde çoklu tabakalı yapıda ve küresel boyutta taneciklerden oluştuğu görülmektedir. Taneciklerin arasında boşlukların olduğu ve homojen bir dağılım sergilemediği, kısmen topaklaşmaların olduğu ve gözenekli bir yapı sergilediği gözlemlenmiştir. C Na kilinin SEM fotoğraflarının analizinde, tanelerin daha bağımsız, düzensiz ve gözenekli bir yapı sergilediği görülmüştür. C10A ve C 15A organokillerde aynı büyütme oranlarında karşılaştırıldığında, tane boyutlarının daha büyük daha temiz ve daha derin gözenekler içerdiği gözlemlenmiştir. Bu da kil yapısının içerisine organik modifikatörlerin bağlandığını gösterebilir.

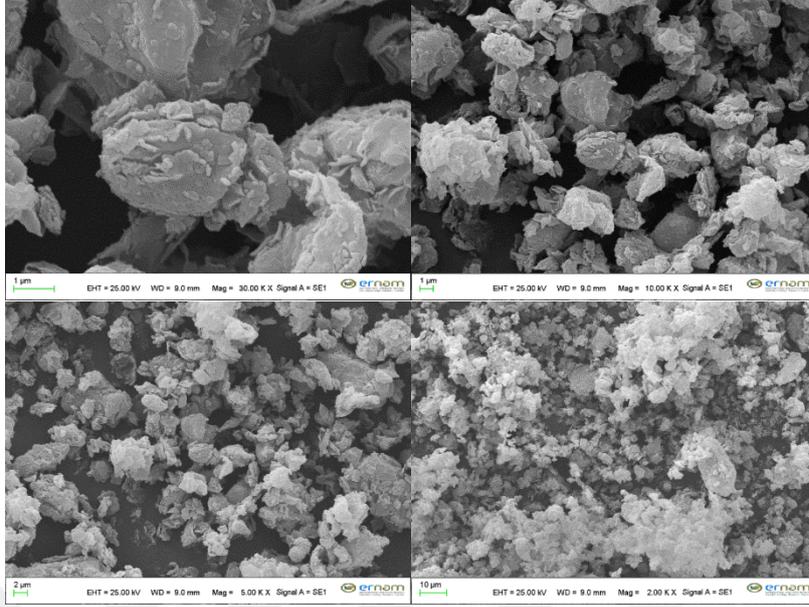
A)



B)



C)

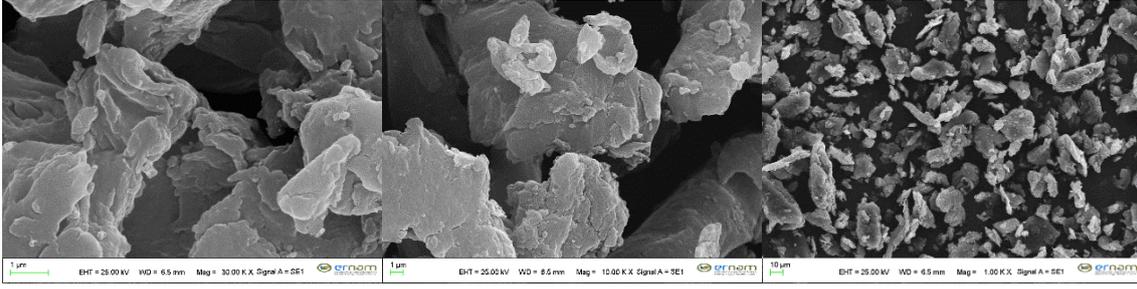


Şekil 5.16. A) C Na B) C 10A C) C 15A killerinin SEM görüntüleri

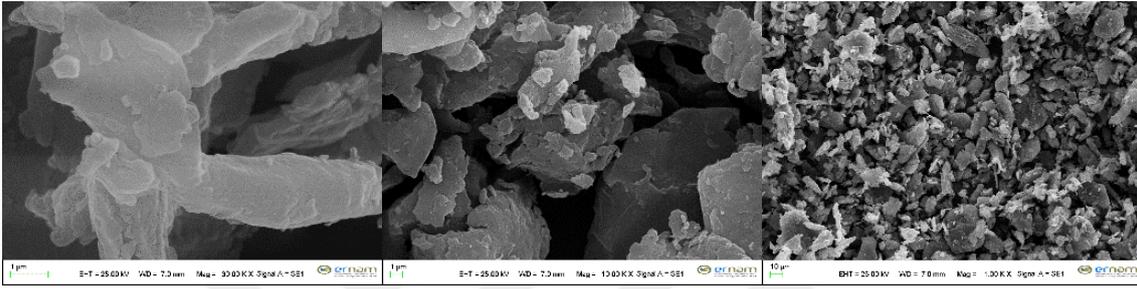
5.3.3. Kitosan/C Na, Kitosan/C 10A ve Kitosan/C 15A Biyanokompozitlerin SEM Bulguları

Kitosanın yüzeyi düz parçalı ve düzensiz bir yapı sergilerken, biyanokompozitlerin yüzeyinde seyrek olarak kil tanecikleri görülmekte ve kilin pul pul olan tabakalı dokusuna rastlanmaktadır. Kil miktarı arttıkça kil partikül boyutu da büyüdüğünden, kil partiküllerinin özellikle %10 katkılı kompozitlerde kısmen topaklanmaya eğilimli olduğu görülmüştür. Kil oranının artışı nanokompozit yüzeyinin daha pürüzlü bir yapıya dönüşmesine, tane boyutunun büyümesine ve yüzeyde kısmen çatlakların oluşmasına sebep olmuştur. SEM görüntülerinde, polimerin kil tabakası arasında dağıldı söylenebilir. Kitosan/C Na, Kitosan/C 10A ve Kitosan/C 15A biyanokompozitlerine ait 30000, 10000 ve 1000 kat büyütme SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.17, Şekil 5.18 ve Şekil 5.19’da verilmiştir.

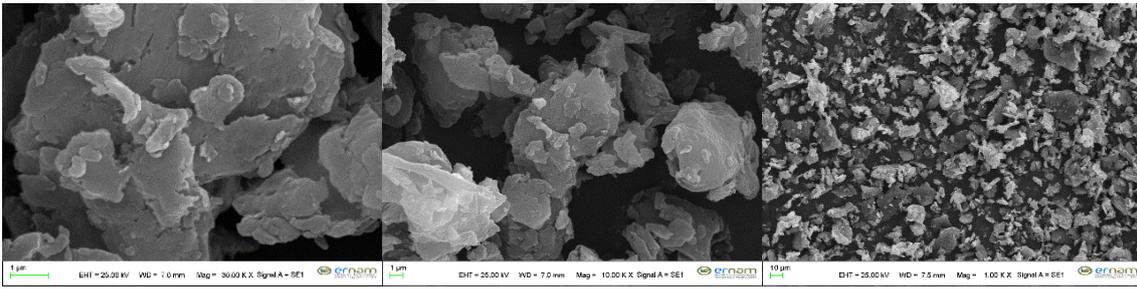
A)



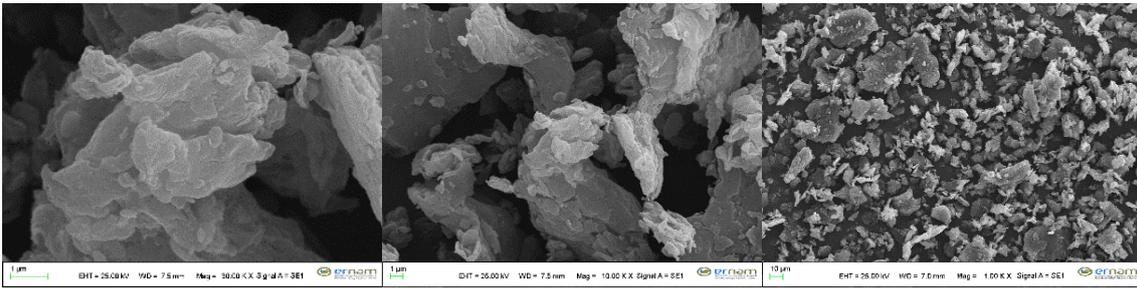
B)



C)



D)

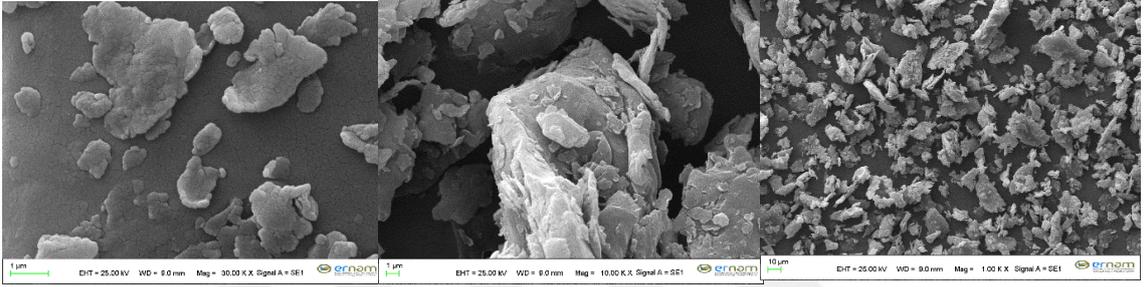


Şekil 5.17. SEM görüntüleri A) Cs/ 1% C Na B) Cs/ 3% C Na C) Cs/ 5% C Na D) Cs/ 10% C Na

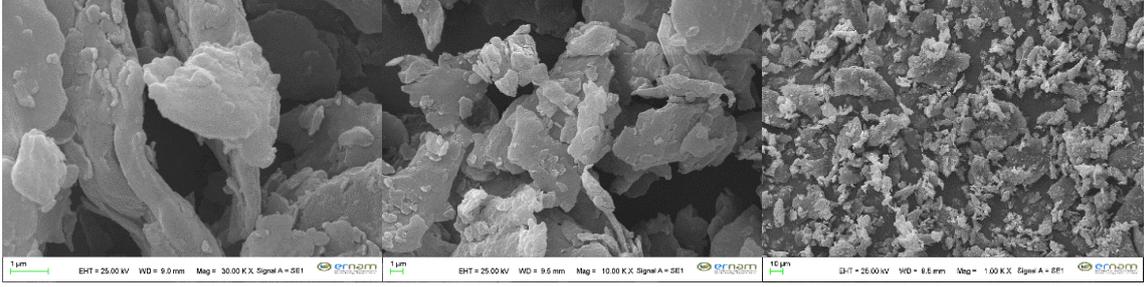
A)



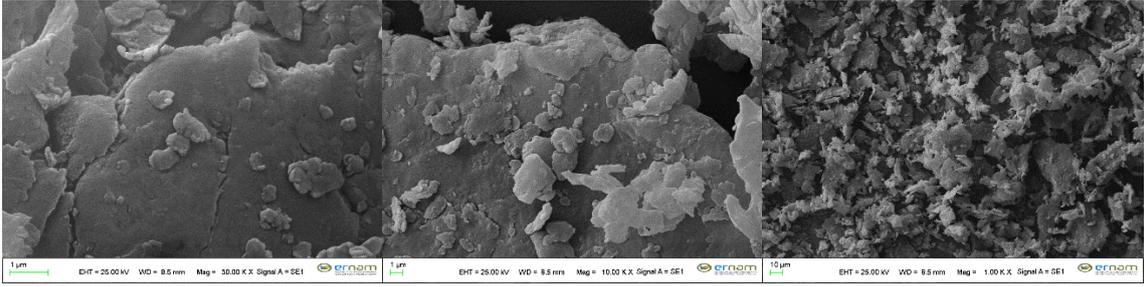
B)



C)

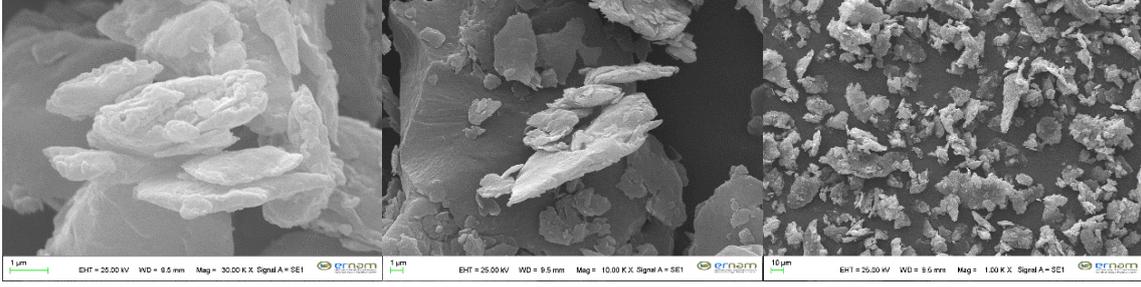


D)

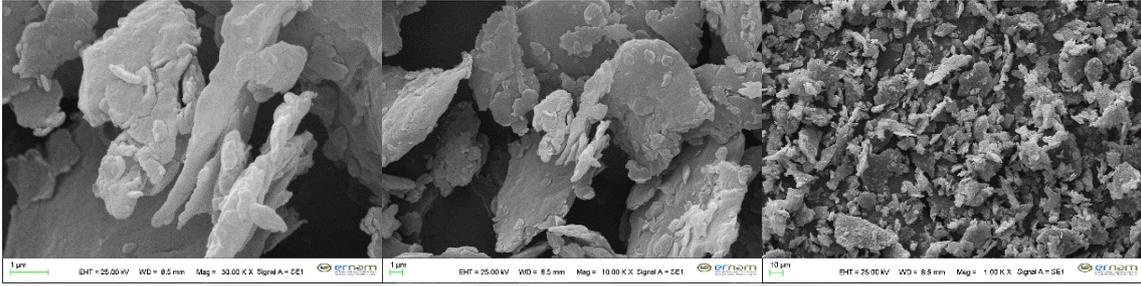


Şekil 5.18. SEM görüntüleri A) Cs/ 1% C 10A B) Cs/ 3% C 10A C) Cs/ 5% C 10A D) Cs/ 10% C 10A

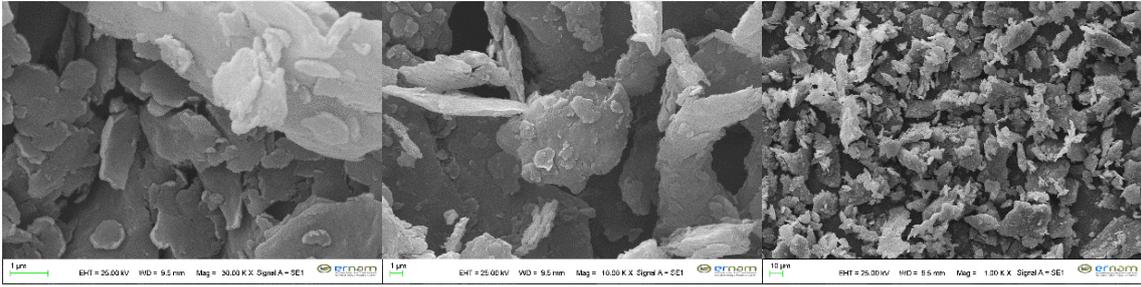
A)



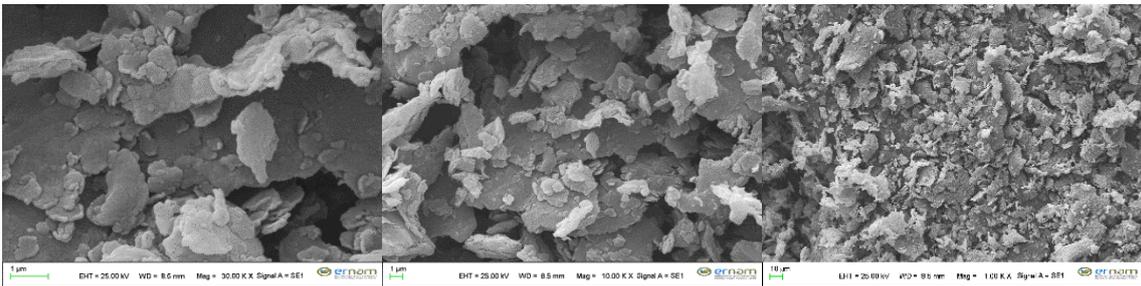
B)



C)



D)



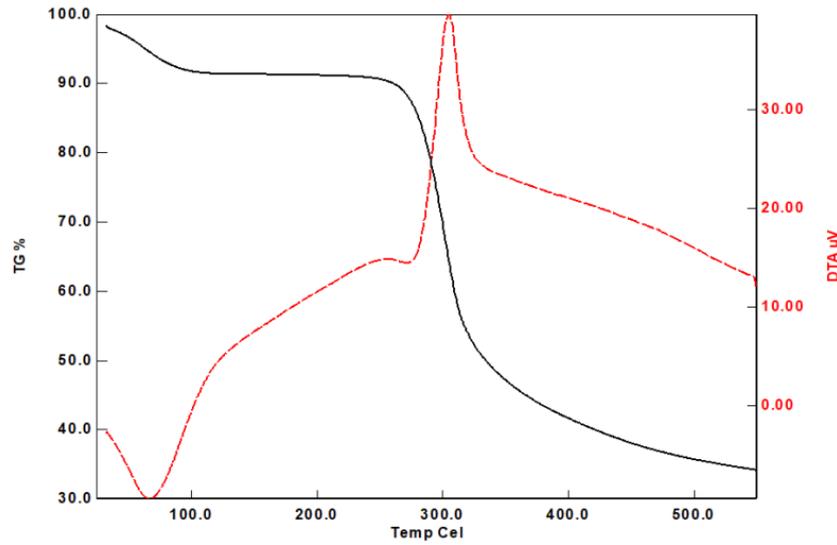
Şekil 5.19. SEM görüntüleri A) Cs/ 1% C 15A B) Cs/ 3% C 15A C) Cs/ 5% C 15A D) Cs/ 10% C 15A

5.4. Termal Bulgular

Thermogravimetrik analiz (TGA) metodu, polimer/kil nanokompozitlerinin termal stabilitelelerinin belirlenmesini sağlamak ve ısıl davranışları hakkında bilgi vermektedir. Kitosan, kil türleri, farklı yüzdelerde kil ilaveli kitosan/ kil biyokompozitlerin termal davranışları, TGA metodu ile belirlenmiştir. Bu amaçla azot gazı atmosferinde ısıtılan kompozit örnekleri 10 °C/dakika ısıtma hızında oda sıcaklığından 550 °C'ye kadar analiz edilerek termogramları alınmıştır.

5.4.1. Kitosanın Termal Analiz Sonuçları

Kitosan biyopolimerinin TGA/DTA eğrisinden elde edilen verilere göre ilk aşamadaki küçük kütle kaybının nem uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülürse, polimerin tek kademedeki bozunması görülmektedir. Başlangıçtaki bozunma sıcaklığı 250 °C, maksimum bozunma sıcaklığı 273 °C, %10 kütle kaybının 261 °C'de, %20 kütle kaybının 289 °C'de, %50 kütle kaybının 335 °C'de olduğu, 300 °C'deki kütle kaybının %30, 400 °C'deki kütle kaybının %58, 500 °C'deki kütle kaybının %64 olduğu ve 550 °C'de geriye bıraktığı atık miktarının %34 olduğu gözlemlenmiştir. Kitosan doğal polimerine ait TGA/DTA eğrisi Şekil 5.20'de gösterilmiştir.

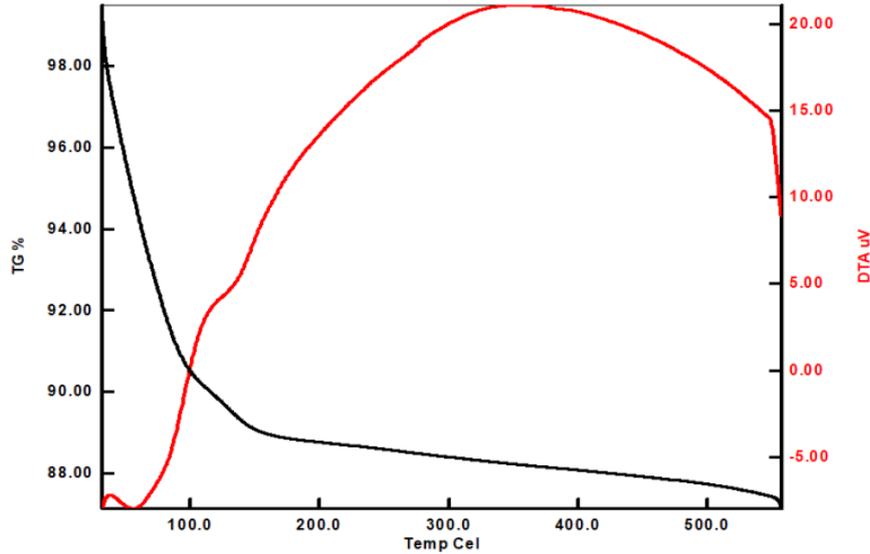


Şekil 5.20. Kitosanın TGA/DTA analizi

5.4.2. C Na, C 10A ve C 15A Killerinin Termal Analiz Sonuçları

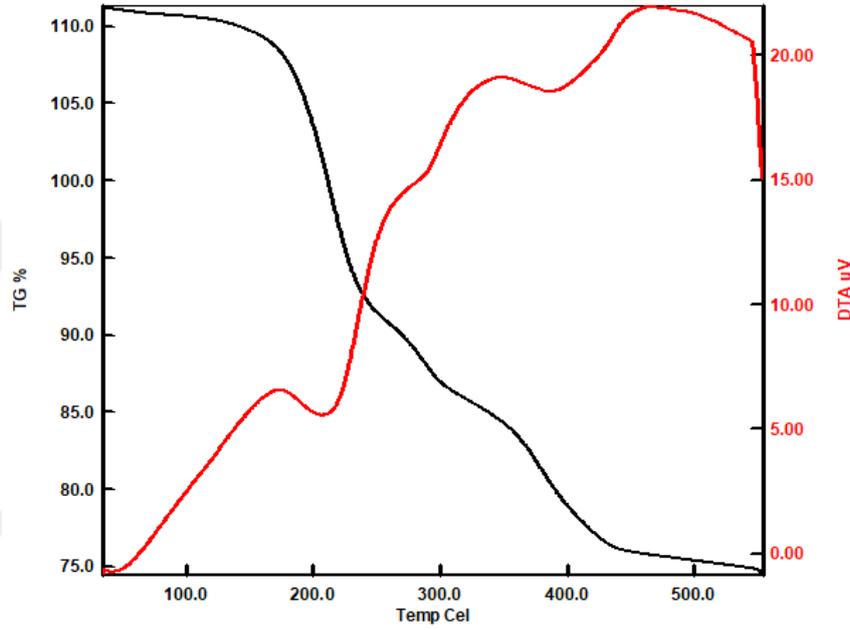
Killere 50 °C'a kadar ısı işlem uygulandığında sırasıyla şişme suyu, gözenek suyu, adsorplanmış su ve yapıya bağlı olan kristal suyu tümüyle uzaklaşmakta ve bu duruma *dehidratasyon* denilmektedir. Dehidratasyonun tamamlanmasının ardından sıcaklık 900 °C'ye ulaşana dek kristal yapıya bağlı olan hidroksil (OH) grupları da uzaklaşmaktadır. Bu duruma da *dehidroksilasyon* adı verilir. Sıcaklık artışı devam ettikçe killerin kristal yapısı bozulmakta ve giderek çökmektedir. Bunun sonucunda metal oksitleri karışımından ibaret olan yeni inorganik fazlar oluşur ve bu olaya *sinterleşme* denir. *Sinterleşme* sonucu elde edilen ürünlere ise *seramik* adı verilir [99].

Bu bilgilere dayanarak C Na kilinin TGA sonuçları incelendiğinde, kilin adsorpladığı su ve yapısına bağlı olan kristal suyun tümüyle uzaklaşmasından kaynaklanan *dehidratasyon* bozunmasının 550 °C'ye kadar devam ettiği görülmektedir. C Na kili için, *dehidroksilasyon* basamağı görülememiştir. Modifiye edilmemiş killerin dehidroksilasyonu, genellikle daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında gözlemlenmektedir. C Na kili için elde edilen TGA/DTA termogramı Şekil 5.21'de verilmiştir.



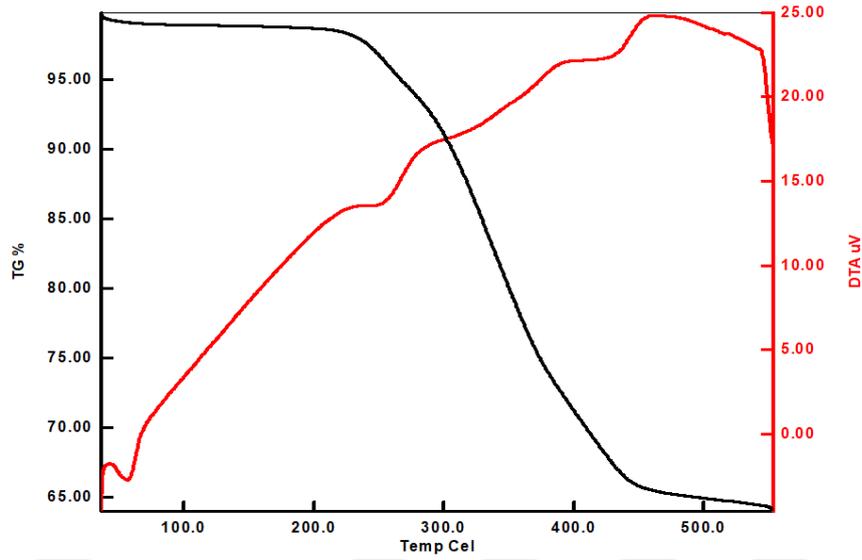
Şekil 5.21. C Na kilinin TGA analizi

Modifiye edilmiş killerde yüzey aktif maddenin türüne göre kütle kayıpları oluşmaktadır ve bu da bozunma kademelerini değiştirmektedir. C 10A kilinin TGA sonuçları incelendiğinde, ilk bozunmanın 170 °C’de, ikincinin 238 °C ve son bozunmanın 334 °C’de başladığı ve 3 kademede gerçekleşerek dekompozisyonun tamamlandığı görülmüştür. C 10A kiline ait TGA/DTA termogramı Şekil 5.22’de verilmiştir.



Şekil 5.22. C 10A kilinin TGA analizi

C 15A kilinin TGA sonuçları incelendiğinde, ilk bozunmanın 220 °C’de, ikinci bozunmanın 400 °C’de başlayarak 2 kademede gerçekleşip dekompozisyonun tamamlandığı görülmüştür. Modifiye edilmiş killerdeki kademe sayısı, yüzey aktif maddenin kaybına bağlı olarak değişmektedir. C 10A kili için oluşturulan TGA/DTA termogramı Şekil 5.23’de verilmiştir.



Şekil 5.23. C 15A kilinin TGA analizi

C Na, C 10A ve C 15A killerine ait bozunma sıcaklık değerleri ve farklı sıcaklıklardaki % kütle kayıpları gibi bazı termal veriler, Çizelge 5.1’de kıyaslamalı olarak verilmiştir.

Çizelge 5.1. C Na, C 10A ve C 15A killerin termal bozunma değerleri

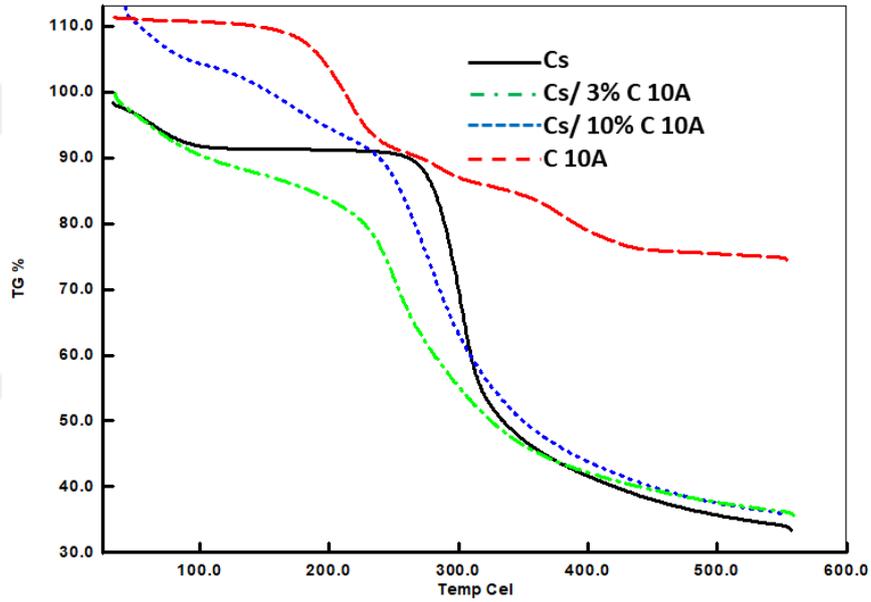
Örnek	Max. Bozunma Sıcaklığı (°C)	%10 Kütle Kaybı (°C)	% 20 Kütle Kaybı (°C)	%Kütle Kaybı (300 °C)	%Kütle Kaybı (400 °C)	%Artık (550 °C)
C Na	135	116	-	11	22	88
C 10A	209, 288, 386	271	349	13	21	75
C 15A	250, 428	305	355	9	29	36

5.4.3. Kitosan/C 10A Biyanokompozitlerin Termal Analiz Sonuçları

Kil yanma esnasında yüzey üzerine birikir ve böylece altta yatan malzemeyi izole eder ve bozunma esnasında üretilen uçucu ürünlerin gaz çıkışını yavaşlatır ve böylece girdiği kompozitte termal kararlılığı yükseltir. Ayrıca kil yapısında bulunan inorganik maddeler sayesinde de termal kararlılığa sahiptir [91].

Kitosan ile C 10A içerikli biyanokompozitler karşılaştırıldığında, kompozitlerde kitosana göre, % kütle kaybının azalarak termal kararlılığın arttığı görülmektedir. Isısal bu

değişiklikler, kitosan zincirlerinin kil galerilerinin içerisine girerek biyonanokompozit oluşturduğunu ispatlar. Silikat tabakalarındaki kitosan moleküllerinin nanodispersiyonu (dağılımı), termal hareketi sınırlar ve termal kararlılığı artırırlar. C 10A kiliyle oluşturulan biyonanokompozitlerin termal kararlılığının, kompozitteki kil miktarı arttıkça arttığı görülmüş ve sonuçta kil termal bir bariyer oluşturmuştur. Kitosan, C 10A kili ve %3 ve %10 miktarda kil katkılı kitosan/ C 10A biyonanokompozitleri için elde edilen termogramlar Şekil 5.24’de ve bozunma sıcaklık değerleri ve farklı sıcaklıklardaki % kütle kaybı gibi bazı termal veriler ise, Çizelge 5.2’de kıyaslamalı olarak verilmiştir.



Şekil 5.24. Kitosan, kitosan/ C 10A ve C 10A kilinin TGA analizi

Çizelge 5.1. Kitosan, kitosan/ C 10A ve C 10A kilinin termal bozunma değerleri

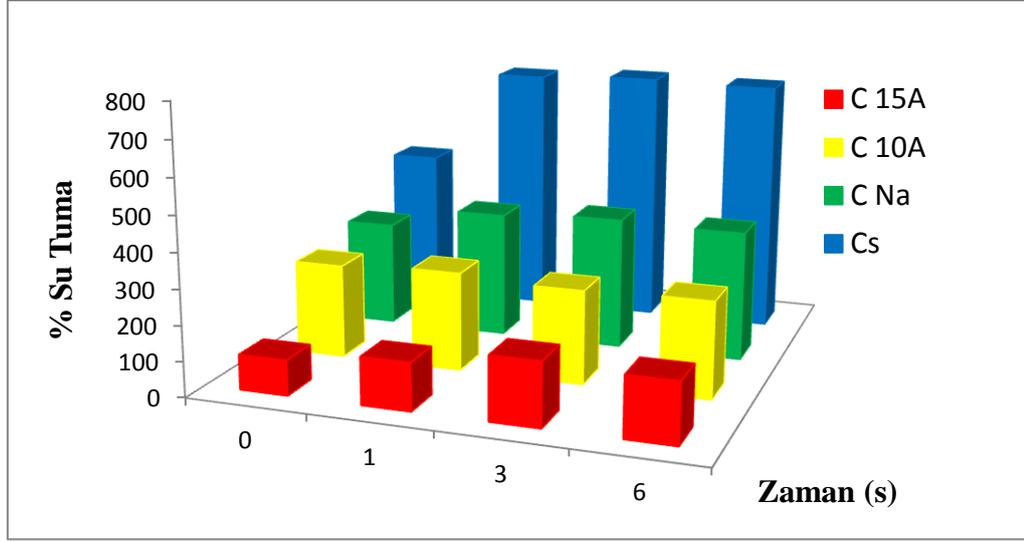
Örnek	Max. Bozunma Sıcaklığı (°C)	% 50 Kütle Kaybı	%Kütle Kaybı (300 °C)	%Kütle Kaybı (400 °C)	%Artık (550 °C)
Kitosan	273	335	30	58	34
3% C 10A	240	325	45	57	37
10% C 10A	244	350	37	55	36
C 10A	209, 288, 386	-	13	21	75

5.5. Şişme Deney Bulguları

Malzemelerin kullanılacağı alana göre su ve/veya nem tutması istenmekte bazen de istenmektedir. Su tutarak şişme/nem etkisiyle kalınlaşma ile kompozit malzemelerin mekanik, fiziksel ve ısı özelliklerinden adsorpsiyon/ desorpsiyon kapasitelerine kadar birçok özellik değişebilir. Ayrıca malzemelerin su ve nem tutma miktarları kompozit bileşenleri arasındaki adezyon ve birbirine bağlanma karakterlerini de etkilemektedir. Nemin kompozit malzemelerin içine girmesi üç farklı mekanizmayla gerçekleşir. Ana mekanizma, su moleküllerinin polimer zincirleri arasındaki mikro boşluklara difüzyonunu içerir. Diğer iki mekanizma; polimer ve destek malzemesi ara yüzeyindeki boşluklara ve birleşme kusurlarına kapiler aktarım ve kompozit hazırlama sürecinde dağıtıcı fazda oluşan mikro çatlaklara olan aktarımdır [96].

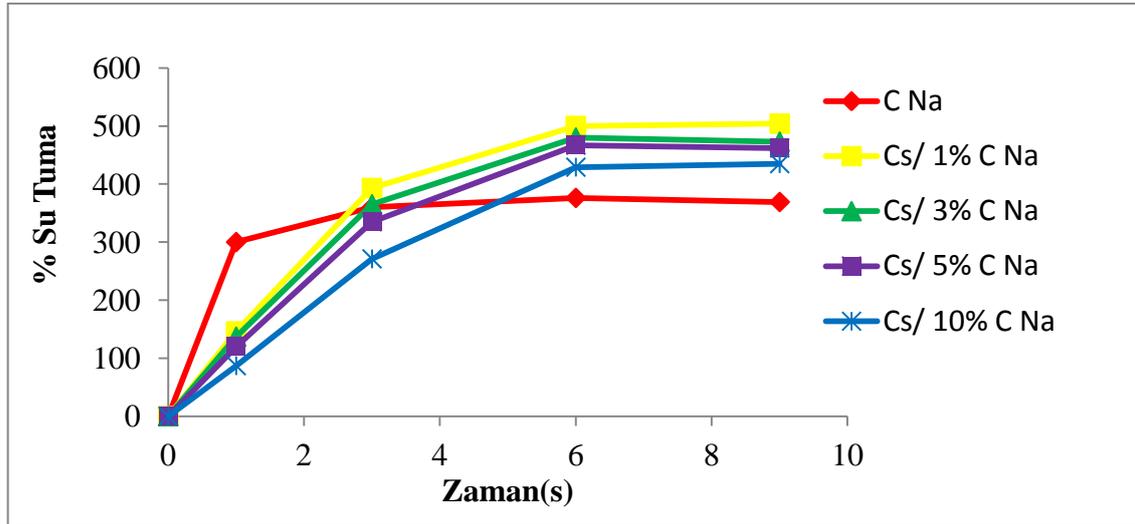
Kitosanın, C Na, C 10A ve C 15A killerin ve farklı yüzdelerde kil katkılı kitosan/ C Na, kitosan/ C 10A ve kitosan/ C 15A biyonanokompozitlerin şişme değerleri 25°C'de, pH:7.4'de, 1, 3, 6 ve 9 saat süreyle distile suyla incelenmiştir.

Kitosan ve kil türlerinin şişme kapasitelerini kıyaslamak amacıyla bir seri deney yapılmış ve sonuçlar Şekil 5.25'de ifade edilmiştir. Killerden doygunluğa ulaştıktan sonra en çok şişen kilin C Na olduğu, en az şişenin ise C 15A kili olduğu görülmüştür. Kitosan ve kil türleri arasında kıyaslama yapıldığında, kitosan > Na⁺MMT > Nanokil 1-135 > Nanokil 1-140 (Cs > C Na > C 10A > C 15A) şeklinde olduğu görülmüştür.



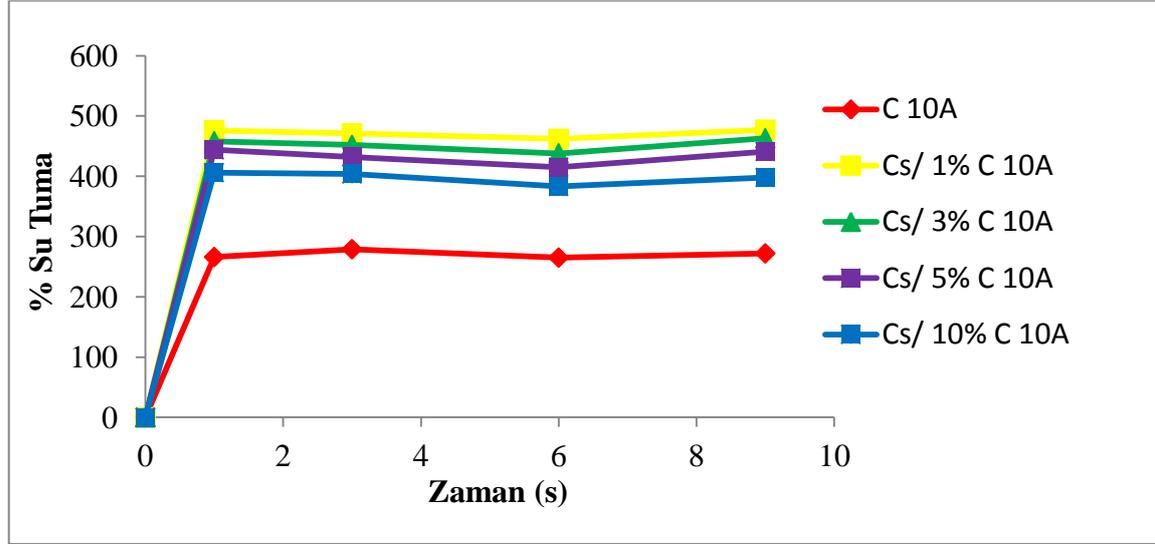
Şekil 5.25. Kitosan ve C Na, C 10A ve C 15A killeri şişme kapasitelerinin zamanla değişimi

C Na ve Cs/ C Na biyanokompozitlerin şişme kapasitelerinin zamanla değişimi Şekil 5.26'da verilmiştir. Cs/ C Na biyanokompozitlerin 6 saatte doygunluğa ulaştığı görülmüştür. Şişme kapasitelerinin sıralaması $Cs > Cs/ 1\% C Na > Cs/ 3\% C Na > Cs/ 5\% C Na > Cs/ 10\% C Na > C Na$ şeklindedir. Cs/ C Na biyanokompozitlerin içindeki C Na kil oranı arttıkça (kitosan oranı azaldıkça) şişme kapasitelerinin düştüğü görülmüştür.



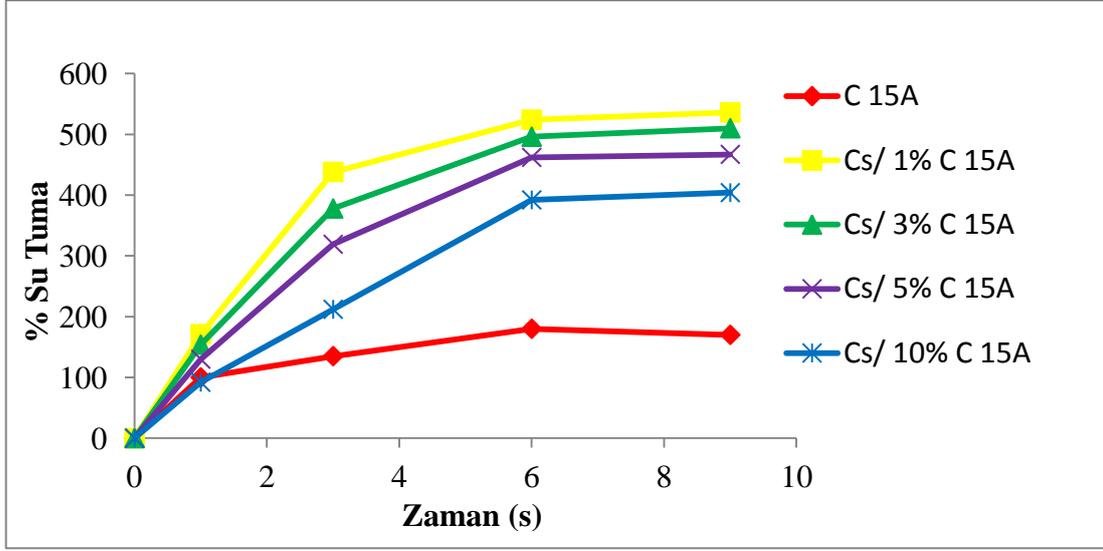
Şekil 5.26. C Na ve Kitosan/C Na biyanokompozitlerin şişme kapasitelerinin zamanla değişimi

Kitosan/C 10A (Cs/ C 10A) biyanokompozitlerin yaklaşık 1 saat içerisinde doygunluğa ulaştığı görülmüştür. Şişme kapasitelerinin sıralaması $Cs > Cs/ 1\% C 10A > Cs/ 3\% C 10A > Cs/ 5\% C 10A > Cs/ 10\% C 10A > C 10A$ şeklindedir. Kitosan/C 10A biyanokompozitlerin içerisindeki C 10A kil miktarı azaldıkça (kitosan miktarı arttıkça) şişme kapasitelerinin arttığı gözlemlenmiştir. İlgili grafik Şekil 5.27’de verilmiştir.



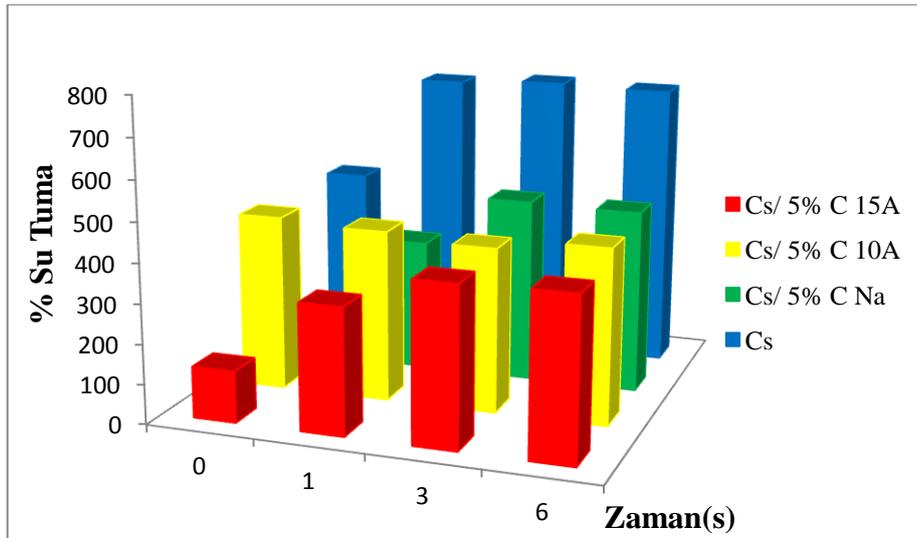
Şekil 5.27. C 10A ve Kitosan/C 10A biyanokompozitlerin şişme kapasitelerinin zamanla değişimi

C 15A ve Kitosan/C 15A biyanokompozitlerin şişme kapasitelerinin zamanla değişimi Şekil 5.28’de verilmiştir. Kitosan/C 15A biyanokompozitlerin 6 saat içinde doygunluğa ulaştığı görülmüştür. Şişme kapasitelerinin sıralaması $Cs > Cs/ 1\% C 15A > Cs/ 3\% C 15A > Cs/ 5\% C 15A > Cs/ 10\% C 15A > C 15A$ şeklindedir. Kitosan/C 15A biyanokompozitlerin içerdiği C 15A kil oranı azaldıkça (kitosan oranı arttıkça) şişme kapasitelerinin arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.28. C 15A ve Kitosan/C 15A biyonanokompozitlerin şişme kapasitelerinin zamanla değişimi

Biyonokompozitler arasında şişme mukayesesi yapabilmek amacıyla, 3 kil türüyle sentezlenen %5 kil içerikli biyonokompozitlerin bir seri deney daha yapılmış ve sonuçlar Şekil 5.29'da verilmiştir. Kil türü sonuçlarından tahmin edildiği gibi, kompozit sıralamasında da beklenen sonuçlar çıkmıştır. %5 kil içeren biyonokompozitlerin kıyaslaması yapıldığında, Cs/ 5% C Na > Cs/ 5% C 10A > Cs/ 5% C 15A olarak bulunmuştur. Kil türleri içerisinde en çok su tutan kil C Na olduğundan, bu kille sentezlenen biyonokompozit de en çok su tutabilen malzeme olmuştur.



Şekil 5.29. Kitosan, Cs/ 5% C Na, Cs/ 5% C 10A ve Cs/ 5% C 15A biyonokompozitlerinin şişme kapasitelerinin zamanla değişimi

5.6. Antimikrobiyal Aktivite Bulguları

Hücre duvarının yapısı; Gram-negatif ve Gram-pozitif bakterilerde birbirinden farklıdır. Bakterilerin Gram negatif veya pozitif olarak sınıflandırılmaları hücre duvarlarındaki yapı farklılarından dolayıdır. Gram boyama sonucunda, Gram pozitiflerde protein ağırlıklı yapı olduğundan mor, Gram negatiflerde hücre duvarı lipid ve lipopolisakkarit ağırlıklı olduğundan pembe boyanırlar. Bu farklılık kullanılacak antibiyotiklerin seçiminde önemli rol oynar.

Bu çalışmada kitosan/kil biyolanokompozitlerin Gram-pozitif *S.aureus* ve Gram-negatif bakterilerden *E.coli*'e karşı antimikrobiyal etkisinin olup olmadığı halo testi ve disk difüzyon yöntemi ile araştırılmıştır. Çalışma sonucunda 0,1gr test maddesi tartılarak 1000 µL DMSO'da çözülerek boş antibiyotik disklerine farklı miktarlarda (10 ve 20 µL) emdirilmiştir. Çalışma sonucunda şunlar söylenebilir: 10 ve 20 µL yükleme yapılan disklerin etrafında *S.aureus* ve *E.coli* bakterilerine karşı saf kitosanın etki göstermediği belirlenmiştir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalar, bu bakterilere karşı kitosanın antimikrobiyal özellikte olmasına rağmen, bu çalışmada kullandığımız *S.aureus* ve *E.coli* bakterilerinin kitosana karşı direnç kazanmış olabileceği gözlemlenmiştir [35, 36]. Bakteriler de hayatta kalmak için, zamanla direnç kabiliyetlerini arttırabilmektedirler. Bir bakteri antimikrobiyal bir maddeye maruz kaldığında üç olası sonuç vardır: Ölürler, hareketsiz kalırlar (çoğalmazlar) veya çoğalırlar. Bunlardan hangisinin gerçekleşmesinin daha olası olduğunu belirleyen üç temel etken bulunmaktadır: Antibiyotik konsantrasyonu, bakteriyel mutasyon ve genetik değişim. Bu mutasyonlar (bir bakterinin hücre duvarındaki bir değişiklik gibi) antimikrobiyal maddenin bakteriye girmesini veya yapışmasını güçleştirebilir ve bakteriye zarar verme veya öldürme etkinliğini azaltabilir [96]. Bakterilerin antibiyotiklere dirençli hale gelirken yaşadığı dört temel mutasyon bulunmaktadır: Bakterideki enzimler antibiyotikleri yer ve sonuçta aktive eder. Antibiyotikler bakteriden atılır. Bakteri duvarı antibiyotiklerin içeri girmesini engeller. Bakteri enerjiyi işlemenin yeni bir yolunu bulur, zira bazı antibiyotikler enerji sürecine de etki eder. Sonuç olarak antimikrobiyal maddenin gereksiz ya da yanlış kullanımı bakterilerde direnç gelişmesine yol açmaktadır. Dirençli bakterilerin yol açtığı enfeksiyonlar ise hastalık/ölüm oranlarının artmasına neden olmaktadır [97, 98].

10 µL yükleme yapılan disklerin etrafında *S.aureus* bakterisine karşı kitosan/ C Na biyonanokompoziti etki göstermezken, kitosan/ C 15A biyonanokompoziti etki göstermiştir. 10 µL yükleme yapılan disklerin etrafında *E.coli* bakterisine karşı kitosan/ C Na ve kitosan/ C 15A biyonanokompozitleri etki göstermemiştir. 20 µL yükleme yapıldığında ise her iki bakteri türüne karşı biyokompozitler daha fazla etki göstermişlerdir. Sonuçlar Çizelge 5.3’de görülmektedir. Ayrıca 5, 10 ve 20 µL yükleme yapılan disklerin etrafında *S.aureus* ve *E.coli* bakterilerine karşı C 10A kilinin kendisi ve kitosan/C 10A biyonanokompozitleri etki göstermiş, kompozitteki kil miktarı arttıkça etki miktarı da artmıştır ve sonuçlar Çizelge 5.4’de ifade edilmiştir. Benzer şekilde pozitif kontrol olarak kullanılan S (streptomisin), P (penisilin), VA (vankomisin) ve DA (klindamisin)’e karşı da *S.aureus* ve *E.coli* bakterilerinin dirençli olduğu görülmüştür. Muhtemelen bu farklılık hücre duvarı yapısından kaynaklanmaktadır.

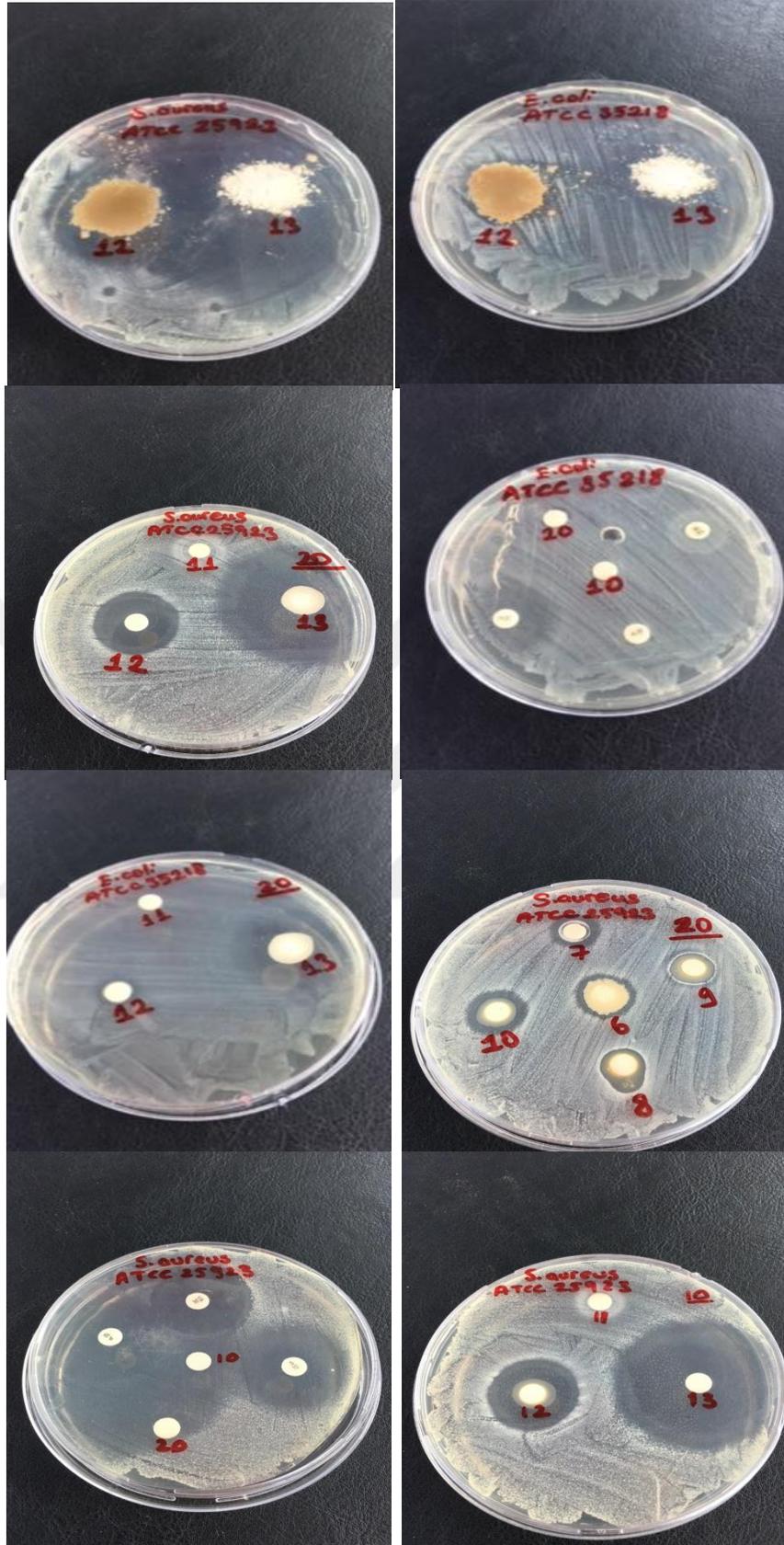
Çizelge 5.3. C Na, C 15A kili ve biyanokompozitlerinin Agar difüzyon metodu ile elde edilen antimikrobiyal etki sonuçları (mm)

Bakteri türleri	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	S	P	VA	DMSO
<i>S.aureus</i> (10µL) ATCC 25923	0	0	0	0	0	15	7	7	7	11	29	30	28	0
<i>S.aureus</i> (20µL) ATCC 25923	11	10	12	10	0	9	7	10	11	10				
<i>E.coli</i> (10 µL) ATCC 35218	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	22	0	0	0
<i>E.coli</i> (20 µL) ATCC 35218	10	11	10	10	0	11	0	0	0	9				

1) C Na kili 2) Cs/ 1% C Na 3) Cs/ 3% C Na 4) Cs/ 5% C Na 5) Cs/ 10% C Na 6) C 15A kili 7) Cs/ 1% C 15A 8) Cs/ 3% C 15A 9) Cs/ 5% C 15A 10) Cs/ 10% C 15A

Çizelge 5.4. Kitosan ve C 10A kili ile biyanokompozitlerinin Agar difüzyon metodu ile elde edilen antimikrobiyal etki sonuçları (mm)

Bakteri türleri	Kitosan			Cs/ 1% C 10A			Cs/ 3 %C 10A			Cs/ 5% C 10A			Cs/ 10% C 10A			C 10A kili			S	P	VA	DA	DMSO
	5	10	20	5	10	20	5	10	20	5	10	20	5	10	20	5	10	20					
<i>S.aureus</i> ATCC 25923	0	0	0	10	10	11	13	14	17	18	21	25	32	41	43	35	40	45	29	37	28	30	0
<i>E.coli</i> ATCC 35218	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	18	21	29	14	20	28	22	9	0	0	0



Şekil 5.30. Kitosan, kil türleri ve biyonanokompozitlerin *S.aureus* ve *E.coli*'ye karşı antibakteriyel aktivite zon bölgesi fotoğrafları

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, kitosan biyopolimeri C Na, C 10A ve C 15A killeri kullanılarak biyananokompozitleri çözeltide harmanlama yöntemiyle sentezlenmiştir. %1, %3, %5 ve %10 oranında kil kullanılarak 12 çeşit biyananokompozit oluşturulmuştur. Herbir kil türü ve biyananokompozitin FTIR, XRD, SEM ve TGA ile karakterizasyonu yapılmıştır. Ayrıca şişme deneyleri yapılmış ve *S.aureus* ve *E.coli* bakterileri üzerine antimikrobiyal özellik etkisi araştırılmıştır.

Kitosan, C Na, C10A, C 15A killeri ve sentezlenen kitosan/ C Na, kitosan/ C 10A ve kitosan/ C 15A biyananokompozitlerin kimyasal yapıları, bileşimlerindeki fonksiyonel grupların varlığı ve değişimleri; FIIR spektroskopisinde incelenmiş ve karakteristik pikler yorumlanmıştır. Kitosana ait pikler ayrı ayrı verilirken, biyananokompozitlere ait FIIR sonuçları kıyaslamalı olarak verilmiştir. Kompozitlerin tümünde kitosan ve killere ait karakteristik pikler görülürken, kil konsantrasyonu arttıkça killere ait piklerin daha rahat gözlemlendiği görülmüştür.

Kitosan/kil biyananokompozitlerin tabakalar arası uzaklıkları ve polimer matriksi içinde kil dağılımının eksfoliyeye ya da interkale yapı sergileyip sergileyemediği XRD tekniği ile karakterize edilerek belirlenmiştir. Kil galerilerinin yüksekliği (d001), Bragg's yasası: $2d \sin\theta = n\lambda$ kullanılarak pik değişiminden belirlendi. Bu teknikte, eksfoliyeye davranış sergileyen nanokompozitlerin kil tabakaları birbirinden tamamen ayrılmasından dolayı, bu tür nanokompozitler test açısı bölgesinde XRD kırınım piki göstermemektedir. Dolayısıyla kilden kaynaklı XRD pikleri kaybolmakta ve nanokompozitin eksfoliyeye yapılı olduğu kanıtlanmaktadır. Sentezlenen tüm biyananokompozitlerde kile ait piklerin gözlenmemesiyle, polimerin kil tabakalarının arasına girmiş olduğu ve kil tabakalarının XRD sinyali veremeyecek kadar düzensiz hale ulaşmasından dolayı eksfoliyeye yapılı olduğu sonucuna varılmıştır [91, 94, 95].

SEM analizi, kitosan polimerinin, kil türlerinin ve 3 farklı kil türüyle sentezlenen biyananokompozitlerin dağılımını görüntülemek amacıyla alınmıştır. Mikrografların incelenmesinde, kitosanın yüzeyinin düz, parçalı ve düzensiz bir yapı sergilediği görülmüştür. Killere ait SEM aynı büyüklükteki mikrografları incelendiğinde, farklı büyüklüklerde çoklu tabakalı yapıda ve küresel boyutta taneciklerden oluştuğu görülmektedir. Taneciklerin

arasında boşlukların olduğu ve homojen bir dağılım sergilemediği, kısmen topaklaşmaların olduğu ve gözenekli bir yapı sergilediği gözlemlenmiştir. Biyonanokompozitlerde ise, yüzeyinde seyrek olarak kil tanecikleri görülmekte ve kilin pul pul olan tabakalı dokusuna rastlanmaktadır. Kil miktarı arttıkça kil partikül boyutu da büyüdüğünden, kil partiküllerinin kısmen topaklanmaya eğilimli olduğu görülmüştür. Kil oranının artışı, nanokompozit yüzeyinin daha pürüzlü bir yapıya dönüşmesine, tane boyutunun büyümesine ve yüzeyde kısmen çatlakların oluşmasına sebep olmuştur.

TGA metodu polimer/kil nanokompozitlerinin termal stabiliteilerinin belirlenmesini sağlamakta ve ısısal davranışları hakkında bilgi vermektedir. Kitosan, kil türleri, farklı yüzdelerde kil ilaveli kitosan/ kil biyonanokompozitlerin termal davranışları, TGA/DTA metodu ile belirlenmiştir. Herhangi bir kimyasal işlem yaparak modifiye edilmemiş killerin termal kararlılığı, modifikasyona uğramış killerden daha yüksektir. Çünkü modifiye killer yapısında organik madde taşımaktadırlar. Kullanılan kil türleri içerisinde en yüksek termal kararlılığa sahip olan kilin C Na olduğu görülmüştür. C Na'nın başlangıç bozunması diğer modifiye iki kil türüne göre düşük olduğu ve bu sıcaklığın yapısında bulundurduğu su çıkışları olan dehidratasyon olduğu düşünülmüştür [99].

Silikat tabakalarındaki kitosan moleküllerinin nanodispersiyonu (dağılımı), termal hareketi sınırlar ve termal kararlılığı artırırlar. Kil yanma esnasında yüzey üzerine birikir ve böylece altta yatan malzemeyi izole eder; bozunma esnasında üretilen uçucu ürünlerin gaz çıkışını yavaşlatır ve böylece girdiği kompozitte termal kararlılığı yükseltir. TGA sonuçlarına göre kitosan/ C10A kil biyonanokompozitlerin termal stabiliteilerinin yalnız kitosana göre oldukça arttığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada kitosani kil materyali içerisine yerleştirilerek, sıcaklığa karşı dirençli yeni biyonanokompozit sistemler geliştirilmiştir [91, 93, 94].

Şişme deney çalışmalarında, her 3 kil türüyle farklı % miktarlarıyla sentezlenen biyonanokompozitlerde, en fazla şişen kompozitin kitosan/ C Na olduğu ve yine en fazla şişen kil türünün C Na olduğu bulunmuştur. Kitosan/kil kompozitlerinin hepsinde, kil miktarı arttıkça (kitosan miktarı azaldıkça) şişmenin azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi, kitosanın yapısında bulunan OH ve NH₂ gibi grupların suyla etkileşime girerek hidrofilik özellik sağlayabilmesindedir [94, 95]. Bundan sonraki şişme deneylerinde, kitosan/kil biyokompozitlerin zamanın dışında, sıcaklık, pH ve çözücü etkisi üzerine çalışılabilir ya da sudan metal veya boya uzaklaştırılması üzerine de çalışılabilir.

Biyolojik aktivite çalışmalarında, kitosanın, C Na, C 15A ve C 10A killerin ve kitosan/kil biyonanokompozitlerin Gram-pozitif *S.aureus* ve Gram-negatif bakterilerden *E.coli*'ye karşı antimikrobiyal etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda, bu bakterilere karşı kitosanın antimikrobiyal özellikte olmasına rağmen [35, 36], bu çalışmada *S.aureus* ve *E.coli* bakterilerinin kitosana karşı direnç kazanmış olabileceği görülmüştür. Bakteriler de hayatta kalmak için zamanla direnç kabiliyetlerini arttırabilmektedirler. 10 µL yükleme yapılan disklerin etrafında *S.aureus* bakterisine karşı kitosan/C Na biyonanokompoziti etki göstermezken, kitosan/C 15A biyonanokompoziti etki göstermiştir. 10 µL yükleme yapılan disklerin etrafında *E.coli* bakterisine karşı kitosan/C Na ve kitosan/C 15A biyonanokompozitleri etki göstermemiştir. 20 µL yükleme yapıldığında ise her iki bakteri türüne karşı biyokompozitler daha fazla etki göstermişlerdir. Ayrıca 5, 10 ve 20 µL yükleme yapılan disklerin etrafında *S.aureus* ve *E.coli* bakterilerine karşı C10A kilinin kendisi ve kitosan/C 10A biyonanokompozitleri etki göstermiş ve kompozitteki kil miktarı arttıkça etki miktarı da artmıştır.

C 10A kili, kuaterner amonyum bileşiği ile modifiye edildiğinden, bu bileşiklerin taşıyıcı olarak kullanılabilir yeni dezenfektan türevlerinin oluşturulabilmesi için alternatif olabilir. Bundan sonraki çalışmalarda biyolojik aktivitesi araştırılan kitosan/kil biyokompozitlerin zamana, sıcaklığa, pH etkisine vb. çevre faktörlerine bağlı olarak antimikrobiyal etkilerinin araştırılması üzerine yapılabileceği gibi, etki spektrumuna bağlı olarak başka bakteriler üzerine etkisi de araştırılabilir. Ayrıca en çok biyolojik aktivite gösteren C 10A kiliyle ilaç salınım çalışmalarına daha fazla yön verilebilir [83, 86].

KAYNAKÇA

1. Seçkin, T., 2015, “Polimer Kimyası Fonksiyonel Yaklaşım ve Uygulamaları” Seçkin Yayıncılık, 1-687.
2. Roelofs, J. C. A. A., Berben P. H., 2006, Applied Clay Science, 33, 13-20.
3. Gao, F., 2004, Materialstoday, 7, 50-55.
4. Jordan, J., Jacob, K. I., Tannenbaum, R., Sharaf, M. A., Jasiuk, I., 2005, Materials Science and Engineering A, 393, 1-11.
5. Ray, S. S., Okamoto, M., 2003, Prog. Polym., Sci., 28, 1539-1641.
6. Ludwig, S., Steiner, U., Kulak, A. N., Lam, R., Meldrum F. C., 2006, Adv. Mater., 18, 2270-2273.
7. 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.
8. http://www.gidabilimi.com/index.php?option=com_content&task=view&id=1553&Itemid=57.
9. Rhim, J. W., Hong, S. I., Park, H. M., Ng, K. W., 2006, “Preparation and Characterization of Chitosan-Based Nanocomposite Films with Antimicrobial Activity”, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54(16): 5814-5822.
10. Chen, G., Yao, K., Zhao, J., 1999, Journal of Applied Polymer Science, 73, 425-430.
11. Açıkalın, E., 2010, “Polimer Kil Nanokompozitleri ve Nano Malzeme Süreçleri”, Bölüm 5, Tübitak Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Enstitüsü, 1-214.
12. Şen, F., Palancıoğlu, H., Aldaş, K., 2010, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 7, 111-118.
13. Yürüdü, C., İşçi, S., Ünlü, C., Atıcı, O., Ece, Ö.I., Güngör, N., 2006, Journal of Applied Science, 102. 2315-2323.
14. İşçi, S., Alemdar, A., Ece, O.I., Güngör, N., 2007, Journal of Composite Materials, 41,12 .
15. Gacitua, W., Ballerini, A., Zhang, J., 2005, Maderas: Cienc Technol, 7(3), 159-178.
16. Tseng, CR., Wu JY., Lee HY., Chang FC., 2002, J Appl Polym Sci., 85, 1370-1377.
17. Hasmukh, H., Patel, A., Somami, R.S., Bajaj, H.C., Jasra, R.V., 2006, Bulletin Material Sci., 29, 2, 133-145.

18. Özyurt, M., 2005, “Aldehid, peroksijen ve perasetik asit ile klor verici ajan içermeyen ve alet dezenfektanı olarak önerilen diğer dezenfektanlar, genel kullanım alanları ve antimikrobiyal etkinlikleri”, 4. Ulusal sterilizasyon dezenfeksiyon kongresi, Kongre Kitabı. Editörler: Günaydın, M., Saniç, A., Gürler, B. Bilimsel Tıp Yayınevi, Ankara. 180-199.
19. Chambers, H. F., 2007, “Miscellaneous antimicrobial agents; disinfectants, antiseptics & sterilants. basic & clinical pharmacology.” Eds: Katzung, B.G(ed). Connecticut, Appleton& Lange. Tenth edn. 803-811.
20. Caillier, L., Givenchy, E. T., Levy, R., Vandenberghe, Y., G ribaldi, S., Guittard, F., 2009, “Synthesis and Antimicrobial Properties of Polymerizable Quaternary Ammoniums.” Eur. J. Med. Chem. 1, 1-8.
21. Massi, L., Guittard, F., Levy, R., G ribaldi, S., 2009, “Enhanced activity of fluorinated quaternary ammonium surfactants against pseudomonas aeruginosa.” Eur. J. Med. Chem. 44, 1615-1622.
22. Kayaalp, O., 2009, “Antiseptikler ve dezenfektanlar.”, Rasyonel tedavi yönünden tıbbi farmakoloji, Ankara. 1. Cilt, 12. baskı. 307-314.
23. Abbasoğlu, U., 2009, “Dezenfektanlar: Sınıflama ve amaca uygun kullanım alanları.” 6. Ulusal Sterilizasyon Dezenfeksiyon Kongresi, Kongre Kitabı. Editörler: Perçin, D., Günaydın, M., Zenciroğlu, D., Esen, Ő, Aydın, F. Bilimsel Tıp Yayınevi, Ankara. 109-120.
24. Rutala, W. A., Weber D. J., 2005, “Disinfection, sterilization, and control of hospital waste. In: Mandell GL, Bennett JE, Dolin R, eds. Principles and practice of infectious diseases.” Philadelphia: Elsevier. 6. baskı: 3331-3347. A., Gürler, B. Bilimsel Tıp Yayınevi, Ankara. 180-199.
25. Gordin, F. M., Schultz, M.E., Huber, R. A., Gill, J. A., 2005, “Reduction in nosocomial transmission of drug resistant bacteria after introduction of an alcohol-based handrub.” Infect. Cont. Hosp. Ep. 26, 650-653.
26. Akkaya, R., 2005, “Kitosan ve poliakrilamid-kitosan kompozitine U, Th, Pb, Tl, Ra, Bi ve Ac adsorpsiyonun incelenmesi.” Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Cumhuriyet  niversitesi, sivas, 12.
27. Dragan, E. S., Dinu, M. V., Timpu, D., 2010, “Preparation and characterization of novel composites based on chitosan and clinoptilolite with enhanced adsorption properties for Cu⁺²” Bioresource Technology, 101: 812-817.

28. Swayampakula, K., Boddu, M. V., Nadavala, K. S., Abburi, K., 2009, "Competitive adsorption of Cu(II), Co(II) and Ni(II) from their binary and tertiary aqueous solutions using chitosancoated perlite beads as biosorbent." *Journal of Hazardous Materials*, 170: 680-689.
29. <http://www.proterra.nl/biopolymers.html>
30. Seviour, R. J., and Kristiansen, B., 1983, "Effect of ammonium ion concentration on polysaccharide production by *Aureobasidium pullulans* in batch culture" *App. Microbiol. Biotechnol.* , :17:178-181.
31. The U.S. Department of Agriculture has sponsored a great deal of work in this area, (L. Davis Clements, U.S. Department of Agriculture, Cooperative State Research Service, Office of Agricultural Materials, personal communication), , July 27, (1993).
32. Sandford, P. A., 1989, "Chitosan: commercial uses and potential applications" in: G. Skjak-Brack, T. Anthonsen, P. Sandford, Editors., *Chitin and Chitosan Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Applications*, Elsevier Science Publishers Ltd, England, :51-69.
33. Duman, S. S., Şenel, S., 2004, "Kitosan ve veteriner alandaki uygulamaları" *Veteriner Cerrahi Dergisi*,: 10 (3-4), 62-72.
34. Guo, X. F., Kikuchi, K., Matahira, Y., Sakai, K., Ogawa, K., 2002, "Water-soluble chitin of low degree of deacetylation," *J. Carbonhydr. Chem*, 21, 149-161.
35. Bostan, K., Aldemir, T., Aydın., A., 2007, a "Kitosan ve antimikrobiyal aktivitesi." *Türk Mikrobiyol Cem Dergi* , : 37, 118-127.
36. Demir, A., Seventekin, N., 2009, "Kitin, kitosan ve genel kullanım alanları", *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, (92-103)
37. Knittel, D., Schollmeyer, E., 1998, *Chitosan und seine Derivate für die Textilveredlung Teil 1: Ausgangsposition*, *Textilveredlung* 33, Nr. 3/4
38. Chen M, Deng J, 1998, "Study on physical properties and nerve cell affinity of composite films from chitosan and gelatin solutions", *Biomaterials*, : 24: 2871-2880.
39. Ueno, H., Yamada, H., Tanaka, W., Kaba, N., Matsuura, M., Okumura, M., Kadosawa, T., Fujinaga, T., 1999, "Accelerating effects of chitosan for healing at early phase of experimental open wound in dogs. *Biomaterials*", : 20: 1407-1414
40. Akbuğa, J., Aral, C., Özbaş,-Turan, S., Kabasakal, L., Keyer,-Uysal, M., 2003, "Transfection efficiency of chitosan microspheres: effect of DNA topology.", *STP Pharm Sci*", : 13: 99-103.

41. Illum, L., 1998, "Chitosan and its use as a pharmaceutical excipient. Pharm Res", : 15: 1326-1331
42. Langer, R., 1990, "New methods of drug delivery. Science", 249: 1527-1533-Cui W, Kim D H, Imamura M, Hyon S. H, Inoue K, 2001 "Tissue –engineered pancreatic islets, culturing rat islets in the chitosan sponge. Cell Transplant", 5: 499-502.
43. Fathke, C., Wilson, L., Hutter, J., Kapoor, V., Smith, A., Hocking, A., Isik, F., 2004, "Contribution of bone marrow derived cells to skin, collagen deposition and wound repair. Stem Cells", : 22, 5: 812-822.
44. Khor, E., Lim, L. Y., 2003, "Implantable applications of chitin and chitosan.", Biomaterials, : 24: 2339-2349.
45. Shu, X. Z., Zhu, K. J., 2002, "Controlled drug release properties of ionically cross-linked chitosan beads: the influence of anion structure." Int J Pharm, : 233: 217-225
46. Qi, L., Et, al., 2004, "Preparation and antibacterial activity of chitosan nanoparticles.", Carbohydrate Research 339 2693-2700
47. Bostan, K., Aldemir, T., Aydın.,A.,2007, b "Kitosan ve antimikrobiyal aktivitesi." Türk Mikrobiyol Cem Dergi, : 37, 118-127.
48. <http://www.iihw.org/clay.html>
49. Bhattacharyya, K. G., Gupta, S. S., 2008, "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review." Advances In Colloid And Interface Science. 140: 114-131.
50. Beyer, G., 2002, "Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers." Plast Addit Compound. 4 (10): 22-7.
51. Pavlidou, S., Papaspyrides, C.D., 2008, "A review on polymer-layered silicate nanocomposites" Progress In Polymer Science. 33: 1119-1198.
52. Hamutçu, U., 2010, "Laboratuarda geliştirilen bir organokilin mukavemet özelliklerinin deneysel olarak araştırılması", Yüksek Lisans Tezi Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
53. Holtz, R. D., And Kovacs, W. D., 1981, "An introduction to geotechnical" Engineering, Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
54. <http://soils.missouri.edu/tutorial/page8.asp>
55. Koroğlu, F. N., 2004, "Nitrofenollerin iyonik ve iyonik olmayan organobentonitlerle adsorpsiyon ve desorpsiyonu.", Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara.

56. Okamoto, M., 2004, "Polymer/clay nanocomposites, , encyclopedia of nanoscience and nanotechnology", American Scientific Publishers, 8, 791-843
57. <http://www.rockwoodadditives.com>
58. Maldonado, Y.O., Vargas, E.R., Valdes, S.S., DeValle, L.F.R., Fernandez, O.S.R., Martinez, A.B.E., Rodriguez, F.J.M., Ramirez ,T.L., 2014, " Effect of organoclay structure characteristics on properties of ternary pp-ep/eva/nanoclay blend systems", Society of Plastics Engineers 35:2241–2250,
59. [Http://Www.Scprod.Com/](http://www.scprod.com/) Southern Clay Products,
60. Hofmann, U., 1968, Aus der chemie des tons, Angewandte Chemie, 80, 736-747,
61. Alexandre, M., Dubois, P., 2000, "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials," Materials Science and Engineering: R: Reports, 28, 1-63,
62. Utracki, L. A., 2004, "Clay-Containing Polymeric Nanocomposites", Rapra Technology Limited, United Kingdom.
63. Ghadiri, H., 2017, "Polimetil metakrilat/çinko oksit nanokompozit sentezive karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
64. Necipoğlu A., 2011, "Polipropilen – kil nanokompozitlerin hazırlanması ve gaz geçirgenlik özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
65. Ray, S. S., Okamoto, M., 2003, "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing," Progress In Polymer Science, 28, 1539-1641.
66. Durmuş, A., 2006, "Poliolefin nanokompozitlerin hazırlanması", Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
67. Gu, S. Y., Ren, J., Wang, Q. F., 2004, "Rheology of poly(propylene)/clay nanocomposites," Journal Of Applied Polymer Science, 91, 2427-2434.
68. Ding, C., Guo, B., He, H., Jia, D., Hong, H., 2005, "Preparation and structure of highly confined intercalated polystyrene/montmorillonite nanocomposite via a two-step method," European Polymer Journal, 41, 1781-1786.
69. Xu, B., Zheng, Q., Song, Y., Shangguan, Y., 2006, "Calculating barrier properties of polymer/clay nanocomposites: effects of clay layers," Polymer Science, 47, 2904-2910.

70. Zhong, Y., Zhu, Z., Wang, S. Q., 2005, "Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite," *Polymer Science*, 46, 3006-3013.
71. Ren, J., Krishnamoorti, R., 2003, "Nonlinear viscoelastic properties of layered-silicate-based intercalated nanocomposites," *Macromolecules*, 36, 4443- 4451.
72. Lee, J. A., Kontopoulou, M., Parent, J. S., 2004, "Time and shear dependent rheology of maleated polyethylene and its nanocomposites," *Polymer Science*, 45, 6595-6600.
73. Porter, D., Metcalfe, E., Thomas, M. J. K., 2000, "nanocomposite fire retardants : a review," *Fire And Materials*, 24, 45-52.
74. Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, A., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O., 1993, "Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam," *Journal Of Polymer Science*, 31 (4), 983-986.
75. Manias, E., Touny, A., Strawhecker, K. E., Lu, B., Chung, T. C., 2001, "Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. review of the synthetic routes and materials properties," *Chemistry Of Materials*, 13, 3516-3523.
76. Chen B. K., Su, C. T., Tseng, M. C., Tsay, S. Y., 2006, "Preparation of polyetherimide nanocomposites with improved thermal, mechanical and dielectric properties", *Polymer Bulletin*, 57, 671-681.
77. Strawhecker, K. E., Manias, E., 2000, "Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na⁺ montmorillonite nanocomposites," *Chemistry of Materials*, 12, 2943-2949.
78. Mehmet, A., 2016, "Poli(2-tiyozil metakrilamit) / sodyum montmorillonit nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu" Yüksek Lisans Tezi, Uşak Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Uşak
79. <https://tr.wikipedia.org/wiki>
80. http://www.bayar.edu.tr/besergil/23_BOLUM_6.pdf
81. Sinha, S. R., Bousmina, M., Okamoto K., 2003, "Structure and properties of nanocomposites based on poly(butylene succinate-co-adipate) and organically modified montmorillonite", *Macromolecular Materials*, 290, 759–768.
82. Özlem, Ş., 2013, "Anhidrit içeren polimer/organo-kil nanokompozitlerinin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu" Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
83. Cojocariu, A., Profire, L., Aflori, M., Vasile, C., 2012, "In vitro drug release from chitosan/cloisite 15A hydrogels" *Applied Clay Science* 57, 1–9

84. Pandey, S., Mishra, S. B., 2011, "Organic–inorganic hybrid of chitosan/organoclay bionanocomposites for hexavalent chromium uptake" *Journal of Colloid and Interface Science* 361,509–520
85. Cojocariu, A., Porfire, L., Cheaburu, C., Vasile, C., 2011, "Chitosan/montmorillonite composites as matrices for prolonged delivery of some novel nitric oxide donor compounds based on theophylline and paracetamol" *Cellulose Chem. Technol*, 46 (1-2), 35-43
86. Nanda, R., Sasmal, A., Nayak, P. L., 2011, "preparation and characterization of chitosan–polylactide composites blended with cloisite 30B for control release of the anticancer drug paclitaxel" *Carbohydrate Polymers*, 83, 988–994
87. Oguzlu, H., Tihminlioglu, F., 2010, "Preparation and Barrier Properties of chitosan layered silicate nanocomposite films" *Macromol. Symp.*, 298, 91–98
88. Han, Y. S., Lee, S. H., Choi, K. H., Park, I., 2010, "Preparation and characterization of chitosan–clay nanocomposites with antimicrobial activity" *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71, 464–467
89. Rhim, J. W., Hong, S. I., Park, H. M., Perry, K. W. N., 2006, "Preparation and Characterization of Chitosan Based Nanocomposite Films with Antimicrobial Activity" *J. Agric. Food Chem.*, 54, 5814-5822
90. Xu, Y., Ren, X., Hanna, M. A., 2005, "Chitosan/clay nanocomposite film preparation and characterization" *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 1684–1691
91. Altınışık, A., Seki, Y., Yurdakoç, K., 2009, "Preparation and characterization of chitosan/KSF biocomposite film" *Full publication history*, Volume 30, Issue 8 Pages, 1035–1042
92. Suédina, M. L., Silva, Carla, R. C., Braga, Marcus, V. L., Fook, Claudia, M.O., Raposo, Laura, H., Carvalho, and Eduardo, L., 2012, "Application of infrared spectroscopy to analysis of chitosan/clay nanocomposites" *Canedo Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology* chapter
93. Kaya, M., 2016, "Kumarin içerikli yüzey aktif monomer sentezi ve nanokompozit hazırlanmasındaki rolü" *Yüksek Lisans Tezi*, Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman
94. B. H., Nanjunda Reddy, V., Venkata Lakshmi, K. R., Vishnu Mahesh, M., Mylarappa, N., Raghavendraand, T., Venkatesh, 2016, "Preparation of chitosan/different organomodified clay polymer nanocomposites: studies on

- morphological, swelling, thermal stability and antibacterial properties” *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 7 (4), P. 667–674
95. Yener, A., 2014, “Zeytinyağı ve gliserin katkılı kitosan-kil polimer kompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
96. <https://tr.khanacademy.org/science/health-and-medicine/current-issues-in-health-and-medicine/antibiotics-and-antibiotic-resistance/a/what-is-antibiotic-resistance>
97. http://www.halksagligi.hacettepe.edu.tr/sunumlar_ve_seminerler/teksagliksempozyumu/2HS.pdf
98. <http://www.bbc.com/news/health-27204988>)
99. Demir, E., 2008, “Isıl işlemin bir bentonitin katyon değiştirme kapasitesi, adsorpsiyon, gözenekliliği, yüzey alanı ve yüzey asitliği gibi bazı fizikokimyasal özelliklerine etkisi” Doktora tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ŞAHİN Resul
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 15.05.1991 / karşıyaka
Medeni hali : Bekâr
Telefon : 0-536-6294261
e-mail : resull_3536@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	:Uşak Üniversitesi/ Kimya Bölümü	
Lisans	: Uşak Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2014
Lise	: Hoca Ahmet Yesevi Lisesi /İzmir	2009

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2016-	Yıldırımlar Baskı Boya San. Tic. A.Ş	Vardiya Mühendisi