

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ



**NANO-KİL TAKVİYELİ POLİMER KOMPOZİTLERİN KOROZYON VE
BAKTERİ ÖNLEME AMACI İLE AMBALAJ SANAYİNE
UYGULANMASI**

Proje No: FBA-11-3563

Normal Araştırma Projesi

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:

Yrd. Doç. Dr. Soner SAVAŞ
Mühendislik Fakültesi - Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü

Doç. Dr. Mehmet HANÇER
Mühendislik Fakültesi - Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü

Arş. Gör. Lemiye ATABEK SAVAŞ
Mühendislik Fakültesi - Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü

Aralık 2013

KAYSERİ

TEŞEKKÜR

Projede emeği geçen; Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü đretim yelerine, ER. Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (ERNAM) değerli çalışanlarına ve ER. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürü bir borç bilirim. Adı geçen proje, ER. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından; FBA-11-3563 kodu ile desteklenmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Soner SAVAş
Proje Yürütücüsü

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	5
ABSTRACT	6
GİRİŞ / AMAÇ VE KAPSAM	7
GENEL BİLGİLER	8
GEREÇ VE YÖNTEM	13
BULGULAR	27
TARTIŞMA VE SONUÇ	35
KAYNAKLAR	35

Özellikle nano-boyuttaki takviye elemanları ile katkılandırılmış yapısal polimer kompozit malzemeler, takviye elemanlarının sahip oldukları yüksek yüzey alanı/hacim oranlarından dolayı üstün özellikler sergilerler. Bilhassa ambalaj sanayi bu alandaki en büyük uygulama sahalarından bir tanesidir. Polimer yapılar veya ince filmler içerisindeki doğal kil nano-partikülleri, oksijen, karbondioksit ve nemin gıdaya ulaşmasını engelleyen bariyer görevini yerine getirerek içerisindeki gıdanın raf ömrünü uzatırlar. Nano-killer ayrıca düşük ağırlık, yırtılmazlık ve yüksek ısı direnç gibi özellikleri de beraberinde getirirler. Bu çalışmada, organik olarak modifiye edilmiş (Setil Trimetil Amonyum Bromür-CTAB ile) 300 nm'den daha küçük boyuta sahip montmorillonit nano-partikülleri gümüş iyonları ile iyon-değişimi işlemine tabi tutulmuştur. Taşıyıcı görevi gören nano-kil partikülleri, bu işlemin ardından yüksek kesme gerilmelerinin oluşturulduğu eş-dönen çift vidalı bir ekstrüder kullanılarak düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) içerisine karıştırılmıştır. Gümüş iyonları yüklenmiş montmorillonit ve LDPE karışımı peletler daha sonra 5 mikron'dan ince film halinde çekilmişlerdir. Negatif yüklenmiş kil yüzeyi üzerine gümüş ve dördü amin iyonlarının adsorpsiyon ve değişim mekanizmalarını daha iyi anlamak için $AgNO_3$ ve CTAB'lı montmorillonit yüzey yükü (zeta-potansiyel) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Kil üzerine yapılan CTAB ve Ag iyon adsorpsiyon sırası, çoğu literatürde karşılaşılan AgBr nano-partiküllerinin oluşumu engellenecek şekilde değiştirilmiştir. Ayrıca, XRD, AFM ve SEM analizleri kullanılarak, gümüş ve CTAB ilaveli kil tabakalarının matriks içerisindeki dağılım mekanizmaları araştırılmıştır. Ardından, gümüş iyonu katkılı kil/LDPE kompozit filmlerin antibakteriyel etkisi güçlü gram negatif eşerişiya koli (E-coli) bakteri türüne karşı incelenmiştir. Sonuç olarak; literatürde karşılaşılan benzer çalışmalardan çok daha düşük miktarlarda aktif madde kullanılarak, LDPE filmlerle gerçekleştirilen hem sıvı hem de yüzey bakteri testlerinde anti-bakteriyel etki gözlenmiş olup, gümüş iyonları ile organo kil partikülleri arasında güçlü bir sinerjinin olduğu kanıtlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nano-kompozit, polimer, kil, anti-bakteriyel.

ABSTRACT

Structured polymer composite materials, especially with nano-sized reinforcements are known to be more effective due to their high surface area/volume ratios. Food packaging, for example has been one of the most successful application of this field. Natural clay nanoparticles, dispersed into the plastics and films, form a barrier against oxygen, and carbon dioxide and to prevent moisture into the food resulting in extended storage. Nano-clay materials are also lightweight, tear-proof and provide high heat resistance. In this work, organically modified (with Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) montmorillonite nano particles of less than 300 nm sizes were ion exchanged with silver ions. Active carrier clay nano particles were then compounded into low density polyethylene polymer (LDPE) using a high shear force co-rotating twin screw extruder. The LDPE granules with silver ion loaded montmorillonite were then blown molded in order to achieve thin films of less than 5 micron. Montmorillonite surface charge measurement (zeta potential) in the presence of AgNO_3 and CTAB were elucidated in order to understand adsorption and exchange mechanisms of both silver and quarternary amine ions on to negatively charged clay surfaces. The order of CTAB and Ag ion adsorption onto clay were changed/modified in order not to form AgBr nano particles of which existence was shown in many literature studies before. Furthermore XRD, AFM and SEM methods were also used to understand the intercalation and dispersion behavior of clay platelets in the presence of both silver and CTAB molecules. Antibacterial activity of the silver ion doped clay LDPE composite films were then investigated against powerful gram negative Escherichia coli (E-coli) bacteria. It seems there is strong synergetic effect between silver ions and organically modified clay nano particles as evidenced by the bacterial inhibition properties of thin LDPE film samples using both liquid and surface bacterial testings at a much lower active component concentrations then similar studies appeared in the literature.

Keywords: Nano-composite, polymer, clay, antibacterial.

GİRİŞ / AMAÇ VE KAPSAM

Yaşadığımız çevrede bulunan bakteriler, küfler, mayalar ve virüsler gibi çeşitli mikroorganizmalar yaydıkları toksinler ile insan sağlığını tehdit ederler. Mikroorganizmaları göremiyoruz fakat her şeyimizi onlarla paylaşmak zorunda kalıyoruz. Her gün solunum ve sindirim yolları ile binlercesini de içimize alıyoruz. Çevremizde tamamen steril bir ortam oluşturmak mümkün olmamakla birlikte mikroorganizmaların çoğalmasını engelleyecek bir takım tedbirler geliştirilebilir. Bu olumsuz etkileri ortadan kaldırmak, organizmaların üremesini engellemek için doğal ve inorganik maddeleri içeren antibakteriyel malzemeler üzerine yapılan araştırmalar gün geçtikçe hız kazanmaktadır.

Polimer malzemelerde bulunan çatlaklar, mikro pürüzler veya yüzeyde bulunan besin lekeleri; bakteri, mantar (küf, maya) ve virüs gibi mikro organizmaların hayatta kalmalarını sağlayacak koşulları sağlayıp, bu mikro organizmaların çoğalarak koloniler kurmaya başlamasına sebep olurlar. Polimer yüzeyindeki mikrobiyal çoğalma; renk değişimi, koku, biyofilm oluşumu, çapraz kirlilik (kontaminasyon) ve sonunda mekanik özelliklerin bozulması, artan bakım ihtiyacı ya da ürünün servis ömrünün azalmasına yol açabilir.

Ambalaj sektöründe plastiklerin kullanımı dünyada olduğu gibi ülkemizde de hızla artış göstermektedir. Gıda endüstrisi ise plastik kullanımında ilk sırada yer almaktadır. Günümüzde, çok sayıda gıda ürünü soframıza plastik ambalajlar içerisinde gelmektedir. Meyve ve sebzeler, et, balık, dondurulmuş gıdalar, hazır yemekler, süt ürünleri ve bebek mamaları bu gıdalara örnek olarak gösterilebilir. Gıdaların korunması, ömrünün uzaltılması ve hijyen sağlanması ise plastik ambalajlardan beklenen niteliklerdir. Bu gıdaların muhafaza edildiği ambalajlara anti-bakteriyel özellik kazandırılarak gıdalarda bozulmalara neden olan mikroorganizmaların çoğalmasını, gelişmesini ve faaliyetini önleyen ambalaj üretimi konusunda bilimsel çalışmalar giderek hız kazanmaktadır. Bu çalışmaların başında ise ambalajların çeşitli anti-bakteriyel ajanlar ile katkılandırılmaları gelmektedir.

Ambalajlar, antibakteriyel ajanlar ile çeşitli şekillerde katkılandırılabilir. Bunlar; polimer içerisine direkt olarak katılmaları ve birlikte ekstrüze edilmeleri, polimer yüzeyine kaplama yöntemiyle uygulanmaları ve polimer yüzeyine bağlarla bağlanıp sabitlenmeleridir. Bu tezin konusu; ambalaj sanayinde en çok kullanılan polimerlerden olan düşük yoğunluklu polietilenin (LDPE), antibakteriyel etkisi kanıtlanan gümüşün, bentonit kilinin yüzeyine adsorbe edilmesi ve anti-bakteriyel etkisinin E.coli bakteri suşuna karşı araştırılmasıdır.

GENEL BİLGİLER

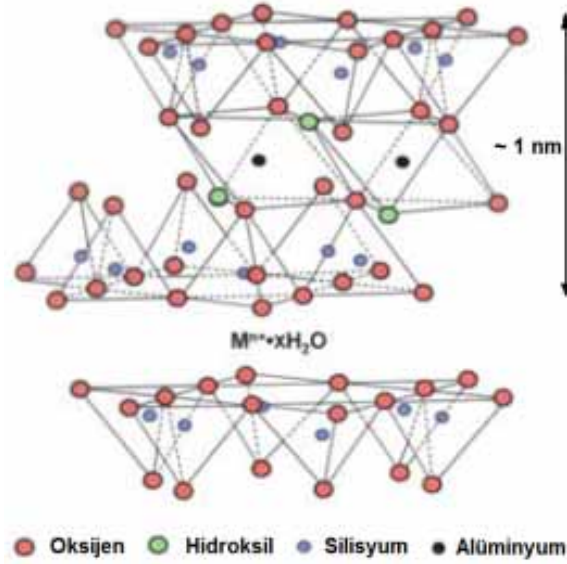
Nano-teknoloji, boyutları 100 nm ve daha küçük maddelerden yeni yapılar veya sistemler oluşturma, bu sistemlerin karakterizasyonu, manipulasyonu ve analiz etme konularını esas alır. Nano terimi uzunluk biriminden gelmektedir ve nanometre (nm); metrenin (m) milyarda biridir. Bu derece küçük yapıların benzersiz ve yeni fonksiyonel özellikler taşıdıklarının belirlenmesi ile nano-teknolojiye gösterilen ilgi ve bu araştırma alanında yapılan çalışmalar son yıllarda giderek artmıştır ve artmaya devam etmektedir. Nano-teknolojinin birçok uygulaması nano boyutlarda maddenin farklı davranmasına dayanır. Nano boyutlara inildiğinde artan yüzey alanı/hacim oranı maddeyi çok daha aktif yaparak çevredeki diğer atom ve moleküllerle farklı etkileşimlere neden olur. Nano-teknolojinin potansiyel yararlarının birçok endüstri tarafından fark edilmesi sonucu, mikro-elektronik, uzay, eczacılık gibi çeşitli sanayi dallarında, çeşitli ticari ürünler satışa sunulmuştur. Transparan güneş koruyucu losyonlar, leke tutmayan kumaşlar, çiziklere neden olmayan araba boya, kendi kendini temizleyen camlar bu ürünlere örnek olarak verilebilir [1]. İki veya daha fazla sayıdaki aynı veya farklı guruptaki malzemenin, en iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla, bu malzemelerin makro seviyede birleştirilmesiyle oluşan malzemelere kompozit malzeme denir. Kompozit malzemeler genel olarak; polimer, metal ve seramik kompozitler olmak üzere üç gurup altında toplanır. Kompozitlerde bileşenlerden biri devamlı faz (matris) en az bir tanesi ise takviye elemanı olarak kullanılır. Bunlar dışında, dolgular, kimyasallar ve diğer katkı maddeleri de özelliklerin geliştirilmesi amacıyla matrise katılabilir. En az bir boyutu 100 nm ve altında olan takviye elemanları ile yüksek yüzey alanı/hacim oranları elde edilebilir, aktiflik derecesi artırılabilir (nano-kompozitler). Nano takviye elemanlarının taşıyıcı ve bariyer özelliklerinden farklı uygulamalarda faydalanılabilir [1]. Ambalaj sanayinde kullanılan nano-kompozit ambalaj malzemeleri ile de gıdaların raf ömürleri uzatılabilmekte, gıdadan makine elemanlarına kadar birçok malzeme için mükemmel koruma ortamları oluşturulabilmektedir. Plastiklerde nano-boyutlu partikülleri içeren nano-teknoloji uygulamaları şunları kapsamaktadır:

1. Nano-killer:
 - Mekanik özelliklerde iyileşme,
 - Bariyer özelliği kazandırma,
 - Alevlenmeyi geciktirme.
2. Karbon nano-tüpler / nano-grafit:
 - Yüksek iletkenlik.
3. Nano-oksitler:

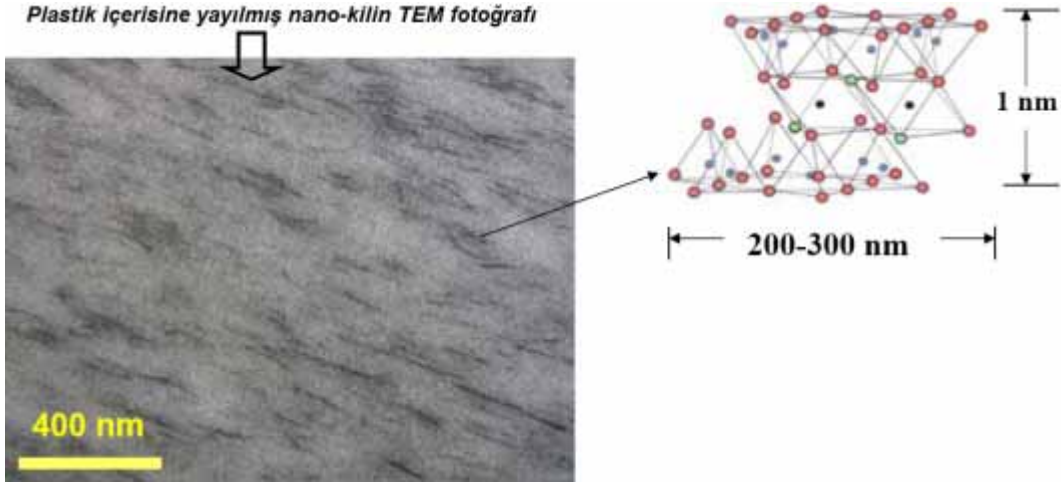
- UV direnci [2].

Nano-killer, tabakalı mineral silikatlardan meydana gelen nano-partiküllerdir. Kimyasal bileşimi ve nano-partikül morfolojisine bağlı olarak çeşitli şekillerde sınıflandırılırlar. Bunlar arasında; “montmorillonite”, “bentonite”, “kaolinite”, “hectorite” ve “halloysite” gelmektedir. Organik olarak modifiye edilen killer (organokiller), hibrid organik-inorganik nano-malzemelerin önde gelenleridir ve polimer nano-kompozitlerde yaygın kullanım alanları vardır.

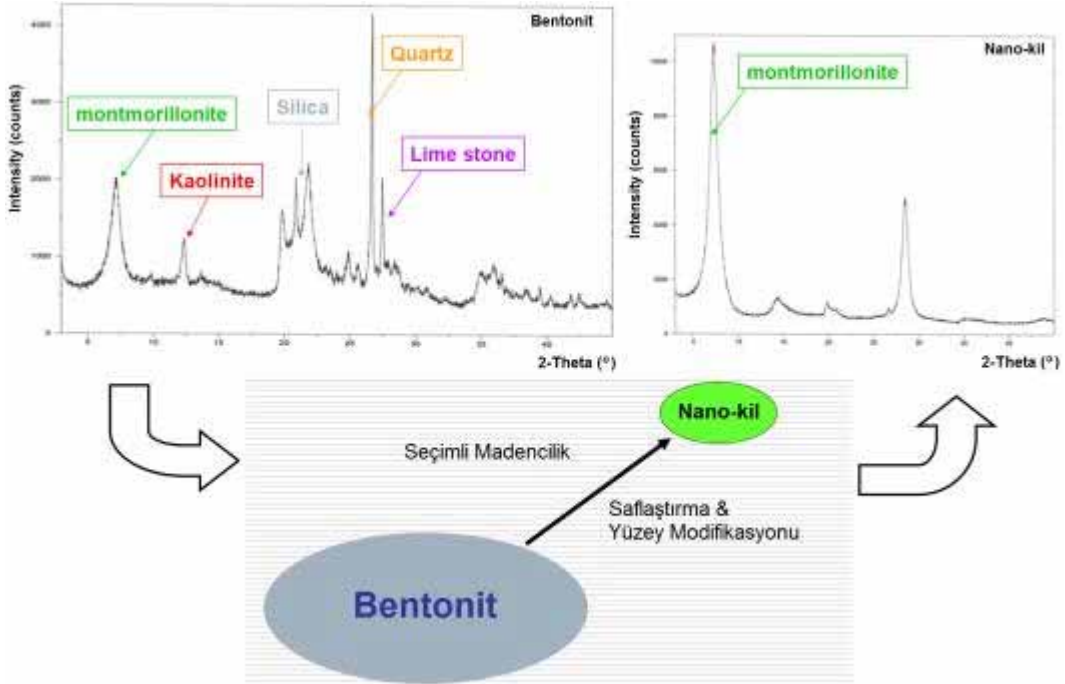
Nano-kompozitlerde en sık kullanılan nano-killerin başında “montmorillonite” (MMT) gelmektedir. MMT, tabakalı yapıya sahip olup, mineral tabaka kalınlığı 1 nm mertebesindedir. Saflaştırma işleminden sonraki uzunlukları ise 200-400 nm civarındadır. Şekil 1’de MMT’nin tabakalı yapısı ile Şekil 2’de plastik içerisindeki MMT nano-kil parçacıklarının TEM fotoğrafı görülmektedir. Boyutları küçük olduğundan dolayı, 1 gr kil içerisinde 1 milyondan fazla tabaka mevcuttur. MMT, çeşitli saflaştırma işlemlerinin ardından genel olarak bentonitten elde edilmektedir (Şekil 3) [3].



Şekil 1. Montmorillonite’in tabakalı yapısı [2].



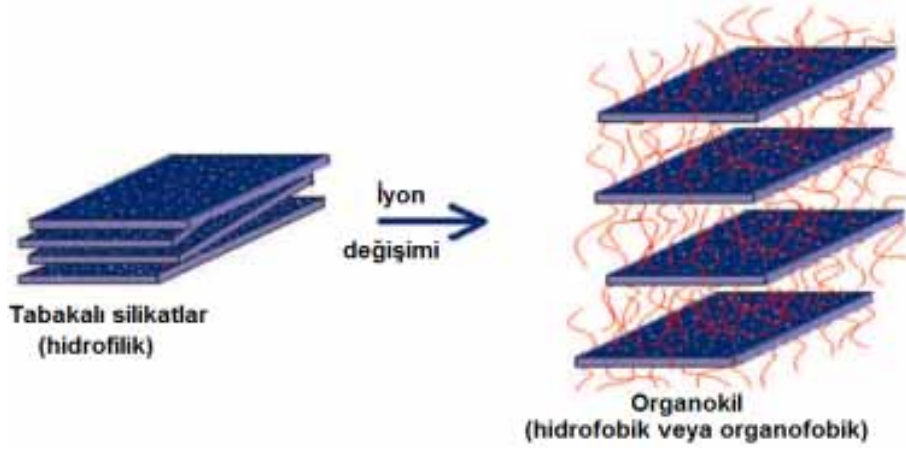
Şekil 2. Plastik içerisindeki nano-kil parçacıklarının TEM görüntüsü [2].



Şekil 3. Geleneksel kilden nano-kilin elde edilişi [2].

Killer, doğaları gereği yüksek derecede hidrofilik türlerdir ve çoğu malzeme gurubu ile karışım oluşturmazlar. Organofilik kil (veya nano-kil) iyon değişimi reaksiyonu ile hidrofilik kilden elde edilebilir. İyon değişimi reaksiyonu iki aşamada meydana gelir. İlk olarak tabakalar arasındaki boşluk genişler ve organik katyon zincirinin boşluk boyunca ilerlemesine izin verir. İkinci aşamada her bir tabakanın yüzey özellikleri hidrofilikten hidrofobiğe (veya

organofiliğe) dönüşür (Şekil 4). Bu sayede farklı malzemeler ile uyumlu hale gelebilir, taşıyıcı olarak kullanılabilirler [3].



Şekil 4. Tabakalı silikatlarda iyon değişim reaksiyonunun şematik gösterimi [3].

Nano-kil takviyeli polimer nano-kompozit malzemelerin uygulama sahalarından biri de ambalaj malzemeleridir. Nano-teknolojik ambalajın gelişimi için itici güçler aşağıda Tablo 1’de özetlenmektedir.

Tablo 1. Nano-teknolojik Ambalaj Malzemeler İçin İtici Güçler [4].

*İtici güç	*Nanoteknoloji uygulaması	Nanomalzeme
Ambalaj maliyetinin düşürülmesi	Yüksek gerilmeye direnç Hafif ambalaj malzemesi Gelişmiş darbe direnci Ucuz bariyer malzemeleri	Nanokil Nanosilika
Sevkiyat ve dağıtım sırasında ambalajda hasar olmaması	PP ve HDPE için yüksek darbe direnci Yüksek kimyasal direnç, strese bağlı çatlama direnci ve sert filmler Katma değeri yüksek ürünler için çizilme direnci yüksek boya ve kaplamalar	Nanokil Karbon nanotüp Nanoalumina Nanosilika
Tüketicinin ürünü iyi algılamasını sağlamak	İnovatif dekorasyon teknikleri Yüksek mekanik özellikleri ve minimum geçirgenliği olan şeffaf ambalajlar Üzerinde toz tutmayan ambalajlar	Nanometaller, nanokristaller Nanokil, Nanoceriumoksit Karbon nanotüp, indiumtinoksit
Ambalajların fonksiyonel özelliklere sahip olması	Kendikendini temizleme UV karşı korunma Çevreyle uyumlu olma Kendi kendini iyileştirme, yenileme	Nano anatase titanyum dioksit Nanoçinkooksit Nanokapsüller Yüzey modifikasyonu

*Kaynak: PIRA International Ltd.

Nano-kil takviyeli polimer kompozitlerle bugüne kadar farklı alanlarda yapılan çalışmalarda başarılı sonuçlar elde edilmiştir. University of Queensland, Avustralya Termoplastik nano-kompozit nişasta polimer karışımı ile biodegradable plastik ambalajlar elde etti. Nano boyutta organokiller ile yapılandırılan nano-kompozitlerin proses kolaylığı, şeffaflık, gerilim direncinde basit nişasta polimer karışımlarına göre oldukça önemli iyileşme gösterdiği tespit edildi. Triton sistemleri ve ABD silahlı kuvvetlerinin yaptığı çalışmada hedef üç yıl boyunca buzdolabı dışında gıdanın tazeliğini koruyabilmesidir. Nano-kil'den oluşturulan polimer kompozitler ile ümit veren sonuçlar elde edildi. TNO firmasının yaptığı bir çalışmada ise kapsüle edilmiş bio-polimerler kullanılmıştır. Ambalaj içerisinde bakteri veya mikrop ile karşılaştığında kapsül açılarak biopolimerler devreye girmektedir. Böylece gıdanın daha az koruyucu ile üretimi mümkün olmaktadır. Bu "bio-switch" olarak adlandırılan uygulamanın biyo-nano-teknoloji ile gelişmesi ve yaygınlaşması beklenmektedir [4].

Literatürde de farklı çalışmalara rastlanmaktadır. Qin ve arkadaşları [5] polietilen/montmorillonite nano-kompozitinin foto-oksidatif bozunmasını araştırdıkları çalışmalarında; PE/MMT nano-kompozitinin foto-oksidatif bozunma oranının saf polietilene göre oldukça fazla olduğunu ve bu foto-oksidatif bozunma hızının artmasının MMT ve amonyum iyonunun etkileri yüzünden kaynaklandığını ortaya koymuşlardır. Drozdov ve arkadaşları [6] yüksek yoğunluklu (HDPE) polietilen/montmorillonite nano-kompozitinin periyodik viskoplastikliğini inceledikleri makalelerinde; periyodik deformasyonun oranının ayarlanabilir parametreleri etkilediğini göstermişlerdir.

Lu ve arkadaşları [7] polietilen/kil nano-kompozitinin yanıcılık özellikleri ve morfolojisinin gelişiminde ışınlanmanın etkisini araştırdıkları çalışmalarında kalorimetre, XRD, TEM analiz yöntemlerini kullanarak, ışınlanmış malzemelerin ısı salınım oranlarındaki verimin kil tabakalarının nano dispersiyonu ile önlendiğini ortaya koymuşlardır. Lu ve arkadaşları [8] reaktif ekstrüzyon ile hazırlanmış silan aşılı polietilen/kil nano-kompozitlerinin termal özellikleri ve yapısal karakteristiklerini inceledikleri makalelerinde, X-Ray, TEM, FTIR ve TGA analiz yöntemleri ile aşılınmış polimerin termal özelliklerini ve morfolojisini karakterize ettikten sonra nano-kompozitin hem VTMS (vinyltrimethoxysilane)-aşılınmış-LLDPE (linear low density polyethylene) hem de LLDPE'ye göre daha yüksek termal-oksidatif sabite sahip olduğunu bulmuşlardır.

Jo ve arkadaşları [9] HDPE polimer/kil nano-kompozit köpüklerinin ana modellemesi adlı makalelerinde HDPE polietilen/kil nano-kompozit köpüklerinin gerilme davranışlarının ana

model ile çok iyi bir şekilde tanımlandığını kanıtlamışlardır. Covarrubias ve arkadaşları [10] alüminafosfat/polietilen nano-kompozit membranları ve gaz geçirgenlik özelliklerini araştırmalarında sunmuşlar ve yeni membran malzemeleri gibi gözenekli tabakalanmış ALPO (gözenekli tabakalanmış alüminyumfosfat) ile hazırlanmış poliolefin kompozitlerinin kullanımının olasılığını başlattığını öne sürmüşlerdir.

Livi ve arkadaşları [11] sürfaktan olarak kullanılan farklı iyonik sıvıların yüksek yoğunluklu polietilen nano-kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerine etkisini belirten bir çalışma yapmışlar ve iyon katkısı ile kil/matris ara yüzey kalitesinin geliştiğini ileri sürmüşlerdir. Shah ve arkadaşları [12] polietilen/montmorillonite kompozitlerin fiziksel özelliklerinde kil dağılımının etkisini inceledikleri makalelerinde, kompozitin geleneksel makro-kompozitlere benzer bir şekilde davrandığını, reolojik ve mekanik özelliklerinin arttığını göstermişlerdir. Jiang ve arkadaşları [13] naylon 6/kil nano-kompozitinin çözücü geçirgenlik direnci özelliği adlı çalışmalarında ise naylon 6'nın kristalin özelliğinin; polimerlerde, küçük moleküllerin difüzyon ve soğurmasında güçlü etkiye sahip olduğunu bulmuşlardır. Tunç ve arkadaşları [14] geri dönüşümlü metil selüloz/montmorillonite nano-kompozit filmlerin karakterizasyonu ve hazırlanması adlı makalelerinde MMT'nin konsantrasyonundaki artışın MC/MMT nano-kompozit filmlerinin opaklık değerleri ve film kalınlığında bir artışa neden olduğunu bulmuşlardır.

Bazı nano metal veya metal oksitlerin polimerlere entegre edilmesiyle oluşan nano-kompozit malzemeler anti-mikrobiyal özellik göstermektedir. Nano partiküllerin anti-mikrobiyal özelliklerinden faydalanılmaktadır. Bu malzemeler gıdalarda mikroorganizma gelişimini yavaşlatarak, raf ömrünün uzun olmasını sağlamaktadırlar. Ticari olarak kullanılan önemli metaller, gümüş (Ag), altın (Au), ve metal oksitler: çinko oksit (ZnO), silika (SiO₂), titanyum dioksit (TiO₂), alüminyum oksit (Al₂O₃) ve demir oksitlerdir (Fe₃O₄, Fe₂O₃). Özellikle nano-gümüş (nano-silver) gıda ambalajında anti-mikrobiyal özelliği için kullanılmaktadır. Ticari olarak A-DO (Kore), Fresh Longer, Sharper Image (USA) markalarıyla satılmaktadır [1].

GEREÇ VE YÖNTEM

Bentonit kilinin katyon değişim kapasitesini (KDK) belirlemek için hidrojen peroksit (H₂O₂, Sigma-Aldrich Co.), sülfirik asit (H₂SO₄, Merck), metilen mavisi (C₁₆H₁₈N₃SCl, Sigma-Aldrich Co.) kullanılmıştır. Bentonit kiline antibakteriyel özellik kazandırmak için gümüş nitrat (AgNO₃, Sigma-Aldrich Co.) antibakteriyel ajan olarak kullanılmıştır. Hekzadesil

trimetil amonyum bromür (HTDMAB, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, Sigma-Aldrich Co.) yüzey aktif madde olarak bentonit kilini modifiye etmek amacıyla kullanılmıştır. Ayrıca, antibakteriyel testlerde katı besiyeri(Merck), sıvı besiyeri(Merck), dilüsyon sıvısı (Merck) ve tampon çözelti olarak da potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4 , Merck) kullanılmıştır.

Organokil (OC) Üretimi

Polimer ile kil etkileşimini arttırmak ve killerin tabakalar arasını açmak için kili organofilik hale getirmek gerekir. Bu amaçla killer katyonik yüzey aktif maddeler ile modifiye edilir. Kullanılan bentonit kilinin katyon değiştirme kapasitesine (KDK) eşdeğer katyonik yüzey aktif madde kullanılacağından bentonit kilini organik hale getirmeden önce KDK'sının belirlenmesi gerekmektedir. Deneysel çalışmalarımızda, KDK belirlenmesi için metilen mavisi yöntemi kullanılmış ve bu test için API'nın (American Petroleum Institute) standartlarından yararlanılmıştır.

Test için öncelikle 500 ml'lik beher içerisinde, etüvde kurutulmuş bentonit kilinden pülpte katı oranı %6 olan çamur hazırlanmıştır. Aynı olarak, 250 ml'lik erlenmayer içerisinde %3'lük 15 ml H_2O_2 , 5 N 0.5 ml H_2SO_4 ve 10 ml saf su konulmuş, içerisine %6'luk kil çamurundan 3 ml ilave edilmiştir. Karışım manyetik karıştırıcıda yaklaşık 10 dakika boyunca 400 dev/dak'da karıştırılıp kaynatılmıştır. Kaynayan karışım manyetik karıştırıcıdan alınarak saf su ile 50 ml'ye tamamlanmış ve oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulmuştur. Soğuyan karışımın üzerine önceden hazırlanmış 10^{-2} M metilen mavisinden mikro pipet yardımıyla 1 ml eklenmiş ve karıştırıcı ile 1 dak karıştırılmıştır. Daha sonra karışımdan cam çubuk yardımıyla 1 damla alınıp Şekil 5'te gösterildiği gibi filtre kâğıdının üzerine damlatılmıştır. Bu işleme damlatılan damlanın etrafında mavi hale oluşana dek her seferinde 1 ml metilen mavisi katmak suretiyle devam edilmiştir. Mavi halenin oluştuğu noktaya karşılık gelen metilen mavisi miktarı (24 ml) ile aşağıdaki KDK hesabı yapılmıştır:

$$1 \text{ ml metilen mavisi} = 0.01 \text{ meq}$$

$$\text{Hazırlanan \%6'luk çamurun toplam hacmi: } V_t = V_{\text{sıvı}} + V_{\text{katı}}$$

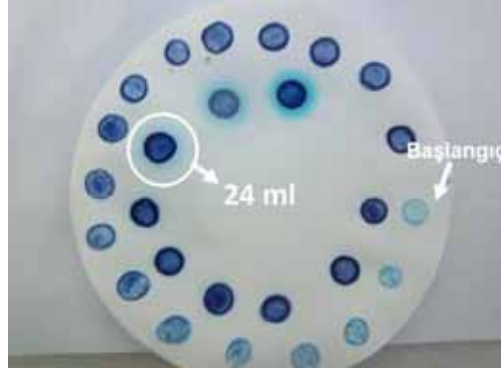
A: Çekilen çamur hacmindeki kuru madde miktarı (g)

B: Çekilen çamur hacmi (cm^3)

C: kuru madde miktarı (g)

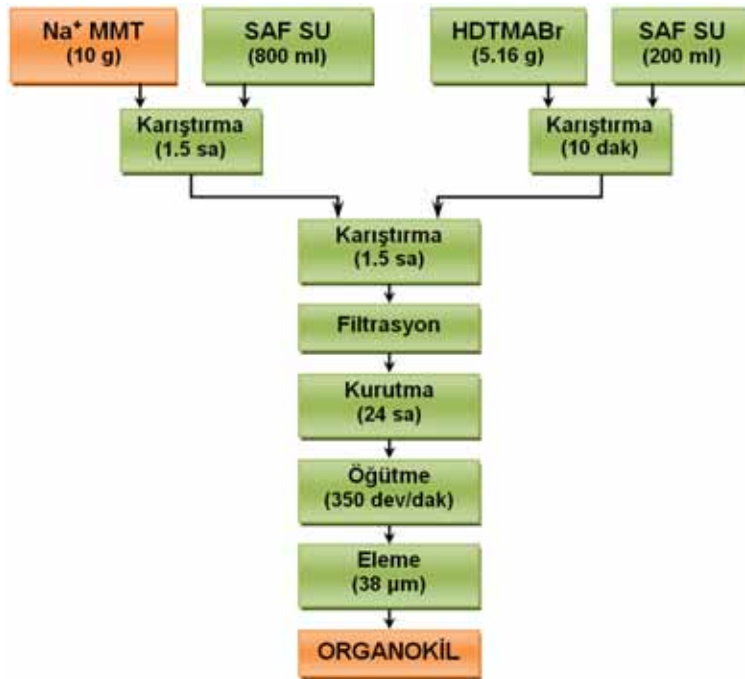
$$A = B \times C / V_t$$

$$\text{KDK (meq/100 g)} = \text{Harcanan metilen mavisi hacmi} / A$$



Şekil 5. Bentonit kilinin KDK'sının belirlendiği filtre kağıdı.

KDK (meq) = (0,24 meq/0.18 g).100 g hesabı ile bentonit kilinin KDK değeri 138.86 meq/100 g kil olarak bulunmuştur. Bu değer, literatürde aynı kilin kullanıldığı çalışmalarla büyük benzerlik göstermektedir. Bentonit kilinin KDK'sı belirlendikten sonra organokil üretimi Şekil 6.'da gösterilen üretim-akım şemasına göre gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6. Organokil üretim akım şeması.

80 °C'lik etüvde 24 saat süre ile kurutulmuş bentonit kilinden 10 g alınarak, içerisinde 800 ml saf su bulunan 1000 ml beher içerisine ilave edilerek homojen bir karışım elde edilinceye

kadar (1,5 saat) manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır (Şekil 7a). Aynı bir beherde; kilin KDK değeriyle hesaplanan HDTMAB'nin kütlece %2 fazlası, 200 ml saf su içerisinde çözülmüş, bu karışım bir önceki aşamada elde edilen saf su/kil karışımına ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 1,5 saat süre ile karıştırılmıştır. Karışım 4 saat dinlendirilmiş, çöken organofilik kil (Şekil 7b) mavi bantlı süzgeç kâğıdı ile süzülüp saf su ile 3 kez yıkanmıştır.



Şekil 7. Saf su içerisinde; a) hidrofilik, b) organofilik kilin görüntüleri.

80 °C'lik etüvde 24 saat süreyle kurutulan organokil, 15 mm çaplı 4 adet Al_2O_3 bilyanın kullanıldığı bilyalı değirmende, 350 dev/dak hızda 50 dak süreyle öğütülmüştür (Şekil 8).



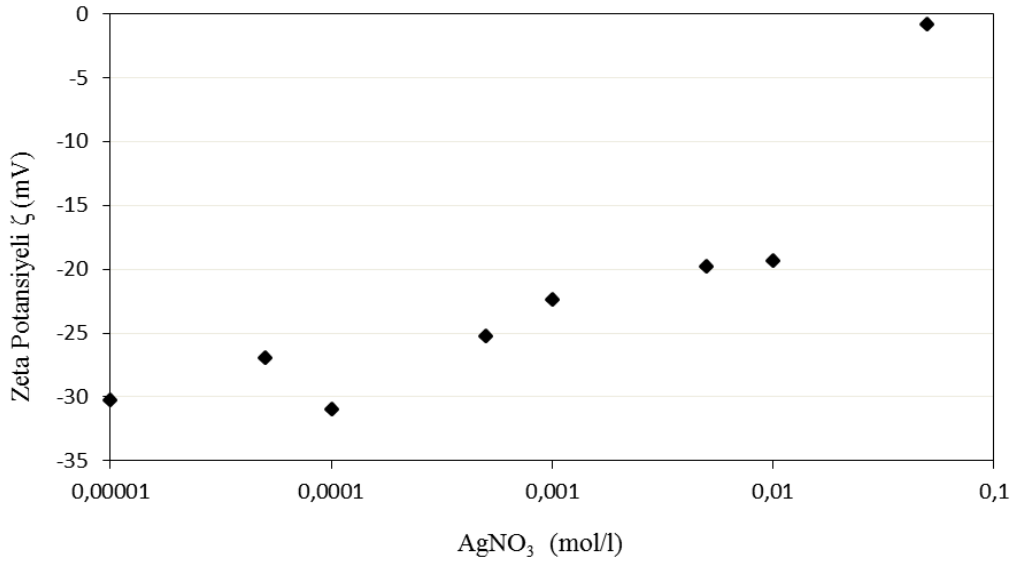
Şekil 8. Organokil.

Öğütülmüş organokil deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır.

Ag Katkılı Organokil (Ag-OC) Üretimi

LDPE filmlere antibakteriyel özellik kazandırmak amacıyla, takviye elemanı olarak eklenecek olan bentonit kilinin yüzeyi, AgNO_3 bileşiğinin sulu çözeltisi içerisindeki Ag^+ kationları ile iyon değişimi reaksiyonuna tabi tutulmuştur. İyon değişimi ile bentonit kilinin elektrokinetik davranışlarındaki değişimi belirlemek ve Ag^+ kationunun yüzeye adsorbe olup olmadığını tespit etmek için zeta potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için; farklı konsantrasyonlardaki (10^{-5} - 10^{-1} M) 50 ml AgNO_3 çözeltisi içerisine 0.3 g bentonit kili eklenmiş ve süspansiyon 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. İri taneciklerin dibe çökmesi için 5 dak dinlendirildikten sonra süspansiyon yüzeyinden alınan alikotun zeta potansiyel ölçümleri doğal pH'da ve $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir.

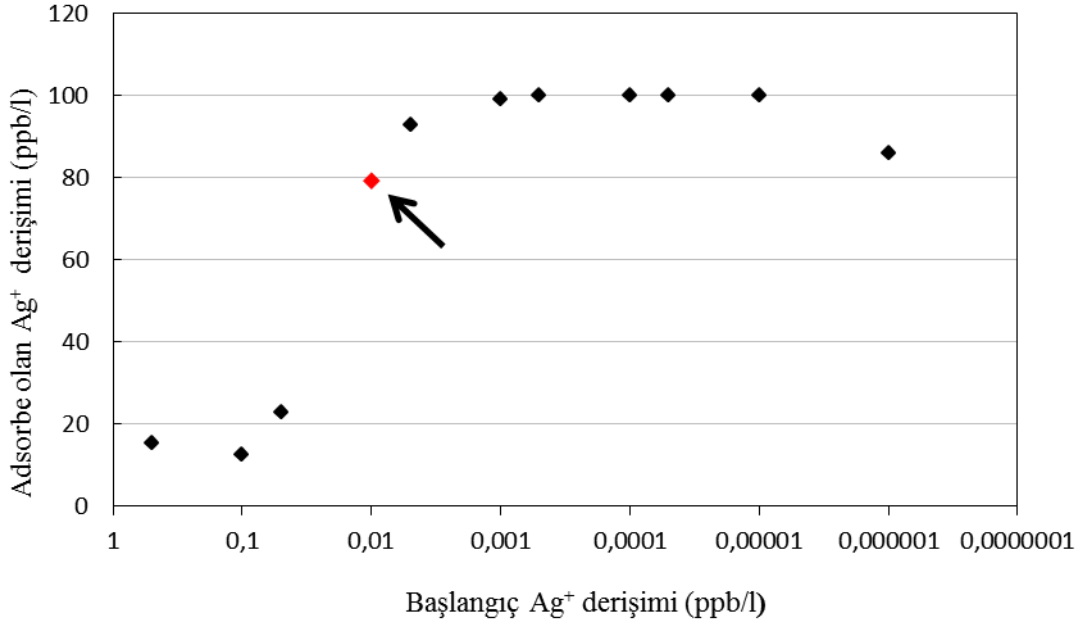
Şekil 9'da, bentonit kili zeta potansiyelinin AgNO_3 çözeltisinin derişimine göre değişimi görülmektedir.



Şekil 9. Bentonit kili/ AgNO_3 süspansiyonu zeta potansiyelinin AgNO_3 derişimi ile değişimi.

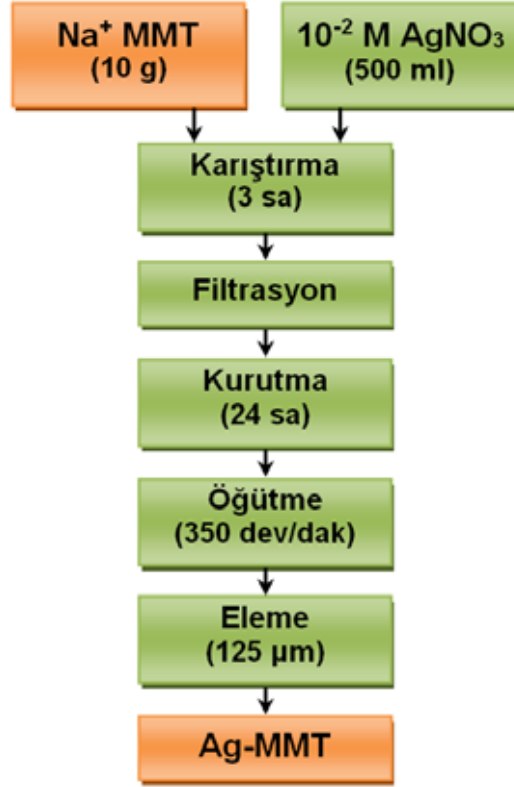
Şekil 9'da da görüldüğü gibi AgNO_3 derişiminin artmasıyla zeta potansiyel değerlerinin sıfıra yaklaşması; bentonit kili ile Ag^+ kationunun etkileştiğinin ve artan derişimle birlikte bentonit kilinin yüzeyine adsorplanan Ag^+ kation miktarının da arttığının göstergesidir.

Bentonit kilinin yüzeyine Ag^+ kationunun adsorpsiyon kabiliyetini zeta potansiyel ölçümleriyle incelendikten sonra, ilave edilmesi gereken AgNO_3 çözeltisinin optimum derişiminin belirlenmesi için, farklı konsantrasyonlarda (10^{-6} - $5 \cdot 10^{-1}$) hazırlanan AgNO_3 çözeltilerinin ilk derişimi ile bentonit kili ilave edildikten sonraki derişim farkından yararlanılmıştır. Bunun için, farklı derişimlerdeki 50 ml AgNO_3 çözeltileri içerisine 1 g kurutulmuş bentonit kili eklenmiş ve 1 saat süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra süspansiyon 5 dak dinlendirilmiş ve süspansiyonun yüzeyinden alınan alikot ile bentonit kili eklenmemiş çözeltilerden alınan alikotların ICP-MS ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 10. Başlangıç AgNO_3 miktarının fonksiyonu olarak bentonit kiline adsorbe olan Ag^+ kationunun değişimi.

Şekil 10'da da görüldüğü gibi 10^{-3} ile 10^{-5} derişim aralıklarında adsorbsiyon miktarının ~%100'lere ulaştığı ve sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Bu aralıklar dışındaki bölgelerde ise eklenen Ag^+ kationunun tamamının adsorbe olmadığı anlaşılmıştır. Kontrol faktörü de göz önünde bulundurularak kullanacağımız AgNO_3 derişimi 10^{-2} M olarak seçilmiştir. Daha sonra; seçilen AgNO_3 derişimi ile bentonit kili iyon değişimi reaksiyonuna tabi tutularak Ag-katkılı bentonit kili üretilmiştir. Ag-katkılı bentonit kilinin Şekil 11'de üretim akış şeması görülmektedir.



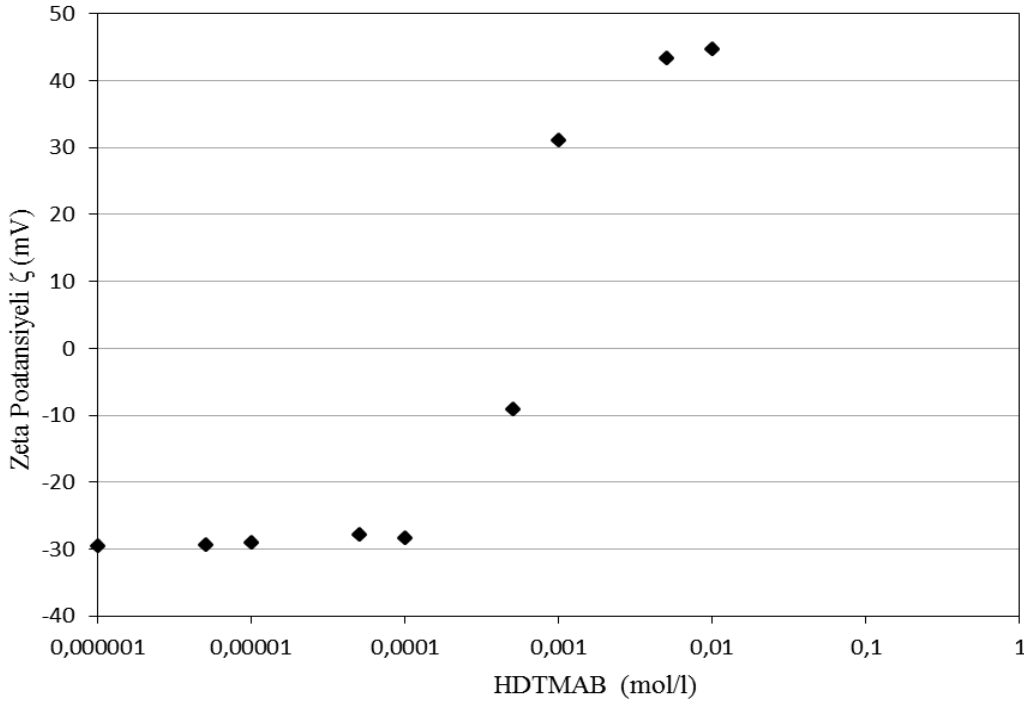
Şekil 11. İyon değişimi ile Ag-katkılı bentonit kili üretim akım şeması.

10 g bentonit kili, 80 °C'lik etüvde 4 saat süre ile kurutulmuştur. 10⁻² M'lık 500 ml AgNO₃ çözeltisi bulunan beher içerisine 10 g bentonit kili konulmuş, homojen bir karışım elde edilinceye kadar (~3 saat) manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışım mavi bantlı süzgeç kâğıdından geçirilmiş ve ardından 80 °C'lik etüvde 48 saat süreyle kurutulmuştur.



Şekil 12. Ag-katkılı bentonit kili.

Üretilen Ag-katkılı bentonit kilinin yüzeyini modifiye etmek amacıyla (HDTMAB) katyonik yüzey aktif madde kullanılmıştır. Bu kimyasalın su bazlı süspansiyonlarındaki HDTMA⁺ iyonunun bentonit kilinin yüzeyine tutunup tutunmadığını öğrenmek amacıyla zeta potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçüm için, farklı konsantrasyonlardaki (10^{-6} - 10^{-2} M) 100 ml HDTMAB çözeltisi içerisine Ag-katkılı bentonit kilinden 0.3 g ilave dilmiş ve süspansiyon 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Süspansiyondaki iri taneciklerin dibe çökmesi için 5 dak dinlendirilmiş ve ardından zeta potansiyel ölçümleri süspansiyonun doğal pH'ında 25 °C'de gerçekleştirilmiştir. Şekil 13'te Ag-katkılı bentonit kili zeta potansiyelinin HDTMAB'ün derişimine göre değişimi görölmektedir.



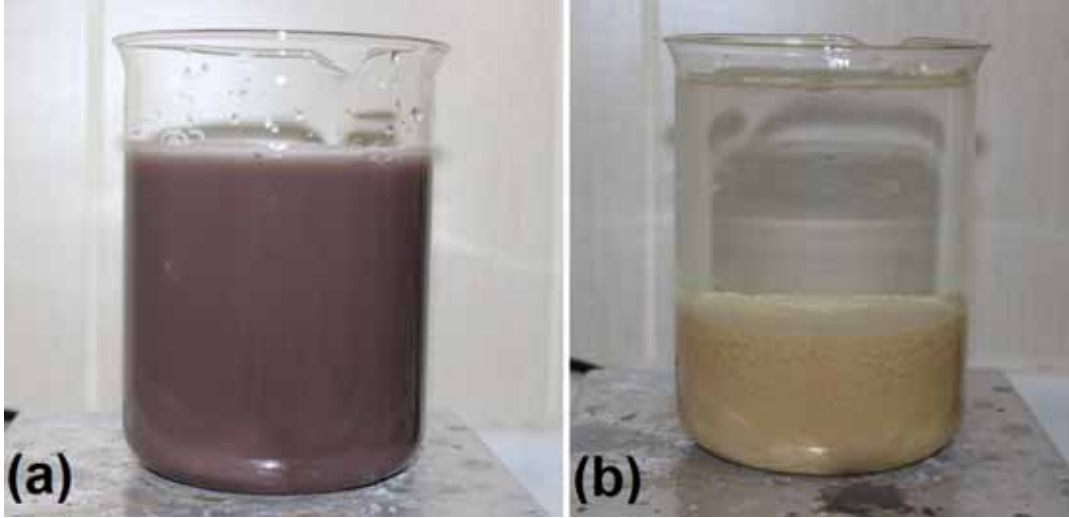
Şekil 13. Ag-katkılı bentonit kili zeta potansiyelinin HDTMAB konsantrasyonuna göre değişimi.

HDTMAB konsantrasyonunun artması ile Ag⁺ adsorbe edilmiş bentonit kili zeta potansiyelinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç, Ag-katkılı bentonit kili yüzeyine adsorplanan HDTMA⁺ katyon miktarının arttığının da göstergesidir.

HDTMA⁺ katyonun bentonit kilinin yüzeyine adsorbe olduğunu belirledikten sonra Ag-katkılı organokil sentezi için şu sıra takip edilmiştir: 10 g bentonit kili, 80 °C'lik etüvde 4 saat süre ile kurutulmuştur. 250 ml'lik beher içerisine 10^{-2} M'lük derişime sahip 100 ml AgNO₃

çözeltisi ve 10 g bentonit kili konulmuş, homojen bir karışım elde edilinceye kadar (~1 saat) manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır (Şekil 14). Karışım mavi bantlı süzgeç kâğıdından geçirilmiş ve ardından 80 °C'lik etüvde 48 saat süreyle kurutulmuştur.

Kurumuş numuneden 10 g tartılıp 1000 ml'lik beher içerisindeki 800 ml'lik saf su içerisine katılmıştır. Karışım, manyetik karıştırıcıda 1 saat süre ile karıştırılmıştır. Aynı bir beherde; kilin KDK değeriyle hesaplanan HDTMAB'nin kütlece %2 fazlası, 200 ml saf su içerisinde çözülmüş, bu karışım bir önceki aşamada elde edilen saf su/kil karışımına ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 1 saat süre ile karıştırılmıştır. Karışım 4 saat dinlendirilmiş, çöken organofilik kil (Şekil 14b) mavi bantlı süzgeç kâğıdı ile süzülüp deiyonize su ile 3 kez yıkanmıştır.

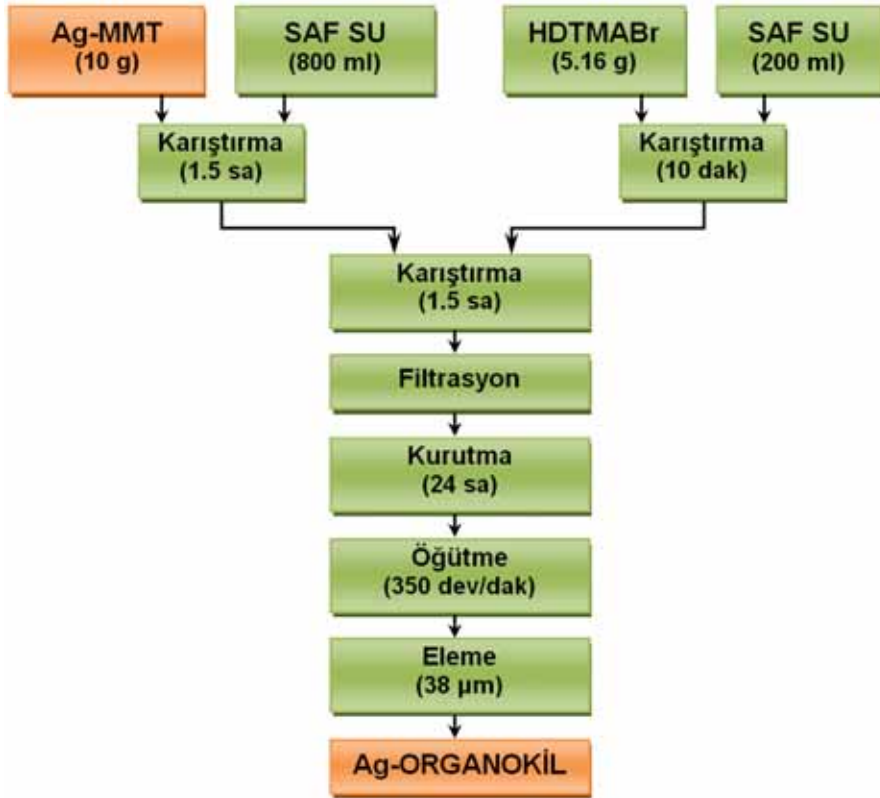


Şekil 14. Saf su içerisinde a) Ag-katkılı bentonit kili b) Ag-katkılı organokil

80 °C'lik etüvde 48 saat süreyle kurutulan Ag-OC, 15 mm çaplı 5 adet Al_2O_3 bilyanın kullanıldığı bilyalı değirmende, 300 dev/dak hızda 40 dak süreyle öğütülmüş, ardından desikatörde nanokompozit sentezi için saklanmıştır.



Şekil 15. Ag-OC kili.

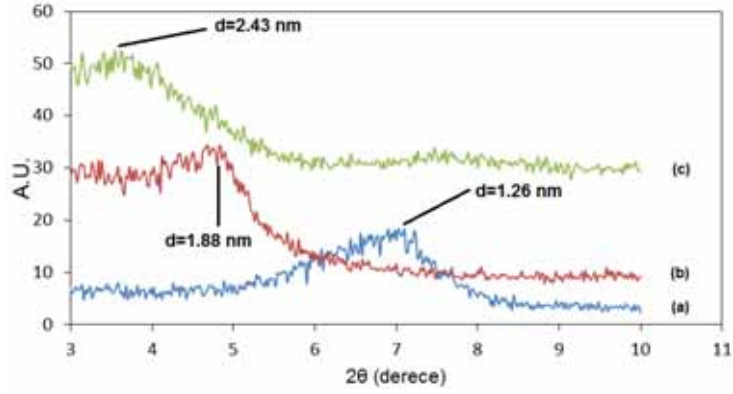


Şekil 16. Ag-OC kilinin üretim akım şeması.

OC/Ag-OC Killerinin Karakterizasyonları

Yapısal Karakterizasyon

Bentonit kili, OC ve Ag-OC' nin XRD grafikleri ve tabakalar arası mesafe değerleri Şekil 17'de görülmektedir. Bragg Yasası'na göre hesaplanan tabakalar arası mesafe (d_{001}) değerleri, bentonit kili için 1.26 nm, OC için 1.88 nm ve Ag-OC için 2.43 nm'dir.

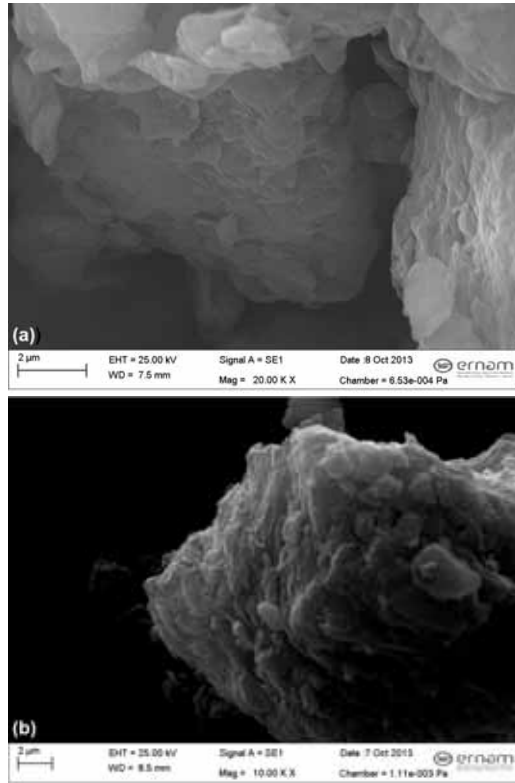


Şekil 17. a) Bentonit kili, b) OC ve c) Ag-OC için XRD grafikleri.

Bentonit kili ile karşılaştırıldığında; OC ve Ag-OC killerinin tabakalar arası mesafe değerlerinde artış olduğu gözlenmiş, Ag-OC’de bu artışın daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu da; Ag’nin kil tabakaları arasına dâhil olduğunu göstermektedir.

Morfolojileri

OC ve Ag-OC killerinin tane yapısını belirlemek için SEM analizi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 18’de gösterilmiştir.



Şekil 18. a) OC ve b) Ag- OC killerinin SEM fotoğrafları.

Şekil 18’de de görüldüğü gibi hem OC hem de Ag-OC killerinin tabakalar arası mesafelerinin genişlediği SEM’den alınan görüntüler ile desteklenmektedir.

Antibakteriyel Özellikler

Toz numuneler ve filmlerin anti bakteriyel özelliklerinin araştırılmasında dinamik shake flask yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde homojen bakteri kültürü elde etmek amacıyla sıvı besiyeri (nutrient broth) kullanılmış olup, hazırlanmasında şu sıra takip edilmiştir: Üretici firma tavsiyesi doğrultusunda (1000 ml saf su için 8 g besiyer) hazırlanan karışım otoklavda 121 °C’de 15 dak steril edilmiştir (Şekil 19).



Şekil 19. Sıvı besiyeri.

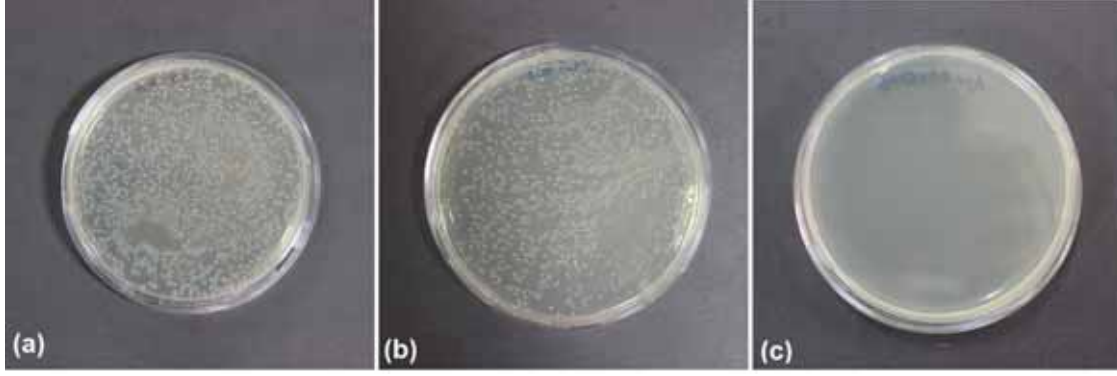
İnkübe edilen karışımın kullanılacağı antibakteriyel testlerinde, bakterilerin üzerinde gelişmesi ve sayımlarının yapılabilmesi için katı besiyeri (nutrient agar) kullanılmış olup, hazırlanmasında şu sıra takip edilmiştir: Üretici firma tavsiyesi doğrultusunda (1000 ml saf su için 20 g besiyer) hazırlanan karışım otoklavda 121 °C’de 15 dak steril edilmiştir. Sterilizasyon sonrasında, 90 ml’lik petri kaplarına 25’er ml alınmış, oda sıcaklığında katılaştıktan sonra 4 °C’de muhafaza edilmiştir. Şekil 20’de petri kabı içerisindeki katı besiyeri görülmektedir.



Şekil 20. Petri kabı içerisindeki katı besiyeri.

Testlerde kullanmak için pH değişiminin minimumda tutulması amacıyla KH_2PO_4 içeren tampon çözelti kullanılmış ve şu şekilde hazırlanmıştır: 34 g KH_2PO_4 bileşiği 500 ml saf su bulunan beher içerisine eklenmiştir. Bu karışım manyetik karıştırıcı ile pH değeri 7,2 oluncaya kadar NaOH çözeltisi eklenerek karıştırılmış, pH değeri 7,2 olduktan sonra çözelti 1000 ml'lik balon jöje içerisine alınmış ve üzeri saf su ile tamamlanarak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Antibakteriyel testlerin tümünde E.coli suşları kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılacak homojen bakteri kültürü elde etmek amacıyla, mikroorganizmalar 18 saat 37 °C'de sıvı besiyerinde zenginleştirilmiştir. Daha sonra inkübe edilmiş bakteri kültüründen 1ml, KH_2PO_4 çözeltisinden 19 ml ve bentonit kilinden 0.5 g alınarak erlen içerisine eklenmiş, 5 saat 37 °C'de çalkalamalı inkübatörde 350 rpm'de çalkalanmıştır. Süre sonunda, erlenlerden alınan 0,5 ml sıvı ile seri dilüsyon yapılmış ve 4. dilüsyondan alınan 0,1 ml sıvı katı besiyerine yayılmıştır. 18 saat inkübasyona tabi tutulan katı besiyerlerinde oluşan koloniler sayılmış ve antibakteriyel etkinlik yüzde azalma olarak hesap edilmiştir. Aynı işlemler, hem OC hem de Ag-OC killeri için de uygulanmıştır. Sonuçlar, Şekil 21'de özetlenmektedir.

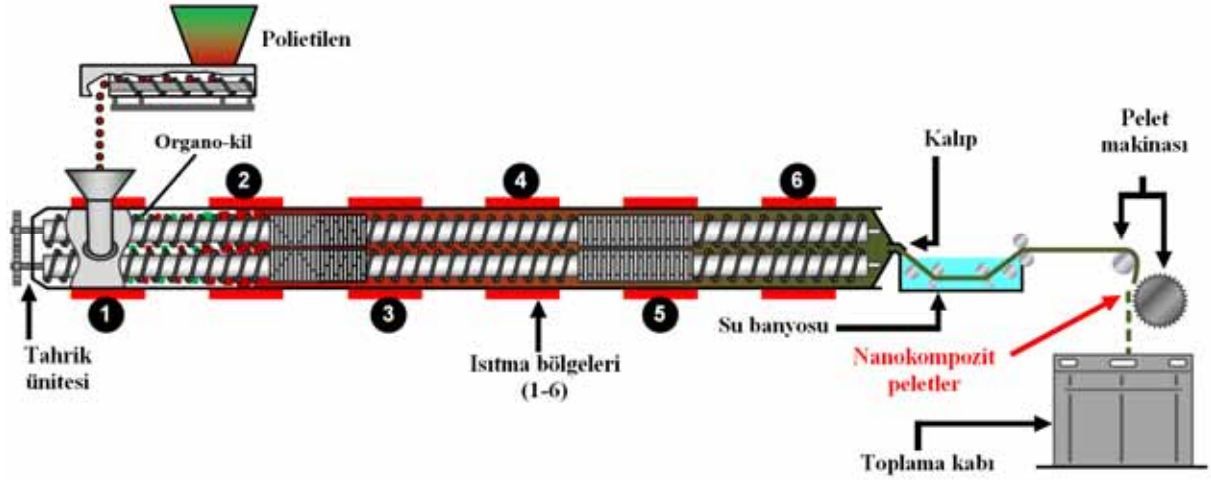


Şekil 21. a) Kontrol, b) OC ve c)Ag- OC killerinin E.coli bakteri türüne karşı antimikrobiyal aktivite testlerinin görüntüleri.

Şekil 21'den de görüldüğü gibi; Ag-katkılı organokilin bakteri üremesini inhibe edici etki gösterdiği, organokilde ise bu etkinin olmadığı ve yoğun bir şekilde bakteri üremesinin olduğu görülmüştür.

Organokil ve Ag Katkılı Organokil Takviyeli LLDPE Kompozit Film Üretimi

OC ve Ag-OC takviyeli LDPE kompozit filmlerin üretiminde kullanılacak peletler ergiyik harmanlama metodu ile üretilmiştir. Bu işlemde önce, LDPE peletler ve bentonit kili etüvde 80 °C'de, 12 saat boyunca bekletilmiş ve üzerine adsorbe olan nemin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Üretim üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada üretilecek masterbath için, harici motor tahrikli bir vida mekanizmasıyla ekstrüder içerisinde sabit hızda beslenen LDPE üzerine, ekstrüder vida giriş bölümünden ağırlıkça 3:1 oranında olacak şekilde OC ilavesi gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada, ekstrüder ısıtma bölgelerinin sıcaklıkları girişte 40 °C olmak üzere sırasıyla; 160, 160, 181, 164 ve çıkış kalıp sıcaklığı 160 °C olacak şekilde önceden ayarlanmış olup, vidalar aynı yönde 200 dev/dak hızla dönecek şekilde motor devri ayarlanmıştır. Aynı yönde dönen vidalarla meydana getirilen kesme gerilmeleri kilin ergiyik polimer içerisindeki homojen dağılımına yardımcı olmuştur. 3-4 Nm tork elde edilecek şekilde besleme oranı sabit tutulmuştur. Çift vidalı ekstrüderde gerçekleştirilen ergiyik harmanlama metodu Şekil 22'de görülmektedir.



Şekil 22. Çift vidalı ekstrüderde ergiyik harmanlama metodu.

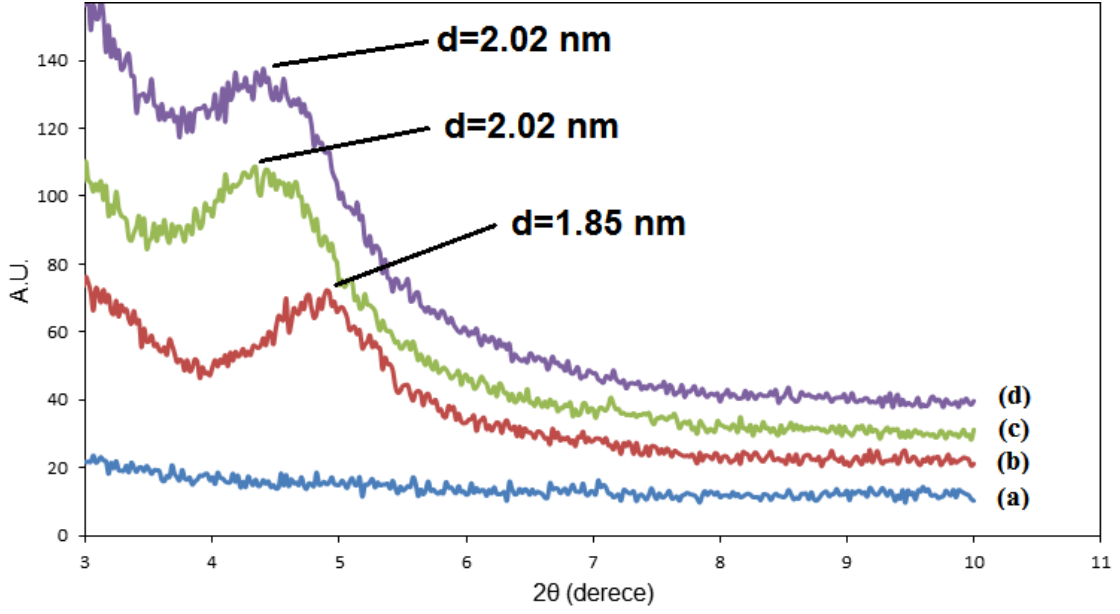
Kalıptan çubuk formunda 160 °C sıcaklıkta çıkan kompozit, 26 °C'lik saf su banyosunda soğutulmuş, döner makaralarla fazla suyu alınarak devir kontrollü pelet makinasında pelet haline getirilmiştir. Peletler, pelet makinasından her çıktığında etüvde 80 °C'de, 12 saat boyunca bekletilmiş ve üzerindeki nem uzaklaştırılmıştır. İkinci aşamada; üretilen masterbath, saf LDPE içerisine ağırlıkça %5, %10 ve % 20 olacak şekilde karıştırılmış ve ikinci kez ekstrüderden geçirilmiştir (40, 160, 160, 181, 164, 160 °C vida sıcaklık profili, 400 dev/dak vida hızı, 1 Nm tork). Bu sayede organokilin LDPE içerisine daha iyi karışması ve dağılmış (exfoliated) yapının oluşması amaçlanmıştır. Son aşamada ise; elde edilen masterbath'ler tek vidalı ekstrüderden geçirilerek (40, 160, 160, 160, 165 °C vida sıcaklık profili, 250 dev/dak vida hızı, 2 Nm tork) film çekme aparatı kullanılarak film üretimi gerçekleştirilmiştir. Sabit hızda dönen makaralar üzerine sarılan kompozit film, antibakteriyel testler için hava geçirmez poşetlerde koruma altına alınmıştır. Ag-OC takviyeli filmlerde de yukarıdaki parametreler kullanılmıştır.

BULGULAR

OC/Ag-OC Killerinin Karakterizasyonları

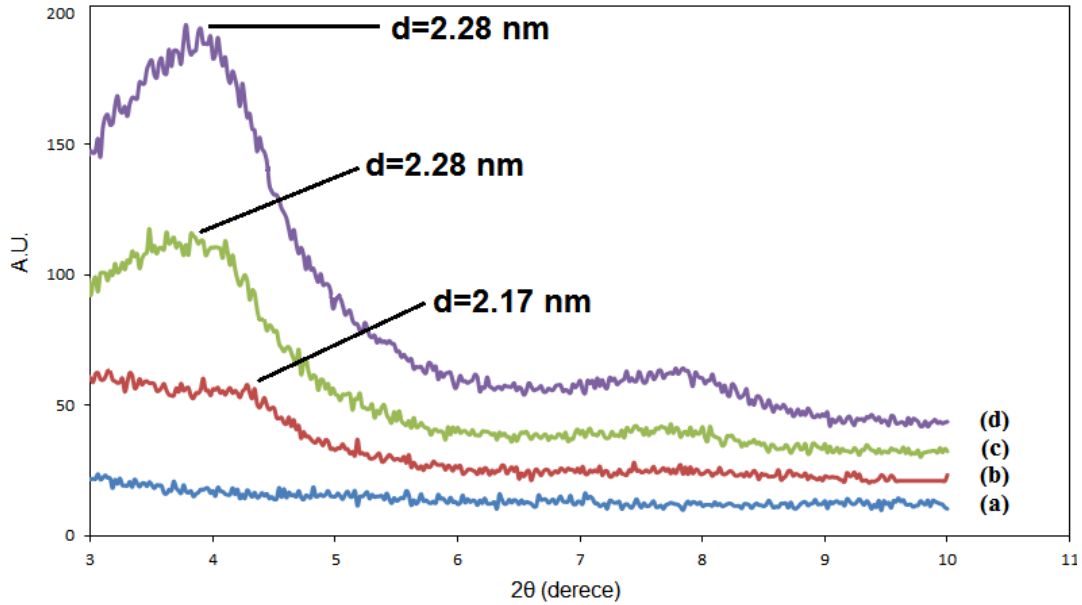
Yapısal Karakterizasyon

%1.25, %2.25 ve %5.00 oranlarında OC katkılı filmlerin XRD grafiği ve tabakalar arası mesafe değerleri Şekil 23'te verilmektedir. Bragg yasasına göre hesaplanan tabakalar arası mesafe (d_{001}) değerleri sırasıyla, 1.85 nm, 2.02 nm ve 2.02 nm'dir.



Şekil 23. a) Saf LDPE filmin, b), c) ve d) sırasıyla %1.25, %2.25 ve %5.00 (ağırlıkça) oranlarında OC katkılı filmlerin XRD grafikleri.

%1.25, %2.25 ve %5.00 oranlarında Ag-OC kullanılarak üretilen filmlerin XRD grafiği ve tabakalar arası mesafe değerleri Şekil 24'te verilmektedir. Bragg yasasına göre hesaplanan tabakalar arası mesafe (d_{001}) değerleri sırasıyla, 2.17 nm, 2.28 nm ve 2.28 nm'dir.



Şekil 24. a) Saf LDPE filmin, b), c) ve d) sırasıyla %1.25, %2.25 ve %5.00 (ağırlıkça) oranlarında Ag-OC katkılı filmlerin XRD grafikleri.

Tablo 2. Filmlerin Tabakalar Arası Mesafe Değerlerinin OC/Ag-OC Miktarına Bağlı Olarak Değişimi.

Tabakalar Arası Mesafe - d_{001} (nm)				
	Organo-killer	Organo-kil miktarı (% ağırlıkça)		
		1.25	2.25	5.00
Ag-OC	2.40	2.17	2.28	2.28
OC	1.81	1.85	2.02	2.02

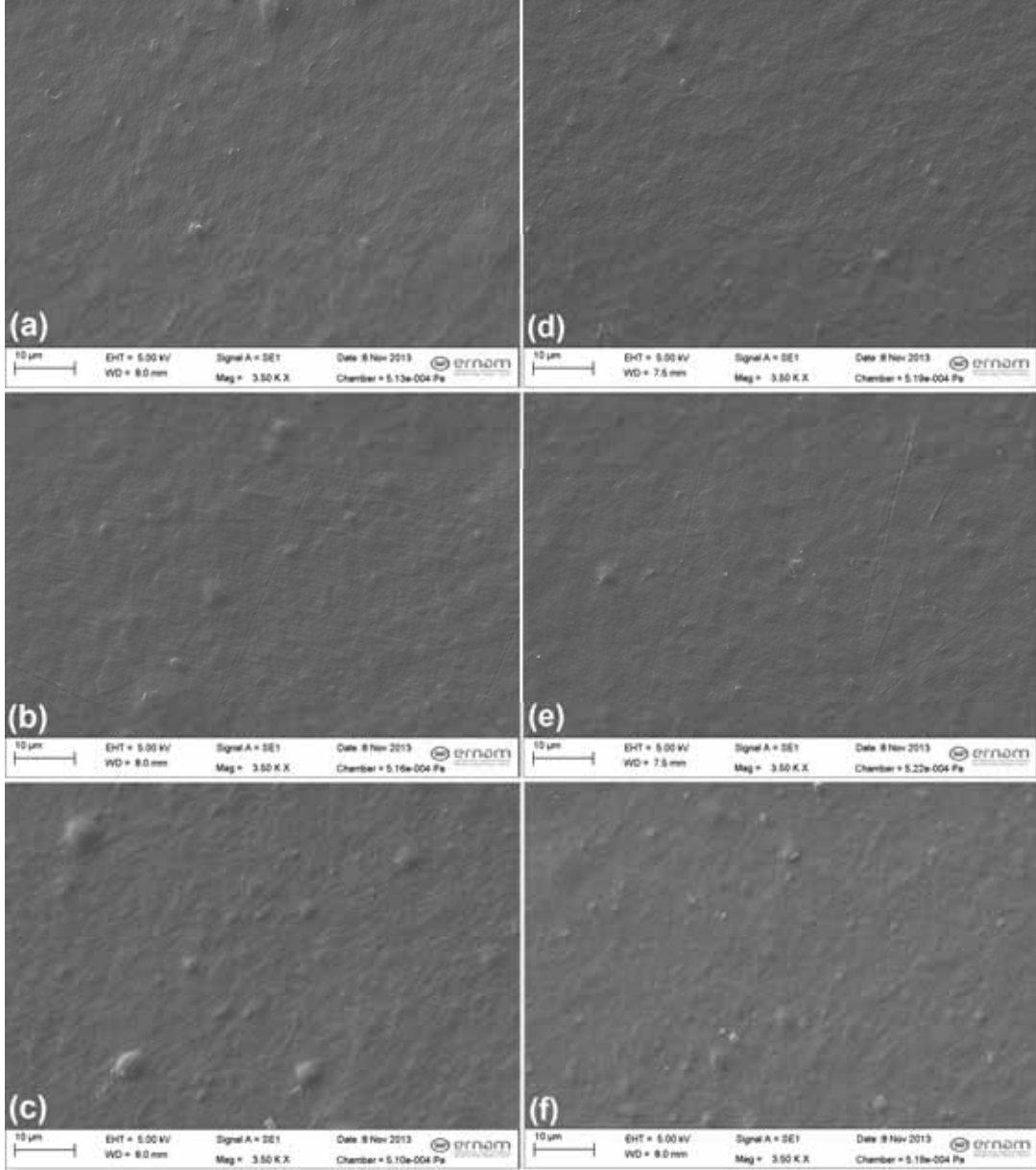
XRD grafikleri incelendiğinde, OC katkıli filmlerin (001) düzlemine karşılık gelen karakteristik piklerinin daha düşük açı değerlerine doğru kaydığı, OC içeriğinin %1.25'den %2.25'e arttırılmasıyla tabakalar arası mesafe değerindeki artışın 0.17 nm gibi yüksek bir değerde olduğu görülmüştür. Bu durum, literatürde karşılaşılan aralanmış (intercalated) kompozit oluşumunun göstergesidir. %5 OC miktarı için ise herhangi bir artış gözlenmemiş olup, %2.5 kil miktarı ile aynı mesafe değeri ölçülmüştür. Ag-OC katkıli filmlerde benzer şekilde, Ag-OC miktarının %1.25'den %2.25'e çıkartılmasıyla tabakalar arası mesafe değerinde 0.11 nm'lik bir artış gözlenmiş olup, %5 Ag-OC miktarı için herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Ag-OC katkıli filmlerin tabakalar arası mesafe değerlerinin her bir kil değeri için OC katkıli filmlerinkinden yüksek olması, Ag'nin tabakalar arasına yerleştiğinin göstergesi olarak yorumlanmaktadır. Benzer durum, Ag-OC ve OC killer için de geçerlidir.

XRD analiz sonuçları ile hem OC hem de Ag-OC film içerisinde dağılıp dağılmadığını tam olarak ispatlamak için tek başına yeterli bir yöntem olmadığı da belirtilmelidir.

Yüzey Morfolojileri

%1.25, %2.25 ve %5.00 oranlarında OC ve Ag-OC kullanılarak hazırlanan üretilen filmlerin yüzey morfolojisi-yapı-özellik ilişkileri SEM analizleriyle incelenmiştir. Şekil 25'te SEM görüntüleri verilmektedir.

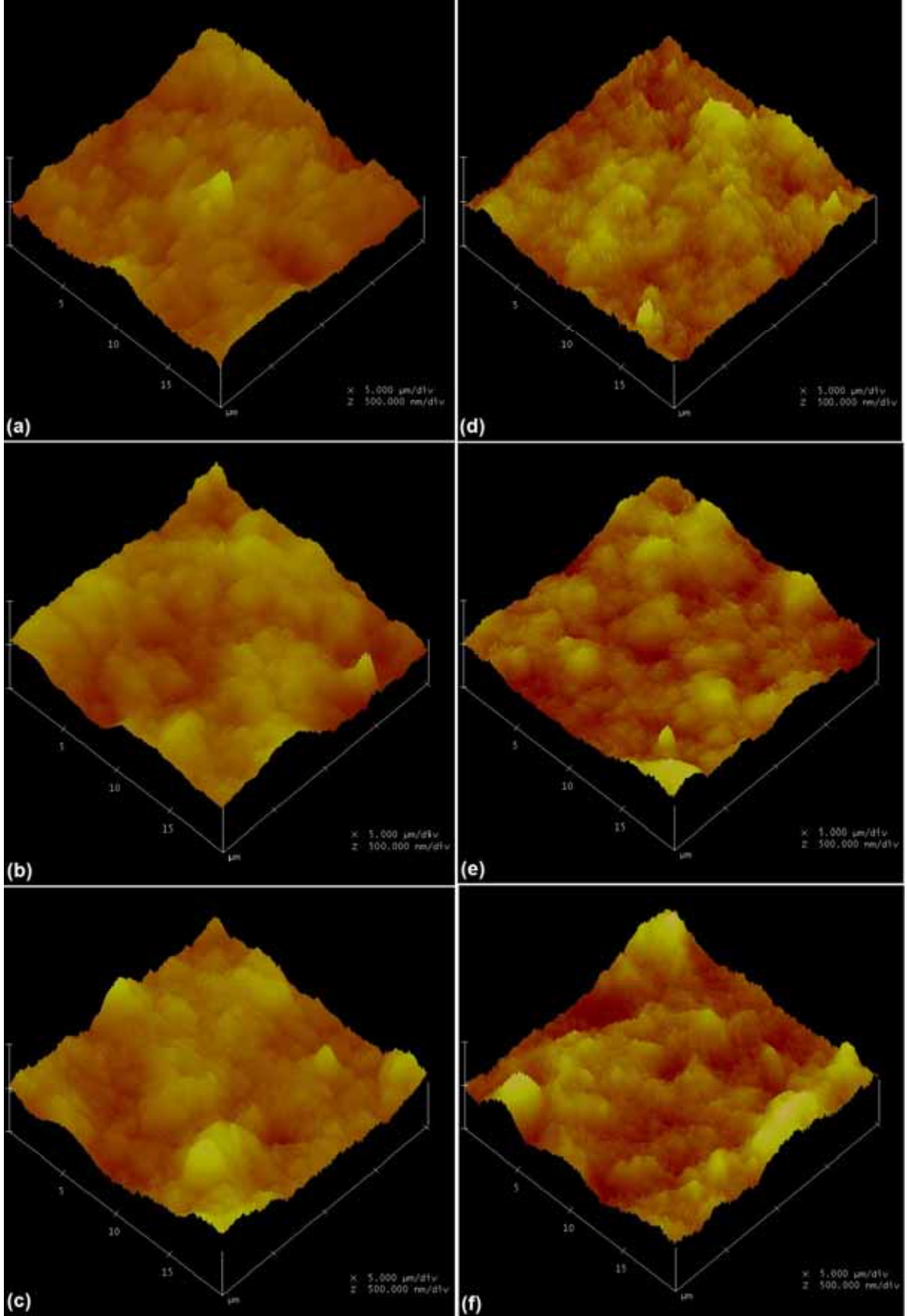
% 1.25 oranında hem OC hem de Ag-OC takviyeli filmlerde kilin aglomere olmadan homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir. %2.25 ve %5.00 takviyeli filmlerde ise aglomerasyonun oluştuğu, kil miktarının artmasıyla bu durumun daha da kuvvetlendiği görülmektedir. Bu görüntüler yüzey morfolojisinin önemli ölçüde kil miktarına bağlı olduğunu göstermiştir.



Şekil 25. a), b) ve c) sırasıyla %1.25, %2.25 ve %5.00 oranlarında OC, d), e) ve f) sırasıyla %1.25, %2.25 ve %5.00 Ag- OC katkıli filmlerin SEM görüntüleri.

Yüzey Topografyası

%1.25, %2.25 ve %5.00 oranlarında OC ve Ag-OC katkıli filmlerin yüzey topografyası ve yüzey pürüzlülüklerinin tespiti için AFM ölçümleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 26'da gösterilmiştir.



Şekil 26. a), b) ve c) sırasıyla %1.25, %2.25 ve %5.00 oranlarında OC, d), e) ve f) sırasıyla Ag-OC kullanılarak üretilen filmlerin AFM görüntüleri.

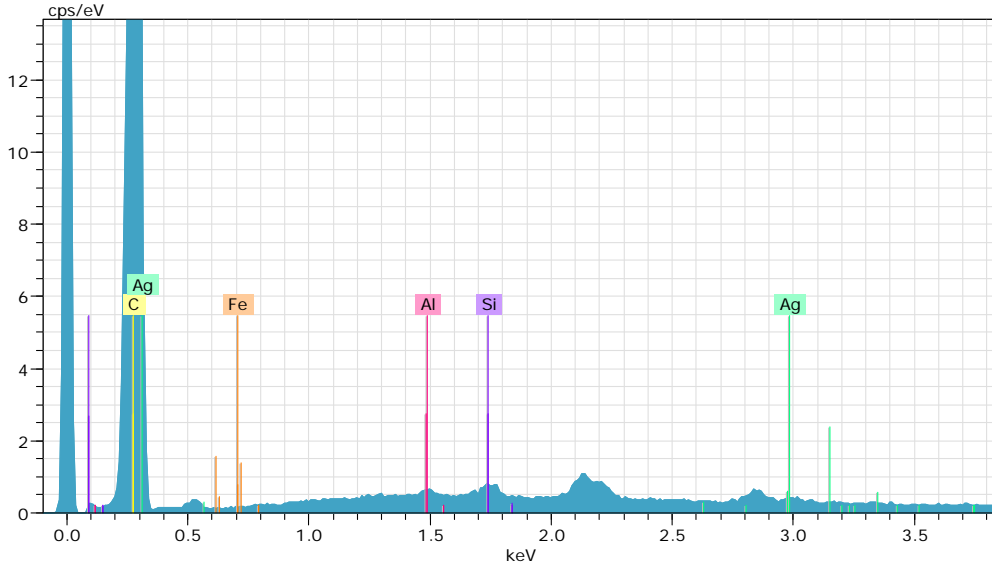
Şekil 26’da da görüldüğü gibi filmlerin yüzey topografyaları ve yüzey pürüzlülükleri, içerdikleri kil miktarına göre farklılık göstermektedir. Kil miktarının artmasıyla, hem OC hem de Ag-OC katkıli filmlerin yüzey pürüzlülüklerinin genel anlamda artış olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3. OC ve Ag-OC Katkıli Filmlerin Yüzey Pürüzlülükleri.

Kil Miktarı (% ağırlıkça)	OC Katkıli Filmlerin Yüzey Pürüzlülüğü (r_a)	Ag-OC Katkıli Filmlerin Yüzey Pürüzlülüğü (r_a)
1.25	47,093 nm	39,921 nm
2.25	61,832 nm	41,893 nm
5.00	56,302 nm	63,44 nm

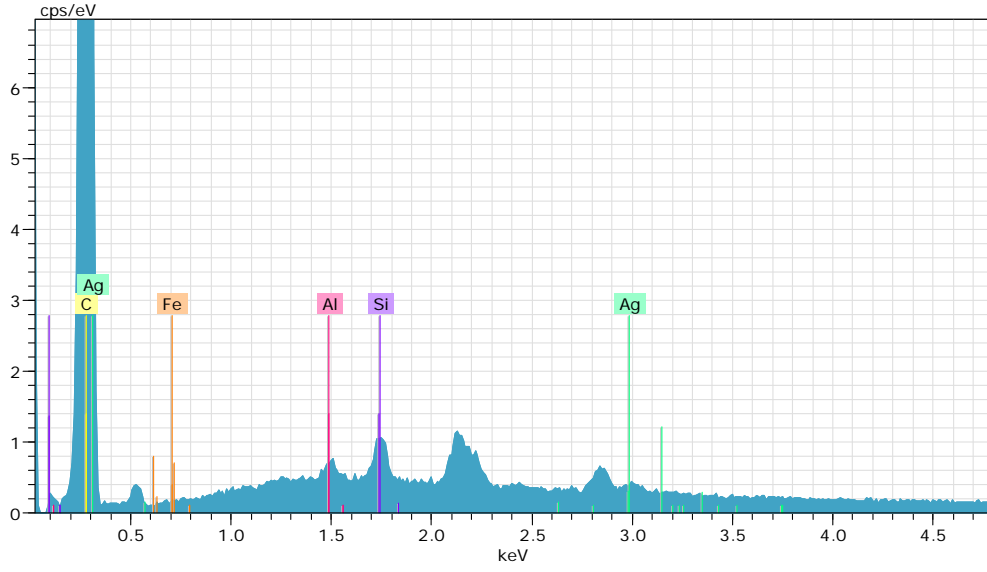
EDX Analizleri

%1.25 Ag-OC katkıli filmin ihtiva ettiği Ag miktarını belirlemek için SEM-EDX ölçümleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 27’de gösterilmiştir.

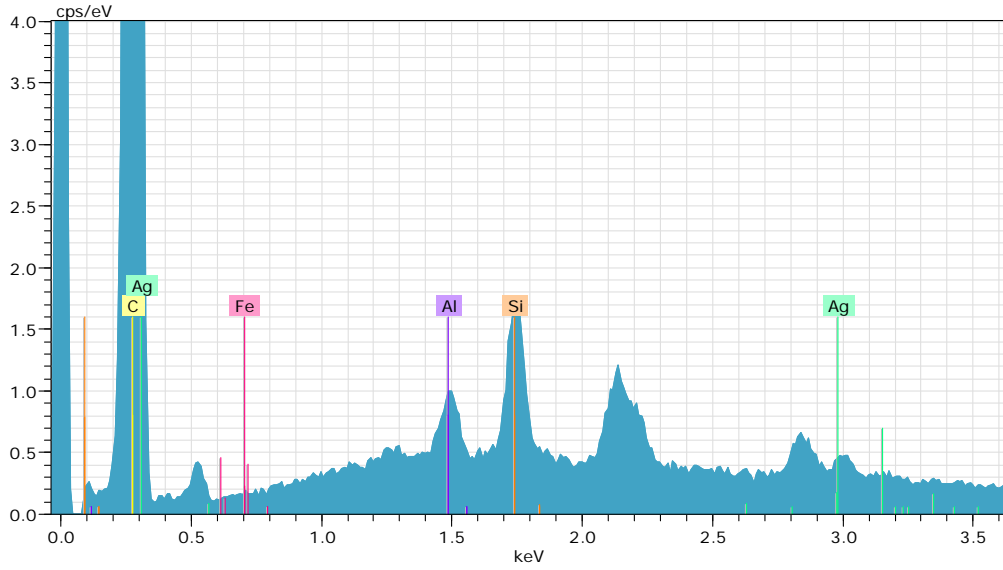


Şekil 27. %1.25 Ag-OC katkıli filmin EDX analizi (Elementel yüzdeler; C %98.84, Fe %0.50, Ag %0.28, Si %0.20, Al %0.18).

%2.25 Ag-organokil katkıli filmin ihtiva ettiği Ag miktarını belirlemek için SEM-EDX ölçümleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 28’de gösterilmiştir.



Şekil 28. %2.25 Ag-OC katkıli filmin EDX analizi (Elementel yüzdeler; C %98.45, Fe %0.59, Ag %0.38, Si %0.33, Al %0.25).



Şekil 29. %5.00 Ag-OC katkıli filmin EDX analizi (Elementel yüzdeler; C %97.67, Fe %0.49, Ag %0.59, Si %0.73, Al %0.52).

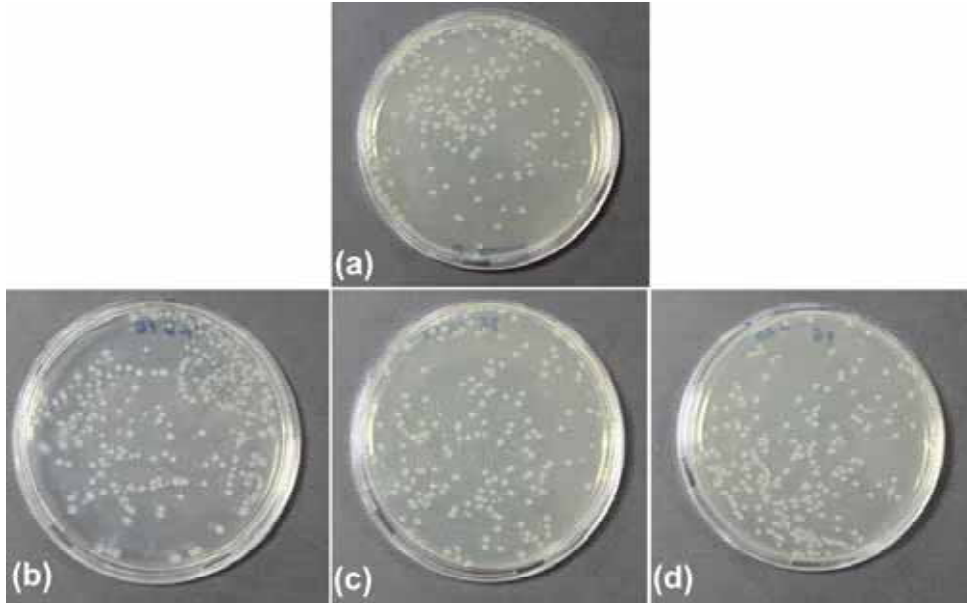
% 1.25, %2.25 ve %5.00 Ag-OC katkıli filmlerin içerdiği Ag miktarları sırasıyla; %0.28, %0.38 ve %0.59'dır. Bu değerler göstermektedir ki; takviye fazının artmasıyla, filmlerin içerdiği Ag miktarı da artmıştır.

Antibakteriyel Özellikler

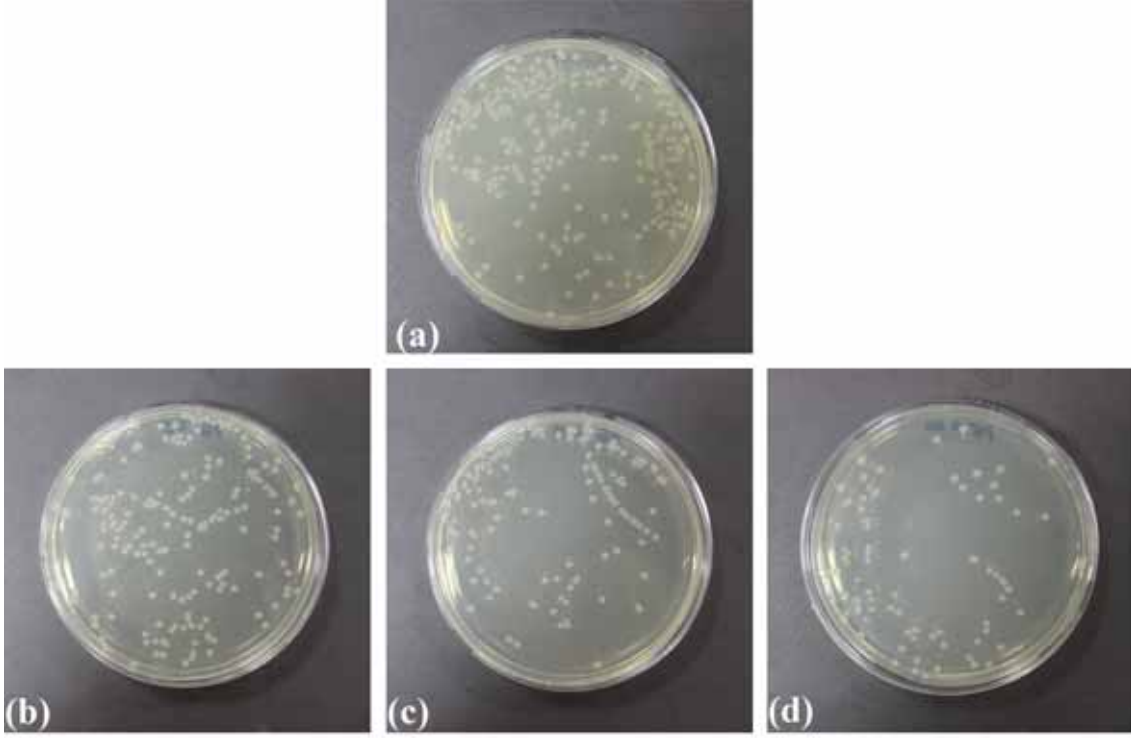
Filmlerin antibakteriyel özellikleri, dinamik shake flask metodu ile incelenmiştir. Bu testte, içinde nanokompozit film bulunan ve bulunmayan solüsyonların 5 saatlik çalkalama sonucundaki bakteri sayıları oranlanmıştır. Test için öncelikle steril edilmiş 5 ml sıvı besiyeri içeren cam tüp içerisine öze ucu ile E.coli bakteri kültürü ilave edilmiş ve 18 saat inkübe edilmiştir. Daha sonra, testlerde kullanmak için pH değişiminin minimumunda Hazırlanmış tampon çözeltiden erlen içerisine 19 ml alınmış, üzerine 18 saat inkübe edilmiş E.coli kültürü (1 ml) ile 5 cm × 5 cm boyutlarında kesilen (4 adet) film konulmuştur. Hazırlanan solüsyon orbital çalkalayıcı inkübatörde 37 °C’de 5 saat boyunca çalkalanmıştır. Daha sonra erlen içerisinden 0.5 ml alınarak 4.5 ml dilüsyon sıvısı bulunan cam tüplerde seyreltme yapılmış ve 10⁻⁴ dilüsyondan 100 µl alınarak katı besiyerine ekim yapılarak 37 °C’de 12 saat inkübe edilmiştir. Bu işlem, saf polietilen ve %1.25, 2.25, 5.00 OC ve Ag-OC katkılı filmlerle tekrarlanmıştır. Sonuçlar, aşağıdaki bağıntıya göre değerlendirilmiştir:

$$\%R = [(B-A)/B].100$$

Burada; %R: bakterilerin yüzde azalma oranı, A: antibakteriyel ajan içeren B: antibakteriyel ajan içermeyen filmlerin koloni sayısı. Sonuçlar, Şekil 30’da özetlenmektedir.



Şekil 30. a) Kontrol, b) %1.25, c) %2.25 ve d) %5.00 OC içeren filmlerin E.coli bakteri türüne karşı antimikrobiyal aktivite testlerinin görüntüleri.



Şekil 31. a) Kontrol, b) %1.25, c) %2.25 ve d) %5.00 Ag-OC içeren filmlerin E.coli bakteri türüne karşı antimikrobiyal aktivite testlerinin görüntüleri.

TARTIŞMA VE SONUÇ

% 1.25, %2.25 ve %5.00 OC katkılı filmlerin E. coli karşısında hiçbir antibakteriyel etki sergilemediği tespit edilmiştir. % 1.25, %2.25 ve %5.00 Ag-OC katkılı filmlerin E. coli karşısında sırasıyla %29.89, %46.97 ve %70.10 oranlarında antibakteriyel aktivite göstermiş olduğu tespit edilmiştir. Yapılan koloni sayımlarında, eklenen Ag-OC miktarı arttıkça koloni sayısında azalma olduğu, bunun da film yüzeyinde daha fazla gümüş bulunması ile ilişkili olduğu söylenebilir. Sonuç olarak; projeden beklenen özellikler filmlere kazandırılmış olup, farklı uygulamalar için yapılacak bilimsel çalışmaların önü açılmıştır.

KAYNAKLAR

[1] Ayyıldız, S.S., Ambalaj ve Nanoteknoloji, <http://www.gidabilimi.com/makaleler/34-makaleler/1553-ambalaj-ve-nanoteknoloji>, Tübitak Marmara Araştırma Merkezi, Gıda Enstitüsü, 2008.

[2] Lan, T., Nanocomposite Materials for Packaging Applications, Antec-2007, Annual Technical Conference, Cincinnati, Ohio, US, May 6-10, 2007.

- [3] Patel, H.A., Somani, R.S., Bajaj, H.C., Jasra, R.V., Nanoclays for Polymer Nanocomposites, Paints, Inks, Greases and Cosmetics Formulations, Drug Delivery Vehicle and Waste Water Treatment, *Bull. Mater. Sci.*, 29, 2, 133-145, 2006.
- [4] Çeliker, G., Developments in Nanotechnology for Packaging Industry, *International Packaging Congress*, İzmir, 2007.
- [5] Qin, H., Zhao, C., Zhang, S., Chen, G., Yang, M., Photo-oxidative Degradation of Polyethylene/Montmorillonite Nanocomposite, *Polymer Degradation and Stability*, 81, 497–500, 2003.
- [6] Drozdov, A.D., Christiansen, J., Cyclic Viscoplasticity of High-Density Polyethylene/Montmorillonite Clay Nanocomposite, *European Polymer Journal*, 43, 10–25, 2007.
- [7] Lu, H., Hu, Y., Xiao, J., Kong, Q., Chen, Z., Fan, W., The Influence of Irradiation on Morphology Evolution and Flammability Properties of Maleated Polyethylene/Clay Nanocomposite, *Materials Letters*, 59, 648– 651, 2005.
- [8] Lu, H., Hu, Y., Li, M., Chen, Z., Fan, W., Structure Characteristics and Thermal Properties of Silane-Grafted-Polyethylene/Clay Nanocomposite Prepared by Reactive Extrusion, *Composites Science and Technology*, 66, 3035–3039, 2006.
- [9] Jo, C., Naguib, H. E., Constitutive Modeling of HDPE Polymer/Clay Nanocomposite Foams, *Polymer*, 48, 3349-3360, 2007.
- [10] Covarrubias, C., Quijada, R., Preparation of Aluminophosphate/Polyethylene Nanocomposite Membranes and Their Gas Permeation Properties, *Journal of Membrane Science*, 358, 33–42, 2010.
- [11] Livi, S., Duchet-Rumeau, J., Pham, T.N., Gérard, J.F., A Comparative Study on Different Ionic Liquids Used as Surfactants: Effect on Thermal and Mechanical Properties of High-Density Polyethylene Nanocomposites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 349, 424–433, 2010.
- [12] Gopakumar, T.G., Lee, J.A., Kontopoulou, M., Paren, J. S., Influence of Clay Exfoliation on the Physical Properties of Montmorillonite/Polyethylene Composites, *Polymer*, 43, 5483–5491, 2002.
- [13] Jiang, T., Wang, Y., Yeh, J., Fan, Z., Study on Solvent Permeation Resistance Properties of Nylon6/Clay Nanocomposite, *European Polymer Journal*, 41, 459–466, 2005.
- [14] Tunç, S., Duman, O., Preparation and Characterization of Biodegradable Methyl Cellulose/Montmorillonite Nanocomposite Films, *Applied Clay Science*, 48, 414–424, 2010.