ORGANİK MODİFİYE MONTMORİLONİT (ORG-MMT) VE GÜMÜŞ İÇEREN FONKSİYONEL ANHİDRİT KOPOLİMER-KİL NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE BİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN BELİRLENMESİ

PREPARATION OF FUNCTIONAL ANHYDRIDE COPOLYMER-CLAY NANOCOMPOSITES OF ORGANICALLY MODIFIED MONTMORILLONITE (ORG-MMT) AND SILVER AND DETERMINATION OF BIOLOGICAL ACTIVITIES

BENGİ UYSALER

PROF. DR. HATİCE KAPLAN CAN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2019

Bengi UYSALER'in hazırladığı "**Organik Modifiye Montmorilonit (Org-MMT) ve Gümüş İçeren Fonksiyonel Anhidrit Kopolimer-Kil Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Biyolojik Aktivitelerinin Belirlenmesi**" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ali GÜNER

Başkan .....

Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN

Danışman .....

Prof. Dr. Müşerref ÖNAL

Üye .....

Doç. Dr. Eylem GÜVEN

Üye .....

Doç. Dr. Gülderen KARAKUŞ

Üye .....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak ..... / ..... / 2019 tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bilim Severlere,

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

20 / 09 / 2019

BENGİ UYSALER

YAYINLANMA FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan "***Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge***" kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricince YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- □ Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.

- □ Enstitü / Fakülte yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren .... ay ertelenmiştir.

- □ Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmiştir.

20 / 09 / 2019

(İmza)

BENGİ UYSALER

ÖZET

ORGANİK MODİFİYE MONTMORİLONİT (ORG-MMT) VE GÜMÜŞ İÇEREN FONKSİYONEL ANHİDRİT KOPOLİMER-KİL NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE BİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN BELİRLENMESİ

Bengi UYSALER

Yüksek Lisans, Nanoteknoloji ve Nanotıp Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN

Eylül 2019, 117 sayfa

Nanoteknoloji ve nanomalzemeler bilimsel çalışmaların merkezi haline gelmeye başlamıştır. Günümüzde biyoteknoloji, tıp, farmasötik ve malzeme alanında çeşitli ihtiyaçları karşılayabilecek ve sorunlara çözüm getirecek fonksiyonel yapıların geliştirilmesi önemlilik arz etmektedir. Polimer nanokompozitlerin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu ön plana çıkan alanlardan biri olmakla birlikte endüstriyel ve akademik alanda ilgi toplamaktadır.

Bu tez çalışmasının amacı; antibakteriyel ve antikanser özellikli poli(MA-ard-NVP) kopolimer ve poli(MA-ard-NVP)-Org-MMT-gümüş kopolimer-organokil nanokompozitlerin tasarımı, sentezi, karakterizasyonu ve biyolojik analizlerinin yapılmasıdır. Bu amaçlara uygun olarak çalışmanın ilk basamağında üç farklı alkilamonyum tuzu kullanılarak kilin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. İyon değiştirme reaksiyonu sonucu organofilik hale getirilen kilin polimerizasyona hazır olması sağlanmıştır. Modifikasyon aşaması ile beraber gümüş içeren

modifiye killerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Modifiye killerin yapıları FTIR ve XRD analizleri ile aydınlatılmıştır.

Çalışmanın ikinci basamağında, organofilik-Montmorilonit (Org-MMT) kili, maleik anhidrit (MA) ve n-vinil pirolidon (NVP) monomerlerinin 1:1 oranında kullanılmasıyla yük transfer kompleks (CTC) radikal kopolimerizasyon yöntemi ile kopolimer ve kopolimer-organokil nanokompozitlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen kopolimer ve kopolimer-organokil nanokompozitlerin yapısal özellikleri FTIR ve XRD analizleri, termal özellikler TGA ve DSC, yüzey özellikleri (XPS) teknikleri ile aydınlatılmıştır. Çalışmanın son basamağında sentezlenen kopolimer ve kopolimer-organokil nanokompozitlerin antibakteriyel ve hücre canlılığına etkisini araştırmak üzere biyolojik analizler gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen kopolimer-organokil nanokompozitlerin antibakteriyel ve antikanser özelliklerine sahip oldukları bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kopolimer, Nanokompozit, Modifiye MTT, Poli(MA-*ard*-NVP)

ABSTRACT

PREPARATION OF FUNCTIONAL ANHYDRIDE COPOLYMER-CLAY NANOCOMPOSITES OF ORGANICALLY MODIFIED MONTMORILLONITE (ORG-MMT) AND SILVER AND DETERMINATION OF BIOLOGICAL ACTIVITIES

Bengi UYSALER

Master Degree, Department of Nanotechnology and Nanomedicine

Supervisor: Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN

September 2019, 117 pages

Nanotechnology and nanomaterials have become a central of scientific studies. Today, it is very important develop functional structures that provide various need and solve problems in the area of biotechnology, medicine, pharmaceutical applications and material science. Design, synthesis and characterization of polymer nanocomposites are very popular issues both industry and academic areas.

The aim of this study is to design, synthesize, characterize and biological analysis of antibacterial and anticancer p(MA-*alt*-NVP) copolymer and p(MA-*alt*-NVP)-Org-MMT-silver copolymer-organoclay nanocomposites. In accordance with these aim in the first step of the study, modification of clay was performed

by using three different alkyl ammonium salts. The clay which was organophilic by the ion exchange reaction was made ready for polymerization. With the modification step, synthesis of modified clay containing silver was performed. The structure of modified clays were clarified by FTIR and XRD analyzes. In the second step of study, copolymer and copolymer-organoclay nanocomposites were synthesized by complex radical polymerization via charge transfer complex (CTC), using pure montmorillonite (MMT), modified MMT, modified MMT with silver and 1:1 ratio monomers of maleic anhydride (MA) and n-vinyl pyrrolidone (NVP). The structure of synthesized copolymer and copolymer-organoclay nanocomposites were clarified by FTIR and XRD analyzes. The thermal properties were clarified by TGA and DSC analyzes and surface properties were clarified by XPS analyzes. In the last step of the study, biological analyzes were conducted to investigate the effect of synthesized copolymer and copolymer-organoclay nanocomposites on bacteria and cell viability. The copolymer-organoclay nanocomposites which were synthesized were found to have antibacterial and anticancer properties.

Keywords: Copolymer, Nanocomposite, Modified MMT, Poly(MA-*alt*-NVP)

TEŞEKKÜR

Lisans ve özellikle yüksek lisans eğitimim boyunca bana değerli bilgi ve tecrübelerini aktaran, hayalim olan bu tezi gerçekleştirmem için bana her türlü imkanı sunan ve her zaman desteği ile yanımda olan çok değerli hocam Prof. Dr. Hatice Kaplan Can'a emekleri, sabrı, sevgisi ve hoşgörüsü için,

Laboratuvar olanakları ve bilimsel tecrübeleri ile her zaman destek olan kıymetli hocalarım Prof. Dr. Ali Güner ve Dr. Serap Kavlak'a, analiz çalışmalarında desteklerinden ötürü Uzman Beray Temelli, Dr. Mesut Eren, Özlem Yılmaz ve ODTÜ Merkez Laboratuvar ekibine, biyolojik çalışmaları yürüten Dr. Handan Sevim, Dr. Gülcan Şahal, ve Dr. Hanife Güler Dönmez'e,

Desteği ile yanımda olan laboratuvar arkadaşlarım Hasan Kaya, Kübra Aydın, Gizem Üner Karaca, Fatma Dönmez ve Nuri Ala'ya, neşeleri ve motivasyonları için arkadaşlarım Ecem Tansık, Burcu Türker ve Levent Bozdağ'a,

Yanımda olan ve enerjileriyle hayatımı güzelleştiren başta ailem olmak üzere tüm arkadaşlarıma,

Desteklerinden ötürü TÜBİTAK 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı'na ve Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

Sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bengi Uysaler

Eylül 2019, Ankara

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT iii
TEŞEKKÜR v
İÇİNDEKİLER vi
ŞEKİLLER DİZİNİ ix
ÇİZELGELER DİZİNİ xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR xvi
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 4
2.1. Nanoteknolojinin Tanımı ve Tarihi 4
2.1.1. Nanomalzemeler 9
2.1.2. Nanoteknolojinin Kullanım Alanları 11
2.2. Nanokompozitler 14
2.2.1. Polimer Nanokompozitler 16
2.2.2. Polimer-kil Nanokompozitler 17
2.2.3. Polimer-Kil Nanokompozitlerin Sentezlenmesi 20
2.3. Killer, Sınıflandırılması ve Özellikleri 23
2.3.1. Killerin Biyolojik Önemi 25
2.3.2. Montmorilonit (MMT) Kil Minerali 27
2.4. Maleik Anhidrit İçeren Kopolimer Sistemleri ve Yük Transfer Kompleksi 31
2.5. Antibakteriyel Özellikli Gümüş İçeren Polimerler 36
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 39
3.1. Kullanılan Kimyasallar 39
3.2. Sentez Yöntemleri 39
3.2.1. Montmorilonit Kil Mineralinin Modifikasyonu 39

3.2.2. Poli(MA-*ard*-NVP)'nin Sentezlenmesi 41
3.2.3. Polimer-Kil Nanokompozitlerin Sentezlenmesi 43
3.3 Karakterizasyon Yöntemleri 44
3.3.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Ölçümleri 44
3.3.2. X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri 45
3.3.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri 45
3.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ölçümleri 45
3.3.5. X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS) 45
3.4. Biyolojik Analiz Yöntemleri 46
3.4.1. Antibakteriyel Çalışmalar 46
3.4.2. Hücre Canlılığı Üzerine Çalışmalar 48
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 52
4.1. Montmorilonit Kil Mineralinin Alkilamonyum Tuzları Ve Gümüş Nitrat İle Modifikasyon Ve Karakterizasyonları 52
4.1.1. Montmorilonit Kil Mineralinin Alkilamonyum Tuzları Ve Gümüş Nitrat İle Modifikasyonuna Ait Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizleri 54
4.1.2. Montmorilonit Kil Mineralinin Alkilamonyum Tuzları Ve Gümüş Nitrat İle Modifikasyonuna Ait Ait X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri 59
4.1.3. Montmorilonit Kil Mineralinin Alkilamonyum Tuzları Ve Gümüş Nitrat İle Modifikasyonuna Ait Termogravimetrik Analiz (TGA) Analizleri 63
4.2. Kopolimer, Kopolimer-Kil Ve Gümüş İçeren Kopolimer-Kil Nanokompozitlerin Sentez Ve Karakterizasyonları 67
4.2.1. Kopolimer, Kopolimer-Kil ve Gümüş İçeren Kopolimer-Kil Nanokompozitlere Ait Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizleri 68
4.2.2. Kopolimer, Kopolimer-Kil ve Gümüş İçeren Kopolimer-Kil Nanokompozitlere Ait X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri 71
4.2.3. Kopolimer, Kopolimer-Kil ve Gümüş İçeren Kopolimer-Kil Nanokompozitlere Ait Termogravimetrik Analiz (TGA) Analizleri 75

4.2.4. Kopolimer, Kopolimer-Kil ve Gümüş İçeren Kopolimer-Kil Nanokompozitlere Ait Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri 79
4.2.5. Kopolimer, Kopolimer-Kil ve Gümüş İçeren Kopolimer-Kil Nanokompozitlerin X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS) Analizleri 81
4.3. Kopolimer ve Nanokompozitlerin Biyolojik Aktivitelerinin Belirlenmesi 85
4.3.1. Kopolimer, Kopolimer-Kil ve Gümüş İçeren Kopolimer-Kil Nanokompozitlere Ait Antibakteriyel Testler 85
4.3.2. Kopolimer, Kopolimer-Kil ve Gümüş İçeren Kopolimer-Kil Nanokompozitlerin Hücre Canlılığı Üzerine Etkisi 93
5. YORUM 101
6. KAYNAKLAR 106
EKLER 115
EK 1 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu 115
ÖZGEÇMİŞ 116

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Nanometre boyutu için örnekler [18]. 4
Şekil 2.2. 1 nanometrelik ölçüye 3.5 altın atomu, 4 demir atomu ve 6.67 azot atomu yerleştirilebilir [16]. 5
Şekil 2.3. “Lycurgus Cup”ın ışığı yansıttığı (a) ve ışığı geçirdiği andaki görünümleri [22]. 6
Şekil 2.4. Nanaoyapıların üretim yöntemleri a) aşağıdan yukarıya yöntemi, b) yukarıdan aşağıya yöntemi [23] 9
Şekil 2.5. Nanoteknolojinin uygulama alanları [28]. 12
Şekil 2.6. a) İndigo molekülü [34] ve b) Maya klasik döneminin sonlarına ait Yüksek rütbeli bir savaşçının tasvir edildiği Maya Mavisi pigmentinin kullanıldığı duvar resminin bir kısmı [35]. 15
Şekil 2.7. Polimer nanokompozitlerde kullanılan boyutlarına göre nano dolgu maddeleri [44] 18
Şekil 2.8. Farklı yapılara sahip polimer-kil nanokompozitler [31]. 21
Şekil 2.9. Polimer-kil nanokompozitlerin sentezlenmesinde kullanılan üç temel yönteme ait akış şeması a) *in situ* polimerizasyon, b) çözelti ortamında polimerizasyon, c) eriyik ortamda polimerizasyon [7]. 23
Şekil 2.10. Doğal kil minerallerinin sınıflandırılması [42]. 25
Şekil 2.11. Killerin biyolojik sistemlerde kullanımları [59] 26
Şekil 2.12. MMT kil mineralinin yapısının şematik gösterimi [33]. 30
Şekil 2.13. MMT kil mineraline ait tetrahedral ve oktahedral tabakalar [7]. .. 30
Şekil 2.14. Maleik anhidritin molekül yapısı. 31
Şekil 2.15. Elektron akseptör (A) maleik anhidrit (MA) ve elektron donör (D) N-vinilpirolidon (NVP) monomerlerinin CTC oluşturmasına ait mekanizma. 35
Şekil 3.1. MMT kil mineralinin modifikasyonunda kullanılan alkil amonyum tuzları. 40
Şekil 3.2. Poli(MA-*ard*-NVP) kopolimerinin (50:50) sentezi 42

Şekil 4.1. İyon değiştirme reaksiyonu ile kilin tabakalarının aralanması ve kilin organofilik hale gelmesinin şematik gösterimi [96]. 53
Şekil 4.2. MMT kil mineralinin alkil amonyum tuzları ile modifikasyonuna ait FTIR spektrumları; a)MMT, b) ODMA-MMT (BHK1), c) HDMA-MMT (BHK2), d) TDMA-MMT (BHK3) 55
Şekil 4.3. MMT kil mineralinin alkil amonyum tuzları ve gümüş nitrat ile modifikasyonuna ait FTIR spektrumları; a)MMT, b) $AgNO_3$-ODMA-MMT (BHK4), c) $AgNO_3$-HDMA-MMT (BHK5) ve d) $AgNO_3$-TDMA-MMT (BHK6) 56
Şekil 4.4. MMT kil mineralinin ait alkil amonyum tuzları ve gümüş nitrat ile modifikasyonuna ait FTIR spektrumları; a)MMT, b) ODMA-MMT (BHK1), c) HDMA-MMT (BHK2), d) TDMA-MMT (BHK3), e) $AgNO_3$-ODMA-MMT (BHK4), f) $AgNO_3$-HDMA-MMT (BHK5) ve g) $AgNO_3$-TDMA-MMT (BHK6) 57
Şekil 4.5. MMT kil mineralinin alkil amonyum tuzları ile modifikasyonuna ait XRD desenleri; a)MMT, b) ODMA-MMT (BHK1), c) HDMA-MMT (BHK2) ve d) TDMA-MMT (BHK3)..... 60
Şekil 4.6. MMT kil mineralinin alkil amonyum tuzları ile modifikasyonuna ait XRD desenleri; a)MMT, b) $AgNO_3$-ODMA-MMT (BHK4), c) $AgNO_3$-HDMA-MMT (BHK5) ve d) $AgNO_3$-TDMA-MMT (BHK6) . 61
Şekil 4.7. MMT kil mineralinin ait alkil amonyum tuzları ve gümüş nitrat ile modifikasyonuna ait XRD desenleri; a)MMT, b) ODMA-MMT (BHK1), c) HDMA-MMT (BHK2), d) TDMA-MMT (BHK3), e) $AgNO_3$-ODMA-MMT (BHK4), f) $AgNO_3$-HDMA-MMT (BHK5) ve g) $AgNO_3$-TDMA-MMT (BHK6) 62
Şekil 4.8. MMT kil mineralinin alkil amonyum tuzları ile gerçekleştirilen modifikasyonuna ait TGA termogramları; a)MMT, b) ODMA-MMT (BHK1), c) HDMA-MMT (BHK2) ve d) TDMA-MMT (BHK3) 64
Şekil 4.9. MMT kil mineralinin alkil amonyum tuzları ve $AgNO_3$ ile gerçekleştirilen modifikasyonuna ait TGA termogramları; a)MMT, b) ODMA-MMT-$AgNO_3$ (BHK4), c) HDMA-MMT-$AgNO_3$ (BHK5) ve d) TDMA-MMT-$AgNO_3$ (BHK6) 65

Şekil 4.10. Maleik anhidrit (MA) elektron akseptör (A) ve N-vinilpirolidon (NVP) elektron donör (D) monomerlerinin CTC oluşturmasına ait mekanizma..... 67
Şekil 4.11. Kopolimer ve gümüş içermeyen kopolimer-organokil nanokompozitlere ait FTIR spektrumları; a) Poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), b) Poli(MA-*ard*-NVP)-MMT (BH2), c) Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT (BH3), d) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT (BH4) ve e) Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT (BH5) 69
Şekil 4.12. Kopolimer ve gümüş içeren kopolimer-organokil nanokompozitlere ait FTIR spektrumları; a) Poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), b) Poli(MA-*ard*-NVP)-MMT (BH2), c) Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT-$AgNO_3$ (BH6), d) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH7) ve e) Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH8) 70
Şekil 4.13. Kopolimer ve gümüş içermeyen kopolimer-organokil nanokompozitlere ait XRD desenleri; a) Poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), b) Poli(MA-*ard*-NVP)-MMT (BH2), c) Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT (BH3), d) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT (BH4) ve e) Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT (BH5) 72
Şekil 4.14. Kopolimer ve kopolimer-organokil nanokompozitlere ait XRD desenleri; a) Poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), b) Poli(MA-*ard*-NVP)-MMT (BH2), c) Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT-$AgNO_3$ (BH6), d) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH7) ve e) Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH8) 73
Şekil 4.15. Kopolimer, gümüş içermeyen polimer-kil nanokompozit ve gümüş içeren kopolimer-organokil nanokompozitlere ait XRD desenleri; a) Poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), b) Poli(MA-*ard*-NVP)-MMT (BH2), c) Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT (BH3), d) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT (BH4) ve e) Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT (BH5), f) Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT-$AgNO_3$ (BH6), g) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH7) ve h) Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH8) 74
Şekil 4.16. Kopolimer ve gümüş içermeyen kopolimer-organokil nanokompozitlere ait TGA termogramları; a) Poli(MA-*ard*-NVP)

(BH1), b) Poli(MA-*ard*-NVP)-MMT (BH2), c) Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT (BH3), d) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT (BH4) ve e) Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT (BH5) 76

Şekil 4.17. Kopolimer ve gümüş içeren kopolimer-organokil nanokompozitlere ait TGA termogramları; a) Poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), b) Poli(MA-*ard*-NVP)-MMT (BH2), c) Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT-$AgNO_3$ (BH6), d) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH7) ve e) Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH8) 77

Şekil 4.18. Kopolimer ve gümüş içermeyen kopolimer-organokil nanokompozitlere ait DSC termogramları; a) Poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), b) Poli(MA-*ard*-NVP)-MMT) (BH2), c) Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT (BH3), d) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT (BH4) ve e) Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT (BH5) 79

Şekil 4.19. Kopolimer ve gümüş içeren kopolimer-organokil nanokompozitlere ait DSC termogramları; a) Poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), b) Poli(MA-*ard*-NVP)-MMT (BH2), c) Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT-$AgNO_3$ (BH6) , d) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH7) ve e) Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH8) 80

Şekil 4.20. Kopolimer, gümüş içermeyen polimer-kil nanokompozit ve gümüş içeren kopolimer-organokil nanokompozitlere ait XPS spektrumları; a) Poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), b) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT (BH4) ve c) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH7). 82

Şekil 4.21. Kopolimer, gümüş içermeyen polimer-kil nanokompozit ve gümüş içeren kopolimer-organokil nanokompozitlere ait 80-250 eV arası XPS spektrumları; a) Poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), b) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT (BH4) ve c) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH7). 84

Şekil 4.22. Gümüş iyonlarının ve gümüş nanopartiküllerinin bakteri hücreleri üzerindeki toksisite mekanizması [11]. 86

Şekil 4.23. Disk difüzyon testine ait bazı görüntüler a) *Candida tropicalis* ve b) *Staphylococcus epidermidis* üzerinde poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT (A5), poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT-$AgNO_3$ (A6), poli(MA-

ard-NVP)-HDMA-MMT-$AgNO_3$ (A7), poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT-$AgNO_3$ (A8) ve MMT (A9) örneklerinin etkisi. 90
Şekil 4.24. Sentezi gerçekleştirilen kopolimer, kopolimer-organokil, gümüş içeren kopolimer-organokil nanokompozitler ve MMT kil mineralinin a) *Candida tropicalis*, b) *Proteus mirabilis* ve c) *Staphylococcus epidermidis* mikroorganizmaları üzerinde gerçekleştirilen disk difüzyon testinden elde edilen zon çapları (mm)..... 91
Şekil 4.25. a) 1. grup ve b) 2. grup örneklerinin 24 saat ve 48 saat süre ile HeLa hücreleri üzerine etkisi..... 94
Şekil 4.26. a) 1. grup ve b) 2. grup örneklerinin 24 saat ve 48 saat süre ile L929 hücreleri üzerine etkisi. 96
Şekil 4.27. Acridine Orange/Propidium Iodide (AO/PI) boyama tekniği sonucu a) grup 1 ve b) grup 2 örneklerinin HeLa hücreleri üzerindeki etkisine ait floresans mikroskop görüntüleri. 98
Şekil 4.28. Acridine Orange/Propidium Iodide (AO/PI) boyama tekniği sonucu a) grup 1 ve b) grup 2 örneklerinin L929 hücreleri üzerindeki etkisine ait floresans mikroskop görüntüleri. 99

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Farklı tiplerdeki nanokompozit örnekleri, (CNT: karbon nanotüp) [36]. 16
Çizelge 2.2. Polimer-kil nanokompozitlerin uygulama alanları ve polimer-kil nanokompozit içeren ürünler. 20
Çizelge 2.3. MMT kil mineraline ait bazı karakteristik özellikler…… 29
Çizelge 3.1. Polimerin çöktürülmesi için uygun kimyasalın belirlenmesine ait sonuçlar. (-: çökme yok, +: çökme var)..... 42
Çizelge 3.2. Hazırlanan modifiye kil ve polimer-kil nanokompozit örneklerine ait kodlar ve içerikler..... 44
Çizelge 4.1. MMT kil mineralinin alkil amonyum tuzları ve gümüş nitrat ile modifikasyonuna ait absorbsiyon bandları ve band yorumları ... 58
Çizelge 4.2. MMT kil mineralinin modifikasyonuna ait XRD sonuçlarına göre 2θ (^{o}) açısındaki tabakalar arası d-mesafeleri (nm). 63
Çizelge 4.3. MMT, alkilamonyum tuzları ile modifikasyonu gerçekleştirilen organokiller ve gümüş içeren organokillere ait termoanalitik sonuçlar..... 66
Çizelge 4.4. Sentezi gerçekleştirilen kopolimer ve kopolimer-organokil nanokompozitlerin FTIR analizlerine ait absorbsiyon bandları ve yorumları. 71
Çizelge 4.5. Kopolimer, gümüş içermeyen ve gümüş içeren kopolimer-organokil nanokompozitlerin XRD sonuçlarına göre 2θ (^{o}) açısındaki tabakalar arası d-mesafeleri (nm)..... 75
Çizelge 4.6. Kopolimer, kopolimer-organokil ve gümüş içeren kopolimer-organokil nanokompozitlere ait termoanalitik sonuçlar. 78
Çizelge 4.7. Kopolimer, gümüş içermeyen ve içeren kopolimer-organokil nanokompozitlere ait Tg (^{o}C) değerleri..... 81
Çizelge 4.8. Kopolimer poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), kopolimer-organokil poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT (BH4) ve gümüş içeren kopolimer-organokil poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH7)

nanokompozitlere ait XPS sonuçlarından elde edilen % atom içerikleri. 83
Çizelge 4.9. Hazırlanan modifiye kil ve polimer-kil nanokompozit örneklerine ait kodlar ve içerikler 87
Çizelge 4.10 Sentezi gerçekleştirilen kopolimer ve nanokompozitlerin üç mikroorganizma üzerindeki MİK değerleri. 88

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Å	Ångström
g	Gram
mg	Miligram
mL	Mililitre
nm	Nanometre
cm	Santimetre

Kısaltmalar

FTIR	Fourier-Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı
TGA	Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektrometresi
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopu
NK	Nanokompozit
PCN	Polimer-kil Nanokompozit
CTC	Yük Transfer Kompleksi
MA	Maleik Anhidrit
NVP	N-vinil pirolidon
BPO	Benzoil Peroksit

MMT	Montmorilonit
Poli(MA-*ard*-NVP)	Poli(Maleik Anhidrit-*ard*-N-vinil pirolidon)
Org-MMT	Organofilik-Montmorilonit
ODMA	Oktadesiltrimetilamonyum Bromür
HDMA	Hekzadesiltrimetilamonyum Bromür
TDMA	Tetradesiltrimetilamonyum Bromür
MTT	3-(4,5-dimetil-2-tiyazolil)-2,5-difenil-2H tetrazolyum bromür
	Hücre Canlılık Testi

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji biyoloji, kimya ve fizik başta olmak üzere temel bilimleri ve mühendislik bilimlerini ortak bir alanda buluşturan disiplinler arası bir dal olmakla birlikte geleneksel nanomalzemelere alternatif daha üstün ve özgün özelliklere sahip malzemelerin üretilmesini ve geliştirilmesini sağlamaktadır [1]. Günümüzde nanoteknoloji bilim ve teknoloji alanlarında anahtar rolü oynamaktadır ve 21.yüzyılda lider ülkelerin teknolojik gelişmelerindeki en önemli alanlardan birisini oluşturmaktadır [2].

Son zamanlarda nanokompozitlere yönelik araştırmalar geleneksel malzemeler ve mikrokompozitlerden daha üstün özelliklere sahip materyallerin geliştirilmesine olanak sağlamıştır [3]. Nanokompozitler en az bir boyutu 1-100 nm arasında olan malzemelerdir. Geleneksel kompozitlerden daha üstün ve özgün özellikler göstermelerinden ötürü 21. yüzyılın eşsiz malzemeleridir [4].

Nanokompozitler seramik, metal ve polimer gibi birbirinden farklı matris materyallerinden oluşabilmektedirler. Nanoteknoloji alanında polimer matrisi bazlı nanokompozitler günümüz literatüründe önemli ölçüde dikkat çekmektedirler [5]. Polimer nanokompozitler 1990 yılından bu yana endüstride büyük ilgi görmektedir [6]. Polimer malzemeler hafif, özellikleri bakımından istenilen şekilde biçimlendirilebilir ve üretimlerinin kolay olması sebebiyle sanayide yaygın bir uygulama alanına sahiptirler [4].

Polimer-kil nanokompozitler (PCN’s), mekanik, termal, optik, elektriksel, biyobozunur, gaz ve sıvıya karşı bariyer özellikleri gelişmiş malzemelerdir. Biyomedikal ve biyomühendislik alanlarında umut vadeden uygulamalar sunmaktadır [7]. Polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında tabakalı inorganik katıların kullanılması tercih edilen yaklaşımlardan biridir. Polimerlerin tabakalar arasına girmesiyle oluşan bu yapılarda galerileri sunabilen grafit, metal fosfatlar

ve kil mineralleri gibi malzemeler kullanılmaktadır. Kil mineralleri yaygın bir şekilde kullanılmakla birlikte eşsiz yapı ve özelliklerinden dolayı oldukça etkilidirler [7]. Küçük miktarda (%5'ten daha az) kilin polimer matrisinde dağılması sonucu polimerin birçok özelliği gelişmektedir [8].

Tez kapsamında antibakteriyel ve antikanser özellikli poli(Maleik Anhidrit-*ard*-N-vinil pirolidon) (poli(NVP-*ard*-MA)) kopolimer ve poli(NVP-*ard*-MA)-Org-montmorillonit-gümüş kopolimer-kil nanokompozitlerin CTC radikal kopolimerizasyonu yöntemi çözelti polimerizasyonu tekniği ile sentezi gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

Kopolimer-kil nanokompozitlerin sentezlenmesinde montmorilonit (MMT) kil minerali seçilmiştir. MMT kil minerali en yaygın kullanılan killerden birisidir [7]. MMT kil minerali çevre dostu, nispeten düşük maliyetli, büyük miktarlarda kolayca temin edilebilir ve kil tabalarının aralanmasına ait kimyası iyi anlaşılmış bir mineral türü olmasından ötürü polimer-kil nanokompozitlerin üretiminde (PCN's) sıklıkla kullanılmaktadır [9]. Killerin de dahil olduğu birçok inorganik mineral yüksek enerjili hidrofilik bir yüzeye sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı killer hidrofobik polimer matrisi ile uyumlu bir halde bulunamazlar ve çeşitli yöntemlerle yüzey modifikasyonlarının gerçekleştirilmesi elzemdir [3]. Hidrofilik yapıdaki kil alkilamonyum iyonları gibi organik katyonların kullanılması sonucu iyon değiştirme reaksiyonu sayesinde organofilik hale getirilir. İyon değiştirme reaksiyonu sonucunda kilin tabakalar arası mesafesi açılır ve hidrofilik yapıdan polimerler ile uyumlu bir yapı gösterebilecek organofilik yapıya dönüşür [10]. Bu tez kapsamında birbirinden farklı üç alkilamonyum tuzu (oktadesiltrimetilamonyum bromür (ODMA), hekzadesiltrimetilamonyum bromür (HDMA), ve tetradesiltrimetilamonyum bromür (TDMA)) ile MMT kil mineralinin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Alkilamonyum katyonları organo-kilin yüzey enerjisini düşürerek polimer ile uyumunu arttırmaktadır [10]. Gerçekleştirilen bu modifikasyonun yanı sıra antibakteriyel özellikli PCN's sentezi için gümüş nitratın ($AgNO_3$) modifikasyon esnasında yapıya katılması sağlanmıştır. Yapılan çalışmalar gümüş iyonunun üzerindeki pozitif yükten ötürü antimikrobiyal etkiye

sahip olduğunu göstermekle birlikte hücre duvarının yıkılması, ribozomun kararlılığının bozulması, DNA'nın bazları arasına interkalasyonu ve serbest radikallerin oluşumuna sebep olduğu bilinmektedir [11,12].

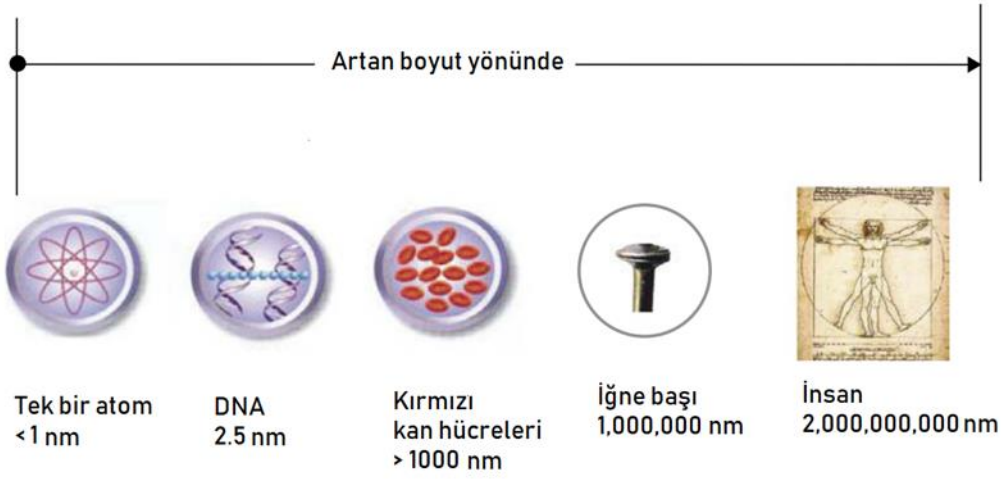
Biyomalzeme olarak kullanılması hedeflenen polimer-kil nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan polimerlerin, suda çözünebilen, biyobozunurluğa sahip ve biyouyumlu olmaları oldukça önemlidir. Bu sebeple kopolimerin oluşturulmasında maleik anhidrit (MA) ve n-vinil pirolidon (NVP) seçilmiştir. NVP birçok substrata tutunabilme kapasitesi, mekanik dayanım, canlı sistemlerle biyouyumluluk ve kolay işlenebilirlik özelliklerini göstermektedir [13]. Suda çözünebilen MA ile oluşturulan kopolimerlerin çeşitli tümörlere karşı antitümör ve yüksek biyolojik aktivite göstermesi sağlanmaktadır [14]. P(NVP-*ard*-MA)) kopolimer ve p(NVP-*ard*-MA)-Org-montmorillonit-gümüş kopolimer-kil nanokompozitlerin sentezinde MA güçlü bir elektron alıcı ve NVP ise elektron verici olarak yer almış ve CTC oluşturmuşlardır. Deneysel çalışmanın son bölümünde modifiye edilen organo-killer, gümüş nitrat ($AgNO_3$) ile kopolimer nanokompozitleri *in-situ* interkalasyon yöntemi ile sentezleri gerçekleştirilmiştir.

Modifikasyonu gerçekleştirilen MMT kil mineraline ait örneklerin karakterizasyonları FTIR ve XRD ile yapılmış olup sentezi gerçekleştirilen kopolimer, gümüş içeren ve içermeyen kopolimer-kil nanokompozitlerin karakterizasyonları FTIR, XRD, TGA, DSC ve XPS ile gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon işlemlerini biyolojik analizler takip etmiştir. Antibakteriyel özelliklerinin aydınlatılması için minimum inhibisyon konsantrasyonu (MİK) testi ve disk difüzyon testleri *Staphylococcus epidermidis* (gram pozitif bakteri türü), *Proteus mirabilis* (gram negatif bakteri türü) ve *Candida tropicalis* (maya türü) mikroorganizmaları üzerinde gerçekleştirilmiştir. Antikanser aktivitesinin belirlenmesi için insan servikal kanser hücre hattı (HeLa) ve sağlıklı hücrelerde canlılık üzerine etkisinin belirlenmesi için fare fibroblast hücre hattı (L929) üzerinde farklı konsantrasyonlarda çalışmalar yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

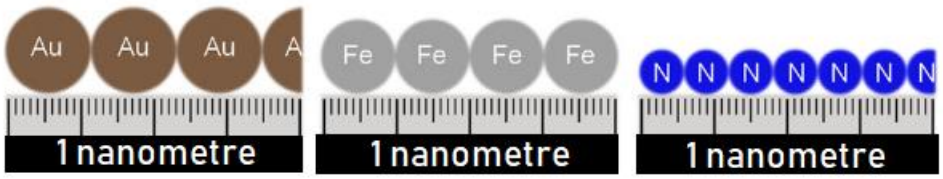
2.1. Nanoteknolojinin Tanımı ve Tarihi

Antik çağlardan günümüze kadar gelen nanoteknoloji günümüzde sağlık, tarım, enerji ve tekstil gibi birçok sektörde kendini gösteren ve günden güne yükselişe geçen disiplinler arası bir bilim dalıdır. Nanoteknoloji kavramının derinliklerine geçmeden önce nano boyutu anlamak oldukça yararlı olacaktır. Günümüzde kullandığımız ölçü terimlerindeki ön eklerin büyük bir bölümü Yunanca ve Latince'ye dayanmakta olup "nano" kelimesinin etimolojik olarak kökeni de Yunancadaki ''nanos'' kelimesinden gelmekte olup cüce anlamındadır [15,16,17]. Nano terimi fiziksel boyut olarak metrenin milyarda birine denk gelmektedir (1 nanometre = 10^{-9} metre) [16]. Bu terimin nasıl bir boyutu tanımladığını bir adet insan saç telinin genişliğinin 50.000 nm olduğunu düşünülerek anlaşılabilir [17].



Şekil 2.1. Nanometre boyutu için örnekler [18].

Nanoboyutu anlamak için bir diğer örnek olarak, altın, demir ve azot atomlarının sırasıyla kovalent yarıçapları (rijid küreleri) 0.144, 0.125 ve 0.075 nm'dir ve bu atom türlerini ayrı ayrı 1 nm'lik bir cetvele yerleştirmek istersek aşağıdaki gibi bir sonuç ortaya çıkacaktır [16].



Şekil 2.2. 1 nanometrelik ölçüye 3.5 altın atomu, 4 demir atomu ve 6.67 azot atomu yerleştirilebilir [16].

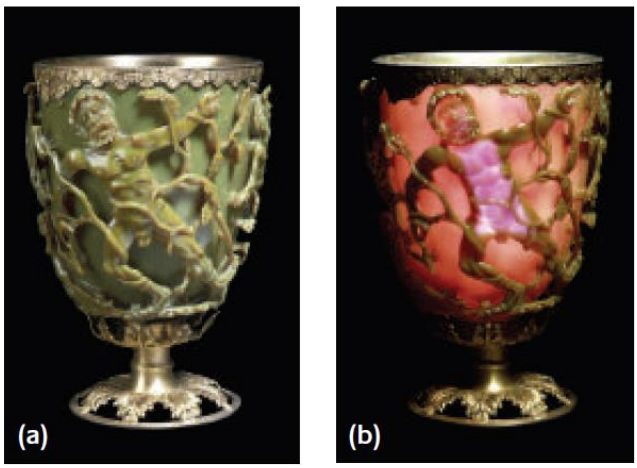
Nanoboyut kavramı materyallere farklı özellikler getirmekle birlikte onlara benzersiz özellikler katmaktadır. Bu boyut hayatın temelini oluşturan atomların düzenlenme davranışları üzerine büyük etkiler getirmektedir [16]. Gözümüz ile gördüğümüz nesneler için işleyen fizik yasaları (klasik mekanik/ Newton mekaniği) bulunmaktadır ancak nanoboyuta geçildiğinde bu geçerli olan fizik yasaları ile çok ufak boyutlarda geçerli olan kuantum mekaniği birleşir [17]. Kısaca boyut küçüldükçe kuantum özellikler kendini göstermeye başlar [19]. Nanomateryaller yüksek yüzey/ hacim oranına sahip olduklarından ötürü önemli özellikler göstermektedirler [20].

Nanoboyuta geçildiğinde maddelerin şu özelliklerinde değişiklikler olmaktadır [16];

- Morfolojik ve yapı
- Termal
- Elektromanyetik
- Optik
- Mekanik

Maddelerin türlerine özgü olan bu temel özelliklerin nanoboyuta inildikçe değişmesi “boyut etkisi/ size effect” olarak bilinmektedir [16]. Bu değişime örnek olarak bizmutu örnek verebiliriz. Makroskopik boyutlardaki bir bizmut kristali yarı metal özellikleri gösterirken nanotel haline getirildiğinde yarı iletken özellik göstermektedir [19]. Bir başka örnek olarak altın elementinin erime noktası 1063 ^{o}C’dir, 2nm boyutundaki altın nanopartiküllerinin erime noktaları ise yaklaşık 500 ^{o}C’dir [16].

Maddelerin özelliklerindeki bu eşsiz değişim yeni bir teknolojinin kapılarını aralamaktadır. Nanoteknoloji birçoğumuz için yeni bir teknoloji gibi görünse de aslında temeli çağlar öncesine dayanmaktadır. Bilim insanları antik çağlardan kalma birçok eseri inceliğinde sıra dışı renklerin oluşumuna sebep olan metalik nanopartiküllerle karşılaşmışlardır [15]. Bu sıra dışı renklerin görüldüğü en çarpıcı örneklerden biri günümüzde Londra'da ki British Museum'da sergilenmekte olan "Lycurgus Cup" adlı Romalı cam ustaları tarafından antik dönemde yapılmış diatra olarak adlandırılan şarap kadehidir [15,21,22].



Şekil 2.3. "Lycurgus Cup"ın ışığı yansıttığı (a) ve ışığı geçirdiği andaki görünümleri [22].

4. yüzyılda kullanılmış olan kadehin üzerinde Homeros'un yazdığı İlyada destanında geçen Kral Lykurgus'un efsanesi mitolojik frizle tasvir edilmiştir [21] [22]. Dionysos'un Kral Lykurgus'a karşı kazandığı zafer anlatılmaktadır [22]. Bu kadehi özel yapan "dikroizm" adı verilen durumdur; ışık kadehin dış kısmında tutulduğunda kadeh yeşil renkli tam tersi iç kısmına ışık tutulduğunda kadeh kırmızı, Kral Lycurgus ise mor renkli görülmektedir [16]. Bu büyüleyici renk değişimi, yaş üzümün rengi olan yeşili ve daha sonrasında şarabın kırmızı rengini veren üzümlerin kırmızıya dönüşümünü temsil etmektedir [21]. 1990 yılında atomik kuvvet mikroskobu sayesinde bu olağanüstü renk değişimi olayına açıklık getirilmiştir.

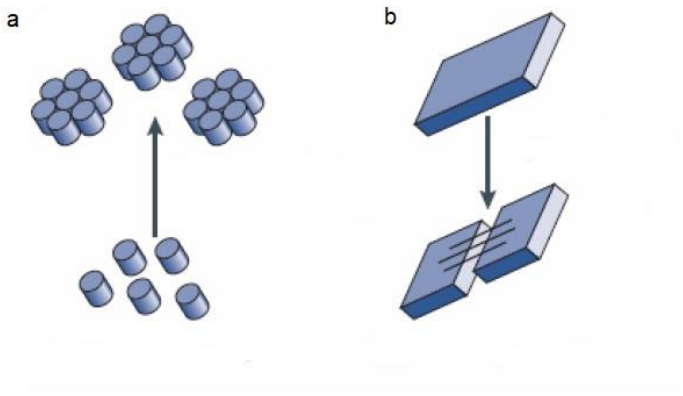
Kadehin içerdiği nanopartiküllerden ötürü dikroizm gerçekleşmektedir. Cam matrisin içerisinde %66.2 gümüş, %31.2 altın ve %2.6 bakır bulunmaktadır ve bu her element yaklaşık 100 nm boyutundadır [16]. Bu nanopartiküller ışığı farklı şekillerde yansıttığı ve geçirdiği için kadeh de farklı renkler göstermektedir [21]. Romalıların yanı sıra ortaçağ sanatçıları da nanoteknolojiyi vitray sanatında kullanmışlardır. Farklı boyutlardaki altın ve gümüş nanopartüküller ile farklı renklerdeki camlar elde etmiş ve pencerelerde kullanmışlardır. 40 nm boyutundaki gümüş kürecikler koyu mavi, 80 nm boyutundakiler gök mavi, 100 nm boyutundakiler parlak sarı,50 nm boyutundaki altın kürecikler sarımtırak yeşil, 100 nm boyutundakiler mercan ve 100 nm boyutunda gümüş prizmalar kırmızı renk vermektedir cama [16]. Asırlar boyunca altın nanopartiküller kırmızı renkli objelerin elde edilmesinde oldukça sık kullanılmıştır ve bunlara “gold ruby glass / altın yakut cam” adı verilmektedir. Dördüncü ve on ikinci yüzyıllarda Roma çevresinde inşa edilen kiliselerin çoğunda duvarlarda ve tavan mozaiklerinde ten rengi cam tesseralar kullanılmıştır ve bu örneklerde de nanopartiküller yine karşımıza çıkmaktadır. X-ışını emisyonu analizlerine bakıldığında konsantrasyonları 10 ve 35 ppm arasında değişen altın yapılar bulunmuştur [15]. Altın naopartiküller sadece cam ile kalmamış aynı zamanda porselen endüstrisinde de pembe ve kırmızı renkte sırlamak için kullanılmıştır [15]. Çin antik kültüründe 20-60 nm arasında değişen boyutlara sahip olan altın nanopartiküller porselen yapımında kullanılmış, “Cassius Moru / Purple of Cassius” olarak adlandırılan renk ünlü “Famille Rose” adlı Çin porselenin de başarılı bir şekilde uygulandığı görülmektedir [15,16]. Günümüzde de Baccarat ve Murano gibi ünlü cam firmaları kırmızı rengin eldesi için altın nanopartikülleri kullanmaktadır [15]. Nanoteknolojinin getirdiği optik özelliklere bir başka ilgi çekici örnek de Antik Mısır’a aittir. Siyah renkli saç o çağın en gözde renklerinden biriydi ve saçlarda bu rengi elde edebilmek için nanoparçacıklar kullanılmıştır. Arkeolojik kazılar sonucu elde edilen saç tellerinin TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) ile yapılan analizleri sonucunda 5nm boyunda galen (PbS) nanokristaller bulunmuştur. Bu kristaller aslında quantum dotlar gibidir ve boyaya katılmasıyla saçın optik özelliklerini geliştirmektedir [21]. Antik çağda nanopartiküllerin kullanımının oldukça fazla kullanılması bilinen bir gerçektir ancak bunun yanında başka gizli kalmış nanoteknoloji içeren uygulamalar da mevcuttur. 17. Yüzyılda yapılmış olan Şam çelik kılıçlar üstün mekanik

dayanıma ve keskin kenarlara sahiptirler. Yapılan analizlere göre bu özellikler sahip oldukları karbon nanotüp ve sementit nanotellerden ileri gelmektedir [15]. Nanoteknolojinin antik çağlarda büyüleyici ve biraz da gizemli bir şekilde kullanılmasına karşın günümüzdeki kavramı ilk olarak Nobel ödüllü fizikçi Richard Feynman'ın (1918-1988) unutulmaz sözleriyle başlamıştır. 29 Aralık 1959'da Amerikan Fizik Topluluğu'nun Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nde düzenlenmiş olan toplantıda "There's Plenty of Room at the Bottom" ("Aşağıda Daha Çok Yer Var") var diyerek nanoteknolojinin kapıları aralanmıştır [17,21]. Feynman ayrıca gelecekte "24 ciltlik Britannica Ansiklopedisi'ni toplu iğne başına yazılabileceğini" beyan etmiştir [15]. 1959'da yaptığı konuşma, daha gelişmiş elektron mikroskoplarının, üstün özelliklere sahip biyolojik yapıların minyatür bilgisayarların yapılmasını, atomların yeniden düzenlenmesini ve küçük ölçekte manipülasyonları kapsamaktadır [19,21]. Nanoteknoloji terimini ilk olarak kullanan Norio Taniguchi'dir [18]. Taniguchi, 1974 yılında yayınlanan "On the Basic Concept of Nano-Technology" ("Temel Nano-Teknoloji Kavramı Hakkında") adlı makalesinde nano ölçekteki malzemelerin nanometre düzeyinde bir mühendisliğe tabi olarak incelikle üretilmesi şeklinde nanoteknolojiyi tanımlamıştır. Taniguchi, Feynman'ın düşüncelerini geliştirmiş ve malzemelerin işlenmesi ve mikroskop aracılıyla davranışlarının incelenmesi üzerine odaklanmıştır [17]. K. Eric Drexler, 1981 yılında Feynman ve Taniguchi tarafından daha önceden tartışılmış olan "top-down" (yukarıdan-aşağıya) yöntemi yerine "bottom-up" (aşağıdan yukarı) yöntemini tanımlamıştır [18]. 1985 yılında oldukça önemli bir gelişme olan karbon nanotoplar R. Curl Jr., H. Kroto ve R. Smalley tarafından keşfedilerek nanoölçekteki yeni bir malzeme bilim dünyasına katılmıştır [17,19]. 1986 yılında K. Eric Drexler tarafından yazılan "Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology" adlı kitap hem teknik bilgiye sahip olamayan kitleye hem de bilim insanlarına hitap edecek şekilde yazılmış olup nanoteknolojiyi daha da popüler bir terim haline getirmiştir [17,18]. Ayrıca bu kitap, Norio Taniguchi'nin tanımladığı "nanoteknoloji" kavramına da vurgu yaparak öne çıkmasını sağlamıştır [21]. Drexler, "atomları her türlü makul dizilişte yerleştirebilecek", "doğa yasalarının mümkün kıldığı neredeyse her şeyin" yapılmasını sağlayabilecek moleküler düzeyde tasarıma dayanan yeni bir teknolojiyi öne sürmüştür. Bu bir tür "moleküler imalattır" [17]. Nanoteknolojinin önemli kilometre taşlarından biri Feynman'ın daha önceden bahsetmiş olduğu

nanoyapıların fiziksel boyutlarının ölçülmesi, yapılarının görüntülenmesi ve daha iyi anlaşılmasını sağlamak için bazı yöntem ve aygıtların geliştirilmesidir [19]. 1981 yılında ilk taramalı sondalı mikroskop Gerd Binning ve Heinrich Rohrer tarafından IBM'de geliştirilmiş bir taramalı tünelleme mikroskobudur (STM) [17]. 1986 yılına gelindiğinde G. K. Binning, C. F. Quate ve C. Gerber, atom kuvveti mikroskobunu (AFM) geliştirilmişlerdir [19]. IBM 'deki taramalı sondalı (prob) mikroskop gibi aygıtların üretilmesiyle bilim insanları atomları tek tek ve molekülleri hiç olmadığı kadar yakından incelemeyi başarmışlar bunun yanı sıra atomları manipüle etmeyi başarmışlardır. 1989 yılında Zürih'te IBM'de Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) sayesinde ksenon atomlarının hareket ettirilmesiyle nikel yüzey üzerine şirketin logosu olan "IBM" harfleri yazılmıştır [17,19]

2.1.1. Nanomalzemeler

Nanoboyutta görüntülenmenin yapılmasının ardından nanoteknoloji alanındaki keşiflerin hız kazanmasıyla birlikte çeşitli nanomalzemeler geliştirilmiştir. Nanomalzemelerin üretilmesinde geleneksel yöntemlerden (kesme, ezme, dövme ve kırpma vb.) farklı temellere dayanan yöntemler izlenmektedir [17]. Bu yöntemler temel olarak iki kısma ayrılmaktadır [17,19].



Şekil 2.4. Nanaoyapıların üretim yöntemleri a) aşağıdan yukarıya yöntemi, b) yukarıdan aşağıya yöntemi [23]

Aşağıdan yukarıya (bottom-up) yönteminde doğanın yapı taşları olan atomların veya moleküllerin istenilen şekilde dizilmesiyle nano ölçekli malzemeler elde edilir [17,19]. Fiziksel veya kimyasal tetikleyicilerle (pH, konsantrasyon, sıcaklık vb. değişimleriyle) oluşturulabilirler. Kendiliğinden oluşma (self-assembly), pozisyonel birleştirme ve kimyasal sentezi bu yönteme örnek olarak verebiliriz [23,24]. Yukarıdan aşağıya (top-down) yönteminde ise makro yapıya sahip materyalin aşındırma, öğütme ve işlenmesiyle Nanoyapıların oluşturulmasını ele almaktadır [24,19]. Litografi tekniğini bu yönteme örnek olarak verebiliriz [23]. Nanomalzemeler karbon bazlı olabilecekleri gibi metal ve diğer inorganik materyallerden de oluşabilmektedirler [25]. Bu sebeple nanoteknoloji sayesinde geliştirilen nanomalzemeleri organik ve inorganik olarak ikiye ayırabiliriz. Karbon nanomalzemelerin başında 1985 yılında Curl, Kroto ve Smalley tarafından keşfedilen ve bu sayede Nobel Ödül'ü aldıkları Bucky topu (fullerene) gelmektedir. Smalley ve arkadaşları grafit kristalini eritmiş ve buharlaştırmıştır. Karbon atomlarının buhar halini almasından sonra bu buhar farklı büyüklüklere sahip kürelere dönüşmüştür. Birçok malzemenin geliştirilmesinde ve karbonun diğer allotroplarının oluşturulmasında kullanılan buhar fazında büyütme (buhar biriktirme) kullanılarak yapılmıştır. Farklı büyüklükte oluşan bu kürelerin top şeklinde kafes yapıları oluşturduğu gözlenmiştir [19,17]. Kürelerde 60 adet karbon atomu bulunmasından dolayı bu toplara C60'da denilmektedir. Bucky topları tek bir atom gibi davranabilmelerinin yanı sıra elektron alarak tıpkı bir iyon gibi davranabilirler. Süperiletken kristal malzemeler oluşturabilirler. Tıp alanında ve zırh yapımında kullanılabilmektedirler [17]. Grafitten elde edilen bir diğer nanomalzeme ise karbon nanotüplerdir. Karbon nanotüpler grafit levhalarının kıvrılarak silindir haline gelmesiyle oluşmuş yapılardır [17]. Karbonun tüp şeklinde bir yapı oluşturması 1991 yılında lijima tarafından bulunmuştur [19]. Tek bir karbon levhadan (tek duvarlı karbon nanotüp- SWNT) oluşabileceği gibi eşmerkezli olarak veya kıvrılmış şekilde birden fazla levhadan (çok duvarlı nanotüp-MWNT) oluşabilmektedirler. Bunlara ek olarak nanotüplerin kıvrılma yönlerini gösteren ve fiziksel özelliklerini etkileyen kiralite özelliklerine göre nanotüpler kiral, koltuk ve zigzag olarak farklı yapılarda bulunabilirler [17]. Young modülüsleri yüksek olup sert bir yapıya sahip olmalarının yanı sıra büyük kırılma gerilimine de sahiptirler tüm bu özellikleri ile bilinen en güçlü malzemelerden biridirler [17]. İnorganik malzemelere geçtiğimiz

zaman birbirinden farklı şekil ve kimyasallardan oluşan yapılar ortaya çıkmaktadır. İnorganik malzemelerin sınıflandırılması boyutlarına göre yapılacak olunursa üç kategoriden oluşmaktadır; sıfır boyutlu nanoyapılar, tek boyutlu nano yapılar ve iki boyutlu nanoyapılar [17]. Sıfır boyutlu nanoyapılar her yönlerinde nanometrik boyutlara sahiptirler [26]. Bu yapıların en başında kuantum noktaları (QD) gelmektedir. 1970'li yıllarda bir kuram olarak ortaya çıkmasının ardından 1980'li yılların başında sentezi gerçekleştirilmiştir [17]. Kuantum noktalar olarak bilinen bu nanokristal yapılar yarıiletken olup seçici bir şekilde görünür spektrum dalga boylarında ışığı yayabilmektedir. Kuantum noktalar, biyoteknolojide hücrelerin işaretlenmesinde, diyagnostik ve araştırma amaçlı görüntülemede kullanılmaktadır [25]. Tek boyutlu nanoyapılar, sadece iki boyutlarında nanometrik büyüklüklere sahiptirler [26]. Görünüşleri tel veya çubuğa benzemektedir. Nanokristalitler, nanoçubuklar, nanoteller, lifler, nanokablolar, nanotüpler ve nanotüpçükler tek boyutlu nanoyapılardan bazılarıdır [17]. İki boyutlu nanoyapılar ise üç boyuta sahip olmalarına rağmen atomik olarak ince bir yapı gösteren nanomalzemelerdir [26]. İnce filmler olarak da adlandırılmaktadırlar. Bu nanoyapılar elektronik cihazlar ve fotovoltaik uygulamalar da dahil olmak üzere geniş bir alanda kullanılmakta ve geliştirilmektedirler [17].

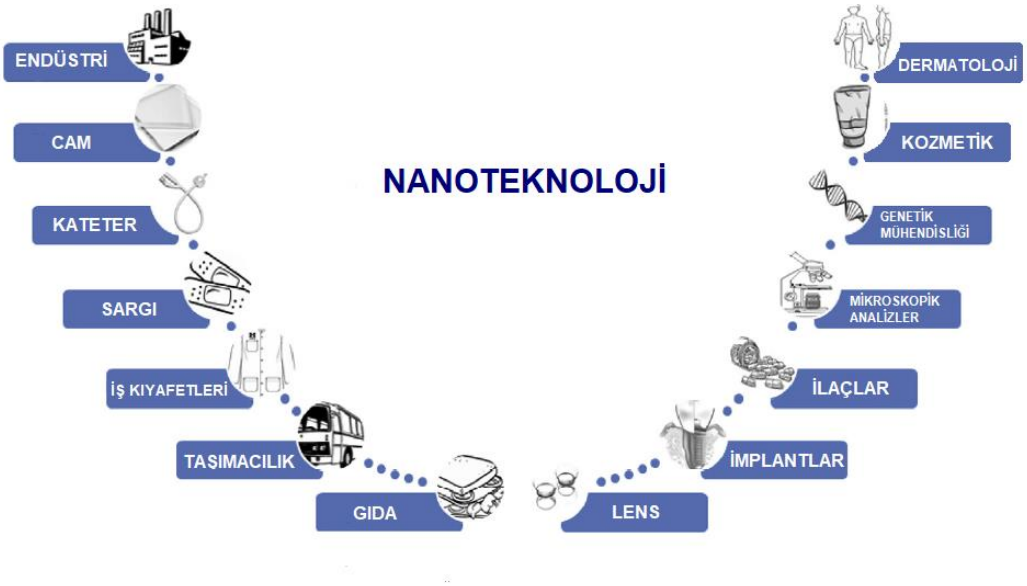
2.1.2. Nanoteknolojinin Kullanım Alanları

Nanoteknolojinin kullanım alanları gıdadan uzaya kadar geniş bir yayılım göstermektedir [16]. Nanoteknolojinin sunduğu avantajlar [27];

- Nanoteknoloji çeşitli özelliklerin farklı kombinasyonları ile yeni malzemelerin oluşturulmasına imkan sağlar.

- Nanoölçekteki cihazlar daha az materyale ihtiyaç duymakla birlikte daha az enerji ve sarf malzemesi kullanmaktadır. Bu fonksiyonlarından dolayı daha geniş bir erişilebilirlik aralığına sahiptirler.

Nanoteknolojinin sahip olduğu bu avantajlar onun daha geniş bir kullanım alanına sahip olmasını sağlamaktadır.



Şekil 2.5. Nanoteknolojinin uygulama alanları [28].

Nano boyutta devre elemanlarının üretilmesiyle elektronik alanında ve özellikle bilgisayar alanında yeni gelişmeler beklenmektedir [19]. Nanotellerden geliştirilen elektrotlar, günümüzdekilerden daha ince ve esnek bükülebilen ekranların üretilmesine olanak sağlamaktadır [16]. Nanomalzemelerin ve nanokompozitlerin geliştirilmesiyle fosil yakıt endüstrisinde verimlilik sağlanmaktadır. Nanokompozitlerin kullanımı ile tasarlanan motorlar yüksek verimlilikle çalışmakta ve çevreyi daha az kirletmektedirler [29]. Günümüzde yakıt hücreleri, güneş pilleri ve bateriler nanoteknoloji tarafından geliştirilmektedir. Enerji üretimi için en büyük güçlerden biri yakıt hücrelerinin kullanılmasıdır Ancak yakıt hücrelerinde katalizör olarak kullanılan platin oldukça pahalı bir maddedir. Platin nanopartiküller büyük yüzey alanı ve buna bağlı olarak daha iyi bir reaktiviteye sahiptirler. Yakıt hücrelerinde platin nanopartiküllerinin kullanılması ihtiyaç duyulan madde miktarının azaltılır ve böylece daha ekonomik bir şekilde enerji üretimi gerçekleştirilmiş olur [16]. Günümüzün en büyük sorunlarından biri haline gelen su ve hava kirliliğine karşı nanoteknolojide ki gelişmeler çözüm vadetmektedir. Özellikle arsenik tarafından kirlenen suların remediasyonları demir oksit nanopartiküllerinin kullanılmasıyla gerçekleştirilebilmektedir [15]. Nanoteknoloji birçok kozmetik ürününde de kendini göstermektedir; nemlendiriciler, saç bakım ürünleri, makyaj malzemeleri

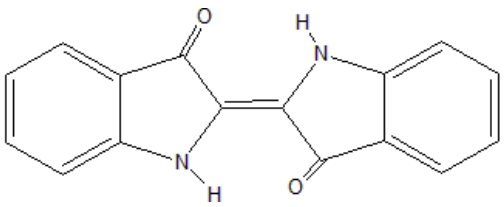
ve güneş kremleri. Titanyum dioksit (TiO_2) ve çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri güneş kremlerinin içerisinde UV filtresi işlevi gören en önemli bileşenlerden biridir [20]. En popüler kozmetik markaları (L'Oreal, Johnson & Johnson, Avon, Henkel, Unilever, Estee Lauder, Revlon) ürünlerinde nanopartikülleri kullanmaktadırlar [28]. Birçok yüz temizleyici ve nemlendiricisi içerisindeki gümüş nanopartiküller (AgNPs) ve altın naopartiküller (AuNPs) antibakteriyel ve anti-inflamatuvar, cilt yaşlanmasını önleyici, cilt elastikiyetini geri kazandırıcı etki yaparlar [28]. Nanoteknolojinin kullanımıyla tarım ve gıda üretiminde nano sensörler sayesinde pestlerin kontrolü ve ekinlerin büyümesi kontrol edilebilir ve böylece bitki hastalıklarının erkenden tespiti sağlanabilmektedir. Bu nanosensörler üretimi arttırmakla beraber gıda güvenliğini de sağlamaktadır [20]. Gıda sektöründe nanoteknoloji sayesinde daha hijyenik ve dayanıklı ambalajların üretilmiştir. Hayvanların barındıkları yerlerde oluşan kötü kokuların nano filtreler sayesinde temizlenmesi ve daha hijyenik ortamların oluşması sağlanmaktadır [29]. Nanoteknolojinin tekstil sektöründe kullanılmasıyla multifonksiyonel ve özel fonksiyonlara ait ürünlerin üretilebilmektedir. Antibakteriyel, UV korumalı, kolay yıkanabilen, koku tutmayan, su itici ve leke tutmayan kıyafetler bunlardan bazılarıdır [20]. Nanoteknolojinin en çok kullanıldığı alanlardan biri de sağlık ve tıp alanıdır. Nanoteknoloji sahip olduğu boyutlar sayesinde moleküler düzeyde canlı sistemlere müdahale etme şansı vermektedir [29]. Sentetik nanoboyuttaki materyaller kan damarı duvarını, kan-beyin bariyeri gibi geçilmesi zor bölgelerden geçebilir ve hücre membranının farklı alım mekanizmalarıyla hücre içerisine alınabilirler [30]. Ayrıca gen çalışmalarındaki zorlukların nanoölçekteki materyaller ile aşılabileceği düşünülmektedir [19]. Kuantum noktaları (QD), sahip oldukları optik ve elektronik özellikleri sayesinde kanser hücrelerine bağlanıp onları işaretleyebilmekte, floresan etiket işlevi görmektedirler. Nanopartiküller vasıtasıyla kemoterapi ilaçları direkt olarak tümör hücresine taşınması sağlanmaktadır. Bu sayede sağlıklı hücrelerdeki hasar en minimuma indirilmiş olur [16]. Tüm bunlar göz önüne alındığında nanoteknoloji umut vadeden yeni teşhis ve tedavi sistemleri sunmaktadır.

2.2. Nanokompozitler

Kompozit materyal terimi iki veya daha fazla basit materyalin (metal, polimer, seramik vb.) ve dağınık bir fazda bulunan (cam fiber, karbon partikül, toz silika, kil minerali vb.) bir maddenin bir araya gelmesiyle oluşan malzemelerdir. Bunlara ek olarak kompozit malzemelerin sahip olduğu özellikler yapıyı bir araya getiren maddelerin özelliklerinden oldukça farklıdır [31]. “Nanokompozit” terimi ilk olarak S. Komerneni, R. Roy ve çalışma arkadaşları tarafından 1980’lerin başında sol-gel prosesleri bağlamında kullanmışlardır. Günümüzde nanokompozit adı bileşenlerden en az birinin boyutunun birkaç angstromdan (Å) birkaç nanometreye (nm) sahip olduğu heterojen yapılara verilmektedir. Bu özellik materyalleri özellikleri açısından diğer bileşenlerden farklı yapmaktadır [32]. Nanokompozitler matris içerisinde nanoboyutlara sahip partiküllerin dağıldığı materyallerdir [33].

İnsan tarafından tasarlanan nanokompozitlerin yanı sıra doğada da birçok nanokompozit örneği mevcuttur; kemikler, dişler, deniz kabukları vb.. İnsan eliyle yapılan nanokompozitler aslında çok eski dönemlere dayanmaktadır, arkeolojik çalışmalarda nanokompozitlerin en eski örneklerini görmek mümkündür. Bu duruma en iyi örnek olarak, Mayalar tarafından hazırlanan Yucatan yarımadasındaki Maya mavisi pigmenti verilebilir. Isıtma işlemi sırasında indigo molekülleri poligorskitin sahip olduğu tünellere yerleşir, böylece yapıya oldukça dayanıklı sağlam mavi bir renk verir [8]. İndigo molekülü ve Maya Mavisi ile ilgili antik bir çalışma Şekil 2.6.'da verilmiştir

a)



b)



Şekil 2.6. a) İndigo molekülü [34] ve b) Maya klasik döneminin sonlarına ait Yüksek rütbeli bir savaşçının tasvir edildiği Maya Mavisi pigmentinin kullanıldığı duvar resminin bir kısmı [35].

Son yıllarda inorganik-organik hibrit materyallerin geliştirilmesi oldukça dikkat çekmektedir. Bu durumla paralel olarak atomik/ moleküler düzeyde (nanometre skalasında) silika ve silikatlar gibi inorganik maddelerin organik maddeler ile bir arada kullanıldığı kompleks sistemlere yönelik araştırmalar yoğun bir şekilde artmıştır [31]. Nanokompozit malzemeler matris materyallerine göre üç kategoride sınıflandırılabilirler [4]:

- Seramik matris nanokompozitler
- Metal matris nanokompozitler
- Polimer matris nanokompozitler

Nanokompozit matrislerine göre farklı tipte nanokompozit örnekleri çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Farklı tiplerdeki nanokompozit örnekleri, (CNT: karbon nanotüp) [36].

Nanokompozit Matrisi	**Örnekler**
Seramik	Al_2O_3/SiO_2, SiO_2/Ni, Al_2O_3/TiO_2, Al_2O_3/SiC, Al_2O_3/CNT
Metal	Fe-Cr/ Al_2O_3, Ni/ Al_2O_3, Co/Cr, Fe/MgO, Al/CNT, Mg/CNT
Polimer	Termoplastik/ thermoset polimer/ tabakalı silikat, polyester/ TiO_2, polimer/ CNT, polimer/ çift tabakalı hidroksit

Dünya çapında nanokompozitlerin ticari uygulamaları her geçen gün hızla artmakla birlikte aşağıdaki alanlara yönelik daha çok ürün geliştirilmektedir [37].

- İlaç taşıyıcı sistemler
- Anti-korozyon bariyer kaplamaları
- UV koruyucu jeller
- Yağlar ve çizilmeyen boyalar
- Yanmayı geciktirici malzemeler
- Yeni aşınmaya ve çizilmeye karşı dayanıklı malzemeler
- Üstün dayanıklı lif ve filmler

2.2.1. Polimer Nanokompozitler

Polimerler insanlığın başlangıcından beri hayatın bir parçası olmuştur. Büyük bir alanda kendisini gösteren polimerler günümüzde poliolefinler, epoksiler ve mühendislik reçineleri gibi sentetik ürünleri oluşturup inşaat, sağlık ve teknoloji gibi birçok alana malzeme sağlamaktadır. Küresel polimer üretimi tahmini olarak yıllık yaklaşık 113 milyar kilogramdan 181 milyar kilograma kadar artış göstermektedir [6].

Nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte nanokompozitlerin de uygulamaları artmıştır. En sık kullanılan nanokompozitlerin başında polimer nanokompozitler gelmektedir. “Polimer nanokompozit” terimi ilk olarak 1980’lerin sonunda majör bileşeni polimer ve en az bir boyutunun 100 nm altındaki boyuta sahip minör bileşeni olan çoklu bileşen sistemlerin tanımlanması için kullanılmıştır. İnorganik-organik hibritler ve polimer içeren moleküler kompozitler için en uygun sinonim olarak polimer nanokompozit terimi kullanılmaktadır [38]. Polimer nanokompozitler dayanımı yüksek ve fonksiyonel ürünlerin geliştirilmesini mümkün kılmıştır [39].

Polimer nanokompozitler, polimer nanoteknolojisinin bütünleyici bir yönüdür. Polimer nanokompozitler, en az bir boyutu 10-100 Å olan inorganik partiküllerin organik polimer matrisi ile uyumlu bir yapı göstermesi sonucu oluşurlar. Ve polimerin özelliklerini çarpıcı ölçüde geliştirirler. İnorganik partiküller olarak katmanlı yapıya sahip özellikle smektit türü killer gibi maddeler seçilmektedir. Nanometre ölçekteki tanecik boyutları, nitelik ve şekil özelliklerinin ayarlanmasıyla arzu edilen polimer nanokompozitler elde edilir. Bu farklı içeriklere sahip polimer nanokompozitlere örnek olarak;

- Kil-polimer nanokompozitler
- Metal-polimer nanokompozitler
- Karbon nanotüp polimer nanokompozitler verilebilir [40].

Polimer nanokompozitler geleneksel olarak dolgu polimerlere alternatifler sunmaktadırlar. Saf polimerler veya geleneksel kompozitlerle karşılaştırıldıklarında modülüs ve dayanıklılıklarının arttığı, bariyer özelliklerinin, çözücü ve ısıya dayanıklılık özelliklerinin geliştiği, alev alabilirliğinin azaldığı görülmektedir [41].

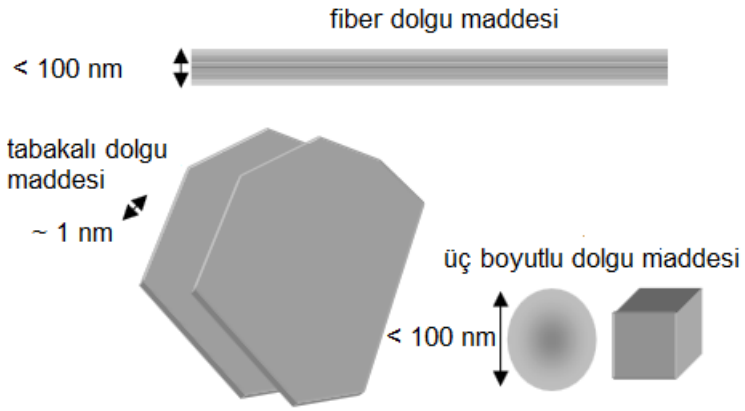
2.2.2. Polimer-kil Nanokompozitler

Geçen yüzyılın sonundan günümüze kadar polimer biliminin ve nanoteknolojinin gelişmesinin bir sonucu olarak polimer nanokompozitler çeşitli uygulama

alanlarında yer almışlardır [42]. Polimerler doğasında var olan düşük termal kararlılık ve zayıf mekanik özellikler gibi sınırlayıcı durumlarından dolayı nadiren uygulamalarda tek başlarına kullanılırlar. Bu sebeple karbon siyahı, kil, talk, ahşap unu ve kalsiyum karbonat gibi inorganik dolgu maddelerinin yapıya eklenmesiyle bu sınırlamaların üstesinden gelinir. [43]. Modifiye doğal ve sentetik killerin polimer nanokompozitlerin tasarımı için kullanımının geliştirilmesi bu bağlamda önem kazanmıştır. Nanokompozitlerin hazırlanmasında montmorilonit, hektorit, laponit, sepiolit, saponit, bentonit, vermikülit, kaolinit ve klorit gibi doğal killer veya sentetik montmorilonit, hektorit ve çeşitli tabakalı çift hidroksit gibi sentetik killerin modifiye halleri kullanılmaktadır [42]

Polimer nanokompozitlerde ki nano dolgu malzemelerini boyutlarına göre gruplayacak olursak [33,34]:

- Tek boyutlu yapıya sahip olanlar (tabakalı yapı)
- İki boyuta sahip olanlar (fiber şeklinde)
- Üç boyuta sahip olanlar (küresel yapılar) şeklindedir.



Şekil 2.7. Polimer nanokompozitlerde kullanılan boyutlarına göre nano dolgu maddeleri [44]

Tabakalı silikatların polimerlerle birlikteliklerini ele alan çalışmalar ilk olarak yaklaşık 40 yıl ve öncesine dayanmaktadır. 1990'lı yılların başında bu teknoloji tanımlanmış, açıklanmıştır. Monomerlerin *in situ* polimerizasyon yoluyla kil

yapısına eklenmesi Toyota araştırma grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda sentezlenen poliamid 6/organokil nanokompozitlerin termal ve mekanik özelliklerin önemli derecede arttığı gözlenmiştir. Toyota grubunun yaptığı bu öncü çalışma polimer-kil nanokompozitlerin (PCN's) kilometre taşlarını oluşturmuştur [45,46].

Tabakalı silikatlarla oluşturulan polimer-kil nanokompozitler, geleneksel nanokompozitlerle kıyaslandığında üstün mekanik özelliklere (oda sıcaklığında yaklaşık %40 oranında çekme dayanımının arttığı görülmüştür), ısıya karşı dayanıma (bozunma sıcaklıkları artış gösterir), kimyasal dirence (O_2 ve H_2O geçirgenlikleri düşüşler gözlenmiştir) sahip olmaktadırlar [41]. Polimer-kil nanokompozitlerin %80'i otomotiv, havacılık ve ambalajlama endüstrisinde kendisini göstermektedir. Bunun yanı sıra çok çeşitli alanlarda polimer-kil nanokompozitlerden çok farklı alanlarda yararlanılmaktadır. Çizelge 2.2.'de polimer-kil nanokompozitlerin uygulama alanları ve polimer-kil nanokompozit içeren ürünler yer almaktadır [46].

Çizelge 2.2. Polimer-kil nanokompozitlerin uygulama alanları ve polimer-kil nanokompozit içeren ürünler.

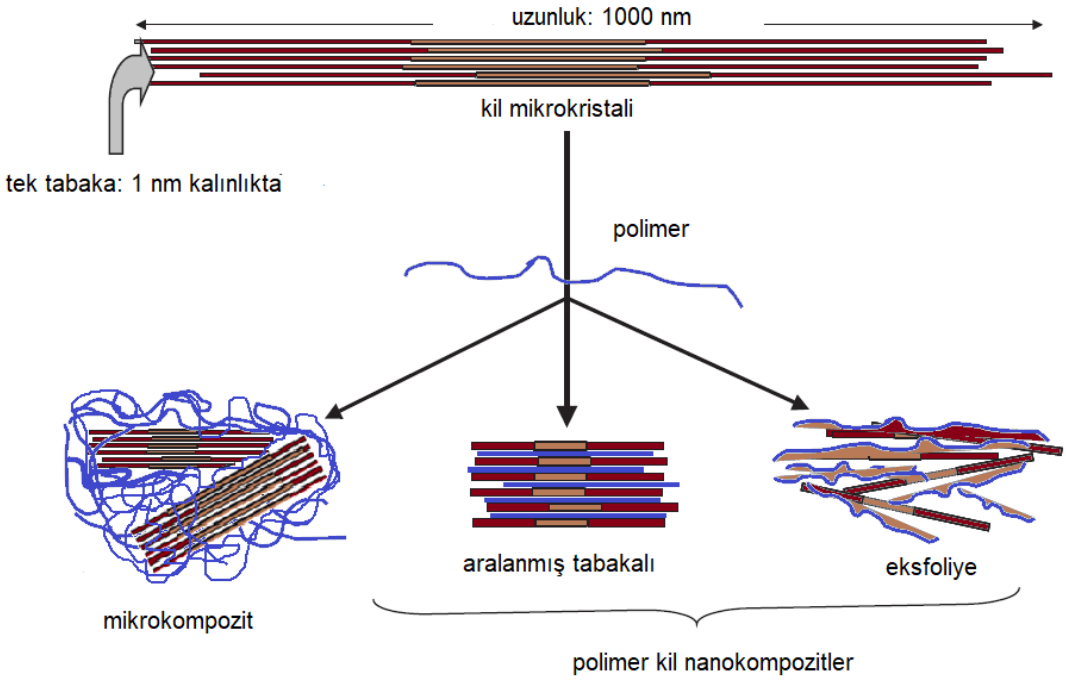
Otomotiv	**Ambalajlama**	**Enerji**	**Biyomedikal**	**İnşaat**	**Ev mobilyası**
-basamak -gaz tankı komponentleri -ön göğüs paneli -kapı kolları -zemin malzemeleri -motor kapakları -tamponlar	-alkollü ve alkolsüz içecek ambalajları -peynir ve et ambalajları -meyve su kutularının iç filmleri	-yakıt hücreleri -lityum piller -güneş panelleri -nükleer reaktörler -kapasitörler	-ilaçlar -dental ve kemik protezler -yapay dokular	-borular -kablolar	-mobilyalar -elektronik ev aletleri

2.2.3. Polimer-Kil Nanokompozitlerin Sentezlenmesi

Yeni nesil kompozitler olan polimer-kil nanokompozitler, polimer matrisinin (partiküllerinin en az bir boyutunun nanometre aralığında olan) silikatların oluşturduğu dağınık fazla bir araya gelmesi sonucu kurulan yapılarıdır. Genellikle filosilikat (2:1 yapısında olan killer) kil ailesinin üyeleri olan montmorilonit, saponit ve hektorit gibi smektit türü killer kullanılmaktadır. Bu killerin kalınlıkları yaklaşık 1nm olup yan boyutları 30 nm ile mikrometre arasında değişiklik göstermektedir [46]. Laponit kili hariç kil minerallerinin diğer boyutları kalınlıklarından yaklaşık 1000 kat daha büyüktür [31]. Bu kil minerallerinin polimerler ile bir araya gelmesi farklı yapılara sahip nanokompozitleri oluşturmaktadır. Bu farklı yapılar:

- Mikrokompozitler (geleneksel kompozit)
- Aralanmış tabakalı nanokompozitler
- Dağılmış (eksfoliye) nanokompozitlerdir [31].

Farklı yapılara sahip polimer-kil birliktelikleri Şekil 2.8.'de verilmiştir.



Şekil 2.8. Farklı yapılara sahip polimer-kil nanokompozitler [31].

Geleneksel kompozitler veya nanokompozitler bileşenlerin polimer ve silikat tabakaları arasındaki etkileşimin gücü ve işleme koşullarına göre form almaktadırlar. Geleneksel kompozitler de olarak bilinen mikrokompozitlerde polimerler kil tabakaları arasına difüzlenemezler [47]. Kil tabakalarının arasında polimerin yerleşebileceği alanlar ya çok az ya da mevcut değildir. Aralanmış tabakalı polimer-kil nanokompozitlerde kil tabakalarının arası düzenli bir şekilde açıktır ve polimerler bu aralıklarda yer almaktadır [31]. Kristalografik olarak düzenli yapıdadırlar, polimer/ kil oranı ne olursa olsun tekrar eden nanometre boyutunda aralıklar mevcuttur [48].

Eksfoliye polimer-kil nanokompozitlerde ise kil tabakaları polimer zincirleri arasında gelişigüzel bir şekilde dağılmışlardır. Sentezi gerçekleştirilen polimer-kil nanokompozitlerin hangi türde bir yapı oluşturduğu TEM ve XRD analizleri ile ortaya konulabilmektedir [31].

Smektit türü killer içeren polimer-kil nanokompozitlerin sentezi için çeşitli yöntemler bulunmakla birlikte en çok kullanılan sentez yöntemleri:

- Yerinde (*in situ*) polimerizasyon
- Çözelti ortamında polimerizasyon
- Eriyik ortamda polimerizasyon yöntemleridir [7].

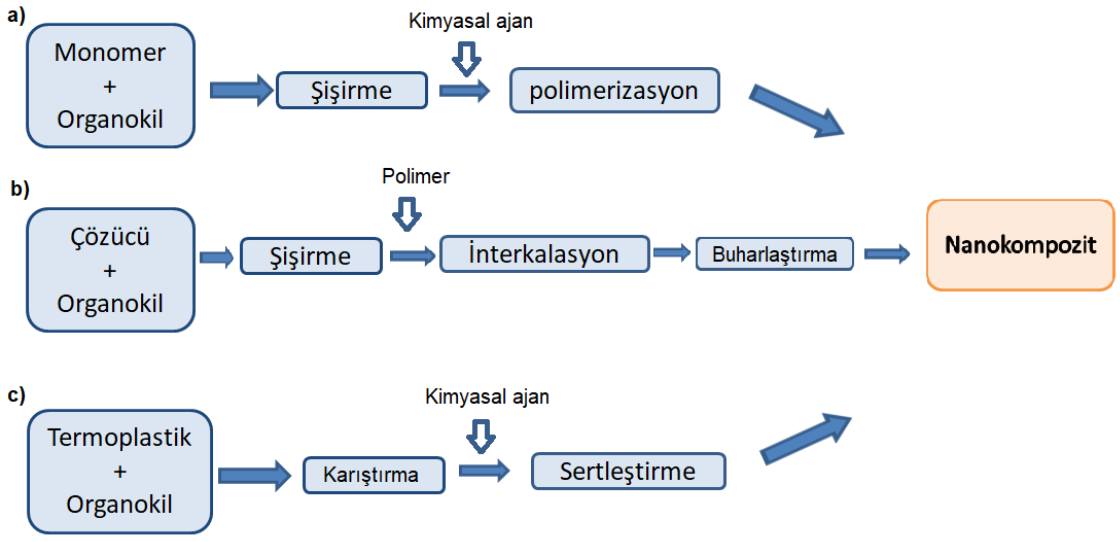
Kil minerallerinin tabakalar arasında ilk polimerizasyon 1961 yılında Blumstein tarafından gerçekleştirilmiştir. Asetonitril ve metil metakrilat gibi doymamış monomerlerin homopolimerizasyonu daha öncesinde tabakaları aralanmış smektit türü kilde yapılabileceğini göstermiştir [31]. Bazı kaynaklarda yerinde (*in situ*) polimerizasyon yönteminin ilk örneği olarak 1993 yılında Usuki ve arkadaşlarının yaptığı çalışma yer almaktadır. Usuki ve arkadaşları alkilamonyum ile modifikasyonu gerçekleştirilmiş silikat tabakaları arasında ε-kaprolaktamın *in situ* halka açılması polimerizasyonuyla eksfoliye Naylon-6/kil hibriti başarıyla sentezlemişlerdir [49,50]. Yerinde (*in situ*) polimerizasyon yönteminde ilk olarak kil minerallerinin tabakalarının arası çözelti içerisinde veya monomer çözeltisi içerisinde aralanır, bu aralanmayla birlikte monomerlerin ısı, radyasyon, katalizör veya diğer başlatıcılar sayesinde polimerizasyona başlamaları ve polimer zincirlerini oluşturmaları sağlanır [7].

Çözelti ortamında polimerizasyon yöntemi iki aşamalı bir proses olup polimerin çözücü ile yer değiştirmesi esasına dayanmaktadır [37]. Bu yöntemde ilk aşamada kil tabakalarının polimerin de çözünebildiği bir çözücü içerisinde tabakalarının birbirinden ayrılması sağlanır. Ardından kilin bulunduğu bu çözücü ortamına polimer karıştırılır ve çözücünün yerini polimerin alması sağlanır. Son aşamada ise çözücü kil-polimer kompleksinden buharlaştırma ile uzaklaştırılır ve nanokompozit maddenin elde edilmesi sağlanır [7].

Vaia ve arkadaşları tarafından 1993 yılında geliştirilen eriyik ortamda polimerizasyon yönteminde silikat termoplastik bir polimer matrisi ile eriyik halde karıştırılır [51]. Bu koşullar altında polimer-kilin tabakaları arasında doğru

yönlenir ve nanokompozit formunu oluşturur. Bu yöntemde itici güç, polimer ve kil arasındaki etkileşime ait entalpik katkıdır [46].

Tüm bu yöntemlere ait özet niteliğindeki akış şeması Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9. Polimer-kil nanokompozitlerin sentezlenmesinde kullanılan üç temel yönteme ait akış şeması a) *in situ* polimerizasyon, b) çözelti ortamında polimerizasyon, c) eriyik ortamda polimerizasyon [7].

2.3. Killer, Sınıflandırılması ve Özellikleri

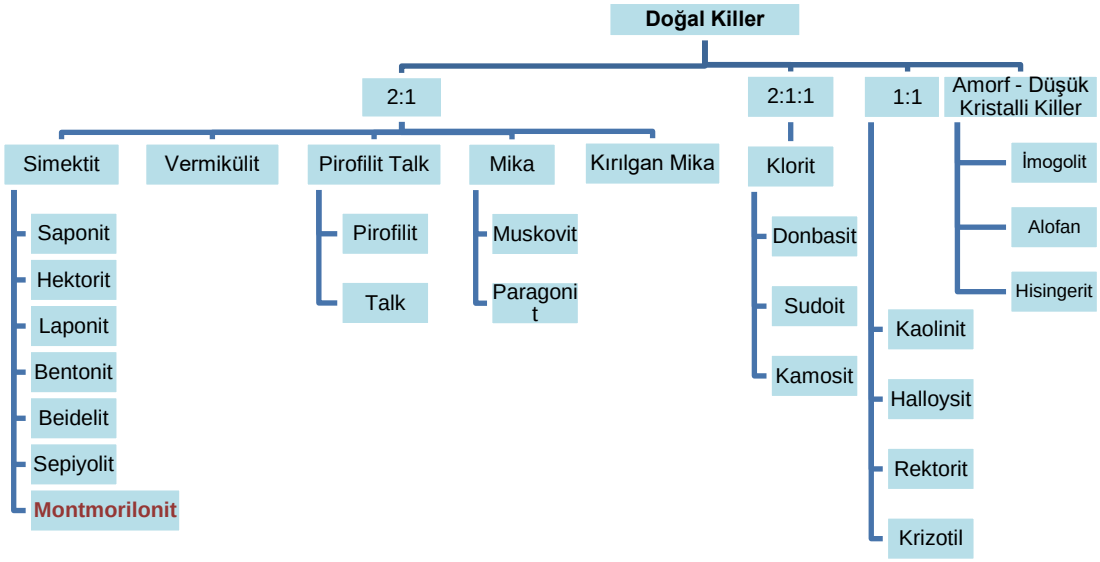
Toprağın en aktif kısmı kolloid durumda olan kısmıdır. Bu kolloid fraksiyon iki ana kısımdan oluşmaktadır:

- İnorganik toprak kolloidleri
- Organik toprak kolloidleri

Kil mineralleri, inorganik toprak kolloidlerinin en önemli elemanlarından biridir. [52]. Jeolojinin kurucusu olan Georgius Agricola (1494-1555) kilin tanımını yapmış ve ilk defa formülüze etmiştir [53]. Feldisipat, mika ve silikatların

ayrışması sonucu ortaya çıkan hidroalüminyum ve demir silikatları killeri oluşturmaktadır [54]. Silikat mineralleri Dünya'nın kabuğunun büyük bir kısmını oluşturmaktadır [55]. Killer kökenlerini alkali volkanik kül ve kretase periyodundaki (85-125 milyon yıl önce) kayaların hidrotermal bozunmasından almaktadır [33]. Killer tortul kayalarda ve toprakta bol bulunmalarının yanı sıra bitkiler için besin elementleri olan K (potasyum), Na (sodyum), Ca (kalsiyum), Mg (magnezyum) gibi elementleri yıkamaya karşı koruyan, onları toprağın yapısında saklayabilen bir mekanizmadır [54]. Killer genellikle tabakalı yapılarda olup 2 μm'den az çapa ve 10 nm'den az kalınlığa sahiptirler. En az bir boyutunun küçük olması ve en boy oranının da büyük olması sayesinde geniş spesifik yüzey alanına sahiptirler. Bu durum killeri fiziksel adsorbsiyon yapabilir duruma ve kimyasal olarak yüzey aktif hale getirmektedir [33].

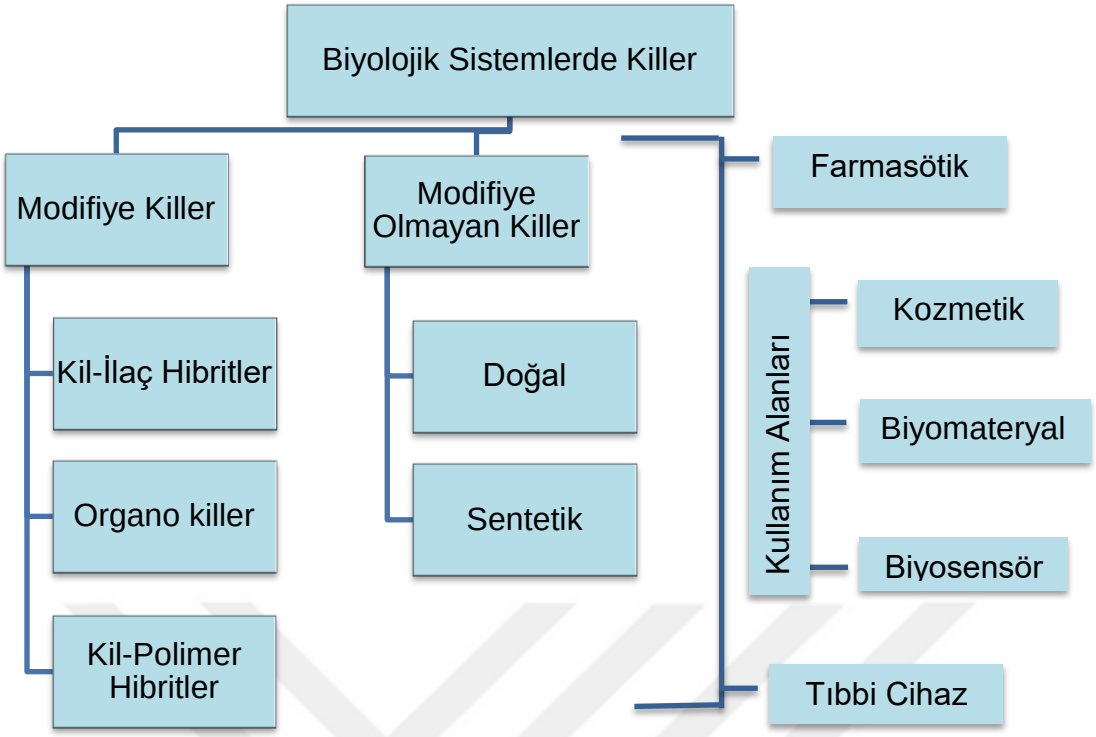
Kil minerallerinin sınıflandırılması ve isimlendirilmesi çok uzun zamanlardan beri tartışılan bir konudur. Birbirinden farklı birçok sınıflandırma öne sürülmüştür [56]. Killer mineralojik özelliklerine, yapılarına, kimyasal içeriklerine, fiziksel özelliklerine ve kullanım alanlarına göre sınıflandırılabilirler [57]. Bunun yanı sıra sentetik ve doğal killer olarak iki ana gruba ayırarak sınıflandırmalar yapılmaktadır. Montmorilonit kil mineralinin de içerisinde bulunduğu doğal killerin sınıflandırılması Şekil 2.10'da verilmiştir [42].



Şekil 2.10. Doğal kil minerallerinin sınıflandırılması [42].

2.3.1. Killerin Biyolojik Önemi

Prehistorik çağlardan beri kil terapötik amaçlı olarak kullanılmaktadır. *Homo erectus* ve *Homo neanderthalensis* kili su ile karıştırarak yaraların tedavisinde iritasyonların yatıştırılmasında, cildin temizlenmesinde kullanmışlardır. Antik Mısır'da firavunların doktorları Nubya toprağını antienflamatuar olarak kullanmışlardır ve sarı toprak boyasını (kil ile demir oksi/hidroksit karışımı) cilt yaralarının, iç hastalıkların tedavisinde ve mumyalamada koruyucu olarak kullanılmıştır. Aristo (M.Ö 384-322) ilk kez terapötik amaçlı olarak kil ve toprağın kullanılmasını düşünmüş ve tartışmıştır. Ünlü Eber Papürüsü'nde bazı hastalıkların tanımı ve bu hastalıkların tedavisinde kullanılan kil bazlı ilaçlar hakkında bilgi verilmiştir. Kil minerallerinin farmasötikal formülü ve kullanımı birçok yazar tarafından tanımlanmış ve farklı farmakopelerde toplanmıştır [58]. Kil minerali, geleneksel tıpta şifa kaynağı olarak kullanılan en eski materyallerden biridir. Yerli insanlar tarafından tedavi edici ve koruyucu olarak kullanılmıştır.



Şekil 2.11. Killerin biyolojik sistemlerde kullanımları [59]

Geleneksel tıpta genellikle cilt hastalıkların tedavi edilmesinde kil banyosu şeklinde ve diyare gibi basit gastrointestinal rahatsızlıkların giderilmesinde kullanılmıştır [59]. Gastrointestinal koruyucu, antiasit ve antidiyaretik olarak kil minerali hap formunda oral, toz, süspansiyon ve emülsiyon olarak hastalara verilmiştir. Smektit türü killer zayıf H^+ nötürleme kapasitelerinden dolayı antiasit olarak kullanılmışlardır. Ve bu tür killer gastrik ve duodenal ülserlerin tedavisini sağlamaktadırlar [58].

Kaolinit, talk, paligorskit ve simektit kozmetik ve farmasötiklerin hazırlanmasında eksipiyan/yardımcı madde olarak kullanılmaktadır. Bu mineraller;

- Su içerisinde şişebilme özelliğiyle (smektitler) veya liflerin dağılmasıyla (paligorskit) dağılma ajanı olarak mide içerisine gelen ilacın salınımını arttırırlar.

- Kolloidal karakterlerinden dolayı (paligorskit, simektit, kaolinit) farmasötikal formülasyonun bileşenlerinin birbirinden ayrı kalmasını önleme amacıyla emülsiyon yapıcı, polar jeller ve yoğunlaşma ajanı olarak kullanılırlar [58].

Killer yardımcı madde olarak kullanıldıkları gibi oral veya topikal formda aktif madde olarak da kullanılmaktadır. Oral olarak kullanımın kökeni kil yeme alışkanlığından (jeofaji) ileri gelmektedir. Antik zamanlardan beri hayvanlarda ve insanlarda medikal sorunların çözümü için yapılmaktadır. Akdeniz bölgesinde kutsal kil tabletler zehirlenmelerin ve diyarenin tedavisi içi yaygın bir şekilde kullanılmıştır [59].

2.3.2. Montmorilonit (MMT) Kil Minerali

Montmorilonit (MMT), 1848 yılında Fransa'nın Vienne ilinin Montmorillon adlı yerleşim yeri yakınlarında bulunan bir kil türüdür ve adını buradan almaktadır [60]. MMT kil minerali, Knight tarafından 1896 yılında tanımlanmıştır [33]. Montmorilonit için H. Le Chatelier daha sonraki çalışmalarında $4SiO_2 \bullet Al_2O_3 \bullet H_2O$ + suda. molekül formülünü sunmuştur ve bu formül J. D. Dana tarafından kabul edilmiştir. C. S. Ross ve arkadaşları 1926-1945 yılları arasında yapmış oldukları bir seri yayınla montmoriloniti geçerli bir kil-mineral grubu olarak oluşturmuşlardır. Ve ayrıca bu grubun diğer üyelerinin farklı kompozisyonlarını da göstermişlerdir. 1933 yılında U. Hoffman, K. Endell ve D. Wilm, montmorilonit için mineralin genişleyen kafes (expanding-lattice) özelliklerini gösteren bu gruba ait karakteristik bir yapıyı yayınlamışlardır. Yayınlamış oldukları özellik bu grup killerin karakteristik özelliklerini oluşturmaktadır. 1788 yılında A. Cronstedt "smektit" olarak tanımlanan materyal ile montmorilonitin aynı özellikler gösterdiğini bulmuştur. 1932 yılında P.F. Kerr çok daha önceleri smektit olarak adlandırılan birçok kilin aslında montmorilonit türü kil minerali olduğunu göstermiştir [56].

Simektit grubu killer, birden fazla silikat minerallerinden oluşan tabakalara sahiptirler. Bu gurubun en önemli üyeleri; vermikült, saponit, hektorit ve

montmorilonittir [61]. Ayrıca $Al_2O_3.4SiO_2.H_2O+xH_2O$ şeklinde formülüze edilmektedirler. Bunun yanı sıra çok daha kompleks birim hücre formülü olarak şu formül sunulmuştur:

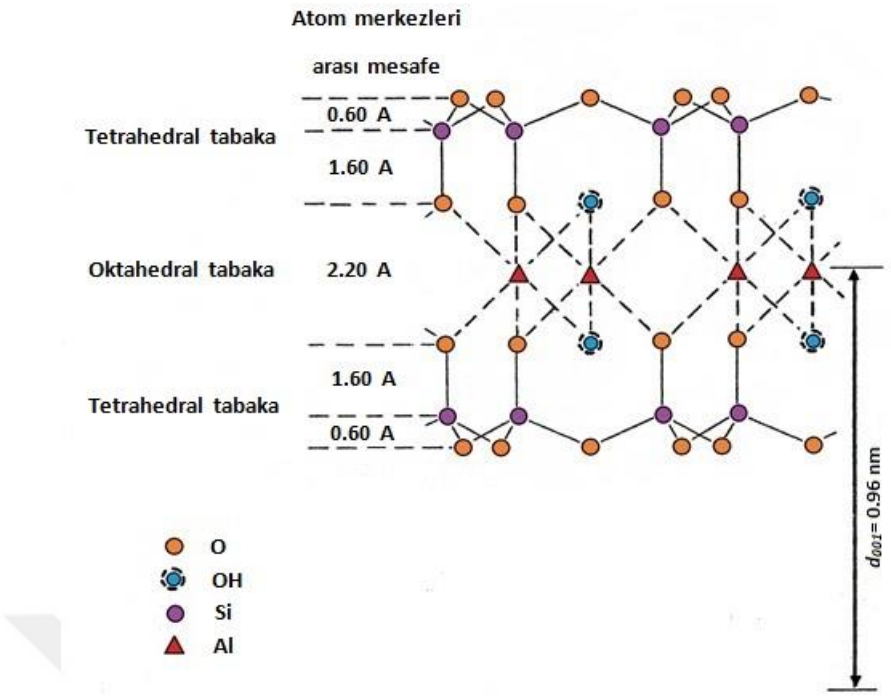
$$[(OH)_2(Si_{3.74}Al_{0.26})(Al_{1.77}Mg_{0.23})O_{10}]^{-0.49}0.49M^+$$

Formül içerisindeki M^+ değeri tabakalar arasındaki katyonları simgelemektedir. Ve bu katyonlar mineralin negatif yükünün nötralize etmektedirler. Bu tip killer sıklıkla bentonit olarak adlandırılmaktadırlar. Ticari olarak kullanılan smektit ve montmorilonit türü kil mineralleri bentonit olarak tanımlanmaktadır. Montmorilonit veya smektitler oktahedral yapılarında magnezyum (Mg) ve ferrik (Fe^{+3}) iyonları içermektedirler [62]. Fiziksel ve kimyasal özellikleri iyi kontrol edilebilmektedir. MMT kil mineraline ait bazı karakteristik özellikler Çizelge 2.3'deki gibidir.

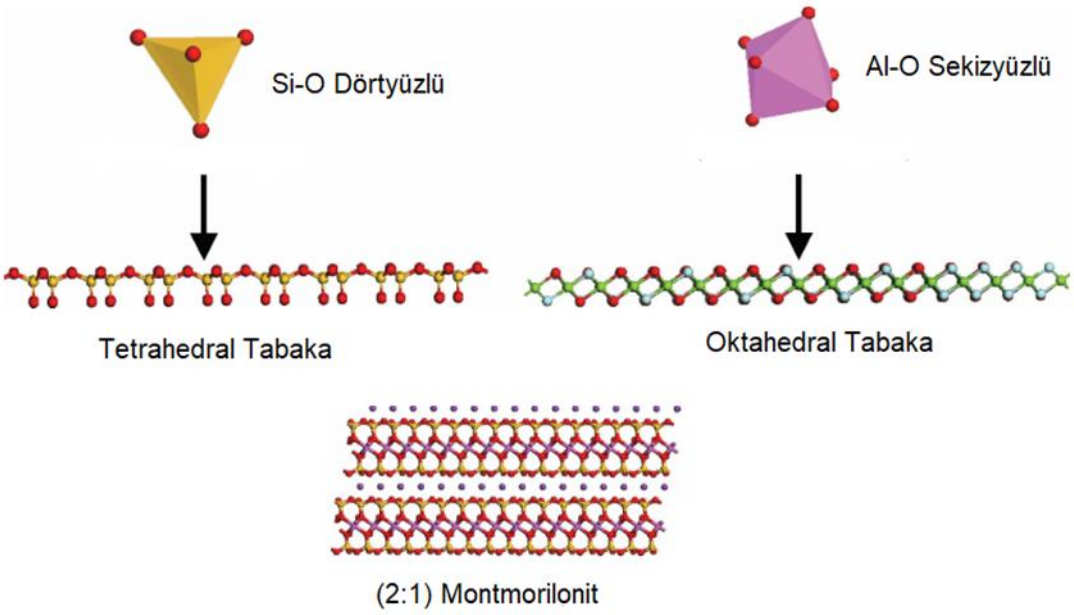
Çizelge 2.3. MMT kil mineraline ait bazı karakteristik özellikler [61].

Renk	Genellikle beyaz, gri, yeşil veya sarı tonlu pembe
Parlaklık	Mat
Şeffaflık	Kristalleri yarı saydam ve parçaları opak
Kristal sistemi	Monoklinik (kristal)
Birim hücre moleküler ağırlığı	540.5 (g/mL)
Kristal alışkanlıkları	Genelde kompakt veya lameller halinde bulunurlar.
Çatlama	Tek yönde mükemmel
Parçacık uzunluğu	100-150 nm
Katyon değiştirme kapasitesi (CEC)	110 meq/100 g^{-1}
Sertlik	1-2 (oda sıcaklığında Moh sertlik skalasına göre)
Ortalama özgül ağırlık	2.3-3 g/mL
Şişme davranışı	Su eklenen MMT kristaller orijinal hacimlerinden yaklaşık 30 kat şişmektedirler.
İlgili mineraller	Granit, biyotit ve kuvars
Bulunduğu önemli yerler	Fransa, Çin, İtalya, Japonya, Amerika Birleşik Devletleri ve dünya çapında birçok bölge

Simektit türü diğer adıyla filosilikat killerden biri olan $[(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \bullet n(H_2O)]$ molekül formülüne sahip MMT kil minerali 2:1 lamellerden oluşan tabakalı bir yapı göstermektedir. İki adet tetrahedral silikat tabakası ve bir adet oktahedral tabakadan oluşmaktadır [63][64]. Tetrahedral tabakaya ait apikal kısımdaki oksijen atomları oktahedral tabaka ile paylaşım durumundadır (Şekil 2.12. ve Şekil 2.13.) [49].



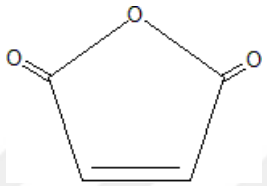
Şekil 2.12. MMT kil mineralinin yapısının şematik gösterimi [33].



Şekil 2.13. MMT kil mineraline ait tetrahedral ve oktahedral tabakalar [7].

2.4. Maleik Anhidrit İçeren Kopolimer Sistemleri ve Yük Transfer Kompleksi

Maleik anhidrit (MA) $C_4H_2O_3$ molekül formülüne sahip olup molekül yapısı ise şekilde gösterildiği gibidir (Şekil 2.14.). İki asit karbonil grubu ve çift bağlar yapıda görülmektedir. Maleik anhidritin diğer bilinen adları ise 2,5-Furandion, cis-Butenediok anhidrit, Dihidro-2,5-dioksofuran, Maleik asit anhidrit ve Toksilik anhidrit'tir [65].



Şekil 2.14. Maleik anhidritin molekül yapısı.

Maleik anhidrit, oda sıcaklığında beyaz kristal katı formda olup keskin acı bir kokuya sahiptir. 760 mmHg basınçta kaynama noktası 202.0 ^{o}C ve erime noktası 52.8 ^{o}C'dir [65]. 70 ^{o}C'de eriyik haldeki özkütlesi 1.3 g/cm^3, katı haldeki özkütlesi 1.48 g/cm^{3}'tür [66].

Maleik anhidrit ilk olarak yaklaşık 150 yıl önce maleik asitin dehidrasyonu sonucu elde edilmiştir. Günümüzde ise büyük bir ticari öneme sahiptir. Sadece 4.5 milyon libre 1940 yılında üretilmiştir. 1978 yılında ise bu sayıda büyük bir artış olmuş ve 341 milyon libre maleik anhidrit üretilmiştir [66]. Suda çözünebilmesinin yanı sıra alkol ve dioksan gibi çeşitli çözücülerde de çözünebilmektedir [65,66].

Maleik anhidrit, endüstriyel kimyanın neredeyse her alanında kullanılmaktadır. Bu kullanımların büyük bir çoğunluğunu fumarik ve tartarik asit olarak diğer kimyasalların sentezi oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra tarım kimyasında (maleik

hidrazit, malatiyon), yağlarda, yüzey aktif ajanlarında, farklı ürünlerin reçinelerinde, boya ara ürünlerinde ve farmasötikte kullanılmaktadır [65].

Sentezlenen birçok kopolimer biyolojik aktivite açısından değerlendirildiğinde bu polimerlerin karboksilik asit, yarı amid ve imid ile fonksiyonalitesi sağlanmış uzun zincirler olduğu görülür. Biyolojik aktiviteye sahip bu kopolimerlerin elde edilmesinde en yaygın olarak araştırılanları ise polianyonlardır. Literatürde piran kopolimerleri olarak da bilinen maleik anhidrit ve divinil eter kopolimerleri antitümör, antiviral ve interferon üretme etkisinin yanı sıra antibakteriyel ve antifungal özelliğe de sahiptirler [67,65]. Piran, kanser kemoterapisinde yıllarca araştırılmış ve Ulusal Kanser Enstitüsü (National Cancer Institute) tarafından NSC 46015 adıyla/koduyla belirlenmiştir [67]. Piran kopolimerleri interferonları indükleyerek birçok virüsün aktivitesine karşı davranmaktadır. Bunlara örnek olarak; Friend lösemi virüsü, Raucher lösemi virüsü, Moloney sarkoma virüsü ve ensefalomiyokardit verilmektedir. Antibakteriyel ve antifungal aktivitede immün cevabı uyarır, adjuvan hastalıkları baskılar ve antikoagülan özelliktedir. Bu özelliklerinin yanı sıra sahip oldukları toksisite birçok anyonik polimerin sahip olduğu toksisiteden oldukça azdır [67].

Polianyonların genel olarak bakıldığında biyolojik olarak aydınlatılmış özellikleri şunlardır [67]:

- Bakterilere, mantarlara, parazitlere ve virüslere karşı direnci arttırır.

- Tümörlere karşı direnç oluşturur ve antibadi üretimini arttırır.

- Hücreye bağlı bağışıklığı (cell-mediated) immünoregülasyonunu yapar.

- Makrofaj hücrelerini değiştirerek sitotoksik aktivite göstermesini sağlar.

- İnterferonları indükler.

-Koagülasyon prosesini değiştirir.

Bu aktiviteleri;

-Karboksil gruplarına sahip polar grupların daha fazla olması

- Birçok lipofilik grubun polimer zincirinin bir parçası olması veya zincire takılı olması

- Antitümör ve antibakteriyel etki için spesifik molekül ağırlığa sahip olmaları

- Poliiyonik polimerlerin interferon indükleme, antitümör ve antiviral aktivite göstermelerini sağlar.

Maleik anhidrit kopolimerlerinin biyouyumlu olmaları, suda çözünebilmeleri, çoğunlukla iyi tanımlanmış olmaları, hidrofilik/ hidrofobik dengelerinin komonomer veya kopolimerdeki başka kimyasal reaksiyonlar sayesinde ayarlanabilmesi sebebiyle medikal ve farmasötikal uygulamaları sıklıkla tercih edilmektedir. Tüm bu özelliklere ek olarak sentezinin diğer sentezlere görece kolay, monomerlerinin ekonomik, maleik anhidrit halkası çok yönlüdür, ilaç, protein ve enzimler gibi çeşitli partnerlerle uyumlu reaksiyon göstermesi maleik anhidrit kullanımı için pozitif etki yapmaktadır [68].

Radikal kopolimerizasyon sonucu elde edilen çeşitli akrilik veya vinil komonomer içeren maleik anhidrit kopolimerleri, 50'li yıllardan itibaren biyomedikal alana yönelik araştırılmıştır [68]. Maleik anhidrit kopolimerleri bir veya birden fazla komonomer içerebilmektedirler, bu komonomerler N-vinilpirolidon, vinil asetat, alkil vinil eter gibi birbirlerinden farklı yapılarda fonksiyonel gruplar taşıyabilirler [68].

Literatürdeki MA içeren medikal veya farmasötik alanda kullanılan kopolimerlere bakıldığında genelde üç bölüme ayırarak sınıflandırma yapılabilmektedir:

- *Per se* (kendi başına) aktivite gösteren maleik kopolimerleri
- İlaç-polimer konjugatları
- İlaç formülasyonları

Birçok maleik kopolimer biyolojik olarak *per se* (kendi başına) aktivite gösteren kopolimerlerdir. Özellikle antikanser aktiviteye sahip kopolimerler bu sınıfa

girmektedir. *Per se* aktivitesine sahip ilk maleik kopolimer DIVEMA veya Pyran olarak da bilinen maleik anhidrit-divinil eter kopolimeridir. Geniş bir biyolojik aktiviteye sahiptir; antitümör, antiviral, antibakteriyel aktiviteye sahiptir, interferonları indükler ve makrofajların aktivitesini sağlar. Yapılan araştırmalarda adenokarsinoma 755, Lewis akciğer lösemisi, Friend lösemi virüsü ve Dunning assit lösemisine karşı aktivitesi görülmüştür. Antitümör aktivitesi, DIVEMA kopolimerinin makrofaj hücrelerini tümör hücrelerine karşı toksik hale getirmesi ile açıklanmıştır. Bunun yanı sıra DIVEMA kopolimeri kemoterapide adjuvant olarak da kullanılmıştır [68]. Maleik kopolimerleri ilaç-polimer konjugatlarında kullanılmaktadır ve ilacın kontrollü taşınmasına yardımcı olurlar.

Maleik anhidrit kopolimerleri kolay bir şekilde aminler ve proteinlerle reaksiyona girebilmektedirler ve bu reaksiyonları sonucu antibadilere veya virüslere mobilize olmasında kullanılmaktadırlar bunun yanı sıra diş minesine zarar vermeyip gelişmesini yardımcı olduğu *in vitro* ve *in vivo* araştırmalar sonucu anlaşılmış, diş sementleri ve takma diş yapıştırıcılarında kullanılmış, biyomateryal bileşenlerinde, hemodiyaliz membranlarının fonksiyonalitesinin arttırılmasında ve doku mühendisliğinde kullanılmıştır [68].

Maleik anhidrit güçlü bir elektron alıcıdır ve ardışık kopolimerlerin oluşturulmasında sıklıkla kullanılan bir monomer türüdür [69]. Maleik anhidritin monomer olarak katılmış olduğu kopolimerizasyonlarda büyüme basamağında 1:1 monomer-monomer alıcı-verici veya CTC sistemleri ortaya çıkmaktadır. MA kolay homopolimerizasyon yapamayan bir monomer olmasına karşın farklı elektron verici monomerler ile kolay bir şekilde kopolimerizasyon yapacağı bilinmektedir [66].

Yük transfer modelinde elektropozitif ve elektronegatif monomerler birbirleriyle etkileşime girerek CTC'yi oluştururlar. Bu kompleks atağa uğradığında komplekstеki her monomer birim olarak yapıya eklenirler [70]. Çözelti içerisinde

temel halde CTC elektron donör (ED) ve elektron akseptör (EA) monomerler arasında gerçekleşir. Bu reaksiyona ait eşitlik (eşitlik 2.1) aşağıda verilmiştir:

$$ED + EA \leftrightarrow [(ED \ldots . . EA) + (ED.^{+}\ EA.^{+})] \quad \text{.....(2.1)}$$

Bağlanmamış Yönlenmiş

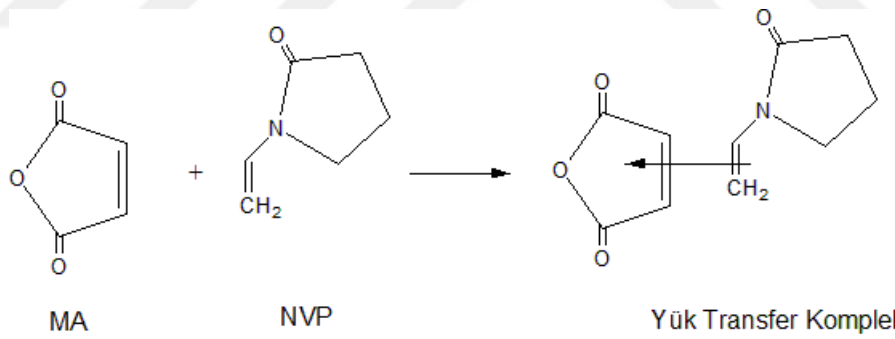
-Kompleks-

Reaksiyon denge sabiti için en yalın eşitlik (eşitlik 2.2) aşağıda verilmiştir:

$$K = \frac{[\mathrm{CTC}]}{[\mathrm{ED}][\mathrm{EA}]} \quad \text{.....(2.2)}$$

Eşitlikte [CTC], [ED] ve [EA] her bir türün konsantrasyonunu belirtmektedir [66].

Poli(NVP-*ard*-MA) kopolimeri CTC radikal kopolimerizasyonu yöntemi çözelti polimerizasyonu tekniği ile sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.15.).



Şekil 2.15. Elektron akseptör (A) maleik anhidrit (MA) ve elektron donör (D) N-vinilpirolidon (NVP) monomerlerinin CTC oluşturmasına ait mekanizma.

MA ve NVP'nin birlikte olduğu bir sistemde kinetik değerlere bakıldığında CTC üzerinden yürüyen bu kopolimerizasyon etkin polimerleşme oranının ve kontrollü büyümenin gerçekleşmesi sağlanmaktadır. Ve bununla birlikte MA ve NVP arasındaki CTC sebebiyle ardışık dizilimde olması sağlanmıştır [71].

2.5. Antibakteriyel Özellikli Gümüş İçeren Polimerler

Bakteriler gezegenimizde bulunan en eski yaşam formudur. Çeşitli koşullara adapte olabilmişlerdir ve Dünya'nın muhtemel, hayal edilebilen her yerinde bulunmaktadırlar. Bakteriler çeşitli yüzeylere tutunabilirler ve daha sonra yoğun agregasyonlar oluşturabilir veya birkaç mikrometreden yarım metreye ulaşan boyutlarda biyofilm oluşturabilirler. Biyofilmler medikal implantlarda, tekstil ürünlerinde, kontakt lenslerde, akuatik akış sistemlerinde ve petrol boru hatlarında oluşabilmektedirler [72].

Bakterilerin her yerde bulunmasının ve bir kısmının çeşitli hastalıklara sebep olmasının yanı sıra her geçen gün daha da büyük bir sorun haline gelen global antimikrobiyal direnç ile yüzleşmekteyiz. Global antimikrobiyal direnç krizi, etkili antibiyotiklerin sayısını her geçen gün azaltmaktadır. Bu sebeple geleneksel antibiyotiklere alternatifler geliştirilmeye başlanmıştır. İki ana grup antibakteriyel ajan bulunmaktadır bunlar fotokimyasallar ve metallerdir. Yalnız veya tek başına bu antibakteriyel ajanlar insan ve hayvanlarda patojen olan bir dizi bakteriye karşı etki göstermektedir. Bu alternatif antibakteriyel ajanlar antimikrobiyal direnç ile savaşmada ana anahtar olabilecek durumdadır. Antimikrobiyal direnç her geçen gün artmakla birlikte küresel bir tehdit haline gelmektedir. Dünya çapında her yıl yaklaşık 700,000 insan antibiyotiğe dirençli mikroorganizmalar sebebiyle hayatını kaybetmektedir. Eğer bu duruma karşı etkili bir çözüm bulunmazsa 2050 yılında bu sayının 10 milyonu bulması beklenmektedir [73].

Bakteriler birçok bakterisidal bileşikler tarafından farklı mekanizmalarla öldürülebilmektedir [72]. Gümüş ve bakır gibi ağır metaller antimikrobiyal olarak binlerce yıldır kullanılmaktadır. Persler, Yunanlar ve Mısırlılar tarafından suların sterilizasyonunda ve enfeksiyonların tedavisinde kullanılmıştır. 1900'lü yılların ortasında ise yerini yavaş yavaş modern antibiyotikler almaya başlamıştır. Modern antibiyotikler sıklıkla spesifik ve tek hedefe yönelik olmasından ötürü direncin daha çabuk oluşmasına sebep olmuştur [73]. Antibiyotikler, bir diğer bakterilerin ölümünü hedef alan maddelerdir. DNA, RNA, hücre duvarı veya protein sentezini inhibe ederler. Buna karşın antibiyotiklerin etkileri zaman geçtikçe azalmaktadır. Çünkü bakteriler spesifik antibiyotiklere karşı zamanla

direnç geliştirmektedirler [72]. Buna karşın metaller bakteri hücrelerinde birden fazla etkiye sahiptirler; temel proteinlere, membranlara ve DNA'nın da içinde bulunduğu birçok yapı ile etkileşime geçerler [73]. Gümüş ile tedavi direkt bakterilere karşı olabileceği gibi maya ve küfler üzerinde de oldukça etkilidir [74].

Gümüş iyonlarının mikroorganizmalar üzerindeki bakterisidal etkisi oldukça iyi bilinmesine karşın bakterisidal mekanizmanın yalnızca bir kısmı tam olarak anlaşılabilmiştir [75]. Gümüş iyonları güçlü bir inhibitör ve bakterisidal etkiye sahiptir. Bu iyonlar yüksek reaktiviteye sahip olup dokulardaki proteinlerle bağ kurarlar ve bakteri hücre duvarı ve membranında yapısal değişikliklere sebep olarak hücrenin distorsiyonunu ve ölümünü başlatır [76]. Gümüş hücre membranı ile ilişki kurarak hücre tarafından fosfatın absorbe edilmesini engellemektedir. Gümüş bakteriler üzerindeki negatif yük sayesinde absorblanır veya enzimlerle reaksiyona girer. Elektron transfer zincirinde enerjinin akışını bozar ve sitokrom b ve birçok flavoproteinlerin inhibisyonuna sebep olur [74]. Gümüş iyonlarıyla ilgili membran hasarı, hücre yırtılması ve ölümüyle sonuçlanır. Bu durum H_2O_2 gibi ROS (reaktif oksijen türleri) tarafından gerçekleşmektedir [73].

Tekstil endüstrisi de dahil olmak üzere gümüş, bakterilerin gelişimini engelleyici ve kokuları baskılayıcı olarak kullanılmaktadır. Gıda endüstrisinde *L. Monocytogenes* gibi patojen bakterilerin büyümesini engelleyerek gıda maddelerinin korunması için kullanılmaktadır. Ancak en büyük kullanım alanı sağlıktır. Yıllardır klinik uygulamalarda yer alan gümüş nitrat, topikal ajan olarak deri ve göz enfeksiyonlarında antibakteriyel olarak ve yanık tedavisinde kullanılmaktadır. Buna ek olarak üriner kataterler gibi medikal aletlerin kaplanmasında, amalgamın oluşturulmasında antibakteriyel etkisinden dolayı kullanılmaktadır [73]. Birçok çalışmada gümüşün oral patojenlere karşı olduğu gösterilmekle beraber gümüş nitratın *P. gingivalis* ve *F. Nucleatum* gibi bakterilere etki yaptığı ortaya koyulmuştur [77]. Gümüşün bazı formları yanıklara, çeşitli kronik osteomiyelitlere ve idrar yollarında enfeksiyonlarına karşı oldukça etkili olduğu gösterilmiştir [78].

Literatürde antibakteriyel özellikli gümüş içeren polimer-kil nanokompozitlere ait birçok çalışma bulunmaktadır. Hwang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada sentezi gerçekleştirilen poli(akrilonitril)/MMT/gümüş nanokompozitlerin *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* ve *Klebsiella pneumonia* türlerinin büyümelerini engellediği görülmüştür [79]. Yapılan bir başka çalışmada ise Yeum ve arkadaşları farklı oranlarda gümüş içeren poli(vinil alkol/MMT/gümüş nanokompozitleri sentezlemişlerdir. Sentezlemiş oldukları nanokompozitleri *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli* bakterileri üzerinde denemişlerdir. Sonuçlara bakıldığında gümüş içeren nanokompozitlerin antibakteriyel performanslarının düşük olduğu ancak yapıdaki gümüş oranının artmasıyla bakterilerin ölümünün de doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür [80].

Bu tez kapsamında birbirinden farklı üç adet alkilamonyum tuzu ile modifikasyonunun yapıldığı ve ayrıca yapıya $AgNO_3$'ın katıldığı Org-MMT yapıları polimer ile nanokompozit oluşturmak üzere uygun hale getirilmişlerdir. Modifikasyonu gerçekleştirilen MMT killer ve monomerlerin, CTC üzerinden gerçekleşecek olan *in situ* kompleks radikal çözelti kopolimerizasyon yöntemi kullanılarak kopolimer-kil nanokompozitleri oluşturması sağlanmıştır. Sentezi gerçekleştirilen kopolimer ve kopolimer-kil nanokompozitlerin yapılarının ve özelliklerinin aydınlatılması için karakterizasyonları yapılmıştır. Buna ek olarak antikanser ve antibakteriyel kullanıma uygun amaçla sentezi gerçekleştirilen örneklerin antibakteriyel testler ve kanser hücresi ve sağlıklı hücreler üzerindeki canlılığa etkisinin araştırılması amacıyla biyolojik testler gerçekleştirilmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Polimerizasyonda kullanılan monomerlerden Maleik anhidrit (MA, $C_4H_2O_3$, molekül ağırlığı: 98.06 g/mol, ≥99.0 % saflıkta) Fluka'dan temin edilmiştir. Diğer bir monomer ise N-vinil pirolidon (NVP, C_6H_9NO, molekül ağırlığı: 111.14 g/mol, ≥99.0 % saflıkta), başlatıcı olan benzoil peroksit (BPO, $C_{14}H_{10}O_4$, molekül ağırlığı: 242.23 g/mol, rutubet: %75) ve Montmorilonit kil minerali (Montmorillonite K-10) Aldrich'den temin edilmiştir. Sentezde kullanılan *p*-dioksan çözücüsü ($C_4H_8O_2$, molekül ağırlığı: 88.11 g/mol) Emplura/Merck'ten temin edilmiştir. Çöktürme işleminde kullanılan dietil eter ($(C_2H_5)_2O$, molekül ağırlığı: 74.12 g/mol) ve saflaştırma işleminde kullanılan aseton (CH_3COCH_3, molekül ağırlığı: 58.08 g/mol) Emsure/Merck'ten temin edilmiştir. Kilin yüzey modifikasyonlarında kullanılan oktadesiltrimetilamonyum bromür (ODMA, $C_{21}H_{46}BrN$, molekül ağırlığı: 392.52 g/mol, ≥97.0 % saflıkta) Fluka'dan, hekzadesiltrimetilamonyum bromür (HDMA, $C_{19}H_{42}NBr$, molekül ağırlığı: 364.46 g/mol, ≥98.0 % saflıkta) ve tetradesiltrimetilamonyum bromür (TDMA, $C_{17}H_{38}NBr$, molekül ağırlığı: 336.41 g/mol, ≥99.0 % saflıkta) Sigma'dan temin edilmiştir. Gümüş nitrat ($AgNO_3$, molekül ağırlığı: 169.87 g/mol, ≥99.9 saflıkta) Carlo Erba'dan temin edilmiştir.

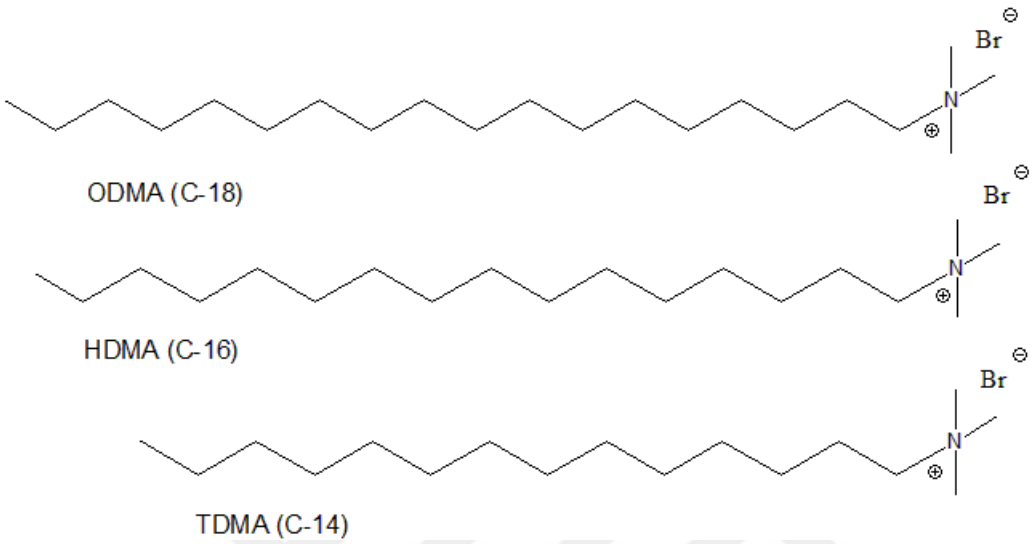
3.2. Sentez Yöntemleri

3.2.1. Montmorilonit Kil Mineralinin Modifikasyonu

3.2.1.1. Alkil Amonyum Tuzları İle Montmorilonit Kil Mineralinin Modifikasyon

Hidrofilik yapıdaki MMT kil mineralinin polar olmayan polimerlerle uyumlu bir yapı göstermesi adına birbirinden farklı üç alkil amonyum tuzu ile oda sıcaklığında modifikasyonu gerçekleştirilmiş. Bu modifikasyonda ODMA, HDMA ve TDMA alkil amonyum tuzları kullanılmıştır (Şekil 3.1.). Gerçekleştirilen

modifikasyon sonucunda hidrofilik yapıdaki silikat yüzeyi organofilik hale getirilmiştir.



Şekil 3.1. MMT kil mineralinin modifikasyonunda kullanılan alkil amonyum tuzları.

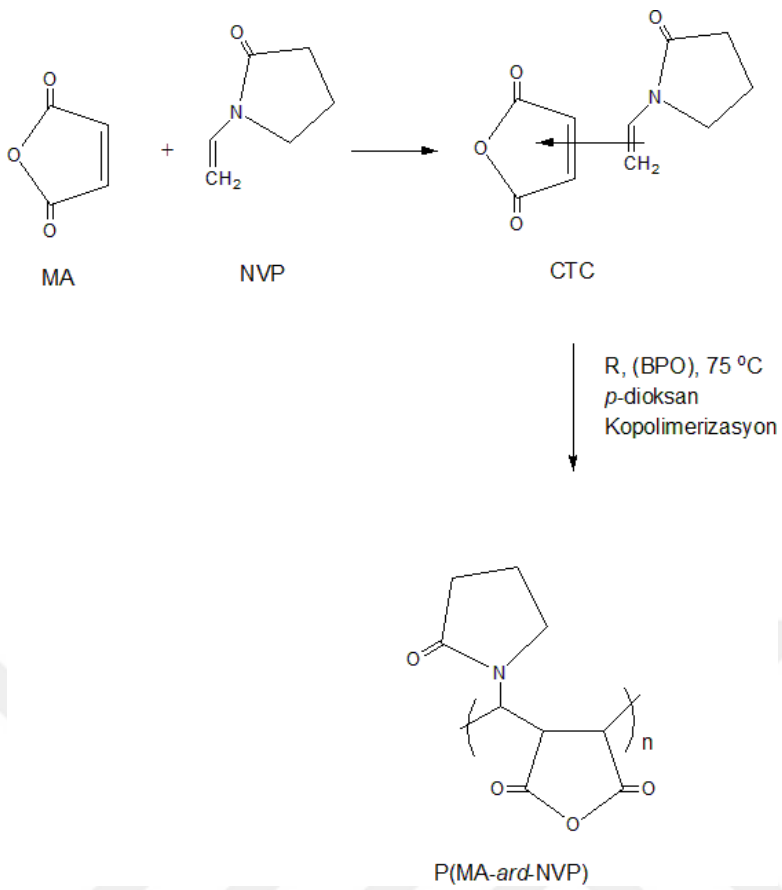
Montmorilonitin alkil amonyum tuzları ile gerçekleştirilen yer değiştirme reaksiyonu için ilk adımda 5 g montmorilonit 100 mL distile su içerisinde 2 saat süre ile oda sıcaklığında süspansiyon edilmiştir. Bu işlemin ardından oda sıcaklığında her bir süspansiyona her birinden 2 g olmak üzere sırası ile ODMA, HDMA ve TDMA alkil amonyum tuzu kontrollü bir şekilde eklenmiştir ve 5 saat 750 rpm hızında karıştırılarak modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Modifikasyonun gerçekleşip gerçekleşmediği çözeltiden alınan bir örneğin $AgNO_3$ çözeltisine damlatılması ile kontrol edilmiştir. Modifikasyonu gerçekleştirilen organo-kil çözeltisi üzerindeki sıvı pipetle çekilerek beherin tabanına çöken modifiye kilin ayrılması sağlanmıştır. Petri kaplarına aktarılan modifiye killer kurumaya bırakılmıştır. ODMA-MMT, HDMA-MMT ve TDMA-MMT yapılarının sentezi gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.2. Alkil Amonyum Tuzları ve Gümüş İle Montmorilonit Kil Mineralinin Modifikasyon

Antibakteriyel özellik göstermesi amaçlanan polimer-kil nanokompozitler için montmorilonit kil minerali hem alkil amonyum tuzları eş zamanlı olarak hem de gümüş nitrat ($AgNO_3$) ile modifiye edilmiştir. Modifiye killerin antibakteriyel özellik taşıması amacıyla gümüş elementi seçilmiştir. Modifikasyon işlemi bir önceki basamakta alkilamonyum tuzlarıyla gerçekleştirilen işlem ile aynı özellikleri taşımaktadır. 5 g MMT kil mineralinin 100 ml distile suda 2 saat süre ile süspansiyonu gerçekleştirilmiştir. Ardından 2 g alkil amonyum tuzu ve 2 g $AgNO_3$ katısı kontrollü olarak eklenmiş, 5 saat süre ile 750 rpm hızında karıştırılarak modifikasyon gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon işlemi tamamlanan organo kil çözeltisinin üst kısımda kalan sıvısı pipetle çekilerek ortamdan uzaklaştırılmış ve kalan katı kısım petri kaplarına aktarılarak kuruması sağlanmıştır. $AgNO_3$-ODMA MMT, $AgNO_3$-HDMA MMT ve $AgNO_3$-TDMA MMT yapılarının sentezi gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Poli(MA-*ard*-NVP)'nin Sentezlenmesi

Yük transfer kompleksi (CTC) radikal kopolimerizasyonu yöntemi çözelti polimerizasyonu tekniği ile poli(MA-*ard*-NVP) kopolimerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elektron akseptör (EA) ve elektron donör (ED) monomer oranları 50:50 olarak seçilmiş olup MA ve NVP monomerlerin miktarları 0.02 mol olarak belirlenmiştir. Başlatıcı olarak benzoil peroksitin (BPO) kullanılmıştır, miktarı toplam monomer ağırlığının %0.1'i oranında belirlenmiştir. Polimerizasyon 75 ^{o}C'de azot atmosferi koşullarında 1:1 besleme oranında 10 mL *p*-dioksan çözücüsü kullanılarak parafin banyosunda 6 saat süre sonucunda gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. Poli(MA-*ard*-NVP) kopolimerinin (50:50) sentezi

Çöktürme işlemi için birbirinden farklı polar ve apolar maddeler denenerek bu polimer sistemine en uygun madde seçilmiştir (Çizelge 3.1)

Çizelge 3.1. Polimerin çöktürülmesi için uygun kimyasalın belirlenmesine ait sonuçlar. (-: çökme yok, +: çökme var)

Kimyasal	**Polimeri Çöktürme Durumu**
p-dioksan	-
aseton	-
toluen	-
dietil eter	+
petrol eteri	-
metanol	-

Çöktürme işlemi için denenen kimyasallar sonucunda kuvvetli çöktürme etkisi gösteren dietil eterin kullanılmasına karar verilmiştir. Çöktürme işlemi buz banyosunda bekletilen dietil eter içerisinde polimer çözeltisinin enjeksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Çöken polimerler filtre kağıdında süzülmüş, sırasıyla aseton ve eter kullanılarak yıkanmıştır. Ardından eterde santrifüj edilerek saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiş ve kurumaya bırakılarak sabit tartıma ve karakterizasyona uygun hale gelmeleri sağlanmıştır.

3.2.3. Polimer-Kil Nanokompozitlerin Sentezlenmesi

Polimer-kil nanokompozitlerin sentezinde *in-situ* interkalasyon yöntemi ile poli(MA-*ard*-NVP)-Org-MMT yük transfer kompleksi (CTC) radikal kopolimerizasyonu gerçekleştirilerek sentezlenmiştir. PCN'nin sentezinde monomer oranları kopolimer sentezinde olduğu gibi 50:50 oranında seçilmiştir. Alkil amonyum tuzlarıyla modifikasyonu gerçekleştirilen MMT killerinin ve hem gümüş hem alkil amonyum tuzu ile modifikasyonu gerçekleştirilen MMT killerinin nanokompozit içerisinde ki oranı % 5.0 olarak seçilmiştir. PCN sentezi için kopolimer sentezinde kullanılan reçete esas alınmış ve aynen uygulanmıştır. Monomerler (NVP ve MA), modifiye MMT kil minerali ve çözücü oda sıcaklığında 2 saat süre ile 750 rpm'de süspanse edilmiştir. Bu işlemin ardından başlatıcı (BPO) eklenmiş ve azot atmosferi koşulunda daha önceden ısıtılmış olan parafin banyosunda 75 ^{o}C'de 6 saat süreyle polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Sentezi tamamlanan poli(MA-*ard*-NVP)-Org-MMT çözeltisi buz banyosunda bekletilen dietil eter içerisinde çöktürülmüştür. Çöktürülme işlemi gerçekleştirilen PCN'ler filtre kağıdı kullanılarak süzülmüş, sırasıyla aseton ve eter kullanılarak yıkanmıştır. Yıkanması gerçekleştirilen PCN'ler eterde santrifüj edilerek saflaştırılmış ve kurumaya bırakılarak sabit tartım ve karakterizasyon için uygun hale gelmeleri sağlanmıştır. Sentezi gerçekleştirilen modifiye MMT, kopolimer, kopolimer-organokil ve gümüş içeren kopolimer-organokil nanokompozitlere ait örnek kodları ve içerikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Hazırlanan modifiye kil ve polimer-kil nanokompozit örneklerine ait kodlar ve içerikler

Örnek Kodu	**Örnek İçeriği**
K	MMT
BHK1	ODMA-MMT
BHK2	HDMA-MMT
BHK3	TDMA-MMT
BHK4	$AgNO_3$-ODMA-MMT
BHK5	$AgNO_3$-HDMA-MMT
BHK6	$AgNO_3$-TDMA-MMT
BH1	Poli(MA-*ard*-NVP)
BH2	Poli(MA-*ard*-NVP)-MMT
BH3	Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT
BH4	Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT
BH5	Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT
BH6	Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT-AgNO3
BH7	Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT-$AgNO_3$
BH8	Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT-AgNO3

3.3 Karakterizasyon Yöntemleri

3.3.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Ölçümleri

Modifikasyonu gerçekleştirilen MMT kil mineralinin, sentezlenen polimer ve kopolimer-kil nanokompozitlerin FTIR ölçümleri için toz halindeki örnekler önce potasyum bromür (KBr) ile (1 mg örnek/400 mg KBr oranında hazırlanmıştır) pelet haline getirilmiş ardından ölçümler Thermo Scientific/Nicolet iS10 marka FTIR cihazı ile yapılmıştır.

3.3.2. X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri

Modifikasyonu gerçekleştirilen MMT kil mineralinin ve sentezi gerçekleştirilen kopolimer ve kopolimer-kil nanokompozitlerin kristal yapılarına ait atomların örgü yapısının ve kil tabakaları arasındaki mesafenin aydınlatılması için Rigaku Ultima-IV X-ışını kırınım cihazında 2θ=0-50 aralığında taramalar yapılmıştır.

3.3.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri

Sentezi gerçekleştirilen kopolimer ve kopolimer-kil nanokompozitlerin termal özelliklerinin belirlenmesi için termogravimetrik analiz yöntemi kullanılmıştır. Analiz cihazı olarak Perkin Elmer TGA 4000 Thermogravimetric Analyzer kullanılmıştır. Analiz azot atmosferinde 10 ^{o}C/dk ısıtma hızında, 30-600 ^{o}C sıcaklık aralığında gerçekleştirilerek örneklerin termogramları hazırlanmıştır.

3.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ölçümleri

Sentezi gerçekleştirilen kopolimer ve kopolimer-kil nanokompozitlere ait DSC ölçümlerinde Perkin Elmer DSC 6000 Diffrential Scanning Calorimeter cihazı kullanılmıştır. Analizler azot atmosferinde 10 ^{o}C/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir.

3.3.5. X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS)

Kopolimer, gümüş içermeyen ve gümüş içeren kopolimer-kil nanokompozitlerin yüzey yapılarını aydınlatmak için X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) analizleri PHI VersaProbe cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tarama için geçiş enerjisi 187.85 eV olarak belirlenmiş olup tarama 200.0 μm spot boyutunda X ışınları ile yapılmıştır.

3.4. Biyolojik Analiz Yöntemleri

3.4.1. Antibakteriyel Çalışmalar

Kopolimer, gümüş içeren ve içermeyen kopolimer-kil nanokompozitlerin bakteriler üzerine etkisini araştırmak için iki yöntem üzerinde çalışılmıştır. İlk olarak sentezi gerçekleştirilen maddelerin etkin antibakteriyel dozlarının bulunması adına minimum inhibisyon konsantrasyonu (MİK) testi gerçekleştirilmiştir. İkinci olarak ise antibakteriyel etkinliğini belirlemek için disk difüzyon testleri uygulanmıştır.

Bu testlerde *Staphylococcus epidermidis* (gram pozitif bakteri türü), *Proteus mirabilis* (gram negatif bakteri türü) ve *Candida tropicalis* (maya türü) mikroorganizmaları kullanılmıştır. *Staphylococcus epidermidis,* insan vücudunda özellikle dış ortamla temas eden deride (koltuk altı, baş ve burun deliklerinde) kommensal olarak bulunan normal flora bakterisidir. Ancak son zamanlarda özellikle immün sistemi baskılanmış hastalarda, hastane enfeksiyonlarına sebep olan bakteri türlerinden biridir, oportünist olarak tanımlanmaktadır [81,82]. *Proteus mirabilis* türü bakteriler klinik laboratuvarlarda ve mikrobiyoloji testlerinde agar yüzeyi boyunca kayan, yayılan bir tür olarak bilinmektedir [83]. *Proteus mirabilis* sistit ve piyelonefrit dahil olmak üzere idrar yolu enfeksiyonlarına en sık sebep olan bakteri türlerinden birisi olmakla birlikte özellikle yaşlı ve tip 2 diyabet hastalarında hastalığa sebep olmaktadır [84,83]. Bu enfeksiyonlar ayrıca bakteremiye neden olabilmekte ve yaşamı tehdit etme potansiyeli olan ürosepsise ilerleyebilmektedir. Bunlara ek olarak *P. mirabilis* enfeksiyonları idrar taşlarının (ürolitiyazis) oluşmasına sebep olmaktadır [83]. *Candida tropicalis*, en önemli *Candida* türlerinden biri olmakla birlikte yaygın olarak kabul edilen virülansı en yüksek ikinci *Candida* türü olmakla birlikte coğrafi bölgeler (Asya-Pasifik ve Güney ve Latin Amerika) ile ilişkilendirilen invaziv kandidiyazisin en sık rastlanılan beş nedeninden birini oluşturmaktadır. Ayrıca lösemi ve kronik akciğer hastalıkları dahil olmak üzere bazı hastalıkların altında yatan sebeplerinden biridir [85,86]. Yoğun bakım ünitelerine başvuran özelikle hematolojik malignitesi olan, uzun süreli kateterizasyon veya geniş spektrumlu antibiyotik alması gerekten hastalara ait klinik örneklerde sıklıkla bu

türe rastlanılmaktadır [87]. *Candida tropicalis*, güçlü bir biyofilm üreticisi olarak kabul edilir, epitelyal, endotelyal hücrelere ve kateterlere güçlü bir şekilde yapışabilir [85,87]. Ozmotolerant bir bakteridir, yüksek tuz konsantrasyonuna sahip ortamlarda hayatta kalabilmektedir [85].

Sentezi gerçekleştirilen örneklerin antibakteriyel testleri için öncelikle steril koşullar altında *Staphylococcus epidermidis, Proteus mirabilis* ve *Candida tropicalis* türlerine ait mikroorganizmalar 10ml'lik Brain Heart İnfüzyon (BHI) sıvı besiyerine ekilmiştir. Ekimleri gerçekleştirilen mikroorganizmaların 37 ^{o}C'de 24 saat boyunca inkübasyonları gerçekleştirilmiştir. 24 saat sonunda elde edilen kültürler 4000 rpm'de 5 ^{o}C'de 10 dakika boyunca santrifüj edilerek (Ep-144 ependorf 5810R, Hamburg, Germany) 3 defa Potasyum Fosfat Tamponu (PBS) (pH:7) ile yıkanmıştır. Elde edilen kültürlerin yoğunlukları MC Farland 1 bulanıklığına göre ayarlanmaları yapılmıştır.

3.4.2.1. Minimum İnhibisyon Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Minimum inhibisyon konsantrasyon (MİK) testinde mikroorganizmanın üremesini tamamen engelleyen en düşük madde konsantrasyonu belirlenir [88].

Sentezi gerçekleştirilen kopolimer, gümüş içeren ve içermeyen polimer-kil nanokompozitlerin antibakteriyel aktivitelerinin belirlenmesi adına gerçekleştirilen bu testte, biyomalzemelerin etkin oldukları konsantrasyonlar araştırılmıştır.

Minimum inhibisyon konsantrasyonu 96 kuyucuk içeren plaklarda gerçekleştirilmiştir. Bu testte 200µl BHI besiyeri içeren kuyucuklara, azalan konsantrasyonlarda biyomalzemeler aktarılmış. Daha sonra, 200µl biyomalzeme ile besiyeri karışımı içeren kuyucuklara (toplam 400µl) 20µl mikroorganizma örnekleri ekilmiştir. Plakların 37 ^{o}C'de 24 saat boyunca inkübasyonu gerçekleştirilmiştir. 24 saatin ardından kuyucuklardaki mikrobiyal üremeler, makroskopik olarak değerlendirilmiştir. Üremenin olmadığı en düşük

konsantrasyon: "Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu (MİK)" olarak belirlenmiştir.

3.4.2.1. Disk Difüzyon Testi

Disk difüzyon testi veya diğer adıyla bilinen “Kirby Bauer” testi, patojenlerde antibiyotik hassasiyetini test etmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu testin çalışma prensibinde filtre kağıdı disklere antibakteriyel etkisi ölçülmek istenen maddeler emdirilir ve bu diskler bakteri ekimi gerçekleştirilmiş agar üzerine yerleştirilir. İnkübasyon esnasında diske emdirilmiş olan antimikrobiyal madde diskten agara doğru yayılmaya başlar [89][88]. Diskten en uzağa giden antimikrobiyal madde en düşük madde konsantrasyonuna sahiptir. Diskten belli uzaklıktaki mesafede MIC değerine ulaşılır. Ve bu noktanın uç kısmında üreme başlar. Diske yakın yerlerde ise üreme gözlenmemektedir. Dikteki antimikrobiyal madde miktarı maddenin etkisi ile doğru orantılı olarak inhibisyon zonu oluşturur [88].

Disk difüzyon testinde her bir örnekten 30µl alınıp disklere emdirilmiştir. 0,1 ml mikrobiyal kültür ekilmiş BHI agar plaklarına hazırlanan diskler yerleştirilmiştir. 37 ^{o}C’de 24 saat boyunca inkübasyonları yapılmıştır. 24 saatin sonunda cetvel yardımı ile her bir diskin etrafında oluşan zon (alan) çapları ölçülmüştür.

3.4.2. Hücre Canlılığı Üzerine Çalışmalar

Kopolimer, gümüş içeren ve içermeyen kopolimer-kil nanokompozitlerin hücreler üzerine etkisini incelemek için in vitro sitotoksisite çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla MTT (3-(4,5-dimetil-2-tiyazolil)-2,5-difenil-2H tetrazolyum bromür) yöntemi kullanılmıştır. MTT testinde tetrazolyum tuzlarının elektron alarak indirgenip formazan adı verilen yapıya dönüşmeleri ve bunun sonucunda mor rengin ortaya çıkışı esas çalışma prensibini oluşturmaktadır [90]. Tetrazolyum tuzlarını içeren çözelti renksiz veya açık sarı renge sahiptir. Tetrazolyum halkası enzimatik etki altında kırılmaktadır. Bu reaksiyon sonucunda formazana ait koyu mor renk, açık rengin yerini almaktadır [91].

Örnekler deney öncesinde UV lambası altında 30 dakika tutularak sterilizasyonları sağlanmıştır. Antibakteriyel test sonuçları ile senkronize / uyumlu olması açısından iki grup şeklinde örnekler hazırlanmıştır. Grup 1 örnekleri kopolimer, modifiye olmayan kil ile kopolimer nanokompoziti ve saf MMT kil mineralini içermektedir. Grup 2 örnekleri ise kopolimer modifiye kil nanokompozitler ile gümüş içeren kopolimer-kil nanokompozitleri içermektedir. Grup 1 (BH1, BH2 ve MMT kil minerali) için 22,5 mg/mL, 11.25 mg/mL, 5,6 mg/mL ve 2,8 mg/mL olmak üzere dört konsantrasyon hazırlanmış ve çalışılmıştır. Grup 2 (BH3, BH4, BH5, BH6, BH7 ve BH8) için 5,6 mg/mL, 2,8 mg/mL, 1,4 mg/mL, 0,7 mg/mL, 0,35 mg/mL ve 0,17 mg/mL olmak üzere altı konsantrasyon hazırlanmış ve çalışılmıştır (Çizelge 3.3. ve 3.4.). Bunlara ek olarak besi ortamında örnek içermeyen kontrol grupları hazırlanmıştır.

Çizelge 3.3. 1. Grup örneklerine ait örnek kodları ve konsantrasyonlar.

BH1			
BH1.1	*BH1.2*	*BH1.3*	*BH1.4*
22,5 mg/mL	11,25 mg/mL	5,6 mg/mL	2,8 mg/mL
BH2			
BH2.1	*BH2.2*	*BH2.3*	*BH2.4*
22,5 mg/mL	11,25 mg/mL	5,6 mg/mL	2,8 mg/mL
BH9			
BH4.1	*BH4.2*	*BH4.3*	*BH4.4*
22,5 mg/mL	11,25 mg/mL	5,6 mg/mL	2,8 mg/mL

Çizelge 3.4. 2. Grup örneklerine ait örnek kodları ve konsantrasyonlar.

BH3					
BH3.3	*BH3.4*	*BH3.5*	*BH3.6*	*BH3.7*	*BH3.8*
5,6 mg/mL	2,8 mg/mL	1,4 mg/mL	0,7 mg/mL	0,35 mg/mL	0,17 mg/mL
BH4					
BH4.3	*BH4.4*	*BH4.5*	*BH4.6*	*BH4.7*	*BH4.8*
5,6 mg/mL	2,8 mg/mL	1,4 mg/mL	0,7 mg/mL	0,35 mg/mL	0,17 mg/mL
BH5					
BH5.3	*BH5.4*	*BH5.5*	*BH5.6*	*BH5.7*	*BH5.8*
5,6 mg/mL	2,8 mg/mL	1,4 mg/mL	0,7 mg/mL	0,35 mg/mL	0,17 mg/mL
BH6					
BH6.3	*BH6.4*	*BH6.5*	*BH6.6*	*BH6.7*	*BH6.8*
5,6 mg/mL	2,8 mg/mL	1,4 mg/mL	0,7 mg/mL	0,35 mg/mL	0,17 mg/mL
BH7					
BH7.3	*BH7.4*	*BH7.5*	*BH7.6*	*BH7.7*	*BH7.8*
5,6 mg/mL	2,8 mg/mL	1,4 mg/mL	0,7 mg/mL	0,35 mg/mL	0,17 mg/mL
BH8					
BH8.3	*BH8.4*	*BH8.5*	*BH8.6*	*BH8.7*	*BH8.8*
5,6 mg/mL	2,8 mg/mL	1,4 mg/mL	0,7 mg/mL	0,35 mg/mL	0,17 mg/mL

İnsan servikal kanser hücre hattı (HeLa) ve fare fibroblast hücre hattı (L929) hücreleri Dulbecco's Modified Eagle's Medium-F12 (DMEM-F12) %0.2 penisilin streptomisin, %10 fetal bovine serum (FBS) içeren besi ortamı içinde 37^{o}C ve %5 CO_2-%95 O_2 standart kültür koşullarında inkübe edilmiştir. 96 kuyucuklu kültür kapları kullanılarak 24 ve 48 saat uygulama sonucunda analizler yapılmıştır. Sigma Aldrich'ten temin edilen MTT (Cat No: M5655) kullanılıştır.

Öncelikle hücreler üzerindeki kültür ortamı uzaklaştırılmış ve her kuyucuğa 200 µL MTT-Besi ortamı çözeltisi eklenmiştir. Çözelti eklenen kültür kapları 4 saat 37 ^{o}C'de % 5 CO_2 koşulları altında inkübasyonları gerçekleşmiştir. İnkübasyonun ardından MTT-Besi ortamı çözeltisi uzaklaştırılmıştır. Her bir kuyucuğa 100µL izopropil alkol eklenmiş ve 570 nm'de absorbanslar ölçülmüştür (EZ Read 400 Microplate Reader, Biochrom).

MTT testlerinin yanı sıra Acridine Orange/Propidium Iodide (AO/PI) boyama tekniği kullanılarak hücrelerin canlılık durumları belirlenmiştir. Acridine Orange/ Propidium Iodide (AO/PI) floresan boya karışımı olup canlı ve ölü hücreleri renklendirerek mikroskop altında ayırt etmek için kullanılmaktadır. Floresans mikroskobunda (Olympus IX70, filter 520–560 nm, Japan) yeşil ışık altında canlı hücreler parlak yeşil, ölü hücreler ise turuncu renkte görülmektedir, kırmızı ışık altında ise canlı hücreler kırmızı mat, ölü hücreler ise parlak kırmızı renkte görülmektedirler.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

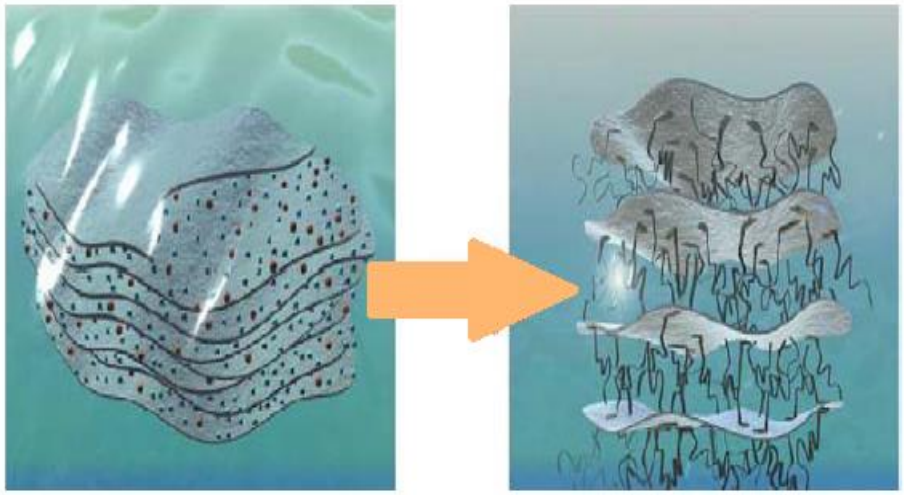
4.1. Montmorilonit Kil Mineralinin Alkilamonyum Tuzları Ve Gümüş Nitrat İle Modifikasyon Ve Karakterizasyonları

MMT kili smektit türü bir kildir, 2:1 tabakalı yapıda olup yüksek katyon değiştirme kapasitesine, şişme kabiliyetine ve yüksek yüzey alanına sahiptir. MMT kil minerali iki adet tetrahedral silika tabakası arasında bir adet oktahedral alümina tabakasından oluşur. Oktahedral tabakasındaki Mg^{+2} ve Fe^{+2} iyonları Al^{+3} iyonlarıyla, tetrahedral tabakasındaki Al^{+3} iyonları Si^{+4} iyonlarıyla yer değiştirebilir. Bu izomorfik yer değiştirme özelliği sebebiyle kil tabakaları negatif yüke sahiptir, tabakalar arasındaki değiştirilebilir iyonlar sayesinde bu durum dengede tutulur ve MMT kil mineralinin yüzeyinin hidrofilik olmasını sağlar [92].

Polimer-kil nanokompozitlerin sentezlenmesinde en büyük problem, hidrofilik özellikte olan kilin hidrofobik olan polimer ile uyumlu şekilde bir bütünlük oluşturamamasıdır [7]. MMT kil minerali polimer matrisi içerisinde zayıf dispersiyon göstermesinden ötürü yığınlar oluşturur, bu durum ise mekanik performansın kötüleşmesine sebep olur. MMT kil mineralinin dispersiyonunu, polimer matrisi ile uyumunu arttırmak için modifikasyon işlemlerin yapılması gereklilik arz etmektedir [93]. Buna ek olarak elde edilecek olan materyalin özelliklerinin kullanım amacına uygun olması sebebiyle kil minerallerinin yüzey modifikasyonu oldukça önemlidir [94].

Yüzey modifikasyonu, alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonlarıyla kilin tabakalar arası veya galerilerinde bulunan sodyum ve kalsiyum katyonlarının yer değiştirmesine dayanır. Bu işlem killerin sahip oldukları katyon değiştirme özelliğinden yararlanılarak gerçekleştirilir. Yüzey aktif maddeler ile gerçekleştirilen modifikasyonlarda özellikle tek değerlikli katyonlar (Na^{+}) daha çok tercih edilecektir. Bu alkali katyonlar diğer pozitif yüklü iyon veya moleküller ile yer değiştirme yapabilirler. Buradaki yer değiştirme işlemine daha detaylı bakılacak olursa kilin silikat yüzeylerine ait yüzey enerjisini azaltarak polimerik

matrisleri ıslatma özelliği verir. Bu duruma ek olarak alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonlarının kilin sunmuş olduğu galerilere girmesiyle tabakalar arası boşluklar artmış olur. Nanokompozitin hazırlanması aşamasında bu oluşturulan boşluklar polimer zincirlerinin tabakalar arasına interkalasyonuna olanak sağlamaktadır [47].



Şekil 4.1. İyon değiştirme reaksiyonu ile kilin tabakalarının aralanması ve kilin organofilik hale gelmesinin şematik gösterimi [96].

Uzun zincirli alkilamonyum tuzları killerin modifikasyonunda en sık kullanılan modifikasyon ajanıdır. Uzun zincirli alkilamonyum tuzları kilin tabakalarının arasındaki mesafeyi arttırmakla birlikte silikat tabakaları arasındaki elektrostatik etkileşimleri azaltarak polimerlerin galerilere difüzyonunu da kolaylaştırır [95]. Pozitif yüklü uzun alkil zincirleri tabakalar arası mesafeyi arttırarak polimerizasyon işlemi için kil içerisinde uygun yerler açmaktadır. Hidrofobik yapıdaki monomerler, bu tabakalara doğru kolaylıkla hareket ederek reaksiyon için uygun hale gelirler (Şekil 4.1). Modifikasyonu gerçekleştirilmiş olan bu tür killer organokil olarak adlandırılmaktadırlar [7].

Uzun zincirli alkilamonyum tuzları gibi organik reaktiflerle gerçekleştirilen modifikasyona ait reaksiyon aşağıda verilmiştir [97].

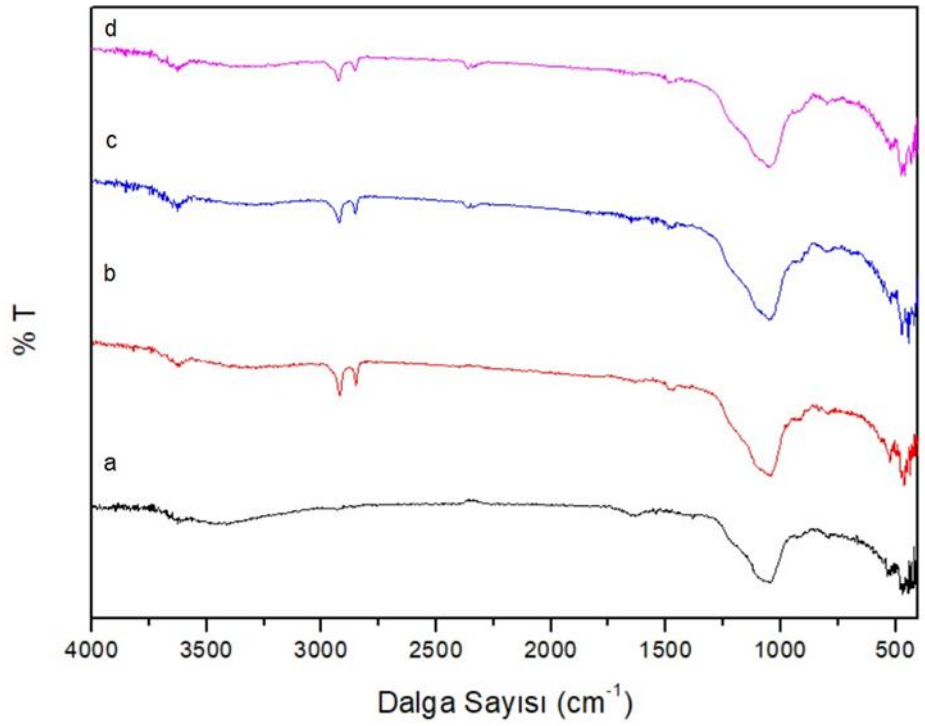
$$CH_3(CH_2)_nNR_3X + M\text{-}MMT's \rightarrow CH_3(CH_2)_nNR_3\text{-}MMT's + MX$$

(R=-H, - CH_3; X=-Cl, -Br, -I; M=Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+})

Tez çalışması kapsamında önce MMT kil mineralinin birbirinden farklı üç alkilamonyum tuzu (ODMA, HDMA ve TDMA) ve $AgNO_3$ ile modifikasyonu gerçekleştirilmiş ve karakterizasyonları yapılmıştır. Modifikasyon basamağının ardından poli(MA-*ard*-NVP) kopolimeri ve modifikasyonu gerçekleştirilen MMT kil minerali kullanılarak kopolimer-kil nanokompozitleri tasarlanmış, sentezlenmiş ve yapılarının aydınlatılması için karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen örneklerin bakteri ve hücreler üzerinde canlılığa etkisi araştırılmıştır.

4.1.1. Montmorilonit Kil Mineralinin Alkilamonyum Tuzları Ve Gümüş Nitrat İle Modifikasyonuna Ait Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizleri

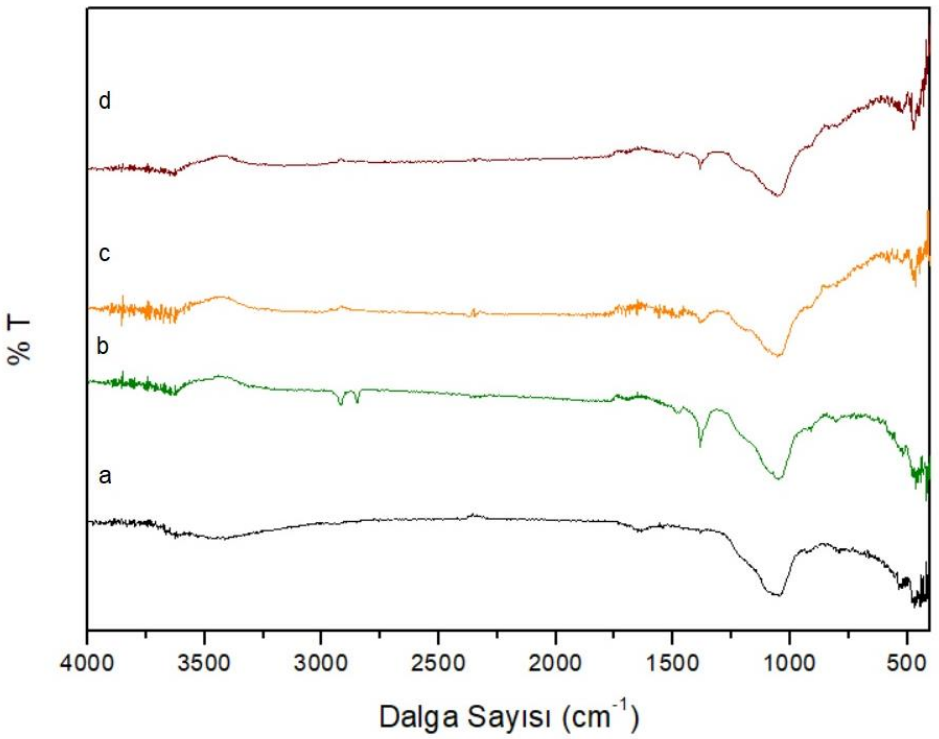
MMT kil mineralinin hidrofilik yapısı nedeniyle yüzey aktif maddeler ile geçekleştirilen modifikasyonun önemli sonuçları; kile ait katmanların açılması, organik yapılı katyonların bu aralara yerleşmesi ve kil yapısına organik özellik katılmasıdır. Bu değişikliklerin izlenmesi amacıyla spektroskopik olarak Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) tekniği kullanılmıştır. Bileşiklerin sahip oldukları atomlar ve atom grupları belirli frekanslarda İR (Infrared) ışınları soğururlar [98]. FTIR analizi bu prensip üzerinden çalışır ve elde edilen FTIR spektrumları bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasına yardımcı olur. MMT kil mineralinin alkil amonyum tuzları (ODMA, HDMA ve TDMA) ile gerçekleştirilen modifikasyonuna ait FTIR spektrumları Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. MMT kil mineralinin alkil amonyum tuzları ile modifikasyonuna ait FTIR spektrumları; a)MMT, b) ODMA-MMT (BHK1), c) HDMA-MMT (BHK2), d) TDMA-MMT (BHK3)

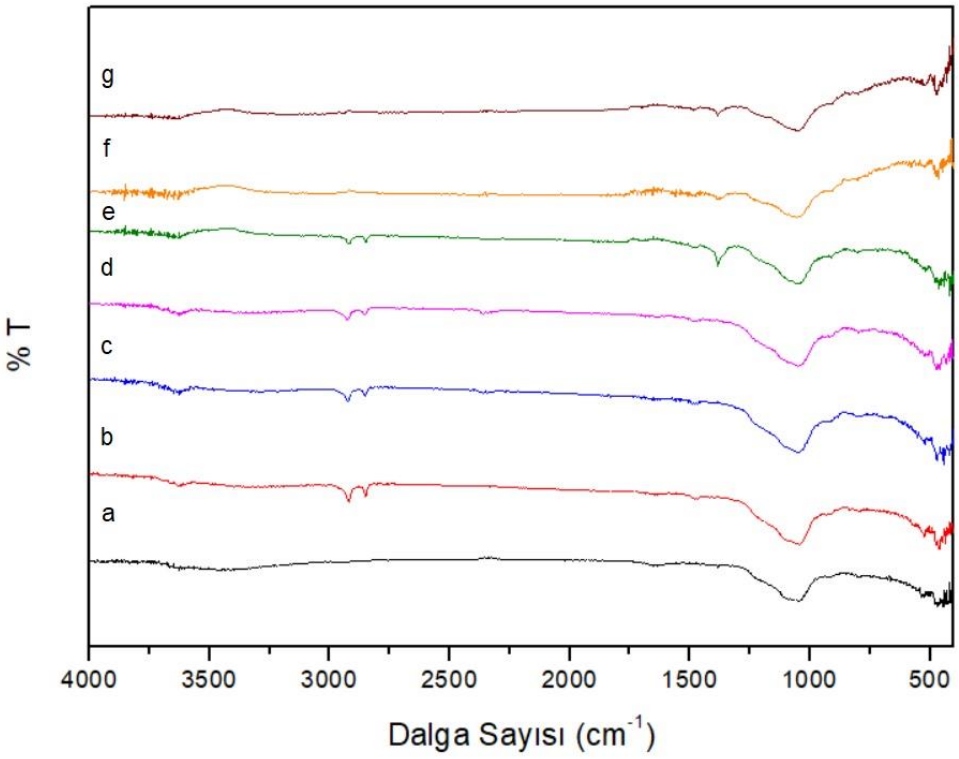
MMT kil mineralinin tabakaları arasında adsorbe edilmiş olan su moleküllerine ait 3414 cm^{-1}'de görülen hidrojen bağına ait titreşim bandı, hem alkil amonyum tuzları hem de gümüş nitrat ile yapılan modifikasyon sonucunda kuvvetini kaybetmiştir. Bu durum yapıda adsorbe edilen suyun azaldığını göstermektedir [99]. Uzun zincirli alkilamonyum tuzlarının MMT kil mineralinin tabakaları arasına başarıyla yerleştiğini göstermektedir. Kilin yapısında hapsedilmiş olan su yer değiştirmeyle birlikte azalmaktadır [100]. Smektit türü killere ait karakteristik O-H gerilmesine ait 3626 cm^{-1}, tetrahedral tabakadaki Al^{+4} gerilmesine ait 788 cm^{-1} ve Si-O bükülmesine ait 535 cm^{-1} bandlar modifikasyon öncesinde MMT kil mineraline ait FTIR spektrumunda görünmekle beraber alkil amonyum tuzları, gümüş nitrat ve alkil amonyum tuzlarıyla birlikte gerçekleştirilen modifikasyonlarda ufak kaymalarla birlikte görülmeye devam etmiştir. Bu durum modifikasyonun gerçekleşirken MMT kil mineralinin yapısının da korunduğunu göstermektedir [101,102]. Alkilamonyum tuzlarının yapıya

girmesiyle birlikte 1486-1456 cm^{-1}'de bandlar ortaya çıkmıştır. Bu bandlar alkilamonyum tuzlarına ait metilen ($-CH_2$) bükülmesine ait titreşimlerdir ve ODMA, HDMA ve TDMA'nın MMT kil mineralinin silikat tabakaları arasına başarılı bir şekilde girip yerleştiğini göstermektedir [10]. 2851-2919 cm^{-1}'de gözlenen keskin bandlar alkilamonyum tuzlarının MMT kil mineralinin yapısına başarılı bir şekilde girdiğini gösteren başka bir kanıttır. Bu bandlar alkilamonyum tuzlarının uzun karbon içeren zincirlerinden ileri gelen alifatik C-H gerilmeleridir [103]. MMT kil mineralinin yüzey ve tabakalar arası modifikasyonunda alkilamonyum tuzlarının kullanımının yanı sıra gümüş iyonlarının MMT kil minerali ile etkileşimi için modifikasyon işlemi eş zamanlı olarak yapılmıştır. Modifikasyon işleminin yüklü iyonlar varlığında yapılmış olması modifikasyon işleminde yarışmalı reaksiyon olduğunu düşündürmektedir. Alkil amonyum tuzları ve gümüş nitrat ($AgNO_3$) ile beraber gerçekleştirilen modifikasyonlara ait FTIR spektrumları Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3. MMT kil mineralinin alkil amonyum tuzları ve gümüş nitrat ile modifikasyonuna ait FTIR spektrumları; a)MMT, b) $AgNO_3$-ODMA-MMT (BHK4), c) $AgNO_3$-HDMA-MMT (BHK5) ve d) $AgNO_3$-TDMA-MMT (BHK6)

$AgNO_3$ varlığında yapılan reaksiyonlarda, alifatik $–CH_2$ gruplarından gelen band şiddetlerinin azalması ve 1486-1456 cm^{-1}'deki band şiddetlerinin artması göze en çarpan değişikliklerdir. Ag^+ iyonlarının da rol aldığı yer değiştirme reaksiyonlarından elde edilen FTIR spektrumlarında; özellikle MMT kil mineralinin Al-OH ve Si-OH gruplarına ait 1646 cm^{-1}'de yer alan piki tabakaların arasına absorblanmış suya ait H-O-H bükülme titreşim bandı olarak yorumlanabilir



Şekil 4.4. MMT kil mineralinin ait alkil amonyum tuzları ve gümüş nitrat ile modifikasyonuna ait FTIR spektrumları; a)MMT, b) ODMA-MMT (BHK1), c) HDMA-MMT (BHK2), d) TDMA-MMT (BHK3), e) $AgNO_3$-ODMA-MMT (BHK4), f) $AgNO_3$-HDMA-MMT (BHK5) ve g) $AgNO_3$-TDMA-MMT (BHK6)

Modifikasyon sonrası genel olarak FTIR spektrumlarına bakıldığında (Şekil 4.4) saf MMT kil mineraline ait olan spektrumlardan hem dalga sayısı (cm^{-1}) hem de band yoğunluklarında değişimler olduğu görülmektedir. Bandlardaki bu

değişimin sebebi katyon değiştirme kapasitesinde (CEC/Cation Exchange Capacity) artışın meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır [100].

Çizelge 4.1. MMT kil mineralinin alkil amonyum tuzları ve gümüş nitrat ile modifikasyonuna ait absorbsiyon bandları ve band yorumları

Absorpsiyon Bandları (cm^{-1})	**Band Yorumları**
3626-3617	Smektit türü killere ait karakteristik O-H gerilmesi [101] [94]
3414	H-O-H hidrojen bağı [101]
2851-2919	Alifatik C-H gerilmesi [103]
1630	Silikat tabakalarındaki H-O-H gerilmesi ve bükülmesine ait titreşim [10]
1486-1456	$-CH_2$ bükülmesine ait titreşim alkil amonyum tuzlarının başarılı bir şekilde silikat tabakaları arasına yerleştiğini göstermektedir [10]
800-797	Tetrahedral tabakadaki Al^{4+} ait gerilme titreşimi [102]
535-470	Si-O bükülmesine ait titreşim [102]

Toplu sonuçlara bakıldığında MMT kil mineralinin alkil amonyum tuzları ve gümüş nitrat ile modifikasyonları ile gerçekleştirilen gümüş içeren ve içermeyen Org-MMT örneklerinin FTIR analizlerine ait absorbsiyon bandları ve yorumları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Modifikasyon ve gümüş varlığının daha net ortaya çıkarılmasında XRD ve XPS yöntemleri ile karakterizasyonlar gerçekleştirilmiştir.

4.1.2. Montmorilonit Kil Mineralinin Alkilamonyum Tuzları Ve Gümüş Nitrat İle Modifikasyonuna Ait Ait X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri

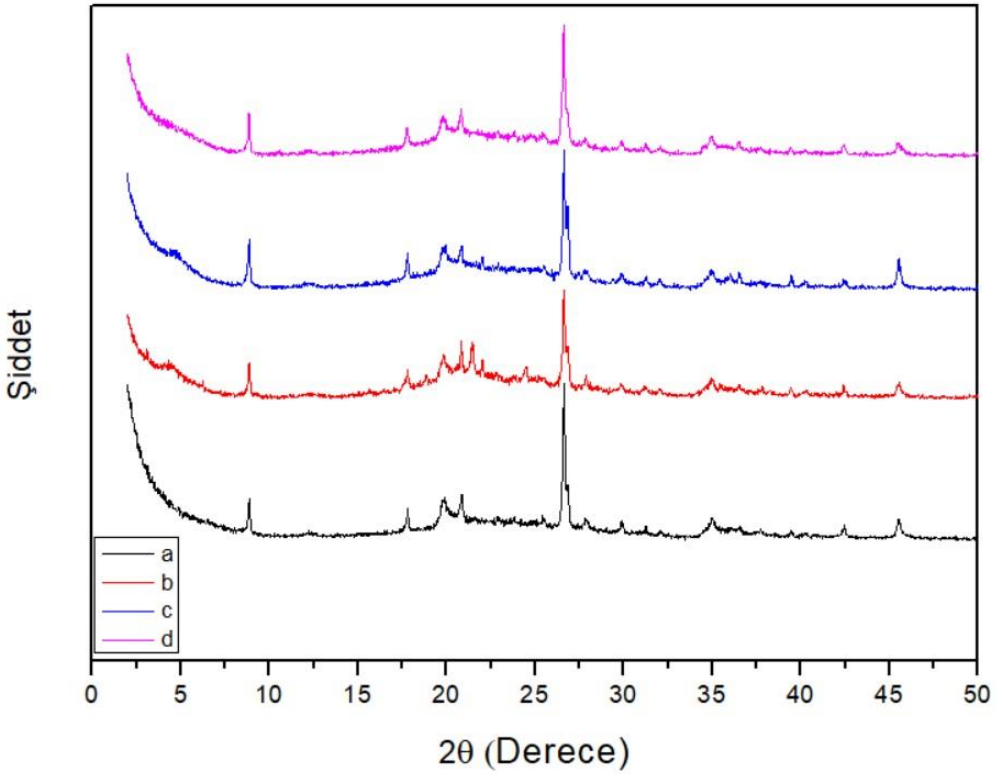
X-ışını kırınımı (XRD) analizi maddelerin yapısındaki mevcut kristalin fazları tanımlamakta ve faz kompozisyonu, tane büyüklüğü, gerginlik durumu, epitaksi, kusur yapısı gibi yapısal özellikleri ölçmektedir. Tüm bunlara ek olarak ince filmlerin ve çok katmanlı yapılara sahip malzemelerin atomik düzenlenme kalınlıklarını da ölçmektedir [104].

Montmorilonit kil mineralinin alkilamonyum tuzları ve gümüş nitrat ile modifikasyonu sonucunda gerçekleşen *d* silikat tabakaları arası mesafelerin değişimleri doğrultusunda XRD analizi ile elde edilen *d*(001) mesafelerindeki değişimler incelenmiştir (Şekil 4.5).

Bragg kanunu X-ışınlarının kristal yapıdaki kırınımını açıklamaktadır [105]. Bragg eşitliği 4.1.'de verilmiştir.

$$n\lambda = 2d\mathrm{Sin}\theta \quad \text{.....(4.1)}$$

Bu eşitlikteki "θ", saçılma açısının (2θ) yarısıdır, "λ" ise X-ışınının dalga boyudur, "n" değeri bir tam sayı olup "*d*" d-mesafesini olarak adlandırılan kırınım yapan düzlemler arası mesafeyi göstermektedir [106].

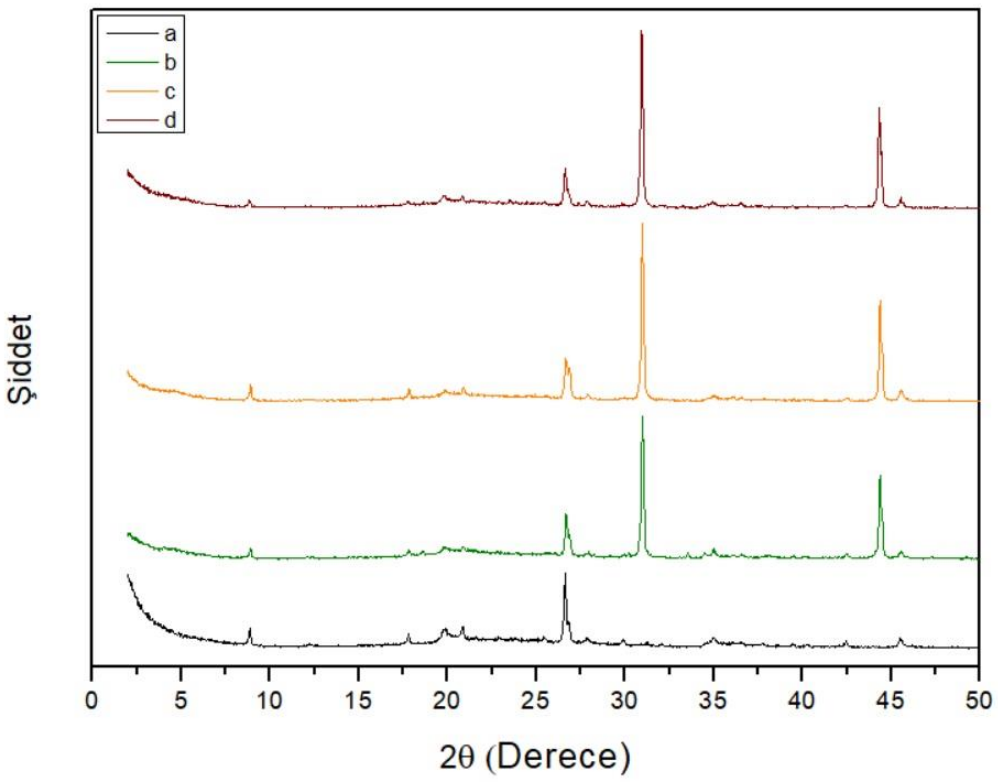


Şekil 4.5. MMT kil mineralinin alkil amonyum tuzları ile modifikasyonuna ait XRD desenleri; a)MMT, b) ODMA-MMT (BHK1), c) HDMA-MMT (BHK2) ve d) TDMA-MMT (BHK3)

XRD desenlerinde $2\theta=10^{o}$ altındaki ilk pik MMT kil mineralinin karakteristik kristal kırınımını göstermektedir [107]. MMT kil mineralinin XRD deseninde karakteristik piki olan $2\theta=8^{o}$'deki 0.996 nm'lik *d*-mesafesi MMT kil mineralinin d_{001} mesafesini, bazal aralığını göstermektedir [63,108]. XRD desenlerine bakıldığında MMT kil mineralinin modifikasyonun en önemli kanıtı $2\theta=5^{o}$'nin altında gözlenen pikler olarak görülmektedir. Alkilamonyum tuzları ile gerçekleşen modifikasyon sonucu karakteristik pikin $2\theta=4^{o}$'lere kaydığı ve ODMA ile yapılan modifikasyon sonucu tabakalar arası mesafenin 1.97 nm, HDMA ile yapılan modifikasyon sonucu ise 1.87 ve TDMA ile yapılan modifikasyon sonucu 2.06 nm'ye çıktığı, bazal aralığın arttığı görülmektedir. Bu aralık alkilamonyum tuzlarının MMT kil mineralinin yapısındaki galerilere

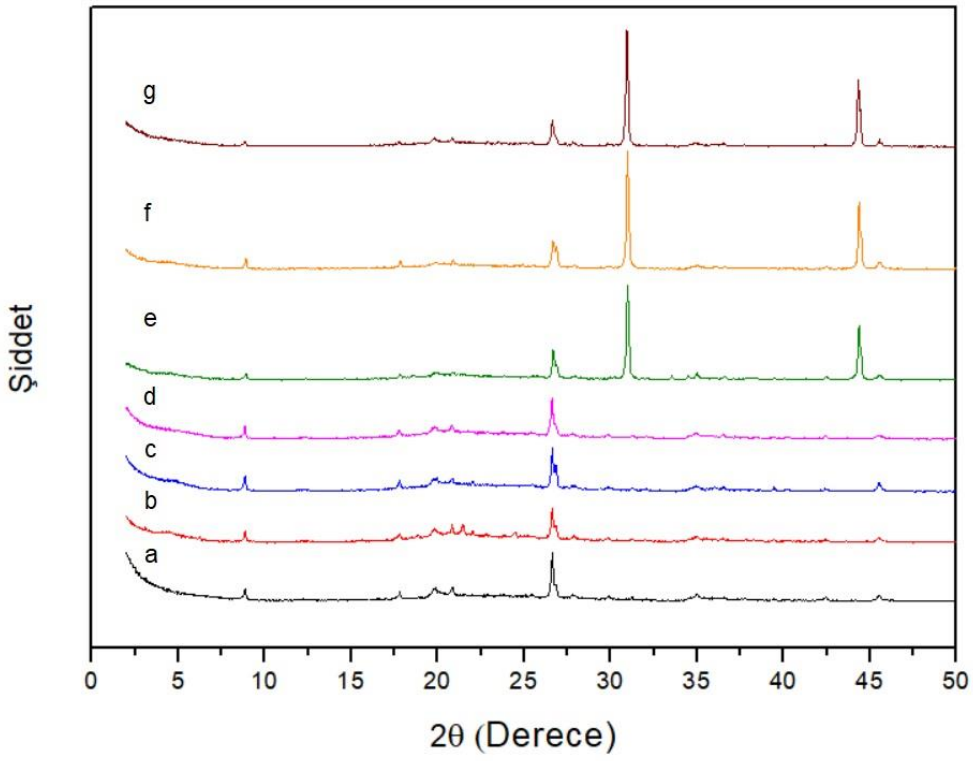
yerleştiğini ve bu durumun sonucunda tabakaların aralandığını belirtmektedir. Uzun alkil zincirlerinin tabakalar arasına yerleşmesi sonucu kilin hidrofilik yapısı azalmaktadır [108]. MMT kil mineralinin modifikasyonunda kullanılan yüzey aktif yapıların genel olarak zincir uzunluğu arttıkça tabaklar arası d mesafesinde de çok önemli bir değişim olmamakla birlikte C14 karbonlu TDMA yapısının kullanıldığı modifikasyonda kilin en çok interkalasyona uğradığı görülmüştür. Bunu ise C16 ve C18 zincirli yapılarda katlanmalar olabileceği şeklinde açıklanabilmektedir. Tüm XRD desenleri, MMT ve modifiye MMT karşılaştırıldığında tüm difraktogramda $2\theta=50^{o}$'de MMT kil mineraline ait piklerde değişim olmayıp MMT yapısının bozulmadığı görülmektedir.

Gümüş nitrat ($AgNO_3$) varlığında organik modifiye edilen kil yapılarının XRD desenleri Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. MMT kil mineralinin alkil amonyum tuzları ile modifikasyonuna ait XRD desenleri; a)MMT, b) $AgNO_3$-ODMA-MMT (BHK4), c) $AgNO_3$-HDMA-MMT (BHK5) ve d) $AgNO_3$-TDMA-MMT (BHK6)

Gümüş nitrat ile gerçekleştirilen modifikasyonlarda MMT kil mineralinin d_{001} mesafesinde de artış gözlenmiştir. MMT kil mineralinin tabakalar arası 0.996 nm'lik d-mesafesi $AgNO_3$-ODMA ile 2.28 nm, $AgNO_3$-HDMA ile 2.04 ve $AgNO_3$-TDMA ile 2.22 nm'ye çıkmıştır. Ag^+ iyonlarının yapıya girmesiyle birlikte *d* bazal mesafesi Ag^+ içermeyen yapıya göre artmıştır. Bu ise aynı koşullarda yapılan yer değiştirme reaksiyonunda tabakalar arası mesafenin artışı Ag^+ iyonlarının kil yapısının içerisine yerleştiğini açıklamaktadır. Gümüş nitrat içeren modifikasyonlarına ait XRD desenlerinde diğer çarpıcı nokta ise her üç örnekte de iki yeni pikin oluşmasıdır. $2\theta=30^o$ ve 44^o açılarında oluşan bu pikler gümüşe ait $d_{(111)}$ ve $d_{(200)}$ mesafelerini içermektedir [79]. MMT kil mineralinin alkilamonyum tuzları ve $AgNO_3$ ile yapılan modifikasyonlarına ilişkin toplu XRD desenleri Şekil 4.7.'de verilmiştir. Gümüş içeren örneklerde bu piklerin görülmesi $AgNO_3$'ın başarılı bir şekilde yapıya katıldığını göstermektedir.



Şekil 4.7. MMT kil mineralinin ait alkil amonyum tuzları ve gümüş nitrat ile modifikasyonuna ait XRD desenleri; a)MMT, b) ODMA-MMT (BHK1), c) HDMA-MMT (BHK2), d) TDMA-MMT (BHK3), e) $AgNO_3$-ODMA-MMT (BHK4), f) $AgNO_3$-HDMA-MMT (BHK5) ve g) $AgNO_3$-TDMA-MMT (BHK6)

MMT kil mineralinin modifikasyonuna ilişkin XRD analizi sonucunda elde edilen veriler Bragg eşitliği yardımıyla 2θ **(^{o})** açısındaki tabaklar arası nm cinsinden mesafeleri hesaplanmıştır ve toplu sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir.

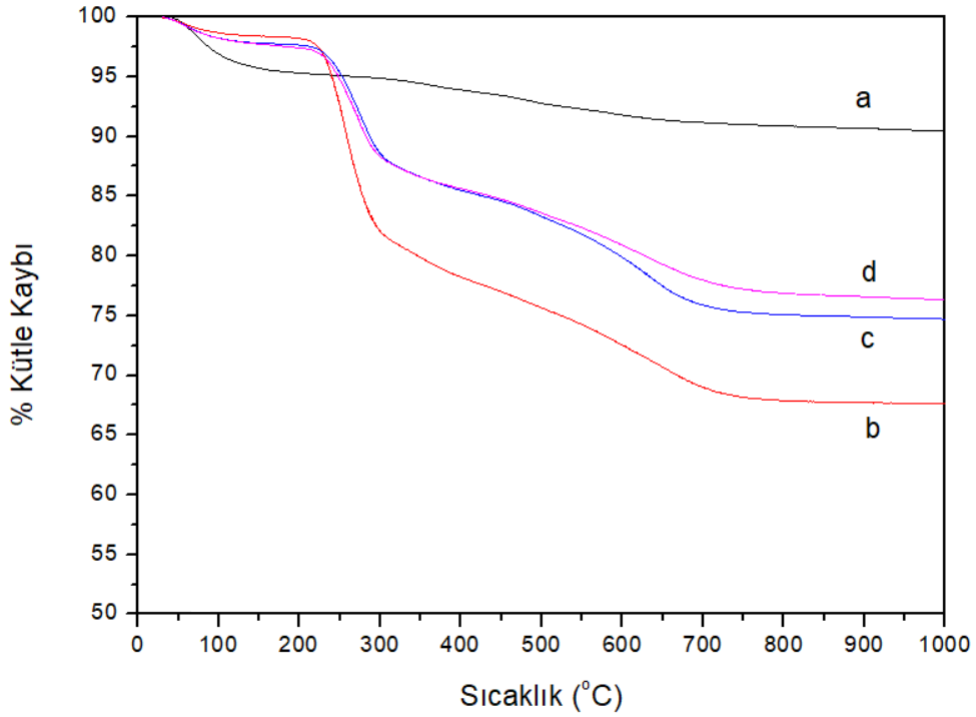
Çizelge 4.2. MMT kil mineralinin modifikasyonuna ait XRD sonuçlarına göre 2θ (^{o}) açısındaki tabakalar arası d-mesafeleri (nm).

Örnekler	**2θ (^{o}) açısındaki tabakalar arası d-mesafesi (nm)**						
	4	**8**	**17**	**20**	**26**	**30**	**44**
MMT	-	0.996	0.498	0.426	0.334	-	-
BHK 1	1.97	0.956	0.497	0.426	0.335	-	-
BHK 2	1.87	0.995	0.498	0.426	0.334	-	-
BHK 3	2.06	0.999	0.498	0.426	0.335	-	-
BHK 4	2.28	0.990	0.497	0.426	0.334	0.284	0.204
BHK 5	2.04	0.990	0.498	0.425	0.334	0.288	0.204
BHK 6	2.22	1.00	0.498	0.426	0.334	0.289	0.204

MMT kil mineraline ait karakteristik piklerin hem alkilamonyum tuzları ile yapılan modifikasyonlarında hem de yapıya $AgNO_3$'ın katıldığı örneklere ait XRD desenlerinde mevcuttur. Bu durum modifikasyonun MMT kil mineralinin yapısına zarar vermeden modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

4.1.3. Montmorilonit Kil Mineralinin Alkilamonyum Tuzları Ve Gümüş Nitrat İle Modifikasyonuna Ait Termogravimetrik Analiz (TGA) Analizleri

MMT kil mineralinin alkilamonyum tuzları ve gümüş nitrat ile gerçekleştirilen modifikasyonu sonucu sentezlenen organokil yapılarına ait termal özelliklerin belirlenmesi için termogravimetrik analizler (TGA) gerçekleştirilmiştir. Ölçülen dekompozisyon sıcaklıkları maddelerin yapısına ve moleküler ağırlığına bağlı olarak değişmektedir [108]. Birbirinden farklı üç adet alkilamonyum tuzu (ODMA, HDMA ve TDMA) ile modifikasyonu gerçekleştirilen MMT kil mineraline ait termogramlar Şekil 4.8'de verilmiştir.

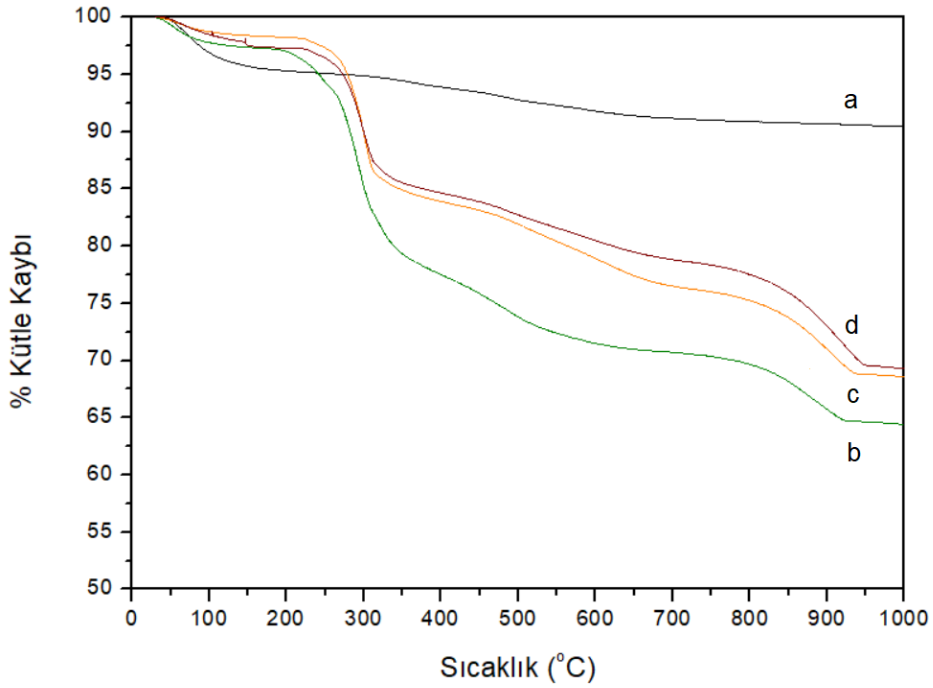


Şekil 4.8. MMT kil mineralinin alkil amonyum tuzları ile gerçekleştirilen modifikasyonuna ait TGA termogramları; a)MMT, b) ODMA-MMT (BHK1), c) HDMA-MMT (BHK2) ve d) TDMA-MMT (BHK3)

Modifiye edilmemiş saf MMT kil mineraline ait termogram (Şekil 4.8,a) incelendiğinde tek basamaktan oluşan bir bozunma eğrisi görülmektedir. 100 ^{o}C'de MMT kil mineraline ait %3.08'lik bir kütle kaybı gerçekleşmektedir. Bu bozunma MMT kil mineralinin tabakaları arasında absorbe olan suyun (H_2O) çıkışını göstermektedir. Saf MMT kil mineralinin sıcaklık artışıyla beraber 0-1000 ^{o}C aralığında yapısının % 90.4'ü bozunmadan kalmış, kararlılığını korumuştur. Uzun alifatik zincirlere sahip ODMA, HDMA ve TDMA ile modifiye edilen MMT kil mineraline ait termogramlara bakıldığında saf MMT kil mineraline ait tek basamaklı termogramdan farklı olarak iki basamaklı bir bozunma eğrisi görülmektedir. Bu iki basamaklı bozunma eğrisinin ilkinde 100 ^{o}C'de yapıdaki suyun çıkışı görülmekle birlikte ikinci basamağı oluşturan büyük kütle kayıpları 200-300 ^{o}C sıcaklık aralığında yaşanmıştır. Yaşanan bu büyük kütle kayıpları alkilamonyum tuzlarını oluşturan uzun alifatik zincirlerin bozunmasından ileri gelmektedir. HDMA-MMT (BHK2) ve TDMA-MMT (BHK3)

ait bozunmalar birbirlerine oldukça yakın olduğu gözlenmektedir (Çizelge 4.3). 300 ^{o}C'de HDMA-MMT (BHK2) %11.5 ve TDMA-MMT (BHK3) ise %11.7'lik kütle kayıplarına uğramıştır. Bu durum HDMA ve TDMA'ya ait zincir uzunluklarının birbirlerine yakın olması ile açıklanabilmektedir. 300 ile 700 ^{o}C sıcaklık aralığında gözlenen bozunma ise yapıdan küçük grupların ayrıldığını göstermektedir. Bu bozunma basamağında HDMA-MMT (BHK2) ve TDMA-MMT (BHK3) birbirilerine yakın kütle kayıpları gösterirken ODMA-MMT (BHK1) en büyük kütle kaybına sahiptir.

Ag^{+} iyonlarının organo-kil yapılarına eklenmesiyle birlikte yapıların termal kararlılıklarında artışlar gözlenmiştir. Gümüş içeren organokillere ait termogramlar Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. MMT kil mineralinin alkil amonyum tuzları ve $AgNO_3$ ile gerçekleştirilen modifikasyonuna ait TGA termogramları; a)MMT, b) ODMA-MMT-$AgNO_3$ (BHK4), c) HDMA-MMT-$AgNO_3$ (BHK5) ve d) TDMA-MMT-$AgNO_3$ (BHK6)

Gümüş içermeyen organokil yapılarında gözlenen HDMA-MMT (BHK2) ve TDMA-MMT (BHK3) örneklerindeki % kütle değişiminde görülen yakın veriler gümüş içeren organokil yapılarında da gözlenmiştir. 300 ^{o}C'de HDTMA-MMT-$AgNO_3$ (BHK5)'de %10.2 kütle kaybı gözlenmekle birlikte TDMA-MMT-$AgNO_3$ (BHK6)'de %10 kütle kaybı gerçekleşmiştir ve değerler birbirine oldukça yakındır (Çizelge 4.3). Bu durum yine HDMA ve TDMA'ya ait zincir uzunluklarının birbirlerine yakın olması ile açıklanabilmektedir.

Çizelge 4.3. MMT, alkilamonyum tuzları ile modifikasyonu gerçekleştirilen organokiller ve gümüş içeren organokillere ait termoanalitik sonuçlar.

Örnekler	**Sıcaklık (^{o}C)-Kütle Kaybı (%)**					
	100	**300**	**500**	**700**	**900**	**1000**
MMT	3.08	5.13	7.23	8.84	9.32	9.58
BHK1	1.35	18.0	24.3	31.0	32.3	32.4
BHK2	1.76	11.5	16.7	24.1	25.1	25.3
BHK3	1.80	11.7	16.5	22.0	23.4	23.7
BHK4	2.22	14.7	26.1	29.2	34.2	35.6
BHK5	1.28	10.2	18.1	23.5	29.0	31.4
BHK6	1.51	10.0	17.3	21.2	27.1	30.7

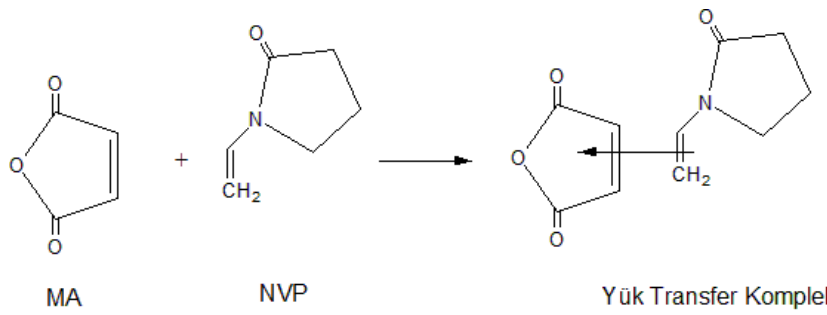
TGA analizi sonucu elde edilen termogramlarda özellikle 300 ^{o}C'ye kadar gümüş içeren organokillerde termal kararlılığın arttığı görülmektedir. Bu durum MMT kil mineralinin yapısına giren Ag^{+} iyonlarından kaynaklandığı söylenebilmektedir [108,80].

4.2. Kopolimer, Kopolimer-Kil Ve Gümüş İçeren Kopolimer-Kil Nanokompozitlerin Sentez Ve Karakterizasyonları

Yük transfer kompleksi oluşumu (CTC) fonksiyonel kopolimerik yapıların sentezlenmesine olanak vermektedir. Sentezi gerçekleştirilen poli(MA-*ard*-NVP) kopolimeri ardışık bir kopolimer olup seçilen monomerler yük transfer kompleksinin (CTC) oluşumuna olanak verecek şekilde seçilmiştir. Maleik anhidrit güçlü bir elektron alıcıdır ve ardışık kopolimerlerin oluşturulmasında sıklıkla kullanılan bir monomer türüdür [69].

Maleik anhidritin monomer olarak katılmış olduğu kopolimerizasyonlarda büyüme basamağında monomer-monomer alıcı-verici veya CTC sistemleri ortaya çıkmaktadır [66].

Poli(NVP-*ard*-MA) kopolimeri CTC radikal kopolimerizasyonu yöntemi çözelti polimerizasyonu tekniği ile sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.10.).



Şekil 4.10. Maleik anhidrit (MA) elektron akseptör (A) ve N-vinilpirolidon (NVP) elektron donör (D) monomerlerinin CTC oluşturmasına ait mekanizma.

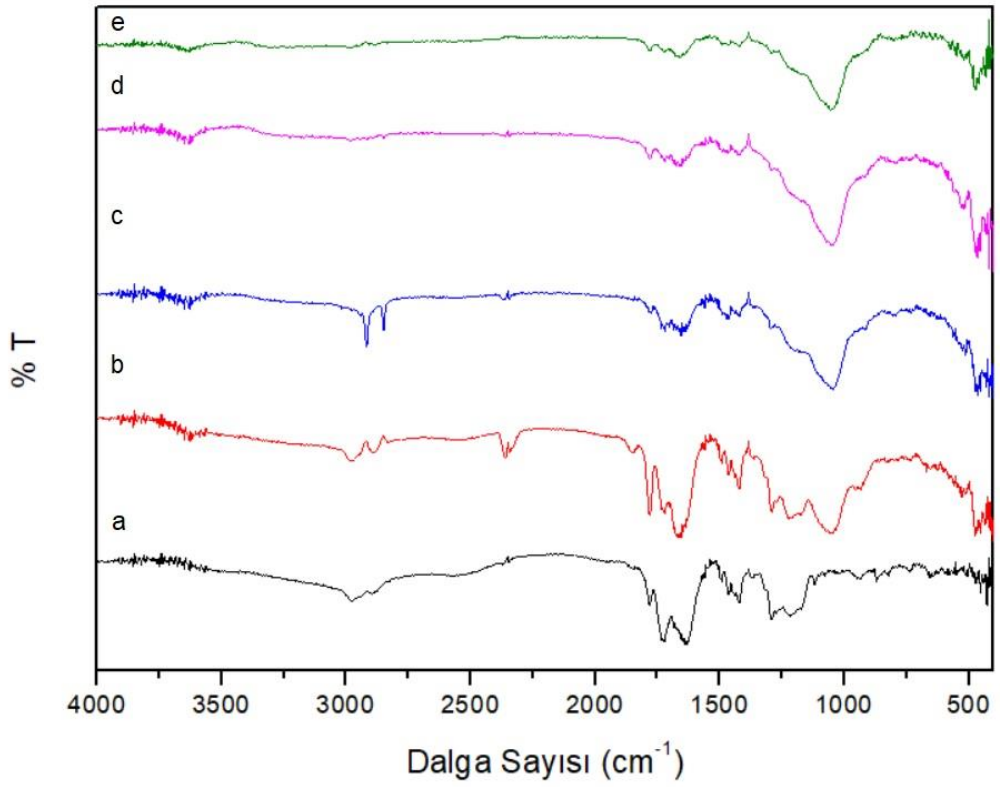
MA ve NVP'nin birlikte olduğu bir sistemde kinetik değerlere bakıldığında CTC üzerinden yürüyen bu kopolimerizasyon etkin polimerleşme oranının ve

kontrollü büyümenin gerçekleşmesi sağlanmaktadır. Ve bununla birlikte MA ve NVP arasındaki CTC sebebiyle ardışık dizilimde olması sağlanmıştır [71].

4.2.1. Kopolimer, Kopolimer-Kil ve Gümüş İçeren Kopolimer-Kil Nanokompozitlere Ait Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizleri

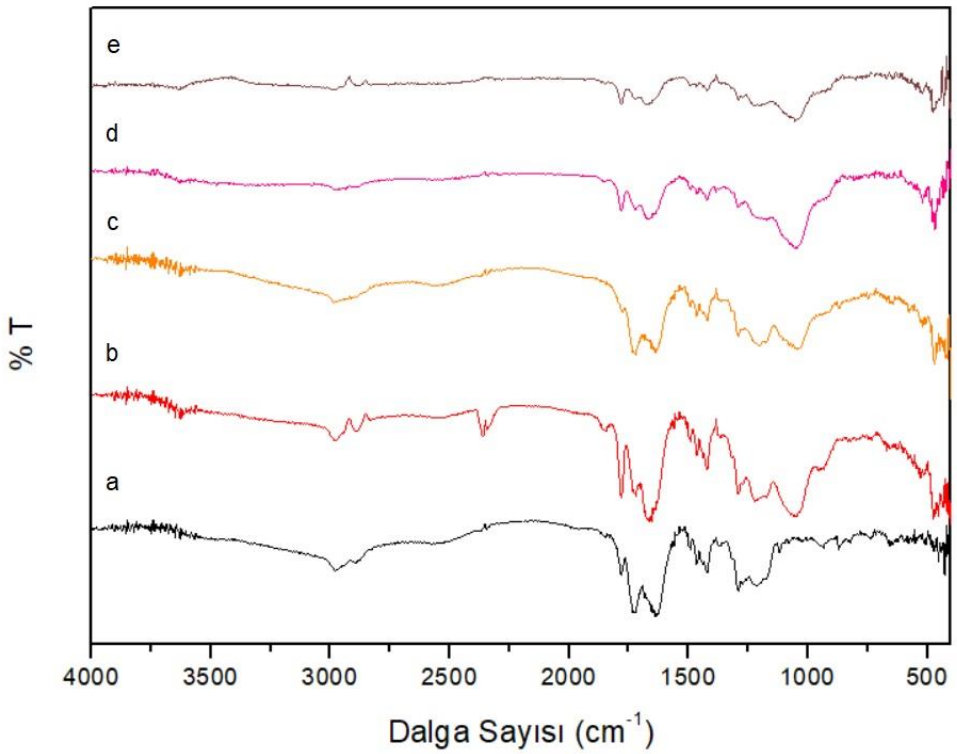
Sentezi gerçekleştirilen poli(MA-*ard*-NVP) kopolimer ve farklı alkilamonyum tuzları ile modifikasyonu gerçekleştirilmiş MMT killerini içeren gümüş içeren ve içermeyen poli(MA-*ard*-NVP)-MMT polimer-kil nanokompozitlerinin spektroskopik olarak yapılarının aydınlatılması için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Poli(MA-*ard*-NVP) kopolimerinden oluşan BH1 örneğine ait FTIR spektrumunda kopolimerizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Öncelikle 2952 cm^{-1} ve 2909 cm^{-1}'deki bantlar polimer ana zincirinin (C-H gerilme bantları) oluştuğunu kanıtlamaktadır [109,110]. 1462 cm^{-1} ve 1370 cm^{-1}'de görülen bantlar NVP'ye ait –CH ve $–CH_2$ gruplarını göstermektedir [111,112]. 1635 cm^{-1}'de ki bantlar yine NVP'ye ait C=O gerilmelerini işaret etmektedir [113,114]. 5'li laktam halkasına ait bantlar 1719 cm^{-1}'de görülmektedir [115]. 1847 cm^{-1} ve 1777 cm^{-1}'de görülen bantlar maleik anhidritin yapısında bulunan anhidrit halkasına ait –C=O gerilmelerini göstermektedir [109,110,103]. Buna ek olarak 1115 cm^{-1}'deki bant maleik anhidrit halkasındaki C-O-C gerilimine ait olup kopolimerizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren diğer bir kanıttır [109,115]. Kopolimer ve gümüş içermeyen kopolimer-organokil nanokompozitlere ait FTIR spektrumları Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Kopolimer ve gümüş içermeyen kopolimer-organokil nanokompozitlere ait FTIR spektrumları; a) Poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), b) Poli(MA-*ard*-NVP)-MMT (BH2), c) Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT (BH3), d) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT (BH4) ve e) Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT (BH5)

Polimer-kil nanokompozitlere ait FTIR spektrumlarına bakıldığında MA ve NVP'ye ait piklerin gümüş içeren ve içermeyen polimer-kil nanokompozitlerde korunduğu görülmektedir. Bu durum kopolimerin yapısının bozulmadan MMT kil minerali ile uyum içinde polimer-kil nanokompozitleri oluşturduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca polimer-kil nanokompozitlerin FTIR spektrumlarında alkilamonyum tuzlarıyla modifikasyon sonucu yapıya giren uzun karbon zincirlerine (-CH_2 alifatik gerilmesi) ait bantların varlığı korunmuştur.



Şekil 4.12. Kopolimer ve gümüş içeren kopolimer-organokil nanokompozitlere ait FTIR spektrumları; a) Poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), b) Poli(MA-*ard*-NVP)-MMT (BH2), c) Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT-$AgNO_3$ (BH6), d) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH7) ve e) Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH8)

Ag^+ iyonlarını içeren nanokompozit yapılarına ait FTIR spektrumları incelendiğinde uzun zincirli yüzey aktif maddelerine ait 2900 cm^{-1}'de -CH gerilmeleri bu yüzey aktif maddelerinin yapıya başarıyla girdiğini kanıtlamaktadır (Çizelge 4.4). Bunun yanı sıra 1250 cm^{-1} dalga sayısında güçsüz ancak çoklu pikler gözlenmektedir. Burada gözlenen yapılar, gümüş iyonunun katyonik oksitlerinin gerilme modları olarak açıklanabilmektedir. Metal-metal, metal-kil yapısının titreşim modlarını 1200-30 cm^{-1} arasında gözlenebileceği literatürde de Uzak IR bölgesinde gözlenebildiği belirtilmiştir (Şekil 4.12) [116].

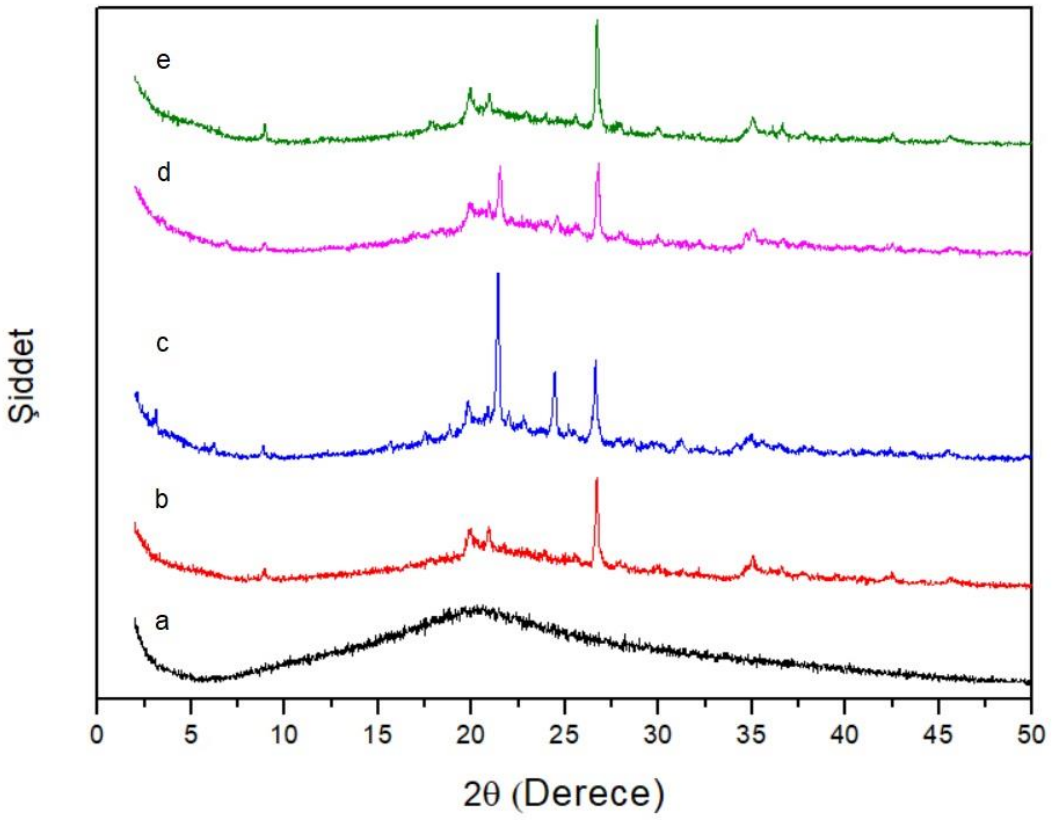
Çizelge 4.4. Sentezi gerçekleştirilen kopolimer ve kopolimer-organokil nanokompozitlerin FTIR analizlerine ait absorbsiyon bandları ve yorumları.

Absorpsiyon Bandları (cm^{-1})	**Band Yorumları**
~3432	N-H gerilme bandı [115][103]
2952 ve 2909	Polimer ana zincirine ait alifatik C-H gerilme bandı [109,110]
1847 ve 1777	MA'deki anhidrit halkasına ait -C=O gerilme bantları [109,110,103]
1719	NVP'ye ait 5'li laktam halkası [115]
1635	NVP'ye ait C=O gerilmesi [109,103,113,114]
1462 ve 1370	NVP'ye ait –CH ve $–CH_2$ grupları [111,112]
1115	Kopolimerin yapısındaki MA halkasına ait C-O-C gerilmesi [109,115]

Tüm bunlara ek olarak Ag^+ iyonlarını içeren nanoyapılardan 1850-1750 cm^{-1}'de maleik anhidrite ait olan pikler daha belirgin şekilde görülmektedir. Maleik anhidrit yapısının karbonil piklerinin yanında karboksilik asit yapısının da bulunduğu görülmektedir. Özellikle anhidrit fonksiyonel grubunun korunarak asit yapısının yer değiştirme reaksiyonun da aktif bulunduğu ve hidrojen bağı yaparak bandların daha geniş yapılarda olduğu görülmektedir.

4.2.2. Kopolimer, Kopolimer-Kil ve Gümüş İçeren Kopolimer-Kil Nanokompozitlere Ait X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri

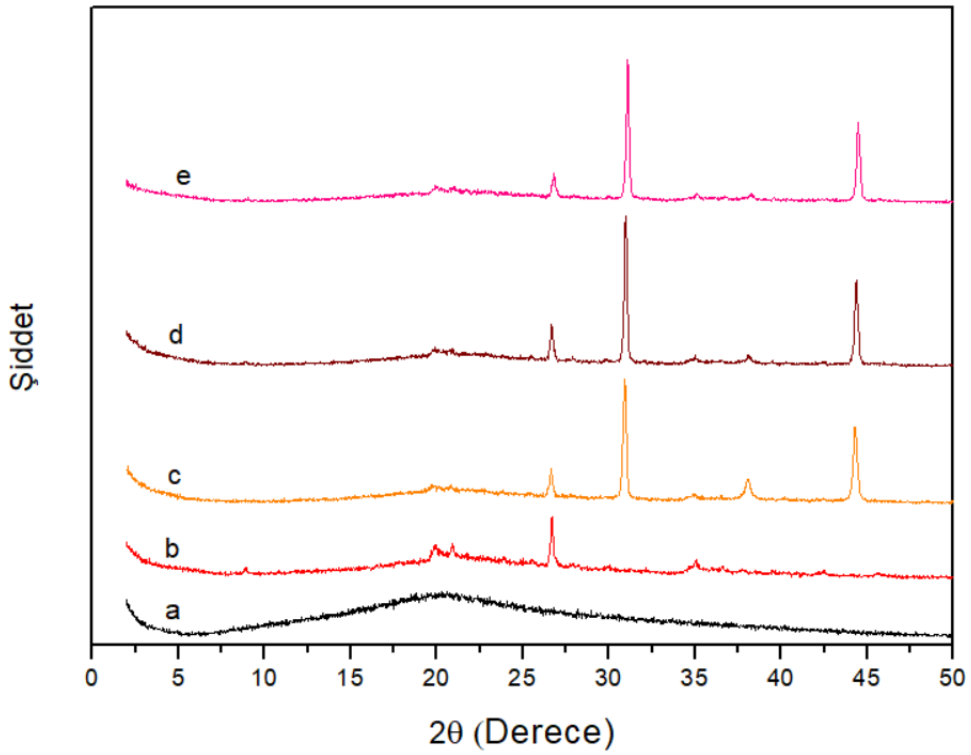
Sentezi gerçekleştirilen kopolimer ve kopolimer-organokil nanokompozitlerin fiziksel yapılarının aydınlatılması için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 4.13'de kopolimer ve kopolimer-organokil nanokompozitlere ait XRD desenleri görülmektedir.



Şekil 4.13. Kopolimer ve gümüş içermeyen kopolimer-organokil nanokompozitlere ait XRD desenleri; a) Poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), b) Poli(MA-*ard*-NVP)-MMT (BH2), c) Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT (BH3), d) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT (BH4) ve e) Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT (BH5)

Kopolimer yapısının XRD desenlerine bakıldığında (Şekil 4.13,a) tamamıyla amorf yapıda olduğu gözlenmiştir. MMT yapısının kullanılmasıyla sentezlenen nanokompozitlerde MMT kil mineralinin yapısından kaynaklanan önemli ölçüde kristalite katkısı gözlenmiştir. Bu analiz sonucunda elde edilen grafikler Bragg eşitliği (eşitlik 4.1) kullanılarak tabakalar arası mesafeler hesaplanmış ve örneklerin fiziksel yapıları aydınlatılmıştır. MMT kil mineralinin yapısına polimerin girmesiyle $2\theta=4^{o}$'de gözlenen pikin şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bu durum MMT kil mineralinin tabakalı yapısının polimer matrisi ile homojen bir yapı oluşturduğunu göstermektedir [79]. Bunun yanı sıra $2\theta=26^{o}$'de gözlenen kile özgün pikler kopolimer hariç tüm örneklerde mevcuttur [117]. Bu pikler

sayesinde nanokompozitlerde kilin varlığı doğrulanmaktadır. Yapısında Ag^+ iyonlarının bulunduğu nanoyapılara ait XRD desenleri Şekil 4.14'de verilmiştir.

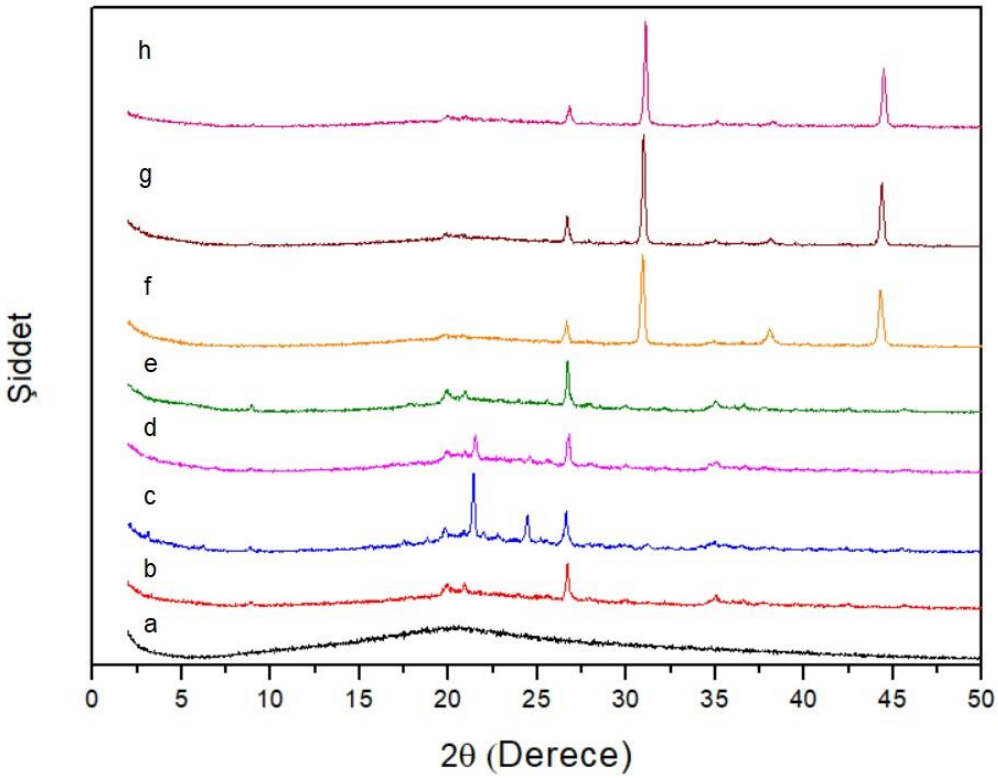


Şekil 4.14. Kopolimer ve kopolimer-organokil nanokompozitlere ait XRD desenleri; a) Poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), b) Poli(MA-*ard*-NVP)-MMT (BH2), c) Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT-$AgNO_3$ (BH6), d) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH7) ve e) Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH8)

Yapılara Ag^+ iyonlarının girmesiyle kristalinite artışı ve Ag^+ iyonlarına ait spesifik pikler ortaya çıkmıştır. $2\theta=38^o$ ve 44^o'lerde görülen pikler gümüşe ait $d_{(111)}$ ve $d_{(200)}$ değerleri olup nanokompozitin gümüş içerdiğini göstermektedir [118]. Buna göre BH6, BH7 ve BH8 örneklerinde $AgNO_3$'ın başarılı bir şekilde yapıya girdiği görülmektedir.

MMT ve modifiye MMT yapılarında (BHK1 (ODMA-MMT), BHK2 (HDMA-MMT) ve BHK3 (TDMA-MMT)), C14-C18 içeren bu modifikasyonlarda d mesafesi

1.97-2.06 nm iken, yapıya katılan gümüş ile bu *d* mesafeleri 2.53-2.83 nm mesafelerine ulaşmıştır (Çizelge 4.5; Şekil 4.15). *d* bazal mesafesinde en büyük artış TDMA'in yapıya girdiği zaman oluşmuştur. Tabakalar arasında *in situ* şartlarında sentezlenen nanokompozitlerde, 14 karbonlu TDMA yüzey aktif yapının kullanıldığı sentezlerde interkalasyon başarılı olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.15. Kopolimer, gümüş içermeyen polimer-kil nanokompozit ve gümüş içeren kopolimer-organokil nanokompozitlere ait XRD desenleri; a) Poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), b) Poli(MA-*ard*-NVP)-MMT (BH2), c) Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT (BH3), d) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT (BH4) ve e) Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT (BH5), f) Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT-$AgNO_3$ (BH6), g) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH7) ve h) Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH8)

XRD analizi sonucunda grafiklerden elde edilen veriler Bragg eşitliği (eşitlik 4.1) kullanılarak tabakalar arası mesafeler hesaplanmıştır. XRD sonuçlarına göre

hesaplanan 2θ (^{o}) açısındaki tabakalar arası *d*-mesafeleri (nm) Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Kopolimer, gümüş içermeyen ve gümüş içeren kopolimer-organokil nanokompozitlerin XRD sonuçlarına göre 2θ (^{o}) açısındaki tabakalar arası d-mesafeleri (nm).

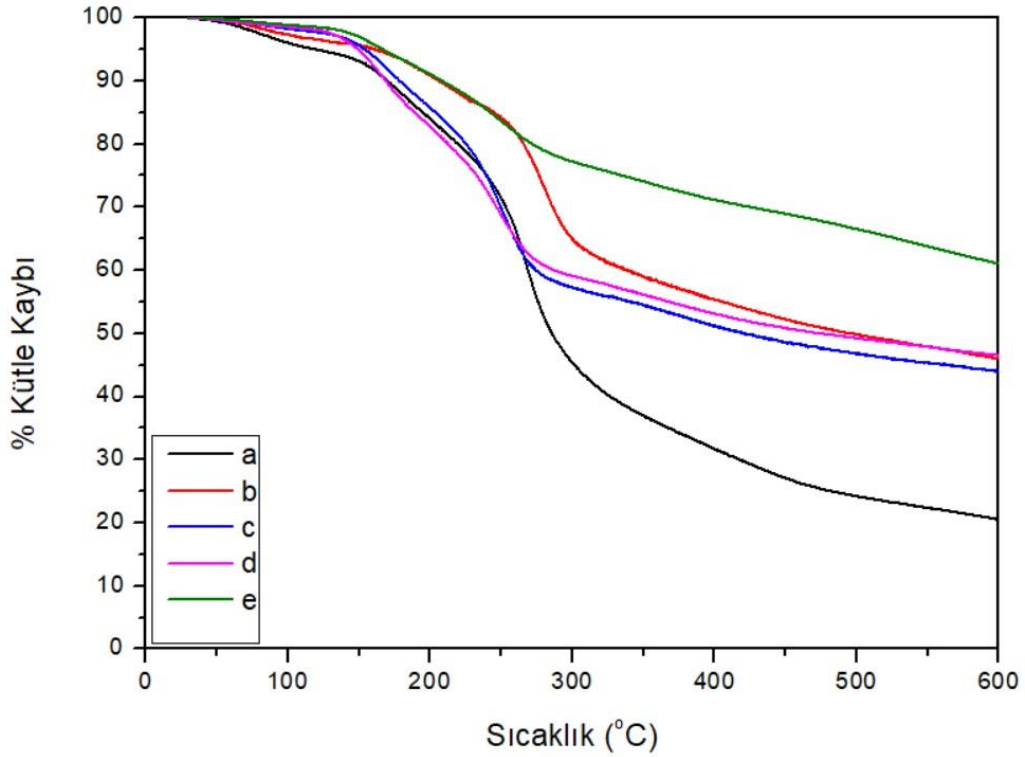
Örnekler	**2θ (^{o}) açısındaki tabakalar arası d-mesafesi (nm)**					
	3	**8**	**20**	**26**	**38**	**44**
BH 1	-	-	0.435	-	-	-
BH 2	-	0.987	0.425	0.334	-	-
BH 3	2.829	0.997	0.415	0.335	-	-
BH 4	2.525	0.986	0.413	0.333	-	-
BH 5	2.814	0.988	0.424	0.334	-	-
BH 6	2.008	-	0.426	0.335	0.236	0.204
BH 7	2.374	-	0.428	0.334	0.236	0.204
BH 8	2.338	-	0.426	0.332	0.236	0.204

Toplu olarak tüm nanoyapıların özellikleri değerlendirildiğinde Ag^+ iyonlarını içermeyen nano yapılardaki *d*-mesafesi daha fazladır. MMT kil mineralinin organokil modifikasyonunun etkin bir şekilde gerçekleştiği ve elde edilen nano yapılarda da aralanmış tabakalı nanoyapılar olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.15).

4.2.3. Kopolimer, Kopolimer-Kil ve Gümüş İçeren Kopolimer-Kil Nanokompozitlere Ait Termogravimetrik Analiz (TGA) Analizleri

MMT kil minerali, kopolimer ve gümüş içermeyen polimer-kil nanokompozitlere ait örnekler kurutulduktan sonra termogravimetrik analizleri (TGA) gerçekleştirilmiştir. TGA analizlerine ait termogramlar 0-600^{o}C arasında kaydedilmiştir.

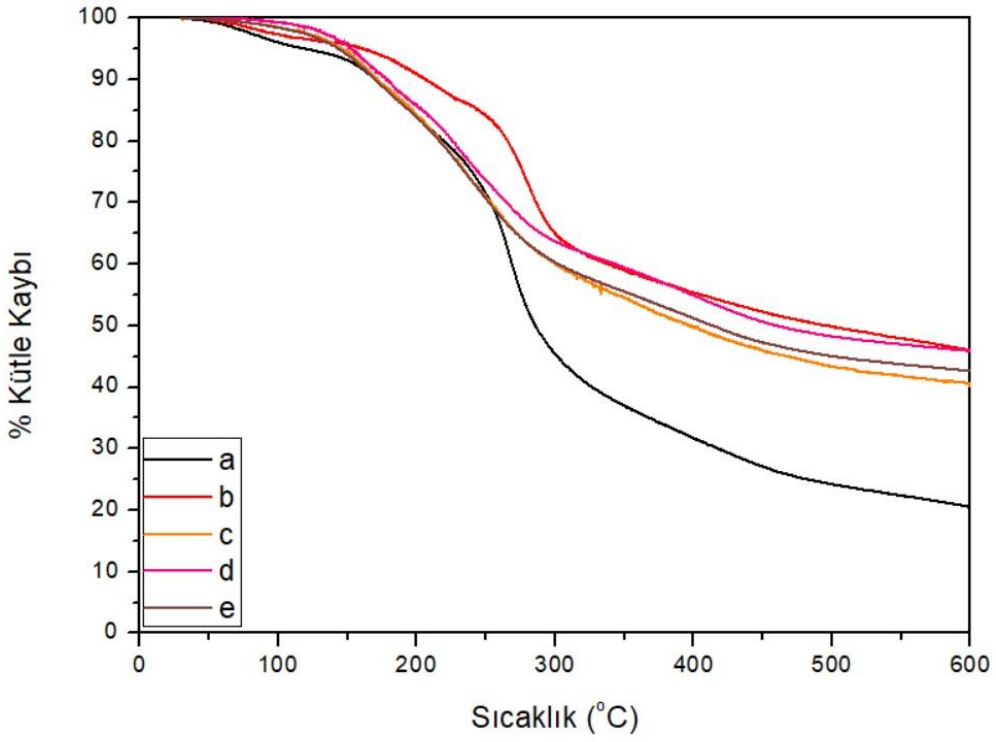
Kopolimer ve kopolimer-organokil içeren nanoyapılara ait sıcaklık-%kütle kayıplarını gösteren termogramlar Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. Kopolimer ve gümüş içermeyen kopolimer-organokil nanokompozitlere ait TGA termogramları; a) Poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), b) Poli(MA-*ard*-NVP)-MMT (BH2), c) Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT (BH3), d) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT (BH4) ve e) Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT (BH5)

Termogramlar incelendiğinde iki basamaktan oluşan bir bozunma görülmektedir. Genel olarak bakıldığında 100-150 ^{o}C ve 200-350 ^{o}C aralığında kütle kayıpları keskin bir şekilde görülmekle birlikte bu aralık dışındaki sıcaklıklarda daha yumuşak bir geçiş gözlenmiştir. Birinci bozunma basamağında kopolimerin yapısında bulunan serbest suyun ve MMT kil mineralinin tabakaları arasında bulunan suyun çıkışı gözlenmiştir. İkinci bozunma basamağını oluşturan en büyük kütle kaybı ise 200-400 ^{o}C aralığına gözlenmektedir. Bu sıcaklık aralığında polimerin ana zincirine ait bozunmalar gerçekleşmiştir. Büyük bozunmanın sebebi polimer ana zincirindeki –C-H bağlarının bozunmasıyla ve yapıdaki maleik anhidrite ait halkaların parçalanmasıyla açıklanabilmektedir. Kopolimerden oluşan BH1 örneği ile MMT

kil minerali içeren diğer örnekler kıyaslandığında bu sıcaklık aralığında gözlenen kütle kaybının azaldığı gözlenmiştir. Bu durum yapıya MMT kil mineralinin katılmasıyla kopolimere termal bir dayanım sağladığını göstermektedir. BH3, BH4 ve BH5 örneklerine ait MMT killeri farklı alkilamonyum tuzları ile modifiye edilmiş olmasından ötürü bu farklılık 200 ^{o}C'deki kütle kayıplarında yansımıştır. BH3, BH4 ve BH5 killerinin kütle kayıpları sırasıyla %16.2, %19.2ve %10.0'dır. BH3 ve BH4 örneklerine ait kütle kayıplarının birbirlerine bu denli yakın çıkmasının sebebi modifikasyonları sırasında zincir uzunlukları birbirine yakın (C16 ve C18) olan alkilamonyum tuzlarının kullanılmasından kaynaklıdır. 400-600 ^{o}C'de aralığında gözlenen kütle kayıpları ise daha küçük grupların yapıdan ayrıldığını göstermektedir. Kopolimer ve gümüş varlığında hazırlanan nanokompozitlere ait TGA analizleri Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.17. Kopolimer ve gümüş içeren kopolimer-organokil nanokompozitlere ait TGA termogramları; a) Poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), b) Poli(MA-*ard*-NVP)-MMT (BH2), c) Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT-$AgNO_3$ (BH6), d) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH7) ve e) Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH8)

Termogramlar incelendiğinde kopolimerin nanokompozitleri ile karşılaştırıldığında termal kararlılığı daha düşük olup 600 ^{o}C sonunda en çok % kütle kaybına uğramıştır (%79.4). Organokil yapılarına eklenen Ag^{+} iyonlarının varlığı ile kopolimerik nanoyapılara yüksek termal kararlılık sağlanmıştır. Ag^{+} iyonları katılan nanokompozitlerin termogramlarındaki termal davranışları birbirlerine yakın ve benzer bir eğilim göstermektedir. Ag^{+} katkılı nanoyapılarda yüzey aktif maddelerinin türlerine bağlı olarak çok çarpıcı farklılıklar göstermemektedir.

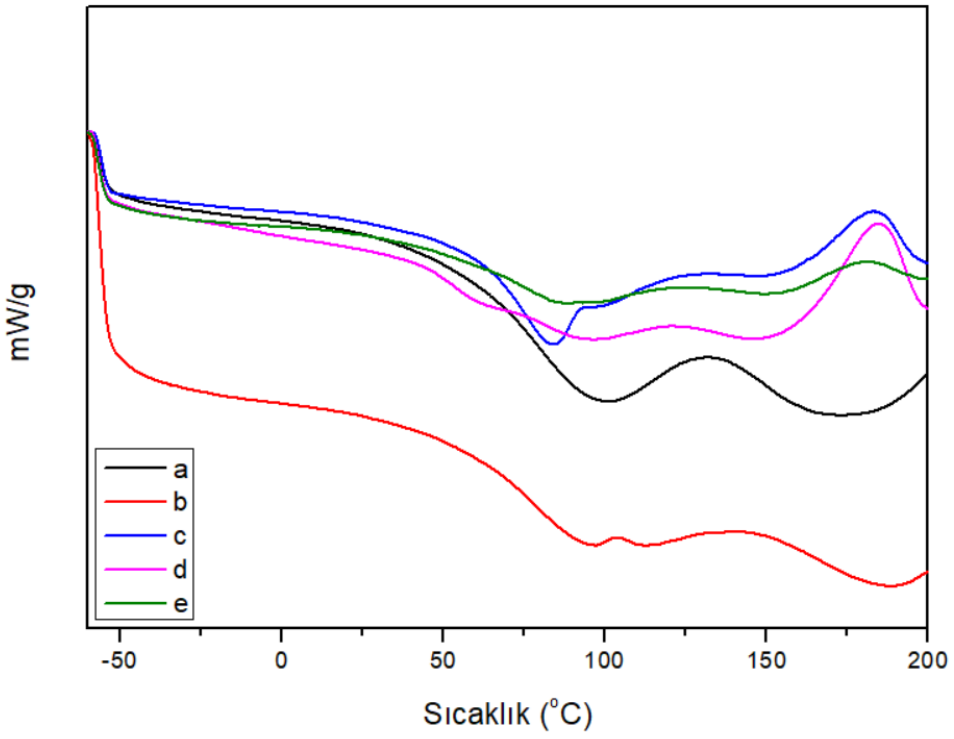
Çizelge 4.6. Kopolimer, kopolimer-organokil ve gümüş içeren kopolimer-organokil nanokompozitlere ait termoanalitik sonuçlar.

Örnekler	**Sıcaklık (^{o}C)-Kütle Kaybı (%)**					
	100	**200**	**300**	**400**	**500**	**600**
BH1	4.68	18.0	56.3	68.7	75.9	79.4
BH2	3.25	10.4	36.5	44.8	50.2	53.8
BH3	2.06	16.2	43.0	49.0	53.2	55.8
BH4	1.72	19.2	41.3	47.1	50.8	53.4
BH5	1.27	10.0	23.1	29.0	33.6	38.8
BH6	1.99	18.0	41.2	50.8	57.0	59.4
BH7	1.08	15.8	36.9	45.3	51.7	53.1
BH8	2.16	18.4	40.0	49.2	54.9	57.1

Gümüş içermeyen kompozitler ile gümüş içeren kompozitler karşılaştırıldığında (Çizelge 4.6) %5 katkı ile sentezlenen tüm yapılarda %50-59 oranında kütle kaybı vardır. Bu bulgular, sabit organokil yapısının sentezlerde optimum reaksiyon koşullarının kullanıldığı ve (C) karbon zincir uzunluğunun çok baskın etkilere sahip olmadığı şeklinde açıklanabilmektedir.

4.2.4. Kopolimer, Kopolimer-Kil ve Gümüş İçeren Kopolimer-Kil Nanokompozitlere Ait Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri

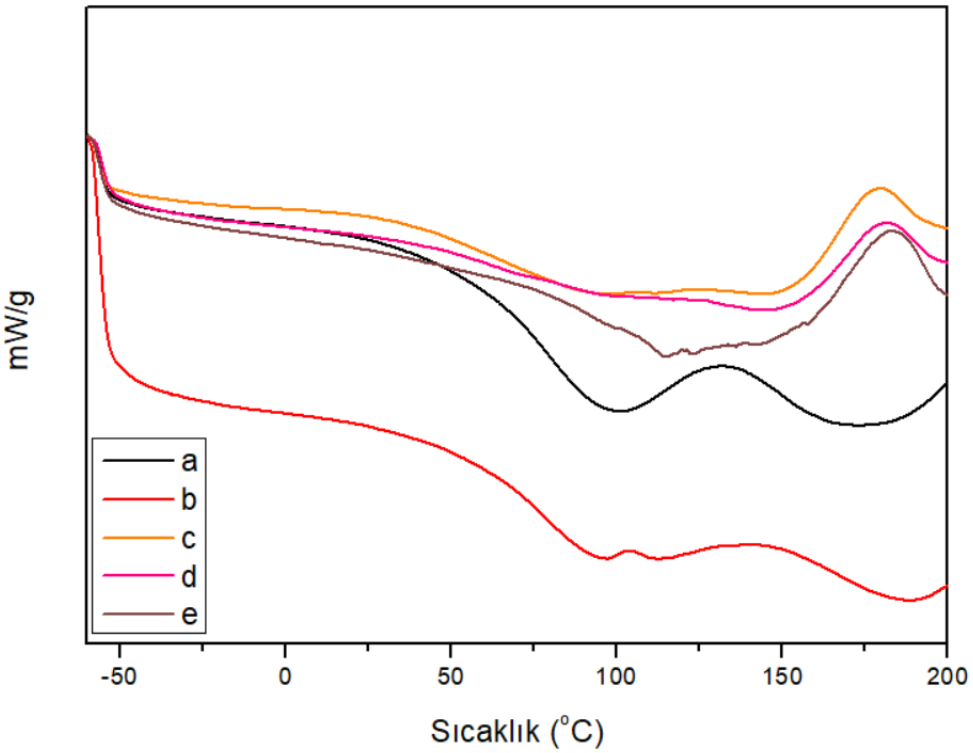
Polimerler için camsı geçiş sıcaklıkları oldukça önemli olup polimer zincirinde hareketlerin başladığı bir sıcaklıktır ve polimerler için ayırt edicidir [119]. DSC termogramı kopolimer için incelenirse yapıda herhangi bir katkı olmaksızın 74.3 ^{o}C olarak bulunmuştur (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. Kopolimer ve gümüş içermeyen kopolimer-organokil nanokompozitlere ait DSC termogramları; a) Poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), b) Poli(MA-*ard*-NVP)-MMT) (BH2), c) Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT (BH3), d) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT (BH4) ve e) Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT (BH5)

Kopolimer-organokil nanokompozitler için termograma bakıldığında kopolimer ile çok büyük farklılıklar olmamakla birlikte modifiye kil içeren yapılarda, uzun organik zincirli yapıların esneklik vererek Tg sıcaklığını 74.3 ^{o}C'den 68.9 ^{o}C'ye kadar düşürdüğü gözlenmiştir (Çizelge 4.7). Ag^{+} iyonu katkılı yapılarda camsı

geçiş sıcaklıkları değerlendirildiğinde (Şekil 4.19) gümüş iyonları olmayan yapılara göre daha düşük değerler gözlenmiştir.



Şekil 4.19. Kopolimer ve gümüş içeren kopolimer-organokil nanokompozitlere ait DSC termogramları; a) Poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), b) Poli(MA-*ard*-NVP)-MMT (BH2), c) Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT-$AgNO_3$ (BH6) , d) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH7) ve e) Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH8)

Yapıya Ag^+ iyonlarının yapıya katıldığında Tg'lerde görülen bu düşüşün sonucunda ise nanokompozitlerin *in situ* koşullarında sentezi esnasında Ag^+ iyonlarının bulunması nedeniyle kopolimer zincir boylarının büyümesine engel oluşturmuş olabileceği ve bunun sonucu olarak oluşan polimer mol kütlesinin düşmesine sebep olacağı şeklinde yaklaşımda bulunulabilir.

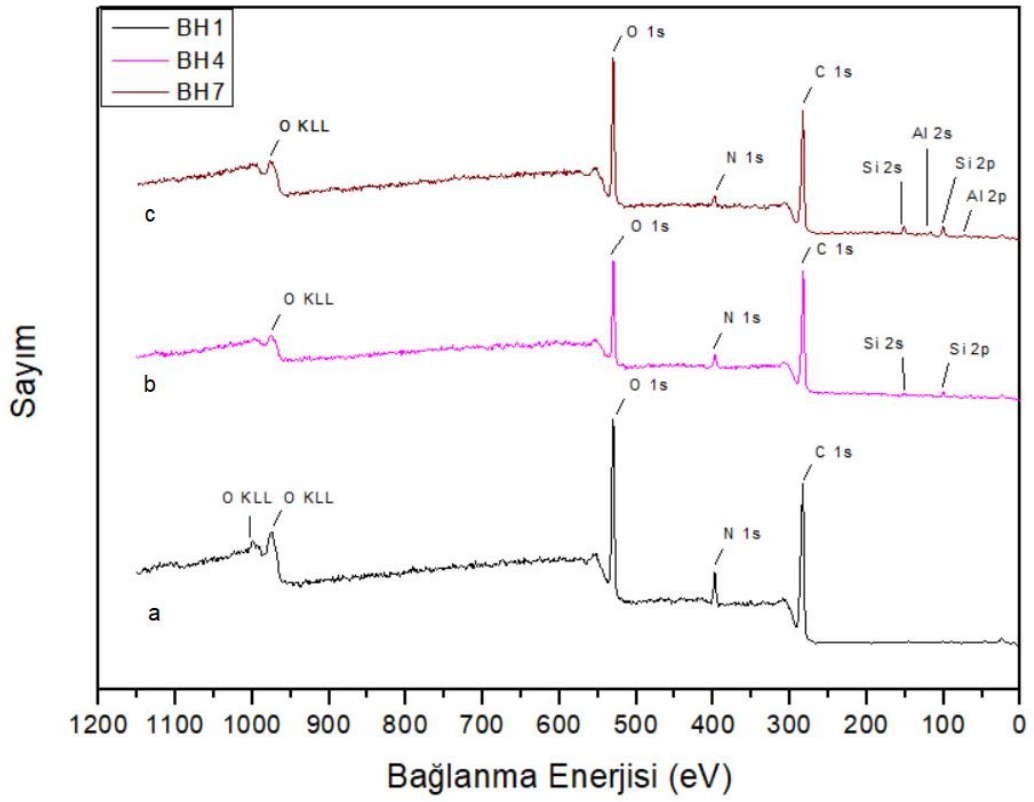
Çizelge 4.7. Kopolimer, gümüş içermeyen ve içeren kopolimer-organokil nanokompozitlere ait Tg (^{o}C) değerleri

Örnekler	Tg (^{o}C) Değerleri
BH1	74,3
BH2	73,2
BH3	69,8
BH4	79,6
BH5	68,9
BH6	62,7
BH7	64,8
BH8	71,7

En yüksek Tg değerlerindeki düşme ise poli(MA-ard-NVP)-HDMA-MMT-AgNO3 (BH7) örneğinin yapısında 79.6 ^{o}C'den 64.8 ^{o}C'ye düşüşlerin gerçekleştiği görülmüştür (Çizelge 4.7). Bu analiz sonuçlarına göre Ag^{+} iyonlarının yapıya başarılı bir şekilde girdiği kanıtlanmıştır.

4.2.5. Kopolimer, Kopolimer-Kil ve Gümüş İçeren Kopolimer-Kil Nanokompozitlerin X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS) Analizleri

X-ışınları Fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile yüzey modifikasyonunda yüzey hakkında kimyasal bileşim ve kimyasal çevre gibi önemli bilgiler elde edilmektedir. Yüzeyde bulunan atom veya moleküllerde kimyasal çevrelemeye bağlı olarak farklı enerjiler, kimyasal kaymalar ve farklı bağlanma enerjileri verirler [120]. 10 nm derinlikte yüzeyi elementel ve kimyasal analizleri hakkında bilgi vermektedir. Kopolimer poli(MA-ard-NVP) (BH1), poli(MA-ard-NVP)-HDMA-MMT (BH4) ve Poli(MA-ard-NVP)-HDMA-MMT-AgNO3 (BH7) kopolimer-organokil nanokompozite ait XPS sonuçları Şekil 4.20.'de verilmiştir.



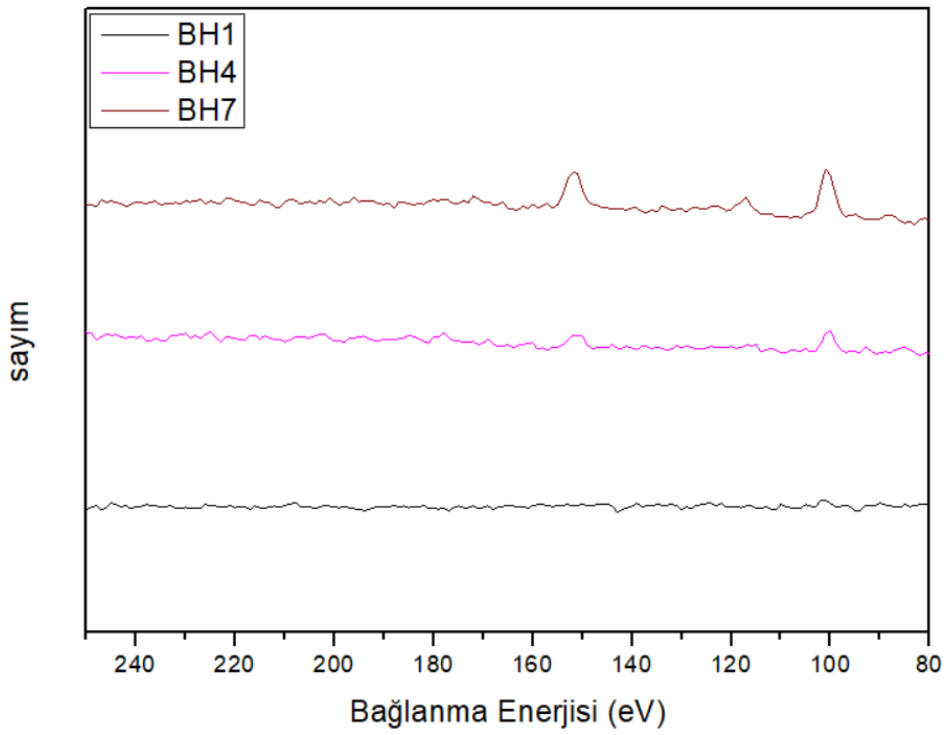
Şekil 4.20. Kopolimer, gümüş içermeyen polimer-kil nanokompozit ve gümüş içeren kopolimer-organokil nanokompozitlere ait XPS spektrumları; a) Poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), b) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT (BH4) ve c) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH7).

XPS ölçümlerinde karbon (C), oksijen (O), alüminyum (Al), azot (N) ve silisyum (Si) elementlerinin kimyasal bağlanma enerjilerinin kullanılması ile spektrumlar oluşturulmuş ve % miktarları verilmiştir. Şekil 4.20,a'da kopolimerin yapısında bulunan N için 1s bandı 397 ev'da, C'na ait 1s bağlanma bandı 283 eV'da ve O için 1s bandı ise 530 eV'da gözlenmiştir. 977 eV'da oksijene ait O KLL bantları ise Auger etkisinden kaynaklı olarak O'ne ait 2p bandını göstermektedir. Safsızlıklar içermesi ve farklı element bantlarının görülmesi poli(MA-ard-NVP)'nin başarılı bir şekilde sentezlendiği yorumlanmaktadır [121]. Çizelge 4.8'de kopolimere ait %C 56.7, % O 36 ve % N 7.3 yüzdeleri ile bileşimi verilmiştir.

Çizelge 4.8. Kopolimer poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), kopolimer-organokil poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT (BH4) ve gümüş içeren kopolimer-organokil poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH7) nanokompozitlere ait XPS sonuçlarından elde edilen % atom içerikleri.

Atom (%)	**BH1**	**BH4**	**BH7**
C 1s	56.7	68.5	52.8
O 1s	36.0	27.5	39.3
Si 2p	-	0.8	3.5
N 1s	7.3	3.2	2.8
Al 2p	-	-	1.5

Şekil 4.20,b spektrumunda ise poli(MA-ard-NVP)-HDMA-MMT (BH4) yapısına ait XPS spektrumu görülmektedir. Bu spektrum ile kopolimere (poli(MA-ard-NVP) (BH1)) ait spektrum karşılaştırıldığında yapıya modifiye kilin girmesiyle MMT kil mineralinin tabakalarının sahip oldukları Al-OH ve Si-OH elementlerine ait bandlar görülmektedir. Si 2s ve Si 2p bandları net olarak görülürken, Al ait bandlar zayıf olarak görülmektedir (Şekil 4.21).



Şekil 4.21. Kopolimer, gümüş içermeyen polimer-kil nanokompozit ve gümüş içeren kopolimer-organokil nanokompozitlere ait 80-250 eV arası XPS spektrumları; a) Poli(MA-*ard*-NVP) (BH1), b) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT (BH4) ve c) Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT-$AgNO_3$ (BH7).

Poli(MA-ard-NVP)-HDMA-MMT (BH4) yapısında C,N ve O'nin bağlanma enerjileri aynı bölgelerde yer almaktadır. Yapıya giren kilin kanıtı olarak 131 eV'da yer alan Si 2s ve 152 eV'da yer alan Si 2p bandları görülmektedir. Al ait bandlar ise zayıf olarak görülmektedir. Bu spektrumlara ait değerlerden elde edilen element yüzdelerine bakıldığında ise %C miktarında ki artış (%56.7'den %68.5'e) uzun karbon zincirlerinin yapıya katıldığını ve modifikasyonun başarılı olduğunun göstermektedir. XPS 10 nm bölgede net bilgi vermektedir; Al'ya ait pikler uzun alkilamonyum zincirleri nedeniyle kilin iç yapısındaki Al ve Si bandları zayıf şiddette görülmektedir. Bunun karşılığında Ag^+ iyonlarını içeren aynı kompozisyondaki Poli(MA-ard-NVP)-HDMA-MMT-AgNO3 (BH7) kopolimer-organokil nanokompozit yapısında ise Ag^+ iyonlarının modifikasyonundaki yer değiştirme tepkimelerindeki yarışmalı reaksiyon sonucu

Al 2s, 2p ve Si 2s, 2p bandlarına ait bağlanma enerjileri 72, 117 eV ile 131, 152 eV olarak görülmektedir. Spektroskopik analiz yöntemleri içerisinde XPS yöntemi, yüzey aktif maddeler ve Ag^+ iyonlarının birlikte kullanımının aydınlatılmasında oldukça yardımcı olmuştur. Özellikle kil yüzeyinde yapılan modifikasyonda Ag^+ iyonlarının varlığı nedeniyle alkilamonyum tuzlarının yer değiştirme reaksiyonuna daha az imkan tanıdığı gözlenmiştir.

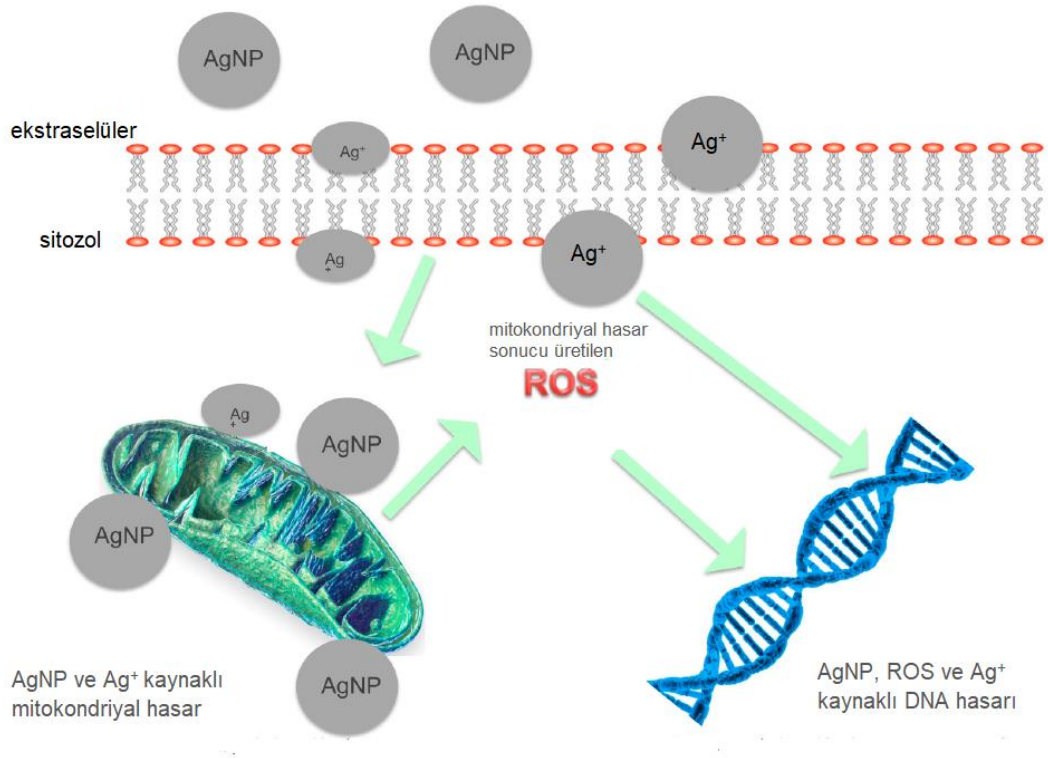
4.3. Kopolimer ve Nanokompozitlerin Biyolojik Aktivitelerinin Belirlenmesi

Sentezi gerçekleştirilen poli(MA-ard-NVP) kopolimer ve bu kopolimerleri içeren polimer-kil nanokompozitlerin biyolojik aktivitelerinin belirlenmesi için bakteriler ve hücre hatları üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

4.3.1. Kopolimer, Kopolimer-Kil ve Gümüş İçeren Kopolimer-Kil Nanokompozitlere Ait Antibakteriyel Testler

Gümüş, gram negatif ve gram pozitif bakterilerin sebep olduğu birçok hastalığa karşı sahip olduğu yüksek antibakteriyel özelliği sebebiyle kullanılmaktadır [11]. Gümüş, yaklaşık 650 farklı tür hastalık yapan organizmayı öldürmektedir [75].

Gümüşün bakterisidal etkisine ait çeşitli hipotezler bulunmaktadır. Gümüşün muhtemel toksisite mekanizmasında; hücre membranı zarar görmekte ve reaktif oksijen bileşiklerinin (ROS) oluşup serbest kalması indüklenmektedir. Oluşan serbest radikaller güçlü bakterisidal etkiye sahiptir. Gümüş iyonları intraselüler yapıların hasar görmesiyle mikrobiyal gövdeye kolay bir şekilde giriş yapabilirler. Mikrobiyal gövdeye giriş yapan gümüş iyonları protein sentezinin inhibisyonuna ve genetik materyallere bağlanarak translasyon ve transkripsiyon mekanizmalarının bloke edilmesine sebep olurlar (Şekil 4.22) [11] .



Şekil 4.22. Gümüş iyonlarının ve gümüş nanopartiküllerinin bakteri hücreleri üzerindeki toksisite mekanizması [11].

Sentezlenmiş olan kopolimer, gümüş içermeyen ve gümüş içeren polimer-kil nanokompozitlerin antibakteriyel aktivitelerinin belirlenmesi için minimum inhibisyon konsantrasyonun belirlenmesi ve disk difüzyon testleri olmak üzere iki farklı test gerçekleştirilmiştir. Bu testler için *Candida tropicalis, Proteus mirabilis* ve *Staphylococcus epidermidis* mikroorganizmaları ile çalışılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen örnek kod ve içerikleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Hazırlanan modifiye kil ve polimer-kil nanokompozit örneklerine ait kodlar ve içerikler

Örnek Kodu	Örnek İçeriği
A1	Poli(MA-*ard*-NVP)
A2	Poli(MA-*ard*-NVP)-MMT
A3	Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT
A4	Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT
A5	Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT
A6	Poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT-$AgNO_3$
A7	Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT-$AgNO_3$
A8	Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT-$AgNO_3$
A9	MMT

4.3.1.1. Kopolimer, Gümüş İçermeyen ve Gümüş İçeren Kopolimer-Kil Nanokompozitlere Ait Minimum İnhibisyon Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Sentezi gerçekleştirilen kopolimer ve kopolimer-organokil nanokompozitlerin etkin antibakteriyel dozlarının bulunması amacıyla minimum inhibisyon konsantrasyon (MİK) dilüsyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testlerde üç farklı (*Candida tropicalis, Proteus mirabilis* ve *Staphylococcus epidermidis*) mikroorganizmayla çalışılmıştır. MİK dilüsyon testinden elde edilen veriler Çizelge 4.10.'da verilmiştir.

Çizelge 4.10 Sentezi gerçekleştirilen kopolimer ve nanokompozitlerin üç mikroorganizma üzerindeki MİK değerleri.

	Candida tropicalis	***Proteus mirabilis***	***Staphylococcus epidermidis***
Kod	**Konsantrasyon (mg/mL)**	**Konsantrasyon (mg/mL)**	**Konsantrasyon (mg/mL)**
A1	>22.9	22.9	11,4
A2	>22.9	22.9	22.9
A3	≤0.022	1.4	≤0.022
A4	≤0.022	>22.9	≤0.022
A5	0.045	22.9	0.045
A6	0.18	22.9	0.36
A7	0.045	22.9	0.045
A8	0.045	1.4	0.09
A9	>22.9	>22.9	>22.9

Candida tropicalis için: En yüksek antibakteriyel etki ≤0.022 mg/mL konsantrasyonla poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT (A3) ve poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT (A4) örnekleri ilk sırada, 0.045 mg/mL konsantrasyonlarla poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT (A5), poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT-$AgNO_3$ (A7) ve poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT-$AgNO_3$ (A8) ikinci sırada yer almaktadır.

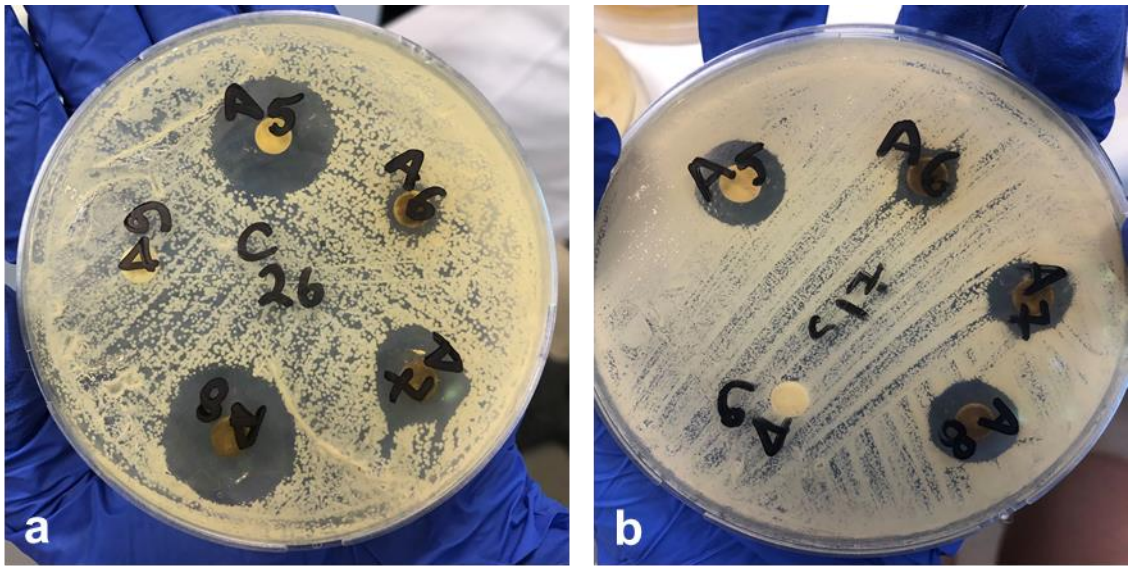
Proteus mirabilis için: En yüksek antibakteriyel etki 1.4 mg/mL konsantrasyonla poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT (A3) ve poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT-$AgNO_3$ (A8) örnekleridir.

Staphylococcus epidermidis için: En yüksek antibakteriyel etki ≤0.022 mg/mL konsantrasyonla poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT (A3) ve poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT (A4) örnekleri ilk sırada, 0.045 mg/mL konsantrasyonlarla poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT (A5) ve poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT-$AgNO_3$ (A7) örnekleri ikinci sırada yer almaktadır.

Bu değerlere bakıldığında her üç mikroorganizma için ortak en etkili örneklerin $AgNO_3$ içermediği halde poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT (A3) ve $AgNO_3$ içeren poli(MA-ard-NVP)-TDMA-MMT-$AgNO_3$ (A8) olduğu ortaya çıkmaktadır.

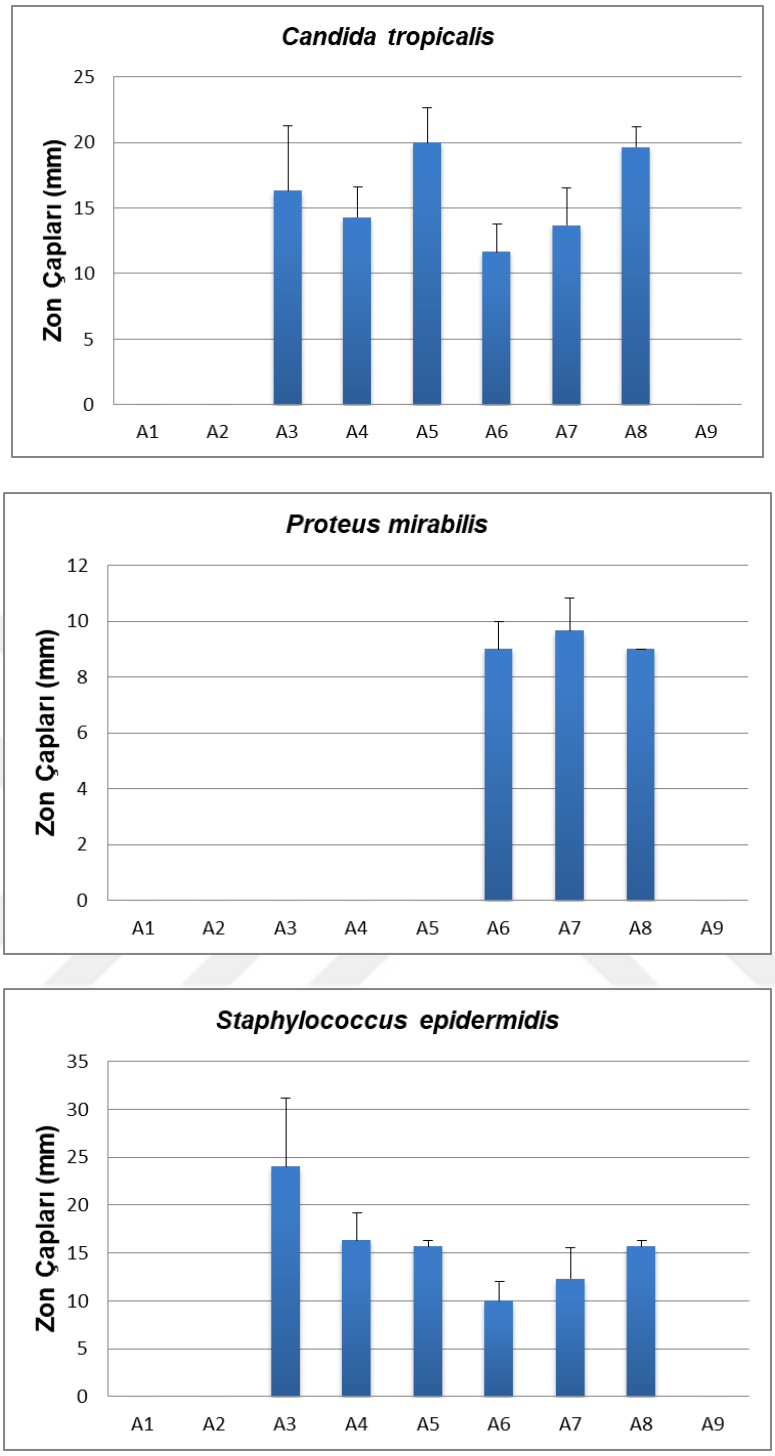
4.3.1.2. Kopolimer, Gümüş İçermeyen ve Gümüş İçeren Kopolimer-Kil Nanokompozitlere Ait Disk Difüzyon Testi

Klinik laboratuvarlarda sıkılıkla kullanılan disk difüzyon testinde bakteri ekimi yapılmış olan petrilere örneklerin emdirilmiş olduğu diskler yerleştirilmiş ve inkübasyon sonrasında diskler etrafındaki inhibisyon zonları ölçülmüştür. Disk difüzyon testi üç tekrarlı olacak şekilde yapılmış ve üç farklı (*Candida tropicalis, Proteus mirabilis* ve *Staphylococcus epidermidis*) mikroorganizma üzerinde çalışılmıştır. Disk difüzyon testi sonucunda oluşan zonlar (Şekil 4.23) cetvel yardımıyla ölçülmüş ve elde edilen veriler değerlendirilmiştir.



Şekil 4.23. Disk difüzyon testine ait bazı görüntüler a) *Candida tropicalis* ve b) *Staphylococcus epidermidis* üzerinde poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT (A5), poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT-$AgNO_3$ (A6), poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT-$AgNO_3$ (A7), poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT-$AgNO_3$ (A8) ve MMT (A9) örneklerinin etkisi.

Sentezi gerçekleştirilen kopolimer, kopolimer-organokil ve gümüş içeren kopolimer organokil nanokompozitler bir maya türü olan *Candida tropicalis*, gram negatif bakteri türü olan *Proteus mirabilis* ve gram pozitif bakteri türü olan *Staphylococcus epidermidis* mikroorganizmaları üzerinde denenmiştir. Disk difüzyon testi sonucu oluşan, üremenin gözlenmediği zon çapları ölçülmüştür. Ölçümü gerçekleştirilen zon çaplarından elde edilen grafikler Şekil 4.24'de verilmiştir.



Şekil 4.24. Sentezi gerçekleştirilen kopolimer, kopolimer-organokil, gümüş içeren kopolimer-organokil nanokompozitler ve MMT kil mineralinin a) *Candida tropicalis*, b) *Proteus mirabilis* ve c) *Staphylococcus epidermidis* mikroorganizmaları üzerinde gerçekleştirilen disk difüzyon testinden elde edilen zon çapları (mm).

Kopolimer, kopolimer-organokil, gümüş içeren kopolimer-organokil ve MMT kil mineralinin birbirinden farklı üç mikroorganizma (*Candida tropicalis*, *Proteus mirabilis* ve *Staphylococcus epidermidis*) üzerinde etkileri disk difüzyon testi ile incelenmiş sonuçlar ise şu şekildedir:

Candida tropicalis için: En etkili örnekler sırasıyla poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT (A5) (20mm zon çapı), poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT-$AgNO_3$ (A8) (19,67 mm zon çapı) ve poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT (A3)'tür (16,33 mm zon çapı).

Proteus mirabilis için: En etkili örnekler sırasıyla poli(MA-ard-NVP)-HDMA-MMT-AgNO3 (A7) (9,67 mm zon çapı), poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT-AgNO3 (A6) ve poli(MA-ard-NVP)-TDMA-MMT-AgNO3 (A8)'dir (9,00 mm zon çapı). Diğer örnekler zon çapının oluşmasını sağlayamamıştır. Ancak içerisinde gümüş içeren A6, Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT-AgNO3 (A7) ve Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT-AgNO3 (A8) örnekleri bakterinin üremesini engelleyerek belli derecede zon çapının oluşmasına sebep olmuştur.

Staphylococcus epidermidis için: En etkili örnekler sırasıyla poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT (A3) (24,00 mm zon çapı), poli(MA-ard-NVP)-HDMA-MMT (A4) (16,33 mm zon çapı), poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT (A5) ve Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT-AgNO3 (A8)'dir (15,67 mm zon çapı).

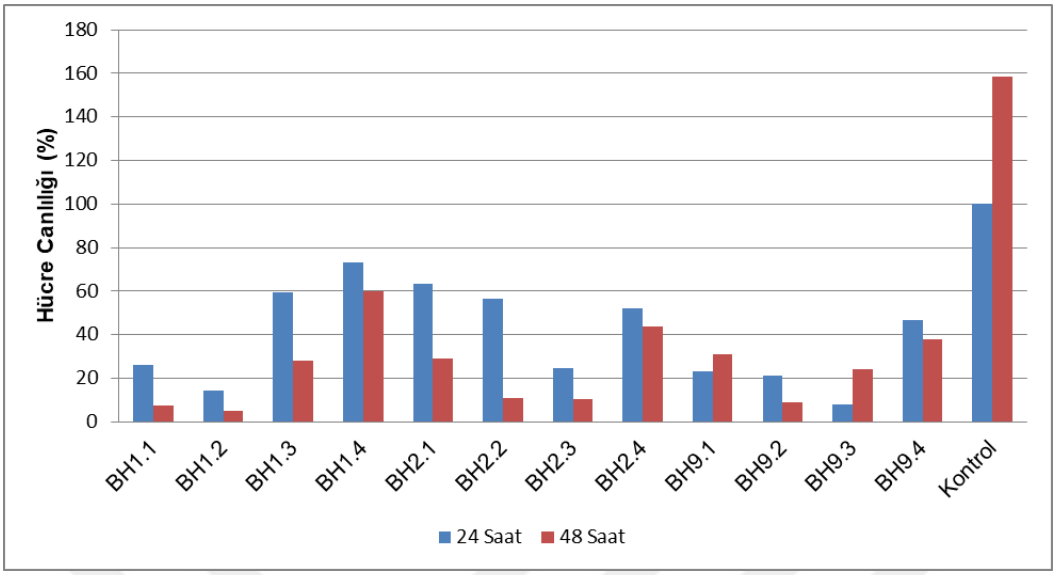
Tüm bu teorik bilgiler ve gerçekleştirilen MİK testi ve disk difüzyon testinden elde edilmiş olan veriler ışığında her üç mikroorganizma (*Candida tropicalis, Proteus mirabilis* ve *Staphylococcus epidermidis*) türü üzerinde en etkili olan örnekler poli(MA-*ard*-NVP)-ODMA-MMT (A3), poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT (A5) ve Poli(MA-*ard*-NVP)-TDMA-MMT-AgNO3 (A8) örnekleridir. Bu sonuçlar MİK sonuçları ile paralellik göstermekte olup sentezi gerçekleştirilen kopolimer ve kopolimer-organokil nanokompozitlerin önemli ölçüde bakterisidal etkiye sahip oldukları belirlenmiştir.

4.3.2. Kopolimer, Kopolimer-Kil ve Gümüş İçeren Kopolimer-Kil Nanokompozitlerin Hücre Canlılığı Üzerine Etkisi

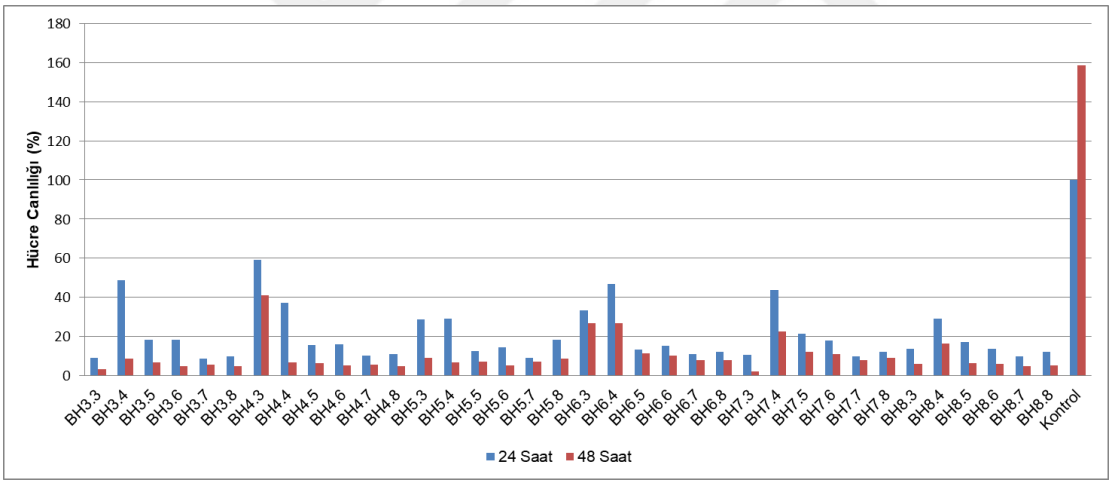
Sentezi gerçekleştirilen kopolimer ve kopolimer-organokil nanokompozitlerin hücre canlılığı üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla insan servikal hücre hattı (HeLa) ve fare fibroblast hücre hattı (L929) üzerinde in vitro sitotoksisite çalışılmaları gerçekleştirilmiştir. 24 saat ve 48 saat süreler ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanan örnekler MTT testi ile incelenmiş ve elde edilen veriler değerlendirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen kopolimer ve polimer-kil nanokompozitlerin bu iki farklı hücre hattı üzerindeki canlılığa olan etkisinin belirlenmesinde antibakteriyel test ile paralellik gösteren konsantrasyonlar kullanılmıştır. Grup 1 örnekleri kopolimer, kopolimer modifiye edilmemiş kil nanokompozit ve saf MMT kil mineralini içermektedir. Grup 2 örnekleri ise kopolimer modifiye kil nanokompozitler ve gümüş içeren kopolimer-organokil nanokompozitleri içermektedir.

Sentezi gerçekleştirilen kopolimer, kopolimer-organokil ve gümüş içeren kopolimer-organokil nanokompozit örnekleri ve MMT kil mineralinin HeLa hücreleri üzerindeki canlılık analizine ait sonuçlar Şekil 4.25'de verilmiştir.

a)



b)

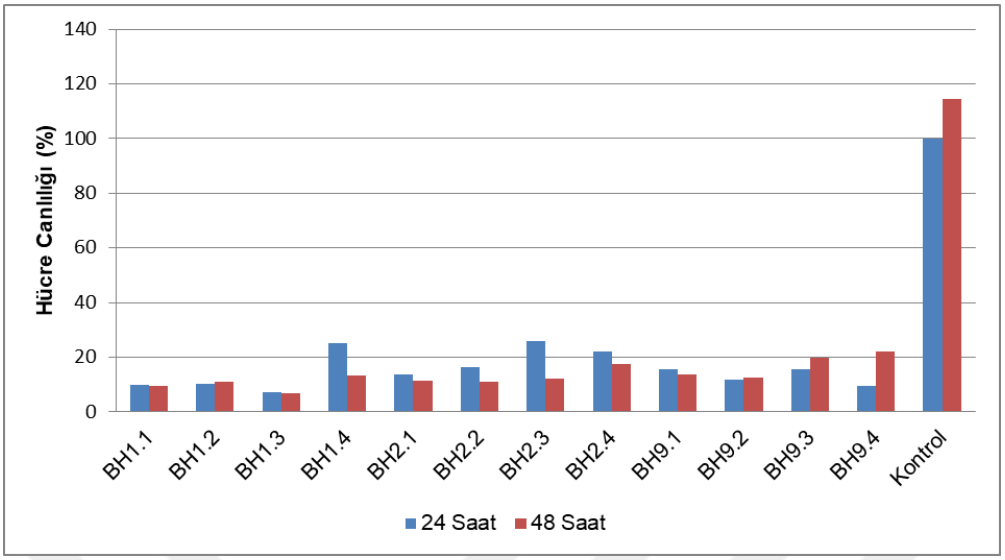


Şekil 4.25. a) 1. grup ve b) 2. grup örneklerinin 24 saat ve 48 saat süre ile HeLa hücreleri üzerine etkisi

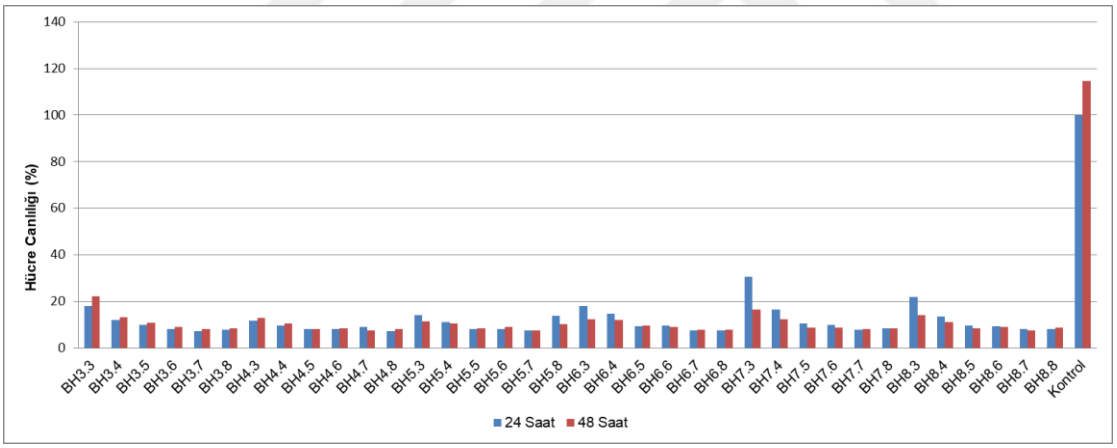
HeLa hücrelerinin canlılık analizi sonucu elde edilen veriler incelendiğinde, en yüksek canlılığın kontrol grubunda olduğu görülmüştür. 1. Grup verileri içinde kontrole en yakın canlılık en düşük konsantrasyonda kopolimer içeren gruptadır (BH1.4/ Poli(MA-*ard*-NVP)-HDMA-MMT/ 2,8 mg/mL), bunun nedeni polimer konsantrasyonundaki düşüşün hücre canlılığını baskılamadaki etkisinin azalmasıdır. Hücre canlılığını en çok baskılayan örnekler ise en yüksek konsantrasyonlar sahip örneklerdir. 2. Grup verilerine bakıldığında 24 saatten 48 saate geçişte yüksek konsantrasyona sahip örneklerin öldürücü etkisinin düşük konsantrasyonlara sahip örneklerden daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum örnek maddelerin HeLa hücreleri üzerinde öldürücü bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Her iki grup için konsantrasyonun artması ve yapıya kilin eklenmesi sonucu canlılığın baskılandığı görülmekle birlikte sonuçlar istatiksel olarak anlamlıdır.

Sentezi gerçekleştirilen kopolimer, kopolimer-organokil ve gümüş içeren kopolimer-organokil nanokompozit örnekleri ve MMT kil mineralinin L929 hücreleri üzerindeki canlılık analizine ait sonuçlar Şekil 4.26'da verilmiştir.

a)



b)

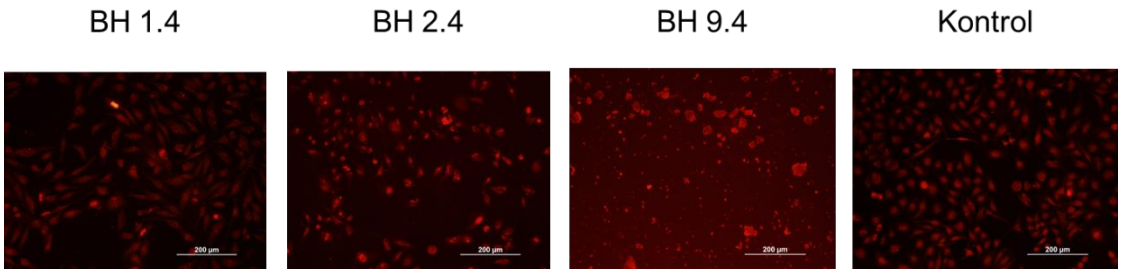


Şekil 4.26. a) 1. grup ve b) 2. grup örneklerinin 24 saat ve 48 saat süre ile L929 hücreleri üzerine etkisi.

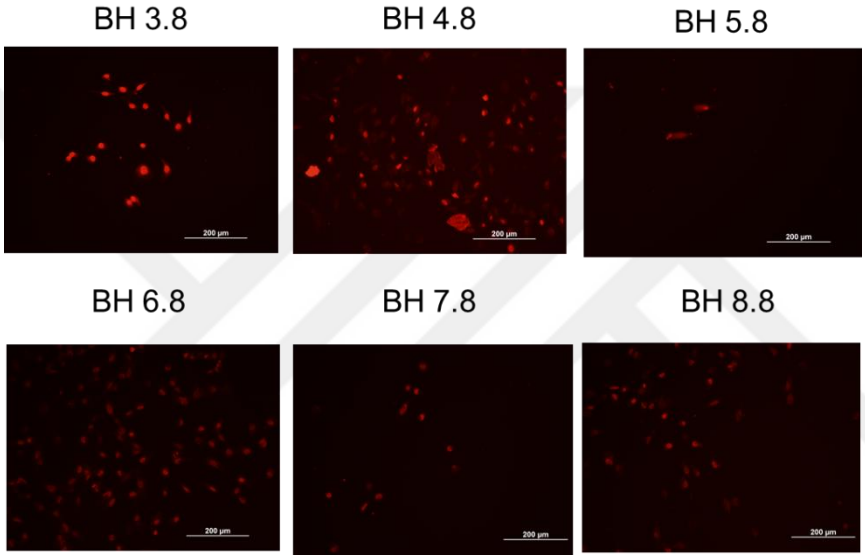
L929 hücrelerinin canlılık analizi sonucu elde edilen veriler incelendiğinde, en yüksek canlılığın kontrol grubunda olduğu görülmüştür. 1. grup ve 2. grup örneklerinde 24 saatten 48 saate geçişte canlılık değerlerinde artışlar gözlenmiştir ve bununla birlikte örneklerin HeLa hücreleri üzerinde göstermiş oldukları dramatik öldürücü etkinin L929 hücrelerinde gerçekleşmediği görülmüştür.

Farklı konsantrasyonlara sahip örneklerin HeLa ve L929 hücreleri üzerindeki etkisinin görsel olarak değerlendirilmesi için Acridine Orange/ Propidium Iodide (AO/PI) boyama tekniğinin uygulanmıştır ve ardından hücreler floresans mikroskop altında incelenmişlerdir. HeLa hücrelerine ait boyama sonucuna ilişkin fotoğraflar Şekil 4.27.'de verilmiştir. Her bir örnek için en düşük konsantrasyona ait görüntüler seçilmiş ve değerlendirilmiştir.

a)



b)



Şekil 4.27. Acridine Orange/Propidium Iodide (AO/PI) boyama tekniği sonucu a) grup 1 ve b) grup 2 örneklerinin HeLa hücreleri üzerindeki etkisine ait floresans mikroskop görüntüleri.

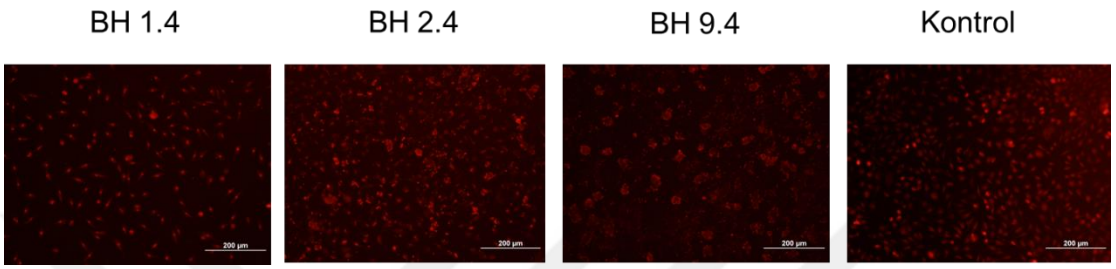
Örneklere ait floresans mikroskobu görüntülerinde mat kırmızı renge sahip hücreler canlı hücreleri, parlak kırmızı renge sahip hücreler ise ölü hücreleri göstermektedir. Bu duruma ek olarak MMT kil minerali yoğun bir şekilde boyayı bünyesinde hapsederek parlak kırmızı rengin görünmesine sebep olmuştur.

HeLa hücrelerine ait görüntüler değerlendirildiğinde ölü hücreleri işaretleyen parlak kırmızı rengin en düşük konsantrasyona sahip görüntülerde dahi

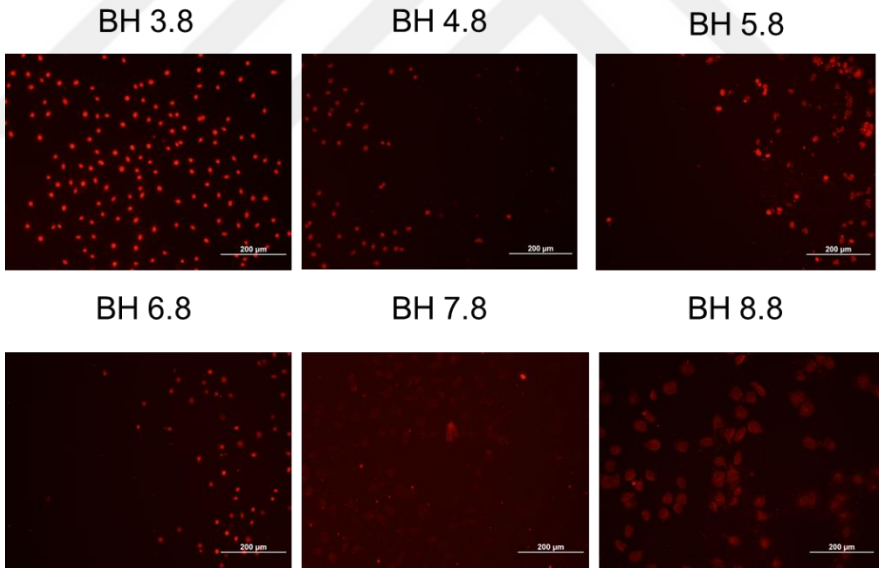
görüldüğü ve örneklerin öldürücü etkilerinin MTT testini doğrular nitelikte olduğu görülmüştür.

L929 hücrelerine ait boyama sonucuna ilişkin fotoğraflar Şekil 4.28'de verilmiştir. Her bir örnek için en düşük konsantrasyona ait görüntüler verilmiştir.

a)



b)



Şekil 4.28. Acridine Orange/Propidium Iodide (AO/PI) boyama tekniği sonucu a) grup 1 ve b) grup 2 örneklerinin L929 hücreleri üzerindeki etkisine ait floresans mikroskop görüntüleri.

Sentezi gerçekleştirilen kopolimer ve kopolimer-organokil örneklerinin L929 hücrelerinde HeLa hücreleri üzerinde gözlenen sitotoksik etkinin

gerçekleşmediği görülmektedir. Görüntülerden elde edilen sonuçlar MTT testi ile paralellik göstermekte olup elde edilen verileri destekler niteliktedir. Sentezlenen örneklerin insan servikal hücre hattı (HeLa) üzerinde öldürücü etki gösterdiği buna karşın fare fibroblast hücre hattı (L929) üzerinde canlılığın korunduğu tespit edilmiştir.

5. YORUM

Bu tez çalışmasında antibakteriyel ve antikanser özelliklere sahip biyomalzeme olarak kopolimer-organokil nanokompozitlerin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda poli(MA-*ard*-NVP), poli(NVP-*ard*-MA)-Org-MMT ve poli(NVP-*ard*-MA)-Org-MMT-gümüş yapılarının CTC kompleks radikal kopolimerizasyon yöntemi ile sentezleri, spektroskopik, termal ve yüzey özelliklerinin aydınlatılması için karakterizasyonları, bakteri ve hücreler üzerine etkilerinin belirlenmesi için biyolojik analizleri yapılmıştır.

Polimer-kil nanokompozitlerin oluşturulması için uygun galeriler sunan tabakalı yapıya sahip olan MMT kil minerali seçilmiş ve polimer ile kusursuz bir uyum göstermesi adına birbirinden farklı üç adet (ODMA, HDMA ve TDMA) tuzları ile modifikasyonları gerçekleştirilmiştir. Sentezlenecek olan polimer-kil nanokompozitlerin antibakteriyel aktivitelerinin arttırılması amacıyla $AgNO_3$ ve üç farklı alkilamonyum tuzunun bir arada reaksiyona girmesiyle gümüş içeren organo kil yapılarının oluşturulması sağlanmıştır.

Fonksiyonel gruplara sahip, biyouyumlu ve suda çözünebilen kopolimer yapılarının amaca uygun olarak geliştirilmesi adına maleik anhidrit (MA) ve N-vinilpirolidon (NVP) monomerleri seçilmiştir. Güçlü bir elektron akseptör olan MA ve elektron donör olan NVP 1:1 oranında 75 ^{o}C'de BPO başlatıcısı eşliğinde CTC üzerinden reaksiyonun yürümesi sağlanarak kompleks radikal kopolimerizasyon tepkimesi gerçekleştirilmiştir.

MMT kil minerali ve modifiye MMT killerine ait yapılar FTIR ve XRD analizleri ile spektroskopik olarak incelenmiştir. FTIR analizlerinde modifikasyon sonucu MMT kil mineraline ait karakteristik bandların korunduğu, alkilamonyum tuzlarına ait uzun karbon zincirlerinden ileri gelen C-H gerilmelerine ve $–CH_2$ bükülmelerine ait bandların oluştuğu görülmüştür. $AgNO_3$ ile gerçekleştirilen modifikasyonlarda yüklü iyonlar varlığında reaksiyonun gerçekleşmesi sebebiyle

yarışmalı reaksiyonun gerçekleştiği düşünülmüştür. Modifikasyon sonrası genel olarak FTIR spektrumlarına bakıldığında saf MMT kil mineraline ait olan spektrumlarda dalga sayısı (cm^{-1}) ve band yoğunluklarında, katyon değiştirme kapasitesinde (CEC/Cation Exchange Capacity) gerçekleşen artış sebebiyle değişimler olduğu görülmüştür. Bu değişimler alkilamonyum tuzları ve gümüş nitrat ($AgNO_3$) ile modifikasyon sonucunda organokillerin başarılı bir şekilde oluşturulduğunu kanıtlamaktadır.

MMT kil mineralinin modifikasyonuna ait XRD sonuçlarına bakıldığında okunan θ açıları Bragg denklemi yardımıyla hesaplanarak tabakalar arası *d*-mesafesine ait nm cinsinden veriler elde edilmiştir. Bu veriler ışığında alkilamonyum tuzları ile yapılan modifikasyonun tabakalar arası mesafeyi iyi bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Saf MMT kil mineraline ait tabakalar arası mesafe 0.996 nm iken modifikasyon sonucunda 2.29 nm'lik aralığa kadar bu mesafenin arttığı gözlenmiştir. Yapıya gümüşün de girmesiyle 2θ=30 ve 44°'lerinde yeni pikler oluşmuştur. Bu durum MMT kil mineraline ait kristal yapının değiştiğini göstermekle birlikte yapıya gümüşün başarılı bir şekilde girdiğini kanıtlamaktadır.

Modifikasyonu gerçekleştirilen organokillere ait TGA analizlerinden elde edilen termogramlar iki basamaktan oluşan bozunma eğrileri vermektedir buna karşın saf MMT kil minerali tek basamaklı bir bozunma eğrisine sahiptir. Bu durum modifikasyon sonucu MMT kil mineralinin yapısının değiştiğini görülen % kütle kayıplarındaki farklılıkların yapıya başarılı bir şekilde giren alkilamonyum tuzlarına ait uzun alifatik zincirlerinden kaynaklanmaktadır. Yapıya Ag^+ iyonlarının da katılmasıyla termal kararlılıkların arttığı gözlenmiştir. Hem alkilamonyum tuzları ile yapılan hem de $AgNO_3$ ile yapılan modifikasyonlarda HDMA (C16) ve TDMA (C14) içeren organokillere ait değerler zincir uzunluklarının birbirlerine oldukça yakın olması sebebiyle benzer çıkmıştır.

Sentezi gerçekleştirilen kopolimer ve kopolimer-organokil nanokompozitlerin yapıları spektroskopik olarak FTIR ve XRD analizleri ile aydınlatılmıştır. FTIR analizlerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde hem kopolimerlerde hem de

kopolimer-organokil nanokompozitlerde NVP'ye ait –CH ve $–CH_2$ gruplarına ait bandların ve MA'ya ait karakteristik –C=O, C-O-C gerilme bandlarının varlığı kopolimerizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Bunun yanı sıra Ag^+ iyonlarını içeren kopolimer-organokil nanokompozitlerde 2900 cm^{-1}'de CH gerilmelerinin görülmesiyle birlikte Ag^+ iyonunun yapıya girdiğini gösteren 1250 cm^{-1}'de güçsüz ama çoklu pikler gözlenmiştir. Bu değişime ek olarak maleik anhidrite ait bandlarda belirginleşmeler olduğu ve anhidrite ait fonksiyonel grubun korunduğu asit yapısının der değiştirme reaksiyonunda rol aldığı görülmüştür.

XRD analizleri incelendiğinde kopolimerin amorf bir yapıya sahip olduğu ancak yapıya MMT kil mineralinin girmesiyle yeni pikler ortaya çıktığı ve kristalinitesinin büyük oranda artığı gözlenmiştir. Modifikasyonda kullanılan alkilamonyum tuzlarına bağlı olarak $2\theta=3^o$'ye piklerin kaydığı MMT kil mineralinin tabakalar arası mesafesinin modifikasyon ile karşılaştırıldığında daha da arttığı, tabakalar arasına polimer zincirlerinin yerleştiği görülmüştür. Gümüş içeren MMT kil minerali sentezlenen kopolimer-organokil nanokompozitlerde $2\theta=38^o$ ve 44^o'de gözlenen pikler gümüşün kopolimer yapısında başarılı bir şekilde bulunduğunu kanıtlar nitelikte olup yapıya Ag^+ iyonlarının da girmesiyle kristalinitede artışlar olduğu görülmüştür.

Kopolimer ve kopolimer-organokil nanokompozitler ait termal analizler TGA ve DSC analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Kopolimer, kopolimer-organokil ve gümüş içeren kopolimer-organokil yapılarına ait TGA analizlerinden elde edilen termogramlara bakıldığında İki basamaklı bir bozunmanın gerçekleştiği görülmüştür. 200-400 ^oC aralığında gerçekleşen bozunma basamağı en büyük kütle kayıplarının görüldüğü basamak olmakla birlikte kopolimer ana zincirine ait bozunmaları içermektedir. Bu durum kopolimer-organokil yapılarının başarılı bir şekilde sentezlendiğini kanıtlamaktadır. HDMA (C16) ve TDMA (C14) içeren kopolimer-organokillere ait termogramlardan elde edilen veriler birbirlerine oldukça yakın çıkmıştır. MMT kil mineralinin modifikasyonunda da görülen bu durum alifatik zincirlerin uzunluklarının birbirlerine yakın olmasından kaynaklanmıştır. Yapıya Ag^+ iyonlarının katılmasıyla birlikte yüksek termal kararlılık sağlanmıştır. Bununla birlikte Ag^+ iyonlarını içeren nanokompozitlerin

termogramlarındaki termal davranışlar birbirlerine yakın ve benzer bir eğilim göstermiştir.

DSC analizleri sonucunda polimerler için önemli bir nokta olan Tg'ye ait veriler elde edilmiştir. Poli(MA-ard-NVP) kopolimerine ait Tg sıcaklığı 74.3 ^{o}C olarak bulunmuştur. Yapıya organokillerin de girmesiyle uzun alkil zincirler sebebiyle yapıya esneklik katması sonucu Tg değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Yapıya Ag^{+} iyonlarının girmesi sonucu kopolimer zincirlerinin boylarının büyümesine engel olunmuş ve daha düşük mol kütleli polimerler sentezlenmiştir. Bu durum sonucunda Tg değerlerinde düşüşler gözlenmiştir. Ayrıca kopolimer-organokil yapılarının içerdikleri %C yüzdelerinin artması da bu durumu desteklemiştir. Yapıya Ag^{+} iyonlarının katılmasıyla yarışmalı olarak gerçekleşen yer değiştirme reaksiyonuna bağlı olarak Al ve Si atomlarına ait yeni ve farklı bağlanma enerjilerini gösteren bandlar oluşmuştur. Yarışmalı reaksiyon sonucunda Ag^{+} iyonlarının varlığı, alkilamonyum tuzlarının yer değiştirme reaksiyonunda yer almasını zorlaştırdığı görülmüştür.

Tez kapsamında tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilen poli(MA-*ard*-NVP), poli(MA-*ard*-NVP)-Org-MMT ve poli(MA-*ard*-NVP)-Org-MMT-gümüş örneklerinin antibakteriyel ve antikanser özellik taşıyan potansiyel biyomalzeme olması amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda kopolimer ve kopolimer-organokil nanokompozitlerin biyolojik aktivitelerinin belirlenmesi için antibakteriyel ve hücre canlılığı üzerine testler gerçekleştirilmiştir. Antibakteriyel aktivitenin belirlenmesi için MİK ve disk difüzyon testleri yapılmıştır. MİK ve disk difüzyon testlerine ait sonuçlar birbirlerine paralel olmakla birlikte gram pozitif (*Staphylococcus epidermidis*) ve gram negatif (*Proteus mirabilis*) türleri üzerinde öldürücü etkilerinin olduğu, sentezi gerçekleştirilen örneklerin antibakteriyel özellik gösterdiği kanıtlanmıştır. Bunun yanı sıra maya türü olan (*Candida tropicalis*) üzerindeki etkisi sebebiyle antifungal etkiye de sahip olduğu gösterilmiştir. Antikanser aktivitesinin belirlenmesi adına gerçekleştirilen hücre canlılığı üzerine çalışmalarında insan servikal kanser hücre hattı (HeLa) ve fare fibroblast hücre hattı (L929) hücreleri ile çalışılmış ve Acridine Orange/Propidium Iodide ile boyamaları gerçekleştirilerek floresans mikroskobu altında görüntüleri alınmıştır. Hücre canlılığı üzerine gerçekleştirilen sonuçlar incelendiğinde sentezi gerçekleştirilen hem kopolimer hem de kopolimer-

organokil nanokompozitlerin HeLa hücreleri üzerinde büyük bir öldürücü etkisinin olduğu gözlenmiştir. L929 hücrelerinde ise öldürücü etki HeLa hücrelerinde görülen dramatik etkiden daha az olduğu gözlenmiştir.

Her yönü ile tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu yapılan kopolimer ve kopolimer-organokil nanokompozitlerin sağlık alanında antibakteriyel ve antikanser özellikli potansiyel bir biyomalzeme olabileceğine karar verilmiştir.

6. KAYNAKLAR

[1] S. Derman, K. Kızılbey, Z.M. Akdeste, Polymeric nanoparticles, Sigma, 31 (**2013**) 107–120.

[2] M. Estanqueiro, M.H. Amaral, J. Conceição, J.M. Sousa Lobo, Nanotechnological carriers for cancer chemotherapy: The state of the art, Colloids Surfaces B Biointerfaces, 126 (**2015**) 631–648. doi:10.1016/j.colsurfb.2014.12.041.

[3] V. Mittal, Polymer Nanocomposites: Synthesis, Microstructure, and Properties, Optimization of Polymer Nanocomposite Properties, John Wiley & Sons, Ltd, 1–19, **2010.**

[4] P.H.C. Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych, Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities, Materials Research, 12 (**2009**) 1–39.

[5] D.R. Paul, L.M. Robeson, Polymer nanotechnology: Nanocomposites, Polymer, 49 (**2008**) 3187–3204.

[6] K.I. Winey, R.A. Vaia, Polymer Nanocomposites, Mrs Bulletin, 32 (**2007**) 314–322.

[7] Q.H. Zeng, A.B. Yu, G.Q. (Max) Lu, D.R. Paul, Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development, J. Nanosci. Nanotechnology, 5 (**2005**) 1574–1592.

[8] F. Bergaya, C. Detellier, J.-F. Lambert, G. Lagaly, Chapter 13.0 - Introduction to Clay–Polymer Nanocomposites (CPN), F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), Handbook of Clay Science, Elsevier, 655–677, **2013**.

[9] S.C. Tjong, Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites, Material Science and Engineering R: Reports. 53 (**2006**) 73–197.

[10] H.K. Can, Ö. Şahin, Design, Synthesis and Characterization of 3,4-Dihydro-2H-pyran Containing Copolymer/Clay Nanocomposites, Journal of Macromolecular Science Part A, 52 (**2015**) 465–475.

[11] G. Franci, A. Falanga, S. Galdiero, L. Palomba, M. Rai, G. Morelli, M. Galdiero, Silver nanoparticles as potential antibacterial agents, Molecules, 20 (**2015**) 8856–8874.

[12] W.L. Oliani, L. Gustavo, H. Komatsu, I. Berenguer, Preparation and Characterization of Hmspp / Mmt / Silver Nanocomposite Films With Antibacterial Activity, (**2015**).

[13] U. Bunyatova, Z.M.O. Rzayev, M. Şimşek, Multifunctional e-spun colloidal

nanofiber structures from various dispersed blends of PVA/ODA-MMT with PVP/ODA-MMT, poly(VP-alt-MA) and AgNPs incorporated polymer complexes as electro-active platforms, Express Polymer Letters 10 (**2016**) 598–616.

[14] H.K. Can, G. Karakus, N. Tuzcu, Synthesis, characterization and in vitro antibacterial assessments of a novel modified poly[maleic anhydride-alt-acrylic acid]/acriflavine conjugate, Polymer Bulletin 71 (**2014**) 2903–2921.

[15] D. Schaming, H. Remita, Nanotechnology: from the ancient time to nowadays, Foundation of Chemistry 17 (**2015**) 187–205.

[16] M. Loose, Nanoscience and Nanotechnology, Carbon Nanotube Reinforced Composites: CNR Polymer Science and Technology **2014**.

[17] F. Allhoff, P. Lin, D. Moore, Nanoteknoloji Nedir Ve Neden Önemlidir? Bilimden Etiğe, 1. Basım, TÜBİTAK Popüler Bilim Kitapları, Ankara, **2017**.

[18] D. Schodek, P. Ferreira, M. Ashby, Nanomaterials, Nanotechnologies and Design, Nanomaterials, Nanotechnologies and Design (**2009**) 1–16.

[19] Ş. Erkoç, Nanobilim ve Nanoteknoloji, 7. Basım, ODTÜ Yayıncılık, Ankara, **2014**.

[20] A. Kumar, S. Singh, N. Singh, S. Arora, Nanotechnology: a review., Journal of Pharmacy Research, 5 (**2012**) 3630–3634.

[21] B. Benli, Nanoteknoloji ve Antik Çağlara Uzanan Killi Nanoyapılar, Kil Bilimi ve Teknololojisi Dergisi, (**2008**) 143–162.

[22] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, C. Higgitt, The Lycurgus Cup - A Roman nanotechnology, Gold Bulletin 40 (**2008**) 270–277.

[23] L. Filipponi, D. Sutherland, A Brief Introduction, Nanocap,1-11 (**2007**).

[24] Royal Society & The Royal Academy of Engineering, Nanomanufacturing and the industrial application of nanotechnologies, Nanoscience and Nanotechnologies, (**2004**) 25–34.

[25] D.W. Hobson, Nanotechnology, Comprehensive Biotechnology, Second Edition, 3 683–697, **2011**.

[26] R. Vajtai, Science and Engineering of Nanomaterials, **2013.**

[27] J.J. Ramsden, What is Nanotechnology?, Nanotechnology, 1–1, **2011**

[28] K. Niska, E. Zielinska, M.W. Radomski, I. Inkielewicz-Stepniak, Metal nanoparticles in dermatology and cosmetology: Interactions with human skin cells, Chemico-Biological Interactions 295 (**2018**) 38–51.

[29] T. Akbaş, C. Özarslan, Nanoteknoloji ve Tarımda Uygulama Olanakları, Tarımsal Mek. 24. Ulus. Kongresi, 5-6 Eylül 2007, Kahramanmaraş. (**2007**) p. 309–316.

[30] R. Seigneuric, L. Markey, D.S. a Nuyten, C. Dubernet, C.T. a Evelo, E. Finot, C. Garrido, From nanotechnology to nanomedicine: applications to cancer research., Current Molecular Medicine 10 (**2010**) 640–652.

[31] E. Ruiz-Hitzky, A. Van Meerbeek, Chapter 10.3 Clay Mineral- and Organoclay-Polymer Nanocomposite, Development in Clay Science, 1 583–621, **2006.**

[32] J.-F. Lambert, F. Bergaya, Chapter 13.1 - Smectite–Polymer Nanocomposites, in: F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), Handbook of Clay Science, Elsevier, pp. 679–706, **2013**.

[33] L.A. Utracki, Clay-Containing Polymeric Nanocomposites, Rapra Technlogy, United Kingdom, **2004**.

[34] C. Dejoie, P. Martinetto, E. Dooryheé, R. Brown, S. Blanc, P. Bordat, P. Strobel, P. Odier, F. Porcher, M. Sanchez Del Rio, E. Van Eslande, P. Walter, M. Anne, Diffusion of indigo molecules inside the palygorskite clay channels, Materials Research Society Symposium Proceeding 1319 (**2011**) 103–115.

[35] M. del Río, M. Suarez, E. García-Romero, The Maya Blue Pigment, in: E. Galan, A. Singer (Eds.), Developments in Palygorskite-Sepiolite Research / A New Outlook These Nanomaterials, 453–481, **2011**.

[36] K.R. Sachinjith, K.R. Swathi Krishna, A Review on Types of Sutures, Their Applications and Features, International Journal of Advance Research, Ideas and Innovations in Technology, 4 (**2018**) 235–236.

[37] S. Baksi, S. Biswas, Nanocomposites – An Overview , The Scitech Journal 01 (**2014**) 22-30.

[38] K.I. Winey, R.A. Vaia, Polymer Nanocomposites, Polymer (Guildf). 32 (**2007**) 394–401.

[39] A.D. Erem, Polimer Esaslı Nanokompozitler ve Tekstil Uygulamaları, Tekstil ve Mühendislik 20 (**2013**) 36–47.

[40] S. İçli, Polimerik Kompozitler : Geleceğin Teknolojileri ?, I. Polimerik Kompozitler Sempozyumu ve Sergisi, 17-19 Kasım, İzmir, p. 43–106, **2006**

[41] A. Lagashetty, a Venkataraman, Polymer nanocomposites, Resonance. 10 (**2005**) 49–57.

[42] M. Kotal, A.K. Bhowmick, Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges, Progressin Polymer Science, 51 (**2015**) 127–187.

[43] S.L. Bee, M.A.A. Abdullah, S.T. Bee, L.T. Sin, A.R. Rahmat, Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review, Progress in Polymer Science, 85 (**2018**) 57–82.

[44] L.S. Schadler, Polymer-based and Polymer-filled Nanocomposites, **2003**.

[45] P. Kiliaris, C.D. Papaspyrides, Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy, Progress in Polymer Science, 35 (**2010**) 902–958.

[46] P. Anadao, Polymer/ Clay Nanocomposites: Consepts, Researches, Applications and Trends for The Future, **2012**.

[47] M.A. Usmani, I. Khan, N. Ahmad, A.H. Bhat, D.K. Sharma, J.A. Rather, S.I. Hassan, Modification of Nanoclay Systems: An Approach to Explore Various Applications, **2016**.

[48] B. Viswanathan, Nano Materials, Narosa Publishing House Pvt. Ltd., India, **2011**.

[49] M.A. Usmani, I. Khan, N. Ahmad, A.H. Bhat, Nanoclay Reinforced Polymer Composites, (**2016**) 57-83.

[50] A. Okada, A. Usuki, The chemistry of polymer-clay hybrids, Materials Science and Engineering, 3 (**1995**) 109–115.

[51] R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, Synthesis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates, Chemistry of Materials, 5 (**1993**) 1694–1696.

[52] A. Ergene, Toprak Biliminin Esasları, Ankara Üniversitesi Yayınları, Erzurum, **1987**.

[53] B.C. Carter, G.M. Norton, Ceramic Materials Science and Engineering, Second Edition, Springer, New York, **2013**.

[54] A. Boşgelmez, İ.İ. Boşgelmez, S. Savaşçı, N. Paslı, Ekoloji-II Toprak, 2.Cilt, Başkent Klişe Matbaacılık, Ankara, **2001**.

[55] F. Bergaya, G. Lagaly, Chapter 1 - General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, in: F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), Handbook of Clay Science, Elsevier, 1–19, **2013**

[56] R.E. Grim, Clay Minerology, McGraw-Hill, New York, **1968**.

[57] U. Malayoğlu, A. Akar, Killerin Sınıflandırmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranan Kriterlerin İrdelenmesi, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu,21-22 Nisan, İzmir **1995**, p. 125–133.

[58] M.I. Carretero, C.S.F. Gomes, F. Tateo, Chapter 11.5 Clays and Human Health, Developments in Clay Science 1 (**2006**) 717–741.

[59] M. Ghadiri, W. Chrzanowski, R. Rohanizadeh, Biomedical Applications of Cationic Clay Minerals, RSC Advances, (**2015**).

[60] F. Uddin, Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals, Metallurgical and Materials Transaction A: Physical Metallurgy and Materials Science 39 (**2008**) 2804–2814.

[61] S.S. Ray, 1 - An Overview of Pure and Organically Modified Clays, in: S.S. Ray (Ed.), Clay-Containing Polymer Nanocomposites, Elsevier, Amsterdam, **2013** p. 1–24.

[62] K.H. Tan, Principles of soil chemistry, 4th Editio, CRC Press, **2011**.

[63] M. Kozak, L. Domka, Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite, Journal of Physics and Chemistry Solids, 65 (**2004**) 441–445.

[64] H.S. Nalwa, Polymeric Nanostructures and Their Applications Volume 2, American Scientific Publishers, California, **2007**.

[65] D. Hernández-Moreno, I. de la Casa Resino, F. Soler-Rodríguez, Maleic Anhydride, Encyclopedia of Toxicology, 3 (**2014**) 138–141.

[66] B.C. Trivedi, B.M. Culbertson, Maleic Anhydride, Springer Science & Business Media, **1982**.

[67] R.M. Ottenbrite, A.M. Kaplan, Some Biologically Active Copolymers of Maleic Anhydride, Annals of the New York Academy of Science, 446 (**1985**) 160–168.

[68] I. Popescu, D.M. Suflet, I.M. Pelin, G.C. Chiţanu, Biomedical applications of maleic anhydride copolymers, Revue Roumaine de Chimie, 56 (**2011**) 173–188.

[69] J.M.G. Cowie, Alternating Copolymers, Springer Science & Business Media, New York, **1985**.

[70] J.A. Seiner, M. Litt, The Role of Monomer Charge-Transfer Complexes in Free Radical Copolymerization. I. Derivation of Terminal Complex Model Equaiions1a, Macromolecules, 4 (**1971**) 308–311.

[71] G. Georgiev, C. Konstantinov, V. Kabaivanov, Role of the Charge-Transfer Complex during the Copolymerization of N-Vinylpyrrolidone and Maleic Anhydride, Macromolecules, 25 (**1992**) 6302–6308.

[72] X. Zhu, X. Jun Loh, Layer-by-layer assemblies for antibacterial applications, Biomaterials Science, 3 (**2015**) 1505–1518.

[73] J.W. Betts, M. Hornsey, R.M. La Ragione, Novel Antibacterials: Alternatives to Traditional Antibiotics, 1st ed., Elsevier Ltd., **2018**.

[74] J.V. Edwards, T.L. Vigo, Bioactive Fibers and Polymers, American Chemical Society, Washington, DC, **2001**.

[75] D.M. Singh, S. Singh, S. Prasad, I. S. Gambhir, Nanotechnology in medicine and antibacterial effect of silver nanoparticles, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 3 (**2008**), 115-122.

[76] A.L. Incoronato, G.G. Buonocore, A. Conte, M. Lavorgna, M.A. Del Nobile, Active Systems Based on Silver-Montmorillonite Nanoparticles

Embedded into Bio-Based Polymer Matrices for Packaging Applications, Journal of Food Protection, 73 (**2016**) 2256–2262.

[77] P. Spacciapoli, D. Buxton, D. Rothstein, P. Friden, Antimicrobial activity of silver nitrate against periodontal pathogens, Journal of Periodontal Research, 36 (**2001**) 108–113.

[78] Q.L. Feng, J. Wu, G.Q. Chen, F.Z. Cui, T.N. Kim, J.O. Kim, A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus, J. Biomed. Mater. Res. 52 (**2000**) 662–668.

[79] J.J. Hwang, T.W. Ma, Preparation, morphology, and antibacterial properties of polyacrylonitrile/montmorillonite/silver nanocomposites, Matererials Chemistry and Physics, 136 (**2012**) 613–623.

[80] J. Yeum, J. Park, I. Kyo Kim, I.W. Cheong, Electrospinning Fabrication and Characterization of Water Soluble Polymer/Montmorillonite/Silver Nanocomposite Nanofibers out of Aqueous Solution, Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications 483-502, **2011**.

[81] M. Eryılmaz, S.S. Gürpınar, Hatanelerde Sık Kullanılan Bazı Antiseptiklerin Biyofilm Oluşturan Ve Oluşturmayan Staphylococcus Epidermidis Suşlarına Karşı Antibakteriyeş Etkinliğinin Araştırılması, Ankara Eczacılık Fakültesi Dergisi, 41 (**2017**) 1–8.

[82] C. Vuong, M. Otto, Staphylococcus epidermidis infections, Microbes and Infection, 4 (**2002**) 481–489.

[83] J.N. Schaffer, M.M. Pearson, Proteus mirabilis and Urinary Tract Infections, Microbiol Spectr, 25 (**2016**) 289–313.

[84] N. Chamberlain, Medical Microbiology: The Big Picture, McGraw-Hill Medical, **2008**.

[85] D.L. Zuza-Alves, W.P. Silva-Rocha, G.M. Chaves, An update on Candida tropicalis based on basic and clinical approaches, Frontiers in Microbiology, 8 (**2017**) 1–25.

[86] K.M.T. Astvad, D. Sanglard, E. Delarze, R.K. Hare, M.C. Arendrup, Implications of the EUCAST Trailing Phenomenon in Candida tropicalis for the In Vivo Susceptibility in Invertebrate and Murine Models, Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 62 (**2018**) e01624-18.

[87] Z. Khan, S. Ahmad, E. Mokaddas, J.F. Meis, L. Joseph, A. Abdullah, S. Vayalil, Development of Echinocandin Resistance in Candida tropicalis following Short-Term Exposure to Caspofungin for Empiric Therapy, Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 62 (**2018**) e01926-17.

[88] T.M. Madigan, J.M. Martinko, Brock Mikroorganizmaların Biyolojisi, 11th ed., (çev:C. Çökmüş), Palme Yayıncılık, Ankara, **2010**.

[89] E. Green, Lorrence H. and Goldman, Practical Handbook of Microbiology, 2nd edition, CRC Press, **2009**.

[90] O. Tokur, A. Aksoy, In Vitro Sitotoksisite Testleri, Harran Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 6 (**2017**) 112–118.

[91] E. Grela, J. Kozłowska, A. Grabowiecka, Current methodology of MTT assay in bacteria – A review, Acta Histochemica, 120 (**2018**) 303–311.

[92] E.M. Daoudi, Y. Boughaleb, L. El Gaini, I. Meghea, M. Bakasse, Modeling of alkyl quaternary ammonium cations intercalated into montmorillonite lattice, Materials Research Bulletin, 48 (**2013**) 1824–1829.

[93] F. Xin, C. Guo, Y. Chen, H. Zhang, L. Qian, A novel triazine-rich polymer wrapped MMT: Synthesis, characterization and its application in flame-retardant poly(butylene terephthalate), RSC Advances, 7 (**2017**) 47324–47331.

[94] P. Djomgoue, D. Njopwouo, FT-IR Spectroscopy Applied for Surface Clays Characterization, Journal of Surface Engineered Materials Advenced Technology, 03 (**2013**) 275–282.

[95] A.A. Azeez, K.Y. Rhee, S.J. Park, D. Hui, Epoxy clay nanocomposites - Processing, properties and applications: A review, Composites Part B: Engineering, 45 (**2013**) 308–320.

[96] H. Fischer, Polymer nanocomposites: From fundamental research to specific applications, Materials Science and Engineering C, 23 (**2003**) 763–772.

[97] Y.C. Ke, P. Stroeve, Polymer-Layered Silicate And Silica Nanocomposites, First Edit, Elsevier B.V., The Netherlands, **2005**.

[98] T.W.G. Solomons, C.B. Fryhle, S.A. Snyder, Organik Kimya, (çev: C. Uyanık), Literatür Yayıncılık, İstanbul, **2016**.

[99] L. Wu, Y. Wang, L. Yang, Q. Wang, C. Xu, Study on Effects of External Water Amount on Organic Intercalation of Montmorillonite and Its Mechanism, Advences in Materials Science and Engineering, (**2019**) 1-8.

[100] Y. Xi, Z. Ding, H. He, R.L. Frost, Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide, Spectrochim. Acta - Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 61 (**2005**) 515–525.

[101] K. Bukka, J.D. Miller, J. Shabtai, FTIR study of deuterated montmorillonites: Structural features relevant to pillared clay stability, Clays and Clay Minerals, 40 (**1992**) 92–102.

[102] C. Bilgiç, N. Karakehya, Preparation And Characterization Of Pillared Clays, 15th International Conference on Environmental Science and Technology, Greece, 31 August to 2 September, **2017**.

[103] E. Erdik, Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, 6. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, **2015**.

[104] M.F. Toney, 4.1 - XRD: X-Ray Diffraction, in: C.R. Brundle, C.A. Evans, S. Wilson (Eds.), Encyclopedia of Materials Characterization, Butterworth-Heinemann, Boston, **1992**.

[105] Yakın Doğu Üniversitesi, X-Işınları Ve Kullanım Alanları, https://neu.edu.tr/wp-content/uploads/2015/11/BMT-211-ders-notu-X-Isinlari.pdf (Erişim tarihi: **18 Temmuz 2019**).

[106] B. Ingham, M. Toney, Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications: Structure, Processing and Properties X-ray diffraction for characterizing metallic films, **2014**.

[107] K. Jlassi, A. Singh, D.K. Aswal, R. Losno, M. Benna-Zayani, M.M. Chehimi, Novel, ternary clay/polypyrrole/silver hybrid materials through in situ photopolymerization, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 439 (**2013**) 193-199.

[108] J.H. Yeum, J.H. Park, J.Y.C.J.W. Kim, S.K. Han, W. Oh, Polymer/Montmorillonite/Silver Nanocomposite Micro-and Nanoparticles Prepared by In-Situ Polymerization and Electrospraying Technique, Nanomaterials, InTech, **2011**.

[109] S. Parvizikhosroshahi, H.K. Can, Synthesis and characterization of novel polymer-drug conjugate based on the anhydride containing copolymer as a potential method for drug carrier, Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry, 55 (**2018**) 192–204.

[110] D. D. Bozdoğan, G. Kibarer, A. Güner, Z. M. O. Rzayev, The Mathematical and Graphical Interpretation of Solubility Profile-Viscosity Behavior of Poly (MA- alt -NVP), Hacettepe Journal of Biology and Chemistry, 40 (**2015**) 239-250.

[111] R. Bryaskova, D. Pencheva, S. Nikolov, T. Kantardjiev, Synthesis and comparative study on the antimicrobial activity of hybrid materials based on silver nanoparticles (AgNps) stabilized by polyvinylpyrrolidone (PVP), Journal of Chemical Biology, 4 (**2011**) 185–191.

[112] D. Erizal, T.; Pp, Dian; Darmawan, Synthesis of Polyvinyl Pyrrolidone (Pvp)/K/Carrageenan Hydrogel Prepared By Gamma Radiation Processing As a Function of Dose and Pvp Concentration, Indonesian Journal of Chemistry, 13 (**2013**) 41–46.

[113] P. Hemalatha, M.K. Veeraiah, S. Prasannakumar, K. V Anasuya, Synthesis, characterisation and antibacterial activity of copolymer (N-vinylpyrrolidone-maleic anhydride) with N-diethylethanolamine, International of Research in Engineering and Technology, 3 (**2014**) 56–64.

[114] N. Soltani, E. Saion, M. Erfani, K. Rezaee, G. Bahmanrokh, G.P.C. Drummen, A. Bahrami, M.Z. Hussein, Influence of the polyvinyl pyrrolidone concentration on particle size and dispersion of ZnS nanoparticles synthesized by microwave irradiation, Int.ernational Journal of Molecular Sciences, 13 (**2012**) 12412–12427.

[115] S. Parvizikhosroshahi, Anhidrit İçeren Kopolimer-İlaç Taşıyıcı Sistemlerinin Tasarımı, Nitroksit Aracılığıyla Polimerizasyonu (NMP) ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2017**.

[116] M.D. Baker, G.A. Ozin, J. Godber, Far-infrared studies of silver atoms, silver ions, and silver clusters in zeolites A and Y, Journal of Physical Chemistry, 89 (1**985**) 305–311.

[117] E.M.S. Azzam, S.M. Solyman, A.A. Abd-Elaal, Fabrication of chitosan/Ag-nanoparticles/clay nanocomposites for catalytic control on oxidative polymerization of aniline, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 510 (**2016**) 221-230.

[118] D. Erdönmez, U. Bunyatova, K. Erkan, Z.M.O. Rzayev, M. Şimşek, Functional Copolymer/Organo-MMT Nanoarchitectures. XXII. Fabrication and Characterization of Antifungal and Antibacterial Poly (Vinyl Alcohol-co-Vinyl Acetate/ODA-MMT/AgNPs Nanofibers and Nanocoatings by e-Spinning and c-Spinning Methods, International Journal of Polymeric Matererials and Polymeric Biomaterials, 64 (**2014**) 267-278.

[119] M. Saçak, Polimer Kimyası, 5. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, **2010**.

[120] H. Konno, Chapter 8 - X-ray Photoelectron Spectroscopy, in: M. Inagaki, F. Kang (Eds.), Materials Science and Engineering of Carbon, Butterworth-Heinemann, **2016**.

[121] G. Üner, 3-Aminopropiltrietoksisilan (APTS) İle Modifiye Polimer/Halloysit Nanotüplerin Tasarımı, Sentezi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2017**.

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/~~DOKTORA~~ TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 20/09/2019

Tez Başlığı / Konusu: Organik Modifiye Montmorilonit (Org-MMT) ve Gümüş İçeren Fonksiyonel Anhidrit Kopolimer-Kil Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Biyolojik Aktivitelerinin Belirlenmesi

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 151 sayfalık kısmına ilişkin, 09/09/2019 tarihinde tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 6 'dır.

Uygulanan filtrelemeler:
1- Kaynakça hariç
2- Alıntılar hariç
3- 5 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

20.09.2019
Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Bengi UYSALER
Öğrenci No: N16226413
Anabilim Dalı: Nanoteknoloji ve Nanotıp
Programı: Nanoteknoloji ve Nanotıp-Yüksek Lisans
Statüsü: ☒ Y.Lisans ☐ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN
(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	:	Bengi Uysaler
Doğum yeri	:	Ankara
Doğum tarihi	:	18.01.1992
Medeni hali	:	Bekâr
Yazışma adresi	:	Çankaya/ANKARA
Telefon	:	0 (533) 379 16 18
Elektronik posta adresi	:	bengiuysaler@hacettepe.edu.tr
Yabancı dili	:	İngilizce (İyi Seviye) Almanca (Başlangıç Seviyesi)

EĞİTİM DURUMU

Lisans	: Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 2015
Lisans Yandal	: Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 2015
Ön Lisans (İkinci Üniversite)	: Anadolu Üniversitesi, Açıköğretim Fakültesi, Laborant ve Veteriner Sağlık Bölümü, 2018
Yüksek Lisans	: Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji ve Nanotıp, 2019

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu İle Katıldığı Toplantılar

- B. Uysaler, H.K. Can, “Anhidrit İçeren Polimer Organo-Kil Nanokompozitlerin Tasarımı ve Sentezi”, BIOMED2018-TR 23. Biyomedikal Bilim ve Teknoloji Sempozyumu, 15-16 Aralık 2018 Acıbadem Mehmet Ali Aydınlar Üniversitesi İstanbul, Türkiye/Poster Sunumu

Tezden Üretilmiş Projeler

- Poli (MA-ard-NVP)/Org-MMT Nanokompozitlerin Tasarımı, Sentezi ve Karakterizasyonu, Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi, Proje ID: 17890.