

# Biyopolimerler ve Montmorillonit Kil Nanokompozitleri

Nevin ÇANKAYA\*, Özlem SÖKMEN

Uşak Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Uşak, Türkiye

(Geliş/Received : 05.08.2016 ; Kabul/Accepted : 03.11.2016)

## ÖZ

Biyopolimerlerin, termoset ve termoplastik polimerlerden farklı olarak biyolojik olarak parçalanabilmesi, doğaya uyumlu olması, atık miktarlarında azalma sağlaması gibi özelliklere sahip olması onlara olan ilgiyi arttırmıştır. Bionanokompozitlerin düşük maliyet ve yüksek üretim hızlarında üretilmeleri; üstün mekanik, gaz bariyer ve termal özelliklere sahip olmalarından dolayı petrokimyasal bazlı polimerlerden üretilen nanokompozitlerden daha fazla rağbet görmektedir. Sürekli artan küresel nüfus, plastik atıkların miktarında artışa sebep olmaktadır. Atıkların yarattığı problemler, alternatif kaynak arayışları ve küresel ısınmaya neden olan CO<sub>2</sub> gazının artışı, bilim adamlarını ve üreticileri biyobozunur polimerler konusunda çalışmalar yapmaya yönlendirmiştir. Bu çalışmada kitosan, selüloz, nişasta, polilaktik asit ve aljinat biyopolimerleri ile montmorillonit (MMT) kili kullanarak elde edilen bionanokompozitlerin sentezi, karakterizasyonu ve hangi alanlarda kullanılabileceği araştırılmış ve şimdiye kadar yapılmış olan çalışmalar irdelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kitosan, selüloz, nişasta, polilaktik asit, aljinat, bionanokompozit, montmorillonit kil.

# Biopolymers and its Montmorillonit Clay Nanocomposites

## ABSTRACT

Some properties of biopolymers those are not available for thermoset and thermoplastic polymers such as biodegradability, environment-friendliness and decreased amount of waste has provided increased interest to them. Bionanocomposites are preferred to petrochemical based nanocomposites because of their lower costs, higher production speeds, and superior mechanical, gas barrier and thermal properties. Increased world population has led to increased amount of plastic wastes and CO<sub>2</sub> concentration in the atmosphere, which has forced scientists and manufacturers to search for alternative biodegradable resources. In this study the synthesis, characterization and use of bionanocomposites obtained from chitosan, cellulose, starch, polylactic acid and alginate biomaterials and montmorillonite (MMT) clay were investigated and the studies made up to now are examined.

**Keywords:** Chitosan, cellulose, starch, polylactic acid, alginate, bionanocomposite, montmorillonite clay.

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Biyopolimerler yaşayan organizmalar tarafından oluşturulan, herhangi bir sentez sonucu oluşmamış, biyolojik olabileceği gibi canlıların hayati fonksiyonlarından bağımsız olarak tabiatta var olan organik polimerlerdir. Canlılar çok farklı tipte polimerler sentezleyebilirler. Bu polimerleri kimyasal yapılarına göre altı ana gruba ayırabiliriz: Polyesterler, proteinler, karbonhidratlar, yağ ve yağ asitleri, polifenoller ve özel polimerler. Biyopolimerler hemen hemen tüm ekonomik sektörlerde kullanılabilir. Örneğin; yapışkan, emici, yağlayıcı, ilaç dağıtım aracı, tekstil, güçlü yapı materyalleri ve bilişim materyali vb. [1, 2].

Biyopolimerler tekrar eden bir düzene sahiptirler, bu yüzden metaller, yüzey partikülleri ve diğer polimerlerle kimyasal reaksiyona girmeye yatkındırlar. Ağır metalleri ve radyoaktifleri barındıran çevresel kirlilik dünya çapında büyük bir sorundur. Nükleer ve diğer zararlı

metalik atıkları yok etmeyi amaçlayan yeni bir evrensel teknoloji bulunmamaktadır. Biyopolimerler bu tip bir yenilikçi teknoloji için potansiyel araçlardır [3]. Biyopolimerlerin kil ile etkileşimi ile elde edilen nanokompozitlerde termal, mekanik ve gaz bariyer özelliklerinde iyileşmeler olduğu tespit edilmiştir [4].

Su tutma ve iyon değiştirme kapasiteleri yüksek olan ve partikülleri suda kendiliğinden 2 mikrometrenin altına dağılabilen tabakalı ya da lifli yapıdaki hidratlaşmış alüminyum veya magnezyum silikatlara **kil mineralleri** denir. Kil minerallerinin ağırlıkta olduğu kayalara ise **kil** adı verilmiştir [5]. Kil tabakalarını oluşturan yapraklar iki tip atomik kristal yapıdan oluşur. Bunlardan biri oktahedral, diğeri tetrahedral yapıdadır. Oktahedral yapı üçer oksijen ya da hidroksilden oluşan iki tabaka arasında iyice paketlenmiş katyon (alüminyum, demir ya da magnezyum) atomu modelidir. Diğer yapı birimi (silika) tetrahedral yapıda olup köşelerde oksijen atomu bulunan düzgün dört yüzünün ortasına bir silikon atomunun yerleşmiş halidir ve SiO<sub>2</sub> olarak ifade edilir. Kil minerallerinin kristal yapıları, bu temel birimlerin oluşturdukları örgü tabakalarının değişik

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)

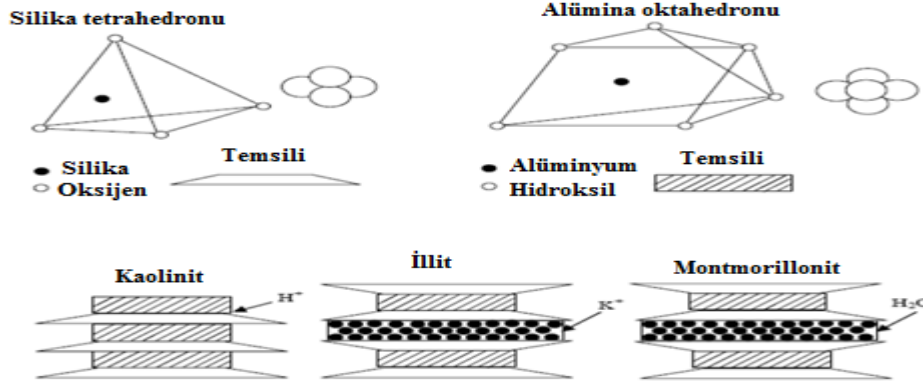
e-posta: nevin.cankaya@usak.edu.tr

Digital Object Identifier (DOI) :

kombinasyonlarla üst üste gelmeleri ile oluşur [6]. İçerdikleri minerallerin kimyasal bileşimine bağlı olarak beyaz, gri, kahverengi, yeşil, mavi ve pembe renklere sahip olan killer, jeolojik oluşumlarına ve mineral grubuna göre sınıflandırılmaktadır. Bir kilin kalitesi, kil minerallerinin türü ve kristalliği yanında kil dışı minerallerin türü ve kil içinde bulunma oranına bağlı olarak değişmektedir [7]. Şekil 1’de değişik kil minerallerinin yapısı [8], Çizelge 1’de ise yaygın olarak

kullanılan kil minerallerinin spesifik özellikleri verilmiştir [9].

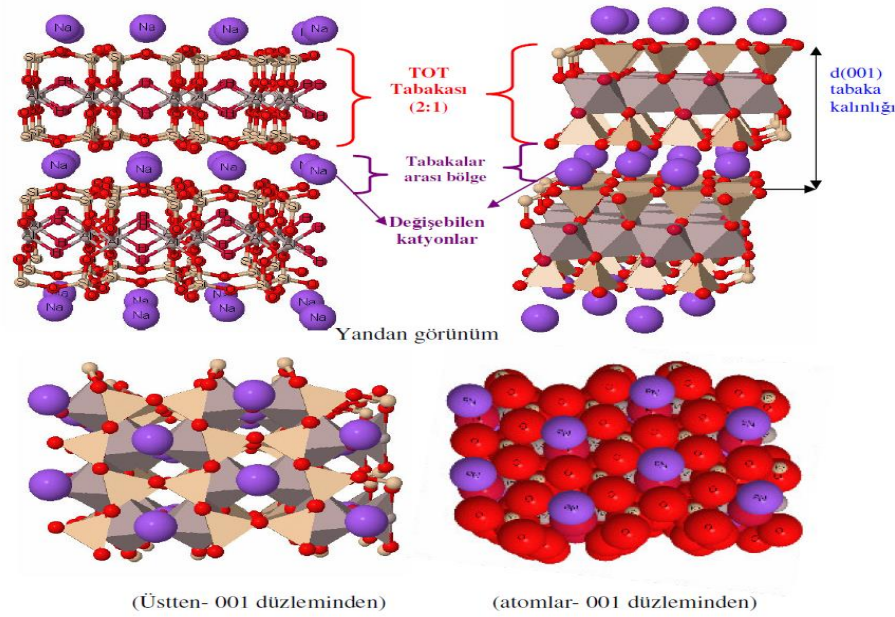
Literatürde en fazla 2:1 tabaka yapısına sahip olan montmorillonit (MMT) kili kullanılmıştır. Bunun nedeni, MMT kilinin tabakaları arasında su bulunmasıdır. Böylece şişebilen bir kil türü olan 2:1 tabakalı killerin bağlanma özellikleri, tabakaları arasında bulundurduğu iyonların niteliğine göre değişmektedir. Tabakalar arasında  $Ca^{2+}$  iyonları varken katmanlar birbirine



Şekil 1. Değişik kil minerallerinin yapısı (The structure of different clay minerals)

Çizelge 1. Yaygın kil minerallerinin kalınlık, çap ve spesifik yüzey alanları (Thickness, diameter and specific surface areas of common clay minerals [9].

Mineral	Tipik Kalınlık (nm)	Tipik Çap(nm)	Spesifik Yüzey Alanı (km <sup>2</sup> /kg)
Montmorillonit	3	100-1000	0.8
İllit	30	10000	0.08
Klorit	30	10000	0.08
Kaolinit	50-2000	300-4000	0.015



Şekil 2. MMT kilinin farklı açılardan görünümü (The appearance from different angles MMT clay) [12]

yakındır,  $\text{Na}^+$  iyonları varken katmanlar arası boşluk genişler ve buradaki serbest hidroksil gruplarına bir polimerin bağlanması mümkün olur. Bu iyonlar, kilin organik olarak modifiye edilebilmesi durumunda ortamdaki organik katyonlar ile yer değiştirebilmektedir. Bu yer değiştirmenin sonucunda tabakaların polaritesi değişmekte ve sonuç olarak tabakalar arası genişlemektedir. Genişlemiş yapıya sahip olan bu killer, nanokompozit malzeme sentezi için potansiyel oluşturmaktadır [10, 11]. Şekil 2’de MMT kilinin tabakalar arası boşluğu ve farklı açılardan görünümü gösterilmektedir.

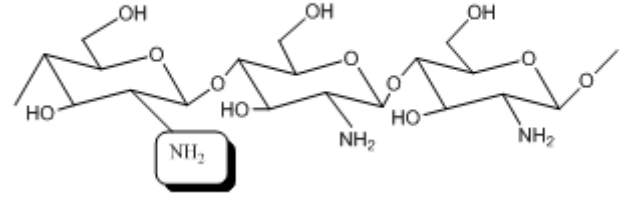
MMT’de bazal boşluğun genişlemesinin büyüklüğüne bağlı olarak iki tip şişme olur. Bunlar kristalsi ve ozmotik şişmedir. Kristalsi şişme su moleküllerinin birim tabakalar arasına girmesi sonucunda oluşur. Adsorplanan su moleküllerinin birinci tabakası heksagonal yapıdaki oksijen atomlarına hidrojen bağları ile bağlanması ile oluşur. Değişebilir katyon olarak  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  gibi hidratlı katyonlara sahip olan MMT’ler  $30-40 \text{ \AA}$ ’a kadar şişerler, hatta bu bazen yüzler mertebesine kadar çıkabilir. Bu tip şişme ozmotik şişme olarak adlandırılır. Tabakaları arasında değişebilir katyon olarak  $\text{Ca}^{2+}$  iyonu bulduran MMT’ye  $\text{Ca}^{2+}$ MMT,  $\text{Na}^+$  iyonu bulduran MMT’ye,  $\text{Na}^+$ MMT denir. Suyu atıldığında  $\text{Na}^+$ MMT,  $\text{Ca}^{2+}$ MMT’ den daha fazla şişer. Çünkü  $\text{Na}^+$ MMT, tabakalar arasına daha fazla su girmesine neden olur. Bu yüzden uzun ömürlü süspanسیونlar verirler [13]. Bu smektit grubu kil mineralleri içerisinde, endüstriyel bakımdan en önemlileri  $\text{Na}^+$ MMT ve  $\text{Ca}^{2+}$ MMT’dir.

Değişik organik maddelerle etkileşen killer, farklı özelliklerdeki organokilleri oluşturmaktadır. Organik katyonlarla, killerin yüzey özelliklerinin istenilen yönde değiştirilmesi için kil minerallerin yüzey modifikasyonu yapılmaktadır [14]. Elde edilen organokiller, nanokompozitlerin sentezinde ve organik kirleticilerin sudan uzaklaştırılması gibi alanlarda kullanılmaktadır. Organokil üretme, kil minerallerin organik katyonlarla tepkimelerine dayanır. Teknik olarak bu süreç, çözeltide bulunan kuarterner amonyum katyonları ile kil tabakaları arasında bulunan katyonların iyon değişimidir [15].

## 2. BİYOPOLİMERLER ve MMT KİLİ İÇEREN NANOKOMPOZİTLERİ (BIOPOLYMER and its MMT CLAY NANOCOMPOSITE)

### 2.1. Kitosan (Chitosan)

Kitosan, kitinin kısmi deasetilasyonu (asetil grubu olan  $\text{CH}_3\text{CO}$  çıkartılması) ile elde edilen, 2-amino-2-deoksi-D-glikoz (glikozamin) tekrarlanan grupların birbirine  $\beta$ -1,4 bağlarıyla bağlandığı bir biyopolimer türüdür. Glikozaminin asetil glikozamine oranı deasetillenme derecesine bağlıdır. Bu değer %30-100 olup kristallliği, yüzey enerjisini ve kitosanın bozulmasını belirler. Kitosanın kimyasal yapısı Şekil 3’te verilmektedir [16].



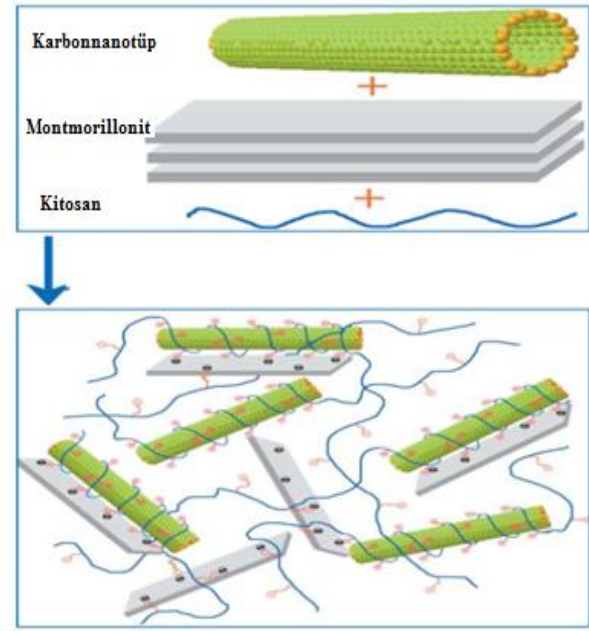
Şekil 3. Kitosanın kimyasal yapısı (The chemical structure of chitosan)

Kimyasal iyileştirmeler ile kitosandan sentezlenen N-karboksümetil kitosan, N-karboksietil kitosan vb. kozmetik, yara iyileştirme vb. gibi önemli alanlarda kullanılmaktadır. Kimyasal iyileştirmelerde ana zincir değişmez, böylece kitosanın fizikokimyasal ve biyokimyasal özellikleri korunur [17]. Kitosan, her tekrarlayan birimdeki primer (C-6), ve sekonder (C-3) hidroksil grupları ile amin (C-2) grubu olmak üzere toplam üç tane reaktif gruba sahiptir. Bu reaktif gruplar kolayca kimyasal modifikasyona uğramakta ve kitosanın mekaniksel ve fiziksel özellikleri ile çözünürlüğünü değiştirmektedir [18]. Kitosan biyobozunur, nontoksik ve biyoyumlu olması, ayrıca doğal olarak elde edilebilmesi sebebiyle ziraat, biyoteknoloji, gıda, kozmetik, medikal alan ve atık sularındaki kirleticilerin temizlenmesi gibi endüstriyel ve akademik alanlardaki birçok çalışmada yaygın olarak kullanılmaktadır [16-19]

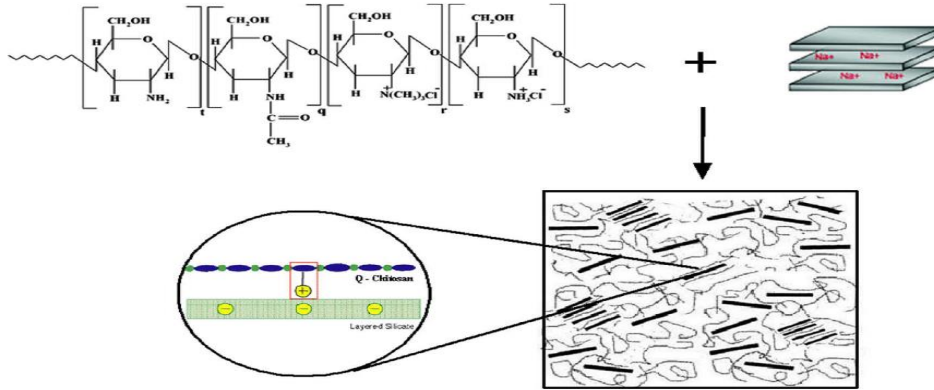
### 2.1.1. Kitosan- MMT Kili Nanokompozitleri (Chitosan- MMT Clay Nanocomposites)

Darder ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, kitosan/kil/grafit biyonanokompozitini sentezlemişler, kil olarak  $\text{Na}^+$ MMT ve  $\text{Na}^+$ hektorit türlerini kullanmışlardır. 1Molar  $\text{NaCl}$  çözeltisi ile muamele edilen killer distile su ile yıkanmış ve ortamdaki  $\text{Cl}^-$  iyonları uzaklaşmaya kadar  $\text{AgNO}_3$  ile muamele edilmiştir. Kompozite elektriksel iletkenlik sağlamak için 1:0.2 (kil/grafit) oranında grafit tozu eklenmiştir. Uygun bir aparat kullanılarak 2 mm yüksekliğinde ve 3 mm çapında bir disk elde edilmiştir. Kitosan/kil/grafit biyonanokompozitini polipropilenden yapılmış plastik bir tüp içerisinde yerleştirilerek sensör hazırlanmıştır. Biyonanokompozitin kimyasal ve termal özellikleri Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), Nükleer Magnetik Rezonans ( $^{13}\text{C}$ -NMR), X-Işınları Difraksiyonu (XRD), Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX), TGA (Termogravimetrik Analiz) ve DTA (Diferansiyel Termal Analiz) kullanılarak tespit edilmiştir. Kitosan/kil/grafit biyonanokompozitinin mekanik özelliklerinde iyileşmeler olduğu, biyonanokompozitin sağlamlığı ve yüzeyinin kolay yenilenebilir olmasından dolayı sulu çözeltilerdeki anyonları tanımda potansiyometrik sensör olarak kullanılabilceği düşünülmüştür [20]. Wang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, kitosan  $\text{Na}^+$ MMT ve glasiyel (susuz) asetik asit eklenerek kitosan/kil biyonanokompozitini sentezlemişler ve yapısını FTIR, XRD, Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM) ve TGA ile

karakterize etmişlerdir. %2.5, %5 ve %10 oranlarında Na<sup>+</sup>MMT ilavesiyle elde edilen biyonanokompozitlerde kil miktarının artışına bağlı olarak elastik modül, sertlik ve termal özelliklerinde artış gözlemlenmiştir. Ayrıca kitosan matrisindeki asetik asit kalıntılarının, biyonanokompozitin termal kararlılığını, mekanik özelliklerini ve kristal özelliğini etkilediği tespit edilmiştir. Hem interkele hem de eksfoliye yapıdaki biyonanokompozitlerin termal bozunma sıcaklıklarında artış olduğu tespit edilmiştir [21]. Choudhari ve arkadaşları, kuaternize edilmiş kitosan/Na<sup>+</sup>MMT biyonanokompozit membranlar hazırlamışlar ve membranların yapısını FTIR, XRD, TGA ile karakterize etmişlerdir. Kompozit membranların hazırlanması Şekil 4'te ifade edilmiştir. %0, %5, %10, %15 oranlarında kil ilavesiyle elde edilen kompozitlerde kil miktarının artmasıyla su tutma kapasitesinin azaldığı tespit edilmiştir. Termogravimetrik çalışmalar neticesinde, biyonanokompozit membranların, kuaternize olmuş membranlardan daha çok termal kararlılık gösterdiği görülmüştür. Biyonanokompozit membranın termal kararlılığının artmış olmasıyla, karışımları ayırmak için farklı sıcaklıklara çıktığında biyonanokompozit membranların kullanım sürelerinin arttırılabileceği sonucuna varılmıştır [22].



Şekil 5. Kitosan/Na<sup>+</sup>MMT/karbonnanotüp (Chitosan/Na<sup>+</sup>MMT/carbon nanotube)



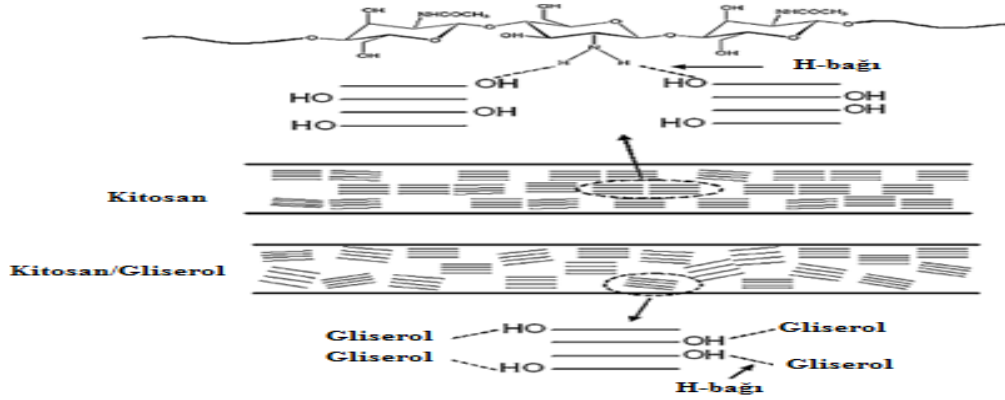
Şekil 4. Biyonanokompozit membranların hazırlanması (Preparation of bionanocomposite membranes)

Zhang ve arkadaşının yaptıkları çalışmada, kitosan/Na<sup>+</sup>MMT/karbonnanotüp içeren biyonanokompozit filmler yapılmış ve yapısı, XRD ve SEM ile karakterize edilmiştir. Şekil 5'te biyonanokompozitin hazırlanması gösterilmektedir. %0, %0.2, %0.5, %1, %2 ve %5 oranlarında MMT içeren biyonanokompozitlerde kil miktarının artmasına bağlı olarak Young Modülünde de artma gözlenmiştir. Biyonanokompozitin MMT ve karbonnanotüp oranının %1 arttırılmasıyla, Young Modülünün %50 oranında arttığı tespit edilmiştir. Karbonnanotüpler, kullanıldığı malzemenin içinde ağ yapıları oluşturarak üzerlerine etki eden ağırlık ve kuvvete karşı dayanıklı bir malzeme özelliği gösterirler. Bu çalışma, Na<sup>+</sup>MMT kili ile birleştirilerek oluşturulan karbonnanotüp malzemelerin, kil içermeyen karbonnanotüplere göre, mekanik özelliklerinde iyileştirme sağladığı ve dayanıklılığı arttırdığını göstermektedir [23].

Başka bir çalışmada, Yao ve arkadaşları kitosan/MMT biyonanokompozit filmlerini suyun buharlaştırılması ve/veya vakum filtrasyon yöntemi ile hazırlamışlardır. Biyonanokompozitlerin yapısı, FTIR, SEM, TEM, Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) ve TGA ile karakterize edilmiş ve mekanik özelliklerinde yüksek performans sergilediği görülmüştür. Işık geçirgenliği ve yanmazlık özelliklerinde de iyileştirici sonuçlar elde edilmiştir [24]. Lavorgna ve arkadaşları, kitosanı farklı oranlardaki Na<sup>+</sup>MMT ile etkileştirip, plastikleştirici olarak gliserol kullanılarak, biyonanokompozitlerde termal, mekanik ve bariyer özelliklerinde ne gibi değişiklikler olduğunu araştırmışlardır. FTIR, TGA ve XRD ile karakterize ettikleri kitosan/Na<sup>+</sup>MMT biyonanokompozitinin yapısı Şekil 6'da verilmiştir. Plastikleştirici-gliserol ilavesiz sentezlenen biyonanokompozitlerin bariyer özellikleri en iyi sonucu vermiş ve su geçirgenliği özelliğinde azalma

görülmüştür. Plastikleştirici ilavesiyle sentezlenen kompozitlerin mekanik özelliklerinde ise, diğerlerine göre iyileşmeler olduğu ve daha iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir [25].

geliştirdiğini tespit etmişlerdir [28]. Bir başka çalışmada ise Chang ve arkadaşları, Na<sup>+</sup>MMT kilini H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile muamele ederek kitosan/kil biyonanokompozitlerini sentezlemişler; organik asit (tannik asit ve humik asit) ve



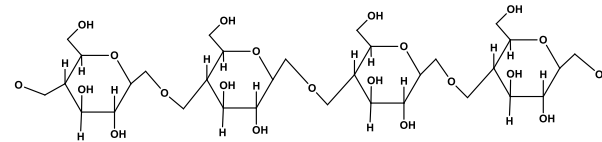
Şekil 6. Gliserol kullanıldığında kitosan/Na+MMT biyonanokompozitinin yapısı (Structure of chitosan/Na+MMT bionanocomposite when glycerol is used)

Ahmad ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, Ultraviyole ışın kullanılarak gümüş/kil/kitosan biyonanokompozitini sentezlemişler ve yapısını FTIR, XRD, TEM ve Ultraviyole Görünür Alan Spektroskopisi (UV-VIS) ile karakterize etmişlerdir. Belirli sürelerde UV ışınına maruz bırakılan biyonanokompozitlerin, suda kararlı özellik gösterdiği ve antimikrobiyal yapıya sahip olduğu sonucuna varmışlar ve çeşitli tıbbi cihazlarda kullanılabilirliğini düşünmüşlerdir [26]. Günister ve arkadaşlarının yaptıkları başka bir çalışmada, kitosan farklı oranlardaki MMT kiline ilave edilmiştir. Polimer konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak kil dispersiyonunun reolojik ve koloidal özellikleri incelenmiş ve bu amaçla sentezde iki yöntem kullanılmıştır. İlk yöntemde kitosan, MMT çözeltisine ilave edilirken; ikinci yöntemde ise MMT, kitosan çözeltisine ilave edilmiştir. İkinci yöntemde biyonanokompozitlerin daha yüksek termal kararlılığa sahip olduğu görülmüştür. %1 ile %6 oranlarında MMT içeren biyonanokompozitler, kil miktarının artmasına bağlı olarak termal kararlılıklarında da artış olduğu tespit edilmiştir. İkinci yöntemde kitosan miktarlarını sabit tutup kil miktarları artırıldığında, kil miktarı az olanın daha pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür. Biyonanokompozitlerin yapısı FTIR, AFM, TGA, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ile karakterize edilmiştir. Zeta potansiyeli üzerine yapılan çalışmalarda biyonanokompozitlerin kil partiküllerinin yüzeyinde kitosanın bağlı olduğu tespit edilmiş, kil miktarına bağlı olarak kitosanın termal kararlılığının arttığı görülmüştür [27]. Hong ve arkadaşları çalışmalarında, kitosan/MMT biyonanokompozit filmlerini sentezlemişler ve yapısını XRD ve TEM ile karakterize etmişlerdir. Karıştırma hızının da kil tabakalarının polimer matrisi içindeki dağılımını etkilediğini ifade etmişlerdir. Kitosan polimer matrisi içerisine kil tabakalarının homojen bir şekilde dağılması ile biyonanokompozitin oksijen ve su buharı geçirgenliğini, termal ve mekanik özelliklerini

boya (metilen mavisi ve reaktif boya RR222) kullanarak adsorpsiyon kapasitesini ve kinetik özelliklerini araştırmışlardır. Biyonanokompozit boncukların adsorpsiyon kapasitesinin aktive edilmiş kil ve kitosandan daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir [29].

## 2.2. Selüloz (Cellulose)

Selüloz, çok sayıda glikoz molekülünün β-(1,4) glikozidik bağ ile bağlandığı, bitkilerde bulunan bir diğer polisakarittir. Lineer yapıda olup, uzun makro moleküler zincir içeren tekrar eden birimlerden oluşur [17]. Selülozun kimyasal yapısı Şekil 7'de gösterilmektedir.



Şekil 7. Selülozün kimyasal yapısı (The chemical structure of cellulose)

Selüloz molekülünde, her bir monomer ünitesi üzerinde oksitlenmeye karşı hassas olan üç adet hidroksil grubu (-OH) bulunur. -OH gruplarının bir başka selüloz zincirinin -OH grubuyla bağlanma özelliği vardır. Hidrojen bağları olarak bilinen bu bağlar, selüloz moleküllerinin hidrofilik (suyu seven) özellik kazanmasını sağlarlar. Kimyasal modifikasyonlara uğratılmış selüloz türevleri, gıdaların yapısını hidrofil özelliklerini ve fonksiyonel kalitesini olumlu yönde etkilemektedir. Çeşitli yöntemlerle elde edilen bu modifiye selülozlar, geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bunlardan en önemlileri şunlardır: Selüloz asetat (CA), Metil selüloz (MC), Karboksimetilselüloz (CMC), Hidroksietilselüloz (HEC), Hidroksipropilselüloz (HPC) ve Hidroksipropilmetilselüloz (HPMC) vb. [30, 31]. Modifiye edilmiş selülozun bazı kullanım alanları ise, giyim eşyası, mobilya teçhizatı, sigara filtresi, film,



levha, preslenmiş ve kalıplanmış eşya, vernik, cila, film, patlayıcılar vb.dir. Selülozun eter türevleri ise genellikle (MC, CMC, HEC, HPC, HPMC) gıda, boya ve ilaç endüstrisi, kaplamacılık, sıvı deterjan üretimi gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır [32].

### 2.2.1. Selüloz-MMT Kili Nanokompozitleri (Cellulose-MMT Clay Nanocomposites)

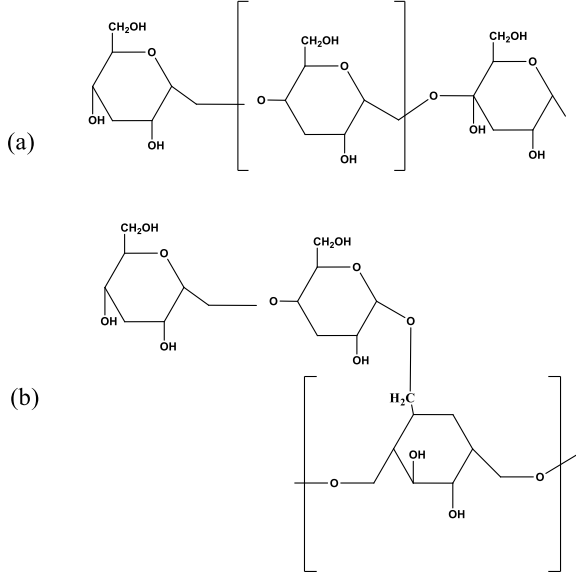
Pranger ve arkadaşının yapmış olduğu çalışmada, selüloz fiberleri ile MMT kilini kullanarak furfural alkolü in-situ polimerizasyon yöntemini kullanarak polimerleştirip, Selüloz/PFA/MMT biyonanokompozitini sentezlemişler ve yapısını XRD, AFM, TGA ile karakterize etmişlerdir. Kompozitin eksfoliyeli yapıda olduğu ve yüksek termal kararlılığa sahip olduğundan, kaplamacılık alanında özellikle ısıya dayanıklı yapıştırıcı malzemelerin yapımında kullanılabilmesi sonucuna varmışlardır [33]. Liu ve arkadaşları, yanmazlık özelliği kazandırmak ve gaz bariyer özelliklerini incelemek amacıyla, selüloz/MMT biyonanokompozitlerini sentezlemişler ve yapısını FTIR, SEM, Dinamik Mekanik Analiz (DMA) ve TGA ile karakterize etmişlerdir. Selüloza MMT kili ilavesiyle elde edilen biyonanokompozitin oksijen bariyer özelliğinin, saf selülozdan yapılmış biyonanokompozite göre daha iyi sonuç verdiğini tespit etmişlerdir. %50 ve %80 MMT içeren selüloz/MMT biyonanokompozitlerinin açık alev testine tabi tutulduğunda hemen söndüğü gözlemlenmiştir. Yapılan bu çalışmayla, selüloz/MMT biyonanokompozitlere alev aldığında, kendi kendine sönebilme özelliği kazandırıldığı görülmüştür. Bu durumun normal selülozdan yapılan kâğıtlara göre daha avantajlı olduğu ve alternatif olduğu söylenebilir [34]. Ul-Islam ve arkadaşlarının yaptıkları başka bir çalışmada, bakteriyel selülozun MMT süspansiyonuna emdirilmesiyle bakteriyel selüloz/MMT biyonanokompozitini hazırlamışlar ve yapısını FTIR, XRD, SEM ve TGA kullanarak aydınlatmışlardır. Biyonanokompozitin termal ve mekanik özelliklerinde saf bakteriyel selüloza göre ilerleme olduğunu tespit etmişler ve bu kompozitlerin antibakteriyel özelliğinden dolayı; yara iyileştirme, ilaç taşıma gibi biyomedikal alanda kullanılabilmesi sonucuna varmışlardır [35]. Yang ve arkadaşları, selüloz/LiOH/üre çözeltisi ve Na<sup>+</sup>MMT kilini kullanarak biyonanokompozitleri sentezlemişler ve yapısını XRD ve SEM ile karakterize etmişlerdir. Saydam ve esnek özelliğe sahip olan biyonanokompozitin interkele yapıda olduğu tespit edilmiştir. Na<sup>+</sup>MMT kilindeki Na<sup>+</sup> iyonları yerine Li<sup>+</sup> iyonlarının geçtiği gözlemlenmiştir. Özellikle %85 selüloz ve %15 oranında MMT içeren biyonanokompozitlerin Young Modülünün 161, gerilme kuvvetinin ise %180 olduğu tespit edilmiştir. Biyonanokompozitin oksijen geçirgenliği ve termal genişmesinde azalmalar olduğu görülmüştür. Selüloz filmler hidrofilik özelliğe sahipken, biyonanokompozit filmlerin hidrofobik özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Modifiye edilmiş selülozun, mekanik özellikleri, optik şeffaflığı, biyoyumuşluğu, biyodegradasyonu, oksijen bariyer özellikleri kuru

ortamda iyi sonuçlar verirken, nemli ortamdaki oksijen bariyer özelliklerinde geçirgenlik azalmıştır. LiOH/üre/selüloz biyonanokompozitlerinde ise nemli ortamda bile, mekanik dayanım, termal kararlılık ve oksijen gaz bariyer özelliklerinde gelişmeler olduğu tespit edilmiştir. Bu durum biyonanokompozitin farklı alanlarda da uygulama sahası bulabileceğini göstermektedir [36]. Romero ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, selüloz asetat içerikli CA/MMT biyonanokompozitini farklı çözücüler (su, aseton, asetik asit) kullanarak sentezlemişler ve yapısını XRD, TEM, DMA ve X-Işını Mikrotomografisiyle karakterize etmişlerdir. Biyonanokompozitlerin termal ve mekanik özelliklerine çözücü türünün etkisi araştırılmıştır. Böylece, biyonanokompozitlerin morfoloji ve diğer özelliklerini kontrol altına alabilmek için çözücünün büyük öneme sahip olduğu tespit edilmiştir [37]. Tunç ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, antimikrobiyal bir ajan olan *carvacrol*, Na<sup>+</sup>MMT kili ve metil selüloz kullanarak, MC/*carvacrol*/MMT biyonanokompozitini sentezlemişler, yapısını FTIR, DSC ve SEM ile karakterize etmişlerdir. Biyonanokompozitlerin mekanik özellikleri artarken, su buharı ve oksijen geçirgenliği azalmıştır. Sentezlenen biyonanokompozitin yiyecek paketlenme alanında kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır [38]. Ahmadzadeh ve arkadaşları, yüzeyi modifiye edilmiş organo-MMT ile etanol ve suyu selülozla birleştirerek selüloz/kil biyonanokompozit köpüklerini sentezlemişler, yapısını FTIR, SEM ve Geniş Açılı X-Işınları Difraksiyonu (WAXRD) ile karakterize etmişlerdir. Ajan olarak kullandıkları etanol ve su içerikli biyonanokompozit köpüklerin, morfolojik özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini görmüşlerdir. Kristal parametrelerinin, kil miktarındaki etkileşim ile arttığı, fakat etanolle muamele edilen örneklerin kristal boyutlarında azalma olduğu WAXRD sonuçlarından anlaşılmıştır. Selülozda ve biyonanokompozit köpüklerdeki inter ve intra moleküler hidrojen bağlarının varlığını FTIR spektrumu ile araştırmışlardır. Selülozun fiziksel, kimyasal ve mekaniksel özelliklerinin değiştirilmesi ile elde edilen biyonanokompozitlerin, farklı endüstriyel alanlarda kullanılabilmesini düşünmüşlerdir [39]. Kumar ve arkadaşları Cr(VI) adsorpsiyonunu araştırmak amacıyla, selüloz/kil biyonanokompozitlerini sentezlemişlerdir. Yapısını FTIR, EDX ile karakterize etmişler ve Brunauer-Emmet-Teller (BET) cihazıyla da nanokompozitin gözeneklilik ölçümünü yapmışlardır. Biyonanokompozitlerin sulu çözeltide Cr(VI) ağır metalini, yüzeyi modifiye edilmiş biyopolimerlere göre daha iyi adsorpladığı sonucuna varmışlardır [40].

### 2.3. Nişasta (Starch)

Nişasta, hidrokoloid olan, doğada en ucuz bulunan ve biyobozunur olan doğal bir polimerdir. Patates, mısır, buğday, pirinç gibi bitkilerden elde edilebilmektedir. Saf nişasta beyaz, tatsız, kokusuzdur ve soğuk su veya alkolde çözünmez. Nişasta hidrofilik karakterde olup, kimyasal yapısı amiloz ve amilopektin olmak üzere iki çeşit molekülden oluşur. Amiloz, α (1-4) glikozidik

bağıyla birbirine bağlanan glikoz ünitelerinden oluşmuştur ve doğrusaldır, amilopektin ise  $\alpha$  (1-4) ve  $\alpha$  (1-6) glikozidik bağlarıyla bağlanmıştır ve çoğunlukla dallanmış glikoz ünitelerinden meydana gelmektedir [17, 41]. Şekil 8’de nişastanın amiloz (a) ve amilopektin (b) kimyasal yapıları gösterilmektedir.



**Şekil 8.** Nişastanın (a) Amiloz, (b) amilopektin kimyasal yapısı  
(The chemical structure of (a) amylose, (b) amylopectin)

Nişasta granülleri, su ilave edilerek ısıtıldıklarında şişer, hacimleri genişler ve jelatinize hale gelirler. Jelatinizasyon nişastanın reolojik özelliklerini değiştiren önemli bir işlemdir. Jelatinizasyon işleminin sıcaklığı; nişastanın türüne, içerdiği amiloz ve amilopektin miktarına, hidrasyondan kaynaklanan nem miktarına (60 ile 85 °C aralığında) göre değişmektedir [42]. Nişasta suyun aşırısında ısıtıldığı zaman kristalin yapısı bozulur ve su molekülleri hidrojen bağlarıyla amiloz ve amilopektindeki hidroksil gruplarına bağlanır. Bu durum nişasta granüllerinin şişmesine ve çözünürlüğünün de artmasına neden olur. Amorf ve kristalin bölgelerdeki nişasta zinciri arasındaki karşılıklı etkileşim, nişastanın şişme ve çözünürlük özelliklerini etkilemektedir. Bu etkileşim amiloz/amilopektin oranından, amiloz ve amilopektinin molekül ağırlığından, dallanma derecesinden ve uzunluğundan etkilenmektedir [43, 44]. Nişasta termoplastik yapıya sahip olup belirli miktarlarda su ve plastikleştirici (gliserol, poliol vb.) ilavesiyle ısıtılarak işlenebilir. Ham nişasta ve plastikleştirici ilaveli nişasta, sentetik polimerlerle etkileştirilerek farklı kullanım alanları bulmuştur. Ancak, nişastanın suya duyarlı olması, kırılabilirliği ve zayıf mekanik özelliklere sahip olmasından dolayı, bu özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Bunun için de, nişasta kil ile modifiye edilerek çevre dostu biyokompozitler hazırlanmaktadır [17].

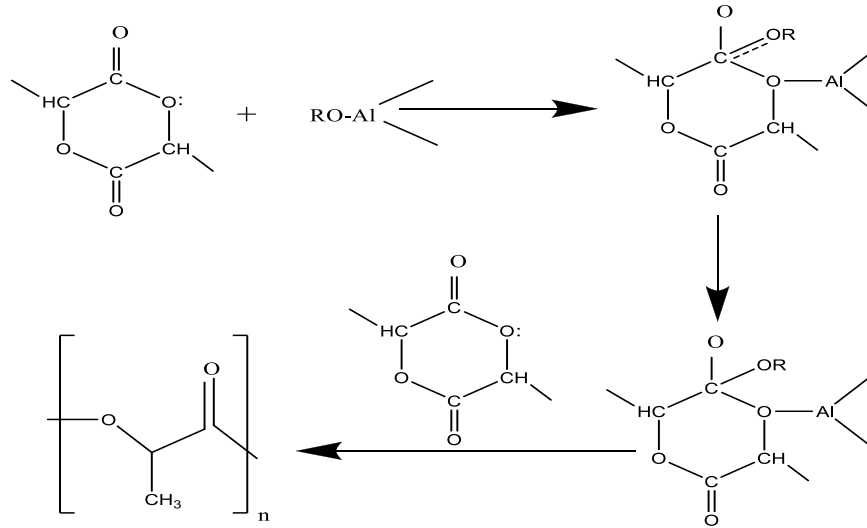
### 2.3.1. Nişasta-MMT Kili Nanokompozitleri (Starch-MMT Clay Nanocomposites)

Huang ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, mısır nişastası, plastikleştirici olarak üre ve etanolle aktive edilmiş MMT kullanılarak nişasta/kil biyokompozitini sentezlemişler ve yapısını XRD, SEM, TEM ve TGA ile aydınlatmışlardır. Böylece, biyokompozitin termal ve mekanik özelliklerinde iyileşmeler olduğunu tespit etmişlerdir [45]. Olad ve arkadaşı, nişasta/MMT/polianilin biyokompozitini oksidatif polimerizasyonu yöntemi ile sentezlemişler ve yapısını FTIR, XRD, SEM, TEM ve TGA ile karakterize etmişlerdir. Kompozitin reaktif blue navy boyasını sulu çözeltiden adsorbe ederek uzaklaşmasını sağlamışlardır. Biyokompozitin tekstil atıklarındaki reaktif boyaları uzaklaştırmada etkili bir adsorban olarak kullanılabileceği sonucuna varmışlardır [46]. Manjunath ve arkadaşı; tapioca nişastasını glutaraldehit ile çapraz bağ yaparak, düşük yoğunluklu polietilen (DYPE) uyumlaştırıcı olarak epoksi ve farklı miktarlarda organokil MMT ile muamele ederek, biyokompozitini sentezlemişler, yapısını FTIR, XRD, SEM, TGA ve DSC ile karakterize etmişlerdir. Biyokompozitin mekanik, termal, su adsorpsiyonu ve biyobozunurluk özelliklerini incelemişler ve bu özelliklerde iyileşmeler olduğunu tespit etmişlerdir. Çaprazbağlı nişasta/MMT kompozitlerinde, organokil miktarının artması ile mekanik özelliklerinin arttığı ancak, organokil miktarının artması ile suda şişme derecesinin azaldığını tespit etmişlerdir. Polietilen plastik kutular, mutfak eşyaları, kaplamalar, boru ve tüp, oyuncak yapımı, paketleme ve ambalaj film yapımında kullanılmaktadır. Nişasta/DYPE/MMT biyokompozit malzeme ile polietilenin kullanım özellikleri geliştirilmiş ve çevre kirliliğine sebep olan plastiklerin daha kolay parçalanarak ortamdaki uzaklaştırılmasının sağlanabileceği sonucuna ulaşılmıştır [47]. Pandey ve arkadaşının yapmış olduğu çalışmada, nişasta içerikli biyokompozitler, çözelti metodu kullanılarak kil ve plastikleştiricilerin farklı oranlarda katılmasıyla hazırlanmıştır. Sentezlenen biyokompozitin yapısını FTIR, XRD ve TGA ile karakterize edilmiş ve biyokompozitin termal, mekanik ve su adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Nişasta/gliserol/kil biyokompozitinde nişasta matrisine kilin ilavesinden sonra plastikleştirici katılması ile biyokompozitte mekanik sonuçların iyileştirilmesi sağlanmıştır. Ancak, kompozitin su tutma direnci iyi olmadığından paketleme alanında kullanılamayacağı sonucuna varılmıştır [48]. Müller ve arkadaşları, termoplastik nişasta (TPS)/MMT biyokompozitini hazırlamak için eriyik karıştırma ve çözelti metodunu kullanmışlardır. Kompozitin yapısını XRD, SEM ve TGA ile karakterize etmişlerdir. Farklı oranlardaki kil miktarlarına göre hazırlanan kompozitlerde, çözeltide harmanlama yöntemiyle sentezlenen biyokompozitin mekanik özelliklerinin eriyikte harmanlama yöntemiyle yapılanaya göre daha fazla geliştirdiği tespit edilmiştir [49]. Gao ve arkadaşları, hidroksipropildinişastafosfatın (HPDNF) çeşitli

hidrofilik nanokiller ile oluşturduğu nişasta/kil biyonanokompozitlerini sentezlemişler; yapısını FTIR, XRD, SEM, TEM ve DSC kullanarak aydınlatmışlar; mekanik ve fiziksel özelliklerini incelemişlerdir. Nişasta/kil biyonanokompozitlerin camı geçiş sıcaklığının düşük olduğu ( $T_g$ :-23,8°C) ve başlangıç ile son sıcaklık arasındaki farkın büyük olmasında dolayı (44,3 °C) ısı kapasitesinin yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Nişasta filmlerin pH, sıcaklık, nem gibi çevresel faktörlere karşı yüksek hassasiyet göstermesi ve zayıf mekanik özelliklerinden dolayı paketleme alanında kullanımı sınırlıdır. Sentezlenen HPDNF/MMT biyonanokompozitlerin çekme direnci artarken, su buharı geçirgenliğinin düşük olmasından dolayı gıda paketleme alanında kullanılabilirliği sonucuna varılmıştır [50].

#### 2.4. Polilaktik Asit (PLA) (Polylacticacid)

Laktik asit her insanın vücudunda oluşan tabii organik bir bileşik olup; kas, kan ve vücudun değişik organlarında bulunur. Laktik asit insanda ya da hayvanda kas dokularıyla ilişkili olduğu için, vücudun doğal metabolizmasında çözünürler. Laktik asidin polimerleşmesiyle oluşan polilaktik asit (PLA)'ın en çok ve en geniş uygulama alanı, tıp alanı ve cerrahidir [51]. Halka açılması polimerizasyon yöntemi kullanılarak laktattan, PLA sentezi Şekil 9'da gösterilmektedir. Enerji tasarrufu sağlaması, hidroliz ve alkoliz yoluyla laktik aside parçalanabilmesi, toprağa karıştığında gübre etkisi yapması, kolay modifikasyonlar ile fiziksel özelliklerinin değiştirilebilmesi PLA'nın diğer biyopolimerlere göre en önemli avantajlarıdır [52].



Şekil 9. PLA'nın sentezi (The synthesis of PLA)

##### 2.4.1. Polilaktikasit-MMT Kili Nanokompozitleri (Polylacticacid-MMT Clay Nanocomposites)

Gu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, PLA ile organo modifiye MMT kullanarak çift vidalı ekstrüzyon yöntemi ile, uyumlaştırıcı olarak polikaprolaktom kullanılarak eritme yöntemiyle PLA/kil biyonanokompozitini hazırlamışlar, yapısını XRD ve TEM ile karakterize etmişlerdir. Biyonanokompozitin

viskoelastik özellikleri araştırılmış ve PLA/MMT biyonanokompozitlerin mekanik özelliklerinde iyileşmeler olduğu tespit edilmiştir [53]. Plastikleştirici olarak ilave edilen maddelerin biyonanokompozitlerin mekanik, optik, bariyer ve kristallenme derecesini etkilediği bilinmektedir. Gümüş ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, PLA/kil biyonanokompozitini sentezlemişler ve yapısını XRD ve DSC ile karakterize etmişlerdir. Plastikleştirici olarak polietilenglikol kullanmışlar ve biyonanokompozitin termal ve morfolojik özelliklerini araştırmışlardır. Farklı kinetik modeller kullanarak plastikleştirici içeren ve içermeyen PLA/MMT biyonanokompozitlerin kristalizasyon ve termal davranışlarını incelemişlerdir [54]. Pluta ve arkadaşları, %3 Na<sup>+</sup>MMT ve organo modifiye edilmiş MMT içeren PLA/kil kompozitini eritme yöntemiyle hazırlamışlardır. Biyonanokompozitlerin yapısını XRD, TGA, DSC, LM (polarizlenmiş ışık mikroskobu) ve SEC (Jel filtrasyon kromatografisi) ile karakterize etmişlerdir. Biyonanokompozitlerin morfolojileri ve termal özellikleri saf PLA ile karşılaştırılmıştır. Çalışmada işlem sıcaklıklarının yapısal karakteristiğe olan etkisi de araştırılmıştır. Biyonanokompozite yanmazlık özelliği kazandırılmış olup, sentezlenen kompozitin yanmaz özellik çalışmalarında öncü olabileceği sonucuna varılmıştır [55]. Ren ve arkadaşları, Na<sup>+</sup>MMT kilini organik katyon ile modifiye ederek eritme yöntemiyle PLA/organokil biyonanokompozitini hazırlamışlardır. Uyumlaştırıcı olarak kullanılan polikaprolaktom (PCL)'nin ve dolgu maddesi organo-MMT'in

biyonanokompozit özelliklerine etkisi incelenmiştir. Biyonanokompozitlerdeki tabakalar arası genişlemeyi XRD ile karakterize etmişler, termal ve mekanik özellikleri de araştırmışlardır. İnterkele yapıda elde edilen PLA/MMT biyonanokompozitlerin istiflenme kalınlığı artarken, PLA'nın kristallenmesinde azalma olduğu tespit edilmiştir. PCL ve organo-MMT eklenmesi biyonanokompozitin termal özelliklerini oldukça

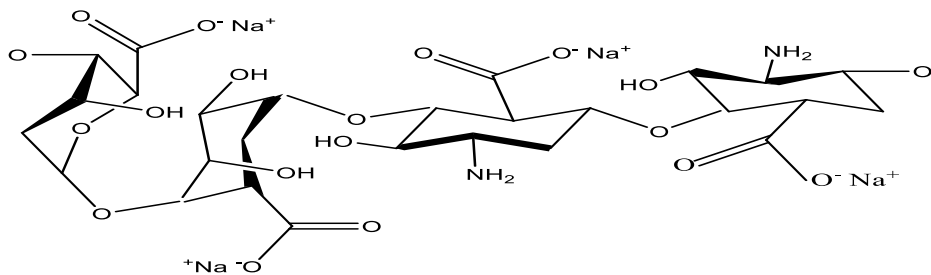


etkilemiştir [56]. Ogata ve arkadaşları, organik olarak modifiye ettikleri  $\text{Na}^+\text{MMT}$  ile PLA/kil biyonanokompozitlerini sentezlemişler, yapısını XRD ve DSC ile karakterize etmişlerdir. PLA/MMT biyonanokompozitlerin mekanik özelliklerinde iyileşmeler olduğunu tespit etmişlerdir [57].

PLA ile yapılan filmler çoğunlukla paketleme alanında kullanılmaktadır. PLA filmlerin mekanik özelliklerinin zayıf olmasından, MMT kili ilave edilmesiyle ısı kapasitesi, tutuşma sıcaklığı ve gaz bariyer özellikleri geliştirilebilir. Katiyar ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada, polimerizasyon yöntemiyle hem laktik hem de laktik asidin katalizör sistemleriyle PLA/kil biyonanokompozitlerini hazırlamışlardır. Organik modifiye edilmiş kil ile hazırlanan biyonanokompozitin yapısı dağılmış yapıda oluşurken, modifiye edilmemiş MMT ile hazırlanan biyonanokompozitlerin yapısı aralanmış yapıda olduğu XRD ile tespit edilmiştir. Sentezledikleri biyonanokompozitte oksijen ve su buharı geçirgenliğinin azaldığını gözlemlemişler ve böylece, gıda paketleme alanında kullanılabilceği sonucuna varmışlardır [58].

## 2.5. Aljinat (Alginate)

Aljinat, doğal bir polisakkarit olan aljinik asidin sodyum tuzudur ve kimyasal formülü  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$ 'dır. Kahverengi su yosunundan elde edilen aljinat, soğuk ve sıcak suda kolaylıkla çözünebilir ve bu özelliği sayesinde ısıya dayanıklı jeller oluşturabilir. Sodyum-aljinat ( $\text{Na}^+\text{Alj}$ ) gıda sektöründe kıvam arttırıcı, emülsiyon sabitliğini sağlayıcı, jelleştirici ve viskozite arttırıcı olarak, soslar, çorbalar, içecekler ve tatlılar gibi çeşitli gıdalarda kullanılmaktadır. Ayrıca  $\text{Na}^+\text{Alj}$ , tekstil sanayisinden, medikal uygulamalara, gıda uygulamalarından ağır metallerin uzaklaştırılmasına kadar pek çok uygulama alanına sahiptir [59, 60]. Şekil 10'da  $\text{Na}^+\text{Alj}$  yapısı gösterilmektedir.



Şekil 10.  $\text{Na}^+\text{Alj}$ inatin kimyasal yapısı (The chemical structure of  $\text{Na}^+\text{Alginate}$ )

### 2.5.1. Aljinat-MMT Kili Nanokompozitleri

(Alginate-MMT Clay Nanocomposites)

Zlopassa ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, anyonik biyopolimer  $\text{Na}^+\text{Alg}$  ile MMT kilini kullanarak,  $\text{Na}^+\text{Alg/MMT}$  biyonanokompozit filmini döküm metodu kullanarak hazırlamışlar ve yapısını XRD, ESEM (Çevresel elektron mikroskobu) ve WXAS (Geniş Açılı X-Işını Saçılma) ile karakterize etmişlerdir [61]. Alboofetileh ve arkadaşları, MMT ve çapraz bağlayıcı olarak  $\text{CaCl}_2$  kullanarak  $\text{Na}^+\text{Alg/MMT}$

biyonanokompozitini hazırlamışlar ve yapısını ise XRD ile karakterize etmişlerdir. %3 kil ilavesi ve farklı oranlardaki  $\text{CaCl}_2$  eklenmesiyle, su buharı geçirgenliğinin %30, sudaki çözünürlüğün %39 oranında azaldığını gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte biyonanokompozitin hidrofilitik karakteri artarken, mekanik özelliğinin de saf aljinat filmlere göre %36 oranında arttığını tespit etmişlerdir.  $\text{Na}^+\text{Alg/MMT}$  biyonanokompozitinin gıda paketleme alanında kullanılabilceği sonucuna varmışlardır [62].

## 3. SONUÇLAR (CONCLUSION)

Bilim ve teknoloji alanındaki hızlı gelişmelere bağlı olarak yeni malzeme arayışları, biyopolimerlerle ilgili çalışmaların en etkili yürütücü kuvveti olmuştur. Biyopolimerlerin ekonomik olması ve toksik özellik göstermemesinden ve kilin ekonomik ve kolay elde edilebilir olmasından dolayı, bu konu üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır [63]. Gerek biyopolimerlerin çeşitli yöntemlerle modifikasyonu ile elde edilen biyopolimer/MMT kil nanokompozitleri, gerek kili modifiye ederek elde edilen biyopolimer/organokil nanokompozitleri, bu çalışma sahasının ne kadar geniş olduğunu göstermektedir. Önümüzdeki yıllarda bilimsel faaliyetlerin ve endüstrinin bu çalışma alanını geliştirecek farklı çalışmalara yöneleceğini öngörmekteyiz ve bu amaçla, hedef odaklı biyopolimer-kil içerikli malzemelerin sentezinin artırılabilceğini düşünmekteyiz. Bu çalışmada, biyopolimerler ile MMT kili kullanılarak elde edilen biyonanokompozitlerin; antimikrobiyal, termal, mekanik ve bariyer özelliklerinde önemli iyileşmeler sağladığı, su ve oksijen geçirgenliğinde olumlu ilerlemeler görüldüğü ve metal ve boya tutmada başarı sağladığı tespit edilmiştir.

## KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Herdman R. C., "Biopolymers: making materials nature's way", *Government Printing Office*, Washington DC., U.S.A., (1993).
2. Çankaya N., "Selüloz üzerinde aşılama çalışmaları", *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, (2011).
3. Etemadi O., Petrisor I. G., Kim D., Wan M-W., Yen T. F., "Stabilization of metals in subsurface by biopolymers: laboratory drainage flow studies", *Soil and Sediment*

- Contamination: An International Journal*, 12(5): 647-661, (2003).
4. John J. M., Thomas S., "Natural polymers", *RSC Green Chemistry*, 17, RSC Publishing, (2012).
  5. Utracki L. A., "Clay-containing polymeric nanocomposites", *Rapra Technology Limited*, 1, United Kingdom, (2004).
  6. Ünlü C. H., "Mısır koçanı ksilanından mikro/nanokompozit eldesi", *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul (2009).
  7. Eser N., "Bazı haloisit-polimer nanokompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu", *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara (2010).
  8. Grim R. E. and Güven N., "Bentonites, geology, mineralogy, properties and uses (devel. sedimentol., 24)", *Elsevier*, Amsterdam, 256, (1978) .
  9. Holtz R. D. and Kovacs W. D., "An introduction to geotechnical engineering", *Prentice-Hall, Inc.*, New Jersey, (1981).
  10. Yano K., Usuki A., Okada A. T. and Kamigaito K. O., "Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid", *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, 31: 2493-2498, (1993).
  11. Magaraphan R., Lilayuthalert W., Sirivat A. and Schwank J. W., "Preparation, structure, properties and thermal behavior of rigid-rod polyimide/montmorillonite nanocomposites", *Composites Science and Technology*, 61: 1253-1264, (2001).
  12. Noyan H., "Sütunlanmış killerin hazırlanması ve bazı fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi", *Doktora Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara (2007).
  13. Toprakgezer F., "Nanokompozit sentezinde kullanılacak Na-bentonit kilinin saflaştırılması", *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana (2010).
  14. Ahmadi S. J., G'Sell C., Huang Y., Ren N., Mohaddespour A., Hiver J. M., "Mechanical properties of NBR/clay nanocomposites by using a novel testing system". *Composites Science and Technology*, 69: 2566-2572, (2009).
  15. Paiva L. B., Morales A. R. and Díaz F. R. V., "Organoclays: properties, preparation and applications", *Applied Clay Science*, 42: 8-24, (2008).
  16. Çankaya N., Sökmen Ö., "Kitosan-Cloisite kili biyonanokompozitleri", *International Science Symposium*, İstanbul/Büyükkada, 133-142, (2016).
  17. Seçkin T., "Biyopolimerler", "Polimer kimyası fonksiyonel yaklaşım ve uygulamaları", *Seçkin Yayıncılık*, Ankara, (2015).
  18. Lim S.H., "Synthesis of a fiber-reactive chitosan derivative and its application to cotton fabric as an antimicrobial finish and a dyeing-improving agent", *Ph.D Thesis*, North Carolina State University, U.S.A, (2002).
  19. Çankaya N., Turan N. and Sökmen Ö., "Schiff bazı biyopolimerleri", *International Science Symposium*, İstanbul/Büyükkada, 67-77, (2016).
  20. Darder M., Colilla M. and Hitzky E. R., "Chitosan-clay nanocomposites: application as electrochemical sensors", *Applied Clay Science*, 28: 199-208, (2005).
  21. Wang S. F., Shen L., Tong Y. J., Chen L., Phang I. Y., Lim P. Q., Liu T. X., "Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization", *Polymer Degradation and Stability*, 90: 123-131, (2005).
  22. Choudhari S. K., Kariduraganavar M. Y., "Development of novel composite membranes using quaternized chitosan and Na<sup>+</sup>-MMT clay for the pervaporation dehydration of isopropanol", *Journal of Colloid and Interface Science*, 338: 111-120, (2009).
  23. Zhang J. P., Wang A. Q., "Synergistic effects of Na<sup>+</sup>-montmorillonite and multi-walled carbon nanotubes on mechanical properties of chitosan film", *Express Polymer Letters*, 3: 302-308, (2009).
  24. Yao H. B., Tan Z. H., Fang H. Y., Yu S. H., "Artificial nacre-like bionanocomposite films from the self-assembly of chitosan-montmorillonite hybrid building blocks", *Angewandte Chemie International Edition*, 49: 10127-10131, (2010).
  25. Lavorgna M., Piscitelli F., Mangiacapra P. And Buonocore G. G., "Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films", *Carbohydrate Polymers*, 82: 291-298, (2010).
  26. Ahmad M. B., Shameli K., Darroudi M., Yunus W. M. Z. W. and Ibrahim N. A., "Synthesis and characterization of silver/clay/chitosan bionanocomposites by UV-irradiation metho", *American Journal of Applied Sciences*, 6(12): 2030-2035, (2009).
  27. Günister E., Pestreli D., Ünlü C. H., Atıcı O. and Güngör N., "Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems", *Carbohydrate Polymers*, 67: 358-365, (2007) .
  28. Hong S. I., Lee J. H., Bae H. J., Koo S. Y., Lee H. S., Choi J. H., Kim D. H., Park S. H. and Park H. J., "Effect of shear rate on structural, mechanical, and barrier properties of chitosan/montmorillonite nanocomposite film", *Journal of Applied Polymer Science*, 119: 2742-2749, (2011).
  29. Chang M. Y., Juang R. S., "Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay", *Journal of Colloid and Interface Science*, 278: 18-25, (2004).
  30. Çankaya N. and Sökmen Ö., "Selüloz-Cloisite kili içeren biyonanokompozitler", *1<sup>st</sup> International Academic Research Congress*, Antalya/Side , (2016).
  31. Williams P. A., "Renewable resources for functional polymers and biomaterials", *RSC Publishing*, Glyndwr University, Wrexham, UK, (2011).
  32. Kırıcı H., Ateş S. ve Akgül M., "Selüloz türevleri ve kullanım yerleri", *Fen ve Mühendislik Dergisi*, 4(2): 119-130, (2001).
  33. Pranger L. and Tannenbaum R., "Biobased nanocomposites prepared by in situ polymerization of furfuryl alcohol with cellulose whiskers or montmorillonite clay", *Macromolecules*, 41: 8682-8687, (2008).
  34. Liu A., Walther A., Ikkala O., Belova L. and Berglund L. A., "Clay nanopaper with tough cellulose nanofiber matrix for fire retardancy and gas barrier functions", *Biomacromolecules*, 12: 633-641, (2011).
  35. Ul-Islam M., Khana T. and Park J. K., "Nanoreinforced bacterial cellulose-montmorillonite composites for biomedical applications", *Carbohydrate Polymers*, 89: 1189-1197, (2012).

36. Yang Q., Wu C.-N., Saito T. and Isogai A., "Cellulose-clay layered nanocomposite films fabricated from aqueous cellulose/LiOH/urea solution", *Carbohydrate Polymers*, 100: 179-184, (2014).
37. Romero R. B., Leite C. A. P. and Gonçalves M. D. C., "The effect of the solvent on the morphology of cellulose acetate/montmorillonite nanocomposites", *Polymer*, 50: 161-170, (2009).
38. Tunç S., Duman O. and Polat T. G., "Effects of montmorillonite on properties of methyl cellulose/carvacrolbased active antimicrobial nanocomposites", *Carbohydrate Polymers*, 150: 259-268, (2016).
39. Ahmadzadeh S., Desobry S., Keramata J. and Nasirpour A., "Crystalline structure and morphological properties of porous cellulose/clay composites: the effect of water and ethanol as coagulants", *Carbohydrate Polymers*, 141: 211-219, (2016).
40. Kumar A. S. K., Kalidhasan S., Rajesh V. and Rajesh N., "Application of cellulose-clay composite biosorbent toward the effective adsorption and removal of chromium from industrial wastewater", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51: 58-69, (2012).
41. Zobel H. F., "Molecules to granules: a comprehensive starch review", *Starch/Stärke*, 40: 44-50, (1988).
42. Alavi S., "Starch research over the years", *Food Research International*, 36: 307-308, (2003).
43. Hoover R., "Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review", *Carbohydrate Polymers*, 45: 253-267, (2001).
44. Karapantsios T. D., Sakonidou E. P. and Raphaelides S. N., "Water dispersion kinetics during starch gelatinization", *Carbohydrate Polymers*, 49: 479-490, (2002).
45. Huang M. and Yu J., "Structure and properties of thermoplastic corn starch/montmorillonite biodegradable composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 99: 170-176, (2006).
46. Olad A. and Azhar F. F., "Eco-friendly biopolymer/clay/conducting polymer nanocomposite: characterization and its application in reactive dye removal", *Fibers and Polymers*, 15: 1321-1329, (2014).
47. Manjunath L., Sailaja R. R. N., "Starch/polyethylene nanocomposites: mechanical, thermal, and biodegradability characteristics", *Composites Engineers*, 1-12, (2014).
48. Pandey J. K. and Singh R. P., "Green nanocomposites from renewable resources: effect of plasticizer on the structure and material properties of clay-filled starch", *Starch/Stärke*, 57: 8-15, (2005).
49. Müller P., Kapin É. and Fekete E., "Effects of preparation methods on the structure and mechanical properties of wet conditioned starch/montmorillonite nanocomposite films", *Carbohydrate Polymers*, 113: 569-576, (2014).
50. Gao W., Dong H., Hou H. and Zhang H., "Effects of clays with various hydrophilicities on properties of starch-clay nanocomposites by film blowing", *Carbohydrate Polymers*, 88: 321-328, (2012).
51. Üner İ. ve Koçak E. D., "Poli(laktik asit)'in kullanım alanları ve nano lif üretimdeki uygulamaları", *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 11 (22): 79-88, (2012).
52. Dorgan J., Lehermeier R. H. and Mang M., "Thermal and rheological properties of commercial-grade poly(lactic acid)s", *Journal of Polymers and the Environment*, 8: 1-9, (2000).
53. Gu S. Y., Ren J. and Dong B., "Melt rheology of polylactide/montmorillonite nanocomposites", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 45: 3189-3196, (2007).
54. Gumus S., Ozkoc G. and Aytac A., "Plasticized and unplasticized PLA/organoclay nanocomposites: short- and long-term thermal properties, morphology, and nonisothermal crystallization behavior", *Journal of Applied Polymer Science*, 123: 2837-2848, (2012).
55. Pluta M., Galeski A., Alexandre M., Paul M.A. and Dubois P., "Polylactide/montmorillonite nanocomposites and microcomposites prepared by melt blending: structure and some physical properties", *Journal of Applied Polymer Science*, 86: 1497-1506, (2002).
56. Ren J., Yu T., Li H., Ren T. and Yang S., "Studies on morphologies and thermal properties of poly(lactic acid)/polycaprolactone/organic-modified montmorillonite nanocomposites", *Polymer Composites*, 29: 1145-1151, (2008).
57. Ogata N., Jimenez G., Hidekazu K. and Ogihara T., "Structure and thermal/mechanical properties of poly(l-lactide)-clay blend", *Journal of Polymer Science*, 35: 389-396, (1997).
58. Katiyar V., Gerds N., Koch C. B., Risbo J., Hansen H. C. B. and Plackett D., "Melt processing of poly(l-lactic acid) in the presence of organomodified anionic or cationic clays", *Journal of Applied Polymer Science*, 122: 112-125, (2011).
59. Safi S., Morshed M., Ravandi H. S. A. and Ghiachi M., "Study of electrospinning of sodium alginate, blended solutions of sodium alginate/poly(vinyl alcohol) and sodium alginate/poly(ethylene oxide)", *Journal of Applied Polymer Science*, 104: 3245-3255, (2007).
60. Zactiti E. M. and Kieckbush T., "Potassium sorbate permeability in biodegradable alginate films", *Journal of Food Engineering*, 77: 462-467, (2006).
61. Zlopasa J., Norder B., Koenders E. A. B. and Picken S. J., "Origin of highly ordered sodium alginate/montmorillonite bionanocomposites", *Macromolecules*, 48: 1204-1209, (2015).
62. Alboofetileh M., Rezaei M., Hosseini H. and Abdollahi M., "Effect of nanoclay and cross-linking degree on the properties of alginate-based nanocomposite film", *Journal of Food Processing and Preservation*, 38: 1622-1631, (2014).
63. Çankaya N. ve Sökmen Ö., "Kitosan Kil Biyonanokompozitleri", *Politeknik Dergisi*, 19(3): 283-285, (2016).