



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BİYOPOLİMER YÜZEYLERİNDE TiO_2 ' İN NANO
BOYUTTA DAĞITILMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Öykü ÜRK

Kimya Anabilim Dalı

Fiziksel Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Ayben KİLİSLİOĞLU

II. Danışman

Doç. Dr. Zehra Tuba ŞİŞMANOĞLU

Aralık, 2015

İSTANBUL

Bu çalışma 11/12/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Fiziksel Kimya programında Yüksek Lisans Tezi programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



Prof. Dr. Ayben KİLİSLİOĞLU
(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi



Prof. Dr. Süheyla PURA
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ERGIN



Doç. Dr. Gülin Selda Pozan SOYLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Sema Demireci ÇEKİÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin 52063 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bana akademik disiplini ve sistematığı öğreten, değerli fikir ve tecrübeleri ile tez çalışmalarım sırasında bilimsel katkı ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmamda büyük emeği bulunan danışmanım Prof. Dr. Ayben KİLİSLİOĞLU' na, lisans öğrenimimden bu yana, maddi ve manevi her türlü desteğiyle yanımda bulunan Doç. Dr. Tuba ŞİŞMANOĞLU' na, çalışmalarım boyunca desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Yard. Doç. Dr. Selcan KARAKUŞ' a, yardımlarını eksik etmeyen arkadaşlarıma ve çalışmamın uygulama kısmında katkı sağlayan İstanbul Üniversitesi' ne;

Hayatım boyunca destekleyen, bugünlere gelmemi sağlayan değerli ailem, Turgay ve Fatma ÜRK' e, yaptığı işleri, hayata bakışını örnek aldığım canım abim, Altuğ ÜRK' e bana her anlamda destek olan ve bu çalışmamın inşasında büyük emeği bulunan, hayatımın kalanını paylaşacağım Oğuzhan ŞEKER' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık, 2015

Öykü ÜRK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	viii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	ix
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. NANOKOMPOZİT MALZEMELER.....	4
2.1.1 Nanokompozit Malzemelerin Sınıflandırılması.....	5
2.1.2.1. Polimer Matriks Nanokompozit Malzemeler.....	6
2.2. POLİMER MATRİKS –BİYOPOLİMERLER.....	11
2.2.1. Bitkisel Kaynaklı Biyopolimerler	12
2.2.1.1. Karboksimetil Selüloz (CMC) Özellikleri	13
2.2.2. Hayvansal Kaynaklı Biyopolimerler.....	15
2.2.2.2. Kitosan Özellikleri.....	17
2.3. KİLLER	18
2.3.1. Sepiyolitin Özellikleri	20
2.4. NANO BOYUTLU DOLGU MALZEMELERİ	23
2.4.1. Nano Boyutlu Parçacıklar	26
2.4.1.1. Titanyum Dioksit (TiO ₂) Özellikleri	26
2.5. KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ	30
2.5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Scanning Electron Microscope).....	30
2.5.2. Elementel Analiz Yöntemleri.....	33
2.5.2.2. X- ışını Fotoelektron Spektroskopi (XPS)	33
2.5.3. X- Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi	34
2.5.3.1. X- Işını Kırınımı	34

2.5.3.2. Bragg Kırınım Yasası	35
2.5.3.3. Parçacık Boyut Hesaplaması	36
2.5.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Yöntemi	36
3. MALZEME VE YÖNTEM	38
3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR	38
3.2. NANOİYOKOMPOZİT MALZEMENİN HAZIRLANMASI	38
3.2.1. Kitosan/TiO ₂ Nanobiyokompozit Malzemesinin Sentezi	38
3.2.2. Kitosan/Sepiyolit/TiO ₂ Nanobiyokompozit Malzemesinin Sentezi	39
3.2.3. CMC/TiO ₂ Nanobiyokompozit Malzemesinin Sentezi	40
3.2.4. CMC/Sepiyolit/TiO ₂ Nanobiyokompozit Malzemesinin Sentezi	40
3.3. ANALİZLERDE KULLANILAN ENSTRÜMANLAR	42
3.3.1. Yüzey Morfolojisi (SEM)	42
3.3.2. Yapısal Karakterizasyon (XRD)	42
3.3.3. Elementel Analiz (XPS)	43
3.3.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)	43
3.3.5. Kullanılan Diğer Cihazlar	44
4. BULGULAR	45
4.1. X-IŞINI KIRINIMI (XRD) ANALİZİ	45
4.1.1. TiO ₂ Nanoparçacıklarının XRD Karakterizasyonu	45
4.1.2. Kitosan Filminin XRD Analizi	47
4.1.2. Kitosan Biyopolimeri ile Hazırlanan Nanobiyokompozit Malzemenin XRD Analizleri	48
4.1.3. CMC Biyopolimeri ile Hazırlanan Nanobiyokompozit Malzemenin XRD Analizleri	52
4.2. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) ANALİZİ	58
4.2.1. Kitosan Biyopolimeri ile Hazırlanan Numunelerin SEM Görüntüleri	58
4.2.2. CMC Biyopolimeri ile Hazırlanan Numunelerin SEM Görüntüleri	62
4.3. X IŞINI FOTOELEKTRON SPEKTROSKOPİSİ (XPS) ANALİZLERİ	67
4.3.1. Kitosan Biyopolimeri ile Hazırlanan Numunenin XPS Verileri	67
4.3.2. CMC Biyopolimeri ile Hazırlanan Numunelerin XPS Verileri	69
4.4. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA)	73
4.4.1. Kitosan Biyopolimeri ile Hazırlanan Numunenin TGA Verileri	73
4.4.2. CMC Biyopolimeri ile Hazırlanan Numunenin TGA Verileri	75
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	78
KAYNAKLAR	83

ÖZGEÇMİŞ.....	95
----------------------	-----------

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Polimer nanokompozitlerin sentez metotları.....	8
Şekil 2.2: Polimer nanokompozitin tipik yapısı.	10
Şekil 2.3: Polimer/tabakalı kil nanokompozitlerin XRD grafiklerinde oluşturdukları pikler.	11
Şekil 2.4: a) Sodyum karboksimetil selüloz molekül yapısı, b) Selüloz molekül yapısı.....	15
Şekil 2.5: Kitin ve kitosanın olası moleküler formülleri.	16
Şekil 2.6: Sepiyolit kristal yapısı.....	23
Şekil 2.7: Nano dolgu malzemesinin en-boy oranı (aspect ratio).....	24
Şekil 2.8: Nano boyutlu dolgu malzemeleri çeşitleri.....	24
Şekil 2.9: a) Karbon nanotüplerin SEM görüntü örneği, b) Altın nano plakaların FE-SEM görüntü örneği, c) TiO ₂ nanoparçacıkların SEM görüntü örneği.....	25
Şekil 2.10: TiO ₂ ’ in kristal yapıları a) rutil, b) anataz’ ın birim hücreleri.	27
Şekil 2.11: Kene SEM görüntüleri a) 909X büyütme, b) 484X büyütme.	32
Şekil 2.12: XRD çalışma prensibi.	34
Şekil 2.13: Bragg kırınımı şematize edilişi.	36
Şekil 2.14: Debye-Scherrer formülü.	36
Şekil 3.1: Kitosan/Sepiyolit/TiO ₂ nanobiyokompozit malzemesinin sentez şeması.	40
Şekil 3.2: CMC (0,1g)/Sepiyolit/TiO ₂ nanobiyokompozit malzemesinin sentez şeması.	41
Şekil 3.3: FEI Quanta 450 Feg SEM.	42
Şekil 3.4: Rigaku D/Max-2200/PC XRD cihazı.....	43
Şekil 3.5: Thermo K- Alpha X ışını Fotoelektron Spektrometre.....	43
Şekil 3.6: SHIMADZU TGA-50 Termogravimetrik Analizör.	44
Şekil 4.1: a) TiO ₂ ’ nin XRD de 2θ=0-50° arasında verdiği spektrumlar, b)Yapıdaki anataz kristallerinin eksenleri.	46
Şekil 4.2: OA’ ya ait XRD grafiği.....	47

Şekil 4.3: a) CHİ-T, b) CHİ-F' ye ait XRD Spektrumları.....	48
Şekil 4.4: a) CHİ-F, b) TiO ₂ , c) CHİ-Ti' ye ait XRD Spektrumları.....	49
Şekil 4.5: a) CHİ-F, b) SEP, c) CHİS-Ti' e ait XRD Spektrumları.....	51
Şekil 4.6: CMC miktarı attırılarak a) CMC1S-Ti, b) CMC3S-Ti, c) CMC5S-Ti oluşturulan CMC/Sepiyolit/TiO ₂ ' lere ait XRD spektrumları.....	53
Şekil 4.7: a) TiO ₂ , b) CMC, c) CMC-Ti' ye ait XRD Spektrumları.....	55
Şekil 4.8: a) CMC, b) SEP, c) CMC1S-Ti' ye ait XRD Spektrumları.....	57
Şekil 4.9: CHİ-Ti dağılımına ait SEM görüntüsü (100 µm, 1.000x).....	59
Şekil 4.10: CHİ-Ti dağılımına ait SEM görüntüsü (1 µm, 80.000x).....	59
Şekil 4.11: CHİS-Ti dağılımına ait SEM görüntüsü (100 µm, 1.000x).....	61
Şekil 4.12: CHİS-Ti dağılımına ait SEM görüntüsü (1 µm, 80.000x).....	61
Şekil 4.13: CMC-Ti dağılımına ait SEM görüntüsü (100 µm, 1.000x).....	63
Şekil 4.14: CMC-Ti dağılımına ait SEM görüntüsü (1 µm, 80.000x).....	63
Şekil 4.15: CMC1S-Ti dağılımına ait SEM görüntüsü (100 µm, 1.000x).....	65
Şekil 4.16: CMC1S-Ti dağılımına ait SEM görüntüsü ve C, O, Si, Ti elementlerinin ve hepsinin bir arada bulunduğu haritalama (100 µm, 1.000x).....	65
Şekil 4.17: CMC1S-Ti dağılımına ait SEM görüntüsü (1 µm, 80.000x).....	66
Şekil 4.18: CMC1S-Ti dağılımına ait SEM görüntüsü ve C, O, Si, Ti elementlerinin ve hepsinin bir arada bulunduğu haritalama (1 µm, 80.000x).....	66
Şekil 4.19: CHİS-Ti numunesinin XPS incelemesinde Al K α Fotoelektron Spektrumu.....	68
Şekil 4.20: CHİS-Ti Numunesinin yüksek çözünürlüklü XPS Spektrumları, a) O1s, b) N1s, c) C1s, d) Ti2p.....	68
Şekil 4.21: CMC-Ti numunesinin XPS incelemesinde Al K α Fotoelektron Spektrumu.....	70
Şekil 4.22: CMC-Ti numunesinin yüksek çözünürlüklü XPS Spektrumları, a) O1s, b) N1s, c) C1s, d) Ti2p.....	70
Şekil 4.23: CMC1S-Ti numunesinin XPS incelemesinde Al K α fotoelektron spektrumu.....	72
Şekil 4.24: CMC1S-Ti numunesinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları, a) O1s, b) N1s, c) C1s, d) Ti2p.....	72
Şekil 4.25: CHİ-T' ye ait TGA eğrisi.....	74
Şekil 4.26: CHİS-Ti nanobiyokompozitine ait TGA eğrisi.....	75
Şekil 4.27: CMC-T' ye ait TGA eğrisi.....	76

Şekil 4.28: CMC1S-Ti' ye ait TGA eğrisi.....	77
---	----

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Nanokompozitlerin farklı türleri ve örnekler.....	6
Tablo 2.2: Killerin sınıflandırılması.....	20
Tablo 2.3: Sepiyolitın kimyasal bileşimi.	21
Tablo 2.4: Sepiyolitın kullanım alanları.....	22
Tablo 4.1: TiO ₂ nanoparçacıklarının boyut analizi için kullanılan veriler.....	46
Tablo 4.2: CHİS-Ti numunesine ait XPS pik tablosu.	67
Tablo 4.3: CMC-Ti numunesine ait XPS pik tablosu.	69
Tablo 4.4: CMC1S-Ti numunesine ait XPS pik tablosu.	71

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
λ	: Dalga Boyu
θ	: Kırınım Açısı
a_0	: Örgü Sabiti (TiO ₂)
c_0	: Örgü Sabiti (TiO ₂)
d	: Atom Düzlemlerinin Birbirlerine Olan Uzaklığı
w	: Spektrometrenin İş Fonksiyonu
$\text{\AA}$	: Angström (10 ⁻¹⁰ m)
E_b	: Elektronun Bağlanma Enerjisi
E_k	: Elektronların Kinetik Enerjisi
Hz	: Hertz (Frekans Birimi)
$h\nu$	: Fotonun Enerjisi
MgKα	: Magnezyuma Ait Spektrumda Karakteristik En Şiddetli Çizgi
AlKα	: Alüminyuma Ait Spektrumda Karakteristik En Şiddetli Çizgi
Rg	: Dönme Çapı (2-20 nm)
D	: Parçacık Çapı Boyutu
pKa	: Asit Ayrışma Sabitinin Logaritması
TiO₂	: Titanyum Dioksit
β	: Yarı Maksimumda Tam Genişlik

Kısaltmalar	Açıklama
<i>Bacillus Sp.</i>	: <i>Bacillus Subtilis</i> (Bakteri Türü)
BE	: Bağlanma Enerjisi
CAS	: Chemical Abstracts Service (Kimyasal Kayıt Numarası)
CMC	: Karboksimetil Selüloz
CMNC	: Seramik Matriks Nanokompozitler
CVD	: Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemi
DS	: Yer Değiştirme Derecesi
EDS(IXRF)	: Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi
<i>E.Coli</i>	: <i>Escherichia Coli</i> (Bakteri Türü)
ESCA	: Kimyasal Analizde Elektron Spektroskopisi
eV	: Elektronvolt
kV	: Kilovolt
MMNC	: Metal Matriks Nanokompozitler
nm	: Nanometre (10 ⁻⁹ metre)
NOM	: Doğal Organik Madde
PCL	: Polikaprolaktan
PEMA	: Poli(etilen-alt-maleik-anhidrit)
PGA	: Poliglikolid

P4HB	: Poli-4-hidroksi Bütirat
PHB	: Polihidroksibütirat
PHBHHx	: Poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksiheksanoat)
PHBV	: Poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat)
PLA	: Poliaktik asit
PMNC	: Polimer Matriks Nanokompozitler
PPF	: Polipropilen Fumarat
ROT	: Reaktif Oksijen Türleri
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi/Scanning Electron Microscope
TEOS	: Tetraetoksilan
TGA	: Termogravimetrik Analiz
UV	: Ultraviyole Işık
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD (ESCA)	: X-Işını Difraksiyonu/X-ray Diffraction

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BIYOPOLİMER YÜZEYLERİNDE TiO_2 ' İN NANO BOYUTTA DAĞITILMASI VE KARAKTERİZASYONU

Öykü ÜRK

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayben KİLİSLİOĞLU

II. Danışman: Doç. Dr. Zehra Tuba ŞİŞMANOĞLU

Günümüzde yeni malzemelerin hazırlanmasında, nihai ürünün biyobozunabilir olması ve toksik olmaması araştırmacıların önemli bir önceliği olmuştur. Bu amaçla, yeni malzemeler hazırlanırken biyopolimerler tercih edilir. Yapılan araştırmalar, az miktarda inorganik dolgu maddesinin biyopolimer içerisine homojen bir şekilde dağıtılması ile fiziksel özelliklerinin gelişebildiğini göstermektedir.

Bu çalışmada, biyobozunabilir ve toksik olmayan biyopolimerler olan kitosan ve karboksimetil selüloz (CMC) matriks elemanı olarak kullanılmıştır. Termal kararlılığı arttırmak için lifli yapıdaki sepiyolit homojen dağıtılmıştır. Nanobiyokompozitlerin kimyasal ve morfolojik karakterizasyonunda, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), X-ışını Difraksiyonu (XRD) ve X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) teknikleri kullanılmıştır. Hazırlanan, nanobiyokompozitlerin termal kararlılığı, Termogravimetrik Analiz (TGA) ile aydınlatılmıştır. Son olarak, Kitosan/Sepiyolit ve CMC/Sepiyolit içerisine eklenen TiO_2 nanoparçacıklarının dağılımları incelenmiştir.

Aralık 2015, 108 Sayfa.

Anahtar kelimeler: Nanobiyokompozit, biyopolimer, SEM, nanoparçacık, TiO_2 .

SUMMARY

M. Sc. THESIS

DISPERSION AND CHARACTERIZATION OF TiO₂ IN NANO SCALE ON BIOPOLYMER SURFACES

Öykü ÜRK

Istanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ayben KİLİSLİOĞLU

Co-Supervisor: Doç. Dr. Zehra Tuba ŞİŞMANOĞLU

Nowadays, during the preparation of novel materials it has been a major priority of researchers to obtain biodegradable and nontoxic final product. For this reason, biopolymers are preferred during the preparation of the these novel materials. By homogenously dispersing the inorganic additive into the biopolymer matrix one could obtain improved physical properties.

In this study biodegradable and nontoxic biopolymers, Chitosan and Carboxymethyl Cellulose (CMC) are used as matrix. In order to improve thermal stability, sepiolite has been added to the structure. Homogen dispersion in microscale and non-agglomeration of sepiolite fibers have been achieved. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) techniques have been used for the characterization of the chemistry and morphology of the nanobiocomposites. Thermal stability of nanobiocomposites has been investigated by Thermogravimetric Analysis (TGA). Finally, dispersion of TiO₂ nanoparticles into Chitosan/Sepiolite and CMC/Sepiolite has been investigated.

December 2015, 108 Pages.

Keywords: Nanobiocomposite, SEM, TiO₂, biopolymer, nanoparticle.

1. GİRİŞ

Boyut, maddenin özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Bir maddenin nanoyapısı, nanoboyutta yeni özelliklerinin geliştirilmesinde ve yapının kontrolünde başlıca faktördür. Nanoteknolojinin yarı iletkenler, inorganik ve aynı zamanda organik maddeler, enerji depolama ve biyoteknoloji alanlarındaki teknolojik uygulamaları yeniden yapılandırılması beklenir. Bu nedenle nanoteknoloji, yirmibirinci yüzyılın çok gelecek vaat eden alanıdır (Okpala, 2013).

Bir ön ek olarak nano, fiziksel bir büyüklüğün milyarda biri anlamına gelir. Nanoteknoloji ise, atomik ve moleküler (1-100nm) büyüklükteki manyetik, optik, elektrik, mekanik özellikleri, fonksiyonel malzemeleri, cihazları, sistemleri konu alan bilim dalıdır. Nano ölçekli malzemeler, moleküler formdaki malzemelerden farklı olarak çok çeşitli yeni özelliklere sahiptir (Pişkin ve diğ., 2013).

Organik yapıya az miktarda nanoparçacık veya nano yapılı inorganik malzeme katılarak, nanokompozit yapı oluşturulur. Bu yapılar uzun zamandır kullanılmaktadır. 1900' lerin başlarında Bakelit olarak bilinen kil katkılı reçine, bilinen ilk polimer nanokompozitler arasındadır. Bakelitten önce karbon siyahı, çinko oksit veya magnezyum sülfat parçacıklı vulkanize kauçuk araba lastiğinde kullanılmıştır (Balazs ve diğ., 2006). Bunlara rağmen, bilim adamları ancak 20. yüzyılın sonlarında ve 21. yüzyılın başlarında nanomalzemeler dünyasına geniş bakış açısı kazandırmış ve günümüze kadar uzanmıştır.

Yapıdaki inorganik ve organik malzemelerin yerleşme şekline bağlı olarak nanokompozitler iki şekilde sınıflandırılır. Bu sınıflandırma, inorganik parçacığın organik makriks yatağında yayılması ya da inorganik malzemenin organik polimer tarafından hapsedilmesi şeklindedir. İnorganik parçacığın organik matrikste dağılım gösterdiği yapılar, uygun kimyasal işlemler ya da elektrokimyasal birleşme tekniği ile sentezlenir. Bu kimyasal tekniklikler sayesinde malzemelerin genel fiziksel özellikleri kolaylıkla ayırt edilebilir (Gangopadhyay ve De, 2000).

Nanokompozitlerin keşfinden bu yana, malzeme bilimcileri nanomalzemelerin mükemmel özellikleri sebebiyle bu yapıların aydınlatılması ve geliştirilmesi için çok fazla çaba sarfetmişlerdir. Bu yapılara artan ilgi, heterojen katalizörler ve optik, manyetik, ve elektrokimyasal cihazlar gibi alanlarda yoğunlaşmaktadır (Darder ve diğ., 2007). Nano yapıları malzemeler, özellikle biyoloji ve eczacılık uygulamalarında belirli prosesleri barındırdıkları ve seçici oldukları için bu alanlarda büyük ilgi odağı olmaktadır (Haghi ve diğ., 2012). Nanoparçacıkların bir arada bulunması ve sentezi, mantar, bakteri hatta bitki organizmalarının olmadığı, hijyenik, toksik olmayan, çevre dostu yani yeşil kimya işlemlerinin gelişmesine yarar sağlayacaktır (Jayaseelan ve diğ., 2013). Bununla birlikte, UV koruma jeller, yağlar ve çizilmeye dayanıklı boyalar, yeni yangın geciktirici malzemeler, yeni çizilmeye/aşınmaya dayanıklı malzemeler, üstün mukavemet lifleri ve filmler gibi ticari alanlarda önümüzdeki beş ile on yıl içinde dünya çapında üretimin 600.000 tonu aşacağını tahmin edildiği ve buna göre ayarlama yapıldığı rapor edilmiştir (Okpala, 2013).

Nanokompozit malzemelerin son yıllarda, popüleritesinin artışının sebepleri arasında, çoğu polimer nanokompozitin beklenmedik, iyileşmiş özellikler göstermesi, 1990'ların başında keşfedilen karbon nanotüplerin mukavemet ve elektrik özelliklerinin grafitten farklı olması sebebiyle nanokompozit malzemelerin üzerinde yapılan araştırma geliştirmenin önemli miktarda artması, nanoparçacıkların kimyasal etkisi ve nanokompozitin matriks ve dolgu arasındaki arayüzü kontrol etmek için gösterdiği olağan dışı yetenek olarak gösterilmektedir (Schadler, 2003).

Biyonanoteknoloji, biyoteknoloji ve nanoteknolojinin entegrasyonu ile ortaya çıkmış, biyosentetik ve çevre dostu teknolojinin gelişimi için uygulama alanı bulacak nanomalzemelerin sentezlenmesini sağlamıştır (Rai ve diğ., 2009). Nanobiyokompozitler doğal olarak meydana gelen biyopolimerin, nano skalada en az tek boyutlu inorganik bir madde ile bir araya gelmesi olarak tanımlanır. Biyopolimer temelli nanokompozitler, sentetik polimerlerle üretilen nanokompozitlerden farklılık gösterir. Biyopolimer nanokompozitler, mekanik özellikleri gelişmiş, yüksek termal stabiliteye sahiptir. Ayrıca nanobiyokompozitler, biyoyumluluk ve biyolojik ayrışma göstermeleri sayesinde çevre için faydalı yapılardır. Bunun yanı sıra yapısında bulunan biyolojik veya inorganik yapı sayesinde fonksiyonel özellikler sağlarlar. Midye ve

istiridye gibi deniz hayvanlarının kabuklarında veya incilerdeki sedef, kemikler, dişlerdeki mine ve dentin doğada bulunan nanobiyokompozitlere örnektir (Darder ve diğ., 2007).

Birkaç oksit yarı iletken arasında TiO_2 , toksik olmayaşı, fotokatalitik aktivitesi, ışık indükleyen süper hidrofilliği ve antibuğu etkisiyle çevre arıtımında etkin bir role sahiptir. Bu özellikler, aynı zamanda, sağlık merkezlerinde kendi kendini sterilize eden ya da temizleyen yüzeyler için kullanılmaktadır (Jayaseelan ve diğ., 2013).

Yapıda kullanılan selüloz temelli, suda çözünen, doğal bir polimer olan karboksimetil selüloz ve yapısal olarak selüloza çok benzeyen kitin türevi kitosandır. Selülozik nanokompozitler ve CMC gibi türevleri, bilim ve teknolojiadaki uygulama alanlarında artan öneme sahiptir. Örneğin, selüloz temelli elektrotlar, yüksek performanslı kompozit malzemeler, organokilin yapraklanmış (exfoliye) olarak polimer sistemine dahil olması ve mekanik özelliğin artması, nanokompozit ile iyi gerilme direnci sağlaması, biyomedikal uygulamalarda ve hastane malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Günümüzde yapılan çalışmalarda yapı-özellik arasındaki ilişkiyi ve bu selüloz temelli malzemeler kullanılarak yapılan uygulamalarla aralarındaki uyuma bakılmaktadır (Nadagouda ve Varma, 2007).

2. GENEL KISIMLAR

2.1. NANOKOMPOZİT MALZEMELER

Nano ölçeekte, nanokristaller ve nanofazlar gibi tek fazlı yapılardan farklı olarak, nano skalada her katı faz genellikle 1-20 nm aralığında olan ve en az tek boyutlu Gibbsian katı fazlarından oluşan yapılara “nanokompozitler” denir. Bu katı fazlar amorf, yarı kristal, kristal veya bunların kombinasyonu şeklindedir. İnorganik, organik veya her ikisi de olabildiği gibi inorganik ve organik yapıların bileşiminden de oluşmuş bir yapı olabilir (Komarneni, 1992). Bu yapılar arasında Van der Waals etkileşimleri olabileceği gibi, kovalent bağ, iyonik bağ ya da hidrojen bağı ile bağlanmış olabilir (Salavati-Niasari ve Ghanbari, 2011).

Organik-inorganik nanokompozit sistemlerde kullanılan polimer ve inorganik malzeme çeşitlilik gösterebilir. Yapıdaki organik bileşen, (i) bir başlatıcı (monomer veya oligomer), (ii) bir önceden oluşturulmuş lineer polimer (eritilmiş, çözelti içinde (solüsyon) ya da emülsiyon durumları), ya da (iii) bir fiziksel (örneğin, yarı kristalli doğrusal polimer) ya da kimyasal (örneğin, termoset, elastomerik) olarak çapraz bağlı polimer ağı olarak tanımlanabilir. İnorganik kısım ise, (i) bir başlatıcı (örn, TEOS) ya da (ii) önceden oluşturulmuş nanoparçacıklar şeklinde olabilir. Başlangıç kısımların en az birinde bir başlatıcı kullanıldığında, organik ya da inorganik polimerizasyon genellikle meydana gelir (Tripathi ve Shahi, 2011).

Nanokompozit malzemelerin özellikleri, tek tek yapısında bulunan sistemlerin özelliklerine bağlı değildir. Yapıdaki malzemelerin bir araya gelmeleriyle oluşan sinerjik etkiye ve arayüzeylerine bağlıdır (Lee ve Lichtenhan, 1999; Okpala, 2013). Nano yapılı kompozit malzemelerin fiziksel, kimyasal, biyolojik özellikleri, moleküllerin ya da kütle malzemelerin tek başlarına oluşturduğu atom topluluğundan farklıdır. Bu sayede, malzemenin temel özellikleri olan erime sıcaklığı, manyetik özellikleri, şarj kapasitesi ve malzemelerin kimyasal bileşimlerini değiştirmeksizin rengini bile kontrol etmek mümkün olabilmektedir (Okpala, 2013).

Nanokompozitler endüstride, tüm sektörlerde, sağladıkları yeni teknoloji sayesinde iyi bir çalışma alanı sunmaktadır. Kimyasal/biyosensörler (Srivastava ve diğ., 2014), kapsülleme (Chung ve diğ., 2012), ilaç salınımı (Wang ve diğ., 2007), nano boyuttaki elektronik (Qi ve diğ., 2012), optoelektronik (Piret ve diğ., 2007; Holder ve diğ., 2008), elektrokimyasal (Pushparaj ve diğ., 2007) ve elektromekanik (Murugaraj ve diğ., 2009) alanlarda yapılan çalışmalarda büyük ilgi odağı olmuştur (Yang ve diğ., 2010).

Özellikle, fullerenler, karbon nanotüpler, inorganik nanoparçacıklar, dendrimerler ve nanobiyoparçacıklar gibi hassas boyut ve şekile sahip nanoparçacıkların giderek artan kullanılabilirliği, oluşturulacak nanokompozit malzeme için bir avantajdır. Ayrıca araştırmalarda kullanılan, taramalı kuvvet mikroskop, lazer taramalı floresans mikroskop ve elektron mikroskop gibi nano ölçekli enstrümantasyonun gelişimi, nanoparçacık-polimer kompozit malzeme özellikleri üzerinde, parçacıkların boyutu ve şekil etkisini tarama amacıyla yapılan araştırmalarda teşvik edici etki yapmıştır (Balazs ve diğ., 2006).

2.1.1 Nanokompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Nanokompozit malzemeler, kompozit malzemelerde olduğu gibi belirli alt sınıflara ayrılırlar. Bu sınıflandırma, malzemelerin işlevlerine, fiziksel ve kimyasal özelliklerine, sentezlenme yöntemlerine, yapıya eklenen nano boyutlu dolgu maddesine, matrikse bağlı olarak olabilir. En yaygın sınıflandırma şekilleri, sentez yöntemlerine ve nanokompozit matriks malzeme türüne bağlı olarak sınıflandırmadır.

Nanokompozit malzemeler sentez yöntemlerine bağlı olarak 4' e ayrılır (Salavati-Niasari ve Ghanbari, 2011). Bunlar,

- Nano boyutlu bir parçacığın direk polimer matrikse eklenmesi, birçok metal oksit veya hidroksid nanoparçacıkların, polimer eriğine ya da çözeltisine eklenmesi örneğin 10, 20, ve 100 nm TiO_2 nanoparçacıklarının poli (etilen-alt-maleik anhidrit) (PEMA) ve kitosana eklenmesi (Xiong ve diğ., 2013) gibi,
- Polimer matriksin içinde nano yapıları blokların üretilmesi, bu durumda polimer matriksteki metal iyonlarının azalması,

- Monomerlerin polimerizasyonu: Nano boyutlu yapı bloklarının varlığında monomerlerin polimerizasyonudur. Manyetik nanoparçacıkların varlığında metil metakrilatın polimerizasyonu gibi (Marutani ve diğ., 2004),
- Polimerizasyon ve nano ölçekli yapı bloklarının oluşumunun kombinasyonunun olduğu durumlardır.

Nanokompozit malzemeler, nano boyutlu dolgu maddesi ile oluşturulduğu yapılar, makriks malzemesine bağlı olarak da 3 farklı sınıftan (Camargo ve diğ., 2009; Jeon ve Baek, 2010) oluşur. Bunlar,

- Seramik Matriks Nanokompozitler (CMNC)
- Metal Matriks Nanokompozitler (MMNC)
- Polimer Matriks Nanokompozitler (PMNC)

Tablo 2.1: Nanokompozitlerin farklı türleri ve örnekler.

Sınıfı	Örnekler
Seramik	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, SiO_2/Ni , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{karbon nanotüp}$
Metal	$\text{Fe-Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Co/Cr , Fe/MgO , Al/karbon nanotüp , Mg/karbon nanotüp
Polimer	Termoplastik/termoset, polimer/tabakalı silikat, polyester/ TiO_2 , polimer/karbon nanotüp, polimer/tabakalı çift hidroksit

2.1.2.1. Polimer Matriks Nanokompozit Malzemeler

Başlıca bileşeni polimer (termoplastik, termoset ya da elastomerler) olan ve yapısında nano boyutlu dolgu malzemesi bulunan nanokompozitler “polimer matriksli nanokompozitler” adını alır. Yapıya katılan dolgu maddesi, en az tek boyutlu ve 1- 100 nm boyutlarında olmalıdır (Miller, 2008).

Dolgu malzemeleri polimer ile etkileştiğinde polimerin özelliklerini iyileştirici etki gösterirler. Bu özellikler, mekanik (Mao, 2009), ısısal dayanıklılık (Wang ve diğ., 2005; Haque ve diğ., 2003), gaz ve çözücü önleyici-engelleyici (Osman ve Atallah, 2004) ve ateşe dayanıklılıktır (Qin ve diğ., 2005). Bu iyileşmiş özelliklerin arkasında yatan sebep, küçük boyutlu dolgu parçacıklarının polimer matriks üzerinde homojen olarak dağılması ve uzun bir aralık boyunca polimerin fonksiyonel grupları ile etkileşmesidir.

Bununla birlikte, nanoparçacıkların küçük boyutları sebebiyle polimer maktriiks ile nanoparçacık arasındaki arayüzey artar, bu durum büyük yüzey-hacim oranı ile ilgilidir (Purohit, 2013).

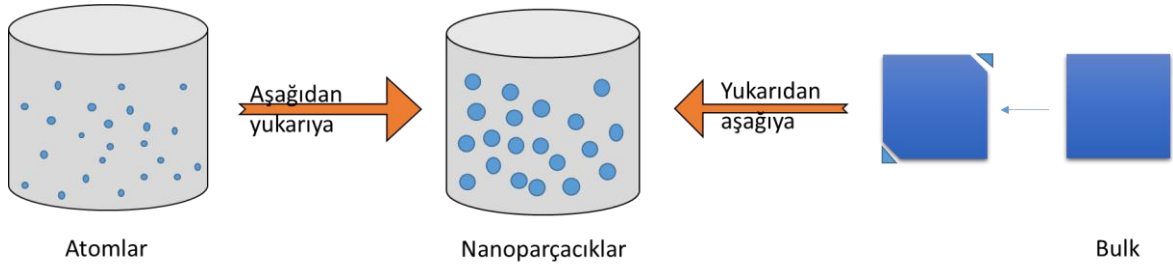
Nanokompozitlerin sentezlenmesinde yapıyı oluşturacak malzemelerin yüzey alanı/hacim oranı, nanokompozit yapı ve özellikleri arasındaki ilişkiyi anlamakta önemli bir unsurdur (Camargo ve diğ., 2009). Yüzey alanı/hacim oranı büyük olan küçük boyutlu dolgu malzemeleri özellikle ilgi alanıdır. Çünkü en iyi takviye etkisi küçük boyutlu dolgu malzemeleri yapmaktadırlar (Azeredo, 2009; Dalmas ve diğ., 2007). Düşük oranda (ağırlıkça %1÷5) yapıya katılan dolgu malzemesi ile bir polimer arasında ultra büyüklükte yüzey alanı/hacim oranı sebebiyle polimer ile dolgu malzemesi arasındaki mesafe aşırı kısalmaktadır. Bu sayede polimer matriiks ile nanoparçacık arasındaki moleküler etkileşim artar (Koo, 2006). Bu artışla beraber, modül ve mukavemette artış, dayanıklılık, mükemmel bariyer özellikleri, çözücü ve ısıya dayanıklılıkta artış, düşük ağırlık, geliştirilmiş boyutsal stabilite, indüklenmiş elektriksel iletkenlik, ısı iletkenlik, çizilme direnci gelişir. (Friedrich ve diğ., 2005; Alexandre ve Dubois, 2000). Bunun yanı sıra, viskozite artışı, dağılımda güçlük, çökme oluşması gibi dezavantajları da bulunmaktadır.

Polimer nanokompozitlerin özelliklerini belirlemede;

- Nanoparçacıkların doğası: boyut, geometri, katyon değişim kapasitesi, en-boy oranı vb.,
- Nanoparçacıkların miktarı,
- Polimerin doğası: polar ya da apolar, kristalinite, moleküler ağırlık, polimer kimyası vb.,
- Polimer nanokompozitin morfolojisi ve sentez metotları, önemli rol oynamaktadır (Koo, 2006; Mittal 2010).

Çoğu bulk polimerlerin özellikleri, dönme çapı (R_g (2-20 nm)) ile karakterize edilen polimer zincirlerinin boyu ile ilişkilidir. Morfolojisi incelenen yapıda, yüzeyler arası eğim ve parçalar arası mesafe önemlidir. Bunun yanında, parçacık ve polimer boyutları kadar polimerin uzunluğu da kritik önem kazanır (Vaia ve Maguire, 2007).

Polimer nanokompozitler, aşağıdan yukarıya veya yukarıdan aşağıya metotları ile iki şekilde sentezlenir. Aşağıdan yukarıya yaklaşım ile başlatıcılar kullanılarak atomik ya da moleküler seviyeden büyük yapılar elde edilir. Sol-jel, kimyasal buhar çöktürme (CVD) veya püskürtme piroliz gibi kimyasal işlemler küçük yapıdan büyük yapı oluşturma, yani aşağıdan yukarı metotlarıdır. Yukarıdan aşağıya yöntemlerinde ise bulk malzeme çeşitli fiziksel yöntemler kullanarak küçük parçalara bölünür. Örneğin, inorganik nanoparçacıkların polimer matriks içinde dağıtılması gibidir. Bu dağılım 3 şekilde gerçekleşebilir. Polimerik matriks çözeltisinin veya eriyiğin içine direk inorganik nanoparçacıkların karıştırılması, polimer varlığında inorganik parçacıkların sentezi ve inorganik ve organik bileşenlerin çözme esasına göre oluşturduğu durumdur. Bu son yöntemler aşağıdan yukarıya metotlarıdır.



Şekil 2.1: Polimer nanokompozitlerin sentez metotları.

Bilim adamları ve mühendisler önceki yıllarda karışım malzemelerin özelliklerinin saf hallerinden daha üstün özelliklerine sahip olduklarını keşfetmiştir. Polimer/nanokompozit yapıya eklenen nano boyutlu dolgu maddesinin miktarı az veya eşit olduğu durumlarda polimere, bilinen (makro) boyutlu dolgu maddelerinin eklenmesi durumundan daha iyi özellik gösterirler (Garces ve diğ, 2000). Bu sayede Ag, TiO_2 temelli parçacıklar gibi nano yapıları dolgular antibakteriyel özellik göstermeleri sebebiyle filtreleme uygulamalarında, hastanelerde hijyen amaçlı kullanılan tek kullanımlık ürünlerde ya da tüketici ürünlerinde çokça kullanılmaktadırlar (Ristolainen-Virtanen, 2009).

Çalışmalarda, polimer matriksi içerisinde homojen olarak dolgu dağılımı tercih edilmektedir. Bu, polimer ve nano-dolgu arasında iyi bir etkileşim oluşturmak için bir fırsat olarak görülebilir ve böylece dolgu maddesi parçacıklarının yığılması ve faz ayrılması önlenmiş olur. Doğal tabakalı kil bunun güzel bir örneğidir; suda ve bazı polar

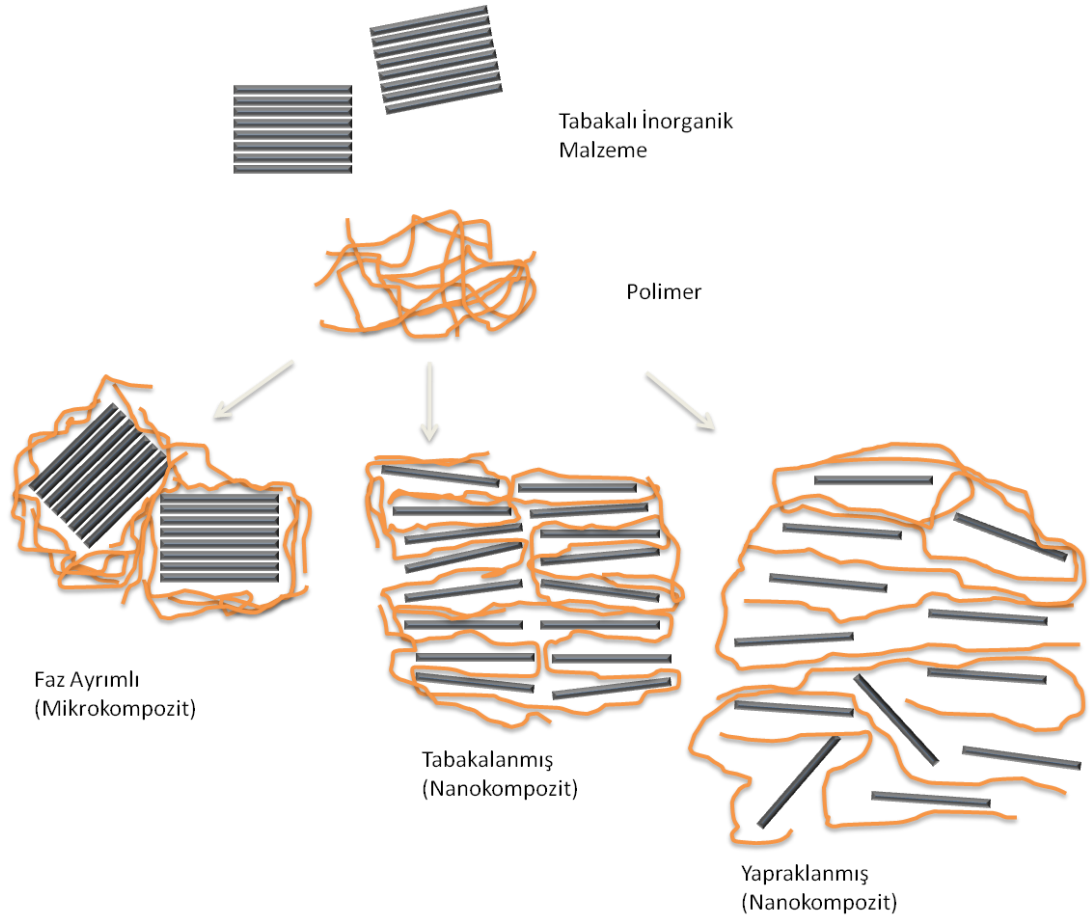
polimerler çözeltilerde tamamen tabakalı halde dağılır veya poliamiddeki gibi çözelti oluşturur. Bununla beraber bu durum polipropilen eriyiği gibi polar olmayan poliolefin eriyiğinde kendiliğinden bir dağılma değildir. Bileşenlerin birinin veya birden fazlasının kimyasal değişimi veya uygun bir uyumlaştırıcı eklenmesiyle bileşenlerin birbirine olan uyumu arttırılacaktır (Ristolainen-Virtanen, 2009).

Nano boyuttaki inorganik parçacıkların organik yapı (polimer) içerisinde dağılmasıyla 3 farklı morfoloji (Haque ve diğ, 2003) ortaya çıkar. Bunlar,

- a) Faz Ayrımlı,
- b) Tabakalanmış (intercalated),
- c) Yapraklanmış (exfoliye) şeklindedir.

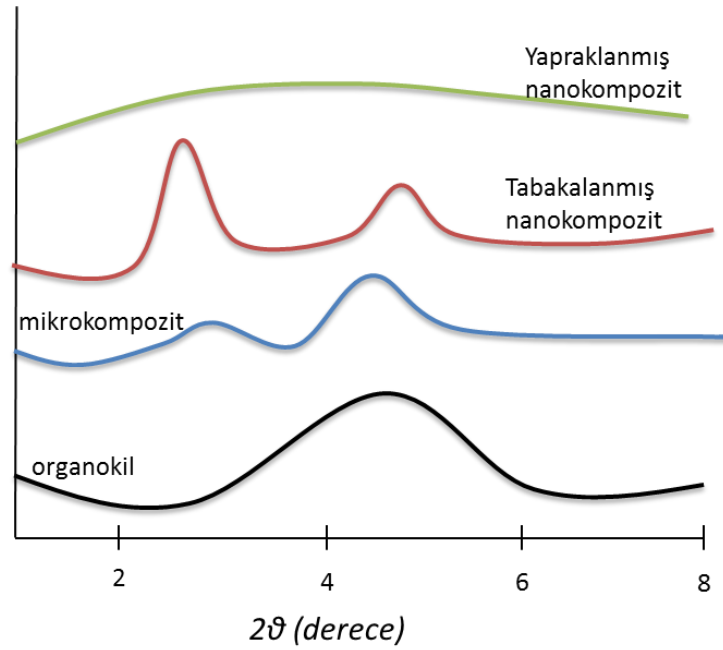
Faz ayrımlı yapıda, polimer zincirleri tabakalı yapının levhaları arasına giremezler. Bu kompozitler aslında nanokompozit değildir. Yapısal olarak, mikrokompozitler gibi kalır, değişmez. Tabakalı yapıların levhaları arasında güçlü bir çekim meydana gelmesiyle birbirinden ayrılmayan bir yapı oluşur, topaklanma (aglomerasyon) meydana gelir. Tabakalanmış (intercalated) yapıda, bir uzun polimer zinciri tabakaların arasına girer. Sıralı katmanları olan bir yapı oluşur. Yapraklanmış (exfoliye) yapıda ise, tabakalı yapı polimer matrikse homojen bir şekilde ve tamamen dağılmıştır. Bu yapılar arasında “tabakalanmış (intercalated)” ve “yapraklanmış (exfoliye)” yapıların malzemenin performansını arttırıcı nitelik göstermesi beklenir (Haque ve diğ, 2003). Şekil 2.2’ de polimer/tabakalı kil nanokompozitlerdeki nanoyapı görülmektedir.

.



Şekil 2.2: Polimer nanokompozitin tipik yapısı.

Oluşturulan polimer nanokompozit malzemedeki kristal yapıların karakterizasyonunu incelenmesinde, XRD çok kullanılan bir yöntemdir. Ancak XRD, tabakalanmış yapıları tanımlamak için kullanılır (Şekil 2.3). X- ışını difraksiyon tekniğinde periyodik bir şekilde üretilen bir sinyal, modifiye edilmiş dolgu malzemesi taban düzlem aralığı ile karşılaştırılarak belirlenebilir. Yapraklanmış (exfoliye) yapı kırınım sinyali göstermez ve pik gözlenmez. Organik ve inorganik fazın karışımına ve arayüzey etkileşimlerine bağlı olarak iki fazın tamamıyla karışmayacağı durumlarda ise bir mikrokompozit ya da tabakalanmamış bir bileşik oluşturulmaktadır (Mittal, 2010).



Şekil 2.3: Polimer/tabakalı kil nanokompozitlerin XRD grafiklerinde oluşturdukları pikler.

2.2. POLİMER MATRİKS –BİYOPOLİMERLER

Doğada, sentetik ve doğal polimerler olmak üzere polimerler ikiye ayrılır. Doymuş alifatik poliesterler (PLA, PGA ve PCL), polipropilen fumarat (PPF), polihidroksialkonatlar (PHB, PHBV, P4HB, PHBHHx) sentetik polimerler sınıfında olan, kontrollü şartlar altında üretilen polimerlerdir (Rezwan ve diğ., 2006). Doğal polimer olan polisakkaritler, proteinler ve polyesterler bitkilerden ve hayvanlardan üretilir. Yaşayan organizmalardan üretilen bu yapılara “biyopolimerler” denir. Polisakkaritlerin yapısındaki monosakkaritlerin farklılaşması, bağlantı türleri ve modeli, zincir şekli ve moleküler ağırlığı çözünürlük, viskozite, yüzey ve arayüzey gibi fiziksel özelliklerini belirler. Polisakkaritler 4 grup altında toplanır. Gum Arabik gibi yapılar, nişasta, selülozlar gibi bitkilerden elde edilenler, aljinatlar, galaktanlar gibi algal polisakkaritler, kitin, kitosan, hiyaluronik asit gibi hayvanlardan elde edilenler ve dekstran, kasantan gum, jelsi gumlar ve bakteriyel selülozlar gibi mikroorganizmalardan elde edilenlerdir (Kariduraganavar ve diğ., 2014).

Biyomalzemeler, canlılarda tedavi, teşhis ve kontrol amacıyla organizmanın içinde ya da dışında kullanılmak suretiyle üretilmiş doğal veya sentetik malzemelerdir. Doğal polimerler, biyomalzemelerin hazırlanmasında yegane kaynaklardan birisidir. Enzim

varlığında yapılarının bozunması, yani biyobozunur oluşları biyomalzemeler açısından avantajdır. Biyomalzeme alanında, biyolojik ortamdaki makromoleküllerin yapıda gösterdiği etki ile benzer ya da aynı etkiyi gösterdiklerinden doğal polimerler bu alan için vazgeçilmez bir kaynaktır. Bu sebeple canlı vücuduyla temas ettiklerinde zehir etkisi, iltihaplanma gibi istenmeyen reaksiyonlar vermezken, elde edildikleri kaynağa bağlı olarak bileşimlerinin değişmesi, yüksek sıcaklıklarda bozunmaları ve bu nedenle şekillendirilmelerindeki güçlük ve tüm bunların ötesinde immünojenik olmaları (bağışıklık tepkisine yol açmaları) gibi durumlar söz konusu olabilir. Bu da doğal polimerlerin dezavantajlarının da olduğunu göstermektedir (Gümüşderelioğlu, 2002).

2.2.1. Bitkisel Kaynaklı Biyopolimerler

Bitkilerden elde edilen selülozlar, doğada en çok bulunan biyopolimerlerdir. Toksisitesi olmayan ve biyouyumlu olmaları ile bilinen selüloz ve türevleri yani alginatlar, nişasta, dekstran, guar zımkı (guar gums), jelatin ve diğer doğal polimerler, metalik nanoparçacıkların sentezlenmesinde, matriks oluşturucu veya stabilize ediciler (Bozanic ve diğ., 2011) olarak kullanılan en güçlü ve etkili malzemelerden biri kabul edilir (Rangelova ve diğ., 2014). Bu yöntem, kontrollü boyut, şekil ve dağılımı ile dengeli ve disperse olmuş nanoparçacıkların üretimini sağlar. Bunun yanında, matriks olarak kullanılan doğal polimerlerin özellikleri ile yeni oluşan metal nanoparçacıkların özelliklerini birleştirerek farklı uygulama alanlarında, farklı özellikler geliştirerek yer bulmasını sağlar. Özellikle kullanılan polisakkaritler gibi doğal polimerlere ilgi çok fazladır. Metal nanoparçacıklar ile polisakkaritlerin oluşturduğu kompozitler biyo algılama (bio sensing) gibi biyomedikal uygulamalarda tedavi ve görüntülemeye büyük bir potansiyel sağlamaktadır. Son yıllarda, kendiliğinden oluşan doğal polimer nano yapılar tercih edilmektedir. Bu yapılar, polimer matriksler, sadece nano boyutlu parçacığın sentezinde değil aynı zamanda rehberlik ve kontrollünde de görev alırlar (Abdel-Halim ve Al-Deyab, 2011).

Günümüzde, bilim ve teknoloji alanında yapılan çalışmalarda görüldüğü üzere, selülozik nanokompozitlere veya türevlerine ilgi giderek artmaktadır. Bu nanokompozitler, selüloz temelli nanokompozitlerinde (Schroers ve diğ., 2004), yüksek performanslı kompozit malzemelerde (Zhang ve diğ., 2009), killerin selüloza yapraklanmış (exfoliye) olarak dağılmasıyla mekanik özelliklerini arttırmasında (Park

ve diğ., 2004), hastane malzemeleri olarak biyomedikal uygulamalarda (Kariduraganavar ve diğ., 2014) kullanılmaktadır. Son zamanlarda yapılan daha yeni uygulamalarda az kimyasal kullanılması avantajı sayesinde yapı-özellik arasındaki ilişkiyi anlamaya odaklanmıştır (Nadagouda ve Varma, 2007).

Doğada çokça bulunan selüloz, anhidroglikoz birimlerinin defalarca tekrarlanmasıyla meydana gelir. Yapısında, %44,4C, %6,2 H %49 O ihtiva eden selülozun¹ ve 1838 de Payen tarafından elementel bileşimi bulunmuş olup elementel formülü $C_6H_{10}O_5$ şeklindedir (Hong, 2013).

Selüloz, doğrusal ve yüksek moleküler ağırlıklı bir polimer olarak, yenilenebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir bir malzemedir. Ancak kullanım alanları kısıtlıdır. Yüksek kristal yapısı, molekül içi ve moleküller arası güçlü hidrojen bağı olması ve organik çözücülerde çözünürlük göstermemesi dezavantajları arasındadır (Chandra ve Rustgai, 1998). Bu sebeple selüloz kimyasal prosesle suda kolaylıkla çözünebilir CMC' ye dönüştürülerek daha fazla alanda kullanım imkanı sunmaktadır (Hong, 2013; Singh ve Singh, 2013).

2.2.1.1. Karboksimetil Selüloz (CMC) Özellikleri

Selülozik eterlerin bir türü olan karboksimetil selülozlar (CMC), yüksek kimyasal stabilite, iyi çözünürlük, toksikolojik olarak zararsız olması sebebiyle selülozlar arasında büyük öneme sahiptir. Çok sayıda endüstriyel uygulamalarda, özellikle de sulu ortam ve su içeren sistemler sağlandığında çözülmüş ya da oldukça şişmiş durumda bulunur (Nadagouda ve Varma, 2007).

CMC, kuru halde %90' dan daha fazla selüloz içeren ve içeriği %40–55 selüloz, % 15–35 lignin, % 25–40 hemiselüloz olan koton linteri ve kağıt hamuru dışında birçok bitki biyokütlelerinden üretildiği bilinmektedir (Singh ve Singh, 2013).

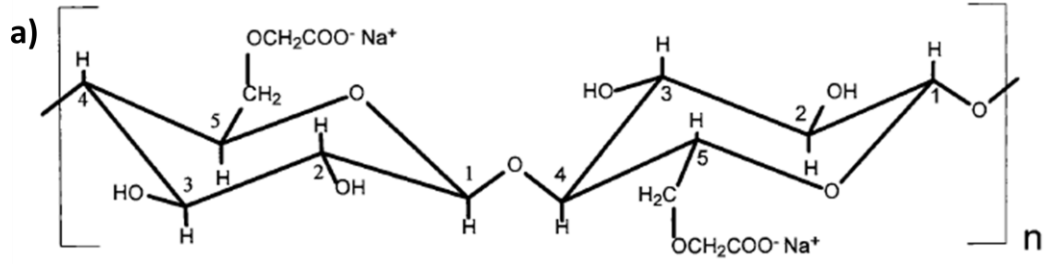
CMC, doğrusal, suda çözünebilen, uzun zincirli anyonik bir polisakkarittir (Hong, 2013). CMC' nin çözünürlüğü ortalama zincir uzunluğuna ve yer değiştirme derecesine (DS) bağlıdır. Ortalama zincir uzunluğu ve DS' si polimerin moleküler ağırlığını vermektedir. Biyopolimerlerin miktarı arttırıldığında, viskozitesi de artmaktadır. Ayrıca

¹<http://seluloz.nedir.com>, [Ziyaret Tarihi, Ağustos, 2015].

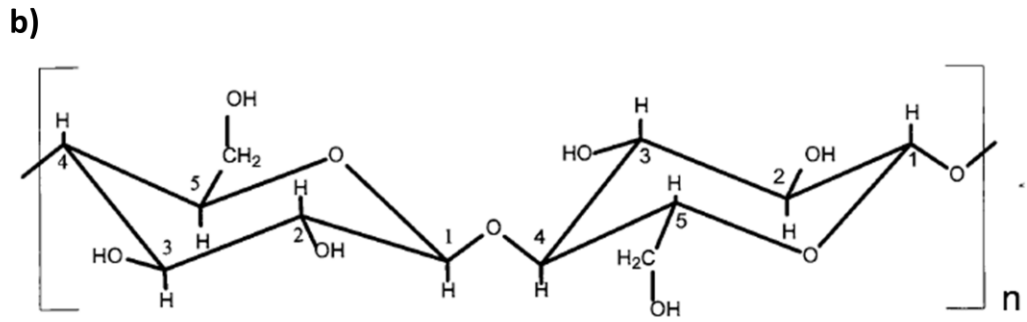
karboksimetil gruplarının nötrleştirme derecesi de viskoziteyi etkilemektedir ve pH ile kontrolü sağlanır.

CMC' nin kimyasal yapısını oluşturan her anhidroglikoz birimi üç hidroksil grubuna sahiptir. Bu hidroksillerin hidrojenlerinin bir karboksimetil grubuyla yer değiştirmesiyle karboksimetil selüloz (Şekil 2.4 a) elde edilir. Anhidroglikoz gruplarındaki olası 3 substitite alandan C-2, en asidik olmasından dolayı substitite edilmeye en müsait alan olduğu, C-3 alanın sterik engelleme sebebiyle en az sıklıkla substiteye uygun olduğu düşünülmektedir (Hawkins, 1999). Anhidroglikoz birimi başına yer değiştiren hidroksil gruplarının ortalama sayısı yer değiştirme (substitisyon) derecesi olarak ya da DS olarak adlandırılır. Her 3 hidroksil grubu da yer değiştirirse (pratikte imkansız) DS, 3 olur (Hawkins, 1999). İstenilen çözünürlük ve diğer fiziksel özellikler, CMC' un değiştirme derecesinin 3'ten çok daha küçük olduğu durumlarda geçerlidir. Çoğu CMC'nin substitisyon derecesi 0.7' dir. Bu da yaklaşık 10 anhidroglikoz birime karşılık 7 tane karboksimetil grubu olduğu anlamına gelmektedir (Hawkins, 1999).

CMC' nin yüksek viskozitesi, toksik ve alerjik olmayışı kullanımlarda avantaj sağlamaktadır. CMC' nin yapısında bulunan hidroksil ve karboksil grupları su bağlama ve nem absorblama yeteneğine sahiptir. CMC hidrojenleri yüksek su içeriğine ve iyi biyobozunabilirliğe ve düşük maliyete sahiptir (Tongdeesoontorn ve diğ., 2011). Ayrıca, ısıyla jelleşme özelliği sergiler. Çok iyi film oluşturma özelliğine sahiptir. Yüksek molekül ağırlığı ve polimerik yapısı biyokompozit filmler oluşturmaya elverişlidir (Almasi ve diğ., 2010).



Sodyum karboksimetilseluloz (CMC)



Seluloz

Şekil 2.4: a) Sodyum karboksimetil selüloz molekül yapısı, b) Selüloz molekül yapısı (Blomstedt, 2007).

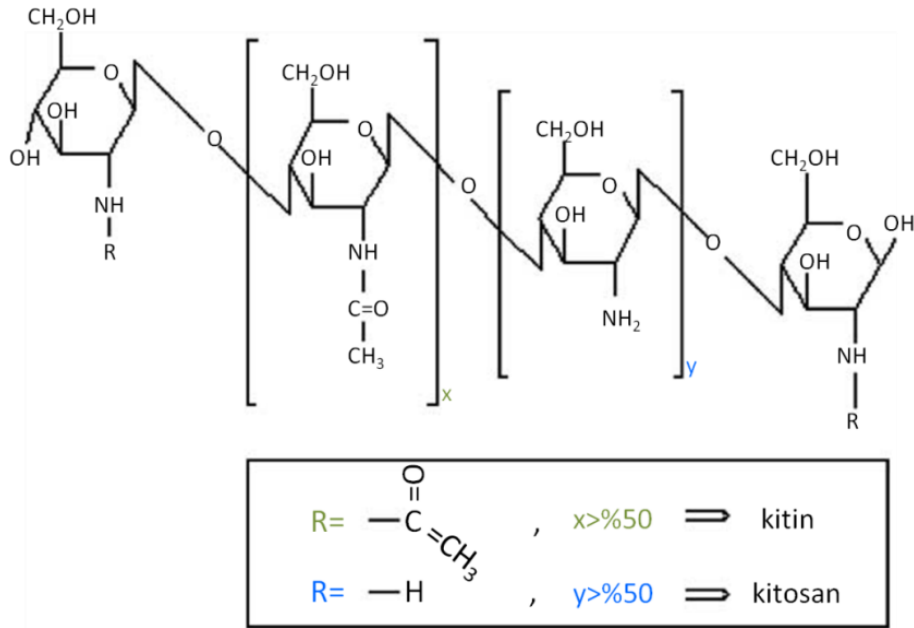
CMC, sabunlarda ve deterjanlarda kiri süspansiyon edici olarak, yiyecek üretiminde diyet gıdaları ve dondurmada su bağlayıcı, kalınlaştırıcı veya bir emülsiyon stabilize edici, tekstil endüstrisinde kaplama ajanı olarak, kağıt endüstrisinde kaplama boyalarında kullanılarak kağıt ve kağıt yüzey özelliklerini geliştirmede kullanılır. Sondaj boyalarına, reçine emülsiyon boyalarına, yapışkanlara ve baskı mürekkeplerine de eklenirler. Çoğu ilaç ve kozmetik malzeme üretiminin formülasyonuna da bir süspansiyon maddesi, tablet, bir yardımcı madde, ya da viskozite artırıcı madde olarak katılır (Ghannam ve Esmail, 1997).

2.2.2. Hayvansal Kaynaklı Biyopolimerler

Hayvanlardan elde edilen bir amino polisakkarit olan kitin, selülozdan sonra doğada en çok bulunan doğal polimerdir. Kitinin deasetile edilmesi ile kitosan biyopolimeri elde edilir (Kuzgun ve İnanlı, 2013). Günümüzde endüstride, kitin, yengeç, karides, karides

ve atıklardan kimyasal ekstraksiyon işlemi ile ticari üretilir. Dünya çapında ABD, Kanada, İskandinavya ve Asya'da bulunan kitin ve kitosan, birçok sanayi ölçekli tesislerde elde edilir.

Kitin uzun ve doğrusal yapılı, N-asetilglukozamin ve N-glukozamin birimlerinin işleme yöntemlerine bağlı olarak rastgele ya da bloklar halinde biyopolimer zinciri boyunca oluşturduğu yapılardır (Khor ve Lim, 2003). β -(1,4)-2-asetamid-2-deoksi- β -D-glukopiranoz olarak da ifade edilir (Krajewska, 2004). N-asetilglukozamin birimleri %50' den fazlaysa kitin, N-glukozamin birimleri fazlaysa kitosan oluşur (Khor ve Lim, 2003). Şekil 2.5'te gösterilmektedir. Doğada, yengeç, karides, midye gibi bazı deniz kabuklularının, istiridye kabuğu, mürekkep balığı iskeleti gibi bazı deniz yumuşakçaların, sinek, çekirge, örümcek gibi bazı böceklerin kabuklarında ve maya ya da mantarların hücre duvarlarında (Rinaudo, 2006) yer alır (Gümüşderelioğlu, 2002).



Şekil 2.5: Kitin ve kitosanın olası moleküler formülleri.

Kitin yapısal olarak selüloz ile benzerlik gösterir. Ancak C-2' deki hidroksil grupları ile asetamid grubunun değişmesi ile farklılaşır. Polisakkarit kaynağına ve izolasyon durumuna bağlı olarak asetilasyon derecesi farklılık gösterir (Synowiecki ve Al-Khateeb, 2003).

Kitin ve kitosanın, film ve lifli yapılarda gösterdikleri mekaniksel özellikler, filmlerdeki düşük oksijen geçirgenliği ayrıca kitosanın asitik asit çözeltisindeki çözünürlük özellikleri bu polimerleri yararlı ve kullanılabilir kılar (Kaplan, 1998). Ayrıca polisakkarit omurgasında bulunan (asetil)-amino grupları, kitin ve kitosanda toksik olmayan, film ve lif oluşturunca (fiber forming) özellikleri, biyopolimerin metal iyonlarının adsorpsiyonu, süspansiyonların veya çözücülerin koagülasyonu ve kendine özgü biyolojik aktiviteler sergilemesine sebep olacak çok önemli roller üstlenmelerini sağlayacaktır. Bu özellikler yeni biyoteknolojik uygulamaların oluşturulması için büyük avantaj sağlayacaktır (Kurita, 2006).

Kitin ve kitosan temelli malzemeler (Krajewska, 2004),

- Atık su değerlendirme: ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması, boyaların ve proteinlerin flokülasyonu/ koagülasyonu, membran saflaştırma işlemleri,
- Yiyecek endüstrisinde: antikolesterol ve yağ bağlayıcı, koruyucu, ambalaj malzemesi, hayvan yemi katkı maddesi olarak,
- Tarım: tohum ve gübre kaplama, kontrollü zirai ilaç salım,
- Kağıt endüstrisi: yüzey işleme, fotoğraf kağıdı,
- Kozmetik ve tuvalet malzemeleri: nemlendiriciler, vücut kremleri, banyo losyonlarında

kullanım alanı bulmuşlardır.

Bunların dışında, tıpta (bakteriyostatik ve fungostatik ajan, ilaç salım sistemleri, yapay hücreler, kendi kendini temizleyen giysiler, kontakt lensler, yapay deri ve doku mühendisliğinde yara iyileştirme) ve biyoteknoloji (enzim/hücre immobilizasyonu, kromatografik matriksler, membranlar) alanında büyük katkıda bulunmuşlardır (Krajewska, 2004).

2.2.2.2. Kitosan Özellikleri

Kitosan, kitinin alkalın deasetilasyonu ile elde edilen (Gümüşderelioğlu, 2002) ve 1-4 glikoasidik bağları ile bağlanmış N-asetilglukosamin birimleri ve glukozaminin bir kopolimeri olan amorf yapıda bir poliaminosakkarittir. Yapısında C-2 pozisyonunda bir

amino, birincil (C-3) ve ikincil (C-6) hidroksil olmak üzere 3 tür fonksiyonel grup vardır (Furusaki ve diğ., 1996).

Kitosan, farklı kimyasal ve fiziksel özellik gösterir. Yüksek molekül ağırlıklı doğrusal poliglukozamin zincirlerinin reaktif amino ve hidroksil gruplarına sahiptir. Bu gruplar ile kimyasal modifikasyon sağlanır. Ayrıca kitosan doğada bulunun birkaç katyonik polielektrottan ($pK_a \approx 6.5$) biridir. Yapısında bulunan amino grupları ile gerçekleşir. Kitosan suda çözünmez. Yapısında bulunan amino grupları ile asit çözeltisinde çözünürlük gösterir. $pH < 6.5$ olduğunda asit çözeltisinde çözünen kitosanın, $-NH_3$ grupları pozitif yüklenir. Negatif yüklenmiş bir yüzeye yapışma eğilimi gösterir, polianyonik bileşikler ile agregat, ağır metal iyonları ile çelat oluşturur. Asidik çözeltilerdeki çözünürlüğü ve polianyonlar ile agregat oluşturması kitosanın iyi jel oluşturmasını sağlamaktadır (Krajewska, 2004).

Biyouyumluluk, biyobozunurluk özellikleri ile elde edilen ürünler dahil benzersiz biyolojik özellikleri ile birlikte, toksik olmaması, fizyolojik inert olması, yüksek mukavemet göstermesi, iyi film yapıcı olması, proteinlere olan ilgisi, hemostatik, fungistatik, antitümoral ve antikolesteremik özellikleri ve düşük maliyeti ile kitosan geniş bir spektrumda çalışma sahası bulmuştur. Bu özelliklerin yanında en önemlisi ise, biyolojik olarak parçalanabilen polimerler kitin/kitosan yapıları malzemeler insanlar ve doğa için çok önemli bir unsur olan çevre dostudur (Krajewska, 2004; Rinaudo, 2006).

Yapılan bir çalışmada, matriks olarak kitosan kullanılarak oluşturulacak biyokompozit malzeme selüloz kıl-kristalleri kullanılarak güçlendirilmiştir. Ortalama $400 \text{ nm} \pm 92 \text{ nm}$ uzunluğunda ve $24 \text{ nm} \pm 7.5 \text{ nm}$ çapındaki selüloz kıl-kristalleri sülfirik asit çözeltisiyle pamuk linterin hidroliziyle hazırlanmış, nanokompozitlerin iyi karışa-bilirlik özelliği sergilediği, kıl-kristalleri ve matriks arasında güçlü etkileşimlerin meydana geldiği görülmüştür. Yapıdaki kıl kristali artışı biyokompozit filmlerin gerilme gücünü, termal kararlılığını ve su buharı direncini arttırdığı görülmüştür (Li ve diğ., 2009).

2.3. KİLLER

Killer, ince taneli minerallerin doğal olarak bir araya gelmesiyle oluşurlar. Belirli bir miktarda su ile karıştırıldıklarında plastikliği artan malzemelerdir ve pişirildiğinde veya

kurutulduğunda sertleşirler, sağlam dayanımlı bir malzemeye dönüşürler. Killer genellikle, 2 mikrondan daha küçük, silikat bileşikleridir (Guggenheim ve Martin, 1995).

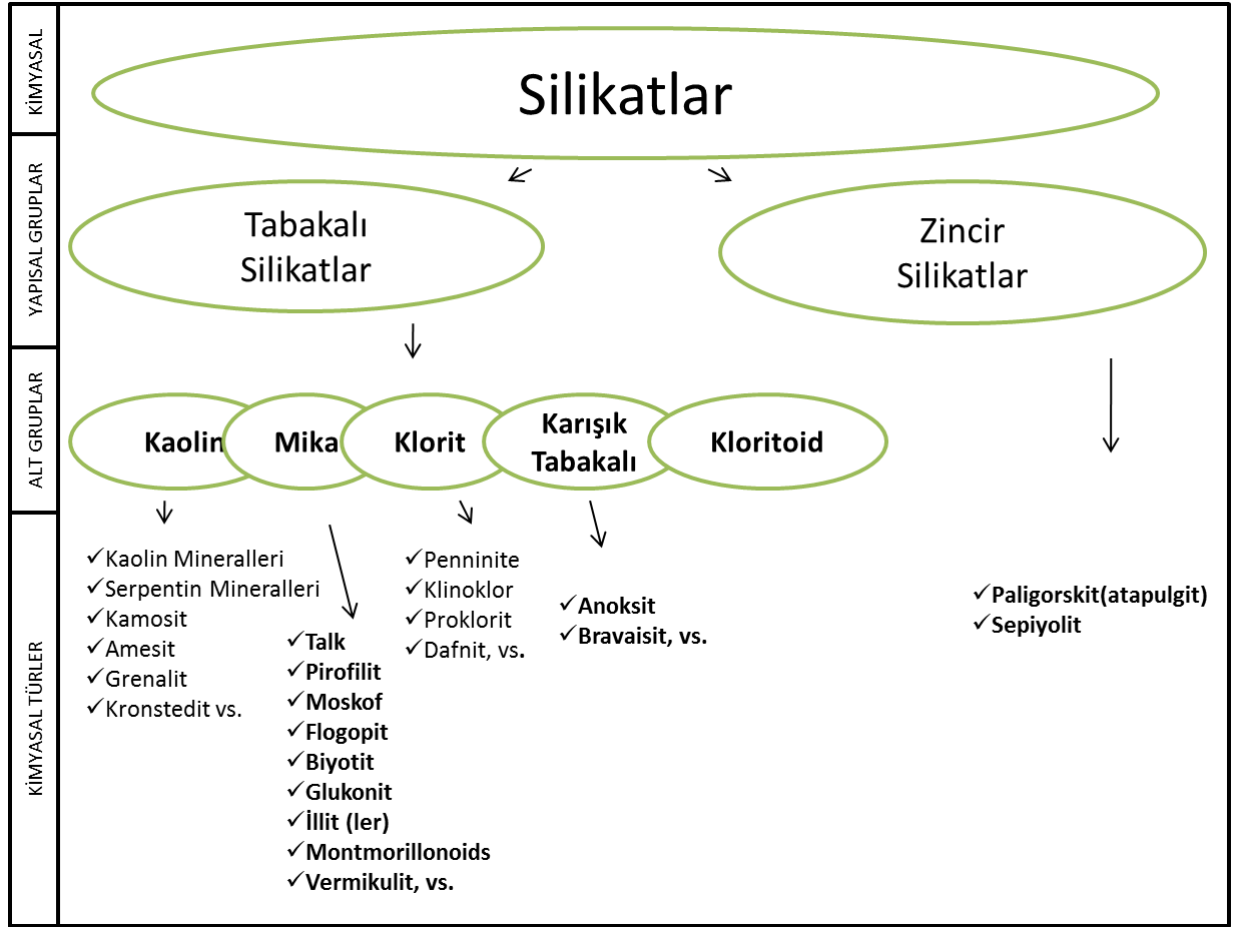
Killer, çoğu toprağın inorganik bileşiklerini oluşturur. Kimyasal olarak, alüminosilikatlardır $[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8]$ ve negatif yükler taşırlar. Bazı minerallerde alüminyumun yerini tamamen ya da kısmen Fe veya Mg alır (Akıncı, 1968). Büyük yüzey alanına sahiptirler. Negatif yük taşıdıklarından pozitif yüklü iyonları çekerler ve tutarlar. Bu özellik sayesinde kalsiyum, magnezyum, potasyum gibi birçok bitki besin maddelerini tutabilirler (Tucker, 1999).

Killer içinde kil minerallerine ilaveten kuars, kalsit, feldspat ve pirit gibi kil olmayan malzeme bulundurlar (Brindley ve Pedro, 1972). Birçok kil malzemeleri organik olmayan maddeleri ve suda çözünebilen tuzları ihtiva ederler (Akıncı, 1968).

Killer yeryüzünde çok bol bulunurlar ve başlıca bileşenleri, tortul kayaçlar olan killi yapraktaşı (shales) olarak bilinen kayaçlar olarak yapılırlar. Killer katyon değişim yetenekleri, ıslak iken plastisite davranışı, katalitik yetenekleri, şişme davranışları ve düşük geçirgenlikleri gibi kendilerine has özelliklerini, küçük boyutlu parçacıklarından ve kristal yapılarından alırlar (Guggenheim ve Martin, 1995).

Düşük maliyetleri ve hidrofilik yapıları sebebiyle uzun süredir su absorplayıcı olarak kullanılmaktadırlar (Santiago ve diğ., 2006). Ayrıca killer, beyaz kağıt elde etmek ve mürekkebin düzgün emilimini sağlamak için, kağıt üzerine kaplama yapılarak, lastiklerde lastiklerin ömrünü uzatmak için, betonda, birçok sanayide katalizör olarak, yağları arındırmak için, farmasötiklerde, seramik sektöründe tuğla yapmak için, çinide ve porselenlerde ve diğer birçok sanayi ve süreçlerinde kullanılmaktadır (Guggenheim ve Martin, 1995).

Bileşimleri yönünden zengin olan kil mineralleri için çok sayıda sınıflandırma sistemi geliştirilmiştir. Araştırmacılar sınıflandırma yaparken özellikle fiziksel, kimyasal ve minerolojik çeşitlilikleri baz almışlardır. Tablo 2.2 de killer için genel bir sınıflandırma gösterilmektedir.

Tablo 2.2: Killerin sınıflandırılması (Mackenzie, 1959).

Her bir kil mineral grubunun davranışı farklı olduğundan, mineral tipinin belirlenmesi önem arz etmektedir. Bir kilin kristalli yapısının tanınması en kolay X-ışını kırınımı analizi (XRD) ile yapılabilir.

Son zamanlarda yapılan çalışmalar polimer- tabakalı silika nanokompozit ve polimer-kil nanokompozit malzemeler üzerine odaklanmıştır. Az miktarda yapıya eklenen geleneksel parçacıklı kil dolgu malzemesi tarafından malzemenin mekanik özelliklerinde iyileşme gözlenir. Artan mekanik stabilite ile nanokompozit malzemenin camsı geçiş sıcaklığı artar. Ayrıca bu kompozitlerin gaz ve likid geçirgenliklerinde, çözücü alımlarında belirli azalmalar meydana gelir (Okpala, 2013).

2.3.1. Sepiyolitin Özellikleri

Sepiyolitin bir parçacığının boyut uzunluğu 0.2 ile 2 μm , genişliği 100 ile 300 Å, kalınlığı 50 ile 100 Å arasında olan lifli ya da levha (lath) benzeri morfolojiye sahip bir kil türüdür (Alvarez, 1973). Yapısı, mikro kristalin hidrat magnezyum silikattır. Teorik

olarak formülü Brauner ve Preisinger (1956) modeline göre, $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH}, \text{F})_4(\text{H}_2\text{O})_{4.8}\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir (Santaren, 1990; Darder ve diğ., 2006).

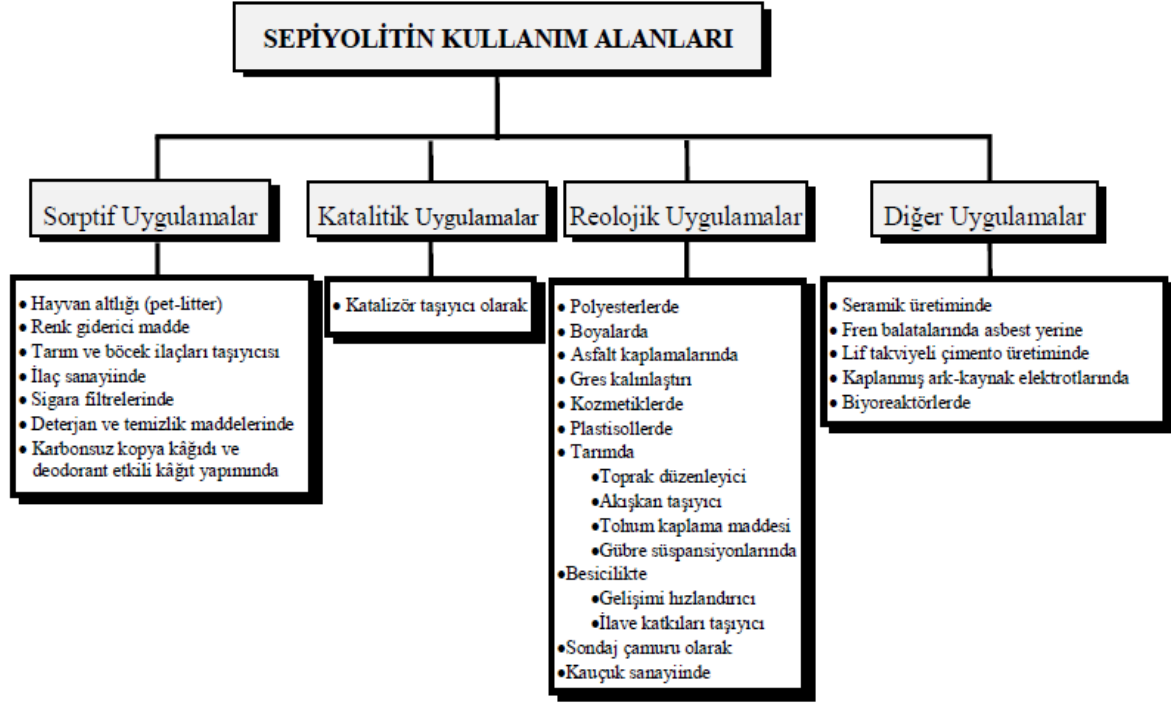
Tablo 2.3: Sepiyolitın kimyasal bileşimi (Tekin, 2004).

Bileşenler	Yüzde miktarı
Cr	0,01-0,1
SiO_2	52,90
Al_2O_3	0,27
MgO	25,89
CaO	0,01
Fe_2O_3	0,36
Yakma kaybı	20,55

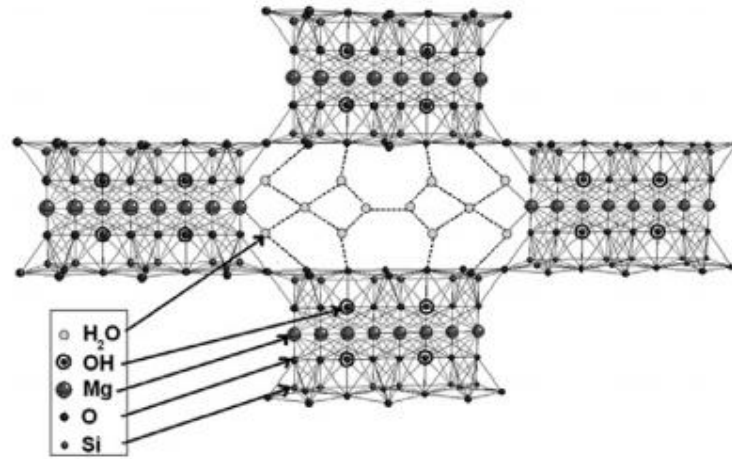
Doğada sepiyolit, amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklindedir ve dış görünüşü deniz köpüğünü andırması itibariyle almanca Meerschaum, günümüzde lületaşı adı ile bilinen α -sepiyolit ve küçük, yassı ve yuvarlak parçacıklar veya amorf agregalar halinde oluşan β -sepiyolit olmak üzere iki değişik yapıda oluşmaktadır. Diğer bir deyişle, pratik ve ticari anlamda işlemeye elverişli, yumru biçimli olanı α -sepiyolit ve tabakalı bir yapıya sahip olan, sanayi sepiyoliti olarak da bilinen ve süs eşyası yapımına uygun olmayan β -sepiyolit, tabakalı bir sepiyolit türü olarak, oluşumu, bileşimi, özellikleri ve kullanım alanları itibariyle α -sepiyolitten farklılık gösterir (Tekin, 2004; Güler, 1992).

Değişik formlardaki sepiyolitlerin yapısında 4 farklı su molekülü tanımlanmıştır. Bunlar, higroskopik su (kaba nem), zeolitik su, bağlı su (kristal suyu), hidroksil suyu (bünye suyu) şeklindedir (Tekin, 2004).

Bu mineral birçok teknolojik uygulamalar için temel olan, sortif özelliği ile kullandığı yağlarda ve meyve sularında renk açılması, koku ve kirleticilerin uzaklaştırılması, reolojik özelliği ile boya, kozmetik ve sondaj çamuru uygulamalarında ve katalitik özelliği sayesinde kataliz içinde birçok metal (Zn, Cu, Co, Pt, vs.) için destek olarak ve daha çok çeşitli uygulamalarda yer bulmuştur (Helmy ve Bussetti, 2008). Tablo 2.4 de gösterilmektedir.

Tablo 2.4: Sepiyolitın kullanım alanları (Çelik ve Sabah, 1999).

Sepiyolitın yapısında bulunan bloklar ve kanallar lif boyunca (*c*-axis) uzanır. Her bir yapı bloğu, iki dörtyüzlü silika tabakalardan ve Mg içeren bir merkezi oktahedral tabakadan oluşmaktadır. Çoğu bloklar Si-O-Si bağlar ile, uzun kenarlar boyunca birbirine bağlanmış ve bu *c*-axis boyunca kanalları oluşturur. Farklı bloklar arasındaki kovalent bağ sebebiyle sepiyolit, şişemeyen kil olarak tarif edilmiştir. Dış silikat tabakalarının süreksizliği sebebiyle, silanol (Si–OH) grupları mineralin yüzeyinde çok miktarda bulunur (Lemic ve diğ., 2005; Bilotti, 2009). Sepiyolitın Kristal Yapısı Şekil 2.6’ te verilmiştir.



Şekil 2.6: Sepiyolit kristal yapısı (Alkan ve Kızılcın, 2015).

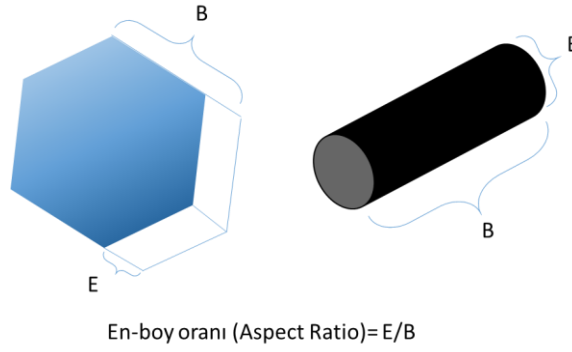
Sepiyolit yapısında bulunan mikroporlar ve kanallar ile ince boyutlu parçacıkların ve lifli yapının doğası yüksek yüzey alanı ($\sim 200\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$) (Liu ve diğ., 2012) ile açıklanır. Bu mineralin, şeritlerin tetrahedral tabakaları üzerindeki oksijen iyonları, Magnezyum iyonları ile koordine halde olan su molekülleri, lif eksenine boyunca Si-OH grupları olmak üzere 3 tür aktif adsorblama bölgesi vardır. Adsorpsiyon moleküllerin şekline, polaritesinden, boyutundan etkilenir (Lemic ve diğ., 2005). Toplam yüzey alanının %40-50' sini oluşturan dış yüzeye adsorplanabilmelerine rağmen yüksek molekül ağırlıkları ve düşük poleritelileri ile kanallara penetre olamazlar. Si-OH grupları organik türler için doğal adsorplama bölgesi olarak görev alır (Sandi ve diğ., 2002).

2.4. NANO BOYUTLU DOLGU MALZEMELERİ

Nano boyutlu dolgu malzemelerinin kullanılmasındaki amaç, malzemenin özelliklerine kattığı yeniliklerdir. Bu malzemeler, mikron boyutlardaki dolgu malzemelerinden farklıdır. Malzemenin özelliklerini iyileştirici etki gösterirler. Bunlar arasında nano boyutlu dolgu malzemeleri küçük çapta optiksel, mekaniksel, elektriksel kusurları gidermede önemli rol oynarlar. Ayrıca başlangıçtaki bulk yapıdan farklı olarak bu yapılar, polimer ile nano yapı arasında büyük arayüzey sağlayarak özellikleri uygun hale getirilmesi için bir fırsat sağlar (Schadler ve diğ., 2007).

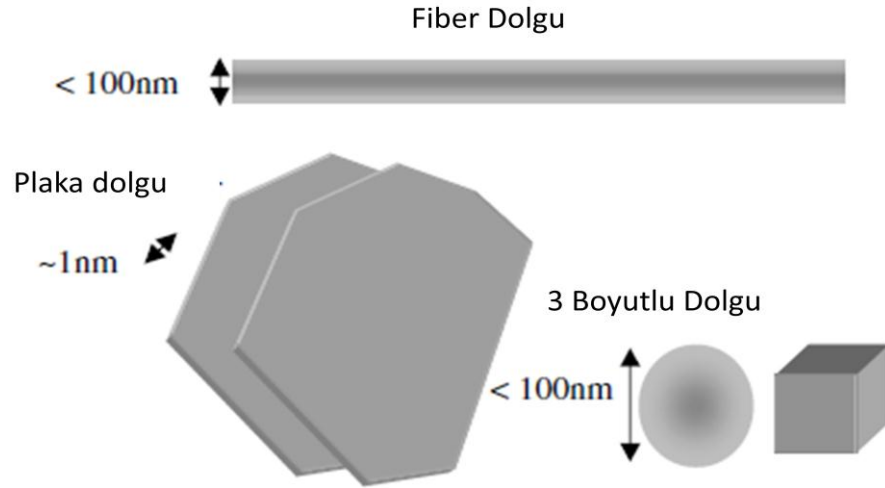
Polimer nanokompozit malzemelerde kullanılan nanoparçacıkların tipi ve miktarı, yüzey özellikleri, dağılımı, geometrisi, boyutu, en-boy oranı (Şekil 2.7), nanokompozitlerin özelliklerini direkt olarak etkilemektedir. Nano dolgu malzemesinin

küçük boyutu ve büyük yüzey alanı, yapıyı oluşturan bileşenler arasındaki etkileşimi artırır. Buna bağlı olarak, bir mikrokompozite göre daha iyi fiziksel özellik gösterdiklerini söylemek mümkündür (Emek, 2013).



Şekil 2.7: Nano dolgu malzemesinin en-boy oranı (aspect ratio).

Nano boyutlu dolgu malzemeleri, şekillerine ve boyutlarına göre çeşitlilik gösterirler. Bunları, 3 sınıf altında inceleyebiliriz (Schadler, 2003; Marquis ve diğ., 2011; Alexandre ve Dubois, 2000). Şekil 2.8’ de nano boyutlu dolgu madeleri şematize edilmiştir.

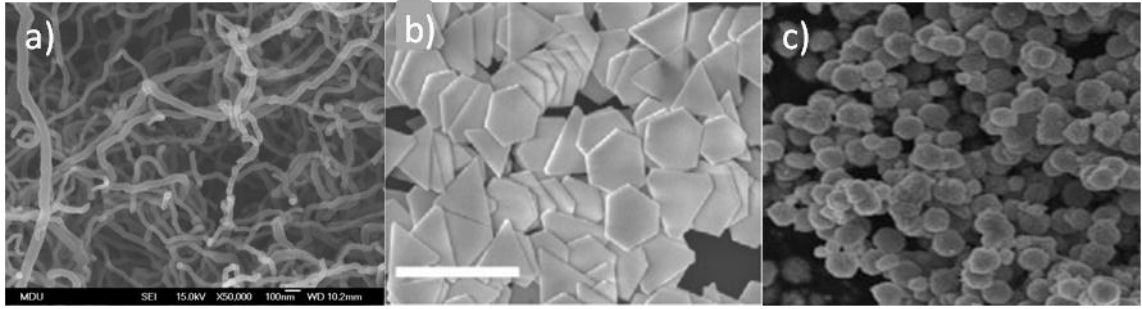


Şekil 2.8: Nano boyutlu dolgu malzemeleri çeşitleri (Schadler, 2003).

1. Fiberler ve Tüp Nano Dolgu Malzemeleri: Çapları 100 nm’den küçük ve en-boy oranı en az 100 olan iki boyutlu yapılardır. Örn. karbon nanotüpler (en-boy oranı 10^6), selüloz whiskerlerdir.

2. Plaka Şeklinde Nano Dolgu Malzemeler: Kalınlıkları 1 nm civarında tabakalı, tek boyutlu yapılardır. Diğer iki eksen arasındaki en boy oranı en az 25' dir. Örn. tabakalı silikatlar, Au nano plakalardır.
3. Küresel Parçacıklar: Tüm eksenleri neredeyse birbirine eş, en büyük eksen 100 nm'den küçük, 3 boyutlu yapılardır. Örn. küresel Au, TiO_2 nanoparçacıklardır.

Bu dolgu malzemelerine ait SEM görüntüleri, Şekil 2.9' da gösterilmektedir.



Şekil 2.9: a) Karbon nanotüplerin SEM görüntü örneği, b) Altın nano plakaların FE-SEM görüntü örneği, c) TiO_2 nanoparçacıkların SEM görüntü örneği.

3 boyutlu dolgu malzemeleri, tek boyutlu dolgu malzemelerine göre daima daha iyi dağılıma sahiptirler. Küresel parçacıklar tek bir noktaya dokunurken, tek boyutlu çubuklar veya tüpler uzunlukları boyunca etkileşim halindedirler. Bu durum aralarındaki etkileşimi artırır. 2 boyutlu levhaların da temas yüzeyi daha büyüktür. Artan etkileşim sebebiyle, tabakalı silikatlar, yığınlar, karbon nanotüpler yan yana gelerek ipe benzer ağlar oluştururlar. Bu oluşumlar van der Waals etkileşimlerini artırır. Düşük boyutlu kolloidlerden kümeleşmeye geçiş gerçekleşir. Bu sebeple üç boyutlu parçacıklar, levhalara ve tüplere göre daha kolay ve homojene yakın dağılım gösterir (Schaefer ve Justice, 2007).

Elektrosterik itme, nanoparçacıkların başka bir önemli etkileşimidir. Bu etkileşim özellikle doğal organik madde (NOM) veya yüksek polimer ağırlıklı triblok kopolimer, poliaspartat ve CMC gibi işlenmiş polimerler için önem arz eder. Bu adsorbe edilmiş polimerler ve NOM' un, nanoparçacıkların polimer üzerinde süspansiyonlarını ve elektrosterik itme ile parçacık hareketliliğini önemli bir şekilde etkilediğini göstermiştir (Joo ve diğ., 2009).

2.4.1. Nano Boyutlu Parçacıklar

Boyutları ve yüksek hacim/yüzey alanı oranları (Schadler, 2003) sebebiyle nanoparçacıklar, spesifik özelliklere sahiptirler. Bu sayede makro boyutlarına göre, çevreleriyle daha fazla etkileşime girerler. Ayrıca polimer matrikse eklenen her farklı tipteki nanoparçacığın polimer nanokompozitin özelliklerini farklı şekilde geliştirdiği bilinmektedir.

Metal tanecikler modern teknoloji uygulamalarında büyük ilgi odağı olmaktadır. Metal oksit nanoparçacıklar, sol jel teknik, hidrotermal, sonokimya (ultrasonik ses dalgaları kullanılarak ses dalgaları oluşturma) ve ortak çökeltme yöntemi ile üretilir. Bu sayede, silika, demir oksit, titan oksit ve bakır oksit gibi bir metal oksit ile bir polimerin termal kararlılığını arttırmak için kullanılmaktadır.

2.4.1.1. Titanyum Dioksit (TiO_2) Özellikleri

Titanyum (IV) oksit, titanik asit anhidrit, titanya, titanik anhidrit veya Ti beyaz olarak da bilinen TiO_2 , titanyumun doğal oluşumlu oksitidir. TiO_2 , 79.9 g/mol molekül ağırlıklı, 2972°C kaynama noktalı, 1843°C erime noktalı ve 25°C' de 4.26 g/cm³ göreceli yoğunluklu, beyaz, yanmaz ve kokusuz bir tozudur. TiO_2 , beyaz pigment olarak kullanılan az çözünür bir partiküldür (Shi ve diğ., 2013). Ayrıca, TiO_2 sulu ortamdan etkilenmez ve hem asidik hem de bazik çözeltilere karşı dayanıklıdır. Ucuzdur, geri dönüştürülebilir, tekrar kullanılabilir ve üretilmesi nispeten basittir (Buzby ve Shah, 2007).

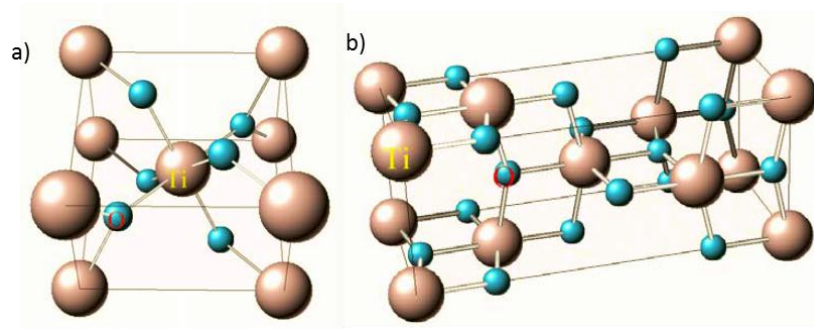
Kimyasal Yapısı

TiO_2 , doğada 4 farklı poliform olarak bulunur: anataz (tetragonal), rutil (tetragonal), brokit (ortorombik) ve TiO_2 (B) (monoklinik)' dir. Bunlara ek olarak rutilden başlayarak sentezlenen iki adet yüksek basınç formu vardır: PbO_2 yapılı $\text{TiO}_2(\text{II})$ ve hollandit yapılı $\text{TiO}_2(\text{H})$ şeklindedir (Carp ve diğ., 2004). TiO_2 ' nin formları arasında en çok rutil, anataz, brokit formları meydana gelir. Bu formlar arasında, kristal yapı, stabilite, sertlik, yoğunluk gibi fiziksel, renk, parlaklık, kırılma indeksi gibi optiksel farklılıklar vardır (Markowska-Szczupak ve diğ., 2011).

TiO₂' nin yaygın olarak kullanılan kristal yapıları rutil ve anatazdır (Şekil 2.10). Bu yapıların birbirinden farkı, her birimdeki tetrahedral yapılarındaki atom sayısından ve a_0 ve c_0 örgü sabitlerinden kaynaklanır. Bir birim rutil hücre, $a_0=4.593 \text{ Å}$ ve $c_0=2.958 \text{ Å}$ örgü sabitli altı atom içerir. Bir anataz birim hücre ise her bir birim için $a_0=3.785 \text{ Å}$ ve $c_0=9.511 \text{ Å}$ örgü parametreli on iki atom içerir. Bu da, fotokatalitik uygulamalarda iki yapı içinde anataz nispeten daha büyük bir fotokatalitik etki gösterir ve anataz fotokatalitik oksidasyon reaksiyonları için daha sık kullanılır. Ancak, anatazın geniş band boşluğu (3.2 eV) sadece güneş tayfının UV kısmının absorpsiyonuna izin verir. Bu durum band boşluğunu değiştirmek için istenebilir. Böylece fotokatalitik etkinliği arttırmak için spektrumun görünür bölgesinde absorplanabilir (Buzby ve Shah, 2007).

Düşük sıcaklıklarda kararlı olan anataz, piramit görünümündedir. Rutil formu, yüksek sıcaklıklarda oluşup iğne yapısındadır. Yani, yarı kararlı anataz formun düşük sıcaklıklarda elde edildiği ve yüksek sıcaklıklarda (700 °C) daha kararlı olan rutil faza dönüştüğü bilinmektedir. Buna bağlı olarak, rutil ve anataz diğer formlara göre daha önemli bir rol oynamaktadır (Sönmezoğlu, 2010).

TiO₂ nanoparçacıklarının sentezi için sol-jel yöntemleri, hidrotermal, solvotermal ve emülsiyon çöktürme gibi çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Bu metotlarla TiO₂ hazırlamak başarılı olmasına rağmen geleneksel yollar ile sentezlenen TiO₂ nanoparçacıklar en az kristallidir ve geniş boyut dağılımı göstermektedir (Zhao ve diğ., 2007).



Şekil 2.10: TiO₂' in kristal yapıları a) rutil, b) anataz' ın birim hücreleri (Esthappan, 2012).

TiO₂ nanoparçacıkların zaman zaman, kendi kendine oluşan topaklanmaları sebebiyle yapıda daha düşük aktivite gösterirler. Oluşan agregatlar aktif yüzey alanının hızla azalmasına sebep olur. Bu oluşumların önlenmesi amacıyla polimerik filmler,

kompozitler ya da fiberler ve karbonlu malzemeler kullanılarak topak oluşumu engellenir (Caratto ve diğ., 2013).

TiO₂' in Uygulama Alanları

Uygulamalarda TiO₂' in performansını etkileyen birçok faktör vardır. Parçacık boyutu, kristallliği ve morfolojisi etkinliğini belirleyen özelliklerden en önemlileridir (Sagadevan, 2013). Nano boyuttaki TiO₂, mikro TiO₂'den daha iyi bir yüzey alanı sunar. Bu sayede kullanıldığı uygulamaların etkinliğini artırır (Adams ve diğ., 2006).

Tao ve diğ. (2007) tarafından öne sürülen çalışmada, TiO₂ ile oluşturulan nanobiyokompozitlerde TiO₂' in yapının termal kararlılığını ve mekaniksel dayanıklılığını arttırdığı bulunmuştur. Yapılan çalışmada sol jel yöntemiyle kitosan/TiO₂ hibrid filmi elde edilerek kopma mukavemeti hesaplanmış ve termal kararlılığı incelenmiştir. TiO₂ eklenmiş yapının bulk polimerden mekaniksel olarak daha iyi özellik gösterdiği çalışılmıştır. TGA analizinde ise saf kitosan 600°C' ye kadar dayanıklılık gösterirken, polimere TiO₂ ilave oluşturulan hibrid film 800°C' ye kadar dayanmaktadır ve bu sıcaklıkta TiO₂' ye ait kalıntılar bulunmaktadır.

Yapılan araştırmalarda TiO₂, toz formu ve ince film halinin stabilitesi ve fotoduyarlılığı sayesinde tercih sebebi olmaktadır. Özellikle TiO₂ filmler mantarları, virüsleri, yosunları, bakterileri öldürme yeteneğine sahiptirler. Aynı zamanda bakteri yaşamını engellerler ve hücrelerinin yıkımına sebep olurlar. Bu özellikler sayesinde hastanelerde, otellerde ve ticari alanlarda kullanılmaları amaçlanmıştır (Armela ve diğ., 2007).

Günümüzde, TiO₂' nin fotokatalitik aktivitesine bağlı olarak, UV ışını kullanılarak sayısız çalışma yapılmaktadır. Son zamanlarda, nano boyuttaki TiO₂ parçacıkları birçok özellikleri ile araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Boyutlarının küçülmesiyle artan bant boşlukları ve küçük TiO₂ parçacıkların çok büyük yüzey alanına sahip olması bunlardan başlıcalarıdır (Fu ve diğ., 2005).

TiO₂' nin fotokatalitik aktivite özelliğinin ortaya çıkmasından sonra, dünyada ciddi bir problem haline gelen çevre kirliliği sorunlarına çözüm yaratabileceği için özellikle enerji ve çevresel sorunlarda karşılaşılmaması beklenen güçlüklerle savaşmada, TiO₂ üzerindeki ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyalar

kirliliğin önemli bir kısmını oluşturur. Zhu ve diğ. (2012) tarafından yapılan çalışmada, TiO_2/ZnO /kitosan nanokompozit film elde edilmiş ve güneş ışığına maruz bırakılarak, titanyum dioksit-çinko oksit yarıiletken çiftinin fotokatalitik aktivitesinden yararlanarak metil oranjin sulu çözeltisinin rengini giderme çalışmaları yapılmıştır. 4 saat güneş ışığı altında, az miktarda fotokatalist kullanılarak metil oranj çözeltisinin rengi %97 azaltılmıştır. Bu sayede, güneş ışığı altında boya atık suların rengi kolaylıkla giderilmesi sağlanmıştır.

TiO_2 aynı zamanda UV ışını altında antibakteriyal özellik de göstermektedir. TiO_2 , UV ışını ile fotokatalitik olarak uyarıldığında yüzeyi ile etkileşen bakterileri öldürme yeteneğine sahiptir. Çoğu çalışmada, TiO_2 ' nin UV lamba ile *E.coli* bakterilerini öldürerek ortamı dezenfekte ettiği bilinmektedir (Verdier ve diğ., 2014; Huang ve diğ., 2000). Yapılan çalışmalarda, TiO_2 ' nin bakterilere karşı toksik etki gösterdiği ispatlanmıştır (Simon-Deckers ve diğ., 2009). TiO_2 ' nin toksisitesi bakteri hücresinin üzerindeki parçacıkların hareketiyle ilgili olabilir (Adams ve diğ., 2006). Nano boyuttaki TiO_2 hem gram pozitif, hem de gram negatif bakterilerine karşı etkindir. Ancak yapılan bir çalışmada, hem gram pozitif (*Bacillus Sp.*), hem de gram negatif (*E.coli*) bulunan bir ortamda *E.coli*' nin daha duyarlı olduğu bulunmuştur (Rincon ve Pulgarin, 2005). Yapılan bir diğer çalışmada ise, gram negatif bakterinin gram pozitive göre daha az duyarlı olduğu gözlenmiştir (Adams ve diğ., 2006). Genel olarak, TiO_2 ' nin bakteriler üzerinde etkin olduğu söylenebilir.

TiO_2 gibi fotoaktif metal oksitler, UV ve güneş ışığı altında aktive edildiğinde dezenfeksiyon yeteneğine sahiptir. UV ışınlarına maruz kaldığında bant boşluk enerjisi büyüyen TiO_2 ' in, değerlik bandından iletim bandına bir elektron geçişi olur. Yani, enerji bakımından zengin elektron-boşluk çifti oluşur ve güçlü oksidan olan çeşitli reaktif oksijen türlerini (ROT) oluşturan su ve oksijen molekülleri ile etkileşime girebilir. Böylece bir nano TiO_2 ' in yüzeyinde veya yakınında ROT oluşumu, hücre membranında oksidatif yıkıma ve mikroorganizmaların aktivitelerini kaybetmelerine sebep olabilir (Li ve diğ., 2011).

TiO_2 ' in mikroorganizma hücresinin yıkımını sağlayan fotokatalitik özellikleri sıralandığında (Fu ve diğ., 2005);

1. Fotolitik olarak uyarılmış TiO_2 katalisti, elektron-boşluk çifti üretir. Bu elektron-boşluk çifti, TiO_2 yüzeyine göç eder.
2. TiO_2 'deki fotojenere olmuş boşluklar katalist/su arayüzeyinde adsorbe olmuş H_2O ya da OH^- ile reaksiyona girebilir, yüksek reaktif hidroksi radikaller üretir ve elektronlar oksijen boşlukları ile reaksiyona girerek süperoksit iyonlarına dönüşür.
3. Oluşturulan çeşitli yüksek aktif oksijen türleri, TiO_2 yüzeyinde adsorbe olmuş organik bileşikleri/hücreleri okside edebilir ve mikroorganizmaların ölümü gerçekleşir.

TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesinin bağlı olduğu birçok faktör vardır. Kullanılan her polimerin türü ve miktarı, parçacıkların boyutları, spesifik yüzeyleri, malzemenin tipolojisi (Ding ve diğ., 1996), kristal fazın miktarı, safsızlıklar, yüzey korozitesi ve sentezleme metodu (Gribb ve Banfield, 1997) bunlardan bazılarıdır. TiO_2 nanoparçacıkların ideal fotokatalist olmasının sebeplerinin başında ise uygun maliyetli, doğada çokça bulunabilir, güçlü oksidan ve en önemlisi insanlar için zararsız olması gelmektedir (Caratto ve diğ., 2013).

TiO_2 'in, organizma içinde olan yüzey etkileşimleri genetik hasara sebep olmaktadır. Bu küçük parçacıklar, vücut içinde serbestçe dolaşarak oksidatif stres açığa çıkarır ve buna bağlı olarak hücre ölümüne neden olmaktadır. Hücre içinde serbest radikallerin (her tarafa saldıran saldırgan kimyasallar) sebep olduğu oksidatif stres, kansere yol açan önemli mekanizmalardan biridir.

2.5. KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

2.5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Scanning Electron Microscope)

Günümüzde malzeme bilimlerine ilgi giderek artmaktadır. Bu alanda önem kazanan konuların başında yüzeylerin karakterizasyonu ve analizi gelmektedir. Gerek fiziksel, gerekse kimyasal değişikliklerin öncelikle maddelerin birbiri ile teması ile başladığı düşünülürse temas yüzeylerinin ayrıntılı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesinin önemi kolayca anlaşılır.

Bugün tüm dünyada çeşitli araştırma merkezleri ve laboratuvarlarda yeni bir malzeme türü geliştirilirken yüzey karakterizasyonu yapılması gereken çalışmaların başında gelmektedir. Yani kimyasal karakterizasyon kadar yüzeylerin topolojisi ve morfolojisi ile yüzeylerin kimyasal yapılarını bilmek de, kimyasal karakterizasyonu kadar önemlidir. Bu sayede, katalitik aktiviteden biyoyumluluğa kadar pek çok konudaki davranışların mekanizmalarını açıklamak mümkün olabilmektedir².

1600' lü yılların başında keşfedilen elektron mikroskobu zamanla oldukça ilerleme kaydetmiş ancak ışık mikroskobunun büyültme gücü 2500' ü geçememiştir. Bu, bazı materyallerin incelenmesinde yetersiz kalmıştır ve daha küçük nesnelerin incelenmesi için daha büyük büyültme gücüne sahip mikroskoplara gereksinim duyulmuştur³.

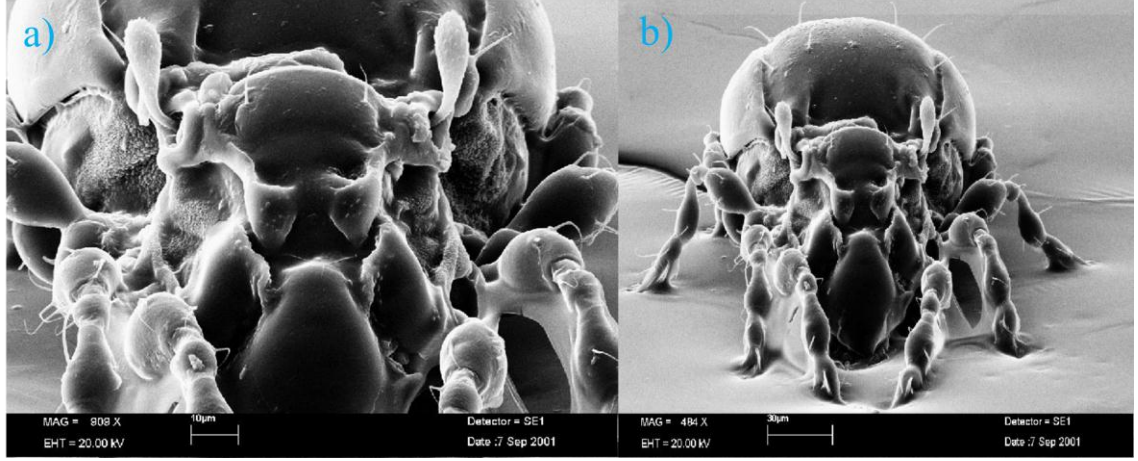
1931 yılında, elektron mikroskobu üzerine çalışmakta olan Ruska ve çalışma ekibi görme ve görüntü üretme, nesnelerden yansıyan ışınların işlenmesine bağlı olduğundan elektronların dalgaboyunun çözünürlüğü sınırladığını düşünmüşlerdir. Daha sonra Broglie Eşitliğini kullanarak elektron dalga boylarının optik mikroskopta kullanılan ışığın dalga boyundan beş kat daha kısa olduğunu ispatlamışlardır. Böylece elektron mikroskoplarının, optik araçlardan daha iyi bir çözünürlüğe sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak, 1932 yılında Max Knoll ve Ernst Ruska adlı iki Alman bilim adamı görüntüyü oluşturmak için, foton yerine elektronları kullanan taramalı elektron mikroskobunu geliştirmişlerdir (Bogner ve diğ., 2007).

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü oluşumu, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında çeşitli girişimler meydana gelir. Bu girişimlerin sonucunda meydana gelen etkilerin, uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla görüntü elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir (Tatar, 2015). Günümüzde SEM' in ayırım gücü 0.05 nm' ye kadar

²https://www.academia.edu/1747599/Taramal%C4%B1_Elektron_mikroskobu_ve_Ge%C3%A7irimli_Elektron_Mikroskobu_Ders_notlar%C4%B1, [Ziyaret Tarihi, Ağustos, 2015].

³<http://tip.baskent.edu.tr/egitim/mezuniyetoncesi/calismagrp/ogrsmpzsnm12/11.2.pdf>, [Ziyaret Tarihi, Ağustos, 2015].

inmiştir. Büyütme miktarı ise 5X- 300 000X arasında değişebilmektedir (Ünver, 2011). Şekil 2.11’ de kenenin 484X ve 909X büyütmedeki SEM görüntüsü görülmektedir.



Şekil 2.11: Kene SEM görüntüleri a) 909X büyütme, b) 484X büyütme.

SEM analizlerinde, biyolojik, botanik, hücre biyolojisi, tıp (Adli Tıp, anatomi, mikrobiyoloji, biyokimya, fizyoloji, toksikoloji, patoloji), yeryüzü bilimleri ve malzeme bilimlerinden elde edilen örnekleri 100.000 kez büyütülerek yüzey yapıları görüntülenir ve yüzeyde meydana gelen farklılıklar değerlendirilir (Kapakin, 2006). Malzeme bilimlerinde yüzey özelliklerinin bilinmesi, polimerlerde, ambalaj maddelerinde, yarıiletken malzeme ve biyomalzemelerde ön plana çıkmaktadır⁴.

Analiz yapılacak çoğu biyolojik ve mineralojik numuneler iletken değildir. İletken olmayan numunelerin SEM görüntülerini elde etmek için geliştirilen tekniklerden en çok uygulananı, numune yüzeyine tozlaşma veya vakumda buharlaştırma uygulanarak ince bir metalik film tabakasıyla kaplandığı tekniktir (Bulun, 2010). Kaplama materyali olarak genellikle altın kullanılır. Ancak, platin, osmiyum, iridyum, tungsten, krom, grafit gibi metaller de kullanılabilir. Örnekler statik elektrik şarjını önleyecek kadar iletken olsalar dahi, çözümlemeyi artırmak ve sinyalleri kuvvetlendirmek için kaplanmaları önerilir (Ünver, 2011). Aşırı kalın kaplama yüzey ayrıntılarını örteceğinden kaplama yaparken dikkat edilmesi gereklidir (Bulun, 2010). SEM’ de ince filmler ve toz numuneler analiz edilebilir (Turhan ve Özcan, 2012).

⁴https://www.academia.edu/1747599/Taramal%C4%B1_Elektron_mikroskobu_ve_Ge%C3%A7irimli_Elektron_Mikroskobu_Ders_notlar%C4%B1, [Ziyaret Tarihi, Ağustos, 2015].

2.5.2. Elementel Analiz Yöntemleri

Hazırlanan malzemelerin yapısında hangi elementlerin bulunduğu ve stokiyometrik oranları veya bu elementlerin ne tür bağlar ile bağlı olduklarının tespitinde kullanılmak üzere çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Günümüzde en yaygın olarak kullanılanları “X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)” ve “Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi (EDS)” yöntemleridir.

2.5.2.2. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

10 nm kalınlığındaki bir yüzeye duyarlı karakterizasyon yöntemlerinden biri olan X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ya da Kimyasal Analiz için Elektron Spektroskopisi (ESCA) olarak adlandırılır. XPS tekniği, bir katının yüzeyi vakum ortamında tek enerjili X-ışınları gönderilerek uyarılıp, uyarılma sonucunda saçılan elektronların kinetik enerjilerinin bir elektron spektrometresiyle ölçülmesi temeline dayanır. X-ışını kaynakları olarak genellikle $MgK\alpha$ (1253,6 eV) veya $AlK\alpha$ (1486,6 eV) kullanılarak bütün elementlerin karakteristik bağlanma enerjilerini hesaplamak mümkündür.

XPS ile katı yüzeylerdeki birkaç nanometre kalınlığındaki filmlerin, yüzeydeki atomik bileşimin % dağılımı, stokiyometrik oranları, yüzeyin atomik bileşimindeki değişim miktarı ve kaplama kalınlığı hakkında detaylı bilgi alınabilir. Katı yüzeyde analiz yapılabildiği gibi iyonik sıvılarda da analiz yapılmaktadır.

Bu teknikte, X-ışınları yüzeyi bombardıman ettikten sonra numunedeki elementlere ait olan elektronlar saçılır. Kantitatif veriler, pik yükseklikleri, pik alanları ve kimyasal çevrelerin tanımlanması ile piklerin yerleri ve ayrımlarından çıkarılabilir. Piklerin ayrılması bağlanma enerjilerinin farklı olmasından kaynaklanır. X-ışını yüzeye gönderildiğinde, X-ışını demeti fotonlarından biri bağlanma enerjisi (E_b) seviyesindeki K kabuklarından bir elektron koparır (Kartal, 2015).

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad (2.1)$$

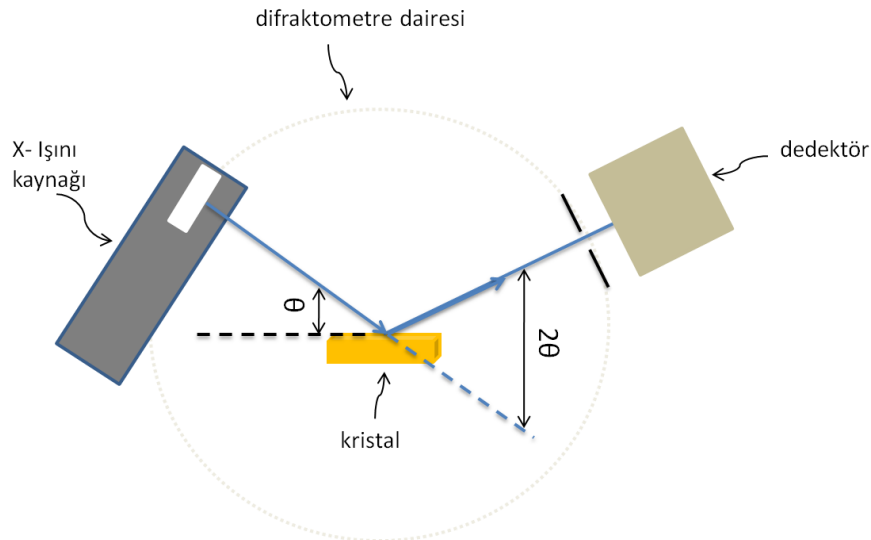
Yayımlanan elektronların kinetik enerjisi; E_k , bir elektron spektrometre ile ölçülür. w ise spektrometrenin iş fonksiyonudur. Buradan E_b bulunur. Her elementin E_b ' si kendine özgüdür, bu sayede her element için XPS ayırt edici bir tekniktir.

2.5.3. X- Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi

X-ışını kırınımı (XRD), kristal malzemelerin karakterizasyonu için güçlü bir tekniktir. Bu çok yönlü tekniğin temeli, örnekle etkileşerek yansıyan ve kırılan X-ışınlarına ait verilerin toplanmasına dayanır. Kristallerin atomlarının geometrik düzeni, kristal yapıda olup olmadıkları ve aralarındaki mesafe hakkındaki çoğu bilgi bu yöntemle elde edilmektedir. Bundan dolayı XRD, kristal yapı bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir.

2.5.3.1. X- Işını Kırınımı

XRD çalışmalarında, dalga boyu sabit X-ışınları kullanılır. Dalga boyu sabit X ışını üretebilmek için ısıtılan bir tungsten filamandan ısı etkisi ile yayınlanan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır. X ışını tüpünden saçılan X ışınları numune üzerine gelerek kırınım gerçekleşir (Kırmızıgül, 2008).



Şekil 2.12: XRD çalışma prensibi.

Bir toz difraktometrede numune etrafında dönecek şekilde, bir kol üzerinde hareketli bir dedektör bulunur. Numune dedektör ile aynı eksen etrafında döner; dönme hızı, dedektörün dönme hızının tam olarak yarısıdır. Numune yüzeyi, her zaman gelen ve kırınımına uğrayan demetlerin tam ortasında yerleşiktir. Toz numune gelen ışına göre θ

açısı kadar döndürüldüğünde yansıyan ışınlar ise dedektöre göre 2θ açısı kadar dönmüş olur. Yani numune, yüzeye gelen ve kırılan ışınlar ile θ açısı yaparken, dedektör 2θ kadar açı yapar. Dedektör, kırınımın sayılarını almaktadır. Aldığı bu sonuçlar ile de X-ışını difraktogramı elde edilir (Hasançebi, 2006).

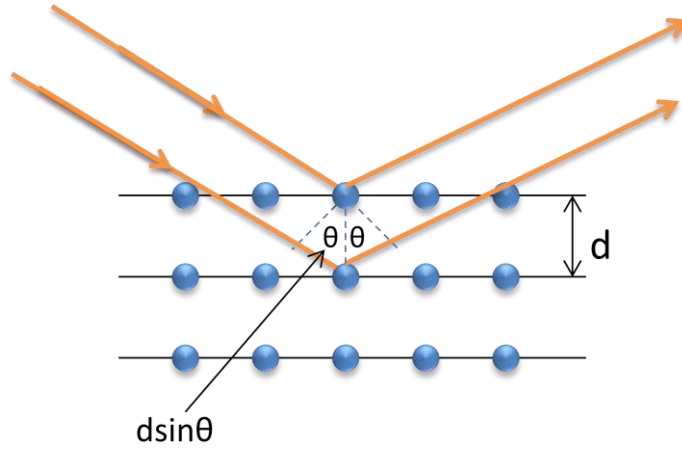
XRD yöntemi, basit inorganik katılardan, DNA ve proteinler gibi daha kompleks yapıdaki molekülleri içeren materyallerin kristal yapıları, kimyasal bileşimleri ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi sağlayan analitik bir tekniktir (Kartal, 2015). Bu tekniğin basit kimyasal analizlerden farklı olarak malzemenin içinde bulunan kimyasal bileşenlerin cinsi ve bu bileşenlerin malzeme içinde hangi fazda bulundukları belirlenerek nitel analiz yapılabilir. Aynı zamanda nicel analiz yapmak da mümkündür. Çünkü malzeme içinde var olan bileşenlerin sahip olduğu piklerin şiddeti, bu bileşenin malzeme içindeki oranına bağlıdır. Piklerin şiddetine ve genişliğine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi verilebilir. İyi bir kristalin, yarı pik genişliği dardır ve pik şiddeti yüksektir (Kırmızıgül, 2008).

2.5.3.2. Bragg Kırınım Yasası

X-ışınlarının bulunmasından sonra, 1912 yılında Max Von Laue tarafından X-ışını kırınımı keşfedilmiştir. Max Von Laue, periyodik bir kristale atomlar arası uzaklık mertebesinde dalga boyuna sahip X-ışını göndermiştir. Kristale gönderilen X-ışınları kırınımına uğramıştır. X-ışını kırınımında kristallerin kullanımı, İngiliz Fizikçi Bragg tarafından geliştirildiği için Bragg Kırınımı olarak bilinir (Köktaş, 2009).

Kristale belli bir açıyla gelen elektromanyetik dalga, kristale çarptığında her atomda ışımanın bir kısmı saçılır. Saçılma şiddetleri, doğrudan atomlar arası uzaklıklar ile ilgilidir. Şekil 2.13' daki gibi iki boyutlu bir periyodik atom düzeni ile bir X-ışını demetinin etkileşmesini göz önüne alalım. Şekildeki iki ardışık düzlemden yansıyan iki dalga arası yol farkı; $2d\sin\theta$ ' dir. Kırılan dalgaların aynı fazda olabilmesi için yol farkı λ dalga boyunun tam katları olmalıdır (Köktaş, 2009).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \text{ (Bragg yasası) (n:1,2,3)} \quad (2.2)$$



Şekil 2.13: Bragg kırınımı şematize edilişi.

λ : gelen ışığın dalgaboyu

n : tam sayı

d : düzlemler arası uzaklık

θ : gönderilen demetin gelme açısı (Cullity 1978).

2.5.3.3. Parçacık Boyut Hesaplaması

Nano boyuttaki parçacıkların pik derecesi, ortalama parçacık boyutu hesaplanırken Debye-Scherrer formülü (Şekil 2.14) kullanılır (Theivasanthi ve Alagar, 2013; Mahdi ve diğ., 2013).

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Şekil 2.14: Debye-Scherrer formülü.

λ : X-ışınının (0,1540 nm) dalga boyu,

β : FWHM (yarı maksimumda tam genişlik),

θ : kırınım açısı,

D : parçacık çapı boyutudur.

2.5.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Yöntemi

Termogravimetrik analiz (TG veya TGA), kontrollü olarak arttırılan sıcaklık sonucunda analizi yapılacak maddenin kütesinde meydana gelecek azalmaların, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak incelendiği yöntemdir. Ordinatta kütle, apsiste zaman

veya sıcaklık olmak üzere grafikler çizilir. Bu grafiklere kütle kaybı eğrisi, termal bozunma eğrisi veya termogram denir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları, genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır (Blaine ve Hanh, 1998).

Uçucu bileşenlerin buharlaşması, hava ya da oksijen ortamında metalin oksitlenmesi, organik bileşiklerde inert gaz bulunan ortamlarda termal bozunma, heterojen kimyasal reaksiyonlar, ferromanyetik malzemelerde sıcaklıkla manyetik özelliklerin değişimi gibi TGA eğrilerinin kütle kaybı basamaklarını oluşturan birçok farklı neden olabilir ⁵.

⁵<http://www.an-ka.com/KMDefault.aspx?cntid=1219>, [Ziyaret Tarihi, Ağustos, 2015].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR

Bu çalışmada, kitosan (Sigma-Aldrich, orta molekül kütleli, CAS No:9012-76-4) ve sodyum karboksimetil selüloz (CMC) (C5678 Sigma, düşük viskoziteli, CAS No: 9004-32-4) gibi iki farklı biyopolimer matriks olarak kullanılarak iki farklı nanobiyokompozit malzeme sentezlenmiştir. Oksalik asit (Merck, $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, Molekül Ağırlığı 126,07 g/mol, CAS No: 607-006-00-8) ile kitosan çözeltisi oluşturulmuştur. Yapıya katılan sepiyolit (Turan Madencilik, Eskişehir, Molekül ağırlığı 60,08 g/mol, CAS No: 7631-86-9) ile yapıya termal olarak katkı sağlamıştır. TiO_2 (Merck, Molekül ağırlığı 79,87 g/mol, CAS No: 13463-67-7) eklenerek nanoboyutta parçacıklar oluşturularak nanobiyokompozit yapı incelenmiştir.

3.2. NANOBIYOKOMPOZİT MALZEMENİN HAZIRLANMASI

Nanobiyokompozit malzemeler hazırlanırken çözücü dağılım metodu (solution dispersion metod) kullanılmıştır. Malzemeler, hiçbir ileri teknoloji kullanılmadan ve oldukça ekonomik olarak elde edilmiştir. Bu malzemelerin sentezi şu şekildedir;

3.2.1. Kitosan/ TiO_2 Nanobiyokompozit Malzemesinin Sentezi

Bu çalışmada kitosan biyopolimeri ile oluşturulacak Kitosan/ TiO_2 nanobiyokompozit malzemenin sentezi şu şekilde gerçekleşmiştir.

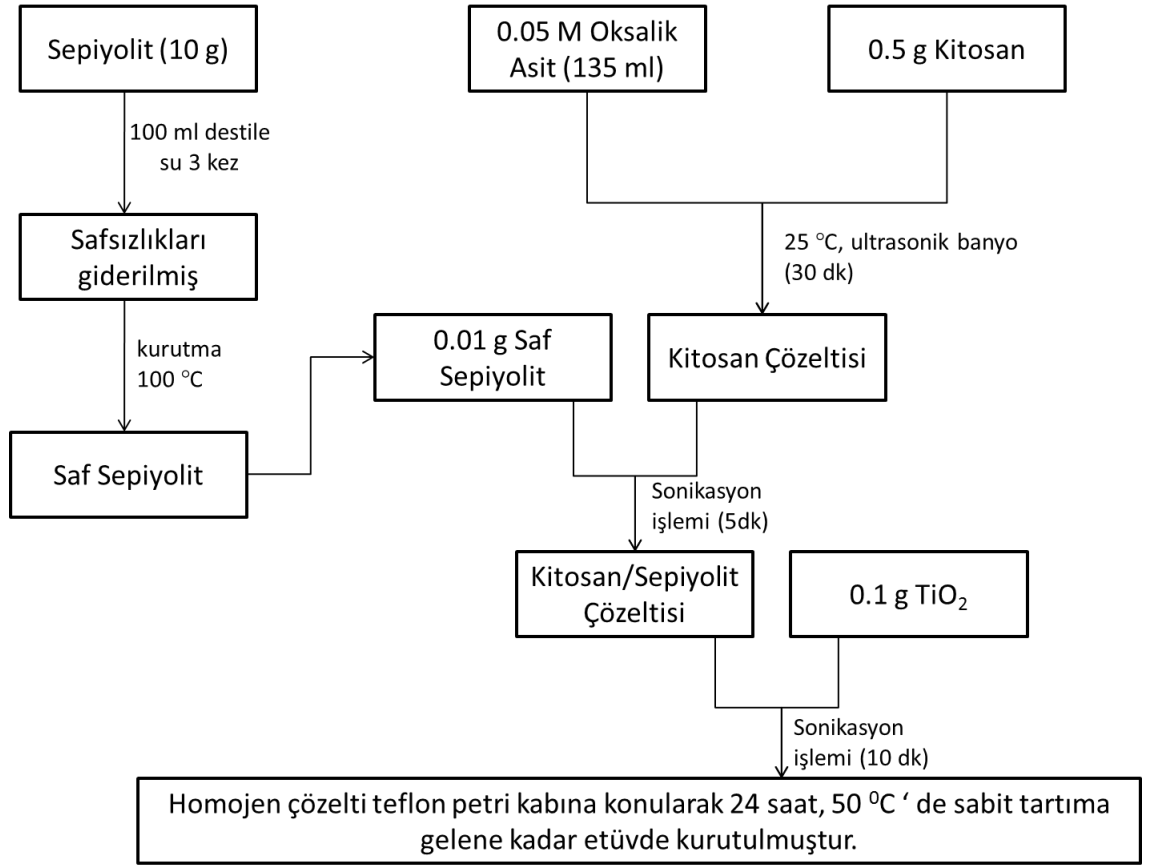
0.05 M 135 ml oksalik asit çözeltisi hazırlandı. 0.5 g Kitosan, oksalik asit çözeltisinde, 25°C’ de, 30 dk, ultrasonik banyoda çözüldü. 0,1 g TiO_2 ilave edilerek 10 dk daha sonikasyon işlemine maruz bırakılarak homojen hale getirildi. Teflon petri kabına döküldü. 24 saat sabit tartıma gelene kadar 50°C ‘de etüvde kurutuldu. Çalışmalarda kullanılmak üzere desikatörde saklandı.

3.2.2. Kitosan/Sepiyolit/TiO₂ Nanobiyokompozit Malzemesinin Sentezi

Bu çalışmada kitosan biyopolimeri ile oluşturulacak Kitosan/Sepiyolit/TiO₂ nanobiyokompozit malzemenin sentezi birkaç adımdan oluşmaktadır.

İlk olarak 10 g sepiyolit, kullanılmadan önce, yapısındaki safsızlıkları gidermek amacıyla 3 kez destile su (100 ml) ile yıkanıp, sıcaklığı 100°C olan etüvde kurutuldu. Parçacık boyutları küçültülmesi amaçlanarak bir havanda ezildi. Çalışmalarda kullanılmak üzere desikatörde saklandı.

0.05 M 135 ml oksalik asit çözeltisi hazırlandı. 0.5 g kitosan, oksalit asit çözeltisinde, 25°C' de, 30 dk, ultrasonik banyoda çözüldü. Kitosan çözeltisine 0,01 g sepiyolit ilave edilerek 5 dk sonikasyon işlemi yapılarak Kitosan/Sepiyolit hazırlanmış oldu. Son olarak, 0,1 g TiO₂ ilave edilerek 10 dk daha sonikasyon işlemine maruz bırakılarak homojen hale getirildi. Teflon petri kabına döküldü. 24 saat sabit tartıma gelene kadar 50°C 'de etüvde kurutuldu. Çalışmalarda kullanılmak üzere desikatörde saklandı.



Şekil 3.1: Kitosan/Sepiyolit/TiO₂ nanobiyokompozit malzemesinin sentez şeması.

3.2.3. CMC/TiO₂ Nanobiyokompozit Malzemesinin Sentezi

Bu çalışmada CMC biyopolimeri ile oluşturulacak Kitosan/TiO₂ nanobiyokompozit malzemenin sentezi şu şekilde gerçekleştirilmiştir.

0,1 g CMC, 50 ml destile su ile manyetik karıştırıcıda çözüldü. Kabarcıkların oluşmasını önlemek adına bir gece bekletildi. 0,02 g TiO₂ ilave edilerek 7 dk sonikasyon yapıldı. Teflon petri kabına döküldü. 24 saat sabit tartıma gelene kadar 50°C' de etüvde kurutuldu. Çalışmalarda kullanılmak üzere desikatörde saklandı.

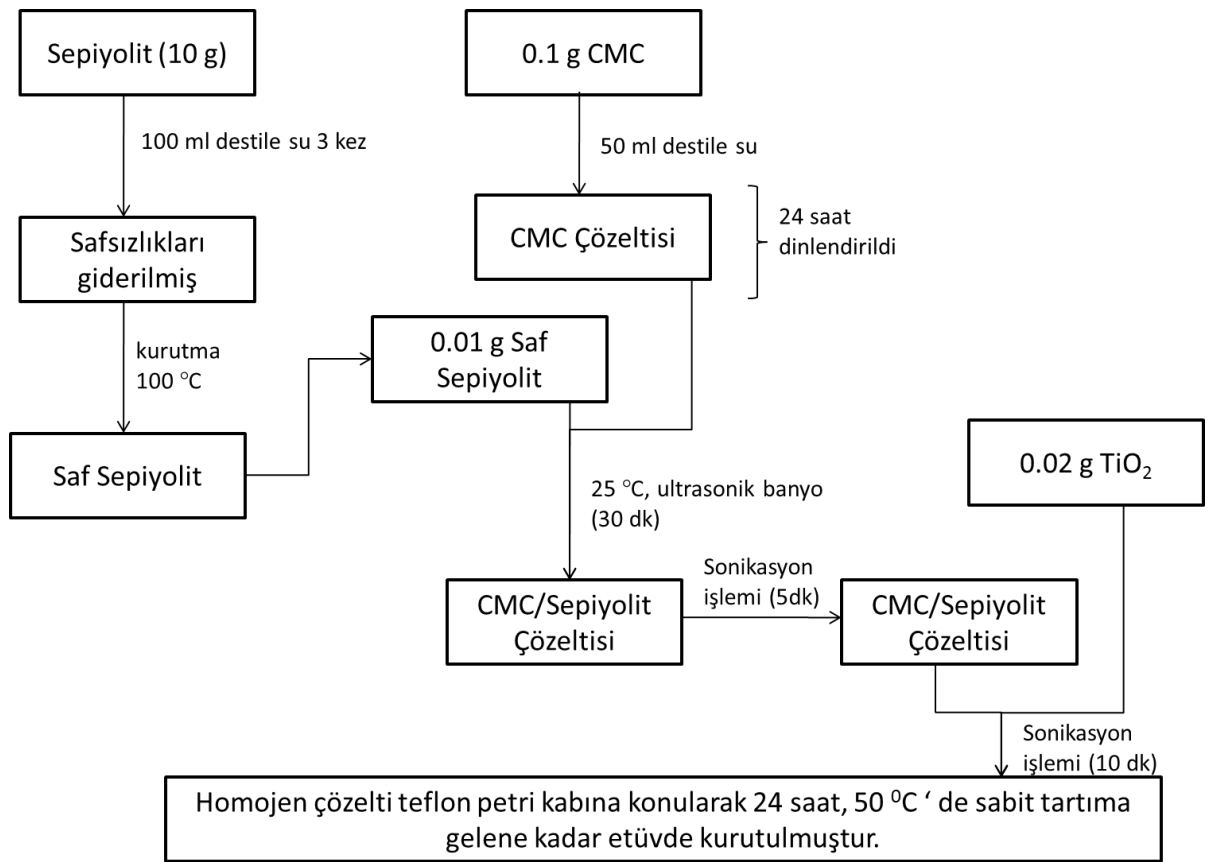
3.2.4. CMC/Sepiyolit/TiO₂ Nanobiyokompozit Malzemesinin Sentezi

Bu çalışmada CMC biyopolimeri kullanılarak oluşturulacak CMC/Sepiyolit/TiO₂ nanobiyokompozit malzemenin sentezi birkaç adımdan oluşmaktadır.

Kitosan ile yapılan deneylerde kullanılan sepiyolit kullanılmıştır.

İlk olarak, 0,1 g, 0,3 g ve 0,5 g CMC kullanılarak 50 ml destile su ile manyetik karıştırıcıda çözülerek, 3 ayrı CMC çözeltisi oluşturuldu. Kabarcıkların oluşmasını önlemek adına bir gece bekletildi. Daha sonra, hazırlanan CMC çözeltilerine 0,01 g sepiyolit katılarak, 25°C’ de, 30 dk ultrasonik banyoda çözüldü. 5 dk sonikasyon işlemi yapılarak homojenize edildi.

Son olarak, hazırlanan CMC/Sepiyolit çözeltilerine, 0,02 g TiO_2 ilave edilerek 7 dk sonikasyon yapıldı. Teflon petri kabına döküldü. 24 saat sabit tartıma gelene kadar 50°C ‘de etüvde kurutuldu. Çalışmalarda kullanılmak üzere desikatörde saklandı.



Şekil 3.2: CMC(0,1g)/Sepiyolit/TiO₂ nanobiyokompozit malzemesinin sentez şeması.

3.3. ANALİZLERDE KULLANILAN ENSTRÜMANLAR

3.3.1. Yüzey Morfolojisi (SEM)

SEM analizleri, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Proses ve Reaktör A.B.D. Araştırma Laboratuvarı II' de FEI marka, QUANTA FEG 450 cihazıyla yapılmaktadır. Çalışma voltajı 30 kV' a kadar çıkmaktadır ⁶. Ayrıca görüntüyü x500000' e kadar büyütme ve 2 nm' ye kadar çözünürlüğe sahiptir.



Şekil 3.3: FEI Quanta 450 Feg SEM.

3.3.2. Yapısal Karakterizasyon (XRD)

Tezde X-ışını ile karakterizasyon analizlerinde kullanılan XRD analiz cihazı, İstanbul Üniversitesi Teknoloji Transfer Merkezi Merkez Laboratuvarı (MERLAB)' da bulunan Rigaku D/Max-2200/PC XRD Cihazı, 200 Vac 3q 20 A/50 Hz güç kapasitesine sahip bir yüksek teknoloji ürünü olup standart ve yüksek sıcaklık fırın üniteleri ile hizmet vermektedir. Cu kaynaklı (A4 1L-Cu / 60 kV, 2.0 kw) X ışını tüpü ve tüpün ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna (Thermo NESLAB, M 100) sahip olan cihazda monokromatize X-ışını elde edilmesini sağlayan Grafit Monokromatör kullanılmaktadır.

X-Işını Toz Difraktometre dedektörünün Theta-2Theta ve 2Theta-Theta taramaları sonucu kırınım deseni elde edilmektedir⁷.

⁶https://arlab.istanbul.edu.tr/arlab/front/browse_envanter.html?envid=771, [Ziyaret Tarihi, Ağustos, 2015].

⁷<http://ttm.istanbul.edu.tr/?p=8697>, [Ziyaret Tarihi, Ağustos, 2015].



Şekil 3.4: Rigaku D/Max-2200/PC XRD cihazı.

Analiz edilecek numune öğütülerek toz haline getirilir. X-Işını Kırınım Deseni çekimi ve sepiyolit minerali için Kalitatif Kil analizi yapılarak çekimler gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. Elementel Analiz (XPS)

XPS analizleri, Koç Üniversitesi, Yüzey Bilimi ve Teknoloji Merkezinde (KUYTAM), KUYTAM B32 Yüzey Analiz laboratuvarında bulunan Thermo K- Alpha X Işını Fotoelektron Spektrometre ile yapılmıştır.



Şekil 3.5: Thermo K- Alpha X ışını Fotoelektron Spektrometre.

3.3.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA Analizleri, İstanbul Üniversitesi, Proses ve Reaktör Tasarımı A.B.D.' nda bulunan TGA-50 SHIMADZU termogravimetrik analiz cihazı ile yapılmıştır. Bu cihaz ile 1g' a kadar analiz yapılabilmektedir. 20-1000°C arası çalışmaktadır.



Şekil 3.6: SHIMADZU TGA-50 Termogravimetrik Analizör.

3.3.5. Kullanılan Diğer Cihazlar

Nanobiyokompozitin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi işlemlerinde kullanılan diğer cihazlar; etüv (elektro-mag, M 420 P), sonikatör (BANDELIN SONOPLUS), hassas terazi (RADWAG, AS 220/C/2), ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (AREX), ultrasonik banyo (J. P. SELECTA, ULTRASON H-D) şeklindedir.

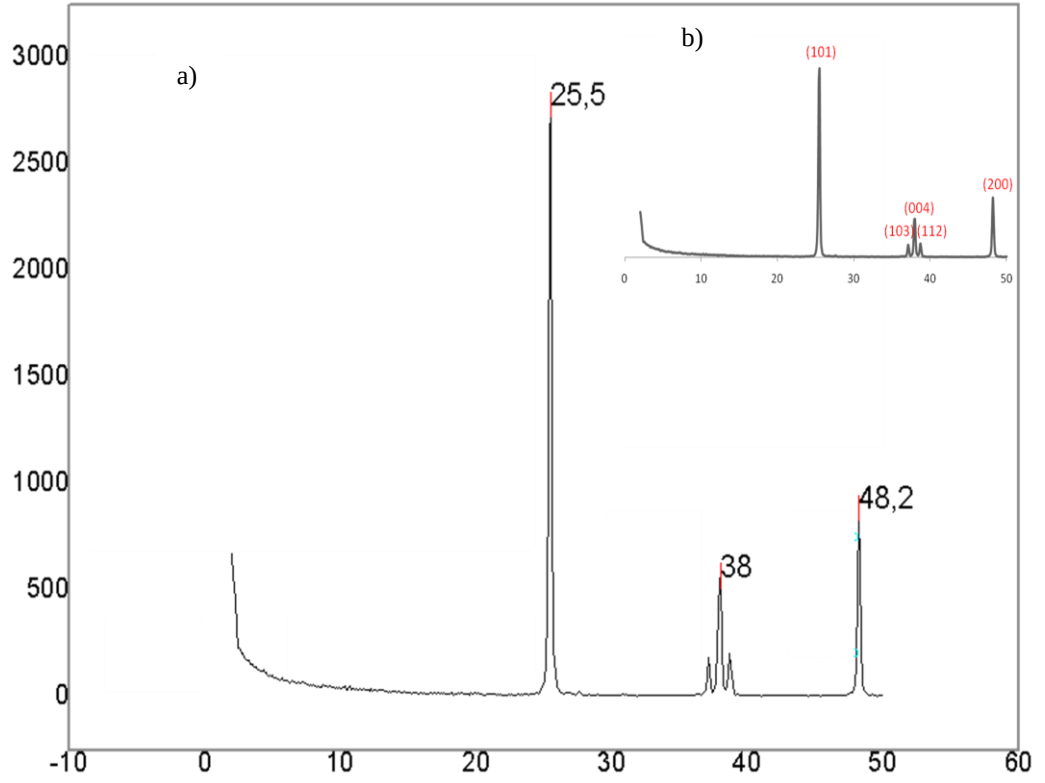
4. BULGULAR

Geliştirdiğimiz nanobiyokompozitlerde, stabilizatör olarak iki farklı biyopolimer olan kitosan ve karboksimetil selüloz (CMC) kullanılmıştır. Nanobiyokompozitlerin içerisine termal özellikleri iyileştirmek amacıyla sepiyolit kil minerali katılmıştır. Son olarak da, TiO_2 katılarak nanobiyokompozitler içerisinde dağıtılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda, kullanılan malzemelere ve oluşturulan nanobiyokompozit malzemelere ait veriler çeşitli yöntemler ile incelenmiştir.

4.1. X-IŞINI KIRINIMI (XRD) ANALİZİ

4.1.1. TiO_2 Nanoparçacıklarının XRD Karakterizasyonu

Kullanılan TiO_2 ' e ait X-ışını difraksiyon sonuçları -Orijin Pro 8 programı kullanılarak oluşturulan grafikler ışığında- değerlendirildiğinde; TiO_2 ' e ait $2\theta = 25,5^\circ$, 38° ve $48,2^\circ$ de üç ayrı pik gözlenmektedir. $2\theta = 25^\circ$ ve 48° deki güçlü pikler, TiO_2 ' nin anataz fazında olduğunu gösterir. Tüm bu pikler standart spektrum (JCPDS no: 84-1286) ile uyum içerisindedir (Thamaphat ve diğ., 2008). XRD Grafiğinde, gözlenen pikler (101), (103), (004), (112), (200) düzlemlerine karşılık gelmektedir, (101) düzlemi en belirgindir ve tüm pikler anataz fazının kristal yapısı ile birebir eşleşme göstermektedir (SG: $I4_1/amd$; JCPDS No. 21-1272) (Yang ve diğ., 2008; Yang ve Zeng, 2004).



Şekil 4.1: a) TiO₂' nin XRD de 2θ=0-50° arasında verdiği spektrumlar, b)Yapıdaki anataz kristallerinin eksenleri.

Orijin Pro 8 programı ve çeşitli verilerin değerlendirilmesi suretiyle, TiO₂ piklerinin kaç nm'lik parçacık boyutlarından kaynaklanmış olduğu, Debye- Scherer formülü ile hesaplanmıştır. Buna göre yapıdaki parçacıkların yaklaşık 55 nm civarında (Tablo 4.1) olduğu söylenebilir.

Tablo 4.1: TiO₂ nanoparçacıklarının boyut analizi için kullanılan veriler.

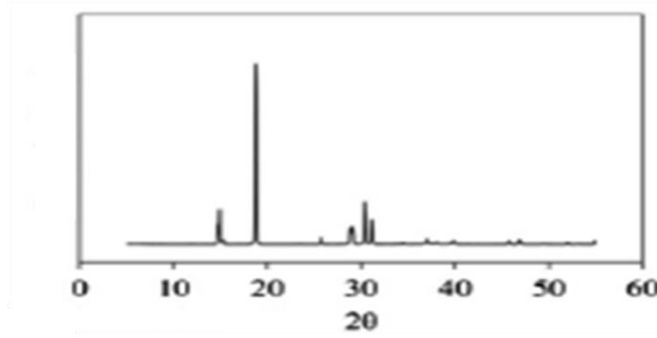
Yükseklik	2θ	θ	cos θ	FWHM(°)	FWHM Radyan	βcosθ	Boyut (nm)
2779	25,5	12,75	0,97534	0,258	0,00258	0,002516	55
565,667	38	19	0,94552	0,27071	0,0027071	0,002557	54
883,667	48,2	24,1	0,91283	0,26274	0,0026274	0,002398	58

Tez çalışması kapsamında nanobiyokompozitin karakterizasyonuna yönelik yapılan analizlerden varılan bulgular aşağıda verilmiştir.

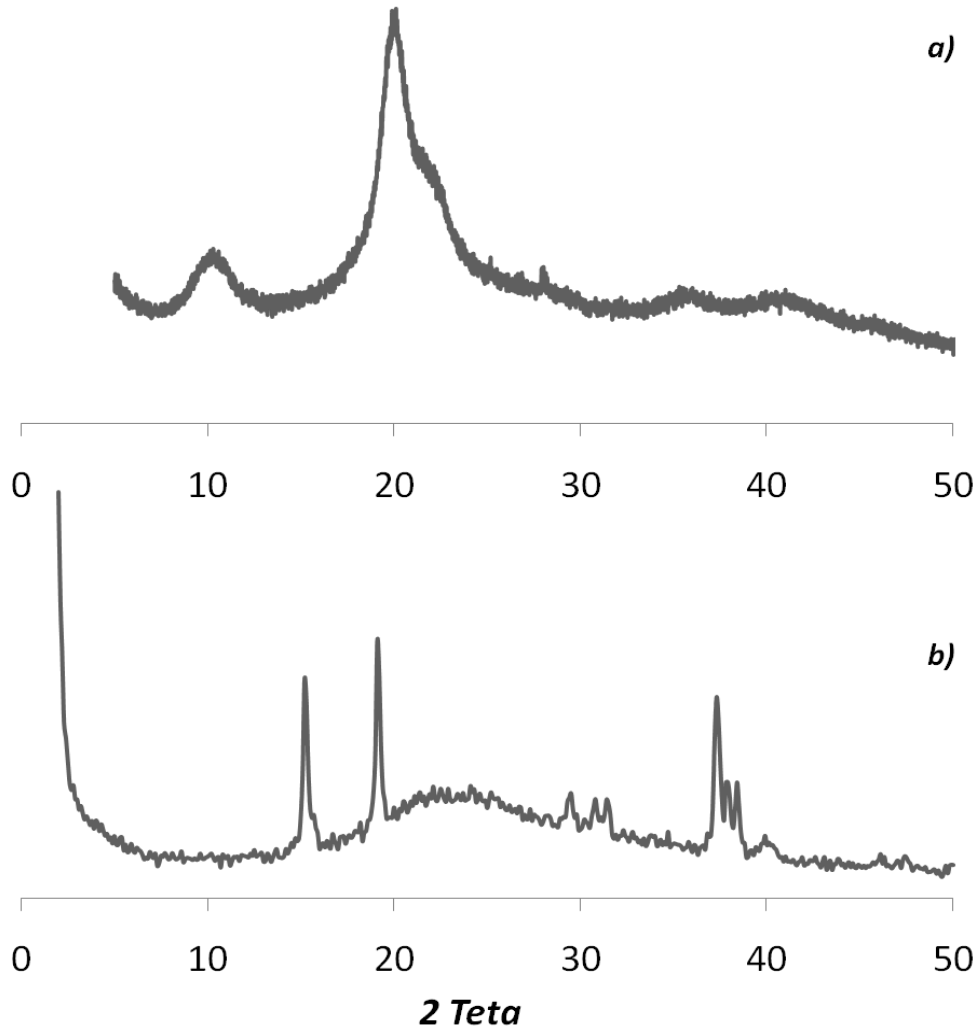
4.1.2. Kitosan Filminin XRD Analizi

Yapıda kullanılan kitosan biyopolimeri, oksalik asit içerisinde çözülerek nanobiyokompozit malzemenin hazırlanmasında kullanılmıştır. Kitosan filmine (CHİ-F) ait XRD grafiği Şekil 4.3 (b)' de görülmektedir;

Fadzallah ve diğ. (2014) tarafından yapılan çalışmada, oksalik asite (OA) ait pikler görülmektedir (Şekil 4.2). Toz kitosana (CHİ-T) ait, XRD difraksiyonunda (Şekil 4.3 (a)), $2\theta = 20,1^\circ$ ve $10,2^\circ$ de kitosana ait başlıca karakteristik iki yaygın pik gözlenmektedir (Kumar ve Koh, 2012; Kumirska ve diğ., 2010). Oksalik asit ile kitosanın etkileşimi sonucu, CHİ-F' ye ait XRD difraksiyonunda (Şekil 4.3 (b)) görülen, $2\theta = 15,2^\circ$ ve $19,3^\circ$ ve $37,3^\circ$ pikler ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.2: OA' ya ait XRD grafiği (Fadzallah ve diğ., 2014).

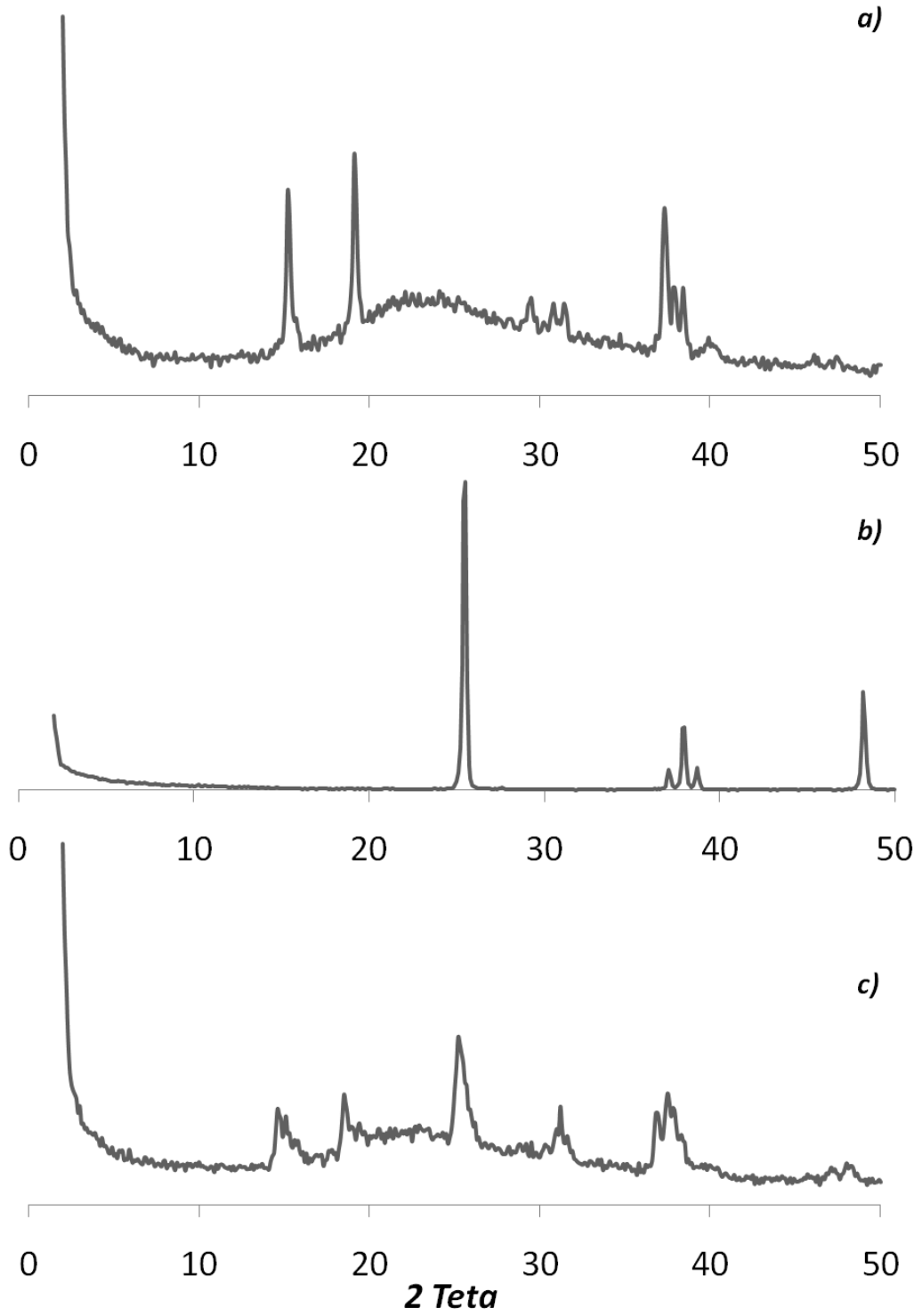


Şekil 4.3: a) CHI-T, b) CHI-F' ye ait XRD Spektrumları.

4.1.2. Kitosan Biyopolimeri ile Hazırlanan Nanobiyokompozit Malzemenin XRD Analizleri

Kitosan biyopolimeri kullanılarak oluşturulan, Kitosan/TiO₂ (CHI-Ti) ve Kitosan/Sepiyolit/TiO₂ (CHIS-Ti) nanobiyokompozit malzemeler sırasıyla Şekil 4.4-4.5' de verilmiştir.

Şekil 4.4(c)' de yapıda bulunan tüm piklerde küçülme ve genişleme gözlenmiştir. Bu da yapının kristal hale ait simetrisinin bozularak TiO₂'in kalın kitosan tabakasıyla kaplanmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca grafiğe bakıldığında tüm pikler, 2 θ açısında yerini korumaktadır.

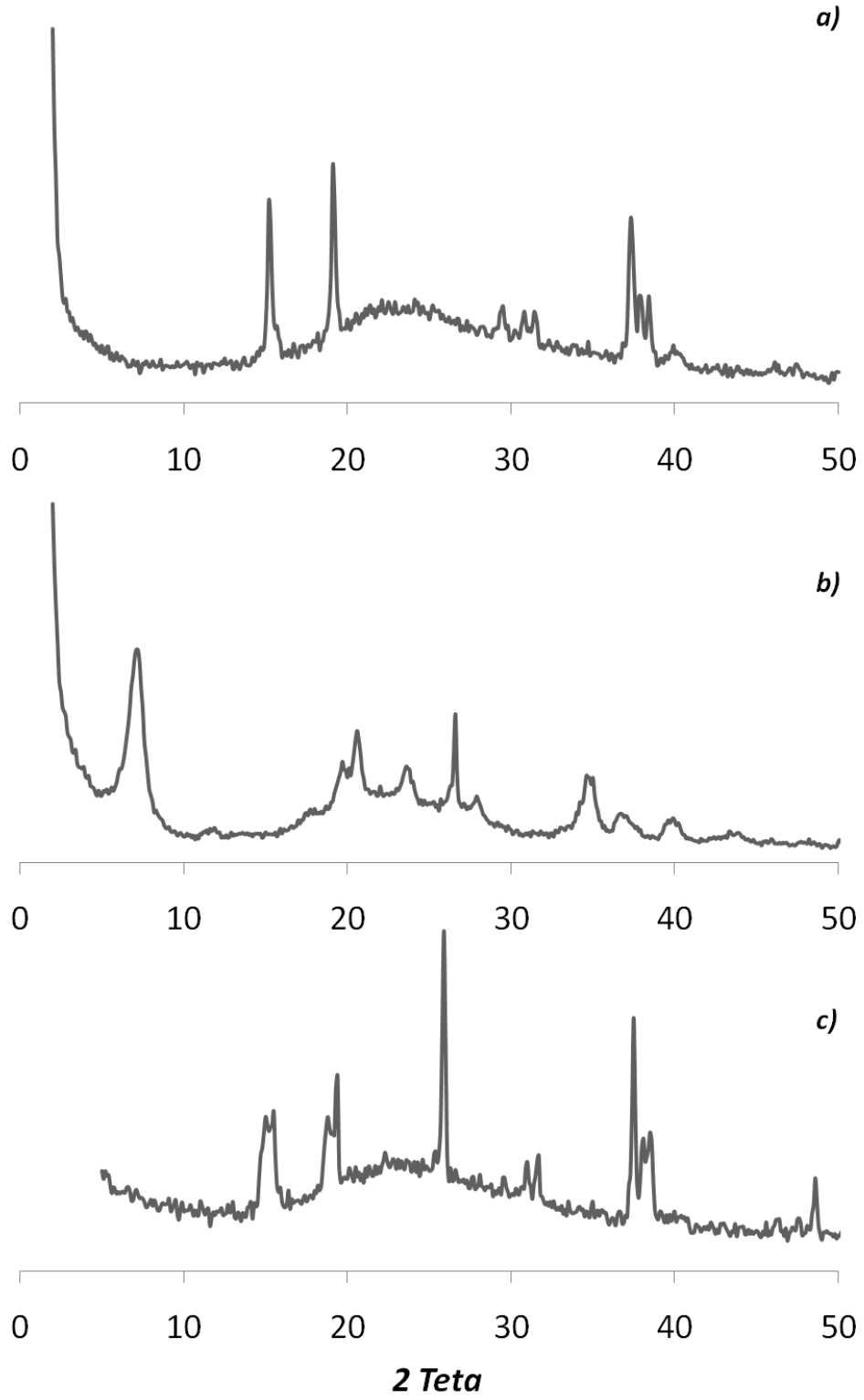


Şekil 4.4: a) CHI-F, b) TiO₂, c) CHI-Ti' ye ait XRD Spektrumları.

Şekil 4.5 (b) de sepiyolit kiline (SEP) ait XRD grafiğinde, $2\theta = 7.2^\circ$ de (110) (d: 1,23 nm) saf sepiyolite ait karakteristik pik görülmektedir (Soheilmoghaddam ve diğ., 2014; Kumar ve diğ., 2010). Diğer piklerde sepiyolit kil mineralini temsil eden piklerdir. Şiddeti daha az olan bu pikler, sepiyolit kilin karakteristik pikinin yanı sıra, kalsit, kuvars ve asbest gibi safsızlıkları da içerir. CHİS-Ti' ye ait XRD grafiğine bakıldığında SEP' e ait pik gözlenmemektedir. Bu da SEP' in lif demetlerinin, tamamen lif lif ayrılmış olduğunu yani yapı içerisine yapraklanmış (exfoliye) dağıldığını gösterir (Chen ve diğ., 2007; Alkan ve Benlikaya, 2009).

Sepiyolit yaklaşık $300\text{m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahiptir. Yüzeyinde bulunan yüksek yoğunluktaki silanol grupları bulunan sepiyolit ile, organik dallanmış yapıdaki fonksiyol gruplar arasında güçlü etkileşimler meydana gelerek birleşme reaksiyon (coupling reaction) gerçekleşir. Bu durum yapının termal özelliklerini de geliştirebilir (Soheilmoghaddam ve diğ., 2014). Silanol grupları, silikatın dış yüzeyindeki her bloğun köşelerine konumlanır. Bu sayede, sepiyolit ile kitosan arasındaki etkileşim artar ve silanol grupları ile kitosanın yapısında bulunan hidroksil grupları arasında hidrojen bağları meydana gelir. Kitosanın yapısında bulunan amino grupları düşük pH' larda protonlandığında, polikasyon elektot gibi davranarak, eksi yükle yüklü sepiyolit substratı ile karşı karşıya gelirler. Polimer matriksin içinde sepiyolit miktarındaki artış ile aralarında elektrostatik etki oluşması sebebiyle kitosan sepiyolit yüzeyine daha fazla tutunur (Darder ve diğ., 2006; Huang ve diğ., 2012).

CHİS-Ti malzemesiyle CHİ-Ti malzemesinin XRD' sini karşılaştırdığımızda, CHİS-Ti' nin XRD' sindeki TiO_2 nanoparçacıklara ait piklere bakarak TiO_2 ' nin kristal yapısının koruduğunu görmekteyiz Şekil 4.5 (c). Bu durum, polimerin TiO_2 ile bağ yapamaması, polimerin sepiyolit ile bağ yapmasından kaynaklanmaktadır. Bu sayede TiO_2 nanoparçacıklar yapısını korumuş ve polimer matrikste dağılmış halde bulunmaktadır.

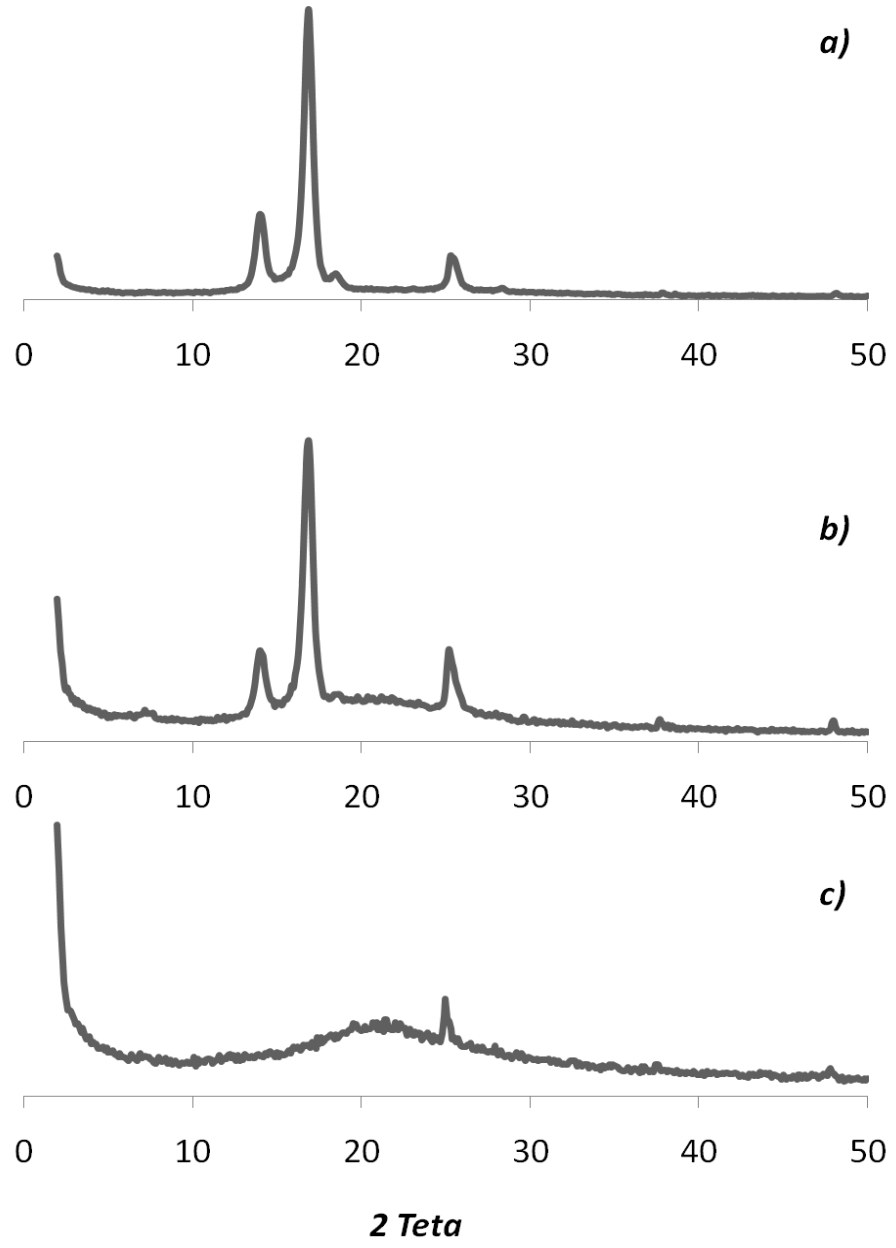


Şekil 4.5: a) CHİ-F, b) SEP, c) CHİS-Ti' e ait XRD Spektrumları.

4.1.3. CMC Biyopolimeri ile Hazırlanan Nanobiyokompozit Malzemenin XRD Analizleri

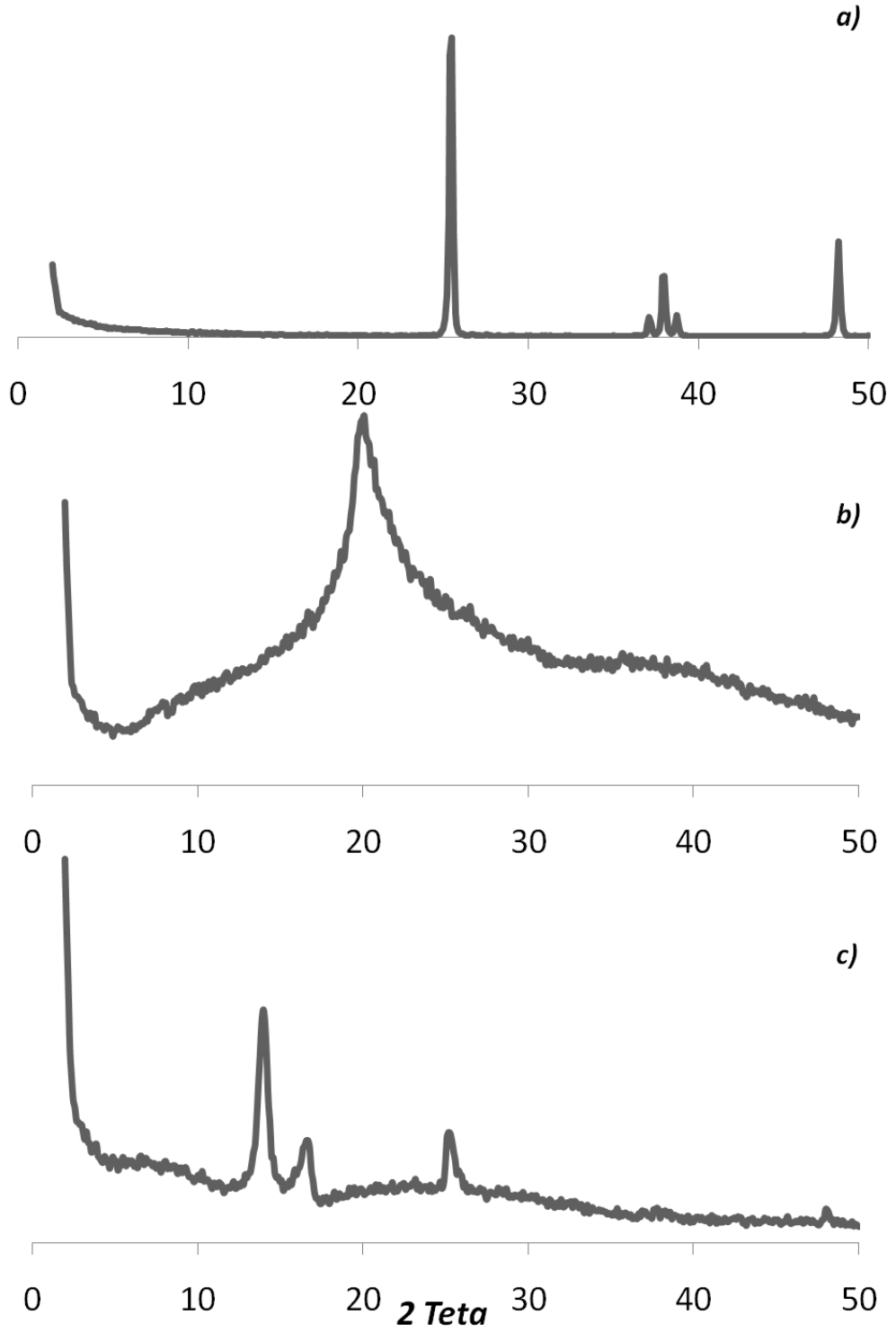
Toz CMC' ye (CMC-T) ait XRD spektrumu ile, CMC miktarı arttırılarak (sırasıyla 0,1g, 0,3g, 0,5g) oluşturulan CMC(0,1g)/Sepiyolit/TiO₂ (CMC1S-Ti), CMC(0,3g)/Sepiyolit/TiO₂ (CMC3S-Ti), CMC(0,5g)/Sepiyolit/TiO₂ (CMC5S-Ti) nanobiyokompozit malzemelerin ve yapıya kil dolgu malzemesi (SEP) katılmadan oluşturulan CMC/TiO₂ (CMC-Ti) nanobiyokompozit malzemenin XRD spektrumları, Şekil 4.6-4.8' de verilmiştir.

Şekil 4.6' da farklı CMC miktarları ile hazırlanan, CMC/Sepiyolit/TiO₂ nanobiyokompozitlerinin XRD grafikleri görülmektedir. Buna göre, CMC miktarı azaldıkça, yapının kristalitesinin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.6: CMC miktarı artırılarak a) CMC1S-Ti, b) CMC3S-Ti, c) CMC5S-Ti oluşturulan CMC/Sepiyolit/ TiO_2 ’ lere ait XRD spektrumları.

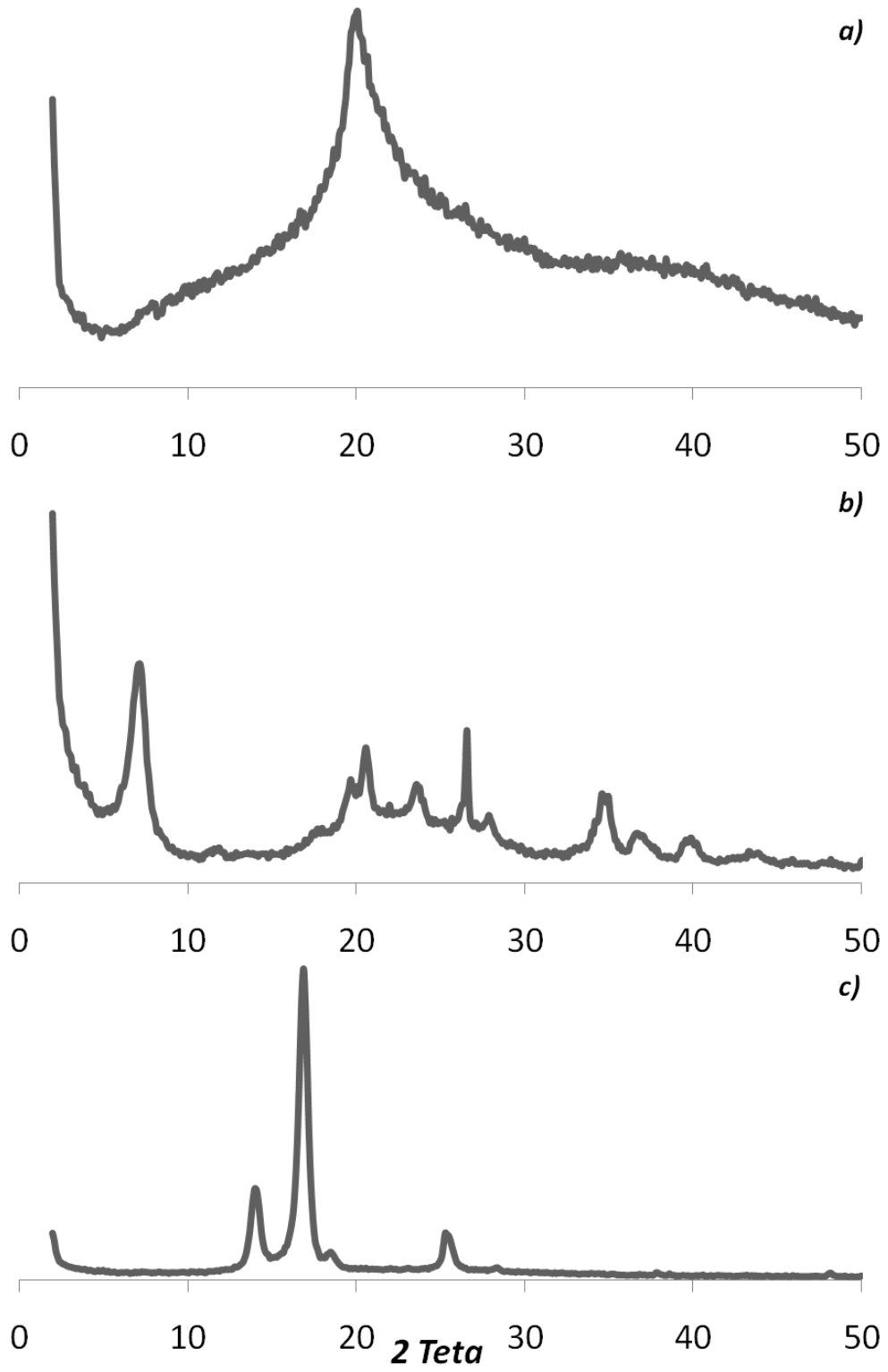
Şekil 4.7 (b)' ye ait XRD grafiğinde $2\theta = 20,1^\circ$ de CMC' ye ait amorf pik görülmektedir. Yapıya TiO_2 katıldığında oluşan Şekil 4.7 (c)' de gözlenen grafikte CMC' nin amorf yapısı yerini daha düzenli yapıya bırakmıştır. 2θ , $10-20^\circ$ arasında oluşan bu pikler ile daha düşük 2θ değerine kayma gerçekleşmiştir yani d aralığı artmaktadır. Yapı daha düzenli hale geçmektedir. Bu oluşum, polimerin yapısındaki COO^- ile +4 yüklü Ti arasında oluşan güçlü elektrostatik çekim ile TiO_2 ' e bağlanmasından kaynaklanmaktadır (Yuranova ve diğ., 2007). Ayrıca, CMC' nin OH^- grupları ile solvent (destile su) arasında oluşan hidrojen bağları da oluşmaktadır. Oluşan yeni kristalin yapılar bu bağlanmalara bağlanabilir. $2\theta = 25^\circ$ de oluşan pik ile de yapıda bir miktar TiO_2 ' in polimer matrikste nanoparçacıklar halinde dağıldığı söylenebilir.



Şekil 4.7: a) TiO_2 , b) CMC, c) CMC-Ti' ye ait XRD Spektrumları.

Şekil 4.8 (a)' ya bakıldığında, TiO_2 varlığı ile CMC' nin amorf piki yerini nanokristalin pike bırakmıştır. Oluşan nanokristalin yapı, $2\theta=10-20^\circ$ arasına kayarak keskinleşmiştir. Buna göre nanokompozit içerisinde TiO_2 nanoparçacıkların anataz yapıdaki dağılım düzeni CMC içinde korunmuştur. Sepiyolite ait spesifik pik ($2\theta=7,2^\circ$) yok olmuştur. Sepiyolit yapıda yapraklanmış (exfoliye) dağılım göstermiştir. Daha düşük 2θ değerine kayma, nano skalada inorganik ve organik fazların etkileştiğini gösterir ve yapının keskinleşmesi, sepiyolitın uçlarında bulunan silanol grupları ile polimerdeki $-\text{OH}$ ' ları arasında hidrojen bağlarının oluşması (Killeen ve diğ., 2012) ve H_2O moleküllerinin CMC ile sepiyolit arasında köprü görevi görmesinden kaynaklanır (Alkan ve Benlikaya, 2009). Bu etkileşimlerinin sonucu olarak yapı değişir ve 2θ , $10-20^\circ$ arasında oluşan kristal pikler oluşur (Soheilmoghaddam ve diğ., 2014).

Ayrıca CMC1S-Ti ile CMC-Ti karşılaştırıldığında, sepiyolitın yapıyı kristalleştirme adına olumlu etki yaptığı görülmektedir.



Şekil 4.8: a) CMC, b) SEP, c) CMC1S-Ti' ye ait XRD Spektrumları.

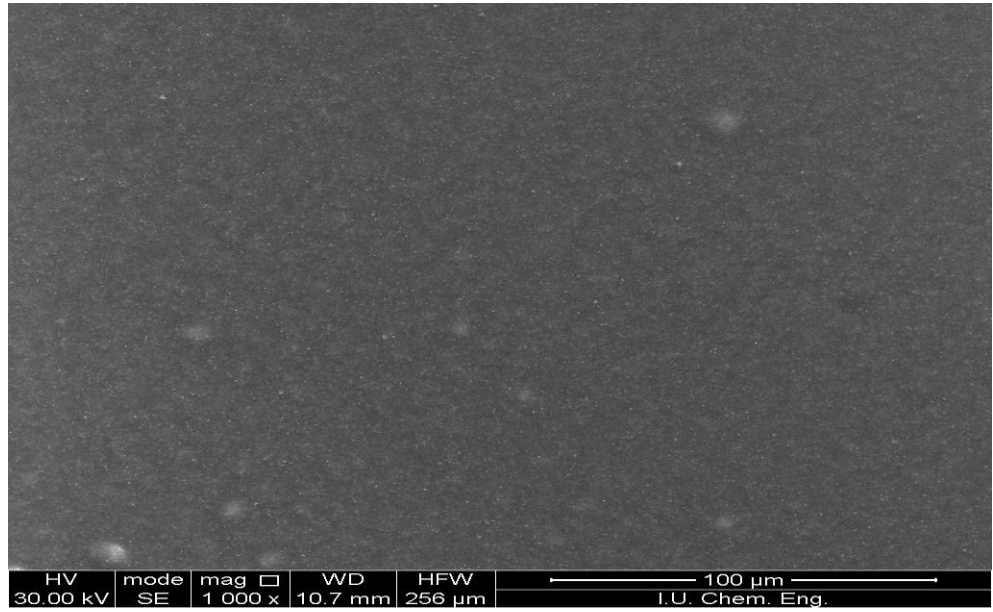
4.2. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) ANALİZİ

Nanobiyokompozite katılan sepiyolit, TiO_2 nanoparçacıklarının dağılımını da iyileştirmiştir. TiO_2 nanoparçacıklarının dağılımına mikrometre mertebesindeki sepiyolit liflerinin etkisini anlamak için SEM görüntülerinden faydalanılmıştır. Bu amaçla, sepiyolit içeren ve içermeyen numunelerde TiO_2 'nin dağılımına bakılmıştır.

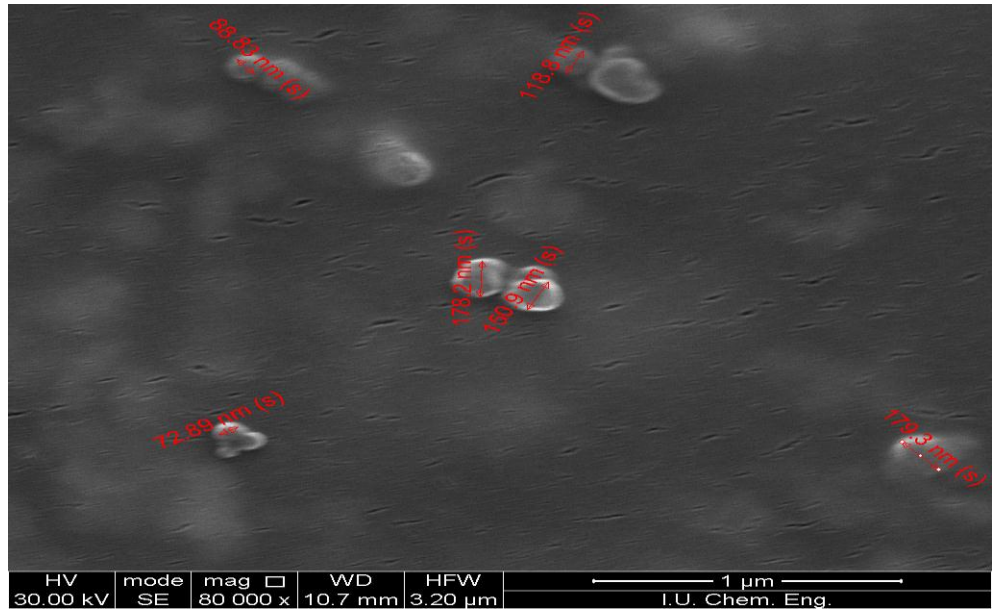
4.2.1. Kitosan Biyopolimeri ile Hazırlanan Numunelerin SEM Görüntüleri

Kitosan biyopolimeri kullanılarak hazırlanan nanobiyokompozit malzemelerin SEM görüntüleri Şekil 4.9- Şekil 4.12' de görülmektedir.

CHI-Ti dağılımına ait (mag 1000x; 100 μm) SEM görüntüsüne bakıldığında (Şekil 4.9), TiO_2 nanoparçacıklarının kalın bir kitosan tabakası ile kaplandığı görülmektedir. Öyle ki, inorganik faz, kitosanın gözeneksiz ve düz görünümü altında yer almaktadır (Bhuvaneshwari ve diğ.; Norranattrakul ve diğ., 2013). Kitosan matriksine eklenen TiO_2 ile inorganik fazın organik faz içerisinde nano skalada dağılmayı başardığı, mikron mertebesinde (yaklaşık 5 μm) topaklanmalar görünmekle beraber bunların çok büyük kümeler halinde ve çok fazla olmadığı gözlenmektedir. Bu topaklanmanın sebebi kitosan ile TiO_2 arasındaki çekim kuvvetinin eksikliğinden kaynaklanmaktadır (Norranattrakul ve diğ., 2013). Buna rağmen nano skalada homojen dağılım söz konusudur. Elde edilen tanecikler ortalama 100 nm civarındadır (Şekil 4.10).

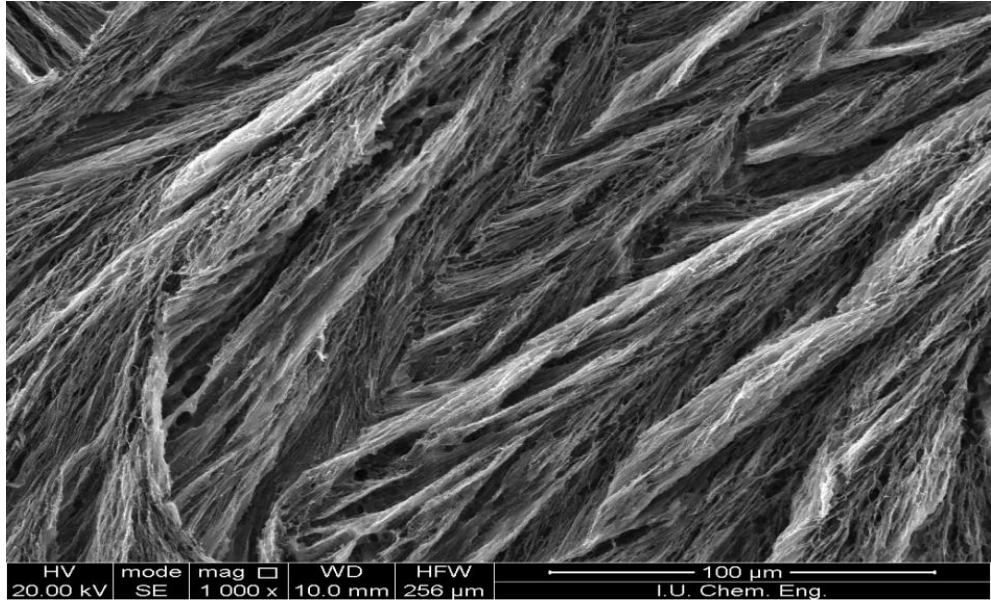


Şekil 4.9: CHI-Ti dağılımına ait SEM görüntüsü (100 μm , 1.000x).

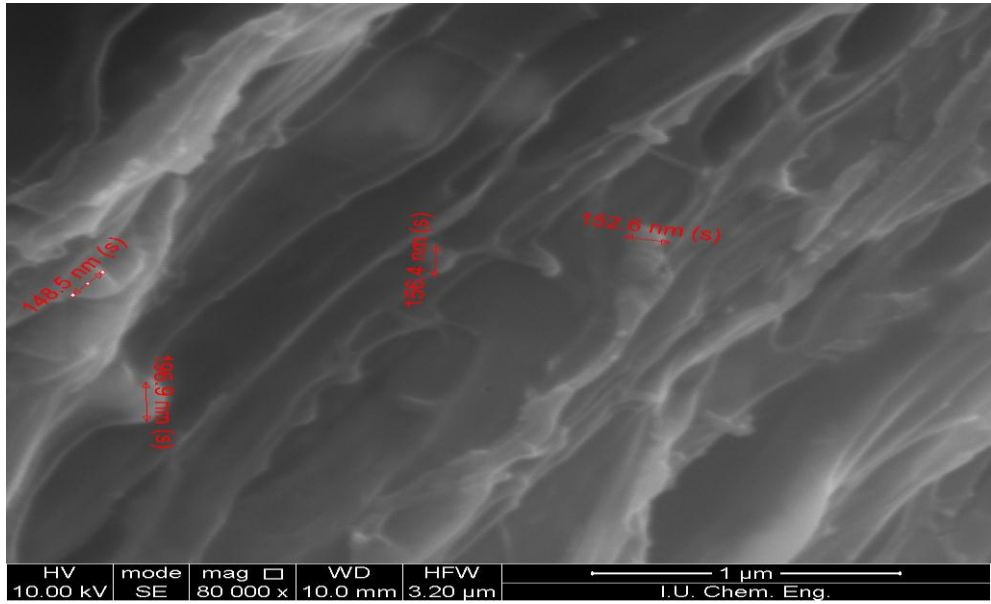


Şekil 4.10: CHI-Ti dağılımına ait SEM görüntüsü (1 μm , 80.000x).

Şekil 4.11' de CHİS-Ti' ye ait SEM görüntüsüne bakıldığında dallanmış yapı dikkat çekmektedir. Sepiyolit içeren nanobiyokompozitlerin oluşumunu düzenleyen etkileşim mekanizmaları, sepiyolitın silanol grupları ile kitosanın -OH, -NH ve diğer polar grupları arasında oluşan hidrojen bağlarından kaynaklanır. Bunun yanı sıra sepiyolit ile kitosan elektostatik bağ yapmaktadır (Ruiz-Hitzky ve diğ., 2005). Bu durumda sepiyolit içermeyen numune (Şekil 4.9) ile kıyaslandığında dallanmaların çok belirgin olduğu dikkate alınarak dallanmaya sebep olanın yüzeye çok yakın dağılan sepiyolit liflerinin kitosan ile ekileşiminden kaynakladığı düşünülebilir. Bu durumda sepiyolit fiberleri biyopolimere entegre olarak yapıya katkı sağlamıştır. Bunun yanı sıra, sepiyolit varlığında TiO_2 nanoparçacıklarının boyutlarında bir küçülme gözlenmemektedir. Ortalama 100 nm civarındadır (Şekil 4.12).



Şekil 4.11: CHİS-Ti dağılımına ait SEM görüntüsü (100 μm, 1.000x).

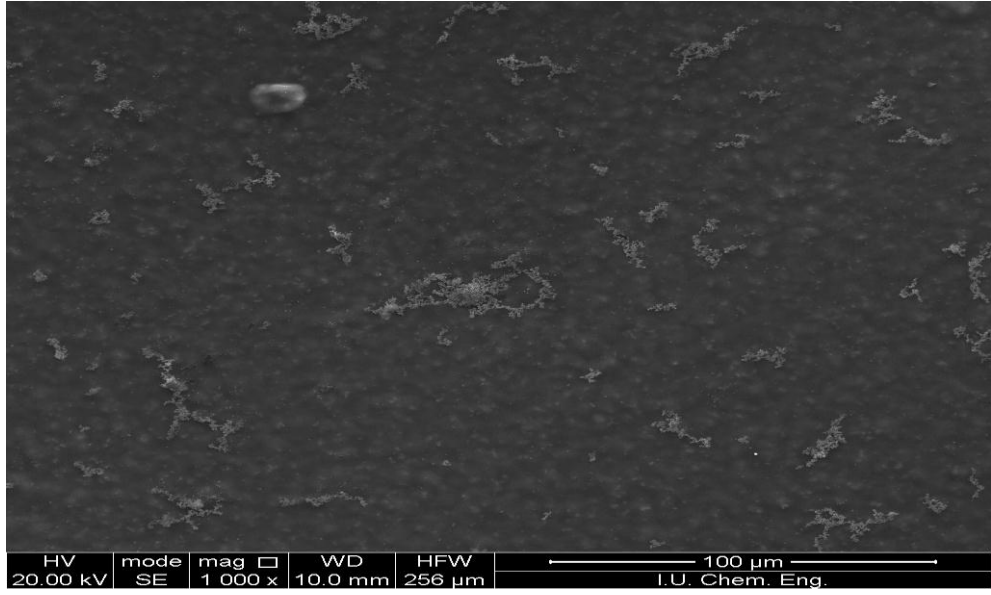


Şekil 4.12: CHİS-Ti dağılımına ait SEM görüntüsü (1 μm, 80.000x).

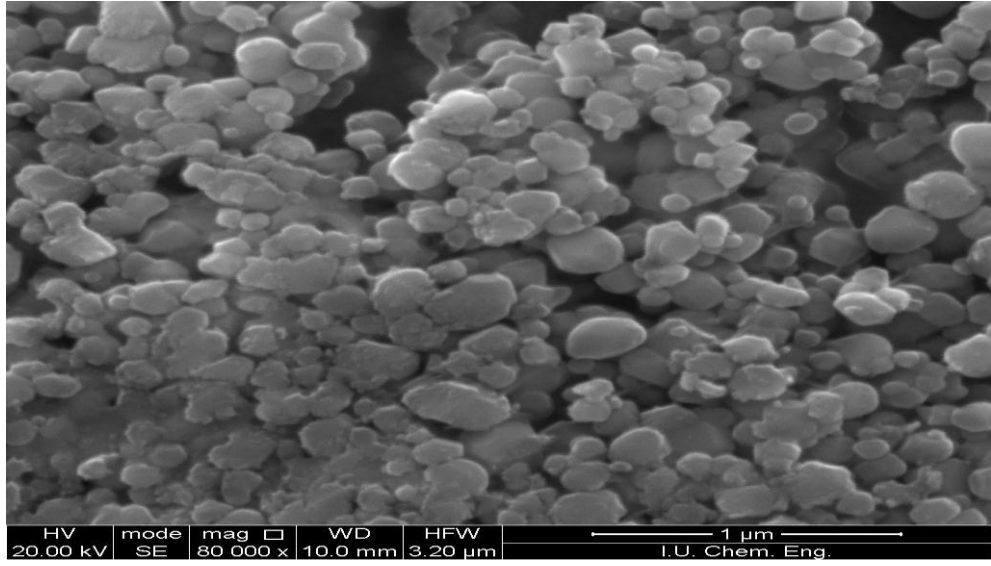
4.2.2. CMC Biyopolimeri ile Hazırlanan Numunelerin SEM Görüntüleri

CMC biyopolimeri kullanılarak hazırlanan nanobiyokompozit malzemelerin SEM görüntüleri Şekil 4.13- Şekil 4.18’ de görülmektedir.

Oluşturulan CMC-Ti yapısında, küresel TiO_2 nanoparçacıklarının bir kısmının yüzeyde makro kümeler oluşturduğu görülmektedir (Şekil 4.13). Yapıdaki nanoskalada olduğu gözlenen TiO_2 parçacıklarının oluşturduğu topaklar yaklaşık mikron mertebesinde (Şekil 4.14). CMC ile TiO_2 arasındaki elektrostatik etkileşimler, TiO_2 nanoparçacıklarının kendi aralarındaki etkileşimlerden daha zayıftır. TiO_2 nanoparçacıklarının birbiri ile birleşme eğilimini yenecek bir etki bu ortamda yoktur. Bazı çalışmalarda TiO_2 nanoparçacıklarının yüzeyi, yüzey aktif maddelerle modifiye edilerek daha iyi bir dağılım sağlanmıştır (Zhang ve diğ., 2015).

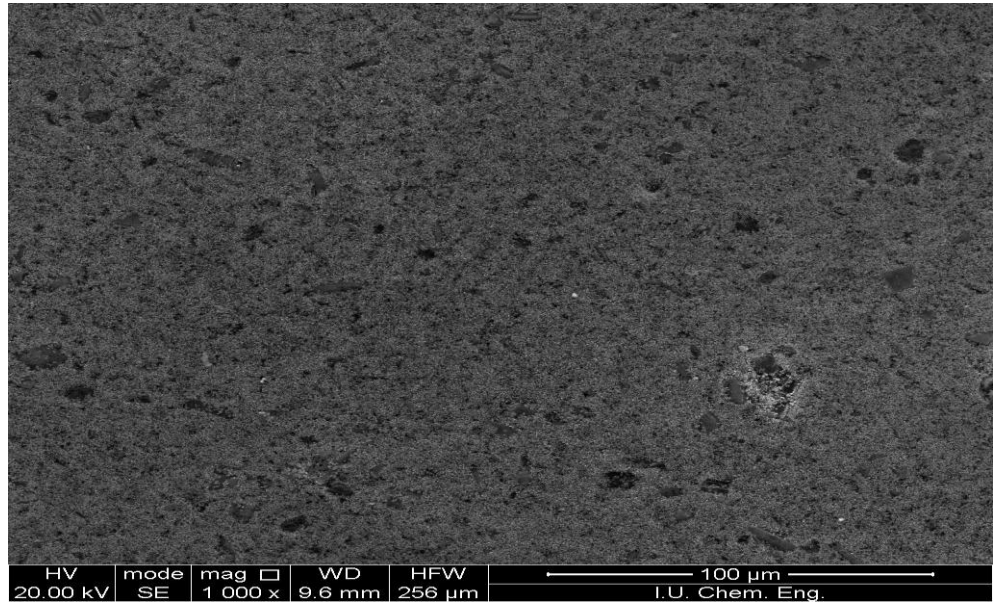


Şekil 4.13: CMC-Ti dağılımına ait SEM görüntüsü (100 μm , 1.000x).

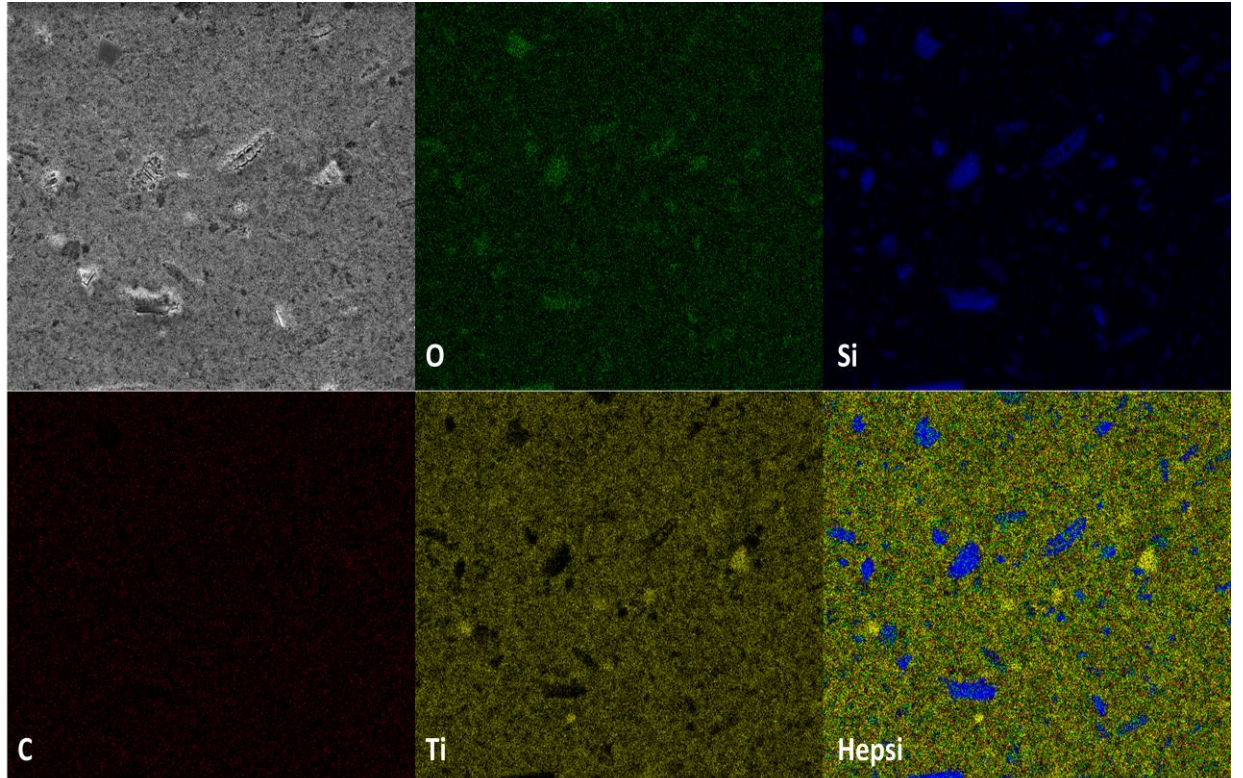


Şekil 4.14: CMC-Ti dağılımına ait SEM görüntüsü (1 μm , 80.000x).

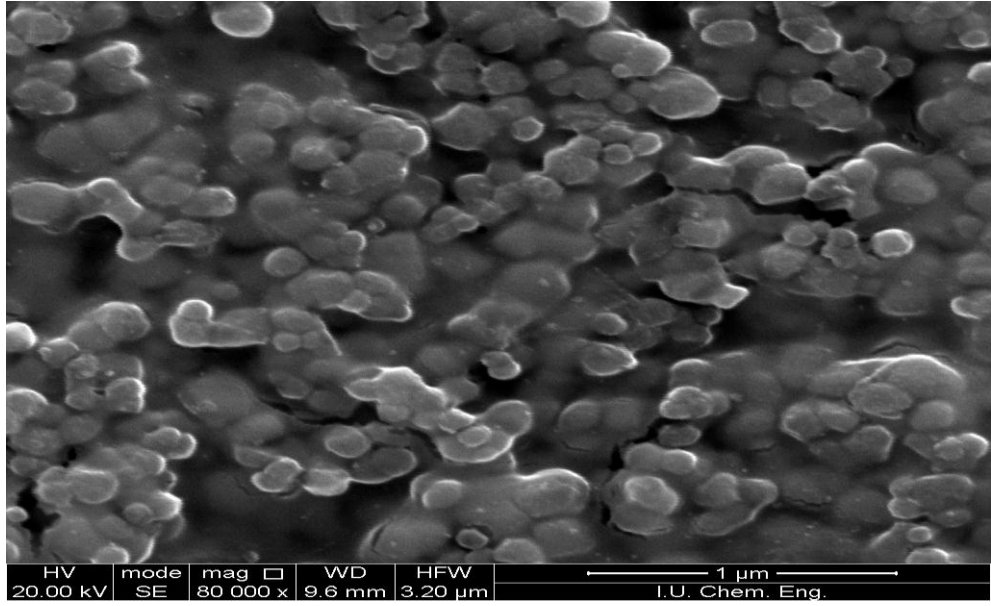
CMC1S-Ti' e ait SEM görüntüsüne bakıldığında, TiO_2 nanoparçacıklarının dağılımının sepiyolitsiz yapıya göre daha homojen olduğu, ayrıca yüzeye daha yakın olduğu görülmektedir (Şekil 4.15). CMC1S-Ti' e ait haritalamada görülen (Şekil 4.16), silisyuma ait dağılıma bakıldığında Şekil 4.16' da toprakların sepiyolite ait olduğu görülmektedir. Titanyuma ait harita incelendiğinde ise, sepiyolitın yüzeyde oluşturduğu makro toprakların bulunduğu yerlerde TiO_2 dağılımının yer almadığı görülmektedir. Hidrofobik bir yapıya sahip olan TiO_2 , sepiyolitın zeolitik bağlı su moleküllerinden ötürü sepiyolit ile hibrit bir yapı oluşturamamıştır. Bunun yanında, sepiyolit polimer ile etkileşmiştir.



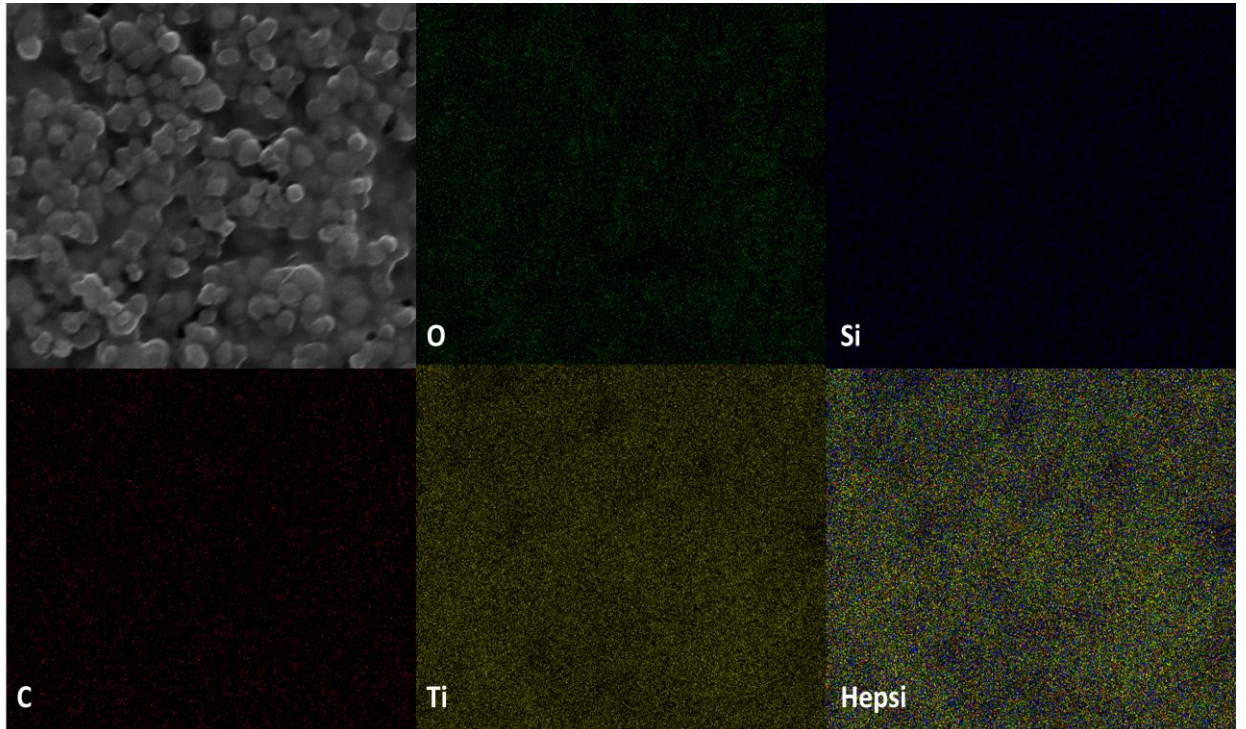
Şekil 4.15: CMC1S-Ti dağılımına ait SEM görüntüsü (100 μ m, 1.000x).



Şekil 4.16: CMC1S-Ti dağılımına ait SEM görüntüsü ve C, O, Si, Ti elementlerinin ve hepsinin bir arada bulunduğu haritalama (100 μ m, 1.000x).



Şekil 4.17: CMC1S-Ti dağılımına ait SEM görüntüsü (1 μ m, 80.000x).



Şekil 4.18: CMC1S-Ti dağılımına ait SEM görüntüsü ve C, O, Si, Ti elementlerinin ve hepsinin bir arada bulunduğu haritalama (1 μ m, 80.000x).

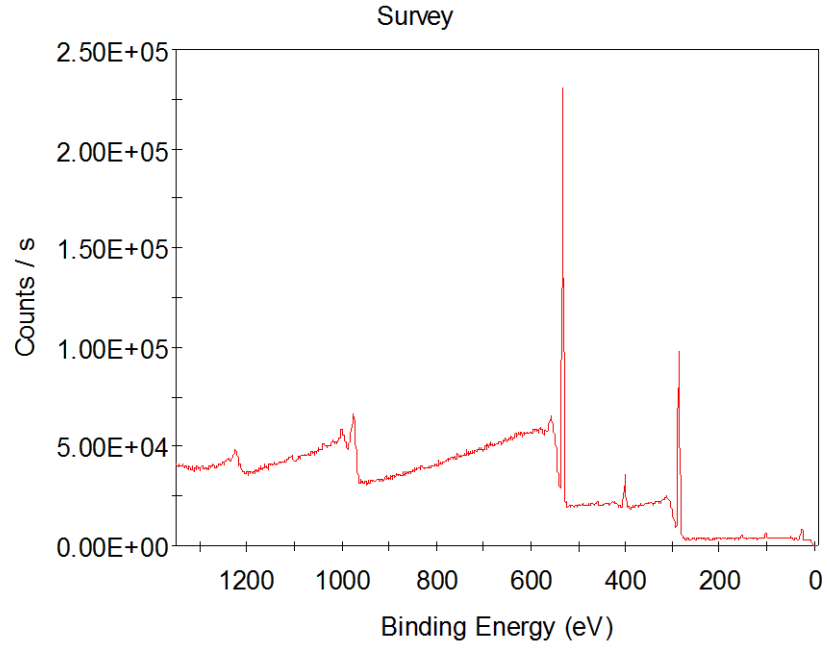
4.3. X IŞINI FOTOELEKTRON SPEKTROSKOPİSİ (XPS) ANALİZLERİ

Kitosan ve CMC ile hazırlanan nanobiyokompozit malzemelere ait kantitatif XPS analizleri uygulanmıştır. C, O, N ve Ti' ye ait bağlanma enerjileri (BE), yarı maksimumda tam genişlik (FWHM) ve atomik yüzdelерinin bulunduğu XPS tabloları, genel piklerinin olduğu ve yüksek çözünürlükteki XPS spektrumları görülmektedir.

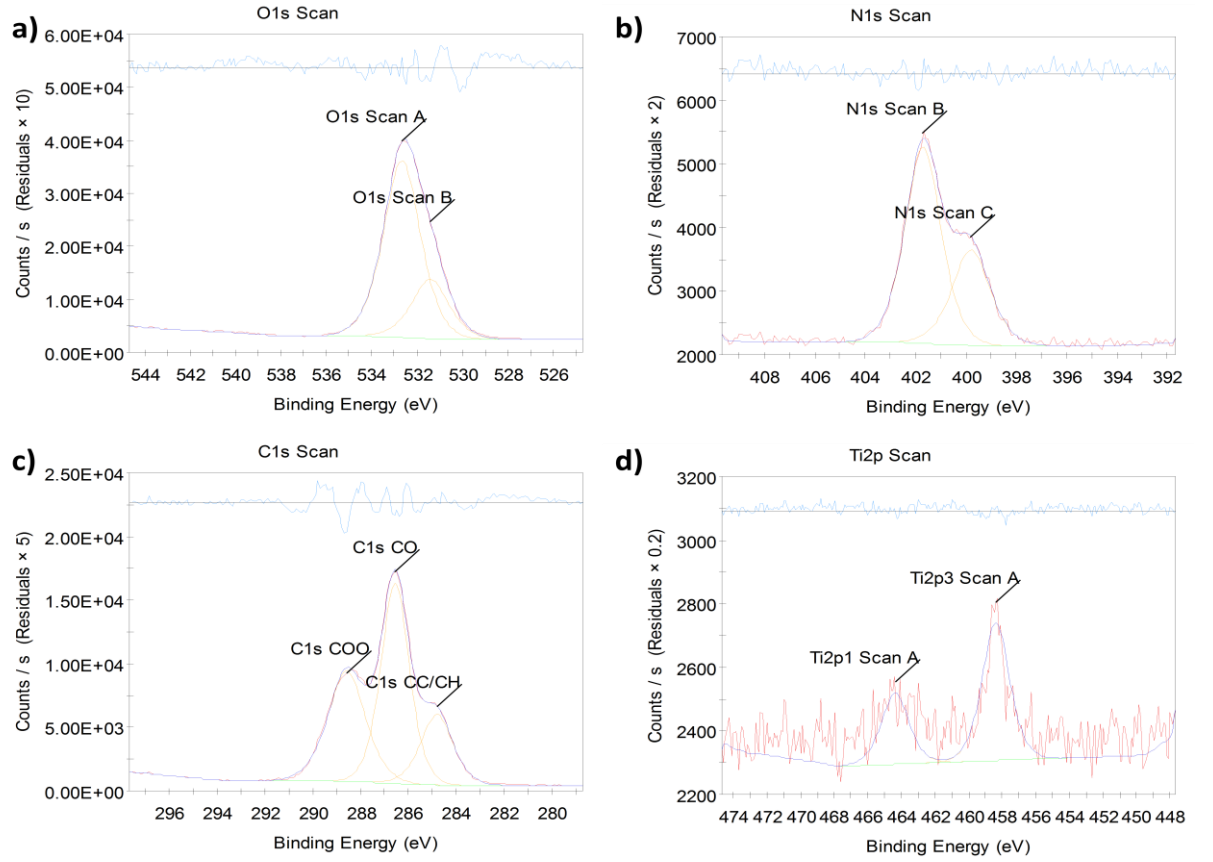
4.3.1. Kitosan Biyopolimeri ile Hazırlanan Numunenin XPS Verileri

Tablo 4.2: CHİS-Ti numunesine ait XPS pik tablosu.

İsim	Pik BE	FWHM eV	Alan (P) CPS.eV	Atomik %	Q
C1s CO	286,54	1,37	24526,83	24,97	1
C1s COO	288,58	1,83	18030,06	18,38	1
C1s CC/CH	284,8	1,58	9920,92	10,09	1
N1s Scan B	401,7	1,66	5809,64	3,81	1
N1s Scan C	399,79	1,78	3015,64	1,98	1
O1s Scan A	532,66	1,91	71987,11	30,3	1
O1s Scan B	531,41	1,92	24317,15	10,23	1
Ti2p3 Scan A	458,37	1,92	941	0,24	1
Ti2p1 Scan A	464,37	1,92	484,92	0	0



Şekil 4.19: CHIS-Ti numunesinin XPS incelemesinde Al K α Fotoelektron Spektrumu.

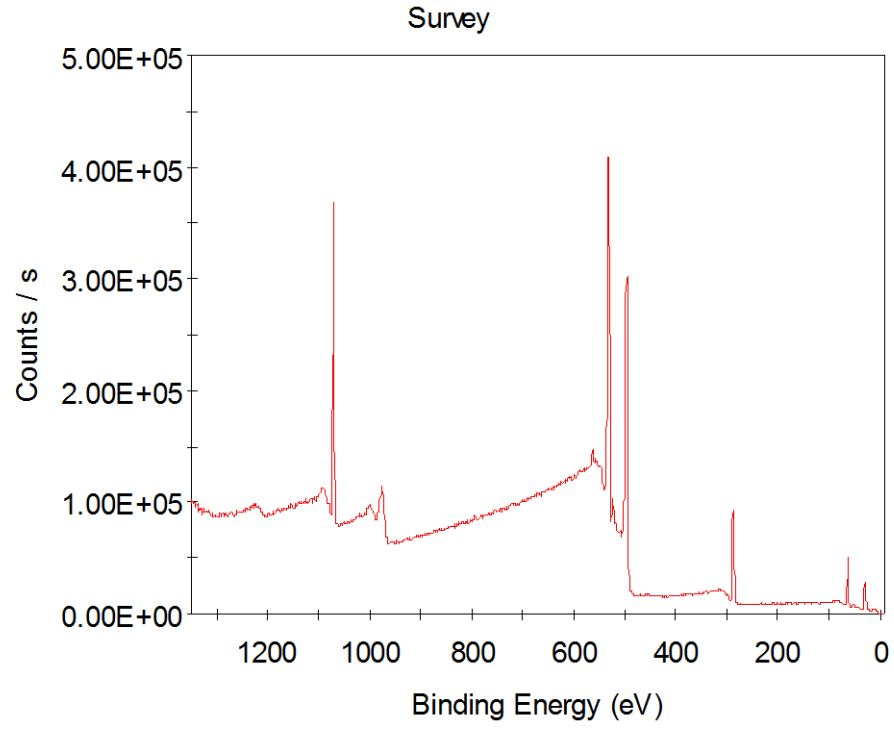


Şekil 4.20: CHIS-Ti Numunesinin yüksek çözünürlüklü XPS Spektrumları, a) O1s, b) N1s, c) C1s, d) Ti2p.

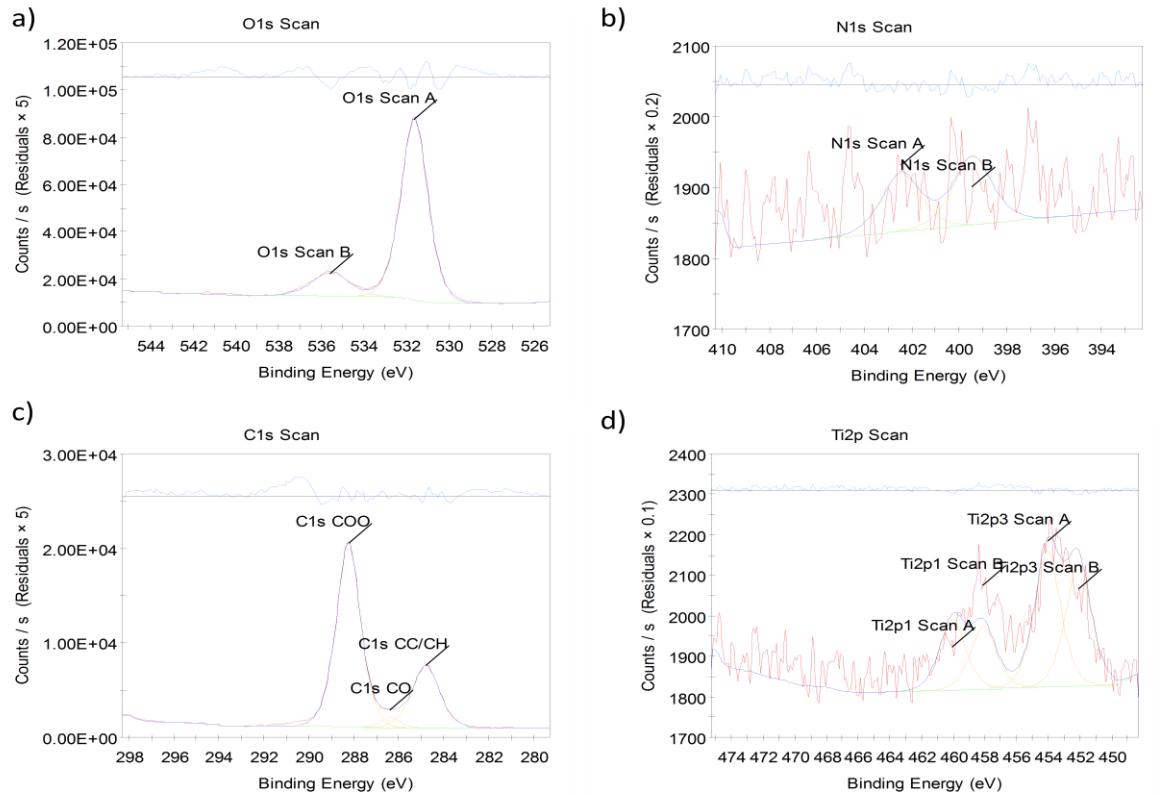
4.3.2. CMC Biyopolimeri ile Hazırlanan Numunelerin XPS Verileri

Tablo 4.3: CMC-Ti numunesine ait XPS pik tablosu.

İsim	Pik BE	FWHM eV	Alan (P) CPS.eV	Atomik %	Q
C1s COO	288,24	1,26	27790,06	27,28	1
C1s CC/CH	284,8	1,42	10636,49	10,42	1
C1s CO	286,38	1,02	1297,26	1,27	1
N1s Scan A	402,45	1,92	179,42	0,11	1
N1s Scan B	399,43	1,92	208,05	0,13	1
O1s Scan A	531,62	1,44	126404,08	51,22	1
O1s Scan B	535,53	1,92	22675,19	9,22	1
Ti2p3 Scan A	454,04	1,92	730,34	0,18	1
Ti2p1 Scan A	460,04	1,92	376,36	0	0
Ti2p3 Scan B	452,09	1,92	650,94	0,16	1
Ti2p1 Scan B	458,09	1,92	335,54	0	0



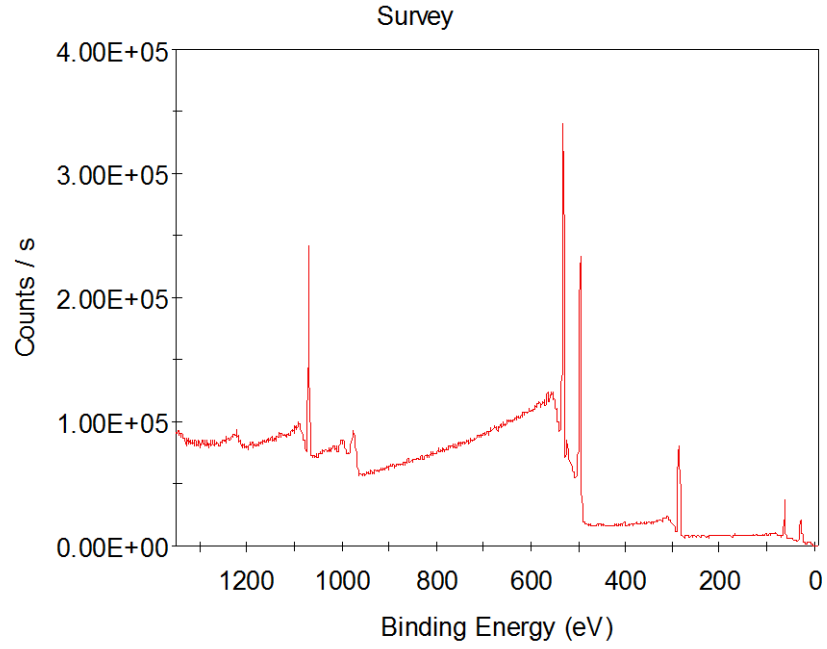
Şekil 4.21: CMC-Ti numunesinin XPS incelemesinde Al K α Fotoelektron Spektrumu.



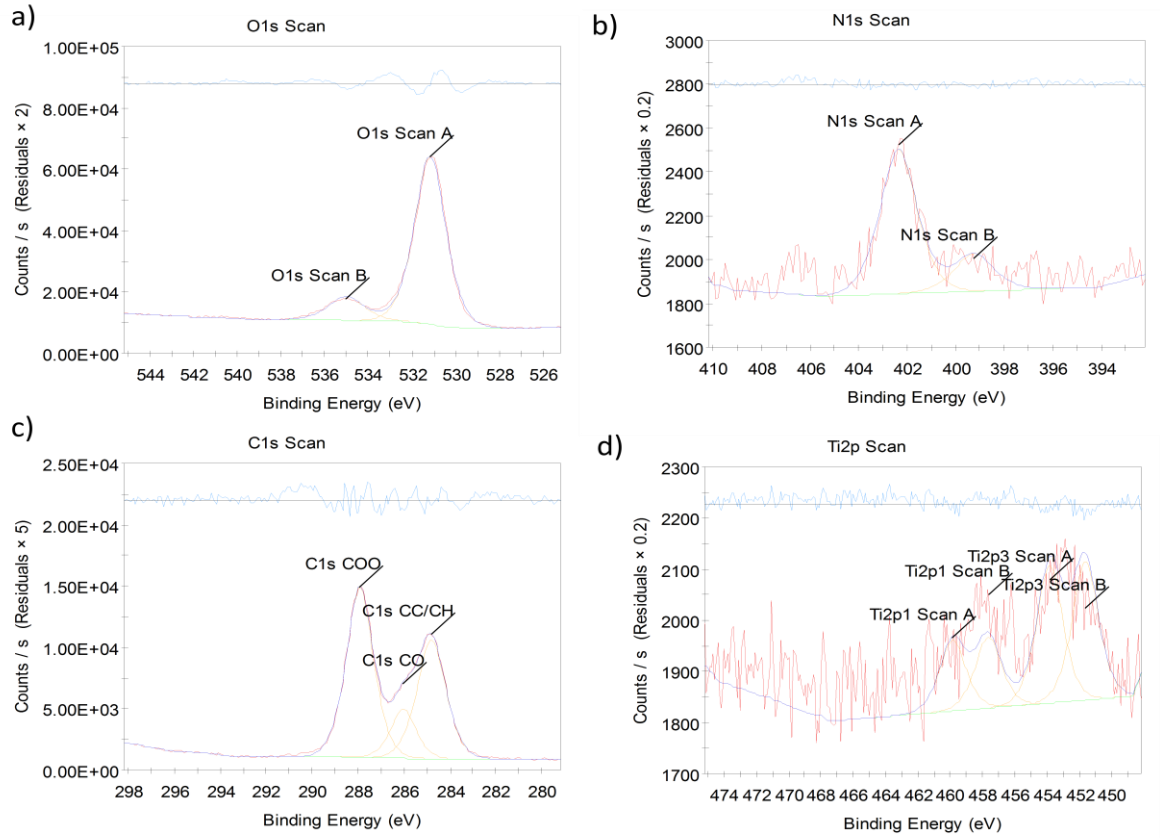
Şekil 4.22: CMC-Ti numunesinin yüksek çözünürlüklü XPS Spektrumları, a) O 1s, b) N 1s, c) C 1s, d) Ti 2p.

Tablo 4.4: CMC1S-Ti numunesine ait XPS pik tablosu.

İsim	Pik BE	FWHM eV	Alan (P) CPS.eV	Atomik %	Q
C1s COO	287,92	1,39	21705,67	22,98	1
C1s CC/CH	284,8	1,46	15967,85	16,87	1
C1s CO	286,03	1,27	5776,71	6,11	1
N1s Scan A	402,35	1,78	1325,14	0,9	1
N1s Scan B	399,23	1,92	370,65	0,25	1
O1s Scan A	531,16	1,67	103300,18	45,12	1
O1s Scan B	535	1,92	17015,5	7,46	1
Ti2p3 Scan A	453,85	1,92	580,8	0,16	1
Ti2p1 Scan A	459,85	1,92	299,3	0	0
Ti2p3 Scan B	451,64	1,92	584,72	0,16	1
Ti2p1 Scan B	457,64	1,92	301,56	0	0



Şekil 4.23: CMC1S-Ti numunesinin XPS incelemesinde Al K α fotoelektron spektrumu.



Şekil 4.24: CMC1S-Ti numunesinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları, a) O1s, b) N1s, c) C1s, d) Ti2p.

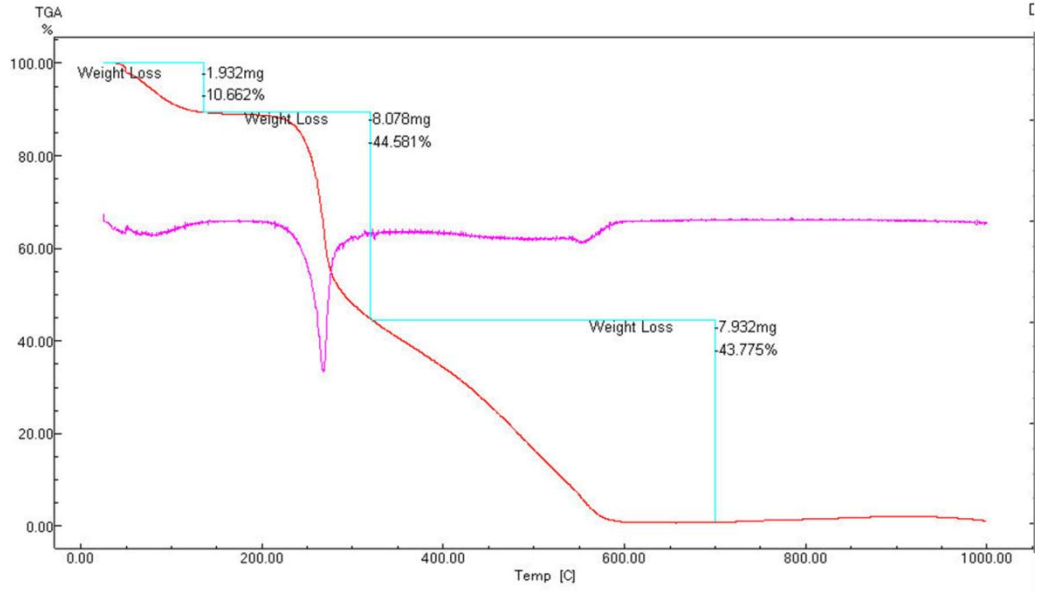
4.4. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA)

Biyopolimerlerin ve hazırlanan yeni malzemelerin, sıcaklık artışı karşısında, yapısında meydana gelen kütle kaybı hakkında fikir sahibi olabilmek için termogravimetrik analiz (TGA) testleri yapılmıştır. Alınan örneklerin (mg), N₂ atmosferi altında, 10°C/dakika ısıtma hızı ile oda sıcaklığından yaklaşık 600-1000°C' ye kadar ağırlık kayıpları incelenmiştir. Oluşturulan CHİS-Ti ve CMC1S-Ti nanobiyokompozit malzemelerin TGA testleri ile CHİ-T ve CMC-T biyopolimerlerinin TGA testleri karşılaştırılarak yapıya katılan inorganik dolgu malzemelerinin katkıları incelenmiştir.

4.4.1. Kitosan Biyopolimeri ile Hazırlanan Numunenin TGA Verileri

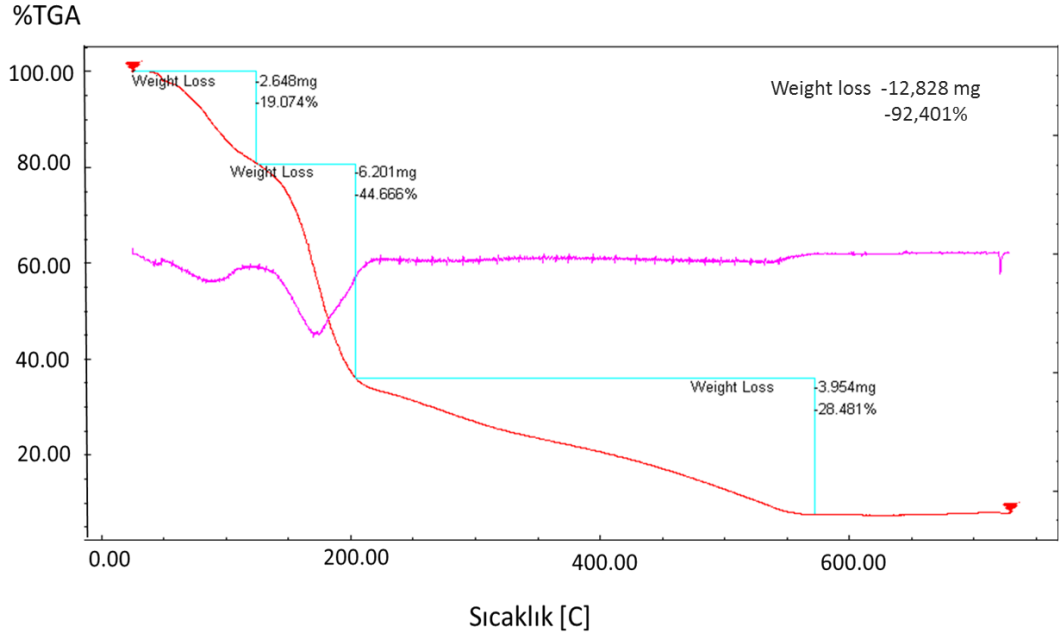
CHİ-T ve CHİS-Ti' ye ait TGA grafikleri, Şekil 4.25 ve Şekil 4.26 'da verilmektedir.

CHİ-T' ye ait TGA grafiğine göre (Şekil 4.25), toplam kütle kaybı, 25-600°C arasında %98 olup üç ana adımda gözlenmiştir. İlk adımda, 20-120°C arasında %10' luk bir kütle kaybı görülmektedir. 120°C' ye kadar gözlenen keskin düşüş yapıdaki bağlı sülardan kaynaklanmaktadır (Shahabuddin ve diğ., 2015). İkinci adım, 120-320°C arasında kitosan birimlerinin depolimerize olduğu ve bozulduğu, sakkarit halkalarının da dehidratasyonunun gerçekleştiği oldukça karmaşık bir süreçtir. Üçüncü adımda ise, 320-600°C arasında, polimerin neredeyse tamamen bozumuna denk gelen büyük bir kütle kaybı oluşmuştur (Flores-Hernández ve diğ., 2014).



Şekil 4.25: CHİ-T' ye ait TGA eğrisi.

CHİS-Ti' ye ait TGA grafiğinde (Şekil 4.26), bozulma üç aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada, 25-125°C arasında yapının %19,07' si bozulmaktadır. İkinci aşamada, 125-205°C arasında %44,66' lük bir bozulma gerçekleşmiştir. 205-575°C' de ise, %28,48' lik bir bozulma gerçekleşir. 575°C' den sonra yapı stabil hale gelerek kütle kaybı belirgin bir şekilde devam etmemektedir. Başlangıç kütlelerinin %92,4' ü giderime uğrayarak, 25-700°C arasında gerçekleşmiştir.

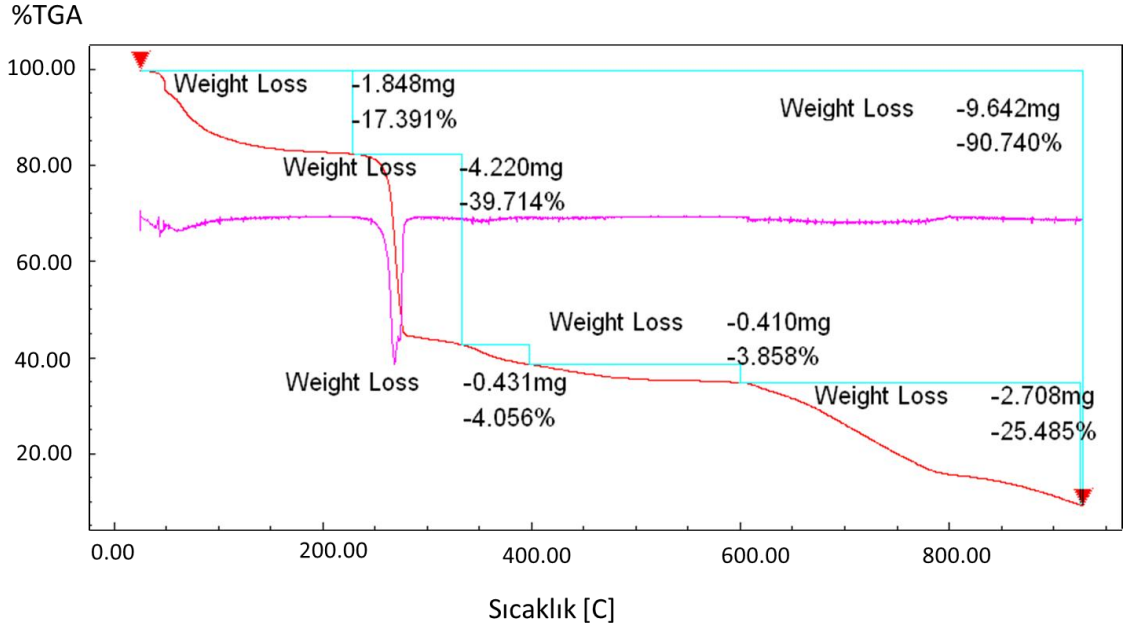


Şekil 4.26: CHIS-Ti nanobiokompozitine ait TGA eğrisi.

4.4.2. CMC Biyopolimeri ile Hazırlanan Numunenin TGA Verileri

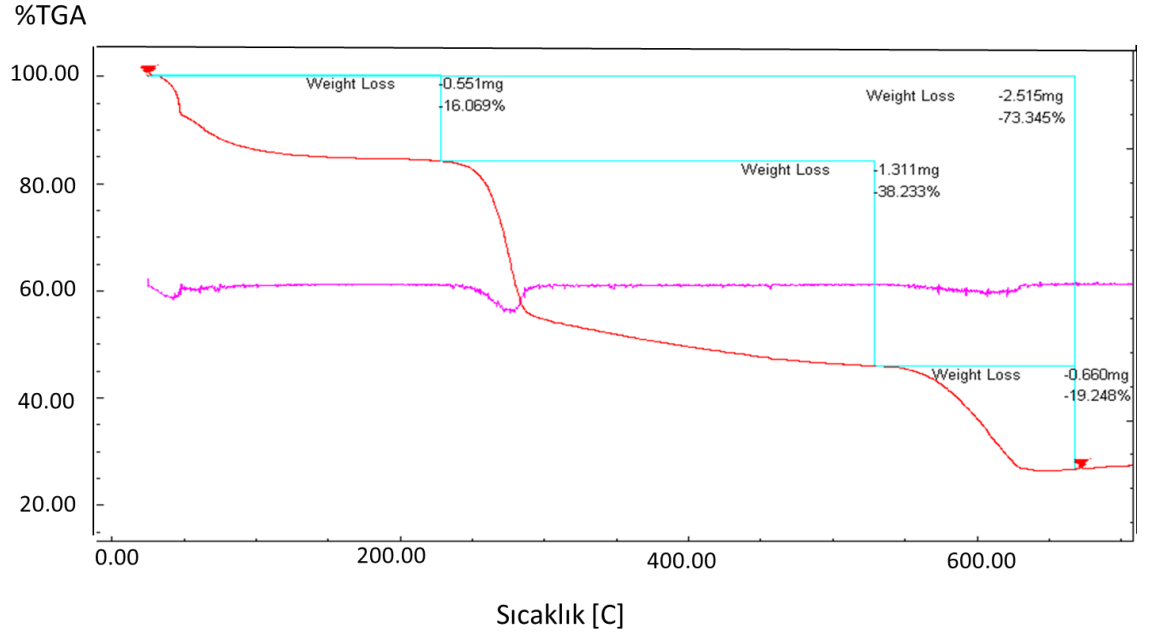
CMC-T' ye ve CMC1S-Ti' ye ait TGA grafikleri, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28 'da verilmektedir.

CMC-T' ye ait TGA grafiğinde (Şekil 4.27), kütle kaybı, birkaç adımda gerçekleşmiştir. İlk olarak, 25-230°C arasında %17' lik bir kütle kaybı görülmektedir. 100°C' ye kadar keskin bir düşüş gözlenmesinin sebebi polimerin yüzeyine adsorblanmış su moleküllerinden kaynaklanan nem kaybıdır. Buna bağlı olarak, 100-230°C arasında kütle kaybı olmayışı yapıdaki su moleküllerinin giderildiğini gösterir (Sharma ve Komarneni, 2009). İkinci adımda, 230-335°C arasında %39' luk bir kütle kaybı bulunmaktadır. Polisakkaritler, bu sıcaklık aralığında CO₂ gruplarını kaybetmektedir. CMC-T' nin yapısında COO⁻ grupları olduğu için dekarboksile edilmiş olur (Biswal ve Singh, 2004; Aswathy ve diğ., 2012). Kütle kaybı, sıcaklık artışı ile 924°C' ye kadar artarak %90' ı giderilmiştir.



Şekil 4.27: CMC-T' ye ait TGA eğrisi.

CMC1S-Ti' ye ait TGA grafiğinde (Şekil 4.28) ise, 700°C' ye kadar sıcaklığa bağlı kütle kaybı incelenmiştir. 25-700°C arasında toplam kütle kaybı %73' dür. Bozulma, 3 adımdan oluşmaktadır. İlk adımda, 20-230°C arasında %16' lık bir kütle kaybı görülmektedir. İkinci adımda, 230-528°C arasında %38' lik bir kütle kaybı bulunmaktadır. 3. adımda ise, 528-675°C arasında %19' luk bir kütle kaybı bulunmaktadır. Toplam kütle kaybı %73' tür. CMC-T ile karşılaştırıldığında yapıya katılan inorganik dolgu malzemeleri yapıyı az da olsa termal olarak daha dayanıklı hale getirmişlerdir.



Şekil 4.28: CMC1S-Ti' ye ait TGA eğrisi.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Günümüzde yeni malzemelerin hazırlanmasında, nihai ürünün biyobozunabilir olması ve toksik olmaması araştırmacıların önemli bir hedefi olmuştur. Bu amaçla, yeni malzemeler hazırlanırken biyopolimerler tercih edilir. Biyopolimerlerin termal özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Yapılan araştırmalar, biyopolimer içerisine az miktarda inorganik dolgu maddesinin homojen bir şekilde dağıtılması ile termal özelliklerinin gelişebildiğini göstermektedir.

Bu çalışmada, biyobozunur ve toksik olmayan biyopolimerler olan kitosan ve CMC sırasıyla matris elemanı olarak kullanılmıştır. Termal dayanıklılığı arttırmak için içerisine lifli yapıya sahip sepiyolit kil minerali katılmıştır. Burada, sepiyolit liflerinin mikro skalada homojen dağılması ve topaklanmaması önemlidir. Yapıya eklenen TiO_2 ' in nanoboyutta dağılması sağlanarak dağılıma sepiyolit'in etkisi incelenmiştir. Yapılan benzer çalışmalarda, TiO_2 nanoparçacıklarının çeşitli biyopolimerlerde dağılımı incelenmiş ancak sepiyolit ile beraber incelenmemiştir (Abdel-Galil ve diğ., 2014; Haldorai ve Shim, 2014). Bunun dışında, biyopolimerler kullanılarak yapılan bazı çalışmalarda ise, sepiyolit'in polimer ile ilişkisi incelenmiş ancak TiO_2 nanoparçacıkları ile beraber incelenmemiştir (Darder ve diğ., 2006; Yang ve diğ., 2011) yani üç yapı birlikte çalışılmamıştır.

Nanobiyokompozitlerde dağılımı incelenecek olan TiO_2 ' e ait XRD kırınım desenlerine göre, TiO_2 ' in kristal yapısı anataz fazındadır. Buna göre, (101) ve (200) pikleri geniş anataz fazı gösterir (Benkoula ve diğ., 2015).

Biyopolimere katılan TiO_2 ' li numunelerin XRD grafikleri incelendiğinde, anataz yapıdaki TiO_2 ' e ait karakteristik $2\theta = 25.5^\circ$ pikinin, kitosan/ TiO_2 örneğinde genişlemiş ve küçülmüş olduğu görülür. Buna göre TiO_2 ' in kalın kitosan tabakası ile kaplandığı ve bunun da piki meydana getiren simetriyi bozduğu söylenebilir. Yapıya sepiyolit katıldığında, TiO_2 ' e ait $2\theta = 25.5^\circ$ piki yeniden keşkinleşip şiddetlenir. Bu durum, kitosan ile sepiyolit arasında etkileşimin olduğunu düşündürür. SEM görüntüleri de bunu desteklemektedir.

Kitosan/TiO₂ ve Kitosan/Sepiyolit/TiO₂ nanobiyokompozit malzemelerine ait XRD grafiklerini birbiriyle kıyasladığımızda, yapıya katılan sepiyolit, TiO₂' in dağılımına etkisi olduğu görülmektedir. Buna göre, sepiyolit katılmadan hazırlanan numunenin XRD' sinde, yapıda bulunan tüm piklerde küçülme ve genişleme gözlenmiştir. Buna göre, yapının kristal haline ait simetrisinin bozularak TiO₂' in kalın bir kitosan tabakasıyla kaplanmasından söz edilebilir. Ayrıca, tüm piklerde 2 θ açısının değişmediği görülmektedir. Mikro skalada, TiO₂ topakları ile mikro skalada kitosan kaplı inorganik faz yüzeyi söz konusudur. Kitosan/Sepiyolit/TiO₂ nanobiyokompozit malzemesine ait XRD grafiğinde ise, TiO₂' e ait piklerin keskinliğinin ve şiddetinin değişmeden kaldığı gözlenmektedir. Bu durum sepiyolit katılan nanobiyokompozitte gözlenmiştir. Sepiyolit kilinin karakteristik piki, 2 θ = 7.2°' de (110) (d: 1,23 nm) dir (Soheilmoghaddam ve diğ., 2014; Kumar ve diğ., 2010). Kitosan/Sepiyolit/TiO₂ ye ait XRD grafiğine bakıldığında sepiyolite ait karakteristik pikin yok olduğu gözlenmektedir. Bu da, sepiyolit kil mineralinin liflerinin nanoskalada ayrılmış olduğunu yani yapı içerisine exfolie dağıldığını gösterir (Chen ve diğ., 2007; Alkan ve Benlikaya, 2009). Sepiyolit yaklaşık 300m²/g yüzey alanına sahiptir. Yüzeyinde bulunan yüksek yoğunluktaki silanol grupları bulunan sepiyolit ile, organik dallanmış yapıdaki fonksiyol gruplar (-OH,-NH₂) arasında güçlü etkileşimler meydana gelerek birleşme (coupling reaction) gerçekleşir. Bu durum yapının termal özelliklerini de etkiler (Soheilmoghaddam ve diğ., 2014). Sepiyolit ile kitosan arasındaki etkileşimin sebebi, silikatın dış yüzeyinde yer alan silanol grupları ile kitosanın yapısında bulunan hidroksil grupları arasında hidrojen bağlarıdır. Ayrıca, kitosanın yapısında bulunan amino grupları düşük pH' larda protonlandığında, polikasyon elektrot gibi davranarak, eksi yükle yüklü sepiyolit ile etkileşir. Polimer matriksin içindeki sepiyolit miktarına bağlı elektrosztatik etkileşim sonucu, kitosan sepiyolit yüzeyine daha fazla tutunur (Darder ve diğ., 2006; Huang ve diğ., 2012).

Aynı örneklerle ait Taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntülerine bakılacak olursa, Kitosan/TiO₂ örneği ile sepiyolit katılmış Kitosan/Sepiyolite/TiO₂ örneği arasında belirgin fark olduğu görülür. Kitosan/TiO₂ örneğine ait SEM görüntüsünde, TiO₂ nanoparçacıklarının kalın kitosan tabakası ile kaplanmış olduğu görülmektedir. Halbuki ortama sepiyolit katıldığında, lifli yapı belirginleşir. Kitosan içerisinde inorganik faz dağılmıştır. TiO₂ nanoparçacıkları, kitosanın yapısına katılmış olan sepiyolit kil

mineralinin lifleri üzerinde tutunmuş ve kitosan ile TiO_2 arasındaki etkileşimi azaltmıştır.

Aynı yapı farklı bir biyopolimer ile de çalışılmıştır. Kitosandan farklı olarak suda çözünebilen, anyonik bir biyopolimer olan CMC kullanılmıştır. Nanokompozitin hazırlanmasında kitosan yerine CMC kullanıldığında gözlenen sonuçlar şu şekildedir. CMC miktarı arttırılarak (sırasıyla 0,1g, 0,3g ve 0,5g) oluşturulan CMC/Sepiyolit/ TiO_2 nanobiyokompozitlerinin XRD grafikleri bakıldığında, CMC miktarının azalmasıyla yapının kristalitesinin arttığı görülmektedir. Yapıya TiO_2 katıldığında elde edilen grafikte CMC' un amorf yapısı yerini daha düzenli yapıya bırakmıştır. Aynı zamanda, 2θ , $10-20^\circ$ arasında oluşan bu pikler, daha düşük 2θ değerine kaymıştır. Buna bağlı olarak biyopolimerin d aralığı artmıştır. Bu etkileşim, biyopolimerin yapısındaki COO^- ile +4 yüklü Ti arasındaki güçlü elektrostatik çekim ile gerçekleşmektedir. (Yuranova ve diğ., 2007). Ayrıca, CMC' nin OH^- grupları ile solventinkiler (destile su) arasında hidrojen bağları oluşmaktadır. Oluşan yeni kristalin yapılar bu bağlanmalardan kaynaklanmaktadır. $2\theta = 25^\circ$ de görülen küçük pik yapıdaki TiO_2 ' in polimer matrikste dağılan nanoparçacıklarından kaynaklanmaktadır.

CMC/Sepiyolit/ TiO_2 ' e ait XRD sonuçlarına göre de ise, daha düşük 2θ ' da CMC' un amorf pikinin yerine oluşan iki pik sonucu yapının daha düzenli bir hal aldığı ve sepiyolite ait spesifik pikin ($2\theta = 7,2^\circ$) yok olduğu gösterir. Buna göre; sepiyolit, yapıda exfoliye dağılım göstermiştir. Yapının sepiyolit katılmayana göre daha keskin pikler vermesi, sepiyolit ile CMC arasındaki etkileşimden kaynaklanabilir. Sepiyolit uçlarında bulunan silanol grupları ile polimerdeki $-\text{OH}$ ' ları arasında hidrojen bağlarının oluşmasına ve H_2O moleküllerinin CMC ile sepiyolit arasında köprü görevi gördüğü bilinmektedir (Alkan ve Benlikaya, 2009). Bu etkileşimlerinin sonucu olarak yapı değişir ve 2θ , $10-20^\circ$ arasında oluşan kristal pikler oluşur (Soheilmoghaddam ve diğ., 2014).

CMC biyopolimerleri ile hazırlanan nanobiyokompozit malzemelere ait SEM analizi sonuçlarında, yapılardaki TiO_2 nanoparçacıkların 100-150 nm civarında olduğu görülmektedir. Sepiyolit katılmış nanokompozit malzemenin sepiyolitsiz numuneye göre, TiO_2 dağılımını etkilediği söylenebilir. SEM Görüntüsünde sepiyolit katılmayan numunede TiO_2 nanoparçacıklar makro düzeyde aglomera olma eğilimindedirler. Ancak

sepiyolit katıldığında, dağılım daha düzgün ve yüzeyde olduğu görülmektedir. Ayrıca sepiyolit ile TiO_2 ' nin herhangi bir kimyasal bağ oluşturmadıkları da yapılan haritalamalarda görülmektedir.

CMC/ TiO_2 ' in yüzeyine ait XPS spektrumlarında oksijene ait pik şiddeti 535,5 eV' ta olup, buna göre oksijen TiO_2 ' nin yüzeyinde adsorplanmış hidroksillere aittir (Benkoula ve diğ., 2015). 288,2 eV' ta karbonil karbonu ve 286,4 eV' ta eterik/amin karbonudur (C-O/C-N). Azota ait XPS piklerine göre, N1s 402,45 eV ve 399,43 eV' ta gözlenmiştir. Bu, Ti-N bağlarını gösterir (Lin ve diğ., 2013). Ti 2p_{3/2} piki 454.04 eV' ta gözlenmiştir. Sepiyolit katılmış olan numunedeki oksijenin durumu benzer çıkmıştır. Yani, CMC/Sepiyolit/ TiO_2 ' in yüzeyine ait XPS spektrumlarında oksijene ait pik şiddeti 535,0 eV' ta olup, buna göre oksijen TiO_2 ' in yüzeyinde adsorplanmış hidroksillere aittir (Benkoula ve diğ., 2015). Yüzeyde yer alan karbon atomunun bağlanma durumu, sepiyolit katılan numunede şu şekilde değişim göstermiştir. 287,92 eV' ta karbonil karbonu atomik yüzdesi azalmış, bunun yanında 286,03 eV' ta eterik/amin karbonunun (C-O/C-N) atomik yüzdesi artmıştır. Azota ait XPS piklerine göre, N1s 402,35 eV ve 399,23 eV' ta gözlenmiştir. Bu durum Ti-N bağlarını gösterir (Lin ve diğ., 2013). Sepiyolitli ve sepiyolitsiz numunelerde dikkate değer bir değişim gözlenmemiştir. Ti 2p_{3/2} piki 451.64 eV' ta gözlenmiştir. Ti miktarı yüzeyde sepiyolite bağlı değişim göstermemiştir.

Hazırlanan yeni malzemenin, sıcaklık artışı karşısında, yapısında meydana gelen değişiklikler hakkında fikir edinmek için termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları incelenmiştir. Birkaç mg örnek alınarak N_2 atmosferi altında 10 °C/dakika ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 600-1000 °C' a kadar ağırlık kayıpları incelenmiştir.

Kitosan biyopolimeri kullanılarak yapılan TGA analizi ile Kitosan/Sepiyolit/ TiO_2 nanobiyokompozit malzemenin TGA analizlerinde kütle kaybı 600°C' ye kadar devam etmiştir. Bu sıcaklıkta inorganik dolgu malzemeleri katılmadan yapılan TGA analizinde toplam kütle kaybı %98 iken, inorganik dolgu malzemeleri katıldığında kayıp %92' dir. Buna bağlı olarak, yapıya katılan inorganik dolgu malzemeleri termal olarak az miktarda bir katkı yapmıştır.

CMC biyopolimeri kullanılarak yapılan TGA analizi ile CMC/Sepiyolit/TiO₂ nanobiyokompozit malzemenin TGA analizi karşılaştırıldığında, %50' lik kütle kaybının CMC' de 270°C' de iken, nanobiyokompozit malzemedede 430°C' de olduğu sonucuna varılmıştır. Sıcaklıktaki 160°C' lik bu artış yapıya katılan inorganik malzemelerin biyopolimerin yapısına az da olsa katkı sağladığı yönündedir (Olad, 2011). Ayrıca 700°C' de sepiyolit katılmamış numunenin yüzdesi yaklaşık %25' te kalırken, sepiyolit katılmış numunede yaklaşık %27' dir.

Sonuç olarak, biyobozunur ve toksik olmayan biyopolimerler olan kitosan ve CMC sırasıyla matriks olarak kullanıldığında, elde edilen yeni nanobiyokompozitin, XRD, SEM, XPS ve TGA' dan elde edilen yapı karakterizasyonu yapılmıştır. Sepiyolit kil minerali katılarak yapı daha dayanıklı hale getirilmeye çalışılmıştır. Son olarak, TiO₂ katılarak nanoparçacıkların yüzeyde dağılımı incelenmiştir. Sonuçlara bakılarak, CMC ve kitosan biyopolimerleri arasında sepiyolit iki polimerde de liflerine ayrılmış ve yapıda dağılmıştır. Ancak TiO₂' nin dağılımında gösterdiği etkiye ve XRD sonuçlarında oluşan kristalin yapılara bağlı olarak, CMC' nin kitosana göre sepiyolit ve TiO₂ nanoparçacıkları ile daha uyumlu olduğu düşünülür. Buna bağlı olarak, aynı malzemeler kullanılarak oluşturulacak nanobiyokompozit malzemelerle TiO₂' nin fotokatalitik özelliğinden yararlanarak antibakteriyel veya kendi kendini temizleyen yapılarda kullanılması için biyopolimerler arasında CMC biyopolimer olarak tercih edilmelidir.

KAYNAKLAR

- Abdel-Halim, E.S., Al-Deyab, S. S., 2011, Utilization of hydroxypropyl cellulose for green and efficient synthesis of silver nanoparticles, *Carbohydrate polymers*, 86, 1615– 1622
- Adams, L. K., Lyon, D. Y., Alvarez, P. J. J., 2006, Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions, *Water research*, 40, 3527 – 3532
- Akıncı, Ö., 1968, Seramik killeri ve jeolojisi, *Maden tetkik ve arama dergisi*, 71, 63-72
- Alexandre, M., Dubois, P., 2000, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials science and engineering*, 28, 1- 63
- Alkan, M., Benlikaya, R., 2009, Poly(vinly alcohol) Nanocomposites with sepiolite and heat-treated sepiolites, *Journal of applied polymer science*, 112, 3764-3774
- Alkan, Ü. B., Kızılcın, N., 2015, In situ preparation of resol/sepiolite nanocomposites, *Procedia-social and behavioral sciences*, 195, 2067 – 2075
- Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., Entezami, A., A., 2010, Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films, *International journal of biological macromolecules*, 46, 1–5
- Alvarez, A., 1973, *The chemistry of clay minerals*, Elsevier. Amsterdam, 253-287
- Aswathy, R. G., Sivakumar, B., Brahatheeswaran, D., Raveendran, S., Ukai, T., Fukuda, T., Yoshida, Y., Maekawa, T., Sakthikumar, D. N., 2012, Multifunctional biocompatible fluorescent carboxymethyl cellulose nanoparticles, *Journal of biomaterials and nanobiotechnology*, 3, 254-261
- Armelaö, L., Barreca, D., Bottaro, G., Gasparotto, A., Maccato, C., Maragno, C., Tondello, E., Stangar, U. L., Bergant, M., Mahne, D., 2007, Photocatalytic and antibacterial activity of TiO₂ and Au/TiO₂ nanosystems, *Nanotechnology*, 18, 1-7
- Azeredo, H. M. C., 2009, Nanocomposites for food packaging applications, *Food research international*, 42, 1240-1253
- Balazs, A. C., Emrick, T., Russell, T. P., 2006, Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet, *Science*, 314, 1107-1110
- Benkoula, S., Sublemontier, O., Patanen, M., Nicolas, C., Sirotti, F., Naitabdi, A., Gaie-Levrel, F., Antonsson, E., Aureau, D., Ouf, F., Wada, S., Etcheberry, A., Ueda, K., Miron, C., 2015, Water adsorption on TiO₂ surfaces probed by soft X-ray

- spectroscopies: bulk materials vs. isolated nanoparticles, *Scientific reports*, 5(15088), 1-11
- Bilotti, E., 2009, *Polymer/sepiolite clay nanocomposites*, Thesis (PhD), School of Engineering and Materials Science
- Biswal, D.R., Singh, R.P., 2004, Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer, *Carbohydrate polymers*, 57, 379-387
- Bhuvaneshwari, S., Sruthi, D., Sivasubramanian, V., Kalyani, N., Sugunabai, J., Development and characterization of chitosan film, *International journal of engineering research and applications (IJERA)*, 1 (2), 292-299
- Blaine, R. L., Hanh, B. K., 1998, Obtaining kinetic parameters by modulated temperature thermogravimetry, *Journal of thermal analysis*, 54, 695-704.
- Blomstedt, M., 2007, *Modification of cellulosic fibers by carboxymethyl cellulose effects on fiber and sheet properties*, Thesis (PhD) , Department of Forest Products Technology
- Bogner, A., Jouneau, P. H., Thollet, G., Basset, D., Gauthier, C., 2007, A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging, *Micron*, 38, 390-401
- Bozanic, D.K., Dimitrijevic-Brankovic, S., Bibic, N., Luyt, A.S., Djokovic, V., 2011, Silver nanoparticles encapsulated in glycogen biopolymer: Morphology, optical and antimicrobial properties, *Carbohydrate polymers*, 83, 883-890
- Brindley, G. W. and Pedro, G., 1972, Report of the AIPEA Nomenclature Committee: AIPEA Newsletter No. 7, 8-13
- Bulun, G., 2010, *3d-Geçişmetal Ni katkılı Zn_{1-x}Ni_xO ve 4f-lantanit Gd katkılı Zn_{1-x}Gd_xO bileşiklerinin yapısal ve manyetik özellikleri*, Doktora, Fizik Anabilim Dalı
- Buzby, S., Shah, S. I., 2007, *Photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles*, In Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Taylor and Francis: New York, 1-7
- Camargo, P. H.C., Satyanarayana, K., G., Wypych, F., 2009, Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities, *Materials Research*, 12 (1), 1-39
- Caratto, V., Aliakbarian, B., Casazza, A. A., Setti, L., Bernini, C., Perego, P., Ferretti, M., 2013, Inactivation of escherichia coli on anatase and rutile nanoparticles using UV and fluorescent light, *Materials research bulletin*, 48, 2095-2101
- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., 2004, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in solid state chemistry*, 32, 33-177

- Chandra, R., Rustgai, R., 1998, Biodegradable polymers, *Prog. Polym. Sci.*, 23, 1273-1335
- Chen, H., Zheng, M., Sun, H., Jia, Q., 2007, Characterization and properties of sepiolite/polyurethane nanocomposites, *Materials science and engineering*, 445-446, 725-730
- Chung, P. T., Yang, C. T., Wang, S. H., Chen, C. W., Chiang, A. S.T., Liu, C., 2012, ZrO₂/epoxy nanocomposite for LED encapsulation, *Materials chemistry and physics*, 136, 868-876
- Cullity, B.D., 1978, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley, 547, Massachusetts.
- Çelik, M. S., Sabah, E., 1999, Sepiyolit: özellikleri ve kullanım alanları, 3üncü Endüstriyel hammaddeler sempozyumu/14-J, 5 Ekim 1999, İzmir, Turkey, 132-146
- Dalmas, F., Cavaillé, J. Y., Gauthier, C., Chazeau, L., & Dendievel, R., 2007, Viscoelastic behavior and electrical properties of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites, Influence of processing conditions, *Composites science and technology*, 67, 829-839.
- Darder, M., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E., 2007, Bionanocomposites: A new concept of ecological, bioinspired and functional hybrid materials**, *Adv. Mater.*, 19, 1309-1319
- Darder, M., Lopez-Blanco, M., Aranda, P., Aznar, A. J., Bravo, J., Ruiz-Hitzky, E., 2006, Microfibrous chitosan-sepiolite nanocomposites, *Chem. Mater.*, 18, 1602-1610
- Ding, X.-Z., Liu, X.-H., He, Y.-Z., 1996, Grain size dependence of anatase-to-rutile structural transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders, *Journal of materials science letters*, 15, 1789-1791
- Emek, B., 2013, *A study on thermophysical properties of graphite filled polymer nanocomposites*, Yüksek Lisans Tezi, Mekanik Mühendisliği, Enerji Programı
- Esthappan, S. K., 2012, *Polypropylene/metal oxide nanocomposites: fiber spinning and evaluation*, Thesis (PhD), Department of Polymer Science and Rubber Technology
- Fadzallah, I.A., Majid, S.R., Careem, M.A., Arof, A.K., 2014, A study on ionic interactions in chitosan-oxalic acid polymer electrolyte membranes, *Journal of membrane science*, 463, 65-72
- Flores-Hernández, C. G., Colín-Cruz, A., Velasco-Santos, C., Castaño, V. M., Rivera-Armenta, J. L., Almendarez-Camarillo, A., García-Casillas, P. E., Martínez-Hernández, A. L., 2014, All green composites from fully renewable biopolymers: chitosan-starch reinforced with keratin from feathers, *Polymers*, 6, 686-705

- Friedrich K., Fakirov S., Zhang Z., 2005. *Polymer composites. From nano- to macro-scale*. Springer, New York
- Fu, G., Vary, P. S., Lin, C., 2005, Anatase TiO₂ nanocomposites for antimicrobial coatings, *J. Phys. Chem. B*, 109, 8889-8898
- Furusaki, E., Ueno, Y., Sakairi, N., Nishi, N., Tokura, S., 1996, Facile preparation and inclusion ability of a chitosan derivative bearing carboxymethyl-/I-cyclodextrin, *Carbohydrate polymers*, 29 (1), 29-34
- Gangopadhyay, R., De, A., 2000, Conducting polymer nanocomposites: A brief overview, *Chem. Mater.*, 12 (3), 608-622
- Garces, J. M., Moll, D. J., Bicerano, J., Fibiger, R., McLeod, D. G., 2000, Polymeric nanocomposites for automotive applications, *Adv. Mater.*, 12(23), 1835-1839
- Ghannam, M. T., Esmail, M. N., 1997, Rheological properties of carboxymethyl cellulose, *J appl polym sci*, 64, 289-301
- Gribb, A. A., Banfield, J. F., 1997, Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂, *American mineralogist*, 82, 717-728
- Guggenheim, S., Martin, R. T., 1995, Definition of clay and clay mineral: joint report of the apeia nomenclature and cms nomenclature committees, *Clays and clay minerals*, 43 (2), 255-256
- Güler, C., 1992, Dünya’da ve Türkiye’de sepiyolitik kil, *Jeoloji mühendisliği*, 41, 166-170
- Gümüşderelioğlu, M., 2002, Biyomalzemeler, *Bilim ve teknik*, Temmuz eki, 1-23
- Haghi, M., Hekmatafshar, M., Janipour, M. B., Gholizadeh, S. S., Faraz, M. K., Sayyadifar, F., Ghaedi, M., 2012, Antibacterial Effect of TiO₂ Nanoparticles on strain of E.Coli, *International journal of advanced biotechnology and research*, 3 (3), 621-624
- Haldorai, Y., Shim, J., 2014, Novel chitosan-TiO₂ nanohybrid: preparation, characterization, antibacterial, and photocatalytic properties, *Polymer composites*, 327-331
- Hasançebi, Ö., 2006, *Sol-gel yöntemiyle hazırlanan bakır oksit ince filmlerin elektriksel, yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Haque, A., Shamsuzzoha, M., Hussain, F., Dean, D., 2003, S2-glass/epoxy polymer nanocomposites: Manufacturing, structures, thermal and mechanical properties, *Journal of composite materials*, 37 (20), 1821-1837

- Hawkins, D. A., 1999, *Addition of chelated trivalent cations to solutions of the polymer sodium carboxymethylcellulose (CMC)*, Master, Rochester Institute of Technology
- Helmy, A. K., Bussetti, S. G., 2008, The surface properties of sepiolite, *Applied surface science*, 255, 2920-2924
- Holder, E., Tesslerb, N., Rogach, A. L., 2008, Hybrid nanocomposite materials with organic and inorganic components for opto-electronic devices, *J. Mater. Chem.*, 18, 1064-1078
- Hong, K. M., 2013, *Preparation and characterization of carboxymethyl cellulose from sugarcane bagasse*, Master, Department of Chemical Science
- Huang, D., Mu, B., Wang, A., 2012, Preparation and properties of chitosan/poly (vinyl alcohol) nanocomposite films reinforced with rod-like sepiolite, *Materials letters*, 86, 69-72
- Huang, Z., Maness, P., Blake, D. M., Wolfrum, E. J., Smolinski, S. L., Jacoby, W. A., 2000, Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis, *Journal of photochemistry and photobiology a: chemistry*, 130, 163-170
- Jayaseelan, C., Rahuman, A. A., Roopan, S. M., Kirthi, A. V., Venkatesan, J., Kim, S., Iyappan, M., Siva, C., 2013, Biological approach to synthesize TiO₂ nanoparticles using aeromonas hydrophila and its antibacterial activity, *Spectrochimica acta part a: molecular and biomolecular spectroscopy*, 107, 82-89
- Jeon, I., Baek, J., 2010, Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles, *Materials*, 3, 3654-3674
- Joo, S. H., Al- Abed , S. R., Luxton, T., 2009, Influence of carboxymethyl cellulose for the transport of titanium dioxide nanoparticles in clean silica and mineral-coated sands, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 4954-4959
- Kapakin, T., 2006, Scanning-elektron mikroskobu, *YYÜ Vet Fak Derg*, 17 (1-2), 55-58
- Kaplan, D. L., 1998, *Biopolymers from renewable resources*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Newyork, ISBN 978-3-662-03680-8
- Kariduraganavar, M. Y., Kittur, A. A., Kamble R. R., 2014, *Polymer synthesis and proccesing*, Natural and synthetic biomedical polymers, In: Kumbar, S. G., Laurencin, C. T., Deng, M. (ed.), Chapter 1, Elsevier, San Diego USA, ISBN: 978-O-12-396983-5
- Kartal, C., 2015, *Bakır oksit nanoyapılarının UPD temeline dayanan elektrkimyasal bir yöntemle atomik seviye kontrollü sentezi ve karakterizasyonu*, Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
- Khor, E., Lim, L. Y., 2003, Implantable applications of chitin and chitosan, *Biomaterials*, 24, 2339-2349

- Kırmızıgül, F., 2008, *CdO ince filmlerin püskürtme yöntemi ile hazırlanması*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Killeen, D., Frydrych, M., Chen, B., 2012, Porous poly(vinyl alcohol)/sepiolite bone scaffolds: Preparation, structure and mechanical properties, *Materials science and engineering C*, 32, 749-757
- Komarneni, S., 1992, Nanocomposites, *J. Mater. Chem.*, 2 (12), 1219-1230
- Koo, J., 2006, *Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications*, 1st ed., McGraw-Hill, New York
- Köktaş, S., 2009, *Bazı organik bileşiklerin kristalografik ve biçimlenimsel incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Krajewska, B., 2004, Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review, *Enzyme and microbial technology*, 35, 126-139
- Kumar, K. D., Tsou, A. H., Bhowmick, A. K., 2010, Unique tackification behavior of needle-like sepiolite nanoclay in brominated isobutylene-co-p-methylstyrene (BIMS) rubber, *Macromolecules*, 43, 4184-4193
- Kumar, S., Koh, J., 2012, Physiochemical, optical and biological activity of chitosan-chromone derivative for biomedical applications, *Int. J. Mol. Sci.*, 13, 6102-6116
- Kumirska, J., Czerwicka, M., Kaczyński, Z., Bychowska, A., Brzozowski, K., Thöming, J., Stepnowski, P., 2010, Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan, *Mar. Drugs*, 8, 1567-1636
- Kurita, K., 2006, Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans, *Marine biotechnology*, 8, 203-226
- Kuzgun, N. K., İnanlı, A. G., 2013, Kitosan üretimi ve özellikleri ile kitosanın kullanım alanları, *Türk bilimsel derlemeler dergisi*, 6 (2), 16-21
- Lee, A., Lichtenhan, J. D., 1999, Thermal and viscoelastic property of epoxy-clay and hybrid inorganic-organic epoxy nanocomposites, *Journal of applied polymer science*, 73, 1993-2001
- Lemic, J., Tomašević-Canovic, M., Djuricic, M., Stanic, T., 2005, Surface modification of sepiolite with quaternary amines, *Journal of colloid and interface science*, 292, 11-19
- Li, M., Noriega-Trevino, M. E., Nino-Martinez, N., Marambio-Jones, C., Wang, J., Damoiseaux, R., Ruiz, F., Hoek, E. M. V., 2011, Synergistic bactericidal activity of Ag-TiO₂ nanoparticles in both light and dark conditions, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 8989-8995

- Li, Q., Zhou, J., Zhang, L., 2009, Structure and properties of the nanocomposite films of chitosan reinforced with cellulose whiskers, *Journal of polymer science: part b: polymer physics*, 47, 1069-1077
- Lin, T., Yang, C., Wang, Z., Yin, H., Lü, X., Huang, F., Lin, J., Xie, X., Jiang, M., 2014, Effective nonmetal incorporation in black titania with enhanced solar energy utilization, *Energy environ. sci.*, 7, 967-972
- Liu, M., Pu, M., Ma, H., 2012, Preparation, structure and thermal properties of polylactide/sepiolite nanocomposites with and without organic modifiers, *Composites science and technology*, 72, 1508-1514
- Mackenzie, R. C., 1959, *The classification and nomenclature of clay minerals*, The Macaulay Institute for Soil Research, Craigiebuckler, Aberdeen, 52-66
- Mahdi, E. M., Hamdi, M., Meor, Y. M. S., Wilfred, P., 2013, XRD and EDXRF analysis of anatase nano-TiO₂ synthesized from mineral precursors, *Advanced materials research vol.*, 620, 179-185
- Markowska-Szczupaka, A., Ulfig, K., Morawski, A. W., 2011, The application of titanium dioxide for deactivation of bioparticulates: An overview, *Catalysis today*, 169, 249-257
- Marquis, D. M. Guillaume, É., Chivas-Joly, C., 2011, *Properties of nanofillers in polymer*, In: Cuppoletti, J. (ed.), Chapter 11, InTech, ISBN: 978-953-307-352-1, 261-284
- Marutani, E., Yamamoto, S., Ninjbadgar, T., Tsujii, Y., Fukuda, T., Takano, M., 2004, Surface-initiated atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate on magnetite nanoparticles, *Polymer*, 45, 2231-2235
- Mao D., 2009, Improving mechanical properties of nanocomposites using carbon nanotubes, *Applied nanotech*
- Miller, S. G., 2008, *Effects of nanoparticle and matrix interface on nanocomposite properties*, Thesis (PhD), The Graduate Faculty of The University of Akron
- Mittal, V., 2010, *Polymer nanocomposites: synthesis, microstructure, and properties*, Optimization of polymer nanocomposite properties, In: Mittal, V. (ed.), Chapter 1, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 978-3-527-32521-4, 1-19
- Murugaraj, P., Mainwaring, D.E., Mora-Huertas, N., 2009, Electromechanical response of semiconducting carbon-polyimide nanocomposite thin films, *Composites science and technology*, 69, 2454-2459
- Nadagouda, M. N., Varma, R. S., 2007, Synthesis of thermally stable carboxymethyl cellulose/metal biodegradable nanocomposites for potential biological applications, *Biomacromolecules*, 8, 2762-2767

- Norranattrakul, P., Siralermukul, K., Nuisin, R., 2013, Fabrication of chitosan/titanium dioxide composites film for the photocatalytic degradation of dye, *Journal of metals, materials and minerals*, 23 (2), 9-22
- Okpala, C. C., 2013, Nanocomposites n overview, *International journal of engineering research and development*, 8 (11), 17-23
- Olad, A., 2011, *Polymer/clay nanocomposites*, Advances in diverse industrial applications of nanocomposites, In: Reddy, B. (ed.), Chapter 7, InTech, InTech China, ISBN: 978-953-307-202-9, 113-138
- Osman, M. A., Atallah, A., 2004, High-density polyethylene micro- and nanocomposites: effect of particle shape, size and surface treatment on polymer crystallinity and gas permeability, *Macromol. Rapid Commun.*, 25, 1540-1544
- Ünver, S., 2011, *Farklı irrigasyon solüsyonlarının ve ışıkla aktive olan dezenfeksiyon sistemlerinin enterococcus faecalis biyofilmi üzerindeki antimikrobiyal etkinliklerinin in vitro olarak incelenmesi*, Doktora Tezi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü
- Park, H., Liang, X., Mohanty, A. K., Misra, M., Drzal, L. T., 2004, Effect of compatibilizer on nanostructure of the biodegradable cellulose acetate/organoclay nanocomposites, *Macromolecules*, 37, 9076-9082
- Piret, F., Bouvy, C., Marine, W., Su, B.L., 2007, A new series of optoelectronic nanocomposites: CMI-1 mesoporous core/ZnS shell, *Chemical physics letters* 441, 83-87
- Pişkin S., Palantöken A., Müge S. Y., 2013, Antimicrobial activity of synthesized TiO₂ nanoparticles, *International conference on emerging trends in engineering and technology*, Dec. 7-8, Patong Beach, Phuket (Thailand), 91-94
- Purohit, P. J., 2013, *Characterization of polymer nanocomposites based on layered double hydroxide and carbon nanotubes*, Thesis (PhD)
- Pushparaj, V. L., Shaijumon, M. M., Kumar, A., Murugesan, S., Ci, L., Vajtai, R., Linhardt, R. J., Nalamasu, O., Ajayan, P. M., 2007, Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper, *PNAS*, 104 (34), 13574-13577
- Rai, M., Yadav, A., Gade, A., 2009, Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials, *Biotechnology advances*, 27, 76-83
- Rangelova, N., Aleksandrov, L., Angelova, T., Georgieva, N., Müller, R., 2014, Preparation and characterization of SiO₂/CMC/Ag hybrids with antibacterial properties, *Carbohydrate polymers*, 101, 1166-1175
- Rezwan, K., Chen, Q.Z., Blaker, J.J., Boccaccini, A. R., 2006, Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials*, 27, 3413-3431

- Rinaudo, M., 2006, Chitin and chitosan: Properties and applications, *Prog. Polym. Sci.*, 31, 603-632
- Rincon, A., Pulgarin, C., 2005, Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO₂ photo-assisted treatment of mixed *E. coli* and *Bacillus* sp. and bacterial community present in wastewater, *Catalysis today*, 101, 331-344
- Ristolainen-Virtanen, N., 2009, *Preparation of polymeric nanocomposites and their structure-property relationships*, Thesis (PhD), Helsinki University of Technology Faculty of Chemistry and Materials Sciences Department of Chemistry
- Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Aranda, P., 2005, Functional biopolymer nanocomposites based on layered solids, *J. Mater. Chem.*, 15, 3650-3662
- Sagadevan, S., 2013, Synthesis and electrical properties of TiO₂ nanoparticles using a wet chemical technique, *American journal of nanoscience and nanotechnology*, 1 (1), 27-30
- Salavati-Niasari, M., Ghanbari D., 2011, *Polymeric nanocomposite materials*, Advances in diverse industrial applications of nanocomposites, In: Reddy, B., Chapter 21, InTech, ISBN: 978-953-307-202-9, 501-520
- Sandi, G., Winans, R. E., Seifert, S., Carrado, K. A., 2002, In situ SAXS studies of the structural changes of sepiolite clay and sepiolite-carbon composites with temperature, *Chem. Mater.*, 14, 739-742
- Santaren, J., 1990, Structural fluorine in sepiolite, *Clays and clay minerals*, 38 (1), 63-68
- Santiago, F., Mucientes, A. E., Osorio, M., Poblete, F. J., 2006, Synthesis and swelling behaviour of poly (sodium acrylate)/sepiolite superabsorbent composites and nanocomposites, *Polym Int*, 55, 843-848
- Schaefer, D. W., Justice, R. S., 2007, How nano are nanocomposites?, *Macromolecules*, 40 (24), 8501-8517
- Schadler, L. S., 2003, *Polymer-based and polymer-filled nanocomposites*, Nanocomposite science and technology, In: Ajayan, P.M., Schadler, L.S., Braun, P.V., Chapter 2, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-30359-6, 77-153
- Schadler, L. S., Kumar, S. K., Benicewicz, B. C., Lewis, S. L., Harton, S. E., 2007, Designed interfaces in polymer nanocomposites: a fundamental viewpoint, *MRS bulletin*, 32, 335-340
- Schroers, M., Kokil, A., Weder, C., 2004, Solid polymer electrolytes based on nanocomposites of ethylene oxide-epichlorohydrin copolymers and cellulose whiskers, *Journal of applied polymer science*, 93, 2883-2888

- Shahabuddin, S., Sarih, N. M., Ismail, F. H., Shahid, M. M., Huang, N. M., 2015, Synthesis of chitosan grafted-polyaniline/Co₃O₄ nanocube nanocomposite and its photocatalytic activity toward methylene blue dye degradation, *RSC advances*, Accepted Manuscript
- Sharma, S., Komarneni, S., 2009, Synthesis and characterization of synthetic mica-bionanocomposites, *Applied clay science*, 42, 553-558
- Shi, H., Magaye, R., Castranova, V., Zhao, J., 2013, Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data, *Particle and fibre toxicology*, 10 (15), 1-33
- Simon- Deckers, A., Loo, S., Mayne-l' Hermite, M., Herlin-Boime, N. Menguy, N., Reynaud, C., Gouget, B., Carriere, 2009, Size-, composition- and shape-dependent toxicological impact of metal oxide nanoparticles and carbon nanotubes toward bacteria, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 8423-8429
- Singh, R. K., Singh, A. K., 2013, Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose from corn cobic agricultural waste, *Waste biomass valor*, 4, 129-137
- Soheilmooghaddam, M., Wahit, M. U., Yussuf, A. A., Al-Saleh, M. A., Whye, W. T., 2014, Characterization of bio regenerated cellulose/sepiolite nanocomposite films prepared via ionic liquid, *Polymer testing*, 33, 121-130
- Sönmezoğlu, S., 2010, *Nano tanecikli TiO₂ ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optiksel özelliklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Srivastava, M., Srivastava, S. K., Niralac, N. R., Prakash, R., 2014, A chitosan-based polyaniline–Au nanocomposite biosensor for determination of cholesterol, *Anal. Methods*, 6, 817–824
- Synowiecki, J., Al-Khateeb, N. A., 2003, Production, properties, and some new applications of chitin and its derivatives, *Critical reviews in food science and nutrition*, 43 (2), 145-171
- Tao, Y., Pan, J., Yan, S., Tang, B., Zhu, L., 2007, Tensile strength optimization and characterization of chitosan/TiO₂ hybrid film, *Materials science and engineering b*, 138, 84-89
- Tatar, D., 2015, *Spray pyrolysis yöntemi ile farklı altlık sıcaklığında elde edilen SnO₂ ve SnO₂: f ince filmlerin bazı fiziksel özelliklerine, altlık sıcaklığının etkisinin araştırılması*, Doktora Tezi, Fizik Anabilim Dalı Katıhal Fiziği Bilim Dalı
- Tekin, G., 2004, Perlit ve sepiyolit'in amonyumheptamolibdat ile modifikasyonu ve elektrokinetik özellikleri, *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi*, 6 (2), 35-49
- Thamaphat, K., Limsuwan, P., Ngotawornchai, B., 2008, Phase characterization of TiO₂ powder by XRD and TEM, *Nat. Sci.*, 42, 357-361

- Theivasanthi, T., Alagar, M., 2013, Titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles - XRD analyses- an insight, <http://arxiv.org/abs/1307.1091>, [Ziyaret Tarihi: 01 Eylül 2015]
- Tripathi, B. P., Shahi, V. K., 2011, Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications, *Progress in polymer science*, 36, 945-979
- Tongdeesoontorn, W., Mauer, L. J., Wongruong, S., Sriburi, P., Rachtanapun, P., 2011, Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films, *Chemistry central journal*, 5 (6), 1-8
- Tucker, M. R., 1999, *Clay minerals : their importance and function in soils*, <http://cdm16062.contentdm.oclc.org/cdm/ref/collection/p249901coll22/id/498453>, [Ziyaret Tarihi: 10 Eylül 2015]
- Turhan, S., Özcan, A., 2012, *Elektron mikroskobu ile görüntüleme*, <http://mersin.edu.tr/apbsuploads/1000470/FizikveTeknoloji/03ElektronMikroskobu.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 30 Ekim 2015]
- Qi, X., Tan, C., Weia, J., Zhang, H., 2013, Synthesis of graphene-conjugated polymer nanocomposites for electronic device applications, *Nanoscale*, 5, 1440-1451
- Qin, H., Zhang, S., Zhao, C., Hu, G., Yang, M., 2005, Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocomposites based on polypropylene, *Polymer*, 46, 8386-8395
- Vaia, R. A., Maguire, J. F., 2007, Polymer nanocomposites with prescribed morphology: going beyond nanoparticle-filled polymers, *Chem. Mater.*, 19, 2736-2751
- Verdier, T., Coutand, M., Bertron, A., Roques, C., 2014, Antibacterial activity of TiO₂ photocatalyst alone or in coatings on E. coli: the influence of methodological aspects, *Coatings*, 4, 670-686
- Wang, S., Shen, L., Zhang, W., Tong, Y., 2005, Preparation and mechanical properties of chitosan/carbon nanotubes composites, *Biomacromolecules*, 6, 3067-3072
- Wang, X., Du, Y., Luo, J., Lin, B., Kennedy, J. F., 2007, Chitosan/organic rectorite nanocomposite films: structure, characteristic and drug delivery behaviour, *Carbohydrate polymers*, 69, 41-49
- Xiong, S., George, S., Ji, Z., Lin, S., Yu, H., Damoiseaux, R., France, B., Ng, K. W., Loo, S. C. J., 2013, Size of TiO₂ nanoparticles influences their phototoxicity: an in vitro investigation, *Arch Toxicol.*, 87, 99-109
- Yang, H. G., Sun, C. H., Qiao, S. Z., Zou, J., Liu, G., Smith, S. C., Cheng, H. M., Lu, G. Q., 2008, Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets, *Nature*, 453, 638-642
- Yang, H. G., Zeng, H. C., 2004, Preparation of hollow anatase TiO₂ nanospheres via ostwald ripening, *J. Phys. Chem. B*, 108, 3492-3495

- Yang, H., Peng, Z., Zhou, Y., Zhao, F., Zhang, J., Cao, X., Hu, Z., 2011, Preparation and performances of a novel intelligent humidity control composite material, *Energy and buildings*, 43, 386–392
- Yang, X., Li, L., Shang, S., Pan, G., Yu, X., Yan, G., 2010, Facial synthesis of polypyrrole/silver nanocomposites at the water/ionic liquid interface and their electrochemical properties, *Materials letters*, 64, 1918-1920
- Zhang, H., Lv, X., Li, Y., Wang, Y., Li, J., 2009, P25-graphene composite as a high performance photocatalyst, *ACS nano*, 4 (1), 380-386
- Zhang, W., Chen, J., Chen, Y., Xia, W., Xiong, Y. L., Wang, H., 2015, Enhanced physicochemical properties of chitosan/whey protein isolate composite film by sodium laurate-modified TiO₂ nanoparticles, *Carbohydrate polymers*, Accepted Manuscript
- Zhao, Y., Li, C., Liu, X., Gu, F., Jiang, H., Shao, W., Zhang, L., He, Y., 2007, Synthesis and optical properties of TiO₂ nanoparticles, *Materials letters*, 61, 79-83
- Zhu, H., Jiang, R., Fu, Y., Guan, Y., Yao, J., Xiao, L., Zeng, G., 2012, Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO₂/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation, *Desalination*, 286, 41-48

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Öykü ÜRK
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	18.07.1990, İSTANBUL
Telefon	505 924 77 73
E-mail	oykuurk@gmail.com
Web adres	-

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü./ Fen Bilimleri Enstitüsü/ Fizikokimya A.B.D.	2015
Lisans	İ.Ü./ Mühendislik Fakültesi/ Kimya	2012
Lise	Yahya Kemal Beyatlı Lisesi/ Sayısal	2007

Makaleler / Bildiriler

- Şişmanoğlu, T., Karakuş, S., Birer, Ö., Soylu, G. S. P., Kolan, A., Tan, E., Ürk, Ö., Akdüt, G., Kilislioglu, A., 2015, Preparation and characterization of antibacterial Senegalia (Acacia) senegal/iron-silica bio-nanocomposites, *Applied Surface Science*, 354, 250–255
- Karakuş, S., Şişmanoğlu, T., Soylu, G., P., Ürk, Ö., Tan, E., Akdüt, G., Kilislioglu, A., 2015, Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of a Novel Bionanocomposite: CMC-Chitosan/Fe-Sepiolite, *Polychem2015-International Symposium on Polymers from Renewable Resources*, May 8, Istanbul, Boğaziçi Üniversitesi, 52

- Karakuş, S., Akdüt, G., Şişmanoğlu, S., Ürk, Ö., Şişmanoğlu, T., Kilislioğlu, A., 2015, Adsorption of Basic Yellow 28 onto Ternary Polymer Nanocomposite, *Polychem2015-International Symposium on Polymers from Renewable Resources*, May 8 2015, Istanbul, Boğaziçi Üniversitesi, 16
- Karakuş, S., Şişmanoğlu, T., Başdemir, İ. S., Akdüt, G., Ürk, Ö., Tan, E., Kilislioğlu, A., 2015, Dispersion and Characterization of Copper Nanoparticles into Chitosan/ Silica Matrix, *Polychem2015-International Symposium on Polymers from Renewable Resources*, May 8, Istanbul, Boğaziçi Üniversitesi, 37
- Karakuş, S., Şişmanoğlu, T., Soylu, G. P., Tan, E., Ürk, Ö., Akdüt, G., Kilislioğlu, A., Preparation of Biopolymer/Fe-Silica Bio-nanocomposite via Sol-gel Method, *Polychem2015-International Symposium on Polymers from Renewable Resources*, May 8 2015, Istanbul, Boğaziçi Üniversitesi, 49
- Tan, E., Karakuş, S., Ürk, Ö., Kilislioğlu, A., 2014, CMC/ SİLİKA YÜZEYİNDE ZnO NANOTANECİKLERİNİN DAĞILIMI İLE YENİ BİR NANO-BİYOMALZEMENİN HAZIRLANMASI, *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, 2(2), 59- 61
- Karakuş S., Tan E., Ürk Ö., Kilislioğlu A., 2014, Preparation Of A Novel Nano Biomaterial By Dispersion Of Zno Nanoparticles Into Cmc/Silica Surface, *XI. Kimyasal Fizik Kongresi, İSTANBUL, TÜRKİYE*, 17-18 Ekim, 100
- Ürk Ö., Karakuş S., Tan E., Şişmanoğlu Z.T., Kilislioğlu A., 2014, Preparation Of A Novel Nano Biomaterial By Dispersion Of TiO₂ Nanoparticles Into Cmc/Sepiolite Surface, *XI. Kimyasal Fizik Kongresi, İSTANBUL, TÜRKİYE*, 17-18 Ekim, 100
- Karakuş S., Tan E., Ürk Ö., Kilislioğlu A., 2014, Dispersion Of Silica Nanoparticles Into Biopolymer Matrix, *NanoTR10, 10 th Nanoscience and Nanotechnology Conference, İSTANBUL, TÜRKİYE*, 17-21 Haziran, 100-100
- Karakuş S., Ürk Ö., Tan E., Kilislioğlu A., 2014, Preparation and Characterization of TiO₂ nanoparticles in Chitosan, *NanoTR10, 10 th Nanoscience and Nanotechnology Conference, İSTANBUL, TÜRKİYE*, 17-21 Haziran