



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ



**KİTOSAN BİRİMİ İÇEREN İLETKEN
KOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE UYGULAMA
ALANLARININ İNCELENMESİ**

Alper Ömer YAŞAR

Kimya Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZİ

**KİTOSAN BİRİMİ İÇEREN İLETKEN
KOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE UYGULAMA
ALANLARININ İNCELENMESİ**

Alper Ömer YAŞAR

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 02/08/2019

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

Alper Ömer YAŞAR tarafından Prof. Dr. İsmet KAYA yönetiminde hazırlanan ve 02/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Kitosan Birimi İçeren İletken Kompozitlerin Sentezi ve Uygulama Alanlarının İncelenmesi**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**’nda **DOKTORA TEZİ** olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr. İsmet KAYA

.....

Başkan

Prof. Dr. Osman DAYAN

.....

Üye

Doç. Dr. Ruhan BENLİKAYA

.....

Üye

Doç. Dr. Kamil ŞİRİN

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Feyza KOLCU

.....

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Alper Ömer YAŞAR

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarım boyunca benden yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. İsmet KAYA ve hayatımın her evresinde bana destek olan değerli anneme ve babama sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Alper Ömer YAŞAR
anakkale, Ağustos 2019



SİMGELER VE KISALTMALAR

a*	Kırmızılık veya yeşillik
A	Amper
ALİS	Aldehit fonksiyonel iyonik sıvı
An	Anilin
APS	Amonyum persülfat
b*	Sarılık veya mavilik
BET	Brunauer-Emmett-Teller
Br ⁻	Brom anyonu
C	Karbon
CaCO ₃	Kalsiyum karbonat
C ₆ H ₆	Hekzan
CHCl ₃	Kloroform
CH ₃ COOH	Asetik asit
CO ₂	Karbon dioksit
C ₅ PyBr	1,1'-(pentan-1,5-diyl) bis(4-formilpiridinyum) dibromür
C ₈ PyBr	1,1'-(oktan-1,8-diyl) bis(4-formilpiridinyum) dibromür
C ₁₀ PyBr	1,1'-(dekan-1,10-diyl) bis(4-formilpiridinyum) dibromür
cm	Santimetre
cm ⁻¹	1/Santimetre
Cr(III)	Krom üç değerlikli
Cr(VI)	Krom altı değerlikli
Cu	Bakır
DBD	1,10-Dibromodekan
DBO	1,8-Dibromooktan
DBP	1,5-Dibromopentan
DD	Deasetilasyon derecesi
dk	Dakika
DMSO-d ₆	Hekzadöterodimetil sülfoksit
D ₂ O	Döteryum oksit (ağır su)
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
DTA	Diferansiyel termal analiz

DTG	Diferansiyel termogravimetri
EtOH	Etanol
FeCl ₃	Demir (III) klorür
Fe ₃ O ₄	Magnetit
FİS	Fonksiyonel iyonik sıvı
FT-IR	Fourier dönüşümü kızılötesi
g	Gram
G	İletkenlik
HCl	Hidroklorik asit
HClO ₄	Perklorik asit
HNO ₃	Nitrik asit
H ₂ O	Hidrojen dioksit (su)
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
H ₂ SO ₄	Sülfirik asit
v/v	Hacim/hacim
I	Akım
İS	İyonik sıvı
K	Kelvin
K ₂ Cr ₂ O ₇	Potasyum dikromat
KIO ₃	Potasyum iyodat
KMnO ₄	Potasyum permanganat
KOH	Potasyum hidroksit
Ks	Kitosan
Ks-ALİS	Kitosan-aldehit fonksiyonel iyonik sıvı
Ks/PAn	Kitosan/Polianilin
Ks/PAn-ALİS	Kitosan/Polianilin-aldehit fonksiyonel iyonik sıvı
kV	Kilowatt
L	Litre
L*	Açıklık (beyazlık) veya koyuluk (siyahlık)
M	Molar
m	Metre
mA	Miliamper
mmol	Milimol

mbar	Milibar
MeOH	Metanol
mg	Miligram
MHz	Megahertz
mL	Mililitre
mm ²	Milimetre kare
MO	Metil oranj
mW	Miliwatt
nm	Nanometre
N	Azot
N ₂	Azot gazı
NaOH	Sodyum hidroksit
Na ₂ SO ₄	Sodyum sülfat
-NH ₂	Amin
NH ₃	Amonyak
NH ₄ OH	Amonyum hidroksit
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Amonyum persülfat
NMP	N-metil pirolidon
Pa	Paskal
PAn	Polianilin
pH	Hidrojen gücü (asitlik derecesi)
pKa	Ayrışma katsayısı
ppm	Milyonda bir (per part million)
R	Direnç
R ²	Bağıntı katsayısı
s	Saniye
S	Siemens
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SI	Uluslararası birim sistemi
TBM	Tutulan boya miktarı
TG	Termogravimetri
UV	Morötesi
UV-vis	Morötesi-görünür bölge

XRD	X-ışını kırınımı
V	Volt
vb.	Ve benzeri
ZTY	Zayıflatılmış toplam yansıma
Å	Ångström
σ	Sigma
π	Pi
δ	Kimyasal kayma
Ω	Ohm
λ	Lamda
ΔE	Renk değişimi
$^1\text{H-NMR}$	Hidrojen nükleer manyetik rezonans
3-B	Üç boyutlu
4PA	4-Piridinkarboksaldehit
$^{13}\text{C-NMR}$	Karbon nükleer manyetik rezonans
%	Yüzde
%T	Geçirgenlik yüzdesi
°	Derece
°C	Derece celsius

ÖZET

KİTOSAN BİRİMİ İÇEREN İLETKEN KOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE UYGULAMA ALANLARININ İNCELENMESİ

Alper Ömer YAŞAR

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

02/08/2019, 116

Bu tez çalışmasında, aldehit fonksiyonel iyonik sıvılar (ALİS'ler) sentezlendi ve sentezlenen ALİS'ler kitosan (Ks) biyopolimer zincirlerinin çapraz bağlanmasında kullanılarak, kitosan-aldehit fonksiyonel iyonik sıvı (Ks-ALİS) malzemeler film ve yapı iskelesi formunda hazırlandı. Ayrıca, kitosan/polianilin (Ks/PAN) kompozitleri sentezlendi ve bu kompozitler kullanılarak kitosan/polianilin-aldehit fonksiyonel iyonik sıvı (Ks/PAN-ALİS) kompozitlerinin film ve yapı iskeleleri oluşturuldu. Öncelikle, dialdehit ve piridinyum fonksiyonel grupları ve farklı karbon zincir uzunluklarına ($n= 5, 8$ ve 10) sahip olan ALİS bileşikleri (1,1'-(pentan-1,5-diyl) bis(4-formilpiridinyum) dibromür (C_5PyBr), 1,1'-(oktan-1,8-diyl) bis(4-formilpiridinyum) dibromür (C_8PyBr) ve 1,1'-(dekan-1,10-diyl) bis(4-formilpiridinyum) dibromür ($C_{10}PyBr$)) sentezlendi. Daha sonra, ALİS'lerin yapıları Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR), X-ışını kırınım (XRD), hidrojen nükleer manyetik rezonans (^1H-NMR), karbon nükleer manyetik rezonans ($^{13}C-NMR$) ve morötesi-görünür bölge (UV-vis) spektroskopileri kullanılarak aydınlatıldı. ALİS'lerin termal özellikleri için termogravimetri (TG) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri gerçekleştirildi. Hazırlanan malzemeler için FT-IR ile yapı karakterizasyonu, TG ile termal davranışları, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile yüzey morfolojisi, Brunauer-Emmett-Teller (BET) ile yüzey alanı ve eş-doğrusal 4-nokta tekniği ile elektriksel iletkenlikleri belirlendi. Ks-ALİS filmlerinin elektrik iletkenlik değerinin $1,69 \times 10^{-5} \pm 2,37 \times 10^{-5} S cm^{-1}$ 'e kadar ulaştığı belirlendi. Hazırlanan Ks-ALİS filmlerin elektriksel iletkenlik değeri, Ks2 filmlerinden yaklaşık olarak 2700 – 1700 kat aralığında daha iyi elektriksel iletkenliğe sahiptir. Ks/PAN ve Ks/PAN-ALİS kompozitleri FT-IR, TG, SEM ve iletkenlik analizleri için eş-doğrusal 4-nokta tekniği kullanılarak karakterize edildi. Ks/PAN kompozitinin

iletkenliği $2,77 \times 10^{-1} \pm 0,37 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ olarak belirlendi. Hazırlanan malzemelerin pH sensörü, HCl ve NH₃ buharı sensörü ve metil oranj (MO) boyar maddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanımı gibi potansiyel uygulama alanları araştırıldı. Ks-ALİS yapı iskelelerinin belirli derişimde NaOH ile muamele edilmesiyle renk değişimini gösteren ΔE değerlerinin Ks2'ninkilerle kıyaslandığında, 8,4 – 6,3 kat daha yüksek olduğu bulundu. Ks/PAn-ALİS filmlerin önce NH₃ buharına daha sonra HCl buharına maruz bırakılmasıyla iletkenliğinin yaklaşık olarak 235 kat arttığı belirlendi. Sulu çözeltilerden MO boyar maddesinin uzaklaştırılmasında Ks-ALİS filmleri %99'a varan yüksek bir performans gösterdi. Ayrıca, KS-ALİS filmleri Ks2 filmlerine göre yaklaşık 4 kat daha etkin bir performans sağladığı gözlemlendi.

Anahtar sözcükler: Aldehit Fonksiyonel İyonik Sıvı, Kompozit Kitosan, Kitosan Film, Kitosan Yapı İskelesi, Gaz Sensör, Sulu Ortamdan Boya Uzaklaştırma.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF CONDUCTIVE COMPOSITES CONTAINING CHITOSAN UNIT AND INVESTIGATION OF APPLICATION AREAS

Alper Ömer YAŞAR

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Doctoral Dissertation in Chemistry

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

02/08/2019, 116

In this study, aldehyde functional ionic liquids (ALIS)s were synthesized and chitosan-aldehyde functional ionic liquid (Ks-ALIS) materials were prepared in both film and scaffold forms by using these liquids as crosslink agents in chitosan (Ks) biopolymer chains. In addition, chitosan/polyaniline (Ks/PAn) composites were synthesized and chitosan/polyaniline-aldehyde functional ionic liquid (Ks/PAn-ALIS) composites in both forms were formed using pre-synthesized Ks/PAn composites. Firstly, the ALIS compounds with two aldehyde and pyridinium functional groups and with different carbon chain lengths (1,1'-(pentane-1,5-diyl) bis(4-formylpyridinium) dibromide (C₅PyBr), 1,1'-(octane-1,8-diyl) bis(4-formylpyridinium) dibromide (C₈PyBr) and 1,1'-(decan-1,10-diyl) bis(4-formylpyridinium)dibromide (C₁₀PyBr)) were synthesized. Then, the structures of ALIS compounds were confirmed by Fourier transform infrared (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), hydrogen nuclear magnetic resonance (¹H-NMR), carbon nuclear magnetic resonance (¹³C-NMR) and ultraviolet-visible region (UV-vis) spectroscopy techniques. Thermogravimetric (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) analyses were performed for the thermal behavior of the ALIS compounds. For the prepared materials, structural characterization by FT-IR, thermal behavior by TG, surface morphology by scanning electron microscope (SEM), surface area by Brunauer-Emmett-Teller (BET) and electrical conductivity by 4-point probe technique were determined. The electrical conductivity value of Ks-ALIS film was determined to reach up to $1.69 \times 10^{-5} \pm 2.37 \times 10^{-5}$ S cm⁻¹. The electrical conductivity value of Ks-ALIS was more preferable approximately 2700 – 1700 times than that of the Ks2 film. Ks/PAn and Ks/PAn-ALIS composites characterized by FT-IR, TG, SEM, and 4-point probe technique for conductivity analysis.

The conductivity value of Ks/PAn composite was determined as $2.77 \times 10^{-1} \pm 0.37 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$. The potential application areas such as pH sensor, HCl and NH₃ vapor sensor, and the removal of methyl orange (MO) dye from aqueous solutions of the prepared materials were investigated. When the scaffold Ks-ALIS were treated with NaOH, the ΔE values, which show color change values, were found to be 8.4 - 6.3 times higher than those of Ks2. It was determined that the conductivity of the Ks/PAn-ALIS films increased approximately 235-fold when exposed to NH₃ vapor and then HCl vapor. Ks-ALIS films showed the performance of MO dye removal up to 99% from aqueous solutions. In addition, Ks-ALIS films showed more efficiency about 4-fold for MO dye removal performance from aqueous solutions than Ks2 ones.

Keywords: Aldehyde Functional Ionic Liquid, Composite Chitosan, Chitosan Film, Chitosan Scaffold, Gas Sensor, Dye Removal from Aqueous Media.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
TEZ SINAVI SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	ix
ABSTRACT.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	2
1.2. Polimerleşme Reaksiyonları.....	5
1.2.1. Katılma (Zincir) Polimerleşme Reaksiyonu.....	5
1.2.2. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerleşme Reaksiyonu.....	5
1.3. Elektrik Akımı.....	6
1.3.1. Eş-Doğrusal 4-Nokta Ucuyla Hacimsel Direnç Ölçümü.....	7
1.3.2. Band Kuramı	9
1.4. Renk Ölçümü	10
BÖLÜM 2	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	12
2.1. Doğal Polimerler	12
2.1.1. Kitin.....	12
2.1.2. Kitosan.....	13
2.2. İyonik Sıvılar.....	16
2.3. Polianilin ve Kitosan Kompozitleri.....	17
2.3.1. Polianilin.....	18
2.3.2. Kitosan/Polianilin Kompozitler.....	19
2.3.3. Karbon Kompozitler	20
2.3.4. Kitosan, Polianilin ve Karbon İçeren Kompozitler	20
2.4. Üç Boyutlu (3-B) Ağ Yapılı Jeller	21
2.5. Kitosan Yapı İskelesi Kompozitler	22
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE YÖNTEM	24
3.1. Materyaller	24

3.2. ALİS Bileşiklerinin Sentezi	24
3.3. Ks Karışımlarının Hazırlanması.....	25
3.4. Ks-ALİS Film Hazırlanması	25
3.4.1. Ks Filmlerin Hazırlanması	25
3.4.2. Ks2/Cn-50 (n= 5, 8 ve 10) Filmlerin Hazırlanması.....	26
3.4.3. Ks2/C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) Filmlerin Hazırlanması.....	26
3.5. Ks ve Ks-ALİS Yapı İskelelerinin Hazırlanması.....	27
3.6. Kompozit Ks/PAn-ALİS Filmlerin Hazırlanması.....	27
3.6.1. PAn Sentezi	27
3.6.2. Ks/PAn Kompozitlerin Sentezi	27
3.6.3. Ks0/PAn, Ks1/PAn, Ks2/PAn ve Ks3/PAn Kompozit Filmlerin Hazırlanması	28
3.7. Filmlerin Şişme Davranışları	29
3.8. Hazırlanan Film ve Yapı İskelelerinin Uygulama Alanları	29
3.8.1. Sensör Uygulamaları	29
3.8.2. Çevresel Uygulamaları	29
3.9. Aletli Analizler ve Yöntemleri.....	30
3.9.1. FT-IR Analizi	30
3.9.2. XRD Analizi.....	30
3.9.3. UV-vis Analizi.....	30
3.9.4. ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Analizleri.....	30
3.9.5. TG ve DSC Analizleri	30
3.9.6. SEM Analizi	31
3.9.7. BET Yüzey Alanı Ölçümü	31
3.9.8. İletkenlik Ölçümü.....	31
3.9.9. Renk Ölçümü.....	31
BÖLÜM 4	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	32
4.1. ALİS'lerin Sentez ve Karakterizasyonu.....	32
4.1.1. ALİS Bileşiklerinin FT-IR Analizleri	32
4.1.2. ALİS Bileşiklerinin XRD Analizleri.....	37
4.1.3. ALİS Bileşiklerinin UV-vis Analizleri.....	37
4.1.4. ALİS Bileşiklerinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Analizleri.....	40
4.1.5. ALİS Bileşiklerinin TG ve DSC Analizleri.....	44
4.2. Ks-ALİS Filmlerin Karakterizasyonu	47

4.2.1. Ks Filmlerin FT-IR Analizleri.....	47
4.2.2. Ks-ALİS Filmlerin Hazırlanması ve FT-IR Analizleri	48
4.2.3. Ks-ALİS Filmlerin XRD Analizleri	50
4.2.4. Ks-ALİS Filmlerin TG ve DSC Analizleri.....	51
4.2.5. Ks-ALİS Filmlerin SEM Görüntüleri.....	54
4.2.6. Ks ve Ks-ALİS Derişiminin Ks-ALİS Filmlerinin Hazırlanmasına Etkisi	56
4.3. Ks-ALİS Yapı İskelelerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	62
4.3.1. Ks-ALİS Yapı İskelelerinin FT-IR Analizleri.....	62
4.3.2. Ks-ALİS Yapı İskelelerinin SEM Görüntüleri.....	64
4.3.3. Ks-ALİS Yapı İskelelerinin BET Analizleri	68
4.3.4. Ks-ALİS Yapı İskelelerinin TG Analizleri	69
4.4. PAn ve Ks/PAn'ın Sentezi	70
4.4.1.Ks, PAn ve Ks/PAn'ın FT-IR Analizi.....	70
4.4.2. Ks, PAn ve Ks/PAn'ın SEM Görüntüleri.....	72
4.4.3. Ks, PAn ve Ks/PAn'ın TG ve DSC Analizi.....	74
4.5. Ks/PAn-ALİS Kompozit Filmlerinin Hazırlanması.....	77
4.5.1. Ks/PAn-ALİS Kompozit Filmlerinin FT-IR Analizleri	79
4.5.2. Ks/PAn-ALİS Kompozit Filmlerinin Isıl Analizleri	80
4.6. Ks/PAn-ALİS Kompozit Yapı İskelesinin Hazırlanması	82
4.6.1. Ks/PAn-ALİS Kompozit Yapı İskelesinin FT-IR Analizleri	82
4.6.2. Ks/PAn-ALİS Kompozit Yapı İskelesinin SEM Görüntüleri	83
4.7. Hazırlanan Filmlerin Şişme Davranışları.....	85
4.8. Hazırlanan Film ve Yapı İskelelerinin İletkenlikleri	86
4.8.1. Ks-ALİS Filmlerin İletkenlikleri.....	87
4.8.2. Ks-ALİS Yapı İskelelerinin İletkenlikleri	88
4.8.3. Ks, Pan ve Ks/PAn Polimerlerinin İletkenlikleri	89
4.8.4. Ks/PAn-ALİS Kompozit Filmlerin İletkenlikleri.....	90
4.8.5. Ks/PAn-ALİS Yapı İskelelerinin İletkenlikleri.....	90
4.8.6. Elde Edilen İletkenlik Değerlerinin Önceki Çalışmalarla Karşılaştırılması.....	91
4.9. Film ve Yapı iskelelerinin Uygulamaları	92
4.9.1. Ks-ALİS Yapı İskelelerinin pH'ya Karşı Renk Duyarlılığının Belirlenmesi	92
4.9.2. Ks3/PAn Kompozit Film ve Yapı İskelesinin HCl ve NH ₃ Buharına Duyarlılığının Belirlenmesi	93

4.9.3. Film ve Yapı İskelelerinin Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Uzaklaştırma Uygulamaları	95
BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	100
KAYNAKLAR	105
EKLERİ	I
EK 1. Sunulan tez kapsamında üretilen ‘‘A cross-linker containing aldehyde functionalized ionic liquid for chitosan’’ başlıklı makale.....	II
ÖZGEÇMİŞ	XIII



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. Polimerlerin sınıflandırılması	3
Şekil 1.2. İletkenlik ölçümünün şematik gösterimi	7
Şekil 1.3. Eş-doğrusal 4-nokta ucu ile direnç ölçüm devresinin şematik gösterimi	8
Şekil 1.4. Enerji bantları	9
Şekil 1.5. CIElab renk uzayı	10
Şekil 2.1. Kitinin molekül yapısı	13
Şekil 2.2. Kitinden kitosan elde edilmesinin şematik gösterimi	14
Şekil 2.3. Kitosanın bazı işlevsel özellikleri	15
Şekil 4.1. C ₅ PyBr, C ₈ PyBr ve C ₁₀ PyBr bileşiklerinin sentezinin şematik gösterimi	33
Şekil 4.2. 4PA, DBP ve C ₅ PyBr'nin FT-IR spektrumları	35
Şekil 4.3. C ₅ PyBr, C ₈ PyBr ve C ₁₀ PyBr'nin FT-IR spektrumları	36
Şekil 4.4. C ₅ PyBr, C ₈ PyBr ve C ₁₀ PyBr'nin XRD desenleri	37
Şekil 4.5. (a) C ₅ PyBr, (b) C ₈ PyBr ve (c) C ₁₀ PyBr için UV-vis spektrumları	38
Şekil 4.6. (a) 4PA, DBP ve C ₅ PyBr, (b) 4PA, DBO ve C ₈ PyBr ve (c) 4PA, DBD ve C ₁₀ PyBr için UV-vis spektrumları	39
Şekil 4.7. C ₅ PyBr'nin (a) ¹ H-NMR ve (b) ¹³ C-NMR spektrumları	41
Şekil 4.8. C ₈ PyBr'nin (a) ¹ H-NMR ve (b) ¹³ C-NMR spektrumları	42
Şekil 4.9. C ₁₀ PyBr'nin (a) ¹ H-NMR ve (b) ¹³ C-NMR spektrumları	43
Şekil 4.10. Sentezlenen C ₅ PyBr bileşiğinin (a) TG ve DTG, (b) DTA ve (c) DSC eğrileri	44
Şekil 4.11. Sentezlenen C ₈ PyBr bileşiğinin (a) TG ve DTG, (b) DTA ve (c) DSC eğrileri	45
Şekil 4.12. Sentezlenen C ₁₀ PyBr bileşiğinin (a) TG ve DTG, (b) DTA ve (c) DSC eğrileri	46
Şekil 4.13. Ks1, Ks2, Ks3 ve Ks4 filmlerin FT-IR spektrumları	47
Şekil 4.14. Ks2/C5-50, Ks2/C8-50 ve Ks2/C10-50 film sentezinin şematik gösterimi ve FT-IR spektrumları	48
Şekil 4.15. Ks2, Ks2/C5-50, Ks2/C8-50 ve Ks2/C10-50 filmlerin XRD desenleri	50
Şekil 4.16. Hazırlanan Ks2/C5-50'nin (a) TG ve DTG, (b) DTA ve (c) DSC eğrileri	52
Şekil 4.17. Hazırlanan Ks2/C8-50'nin (a) TG ve DTG, (b) DTA ve (c) DSC eğrileri	53
Şekil 4.18. Hazırlanan Ks2/C10-50'nin (a) TG ve DTG, (b) DTA ve (c) DSC eğrileri	54
Şekil 4.19. (a) Ks, (b) Ks2/C5-50, (c) Ks2/C8-50 ve (d) Ks2/C10-50 filmlerin farklı büyüme oranlarıyla alınan SEM görüntüleri	55
Şekil 4.20. Ks1/C5-10 filmin FT-IR spektrumu	59
Şekil 4.21. Ks1/C5-20 filmin FT-IR spektrumu	59
Şekil 4.22. Ks1/C5-50 filmin FT-IR spektrumu	59
Şekil 4.23. Ks2/C5-10 filmin FT-IR spektrumu	60
Şekil 4.24. Ks2/C5-20 filmin FT-IR spektrumu	60
Şekil 4.25. Ks2/C5-50 filmin FT-IR spektrumu	60
Şekil 4.26. Ks3/C5-10 filmin FT-IR spektrumu	61
Şekil 4.27. Ks3/C5-20 filmin FT-IR spektrumu	61
Şekil 4.28. Ks4/C5-10 filmin FT-IR spektrumu	61
Şekil 4.29. Ks-ALİS yapı iskelelerinin hazırlanışının şematik gösterimi	62
Şekil 4.30. Ks2 ve Ks2/C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) yapı iskelelerinin FT-IR spektrumları	63
Şekil 4.31. Ks2 yapı iskelesinin SEM görüntüleri	64
Şekil 4.32. Ks2/C5-10 yapı iskelesinin SEM görüntüleri	65
Şekil 4.33. Ks2/C5-20 yapı iskelesinin SEM görüntüleri	65
Şekil 4.34. Ks2/C5-30 yapı iskelesinin SEM görüntüleri	66
Şekil 4.35. Ks2/C5-40 yapı iskelesinin SEM görüntüleri	66
Şekil 4.36. Ks2/C5-50 yapı iskelesinin SEM görüntüleri	67

Şekil 4.37. (a) Ks ₂ , (b) Ks ₂ /C5-10, (c) Ks ₂ /C5-20, (d) Ks ₂ /C5-30 ve (e) Ks ₂ /C5-40 yapı iskelelerinin SEM görüntülerinin karşılaştırılması	68
Şekil 4.38. Ks ₂ , Ks ₂ /C5-10, Ks ₂ /C5-20, Ks ₂ /C5-30, Ks ₂ /C5-40 ve Ks ₂ /C5-50 yapı iskelelerinin (a) TG eğrileri ve (b) DTG eğrileri	69
Şekil 4.39. (a) PAn ve (b) Ks/PAn'ın sentezinin şematik gösterimleri	70
Şekil 4.40. Ks, PAn ve Ks/PAn'nın FT-IR spektrumları.....	71
Şekil 4.41. Kitosanın farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri	72
Şekil 4.42. PAn'ın farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri	73
Şekil 4.43. Ks/PAn'ın farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri	74
Şekil 4.44. Ks'nin (a) TG ve DTG, (b) DTA ve (c) DSC eğrileri	75
Şekil 4.45. PAn'ın (a) TG ve DTG, (b) DTA ve (c) DSC eğrileri	76
Şekil 4.46. Ks/PAn'ın (a) TG ve DTG, (b) DTA ve (c) DSC eğrileri.....	77
Şekil 4.47. Ks/PAn-ALİS Kompozit filmlerinin hazırlanmasının şematik gösterimi	78
Şekil 4.48. Ks ₀ /PAn, Ks ₁ /PAn ve Ks ₂ /PAn ve Ks ₃ /PAn kompozit filmlerin FT-IR spektrumları	80
Şekil 4.49. Ks ₁ /PAn, Ks ₂ /PAn ve Ks ₃ /PAn kompozit filmlerin TG eğrileri	81
Şekil 4.50. Ks/PAn-ALİS kompozit yapı iskelesinin hazırlanmasının şematik gösterimi ..	82
Şekil 4.51. Ks ₁ /PAn, Ks ₂ /PAn ve Ks ₃ /PAn yapı iskelelerinin FT-IR spektrumları.....	83
Şekil 4.52. (a) Ks ₁ /PAn, (b) Ks ₂ /PAn ve (c) Ks ₃ /PAn kompozit yapı iskelelerinin SEM görüntüleri.....	84
Şekil 4.53. Ks ₂ /C5-50, Ks ₂ /C8-50 ve Ks ₂ /C10-50 filmlerin şişme davranışları.....	85
Şekil 4.54. Ks ₂ ve Ks ₂ /C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) filmlerin şişme davranışları.....	86
Şekil 4.55. Ks-ALİS filmlerde ALİS miktarının iletkenliğe etkisi.....	88
Şekil 4.56. Ks-ALİS yapı iskelelerinde ALİS miktarının iletkenliğe etkisi	89
Şekil 4.57. Kompozitlerin HCl veya NH ₃ buharıyla etkileşiminin şematik gösterimi	94
Şekil 4.58. Ks ₃ /PAn kompozit filmin NH ₃ ve HCl buharındaki iletkenlik değişimleri.....	94
Şekil 4.59. (a) MO'nun moleküler yapısı, (b) film ve yapı iskelesi malzemelerin sulu çözeltilerden MO uzaklaştırmasına ait görseller.....	95
Şekil 4.60. Ks ₂ ve Ks ₂ /Cn-50 (n= 5, 8 ve 10) filmlerin MO boyar maddesini sulu çözeltilerden uzaklaştırma performansları (50 mg boyar tutucu malzeme, 50 ppm 50 mL MO, 25 °C ve 12 saat).....	97
Şekil 4.61. Ks ₂ ve Ks ₂ /C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) filmlerin MO boyar maddesini sulu çözeltilerden uzaklaştırma performansları (50 mg boyar tutucu malzeme, 50 ppm 50 mL MO, 25 °C ve 12 saat).....	98
Şekil 4.62. Ks ₂ ve Ks ₂ /C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) yapı iskelelerinin MO boyar maddesini sulu çözeltilerden uzaklaştırma performansları (50 mg boyar tutucu malzeme, 50 ppm 50 mL MO, 25 °C ve 12 saat)	99

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Bazı iletken polimerler ve onların moleküler yapıları.....	18
Çizelge 4.1. Ks-ALİS filmlerin hazırlanması	57
Çizelge 4.2. Ks/PAn-ALİS kompozit filmlerin hazırlanması.....	79
Çizelge 4.3. Önceki çalışmalarda hazırlanan bazı kitosan kompozitlerin elektriksel iletkenlik değerleri	91



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Monomer olarak adlandırılan görece olarak küçük moleküllerin birbirlerine bağlanarak oluşturdukları uzun zincirli ve yüksek mol kütleli bileşiklere polimer denir (Young ve Lovell, 2011; Saçak, 2018). Elde edilmesine/kaynağına göre polimerler doğal, sentetik veya yarı doğal/yarı sentetik olabilir. Doğal polimerler, doğada bitkiler veya hayvanlar tarafından üretilen veya onların yapısında bulunan makromoleküllerdir. Bitkilerde selüloz ve hayvanlarda özellikle kabuklu deniz canlılarında kitin doğal polimerlere örnek verilebilir. Kitin, selülozdan sonra dünyada en yaygın bulunan ikinci doğal biyopolimerdir. Günümüzde gelişen teknolojilerle birlikte istenilen özellikteki biyopolimerler farklı monomer, başlatıcı, farklı reaksiyon şartları kullanılarak sentetik olarak da sentezlenebilmektedir. Böylece, doğal ve sentetik polimerlerle kompozitler oluşturularak yepyeni ve üstün özelliklerde malzemeler hazırlanabilmektedir. Doğal polimer kitosandan çapraz bağlı ve 3-B yapıda hidrojel, kriyojel veya yapı iskelesi olarak çeşitli oranlarda hazırlanmış kitosan karışımlara NaOH veya su-EtOH çözeltilerinin eklenmesiyle kendi içindeki zayıf etkileşimleri arttırarak hazırlanabilmektedir (Muzzarelli 2009a). Ayrıca, çeşitli dialdehitler (glutaraldehit vb.) ile kovalent bağlarla veya –COOH (oksalik asit vb.) grupları içeren kimyasallar ile iyonik bağlarla çapraz bağlı ve 3-B yapıda kitosan kompozitler araştırmacılar tarafından önceki çalışmalarda hazırlandı (Berger ve ark., 2004). Dahası bu kompozitler üzerinde yarı iletken özelliğe sahip polimerler de sentezlenerek kompozitlere iletkenlik özelliği araştırmacılar tarafından kazandırıldı. Yarı iletken polimerler, genellikle sahip olduğu π bağı elektronlarının delokalizasyonu sayesinde elektriksel iletkenlik özelliklerine sahiptir (Saçak, 2018). Günümüzde azot, kükürt gibi halka içerisinde farklı atom içeren monomerler; anilin, tiyofen, 3,4-dioksitiyofen, pirol ve furanın polimerleştirilmesiyle elektriksel iletken polimerler sentezlendi. Araştırmacılar iletken polimer sentezinde yükseltgenin derişimi, tepkime süresi, ortam sıcaklığı veya pH'nin etkisi gibi çeşitli reaksiyon değişkenlerini inceleyerek veya çeşitli materyaller ile iletken polimerlerin kompozitlerini hazırlayarak daha üstün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip materyaller hazırlamaya çalışmaktadırlar.

“Kitosan Birimi İçeren İletken Kompozitlerin Sentezi ve Uygulama Alanlarının İncelenmesi” başlıklı tez önerisinin amacı, kitosan biyolimerlerinin çapraz bağlanmasında yeni ve fonksiyonel dialdehit ve piridinyum gruplarına sahip aldehit fonksiyonel iyonik sıvı (ALİS)’ların sentezlenmesi ve ALİS’ler kullanılarak kitosana film ve yapı

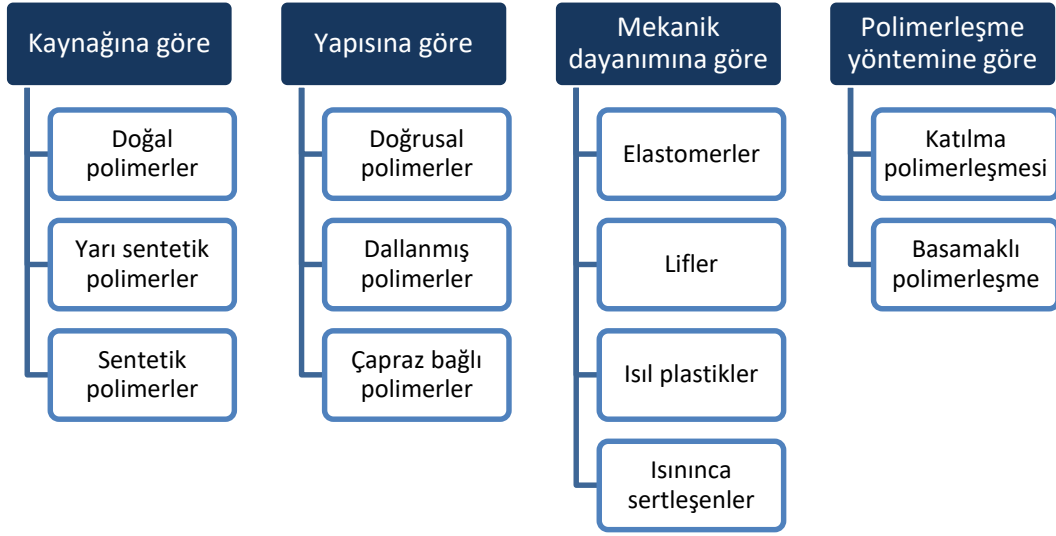
iskelelerinin hazırlanmasıdır. Ayrıca, kitosan biyopolimerleri üzerinde polianilin sentezlenerek elektriksel iletkenlik özelliğinin artırılması ve ALİS'ler beraber film ve yapı iskelesi olarak hazırlanmasını kapsamaktadır. Son olarak hazırlanan film veya yapı iskelelerinin HCl ve NH₃ buharına duyarlılığı, pH'ya karşı duyarlılığı ve sulu ortamdan metil oranj uzaklaştırılması gibi uygulama alanlarında kullanım potansiyellerinin belirlenmesi tez önerisinin amacını oluşturmaktadır.

Tezin hedefleri arasında kitosan-aldehit fonksiyonel iyonik sıvı (Ks-ALİS) ve kitosan/polianilin-aldehit fonksiyonel iyonik sıvı (Ks/PAN-ALİS) malzemelerin film ve yapı iskele formlarında hazırlanabilmesi ve bu kompozitler için en uygun parametrelerin belirlenmesini içermektedir. Ayrıca, hazırlanan malzemelerin NH₃ buharı ve HCl buharı ortamına iletkenliği değişebilen, farklı pH'larda renk değiştirebilen ve sulu ortamdan metil oranj uzaklaştırılmasında kullanılabilir kompozitlerin hazırlanması hedeflenmektedir.

Bu tez çalışması ile Ks biyopolimerlerin önceki çalışmalarda kullanılan ve ticari olarak satılan çapraz bağlayıcılar yerine tez çalışması kapsamında sentezlenen dialdehit ve piridinyum gruplarına sahip ALİS'ler kullanıldı. Sentezlenen ALİS çapraz bağlayıcı özelliklerinin yanı sıra üzerinde bulundurduğu çift piridinyum katyonik grupları sayesinde kitosan kompozitlerin piridinyum fonksiyonel gruplarına sahip olması sağlandı. Kitosan kompozitler hem film hem de yapı iskelesi olarak hazırlanmış, hazırlanan yeni kompozit malzemenin yapı, ısı, iletkenlik ve morfolojik özellikleri tanımlandı. Son olarak hazırlanan malzemelerin HCl ve NH₃ buharı için sensör ve sulu ortamlardan MO boyar maddesinin uzaklaştırılmasında potansiyel kullanımları araştırıldı.

1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimer, monomer adı verilen birimlerin aynı ya da farklı atomik grupların kovalent bağlarla oluşturduğu yüksek mol kütleli ve uzun zincirli yapılardır (Saçak, 2018). Polimerler çeşitli özelliklerine göre sınıflandırılabilirler. Temel olarak polimerlerin sınıflandırılmaları Şekil 1.1'de verildi (Young ve Lovell, 2011; Saçak, 2018).



Şekil 1.1. Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerler kaynağına göre 3'e ayrılırlar:

Doğal polimerler: Bitki ve hayvanların yapısında bulunan veya canlıların sentezlediği protein, selüloz veya kitin gibi polimerlerdir.

Yarı sentetik polimerler: Doğal polimerlerin sentetik olarak yeni fonksiyonel gruplar kazandırılmış türevleridir. Örnek olarak selüloz nitrat ve selüloz asetat verilebilir.

Sentetik polimerler: Günümüzde endüstride yaygın olarak kullanılan ve insan eliyle tasarlanan ve sentezlenen polimerlerdir. Plastik (polietilen vb.), sentetik kauçuk ve sentetik lifler (nylon 6,6) sentetik polimerlere örnektir.

Polimer zincirleri üç farklı yapıda bulunabilir. Bunlar;

Doğrusal polimerler: Polimer zincirleri uzun ve düz zincirlerden oluşur.

Dallanmış polimerler: Bu yapıdaki polimerlerde düz zincirler bazı bölümlerde kendi yapısına benzer veya farklı yapılarda dallanmalar gösterirler. Polimerin dallanmış zincirleri ana zincirin polimerizasyonu sırasında veya ana zincire ikincil bir polimerizasyon ile sağlanabilir.

Çapraz bağlı polimerler: Düz zincirli polimer zincirlerinin arasındaki güçlü kovalent bağlarla bağlıdırlar. Genellikle ikili veya üçlü fonksiyonel gruplara sahip monomerler kullanılarak polimerler çapraz bağlı olarak hazırlanabilirler.

Polimer zincirleri moleküler ölçekte de homopolimer ve kopolimer olarak bulunmaktadır (Young ve Lovell, 2011). Homopolimerler, tek tür birimden oluşan polimer zincirleridir. Kopolimerler ise iki veya daha fazla birimden oluşan polimer zincirleridir. Kopolimerler de ardışık, blok, düzensiz ve aşı olmak üzere dört farklı formda bulunmaktadır (Young ve Lovell, 2011; Saçak, 2018).

Isınınca sertleşenler (Termoset): Polimerler zincirleri ısı plastiklerin aksine ısı ve basınç altında yumuşamaz ve geri dönüşümü yapılmaz. Isınınca sertleşen polimerler sentezlendikten sonra sertleşir ancak yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Fenol – formaldehit veya çapraz bağlı polietilen polimerleri bu gruba girmektedir.

Bu sınıflandırmalara ek olarak kimyasal bileşimlerine göre; organik ve inorganik polimerler, fiziksel durumlarına göre; amorf, yarı amorf ve kristal polimerler olarak sıralanabilir (Young ve Lovell, 2011; Saçak, 2018).

Polimerleşme reaksiyonları ikiye ayrılır. Bunlar, Katılma (Zincir) polimerleşme reaksiyonu ve basamaklı (Kondenzasyon) polimerleşme reaksiyonudur.

1.2. Polimerleşme Reaksiyonları

1.2.1. Katılma (Zincir) Polimerleşme Reaksiyonu

Katılma polimerizasyonunda serbest radikaller veya iyonlar üzerinden monomerler doğrudan birbirine bağlanarak büyük-moleküller içeren zincirler oluştururlar. Serbest radikal katılma polimerleşme reaksiyonu ise başlama, büyüme ve sonlanma basamakları olmak üzere üç basamakta gerçekleşir (Young ve Lovell, 2011; Saçak, 2018). Başlama basamağında monomerler üzerinde fiziksel veya kimyasal yollarla aktif merkezler oluşturulur. Genellikle, benzoil peroksit, 2,2'-azobis bütironitril veya amonyum persülfat gibi redoks başlatıcı kimyasallar reaksiyon sistemine eklenerek serbest radikal polimerleşme tepkimesi başlatılır. Başlama basamağından sonra monomerlerin birbirine bağlanarak uzun zincirli moleküller oluşturur ve bu basamak büyüme basamağı olarak adlandırılır. Son olarak, sonlanma basamağında polimer zincirlerinin büyümesi bir noktada durarak aktif merkezler pasifleşir ve kararlı moleküller halini alırlar.

1.2.2. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerleşme Reaksiyonu

Basamaklı polimerleşme reaksiyonu, monomer olarak $-OH$, $-COOH$ ve $-NH_2$ gibi fonksiyonel gruplardan en az iki adet içeren küçük moleküllerin reaksiyona girerek birbirleriyle ester ve amit bağlarıyla bağlanması ve reaksiyon sonucu H_2O , CO_2 , N_2 veya NH_3 gibi küçük bir molekülün açığa çıkmasıyla gerçekleşir (Young ve Lovell, 2011; Saçak, 2018). Düz zincirli bir polimer elde etmek için iki, ağ yapısında polimerler elde etmek için ise en az üç fonksiyonel gruba sahip monomerler kullanılarak sentezlenebilmektedir.

1.3. Elektrik Akımı

Elektrik akımı 'A' alanına sahip bir yüzeyden geçen yüklerin akış hızı olarak tanımlanır (1.5) (Richards ve ark., 1964). Akım birimi SI birim sistemine göre Amper (A) olarak kullanılır. Bir başka ifade ile 1 kulomb/s'de 1 A olarak ifade edilmektedir. Bir devrenin akımını ölçmek için ampermetre kullanılır.

$$I_{ortalama} = \frac{\Delta Q}{\Delta t} \quad (1.5)$$

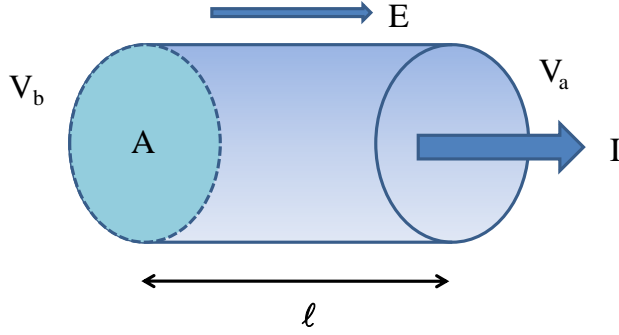
Uçları arasında V potansiyel farkı uygulandığı zaman R direnci değişmeyen iletkenler "Ohmik" iletkenler olarak adlandırılırlar. Ohmik iletkenler "Ohm yasasına" uyarlar. Ohm yasası ise sabit sıcaklıkta iletken malzemeler için üzerinden geçen elektrik akımı ve uygulanan potansiyel farkla doğru orantılıdır (Richards ve ark., 1964). Akım-Gerilim (I-V) eğrisi orijinden geçen bir doğrudur. Ancak diyotlarda olduğu gibi iletken malzemenin I-V eğrisi Ohm yasasına uymaz ve doğrusal olmayabileceği unutulmamalıdır. Aşağıda Ohm yasasının formülü verildi (1.6) (Richards ve ark., 1964).

$$V = I \cdot R \quad (1.6)$$

Ohm yasasında V ifadesi voltajı, I ifadesi akımı ve R ifadesi ise direnci tanımlamaktadır. Ohm yasasına göre bir iletkenin uçları arasında bir potansiyel fark uygulanırsa iletken içinde bir akım yoğunluğu meydana gelir. Böylece bir elektrik alanı oluşur. Akım yoğunluğu ile elektrik alan arasındaki oran ise o malzemenin iletkenlik değerini verir. Bir malzemenin iletkenliği aşağıdaki formül (1.7) ile tanımlanır (Richards ve ark., 1964).

$$J = \sigma \cdot E \quad (1.7)$$

Bu formülde J akım yoğunluğunu, σ iletkenlik değerini ve E ise elektrik alan değerini tanımlar. Şekil 1.2'de şematik olarak gösterilen bir iletken malzeme için Ohm yasasına göre uçları arasında bir potansiyel fark uygulandığında, potansiyel fark ve elektrik alanda değişim belirlendi. Burada, ℓ uzunluğundaki ve A kesit alanına sahip iletken bir malzeme ele alındı (1.8 ve 1.9) (Richards ve ark., 1964).



Şekil 1.2. İletkenlik ölçümünün şematik gösterimi

$$\Delta V = V_b - V_a = - \int_a^b E \cdot ds \quad (1.8)$$

$$E \int_0^l dx = E \cdot l \quad (1.9)$$

İletken malzemenin içinden geçen J değeri aşağıdaki gibi ifade edilebilir (1.10).

$$J = \sigma \cdot E = \sigma \frac{\Delta V}{l} \quad (1.10)$$

Aşağıdaki gibi gerekli düzenlemeler yapıldığında iletkenliğin direnç, iletkenin uzunluğu ve kesit alanı ile ilişkili olduğu gösterilmektedir (1.11).

$$J = \frac{I}{A} \text{ ise } \Delta V = \frac{l}{\sigma} J = \left(\frac{l}{\sigma A} \right) I \quad (1.11)$$

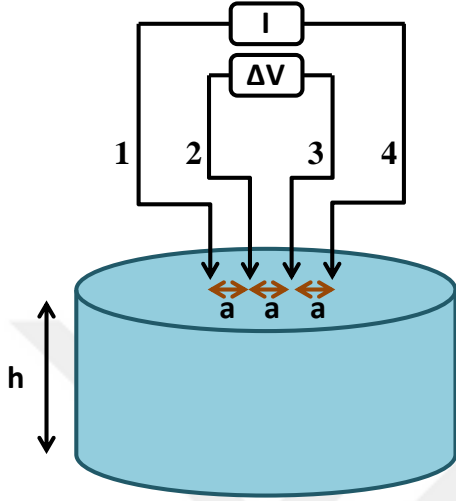
Son olarak formüller düzenlendiğinde iletkenliğin formülü (1.12) elde edilir (Richards ve ark., 1964).

$$\sigma = \left(\frac{1}{R} \right) \left(\frac{l}{A} \right) \quad (1.12)$$

1.3.1. Eş-Doğrusal 4-Nokta Ucuyla Hacimsel Direnç Ölçümü

Yarıiletken malzemelerin direncinin ölçülmesinde yaygın olarak eş-doğrusal 4-nokta yöntemi kullanılmaktadır (Yılmaz, 2008). Şekil 1.3'te eş-doğrusal 4-nokta ucu ile hacimsel direnç ölçümü devresi şematik olarak gösterildi. Bu yöntemde birbirine eş 4 adet iletken

uç, direnci bilinmeyen örneğe temas ettirilerek ölçülmektedir. Burada dıştaki iki uç (1 ve 4) akım kaynağı olarak ve içteki iki uç (2 ve 3) örnek yüzeyindeki voltajın ölçülmesi için kullanılır (Yeager ve Hrusch-Tuhta, 1998; Yılmaz, 2008). Burada, h örnek kalınlığını ve a ise iletken uçlar arasındaki uzaklığı tanımlamaktadır.



Şekil 1.3. Eş-doğrusal 4-nokta ucu ile direnç ölçüm devresinin şematik gösterimi

Hacimsel direnci ölçülecek katı örneğin $h \gg a$ ise formül 1.13 ve $h \ll a$ ise formül 1.14 ile direnç hesaplanır. Katı örnekler için genel formül (1.15) aşağıda gösterildi (Yeager ve Hrusch-Tuhta, 1998). Formüllerde, ρ hacimsel direnci ($\Omega \text{ cm}$), V ölçülen voltaj (volt), I kaynak akım (amper), h örnek kalınlığı (cm) ve k doğrulama faktörüdür. Hacimsel direnci ölçülecek örneğin yüzey alanı ile ölçüm uçları arası uzaklığın oranı için belirlenen bir sabittir.

$$\rho = 2\pi a \frac{\Delta V}{I} \quad (1.13)$$

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} h \frac{\Delta V}{I} \quad (1.14)$$

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} h k \quad (1.15)$$

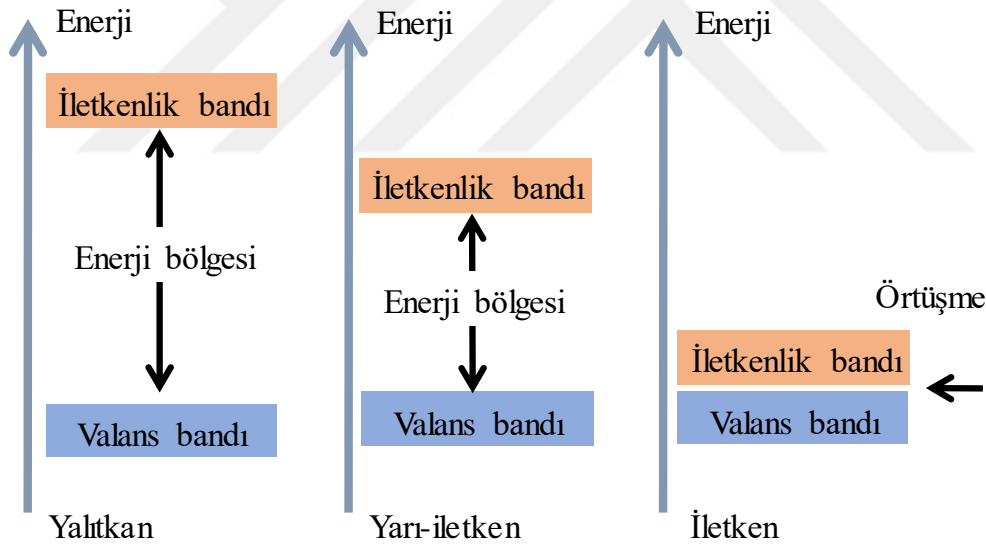
Hesaplanan direnci ($\Omega \text{ cm}$) aşağıdaki Formül 1.16'da yerine koyarak malzemelerin iletkenlik değerleri hesaplandı (Yılmaz, 2008).

$$G = \frac{1}{R} \quad (1.16)$$

Formül 1.16'da G iletkenlik ($S \text{ cm}^{-1}$), R ise direnci ($\Omega\text{-cm}$) göstermektedir. G değerinin biriminde bulunan S ise Siemens birimi göstermektedir. S kısaca Ω^{-1} olarak tanımlanır.

1.3.2. Band Kuramı

İletkenliği kuramsal olarak açıklayan band kuramına göre elektriksel iletkenlik elektronların serbestçe hareket etmesi ile sağlanır ve Şekil 1.4'te gösterilen band kuramı ile açıklanır (Miessler ve Tarr, 1999).

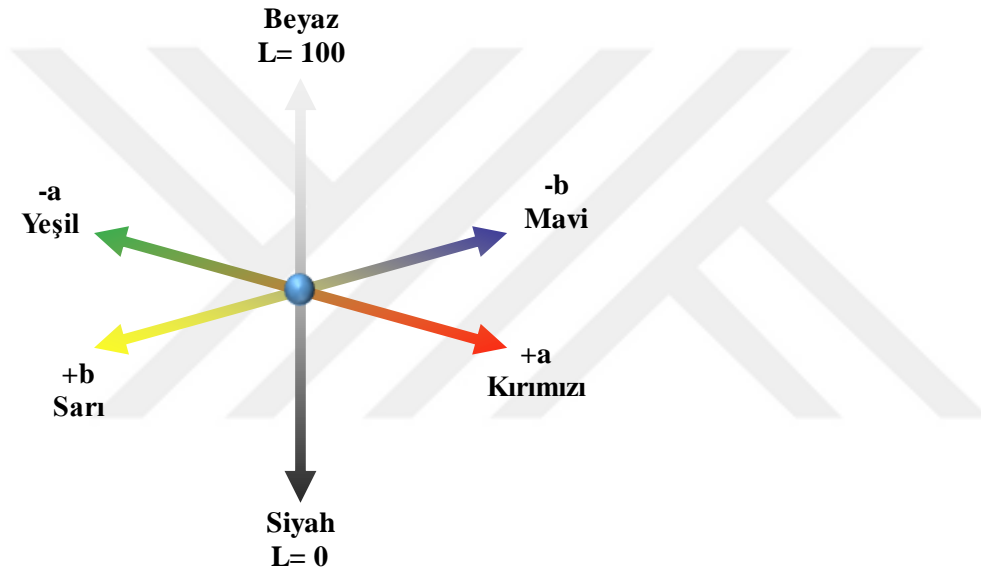


Şekil 1.4. Enerji bantları

Bu teoriye göre elektronların buldukları enerji düzeyleri sahip oldukları enerji ile doğrudan bağlantılıdır ve her enerji düzeyinin elektron alabilme gücü birbirinden farklıdır. Şekil 1.4'te gösterildiği gibi elektriksel iletkenlik ancak dolu ve boş bantların birbirlerine yakın veya yan yana olması ile gerçekleşir.

1.4. Renk Ölçümü

Hayatımızda önemli bir yer tutan renkler, ışığın bir cisme çarptıktan sonra yansımaları ve insan gözüyle algılanmasıdır. İnsan gözü hücreleri mavi, yeşil ve kırmızı ana renklere duyarlıdır ve yaklaşık olarak 380 – 740 nm dalga boyu arasındaki ışığı algılayabildiği için bu bölgedeki ışığa görünür ışık da denir. Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (CIE) tarafından rengin daha kolaylıkla anlaşılabilmesi için insan gözünü esas alarak mavi, yeşil ve kırmızı ışıklara duyarlı matematiksel yapı bir tanımlama geliştirilmiştir. Bu tanımlamada Şekil 1.5'te görüldüğü gibi L^* , a^* ve b^* şeklindeki üç koordinatı bulunan ve CIELab sistemi olarak adlandırılan bir sistemi tanımlamıştır (Pathare ve ark., 2013).



Şekil 1.5. CIELab renk uzayı

Burada, L^*/L ışık geçirgenlik değerini (açıklığı – koyuluğu), $+a^*/+a$ kırmızılık, $-a^*/-a$ yeşillik, $+b^*/+b$ sarılık ve $-b^*/-b$ mavilik değerlerini gösterir. Ayrıca, CIELab birimleri cinsinden malzemeler arasındaki renk farklılıkları formül 1.17'den hesaplanır (Pathare ve ark., 2013).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1.17)$$

Deneysel olarak doğrulanmış standart bir gözlemci renkteki farkları aşağıdaki gibi görür (Mokrzycki ve Tatol, 2011).

- $0 < \Delta E < 1$, Gözle görülmeyen bir fark (Gözlemci renk farkını algılayamaz).
- $1 < \Delta E < 2$, Çok küçük fark (Uzman gözlemci renk farkını algılar).

- $2 < \Delta E < 3,5$, Orta derecede fark (Gözlemci renk farkını algılar).
- $3,5 < \Delta E < 5$, Belirgin fark (Gözlemci tarafından renk farkı açıkça farkedilir).
- $5 < \Delta E$, Çok açık fark (Gözlemci iki farklı renk görür).

Yapılan bir araştırmada da kırmızı, sarı, mavi ve yeşil renk karışımından oluşan bir örneğin ΔE değerlerinin 5-7 arası olması durumunda sahip olduğu rengin sadece ton farkı gözle görölmektedir. Ancak bu örneğin ΔE değeri 32-35 arasına çıktığında renk değişimi olduğu araştırmacılar tarafından belirlendi (Peşman ve Laloğlu, 2018). Bir başka araştırmada da renk değişirme özelliği olan bir malzemenin ΔE değerinin 0-7 arasında olması durumunda rengine sadece bir ton değişimi olmasına rağmen ΔE değerinin 21 ve daha büyük olduğu durumlarda renk değişimi açıkça görölmektedir (Hama ve ark., 2014).



BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Doğal Polimerler

Doğal polimerler, canlı organizmaların temel olarak kendi vücut yapılarındaki dokuları oluşturmak üzere sentezlediği polimerik yapılardır. Selüloz, nişasta, doğal kauçuk, proteinler (ipek, keratin, kolajen vb.) ve kitin başlıca doğal polimerlerdir (Yadav ve ark., 2015; Benabid ve Zouai, 2016) Bu polimerler canlılar tarafından doğal olarak üretildiği için biyopolimerler olarak da adlandırılmaktadır. Doğal polimerler adından da anlaşılacağı üzere doğal olmalarından dolayı genellikle biyo-uyumlu, biyo-bozunur ve toksik olmayan özelliklere sahiptirler. Araştırmacılar tarafından biyopolimerlerin bu özelliklerinden faydalanabilmek için biyopolimer zincirlerine çeşitli fonksiyonel gruplar eklenerek yarı sentetik yeni polimer zincirleri hazırlanmaya çalışılmaktadır (Kumar ve ark., 2017).

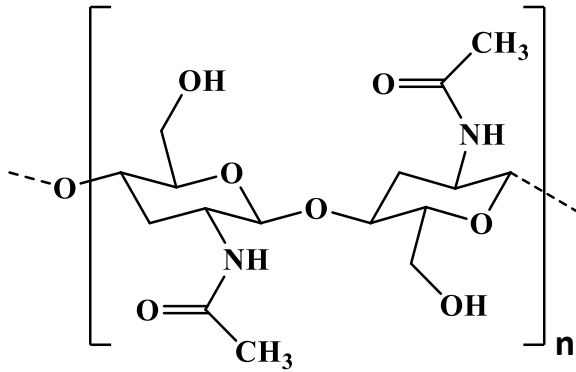
2.1.1. Kitin

Dünya nüfusundaki artış, bilinçsiz tüketim ve atıkların kontrolünün yapılamaması dünya üzerindeki çevre kirliliğini giderek arttırmaktadır (Köne ve Büke, 2014). Özellikle geri dönüşü olmayan ürünler, çevre kirliliğinin asıl sebepleri arasında gösterilmektedir. Son yıllarda artan çevre kirliliği ve bu kirliliğin canlıların uygun yaşam alanlarının azalması, iklim değişiklikleri, temiz su kaynaklarının ve biyoçeşitliliğin azalması gibi olumsuz etkilerinden dolayı geri dönüştürülebilir ürünlerin kullanımı ve onların geri dönüşümü giderek önem kazanmaktadır (Maximillian ve ark. 2019). Özellikle son yıllarda dünyadaki ilgililerin bu konudaki hassasiyetiyle beraber geri dönüşüm ürünlerinin kullanımı giderek artmaktadır.

Geri dönüştürülebilir ürünler arasında kâğıt, plastik, metal gibi malzemelerin dışında bazı deniz canlılarının tüketildikten sonra kalan kısımları da söylenebilir (Ferraz ve ark., 2019). Istakoz, yengeç, karides gibi bazı deniz canlıları tüketildikten sonra kabukları çevreye atık olarak bırakılmaktadır. Bu atıklar organik atıklar olmasına ve doğada belirli bir sürede ayrışmasına rağmen yine de çevre kirliliğine neden olmaktadır. Çevreye atık olarak bırakılan bu deniz canlıların kabukları da çeşitli fiziksel, biyolojik veya kimyasal yöntemlerle muamele edilerek tekrar kullanılabilir yeni ürünler elde edilebilmektedir (Mo ve ark., 2018). Böylece hem çevre kirliliğine neden olan ürünler toplanmakta hem de katma değeri yüksek yeni ürünler elde edilebilmektedir. Bu yöntemle elde edilen ürünlerin

başında kitin gelmektedir. Ayrıca kitin bazı böceklerin yapı iskeletinde, mantarların hücre duvarlarında ve planktonlarda da bulunmaktadır. Kitin, selülozdan sonra dünyada en yaygın olarak bulunan ikinci biyopolimerdir.

Bundan yaklaşık iki yüzyıl önce Henri Braconnot yenilebilir mantarların yapısı ile ilgili yaptığı araştırmalarında keşfettiği yüksek miktarda azot atomu içeren bir polisakkarit tanımlamıştır ve günümüzde bu polisakkarit ‘‘Kitin’’ olarak bilinmektedir (Muzzarelli ve ark., 2012). Kitin, diğer doğal polisakkaritler ile karşılaştırıldığında dünya üzerinde selülozdan sonra en yaygın bulunan polisakkarittir (Marguerite, 2006). Şekil 2.1’de gösterildiği gibi kitin, β -(1→4)-*N*-asetil-D-glikozamin gruplarının tekrar etmesiyle oluşan kapalı formülü $(C_8H_{13}O_5N)_n$ olan doğal bir polisakkarittir (Khor ve Lim, 2003). Kitin, yumuşakçalar, sölenler, kabuklular (ıstakoz, yengeç, karides vb.) gibi deniz canlılarında, böceklerin iskelet yapılarında ve kabuklarında ve mikroorganizmaların yapılarında bulunmaktadır (Mathur ve Narang, 1990; Younes ve Rinaudo, 2015). Kabuklu deniz canlılarının kabukları, protein, $CaCO_3$ ve %7-40’lık kısmı kitinden oluşmaktadır ve bu yüzden kitin elde etmede özellikle kabuklu deniz canlılarından yararlanılmaktadır (Tolaimate ve ark., 2003). Kitinin saflaştırılması için temel olarak kabukların hazırlanması, minerallerin giderimi ve deproteinasyon işlemleri uygulanır (Nwe ve ark., 2014).



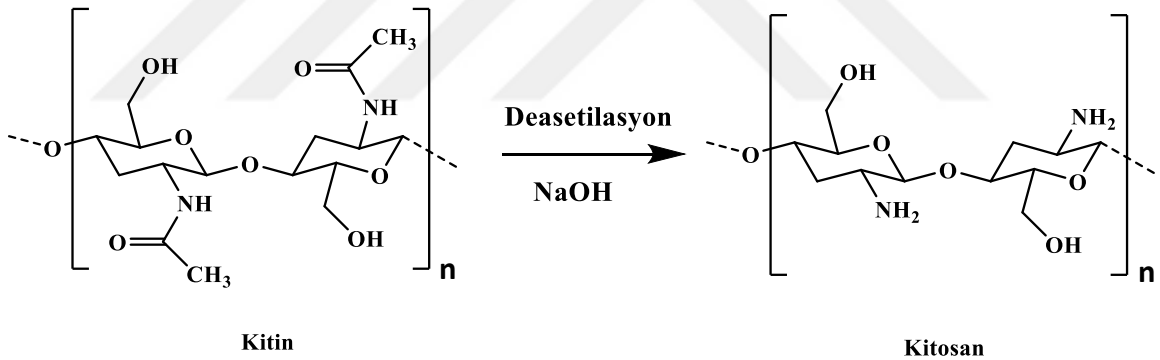
Şekil 2.1. Kitinin molekül yapısı

2.1.2. Kitosan

Kitinin çözünürlüğünün az olması ve sahip olduğu asetilamin gruplarının modifiye edilebilir olmaması araştırmacılar tarafından kullanım alanlarını kısıtlı tutmaktadır. Ancak biyolojik veya kimyasal yöntemlerle deasetilasyon yapılarak katma değeri yüksek, geniş kullanım alanına sahip kitosan (Ks) elde edilebilmektedir. Ks, kitinden elde edilen β -(1→4)-D-glikozamin tekrar eden birimlerine sahip doğal bir polisakkarittir. Biyopolimer

Ks'nin sahip olduğu birincil amin (-NH₂) ile birincil ve ikincil hidroksil (-OH) grupları sayesinde farklı işlevsel gruplara sahip kimyasallar ile muamele edilerek arzu edilen fonksiyonel gruplarıyla yeni ürünler elde edilebilmektedir. Ks araştırmacılar tarafından biyomedikal, ilaç salımı veya atık su giderimi gibi konularda yoğun olarak çalışılan polisakkaritlerden biridir (Rinaudo, 2006).

Kitinin yapısındaki N-asetil-glikozamin gruplarının, glikozamin gruplarına dönüştürülmesi bir başka ifade ile deasetilasyonu ile daha işlevsel biyopolimerler elde edilebilir (Chang ve ark., 1997; Prashanth ve ark., 2002). Ks, kitinin kısmi deasetilasyonu ile elde edilen bir doğrusal amino polisakkarittir. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi kitinin deasetilasyonu ile kitosan elde edilebilmektedir. Kitinin belirli bir sıcaklıkta (100-150 °C) ve NaOH (kütlece %40-50) ile muamele edilmesiyle N-asetil-glikozamin gruplarının bir kısmı glikozamin gruplarına dönüşür (Khor ve Lim, 2003; Nwe ve ark., 2014). N-asetil-glikozamin gruplarının glikozamin gruplarına dönüşme yüzdesi deasetilasyon derecesi (DD) hesaplanır ve çözünebilir kitosanın DD'si %75-85 arasındadır (Hirai ve ark., 1991; Younes ve Rinaudo, 2015).



Şekil 2.2. Kitinden kitosan elde edilmesinin şematik gösterimi

Kitosanın kütlesi ve deasetilasyon derecesi için kitinin kaynağı, saflaştırma yöntemi, NaOH derişimi ve reaksiyon sıcaklığı gibi parametreler etkilidir ve değişiklik gösterebilmektedir. Ks, pH 7'nin üstünde kararlı bir kristal yapı oluşturur ve bu yüzden çözünmez. Kristalinitenin en yüksek olduğu nokta DD'nin %0 olduğu (kitin) noktadır ve DD değeri arttıkça çözünürlük artar (Pillai ve ark., 2009). Ks'nin glikoz halkasının ikinci karbonunda bulunan -NH₂ gruplarının protonlanmasıyla, polisakkarit zincirleri birbirinden uzaklaşır ve çözünme olayı gerçekleşir. Ks'yi çözmek için formik, sitrik asit gibi asitler kullanılabilir olsa da CH₃COOH'ın seyreltik çözeltileri (%1-2 v/v) kitosan için en çok tercih edilen çözücü haline gelmiştir. Kitinin deasetilasyonu ile Ks'nin elde edilmesinin

yanı sıra açilleme, tosilleme, alkilleme, Schiff bazı biçimlenmesi, indirgeyici alkilleme, O-karboksilasyon, N-karboksilasyon, silisleme ve aşı polimerleşme yöntemleri gelişmiş moleküllerin hazırlanmasına ve yeni moleküllerin sentezlenmesine olanak sağlamaktadır (Kurita, 2001; Mourya ve Inamdar, 2008).

Önceki çalışmalarda Ks'nin DD'si, UV-vis ölçümleriyle serbest $-NH_2$ tayini, FT-IR spektrumlarındaki pik şiddetlerinin hesaplanması veya elementel analiz sonuçlarına göre C/N yüzde değerlerinin hesaplanması gibi yöntemlerle belirlenmektedir (Hussain ve ark., 2013).

Şekil 2.3'te kitosanın bazı işlevsel özellikleri gösterildi. Bu özellikler, yenilenebilir, biyo-uyumlu, biyo-bozunur, antikoagulan, immünolojik, bakteriyostatik, toksik olmayan, yara kapatıcı, yara iyileştirici, antimikrobiyal olma gibi özelliklerdir (Muzzarelli ve Ricardo, 2009a). Bu özellikleri sayesinde kitosan yaygın bir kullanım alanına sahiptir ve farklı çalışma alanlarında araştırmacıların ilgisini çekmeye devam etmektedir (Kumar, 2000; Younes ve Rinaudo, 2015). Bu alanlar arasında, ilaç salımı (Agnihotri ve ark., 2004), biyomedikal (Anitha ve ark., 2014; Jayakumar ve ark., 2010), gıda (Shahidi, 1999; Elsabee ve Abdou, 2013), farmasötik (Baldrick, 2010), biyo-algılayıcı uygulamaları (Krajewska, 2004; Suginta ve ark., 2013) ve atık su arıtımının (Crini, 2005; Gupta, 2009) büyük bir bölümünü oluşturduğu söylenebilir.



Şekil 2.3. Kitosanın bazı işlevsel özellikleri

Kitosan, film, hidrojel, mikroküreler ve nanopartikül gibi farklı boyutlarda veya formlarda hazırlanmaktadır (Shukla ve ark., 2013). Kitosan filmler bir kalıba döküldükten sonra çözücü uzaklaştırılarak hazırlanırken, hidrojel, mikro ve nano boyuttaki partiküller;

emülsiyon damlalarının birleşmesi, emülsiyon çözücü difüzyonu ve ters misel gibi yöntemlerin kullanıldığı görülmektedir (Agnihotri ve ark., 2004; Grenha, 2012). Kitosanın farklı boyut ve formlarda hazırlanmasında çeşitli çapraz bağlayıcılar kullanılmaktadır. Kitosanın çapraz bağlanması iyonik çapraz bağlanma ve kovalent çapraz bağlanma olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilebilmektedir (Berger ve ark., 2004; Laus ve Fávère, 2011). İyonik çapraz bağlanma negatif yüklü kimyasallar ile gerçekleştirilir. Asetik asitle çözüldükten sonra Ks üzerinde bulunan amin grupları protonlanarak $-NH_3^+$ haline dönüşür ve üzerinde 2 veya daha fazla negatif yük bulunan kimyasallar ile çapraz bağlanabilirler. Daha önceki çalışmalarda trisodyumsitrat, tripoliposfat, sulfosüksinik asit ve okzalik asit gibi kimyasallar iyonik çapraz bağlayıcı kimyasallar olarak kullanıldı (Berger ve ark., 2004; Jó ve ark., 2017). Ks'nin kovalent bağlarla çapraz bağlanmasında ise dialdehitler (glutaraldehit vb.) (Beppu ve ark., 2007), epiklorohidrin (Chen ve ark., 2008), genipin (Muzzarelli, 2009b), glisidil eterler (etilen glikol diglisidileter vb.) (Ngah ve ark., 2005), amitler (metilenbisakrilamit) (Yu ve ark., 2016) ve benzeri kimyasallar yoğun bir şekilde kullanıldı (Xu ve ark., 2015).

2.2. İyonik Sıvılar

Son yıllarda yoğun olarak araştırılan konulardan biri de iyonik sıvı (İS)'lerdir. İS'ler tipik olarak organik bir katyon ile organik veya inorganik bir anyondan oluşmaktadır (Welton, 1999; Plechkova ve Seddon, 2008; Armand ve ark., 2009). İS'lerde yaygın olarak kullanılan katyonlar piridinyum, imidazolyum, amonyum, prolidinyum, piperidinyum, fosfonyum sülfonyum, pirazolyum ve tiyazolyum olarak sıralanabilir (Sowmiah ve ark., 2009). Genellikle, katyon olarak kuaternize azot atomlarına sahip olan piridinyum ve imidazolyum gruplarıyla hazırlanan bu malzemeler çeşitli işlevsel gruplarla (aldehit, vinil vb.) da hazırlanarak farklı amaçlar için kullanılabilir. Özellikle vinil işlevsel gruplarına sahip iyonik sıvılardan, polimerik iyonik sıvı (PİS)'ler sentezlenmektedir. İS'lerin değiştirilebilir anyon ve katyonlarıyla birçok yeni ürünler hazırlanabilmektedir.

İS'lerin araştırmacıların ilgisini çekmesinin sebebi neredeyse hiç buharlaşmamaları, yanmazlık, yüksek termal ve kimyasal kararlılığı, düşük erime noktası, yüksek iyonik iletkenlik, uygun viskozite, yüksek polarite ve üstün elektrokimyasal özelliklerindedir (Armand ve ark., 2009; Niedermeyer ve ark., 2012). Ayrıca İS'lerin birçoğu yüksek iyonik iletkenlik ve geniş elektrokimyasal kararlılık özelliklerine sahiptir (Writer, 2019). İS'lerin bu özelliklerinin yanında karbonhidrat kimyasında çözücü olarak kullanımı üzerine yapılan araştırmalarda İS'lerin çözücü özelliklerinin bazı organik çözücülerden bile dahi iyi olduğu

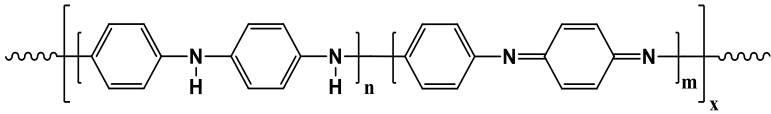
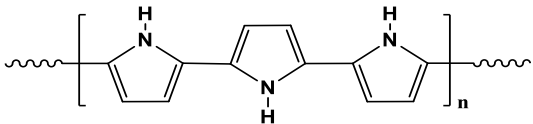
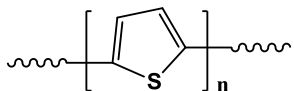
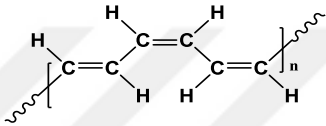
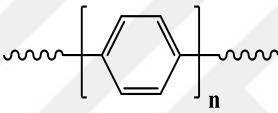
belirlendi (El Seoud ve ark., 2007). Ayrıca Ks hidrojel­leri için bazı imidazolyum esaslı İS'ler içerisindeki şişme davranışları incelendi (Spinks ve ark., 2006). İS'lerin genel olarak, doğal, asidik, bazik, amfoter, protik, kiral, destekli, biyo-, poli- ve fonksiyonel İS olmak üzere birçok türü vardır (Hajipour ve Rafiee, 2015). Bunlar arasında karboksilik asit, aldehit, hidroksil, vinil vb. gruplara sahip fonksiyonel iyonik sıvı (FİS)'lar sentezlenebilmektedir (Mecerreyes, 2011; Hajipour ve Rafiee, 2015).

Ks alkil üre türevleri (Wang ve ark., 2016) gibi hidrofobik fonksiyonel gruplarla modifiye edilebileceği gibi farklı işlevsel gruplara sahip İS veya FİS'ler ile muamele edilerek Ks kompozit biyopolimerler hazırlanabilmektedir. Bu çalışmalara örnek olarak, lüminesans öropiyum İS içeren Ks kompozitler (Leones ve ark., 2017), salisilik asit İS'ler ile Ks'nin yüzey modifikasyonu (Elshaarawy ve ark., 2016), bir algılayıcı uygulaması için Ks-İS kompozitleri (Erdem ve ark., 2014) gibi çalışmalar verilebilir.

2.3. Polianilin ve Kitosan Kompozitleri

Polimer zincirleri boyunca elektronları iletebilen/dağıtabilen ve bu sayede elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler iletken polimerler olarak adlandırılmaktadır. İletken polimerlerde sigma (σ) ve pi (π) bağlarını içeren eşlenik çift bağlar sayesinde elektron iletilmesi sağlanır ve böylece iletkenlik özelliği kazanırlar (Kang ve ark., 1998). Önceki çalışmalarda (Nezakati ve ark., 2018) yaygın olarak kullanılan ve araştırılan bazı iletken polimerler ve moleküler yapıları Çizelge 2.1'de verildi.

Çizelge 2.1. Bazı iletken polimerler ve onların moleküler yapıları

Polimer	Moleküler Yapı
Polianilin (PAn)	
Polipirol (PPy)	
Politiyofen (PTh)	
Poliasetilen (PA)	
Polifenilen (PPh)	

Polianilin (PAn), polipirol (PPy), politiyofen (PTh), poliasetilen (PA) ve polifenilen (PPh) sahip oldukları elektriksel iletkenlikler nedeniyle araştırmacıların ilgisi çekmiştir (Nezakati ve ark., 2018). Ayrıca, karbon esaslı malzemeler üstün mekanik ve termal dayanımlarının yanında iletkenlik özellikleriyle de araştırmacıların dikkatini çekmiştir ve bu konu ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır (Stankovich ve ark., 2006; Marcano ve ark., 2010; Geim, 2012). Ks'nin karbon esaslı malzemelerden grafen, grafen oksit, karbon nanotüp ve Fe₃O₄ gibi bazı iletken malzemelerle kompozitleri hazırlandı (Marroquin ve ark., 2013; Yadav ve ark., 2013). Hazırlanan kompozitler, biyoalgılayıcı (Huang ve ark., 2014), süperkapasitör (Ji ve ark., 2013), lityum iyon batarya (Ma ve ark., 2015), doku mühendisliği (Martins ve ark., 2014; Baniasadi ve ark., 2015), deri içinden uygulanan ilaç salınımı (Justin ve Chen, 2014) gibi uygulama alanlarında kullanıldı.

2.3.1. Polianilin

Günümüzde polianilin (PAn) olarak bildiğimiz polimer ilk kez 1834'te Runge tarafından keşfedilmiş ve anilin siyahı olarak adlandırılmıştır. Ardından 1862'de bu malzemenin daha detaylı bir şekilde analizi Letheby tarafından gerçekleştirilmiştir (Letheby, 1862). Daha sonra Green ve Woodhead tarafından 1912'de anilin siyahının

indirgenmiş benzenoid ve oksitlenmiş kinoid birimlerinden oluştuğu belirlendi (Green ve Woodhead, 1912). Son olarak Epstein ve çalışma arkadaşları tarafından PAN'ın elektriksel iletkenlik özelliği keşfedildi (Epstein ve ark., 1987).

PAN kimyasal, elektrokimyasal ve buhar fazı polimerleşme yöntemleriyle sentezlenebilmektedir. Bu sentez yöntemlerine ek olarak heterofaz, arayüzey, tohumlama, metatez, kendiliğinden toplanma, sonokimyasal, kalıp, enzimatik, ışıkla-indükleme ve plazma polimerleşme yöntemleriyle de sentezlenebilmektedir (Zhang ve Wang, 2006; Bhadra ve ark., 2009). Kimyasal polimerleşme yöntemi amonyum persülfat ((NH₄)₂S₂O₈), potasyum permanganat (KMnO₄), potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇), demir (III) klorür (FeCl₃), potasyum iyodat (KIO₃), hidrojen peroksit (H₂O₂) gibi uygun başlatıcılar ve hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO₃), sülfirik asit (H₂SO₄) veya perklorik asit (HClO₄) gibi asit içeren sulu çözücülerde anilinün yükseltgenmesiyle gerçekleştirilir.

PAN dört adet temel yapıya sahiptir. Bunlar; lökoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigranilin yapılarıdır (Kang ve ark., 1998). PAN'ın kontrol edilebilir elektriksel iletkenlik, ilgi çekici yükseltgenme-indirgenme özellikleri, çevresel kararlılık, sensör, enerji depolama, asitle muamele edilmesi durumunda yüksek iletkenlik gibi avantajları bulunmaktadır (Zhang ve Wang, 2006).

2.3.2. Kitosan/Polianilin Kompozitler

Elektriksel olarak iletken kitosan kompozitler, polianilin polimerlerinin kitosan biyopolimer zincirlerindeki amin grupları ve 2 numaralı karbona bağlı olan hidroksil grupları üzerinden aşırı polimerizasyonuyla sentezlenebilmektedir (Tiwari ve Singh, 2007). Sentez HCl çözeltisi içerisinde ve yükseltgeyici olarak APS kullanılarak gerçekleştirilmektedir. PAN'ın kitosan polimer zincirindeki aşılama verimi için APS derişimi, HCl derişimi, anilin derişimi, kitosan derişimi, sıcaklık, reaksiyon süresi gibi reaksiyon değişkenlerine göre araştırmalar yapılmış ve uygun kitosan/polianilin kompozit hazırlama yöntemi belirlendi. Ayrıca benzer sentez yöntemi olan HCl asit çözeltisi ve yükseltgeyici olarak APS kullanarak hazırlanan kitosan polimer zincirine aşılama polianilin esaslı hidrojeller de önceki çalışmalarda hazırlanmış ve PAN'ın kitosan üzerine aşılama yüzdesi ile birlikte iletkenlik, elastiklik analizleri ve mekanik dayanımları belirlendi (Marcasuzaa ve ark., 2010).

N-metil, N-etil, 2-etil gibi farklı fonksiyonel gruplarına sahip anilin monomeri kullanılarak ile kitosan-polianilin kompozitleri de araştırmacılar tarafından sentezlendi (Yavuz ve ark., 2009). Sentezde yükseltgen olarak amonyum peroksidisülfat kullanılmış ve

hazırlanan kompozitlerin iletkenlik özellikleri incelendi. Bu kompozitlerin hazırlanmasında elektrokimyasal polimerleşme yöntemi uygulandı ve sentezlenen kompozitler glikoz oksidaz enzimi için biyoalgılayıcısı olarak kullanıldı (Yavuz, 2010).

2.3.3. Karbon Kompozitler

Glikoz oksidazın elektrokimyasal davranışlarını incelemek için araştırmacılar tarafından grafen-kitosan modifiye elektrotlar hazırlandı (Kang ve ark., 2009). Bu çalışmada grafen elektrot yüzeyindeki elektron transferini destekler ve enzimler için uygun ortam sağlamaya yardımcı olur. Kitosan ile beraber grafenin homojen süspansiyonları sayesinde enzimler bu kompozitlerin yüzeylerinde tutunurlar. Böylece grafen-kitosan kompozitlerinin, glikoz ölçümleri için uygun birer kompozit ve elektrokimyasal biyoalgılayıcı olarak kullanımı olduğu belirlendi.

Ks hidrojelini karbon esaslı olan indirgenmiş grafen oksit ile iletken kompozit malzemeleri hazırlandı. Bu çalışmada, Ks hidrojelleri iletkenlik özellik göstermemesine rağmen üstün iletkenlik özelliklerine sahip kompozit Ks hidrojeller elde edildiği raporlanmıştır (Ulutürk, 2016).

Bir başka araştırmada ise düşük miktarlarda (kütlece %0,1-0,3) grafen ile kuvvetlendirilmiş kitosan kompozitlerin elastiklik ölçümlerine göre mekanik dayanımlarının arttığı belirlendi. Aynı zamanda biyoyoumluluk için *in vitro* olarak tetrazolyum esaslı renk ölçümsel denemeler yapılmış ve saf Ks'ye göre daha iyi sonuçlar elde edildi (Fan ve ark., 2010). Grafen yerine indirgenmiş grafen oksit kullanılarak kitosan/indirgenmiş grafen oksit kompozitlerinin filmleri sentezlenmiş ve üstün elektriksel iletkenlik ve mekanik dayanımlarının olduğu belirlendi (Wang ve ark., 2010). Ayrıca bir başka araştırmada kitosan ve grafen oksit kompozitleri manyetik özellik eklenerek sentezlendi ve sentezlenen bu kompozitler boya emiliminde başarıyla kullanıldı (Travlou ve ark., 2013). Bu araştırmada, Hummers yöntemiyle hazırlanan grafen oksitler ile Fe₃O₄ manyetik nanopartikülleri içeren kitosan glutaraldehit ile de çapraz bağlanarak kompozitler hazırlandı. Hazırlanan kompozitlerin reaktif siyah 5 boyası için emilim kinetikleri incelendi.

2.3.4. Kitosan, Polianilin ve Karbon İçeren Kompozitler

Kitosan ve polianilin karışımlarının farklı oranlarda filmleri hazırlanarak iletkenlik ve mekanik dayanım özellikleri araştırıldı (Thanpitcha ve ark., 2006). Başlangıçta kitosan ve polianilin karışımlarında PAn'ın kütlece yüzdesi artmasına rağmen, filmlerin

iletkenliklerinde artıştan ziyade küçük bir miktar azalma dahi gözlemlendi. Ancak HCl çözeltileriyle muamele edildikten sonra polianilin kütlece yüzde miktarının artmasıyla kompozitlerin iletkenlikleri de artmıştır. Bu kompozit malzemelerin asit ile muamelesinden dolayı iletkenliklerinin artmasına rağmen mekanik dayanımlarında bir miktar azalma olduğu Young's katsayısı ve gerilme direncinden anlaşılmaktadır. Ancak başka bir araştırmada Ks'nin PAN'ın yerine kullanılan indirgenmiş grafen oksit ile kompozitleri hazırlanarak termal ve mekanik dayanımlarının arttığı belirlendi (Lim ve ark., 2012). Grafen oksitler Hummers yöntemiyle küçük ve büyük yüzey alanlarında hazırlandıktan sonra kitosan ile kompozitleri hazırlanmış ve genel olarak termal ve mekanik dayanımlarının arttığı yapılan termogravimetrik analiz ve mekanik dayanım ölçümleriyle anlaşılmıştır. Ayrıca grafen oksit kitosan kompozitlerinin gram-pozitif, (*S. aureus* ve *S. mutans*) ile gram-negatif, (*E. coli*, *K. pneumoniae* ve *P. Aeruginosa*) bakterilerine karşı karşı antimikrobiyal etkileri araştırıldı. (Khawaja ve ark., 2018). Kitosanın gümüş nanopartikülleri ile de kompozitleri hazırlanarak antimikrobiyal etkileri araştırıldı (Kumar-Krishnan ve ark., 2015). Bu kompozitlerin, gram-negatif *E. Coli* ve gram-pozitif *S.aureus* bakterilerine karşı maksimum bakteri öldürücü etkileri belirlenmiştir.

Karbon allotroplarından biri olan çok tabakalı karbon nanotüp içeren fonksiyonel kitosan/polianilin kompozitleri ile krom iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Kim ve ark., 2015). İlk olarak çok tabakalı karbon nanotüplerin HNO₃ ile reflüks altında muamele edilmesiyle karbon nanotüp yüzeyine –COOH fonksiyonel grupları kazandırılır. Daha sonra –COOH fonksiyonel grupları içeren çok tabakalı karbon nanotüpler, CH₃COOH çözeltisi içerisinde çözülmüş kitosan ile karıştırılmıştır. Ardından üzerine akrilik asit ve çapraz bağlayıcı olarak metilenbisakrilamit eklenerek karıştırıldı. Son olarak ortama APS eklenerek kompozit hidrojeller sentezlendi. Hazırlanan hidrojellere anilinden farklı olarak 4-amino-difenilamin emdirilmiş ve hidrojellerin moleküler arası boşluklarında polianilin sentezlendi. Sentezlenen kompozitler Cr(VI) ve Cr(III) iyonlarının emdirilmesinde kullanımı araştırılmış ve başarılı sonuçlar elde edildi. Ayrıca krom iyonları emdirildikten sonra NaOH ile yenilenme yapılarak, kompozitlerin tekrar kullanılabilirliği gösterildi.

2.4. Üç Boyutlu (3-B) Ağ Yapılı Jeller

Hidrojeller çapraz bağlı ve 3-B hidrofilik ağ yapısındaki polimerlerdir (Berger, 2004). Hidrojeller, polimerik yapılarına göre çapraz bağlı olarak sentezlendiği için düz ve dallanmış polimer zincirlerinde olduğu gibi uygun bir çözücü olan H₂O'da çözünmezler.

Ancak kendi ağırlıklarına göre çok büyük miktardaki H₂O'yu kendi yapılarında tutabilirler (Ganji ve ark., 2010). Çapraz bağlanma kimyasal olarak kovalent bağlarla veya fiziksel olarak molekül içi veya moleküller arası hidrojen bağı ve Van der Waals bağları gibi birincil (zayıf) etkileşimlerle de bağlanabilir. Ancak bilindiği üzere kovalent bağlar birincil etkileşimlere göre daha güçlüdür ve onlarla oluşturulan hidrojellerin ağ yapısı dış etkenlere karşı daha dayanıklıdır.

Ayrıca 3-B ağ yapısına sahip gözenekli polimerik yapılar da hazırlanmaktadır. Bunlar, kriyojel, kserojel ve aerojel olarak sıralanabilir. Bu yapıların hazırlanması için temel olarak polimerleşme donmuş bir çözücü içerisinde bir başka deyişle buz kristalleri arasında gerçekleşir. Daha sonra polimer oda koşullarındaki ortama getirilerek buz kristalleri çözünür ve daha sonra polimer özel koşullarda kurutulur. Böylece buz kristalleri ortamdan uzaklaştırılarak gözeneklilik ve yüksek yüzey alanları elde edilmiş olur. Kriyojel sentezi genellikle sulu ortamda hazırlanarak polimerleşme 0 °C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilerek gözeneklilik sağlanır. Kserojel ile aerojel arasındaki fark onların sıvı fazının uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemle ilgilidir.

Genelde aerojel ifadesi süperkritik şartlarda (CO₂ ile kurutma) kurutulan jeller ve kriyojel ifadesi dondurarak kurutma yöntemiyle kurutulan malzemeler için kullanılan terimlerdir (Pierre ve Pajonk, 2002). Ancak son zamanlarda kriyojel yöntemiyle de sentezlenen bazı malzemeler aerojel olarak adlandırılmıştır. Burada araştırmacılar büyük çoğunluğunun kabul ettiği önemli olan nokta bir malzemenin aerojel olarak tanımlanabilmesi için hazırlanan materyallerin toplam hacim değerinin büyük bir kısmının (90%>) gözenekli bir yapıya sahip olması gerektiğidir (Pierre ve Pajonk, 2002).

2.5. Kitosan Yapı İskelesi Kompozitler

Grafen esaslı azot katkılı hiyerarşik gözenekli karbon aerojeller kitosan biyopolimerden hazırlanmış ve hazırlanan aerojellerin süperkapasitör özellikleri araştırılmıştır (Hao ve ark., 2015). İlk olarak, kitosan aerojeller, Ks'nin asetik asit ile çözünmesinden sonra dondurularak kurutma yöntemiyle çözücüsünün uzaklaştırılmasıyla hazırlandı. Bir kül fırınında bu aerojellerin ısı bozunmasıyla karbonizasyon işlemi gerçekleştirildi ve karbonize edilmiş Ks aerojeller elde edildi. Daha sonra bu aerojeller KOH ile muamele edilerek aktivasyon sıcaklıklarında tekrar ısıtılarak hiyerarşik gözenekli karbon aerojelleri hazırlandı.

Elektriksel olarak iletken kitosan/karbon nanofiber yapı iskelesinin, sentetik kalp dokusu olarak kullanımı araştırıldı (Martins ve ark., 2014). Bu çalışmada, kitosan/karbon nanofiber kompozitler, belirli bir derişimdeki CH_3COOH çözeltisi içerisinde Ks'nin çözünmesi ve yine belirli bir derişimde karbon nanofiberlerin eklenmesiyle homojen karışımlar elde edildikten sonra NaOH veya Na_2SO_4 ile çöktürülmüştür. Buradaki çöktürme işlemiyle NaOH ile Ks'nin protonlanmış amin gruplarına elektron verilerek moleküler arası zayıf etkileşimlerin artırılması veya Na_2SO_4 'ün sülfat iyonları ile kitosan zincirlerinin arasındaki zayıf etkileşimler ile çapraz bağlanması ve mekanik dayanımının artması sağlanmaktadır. Son olarak dondurarak kurutma yöntemiyle karışımdaki çözücüler uzaklaştırılarak gözenekli yapı iskelelerinin oluşturulmaktadır.



BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyaller

ALİS bileşiklerinin hazırlanmasında 4-piridinkarboksaldehit (4PA, %97, Sigma-Aldrich), 1,5-dibromopentan (DBP, %97, Alfa Aesar), 1,8-dibromooktan (DBO, %97, Merck), 1,10-dibromodekan (DBD, %97, Alfa Aesar) kimyasalları kullanıldı. Kitosan (Ks, düşük molekül ağırlıklı, Aldrich) ve asetik asit (CH_3COOH , 100%, Merck) kimyasalları kitosan film ve yapı iskelesi hazırlamak için kullanıldı. İletken polimer kompozitleri hazırlanmasında anilin (An, %99,5, Merck), amonyumpersülfat (APS, %99, Sigma-Aldrich) ve hidroklorik asit (HCl, 36,5-38%, Sigma-Aldrich) kimyasalları kullanıldı. Amonyum hidroksit (NH_4OH , %26, Sigma-Aldrich) ise NH_3 buharı elde etmek için kullanıldı. Metil oranj (MO, Merck), boyar madde olarak sulu çözeltilerden uzaklaştırma çalışmalarında kullanıldı. Ayrıca çalışmalar boyunca bidistile saf su (Direct-Q® 3 UV, su saflaştırma sistemi), asetonitril (CH_3CN , 99,9%, Sigma-Aldrich), ethanol (EtOH, saf, %99,8, Sigma-Aldrich) ve metanol (MeOH, %99,7, Sigma-Aldrich), kullanıldı.

3.2. ALİS Bileşiklerinin Sentezi

ALİS'ler, 4PA ile DBP, DBO ve DBD gibi farklı karbon zincir uzunluklarına sahip dialkil halojenürler (5, 8 ve 10 karbon) kullanılarak N-alkilleme reaksiyonuyla sentezlendi (Yarlagadda ve ark., 2015). Bu çalışmada ALİS C_5PyBr , C_8PyBr ve C_{10}PyBr sırasıyla, 4PA-DBP, 4PA-DBO ve 4PA-DBD kimyasalları kullanılarak sentezlendi. ALİS C_5PyBr sentezi için, 30,5 mmol DBP kimyasalı alınarak içinde çözücü olarak 25 mL CH_3CN bulunan ve belirli bir hızda karıştırılan ortama yavaşça eklendi. Bu karışımın üzerine yine damla damla 76,2 mmol 4PA eklendi ve 30 dk boyunca N_2 gazı geçirildi. Sürenin sonunda hazırlanan karışım 24 saat boyunca reflüks altında reaksiyonun devamı sağlandı. Reaksiyon sonunda ayva sarısı renginde C_5PyBr elde edildi. C_5PyBr içeren reaksiyon karışımından çözücü uzaklaştırılarak alındı ve üzerine CH_3CN çözücüsü ilave edildi. Sentezlenen C_5PyBr bileşiği CH_3CN çözücüsü ile santrifüj tüpüne aktarıldı ve 1 dk boyunca 7000 rpm'de santrifüj edilerek reaksiyon ortamından alındı. Daha sonra, sentezlenen C_5PyBr 10 kez daha CH_3CN çözücüsü ile yıkandı ve tekrar 1 dk boyunca 7000 rpm'de santrifüj edilerek reaksiyona girmeyen 4PA ve DBP kimyasalları uzaklaştırılarak saflaştırıldı. Sentezlenen C_5PyBr 'ler ısı tabancası ve N_2 gazı geçirilerek kurutulduktan sonra analizler ve Ks film ve yapı iskelesi hazırlanmasında kullanılmak üzere kapalı bir

kapta saklandı. ALİS C₈PyBr ve C₁₀PyBr'nin sentezlenmesinde yukarıda detaylı olarak anlatılan C₅PyBr sentez yöntemi uygulandı. C₅PyBr bileşiğinin sentezinden farklı olarak sadece C₈PyBr için dialkil halojenür olarak DBO ve C₁₀PyBr için dialkil halojenür olarak DBD kimyasalı kullanıldı.

3.3. Ks Karışımlarının Hazırlanması

Daha önceki çalışmalarda Ks için en uygun çözücülerden birinin bidistile saf su içerisinde hazırlanan belirli derişimlerde CH₃COOH çözeltileri olduğu belirlendi (Rinaudo ve ark., 1999; Pillai ve ark., 2009). Bu sentez yönteminde kütlece %1, %2, %3 ve %4'lük Ks karışımları için hacimce %1'lik CH₃COOH çözeltileri kullanıldı. Belirli bir hacimdeki bidistile saf su içerisine öncelikle tartılan Ks miktarı eklenerek birkaç dk boyunca karıştırıldı. Daha sonra üzerine hacimce %1'lik CH₃COOH çözeltisi oluşturmak için %100'lük CH₃COOH içeren çözeltiden eklendi ve yaklaşık 12 saat süreyle oda koşullarında (20-25 °C) yavaşça karıştırılarak Ks karışımları hazırlandı. Hazırlanan karışımlar 10 dk boyunca 7000 rpm'de santrifüj edilerek çözünmeyen Ks biyopolimerleri uzaklaştırıldı ve hazır hale getirildi.

3.4. Ks-ALİS Film Hazırlanması

3.4.1. Ks Filmlerin Hazırlanması

Hacimce %1'lik CH₃COOH çözeltileri içerisinde kütlece %1, %2, %3 ve %4 Ks çözeltileri toplam hacmi 15 mL'lik bir karşım olacak şekilde hazırlandı. Hazırlanan bu karışımlar oda koşullarında yaklaşık 2-12 saat boyunca karıştırıldı. Ks karışımlarının hazırlanmasında iki farklı yöntem izlendi. Birinci yöntemde yeterli miktarda hacimce %1'lik CH₃COOH çözelti hazırlandıktan sonra üzerine 150, 300, 450 ve 600 mg Ks eklenerek sırasıyla kütlece %1, %2, %3 ve %4 karışımları hazırlandı ve oda koşullarında karıştırıldı. İkinci yöntemde ise Ks, %1'lik CH₃COOH çözeltisi yerine saf su içerisine eklendikten sonra bir süre oda koşullarında karıştırılırken üzerine yeterli miktarda %100'lük CH₃COOH eklendi. Her iki yöntemde de elde edilen karışımlar oda koşullarında 2-12 saat karıştırıldıktan sonra 6 cm çapındaki plastik petri kaplarına dökülerek 24 saat boyunca oda koşullarında daha sonra 24 saatte 50 °C'deki bir etüvde tutularak çözücüsü uzaklaştırıldı. Hazırlanan filmler etanol-su (v/v, 8:2) karışımıyla veya 1 M NaOH – bidistile saf su ile yıkandı ve 50 °C'deki bir etüvde bir gece boyunca kurutularak analizler ve uygulamalar için kuru bir ortamda saklandı. Burada, kütlece %1, %2, %3 ve %4'lük Ks karışımları ile hazırlanan filmler sırasıyla Ks1, Ks2, Ks3 ve Ks4 olarak tanımlandı.

3.4.2. Ks2/Cn-50 (n= 5, 8 ve 10) Filmlerin Hazırlanması

Hacimce %1'lik CH₃COOH ve kütlece %2 Ks karışımı hazırlandıktan sonra ve Ks biyopolimerinin sahip olduğu amin birimlerinin molce %50'si kadar C₅PyBr, C₈PyBr ve C₁₀PyBr içeren 15 mL'lik bir karışım oda koşullarında yaklaşık 1 saat boyunca karıştırıldı ve bu karışım plastik petrilere dökülerek filmler hazırlandı. Burada, yeterli miktarda su içerisine Ks eklendikten sonra 1-2 dk karıştırıldı sonrasında üzerine yeterli miktarda CH₃COOH eklenerek Ks'nin çözünmesi sağlandı. Sonrasında saf su içerisinde çözülmüş olan amin birimlerinin molce %50'si kadar C₅PyBr, C₈PyBr ve C₁₀PyBr içeren karışımlar damla damla eklendi ve karışım 1 saat boyunca oda koşullarında yavaşça karıştırıldı. Elde edilen karışım 6 cm çapındaki plastik petri kaplarına dökülerek 24 saat boyunca oda koşullarında daha sonra 24 saatte 50 °C'deki bir etüvde bırakılarak çözücüsü uzaklaştırılarak filmlerin oluşması sağlandı. Böylece Ks/C5-50, Ks/C8-50 ve Ks/C10-50 filmler sırasıyla C₅PyBr, C₈PyBr ve C₁₀PyBr kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan bu filmler etanol-su (v/v, 8:2) karışımıyla veya 1 M NaOH – bidistile saf su ile yıkanarak 50 °C'deki bir etüvde bir gece boyunca kurutuldu. Hazırlanan filmler kuru ve kapalı bir ortamda analizler ve uygulamalarda kullanım için saklandı.

3.4.3. Ks2/C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) Filmlerin Hazırlanması

Hacimce %1'lik CH₃COOH çözeltisiyle hazırlanan kütlece %2'lik Ks karışımları üzerine farklı miktarlarda C₅PyBr eklenerek hazırlandı. Hacimce %1'lik CH₃COOH ve kütlece %2 Ks içeren 10 mL'lik karışım üzerine ayrı plastik beherlerde Ks'nin içerdiği amin miktarının molce %10, %20, %30, %40 ve %50'si kadar C₅PyBr içeren bidistile saf su ile hazırlanmış 5 mL'lik karışımlar damla damla eklendi. Elde edilen karışımlar 1 saat boyunca karıştırılarak homojen bir karışım elde edildi ve Ks ile ALİS bileşikleriyle filmlerin oluşumu sağlandı. Sürenin sonunda karışımlar plastik petrilere dökülerek 24 saat oda koşullarında ve 50 °C'de ayarlanan etüvlere 24 saat boyunca bekletilerek çözücünün uzaklaştırılması sağlandı. Böylece, Ks2/C5-10, Ks2/C5-20, Ks2/C5-30, Ks2/C5-40 Ks2/C5-50 filmler sırasıyla molce %10, %20, %30, %40 ve %50 C₅PyBr kullanarak hazırlandı. Hazırlanan filmler etanol-su (v/v, 8:2) karışımıyla veya 1 M NaOH – bidistile saf su karışımı ile yıkandı ve 50 °C'deki bir etüvde bir gece boyunca kurutuldu. Hazırlanan filmler kuru ve kapalı bir ortamda analizler ve uygulamalarda kullanım için saklandı.

3.5. Ks ve Ks-ALİS Yapı İskelelerinin Hazırlanması

Ks yapı iskelesinin hazırlanmasında 15 mL'lik hacimce %1 CH₃COOH ve kütlece %2 Ks içeren homojen karışımlar oda koşullarında yavaşça karıştırılarak hazırlandı. Ks-ALİS yapı iskelelerinin sentezinde, hacimce %1 CH₃COOH, kütlece %2 Ks ve Ks'nin sahip olduğu amin miktarının molce %10, %20, %30, %40 ve %50'si kadar C₅PyBr içeren 15 mL'lik karışımlar hazırlandı. Hazırlanan karışımlar plastik petri kaplarına dökülerek 1 saat boyunca oda koşullarında ve sonrasında -20 °C'de 24 saat boyunca bekletilerek suyun donması sağlandı. Sonrasında, karışım içerisindeki buz kristallerini dondurarak kurutan bir cihaz vasıtasıyla -55 °C'de vakumlu bir ortamda 24 saat boyunca süblimleştirilerek uzaklaştırıldı ve gözenekli Ks ve Ks-ALİS yapı iskeleleri hazırlandı. Kütlece %2 Ks ile hazırlanan molce %10, %20, %30, %40 ve %50'si kadar C₅PyBr içeren yapı iskeleleri sırasıyla Ks2/C5-10, Ks2/C5-20, Ks2/C5-30, Ks2/C5-40 ve Ks2/C5-50 olarak adlandırıldı.

3.6. Kompozit Ks/PAn-ALİS Filmlerin Hazırlanması

3.6.1. PAn Sentezi

İletken PAn önceki çalışmalarda belirlenmiş yöntemlerde bazı değişiklikler yapılarak sentezlendi (Gospodinova ve Terlemezyan, 1998; Kang ve ark., 1998; Bhadra ve ark., 2009). İletken PAn, monomer olarak An, asidik bir ortamda redoks başlatıcı olarak APS kullanılarak sentezlendi. Bu sentez yönteminde 50 mL 1 M HCl çözeltisi içerisine 40 mmol An eklendi ve homojen bir karışım olana kadar oda koşullarında karıştırıldı. Karışım su-buz banyosu içerisine konarak sıcaklığı 0-5 °C'ye düşürüldü. Aynı bir beherde 50 mL 1 M HCl içerisine 50 mM APS (An: APS, 1:1,25 mol) eklenerek homojen bir çözelti elde edilene kadar karıştırıldı. Hazırlanan APS çözeltisi damla damla su-buz banyosundaki An karışımı içerisine eklenerek polimerleşme reaksiyonu başlatıldı ve bu reaksiyon 1 saat boyunca 0-5 °C'de, daha sonra oda koşullarında 4 saat boyunca karıştırılarak devam ettirildi. Sentezlenen PAn reaksiyon ortamından adi süzgeç kâğıdı ile süzülerek ayrıldı ve sırasıyla 100 mL 0,25 M HCl asit çözeltisi ve 100 mL aseton ile 3'er kez yıkanarak reaksiyona girmeyen reaktiflerden uzaklaştırılarak saflaştırıldı. Sentezlenen PAn analizler için kuru ve kapalı bir kapta saklandı.

3.6.2. Ks/PAn Kompozitlerin Sentezi

İletken Ks/PAn kompozitleri önceki çalışmalarda kullanılan yöntemlerde bazı değişiklikler yapılarak sentezlendi (Thanpitcha ve ark., 2006; Tiwari ve Singh, 2007; Yavuz ve ark., 2009; Baniasadi ve ark., 2015). Bu sentez yönteminde, hacimce %2'lik 100

mL CH_3COOH içinde çözülmüş olan 2 g Ks karışımı 12 saat boyunca oda koşullarında karıştırıldı ve homojen Ks karışımı hazırlandı. Elde edilen Ks karışımı su-buz banyosuna konularak sıcaklığı $0-5\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye düşürüldükten sonra üzerine damla damla 50 mL 1 M HCl içerisinde $0-5\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki bidistile saf su içerisinde çözülmüş 27,5 mmol APS eklendi ve 30 dk boyunca karıştırıldı. Bir başka beherde, 100 mL 1 M HCl çözelti hazırlanarak içerisinde 22 mmol An eklenerek homojen çözelti elde edilinceye kadar karıştırıldı. Daha sonra hazırlanan An içeren ikinci çözelti, Ks içeren birinci çözelti üzerine damla damla eklenerek aynı reaksiyon şartlarında 30 dk boyunca karıştırıldı. Polimerleşme reaksiyonu 1 saat boyunca aynı sıcaklıkta ($0-5\text{ }^\circ\text{C}$) devam ettikten sonra 4 saat boyunca oda koşullarında devam ettirildi. Sürenin sonunda polimerleşme reaksiyonu üzerine 200 mL metanol eklenerek sonlandırıldı. Reaksiyon çözeltisinin büyük bir kısmı aktarılarak uzaklaştırıldı. Ks/PAn kompozit polimeri içeren karışım ise adi süzgeç kâğıdı ile filtre edilerek çözücüden uzaklaştırıldı. Ardından elde edilen Ks/PAn kompozit birkaç kez 50 mL metanol ile yıkandı ve adi süzgeç kâğıt ile tekrar filtreden geçirilerek reaksiyona girmeyen monomer, başlatıcı ve aşırı HCl çözücü ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen Ks/PAn kompozit oda koşullarında petri içine bırakılarak kurutuldu. Kuru Ks/PAn kompozitleri sentez ve tanımlanması için temiz ve kuru bir yerde saklandı.

3.6.3. Ks0/PAn, Ks1/PAn, Ks2/PAn ve Ks3/PAn Kompozit Filmlerin Hazırlanması

Ks/PAn ve Ks'nin farklı oranlarda (kütlece %1,5:0,5, 2:2, 0,5:1,5 ve 0:2) hacimce %1'lik CH_3COOH çözeltileri içerisinde toplam karışım hacmi 15 mL olacak şekilde karışımları hazırlanarak filmleri elde edildi. Plastik bir beherde yeterli hacimde CH_3COOH çözeltisi ile uygun miktarda Ks karışımları, ayrı bir plastik beherde uygun miktarlarda Ks/PAn kompozitleri 6 saat boyunca oda koşullarında karıştırıldı. Daha sonra Ks/PAn kompoziti içeren karışımlar Ks karışımlarının içerisinde eklenerek 18 saat boyunca karıştırmaya devam edildi. Hazırlanan bu karışımlar plastik petrilere dökülerek 24 saat boyunca oda koşullarında, devamında 24 saat boyunca $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanan bir etüvde bekletilerek çözücü uzaklaştırıldı.

Ayrıca, Ks/PAn ve Ks 18 saat boyunca karıştırıldıktan sonra üzerine eklenen Ks'nin sahip olduğu amin gruplarının molce %50'si kadar ALİS C_5PyBr bidistile saf su içerisinde damla damla eklenerek 1 saat boyunca karıştırıldı ve kompozit filmler hazırlandı. Sürenin sonunda karışım plastik petrilere dökülerek 24 saat oda koşullarında ve 24 saat boyunca $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanan bir etüvde bekletilerek çözücü uzaklaştırıldı. Böylece, kütlece %4, %3,

%2 ve %1 Ks/PAn içeren sırasıyla Ks0/PAn, Ks1/PAn, Ks2/PAn ve Ks3/PAn kompozit filmler hazırlandı.

3.7. Filmlerin Şişme Davranışları

Kuru Ks-ALİS filmlerinden ~50 mg alınarak 25 °C'deki 50 mL bidistile saf su içerisine konuldu. Alınan örnekler belirli zaman aralıklarında bidistile saf su içerisine konulmadan önce ve bidistile saf su içerisine bırakıldıktan sonra tartılarak ağırlıkları not edildi. Bidistile saf su içerisinden alınan örneklerin yüzeyindeki aşırı bidistile saf suyu uzaklaştırmak için filtre kâğıdı üstüne bir süre bekletildikten sonra kütle ölçümleri yapıldı.

3.8. Hazırlanan Film ve Yapı İskelelerinin Uygulama Alanları

3.8.1. Sensör Uygulamaları

Hazırlanan kuru Ks-ALİS yapı iskeleleri, Ks2/C5-m (m= 10, 20, 30, 40 ve 50) 1 M NaOH ile muamele edildi. Sonrasında bir kez bidistile su ile yıkanarak fazla iyonlar kompozitlerden uzaklaştırıldı. Daha sonra 2 kez EtOH ile yıkanarak 50 °C'ye ayarlanan etüvde bir gece boyunca kurutulurken renk ölçümleri için hazırlandı. Renk ölçümleri üç kez tekrarlanarak L*, a* ve b* değerleri ölçüldü. Sonrasında elde edilen L*, a* ve b* değerlerinin karelerinin toplamının karekökü ΔE değerinden kompozitler renk değişimleri belirlendi. Ks3/PAn film ve yapı iskelesi öncelikle NH₃ buharına kapalı bir ortamda maruz bırakılarak 10, 30 ve 60 dk'da iletkenlikleri ölçüldü. Sonrasında kompozit, HCl buharına maruz bırakıldı ve 10, 30 ve 60 dk'da tekrar iletkenlikleri eş-doğrusal 4-nokta yöntemiyle ölçüldü. Elde edilen verilerden zamana karşı iletkenlik değerleri grafiği oluşturularak kompozitlerin iletkenlik değişimleri incelendi.

3.8.2. Çevresel Uygulamaları

Film ve yapı iskelesi olarak hazırlanan Ks-ALİS, MO boyar maddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanımı araştırıldı. Bunun için 50 ppm MO çözeltisi hazırlanarak kompozitlerin boyar maddeyi emilim performansları incelendi. Emilim çalışmaları, 50 mg Ks-ALİS'in 50 mL 50 ppm MO çözeltisi içerisine bırakılarak oda koşullarında 12 saat boyunca yavaşça karıştırıldı. Sürenin sonunda çözeltiden alınan bir miktar örnek 3 mL hacmindeki kuvarz küvetlere aktarıldı ve UV-vis cihazı kullanılarak MO boyar maddesinin çözeltide kalan miktarı ppm cinsinden belirlendi. MO'nun ölçümleme eğrisi çiziminde, MO'nun 464 nm dalga boyundaki belirgin pik noktasından yararlanıldı.

3.9. Aletli Analizler ve Yöntemleri

3.9.1. FT-IR Analizi

FT-IR analizleri, ALİS, Ks-ALİS ve Ks/PAn-ALİS'lerin yapısal karakterizasyonu için Perkin Elmer FT-IR Spectrum One cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Analiz için belirli bir miktar (5-10 mg veya $\sim 1 \text{ cm}^2$ kesit alanıyla) kuru örnek alınarak, $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında ve 4 cm^{-1} ayırım gücünde zayıflatılmış toplam yansıma (ZTY) tekniği ile Perkin Elmer FT-IR spektrofotometre cihazı kullanıldı.

3.9.2. XRD Analizi

Hazırlanan ALİS ve Ks-ALİS kuru film örneklerin XRD desenleri, 40 kV voltaj altında çalışan bir alan dedektörü ve CuK α ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) radyasyon kaynağı kullanılarak 30 mA'lık bir akımla çalışan bir PANalytical, X'Pert Pro MPD cihazı kullanılarak $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızında kaydedildi.

3.9.3. UV-vis Analizi

Sentezlenen ALİS bileşiklerinin yapılarının aydınlatılması ve boyar maddelerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması çalışmaları için UV-vis analizleri yapıldı. Analizler, 3 mL kuvarz küvetler içerisinde Analytik Jena Specord 210 Plus çift ışın spektrofotometresi kullanılarak 200-900 nm dalga uzunluğu aralığında gerçekleştirildi.

3.9.4. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Analizleri

Sentezlenen ALİS'lerin yapı analizleri için ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları 600 MHz'lik frekansta, 14.1 Tesla alan gücüne sahip Agilent marka Premium Compact NMR cihazı kullanılmaktadır. Analizlerde, DMSO- d_6 ve D_2O kimyasalları çözücü olarak kullanıldı.

3.9.5. TG ve DSC Analizleri

Sentezlenen ALİS'ler ve hazırlanan malzemelerin ısıl davranışlarını belirlemek için TG ve DSC analizleri, sırasıyla Perkin Elmer Diamond termal analiz sistemleri ve Perkin Elmer Pyris Sapphire DSC cihazları kullanılarak gerçekleştirildi. TG analizi için belirli bir miktar kuru örnek seramik kapsüllere yerleştirilerek artan sıcaklığa karşı kütle kaybı grafikleri alındı. Analiz, sıcaklık artış hızı $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ ve $50-1000 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında ve $0,2 \text{ L}/\text{dk}$ N_2 akış hızıyla N_2 atmosferinde gerçekleştirildi. DSC analizleri ise yine belirli bir miktar kuru örnek alüminyum kapsüllere yerleştirilerek artan sıcaklığa karşı mW cinsinden enerji

değişimi verildi. Analiz, sıcaklık artış hızı 10 °C/dk ve 50-450 °C arasında ve 0,2 L/dk akış hızıyla N₂ atmosferinde gerçekleştirildi.

3.9.6. SEM Analizi

Hazırlanan Ks/PAn kompozitler, film ve yapı iskelelerinin yüzey morfolojilerini belirlemek için JEOL JSM-7100F taramalı elektron mikroskobu kullanıldı. SEM analizleri yapılmadan önce yaklaşık 2 saat boyunca örneklerin nemi uzaklaştırıldı ve daha sonra numunelerin iletkenlik özelliklerini arttırmak için Quorum kaplama cihazında önce 8×10^{-1} mbar/Pa vakum ortamında, 10 mA voltaj altında altın-paladyum (%80-20) kaplama işlemi gerçekleştirildi. (Kaplama kalınlığı yaklaşık 2-3 nm'dir). SEM analizlerinde 10-20 kV arasında voltaj uygulanarak görüntüler alındı.

3.9.7. BET Yüzey Alanı Ölçümü

Sentezlenen malzemelerden yaklaşık 50 mg kuru numune alınarak öncelikle 70 °C'de N₂ gazı geçirilerek yüzeyi süpürüldü. Sonrasında, BET yüzey alanı ölçüm cihazı Quantachrome Quadrasorb SI kullanılarak 77 K'deki sıvı azot ortamında N₂ gazının yüzeyde tutunması tekniğine dayalı olarak yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü yapıldı.

3.9.8. İletkenlik Ölçümü

Ks/PAn kompozitler, film ve yapı iskelelerinin iletkenlik özellikleri sıcaklık kontrollü eş-doğrusal 4-noktalı iletkenlik ölçüm cihazı kullanılarak belirlendi (ENTEK, ELECTRONICS). İletkenlik ölçümleri kuru örneğin merkez bölgesinden alınarak gerçekleştirildi ve ortalamaları alındı.

3.9.9. Renk Ölçümü

Ks-ALİS yapı iskelelerinin renk ölçümleri kuru örnekler üzerinden üç tekrarlı olarak Konica Minolta Chroma meter CR-400 renk ölçüm cihazı ile gerçekleştirilerek L*, a* ve b* değerleri belirlendi. L* ışık geçirgenlik değerini (açıklığı – koyuluğu), +a* kırmızılık, -a* yeşillik, +b* sarılık ve -b* mavilik değerlerini gösterir. Renk değişimlerini belirlemek için elde edilen L*, a* ve b* değerleri karelerinin toplamının karekökü ile de ΔE değeri hesaplandı. Bu değer sayesinde yapı iskeleleri arasındaki renk farkları belirlendi.

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasıyla, fonksiyonel aldehit ve piridinyum çiftlerine sahip olan ALİS'lerin sentezlenmesi, Ks biyopolimer zincirlerinin çapraz bağlanmasında kullanımıyla Ks-ALİS'lerin film ve yapı iskelesi formunda hazırlanması ve hazırlanan malzemelerin gaz sensör olarak ve sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılmasında kullanımı araştırıldı. Ayrıca, Ks biyopolimeri zincirleri üzerinde PAn'ın sentezlenmesiyle Ks/PAn kompozitleri hazırlandı ve ALİS'lerin belirli oranlarda eklenmesiyle yarı iletken Ks/PAn-ALİS malzemeler hazırlandı. Sentezlenen ALİS'lerin (C_5PyBr , C_8PyBr ve $C_{10}PyBr$) yapısal karakterizasyonları FT-IR, UV-vis, ^1H-NMR ve $^{13}C-NMR$ analizleriyle gerçekleştirildi. ALİS'lerin TG ve DSC analizleri de yapılarak ısıl kararlılıkları da belirlendi. Sentezlenen ALİS'lerin aldehit gruplarıyla Ks biyopolimer zincirlerindeki amin gruplarının reaksiyonu sonucunda imin bağları oluşması sağlanarak Ks-ALİS'ler hazırlandı. Ks-ALİS film ve yapı iskelesi hazırlanmasında Ks ve ALİS miktarlarının etkisi araştırıldı. Hazırlanan malzemeler için FT-IR ile yapı karakterizasyonu, TG ile termal davranışları, SEM ile yüzey morfolojisi ve eş-doğrusal 4-nokta yöntemiyle iletkenlikleri belirlendi. Yapı iskelesi olarak hazırlanan Ks-ALİS'lerin BET ile yüzey alanı ve gözenekliliği de karakterize edildi. Bununla beraber, Ks'nin iletkenliği sentezlenen Ks/PAn kompozitleriyle arttırıldı. Sentezlenen Ks/PAn kompozitleri FT-IR, TG, DSC ve iletkenlik ölçümleriyle karakterize edildi. Sentezlenen Ks/PAn kompozitler ile ALİS'ler kullanılarak film ve yapı iskeleleri formunda kompozitler hazırlandı ve FT-IR, TG, SEM, eş-doğrusal 4-noktalı iletkenlik ölçümüyle karakterize edildi.

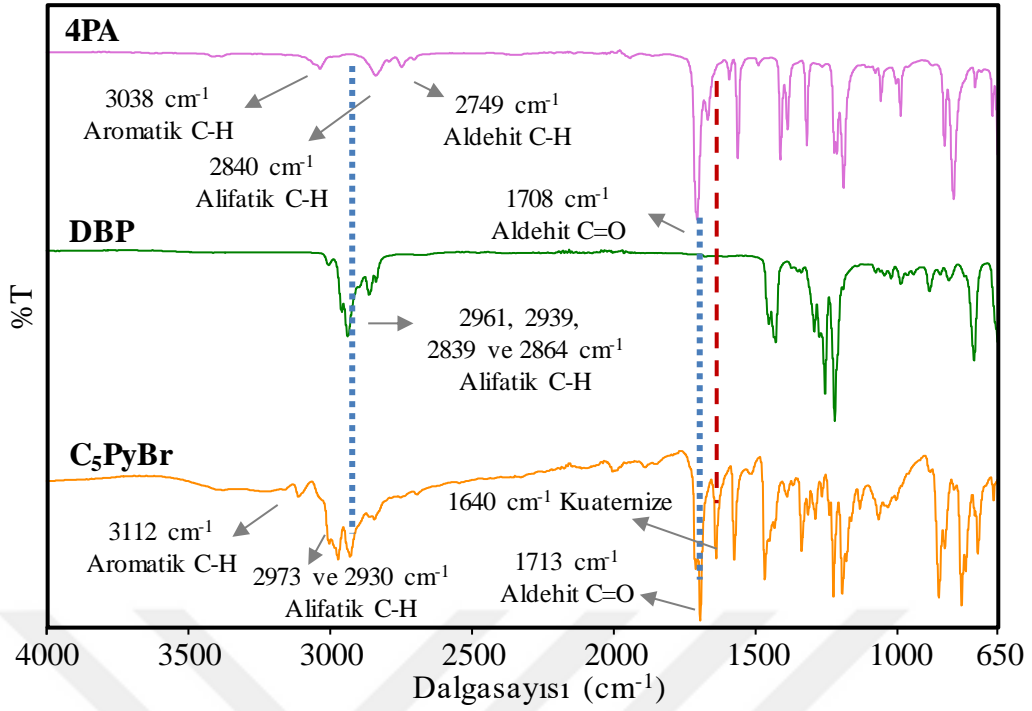
4.1. ALİS'lerin Sentez ve Karakterizasyonu

4.1.1. ALİS Bileşiklerinin FT-IR Analizleri

ALİS, aldehit grubu içeren hetero halkalı bir piridin halkasına sahip olan 4PA'nın ve farklı karbon zincir uzunluklarına sahip dialkil halojenürler, DBP, DBO ve DBD kullanılarak sentezlendi. ALİS C_5PyBr , C_8PyBr ve $C_{10}PyBr$ bileşikleri sırasıyla 4PA-DBP, 4PA-DBO ve 4PA-DBD kimyasalları kullanılarak sentezlendi ve kullanılan sentez yöntemi şematik olarak Şekil 4.1'de gösterildi.

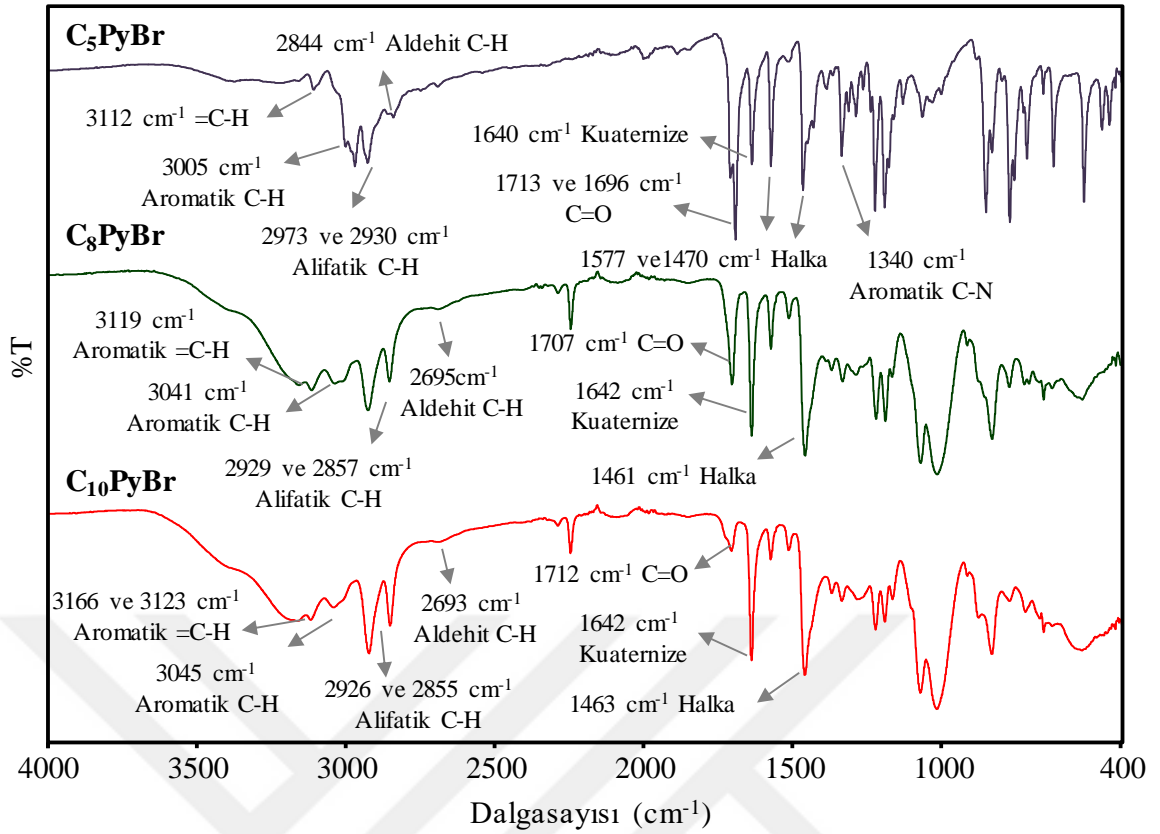
Formüle (4.1)'e göre yüzde verim hesabında kullanılan dibromo alkanların (DBP, DBO ve DBD) kütlesi için $m_{\text{dibromoalkan}}$, kullanılan dibromoalkanları molce 2 katı olacak şekilde 4PA'nın kütlesi için m_{4PA} ve deneysel olarak elde edilen C₅PyBr, C₈PyBr veya C₁₀PyBr bileşiğinin kütlesi için m_{C_nPyBr} (n= 5, 8 veya 10) kısaltmaları tanımlandı. C₅PyBr, C₈PyBr veya C₁₀PyBr'ler için sentez sonunda kuru örnekler üzerinden hesaplanan yüzde verim değerleri sırasıyla, %77,9 ± 1,6, %28,5 ± 1,0 ve 22,6 ± 1,0 olarak hesaplandı. C₅PyBr bileşiği, C₈PyBr bileşiğinden yaklaşık olarak 2,7 kat ve C₁₀PyBr'den yaklaşık olarak 3,4 kat daha fazla verimle sentezlendi. Sonuçlardan açıkça görülmektedir ki 5 karbon atomundan sonra verim oldukça azaldı. Ayrıca, 8 karbon zincir uzunluğu içeren DBO dialkil halojenürü kullanılarak sentezlenen C₈PyBr, 10 karbon zincir uzunluğu içeren DBD dialkil halojenürü kullanılarak sentezlenen C₁₀PyBr'den sadece yaklaşık %6 daha yüksek verimle sentezlendi.

ALİS C₅PyBr bileşiğinin sentezinde kullanılan 4PA ve DBP ile C₅PyBr bileşiğinin FT-IR spektrumları Şekil 4.2'de gösterildi. 4PA, DBP ve C₅PyBr için FT-IR spektrumları dalga sayına (cm⁻¹) karşılık geçirgenlik yüzdesi (%T) alınarak karşılaştırıldı. Burada, 4PA'nın FT-IR spektrumu için 3038 cm⁻¹'de aromatik C-H, 2840 cm⁻¹'de alifatik C-H, 2749 cm⁻¹'de aldehit C-H, 1708 cm⁻¹'de aldehit grubundan gelen C=O gerilimi titreşimleri görülmektedir. DBP bileşiğinin FT-IR analizinde ise 2961, 2939, 2839 ve 2864 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilim titreşimleri görülmektedir. C₅PyBr'nin FT-IR spektrumunda 3112 cm⁻¹'deki pikler aromatik C-H, 2973 ve 2930 cm⁻¹'deki pikler alifatik C-H ve 1713 cm⁻¹'deki keskin pik aldehit grubundan gelen C=O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Elde edilen C₅PyBr'nin FT-IR spektrumunda 4PA'dan gelen aldehit gruplarına ve DBP'nin karbon zincirinden gelen piklerin olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca, piridin halkasındaki azot atomunun kuaternize olmasıyla açığa çıkan 1640 cm⁻¹'deki pik ile beraber elde edilen tüm sonuçlardan C₅PyBr bileşiğinin istenilen fonksiyonel grubuyla başarıyla sentezlendiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.2. 4PA, DBP ve C₅PyBr'nin FT-IR spektrumları

Sentezlenen ALİS C₅PyBr, C₈PyBr ve C₁₀PyBr'nin FT-IR spektrumları karşılaştırma amaçlı Şekil 4.3'de bir arada gösterildi. C₅PyBr, C₈PyBr ve C₁₀PyBr'nin FT-IR spektrumlarında O-H gerilme pikleri 3600-3400 cm⁻¹ arasında görülmektedir. C₅PyBr'nin FT-IR spektrumunda için 3112 cm⁻¹'de =C-H, 3005 cm⁻¹'de aromatik C-H, 2973 ve 2930 cm⁻¹'de alifatik C-H, 2844 cm⁻¹'de aldehit C-H pikleri görülmektedir. Devamında, 1713 ve 1696 cm⁻¹'de aldehit grubuna ait C=O pikleri, 1577 ve 1470 cm⁻¹'de piridin halkasındaki C=C pikleri ve 1340 cm⁻¹'de piridin halkasındaki C-N gerilimi titreşimleri gözlenmektedir.

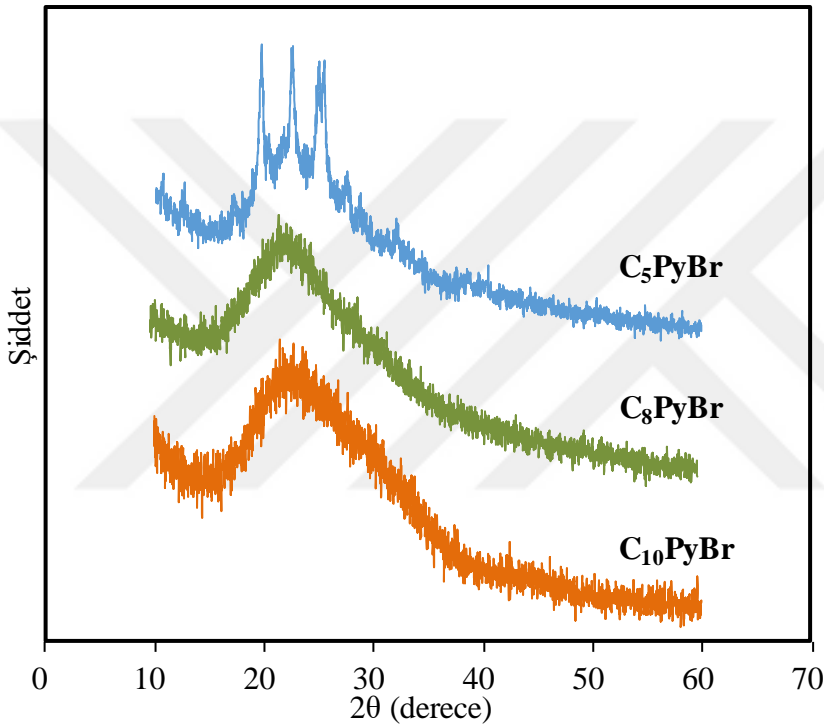


Şekil 4.3. C₅PyBr, C₈PyBr ve C₁₀PyBr'nin FT-IR spektrumları

C₈PyBr'nin FT-IR spektrumunda, 3119 cm⁻¹'de =C-H, 3041 cm⁻¹'de aromatik C-H, 2929 ve 2857 cm⁻¹'de alifatik C-H, 2695 cm⁻¹'de aldehit C-H, 1707 cm⁻¹'de aldehit grubundan gelen C=O ve 1461 cm⁻¹'de piridin halkasındaki C=C gerilimi titreşimleri görülmektedir. C₁₀PyBr'nin FT-IR spektrumunda ise 3166 ve 3123 cm⁻¹'de =C-H, 3045 cm⁻¹'de aromatik C-H, 2926 ve 2855 cm⁻¹'de alifatik C-H, 2693 cm⁻¹'de aldehit C-H titreşimleri görülmektedir. Ayrıca, 1712 cm⁻¹'deki pik aldehit grubuna ait C=O ve 1463 cm⁻¹'deki pik ise piridin halkasındaki C=C gerilimi titreşimleri gözlenmektedir. C₅PyBr, C₈PyBr ve C₁₀PyBr bileşiklerinin kuaternize azot atomlarından gelen pikler ise sırasıyla 1640, 1642 ve 1642 cm⁻¹'de açıkça görülmektedir. ALİS C₅PyBr, C₈PyBr ve C₁₀PyBr bileşikleri benzer yapıya sahip oldukları için FT-IR sonuçlarında birbirlerine benzediği görülmektedir. Sadece piridin halkası arasındaki karbon zincir uzunlukları farkından dolayı küçük farklılıklar içermektedir. Bu yüzden alifatik C-H gerilimi titreşimlerinde başta olmak üzere dalga boyu değerlerinde küçük kaymalar olduğu FT-IR verilerinden anlaşılmaktadır.

4.1.2. ALİS Bileşiklerinin XRD Analizleri

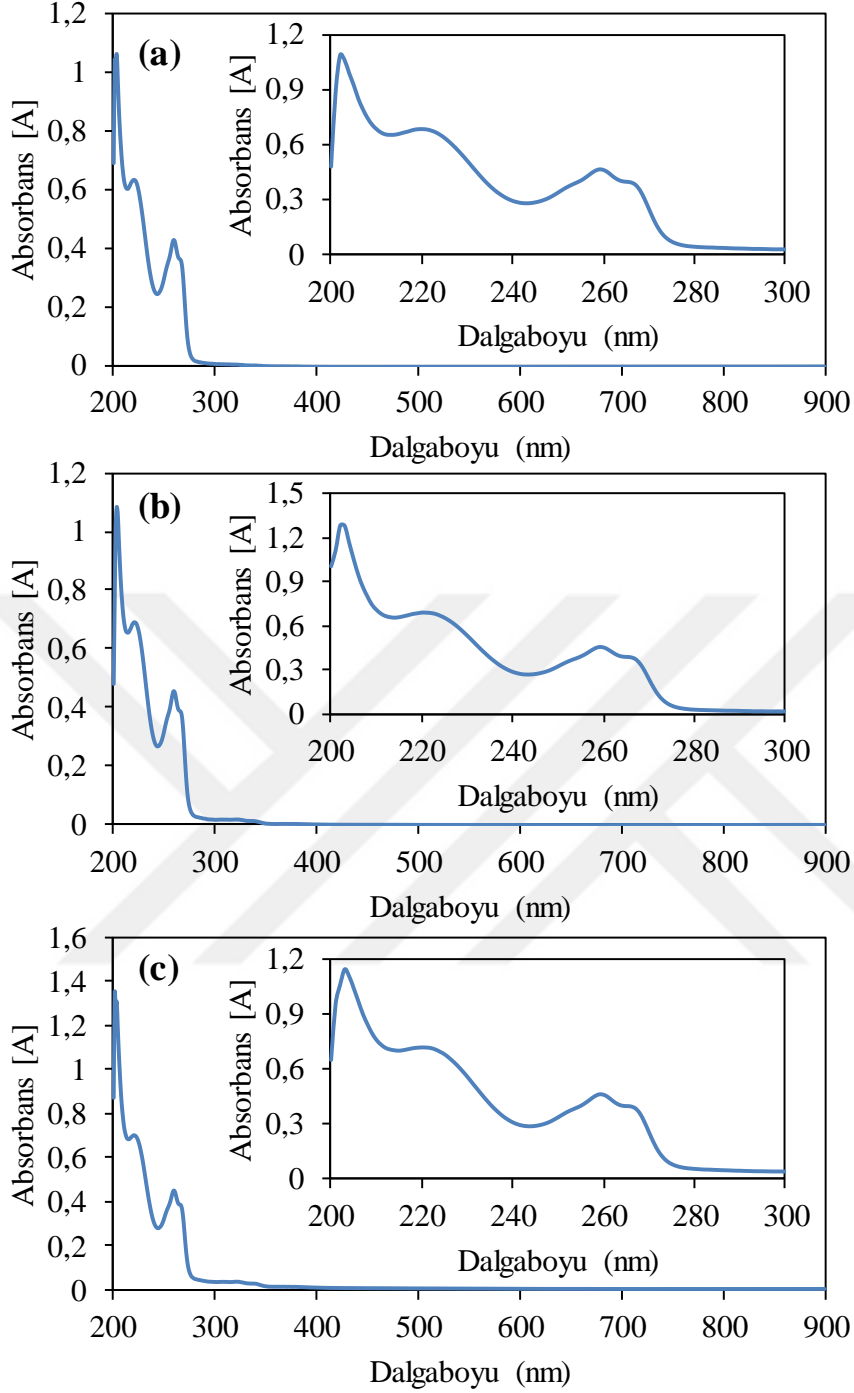
C₅PyBr, C₈PyBr ve C₁₀PyBr bileşiklerinin XRD desenleri Şekil 4.4'te verildi. C₅PyBr'nin XRD deseninde, kristal yapıdan kaynaklanan $2\theta = 19,68^\circ$, $22,55^\circ$ ve $25,43^\circ$ pikleri görülmektedir. C₈PyBr ve C₁₀PyBr'nin XRD desenleri ise sırasıyla $2\theta = 21,74^\circ$ ve $2\theta = 22,72^\circ$ 'de amorf yapıyı gösteren geniş pikler görülmektedir. C₅PyBr'nin kristal yapıda C₈PyBr ve C₁₀PyBr'nin ise amorf yapıda olduğu anlaşılmaktadır. C₈PyBr ve C₁₀PyBr'nin 8 ve 10 karbonlu zincir köprüsünden dolayı organik kütlelerin artması amorf yapının oluşumunu desteklemiş olabilir.



Şekil 4.4. C₅PyBr, C₈PyBr ve C₁₀PyBr'nin XRD desenleri

4.1.3. ALİS Bileşiklerinin UV-vis Analizleri

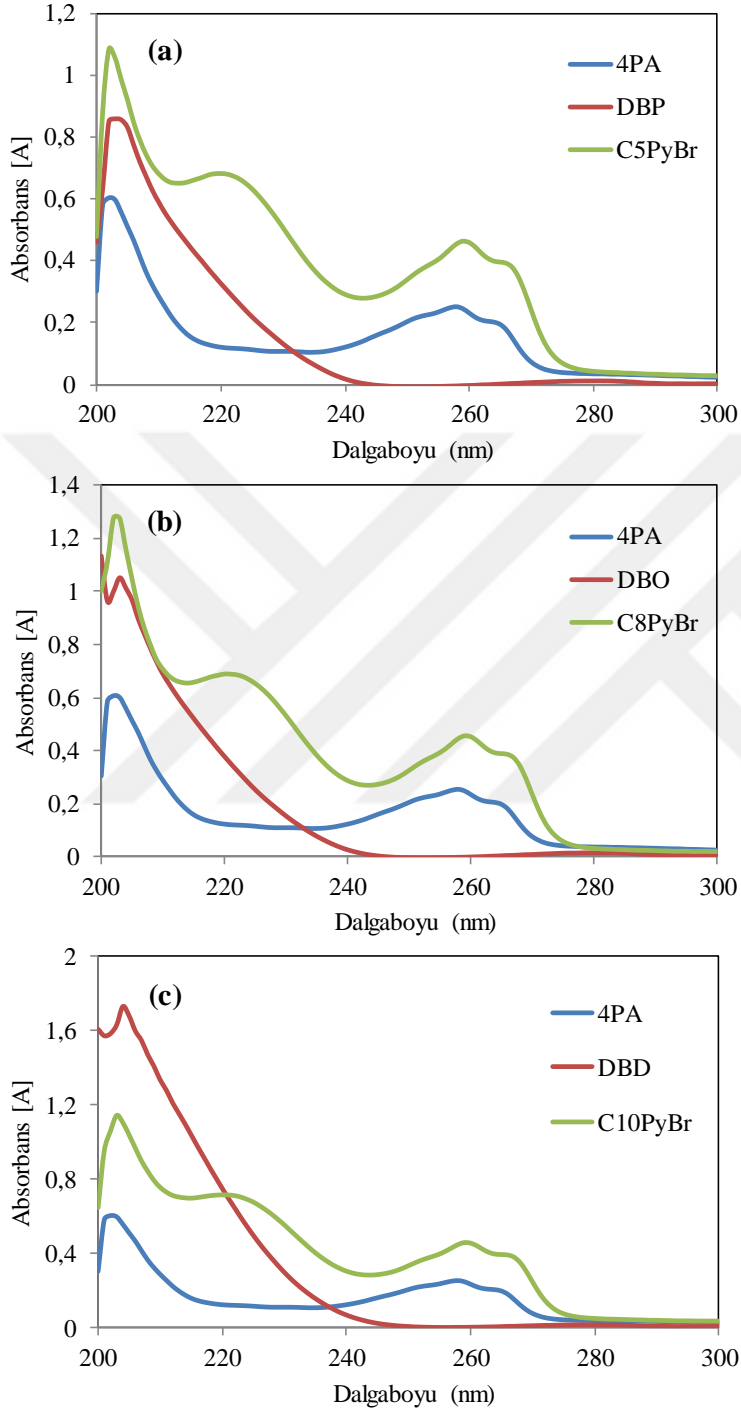
Şekil 4.5(a-c)'te C₅PyBr, C₈PyBr ve C₁₀PyBr bileşikleri için 200-900 nm dalga boyu arasında UV-vis analizleri gerçekleştirildi. Yapılan analizler sonucunda yaklaşık olarak 300 nm ve sonrasında herhangi bir soğurma pikine rastlanmadı. Pik yoğunluğunun olduğu 200-300 nm dalga boyu arası analiz tekrarlanarak daha hassas bir şekilde piklerin değerleri belirlendi.



Şekil 4.5. (a) C_5PyBr , (b) C_8PyBr ve (c) $C_{10}PyBr$ için UV-vis spektrumları

Şekil 4.5(a)'da C_5PyBr 'in 200-300 nm arasında soğurma değerlerinin 202, 220, 259 ve 266 nm'de ve Şekil 4.5(b)'de C_8PyBr 'in 200-300 nm arasında soğurma değerlerinin 202, 220, 259 ve 266 nm'de olduğu belirlendi. Şekil 4.5(c)'de de diğer iki bileşiğe benzer şekilde $C_{10}PyBr$ 'un 200-300 nm arasında soğurma değerlerinin 203, 220, 259 ve 266 nm olduğu belirlendi. C_5PyBr , C_8PyBr ve $C_{10}PyBr$ bileşiklerinin başlangıç kimyasalları olan

4PA, DBP, DBO ve DBD'nin UV-vis analizleri yapılarak, sentezlenen bileşiklerle karşılaştırıldı ve UV-vis spektrumları Şekil 4.6(a-c)'de verildi.

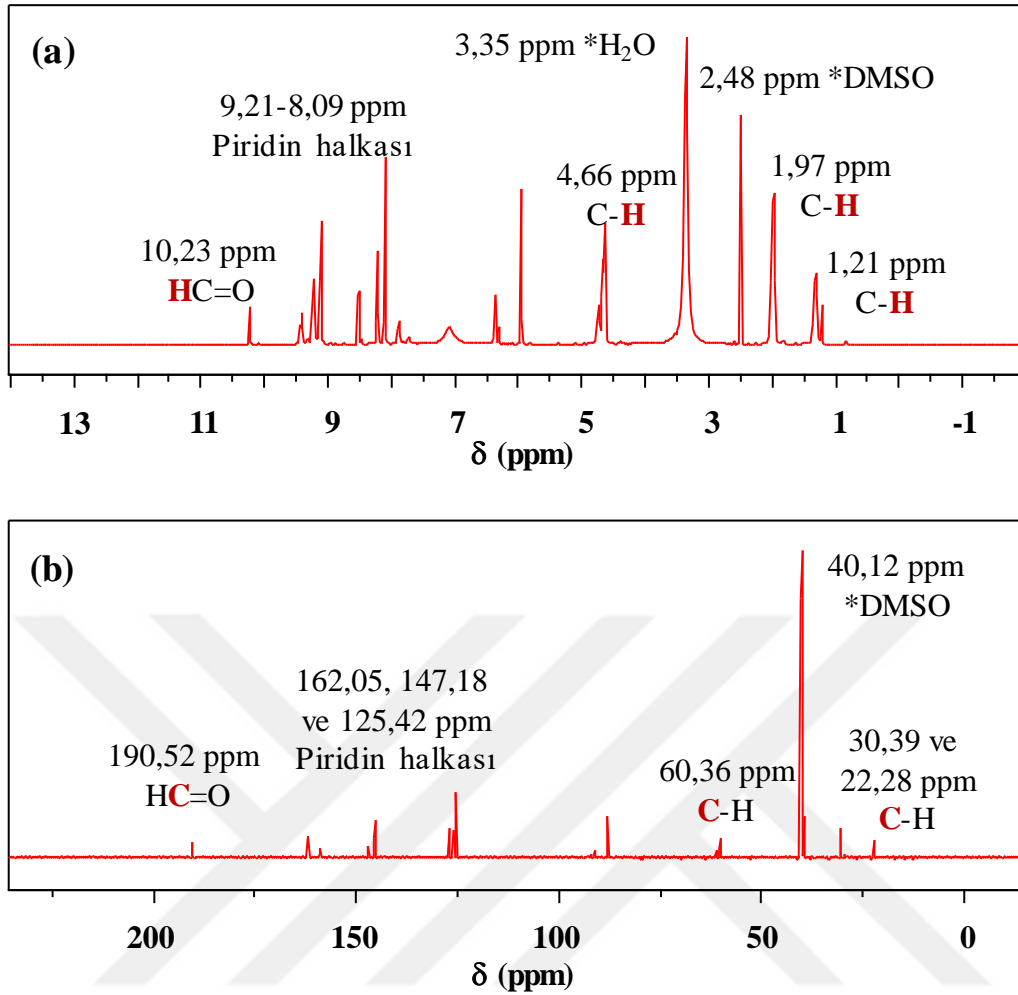


Şekil 4.6. (a) 4PA, DBP ve C₅PyBr, (b) 4PA, DBO ve C₈PyBr ve (c) 4PA, DBD ve C₁₀PyBr için UV-vis spektrumları

Şekil 4.6(a)'da 4PA için 202, 257 ve 262 nm'de ve DBP için 202 nm'de pikler görülmektedir. C₅PyBr'nin 202, 259 ve 266 nm'de verdiği pikler verdiği, 220 nm'de kuaternize azot atomundan geldiği varsayılan yeni bir soğurma piki görülmektedir. Şekil 4.6(b) ve Şekil 4.6(c)'ye göre 4PA'nın 202, 257 ve 262 nm'de, DBO'nun 202 nm'de ve DBD'nin 202 nm'de soğurma pikleri bulunmaktadır. Bu pikler arasında 257 nm'deki 4PA'nın sahip olduğu piridinin karakteristik C=O gruplarına ait olan n→n* geçişinden kaynaklanmaktadır (Łabudzińska ve Gorczyńska, 1995; Tang ve ark., 2012). C₈PyBr ve C₁₀PyBr'nin 202-203 nm, 259 nm ve 266 nm'deki UV-vis piklerine ek olarak, 220 nm'de yeni bir pik ortaya çıkmaktadır. Bu pik, piridin halkasındaki kuaternize azot atomundan gelmektedir.

4.1.4. ALİS Bileşiklerinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Analizleri

Sentezlenen ALİS C₅PyBr, C₈PyBr ve C₁₀PyBr'nin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları DMSO-d₆ ve D₂O çözücülerinde kaydedildi. Şekil 4.7'de C₅PyBr'nin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları verildi. Şekil 4.7(a)'da sentezlenen ALİS C₅PyBr için ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri, alifatik zincirdeki C-H protonları için kayma değerleri 1,21 ppm, 1,97 ppm ve 4,60 ppm'de görülmektedir. Piridin halkasına ait olan kimyasal kayma değerleri 8,08-9,39 ppm arasında ve aldehit gruplarına ait kimyasal kayma değeri 10,23 ppm'de görülmektedir. Glutaraldehitte olduğu gibi dialdehit gruplarına sahip moleküller H₂O molekülleriyle etkileşiminden monohidrat ve dihidrat formlarını alabilirler (Khor, 1997). C₅PyBr sahip olduğu Br⁻ anyonuyla yüksek higroskopik bir moleküldür. Bu yüzden C₅PyBr'nin sahip olduğu aldehit grupları havadaki nemi tutarak monohidrat ve dihidrat formlarına dönüşebilmektedir. Bu yüzden aldehit gruplarının bir kısmının değişiminden dolayı oluşan C-OH grupları sinyalleri 6,36 ve 5,95 ppm'de gözlemlendi. Çözücü d₆-DMSO ve H₂O bileşiklerinin kayma değerleri de sırasıyla 3,35 ve 2,48 ppm'de görülmektedir.

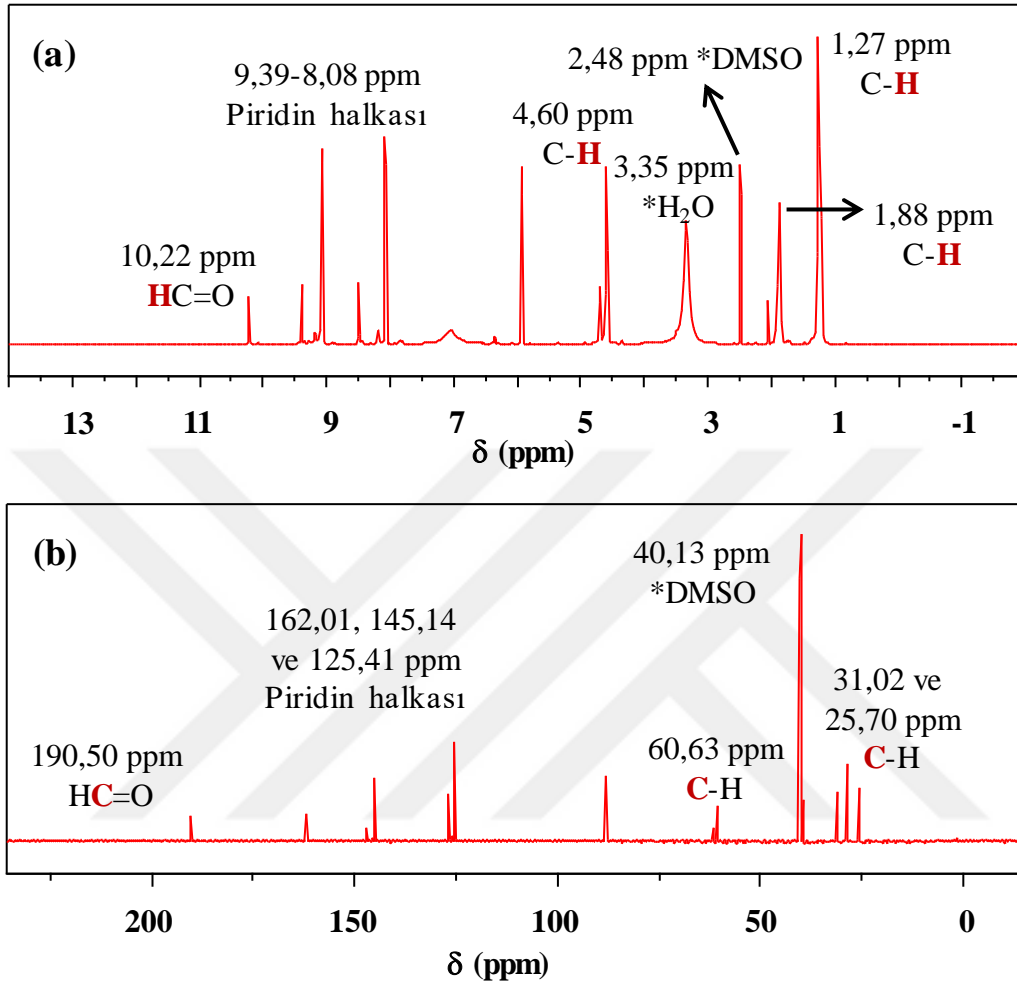


Şekil 4.7. C_5PyBr 'nin (a) $^1\text{H-NMR}$ ve (b) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları

Şekil 4.7(b)'de C_5PyBr bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu verildi. C_5PyBr için $^{13}\text{C-NMR}$ için kimyasal kayma değerleri, aldehit grubu için 190,52 ppm, piridin halkasındaki karbonlardan kaynaklanan kaymaların 162-125 ppm arasında gözlemlendi. C_5PyBr bileşiğinin mono ve dihidrat yapılarındaki $-\text{OH}$ grubuna bağlı en yakın karbon atomunun kimyasal kayması yaklaşık olarak 88,97 ppm'dedir. C_5PyBr 'nin alifatik karbon atomlarının ise 60,36, 30,39 ve 22,38 ppm'deki kimyasal kaymalar görülmektedir. Çözücü olarak d_6 -DMSO'dan gelen kayma değeri ise 40,12 ppm'de görülmektedir.

Şekil 4.8(a)'da C_8PyBr 'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, alifatik zincirdeki C-H protonları için kayma değerleri 1,27 ppm, 1,88 ppm ve 4,60 ppm'de, piridin halkasındaki aromatik protonların kimyasal kayma değerleri 8,08-9,39 ppm arasındadır. Aldehit protonuna ait kimyasal kayma değeri ise 10,22 ppm'de görülmektedir. C_8PyBr 'in aldehit gruplarının da mono hidrat ve dihidrat formlarına dönüşmesiyle oluşan C-OH gruplarındaki protonun kimyasal kayma değerleri ise 5,94 ppm'de bulunmaktadır. Çözücü

d_6 -DMSO ve H_2O bileşiklerinin kayma değerleri benzer şekilde sırasıyla 3,35 ve 2,48 ppm'de görülmektedir.

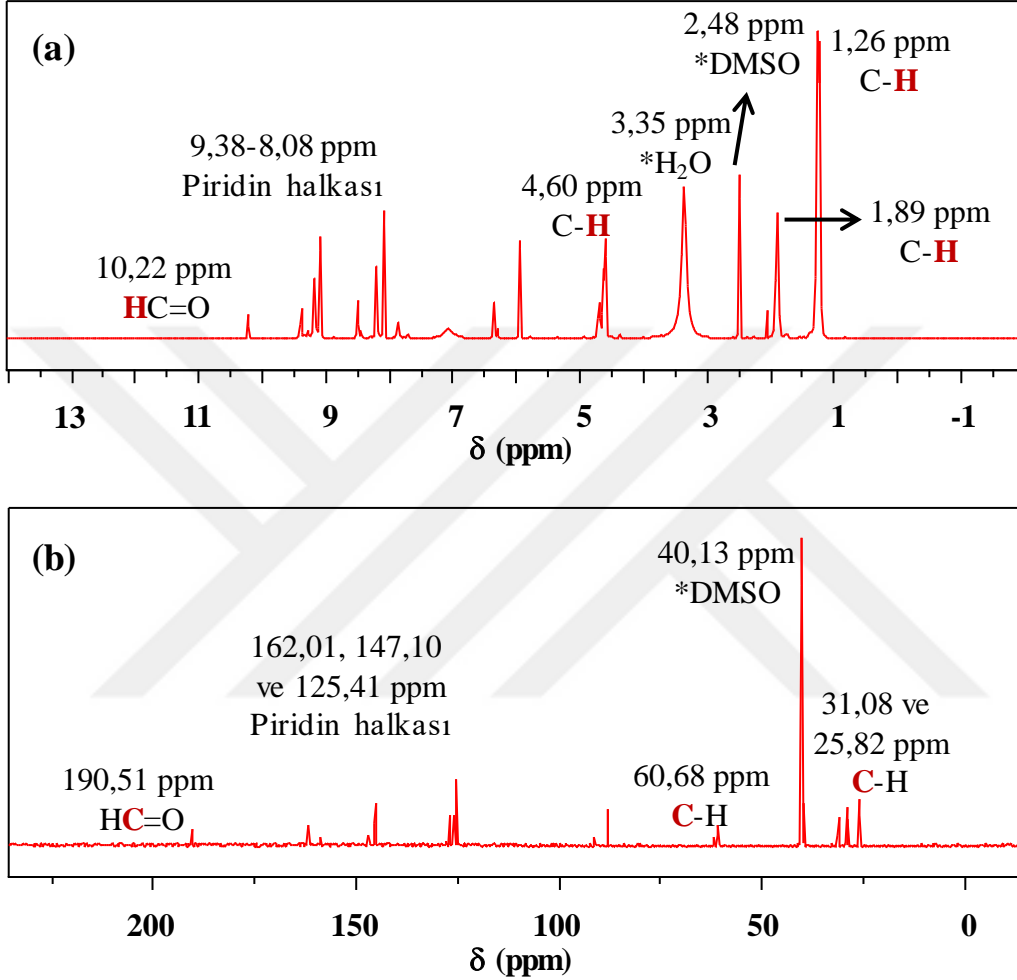


Şekil 4.8. C_8PyBr 'nin (a) 1H -NMR ve (b) ^{13}C -NMR spektrumları

Şekil 4.8(b)'de C_8PyBr 'nin ^{13}C -NMR spektrumunda aldehit karbonu 190,52 ppm'de, piridin halkasındaki karbon atomlarının 162-125 ppm arasında kimyasal kayma değerleri verdiği görülmektedir. C-OH gruplarının karbon atomlarının kimyasal kayması yaklaşık olarak 87,96 ppm'dedir. Alifatik karbon zincirinden gelen kimyasal kaymalar 60,63, 31,02 ve 25,70 ppm'de, çözücü olarak d_6 -DMSO'dan gelen kayma değeri ise 40,12 ppm'de görülmektedir.

ALİS $C_{10}PyBr$ için kimyasal kayma değerleri Şekil 4.9(a)'da verildi. Burada, alifatik zincirdeki C-H protonları için kayma değerlerinin 1,26 ppm, 1,89 ppm ve 4,60 ppm'de olduğu görülmektedir. Piridin halkasındaki protonlardan gelen kayma değerlerinin 8,08-9,38 ppm arasında ve aldehit protonunun kimyasal kayma değerinin 10,22 ppm'de olduğu görülmektedir. C_5PyBr ve C_8PyBr 'de olduğu gibi $C_{10}PyBr$ 'nin 1H -NMR spektrumunda

aldehit gruplarının bir kısmının değişiminden dolayı oluşan C-OH gruplarının kimyasal kayma değerleri 6,35 ve 5,94 ppm’de gözlemlendi. Yine benzer şekilde, çözücü d₆-DMSO ve H₂O protonlarının kimyasal kayma değerleri de sırasıyla 3.35 ve 2.48 ppm’de görülmektedir.

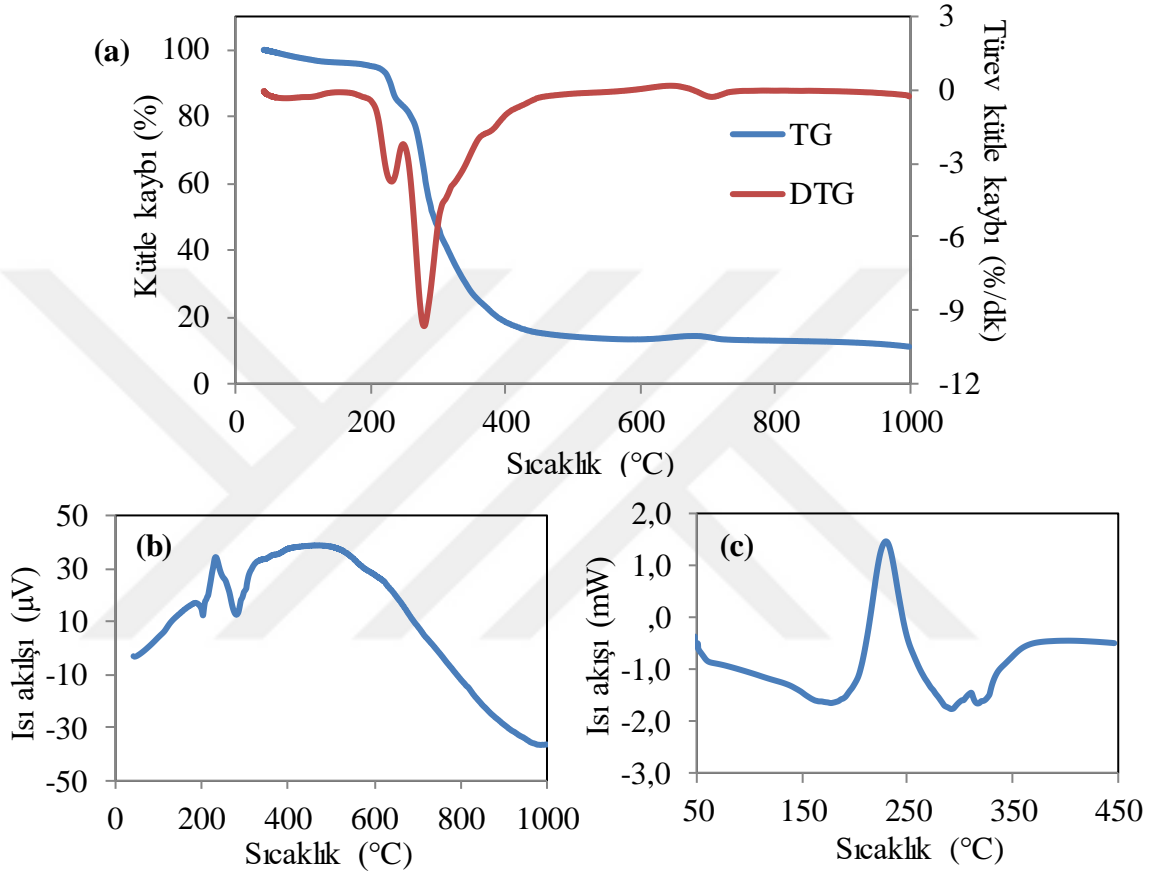


Şekil 4.9. C₁₀PyBr'nin (a) ¹H-NMR ve (b) ¹³C-NMR spektrumları

Şekil 4.9(b)'de C₁₀PyBr'nin ¹³C-NMR spektrumunda aldehit karbonu 190,51 ppm'de, piridin halkasındaki karbonların ise 162-125 ppm arasında, C-OH grupları ise 87,96 ppm'de ve alifatik karbon zincirlerin 60,63, 31,02 ve 25,70 ppm'de kimyasal kayma değerleri görülmektedir. Çözücü d₆-DMSO ve H₂O protonlarının kimyasal kayma değerleri C₅PyBr ve C₈PyBr'nin ¹³C-NMR spektrumlarında görüldüğü gibi C₁₀PyBr için ¹³C-NMR analizinde çözücü olarak kullanılan d₆-DMSO'nun kimyasal kayma değeri 40,13 ppm'de gözlemlendi.

4.1.5. ALİS Bileşiklerinin TG ve DSC Analizleri

Sentezlenen ALİS bileşiklerinin filmlerinin ısıl davranışlarını belirlemek için TG-DTG analizleriyle artan sıcaklığa karşı kütle kaybı ve DTA ısı değişimi eğrileri alındı. DSC analizleri için artan sıcaklığa karşı mW cinsinden enerji grafiği alındı. Şekil 4.10'da C₅PyBr'nin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri verildi.

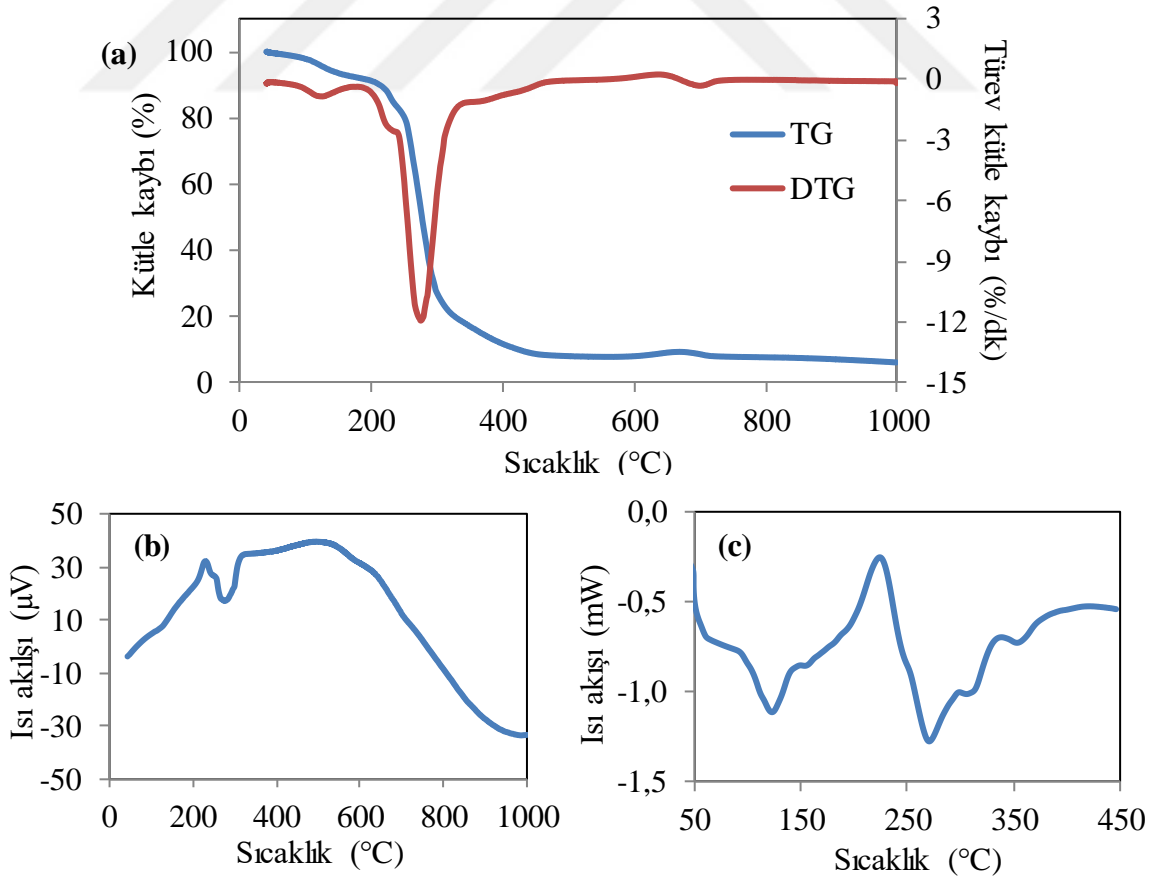


Şekil 4.10. Sentezlenen C₅PyBr bileşiğinin (a) TG ve DTG, (b) DTA ve (c) DSC eğrileri

Şekil 4.10(a)'da C₅PyBr'nin TG eğrisinde 100 °C'ye kadar bileşikte tutunan su buharından kaynaklanan yaklaşık kütlece %3'lük bir azalmanın olduğu görüldü. Devamında 100-220 °C arasında yaklaşık %4, 220-500 °C arasında toplamda yaklaşık olarak %81 ve 500-1000 °C arasında sadece kütlece %3 kütle kaybı olduğu belirlendi. Su buharı dikkate alınmadığı zaman C₅PyBr'nin 500-1000 °C arasında toplamda yaklaşık olarak kütlece %85'ini kaybettiği belirlendi. C₅PyBr'in 220-500 °C aralığında bozunduğu elde edilen verilerden anlaşılmaktadır. Burada, 500 °C'den sonra kütle kaybında sadece %3'lük bir değişimin gözlenmesi bozunmadan sonra karbon türevi yapıların oluştuğu gösterebilir. C₅PyBr'nin DTG eğrisinde 231 °C ve 279 °C'de pikler görülmektedir. Şekil

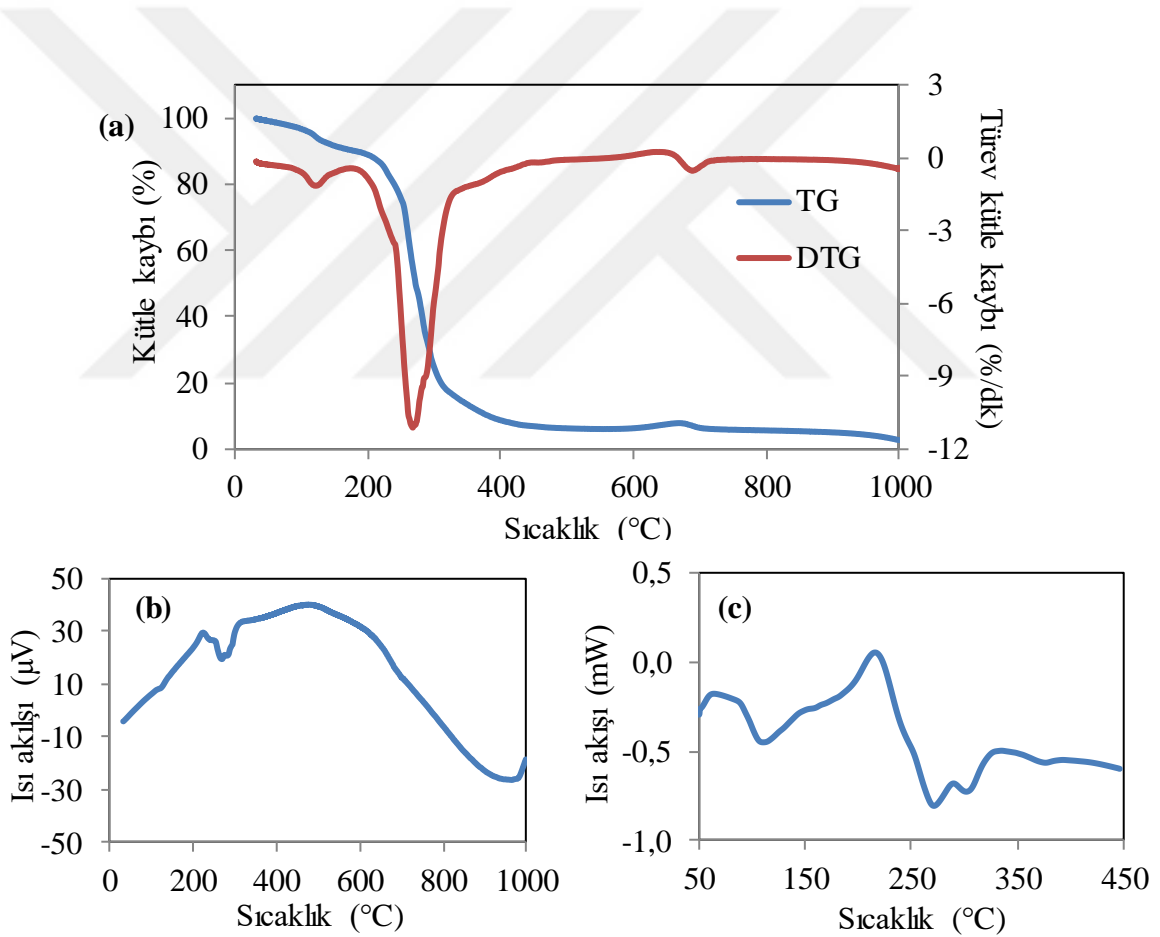
4.10(b)'de C_5PyBr DTA eğrisinde endotermik olarak 199 ve 270 °C'de pikler görüldü. Şekil 4.10(c)'de C_5PyBr 'in DSC eğrisinde 230 °C'deki ekzotermik pikin alanı -739 mJ ve ΔH değeri -59 J/g ve 324 °C'deki endotermik pikin alanı 36 mJ ve $\Delta H= 3$ J/g olarak hesaplandı.

Şekil 4.11(a)'da C_8PyBr 'in TG ve DTG eğrileri verildi. Bu sonuçlara göre, 50-100 °C arasında nemden kaynaklanan kütlece %2'lik bir kayıp meydana geldi. Sonrasında, 100-220 °C arasında yaklaşık %9'luk, 220-500 °C arasında yaklaşık olarak %81'lik ve 500-1000 °C arasında yaklaşık olarak %2'lik kütle kaybı görülmektedir. Su buharı dikkate alınmadığı zaman C_8PyBr 'nin 500-1000 °C arasında kütlece yüzde kaybı yaklaşık olarak %90 olarak belirlendi. C_8PyBr 'nin DTG eğrisinde 231 °C ve 275 °C'de pikler görülmektedir. Şekil 4.11(b)'de C_8PyBr 'in DTA eğrisinde 230 °C ve 260 °C'de endotermik pikler görülmektedir. Şekil 4.11(c)'de C_8PyBr 'in DSC eğrisinde 225 °C'deki ekzotermik pikin alanı -148 mJ ve ΔH değeri -70 J/g olarak belirlendi. C_8PyBr 'in DSC eğrisinde 123 °C, 272 °C ve 356 °C'deki endotermik piklerin alanları sırasıyla 58 mJ, 85 mJ ve 9 mJ ve ΔH değerleri 28 J/g, 41 J/g ve 4 J/g olarak hesaplandı.



Şekil 4.11. Sentezlenen C_8PyBr bileşiğinin (a) TG ve DTG, (b) DTA ve (c) DSC eğrileri

Şekil 4.12(a)'da $C_{10}PyBr$ 'nin TG ve DTG eğrileri verildi. Bu eğrilere göre sırasıyla yaklaşık olarak 100 °C'ye kadar %3, 100-220 °C arasında yaklaşık %10, 220-500 °C arasında toplamda yaklaşık olarak %81 ve 500-1000 °C arasında %3 kütle kaybı olduğu belirlendi. $C_{10}PyBr$ 'nin yüzeyinde bulunan nem dikkate alınmazsa, 500-1000 °C arasında toplamda kütlece %91'lik kütle kaybettiği görülmektedir. $C_{10}PyBr$ 'nin DTG eğrisinde 231 °C ve 275 °C'de pikler görülmektedir. Şekil 4.12(b)'de $C_{10}PyBr$ 'in DTA eğrisinde ekzotermik olarak 230 °C'de ve 260 °C'de ise endotermik pik görülmektedir. Şekil 4.12(c)'de $C_{10}PyBr$ 'in DSC eğrisinde 216 °C'deki ekzotermik pikin alanı -67 mJ ve ΔH değeri -24 J/g olarak belirlendi. $C_{10}PyBr$ 'in DSC eğrisinde 110 °C, 271 °C ve 375 °C'deki endotermik piklerin alanları sırasıyla 45 mJ, 86 mJ ve 4 mJ ve ΔH değerleri 16 J/g, 31 J/g ve 2 J/g olarak hesaplandı.



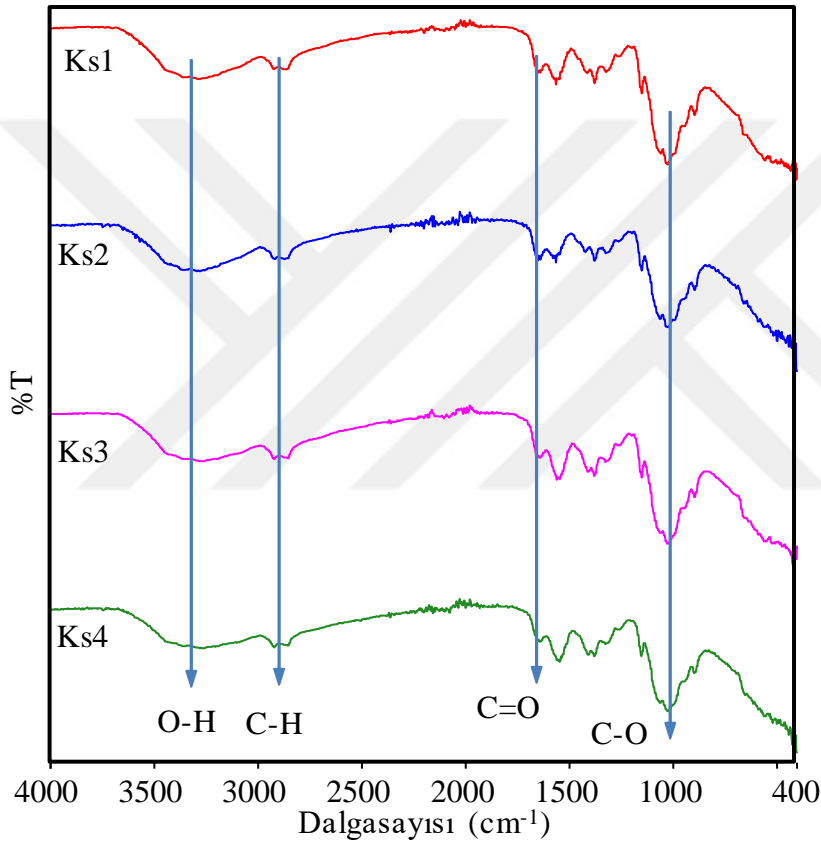
Şekil 4.12. Sentezlenen $C_{10}PyBr$ bileşiğinin (a) TG ve DTG, (b) DTA ve (c) DSC eğrileri

ALİS'lerin TG verilerine göre C_5PyBr , C_8PyBr ve $C_{10}PyBr$ 'nin 50-1000 °C arasında toplam kütle kayıplarının sırasıyla kütlece %85, %90 ve %91 olduğu belirlendi. Bu sonuçlardan ALİS'lerde karbon zincir uzunluğu arttıkça termal dayanıklılığının azaldığı anlaşılmaktadır.

4.2. Ks-ALİS Filmlerin Karakterizasyonu

4.2.1. Ks Filmlerin FT-IR Analizleri

Filmler öncelikle ALİS eklenmeden sadece kütlece %1, %2, %3 ve %4 Ks içeren karışımlardan sırasıyla Ks1, Ks2, Ks3 ve Ks4 hazırlanarak incelendi. Hazırlanan kütlece %1, %2, %3 ve %4 Ks karışımlarında kütlece %3 ve %4 karışımlarının homojen karışım oluşum süresi ve viskozitesi oldukça yüksektir. Ksm (m= 1, 2, 3 ve 4) filmlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.13'te verildi. Yaklaşık olarak 3500-3400 cm^{-1} arasında Ks'nin amin gruplarına ait olan N-H gerilimi titreşimleri görülmektedir.



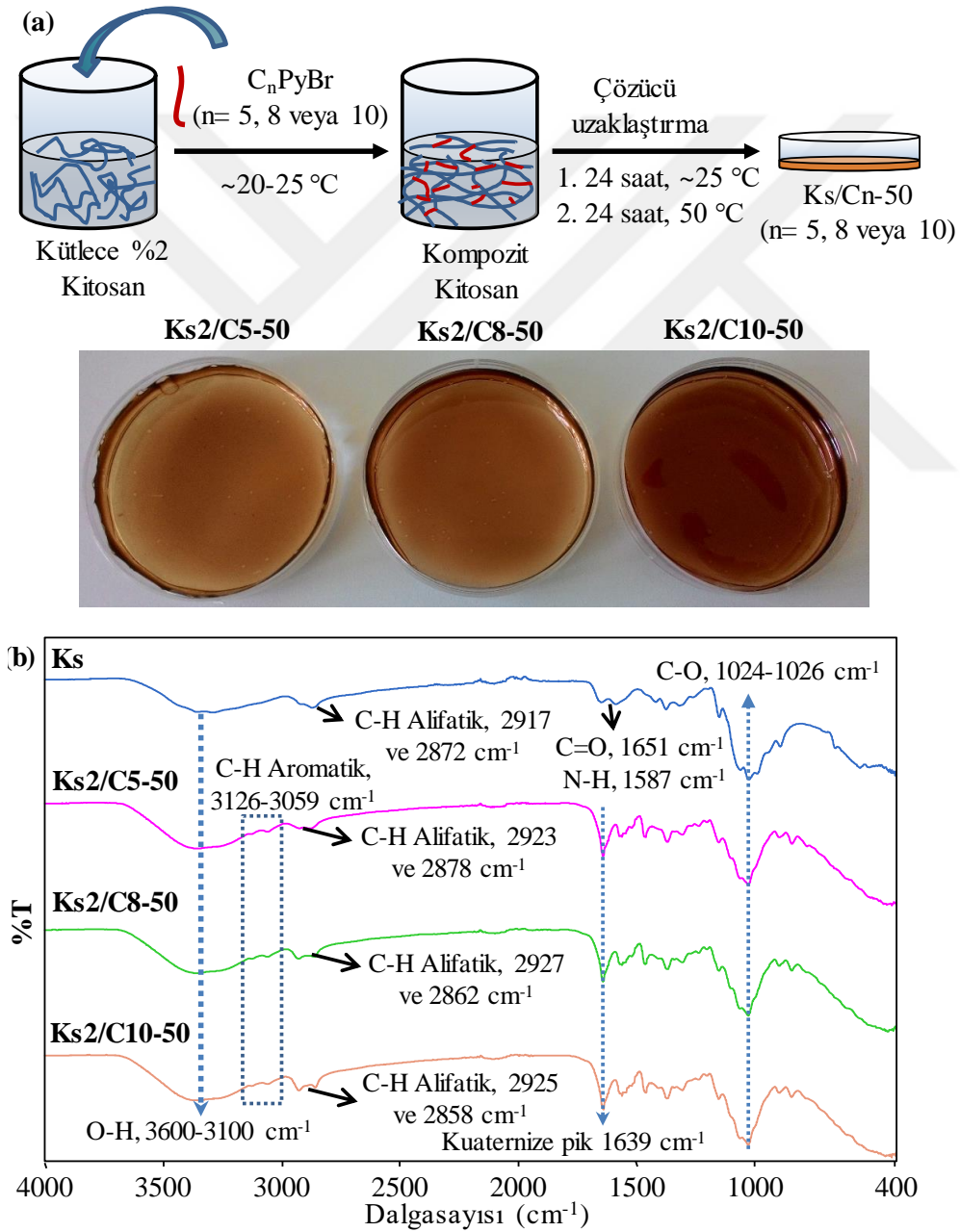
Şekil 4.13. Ks1, Ks2, Ks3 ve Ks4 filmlerin FT-IR spektrumları

Ks filmlerin FT-IR spektrumlarında (Şekil 4.13) yaklaşık olarak 3600-3100 cm^{-1} arasında O-H gerilim titreşimi, 2921-2922 ve 2967-2958 cm^{-1} 'de C-H gerilimi titreşimleri, 1645-1650 cm^{-1} arasında C=O gerilimi titreşimi ve 1027-1024 cm^{-1} 'de C-O gerilimi titreşimleri görülmektedir. Ayrıca, filmlerdeki safsızlıkları uzaklaştırmak ve Ks polimer zincileri arasındaki zayıf etkileşimlerin artırılmasıyla çapraz bağlanma sağlamak için yapılan yıkama işleminden sonra Ks1 ve Ks2 daha esnek bir yapıya sahipken, Ks3 ve Ks4'ün esnemeyen sert büzüşmüş bir yapıda olduğu gözlemlendi. Kütlece %2 Ks içeren

karışımlarla Ks-ALİS filmler hazırlanarak araştırmaya devam edildi (Martins ve ark., 2014).

4.2.2. Ks-ALİS Filmlerin Hazırlanması ve FT-IR Analizleri

Kitosan ile daha önce hazırlanan çift aldehit ve piridinyum gruplarıyla ALİS'lerin oda koşullarında (~ 25 °C) hacimce %1'lik CH_3COOH çözeltisi içerisinde karıştırılmasıyla çapraz bağlı kitosan biyopolimerlerin elde edilişi Şekil 4.14(a)'da şematik olarak gösterildi.



Şekil 4.14. Ks2/C5-50, Ks2/C8-50 ve Ks2/C10-50 film sentezinin şematik gösterimi ve FT-IR spektrumları

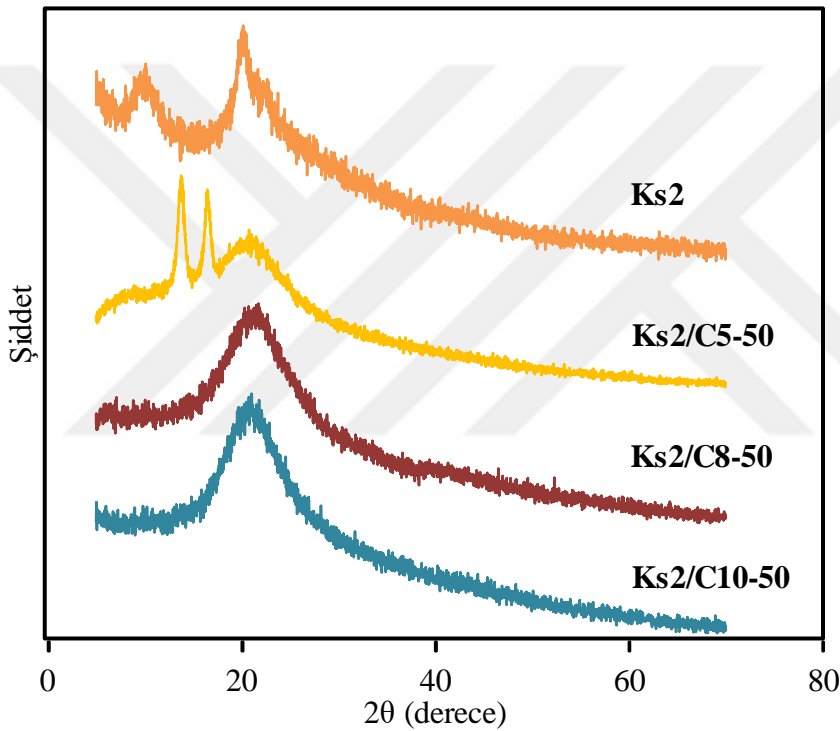
C₅PyBr, C₈PyBr ve C₁₀PyBr içeren kitosan karışımları viskozlaştıktan sonra petri kaplarına aktarıldı ve bir gün boyunca oda koşullarında tutularak imin bağlarının oluşumu sağlandı. Çapraz bağlanma noktaları Ks'nin –NH₂ grupları ile hazırlanan ALİS bileşiklerinin aldehit gruplarının reaksiyona girerek imin bağları oluşturmasıyla gerçekleşmektedir. Hazırlanan filmlerin kalınlıkları yaklaşık olarak 130 µm olarak ölçüldü. Daha önce hazırlanan ALİS'ler (C₅PyBr, C₈PyBr ve C₁₀PyBr) için ¹H-NMR (Şekil 4.7-9), ¹³C-NMR (Şekil 4.7-9) ve FT-IR (Şekil 4.3) spektrumlarıyla aldehit fonksiyonel grupları doğrulandı.

Ks ile hazırlanan Ks2/C5-50, Ks2/C8-50 ve Ks2/C10-50 filmlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.14(b)'de gösterildi. Ks'nin karakteristik bantları, O-H gerilme titreşimleri için 3600-3000 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilimi titreşimleri için 2917 ve 2872 cm⁻¹'de görülmektedir. C=O gerilimi titreşimleri 1651 cm⁻¹'de, N-H gerilimi titreşimleri 1587 cm⁻¹'de ve C-O gerilimi titreşimleri ise 1024 cm⁻¹'de görülmektedir. Hazırlanan Ks2/Cn-50 (n= 5, 8 ve 10) filmlerin FT-IR spektrumlarının hepsinde görülen pikler; 3600-3100 cm⁻¹ arasında geniş bant, 1639 cm⁻¹'daki kuaternize pik ve 1026 cm⁻¹'deki pikler sırasıyla, –OH gerilimi titreşimleri, kuvaternize pik ve C-O gerilimi titreşimlerine aittir.

Daha önce sentezlenen C_nPyBr (n= 5, 8 ve 10)'lerin FT-IR spektrumlarında olduğu gibi 1639 cm⁻¹'deki kuvaternize pikler, hazırlanan filmlerin FT-IR spektrumlarında da görülmektedir (Urzúa ve Ríos, 2003; Briones ve ark., 2018). Ayrıca Ks2/Cn-50(n= 5, 8 ve 10) filmleri için 3126 ve 3059 cm⁻¹'de aromatik C-H titreşimi gerilimleri ve 2923-2878 cm⁻¹, 2927-2862 cm⁻¹ ve 2925-2858 cm⁻¹ aralıklarında alifatik C-H titreşimi gerilimleri görülmektedir. Sentezlenen ALİS'lerin, [C_nPyBr (n= 5, 8 ve 10)] FT-IR spektrumlarında 1713-1696 cm⁻¹ arasında aldehit gruplarından gelen C=O gerilimi titreşimleri, Ks'nin –NH₂ gruplarıyla ALİS'lerin aldehit gruplarının imin bağı oluşturması sonucunda Ks2/Cn-50(n= 5, 8 ve 10) filmlerinin FT-IR spektrumlarında ortadan kayboldu. Önceki çalışmalarda imin grubu titreşimi yaklaşık olarak 1634 cm⁻¹'de gözlemlendi (Gift ve ark., 2012). Ancak Ks2/Cn-50 (n= 5, 8 ve 10) filmlerinin FT-IR spektrumlarında imin bağından gelen pikler ve kuvaternize pikler (Urzúa ve Ríos, 2003) üst üste çakışmaktadır. Ayrıca film malzemelerin FT-IR spektrumlarında piridinyum halkasından gelen 3126 ve 3059 cm⁻¹'deki aromatik C-H titreşim gerilimleri de görülmektedir. Hazırlanan Ks2/Cn-50 (n=5, 8 ve 10) filmlerinin FT-IR spektrumlarından elde edilen verilere göre kompozit malzemeler başarıyla hazırlandı.

4.2.3. Ks-ALİS Filmlerin XRD Analizleri

Daha önceki çalışmalarda Ks için çeşitli araştırmacılar tarafından en az yedi farklı polimorf önerildi (Ogawa ve ark., 1984; Saitô ve ark., 1987). Bunların içerisinde Ogawa ve arkadaşları tarafından Ks kristal olmayan, sulu (tendon) kristalin ve susuz (annealed) kristalin olarak tanımlanmaktadır. Sulu kristalin yapılar yaklaşık olarak $2\theta = 10^\circ$ 'da ve susuz kristalin yapılar ise yaklaşık olarak $2\theta = 15^\circ$ 'de yansıma verirler (Ogawa ve ark., 1984). Ayrıca, amorf yapıların yaklaşık olarak $2\theta = 23^\circ$ 'de genişleyen bir tepe noktası verdiği görülmektedir (Ogawa ve ark., 1984). Şekil 4.15'de Ks2, Ks2/C5-50, Ks2/C8-50 ve Ks2/C10-50 filmlerin XRD desenleri gösterilmektedir.



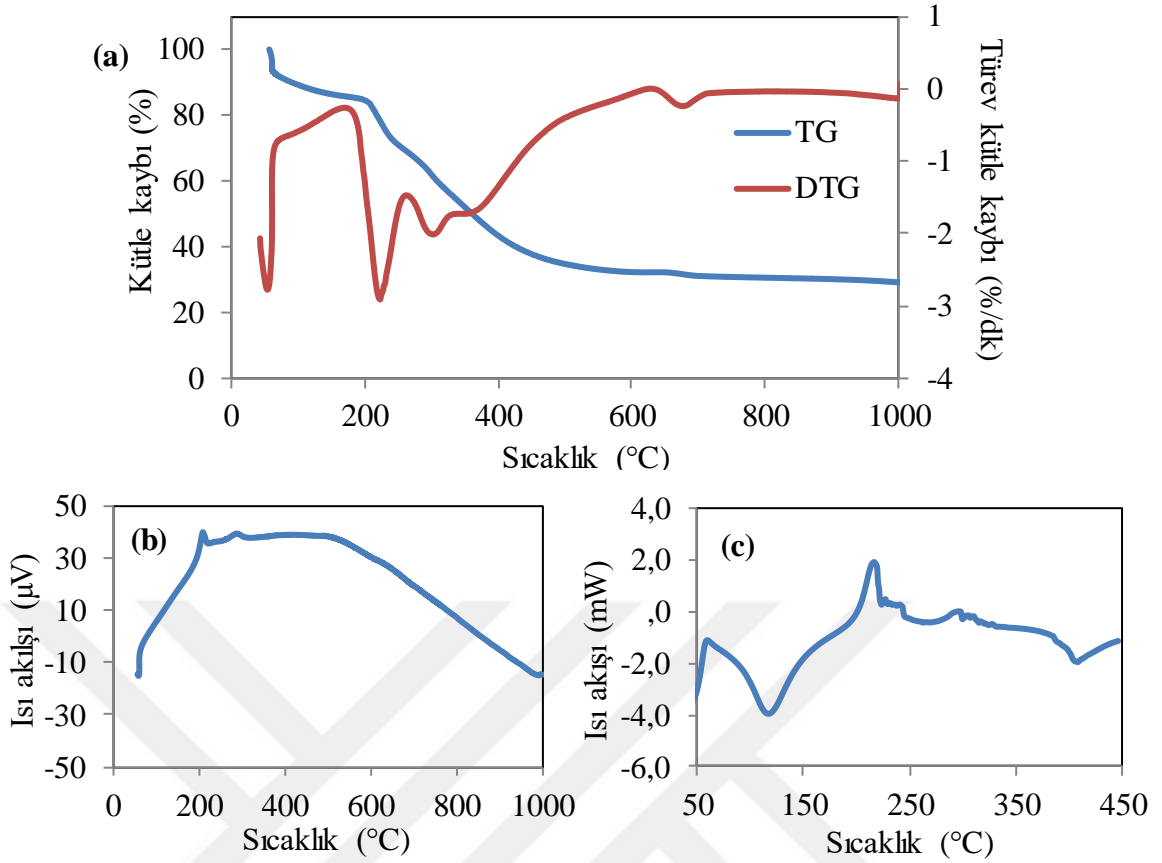
Şekil 4.15. Ks2, Ks2/C5-50, Ks2/C8-50 ve Ks2/C10-50 filmlerin XRD desenleri

Ks2'nin XRD deseninde daha önceki çalışmalarda görülen benzer pikler, $2\theta = 10,42^\circ$ ve $2\theta = 21,05^\circ$ 'de görülmektedir (Zhao ve ark., 2014). Ks2/C5-50'nin XRD deseninde ise $2\theta = 13,64^\circ$, $16,41^\circ$ ve $20,73^\circ$ 'de görülmektedir. Burada, Ks'nin XRD desenin farklı olarak görülen $2\theta = 13,64^\circ$ ve $2\theta = 16,41^\circ$ 'de pikler C₅PyBr'den kaynaklanmaktadır. Ks2/C8-50 ve Ks2/C10-50 XRD desenlerinde sırasıyla $2\theta = 22,71^\circ$ ve $2\theta = 20,71^\circ$ 'de pikler görülmektedir. Burada, Ks2'de bulunan sulu kristalin yapıların ortadan kaybolduğu görülmektedir. Bunun nedeni olarak Ks2'nin aldehit gruplarının C₈PyBr ve C₁₀PyBr'nin

amin gruplarının çapraz bağlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, karbon zincir uzunluğunun artmasıyla da sadece amorf pik tek başına görülmektedir.

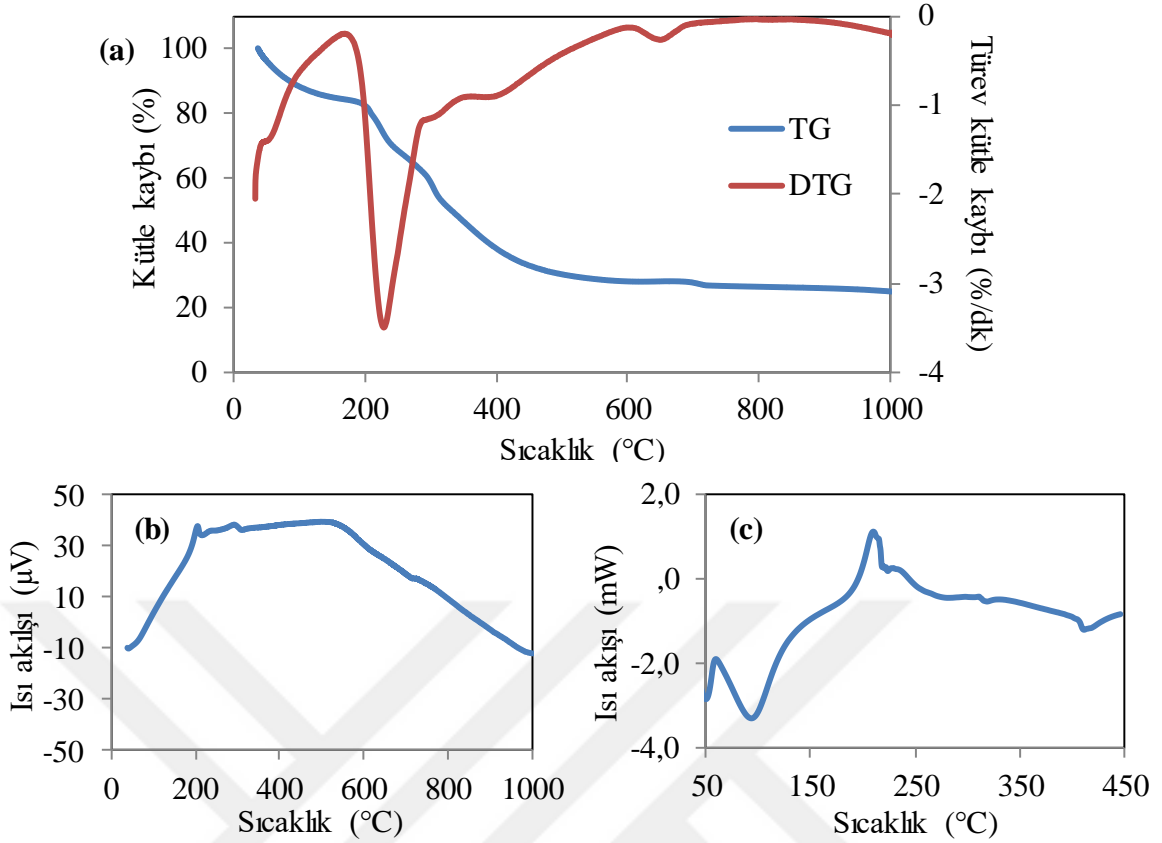
4.2.4. Ks-ALİS Filmlerin TG ve DSC Analizleri

Hazırlanan Ks2/Cn-50 (n= 5, 8 ve 10)'nin ısıl davranışları TG, DTG, DTA ve DSC analizleriyle N₂ gazı ortamında incelendi. Şekil 4.16'da Ks/C5-50'nin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri verildi. Şekil 4.16(a)'da Ks2/C5-50'nin TG eğrisinde %15, %50 ve %6 kütle kaybı, 50-200 °C, 200-500 °C ve 500-1000 °C sıcaklık değerleri arasında gerçekleşti. filmin 50-100 °C arasında bünyesinde barındırdığı nemden dolayı kütlece %11'lik bir kayıp olduğu belirlendi. Filmin barındırdığı nem dâhil edilmeden kütlece yüzde kayıp %60 olarak ölçüldü. Ks2/C5-50'nin DTG eğrisinde 233 °C, 303 °C ve 677 °C'de pikler görülmektedir. Şekil 4.16(b)'de Ks/C5-50'nin DTA eğrisinde bozunma sıcaklıkları olan yaklaşık 210 °C ve 290 °C'de 2 adet ekzotermik pik görülmektedir. Şekil 4.16(c)'de Ks/C5-50'nin DSC eğrisinde 216 °C'deki ekzotermik pikin alanı -124 mJ ve ΔH değeri -13 J/g olarak belirlendi. C₈PyBr'in DSC eğrisinde 117 °C, 263 °C ve 408 °C'deki endotermik piklerin alanları sırasıyla 699 mJ, 120 mJ ve 157 mJ ve ΔH değerleri 74 J/g, 13 J/g ve 17 J/g olarak hesaplandı.



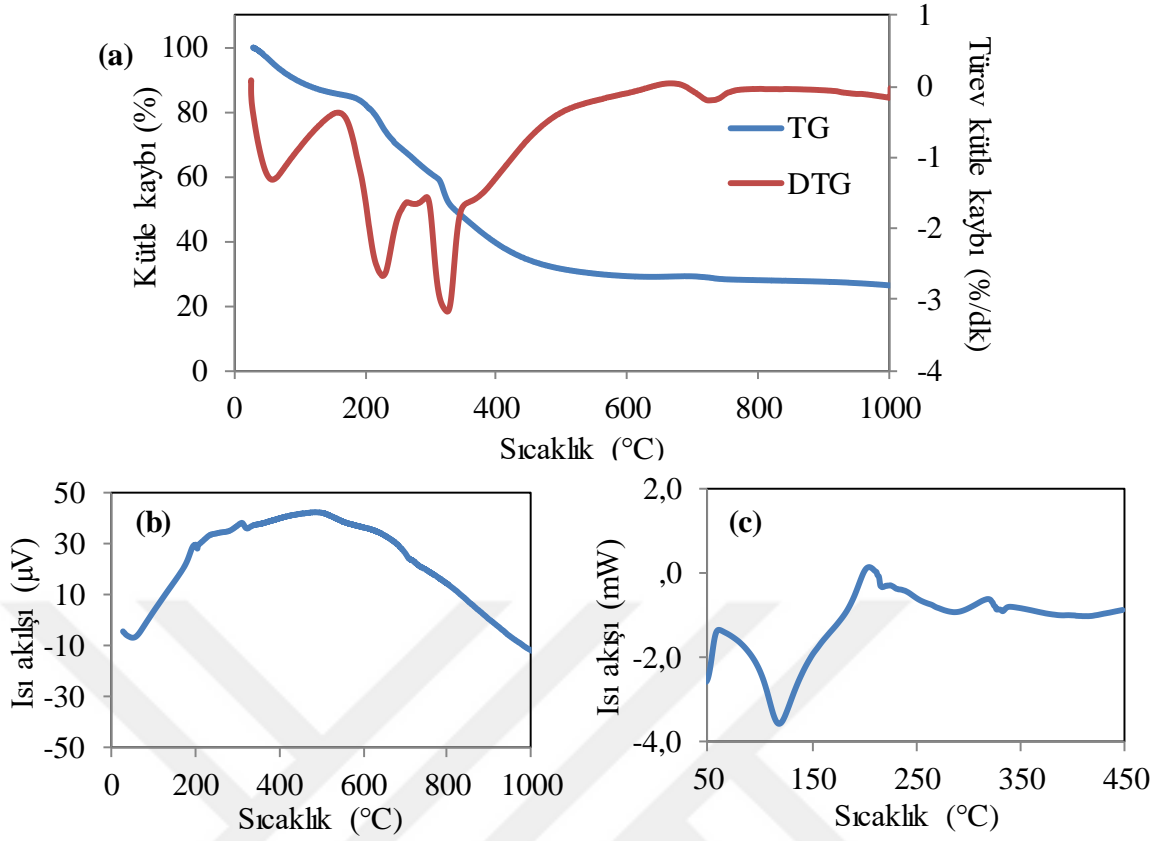
Şekil 4.16. Hazırlanan Ks2/C5-50'nin (a) TG ve DTG, (b) DTA ve (c) DSC eğrileri

Şekil 4.17'de Ks2/C8-50'nin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri verildi. Şekil 4.17(a)'da Ks2/C8-50'nin TG analiz sonucuna göre, 50-100 °C arasında kütle kaybı %12, 100-200 °C arasında kütle kaybı %6, 200-500 °C arasında kütle kaybı %52 ve 500-1000 °C arasında kütle kaybı %5 olarak belirlendi. Ks2/C8-50 filmin barındırdığı nem dâhil edilmeden toplam kütle kaybı %63 olduğu görüldü. Ks2/C8-50'nin DTG eğrisinde 229 °C, 403 °C ve 658 °C'de pikler görülmektedir. Şekil 4.17(b)'de Ks2/C8-50'nin DTA eğrisinde, yaklaşık 210 °C ve 300 °C'de ekzotermik bozunma sıcaklık değerleri belirlendi. Şekil 4.17(c)'de Ks2/C8-50'nin DSC eğrisinde 210 °C'deki ekzotermik pikin alanı -70 mJ ve ΔH değeri -7 J/g olarak belirlendi. C₃PyBr'in DSC eğrisinde 95 °C, 272 °C ve 413 °C'deki endotermik piklerin alanları sırasıyla 358 mJ, 74 mJ ve 24 mJ ve ΔH değerleri 35 J/g, 7 J/g ve 2 J/g olarak hesaplandı.



Şekil 4.17. Hazırlanan Ks2/C8-50'nin (a) TG ve DTG, (b) DTA ve (c) DSC eğrileri

Şekil 4.18'de Ks2/C10-50'nin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri verildi. Şekil 4.18(a)'daki Ks2/C10-50'nin TG eğrilerinden, 50-100 °C, 100-200 °C, 200-500 °C ve 500-1000 °C sıcaklık değerleri arasında sırasıyla kütlece % 11, %7, %51 ve %5'lik kayıplar olduğu hesaplandı. Filmdeki su buharından gelen kütlece % kayıp çıkarıldığında gerçek kütle kaybı %63 olarak belirlendi. Ks2/C10-50'nin DTG eğrisinde 228 °C, 324 °C ve 722 °C'de pikler görülmektedir. Şekil 4.18(b)'deki Ks2/C10-50'nin DTA eğrisinde ise bozunma sıcaklıkları olan 210 °C ve 310 °C'de iki tane pik görülmektedir. Şekil 4.18(c)'de Ks2/C10-50'nin DSC eğrisinde 204 °C'deki ekzotermik pikin alanı -58 mJ ve ΔH değeri -7 J/g olarak belirlendi. C₈PyBr'in DSC eğrisinde 118 °C, 285 °C ve 327 °C'deki endotermik piklerin alanları sırasıyla 579 mJ, 109 mJ ve 11 mJ ve ΔH değerleri 71 J/g, 13 J/g ve 1 J/g olarak hesaplandı.

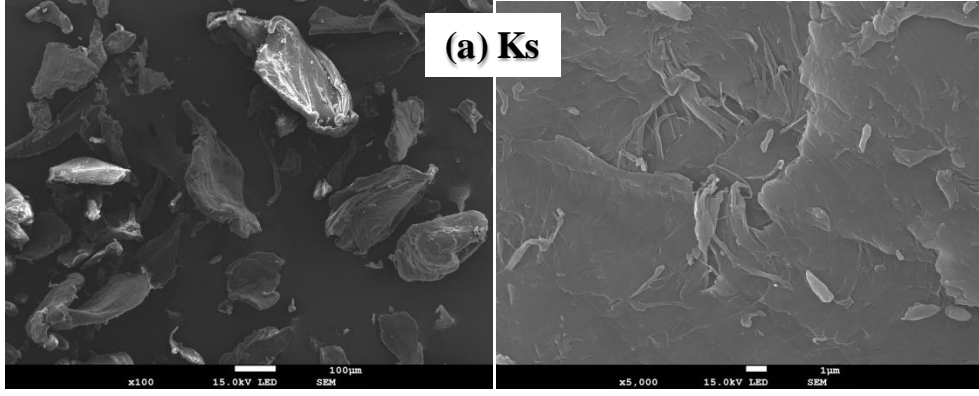


Şekil 4.18. Hazırlanan Ks2/C10-50'nin (a) TG ve DTG, (b) DTA ve (c) DSC eğrileri

Sonuç olarak, 50-1000 °C arası sıcaklıklarda gerçekleştirilen TG analizlerinin toplam % kütle kayıpları yaklaşık olarak Ks2/C5-50 için %71, Ks2/C8-50 için %75 ve Ks2/C10-50 için %74 olarak bulundu. Yine Ks2/Cn-50 (n= 5, 8 ve 10) filmlerinin TG analiz sonuçlarına göre 50-100°C sıcaklık aralığında rutubetten kaynaklanan yaklaşık olarak kütlece %11'lik bir kütle kaybı olduğu belirlendi.

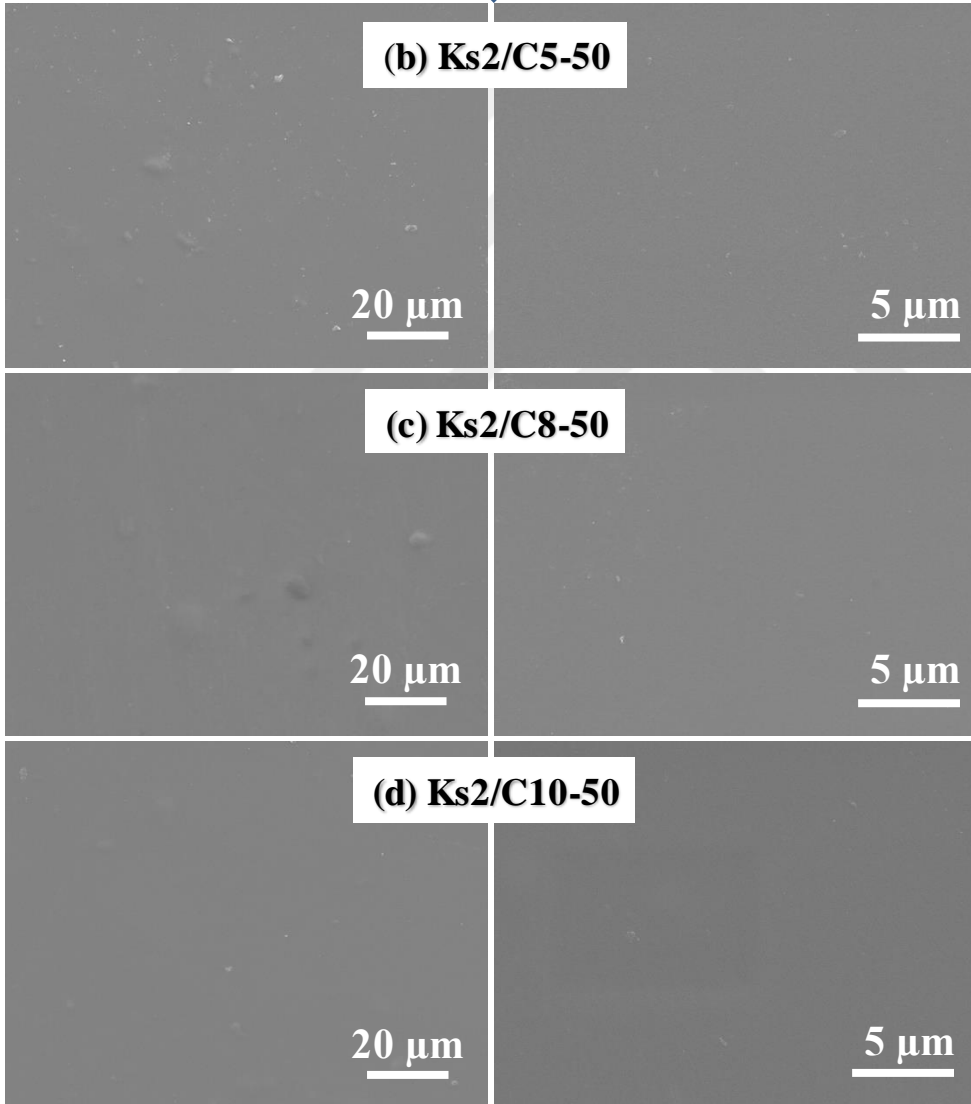
4.2.5. Ks-ALİS Filmlerin SEM Görüntüleri

Hazırlanan Ks2/Cn-50 (n= 5, 8 ve 10) filmlerin SEM görüntüleri ve Ks'nin SEM görüntüleri Şekil 4.19'da verildi. Şekil 4.19'da Ks biyopolimerlerinin film olmadan önceki Ks'nin parçacıklı yapısı ve parçacıkların yüzey morfolojisi görülmektedir. Hazırlanan Ks2/Cn-50 (n= 5, 8 ve 10) filmlerinin SEM görüntülerinde hemen hemen pürüzsüz düz yüzeylere sahip olan filmleri oluşturuldu.



C_nPyBr
($n= 5, 8$ veya 10)

%1'lik
 CH_3COOH



Şekil 4.19. (a) Ks, (b) Ks2/C5-50, (c) Ks2/C8-50 ve (d) Ks2/C10-50 filmlerin farklı büyütme oranlarıyla alınan SEM görüntüleri

4.2.6. Ks ve Ks-ALİS Derişiminin Ks-ALİS Filmlerinin Hazırlanmasına Etkisi

Sabit derişimde (Hacimce %1'lik) CH_3COOH içeren kütlece %1, 2, 3 ve 4'lük Ks çözeltileri hazırlandı. Burada Ks karışımları hazırlanırken dikkat edilmesi gereken önemli noktalardan biri bidistile saf su içerisine Ks ve CH_3COOH 'in eklenme sırasıdır. İlk yöntemde, Ks'nin belirli derişimde hazırlanan CH_3COOH çözeltisi üzerine eklenmesi, ikinci yöntemde ise bidistile saf su içerisindeki Ks'nin üzerine 100%'lük CH_3COOH çözeltisi eklenmesi söz konusudur. İlk yöntemde belirli derişimde hazırlanan (hacimce %1'lik) CH_3COOH çözeltisi üzerine Ks eklendiğinde, çözücünün yüzey gerilimi enerjisinden dolayı Ks çözücünün yüzeyinde kalmaktadır ve çözelti içerisinde dağılım oldukça zordur. Karışım hızı arttırılarak yüzeyde kalan Ks'ler çözücü içinde homojen bir şekilde dağıtılmak istendiğinde ise artan viskozite ile karşılaşmaktadır. Bu nedenle ilk yöntemde homojen karışım elde edebilmek için çok uzun süreli (en az 24 saat) karıştırma sürelerine ihtiyaç duyulmaktadır. İkinci yöntemde Ks bidistile saf su içerisine eklenip birkaç dk karıştırıldıktan sonra üzerine CH_3COOH 'in eklenmesiyle birlikte karıştırmayı engelleyecek şekilde viskozite artışı olmadan ilk 5 dk'lık dilimde çözünme gerçekleşti ve çözeltinin kütlece derişimine göre yaklaşık 1-2 saat içinde görünüş olarak homojen karışımlar elde edilmektedir. Çözünmenin tam gerçekleşmesi için hazırlanan Ks çözeltileri yaklaşık 2-12 saat veya bir gece boyunca karıştırılarak hazır hale getirilmektedir. Sonuç olarak, ikinci yöntemle daha kısa sürede ve daha homojen Ks karışımları hazırlandığı anlaşılmaktadır. Bu yüzden çalışmalar boyunca ikinci yöntem kullanılarak Ks çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan %1 ve %2'lik Ks çözeltilerinin viskozitelerinin su ile karşılaştırıldığı zaman çok yüksek olmadığı akışkan olduğu gözlemlendi. Ancak, %3 ve %4'lük Ks çözeltilerinin viskozitelerinin su ile kıyaslandığında yüksek olduğu ve akışkanlıklarının oldukça azaldığı açıkça görülmektedir. Özellikle kütlece %4'lük Ks çözeltisinin yüksek viskozitesinden dolayı başka bir kaba veya petriye aktarımı oldukça güçtür. Ayrıca, Ks'nin kütlece yüzdesinin artmasından dolayı %3 ve %4 Ks karışımlarında çözünmeyen biyopolimer zincirleri görülmektedir.

Ticari olarak satın alınarak kullanılan Ks'nin deasetilasyon derecesi %75-85 arasındadır ve bu yüzden her hazırlanan Ks çözeltisinde bir miktar çözünmeyen polimer zincirleri olabilmektedir. Bu polimer zincirlerini çözeltilerden uzaklaştırmak için santrifüj edilmektedir. Santrifüj ile merkez kaç kuvvetinden yararlanılarak hazırlanan çözelti içerisindeki polimer zincirleri toplanmakta ve homojen çözelti bir behere aktararak, ALİS bileşikleri eklemek için hazır hale getirildi. ALİS (C_5PyBr , C_8PyBr ve C_{10}PyBr) bileşikleri arasında C_5PyBr 'nin veriminin C_8PyBr ve C_{10}PyBr 'ye göre daha yüksek olması ve C_5PyBr

bileşiminin karbon zincir uzunluğunun önceki çalışmalarda yoğun olarak kullanılan glutaraldehit ile aynı olmasından dolayı öncelikle bu bileşik kullanılarak diğer parametrelerdeki değişkenler incelendi. Bu parametreler, Ks derişiminin etkisi ve ALİS miktarının/derişimin etkisidir. En uygun Ks ve C₅PyBr'nin derişimi belirlendikten sonra, Ks ve hazırlanan C₅PyBr, C₈PyBr ve C₁₀PyBr bileşikleri sabit derişimde kullanıldı. Böylece, karbon zincir uzunluğunun etkisi de belirlendi. İlk olarak, kütlece farklı yüzde derişimlerdeki Ks çözeltilerine farklı miktarlarda C₅PyBr eklenerek Ks-ALİS filmleri hazırlandı. Hazırlanan Ks-ALİS filmleri Çizelge 4.1'de özetlendi.

Çizelge 4.1. Ks-ALİS filmlerin hazırlanması

Ks-ALİS	Ks derişimi (kütlece %)	C ₅ PyBr Molce %	Görünüş	
			Çözeltide	Film
Ks1	1	-	Akışkan	+
Ks2	2	-	Akışkan	+
Ks3	3	-	Viskoz	+
Ks4	4	-	Viskoz	+
Ks1/C5-10	1	10	Akışkan	+
Ks1/C5-20	1	20	Akışkan	+
Ks1/C5-50	1	50	Akışkan	+
Ks2/C5-10	2	10	Akışkan	+
Ks2/C5-20	2	20	Akışkan	+
Ks2/C5-50	2	50	Viskoz jel	+
Ks3/C5-10	3	10	Viskoz jel	-
Ks3/C5-20	3	20	Yığın jel	-
Ks4/C5-10	4	10	Yığın jel	-

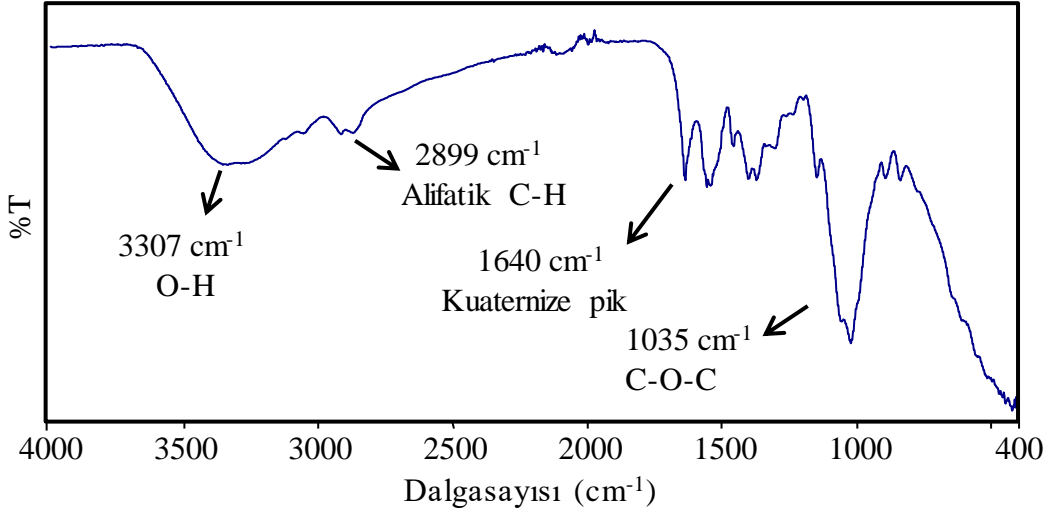
Çizelge 4.1'de özetlenen tüm örnekler için ilk olarak %1'lik CH₃COOH çözeltisi içerisinde çözülmüş belirli miktarlarda Ks içeren karışımlar hazırlandı. Daha sonra bu karışımların üzerine Çizelge 4.1'de verilen miktarlara göre su içerisinde hazırlanan C₅PyBr çözeltileri damla damla eklendi ve homojen bir karışımın oluşması ve kimyasal bağlanmanın gerçekleşmesi için 1 saat boyunca karıştırıldı. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi C₅PyBr içermeyen Ks1, Ks2, Ks3 ve Ks4 film hazırlama çözeltileri arasında Ks3 ve

Ks4'ün yoğun Ks içeriği sebebiyle yüksek viskoziteye sahip olduğu görüldü. Kütlece %1 Ks içeren karışımların içerisine farklı miktarlarda (molce %10-50) C₅PyBr'nin eklenmesiyle hazırlanan Ks1/C5-n (10, 20 ve 50) film örneklerinde petrilere dökülmeden önce karışımlar hala akışkanlığını korumaktadır. Hazırlanan bu karışımlar petrilere dökülüp bir gün boyunca oda koşullarında bir gün boyunca da 50 °C'de kurutularak filmler hazırlandı.

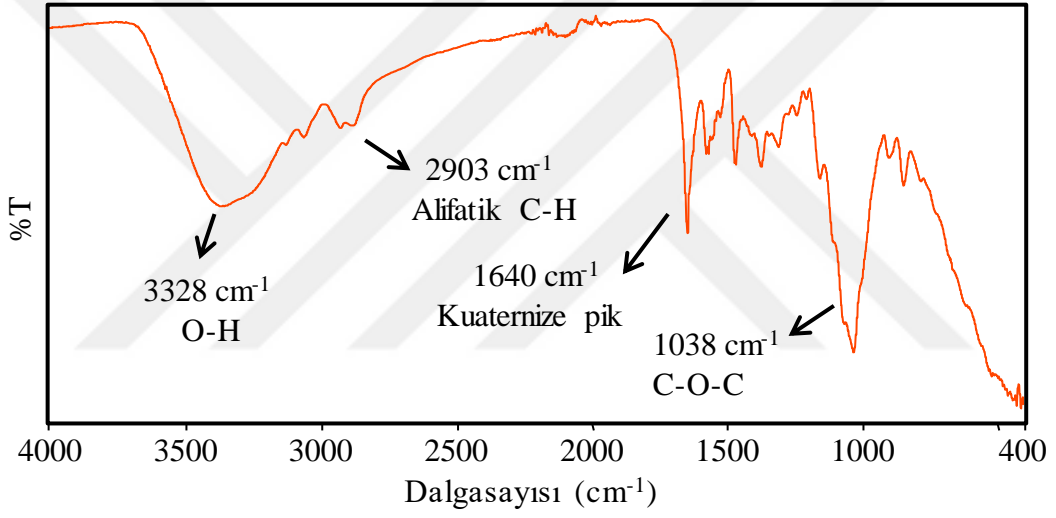
Kütlece %2 Ks içeren karışımların içerisine farklı miktarlarda (molce %10-50) C₅PyBr'nin eklenmesiyle hazırlanan Ks2/C5-10 ve Ks2/C5-20 film örneklerinde ise karışımların petrilere dökülmeden önce akışkan olduğu görüldü, Ks2/C5-50'de ise viskoz karışım olduğu gözlemlendi. Daha sonra hazırlanan bu filmler petri kaplarına dökülüp bir gün boyunca oda koşullarında bir gün boyunca da 50 °C'de kurutularak filmler hazırlandı.

Kütlece %3 ve %4 Ks içeren çözeltilerde ise C₅PyBr eklendikten kısa bir süre sonra (5-10 dk) jelleşme gözlemlendi. Bu yüzden kütlece %3 Ks çözeltileri için Ks3/C5-10 ve Ks3/C5-20 filmleri, kütlece %4 Ks çözeltisi için Ks4/C5-10 filmi petri kaplarına dökülmeden hidrojel haline geldi. Özellikle, kütlece %4 Ks çözeltisinin başlangıçta da çözelti içerisindeki yoğun Ks varlığından dolayı çok viskoz olması nedeniyle ortama eklenen C₅PyBr ile çapraz bağlanarak hızlı bir şekilde jelleştiği düşünülmektedir. Hazırlanan Ks3/C5-10, Ks3/C5-20 ve Ks4/C5-10 karışımları petri kaplarına döküldükten sonra kurutulmuş ancak tam olarak film oluşumu gözlemlenemedi ve bunun yanı sıra örneklerde büzüşmeler, kırılmalar ve hava kabarcıkları görüldü. Elde edilen veriler sonucunda kütlece %2'lik Ks karışımları film hazırlanmasında kullanılmaya devam edildi.

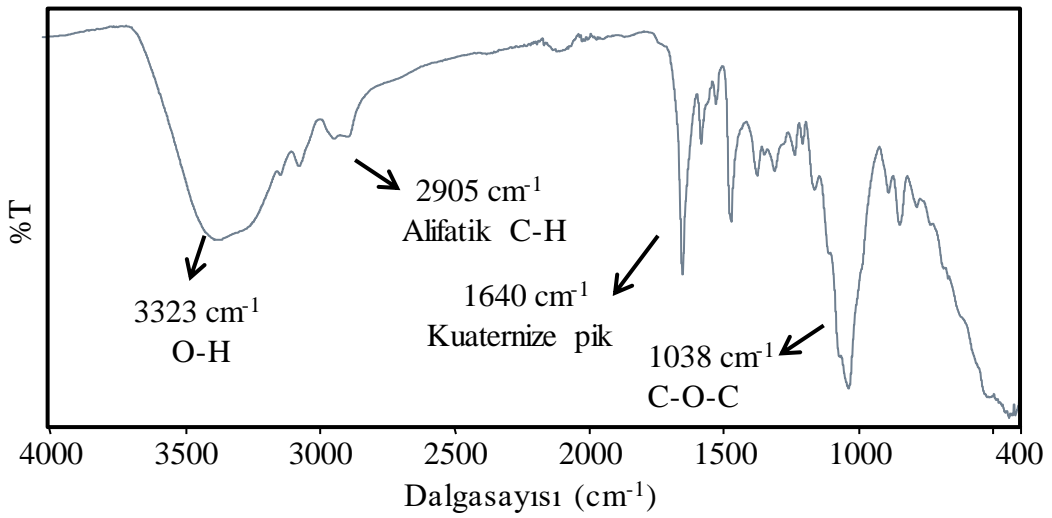
Hazırlanan Ks-ALİS filmlerin FT-IR analizleri gerçekleştirildi ve Şekil 20 ile Şekil 28 arasında sırasıyla Ks1/C5-10, Ks1/C5-20, Ks1/C5-50, Ks2/C5-10, Ks2/C5-20, Ks2/C5-50, Ks3/C5-10, Ks3/C5-20 ve Ks4/C5-10 filmlerin FT-IR spektrumları verildi. Bu filmlerin FT-IR spektrumlarında sırasıyla -OH gruplarından gelen pikler 3265-3331 cm⁻¹'de, alifatik C-H gruplarından gelen pikler 2905-2894 cm⁻¹'de, kuaternize piridinyum gruplarından gelen pikler 1640 cm⁻¹'de ve C-O-C gruplarından gelen pikler ise 1024-1061 cm⁻¹'de görülmektedir. Ks1/C5-10, Ks1/C5-20 ve Ks1/C5-50 filmlerin FT-IR spektrumlarında C₅PyBr'nin molce %'si arttıkça kuaternize piklerin (1640 cm⁻¹) buna paralel olarak şiddetinin arttığı açıkça görülmektedir. Benzer şekilde, Ks2/C5-10, Ks2/C5-20 ve Ks2/C5-50 filmlerin de kuaternize piklerin şiddeti filmlerdeki C₅PyBr'nin molce %'sinin artmasına bağlı olarak artmaktadır.



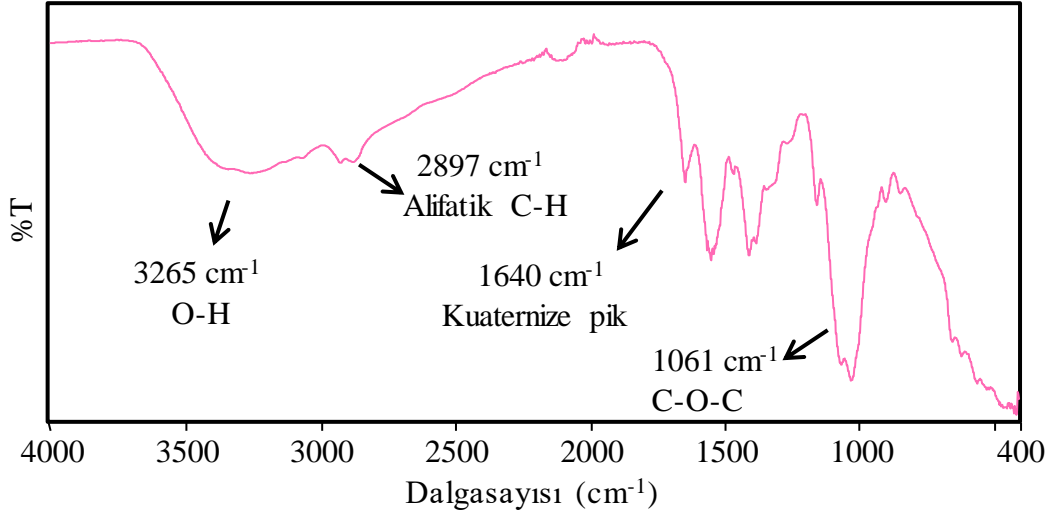
Şekil 4.20. Ks1/C5-10 filmin FT-IR spektrumu



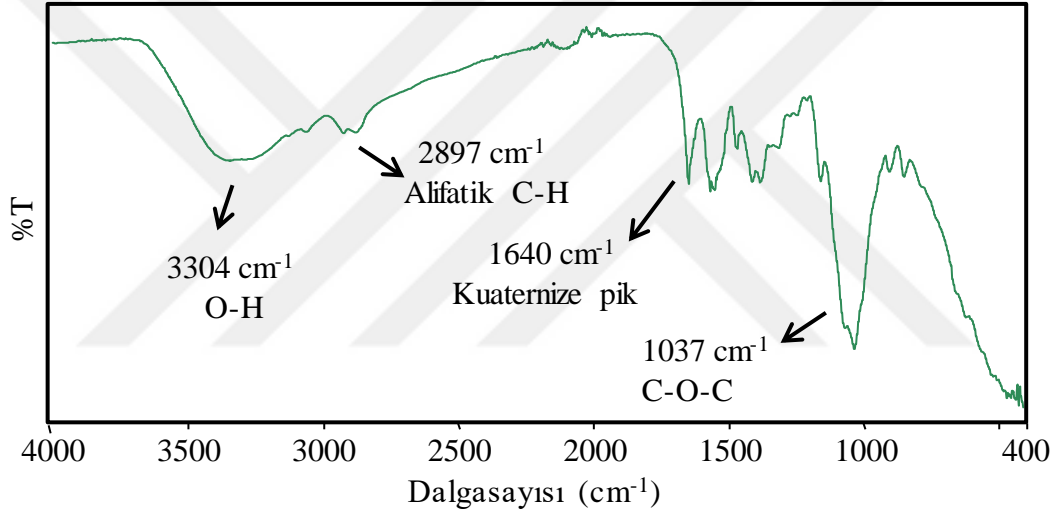
Şekil 4.21. Ks1/C5-20 filmin FT-IR spektrumu



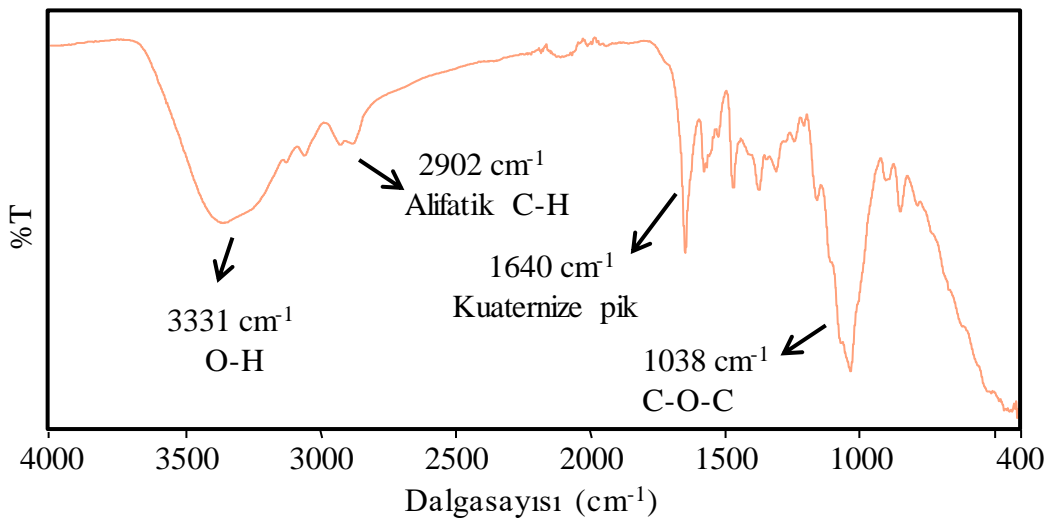
Şekil 4.22. Ks1/C5-50 filmin FT-IR spektrumu



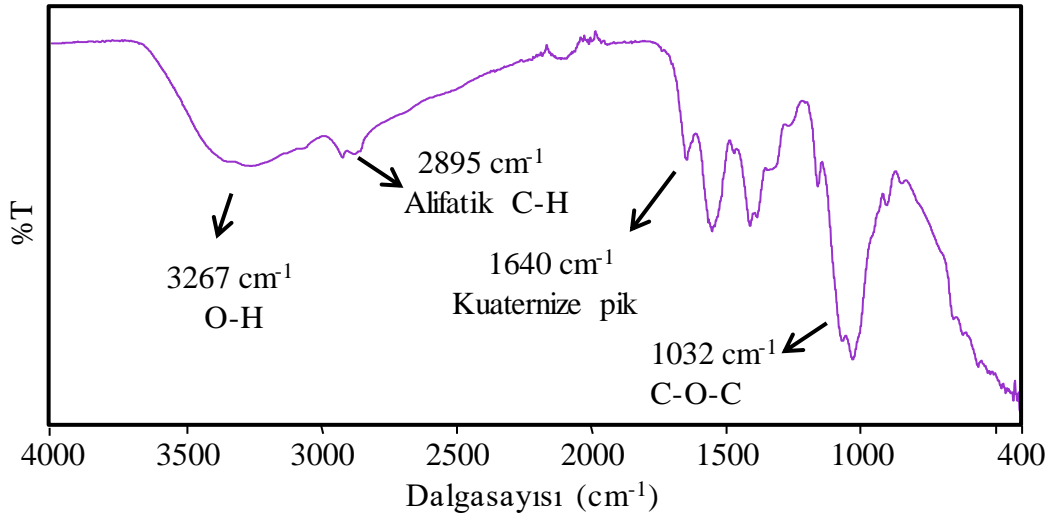
Şekil 4.23. Ks2/C5-10 filmin FT-IR spektrumu



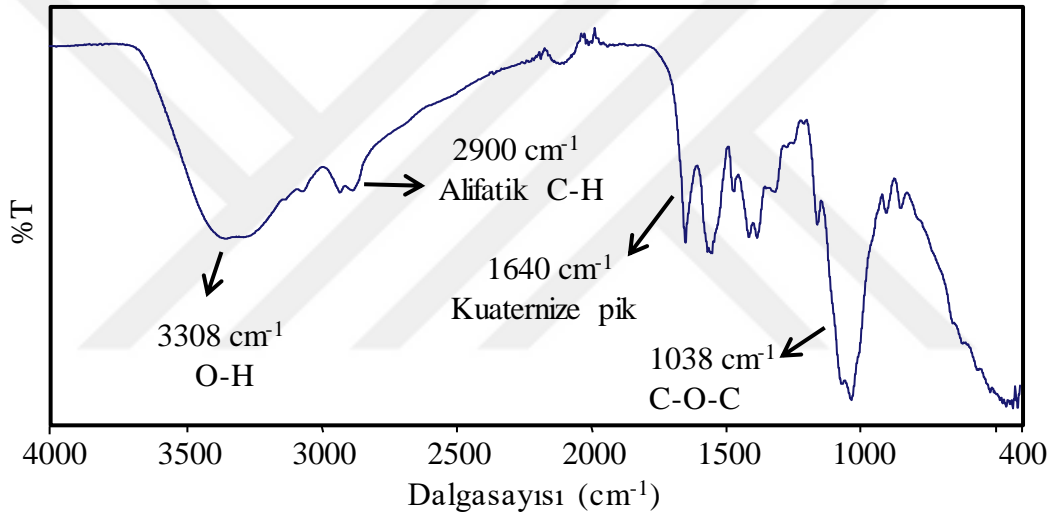
Şekil 4.24. Ks2/C5-20 filmin FT-IR spektrumu



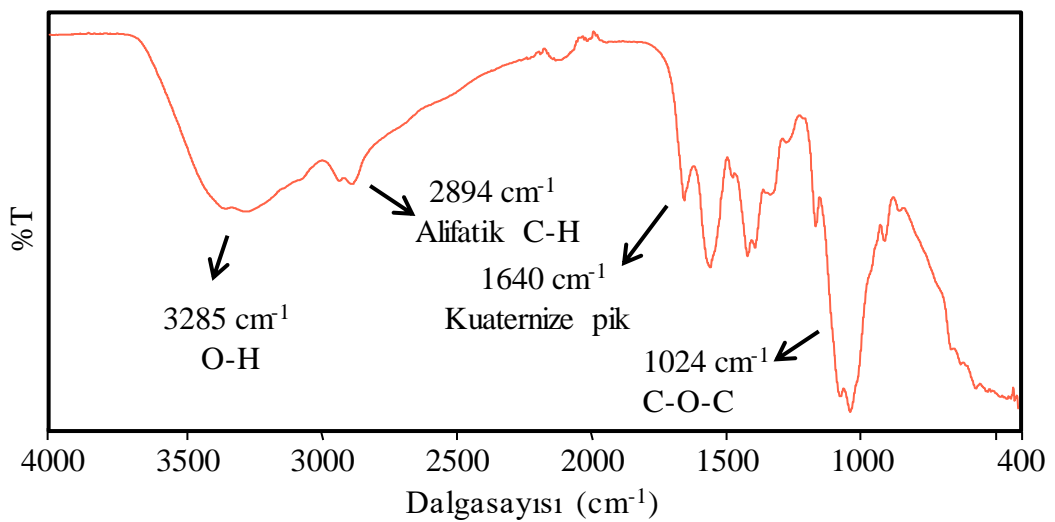
Şekil 4.25. Ks2/C5-50 filmin FT-IR spektrumu



Şekil 4.26. Ks3/C5-10 filmin FT-IR spektrumu



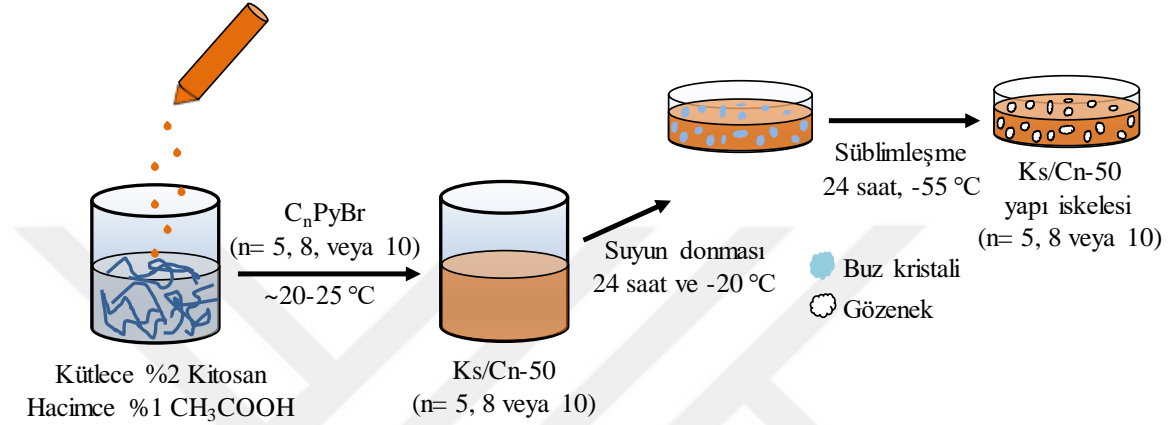
Şekil 4.27. Ks3/C5-20 filmin FT-IR spektrumu



Şekil 4.28. Ks4/C5-10 filmin FT-IR spektrumu

4.3. Ks-ALİS Yapı İskelelerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Ks-ALİS yapı iskelelerinin sentezi şematik olarak Şekil 4.29’da gösterildi. İlk olarak hacimce %1’lik CH_3COOH çözeltisi içerisinde çözünmüş kütlece %2’lik Ks homojen karışımı hazırlandı. Ks içeren karışımın üzerine molce %10-50 (Ks’nin sahip olduğu amin gruplarının mol sayısına göre) C_nPyBr eklenerek 1 saat boyunca sabit hızda karıştırılmaya devam edildi.



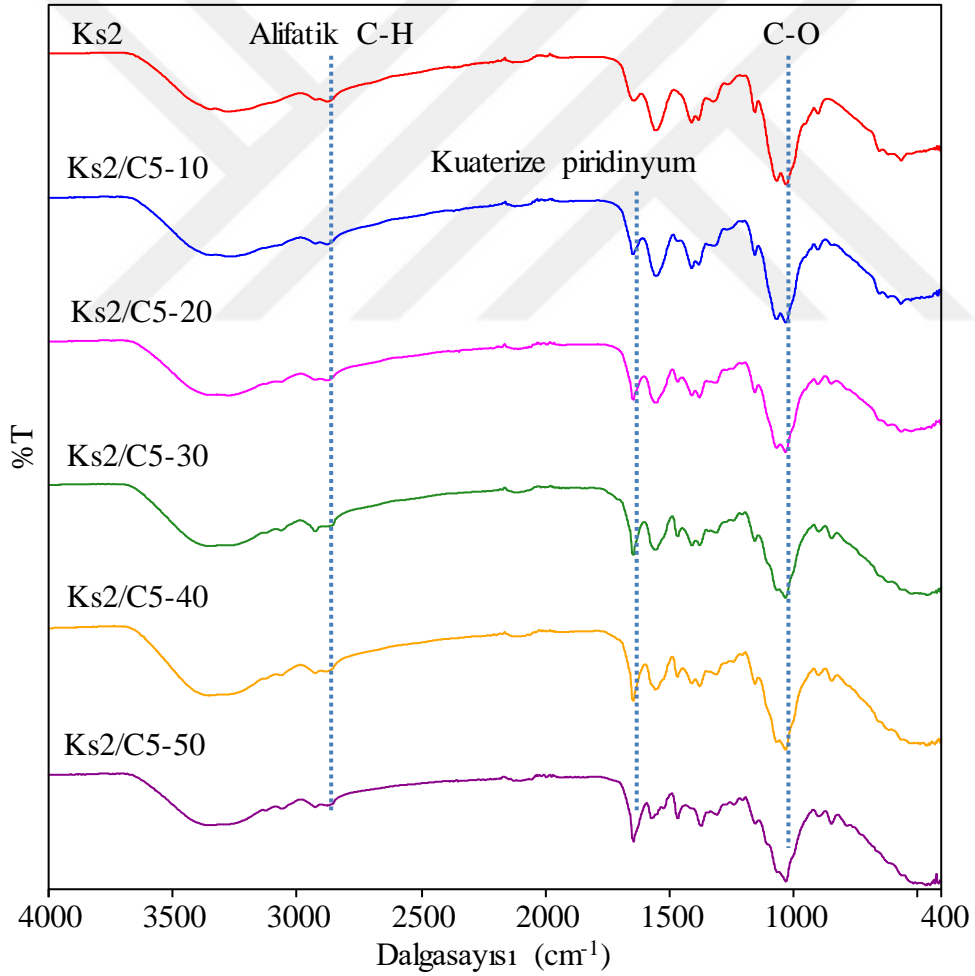
Şekil 4.29. Ks-ALİS yapı iskelelerinin hazırlanışının şematik gösterimi

Karışım petri kaplarına dökülerek 1 saat boyunca ve sonrasında $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat boyunca bekletildi. Karışım içerisindeki buz kristalleri, dondurarak kurutan bir cihaz vasıtasıyla $-55\text{ }^\circ\text{C}$ 'de vakumlu bir ortamda 24 saat boyunca süblimleştirilerek uzaklaştırıldı ve gözenekli Ks yapı iskeleleri hazırlandı.

4.3.1. Ks-ALİS Yapı İskelelerinin FT-IR Analizleri

Ks_2 ve $\text{Ks}_2/\text{C}_5\text{-n}$ (n= 10, 20, 20, 30, 40 ve 50) yapı iskelelerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.30’da gösterildi. Ks’nin karakteristik bantları, Ks_2 yapı iskelesinin FT-IR spektrumunda da görülmektedir. Bunlar, $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ 'deki O-H gerilme titreşimleri, 2875 cm^{-1} 'deki alifatik C-H gerilimi titreşimleri, 1637 cm^{-1} 'deki amit gruplarından gelen C=O gerilimi titreşimleri, 1587 cm^{-1} 'deki N-H eğilme titreşimleri ve 1024 cm^{-1} 'deki eter gruplarından gelen güçlü C-O gerilim titreşimleridir. $\text{Ks}_2/\text{C}_5\text{-n}$ (n= 10, 20, 20, 30, 40 ve 50) yapı iskelelerinin FT-IR spektrumları sadece içerisindeki C_5PyBr miktarları farklı olduğu için hemen hemen aynıdır. Bu yapı iskelelerinin FTIR spektrumlarında, $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ 'de O-H gerilme titreşimleri, $2924\text{-}2875\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilim titreşimleri, $1550\text{-}1557\text{ cm}^{-1}$ 'de N-H eğilme titreşimleri ve $1027\text{-}1028\text{ cm}^{-1}$ 'de eter gruplarından gelen

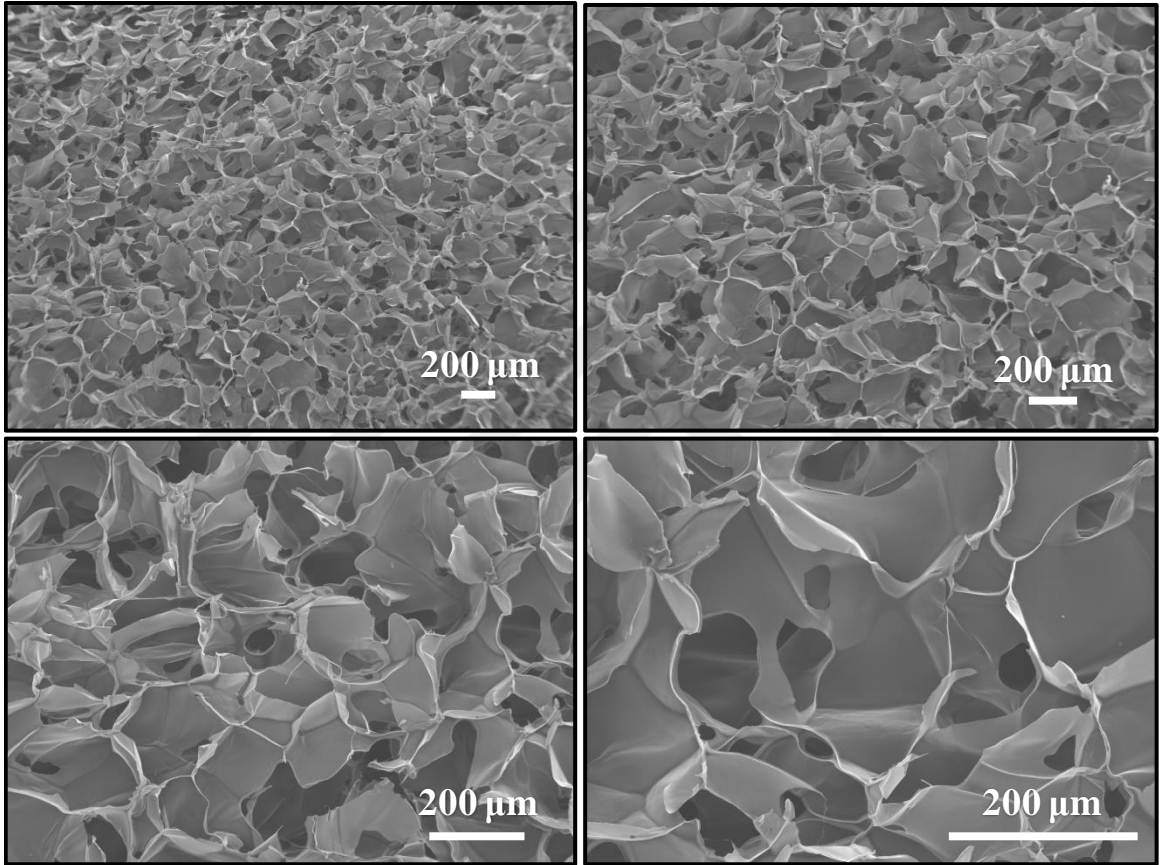
güçlü C-O gerilim titreşimleri görülmektedir. Ks2'nin FT-IR spektrumundan farklı olarak Ks2/C5-n (n= 10, 20, 20, 30, 40 ve 50) yapı iskelelerinin FT-IR spektrumlarında 1639-1642 cm^{-1} 'de kuaternize piridinyum gruplarından gelen pikler açıkça görülmektedir. Hazırlanan yapı iskelelerinin FT-IR spektrumlarında görülen kuaternize pikler (1639-1642 cm^{-1}) daha önce sentezlenen C_nPyBr (n= 5, 8 ve 10)'lerin FT-IR spektrumlarında yaklaşık olarak bulunduğu yerde görülmektedir (Urzúa ve Ríos, 2003; Briones ve ark., 2018). Daha önceki çalışmalarda, Ks ile aldehit grubu içeren çapraz bağlayıcı veya modifiye ajanların birleşerek oluşturduğu imin bağı FT-IR spektrumunda yaklaşık olarak 1634 cm^{-1} 'de gözlemlendi (Gift ve ark., 2012). Burada, yapı iskelelerinin FT-IR spektrumlarında kuaternize piklerle hemen hemen aynı bölgede çıktığı için imin bağından gelen pikler ve kuaternize piklerin (Urzúa ve Ríos, 2003) üst üste çakıştığı öngörülmektedir.



Şekil 4.30. Ks2 ve Ks2/C5-n (n= 10, 20, 20, 30, 40 ve 50) yapı iskelelerinin FT-IR spektrumları

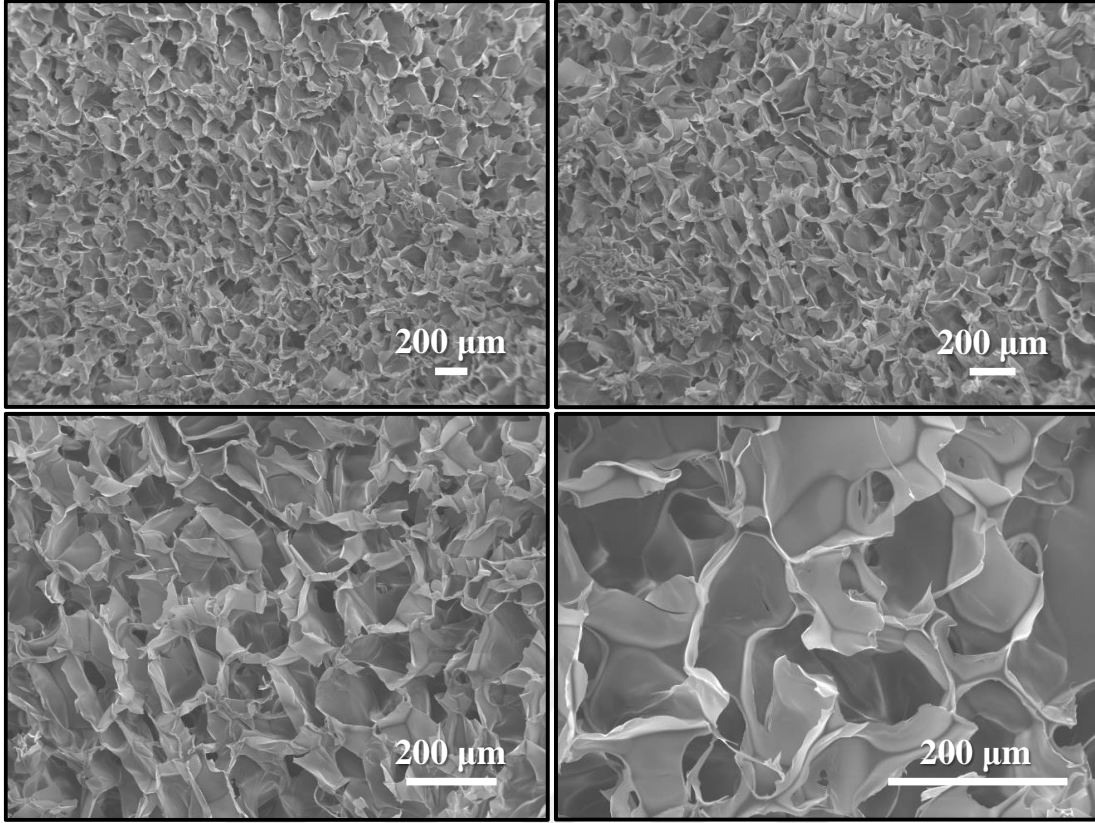
4.3.2. Ks-ALİS Yapı İskelelerinin SEM Görüntüleri

Ks2 yapı iskelelerinin farklı büyütme oranları kullanılarak alınan SEM görüntüleri Şekil 4.31’de gösterildi. Ks2 yapı iskelelerinin SEM görüntülerinde gözenekli yapıların başarıyla hazırlandığı görülmektedir. Ks2 yapı iskelelerinin gözenek boyutları makro boyutta, çoğunlukla yaklaşık olarak 200 μm ’nin altında olduğu SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Daha sonra, Ks2/C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) yapı iskelelerinin SEM görüntüleri alınarak incelendi.

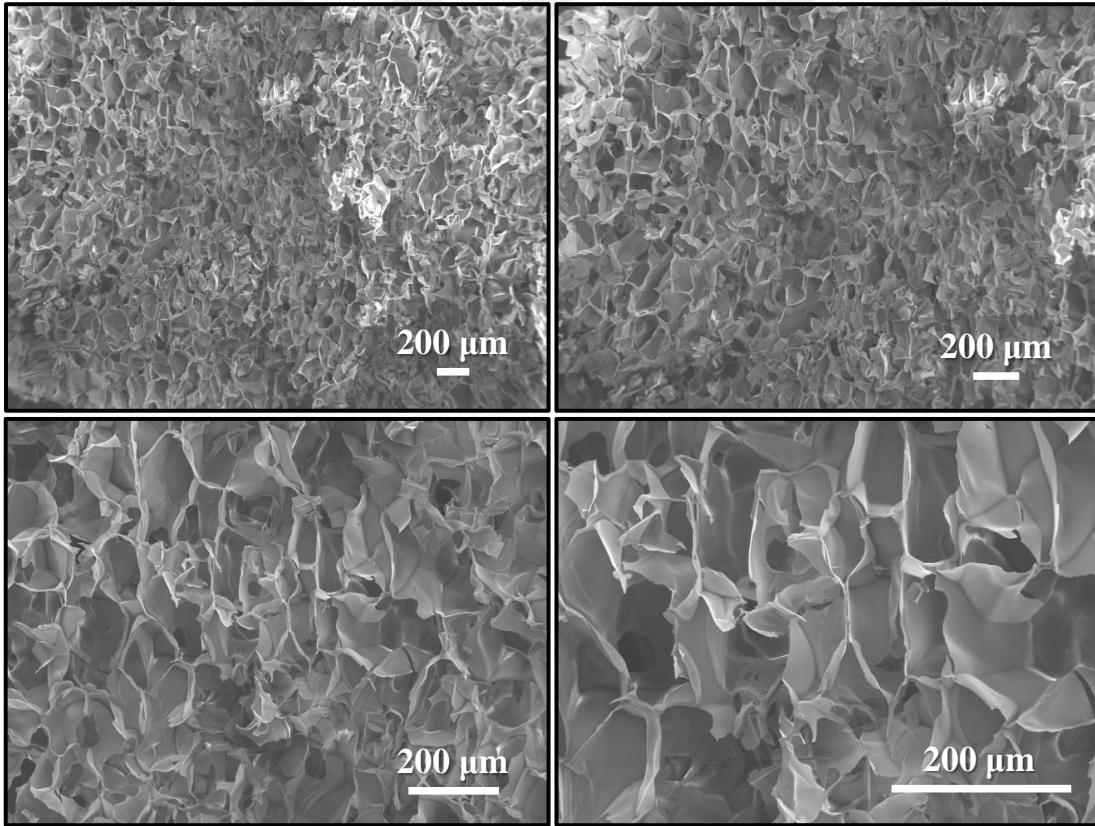


Şekil 4.31. Ks2 yapı iskelesinin SEM görüntüleri

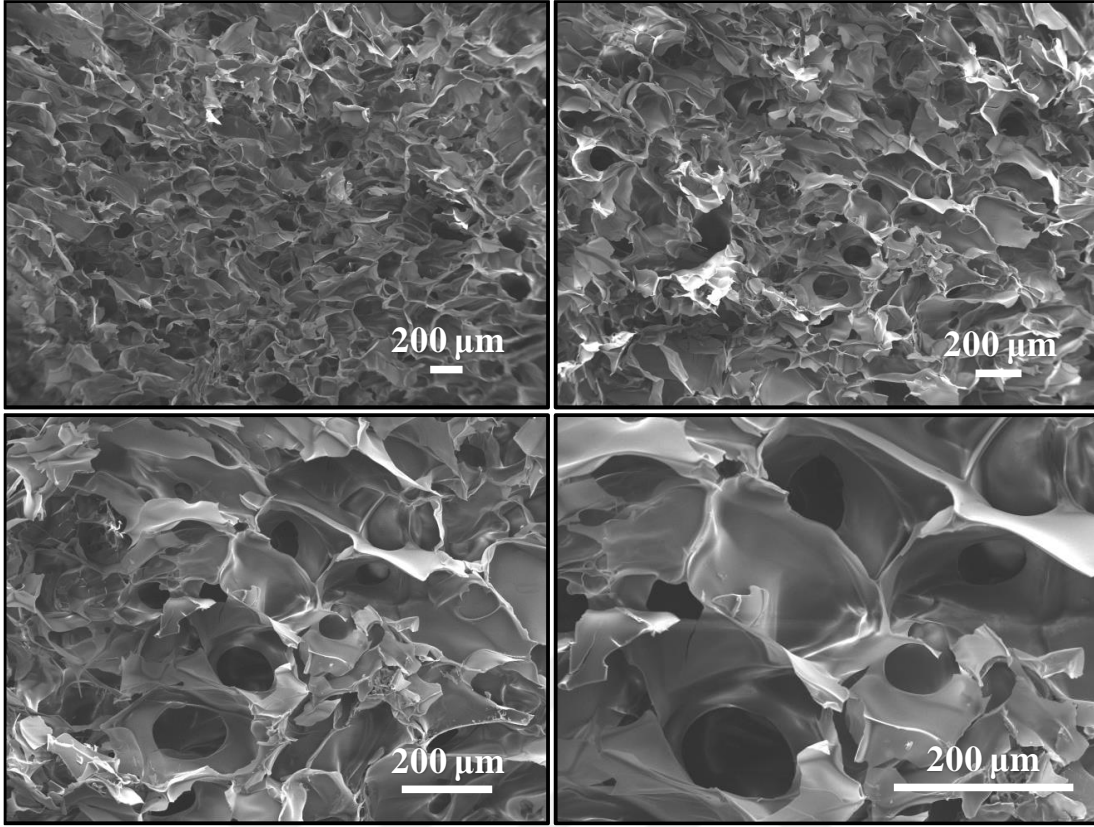
Ks2/C5-10, Ks2/C5-20, Ks2/C5-30, Ks2/C5-40 yapı iskelelerinin farklı büyütme oranlarıyla alınan SEM görüntüleri Şekil 4.32, Şekil 4.33, Şekil 4.34 ve Şekil 4.35’te gösterildi. Elde edilen SEM görüntülerinde yapı iskelelerinin başarıyla hazırlandığı görülmektedir. Ancak hazırlanan yapı iskelelerinin gözenek boyutlarının Ks2’ye göre daha da küçüldüğü söylenebilir.



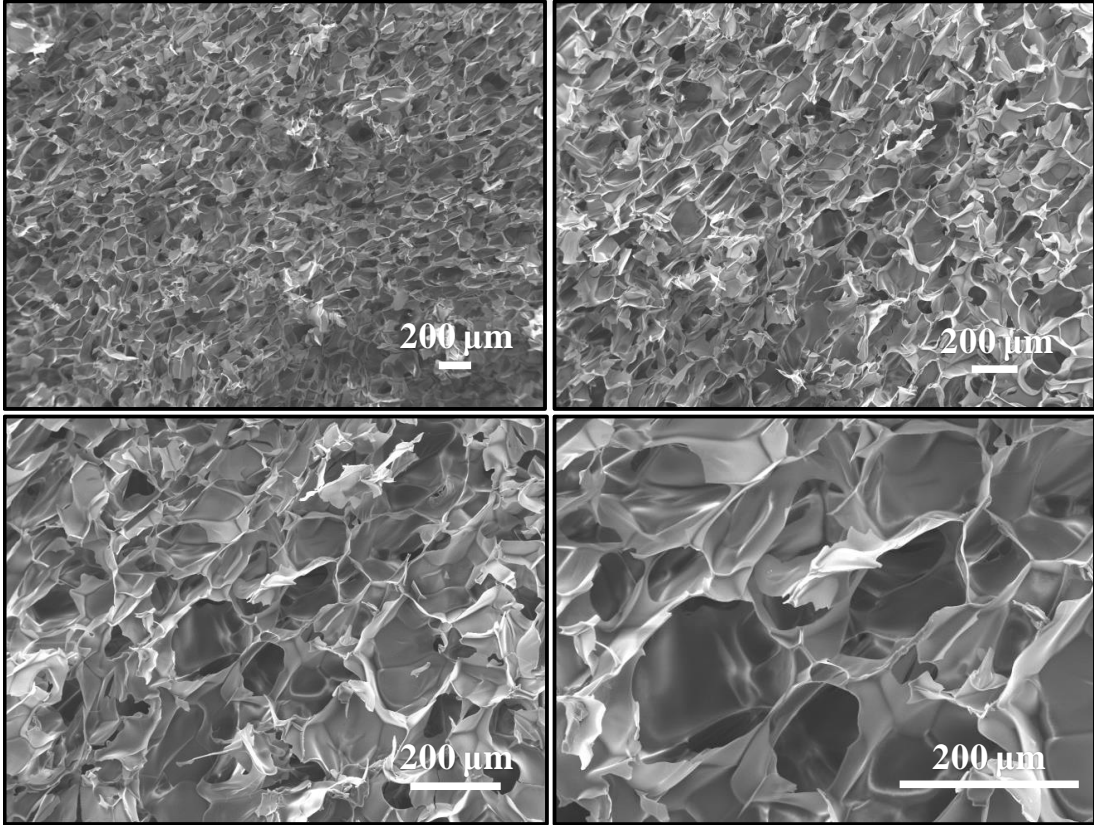
Şekil 4.32. Ks2/C5-10 yapı iskelesinin SEM görüntüleri



Şekil 4.33. Ks2/C5-20 yapı iskelesinin SEM görüntüleri

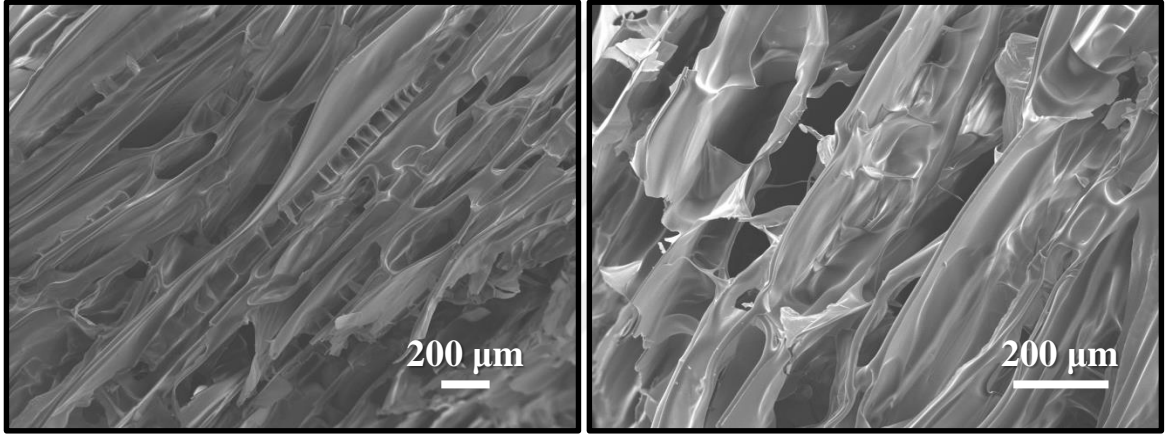


Şekil 4.34. Ks2/C5-30 yapı iskelesinin SEM görüntüleri



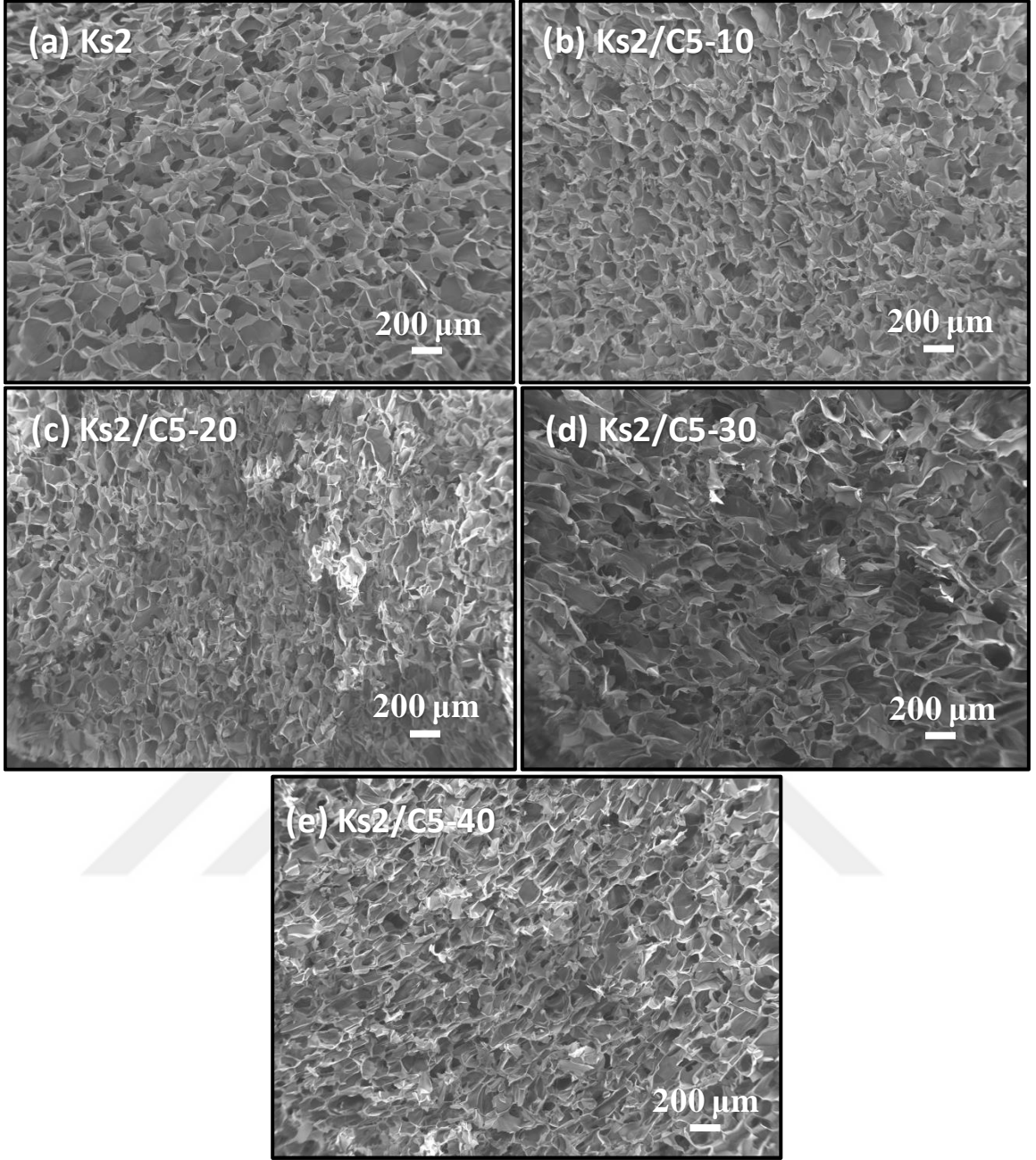
Şekil 4.35. Ks2/C5-40 yapı iskelesinin SEM görüntüleri

Şekil 4.36'da Ks2/C5-50 yapı iskelesinin SEM görüntüleri verildi. Buradaki SEM görüntülerinde gözenekli yapı yerine yarıkların oluştuğu görülmektedir. Ks2/C5-50'nin diğer yapı iskeleleri (Ks2/C5-n (n= 10, 20, 30 ve 40)) gibi gözenek oluşmamasının sebebi, çapraz bağlayıcı olarak kullanılan C₅PyBr'nin yapı iskelesi yapımında fazla gelmesi olabilir. Çapraz bağlanma oranı yüksek olduğu için Ks biyopolimer zincirleri birbirlerine daha yakın konumda ve istiflenmiş şekilde bir arada bulunmaktadır. Bu yüzden yapı iskelesinde gözenek oluşumuna diğer iki yapı iskelesine göre daha az imkân vermektedir. Elde edilen bu SEM görüntülerinden, Ks yapı iskelelerinin hazırlanmasında en fazla molce %40 oranında (Ks'nin sahip olduğu amin gruplarının mol sayısına göre) C₅PyBr kullanımı uygun olduğu belirlendi.



Şekil 4.36. Ks2/C5-50 yapı iskelesinin SEM görüntüleri

Şekil 4.37'de Ks2, Ks2/C5-10, Ks2/C5-20, Ks2/C5-30 ve Ks2/C5-40'ın SEM görüntüleri verildi. Şekil 4.37'den de açıkça görüldüğü gibi yapı iskelelerindeki gözenek boyutu artan C₅PyBr miktarıyla küçülmüştür. Çünkü Ks2'de biyopolimer zincirleri, çapraz bağlayıcı kullanılmamasından dolayı daha serbest haldedir ve gözenek boyutları yapı iskelelerine göre daha büyük görülmektedir. Ancak, yapı iskelelerinde çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça gözenek boyutlarının küçüldüğü açıkça görülmektedir.



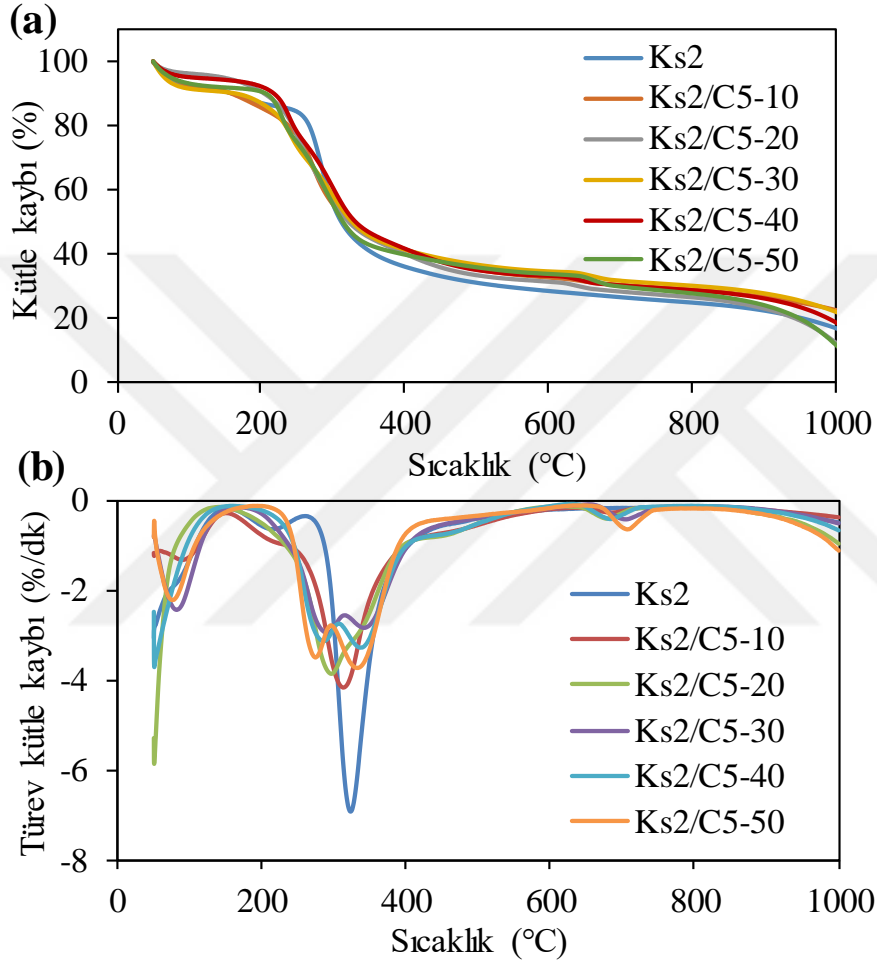
Şekil 4.37. (a) Ks2, (b) Ks2/C5-10, (c) Ks2/C5-20, (d) Ks2/C5-30 ve (e) Ks2/C5-40 yapı iskelelerinin SEM görüntülerinin karşılaştırılması

4.3.3. Ks-ALİS Yapı İskelelerinin BET Analizleri

Ks2 ve Ks2/C5-40 yapı iskelelerinin BET analizleri sonucunda BET yüzey alanları sırasıyla 5,89 m²/g ve 3,22 m²/g olarak ölçüldü. Ayrıca, Ks2 ve Ks2/C5-40 yapı iskelelerinin gözenek yarıçapları sırasıyla 21,83 Å ve 17,34 Å olarak belirlendi. Elde edilen verilerden görüldüğü gibi ALİS çapraz bağlayıcı miktarının artmasıyla birlikte yüzey alanında ve gözenek çapında bir miktar azalma gözlemlendi.

4.3.4. Ks-ALİS Yapı İskelelerinin TG Analizleri

Ks2 ve Ks2/C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) yapı iskelelerinin ısı analizleri Şekil 4.38'de verildi. Şekil 4.38(a)'da tüm ısı eğrilerde, 100 °C'ye kadar Ks2 ve Ks2/C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) yapı iskelelerinden yaklaşık olarak %5-10'luk bir kütle kaybı görüldü. Bu kayıp yapı iskelelerinde bulunan nemden kaynaklanmaktadır.



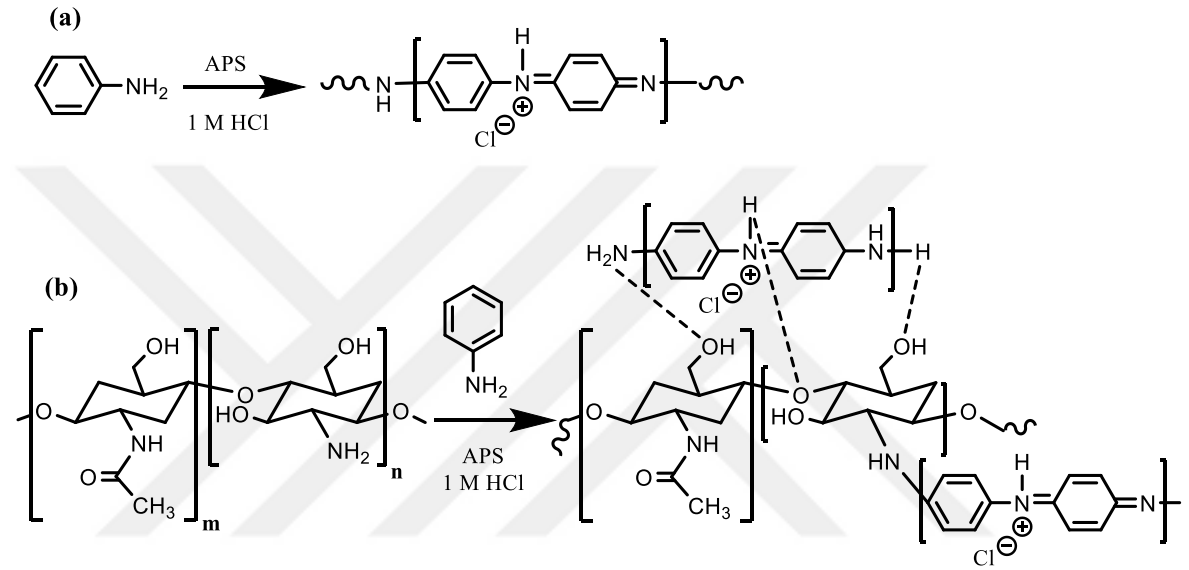
Şekil 4.38. Ks2, Ks2/C5-10, Ks2/C5-20, Ks2/C5-30, Ks2/C5-40 ve Ks2/C5-50 yapı iskelelerinin (a) TG eğrileri ve (b) DTG eğrileri

TG eğrisinde 250-400 °C arasında neredeyse tüm yapı iskeleleri yaklaşık kütlece %50 daha kütle kaybına uğramaktadır. Sıcaklık 400 °C'den 1000 °C'ye kadar artırıldığında kalıntı miktarının kütlece %10-20 arasında kayıpların olduğu görülmektedir. Şekil 4.38(b)'de yapı iskelelerinin DTG eğrileri verildi. Ks2'nin DTG eğrisinde 285 °C'de, Ks2/C5-10'nun DTG eğrisinde 274 °C ve 646 °C'de, Ks2/C5-20'nin DTG eğrisinde 261 °C ve 644 °C'de, Ks2/C5-30'un DTG eğrisinde 248 °C, 299 °C ve 662 °C'de, Ks2/C5-

40'ın DTG eğrisinde 247 °C, 299 °C ve 645 °C'de ve Ks2/C5-50'nin DTG eğrisinde 283 °C, 290 °C ve 666 °C'de pikler görülmektedir.

4.4. PAn ve Ks/PAn'ın Sentezi

İletken PAn ve Ks/PAn kompozit sentezinin şematik gösterimleri Şekil 4.39'da gösterildi. PAn, asidik bir ortamda redoks başlatıcı APS ve An monomeri kullanılarak sentezlendi.

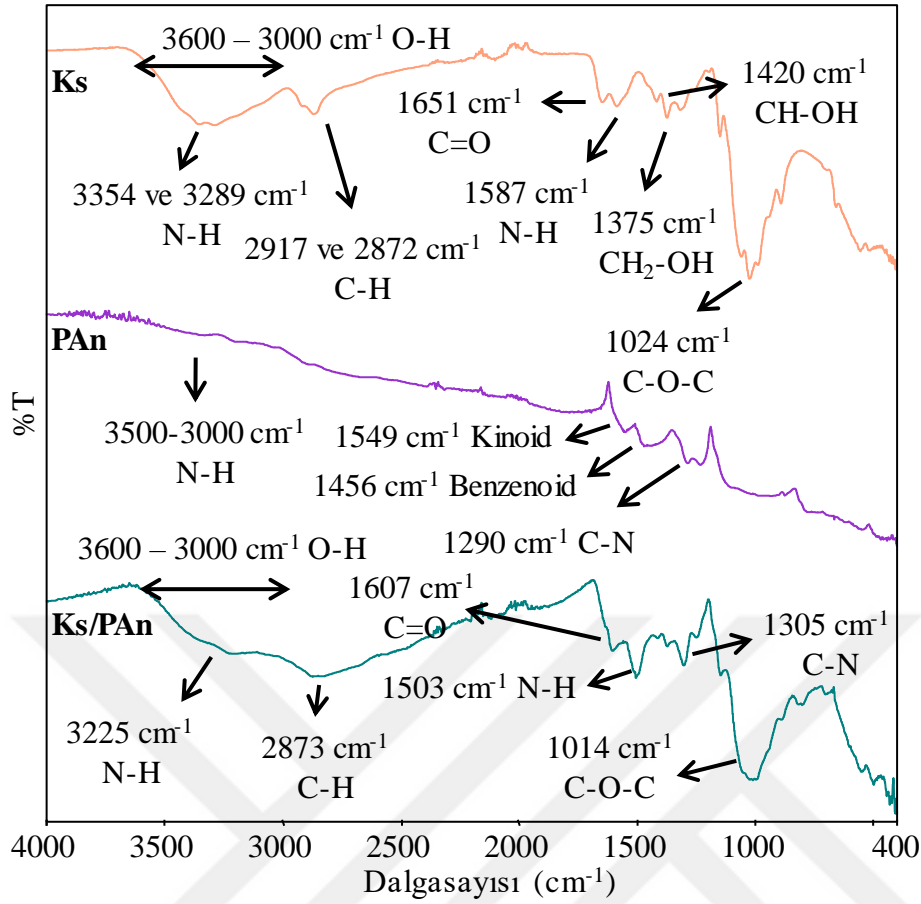


Şekil 4.39. (a) PAn ve (b) Ks/PAn'ın sentezinin şematik gösterimleri

Ks/PAn kompozitleri hazırlanırken öncelikle Ks'nin homojen karışımı hazırlandı. Daha sonra Ks karışımına su içerisinde belirli derişimde hazırlanan An monomeri ve APS eklenerek polimerleşme reaksiyonu başlatıldı.

4.4.1.Ks, PAn ve Ks/PAn'ın FT-IR Analizi

Ks, PAn ve Ks/PAn'ın FT-IR spektrumları ZTY modülü ile toz numunelerden alındı ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.40'da gösterildi. Ks'nin FT-IR spektrumundaki 3600–3000 cm^{-1} arasındaki geniş soğurma bandı, polimer zincirindeki N-H ve O-H gruplarına aittir. C-H gruplarına ait titreşimler 2917 ve 2872 cm^{-1} 'de, C=O gruplarına ait titreşimler 1651 cm^{-1} 'de ve N-H gruplarına ait gerilim titreşimler 1587 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ayrıca, CH-OH, CH₂-OH ve C-O-C gruplarına ait pikler sırasıyla 1420, 1375 ve 1024 cm^{-1} 'de görülmektedir.

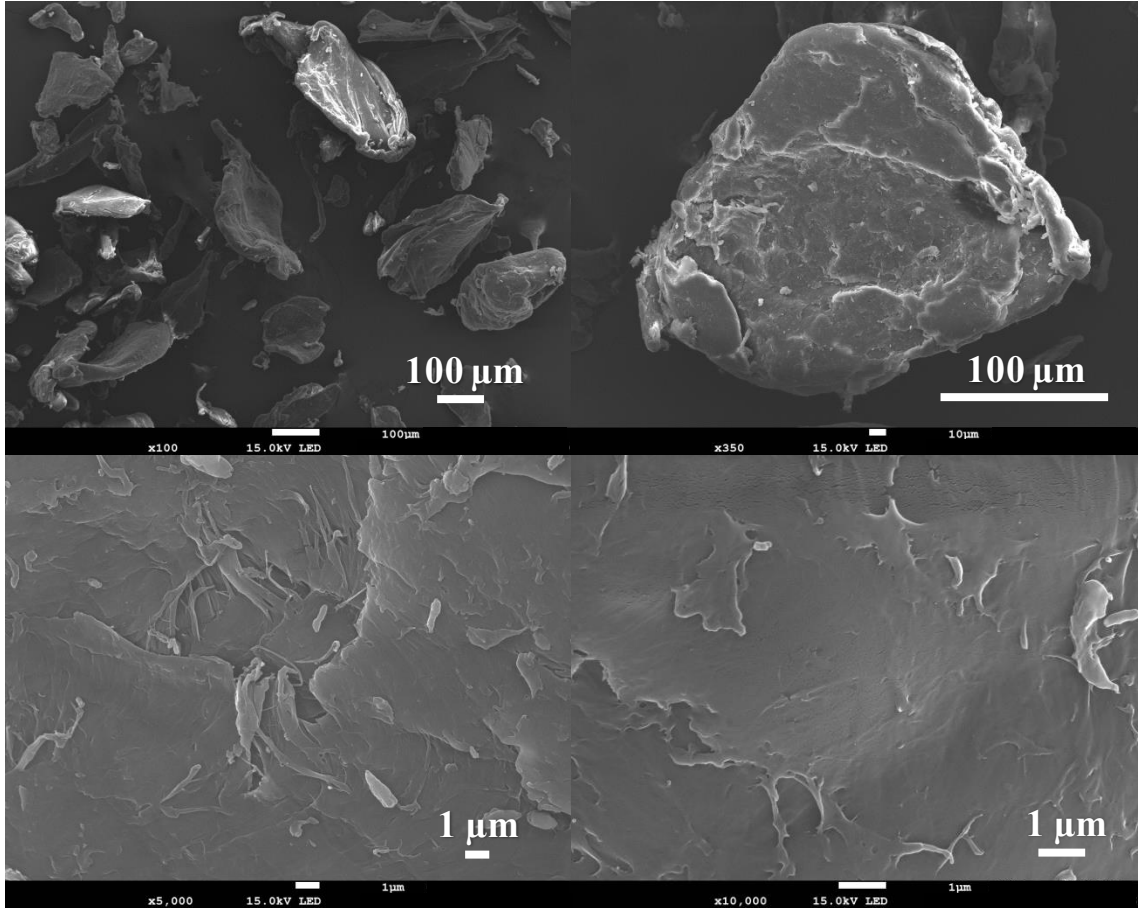


Şekil 4.40. Ks, PAn ve Ks/PAn'nın FT-IR spektrumları

PAn'ın FT-IR spektrumunda (Şekil 4.40) 3500 – 3000 cm^{-1} arasında N-H, 1549 cm^{-1} 'de kinoid halkası, 1456 cm^{-1} 'de benzenoid halkası, 1290 cm^{-1} 'de birincil aromatik amindeki C-N gerilimi ve 1000 cm^{-1} civarında düzlem dışı C-H eğilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir. Sentezlediğimiz PAn'ın yapısında FT-IR ile kinoid ve benzenoid halkalarının olduğu anlaşılmaktadır. Bu yüzden sentezlenen PAn'ın emeraldin tuzu olduğu söylenebilir. Ayrıca daha sonra hazırlanan Ks/PAn kompozitinin polimerinin FT-IR spektrumunda, N-H ve O-H titreşimlerinden gelen 3600 – 3000 cm^{-1} arasında geniş bir soğurma bandı ve 3225 cm^{-1} 'de N-H ve O-H gruplarına ait pik görülmektedir. C-H, C=O, N-H, C-N ve C-O-C gerilim titreşimleri de sırasıyla 2873, 1607, 1503, 1305 ve 1014 cm^{-1} 'de açıkça görülmektedir. Ks ve Ks/PAn'ın FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında zaman bu spektrumların birbirlerine benzediği, sadece grupların piklerinde polimer zincirine bağlanan PAn'dan dolayı bir miktar kayma olduğu gözlemlendi. Elde edilen FT-IR sonuçlarından Ks/PAn kompozitinin oluşumu doğrulanmaktadır.

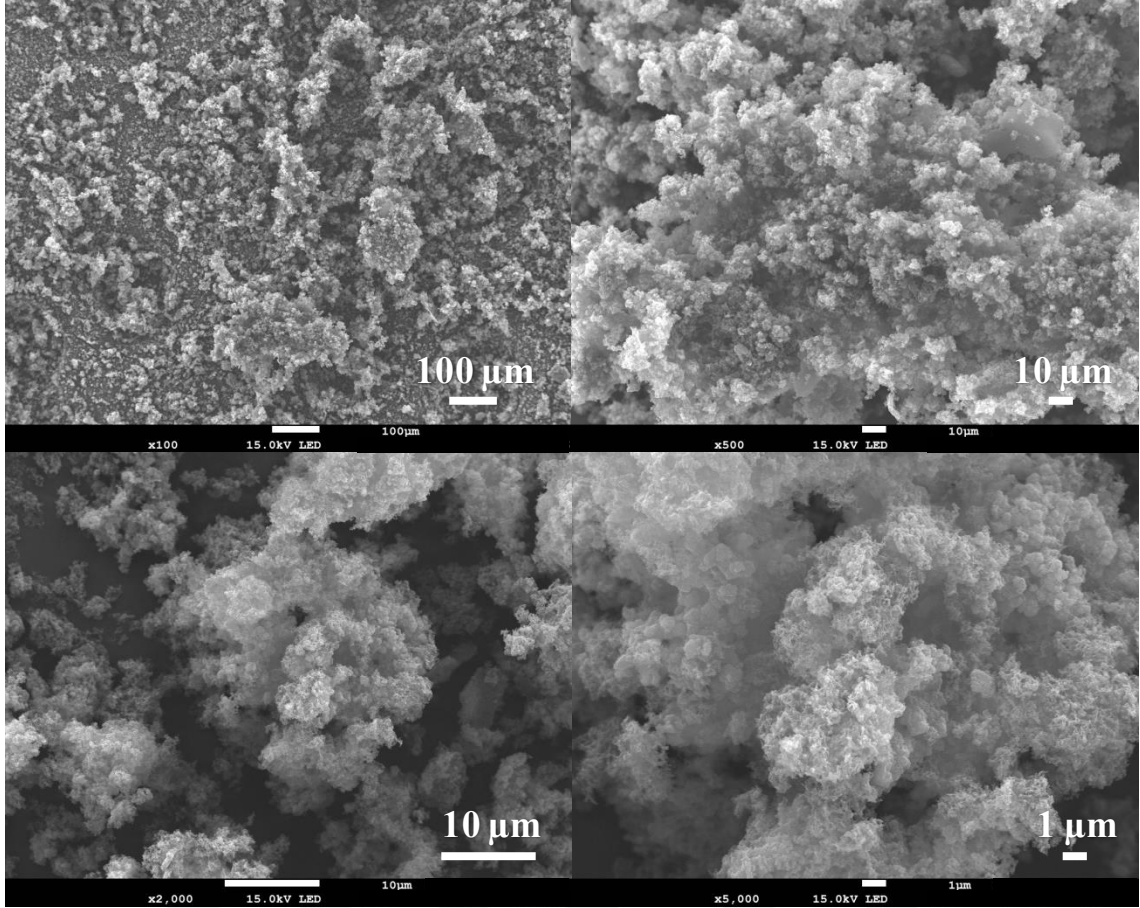
4.4.2. Ks, PAn ve Ks/PAn'ın SEM Görüntüleri

Şekil 4.41'de işlem görmemiş Ks biyopolimerlerinin farklı uzaklıklardan alınan SEM görüntüleri verildi. Geniş açıdan (x100 büyütme vb.) çekilen SEM görüntüsünde Ks'nin çözünmeden önce daha çok 100 µm üstünde rastgele şekillerde parçacıklar halinde olduğu görülmektedir. Daha sonra yüksek büyütme (x5000 ve x10000) oranlarıyla alınan SEM görüntülerinde ise Ks'nin yüzeyi görülmektedir.



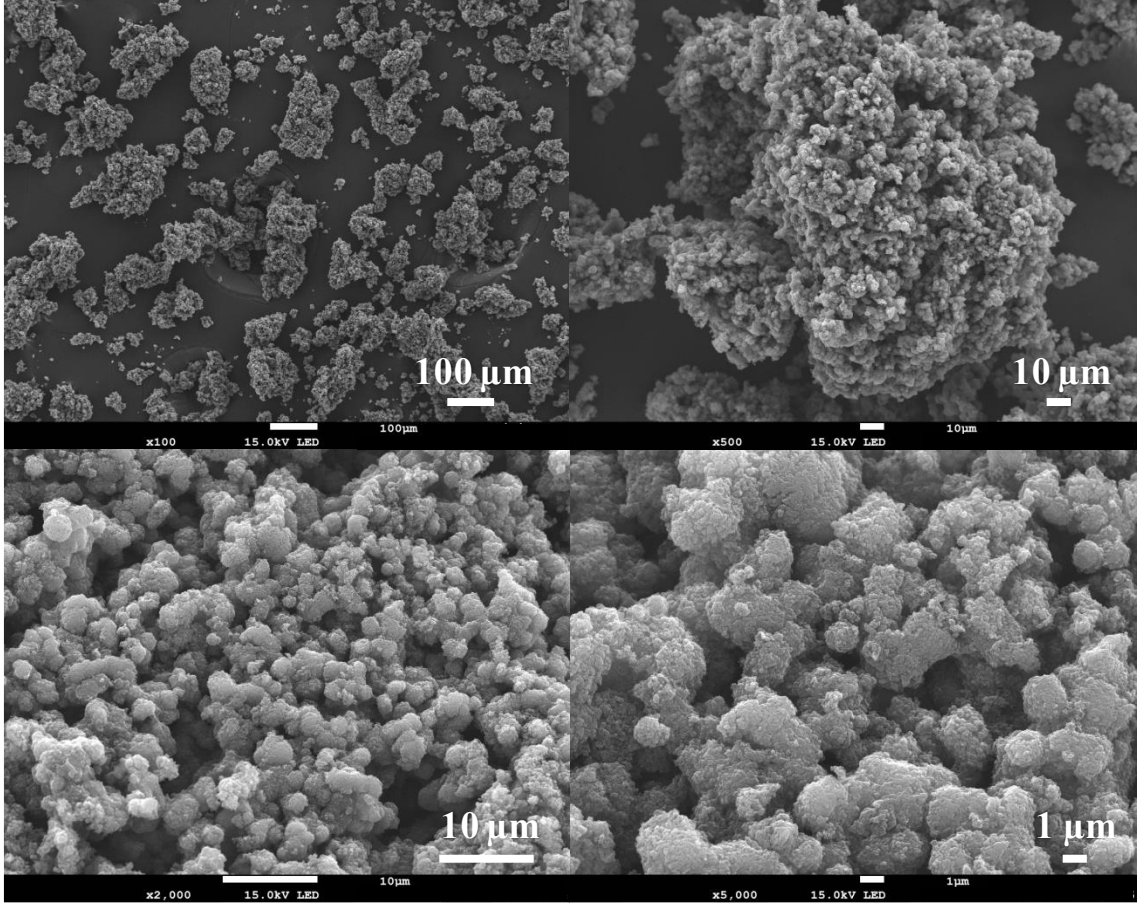
Şekil 4.41. Kitosanın farklı büyütmelerde SEM görüntüleri

Şekil 4.42'de sentezlenen PAn'ın farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri verildi. Burada Ks'nin aksine PAn'ın yapısında 100 µm'den daha küçük parçacıklar görülmektedir. Sentezlenen PAn'ın yapısında kurutulduktan sonra birbirleri arasındaki moleküler etkileşimlerden dolayı topaklanma olduğu SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.42. PAN'ın farklı büyütmelerde SEM görüntüleri

Şekil 4.43'de Ks/PAN'ların farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri verildi. Bu SEM görüntülerinde hem Ks'den hem de PAN'dan gelen özellikler görülmektedir. Ks/PAN'ın SEM görüntüsünde düşük büyütme (x100) değerlerinde Ks'nin SEM görüntülerinde benzer şekilde olan 100 μm çapında parçacıklar görülmektedir. Ancak bu parçacıkların üzerinde tomurcuk şeklinde yapılar görülmektedir. Bu yapıların PAN'ın SEM görüntülerine benzer olduğu ve bu nedenle PAN'dan kaynaklandığı düşünülmektedir. Özellikle Ks'nin yüzey SEM görüntüsü (x5000) ve Ks/PAN'ın yüzey SEM görüntüsü (x5000) karşılaştırıldığında hazırlanan kompozit Ks/PAN'ın başarıyla sentezlendiği açıkça görülmektedir.

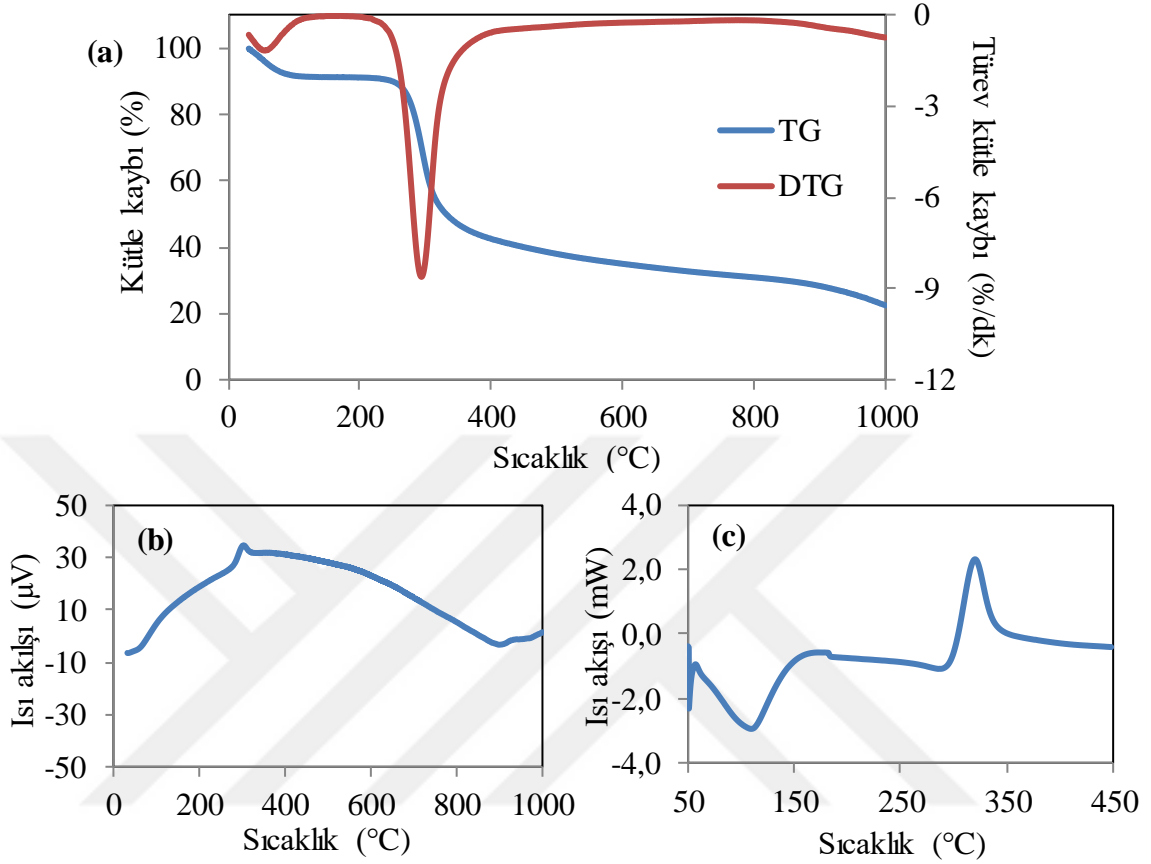


Şekil 4.43. Ks/PAN'ın farklı büyütmelerde SEM görüntüleri

4.4.3. Ks, PAN ve Ks/PAN'ın TG ve DSC Analizi

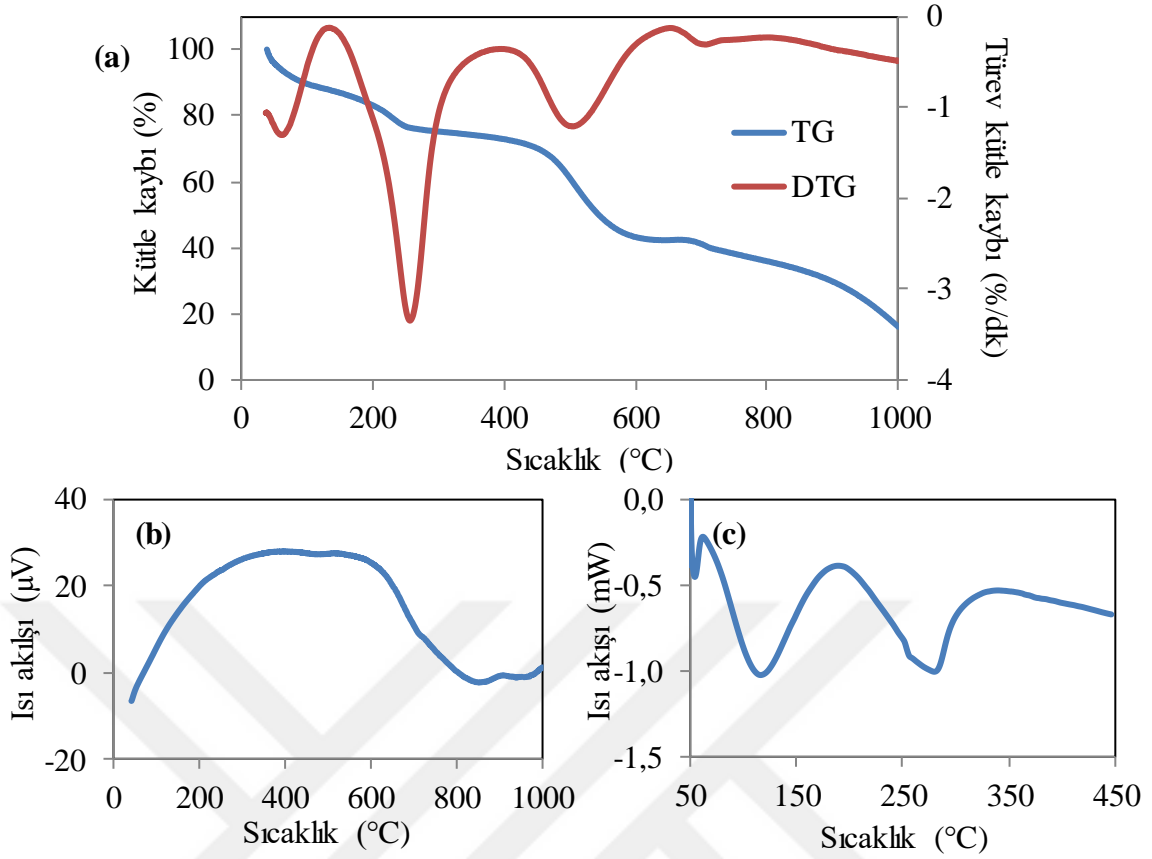
Ks, PAN ve Ks/PAN'ın ısıl davranışları TG, DTG, DTA ve DSC analizleri ile belirlendi ve TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 4.44'de gösterildi. Şekil 4.44(a)'da Ks'nin TG eğrisinde 100 °C'ye kadar yaklaşık olarak %8'lik bir kütle kaybı görülmektedir. Bu kayıp Ks'nin sahip olduğu nemden kaynaklanmaktadır. Ks 250-400 °C arasında yaklaşık kütlece %50 kütle kaybına uğradı. Bu sıcaklık aralığında en yüksek % kütle kaybına uğradığı için polimer yapısının bozunması bu sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Ks 400 °C'ye kadar toplamda yaklaşık %58'lik kütle kaybına uğradığı, sıcaklık 1000 °C'ye devam ettirildiğinde toplam kütle kaybının %88 olduğu belirlendi. Ancak, 400-1000 °C arasındaki % kütle kaybı, keskin bir düşüş değil kademeli olarak gerçekleşti. Ayrıca su buharından kaynaklanan kütle çıkarıldığında yaklaşık kütle kaybı %80'dir. Ks'nin DTG eğrisinde 294 °C'de pik görülmektedir. Şekil 4.44(b)'de Ks'nin DTA eğrisinde 319 °C'de ekzotermik pik görülmektedir. Şekil 4.12(c)'de Ks'nin DSC eğrisinde 310 °C'deki ekzotermik pikin alanı -414 mJ ve ΔH değeri -42 J/g olarak

belirlendi. Ks'nin DSC eğrisinde 101 °C'deki endotermik pikin alanı 581 mJ ve ΔH değeri 58.3 J/g olarak hesaplandı.



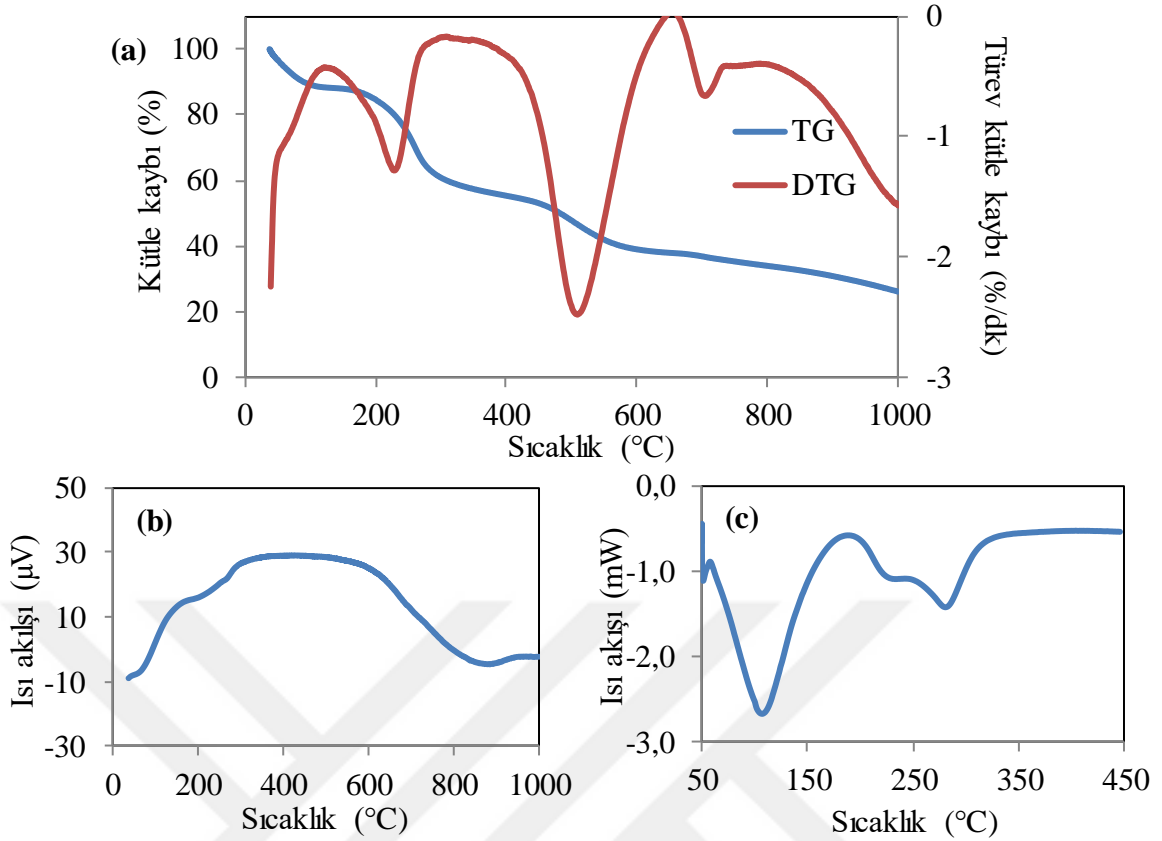
Şekil 4.44. Ks'nin (a) TG ve DTG, (b) DTA ve (c) DSC eğrileri

Şekil 4.45'de PAN'ın TG, DTA ve DSC eğrileri verildi. Şekil 4.45(a)'da PAN'ın TG eğrisine göre 100 °C'ye kadar içinde barındırdığı rutubetten dolayı yaklaşık %10'luk bir kütle kaybına uğradı. Devamında 100-200 °C arasında yaklaşık %7'lik, 200-500 °C arasında yaklaşık %22'lik ve 500-1000 °C arasında yaklaşık %45'lik kütle kaybı ile TG analizi sonucunda PAN'ın toplam kütesinin yaklaşık olarak %84'ünü kaybettiği belirlendi. Elde edilen değerden su buharından kaynaklanan kütlece yüzde kaybı çıkarılırsa gerçek kütle kaybı yaklaşık olarak %74 olarak hesaplandı. PAN'ın DTG eğrisinde 259 °C, 510 °C ve 706 °C'de pikler görülmektedir. Şekil 4.44(b)'de PAN'ın DTA eğrisinde 864 °C'de endotermik pik görülmektedir. Şekil 4.12(c)'de PAN'ın DSC eğrisinde 108 ve 272 °C'deki endotermik piklerin alanları sırasıyla 47 mJ ve 35 mJ, ΔH değerleride 47 J/g ve 35 J/g olarak hesaplandı.



Şekil 4.45. PAN'ın (a) TG ve DTG, (b) DTA ve (c) DSC eğrileri

Şekil 4.46'de Ks/PAN'ın TG, DTA ve DSC eğrileri gösterildi. Şekil 4.46(a)'da Ks/PAN'ın TG eğrisinde 100 °C'ye kadar rutubetten kaynaklanan yaklaşık %11'lik bir kütle kaybı belirlendi. Ks/PAN'ın 100-200 °C arasında yaklaşık kütlece %4, 200-500 °C arasında yaklaşık kütlece %37 ve 500-1000 °C arasında yaklaşık kütlece %22'si termal bozunmaya uğradı. TG analizi sonucunda PAN'ın toplam kütesinin yaklaşık olarak %74'ünü kaybettiği belirlendi. Su buharından kaynaklanan kütlece %11 değeri son değerden çıkarıldığında yaklaşık olarak kütlece %63 olarak PAN'ın gerçek kütle kaybı bulunmuş olur. Şekil 4.46(b)'deki Ks/PAN'ın DSC eğrisinde 110 °C, 230 °C ve 280 °C'de endotermik pikler görülmektedir. Ks/PAN'ın DTG eğrisinde 230 °C, 508 °C ve 709 °C'de pikler görülmektedir. Şekil 4.44(b)'de Ks/PAN'ın DTA eğrisinde 868 °C'de endotermik pik görülmektedir. Şekil 4.12(c)'de Ks/PAN'ın DSC eğrisinde 109 ve 283 °C'deki endotermik piklerin alanları sırasıyla 523 mJ ve 325 mJ, ΔH değerleride 80 ve 50 J/g olarak hesaplandı.



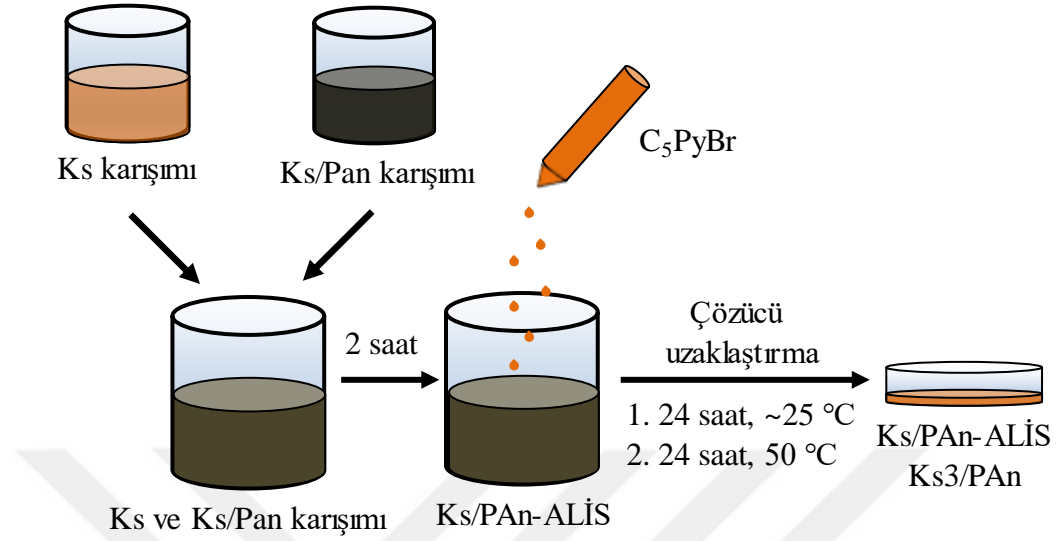
Şekil 4.46. Ks/PAN'ın (a) TG ve DTG, (b) DTA ve (c) DSC eğrileri

Sonuç olarak, Ks, PAN ve Ks/PAN'ın 50-1000 °C arasında bozulan yaklaşık kütlece % kayıp değerleri sırasıyla 80, 74 ve 63 olarak hesaplandı. Burada, sentezlenen PAN'ın Ks' ye göre termal dayanıklılığının daha iyi olduğu belirlendi. Ayrıca, PAN'ın çözülmüş Ks biyopolimeri ortamında (in situ) sentezlenmesiyle hazırlanan Ks/PAN kompozitlerinin termal dayanıklılığının tek başına sentezlenen PAN'den yaklaşık olarak %11 oranında daha iyi olduğu belirlendi.

4.5. Ks/PAN-ALİS Kompozit Filmlerinin Hazırlanması

Ks/PAN-ALİS kompozit filmlerinin hazırlanması şematik olarak Şekil 4.47'de gösterildi. Ks/PAN-ALİS kompozit filmleri hacimce %1'lik CH₃COOH içeren toplam polimer miktarı toplamda kütlece %4'lük Ks ve Ks/PAN karışımlarıyla hazırlandı. Öncelikle hacimce %1'lik CH₃COOH ile kütlece %2, %4 ve %6 Ks karışımları hazırlandı. Ayrı bir plastik beherde Ks/PAN kompozit polimerleri karıştırılarak süspanse edildi. Ks/PAN karışımı, Ks karışımı üzerine aktarılarak yaklaşık 2 saat boyunca yavaşça karıştırılarak homojen bir karışım elde edildi. Sonrasında üzerine C₅PyBr damla damla eklenerek 1 saat daha karıştırıldı ve elde edilen Ks/PAN-ALİS'ler plastik petri kaplarına

aktarıldı. Ks/PAn-ALİS kompozit film haline gelmesi ve çözücülerin uzaklaştırılması için 24 saat oda koşullarında devamında 24 saatte 50 °C'ye ayarlı etüvde bekletildi.



Şekil 4.47. Ks/PAn-ALİS Kompozit filmlerinin hazırlanmasının şematik gösterimi

Ks ve Ks/PAn karışımları sırasıyla kütlece oranları %0-2, %0,5-1,5; %1-1 ve %1,5-0,5 gibi farklı oranlarda, ilk olarak üzerine C₅PyBr eklenmeden hazırlanarak bu iki örneğin film oluşturabilme özelliği araştırıldı. Ancak, petri kaplarına dökülen Ks ve Ks/PAn örneklerinden çözücü uzaklaştırıldığında bu yapıların genellikle film bütünlüğünü koruyamadığı görüldü. Bunun nedeni, hem çözülmüş Ks çözeltilerinde hem de Ks/PAn kompozitlerinde kuaternize azot atomlarının bulunması, bu grupların aynı yükte bulunmaları nedeniyle birbirlerine itme kuvveti uygulamaları ve uygun bir çapraz bağlayıcı kimyasal kullanılmamasıdır. Çizelge 4.2'de özetlendiği gibi Ks – Ks/PAn örnekleri 0-4; 1-3; 2-2 ve 3-1 gibi farklı karışım oranlarında toplamda kütlece %2 polimer içerecek şekilde hazırlandı ve üzerine C₅PyBr eklenerek kompozit filmler hazırlanmaya çalışıldı.

Çizelge 4.2. Ks/PAn-ALİS kompozit filmlerin hazırlanması

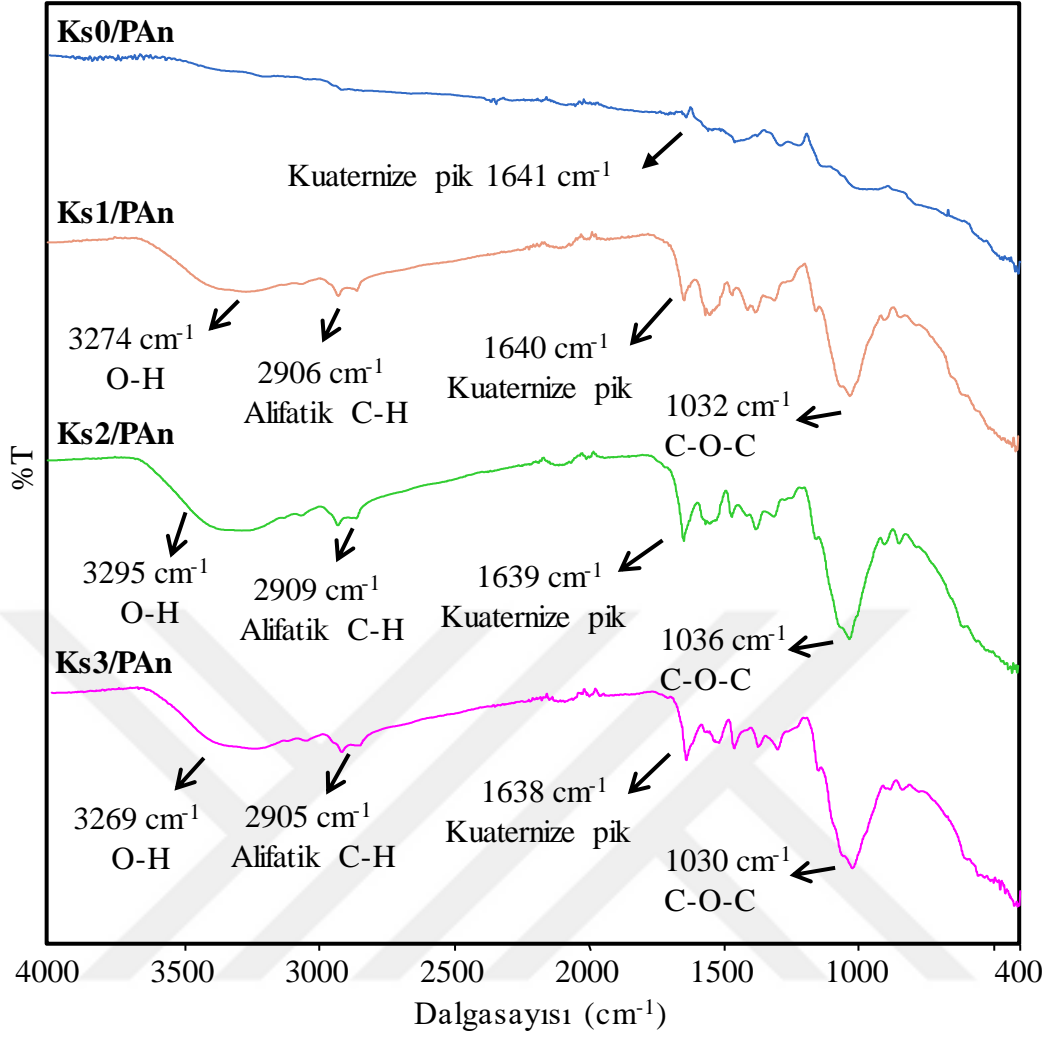
Ks/PAn-ALİS	Ks (kütlece %)	Ks/PAn (kütlece %)	Görünüş	
			Çözeltide	Film
Ks0/PAn	-	2	Akışkan	-
Ks1/PAn	0,5	1,5	Akışkan	+*
Ks2/PAn	1	1	Akışkan	+*
Ks3/PAn	1,5	0,5	Akışkan	+

*Film oluşmasına rağmen kırılma ve çatlama görülmektedir.

Çizelge 4.2'ye göre Ks3/PAn örneği ile film oluşmasına rağmen Ks1/PAn ve Ks2/PAn kompozitlerinde büzülme, kırılma veya çatlama görüldü. Ks0/PAn kompozitinde ise film oluşumu gözlemlenmedi. Ks0/PAn kompozitinde PAn polimerleri Ks biyopolimerinin yüzeyinin çoğunluğunun fiziksel ve kimyasal bağlarla kapladığı için sentezlenen C₅PyBr'nin aldehit fonksiyonel gruplarının Ks/PAn kompozitinde kimyasal olarak bağlanacak fonksiyonel -NH₂ grubu bulması oldukça zordur. Bu yüzden de hazırlanan filmler bütünlüğünü koruyamayarak kurumakta ve çözücü uzaklaştırma esnasında parçalanmaktadır. Ks1/PAn ve Ks2/PAn kompozitlerinde filmlerin kırılma ve çatlama da içerdikleri yüksek oranda Ks/PAn'dan kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak, kütlece 3:1 oranında Ks ve Ks/PAn kullanılarak Ks3/PAn kompozit film hazırlandı ve bu kompozit malzemenin HCl ve NH₃ buharına maruz bırakıldığında iletkenliklerinin değişimi incelendi.

4.5.1. Ks/PAn-ALİS Kompozit Filmlerinin FT-IR Analizleri

Ks0/PAn, Ks1/PAn, Ks2/PAn ve Ks3/PAn kompozit filmlerin FT-IR analizleri gerçekleştirildi ve bu filmlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.48'de verildi. Elde edilen kompozitlerin FT-IR spektrumlarında sırasıyla -OH gruplarından gelen pikler 3269-3295 cm⁻¹'de, alifatik C-H gruplarından gelen pikler 2905-2909 cm⁻¹'de, kuaternize piridinyum gruplarından gelen pikler 1638-1641 cm⁻¹'de ve C-O-C gruplarından gelen pikler 1030-1036 cm⁻¹'de görülmektedir.



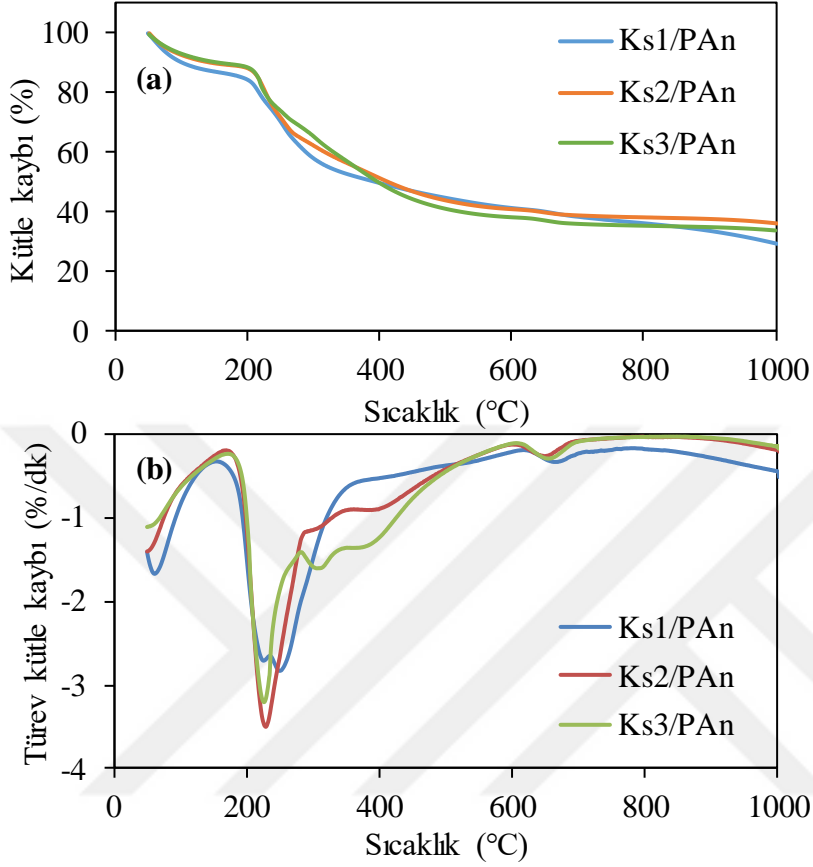
Şekil 4.48. Ks0/PAn, Ks1/PAn ve Ks2/PAn ve Ks3/PAn kompozit filmlerin FT-IR spektrumları

Ks0/PAn kompozitinin FT-IR spektrumunda PAn'ın ve Ks'nin karakteristik pikleri ile çakıştığından FT-IR spektrumda sadece PAn polimerinin karakteristik pikleri görülmektedir. Ks/PAn-ALİS kompozit filmlerin hazırlanmasında da Ks0/PAn tam olarak film formunda oluşmadığı görüldü. Bu yüzden Ks0/PAn kompozitinin karakterizasyonuna devam edilmedi.

4.5.2. Ks/PAn-ALİS Kompozit Filmlerinin Isıl Analizleri

Şekil 4.49'da Ks1/PAn, Ks2/PAn ve Ks3/PAn kompozit filmlerin TG ve DTG eğrileri verildi. Şekil 4.49(a)'da kompozitlerin ısıl davranışlarının benzer olduğu elde edilen TG eğrilerinden anlaşılmaktadır. Ks1/PAn, TG eğrisinde 100 °C'de yaklaşık kütle kaybının %3'ünü, 200 °C'de yaklaşık %7'sini, 500 °C'de yaklaşık %52'sini ve 1000 °C'de ise yaklaşık %72'sini kaybetti. TG eğrisinde, 100 °C'ye kadar olan kütle kaybı

kompozitin bünyesinde bulunan nemden kaynaklanmaktadır. Bu değer çıkarıldığında Ks1/PAn için toplam kütle kaybı yaklaşık %69 olarak belirlendi.



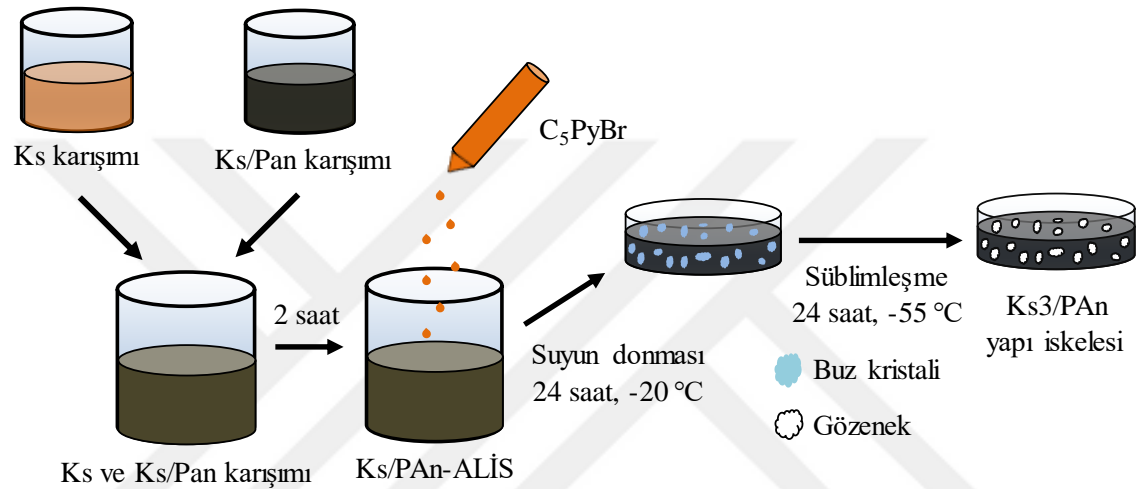
Şekil 4.49. Ks1/PAn, Ks2/PAn ve Ks3/PAn kompozit filmlerin TG eğrileri

Ks2/PAn'ın TG eğrisinde, 100 °C'ye kadar yaklaşık kütlece %3, 200 °C'ye kadar yaklaşık %9, 500 °C'de yaklaşık %51 ve 1000 °C'de ise yaklaşık %64 kütle kaybı hesaplandı. Isıtılmaya başlatıldıktan 100 °C'ye kadar geçen süreçteki nem kaynaklı kütle kaybı çıkarıldığında, Ks2/PAn için toplam kütle kaybı yaklaşık %61'dir. Ks3/PAn'ın TG eğrisinde, 100 °C'ye kadar kompozitin barındırdığı nemin uzaklaşmasından kaynaklı yaklaşık kütlece %3 ve 200, 500 ve 1000 °C'de sırasıyla yaklaşık kütlece %9, %53 ve %66'lık kayıplar belirlendi. Nemden kaynaklı kütle kaybı son değerden çıkarıldığında Ks3/PAn için toplam kütle kaybı yaklaşık %63 olarak belirlendi. Şekil 4.49(b)'de Ks1/PAn'ın DTG eğrisinde 226 °C, 253 °C ve 669 °C'de, Ks2/PAn'ın DTG eğrisinde 230 °C, 402 °C ve 658 °C'de, Ks3/PAn'ın DTG eğrisinde 226 °C, 314 °C, 389 °C ve 663 °C'de pikler görülmektedir. Elde edilen bu değerlerden Ks/PAn-ALİS kompozit filmlerin ısı davranışlarının birbirine benzer özellik gösterdiği ve %61 kütle kaybıyla Ks2/PAn

kompozit filmin, Ks1/PAn (%69) ve Ks3/PAn (%63) filmlerine göre az da olsa termal olarak daha dayanıklı olduğu söylenebilir.

4.6. Ks/PAn-ALİS Kompozit Yapı İskelesinin Hazırlanması

Ks/PAn-ALİS kompozit yapı iskelesinin hazırlanmasının şematik gösterimi Şekil 4.50’de verildi. Ks/PAn-ALİS yapı iskeleleri, Ks-ALİS yapı iskelesi hazırlanmasındaki yöntem kullanılarak kütlece %2’lik Ks ve Ks/PAn’nın 1:3, 2:2 ve 3:1 oranında kullanılarak hacimce %1’lik CH₃COOH çözeltileri ile 15 mL’lik karışımlardan hazırlandı.

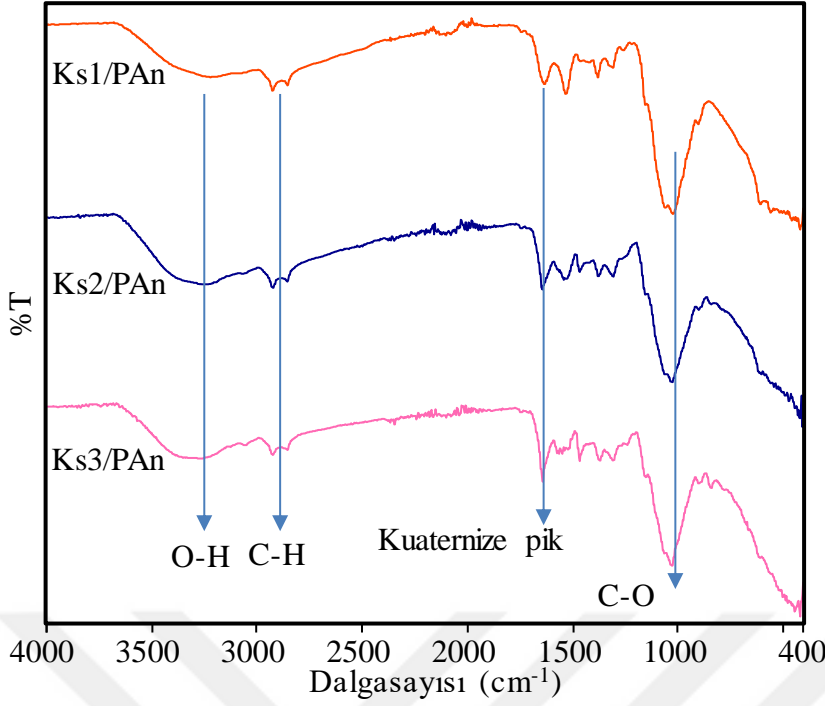


Şekil 4.50. Ks/PAn-ALİS kompozit yapı iskelesinin hazırlanmasının şematik gösterimi

Hazırlanan karışımlar petri kaplarına döküldükten sonra oda koşullarında 1 saat ve sonra -20 °C’de 24 saat bekletilir. Daha sonra buz kristallerini dondurarak kurutan bir cihaz vasıtasıyla -55 °C’de vakumlu bir ortamda 24 saat boyunca süblimleştirilerek nem uzaklaştırıldı ve yapı iskeleleri hazırlandı.

4.6.1. Ks/PAn-ALİS Kompozit Yapı İskelesinin FT-IR Analizleri

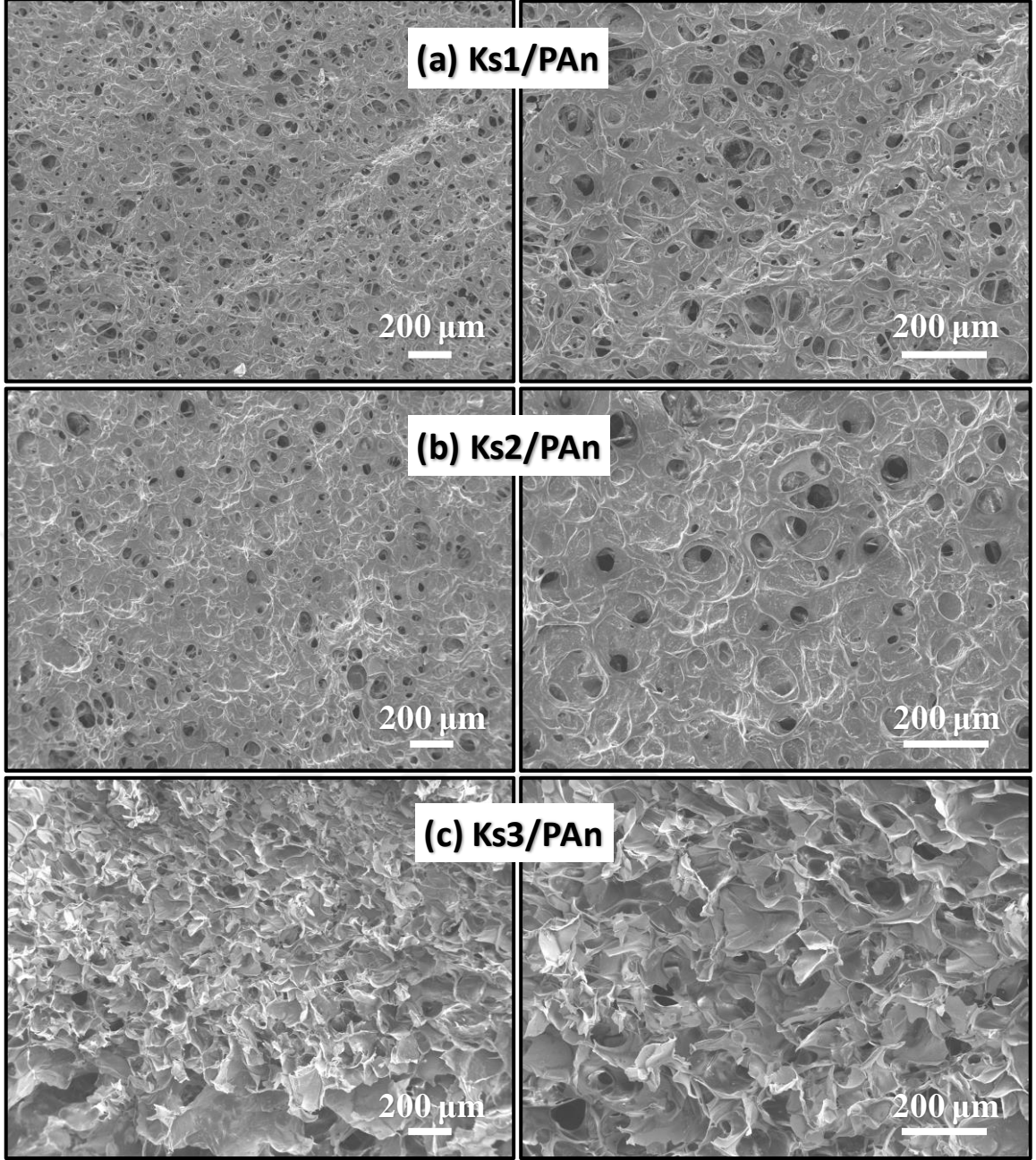
Ks/PAn-ALİS kompozit yapı iskelelerinin (Ks1/PAn, Ks2/PAn ve Ks3/PAn) FT-IR spektrumları Şekil 4.51’de verildi. Karakteristik O-H grupları için 3600-3100 cm⁻¹’de, alifatik C-H grupları için 2923-2924 cm⁻¹ ve 2850-2855 cm⁻¹’de, kuaternize pikler için 1638 cm⁻¹’de ve C-O grupları için 1026 cm⁻¹’de pikler görülmektedir.



Şekil 4.51. Ks1/Pan, Ks2/Pan ve Ks3/Pan yapı iskelelerinin FT-IR spektrumları

4.6.2. Ks/PAN-ALİS Kompozit Yapı İskelesinin SEM Görüntüleri

Ks1/PAn, Ks2/PAn ve Ks3/Pan kompozitlerinin morfolojilerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.52’de sunuldu. Ks1/PAn ve Ks2/PAn kompozitlerinin SEM görüntülerinde kompozitlerin yapı iskeleleri formunda tam olarak oluşmadığı anlaşılmaktadır. Burada PAn polimerinin zayıf etkileşimlerinden dolayı polimer zincirlerinin birbirileri üzerine çöktüğü ve yüzeyinde düşük yoğunlukta küçük gözeneklerin oluştuğu görülmektedir. Bu gözeneklerin, çözücünün uzaklaştığı bölgeler olduğu varsayılmaktadır. Bu kompozitler hazırlandıktan sonra kırılma, çatlama ve yapısında bozulmalar görüldü. Ancak, Ks3/PAn kompozit malzemesi SEM görüntülerinde de anlaşılacağı üzere yapı iskelesi formunda hazırlandı. Bu sonuçlar ışığında, Ks/PAN-ALİS yapı iskelesi hazırlanmasında en uygun oranın Ks:Ks/PAn, 3:1 ile hazırlanan Ks3/PAn yapı iskelesi olduğu belirlendi. Ks biyopolimeri üzerindeki PAn polimerlerinin biyopolimer yüzeyi kaplamasından dolayı fonksiyonel $-NH_2$ gruplarının azaldığı ve kullanılan C_5PyBr ’lerin aldehit grupları kimyasal olarak bağlanamadığı anlaşılmaktadır. Bu yüzden de film ve yapı iskelesi oluşumu olumsuz etkilendi.



Şekil 4.52. (a) Ks1/PAn, (b) Ks2/PAn ve (c) Ks3/PAn kompozit yapı iskelelerin SEM görüntüleri

Ks1/PAn ve Ks2/PAn kompozitlerinin SEM görüntülerinde gözeneklerin varlığına rağmen tam olarak yapı iskelelerinin oluşmadığı anlaşılmaktadır. Ancak, Ks3/PAn kompozit örneğinin SEM görüntüsünde daha önce Ks-ALİS yapı iskelelerinde elde edilen SEM görüntülerine benzer görüntüler elde edildi. Bu sonuçlardan anlaşılmaktadır ki, yüksek oranlarındaki Ks/PAn kompozit kullanımı yapı iskelesi oluşmasına engel oluşturmaktadır. Bunun nedeni Ks/PAn kompozitlerinde, Ks biyopolimeri üzerinde sentezlenen PAn

zincirlerinin pozitif gruplarının birbirlerini itmesi ve kullanılan ALİS bileşiklerinin Ks ve PAn yüzeylerini kaplamasından dolayı kimyasal bağ yapamaması olabilir.

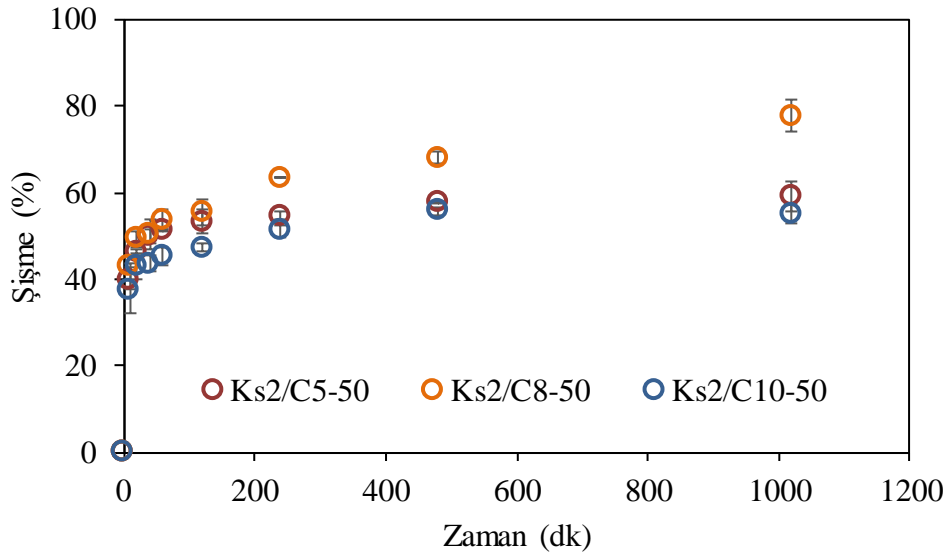
4.7. Hazırlanan Filmlerin Şişme Davranışları

Hazırlanan filmlerin şişme davranışlarını belirlemek için uygun miktarda alınan kuru örnek (~50 mg) 25 °C'deki 50 mL bidistile saf su içerisine bırakıldı ve su tutma kapasiteleri aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

$$\text{Şişme \%} = \frac{m_s - m_i}{m_i} \times 100 \quad (4.2)$$

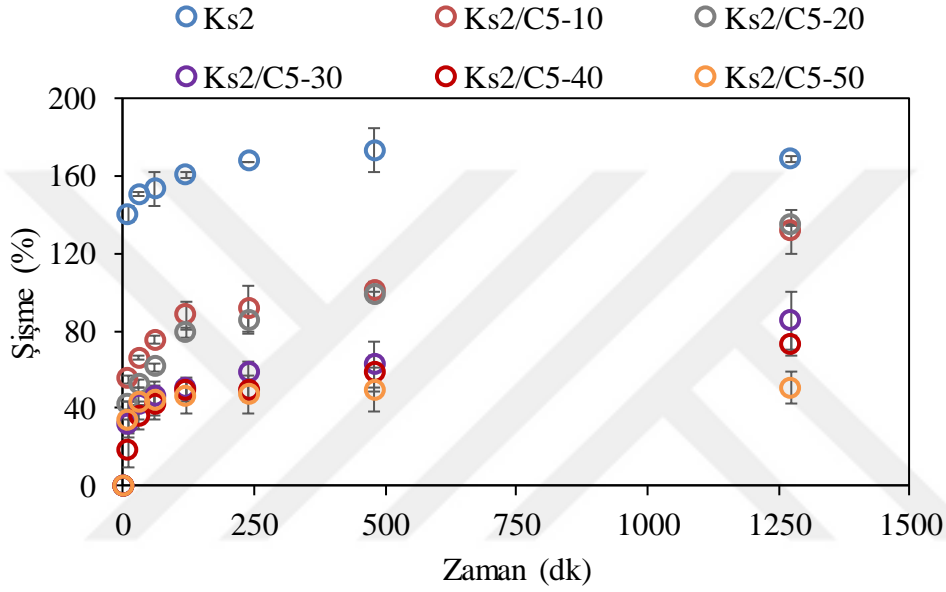
Formülde m_i örneğin ilk kütlesini, m_s örneğin son kütlesini ve şişme % örneğin su tutma kapasitesinin kütlesine göre yüzde değerini gösterir. Böylece elde edilen değerlerden malzemenin şişme miktarının yüzde değer olarak hesaplanması sağlandı.

Ks2/C5-50, Ks2/C8-50 ve Ks2/C10-50 filmlerin şişme davranışları incelendi ve Şekil 4.53'de gösterildi. Burada Ks miktarı ve çapraz bağlayıcının molce yüzde miktarları sabit tutularak, şişme davranışlarına ALİS'lerin karbon zincir uzunluklarının etkisi incelendi. Şekil 4.53'de görüldüğü gibi hazırlanan filmlerin şişme % değerleri yaklaşık %60-80 arasında birbirine yakın olarak bulundu.



Şekil 4.53. Ks2/C5-50, Ks2/C8-50 ve Ks2/C10-50 filmlerin şişme davranışları

Ks miktarı ve ALİS türü sabit tutularak (C_5PyBr kullanılarak) Ks2 ve Ks2/C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) filmlerinin şişme davranışları da aynı şartlarda incelendi ve Şekil 4.54’de verildi. Ks2, Ks2/C5-10, Ks2/C5-20, Ks2/C5-30, Ks2/C5-40 ve Ks2/C5-50 filmlerin şişme yüzdelерinin %40-170 arasında olduğu belirlendi. Şişme yüzdeleri Ks2 için $168,9 \pm 2,0$, Ks2/C5-10 için $131,2 \pm 11,2$, Ks2/C5-20 için $134,8 \pm 0,6$, Ks2/C5-30 için $85,4 \pm 14,7$, Ks2/C5-40 için $72,7 \pm 5,3$ ve Ks2/C5-50 için $50,6 \pm 8,5$ olarak hesaplandı.



Şekil 4.54. Ks2 ve Ks2/C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) filmlerin şişme davranışları

Elde edilen değerlerden açıkça görülmektedir ki, Ks biyopolimerinde çapraz bağlayıcı olarak kullanılan C_5PyBr 'nin molce % miktarı arttıkça filmlerin şişme % değerleri de kademeli olarak azaldı. Ks biyopolimer zincirleri arasındaki çapraz bağlanma yüzdesi arttıkça zincirlerin arasına su molekülleri alarak su tutma kapasitelerini azalttığı anlaşılmaktadır (Ganji ve ark., 2010).

4.8. Hazırlanan Film ve Yapı İskelelerinin İletkenlikleri

Bir malzemenin içerisinde elektrik yüklerinin kolayca geçebilmesi ya da elektrik akımına gösterdiği direncin düşük olması onun iletken olduğunu tam tersi durumda ise onun yalıtkan bir madde olduğunu gösterir. Genel olarak iletkenliği $10^{-9} S cm^{-1}$ ve daha küçük olan malzemeler yalıtkan, $10^{-8} S cm^{-1}$ ve $10^3 S cm^{-1}$ arası yarı iletken ve $10^3 S cm^{-1}$ üstü değerlere sahip malzemeler ise iletken olarak sınıflandırılırlar. Hazırlanan Ks-ALİS film ve yapı iskeleleri ile Ks/PAn-ALİS'lerin film ve yapı iskeleleri iletkenlik değerlerini

belirlemek için 25 °C’de eş-doğrusal 4-nokta ucu ile malzemelerin direnç ölçümleri yapıldı. Ayrıca, Ks, PAn ve Ks/PAn örnekler için de iletkenlik ölçümleri gerçekleştirildi. Ölçümlerde formül 4.3 kullanılarak hacimsel direnç ve elde edilen hacimsel dirençten formül 4.4 kullanılarak iletkenlik değerleri hesaplandı.

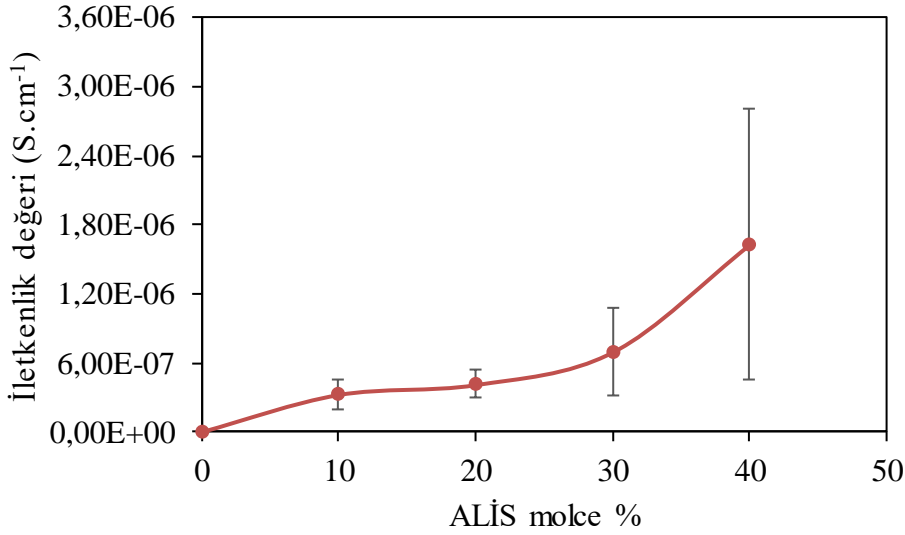
$$\rho = \frac{\pi V}{\ln 2 I} hk \quad (4.3)$$

$$G = \frac{1}{R} \quad (4.4)$$

4.8.1. Ks-ALİS Filmlerin İletkenlikleri

Film olarak hazırlanan Ks ve Ks-ALİS’lerin iletkenlikleri eş-doğrusal 4-nokta ucu metoduyla ölçüldü ve elde edilen veriler karşılaştırıldı. Önceki çalışmalarda Ks’nin iletkenlik değerinin $\sim 10^{-9} - 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ arasında olduğu bulundu (Marroquin ve ark., 2013; Martins ve ark., 2014). Bu araştırmada, 25 °C’de eş-doğrusal 4-nokta ucu metoduyla Ks2 film için iletkenlik değeri $6,25 \times 10^{-9} \pm 2,10 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ olarak ölçüldü. Ks2/C5-50, Ks2/C8-50 ve Ks2/C10-50 filmlerinin elektriksel iletkenlik değerleri sırasıyla $1,69 \times 10^{-5} \pm 2,37 \times 10^{-5}$, $1,07 \times 10^{-5} \pm 2,41 \times 10^{-5}$ ve $1,31 \times 10^{-5} \pm 2,44 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ olarak ölçüldü. Elde edilen bu sonuçlara göre hazırlanan Ks2/Cn-50 (n= 5, 8 ve 10) filmlerinde Ks2 film ile kıyaslandığında, yaklaşık olarak 2700 – 1700 kat arasında elektrik iletkenlik değerlerinin arttığı belirlendi. Ancak hazırlanan filmlerin iletkenlik değerlerinin yaklaşık olarak $10^{-5} - 10^{-7}$ arasında olması nedeniyle standart sapmalarının yüksek olduğu ve iletkenliklerinin sabit olmadığı görülmektedir. Bu durumun iletkenlik değerlerinin çok yüksek olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ks2/C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) filmlerin iletkenlik değerleri ölçüldü. Ks2, Ks2/C5-10, Ks2/C5-20, Ks2/C5-30, Ks2/C5-40 ve Ks2/C5-50 filmlerinin iletkenlikleri sırasıyla $6,25 \times 10^{-9} \pm 2,10 \times 10^{-9}$, $3,28 \times 10^{-7} \pm 1,24 \times 10^{-7}$, $4,14 \times 10^{-7} \pm 1,22 \times 10^{-7}$, $6,97 \times 10^{-7} \pm 3,78 \times 10^{-7}$, $1,63 \times 10^{-6} \pm 1,18 \times 10^{-6}$ ve $1,69 \times 10^{-5} \pm 2,37 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ olarak hesaplandı. Molce ALİS miktarına karşı filmler için elde edilen iletkenlik değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 4.55’de elde edildi.

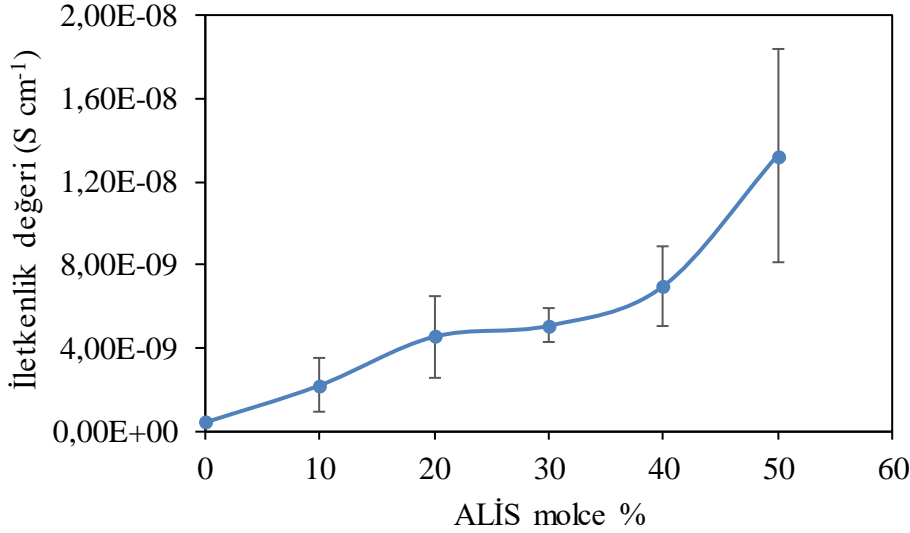


Şekil 4.55. Ks-ALİS filmlerde ALİS miktarının iletkenliğe etkisi

Şekil 4.55’de görüldüğü gibi Ks-ALİS filmlerindeki ALİS C₅PyBr’nin molce yüzdesi arttıkça filmlerin iletkenliği kademeli olarak artmaktadır. Ks biyopolimeri ile filmleri oluşturan ve iletkenlik özelliği kazandıran C₅PyBr’nin kütlece artışıyla beraber iletkenlik standart sapmalarında da artış görülmektedir. Buradaki standart sapmadaki artışın C₅PyBr’lerin Ks-ALİS filmlerdeki elektrik iletimi için elektron (e⁻) taşıma performanslarının değişikliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.8.2. Ks-ALİS Yapı İskelelerinin İletkenlikleri

Yapı iskelesi olarak hazırlanan Ks ve Ks-ALİS yapı iskelelerinin iletkenlikleri de eş-doğrusal 4-nokta ucu metoduyla ölçülerek, elde edilen veriler kıyaslandı. Yapı iskelesi olarak hazırlanan Ks2, Ks2/C5-10, Ks2/C5-20, Ks2/C5-30, Ks2/C5-40 ve Ks2/C5-50 yapı iskelelerinin iletkenlikleri sırasıyla $4,38 \times 10^{-10} \pm 0,94 \times 10^{-10}$, $2,22 \times 10^{-9} \pm 1,26 \times 10^{-9}$, $4,56 \times 10^{-9} \pm 1,96 \times 10^{-9}$, $5,09 \times 10^{-9} \pm 0,79 \times 10^{-9}$, $6,97 \times 10^{-9} \pm 1,95 \times 10^{-9}$ ve $1,33 \times 10^{-8} \pm 0,52 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ olarak belirlendi. Yapı iskelelerinin içerisindeki molce ALİS miktarına karşı elde edilen iletkenlik değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 4.56’da verildi.



Şekil 4.56. Ks-ALİS yapı iskelelerinde ALİS miktarının iletkenliğe etkisi

Ks-ALİS yapı iskelelerinde ALİS C₅PyBr'nin molce miktarının artmasıyla kademeli olarak iletkenliklerinin de arttığı görüldü. Ks2/C5-50 yapı iskelesinin iletkenliğinin Ks2 yapı iskelesine göre yaklaşık 30 kat arttığı belirlendi. Ancak Ks-ALİS yapı iskelelerinde elde edilen iletkenlik değerlerinin Ks-ALİS filmlere göre oldukça düştüğü görüldü. Ks2 filmin Ks2 yapı iskelesine göre yaklaşık 14 kat, Ks-ALİS filmlerin ise 150-1270 kat arasında daha iletken olduğu elde edilen değerlerden anlaşılmaktadır. Bunun nedeni filmlerde yapı iskelelerine göre Ks polimer zincirleri ve ALİS'lerin birbirlerine daha yakın konumda olmasıdır. Yapı iskelelerinde gözenekli yapıdan dolayı hava boşlukları bulunmakta ve polimer zincirleri birbirlerine daha uzak konumlarda bulunmaktadır. Sonuç olarak hazırlanan yapı iskelelerinin film formlarına göre daha düşük elektrik iletkenlik değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

4.8.3. Ks, PAn ve Ks/PAn Polimerlerinin İletkenlikleri

Sentezlenen PAn ve Ks/PAn ile Ks biyopolimerinin iletkenlikleri sıcaklık kontrollü eş-doğrusal 4-nokta ucu iletkenlik ölçümleriyle belirlendi. Ks, PAn ve Ks/PAn'ın iletkenlik değerleri sırasıyla $3,74 \times 10^{-9} \pm 1,31 \times 10^{-9}$, $1,40 \pm 0,11$ ve $2,77 \times 10^{-1} \pm 0,37 \times 10^{-1}$ S cm⁻¹ olarak hesaplandı. Ks biyopolimeri elde edilen bu sonuçlara göre yarı iletkenler sınıfına dahi giremezken, sentezlenen PAn'ın $1,40$ S cm⁻¹ iletkenlik değeriyle Ks'den yaklaşık olarak 374 milyon kez daha iletken bir malzeme olduğunu gösterdi. Elde edilen bu değerler, önceki çalışmalardaki Ks'nin ($\sim 10^{-9}$ - 10^{-10}) ve PAn'ın iletkenlik değerleriyle paralellik göstermektedir. Ayrıca sentezlenen Ks/PAn kompozitleri önceki çalışmalarda Ks ile hazırlanan PAn kompozitleriyle kıyaslandığında hemen hemen aynı veya daha yüksek

iletkenlik değerlerine ulaşıldığı görülmektedir (Thanpitcha ve ark., 2006; Tiwari ve Singh, 2007; Marcasuzaa ve ark., 2010). Sentezlenen Ks/PAn kompozitinin tek başına sentezlenen PAn'lardan sadece yaklaşık 5 kat daha düşük elektriksel iletkenlik değerine sahip olduğu belirlendi. PAn polimerinin bu özelliğini Ks biyopolimerlerine aktarabilmek için Ks/PAn kompozitleri sentezlendi ve iletkenlikleri $2,77 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ olarak ölçüldü. Sentezlenen Ks/PAn kompozitlerinin iletkenlik değeri, tek başına Ks biyopolimerinden yaklaşık 74 milyon kez daha yüksektir.

4.8.4. Ks/PAn-ALİS Kompozit Filmlerin İletkenlikleri

Hazırlanan Ks/PAn-ALİS kompozit filmlerin iletkenlik değerleri eş-doğrusal 4-nokta ucu ile malzemelerin direnç ölçümleri yapılarak belirlendi. Ks1/PAn (Ks:Ks/PAn, 1:3), Ks2/PAn (Ks:Ks/PAn, 2:2) ve Ks3/PAn (Ks:Ks/PAn, 3:1), filmlerin iletkenlikleri sırasıyla, $5,33 \times 10^{-4} \pm 1,44 \times 10^{-4}$, $2,95 \times 10^{-4} \pm 5,66 \times 10^{-5}$, $4,15 \times 10^{-6} \pm 2,27 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ olarak belirlendi. Bu sonuçlara göre hazırlanan kompozitlerin iletkenliklerinin karışıma giren Ks/PAn miktarı arttıka arttığı belirlendi. Ancak, kompozit polimer fimler sentezlendikten sonra görünüş olarak sadece Ks3/PAn film yapısında olduğu diğer iki kompozit Ks1/PAn ve Ks2/PAn film yapısında deformasyonlar olduğu görülmektedir. Özellikle Ks biyopolimerinin 3 katı olarak eklenen Ks/PAn kullanılarak hazırlanan Ks1/PAn kompozitinin iletkenliği en yüksek olmasına rağmen petri içerisinde kurutulduktan sonra film bütünlüğünü koruyamadı ve parçalandı. Bu yüzden uygulanan yöntem ve sentezlenen Ks/PAn kompozitinin tek başına film yapmak için uygun olmadığı anlaşılmaktadır. Elde edilen bu sonuçlara göre, Ks3/PAn kompozit filmlerin hem iletkenlik değerleri hem de film yapısını koruması açısından en uygun iki kompozit olarak belirlendi.

4.8.5. Ks/PAn-ALİS Yapı İskelelerinin İletkenlikleri

Ks/PAn-ALİS yapı iskeleleri (Ks1/PAn, Ks2/PAn ve Ks3/PAn) arasında yapı iskelesi formunu sadece Ks3/PAn korumaktadır. Bu yüzden sadece Ks3/PAn kompozitinin iletkenliği hesaplandı ve $4,12 \times 10^{-9} \pm 1,83 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ olarak kaydedildi. Ks/PAn-ALİS filmlerin iletkenlikleri ile kıyaslandığında, Ks3/PAn'ın iletkenliğinin oldukça düşük olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum Ks-ALİS film ve yapı iskelelerinin iletkenlik farklılıklarıyla benzerlik göstermektedir. Bu durum, filmlerdeki moleküllerin yapı iskelelerine göre birbirine daha yakın konumda olması nedeniyle için elektriksel iletkenlik için e^{-} geçişleri daha kolay olduğu öngörülmektedir.

4.8.6. Elde Edilen İletkenlik Değerlerinin Önceki Çalışmalarla Karşılaştırılması

Çizelge 4.3'te önceki bazı çalışmalarda Ks ve Ks kompozitlerinin elektrik iletkenlik değerleri verildi. Burada Ks'nin elektrik iletkenlik değerinin $\sim 10^{-9}$ - 10^{-10} S cm⁻¹ arasında olduğu görülmektedir (Marroquin ve ark., 2013; Martins ve ark., 2014).

Çizelge 4.3. Önceki çalışmalarda hazırlanan bazı kitosan kompozitlerin elektriksel iletkenlik değerleri

Materyal	İletkenlik (S cm ⁻¹)	Reference
Ks	$\sim 10^{-9}$ - 10^{-10}	Marroquin ve ark., 2013; Martins ve ark., 2014
	$3,74 \times 10^{-9} \pm 1,31 \times 10^{-9}$	Bu çalışmada
5%MWNT/Ks	$5,34 \times 10^{-7}$	Marroquin ve ark., 2013
CM-Ks-NaCl	$1,61 \times 10^{-7}$	Thanpitcha ve ark., 2008
Ks-mselüloz-LiBF ₄	$3,74 \times 10^{-6}$	Salman ve ark., 2018
ChGM-5-1.2	$1,1 \times 10^{-5}$	Mattos ve ark., 2012
Fe ₃ O ₄ /MWNT/Ks	$1,49 \times 10^{-4}$	Marroquin ve ark., 2013
Ks-nişasta-NH ₄ I	$3,04 \times 10^{-4}$	Yusof ve ark., 2014b
PVA-Ks-NH ₄ Br	$7,68 \times 10^{-4}$	Yusof ve ark., 2014a
Ks2/C5-50	$1,69 \times 10^{-5} \pm 2,37 \times 10^{-5}$	Bu çalışmada

Ayrıca 5%MWNT/Ks için $5,34 \times 10^{-7}$ S cm⁻¹ (Marroquin ve ark., 2013), CM-Ks-NaCl için $1,61 \times 10^{-7}$ S cm⁻¹ (Thanpitcha ve ark., 2008), kütlece %40 LiBF₄ içeren Ks-mselüloz-LiBF₄ için $3,74 \times 10^{-6}$ S cm⁻¹ (Salman ve ark., 2018), ChGM-5-1.2 için $1,1 \times 10^{-5}$ S cm⁻¹ (Mattos ve ark., 2012), Fe₃O₄/MWNT/Ks nanokompozitleri için $1,49 \times 10^{-4}$ S cm⁻¹ (Marroquin ve ark., 2013), PVA-Ks-NH₄Br için $3,04 \times 10^{-4}$ S cm⁻¹ (Yusof ve ark., 2014b), PVA-Ks-NH₄Br için $7,68 \times 10^{-4}$ S cm⁻¹ (Yusof ve ark., 2014a) elektriksel iletkenlik değerleri ölçüldü. Sonuç olarak önceki çalışmalardaki Ks'nin iletkenliği ile bu araştırmada kullanılan Ks'nin elektriksel iletkenliği hemen hemen benzer değerlerde ölçüldü. Hazırlanan Ks-ALİS filminde ulaşılan elektriksel iletkenlik değerlerinin de bazı önceki

çalışmalarda elde edilen değerlerden daha iyi ya da karşılaştırılabilecek düzeyde olduğu anlaşılmaktadır.

4.9. Film ve Yapı İskelelerinin Uygulamaları

4.9.1. Ks-ALİS Yapı İskelelerinin pH'ya Karşı Renk Duyarlılığının Belirlenmesi

Ks-ALİS yapı iskelelerini hazırlama yönteminin son basamağında EtOH-su (v/v, 8:2) ve 1 M NaOH çözeltileriyle yıkanarak reaksiyona girmeyen kimyasalların ve çözücülerin uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Böylece Ks biyopolimerleri arasındaki zayıf etkileşimler arttırılarak malzemelerin mekanik dayanımları arttırılmakta ve oluşturulan film ve yapı iskeleleri formunun korunması sağlanmaktadır. Yıkama işlemi yapılmadan özellikle su gibi hidrofilik çözücülere bırakıldığı zaman polimer zincirleri içerisinde kalan CH₃COOH'den dolayı yapı bozularak parçalanmaktadır. Özellikle NaOH ile yıkama işlemi sırasında Ks-ALİS yapı iskelelerinin renginin kirli kırmızıdan zamanla siyah renge dönüştüğü gözlemlendi. Ks-ALİS filmleri hazırlandıktan sonra Őeffaf oldukları için tam olarak renk ölçümleri yapılamamaktadır. Bu yüzden sadece Ks2/C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) yapı iskelelerinin renk ölçümleri gerçekleştirildi. Bu yapı iskeleleri için elde edilen L*, a*, ve b* değerleri Çizelge 4.4'te özetlendi. Ks2 ve Ks2/C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) yapı iskelelerinin renk ölçümleri sonucunda L* değerleri yaklaşık olarak 58 – 80 arasında, a* değerleri yaklaşık -2 – 13 arasında ve b* değerleri 15 – 25 arasında ölçüldü.

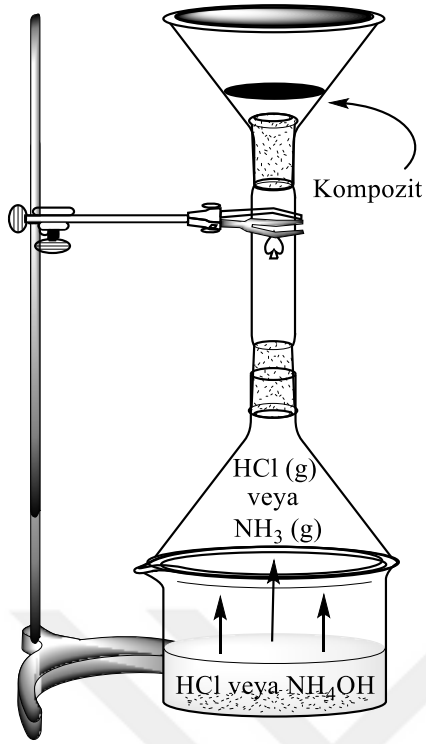
Çizelge 4.4. Ks2 ve Ks2/C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) yapı iskelelerinin renk ölçüm değerleri

Materyal	NaOH ile muameleden önce			NaOH muamelesinden sonra			ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
Ks2	80,27	-2,15	15,49	85,15	-1,86	13,53	5,27
Ks2/C5-10	70,42	6,86	21,76	37,48	10,52	20,03	33,19
Ks2/C5-20	64,71	6,19	18,00	22,60	3,10	3,95	44,50
Ks2/C5-30	57,63	8,76	22,22	18,77	2,16	2,12	44,25
Ks2/C5-40	63,47	12,94	24,62	25,97	10,10	12,24	39,59
Ks2/C5-50	64,27	9,21	19,54	24,64	7,01	8,51	41,20

Ks2'nin NaOH ile muamelesinden sonra L*, a* ve b* değerleri sırasıyla 85,15, -1,86 ve 13,53 olarak ölçüldü. Burada $\Delta L = 4,88$, $\Delta a = 0,29$ ve $\Delta b = -1,96$ olarak belirlendi ve $\Delta E = 5,27$ olarak hesaplandı. Ks2/C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) yapı iskeleleri için L* değerleri yaklaşık 42 – 33 arasında, a* değerleri yaklaşık 2 – 11 arasında, b* değerleri 2 – 20 arasında değiştiği belirlendi. Yapı iskelelerinin NaOH muamelesinin öncesi ve sonrasındaki renk değişimlerini veren ΔE değerleri ise Ks2/C5-10, Ks2/C5-20, Ks2/C5-30, Ks2/C5-40 ve Ks2/C5-50 için sırasıyla 33,19, 44,50, 44,25, 39,59 ve 41,20 olarak hesaplandı. Ks2/C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) yapı iskelelerinin ΔE değerlerinin Ks2'nin ΔE değerlerine göre 8,4 – 6,3 kat daha yüksek olduğu görülmektedir. Yapı iskeleleri arasında da Ks2/C5-20 yapı iskelesinin ΔE değerinin diğer yapı iskelelerine göre bir miktar daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuçtan yapı iskeleleri arasında NaOH muamelesi ile renk değişimi en yüksek Ks2/C5-20 yapı iskelesinde görüldü.

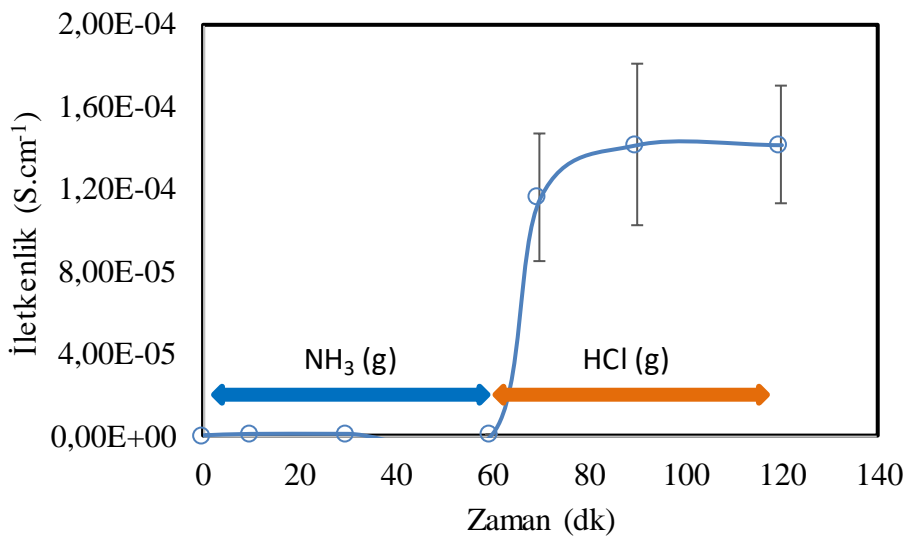
4.9.2. Ks3/PAn Kompozit Film ve Yapı İskelesinin HCl ve NH₃ Buharına Duyarlılığının Belirlenmesi

Hazırlanan kompozitlerin asidik ve bazik çözeltilerde gösterdiği renk değişiminden yola çıkarak Ks3/PAn kompozit film ve yapı iskelesinin HCl ve NH₃ buharına karşı gaz sensörü olarak kullanılabilirlikleri araştırıldı. Şekil 4.57'de şematik olarak gösterildiği gibi Ks3/PAn film ve yapı iskelelerinin sırasıyla 1 saat boyunca oda koşullarında kapalı bir kaptaki NH₃ buharına devamında 1 saat boyunca HCl buharına maruz bırakıldı ve belirli zaman aralıklarında iletkenlikleri ölçüldü.



Şekil 4.57. Kompozitlerin HCl veya NH₃ buharıyla etkileşiminin şematik gösterimi

Ks3/PAn kompozit film için oda koşullarında kapalı bir kupta NH₃ buharına sonrasında HCl buharına maruz bırakılan örneklerin 0, 10, 30, 60, 70, 90 ve 120 dk'daki iletkenlik değerleri sırasıyla $3,79 \times 10^{-6} \pm 2,04 \times 10^{-6}$, $7,24 \times 10^{-7} \pm 4,01 \times 10^{-8}$, $7,47 \times 10^{-7} \pm 2,23 \times 10^{-8}$, $6,04 \times 10^{-7} \pm 7,78 \times 10^{-8}$, $1,16 \times 10^{-4} \pm 3,14 \times 10^{-5}$, $1,42 \times 10^{-4} \pm 3,94 \times 10^{-5}$ ve $1,42 \times 10^{-4} \pm 2,84 \times 10^{-5}$ S cm⁻¹ olarak ölçüldü ve Şekil 4.58'de gösterildi.



Şekil 4.58. Ks3/PAn kompozit filmin NH₃ ve HCl buharındaki iletkenlik değişimleri

Şekil 4.58’de görüldüğü gibi 1 saat boyunca NH₃ buharına maruz bırakılan Ks3/PAn film yaklaşık 5 kat iletkenliğinin azaldığı belirlendi. Sürenin sonunda bu kompozit alınarak 10 dk boyunca HCl buharına maruz bırakıldığında ise iletkenliğinin yaklaşık 192 kat arttığı belirlendi. Devamında 1 saat boyunca HCl buharına maruz bırakıldığında iletkenliği bir miktar daha arttı. Son durumda kompozitin 1 saat boyunca NH₃ buharına maruz bırakıldıktan sonra elde edilen iletkenliğinden yaklaşık olarak 235 kat iletkenliğinin arttığı hesaplandı. Ayrıca kompozitin başlangıçtaki iletkenlik değerine göre de yaklaşık 38 kat iletkenliğinin arttığı elde edilen verilerden anlaşılmaktadır.

4.9.3. Film ve Yapı İskelelerinin Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Uzaklaştırma Uygulamaları

Film ve yapı iskelesi olarak hazırlanan Ks-ALİS’lerin bir anyonik boya olan metil oranj (MO) boyar maddesini sulu çözeltilerden uzaklaştırma potansiyeli araştırıldı. Şekil 4.59’da sulu ortamlardan MO boyar maddesinin film veya yapı iskelesi tarafından uzaklaştırılmasına ait görseller verildi.



Şekil 4.59. (a) MO’nun moleküler yapısı, (b) film ve yapı iskelesi malzemelerin sulu çözeltilerden MO uzaklaştırmasına ait görseller

Belirli miktar (50 mg) film veya yapı iskelesi, belirli derişimdeki (50 ppm ve 50 mL) MO çözeltilisinde içerisinde, oda koşullarında (~25 °C) yaklaşık 12 saat boyunca yavaşça karıştırıldı. Sonrasında sulu çözeltiliden uzaklaştırılan MO boyar madde miktarı aşağıdaki formül 4.2'ye göre belirlendi.

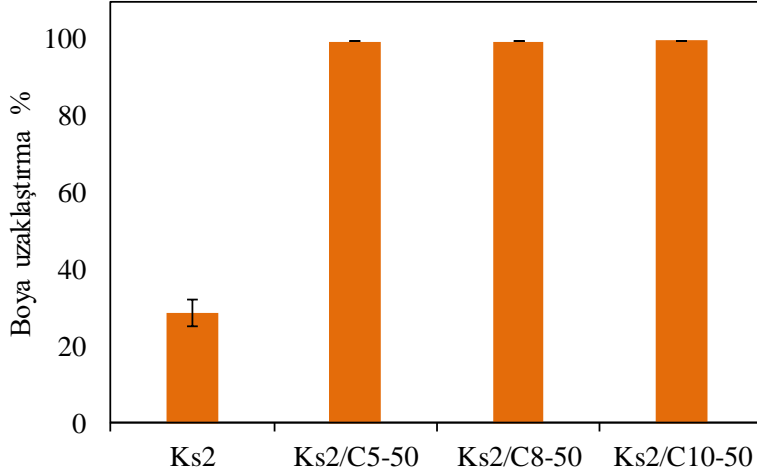
$$TBM(mgg^{-1}) = \frac{(d_i - d_s) \times H}{m_h} \quad (4.5)$$

Formülde tutulan boya miktarı TBM, d_i ppm cinsinden ilk derişim, d_s ppm cinsinden son derişim, H ifadesi MO'nun L cinsinden çözelti hacmi ve m_h ise g cinsinden boya tutucu madde kütlesi olarak tanımlandı. Daha sonra MO boyar maddesini sudan uzaklaştırma yüzde değerleri formül 4.3'e göre hesaplandı.

$$Uzaklaştırma \% = \frac{m_i - m_s}{m_i} \times 100 \quad (4.6)$$

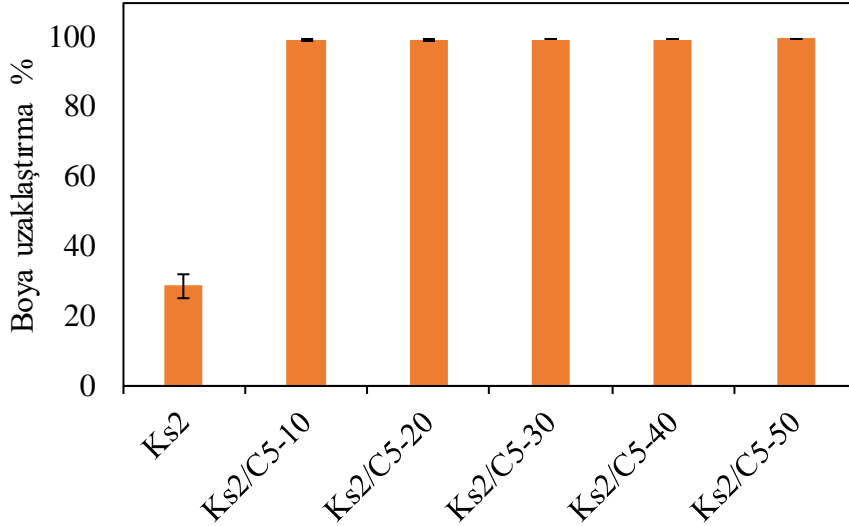
Formülde m_i başlangıçtaki sulu çözeltide bulunan MO miktarını, m_s belirli bir sürenin sonunda sulu çözeltide kalan MO miktarını ve uzaklaştırma % değeri ise boya tutucu malzemenin sürenin sonunda sulu çözeltideki MO boyar maddesini tutma veya ayırma yüzdesi olarak tanımlanır.

Ks2/C5-50, Ks2/C8-50 ve Ks2/C10-50 filmlerin aynı koşullarda MO boyar maddesini kütlece uzaklaştırma yüzdeleri yaklaşık olarak Ks2 için $\%26,0 \pm 3,6$, Ks2/C5-50 için $\%99,5 \pm 0,1$, Ks2/C8-50 için $\%99,5 \pm 0,1$ ve Ks2/C10-50 için $\%99,6 \pm 0,1$ olarak hesaplandı ve Şekil 4.60'ta gösterildi.



Şekil 4.60. Ks2 ve Ks2/Cn-50 (n= 5, 8 ve 10) filmlerin MO boyar maddesini sulu çözeltilerden uzaklaştırma performansları (50 mg boya tutucu malzeme, 50 ppm 50 mL MO, 25 °C ve 12 saat)

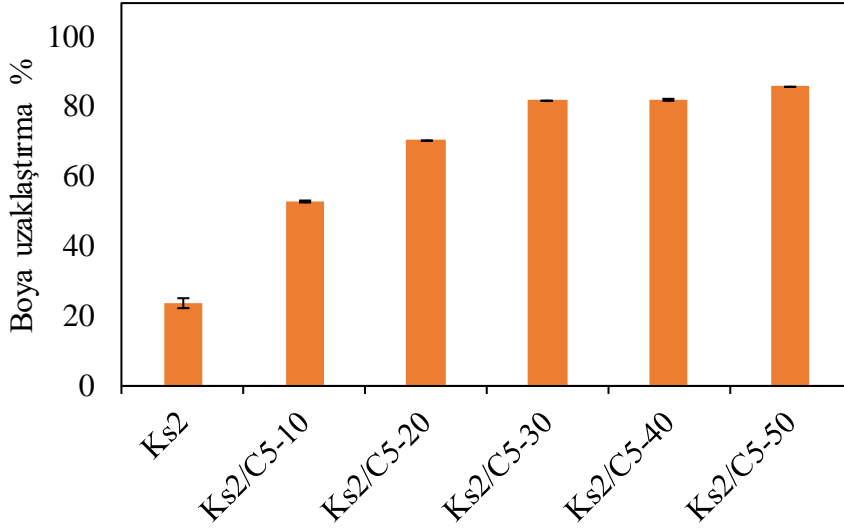
Film veya yapı iskelelerinde bulunan pozitif piridinyum grupları, negatif yüklü MO boyar maddesini başarıyla emilimini gerçekleştirdi. Böylece hazırlanan Ks-ALİS'ler kullanılarak sudan MO boyar maddesinin uzaklaştırılması sağlandı. Burada farklı karbon köprü zincir uzunluklarına sahip ALİS'ler C₅PyBr (5 karbon), C₈PyBr (8 karbon) ve C₁₀PyBr (10 karbon) kullanılarak hazırlanan sırasıyla Ks2/C5-50, Ks2/C8-50 ve Ks2/C10-50 filmlerin hemen hemen aynı performansı gösterdiği görülmektedir. MO boyar maddesi içeren sulu çözeltilerden filmler tarafından tutulan miktarı %99'un üzerinde hesaplandı. Ayrıca, molce farklı miktarlarda (molce %10-50) C₅PyBr içeren Ks2/C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) filmleri ile de sulu ortamdan MO boyar madde uzaklaştırma çalışması yapıldı. Her filmlden 50 mg alınarak 50 mL ve 50 ppm'lik MO çözeltileri içerisine bırakılarak yaklaşık 12 saat boyunca yavaşça karıştırıldı ve sürenin sonunda sulu ortamdan bir miktar örnek alınarak Uv-vis da ölçümleri yapıldı. Ks2, Ks2/C5-10, Ks2/C5-20, Ks2/C5-30, Ks2/C5-40 ve Ks2/C5-50 filmlerin sulu ortamdan MO boyar maddesini uzaklaştırma yüzdeleri sırasıyla yaklaşık %26,0 ± 3,6, %98,0 ± 0,3, %99,0 ± 0,2, %99,2 ± 0,2, %99,2 ± 0,1 ve %99,5 ± 0,1 olarak hesaplandı ve Şekil 4.61'de gösterildi.



Şekil 4.61. Ks2 ve Ks2/C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) filmlerin MO boyar maddesini sulu çözeltilerden uzaklaştırma performansları (50 mg boya tutucu malzeme, 50 ppm 50 mL MO, 25 °C ve 12 saat)

Ks2/C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) filmlerinin kullanılarak sulu ortamdan MO uzaklaştırma performanslarının hemen hemen birbirine yakın olduğu ve %99'un üzeri boya uzaklaştırma yüzdesi elde edildi. Elde edilen sonuçlar Ks-ALİS filmlerinin sulu ortamlardan MO'nun uzaklaştırılmasında potansiyel bir malzeme olduğunu gösterdi.

Ks-ALİS yapı iskeleleriyle MO boyar maddesinin için sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında filmlerdeki aynı yöntemler uygulandı. Yapı iskelesinden alınan 50 mg, 50 ppm ve 50 mL MO çözeltisi içerisinde, ~25 °C ve 12 saat boyunca yavaşça karıştırıldı ve belirli zaman aralıklarında çözeltilerden numuneler alındı. Sulu çözeltilerden uzaklaştırılan MO boyar maddesinin miktarı daha önce tanımlanan formül 4.2 ve 4.3'e göre hesaplandı. MO boyar maddesinin kütlece uzaklaştırılma yüzdeleri yaklaşık olarak Ks2 için $22,6 \pm 1,3$, Ks2/C5-10 için $52,7 \pm 0,1$, Ks2/C5-20 için $70,4 \pm 0,1$, Ks2/C5-30 için $81,6 \pm 0,2$, Ks2/C5-40 için $81,9 \pm 0,1$ ve Ks2/C5-50 için $85,9 \pm 0,1$ olarak hesaplandı ve Şekil 4.62'de gösterildi.



Şekil 4.62. Ks2 ve Ks2/C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) yapı iskelelerinin MO boyar maddesini sulu çözeltilerden uzaklaştırma performansları (50 mg boya tutucu malzeme, 50 ppm 50 mL MO, 25 °C ve 12 saat)

Elde edilen sonuçlara göre yapı iskelelerindeki fonksiyonel piridinyum grupları arttıkça, sulu çözeltilerden MO boyar maddesinin de uzaklaştırma yüzdeleri kademeli olarak arttı. Ks2/C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) yapı iskelelerinin sulu çözeltilerden MO uzaklaştırma yüzde değerlerinin Ks2'ye kıyasla yaklaşık 2 ile 4 kat arasında daha etkili olduğu elde edilen verilerden anlaşılmaktadır.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, aldehit gruplarına sahip piridin ve farklı karbon zinciri uzunluklarına (5, 8 ve 10 karbon) sahip dibromoalkanlar kullanılarak çift aldehit ve kuaternize piridinyum gruplarıyla fonksiyonel ALİS'ler sentezlendi. Sentezlenen ALİS'ler FT-IR, XRD, UV-vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TG ve DSC ile karakterize edildi. Sonrasında, sentezlenen ALİS'ler Ks biyopolimerinin çapraz bağlanmasında kullanılarak Ks-ALİS'ler hazırlandı. Ks-ALİS çözücü uzaklaştırılmasında oda koşullarında devamında 50 °C'ye ayarlanan etüvde bekletilerek film formunda veya çözücünün -20 °C'de dondurulup sonrasında düşük basınç altında ve -55 °C'de süblimleştirilmesiyle yapı iskelesi formunda hazırlandı. Hazırlanan Ks-ALİS film ve yapı iskeleleri FT-IR, TG, SEM ve eş-doğrusal 4-nokta iletkenlik ölçümleriyle analiz edildi. Ayrıca, Ks biyopolimeri zincirleri üzerinde PAn sentezlenerek, Ks/PAn kompozitleri hazırlandı. Daha sonra sentezlenen Ks/PAn kompozitler ile ALİS'ler belirli oranlarda karıştırılarak yarı iletken Ks/PAn kompozitler hazırlandı. Sentezlenen kompozitler FT-IR, XRD, TG ve SEM ile karakterize edildi, eş-doğrusal 4-nokta yöntemiyle iletkenlikleri belirlendi. Ks-ALİS filmlerin bidistile saf su içerisinde şişme davranışları incelendi. Hazırlanan Ks-ALİS'lerin anyonik bir boyar madde olan MO'nun sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılabilme potansiyeli araştırıldı. Ayrıca, Ks/PAn-ALİS kompozit film ve yapı iskeleleri HCl ve NH₃ buharında maruz kaldığındaki iletkenlik değerleri ölçülerek sensör özellikleri araştırıldı.

Sentezlenen ALİS'lerin FT-IR spektrumlarında, 1640-1642 cm⁻¹'de kuaternize piridinyum gruplarından gelen karakteristik pikler ortaya çıktı. C₅PyBr, C₈PyBr veya C₁₀PyBr'ler için sentez sonunda kuru örneklerin verim değerleri sırasıyla, %77,9 ± 1,6, %28,5 ± 1,0 ve 22,6 ± 1,0 olarak hesaplandı. C₅PyBr'nin verimi diğer iki bileşiğe göre neredeyse 3 kat yüksektir. Karbon zincir uzunluğunun artmasıyla beraber sentez veriminin oldukça azaldığı görülmektedir. ALİS'ler arasında 8 karbon zincir uzunluğu içeren DBO dialkil halojenürü kullanılarak sentezlenen C₈PyBr, 10 karbon zincir uzunluğu içeren DBD dialkil halojenürü kullanılarak sentezlenen C₁₀PyBr'den sadece yaklaşık %6 daha fazla verimle sentezlendi. Elde edilen sonuçlardan 5 karbon zincir uzunluğundan daha büyük ALİS'lerin sentez veriminin önemli ölçüde düştüğü ancak 8 ve 10 ve karbon zincir uzunluğuna sahip ALİS'lerin sentez veriminin birbirine yakın olduğu belirlendi. Sentezlenen ALİS'lerin XRD desenlerine bakıldığında C₅PyBr'nin XRD deseninde, kristal yapıdan kaynaklanan 2θ = 19,68°, 22,55° ve 25,43° pikleri ile C₈PyBr ve C₁₀PyBr'nin

XRD desenlerinde ise sırasıyla $2\theta = 21.74^\circ$ ve $2\theta = 22,72^\circ$ 'de sadece geniş amorf pikler gözlemlendi. ALİS'lerin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ analizlerinde fonksiyonel aldehit piklerinin sırasıyla 10,22 – 10,23 ppm ve 190,50 – 190,52 ppm arasında olduğu belirlendi. Sentezlenen ALİS'lerin (C_5PyBr , C_8PyBr ve C_{10}PyBr) 50-1000 °C arasında ısıl davranışları TG analizleriyle incelendi ve toplam kütle kayıpları sırasıyla kütlece %85, %90 ve %91 olarak bulundu. Elde edilen bu verilerden ALİS'lerde karbon zincir uzunluğu artmasıyla beraber ısıl dayanımların kademeli olarak azaldığı belirlendi.

Ks-ALİS filmlerin hazırlanmasına Ks miktarı etkisi, ALİS türünün etkisi (C_nPyBr , $n = 5, 8$ ve 10) ve ALİS miktarının etkisi (C_5PyBr molce %10, 20, 30 40 ve 50) araştırıldı. Ks biyopolimeri kullanarak hazırlanan Ks1, Ks2, Ks3 ve Ks4 filmlerinden ilk ikisi olan Ks1 ve Ks2 esnek bir yapıya sahipken, Ks3 ve Ks4'ün esnemeyen sert büzüşmüş bir yapıda hazırlanabildiği görüldü. Ayrıca Ks3 ve Ks4'ün içerdiği sırasıyla kütlece %3 ve %4 gibi yüksek Ks oranından dolayı yüksek viskoziteye sahip olduğu ve bu yüzden karışımlarının hazırlanmasının ve aktarılmasının (petri kabı vb.) oldukça güç olduğu gözlemlendi. Ks2 filminin Ks1 filmine göre daha iyi mekanik dayanım gösterdiği belirlendi. Elde edilen bu sonuçlara göre önceki çalışmalarda da sıklıkla kullanılan kütlece %2 Ks içeren filmler üzerinden çalışmalara devam edildi (Martins ve ark., 2014). ALİS türünün etkisini belirlemek için kütlece %2 Ks ve C_5PyBr , C_8PyBr veya C_{10}PyBr 'ler kullanılarak sırasıyla Ks2/ C_5 -50, Ks2/ C_8 -50 ve Ks2/ C_{10} -50 filmler hazırlandı. Ks2/ C_n -50 ($n = 5, 8$ ve 10) filmlerin FT-IR analizlerinde, ALİS'lerin kuaternize piridinyum gruplarından gelen piklerin 1639 cm^{-1} 'de ve Ks2/ C_5 -50'nin XRD deseninde de C_5PyBr 'den gelen $2\theta = 13,64^\circ$, $16,41^\circ$ 'de piklerin olduğu açıkça görülmektedir. Ks2/ C_5 -50, Ks2/ C_8 -50 ve Ks2/ C_{10} -50 filmlerin ısıl davranışları TG analizleri ile incelendi ve 50-1000 °C arasında kütlece % kayıpları sırasıyla %60, %63 ve %63 olarak ölçüldü. Elde edilen TG verilerden filmlerin ısıl davranışlarının hemen hemen aynı olduğu görüldü. Hazırlanan Ks2/ C_n -50 ($n = 5, 8$ ve 10) filmlerin SEM analizlerinde yüzey morfolojilerinin düz ve hemen hemen pürüzsüz olduğu görüldü. Hazırlanan filmlerin şişme yüzdelerinin %60-80 arasında olduğu hesaplandı ve şişme yüzde değerlerinin birbirine yakın olduğu görüldü. Ks2/ C_5 -50, Ks2/ C_8 -50 ve Ks2/ C_{10} -50 filmlerinin elektriksel iletkenlik değerlerinin sırasıyla $1,69 \times 10^{-5} \pm 2,37 \times 10^{-5}$, $1,07 \times 10^{-5} \pm 2,41 \times 10^{-5}$ ve $1,31 \times 10^{-5} \pm 2,44 \times 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$ olduğu belirlendi. Filmler için elde edilen bu iletkenlik değerlerinin Ks2 film ile kıyaslandığında yaklaşık olarak 2700 – 1700 kat aralığında daha iyi olduğu anlaşılmaktadır. Hazırlanan filmlerinin iletkenlik değerleri yaklaşık olarak $10^{-5} - 10^{-7}\text{ S cm}^{-1}$ arasında olduğundan standart sapmalarının yüksek değerlerde olduğu görülmektedir. Çapraz bağlayıcı olarak

ALİS miktarının film hazırlamada etkisini belirlemek için molce farklı yüzdelerde (%10-50) C₅PyBr içeren Ks-ALİS filmler, Ks₂/C5-10, Ks₂/C5-20, Ks₂/C5-30, Ks₂/C5-40 ve Ks₂/C5-50 hazırlandı. Hazırlanan filmlerin FT-IR ile yapısal, TG ile ısı ve eş-doğrusal 4-nokta yöntemiyle iletkenlik analizlerinin yanında şişme davranışları da incelendi. Hazırlanan filmler içerisinde Ks₂/C5-10 ve Ks₂/C5-20 filmler benzer şekilde esneyebilen bir yapıya sahipken, Ks₂/C5-30, Ks₂/C5-40 ve Ks₂/C5-50 filmleri sert ve kırılğan bir yapıya sahiptir. Elde edilen bu verilerden, %2 Ks biyopolimerle hazırlanan Ks₂ ve Ks₂/C5-20'nin hazırlama yöntemi en uygun film hazırlama yöntemi olarak değerlendirildi. Ks₂, Ks₂/C5-10, Ks₂/C5-20, Ks₂/C5-30, Ks₂/C5-40 ve Ks₂/C5-50 filmlerinin iletkenlikleri sırasıyla $6,25 \times 10^{-9} \pm 2,10 \times 10^{-9}$, $3,28 \times 10^{-7} \pm 1,24 \times 10^{-7}$, $4,14 \times 10^{-7} \pm 1,22 \times 10^{-7}$, $6,97 \times 10^{-7} \pm 3,78 \times 10^{-7}$, $1,63 \times 10^{-6} \pm 1,18 \times 10^{-6}$ ve $1,69 \times 10^{-5} \pm 2,37 \times 10^{-5}$ S cm⁻¹ olarak belirlendi. Ks-ALİS filmlerin hazırlanmasında kullanılan C₅PyBr miktarının artmasıyla kademeli olarak iletkenliğinde arttığı görüldü.

Yapı iskelesi formunda hazırlanan Ks₂/C5-10, Ks₂/C5-20, Ks₂/C5-30, Ks₂/C5-40 ve Ks₂/C5-50 FT-IR, SEM, BET, TG ve eş-doğrusal 4-nokta yöntemi iletkenlik analizleriyle karakterize edildi. KS-ALİS filmlerin FT-IR spektrumlarında olduğu gibi yapı iskelesinde de 1639-1642 cm⁻¹'de kuaternize piridinyum gruplarından gelen karakteristik pikler görüldü. Ks₂/C5-n (n= 10, 20, 30 ve 40) yapı iskelelerinin farklı yakınlaştırma oranlarıyla alınan SEM görüntülerinde Ks₂/C5-50 haricinde yapı iskelelerinin oluştuğu gözlemlendi. Ks₂/C5-50 yapı iskelesinde tam olarak yapı iskelesinin oluşmamasının sebebi çapraz bağlayıcı olarak kullanılan C₅PyBr'nin miktarının fazla olmasıdır. Çapraz bağlanma yüksek olduğu zaman Ks biyopolimer zincirleri birbirlerine daha yakın konumda bulunduğu için ve yapı iskelesindeki gözenek oluşumu diğer iki yapı iskelesine göre daha azdır. Elde edilen SEM görüntülerinden, Ks yapı iskelelerinin hazırlanmasında molce %10-40 oranında (Ks'nin sahip olduğu amin gruplarının mol sayısına göre) C₅PyBr kullanımının uygun olduğu belirlendi.

Sentezlenen Ks/PAn kompozitlerinin elektriksel iletkenliği $2,77 \times 10^{-1}$ S cm⁻¹ olarak belirlendi ve bu değer sentezlenen yarı iletken PAn (1,40 S cm⁻¹) sadece yaklaşık 5 kat daha düşük olduğu görüldü. Ayrıca Ks/PAn kompozitlerinin iletkenlik değeri, Ks biyopolimerinden yaklaşık 74 milyon kez daha yüksektir. PAn polimerinin Ks biyopolimerleri üzerinde sentezlenmesiyle elektriksel iletkenliği artırıldı. Ks/PAn-ALİS kompozit film ve yapı iskeleleri hazırlandı. Hazırlanan Ks₁/PAn, Ks₂/PAn ve Ks₃/PAn filmleri yapısal olarak FT-IR ve ısı davranışlar açısından TG analizleriyle incelendi. Hazırlanan kompozit filmlerin eş-doğrusal 4-nokta yöntemiyle belirlenen iletkenlikleri

Ks1/PAn için $5,33 \times 10^{-4} \pm 1,44 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, Ks2/PAn için $2,95 \times 10^{-5} \pm 1,44 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ve Ks3/PAn için $4,15 \times 10^{-6} \pm 2,27 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 'dir. Kompozitlerin içerisindeki yarı iletken PAn miktarı arttıkça iletkenliğin de kademeli olarak arttığı açıkça görülmektedir.

Ks1/PAn ve Ks2/PAn kompozitlerinin SEM görüntülerine bakıldığında içerisindeki yüksek PAn polimerinden dolayı gözenekli yapıların az da olsa bulunmasına rağmen yapı iskeleleri formunda oluşmadığı görüldü. Bu kompozitler hazırlandıktan sonra yapılarında kırılma, çatlama ve bozulmalar görüldü. Ancak, Ks3/PAn kompozit malzemesinin SEM görüntülerinden yapı iskelesi formunda olduğu görüldü. Elde edilen bu verilerden, kullanılan hazırlama yöntemindeki Ks/PAn miktarının artmasının yapı iskelesi oluşmasına engel oluşturduğu ve en uygun oranın (Ks:Ks/PAn) 3:1 ile hazırlanan Ks3/PAn yapı iskelesi olduğu belirlendi. PAn polimerlerinin Ks biyopolimer yüzeyini kaplamasından dolayı fonksiyonel $-\text{NH}_2$ grupları azaldı ve kullanılan C₅PyBr'lerin aldehit grupları kimyasal olarak bağlanmadı. Bu yüzden de film ve yapı iskelesi oluşumu olumsuz etkilendi.

Ks-ALİS yapı iskelelerinin NaOH ile yıkama işlemi sırasında renginin kirli kırmızıdan zamanla siyah renge dönüştüğü görüldü. Elde edilen L*, a* ve b* değerlerinden yola çıkarak yapı iskeleleri arasındaki renk değişimini sayısal bir veri olarak bize sunan ΔE değerleri hesaplandı. Ks2, Ks2/C5-10, Ks2/C5-20, Ks2/C5-30, Ks2/C5-40 ve Ks2/C5-50 için ΔE değerleri sırasıyla 5,27, 33,19, 44,50, 44,25, 39,59 ve 41,20 olarak bulunmuştur. Yapı iskelelerinin NaOH muamelesi öncesi ve sonrasındaki renk değişimleri kıyaslandığında, Ks2/C5-n (n= 10, 20, 30, 40 ve 50) yapı iskelelerinin ΔE değerlerinin Ks2'nin ΔE değerlerine göre 8,4 – 6,3 kat daha yüksek olduğu görüldü. Ks2/C5-20 yapı iskelesinin ΔE değerinin diğer yapı iskelelerine göre bir miktar daha yüksek olduğu için NaOH muamelesinde en belirgin renk değişimini veren Ks2/C5-20 olduğu görüldü.

Ks3/PAn film ve yapı iskelesinin HCl ve NH₃ buharına karşı gaz sensörü olarak kullanılabilirlikleri araştırıldı. Ks3/PAn filminin iletkenlik değişiminin yapı iskelesine göre daha iyi olduğu görüldü. Film olarak Ks3/PAn kompozitin 1 saat boyunca NH₃ buharına maruz bırakılmasıyla iletkenliğinin 5 kat azaldığı devamında 1 saat boyunca HCl buharına maruz bırakılmasıyla iletkenliğinin yaklaşık olarak 235 kat arttığı belirlendi. Önceki çalışmalarda olduğu gibi Ks3/PAn kompozitleri içerisinde barındırdığı PAn polimeri bazik karakterde bir kimyasalla (NH₃) muamele edildiği zaman iletkenliği azaldığı, asidik karakterde bir kimyasalla (HCl) muamele edildiği zaman iletkenliği arttığı belirlendi.

Hazırlanan Ks-ALİS filmler ve yapı iskelelerinin MO boyar maddesinin sulu ortamlardan uzaklaştırmasında kullanım potansiyeli yüksek bir malzeme olduğu görüldü.

MO boyar maddesinin kütlece uzaklaştırılma yüzdeleri yaklaşık olarak Ks2 için $26,0 \pm 3,6$, Ks2/C5-50 için $99,5 \pm 0,1$, Ks2/C8-50 için $99,5 \pm 0,1$ ve Ks2/C10-50 için $99,6 \pm 0,1$ olarak hesaplandı. Farklı karbon zincir uzunluğuna sahip filmlerin MO uzaklaştırma yüzdeleri hemen hemen aynıdır. Ks2/Cn-50 (n= 5, 8 ve 10) filmlerinin Ks'ye kıyasla MO boyar maddesi uzaklaştırma performanslarının yaklaşık 4 kat daha iyi olduğu görüldü. Ks2, Ks2/C5-10, Ks2/C5-20, Ks2/C5-30, Ks2/C5-40 ve Ks2/C5-50 filmlerin sulu ortamdan MO boyar maddesini uzaklaştırma yüzdeleri sırasıyla yaklaşık $26,0 \pm 3,6$, $98,0 \pm 0,3$, $99,0 \pm 0,2$, $99,2 \pm 0,2$, $99,2 \pm 0,1$ ve $99,5 \pm 0,1$ olarak belirlendi. Filmler ile %98 ve üzeri boya uzaklaştırma yüzdesinde yüksek performanslar sağlandı. Burada Ks2'nin sahip olduğu fonksiyonel -OH ve -NH₂ grupları da MO'nun sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında etkin bir performans sağladığı görülse de, hazırlanan Ks-ALİS film ve yapı iskeleleri piridinyum katyonik gruplarına sahiptir ve Ks'ye göre anyonik bir boya olan MO boyar maddesini uzaklaştırılmasında daha iyi bir performans sergiledi. İleriki çalışmalarda hazırlanan bu Ks-ALİS ve Ks/PAn-ALİS kompozitlerin benzer anyonik boyar maddelerin veya moleküllerin tutulması veya uzaklaştırılması çalışmalarında kullanımı araştırılabilir. Ayrıca hazırlanan kompozitler, içerisinde barındırdığı Ks'nin yenilenebilir, biyo-uyumlu, biyo-bozunur, antikogulan, immünolojik, bakteriyostatik, toksik olmayan, yara kapatıcı, yara iyileştirici, antimikrobiyal gibi özellikleri sayesinde özellikle biyomedikal uygulamalarda da kullanılabilme potansiyeline sahip olabilir.

KAYNAKLAR

- Agnihotri S.A., Mallikarjuna N.N., Aminabhavi T.M., 2004. Recent Advances on Chitosan-Based Micro- and Nanoparticles in Drug Delivery. *Journal of Controlled Release*, 100: 5–28.
- Anitha A., Sowmya S., Kumar P.T.S., Deepthi S., Chennazhi K.P., Ehrlich H., Tsurkan M., Jayakumar R., 2014. Chitin and Chitosan in Selected Biomedical Applications. *Progress in Polymer Science*, 39: 1644–1667.
- Armand M., Endres F., MacFarlane D.R., Ohno H., Scrosati B., 2009. Ionic-Liquid Materials for the Electrochemical Challenges of the Future. *Nature Materials*, 8: 621–629.
- Baldrick P., 2010. The Safety of Chitosan as a Pharmaceutical Excipient. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 56: 290–299.
- Baniasadi H., A A.R.S., Mashayekhan S., 2015. Fabrication and Characterization of Conductive Chitosan/Gelatin-Based Scaffolds for Nerve Tissue Engineering. *International Journal of Biological Macromolecules*, 74: 360–366.
- Benabid F.Z., Zouai F., 2016. Natural Polymers: Cellulose, Chitin, Chitosan, Gelatin, Starch, Carrageenan, Xylan And Dextran. *Journal of Natural Products*, 4: 348–357.
- Beppu M.M., Vieira R.S., Aimoli C.G., Santana C.C., 2007. Crosslinking of Chitosan Membranes Using Glutaraldehyde: Effect on Ion Permeability and Water Absorption. *Journal of Membrane Science*, 301: 126–130.
- Berger J., Reist M., Mayer J.M., Felt O., Peppas N.A., Gurny R., 2004. Structure and Interactions in Covalently and Ionically Crosslinked Chitosan Hydrogels for Biomedical Applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57: 19–34.
- Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H., 2009. Progress in Preparation, Processing and Applications of Polyaniline. *Progress in Polymer Science*, 34: 783–810.
- Briones O. X., Tapia R.A., Campodónico P.R., Urzúa M., Leiva Á., Contreras R., González-Navarrete J., 2018. Synthesis and Characterization of Poly(Ionic Liquid) Derivatives of N-Alkyl Quaternized Poly(4-Vinylpyridine). *Reactive and Functional*

- Polymers, 124: 64–71.
- Chang K.L.B., Tsai G., Lee J., Fu W., 1997. Heterogeneous N-Deacetylation of Chitin in Alkaline Solution. *Carbohydrate Research*, 303: 327–332.
- Chen A., Liu S., Chen C., Chen C., 2008. Comparative Adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) Ions in Aqueous Solution on the Crosslinked Chitosan with Epichlorohydrin. *Journal of Hazardous Materials*, 154: 184–191.
- Crini G., 2005. Recent Developments in Polysaccharide-Based Materials Used as Adsorbents in Wastewater Treatment. *Progress in Polymer Science*, 30: 38–70.
- El Seoud O.A., Koschella A., Fidale L.C., Dorn S., Heinze T., 2007. Applications of Ionic Liquids in Carbohydrate Chemistry: A Window of Opportunities. *Biomacromolecules*, 8: 2629–2647.
- Elsabee M.Z., Abdou E.S., 2013. Chitosan Based Edible Films and Coatings: A Review. *Materials Science & Engineering C*, 33: 1819–1841.
- Elshaarawy R.F.M., Mustafa F.H.A., Herbst A., Farag A.E.M., Janiak C., 2016. Surface Functionalization of Chitosan Isolated from Shrimp Shells, Using Salicylaldehyde Ionic Liquids in Exploration for Novel Economic and Ecofriendly Antibiofoulants. *RSC Advances*, 6: 20901–20915.
- Epstein A.J., Ginder J.M., Zuo F., Bigelow R.W., Woo H.-S., Tanner D.B., Richter A.F., Huang W.-S., MacDiarmid A.G., 1987. Insulator-to-Metal Transition in Polyaniline. *Synthetic Metals*, 18: 303–309.
- Erdem A., Muti M., Mese F., Eksin E., 2014. Chitosan-Ionic Liquid Modified Single-Use Sensor for Electrochemical Monitoring of Sequence-Selective DNA Hybridization. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 114: 261–268.
- Fan H., Wang L., Zhao K., Li N., Shi Z., Ge Z., Jin Z., 2010. Fabrication, Mechanical Properties, and Biocompatibility of Graphene-Reinforced Chitosan Composites. *Biomacromolecules*, 11: 2345–2351.
- Ferraz E., Gamelas J.A.F., Coroado J., Monteiro C., Rocha F., 2019. Recycling Waste Seashells to Produce Calcitic Lime: Characterization and Wet Slaking Reactivity. *Waste and Biomass Valorization*, 10: 2397–2414.

- Ganji F., Vasheghani-Farahani S., Vasheghani-Farahani E., 2010. Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review. *Iranian Polymer Journal*, 19: 375–398.
- Geim A.K., 2012. Graphene: Status and Prospects. *Science*, 324: 1530–1534.
- Gift A.D., Stewart S.M., Kwete Bokashanga P., 2012. Experimental Determination of pK_a Values by Use of NMR Chemical Shifts, Revisited. *Journal of Chemical Education*, 89: 1458–1460.
- Gospodinova N., Terlemezyan L., 1998. Conducting Polymers Prepared by Oxidative Polymerization: Polyaniline. *Progress in Polymer Science*, 23: 1443–1484.
- Green A.G., Woodhead A.E., 1912. CXVII.-Aniline-Black and Allied Compounds Part II. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 101: 1117–1123.
- Grenha A., 2012. Chitosan Nanoparticles: A Survey of Preparation Methods. *Journal of Drug Targeting*, 20: 291–300.
- Gupta V.K., 2009. Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal – A Review. *Journal of Environmental Management*, 90: 2313–2342.
- Hajipour A.R., Rafiee F., 2015. Recent Progress in Ionic Liquids and Their Applications in Organic Synthesis. *Organic Preparations and Procedures International*, 47: 249–308.
- Hama Y., Kanazawa M., Minakuchi S., Uchida T., Sasaki Y., 2014. Reliability and Validity of a Quantitative Color Scale to Evaluate Masticatory Performance Using Color-Changeable Chewing Gum. *Journal of Medical and Dental Sciences*, 61: 1–6.
- Handloser C.S., Mosher M.W., Virginia W., Chakrabarty M.R., 1973. Experimental Determination of pK_a Values by Use of NMR Chemical Shift. *Journal of Chemical Education*, 50: 510.
- Hao P., Zhao Z., Leng Y., Tian J., Sang Y., Boughton R.I., Wong C.P., Liu H., Yang B., 2015. Graphene-Based Nitrogen Self-Doped Hierarchical Porous Carbon Aerogels Derived from Chitosan for High Performance Supercapacitors. *Nano Energy*, 15: 9–23.
- Hirai A., Odani H., Nakajima A., 1991. Determination of Degree of Deacetylation of Chitosan by 1H NMR Spectroscopy. *Polymer Bulletin*, 94: 87–94.

- Hobbiger F., Sadler P.W., 1959. Protection against Lethal Organophosphate Poisoning by Quaternary Pyridine Aldoximes. *British Journal of Pharmacology*, 14: 192–201.
- Huang Q., Zhang H., Hu S., Li F., Weng W., 2014. Biosensors and Bioelectronics Short Communication A Sensitive and Reliable Dopamine Biosensor Was Developed Based on the Au@carbon Dots – Chitosan Composite Film. *Biosensors and Bioelectronic*, 52: 277–280.
- Hussain R., Maji T.K., Maji T.K., 2013. Determination of Degree of Deacetylation of Chitosan and Their Effect on the Release Behavior of Essential Oil from Chitosan and Chitosan-Gelatin Complex Microcapsules. *International Journal of Advanced Engineering Applications*, 2: 4–12.
- Jayakumar R., Menon D., Manzoor K., Nair S. V, Tamura H., 2010. Biomedical Applications of Chitin and Chitosan Based Nanomaterials — A Short Review. *Carbohydrate Polymers*, 82: 227–232.
- Ji C., Xu M., Bao S., Cai C., Lu Z., Chai H., Yang F., 2013. Assembly of Three-Dimensional Interconnected Graphene-Based Aerogels and Its Application in Supercapacitors. *Journal of Colloid And Interface Science*, 407: 416–424.
- Jó T., Filipkowska U., Szymczyk P., Rodziewicz J., Mielcarek A., 2017. Effect of Ionic and Covalent Crosslinking Agents on Properties of Chitosan Beads and Sorption Effectiveness of Reactive Black 5 Dye. *Reactive & Functional Polymers*, 114: 58–74.
- Justin R., Chen B., 2014. Strong and Conductive Chitosan–reduced Graphene Oxide Nanocomposites for Transdermal Drug Delivery. *Journal of Materials Chemistry B*, 2: 3759–3770.
- Kang E.T., Neoh K.G., Tan K.L., 1998. Polyaniline: A Polymer with Many Interesting Intrinsic Redox States. *Progress in Polymer Science*, 23: 277–324.
- Kang X., Wang J., Wu H., Aksay I.A., Liu J., Lin Y., 2009. Glucose Oxidase-Graphene-Chitosan Modified Electrode for Direct Electrochemistry and Glucose Sensing. *Biosensors and Bioelectronics*, 25: 901–905.
- Khawaja H., Zahir E., Asghar M.A., Asghar M.A., 2018. Graphene Oxide, Chitosan and Silver Nanocomposite as a Highly Effective Antibacterial Agent against Pathogenic

- Strains. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 555: 246–255.
- Khor E., 1997. Methods for the Treatment of Collagenous Tissues for Bioprostheses. *Biomaterials*, 18: 95–105.
- Khor E., Lim L.Y., 2003. Implantable Applications of Chitin and Chitosan. *Biomaterials*, 24: 2339–2349.
- Kim M.K., Shanmuga Sundaram K., Anantha Iyengar G., Lee K.P., 2015. A Novel Chitosan Functional Gel Included with Multiwall Carbon Nanotube and Substituted Polyaniline as Adsorbent for Efficient Removal of Chromium Ion. *Chemical Engineering Journal*, 267: 51–64.
- Köne A.Ç., Büke T., 2014. The Evaluation of the Air Pollution Index in Turkey. *Ecological Indicators*, 45: 350–354.
- Krajewska B., 2004. Application of Chitin- and Chitosan-Based Materials for Enzyme Immobilizations: A Review. *Enzyme and Microbial Technology*, 35: 126–139.
- Kumar-Krishnan S., Prokhorov E., Hernández-Iturriaga M., Mota-Morales J.D., Vázquez-Lepe M., Kovalenko Y., Sanchez I.C., Luna-Bárcenas G., 2015. Chitosan/Silver Nanocomposites: Synergistic Antibacterial Action of Silver Nanoparticles and Silver Ions. *European Polymer Journal*, 67: 242–251.
- Kumar D., Pandey J., Raj V., Kumar P., 2017. A Review on the Modification of Polysaccharide Through Graft Copolymerization for Various Potential Applications. *The Open Medicinal Chemistry Journal*, 11: 109–126.
- Kumar M.N.V.R., 2000. A Review of Chitin and Chitosan Applications. *Reactive & Functional Polymers*, 46: 1–27.
- Kurita K., 2001. Controlled Functionalization of the Polysaccharide Chitin. *Progress in Polymer Science*, 26: 1921–1971.
- Łabudzińska A., Gorczyńska K., 1995. The UV Difference Spectra as a Characteristic Feature of Phenols and Aromatic Amines. *Journal of Molecular Structure*, 349: 469–472.
- Laus R., Fávere V.T. De, 2011. Competitive Adsorption of Cu(II) and Cd(II) Ions by

- Chitosan Crosslinked with Epichlorohydrin – Triphosphate. *Bioresource Technology*, 102: 8769–8776.
- Leones R., Reis P.M., Sabadini R.C., Ravaro L.P., Silva I.D.A., Camargo A.S.S. De, Donoso J.P., Magon C.J., Esperança J.M.S.S., 2017. A Luminescent Europium Ionic Liquid to Improve the Performance of Chitosan Polymer Electrolytes. *Electrochimica Acta*, 240: 474–485.
- Letheby H., 1862. XXIX.-On the Production of a Blue Substance by the Electrolysis of Sulphate of Aniline. *Journal of the Chemical Society*, 15: 161–163.
- Lim H.N., Huang N.M., Loo C.H., 2012. Facile Preparation of Graphene-Based Chitosan Films: Enhanced Thermal, Mechanical and Antibacterial Properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358: 525–530.
- Ma L., Zhou X., Xu L., Xu X., Zhang L., Chen W., 2015. Electrochimica Acta Chitosan-Assisted Fabrication of Ultrathin MoS₂/Graphene Heterostructures for Li-Ion Battery with Excellent Electrochemical Performance. *Electrochimica Acta*, 167: 39–47.
- Marcano D.C., Kosynkin D. V, Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z.Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M., 2010. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 4: 4806–4814.
- Marcasuzaa P., Reynaud S., Ehrenfeld F., Khoukh A., Desbrieres J., 2010. Chitosan-Graft-Polyaniline-Based Hydrogels: Elaboration and Properties. *Biomacromolecules*, 11: 1684–1691.
- Marroquin J.B., Rhee K.Y., Park S.J., 2013. Chitosan Nanocomposite Films: Enhanced Electrical Conductivity, Thermal Stability, and Mechanical Properties. *Carbohydrate Polymers*, 92: 1783–1791.
- Martins A.M., Eng G., Caridade G., Mano F., Reis R.L., 2014. Electrically Conductive Chitosan/Carbon Scaffolds for Cardiac Tissue Engineering. *Biomacromolecules*, 15: 635–643.
- Mathur N.K., Narang C.K., 1990. Chitin and Chitosan, Versatile Polysaccharides from Marine Animals. *Journal of Chemical Education*, 67: 938–942.
- Mattos R.I., Raphael E., Majid S.R., Arof A.K., Pawlicka A., 2012. Enhancement of

- Electrical Conductivity in Plasticized Chitosan Based Membranes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 554: 150–159.
- Maximillian J., Brusseau M.L., Glenn E.P., Matthias A.D., 2019. *Environmental and Pollution Science* (3rd Edition). Academic Press. Tucson, Arizona. 457–466 p.
- Mecerreyes D., 2011. *Polymeric Ionic Liquids: Broadening the Properties and Applications of Polyelectrolytes*. *Progress in Polymer Science*, 36: 1629–1648.
- Miessler G.L., Tarr D.A., 2007. *Inorganic Chemistry* (3rd Edition). Prentice Hall. 706 p.
- Mo K.H., Alengaram U.J., Jumaat M.Z., Lee S.C., Goh W.I., Yuen C.W., 2018. Recycling of Seashell Waste in Concrete: A Review. *Construction and Building Materials*, 162: 751–764.
- Mokrzycki W.S., Tatol M., 2011. Color Difference ΔE : A Survey. *Machine Graphics and Vision*, 20: 383–411.
- Mourya V.K., Inamdar N.N., 2008. Chitosan-Modifications and Applications: Opportunities Galore. *Reactive and Functional Polymers*, 68: 1013–1051.
- Muzzarelli R.A.A., 2009a. Chitins and Chitosans for the Repair of Wounded Skin, Nerve, Cartilage and Bone. *Carbohydrate Polymers*, 76: 167–182.
- Muzzarelli R.A.A., 2009b. Genipin-Crosslinked Chitosan Hydrogels as Biomedical and Pharmaceutical Aids. *Carbohydrate Polymers*, 77: 1–9.
- Muzzarelli R.A.A., Boudrant J., Meyer D., Manno N., Demarchis M., Paoletti M.G., 2012. Current Views on Fungal Chitin/Chitosan, Human Chitinases, Food Preservation, Glucans, Pectins and Inulin: A Tribute to Henri Braconnot, Precursor of the Carbohydrate Polymers Science, on the Chitin Bicentennial. *Carbohydrate Polymers*, 87: 995–1012.
- Nezakati T., Seifalian A., Tan A., Seifalian A.M., 2018. Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications. *Chemical Reviews*, 118: 6766–6843.
- Ngah W.S.W., Ghani S.A., Kamari A., 2005. Adsorption Behaviour of Fe(II) and Fe(III) Ions in Aqueous Solution on Chitosan and Cross-Linked Chitosan Beads. *Bioresource Technology*, 96: 443–450.

- Niedermeyer H., Hallett J.P., Villar-Garcia I.J., Hunt P.A., Welton T., 2012. Mixtures of Ionic Liquids. *Chemical Society Reviews*, 41: 7780–7802.
- Nwe N., Furuike T., Tamura H., 2014. Chapter One - Isolation and Characterization of Chitin and Chitosan from Marine Origin. *Advances in Food and Nutrition Research*, 72: 1–15.
- Obando D., Pantarat N., Handke R., Koda Y., Widmer F., Djordjevic J.T., Ellis D.H., Sorrell T.C., Jolliffe K.A., 2009. Synthesis, Antifungal, Haemolytic and Cytotoxic Activities of a Series of Bis(Alkylpyridinium)Alkanes. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 17: 6329–6339.
- Ogawa K., Hirano S., Miyanishi T., Yui T., Watanabe T., 1984. A New Polymorph of Chitosan. *Macromolecules*, 17: 973–975.
- Pathare P.B., Opara U.L., Al-Said F.A.J., 2013. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. *Food and Bioprocess Technology*, 6: 36–60.
- Peşman E., Laloğlu S., 2018. Recycling of Colored Office Paper. Part I: Pre-Bleaching with Formamidine Sulfinic Acid at Pulper. *BioResources*, 13: 3949–3957.
- Pierre A.C., Pajonk G.M., 2002. Chemistry of Aerogels and Their Applications. *Chemical Reviews*, 102: 4243–4265.
- Pillai C.K.S., Paul W., Sharma C.P., 2009. Chitin and Chitosan Polymers: Chemistry, Solubility and Fiber Formation. *Progress in Polymer Science*, 34: 641–678.
- Plechkova N. V, Seddon K.R., 2008. Applications of Ionic Liquids in the Chemical Industry. *Chem Soc Rev*, 37: 123–150.
- Prashanth K.V.H., Kittur F.S., Tharanathan R.N., 2002. Solid State Structure of Chitosan Prepared under Different N-Deacetylating Conditions. *Carbohydrate Polymers*, 50: 27–33.
- Richards J.A., Sears F.W., Wehr M.R., Zemansky M.W., 1964. *Modern College Physics*. Addison-Wesley Publishing Co. Inc. London. 440–448 p.
- Rinaudo M., 2006. Chitin and Chitosan: Properties and Applications. *Progress in Polymer Science*, 31: 603–632.

- Rinaudo M., Pavlov G., Desbrie J., Desbrières J., 1999. Influence of Acetic Acid Concentration on the Solubilization of Chitosan. *Polymer*, 40: 7029–7032.
- Saçak M., 2018. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara. 568 p.
- Saitô H., Tabeta R., Ogawa K., 1987. High-Resolution Solid-State ^{13}C NMR Study of Chitosan and Its Salts with Acids: Conformational Characterization of Polymorphs and Helical Structures as Viewed from the Conformation-Dependent ^{13}C Chemical Shifts. *Macromolecules*, 20: 2424–2430.
- Salman Y.A.K., Abdullah O.G., Hanna R.R., Aziz S.B., 2018. Conductivity and Electrical Properties of Chitosan - Methylcellulose Blend Biopolymer Electrolyte Incorporated with Lithium Tetrafluoroborate. *International Journal of Electrochemical Science*, 13: 3185–3199.
- Shahidi F., 1999. Food Applications of Chitin and Chitosans. *Food Science and Technology*, 10: 37–51.
- Shukla S.K., Mishra A.K., Arotiba O.A., Mamba B.B., 2013. International Journal of Biological Macromolecules Chitosan-Based Nanomaterials: A State-of-the-Art Review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 59: 46–58.
- Sowmiah S., Srinivasadesikan V., Tseng M.C., Chu Y.H., 2009. On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids. *Molecules*, 14: 3780–3813.
- Spasiano D., Marotta R., Di Somma I., Mancini G., 2015. Production of Pyridinecarboxy Aldehydes, Nicotinic and Isonicotinic and Picolinic Acids by TiO_2 -Sacrificial Photocatalysis at Ambient Conditions and in Aqueous Solution through Artificial Solar Radiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 163: 248–257.
- Spinks G.M., Lee C.K., Wallace G.G., Kim S.I., Kim S.J., 2006. Swelling Behavior of Chitosan Hydrogels in Ionic Liquid- Water Binary Systems. *Langmuir*, 22: 9375–9379.
- Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguyen S.T., Ruoff R.S., 2006. Graphene-Based Composite Materials. *Nature*, 442: 282–286.
- Suginta W., Khunkaewla P., Schulte A., 2013. Electrochemical Biosensor Applications of

- Polysaccharides Chitin and Chitosan. *Chemical Reviews*, 113: 5458–5479.
- Tang Z., Wu X., Guo B., Zhang L., Jia D., 2012. Preparation of Butadiene-Styrene-Vinyl Pyridine Rubber-Graphene Oxide Hybrids through Co-Coagulation Process and in Situ Interface Tailoring. *Journal of Materials Chemistry*, 22: 7492–7501.
- Thanpitcha T., Sirivat A., Jamieson A.M., Rujiravanit R., 2006. Preparation and Characterization of Polyaniline/Chitosan Blend Film. *Carbohydrate Polymers*, 64: 560–568.
- Thanpitcha T., Sirivat A., Jamieson A.M., Rujiravanit R., 2008. Physical and Electrical Properties of Chlorophyllin/Carboxymethyl Chitin and Chlorophyllin/Carboxymethyl Chitosan Blend Films. *Macromolecular Symposia*, 264: 168–175.
- Tiwari A., Singh V., 2007. Synthesis and Characterization of Electrical Conducting Chitosan-Graft-Polyaniline. *Express Polymer Letters*, 1: 308–317.
- Tolaimate A., Desbrieres J., Rhazi M., Alagui A., 2003. Contribution to the Preparation of Chitins and Chitosans with Controlled Physico-Chemical Properties. *Polymer*, 44: 7939–7952.
- Travlou N.A., Kyzas G.Z., Lazaridis N.K., Deliyanni E.A., 2013. Functionalization of Graphite Oxide with Magnetic Chitosan for the Preparation of a Nanocomposite Dye Adsorbent. *Langmuir*, 29: 1657–1668.
- Ulutürk C., 2016. Synthesis of Chitosan-Based Biocompatible Conductive Polymer for Biosensor Applications. Yüksek Lisans Tezi. Marmara Üniversitesi, Türkiye.
- Urzúa M.D., Ríos H.E., 2003. Adsorption of Poly(4-Vinylpyridine) N-Alkyl Quaternized at the Chloroform/Water Interface. *Polymer International*, 52: 783–789.
- Wang J., Jiang J., Chen W., Bai Z., 2016. Synthesis and Characterization of Chitosan Alkyl Urea. *Carbohydrate Polymers*, 145: 78–85.
- Wang X., Bai H., Yao Z., Liu A., Shi G., 2010. Electrically Conductive and Mechanically Strong Biomimetic Chitosan/Reduced Graphene Oxide Composite Films. *Journal of Materials Chemistry*, 20: 9032–9036.
- Welton T., 1999. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis.

- Chemical Reviews, 99: 2071–2084.
- Writer B., 2019. Lithium-Ion Batteries. Springer. Heidelberg, Germany. 163–193 p.
- Xu L., Huang Y., Zhu Q., Ye C., 2015. Chitosan in Molecularly-Imprinted Polymers: Current and Future Prospects. International Journal of Molecular Sciences, 16: 18328–18347.
- Yadav P., Yadav H., Shah V.G., Shah G., Dhaka G., 2015. Biomedical Biopolymers, Their Origin and Evolution in Biomedical Sciences: A Systematic Review. Journal of Clinical and Diagnostic Research, 9: 21–25.
- Yadav S.K., Jung Y.C., Kim J.H., Ko Y., Ryu H.J., Yadav M.K., Kim Y.A., Cho J.W., 2013. Mechanically Robust , Electrically Conductive Biocomposite Films Using Antimicrobial Chitosan-Functionalized Graphenes. Particle & Particle Systems Characterization, 30: 721–727.
- Yarlagadda V., Samaddar S., Paramanandham K., Shome B.R., Haldar J., 2015. Membrane Disruption and Enhanced Inhibition of Cell-Wall Biosynthesis: A Synergistic Approach to Tackle Vancomycin-Resistant Bacteria. Angewandte Chemie - International Edition, 54: 13644–13649.
- Yavuz A.G., 2010. Süstitüe Polianilin/Kitosan Kompozitlerinin Sentezi, Karakterizaasyonu ve Biyosensör Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Türkiye.
- Yavuz A.G., Uygun A., Bhethanabotla V.R., 2009. Substituted Polyaniline/Chitosan Composites: Synthesis and Characterization. Carbohydrate Polymers, 75: 448–453.
- Yeager J., Hrusch-Tuhta M.A., 1998. Low Level Measurements Handbook. Keithley Measurements Inc. Cleveland, Ohio. 4–24.
- Yılmaz S., 2008. Dy₂O₃, Eu₂O₃, Sm₂O₃ Katkılanmış β -Bi₂O₃ Tipi Katı Elektrolitlerin Sentezlenmesi, Karakterizasyonları Ve Katı Hal Oksijen İyonik İletkenliklerinin Araştırılması. Doktora Tezi. Gazi Üniversitesi, Türkiye.
- Younes I., Rinaudo M., 2015. Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications. Marine Drugs, 13: 1133–1174.
- Young R.J., Lovell P.A., 2011. Introducton to Polymers. CRC Press Taylor & Francis

Group. Boca Raton. 688 p.

- Yu J., Li Y., Lu Q., Zheng J., Yang S., Jin F., 2016. Synthesis, Characterization and Adsorption of Cationic Dyes by CS/P(AMPS-Co-AM) Hydrogel Initiated by Glow-Discharge-Electrolysis Plasma. *Iranian Polymer Journal*, 25: 423–435.
- Yusof Y.M., Illias H.A., Kadir M.F.Z., 2014. Incorporation of NH₄Br in PVA-Chitosan Blend-Based Polymer Electrolyte and Its Effect on the Conductivity and Other Electrical Properties. *Ionics*, 20: 1235–1245.
- Yusof Y.M., Majid N.A., Kasmani R.M., Illias H.A., Kadir M.F.Z., 2014. The Effect of Plasticization on Conductivity and Other Properties of Starch/Chitosan Blend Biopolymer Electrolyte Incorporated with Ammonium Iodide. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 603: 73–88.
- Zhang D., Wang Y., 2006. Synthesis and Applications of One-Dimensional Nano-Structured Polyaniline: An Overview. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 134: 9–19.
- Zhao R., Li X., Sun B., Zhang Y., Zhang D., Tang Z., Chen X., Wang C., 2014. Electrospun Chitosan/Sericin Composite Nanofibers with Antibacterial Property as Potential Wound Dressings. *International Journal of Biological Macromolecules*, 68: 92–97.



EKLERİ

EK 1. Sunulan tez kapsamında üretilen ‘‘A cross-linker containing aldehyde functionalized ionic liquid for chitosan’’ başlıklı makale

JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE, PART A: PURE AND APPLIED CHEMISTRY
2019, VOL. 56, NO. 9, 860–870
<https://doi.org/10.1080/10601325.2019.1617038>



A cross-linker containing aldehyde functionalized ionic liquid for chitosan

Alper Ömer Yaşar and İsmet Kaya

Department of Chemistry, Polymer Synthesis and Analysis Lab, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Turkey

ABSTRACT

The synthesis of conductive and eco-friendly new chitosan composite biopolymer with a novel aldehyde functionalized ionic liquids (AFILs) was investigated in this work. The AFILs, 1,1'-(pentane-1,5-diyl) bis(4-formylpyridin-1-ium) dibromide (C₅PyBr), 1,1'-(octane-1,8-diyl) bis(4-formylpyridin-1-ium) dibromide (C₈PyBr) and 1,1'-(decane-1,10-diyl) bis(4-formylpyridin-1-ium) dibromide (C₁₀PyBr) have been synthesized and they were characterized by FT-IR, UV-vis and ¹H-NMR and ¹³C-NMR, TG, and DSC analyses. The synthesized AFILs, C₅PyBr C₈PyBr and C₁₀PyBr were used as cross-linker for chitosan biopolymers and the cross-linked chitosan composites, chitosan/1,1'-(pentane-1,5-diyl)bis(4-formylpyridin-1-ium)dibromide (Ch/C₅PyBr), chitosan/1,1'-(octane-1,8-diyl)bis(4-formylpyridin-1-ium)dibromide (Ch/C₈PyBr) and chitosan/1,1'-(decane-1,10-diyl)bis(4-formylpyridin-1-ium)dibromide (Ch/C₁₀PyBr) were prepared. Herein, the synthesized AFILs have not only cross-linked chitosan, but also provide them the desired novel, functional groups. The prepared chitosan composites were characterized by FT-IR for the analysis of structural, TG and DSC for the thermal behavior, and an electrometer for the electrical conductivity. The electrical conductivity of the prepared Ch/C₅PyBr composite was measured as $1.69 \times 10^{-5} \pm 2.37 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ by the four-point probe at room temperature and this value is higher about 4500-fold than the electrical conductivity of the chitosan.

ARTICLE HISTORY

Received February 2019
Accepted May 2019

KEYWORDS

Chitosan; 4-pyridinecarboxaldehyde; ionic liquid; aldehyde functionalized ionic liquid; polymeric ionic liquids; conductive chitosan; crosslinking of chitosan

1. Introduction

Chitin is the abundant natural polysaccharide on earth and commonly derives from seashells such as crabs, lobsters, and shrimp, and the organisms including insects and fungi.^[1,2] Chitin consists of β -(1,4) linked residues of N-acetyl glucosamine (GlcNAc, 2-acetamido-2-deoxy- β -D-glucopyranose) and these GlcNAc groups can be converted to amino groups with the deacetylation of chitin by alkaline solutions (NaOH, e.g.) according to previous studies in the literature.^[3] This modified biopolymer with amine groups is called chitosan (Ch) and it is composed of randomly distributed β -(1-4)-linked D-Glucosamine.^[1,4] Ch has outstanding properties such as non-toxicity, biocompatibility, and biodegradability^[5] and is more suitable than chitin due to modifiable amino groups on the polymer backbone of chitosan.^[6–8] There are various application areas such as food and nutrition,^[9] packaging materials,^[10] treatment of wastewater,^[8,11,12] fuel cells,^[13] drug delivery systems,^[14] tissue engineering,^[15] wound dressing material,^[16] cell imaging,^[17,18] heterogeneous catalysis,^[19] supercapacitor,^[20] and antimicrobial application^[21] for Ch and its composite materials.^[22,23] Moreover, Ch composites have been prepared with good conductivity properties in the literature using chemical salts,^[24,25] polyaniline,^[26,27] carbon,^[28] multi-walled carbon nanotube,^[29] graphene oxide,^[30] and Fe₃O₄^[29] by researchers in recent years.

Recently, the preparation of crosslinking Ch has been caught the attention of researchers with the various cross-linker and these cross-linked Ch composites have been prepared by means of ionic and covalent bonds in the literature.^[31] In the previous studies, commercially available chemicals are commonly used in the preparation of cross-lined Ch biopolymers. These chemicals are triphosphate,^[32] polyacrylic acid,^[33] oxalic acid^[33] and polysaccharides^[34] used for ionic bonding and dialdehydes,^[35–37] epycholohydrine,^[38,39] and genipin^[40,41] used for covalent bonding. Particularly, the dialdehydes such as formaldehyde,^[42] glyoxal,^[43] and glutaraldehyde^[44] were prevalently investigated in the cross-linked Ch and their composites.

Ionic liquids (ILs) are organic salts called green chemicals. Imidazolium, pyridinium, ammonium, phosphonium, pyrrolidinium and guanidinium cations and halogens (Cl, Br and I), tetrafluoroborate, hexafluorophosphate, dicyanamide, thiocyanate, and methyl sulfate anions have widely investigated in the previous studies.^[45,46] ILs have been used for various applications such as chemical synthesis, electrochemistry, separations, lubrication, catalysis and antimicrobial effect due to their excellent properties; negligible vapor pressures, electrochemically stable, good solvent, high ionic mobility highly electrical conductivity, chemical stabilities and thermal stabilities.^[45–50] Researchers have been investigated the use of ILs in the Ch biopolymer in recent

CONTACT İsmet Kaya ✉ kayaismet@hotmail.com ☎ Çanakkale Onsekiz Mart University, Department of Chemistry, Polymer Synthesis and Analysis Lab., 17020 Çanakkale, Turkey.

Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/lmsa.

© 2019 Taylor & Francis Group, LLC

times.^[51–53] Additionally, the dialdehyde derivatives of Nucleosides and Nucleotides have been also synthesized by researchers.^[54]

In this paper, we synthesized AFIL molecules with dicationic pyridinium ring and double functional aldehyde groups. The synthesized AFILs were characterized by FT-IR, UV-vis and ¹H-NMR and ¹³C-NMR, TG, and DSC analyses. Contrary to the previous studies, the use of synthesized AFILs: C₅PyBr, C₈PyBr, and C₁₀PyBr were investigated as a cross-linker for Ch biopolymers instead of commercially available chemicals. The prepared Ch/C₅PyBr, Ch/C₈PyBr, Ch/C₁₀PyBr composites were prepared with the C_nPyBr (*n* = 5, 8 and 10), and characterized by FT-IR, TG, and DSC analyses. There are no functional groups in the backbone of commercially available chemicals used frequently in the crosslinking of Ch. However, the AFILs: C_nPyBr (*n* = 5, 8 and 10) with the dicationic pyridinium functional groups were used for the crosslinking of Ch biopolymers in this studies. Moreover, the electrical conductivity for the prepared Ch/C₅PyBr, Ch/C₈PyBr, and Ch/C₁₀PyBr composites was carried out by a four-point probe at room temperature. Herein, unlike the many previous studies, the synthesized AFILs: C_nPyBr (*n* = 5, 8 and 10) not only use a cross-linker but also improve the electrical conductivity as an ionic liquid.

2. Experimental

2.1. Materials

To synthesis AFILs, 4-pyridinecarboxaldehyde (4PA, 97%, Sigma-Aldrich), 1,5-dibromopentane (DBP, 97%, Alfa Aesar), 1,8-dibromooctane (DBO, 97%, Merck) and 1,10-dibromodecane (DBD, 97%, Alfa Aesar) were used. Chitosan (Ch, low molecular weight, Aldrich) and acetic acid (CH₃COOH, glacial (100%), Merck) was used for the preparation chitosan mixtures. Additionally, distilled water (Direct-Q® 3 UV, water purification system), acetonitrile (CH₃CN, 99%, Sigma-Aldrich) and ethanol (EtOH, %≥99.8, Sigma-Aldrich) were used throughout this investigation.

2.2. The synthesis of AFILs

For the synthesis of AFILs, 4PA and di-alkyl halogenures with various carbon chain lengths such as DBP, DBO, and DBD were used. The synthesis of AFILs has carried out N-alkylation reaction according to previous similar synthesis studies in the literature.^[55,56] AFILs molecules, C₅PyBr, C₈PyBr, and C₁₀PyBr were synthesized using 4PA-DBP, 4PA-DBO, and 4PA-DBD chemicals, respectively. Herein, 4PA was used 2.5-fold the molar amount of dihalides (DBP, DBO, and DBD). For the synthesis of C₅PyBr, briefly, 30.5 mmol of DBP was added drop wise to 50 mL CH₃CN and 76.2 mmol of 4PA was added drop wise to this mixture in the constant stirring rate at room temperature (RT). The obtained homogenous mixture was purged with N₂ gas to prove inert atmosphere for 30 min and the prepared mixture was stirred and refluxed for 24 h. The synthesized C₅PyBr at

the end of N-alkylation reaction was collected from reaction media by centrifugation with 7000 rpm for 1 min. The obtained C₅PyBr was washed with CH₃CN and centrifuged with 7000 rpm for 1 min to remove impurities. This washing process was repeated ten times to remove unreacted chemicals and the purified C₅PyBr was dried with a heat gun. As described above, AFIL C₈PyBr and C₁₀PyBr molecules were synthesized according to the same preparation of C₅PyBr with only using DBO for C₈PyBr and DBD for C₁₀PyBr instead of DBP as di-alkyl halogenure.

Color: Pale yellow for C₅PyBr; dark brown for C₈PyBr; and dark brown for C₁₀PyBr; Yield: 77.9 ± 1.6%, 28.5 ± 1.0% and 22.6 ± 1.0% for C₅PyBr, C₈PyBr, and C₁₀PyBr, respectively. FT-IR (ν , cm⁻¹): 3112, 3005, 2973, 2930, 2844, 1713, 1696, 1639, 1577, 1470, 1340 cm⁻¹ for C₅PyBr; 3119, 3041, 2929, 2857, 2695, 1707, 1639, 1461 cm⁻¹ for C₈PyBr; 3166, 3123, 3045, 2926, 2855, 2693, 1712, 1639, 1463 cm⁻¹ for C₁₀PyBr.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm): 10.23 ppm (aldehyde, O=CH), 9.21-8.09 (pyridinium ring, =CH, -CH), 4.66, 1.97 and 1.21 (methyl -CH₃) for C₅PyBr; 10.22 (aldehyde, O=CH), 9.38-8.08 (pyridinium ring, =C-H, -CH), 4.60, 1.89 and 1.26 (methyl -CH₃) for C₈PyBr; 10.22 (aldehyde, O=C-H), 9.38-8.08 (pyridinium ring, =C-H, -C-H), 4.60, 1.89 and 1.26 (methyl -CH₃) for C₁₀PyBr. Additionally, 3.35 (solvent, *H₂O) and 2.48 (solvent, *DMSO) for C₅PyBr, C₈PyBr, and C₁₀PyBr. ¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm): 190.52 (aldehyde, O=CH), 162.05-125.42 (pyridinium ring, =CH, -CH), 60.36, 30.39 and 22.38 (methyl, -CH₃) for C₅PyBr; 190.50 (aldehyde, O=CH), 162.01-125.41 (pyridinium ring, =C-H, -C-H), 60.63, 31.02 and 25.70 (methyl -CH₃) for C₈PyBr; 190.51 (aldehyde, O=C-H), 162.01-125.41 (pyridinium ring, =C-H, -C-H), 60.68, 31.08 and 25.82 (methyl -CH₃) for C₁₀PyBr. Additionally, 40.12-40.13 (solvent, *DMSO) for C₅PyBr, C₈PyBr, and C₁₀PyBr.

2.3. The preparation of chitosan composites using AFILs

Chitosan composites, Ch/C₅PyBr, Ch/C₈PyBr, and Ch/C₁₀PyBr were prepared using AFILs C_nPyBr (*n* = 5, 8 and 10) and 2%wt chitosan mixture dissolved v/v 1% CH₃COOH solution. First, 300 mg Ch was placed for 10 mL of distilled water and stirred at RT. Then, 150 μ L of glacial CH₃COOH solution was added to the mixture for the dissolution of Ch. The prepared mixture was stirred until homogeneous for about 12 at RT. The mixture was centrifuged with 7000 rpm for 10 min to remove the dissolved chitosan polymer chains and homogeneous mixture was separated by decantation from dissolved Ch. Then, 0.67 mmol C_nPyBr (*n* = 5, 8 or 10) was dissolved in a certain amount of distilled water and the prepared solution was added drop wise to the mixture containing Ch. Finally, the total volume 15 mL mixture containing 2%wt (300 mg) chitosan dissolved v/v 1% CH₃COOH solution and 0.67 mmol C_nPyBr (*n* = 5, 8 or 10) were prepared. The final mixture was stirred approximately 20 min for the certain mixing rate until viscous blend. This viscous blend was poured to plastic

Petri dishes and hold to provide the crosslinking of Ch with AFILs; C_n PyBr ($n=5, 8$ and 10) for 24 h at RT. Then, this Petri was placed to remove the solvent completely for 24 h at 60°C . The dried Ch/ C_n PyBr ($n=5, 8$ and 10) composites were washed with ethanol-distilled water solutions (80:20 v/v) and dried at 60°C for the characterization.

FT-IR (ν , cm^{-1}): 3600–3000, 2917, 2872 cm^{-1} , 1651, 1587, 1024 cm^{-1} for Ch; 3600–3100, 3126–3059 2923, 2878, 1639, 1026, cm^{-1} for Ch/ C_5 PyBr; 3600–3100, 3126–3059, 2927, 2862, 1639, 1026 cm^{-1} for Ch/ C_8 PyBr; 3600–3100, 3126–3059, 2925, 2858, 1639, 1026 for Ch/ C_{10} PyBr.

2.4. The swelling measurements

The dried Ch/ C_n PyBr ($n=5, 8$ and 10) composites were cut into approximately $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ and placed in the plastic bottle containing 50 mL distilled water at 25°C . The composites were taken out at certain times and the excess water was removed with filter paper from the surface of composites. Subsequently, the swelled composites were weighed. The swelling ratio (Q) was calculated from the change in mass of the samples using the following equation:

$$Q (\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

where W_1 is the weight of the composite in the media and W_0 is the weight of initial composite.

2.5. Characterization

Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, Perkin Elmer FT-IR spectrum One), hydrogen nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$), carbon nuclear magnetic resonance ($^{13}\text{C-NMR}$) Agilent 600 MHz Premium COMPACT NMR Magnet and ultraviolet-visible (UV-vis, AnalytikJena Specord 210) were used for the structural characterization. The thermal behavior of AFIL molecules and the prepared composites was determined by thermogravimetric analysis (TGA, Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis) in range of $50\text{--}1000^\circ\text{C}$ with $10^\circ\text{C min}^{-1}$ temperature increase in an N_2 gas atmosphere with 100 cc min^{-1} flow rate. Additionally, AFILs and Ch/ C_n PyBr ($n=5, 8$ and 10) composites were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) analysis using Perkin-Elmer Pyris Sapphire DSC between 50 and 450°C in N_2 atmosphere rate $10^\circ\text{C min}^{-1}$. The electrical conductivity measurements for the Ch and the prepared Ch/ C_n PyBr ($n=5, 8$ and 10) composites were carried out with a four-point probe (the number of measurements: 10 times) by temperature-controlled conductivity measuring device (ENTEK Electronics) at 25°C . The electrical conductivity of Ch was determined by using its pelletized samples.

3. Result and discussion

3.1. The structural characterization of the synthesized C_n PyBr ($n=5, 8$ and 10)

AFILs, C_5 PyBr, C_8 PyBr, and C_{10} PyBr were synthesized with 4PA containing aldehyde functional group and di-alkyl halogenures with different carbon chain lengths (DBP, DBO, and DBD). AFILs, C_5 PyBr, C_8 PyBr, and C_{10} PyBr were synthesized using 4PA-DBP, 4PA-DBO, and 4PA-DBD chemicals respectively. The synthesis method of this C_5 PyBr, C_8 PyBr and C_{10} PyBr molecules were schematically shown in Figure 1a. According to the presented method in Figure 1a, 4PA-DBP, 4PA-DBO or 4PA-DBD chemicals were added to CH_3CN as a solvent and this mixture was refluxed for 24 h after the reaction media were purged N_2 for the inert atmosphere. It is well-known that 4PA molecules have slightly basic characteristic due to unpaired electrons of a nitrogen atom in pyridine ring and this case was confirmed with the pKa value measurement of 4PA in the previous studies.^[57] Herein, this nitrogen atom in pyridine ring of 4PA with basic characteristics and bromo-alkanes groups were given to N-alkylation reaction and thus ionic liquid molecules such as C_5 PyBr, C_8 PyBr and C_{10} PyBr containing pyridinium salts were synthesized.

The percent of yield for C_5 PyBr is about 2.7-fold higher than C_8 PyBr and about 3.4-fold higher than C_{10} PyBr. It is clearly seen that the increase in carbon chain length in used di-alkyl halogenure has been shown to decrease efficiency in AFIL synthesis and it is apparent that C_5 PyBr have been synthesized more effective than C_8 PyBr and C_{10} PyBr. The synthesized C_5 PyBr is more suitable for the use as cross-linker in the preparation chitosan composites according to the obtained yield results for C_5 PyBr, C_8 PyBr, and C_{10} PyBr. Figure 1b shows the FTIR spectra of 4PA, DBP and C_5 PyBr with arbitrary units (T%). The FTIR spectrum of 4PA

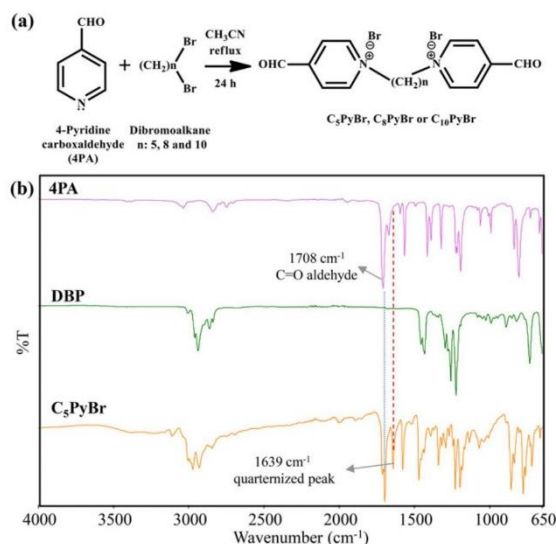


Figure 1. Schematic representation of the synthesis for C_5 PyBr, C_8 PyBr and C_{10} PyBr (a) and FT-IR spectra of 4PA, DBP and C_5 PyBr (b).

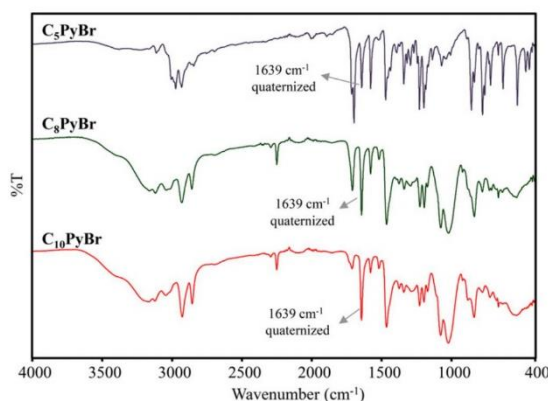


Figure 2. FT-IR spectra of C_5 PyBr, C_8 PyBr and C_{10} PyBr.

displayed the band at 3038, 2840 and 2749 cm^{-1} due to C-H aromatic, C-H aliphatic and C-H aldehyde groups, respectively. The band at 1708 cm^{-1} is owing to the vibrations of C=O aldehyde group. In the FTIR spectrum of DBP, the bands at 2961, 2939, 2864 and 2839 cm^{-1} are related to the vibrations of C-H in the carbon chain of DBP. The FTIR spectrum of C_5 PyBr synthesized from 4PA and DBP, it is seen that the bands at 3112 cm^{-1} for aromatic C-H, 2973 and 2930 cm^{-1} for aliphatic C-H and 1713 cm^{-1} for C=O. Further, the new peak, the band at 1639 cm^{-1} is seen due to the quaternized nitrogen atom in pyridinium ring of C_5 PyBr.^[58,59] This quaternized peak is confirmed to N-alkylation reactions between 4PA and DBP molecules. In other words, the synthesis of C_5 PyBr, C_8 PyBr, and C_{10} PyBr was confirmed by means of N-alkylation reactions.

The FTIR spectra of C_5 PyBr, C_8 PyBr, and C_{10} PyBr are presented in Figure 2. The bands appeared at 3112 and 3005 cm^{-1} are attributed to =C-H and C-H stretching vibrations of pyridinium ring. The bands at 2973, 2930 cm^{-1} and 2844 are related with aliphatic C-H and aldehyde C-H groups. It is seen that the bands at 1713 and 1696 cm^{-1} for C=O group, the bands at 1577 and 1470 cm^{-1} for the pyridinium ring, the band at 1340 cm^{-1} for C-N group and the band 1639 cm^{-1} for C=N in the pyridinium ring attributed quaternized nitrogen atom. The FTIR spectra of C_8 PyBr and C_{10} PyBr displayed almost the same with the FTIR spectra of C_5 PyBr. In the FTIR spectra of C_8 PyBr and C_{10} PyBr, the bands at 3166 and 3041 cm^{-1} for the stretching vibrations of aromatic C-H, the bands at 2929 and 2855 cm^{-1} for the stretching vibrations of aliphatic C-H and 2695–2693 cm^{-1} for the stretching vibrations of aldehyde C-H groups were observed. The bands at 1707 and 1712 cm^{-1} for aldehyde C=O group, the bands at 1461 and 1463 cm^{-1} for the pyridinium ring, and the band at 1639 cm^{-1} attributed quaternized nitrogen atom.

The UV absorption spectra of C_5 PyBr, C_8 PyBr, and C_{10} PyBr were shown in Figure 3a–c with the initial molecules such as 4PA, DBP, DBO, and DBD. The maximum absorption wavelength values for UV spectrum of 4PA are determined as 202, 257 and 263 nm in Figure 3a–c. The absorption at 257 nm belongs to the characteristic

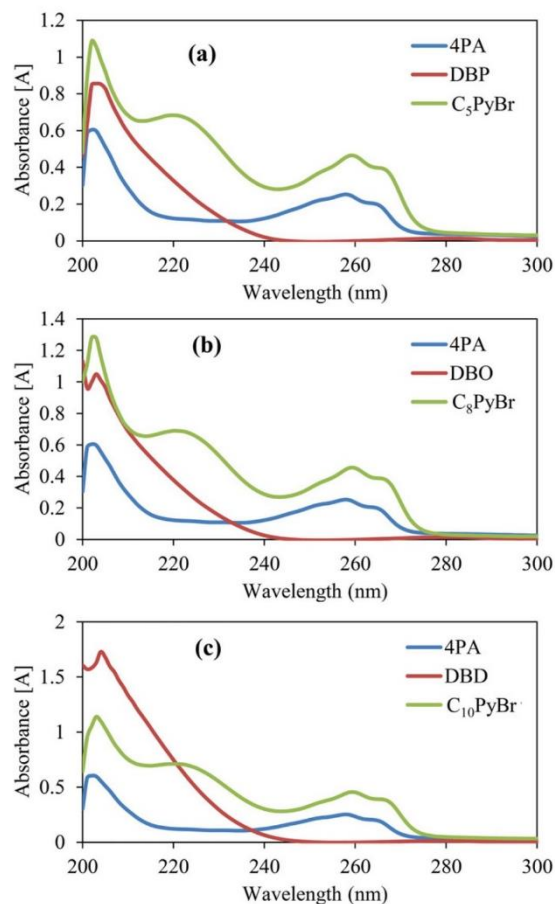
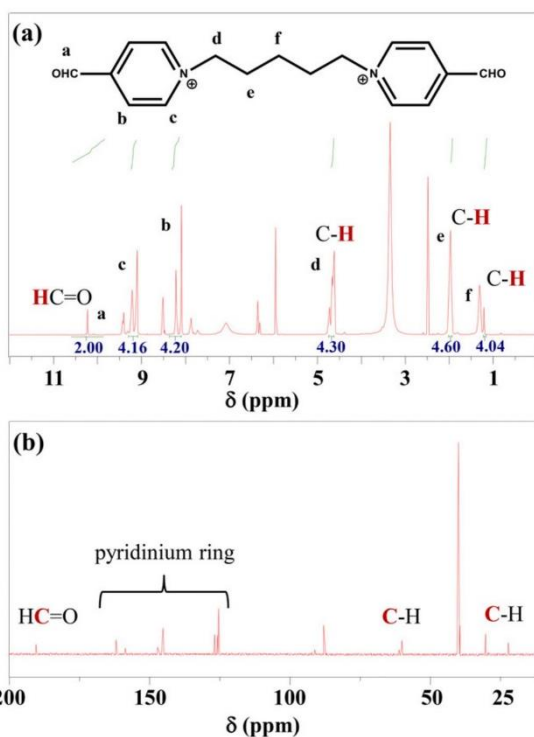
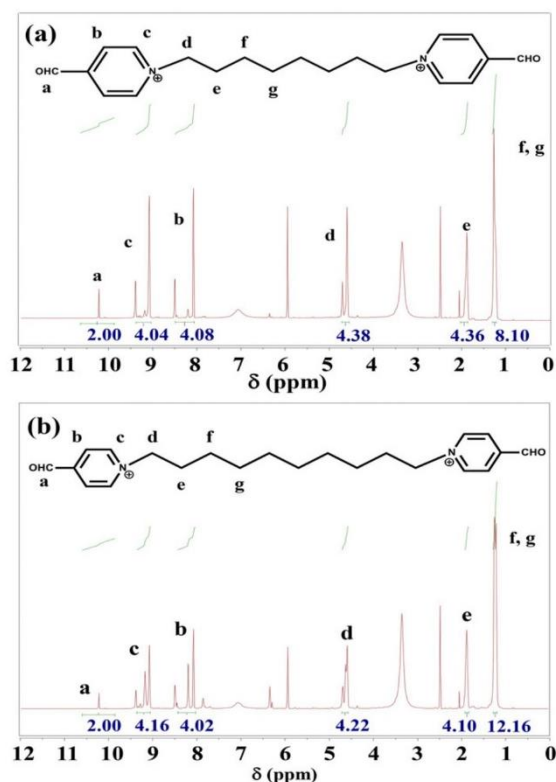


Figure 3. UV-vis spectra of 4PA, DBP, C_5 PyBr (a), 4PA, DBO, C_8 PyBr (b) and 4PA, DBD, C_{10} PyBr (c).

absorption of pyridine corresponding the $n-\pi^*$ transition in the spectrum of 4PA.^[60,61] The maximum absorption wavelength value in UV spectra of DBP, DBO, and DBD is observed at approximately 202 nm in Figure 3a–c. The maximum absorption wavelengths at 202, 220, 258–259 and 264 nm displayed in the UV absorption spectra of C_5 PyBr, C_8 PyBr, and C_{10} PyBr. It is clearly seen that the absorption peak at 220 nm appeared in the UV absorption spectra of C_5 PyBr, C_8 PyBr, and C_{10} PyBr. This absorption peak was attributed quaternized nitrogen atom in pyridine ring of C_5 PyBr, C_8 PyBr, and C_{10} PyBr.

$^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ results of C_5 PyBr were shown in Figure 4. It is seen that the aldehydes functional groups at 10.23 ppm, pyridinium ring protons between 9.21 and 8.09 ppm and the methyl protons in the carbon chains between 4.66 and 1.21 ppm in the $^1\text{H-NMR}$ of C_5 PyBr. The AFILs, C_5 PyBr, C_8 PyBr, and C_{10} PyBr have similar structure apart from the carbon chain lengths and their $^1\text{H-NMR}$ results are almost same. Therefore, the obtained $^1\text{H-NMR}$ spectral data of C_5 PyBr, C_8 PyBr, and C_{10} PyBr were clearly seen aldehydes functional groups at 10.22–10.23 ppm,

Figure 4. $^1\text{H-NMR}$ (a) and $^{13}\text{C-NMR}$ (b) spectra of C_5PyBr .Figure 5. $^1\text{H-NMR}$ spectra of C_8PyBr (a) and C_{10}PyBr (b).

pyridinium ring protons between 9.39 and 8.08 ppm and the methyl protons in the carbon chains between 4.66 and 1.21 ppm. Additionally, $^1\text{H-NMR}$ spectral data with the integration values of C_5PyBr , C_8PyBr , and C_{10}PyBr were given in Figure 5. The obtained results $^1\text{H-NMR}$ from The aldehyde groups of AFILs are significant for preparation cross-linked chitosan biopolymers and these aldehyde groups are affirmed with the obtained $^1\text{H-NMR}$ results. The aldehyde groups are very significant for the Ch biopolymers and these aldehyde groups and the amine groups in the polymer backbone of Ch are reacted and they consist of imine bonds provided crosslinking of Ch.^[35] In the $^{13}\text{C-NMR}$ result of C_5PyBr , the functional aldehyde carbon at 190–52 ppm, the pyridinium ring carbons between 162.05 and 125.42 and the methyl carbons between 60.36 and 22.38 ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ results are also almost same as $^1\text{H-NMR}$ results due to their similar structure of the C_nPyBr (n : 5, 8 and 10). In the obtained $^{13}\text{C-NMR}$ spectral data of C_5PyBr , C_8PyBr , and C_{10}PyBr , it is seen that the functional aldehyde carbon at 190.50–190.52 ppm, the pyridinium ring carbons between 162.05 and 125.41 ppm and the methyl carbons between 60.68 and 22.38 ppm. The obtained $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ results for the C_nPyBr (n : 5, 8 and 10) have been similar with the prepared pyridinium ionic liquids in the previous studies.^[55,59] The aldehyde groups were also presented with the $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ analyses in this investigation. It is important to aldehyde groups for AFILs to prepare cross-

linked chitosan biopolymers and the obtained $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ results are proof aldehyde groups in C_5PyBr , C_8PyBr , and C_{10}PyBr . It is clearly seen that the aldehyde groups of the synthesized C_5PyBr , C_8PyBr and C_{10}PyBr were preserved from $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ results of C_5PyBr , C_8PyBr and C_{10}PyBr , and these aldehyde groups were linked up with the amine groups of chitosan biopolymers.

The used Ch biopolymer has about 75% glucosamine groups ($-\text{NH}_2$) in its polymer backbone and it is theoretically proper that the use of AFILs such as C_5PyBr , C_8PyBr and C_{10}PyBr up to half of the mol amount of $-\text{NH}_2$ groups in the Ch biopolymer for the crosslinking of CH biopolymers. The yield of the cross-linked percentage of chitosan using C_5PyBr , C_8PyBr and C_{10}PyBr were calculated by the following formula according to experimental data. The initial weight for chitosan and AFILs such as C_5PyBr , C_8PyBr , and C_{10}PyBr is described m_{Ch} and m_{AFIL} , respectively. The weight of the prepared $\text{Ch}/\text{C}_n\text{PyBr}$ (n : 5, 8 and 10) is also described as $m_{\text{Ch}/\text{C}_n\text{PyBr}}$.

$$\text{Cross-linked\%} = (m_{\text{Ch}} + m_{\text{AFIL}}/m_{\text{Ch}/\text{C}_n\text{PyBr}}) \times 100 \quad (2)$$

The percent of cross-linked values for $\text{Ch}/\text{C}_n\text{PyBr}$ (n : 5, 8 and 10) were calculated as approximately 100, 97 and 96%, respectively. The C_5PyBr , C_8PyBr , and C_{10}PyBr were almost cross-linked about one hundred percent and it is confirmed with the theoretical and experimental data according to

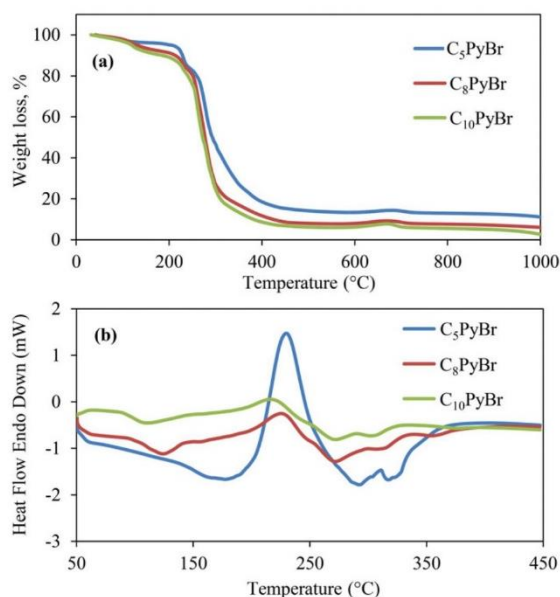


Figure 6. TG (a) and DSC (b) analysis results of the synthesized C₅PyBr, C₈PyBr, and C₁₀PyBr.

these results. Moreover, the frequency of linkage for Ch/C_nPyBr (*n*: 5, 8 and 10) composites were calculated approximately as 100–110 wt% by the mass percentage of chitosan and AFILs according to the obtained results.

3.2. Thermal stability of the synthesized C_nPyBr (*n*: 5, 8 and 10)

Thermal degradation behavior of C₅PyBr, C₈PyBr, and C₁₀PyBr was determined by thermogravimetric (TG) analysis (the increase in temperature versus the percent of decrease mass) under an inert atmosphere using N₂ gas. TG curves of C₅PyBr, C₈PyBr, and C₁₀PyBr were shown in Figure 6a. According to the TG curve of C₅PyBr, the weight loss was found about 6, 80 and 3% for 50–220, 220–500 and 500–1000 °C, respectively. The weight loss of the TG curve of C₈PyBr was obtained as 11% between 50 and 220 °C, 81% between 220 and 500 °C and 2% between 500 and 1000 °C. Similarly, the weight loss of the TG curve of C₁₀PyBr was determined as 14, 80 and 3% for 50–220, 220–500 and 500–1000 °C, respectively. The total weight loss values were found approximately 89% for C₅PyBr, 94% for C₈PyBr and 97% for C₁₀PyBr in the range of 50–1000 °C. It is apparent that C₅PyBr, C₈PyBr, and C₁₀PyBr are contained approximately 6–14% the moisture and the sorting of their moisture holding capacity was determined as C₅PyBr > C₈PyBr > C₁₀PyBr. It is clearly seen that when the percentage of moisture value is removed from the percentage of total weight loss value, the percentage of total weight loss values are almost the same for the C₅PyBr, C₈PyBr, and C₁₀PyBr. Moreover, thermal degradation behavior of C₅PyBr, C₈PyBr, and C₁₀PyBr was also investigated by DSC analysis and the obtained curves were shown in Figure 6b.

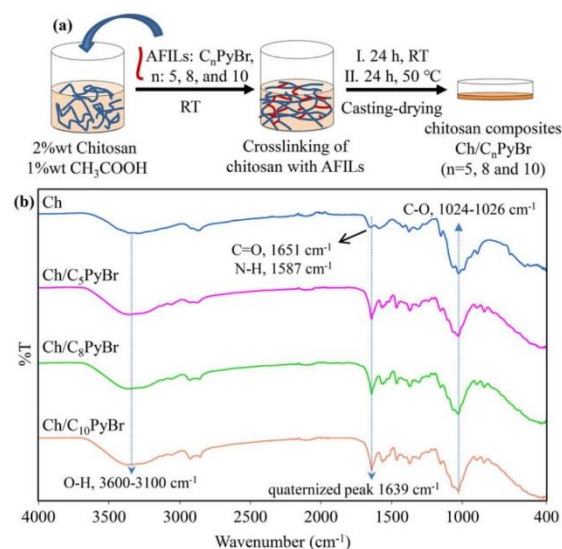


Figure 7. Schematic representation of preparation cross-linked chitosan (a) and FT-IR spectra of Ch, Ch/C₅PyBr, Ch/C₈PyBr and Ch/C₁₀PyBr (b).

There are three endothermic peaks at approximately 180, 290 and 320 °C and one exothermic peak at 240 °C in the DSC curve of C₅PyBr. It is seen that four endothermic peaks at 130, 270, 300 and 360 °C and, one exothermic peak at 230 °C for the DSC curve of C₈PyBr. In the DSC curve of C₁₀PyBr, the endothermic peaks at 120, 270, 300 °C and exothermic peak at 230 °C are obtained. The exothermic peaks are the crystallization temperature of C_nPyBr (*n*: 5, 8 and 10). It is determined that the crystallization property of molecules is generally related with carbon chain length and the odd-even effect in the previous studies.^[62,63] The physical properties of pyridinium based ionic liquids are mainly related to their number and length of the alkyl substituent. With the increasing alkyl chain length in the pyridinium based ionic liquid, the density decreases and the viscosity increases.^[63] Moreover, it was determined that the even-numbered *n*-alkanes have higher melting point and density.^[62] Herein, C₅PyBr was exhibited preferable crystallization property than C₈PyBr, and C₁₀PyBr due to their shorter carbon chain length.

3.3. The structural characterization of the prepared Ch/C_nPyBr (*n*: 5, 8 and 10)

Figure 7a shows schematically the preparation method of cross-linked chitosan composites: Ch/C₅PyBr, Ch/C₈PyBr, and Ch/C₁₀PyBr with AFILs such as C₅PyBr, C₈PyBr, and C₁₀PyBr. According to this preparation method, 2%wt chitosan mixture was prepared with 1% CH₃COOH solution in RT and AFILs: C₅PyBr, C₈PyBr, and C₁₀PyBr were added to this mixture drop wise. The prepared mixture was stirred until homogenous and viscous and then, the obtained chitosan composites were poured to Petri dishes. Finally, these mixtures containing Ch/C_nPyBr (*n*: 5, 8 and 10) was dried in RT for 24 h and in the oven at 50 °C for 24 h.

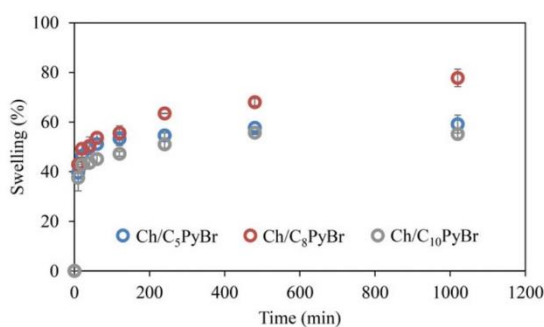


Figure 8. The swelling behaviors of Ch/C_nPyBr ($n = 5, 8$ and 10) composites.

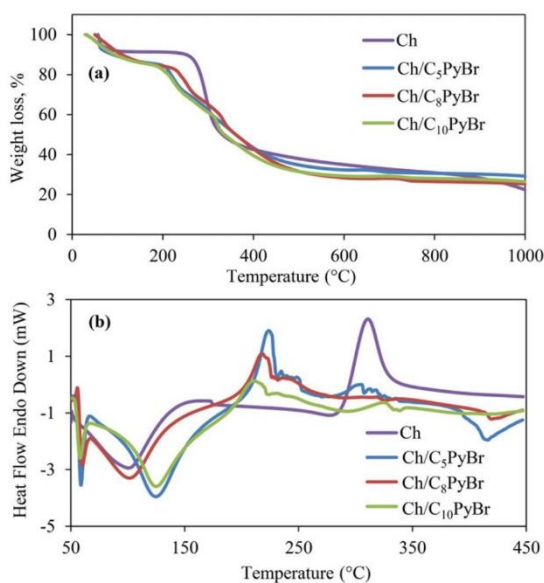


Figure 9. TG (a) and DSC (b) curves of Ch, Ch/C₅PyBr, Ch/C₈PyBr and Ch/C₁₀PyBr.

The FTIR spectra of Ch, Ch/C₅PyBr, Ch/C₈PyBr, and Ch/C₁₀PyBr were shown in Figure 7b. The characteristic bands, broad peak O–H stretching vibrations at 3600–3000 cm^{-1} , aliphatic stretching vibrations at 2917 and 2872 cm^{-1} , C=O stretching vibrations at 1651 cm^{-1} , N–H stretching vibrations at 1587 cm^{-1} and, C–O stretching vibrations at 1024 cm^{-1} were recorded in the FTIR spectra of Ch. The broadband of –OH stretching vibration in the range of 3100–3600, the quaternized peak at 1639 cm^{-1} , the stretching vibration of ether groups at 1026 cm^{-1} were jointly observed in the FTIR spectra of Ch/C₅PyBr, Ch/C₈PyBr, and Ch/C₁₀PyBr. Herein, the quaternized peak at 1639 cm^{-1} [58,59] appeared from the AFILs such as C₅PyBr, C₈PyBr, and C₁₀PyBr, and this result is confirmed to the preparation composite Ch/C_nPyBr ($n = 5, 8$ and 10). The aromatic C–H stretching vibrations at 3126 and 3059 cm^{-1} was observed in the FTIR spectra of Ch/C₅PyBr, Ch/C₈PyBr, and Ch/C₁₀PyBr. The aliphatic C–H stretching vibrations at 2923–2878, 2927–2862 and 2925–2858 cm^{-1} were seen for

Ch/C₅PyBr, Ch/C₈PyBr and Ch/C₁₀PyBr, respectively. The synthesized AFILs: C₅PyBr, C₈PyBr, and C₁₀PyBr have the peaks at 1713–1696 cm^{-1} due to C=O groups and these peaks were disappeared in the FT-IR of Ch/C₅PyBr, Ch/C₈PyBr, and Ch/C₁₀PyBr. The imine bonds (–C=N–) are occurred about at 1634 cm^{-1} in previous studies [57] and the peaks of imine bonds in the Ch/C_nPyBr ($n = 5, 8$ and 10) are overlapped with the quaternized peaks (1639 cm^{-1}) [58] of C_nPyBr ($n = 5, 8$ and 10). It is confirmed that the prepared of cross-linked Ch/C_nPyBr ($n = 5, 8$ and 10) composites are accomplished from the obtained FT-IR results. Additionally, the presence of aromatic C–H stretching vibrations at 3126 and 3059 cm^{-1} in the obtained FT-IR is another proof of the successful preparation of Ch composites.

Hydrogels can absorb and retain a large amount of water in their structure with hydrophilic 3-D network structures and they swell in the various ratios depending their percent of cross-linked, functional groups and porosity. The water-swelling ratio of Ch/C_nPyBr ($n = 5, 8$ and 10) composites was measured at various time intervals and the results were given Figure 8. The swelling ratio of Ch/C₅PyBr, Ch/C₈PyBr, and Ch/C₁₀PyBr composites was calculated as 59.1, 77.8 and 55.2%, respectively. It is well-known that chitosan biopolymer chains have hydrophilic functional groups such as –OH and NH₂. Moreover, the prepared Ch/C_nPyBr ($n = 5, 8$ and 10) composites have functional pyridinium and imine groups. It is clearly seen that the obtained swelling ratio values is close for the composites due to the similar percent of cross-linked and functional groups. In addition, the swelling behavior of the prepared composites is a proof that they are cross-linked polymers.

3.4. The thermal behavior of the prepared Ch/C_nPyBr ($n = 5, 8$ and 10)

Thermal degradation behavior of Ch/C₅PyBr, Ch/C₈PyBr, and Ch/C₁₀PyBr was investigated by TG analysis under inert N₂ gas atmosphere and their recorded TG curves were given in Figure 9a. The percentage of weight loss values for the TG curve of Ch, about 8% for 50–100 °C, about 5% for 100–270 °C, about 39% for 270–340 °C and about 26% for 340–1000 °C were calculated. The weight loss determined as 8% for 50–100 °C is a result from the moisture in the air. The weight loss calculated about 5% between 100 and 270 °C for Ch is related with moisture both and the beginning degradation of Ch. It is clearly seen that the weight loss of Ch was decreased drastically at 270–340 °C due to the degradation of Ch polymer chains and then degradation of Ch proceeded gradually at 340–1000 °C. The residual percentage value for Ch was found as approximately 22% between the ranges of 50–1000 °C. The percentage of weight loss values of Ch/C₅PyBr was found about 11, 4, 50 and 6% for 50–100, 100–200, 200–500 and 500–1000 °C, respectively. Similarly, the percentage of weight loss values about 11, 6, 52, 5% for Ch/C₈PyBr and 11, 7, 51, 5% for Ch/C₁₀PyBr was calculated in the range of 50–100, 100–200, 200–500 and 500–1000 °C, respectively. The residual percentage of

weight values, about 29% for Ch/C₅PyBr, about 25% for Ch/C₈PyBr and about 26% for Ch/C₁₀PyBr. It is apparent that the thermal durability of prepared Ch/C_{*n*}PyBr (*n* = 5, 8 and 10) composites is slightly better than the Ch biopolymer according to the obtained TG results. Additionally, the prepared Ch/C₅PyBr, Ch/C₈PyBr, and Ch/C₁₀PyBr were also characterized by DSC analysis and the obtained data were given in Figure 9b. The endothermic peak at approximately 100 °C and the exothermic peak at 320 °C were displayed in the DSC analysis of Ch. In DSC analysis of Ch/C_{*n*}PyBr (*n* = 5, 8 and 10) The endothermic peaks at 125 and 415 °C and the exothermic peak at 225 °C for Ch/C₅PyBr, the endothermic peaks at 105 and 420 °C and the exothermic peak at 220 °C for Ch/C₈PyBr and the endothermic peaks at 125 °C and the exothermic peak at 210 °C for Ch/C₁₀PyBr were clearly seen with the obtained DSC data. Herein, the exothermic peaks at 210, 220 and 225 °C appeared from Ch/C₅PyBr, Ch/C₈PyBr, and Ch/C₁₀PyBr, respectively. Moreover, the exothermic peak at 320 °C in the DSC of Ch was largely decreased after the preparation Ch/C_{*n*}PyBr (*n* = 5, 8 and 10) composites using AFILs.

3.5. The electrical conductivity of the prepared Ch/C_{*n*}PyBr (*n* = 5, 8 and 10)

Chitosan biopolymers are nonconductive but they can be gained with their composites with prepared electrical conductive ionic liquids.^[64,65] It is well-known that ionic liquids have high electrical conductivity through the mobile charge carries.^[47] Herein, the composite of chitosan biopolymers were prepared with the charged AFILs and their conductivity was increased by means of electrostatic interactions under the applied voltage. Furthermore, ionic liquids provide preferable separation of the chitosan polymer chains and so, the mobile charge carries have more apparent movements.^[65] As a result of this, the conductivity of the chitosan-composites increases.

The electrical conductivity behavior of Ch and the prepared Ch/C₅PyBr, Ch/C₈PyBr and Ch/C₁₀PyBr composites were investigated by using the four-probe method at RT. The electrical conductivity of chitosan was measured approximately between $\sim 10^{-9}$ and 10^{-10} S cm⁻¹ in the previous studies.^[28,29] Similarly, the electrical conductivity of chitosan was also found as $3.74 \times 10^{-9} \pm 1.31 \times 10^{-9}$ with four-point probe measurements at RT. The electrical conductivity value of prepared Ch/C₅PyBr, Ch/C₈PyBr, and Ch/C₁₀PyBr were measured as $1.69 \times 10^{-5} \pm 2.37 \times 10^{-5}$, $1.07 \times 10^{-5} \pm 2.41 \times 10^{-5}$ and $1.31 \times 10^{-5} \pm 2.44 \times 10^{-5}$ S cm⁻¹, respectively. The high standard deviation values for the electrical conductivity of the prepared Ch/C_{*n*}PyBr (*n* = 5, 8 and 10) composites were arisen from due to their variable electrical conductivity values in range of 10^{-5} – 10^{-7} . It is clearly seen that the electrical conductivity of the prepared Ch/C_{*n*}PyBr (*n* = 5, 8 and 10) composites are approximately higher 4500-fold than the electrical conductivity of bare Ch biopolymers. The conductivity values of prepared conductive Ch composites in the previous studies were summarized in Table 1. The various conductive Ch composites such as

Table 1. The electrical conductivity values of chitosan composites in some previous studies.

Composite	Conductivity (S cm ⁻¹)	Ref.
Chitosan	$\sim 10^{-9}$ – 10^{-10}	[28,29]
Chitosan	$3.74 \times 10^{-9} \pm 1.31 \times 10^{-9}$	This study
5% MWNT/Chitosan	5.34×10^{-7}	[29]
CM-chitosan-NaCl	1.61×10^{-7}	[66]
Chitosan-methylcellulose-LiBF ₄	3.74×10^{-6}	[25]
ChGM-5-1.2	1.1×10^{-5}	[67]
Fe ₃ O ₄ /MWNT/Chitosan	1.49×10^{-4}	[29]
Chitosan-starch-NH ₄ I	3.04×10^{-4}	[68]
PVA-chitosan-NH ₄ Br	7.68×10^{-4}	[24]
Ch/C ₅ PyBr	$1.69 \times 10^{-5} \pm 2.37 \times 10^{-5}$	This study

$\sim 10^{-9}$ – 10^{-10} S cm⁻¹ for Chitosan^[28,29], 5.34×10^{-7} S cm⁻¹ for 5% MWNT/Chitosan^[29], 1.61×10^{-7} S cm⁻¹ for CM-chitosan-NaCl^[66], 3.74×10^{-6} S cm⁻¹ for chitosan-methylcellulose with 40 wt.% LiBF₄^[25], 1.1×10^{-5} S cm⁻¹ for ChGM-5-1.2^[67], 1.49×10^{-4} S cm⁻¹ for 5% Fe₃O₄/MWNT/Chitosan nanocomposites^[29], 3.04×10^{-4} S cm⁻¹ for chitosan-starch-NH₄I^[68], 7.68×10^{-4} S cm⁻¹ for PVA-chitosan with 30 wt% NH₄Br^[24] have been prepared in the literature. It is determined that the obtained conductivity results for the prepared Ch/C₅PyBr, Ch/C₈PyBr, and Ch/C₁₀PyBr were preferable and comparable according to previous studies in Table 1.

4. Conclusion

We synthesized as plasticizer new AFILs with the dicationic pyridinium functional groups, C_{*n*}PyBr (*n* = 5, 8 and 10) instead of commercially available chemicals (glutaraldehyde etc.) in the previous studies and their structural characterizations were carried out by FT-IR, UV-vis, ¹H-NMR, and ¹³C-NMR. Additionally, the thermal stability of AFILs was determined with TG and DSC analyses. Herein, we designed AFILs as pyridinium based ionic liquid with the double aldehyde groups unlike the previous studies. The yield% of synthesized C₅PyBr is higher approximately 2.7-fold and 3.4-fold than the synthesized C₈PyBr and C₁₀PyBr, respectively. The obtained result can be related with the carbon chain lengths of synthesized AFILs and it is apparent that five carbons as chain length in dibromoalkane (C₅PyBr) is suitable than eight and ten carbons as chain length in dibromoalkane. The new Ch/C_{*n*}PyBr (*n* = 5, 8 and 10) composite biopolymers were prepared by using the synthesized AFILs: C_{*n*}PyBr (*n* = 5, 8 and 10) and chitosan. The prepared Ch/C_{*n*}PyBr (*n* = 5, 8 and 10) composites were characterized by FT-IR for the analysis of structural, TG and DSC for the thermal behavior, and an electrometer for the conductivity property. The electricity conductivity value of prepared Ch/C₅PyBr composite was measured as $1.69 \times 10^{-5} \pm 2.37 \times 10^{-5}$ by an electrometer. The electrical conductivity value of chitosan has been enhanced approximately ten thousand times with the Ch/C_{*n*}PyBr (*n* = 5, 8 and 10) composites prepared using AFILs. The dried Ch biopolymer is almost insulator and various materials such as carbon nanotubes, graphene oxide and metal nanoparticles are commonly used to improve conductivity of Ch biopolymers. Consequently, the obtained characterization results

demonstrate that AFILs: C₅PyBr, C₈PyBr, C₁₀PyBr are proper ionic liquids for the cross-linking of chitosan. Moreover, these synthesized AFILs not only provide the cross-linking but also increase the electrical conductivity as an ionic liquid for the chitosan biopolymers. The prepared Ch/C_nPyBr (*n* = 5, 8 and 10) composites have also high potential to be used in the future prevalent applications such as biocompatible conductivity materials and absorbents in the literature.

References

- [1] Rinaudo, M. Chitin and Chitosan: Properties and Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 603–632. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001.
- [2] Rafique, A.; Mahmood Zia, K.; Zuber, M.; Tabasum, S.; Rehman, S. Chitosan Functionalized Poly(Vinyl Alcohol) for Prospects Biomedical and Industrial Applications: A Review. *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, *87*, 141–154. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.02.035.
- [3] Aranaz, I.; Mengibar, M.; Harris, R.; Paños, I.; Miralles, B.; Acosta, N.; Galed, G.; Heras, A. Functional Characterization of Chitin and Chitosan. *Curr. Chem. Biol.* **2009**, *3*, 203–230. DOI: 10.2174/187231309788166415.
- [4] Kumar, M. N. V. R.; Muzzarelli, R. A. A.; Muzzarelli, C.; Sashiwa, H.; Domb, A. J. Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6017–6084. DOI: 10.1021/cr030441b.
- [5] Kumari, A.; Yadav, S. K.; Yadav, S. C. Biodegradable Polymeric Nanoparticles Based Drug Delivery Systems. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2010**, *75*, 1–18. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2009.09.001.
- [6] Harish Prashanth, K. V.; Tharanathan, R. N. Chitin/Chitosan: modifications and Their Unlimited Application Potential-An Overview. *Trends Food Sci. Technol.* **2007**, *18*, 117–131. DOI: 10.1016/j.tifs.2006.10.022.
- [7] Mourya, V. K.; Inamdar, N. N. Chitosan-Modifications and Applications: Opportunities Galore. *React. Funct. Polym.* **2008**, *68*, 1013–1051. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2008.03.002.
- [8] Kyzas, G. Z.; Bikiaris, D. N. Recent Modifications of Chitosan for Adsorption Applications: A Critical and Systematic Review. *Mar. Drugs* **2015**, *13*, 312–337. DOI: 10.3390/md13010312.
- [9] Ghormade, V.; Deshpande, M. V.; Paknikar, K. M. Perspectives for Nano-Biotechnology Enabled Protection and Nutrition of Plants. *Biotechnol. Adv.* **2011**, *29*, 792–803. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2011.06.007.
- [10] Van Den Broek, L. A. M.; Knoop, R. J. I.; Kappen, F. H. J.; Boeriu, C. G. Chitosan Films and Blends for Packaging Material. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *116*, 237–242. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.07.039.
- [11] Gupta, V. K. Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal – A Review. *J. Environ. Manage.* **2009**, *90*, 2313–2342. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.11.017.
- [12] Wan Ngah, W. S.; Teong, L. C.; Hanafiah, M. A. K. M. Adsorption of Dyes and Heavy Metal Ions by Chitosan Composites: A Review. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *83*, 1446–1456. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.11.004.
- [13] Merle, G.; Wessling, M.; Nijmeijer, K. Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells: A Review. *J. Memb. Sci.* **2011**, *377*, 1–35. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.04.043.
- [14] De Jong, W. H.; Borm, P. J. A. Drug Delivery and Nanoparticles: Applications and Hazards. *Int. J. Nanomed.* **2008**, *3*, 133–149. DOI: 10.2147/IJN.S596.
- [15] Croisier, F.; Jérôme, C. Chitosan-Based Biomaterials for Tissue Engineering. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 780–792. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2012.12.009.
- [16] Naseri, N.; Algan, C.; Jacobs, V.; John, M.; Oksman, K.; Mathew, A. P. Electrospun Chitosan-Based Nanocomposite Mats Reinforced with Chitin Nanocrystals for Wound Dressing. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *109*, 7–15. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.03.031.
- [17] Xie, G.; Ma, C.; Zhang, X.; Liu, H.; Yang, L.; Li, Y.; Wang, K.; Wei, Y. Chitosan-Based Cross-Linked Fluorescent Polymer Containing Aggregation-Induced Emission Fluorogen for Cell Imaging. *Dye. Pigment* **2017**, *143*, 276–283. DOI: 10.1016/j.dye-pig.2017.04.055.
- [18] Wang, K.; Fan, X.; Zhang, X.; Zhang, X.; Chen, Y.; Wei, Y. Red Fluorescent Chitosan Nanoparticles Grafted with Poly(2-Methacryloyloxyethyl Phosphorylcholine) for Live Cell Imaging. *Colloids Surf. B Biointerfaces.* **2016**, *144*, 188–195. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2016.04.009.
- [19] Guibal, E. Heterogeneous Catalysis on Chitosan-Based Materials: A Review. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 71–109. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.12.001.
- [20] Hao, P.; Zhao, Z.; Leng, Y.; Tian, J.; Sang, Y.; Boughton, R. I.; Wong, C. P.; Liu, H.; Yang, B. Graphene-Based Nitrogen Self-Doped Hierarchical Porous Carbon Aerogels Derived from Chitosan for High Performance Supercapacitors. *Nano Energy* **2015**, *15*, 9–23. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.02.035.
- [21] Zain, N. M.; Stapley, A. G. F.; Shama, G. Green Synthesis of Silver and Copper Nanoparticles Using Ascorbic Acid and Chitosan for Antimicrobial Applications. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *112*, 195–202. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.05.081.
- [22] Kumar, M. N. V. R. A Review of Chitin and Chitosan Applications. *React. Funct. Polym.* **2000**, *46*, 1–27.
- [23] Younes, I.; Rinaudo, M. Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications. *Mar. Drugs* **2015**, *13*, 1133–1174. DOI: 10.3390/md13031133.
- [24] Yusof, Y. M.; Illias, H. A.; Kadir, M. F. Z. Incorporation of NH₄Br in PVA-Chitosan Blend-Based Polymer Electrolyte and Its Effect on the Conductivity and Other Electrical Properties. *Ionics (Kiel)* **2014**, *20*, 1235–1245. DOI: 10.1007/s11581-014-1096-1.
- [25] Salman, Y. A. K.; Abdullah, O. G.; Hanna, R. R.; Aziz, S. B. Conductivity and Electrical Properties of Chitosan – Methylcellulose Blend Biopolymer Electrolyte Incorporated with Lithium Tetrafluoroborate. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2018**, *13*, 3185–3199. DOI: 10.20964/2018.04.25.
- [26] Thanpichai, T.; Sirivat, A.; Jamieson, A. M.; Rujiravanit, R. Preparation and Characterization of Polyaniline/Chitosan Blend Film. *Carbohydr. Polym.* **2006**, *64*, 560–568. DOI: 10.1016/j.carbpol.2005.11.026.
- [27] Tiwari, A.; Gong, S. Electrochemical Detection of a Breast Cancer Susceptible Gene Using cDNA Immobilized Chitosan-co-Polyaniline Electrode. *Talanta* **2009**, *77*, 1217–1222. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.08.029.
- [28] Martins, A. M.; Eng, G.; Caridade, S. G.; Mano, J. F.; Reis, R. L.; Vunjak-Novakovic, G. Electrically Conductive Chitosan/Carbon Scaffolds for Cardiac Tissue Engineering. *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 635–643. DOI: 10.1021/bm401679q.
- [29] Marroquin, J. B.; Rhee, K. Y.; Park, S. J. Chitosan Nanocomposite Films: Enhanced Electrical Conductivity, Thermal Stability, and Mechanical Properties. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *92*, 1783–1791. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.11.042.
- [30] Wang, X.; Bai, H.; Yao, Z.; Liu, A.; Shi, G. Electrically Conductive and Mechanically Strong Biomimetic Chitosan/Reduced Graphene Oxide Composite Films. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9032–9036. DOI: 10.1039/c0jm01852j.
- [31] Berger, J.; Reist, M.; Mayer, J. M.; Felt, O.; Peppas, N. A.; Gurny, R. Structure and Interactions in Covalently and Ionically Crosslinked Chitosan Hydrogels for Biomedical Applications. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2004**, *57*, 19–34. DOI: 10.1016/S0939-6411(03)00161-9.

- [32] Du, W. L.; Niu, S. S.; Xu, Y. L.; Xu, Z. R.; Fan, C. L. Antibacterial Activity of Chitosan Tripolyphosphate Nanoparticles Loaded with Various Metal Ions. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *75*, 385–389. DOI: 10.1016/j.carbpol.2008.07.039.
- [33] Hu, Y.; Jiang, X.; Ding, Y.; Ge, H.; Yuan, Y.; Yang, C. Synthesis and Characterization of Chitosan-Poly(Acrylic Acid) Nanoparticles. *Biomaterials* **2002**, *23*, 3193–3201. DOI: 10.1016/S0142-9612(02)00071-6.
- [34] Alvarez-Lorenzo, C.; Blanco-Fernandez, B.; Puga, A. M.; Concheiro, A. Crosslinked Ionic Polysaccharides for Stimuli-Sensitive Drug Delivery. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2013**, *65*, 1148–1171. DOI: 10.1016/j.addr.2013.04.016.
- [35] Knaul, J. Z.; Hudson, S. M.; Creber, K. A. M. Crosslinking of Chitosan Fibers with Dialdehydes: Proposal of a New Reaction Mechanism. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1999**, *37*, 1079–1094. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0488(19990601)37:11 < 1079::AID-POLB4 > 3.0.CO;2-O.
- [36] Monteiro, O. A. C.; Airoldi, C. Some Studies of Crosslinking Chitosan-Glutaraldehyde Interaction in a Homogeneous System. *Int. J. Biol. Macromol.* **1999**, *26*, 119–128. DOI: 10.1016/S0141-8130(99)00068-9.
- [37] Zhang, T. L.; Ma, H. M.; Zhu, C. Y.; Wang, J. J.; Wang, B. B. Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Novel Coumarin. *Asian J. Chem.* **2013**, *25*, 10144–10146. DOI: 10.14233/ajchem.2013.15197.
- [38] Chen, A.; Liu, S.; Chen, C.; Chen, C. Comparative Adsorption of Cu (II), Zn (II), and Pb (II) Ions in Aqueous Solution on the Crosslinked Chitosan with Epichlorohydrin. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *154*, 184–191. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.009.
- [39] Wan Ngah, W. S.; Hanafiah, M. A. K. M.; Yong, S. S. Adsorption of Humic Acid from Aqueous Solutions on Crosslinked Chitosan-Epichlorohydrin Beads: Kinetics and Isotherm Studies. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2008**, *65*, 18–24. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2008.02.007.
- [40] Muzzarelli, R. A. A. Genipin-Crosslinked Chitosan Hydrogels as Biomedical and Pharmaceutical Aids. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *77*, 1–9. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.01.016.
- [41] Frohbergh, M. E.; Katsman, A.; Botta, G. P.; Lazarovici, P.; Schauer, C. L.; Wegst, U. G. K.; Lelkes, P. I. Electrospun Hydroxyapatite-Containing Chitosan Nanofibers Crosslinked with Genipin for Bone Tissue Engineering. *Biomaterials* **2012**, *33*, 9167–9178. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2012.09.009.
- [42] Singh, A.; Narvi, S. S.; Dutta, P. K.; Pandey, N. D. External Stimuli Response on a Novel Chitosan Hydrogel Crosslinked with Formaldehyde. *Bull. Mater. Sci.* **2006**, *29*, 233–238. DOI: 10.1007/BF02706490.
- [43] Yang, Q.; Dou, F.; Liang, B.; Shen, Q. Studies of Cross-Linking Reaction on Chitosan Fiber with Glyoxal. *Carbohydr. Polym.* **2005**, *59*, 205–210. DOI: 10.1016/j.carbpol.2004.09.013.
- [44] Beppu, M. M.; Vieira, R. S.; Aimoli, C. G.; Santana, C. C. Crosslinking of Chitosan Membranes Using Glutaraldehyde: Effect on Ion Permeability and Water Absorption. *J. Memb. Sci.* **2007**, *301*, 126–130. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.06.015.
- [45] Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis Thomas. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2083. DOI: 10.1021/cr980032t.
- [46] Hallett, J. P.; Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508–3576. DOI: 10.1021/cr1003248.
- [47] Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178. DOI: 10.1021/ic951325x.
- [48] Dupont, J.; De Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667–3692. DOI: 10.1021/cr010338r.
- [49] Chang, L.; Zhang, X.; Ding, Y.; Liu, H.; Liu, M.; Jiang, L. Ionogel/Copper Grid Composites for High-Performance, Ultra-Stable Flexible Transparent Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 29010–29018. DOI: 10.1021/acsami.8b09023.
- [50] Ding, Y.; Zhang, J.; Chang, L.; Zhang, X.; Liu, H.; Jiang, L. Preparation of High-Performance Ionogels with Excellent Transparency, Good Mechanical Strength, and High Conductivity. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1–7. DOI: 10.1002/adma.201704253.
- [51] El Seoud, O. A.; Koschella, A.; Fidale, L. C.; Dorn, S.; Heinze, T. Applications of Ionic Liquids in Carbohydrate Chemistry: A Window of Opportunities. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2629–2647. DOI: 10.1021/bm070062i.
- [52] Stefanescu, C.; Daly, W. H.; Negulescu, I. I. Biocomposite Films Prepared from Ionic Liquid Solutions of Chitosan and Cellulose. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87*, 435–443. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.08.003.
- [53] Silva, S. S.; Mano, J. F.; Reis, R. L. Ionic Liquids in the Processing and Chemical Modification of Chitin and Chitosan for Biomedical Applications. *Green Chem.* **2017**, *19*, 1208–1220. DOI: 10.1039/C6GC02827F.
- [54] Mikhailov, S. N.; Zakhrova, A. N.; Drenichev, M. S.; Ershov, A. V.; Kasatkina, M. A.; Vladimirov, L. V.; Novikov, V. V.; Kildeeva, N. R. Crosslinking of Chitosan with Dialdehyde Derivatives of Nucleosides and Nucleotides. Mechanism and Comparison with Glutaraldehyde. *Nucleosides Nucleotides Nucleic Acids* **2016**, *35*, 114–129. DOI: 10.1080/15257770.2015.1114132.
- [55] Obando, D.; Pantarat, N.; Handke, R.; Koda, Y.; Widmer, F.; Djordjevic, J. T.; Ellis, D. H.; Sorrell, T. C.; Jolliffe, K. A. Synthesis, Antifungal, Haemolytic and Cytotoxic Activities of a Series of Bis(Alkylpyridinium)Alkanes. *Bioorganic Med. Chem.* **2009**, *17*, 6329–6339. DOI: 10.1016/j.bmc.2009.07.037.
- [56] Yarlalagadda, V.; Samaddar, S.; Paramanandham, K.; Shome, B. R.; Haldar, J. Membrane Disruption and Enhanced Inhibition of Cell-Wall Biosynthesis: A Synergistic Approach to Tackle Vancomycin-Resistant Bacteria. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13644–13649. DOI: 10.1002/anie.201507567.
- [57] Gift, A. D.; Stewart, S. M.; Kwete Bokashanga, P. Experimental Determination of pK_a Values by Use of NMR Chemical Shifts, Revisited. *J. Chem. Educ.* **2012**, *89*, 1458–1460. DOI: 10.1021/ed200433z.
- [58] Urzúa, M. D.; Ríos, H. E. Adsorption of Poly(4-Vinylpyridine) N-Alkyl Quaternized at the Chloroform/Water Interface. *Polym. Int.* **2003**, *52*, 783–789. DOI: 10.1002/pi.1148.
- [59] Briones O, X.; Tapia, R. A.; Campodónico, P. R.; Urzúa, M.; Leiva, Á.; Contreras, R.; González-Navarrete, J. Synthesis and Characterization of Poly (Ionic Liquid) Derivatives of N-Alkyl Quaternized Poly(4-Vinylpyridine). *React. Funct. Polym.* **2018**, *124*, 64–71. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2018.01.003.
- [60] Łabudzińska, A.; Gorczyńska, K. The UV Difference Spectra as a Characteristic Feature of Phenols and Aromatic Amines. *J. Mol. Struct.* **1995**, *349*, 469–472. DOI: 10.1016/0022-2860(95)08810-I.
- [61] Tang, Z.; Wu, X.; Guo, B.; Zhang, L.; Jia, D. Preparation of Butadiene-Styrene-Vinyl Pyridine Rubber-Graphene Oxide Hybrids through co-Coagulation Process and in Situ Interface Tailoring. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7492–7501. DOI: 10.1039/c2jm00084a.
- [62] Yang, K.; Cai, Z.; Tyagi, M.; Feyngenson, M.; Neuefeind, J. C.; Moore, J. S.; Zhang, Y. Odd-Even Structural Sensitivity on Dynamics in Network-Forming Ionic Liquids. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 3227–3233. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b01429.
- [63] Verdía, P.; Hernaiz, M.; González, E. J.; Macedo, E. A.; Salgado, J.; Tojo, E. Effect of the Number, Position and Length of Alkyl Chains on the Physical Properties of Polysubstituted Pyridinium Ionic Liquids. *J. Chem. Thermodyn.* **2014**, *69*, 19–26. DOI: 10.1016/j.jct.2013.09.028.
- [64] Xiong, Y.; Wang, H.; Wu, C.; Wang, R. Preparation and Characterization of Conductive Chitosan-Ionic Liquid Composite Membranes. *Polym. Adv. Technol.* **2012**, *23*, 1429–1434. DOI: 10.1002/pat.2061.

- [65] Leones, R.; Sabadini, R. C.; Esperança, J. M. S. S.; Pawlicka, A.; Silva, M. M. Effect of Storage Time on the Ionic Conductivity of Chitosan-Solid Polymer Electrolytes Incorporating Cyano-Based Ionic Liquids. *Electrochim. Acta* **2017**, *232*, 22–29. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.02.053.
- [66] Thanpitcha, T.; Sirivat, A.; Jamieson, A. M.; Rujiravanit, R. Physical and Electrical Properties of Chlorophyllin/Carboxymethyl Chitin and Chlorophyllin/Carboxymethyl Chitosan Blend Films. *Macromol. Symp.* **2008**, *264*, 168–175. DOI: 10.1002/masy.200850427.
- [67] Mattos, R. I.; Raphael, E.; Majid, S. R.; Arof, A. K.; Pawlicka, A. Enhancement of Electrical Conductivity in Plasticized Chitosan Based Membranes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2012**, *554*, 150–159. DOI: 10.1080/15421406.2012.633862.
- [68] Yusof, Y. M.; Majid, N. A.; Kasmani, R. M.; Illias, H. A.; Kadir, M. F. Z. The Effect of Plasticization on Conductivity and Other Properties of Starch/Chitosan Blend Biopolymer Electrolyte Incorporated with Ammonium Iodide. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2014**, *603*, 73–88. DOI: 10.1080/15421406.2014.966261.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Alper Ömer YAŞAR

Doğum Yeri: İstanbul

Doğum Tarihi: 14/04/1987

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi

Fen Edebiyat Fakültesi – Kimya Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü – Kimya Anabilim Dalı

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar -SCI -Diğer

1. Yaşar A.Ö., Kaya İ., 2019. A Cross-Linker Containing Aldehyde Functionalized Ionic Liquid for Chitosan. Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry, 56: 860-870.
2. Butun S., Demirci S., Yasar A.O., Sagbas S., Aktas N., Sahiner N., 2017. Chapter 9 - 0D, 1D, 2D, and 3D Soft and Hard Templates for Catalysis. Studies in Surface Science and Catalysis, 177: 317-357.
3. Sahiner N., Yasar A. O., Aktas N., 2017. H₂ Generation from NaBH₄ Methanolysis via Magnetic Field Sensitive Ionic Liquid Coated Silica Particles as Catalyst. Surfaces and Interfaces, 8: 36–44.
4. Sahiner N., Yasar A.O., Aktas N., 2017. Metal-Free Pyridinium-Based Polymeric Ionic Liquids as Catalyst for H₂ Generation from NaBH₄. Renewable Energy, 101: 1005–1012.
5. Sahiner N., Yasar A.O., Aktas N., 2016. Chemical Hydride Hydrolysis for H₂ Production via Co, Cu, Ni Metal Nanoparticles Prepared within P(4-VP) Capsules. Current Nanomaterials, 1: 3–11.

6. Sahiner N., Yasar A.O., Aktas N., 2016. An Alternative to Metal Catalysts: Poly(4-Vinyl Pyridine)-Based Polymeric Ionic Liquid Catalyst for H₂ Generation from Hydrolysis and Methanolysis of NaBH₄. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 20562–20572.
7. Sahiner N., Yasar A.O., 2016. A New Application for Colloidal Silica Particles: Natural, Environmentally Friendly, Low-Cost, and Reusable Catalyst Material for H₂ Production from NaBH₄ Methanolysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55: 11245–11252.
8. Sahiner N., Yasar A.O., 2016. Co Nanoparticle Decorated Magnetic Core, Polymeric Ionic Liquid Shell Composites for H₂ Production. *Fuel Processing Technology*, 144: 124–131.
9. Sahiner N., Yasar A.O., 2016. Imidazolium Based Polymeric Ionic Liquid Microgels as an Alternative Catalyst to Metal Catalysts for H₂ Generation from Methanolysis of NaBH₄. *Fuel Processing Technology*, 152: 316–324.
10. Sahiner N., Yasar A.O., Aktas N., 2015. Dicationic Poly(4-Vinyl Pyridinium) Ionic Liquid Capsules as Template for Co Nanoparticle Preparation and H₂ Production from Hydrolysis of NaBH₄. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23: 100–108.
11. Sahiner N., Atta A.M., Yasar A.O., Al-Lohedan H.A., Ezzat A.O., 2015. Surface Activity of Amphiphilic Cationic pH-Responsive Poly(4-Vinylpyridine) Microgel at Air/Water Interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 482: 647–655.
12. Sahiner N., Yasar A.O., 2014. H₂ Generation from NaBH₄ and NH₃BH₃ Using Metal Catalysts Prepared within p(VI) Capsule Particles. *Fuel Processing Technology*, 125: 148–154.
13. Sahiner N., Yasar A.O., 2014. Monodispersed p(2-VP) and p(2-VP-co-4-VP) Particle Preparation and Their Use as Template for Metal Nanoparticle and as Catalyst for H₂ Production from NaBH₄ and NH₃BH₃ Hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39: 10476–10484.
14. Sahiner N., Yasar A.O., 2013. Metal Nanoparticle Preparation within Modifiable p(4-VP) Microgels and Their Use in Hydrogen Production from NaBH₄ Hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 6736–6743.
15. Sahiner N., Yasar A.O., 2013. Synthesis and Modification of p(VI) Microgels for in Situ Metal Nanoparticle Preparation and Their Use as Catalyst for Hydrogen Generation from NaBH₄ Hydrolysis. *Fuel Processing Technology*, 111: 14–21.

16. Sahiner N., Yasar A. O., 2013. The Generation of Desired Functional Groups on Poly(4-Vinyl Pyridine) Particles by Post-Modification Technique for Antimicrobial and Environmental Applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 402: 327–333.
 17. Sahiner N, Ozay O., Sagbas S., Yasar A., Aktas N., 2012. The Utilization Smart Hydrogels and Composites with Controllable Porosity in the Preparation of Metal Nanocatalyst. *NSTI-Nanotech*, 3: 591–594.
- b) Bildiriler -Uluslararası -Ulusal
1. Sahiner N., Yasar A.O., The Preparation of İmidazolium Based Composite Polymeric Ionic Liquid Microgels Containing Co Metal Nanoparticles And Their Use as Catalyst in Hydrolysis of NaBH₄, International Concerence on Polymer Science & Engineering, August 22-24, 2016, New Orleans, USA.
 2. Sahiner N., Yasar A.O., Yildiz S., Demirci S., Aktas N., Monodisperse Polymeric Ionic Liquid Microgels by Post Modifications and Their Versatile Biomedical Applications, 249th American Chemical Society National Meeting & Exposition, Chemistry of Natural Resources, March 22-26, 2015, Denver, USA.
 3. Sahiner M., Yildiz S., Yasar A.O., Sahiner N., P(4-VP) Microgel Embedded Macroporous p(HEMA) and p(AAM) Cryogels for Seperation Purpose, International Porous Powder Materials Symposium & Exhibition, Septemper 15-18, 2015, Cesme, Izmir, Turkey.
 4. Sahiner N., Yasar A.O., Caglar A. P(4-VP) Particles With High Functional Value. 245th ACS National Meeting & Exposition April 7-11, 2013, New Orleans, Louisiana.
 5. Sahiner N., Sagbas S., Turhan T., Karacan E., Seven F., Yasar A., Alpaslan D., Aktas N., Superporous Hydrogels as Coordinating Templates for in Situ Metal Nanoparticle Preparation and Use as Soft Reactors in Hydrogen Production from The Hydrolysis of Hydrides, 244th American Chemical Society National Meeting & Exposition, Division of Energy & Fuels, August 19-23, 2012, Philadelphia, PA-USA.
 6. Yasar A., Sahiner N., Gözenekliliği Kontrol Edilebilen Co ve Ni İçeren P(4-VP) Partiküllerin NaBH₄ ün Hidrolizinde Katalizör Olarak Kullanılmasının Araştırılması, IV. Ulusal polimer bilim ve teknolojisi kongresi 5-8 Eylül 2012, Çanakkale.

c) Katıldığı Projeler

1. TÜBİTAK 1003 projesi, 215S008, Moleküler Modelleme Tabanlı, Kanser Tedavisinde Yönelik Protein Kinaz İnhibitörlerin Tasarımı, Sentezi, Denetimli Salım ile *in vitro* ve *in vivo* Etkinliklerinin İncelenmesi, 12 ay (Mayıs 2016 – Mayıs 2017), Bursiyer Öğrenci.
2. TÜBİTAK 1002 projesi, 115M021, Kimyasal hidrürlerden H₂ üretimi için metal nanopartikülere alternatif polimerik iyonik sıvı kolloidal katalizörler, 12 ay (Mayıs 2015 – Mayıs 2016), Bursiyer Öğrenci.
3. TÜBİTAK 1001 Projesi, 110T649, Gözenekliliği kontrol edilebilen akıllı hidrojel ve kompozitleri içerisinde sentezlenen metal nano katalizörlerin hidrojen üretiminde kullanılmasının araştırılması, 20 ay (Kasım 2011 – Temmuz 2013), Bursiyer Öğrenci.

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl: Kaleseramik AR-GE Merkezi, 2018 – devam ediyor (1 yıl).

İLETİŞİM

E-posta Adresi: lprysr@gmail.com