ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİAMİNOTİYOFENOL VE Pd NANOPARÇACIKLARI İLE MODİFİYE EDİLMİŞ YÜN KUMAŞ KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE BAZI AROMATİK NİTRO BİLEŞİKLERİNİN İNDİRGENMESİNDE KATALİZÖR OLARAK KULLANIMI

Begüm BAŞBUĞ

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA
2022

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİAMİNOTİYOFENOL VE Pd NANOPARÇACIKLARI İLE MODİFİYE EDİLMİŞ YÜN KUMAŞ KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE BAZI AROMATİK NİTRO BİLEŞİKLERİNİN İNDİRGENMESİNDE KATALİZÖR OLARAK KULLANIMI

Begüm BAŞBUĞ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Meryem KALKAN ERDOĞAN

Bu tez çalışmasında, çevresel açıdan sürdürülebilir ve bol bulunan malzemelerden biri olan yün kumaş yüzeylerine Pd nanoparçacıklarının (PdNP'ler) tutturulmasıyla, heterojen katalizör olarak kullanılabilecek pratik bir platform hazırlanmıştır. Bu amaçla, ilk olarak yün kumaşlar, ekzokütikül keratin katmanları üzerindeki disülfit bağlarına nüfuz edebilen NaHS gibi bir indirgen ajan kullanılarak, kimyasal indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra yüzeylerinde -SH grupları oluşturulmuş kumaşlara, 2-amino tiyofenol (2-ATP), 3-amino tiyofenol (3-ATP) ve 4-amino tiyofenol (4-ATP) moleküllerinin, S-S bağları aracılığı ile kovalent olarak bağlanması sağlandı. Ardından bu yüzeylerde 2,3,4-ATP molekülleri, 1,0 M HCl çözeltisi içinde amonyum persülfat (APS) yükseltgeni ile oksidatif olarak polimerleştirildi. Böylece, kumaş yüzeylerinin konjuge P2,3,4-ATP polimerleri ile aşı modifikasyonu sağlandı. Aşı modifiye kumaşların [P(2,3,4-ATP)-*g*-WSH] sulu $PdCl_2$ çözeltilerine daldırılması ile yüzeylerinde PdNP'ler biriktirilmiş/tutturulmuş kompozit kumaşlar hazırlandı. Bu tez çalışması kapsamında, kompozit kumaşlarda en yüksek PdNP içeriğini veren deneysel koşullar detaylı olarak incelendi. Aşı modifiye kumaşların PdNP biriktirme kabiliyetlerinin kıyaslanması amacıyla, 2,3,4-ATP molekülleri ile kovalent modifikasyon basamağı olmaksızın P(2,3,4ATP)/WSH kompozitleri de hazırlandı. İşlemler sonrası yün kumaşların yapısında meydana gelen yapısal ve morfolojik değişiklikler ile PdNP'lerin varlığı, sırasıyla ATR-FTIR, XPS ve SEM teknikleri ile kanıtlandı. Son olarak, PdNP'ler ile yüzeyleri dekore edilmiş aşı modifiye ve kompozit örneklerinin, aşırı $NaBH_4$ indirgeni varlığında dört farklı nitroaren bileşiğinin aminoaren bileşiklerine indirgenmesi tepkimelerinde katalizör olarak kullanılabilirliği incelendi. Buna göre, hazırlanma tekniğindeki farklılığa göre değişen performanslar gösteren kompozitlerin, seçilen nitroaren bileşiklerine karşı tatmin edici derecede yüksek, katalitik aktivite sergilediği gözlendi.

Aralık 2022, 102 sayfa

Anahtar kelimeler: Poliaminotiyofenol, Pd nanoparçacık, yün kumaş, tekstil kompoziti, heterojen katalizör, nitroaromatik bileşikler

ABSTRACT

Master Thesis

PREPARATION OF WOOL FABRIC COMPOSITES MODIFIED WITH POLYAMINOTHIOPHENOL AND Pd NANOPARTICLES AND ITS USE AS A CATALYST IN THE REDUCTION OF SOME NITROAROMATIC COMPOUNDS

Begüm BAŞBUĞ

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Meryem KALKAN ERDOĞAN

Herein, one of the most sustainable and abundant materials, wool fabric, was utilized as a practical platform for preparing easily recoverable heterogeneous catalysts by anchoring Pd nanoparticles (PdNPs) onto its surface using a few straightforward processes. For that purpose, the wool fabric was first subjected to a chemical reduction method, using NaHS as a reducing agent that can attack the disulfide linkages onto its exocuticle keratin layers. Then, to permanently include functional groups that would ensure the chemical reduction of Pd^{+2} to the PdNPs, newly formed-SH groups were reconstructed to the S-S linkages by the covalent attachment of 2-amino thiophenol (2-ATP), 3-amino thiophenol (3-ATP) and 4-amino thiophenol (4-ATP) followed by the oxidative polymerization of 2,3,4-ATP using ammonium persulfate as an oxidant in 1.0 M HCl. Subsequently, PdNPs were decorated onto the graft modified-wool fabrics (P2,3,4-ATP-*g*-WSH) by introducing the fabric sample into the aqueous $PdCl_2$ solution. The conditions yielding the highest PdNPs decoration were investigated in detail. The P2,3,4-ATP/WSH composite was also prepared to compare the PdNPs formation ability of the covalent modification. Structural and morphological changes in the structure of wool and the presence of PdNPs were demonstrated by ATR-FTIR, XPS, and SEM techniques, respectively. Finally, the PdNPs decorated composites were employed as a catalyst in reducing four different model nitroarenes to the aminoarenes in excess e-donor ($NaBH_4$). Satisfactorily high catalytic activity was obtained against the selected nitroarenes by the composites with different performances depending on their preparation approaches.

December 2022, 102 pages

Key Words: Polyaminothiophenol, Pd nanoparticles, wool fabric, textile composite, heterogenous catalyst, nitroaromatic compounds

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince bana yol gösteren, maddi ve manevi her konuda destek ve emeklerini esirgemeyen ayrıca akademik hayatı sevmemi sağlayan ve araştırmalarımın her aşamasında yanımda olan sevgili danışman hocam Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Meryem KALKAN ERDOĞAN'a, engin bilgileriyle beni aydınlatan ve her konuda çekinmeden soru sorabildiğim, bana anne gibi yaklaşan ve tez çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi sevgili hocam Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA'ya, Polimer Kimyası anabilim dalını sevmemi sağlayan, araştırmalarımın her aşamasında bilgi birikimini benden esirgemeyen, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi sayın hocam Prof. Dr. Mehmet SAÇAK' a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Akademik çalışmalarım süresince fedakârlık göstererek beni maddi ve manevi her açıdan destekleyen ailem Olcay BAŞBUĞ, Nadir Şamil BAŞBUĞ, Salih BAŞBUĞ, Maya BAŞBUĞ ve laboratuvar arkadaşlarım Aleyna TECER, Burhan BEYCAN, Ahmed ALJARKAJI'ya ve beni akademik eğitime teşvik eden yüksek lisans tez sürecimde yardımlarını esirgemeyen sevgili yakın arkadaşlarım, Arş. Gör. Ayça AYDOĞAN, Ebru KADERLİ, Özge OCAK, Beyza ÖZOYUMLU'ya ve Büşra ŞAHİNER'e en derin duygularımla teşekkürlerimi sunarım.

ARDEB 1002 Hızlı Destek kapsamında "120Z986" kodlu proje ile tez çalışmalarıma maddi destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkürlerimi sunarım.

Begüm BAŞBUĞ
Ankara, Aralık 2022

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI
ETİK ..... **i**
ÖZET ..... **ii**
ABSTRACT ..... **iii**
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR ..... **iv**
SİMGELER DİZİNİ ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **ix**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xiii**
1. GİRİŞ **1**
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ **3**
2.1 Yün Lif ve Dokumalar **3**
2.1.1 Yün liflerin fiziksel özellikleri **4**
2.1.2 Yün liflerin kimyasal özellikleri **5**
2.2 Yün Lif veya Dokumaların Yüzey Modifikasyon Yöntemleri **5**
2.2.1 Biyolojik modifikasyon **6**
2.2.2 Fiziksel modifikasyon **7**
2.2.3 Kimyasal modifikasyon **8**
2.3 Yün Lif Kullanılarak Hazırlanan Kompozit Malzemeler **12**
2.4 İletken Polimerler **14**
2.4.1 Anilin türevlerinden hazırlanan iletken polimerler **15**
2.4.1.1 Poli(2,3,4-aminotiyofenol) polimerleri **16**
2.5 Metal Nanoparçacıklar **17**
2.6 Pd Nanoparçacıkları (PdNP) **19**
2.7 Pd Nanoparçacık İçeren Polimer Kompozitlerin Uygulama Alanları **19**
2.8 Kaynak Özetleri **21**
2.8.1 Yün lif/dokumaların kimyasal modifikasyonu **21**
2.8.2 İletken polimer ile hazırlanan yün lif kompozitler **21**
2.8.3 Yün lif/dokuma-metal nanoparçacık/kompozitleri **23**
2.8.4 Yün lif/dokuma kompozitlerin uygulama alanları **24**
3. MATERYAL VE YÖNTEM **29**
3.1 Materyal **29**
3.2 Yöntem **29**
3.2.1 Yün kumaşın kimyasal olarak indirgenmesi **29**

3.2.2 P2,3,4ATP-g-WSH kumaşlarının hazırlanması 30
3.2.3 Aşı modifiye PATP-g-WSH ve kompozit PATP/WSH kumaşlarının üzerinde PdNP'nin biriktirilmesi 31
3.2.4 Nitroarenlerin aminoarenlere katalitik indirgenmesi 32
3.3 Karakterizasyonlar 34
3.3.1 ATR-FTIR spektrumu 34
3.3.2 UV-vis spektrumu 34
3.3.3 XPS analizi 35
3.3.4 SEM 35
3.3.5 Mekanik testler 35
3.3.6 Temas açısı ölçümleri 35
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 36
4.1 Yün-Poli(2,3,4-aminotiyofenol) İki Bileşenli Dokuma Kompozitinin Hazırlanması 36
4.2 P(2,3,4-ATP) ile modifiye edilmiş WSH kumaşları üzerine PdNP'lerin biriktirilmesi 42
4.3 Karakterizasyon Verilerinin Değerlendirilmesi 47
4.3.1 ATR-FTIR spektrumları 47
4.3.2 XPS spektrumları 51
4.3.3 SEM mikrografları ve EDX spektrumları 58
4.3.4 Mekanik özellikler 68
4.3.5 Temas açısı ölçümleri 68
4.3.6 Katalitik aktivite 70
5. SONUÇ 91
KAYNAKLAR 93
ÖZGEÇMİŞ 102

SİMGELER DİZİNİ

Ag	Gümüş
$AgNO_3$	Gümüş nitrat
Al	Alüminyum
Au	Altın
$AuCl_3$	Altın(III) klorür
C	Karbon
Cl	Klor
cm	Santimetre
CO_2	Karbondioksit
dk	Dakika
g	Gram
HCl	Hidroklorik asit
H_2	Hidrojen
N_2	Azot
NaOH	Sodyum hidroksit
$NaHSxH_2O$	Sodyum hidrosülfit hidrat
NaHS	Sodyum hidrosülfit
$NaBH_4$	Sodyumborhidrür
NaOH	Sodyum hidroksit
NH_2	Amino grubu
M	Molarite
mM	Milimolar
µL	Mikrolitre
mL	Mililitre
N	Normalite
nm	Nanometre
Pd	Paladyum
$PdCl_2$	Paladyum(II) klorür
S	Kükürt
v	Hacim
ZnO	Çinko oksit

Kısaltmalar

APS	Amonyum persülfat
APP	Amonyum polifosfat
ATP	Aminotiyofenol
ATR-FTIR	Attenuated total reflectance-fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
CS	Kitosan
EDX	Enerji dağıtıcı x-ışınları spektroskopisi
ECE	Standart referans deterjan
MAPP	Maleik anhidrit aşılı polipropilen
NP	Nanoparçacık
PANI	Poli(anilin)
PdNP	Paladyum nanoparçacıkları
P(ATP)	Poli(amino tiyofenol)

P2ATP	Poli(2-amino tiyofenol)
P3ATP	Poli(3-amino tiyofenol)
P4ATP	Poli(4-amino tiyofenol)
P2ATP-WSH	Poli(2-Aminotiyofenol) kompozit kumaş
P3ATP-WSH	Poli(3-Aminotiyofenol) kompozit kumaş
P4ATP-WSH	Poli(4-Aminotiyofenol) kompozit kumaş
P2ATP-*g*-WSH	Poli(2-Aminotiyofenol) aşı kopolimer kumaş
P3ATP-*g*-WSH	Poli(3-Aminotiyofenol) aşı kopolimer kumaş
P4ATP-*g*-WSH	Poli(4-Aminotiyofenol) aşı kopolimer kumaş
PdNP/P(2,3,4ATP)/WSH	Pd nanoparçacıklarıyla tutturulmuş kompozit indirgenmiş yün kumaş
PdNP/P(2,3,4ATP)-*g*-WSH	Pd nanoparçacıklarıyla tutturulmuş aşı kopolimer indirgenmiş yün kumaş
Pd/2-ATP/WSH	Pd nanoparçacıklarıyla tutturulmuş 2-Aminotiyofenol moleküllü yün kumaş
Pd/3-ATP/WSH	Pd nanoparçacıklarıyla tutturulmuş 3-Aminotiyofenol moleküllü yün kumaş
Pd/4-ATP/WSH	Pd nanoparçacıklarıyla tutturulmuş 4-Aminotiyofenol moleküllü yün kumaş
2-ATP	2-Aminotiyofenol molekülü
3-ATP	3-Aminotiyofenol molekülü
4-ATP	4-Aminotiyofenol molekülü
2-ATP-WSH	2-Aminotiyofenol molekülü tutturulmuş indirgenmiş yün kumaş
3-ATP-WSH	3-Aminotiyofenol molekülü tutturulmuş kompozit kumaş
4-ATP-WSH	4-Aminotiyofenol molekülü tutturulmuş kompozit kumaş
4-NA	4-Nitroanilin
2-NP	2-Nitrofenol
2-AP	2-Aminofenol
4-NAni	4-Nitroanisol
4-NT	4-Nitrotoluen
PEI	Poli(etilenimin)
p-FDA	p-fenilendiamin
PMT	Poli(m-toluidin)
PNIPAM	Poli(N-izopropilakrilamid)
PP	Poli(propilen)
PPP	Poli(piridilfenilen)
PPy	Poli(pirol)
PPQ	Poli(fenilkinoksalin)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SH	Tiyol fonksiyonel grubu
-S-S-	Disülfit
TGA	Tiyoglikolik asit
UV-vis	Ultraviyole-görünür spektroskopisi
Yün-Pd	Paladyum ile modifiye edilmiş yün kumaş
Yün-SH	İndirgenmiş yün kumaş
WSH	İndirgenmiş yün kumaş
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Yünün kimyasal yapısı (Allafi vd. 2022).....3
Şekil 2.2 Plazma yüzey modifikasyonu için reaksiyon mekanizmaları.....8
Şekil 2.3 Yün kumaşın NaHS indirgeni ile yün-SH'ye indirgenmesi 10
Şekil 2.4 Aşı kopolimerlerinin sentezi için yöntemler.....11
Şekil 2.5 Aşı modifikasyon yönteminin şematik gösterimi 11
Şekil 2.6 Geleneksel malzemeler ve kompozit malzemelerin karşılaştırılması.....12
Şekil 2.7 Tekstil kompozitleri, (a) 3D açılı kenetlenmiş tabakadan tabakaya dokuma kompozit, (b) 3D dik dokuma kompozit, (c) 2D elmas örgülü kompozit, (d) 2D üç eksenli örgülü kompozit, (e) çözgülü örme kompozit, (f) atkılı örme kompozit.....14
Şekil 2.8 Yün yüzeyinin yeniden yapılandırılması için ve in-situ oksidatif polimerizasyon ile modifikasyonunda kullanılacak 2-,3-,4-ATP moleküllerinin yapısı 16
Şekil 2.9 WSH ve 2-ATP/WSH kumaş yüzeylerinde 2,3,4-ATP polimerizasyonunun süreci için şematik gösterimi (Başbuğ vd. 2022) 17
Şekil 2.10 Metal ve metal oksit nanoparçacıkları tutturulmuş polimerik kompozitlerin şematik gösterimi.....20
Şekil 2.11 Çift banyo işlemi ile in-situ kimyasal polimerizasyon 22
Şekil 2.12 Yün-Pd kompleksinin hazırlanması.....23
Şekil 2.13 Suya basit bir daldırma işlemi ile nanotekstillerin sentezi 24
Şekil 2.14 a) Saf pamuk lifleri, b) Kitosan ve ZnO ile tutturulmuş pamuk lifleri, c) Gümüş nitratın sudaki çözeltisi ile tutturulmuş ZnO-kitosan lifleri (Khan vd. 2020).....25
Şekil 3.1 Paralel reaksiyon sisteminde yün kumaşların indirgemesi 30
Şekil 3.2 2,3,4-ATP moleküllerinin WSH kumaşlar üzerinde oksatif polimerizasyonuna ait fotoğraf görüntüsü 31
Şekil 3.3 Yün kumaşlara uygulanacak işlem basamaklarının şematik gösterimi 32
Şekil 3.4 Modifiye yün kumaşların katalitik uygulamalarının şematik gösterimi.....33
Şekil 4.1 a) P(2ATP) içeriği (%), b) numunelerin daldırıldığı Pd+2 çözeltilerinin UV-vis spektrumları ve c) mPd/mkumaş (g/g) ölçeğinde 1,0 g kompozit üzerine adsorbe edilen ve hesaplanan PdNP miktarı.....37
Şekil 4.2 2-ATP derişimlerine sahip P2ATP-g-WSH kopolimer kumaşlarının 2-ATP veya P2ATP içerik (%) değerlerindeki değişimleri.....38
Şekil 4.3 Farklı APS derişimlerine sahip P2ATP/WSH kompozit ve P2ATP-g-WSH kopolimer kumaşların P2ATP içeriklerindeki (%) değişiklikler.....39

Şekil 4.4 P2ATP/WSH kompozit ve P2ATP-g-WSH kopolimer kumaşların P2ATP içeriklerindeki (%) polimerizasyon süresindeki değişimler (2-ATP/WSH için: [2-ATP]: 0,4 M, P2ATP koşulları için: [2 ATP] : 0,2 M, [APS]: 0,2 M, polimerizasyon süresi: 1 saat-36 saat arasında değişmektedir). 40

Şekil 4.5 Farklı polimerizasyon sürelerinde hazırlanan P2ATP/WSH ve P2ATP-*g*-WSH kumaş fotoğrafları 40

Şekil 4.6 Kompozit ve kopolimer kumaşların içerdikleri P(ATP) içeriği (%) değerlerinin karşılaştırılması 42

Şekil 4.7 P2ATP/WSH ve P2ATP-g-WSH kumaşlarının daldırıldığı Pd^{+2} çözeltilerinin zamana bağlı UV-vis absorpsiyon spektrumları, a) P2ATP/WSH kompoziti, b) P2ATP-g-WSH kopolimeri ve c) Adsorpsiyon süresi ile ilgili UV-vis spektrumlarından hesaplanan Pd^{+2} adsorpsiyon (%) değerlerinin değişimi ... 42

Şekil 4.8 P2ATP/WSH ve P2ATP-*g*-WSH kumaşlarının farklı derişimlerdeki Pd^{2+} çözeltileri ile etkileştirilmeleri sırasında kaydedilen UV-vis absorpsiyon spektrumları a) 0,003 M Pd^{2+}, b) 0,006 M Pd^{2+}, c) 0,01 M Pd^{2+}, ve d) 0,025 M Pd^{2+} 43

Şekil 4.9 Aşı kopolimer ve polimer kompozit şeklinde hazırlanan örneklerin içerdiği Pd miktarı (g kumaş başına) ve Pd+2 adsorpsiyon (%) değerlerinin Pd+2 adsorpsiyon süresi ve PdCl2 derişimi ile değişimi değişimi a) Pd^{+2} adsorpsiyon süresi, b) $PdCl_2$ derişimleri ve c) Pd^{+2} adsorpsiyon (%) değerleri ile P2ATP/WSH ve P2ATP-g-WSH kopolimer kumaşların adsorbe edilen Pd miktarlarındaki değişimler (2-ATP/WSH için: [2-ATP]: 0,4 M, P2ATP koşulları için: [2-ATP]: 0,2 M, [APS]: 0,6 M, polimerizasyon süresi: 24 saat) 44

Şekil 4.10 a) Farklı polimerler içeren kompozit ve kopolimer kumaş örneklerinin 24 saat boyunca 0,005 M Pd^{+2} çözeltisine daldırılmaları sonrası geriye kalan çözeltilerinin UV-vis spektrumu, b) 1 g kumaş örneğinin adsorpladığı Pd^{+2} miktarının örnek türü ile değişimi (grafik üzerinde % olarak verilen değerler, % Pd^{+2} adsorpsiyon verilerine karşılık gelmektedir.) 47

Şekil 4.11 İşlem görmemiş yün kumaş, WSH, 2-ATP/WSH, P2ATP-*g*-WSH (kopolimer) ve P2ATP/WSH (kompozit) kumaşlara ait ATR-FTIR spektrumları 49

Şekil 4.12 3-ATP/WSH, P3ATP-g-WSH ve P3ATP/WSH kumaşlara ait ATR-FTIR spektrumları 50

Şekil 4.13 4-ATP/WSH, P4ATP-*g*-WSH ve P4ATP/WSH kumaşlara ait ATR-FTIR spektrumları 50

Şekil 4.14 İşlenmemiş yün ve WSH kumaşların XPS spektrumları a) geniş tarama, b) C1s dar tarama, c) N1s dar tarama ve d) S2p dar tarama 52

Şekil 4.15 2-ATP/WSH, P2ATP-*g*-WSH ve P2ATP/WSH kumaşlarının XPS spektrumları a) geniş tarama, b) C1s dar tarama, c) N1s dar tarama ve d) S2p dar tarama 54

Şekil 4.16 3-ATP/WSH, P3ATP-*g*-WSH ve P3ATP/WSH kumaşlarının XPS spektrumları a) geniş tarama, b) C1s dar tarama, c) N1s dar tarama ve d) S2p dar tarama 55

Şekil 4.17 4-ATP/WSH, P4ATP-*g*-WSH ve P4ATP/WSH kumaşlarının XPS spektrumları a) geniş tarama, b) C1s dar tarama, c) N1s dar tarama ve d) S2p dar tarama 55

Şekil 4.18 Pd/P2ATP-*g*-WSH ve Pd/P2ATP/WSH kumaşlarının XPS spektrumları a) geniş tarama ve b) Pd 3d dar tarama 56

Şekil 4.19 a) işlem görmemiş yün kumaş ve b) WSH kumaşa ait SEM mikrografları .. 61

Şekil 4.20 a) işlem görmemiş yün kumaş ve b) WSH kumaşa ait EDX spektrumları 61

Şekil 4.21 a) 2-ATP/WSH, b) Pd/2-ATP/WSH, c) P2ATP-*g*-WSH, d) Pd/ P2ATP-*g*-WSH, e) P2ATP/WSH, f) Pd/P2ATP/WSH kumaşların SEM mikrografları 63

Şekil 4.22 a) 2-ATP/WSH, b) Pd/2-ATP/WSH, c) P2ATP-*g*-WSH, d) Pd/ P2ATP-*g*-WSH, e) P2ATP/WSH, f) Pd/P2ATP/WSH kumaşların EDX spektrumları 63

Şekil 4.23 a) 3-ATP/WSH, b) Pd/3-ATP/WSH, c) P3ATP-*g*-WSH, d) Pd/ P3ATP-*g*-WSH, e) P3ATP/WSH, f) Pd/P3ATP/WSH kumaşların SEM mikrografları 65

Şekil 4.24 a) 3-ATP/WSH, b) Pd/3-ATP/WSH, c) P3ATP-*g*-WSH, d) Pd/ P3ATP-*g*-WSH, e) P3ATP/WSH, f) Pd/P3ATP/WSH kumaşların EDX spektrumları 65

Şekil 4.25 a) 4-ATP/WSH, b) Pd/4-ATP/WSH, c) P4ATP-*g*-WSH, d) Pd/ P4ATP-*g*-WSH, e) P4ATP/WSH, f) Pd/P4ATP/WSH kumaşların SEM mikrografları 67

Şekil 4.26 a) 4-ATP/WSH, b) Pd/4-ATP/WSH, c) P4ATP-*g*-WSH, d) Pd/ P4ATP-*g*-WSH, e) P4ATP/WSH, f) Pd/P4ATP/WSH kumaşların EDX spektrumları 67

Şekil 4.27 Farklı kumaş türlerinin temas açısı değerlerinin süre ile değişimi 69

Şekil 4.28 Farklı kumaş türlerinin yüzeylerine temas eden su damlasının analizin ilk anında ve analizden 10 saniye sonraki fotoğraf görüntüleri 70

Şekil 4.29 a) 4-NA ve b) PdNP tutturulmuş kompozit kumaşların yokluğunda 2-NP çözeltilerinin zamana bağlı UV-vis spektrumları 72

Şekil 4.30 4-NA çözeltisinin $NaBH_4$ varlığındaki indirgeme reaksiyonunda a) Pd metal nanoparçacıkları modifiye edilmiş P2ATP-WSH kumaşın katalizör olarak kullanılması ve H_2 gaz kabarcıkları b) çözelti renginin zamana bağlı olarak değişimi 72

Şekil 4.31 $NaBH_4$ varlığında katalitik olarak indirgenmiş 4-NA çözeltilerinin zamana bağlı UV-vis spektrumları a), b) Pd/P2ATP/WSH ve c), d) Pd/P2ATP-*g*-WSH 74

Şekil 4.32 $NaBH_4$ varlığında katalitik olarak indirgenmiş 4-NA çözeltilerinin zamana bağlı UV-vis spektrumları a), b) Pd/P3ATP/WSH ve c), d) Pd/P3ATP-*g*-WSH 75

Şekil 4.33 $NaBH_4$ varlığında katalitik olarak indirgenmiş 4-NA çözeltilerinin zamana bağlı UV-vis spektrumları a), b) Pd/P4ATP/WSH ve c), d) Pd/P4ATP-*g*-WSH 76

Şekil 4.34 $NaBH_4$ varlığında 2-NP çözeltilerinin katalitik olarak indirgenmesinin zamana bağlı değişen UV-vis spektrumları a), b) Pd/P2ATP/WSH ve c), d) Pd/P2ATP-*g*-WSH 77

Şekil 4.35 $NaBH_4$ varlığında 2-NP çözeltilerinin katalitik olarak indirgenmesinin zamanla değişimini gösteren UV-vis spektrumları a), b) Pd/P3ATP/WSH ve c), d) Pd/P3ATP-*g*-WSH 78

Şekil 4.36 $NaBH_4$ varlığında 2-NP çözeltilerinin katalitik olarak indirgenmesinin zamanla değişimini gösteren UV-vis spektrumları a), b) Pd/P4ATP/WSH ve c), d) Pd/P4ATP-*g*-WSH 79

Şekil 4.37 $NaBH_4$ varlığında 4-NAni çözeltilerinin katalitik olarak indirgenmesinin zamanla değişimini gösteren UV-vis spektrumları a), b) Pd/P2ATP/WSH ve c), d) Pd/P2ATP-*g*-WSH 80

Şekil 4.38 $NaBH_4$ varlığında 4-NAni çözeltilerinin katalitik olarak indirgenmesinin zamanla değişimini gösteren UV-vis spektrumları a), b) Pd/P3ATP/WSH ve c), d) Pd/P3ATP-*g*-WSH 81

Şekil 4.39 $NaBH_4$ varlığında 4-NAni çözeltilerinin katalitik olarak indirgenmesinin zamanla değişimini gösteren UV-vis spektrumları a), b) Pd/P4ATP/WSH ve c), d) Pd/P4ATP-*g*-WSH 82

Şekil 4.40 $NaBH_4$ varlığında 4-NT çözeltilerinin katalitik olarak indirgenmesinin zamanla değişimini gösteren UV-vis spektrumları a), b) Pd/P2ATP/WSH ve c), d) Pd/P2ATP-*g*-WSH 83

Şekil 4.41 $NaBH_4$ varlığında 4-NT çözeltilerinin katalitik olarak indirgenmesinin zamanla değişimini gösteren UV-vis spektrumları a), b) Pd/P3ATP/WSH ve c), d) Pd/P3ATP-*g*-WSH 84

Şekil 4.42 $NaBH_4$ varlığında 4-NT çözeltilerinin katalitik olarak indirgenmesinin zamanla değişimini gösteren UV-vis spektrumları a), b) Pd/P4ATP/WSH ve c), d) Pd/P4ATP-*g*-WSH 85

Şekil 4.43 Pd/P2ATP/WSH kompozitinin, a) ve b) 4-NA, c) ve d) 2-NP çözeltilerinin katalitik indirgenme tepkimesindeki yeniden kullanılabilirliğine ait zamana bağlı UV-vis spektrumu 88

Şekil 4.44 4-NA çözeltisinin katalizinde kullanılmış Pd/P2ATP/WSH kompozitlerinin fotoğraf görüntüsü 89

Şekil 4.45 Pd/P3ATP/WSH kompozitinin, a) ve b) 4-NA, c) ve d) 2-NP çözeltilerinin katalitik indirgenme tepkimesindeki yeniden kullanılabilirliğine ait zamana bağlı UV-vis spektrumu 90

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Liflerin sınıflandırılması 4
Çizelge 2.2 Liflerin modifikasyon yöntemleri 6
Çizelge 2.3 Seçilmiş dopantlar ile iletken polimerlerin iletkenlikleri 15
Çizelge 2.4 Bazı metal nanoparçacıklar ve özellikleri 18
Çizelge 2.5 Literatürde yün ve metal parçacık/kompleksin yer aldığı katalitik çalışmalar 26
Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan örneklerin bağlanma türleri, bağlanma enerjisi (eV) ve bağıl bolluk (%) değerleri 57
Çizelge 4.2 İşlem görmemiş kumaş, WSH, P2ATP-g-WSH ve P2ATP/WSH kumaşların kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri 68
Çizelge 4.3 $NaBH_4$ derişimine sahip Pd/P2ATP/WSH kompozitlerinin hız sabiti ve indirgeme verimi (%) değerlerindeki değişimler 73
Çizelge 4.4 Kompozitlerin indirgeme oranı hız sabiti (k,dk-1) ve en yüksek indirgeme verimi (%) değerleri 87

1. GİRİŞ

Yün, uzun yıllar boyunca sıcak hayvan vücudunu taklit etmek amacıyla ağırlıklı olarak bir giyim malzemesi olarak tercih edilen en sürdürülebilir ve bol biyopolimerlerden biridir. Ayrıca polipeptit dizilerinde bulunan fonksiyonel gruplar sayesinde farklı heterojen kataliz reaksiyonları için bir destek malzemesi gibi farklı alanlarda kullanılmıştır (Zhang vd. 2020). Pek çok çekici özelliği olmasına rağmen, disülfit bağları içeren dış keratin tabakaları, özellikle hidrofilik kimyasalların yün yüzeyine verilmesi sırasında yünün uygulama potansiyelini sınırlar. Buna göre, literatürde kimyasal indirgeme (Asquith ve Leon 1977, Wang vd. 2016), hidroliz (Zoccola vd. 2012, Bhavsar vd. 2017) gibi yaş kimyasal yöntemlerle polipeptit zincirlerindeki birincil kovalent bağlarını etkilemeden yün-keratinin bu disülfit çapraz bağlarını parçalamak için birçok girişimde bulunulmuştur. Yüne uygulanan yaş kimyasal yöntemlerden kimyasal indirgeme yöntemi, yüksek reaksiyon verimleri ile keratinin disülfit bağlarının parçalanmasını sağlaması nedeniyle araştırmacılar tarafından avantajlı bulunmuştur (Wang vd. 2016). Bu yöntem, sulu alkali ortamda merkaptoetanol, L-sistein, tiyoglikolik asit (TGA) ve sodyum hidrosülfit hidrat ($NaHS.xH_2O$) gibi S atomları içeren kimyasal maddelerle disülfit bağının yeni oksitlenmiş bir disülfit formuna dönüştürülmesini (yeniden yapılandırma) (Wang vd. 2016, Zhang vd. 2019) veya indirgenmiş SH gruplarının oluşmasını sağlar (Kuzuhara ve Hori 2003, Wang vd. 2016, Leichner vd. 2019, Ogawa vd. 2008). Bu nedenle, bu tez çalışmasında 2-Aminotiyofenol (2-ATP), 3-Aminotiyofenol (3-ATP) ve 4-Aminotiyofenol (4-ATP) gibi molekülleri ile yün yüzeyinde yeniden yapılandırılmış disülfit formu elde etmek için, kumaşın tutuş özelliğindeki hafif rolü nedeniyle, yün-SH (indirgenmiş yün kumaş) hazırlanmasında indirgeyici ajan olarak sodyum hidrosülfit (NaHS) kullanılmıştır (Erdoğan vd. 2020).

Yün-SH, 2-ATP'nin kimyasal modifikasyonunda seçilen konjuge molekül, sulu asidik ortamdaki persülfatlar gibi uygun oksidanlar kullanıldığında in-situ oksidatif polimerizasyon tekniği ile kolayca polimerleştirilebilmektedir (Nabid vd. 2012). Bu yüzden bu tez çalışmasına uygun polimerizasyon başlatıcı oksidan olarak APS (Amonyum persülfat) kullanılmıştır.

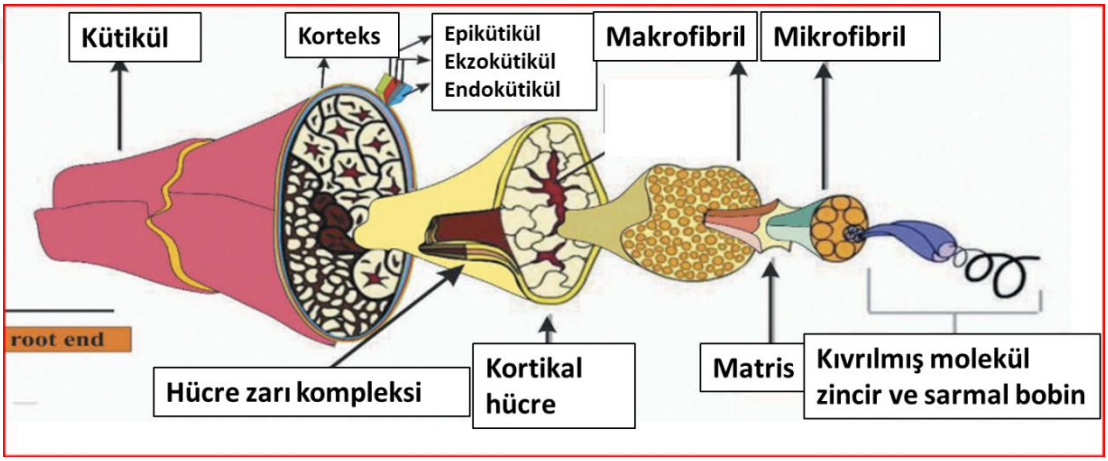
Ayrıca, içerdiği tiyol fonksiyonel grubu sayesinde, polimer ile modifiye edilecek yüzey, yüksek afinitesi sayesinde altın (Au) ve gümüş (Ag) gibi farklı metal nanoparçacıkların tutunması için kolaylıkla dayanıklı destek malzemesine dönüştürülebilir (Han vd. 2009, Hirai ve Uozumi 2010).

Pd içeren kompleksler/nanoparçacıklar, yüksek seçicilik ve verimliliklerinden dolayı çapraz eşleşme (El-Hout vd. 2015), hidrojenasyon (Muzart 2005), alkoksilasyon (Jintoku vd. 1987) ve hidroksilasyon (Bihani vd. 2018) gibi organik katalitik reaksiyonlarda tercih edilen en verimli metal nanoparçacıklardan biridir. Bu nedenle, Pd kompleksleri/nanoparçacıkları içeren verimli bir katalizör materyali geliştirmek, araştırmacılar için önemli bir konu olmuştur. Pd'nin kataliz reaksiyonlarındaki üstün performansına rağmen, toz formunun reaksiyon ortamından uzaklaştırılması sorunu, kompleks yapıda kullanılan ligandların yüksek maliyeti ve yüksek Pd yükleme gereksinimleri göz ardı edilemeyecek konular olmuştur (Yang vd. 2015). Metal katyonları ile koordinasyona uygun çeşitli fonksiyonel gruplara sahip olmaları, farklı solventlerde çözünürlüğünü veya parçalanmayı engelleyen rijit bir yapıyı korumaları, çevresel açıdan sürdürülebilir olmaları ve her zaman kolay erişilebilir olmaları sayesinde yün lifleri/kumaşları katalizör malzemeleri için faydalı destekler olarak kullanılabilmektedir. Literatürde yün-Pd kompleksinin hazırlanması ve sentetik bir organik katalizör olarak kullanımını içeren birçok çalışma bulunmaktadır (Wu vd. 2011, Wang vd. 2006, Latha vd. 2015). Bildiğimiz kadarıyla, kimyasal olarak yüzeyi modifiye edilmiş yün ve Pd nanoparçacıkları kullanılarak nitroaromatik bileşiklerin indirgenmesi için herhangi bir çalışma yayınlanmamıştır. Bu tez çalışmasında, kumaş yüzeyine tutunarak yüzeyden kolaylıkla ayrılmayacak ve kolaylıkla uygulanabilecek bir katalizör malzemesinin hazırlanması amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Yün Lif ve Dokumalar

Yün, kendine özgü yapısı, yüksek nem absorbsiyonu, esnekliği, ses yalıtım kapasiteleri, düşük ısı iletkenliği ve boya maddeleri için afinite gibi üstün özellikleri nedeniyle tekstil ve çeşitli teknolojik alanlarda kullanım için büyük ilgi görmüş, biyolojik olarak parçalanabilen ve biyolojik olarak uyumlu doğal bir liftir (Rouse vd. 2010).



Şekil 2.1 Yünün kimyasal yapısı (Allafi vd. 2022)

Son zamanlarda yün lif, doğal kökeni de dahil olmak üzere çeşitli özellikleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, yün liften yapılan giysiler, yıkama sırasında yalnızca estetik özellikleri değil, aynı zamanda giysilerin artık kullanılamayacağı ölçüde boyutlarını da etkileyen keçeleşmeye ve büzülmeye karşı hassastır yani yün lif yüzeyinin özel özellikleri, onu keçeleşmeye ve büzülmeye karşı hassas hale getirir (Hassan vd. 2019). Ayrıca yün lifleri tekstil ve polimer alanında birçok uygulamada avantajları görülmektedir. Bunlardan en güncel olan kataliz uygulamaları için yün nano parçacık kompozitleri sağlamak üzere metal nanoparçacıklarını, özellikle paladyum ve altını yüzeyde yakalamak için doğal destek malzemeleri sunmaktadır. Bu uygulama, yünü, yapısında, paladyum, altın ve gümüş gibi soy metallere kolayca bağlanabilen aminoasit bileşenlerinde S ve N varlıkları olan keratin protein moleküllerini

içerdiğinden, yünü sentetik liflerden ayırmaktadır. Yün liflerinin doğal olarak gözenekli yapısı, bu tür metal nanoparçacıkların barındırılmasını da kolaylaştırabilir. Toplu olarak, bu özellikler paladyum nanoparçacık-yün kompozit elyaf ve tekstil malzemelerinin potansiyel katalizörler olarak kullanılması için bir fırsat sağlamaktadır (Ghadamgahi vd. 2018).

Çizelge 2.1 Liflerin sınıflandırılması

LİFLERİN SINIFLANDIRILMASI				
DOĞAL			SENTETİK	
BİTKİ KÖKENLİ	MİNERAL	HAYVAN KÖKENLİ	ORGANİK	ORGANİK OLMAYAN
Sak lifleri		İpek	Polietilen	Cam
Yaprak lifleri		***Yün kumaş***	Polyester	Karbid
Sap lifleri		Saç	Polipropilen	Silikon
Tohum lifleri		Kürk	Akrilik	Karbon

Doğal lifler, bitki, hayvan ve mineral kaynaklarından elde edilir. Lif sınıflandırma örnekleri çizelge 2.1'de sunulmaktadır (Ahmad vd. 2019).

Dokuma kumaş ise, biri boyuna, diğeri ise enine atkı ipliği olarak adlandırılan iki takım ipliğin birbirine geçmesiyle üretilen çok yönlü bir kumaştır. Farklı tasarımlara sahip en gelişmiş kumaştır. Bu çeşitlilik sayesinde düz, fitilli kumaş, saten vb. farklı tasarımlar üretmek mümkündür. Tasarımların bu çeşitliliği, dokuma kumaşların mekanik özellikleri üzerinde bir miktar etkiye sahiptir (Jahan 2017).

2.1.1 Yün liflerin fiziksel özellikleri

Yün, giyim ve tekstillerde köklü bir liftir. Yünün özelliklerinden, sürdürülebilirliği ve biyolojik olarak parçalanabilirliği onu avantajlı kılar. Yünün şu anda en önemli teknik uygulamaları, bina yalıtımı, süzme ve kirleticilerin, özellikle iç mekân hava kirleticileri, ağır metaller ve hidrokarbonların emilmesini içermektedir (McNeil vd. 2017). Yün,

koruyucu bir kılıf oluşturan ve aynı zamanda yüne keçe yeteneği kazandıran üst üste binen epiderm hücrelerinin dış kaplamasına sahip, tipik olarak 16-30 mm çapında karmaşık bir biyokompozittir. Düşük kükürtlü proteinler, çubuk benzeri ara filamentler (mikrofibriller) halinde birleşen sarmal yapılar oluşturmaktadır (Huson 2018).

2.1.2 Yün liflerin kimyasal özellikleri

Yün, toynak, boynuz, pençe ve gaga gibi malzemeleri de içeren, α-keratinler adı verilen protein ailesinin bir parçası olan yarı kristalli, proteinli bir polimerdir. Proteinlerin temel yapı taşları amino asitlerdir ve kapsamlı araştırmalar, yünün 18 α-amino asitten oluştuğu bilinmektedir. Amino asitlerin yan grupları, boyut ve kimyasal yapı bakımından önemli ölçüde farklılık gösterir ve yün lifinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde önemli bir rol oynamaktadır. Yünün içinde bulunan çok sayıda polar grup, suya karşı güçlü bir afiniteye sahiptir. Tamamen kurudan ıslak duruma geçerken kütlece %34-37 su alır (Huson 2018).

2.2 Yün Lif veya Dokumaların Yüzey Modifikasyon Yöntemleri

Yün, yüksek kaliteli protein lifi olduğundan yüksek kaliteli tekstil malzemesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Xu vd. 2006). Yün veya insan saçı gibi keratin lifleri, keratin proteininin ana temel bileşenler olduğu doğal kompozit malzemeler olarak kabul edilebilir (Molino vd. 2005). Liflerin yüzey özelliklerinin kumaşlarının fonksiyonel ve estetik özelliklerinde önemli bir rol oynadığı iyi bilinmektedir ve kimyasal işlemlerle yapılan birçok yüzey modifikasyonu dokuma özelliklerini iyileştirebilmektedir (Wakida vd. 1998). Plazma ön işlemleri, malzemelerin yüzey kimyasını değiştirmek için çevreye zarar vermeyen ve enerji açısından verimli işlemlerdir. Temiz, kuru ve çevre dostu bir fiziksel teknik olarak plazma iyileştirmesi, bu alanda yeni bir olasılık açmaktadır (Gulec vd. 2006, Ghoranneviss vd. 2006). Liflerin hidrofilik yapıları nedeniyle polimer matrislerle genellikle iyi bir yapışma göstermediği göz önüne alındığında, bu sorunun üstesinden gelmek için bir takım yüzey modifikasyon yöntemleri denenmiştir. Ayrıca bu tür modifikasyonlar sadece polimer matrislerle ıslanabilirliklerini geliştirmekle kalmaz, aynı zamanda nem emilimini de azaltır, benzersiz özellikler ve işleme kolaylığı

sağlar. Yüzey modifikasyonu yöntemleri tipik olarak, kimyasal (merserizasyon, asetilasyon, silanlama, aşı kopolimerizasyonu vb.), fizikokimyasal (çözücü ekstraksiyonu), fiziksel (farklı ışınların veya plazmanın kullanımı) ve mekanik yöntemler (sarma, gerilme vb.) olmak üzere dört yöntemden birini içerir (Gurunathan vd. 2015).

Çizelge 2.2 Liflerin modifikasyon yöntemleri (Ahmad vd. 2019)

LİFLERİN MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ		
FİZİKSEL MODİFİKASYON	KİMYASAL MODİFİKASYON	BİYOLOJİK MODİFİKASYON
Basit Mekanik Yöntemler -Gerilme -Kalenderleme -Sarma (ing: rolling)	Eşleşme -Silanlama -***Aşı kopolimerizasyonu*** -Açilleme	Enzimatik
Çözücü Ekstraksiyonu Elektrik Deşarjı -Korona -Plazma -Termal -UV (ultraviyole) -Elektron Radyasyonu -Yalıtkan bariyer	Ağartma -İndirgeme -Yükseltgeme	

2.2.1 Biyolojik modifikasyon

Biyolojik modifikasyonlar, kimyasal ve fiziksel yöntemlere göre çeşitli avantajlar sunar. Daha az enerji girişi gerektirirken hidrofilik pektin ve hemiselülozik materyali seçici olarak uzaklaştırabilirler. Bununla ilgili yapılan bir çalışmada dört tip enzim işleminin (Lipaz A, Lipaz AK, Lipozim ve Esteraz) polyester kumaşın mikro topografisi üzerindeki etkisini araştırılmış ve kumaş malzemesinin daha düzgün ve homojen dokusunu üretmek için esteraz hazırlamanın en etkili yöntem olduğunu bulmuşlardır (Gurunathan vd. 2015).

2.2.2 Fiziksel modifikasyon

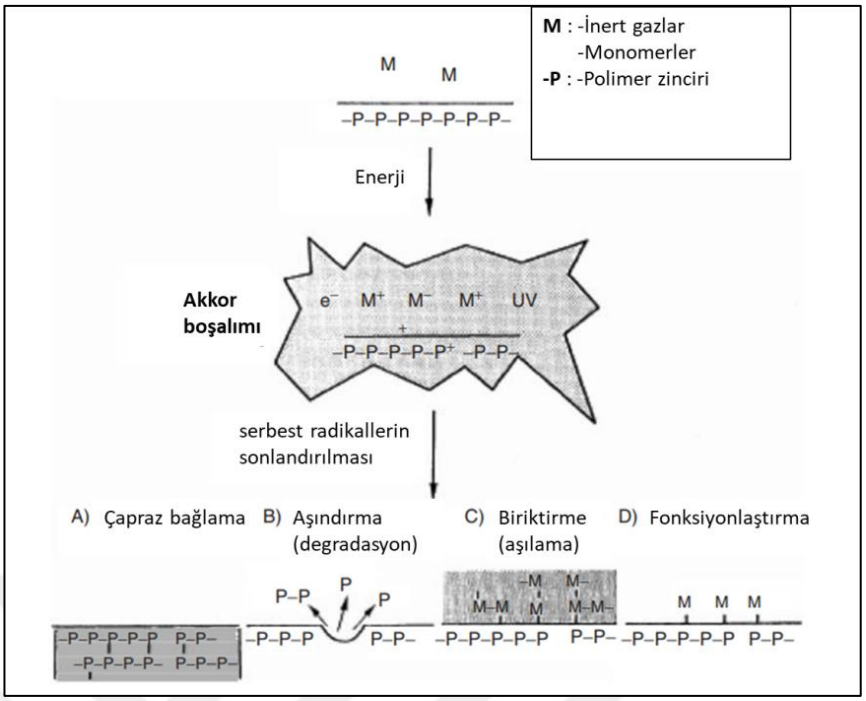
Yün yüzeyini daha uygun hale getirmek yani modifiye etmek için çeşitli fiziksel yöntemler kullanılmıştır. Matris olarak kullanılan termoplastik polimerler doğada inerttir. Bu tür polimerlerin yüzey üzerindeki reaktivitesini geliştirmek için fiziksel işlemler kullanılmıştır. Doğal lifler üzerinde iki nedenden dolayı fiziksel işlemler yapılmaktadır,

- Lif yığınlarını ayrı filamentlere ayrılması
- Liflerin kompozit uygulamalar için modifikasyonu

Liflerin yüzeyi fiziksel veya kimyasal yollarla modifiye edilebilir. Bununla birlikte, temel amaç yüzey kirliliğinin giderilmesi ve moleküler ölçekte yüzeyler arasında yakın temasın sağlanması, böylece moleküler enerjilerin yüzey boyunca büyük ölçüde azalması sağlamaktır. En basit yol, temas alanını geliştirmek ve mekanik kenetlenmeyi kolaylaştırmak için yüzeyi pürüzlendirmektir. Doğal liflerin ve termoplastik polimerlerin yüzey modifikasyonunun farklı fiziksel yöntemleri bulunur (Mukhopadhyay ve Fangueiro 2009). Bunlardan plazma modifikasyonu aşağıda açıklanmıştır.

Plazma modifikasyonu

Michael Faraday, James Clerk Maxwell, J. J. Thomson, Ernest Rutherford, J. S. E. Townsend ve Irving Langmuir gibi bilim adamları, elektrik gazı deşarj olaylarının temel anlayışına katkıda bulunmuşlardır. Plazma, böyle bir elektrik boşalmasının örneğidir. Plazma, kısmen iyonize yarı nötr gaz olarak tanımlanabilir. Bu iyonize gazda, makroskopik hacimlerde ve zamanda negatif ve pozitif parçacıkların yoğunlukları arasında bir denge vardır (Mukhopadhyay ve Fangueiro 2009).



Şekil 2.2 Plazma yüzey modifikasyonu için reaksiyon mekanizmaları (Mukhopadhyay ve Fangueiro 2009)

Şekile göre, yüzeyin plazma modifikasyonu, adhezyonu etkileyen çeşitli derecelerde aşağıdaki olaylarla sonuçlanır,

- Birleştirme ajanlarının yapışmasını ve etkisini artıran yüzey temizliği, fiziksel adhezyonu destekleyen daha pürüzlü bir yüzeyle sonuçlanan malzemenin aşınması,
- Yüzey tabakasını güçlendirebilecek yüzeydeki malzemelerin çapraz bağlanması veya dallanması,
- Yüzey kimyasal yapısının modifikasyonuna serbest radikallerin girişi gibi olaylarla sonuçlanır.

2.2.3 Kimyasal modifikasyon

Kimyasal modifikasyonda, matris ile etkileşime girecek yeni fonksiyonel gruplar ekleyerek malzemenin lif yapısını modifiye etme/aktive etme amaçlanmıştır. Lif modifikasyonu için kimyasal reaktiflerin kullanılması liflerin mekanik özelliklerini ve lif takviyeli kompozitin gücünü artıracak ve kompozitlerin su emilimini azaltarak lif yüzeyi ile polimer matris arasındaki yapışmayı iyileştirecektir.

Silanlama

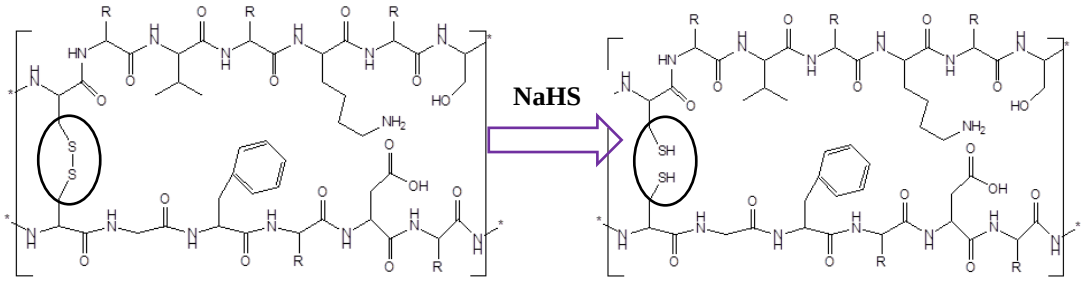
Silanlama dayanıklılığı arttırır ve hidrofobik kompozitlerle sonuçlanan liflerin su adsorpsiyonunu azaltır. Trialkoksisilanlar hidroksil gruplarının sayısını azaltmak için sıklıkla eşleşme ajanları olarak kullanılan silan türleridir ve lif matris yüzeyine adsorbe edilen silanolleri oluşturur. Lif-matris etkileşimi, silanların ve matrisin organofonksiyonelliğine bağlıdır (Ahmad vd. 2019).

Eşleşme (ing: coupling)

Eşleşme ajanları, lif matrisin mekanik mukavemetinin ve dayanıklılığının arttırılması ile ilgili yapışma için ara yüzey bağını geliştirmek üzere geliştirilmiştir. Eşleşme ajanları su emilimini azaltmada, polimer zincirleri tarafından liflerin ıslanabilirliğini arttırmada lif matrisi ile uyumludur. Ayrıca kompozit malzeme için hidrofilik lifleri ve hidrofobik polimerleri birbirine bağlayan polimer molekülleri ile lif yüzeyindeki oksit gruplarının kimyasal bağını güçlendirmeyi amaçlar (Ahmad vd. 2019).

Kimyasal İndirgeme

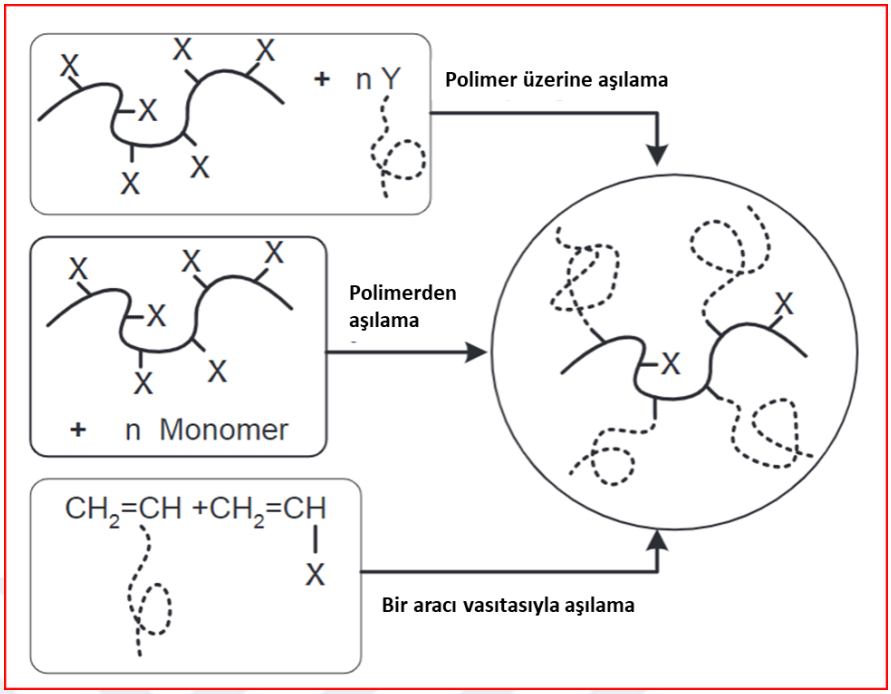
Yüne uygulanan yaş kimyasal yöntemlerden biri olan kimyasal indirgeme yöntemi, yüksek reaksiyon verimleri elde etmek ve keratinin disülfit (-S-S-) bağlarının ayrılmasını sağlaması nedeniyle araştırmacılar tarafından avantajlı bulunmuştur. Bu yöntem, merkaptoetanol, L-sistein, tiyoglikolik asit ve sodyum hidrosülfit hidrat gibi S atomları içeren kimyasal maddelerle disülfit bağının yeni oksitlenmiş bir disülfit formuna dönüştürülmesine (rekonstrüksiyon) veya indirgenmiş SH gruplarının oluşturulmasını sağlamaktadır (Wang vd. 2016). Yün kumaşlar için ortam iyileştirilmesi iki yöntem ile yapılmaktadır. Bunlar indirgeme işlemi ve disülfit (–SS-) gruplarının yeniden bağlanması (yükseltgenme) tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, indirgeme işlemi ile keratin liflerinin kimyasal ve fiziksel özelliklerindeki değişiklikler geniş çapta incelenmiştir (Kuzuhara ve Hori 2003).



Şekil 2.3 Yün kumaşın NaHS indirgeni ile yün-SH'ye indirgenmesi

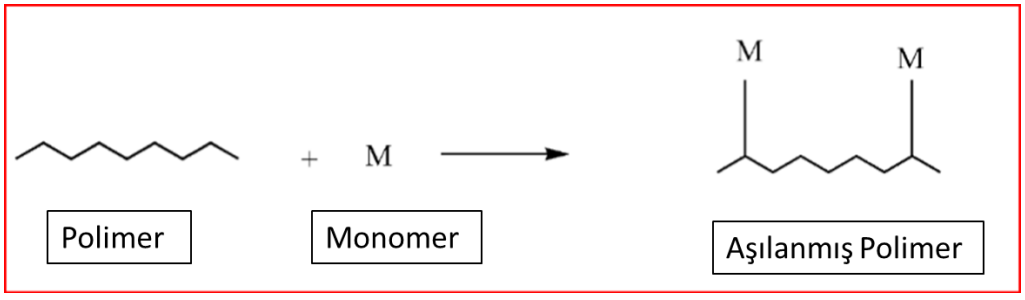
Aşı Modifikasyonu

Aşı modifikasyonu son zamanlarda özellikle tekstil alanında kullanılan en yaygın kimyasal modifikasyon işlemi olarak bilinmektedir. Bu modifikasyon işlemi yüzeyi monomer molekülleri ile kovalent olarak modifiye edilmiş yün yüzeyinde monomerlerinin polimerizasyonu ile çeşitli polimerlerin aşı kopolimer gibi yüzeye kovalent olarak tutunmasını sağlar. Böylece yün kumaşlardan kopolimer yapıda bir destek malzemesinin hazırlanması sağlanabilmektedir. Ayrıca aşı kopolimerlerinin sentezi için genellikle üç yaklaşım kullanılır. Polimer üzerine aşılama, bir polimer zincirine farklı bir polimer zincirinin uygun başlatıcı veya fonksiyonel gruplarüzerinden kimyasal olarak bağlanmasını içeren bir aşı modifikasyon tekniğidir. Polimerden aşılama tepkimeleri, polimer zinciri üzerinde uygun bir başlatıcı ajan vasıtasıyla makroradikalik hale getirilmiş bölgelere vinil monomerlerinin aşılanması ile yürümektedir. Bir aracı vasıtasıyla aşılama ise uç grubunda polimerleşebilecek monomerik bir kısmı bulunan moleküllerin aşılanması yoluyla elde edilmektedir. (Kang vd. 2015).



Şekil 2.4 Aşı kopolimerlerinin sentezi için yöntemler (Kang vd. 2015)

Aşı kopolimerizasyonun avantajları, lif matris yapışmasını arttırır, termal kararlılığı azaltır ve kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirir (Ahmad vd. 2019). Ayrıca en popüler kimyasal modifikasyon teknikleri, vinil monomerlerin aşı kopolimerizasyonu ve epoksitler/asit anhidritler gibi modifiye edici ajanların reaksiyonu üzerinden gerçekleşen modifikasyonlardır. Aşılama, arzu edilen özelliklerin kazandırılması için gerekli fonksiyonel grupların polimerik liflere tutturulmasını sağlayan bir yöntem olarak ifade edilebilir (Freddi vd. 1999).

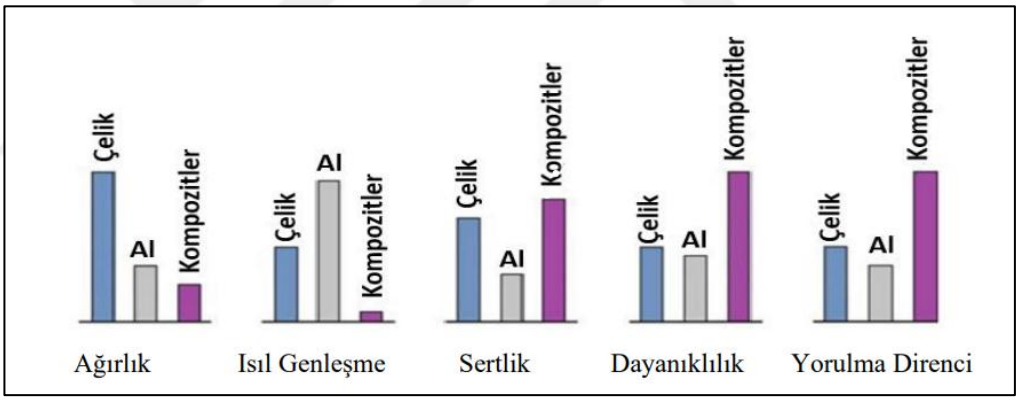


Şekil 2.5 Aşı modifikasyon yönteminin şematik gösterimi (Bhattacharya ve Misra 2004)

2.3 Yün Lif Kullanılarak Hazırlanan Kompozit Malzemeler

Kompozit malzemeler

Kompozit malzeme, farklı kimyasal veya fiziksel özelliklere sahip, makroskopik düzeyde biraraya getirilmiş, birbirleri içinde çözünmeyen yapısal bir malzemedir. Kompozit malzemelerin bileşenleri, matris fazı ve takviye fazıdır. Matris, takviye fazı içinde gömülüdür. Takviye fazı malzemesi, parçacıklar veya lifler şeklindedir. Matris malzemeleri genellikle süreklidir. Grafit liflerle güçlendirilmiş epoksi ve çelikle güçlendirilmiş beton, kompozit malzemelere bazı örneklerdir. Kompozit malzemelerin uygulamasına 1970'li yıllarda havacılık endüstrisinde başlanmıştır. Günümüzde kompozit malzemeler, spor ekipmanları, uzay araçları, uçaklar, tekneler, köprüler, otomobiller ve binalar dahil olmak üzere çeşitli mühendislik alanlarında kullanılmaktadır (Rajak vd. 2019).



Şekil 2.6 Geleneksel malzemeler ve kompozit malzemelerin karşılaştırılması (Sajan ve Selvaraj 2021)

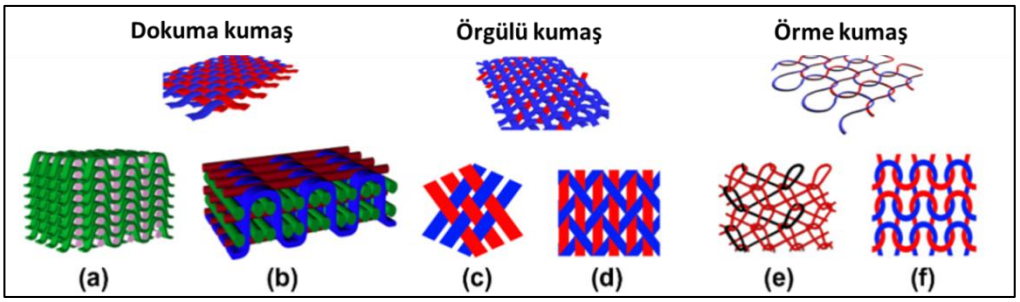
En son teknoloji ve çeşitli üretim yöntemleri kullanılarak bu özelliklerin artma olasılığı, bu malzemelerin uygulama yelpazesini artırmıştır. Aynı anda, her ülkede temel olarak kabul edilen otomotiv endüstrisi, bu ileri malzemelerin yetenek ve özelliklerinden yararlanmıştır.

Polimer kompozitler

Polimer kompozitler, farklı takviye elemanları ile sürekli veya kısa lifler içeren farklı tipte organik polimerlerden oluşur. Matrisin amacı, lifleri bir arada tutmak, takviye edici lifler arasında yükleri aktarmak ve lifleri mekanik ve çevresel hasarlardan korumaktır. Genel olarak, lifler yük taşıyıcılarıdır, matris onları istenen yönde konumlarında tutarken, onları çevresel hasarlardan koruma ve yükü lifler arasında aktarma aracı görevi görür. Polimer matrisli kompozitler, dağınık karbon, cam, kevlar, metal elyaf takviyeli, termoset plastik veya termoplastik matristen oluşur. Bu kompozit malzemelerin sertlik, yüksek mukavemet ve kırılma dayanağı gibi özelliklerini geliştirir. Daha kolay üretim açısından bakıldığında, karbon matris, seramik matrisli kompozit veya metal matrisli kompozitlerle karşılaştırılacak olursa polimer matrisli kompozit malzemelerinin üretimi daha çok ilgi görür. Termoplastik polimerler, iyi mekanik özellikleri, kimyasal reaksiyona karşı mükemmel dirençleri ve metal matrisli kompozitlere nazaran daha düşük maliyeti nedeniyle çok yaygındır. Ancak dezavantajı, biyolojik olarak parçalanamaz olmalarıdır. Hem termoplastikler hem de termosetler, kompozit hazırlamada matris malzemeleri olarak belirli avantaj ve dezavantajlara sahiptir (Sajan ve Selvaraj 2021).

Tekstil kompozitler

Kompozit malzemelerin özellikleri (daha geniş anlamda mekanik davranışının), tekstil kompozitlerinin kullanımının başarısı için birincil öneme sahiptir. Tekstiller hiyerarşik olarak yapılandırılmış lifli malzemelerdir (Lomov vd. 2001). Mesela dokuma kumaşlar, yapısal uygulamalarda tekstil kompozitlerinin açık ara en yaygın kullanılan şeklidir. Esas olarak çoklu dokuma yöntemiyle üretilirler ve genellikle iplik yönüne göre çözgü ve atkı iplikleri olarak bilinen iki takım geçmeli iplik bileşeninden oluşurlar. Örgülü kumaşlar, daha düşük maliyetle kullanılabilen ve daha yüksek darbeye dayanıklı malzemeler sağlayan, uçak uygulamaları için düşünülen tekstil kompozitlerinden biridir. Bu kumaşlar, entegre bir yapı oluşturmak için iki veya daha fazla iplik takımının iç içe geçmesi veya dikey olarak birbirine geçmesiyle oluşturulur (Tan vd. 2007).



Şekil 2.7 Tekstil kompozitleri, (a) 3D açılı kenetlenmiş tabakadan tabakaya dokuma kompozit, (b) 3D dik dokuma kompozit, (c) 2D elmas örgülü kompozit, (d) 2D üç eksenli örgülü kompozit, (e) çözgülü örme kompozit, (f) atkılı örme kompozit (Hu 2008)

2.4 İletken Polimerler

İletken polimerler, konjuge organik malzemelerdir ve polimerin elektronik olarak iletken hale geldiği redoks polimerlerinden farklıdır. Yüksek oranda tersine çevrilebilir redoks davranışı ve metal ile plastiklerin üstün özelliklerinin kombinasyonunu sergileyen yeni bir malzeme sınıfıdır. Elektroaktif polimerlerin iletkenliği, polimer matrisine elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilen dopant maddelerinin eklenmesinden kaynaklanır. Biyomoleküler elektronik, telekomünikasyon, görüntüleme cihazları ve elektrokimyasal depolama sistemlerinde vb. büyüyen teknolojilerde güçlü bir uygulama ile iletken polimerlerin olası kullanımı, araştırmacıların bu yeni alana olan ilgisini daha da artırmıştır. Literatürde poliasetilen, polianilin, polipirol, politiyofen ve poli(p-fenilen) gibi birçok farklı türde iletken polimerler kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Yukarıdaki bahsedilen iletken polimerler arasında, polianilin türevleri, benzersiz iletim mekanizması, oksijen ve su varlığında iyi çevresel stabilitesi nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Kumar ve Sharma 1998).

Çizelge 2.3 Seçilmiş dopantlar ile iletken polimerlerin iletkenlikleri (Kumar ve Sharma 1998)

POLİMER	DOPİNG MALZEMESİ	İLETKENLİK (S/cm)
Poliasetilen	I_2, Br_2Li, Na, AsF_5	10^4
Polipirol	BF^{-4} , ClO^{-4}	$500 – 7,5 \times 10^3$
Politiyofen	BF^{-4} , ClO^{-4}	10^3
Polifenilensülfür	AsF_5	500
Polianilin	HCl	200
Polifuran	BF^{-}_4 , ClO^{-}_4	100
Polifenilen	AsF_5, Li, K	10^3

İletken polimerler aşağıdaki tekniklerden herhangi biri ile sentezlenebilir (Kumar ve Sharma 1998).

- Kimyasal polimerizasyon,
- Elektrokimyasal polimerizasyon,
- Fotokimyasal polimerizasyon,
- Katı hal polimerizasyonu,
- Plazma polimerizasyonu,
- Piroliz.

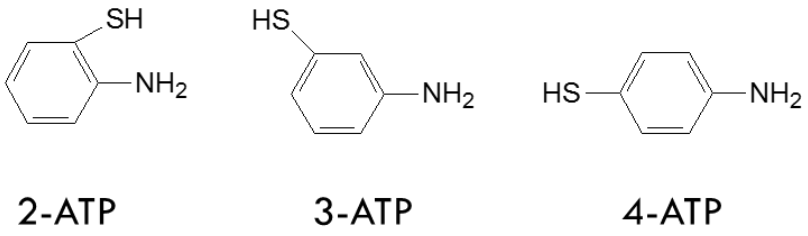
2.4.1 Anilin türevlerinden hazırlanan iletken polimerler

Anilin, kauçuk, azo boyalar, yakıt katkı maddeleri, antioksidanlar, korozyon önleyiciler, farmasötikler, antiseptikler ve pestisitler gibi organik bileşiklerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Forner vd. 2015). İki önemli anilin türevi 2-metoksianilin ve 4-metoksianilindir. O-anisidin olarak da bilinen 2-metoksianilin, hava ile temas ettiğinde kahverengimsi hale gelen ve cilt teması, ağız yoluyla alım ve soluma yoluyla emilebilen renksiz bir sıvıdır. Çok sayıda azo ve trifenilmetan boya ve pigmentlerinin yanı sıra bazı farmasötiklerin üretiminde önemli bir ara maddedir. Korozyon önleyici ve antioksidan özellikleri, sırasıyla çelik ve polimerkaptan reçinelerinde kullanıma uygun hale getirir (Chaturvedi ve Katoch 2020).

Aromatik aminlerin polimerleri bilinen ilk sentetik makromoleküller arasında olmasına rağmen, zincirlerinin oluşumuna yol açan oksidatif polimerizasyon reaksiyonunun mekanizmasının anlaşılmasında önemli ilerleme ancak yakın zamanda elde edilmiştir (Mezhuev ve Korshak 2020). Bu polimerler arasında en çok bilineni ise, anilin türevinden hazırlanan polianilindir (PANI). Polianilin (PANI) elektriksel olarak iletken polimerler sınıfının en önemli temsilcileri arasındadır. Redoks aktivitesi, asit-baz özellikleri, elektronik, iyonik iletkenlik, yüksek kararlılık ve termal kararlılık gibi benzersiz bir dizi özelliğe sahiptir. Bu nedenle bu polimerler, enerji tasarruflu cihazlarda, elektromanyetik radyasyonun taranmasında, elektriksel olarak iletken kaplamalarında ve korozyon önleyici olarak kullanımları mevcuttur. PANI uygulaması olarak tıpta ve özellikle heterojen katalizör olarak kataliz tepkimelerinde kullanım potansiyeli mevcuttur (Mustafin vd. 2021).

2.4.1.1 Poli(2,3,4-aminotiyofenol) polimerleri

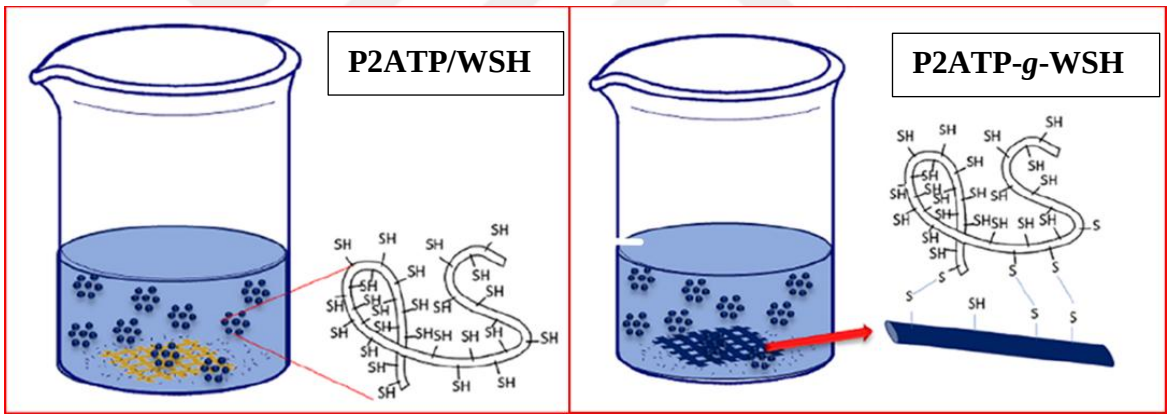
2-ATP (2-aminotiyofenol), 3-ATP (3-aminotiyofenol) ve 4-ATP (4-aminotiyofenol), anilinden türeyen ve -SH grubu bulunduran moleküllerdir.



Şekil 2.8 Yün yüzeyinin yeniden yapılandırılması için ve in-situ oksidatif polimerizasyon ile modifikasyonunda kullanılacak 2-ATP, 3-ATP ve 4-ATP moleküllerinin yapısı

Bu moleküller sulu asidik ortamda uygun yükseltgenler kullanıldığında in-situ oksidatif polimerizasyon tekniğiyle veya elektropolimerizasyon yoluyla kolayca polimerleşerek konjuge P2ATP, P3ATP ve P4ATP polimerlerini verebilmektedirler (Zoccola vd. 2012, Bhavsar vd. 2017). Bu sayede, bu moleküllerin yün yüzeyine önce moleküler olarak

tutunması ile kumaşlara iletken özellik gösterebilen polimer tabakanın kimyasal olarak bağlanması sağlanabilmektedir. Yüzeyi ATP molekülleri ile kovalent olarak modifiye edilmiş yün yüzeyinde 2-,3-,4-ATP monomerlerinin polimerizasyonu ile P(2,3,4-ATP) konjuge polimerlerinin aşı kopolimer gibi yüzeye kovalent olarak tutunması, böylece yün kumaşlardan kopolimer yapıda bir destek malzemesinin hazırlanması sağlanabilmektedir (Başbuğ vd. 2022). Böylece, P(ATP)'nin sahip olduğu SH fonksiyonel grubunun, Au ve Ag gibi metal nanoparçacıklara yüksek afinite göstereceği bilindiğinden, yapılan bu türden modifikasyon işlemleri sonrası kumaşların saf yüne göre artacak SH grupları sayesinde, metal parçacıkların modifiyeli yüzeylere kovalent tutunmasında etkili rol oynayacağı düşünülmektedir (Hassan ve Carr 2019, Leichner vd. 2019, Zhang vd. 2019). Bu amaçla P(ATP) ve metal nanoparçacıklar ile modifiye edilecek yün kumaştan, farklı amaçlar için kullanılabilecek dayanıklı ve uygulaması kolay destek malzemesi hazırlanabilmektedir.



Şekil 2.9 WSH ve 2-ATP/WSH kumaş yüzeylerinde 2,3,4-ATP polimerizasyonunun süreci için şematik gösterimi (Başbuğ vd. 2022)

2.5 Metal Nanoparçacıklar

Nanoteknolojinin temel bileşeni nanoparçacıklardır. Nanoparçacıklar genel olarak nanometrik ölçekte organik, inorganik ve karbon bazlı parçacıklar olarak sınıflandırılır ve bu parçacıklar, ilgili malzemelerin daha büyük boyutlarına kıyasla gelişmiş özelliklere sahiptir. Nanoparçacıklar (NP), boyutları 1 ila 100 nanometre arasında olan ve karbon, metal, metal oksitler veya organik maddelerden oluşan parçacıklardır.

Nanoparçacıklar, küçük boyutları nedeniyle yüksek reaktivite, mukavemet, yüzey alanı, hassasiyet, kararlılık gibi gelişmiş özellikler gösterir. Nanoparçacıklar, zaman içinde büyük bir gelişme gösteren fiziksel, kimyasal ve mekanik işlemler olmak üzere üç ana tipte sınıflandırılan araştırma ve ticari kullanımlar için çeşitli yöntemlerle sentezlenir. Nanoparçacıkların bu özellikleri, çeşitli uygulamalarda kullanılmasına yol açmıştır (Ealia ve Saravanakumar 2017).

Metallerden nanometrik boyutlara kadar yıkıcı ya da yapıcı yöntemlerle sentezlenen nanoparçacıklar metal nanoparçacıklardır. Hemen hemen tüm metaller nanoparçacıklarına sentezlenebilir. Nanoparçacık sentezi için yaygın olarak kullanılan metaller şunlardır; Alüminyum (Al), Kadmiyum (Cd), Kobalt (Co), Bakır (Cu), Altın (Au), Demir (Fe), Kurşun (Pb), Gümüş (Ag) ve Çinko (Zn). Nanoparçacıklar, 10 ila 100 nm gibi düşük boyutlar, yüksek yüzey alanı/hacim oranı, gözenek boyutu gibi ayırt edici özelliklere sahiptir.

Çizelge 2.4 Bazı metal nanoparçacıklar ve özellikleri (Ealia ve Saravanakumar 2017)

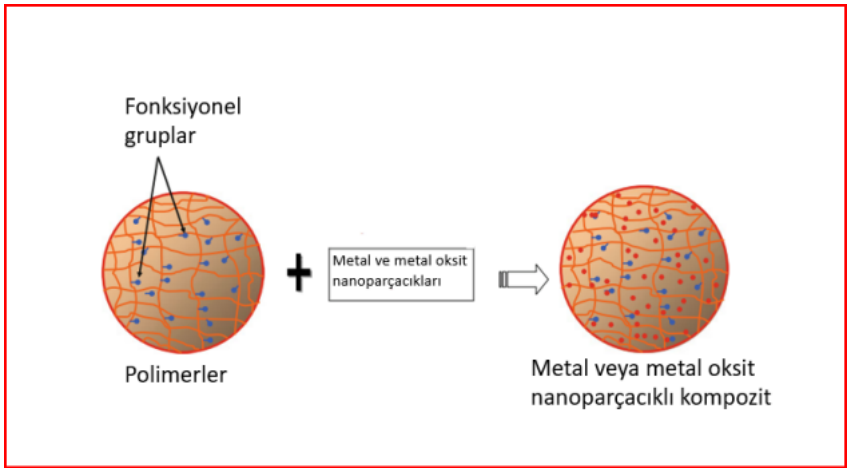
Metal Bazlı Nanoparçacıklar	**Özellikleri**
Alüminyum	Yüksek reaktiflik, nem, sıcaklık ve güneş ışığına duyarlılık, geniş yüzey alanı
Demir	Kararsızlık, hava(oksijen) ve suya duyarlılık
Altın	Görünür ışıkla etkileşimli
Kobalt	Kararsız, manyetik, toksik, mikrodalgaları emme
Kadmiyum	Elektrik yarı iletkenlik, çözünmez
Kurşun	Yüksek toksisite, reaktif, yüksek kararlılık
Bakır	Esnek, yüksek elektrik iletkenliği ve yüksek ısıl, katılarda yüksek yanıcılık
Çinko	Antibakteriyel, anti korozif, antifungal, UV filtreleme

2.6 Pd Nanoparçacıkları (PdNP)

Nanoparçacıklar arasında, geçiş metali nanoparçacıkları, çeşitli kimyasal reaksiyonlar için katalizörler olarak kullanımı büyük ilgi görmektedir (Rezayat vd. 2014). Özellikle paladyum (Pd), hem heterojen hem de homojen bir katalizör olarak kimyada ve endüstriyel ölçekte, kimyasalların sentezi için en yaygın olarak kullanılan katalizördür (Blaser vd. 2001). Bununla birlikte, nanoparçacıklar biçiminde, Pd(0) nanoparçacıklarının toplanması, yüksek reaktivite ve yüksek yüzey/çekirdek atomik oranı nedeniyle çok yaygın bir sorun haline gelmiştir (Wu vd. 2009). Sonuç olarak, artan agregasyon ile katalizör aktivitesi ve seçicilik azalır. Ancak bu tür maddeler, yüzeyin reaktivitesini düşürme, dolayısıyla stabilize edilmiş nanoparçacıkların katalitik aktivitesini düşürme eğilimindedir. Alternatif bir yaklaşım, reaktif yüzey atomlarına erişimi engellemeden agregasyonu önleyebilen nanoparçacıkları malzemeler üzerinde desteklemektir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, desteklenen paladyum nanoparçacıkları, katalitik hidrojenasyon (Cirtiu vd. 2011), Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck çapraz bağlama reaksiyonları (Søbjerg vd. 2009) ve azo boyalarının renksizleştirilmesi (Xu vd. 2008) gibi bir dizi reaksiyon için katalizör olarak kullanılmıştır.

2.7 Pd Nanoparçacık İçeren Polimer Kompozitlerin Uygulama Alanları

Polimerler geleneksel olarak sterik stabilizasyonu sağlamak için kullanılır. Poli(etilenimin) (PEI), kitosan (CS), poli(pirol) (PPy), poli(anilin) (PANI), poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAM), polifenilkinoksalinler (PPQ) ve polipiridilfenilenler (PPP) gibi çeşitli polimerler bunlardan birkaçıdır (Sarkar vd. 2014). Serbest paladyum nanoparçacıkları yüksek katalitik aktivite gösterirken, katalitik işlem sırasında toplanma eğilimi katalitik performanslarını azaltmaktadır (Wang vd. 2019). Sayısız reaksiyonda katalitik uygulamalarla nanoparçacık/polimer nanokompozitlerin sentezleri için kullanılmıştır.



Şekil 2.10 Metal ve metal oksit nanoparçacıkları tutturulmuş polimerik kompozitlerin şematik gösterimi (Sarkar vd. 2014)

Pd içeren nanoparçacıklar, yüksek seçicilik ve verimliliklerinden dolayı çapraz bağlanma, hidrojenasyon, alkoksilasyon ve hidroksilasyon gibi katalitik reaksiyonlarda tercih edilen en verimli metal nanoparçacıklarından biridir. Pd metali, kataliz reaksiyonlarında üstün performans sergilemesine rağmen, toz formunun reaksiyon ortamından uzaklaştırılması sorunu, kompleks yapıda kullanılan ligandların yüksek maliyeti ve yüksek Pd yükleme gereksinimleri göz ardı edilemeyecek konular olmuştur. Bu nedenle araştırmacılar tarafından Pd katalizörüne ev sahipliği yapacak kolay uzaklaştırılabilir bir malzemenin geliştirilmesi bir gereklilik olarak görülmektedir. Bunlar arasında, katalizör için destek malzemesi olarak, metal katyonları ile koordineli olarak çeşitli fonksiyonel gruplara sahip olmaları, farklı çözücülerde çözünürlüğü veya dağılmayı engelleyen rijit bir yapılarının olması, çevresel açıdan sürdürülebilir olmaları ve her zaman kolay erişilebilir olmaları nedeniyle yün lifleri/kumaşları düşünülmüştür (Başbuğ vd. 2022).

2.8 Kaynak Özetleri

2.8.1 Yün lif/dokumaların kimyasal modifikasyonu

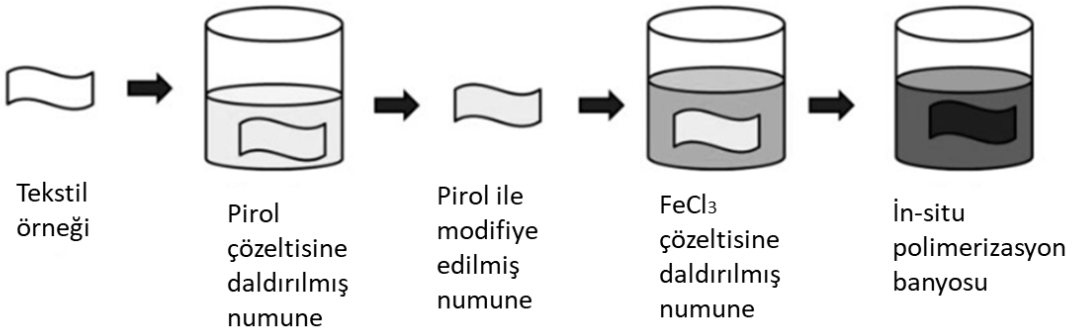
Yün, kütlece %95'e kadar saf keratin içerir (Li ve Yang 2014). Yünden elde edilen keratin, birçok biyolojik sistemde temel yapısal rol oynayabilen sert, çözünmeyen bir biyomateryaldir. Keratin, mükemmel fiziksel özelliklere sahip olmasının yanı sıra, yüksek derecede kimyasal işlevselliğe sahip bir biyopolimerdir ve sentetik polimerlerin sergileyemediği nem emme ve termal iletkenlik gibi birçok faydalı özellik sergiler. Keratin lifli, üç boyutludur ve %10-14 disülfit sistin (Häring vd. 2016) amino asidinin moleküller arası bağlanması polar ve polar olmayan amino asitlerin moleküller arası ve molekül içi bağlanması nedeniyle oldukça kararlıdır (Cardamone 2010). Keratin, farmasötik, tıbbi, kozmetik ve biyoteknoloji endüstrileri için yeni ürün geliştirmede önemli ölçüde büyük ilgi görmektedir.

Kim ve Bhattacharyya'nın 2016'da yaptığı bir çalışmada, doğal olarak ateşe dayanıklı bir elyaf olan yün, polipropilen (PP) bazlı kompozitler elde etmek için amonyum polifosfat (APP), talk ve maleik anhidrit aşılı polipropilen (MAPP) gibi diğer katkı maddeleriyle modifiye edilmiştir. Düz bir kalıpla tutturulmuş tek vidalı bir ekstrüder, kesintisiz yün-polipropilen kompozit levhaları başarılı bir şekilde üretmek için kullanılmıştır. Ayrıca, APP'nin azot içeriğinin ve talkın, kompozitlerin yangın geciktiriciliğini artırmak için etkili rolleri, koni kalorimetre testleri ile belirlenmiştir. Sonuç olarak MAPP eklenerek yün ve PP arasındaki iyileştirilmiş ara yüzey bağlanması, kompozitlerin üstün mekanik özellikleriyle de kanıtlanmıştır. MAPP'nin dahil edilmesi, MAPP içermeyen kompozitlere kıyasla yün-PP ve yün-PP-APP kompozitlerinin çekme/esneme modüllerini ve mukavemetlerini artırmıştır (Kim ve Bhattacharyya 2016).

2.8.2 İletken polimer ile hazırlanan yün lif kompozitler

İletken polimerlerin sentezinin temel gereksinimi, sentez işlemi sırasında polimerin konjuge yapısının korunması gerektiğidir. Polimer zinciri içindeki güçlü etkileşimler

nedeniyle çözünmez ve erimezler. Termal stabilitenin olmaması, onları sıcak kalıplama işlemi için uygun hale getirmez. Bu nedenle tekstil üzerine uygulanmaları çok zordur. Bu sebepten dolayı in-situ polimerizasyon yöntemleri bu konuda en uygun teknikler olarak görülmektedir. Elektroiletken tekstiller, in-situ kimyasal, in-situ elektrokimyasal, in-situ buhar fazlı polimerizasyon, süper kritik akışkanda ise in-situ polimerizasyon ve çözelti kaplama işlemleri gibi teknikler kullanılarak hazırlanabilir. Polianilin, politiyofen ve bunların türevleri gibi iletken polimerler ile farklı malzemelerin, özellikle tekstil malzemelerin kaplanması in-situ kimyasal polimerizasyon tekniği ile mümkündür (Maity ve Chatterjee 2013, Maity vd. 2014, Kaynak ve Foitzik 2011, Das vd. 2013). Şekil 2.11'de in-situ polimerizasyon tekniği anlatılmaktadır.



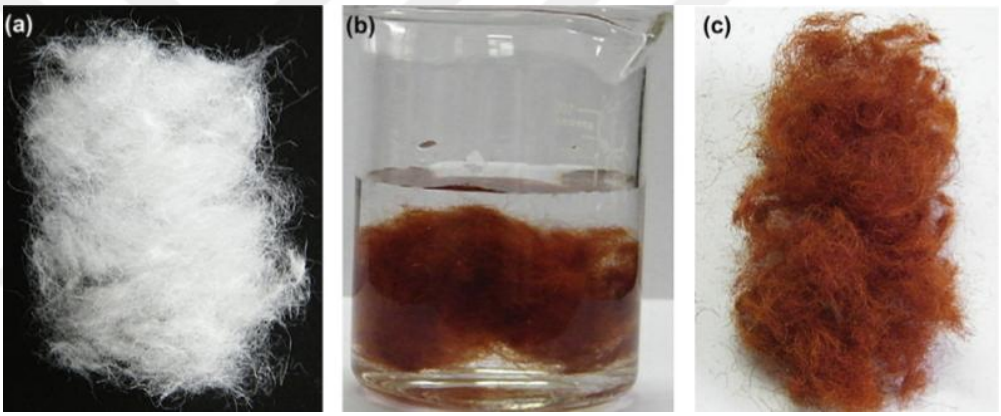
Şekil 2.11 Çift banyo işlemi ile in-situ kimyasal polimerizasyon (Lin vd. 2005)

Erdoğan ve arkadaşlarının 2020'de yaptığı başka bir çalışmada ise iletken poli(m-toluidin)'in kimyasal olarak indirgenmiş yün kumaşlara modifiye edilmesini gözlemlenmiştir. Öncelikle, yün üzerine yoğun ve homojen bir iletken polimer kaplama sağlamak için kumaşlar, bu disülfit bağlarına saldırabilecek ajanlar içeren sulu alkali ortamda indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra polianilin türevlerinden biri olan poli(m-toluidin) (PMT), oksidan olarak amonyum persülfat (APS) kullanılarak m-toluidin sülfatın polimerizasyonu ile yün üzerine modifiye edilmiştir. İndirgeme banyosunun bileşimi ve katkı maddesi türleri gibi koşulların kompozitin kütle artışı (%) ve yüzey özdirenci üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yünün sodyum hidrosülfür ile indirgeme ön işlemi, işlem görmemiş olana kıyasla yüzeydeki PMT'nin kaplama yoğunluğunu, iletkenliğini ve renk tonunu önemli ölçüde iyileştirmiştir. Çalışmanın en

dikkat çekici bulgularından biri, PMT'nin indirgenmiş yün yüzeyine işlenmemiş yüzeye kıyasla dirençli ve sıkı yapışmasını ortaya çıkaran sürtünme ve yıkama stabilitesi sonuçlarıdır. Bu bulgu ile, hidrofobik yün yüzeyinin, hidrofiliklik gibi istenen özellikleri vermek için değiştirilebileceğini düşünüldüğünü bildirmişlerdir (Erdoğan vd. 2020).

2.8.3 Yün lif/dokuma-metal nanoparçacık/kompozitleri

Wu ve arkadaşlarının 2011'de yaptığı bir çalışmada, bir biyopolimer kompleksi olan yün-Pd olan heterojen katalizörü, herhangi bir fosfin ligandının yardımı olmadan aril bromürlerin heck eşleşme reaksiyonlarında kullanılmıştır.

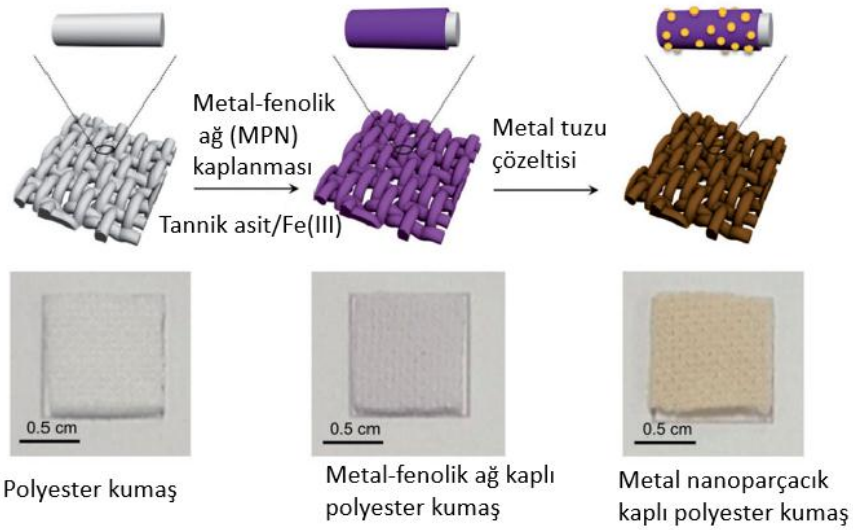


Şekil 2.12 Yün-Pd kompleksinin hazırlanması (Wu vd. 2011)

Aril bromürlerin, 80°C'de sulu ortamda, atmosferik koşullar altında çeşitli alkenlerle eşleşme reaksiyonunu gerçekleştirebildiğini göstermiştir. Herhangi bir ilave aktivasyon işlemi olmaksızın en az on ardışık çalışma ile aktiviteyi koruduğunu ve bu uygulamanın pratik bir bakış açısı olarak çok faydalı olacağını bildirmişlerdir (Wu vd. 2011).

Başka bir literatür örneği olarak, Yun ve arkadaşları metal nanoparçacık (NP) kaplı polyester kumaşların (nanotekstillerin) sentezini yapmışlardır. Bu işlem toksik kimyasallar olmadan suya daldırma işlemiyle gerçekleştirilmiştir. Polyester kumaşlar, paladyum, gümüş veya altın dahil olmak üzere çeşitli metal nanoparçacıklarla modifiye edilebilir ve metal nanoparçacıkların varlığında antibakteriyel özellikler

gösterebilmektedir. Metal nanoparçacıklarıyla kaplanmış polyester kumaşlar süperhidrofiliktir, mükemmel katalitik aktiviteye ve suda geri dönüştürülebilirliğin yanı sıra yüksek antibakteriyel aktiviteye sahiptir. Pd kaplanmış polyester kumaşların bir katalizör olarak kullanılması, katalitik reaksiyonlar yeni malzemelerin geliştirilmesine yol açmıştır. Bu reaksiyonlar genellikle organik çözücülerde gerçekleştirilmesine rağmen, metal nanoparçacıklı kumaşların süperhidrofilikliği, sudaki Pd nanoparçacıklı kumaşların kataliz olarak çapraz bağlama reaksiyonları keşfedilmiştir. Sonuç olarak bu çalışma da Pd nanoparçacık kaplı kumaşların sudaki çapraz bağlanma reaksiyonlarında mükemmel katalitik aktivite ve geri dönüştürülebilirlik gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca Ag nanoparçacık kaplı kumaşların ise, spesifik bir gram-negatif bakterisi olan E. coli'ye karşı üstün antibakteriyel aktivite gösterdiği saptanmıştır (Yun vd. 2018).

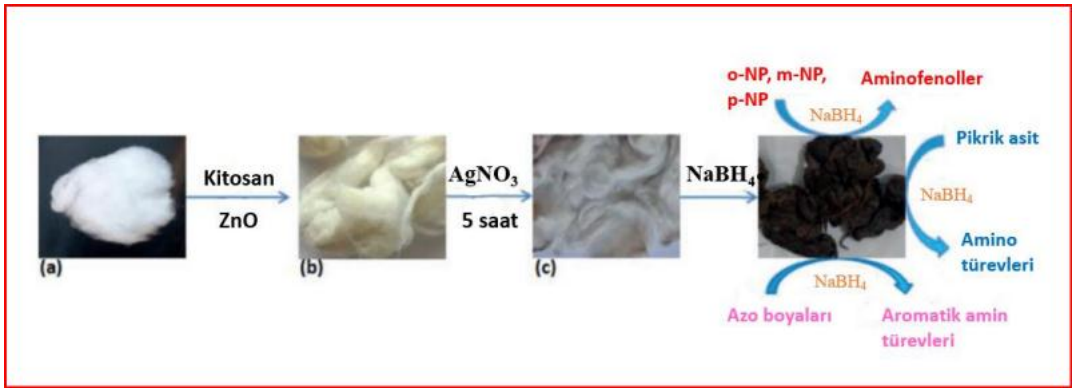


Şekil 2.13 Suya basit bir daldırma işlemi ile nanotekstillerin sentezi (Yun vd. 2018)

2.8.4 Yün lif/dokuma kompozitlerin uygulama alanları

Bu kompozit malzemelerinin birçok alanda uygulaması bulunmaktadır. Özellikle katalitik aktivite, antibakteriyel aktivite ve daha birçok reaksiyonda uygulaması mevcuttur. Örnek olarak Khan ve arkadaşlarının 2020'de yaptığı bir çalışmada, organik kirleticilerin katalitik indirgenmesine yönelik ZnO-kitosan kaplı tekstil pamuğu üzerinde kaplanmış basit ve verimli metal nanoparçacıklarını tasarlanmıştır. Aktif

gümüş kaplı ZnO-kitosan (Ag/ZnO-CH) tekstil pamuk destekli nanokompozitler geliştirilmiştir.



Şekil 2.14 a) Saf pamuk lifleri, b) Kitosan ve ZnO ile tutturulmuş pamuk lifleri, c) Gümüş nitratın sudaki çözeltisi ile tutturulmuş ZnO-kitosan lifleri (Khan vd. 2020)

ZnO nanoparçacıklarının, kitosanın mekanik özelliklerini iyileştirmenin yanı sıra kimyasal stabilitesini, biyouyumluluğunu, antibakteriyel ve fotokatalitik özelliklerini geliştirme yetenekleri nedeniyle diğer metal oksitlere kıyasla kaplama için iyi bir seçim olacağı kanısına varmışlardır. ZnO; fotokatalizde, çevresel iyileştirmede ve biyolojik olarak antikanser, mantar önleyici ve antibakteriyel ajan olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. ZnO/kitosan nanokompozitleri, yüksek mekanik mukavemetin yanı sıra iyi antimikrobiyal aktivitelere sahiptir. Ayrıca ZnO/kitosan kompozitler, yeniden kullanılabilirler ve geri dönüştürülebilirler. Birçok uygulamada, katalizörler genellikle katı bir matris/takviye elemanına gömülür ki bu da onların çoklu ve hatta kalıcı kullanımlarına olanak sağlamıştır. Ayrıca geri dönüştürülebilirlik sonuçları, bu kompozit malzemenin üstün katalitik yetenek gösterdiğini ve bir indirgeme reaksiyonunda birkaç kez aktif bir katalizör olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Khan vd. 2020).

Başka bir çalışmada ise, yün kumaşlar, o-anisidin ile modifiye edilerek in-situ polimerizasyona tabi tutulmuştur. UV-spektroskopisinde, modifiye edilen yün kumaşlara Ag nanoparçacıkları tutturup zamana karşı azalan adsorbans değerlerinin katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Ag ile dekore edilmiş kompozitlerin katalitik metilen

mavisi indirgemesinin sonuçları, $AgNO_3$'ün başlangıç derişiminin, kompozitlerin katalitik performanslarının değerlendirilmesinde çok önemli bir parametre olacağını göstermiştir. Sonuç olarak iletken poli(o-anisidin) kaplı yün kumaşlar üzerinde morfolojik olarak farklı Ag parçacıklarının dekorasyonunun birkaç kolay adımda gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir. Bu çalışmanın en önemli sonuçlarından biri ise, düşük derişimde $AgNO_3$ kullanılarak hazırlanan bu yün kumaşlı kompozit malzemenin tatmin edici katalitik performansı göstermesi ve çevre dostu bir tekstil malzemesi olmasıdır (Erdoğan vd. 2019).

Literatürde bulunan diğer çalışmalar ise, kullanılan destek türü, katalizör madde türü (metal parçacık/kompleks) ve uygulama alanı açısından çizelge 2.5'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.5 Literatürde yün ve metal parçacık/kompleksin yer aldığı katalitik çalışmalar

Lit. no	**Destek materyali**	**Ön Modifikasyon işlemi**	**Metal parçacık/ kompleks**	**Kataliz tepkimesi**	**Referans**
1	Yün lif	-	Pd^{+2} ile kompleks	Heck tepkimesi	(Wu vd. 2011)
2	Yün lif	-	Pd^{+2} ile kompleks	Olefin hidrojenasyonu	(Wang vd. 2006)
3	Yün lif	-	Pd^{+2} ile kompleks	C–C/C–N aril sülfonatların birleşme tepkimesi	(Yang vd. 2015)
4	Yün lif	-	Pd^{+2} ile kompleks	Liebeskind–Srogl kükürt giderici birleştirme reaksiyonları	(Yang vd. 2015)
5	Yün lif	-	Pd^{+2} ile kompleks	Asimetrik alken hidrojenasyonu	(Xue vd. 2004)
6	Yün lif	-	Pd parçacık	sikloalken hidrojenasyonu	(Ghadamgahi vd. 2018)
7	Yün lif	-	MnO ile kompleks	Organik bileşiklerin Aerobik yükseltgenmesi	(Shaabani vd. 2015)
8	Tavuk tüyü	-	Ferrit parçacık, Pd	Suzuki tepkimesi	(Latha vd. 2015)
9	Yün parçacık	Bilyeli öğütme ile liften parçacık eldesi	Au nanoparçacık	4-nitrofenol indirgenmesi	(Tang vd. 2017)

Çizelge 2.5 Literatürde yün ve metal parçacık/kompleksin yer aldığı katalitik çalışmalar (devam)

Lit. no	Destek materyali	Ön Modifikasyon işlemi	Metal parçacık/ kompleks	Kataliz tepkimesi	Referans
10	İnsan saçı	Bilyeli öğütme ile liften parçacık eldesi	Au ve Ag nanoparçacık	Siklokatılma ve Micheal tepkimesi	(Deng vd. 2016)
11	Yün lif	-	$AuCl_3$ nanoparçacık	Alkin hidroksilasyonu	(Borrmann vd. 2013)
12	Yün lif	-	Fe^{+3} ve Cu^{+2} kompleks	Fotokatalitik boya degredasyonu	(Cui vd. 2017)
13	Yün parçacık	-	Halojenürler	CO_2 dönüşümü (siklo katılma tepkimesi)	(Chang vd. 2018)
14	Yün kumaş	Poli(etilen imin) ve glutaraldehit ile metal kompleksin yüzeye tutturulması	Cu^{+2} kompleks	Henry tepkimesi	(Shivaprasad vd. 2017)
14	İpek lif	-	Au nanoparçacık	-	(Tang vd. 2014, Ahmed vd. 2017)
15	İşlem görmemiş koyun yünü	İyonik sıvı içinde çözündürme	Au nanoparçacık	-	(Tran vd. 2018)
16	İşlem görmemiş koyun yünü	-	Pd^{+2}/CdS	Fotokatalitik boya degredasyonu, fotokatalitik H_2 oluşumu	(Wang vd. 2013, Wang vd. 2013)
17	İşlem görmemiş koyun yünü	NaOH, Na_2S, $NaHSO_3$, ve $NaBH_4$ ile muamele	Au^{+3} ve Cu^{+2} adsorpsiyonu	-	(Enkhzaya vd. 2020)
18	İşlem görmemiş koyun yünü ve ipek fibroin proteini	Çözünür hale getirme	Au nanokümeler	-	(Liu vd. 2018)
19	İşlem görmemiş koyun yünü	-	Nanokristalin Au	-	(Richardson, ve Johnston 2007)
20	***Yün kumaş***	***İndirgenmiş yün-SH eldesi, 2,3,4-ATP moleküllerinin bağlanması, konjuge P(2,3,4-ATP) polimerlerinin aşılanması***	***Pd nanoparçacıkları ile Pd^{+2}, kompleksi***	***Nitroaromatik bileşiklerin indirgenmesi***	***Bu tez çalışması***

Çizelgede görüldüğü gibi bu çalışmaların hiçbirinde, bu tez önerisinde yer alan kimyasal modifikasyon basamaklarından geçmiş modifiye yün kumaş ile Pd nanoparçacıkların bir arada kullanılması ile hazırlanmış bir destek malzemesinin geliştirilmesi ve bu tezde önerilen nitroaromatik bileşiklerin indirgenmesi gibi katalitik uygulamalarını içeren bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bunlardan sadece 9 nolu literatürde, öğütülmüş yün tozu ve Au^{+3} çözeltisine yüksek ısıl işlem uygulama sonrasında elde edilen kompozitin, bu tezde de izlenecek nitro bileşiklerden biri olan 4-nitro fenolün katalitik yoldan indirgenmesinin incelendiği görülmektedir. 14 nolu literatürde ise, yün yüzeyi NH_2 fonksiyonel gruplarına sahip PEI polimeri ile modifikasyon sonrası Cu^{+2} ile kompleks haline getirilmiş ve Henry tepkimesinde katalizör olarak kullanımı incelenmiştir. Çalışmalarda tercih edilen yün, Au parçacık ve nitrofenol indirgenmesi (9 nolu literatür), yün kumaşın kimyasal olarak modifiye edilecek olması fikri (14 nolu literatür) bu tez çalışması ile benzer olsa da, modifikasyonda seçilen fonksiyonel gruplar, kimyasal modifikasyon yöntemi ve kovalent bağlanma şekli, seçilen katalizör türü ve yüzeyde biriktirilme tekniği, katalitik tepkime çeşitliliği gibi fikirler açısından oldukça büyük farklılıklara sahiptir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Deneylerde YUNSA A.Ş.'den (Tekirdağ, Türkiye) temin edilen yün kumaşlar, 2g/L Referans ECE (standart referans deterjan) sulu solüsyon (1:50 banyo oranı) içeren deterjan yıkama işlemi sonrasında 40°C'de 30 dakika süreyle kullanılmıştır. $NaHS.xH_2O$ (%90), 2-ATP, 3-ATP, 4-ATP, amonyum persülfat (APS), HCl (%37), $PdCl_2$ (%60), etil ve metil alkol çözücüleri, 4-Nitroanilin (4-NA), 2-Nitrofenol (2-NP), 4-Nitroanisol (4-NAni) ve 4-Nitrotoluen (4-NT) kimyasalları Sigma-Aldrich'ten (Türkiye) temin edildi ve daha fazla saflaştırılmadan deneylerde kullanıldı.

3.2 Yöntem

3.2.1 Yün kumaşın kimyasal olarak indirgenmesi

Literatürde yayınlanan bir rapora göre, yünün disülfit (-S-S-) bağlarının indirgeme işlemi, indirgeyici ajan olarak NaHS kullanılarak sağlanmıştır (Matsuda vd. 1979). Buna göre 1 g yün kumaş, iki boyunlu yuvarlak tabanlı cam içeren paralel reaksiyon sisteminde 2,0 M 50 mL sulu üre çözeltisine daldırıldı ve N_2 atmosferi altında 35 ºC'de karıştırıldı. Daha sonra ortama 1 g NaHS eklendi ve çözeltinin pH'ı 2,0 M NaOH ile 10,5'e ayarlandı. İndirgeme reaksiyonu aynı sıcaklıkta 24 saat sürdürüldü. 24 saatin sonunda numuneler suyla iyice yıkandı, 6,0 M HC1 kullanılarak pH 4-5'e ulaşana kadar asitleştirildi ve etil alkol ile yıkandı. Son olarak, indirgenmiş yün kumaşlar (WSH) 50 ºC'de etüvde sabit kütleye gelene kadar kurutuldu. Yün kumaşların indirgeme işleminden sonraki (%) kütle kaybı %12,5 olmuştur.

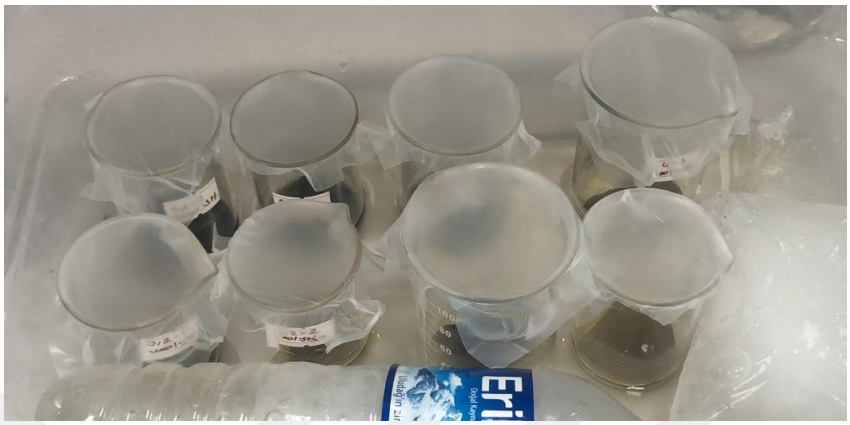


Şekil 3.1 Paralel reaksiyon sisteminde yün kumaşların indirgemesi

3.2.2 P2,3,4ATP-g-WSH kumaşlarının hazırlanması

P2,3,4-ATP'nin WSH kumaşları üzerine aşılanması, sırasıyla 2,3,4-ATP'nin WSH'ye kovalent bağlanması ve 2,3,4-ATP oksidatif polimerizasyonu ile S-S bağlarının yeniden yapılandırılması dahil olmak üzere iki takip eden adımda sağlandı. İlk adımda, 0,10±0,0005 g WSH kumaşları, 24 saat boyunca ortam sıcaklığında ve etil alkol içerisinde hazırlanmış 2,5 mL belirli derişimlerdeki 2,3,4-ATP (0,10-0,60 M) içine daldırıldı. Daha sonra, çözeltiden izole edilen kumaşlar, bağlanmamış 2,3,4-ATP moleküllerini uzaklaştırmak için tekrar tekrar etil alkolde yıkandı ve 50ºC'de kurutuldu. WSH kumaşlarının 2,3,4-ATP içeriği (%) gravimetrik olarak hesaplandı. İkinci adım da ise, 2,3,4-ATP ile emdirilmiş kumaşların her birine (2,3,4-ATP/WSH) ayrı ayrı etil alkol/saf su içindeki 0,40 M 2,5 mL 2,3,4-ATP çözeltisinden 0-5°C buz-su banyosunda emdirildi ve ardından 1,0 M 2,5 mL HCl içinde hazırlanmış (0,05-0,6 M) APS çözeltisini kumaşlara emdirerek polimerizasyon başlatıldı. Polimerizasyon sonunda polimerizasyon ortamından alınan aşı modifiye P2,3,4ATP-g-WSH kumaşlar, monomer ve yükseltgen kalıntılarını ortadan kaldırmak için tekrar tekrar etil alkol ve su ile yıkandı. Sıcaklığı 50°C'ye ayarlanmış vakumlu etüvde kurutulduktan sonra, polimerizasyon öncesi ve sonrası numune kütleleri dikkate alınarak P2,3,4-ATP içerikleri (%) gravimetrik olarak belirlendi. Bir P2,3,4-ATP/WSH kompoziti birde

2,3,4-ATP ile kovalent bağlanma adımı gerçekleştirilmeden P2ATP-*g*-WSH kopolimer numunesine benzer şekilde hazırlandı.



Şekil 3.2 2,3,4-ATP moleküllerinin WSH kumaşlar üzerinde oksatif polimerizasyonuna ait fotoğraf görüntüsü

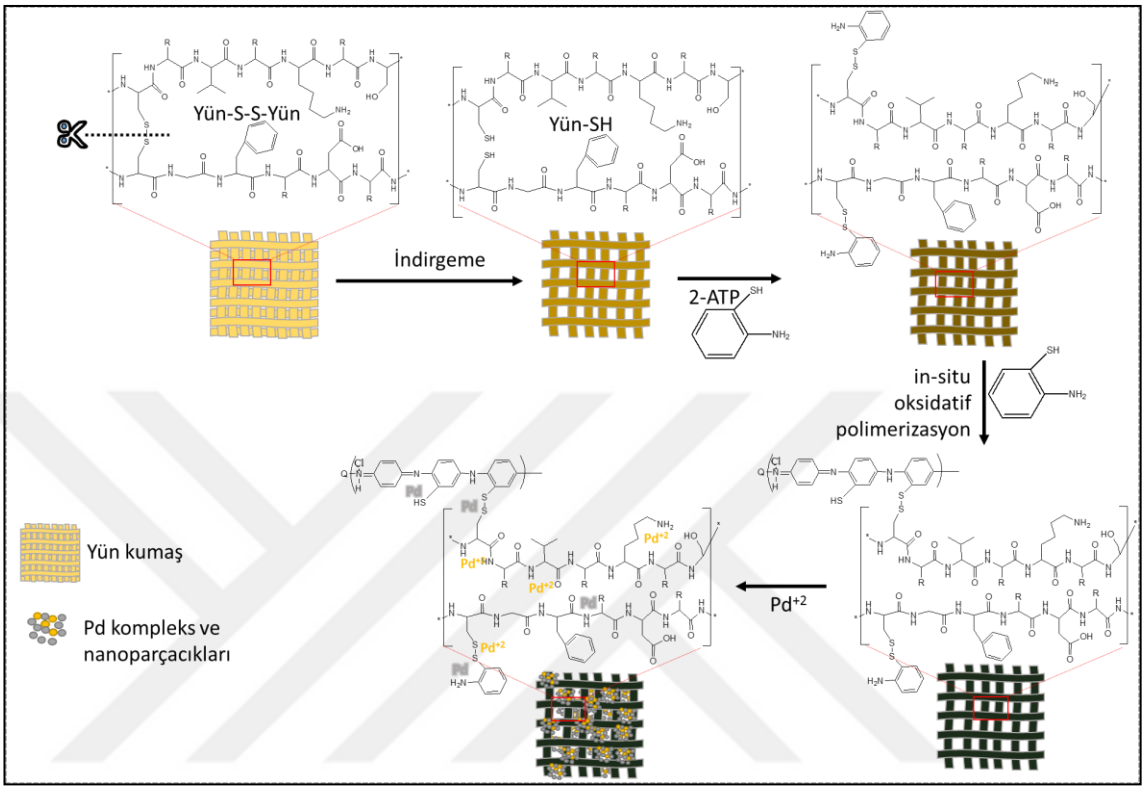
3.2.3 Aşı modifiye PATP-*g*-WSH ve kompozit PATP/WSH kumaşlarının üzerinde PdNP'nin biriktirilmesi

Modifiye edilmiş WSH kumaşları üzerine PdNP'lerin biriktirilmesi deneyinde ise, 1 cm x 1 cm ebatlarında kesilen (~0,020 g) aşı modifiye ve kompozit kumaşlar, $PdCl_2$'ye göre 10 katı derişimde hazırlanmış HCl çözeltisindeki belli derişimdeki (0,0025-0,02 M) 1,5 mL $PdCl_2$ çözeltilerine belli süreler boyunca (3-48 saat) oda sıcaklığında daldırıldı. Belli bir süre (3 saat-48 saat) bekledikten sonra numuneler çözeltilerden izole edildi, distile su ile nazikçe rinse edildi ve 50 ºC'de vakum altında sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. Kompozitler ve aşı kopolimerler üzerine tutturulan PdNP'lerin oluşumu için adsorbe edilen Pd^{+2} iyonları, artık Pd^{+2} çözeltilerinin UV-vis spektrumları ile λmax: 435 nm'de Pd^{+2} iyonlarının azalan absorbans değerleri izlenerek belirlendi. Kompozitlerin Pd^{+2} adsorpsiyon (%) değerleri, bir kompozitin daldırıldığı ilk ve son Pd^{+2} çözelti derişimleri dikkate alınarak UV-vis spektrumlarından belirlendi.

$m_{Pd}/m_{kumaş}$ (g/g) ölçeğinde 1,0 g kompozit üzerine adsorbe edilen PdNP miktarı da aşağıdaki eşitlik (1)'e göre hesaplandı.

$$\frac{m_{Pd}}{m_{kumaş}}\left(\frac{g}{g}\right) = ([Pd^{+2}]_{ads} \times V \times 0.10642)/m_c \qquad \text{Eşitlik (1)}$$

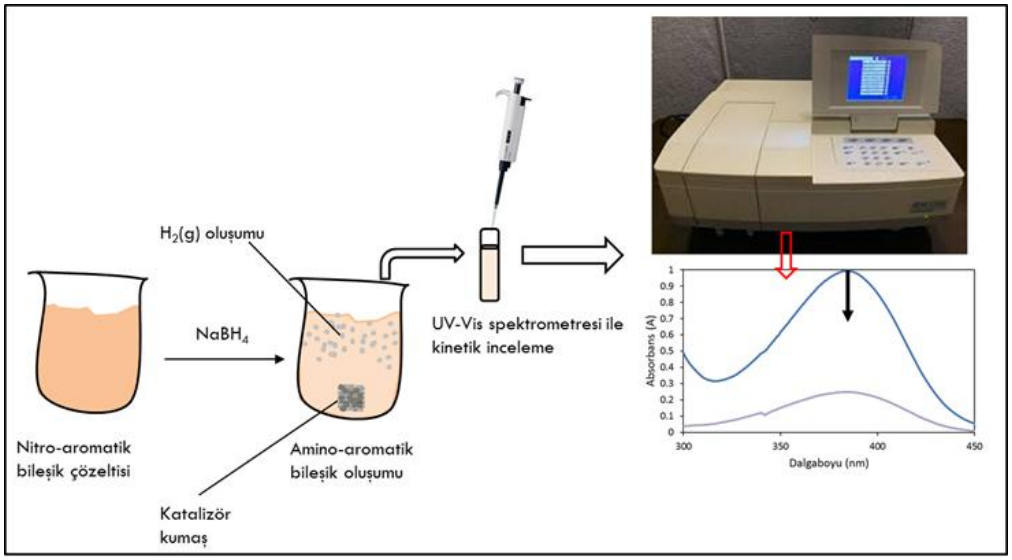
Eşitlik (1)'e göre, $[Pd^{+2}]_{ads}$, kompozit tarafından adsorbe edilen Pd^{+2} derişimini temsil eder, V ve m_c, sırasıyla Pd^{+2} çözeltisinin hacmine ve kompozitin kütlesine karşılık gelir.



Şekil 3.3 Yün kumaşlara uygulanacak işlem basamaklarının şematik gösterimi (Başbuğ vd. 2022)

3.2.4 Nitroarenlerin aminoarenlere katalitik indirgenmesi

Katalitik indirgeme deneyleri için model olarak 4-Nitroanilin (4-NA), 2-Nitrofenol (2-NP), 4-Nitroanisol (4-NAni) ve 4-Nitrotoluen (4-NT) gibi dört farklı nitroaren bileşikleri seçildi. İndirgeme işleminde $NaBH_4$ indirgen ajan olarak kullanıldı. Zamana bağlı olarak UV-vis spektrumları farklı λ_{max} değerlerine sahip olan nitroaren bileşiklerinin indirgemeleri katalitik olarak izlendi. Bu katalitik reaksiyonlarda, çalışmada hazırlanan PdNP içeren kompozit ve aşı kopolimer kumaşlar (PdNP/P(2,3,4ATP)/WSH, PdNP/P(2,3,4ATP)-*g*-WSH katalizör olarak kullanıldı.



Şekil 3.4 Modifiye yün kumaşların katalitik uygulamalarının şematik gösterimi

4-NA'nın p-fenilendiamine katalitik indirgemesinde, etil alkol/su karışımı içerisinde hazırlanan stok 7,2 mM 4-NA çözeltisinden 1 mL alınıp, 9 ml etil alkol su karışımı ile tamamlanmış üzerine 0,2664 g $NaBH_4$ eklenerek karıştırıldı. 0,5 cm x 0,5 cm ebatlarında kesilen ~0,010 g kütlesindeki PdNP tutturulmuş kompozit kumaşlar indirgenme çözeltisine nazikçe yerleştirdikten sonra, çözelti ortam sıcaklığında 1 dakika sonikasyona tabi tutuldu. UV-vis ölçümü ile 4-NA çözeltilerinin (λ_{max}: 385 nm) azalan absorbans değerleri takip edildi. Nitroaren/$NaBH_4$'ün mol oranı ön deneylerde 1/1000 olarak belirlendi. Zamana bağlı UV-vis spektrumları, indirgeme banyosundan belirli bir zaman aralığında 250 µL'lik hacimlerin örneklenmesi ve saf su ile 2 mL'ye seyreltilmesi ile takip edildi. 4-NA'nın (%) indirgenme değeri aşağıdaki verilen eşitlik (2)'ye göre hesaplandı.

$$\text{İndirgeme}\ (\%) = \frac{(Co - C)}{Co} * 100 \qquad \text{Eşitlik (2)}$$

Co ve C, sırasıyla ilk derişim değerine ve belirli zamanlarda 4-NA'nın derişim değerlerine karşılık gelir.

Aynı şekilde, 2-NP'nin 2-aminofenole katalitik indirgenmesi deneyinde, etil alkol/su karışımı içerisinde hazırlanan stok 30 mM 2-NP çözeltisinden 1 mL alınıp 9 mL etil alkol su karışımı ile tamamlanıp, 0,74 g $NaBH_4$ ile karıştırıldı. 2-NP çözeltilerinin azalan absorbans değerleri de λ_{max}: 420nm dikkate alınarak UV-vis ölçümü ile izlendi.

4-NAni'nin p-anisidin'e katalitik indirgemesinde, etil alkol/su karışımı içerisinde hazırlanan stok 6,4 mM 4-NAni çözeltisinden 1 mL alınıp 9 mL etil alkol su karışımı ile tamamlanıp, 0,236 g $NaBH_4$ ile karıştırıldı. Bu çözeltiye kompozit kumaşların nazikçe eklenmesi sonrası, çözelti 1 dk boyunca sonikatörde karıştırıldı. 4-NAni çözeltilerinin azalan absorbans değerleri de λ_{max}: 308 nm dikkate alınarak UV-vis ölçümü ile izlendi.

4-NT'nin toluidin'e katalitik indirgemesi deneyinde, etil alkol/su karışımı içerisinde hazırlanan stok 10 mM 4-NT çözeltisinden 1 mL alınıp 9 mL etil alkol su karışımı ile tamamlanıp, 0,4625 g $NaBH_4$ ile karıştırılması sonrası çözeltiye kompozit kumaşlar nazikçe eklenip 1 dk boyunca sonikatörde karıştırıldı. 4-NT çözeltilerinin azalan absorbans değerleri de λmax: 300 nm dikkate alınarak UV-vis ölçümü ile izlendi.

3.3 Karakterizasyonlar

3.3.1 ATR-FTIR spektrumu

Numunelerin ATR-FTIR spektrumları, Pike Miracle üç yansıma ATR ünitesi ile donatılmış Shimadzu Infinity FTIR Spektrometresi ile kaydedildi.

3.3.2 UV-vis spektrumu

UV-vis ölçümleri Shimadzu 1700 Spektrofotometre ile sağlandı.

3.3.3 XPS analizi

Kumaş numunelerinin element bileşimleri, bir Al monokromatik X-ışını anot kullanılarak PHI 5000 VersaProbe tarafından elde edilen XPS spektrumları ile belirlendi.
Dar tarama grafikleri, Origin Lab Pro 9 Programındaki en uygun işlev (yani Gauss veya Lorentz) kullanılarak yerleştirildi.

3.3.4 SEM

Vakum altında Pd kaplama işlemi uygulandıktan sonra, FEI-QUANTA FEG 250 SEM cihazı ile SEM mikrografları alındı. PdNP olmayan saf numunelerin Pd kütleleri (%) sırasıyla ~%4 ve ~%10 tespit edildi.

3.3.5 Mekanik testler

Kumaş numunelerinin kopma mukavemeti (N cinsinden) ve kopma uzama (%) değerleri TS EN ISO 13934-1:2013 standardına göre SDL Testometric M350 - 5 kN cihazı ile şerit yöntemi kullanılarak belirlendi.

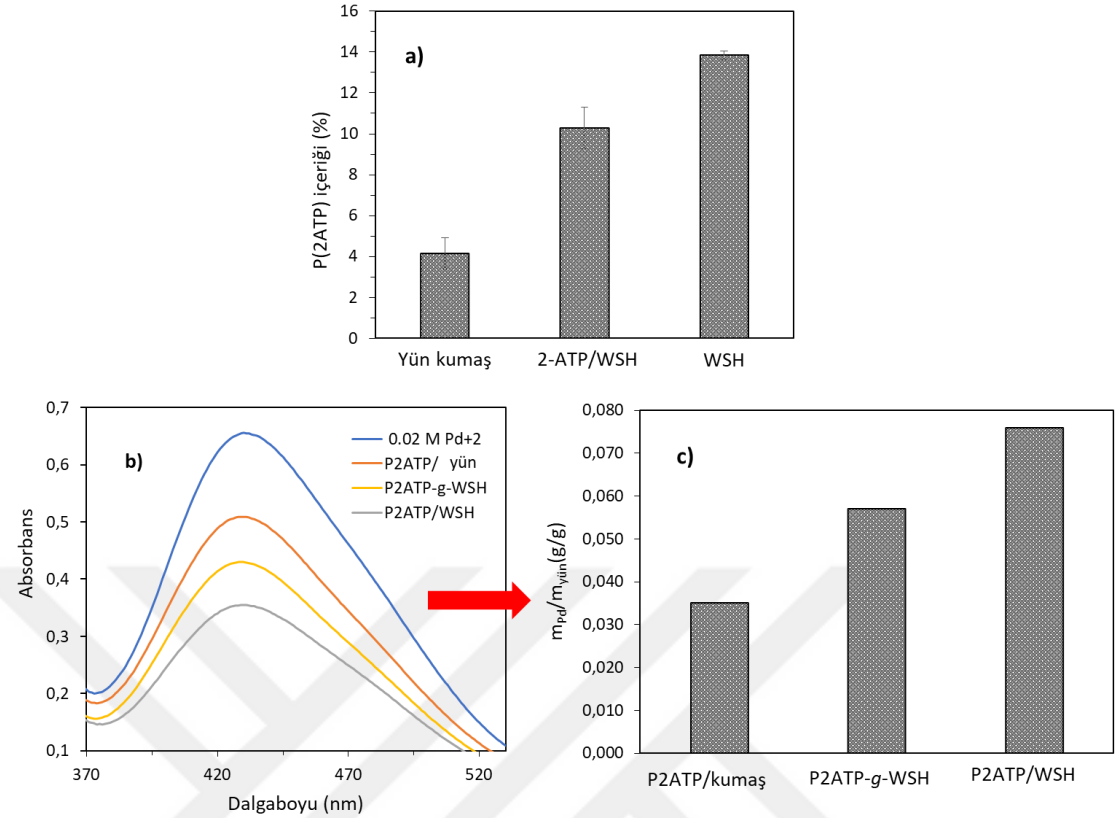
3.3.6 Temas açısı ölçümleri

Kumaş numunelerinin temas açısı ölçümleri, Attension markası Theta Lite modeli Optik Temas Açısı Ölçüm Cihazı ile Sessile Drop yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Yün-Poli(2,3,4-aminotiyofenol) İki Bileşenli Dokuma Kompozitinin Hazırlanması

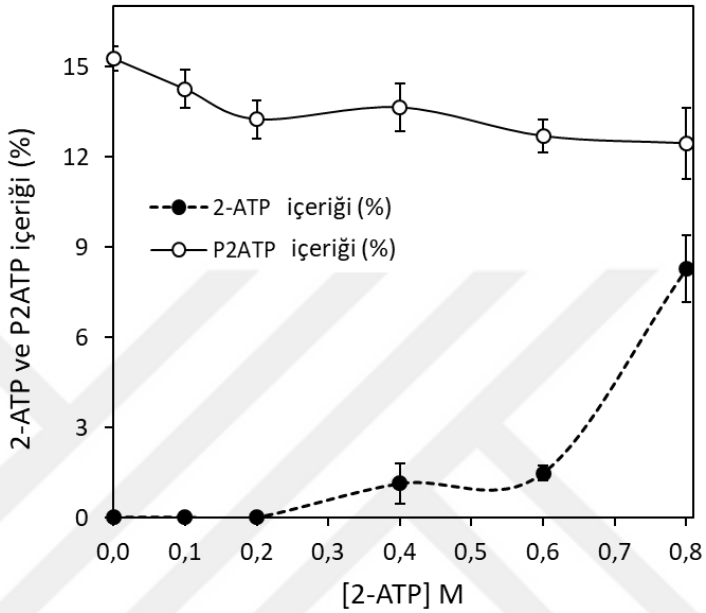
Yünün yapısında çok yönlü, çekici, fonksiyonel gruplar olmasına rağmen, polipeptit zincirinin güçlü molekül içi/moleküller arası etkileşimleri ve dokusunu kaplayan yoğun S-S çapraz bağları, modifikasyonu sırasında kimyasalların difüzyonunu sınırlar. Bu nedenle, bu çalışmada, yünün kimyasal işleme kabiliyetini izlemek için bazı ön denemeler yapılmıştır. İlk aşamada, P2ATP polimeri ve PdNP'lerin tutturulması, işlenmemiş yün, WSH ve 2-ATP immobilize WSH kumaşları dahil olmak üzere üç farklı numune üzerinde 2-ATP'nin doğrudan polimerizasyonu ile incelendi (Şekil 4.1). Şekil 4.1a'da görüldüğü gibi, yukarıda bahsedilen etkileşimler ve yoğun S-S çapraz bağlarının olası sonucu nedeniyle, işlem görmemiş yünün P2ATP içeriği (%) ön işlem görmüş yünlere kıyasla en düşük değeri almıştır. Bu sonuç, Pd^{+2} derişiminin nispeten yüksek (0,02 M) tutsa bile, işlem görmemiş yün kumaşın PdNP aralığını da yansıtıyordu (Şekil 4.1b). Sonuç olarak, verimli bir heterojen katalizör materyali elde etmek için yünün kimyasal çekiciliğini artırmak ve yüzeyini PdNP'ler ile homojen bir şekilde dekore etmek için WSH veya 2-ATP/WSH kumaşları kullanılarak çalışmalara devam edilmiştir.



Şekil 4.1 a) P(2ATP) içeriği (%), b) numunelerin daldırıldığı Pd^{+2} çözeltilerinin UV-vis spektrumları ve c) $m_{Pd}/m_{kumaş}$ (g/g) ölçeğinde 1,0 g kompozit üzerine adsorbe edilen ve hesaplanan PdNP miktarı (2-ATP/WSH için: [2-ATP]: 0,2 M, P2ATP koşulları: [2-ATP]: 0,2 M, [APS]: 0,2 M, polimerizasyon süresi: 24 saat, Pd^{+2} adsorpsiyonu için: [$PdCl_2$]: 0,02 M, adsorpsiyon süresi: 24 saat)

P2ATP ile modifiye edilmiş WSH kumaşlarına nispeten yüksek PdNP katkıları gözlemlendikten sonra, P2ATP-g-WSH kopolimer dokusunun P2ATP içeriğini (%) arttırmak, immobilize edilmiş-2-ATP çözeltisinin derişimini değiştirmek için denemeler yapıldı. 2-ATP derişimine sahip 2-ATP/WSH kumaşlarının 2-ATP içeriklerindeki (%) değişimler ve polimerizasyon reaksiyonlarında uygulandıktan sonra elde edilen ilgili P2ATP içerik değerleri (%) şekil 4.2'de gösterilmektedir. Şekilden anlaşıldığı üzere, 2-ATP immobilizasyonu sırasında 0,4 M 2-ATP derişimine kadar ölçülebilir bir kütle artışı tespit edilemese de, bu noktada 2-ATP / WSH kumaşlarının 2-ATP içeriği (%) artan bir eğilim sergilemiştir. 2-ATP derişimi 0,2 M'de sabit tutularak gerçekleştirilen polimerizasyon deneylerinde bu numuneler kullanıldığında, aşı modifiye kumaşların P2ATP içeriklerinin (%) önce immobilize olmamış bir WSH kumaşa göre (%15,3, %15,3) biraz azaldığı gözlemlendi. Daha sonra birbirine yakın değerler aldı, bu da 2-

ATP'nin 2ATP/WSH yüzeyine immobilizasyonunun P2ATP aşılamasında kayda değer bir gelişmeye yol açmadığını düşündürdü. Bu nedenle, ölçülebilir bir 2-ATP içeriği (%) ve bir ortalama P2ATP içeriği (%) veren 0,4 M 2-ATP derişim koşulu, sonraki deneyler için tercih edildi.

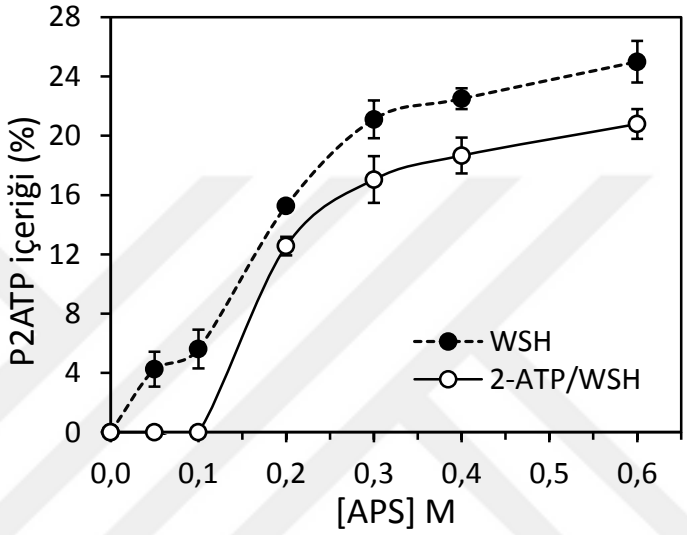


Şekil 4.2 2-ATP derişimlerine sahip P2ATP-g-WSH kopolimer kumaşlarının 2-ATP veya P2ATP içerik (%) değerlerindeki değişimleri (2-ATP/WSH için: [2-ATP] 0-0,8 M arasında değişmiştir, P2ATP koşulları için: [2-ATP]: 0,2 M, [APS]: 0,2 M, polimerizasyon süresi: 24 saat)

P2ATP/WSH kompozit ve P2ATP-g-WSH kopolimer kumaşının P2ATP içeriğini iyileştirme fikri, polimerizasyonda oksidan (başlatıcı) olarak kullanılan APS derişiminin değiştirilmesiyle devam ettirildi. Bu amaçla 2-ATP monomeri 0,2 M'de sabit tutularak APS derişimi değiştirilerek polimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve karşılaştırmalı sonuçlar şekil 4.3'te gösterilmektedir.

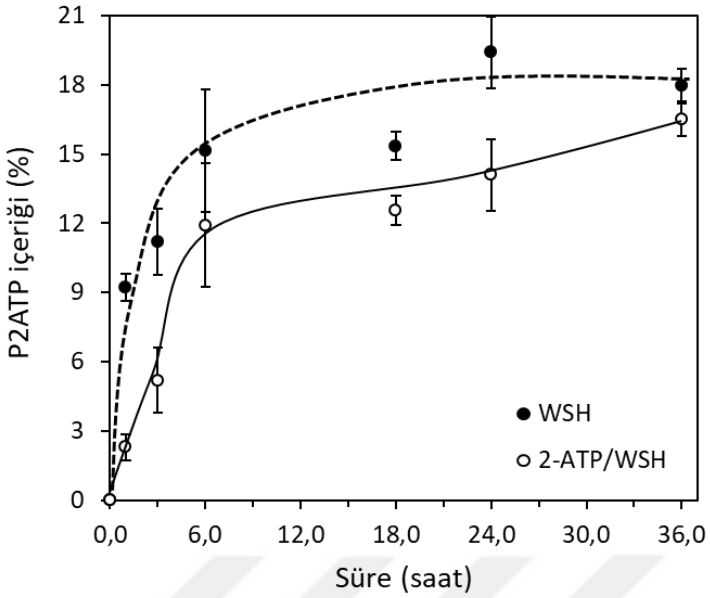
Grafiğe bakıldığında, APS derişimindeki artışın kopolimer ve kompozit serilerinde farklı tepki verdiği ve polimerizasyon ilerlemesinin kimyasal yapısındaki farkı ortaya çıkardığı söylenebilir. Örneğin 2-ATP/WSH içeren polimerizasyon serisinde 0,2 M APS derişimine kadar ölçülebilir bir polimer katkısının (P2ATP içeriği (%)) sağlanamadığı

görülmüştür. Bu bulgu, 2-ATP polimerizasyonunun, polimerizasyonu başlatmak için 2-ATP immobilize WSH yüzeyinde katyon radikalleri oluşturmak için daha fazla oksidan molekül gerektirebileceğini düşündürmektedir. Bu derişimler de, kopolimer kumaşların P2ATP içeriğinde bir artış, kompozit numunelere kıyasla nispeten yavaş bir tempo ile sabit bir trendde sağlandı, bu da kopolimer yüzeyinde 2-ATP'nin biraz daha yavaş bir polimerizasyon hızı olduğunu ortaya koydu.

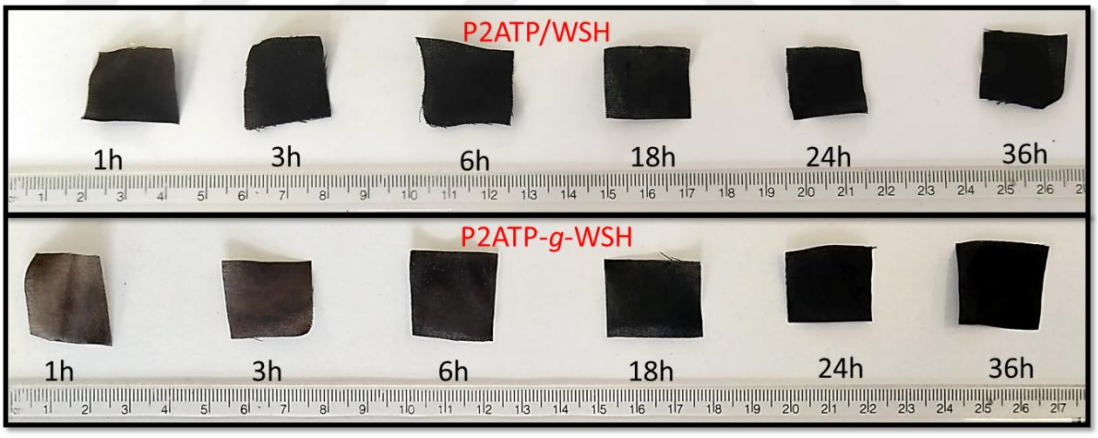


Şekil 4.3 Farklı APS derişimlerine sahip P2ATP/WSH kompozit ve P2ATP-g-WSH kopolimer kumaşların P2ATP içeriklerindeki (%) değişiklikler (2-ATP/WSH için: [2-ATP]: 0.4 M, P2ATP koşulları için: [2-ATP]: 0,2 M, [APS]: 0-0,6 M arasında değişir, polimerizasyon süresi: 24 saat)

Kopolimer ve kompozit yüzeyler üzerindeki 2-ATP polimerizasyon hızındaki fark, polimerizasyon süresinin P2ATP içerikleri (%) üzerindeki etkisi araştırılarak detaylandırılmıştır ve sonuçlar şekil 4.4'te gösterilmektedir. Bu durum, kumaş yüzeyinde lekeli P2ATP renk tonlarından da anlaşılabilir. Bu gözlem, şekil 4.3'te 0,2 M APS derişiminde elde edilen ihmal edilebilir P2ATP içeriğini (%) kanıtlayarak, P2ATP-g-WSH kumaşı için daha belirgindi. Polimerizasyon daha da ilerlediğinde (3 saatten fazla), P2ATP içeriği (%) değerleri kademeli olarak arttı ve 24 saat sonra doygunluğa ulaştı.



Şekil 4.4 P2ATP/WSH kompozit ve P2ATP-g-WSH kopolimer kumaşların P2ATP içeriklerindeki (%) polimerizasyon süresindeki değişimler (2-ATP/WSH için: [2-ATP]: 0,4 M, P2ATP koşulları için: [2 ATP] : 0,2 M, [APS]: 0,2 M, polimerizasyon süresi: 1 saat-36 saat arasında değişmektedir).



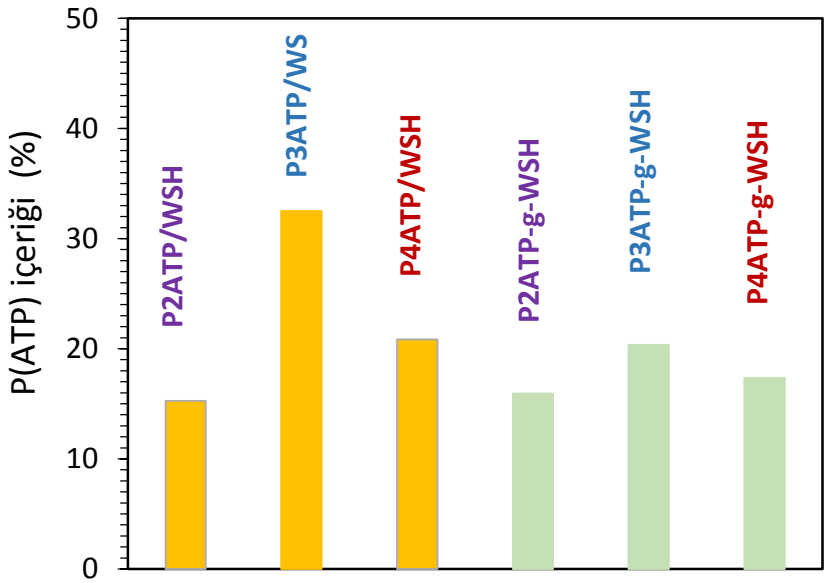
Şekil 4.5 Farklı polimerizasyon sürelerinde hazırlanan P2ATP/WSH ve P2ATP-*g*-WSH kumaş fotoğrafları

Şekillerden görüldüğü gibi, polimerizasyon kısa bir süre (yani 1 saat) boyunca gerçekleştirildiğinde, P2ATP içerikleri (%) her iki numunede de oldukça düşük değerler aldığı gözlendi. Bu durum 0-5°C'de aralığında polimerizasyon indüksiyon periyodunun uzun sürdüğünü göstermektedir. Kumaş yüzeylerinde homojen olmayan lekeli konjuge

P2ATP polimeri izlenimi veren hafif P2ATP renk tonlarından da bu durum kolaylıkla anlaşılabilmektedir.

Bu gözlem, P2ATP-*g*-WSH kumaşı için daha belirgin olup, şekil 4.4'de 0,2 M APS derişiminde elde edilen ihmal edilebilir P2ATP içeriği (%) bulgusunu da kanıtlamaktadır. Polimerizasyon daha uzun süreler boyunca yürütüldüğünde (3 saatten fazla), P2ATP içeriği (%) değerleri kademeli olarak arttığı ve 24 saat sonra doygunluğa ulaştığı elde edilmiştir.

Şekil 4.1-4.5. aralığında, 2-ATP immobilizasyonu için en uygun 2-ATP içeriğini veren 2-ATP derişimi, 2-ATP polimerizasyonu için en yüksek P2ATP içeriğini (%) sağlayan yükseltgen derişimi ve polimerizasyon süresi gibi koşullar seçilerek, diğer 3-ATP ve 4-ATP moleküllerinin immobilizasyonu ve polimerizasyonu incelemelerinde kullanıldı. Bu moleküllerin, immobilizasyon basamağı olmaksızın polimer kompozitleri de hazırlanarak sonuçlar, şekil 4.6'da kıyaslamalı olarak toplu halde sunulmuştur. Buna göre, aynı koşullarda aşı kopolimer ve polimer kompozit şeklinde hazırlanan tüm örnekler kıyaslandığında, aşı modifikasyon sonrası polimer içerikleri yakın olmasına rağmen, örnekler arasında en yüksek polimer içeriği değeri, 3-ATP kullanılarak yürütülen polimerizasyonlarda elde edildiği tespit edildi.

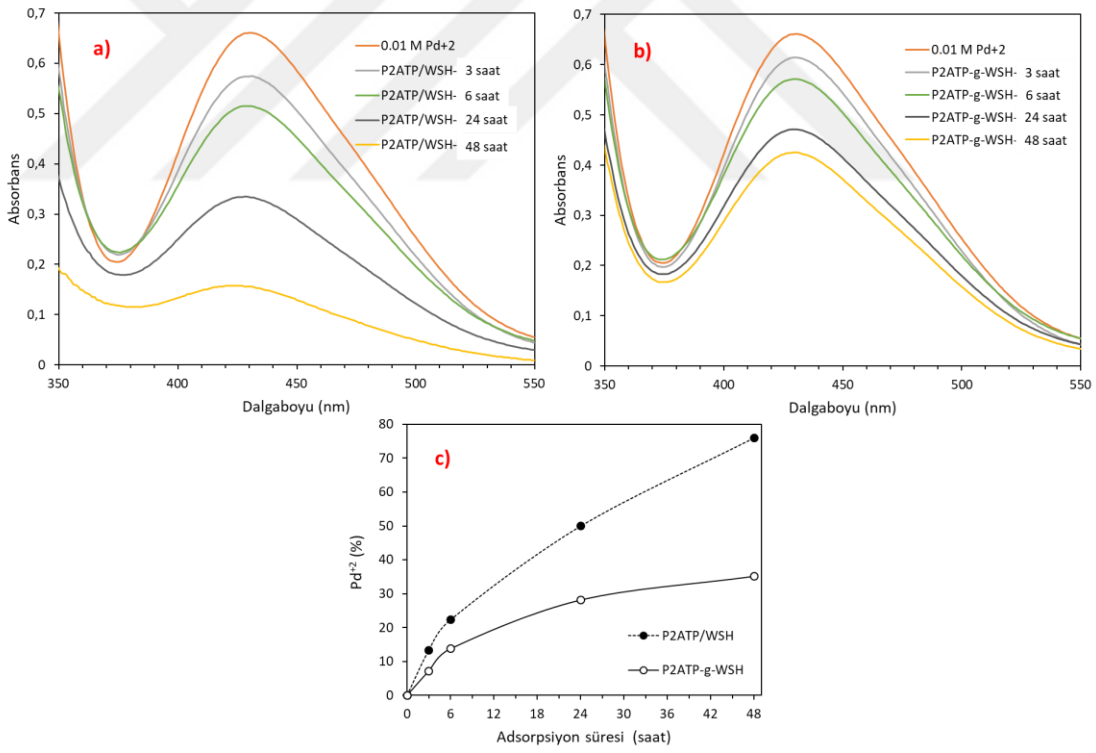


Şekil 4.6 Kompozit ve kopolimer kumaşların içerdikleri P(ATP) içeriği (%) değerlerinin karşılaştırılması

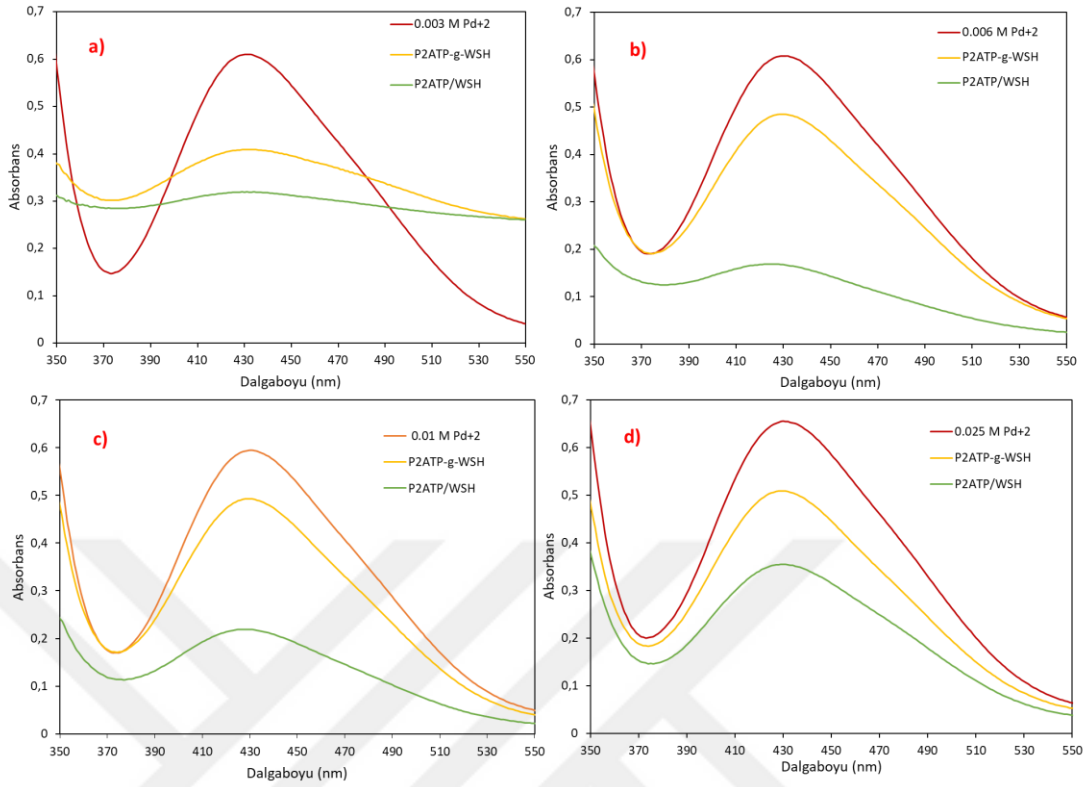
4.2 P(2,3,4-ATP) ile modifiye edilmiş WSH kumaşları üzerine PdNP'lerin biriktirilmesi

Bu tez çalışmasında aşı kopolimer ve polimer kompozit şeklindeki hazırlanan örneklerin Pd^{+2} adsorpsiyon incelemeleri, 2-ATP kullanılarak hazırlanmış örnekler üzerinde detaylı olarak gerçekleştirildi. Ardından en yüksek Pd^{+2} adsorpsiyonu ve Pd içeriği değerlerini sağlayan koşullar, 3-ATP ve 4-ATP kullanılarak hazırlanan kopolimer ve kompozit örneklerine uygulanarak, sonuçlar karşılaştırılmalı olarak sunuldu.

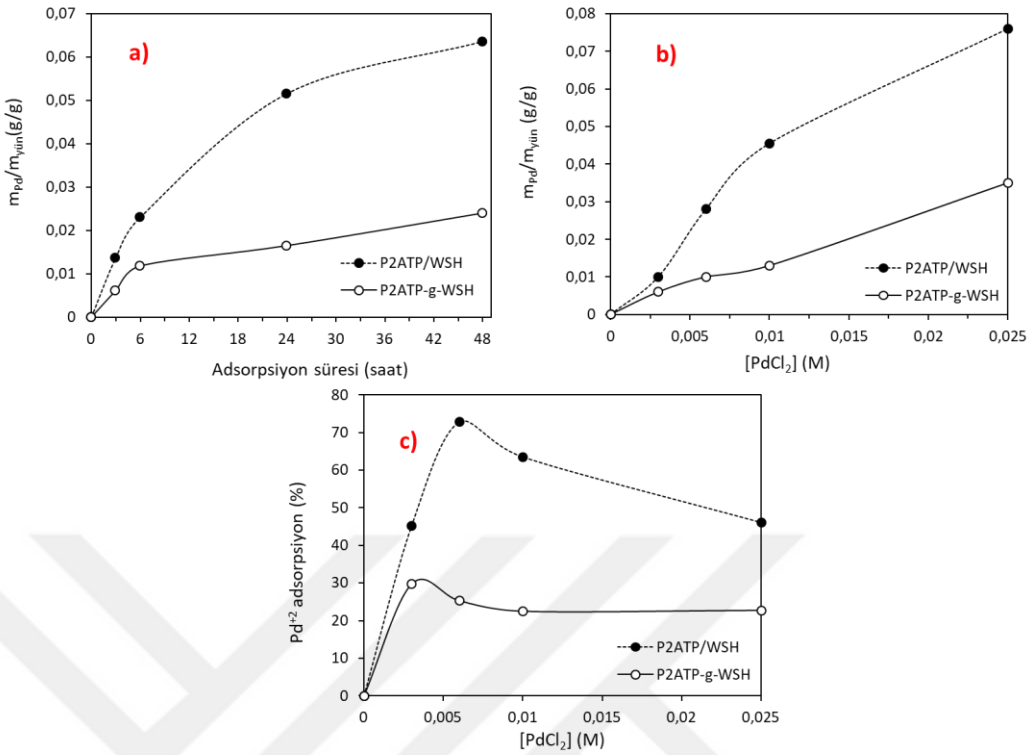
Çalışmaların ilk basamağında, Pd^{+2} adsorpsiyon süresi ve Pd^{+2} derişimi gibi kopolimer ve kompozit kumaşların PdNP içeriğini iyileştirebilecek faktörler UV-vis ölçümleri ile izlenerek araştırıldı (Şekil 4.7 ve şekil 4.8) ve bulgular şekil 4.9'da toplu halde sunuldu.



Şekil 4.7 P2ATP/WSH ve P2ATP-g-WSH kumaşlarının daldırıldığı Pd^{+2} çözeltilerinin zamana bağlı UV-vis absorpsiyon spektrumları, a) P2ATP/WSH kompoziti, b) P2ATP-g-WSH kopolimeri ve c) Adsorpsiyon süresi ile ilgili UV-vis spektrumlarından hesaplanan Pd^{+2} adsorpsiyon (%) değerlerinin değişimi



Şekil 4.8 P2ATP/WSH ve P2ATP-*g*-WSH kumaşlarının farklı derişimlerdeki Pd^{2+} çözeltileri ile etkileştirilmeleri sırasında kaydedilen UV-vis absorpsiyon spektrumları a) 0,003 M Pd^{2+}, b) 0,006 M Pd^{2+}, c) 0,01 M Pd^{2+}, ve d) 0,025 M Pd^{2+}



Şekil 4.9 Aşı kopolimer ve polimer kompozit şeklinde hazırlanan örneklerin içerdiği Pd miktarı (g kumaş başına) ve Pd^{+2} adsorpsiyon (%) değerlerinin Pd^{+2} adsorpsiyon süresi ve $PdCl_2$ derişimi ile değişimi a) Pd^{+2} adsorpsiyon süresi, b) $PdCl_2$ derişimleri ve c) Pd^{+2} adsorpsiyon (%) değerleri ile P2ATP/WSH ve P2ATP-g-WSH kopolimer kumaşların adsorbe edilen Pd miktarlarındaki değişimler (2-ATP/WSH için: [2-ATP]: 0,4 M, P2ATP koşulları için: [2-ATP]: 0,2 M, [APS]: 0,6 M, polimerizasyon süresi: 24 saat)

Şekil 4.9a'da, numunelerin adsorbe edilen Pd miktarlarındaki (g cinsinden) değişimler, Pd^{+2} derişimlerini 0,01 M'de sabit tutularak sergilendi. Buna göre, Pd^{+2}'ye maruz kalma süresinin artması ile her iki kopolimer ve kompozit numunesinin de adsorplanan Pd miktarları artan bir eğilim göstermiştir. Bu artış, daha yüksek adsorpsiyon hızı ve daha yüksek Pd adsorpsiyon (%) değerlerinden anlaşılacağı üzere kompozitler için daha belirgindir. Örneğin 48. saatte adsorbe edilen Pd miktarı 1 g kompozit tarafından 0,064 g olarak hesaplanmıştır ve bu da Pd^{+2} adsorpsiyonunun %76'sına tekabül etmektedir. Bu değer, 1 g kopolimer numunesi için 0,024 g (%35 adsorpsiyon) olarak hesaplandı.

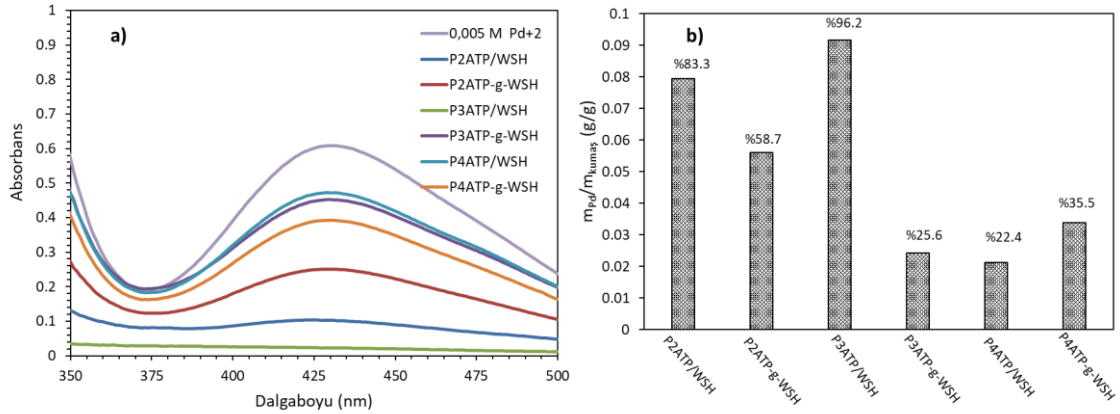
$PdCl_2$ derişimi bulguları incelendiğinde (Şekil 4.9b ve 4.9c), adsorbe edilen-Pd miktarlarının (g ölçeğinde) ve Pd adsorpsiyonunun (%) sonuçlarının farklı davrandığı

gözlendi. Örneğin her iki numunenin adsorplanan Pd miktarları artan Pd^{+2} derişimi ile bir artış eğilimi gösterirken, Pd^{+2} adsorpsiyon (%) değerleri önce belirli bir noktaya kadar bir artış göstermiş, daha sonra düşmüştür (kompozit seriler) ya da bu derişim değeri üzerinde neredeyse değişmeden kalmıştır (kopolimer serisi). P2ATP/WSH kompozitleri adsorpsiyon süresi araştırma sonuçlarına benzer şekilde, P2ATP-*g*-WSH kopolimer kumaşlarından daha iyi Pd^{+2} adsorpsiyon performansı göstermiştir. Pd^{+2} derişiminin belirli bir değere kadar artmasıyla, kopolimer ve kompozit yüzeylerin fonksiyonel gruplarına koordine edilen Pd^{+2} iyonlarının sayısı da artmış, bu da daha yüksek Pd adsorpsiyon (%) değerlerinin katkısıyla sonuçlanmıştır.

Bu bulgular dikkate alındığında, belirli bir derişim üzerinde kararlı Pd^{+2} adsorpsiyon (%) değerlerinin gözlenmesinin beklenen bir sonuç olduğu söylenebilir. Çünkü belirli bir derişime kadar numunelerin fonksiyonel gruplarına koordine edilen Pd^{+2} iyonlarının sayısı artarak Pd^{+2} adsorpsiyon değerlerinin artmasına neden olmuştur. Bu derişime kadar, Pd^{+2} iyonlarının kompozit ve kopolimer kumaşların mevcut fonksiyonel gruplarına tam olarak bağlanmadığı varsayılabilir. Dolayısıyla bu fonksiyonel grupların Pd^{+2} iyonları ile doyurulduktan sonra, artan Pd^{+2} derişimi ile Pd adsorpsiyon (%) değerleri hemen hemen sabit kalmıştır. Ayrıca, en yüksek Pd^{+2} adsorpsiyon değerlerini veren Pd^{+2} derişim noktalarındaki farkın, kompozit ve kopolimer kumaşların mevcut fonksiyonel gruplarının sayısı ile ilişkili olabileceği söylenebilir.

P2ATP kullanılarak hazırlanan aşı kopolimer ve kompozit örnekleri ile belirlenen en yüksek Pd^{+2} adsorpsiyon verileri, diğer P3ATP ve P4ATP örnekleri için de hazırlanmış, sonuçlar şekil 4.10'da grafiğe geçirilmiştir. Buna göre şekil incelendiğinde, en yüksek polimer içeriğine sahip olduğu şekil 4.6'da belirlenen P3ATP/WSH kompozit örneğinin en yüksek Pd adsorplama içeriğine de (0,092 g Pd/ 1 g kumaş, %96,2 Pd^{+2} adsorpsiyonu) sahip olduğu görüldü. Bu örneği P2ATP/WSH kompozitinin takip ettiği gözlendi. Aşı kopolimer örnekler kendi aralarında kıyaslandığında, en yüksek Pd^{+2} adsorpsiyon performansı, P4ATP-*g*-WSH kumaşta elde edilirken, bu örneği P2ATP-*g*-WSH örneğinin takip ettiği bulundu. Örneklerin içerdiği PATP miktarları kendi içinde sıralandığında, polimer kompozitler için P3ATP/WSH>P4ATP/WSH>P2ATP/WSH ve

aşı kopolimerler için ise P3ATP-*g*-WSH>P4ATP-*g*-WSH>P2ATP-*g*-WSH olduğu görülmektedir. Ancak örneklerin Pd^{+2} adsorpsiyon davranışlarının aynı sıralamayı izlemediği dikkat çekmektedir. Bu durum, numunelerin PATP içeriğinden çok, Pd^{+2} ile etkileşime girecek kumaş yüzeylerine kazandırılan fonksiyonel grupların sayısı ile açıklanabilir. 2- ve 3- konumunda SH grubu bulunan P2ATP ve P3ATP içeren kopolimer ve kompozit örneklerinde, yüzeye kaplanan/aşılanan olası yüksek mol kütleli polimer zincirlerinde, fazla sayıda SH grubunun yüzeye kazandırıldığı düşünülebilir. Ancak, polimerizasyon sonrası P4ATP polimeri kaplı kompozit veya aşı modifiye kumaşların kütlesinde yüksek oranda artış gözlense de, P4ATP içeren örneklerin nispeten düşük Pd^{+2} adsorbe etmesi, yüzeyde bulunan polimer zincirlerinde tekrar eden birim sayılarının düşmüş olabileceği, bir başka deyişle kısa zincirli polimer oluşumu ile açıklanabilir. Diğer bir ifadeyle, kumaş yüzeyine kaplanan veya aşılanan P4ATP polimerlerinin düşük mol kütleli kısa zincirlerden oluşmuş olabileceği, böylece yüzeylerin daha az sayıda SH grupları ile çevrelenmiş olabileceği düşünülebilir. Bir diğer açıklama ise, yüzeye kazandırılan SH fonksiyonel grupların, yeterli sayıda Pd^{+2} iyonları ile etkileşebilecek elverişli konumlarda olmaması olabilir. Çünkü, polianilin türevi konjuge polimer verebilen monomerlerin oksidatif polimerizasyon mekanizmalarının incelendiği çalışmalarda, polimerizasyonun o- veya p- konumlardan ilerlediği belirtilmektedir (Falcou vd. 2005). Bu durum ise, p-konumunda SH grubunun varlığından dolayı, polimerizasyonun NH_2'ye göre o- konumundan ilerleyeceğini düşündürmektedir. Bu durum, kumaş yüzeyinde bulunan P4ATP zincirinin, Pd^{+2} iyonlarının SH grupları ile koordine olmasını engelleyebilecek sterik açıdan sınırlı bir düzende yönlenmesine, sonuç olarak daha az sayıda/ miktarda Pd^{+2}'nin adsorplanmasına yol açmış olabileceği şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 4.10 a) Farklı polimerler içeren kompozit ve kopolimer kumaş örneklerinin 24 saat boyunca 0,005 M Pd^{+2} çözeltisine daldırılmaları sonrası geriye kalan çözeltilerinin UV-vis spektrumu, b) 1 g kumaş örneğinin adsorpladığı Pd^{+2} miktarının örnek türü ile değişimi (grafik üzerinde % olarak verilen değerler, % Pd^{+2} adsorpsiyon verilerine karşılık gelmektedir.)

4.3 Karakterizasyon Verilerinin Değerlendirilmesi

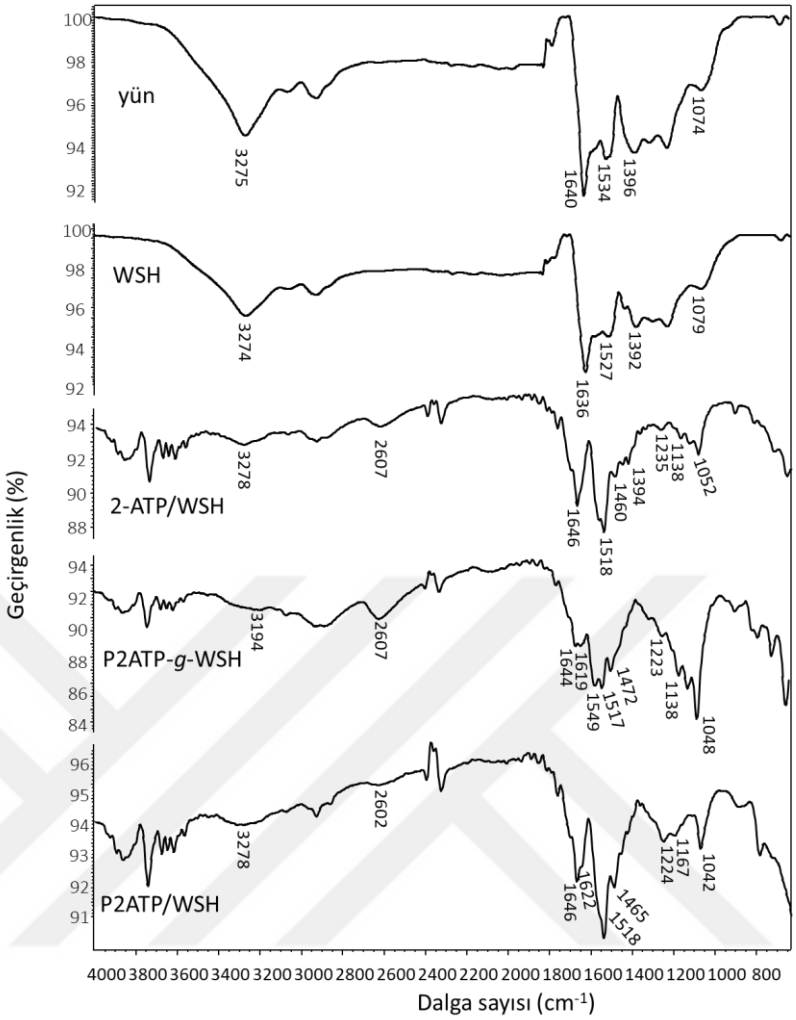
4.3.1 ATR-FTIR spektrumları

Yün kumaşa uygulanan ardışık modifikasyon işlemleri sonrası yapısında meydana gelen değişimler, ATR-FTIR yöntemi ile doğrulandı ve sonuçlar, şekil 4.11-4.13 aralığında verilen şekillerde sunuldu.

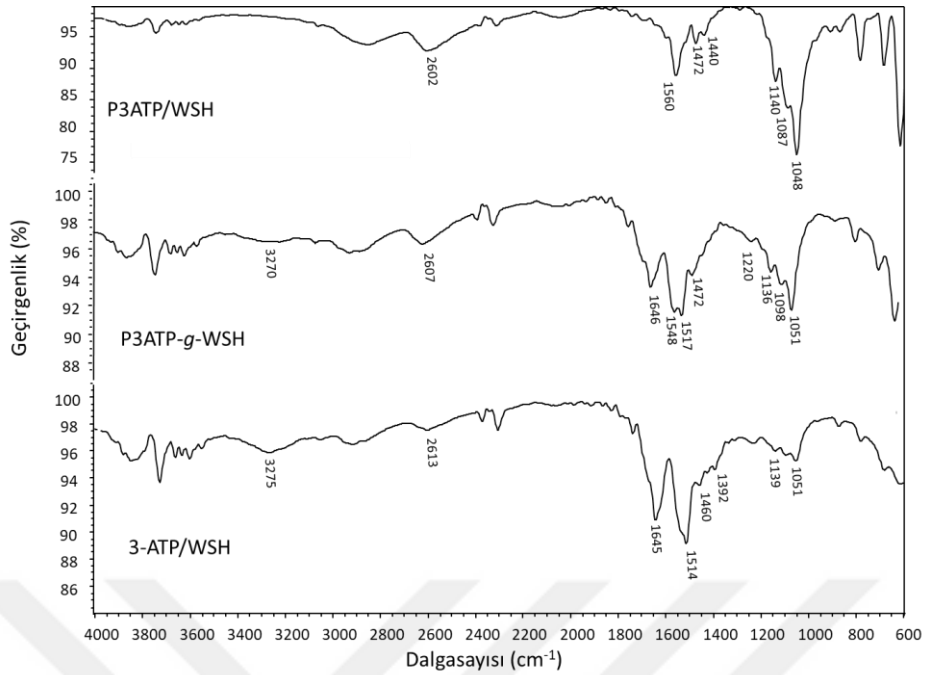
Bunlardan şekil 4.11'de verilen işlem görmemiş yün kumaşa ait spektrumda, yün kumaşın polipeptit yapısında bulunan N-H ve C=O gerilme titreşimleri ile NH eğilme titreşimi, sırayla 3275, 1640 ve 1534 cm^{-1}'de elde edilmiştir (Kakkar vd. 2014, Leichner vd. 2019, Erdoğan vd. 2020). C=O ve S-O gruplarının gerilme titreşimleri de 1396 ve 1074 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır (Bezerra vd. 2019). İndirgenme işlemine tabi tutulmuş WSH kumaşa ait spektrumda, yünün sekonder peptit yapısındaki olası değişikliklerden dolayı bu karakteristik bantların hafifçe kaydığı gözlenmiştir. Bu bantlardan amit I bandındaki (1640 cm^{-1}'de) kayma, yünün ikincil peptit yapısındaki α-sarmaldan β-tabakasına olan değişiklik ile ilişkilendirilmiştir (Wang vd. 2016). WSH kumaşı üzerine 2-ATP immobilizasyonundan sonra, 2ATP/WSH spektrumunda 2607, 1518, 1460, 1235 ve 1138 cm^{-1}'de, SH, C=C, C-N ve ilgili gerilme titreşimlerine karşılık gelen yeni

bantlar ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bu bantlar, 2-ATP'nin S-H (2607 cm^{-1}), C=C (1518 ve 1460 cm^{-1}), C-N ve düzlem içi aromatik CH veya N-H deformasyonlarının ilgili gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Stevens vd. 2017, Abd El-Salam vd. 2018). P2ATP-*g*-WSH spektrumunda, zemin kumaşlara kıyasla 1619, 1549 ve 1472 cm^{-1}'de yeni bantların oluştuğu dikkat çekmektedir. Bu bantlar, literatürde kinoit (ing: quinoid) ve benzenoid halkaların C=C ve C=N gerilme titreşimlerine atfedilmekte olup, kumaş yüzeyinde polianilin benzeri konjuge polimer oluşumuna işarettir (Komathi vd. 2010). Kopolimer örneğin spektrumunda gözlemlendiği gibi, P2ATP/WSH kompozit spektrumunda 1622 ve 1465 cm^{-1}'de bantların tespit edilmesi, kumaş yüzeyinde bir konjuge polimerin varlığının göstergesi olarak yorumlanabilir. 2-ATP molekülüne ait diğer bantlar da bazı kaymalar ve genişlemelerle birlikte her iki P2ATP spektrumunda da elde edilmiştir.

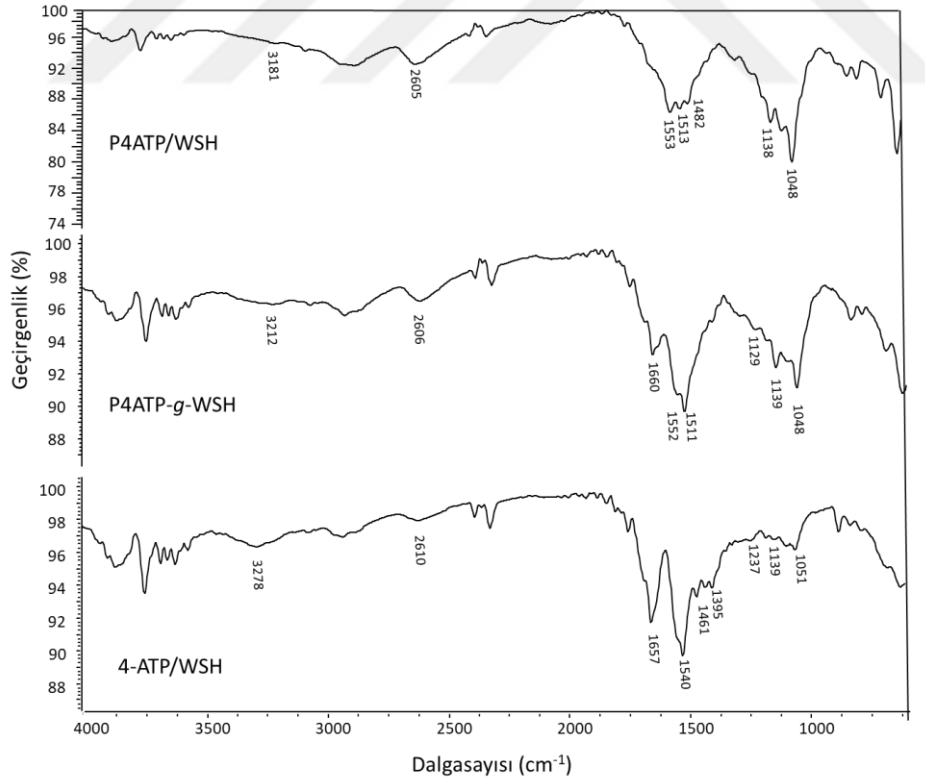
P3ATP ve P4ATP ile kopolimer ve kompozit şeklinde hazırlanmış örneklere ait spektrumlarda da, P2ATP ile modifiye edilmiş kumaş örneklerinde gözlenen tanımlanmış bantlar, az miktar kaymalar ile birlikte tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, yün kumaş yüzeylerinin seçilen moleküller/polimerler ile modifiye edildiğini doğrulamakla birlikte kompozit veya kopolimer ayrımını net bir şekilde ortaya koymamaktadır. Bu nedenle daha hassas kalitatif/kantitatif sonuçlar verebilen XPS spektrumları ile yapısal karakterizasyona devam edilmiştir.



Şekil 4.11 İşlem görmemiş yün kumaş, WSH, 2-ATP/WSH, P2ATP-*g*-WSH (kopolimer) ve P2ATP/WSH (kompozit) kumaşlara ait ATR-FTIR spektrumları



Şekil 4.12 3-ATP/WSH, P3ATP-g-WSH ve P3ATP/WSH kumaşlara ait ATR-FTIR spektrumları



Şekil 4.13 4-ATP/WSH, P4ATP-*g*-WSH ve P4ATP/WSH kumaşlara ait ATR-FTIR spektrumları

4.3.2 XPS spektrumları

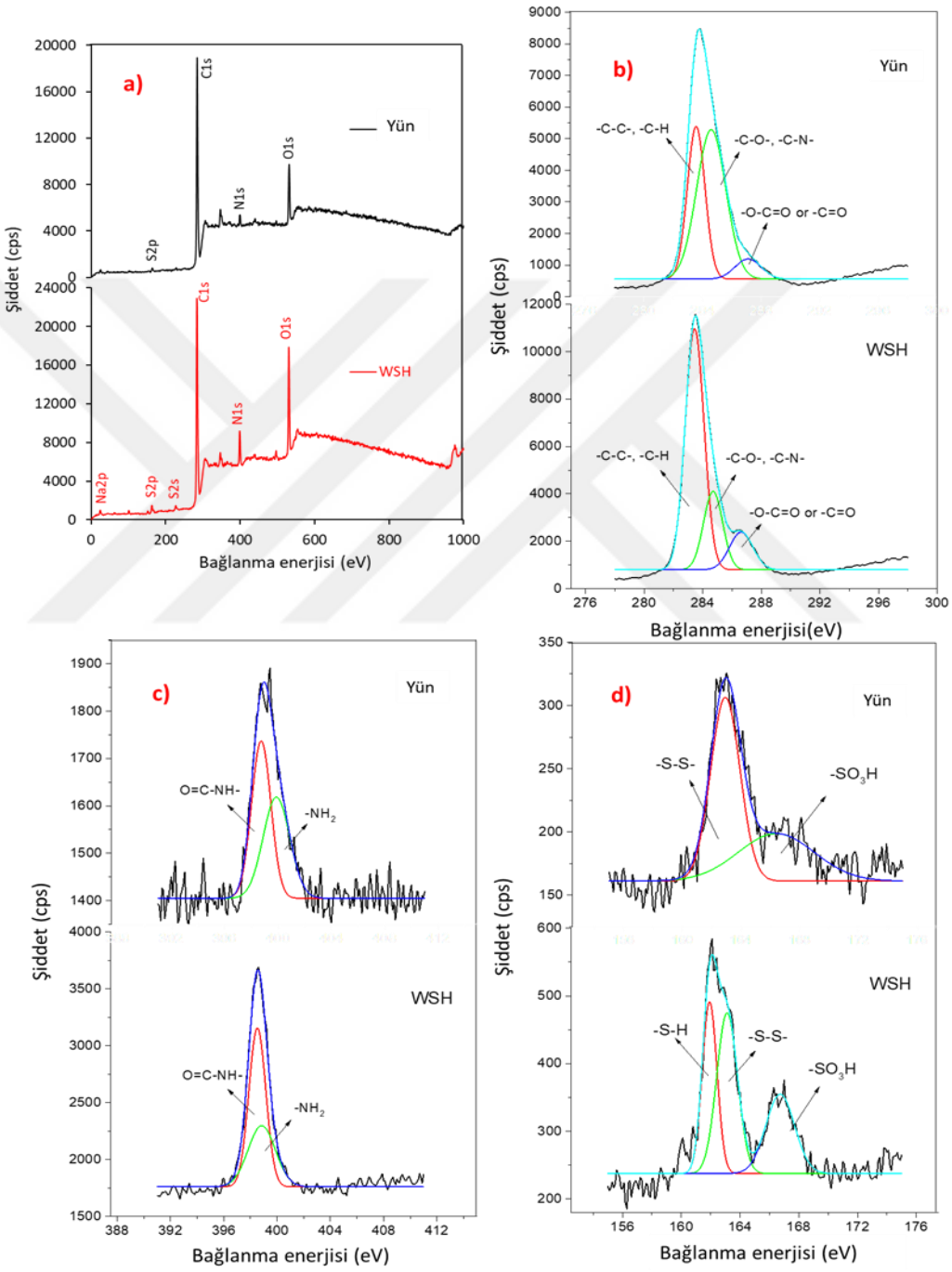
Yün kumaşlarda meydana gelen yapısal değişiklikler XPS analizi ile detaylı olarak ortaya konulmuş ve sonuçlar şekil 4.14-4.18 aralığında art arda listelendi.

Şekil 4.14'de, yün ve WSH kumaşların geniş ve dar tarama XPS spektrumları karşılaştırmalı olarak tasvir edilmiştir. Pik alan değerleri dikkate alınarak hesaplanan ilgili bağlanma türleri, bağlanma enerjileri ve bolluk değerleri de çizelge 4.1'de verilmektedir.

Yün kumaşın geniş tarama XPS spektrumları değerlendirildiğinde (Şekil 4.14.a), yün yüzeyinin elementel bileşiminin C1s (285 eV), O1s (532 eV), N1s (400 eV) ve S2p (164 eV) dahil olmak üzere dört belirgin pikten oluştuğu görülebilmektedir (Zhang vd. 2019, Ward vd. 1993). Yünün WSH'ye kimyasal olarak indirgenmesinden sonra, bu pik konumlarının neredeyse korunduğu, fakat element oranlarının, (örneğin C/N ve C/S), yünün kimyasal yapısındaki değişikliği kanıtlayacak şekilde oldukça farklı olduğu tespit edilmiştir. Örneğin işlem görmemiş yün kumaşların C/N ve C/S element oranları 33,8 ve 105,8 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler WSH kumaşlarda 10,3 ve 57,1 olarak gözlenmiş olup, yünlü kumaşlarda mol kütlesi azalmasına işaret etmektedir. Bu bulgu, kimyasal indirgeme işleminden sonra malzemelerde gözlenen kütle kaybı ve zayıflamasını da desteklemektedir.

Yün ve WSH kumaşların C1s, N1s ve S2p piklerinin bağlanmaları sırasıyla şekil 4.14.b-d'de gösterilmektedir. Kimyasal indirgeme işleminden sonra, bağlanma enerjisi değerleri bağlarının yerleri hafifçe kaymış ve bağıl bolluk değerleri önemli ölçüde değişmiştir. Bu değişiklikler, WSH kumaşlarının C1s ve S2p dar tarama spektrumlarında fark edilmiştir. Örneğin, C1s spektrumunda, WSH kumaşlarından çözünür keratin parçacıklarının uzaklaştırılması nedeniyle C-C, C-H bağlanma türlerinin ilgili bolluk değerleri çizelge 4.1'e göre arttığı ve WSH yapısındaki C-O, CN bağlarının azaldığı bulunmuştur. S2p spektrumunda, S-S ve SO_3H bağlarına ek olarak, keratin indirgemesinden sonra S-H bağ oluşumuna (%31,1) karşılık gelen 161,9 eV'de yeni bir bağlanma tipi de tanımlanmıştır (Zhang vd. 2019, Erdoğan vd. 2021). S-S ve

SO_3H bağlarının azalan bağıl bolluk değerleri de sırasıyla %40,9 ve %28,0 olarak hesaplanmıştır. Buna göre indirgeme işleminden sonra, yünün S-S grubunun önce S-H'ye bölündüğü ve ardından WSH'de bir S-S çapraz bağı oluşturmak için komşu SH grubu ile yeniden yapılandırıldığı söylenebilir.

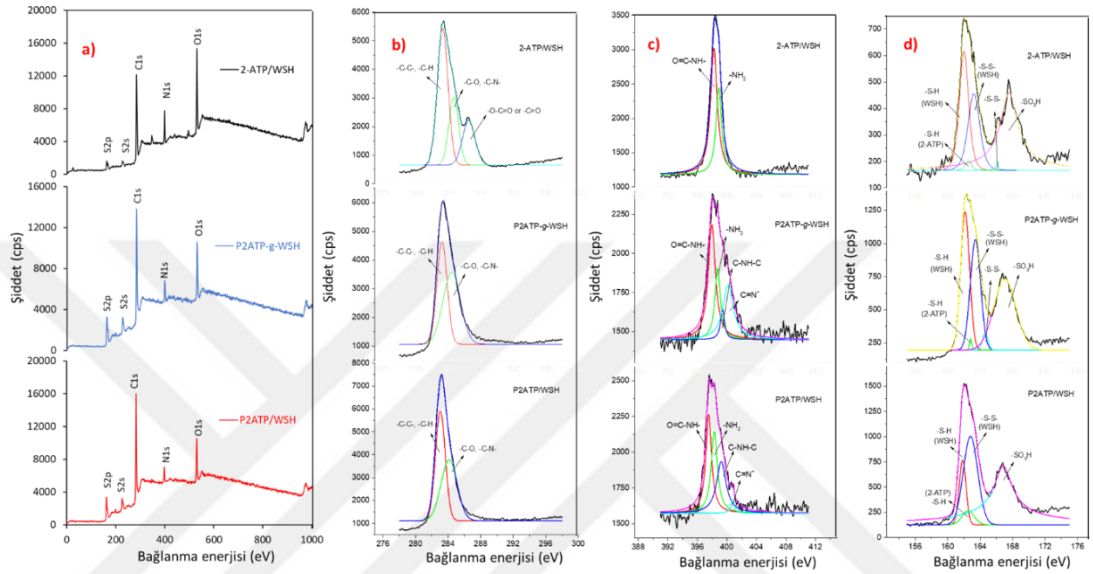


Şekil 4.14 İşlenmemiş yün ve WSH kumaşların XPS spektrumları a) geniş tarama, b) C1s dar tarama, c) N1s dar tarama ve d) S2p dar tarama

Kumaş yüzeyleri üzerinde 2-ATP veya P2ATP birikimini immobilize ederek yüzey modifikasyonundan sonra meydana gelen yapısal değişiklikler XPS spektrumlarında ortaya çıkmıştır. Örneklerin geniş tarama ve ayrıntılı dar tarama spektrumları dahil olmak üzere toplu sonuçlar şekil 4.15'de gösterilmektedir. Şekil 4.15.a'nın ilk görüntüsünde, 2-ATP ve P2ATP'nin kumaşa olan katkısını destekleyen, özellikle P2ATP modifiye kumaşların spektrumlarında S2p ve S2s pik yoğunluklarının daha belirgin hale geldiği görülmektedir. 2-ATP/WSH, P2ATP-*g*-WSH ve P2ATP/WSH kumaşlarında C/N element oranları 5,2, 8,5 ve 10,7 olarak hesaplanmıştır. Numunelerin C/S element oranları da aşağıdaki sırayla azaldığı görülmektedir, 2-ATP/WSH (17,4)> P2ATP/WSH (8,7)> P2ATP-*g*-WSH (7,6). Bu, özellikle kopolimer ve kompozit oluşumu yoluyla P2ATP birikiminden sonra, WSH kumaşlarına S atomlarının belirgin bir şekilde kumaş yüzeyine dahil edildiğini ortaya koymaktadır.

Bağlama özellikleri incelendiğinde (Şekil 4.15.b-d), her iki bağlama türünün de çeşitlendiği, WSH veya yün kumaşlara kıyasla göreli bolluk (%) değerlerinin farklılaştığı tüm spektrumlardan görülmektedir. Şekillerin üst kısmında verilen 2-ATP/WSH dokusunun dar tarama spektrumlarında, WSH ile karşılaştırıldığında C1s ve N1s spektrumlarında önemli bir değişiklik tespit edilmedi. S2p spektrumlarında, sırasıyla 2-ATP yapısındaki -SH bağına, WSH ve 2-ATP molekülleri arasında oluşturulan yeniden yapılandırılmış S-S çapraz bağlarına karşılık gelen 162,6 eV ve 166,1 eV'de yeni bağlanma türleri tanımlanmıştır. Bu bağlanma türlerinin nispi bolluk (%) değerleri %1,2 ve %9,2 olarak hesaplanmıştır. Bu bağlanma türlerin, özellikle S-S bağlarının yeniden yapılandırmalarını (rekonstrüksiyonunu) gözlemleyip, 2-ATP molekülünün WSH kumaşına başarılı bir şekilde immobilizasyonunu kanıtlamaktadır. WSH ve 2-ATP/WSH kumaşları üzerine P2ATP birikiminden sonra, 2-ATP'nin S-S bağlarının yeniden yapılandırma pikleri, yalnızca %2,3 nispi bolluk ile 164,6 eV'de P2ATP-*g*-WSH'de ortaya çıkmıştır. Bu bulgu aynı zamanda P2ATP-*g*-WSH kumaşlarında kopolimer oluşumunun kanıtını güçlendirmekte ve P2ATP/WSH kompozitinde P2ATP ve WSH yapıları arasında kimyasal bağlanmanın sağlanmadığını ortaya koymaktadır. P2ATP birikiminden sonra C1s ve N1s dar tarama spektrumları değerlendirildiğinde, P2ATP katkısı nedeniyle, O-C=O, C=O gibi zemin WSH sinyalleri C1s spektrumlarından belirlenemedi. Bu numunelerin N1s spektrumlarında,

C-NH-C ve $C=N^+$ dahil olmak üzere yeni belirtilen bağlanma türleri, farklı nispi bolluk değerleriyle ~399 eV ve ~400 eV'de gözlendi. $C=N^+$ bağlanmasının bağıl bolluğu P2ATP-*g*-WSH ve P2ATP/WSH numunelerinde sırasıyla %30,0 ve %2,9 olarak hesaplandı, bu da P2ATP-*g*-WSH kumaşında doping seviyesinin yüksek olması şeklinde yorumlanabilir.



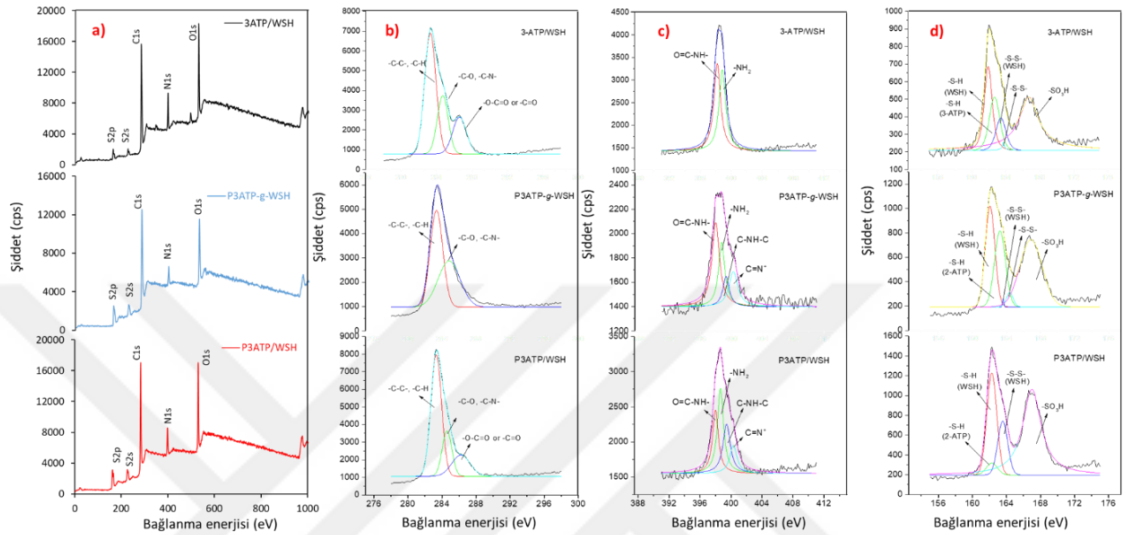
Şekil 4.15 2-ATP/WSH, P2ATP-*g*-WSH ve P2ATP/WSH kumaşlarının XPS spektrumları a) geniş tarama, b) C1s dar tarama, c) N1s dar tarama ve d) S2p dar tarama

Şekil 4.16 ve 4.17'de 3ATP ve 4ATP ile kopolimer ve kompozit şeklinde hazırlanmış örneklere ait dar ve geniş taramalı XPS spektrumları kendi içlerinde toplu olarak kıyaslamalı gösterilmiştir. Bu spektrumlarda da, 2ATP ile modifiye edilmiş örneklerde daha önce tanımlanmış bağlanma türleri, az oranda kaymalar ile farklı bağıl bolluk değerleri ile (bknz Çizelge 4.1) birlikte tespit edilebilmiştir.

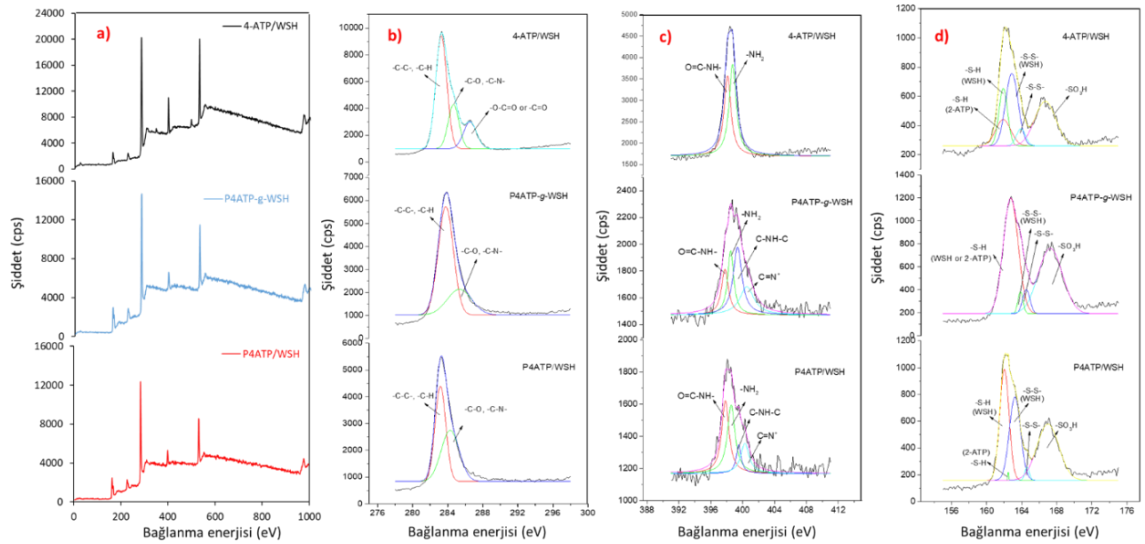
3ATP modifiye edilmiş örneklerde 2ATP ile modifiye örneklere benzer eğilimde kopolimer ve kompozit yapılar elde edilebilmiştir.

Ancak, P4ATP ile kompozit şeklinde modifiye edilmiş örnekte ise zemin WSH kumaş yüzeyi ile S-S rekonstrüksiyonuna ait pik elde edilmiştir. Bu durum, her ne kadar 4-

ATP immobilizasyon aşamasından geçmese de, P4ATP/WSH kompozit örneğinde az oranda kopolimer oluşumunun olduğunu göstermektedir. Bu ise, daha önce Pd^{+2} adsorpsiyon verilerini doğrular nitelikte, P4ATP polimerinin SH gruplarının bir kısmının kumaş yüzeyi ile S-S rekonstrüksiyon verecek şekilde kullanıldığını göstermektedir.

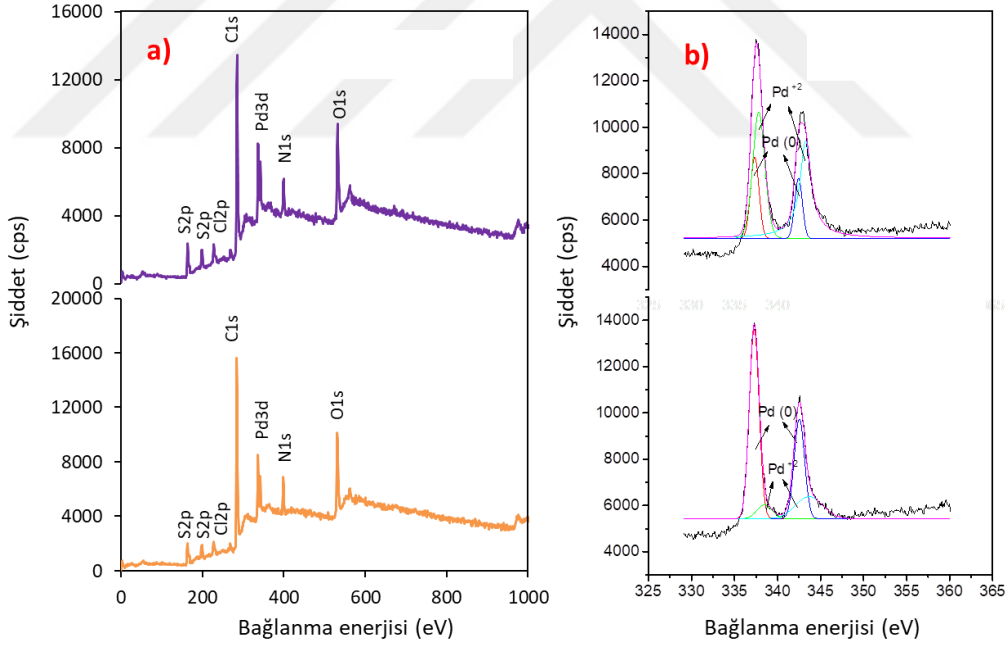


Şekil 4.16 3-ATP/WSH, P3ATP-*g*-WSH ve P3ATP/WSH kumaşlarının XPS spektrumları a) geniş tarama, b) C1s dar tarama, c) N1s dar tarama ve d) S2p dar tarama



Şekil 4.17 4-ATP/WSH, P4ATP-*g*-WSH ve P4ATP/WSH kumaşlarının XPS spektrumları a) geniş tarama, b) C1s dar tarama, c) N1s dar tarama ve d) S2p dar tarama

Kompozit numunelerdeki PdNP'lerin varlığı ve yükseltgenme durumu, şekil 4.18'de gösterilen geniş ve dar XPS spektrumları ile kanıtlanmıştır. Numunelerin geniş tarama XPS spektrumlarından görüldüğü gibi (Şekil 4.18a) daha önce tanımlanan WSH ve P2ATP piklerine ek olarak, ~228 ve ~340 eV'de kompozitlerde $PdCl_2$ tutturulmasından kaynaklanan Cl ve Pd atomlarının varlığını ortaya çıkaran yeni pikler elde edildi. Geniş tarama XPS spektrumlarından örneklerin atomik Pd içerikleri (%), Pd/P2ATP-*g*-WSH ve Pd/P2ATP/WSH için sırasıyla %1,63 ve %1,40 olarak elde edilmiştir. Her iki kompozitin Pd 3d spektrumlarında (Şekil 4.18b), ~337 ve ~342 eV'de tanımlanan karakteristik $Pd_{3d5/2}$ ve $Pd_{3d3/2}$ pikleri iki pike ayrıştırıldı, sırasıyla 337,3−342,5 eV ve 338,5−343,7 eV'de Pd(0) ve Pd^{+2}'ye karşılık gelir. İlgili pik alanları dikkate alınarak yapılan hesaplamaya göre Pd(0) (PdNP'ler) nispi bolluğu (%), Pd/P2ATP/WSH kompozitinde Pd/P2ATP-*g*-WSH örneğine göre oldukça yüksek bulunmuştur (Çizelge 4.1).



Şekil 4.18 Pd/P2ATP-*g*-WSH ve Pd/P2ATP/WSH kumaşlarının XPS spektrumları a) geniş tarama ve b) Pd 3d dar tarama

Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan örneklerin bağlanma türleri, bağlanma enerjisi (eV) ve bağıl bolluk (%) değerleri

Örnek	**Bağlanma türleri**		**Bağlanma enerjisi (eV)**	**Bağıl bolluk (%)**
yün	C1s	C-C, C-H	283,6	35,5
		C-O, C-N	284,6	57,6
		O-C=O yada C=O	287,1	6,9
	N_{1s}	(C=O)-NH	398,7	53,0
		NH_2	399,9	47,0
	S2p	S-S	162,9	60,0
		SO_3H	166,4	40,0
WSH	C1s	C-C, C-H	283,4	65,8
		C-O, C-N	284,7	21,5
		O-C=O yada C=O	286,6	12,7
	N_{1s}	(C=O)-NH	398,5	61,9
		NH_2	398,9	38,1
	S2p	S-H	161,9	31,1
		S-S	163,1	40,9
		SO_3H	166,7	28,0
2-ATP/WSH	C1s	C-C, C-H	283,3	54,3
		C-O, C-N	284,7	24,8
		O-C=O yada C=O	286,5	20,9
	N_{1s}	(C=O)-NH	398,2	63,8
		NH_2	398,9	36,2
	S2p	S-H (WSH)	162,0	20,6
		S-H (2-ATP)	162,6	1,2
		S-S (WSH)	163,2	17,2
		S-S (rekonstr.)	166,1	9,2
		SO_3H	167,6	51,2
P2ATP-*g*-WSH	C1s	C-C, C-H	283,2	45,4
		C-O, C-N	284,4	54,6
	N_{1s}	(C=O)-NH	397,9	43,4
		NH_2	398,7	20,3
		C-NH-C	399,4	6,3
		$C=N^+$	400,1	30,0
	S2p	S-H (WSH)	162,2	30,4
		S-H (2-ATP)	162,8	0,7
		S-S (WSH)	163,4	27,9
		S-S (rekonstr.)	164,6	2,3
		SO_3H	167,0	38,7

Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan örneklerin bağlanma türleri, bağlanma enerjisi (eV) ve bağıl bolluk (%) değerleri (devam)

P2ATP/WSH	C1s	C-C, C-H	283,0	52,3
		C-O, C-N	284,1	47,7
	N_{1s}	(C=O)-NH	397,5	35,2
		NH_2	398,3	31,6
		C-NH-C	399,2	30,3
		$C=N^+$	400,7	2,9
	S2p	S-H (WSH)	161,9	3,2
		S-H (2-ATP)	162,5	1,2
		S-S (WSH)	162,8	9,3
		SO_3H	166,8	88,0
3-ATP/WSH	C1s	C-C, C-H	283,3	54,8
		C-O, C-N	284,7	25,3
		O-C=O yada C=O	286,6	19,9
	N_{1s}	(C=O)-NH	398,2	52,1
		NH_2	398,8	47,9
	S2p	S-H (WSH)	161,9	20,3
		S-H (3-ATP)	162,7	15,6
		S-S (WSH)	163,4	9,1
		S-S (rekonstr.)	163,7	1,5
		SO_3H	166,7	53,5
P3ATP-*g*-WSH	C1s	C-C, C-H	283,4	54,6
		C-O, C-N	284,8	45,4
	N_{1s}	(C=O)-NH	398,0	41,2
		NH_2	398,7	26,4
		C-NH-C	399,3	12,6
		$C=N^+$	400,3	19,8
	S2p	S-H (WSH)	162,1	28,4
		S-H (3-ATP)	163,2	24,5
		S-S (WSH)	163,6	0,31
		S-S (rekonstr.)	164,4	2,9
		SO_3H	166,9	44,0
P3ATP/WSH	C1s	C-C, C-H	283,3	61,0
		C-O, C-N	284,6	20,7
		O-C=O yada C=O	286,2	18,3
	N_{1s}	(C=O)-NH	398,0	25,8
		NH_2	398,6	35,5
		C-NH-C	399,4	24,8
		$C=N^+$	400,3	13,9
	S2p	S-H (WSH) yada		25,3
		S-H (3-ATP)	162,3	3,4
		S-S (WSH)	163,6	13,4
		SO_3H	167,0	57,9

Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan örneklerin bağlanma türleri, bağlanma enerjisi (eV) ve bağıl bolluk (%) değerleri (devam)

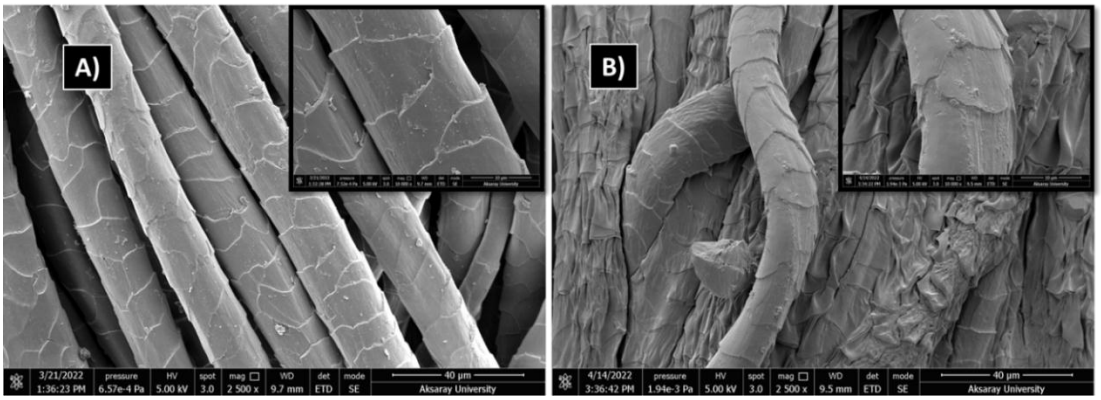
4-ATP/WSH	C1s	C-C, C-H	283,3	60,2
		C-O, C-N	284,7	23,0
		O-C=O or C=O	286,5	16,8
	N_{1s}	(C=O)-NH	398,1	46,2
		NH_2	398,7	53,8
	S2p	S-H (WSH) yada S-H (4-ATP)	161,9	13,9 ve 17,2
		S-S (WSH)	162,9	31,9
		S-S (rekonstr.)	163,9	5,4
		SO_3H	166,7	31,6
P4ATP-*g*-WSH	C1s	C-C, C-H	283,8	72,2
		C-O, C-N	285,3	27,8
	N_{1s}	(C=O)-NH	397,8	18,7
		NH_2	398,5	22,9
		C-NH-C	399,4	34,7
		$C=N^+$	400,5	23,7
	S2p	S-H (WSH) yada S-H (4-ATP)	162,7	47,9
		S-S (WSH)	163,9	3,1
		S-S (rekonstr.)	164,5	4,9
		SO_3H	167,2	44,1
P4ATP/WSH	C1s	C-C, C-H	283,2	52,5
		C-O, C-N	284,3	47,5
	N_{1s}	(C=O)-NH	397,8	36,7
		NH_2	398,6	36,3
		C-NH-C	399,5	9,6
		$C=N^+$	400,3	17,4
	S2p	S-H (WSH) yada S-H (4-ATP)	162,0 ve 162,5	31,7 ve 0,2
		S-S (WSH)	163,2	28,4
		S-S (rekonstr.)	**164,6**	**1,6**
		SO_3H	167,0	37,9
Pd/P2ATP-g-WSH	N_{1s}	(C=O)-NH	398,9	17,2
		NH_2	399,7	23,3
		C-NH-C	400,3	37,2
		$C=N^+$	401,3	12,3
	S2p	S-H (WSH)	163,2	8,0
		S-H (2-ATP)	163,6	1,1
		S-S (WSH)	164,5	4,1
		S-S (rekonstr.)	164,8	1,5
		SO_3H	167,8	85,3
	Pd3d	$Pd_{3d3/2}$ (Pd^{+2})	343,3	43,7
		$Pd_{3d3/2}$ Pd(0)	342,4	9,6
		$Pd_{3d5/2}$ (Pd^{+2})	337,8	32,4
		$Pd_{3d5/2}$ Pd(0)	337,3	14,3

Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan örneklerin bağlanma türleri, bağlanma enerjisi (eV) ve bağıl bolluk (%) değerleri (devam)

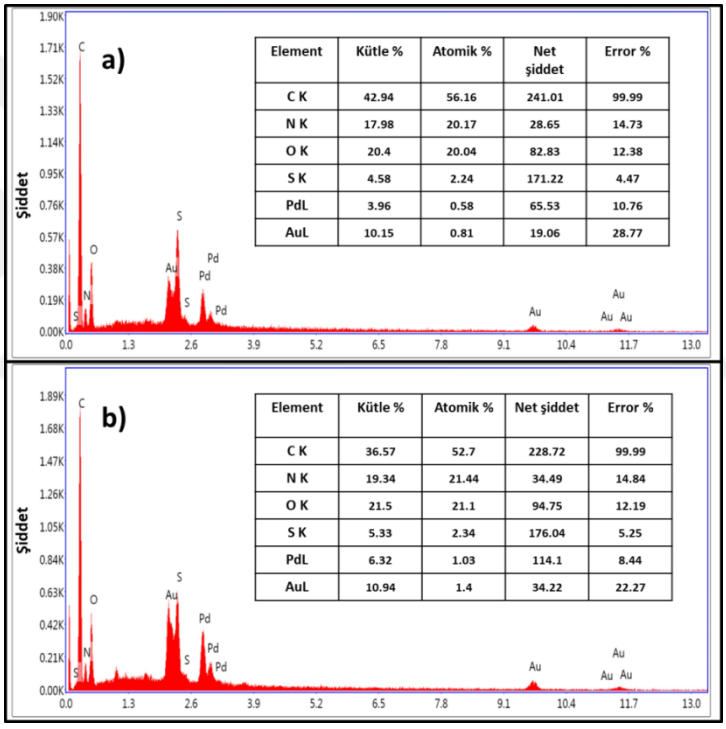
Pd/P2ATP/WSH	N1s	(C=O)-NH	398,7	17,5
		NH_2	399,3	37,4
		C-NH-C	399,9	29,3
		$C=N^+$	400,5	15,8
	S2p	S-H (WSH)	162,9	6,9
		S-H (2-ATP)	163,3	3,8
		S-S (WSH)	164,1	3,8
		S-S (rekonstr,)	164,8	1,9
		SO_3H	167,7	83,6
	Pd3d	$Pd_{3d3/2}$ (Pd^{+2})	343,7	16,4
		$Pd_{3d3/2}$ Pd(0)	342,5	28,0
		$Pd_{3d5/2}$ (Pd^{+2})	338,5	5,6
		$Pd_{3d5/2}$ Pd(0)	337,3	50,0

4.3.3 SEM mikrografları ve EDX spektrumları

Yün kumaşların geçirdiği modifikasyon işlemleri sonrası morfolojik özelliklerinde meydana gelen değişimler SEM mikrografları ve EDX spektrumları ile takip edilmiş ve sonuçları şekil 4.19-4.26 aralığında sıralı olarak sunulmuştur. Buna göre, şekil 4.19'da verilen işlem görmemiş yün kumaşa ait mikrografta, yünün tipik ekzokütikül tabakaları, lif uzunluğu boyunca açık bir şekilde seçilebilmektedir. Yün liflerinin bu karakteristik görünümü, WSH mikrografındaki pul benzeri deformasyonlar gibi biraz değişmiş ve hatta daha da kötüleşmiştir. WSH mikrografından lif yüzeyinin daha da düzleştiği ve liflerin daha çok yapışık bir görünüm aldığı görülmektedir. EDX spektrumlarından (Şekil 4.20) numunelerin S bağıl oranları yarı kantitatif değerlerde %4,6 (yün kumaş) ve %5,3 (WSH) olarak görülmüştür.



Şekil 4.19 a) işlem görmemiş yün kumaş ve b) WSH kumaşa ait SEM mikrografları



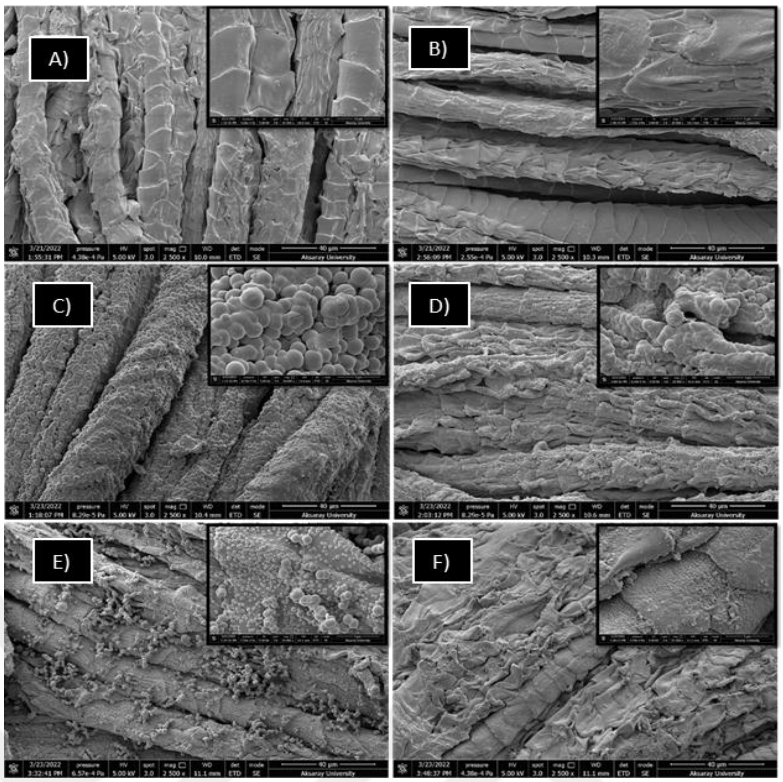
Şekil 4.20 a) işlem görmemiş yün kumaş ve b) WSH kumaşa ait EDX spektrumları

2-ATP molekülü/polimeri kullanılarak yürütülen modifiye işlem basamaklarından geçmiş kumaş örneklerinin SEM mikrografları, şekil 4.21'de sunulmuştur. Bunlardan 2-ATP immobilize edilmiş 2-ATP/WSH kumaşa ait mikrografta, 2-ATP molekülünün lif yüzeyini buruşuk bir tabaka olarak kapladığı izlenimi elde edilmektedir ve bu morfoloji, daha yüksek büyütmede alınan ek mikrografta daha belirgindir (Şekil 4.21-a). 2-ATP immobilizasyon sonrası örneğin S bağıl oranı EDX spektrumlarında (Şekil 4.22) %3,5

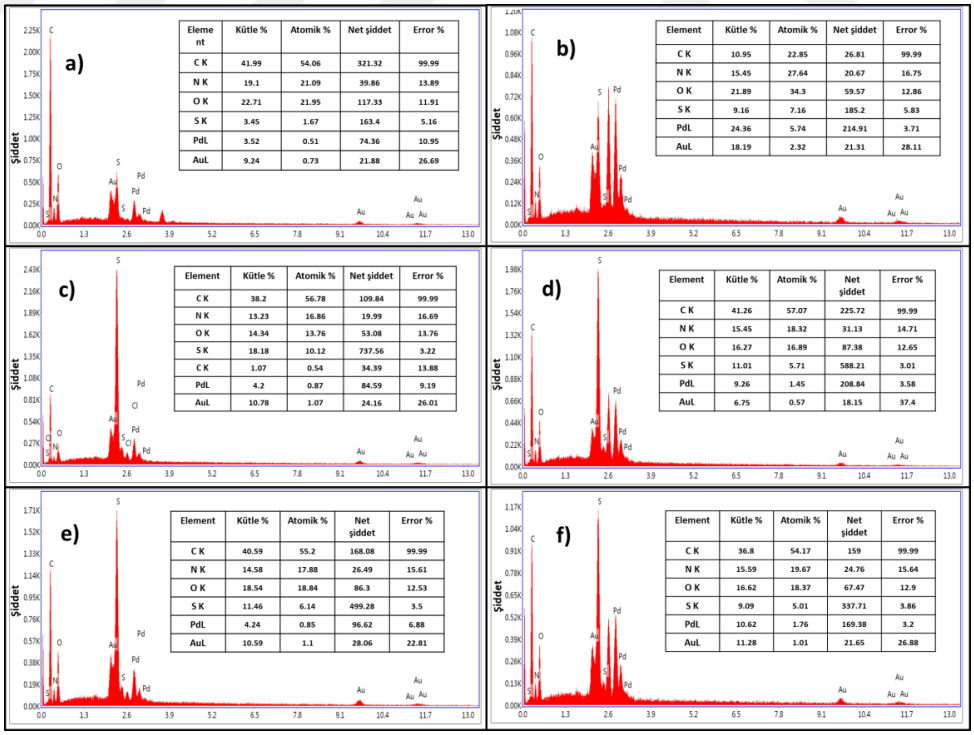
olarak ölçülmüştür. Bu numunenin Pd^{+2} çözeltisine daldırılması ile hazırlanan Pd/2-ATP/WSH örneğinin yüzey morfolojisinde, önemli bir fark tespit edilememiştir (Şekil 4.21-b).

P2ATP-*g*-WSH kumaşlarının mikrografında ise (Şekil 4.21-c), P2ATP polimerinin kumaş yüzeyinde homojen ve yoğun bir şekilde küresel morfoloji ile biriktiği görülmektedir, P2ATP küreleri yüzeye ayrı ayrı yerleştirilmiş, ancak yüzeyi boşluksuz olarak ilişkili bir şekilde kapladığı görülmektedir. Bu gözlem, güçlü kimyasal etkileşimi veya P2ATP-*g*-WSH oluşumu ile bağlanmanın sağlandığını göstermektedir. Şekil 4.21-d'de PdNP'lerin dekorasyonundan sonra, P2ATP'nin mükemmel morfolojisi, nispeten yayılmış bir dokuya hafifçe evrildiği görülmektedir ki bu da Pd^{+2} adsorpsiyonunun, tiyol gruplarıyla etkileşimin ardından elektroaktif P2ATP polimeri aracılığıyla PdNP'lerin indirgenmesinin, yüzeyin bu bölgelerinden sağlanmış olabileceği fikrini verir. Belirli alanlarda yığınlar olarak dekore edilmiş PdNP'ler, P2ATP-*g*-WSH yüzeyinde gözlemlenen önceki P2ATP kürelerinden (670 nm -1,55 nm) oldukça küçük olup yaklaşık 85 nm parçacık boyutuna sahiptir. Örneğin Pd içeriği EDX spektrumlarında %9,2 olarak ölçülmüştür (Şekil 4.22).

P2ATP/WSH kompozit liflerin SEM mikrografı incelendiğinde (Şekil 4.21-e), P2ATP morfolojisinin P2ATP-*g*-WSH'ye kıyasla biraz farklı olduğu görülebilir. Yüzeyi yoğun bir şekilde P2ATP küreleri tarafından kaplanmış gibi görünse de, kompozitin yüksek P2ATP içeriğinin olası bir sonucu olarak polimerlerin üzüm salkımı gibi belirli alanlarda kümelenmesi seçilebilir. P2ATP polimerlerinin WSH yüzeyine sürekli olmayan bireysel su damlacıkları olarak yayıldığı iç mikrograftan da fark edilebilir ve bu görünüm, WSH ve P2ATP yapıları arasında hiçbir kimyasal etkileşimin sağlanamadığını düşündürebilir. Kopolimer lifine benzer şekilde, WSH yüzeyindeki P2ATP dokusu, PdNP dekorasyonundan sonra daha düz bir hal almıştır (Şekil 4.21-f). P2ATP'nin daha küçük parçacık boyutu nedeniyle, PdNP'lerin morfolojisi (veya parçacık boyutu) mikrograftan açıkça ayırt edilememiş, fakat EDX spektrumu PdNP'lerin varlığını %10,6 olarak doğrulamıştır (Şekil 4.22).



Şekil 4.21 a) 2-ATP/WSH, b) Pd/2-ATP/WSH, c) P2ATP-*g*-WSH, d) Pd/ P2ATP-*g*-WSH, e) P2ATP/WSH, f) Pd/P2ATP/WSH kumaşların SEM mikrografları

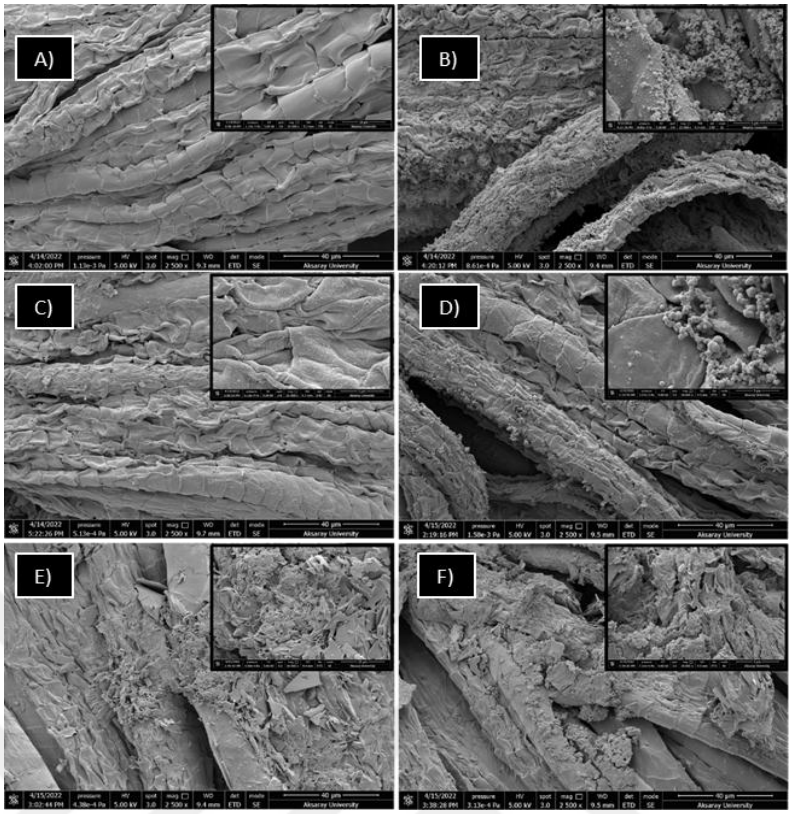


Şekil 4.22 a) 2-ATP/WSH, b) Pd/2-ATP/WSH, c) P2ATP-*g*-WSH, d) Pd/ P2ATP-*g*-WSH, e) P2ATP/WSH, f) Pd/P2ATP/WSH kumaşların EDX spektrumları

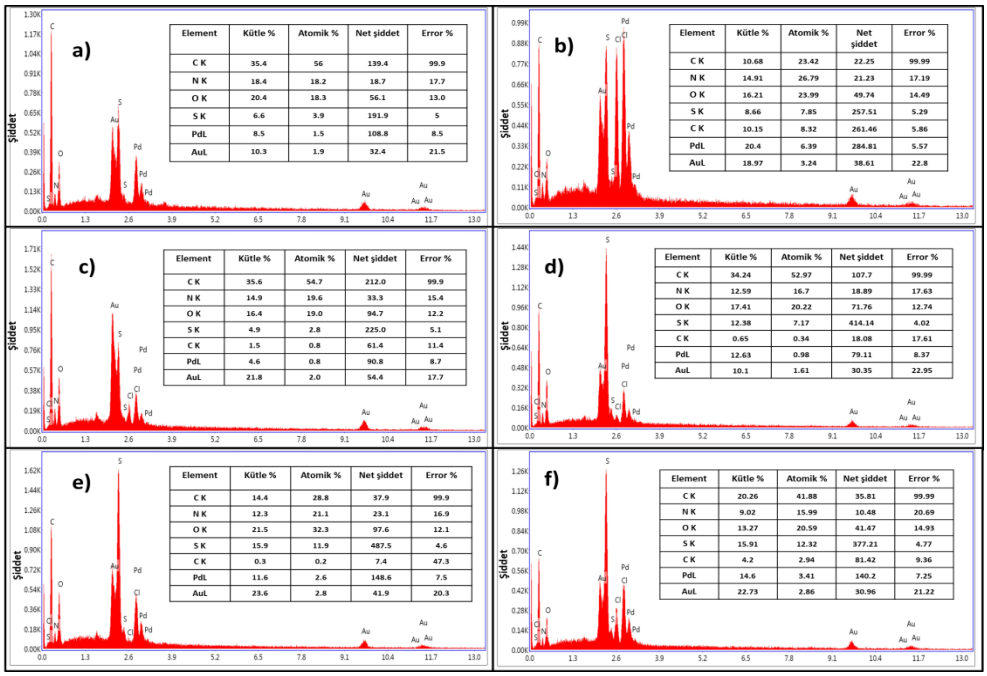
3-ATP molekülü/polimeri kullanılarak gerçekleştirilen modifikasyonlar sonrası kumaş örneklerinin SEM mikrografları, şekil 4.23'de sırayla sunulmuştur. Bunlardan 3-ATP immobilize edilmiş 3-ATP/WSH kumaşa ait mikrografta, 2-ATP immobilize örneğe benzer şekilde kırışık ancak yoğun bir şekilde kaplanmış bir dokuda morfoloji elde edilmiştir. 3-ATP immobilizasyon sonrası (Şekil 4.24) örneğin S bağıl oranı %6,6 olarak ölçülmüştür, Yüzeye PdNP biriktirilmesi sonrası, daha önceki 2-ATP'li benzer seriye kıyasla 3-ATP immobilize yüzeylerdeki parçacık yoğunluğunun daha fazla olduğu açıkça görülebilir (Şekil 4.23-b). Örneklerin Pd içerikleri, EDX spektrumlarından %20,4 olmuştur (Şekil 4.24).

P3ATP aşılanmış P3ATP-*g*-WSH örneğin mikrografında, yüzeyin çok ince ancak yoğun bir katman halinde boşluk/kaplanmamış alan kalmaksızın polimer ile kaplandığı açıkça seçilmektedir (Şekil 4.23-c). Yüzeyde PdNP biriktirilmiş aşı modifiye yüzeylerin dokusunun, parçacık biriktirilmemiş aşı modifiye yüzeye kıyasla değiştiği, polimerin daha globüler bir hal aldığı belirgindir (Şekil 4.23-d). PdNP kumaş yüzeyinde yoğun bir şekilde tespit edilebilmiş olup, miktarları EDX spektrumundan %12,6 olarak ölçülmüştür (Şekil 4.24).

P3ATP/WSH kompozitine ait mikrografta (Şekil 4.23-e), kumaş yüzeyine kaplanan P3ATP polimerinin daha önce PATP polimeri için karşılaşılmayan kayaç benzeri tabakalı bir morfolojide yüzeyi yoğun bir şekilde örttüğü anlaşılmaktadır. Bu durum aynı mikrografın iç kısmında verilen daha yüksek büyütmede alınan görüntüden açıkça seçilebilmektedir. PdNP biriktirme sonrası kompozit yüzeyinin morfolojisinde belirgin bir değişme olmamış, parçacıklar, bu kayaç benzeri yapıların aralarına serpişmiştir. (Şekil 4.23-f). Örneklerin PdNP içerikleri EDX spektrumlarına göre %14,6 olmuştur (Şekil 4.24).



Şekil 4.23 a) 3-ATP/WSH, b) Pd/3-ATP/WSH, c) P3ATP-*g*-WSH, d) Pd/ P3ATP-*g*-WSH, e) P3ATP/WSH, f) Pd/P3ATP/WSH kumaşların SEM mikrografları



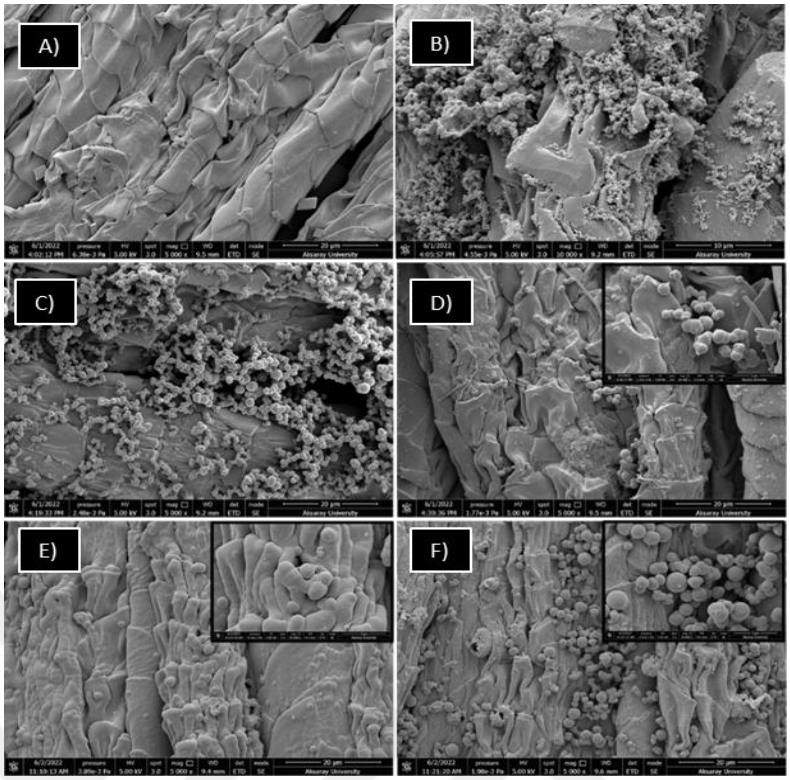
Şekil 4.24 a) 3-ATP/WSH, b) Pd/3-ATP/WSH, c) P3ATP-*g*-WSH, d) Pd/ P3ATP-*g*-WSH, e) P3ATP/WSH, f) Pd/P3ATP/WSH kumaşların EDX spektrumları

4-ATP molekülü/polimeri kullanılarak gerçekleştirilen modifikasyonlar sonrası kumaş örneklerinin SEM mikrografları, şekil 4.25'de sırayla sunulmuştur. 4-ATP immobilize edilmiş örneğin yüzey dokusu, daha önce 2-ATP ve 3-ATP immobilize edilmiş örneklere benzer bir morfolojidedir. PdNP biriktirilmesi sonrası yüzeyin oldukça yoğun bir şekilde PdNP'ler ile kaplandığı, PdNP'lerin belirli bölgelerde agrege bir görüntü sergilediği dikkat çekmektedir (Şekil 4.25-b). Örneğin içerdiği PdNP miktarı EDX spektrumuna göre %22,3 olmuştur (Şekil 4.26).

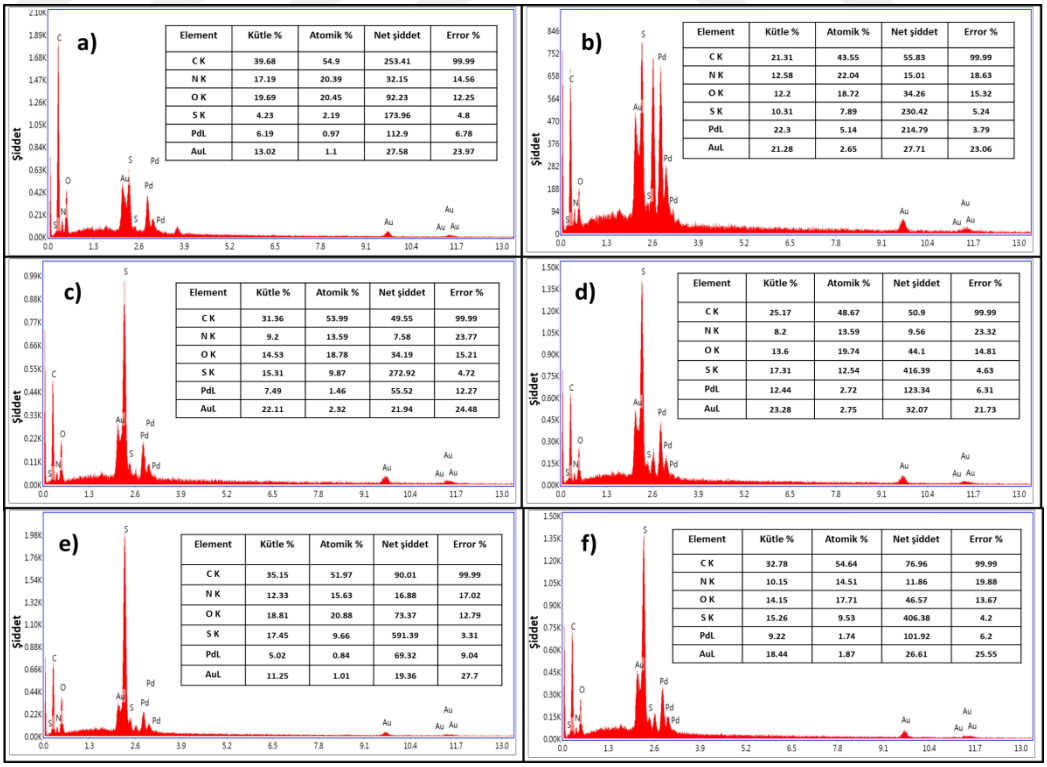
P4ATP-*g*-WSH örneğine ait mikrografta, daha önce P2ATP-*g*-WSH'ye ait mikrografta elde edilen globüler ve yoğun kaplı bir morfoloji elde edilmiştir (Şekil 4.25-c). Örnek yüzeyinde PdNP biriktirilmesi sonrası, yine P2ATP'li aşı modifiye örneğinkine benzer eğilimde polimer dokusunda belirgin bir evrilme tespit edilebilmektedir. Globüler doku bozulmuş, yüzeydeki P4ATP kaplama daha düz bir doku almıştır (Şekil 4.25-d). Yüzeylerde küçük parçacık boyutlu PdNP parçacıklar, %12,4'lik bir oranda yüzeyi kaplamıştır (Şekil 4.26).

P4ATP/WSH kompozit yüzeyi incelendiğinde, aşı modifiye örnekten farklı olarak yoğun kaplı film gibi kaplama dokusunun varlığı dikkat çekmektedir. PdNP biriktirme sonrası yüzeydeki polimerin dokusunun değişerek globüler bir hal aldığı açıkça anlaşılmaktadır. Örneklerin PdNP içerikleri %9,2 olarak ölçülmüştür (Şekil 4.26).

Sonuç olarak, tüm mikrograflar genel olarak değerlendirildiğinde, kopolimer ve kompozit şeklinde hazırlanan örneklerin yüzey dokuları birbirinden farklı olmuştur. Bu durum, hazırlanma tekniğine bağlı olarak, yüzeyde bulunan polimerlerin zemin kumaş ile etkileşimde bulunduğunu göstermektedir. PdNP biriktirme sonrası kumaş morfolojilerinin değişmesi, yüzeydeki polimerlerin kimyasal durumlarında oluşmuş olabilecek değişimlere de işaret ediyor olabilir. Çünkü, metal parçacıklar, yüzeyde herhangi bir indirgenme ajanı kullanılmaksızın, sadece polimerin redoks aktiviteleri sayesinde indirgenerek biriktirilebilmiştir. Bu sayede, polimer ve metaller arasındaki elektron alışverişleri, polimerlerin kumaş yüzeylerinde farklı morfolojilerde yeniden kendiliğinden düzenlenmelerini olanaklı kılmıştır.



Şekil 4.25 a) 4-ATP/WSH, b) Pd/4-ATP/WSH, c) P4ATP-*g*-WSH, d) Pd/ P4ATP-*g*-WSH, e) P4ATP/WSH, f) Pd/P4ATP/WSH kumaşların SEM mikrografları



Şekil 4.26 a) 4-ATP/WSH, b) Pd/4-ATP/WSH, c) P4ATP-*g*-WSH, d) Pd/ P4ATP-*g*-WSH, e) P4ATP/WSH, f) Pd/P4ATP/WSH kumaşların EDX spektrumları

4.3.4 Mekanik özellikler

Farklı modifikasyon işlemlerinden geçmiş yün kumaş numunelerin mekanik özellikleri, çekme testi ölçümleri kullanılarak araştırılmış ve kopma mukavemeti değerleri çizelge 4.2'de sunulmuştur. Çizelgede belirtildiği gibi, yüne kimyasal indirgeme ve PATP polimerlerinin kopolimer ve kompozit şeklinde katılması gibi kimyasal işlemlerin uygulanması nedeniyle, kopma mukavemeti ve kopma uzama (%) değerleri önemli ölçüde azalmıştır. Numunelerin mekanik davranışındaki zayıflama, özellikle aşı modifiye örneklerde daha belirgin olup, bu gözlem, ardışık modifikasyon adımlarından sonra yünün kimyasal yapısında meydana gelen değişiklikleri açıkça ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.2 İşlem görmemiş kumaş, WSH, P2ATP-g-WSH ve P2ATP/WSH kumaşların kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri

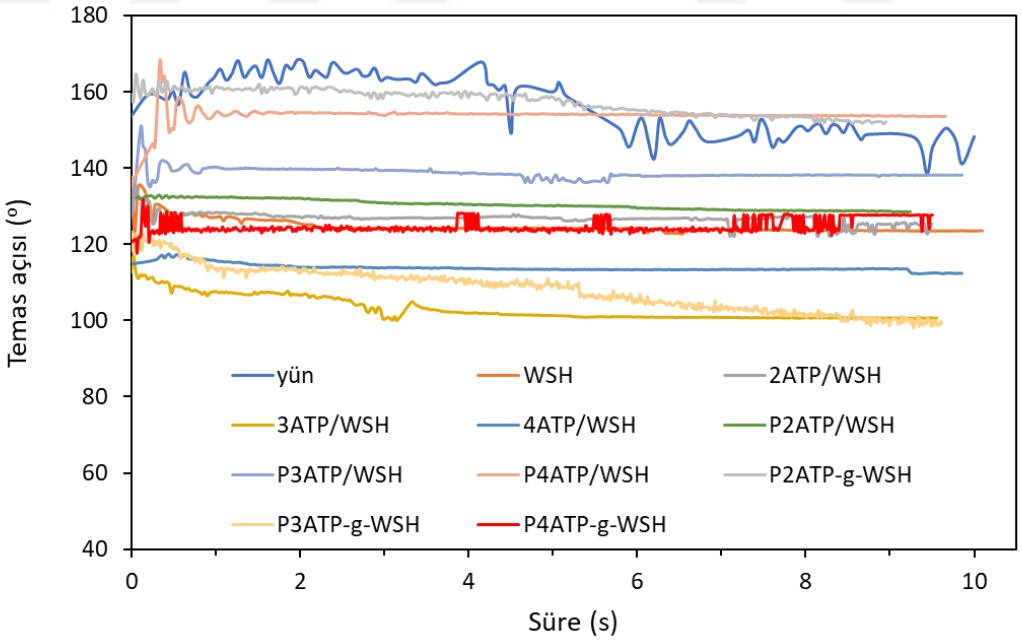
Numune	**Kopma mukavemeti (N)**	**Kopma uzaması (%)**
yün kumaş	240	49,0
WSH	61	3,3
P2ATP-*g*-WSH	18	4,2
P2ATP/WSH	37	12,6
P3ATP-*g*-WSH*	--	--
P3ATP/WSH	19	6,3
P4ATP-*g*-WSH	17	4,0
P4ATP/WSH	16	2,9

*Çekme cihazının çenelerine takılırken kopmaya başladığından, analizi yapılamadı.
*P2ATP-g-WSH ve P2ATP/WSH numunelerinin P2ATP içerikleri (%) sırasıyla %22,4 ve %28,4.

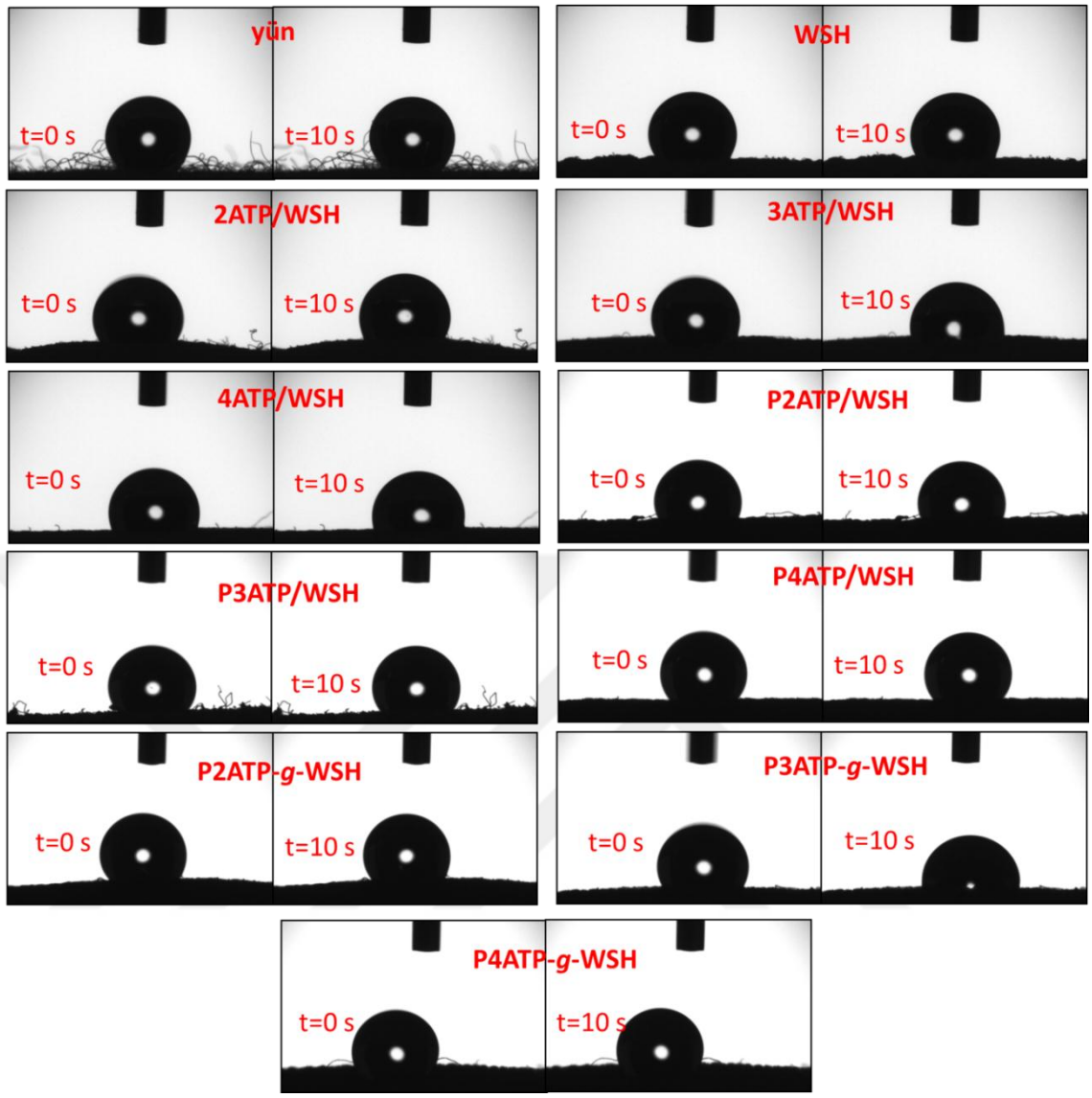
4.3.5 Temas açısı ölçümleri

Farklı şekillerde modifikasyon işlemlerinden geçmiş kumaş örneklerinin ıslanabilirlik davranışları, 10 saniye boyunca kaydedilen su temas açısı ölçümleri ile izlendi ve

sonuçlar şekil 4.27'de grafiğe geçirildi. Yüzeylerdeki su damlasının, ölçümün başlangıç ve son anındaki fotoğrafik görüntüleri de şekil 4.28'de sunulmuştur. Buna göre sonuçlar incelendiğinde, işlem görmemiş saf yün kumaşın ortalama ~160° olarak ölçülen su temas açısından, hidrofobik bir doğaya sahip olduğu görülmektedir. Sıralı modifikasyon işlemleri sonrası, yüzeylere kazandırılan hidrofobik SH fonksiyonel grupların olası bir sonucu olarak, kumaş yüzeylerinin hidrofobik/ıslanmaz karakterlerinde önemli bir değişmenin olmadığı tespit edilmiştir. Kumaş numuneleri arasında görece en hidrofilik olan örneklerin 3ATP molekülü tutturulmuş veya P3ATP polimeri ile yoğun bir şekilde modifiye edilmiş örnekler olduğu anlaşılmıştır. Bu durumun, P3ATP polimerinin kumaş yüzeylerinde P2ATP ve P4ATP polimerlerine kıyasla daha farklı morfoloijlerde kaplanmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Kumaş yüzeylerinde farklı bir dokuda kaplanan P3ATP polimeri, yüzeyde farklı bir yükselti oluşturmuş ve böylece yüzeye damlayan su damlacığı ile polimer arasındaki etkileşim de farklanarak, su damlasının yüzey ile yaptığı açı değeri az oranda küçülmüştür. Kumaş yüzeyindeki polimer dokunun farklılanmasına/porozitesinin değişmesine bağlı olarak, kumaşın ıslanabilirlik davranışının da az oranda değişmiş olabileceği sonucu çıkarılmıştır.



Şekil 4.27 Farklı kumaş türlerinin temas açısı değerlerinin süre ile değişimi



Şekil 4.28 Farklı kumaş türlerinin yüzeylerine temas eden su damlasının analizin ilk anında ve analizden 10 saniye sonraki fotoğraf görüntüleri

4.3.6 Katalitik aktivite

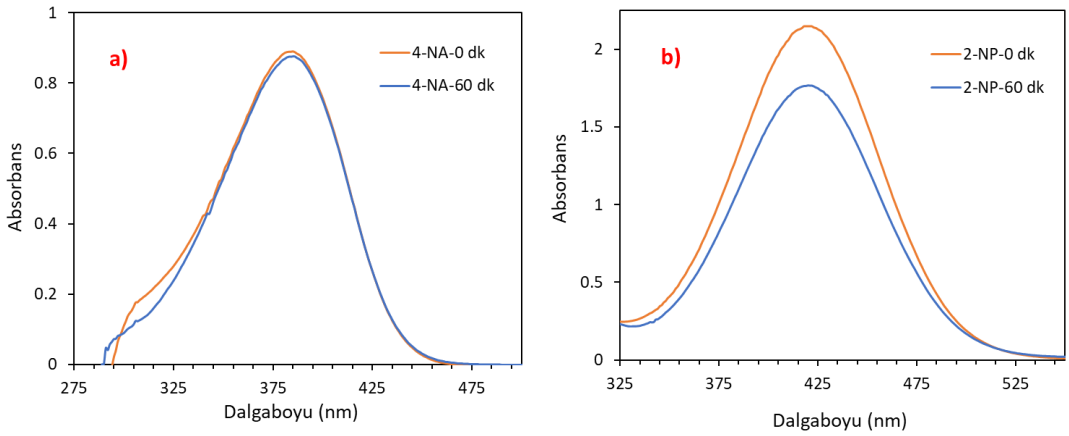
PdNP'lerle dekore edilmiş kompozitlerin uygulanabilirliği, dört farklı nitro bileşiği modeli, 4-NA, 2-NP, 4-NAni ve 4-NT seçilerek nitroarenlerin $NaBH_4$ (e-donör molekülü) içindeki aminoarenlere katalitik indirgenmesinde test edildi. Bu amaçla, belli ebatlarda kesilmiş farklı koşullarda hazırlanan kompozitler, seçilen nitroaren bileşiklerinin indirgenme banyolarına daldırılarak, belli zaman aralıklarında bu çözeltilerden numuneler alındı ve çözeltide geriye kalan nitroaren bileşiğinin

derişimindeki azalma, bir başka deyişle, kompozitlerin performansı, UV-vis spektroskopisi ile takip edildi.

Örneklerin katalitik performanslarının izlenmesinde ilk olarak, iki nitroaren bileşiği üzerinden deneysel koşullar belirlenmeye çalışıldı. Bu amaçla, 4-NA ve 2-NP nitroaren bileşiklerinin katalitik indirgenme deney koşulları, 2ATP ve PdNP'ler ile modifiye işlemlerinden geçmiş kompozit kumaşların kullanılması ile optimize edildi. Ardından bu nitroaren bileşikleri için belirlenen koşullar, diğer PdNP biriktirilmiş P(2,3,4ATP) ile modifiyeli örneklerde de kullanıldı ve sonuçlar kıyaslamalı olarak sırasıyla sunuldu.

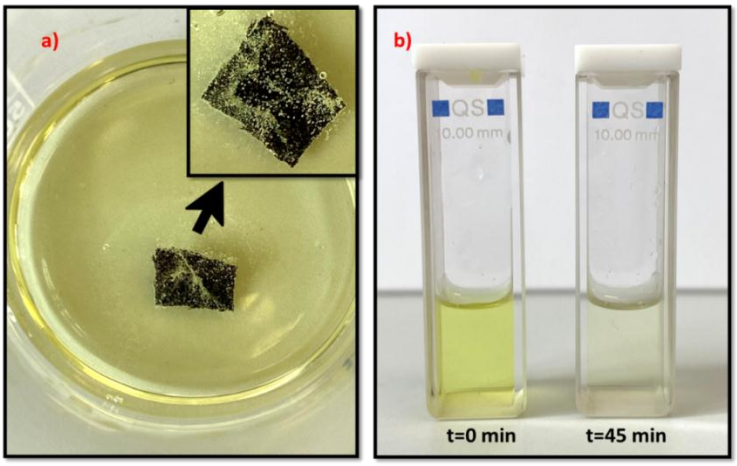
P2ATP ve PdNP içeren modifiyeli kompozitlerin 4-NA ve 2-NP moleküllerinin katalitik indirgenmesindeki performansları, UV-vis ölçümleri ve ardından ilgili moleküllerin maksimum λ_{max}: 385 nm ve λ_{max}: 420 nm'de karakteristik absorpsiyon pikleri ile incelenmiştir. Bu amaçla, farklı nitro bileşikleri ve $NaBH_4$ derişimlerinde, Pd/P2ATP/WSH kompozitinin indirgeme hız sabiti (k,dk^{-1}) ve indirgeme performansı (indirgeme verimi, %) ölçülerek deneyler gerçekleştirildi.

Şekil 4.29'da 4-NA ve 2-NP bileşiklerinin katalizör kumaşlar yokken $NaBH_4$ ile indirgenme tepkimesinin zamana bağlı UV-vis absorpsiyon değerleri sunulmuştur. Şekilde görüldüğü gibi, çözelti ortamına PdNP esaslı kompozit malzemeler eklenmediğinde, 4-NA ve 2-NP çözeltilerinin absorbansında önemli bir azalma olmamaktadır. Çözelti ortamında aşırı miktarda $NaBH_4$ indirgeni bulunmasına rağmen, tepkime ortamında katalizör madde bulunmadığında, bu bileşiklerin nitroaromatik bileşiklere kendiliğinden indirgenmediği açıkça görülmektedir. 60 dakika sonra bu bileşiklerin % indirgeme verimleri, 4-NA ve 2-NP için sırasıyla sadece %0,8 ve %18 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.29 PdNP tutturulmuş kompozit kumaşların yokluğunda a) 4-NA ve b) 2-NP çözeltilerinin zamana bağlı UV-vis spektrumları ([4-NA]: 0,72 mM, [2-NP]: 2 mM, nitroaren /NaBH4 mol oranı: 1/1000)

Nitroaren çözeltilerine ~0,0005 g PdNP içeren Pd/P2ATP/WSH kompozitinin eklenmesiyle, çözeltilerin renginin koyu sarıdan açık sarıya doğru hızla değiştiği ve $NaBH_4$ molekülünden H_2 gaz kabarcığı oluşum hızının arttığı gözlendi. Bu gözlemler, hazırlanan kompozit örneğinin katalizör rolünü ortaya koymaktadır. Bu gözlem, şekil 4.30'da verilen optik fotoğraflardan da açıkça görülmekte olup, gaz kabarcık oluşumunun özellikle kumaş yüzeyinde olduğu dikkat çekmektedir.



Şekil 4.30 4-NA çözeltisinin $NaBH_4$ varlığındaki indirgeme reaksiyonunda a) Pd metal nanoparçacıkları modifiye edilmiş P2ATP-WSH kumaşın katalizör olarak kullanılması ve H_2 gaz kabarcıkları b) çözelti renginin zamana bağlı olarak değişimi

4-NA ve 2-NP bileşiklerinin indirgenmesinde kullanılan $NaBH_4$ derişiminin belirlenmesi amacıyla, 4-NA ve 2-NP derişimleri sabit tutulup $NaBH_4$ derişimleri değiştirilmiş, tepkimede katalizör olarak ~0,0005 g Pd içeren Pd/P2ATP/WSH kompozitleri kullanılmıştır. Kompozitlerin indirgenme verimi ve indirgenme hız sabiti, zamana bağlı olarak alınan UV-vis spektrumlarından hesaplanmış ve sonuçlar çizelge 4.3'de sunulmuştur. Buna göre, her iki nitroaren bileşiği için, $NaBH_4$ derişimi nitroaren bileşiğine göre 1000 kat fazla alındığında, her iki nitroaren çözeltisinde en yüksek indirgeme verim değerlerine (%) ulaşıldığı gözlenmiştir. Bu nedenle, seçilen Pd/P2ATP/WSH kompozitine en yüksek indirgeme verimini (%) sağlayan bu $NaBH_4$ derişimi koşulu, çalışmada kullanılan diğer katalizör kompozitlerin tüm nitroaren bileşiklerinin katalitik indirgeme araştırmaları için de seçilmiştir.

Çizelge 4.3 $NaBH_4$ derişimine sahip Pd/P2ATP/WSH kompozitlerinin hız sabiti ve indirgeme verimi (%) değerlerindeki değişimler

giriş	Nitro bileşiği	C_{NA} (mM)	C_{NaBH4} (mM)	k/dk^{-1}	indirgeme (%) 45 dk
1	4-NA	0,72	15	0,006	62,5
2	4-NA	0,72	31,5	0,049	73,8
3	4-NA	0,72	63	0,061	40,0
4	***4-NA***	***0,72***	***720***	***0,066***	***80,1***
5	2-NP	2,0	200	0,55	80,2
6	***2-NP***	***2,0***	***2000***	***0,23***	***93,0***

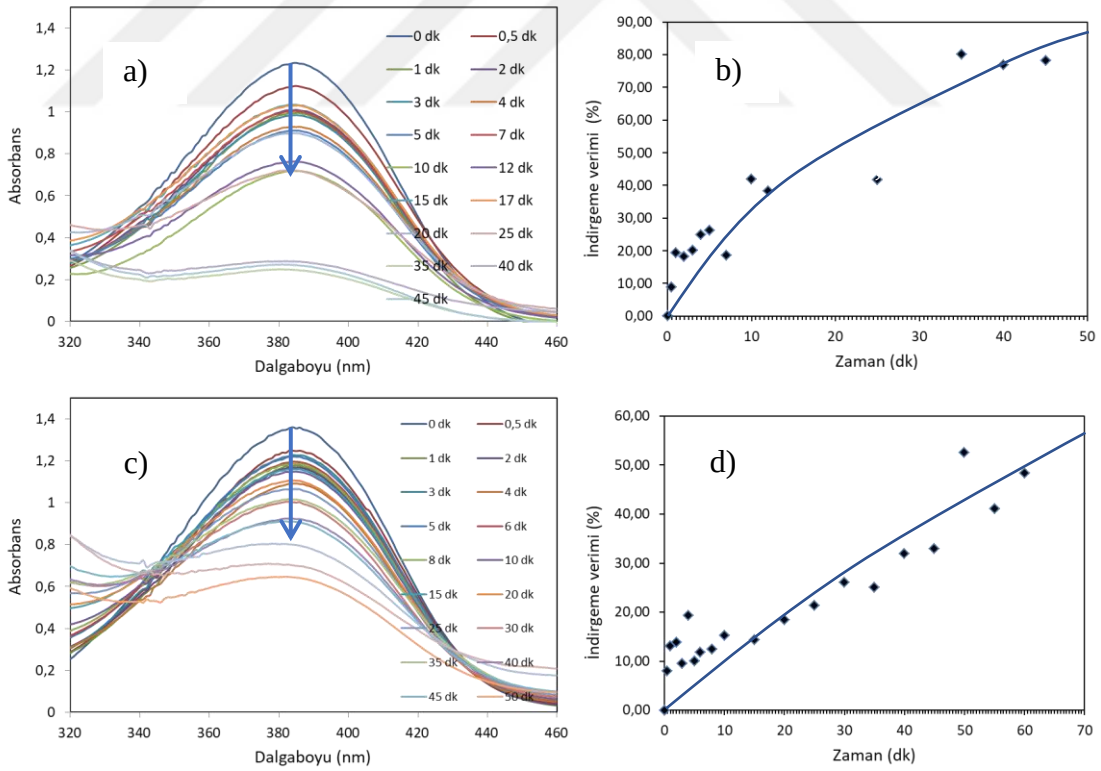
Katalizör*: 4,8 mM (~0,0005 g) Pd parçacıkları içeren 0,010 g Pd/P2ATPWSH kompozit kumaş

Çizelge 4.3'e bakıldığında 4-NA ve 2-NP çözeltileri için 1000 kat $NaBH_4$ derişimi alındığında her iki nitroaren çözeltisinde de en yüksek indirgeme verim değerlerine (%) ulaşılmıştır. Bu nedenle, kompozite en yüksek indirgeme verimini (%) sağlayan bu $NaBH_4$ koşulu, çalışmada aşağıdaki katalitik indirgeme araştırmaları için ayrıca seçilmiştir.

Çalışma için en uygun $NaBH_4$ derişiminin belirlenmesinden sonra, çalışmada hazırlanan PdNP içeren diğer tüm kompozit örneklerinin sırayla 4-NA, 2-NP, 4-NAni ve 4-NT bileşiklerinin katalitik indirgenme tepkimelerindeki performansları, zamana bağlı UV-vis spektrumları ile takip edilmiş ve sonuçları şekil 4.31-4.42 aralığında verilen grafiklerde sunulmuştur.

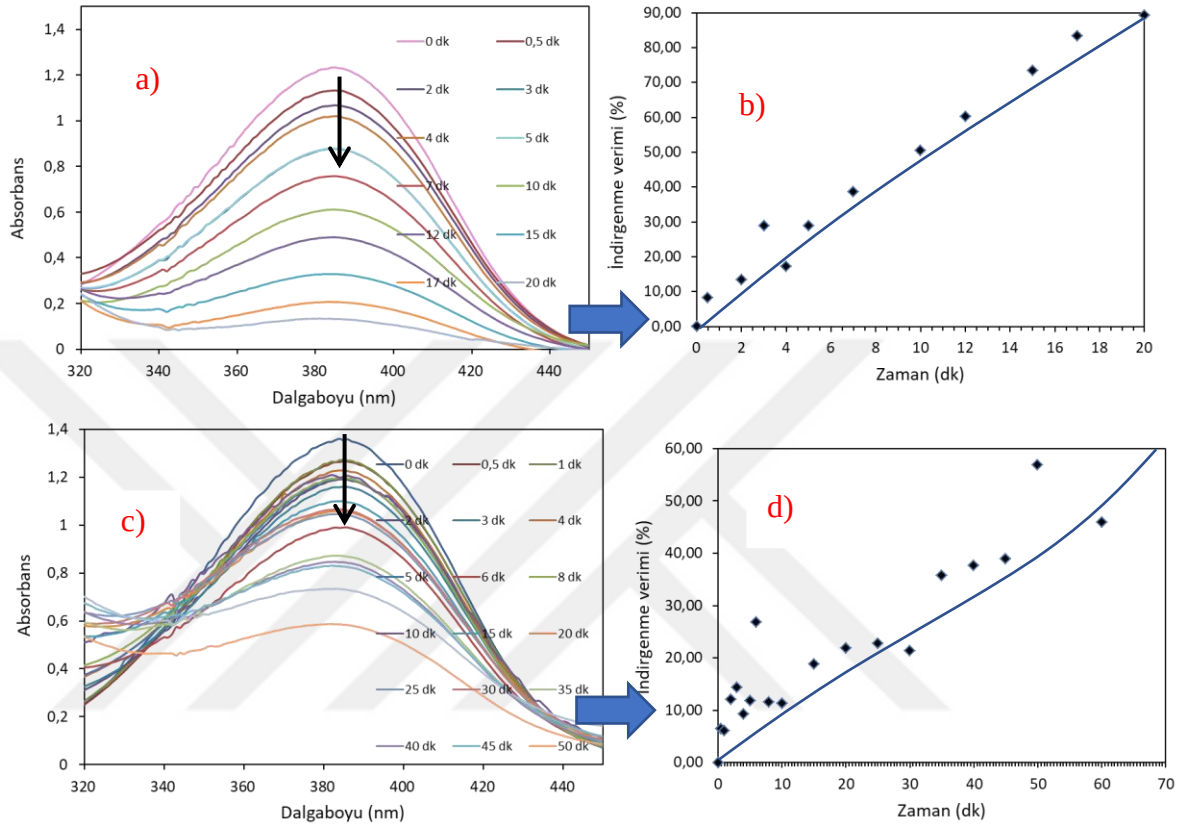
Şekil 4.31-4.33 aralığında, çalışmada hazırlanan PdNP içeren tüm kompozitlerin, $NaBH_4$ varlığında 4-NA çözeltilerinin indirgenme tepkimesindeki katalizör performansı, 4-NA çözeltilerinin zamana bağlı UV-vis spektrumlarından hesaplanan indirgeme verimi (%) cinsinden hesaplanmıştır.

Bunlardan şekil 4.31'de verilen Pd/P2ATP/WSH ve Pd/P2ATP-*g*-WSH'a ait sonuçlar incelendiğinde, kompozitlerin sırayla %82 (45 dk) ve %55 (50 dk) verimle 4-NA'yı *p*-FDA'ya indirgediği gözlenmiştir.



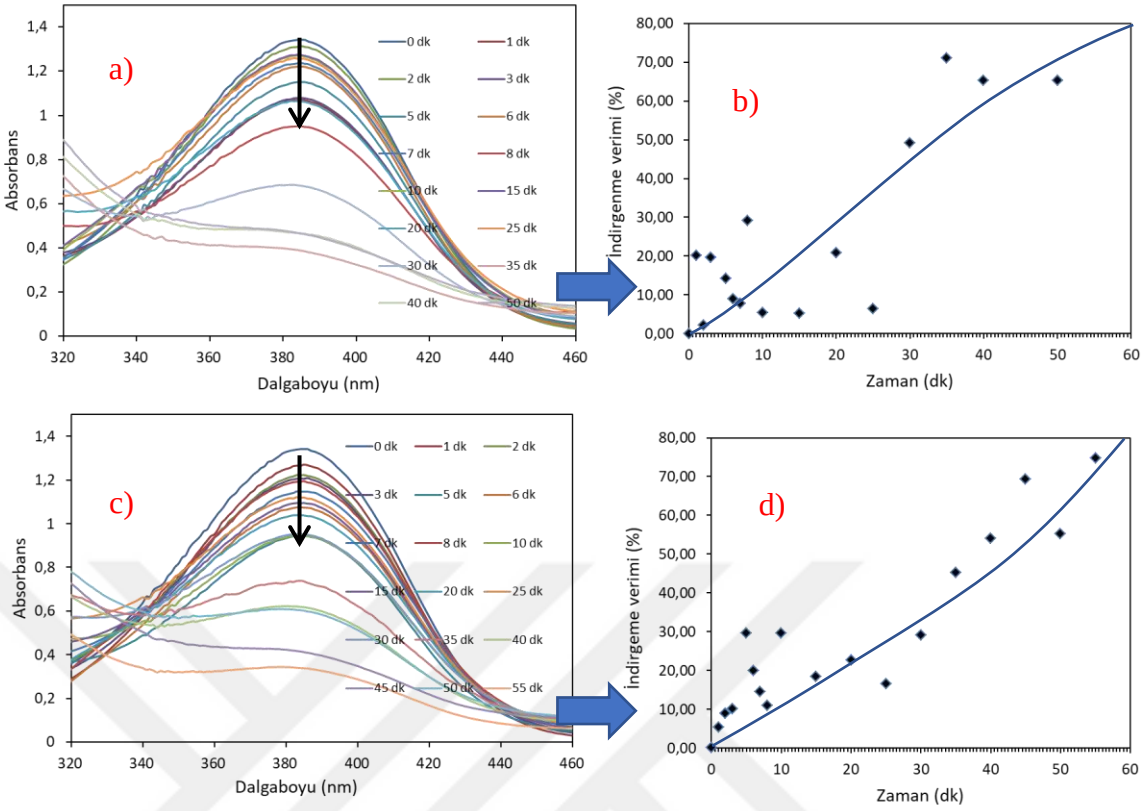
Şekil 4.31 $NaBH_4$ varlığında katalitik olarak indirgenmiş 4-NA çözeltilerinin zamana bağlı UV-vis spektrumları a), b) Pd/P2ATP/WSH ve c), d) Pd/P2ATP-*g*-WSH

Şekil 4.32'de Pd/P3ATP/WSH ve Pd/P3ATP-*g*-WSH kompozitlerinin 4-NA katalitik indirgeme tepkimesine ait sonuçları verilmiştir, Buna göre, kompozitlerin sırayla %90 (20 dk) ve %60 (50 dk) verimle 4-NA'yı *p*-FDA'ya indirgediği elde edilmiştir.



Şekil 4.32 $NaBH_4$ varlığında katalitik olarak indirgenmiş 4-NA çözeltilerinin zamana bağlı UV-vis spektrumları a), b) Pd/P3ATP/WSH ve c), d) Pd/P3ATP-*g*-WSH

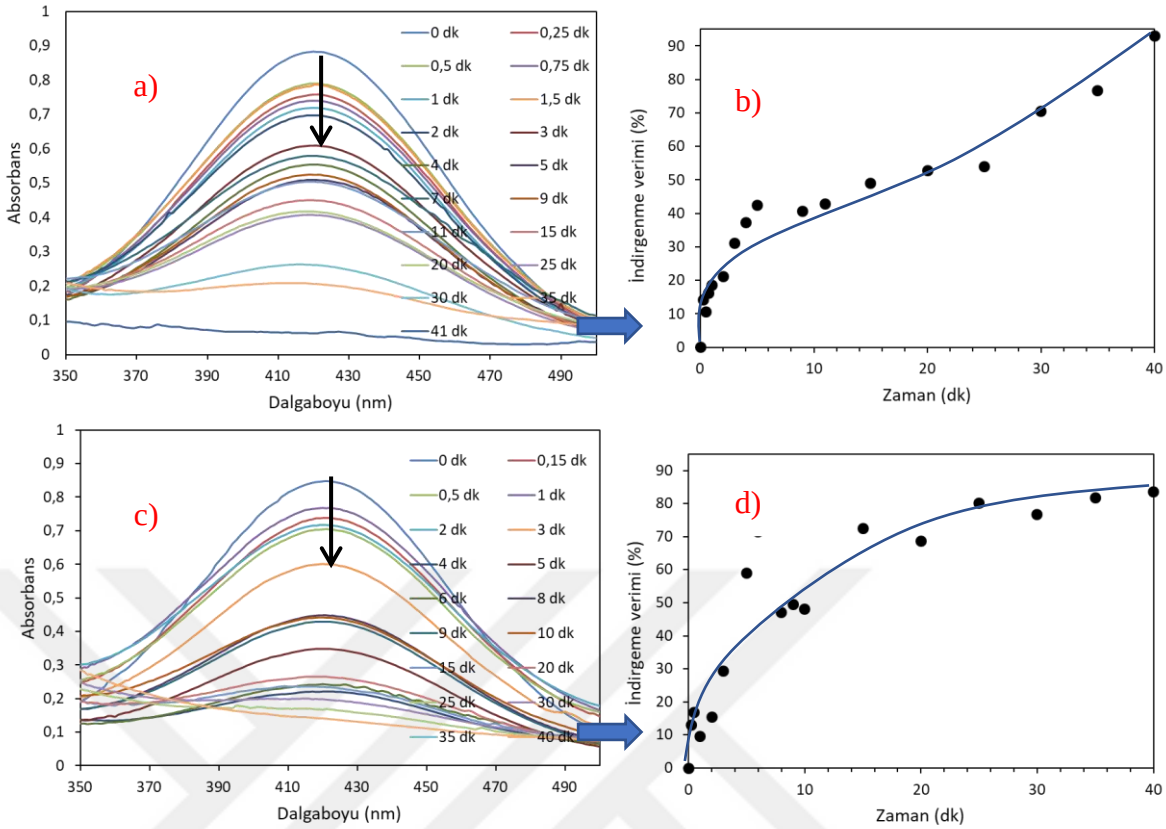
Şekil 4.33'de Pd/P4ATP/WSH ve Pd/P4ATP-*g*-WSH kompozitlerinin 4-NA katalitik indirgeme tepkimesine ait veriler sunulmuştur. Kompozitlerin en yüksek performans gösterdiği değerler, sırayla %80 (50 dk) ve %75 (55 dk) olarak kaydedilmiştir.



Şekil 4.33 $NaBH_4$ varlığında katalitik olarak indirgenmiş 4-NA çözeltilerinin zamana bağlı UV-vis spektrumları a), b) Pd/P4ATP/WSH ve c), d) Pd/P4ATP-*g*-WSH

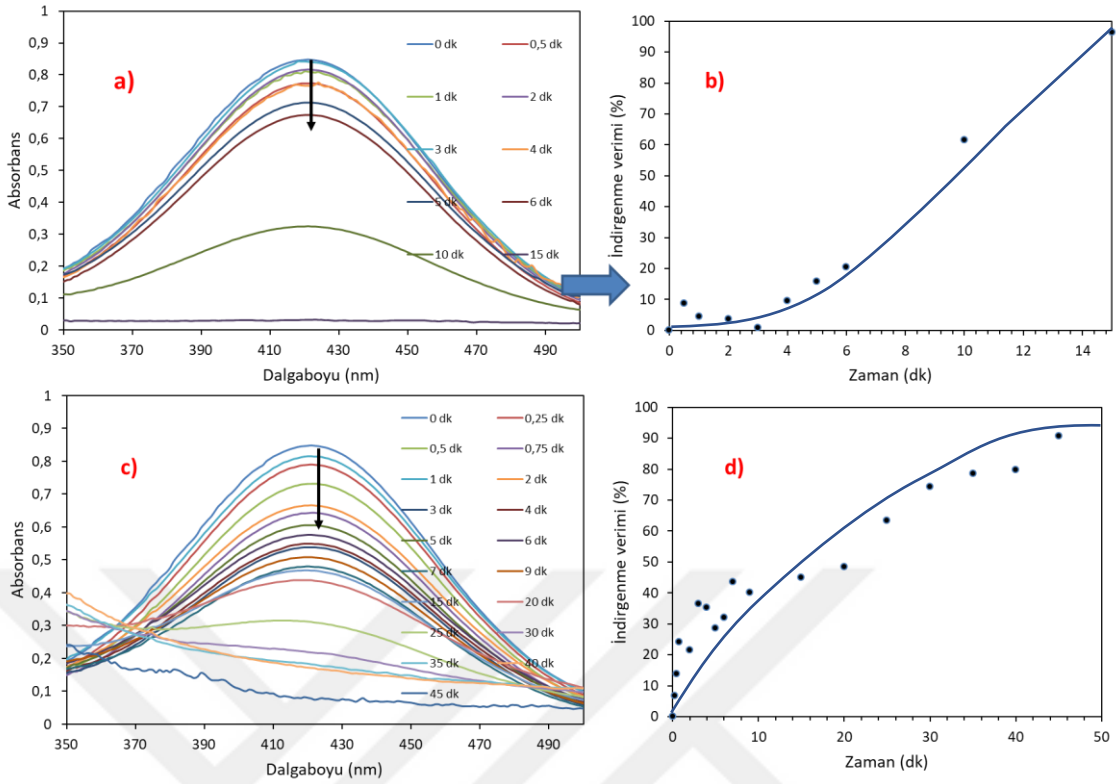
Şekil 4.34-4.36 aralığında, çalışmada hazırlanan PdNP içeren tüm kompozitlerin, $NaBH_4$ varlığında 2-NP çözeltilerinin indirgenme tepkimesindeki katalizör performansı, 2-NP çözeltilerinin zamana bağlı UV-vis spektrumlarından hesaplanan indirgeme verimi (%) olarak sunulmuştur.

Bunlardan ilki olan PdNP biriktirilmiş Pd/P2ATP/WSH ve Pd/P2ATP-*g*-WSH kompozitlerinin 2-NP çözeltilerinin katalitik indirgeme tepkimesindeki değerleri, şekil 4.34'de görülmektedir. Buna göre, kompozitlerin en yüksek performans değerleri, sırayla %90 (41 dk) ve %80 (40 dk) olarak bulunmuştur.



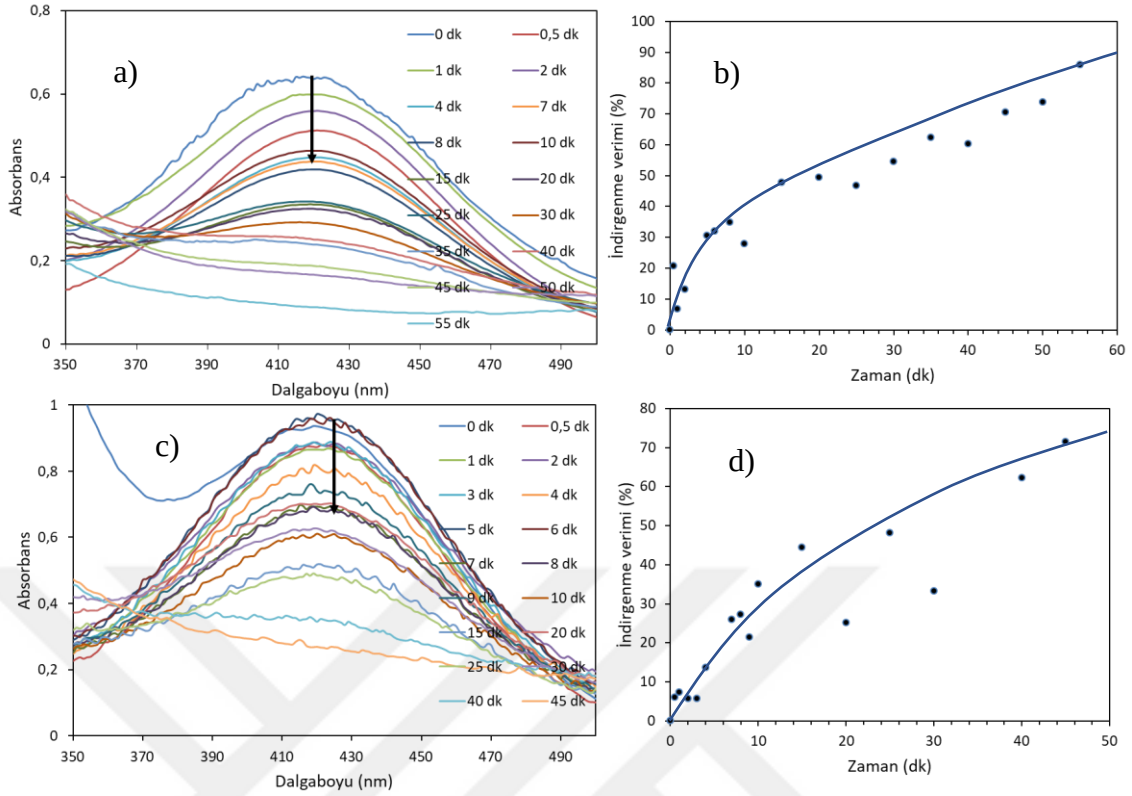
Şekil 4.34 $NaBH_4$ varlığında 2-NP çözeltilerinin katalitik olarak indirgenmesinin zamana bağlı değişen UV-vis spektrumları a), b) Pd/P2ATP/WSH ve c), d) Pd/P2ATP-*g*-WSH

PdNP biriktirilmiş Pd/P3ATP/WSH ve Pd/P3ATP-*g*-WSH kompozitlerinin $NaBH_4$ varlığında 2-NP çözeltilerinin zamana bağlı UV-vis spektrumları şekil 4.35'de görülmektedir. Pd/P3ATP/WSH'a ait sonuçlar incelendiğinde, 15 dakika gibi kısa bir sürede %90 indirgenme verimiyle reaksiyonun bittiği gözlenmiştir. Pd/P3ATP-*g*-WSH'da ise 45 dakikada ve %90 indirgenme verimiyle reaksiyonun bittiği yani katalitik olarak 2-NP'nin 2-Aminofenole indirgendiği gözlenmiştir. Pd/P3ATP/WSH'ın katalitik olarak çok güçlü olduğu ve kopolimere kıyasla 15 dakikada katalitik indirgenmenin gerçekleştiği görülmektedir.



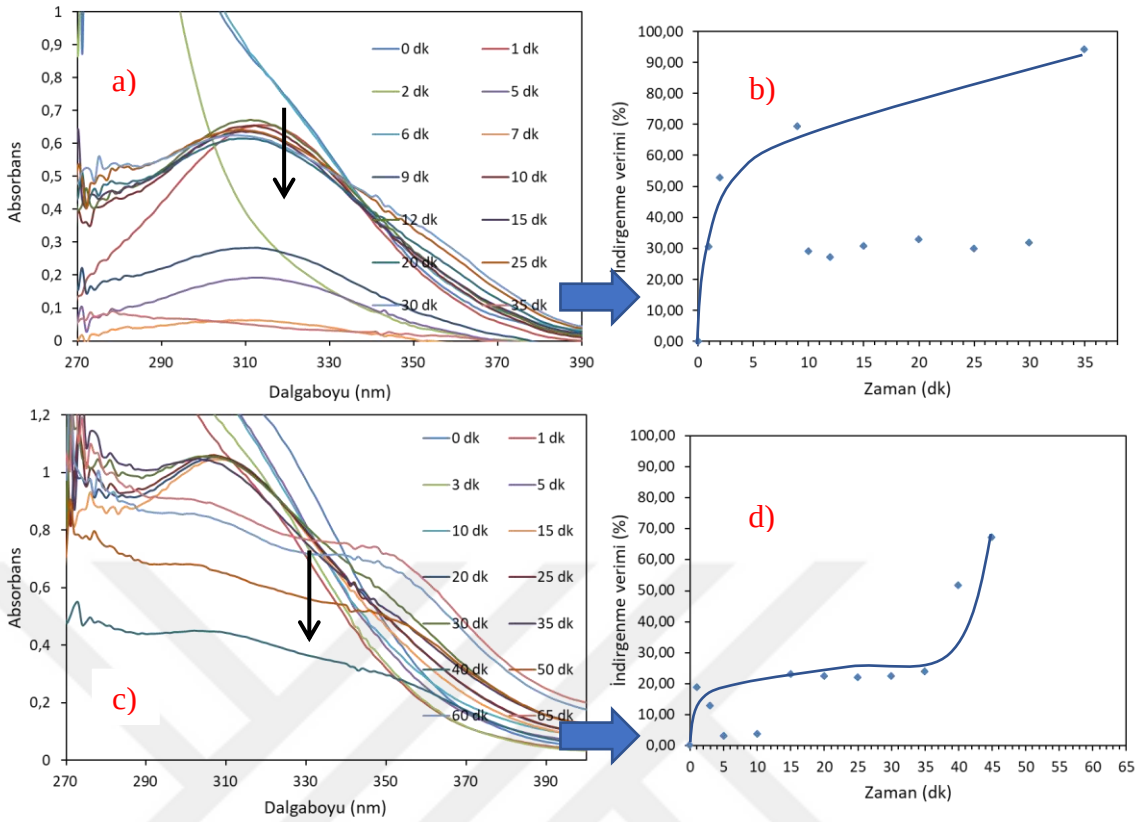
Şekil 4.35 $NaBH_4$ varlığında 2-NP çözeltilerinin katalitik olarak indirgenmesinin zamanla değişimini gösteren UV-vis spektrumları a), b) Pd/P3ATP/WSH ve c), d) Pd/P3ATP-*g*-WSH

Şekil 4.36'da Pd/P4ATP/WSH ve Pd/P4ATP-*g*-WSH kompozitlerinin 2-NP çözeltisinin katalitik indirgeme tepkimesine ait sonuçları verilmiştir, Buna göre, kompozitlerin sırayla %88 (55 dk) ve %72 (45 dk) verimle 2-NP'yi 2-Aminofenol'e indirgediği elde edilmiştir.



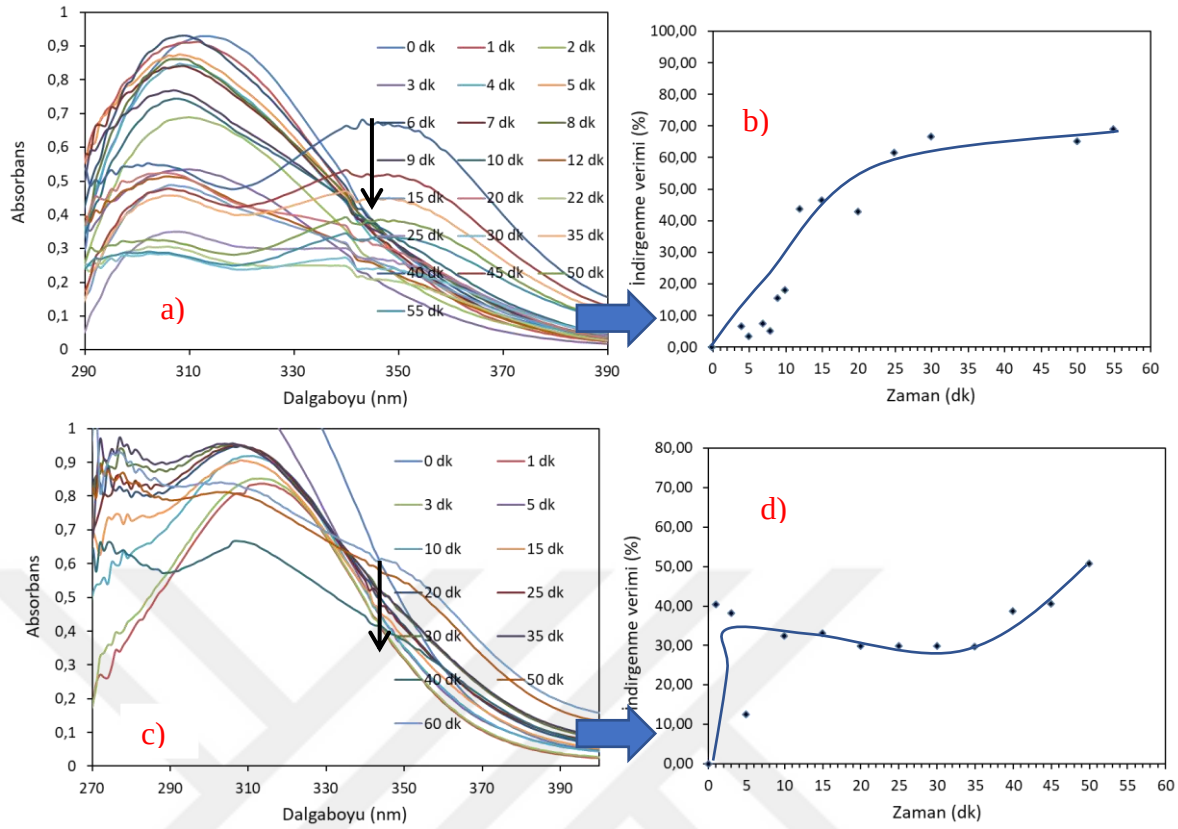
Şekil 4.36 $NaBH_4$ varlığında 2-NP çözeltilerinin katalitik olarak indirgenmesinin zamanla değişimini gösteren UV-vis spektrumları a), b) Pd/P4ATP/WSH ve c), d) Pd/P4ATP-*g*-WSH

Şekil 4.37-4.39 aralığında, PdNP biriktirilmiş kompozitlerin 4-NAni çözeltisini $NaBH_4$ varlığında katalitik olarak indirgenme performansları sıralı olarak verilmiştir. Bunlardan ilki olan şekil 4.37'de, Pd/P2ATP/WSH ve Pd/P2ATP-g-WSH kompozitlerinin performansları gösterilmiş olup, kompozitlerin sırayla %90 (35 dk) ve %70 (45 dk)'lık verimler ile 4-NAni'nin p-anisidin'e katalitik indirgediği gözlenmiştir, Bu örneklerin indirgeme verimi değerlerinin zamanla düzenli bir değişme vermediği de görülmüştür.



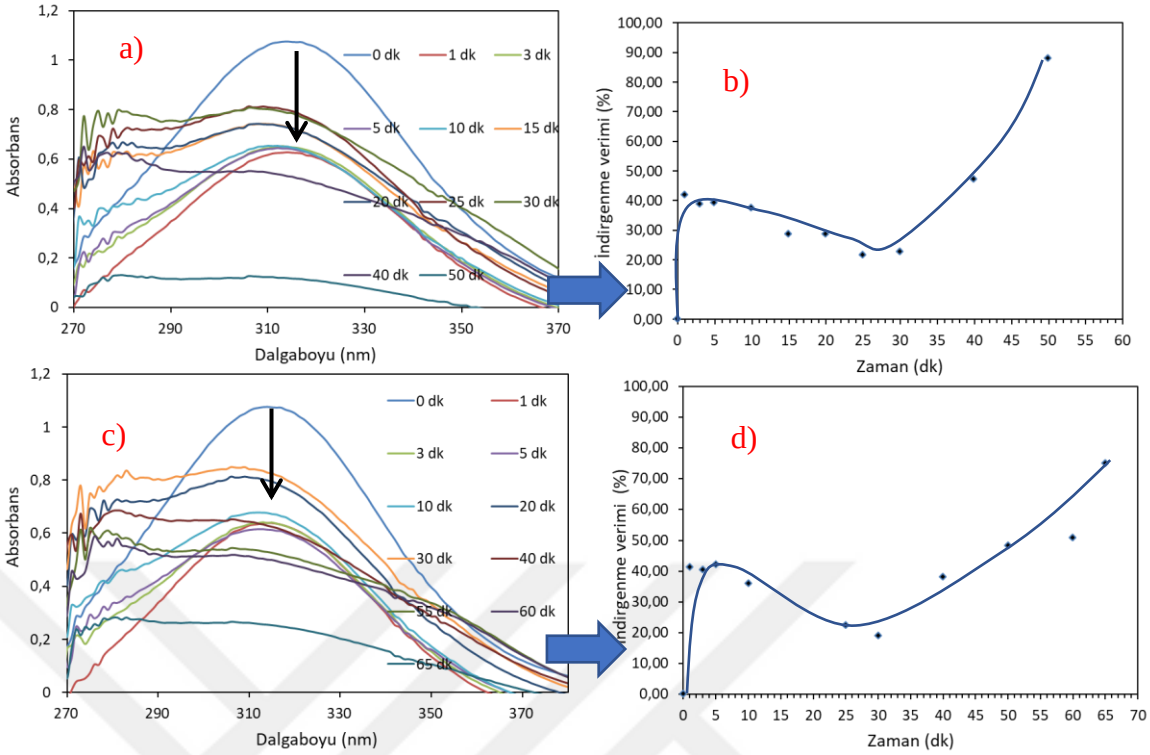
Şekil 4.37 $NaBH_4$ varlığında 4-NAni çözeltilerinin katalitik olarak indirgenmesinin zamanla değişimini gösteren UV-vis spektrumları a), b) Pd/P2ATP/WSH ve c), d) Pd/P2ATP-*g*-WSH

Pd/P3ATP/WSH ve Pd/P3ATP-*g*-WSH kompozitlerinin 4-NAni çözeltilerini indirgeme performansları incelendiğinde (Şekil 4.38), Pd/P3ATP/WSH'in 55 dakikada %70 verimle tepkimeyi tamamladığı, Pd/P3ATP-*g*-WSH'nin ise 50 dakikada %55 verimle çalıştığı elde edilmiştir.



Şekil 4.38 $NaBH_4$ varlığında 4-NAni çözeltilerinin katalitik olarak indirgenmesinin zamanla değişimini gösteren UV-vis spektrumları a), b) Pd/P3ATP/WSH ve c), d) Pd/P3ATP-*g*-WSH

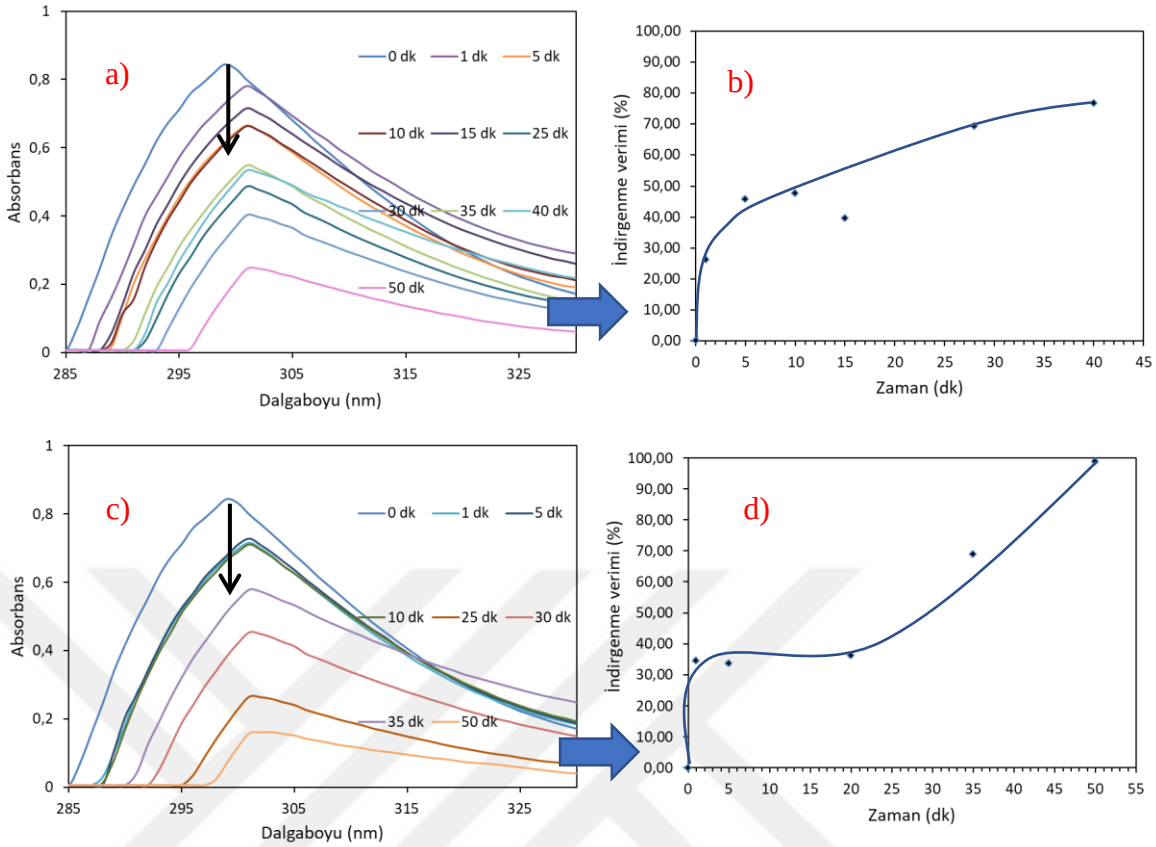
4-NAni çözeltisinin indirgenmesinde Pd/P4ATP/WSH kompozitinin 50. dakika sonunda %90 verime sahip olduğu, Pd/P4ATP-*g*-WSH'in ise 65 dakikada %80 indirgenme verimiyle tepkimeyi tamamladığı şekil 4.39'da görülmektedir.



Şekil 4.39 $NaBH_4$ varlığında 4-NAni çözeltilerinin katalitik olarak indirgenmesinin zamanla değişimini gösteren UV-vis spektrumları a), b) Pd/P4ATP/WSH ve c), d) Pd/P4ATP-*g*-WSH

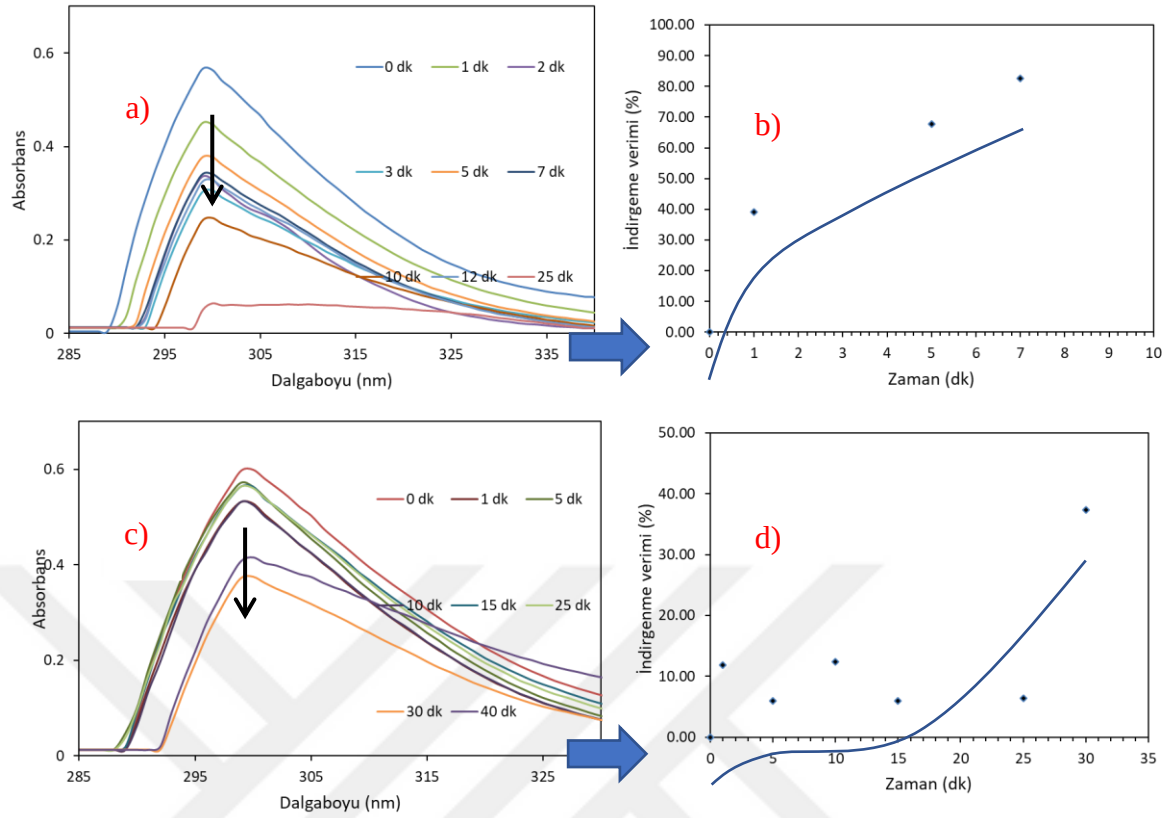
Şekil 4.40-4.42 aralığında, PdNP kompozitlerin 4-NT çözeltisini $NaBH_4$ varlığında katalitik olarak p-toluidine indirgenme performansları sıralı olarak verilmiştir.

Bunlardan ilki olan şekil 4.40'da, Pd/P2ATP/WSH ve Pd/P2ATP-*g*-WSH kompozitlerinin performansları değerlendirildiğinde, kompozitlerin sırayla %75 (40 dk) ve %95 (50 dk)'lık verimler ile tepkimeyi tamamladıkları bulunmuştur.



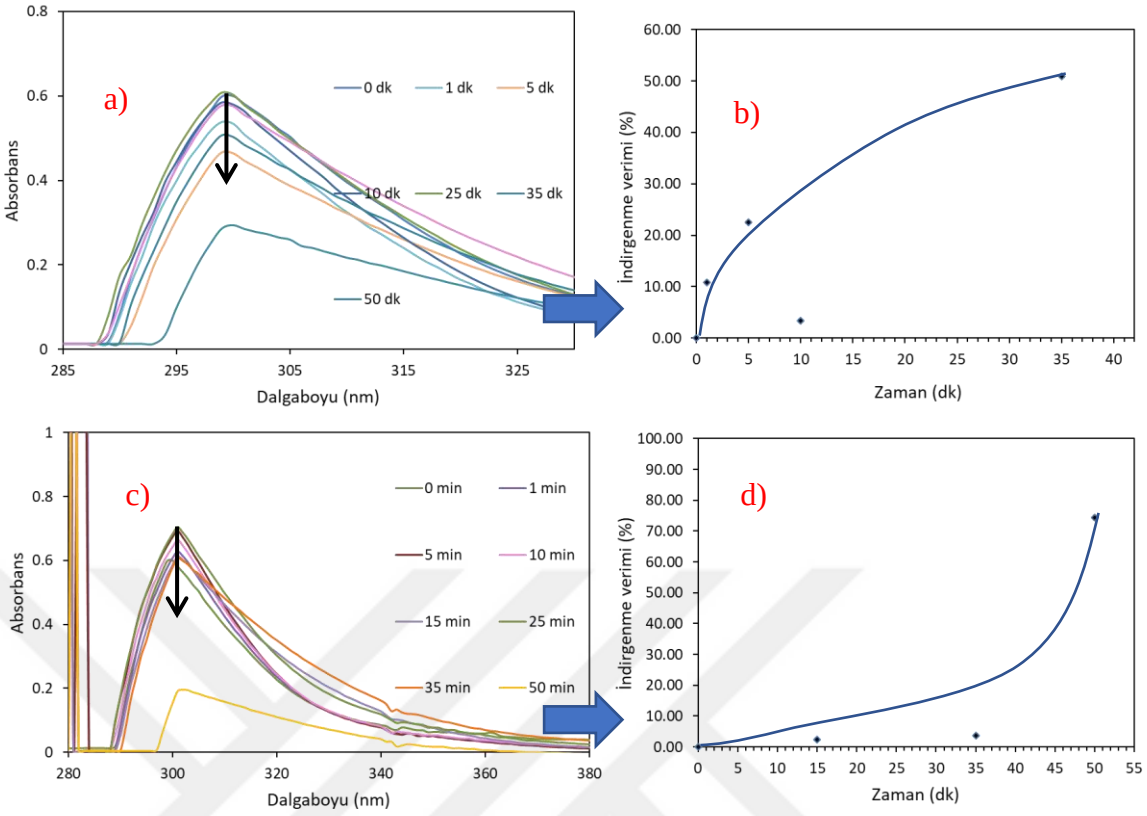
Şekil 4.40 $NaBH_4$ varlığında 4-NT çözeltilerinin katalitik olarak indirgenmesinin zamanla değişimini gösteren UV-vis spektrumları a), b) Pd/P2ATP/WSH ve c), d) Pd/P2ATP-*g*-WSH

Şekil 4.41'de verilen Pd/P3ATP/WSH ve Pd/P3ATP-*g*-WSH kompozitlerinin 4-NT çözeltilerini indirgeme performansları incelendiğinde, kompozitlerin sırayla %80 (7 dk) ve %40 (30 dk)'lık verimler ile tepkimeyi katalizledikleri elde edilmiştir.



Şekil 4.41 $NaBH_4$ varlığında 4-NT çözeltilerinin katalitik olarak indirgenmesinin zamanla değişimini gösteren UV-vis spektrumları a), b) Pd/P3ATP/WSH ve c), d) Pd/P3ATP-*g*-WSH

Pd/P4ATP/WSH ve Pd/P4ATP-*g*-WSH kompozitlerinin 4-NT çözeltilerini indirgeme performansları incelendiğinde, kompozitlerin sırayla 35 ve 50 dakika sonunda %50 ve %80'in üzerinde bir verimle indirgeme tepkimesini katalizledikleri şekil 4.42'de görülmektedir.



Şekil 4.42 $NaBH_4$ varlığında 4-NT çözeltilerinin katalitik olarak indirgenmesinin zamanla değişimini gösteren UV-vis spektrumları a), b) Pd/P4ATP/WSH ve c), d) Pd/P4ATP-*g*-WSH

Sonuç olarak, bu tez çalışması kapsamında hazırlanan PdNP ile biriktirilmiş P(2,3,4ATP) modifiyeli kompozitlerin katalitik performansları toplu olarak değerlendirildiğinde, polimer kompozit şeklinde hazırlanma sonrası metal nanoparçacık biriktirilen örneklerde görece daha yüksek katalitik indirgeme verimlerinin elde edildiği bulundu (Çizelge 4.4). Bu örneklerin, nitroaren bileşiklerini aminoarenlere daha kısa sürede indirgedikleri, bir başka deyişle, daha hızlı bir şekilde indirgedikleri de tespit edildi.

Çizelgede yer alan bazı katalizör kompozitlerin indirgeme verimi zaman grafiklerinde doğrusal bir değişme olmadığından, yalancı 1. Derece üzerinden, $\ln_{co}/c$-t grafiklerinden çizilen doğrunun eğiminden hesaplanan indirgeme hız sabiti (k, dk^{-1}) verileri sunulamamıştır.

NP'lerin katalitik aktivitesinin, parçacıkların boyut, şekil/morfoloji, biriktirme homojenliği ve çevrelendiği ortam tarafından koordine olup olmadığı, stabilizasyon durumu dahil olmak üzere çok çeşitli faktörlerden etkilendiği bilinmektedir (Geng ve Du 2014, Erdoğan 2020, Chatterjee ve Bhattacharya 2021). Yukarıda özetlendiği üzere, bu tez çalışmasında her ne kadar birbirine yakın kimyasal yapıya sahip PATP polimerleri ve NP'ler WSH kumaşları üzerine biriktirilmiş olsa da, kullanılan biriktirme yaklaşımları nedeniyle kompozitlerin nitroarenlere karşı farklı katalitik performanslar sergilediği açıkça görülmektedir. Özellikle aşağıda sunulan çizelgeden de görüldüğü üzere, aşı modifiye kumaşlar üzerine NP biriktirilen örneklerde neredeyse tüm nitroaren bileşiklerine karşı elde edilen nispeten düşük katalitik aktivitenin aşı ile modifiye edilmiş numunelerin nispeten düşük NP katkısından (g ölçeğinde) kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Çünkü aşı modifiye kumaşların XPS sonuçlarından da anlaşılacağı gibi, NP'lerin yüzeye tutunmasından sorumlu olan serbest SH grupları, WSH kumaşa kovalent bağlanma için harcanmıştır. Bu nedenle, PdNP kumaşların iç kısımlarında daha fazla birikmiş olabilir, bu da kumaş dokusunda güçlü etkileşim/koordinasyon ile stabilize NP oluşumuna işaret etmektedir. Bu durum, PdNP yüzeyinin $NaBH_4$'ten nitroarenlere elektron transfer yeteneğini sınırlamış ve daha az etkili bir katalitik performansa neden olmuş olabilir.

Diğer yandan, polimer kompozit şeklinde hazırlanan örnekler üzerine biriktirilen küçük parçacık boyutuna sahip PdNP, kumaşların iç kısımlardan ziyade kumaş yüzeyinde muhtemelen daha fazla birikmiş, böylece kompozit için daha yüksek indirgeme verimleri (%) sağlayan daha verimli bir katalizör yüzeyi sağlamış olabilir.

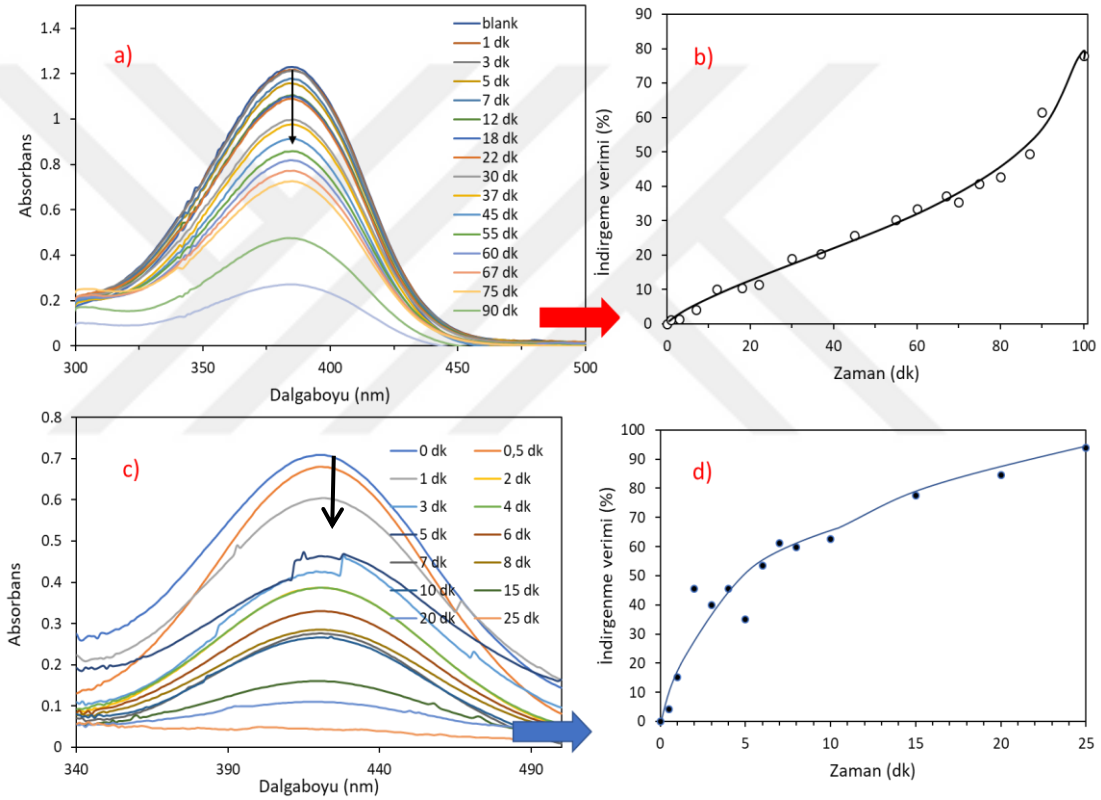
Çizelge 4.4 Kompozitlerin indirgeme oranı hız sabiti (k,dk-1) ve en yüksek indirgeme verimi (%) değerleri

Katalizör*	İndirgeme hız sabiti k/dk^{-1} ve en yüksek indirgeme verimi (%)			
	4-NA	2-NP	4-NAni	4-NT
Pd/P2ATP/WSH	0,061 82 (45 dk)	0,119 93,0 (40 dk)	0,039 95,9 (35 dk)	0,039 76,4 (40 dk)
Pd/P2ATP-*g*-WSH	0,011 52,5 (45 dk)	0,093 83,5 (40 dk)	0,015 66,9 (45 dk)	0,031 98,8 (50 dk)
Pd/P3ATP/WSH	0,095 89,3 (20 dk)	0,152 96,3 (15 dk)	0,025 68,9 (55 dk)	- 82,6 (7 dk)
Pd/P3ATP-*g*-WSH	0,057 56,8 (50 dk)	0,045 90,6 (45 dk)	0,013 50,7 (50 dk)	- 37,9 (30 dk)
Pd/P4ATP/WSH	0,022 65,3 (50 dk)	0,029 85,9 (55 dk)	0,026 88,0 (50 dk)	0,013 50,9 (35 dk)
Pd/P4ATP-*g*-WSH	0,048 74,8 (55 dk)	0,024 71,4 (45 dk)	0,012 74,6 (65 dk)	0,014 74,4 (50 dk)
Pd/2ATP/WSH	0,074 92,4 (20 dk)	0,106 93,9 (25 dk)	0,190 65,7 (7 dk)	0,099 99,3 (35 dk)
Pd/3ATP/WSH	0,1 85,7 (25 dk)	0,048 95,1 (35 dk)	0,100 56,5 (12 dk)	0,096 99 (35 dk)
Pd/4ATP/WSH	0,857 96,1 (4 dk)	0,079 91,4 (20dk)	0,344 78,6 (5dk)	0,100 99 (40 dk)

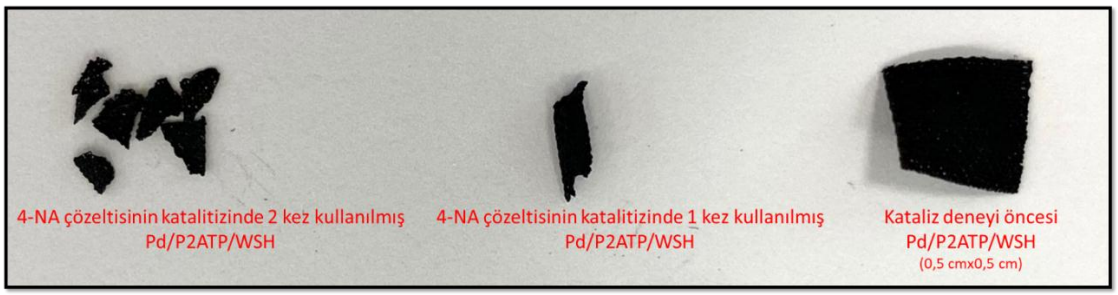
Çalışmada hazırlanan PdNP biriktirilmiş kompozitlerin nitroarenlerin $NaBH_4$ varlığında katalitik indirgeme tepkimesinde yeniden kullanılabilirliğinin tespit edilebilmesi amacıyla, tüm kompozitler arasında daha önce görece yüksek katalitik aktivite gösteren örneklerden seçilerek, 4-NA ve 2-NP bileşiklerinin indirgeme tepkimelerinde tekrar kullanıldı. Buna göre sonuçlar şekil 4.43-4.45 aralığında sunulmuştur.

Şekil 4.43'de Pd/P2ATP/WSH kompozitinin 4-NA ve 2-NP çözeltilerinin katalitik indirgenme tepkimesindeki yeniden kullanılabilirliğine ait sonuçlar sunulmuştur. Buna

göre, daha önce 4-NA çözeltisinin indirgenme tepkimesinde 45. dakikanın sonunda en yüksek %82 indirgenme verimi elde edilen kompozitin, ikinci kullanımında daha yavaş ancak daha düzenli bir eğilimde 100. dakikanın sonunda en yüksek %80 verim elde edildiği bulundu. Daha önce 2-NP çözeltisinde kullanılan Pd/P2ATP/WSH kompozitin tekrar kullanılabilirlik sonucu incelendiğinde, 25. dakikanın sonunda %90 verimle katalitik aktivite gösterdiği görüldü. Ancak kompozitlerin iki kullanım sonunda, kırılgan ve sert bir yapı aldığı ve çözelti içinde parçalandığı tespit edildiğinden 3. kez yeniden kullanılamadı (Şekil 4.44).

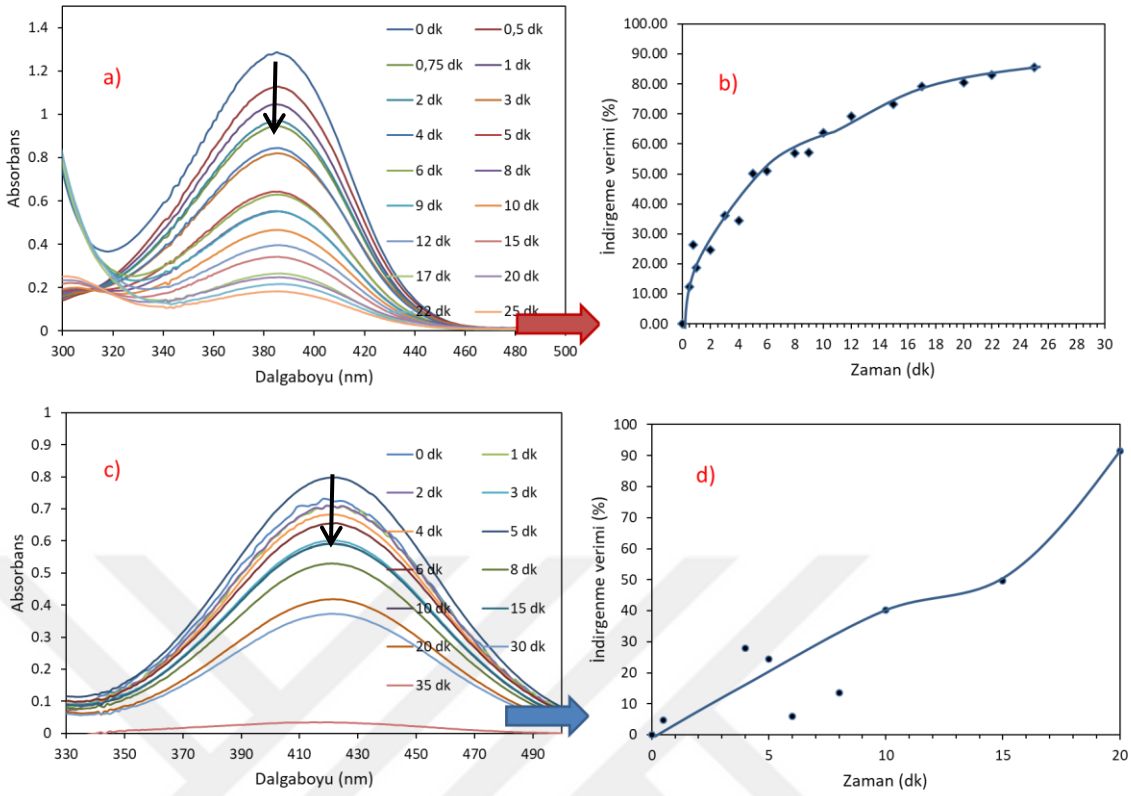


Şekil 4.43 Pd/P2ATP/WSH kompozitinin, a) ve b) 4-NA, c) ve d) 2-NP çözeltilerinin katalitik indirgenme tepkimesindeki yeniden kullanılabilirliğine ait zamana bağlı UV-vis spektrumu



Şekil 4.44 4-NA çözeltisinin katalizinde kullanılmış Pd/P2ATP/WSH kompozitlerinin fotoğraf görüntüsü

Şekil 4.45'de Pd/P3ATP/WSH kompozitinin 4-NA ve 2-NP çözeltilerinin katalitik indirgenme tepkimesindeki yeniden kullanılabilirliğine ait sonuçlar sunulmuştur. Buna göre, daha önce 4-NA çözeltisinin indirgenme tepkimesinde 20. dakikanın sonunda en yüksek %90 indirgenme verimi elde edilen kompozitin, ikinci kullanımında düzenli bir eğilimde 25. dakikanın sonunda en yüksek %80 verime sahip olduğu görüldü. Daha önce 2-NP çözeltisinde kullanılan Pd/P3ATP/WSH kompozitinin tekrar kullanılabilirliğinde ise, 20. dakikanın sonunda %80'lik bir katalitik aktivite gözlendi. Ancak bu kompozitlerin de iki kullanım sonunda, kırılgan ve sert bir yapı aldığı ve çözelti içinde parçalandığı tespit edildiğinden 3. kez yeniden kullanılamadı.



Şekil 4.45 Pd/P3ATP/WSH kompozitinin, a) ve b) 4-NA, c) ve d) 2-NP çözeltilerinin katalitik indirgenme tepkimesindeki yeniden kullanılabilirliğine ait zamana bağlı UV-vis spektrumu

5. SONUÇ

Yünün kimyasal indirgeme işlemi, konjuge P2,3,4-ATP polimeri içeren tiyol gruplarıyla çapraz bağlanma için kimyasal olarak çekici bir yüzey oluşumunu sağladı, 2,3,4-ATP immobilizasyonu, oksidan olan APS derişimini ve polimerizasyon süresi gibi polimerizasyon araştırması parametreleri, WSH kumaşlardaki 2,3,4-ATP polimerizasyon ilerlemesinin farklı kimyasal doğasını ortaya çıkardı.

En sürdürülebilir tekstil malzemelerinden biri olan yün kumaşın, iki farklı kimyasal modifikasyon işlemiyle pratik olarak verimli bir katalizör malzemeye dönüştürüldüğü bu tez çalışma ile kanıtlanmıştır.

Ayrıca bu tez çalışmasında, sürdürülebilir kaynaklardan elde edilen yün kumaşların basit fiziksel ve kimyasal işlem basamaklarını takiben üzerlerinde değerli Pd nanoparçacıklarının biriktirilmesi ile uygulanabilirliği kolay, yüksek verimlerde katalizör malzemenin geliştirilebileceği ortaya konulmuştur. Akabinde hazırlanan PdNP içeren kompozitlerin iki kez kullanılması sonrasında bile oldukça yüksek katalitik aktivite gösterdiği gözlenmiştir.

Yünün kimyasal indirgeme işlemi, konjuge P2ATP polimerini içeren tiyol gruplarıyla çapraz bağlanma için kimyasal olarak çekici bir yüzeyin oluşmasını sağladı.

P2,3,4-ATP ve WSH kumaşlar arasındaki kopolimer ve kompozit oluşum gibi yapısal değişiklikler, Pd'nin oksidasyon durumu ve Pd'yi çevreleyen kimyasal ortamı FTIR ve XPS bulguları ile başarıyla onaylandı. 2,3,4-ATP modifikasyon yaklaşımına bağlı olarak, kompozitlerin PdNP içeriği de farklılaşmıştır.

SEM mikrografları, düzgün kürelerden su damlacıkları benzeri yapılara geçerek kopolimer ve kompozit yüzeylerin mükemmel morfolojik varyasyonlarını açıkladı. Modifikasyonlardan sonra yünün mekanik özelliklerinde bozulma meydana gelse de,

kumaş örnekleri dokusunu korudu, bu da katalitik araştırmalar için kolayca geri kazanılabilir bir özellik sağladı.

Çalışmanın en tatmin edici sonuçlarından biri, yüzeyinde metal nanoparçacık biriktirilen kompozit kumaşların, 4-NA, 2-NP, 4-NT ve 4-NAni gibi nitroaren bileşiklerinin sırasıyla, p-PDA, 2-AP, p-toluidine ve p-anisidin'e katalitik indirgenmesinde gösterdiği performans, tekstilde giyim malzemesi olarak kullanılan yün kumaşın farklı bir kullanım potansiyeli olabileceği bu tez çalışmasıyla ispatlanmıştır.

KAYNAKLAR

Abd El-Salam, H. M., Azzam, E. M. S., & Aboad, R. S. (2018). Synthesis and characterization of poly (2-aminothiophenol-co-2-methylaniline)/silver nanoparticles as antisulfate-reducing bacteria. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 67(8), 501-508.

Ahmad, R., Hamid, R., & Osman, S. A. (2019). Physical and chemical modifications of plant fibres for reinforcement in cementitious composites. Advances in Civil Engineering, 2019.

Ahmed, H. B., El-Hawary, N. S., & Emam, H. E. (2017). Self-assembled AuNPs for ingrain pigmentation of silk fabrics with antibacterial potency. International journal of biological macromolecules, 105, 720-729.

Allafi, F., Hossain, M. S., Lalung, J., Shaah, M., Salehabadi, A., Ahmad, M. I., & Shadi, A. (2022). Advancements in applications of natural wool fiber. Journal of Natural Fibers, 19(2), 497-512.

Asquith, R. S., & Leon, N. H. (1977). Chemical reactions of keratin fibers. In Chemistry of natural protein fibers (pp. 193-265). Springer, Boston, MA.

Başbuğ, B., Kalkan Erdoğan, M., Karakışla, M., & Saçak, M. (2022). Easily Applicable Heterogeneous Catalyst from Sustainable Resources: Anchoring of Pd Nanoparticles onto Chemically Poly (2-amino thiophenol)-Modified Wool Fabrics. ACS Applied Polymer Materials, 4(10), 6834-6849.

Bezerra, F. M., Carmona, Ó. G., Carmona, C. G., Plath, A. M. S., & Lis, M. (2019). Biofunctional wool using β-cyclodextrins as vehiculizer of citronella oil. Process biochemistry, 77, 151-158.

Bezerra, F. M., Lis, M., Carmona, Ó. G., Carmona, C. G., Moisés, M. P., Zanin, G. M., & Moraes, F. F. (2019). Assessment of the delivery of citronella oil from microcapsules supported on wool fabrics. Powder technology, 343, 775-782.

Bhavsar, P., Zoccola, M., Patrucco, A., Montarsolo, A., Rovero, G., & Tonin, C. (2017). Comparative study on the effects of superheated water and high temperature alkaline hydrolysis on wool keratin. Textile Research Journal, 87(14), 1696-1705.

Bihani, M., Ansari, T. N., Smith, J. D., & Handa, S. (2018). The magical but endangered metal: searching for sustainable palladium catalysis. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 11, 45-53.

Blaser, H. U., Indolese, A., Schnyder, A., Steiner, H., & Studer, M. (2001). Supported palladium catalysts for fine chemicals synthesis. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 173(1-2), 3-18.

Borrmann, T., Lim, T. H., Cope, H., Lucas, K., & Lorden, M. (2013). Gold nanoparticles on wool in a comparative study with molecular gold catalysts. Gold Bulletin, 46(1), 13-18.

Cardamone, J. M. (2010). Investigating the microstructure of keratin extracted from wool: Peptide sequence (MALDI-TOF/TOF) and protein conformation (FTIR). Journal of molecular structure, 969(1-3), 97-105.

Chang, H., Li, Q., Cui, X., Wang, H., Bu, Z., Qiao, C., & Lin, T. (2018). Conversion of carbon dioxide into cyclic carbonates using wool powder-KI as catalyst. Journal of CO2 Utilization, 24, 174-179.

Chatterjee, S., & Bhattacharya, S. K. (2021). Size-Dependent Catalytic Activity of PVA-Stabilized Palladium Nanoparticles in p-Nitrophenol Reduction: Using a Thermoresponsive Nanoreactor. ACS omega, 6(32), 20746-20757.

Chaturvedi, N. K., & Katoch, S. S. (2020). Remedial technologies for aniline and aniline derivatives elimination from wastewater. Journal of Health and Pollution, 10(25).

Cirtiu, C. M., Dunlop-Briere, A. F., & Moores, A. (2011). Cellulose nanocrystallites as an efficient support for nanoparticles of palladium: application for catalytic hydrogenation and Heck coupling under mild conditions. Green Chemistry, 13(2), 288-291.

Cui, G., Dong, Y., Li, Y., Shen, W., & Chen, Z. (2017). Novel heterogeneous photocatalysts prepared with waste wool and Fe3+ or Cu2+ ions for degradation of CI Reactive Red 195: a comparative study. Coloration Technology, 133(3), 200-208.

Das, D., Sen, K., & Maity, S. (2013). Studies on electro-conductive fabrics prepared by in situ chemical polymerization of mixtures of pyrrole and thiophene onto polyester. Fibers and Polymers, 14(3), 345-351.

Deng, D., Gopiraman, M., Kim, S. H., Chung, I. M., & Kim, I. S. (2016). Human hair: a suitable platform for catalytic nanoparticles. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 4(10), 5409-5414.

Ealia, S. A. M., & Saravanakumar, M. P. (2017, November). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. In IOP conference series: materials science and engineering (Vol. 263, No. 3, p. 032019). IOP Publishing.

El-Hout, S. I., El-Sheikh, S. M., Hassan, H. M., Harraz, F. A., Ibrahim, I. A., & El-Sharkawy, E. A. (2015). A green chemical route for synthesis of graphene supported palladium nanoparticles: A highly active and recyclable catalyst for reduction of nitrobenzene. Applied Catalysis A: General, 503, 176-185.

Enkhzaya, S., Shiomori, K., & Oyuntsetseg, B. (2020). Effective adsorption of Au (III) and Cu (II) by chemically treated sheep wool and the binding mechanism. Journal of Environmental Chemical Engineering, 8(5), 104021.

Erdoğan, M. K., Karakışla, M., & Saçak, M. (2019). Morphologically different silver particles decorated-conductive poly (o-anisidine)/wool fabric composites and investigation of catalytic activity in reduction of methylene blue. Materials Chemistry and Physics, 225, 72-83.

Erdoğan, M. K. (2020). Preparation and stabilization of Ag nanoparticles with N-vinyl-2-pyrrolidone grafted-poly (vinyl alcohol) in an organic medium and investigation of their usability in the catalytic dye decolorization. Colloid and Interface Science Communications, 34, 100222.

ErdoĞan, M. K., KarakiŞla, M., & Sacak, M. (2020). Improvement of the adhesion of conductive poly (m-toluidine) onto chemically reduced-wool fabrics. Turkish Journal of Chemistry, 44(3), 775-790.

Erdoğan, M. K., Tığ, G. A., & Saçak, M. (2021). A novel tool for the adsorption of dsDNA: Electrochemical reduction of Pd nanoparticles onto reduced-keratin particles extracted from wool wastes. Bioelectrochemistry, 140, 107835.

Falcou, A., Duchêne, A., Hourquebie, P., Marsacq, D., & Balland-Longeau, A. (2005). A new chemical polymerization process for substituted anilines: application to the synthesis of poly (N-alkylanilines) and poly (o-alkylanilines) and comparison of their respective properties. Synthetic Metals, 149(2-3), 115-122.

Forner, A., Vilana, R., Bianchi, L., Rodríguez-Lope, C., Reig, M., García-Criado, M. Á., ... & Bruix, J. (2015). Lack of arterial hypervascularity at contrast-enhanced ultrasound should not define the priority for diagnostic work-up of nodules< 2 cm. Journal of Hepatology, 62(1), 150-155.

Freddi, G., Tsukada, M., & Shiozaki, H. (1999). Chemical modification of wool fibers with acid anhydrides. Journal of applied polymer science, 71(10), 1573-1579.

Geng, Q., & Du, J. (2014). Reduction of 4-nitrophenol catalyzed by silver nanoparticles supported on polymer micelles and vesicles. RSC Advances, 4(32), 16425-16428.

Ghadamgahi, S., Johnston, J. H., & Fonseca-Paris, C. (2018). Ecofriendly Palladium on Wool Nanocatalysts for Cyclohexene Hydrogenation. Nanomaterials, 8(8), 621.

Ghoranneviss, M., Moazzenchi, B., Shahidi, S., Anvari, A., & Rashidi, A. (2006). Decolorization of denim fabrics with cold plasmas in the presence of magnetic fields. Plasma Processes and Polymers, 3(3), 316-321.

Gurunathan, T., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2015). A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 77, 1-25.

Güleç, H. A., Sarıogˇlu, K., & Mutlu, M. (2006). Modification of food contacting surfaces by plasma polymerisation technique. Part I: Determination of hydrophilicity, hydrophobicity and surface free energy by contact angle method. Journal of food engineering, 75(2), 187-195.

Han, J., Liu, Y., & Guo, R. (2009). Facile synthesis of highly stable gold nanoparticles and their unexpected excellent catalytic activity for Suzuki− Miyaura cross-coupling reaction in water. Journal of the American Chemical Society, 131(6), 2060-2061.

Han, J., Liu, Y., Li, L., & Guo, R. (2009). Poly (o-phenylenediamine) submicrosphere-supported gold nanocatalysts: synthesis, characterization, and application in selective oxidation of benzyl alcohol. Langmuir, 25(18), 11054-11060.

Hassan, M. M., & Carr, C. M. (2019). A review of the sustainable methods in imparting shrink resistance to wool fabrics. Journal of Advanced Research, 18, 39-60.

Häring, M., Pettignano, A., Quignard, F., Tanchoux, N., & Diaz Diaz, D. (2016). Keratin protein-catalyzed nitroaldol (henry) reaction and comparison with other biopolymers. Molecules, 21(9), 1122.

Hirai, Y., & Uozumi, Y. (2010). Heterogeneous Aromatic Amination of Aryl Halides with Arylamines in Water with PS-PEG Resin-Supported Palladium Complexes. Chemistry–An Asian Journal, 5(8), 1788-1795.

Hu, J. (2008). 3-D fibrous assemblies: Properties, applications and modelling of three-dimensional textile structures. Elsevier.

Huson, M. G. (2018). Properties of wool. In Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres (pp. 59-103). Woodhead Publishing.

Jahan, I. (2017). Effect of fabric structure on the mechanical properties of woven fabrics. Advance Research in Textile Engineering, 2(2), 1018-2.

Jintoku, T., Taniguchi, H., & Fujiwara, Y. (1987). Palladium Catalyzed Hydroxylation of Benzene with O2 or H2O via the C–H Aromatic Bond Activation. Preparation of Phenol. Chemistry Letters, 16(9), 1865-1868.

Kakkar, P., Madhan, B., & Shanmugam, G. (2014). Extraction and characterization of keratin from bovine hoof: A potential material for biomedical applications. SpringerPlus, 3(1), 1-9.

Kang, H., Liu, R., & Huang, Y. (2015). Graft modification of cellulose: Methods, properties and applications. Polymer, 70, A1-A16.

Kaynak, A., & Foitzik, R. (2011). Methods of coating textiles with soluble conducting polymers. Research journal of textile and apparel.

Khan, S. B., Ismail, M., Bakhsh, E. M., & Asiri, A. M. (2022). Design of simple and efficient metal nanoparticles templated on ZnO-chitosan coated textile cotton towards the catalytic reduction of organic pollutants. Journal of Industrial Textiles, 51(1_suppl), 1703S-1728S.

Kim, N. K., & Bhattacharyya, D. (2016). Development of fire resistant wool polymer composites: Mechanical performance and fire simulation with design perspectives. Materials & Design, 106, 391-403.

Komathi, S., Palaniappan, S., Manisankar, P., Gopalan, A. I., & Lee, K. P. (2010). Preparation of poly (2-amino thiophenol) nanodiscs by a "combined hard–soft template" approach and characterization. Journal of colloid and interface science, 352(2), 238-243.

Kumar, D., & Sharma, R. C. (1998). Advances in conductive polymers. European polymer journal, 34(8), 1053-1060.

Kuzuhara, A., & Hori, T. (2003). Reduction mechanism of tioglycolic acid on keratin fibers using microspectrophotometry and FT-Raman spectroscopy. Polymer, 44(26), 7963-7970.

Latha, P. P., Bhatt, M., & Jain, S. L. (2015). Sustainable catalysis using magnetic chicken feathers decorated with Pd (0) for Suzuki-cross coupling reaction. Tetrahedron Letters, 56(42), 5718-5722.

Leichner, C., Steinbring, C., Baus, R. A., Baecker, D., Gust, R., & Bernkop-Schnürch, A. (2019). Reactive keratin derivatives: A promising strategy for covalent binding to hair. Journal of colloid and interface science, 534, 533-541.

Li, S., & Yang, X. H. (2014). Fabrication and characterization of electrospun wool keratin/poly (vinyl alcohol) blend nanofibers. Advances in materials science and engineering, 2014.

Lin, T., Wang, L., Wang, X., & Kaynak, A. (2005). Polymerising pyrrole on polyester textiles and controlling the conductivity through coating thickness. Thin solid films, 479(1-2), 77-82.

Liu, H., Gu, T., Yu, W., Xing, Y., & Zhou, J. (2018). Observation of luminescent gold nanoclusters using one-step syntheses from wool keratin and silk fibroin effect. European Polymer Journal, 99, 1-8.

Lomov, S. V., Huysmans, G., Luo, Y., Parnas, R. S., Prodromou, A., Verpoest, I., & Phelan, F. R. (2001). Textile composites: modelling strategies. Composites Part A: applied science and manufacturing, 32(10), 1379-1394.

Maity, S., & Chatterjee, A. (2013). Preparation and characterization of electro-conductive rotor yarn by in situ chemical polymerization of pyrrole. Fibers and Polymers, 14(8), 1407-1413.

Matsuda, H., Takahashi, M., Shinoda, K., Kikyotani, S., & Inagaki, H. 1979. US Patent No, 4.141.888, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

McNeil, S. J., Sunderland, M. R., & Leighs, S. J. (2017). The utilisation of wool as a catalyst and as a support for catalysts. Applied Catalysis A: General, 541, 120-140.

Mezhuev, Y. O., & Korshak, Y. V. (2020). Theory of chain growth in chemical oxidative polymerization of aniline derivatives. Synthetic Metals, 267, 116445.

Molina, R., Espinós, J. P., Yubero, F., Erra, P., & Gonzalez-Elipe, A. R. (2005). XPS analysis of down stream plasma treated wool: Influence of the nature of the gas on the surface modification of wool. Applied surface science, 252(5), 1417-1429.

Mukhopadhyay, S., & Fangueiro, R. (2009). Physical modification of natural fibers and thermoplastic films for composites—a review. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 22(2), 135-162.

Mustafin, A. G., Latypova, L. R., Andriianova, A. N., Mullagaliev, I. N., Salikhov, S. M., Salikhov, R. B., & Usmanova, G. S. (2021). Polymerization of new aniline derivatives: synthesis, characterization and application as sensors. RSC advances, 11(34), 21006-21016.

Muzart, J. (2005). Palladium-catalysed reactions of alcohols. Part C: Formation of ether linkages. Tetrahedron, 61(25), 5955-6008.

Nabid, M. R., Sedghi, R., Bagheri, A., Behbahani, M., Taghizadeh, M., Oskooie, H. A., & Heravi, M. M. (2012). Preparation and application of poly (2-amino thiophenol)/MWCNTs nanocomposite for adsorption and separation of cadmium and lead ions via solid phase extraction. Journal of Hazardous Materials, 203, 93-100.

Ogawa, S., Fujii, K., Kaneyama, K., & Arai, K. (2008). Action of thioglycolic acid and L-cysteine to disulfide cross-links in hair fibers during permanent waving treatment. Sen'i Gakkaishi, 64(6), 137-144.

Rajak, D. K., Pagar, D. D., Kumar, R., & Pruncu, C. I. (2019). Recent progress of reinforcement materials: a comprehensive overview of composite materials. Journal of Materials Research and Technology, 8(6), 6354-6374.

Rezayat, M., Blundell, R. K., Camp, J. E., Walsh, D. A., & Thielemans, W. (2014). Green one-step synthesis of catalytically active palladium nanoparticles supported on cellulose nanocrystals. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2(5), 1241-1250.

Richardson, M. J., & Johnston, J. H. (2007). Sorption and binding of nanocrystalline gold by Merino wool fibres—An XPS study. Journal of colloid and interface science, 310(2), 425-430.

Rouse, J. G., & Van Dyke, M. E. (2010). A review of keratin-based biomaterials for biomedical applications. Materials, 3(2), 999-1014.

Sajan, S., & Selvaraj, D. P. (2021). A review on polymer matrix composite materials and their applications. Materials Today: Proceedings, 47, 5493-5498.

Sarkar, S., Guibal, E., Quignard, F., & SenGupta, A. K. (2012). Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications. Journal of Nanoparticle Research, 14(2), 1-24.

Shaabani, A., Hezarkhani, Z., & Badali, E. (2015). Wool supported manganese dioxide nano-scale dispersion: A biopolymer based catalyst for the aerobic oxidation of organic compounds. RSC advances, 5(76), 61759-61767.

Shivaprasad, P., Jones, M. D., Patterson, D. A., & Emanuelsson, E. A. C. (2017). Process intensification of catalysed henry reaction using copper-wool catalyst in a spinning mesh disc reactor. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 122, 550-559.

Stevens, T. E., Pearce, C. J., Whitten, C. N., Grant, R. P., & Monson, T. C. (2017). Self-assembled array of tethered manganese oxide nanoparticles for the next generation of energy storage. Scientific Reports, 7(1), 1-8.

Søbjerg, L. S., Gauthier, D., Lindhardt, A. T., Bunge, M., Finster, K., Meyer, R. L., & Skrydstrup, T. (2009). Bio-supported palladium nanoparticles as a catalyst for Suzuki–Miyaura and Mizoroki–Heck reactions. Green Chemistry, 11(12), 2041-2046.

Tan, P., Tong, L., & Steven, G. P. (1997). Modelling for predicting the mechanical properties of textile composites—A review. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 28(11), 903-922.

Tang, B., Sun, L., Kaur, J., Yu, Y., & Wang, X. (2014). In-situ synthesis of gold nanoparticles for multifunctionalization of silk fabrics. Dyes and Pigments, 103, 183-190.

Tang, B., Zhou, X., Zeng, T., Lin, X., Zhou, J., Ye, Y., & Wang, X. (2017). In situ synthesis of gold nanoparticles on wool powder and their catalytic application. Materials, 10(3), 295.

Tran, C. D., Prosenc, F., & Franko, M. (2018). Facile synthesis, structure, biocompatibility and antimicrobial property of gold nanoparticle composites from cellulose and keratin. Journal of colloid and interface science, 510, 237-245.

Wakida, T., Cho, S., Choi, S., Tokino, S., & Lee, M. (1998). Effect of low temperature plasma treatment on color of wool and nylon 6 fabrics dyed with natural dyes. Textile Research Journal, 68(11), 848-853.

Wang, C., Yin, J., Han, S., Jiao, T., Bai, Z., Zhou, J., ... & Peng, Q. (2019). Preparation of palladium nanoparticles decorated polyethyleneimine/polycaprolactone composite fibers constructed by electrospinning with highly efficient and recyclable catalytic performances. Catalysts, 9(6), 559.

Wang, K., Li, R., Ma, J. H., Jian, Y. K., & Che, J. N. (2016). Extracting keratin from wool by using L-cysteine. Green Chemistry, 18(2), 476-481.

Wang, X., Sui, D., Huang, M., & Jiang, Y. (2006). Highly effective hydration of olefins using a wool-palladium complex as a catalyst. Polymers for advanced technologies, 17(3), 163-167.

Wang, Q., Li, J., An, N., Bai, Y., Lu, X., Li, J., ... & Shangguan, W. (2013). Preparation of a novel recyclable cocatalyst wool–Pd for enhancement of photocatalytic H2 evolution on CdS. International journal of hydrogen energy, 38(25), 10761-10767.

Wang, Q., Li, J., Bai, Y., Lu, X., Ding, Y., Yin, S., ... & Su, B. (2013). Photodegradation of textile dye Rhodamine B over a novel biopolymer–metal complex wool-Pd/CdS photocatalysts under visible light irradiation. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 126, 47-54.

Ward, R. J., Willis, H. A., George, G. A., Guise, G. B., Denning, R. J., Evans, D. J., & Short, R. D. (1993). Surface analysis of wool by X-ray photoelectron spectroscopy and static secondary ion mass spectrometry. Textile Research Journal, 63(6), 362-368.

Wu, H., Zhuo, L., He, Q., Liao, X., & Shi, B. (2009). Heterogeneous hydrogenation of nitrobenzenes over recyclable Pd (0) nanoparticle catalysts stabilized by polyphenol-grafted collagen fibers. Applied Catalysis A: General, 366(1), 44-56.

Wu, S., Ma, H., Jia, X., Zhong, Y., & Lei, Z. (2011). Biopolymer-metal complex wool–Pd as a highly active heterogeneous catalyst for Heck reaction in aqueous media. Tetrahedron, 67(1), 250-256.

Xu, L., Wu, X. C., & Zhu, J. J. (2008). Green preparation and catalytic application of Pd nanoparticles. Nanotechnology, 19(30), 305603.

Xu, W., Ke, G., Wu, J., & Wang, X. (2006). Modification of wool fiber using steam explosion. European Polymer Journal, 42(9), 2168-2173.

Xue, L., Jia, B., Tang, L., Ji, X. F., Huang, M. Y., & Jiang, Y. Y. (2004). Asymmetric hydration of alkenes catalyzed by wool-palladium complex. Polymers for Advanced Technologies, 15(6), 346-349.

Yang, Q. L., Quan, Z. J., Du, B. X., Wu, S., Zhang, Y. P., Li, P. D., ... & Wang, X. C. (2015). C–C/C–N cross-coupling reactions of aryl sulfonates catalyzed by an eco-friendly and reusable heterogeneous catalyst: wool–Pd complex. RSC Advances, 5(73), 59770-59779.

Yun, G., Pan, S., Wang, T. Y., Guo, J., Richardson, J. J., & Caruso, F. (2018). Synthesis of metal nanoparticles in metal-phenolic networks: catalytic and antimicrobial applications of coated textiles. Advanced healthcare materials, 7(5), 1700934.

Zhang, P., Zhang, N., Wang, Q., Wang, P., Yuan, J., Shen, J., & Fan, X. (2019). Disulfide bond reconstruction: A novel approach for grafting of thiolated chitosan onto wool. Carbohydrate polymers, 203, 369-377.

Zhang, H., Ma, H., Zhang, R., Wang, K., & Liu, J. (2020). Construction and characterization of antibacterial PLGA/wool keratin/ornidazole composite membranes for periodontal guided tissue regeneration. Journal of Biomaterials Applications, 34(9), 1267-1281.

Zoccola, M., Aluigi, A., Patrucco, A., Vineis, C., Forlini, F., Locatelli, P., ... & Tonin, C. (2012). Microwave-assisted chemical-free hydrolysis of wool keratin. Textile Research Journal, 82(19), 2006-2018.