

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRO ÜRETİM YÖNTEMİYLE SODYUM ALJİNAT VE MISIR
NİŞASTASI İÇEREN NANOLİF ELDESİNE ETKİ EDEN FAKTÖRLERİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe Gül ŞENER

Anabilim Dalı : Gıda Mühendisliği

Programı : Gıda Mühendisliği

EKİM 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRO ÜRETİM YÖNTEMİYLE SODYUM ALJİNAT VE MISIR
NIŞASTASI İÇEREN NANOLİF ELDESİNE ETKİ EDEN FAKTÖRLERİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ayşe Gül ŞENER
(506081523)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 30 Eylül 20011
Tezin Savunulduğu Tarih : 5 Ekim 2011

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Filiz ALTAY (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Özgül EVRANUZ (İTÜ)
Yrd. Doç. Dr. Tülay ÖZCAN (UÜ)

EKİM 2011

Aileme,

ÖNSÖZ

Nanoteknoloji, gelişmiş ülkelerin araştırmakta ve geliştirmekte olduğu çalışmalar arasında yer almaktadır. Amerika ve Japonya bu çalışmalara oldukça büyük bütçe ayıran ülkelerin başında gelmektedir. Ülkemizde ise ne yazık ki böyle araştırmalar oldukça azdır. Bu teknolojiye katkıda bulunan bu çalışmanın İTÜ Gıda Mühendisliği Bölümü'nde yapılan ilk nanoteknolojik araştırma olması sebebiyle gurur duyuyorum. Araştırmam süresince desteğini esirgemeyen saygı değer hocam Yrd. Doç. Dr. Filiz ALTAY'a şükranlarımı sunarım. Tez sürecinin her aşamasında bana yardımcı olan Fatma DAVARCI'ya, Özer ATIL'a ve Aynur ÇETİN'e, eğitim hayatım boyunca her kararımı destekleyen ve bugünlere gelmemi sağlayan annem, babam ve kardeşime çok teşekkür ederim.

Ekim, 2011

Ayşe Gül Şener
(Gıda Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı.....	3
1.2 Literatür Özeti.....	3
1.2.1 Nanoteknoloji.....	3
1.2.2 Nanoyapıların özellikleri.....	3
1.2.2.1 Yüzey alan	6
1.2.2.2 Manyetik özellikler	6
1.2.2.3 Optik özellikler	7
1.2.2.4 Elektriksel özellikler	7
1.2.2.5 Isısal özellikler	8
1.2.2.6 Kimyasal özellikler	10
1.2.2.7 Mekanik özellikler	11
1.2.3 Gıda Endüstrisinde nanoteknoloji ve uygulamaları	12
1.2.4 Elektro üretim yöntemi ile nanolif üretimi ve etkili parametreler	18
1.2.4.1 Çözelti değişkenleri	23
1.2.4.2 İşlem parametreleri	34
1.2.4.3 Çevresel değişkenler	36
1.2.5 Elektro üretim ile nanolif elde edilen polimerler	37
1.2.5.1 Gıda bileşenleri içeren nanolifler.....	39
1.3. Hipotez.....	48
2. MATERYAL VE METOT	49
2.1 Materyal	49
2.2 Metot	49
2.2.1 Besleme çözeltilerinin hazırlanması	49
2.2.2 Elektro üretim ünitesi.....	50
2.2.3 Elektriksel iletkenlik	51
2.2.4 Reolojik özellikler.....	51
2.2.5 DTK ölçümleri	51
2.2.6 SEM	52

3. SONUÇLAR.....	53
3.1 Elektro Üretimle Nanolif Eldesi.....	53
3.2 Elektriksel İletkenlik	54
3.3 Reolojik Ölçümler	55
3.4 DTK Ölçümleri.....	61
3.5 SEM.....	64
4. DEĞERLENDİRME.....	67
KAYNAKLAR.....	71
EKLER.....	79
ÖZGEÇMİŞ	135

KISALTMALAR

AB	: Avrupa Birliği
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
AFM	:Atomik kuvvet mikroskobu
DTK	:Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTA	:Diferansiyel termal analiz
f_A	:Hava sürtünme kuvvetleri
f_C	:Kolomb kuvveti
f_E	:Elektrik alan kuvveti
f_G	:Yer çekimi kuvveti
f_s	:Yüzey gerilim kuvveti
f_v	:Viskoelastik kuvvetler
MN	:Mısır nişastası
MS	:Kütle spektrometrisi
NaAlg	:Sodyum aljinat
NEMS	:Nanoelektromekanik sistemler
nm	:Nanometre
PBI	:Polibenzimidazol
PEO	:Polietilen oksit
PET	:Polietilen teraftalat
PLA	:Polilaktik asit
PVA	:Polivinil alkol
SEM	:Taramalı elektron mikroskobu
TEM	:Transmisyon elektron mikroskobu
TGA	:Termogravimetrik analiz

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Newtonyen, Bingham Plastik ve Herschel Bulkley modeli	28
Çizelge 1.2 : Çalışmada elde edilen elektriksel iletkenlik değerlerinin literatür ile karşılaştırılması	33
Çizelge 1.3 : Bağlı nemin lif çapına etkisi	36
Çizelge 1.4 : Elektro üretimde kullanılan bazı polimerler, uygulama alanları ve karakterizasyon yöntemleri	40
Çizelge 1.5 : Aljinatın kullanım alanları	42
Çizelge 2.1 : Elektro üretim düzeneğine beslenen çözeltiler ve çözelti karışımları.	50
Çizelge 3.1 : Çözelti ve çözelti karışımlarının elektriksel iletkenlik Değerleri	54
Çizelge 3.2 : Çözelti ve çözelti karışımlarının elektriksel iletkenlik değerlerinin literatür ile karşılaştırılması	55
Çizelge 3.3 : Çözelti ve Çözelti Karışımlarının K, n ve Viskozite Değerleri.....	56

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Nanoliflerin uygulama alanları.....	5
Şekil 1.2 : DTK sisteminin basit gösterimi.....	9
Şekil 1.3 : DTK grafiğinde geçiş sıcaklıklarının (To, başlangıç sıcaklığı; Tp, Tepe noktası sıcaklığı; Te bitiş sıcaklığı) şematik gösterimi	10
Şekil 1.4 : Nanoteknolojinin gıda bilimi ve teknolojisindeki uygulama alanları	15
Şekil 1.5 : Yatay elektro üretim düzeneğinin basit bir gösterimi.....	19
Şekil 1.6 : Dikey elektro üretim düzeneğinin basit bir gösterimi	19
Şekil 1.7 : Kılcal boru ucundaki damlanın ilerleyerek artan voltaj etkisiyle taylor konisi ve jet oluşumu (a) 110° (b) 107° (c) 104° (d) 100°	20
Şekil 1.8 : Elektrik alan içinde yüklenmiş polimer sıvı jetinin modellenmesi	22
Şekil 1.9 : Basma, çekme ve kayma kuvvetleri	24
Şekil 1.10: Viskozitenin temel tanımının şematik gösterimi.....	25
Şekil 1.11: Newtonyen davranışa ait; Akış Eğrisi (a), Viskozite Eğrisi (b).....	26
Şekil 1.12: Plaka-plaka tipi vizkozimetrenin şematik görünümü	28
Şekil 1.13: Konsantrasyon ve voltaj etkisinde boncuk şekilleri	31
Şekil 1.14: Voltaj-lif morfoloji ilişkisi	35
Şekil 1.15: PVA'nın molekül yapısı	37
Şekil 1.16: Polimerik bir materyalin teorik diferansiyel termogramı	38
Şekil 1.17: (a) PVA, (b) PVA/NaCl (%3 w/w), (c) %0,5 w/w aanoliflere ait DTK termogramı	38
Şekil 1.18: PVA nanoliflerinin SEM görüntüsü	39
Şekil 1.19: Sodyum aljinatın molekül yapısı	41
Şekil 1.20: (A) PVA çözeltisi, (B) PVA-NaAlg karışım çözeltisi, (C) NaAlg çözeltisi DTK termogramı	42
Şekil 1.21: NaAlg-PEO (60:40, w/w) çözeltisinden elde edilen nanoliflerin SEM görüntüsü	43
Şekil 1.22: NaAlg-PVA (%10PVA-%2 NaAlg, 60:40, w/w) çözeltisinden elde edilen nanoliflerin SEM görüntüsü	43
Şekil 1.23: Amilozun molekül yapısı	43
Şekil 1.24: Amilopektinin molekül yapısı	44
Şekil 1.25: 10:90, 30:70, 50:50, 70:30 ve 90:10 mısır nişastası-su (w/w) karışımlarının DTK termogramı	46
Şekil 1.26: Nişasta jelatinizasyonunun DTK termogramı; (a) mısır nişastası, (b)patates nişastası, (c) buğday nişastası	47
Şekil 1.27: Mısır nişastasının jelatinizasyonuna ait DTK termogramı; (a) 3°C/dakika, (b) 2°C/dakika ve (c) 1°C/dakika ısıtma hızında.....	47
Şekil 1.28: Mısır nişastasının jelatinizasyonuna ait DTK termogramı; (a) %43, (b) %50 ve (c) %60 su içeriğinde	48

Şekil 2.1 : NE100 laboratuvar tipi elektro üretim cihazı	51
Şekil 3.1 : Uçta meydana gelen Taylor konisinin gösterimi.....	53
Şekil 3.2 : Alüminyum folyo üzerinde toplanan nanolif.....	53
Şekil 3.3 : %6 PVA-%3 NaAlg (60:40, v/v) örneğine ait akış eğrisi	58
Şekil 3.4 : %6 PVA-%3 MN (60:40, v/v) örneğine ait akış eğrisi.....	58
Şekil 3.5 : (a) %3 NaAlg, (b) %6PVA-%3NaAlg (60:40, v/v), (c) %6PVA %3NaAlg (80:20, v/v), (d) %8PVA-%3NaAlg (80:20, v/v), (e) %8PVA %3NaAlg (60:40, v/v), (f) %10PVA-%3NaAlg (80:20, v/v), (g) , %10PVA-%3NaAlg (60:40,v/v) çözelti ve çözelti karışımlarına ait deformasyon frekans grafiği.....	59
Şekil 3.6 : (a) %3 MN, (b) %6PVA-%3MN (80:20, v/v), (c) %6PVA-%3NaAlg (60:40, v/v), (d) %8PVA-%3MN (80:20, v/v), (e) %8PVA-%3MN (60:40,v/v), (f) %10PVA-%3MN (80:20, v/v), (g) %10PVA-%3MN (60:40, v/v) çözelti ve çözelti karışımlarına ait deformasyon frekans Grafiği	60
Şekil 3.7 : %6 PVA-%3 MN (80:20, v/v) çözeltisine ait DTK termogramı.....	61
Şekil 3.8 : %6 PVA-%3 MN (80:20, v/v) çözeltisinden elde edilen nanoliflerin DTK termogramı	62
Şekil 3.9 : %6 PVA-%3 MN (80:20, v/v) çözeltisinden elde edilen nanoliflere ait DTK termogramı	63
Şekil 3.10 : %6 PVA - %3 NaAlg (60:40, v/v) çözeltisine ait DTK termogramı.....	63
Şekil 3.11 : %6 PVA - %3 NaAlg (60:40, v/v) çözeltisinden elde edilen nanoliflere ait DTK termogramı.....	64
Şekil 3.12 : %6 PVA-%3 NaAlg (60:40, v/v) çözeltisinden elde edilen nanoliflerin SEM görüntüsü.....	65
Şekil 3.13 : %6 PVA-%3 MN (60:40, v/v) çözeltisinden elde edilen nanoliflerin SEM görüntüsü.....	66

ELEKTRO ÜRETİM YÖNTEMİYLE SODYUM ALJİNAT VE MISIR NİŞASTASI İÇEREN NANOLİF ELDESİNE ETKİ EDEN FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ

ÖZET

Nanobilim ve nanoteknoloji çağımızın en önemli araştırma ve uygulama alanlarından biri olarak hızla gelişmektedir. Başlıca elektronik, malzeme, tekstil ve ilaç sanayinde kullanımına yönelik çalışmaların yürütüldüğü bu teknolojinin gıda ve ziraat alanlarında da çeşitli uygulamaları öngörülmektedir. Gıdaların işlenmesi, yeni fonksiyonel ürünlerin geliştirilmesi, biyoaktif maddelerin taşınması ve kontrollü salınımı, patojenlerin tespiti, yeni paketleme ürünlerinin geliştirilerek raf ömrünün uzatılması gibi uygulamalar nanoteknolojinin potansiyel gıda uygulamaları arasında yer almaktadır. Protein, karbonhidrat ve yağ kaynaklı nanoparçacıklarla, gıda ürünlerine içerik, tekstür, aroma anlamında istenilen özelliklerin kazandırılması sağlanabilecektir.

Polimer esaslı nanoliflerin üretimi için en etkin yöntem elektro üretim yöntemidir. Bu teknikte, polimer eriyik haline getirildikten veya uygun bir çözücüde çözüldükten sonra bir pompa yardımıyla besleme ucundan elektriksel alana fıskiye olarak verilir. Elektriksel alan besleme ucuna 50 kV'a kadar uygulanan yüksek gerilimle sağlanır. Sonuç olarak toplayıcı levhada biriken ağımsı yüzeyde çapları 30 nm'den 1 mikronun üzerindeki değerlere kadar değişen lifler elde edilir.

Bu çalışmada elektro üretim yöntemiyle sodyum aljinat ve mısır nişastası içeren nanolif eldesine etki eden faktörler incelenmiştir. Elektro üretimde, besleme ve toplayıcı plaka arasındaki mesafe 9 cm, besleme debisi 3 ml/saat ve voltaj 28 kV olarak kullanılmıştır. Araştırma farklı polimer konsantrasyonlarında yapılmıştır. Çözeltilerin ve çözelti karışımlarının elektriksel iletkenlikleri ölçülmüştür. Besleme çözeltilerinin reolojik özellikleri ölçülüp K ve n değerleri hesaplanmıştır. Besleme çözeltilerinin ve bunlardan elde edilen liflerin ısısal özellikleri DTK termogramlarında incelenmiştir. Sodyum aljinat ve mısır nişastası içeren çözelti karışımlarından elektro üretim ile elde edilen nanoliflerin görüntüsü SEM ile çekilmiştir.

Sonuç olarak elektro üretimle PVA ilavesi ile NaAlg ve MN'den nanolif elde edilebildiği görülmüştür. Çalışmada vizkozitenin önemli bir parametre olduğu, besleme çözeltileri ile bunlardan elde edilen nanoliflerin ısısal özelliklerinin birbirinden farklı olduğu belirlenmiştir. SEM'den elde edilen nanolif görüntülerinde NaAlg ve MN içeren nanoliflerin görüntüleri SEM lif çaplarının genel olarak 100 nm'nin altında olduğu görülmüştür. Bu çalışmadan elde edilen bulgularla elektro üretimle nanolif eldesinin istenilen şekilde ayarlanabileceği ve elde edilen nanoliflerin gıda alanındaki potansiyel uygulamalarının artacağı düşünülmektedir.

INVESTIGATION OF AFFECTING FACTORS ON OBTAINING NANOFIBERS WITH SODIUM ALGINATE AND CORN STARCH VIA ELECTROSPINNING

SUMMARY

Nanoscience and nanotechnology are being the most important reserach and application areas. This technology has various applications primarily for electronic, computer, material, textile and drug industry, in beside of the potential food and agricultural applications. Food processing, development of novel functional foods, transport and controlled release of bioactive materials, detection of pathogens and extension of shelf-life by the improving of novel packaging materials are some of the potential food applications of nanotechnology. Protein, carbonhydrate and lipid based nanostructures can provide desired properties to food products in terms of content, texture and flavor.

Electrospinning is one of the known technologies for nonofiber production. In this technique, the polymer is melted or dissolved by a proper solvent and placed in a small pipet-like glass container. Solution is given to the instrument by jet which has a small tip. Electrical area occurs by the help of 50 kV voltage to the tip.

In this study, affecting factors on obtaining nanofibers with sodium alginate and corn starch via electrospinning was investigated.

Electrical conductivity of feed solutions were measured, and also rheological properties was measured and modeled. Thermal properties of both feed solutions and their nanofibers were investigated and compared to each other. The distance between feed and plate was 9 cm, feed rate was 3 ml/hr and voltage was 28 kV. In research different polymer concentrations were used. In electrical conductivity measurements pure and mixed solutions were used, and every measurements repeated twice. Rheological properties was studied and K and n values were calculated. DTK thermogram was used to compare thermal properties of pure solutions and their nanofibers. SEM was used to display anofibers by optical zoom between 1000 and 50000 times.

In conclusion, it was possible to produce nanofibers containing NaAlg or corn starch with the addition of PVA solution. In this research it has seen that viscosity is an important parameter during electrospinning and thermal properties of feed solutions and their nanofibers are different. SEM pictures are helpful to show that nanofibers' diameter is generally under 100 nm. It may increase the applications of nanofibers in food area and also novel foods technologies.

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji, günümüzde otomotivden kimyaya, tekstilden ilaca bir çok sektörde kullanılmaktadır. Nanoparçacıklar sayesinde artık bir çok ürün daha üstün özellikleri ile hayatımıza girmektedir. Dev bir sektör olan nanoteknoloji, son yıllarda gıda alanında da kullanılmaktadır. Gıda alanında nanoteknoloji uygulamaları giderek gelişmektedir ve bu alanda araştırma ve yatırım yapan şirketlerin sayısı 4000'i geçmiş durumdadır (Çakmakçı, 2011). Nano sistemlerin fabrikasyonu, karakterizasyonu ve düzenlenmesi ile daha önce varlığı bilinmeyen çeşitli fonksiyonlar ortaya çıkartılacak, bunların verimli bir şekilde insanlığın kullanımına sunulması ile de hayat standardında önemli ilerlemeler kaydedilebilecektir (Watanabe, 2005). Dünya çapında birçok hükümet ve şirket milyonlarca doları nanoteknolojiyi gıdaların üretimine, işlenmesine, gıda güvenliğinin artırılmasına, ambalajlamaya ve zirai üretime uygulayabilmek için harcamaktadır. Şu anda nanoteknolojiye olan tüketici ilgisi ve dikkati oldukça yüksektir (Boyacı, 2011).

2011 yılında nanoteknoloji pazarının 20 milyar doları geçeceği tahmin edilmektedir. Bu alanda pazar liderleri ABD (Amerika Birleşik Devletleri), Japonya ve Çin olarak sıralanmaktadır (Çakmakçı, 2011). ABD'nin şu andaki planına göre önümüzdeki 4 yıl içinde 3,7 milyar dolarlık yatırım nanoteknoloji alanında yapılacaktır. Bunları Japonya ve AB (Avrupa Birliği) takip etmektedir. Japonya 750 milyon dolar, AB 1,2 milyar dolar yatırım planlamıştır. Gelişmekte olan ülkelerde ise yatırım oldukça sınırlıdır. Ancak Çin 1995'de yaptığı bilimsel araştırmaların %7,5'ini, 2004'te ise %18,4'ünü bu alana ayırarak, ellinci sıradan ikinci sıraya yükselmiştir. Çin'i takiben Hindistan, Güney Kore, İran ve Tayland yatırımlarını hızlandırmaktadır. Önümüzdeki 10 yıl içinde 1000'den fazla şirketin bu alanda çalışacağı düşünülmektedir (Çakmakçı, 2011).

Her ne kadar nanoteknolojik uygulamalar değişik sektörlerin pazarlarında genişlese de gıda ve gıda bazlı ürünlerde nanoteknolojinin kullanımı bu gelişimin başındadır (Chau ve diğ., 2007). Gıda sanayinin nanoteknolojiden yararlanma potansiyeli yüksek olmasına rağmen halen çok sınırlı ölçülerdedir. Ancak özellikle son iki yıl içinde dünya gıda sanayi bu teknolojinin üstünlüklerinden yararlanma yollarının arayışı içindedir. Gıdalar pek çok biyokimyasal ve biyolojik temel mekanizma ve prensiplere dayalı reaksiyonlara bağlı karmaşık sistemler olup, hasattan sonra uygulanan çeşitli prosesler ile özellikleri önemli ölçüde değişmektedir. Gıda güvenliğinin sağlanması, patojenlerin tayininde yeni materyallerin geliştirilmesi ve çevrenin korunması alanlarında nanoteknoloji ile tarım ve gıda sistemlerindeki mühendislik uygulamaları ortak kesite gelmektedir. Örneğin; gıda güvenliğinin üretimde, işlemede veya gıdaların taşınmasında patojenlerin ve kontaminantların teşhisini sağlayan nanobiyosensörler ile artırılması mümkündür (Tarver, 2006).

Ayrıca her ürünün son noktaya ulaşana kadar geçirmiş olduğu işlemleri izleyebilen cihazların tasarımı, enkapsülasyon ile akıllı salınım veya taşıma sistemlerinin geliştirilerek fonksiyonel bileşenlerin hedef hücrelere ulaşımının özgülleştirilmesi de diğer örneklerdir (Url-1).

Birim alandaki nanoparçacıkların geniş yüzeyi nedeniyle, aynı kimyasal kompozisyondaki daha geniş boyutlu parçacıklardan biyolojik olarak daha aktif olması beklenmektedir. Bunun gıda alanında potansiyel uygulamaları arttıracığı öngörülmektedir. Nanoparçacıkların fonksiyonel gıdalarda biyoaktif bileşenler olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Gıdalarda doğal olarak bulunan biyoaktif bileşenlerin fizyolojik yararları vardır ve kanser gibi hastalıkların riskini azaltmaya yardım etmektedir. Partikül boyutunun küçültülmesiyle, çözünürlük, hücrelerden emilim gibi özelliklerin gelişmesi için nanoteknolojinin katkı sağlayacağı düşünülmektedir (Watanabe ve diğ., 2005).

Literatürde elektro üretimle sodyum aljinattan (NaAlg) nanolif elde edilebildiği ancak nişasta ile yapılamadığı bildirilmiştir. Bu çalışma ile NaAlg ve mısır nişastası (MN) içeren nanolif eldesine etki eden faktörlerin incelenmesi amaçlanmıştır. Nanoteknolojinin temel bilimler ve mühendislik alanlarındaki ilerlemesiyle, gıda sistemlerinde kullanılacak yeni model nanoyapılar geliştirmeye yönelik araştırma ve uygulamaların da artacağı düşünülmektedir.

1.1 Tezin Amacı

Bu tezin amacı ilk olarak elektro üretim (elektrospinning) cihazı ile NaAlg ve MN içeren nanolif eldesidir. İkinci olarak elektro üretim yöntemi ile nanolif elde edilmesine etki eden faktörlerden besleme çözeltilerinin elektrik iletkenliğinin ve reolojik özelliklerinin belirlenmesidir. Son olarak da besleme çözeltilerinin ve bunlardan elde edilen nanoliflerin ısısal özelliklerinin karşılaştırılmasıdır.

1.2 Literatür Özeti

1.2.1.1 Nanoteknoloji

Nanoteknoloji maddeler üzerinde 100 nm ölçeğinden küçük boyutlarda gerçekleştirilen işleme, ölçüm, tasarım, modelleme ve düzenleme gibi çalışmalarla maddeye atom ve molekül seviyesinde gelişmiş veya tamamen yeni fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler kazandırmayı hedefleyen, yeni ve hızla gelişen bir bilim ve teknoloji alanıdır. Bir nanometre, metrenin milyarda biridir. Örnek verilecek olursa insan saçının 1/80000'i 1 nm'dir. Maddelerin fiziksel özellikleri nano düzeyde değişmektedir. Bu durum, yeni ürün ve uygulama olasılıklarını ortaya koymaktadır. (Çakmakçı, 2011). Nanoteknoloji bilinen bütün teknolojilere kıyasla çok daha fazla temel bilime ve kuramsal araştırmalara gereksinim duymaktadır.

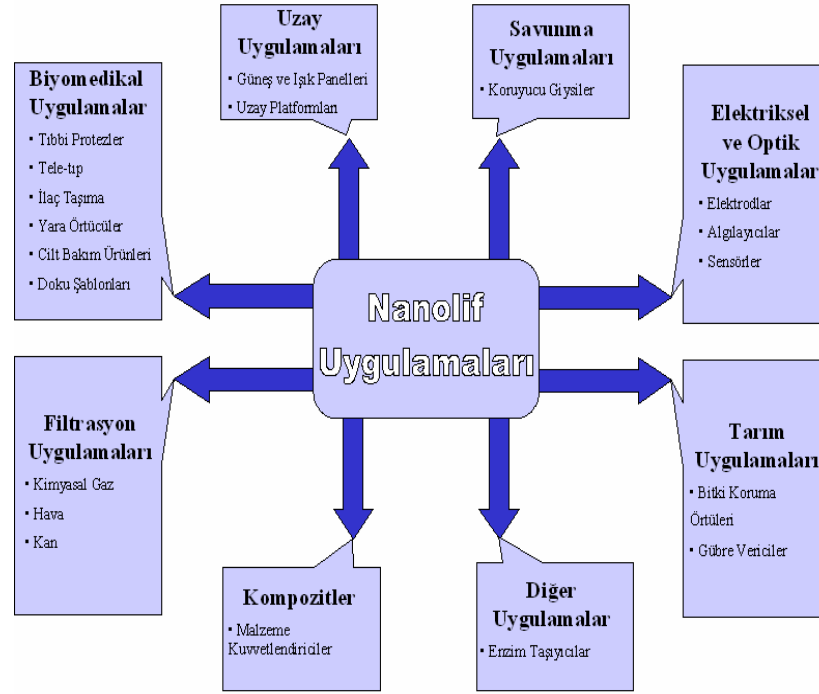
1.2.1.2 Nanoyapıların özellikleri

Nano yapılar nanokapsüller, nanotüpler ve nanolifler olmak üzere üç gruba ayrılır (Şenol ve diğ., 2005). Makro ya da yığın halindeki özellikler ile karşılaştırıldığında, nanoparçacıklar tamamen yeni ya da gelişmiş özellikler (boyut, dağılım, morfoloji vb) taşımaktadırlar. Nano materyaller, aynı kütlede daha büyük parçacıklardan oluşmuş materyale göre daha büyük yüzey alanına sahiptir. Bu durum materyali daha reaktif yapmakta ve materyalin mekaniksel ve elektriksel özelliklerini değiştirmektedir. Kuantum etkisi nedeniyle materyalin nano ölçekteki özellikleri baskın hale geçmektedir. Böylece nano ölçekli materyalin optik, elektrik ve manyetik özellikleri değişmektedir (Bonino ve diğ., 2011).

Nanokapsüller, milimetrenin binde biri büyüklüğünde ince, içi boş kapsüllerdir. Bu kapsüller içerisinde ilaç veya kozmetik ürünleri hapsedebilir ve kumaş içerisine bu kapsüllerin yerleştirilmesiyle giyim sırasında kıyafeti giyen kişiye ilacın veya kozmetik ürünün uygulaması söz konusu olabilir (Şenol ve diğ., 2005). Nanotüpler,

birkaç mikron veya milimetre uzunluğunda ve çapları nanometre boyutunda olan içi boş yapılardır. Karbon, elmas ve grafit gibi kristal, siyah karbon ve pirokarbon gibi şekilsiz formlarıyla teknolojik materyaller arasında önemli bir yere sahiptirler (Şenol ve diğ., 2005). Nanotüpler çelikten daha serttir ve plastik kadar esnektir. Enerjiyi şimdiye kadar keşfedilen tüm maddelere göre daha iyi iletirler ve metan gazı gibi, bilinen maddelerden yapılırlar. Nanotüp ifadesiyle ilk akla gelen karbon nanotüpleri, çok sayıda gıda dışı uygulama alanına sahiptirler. Materyaller aynı zamanda paketlenme ve ara yüzey oluşumu için geliştirilmektedir. Nanokompozit plastikleri endüstriyel paketlenmede kullanılmaktadır. Karbon nanotüpler paketlenmenin gelişimi için elektronik bileşenler ile birleştirilmektedir. Karbon nanotüpler kompozit materyaller arasında en değerlileridir. Bunlardan elde edilen paketlenme ürünleri daha parlak ve daha güçlüdür. Bu paketlenme ürünleri akıllı paket olarak adlandırılmakta ve içerisindeki ürünlerin bozulup bozulmadığını belli etmektedir (Bonino ve diğ., 2011). Bunun yanında yakın zamanda yapılan çalışmalarda bazı proteinlerin, örneğin süt proteini α -laktalbuminin kısmi hidrolizinin ardından kendiliğinden dizilimle tüp şeklinde nano yapılar oluşturduğu rapor edilmiştir (Doshi ve Reneker, 1995; Kawai ve diğ., 2000). Bu nanotüplerin enkapsülasyon, jelleşme ve vizkozite artırma amaçlı kullanımlarının olabileceği ifade edilmiştir. Bununla birlikte yağ bazlı nanotüplerin geliştirilmesi üzerine de literatür örnekleri mevcuttur (Schiffman, 2008).

Günümüzde, mevcut lif üretim teknikleriyle çapı bir mikron ve altında lif üretilmediği için, çalışmalarda “çapı bir mikron ve altındaki lifler” nanolif olarak kabul edilmektedir. Bu lifleri üretmek için geliştirilmiş en son teknolojilerden biri olan elektro üretim yöntemidir (Demir ve diğ., 2002). Bu yöntem ile oluşturulabilecek materyallerde kullanılan polimer çeşidinin çok fazla oluşu, çeşitli malzeme üretimine olanak sağlar. Bunun sonucu olarak bu yöntem ile üretilmiş nanoliflerin kullanım alanı da oldukça geniş olacaktır. Nanolif uygulamaları Şekil 1.1’de özetlenmiştir. Elektro üretim işlemi ile üretilen nanoliflerin uygulama alanlarına biyomedikal uygulamalar, uzay uygulamaları, elektriksel ve optik uygulamalar, filtrasyon uygulamaları, tarım ve gıda uygulamaları örnek olarak verilebilir (Kozanoğlu, 2006).



Şekil 1.1: Nanoliflerin Uygulama Alanları (Şenol ve diğ., 2005).

Bunun yanında nanoliflerden oluşturulan yapıların, birim ağırlıkta sağlanan yüksek alan özelliği, iyi mukavemet/birim ağırlık özelliği ve mikroorganizmalara ve ince parçacıklara bariyer oluşturması gibi özellikleri, nanoliflerin birçok alanda kullanılmasının başlıca sebepleridir. Bu avantajlar, nanoliflerin birçok endüstri alanına rahatlıkla girmesine ve kendisine potansiyel kullanım alanları bulmasına olanak vermektedir. Sentetik polimerlerden elde edilen nanolifler elektronik ve medikal alanlarında kullanılmaktadır. Gıda biyopolimerlerinden elde edilecek nanoliflerin ise paketlenme malzemeleri üretiminde, sentetik gıda matriksleri oluşturmada ve bakteri kültürü geliştirme ortamları için destek malzemeleri olarak kullanılabilecekleri öngörülmektedir (McClements ve diğ., 2009). Basit donanımlar ile üretilmesi ve üretimleri için az enerji gerektirmesi nanolifleri cazip hale getirmektedir. Nanoliflerin endüstriyel üretimi üzerine çalışmaların ve buna verilen önemin artmasının yanında, önemli bir nokta da kullanım alanlarının araştırılıp tespit edilmesinin gerekliliğidir (Schiffman, 2008).

Nanomalzeme boyut, kütle, yük, şekil, yapı ve kompozisyon gibi parametrelerle mikroskopik, spektroskopik ve spektrofotometrik birçok yöntemle karakterize edilebilirler (BeMiller ve Whistler, 2009). Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) başta olmak üzere, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) nano yapıları görüntüleme, bunların boyutları ve morfolojik

özellikleri ile ilgili kalitatif bilgi edinmek için sıklıkla kullanılırlar. Kütle spektrometrisi (MS) ile nano yapıların kütle ve kompozisyon tanımlamaları yapılabilmektedir. Nanodüzeydeki maddelerin özellikleri yığın özelliklerinden farklıdır. Maddelerin boyutları azaldıkça özelliklerinde meydana gelebilecek değişimler aşağıdaki gibi özetlenebilir (Kozanoğlu, 2006).

1.2.1.3 Yüzey alanı

Nanoparçacıkların boyutları azaldıkça, yüzey/hacim oranı artmaktadır. Parçacık büyüklüğü azaldıkça molekül yüzeyinde bulunan atomların oranı iç kısımda bulunan atomlara göre artmaktadır. Maddelerin boyutlarının küçültülmesi yüzey alanını artmasına yola açar. Bu şekilde sentezlenen yapılar büyük yapılarda gözlenenlere göre çok aktif olabilir ve önemli kimyasal süreçlere aracılık ederler, farklı elektronik veya manyetik özellikler sergilerler. Örneğin 30 nm boyutundaki bir parçacıkta atomların % 5'i, 10 nm boyutundaki bir parçacıkta atomların %20'si ve 3 nm boyutundaki bir parçacıkta atomların %50'si yüzeyde yer almaktadır. Nanoparçacık boyutunda yüzey alanının artması örneğin, gümüş nanoparçacıklarının antimikrobiyal olarak kullanılmasına olanak sağlamıştır. Bunun nedeni parçacık boyutunda küçülmeye bağlı olarak yüzeydeki enerjinin artması ve dolayısıyla biyolojik aktivitenin artmasıdır (Roberto ve diğ, 2004).

Elektro çekim yöntemi ile elde edilen nanolifli yüzeyler, geniş spesifik yüzey alanına, liflerin rastgele konumlanması nedeni ile çok yüksek gözenekliliğe ve oldukça küçük gözenek boyutlarına sahiptir (Deitzel ve diğ., 2001). Bu özellikleri ile nanolifli yüzeyler, filtre malzemeleri, sensörler, kompozitler için takviye elemanı gibi endüstriyel kullanım alanlarının yanı sıra, ilaç taşıyıcı sistemler, yapay organlar, yara örtüleri gibi biyomedikal uygulamalarda sağladığı avantajlar nedeni ile önemli bir potansiyele sahiptir (Lu ve diğ., 2006).

1.2.1.4 Manyetik özellikler

Nano düzeyde maddenin manyetik özellikleri de değişmektedir. Bu özellikten başlıca iki uygulama alanında yararlanılmaktadır. Bu alanlar yüksek yoğunluklu medya depolaması ve medikal uygulamalardır (Lu ve diğ., 2006). Nanometre düzeyindeki parçacıklar daha büyük materyallere göre çok daha güçlü manyetik özellikler gösterebilmektedir. Bu özellik genel olarak sabit disk teknolojisi, yüksek frekanslarda yansıtmayan radar emici kaplamalar gibi alanlarda uygulama alanı

bulabilmektedir. Ayrıca nanoboyutlardaki manyetik parçacıklardan kanser tedavilerinde de yararlanılması planlanmaktadır.

Nanosensörlerin ambalaj malzemesine entegre edilmesiyle akıllı nano ambalajlar geliştirilmekte ve gıdaların farklı özelliklerini takip etmek mümkün olmaktadır. Çalışmaların sürdüğü bir projede, bir dizi nanosensör (elektronik dil teknolojisi) gıdanın bozulduğu zaman ürettiği gazlara karşı duyarlılık göstermekte (Baeumner, 2004), sensörün renk değiştirmesiyle de gıdanın taze olup olmadığı hakkında bilgi vermektedir. Gıdanın içinde gelişen patojenleri renk değişimiyle belirtecek nanosensörler üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Nanosensörler halen geliştirilme aşamasındadır. Özellikle patojen ve diğer mikroorganizmaları tespit edebilecek DNA biyonanosensörler üzerinde çalışmalar yürütülmektedir. Radyo frekans tanımlama (RFID) etiketleri de içerdikleri nanosensörler sayesinde sıcaklık ve nem değişimini ölçebilmektedir (Ayyıldız, 2008).

1.2.1.5 Optik özellikler

Nano düzeyde maddenin optik özellikleri değişmektedir. Nanoparçacık boyutu ışığın kritik dalga boyundan daha küçükse, saydam bir yüzey elde edilebilir. Nanomalzemelerin değişen optik özellikleri (saydamlık gibi) ve diğer özellikleri (iletkenlik, mekanik dayanıklılık gibi özellikler) birleştiğinde bariyer filmler ve kaplama uygulamaları için oldukça uygun hale gelmektedir. Örnek olarak saydam, aşınmaya ve mor ötesi ışınlarla dayanıklı kaplamalar olarak kullanılan seryum dioksit (CeO_2) verilebilir. Uygulamaları arasında foto ve elektronik camlar, anti-yansıtıcı ekranlar ve güneş pilleri sayılabilir (Roco, 1999; Reneker ve diğ., 1996).

Titanyum dioksit su dezenfeksiyonunda ileri oksidasyon süreçlerinde katalizör olarak kullanılır. Nano boyutlu titanyum dioksit (TiO_2)'in bir çözeltide süspansiyon şeklinde veya bir yüzeye film halinde sabitlenmiş halde su ve atıksu arıtımı alanında kullanılmaktadır (Yiğit ve diğ., 2007).

1.2.1.6 Elektriksel özellikler

Nano düzeyde materyalin elektriksel özellikleri değişmektedir. Nanoparçacıklar elektronik gereçler için yeni ambalaj malzemeleri üretiminde, elektromanyetik dalgalara karşı özel yanıtlar verebilen aygıtların elde edilmesinde kullanılabilir. Uygulamaları arasında transistör, manyetizmaya dayanıklı sensörler ve veri hafızası

için kullanılabilen çok ince yalıtkan maddelerin yapılarında kullanılmaları sayılabilir (Hohman ve diğ, 2001; Sanchez ve diğ, 2007).

Nanotüpler yapılarına göre değişerek metal veya yarı-iletken olabilirler. Bunlar aynı zamanda aşırı dayanıklı maddelerdir ve iyi ısısal iletkenliğe sahiptir. Bu karakteristik özelliklerine bağlı olarak, nano-elektronik ve nano-mekanik devrelerde kullanım imkanı, nanotüplerin üzerinde büyük ilgi doğurmuştur. Örneğin; nano kablo gibi kullanılabilir ya da entegre devreler içinde, alan etkili transistörlerde olduğu gibi aktif bileşen olarak kullanılabilir (Koç, 2003). Karbon nanotüplerin yarı-iletken teknolojisinde kullanılmaya başlaması elektronik aygıt yapımında çok büyük bir atılım yapılmasını sağlayacaktır (Tepe, 2007).

Yarı iletken nano yapılar, fulleren ve nanotüp üretimi, NMR spektroskopisi ile organik, biyoorganik moleküller ve moleküler modellerin incelenmesi, nükleik asitler, proteinler, polimerlerin yapıları ve tayini, süper manyetik toz nanoparçacıklar akıllı moleküller ve yapılar üzerine yatırım yapılan araştırma konuları arasında yer almaktadır.

1.2.1.7 Isısal özellikler

Nanomateriyallerin mekanik, optik, elektriksel özellikleri pek çok çalışmaya araştırma konusu olmuştur. Isısal özellikler ise bu konuların yanında daha az çalışılmıştır. Bu deneylerin zorluğu ve nano düzeyde ısısal aktarımın kontrolünün zorluğundan kaynaklanmaktadır. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), nano yapılarda yüksek çözünürlükte ısısal değişimi gözlemlemek için kullanılmaktadır.

Isısal analiz metotları; sıcaklık değişimlerine karşı katı maddelerin fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan değişimleri ölçmeye yarayan bir grup tekniktir. Isısal analiz metotları çok değişik ve geniş endüstri alanlarında kullanılmaktadır.

Isısal analiz yöntemleri 2 ana başlık altında toplanabilir:

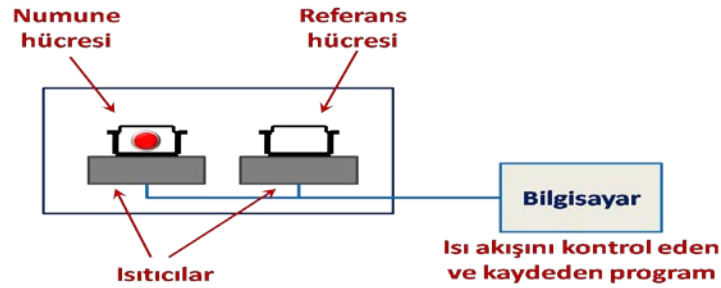
1. Kütle kaybı ölçümüne dayanan yöntem: Termogravimetri analiz cihazı (TGA)
2. Sıcaklık farkı ölçümüne dayanan yöntem: Diferansiyel termal analiz (DTA) ve Diferansiyel taramalı kalorimetri (DTK).

TGA, incelenen maddenin kütlesinin sıcaklıkla değişiminin dinamik olarak ölçülmesine dayanır. Maddenin kütlesinde meydana gelen bu değişiklikler sıcaklığın

veya zamanın fonksiyonu olarak incelenmektedir (Kalichevsky ve diğ., 2002; Schawe, 2005).

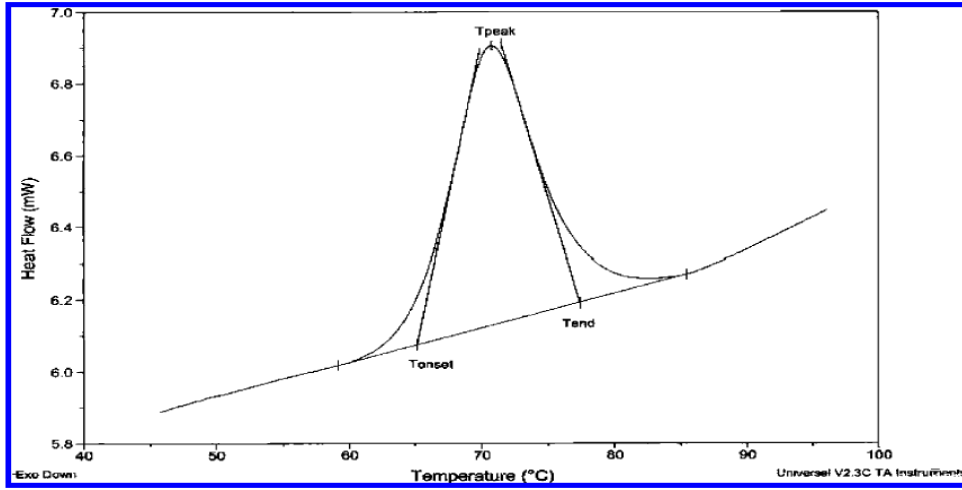
DTA, ısıtılan veya soğutulan bir madde ile aynı ortamda bulunan referans arasındaki sıcaklık farkının ölçülmesi prensibine dayanan analiz yöntemidir (Tan, 2006).

DTK, numune ve referansın ısı akışı arasındaki farkı kontrollü bir sıcaklık programı uygulanarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen bir yöntem olarak tanımlanabilir. Numune ve referansın sıcaklığını arttırmak için verilmesi gereken ısı miktarı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Numune ve referans deney süresince aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılır. DTK analizi için sıcaklık programı genellikle numune tutucunun sıcaklığının zamana karşı lineer bir şekilde artacak şekilde dizayn edilmiştir. Referans malzemesinin ısı kapasitesinin taranan sıcaklık aralığı üzerinde iyi bir şekilde tanımlanmış olması gereklidir (Skoog ve diğ., 1998). Şekil 1.2’de basitçe gösterildiği gibi DTK, biri referans diğeri ise numunenin bulunduğu iki ısıtıcıdan, bu sistemi ısı kaybı olmadan tutan bir hücreden ve ısı akışını kontrol eden bilgisayardan oluşur.



Şekil 1.2: DTK Sisteminin Basit Gösterimi (Url-5)

Şekil 1.3’te görüldüğü üzere DTK’den elde edilen numuneye ait çözelti grafiklerinde üç sıcaklık ölçüsüne bağlı olarak değerlendirme yapılmaktadır. T_o , en düşük sıcaklık ile tepe noktasını kesiştirecek şekilde çizilen teğetin gösterdiği sıcaklık; T_p tepe noktası sıcaklığı, T_e ise en yüksek sıcaklık ile tepe noktasını kesiştirecek şekilde çizilen teğetin gösterdiği sıcaklıktır. Pik altında kalan alan ΔH ’dır. Tüm bu veriler DTK yazılımı kullanılarak hesaplanmaktadır (Altay ve Gunasekaran, 2006).



Şekil 1.3: DTK Grafiğinde Geçiş Sıcaklıklarının (T_o , başlangıç sıcaklığı; T_p , Tepe noktası sıcaklığı; T_e bitiş sıcaklığı) Şematik Gösterimi (Altay ve Gunasekaran, 2006).

DTA'dan farklı olarak, DTK'deki örnek numune sıcaklığı ile referans sıcaklığı aynı tutulur. Eğer örnek numune ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için örneğe verilen enerji (güç) miktarı değiştirilir. Bu yolla numunedeki faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı saptanabilir (Tan, 2006).

1.2.1.8 Kimyasal özellikler

Maddelerin reaktivite ve katalitik aktiviteleri yakıtlar, yakıt katkı maddeleri ve yakıt pilleri gibi uygulama alanlarında çok önemlidir. Kataliz büyük yüzey alanı/hacim oranı ve olası homojen nanoparçaların dağılımıyla gelişir. Bu değişim genellikle bu alanda kullanılan platin grubu değerli metaller gereksinim duyulan miktarlarının azaltılmasını sağlar. Böylece kütsel düzeyde katalizör olmayan metaller nanoparçacık boyutunda katalizör özelliği kazanabilirler. Buna en güzel örnek altındır. Altın nano boyutta katalizör olabilmektedir. Nanoölçekte kimyasal özelliklerin değişimine ait diğer örnekler arasında gümüş nanoparçacıkların su bazlı biosit polimerik kaplamaların üretilmesinde, antibakteriyel banyo seramikleri eldesinde ve antibakteriyel sargı bezlerinde kullanılması sayılabilir (Burger ve diğ., 2006).

Bazı nano metal veya metal oksitlerin polimerlere entegre edilmesiyle oluşan nanokompozit malzemeler antimikrobiyal özellik göstermektedir. Nano partiküllerin antimikrobiyal özelliklerinden faydalanılmaktadır. Bu malzemeler gıdalarda mikroorganizma gelişimini yavaşlatarak, raf ömrünün uzun olmasını sağlamaktadırlar. Ticari olarak kullanılan önemli metaller, gümüş (Ag), altın (Au), ve metal oksitler: çinko oksit (ZnO), silika (SiO₂), titanyum dioksit (TiO₂),

alüminyum oksit (Al_2O_3) ve demir oksitlerdir (Fe_3O_4 , Fe_2O_3). Özellikle nanogümüş gıda ambalajında antimikrobiyal özelliği için kullanılmaktadır. Ticari olarak A-DO (Kore), Fresh Longer, Sharper Image (USA) markalarıyla satılmaktadır (Ayyıldız, 2008).

İlk defa Toyota firması tarafından 1986 yılında nano yapıdaki kilin polimerlere eklenmesiyle polimerin özelliklerinin değiştiği fark edilmiştir. Polimerlerin mekanik ve termal özellikleri, nem stabilitesi, alev ve hava direncini artırmak amacıyla ağırlıkça çok az miktar nanokil polimer yapısına dahil edilebilmektedir. Montmorillonite (MMT) plastik malzemelere en çok eklenen nanokil malzemesidir. Plastik veya film içinde disperse edilen nano parçacıklar oksijen, karbondioksit ve nemin gıdaya geçmesini önleyecek önemli bir bariyer oluştururlar. Bu amaçla kullanılan nanokil aynı zamanda malzemenin hafif, yırtılmaz, ve yüksek sıcaklığa dirençli olmasını sağlar. Örneğin nano boyuttaki çok az miktardaki kil parçacıklarının yüzeyi polimer ile sarıldığı zaman oksijen ve neme karşı kuvvetli bariyer özellik, yüksek ısı direnç özelliğine sahip olur. Bu teknoloji koku, oksijen ve su buharı geçirgenliği düşük olan ayrıca gıdaların uzun süre tazeliğini korumasını sağlayan ambalajlarının geliştirilmesini sağlamaktadır (Ayyıldız, 2008).

1.2.1.9 Mekanik özellikler

Nanoölçekte materyalin mekanik özellikleri de değişmektedir. Nanoparçacık boyutunda daha düşük ağırlıkta ve mekanik olarak daha dayanıklı malzemeler elde etmek mümkündür (Roberto ve diğ, 2004).

Lifler mikrometre boyutundan nanometre boyutlarına indirilince; hacime oranla yüksek yüzey alanını kazanmanın yanında, yüksek mekanik rijitlik ve lif boyunca gerilme dayanımı artar. Elektro üretim yöntemi, çok farklı ve mekanik özellikleri iyi liflerin üretilmesinde bir avantaj yaratır. Karbon nanotüpleri iyi mekanik özelliklere sahiptir, çelikten 100 kat daha güçlü ve 6 kat daha hafiftir. Bu yüzden geleceğin yüksek performanslı liflerini oluşturabilirler. Geleneksel lif üretim yöntemleri olarak tanımlanabilecek olan, elektro üretim dışındaki tüm diğer lif üretim yöntemleri, lif üretiminde mekanik kuvvetleri esas etken olarak kullanır (Kozanoğlu, 2006).

Biyobozunur yani doğada bozunan plastikler; nişasta, selüloz, protein gibi doğal polimerlerden üretilmektedir. Doğada bozunabildikleri için çevreyi daha az kirlletmekte, atık sorununu azalttığı için tercih edilmektedir. Bununla birlikte bariyer ve mekanik özellikleri diğer plastiklere göre daha zayıftır. Nano parçacıkların

biyobozunur plastiklere entegre edilmesiyle, tamamen farklı özelliklerde yeni malzemeler geliştirilmektedir. Özellikle nişasta, soya yağı ve polilaktik asitten (PLA) geliştirilen biyo-nanokompozitlerin bariyer ve mekanik özelliklerinin iyileştiği tespit edilmiştir (Sorrentino ve diğ., 2007).

Nanoyapıların morfolojisi SEM (Scanning Electron Microscope) ile incelenmektedir. SEM görüntüsü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir (Marginean ve diğ., 2004). SEM optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatlar ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır. Nanolifler SEM için siyah kartonlar üzerine depolanır. Ve bu kartonlardan 2X2 mm'lik karton parçacıkları kesilir, daha sonra bunlar iletken olması için altın kaplama işlemi yapılarak numune hazırlanır.

1.2.1.10 Gıda endüstrisinde nanoteknoloji ve uygulamaları

Nanogıda, nanoteknoloji tekniklerinin veya araçlarının yetiştirme, üretim, işleme ve paketlemede kullanılmasıyla üretilen gıdalara denilmektedir ve oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır (Çakmakçı, 2011). Gıda endüstrisinde nanoteknolojinin etkileri günlük hayatımızda görülmeye başlanmıştır. Uygulamalar özellikle özgün gıda üretimi, akıllı paketleme, koruyucular, interaktif gıdalar yönüne ağırlık kazanmaktadır. Burada interaktif gıda olarak tanımlanan, kişinin kendi beslenme ihtiyacı ve tat algısına göre gıdayı modifiye etme yönündeki çalışmalardır.

Gıdalar üzerinde moleküler boyutta uygulanan değişimler renk, kıvam ve yapı başta olmak üzere çok farklı şekillerde kendini göstermektedir. Örneğin, bu teknolojiyle geliştirilen ikolatalar istenilen seviyeye kadar sıcağa dayanıklı hale getirilebilmektedir. Dilimlenmiş patatesler kızartılmak için yağın içerisine atıldığında yalnızca belirlenen miktarda yağı bünyesine alması sağlanmaktadır. Fazla miktarda yağın patatesin içerisine girmemesi ayarlanabilmektedir. Yiyeceklerin kıvamı ve rengi istenildiğinde ısı ve harekete göre değiştirilebilmektedir (Url-2). Besin maddelerinin absorpsiyonunu arttırmaya yönelik nanopartiküllerin gıdaya ilave edilmesi yapılan araştırmalar arasındadır. Örneğin balık yağlarında kullanılan nanokapsüller sadece mideye ulaşınca açılmakta, böylece olumsuz koku ve tat ortadan kalkmaktadır (akmakı, 2011).

Gıdalardaki enerjinin artırılması ile bağışıklık sistemini iyileştirilmesi ve yaşlanmayı engelleyici özellik kazanması üzerinde durulmaktadır. Gıda ve kozmetik şirketleri beraber çalışarak, vitaminlerin deri yoluyla doğrudan vücuda iletimi konusu üzerinde durmaktadır. Yine gıda sanayinde düşük yağ içerikli dondurma üretimi üzerinde durulmakta, dondurmanın yapısı bozulmadan, emülsiyondaki yağ oranının %16'dan %1'e düşürölmesi yönünde önemli gelişmeler kaydedilmiş durumdadır (akmakı, 2011).

Nanoteknoloji uygulamaları ile gıda ürünlerinin güvenilirliği ve besinsel değeri artırılmaya, tarladan başlayarak ürünlerin izlenebilirliği sağlanmaya çalışılmaktadır. Fonksiyonel gıdaların biyoyararını artırmak için nanoteknolojiden yararlanılarak geliştirilen dağıtım sistemleri üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Gıda sistemlerinde, özellikle nutrasetik ve paketleme materyallerinde nanoteknoloji kullanımı ile ürünlerin sağlık yararının artırılması, tadının iyileştirilmesi, üretim veriminin artırılması ve kontaminasyonun engellenmesi beklenmektedir (Nachay, 2007).

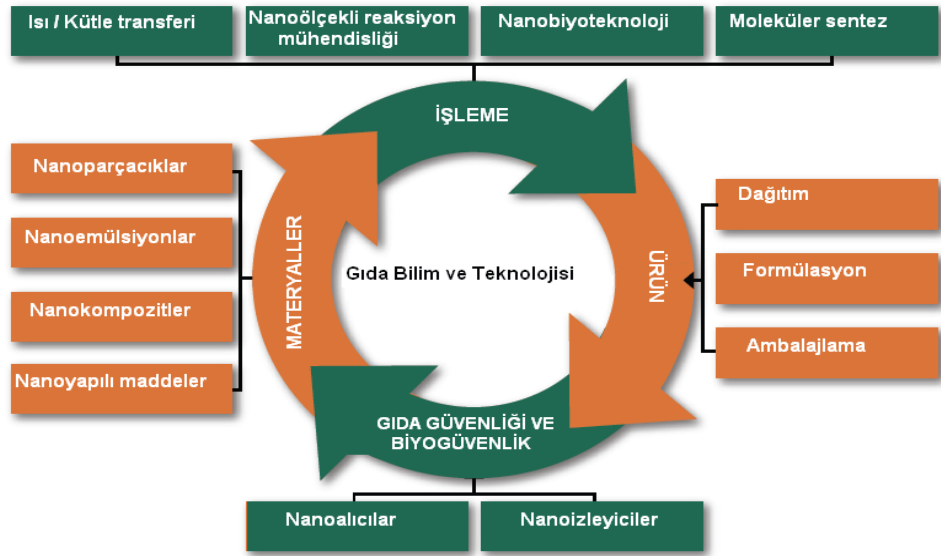
Akıllı paketlerin geliştirilmesi, ürünlerin raf ömürlerinin uzatılması pek çok şirketin ana hedefini oluşturmaktadır. Bazı paketler, delik veya yırtıkları çevresel koşulların değişimine paralel olarak kendisi onarabilmekte, tüketici kontaminasyonun varlığından haberdar edilebilmektedir. Özellikle kaplama materyallerinin geçirgenliğini modifiye etmek, engellemek, mekanik, sıcaklık, kimyasal ve mikrobiyal özelliklerini iyileştirmek, antimikrobiyal ve antifungal yüzeyler yaratarak değişimleri sinyallerle uyarıya dönüştürmektedir. Nanoteknolojinin paketleme pazarındaki mevcut payı 1,1 milyar dolar civarındadır. 2011 yılında ise 3,7 milyar

doları geçeceği düşünülmektedir. Mikrobiyolojik olarak nanobiyolüminosans tespit spreyleri kullanılarak *Salmonella*, *E.coli* tespit edilebilmektedir. Benzer bir strateji ise gıda güvenliği yönünde olup, gıdalardaki toksin, patojen ve kimyasalları saptayarak taşınabilir aletlerin geliştirilmesine çalışılmaktadır (Çakmakçı, 2011).

Paketleme malzemelerine gümüş, titanyum oksit gibi çeşitli nanoparçacıkların eklenerek malzemenin geçirgenlik özelliğinin modifiye edilmesi, ambalajın gıda ile temas eden yüzeyine oksijen adsorplayan özellik kazandırılarak anaerobik ortam yaratılması ve böylelikle antimikrobiyal ve antifungal yüzeyler oluşturulması üzerine çalışılmaktadır (ElAmin, 2005). Çeşitli nanokompozitler kullanarak paketleme malzemelerinin oksijen ve karbondioksit geçirgenliklerinin sınırlandırılarak, kötü kokuların engellenip ürünün tazeliğinin korunması ve raf ömrünün artırılması düşünülmektedir (Nachay, 2007).

Avrupa Birliği Komisyonu'nun 2009'da yayımladığı son araştırma raporunda, Avrupa tüketicilerinin AB gıda üreticilerine güvenlik ve kalite açısından güveninin giderek arttığı söylenebilir ancak nanomateriyaller hakkında var olan bilginin azlığı nedeniyle bu güvenin gelişmesi mümkün olmamaktadır (Boyacı, 2011).

Nanoteknoloji ile üretilen gıda ürünlerinin de pazardaki payı hızla büyümektedir. Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa Birliği başta olmak üzere teknolojiye gelişmiş ülkelerde nanoteknoloji alanında yapılan çalışmaların özendirilmesi için yeni programlar tanımlanmaktadır. 2008 yılında Avrupa Birliği tarafından desteklenen NANOFOODS başlıklı proje kapsamında nanoekspansiyon tekniği ile geliştirilmiş biyoaktif maddelerin ekmek ve makarna gibi gıdaların üretiminde kullanım olanakları araştırılmaktadır (Url-3). Şekil 1.4'de nanoteknolojinin gıda bilimi ve teknolojisindeki uygulama alanları görülmektedir.



Şekil 1.4: Nanoteknolojinin Gıda Bilimi ve Teknolojisindeki Uygulama Alanları (Url-1)

Gıda makromoleküllerinden oluşturulan nanoemülsiyonlar, biyopolimerik nanoparçacıklar, nanokompozitler, nanolifler, nanotüpler ve nanosensörler çeşitli amaçlarla gıda uygulamalarında kullanılabilme özelliğini sahiptirler. Nanoteknoloji ile, besin öğelerinin, proteinlerin ve antioksidanların vücudun spesifik bölgelerine ve hücrelerine daha etkili ve verimli ulaşması sağlanarak bu bileşenlerin etkinliği ve biyoyararlılığı arttırılmaktadır (ElAmin, 2006).

Fonksiyonel gıda endüstrisindeki önemli mücadelelerden biri istenilen gıda bileşeninin vücudun istenilen bölgesinde salınımını sağlayarak biyoyararlılığı arttırmaktır. Bunu yaparken eklenen besin öğesinin ya da biyoaktifin gıdanın duyuşal özelliklerini olumsuz etkilememesi sağlanmalıdır. Nanaoemülsiyonlar, karotenoidler, fitosteroller ve antioksidanlar gibi bazı fonksiyonel bileşenlerin enkapsüle edilerek suda ya da meyve sularında çözünmesi ve biyoyararlılıkların artırılması sağlanabileceği düşünülmektedir. Bu bileşenlerin vücutta etkili ve kontrollü salınımı için nanoemülsiyonların oluşumları ve yapıları iyi bilinmelidir. Bunun yanı sıra bazı nanomateriyaller, makro ölçüde gözlenmeyen özellikler göstermektedirler ve beklenmedik güvenlik sorunlarına neden olabilmektedirler. Bu yüzden nano partiküller ile zenginleştirilmiş veya yeni geliştirilmiş gıdaların tüketimi sonrası olası riskler hakkında bilimsel verilere gereksinim vardır (ElAmin, 2006). Nanoemülsiyonlar içerdikleri nanodamlacıklar vasıtasıyla, fonksiyonel ve biyoaktif ürünlerin enkapsülasyonu ve taşınmasının sağlanması amacıyla geliştirilen en önemli iletim sistemlerinden birisidir. Bu nanoyapılar ultrasonik çalkalama, yüksek basınçlı

homojenizasyon ve mikroakışkan kanallar kullanılarak elde edilirler (Fletcher, 2006). Bu nanoyapıların stabilizasyonunun sağlanmasında elektrostatik ve sterik sabitleme yöntemlerinin yanısıra, arayüzde katı parçacıkların kullanılması ya da akışkanlığın azaltılması da etkili metodlardır (Fong ve diğ., 1999).

Nanokapsüllerin esansiyel yağlar, antioksidantlar, proteinler, vitaminler ve mineraller gibi çeşitli besin öğeleri için taşıyıcı olarak kullanılıp, onların olumsuz çevre şartlarından korunarak, vücutta uygun bölümde salınımının sağlanması ve böylece biyoyararlılığının artırılması sağlanmaktadır. Biyoaktif maddelerin gıdaların işlenmesi ve depolanması sırasında ortam koşullarının etkisi ile çeşitli reaksiyonlar sonucu zararlı bileşenlere dönüşmelerinin engellenmesi planlanmaktadır (Fletcher, 2006).

Nanoteknoloji ürünlerinin gıda alanında kullanımı sağlık açısından büyük potansiyelleri barındırmaktadır. Özellikle artan gıda piyasasına yeni fonksiyonel ürünleri sunma potansiyeli oldukça yüksek olduğu düşünülmektedir. Bu alanda yapılan laboratuvar çalışmaları, nanoteknolojik ürünlerin sağlığa olumlu etkileri olan bileşenlerin etkili ve kontrollü şekilde hedef hücrelere ulaştırılmasında, toksik bileşenlerin metabolizmadan uzaklaştırılmasında ve gıdanın yapısında bulunan veya sonradan ilave edilen biyoyararlılığı bulunan bileşenlerin etki sürelerinin arttırılmasında kullanılabileceğini göstermektedir. Özellikle antioksidanlar ve vitaminler gibi çevre koşullarına karşı hassas gıda bileşenlerinin nanoboyutta yapıların içerisinde hapsedilmesi sayesinde etki süreleri arttırılabilmektedir. Bu sayede gıdaların raf ömrü uzatılabilmektedir. Nanoteknoloji, sadece üreticiler için değil tüketici açısından da fayda sağlamaktadır. Tüketici açısından gıdaların izlenebilir olması çok önemlidir ve bu aşamada kullanılan akıllı etiketlerin ve biyosensörlerin kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır (Boyacı, 2011).

Nanoteknolojinin en önemli uygulaması gıda dağıtım kolaylığı ve gıda üretiminde kullanılabilen nanosensörlerin gelişimidir. Nanosensörler birkaç çeşit methodla çalışmaktadırlar. Araştırmacılar tarafından değişik floresans renkler yayan nanopartiküller geliştirilmektedir. Bu nanopartiküller gıdalardaki patojenlere seçici bir şekilde yapışmaktadır. Bu sensörler kullanıldıktan sonra kızılötesi ışın veya manyetik materyaller kullanılarak zararlı patojenlerin varlığı tespit edilmektedir. Bu sistemde yüzlerce hatta binlerce değişik nanopartikül tek bir nanosensörün içerisine yerleştirilmekte ve bu sayede birçok değişik bakteri ve patojenin varlığı daha hızlı,

daha etkili ve tam olarak tespit edilmektedir (Bonino, 2011). Bir diğer avantaj ise çok küçük yapıda oldukları için bakterilerin saklandığı yerlere girip onları bulabilmeleridir. Araştırmacılar nanosensörler sayesinde patojen mikroorganizma varlığının tespit süresini iki haftadan birkaç saate hatta dakikaya indirmeyi amaçlamaktadırlar. Patojen ve bulaşanların belirlenmesi için nanosensörler geliştirilerek üretim, işleme ve nakil aşamalarında gıda güvenliği artırılmaya çalışılmaktadır. Hammaddelerin yetiştiği coğrafik bölgeden son ürüne işleninceye kadar geçtiği bütün aşamalara ait kayıtları sağlayabilecek cihazların geliştirilmesi için çalışmalar yapılmakta ve bu sisteme akıllı sistem adı verilmektedir (Buchko ve diğ., 1999).

Gıda paketlenmesi ile birlikte gıdaların korunması da endüstriyel açıdan son derece önemlidir. Gıdalardaki bozulmaların ve patojenik mikroorganizmaların nanosensörler yardımıyla hızla tesbit edilebileceği ifade edilmektedir (Canel, 2006). Paketleme malzemelerine direk olarak yerleştirilebilen nanosensörler, bozulma esnasında oluşacak kimyasalları tespit edebileceklerdir. Elektronik burun gibi davranan bu nanosensörlerin yanında, mikroakışkan sensörler de düşük hacimlerde bile yüksek hassasiyetle patojen tesbiti yapabilmekte ve tıbbi, biyolojik ve kimyasal uygulamalara imkân sağlayabilmektedir (Baeumner, 2004). Bununla birlikte, nanoelektromekanik sistemlere (NEMS) dayalı nanosensörler, kimyasal/biyokimyasal sinyalleri tesbit ederek gıda endüstrisinde kalite kontrol ve güvenlik amaçlı kullanıma hizmet edecek niteliktedir (Canel, 2006).

Protein, karbonhidrat ve yağ kaynaklı nanoparçacıklarla, gıda ürünlerine içerik, tekstür, aroma anlamında istenilen özelliklerin kazandırılması sağlanabilecektir (Harsa, 2010). Bu teknoloji ile gıda içeriğindeki çeşitli maddeler moleküler düzeyde istenen özelliklere göre tasarlanabilecek ve kontrol edilebilecek; farklı renk, aroma ve besin ögesi taşıyan bir takım nanoyapıların ilavesiyle gıdanın duyuşsal ve mekanik özelliklerinin işlenmesi ve yeni ürünler geliştirilmesi sağlanabilecektir. Karbonhidratlar, proteinler ve yağlar gibi makro moleküller çeşitli gıda uygulamalarına yönelik olarak, yeni nano yapıların oluşturulmasında kullanılabilir. Bu nanoyapılar, boyutlarının çok küçük olmasından dolayı, yüksek konsantrasyonlu aktif maddelerin hücre çeperlerine hızlı iletimini sağlayan mükemmel nüfuz özelliklerine sahiptirler (Shah, 2000).

Nanoteknoloji, 21.yüzyılın ana yenilik sistemlerinden birini oluşturmakta ve bu alandaki çalışmalar yaygınlaşmaktadır. Dünyada gelişen kaygı nanopartiküllerin toksisitesi, uygulama yolları, besinlerle alınımı, solunum yolu ve temas yolu ile alınması halinde gelişecek riskle ilgili bilgilerin yetersizliği ve metot açısından eksikliğine ilişkin sorunlar tartışılmaktadır (Çakmakçı, 2011).

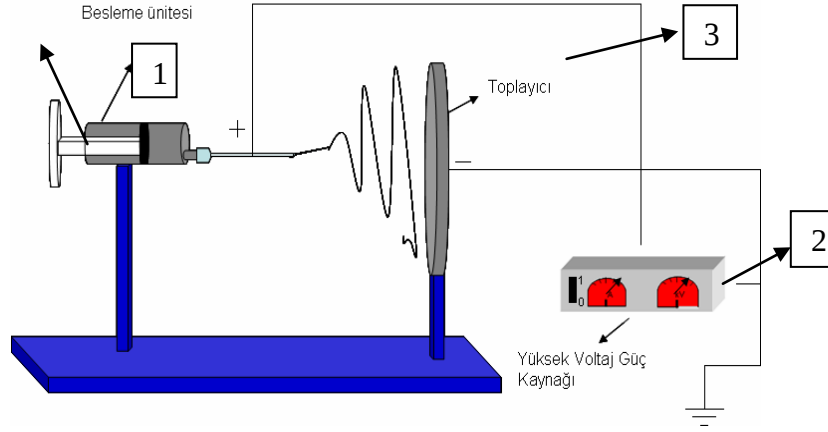
Nano düzeyde aktif bileşen içeren pestisitler piyasaya sunulmuştur. Gıdaların ambalajlanması gıda endüstrisinde nanoteknolojinin kullanıldığı bir başka alandır. Akıllı paketler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu paketleme sistemleri, çevresel koşullardaki (sıcaklık ve nem değişiklikleri, vb.) değişikliklere göre kendini ayarlayabilecek ve gıdanın kontamine olması durumunda tüketiciyi uyarabilecektir. Nano düzeyde gıda katkıları üretimine de başlanmıştır. Nanokatıklar daha kolay absorbe edilmekte ve ürünün raf ömrünü artırmaktadır. Nanoteknolojiden fonksiyonel gıda ürünlerinin formülasyonunda yararlanılmaya başlanmıştır. Gıda firmaları vitaminler, antioksidanlar gibi aktif ingrediyeentlerin etkinliğini artırmak için nano dağıtım sistemleri üzerinde çalışmaktadır. Nano dağıtım sistemleri ile aktif bileşenlerin kontrolü ve etkinliği artırılmaya çalışılmaktadır (Canel, 2006).

İran 35 laboratuvarını, tarımsal uygulama ve gıdaya ayırmış, programlarını geliştirmeye çalışmaktadır. Ülkemizde ise bir veya iki laboratuvar nanoteknoloji konusunda çalışmaktadır (Çakmakçı, 2011).

Nanoteknolojinin temel bilimler ve mühendislik alanlarındaki ilerlemesiyle, gıda sistemlerinde kullanılacak yeni model nanoyapılar geliştirmeye yönelik araştırma ve uygulamaların da artacağı düşünülmektedir.

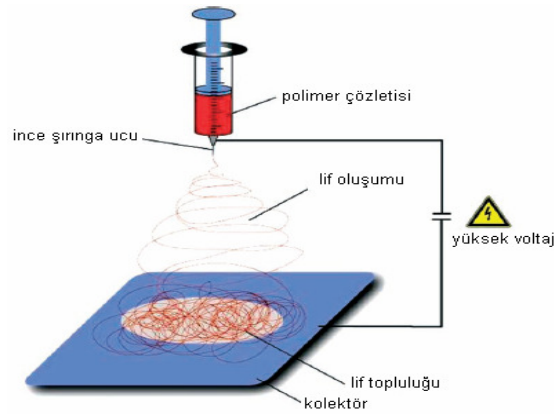
1.2.2 Elektro üretim yöntemiyle nanolif üretimi ve etkili parametreler

Polimer esaslı nanoliflerin üretimi için en etkin yöntem elektro üretim (elektrospinning) yöntemidir. Elektro üretim yönteminin düzeneği (Şekil 1.5) temel olarak üç ana parçadan oluşmaktadır. Bunlar besleme ünitesi, yüksek voltaj güç kaynağı ve toplayıcı plakadır (Kozanoğlu, 2006).



Şekil 1.5: Yatay Elektro Üretim Düzenine Basit Bir Gösterimi (Kozanoğlu,2006)

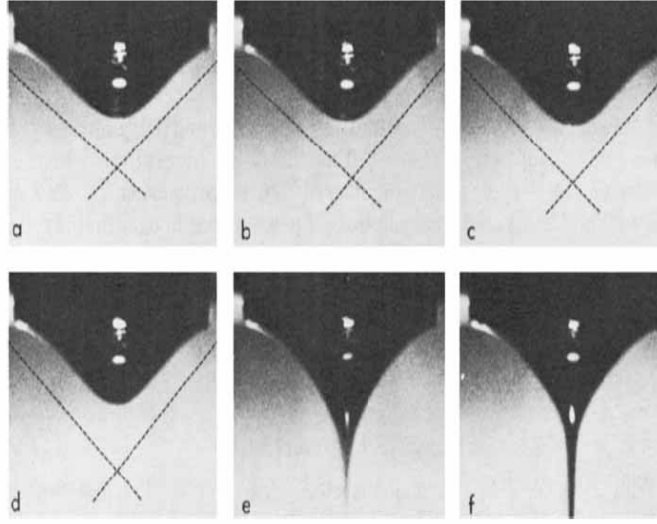
Besleme ünitesinde polimer çözeltisi yüksek gerilimli elektrik alana gönderilir. Yüksek gerilim güç kaynağı, iğne ucu ile nanolif toplayıcı plaka arasında elektrik alanlar oluşturur. Toplayıcı plaka ise sürekli haldeki nanoliflerin bir ağ halinde konumlanmasını sağlar. Elektro üretim sistemleri yatay veya dikey olabilir. Şekil 1.6’da dikey elektro üretim sistemi görülmektedir.



Şekil 1.6: Dikey Elektro Üretim Düzenine Basit Bir Gösterimi (Kozanoğlu, 2006)

Bu teknikte, polimer uygun bir çözücünde çözülür veya eriyik haline getirildikten sonra bir sıringanın içine yerleştirilir. Daha sonra polimer çözeltisi ile sıringanın karşısındaki bir toplayıcı levha arasına 50 kV’a kadar gerilim uygulanır. Besleyici üniteye iğnenin ucunda asılı durumda duran polimer damlası yüzey geriliminin uyguladığı kuvvetlerden dolayı kritik bir voltaj değerine kadar, küresel bir biçimde bulunur. Uygulanan potansiyel fark bir eşik değerine ulaştığı anda, elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimi kuvvetlerine eşitlenir. Bu noktada polimer damlası şekil değiştirerek koni biçimini alır. Bu koniye Taylor konisi denir. Şekil 1.7’de polimer damlasının artan voltaj etkisiyle yarı küresel damladan (a), Taylor konisine geçişi

(b,c), Taylor konisindeki şekli (d) ve Taylor konisinden bir jet halinde çıkışı verilmiştir.



Şekil 1.7: Kılcal Boru Ucundaki Damlanın İlerleyerek Artan Voltaj Etkisiyle Taylor Konisi ve Jet Oluşumu (a) 110° (b) 107° (c) 104° (d) 100° (Kozanoğlu, 2006)

Polimer damlası Taylor konisi halini aldıktan sonra voltajdaki çok küçük bir artışla birlikte koni ucundan bir fiskiye (jet) fışkırır (e). Fiskiye toplayıcı levha ile metal iğne ucu arasında ilerlerken farklı yollar izler. Yüklenen fiskiye Taylor konisinden çıktıktan sonra belli bir mesafede kararlı bir şekilde hareket eder. Daha sonra fiskiye de kararsızlık hali belirir. Kullanılan polimerin çözeltisinin özelliğine ve sistem değişkenlerine bağlı olarak değişebilen üç kararsızlık hali mevcuttur. Fiskiye bu kararsızlık hallerinden sadece birini gösterebileceği gibi üç kararsızlık halini de gösterebilir (Nachay, 2007). Bu kararsızlık halleri; (i) klasik Rayleigh kararsızlığı, (ii) Eksenel simetrik elektrik alan akımlanması, (iii) Kıvrılma (Whipping) kararsızlığı olarak Hohman (2001) ve arkadaşları tarafından açıklanmış ve matematiksel olarak modellenmiştir.

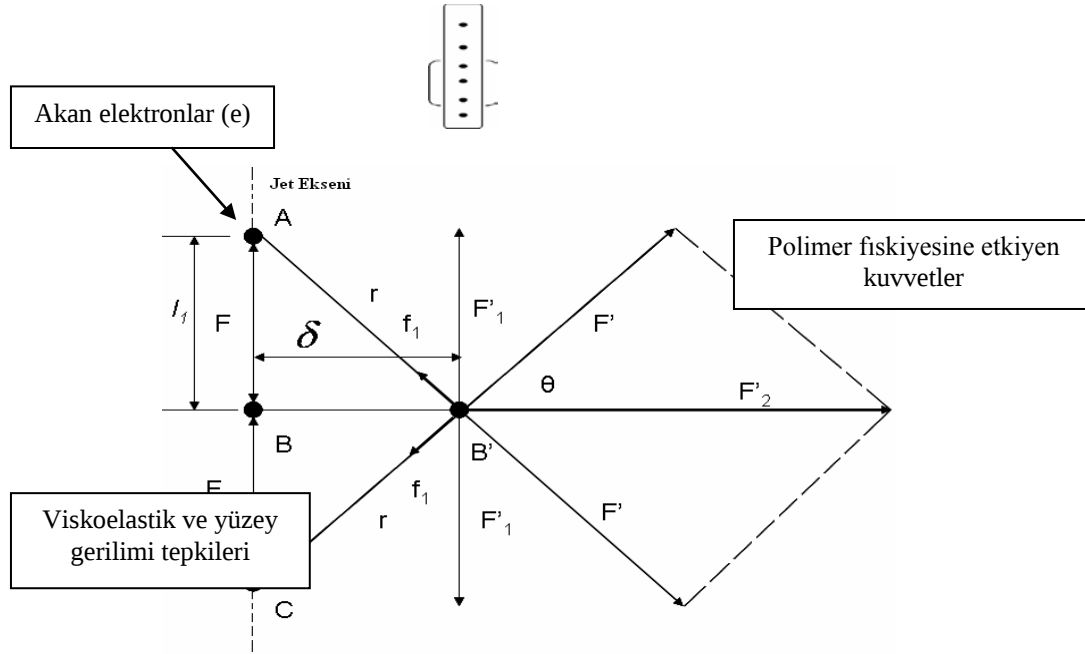
Rayleigh yalıtılmış bir yüklü damlacığın kararlılığı üzerine teorik bir çalışma yapmıştır ve yükün kararlılığını sağlayan yüzey geriliminin üstünde bir değer aldığı anda damlacığın kararsız bir hale geldiğini ve parçalanmanın gerçekleştiğini tahmin etmiştir. Elde ettiği sonuçlara göre; damla üzerine etkiyen iki kuvvetten birinin elektrik kuvveti, diğerinin ise elektrik kuvvetine tam zıt yönde damlayı etkileyen yüzey gerilimi kuvveti olduğunu, elektrik kuvvetinin yüzey geriliminden kaynaklanan kuvveti yendiği anda ise damla ince jetlere ayrılarak akmaya başlayacağını belirtmiştir.

Elektro üretim işleminde en çok görünen kararsızlık hali kıvrılma kararsızlığıdır. Kıvrılma kararsızlığının oluşum nedeni, fıskiye yüzeyindeki yüklerin karşılıklı olarak birbirlerini itmesi ile meydana gelen ve yüklerin bir arada olamamalarından dolayı fıskiyede merkezden yarıçap doğrultusunda yönelmiş olan bir kuvvet momenti oluşmasıdır. Fıskiye toplayıcı plakaya yaklaştığında ise ana fıskiyeden ayrılan küçük fıskiyeler meydana gelir. Bu küçük fıskiyelerin oluşmasının nedeni ise yarıçap doğrultusuna yönelmiş olan yüklerin birbirini itmesi sonucu ana fıskiyeden ayrılması olarak belirtilmektedir (Kozanoğlu, 2006).

Elektro üretim işlemi sırasında etkiyen pek çok parametrenin incelenebilmesi ve bu parametrelerin birbirleriyle olan ilişkilerinin anlaşılması sürecin kontrolü açısından büyük bir öneme sahiptir. Örneğin, polimere uygulanan gerilim doğrudan elde edilen lif çapına etki etmektedir ya da polimerin kimyasal yapısı toplayıcı üzerindeki lifin morfolojisini belirlemektedir. Yapılan birçok araştırma ve deneyde söz konusu faktörlerin birbirine ve ürünün özelliklerine etkisi araştırılmıştır (Mit-uppatham ve diğ., 2004, Rho ve diğ., 2006).

Elektro üretim yöntemiyle çözeltiden nanolif üretimine etki eden faktörler çözelti değişkenleri, elektro üretim işlem parametreleri ve çevresel değişkenler olarak sınıflandırılabilir. Çözelti değişkenleri reolojik özellikler, polimer konsantrasyonu, polimerlerin moleküler ağırlığı, iletkenlik ve yüzey gerilimi gibi faktörlerdir. Bunların yanında nanolif üretimine etki eden işlem parametreleri de mevcuttur. Bunlar, uygulanan voltaj, besleme ucu debisi, elektriksel alan ve toplayıcı tipi olarak sayılabilir. Çevresel değişkenler ise çözelti sıcaklığı, çevre sıcaklığı, bağıl nem, olarak sıralanabilmektedir. Şekil 1.8’de polimer sıvısının elektrik alan içinde modellenmesi görülmektedir.

Polimer sıvısını temsil eden A ve B boncuklarının dizilimi ile gösterilmektedir, bu boncuklar belirli süre sonunda polimer çözeltisinden çıkan fıskiyeleri temsil etmektedir. Her parçacığın (boncuk) bir e elektrik yükü bir m kütlesi mevcuttur. Bu parçacık iki paralel plaka arasında V_0 ’lık bir potansiyel fark olacak şekilde tutulmaktadır. Elektrik alan etkisi altında B parçacığına beş farklı kuvvet etki etmektedir:



Şekil 1.8: Elektrik Alan İçinde Yüklenmiş Polimer Sıvı Jetinin Modellenmesi
(Kozanoğlu, 2006)

1. Dış elektrik alan içindeki elektrik kuvveti: Bu kuvvet plakadan gelen yüklerden etkilenen her bir boncuğa etki eden kuvvettir. Polimer fiskiyesi toplayıcıya doğru $F=e \cdot E=(e \cdot V_o/h)$ kuvveti ile hareket ettirilir. Burada; h damla ile toplayıcı arasındaki mesafedir. Elektro üretim işlemini sürdüren de bu kuvvettir.

2. A parçacığından gelen Coulomb itme kuvveti (F_c): Bu kuvvet A parçacığından B'ye etki eden Coulomb itme kuvvetidir. Değeri ise $F_c=e^2/l_1^2$ 'dir. Burada; l_1 iki parçacık arasındaki mesafedir. Bu kuvvet parçacıkların birbirini itmesini sağlayarak jetin uzamasını sağlar ve elektro üretim işlemindeki diğer ana kuvvettir.

3. Yüzey gerilimi kuvveti ($F_{\text{çap}}$): Bu kuvvet damlayı ve fiskiyei sabitlemek isteyen kuvvet olup fiskiyein uzamasını engeller ve yüzey geriliminden gelen toplam kuvvet:

$$F_{\text{çap}}=\Pi a \alpha \quad (1.1)$$

α yüzey gerilimidir.

4. Viskoelastik kuvvet (F_{ve}): Bu kuvvet polimer jetinin uzamasına ve akmasına engel olur. Gerilme kuvveti, B parçacığını A parçacığına doğru

$$d\delta/dt = G' dl/ldt - G' \cdot \sigma/\mu \text{ iter.} \quad (1.2)$$

Burada; $d\delta/dt$ birim zamanda gidilen mesafe, G' elastiklik modülüdür.

Sonuçta B'ye etki eden net kuvvet:

$$F_{ve} = \sigma \Pi a^2 \text{ dir.} \quad (1.3)$$

Burada; a jetin yarıçapıdır.

5. Yerçekimi kuvveti (F_g): birim uzunluğa düşen yerçekimi kuvveti $F_g = pg\Pi a^2$ 'dir.

Burada; p sıvının yoğunluğu, g ise yerçekimi ivmesidir. Sonuçta B parçacığına etki eden toplam kuvvet (F_t);

$$F_t = F_o + F_c + F_{ve} + F_{\text{çap}} + F_g = -m (dl/dt^2) \quad (1.4)$$

(Kozanoğlu, 2006).

1.2.2.1 Çözelti değişkenleri

Reoloji sözcüğü Yunanca rheo (akış) ve logy (bilimi) sözcüklerinden türemiştir. Maddelerin akış davranışları bilimi anlamına gelir. Genel olarak katıların deformasyon ve sıvıların akış özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılır (Steffe, 1996). Reoloji kayma oranı ve zamanın bir fonksiyonu olarak süspansiyonların ve sıvıların viskoz davranışlarının bir göstergesidir. İlk kez Bingham tarafından ortaya atılmış ve 1929 yılında Amerikan Reoloji Birliği tarafından bu şekilde kabul edilmiştir (Steffe, 1996).

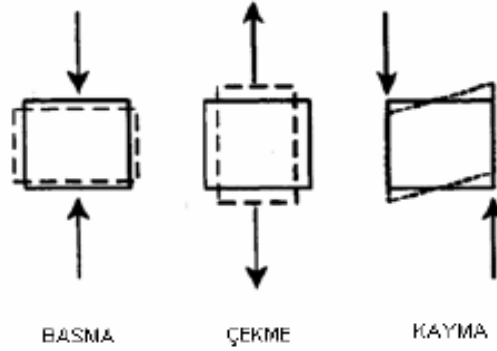
İster katı ister sıvı olsun her malzeme gerilme altında şekil değiştirir. Malzemelerin kendi ağırlığı da gerilme oluşturan bir unsurdur. Bu nedenle her malzeme dış yükleme olmasa da deformasyona uğrar. Fakat katı cisimler için kendi ağırlığından kaynaklanan deformasyon miktarı ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Şekil değişimi miktarı; cismin maruz kaldığı gerilmenin şiddetine, uygulama hız ve doğrultusuna, cismin yapıldığı malzemenin viskozitesine göre değişir. Viskozite cismin akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Örneğin, bal suya kıyasla çok daha zor akar, başka bir ifadeyle viskozitesi daha fazladır (Steffe, 1996).

Reoloji biliminden, genel olarak katıların deformasyon ve sıvıların akış özelliklerini belirlemek amacıyla pek çok sektörde faydalanılmaktadır. Bu sektörlere inşaat başta olmak üzere kozmetik, gıda, kimya, çevre mühendisliği, makine mühendisliği, tıp, jeoloji mühendisliği, maden mühendisliği gibi pek çok sektör örnek olarak verilebilir. Gıda teknolojisinde ise reoloji bilimi, gıda viskozitesi, yapısı, esnekliği hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Reolojik özellikleri belirlenmek üzere deneye tabii tulan gıda maddesinin sıcaklığı, konsantrasyonu, nem oranı ve deneyin yapıldığı ortamın özellikleri deney verilerini etkilemektedir. Gıdaların ve onların içeriklerini oluşturan katkıların reolojik özellikleri gıdanın formülasyonun hazırlanmasında ve

üretimin her aşamasında önemlidir. Gıda maddelerinin reolojik davranışlarının bilinmesi pompalama, karıştırma, ısı alışverişi gibi prosesler ve makine dizaynları için gereklidir. Bir gıda maddesinin şekli ve kıvamı gibi özellikler (reolojik özellikler) o gıdanın duyular tarafından algılanmasını sağlar ve bu a ürünün kalitesini belirler. Dolayısıyla reolojik ölçümler; işlemlerde giren ve çıkan ürünleri kontrol etmek, işlem-hammadde arasındaki ilişkiyi araştırmak ve son ürün yapısını incelemek için gereklidir (Kalkan, 2010).

Viskozite bir akışkanın yüzey gerilimi altında deforme olmaya karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür. Newton'a göre viskozite, Newtonyen akışkanlar için kayma hızından bağımsızdır (Steffe, 1996).

Belirli bir kayma hızında bir sıvının veya süspansiyonun kayması için gerekli olan uygulama alanı başına kayma kuvvetine kayma gerilimi denir. Kayma gerilimi (τ) birbirine paralel zıt kuvvetin uygulanmasından kaynaklanan gerilimlerdir ve meydana gelen gerilim objeleri kaydırmaktadır (Şekil 1.9).



Şekil 1.9: Basma, Çekme ve Kayma Kuvvetleri (Steffe, 1996).

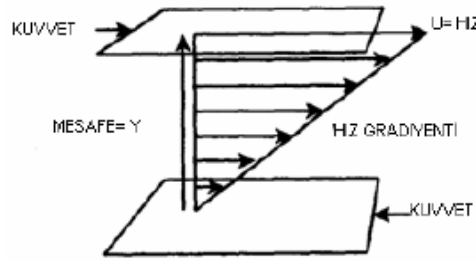
Basma gerilimleri küpü sıkıştırma, çekme gerilimleri küpü çekme etkisi gösterir. Küpün karşıt sol ve sağ yüzeylerinde düzenli olarak kuvvet uygulandığında ise, bu kuvvetler kayma gerilimleri oluşturur. Gerilimler küpü kaydırдыğında aynı zamanda deforme etmektedirler (Steffe, 1996).

Gerilimler elastik katılara uygulandığı zaman katılar bastırılır, çekilir veya kayarlar. Elastik katılardan gerilimler uzaklaştırıldığı zaman elastik deformasyonlar yok olup objeler orijinal şekillerine geri döner. Bununla birlikte kayma gerilimleri sıvılara uygulandığı zaman sıvı moleküllerinin bağımsız tabakaları kısmen bir diğerine taşınır. Kayma gerilimi uzaklaştırıldığı zaman sıvı molekülleri yeni pozisyonlarını alır ve sıvı yeni moleküler düzenlemeler yapar. Kayma gerilimleri uygulandıktan

sonra basit sıvılarda akma meydana gelir. Akma gerilimi sergileyen sıvılarda akış, uygulanan kayma geriliminin miktarı ile ilgilidir. Sıvılar elastik deformasyon altında olabilir, fakat kayma gerilimi aşıldıktan sonra moleküller yeniden düzenlenir ve akma meydana gelir (Steffe, 1996).

Kayma gerilimi, kayma oranı ve viskozite terimlerin açıklamak ve tanımlamak için kullanılan temel diyagram Şekil 1.10'da verilmiştir. Şekil 1.10'da paralel iki tabaka arasındaki sıvının akışı göz önüne alınmıştır. En üstteki düzlemde sağ tarafa bir kuvvet uygulandığında alt düzlemde bu kuvvete zıt ve eşit bir tepki kuvveti oluşur ve iki düzlem arasındaki sıvı kaymaya maruz kalır. Düzlem alanları boyunca uniform uygulanan kuvvetler kayma gerilimi üretir ve sıvı ile etkileşim içindeki düzlemlerden kayma gerilmeleri sıvıya iletilir (Steffe, 1996). Kayma gerilimi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir:

$$\text{Kayma gerilimi} = \text{Kuvvet/Alan} = F/A = \tau / s \quad (1.5)$$



Şekil 1.10: Viskozitenin Temel Tanımının Şematik Gösterimi (Steffe, 1996).

Kayma geriliminin boyutları genellikle basınç birimleri ile ilişkili kuvvet alanıdır. Mühendislik birimlerinde kayma gerilimi için yaygın birim psi' dir. Uluslararası birim sisteminde (SI) ise kayma gerilmesinin yaygın birimi Pascal' dır (Steffe, 1996).

Bir sıvıya bir kayma gerilimi uygulandığında sıvıda sabit bir oranda deformasyon meydana gelir. Bu deformasyon oranı kayma hızı (γ) olarak bilinir. Bu kayma hızı, moleküllerin hız gradiyentinin değerine eşittir. Şekilde 1.10'da iki paralel düzlem arasında basit bir sıvının kayması görülmektedir. Bu kayma hızı diyagramda görülen hız gradiyantına eşittir. Şekil 1.10' da görülen geometri için basit bir sıvıda hız gradiyenti doğrusaldır. Ancak bu doğrusallık Newtonyen olmayan sıvılar için geçerli değildir. Kayma hızını hesaplamak için ilgili noktadaki hız gradiyentinin değerini hesaplamak gereklidir (Steffe, 1996).

$$\text{Kayma oranı} = \text{Hızdaki değişim} / \text{Mesafe} = \Delta U / \Delta Y = \gamma \quad (1.6)$$

Kayma hızının birimi s^{-1} olarak tanımlanmaktadır. Bir süspansiyondaki akma gerilmesi veya başlangıç gerilimi, akmanın meydana gelmesi için aşılması gereken gerilimdir. Akma başlamadan önce, akma geriliminden (τ_0) daha az uygulanan bir gerilim jel yapı için elastik deformasyona neden olabilir. Akma durduğunda jelleşme yapısı yeniden oluşur. Basit sıvılar akma gerilimi göstermezler ve uygulanan herhangi bir küçük gerilimde akarlar. Sıvılarda pratikte kayma gerilmesi (τ) hareket ettirme halinde oluşur. Dökme, püskürtme, karıştırma gibi etkiler sıvılarda kayma gerilmesini oluşturur. Sıvıya uygulanan kayma gerilmesi (τ) ile kayma hızı (deformasyonun oluşum hızı, $\dot{\gamma}$) doğru orantılıysa; başka bir ifadeyle, sıvının viskozitesi değişmiyorsa bu sıvıya Newtonyen sıvı adı verilir (Steffe, 1996). Viskozite katsayısı Newtonyen sıvılar için aşağıdaki formülle belirlenir (Steffe, 1996). Viskozite, kayma hızı ile değişmez.

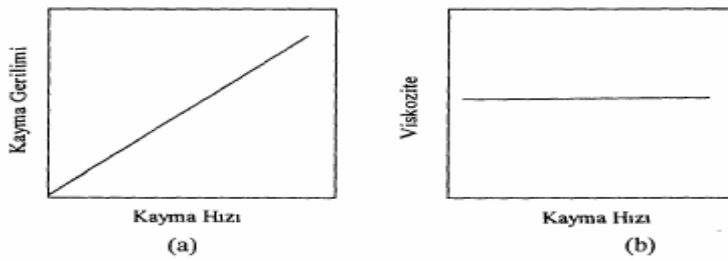
$$\tau = \eta \, d\gamma / dt \quad (1.7)$$

τ : Kayma gerilmesi (dyne/cm²)

η : Viskozite (cP)

$d\gamma / dt$: Kayma hızı (sn⁻¹)

Newtonyen sıvı için kayma hızı ve kayma gerilimi arasındaki ilişki Şekil 1.11 (a)'da görülmektedir. Bu grafikteki doğrusal çizginin eğiminden viskozite belirlenmektedir (Steffe, 1996). Şekil 1.11 (b)'de ise viskozitenin kayma hızıyla değişmediği ifade edilmiştir.



Şekil 1.11: Newtonyen Davranışa Ait; Akış Eğrisi (a), Viskozite Eğrisi (b) (Steffe, 1996)

Reolojik özellikler, polimer çözeltilerinden nanolif elde etmede viskozite lif boyutuna ve morfolojisine etki eden önemli parametrelerden biridir. Yapılan çalışmalarda düşük viskoziteli çözeltilerden sürekli bir nanolif oluşumu elde edilmezken, yüksek viskoziteli çözeltilerden de nanolif üretimi çok zor gerçekleşmekte çoğu zaman gerçekleşmemektedir. Bu nedenle viskozite değerinin elektro üretim tekniğine uygun değerde olması gereklidir (Larrondo ve Manley, 1981; Sukigara ve diğ., 2003). Viskozite aralığı, çalışılan polimere göre değişmektedir ancak yapılan bir değerlendirmede viskozite aralığının genellikle 1 ile 215 poise [(1 poise = 1 dyne/cm².saniye, 1/100 poise = 1 centipoise (cp)] arasında değiştiği belirtilmiştir (Deitzel ve diğ., 2002).

Viskozite pek çok çalışmaya araştırma konusu olmuştur. Yüksek viskoziteli polimer çözeltiler ile yapılan denemelerde, gerilimin azalmasının daha uzun sürdüğü ve sonunda fiskiye oluşumunun geç gerçekleştiği veya hiç gerçekleşmediği belirtilmiştir (Deitzel ve diğ., 2001). Dalton ve diğ. (2006), molekül ağırlığı ile lif oluşum konsantrasyonunun ters orantılı olduğunu, ayrıca düşük viskozitenin lifte kırılmaları artıracağı belirtmiştir.

Herschel-Bulkley modeli, Newtonyen olmayan sıvıların davranışlarını tanımlamak için kullanılır. Burada K kıvam indeksi, n akış davranış indeksi, τ_0 ise akma gerilimidir. Davranış (viskozite) indeksi ise akışkanın kayma gerilimi altında ne kadar kolaylıkla deformasyona uğrayacağını göstergesidir. Newtonyen olmayan sıvıların davranışları için genel model aşağıdaki gibidir:

$$\tau = \tau_0 + K.\dot{\gamma}^n \quad (1.8)$$

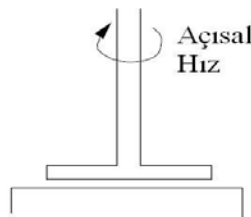
Bu model elastiklik özelliği dışında olabilecek her reolojik davranışı kapsayabilen terimleri içerdiği için esnektir. $\tau_0 = 0$ ile Üstel Kural modeline, $\tau_0=0$ ve $n=1$ ile Newton modeline $n=1$ ile Bingham modeline dönüşmektedir. Değişik reolojik modeller için Herschel-Bulkley modelinin parametre değerleri Çizelge 1.1'de verilmiştir (Steffe, 1996).

Çizelge 1.1: Newtonian, Bingham Plastik ve Herschel Bulkley Modeli (Steffe,1996)

Sıvı	K	N	τ_0	Örnek
Herschel–Bulkley	> 0	$0 < n < \infty$	> 0	Dilimlenmiş balık ezmesi
Newtonian	> 0	1	0	Su, meyve suyu, süt, bal, bitkisel yağ
Psödo plastik	> 0	$0 < n < 1$	0	Elma sosu, muz püresi, portakal suyu konsantresi
Dilatent	> 0	$1 < n < \infty$	0	Bazı bal çeşitleri, %40 çığ mısır nişastası çözeltisi
Bingham Plastik	> 0	1	> 0	Diş macunu, domates salçası

Gıdaların viskoelastik karakterleri osilasyon testleri ile incelenmektedir. Osilasyon testleri, yumuşak materyallerin mekaniksel özelliklerini belirlemede kullanılır. Onların davranışlarını geliştiren fiziksel mekanizmayı daha iyi anlayabilmek için bu deformasyon testleri kullanılmaktadır. Elde edilen sonuçları fiziksel yapı ve kimyasal yapı etkilemektedir bu nedenle jel yapının kuvvet değerlendirmesi, nişastanın jelatinizasyonu, camsı geçiş sıcaklığı, protein pıhtılaşması veya denatürasyonu, pastacılık ve et ürünlerinde doku gelişimi, raf ömrü testleri gibi uygulamalar için çok kullanışlı bir metottur. Gıda bilimcileri, yeni ürün geliştirmede sıklıkla osilasyon testlerinden faydalanmaktadır. Osilasyon testlerinde kayma gerilimini ölçmek için kullanılan ekipman düz, koni veya silindirik plakalar şeklinde olabilir. Test ekipmanları kullanımına göre iki aşama altında incelenebilir bunlardan biri deformasyonun ayarlanıp stresin ölçülmesi aşaması diğeri ise stres genliğinin ayarlanıp deformasyonun ölçülmesi aşamasıdır. Her iki durumda benzer sonuçlar vermektedir.

Paralel plakalı viskozimetre adı da verilen viskozimetreler, katı madde içeren ve konik tipli viskozimetrenin dar noktalarına ulaşamayan maddeler için kullanılır. Şekil 1.12’de plaka-plaka tipi viskozimetrenin şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 1.12: Plaka-Plaka Tipi Viskozimetrenin Şematik Görünümü (Steffe, 1992).

Osilasyon testlerinin matematiksel modellenmesinde gerilimin örneğin her yerinde aynı olduğu ve materyali lineer viskoelastik madde olarak hareket ettiği kabul edilir. Osilasyon testlerinde materyal, zamanla düzenli olarak değişen strese veya deformasyona tabii tutulur ve kayıp modül, depolama modülü ve kompleks modül üzerinden değerlendirilir (Steffe, 1996).

Aynı fazda depolama modülü (elastik modül) G' , malzemenin katılığına katkıda bulunan viskoelastik malzemenin deformasyon enerjisini depolama yeteneğini gösterir. Kayıp modülü (viskoz modül) G'' , malzemenin dağılmış deformasyon enerjisini dağıtma kabiliyetini gösterir. G' ve G'' açısal frekansın bir fonksiyonu :

$$\sigma = \gamma_0 (G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t) \quad (1.9)$$

şeklinde tanımlanabilir. Burada σ gerilmenin maksimum büyüklüğü, ω açısal frekansı, t dönüş süresi ve γ_0 gerinmenin maksimum büyüklüğüdür. Kompleks bir nicelik olan ve değişen gerilmeyi açıklamak için genelde bu terim kullanılmaktadır. Viskoelastik bir malzemenin gerilme üzerindeki aynı faz ve farklı fazdaki gerilme kompleks modül G^* kullanarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$G^* = G' + iG'' \quad (1.10)$$

Viskoelastik malzemenin deformasyon çalışmaları için kullanılan başka bir terim kayıp ve depolama modülleri arasındaki orandır:

$$\tan \delta = G'' / G' \quad (1.11)$$

Burada $\tan \delta$, kayıp açısı veya kayıp faktörü olarak adlandırılır (Steffe, 1996).

Fong ve diğ. (1999) yaptıkları bir çalışmada PEO için elektro üretimle nanolif eldesinde en uygun viskozitenin 1 ile 20 poise arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Bonino ve diğ. (2011), yaptığı bir çalışmada aljinat-PEO içeren nanolifler elde edilmiştir. Bununla birlikte PEO ilavesinin, çözeltinin gevşeme süresi üzerinde, düşük genlikli osilasyon testlerinde tahmin edildiği gibi, önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Aljinat ve Aljinat/PEO çözeltilerinin benzer görünür viskozite, modül ve gevşeme süresine sahip olduğu, buna ek olarak aljinatın elektriksel iletkenliğinin PEO ilavesi ile azaldığı belirtilmiştir. Aljinat suda anyonik olması özelliğiyle iyi bir iletkenidir. İyonik olmayan yüzey aktif madde eklenmesinin iletkenliği değiştirmedeği yine yapılan çalışmada belirtilmiştir. Viskozite,

viskoelastik özellikler, iletkenlik faktörlerinin çalışıldığı araştırmada sonuç olarak elektro üretimde etkili olan en önemli faktörün yüzey gerilimi olduğu söylenmiştir.

Ding ve diğ. (2010) yaptığı çalışmada PVA çözeltisi ile nanolif üretimi gerçekleştirilmiş ve NaCl, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ tuzları ilave edilerek lif morfolojisinde meydana gelen değişiklikler, ısısal özellikler ve reolojik özellikler incelenmiştir. Polimer çözeltileri için yüzey gerilimi, viskoelastik ve elektrostatik kuvvetler arasındaki denge nanoliflerin morfolojisini etkilemektedir. Polimer çözeltisine iyonik tuz ilavesinin lif çapını ve boncuk oluşumunu azalttığı görülmüştür. Bununla birlikte nanolif üretimindeki optimum tuz konsantrasyonu çalışılmamıştır. Elektro üretim koşullarının 15 kV-9 cm olduğunda %11 w/w PVA'dan elde edilen nanoliflerin tek düze olmağı ve boncuklu yapıların mevcut olduğu görülmüştür. Bununla birlikte %0,1 w/w NaCl ilavesinden sonra boncuksu yapıların yok olduğu gözlemlenmiştir. NaCl içeriğinin % 0,3'e çıkarıldığında liflerin boyutu ve sıklığı azalırken NaCl konsantrasyonu biraz daha arttırıldığında boncuksu yapı oluşumu yeniden gözlenmeye başlamıştır. PVA çözeltisinde aşırı miktarda NaCl çözünmesi, yüzey gerilimi, elektrostatik ve viskoelastik kuvvetler arasındaki dengeyi bozmaktadır (Ding ve diğ., 2010).

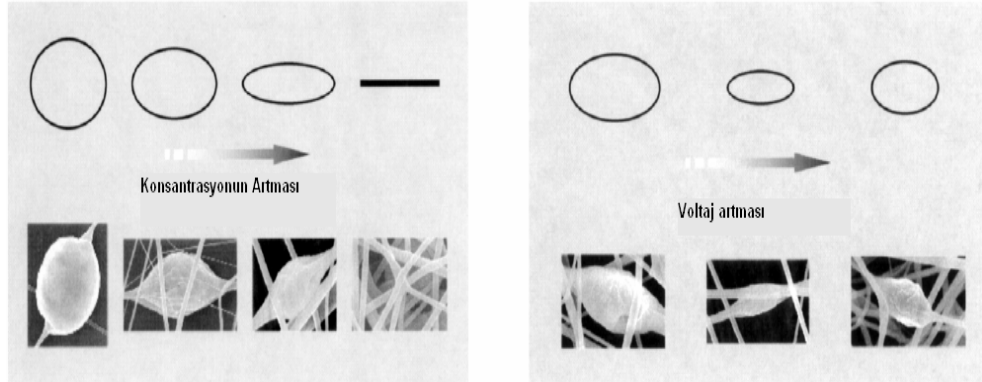
Elektro üretim tekniğinde kullanılan çözeltilerin çok düşük konsantrasyonlarda olduğunda nanoliflerin yapısında istenmeyen boncuksu yapılar meydana gelmektedir. Çözelti konsantrasyonlarının arttırılması ile birlikte bu boncuksu yapılar yuvarlak görünümünden zamanla ipliksi görünüme geçiş yapmaktadır (Ki ve diğ., 2005; Haghi ve diğ., 2007).

Yapılan bir çalışmada jelatin nanoliflerinin üretiminde çözelti konsantrasyonunun artması ile lif çaplarının arttığını belirlenmiştir (Ki ve diğ., 2005).

Deitzel ve diğ. (2001) çalışmasında PEO'nun %4-10'luk sulu çözeltilerinden nanolif elde edilmiştir. %4'lük konsantrasyonların altında, elektro üretim işlemi lif ve damlacık karışımı bir yapı elde edilmiştir. %10'un üzerindeki konsantrasyonlardaki çözeltilerin ise yüksek viskozitelerinden dolayı nanolif üretimi için uygun olmadıkları ileri sürülmektedir.

Lee ve diğ. (2004)'nin çalışmasında polistren polimeri kullanılarak farklı türden çözücülerin boncuk oluşumuna etkisi incelenmiştir. Şekil 1.13'te boncukların şekilleri de konsantrasyon ve voltaja bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. Konsantrasyonun artması boncuk oluşumunu giderek azaltırken, voltajın etkisi daha

farklıdır. Voltaj belli bir değere kadar arttığında boncuksu yapının çapı küçülmüştür ancak voltaj biraz daha yükseltildiğinde boncuksu yapıların çapları yeniden artış göstermiştir.



Şekil 1.13: Konsantrasyon ve Voltaj Etkisinde Boncuk Şekilleri (Lee, 2004)

Moleküler ağırlık, liflerin elektro üretim morfolojisine etki eden diğer parametrelerden biridir. Polimerlerin moleküler ağırlığı, viskozite, yüzey gerilimi, iletkenlik, dielektrik kuvveti gibi elektriksel ve reolojik özellikleri önemli ölçüde etkilemektedir (Haghi ve diğ., 2007). Genellikle lif üretiminde uygun viskoziteyi sağladıkları için yüksek molekül ağırlıklı çözeltiler kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda düşük molekül ağırlıklı çözeltilerde elde edilen nanoliflerde boncuksu yapıların daha fazla olduğu ve yüksek molekül ağırlıklı polimer çözeltilerinden elde edilen nanoliflerin çapının diğerlerine oranla daha büyük olduğu görülmüştür. Gupta ve diğ. (2005)' in yaptığı bir çalışmada moleküler ağırlığın nanolifler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla çözeltilerinin moleküler ağırlığını 12,47'den 365,7 kDa'a çıkarmışlardır ve araştırmalarının sonucunda artan moleküler ağırlığın boncuk oluşumunu azalttığını görmüşlerdir.

Sıvı yüzeyinde birim uzunluğu gergin tutan kuvvete yüzey gerilimi denir. Elektro üretim tekniğinde, yüzey gerilimi kritik öneme sahiptir, yüzey geriliminin azaltılması ile boncuksu yapılar olmadan nanolifler elde edilebilmektedir. Farklı çözeltilerle yapılan çalışmalarda farklı yüzey gerilimleri meydana gelmektedir. Boncuk oluşumu ve fiskiyenin kararsızlığının yanı sıra yüksek yüzey gerilimi de nanolif oluşumunu engellemektedir (Hohman ve diğ., 2001). Damlacıkların, boncuk ve liflerin oluşumu çözeltilerin yüzey gerilimine bağlıdır. Elektro üretimde kullanılan çözeltinin düşük yüzey gerilimi, elektro üretimin düşük yüzey alanda meydana gelmesine yardımcı olur (Haghi ve diğ., 2007). Diğer tüm değişkenler sabitken, yüzey gerilimi elektro

Üretim tekniğinin alt ve üst limitlerini belirlemeye yardımcı olur (Fong ve diğ., 1999; Pham ve diğ., 2006).

stndağ ve Karaca (2006) yaptığı bir çalışmada PVA içeriğine bağlı olarak, saf aljinat çözeltisine göre aljinat ve PVA içeren çözeltilerin daha yüksek viskozite, daha düşük iletkenlik ve yüzey gerilimi değerleri tespit edildiğini ve bu değerlerin, çözeltinin elektro üretim üzerinde önemli ölçüde etkili olduğunu belirtmişlerdir. Yüzey geriliminin sonucu olarak, elektro üretimde aljinattan tek başına nanolif elde edilemezken PVA ile belirli konsantrasyonlarda karıştırıldıktan sonra nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir.

Elektrik iletkenliği bir maddenin, üzerine uygulanan elektrik akımını her tarafına iletmesidir. Bir madde elektrik akımına karşı ne kadar az direnç gösterirse, elektriksel iletkenliği değeri o kadar yüksektir.

Bazı dielektrik materyaller hariç polimerler genellikle elektriği iletirler, polimer çözeltilerindeki yüklü iyonlar fıskiye oluşumunda oldukça etkilidir. Polimer iletkenliği polimer tipi, kullanılan çözgen ve iyonize olabilen tuzların varlığıyla tanımlanır. Yapılan çalışmalarda elektriksel iletkenliğin artması ile nanoliflerin çapında önemli bir azalma görülürken, iletkenliğin azalması tek düze lif üretimi için yeterli iletkenliği sağlayamamakta ve boncuk oluşumu gözlenmektedir. Haghi ve diğ.(2007), yüksek elektriksel iletkenlikteki çözeltilerin güçlü elektriksel alan varlığında kararsız olduğunu belirtmiştir. Genellikle, elektro üretim ile nanolif eldesinde küçük lif çaplarının yüksek elektriksel iletkenlik ile elde edildiğini ve elektriksel iletkenliğin artması ile liflerin boyunda kısıalma meydana geldiği grlmştir (Zuo ve diğ., 2005; Haghi ve diğ., 2007).

Jelatin, polielektrolit doğal bir polimerdir. Nanolif elde edilen çözeltilerdeki iyonların artması, fıskiyeinin yük taşıma kapasitesini arttırmaktadır, bu da uygulanan elektrik alanın yüksek gerilim oluşturduğunu göstermektedir. Böylece, jelatinin lif üretim yeteneğinin yapay olanla kıyaslandığında daha az olduğu söylenebilir. Zong ve diğ. (2002) yaptığı bir çalışmada tuz ilavesinin nanoliflerin morfolojisine ve lif çapına olan etkisini araştırmıştır ve sonuçta boncuksuz yapıların oluştuğunu ve lif çapının 200 nm'den 1000 nm'e çıktığını belirtmiştir. Polimer çözeltilerine tuz ilavesi ile elektriksel iletkenliğin arttırılmaya çalışması pek çok polimerden nanolif eldesi esnasında kullanılmıştır, bunlardan bazıları; PEO (Fong ve diğ., 1999), kollajen tip I-PEO (Huang ve diğ., 2001), PVA (Zhang ve diğ., 2005) poliakrilik asit (PAA)

(Zong ve diğ., 2002)'dir. Yapılan çalışmalar sonucunda tuz ilavesinin lif morfolojisini olumlu etkilediği ve daha homojen liflerin oluştuğunu ayrıca boncuksu yapıların da azaldığını göstermiştir.

İkiz (2009) yaptığı bir çalışmada PVA polimerinin iletkenliğe katkısının olduğunu, ancak bunun polimer miktarının artışına bağlı olarak molekül konsantrasyonunun azalması ile ilişkili olduğunu ve molekül zincirlerinin düzensiz yerleşiminin de etkili bir faktör olduğunu belirtmiştir. Yine aynı çalışmada yumuşak suyun elektriksel iletkenliğinin 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak ölçüldüğünü ve PVA ilavesiyle bu değerin 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'lere ulaştığını belirtmiştir. Çizelge 1.2'de yapılan araştırmada elde edilen elektriksel iletkenlik değerleri literatür araştırmalarında belirlenen elektriksel iletkenlik değerleri ile kıyaslanmıştır.

Sanchez ve diğ. (2009) yaptığı bir çalışmada mısır nişastası su süspansiyonunun (30:70,w/w) oda sıcaklığında elektriksel iletkenliği $2,3\pm0,2$ mS/cm; patates nişastasının $1,14\pm0,2$ ve buğday nişastasının elektriksel iletkenliği $0,65\pm0,2$ mS/cm olarak verilmiştir.

Çizelge 1.2 : Çalışmada Elde Edilen Elektriksel İletkenlik Değerlerinin Literatür İle Karşılaştırılması

Örnek	Literatür (mS/cm)
MN	$2,3\pm0,2 \cdot 10^{-4}$ (%7 nişasta w/w) (Sanchez, 2009)
Aljinat	$7,15\pm0,07$ (%4 w/w) (Bonino, 2011)
Aljinat-PVA	$4,79\pm0,05$ (Alg-PEO; 70:30 w/w) (Bonino, 2011)
PVA	0,70 (Yang, 2007)
Su (yumuşak)	0,40 (Sanchez, 2009)

Bonino ve diğ. (2011) aljinat ve PEO karışımlarından nanolif eldesi üzerine yaptıkları çalışmada aljinatın elektriksel iletkenliğinin $7,15\pm0,07$ mS/cm olduğunu, aljinat/PEO karışımının elektriksel iletkenliğinin $4,79\pm0,05$ mS/cm olduğunu

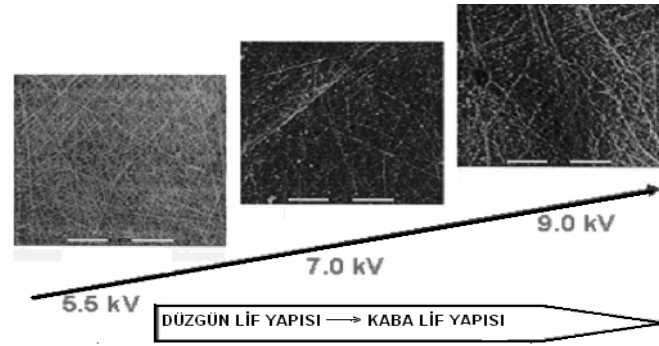
belirtmiştir. Elektriksel iletkenlikleri ölçülen aljinat/PEO numunesi 2.8/1.2 (70:30, w/w) oranlarında hazırlanmıştır.

Yang ve diğ. (2007)'de yaptığı bir çalışmada % Jelatin/PVA karışım çözeltisinin (%10 PVA içeren) elektriksel iletkenliğinin 5,44 mS/cm; %100 PVA içeren çözeltinin elektriksel iletkenliğinin ise 0,70 mS/cm olarak ölçüldüğünü belirtmişlerdir.

1.2.2.2 İşlem parametreleri

Elektro üretimde önemli işlem parametrelerinden biri nanolif elde edilecek olan çözeltiye uygulanacak olan voltajdır. Sadece eşik voltaj değeri aşıldıktan sonra nanolif üretimi gerçekleşmektedir (Baumgarten, 1971). Araştırmacılar, yüksek voltaj uygulandığında, polimer çözeltisine uygulanan baskının artacağını ve bunun da büyük çaplı liflerin oluşumunu sağlayacağını savunmaktadırlar (Zhang ve diğ., 2005). Yapılan bir araştırmada, uygulanan voltaj değerinin artması ile fiskiyedeki elektrostatik itme kuvvetinin artacağını ve bunun da lif çapını azaltacağını belirtmişlerdir. Genellikle, yüksek voltaj çözeltilerde kolomb kuvvetleri nedeniyle yüksek sünmeye (esnemeye) neden olmaktadır bu da lif çaplarının daralmasına ve liflerden çözgenin çabuk buharlaşmasına neden olmaktadır. Yüksek voltaj değerlerinde boncuksu yapıların gözlenme olasılığı da fazladır (Pawlowski ve diğ., 2004; Haghi ve diğ., 2007). Larrondo ve Manley (1981) yaptıkları bir çalışmada elektriksel alanı iki katına çıkarmışlar ve sonuçta yarıçapın yarıya indiğini görmüşlerdir.

Bir araştırmada voltajın artmasıyla lif çapının belli bir noktaya kadar azalırken, aynı noktadan sonra voltajın artmasının daha fazla polimer beslenmesine neden olduğu, öte yandan lif çapı artarken, elektro üretimde hata olarak nitelendirilen, lifler üzerinde boncuklu yapı oluşmaya başlayacağı belirtilmiştir (Zarkoob ve diğ., 2004). Şekil 1.14'te voltajın etkisi ile lif morfolojisinde meydana gelen değişim görülmektedir.



Şekil 1.14: Voltaj-Lif Morfoloji İlişkisi (Aşçıoğlu, 2005).

Besleme hızı, fiskiyenin hızına ve materyalin taşınmasına etki ettiği için önemli bir faktördür. Düşük besleme hızı, çözgenin buharlaşması için yeterli süreyi sağlayacağı için daha çok tercih edilmektedir (Yuan ve diğ., 2004). Akış hızındaki artış lif çapının kalın olmasına ve gözenek çapını büyük olmasına neden olur. Çünkü sabit gerilimde malzemeyi inceletecek elektriksel kuvvetler azalmış olacaktır. Çözeltinin akış hızı daima en düşük olmalıdır. Polistiren ile yapılan bir çalışmada polimer besleme hızının artması ile por çapının ve lif çapının arttığı görülmüştür. (Wannatong ve diğ., 2004; Zuo ve diğ., 2005).

Lif çapını ve morfolojisini kontrol edebilmek için etkili parametrelerden biri de besleme ucu ve toplayıcı plaka arasındaki mesafedir. Bu mesafede lif oluşumu meydana gelir, çözücü uzaklaşır ve lif katılaşır, toplayıcıya lif depolanma zamanı bu arada gerçekleşir. Bu mesafenin artması jetin izleyeceği mesafe artacağından lifin inceliği artar ve lifler kuru bir şekilde toplanır. Mesafenin gereğinden kısa olması durumunda çözgen uçma fırsatı bulamaz ve toplayıcı plakada biriken nanoliflerde boncuksu yapılar meydana gelir (Lee ve diğ., 2004; Geng ve diğ., 2005; Ki ve diğ., 2005).

Besleme ucu ile plaka arasındaki mesafe, diğer özellikler kadar lif çapı ve morfolojisi için önemli değildir bu da elektro üretim ile yapılan PVA (Zhang ve diğ., 2005a), jelatin (Ki ve diğ., 2005), kitosan (Geng ve diğ., 2005) çalışmalarında görülmüştür. Yapılan bir çalışmada mesafenin azalmasıyla daha küçük nanolifler elde edildiği belirtilmiştir (Pham ve diğ., 2006). Çalışmanın iyi koşullarda gerçekleştirilebilmesi için toplayıcı plaka ile besleme ucu arasındaki mesafenin optimum seviyede olması ve solventin buharlaşmasına izin vermesi gerekmektedir.

Elektro üretim işleminde etki eden parametrelerde biri de toplayıcı tipidir. Elde edilen nanoliflerin kolay toplanabilmesi için transferini kolaylaştıran alüminyum

folyo gibi materyaller ile toplayıcı plaka kaplanır. Bunun yanında iletken kağıtlar veya bezler, tel gibi materyallerde lif üretiminde bazen kullanılabilir, plaka olarak paralel, hareketli tipler kullanılabilir. Yapılan bir çalışmada, tel ekran tipindeki toplayıcı materyalinin alüminyum folyodan daha iyi bir şekilde numunenin alınmasını sağladığı belirtilmiştir (Kumbar ve diğ., 2008).

1.2.2.3 Çevresel değişkenler

Çözelti ve işlem parametrelerinin yanında elektro üretimde etkili olan bağıl nem, sıcaklık gibi çevresel değişkenler de bulunmaktadır. Mit-Uppatham ve diğ. (2004) yaptığı bir çalışmada poliamid nanoliflerinin elektro üretim ile üretiminde sıcaklığın etkisini incelemişlerdir, sonuçta sıcaklık 25°C'den 60°C'e çıktıkça oluşan liflerin çaplarının küçüldüğünü ve bunun azalan viskozite ile ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Viskozite ve sıcaklık arasında ters bir ilişki bulunmaktadır. Polistiren ile yapılan başka bir çalışmada ortamdaki nem oranının artması ile oluşan nanolifin yüzeyinde boncuksu yapıların oluştuğu belirtilmiştir (Casper ve diğ., 2004). Bağıl nem oranının düşük olduğu bir ortamda uçucu solventin ortamdan çok çabuk bir şekilde buharlaşacağı ve çözgenin buharlaşması sonucunda geriye kalan maddenin kılcal boruyu tıkamasıyla elektro üretimde nanolif eldesinde problem yaratacağı belirtilmiştir (Baumgarten, 1971). Yüksek nem oranının elektro üretimde nanolif üretimine yardımcı olacağı savunulmaktadır (Li ve diğ., 2004).

Bir çalışmada çalışmada polistiren nanoliflerin %10'dan %70'e kadar değişen aralıklarda bağıl nem değerlerinde lif çapına etkisi incelenmiştir. Sonuçta bağıl nem arttıkça lif çapının da arttığı deneylerden gözlenmiştir ve Çizelge 1.3'te bu görülmektedir.

Çizelge 1.3: Bağıl Nemin Lif Çapına Etkisi (Kozanoğlu, 2006)

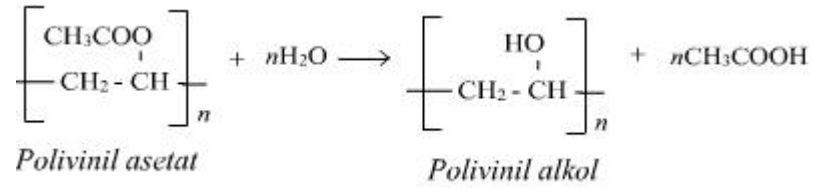
Bağıl Nem (%)	Ortalama Çap (nm)
10	130
30	240
50	290
70	380

Bağıl nem arttıkça lif çapının da artmasının sebebi olarak, polimer çözeltisinin yüzeyinde oluşan elektrostatik yüklenmeye olduğu vurgulanmıştır. Bir başka ifadeyle lifin incilmesi için gerekli olan elektrik alan gücünün bağıl nem dolayısıyla azalması veya tam olarak yüzeye etki edememesidir (Tan, 2005).

Sonuç olarak, elektro üretim işleminde, süreci etkileyen birçok parametre vardır. Bu parametreler içerisinde en önemli iki parametre konsantrasyon ve uygulanan gerilimdir. Diğer parametreler dolaylı yollarla bu iki parametreye etki etmektedirler.

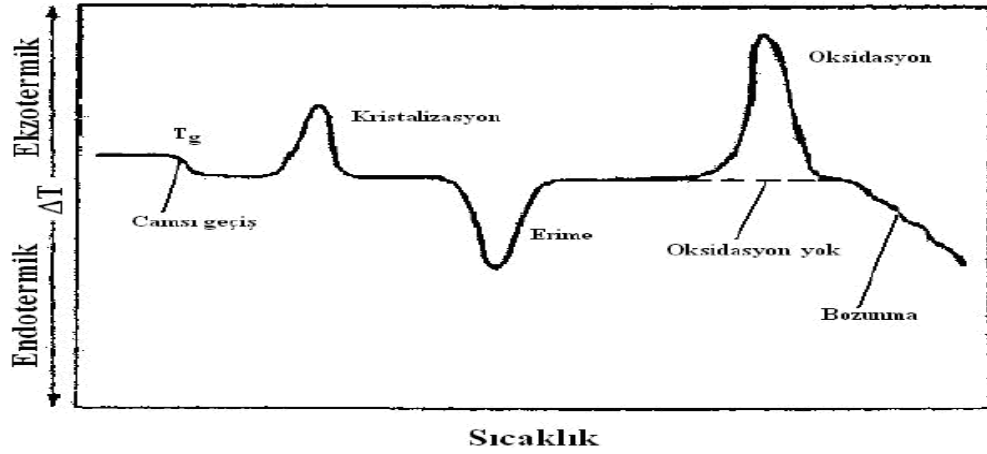
1.2.2.4 Elektro üretim ile nanolif elde edilen polimerler

Polivinil alkol (PVA), biyouyumlu ve biyobozunur bir yarı kristalin polimerdir ve çok iyi lifli materyal oluşturabilme yeteneği gösterir. Polivinil alkol suda çözünür bir polimerdir. Bir polivinil esterinin (polivinil asetat) hidroliziyle hazırlanır (Şekil 1.15). PVA polimeri 150-190°C’de kısmi hidroliz olurken 210-230°C’de tamamen hidrolize olur (Yang ve diğ., 2007). PVA çok iyi kimyasal dayanıma, fiziksel ve mekanik özelliklere ve esnekliğe sahiptir. Kokusuz ve zehirsizdir (Safi, 2007).



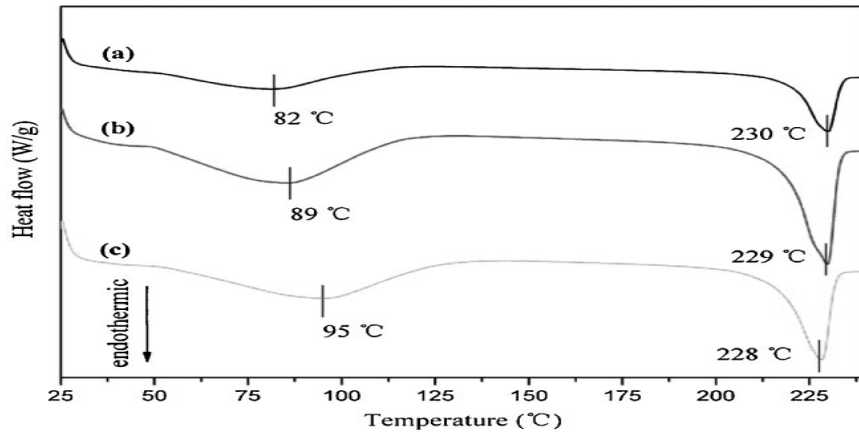
Şekil 1.15: PVA’nın Molekül Yapısı (Url-4)

Polielektrolit ve rijit bir biyopolimer olan NaAlg’ın tek başına elektro çekimi mümkün olmadığından bu çalışmada, elektro üretimi geliştirmek amacı ile sulu NaAlg çözeltisi, sentetik bir polimer olan PVA’nın sulu çözeltisi ile karıştırılarak elektro üretime tabi tutulmuştur. Seçilen malzemenin PVA olmasının sebeplerinden biri, moleküler seviyedeki hidrojen bağlanması ile sodyum aljinatla çok güçlü etkileşime girmesi; diğeri, PVA’nın sulu çözeltisinin uygun ortamda elektro çekim ile nanolif haline getirilebilmesidir (Safi ve diğ., 2007). Tipik bir DTK işleminde Şekil 1.16’daki gibi bir termogram oluştuğu belirtilmiştir. Örnek ısıtıldığında endotermik olayların meydana gelmesinin, ekzotermik olayların meydana gelmesinden daha olası olduğu belirtilmektedir (Url-4)



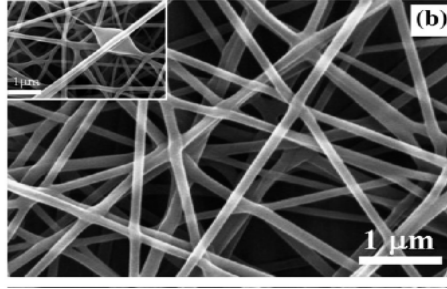
Şekil 1.16: Polimerik Bir Materyalin Teorik Diferansiyel Termogramı (Url-4)

Ding ve diğ. (2010) yaptığı bir çalışmada saf PVA ve NaCl eklenmiş PVA çözeltileri ile çalışılmış ve DTK'de ısısal özellikleri incelenmiştir. Şekil 1.17'de saf PVA, NaCl ilave edilmiş PVA çözeltilerinin ve elde edilen liflere ait ısı akış-sıcaklık grafiği verilmiştir. Saf PVA çözeltisinden 230°C'de pik elde edilirken, NaCl ilavesi ile bu değer 229°C'e düşmüştür. Nanolif halindeki PVA-NaCl karışımı ise 228°C'de pik vermiştir. PVA 200°C üzerinde pik verirken, NaCl 89°C ve 95°C'de pik. Nanoboyutta NaCl daha yüksek sıcaklıkta pik oluşumu göstermiştir. Bu çalışmalara göre materyallerin nanoboyutta farklı ısısal özelliklere sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 1.17: (a) PVA, (b) PVA/NaCl (%3 w/w), (c) %0,5 w/w Nanoliflere Ait DTK Termogramı (Ding ve diğ., 2010)

Jeong ve diğ. (20011) yaptıkları çalışmada PVA nanoliflerinin görüntüsünü SEM yardımıyla çekmişlerdir (Şekil 1.18).



Şekil 1.18: PVA Nanoliflerinin SEM Görüntüsü (Jeong ve diğ., 20011)

1.2.2.5 Gıda bileşenleri içeren nanolifler

Literatürde, elektro üretim yöntemiyle Matthews ve diğ. (2002)'nin nanolif kollajen, Noh (2006)'ın nanolif kitin , Bhattarai (2005)'in nanolif kitosan, Jeong (2011)'in nanolif kitosan-aljinat, Park (2010)'ın nanolif aljinat-PEO, Zuwei (2005)'nin nanolif selüloz üretimine dair kaynaklar bulunmaktadır. Kitosan, kollajen, jelatin, fibrinojen ağırlıklı olarak nanolif üretiminde kullanılmaktadırlar.

Kitosan, kozmetik ve biyomedikal uygulamalarda sıklıkla kullanılan biyouyumlu, biyolojik olarak kolay parçalanabilen doğal bir polimerdir. Kitosan katı faz yapısı ve faz dağıtıcı özelliği ile farklı bir polimerdir (Grant ve diğ., 1989; Hasegawa ve diğ., 1992). Saf kitosandan elektro üretim tekniğiyle nanolif eldesi 2004 yılına kadar geliştirilememiştir. Bu tarihten önceki çalışmalar polivinil alkol ve diğer çözeltilerin yardımı ile gerçekleştirilmiştir. 2004'ten sonra tetrahidrofolat (THF) ve asetik asit çözügen olarak kullanılmıştır. Elektro üretim tekniği ile daha sonra 130 nm çapa sahip lifler elde edilmiştir (Ohkawa ve diğ., 2004; Geng ve diğ., 2005).

Kolajen insan vücudunda çok bulunan bir proteindir ve genellikle doku mühendisliğinde in vivo ve in vitro çalışmalarda sıklıkla kullanılır. Kollajen çeşitli kaynaklardan elde edilmekle birlikte vücutta bulunan %80'den fazla kollajen bunun temel kaynağını oluşturmaktadır (Matthews ve diğ., 2002). Kollajen, doku mühendisliği uygulamalarında yapısal destek sağlamaktadır ancak doku gelişimine ve yenilenmesine pek çok faktör etki ettiği için genellikle kollajen için ideal faktör olarak bahsedilir (Pawlowski ve diğ., 2004). Kollajenin elektro üretim yöntemiyle üretimi için uygun konsantrasyonlardaki çözeltilerinin hazırlanması gerekmektedir. Kollajenden nanolif yapımı için ilk olarak How ve diğ. (1992) çalışmıştır, elde ettiği nanoliflerin karakterizasyonun SEM ve TEM ile yapılmıştır.

Jelatin, kollajenden hidroliz yoluyla elde edilen, fizikokimyasal çevrede biyobozunur ve biyouyumluluk özellikleri yardımıyla eczacılık ve tıpta uygulanma alanları bulan doğal bir polimerdir (Yao ve diğ., 2004; Balakrishnan ve diğ., 2005). Jelatin,bazı

kaynaklarda, kollajenden elde ediliş yöntemine göre A ve B tipi olarak sınıflandırılabilir. Jelatin, lif üretim kapasitesi, güçlü hidrojen bağları ve polielektrolitik özellikleri nedeniyle nanolif üretiminde çok tercih edilmemektedir (Nagura ve diğ., 2002; Kidoaki ve diğ., 2005). Doku mühendisliğinde kullanmak üzere nanolif üretimi ve mekanik karakterizasyonu başka çözeltilerle karıştırılarak gerçekleştirilmiştir (Ma ve diğ., 2005).

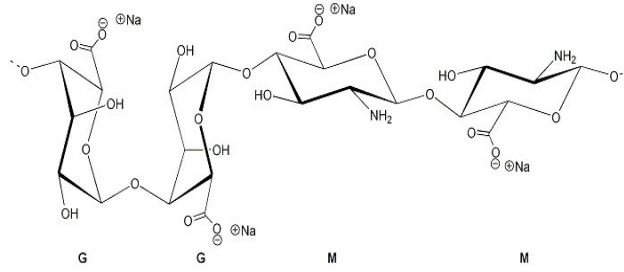
Fibrinojen de kitosan ve kollajen gibi doku mühendisliğinde yaygın olarak kullanılan doğal bir polimerdir (Clark ve diğ., 1982). Hücreler arası etkileşimi teşvik etmesi ve biyobozunur özelliği özellikleri doku mühendisliğinde elektro üretim yöntemi ile nanolif üretiminin gelişmesine yardımcı olmaktadır (Underwood ve diğ., 1999; Ye ve diğ., 2000). Pıhtı oluşumundaki geniş yüzey alanı oluşumu nedeniyle fibrinojen doku mühendisliğinde yara kaplama malzemelerinin üretiminde de sıklıkla kullanılmaktadır (Pawlowski ve diğ., 2004).

Elektro üretim ile elde edilen polimerlerden bazılarının uygulama alanları ve karakterizasyon yöntemleri Çizelge 1.4'te verilmiştir.

Çizelge 1.4: Elektro Üretimde Kullanılan Bazı Polimerler, Uygulama Alanları ve Karakterizasyon Yöntemleri

Polimer	Uygulama	Karakterizasyon	Referans
Polistiren	Deri, doku mühendisliği	SEM, in vitro	Sun ve diğ. (2005)
Fibrinojen	Yara tedavisi	SEM, TEM, Mekanik değerlendirme	Wnek ve diğ. (2003)
Selüloz	Membranların birleşimi	SEM, DTK, ATR-FTIR	Ma ve diğ. (2005)
Jelatin	Yara tedavisi	SEM, mekanik değerlendirme	Huang ve diğ. (2004)
Jelatin/Polianilin	Doku mühendisliği	SEM, DTK, Elektriksel iletkenlik	Li ve diğ. (2006)
Kollajen/Kitosan	Biyomateryal	SEM, FTIR	Chen ve diğ. (2006)
Polivinil alkol	Biyomateryal	SEM, EDX (Enerji Dağıtıcı X-Ray)	Jia ve diğ. (2007)

Aljinatlar kahverengi su yosunundan elde edilen, suda doğal olarak çözünen polimer yapılardır. Soğuk ve sıcak suda çözünebilirler. Isıya dayanıklı jeller oluşturur. Doğal bir polisakkarit olan aljinik asitin sodyum tuzudur. Aljinik asit, kahverengi deniz yosununun hücre duvarından elde edilir. Aljinik asit kokusuz, beyazla sarımsı arası bir renkte, lifli ya da granüler toz yapıdadır. Kimyasal formülü $(C_6H_7NaO_6)_n$ olan sodyum aljinatın molekül ağırlığı yüksektir (Safi ve diğ., 2007). Türk Gıda Kodeksi'nde NaAlg'ın kodu E402 olarak verilmektedir. Sodyum aljinatın molekül yapısı Şekil 1.19'da gösterilmiştir.



Şekil 1.19: Sodyum Aljinatın Molekül Yapısı (URL-5)

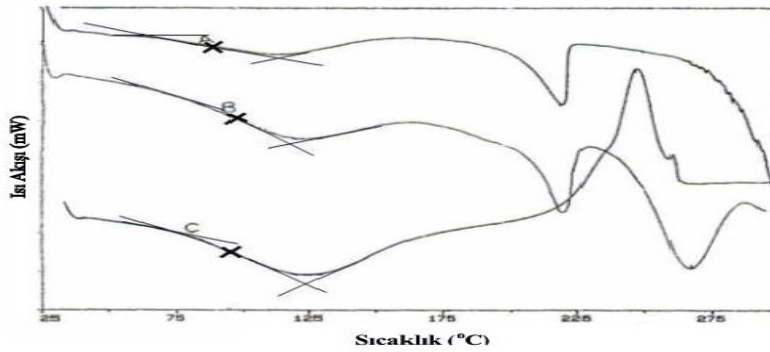
Aljinatlar, çok yönlü biopolimer yapıları sayesinde gıda ve diğer spesifik uygulamalarda geniş kullanım alanı bulmaktadır. Sodyum aljinat; kıvam arttırıcı, emülsiyon sabitliğini sağlayıcı, jelleştirici ve viskozite arttırıcı olarak, soslar, çorbalar, içecekler ve tatlılar gibi çeşitli gıdalarda kullanılmaktadır. Sanayi uygulamalarında ürünlerde kullanılacak alginat miktarı, istenen ürün, kullanılan teknoloji ve diğer ham hadde özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. Genel olarak kullanım miktarı, %0,3-1,0 değerleri arasında değişmektedir. Sodyum aljinat sektörde 25 kg'lık aljinat birimleri halinde karton fiçı içerisinde polietilen torbalarda 24 ay raf ömrü ile satışa sunulmaktadır. Fark edilebilir bir aroması yoktur ve sindirilemez. Sodyum aljinatın suda çözünmesi ve su tutma kapasitesi yüksektir. Jelleşme hızı yüksektir ve istenildiğinde bazı uygulamalarla jelleşme hızı düşürülebilmektedir. Sodyum aljinat ısıya dayanıklı ve geriye dönüştürülemeyen özellikte jel oluşturmaktadır. Doğal bir selüloz olan sodyum aljinat; kanda yağ asitlerinin, şekerin ve safra tuzlarının emilimini ve serum kolesterolünü azaltmaktadır. Kandaki yüksek kan şekerini ve trigliseriti indirgediği ve stronsiyum (Sr), kadmiyum (Cd) ve kurşun gibi metallerin birikmesini engellediği için önemli bir katkı maddesidir. Sodyum aljinat vücuttaki radyoaktif toksinleri çekmek için iyi bir şelat ajanıdır (Safi ve diğ.,2007).

Aljinatın gıdalarda kullanım alanları Çizelge 1.5'te görülmektedir. Aljinatın özellikleri elektro üretim yöntemiyle elde edilen nanolifli yüzeylerin fonksiyonel özellikleri ile birleştiğinde, özellikle biyomedikal alanda, gelişmiş ürünlerin üretilmesi mümkündür. Ancak rijit ve polielektrolid özellikleri nedeniyle, sodyum aljinatın saf halde elektro çekimi mümkün değildir. Bu sebeple, alginatın nanolif haline dönüştürülmesi için polivinil alkol ve polietilen oksit gibi suda çözünebilir sentetik polimerler ile karıştırılması gerekmektedir (Safi ve diğ., 2007, Schiffmann ve diğ., 2008).

Çizelge 1.5 Aljinatın Kullanım Alanları (Safi ve diğ., 2007).

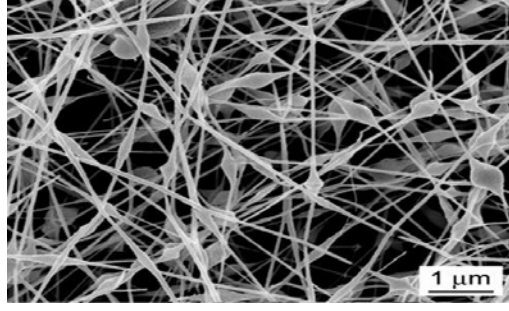
Kullanıldığı Gıda Ürünleri	İşlevi
Pastacılık Kremaları	Hızlı jelleşme ve kıvamlaşma, ısısal stabilite, yapısal çeşitlilik, ağız dolgunluğu
Meyve Dolgu ve Preparatları	Hızlı jelleşme ve kıvamlaşma, stabilizatör etkisi, su salmayı önleme, soğuk ve sıcak uygulamalarda ısısal stabilite, yapısal çeşitlilik, düşük ve yüksek brix değerlerine uygunluk
Dondurma ve Şerbetler	Stabilizatör, viskozite kontrolü, kristal oluşumunu önleme, kontrollü ve yavaş erime.
Düşük Yağlı Sürülebilir Ürünler	Stabilizatör, ağız dolgunluğu
Yeniden Yapılandırılmış Ürünler	Hızlı jelleşme, ısısal stabilite, kolay şekil alma
Yoğurt Bazlı Ürünler	Stabilizatör, ağız dolgunluğu

Şekil 1.20’de NaAlg, PVA çözeltilerinin ve PVA-NaAlg karışım çözeltisinin DTK termogramları görülmektedir. NaAlg’ın Tg değerinin 102°C, PVA’nın Tg değerinin 87°C ve PVA-NaAlg çözelti karışımının Tg değerinin 95°C olduğu ayrıca PVA-NaAlg çözelti karışımının Tg değerinin PVA’dan yüksek, NaAlg’dan düşük olarak bulunmasının bu çözeltilerin karışılabilirliğini gösterdiği belirtilmiştir (Schawe, 2005)



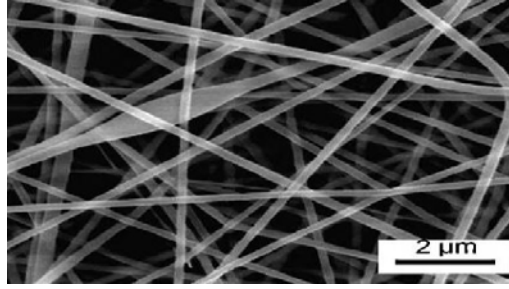
Şekil 1.20: (A) PVA Çözeltisi, (B) PVA-NaAlg Karışım Çözeltisi, (C) NaAlg Çözeltisi DTK Termogramı (Schawe, 2005)

Bonino ve diğ. (2011)’nin yaptıkları çalışmada NaAlg-PEO çözeltisinden elektro üretim yöntemi ile elde ettikleri nanoliflerin SEM görüntüsü Şekil 1.23’deki gibidir. Şekil 1.21’de görüleceği üzere elde edilen nanoliflerde boncuksu yapılar gözlenmiştir.



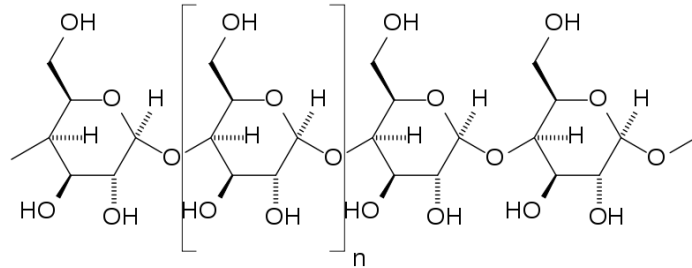
Şekil 1.21: NaAlg-PEO (60:40, w/w) Çözeltisinden Elde Edilen Nanoliflerin SEM Görüntüsü (Bonino ve diğ., 2011)

Islam ve Karim (2010)'in yaptığı çalışmada NaAlg-PVA çözeltisinden elektro üretim yöntemi ile nanolif elde edilmiştir. Elde edilen nanoliflerin SEM görüntüsü Şekil 1.22'deki gibidir:



Şekil 1.22: NaAlg-PVA (%10PVA-%2 NaAlg, 60:40, w/w) Çözeltisinden Elde , Edilen Nanoliflerin SEM Görüntüsü (Islam ve Karim, 2010)

Nişasta çok sayıda glukozdan oluşmuş bir polisakkarit ve bitkilerde granül formunda bulunan bir karbondhidrattır. Nişasta içindeki glukoz molekülleri düz (Şekil 1.23) veya dallı zincir (Şekil 1.24) halinde bağlanmış durumdadır. Nişasta granülleri; bitkilerin tohum (mısır, buğday, pirinç vb.), yumru (patates) ve köklerinde katı halde bulunmaktadır. Bitkinin karbondhidrat sentezi sonucu ortaya çıkan nişasta, bitkinin temel içeriğini ve enerji kaynağını oluşturmaktadır (BeMiller ve Whistler, 2009).

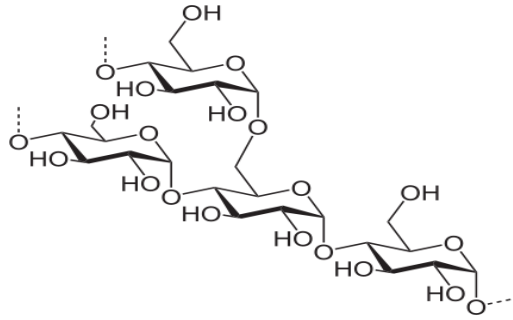


Şekil 1.23: Amilozun Molekül Yapısı (Url-2)

Nişastaya su eklendiğinde, su nişasta granülünün içine sızar ve bu durumda granül şişer. Granülün şişmesi sonucunda hacmi %5 artar. Hacim artışı ve su absorpsiyonu dönüşlüdür. Nişasta-su sisteminin jelatinizasyon sıcaklığının üstüne kadar ısıtılması

geriye döndürülemeyen değişikliklere neden olur. Bu değişiklikler amilograf ile izlenir. Amilograf, sabit hızla ısıtılan bir sistemin nispi viskozitesini ölçer (Larrondo, 1981).

Nişasta süspansiyonu ısıtıldığında, granülün düzenli yapısı bozulur. Nişastanın jelatinizasyonu sırasında, 50-57°C arasında, viskozite artmaya başlar ve polarize ışık mikroskopunda gözlenen malta haçı görüntüsü kaybolur. Isıtmaya devam edildikçe, su absorpsiyonu devam eder ve viskozite artar. Viskozitenin yükselmesi, nişastanın suyu yapısına almasından ve şişmesinden kaynaklanmaktadır (BeMiller ve Whistler, 2009).



Şekil 1.24: Amilopektinin Molekül Yapısı (Url-2)

Nişasta, doğanın başlıca yenilenebilir kaynaklarından ve aynı zamanda gıda ve endüstriyel ekonominin ana dayanaklarından biridir. Nişasta, başta gıda sektörü olmak üzere pek çok endüstride ham madde olarak kullanılmaktadır.

Kâğıt ve tekstil gibi temel tüketici gereksinimlerinde boyutlandırma, yüzey kaplama ve yapışkan uygulamaları mısır nişastasının temel uygulama alanlarındandır. Mısır nişastaları ve dekstrin türevleri (bir çeşit kavrulmuş nişasta), yüzlerce yapışkan uygulamalarında kullanılmaktadır. Nişastanın bazı özel tipleri, aşırı ısınan sondaj delgisi yağlarını soğutmak amacıyla petrol aramalarında “sondaj çamuru”nun bir parçası olarak da kullanılır. Çeşitli endüstrilerde nişastanın diğer ana kullanım alanları şunlardır: pıhtılaştırıcı ajanlar, topaklanmayı önleyici ajanlar, kalıp ayırıcı ajanlar, toz pudra ve kalınlaştırıcı ajanlar (BeMiller ve Whistler, 2009).

Günümüzdeki birçok tüketime hazır gıda ürünü; donma, çözünme ve ısınma sırasında uygun tekstürel yapılarını korumasını sağlayan nişastalar kullanılarak üretilmektedir. Nişastayı kullandığımız çeşitli ürünlerde de görmek mümkündür; bunlar arasında piller, kibritler, temizleyiciler ve çöp torbaları olarak sıralanabilmektedir. Deodorant, saç şekillendirici ürünler, aspirin, öksürük pastili ve

ilaçlar gibi birçok kişisel bakım, kozmetik ve sağlık ürünlerinin içeriğinde de yine nişasta bulunmaktadır (BeMiller ve Whistler, 2009).

Nişastanın yapısında meydana gelen en önemli fizikokimyasal değişimlerden biri retrogradasyondur. Nişasta jellerinde ısıtmanın ardından, soğutma ve depolama süresince meydana gelen değişimlerin tamamı retrogradasyon olarak tanımlanmaktadır. Retrogradasyon kinetiği üzerine birçok araştırma yapılmış olsa bile özellikle moleküler seviyede retrogradasyon mekanizması çok açık değildir. Amiloz ve amilopektin moleküllerinin retrogradasyondaki rolü üzerine yapılan çalışmalarda, retrogradasyonun, jelatinizasyon sırasında çözünür hale geçen amilozun tekrar düzenlenmesi ve jelatinize granüllerdeki amilopektinin tekrar kristallenmesi olmak üzere iki ayrı procesten oluştuğu öne sürülmektedir. Genel olarak, kristalinitedeki artış ile kendini gösteren uzun süreli değişimler amilopektinle, başlangıç aşamalarındaki kısa süreli değişimler ise amiloz ile ilişkilendirilmektedir. Nişasta retrogradasyonu, depolama sıcaklığından önemli ölçüde etkilenmektedir (Arık, 2008).

Retrogradasyonu hızlandıran faktörler; Nötral pH, homojen polimerizasyon derecesi, ortamda yüzey aktif maddelerin bulunmayışı, yüksek amiloz konsantrasyonu, düşük sıcaklık olarak sıralanmaktadır (Arık, 2008).

Retrogradasyonu yavaşlatan faktörler; Alkol, pH, yüksek sıcaklık, düşük amiloz konsantrasyonu, yüzey aktif maddelerin varlığı, nişastanın değerini azaltan maddelerin ortamda bulunuşu olarak sıralanmaktadır (Arık, 2008).

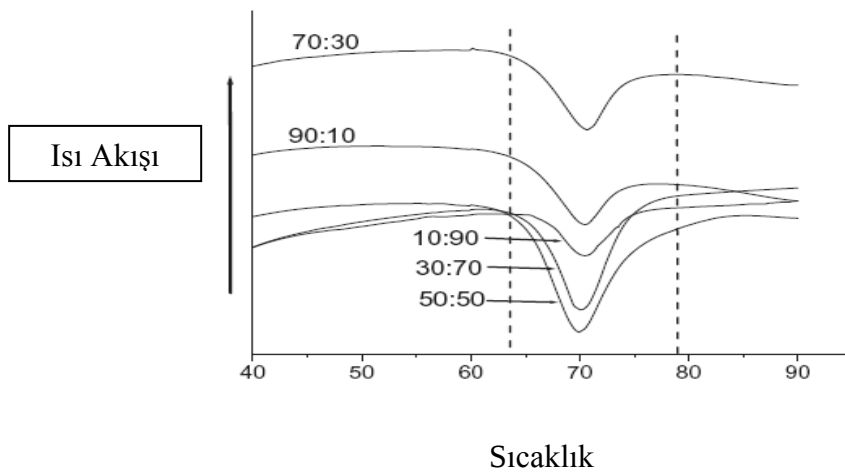
Siklodekstrinler; vitamin, aroma ve ilaç gibi bileşenlerin enkapsülasyonunda kullanılabilen, bu sayede aktif bileşenlerin kontrollü salınımını sağlayan ve ürün formülasyonundaki diğer bileşenlerle uyum sağlayamayacak bileşenleri koruyabilen, enzimle modifiye edilmiş nişastalardır. Güzel kokusu ve yumuşatıcı özelliği kurutucuda ortaya çıkan siklodekstrinler, çamaşırhanelerde kullanılmaktadır. Aynı zamanda süt ve yumurtalardan kolesterolün uzaklaştırılması için de kullanılabilirler (BeMiller ve Whistler, 2009).

Mısır nişastasının diğer nişastalardan en önemli farkı, hem dünya çapında, hem de ülkemizde üretiminin diğer nişastalara oranla çok daha fazla olması ve bu nedenle sağladığı fiyat avantajıdır. Mısır nişastasının bir özelliği de su ile karıştırıldığında, Newtonyen akışkan özelliklerine uygun hareket etmemesidir (Chau, 2007).

Çevreye fayda sağlamak amacıyla üretilecek ürünler için, mısır nişastası birçok yolla manipüle edilebilmektedir. Polimerlerle birleştirilmiş mısır nişastası; çocuk bezlerinde, hijyenik peçetelerde, bandajlarda ve bebek pudralarında kullanılabilen bir süper-emici yapı ortaya çıkarmaktadır. Bu süper-emici yapılar, yakıtlardan suyun uzaklaştırılmasında ve dökülen pestisitlerin temizlenmesinde de kullanılabilmektedir. Çerez gıdaların üretiminde kullanılan proses olan ekstrüzyon, mısır nişastasının fiziksel yapısını değiştirerek tamamen biyoindirgenebilir özellikte yerfıstığı ambalajı üretimi sağlayabilecektir. Nişasta granüllerinin nanopartiküllere parçalanması ile karton üzerine grafik lamine etmede kullanılan petrol bazlı asetatlar ve alkollerin ve kâğıt kaplamada bağlayıcı olarak kullanılan latekslerin yerini alabilecek yapışkanlar elde edilebilecektir (BeMiller ve Whistler, 2009).

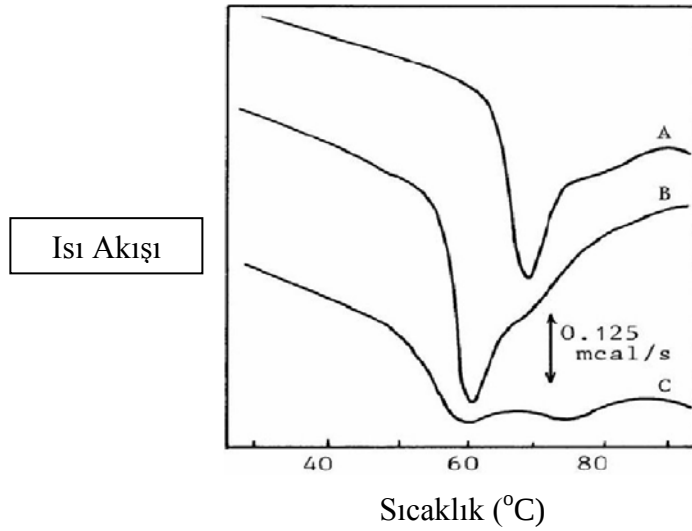
Mısır nişastası için geleceğin en parlak pazarı, günümüzde petrol bazlı ham maddelerden üretilen, endüstriyel kimyasallar ve plastik üretimidir. Petrol kaynakları azaldıkça ve güvenilirliğini yitirdikçe, temel endüstriyel kimyasallar için daha verimli kaynakların öneminin payı giderek artmaktadır. Mısır sanayisinde yer alan bilim insanları, endüstriyel gereksinimleri çok yönlü mısır bitkisinden karşılamak adına yeni sistemler üzerinde çalışmaktadır (BeMiller ve Whistler, 2009).

Sanchez ve diğ. (2007)'in yaptığı bir çalışmada jelatinize mısır nişastası çözeltisinin elektriksel iletkenliğinin su konsantrasyonunun değişmesiyle nasıl etkilendiği incelenmiştir. Isısal özellikler DTK'de incelenmiştir. 10:90, 30:70, 50:50, 70:30 ve 90:10 oranlarında karıştırılan mısır nişastası-su karışımlarına ait DTK'den elde edilen ısı akış-sıcaklık grafiği Şekil 1.25'deki gibidir. T_o , 64°C; T_p , 71°C; T_e 75°C olarak ölçülmüştür ve bu değerlerin literatürdekilerde benzediği belirtilmiştir.



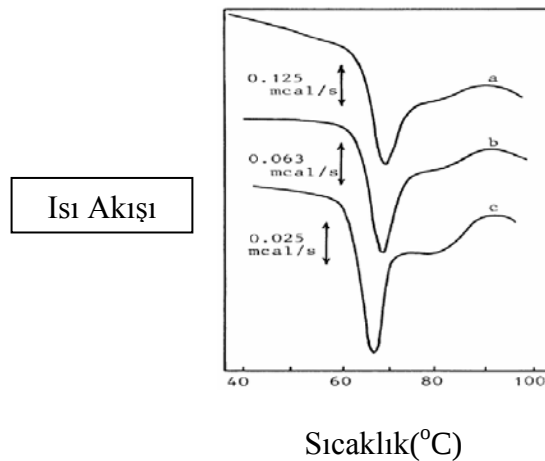
Şekil 1.25: 10:90, 30:70, 50:50, 70:30 ve 90:10 Mısır Nişastası-Su (w/w) c Karışımlarının DTK Termogramı (Sanchez ve diğ., 2007)

Sichina (1980), nişasta jelatinizasyonun DTK ile ölçümü üzerine bir çalışma yapmıştır. Araştırmasında su içeriğini ve ısıtma hızını değişken olarak kullanmıştır. Şekil 1.26'da su içeriğinin %50 ve ısıtma hızının 3°C /dakika olarak kullanıldığında mısır nişastası, patates nişastası ve buğday nişastasının verdiği pikin DTK termogramında gösterimi yer almaktadır. Farklı nişasta profillerinde DTK termogramlarının da değişebileceği görülmektedir.



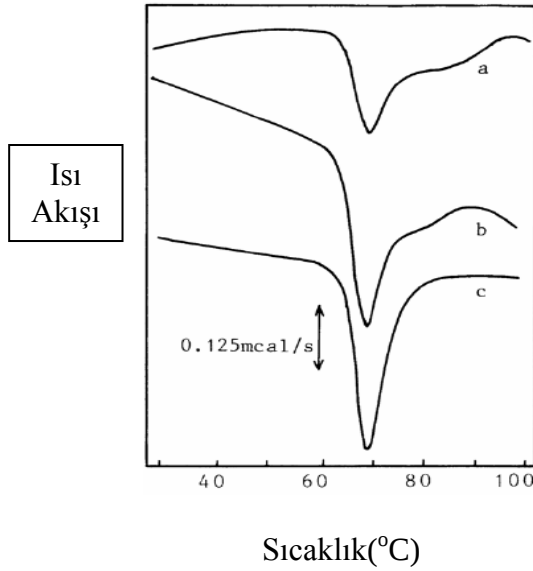
Şekil 1.26: Nişasta Jelatinizasyonunun DTK Termogramı; (a) Mısır Nişastası, (b)Patates Nişastası, (c) Buğday Nişastası (Sichina, 1980)

Şekil 1.27'de su içeriğinin %50 ve ısıtma hızının değişken olarak kullanıldığında mısır nişastasının verdiği pikin DTK termogramında gösterimi yer almaktadır.



Şekil 1.27: Mısır Nişastasının Jelatinizasyonuna Ait DTK Termogramı; (a) 3°C/dakika, (b) 2°C/dakika ve (c) 1°C/dakika Isıtma Hızında (Sichina, 1980)

Şekil 1.28'de ısıtma hızının 3°C/dakika, su içeriğinin değişken olarak kullanıldığında mısır nişastasının verdiği pikin DTK termogramında gösterimi yer almaktadır.



Şekil 1.28: Mısır Nişastasının Jelatinizasyonuna Ait DTK Termogramı; (a) %43, (b) %50 ve (c) %60 Su İçeriğinde (Sichina, 1980)

1.3 Hipotez

Bu çalışmanın birincil hipotezi, elektro üretim yöntemi ile NaAlg ve MN'den, PVA ilave edilerek nanolif elde edilebileceğini göstermektir. Literatürde elektro üretim ile NaAlg'dan nanolif elde edilebildiği belirtilmişken, MN'den nanolif eldesi ile ilgili bir bilgi bulunamamıştır.

Yapılan ön denemelerde konsantrasyonun etkili bir faktör olduğunun düşünülmesi nedeniyle NaAlg-PVA ve MN-PVA denemeleri farklı konsantrasyonlarda gerçekleştirilmiştir.

İkincil hipotez olarak, elektro üretim cihazına beslenen çözeltilerin reolojik özelliklerinin ve elektrik iletkenliklerinin nanolif eldesinde önemli olduğu öngörülmüştür.

Üçüncül hipotez olarak, besleme çözeltilerinin ve bunlardan elde edilen nanoliflerin ısısal özelliklerinin farklı olduğu öngörülmektedir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Materyal

Bu çalışmada sodyum aljinat (NaAlg), mısır nişastası (MN) ve PVA kullanılmıştır. NaAlg, Rotel İç ve Dış Tic A.Ş.'den mısır nişastası, İstanbul'daki yerel bir marketten, PVA ise Bereket Kimya (İstanbul) firmasından satın alınmıştır.

2.2 Metot

Bu çalışmada nanolif elde etmek üzere PVA çözeltileri %6, 8 ve 10 (w/w), NaAlg çözeltileri ise %2 ve 3 (w/w) konsantrasyonlarında, MN ise %3'lük süspansiyon olarak hazırlanmıştır. Çözeltilerde çeşme suyu kullanılmıştır.

2.2.1.1 Besleme çözeltilerinin hazırlanması

Besleme çözeltilerinde kullanılan stok çözeltiler kütlece hazırlanmıştır. PVA çözeltisi 80°C'de 1,5-2 saat homojen olacak şekilde el ile karıştırılarak hazırlanmıştır. MN çözeltisi, 80°C'de 15dk. karıştırılarak jelatinize edildikten sonra hem PVA hem de MN çözeltisi oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. NaAlg çözeltisi 30dk. oda sıcaklığında homojen olacak şekilde el ile karıştırılarak hazırlanmıştır.

Stok çözeltilerden PVA-NaAlg ve PVA-MN çözelti karışımları 80:20 ve 60:40 (v/v) oranlarında karıştırılarak hazırlanmıştır. Çizelge 2.1'de belirtilen çözeltiler ve çözelti karışımları nanolif eldesi için elektro üretim cihazına beslenmiştir.

Çizelge 2.1: Elektro Üretim Düzeneğine Beslenen Çözeltiler ve Çözelti Karışımları (Karışımlar hacimce hazırlanmıştır)

Örnek No	PVA (%), w/w			NaAlg(%), w/w		MN (%), w/w
	6	8	10	2	3	3
1	100					
2		100				
3			100			
4				100		
5					100	
6						100
7	80			20		
8	80				20	
9	80					20
10	60			40		
11	60				40	
12	60					40
13		80		20		
14		80			20	
15		80				20
16		60		40		
17		60			40	
18		60				40
19			80	20		
20			80		20	
21			80			20
22			60	40		
23			60		40	
24			60			40

2.2.1.2 Elektro üretim ünitesi

Nanolif elde etmek amacı ile laboratuvar ölçekli elektro üretim NE100 (İstanbul) cihazı kullanılmıştır. Şekil 2.1’de elektro üretim cihazının fotoğrafları verilmiştir. Çizelge 2.1’de belirtilen çözeltiler ve çözelti karışımlarından elektro üretim yöntemiyle nanolifler elde edilmiştir. Deneyler, besleme ucu ve toplayıcı plaka arasındaki mesafenin 9 cm, 28 kV sabit gerilim altında ve çözelti debisinin 3 mL/saat olduğu ortamda gerçekleştirilmiştir. Kullanılan NE100 model elektro üretim düzeneğinde voltaj aralığı 28-54kV arasında olması sebebiyle en düşük voltaj değeri (28 kV) ile deney çalışmaları yapılmıştır. 3mL/saat debiyle harekete başlayan çözelti hareketli şırınga düzeneği yardımıyla kapılar boru ile metal uca gelmiştir ve burada Taylor konisi oluşumu sağlanmıştır ve alüminyum folyo ile sarılmış toplayıcı

plakada nanolifler rastgele şekilde birikmiştir. NE100’de kullanılan toplayıcı plaka sabittir. Oluşan nanoliflerin yüzeyden rahat çıkarılabilmesi amacıyla alüminyum folyo tercih edilmiştir. Elde edilen nanolifler DTK’de incelenmek üzere oda sıcaklığında saklanmıştır.



Şekil 2.1: NE100 Laboratuvar Tipi Elektro Üretim Cihazı

2.2.1.3 Elektriksel iletkenlik

Çözeltilerin ve çözelti karışımlarının elektriksel iletkenlikleri WTW 8120 (Almanya) cihazı ile ölçülmüştür. Her örnek için iki ölçüm yapılmıştır. Sonuçlar bölümünde çözelti ve çözelti karışımlarından elde edilen elektriksel iletkenlik değerlerinin ortalamaları ve standart sapmaları verilmiştir.

2.2.1.4 Reolojik ölçümler

Çözelti ve çözelti karışımlarının reolojik özellikleri HAAKE marka (RheoStress 1, Almanya) reometre kullanılarak 3,5 mm çaplı plaka-plaka sensör yardımıyla plakalar arasında 1 mm açıklık bırakılarak, 23°C’de gerçekleştirilmiştir. İki değişik reolojik ölçüm yapılmıştır. İlk olarak 0,001-100 1/s kayma hızı aralığında vizkozite ölçümleri yapılmıştır. Kayma gerilimi değerleri belirtilerek akış eğrileri çizilmiştir ve ölçümler reometrenin yazılım programı kullanılarak üslü yasa modeline göre modellenmiş, ve kayma hızının 4,1 1/s olduğundaki K ve n değerleri belirlenmiştir. İkinci olarak düşük genlikli osilasyon testleri (SAOS) ölçümleri için lineer viskelastik bölge belirlendikten sonra, 1-10 Hz frekans aralığında, %0,1-1 gerinimde SAOS ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

2.2.1.5 DTK ölçümleri

DTK ölçümleri %6 PVA-%3 MN (80:20, v/v) karışım çözeltisinin ve bundan elde edilen nanoliflerin ısısal özellikleri DTK DTK (TA Instruments, Q10, Amerika) ile

incelenmiştir. MN içeren liflerin ısısal özellikleri, alüminyum tava içinde oda sıcaklığında iki hafta bekletildikten sonra aynı şekilde retrogradasyonu belirleyebilmek için tekrar ölçülmüştür. %6 PVA-%3 NaAlg (60:40, v/v) karışım çözeltisinin ve bundan elde edilen nanoliflerin ısısal özellikleri DTK ile incelenmiştir. Aynı şekilde örnekler DTK ile 0°C'den 300°C'ye 10°C/dk hızla ısıtılmış ve elde edilen pikler DTK termogramlarında görülmüştür. Çözelti ve çözelti karışımları 9-10 mg, nanolif örnekleri 2-3 mg olarak tartılmıştır. Alınan örnekler alüminyum tavalara konulmuş, hermetik olarak kapatıldıktan sonra boş bir referans kullanılarak ölçüm yapılmıştır. Örnek 9'dan (%6PVA-%3MN; 80-20, v/v) elde edilen nişasta içeren nanoliflerin retrogradasyonunu inceleyebilmek için, iki hafta sonra, aynı sıcaklık aralığında DTK'de ısısal özellikleri belirlenmiştir.

2.2.1.6 SEM

Elektro üretim ile elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde JEOL JSM-63375F Field Emission Scanning Electron Microscope ile çekilmiştir.

3. SONUÇLAR

3.1 Elektro Üretimle Nanolif Eldesi

Çizelge 2.1’de hacimce karışım oranları verilen çözelti ve çözelti karışımlarında elektro üretim yöntemi ile nanolif üretimi üzerine çalışılmıştır. Çözelti ve çözelti karışımları elektro üretim cihazına beslenmiştir ancak %2 NaAlg (Örnek 4), %3 NaAlg (Örnek 5), %3 MN (Örnek 6) çözeltilerinden nanolif elde edilememiştir. Çizelge 2.1’deki çözeltilerden geriye kalan 21 tanesinden nanolif elde edilebilmiştir. Şekil 3.1’de elektro üretim esnasında nanolif oluşumunu sağlayan Taylor koni oluşumunu gösteren bir fotoğraf görülmektedir.



Şekil 3.1: Besleme Ucunda Meydana Gelen Taylor Konisinin Gösterimi

Oluşan lifler 9 cm yukarıda yer alan toplayıcı plaka üzerine yerleştirilen alüminyum folyoda birikmiştir. Şekil 3.2’de alüminyum folyo üzerinde toplanan liflere ait bir fotoğraf yer almaktadır.



Şekil 3.2: Alüminyum Folyo Üzerinde Toplanan Nanolif

3.2 Elektriksel İletkenlik

Nanolif elde edilemeyen %2 NaAlg, %3NaAlg, %3MN çözeltilerinin elektriksel iletkenlikleri sırası ile 4,06; 5,06 ve 0,42 mS/cm olarak ölçülmüştür. Nanolif elde edilen örneklerin elektrikselsel iletkenlikleri incelendiğinde 0,42 – 4,06 mS/cm arasında değiştiği, PVA-NaAlg çözelti karışımlarında PVA ilavesinin elektriksel iletkenliği azaltan yönde PVA-MN çözelti karışımlarında ise iletkenliği arttıran yönde etkisinin olduğu gözlenmiştir. Buna ilaveten NaAlg-PVA çözelti karışımlarında, PVA konsantrasyonunun azaltılıp aljinat konsantrasyonunun arttırılması (hacimce) ile elektriksel iletkenlik değerinin arttığı gözlenmiştir. Çözelti ve çözelti karışımlarının ölçülen elektriksel iletkenlik değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Çözelti ve Çözelti Karışımlarının Elektriksel İletkenlik Değerleri

Örnek No	Örnek	Elektriksel İletkenlik (mS/cm)
6	%3 MN	0,42 ± 0,01
9	80P6-20MN3	0,63 ± 0,00
12	60P6-40MN3	0,58 ± 0,00
15	80P8-20MN3	0,65 ± 0,00
18	60P8-40MN3	0,59 ± 0,00
21	80P10-20MN3	0,71 ± 0,01
24	60P10-40MN3	0,65 ± 0,01
4	NAALG2	4,06 ± 0,04
7	80P6-20A2	1,23 ± 0,00
10	60P6-40A2	1,55 ± 0,00
13	80P8-20A2	1,27 ± 0,00
16	60P8-40A2	1,57 ± 0,01
19	80P10-20A2	1,00 ± 0,00
22	60P10-40A2	1,46 ± 0,01
5	NAALG3	5,06 ± 0,04
8	80P6-20A3	1,33 ± 0,01
11	60P6-40A3	1,84 ± 0,00
14	80P8-20A3	1,26 ± 0,00
17	60P8-40A3	1,72 ± 0,01
20	80P10-20A3	1,15 ± 0,01
23	60P10-40A3	1,92 ± 0,01

Çizelge 3.2’de görüleceği üzere %3 MN’nın elektriksel iletkenliği (Örnek 6) 0,42 ± 0,01 mS/cm olarak ölçülürken literatürde bu değer $2,3 \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$ mS/cm olarak

belirtilmiştir (Sanchez ve diğ., 2009). NaAlg'ın elektriksel iletkenliği $4,06 \pm 0,04$ mS/cm (%2 NaAlg) ve $5,06 \pm 0,04$ mS/cm (%3 NaAlg) olarak ölçülürken literatürde bu değer $5,15 \pm 0,07$ mS/cm olarak belirtilmiştir (Bonino ve diğ., 2011), PVA'nın elektriksel iletkenliği literatürde 0,70 mS/cm olarak verilmiştir (Yang ve diğ., 2007).

Çizelge 3.2: Çözelti ve Çözelti Karışımlarının Elektriksel İletkenlik Değerlerinin Literatür ile Karşılaştırılması

Örnek	Sonuç (mS/cm)	Literatür (mS/cm)
MN	$0,42 \pm 0,01$ (%3 MN w/w)	$2,3 \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$ (%3 MN w/w) (Sanchez ve diğ., 2009)
Aljinat	$4,06 \pm 0,04$; $5,06 \pm 0,04$	$5,15 \pm 0,07$ (Bonino ve diğ., 2011)
Aljinat- PEO	$1,23 \pm 0,00$; $1,33 \pm 0,01$ (NaAlg-PVA; %6PVA80:%2NaAlg20; %6PVA80:%3NaAlg20)	$4,79 \pm 0,05$ (Alg-PEO; 70:30 w/w) (Bonino ve diğ., 2011)
PVA	$0,70 \pm 0,01$	$0,70 \pm 0,01$ (Yang ve diğ., 2007)
Su (yumuşak)	0,42 (Çeşme Suyu)	0,40 (Theron ve diğ., 2004)

3.2 Reolojik Ölçümler

Reolojik ölçümler iki değişik şekilde yapılmıştır. İlk olarak 0,001-100 1/s kayma hızı aralığında vizkozite ölçümleri yapılmıştır. Reometrenin yazılım programı kullanılarak elde edilen K ve n değerleri ve 4.1 s^{-1} kayma hızında hesaplanan viskozite değerleri Çizelge 3.3'te verilmiştir. Excel'de örneklere ait kayma gerilimi ve kayma hızı grafikleri çizilmiştir.

Çizelge 3.3: Çözelti ve Çözelti Karışımlarının K, n ve Viskozite Değerleri

Örnek No	Örnek	K	n	Viskozite (Pa.s)
6	%3 MN	0,87 ± 0,13	0,45 ± 0,02	0,400
9	80P6-20MN3	0,20 ± 0,02	0,94 ± 0,04	0,183
12	60P6-40MN3	0,26 ± 0,04	0,75 ± 0,04	0,183
15	80P8-20MN3	0,56 ± 0,00	0,91 ± 0,00	0,493
18	60P8-40MN3	0,11 ± 0,01	0,91 ± 0,00	0,097
21	80P10-20MN3	1,07 ± 0,05	0,90 ± 0,00	0,929
24	60P10-40MN3	0,24 ± 0,00	0,91 ± 0,01	0,211
4	NAALG2	0,69 ± 0,13	0,87 ± 0,03	0,574
7	80P6-20A2	0,54 ± 0,08	0,88 ± 0,02	0,756
10	60P6-40A2	0,58 ± 0,08	0,88 ± 0,02	0,489
13	80P8-20A2	0,98 ± 0,03	0,86 ± 0,01	0,804
16	60P8-40A2	0,38 ± 0,02	0,94 ± 0,00	0,349
19	80P10-20A2	0,66 ± 0,03	0,92 ± 0,01	0,589
22	60P10-40A2	0,24 ± 0,00	0,92 ± 0,00	0,214
5	NAALG3	2,83 ± 0,26	0,82 ± 0,01	2,190
8	80P6-20A3	0,74 ± 0,09	0,92 ± 0,03	0,661
11	60P6-40A3	0,07 ± 0,01	0,95 ± 0,01	0,065
14	80P8-20A3	0,33 ± 0,00	0,98 ± 0,00	0,321
17	60P8-40A3	0,21 ± 0,00	0,98 ± 0,00	0,204
20	80P10-20A3	1,13 ± 0,00	0,96 ± 0,00	1,068
23	60P10-40A3	0,23 ± 0,01	0,98 ± 0,00	0,223

%3 MN ile hazırlanan çözelti ve çözelti karışımları incelendiğinde PVA ilavesinin saf MN çözeltisine göre ‘K’ değerinde düşüş meydana getirdiği görülmüştür. Örnek 6 (%3MN)’ün ‘K’ değeri 0,87 iken, %6PVA ilavesi ile bu değer 0,20’ e düşmüştür (Örnek 9). PVA konsantrasyonunun %8’ e çıkarılması ile bu değer önce 0,56’a (%8PVA-%3MN; 80:20, v/v) düşmüş ardından 0,11’e düşmüştür (%8PVA- %3MN; 60:40, v/v). PVA konsantrasyonunun %10’a çıkarılması ile başlangıçta 0,87 olan K değeri önce 1,07’ e (%10PVA- %3MN; 80:20, v/v), daha sonra 0,24’ e düşmüştür (%10PVA- %3MN; 60:40, v/v). PVA’da yapılan konsantrasyon artışı sonuç olarak ‘K’ değerinde azalma meydana getirmiştir. Yine aynı örnekler incelendiğinde PVA konsantrasyonunun artması ile ‘K’ değerinde azalma meydana gelirken ‘n’ değerinde artış meydana geldiği görülmektedir.

Viskozite değerleri incelendiğinde %3MN çözeltisine PVA çözeltisinin ilavesinin viskozite değerini %6PVA-%3MN (80:20) örneğinde hariç yükselttiği (Örneğin %3MN çözeltisinin viskozite değeri 0,4 Pa.s iken %8PVA-%3MN (80:20) çözelti

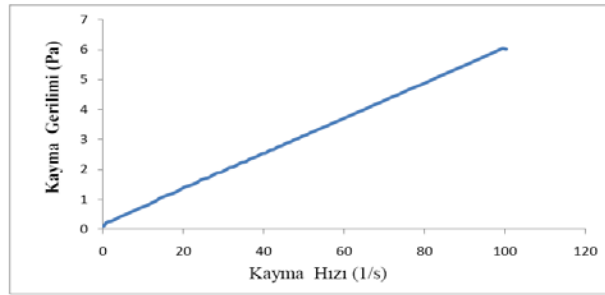
karışımının viskozite değeri 0,493 Pa.s'dir), fakat MN-PVA çözelti karışımlarında MN konsantrasyonunun hacimce arttırılmasının viskozite değerini düşürdüğü (Örneğin %10PVA-%3MN (80:20) çözelti karışımının viskozitesi 0,929 Pa.s iken %10PVA-%3MN (60:40) çözelti karışımının viskozitesi 0,211 Pa.s'dir) görülmüştür.

%2 NaAlg ile hazırlanan çözelti ve çözelti karışımları incelendiğinde PVA ilavesinin saf NaAlg çözeltisine göre 'K' değerinde düşüş meydana getirdiği görülmüştür. Örnek 4 (%2NaAlg)'ün 'K' değeri 0,69 iken, %6PVA ilavesi ile bu değer 0,58' e düşmüştür (Örnek 10). PVA konsantrasyonunun %8' e çıkarılması ile bu değer 0,98'e çıkarken (%8PVA- %2NaAlg; 80:20, v/v) daha sonra 0,38'e düşmüştür (%8PVA- %2NaAlg; 60:40, v/v). PVA konsantrasyonunun %10'a çıkarılması ile başlangıçta 0,69 olan 'K' değeri önce 0,66' a (%10PVA- %2NaAlg; 80:20, v/v), daha sonra 0,24' e gerilemiştir (%10PVA- %2NaAlg; 60:40, v/v). PVA'da yapılan konsantrasyon artışı sonuç olarak 'K' değerinde azalma meydana getirmiştir. Yine aynı örnekler incelendiğinde PVA konsantrasyonunun artması ile 'n' değerinde artış meydana geldiği görülmektedir.

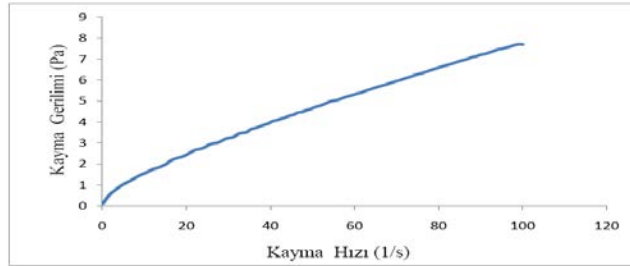
Viskozite değerleri incelendiğinde %2 NaAlg çözeltisine PVA çözeltisinin ilavesinin viskozite değerini düşürdüğü (Örneğin %2 NaAlg çözeltisinin viskozite değeri 0,574 Pa.s iken %2 NaAlg-%6 PVA (20:80) çözelti karışımının viskozite değeri 0,456 Pa.s'dır), NaAlg-PVA çözelti karışımlarında aljinat konsantrasyonunun hacimce arttırılmasının viskozite değerini düşürdüğü (Örneğin %8 PVA-%2 NaAlg (80:20) çözelti karışımının viskozitesi 0,804 Pa.s iken %8 PVA-%2 NaAlg (60:40) çözelti karışımının viskozitesi 0,349 Pa.s'dır) görülmüştür.

%3 NaAlg ile hazırlanan çözelti ve çözelti karışımları incelendiğinde PVA ilavesinin saf NaAlg çözeltisine göre 'K' değerinde düşüş meydana getirdiği görülmüştür. Örnek 5 (%3NaAlg)'ün 'K' değeri 2,83 iken, %6 PVA ilavesi ile bu değer 0,74' e düşmüştür (Örnek 8). PVA konsantrasyonunun %8' e çıkarılması ile bu değer önce 0,33'e (%8PVA-%3NaAlg; 80:20, v/v) düşmüş ardından 0,21'e düşmüştür (%8PVA-%3NaAlg; 60:40, v/v). PVA konsantrasyonunun %10'a çıkarılması ile başlangıçta 2,83 olan 'K' değeri önce 1,13' e (%10PVA-%3NaAlg; 80:20, v/v), daha sonra 0,23' e düşmüştür (%10PVA- %3NaAlg; 60:40, v/v). PVA'da yapılan konsantrasyon artışı sonuç olarak 'K' değerinde azalma meydana getirmiştir. Yine aynı örnekler incelendiğinde PVA konsantrasyonunun artması ile 'K' değerinde azalma meydana gelirken 'n' değerinde artış meydana geldiği görülmektedir.

Viskozite değerleri incelendiğinde %3 NaAlg çözeltisine PVA çözeltisinin ilavesinin viskozite değerini büyük oranda düşürdüğü (Örneğin %3NaAlg çözeltisinin viskozite değeri 2,190 Pa.s iken %6PVA-%3NaAlg (80:20) çözelti karışımının viskozite değeri 0,661 Pa.s'dir), buna ek olarak NaAlg-PVA çözelti karışımlarında NaAlg konsantrasyonunun hacimce artırılmasının viskozite değerini tekrar düşürdüğü (Örneğin %8PVA-%3NaAlg (80:20) çözelti karışımının viskozitesi 0,321 Pa.s iken %8PVA-%3NaAlg (60:40) çözelti karışımının viskozitesi 0,204 Pa.s'dir) görülmüştür. Şekil 3.3 ve Şekil 3.4' te kayma gerilimi kayma hızı ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Grafiklerden çözeltilerin Newtonyen akışkan özelliği gösterdiği görülmektedir. Diğer örneklerle akış eğrileri Ek'ler bölümünde yer almaktadır.

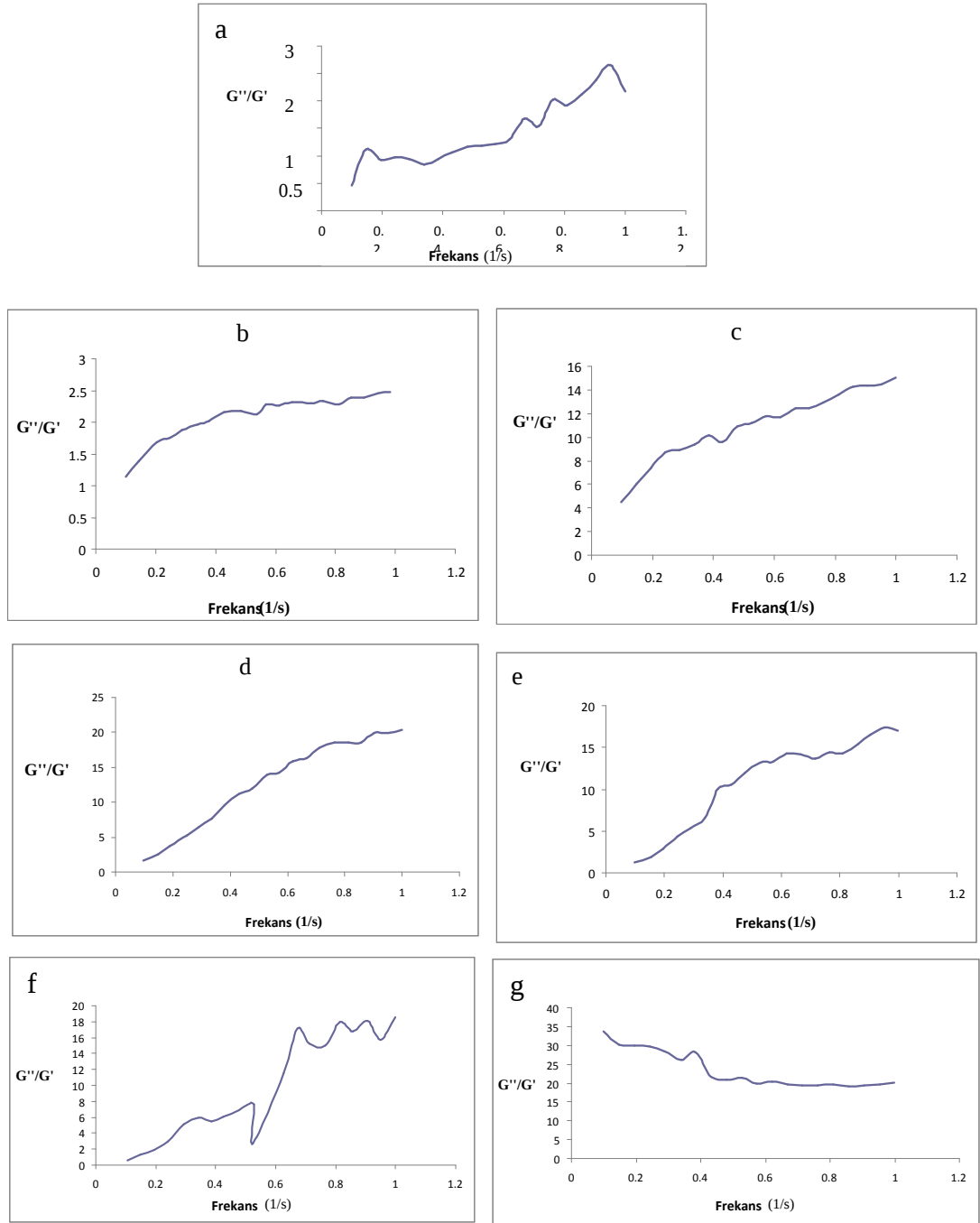


Şekil 3.3: %6 PVA-%3 NaAlg (60:40, v/v) Örneğine Ait Akış Eğrisi (Örnek 11)



Şekil 3.4: %6 PVA-%3 MN (60:40, v/v) Örneğine Ait Akış Eğrisi (Örnek 9)

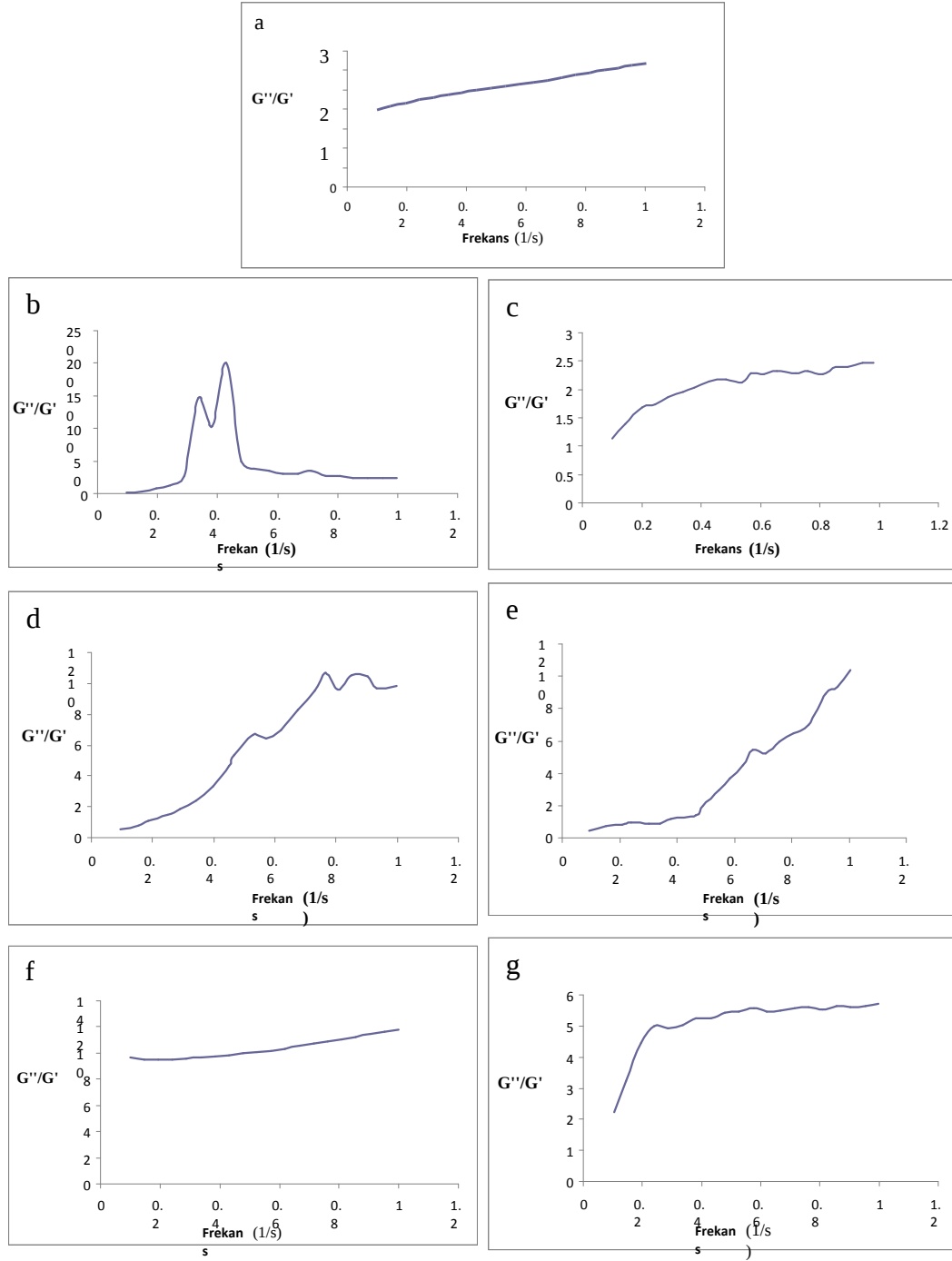
Şekil 3.5'te nanolif elde edilemeyen %3 NaAlg örneği ile bu çözeltinin %6 PVA, %8 PVA, %10 PVA çözeltisiyle elde edilen karışım çözeltilerinin frekansa karşılık deformasyon grafikleri gösterilmiştir. G''/G' değerlerinin frekansla arttığı görülmektedir. Çözeltiler viskoz özellik göstermektedir. Şekil 3.5 (g)'de PVA konsantrasyonunun artışına bağlı olarak G''/G' değerlerinin frekansla azaldığı, sonuçta Şekil 3.5 (a)'daki G''/G' ilişkisinin Şekil 3.5 (b), (c), (d), (e), (f) ve (g)'de meydana gelen G''/G' ilişkisinden farklı olduğu görülmektedir. Şekil 3.5 (a)'daki örnekten nanolif elde edilememiştir ancak diğer örneklerden nanolif elde edilmiştir.



Şekil 3.5: (a) %3 NaAlg, (b) %6PVA-%3NaAlg (60:40, v/v), (c) %6PVA-%3NaAlg (80:20, v/v), (d) %8PVA-%3NaAlg (80:20, v/v), (e) %8PVA-%3NaAlg (60:40, v/v), (f) %10PVA-%3NaAlg (80:20, v/v), (g) %10PVA-%3NaAlg (60:40, v/v) Çözelti ve Çözelti Karışımlarına Ait Deformasyon Frekans Grafiği

Şekil 3.6'da nanolif elde edilemeyen %3 MN örneği ile bu çözeltinin %6 PVA, %8 PVA ve %10 PVA çözeltisiyle elde edilen karışım çözeltilerinin frekansa karşılık deformasyon grafikleri gösterilmiştir. Şekil 3.6 (a)'daki deformasyonun Şekil 3.6 (b), (c), (d), (e), (f) ve (g)'de meydana gelen deformasyondan farklı olduğu

görülmektedir. Çözeltiler viskoz özellik göstermiştir ($G'' > G'$). Şekil 3.6 (a)'daki örnekten nanolif elde edilemezken diğerlerinden elde edilebilmiştir.

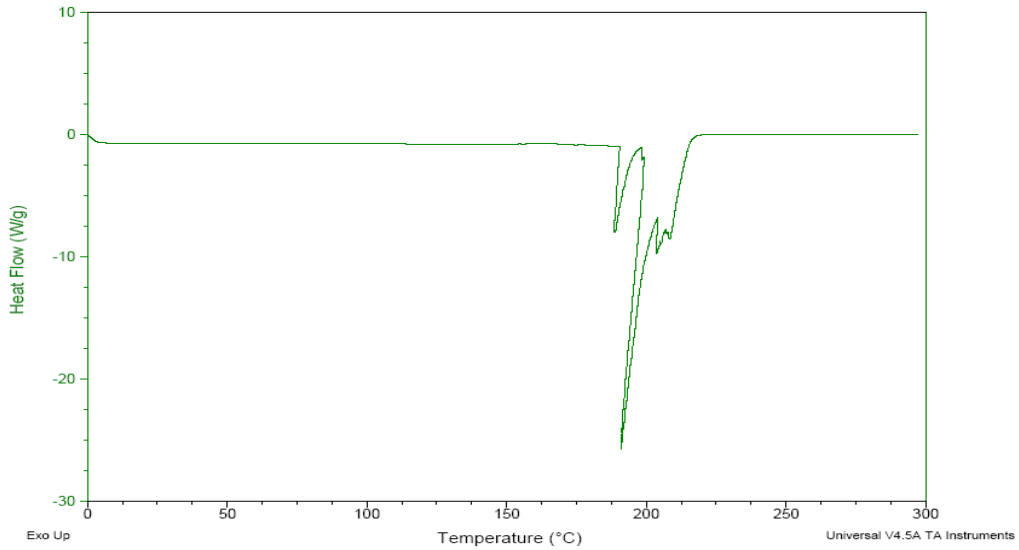


Şekil 3.6 : (a) %3 MN, (b) %6PVA-%3MN (80:20, v/v), (c) %6PVA-%3NaAlg (60:40, v/v), (d) %8PVA-%3MN (80:20, v/v), (e) %8PVA-%3MN (60:40, v/v), (f) %10PVA-%3MN (80:20, v/v), (g) %10PVA-%3MN (60:40, v/v) Çözelti ve Çözelti Karışımlarına Ait Deformasyon Frekans Grafiği

3.3 DTK Ölçümleri

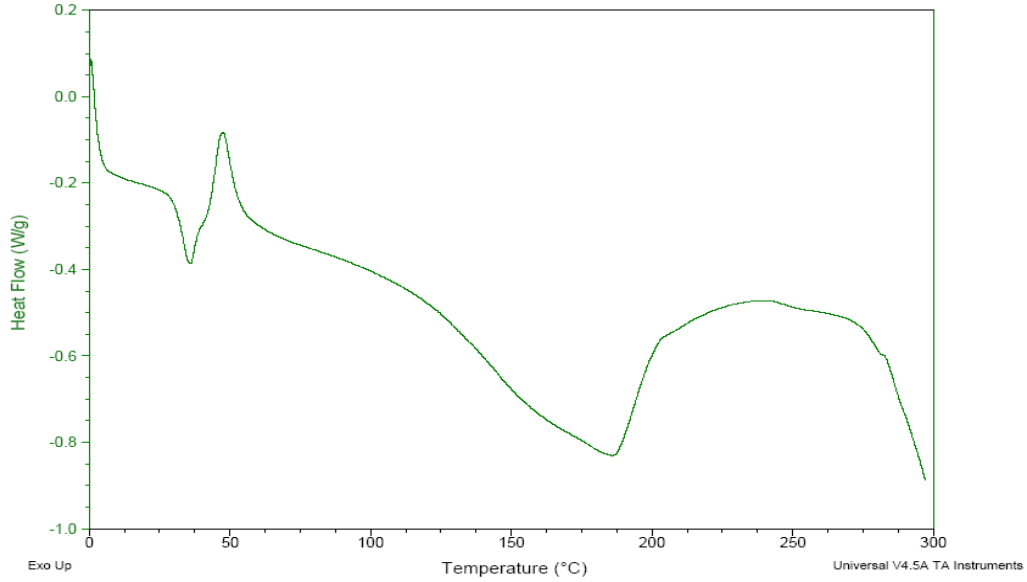
Şekil 3.7’de Örnek 9 (%6 PVA-%3 MN; 80:20, v/v), Şekil 3.8 ve Şekil 3.9’da Örnek 9’dan elde edilen nanoliflerin, Şekil 3.10’da Örnek 11 (%6 PVA - %3 NaAlg; 60:40, v/v) ve Şekil 3.11’ de Örnek 11’den elde edilen nanoliflere ait DTK termogramları yer almaktadır. DTK termogramında meydana gelen endotermik pikler erime ve bozulmayı gösterirken, ekzotermik pikler oksidasyon ve kristalizasyonu ifade etmektedir. %6 PVA-%3 MN (80:20, v/v) çözeltisi 200°C civarında pik verirken (Şekil 1.4), nanolife ait DTK termogramında hem 50°C hem de 200°C civarında pikler meydana gelmiştir ve 200°C’den sonra nanolifin yapısında bozulma meydana gelmiştir. Buradan da anlaşılabileceği gibi nanolifler, elde edildikleri çözeltilerden farklı özellik göstermektedir. Diğer örneklerle ait grafikler Ek’ler bölümünde verilmiştir.

Şekil 3.7’de Örnek 9’dan (%6 PVA-%3 MN; 80:20, v/v) elde edilen DTK termogramında yaklaşık 200°C’de meydana gelen pik PVA’ya aittir (Bkz. Şekil 1.19).



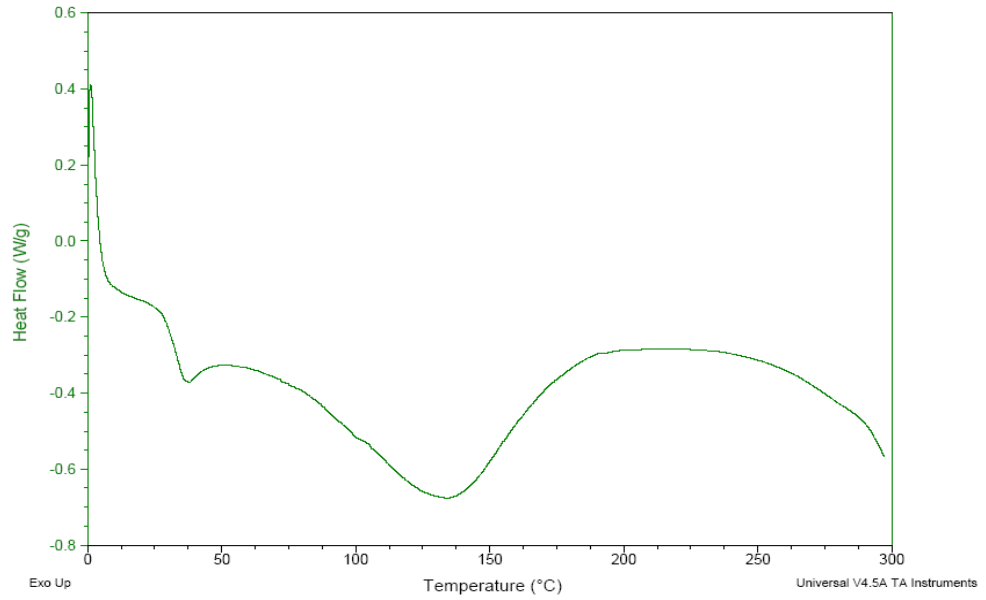
Şekil 3.7: %6 PVA-%3 MN (80:20, v/v) Çözeltisine Ait DTK Termogramı

Şekil 3.8’de Örnek 9’dan elde edilen nanoliflerin DTK termogramı yer almaktadır. Burada aynı şekilde 200°C civarında meydana gelen pik PVA’ya ait iken, 50°C civarında oluşan pik nişastaya aittir (Bkz. Şekil 1.27). 50°C civarında meydana gelen ekzotermik pik nişastada meydana gelen kristalizasyonu ifade ederken, 200°C civarında meydana gelen endotermik pik PVA polimerinde meydana gelen erimeyi göstermektedir. 200°C’den sonra meydana gelen grafik ise polimerin yapısında meydana gelen bozulmayı ifade etmektedir.



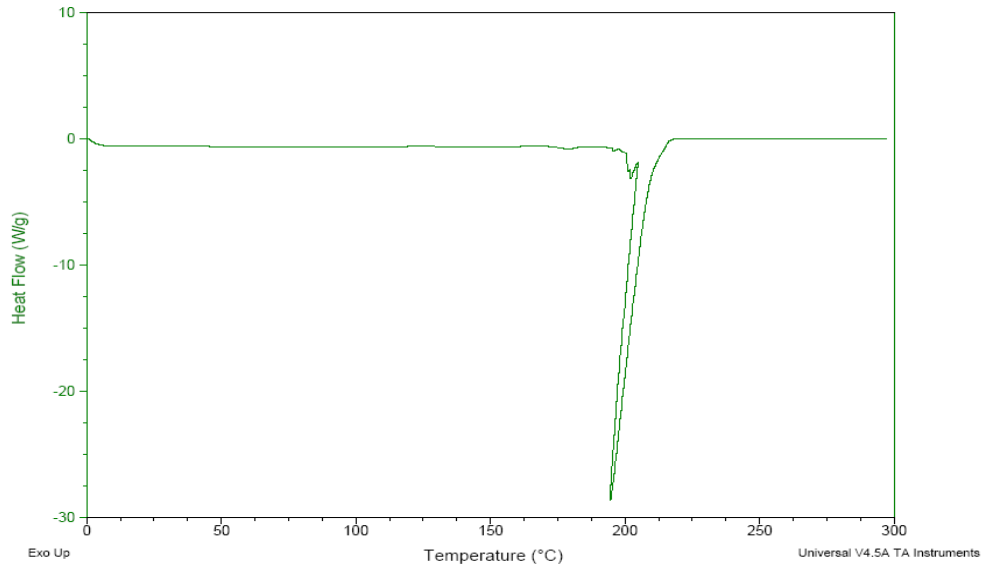
Şekil 3.8: %6 PVA-%3 MN (80:20, v/v) Çözeltisinden Elde Edilen Nanoliflerin DTK Termogramı

Şekil 3.9’da Örnek 9’da elde edilen nanolifler için iki hafta sonra yapılan retrogradasyon ölçümüne ait DTK termogramı yer almaktadır. Bu termogramda PVA’nın 150°C, nişastanın ise yine 50°C civarında pikler meydana getirdikleri görülmüştür. Örneklerin iki hafta süreyle oda sıcaklığında bekletilmesinden sonra yapılan retrogradasyon ölçümü sonucu, nanoliflerin özelliklerinin zamanla değişebileceğini göstermektedir. 50°C civarında endotermik ve ekzotermik pik veren nişastanın iki hafta sonra DTK ile incelendiğinde yine 50°C civarında endotermik pik verdiği gözlenirken PVA’nın 140°C civarında pik verdiği gözlenmiştir. İki hafta sonra yapılan DTK ölçümlerinde PVA polimerinin farklılık gösterdiği ancak nişasta polimerinde bir farklılık meydana gelmediği DTK termogramlarında belirlenmiş olup bu durumun nişasta içeren gıdalarda bayatlamamanın engellenmesi üzerine yapılacak olan çalışmaların daha da artırılmasıyla kullanılabileceği öngörülmektedir.



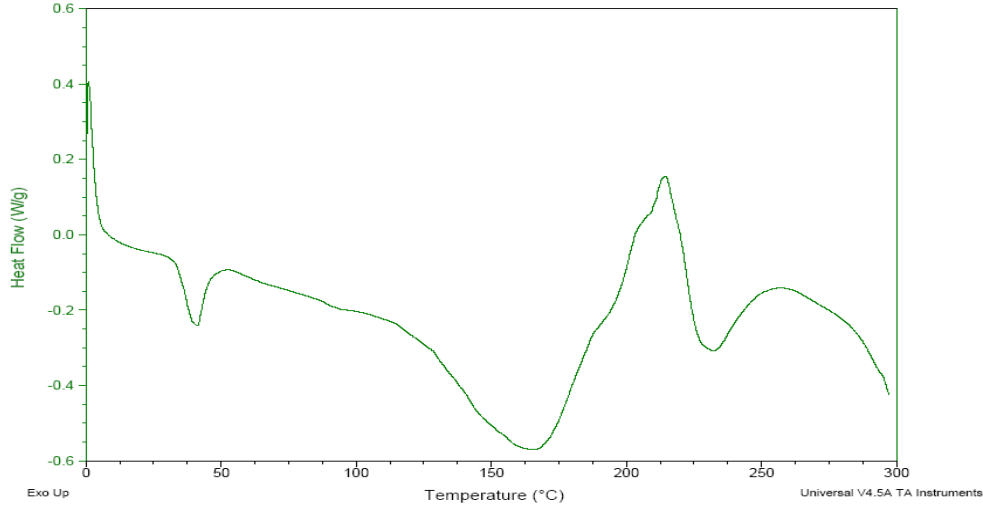
Şekil 3.9: %6 PVA-%3 MN (80:20, v/v) Çözeltisinden Elde Edilen Nanoliflere ait DTK Termogramı (iki hafta sonra)

Şekil 3.10’da NaAlg-PVA çözeltisine ait DTK termogramı görülmektedir. Homojen çözeltinin DTK termogramında NaAlg henüz pik oluşturmazken PVA polimeri 200°C civarında endotermik pik meydana getirmiştir.



Şekil 3.10: %6 PVA - %3 NaAlg (60:40, v/v) Çözeltisine Ait DTK Termogramı

Şekil 3.11’de NaAlg-PVA çözeltisinden elde edilen nanoliflere ait DTK termogramı görülmektedir. Şekil 3.10’da PVA çözeltisi DTK termogramında 200°C civarında endotermik pik meydana getirirken çözeltiden elde edilen nanolifler 150°C civarında pik meydana getirmiştir. 200°C civarında oksidasyon, 250°C’den sonra ise polimer çözeltisinin yapısında bozulmanın meydana geldiği gözlenmiştir.



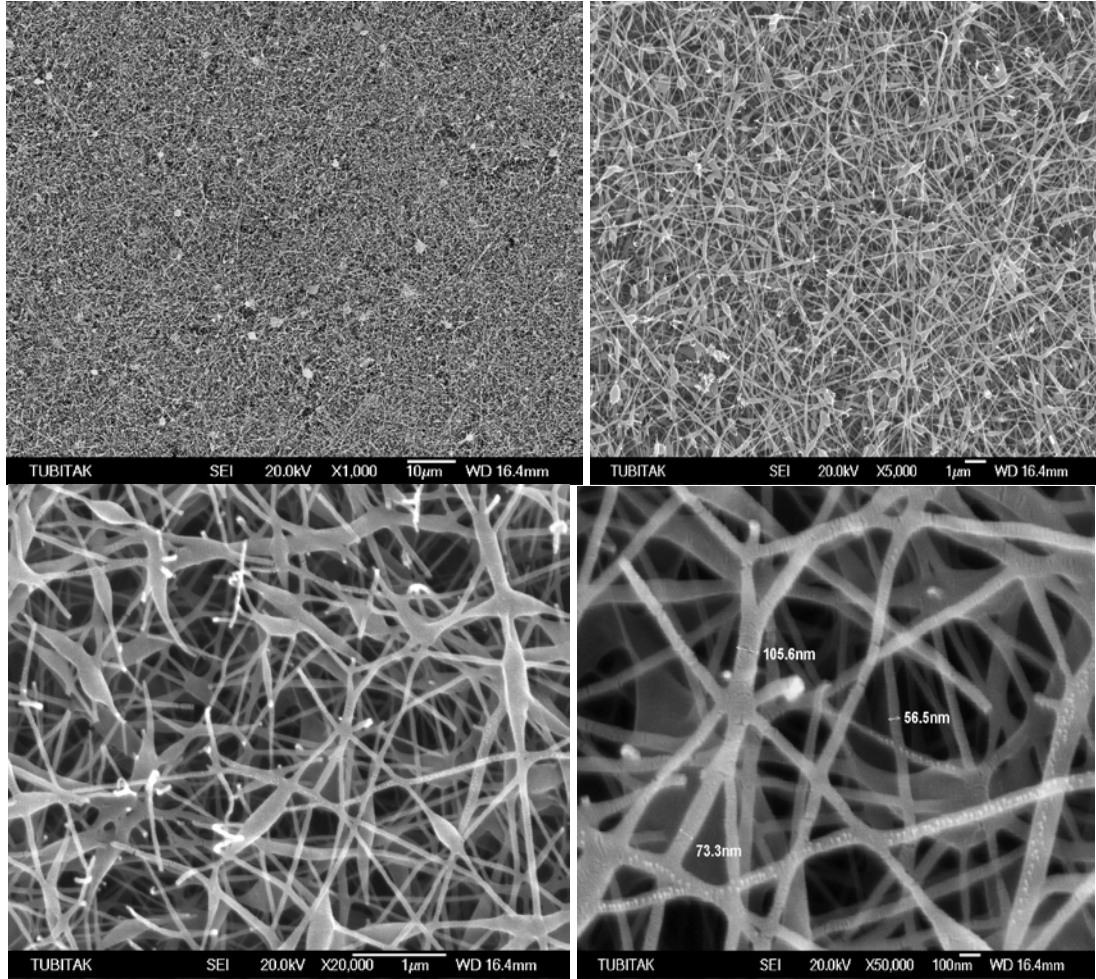
Şekil 3.11: %6 PVA - %3 NaAlg (60:40, v/v) Çözeltisinden Elde Edilen Nanoliflere ait DTK Termogramı

3.4 SEM

Alüminyum folyoda toplanan nanolifler 2 mm'lik kesitler halinde alınıp taramalı elektron mikroskobu ile SEM görüntüleri alınmıştır. Örnek 11 (%6 PVA-%3 NaAlg ; 60:40, v/v) ve Örnek 12 (%6 PVA-%3 MN; 60:40, v/v)'e ait SEM görüntü örnekleri aşağıdaki gibidir. Örnek 11 ve Örnek 12'den elde edilen nanolifler görüntülerinde boncuklu yapılar gözlenmiştir. Boncuk oluşumu nanolif üretiminde istenmemesine karşın yapılan literatür araştırmasında elektro üretim yöntemi ile elde edilen NaAlg içeren nanoliflerin boncuksu yapılar içerdiği gözlenmiştir (Lu,2006; Safi, 2007, Park, 2010). Bu boncukların oluşumuna voltaj, besleme ucu ve toplayıcı plaka arasındaki mesafe, besleme hızı gibi pek çok faktör etki etmiş olabilir. Bunun yanında boncuksu yapılar aljinat ya da nişasta çeşidinden de kaynaklanıyor olabilir. Literatürde nişasta numunesine ait nanolif görüntüsü bulunmaması sebebiyle karşılaştırma yapılamamaktadır.

Şekil 3.12'de %6 PVA-%3 NaAlg (60:40, v/v) çözeltisinden elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Görüntüler X1000, X5000, X20000, X50000 yakınlaşma ile çekilmiş olup boncuksu yapılar X20000 ve X50000 yakınlaşma ile çekilen SEM görüntülerinde daha belirgin bir şekilde görülmektedir. Nanoliflerin çapları X50000 yakınlaşma ile çekilmiş olan SEM görüntüsünde hesaplatılmış olup genel olarak 100 nm'nin altında olduğu belirlenmiştir. Farklı polimer konsantrasyonlarında yapılan çalışmada elde edilen nanolif görüntülerinde meydana gelen boncuksu yapılar; toplayıcı uç ve plaka arasındaki mesafe, uygulanan

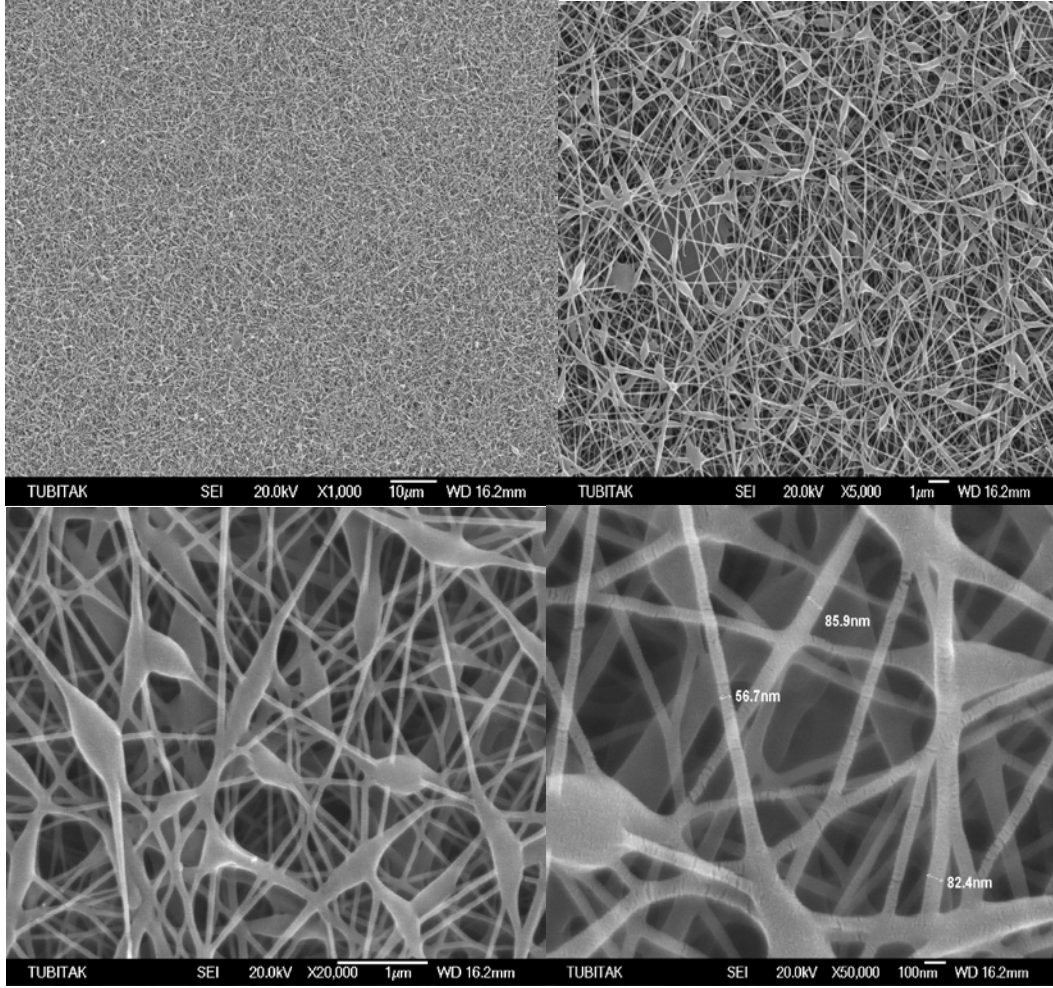
voltaj, çözelti debisi gibi faktörler değiştirilerek en aza indirgenebileceği öngörülmektedir. Farklı faktörlerin değiştirilmesi ile yapılacak olan çalışmalarla nanoliflerin yapısının daha iyi anlaşılabilceği ve istenilen düzeyde lif görüntülerinin elde edilebileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.12: %6 PVA-%3 NaAlg (60:40, v/v) Çözeltisinden Elde Edilen Nanoliflerin SEM Görüntüsü

Şekil 3.13’de %6 PVA-%3 MN (60:40, v/v) çözeltisinden elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri yer almaktadır. MN-PVA çözeltisinden elde edilen nanoliflerin NaAlg-PVA çözeltisinden elde edilen nanoliflere göre daha net bir görüntü verdikleri görülmektedir. NaAlg içeren nanoliflerden elde edilen görüntüler gibi MN içeren çözeltilerden elde edilen nanolif görüntülerinde de boncuksu yapılar yer almaktadır. Ayrıca NaAlg içeren çözeltilerden elde edilen bazı nanolif görüntülerinde liflerde kırılmaların olduğu belirlenirken MN içeren çözeltilerden elde edilen nanolif görüntülerinde kırılmaya rastlanmamıştır. Bu durumda MN’nin NaAlg’dan daha iyi

elektro üretimle üretilebildiğini söyleyebilmek için bu konuda daha fazla denemenin yapılması gerekmektedir.



Şekil 3.13: %6 PVA-%3 MN (60:40, v/v) Çözeltisinden Elde Edilen Nanoliflerin SEM Görüntüsü

4. DEĞERLENDİRME

Bu çalışmanın amacı PVA ilavesi ile NaAlg ve MN'den nanolif elde edebilmektir. Bu konuda yapılan literatür araştırmasında NaAlg'den elde edilen nanolif örneklerine rastlanırken MN'den elde edilen herhangi bir nanolif örneğine rastlanmamıştır. Araştırmada konsantrasyon değişkeni olarak uygulanırken besleme debisi, besleme ucu ve plaka arasındaki mesafe ve voltaj değerleri sabit tutulmuştur. Nanolif elde edilen ve elde edilemeyen çözeltilerin elektriksel ve reolojik özellikleri, buna ek olarak nanolif elde edilen çözeltilerin ve bunlardan elde edilen nanoliflerin ısısal özellikleri saptanmıştır. Nanoliflerin SEM görüntüleri TÜBİTAK'ta çekilerek elde edilen lifler görsel olarak da incelenmiştir.

Nanolif elde edilemeyen %2 NaAlg çözeltisinin elektriksel iletkenliği 4,06 mS/cm iken %6 PVA çözeltisiyle 80:20 (PVA:NaAlg, v/v) oranında homojen karıştırıldıktan sonra elde edilen çözeltiden nanolif elde edilebilmiştir, yeni çözeltinin elektriksel iletkenliği ise 1,23 mS/cm olarak saptanmıştır.

Tek başına nanolif elde edilemeyen %3 NaAlg çözeltisinin elektriksel iletkenliği 5,06 mS/cm olarak ölçülürken 6 PVA çözeltisiyle 80:20 (PVA:NaAlg, v/v) oranında homojen karıştırıldıktan sonra nanolif elde edilebilmiştir, yeni çözeltinin elektriksel iletkenliği ise 1,33 mS/cm olarak ölçülmüştür.

Yine tek başına nanolif elde edilemeyen %3 MN çözeltisinin elektriksel iletkenliği 0,42 mS/cm olarak ölçülürken %6 PVA çözeltisiyle 80:20 (PVA:NaAlg, v/v) oranında homojen karıştırıldıktan sonra çözeltinin elektriksel iletkenliği 0,63 mS/cm olmuştur ve bu çözeltiden nanolif elde edilebilmiştir. NaAlg içeren çözeltiler ile kıyaslandığında PVA ilavesinin MN içeren çözeltilerde elektriksel iletkenliği düşürücü etki yaptığı görülmüştür. NaAlg çözeltilerinde NaAlg'ın elektriksel iletkenliği artırıcı etkisi olduğu gözlenmiştir. NaAlg çözeltileri için 4,06 mS/cm iletkenlik değerinden daha yüksek değerlerde nanolif eldesi gerçekleşmemiştir. MN çözeltisi için ise 0,42 mS/cm iletkenlik değerinden daha yüksek değerlerde nanolif üretimi gerçekleşmiştir.

Reolojik özellikler incelendiğinde NaAlg çözeltilerine (%2 ve %3 konsantrasyonda) ve MN çözeltisine PVA ilavesinin K değerinde azalma meydana getirirken, n değerinde artış meydana getirdiği gözlenmiştir. PVA ilavesi, %2 NaAlg ve %3 NaAlg çözeltilerinin viskozite değerini düşürmüştür. %3 MN çözeltisine eklenen PVA çözeltisi ise %6 PVA-%3 MN (80:20) örneğinin viskozite değerinde bir değişiklik meydana getirmezken, diğer konsantrasyonlarda viskozitede artış meydana geldiği görülmüştür. Nanolif eldesi için konsantrasyonun optimum değerde olması gerekmektedir, ancak bu değer kullanılan çözeltiye göre değişiklik göstermektedir. %2 NaAlg ile yapılan denemede nanolif elde edilememiştir bu çözeltinin viskozitesi 0,574 Pa.s olarak hesaplanırken, %2 NaAlg-%6 PVA (20-80) çözeltisinden nanolif elde edilebilmiş ve bu çözeltinin viskozitesi ise 0,456 Pa.s olarak hesaplanmıştır. Buna karşın %6 PVA-%2 NaAlg (60-40) çözeltisinden de nanolif elde edilebilirken bu çözeltinin viskozitesi 0,489 Pa.s olarak hesaplanmıştır. %3MN çözeltisi ile yapılan denemede viskozite 0,40 Pa.s olarak hesaplanmıştır ve bu çözeltiden nanolif elde edilememiştir. %6 PVA-%3 MN (80:20) çözeltisinin viskozite değeri 0,183 Pa.s olarak hesaplanmıştır ve bu çözeltiden nanolif elde edilebilmiştir. Buna karşın %8 PVA - %3 MN (80:20) çözeltisinden de nanolif elde edilebilirken viskozite değeri 0,493 olarak hesaplanmıştır. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda viskozitenin etkisi tam olarak görülememektedir. %2 NaAlg çözeltisinde artan viskozite değeri aynı oranlarda %3 NaAlg ile hazırlanan çözeltide azalma gösterebilmektedir. Bu durum %3 MN çözeltisinde de görülmektedir. Bunun yanında gerek NaAlg gerekse MN'den elektro üretim yöntemi ile nanolif eldesinde, nanolif elde edebilmek için optimum viskozite değerinin sağlanması gerekmektedir aksi takdirde lif oluşumu gerçekleşmemektedir. Bu durumda viskozite polimer çözeltisinden nanolif eldesinde etkili bir parametre olduğu söylenebilir (Mithupatham ve diğ., 2004, Rho ve diğ., 2006) ancak bu etkinin neye göre ve hangi oranda değiştiğini söyleyebilmek için daha fazla çalışmanın yapılması gerekmektedir.

0°C'den 300°C'ye 10°C/dk hızla ısıtılmış %6 PVA-%3 MN (80:20, v/v) çözeltisinin DTK termogramında 200°C'de PVA çözeltisi pik verirken aynı çözeltiden elde edilen nanolifin DTK termogramında yine 200°C civarında PVA pik vermektedir buna ilaveten 50°C civarında da %3MN çözeltisine ait pik meydana geldiği görülmüştür. Aynı çözelti iki hafta oda sıcaklığında bekletilmiş ve DTK'de yeniden incelenmiştir. Yeni termogramda PVA'nın 150°C civarında pik verdiği görülmüştür

ancak MN çözeltisi yine 50°C civarında pik meydana getirmiştir. Bu durum nişastanın nanolif halindeyken özelliklerini korumasından meydana geliyor olabilir, bu konuda yapılacak olan çalışmalar ile gelecekte nişastanın bayatlamasının engellenmesi konusunda gelişmeler kaydedilebilecektir, ancak kesin yorum yapabilmek için bu konuda daha fazla çalışmanın yapılması gerekmektedir. Yapılacak çalışmalar ile gelecekte nişasta içeren ürünlerde nişastanın yeniden kristalizasyonuna bağlı istenmeyen değişikliklerin engellenmesi konusunda gelişmeler kaydedilebilecektir.

TÜBİTAK MAM' da çekilen SEM görüntüleri nanolifleri görsel olarak da değerlendirmemize olanak tanırken lif çaplarının 100nm'nin altında olması nanolif elde edilebildiği kanıtlanmıştır. Gerek NaAlg-PVA gerekse MN-PVA karışım çözeltilerinden elde edilen nanolif görüntülerinde boncuksu yapılara rastlanmıştır. Bu yapılar literatürde bahsedildiği üzere pek çok faktörden kaynaklanmış olabilir (konsantrasyon, besleme debisi, besleme ucu toplayıcı plaka arası mesafe, vs). Tüm bu faktörler değiştirilerek nanolif üretimine etkisi incelenmek üzere pek çok çalışma yapılabilir, bu anlamda polimer konsantrasyonunu değiştirerek yapılan bu çalışma ile literatürde az sayıda bulunan gıda kaynaklı polimerlerden elektro üretim yöntemi ile nanolif eldesi hakkında katkı sağlanmaktadır ve bu tip araştırmaların çoğalmasıyla öncelikle gıda alanında olmak üzere pek çok alana hizmet vereceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Altay, F., Gunaserakaran S.,** 2006. Influence of drying temperature, water content, and heating rate on gelatinization of corn starches, *J. Agric. Food Chem.*, **54**, p. 4235-4245.
- Arık, A., Gönenç, İ., Us, F.,** 2008. Farklı Amiloz içerikli mısır nişastalarının retrogradasyonu, *Türkiye 10. Gıda Kongresi*; 21-23 Mayıs, Erzurum
- Aşçıoğlu, B.,** 2005. Manufacturing and Heat Transfer Analysis of Nano Micro Fiber Composites, *PhD Thes.*, The Graduate Faculty Of Auburn University, ABD
- Ayyıldız, S. S.,** 2008. Ambalaj ve nanoteknoloji, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Gıda Enstitüsü, alınan tarih 31.05.2011, <http://www.gidabilimi.com/makaleler/34-makaleler/1553-ambalaj-ve-nanoteknoloji>
- Baeumner, A.,** 2004. Nanosensors identify pathogens in food. *Food Technol*, **58**(8):51- 55.
- Balakrishnan, B., Jayakrishnan A.,** 2005. Self-cross-linking biopolymers asinjectable in situ forming biodegradable scaffolds. *Biomat.*; **26**:3941-51.
- Baumgarten, P. K.,** 1971. Electrostatic spinning of acrylic microfibers. *J Colloid Interface Sci*; **36**:71-9.
- Bemiller, N.J. and Whistler L.R.,** 2009. Starch: *Chem. and Tech.*, Academic press, 3rd edition, 1-100, ch. 1-7
- Bhattarai, N., Edmondson, D., Veisoh, O.,** 2005. Electrospun chitosan- based nanofibers and their cellular compatibility, *Biom.* **26** , p. 6176-6184
- Bonino, C., Krebsb, M., Saquinga ., Jeong, S., Shearera, K., Alsberg E., Khana S.,** 2011. Electrospinning alginate-based nanofibers: From blends to crosslinked low molecular weight alginate-only systems, *Carboh. Polym.* **85**, p. 111-119
- Boyacı, H. İ.,** 2011. Nanoteknoloji-Bu treni kaçırmayalım, *Gıda Hattı Derg.*, Ocak, 54-57.
- Buchko, C.J, Chen, L.C, Shen, Y, Martin, D.C.,** 1999. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polym.*1999;**40**:7397–7407.

- Burger, C., Hsiao, B.S., Chu, B.,** 2006. Nanofibrous marterials and their applications. *Annu Rev.Mater Res*; **36**:333–68.
- Canel, C.,** 2006. Micro and nanotechnologies for food safety and quality applications. *MNE'06 Micro-and Nano-Engineering*, **35** (3) 219-225.
- Casper, C. L., Stephens, J. S., Tassi, N.G., Chase, D.B., Rabolt, J. F.,** 2004. Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. *Macrom.*; **37**:573–578.
- Chau, C. F, Yen, G. C, Wu, S. H.,** 2007.The development of regulations for food nanotechnology. *Trends Food Sci Technol*, **18**, 269-280.
- Chen, H., Weiss, J., Shadidi, F.,** 2006. Nanotechnology in nutraceuticals and functional foods. *Food Technol*, **60**(3): 30-36.
- Clark, R., Lanigan J., DellaPelle P., Manseau E., Dvorak H., Colvin R.** 1982. Fibronectin and fibrin provide a provisional matrix for epidermal cell migration during wound crepithelialization. *J Invest Dermatol*; **79**:264–9.
- Çakmakçı, M.L.,** 2011. Ankara Üniversitesi Mühendislik fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Geleceğin önemli alanları, *Gıda Hattı Derg.*, Ocak, **20**(2):12-13.
- Dalton, P. D., Klinkhammer, K., Salber, J., Klee, D., Moller, M.,** 2006, Direct in vitro electrospinning with polymer melts., *Biomacrom.*; **7**:686–90.
- Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D., Beck Tan, N. C.,** 2001. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles, *Polym.*, **42** (1), 261-272.
- Deitzel, J. M., Kosik, W., McKnight, S. H, Ten, Crette, S.,** 2002. Electrospinning of polymer nanofibers with specific surface chemistry, *Polym.*; **43**:1025–9.
- Demir, M. M., Yilgor, I., Yilgor E., Erman B.,** 2002. Electrospinning of polyurethane fibers, *Polym.*; **43**:3303–9.
- Ding, W., Wei, S., Zhu, J., Chen, X., Rutman, D., Guo, Z.,** 2010. Manipulated Electrospun PVA Nanofibers with Inexpensive Salts, *Macromol.Mater. Eng.*, **295**, 958–965
- Doshi, J., Reneker, D.H.,** 1995. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *J Electrostat*; **35**:151–6.
- ElAmin, A.,** 2005. Nanotechnology targets new food packaging products. alınan tarih 04.06.2010, <http://www.foodproductiondailyusa.com/news/ng.as>.
- ElAmin, A.,** 2006. Nanocantilevers studied for quick pathogen detection, alınan tarih 04.06.2010, <http://www.foodproductiondailyusa.com/news/ng.asp>.
- Fletcher, A.,** 2006. Nanotech antioxidant system: food ingredients of the future, alınan tarih 04.06.2010, <http://www.foodnavigator.com/news/>.
- Fong, H., Chun, I., Reneker, D. H.,** 1999. Beaded nanofibers formed during electrospinning, *Polym.* **40**:4585–92.

- Geng, X., Kwon, O. H., Jang, J.,** 2005. Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution. *Biomater.*; **26**:5427–32
- Gupta, P., Elkins, C., Long, T. E., Wilkes, G. L.,** 2005. Electrospinning of linear homopolymers of poly (methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. *Polym.*; **46**:4799–810.
- Grant, S., Blair, H. S., McKay, G.,** 1989. Structural studies on chitosan and other chitin derivatives, *Macromol Chem*; **190**:2279–86.
- Haghi, A. K., Akbari, M.,** 2007. Trends in electrospinning of natural nanofibers. *Phys Status Solidi*; **204**:1830–4.
- Harsa, Ş., Gökmen, V., Tarhan, Ö.,** 2010. Nanoteknolojinin gıda bilimi ve alanındaki uygulamaları, *Gıda* **30** (2) 18-25
- Hasegawa, M., Isogai, A., Onabe, F., Usuda, M.,** 1992. Dissolving states of cellulose and chitosan in trifluoroacetic acid. *J Appl Polym Sci*; **45**:1857–63.
- Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G., Brenner, M. P.,** 2001. Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications. *Phys Fluids*; **13**:2221–36.
- How, T., Guidoin, R., Young, S. K.,** 1992. Engineering design of vascular prostheses, proceedings of the institution of mechanical engineers. Part H. *J Eng Med*; **206**:61–72.
- Huang, L., Nagapudi, K., Apkarian, R. P., Chaikof, E. L.,** 2001, Engineered collagen-PEO nanofibers and fabrics. *J Biomater Sci Polym Ed*; **12**:979–93.
- Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Ramakrishna, S., Lim, C. T.,** 2004. Electrospinning and mechanical characterization of gelatin nanofibers. *Polym.*; **45**:5361–8.
- Islam, S.M. and Karim R. M.,** 2010. Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol) /alginate blend nanofibers by electrospinning method, *Physicochem. Eng. Aspects* **366**, 135–140
- İkiz, Y.,** 2009. Elektro Çekim Yöntemi İşlem Parametrelerinin PVA Nanolif Morfolojisine Etkileri, *Pamukkale Üniversitesi Müh. Bil. Derg.*, Cilt **15**:3, 363-369.
- Jeong, S. I., Krebs, M. D., Bonino, C. A., Samorezov, J. E., Kha, S.A., Alsberg, E.,** 2011. Electrospun chitosan-alginate nanofibers with in situ polyelectrolyte complexation for use as tissue engineering scaffolds, *J Appl Polym Sci* ;**17**(1-2):59-70.
- Jia, J., Duan, Y. Y., Wang, S. H., Zhang, S. F., Wang Z. Y.,** 2007. Preparation and characterization of antibacterial silver-containing nanofibers for wound dressing applications. *J USChina Med Sci*; **4**:52–4.
- Kalichevsky, M. T., Jaroszkiewicz, E.M.,** 2002, The glass transition of amylopectin measured by DTK, *DMTA and NMR*, Vol. **18**, Is. 2, Pages 77-88
- Kalkan, F.C.,** 2010. Arıtma çamurlarında reolojik karakterizasyonun belirlenmesi, *Yüksek lisans tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

- Kawai, K., Suzuki, S., Tabata, Y., Ikada, Y. And Nishimura, Y.,** 2000, Accelerated tissue regeneration through incorporation of basic fibroblast growth factor-impregnated gelatin microspheres into artificial dermis. *Biom.*; **21**:489–499.
- Ki, C. S., Baek, D. H., Gang, K. D, Lee, K.H., Um, I. C. and Park, Y. H.,** 2005. Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin-formic acid solution. *Polym.*; **46**:5094–102.
- Kidoaki, S., Kwon, I. K. and Matsuda, T.,** 2005. Mesoscopic spatial designs of nano and microfiber meshes for tissue-engineering matrix and scaffold based on newly devised multilayering and mixing electrospinning techniques. *Biom.*; **26**:37–46.
- Koç, M. B.,** 2003. Nanotüpler, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, *Fizik Mühendisliği bitirme tezi*, Ankara
- Kozanoğlu, G.S.,** 2006. Elektrospinning yöntemiyle nanolif üretim Teknolojisi, *Yüksek lisans tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kumbar, S., Nukavarapu, S. P., James, R., Hogan, M. V. And Laurencin, C.T.,** 2008. Recent patents on electrospun biomedical nanostructures: an overview. *Biomed Eng*; **1**:68–78
- Larrondo, L. and Manley, R. S. J.,** 1981. Electrostatic fiber spinning from polymer melts. III. Electrostatic deformation of a pendant drop of polymer melts. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*; **19**:933–40.
- Lee, J. S., Choi, K. H., Ghim, H. D., Kim, S.S., Chun, D. H. and Kim, H. Y.,** 2004. Role of molecular weight of a tactic poly (vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning. *J Appl Polym Sci*; **93**:1638–46.
- Li, F., Li, L., Li, Z. and Tatsumi E.,** 2004. Determination of starch gelatinization temperature by ohmic heating, *J of Food Eng.* **62**, 113–12.
- Li, J., He, A., Zheng, J. and Han, C. C.,** 2006. Gelatin and gelatin-hyaluronic acid nanofibrous membranes produced by electrospinning of their aqueous solutions. *Biomacromol.*; **7**:2243–7
- Lu, J.W., Zhu, Y.L., Guo, Z.X., Hu, P., Yu, J.,** 2006. Electrospinning of Sodium Alginate With Poly(Ethylene Oxide) *Polym.*, **47**, 23, 8026-8031.
- Ma, Z., Kotaki, M., Inai, R., Ramakrishna, S.,** 2005. Potential of nanofiber matrix as tissue engineering scaffolds, *Tissue Eng*; **11**:101–9.
- Marginean, I., Parvin, L., Heffernan, L. and Vertes, A.,** 2004. Flexing the Electrified Meniscus: The Birth of a Jet in Electrosprays, *Analytic.Chem.*, **76**:14, 4202-4207.
- Matthews, J. A., Wnek, G. E., Simpson, D. G. and Bowlin, G. L.,** 2002. Electrospinning of collagen nanofibers, *Biomacromol.*; **3**:232–8.
- McClements, D. J., Kriegel, C., Kit, K. A. and Weiss, J.,** 2009. Nanofibers as carrier systems for antimicrobial microemulsions. part I: fabrication and characterization, *Langmuir*; **25**(2):1154–61.

- Mit-uppatham, C., Nithitanakul, M. and Supaphol, P.,** 2004. Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter. *Macromol Chem Phys*; **205**:2327–38.
- Nachay, K.,** 2007, Analyzing Nanotechnology. *Food Technol.*61(1), 34-36.
- Nagura, M., Yokota, H., Ikeura, M., Gotoh, Y. and Ohkoshi, Y.,** 2002. Structures and physical properties of cross-linked gelatin fibers. *J. Polymer*; **34**:761–6.
- Noh, H. K., Lee, S. W., Kim, J.M. and Oh, J.E.,** 2006. Electrospinning of chitin nanofibers: Degradation behavior and cellular response to normal human keratinocytes and fibroblasts, *Biomat.*; **27** , 3934–3944
- Ohkawa, K., Cha, D., Kim, H., Nishida, A. and Yamamoto, H.,** 2004. Electrospinning of chitosan, *Macromol Rapid Com.*; **25**:1600–5.
- Park, S. A., Park, E. K. and Kim, D. W.,** 2010. Preparation of sodium alginate / poly (ethylene oxide) blend nanofibers with lecithin, *British library dir.*; **18**(9), 891-896.
- Pawlowski, K. J., Barnes CP., Boland ED., Wnek GE., Bowlin GL.,** 2004, Biomedical nanoscience: electrospinning basic concepts, applications, and classroom demonstration. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*; **827**:17–28.
- Pham, Q. P., Sharma, U. and Mikos, A. G.,** 2006. Electrospun poly (ϵ -caprolactone) microfiber and multilayer nanofiber/microfiber scaffolds: characterization of scaffolds and measurement of cellular infiltration. *Biomacromol.*; **7**:2796–805.
- Reneker, D. H. and Chun, I.,** 1996. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning, *Nanotechnol.*; **7**, 216-223.
- Rho, K., Jeong, L., Lee, G., Seo, B., Park, Y. and Hong, S.,** 2006. Electrospinning of collagen nanofibers: effects on the behavior of normal human keratinocytes and early-stage wound healing. *Biomat.*; **27**:1452–61.
- Roberto, R., Anna G., Barbara I., Mario M., and Gennaro R.,** 2004. Alginate Polyvinylalcohol Blends for Agricultural Applications: Structure-Properties Correlation, Mechanical Properties and Greenhouse Effect Evaluation, *Macromol. semp.*; **218**:1, 241–250
- Roco, M.C.,** 1999. Nanoparticles and nanotechnology research, *J. of nanoparticle res.*; **1**:1, 1–6.
- Safi, S., Morshed, M., Ravandi, H. S. A. and Ghiachi, M.,** 2007. Study of Electrospinning of Sodium Alginate, Blended Solutions of Sodium Alginate/Poly(Vinyl Alcohol) and Sodium Alginate/Poly (Ethylene Oxide) *J. of App. Polym. Sci.*; **104**, 5, 3245-3255.
- Sanchez, E., Pedro, A., Landaverde, V., Martinez, M., Jorge, A. and Ruelas H.,** 2007. Electrical conductivity of heated cornstarch-water mixtures. *J of food proc. eng.*, **32**:6, 817-827

- Sanchez, E., Figueroa, J. and Martinez M.,** 2009. Wet method for Measuring Starch Gelatinization Temperature Using Electrical Conductivity, *J of food Sci.*, **74**(7), 382-385.
- Schawe, J. E. K.,** 2005. Principles for the interpretation of modulated temperature DTK measurements. Part 1. Glass transition, *Mend.*; **261**, 183-194
- Schiffmann, J. D. and Schauer, C. L.,** 2008. Areview:Electrospinning of Biopolymer Nanofibers and Their Applications, *Polym. Rev.*; **48**(2), 317-352.
- Shah, N.P.,** 2000. Effects of milk-derived bioactives:an overview, *British J of Nutr.*; **84**,3-10.
- Sichina, W.J.,** 1980. Measurements of gelatinization of starch by DTK,TA no:6, alındığı tarih 26.08.2011, [http://www.siint.com/en /documents/technology](http://www.siint.com/en/documents/technology)
- Skoog, D. A., Holler F. J. and Nieman, T. A.,** 1998. Principle of instrumental analysis, *Harcourt College Publishers*, 5th Edition, **300-354**, ch. 13,14.
- Sorrentino, A., Gorrasi, G. and Vittoria, V.,** 2007. Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications. *Trends Food Sci Technol.*; **18**(2):84–95.
- Sukigara, S., Gandhi, M., Ayutsede, J., Micklus, M., Ko, F.,** 2003. Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning—part 1: processing parameters and geometric properties. *Polym.*; **44**:5721–7.
- Sun, T., Mai, S., Norton, D., Haycock, J. W., Ryan, S., Mac Neil, A. J.,** 2005. Self organization of skin cells in three dimensional electrospun polystyrene scaffolds. *Tissue Eng.*; **11**:1023–33.
- Steffe, J. F.,** 1996. Rheological methods in food process engineering book, *Freeman press*, 2nd edition, 1-27, ch 1.
- Şenol, F., Tayyar, E., Dogan, G. ve Yaman, N.,** 2005, Nanolifler ve Uygulama Alanları, *Tekstil Maraton*, **3**, 20-25.
- Tan, E. P. S.,** 2006. Mechanical characterization of a single nanofiber, *Nanomechanics of Materials and Structures*, *Spring.*; 121–137, ch. 4.
- Tarver, T.,** 2006. Nanotechnology in food, *Food Technol.*, **60**. (1), 22-26.
- Tepe, A. ve Artan, R.,** 2007. Nanoteknolojide yerel olmayan çubukların burkulması ve başlangıç değer yöntemi, *İTÜ derg. d müh.*; **8**:5, 141-148
- Underwood, S., Afoke, A., Brown, R., MacLeod, A., and Dunnill, P.,**1999. The physical properties of a fibrillar fibronectin–fibrinogen material with potential use in tissue engineering, *Bioprocess Eng.*; **20**:239–48.
- Url-1**<<http://www.scribd.com/doc/49495905/Nanotechnology-Turkish>, alınan tarih 20.04.2011.
- Url-2**<<http://www.belgeler.com/blg/1d7d/elektrospinningnanolifuretimteknolojisinanofibre-production-technology-electrospinning>>, alındığı tarih 01.05.2011.

- Url-3**<www.tirebor.com/.../bor-katkili-superiletken-nanofiberlerin_ektrospindle_yontemi-ile-eldes.html>, alındığı tarih 04.05.2011.
- Url-4** <<http://www.polimernedir.com/>> , alındığı tarih 04.05.2011.
- Url-5** < <http://www.lsbu.ac.uk/water/hyalg.html>>, alındığı tarih 12.08.2010
- Url-6** < <http://www.scribd.com/doc/9417659/Enstrumental-Analizde-Secme-Konular-Termal-Analiz-Ders-2>>, alındığı tarih 20.08.2011
- Üstündağ, G., Karaca, E.,** 2006. Elektro çekim yöntemi ile alginate içeren nanolifli yüzey üretimi ve çapraz bağlama işlemi ile suya dayanıklı hale getirilmesi, *J. of textiles and Eng.*, s.75-76.
- Wannatong, L., Sirivat, A., Supaphol, P.,** 2004. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. *Polym.*; **53**:1851–9.
- Watanabe, J., Iwamoto, S. and Ichikawa, S.,** 2005. Entrapment of some compounds into biocompatible nano-sized particles and their releasing properties, *Col. Surf. Bioint.*; **42**, 141–146.
- Wnek, G. E., Carr, M. E., Simpson, D. G., Bowlin, G. L.,** 2003. Electrospinning of nanofibers fibrinogen structures. *Nano Lett*; **3**:213–6.
- Yang, D., Li, Y. And Nie, J.,** 2007. Preparation of gelatin/PVA nanofibers and their potential application in controlled release of drugs, *Carboh. Polym.*; **69**, 538–543
- Yao, C., Liu, B., Hsu, S., Chen, Y. and Tsai C.,** 2004. Biocompatibility and biodegradation of a bone composite containing tricalcium phosphate and genipin crosslinked gelatin. *J Biomed Mater Res.*; **69A**:709–17.
- Ye, Q., Zund, G., Benedikt, P., Jockenhoevel, S., Hoerstrup, S. and Sakyama S.,** 2000. Fibrin gel as a three dimensional matrix in cardiovascular tissue engineering. *J Cardiot. Surg*; **17**:587–91.
- Yiğit, Z., İnan, H. ve Selçuk, H.,** 2007. Su arıtımında nanopor titanium dioksitin fotokatalitik/fotoelektrokatalitik proseslerinde kullanılması, 7. *Ulusal Çevre Müh. Kong.*; Yaşam çevre teknoloji, 24-27 Ekim
- Yuan X., Zhang YY., Dong CH., Sheng J.,** 2004. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. *Polym.*; **53**:1704–10.
- Zarkoob, S., Eby, R. K., Reneker, D. H., Hudson, S. D., Ertley, D. and Adams,W.,** 2004. Structure and Morphology of Electrospun Silk Nanofibers, *Polym.*, **45**, 3973-3977.
- Zhang C., Yuan X., Wu L., Han Y., Sheng J.,** 2005. Study on morphology of electrospun poly (vinyl alcohol) mats. *Eur Polym J.*; **41**:423–32.
- Zong X., Fang D., Kim K., Ran S., Hsiao BS., Chu B.,** 2002. Nonwoven nanofiber membranes of poly(lactide) and poly (glycolide-co-lactide) via electrospinning and application for antiadhesions. *Polym.*; **43**:659–60.
- Zuo WW., Zhu MF., Yang W., Yu H., Chen YM., Zhang Y.,** 2005. Experimental study on relationship between jet instability and formation of beaded fibers during electrospinning, *Polym Eng Sci.*; **45**:704–9.

Zuwei Ma., Kotaki M., Ramakrishna S., 2005, Electrospun cellulose nanofiber as affinity membrane, *J of Memb. Sci.*; **265**, 115–123.

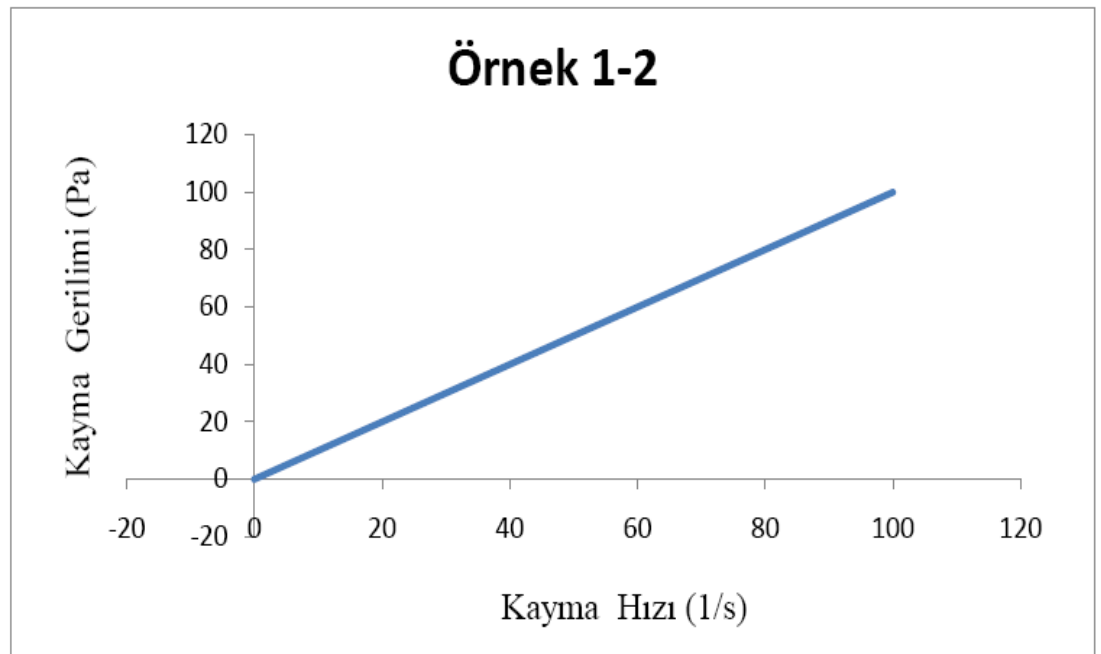
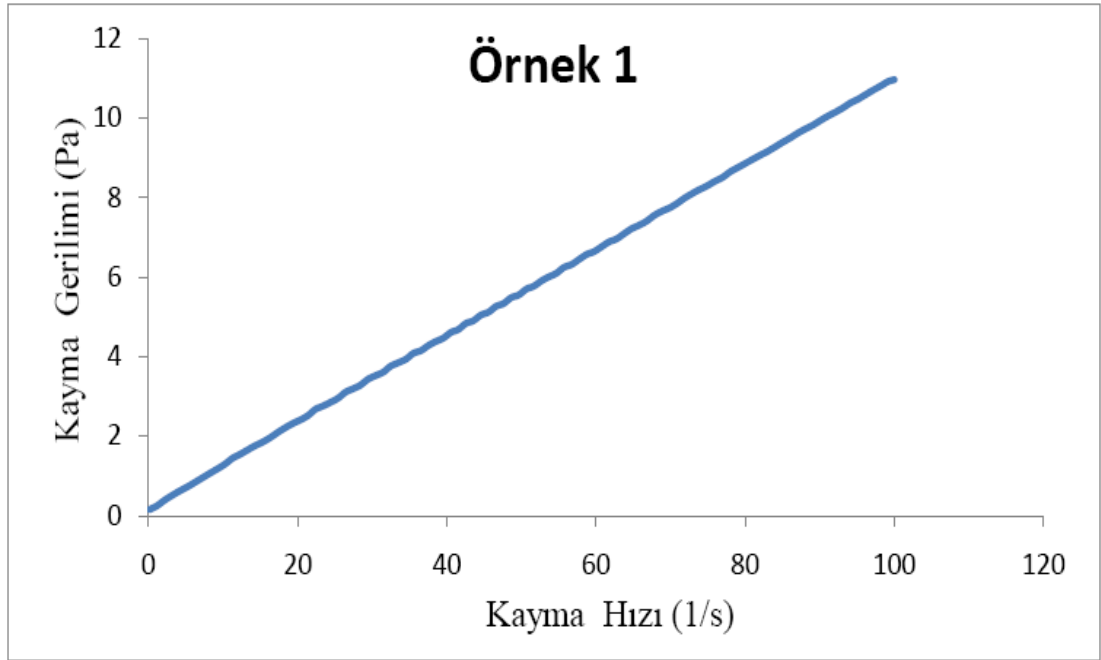
EKLER

EK A : Akış Eğrileri

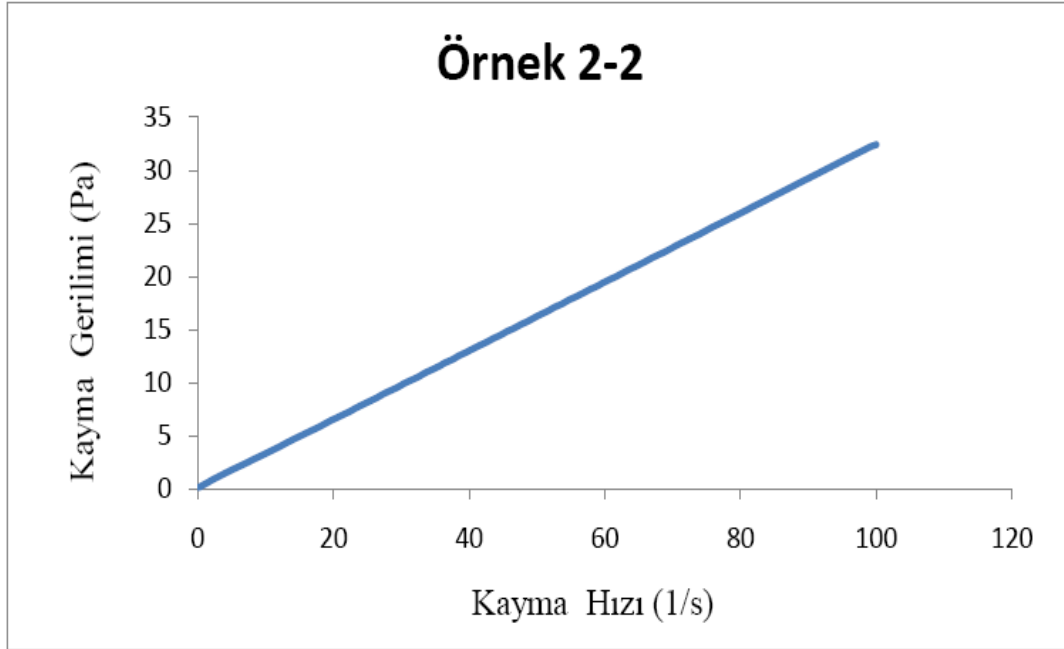
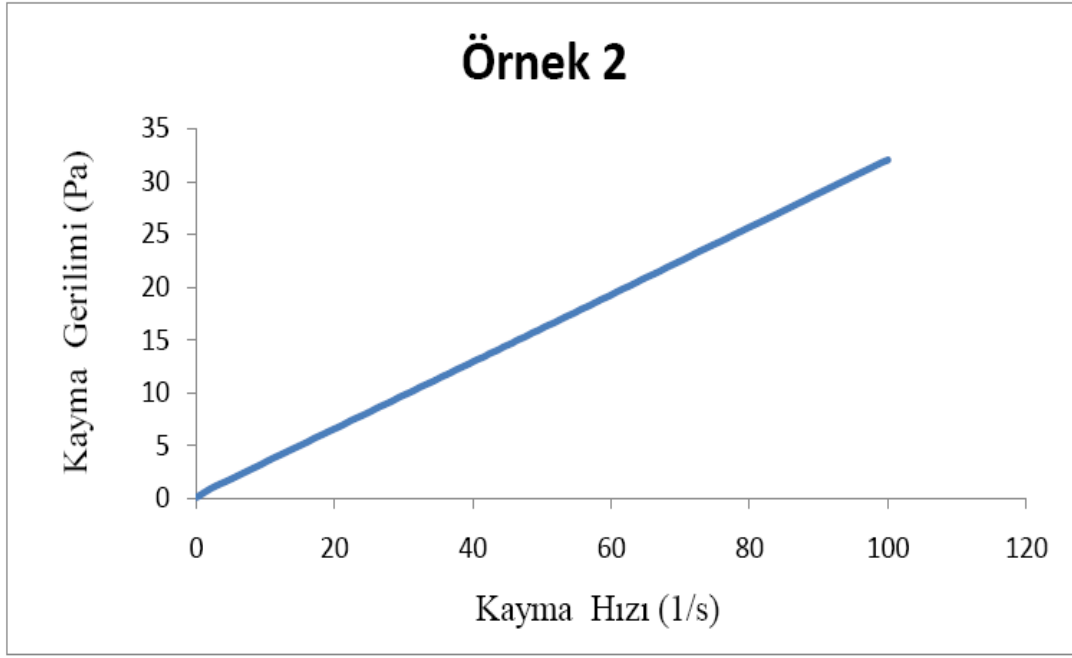
EK B : SAOS Grafikleri

EK C : DTK Termogramları

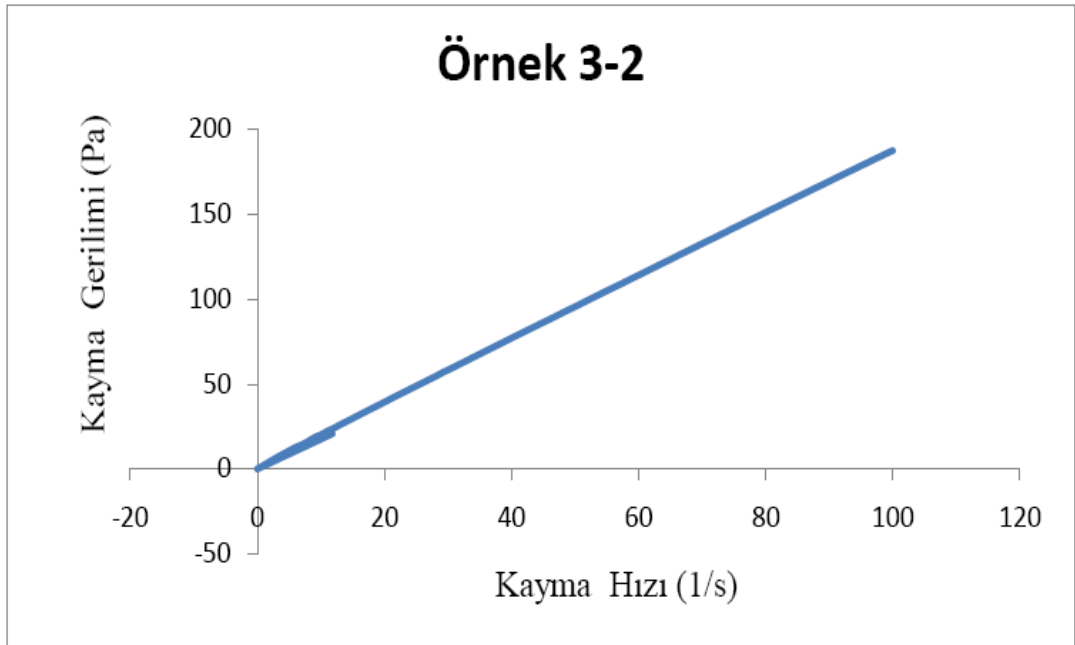
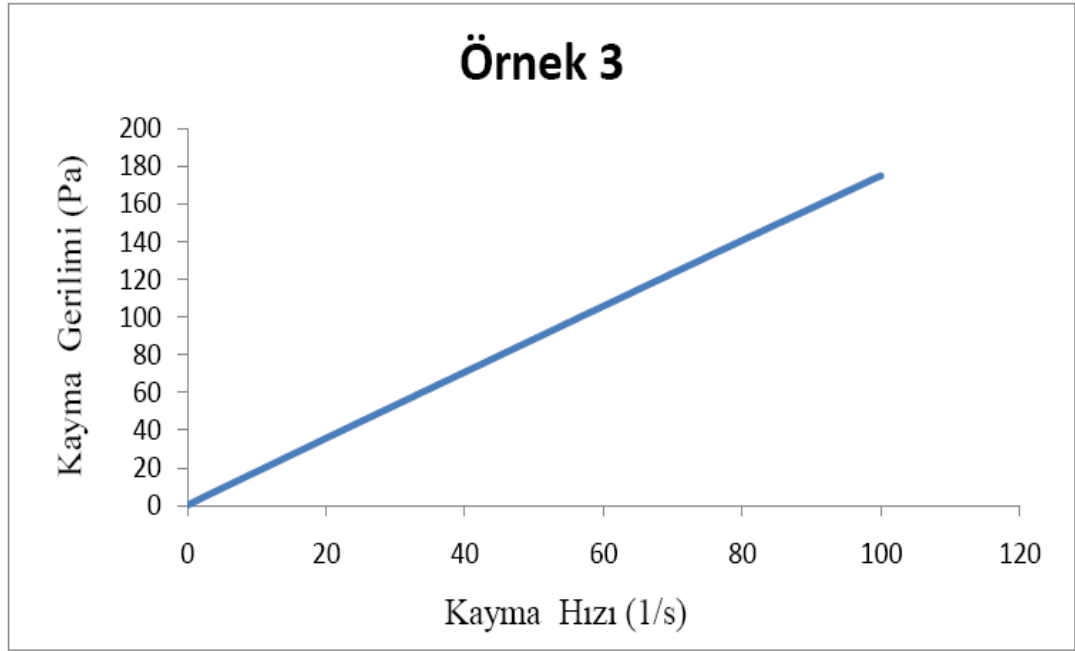
EK A.1



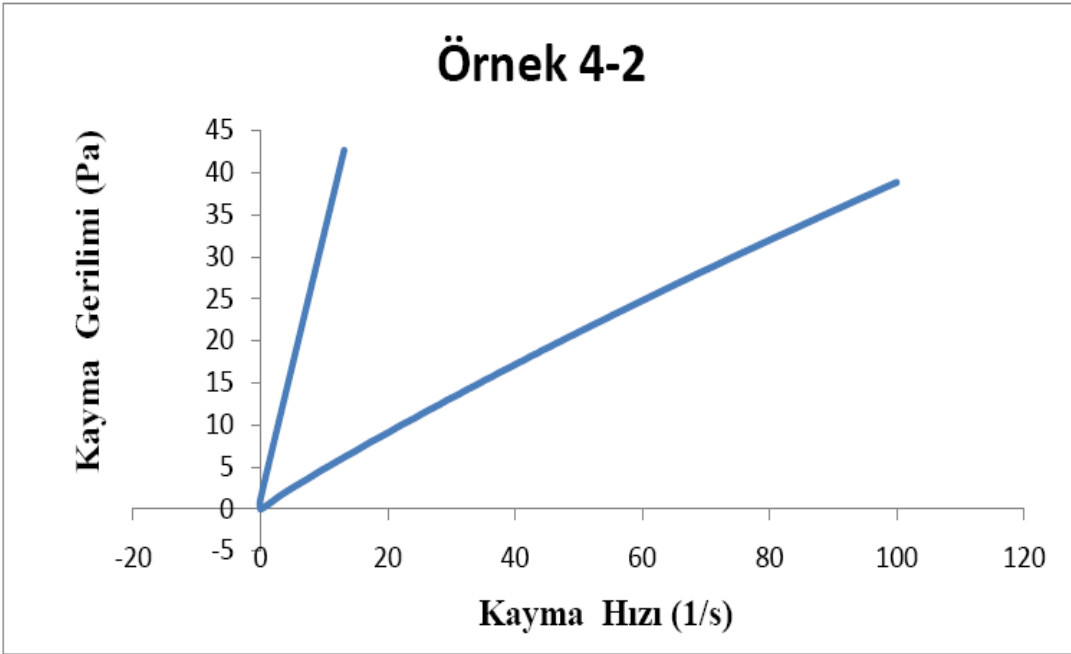
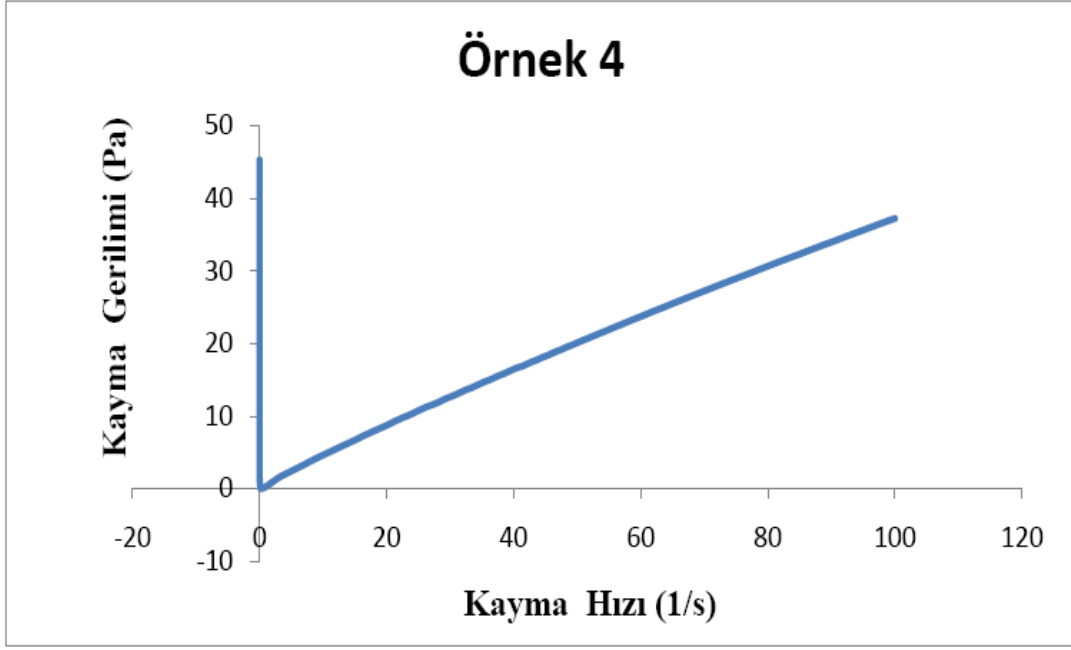
Şekil A.1: %6 PVA Çözeltisine Ait Akış Eğrileri



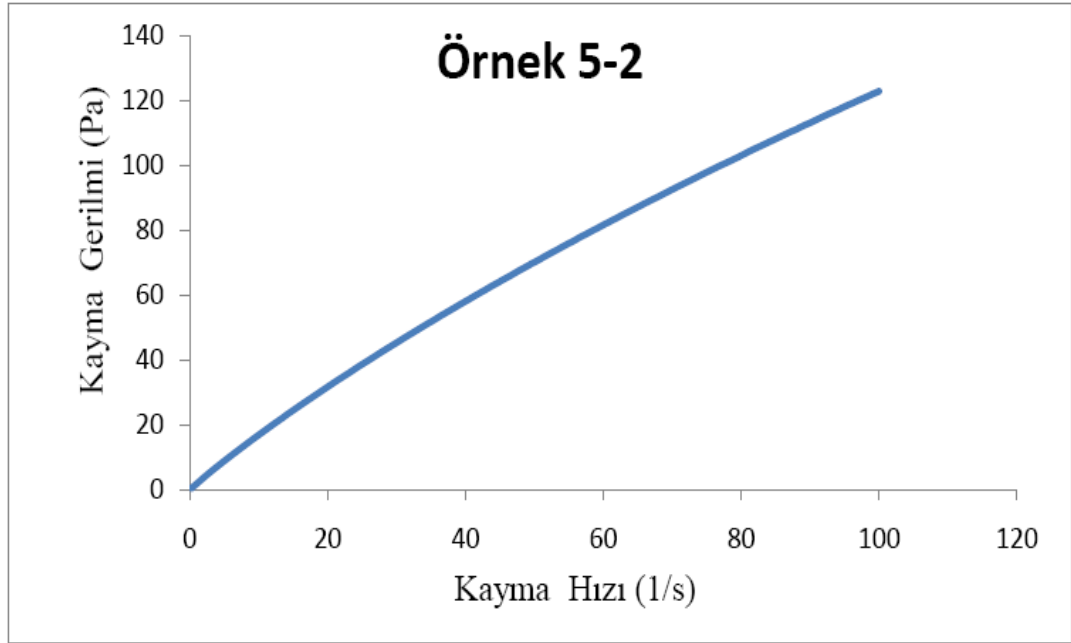
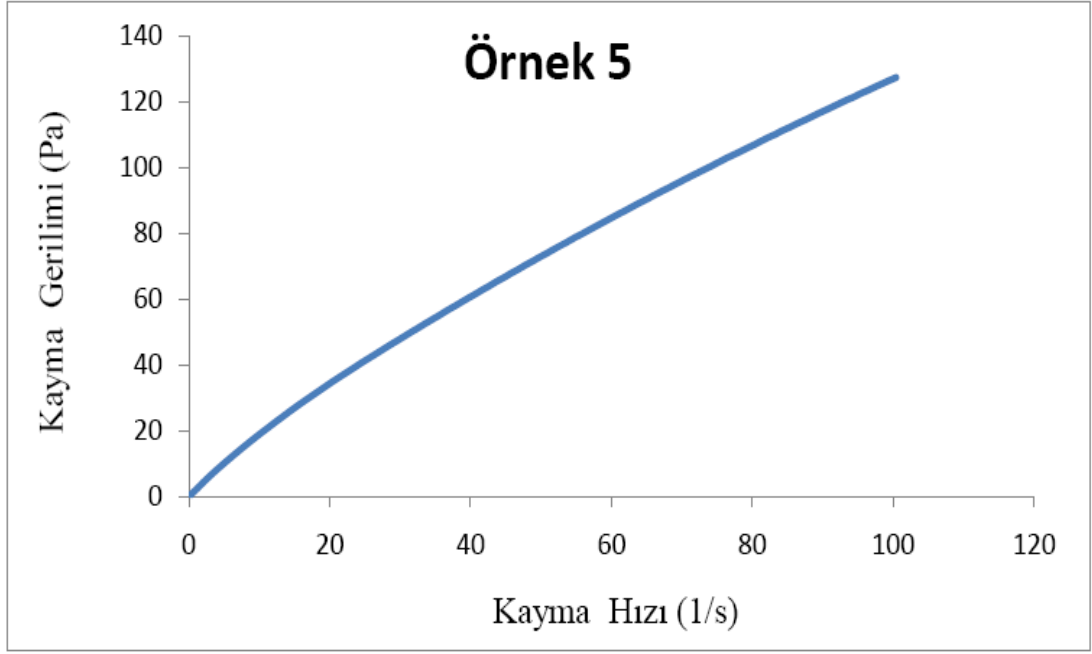
Şekil A.2: %8 PVA Çözeltisine Ait Akış Eğrileri



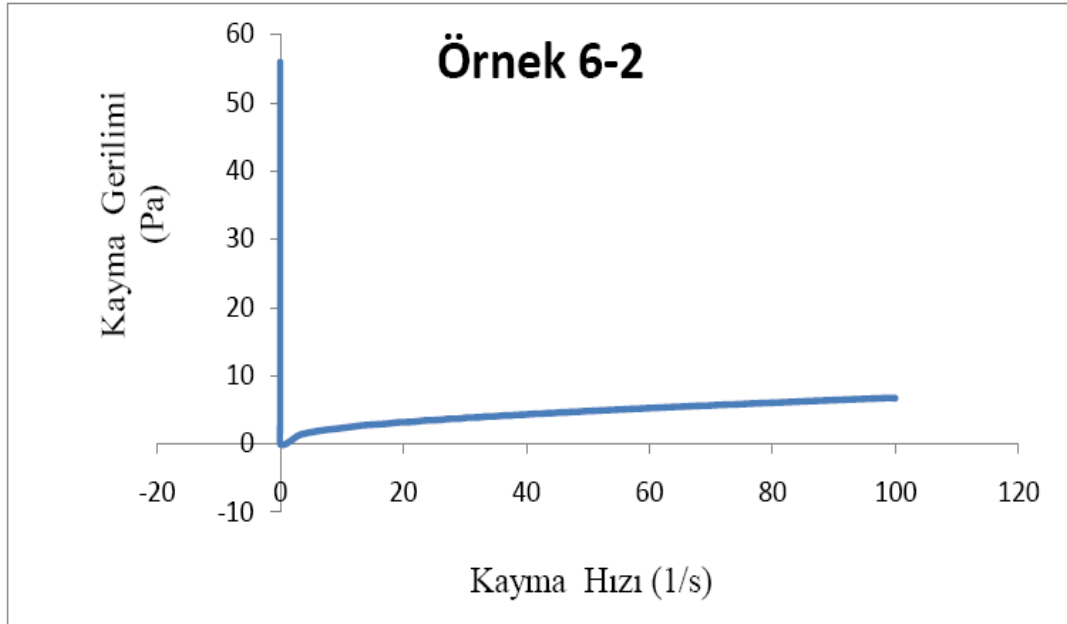
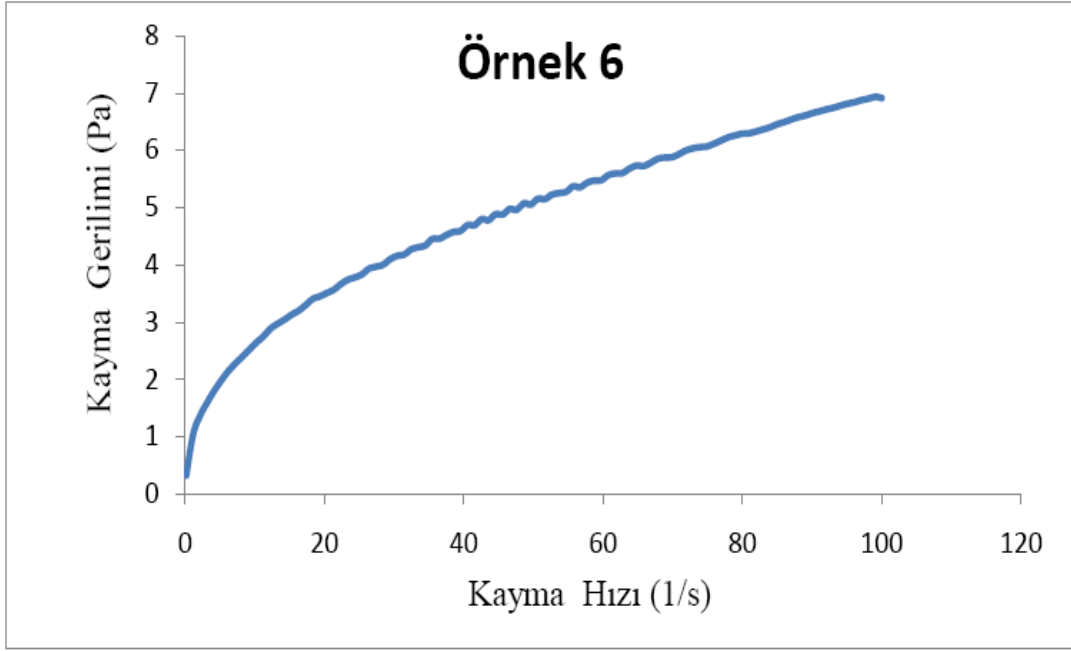
Şekil A.3: %10 PVA Çözeltisine Ait Akış Eğrileri



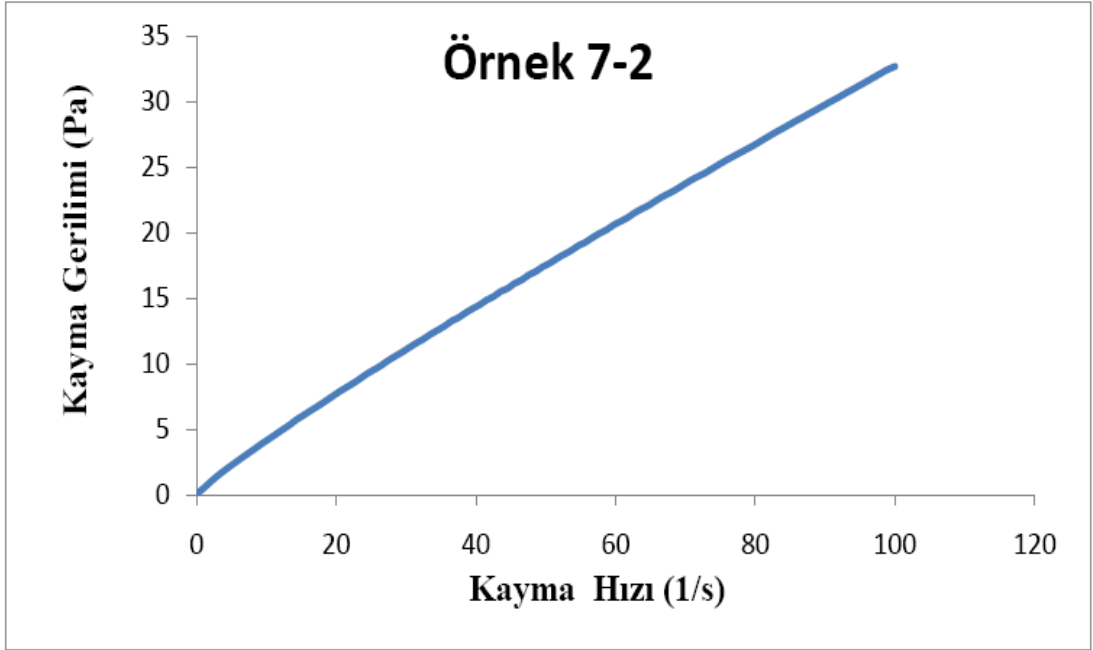
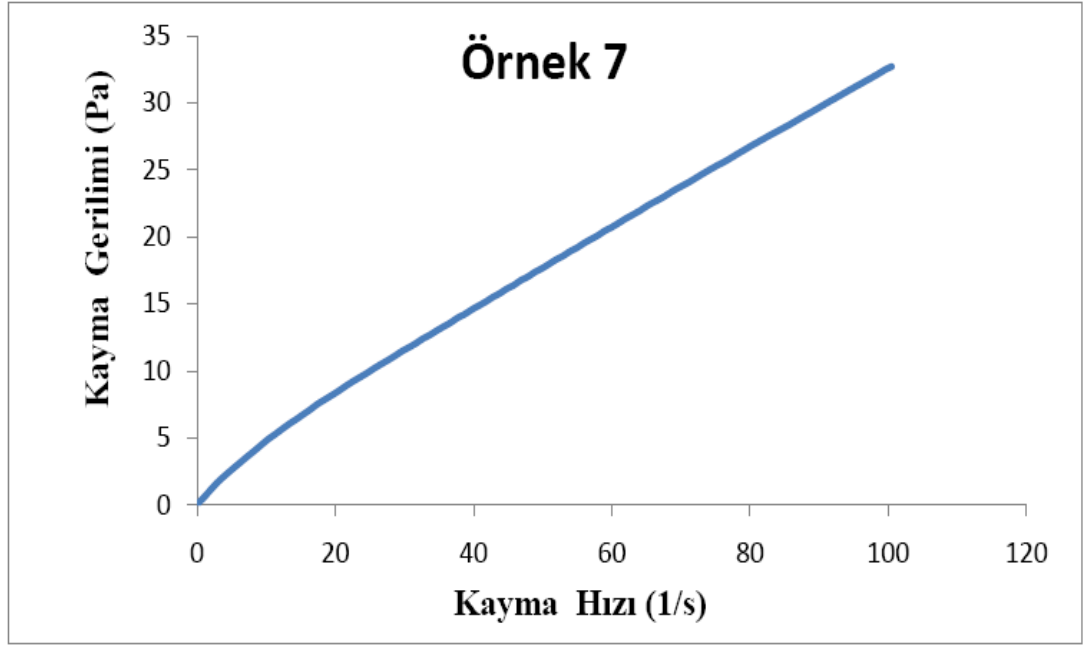
Şekil A.4: %2 NaAlg Çözeltisine Ait Akış Eğrileri



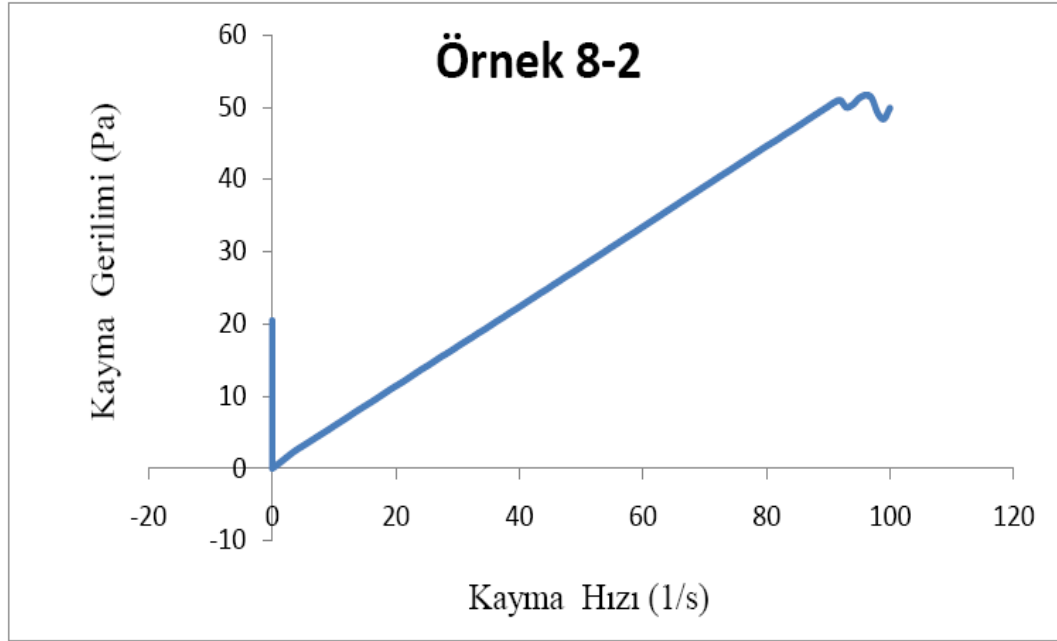
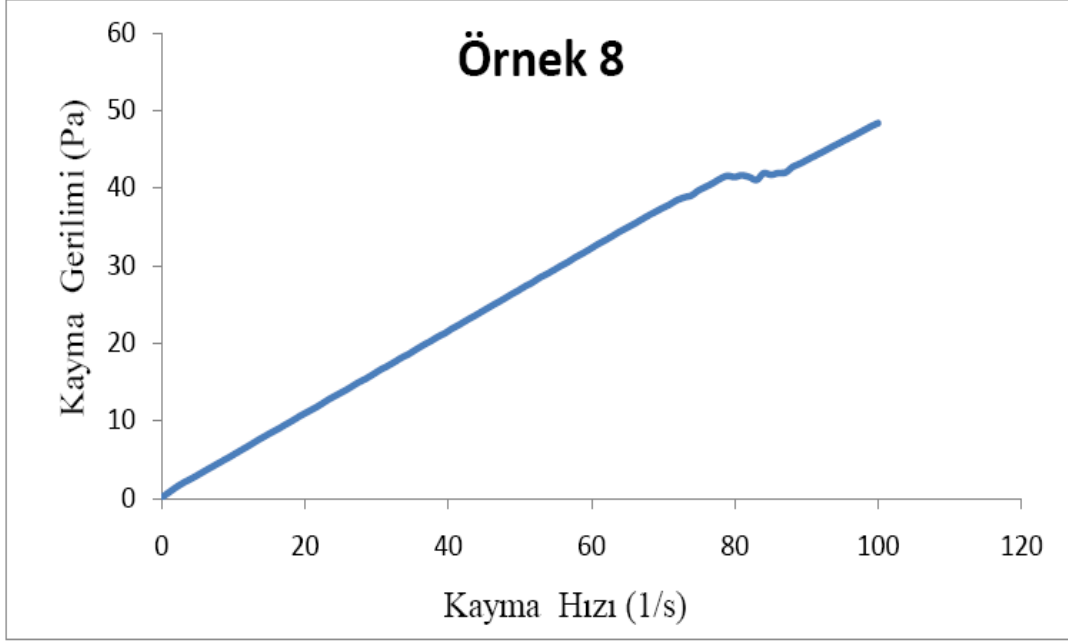
Şekil A.5: %3 NaAlg Çözeltisine Ait Akış Eğrileri



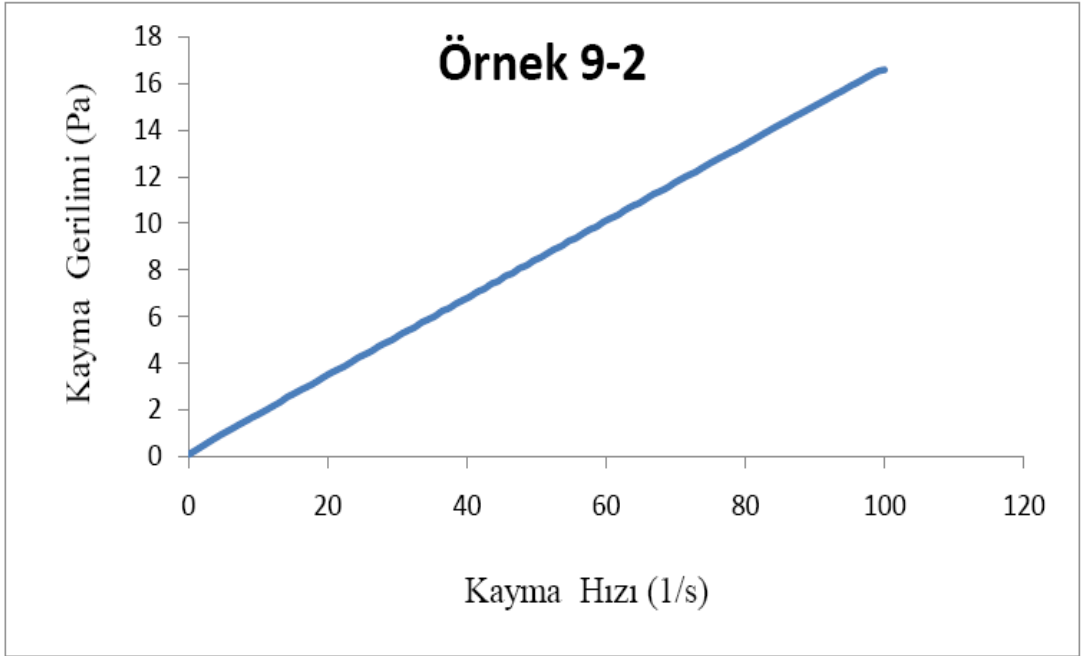
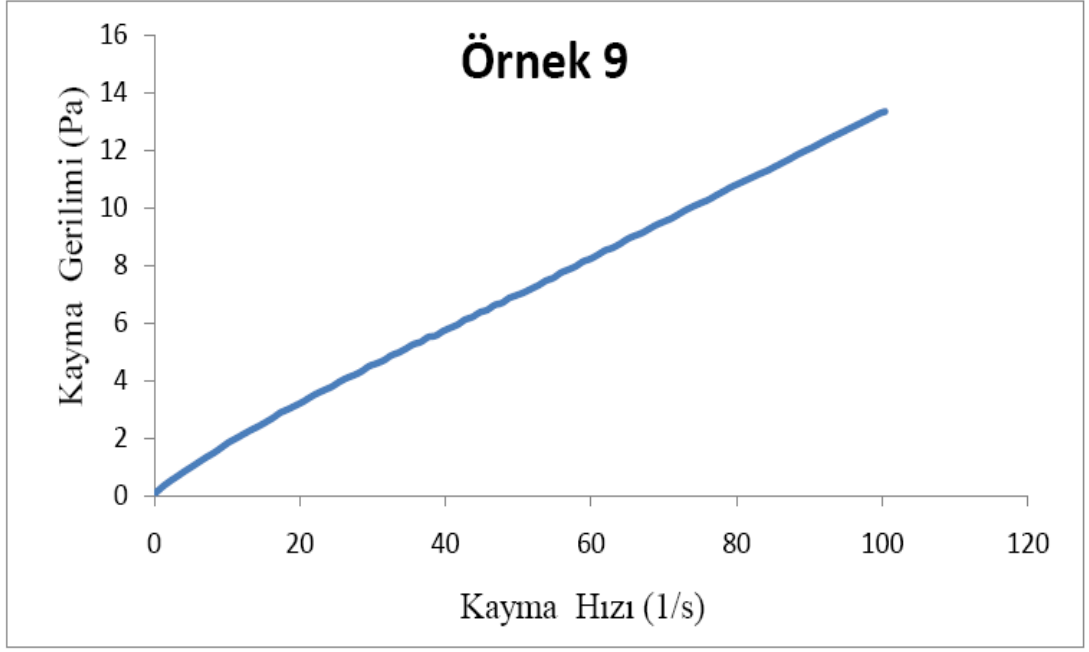
Şekil A.6: %3 MN Çözeltisine Ait Akış Eğrileri



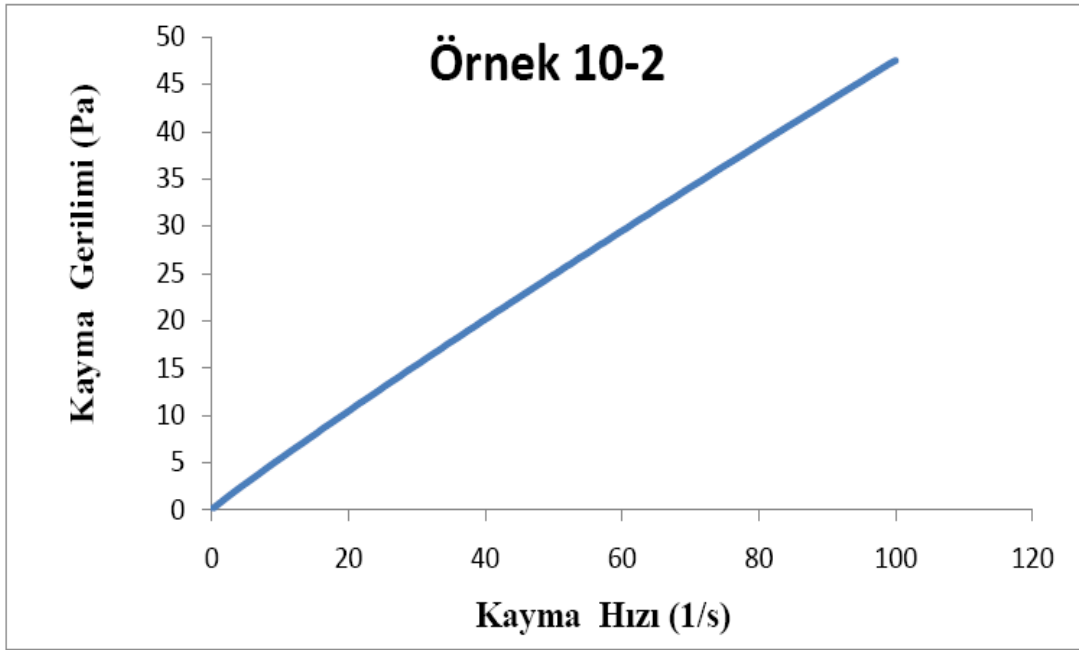
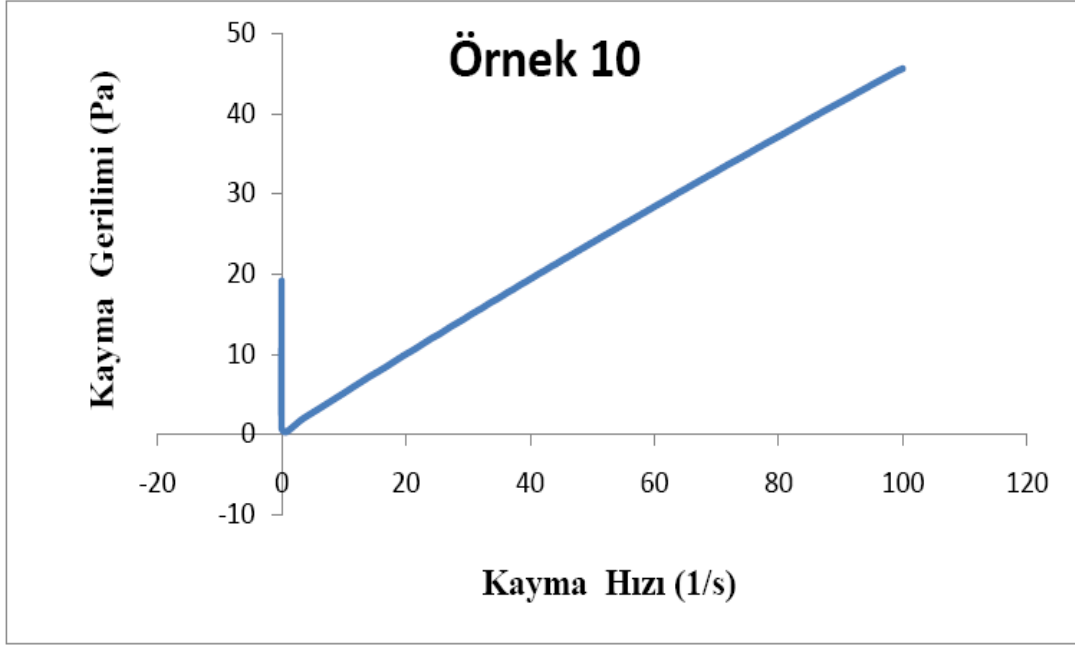
Şekil A.7: %6 PVA-%2 NaAlg (80:20, v:v) Karışım Çözeltilisine Ait Akış Eğrileri



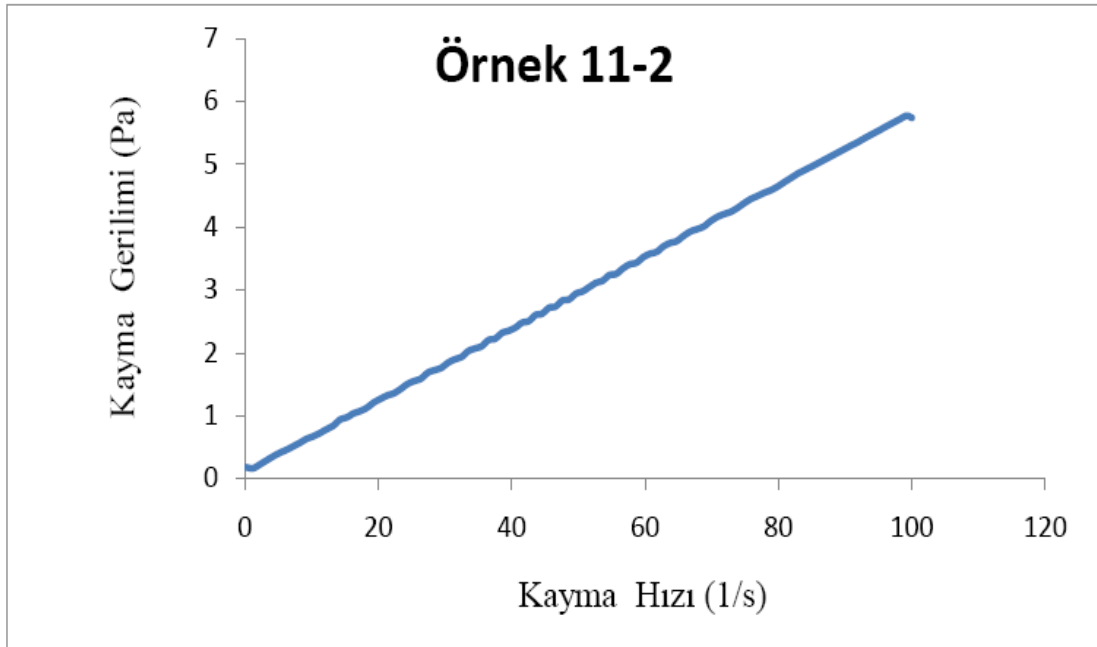
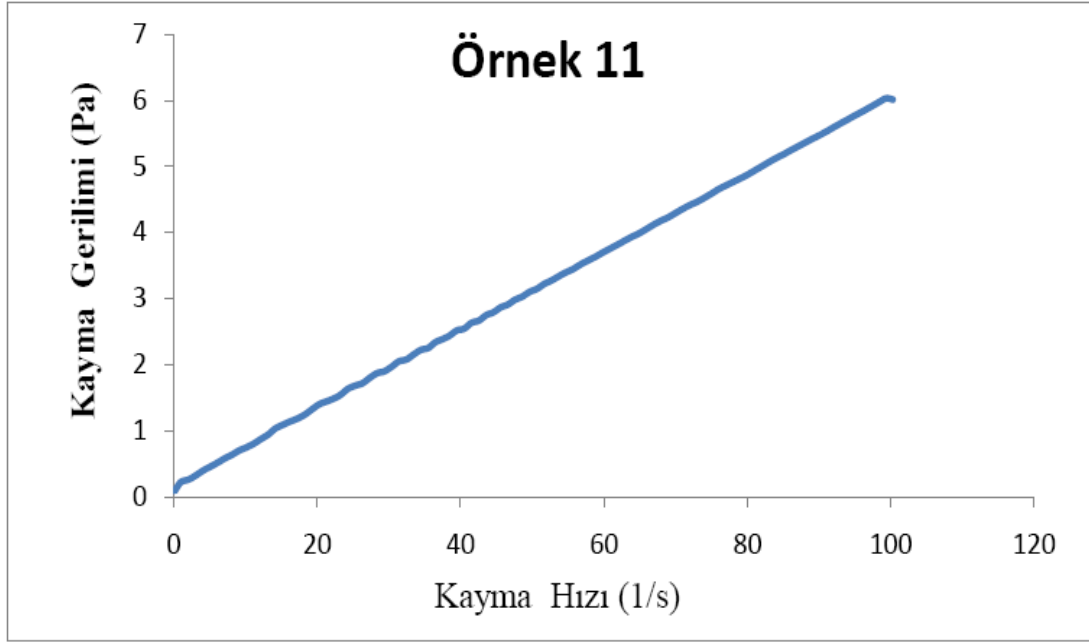
Şekil A.8: %6 PVA-%3 NaAlg (80:20, v:v) Karışım Çözeltisine Ait Akış Eğrileri



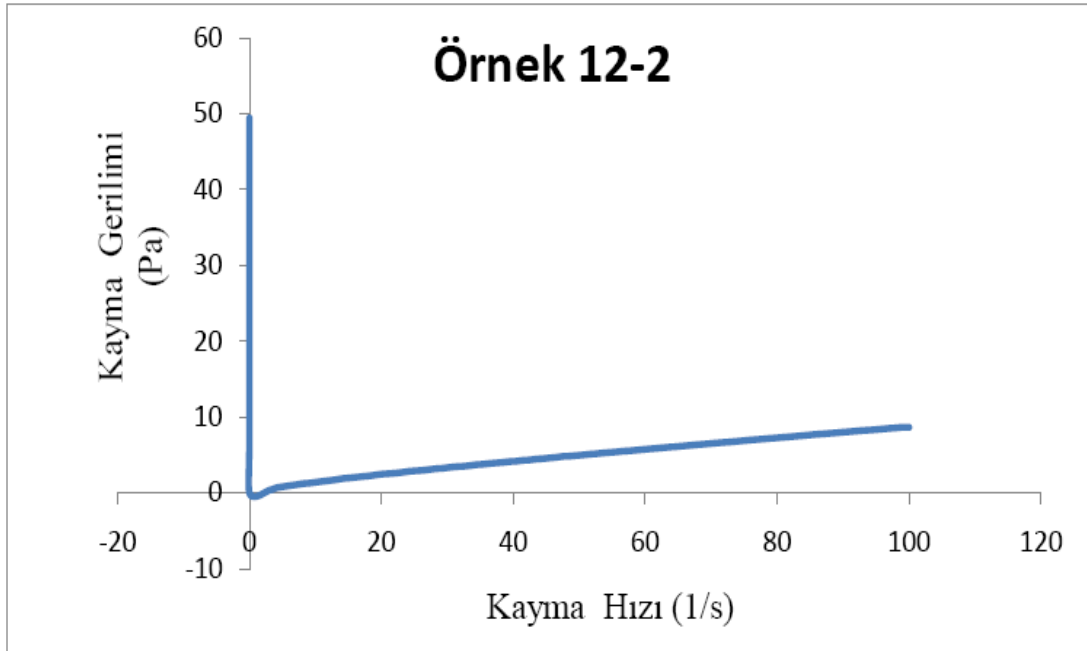
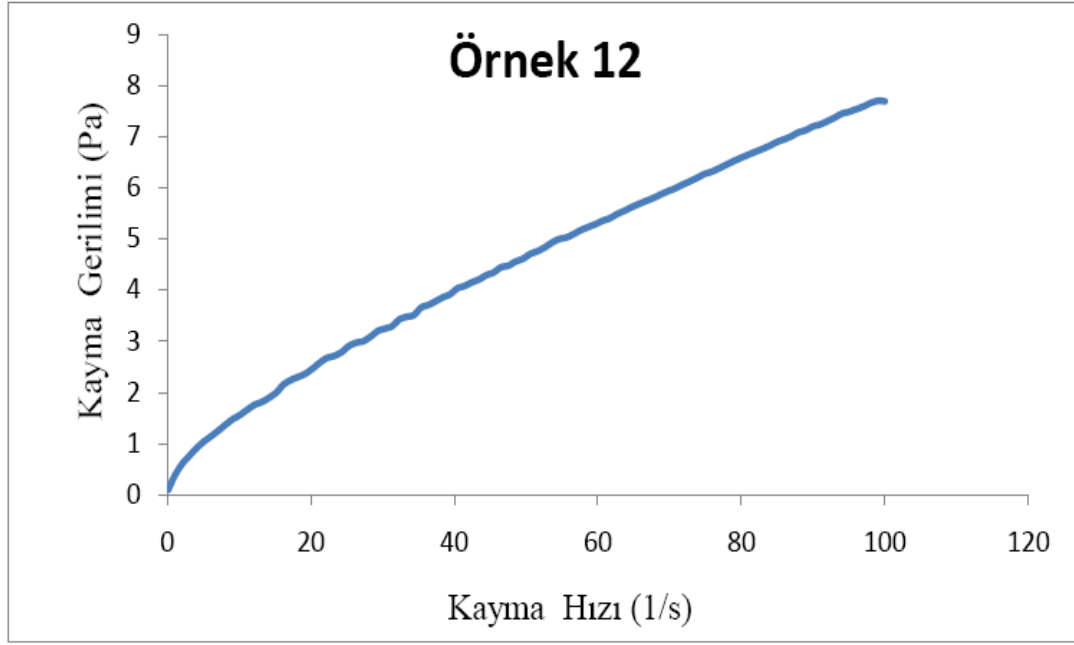
Şekil A.9: %6 PVA-%3 MN (80:20, v:v) Karışım Çözeltisine Ait Akış Eğrileri



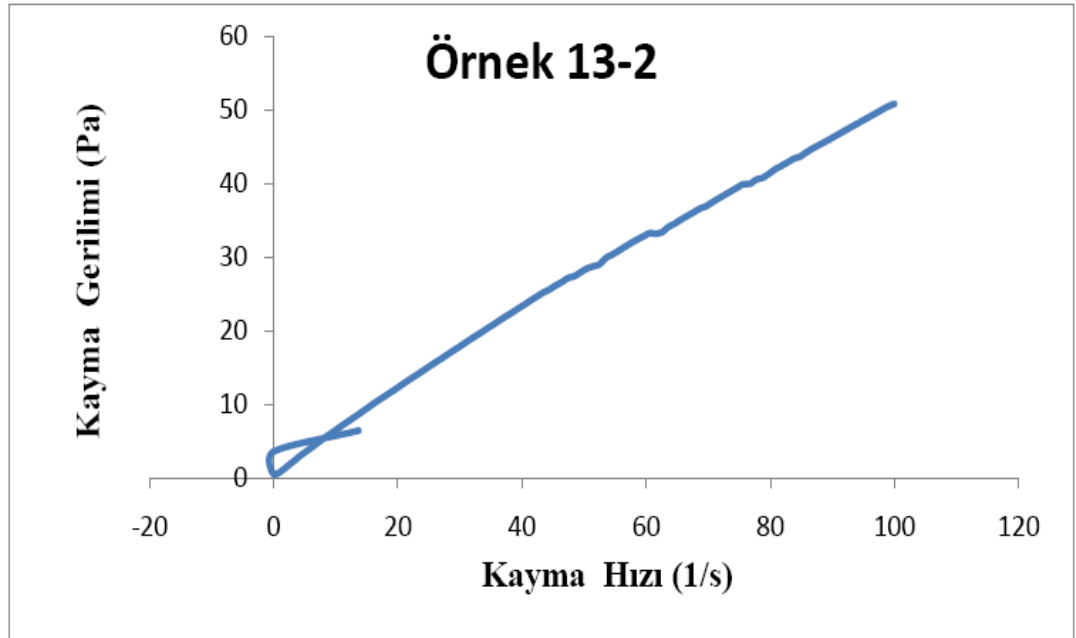
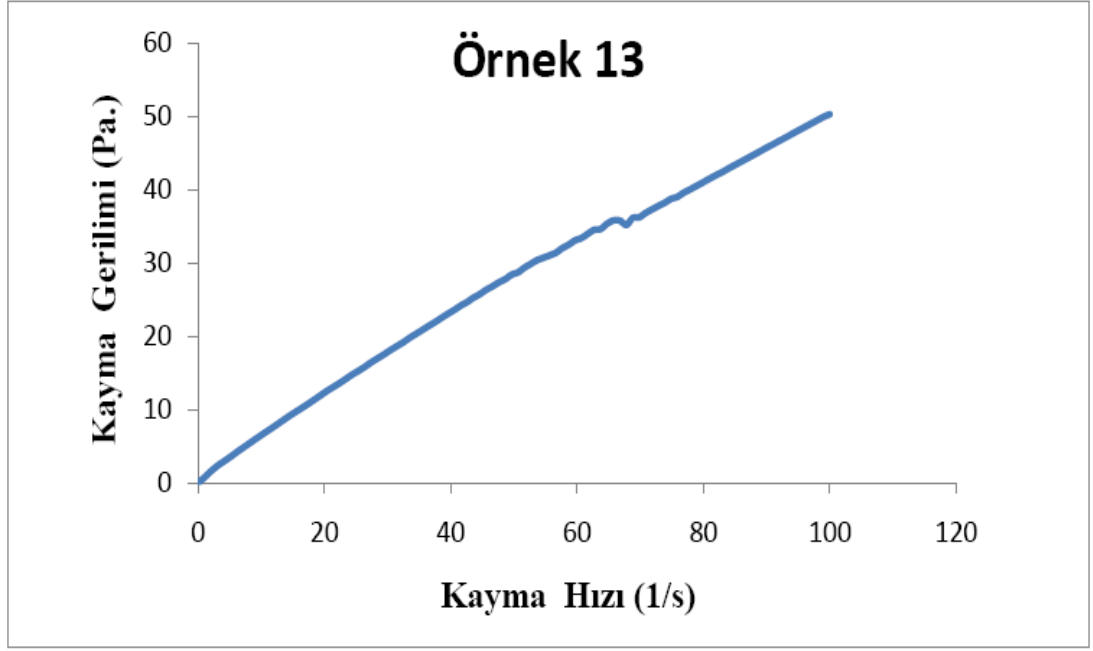
Şekil A.10: %6 PVA-%2 NaAlg (60:40, v:v) Karışım Çözeltisine Ait Akış Eğrileri



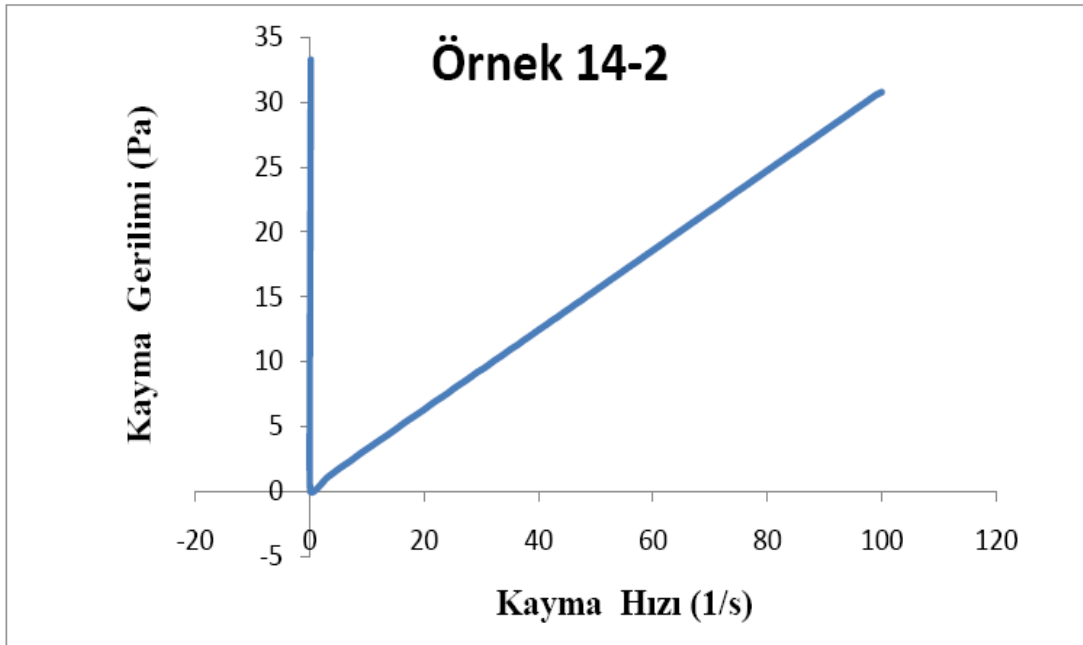
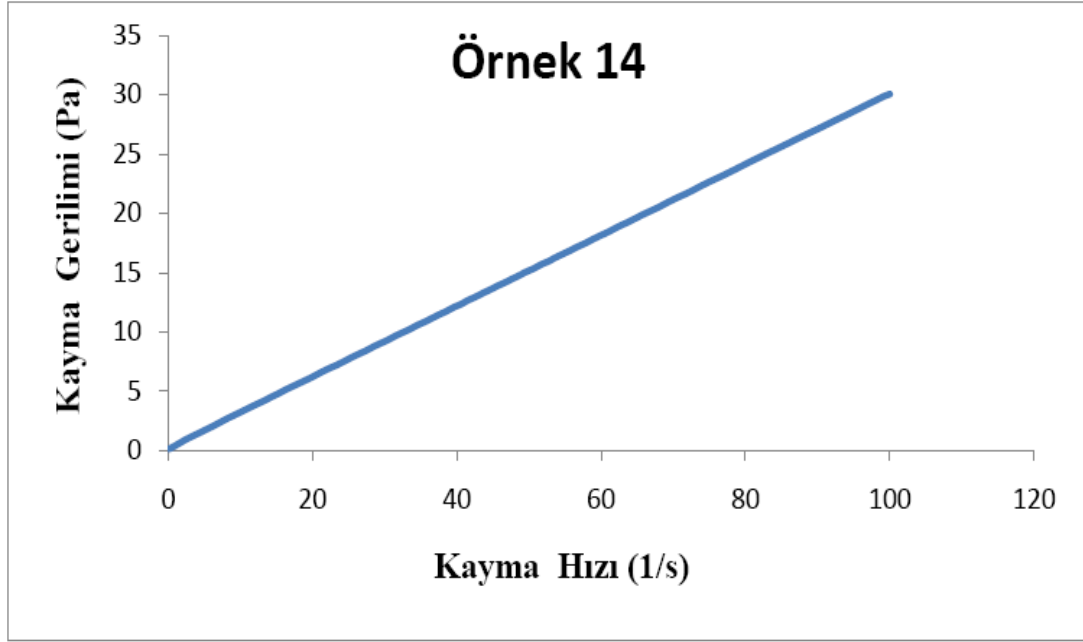
Şekil A.11: %6 PVA-%3 NaAlg (60:40, v:v) Karışım Çözeltisine Ait Akış Eğrileri



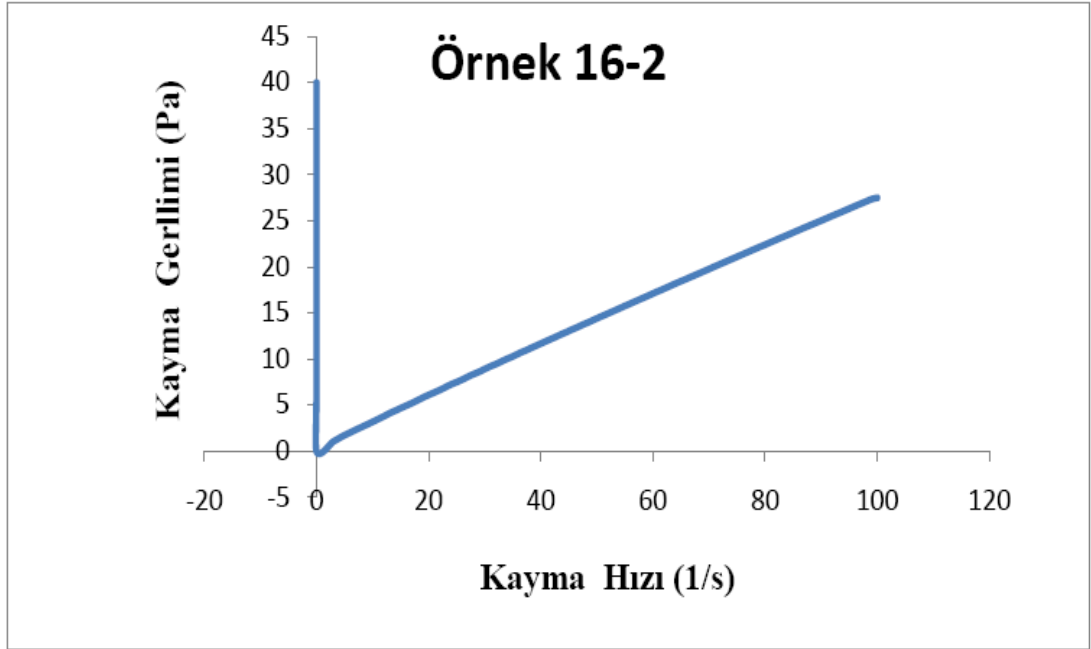
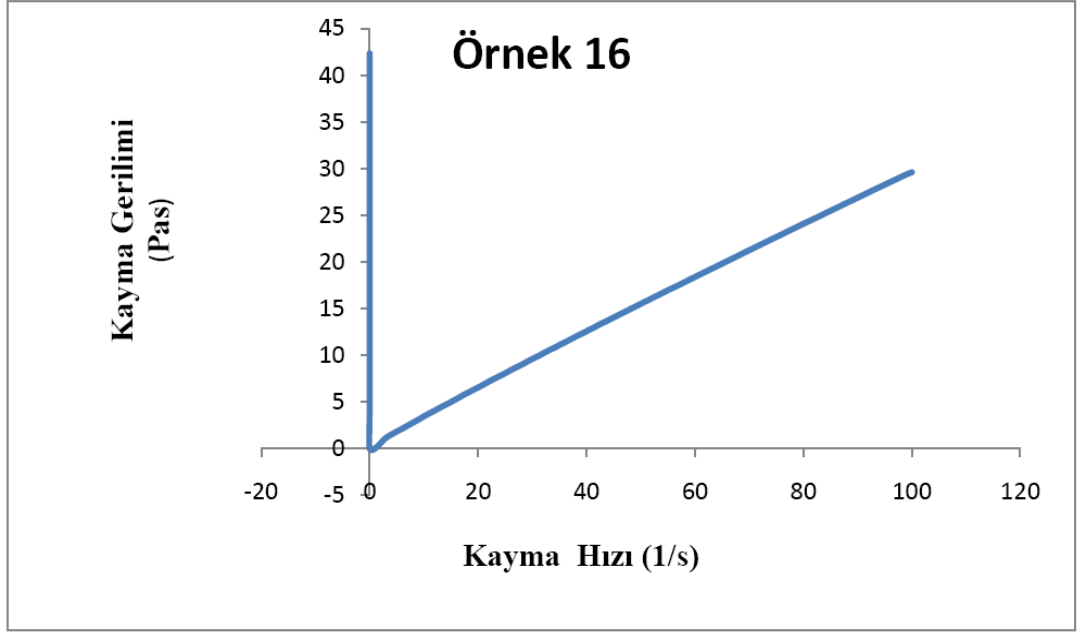
Şekil A.12: %6 PVA-%3 MN (60:40, v:v) Karışım Çözeltisine Ait Akış Eğrileri



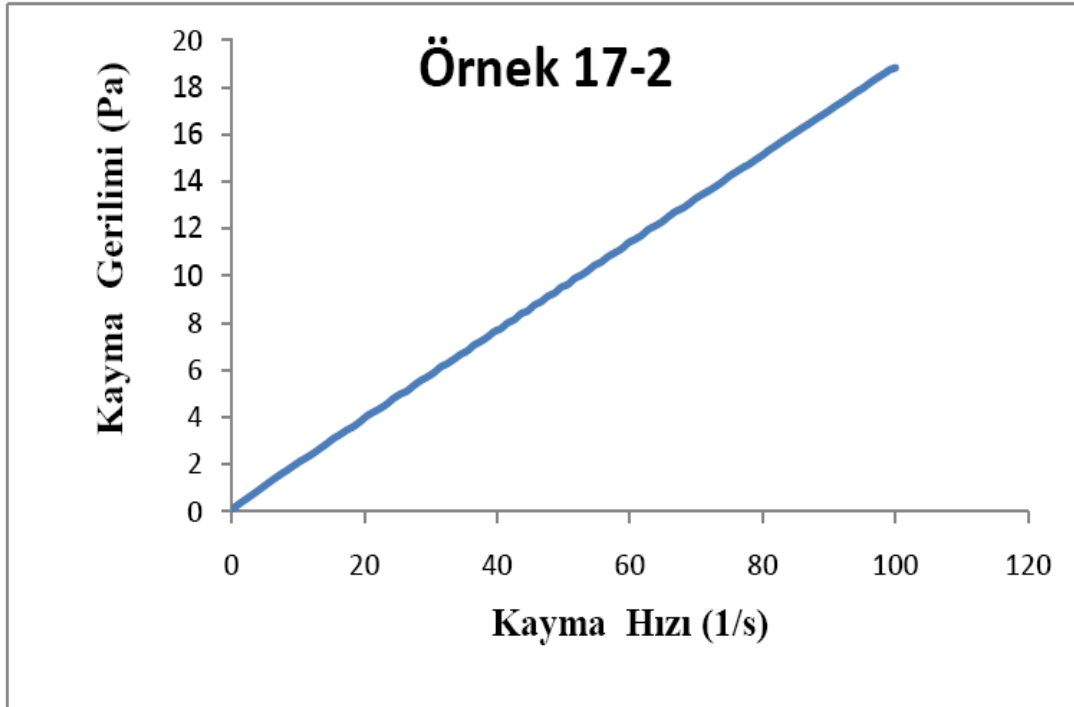
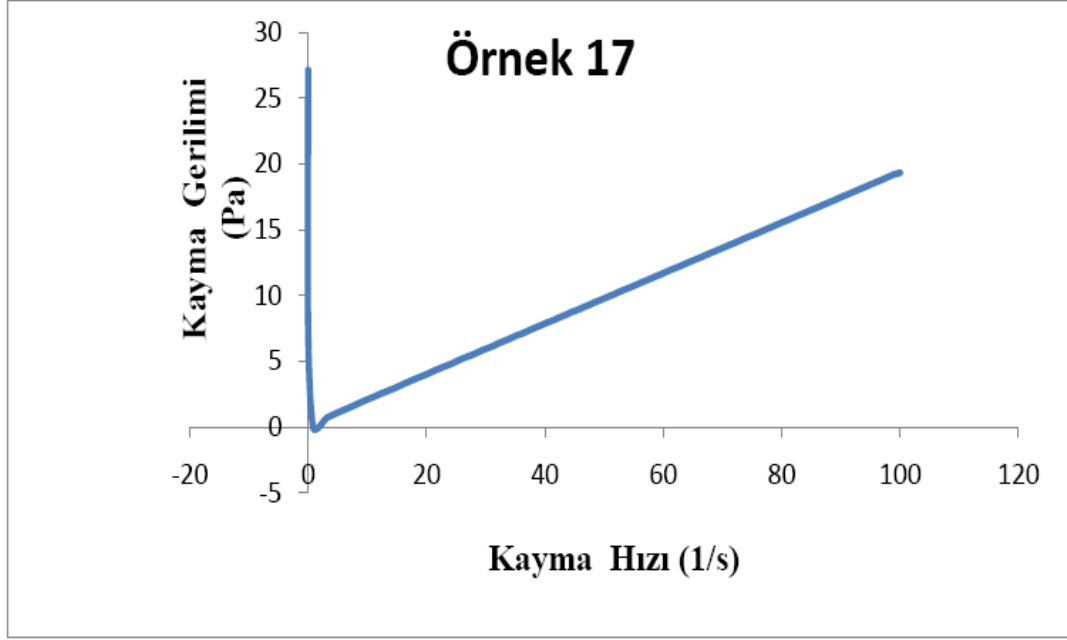
Şekil A.13: %8 PVA-%2 NaAlg (80:20, v:v) Karışım Çözeltisine Ait Akış Eğrileri



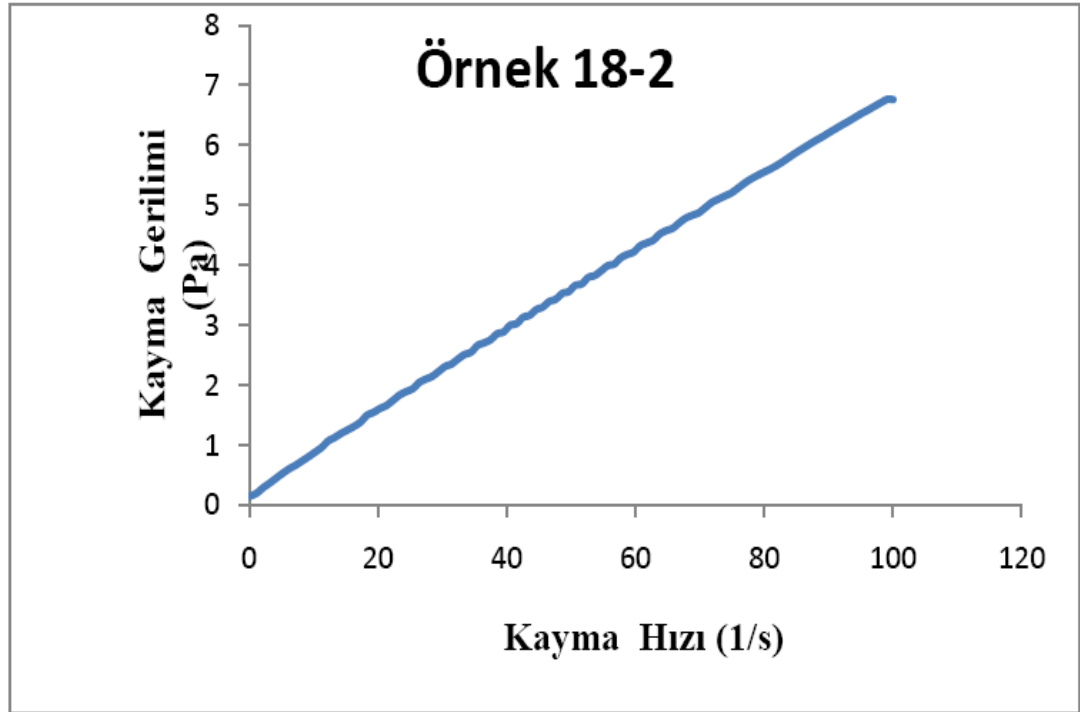
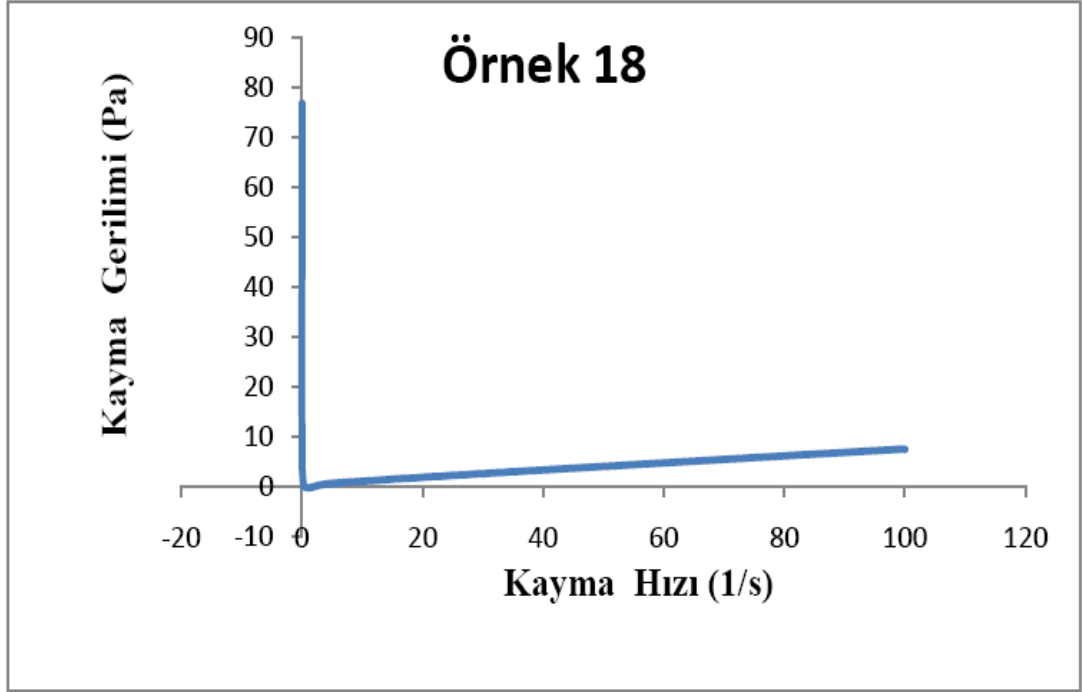
Şekil A.14: %8 PVA-%3 NaAlg (80:20, v:v) Karışım Çözeltisine Ait Akış Eğrileri



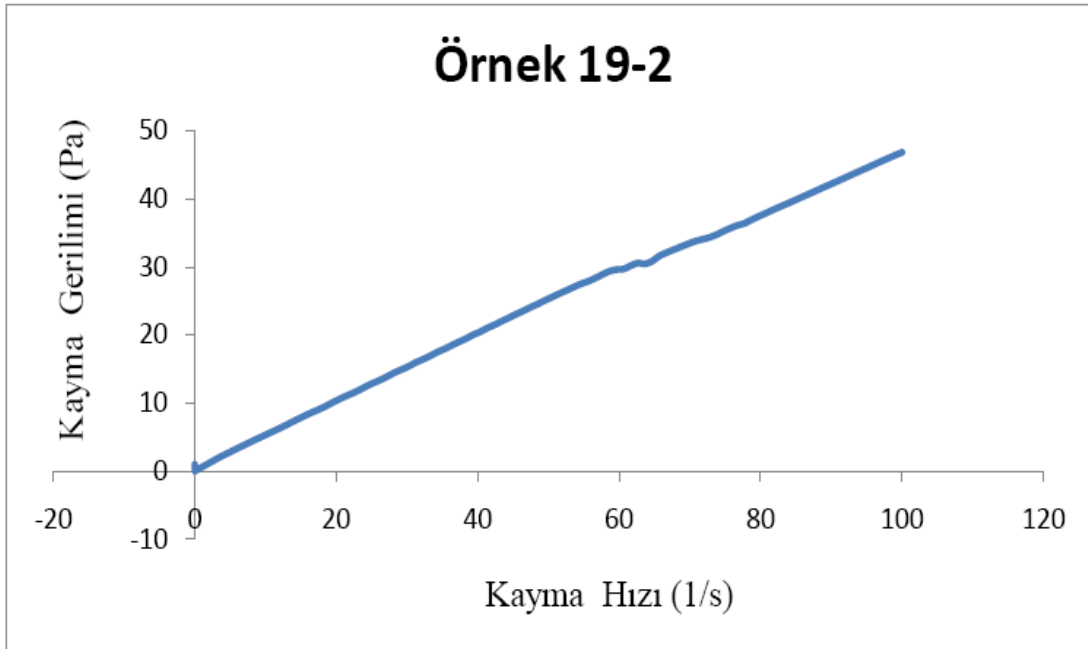
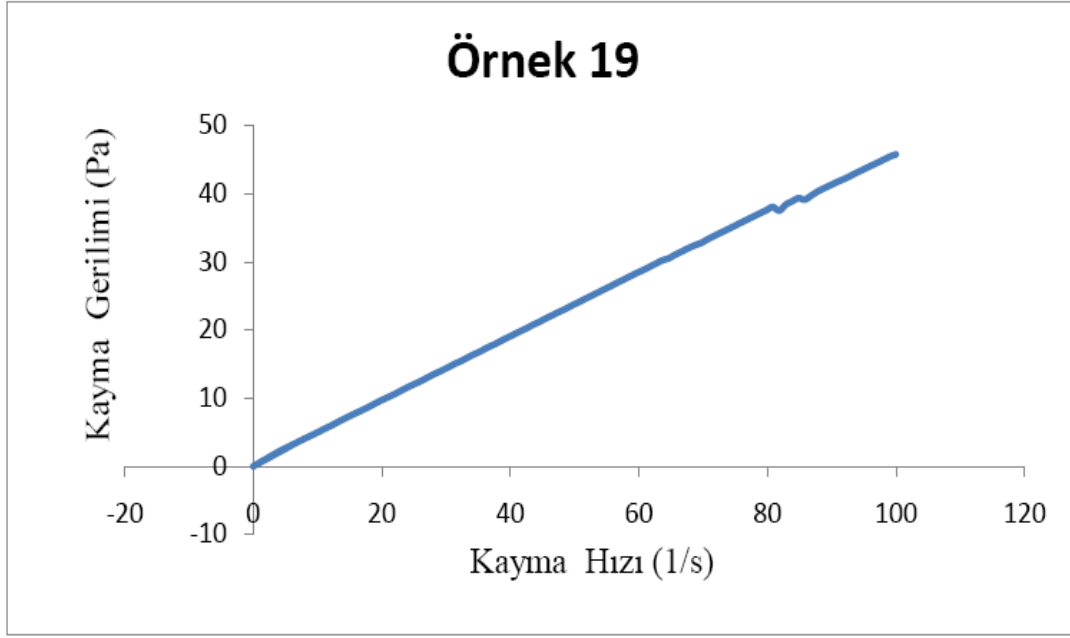
Şekil A.16: %8 PVA-%2 NaAlg (60:40, v:v) Karışım Çözeltisine Ait Akış Eğrileri



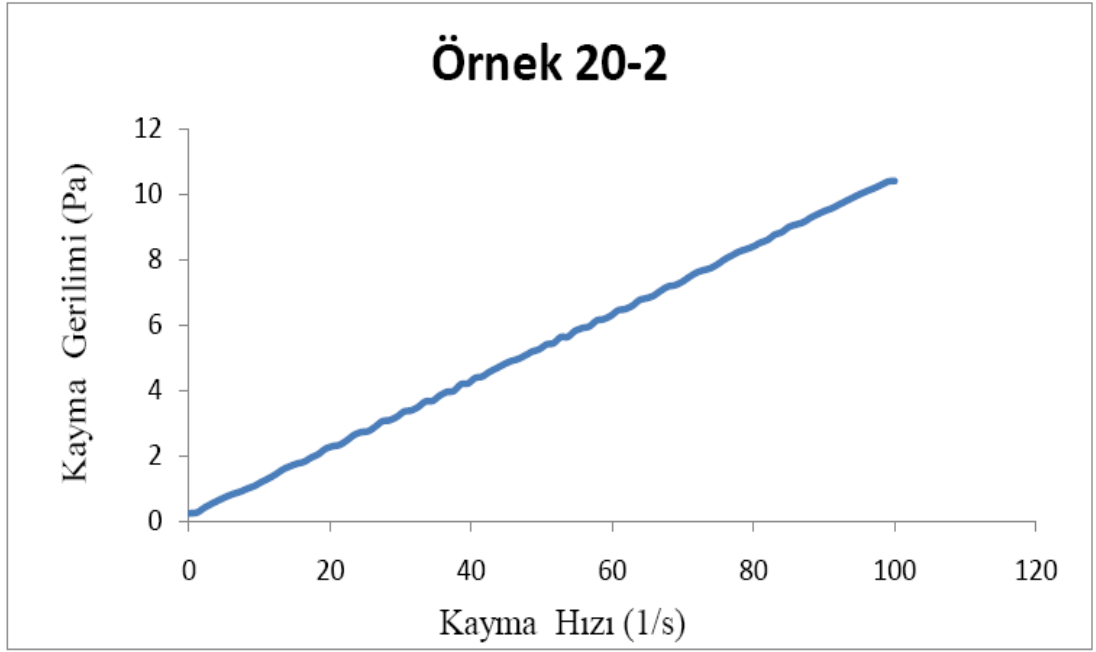
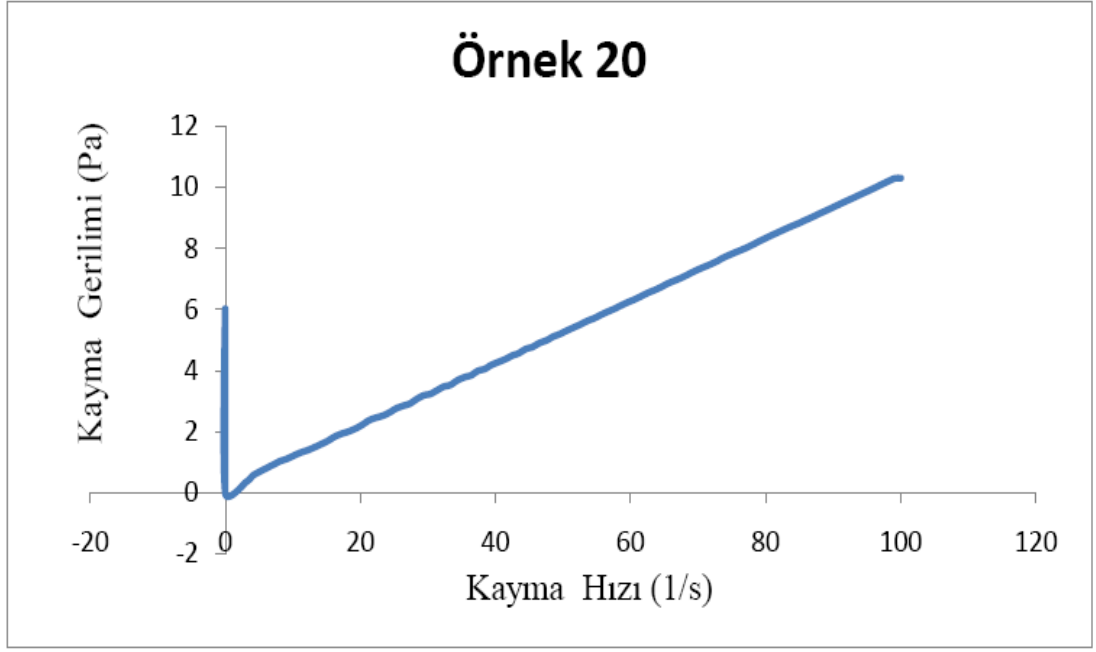
Şekil A.17: %8 PVA-%3 NaAlg (60:40, v:v) Karışım Çözeltisine Ait Akış Eğrileri



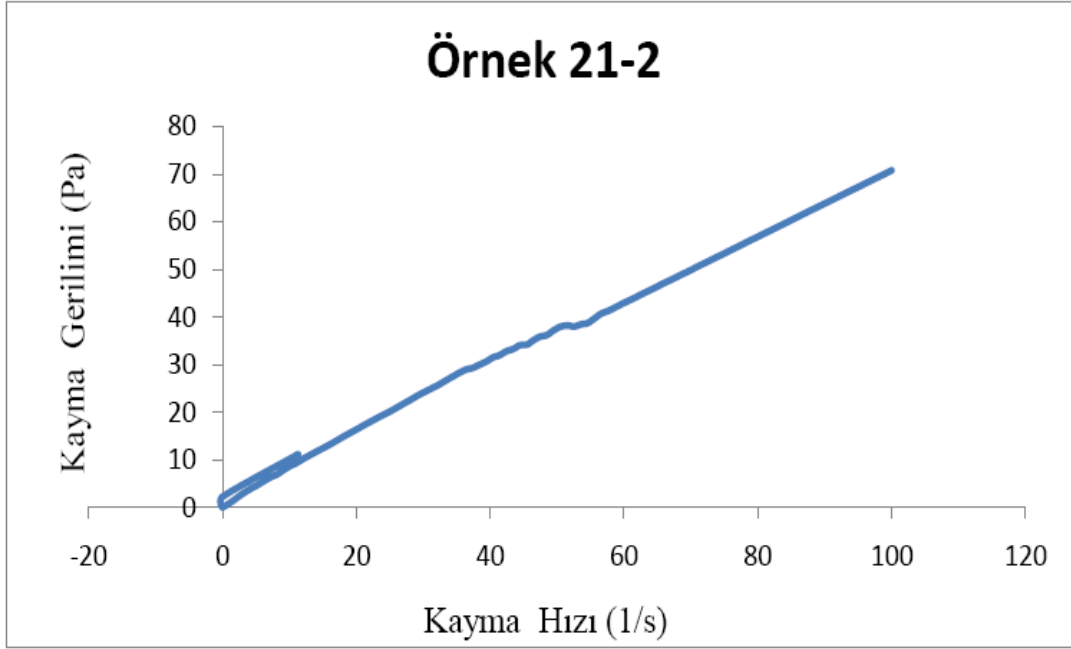
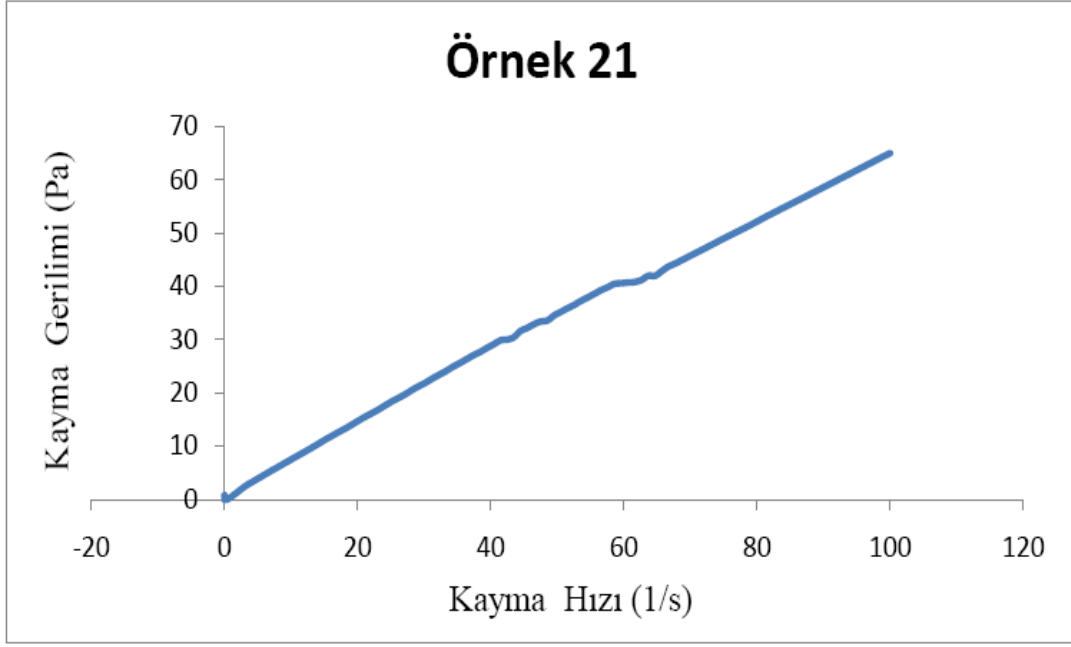
Şekil A.18: %8 PVA-%3 MN (60:40, v:v) Karışım Çözeltisine Ait Akış Eğrileri



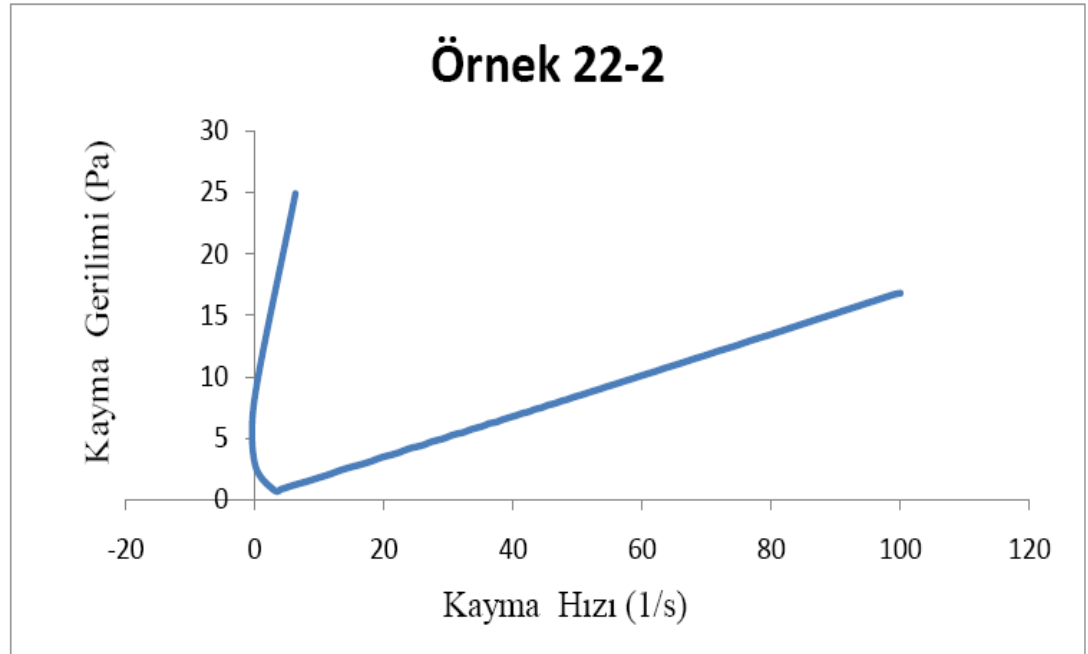
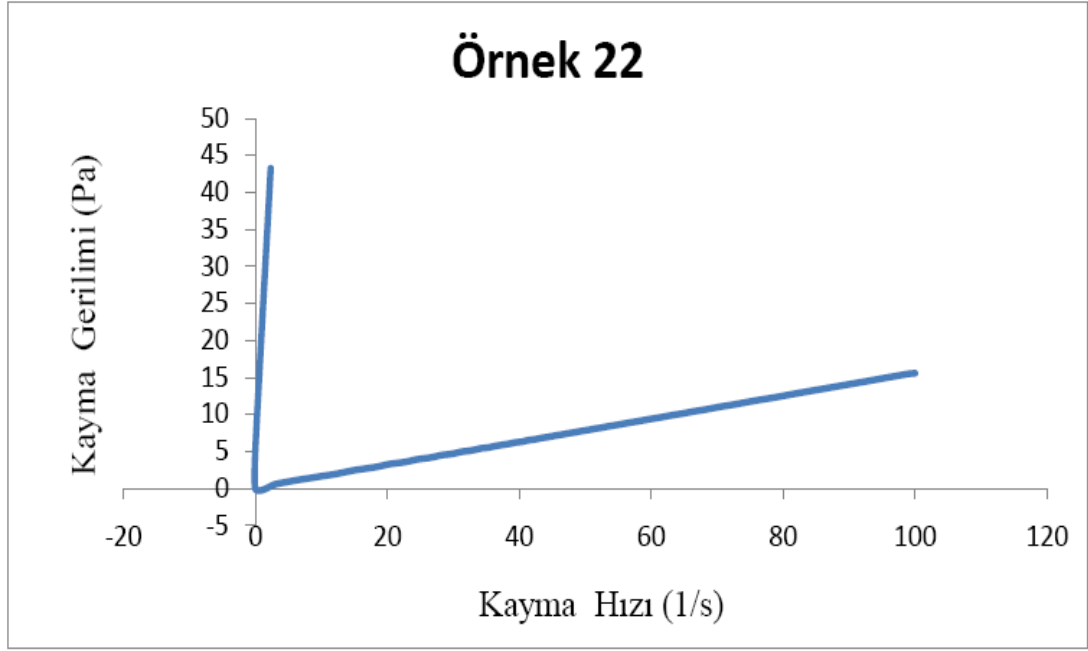
Şekil A.19: %10 PVA-%2 NaAlg (80:20, v:v) Karışım Çözeltisine Ait Akış Eğrileri



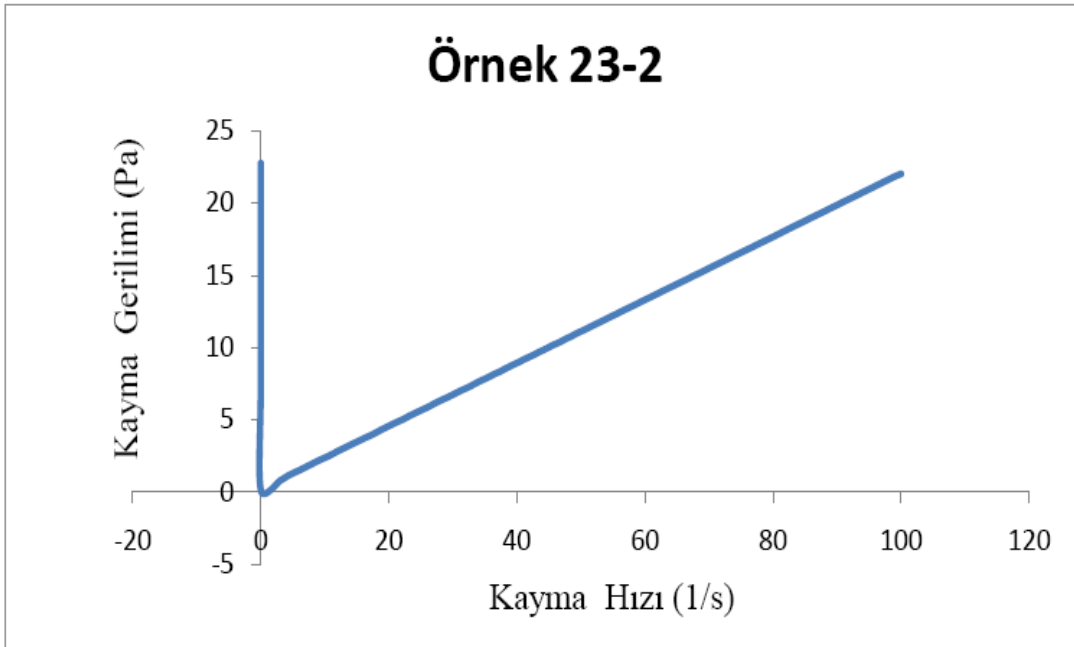
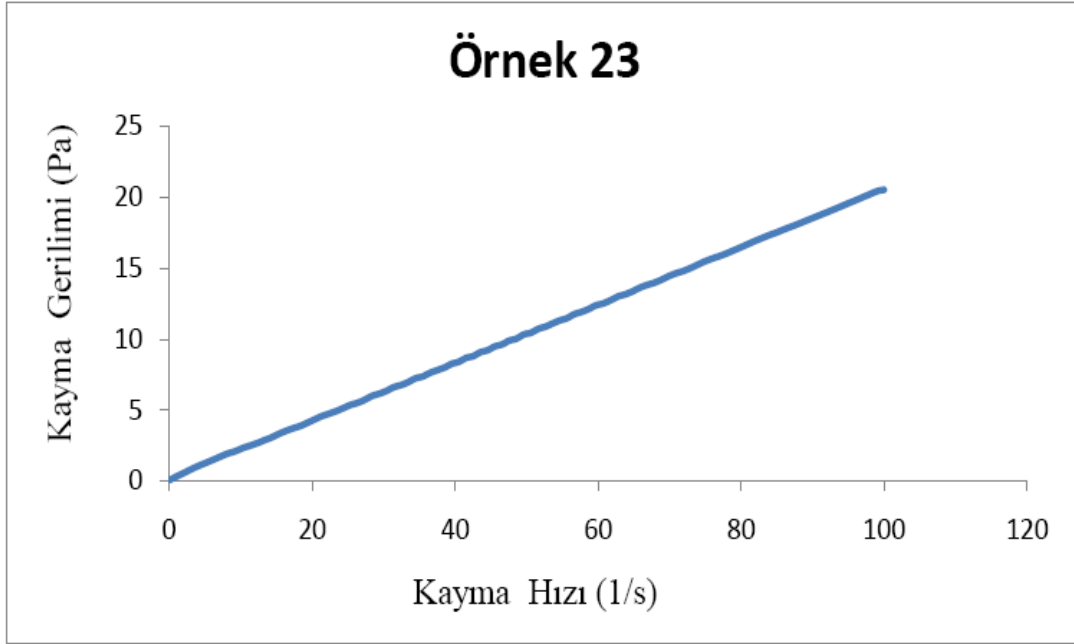
Şekil A.20: %10 PVA-%3 NaAlg (80:20, v:v) Karışım Çözeltilisine Ait Akış Eğrileri



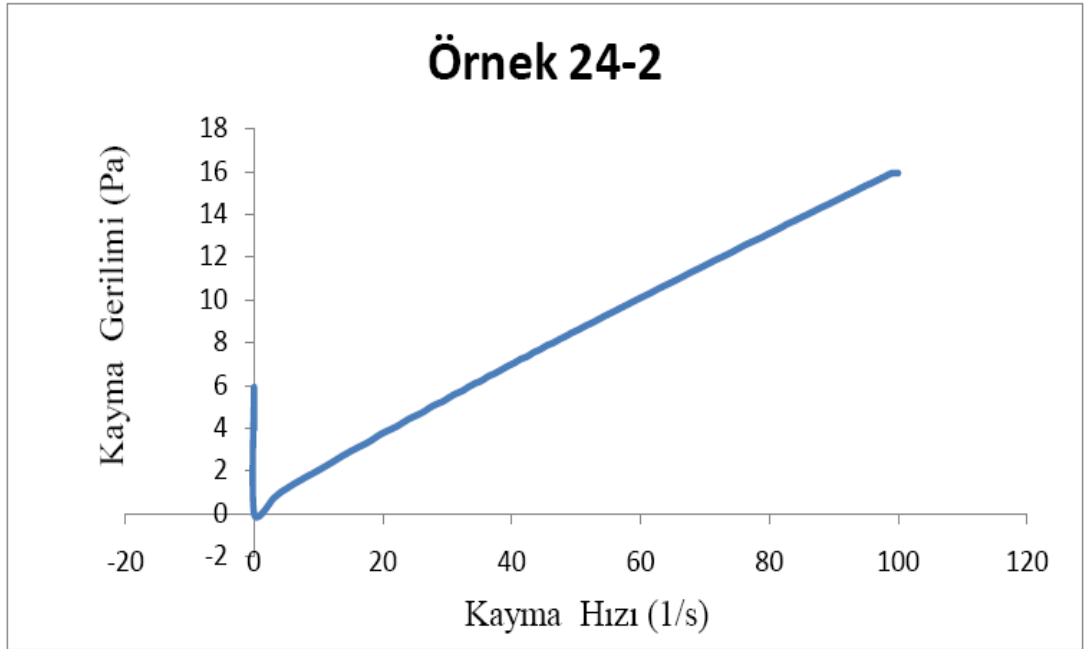
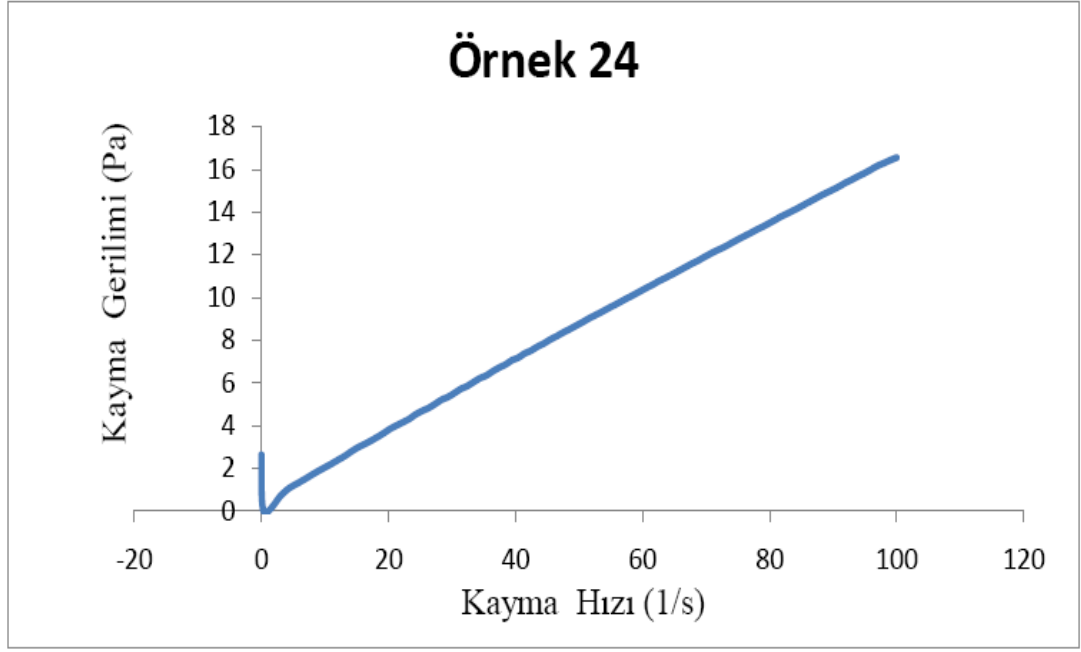
Şekil A.21: %10 PVA-%3 MN (80:20, v:v) Karışım Çözeltisine Ait Akış Eğrileri



Şekil A.22: %10 PVA-%2 NaAlg (60:40, v:v) Karışım Çözeltilisine Ait Akış Eğrileri

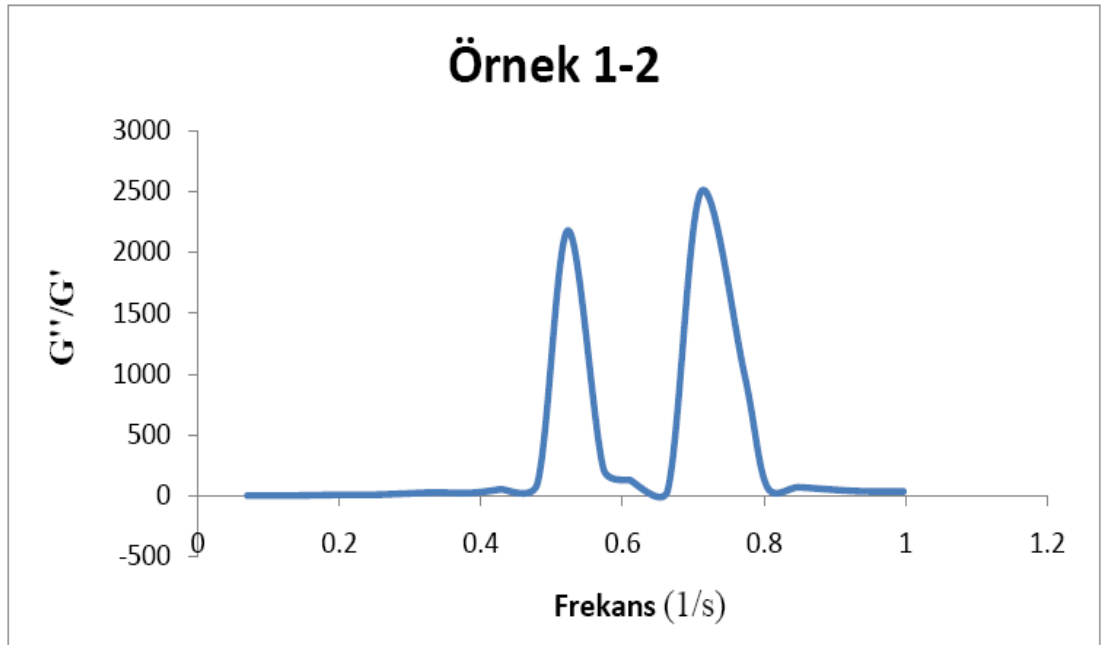
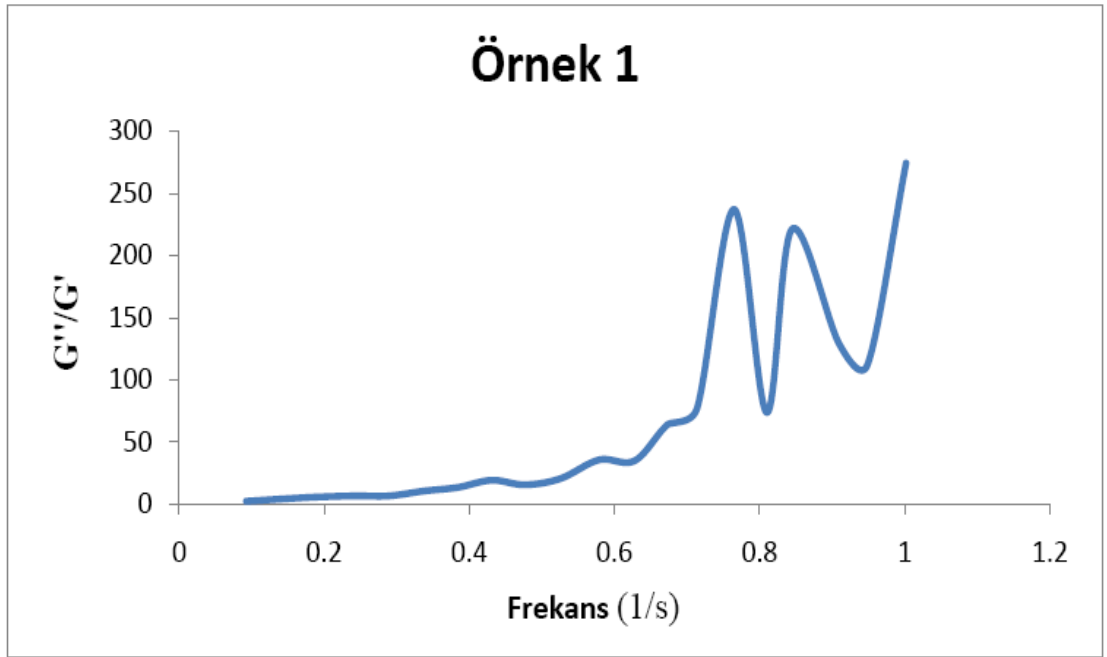


Şekil A.23: %10 PVA-%3 NaAlg (60:40, v:v) Karışım Çözeltilisine Ait Akış Eğrileri

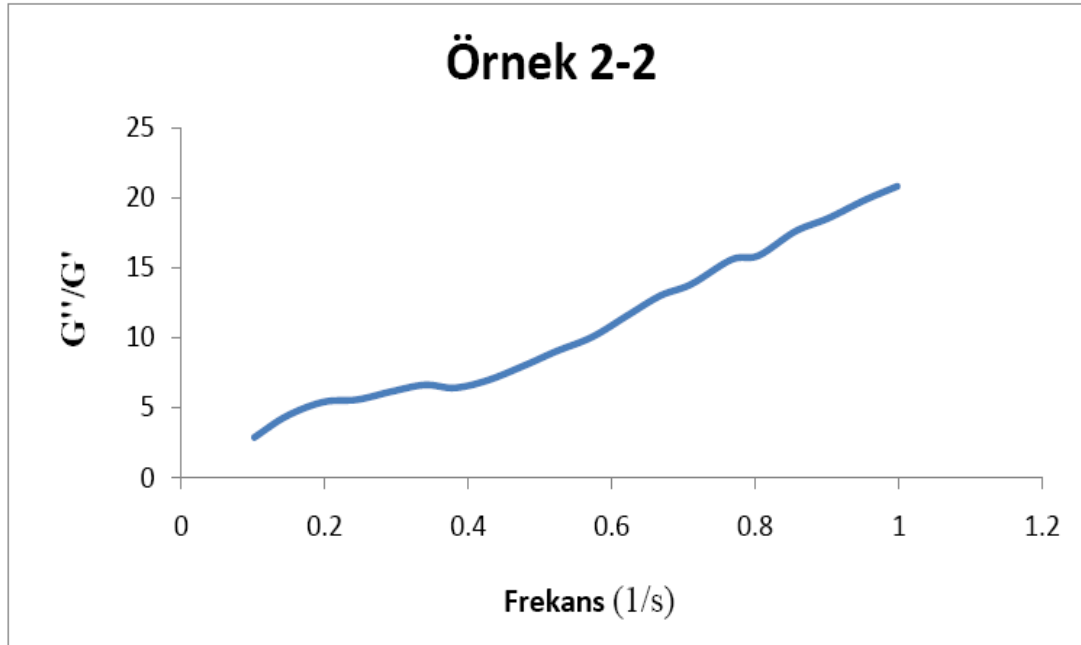
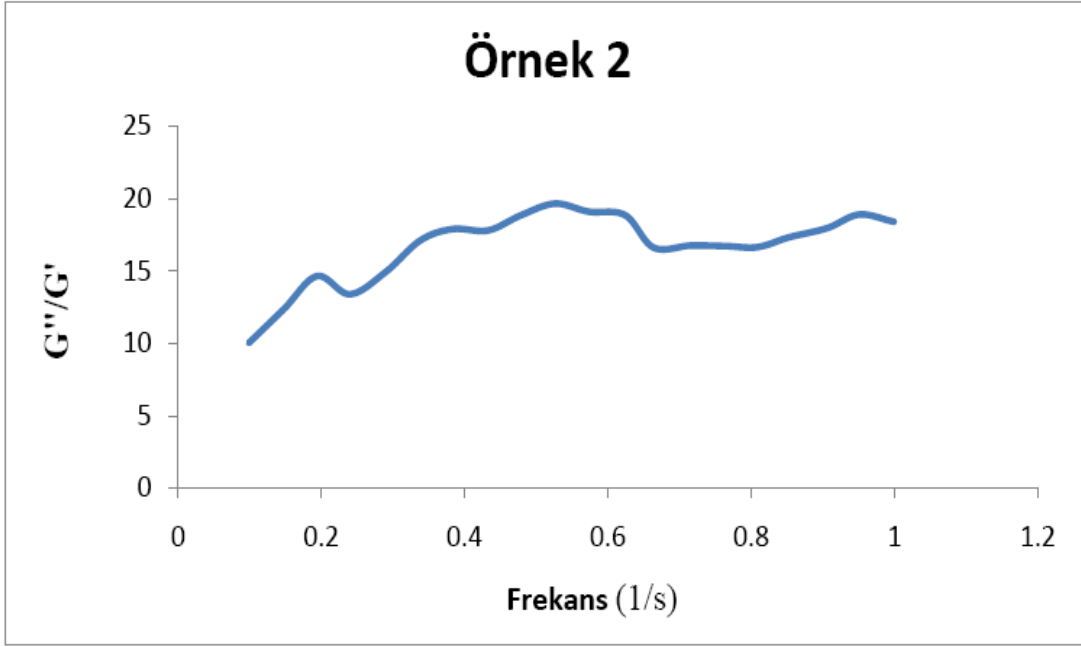


Şekil A.24: %10 PVA-%3 MN (60:40, v:v) Karışım Çözeltisine Ait Akış Eğrileri

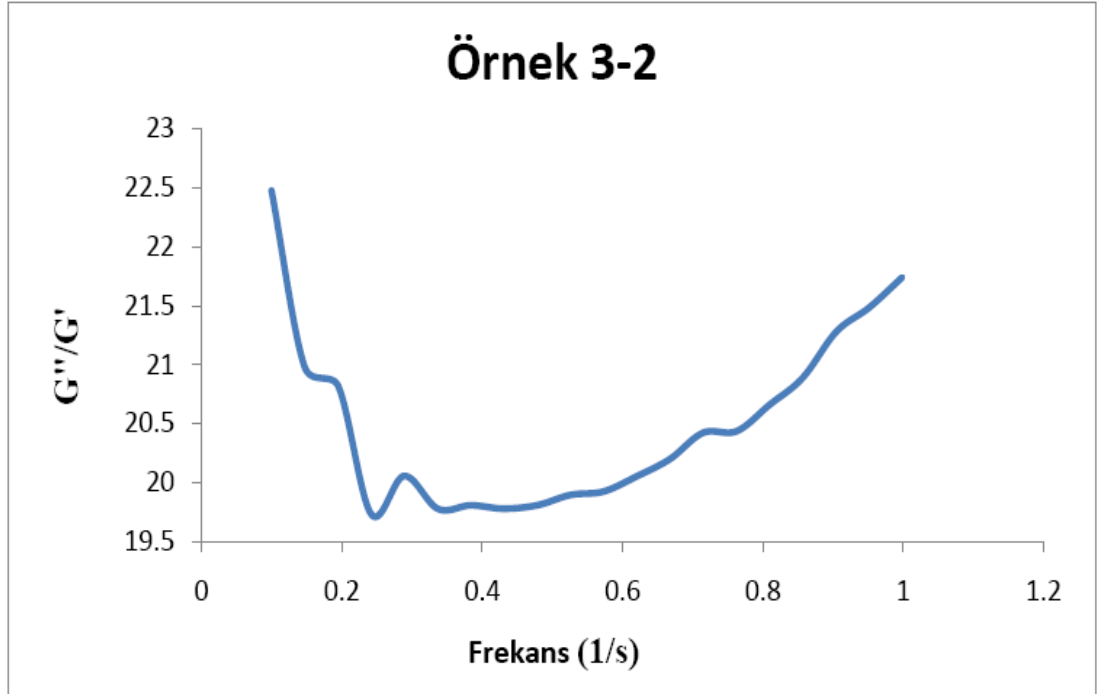
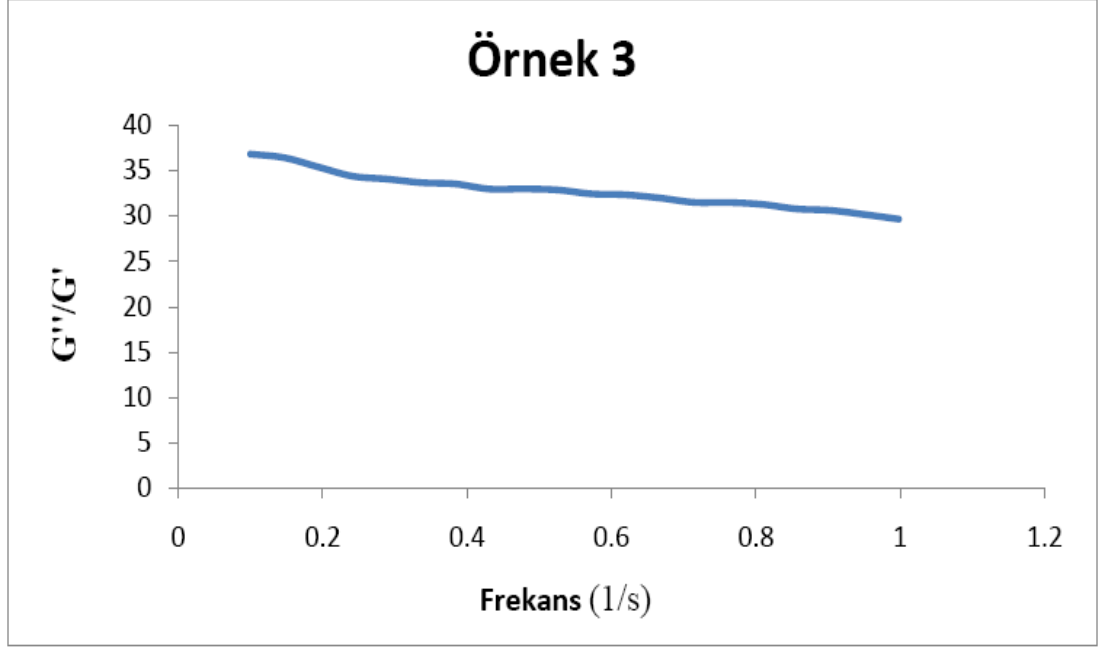
EK B. 1



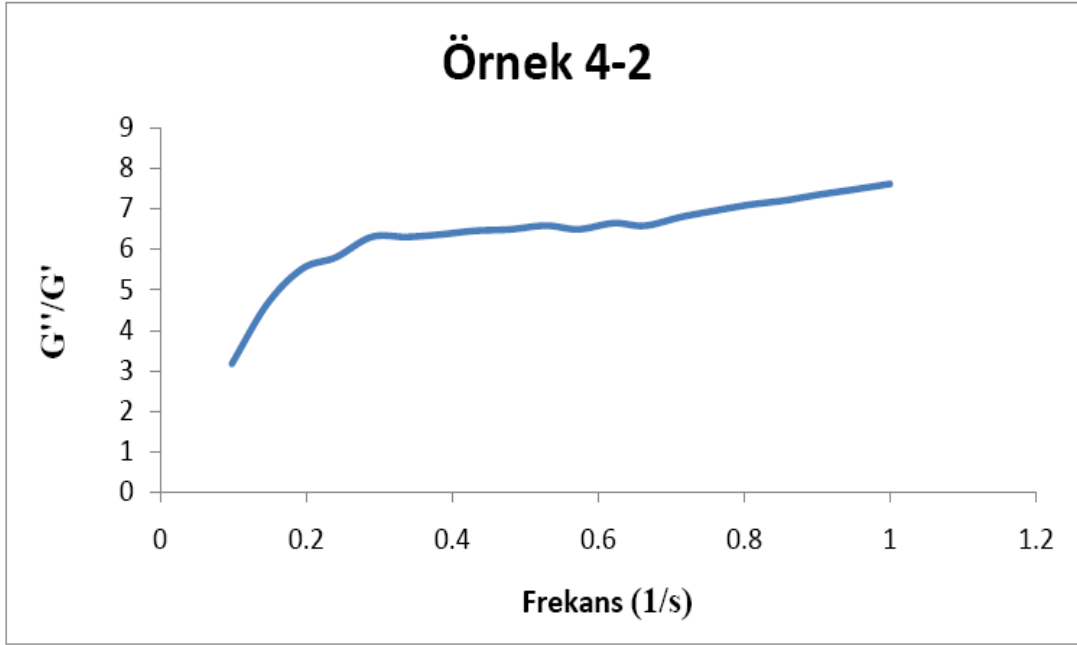
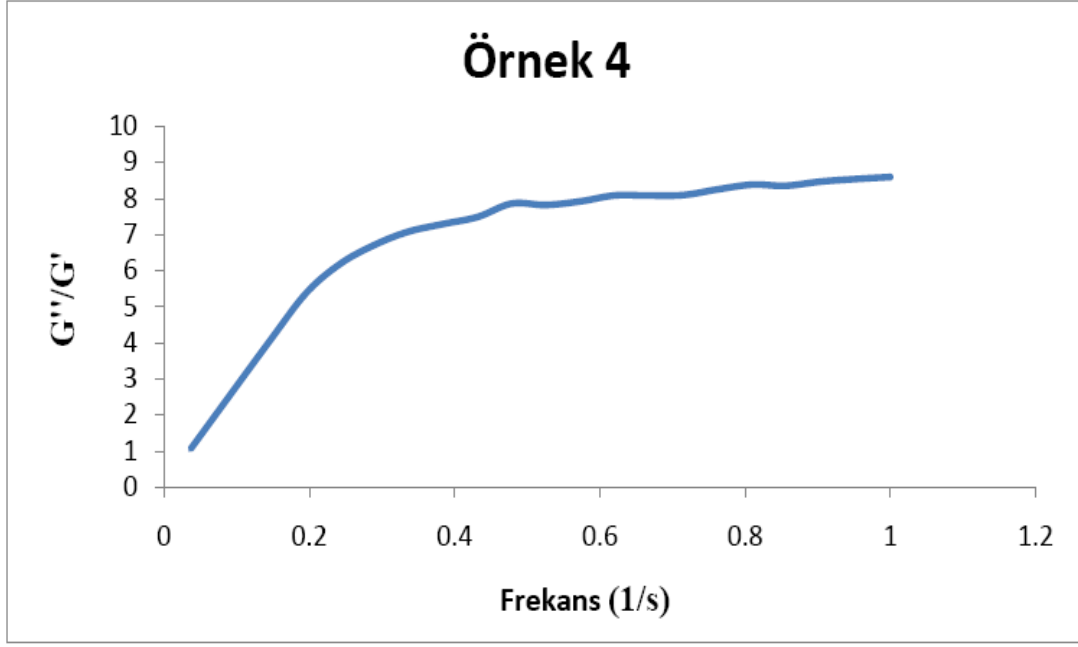
Şekil B.1: %6 PVA Çözeltisine Ait G''/G' - Frekans Eğrileri



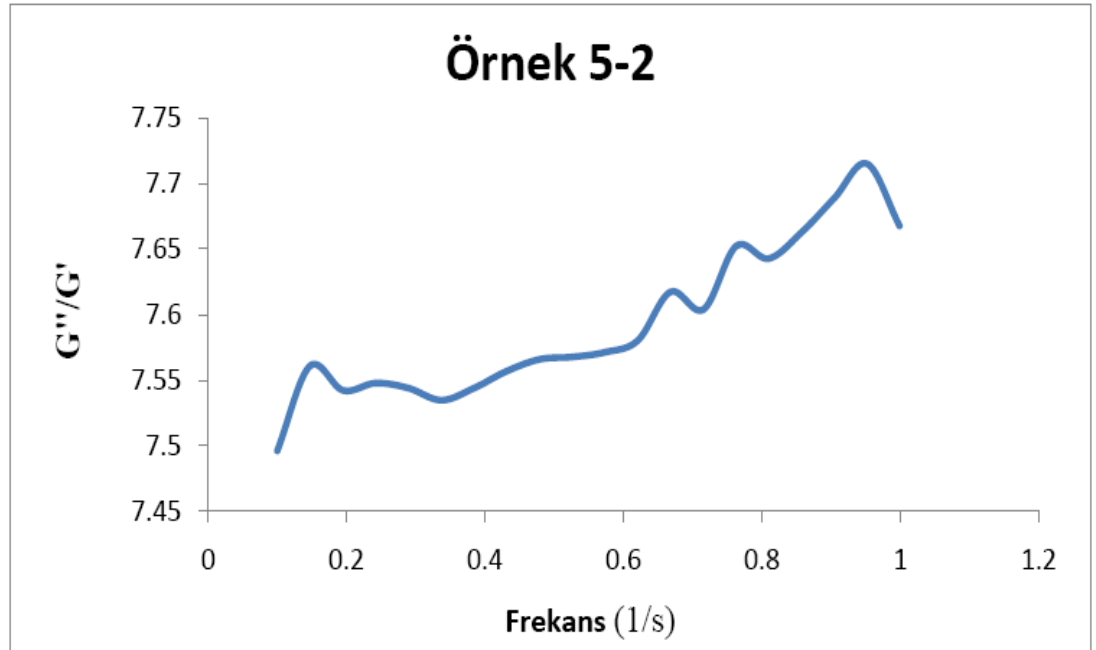
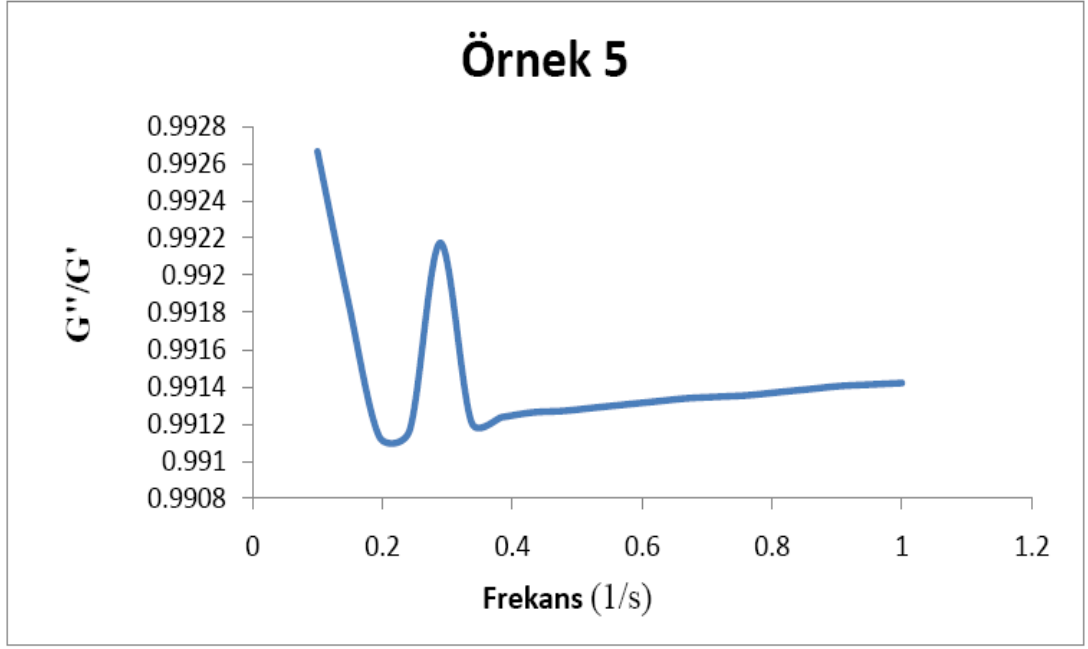
Şekil B.2: %8 PVA Çözeltisine Ait G''/G' - Frekans Eğrileri



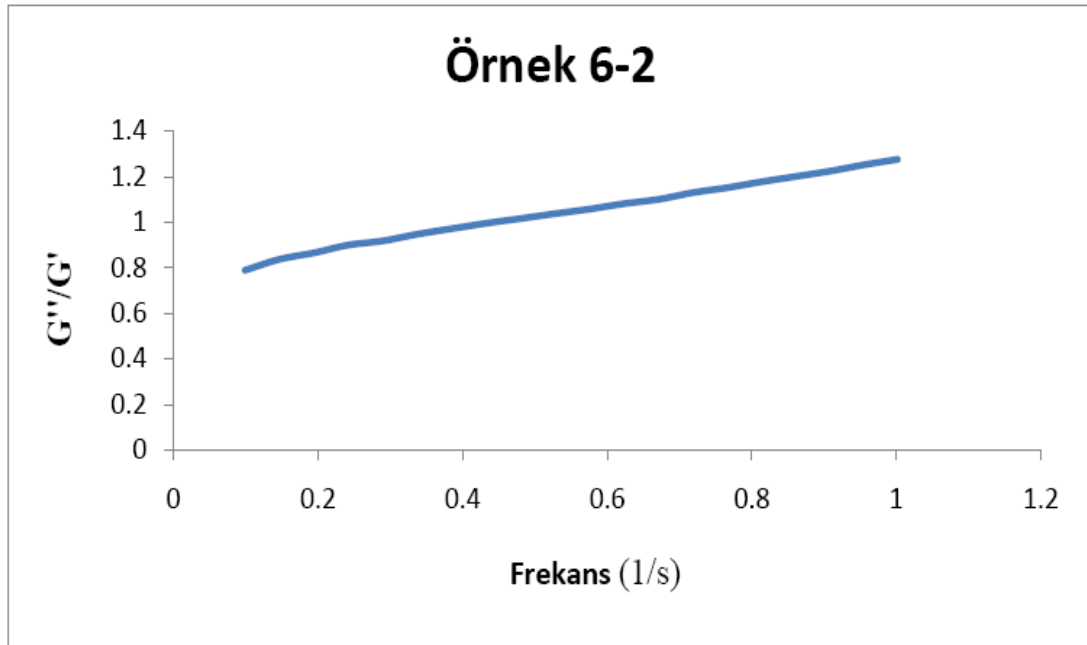
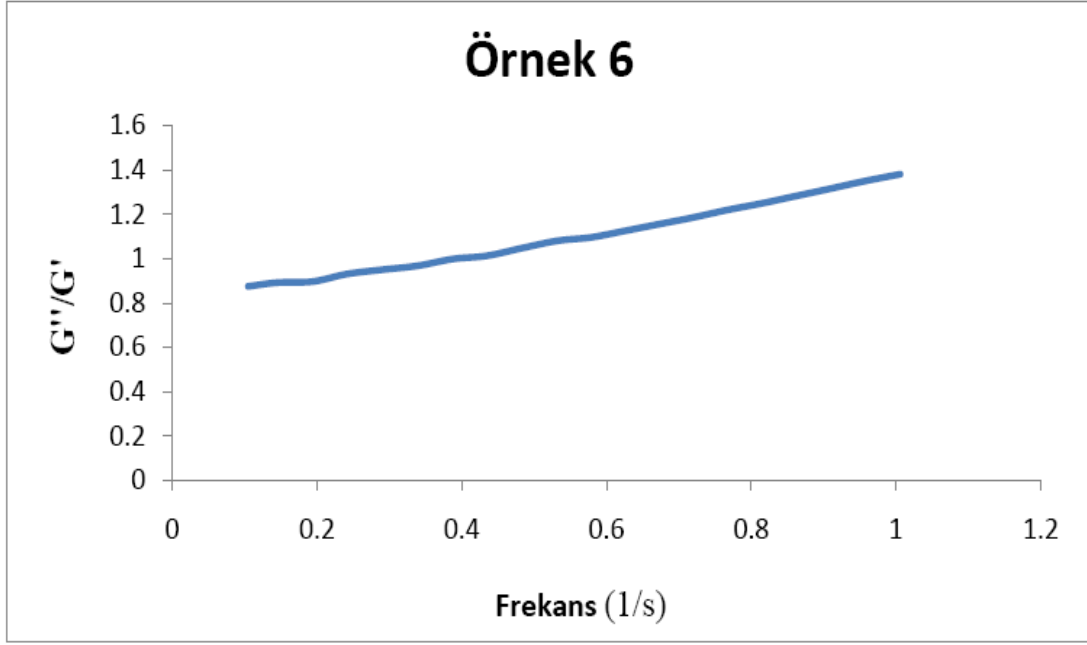
Şekil B.3: %10 PVA Çözeltisine Ait G''/G' - Frekans Eğrileri



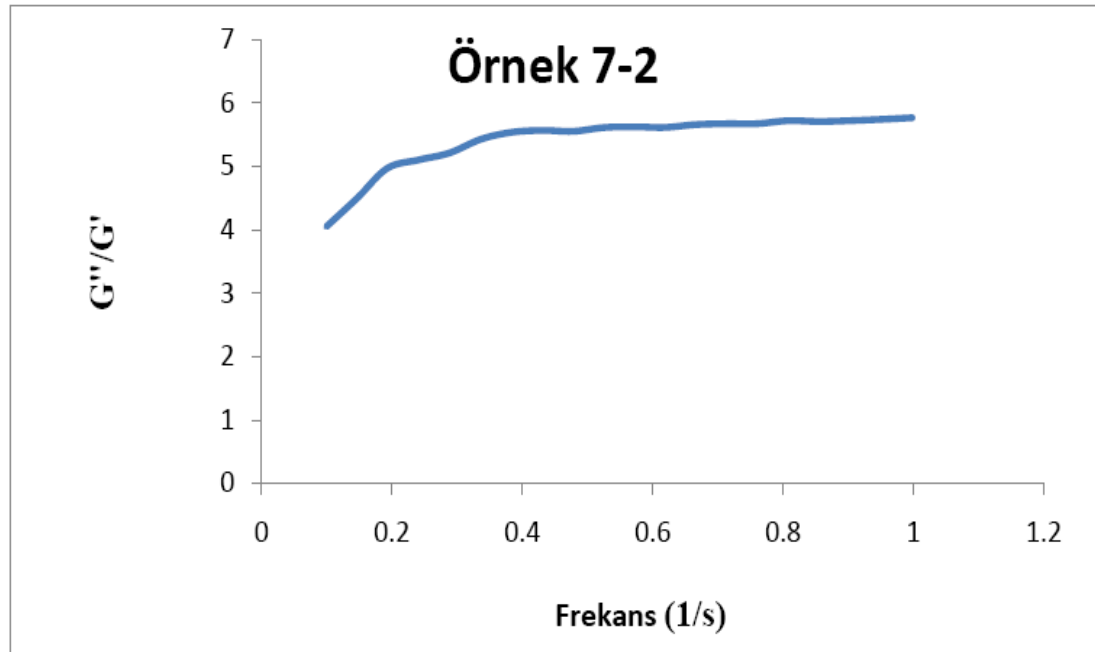
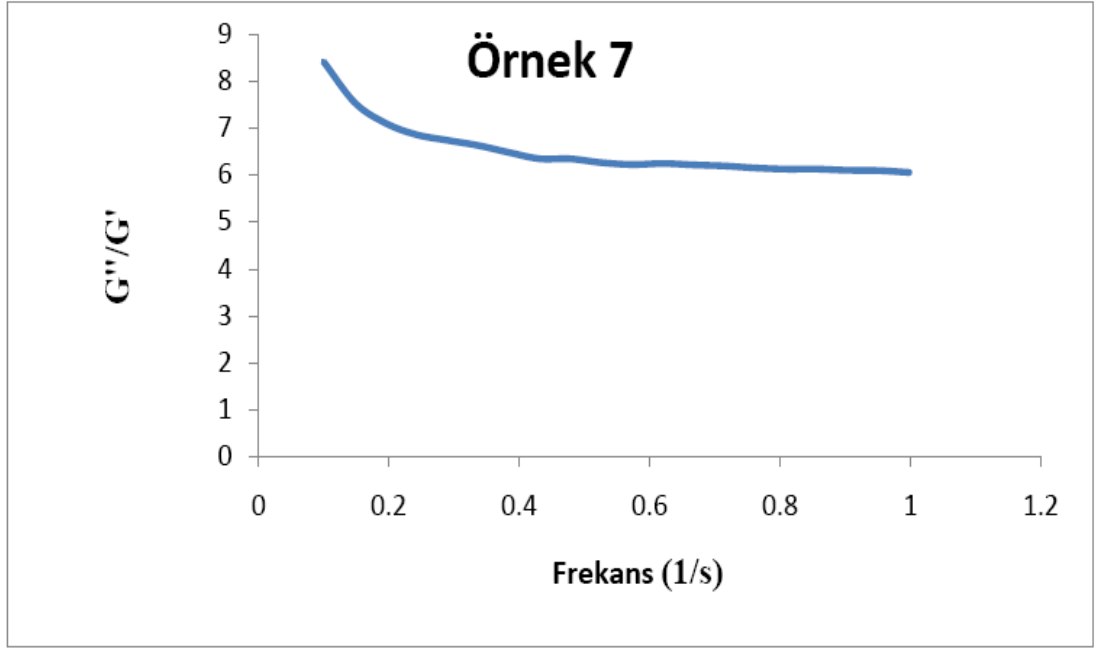
Şekil B.4: %2 NaAlg Çözeltisine Ait G''/G' - Frekans Eğrileri



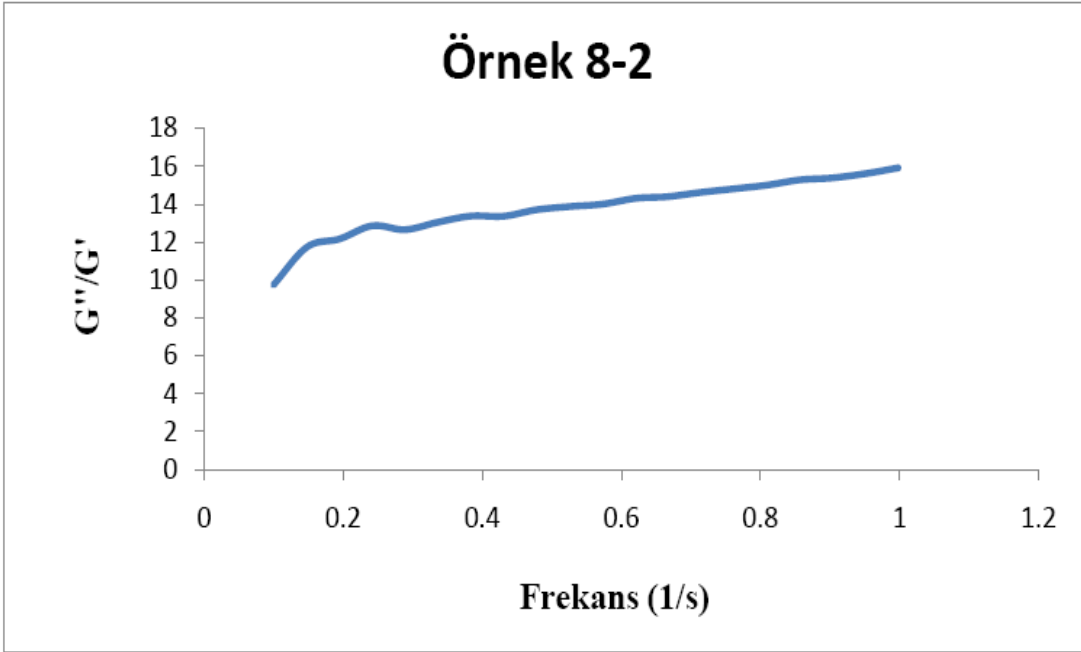
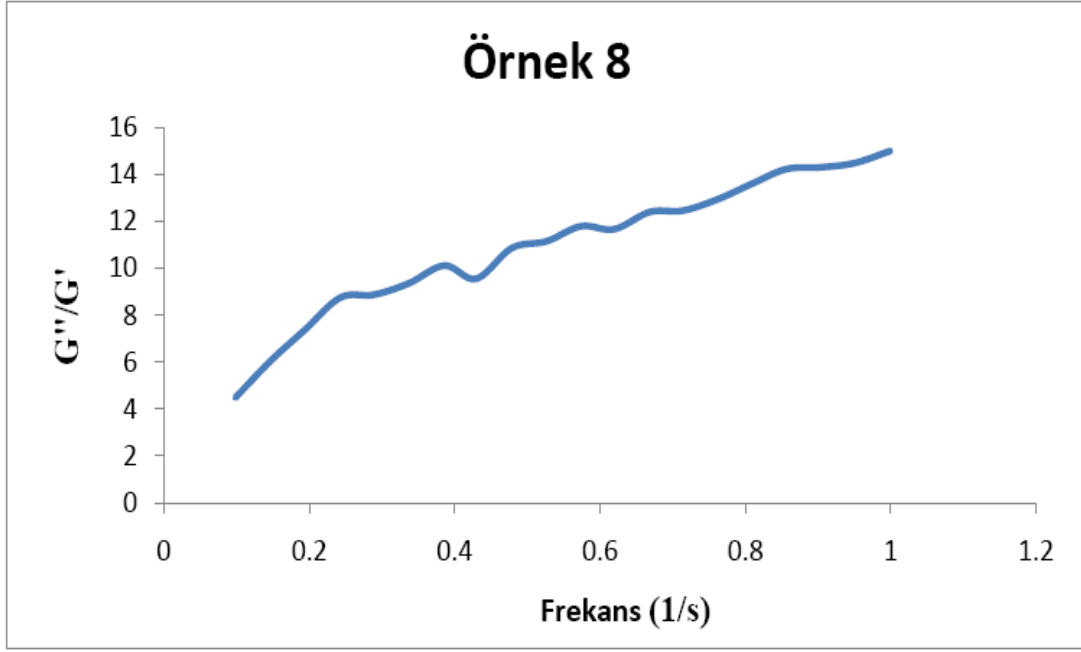
Şekil B.5: %3 NaAlg Çözeltisine Ait G''/G' - Frekans Eğrileri



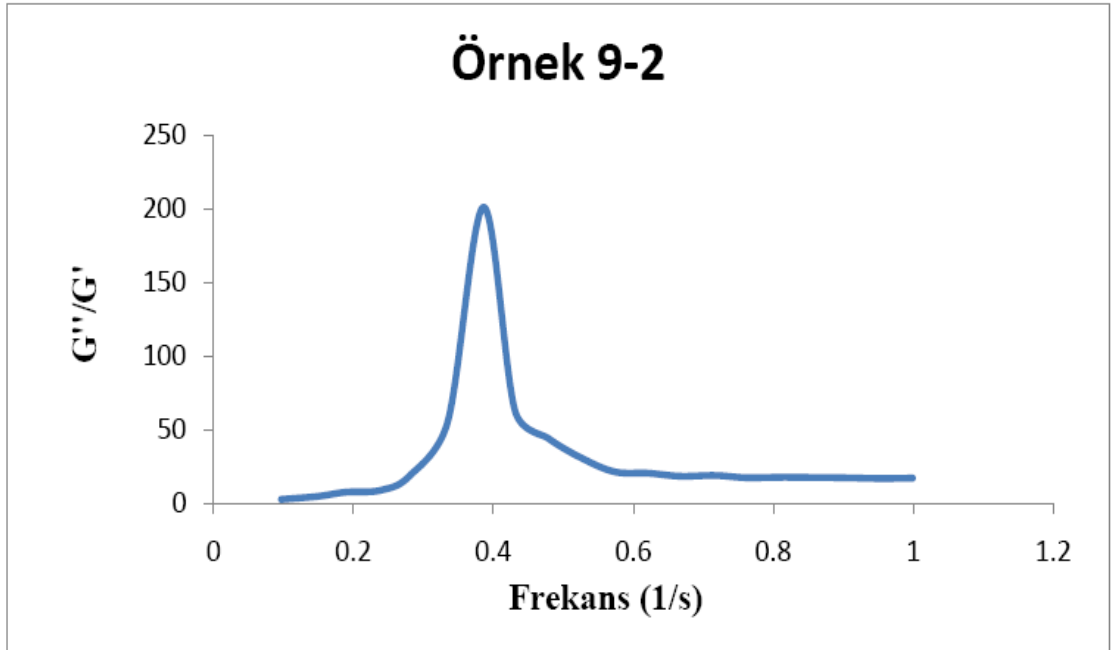
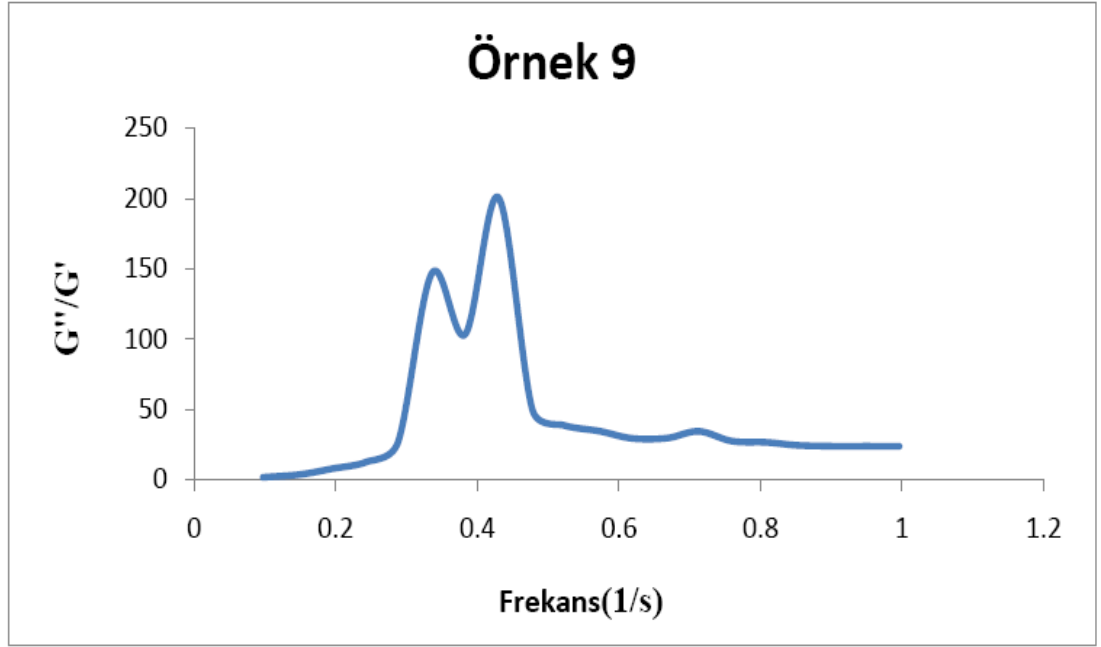
Şekil B.6: %3 MN Çözeltisine Ait G''/G' - Frekans Eğrileri



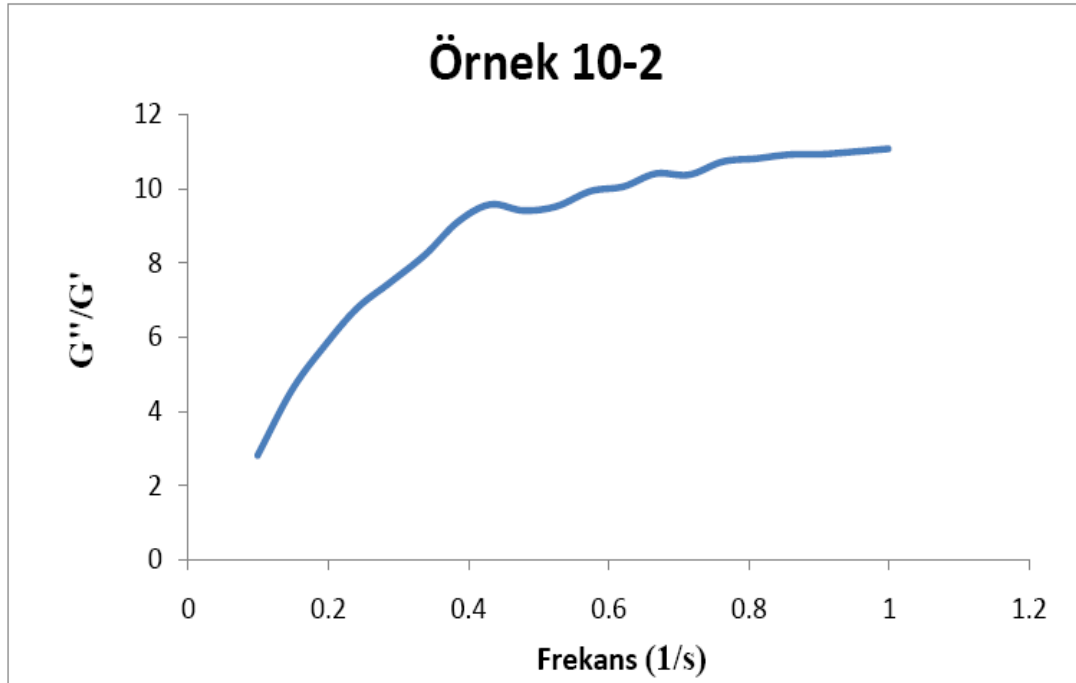
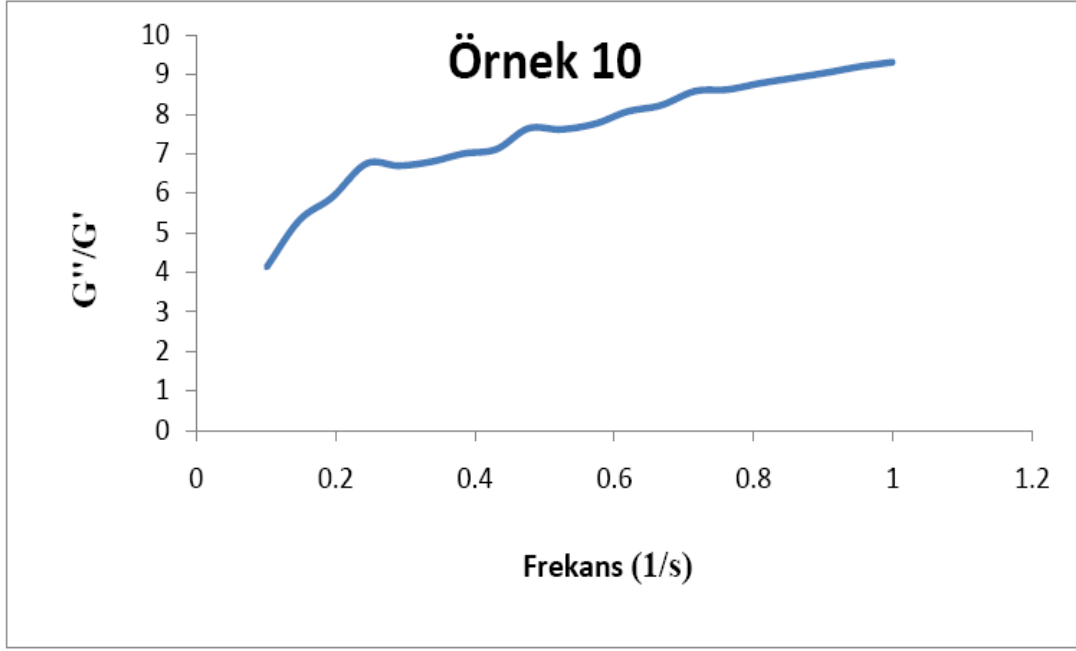
Şekil B.7: %6 PVA-%2 NaAlg (80:20, v:v) Karışım Çözeltisine Ait G''/G' - Frekans Eğrileri



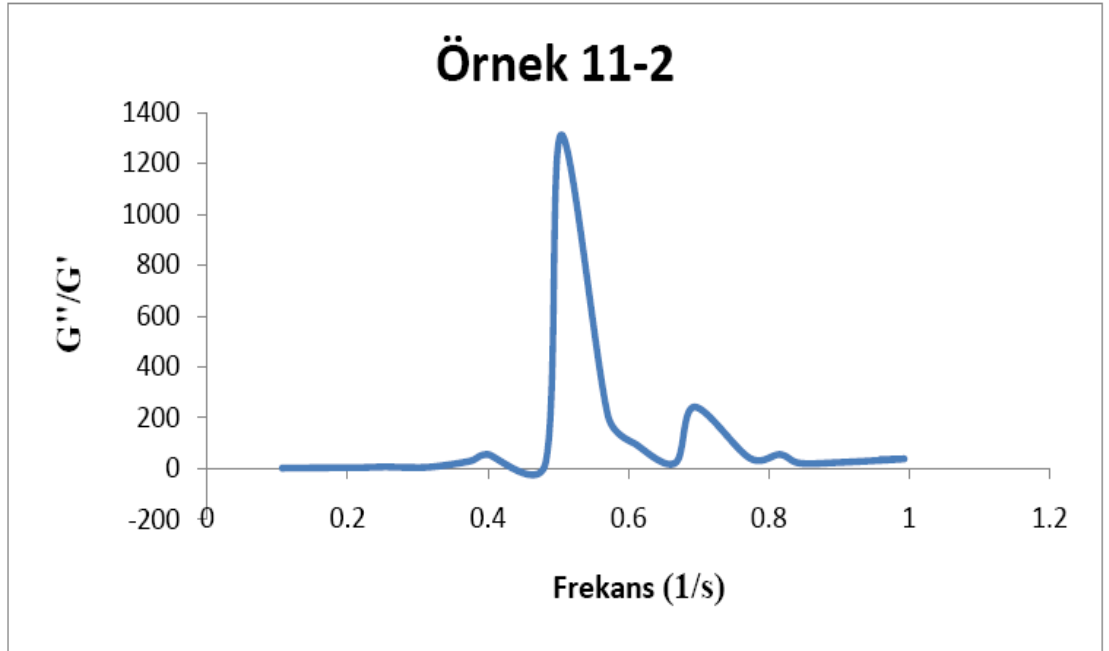
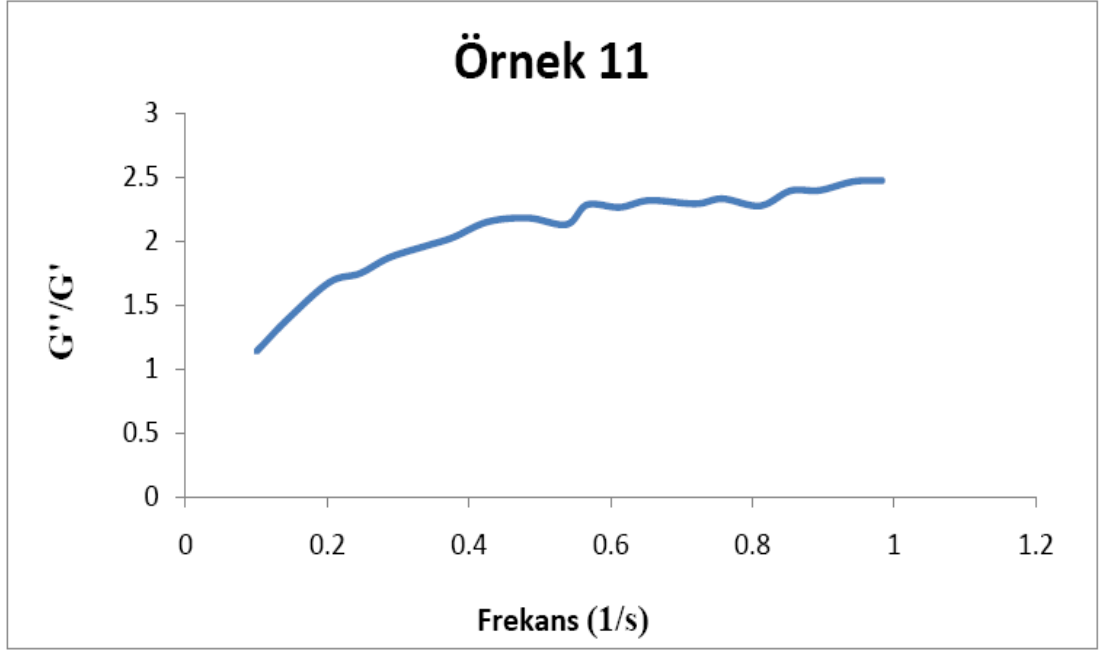
Şekil B.8: %6 PVA-%3 NaAlg (80:20, v:v) Karışım Çözeltisine Ait G''/G' - Frekans Eğrileri



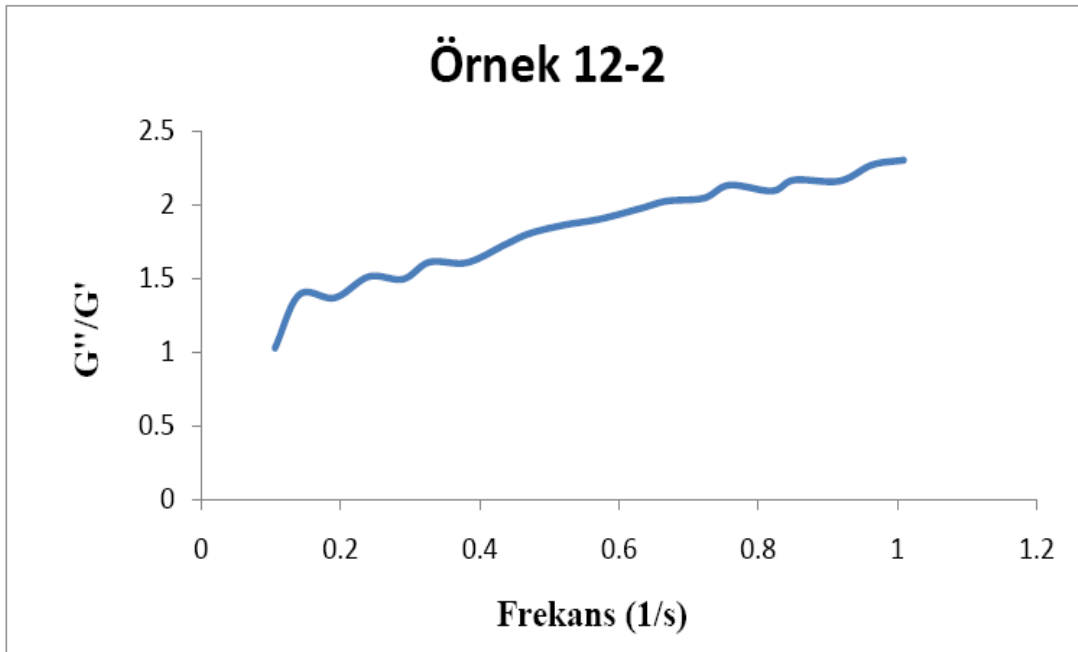
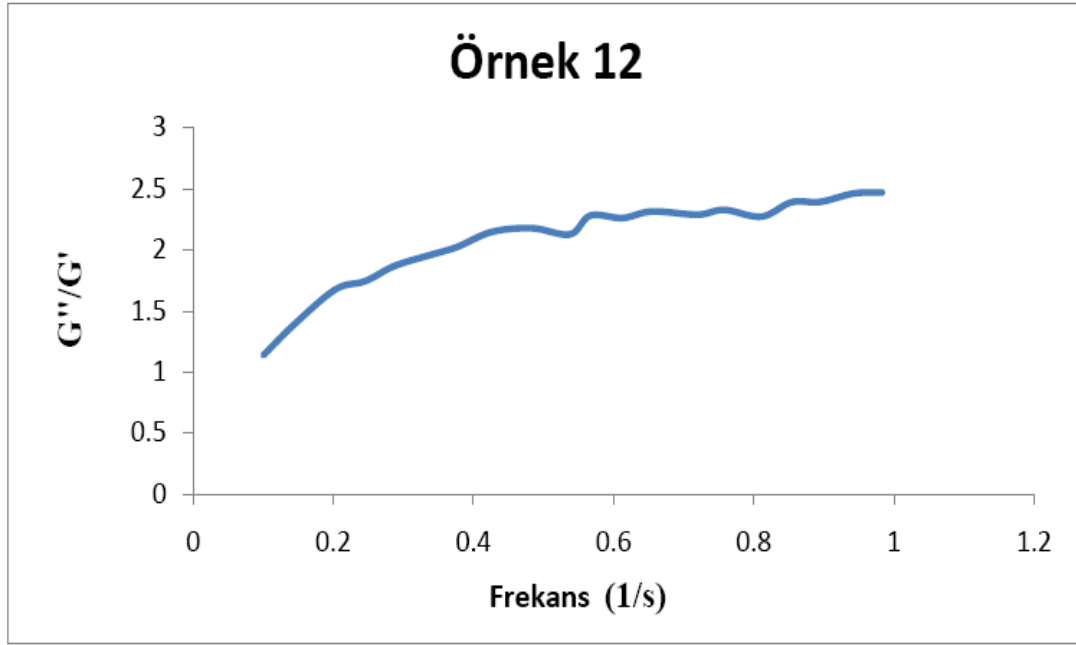
Şekil B.9: %6 PVA-%3 MN (80:20, v:v) Karışım Çözeltisine Ait G''/G' - Frekans Eğrileri



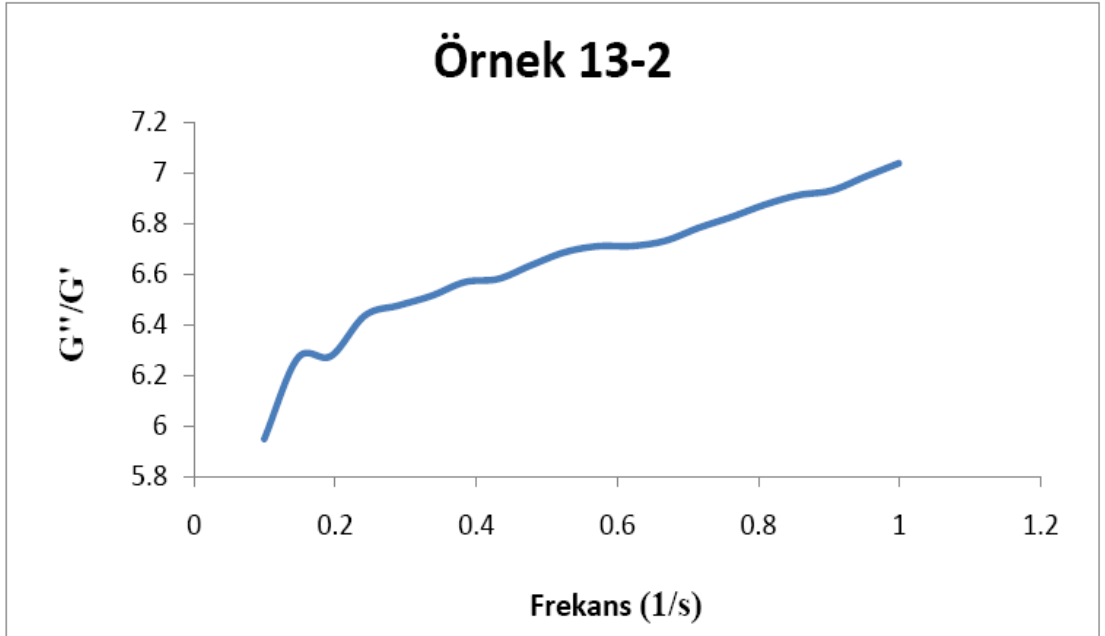
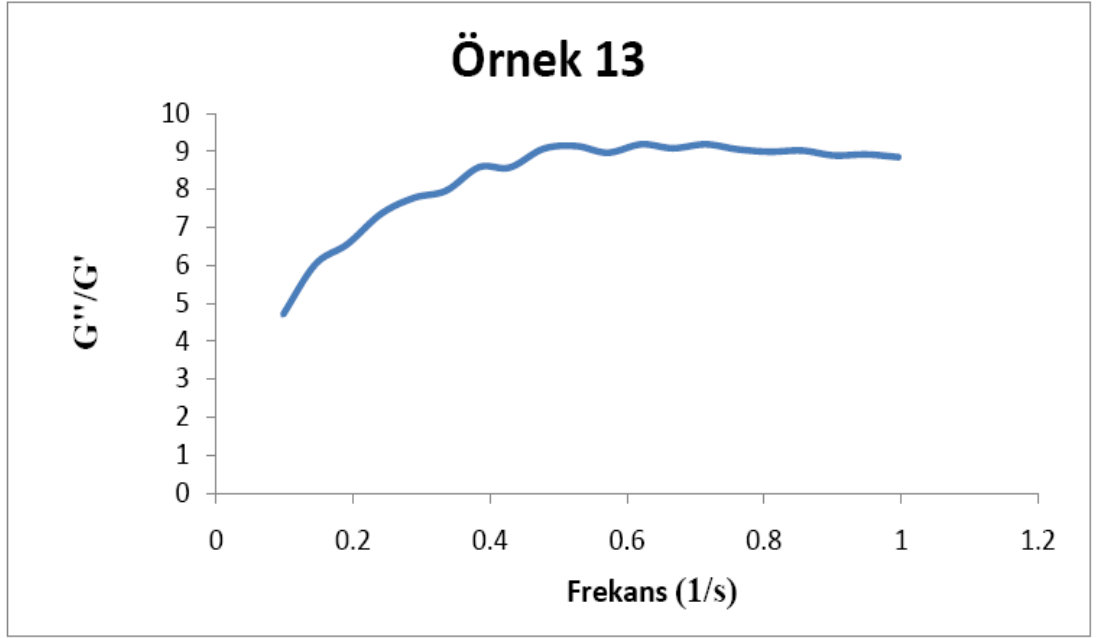
Şekil B.10: %6 PVA-%2 NaAlg (60:40, v:v) Karışım Çözeltisine Ait G''/G' - Frekans Eğrileri



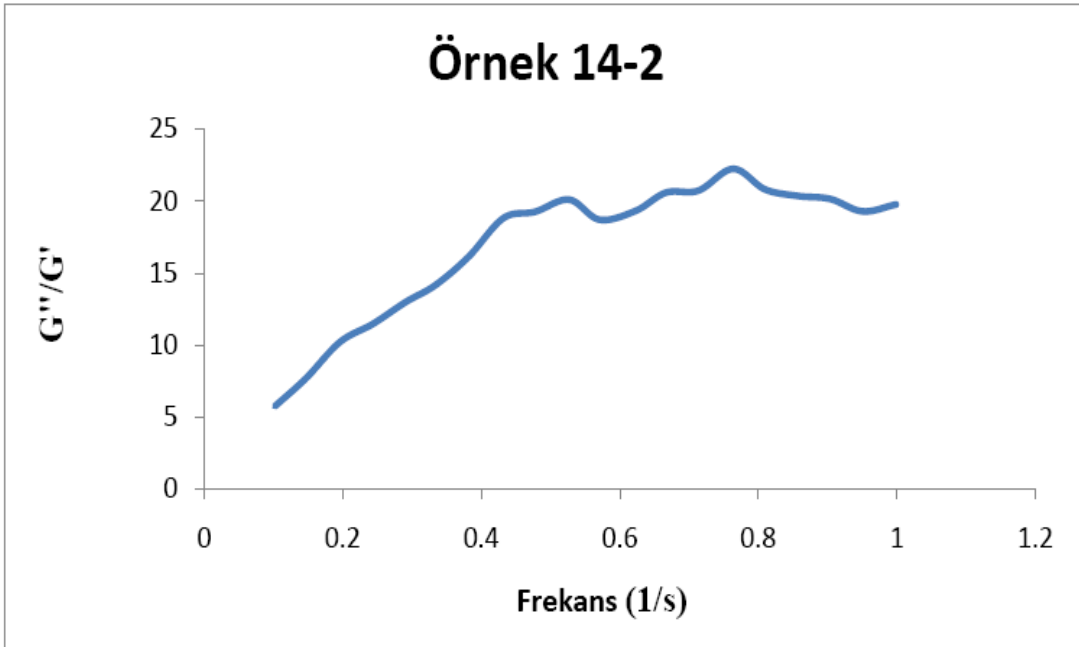
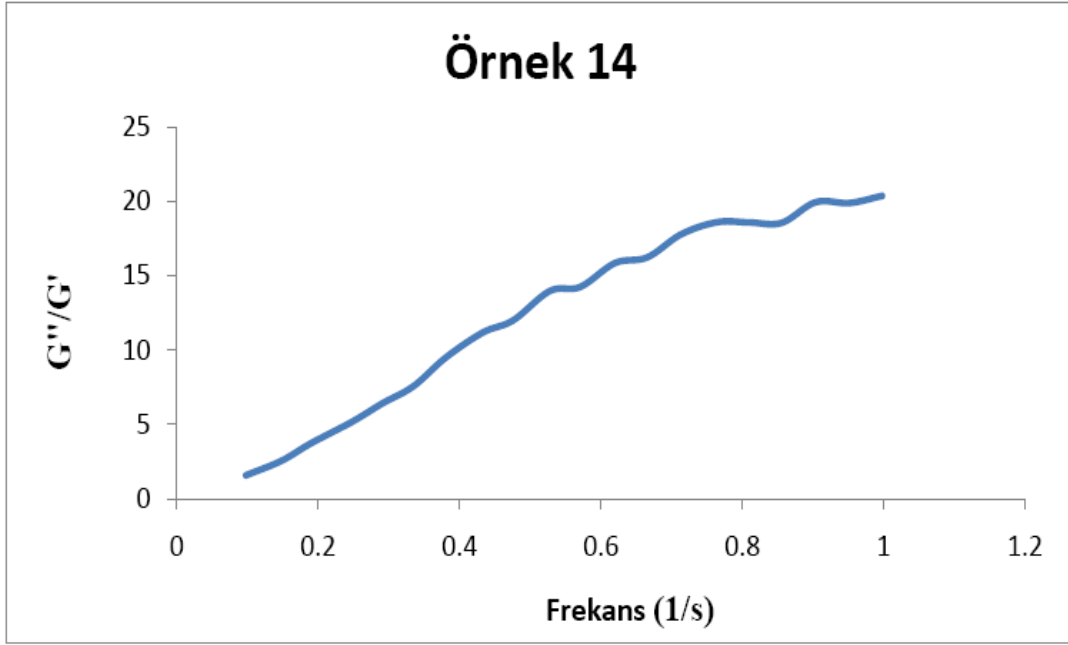
Şekil B.11: %6 PVA-%3 NaAlg (60:40, v:v) Karışım Çözeltisine Ait G''/G' - Frekans Eğrileri



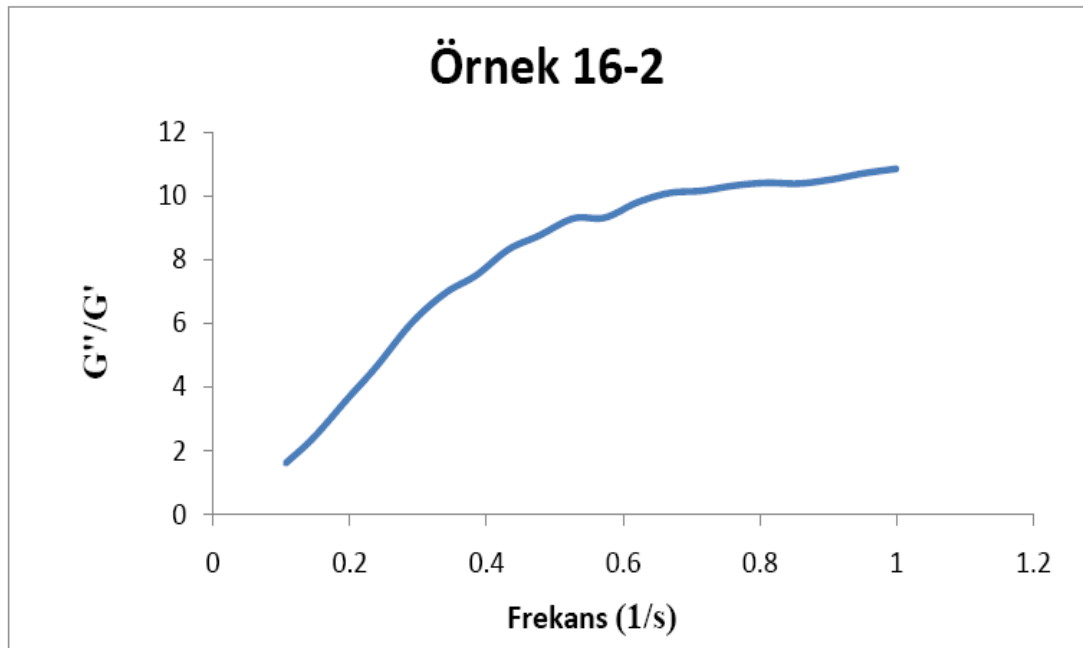
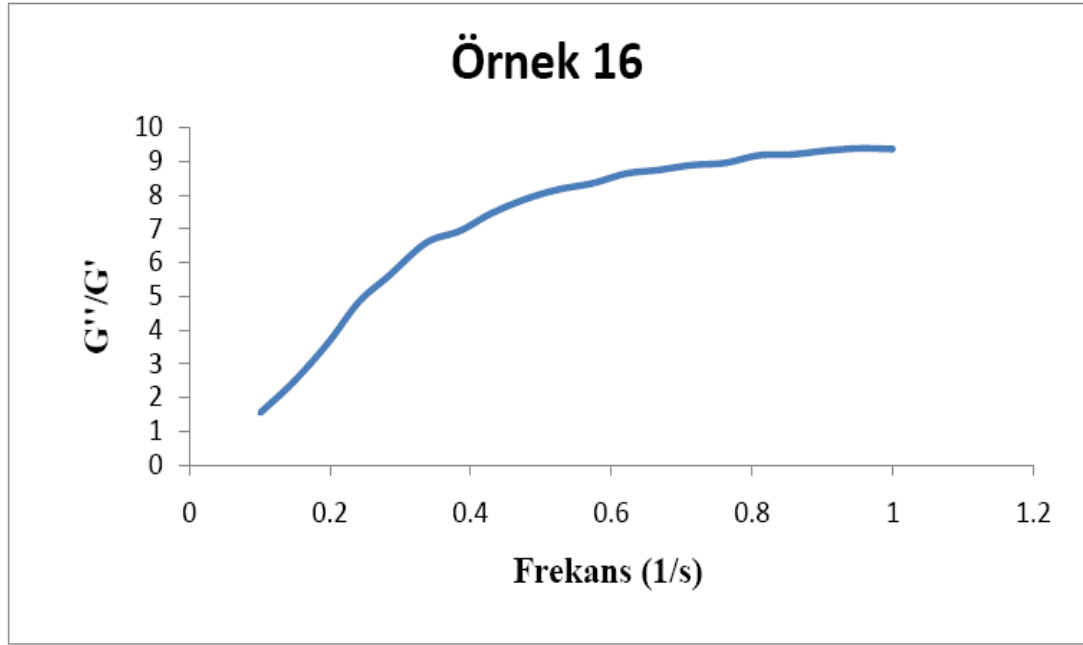
Şekil B.12: %6 PVA-%3 MN (60:40, v:v) Karışım Çözeltisine Ait G''/G' - Frekans Eğrileri



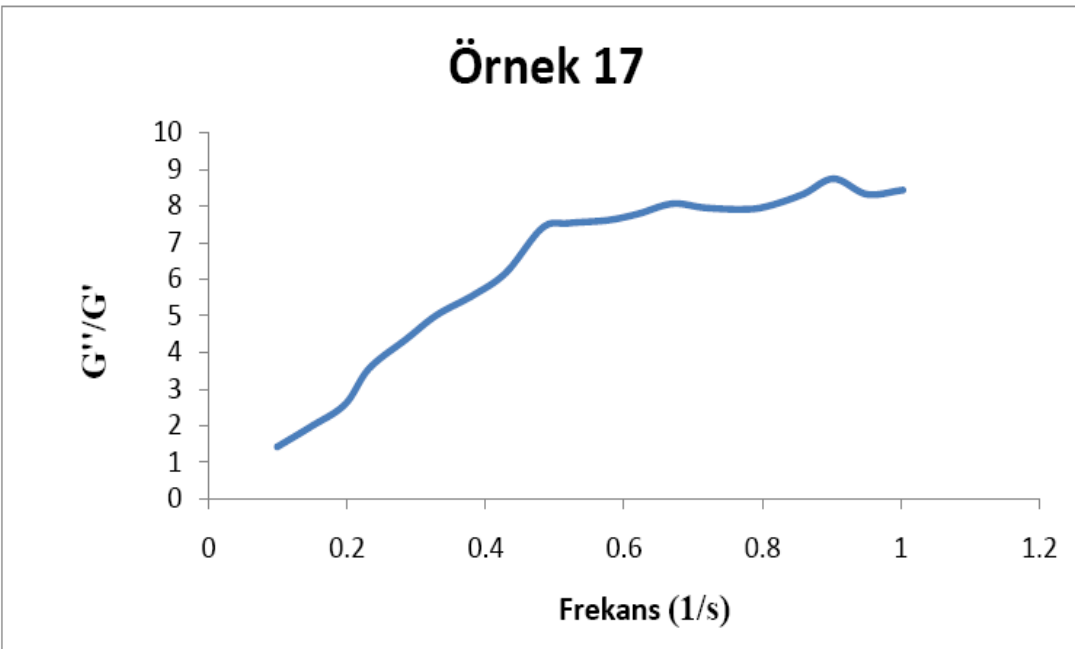
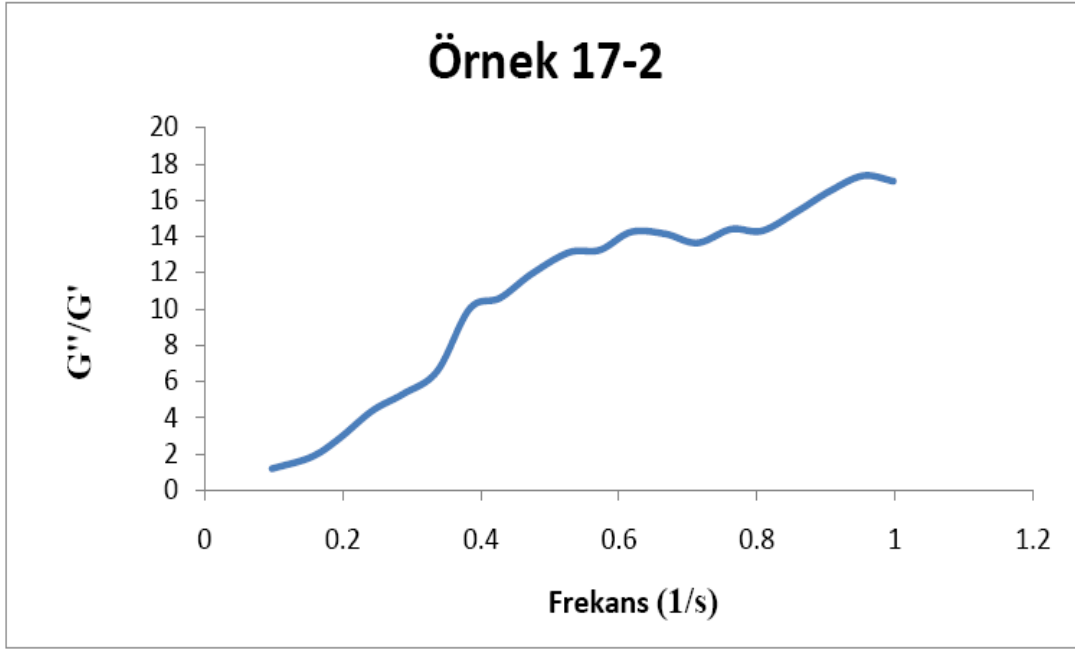
Şekil B.13: %8 PVA-%2 NaAlg (80:20, v:v) Karışım Çözeltisine Ait G''/G' -
Frekans Eğrileri



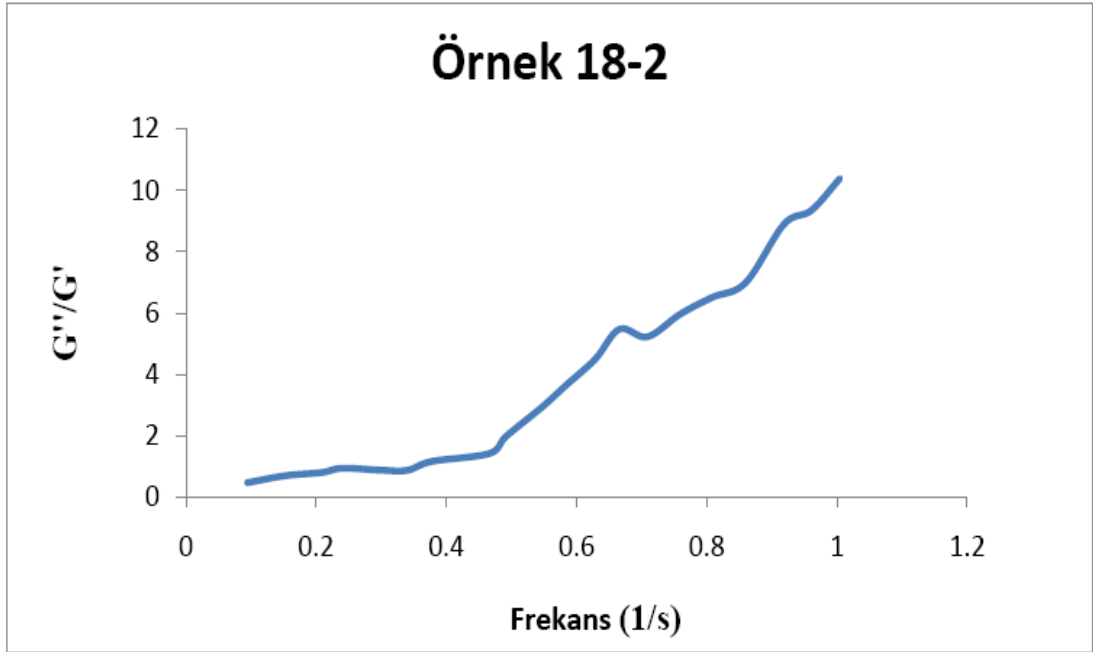
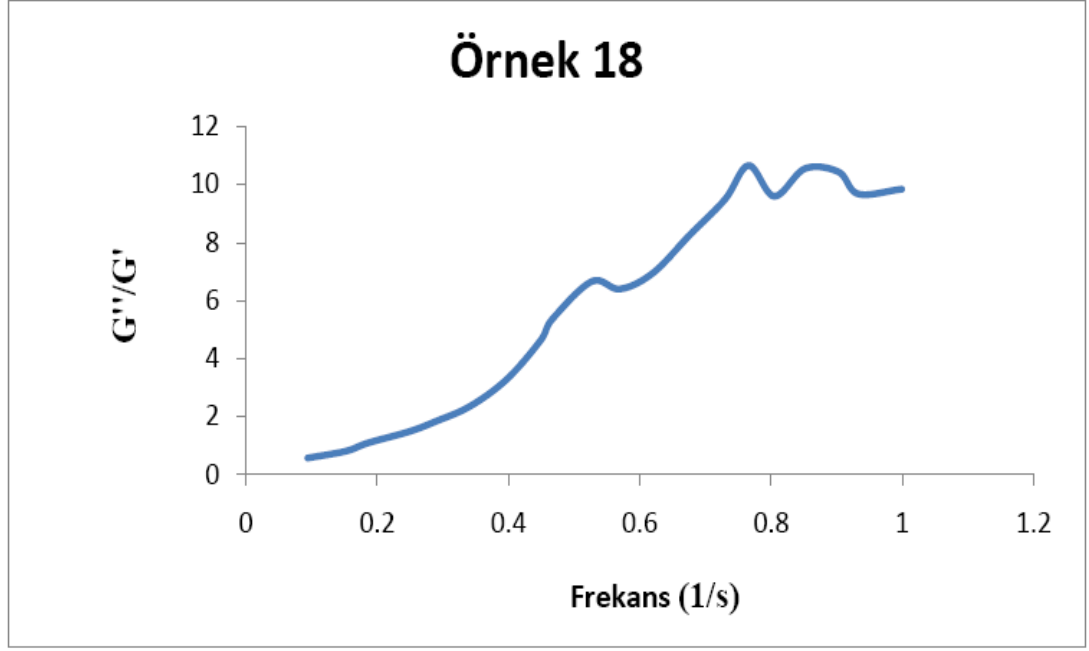
Şekil B.14: %8 PVA-%3 NaAlg (80:20, v:v) Karışım Çözeltisine Ait G''/G' -Frekans Eğrileri



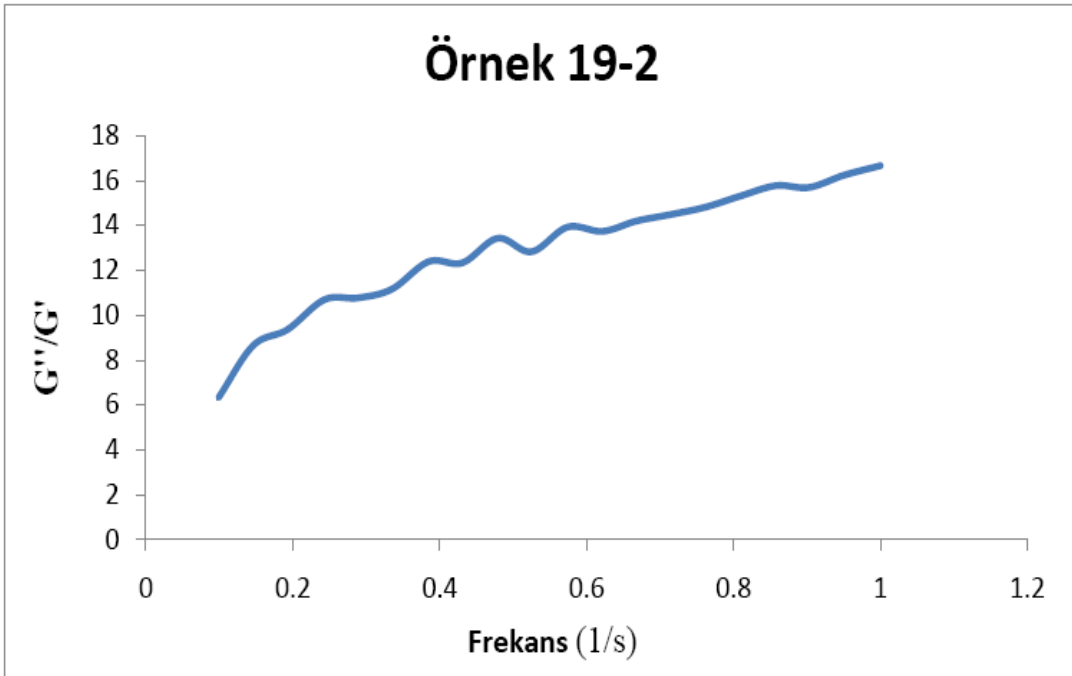
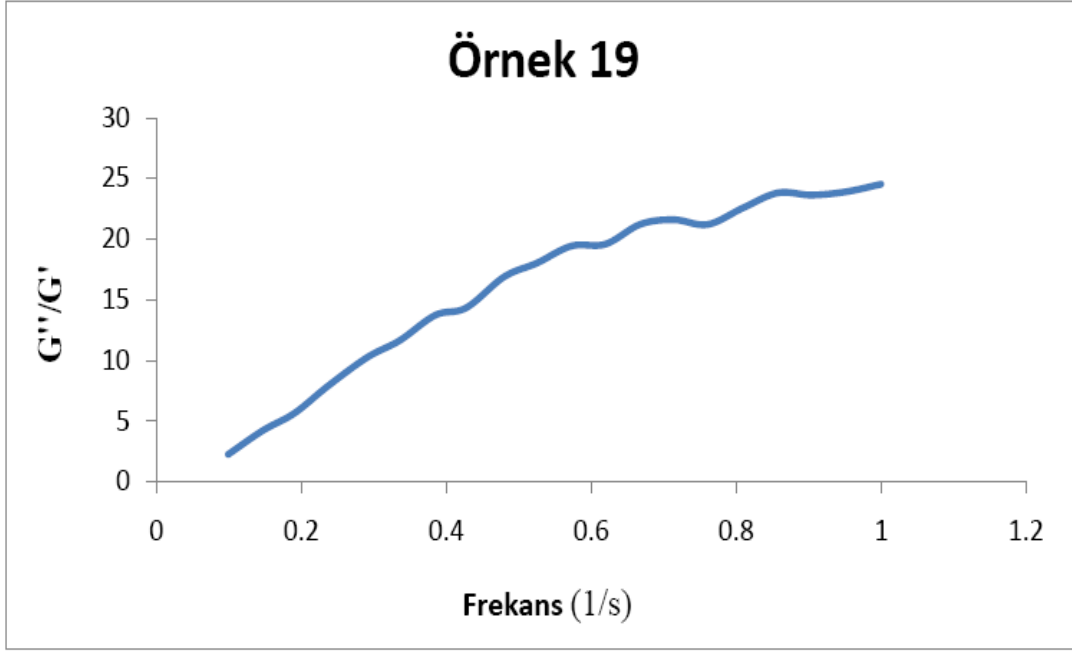
Şekil B.16: %8 PVA-%2 NaAlg (60:40, v:v) Karışım Çözeltisine Ait G''/G' -Frekans Eğrileri



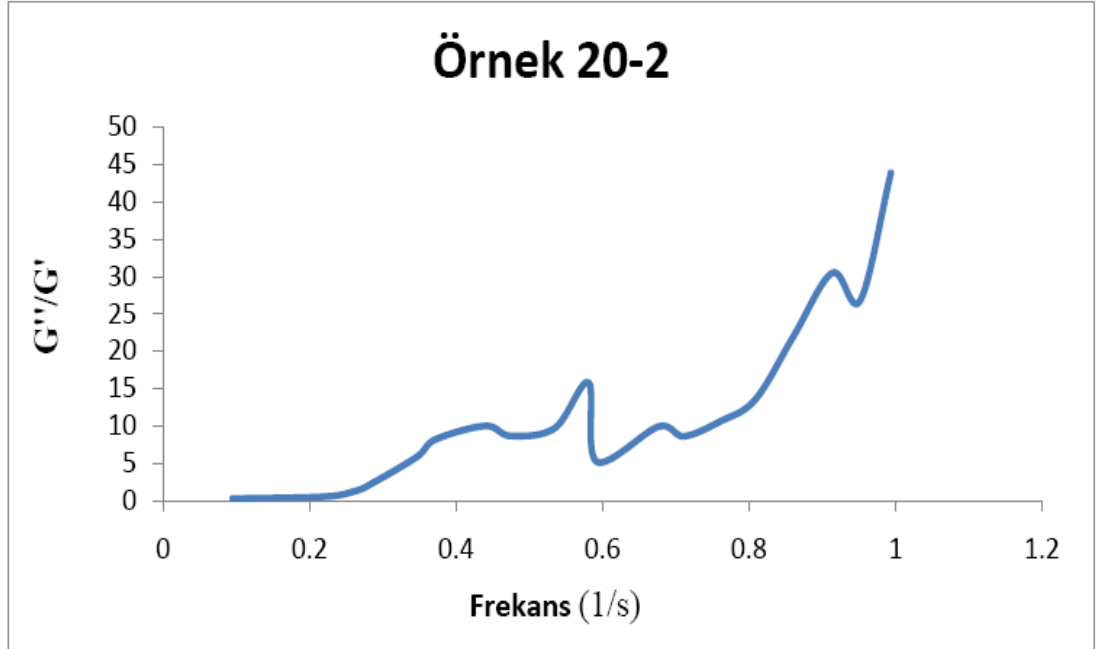
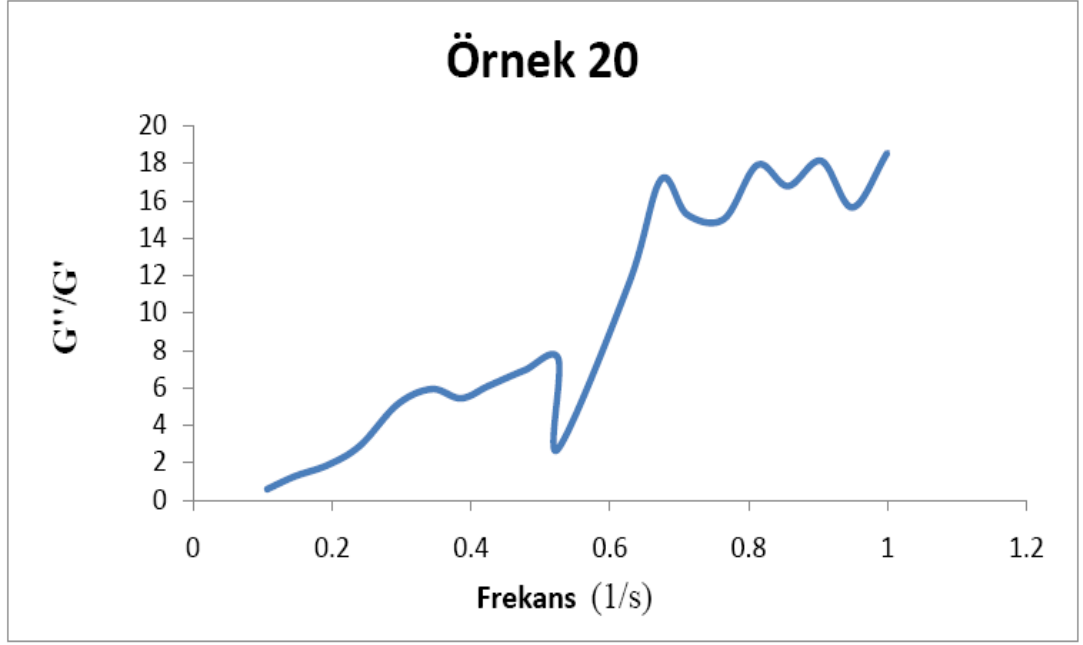
Şekil B.17: %8 PVA-%3 NaAlg (60:40, v:v) Karışım Çözeltisine Ait G''/G' - Frekans Eğrileri



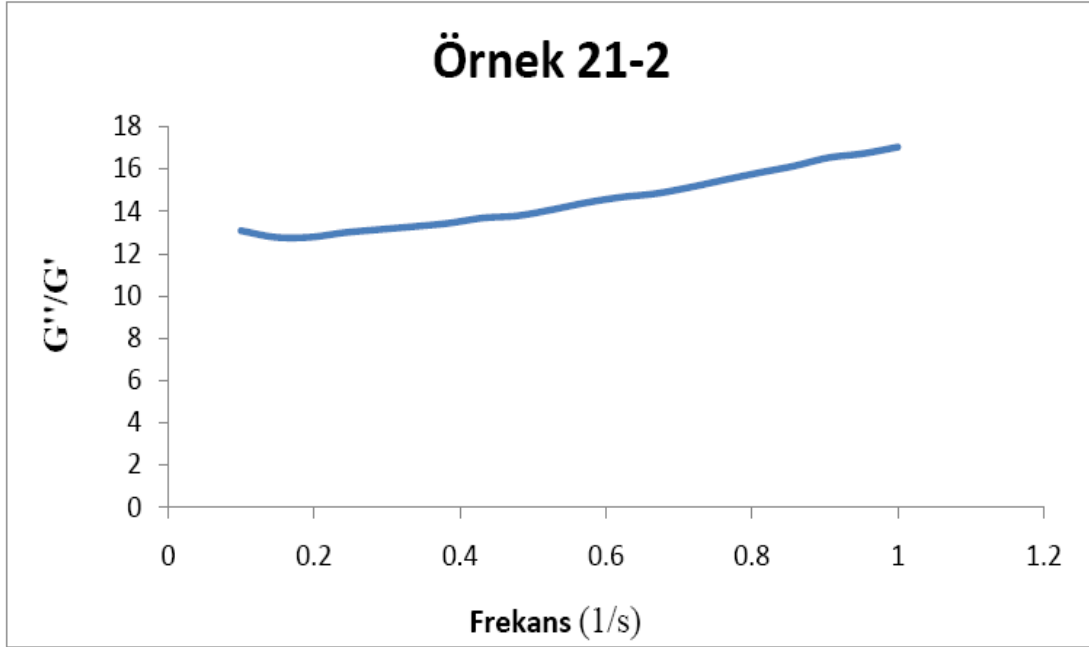
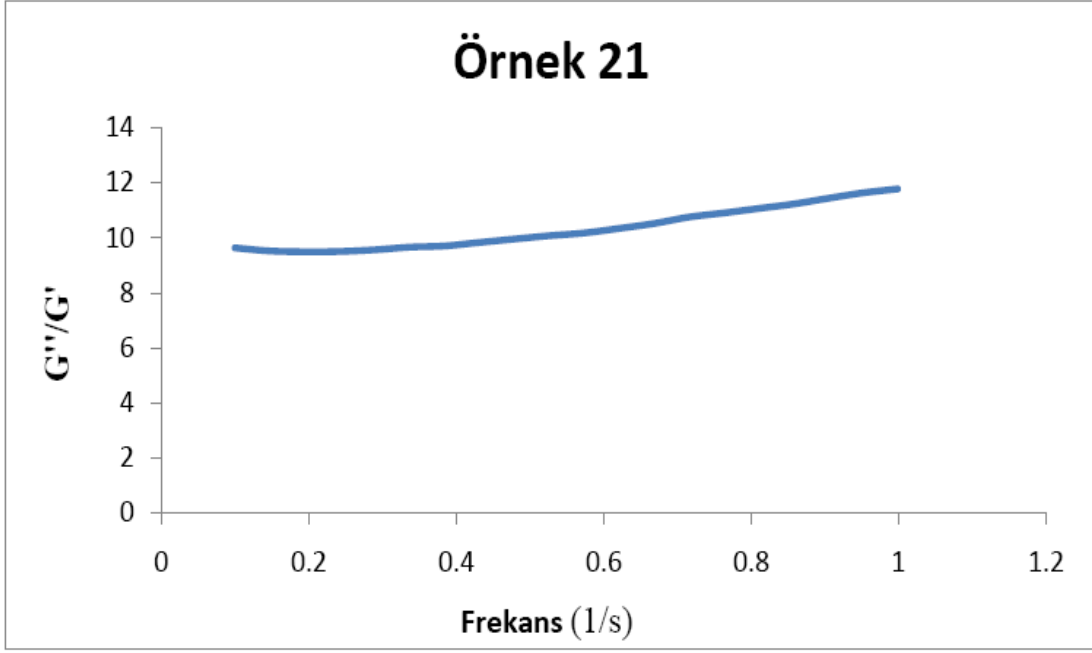
Şekil B.18: %8 PVA-%3 MN (60:40, v:v) Karışım Çözeltisine Ait G''/G' - Frekans Eğrileri



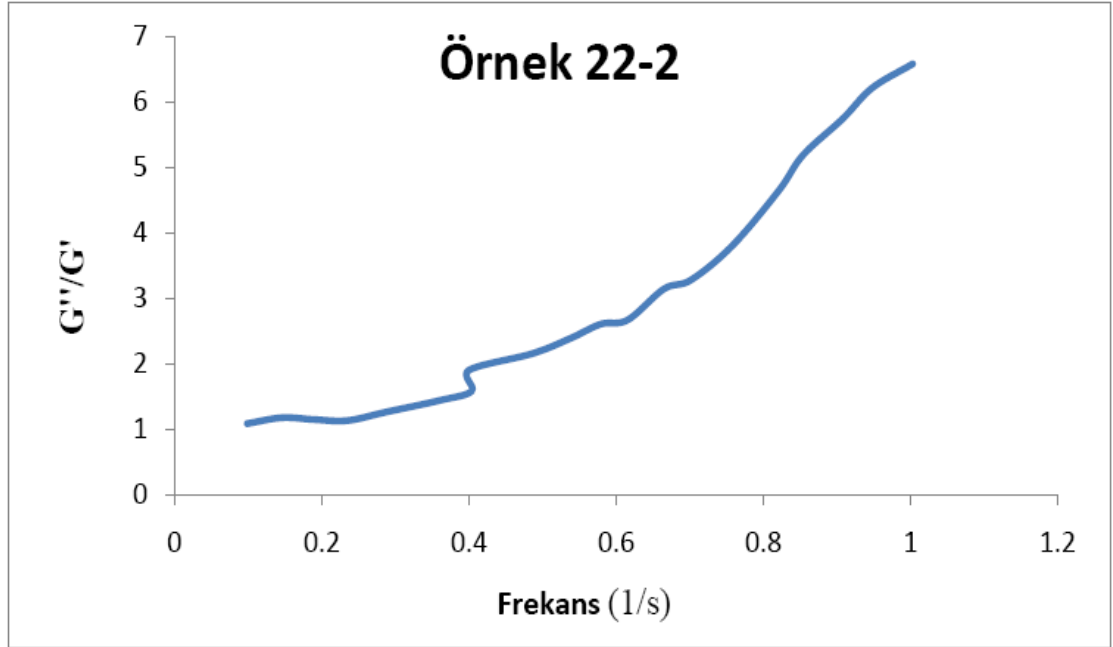
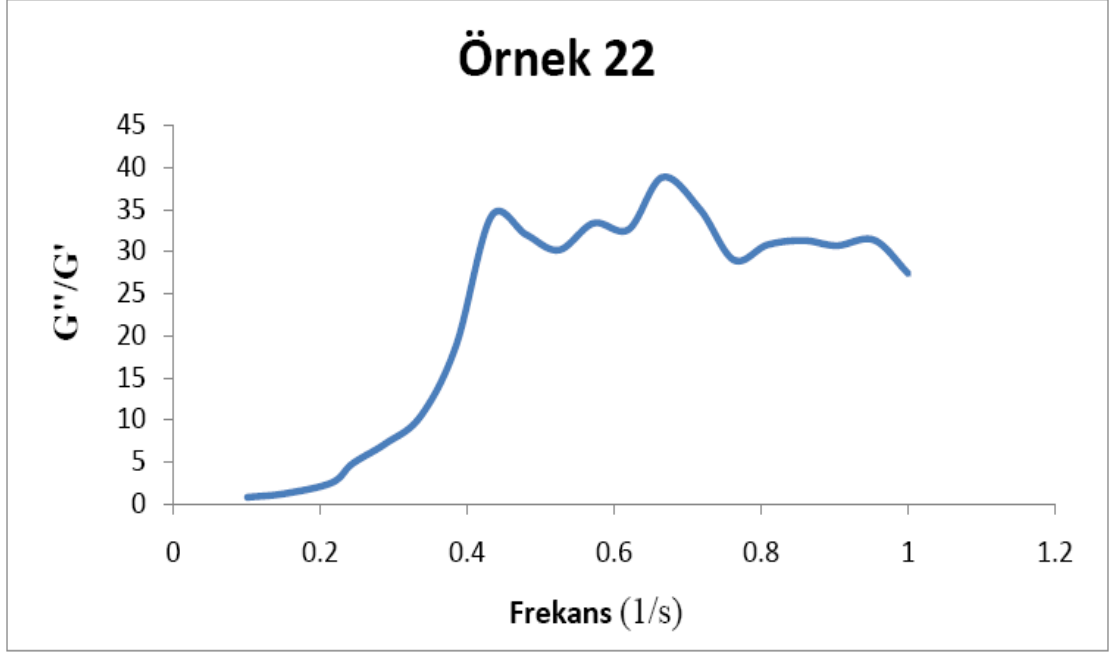
Şekil B.19: %10 PVA-%2 NaAlg (80:20, v:v) Karışım Çözeltisine Ait G''/G' - Frekans Eğrileri



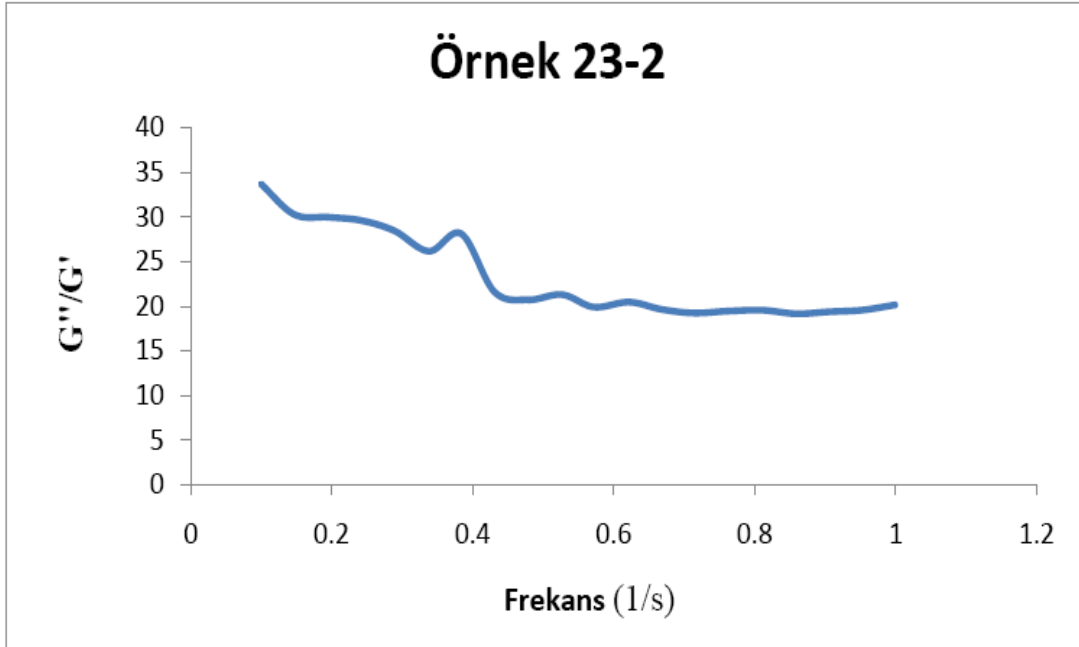
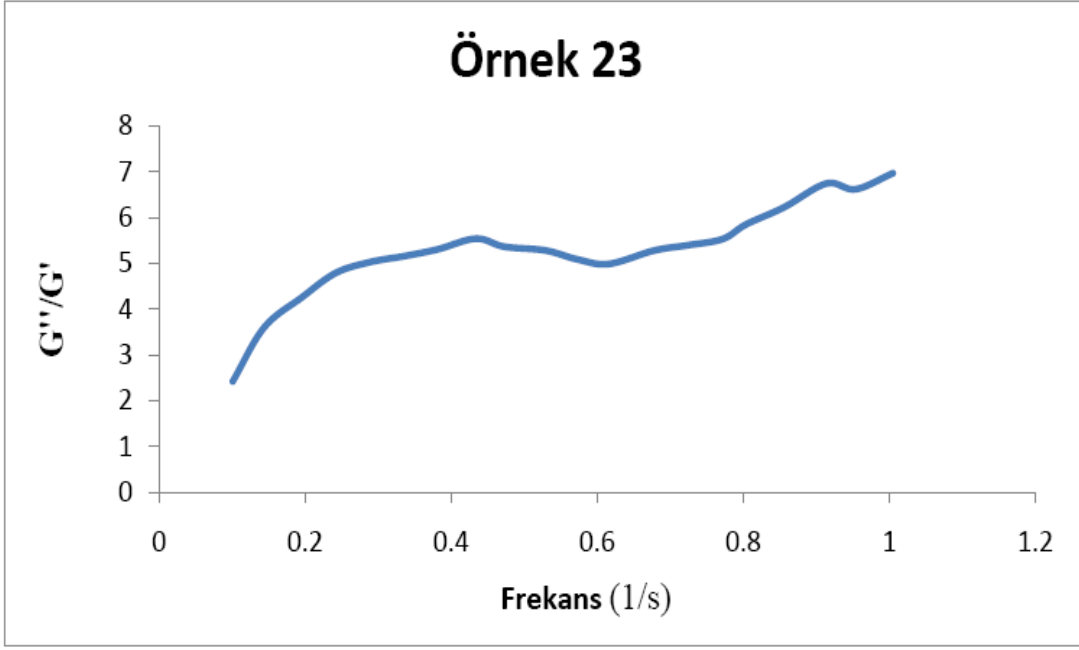
Şekil B.20: %10 PVA-%3 NaAlg (80:20, v:v) Karışım Çözeltisine Ait G''/G' -
Frekans Eğrileri



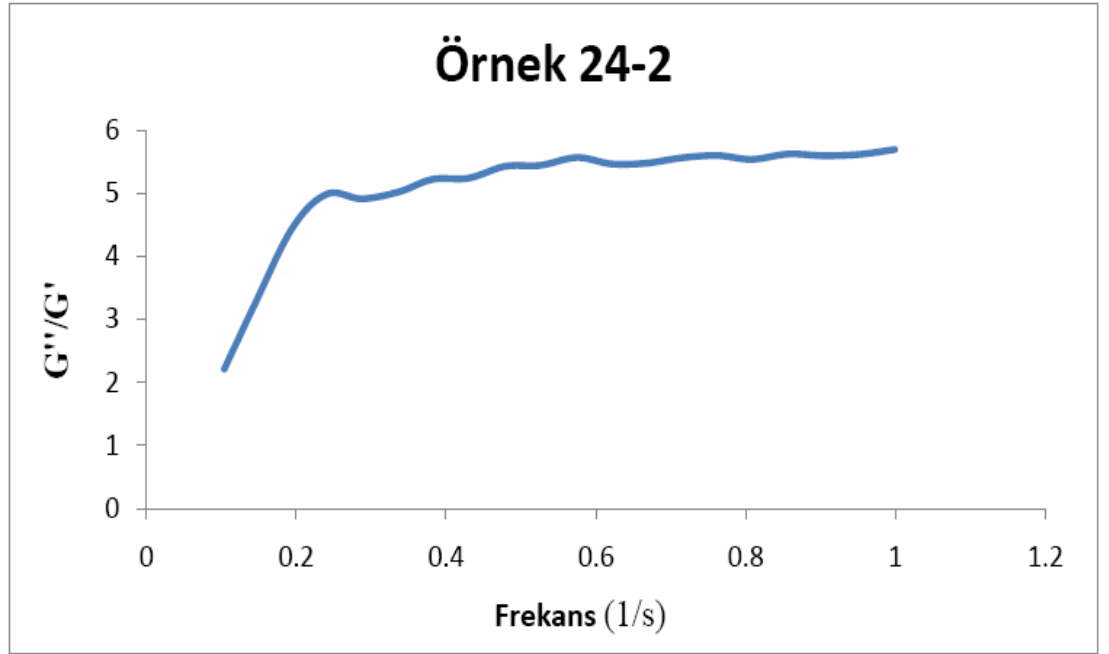
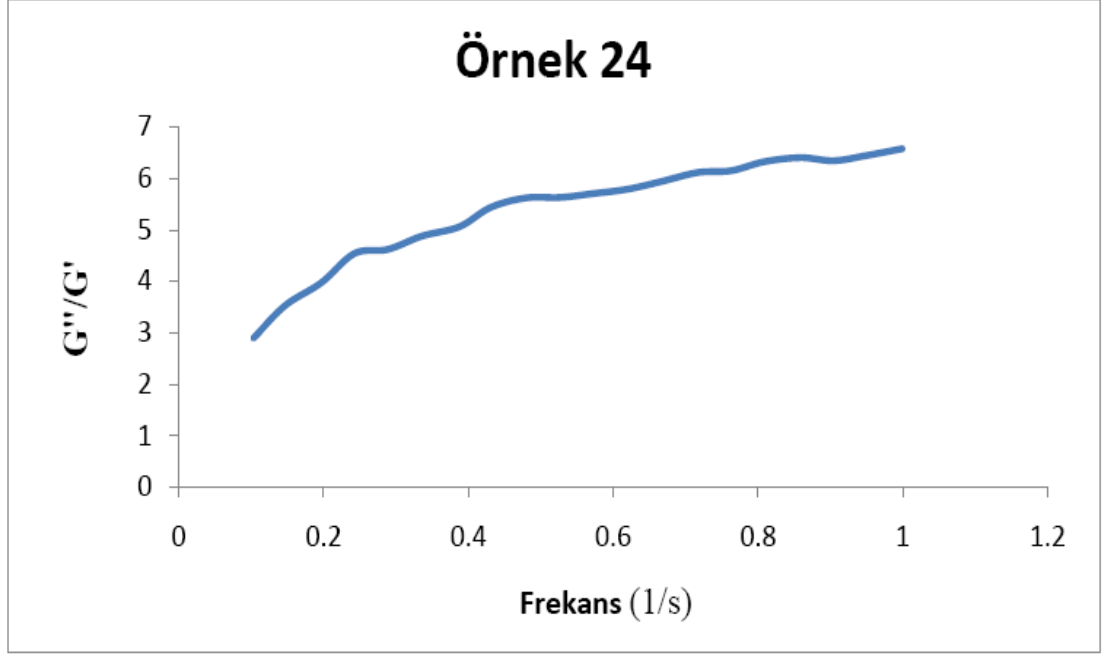
Şekil B.21: %10 PVA-%3 MN (80:20, v:v) Karışım Çözeltisine Ait G''/G' - Frekans Eğrileri



Şekil B.22: %10 PVA-%2 NaAlg (60:40, v:v) Karışım Çözeltilisine Ait G''/G' -
Frekans Eğrileri

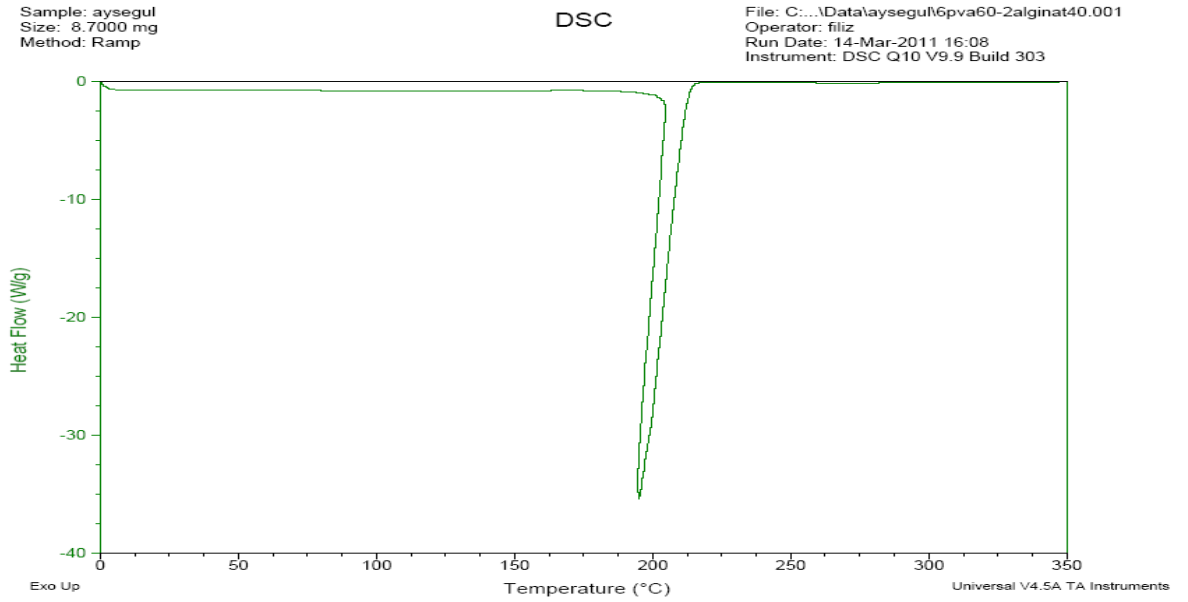


Şekil B.23: %10 PVA-%3 NaAlg (60:40, v:v) Karışım Çözeltisine Ait G''/G' -Frekans Eğrileri

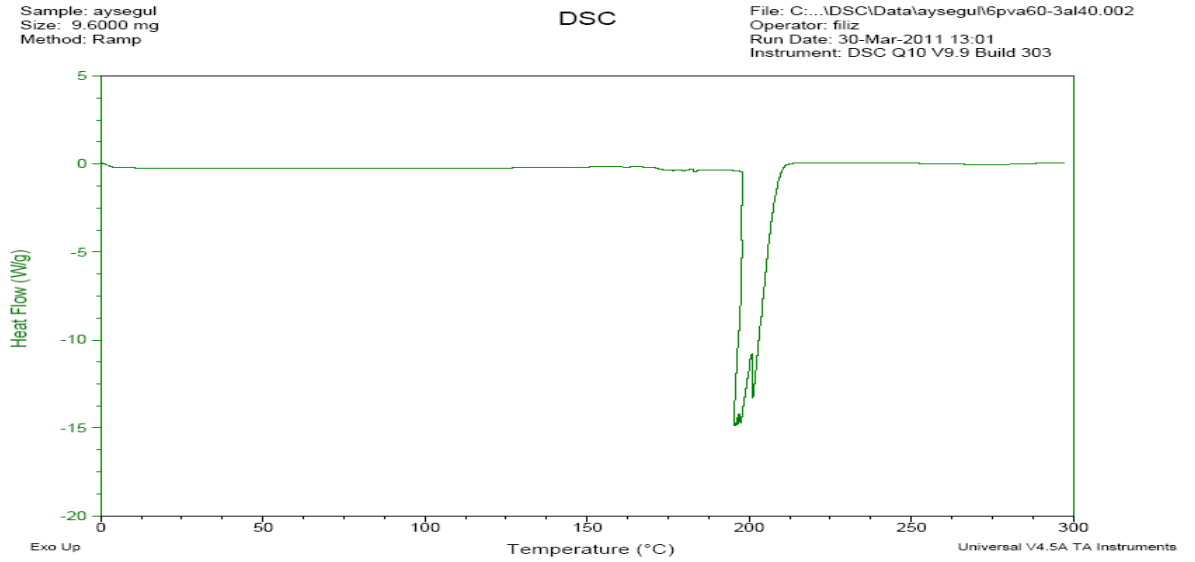


Şekil B.24: %10 PVA-%3 MN (60:40, v:v) Karışım Çözeltisine Ait G''/G' - Frekans Eğrileri

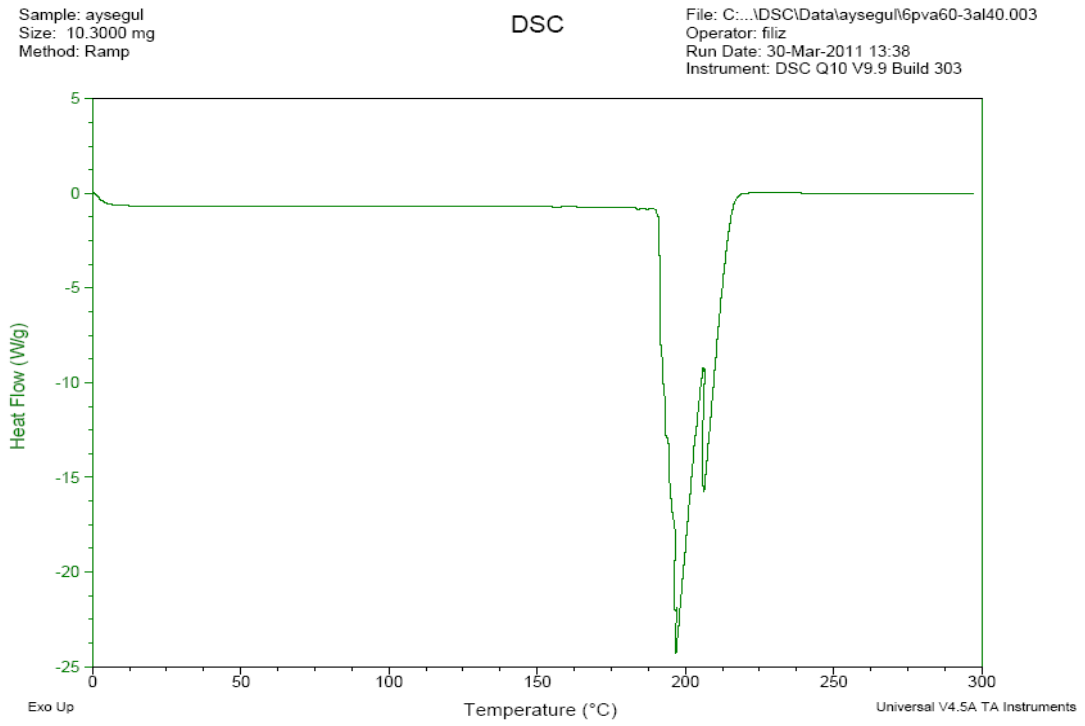
EK C. 1



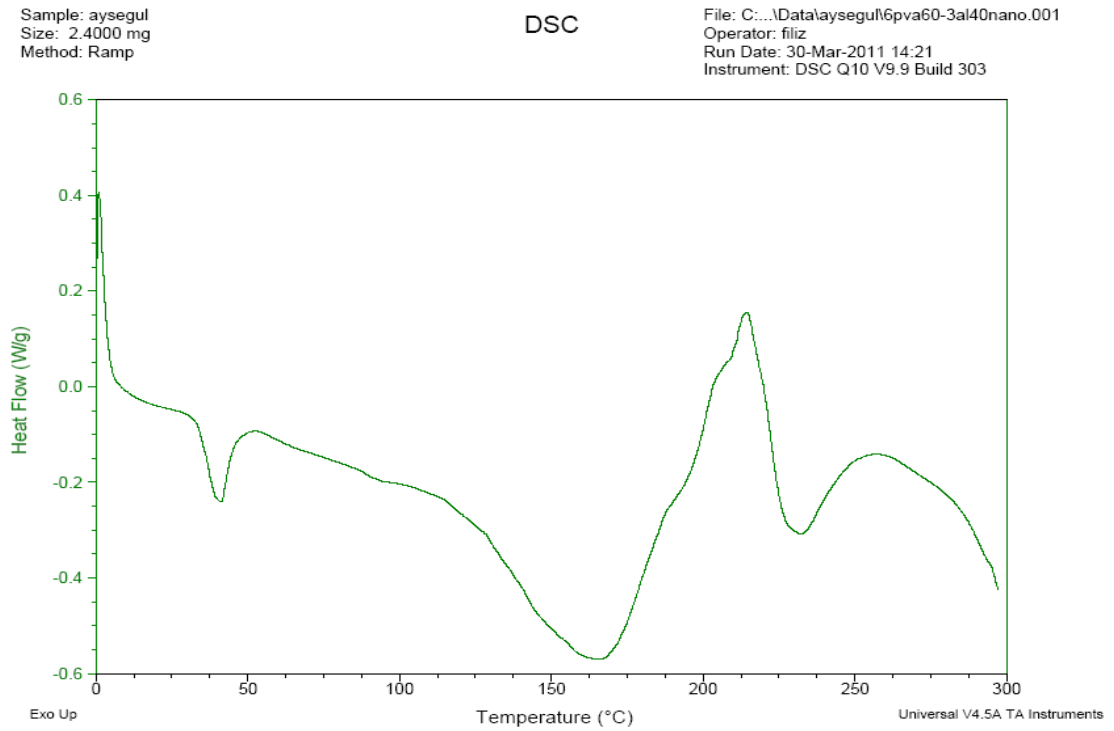
Şekil C.1: %6 PVA-%2 NaAlg (60:40, v:v) Karışım Çözeltisine Ait DTK Termogramı



Şekil C.2: %6 PVA-%3 NaAlg (60:40, v:v) Karışım Çözeltisine Ait DTK Termogramı



Şekil C.3: %6 PVA-%3NaAlg (60:40, v:v) Karışım Çözeltisine Ait DTK Termogramı

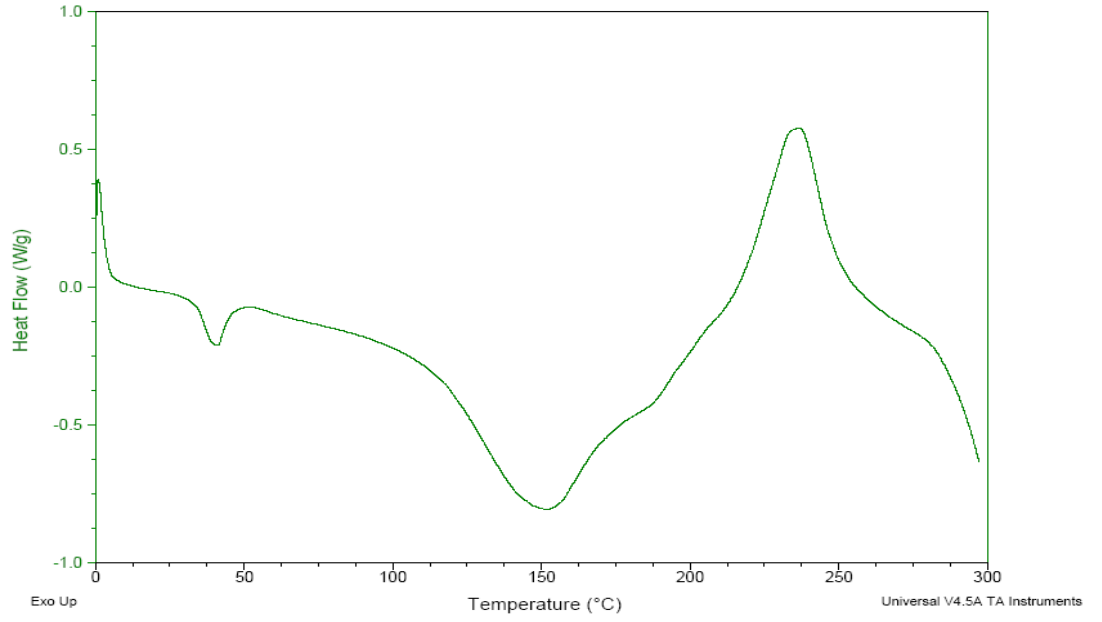


Şekil C.4: %6 PVA-%3 NaAlg (60:40, v:v) Karışım Çözeltisinden Elde Edilen Nanoliflere Ait DTK Termogramı

Sample: aysegul
Size: 2.3000 mg
Method: Ramp

DSC

File: C:\Data\aysegul\6pva60-3al40nano.002
Operator: filiz
Run Date: 30-Mar-2011 15:01
Instrument: DSC Q10 V9.9 Build 303

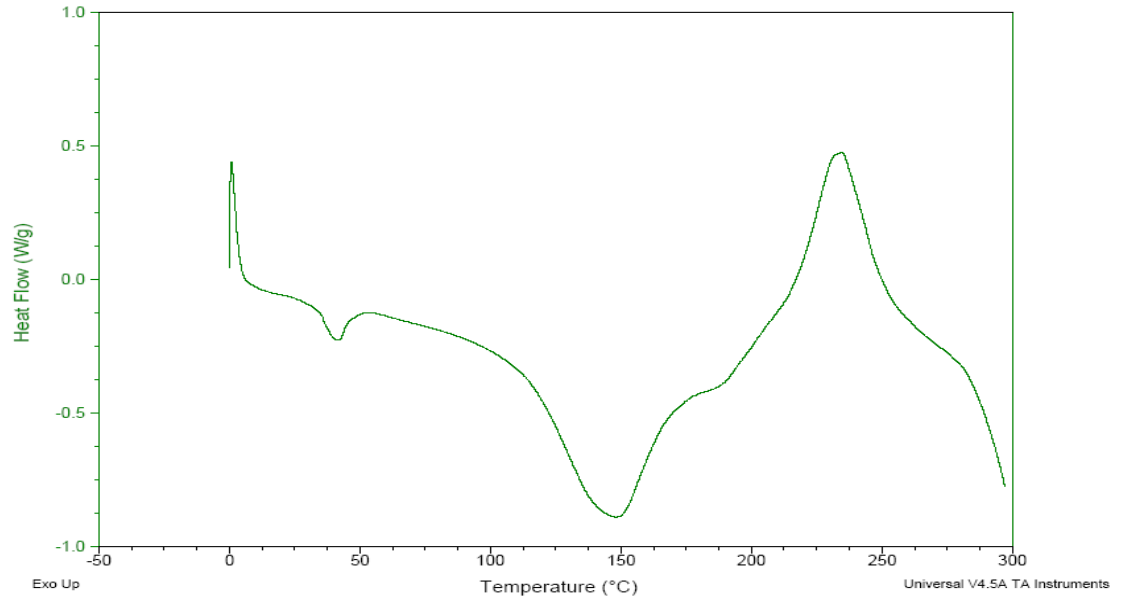


Şekil C.5: %6 PVA-%3 NaAlg (60:40, v:v) Karışım Çözeltisinden Elde Edilen Nanoliflere Ait DTK Termogramı

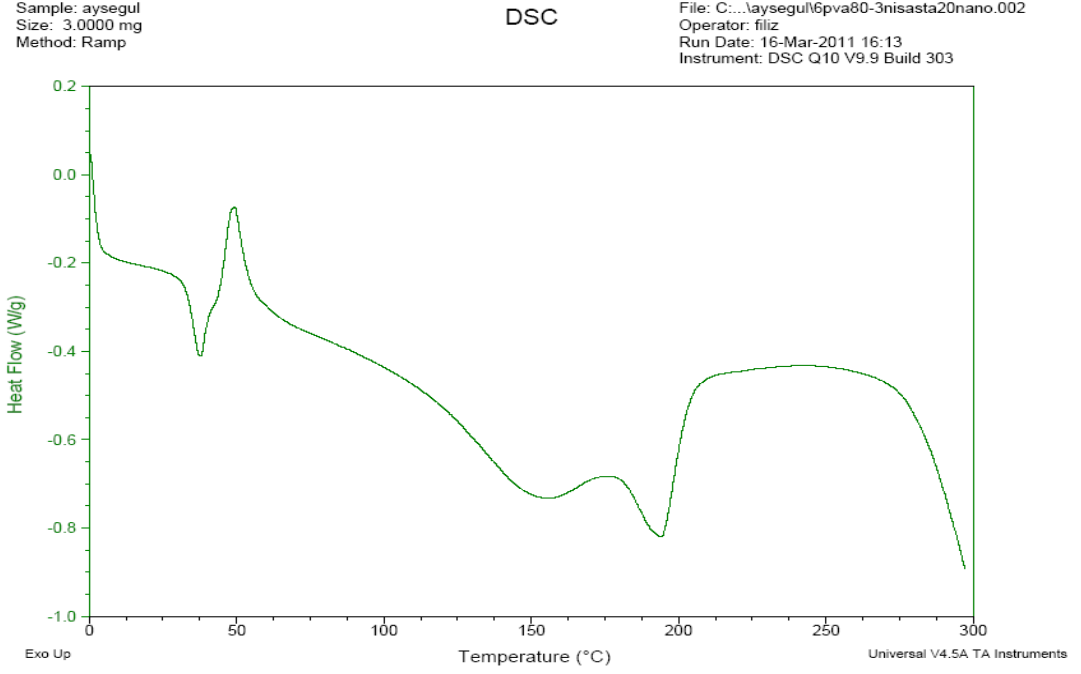
Sample: aysegul
Size: 2.3000 mg
Method: Ramp

DSC

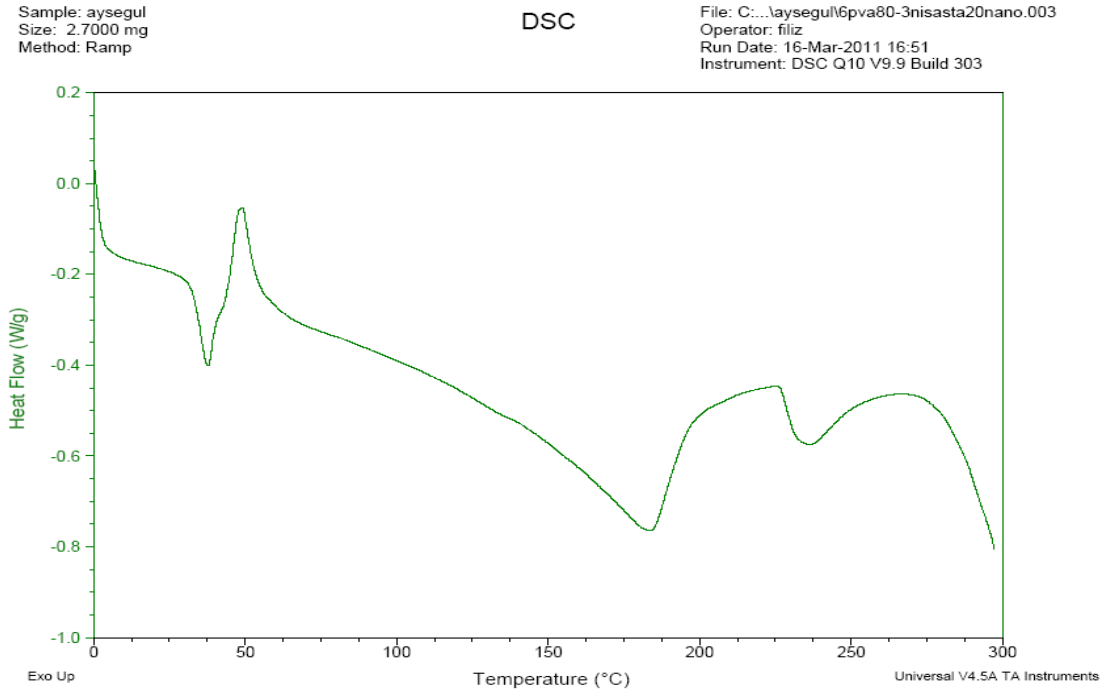
File: C:\Data\aysegul\6pva60-3al40nano.003
Operator: filiz
Run Date: 30-Mar-2011 15:37
Instrument: DSC Q10 V9.9 Build 303



Şekil C.6: %6 PVA-%3 NaAlg (60:40, v:v) Karışım Çözeltisinden Elde Edilen Nanoliflere Ait DTK Termogramı



Şekil C.7: %6 PVA-%3 MN (80:20, v:v) Karışım Çözeltisinden Elde Edilen Nanoliflere Ait DTK Termogramı

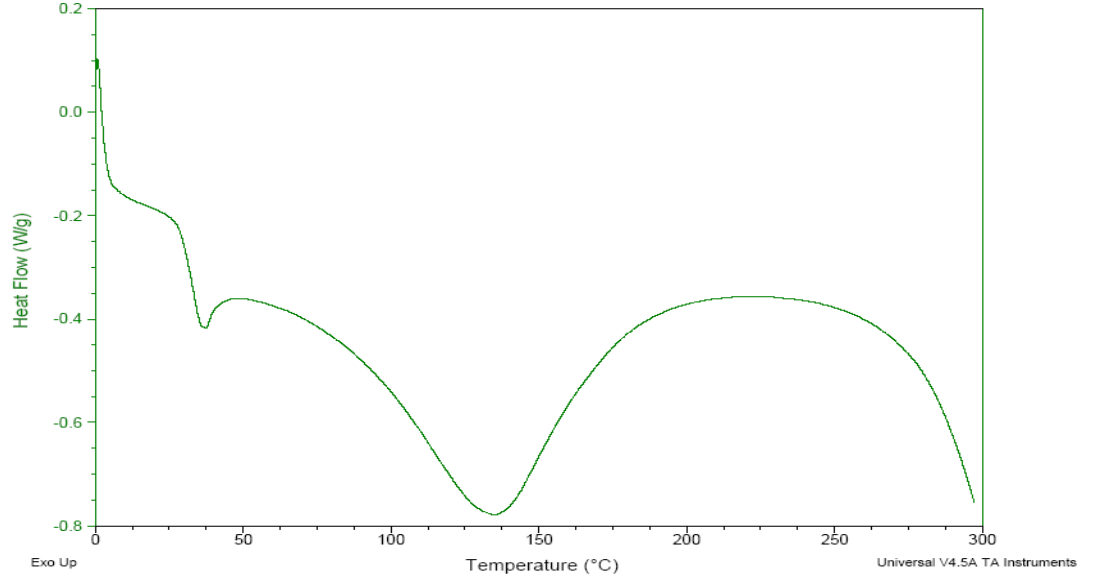


Şekil C.8: %6 PVA-%3 MN (80:20, v:v) Karışım Çözeltisinden Elde Edilen Nanoliflere Ait DTK Termogramı

Sample: aysegul
Size: 3.0000 mg
Method: Ramp

DSC

File: C:\...aysegul\6pva80-3nisasta20nanor.001
Operator: filiz
Run Date: 28-Mar-2011 16:21
Instrument: DSC Q10 V9.9 Build 303



Şekil C.9: %6 PVA-%3 MN (80:20, v:v) Karışım Çözeltilisinden Elde Edilen Nanoliflere Ait DTK Termogramı (iki hafta sonra)

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ayşe Gül Şener

Doğum Yeri ve Tarihi: Kütahya/1985

Lisans Üniversitesi: Celal Bayar Üniversitesi

Yayın Listesi:

Sener A., Altay F., Altay S., 2011 Effect of Voltage on Morphology of Electrospun Nanofibers, Istanbul Technical University, Department of Food Engineering, ELECO 2011, 7th international conference on electrical and electronics engineering, Bursa-Turkey