

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



KİTOSAN/PERLİT NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATİCE YÜKSEL

BALIKESİR, HAZİRAN - 2016

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**KİTOSAN/PERLİT NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATİCE YÜKSEL

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mehmet DOĞAN (Tez Danışmanı)

Doç. Dr. Yasemin TURHAN

Yrd. Doç. Dr. Aydın TÜRKYILMAZ

BALIKESİR, HAZİRAN - 2016

KABUL VE ONAY SAYFASI

Hatice YÜKSEL tarafından hazırlanan “**KİTOSAN/PERLİT NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 20.06.2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

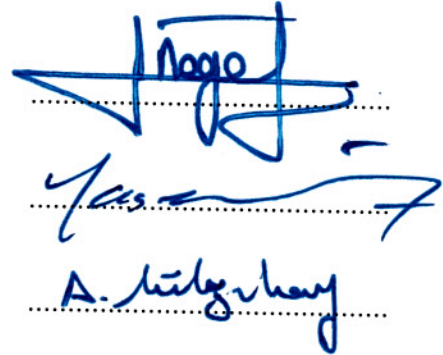
Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Mehmet DOĞAN

Üye
Doç. Dr. Yasemin TURHAN

Üye
Yrd. Doç. Dr. Aydın TÜRKYILMAZ

The image shows three handwritten signatures in blue ink, each written on a horizontal dotted line. The first signature is 'Mehmet Dogan', the second is 'Yasemin Turhan', and the third is 'A. Turkyilmaz'.

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

ÖZET

**KİTOSAN/PERLİT NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
HATİCE YÜKSEL
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. MEHMET DOĞAN)

BALIKESİR, HAZİRAN - 2016

Bu çalışmada bir silikat minerali olan perlit ile bir biyopolimer olan kitosan kullanılarak çözücü uzaklaştırma yöntemi ile nanokompozit sentezlenmiştir. Nanokompozit sentezinde; perlit dolgu maddesi ve kitosan ise matriks olarak seçilmiştir. Çalışmada sentezlenen kitosan/perlit nanokompozitlerinin yapısal karakterizasyonunda FTIR-ATR (FTIR-ATR Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi), XRD (X-ışınları kırınımı) ve AFM (Atomik kuvvet mikroskobu) kullanılmıştır. Sentezlenen nanokompozitlerin termal özelliklerinde meydana gelen değişimler TG (Termogravimetre), d[TG] (Diferansiyel termogravimetri) ve DSC (Diferansiyel taramalı kalorimetre) ile belirlenmiştir. AFM görüntülerinden ve XRD analizlerinden perlitin kitosan matriksi içerisinde nano boyutta ve homojen bir biçimde dağıldığı belirlenmiştir. FTIR-ATR analizleri kitosan ile perlit arasında meydana gelen etkileşimleri doğrulamıştır. TG/d[TG] ve DSC analizlerinden sentezlenen kitosan/perlit nanokompozitlerin genel olarak saf kitosana kıyasla termal olarak daha kararlı olduğu bulunmuştur. Nanokompozit sentezinde farklı yüzdelerde perlit kullanılmış ve bununla paralel olarak optik temas açısı ölçümlerinden perlit ile hazırlanan nanokompozitlerin perlit oranı arttıkça daha hidrofobik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada, kitosan/perlit nanokompozitlerinin antimikrobiyal aktivite özellikleri de incelenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: kitosan, perlit, nanokompozit, biyopolimer, çözücü uzaklaştırma yöntemi.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CHITOSAN/PERLITE NANOCOMPOSITES

MSC THESIS

HATİCE YÜKSEL

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY**

(SUPERVISOR:PROF. DR. MEHMET DOĞAN)

BALIKESİR, JUNE 2016

In this study, nanocomposites have been synthesized with the solvent removal method using the perlite which is a silicate mineral and a biopolymer chitosan. Perlite as a filling material and polymer as matrix were used in the nanocomposite synthesis. In the structural characterization of nanocomposite FTIR-ATR (FTIR-ATR Fourier transform infrared spectrophotometer), XRD (X-ray diffraction) and AFM (atomic force microscope) was used. Thermal properties of synthesized nanocomposites was determined with TG (Thermogravimetry), d[TG] (differential thermogravimetric analysis) and DSC (differential scanning calorimetry). From the AFM images and XRD analysis, perlite was determined to be dispersed nano size and homogeneously in the chitosan matrix. FTIR-ATR analysis confirmed the interaction occurring between the perlite and chitosan. From TG/d[TG] and DSC analysis, it was found that the chitosan/perlite nanocomposite was generally more thermally stable compared to pure chitosan. Different percentages perlite are used in the nanocomposite synthesis and in the optical contact angle measurement, the fact that perlite ratio increases showed that the hydrophobic properties of nanocomposites increased. Also in this study, antimicrobial activity properties of the chitosan/perlite nanocomposites were also investigated.

KEYWORDS:chitosan, perlite, nanocomposite, biopolymer, solvent removal method.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Polimerik Nanokompozitler	1
1.1.1 Nanokompozit Bileşenleri.....	1
1.1.1.1 Matriks: Polimerler	2
1.1.1.2 Dolgu Maddesi	4
1.2 Polimerik Nanokompozit Türleri.....	7
1.2.1 Mikrokompozit Yapı.....	7
1.2.2 Aralanmış Tabakalı Yapı	7
1.2.3 Dağılmış Yapı	7
1.3 Polimerik Nanokompozit Hazırlama Yöntemleri	8
1.3.1 Polimerizasyon.....	8
1.3.2 Çözücü Uzaklaştırma Yöntemi	8
1.3.3 Eritme Yöntemi.....	9
1.4 Polimerik Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	9
1.4.1 Polimerik Nanokompozitlerin FTIR Analizi	10
1.4.2 Polimerik Nanokompozitlerin XRD Analizi.....	10
1.4.3 Polimerik Nanokompozitlerin TG Analizi.....	11
1.4.4 Polimerik Nanokompozitlerin DSC Analizi	11
1.4.5 Polimerik Nanokompozitlerin Temas Açısı Ölçümü.....	11
1.4.6 Polimerik Nanokompozitlerin AFM Analizi	12
1.5 Literatür Özeti.....	12
1.6 Çalışmanın Amacı	13
2. MATERYAL VE METOD	14
2.1 Materyal.....	14
2.2 Metod.....	14
2.2.1 Çözücü Uzaklaştırma Yöntemi ile Nanokompozit Sentezi.....	14
2.3 Karakterizasyon	15
2.3.1 FTIR-ATR Analizleri.....	15
2.3.2 XRD Analizleri	15
2.3.3 TG Analizleri	15
2.3.4 AFM Analizi	16
2.3.5 Partikül Boyutu Analizi	16
2.3.6 TEM Analizi	16
2.3.7 DSC Analizleri.....	16
2.3.8 Temas Açısı Ölçüm Analizi.....	17
2.3.9 Antimikrobiyal Aktivite Testi.....	17
3. BULGULAR.....	18
3.1 Perlitin Karakterizasyonu	18

3.1.1	FTIR-ATR Analizi.....	18
3.1.2	XRD Analizi	19
3.1.3	TG Analizi.....	20
3.1.4	Partikül Boyutu Analizi	20
3.1.5	TEM Analizi	21
3.1.6	AFM Analizi	21
3.2	Kitosan/Perlit Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu.....	22
3.2.1	FTIR-ATR Analizleri.....	22
3.2.2	XRD Analizleri	24
3.2.3	TG Analizleri	27
3.2.4	DSC Analizleri.....	28
3.2.5	Temas Açısı Ölçüm Analizleri.....	28
3.2.6	AFM Analizleri.....	30
3.2.7	Antimikrobiyal Aktivite Testi.....	31
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER	32
4.1	Perlitin Karakterizasyonu	32
4.1.1	FTIR-ATR Analizi.....	32
4.1.2	XRD Analizi	33
4.1.3	TG Analizi.....	33
4.1.4	Partikül Boyut Analizi	33
4.1.5	TEM Analizi	34
4.1.6	AFM Analizi	34
4.2	Kitosan/Perlit Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu.....	34
4.2.1	FTIR-ATR Analizleri.....	35
4.2.2	XRD Analizleri	36
4.2.3	TG ve DSC Analizleri.....	37
4.2.4	Temas Açısı Ölçüm Analizleri.....	37
4.2.5	AFM Analizleri.....	37
4.2.6	Antimikrobiyal Aktivite Testi.....	38
4.3	Sonuçlar.....	38
5.	KAYNAKLAR.....	40

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Kullanılan matris türlerine göre nanokompozitler.	2
Şekil 1.2: Kitosanın kimyasal yapısı.	3
Şekil 1.3: Polimerizasyon yöntemi ile nanokompozit sentezi	8
Şekil 1.4: Çözücü uzaklaştırma yöntemi ile nanokompozit sentezi	9
Şekil 1.5: Eritme yöntemine göre nanokompozit sentezi	9
Şekil 3.1: Nano perlite ait FTIR-ATR spektrumu.	18
Şekil 3.2: Nano perlite ait XRD deseni.	19
Şekil 3.3: Nano perlite ait TG ve d[TG] termogramları.	20
Şekil 3.4: Nanoperlit taneciklerinin tane boyutu dağılım eğrisi.	20
Şekil 3.5: Nano perlit taneciklerinin TEM görüntüsü.	21
Şekil 3.6: Nano perlit taneciklerine ait AFM görüntüsü.....	21
Şekil 3.7: Kitosana ait FTIR-ATR spektrumu.	22
Şekil 3.8: Kitosan/perlit (% 1) nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları... 23	23
Şekil 3.9: Kitosan/perlit (% 2.5) nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.23	23
Şekil 3.10: Kitosan/perlit (% 5) nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları. 24	24
Şekil 3.11: Kitosan/perlit nanokompozitlerine ait XRD desenleri.	25
Şekil 3.12: Kitosan/perlit nanokompozitlerine ait TG termogramları.....	27
Şekil 3.13: Kitosan/perlit nanokompozitlerine ait d[TG] termogramları.	28
Şekil 3.14: a) Kitosan, b) Kitosan/perlit (% 1), c) Kitosan/perlit (% 2.5) ve d) Kitosan/perlit (% 5) nanokompozitlerine ait optik temas açısı fotoğrafları.....	29
Şekil 3.15: a) Kitosan/perlit (% 1), b) Kitosan/perlit (% 2.5) ve c) Kitosan/perlit (% 5) nanokompozitlerine ait AFM görüntüleri.	30
Şekil 1.16: Kitosan/perlit nanokompozitlerinin (a) <i>Escherichia coli</i> ve (b) <i>Staphylacoccus aureus</i> ile antimikrobiyal aktivite görüntüleri....	31
Şekil 4.1: Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi.	34
Şekil 4.2: Perlit ile kitosan arasındaki olası etkileşim.	36

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Perlitin kimyasal bileşimi	5
Tablo 3.1: Nano perlitin XRD analizlerinden elde edilen veriler	19
Tablo 3.2: Kitosanın XRD analizlerinden elde edilen veriler	25
Tablo 3.3: Kitosan/perlit (% 1) nanokompozitine ait XRD analizlerinden elde edilen veriler.....	26
Tablo 3.4: Kitosan/perlit (% 2,5) nanokompozitine ait XRD analizlerinden elde edilen veriler.....	26
Tablo 3.5: Kitosan/perlit (% 5) nanokompozitine ait XRD analizlerinden elde edilen veriler.....	26
Tablo 3.6: Kitosan/perlit nanokompozitlerine ait TG termogramlarından elde edilen veriler.....	27
Tablo 3.7: Kitosan/perlit nanokompozitlerine ait T_g değerleri.....	28
Tablo 3.8: Kitosan ve kitosan/perlit nanokompozitlerine ait temas açısı ölçüm sonuçları	29
Tablo 3.9: Kitosan/perlit nanokompozitlerinin tanecik boyutlarına ait veriler	31
Tablo 4.1: Perlit için çeşitli frekanslarda gözlenen IR bandları ve dalga sayısı ...	33

SEMBOL LİSTESİ

XRD	: X-Işını Kırınımı
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
FTIR-ATR	: Fourier Transform Infrared Attenuated Total Reflection
TG	: Termogravimetre
d[TG]	: Diferansiyel Termogravimetre
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
T_g	: Camı Geçiş Sıcaklığı

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca bana her zaman destek olan maddi ve manevi her türlü desteğini benden esirgemeyen, aydın fikirleriyle bana yol gösteren, karşılaştığım bütün zorluklarda bana yardımcı olan, öğrencileri için her şeyin en iyisini isteyen, saygı duyduğum örnek bir eğitimci olan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet DOĞAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca faydalandığım imkanların sağlanmasında en büyük payı olan ve bize sunulan olanakların mimarı olan; öğrencilerine her türlü desteği sağlamayı amaç edinen ve örnek bir eğitimci olan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mahir ALKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Yüksek Lisans dönemim boyunca bana her zaman destek olan, çalışmalarımnda fikirlerini örnek aldığım, çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Yasemin TURHAN'a çok teşekkür ederim. Çalışmalarımın her aşamasında her konuda desteğini gördüğüm, bilgilerini benimle paylaşmaktan hiçbir zaman çekinmeyen çok değerli hocam Pınar TURAN BEYLİ 'ye sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Çalışmalarımın her aşamasında bana yardımcı olan, fikirlerine her zaman saygı duyduğum Uzman Berna KOÇER KIZILDUMAN'a sonsuz teşekkürler. Çalışmalarımın her aşamasında sorularımı yanıtsız bırakmayan ve elinden geldiği kadar bana yardımcı olmaya çalışan Uzman Dr. Mehmet EMİN DİKEN' e sonsuz teşekkürler.

Ayrıca bana en büyük maddi ve manevi desteği sağlayan çok değerli kardeşim Mehmet YÜKSEL'e sonsuz teşekkürler.

Hatice YÜKSEL

Balıkesir, 2016

1. GİRİŞ

1.1 Polimerik Nanokompozitler

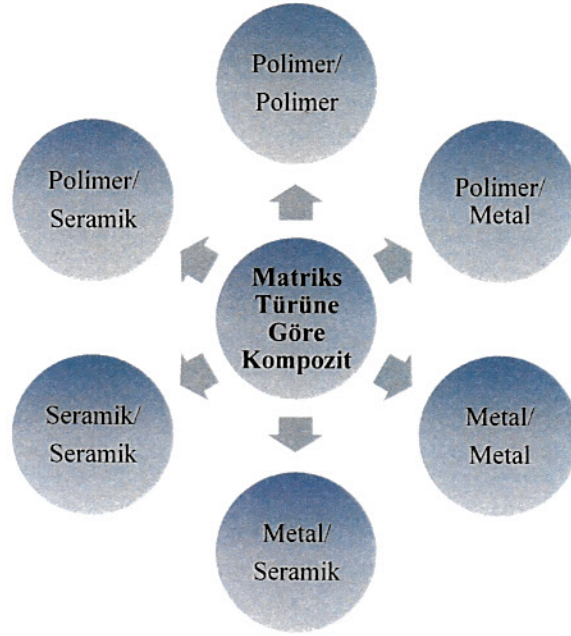
Polimerler, aynı ya da farklı birçok atomik grubun düzenli ve ya düzensiz biçimde Van Der Waals bağları, hidrojen bağları ve primer kovalent bağ kuvvetleri ile bağlanarak oluşturduğu dallanmış, uzun zincirli ve yüksek molekül kütlesine sahip bileşiklerdir [1, 2].

Kompozitler, farklı maddelerin iyi özelliklerini bir malzeme altında toplayabilmek amacıyla iki ve ya daha fazla maddenin kullanım amacına uygun, belli bir düzende bir araya getirilmesiyle oluşan sistemlerdir. Nanokompozitler ise, maddelerden birinin en az bir boyutunun nanometre düzeyinde (10^{-9} m) olduğu ve diğeri içersinde homojen bir biçimde dağılmasıyla meydana gelen sistemlerdir.

Polimerik nanokompozitler, genelde polimer matriks ile en azından bir boyutta (uzunluk, genişlik ve ya kalınlık) nanometre büyüklüğüne sahip katkı maddelerinin bir araya getirilmesiyle elde edilen malzemelerdir [3].

1.1.1 Nanokompozit Bileşenleri

Nanokompozit bileşenleri dolgu maddesi ve matriks olarak iki temel gruba ayrılır. Nanokompozit sentezinde kullanılan dolgu maddeleri, en az bir boyutunun nano (1-100 nm) olduğu nanotanecikler, nanolifler, nanotüpler ve tabakalı nanodolgular olarak sınıflandırılabilir. Nanokompozit sentezinde kullanılan matriksler ise kompozit yapıda miktarca fazla bulunan ve dolgu maddesi ile bir araya getirildiğinde dolgu maddesinin tutunmasını sağlayan ve polimer, seramik ve metal malzemeler olarak tanımlanabilir. Kullanılan matriks türüne göre kompozitler, Şekil 1.1'deki gibi sınıflandırılabilir.



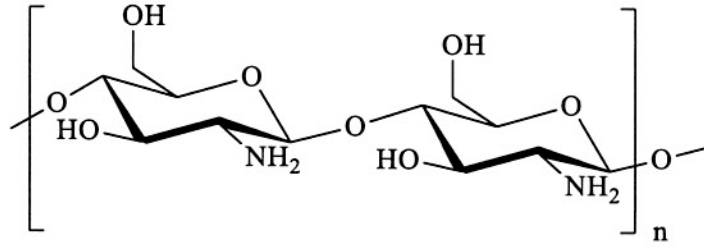
Şekil 1.1: Kullanılan matriks türlerine göre nanokompozitler.

1.1.1.1 Matriks: Polimerler

Nanokompozit hazırlanmasında matriks olarak çok çeşitli malzemeler kullanılmaktadır. Bunlar metaller, hafif metaller, seramikler ve polimerlerdir. Matriks olarak polimerler, üç temel kategoriye ayrılır: ısı ile yumuşayan polimerler, termoplastikler; ısı ile çapraz bağlı yapıları şekillendirilebilen, termosetler ve kuvvet uygulandığında deforme olabilen elastik materyal, elastomerlerdir. Polimerlerin termal özelliklerini iyileştirmek, sertlik kazandırmak, dayanıklılıklarını arttırmak, bariyer özelliklerini geliştirmek, elektronik özelliklerini iyileştirmek, optik özelliklerini geliştirmek, yanmaya karşı dirençlerini arttırmak ve maliyeti düşürmek amacıyla polimerlerin matriks olarak kullanıldığı malzemeler hazırlanmaktadır. İlk olarak Toyota araştırma grubu montmorillonit ile nylon-6 nanokompozitlerini sentezleyerek, az miktarda kil ilavesi ile polimerin termal ve mekanik özelliklerini iyileştirmişlerdir [4]. Polimerik nanokompozitler polimer matriksine nanopartikülün küçük bir miktarının ilavesi ile polimerin optik, elektrikselsel, mekaniksel, termal ve reolojik özelliklerini iyileştirdiğinden ve geliştirdiğinden dolayı son yıllarda otomotiv, roket, yapı malzemesi ve elektronik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [5].

1.1.1.1 Kitosan

Kitin temel olarak β - (1 \rightarrow 4) bağı ve 2-asetamido-2-deoksi- β -D-glucopyranose üniteleri içeren lineer bir homopolimerdir. Kitin karides, yengeç, istakoz gibi canlıların kabukları ve fungi ve mayaların hücre duvarlarında bulunan etken maddedir. Kitin en az % 50 deasetilasyona uğradığında ve asitlerle sulandırıldığında kitosana dönüşür. Kitinin deasetilasyonu ile elde edilen kitosanda ise 2-amino-2- deoxy- β -D-glucopyranose üniteleri bulunmaktadır. Kitosanın kimyasal yapısı, Şekil 1.2'de verilmektedir. Kitosan kitinden türetilmiş doğal kationik bir kopolimerdir. Kitin selülozdan sonra en fazla üretilen aminopolisakkarit olmasına rağmen iyi bir çözünürlüğe sahip değildir. Bu nedenle kitinden elde edilen kitosanın lif oluşturulması oldukça kolay olduğundan, kitosan hem saf hemde kompozit olarak geniş kullanım alanı bulmuştur.



Şekil 1.2: Kitosanın kimyasal yapısı.

β -(1 \rightarrow 4) bağı ile bağlı glukozaminler çeşitli asetilasyon derecelerini oluşturduğu kitosan, karbonhidratlara benzer bir omurgaya sahiptir. Kitosanın tekrarlayan üniteye sahip bir yapısı vardır çünkü selülozun 2. karbonunda bulunan -NH₂ grubu yerine kitosanda asetil, -NH₂ grubuyla yer değiştirmiş durumdadır ve tekrarlayan N-acetyl-2-amino-2-D-glucopyranose ile 2-amino-2 deoxy-D-glucopyranose β -(1 \rightarrow 4) glikozidik bağı ile yapıya bağlanmaktadır. Kitosan esnek olmayan kristalin yapısında iç ve dış moleküler hidrojen bağları ihtiva eder. Kitosanın her bir biriminde bir tane -NH₂ grubu ve iki tane -OH grubu bulunur. Amino grubu reaktiftir ve kenar grupların hafif reaksiyonlarla bağlanmasını sağlar. Kitosanın üzerindeki yan gruplar ise materyale esneklik ve spesifikklik sağlar. Kitosan pozitif yüklüdür ve polikasyonik özelliğinden dolayı antimikrobiyal etkinliğe sahiptir. Kitosanın antimikrobiyal etkinliği, ortalama molekül ağırlığına,

deasetilasyon derecesine ve yapısındaki proton eklenen ve proton eklenmeyen amino grupları arasındaki orana bağlı olarak değişmektedir. Kitosanın yapısında bulunan pozitif yüklü amino grupları negatif yüklü bakteri yüzeylerine bağlanarak bakteri hücre zarının bütünlüğünü bozarak hücre geçirgenliğini arttırmaktadır. Bu sayede hücre geçirgenliği artan bakteri etkisiz hale gelmektedir. Genel olarak, molekül ağırlığı düştükçe veya deasetilasyon derecesi arttıkça kitosanın antimikrobiyal etkinliği artmaktadır. Amin gruplarının varlığı ve $pK_a=6,3$ olması, kitosana birçok karakteristik özellik kazandırmaktadır. $pH=6,0-6,5$ aralığı kitosan için çözünürlüğün en iyi olduğu pH aralığıdır [6, 7].

Kitosan biyoyumlu, biyobozunur, belli bir oranda antimikrobiyal, viskoz, farklı ortamlarda çözünebilen, film oluşturabilen, toksik olmayan ve absorplama yeteneğine sahip bir biyopolimerdir. Kitosanın fizikokimyasal ve mekanik özellikleri, kimyasal çözünürlükleri ve fiziksel çevredeki kararlılıkları son 10 yılda oldukça dikkat çekmiştir ve bu özellikleri dolayısıyla kitosan biyoilaç, ilaç salımı, su arıtma uygulamaları, besin endüstrisi, kozmetik endüstrisi, lif endüstrisi, biyosensör uygulamaları, doku mühendisliği, tekstil malzemeleri ve optik uygulamalar gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır [8, 9, 10].

1.1.1.2 Dolgu Maddesi

Nanokompozit sentezinde matris içerisine dolgu maddesi, niteliklerine göre matrisin özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla ilave edilmektedir [11]. Literatür incelendiğinde, nanokompozit sentezinde dolgu maddesi olarak nanotanecikler, nanolifler, nanotüpler ve tabakalı nanodolguların kullanıldığı görülmektedir. Nanotanecikler, çoğunlukla çapı 100 nm'den az olan metal (Au, Ag, Al, Fe, vb.), metal oksit (TiO_2 , ZnO, Al_2O_3 , $CaCO_3$, vb.), ametal oksit (SiO_2) gibi taneciklerdir. Nanotanecikler, katı partiküllerin boyutlarının küçültülmesiyle elde edilirler ve büyük boyutlu hallerine göre daha üstün özellikler gösterirler. Nanolifler ve nanotüpler; çapları nanometre boyutunda (1-100 nm) ve uzunlukları ise 100 μm 'den birkaç santimetreye kadar çıkabilen uzun ince yapılardır [12]. Nanotüplere örnek olarak karbon nanotüpler verilebilir. Tabakalı nanodolgular, üç boyutlu yapısında en az bir boyutu 100 nm'den daha küçük olan grafit ve silikatlar gibi tabakalı yapıya sahip maddelerdir.

1.1.1.2.1 Perlit

Asidik amorf yapılı camsı volkanik bir kayaç olan perlit, kırıldığı zaman inci parlaklığında küçük küreler elde edilmesi nedeni ile inci anlamına gelen ‘perle’ kelimesinden türetilmiştir. Perlit 1000 °C’nin üstüne kadar ısıtılacak olursa genişmiş perlit elde edilmektedir. Genleşme sonucunda sıcak yumuşamış camsı parçacıklar şeklinde sayısız ufak tanecikler oluşur. Genleşmiş perlitin şaşırtıcı hafifliğe ve diğer olağanüstü özelliklere sahip olmasının nedeni bu ufak camsı taneciklerdir. Dünyanın en büyük perlit üreticileri; ABD, Çin, Japonya, Yunanistan, İran ve Türkiye’dir [13].

1.1.1.2.2 Perlitin Fizikokimyasal Özellikleri

Perlitin kimyasal bileşimine ait yüzde miktarları, Tablo 1.1’de verilmektedir.

Tablo 1.1: Perlitin kimyasal bileşimi [14].

Bileşenler	Yüzde Miktarı
SiO ₂	71-75
Al ₂ O ₃	12.5-18
Na ₂ O	2.9-4.0
K ₂ O	4.0-5.0
CaO	0.5-2.0
Fe ₂ O ₃	0.1-1.5
MgO	0.03-0.5
TiO ₂	0.03-0.2
MnO ₂	0.0-0.1
SO ₃	0.0-0.1
FeO	0.0-0.1
Ba	0.0-0.1
PbO	0.0-0.5
Cr	0.0-0.1

Isıyla genişletildiğinde çok hafif ve gözenekli hale geçen bir kayaç olan perlitin özgül ağırlığı 2,2-2,4 gr/cm³tür. Yumuşama sıcaklığı aralığı olan 760-1150

$^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtıldığında orijinal hacminin yaklaşık 2-24 katı kadar genişir ve bu genişme ham perlit kayasının yapısındaki % 2-6 oranındaki hapsedilmiş suyun varlığından dolaydır. Perlitin renk skalası oldukça geniştir, açık gri, açık yeşil, kahverengi, bazen siyaha kadar koyulaşabilmektedir ancak genişmiş perlit beyaz renklidir. Perlit 1315-1390 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında erir. Perlitin özgül ısı 0.2 kcal/kg $^{\circ}\text{C}$ ve bulunduğu pH aralığı 6.6-8.0'dir.

1.1.1.2.3 Perlitin Kullanım Alanları

Perlit, ısıyla genişme özelliği olan, geniştirildiğinde çok hafif ve gözenekli bir hale geçen bir kayadır. Ham perlitin uygulama alanı sınırlıdır ancak genişmiş perlitin uygulama alanı daha yaygındır ve temel olarak perlitin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bunlardan bazıları;

- ✓ Genleşmiş perlit yapı endüstrisinde, ısıya dayanıklı olduğu için mükemmel bir ısı ve ses izolatörü olarak yalıtım döşemeleri, sıvaları ve betonlarında agregat olarak kullanılmaktadır.
- ✓ Sıvılaştırılmış gaz için kullanılacak kapları izole etmek amacıyla kriyojenik uygulamalarda kullanılmaktadır.
- ✓ Tarım endüstrisinde genişmiş perlit toprakta köklendirme ortamı ve toprak şartlandırıcısı olarak, ayrıca böcek öldürücü ilaç ve kimyasal gübreler için bir taşıyıcı olarak kullanılmaktadır.
- ✓ Gıda endüstrisinde, tanecik boyutu bilinen perlit su ve diğer sıvılar için süzme işlemi yardımcı maddesi olarak kullanılmaktadır.
- ✓ Perlit, adsorpsiyon özelliği ve kimyasal açıdan bir çok ortamda inert olduğu için mükemmel bir süzme yardımcı maddesi olarak kullanılmaktadır.
- ✓ Boya endüstrisinde, dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır.
- ✓ Genleşmiş perlit kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır [14, 15].

Genleştirilmiş perlitin bu kadar çok fazla uygulama alanının olması gözeneklilik, hafiflik, ısı ve ses yalıtıcılık, kimyasal inertlik ve yanmazlık özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Çok fazla uygulama alanı olan ve dünya rezervlerinin yaklaşık % 70'inin ülkemizde bulunduğu perlitin ülke ekonomisine katma değeri yüksek bir

ürün olarak kazandırılabilmesi için nano boyutta ve nanoteknolojik ürünlerin üretiminde kullanılması gerekmektedir.

1.2 Polimerik Nanokompozit Türleri

Polimerik nanokompozit türleri, polimer ile dolgu maddesi arasındaki etkileşimlere, ara yüzey ilişkilerine ve dolgu maddesinin polimer matriks içerisindeki dağılmasına bağlı olarak mikrokompozit yapı, aralanmış tabakalı yapı ve dağılmış (exfole) yapı olmak üzere 3 şekilde sınıflandırılabilir.

1.2.1 Mikrokompozit Yapı

Matriks olarak seçilen polimer ve dolgu maddesi arasındaki yüzey etkileşimlerinin en zayıf olduğu durumda mikrokompozit yapı oluşur. Bu yapıda dolgu maddesinin polimer içinde dağılımı en düşük oranda gerçekleşir. Bu yapıda matriks ve dolgu maddesi arasındaki etkileşimler zayıf olduğundan oluşan yapı gerçek bir nanokompozit değildir ve kompozitin özelliklerinde fazla iyileşme gözlenmez [17].

1.2.2 Aralanmış Tabakalı Yapı

Polimer zincirlerinin dolgu maddesi arasına girerek dolgu maddesi arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği nanokompozit yapıdır. Nanokompozit sentezinde tabakalı killerin kullanıldığı durumlarda ise aralanmış tabakalı yapıda kil tabakaları arasına az miktar polimerin girmesiyle kil tabakaları arasındaki mesafe yaklaşık 2 veya 3 nanometre aralanır [17].

1.2.3 Dağılmış Yapı

Dolgu maddesinin polimer matriks içerisinde tamamen ve homojen bir biçimde dağılması ile oluşan ve polimer ile dolgu maddesi arasında ara yüzey

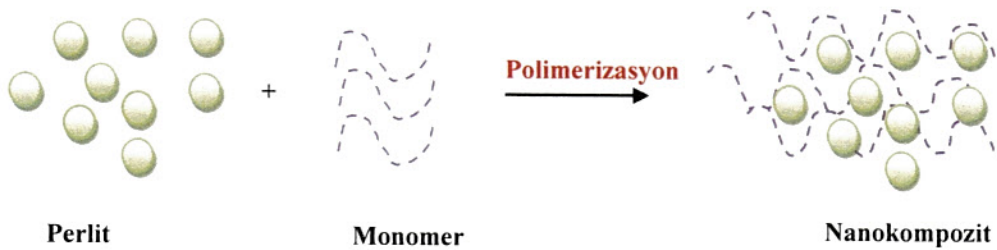
etkileşimlerinin en fazla olduğu nanokompozit yapıdır. Dağılmış yapıda nanokompozitlerin termal özellikleri, optik özellikleri, bariyer özellikleri, elektronik özellikleri ve yanmaya karşı dirençlerinde ideal iyileşmeler gerçekleşmektedir.

1.3 Polimerik Nanokompozit Hazırlama Yöntemleri

Polimerlerin özelliklerini iyileştirmek için en önemli metotlardan birisi farklı materyallerle polimerleri karıştırarak yeni malzemeler sentezlemektir. Polimerik nanokompozitlerin sentezinde genellikle polimerizasyon, çözücü uzaklaştırma yöntemi ve eritme yöntemi olmak üzere 3 çeşit yöntem kullanılmaktadır.

1.3.1 Polimerizasyon

Bu yöntem, sıvı monomer içinde dolgu maddesinin şişirilmesi işlemidir. Monomer polimerizasyonu, dolgu maddeleri arasında gerçekleşir. Polimerizasyon ısı veya uygun bir başlatıcı ile başlatılır (Şekil 1.3). Polimerizasyon yöntemi, termoset ve termoplastikleri hazırlamak için sıkça kullanılan bir yöntemdir. Dolgu maddesi monomer ile birlikte ortama konulduğundan elde edilen nanokompozit genellikle dağılmış yapıdadır.

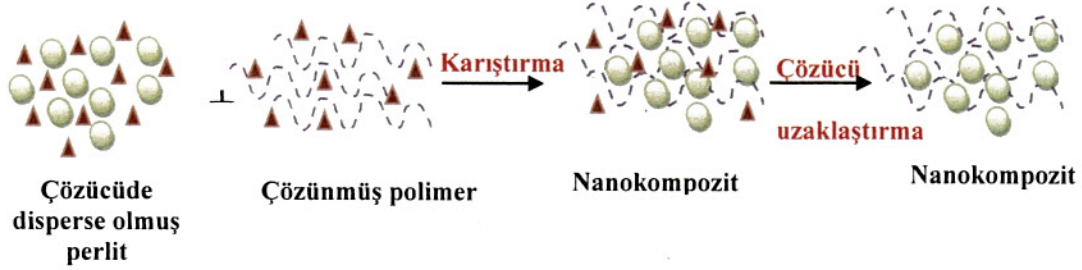


Şekil 1.3: Polimerizasyon yöntemi ile nanokompozit sentezi [18].

1.3.2 Çözücü Uzaklaştırma Yöntemi

Bu yöntemde çözücü veya çözücü karışımı nanopartikülleri disperse etmek ve polimer matrisini çözmek için kullanılır. Çözücü ve nanopartiküllerin etkileşimlerine bağlı olarak nanopartikül agregatları zayıf Van der Waals kuvvetlerinden dolayı iyi bir çözücüde dağılılabirler. Böylece polimer zincirleri nanopartikül yüzeylerinde

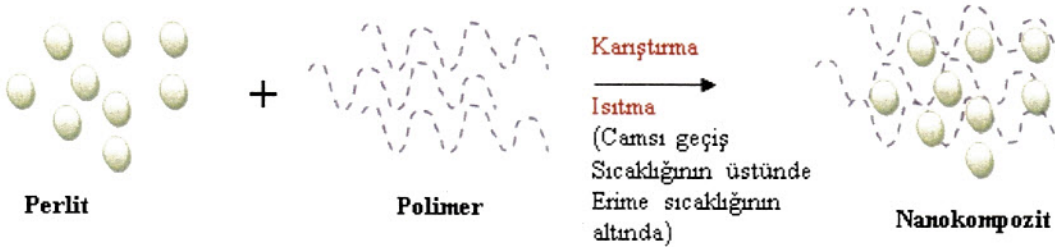
adsorplanabilirler. Çözücünün uzaklaştırılması ile homojen bir polimer karışımı elde edilebilir (Şekil 1.4). Çözücü uzaklaştırma yöntemi, suda ya da herhangi bir organik çözücüde çözünebilen polimerler için kullanılabilir.



Şekil 1.4: Çözücü uzaklaştırma yöntemi ile nanokompozit sentezi [18].

1.3.3 Eritme Yöntemi

Ortam olarak çözücü kullanımı yerine nanopartiküller doğrudan erimiş bir polimerle karıştırılır. Karışım polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki bir sıcaklıkta ısıtılıp soğutulularak sertleştirilir ve nanokompozit oluşturulur (Şekil 1.5). Eritme yöntemi, diğerlerine göre ucuz, basit ve çevre dostu olmasından dolayı özellikle ticari uygulamalarda sıklıkla tercih edilmektedir.



Şekil 1.5: Eritme yöntemine göre nanokompozit sentezi [18].

1.4 Polimerik Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

Polimerik nanokompozitlerin yapısını karakterize etmek için Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X-Işınları Kırınımı (XRD), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu; termal özelliklerini incelemek amacıyla Termogravimetre (TG) ve Diferansiyel Termogravimetre (d[TG]) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC); yüzeylerinin hidrofilik/hidrofobik özellikleri belirlemek için ise Optik Temas Açısı cihazı kullanılabilir.

1.4.1 Polimerik Nanokompozitlerin FTIR Analizi

Kırmızı ötesi ışınması, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikrodalgalar arasında bulunur ve IR Spektroskopisi yöntemi, görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin moleküler veya kimyasal gruplar tarafından soğurulmasının ölçümünü temel alan bir yöntemdir. IR Spektroskopisinin çalışma prensibi, analizi yapılan malzeme atomlarının titreşim hareketlerinden meydana gelen elektrik alan ile IR ışınının titreşiminden meydana gelen elektrik alanının uyması sonucu ışığın soğurulması ve spektrumların elde edilmesine dayanır. IR spektroskopisi ile malzemenin yapısı ve malzemenin miktarı hakkında bilgi edinilebilir, ayrıca farklı malzemelerin karşılaştırılmaları da yapılabilir [19].

1.4.2 Polimerik Nanokompozitlerin XRD Analizi

X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizleri Bragg denklemi (Eşitlik 1.1) kullanılarak özellikle kristal malzemelerin morfolojik yapılarının araştırılmasını sağlar. Cihazın çalışma prensibi, malzemenin yapısı üzerine gönderilen ışın demetlerinin yansımadan önce ve yansıldıktan sonra aynı fazda olan X-ışınları ile örgü düzlemlerinden karakteristik açılarla saçılmasına dayanır. Temel olarak, iki farklı ışın demeti, komşu kristal düzlemleri arasındaki mesafe farkı nedeniyle farklı uzunlukta yol kat ederler ve bu yol farkı, iki demeti dik çizgilerle birbirine bağlayarak gösterilebilir. Kırınımına uğramış demetler (yansımalar) Bragg yasası ile tanımlanan belirli açılarda oluşabilir. Bragg yasası,

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1.1)$$

eşitliği ile verilir.

Nanokompozitlerde; XRD deseninin bazal yansımasının yoğunluğu, şekli veya pozisyonundan yola çıkılarak nanokompozitlerin mikrokompozit yapı, aralanmış yapı ya da dağılmış yapıda olduğu belirlenebilir [19, 20].

1.4.3 Polimerik Nanokompozitlerin TG Analizi

Termogravimetri (TG) yöntemi, genellikle 25-1200°C aralığında programlı olarak arttırılan sıcaklık sonucunda maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmaların sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak ifade edilmesidir ve analiz sonucunda elde edilen sıcaklık-kütle veya zaman-kütle eğrilerine termogram denir. Cihazın çalışma prensibi, cihazda bulunan hassas bir teraziye yerleştirilen örneğin sistemde bulunan fırın sayesinde sıcaklığı istenilen sürelerde istenildiği kadar arttırılabilecek şekilde programlanıp örneğin inert bir ortamda analiz edilmesi prensibine dayanır [21].

1.4.4 Polimerik Nanokompozitlerin DSC Analizi

Moleküler hareketin ilk başladığı sıcaklık olan yumuşama sıcaklığı (T_g), polimerlerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen en önemli faktörlerden biridir. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizleri, polimerlerin ısısal geçişlerini belirlemek amacıyla sıcaklık farkı ölçümüne dayanan termal bir analiz yöntemidir. Cihazın çalışma prensibi, inert bir ortamda örneğin ve referans kalorimetrenin belirlenen sıcaklık aralığında ısıtılması ve örnekteki enerji değişim hızını ölçerek, bu ölçümü zamanın bir fonksiyonu olarak kaydetmesi temeline dayanır [23].

1.4.5 Polimerik Nanokompozitlerin Temas Açısı Ölçümü

Optik Temas Açısı cihazı, katı yüzey üzerine damlatılan bir sıvının damlatıldığı katı yüzeylerin yüzey özelliklerini belirlemede kullanılan oldukça pratik ve kullanışlı bir yöntemdir. Temas açısı yönteminde, sıvı-katı ve sıvı-sıvı ara yüzeyleri tarafından biçimlendirilen θ açısı Young Denklemi ve bu denklem ile farklı termodinamik eşitliklerin birleştirilmesi ile ölçülür. Bu açının büyüklüğü; sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvveti (kohezyon) ile katı-sıvı arasındaki çekim (adezyon kuvveti) büyüklüğüne bağlıdır. Sıvı-katı çekim kuvveti az olduğunda temas açısı büyüktür. Yüzeyler arasındaki açı 90^0 'ye yakınsa yüzey hidrofobiktir. Su damlatılan yüzeyin temas açısı yüksekse, bu yüzey hidrofobik özellik, temas açısı düşükse bu yüzey hidrofilik özellik gösterir [23, 24].

1.4.6 Polimerik Nanokompozitlerin AFM Analizi

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM); katı yada sıvı örneklerin yüzey topoğrafisini örnek ile iğne arasındaki kuvvet etkileşimi sonucu kaldırma mekanizması ile nanometre (nm) seviyesinde görüntüleyebilen bir sistemdir. AFM ile biyolojik örnekler, kaplamalar, seramikler, kompozitler, camlar, metaller, polimerler ve yarıiletkenler gibi iletken yada iletken olmayan materyallerin yüzeyleri hassas bir iğnenin yüzeyi taramasıyla, yüzeyin yüksek çözünürlüklü üç boyutlu görüntüsü elde edilir veya elektriksel yük, manyetiklik, hidrofilik gibi çeşitli özellikleri belirlenebilir [19].

1.5 Literatür Özeti

Sarı ve arkadaşları çalışmalarında genişmiş perlit/laurik asit ve genişmiş perlit/kaprik asit kompozitleri sentezlemiş, SEM ve FTIR ile karakterize etmişlerdir. DTA/TG ve DSC ölçümlerinden kompozitlerin termal kararlılık ve iletkenliklerinin arttığını, ve FTIR spektrumlarından da kompozitin oldukça iyi kimyasal kararlılığa sahip olduğunu belirlemişlerdir [25]. Karaipekli ve arkadaşları, vakum impregnation metodu ile parafin/genleşmiş perlit kompozitini sentezleyerek termal özelliklerini incelemişlerdir. Sonuçlardan parafinin genişmiş perlitin gözeneklerinde adsorplandığını ve kompozitin termal kararlılığının ve iletkenliğinin arttığını bulmuşlardır [26]. Arsalani ve Hayatifar, polianilin/perlit esaslı iletken latex kompozitleri sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Perlitin artan tane boyutu ile kompozitin elektriksel iletkenliğini azalttığını bulmuşlardır [27].

Rhim ve arkadaşları, kitosan bazlı 4 farklı tipte nanopartikül (saf montmorillonit, organomodifiye montmorillonit, nanogümüş ve Ag-zeolit) kullanarak çözücü uzaklaştırma yöntemine göre nanokompozit filmler hazırlamışlardır. XRD desenlerinden aralanma derecesini belirleyerek nanokompozit oluşumunu doğrulamışlardır. Ayrıca nanogümüşün kitosan matriksinde homojen bir şekilde disperse olduğunu gözlemlemişlerdir. Taramalı elektron mikroskopundan elde edilen fotoğraflardan bütün nanokompozitlerin, nanogümüş katkılı hariç, nanopartiküller matrikste homojen olarak dağılmıştır. Bu filmlerden özellikle gümüş içerikli olanların yüksek oranda antibakteriyel özellik gösterdiğini tespit etmişlerdir

[28]. Jayakumar ve arkadaşları, yaptıkları review çalışmasında kitin ve kitosan ile nanolif, nanopartikül ve nanomalzemelerin kullanılması ile hazırlanan nanokompozitlerin mühendislik alanında, ilaç salınımında, kanser teşhisinde ve yara örtü malzemelerinde kullanıldığını ortaya koymuşlardır [29]. Wang ve arkadaşları kitosan ile montmorillonit kilini sulu ortamda ve seyreltik asetik asit ortamında etkileştirerek nanokompozit örnekleri hazırlamışlardır. Asitli ve asitsiz ortamlarda hazırlanan bu nanokompozit örneklerini morfoloji ve özellikleri bakımından kıyaslamışlardır. XRD ve TEM sonuçlarından asitli ortamda hazırlanan kitosan nanokompozitlerinin aralanmış ve floküle olmak üzere karışık morfolojiye sahip olduğunu görmüşlerdir. Ayrıca kitosan matriksine kil eklenmesi ile termal ve mekanik özelliklerde iyileşme kaydetmişlerdir [30]. Görüldüğü üzere literatürde kitosan ve perlit ile yapılmış kompozit ve nanokompozit çalışmalarına rastlanmamaktadır.

1.6 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada kitosan matriks ve perlit dolgu maddesi olarak seçilerek çözücü uzaklaştırma yöntemi ile kitosan/perlit nanokompozitleri sentezlenmiştir. Nanokompozit sentezinde farklı yüzdelerde perlit kullanılarak artan perlit miktarı ile meydana gelen değişimin etkisi araştırılmıştır. Böylelikle üstün özelliklere sahip bir biyopolimer olan kitosanın nanokompozit sentezinde kullanılması amaçlanmıştır. Çalışmada kullanılan perlit ve nanokompozitlerin karakterizasyonunda yapısal karakterizasyon amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR-ATR) ve X-Işınları Kırınımı (XRD); perlitin tane boyutunu belirlemek amacıyla, Nano Zetasizer Cihazı, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Sentezlenen kitosan/perlit nanokompozitlerinin termal özelliklerinde meydana gelen değişimler, Termogravimetre (TG) ve Diferansiyel Termogravimetre (d[TG]) ile tayin edilmiştir. Nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve kitosan/perlit nanokompozitlerinin yüzeylerinin hidrofilik/hidrofobik özellikleri ise Optik Temas Açısı Cihazı ile belirlenmiştir. Ayrıca çalışmada nanokompozitlerin antimikrobiyal özellikleri de incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Materyal

Genleşmiş perlit, Etibank Menderes (Cumaovası) Perlit İşletmesi'nden temin edilmiş ve nano boyuta indirilerek nanokompozit sentezinde kullanılmıştır. Kabuklu yengeçlerden elde edilen kitosan (2-Amino-2-deoxy-(1→4)-β-D-glucopyranon, Poly-1,4-β-D-glucopyranosamine) ve nanokompozit sentezinde çözücü olarak kullanılan asetik asit, Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan diğer tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

2.2 Metod

Bu çalışmada biyopolimer olan kitosan ile bir silikat minerali olan perlit kullanılarak çözücü uzaklaştırma yöntemine göre nanokompozit sentezlenmiştir.

2.2.1 Çözücü Uzaklaştırma Yöntemi ile Nanokompozit Sentezi

Kitosan/perlit nanokompozitinin çözücü uzaklaştırma yöntemi ile sentezlenmesinde kitosanın tamamen çözünebileceği zayıf asidik bir çözücü olan % 1'lik asetik asit çözeltisi kullanılmıştır. Perlitin hazırlanan çözelti ortamında disperse olması sağlanmış ve daha sonra ortamdaki çözücü uzaklaştırılmıştır. Sırasıyla 0.005 g, 0.0125 g ve 0.025 g perlit tartılmış ve üzerine 100 mL % 1'lik asetik asit çözeltisi ilave edilerek hazırlanan süspansiyonlar ultrasonik banyoda 20 dakika bekletilerek belirtilen süre sonunda üzerlerine 0.5 gram kitosan ilave edilmiş ve magnetik karıştırıcıda 65 °C sıcaklıkta 5 saat süresince karıştırılmıştır. Daha sonra petri kaplarına boşaltılan % 1, % 2.5 ve % 5'lik kitosan/perlit nanokompozitleri vakumlu etüvde 50 °C'de 7 gün boyunca bekletilerek kurutulmuştur.

2.3 Karakterizasyon

Perlit ve kitosan kullanılarak sentezlenen nanokompozitlerin karakterizasyonu aşağıda verilen cihazlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.3.1 FTIR-ATR Analizleri

Perlit, kitosan ve kitosan/perlit nanokompozitlerinin FTIR-ATR analizleri Perkin Elmer Spektrum 100 spektrofotometresi ile 4000-650 cm^{-1} aralığında geçirgenlik modunda gerçekleştirilmiştir.

2.3.2 XRD Analizleri

Perlit, kitosan ve kitosan/perlit nanokompozitlerinin XRD analizleri Analytical Philips X'Pert-Pro X-ray difraktometre cihazı ile oda sıcaklığında 30 mA ve 40 kV'de gerçekleştirilmiştir. Perlit için 2°/dk tarama hızında 5-50° aralığında ve kitosan ve kitosan/perlit nanokompozitleri için 2°/dk tarama hızında 5-80° aralığında ölüm alınmıştır.

2.3.3 TG Analizleri

Perlit, kitosan ve kitosan/perlit nanokompozitlerinin termogravimetrik analizleri Perkin Elmer Diamond simultane DTA/TG analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analizler perlit için dakikada 20 °C'lik sıcaklık artışları ile 30-1200°C sıcaklık aralığında ve azot atmosferinde, kitosan ve kitosan/perlit nanokompozitleri için dakikada 10 °C'lik sıcaklık artışları ile 30-550 °C sıcaklık aralığında ve azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Perlit için seramik kaplar kullanılırken kitosan ve nanokompozitleri için tek kullanımlık alüminyum kaplar tercih edilmiştir.

2.3.4 AFM Analizi

Kitosan ve kitosan/perlit nanokompozit örneklerinin atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri Nanosurf Easy Scan 2 STM marka AFM cihazı ile incelenmiştir. AFM ölçümleri 40 mV sabit genlik ile “tapping” mod probu (48 N/m alan 190 kHz frekans) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. AFM ile 512*512 piksel kalitede alınan kitosan/perlit nanokompozit görüntülerinde, nano perlit taneciklerinin büyüklükleri yükseklik baz alınarak belirlenmiştir.

2.3.5 Partikül Boyutu Analizi

Perlitin partikül boyutu analizleri, Malvern marka Nano Zetasizer cihazı ile cam küvet kullanılarak otomatik modda gerçekleştirilmiştir. Tanecik boyutunu belirlemek için gerçekleştirilen ölçümlerde perlit tanecikleri saf su içerisinde disperse edilmiştir. Elde edilen sonuç için analiz 3 kez tekrarlanmıştır.

2.3.6 TEM Analizi

Perlit örneklerinin geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri yüksek geçirgenlikli FEI Tecnai G2 F30 marka geçirimli elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karbon grid üzerinde hazırlanan perlit örneklerinin görüntüleri alınmış ve cihazda partikül boyutu ve morfolojisi incelenmiştir.

2.3.7 DSC Analizleri

Kitosan ve kitosan/perlit nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklığını belirlemek için yapılan analizler, Perkin Elmer Diamond DSC 4000 cihazı kullanılarak 10 °C'lik sıcaklık artışları ile 25-200 °C sıcaklık aralığında ve azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

2.3.8 Temas Açısı Ölçüm Analizi

Kitosan ve kitosan/perlit nanokompozitlerinin temas açısı ölçümleri Attension Theta Lite cihazı ile tek bir damla için belirli zaman aralıklarında, normal modda $\pm 1^\circ$ hassasiyetle saniyede 15-20 kayıt alınarak ve örnek yüzeyine mikro şırınga içerisindeki saf su damlatılarak gerçekleştirilmiştir.

2.3.9 Antimikrobiyal Aktivite Testi

Antimikrobiyal analizler gram negatif bir bakteri olan *Escherichia coli* (ATCC-8739) ve gram pozitif bir bakteri olan *Staphylococcus aureus*'a (ATCC-6538) karşı uygulanmıştır. Bakteri stok kültürlerinin gelişmesi için triptik soy (TS) agar besiyeri kullanılmıştır. Film şeklinde elde edilen nanokompozitler, hazır olarak temin edilen besiyerlere (TS), disk difüzyon yöntemi ile uygulama yapılmıştır. Disk difüzyon yöntemi sonucu mikrometre ile inhibisyon bölgeleri ölçülerek nanokompozitlerin antimikrobiyal özellikleri belirlenmiştir [31].

3. BULGULAR

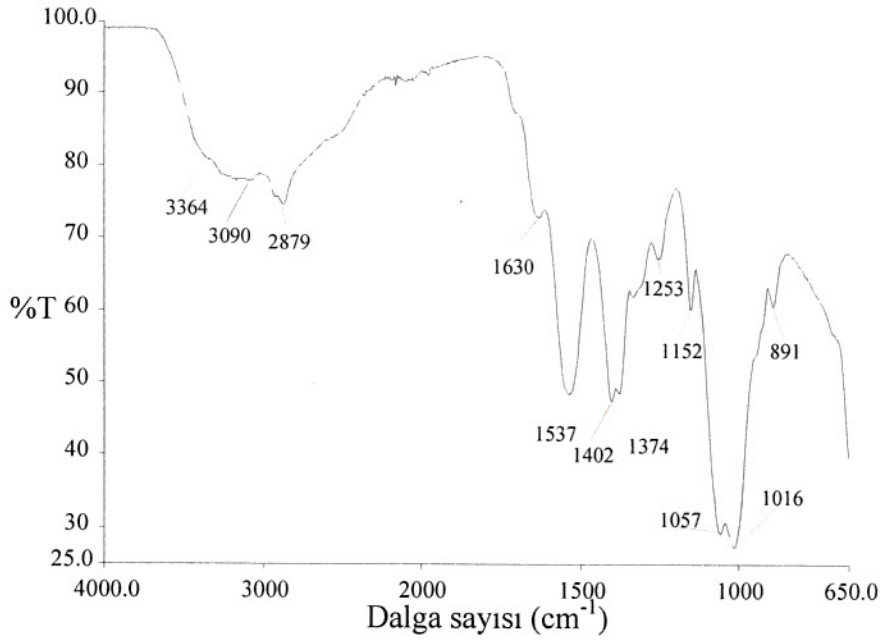
Çalışmada dolgu maddesi olarak kullanılan nano perlitin ve nano perlit ile hazırlanan kitosan nanokompozitlerinin karakterizasyonuna ait deneysel veriler aşağıda verilmektedir.

3.1 Perlitin Karakterizasyonu

Nano boyuta getirilmiş perlit örnekleri FTIR-ATR, XRD, TG, partikül boyutu analizi, TEM ve AFM cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu karakterizasyona ait bulgular aşağıda sırasıyla verilmektedir.

3.1.1 FTIR-ATR Analizi

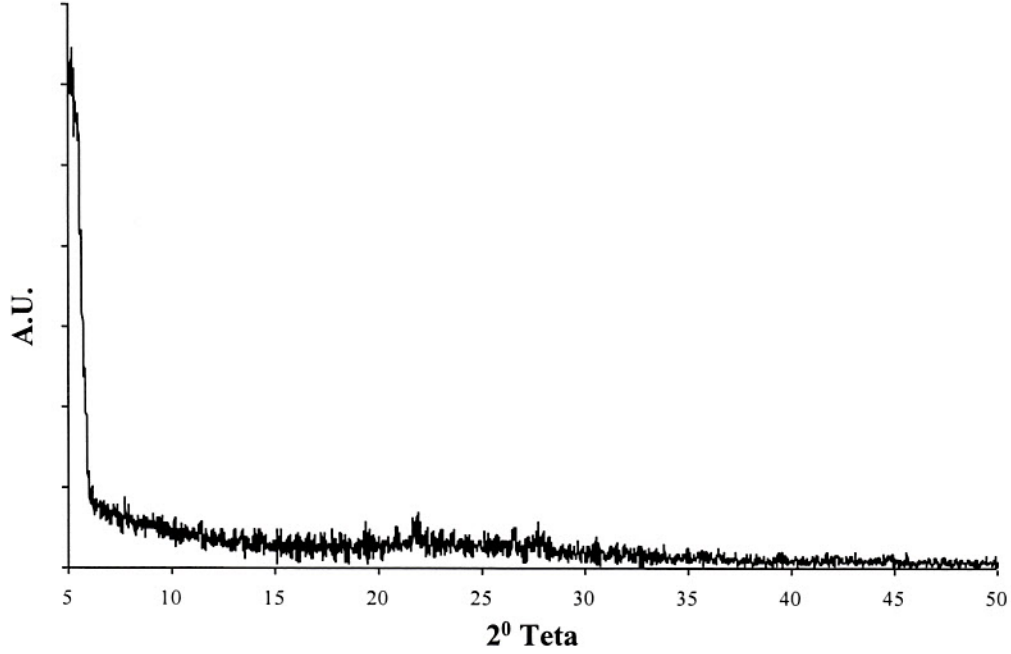
Nano perlite ait FTIR-ATR spektrumu, Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1: Nano perlite ait FTIR-ATR spektrumu.

3.1.2 XRD Analizi

Nano perlite ait XRD deseni, Şekil 3.2’de verilmiştir. Nano perlite ait XRD deseninden elde edilen veriler ise Tablo 3.1’de gösterilmektedir.



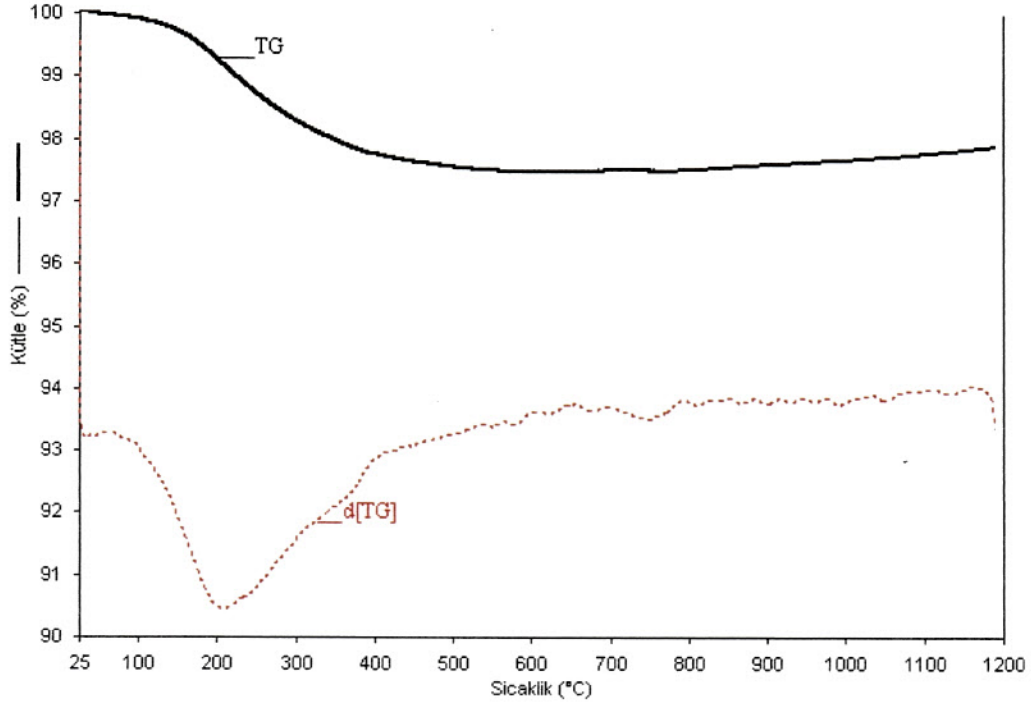
Şekil 3.2: Nano perlite ait XRD deseni.

Tablo 3.1: Nano perlitin XRD analizlerinden elde edilen veriler.

Pozisyon [°2Th.]	Yükseklik [cts]	FWHM [°2Th.]	d-uzaklığı [Å]	Rel. Int. [%]
21.8324	10.31	0.3840	4.06763	4.98
26.5307	9.96	0.2880	3.35699	4.81
27.7027	6.42	0.7680	3.21757	3.10
29.9452	4.16	0.1440	2.98153	2.01
30.5272	12.26	0.0720	2.92600	5.92
30.6679	8.20	0.0480	2.91290	3.96
32.7615	6.86	0.0720	2.73137	3.31

3.1.3 TG Analizi

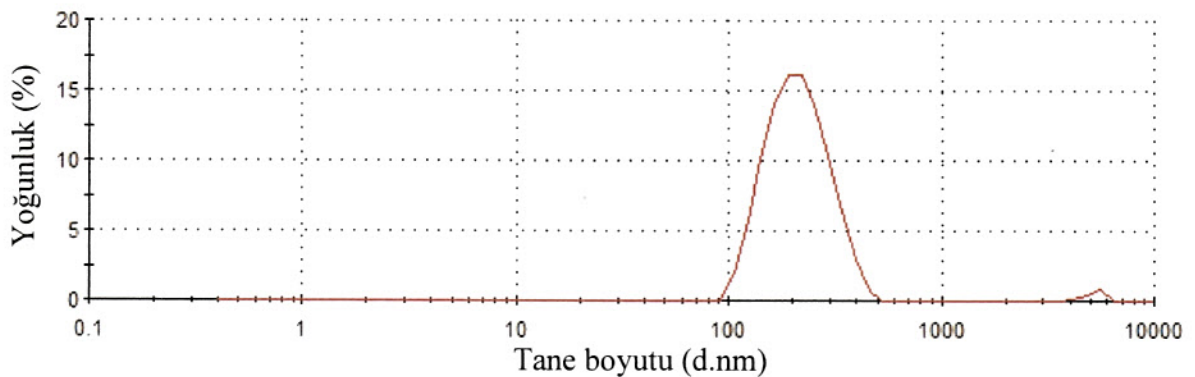
Azot atmosferinde termal gravimetrik analizi yapılan nano perlite ait TG ve d[TG] termogramları, Şekil 3.3'te verilmektedir.



Şekil 3.3: Nano perlite ait TG ve d[TG] termogramları.

3.1.4 Partikül Boyutu Analizi

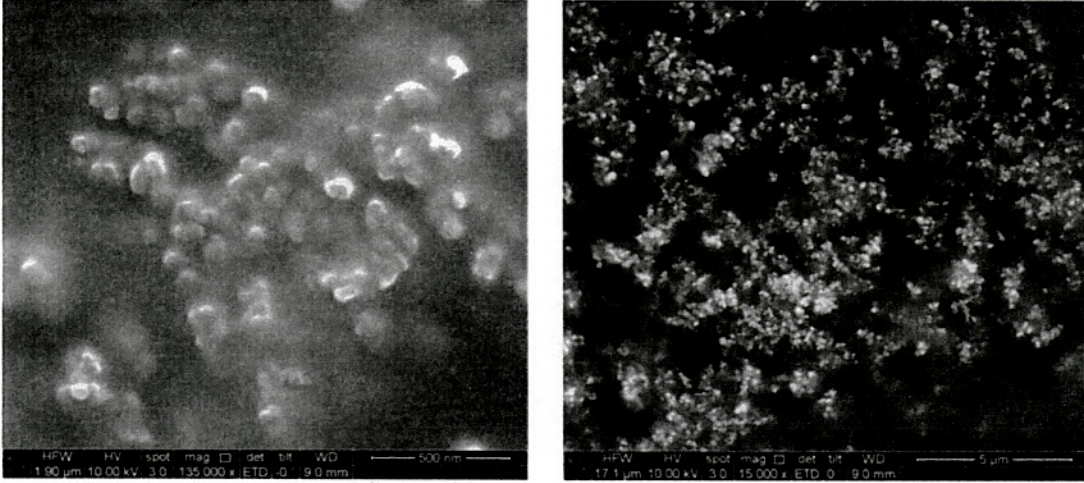
Ultrasonik banyoda saf su içerisinde belirli bir süre disperse edilen perlit örneklerinin partikül boyut analizi 3 kez tekrarlanarak gerçekleştirilmiştir. Nano perlitin partikül boyutuna ait elde edilen grafik, Şekil 3.4'te verilmektedir.



Şekil 3.4: Nanoperlit taneciklerinin tane boyutu dağılım eğrisi.

3.1.5 TEM Analizi

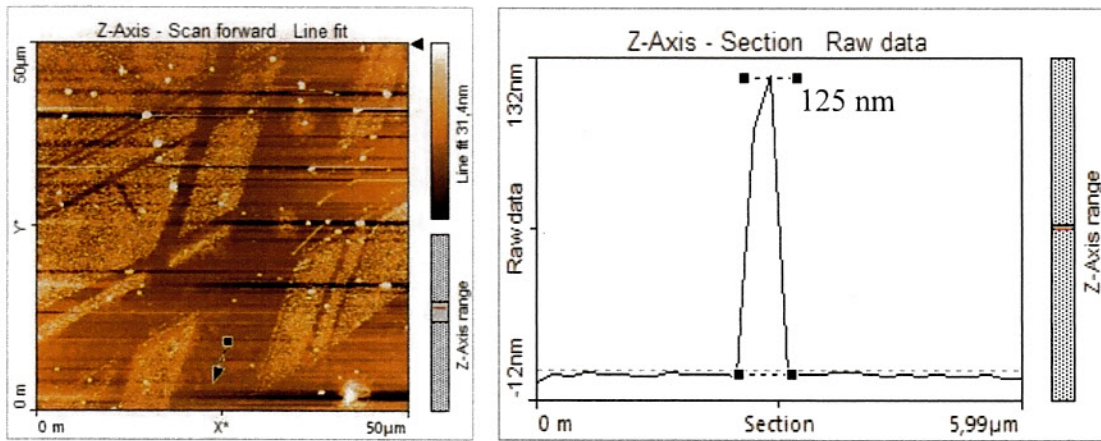
Nano perlit taneciklerinin 15000 ve 135000 büyütmedeki, 10 kV'deki TEM görüntüleri, Şekil 3.5'te verilmektedir.



Şekil 3.5: Nano perlit taneciklerinin TEM görüntüsü.

3.1.6 AFM Analizi

40 mV sabit genlik ile “tapping” mod probu (48 N/m alan 190 kHz frekans) kullanılarak gerçekleştirilen ve yükseklik baz alınarak belirlenen perlit taneciklerinin büyüklüğü ve AFM görüntüsü, Şekil 3.6'da verilmiştir.



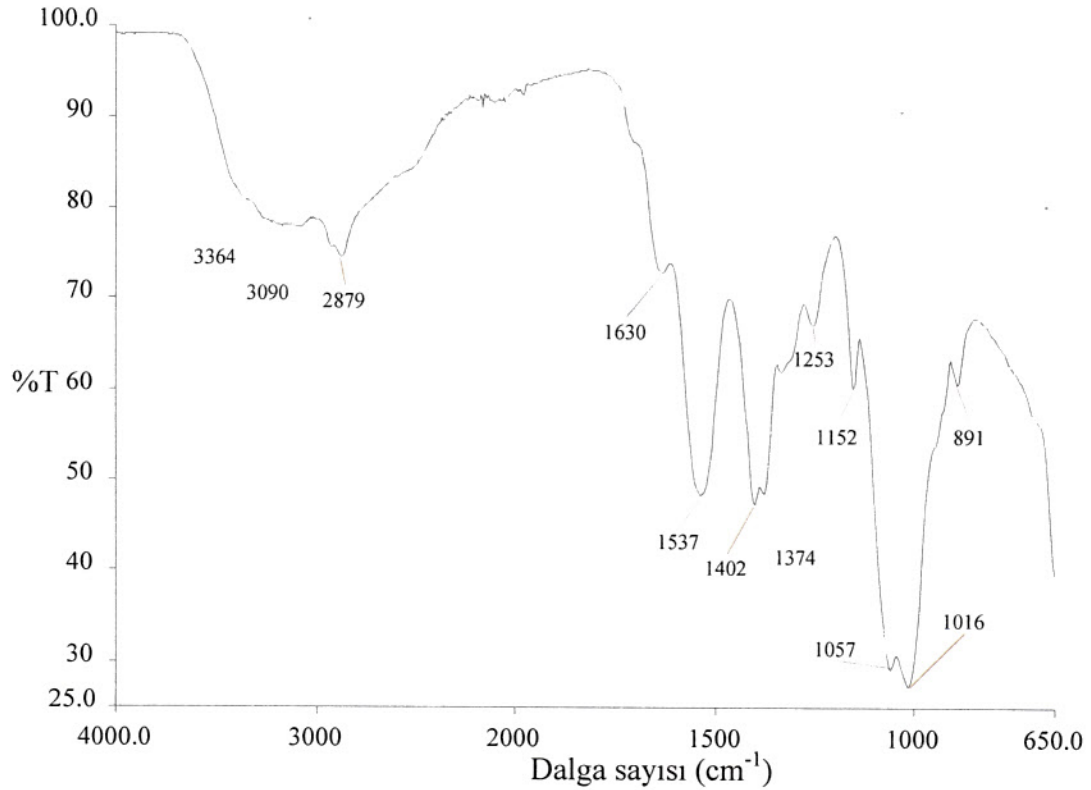
Şekil 3.6: Nano perlit taneciklerine ait AFM görüntüsü.

3.2 Kitosan/Perlit Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

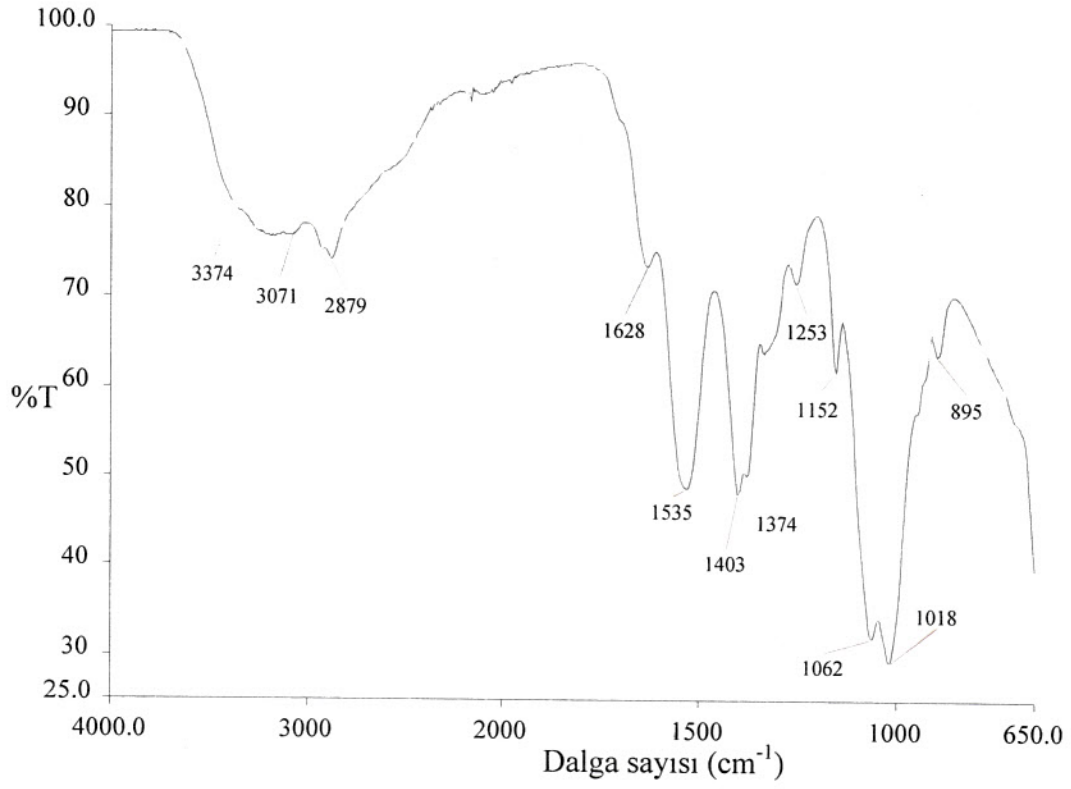
Kitosan/perlit nanokompozitleri FTIR-ATR, XRD, TG, DSC ve AFM cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca nanokompozitlerin antimikrobiyal aktivite testi çalışmaları da yapılmıştır. Bu karakterizasyonlara ait bulgular aşağıda sırasıyla verilmektedir.

3.2.1 FTIR-ATR Analizleri

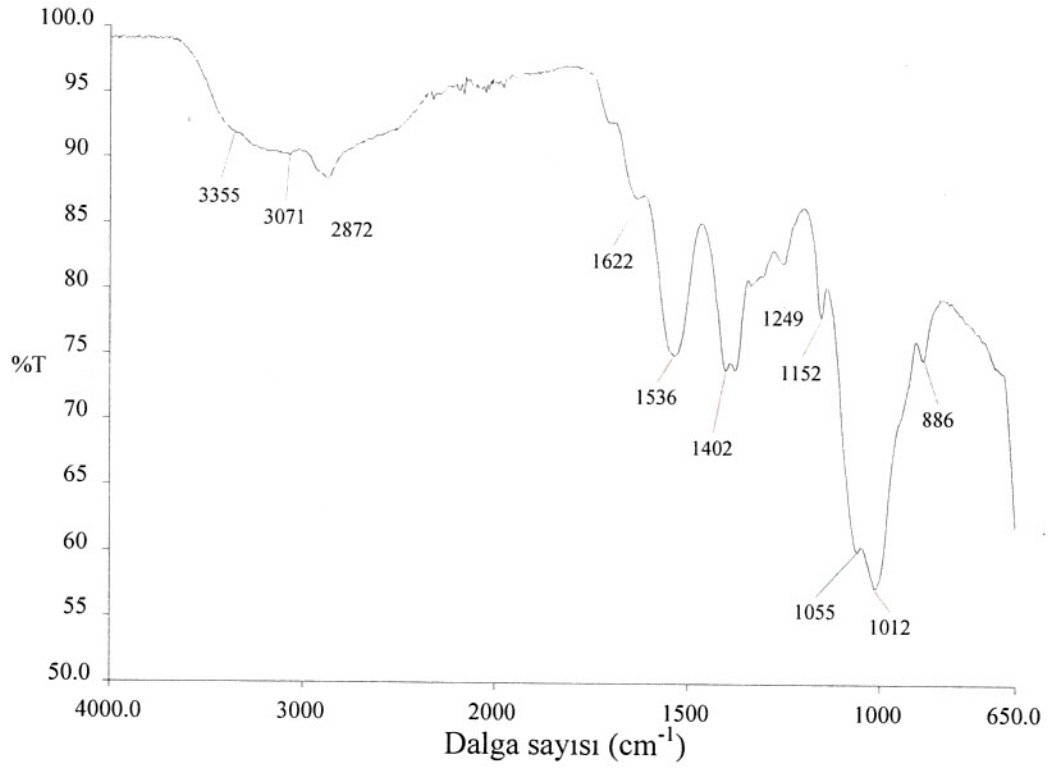
Nano perlit ile farklı oranlarda hazırlanan kitosan/perlit nanokompozitlerinin 4000-650 cm^{-1} aralığında alınan FTIR-ATR spektrumları, Şekil 3.7-Şekil 3.10'da verilmektedir.



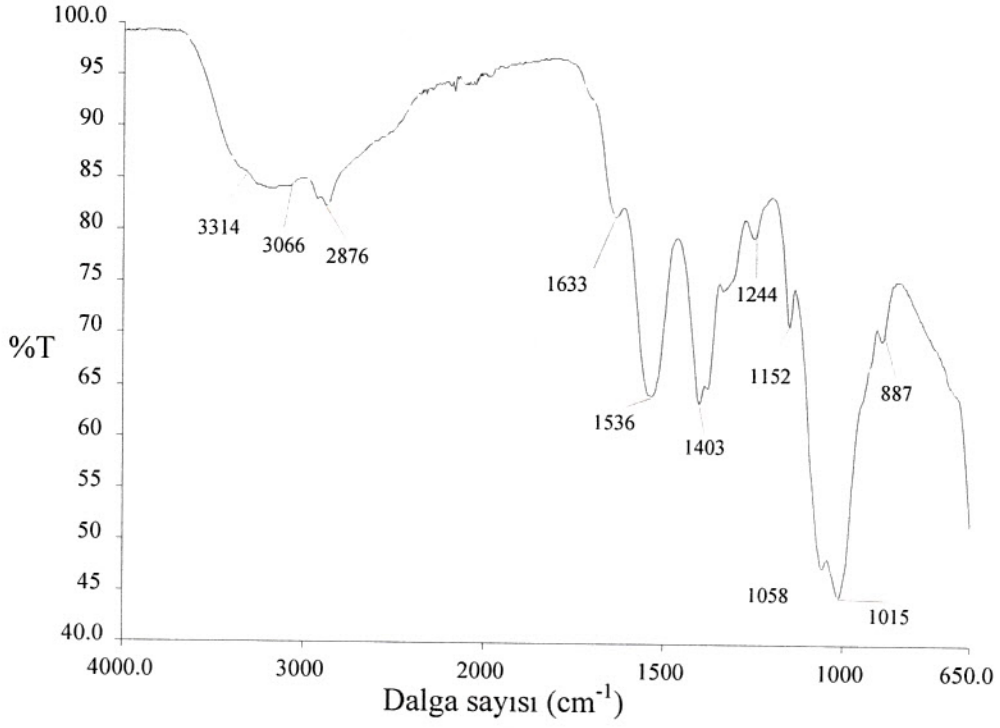
Şekil 3.7: Kitosana ait FTIR-ATR spektrumu.



Şekil 3.8: Kitosan/perlit (% 1) nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.



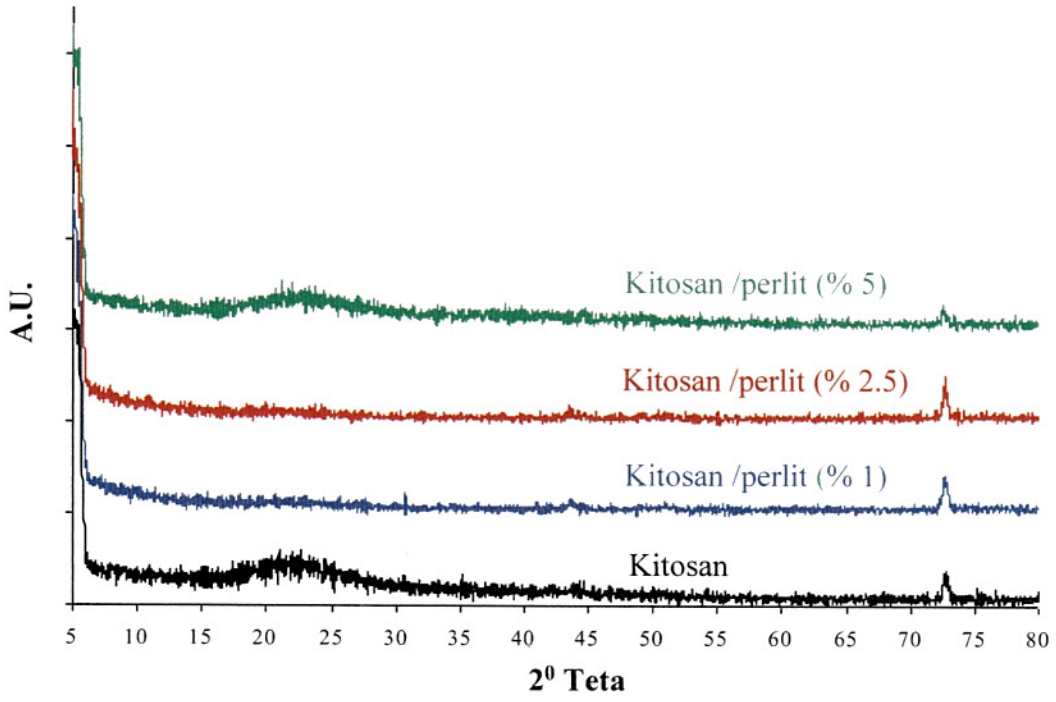
Şekil 3.9: Kitosan/perlit (% 2.5) nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.



Şekil 3.10: Kitosan/perlit (% 5) nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.

3.2.2 XRD Analizleri

Kitosan ve çözücü uzaklaştırma yöntemi ile sentezlenen kitosan/perlit nanokompozitlerinin XRD desenleri, Şekil 3.11'de verilmektedir. Bu desenlerden elde edilen veriler ise Tablo 3.2-3.5'te gösterilmektedir.



Şekil 3.11: Kitosan/perlit nanokompozitlerine ait XRD desenleri.

Tablo 3.2: Kitosanın XRD analizlerinden elde edilen veriler.

Pos. [$^{\circ}2\text{Th.}$]	Height [cts]	FWHM [$^{\circ}2\text{Th.}$]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]
35.1352	15.16	0.0720	2.55209	8.22
35.3225	11.01	0.0960	2.53898	5.97
38.5508	4.25	0.1200	2.33347	2.31
57.5083	7.78	0.1440	1.60128	4.22
62.0722	7.69	0.1200	1.49405	4.17
64.0873	5.39	0.1440	1.45185	2.93
72.6728	24.41	0.6720	1.30003	13.24
76.6307	6.63	0.2400	1.24244	3.60

Tablo 3.3: Kitosan/perlit (% 1) nanokompozitine ait XRD analizlerinden elde edilen veriler.

Pos. [$^{\circ}2\text{Th.}$]	Height [cts]	FWHM [$^{\circ}2\text{Th.}$]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]
27.4140	7.70	0.0480	3.25079	3.14
27.6890	10.88	0.0480	3.21913	4.44
30.7880	13.44	0.0720	2.90181	5.48
41.7313	7.90	0.1200	2.16268	3.22
43.7675	6.99	0.5760	2.06667	2.85
72.7733	33.32	0.4800	1.29848	13.59

Tablo 3.4: Kitosan/perlit (% 2,5) nanokompozitine ait XRD analizlerinden elde edilen veriler.

Pos. [$^{\circ}2\text{Th.}$]	Height [cts]	FWHM [$^{\circ}2\text{Th.}$]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]
23.2703	9.01	0.0480	3.81943	5.33
32.0462	7.40	0.0720	2.79069	4.38
37.2112	6.59	0.0720	2.41434	3.90
38.3261	6.24	0.1200	2.34663	3.69
55.0310	10.07	0.0480	1.66735	5.96
72.8413	31.30	0.3360	1.29744	18.53
79.2558	5.51	0.2400	1.20775	3.26

Tablo 3.5: Kitosan/perlit (% 5) nanokompozitine ait XRD analizlerinden elde edilen veriler.

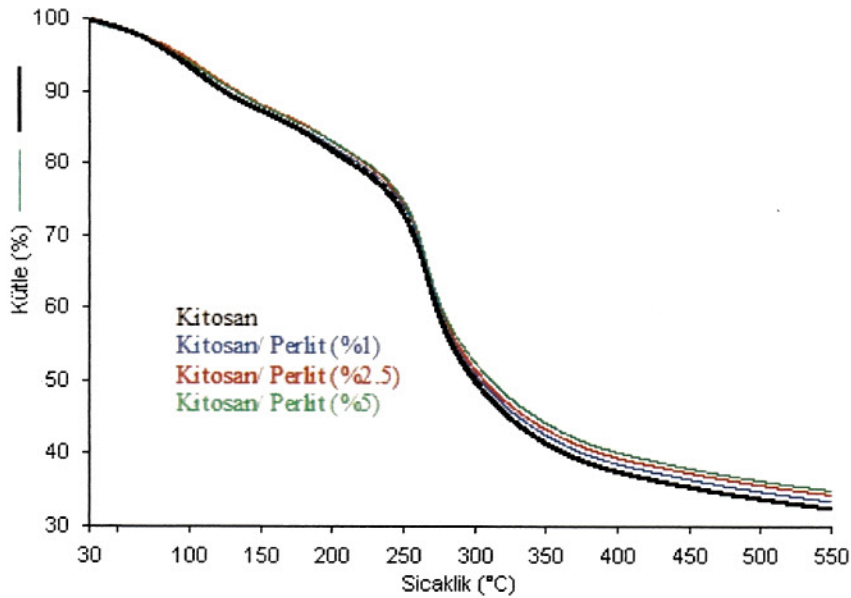
Pos. [$^{\circ}2\text{Th.}$]	Height [cts]	FWHM [$^{\circ}2\text{Th.}$]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]
33.1243	6.63	0.1200	2.70228	3.29
33.2682	12.29	0.0720	2.69092	6.10
35.4075	7.31	0.1440	2.53309	3.63
48.7156	6.81	0.1200	1.86769	3.38
63.0521	6.86	0.2400	1.47317	3.40
72.6071	17.89	0.1440	1.30104	8.88
78.5130	6.04	0.1200	1.21730	3.00

3.2.3 TG Analizleri

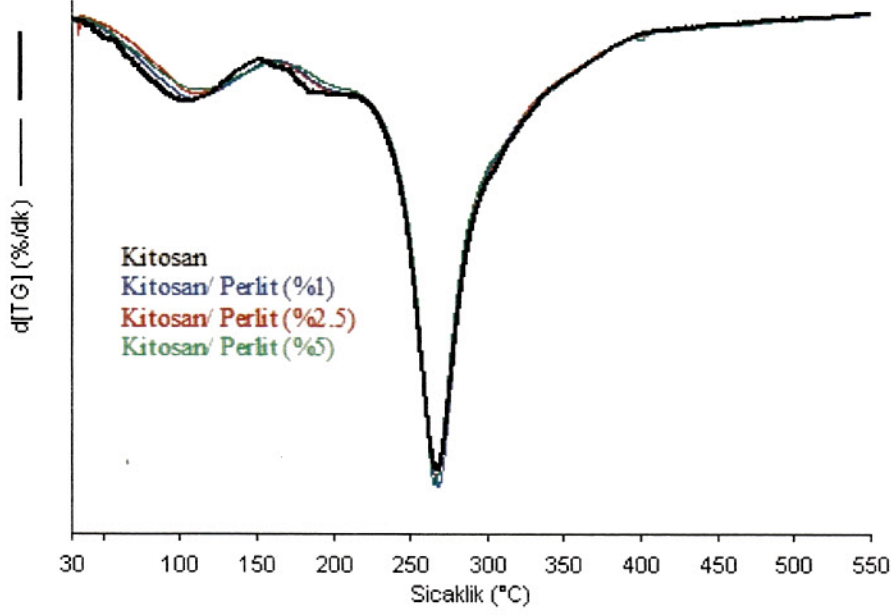
Kitosan ve kitosan/perlit nanokompozitlerinin termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla termal gravimetrik analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda kitosan ve kitosan/perlit nanokompozitlerine ait TG termogramları, Şekil 3.12’de ve d[TG] termogramları, Şekil 3.13’te verilmektedir. Ayrıca bu eğrilerden elde edilen veriler, Tablo 3.6’da belirtilmektedir. Tabloda verilen T_x değerleri % x’lik kütle kaybının olduğu sıcaklık değerlerini ifade etmektedir.

Tablo 3.6: Kitosan/perlit nanokompozitlerine ait TG termogramlarından elde edilen veriler.

Örnekler	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₃₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	Rezidü (%)
Kitosan	75	111	261	307	84	280	32.5
Kitosan/perlit (%1)	90	126	260	304	111	268	33.5
Kitosan/perlit (% 2.5)	95	133	260	307	112	267	34.4
Kitosan/perlit (% 5)	92	132	261	312	118	265	35



Şekil 3.12: Kitosan/perlit nanokompozitlerine ait TG termogramları.



Şekil 3.13: Kitosan/perlit nanokompozitlerine ait d[TG] termogramları.

3.2.4 DSC Analizleri

Kitosan ve kitosan/perlit nanokompozitlerinin camı geçiş sıcaklıklarının (T_g) belirlenmesi amacıyla diferansiyel taramalı kalorimetre analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda kitosan ve kitosan/perlit nanokompozitlerine ait T_g değerleri, Tablo 3.7’de verilmektedir.

Tablo 3.7: Kitosan/perlit nanokompozitlerine ait T_g değerleri.

Örnekler	T_g (°C)
Kitosan	57
Kitosan/perlit (% 1)	70
Kitosan/perlit (% 2.5)	76
Kitosan/perlit (% 5)	97

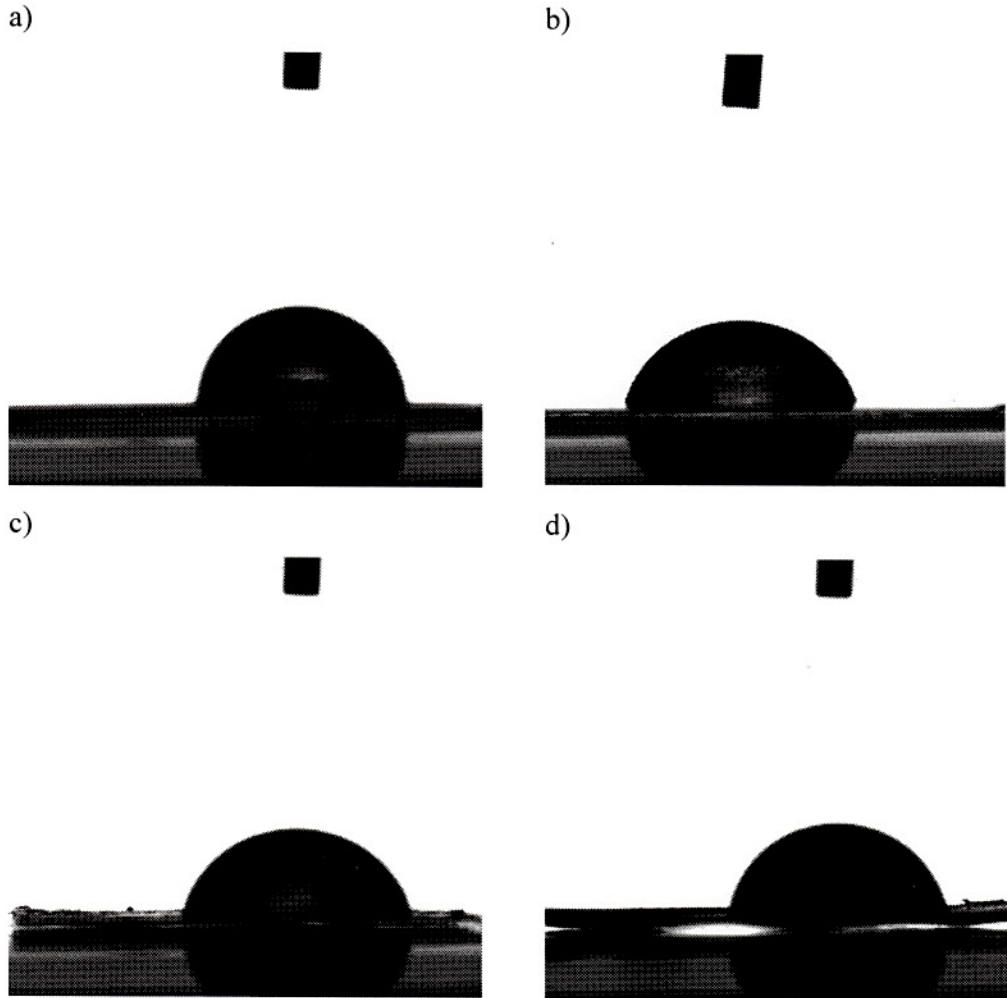
3.2.5 Temas Açısı Ölçüm Analizleri

Kitosan ve kitosan/perlit nanokompozitlerinin optik temas açısı ölçümlerinin sonuçları, Tablo 3.8’de ve optik temas açısı fotoğrafları, Şekil 3.14’te verilmiştir. Bu

sonuçlardan yola çıkarak nanokompozitlerin hidrofilik-hidrofobik özellikleri incelenmiştir.

Tablo 3.8: Kitosan ve kitosan/perlit nanokompozitlerine ait temas açısı ölçüm sonuçları.

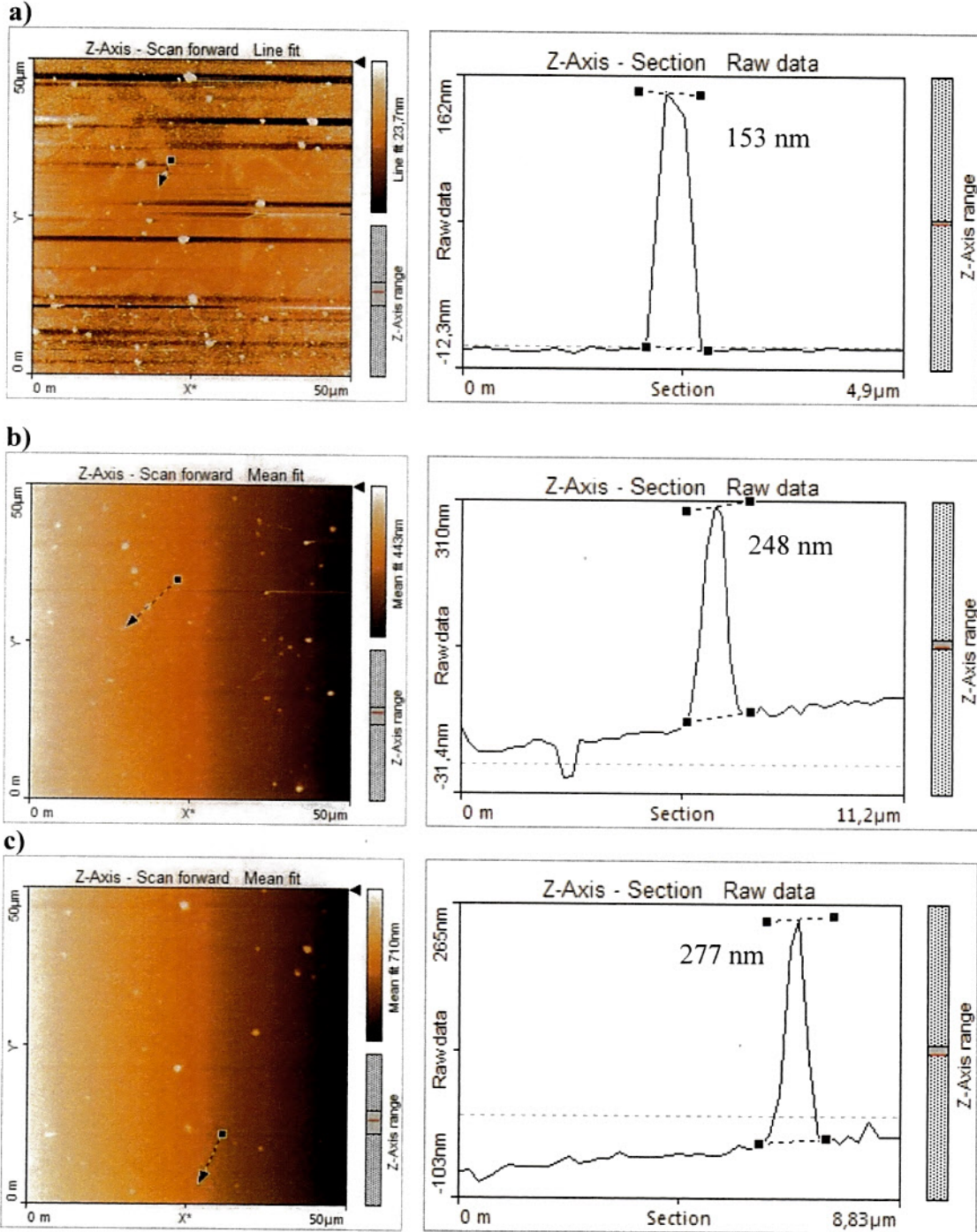
Örnekler	Optik Temas Açısı
Kitosan	91.49
Kitosan/perlit (% 1)	84.72
Kitosan/perlit (% 2.5)	82.82
Kitosan/perlit (% 5)	79.32



Şekil 3.14: a) Kitosan, b) Kitosan/perlit (% 1), c) Kitosan/perlit (% 2.5) ve d) Kitosan/perlit (% 5) nanokompozitlerine ait optik temas açısı fotoğrafları.

3.2.6 AFM Analizleri

Kitosan/perlit nanokompozitlerinin AFM görüntüleri, Şekil 3.15'te ve bu görüntülerden yükseklik baz alınarak belirlenen perlit taneciklerinin boyutları, Tablo 3.9'da verilmektedir.



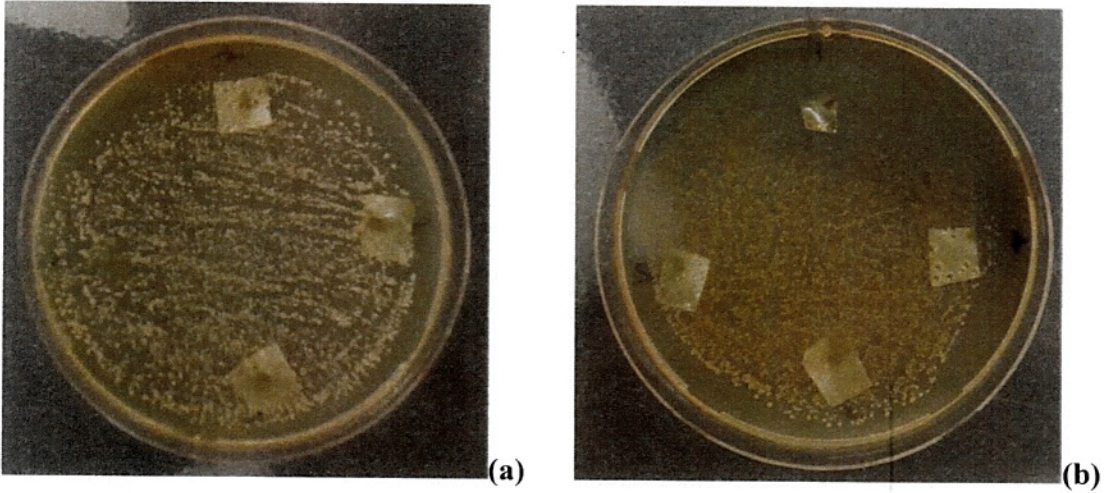
Şekil 3.15: a) Kitosan/perlit (% 1), b) Kitosan/perlit (% 2.5) ve c) Kitosan/perlit (% 5) nanokompozitlerine ait AFM görüntüleri.

Tablo 3.9: Kitosan/perlit nanokompozitlerinin tanecik boyutlarına ait veriler.

Örnekler	Tanecik Boyutları
Kitosan/perlit (% 1)	153 nm
Kitosan/perlit (% 2.5)	248 nm
Kitosan/perlit (% 5)	277 nm

3.2.7 Antimikrobiyal Aktivite Testi

Şekil 3.16'da çözücü uzaklaştırma yöntemi kullanılarak hazırlanan kitosan/perlit nanokompozitlerinin antimikrobiyal aktivite görüntüleri verilmektedir.



Şekil 3.16: Kitosan/perlit nanokompozitlerinin (a) *Escherichia coli* ve (b) *Staphylococcus aureus* ile antimikrobiyal aktivite görüntüleri.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu bölümde dolgu maddesi olarak kullanılan nano perlitin ve nano perlit ile hazırlanan kitosan nanokompozitlerinin karakterizasyonuna ait sonuçlar tartışılmaktadır.

4.1 Perlitin Karakterizasyonu

Dolgu maddesi olarak kullanılan nano perlitin karakterizasyonu, FTIR-ATR, XRD, TG, Nanozetasizer, TEM ve AFM cihazları ile analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde bulgular bölümünde verilen karakterizasyona ait şekil ve tablolar yorumlanmaktadır.

4.1.1 FTIR-ATR Analizi

Literatürde perlitin FTIR spektrumunda $3600-3300\text{ cm}^{-1}$ arasında bir geniş band gözlenmiştir ve bu band, yüzeydeki $-OH$ grupları ile ilişkilendirilmiştir. Bu çalışmada, nano perlit kullanılmadan önce etüvde bekletildiğinden yüzey suyundan uzaklaştırılmış ve FTIR-ATR spektrumunda bu banta rastlanmamıştır. $Si-OH$ ve yüzeye adsorbe su moleküllerinin band genişliği güçlü hidrojen bağı varlığını belirtir [32]. 1633 cm^{-1} 'de çıkan güçlü pik su molekülünün eğilme titreşimleri ($\delta O-H$) ile ilişkilendirilir [33]. Bu çalışmada Şekil 3.1'den de görüldüğü gibi $-OH$ eğilme titreşimlerine ait bu pik 1628 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Literatürde 802 cm^{-1} bölgesinde, bu çalışmada ise 782 cm^{-1} civarında $Si-O-Si$ simetrik gerilme titreşimleri gözlenmektedir [34, 35]. Perlit için çeşitli frekanslarda gözlenen IR bandları ve dalga sayısı Tablo 4.1'de özetlenmiştir.

Tablo 4.1: Perlit için çeşitli frakanslarda gözlenen IR bandları ve dalga sayısı [36].

Atfedilen pikler	Dalga Sayısı (cm⁻¹)
Si-O-Si simetrik gerilme titreşimleri	802
Si-O-Si asimetrik gerilme titreşimleri	1030
-OH eğilme titreşimleri	1632
-OH gerilme titreşimleri	3618

4.1.2 XRD Analizi

Şekil 3.2, perlitin X-ışını kırınım desenini ve Tablo 3.1 ise bu desenden elde edilen verileri göstermektedir. Desenden de görüldüğü gibi herhangi bir kristal yapının olmadığı $2\theta=27.642^\circ$ değerinde bir pikin gözleendiği ve bu pikin karakteristik olduğu söylenebilir. Kitosan nanokompozit oluşumlarında bu pik değerlendirilecektir.

4.1.3 TG Analizi

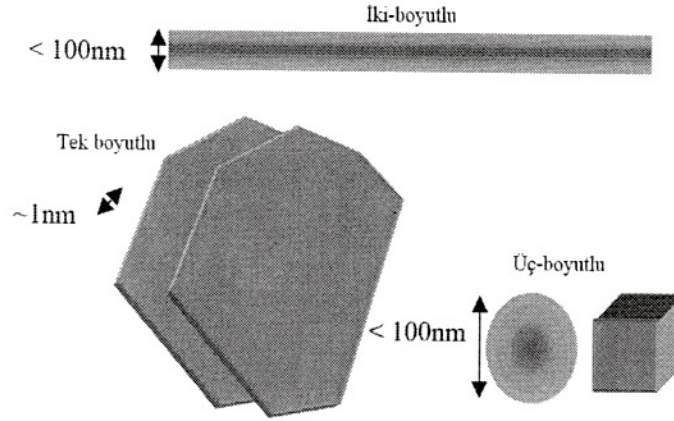
Perlite ait Şekil 3.3'deki TG ve d[TG] eğrilerine bakıldığında 25-1200 °C sıcaklık aralığında perlitin termal olarak kararlı davrandığını, bu sıcaklık sonunda yaklaşık % 98'lik bir rezidünün kaldığı ve bu, % 2'lik kütle kaybının 211 °C civarında meydana geldiği görülmektedir. Yine 100 °C'den önce herhangi bir pikin olmaması ve bir kütle kaybının meydana gelmemesi, perlitte yüzey suyunun bulunmadığını göstermektedir.

4.1.4 Partikül Boyut Analizi

Ultrasonik banyoda saf su içerisinde belli süre tutulduktan sonra alınan perlit örneklerinin partikül boyut analizi 3 kez tekrarlanarak yapılmış ve ortalaması 210 nm bulunmuştur. Bu analize ait grafik, Şekil 3.4'te verilmektedir. Bu durum bize perlit örneklerinin nano yapıda olduğunu göstermektedir. Bu durumu, Şekil 3.5'deki TEM fotoğrafları da doğrulamaktadır.

4.1.5 TEM Analizi

Şekil 4.1, nano boyutlu dolgu maddelerinin morfolojilerini göstermektedir. Bu şekilden görüldüğü gibi dolgu maddelerinin en az bir boyutunun nanometre düzeyinde olması, nano boyutlu dolgu maddesi olması için yeterlidir. Nano perlitte ait TEM fotoğrafları, Şekil 3.5’de verilmektedir. Perlitin nano boyutta ve küresel bir şekilde olduğu bu fotoğraflardan görülmektedir. Bu çalışmada kullanılan perlit üç boyutlu, küresel bir dolgu maddesidir. Nanokompozit oluşumu ile bu partiküllerin matriks içinde disperse olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.1: Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi [37].

4.1.6 AFM Analizi

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizi, atomik boyutlara kadar sivriltilmiş bir iğne ucu yardımı ile malzemelerin yüzey morfolojisi hakkında üç boyutlu ve yüksek çözünürlükte görüntülenme sağlar. Şekil 3.6’da mika yüzeyine damlatılan perlitin AFM görüntüsünde perlit taneciklerinin büyüklüğü yükseklik baz alınarak 125 nm olarak belirlenmiştir. Nano perlit tanecikleri için bu sonuçlar TEM görüntülerini doğrulamaktadır.

4.2 Kitosan/Perlit Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

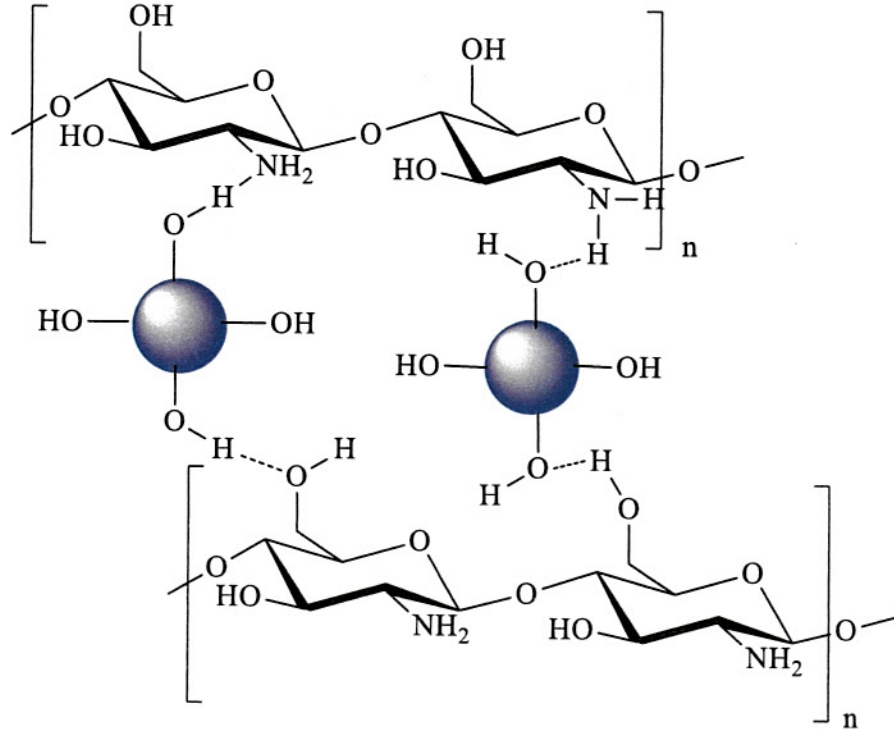
Dolgu maddesinin perlit ve matriksin ise kitosan olarak kullanıldığı ve çözücü uzaklaştırma yöntemiyle hazırlanan % 1, % 2.5 ve % 5 oranlarında dolgu

maddesi içeren kitosan/perlit nanokompozitlerinin karakterizasyonu sırasıyla, FTIR-ATR, XRD, TG, DSC, temas açısı ölçümü ve AFM analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca nanokompozitlerin antimikrobiyal özellikleri de incelenmiştir.

4.2.1 FTIR-ATR Analizleri

Şekil 3.7-3.10, kitosan ve perlit dolgulu kitosan nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumlarını göstermektedir. Kitosana ait spektruma bakıldığında 3352 ve 3180 cm^{-1} 'de çıkan band -OH gruplarının gerilme titreşimlerine, 2879 cm^{-1} 'de çıkan band alifatik -CH- gerilme titreşimlerine, 1537 cm^{-1} 'de çıkan band C-N tekli bağ titreşimine, 1016 cm^{-1} 'de çıkan band C-O tekli bağ titreşimlerine aittir. Nanokompozit oluşumlarına ait spektrumlar değerlendirilirken bu bandlar dikkate alınacaktır. Çünkü beklenen duruma perlit eklenmesiyle, matris ile dolgu maddesi arasında bir etkileşim meydana gelmesi ve bu etkileşim ile bandların yerlerinde değişiklik olmasıdır.

Kitosan/perlit nanokompozitlerine ait spektrumlara bakıldığında alifatik -CH- gerilme titreşimlerine ait 2879 cm^{-1} 'deki bandın 2872 cm^{-1} 'lere kadar kaydığını, 1537 cm^{-1} 'de çıkan C-N tekli bağ titreşimlerine ait bandın en çok 1535 cm^{-1} 'e kaydığını ve 1016 cm^{-1} 'de çıkan C-O tekli bağ titreşimlerine ait bandın sırasıyla 1018, 1012 ve 1011 cm^{-1} kaydığını görmekteyiz. Hem -NH₂ hem de -OH gerilme titreşimleri 3000-3400 cm^{-1} bandı aralığında çıkar. -OH gerilme titreşimlerine ait pik yayvan ve şiddetli olduğundan yine bu bölgede çıkan -NH₂ titreşimlerini perdeler. Ayrıca -NH₂ fonksiyonel gruplarına ait bandların rahat gözlenememesinin ikinci bir sebebi, kitosan molekülündeki -NH₂ fonksiyonel grup sayısının -OH grup sayısının yarısı kadar olmasıdır. Şekil 4.2'de, perlit ile kitosan arasındaki olası etkileşim verilmektedir. Bu etkileşim muhtemelen moleküller arasındaki hidrojen bağlarıdır. Bu hidrojen bağları nanokompozitlere ait FTIR-ATR spektrumlarındaki kaymalar dikkate alındığında, perlitteki -OH grupları ile kitosandaki -OH ve -NH₂ grupları arasında olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.2: Perlit ile kitosan arasındaki olası etkileşim.

4.2.2 XRD Analizleri

Silika içeren polimer sistemlerinin morfolojisi genellikle XRD ve TEM cihazları ile karakterize edilmektedir. Nanokompozit yapıların silikat dispersiyonun derecesinin ölçülmesi XRD ölçümleriyle mümkün olmaktadır. Mineraller karakteristik XRD piklerine sahiptirler. Nanokompozit durumunda ise bu pikler kaybolmaktadır. Alüminyum silikat bazlı olan perlit, pahalı olmaması, işledikten sonra hafif olması nedeniyle kullanılan doğal volkanik amorf bir ticari malzemedir [38]. Kitosan/perlit nanokompozitlerine ait Şekil 3.11'deki XRD desenine bakıldığında nano perlitin $2\theta=27.642^\circ$ değerindeki karakteristik pikine rastlanmamaktadır. Nanokompozitlere ait desenlerin tamamen kitosana ait desene benzemesi nedeniyle perlitin, kitosan içerisinde kümeleşme göstermediği ve homojen bir şekilde disperse olduğunu söylemek mümkündür.

4.2.3 TG ve DSC Analizleri

Kitosan ve nanokompozitlerine ait Şekil 3.12 ve 3.13'teki termogramlara ve termal analizden elde edilen verileri içeren Tablo 3.2'ye bakıldığında genel olarak tüm T_x değerlerinin ve T_{max1} değerlerinin arttığını söyleyebiliriz. Özellikle başlangıç bozunma sıcaklıklarını içeren T_5 ve T_{10} sıcaklıkları yaklaşık 20 °C' ye kadar bir iyileşme göstermiştir. Ayrıca nanokompozitlerin perlit içermesinden dolayı kitosan ile kıyaslandığında rezidü miktarları fazladır. Hong ve arkadaşları, kitinden sentezledikleri kitosanın farklı sıcaklıklardaki bozunmasını ve kinetiğini incelemiştir. Yaptıkları çalışmada kitosanın tek basamakta bozunduğunu, dakikada 10 °C'lik tarama hızıyla gerçekleştirdikleri analizde başlangıç bozunma sıcaklığını 326.8 °C, T_{max} değerini 355.2 °C ve son bozunma sıcaklığını 369.7 °C olarak kaydetmişlerdir [39]. Tablo 3.7, nanokompozitlerin DSC analizlerinden elde edilen verileri göstermektedir. Kitosan matriksine perlitin eklenmesiyle camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerlerinin arttığı dolayısıyla nanokompozitlerin termal kararlılığının arttığı açıktır.

4.2.4 Temas Açısı Ölçüm Analizleri

Temas açısı ölçüm analizlerine ait Şekil 3.14'teki fotoğraflar ve Tablo 3.8'e bakıldığında kitosan matriksine perlitin eklenmesiyle temas açılarında bir düşme gözlenmiştir. Bu durum bir sakkarin türevi olan hidrofilik kitosana, hidrofobik olan perlitin eklenmesi durumunda beklenen bir sonuçtur. Yani perlitin eklenmesiyle kitosan nanokompozitlerinin hidrofobik özelliği artmıştır.

4.2.5 AFM Analizleri

AFM analizi için kitosan/perlit nanokompozitleri, çözücüsünde çözündürülerek hazırlanan süspansiyonlardan mika yüzeye damlatma ve etüvde 50 °C koşullarında kurutma yöntemi ile hazırlanmıştır.

Şekil 3.15, perlit ile hazırlanan kitosan nanokompozitlerinin AFM görüntülerinden alınan kesitleri göstermektedir. Kitosan matriksi içerisinde homojen bir biçimde dağılan perlit taneciklerinin tane boyutları incelenmiş ve bu bulgular

Tablo 3.9'da verilmiştir. % 1, % 2.5 ve % 5 oranlarında dolgu maddesi içeren kitosan/perlit nanokompozitlerinin tanecik boyutları sırasıyla 153 nm, 248 nm ve 277 nm olara bulunmuştur. AFM görüntülerinden elde edilen sonuçlarda perlit taneciklerinin kitosan matriks içerisinde nano boyutta ve homojen bir biçimde dağıldığı görülmektedir Bu sonuçlar, XRD verilerini ve perlitin Nano Zetasizer cihazı ile belirlenen tanecik boyutlarını desteklemektedir.

4.2.6 Antimikrobiyal Aktivite Testi

Kitosan/perlit nanokompozitlerinin antimikrobiyal aktivite testi sonuçlarında, gram negatif *E. coli* ve gram pozitif *S. aureus* bakterilerine karşı nanokompozitler antibakteriyal aktivite göstermemiştir.

4.3 Sonuçlar

Kitosan polimerinin ve perlitin (% 1, % 2.5, % 5 oranında) kullanılmasıyla çözücü uzaklaştırma yöntemine göre sentezlenmiş nanokompozit ürünlerinin karakterizasyonu, FTIR-ATR, XRD, TG, DSC, temas açısı ölçümü ve AFM analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca hazırlanan kitosan/perlit nanokompozitlerinin antimikrobiyal aktivite özellikleri de araştırılmış olup aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- XRD analizlerinden genel olarak kitosan matriksinde perlitin homojen olarak dağıldığı,
- FTIR-ATR analizlerinden matriks ile perlit arasında hidrojen bağlarından kaynaklanan bir etkileşim meydana geldiği,
- TG/d[TG] analizlerinden sentezlenen nanokompozitlerin genel olarak kitosandan termal olarak daha kararlı olduğu,
- Nanokompozitlerin ve kitosanın DSC analizlerinden elde edilen Tg sonuçları, kitosan matriksine perlit ilavesinin polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını yükselttiği,
- Optik temas açısı ölçümlerinden kitosan matriksinin, hidrofobik perlit eklendiğinde hidrofilik özelliğinin azaldığı,

- Kitosan/perlit nanokompozitlerinin antimikrobiyal aktivite göstermedikleri,
- AFM analizleri ile nanokompozit sentezinde kullanılan perlitin, kitosan matriks içerisinde nano boyutta dağıldığı belirlenmiştir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Baysal, B., *Polimer Kimyası*, Cilt 1, İTÜ Yayınları, (1981).
- [2] Lee, B. H., Khang, G. and Lee, J. H., *Polymeric Biomaterials*, Book: Biomedical Engineering Fundamentals, 40.1-40.24, (2006).
- [3] Krishnamoorti, R., Vaia, R. A., “*Polymer nanocomposites: synthesis, characterization and modelling*”, Amer. Chem. Soc., Washington, DC., 7-9, (2001).
- [4] Ray, S. S., Okamoto, M., “*Polymer/layered silicate nanocomposite: a review from preparation to processing*”, *Prog. Polym. Sci.* 28, 1539, (2003).
- [5] Vaia, R. A., Ishii, H. and Giannelis, E. P., “*Synthesis and properties of twodimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates*”, *Chem Mater*, 5, 1694-1696, (1993).
- [6] Sudheesh, K. S., Ajay, K. M., Omotayo, A. R., Bhekie, B. M., “*Chitosan-based nanomaterials: A state-of-the-art review*”, *Internal Journal of Biological Macromolecules*, 59, 46-58, (2013).
- [7] Kumirska, J., Czerwicka, M., Kaczynski, Z., Bychowska, A., Brzozowski K., Thöming J. and Stepnovski P., “*Application of Spectroscopic Methods for Structural Analysis of Chitin and Chitosan*”, *Mar Drugs*, 8, 1567-1636, (2010).
- [8] Sionkowska, A., “*Current reseach on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review*”, *Progres in Polymer Science*, 36, 1254-1276, (2011).
- [9] Fabia, P. R., Alexandra, A. M. and Herman, S. M., “*One –step colloidal synthesis of biocompatible water-soluble ZnS quantum dot/chitosan nanoconjugates*”, *Nanoscale Research Letters*, 8:512, (2013).
- [10] Ebrahimiasl, S., Zakaria, A., Kassim, A. and Basri, S. N., “*Novel conductive polypyrrole/zinc oxide/chitosan bionanocomposite: synthesis, chararacterization, antioxidant and antibacterial activities*”, *Internal Journal of Nanomedicine*, 10, 217-227, (2015).

- [11] Li, S., Lin, M. M., Toprak, M. S., and Kim, D. K. and Muhammed, M., “*Nanocomposites of polymer and inorganik nanoparticles for optical and magnetic applications*”, *Nano Reviews*, 1:5214, (2010).
- [12] Coleman, J.N., Khan, U., Blau, W.J. and Gun'ko, Y. K., “*Small but Strong: A Review of the Mechanical Properties of Carbon Nanotube-Polymer Composites*”, *Carbon*, 44 (9), 1624-1652, (2006).
- [13] Maxim, L. D, Niebo, R. and McConnell, E. E., “*Perlite toxicology and epidemiology-a review*”, *Inhal Toxicol*, 26(5): 259-270, (2014).
- [14] Doğan, M., “*Sulu Ortamda Perlitin Yüzey Yükünün Ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi*”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2001).
- [15] Mahkam, M. and Vakhshouri, L., “*Colon-Specific Drug Delivery Behavior of Ph-Responsive PMMA/Perlite Composite*”, *Int. J. Mol. Sci.*, 11, (2010).
- [16] Durmuş, A., “*Poliolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması*”, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi*, İstanbul, (2006).
- [17] İşlier, M.B., “*Effects Of Compatibilizer Type And Processing Parameters On Mechanical Properties Of Polypropylene-Clay Nanocomposites Prepared By Melt Mixing*”, Yüksek Lisans Tezi, *Boğaziçi Üniversitesi*, İstanbul, (2008).
- [18] Elgit, H., “*Biyomalzeme Amaçlı Polimerik Nanokompozitlerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu*”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2016).
- [19] Hasançebi, Ö., “*Sol-gel yöntemiyle hazırlanan bakır oksit ince filmlerin elektriksel, yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi*”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2006).
- [20] Kornmann, X., “*Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites*”, Ph. D. Thesis, *Introduction Lulea Tekniska Universite*, Division of Polimer Engineering, Lulea, (1999).
- [21] Ünlü, F., “*Geçiş Metali Fosfin Komplekslerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi*”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, (2007).

- [22] Şahin, M., “2-(4-Kloro-1-Naftiloksi)-2-Oksoetil Metakrilat’ın 2-(Dietilamino) Etil Metakrilat ile Kopolimerlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Yozgat, (2009).
- [23] Üstündağ, Z., “Katyonlara Duyarlı Modifiye Elektrotların Hazırlanması Ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, (2008).
- [24] Türkmen, H., “Tiyofenin Elektrokimyasal Polimerizasyonu Karakterizasyonu Ve Biyosensör Olarak Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Nevşehir, (2013).
- [25] Sarı, A., Karaipekli, A., Alkan, C., “*Preparation, characterization and thermal properties of lauric acid/expanded perlite as novel form-stable composite phase change material*”, *Chemical Engineering Journal*, 155, 899–904, (2009).
- [26] Karaipekli, A., Sarı, A., Kaygusuz, K., “*Thermal Characteristics of Paraffin/Expanded Perlite Composite for Latent Heat Thermal Energy Storage*”, *Energy Sources, Part A*, 31:814–823, (2009).
- [27] Arsalani, N., Hayatifar, M., “*Preparation and Characterization of Conductive Latex Based on Polyaniline–Perlite Composite*”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93, 2528–2531, (2004).
- [28] Rhim, J. W., Hong, S. I., Park, H. M., Perry K. W. Ng, “*Preparation And Characterization Of Chitosan-Based Nanocomposite Films With Antimicrobial Activity*”, *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 54, No: 16, 5814-5822, (2006).
- [29] Jayakumar, R., Menon, D., Manzoor, K., Nair, S.V., Tamur, H., “*Biomedical applications of chitin and chitosan based nanomaterials—A short review*”, *Carbohydrate Polymers* 82, 227–232, (2010).
- [30] Wang, S.F., Shen, L., Tong, Y.J., Chen, L., Phang, I.Y., Lim, P.Q., Liu, T.X., “*Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization*”, *Polymer Degradation and Stability*, 90, 123-131, (2005).
- [31] Thomas, V., Yallapu, M. M., Sreedhar, B., Bajpai, S. K., “*A versatile strategy to fabricate hydrogel-silver nanocomposites and investigation of their antimicrobial activity*”, *J Colloid Interface Sci.*, Nov 1, 315 (1):389-95, (2007).

- [32] Silverstein, R. M., Webster, F. X., “*Spectrometric Identification of Organic Compounds*”, Sixth ed., John Wiley Pub., Wiley India Pvt. Ltd., 88., (2006).
- [33] Khatri, C., Rani, A., “Synthesis of a nano-crystalline solid acid catalyst from fly ash and its catalytic performance”, *Fuel*, Vol. 87, 2886-92, (2008).
- [34] Kabra, S., Sharma, A., Katara, S., Hada, R., Rani, A., “Drift - spectroscopic study of modification of surface morphology of perlite during thermal activation”, *Indian Journal of Applied Research*, Vol. 3 (4), 40-42, (2013).
- [35] Javed, S.H., Naveed, S., Feroze, N., Zafar, M., Shafaq, M., “Crystal and Amorphous Silica from KMnO₄ treated and untreated Rice Husk Ash”, *Journal of Quality and Technology Management*, Vol. 6 (1), 81-90, (2010).
- [36] Ojima, J., “Determining of Crystalline Silica in Respirable Dust Samples by Infrared Spectrophotometry in the Presence of Interferences”, *J. Occup. Health*, Vol. 45, 94-103, (2003).
- [37] Zanetti, M., Lomakin, S., Camino, G., “Polymer Layered Silicate Nanocomposites”, *Macromol. Mater. Eng.*, 279, 1, (2000).
- [38] Chung D. D. L., *Composite Materials; Science and Applications*, 2nd Ed. P.B. Derby, London: Springer-Verlag, (2010).
- [39] Hong, P. Z., Li, S. D., Ou, C. Y., Li, C. P., Yang, L., Zhang, C. H., “Thermogravimetric Analysis of Chitosan”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 105, 547–551, (2007).