



**POLİVİNİL ALKOL BAZLI YENİ NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI
VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fadime YILMAZ

Danışman

Prof.Dr. İbrahim EROL

KİMYA ANABİLİM DALI

Ocak 2026

Bu tez çalışması 24.FEN.BİL.08 numaralı proje ile AKÜ BAP tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİVİNİL ALKOL BAZLI YENİ NANOKOMPOZİTLERİN
HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Fadime YILMAZ

Danışman

Prof. Dr. İbrahim EROL

KİMYA ANA BİLİM DALI

Ocak 2026

TEZ ONAY SAYFASI

Fadime YILMAZ tarafından hazırlanan “Polivinil Alkol bazlı yeni nanokompozitlerin Hazırlanması ve özelliklerinin belirlenmesi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 15 / 01 / 2026 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ / DOKTORA TEZİ**

Danışman : Prof. Dr. İbrahim EROL

Başkan : Prof. Dr. Cengiz SARIKÜRKÇÜ
Afyon Sağlık Bilimleri Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. İbrahim EROL
Afyon Kocatepe üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi

Üye : Prof. Dr. Ömer HAZMAN
Afyon Kocatepe üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
..... / / tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. Bekir YALÇIN
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

15 / 01 / 2026

Fadime YILMAZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİVİNİL ALKOL BAZLI YENİ NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Fadime YILMAZ

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim EROL

Bu tez çalışmasında, poli(vinil alkol) (PVA) esaslı yeni nanokompozitlerin hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, ilk kez sentezlenen metakrilat bazlı poli(2-okso-2-[4-(triflorometil)anilino]etil-2-metilprop-2-enoat) (PTFMAM) polimeri, hidrotermal yöntemle PVA biyopolimeri ile harmanlanmıştır. Ayrıca biyosentez yöntemiyle elde edilen gümüş nanoparçacıkları (Ag NP'ler), PTFMAM-PVA karışımına ilave edilerek nanokompozit yapılar elde edilmiştir. Nanokompozitlerin yapısal ve morfolojik özellikleri X-ışını kırınımı (XRD), SEM, TEM ve FTIR analizleriyle belirlenmiştir. Termal özellikler termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, PTFMAM ile harmanlama ve Ag NP ilavesinin PVA'nın termal kararlılığını ve cam geçiş sıcaklığını artırdığını göstermiştir. Bunun yanı sıra, nanokompozitlerin dielektrik özelliklerinde iyileşme sağlanmış ve Ag NP ilavesiyle PVA'nın suda çözünürlüğü azalmıştır. Biyolojik analizler, nanokompozitlerin oksidan/antioksidan ve antimikrobiyal aktivitelerinde artış olduğunu ortaya koymuştur. Sonuç olarak, geliştirilen PTFMAM-PVA/Ag nanokompozitlerin, iyileştirilmiş özellikleri sayesinde PVA'nın kullanıldığı alanlarda alternatif bir malzeme olabileceği değerlendirilmiştir.

2026, ix + 65^(*) sayfa

Anahtar Kelimeler: Polivinil alkol, nanokompozit, gümüş nanoparçacıkları, termal özellikler, antimikrobiyal aktivite.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NOVEL POLYVINYL ALCOHOL-BASED NANOCOMPOSITES

Fadime YILMAZ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. İbrahim EROL

This thesis aims to prepare and investigate the properties of novel poly(vinyl alcohol) (PVA)-based nanocomposites. In this context, the newly synthesized methacrylate-based poly(2-oxo-2-[4-(trifluoromethyl)anilino]ethyl-2-methylprop-2-enoate) (PTFMAM) polymer was blended with PVA biopolymer using a hydrothermal method. Additionally, silver nanoparticles (Ag NPs) obtained by biosynthesis were added to the PTFMAM–PVA mixture to obtain nanocomposite structures. The structural and morphological properties of the nanocomposites were determined by X-ray diffraction (XRD), SEM, TEM, and FTIR analyses. Thermal properties were evaluated using thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that blending with PTFMAM and the addition of Ag NPs increased the thermal stability and glass transition temperature of PVA. Furthermore, improvements were achieved in the dielectric properties of the nanocomposites, and the water solubility of PVA decreased with the addition of Ag NPs. Biological analyses revealed an increase in the oxidant/antioxidant and antimicrobial activities of the nanocomposites. Consequently, it was evaluated that the developed PTFMAM–PVA/Ag nanocomposites, due to their improved properties, could be an alternative material in areas where PVA is used. Biological activity studies revealed enhanced oxidant/antioxidant and antimicrobial properties for the nanocomposites. Overall, the findings demonstrate that the developed PTFMAM–PVA/Ag nanocomposites exhibit improved thermal, dielectric, and biological performance, suggesting their potential use as alternative materials in applications where PVA is commonly employed.

2025, ix + 65 pages

Keywords: Polyvinyl alcohol, nanocomposites, silver nanoparticles, thermal properties, antimicrobial activity.



TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tezinin ortaya çıkmasında, sürecin her aşamasında bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren; çalışmayı ve araştırmayı her zaman merkezine alan, yoğun akademik temposuna rağmen bilimsel üretimden vazgeçmeyerek sürekli laboratuvarında aktif olarak çalışan ve bu özverili yaklaşımıyla bana örnek olan bir bilim insanı olarak danışmanım Prof. Dr. İbrahim EROL'a gönülden teşekkür ederim. Yalnızca akademik bilgi birikimiyle değil, bilimsel disipline olan bağlılığı, çalışma azmi ve öğrencilerine verdiği değerle de bu süreç boyunca her zaman yanımda olmuş, çalışmamın her aşamasında birebir ilgilenerek bana büyük destek sağlamıştır.

Tez çalışmam sırasında özellikle biyokimya laboratuvarı sürecinde bilgi ve deneyimleriyle önemli katkılar sağlayan, yardımlarını ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Prof. Dr. Ömer HAZMAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte katkıları ve değerli görüşleriyle çalışmama destek olan Anabilim Dalı öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarıma ve teknik personele teşekkür ederim.

Tez sürecim boyunca maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olduklarını hissettiren, motivasyonumu yüksek tutmamda önemli pay sahibi olan aileme, ayrıca bu süreçte desteğini ve ilgisini esirgemeyen kardeşlerime ve ablalarıma gönülden teşekkür ederim.

Son olarak, bu zorlu ve yoğun süreçte maddi ve manevi desteğiyle yanımda olduğunu hissettiren, sabrı ve anlayışıyla bana güç veren nişanlım Özgür ÖZEN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Fadime YILMAZ
Afyonkarahisar 2026

İçindekiler Tablosu

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
RESİMLER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ.....	2
2.1 Polimer.....	2
2.1.1 Polimerizasyon	3
2.1.2 Polimerlerin Sınıflandırılması.....	5
2.1.2.1 Polimerlerin Elde Edilişlerine Göre Sınıflandırılması	6
2.2 Polivinil Alkol.....	10
2.2.1 PVA'nın Sentezi ve Üretim Parametreleri.....	11
2.2.2 Yapı-Özellik İlişkisi: Hidroksil Gruplarının Rolü	12
2.2.3 Termal Davranış ve İşlem Kararlılığı	12
2.2.4 Su/Nem Etkisi ve Mekanik Davranış	12
2.2.5 Biyobozunurluk ve Çevresel Etki.....	13
2.2.6 Hidrojeller: Üretim Stratejileri ve Uygulamalar.....	13
2.2.7 Membran ve Ayırma Teknolojilerindeki Gelişmeler	13
2.2.8 PVA Tabanlı Kompozit ve Blend Sistemleri.....	14
2.3 Polimetilmetakrilat (PMMA): Yapısı, Kullanım alanları ve Genel Özellikleri	15
2.4 Polimer Nanokompozitler	18
2.4.1 Polimer Nanokompozitlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	22
2.4.2 Polimer Nanokompozitlerin Sentez Yöntemleri.....	23
2.4.3 Uygulama Alanları	23
2.5 Nano partiküller.....	23
2.5.1 Nano Parçacıkların Fizikokimyasal Özellikleri.....	24
2.5.2 Sentez Yöntemleri	24
2.5.3 Karakterizasyon Teknikleri	25
2.5.4 Kimyasal Uygulama Alanları	25
2.5.5 Çevresel ve Sağlık Etkileri	25
2.6 PVA Bazlı Nanokompozitlerin Hazırlanma Yöntemleri ve Özellikleri.....	26
2.6.1 Hazırlanma Yöntemleri	26

2.6.1.1 Kullanılan Dolgu Malzemeleri	27
2.7 Yeşil Sentezle üreten AgNP'leri içeren PVA bazlı Nanokompozitler	29
2.8 Verbascum L. Bitkisinin özellikleri	30
2.8.1 Verbascum ve AgNP'ler ile İlgili Çalışma Örnekleri.....	33
3. MATERYAL ve METOT	33
3.1 Kullanılan malzemeler ve kimyasallar	33
3.2. TFMAM monomerinin sentezi.....	34
3.3 PTFMAM polimerinin hidrotermal yöntemle eldesi	34
3.4 Biyojenik Ag NP sentezi.....	35
3.5 PTFMAM-PVA polimer blendinin hazırlanması.....	35
3.6 PTFMAM-PVA/Ag nanokompozitlerinin hazırlanması	36
3.7. Çalışmada Kullanılan Malzemelerin Biyolojik Özelliklerin Belirlenmesi.....	38
3.7.1 Antioksidan/Oksidan aktivitenin belirlenmesi.....	38
3.7.2. Antimikrobiyal Analizler.....	39
3.8 Malzemelerin karakterizasyonu / cihazlar ve ölçüm koşulları.....	39
3.9 Veri analizi ve istatistiksel yöntemler	40
4. BULGULAR.....	41
4.1. TFMAM ve PTFMAM karakterizasyonu	41
4.2. Ag NP'lerin karakterizasyonu	43
4.3. PTFMAM-PVA/Ag Nanokompozitlerinin karakterizasyonu	44
4.3.1. PTFMAM-PVA/Ag Nanokompozitlerin FTIR spektrumu	44
4.3.2. PTFMAM-PVA/Ag Nanokompozitlerin SEM -EDX analizi	46
4.3.3. PTFMAM-PVA/Ag Nanokompozitlerin TEM -XRD analizi.....	47
4.4 PTFMAM-PVA/Ag nanokompozitlerinin Termal Özellikler.....	49
4.5 Antimikrobiyal Aktivite Bulguları	51
4.6 Antioksidan ve Oksidan Kapasite	53
5. TARTIŞMA	55
6. SONUÇLAR.....	58
7. KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	67

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°C	Santigrat derece
nm	Nanometre
µm	Mikrometre
g	Gram
T _m	Erime sıcaklığı
ΔH	Entalpi değişimi
λ	Dalga boyu
–OH	Hidroksil grubu
T _m	Erime sıcaklığı
mg	Miligram
µg	Mikrogram
mL	Mililitre
µL	Mikrolitre
wt. %	Ağırlıkça yüzde
M _w	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
T _g	Cam geçiş sıcaklığı
ΔH	Entalpi değişimi

Kısaltmalar

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
AgNP	Gümüş nanoparçacık
CNT	Karbon nanotüp
DLS	Dinamik Işık Saçılımı
DoH	Hidroliz derecesi
DLS	Dinamik Işık Saçılımı
EMI	Elektromanyetik girişim
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GO	Grafen oksit
M _w	Molekül ağırlığı
NIR	Yakın kızılötesi
NP	Nanoparçacık
PMMA	Poli(metil metakrilat)
PTFMAM	Poli(2-okso-2-[4-(triflorometil)anilino]etil-2-metilprop-2- enoat)
PVA	Poli(vinil alkol)
PVAc	Poli(vinil asetat)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
T _g	Cam geçiş sıcaklığı
TGA	Termogravimetrik Analiz
T _m	Erime sıcaklığı
UV–Vis	Ultraviyole–Görünür Bölge Spektroskopisi
XRD	X-ışını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Polimerleşme tepkimesi.....	5
Şekil 2.2 Yenilenebilir kaynaklar ile atık sorunun giderildiği geri dönüşüm sistemi.....	9
Şekil 2.3 Vinil alkol monomerinden polivinil alkol sentezi.....	11
Şekil 2.4 İkinci Dünya Savaşı sırasında düşürülen bir Alman uçağının ön camından alınan pleksiglas parçaları.....	15
Şekil 2.5 PMMA’ nın yapısal gösterimi.....	16
Şekil 2.6 PMMA ‘ nın farklı sektörlerde kullanım alanları.....	18
Şekil 2.7 Kompozit oluşumu	19
Şekil 2.8 Polimerik nanokompozitler ve kullanım alanları	20
Şekil 2.9 Sığır kuyruğu (Verbascum L.) bitkisi.....	31
Şekil 3.1 TFMAM monmerinin sentez şeması	34
Şekil 3.2 TFMAM monomerinin iki basamaklı sentezine ait reaksiyon şeması	35
Şekil 3.3 PTFMAM-PVA/Ağ’ nin üretim şeması	38
Şekil 4.1 TFMAM'ın (A) ve PTFMAM'ın (B) FTIR spektrumları; TFMAM'ın (C) ve PTFMAM'ın (D) ¹ H-NMR spektrumları	42
Şekil 4.2 Ag nanopartiküllerinin XRD deseni (A), TEM analizi (B), FTIR spektrumu (C), SEM görüntüsü (D), EDX analizi (E) ve UV spektrumu (F).	44
Şekil 4.3 Yeşil yöntemle sentezlenen Ag nanoparçacıklarına ait FTIR spektrumu.....	45
Şekil 4.4 PTFMAM-PVA/Ag nanokompozitlerinin SEM görüntüleri ve EDX analizi.....	47
Şekil 4.5 PTFMAM-PVA/Ag nanokompozitlerinin TEM görüntüleri ve XRD desenleri	48

Şekil 4.6 PTFMAM-PVA/Ag nanokompozitlerinin TGA termogramları (A), DSC eğrileri (B).....	50
Şekil 4.7 Çalışmada kullanılan malzemelerin antimikrobiyal aktivite sonuçları.....	52
Şekil 4.8 Malzemelere ait antioksidan ve oksidan aktivite sonuçları	54



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge1. Polimer türleri ve doğada çözülme siteleri	9
--	---



RESİMLER DİZİNİ

Sayfa

Resim 3.1 Petri kabına dökülen etüvde kurutulmuş karışım.....	36
Resim 3.2 Karışım su ile karistirolması aşamasına ait görsel	37
Resim 3.3 Karışımın ultrasonik banyoda karıştırılması.....	37



1. GİRİŞ

Petrol tabanlı sentetik polimerler ambalaj, otomotiv, inşaat ve elektronik gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu polimerlerin biyolojik olarak parçalanmaması, çevre ve iklim değişikliği üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır. Bu nedenle, biyolojik olarak uyumlu ve çevre dostu yeni polimer malzemelerin geliştirilmesi giderek önem kazanmaktadır. Polivinil alkol (PVA), sudaki çözünürlüğü, biyouyumluluğu ve parçalanabilirliği ile dikkat çeken sentetik bir polimerdir. Film oluşturma kabiliyeti, yüksek yapışkanlığı ve optik saydamlığı gibi üstün özellikleri nedeniyle tekstil, kağıt kaplama ve ilaç endüstrisi gibi pek çok alanda kullanılır. Öte yandan PVA'nın yüksek su çözünürlüğü, sınırlı bariyer ve termal dayanımı ile nispeten düşük biyolojik aktivitesi, uygulamalarını kısıtlayabilen dezavantajlardır. Bu eksiklikler, PVA'nın özelliklerini iyileştirmeye yönelik yeni stratejilerin geliştirilmesini gerektirmiştir.

Bu çalışmanın amacı, PVA'nın doğal olarak sahip olduğu avantajları koruyarak termal stabilite, dielektrik sabit ve mikrobiyal direnç gibi özelliklerini artırabilecek bir nanokompozit tasarlamaktır. Bu bağlamda, henüz literatürde yer almayan yeni bir metakrilat polimeri (PTFMAM) ilk kez sentezlenmiş ve PVA ile hidrotermal yöntemle harmanlanmıştır. Elde edilen PTFMAM–PVA karışımına biyolojik yöntemle üretilmiş gümüş nanoparçacıklar (AgNp) (%3, %5, %7) eklenmiştir. Böylece, çeşitli karakterizasyon teknikleriyle incelenen yeni PVA tabanlı nanokompozitler elde edilmiş ve özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Bu araştırmanın önemi, geliştirilmiş nanokompozitlerin gıda ambalajı ve sağlık uygulamaları gibi alanlarda çevre dostu ve yüksek performanslı alternatif malzemeler olarak kullanılma potansiyeline sahip olmasıdır.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Polimer

Polimerler, monomer olarak adlandırılan küçük moleküllerin kimyasal bağlarla birbirine bağlanması sonucu oluşan, yüksek molekül ağırlıklı makromoleküllerdir. Polimer terimi, Yunanca “poly” (çok) ve “meros” (birim) kelimelerinden türetilmiş olup, çok sayıda tekrar eden birimden oluşan yapıları ifade etmektedir. Polimerler; zincir uzunluğu, moleküler ağırlık dağılımı ve zincirler arası etkileşimler gibi yapısal özelliklerine bağlı olarak farklı fiziksel ve kimyasal davranışlar sergileyebilmektedir. Bu özellikler, polimerlerin mekanik dayanım, esneklik, viskoelastik davranış ve termal kararlılık gibi karakteristiklerini belirlemektedir (Tufan 2023).

Polimerlerin kullanımı, insanlık tarihi kadar eskiye dayanmaktadır. Doğal polimerlerden biri olan kauçuk, Kızılderililer tarafından ayakkabı yapımında kullanılmıştır. 1849 yılında Charles Goodyear, kauçuk ağacının özsuğunu kükürt ile kaynatarak daha dayanıklı bir malzeme elde etmiştir (Tufan 2023). 1868’de John Wesley Hyatt, pamuk selülozunu nitrik asit ve kamfor ile etkileştirerek ilk yarı sentetik polimer olan selüloiti üretmiştir. 1907’de Leo Hendrik Baekeland, tamamen sentetik ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinesini (bakalit) sentezlemiştir (Bayram 2024). 1924’te Hermann Staudinger’in Makromolekül Hipotezi, polimer teknolojisinin gelişmesinde dönüm noktası olmuştur. Bu teoriye göre, polimerler küçük birimleri bir arada bulunduran uzun zincirli moleküllerdir. 1950’lerde Ziegler ve Natta, koordinasyon polimerizasyon katalizörünü keşfederek stereo-düzenli polimerlerin sentezini mümkün kılmıştır (Bayram 2024).

Polimerler genellikle uzun zincirli moleküller şeklindedir ve bu zincirler, kovalent bağlarla birbirine bağlanan tekrar eden birimlerden oluşur. Zincirlerin uzunluğu, dallanma derecesi ve düzeni; polimerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen en önemli faktörlerdir. Örneğin uzun ve doğrusal zincir yapısına sahip polimerler genellikle yüksek mukavemet ve kristallenme eğilimi gösterirken, dallanmış veya düzensiz yapılar daha düşük yoğunluklu ve daha esnek özellikler sergiler (Sperling 2006, Flory 1953).

Polimerler, kökenlerine göre doğal, yarı sentetik ve sentetik olmak üzere üç ana gruba ayrılır. Doğal polimerler; selüloz, nişasta, proteinler ve doğal kauçuk gibi canlı

organizmalar tarafından sentezlenen maddelerdir. Yarı sentetik polimerler, doğal polimerlerin kimyasal olarak değiştirilmesiyle elde edilirken; sentetik polimerler tamamen yapay olarak, genellikle petrokimyasal hammaddelerden üretilmektedir. Günümüzde endüstride kullanılan polimerlerin büyük bir kısmı sentetik kökenlidir (Stevens 1999).

Polimerlerin yapısal özellikleri, onların fiziksel davranışlarını doğrudan etkiler. Zincir uzunluğu, dallanma derecesi, kristallik oranı ve moleküller arası etkileşimler; polimerin sertlik, elastikiyet, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_m) gibi temel özelliklerini belirler. Örneğin amorf polimerler belirgin bir erime noktasına sahip değilken, yarı kristalin polimerler belirli bir sıcaklıkta eriyerek şekil değiştirir (Sperling, 2006, Young vd. 2011).

Polimerler yalnızca kimyasal yapı bakımından değil, aynı zamanda uygulama alanları açısından da büyük çeşitlilik gösterir. Günümüzde plastikler, elastomerler ve lifler; ambalaj, otomotiv, inşaat, tekstil, tıp ve elektronik gibi birçok sektörde vazgeçilmez malzemeler haline gelmiştir. Bu yaygın kullanım, polimerlerin hafif, dayanıklı, ekonomik ve işlenebilir olmalarından kaynaklanmaktadır (Odian 2004).

2.1.1 Polimerizasyon

Monomer adı verilen nispeten küçük moleküllerin kimyasal olarak birleşerek polimer adı verilen çok büyük bir zincir benzeri veya ağ molekülü oluşturduğu herhangi bir süreçtir. Monomer moleküllerin tümü benzer olabilir veya iki, üç veya daha fazla farklı bileşiği temsil edebilir (Saçak 2020).

Polimerizasyon, düşük molekül ağırlıklı monomerlerin kimyasal bağlar aracılığıyla birleşerek yüksek molekül ağırlıklı makromoleküller (polimerler) oluşturduğu kimyasal bir süreçtir. Bu süreçte monomer birimleri kovalent bağlarla birbirine bağlanarak uzun zincir yapılar meydana getirir. Polimer kavramı ilk kez 19. Yüzyılın başlarında tanımlanmış olmakla birlikte, modern anlamda polimer biliminin temelleri Hermann Staudinger'in 1920'li yıllarda ortaya koyduğu makromolekül teorisi ile atılmıştır. Staudinger, polimerlerin küçük moleküllerin fiziksel birleşimi değil, kovalent bağlarla bağlanmış uzun zincirler olduğunu göstermiştir (Staudinger 1920).

Polimerizasyon reaksiyonları genel olarak katılma (zincir büyüme) ve yoğunlaşma (adım büyüme) olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Katılma polimerizasyonunda monomerler herhangi bir yan ürün oluşmaksızın doğrudan zincire katılırken, yoğunlaşma polimerizasyonunda monomerler arasında reaksiyon gerçekleşirken su, metanol veya hidrojen klorür gibi küçük moleküller açığa çıkar (O'dian 2004). Bu iki mekanizma, elde edilen polimerin yapısal özelliklerini, moleköl ağırlığını ve fiziksel davranışlarını doğrudan etkilemektedir.

Katılma polimerizasyonu çoğunlukla vinil türü monomerlerde görülür ve zincir başlatma, zincir büyümesi ve zincir sonlanması olmak üzere üç temel aşamadan oluşur. Bu mekanizmada serbest radikaller, katyonlar veya anyonlar aktif merkez görevi görür. Serbest radikal polimerizasyonu en yaygın yöntem olup, başlatıcı olarak peroksit veya azo bileşikleri kullanılır. Reaksiyon sırasında çift bağ açılarak zincir uzar ve yüksek moleköl ağırlıklı polimerler elde edilir (O'dian 2004, Stevens 1999).

İyonik polimerizasyon ise katyonik veya anyonik mekanizma ile gerçekleşir. Katyonik polimerizasyon genellikle elektronca zengin monomerlerde, anyonik polimerizasyon ise elektronca fakir monomerlerde gerçekleşir. Bu yöntemler, özellikle moleköl ağırlık kontrolünün hassas olduğu uygulamalarda tercih edilmektedir. İyonik polimerizasyonun önemli avantajlarından biri, zincir transfer reaksiyonlarının minimum olması nedeniyle dar moleköl ağırlığı dağılımı sağlamasıdır (Young vd. 2011).

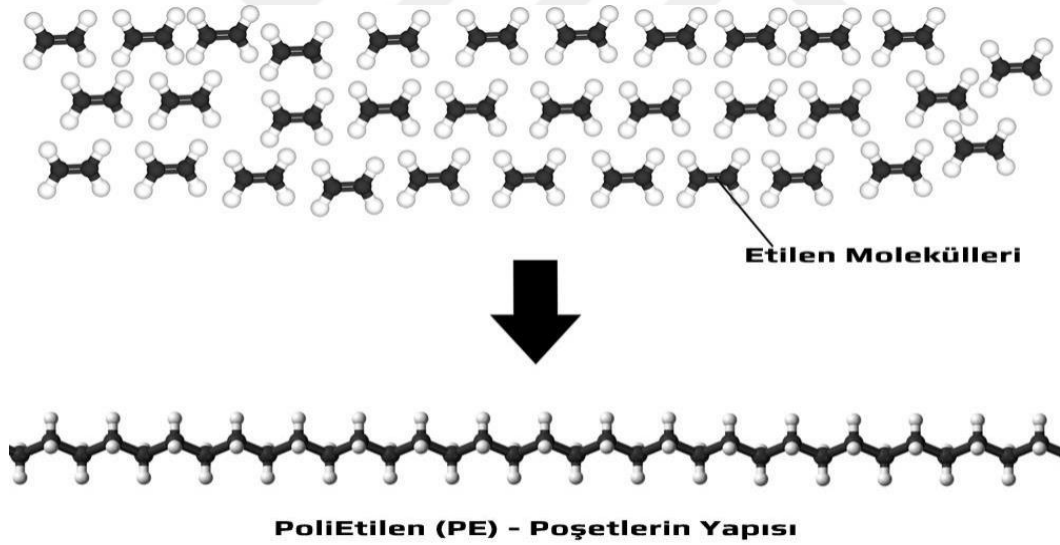
Yoğunlaşma (adım büyüme) polimerizasyonunda ise fonksiyonel gruplara sahip monomerler reaksiyona girerek daha büyük moleküller oluşturur. Bu süreçte polimer zinciri, küçük moleküllerin (su, metanol vb.) ayrılmasıyla büyür. Polyesterler, poliamidler ve poliüretanlar bu gruba örnek olarak verilebilir. Bu tür polimerlerde yüksek moleköl ağırlığına ulaşmak için reaksiyonun neredeyse tamamen tamamlanması gereklidir (Flory 1953).

Polimerizasyon süreçleri termodinamik açıdan değerlendirildiğinde, genellikle ekzotermik reaksiyonlar oldukları görülür. Ancak sistemin entropisindeki azalma nedeniyle polimerizasyon belirli sıcaklık aralıklarında gerçekleşebilir. Her polimer için tanımlanan “tavan sıcaklığı” (ceiling temperature), reaksiyonun termodinamik olarak

tersine döndüğü noktayı ifade eder (Oğian 2004). Bu nedenle endüstriyel üretimde sıcaklık, basınç ve katalizör seçimi büyük önem taşır.

Endüstride polimerizasyon süreçleri; plastik, kauçuk, elyaf, kaplama ve biyomedikal malzeme üretiminde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Polietilen, polipropilen, polistiren ve polivinil klorür gibi ticari polimerler; ambalaj, otomotiv, inşaat ve sağlık sektörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde çevresel sürdürülebilirlik amacıyla biyobozunur ve biyobazlı polimerlerin üretimine yönelik çalışmalar da hız kazanmıştır (Stevens 1999, Oğian 2004).

Son yıllarda kontrollü/living polimerizasyon teknikleri (ATRP, RAFT, NMP) sayesinde zincir uzunluğu ve mimarisi üzerinde hassas kontrol sağlanabilmektedir. Bu gelişmeler, özellikle nanoteknoloji, ilaç taşıma sistemleri ve akıllı malzemeler gibi ileri uygulamaların önünü açmıştır (Matyjaszewski vd. 2001).



Şekil 2. 1 Polimerleşme tepkimesi (İnt. Kyn. 1).

2.1.2 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler, kimyasal yapılarına, kökenlerine, zincir mimarilerine ve fiziksel özelliklerine göre farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırma, polimerlerin üretim yöntemlerinin anlaşılması ve kullanım alanlarının belirlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Literatürde polimer sınıflandırması genel olarak kökenlerine göre, kimyasal

yapılarına göre, zincir yapısına göre ve termal davranışlarına göre olmak üzere dört ana başlık altında ele alınmaktadır (Young vd. 2011).

Polimerler kökenlerine göre doğal, yarı sentetik ve sentetik polimerler olarak sınıflandırılır. Selüloz, nişasta ve proteinler doğal polimerlere örnek verilirken, selüloz asetat gibi kimyasal olarak modifiye edilmiş polimerler yarı sentetik grupta yer almaktadır. Polietilen, polipropilen ve polistiren gibi endüstride yaygın kullanılan polimerler ise sentetik polimerlerdir (Oğian 2004).

Kimyasal yapılarına göre polimerler homopolimerler ve kopolimerler olarak sınıflandırılır. Homopolimerler tek tip monomerden oluşurken, kopolimerler iki veya daha fazla farklı monomer biriminin bir araya gelmesiyle oluşur. Kopolimerler; rastgele, alternatif, blok ve aşı (graft) kopolimerler olarak alt gruplara ayrılmaktadır. Bu yapı farklılıkları, polimerlerin mekanik ve termal özelliklerini doğrudan etkilemektedir (Hsieh vd. 1996).

Zincir mimarisine göre polimerler doğrusal, dallanmış ve çapraz bağı polimerler olarak sınıflandırılır. Doğrusal polimerler daha yüksek kristallenme eğilimi gösterirken, çapraz bağı polimerler üç boyutlu ağı yapıları nedeniyle çözünmez ve yüksek mekanik dayanım sergiler. Bu tür polimerler özellikle termoset malzemelerin temelini oluşturmaktadır (Young vd. 2011).

Termal davranışlarına göre ise polimerler termoplastikler, termosetler ve elastomerler olarak sınıflandırılmaktadır. Termoplastikler ısıtıldığında yumuşayıp soğutulduğunda tekrar sertleşirken, termoset polimerler bir kez sertleştikten sonra tekrar şekillendirilemez. Elastomerler ise düşük modül ve yüksek elastikiyet özellikleriyle karakterize edilir (Oğian 2004).

2.1.2.1 Polimerlerin Elde Edilişlerine Göre Sınıflandırılması

Polimerler genellikle doğal, sentetik ve yarı sentetik olarak üçe ayrılırlar

- Doğal Polimerler

Doğal polimerler, canlı organizmalar tarafından biyolojik süreçler sonucunda sentezlenen ve doğada yaygın olarak bulunan makromoleküllerdir. Bu polimerler genellikle yenilenebilir kaynaklardan elde edilmekte olup, biyobozunur özellik göstermeleri nedeniyle çevre dostu malzemeler olarak kabul edilmektedir. Selüloz, nişasta, kitin, doğal kauçuk ve proteinler bu gruba dâhil olup, özellikle gıda, biyomedikal, farmasötik ve çevresel uygulamalarda önemli bir yere sahiptir. Doğal polimerlerin moleküler yapılarında hidroksil, amino ve karboksil gibi fonksiyonel grupların bulunması, bu malzemelerin biyolojik sistemlerle etkileşimini kolaylaştırmakta ve biyouyumluluklarını artırmaktadır (Saçak 2015, George vd. 2020).

Bununla birlikte doğal polimerler, mekanik dayanımlarının sınırlı olması, nem ve sıcaklık gibi çevresel faktörlere karşı hassasiyet göstermeleri ve işlenebilirliklerinin görece zor olması nedeniyle bazı endüstriyel uygulamalarda doğrudan kullanım açısından kısıtlamalara sahiptir. Bu nedenle literatürde doğal polimerlerin fiziksel veya kimyasal yöntemlerle modifiye edilerek performanslarının iyileştirilmesine yönelik çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu yaklaşımlar sayesinde doğal polimerlerin kullanım alanları genişletilmekte ve daha fonksiyonel malzemeler elde edilebilmektedir (Young vd. 2011).

- Yarı Sentetik Polimerler

Yarı sentetik polimerler, doğal polimerlerin kimyasal olarak modifiye edilmesiyle elde edilen ve doğal ile sentetik polimerler arasında bir geçiş grubu oluşturan malzemelerdir. Bu polimerler, doğal polimerlerin biyouyumluluk ve yenilenebilirlik gibi avantajlarını büyük ölçüde korurken, mekanik dayanım, termal kararlılık ve işlenebilirlik gibi özelliklerinin geliştirilmesini amaçlamaktadır. Selüloz asetat, selüloz nitrat ve vulkanize kauçuk, yarı sentetik polimerlere verilebilecek başlıca örnekler arasında yer almaktadır (Saçak 2010).

Yarı sentetik polimerlerin elde edilmesinde uygulanan kimyasal modifikasyonlar,

polimer zincirindeki fonksiyonel grupların değiştirilmesi veya yeni grupların eklenmesi esasına dayanır. Bu sayede polimerlerin çözünürlük davranışı, cam geçiş sıcaklığı ve mekanik özellikleri kontrol altına alınabilmektedir. Yarı sentetik polimerler, özellikle tekstil, film, kaplama ve ambalaj endüstrilerinde yaygın kullanım alanı bulmakta olup, sürdürülebilir malzeme geliştirme çalışmalarında önemli bir alternatif olarak değerlendirilmektedir (Oğian 2004).

- Sentetik Polimerler

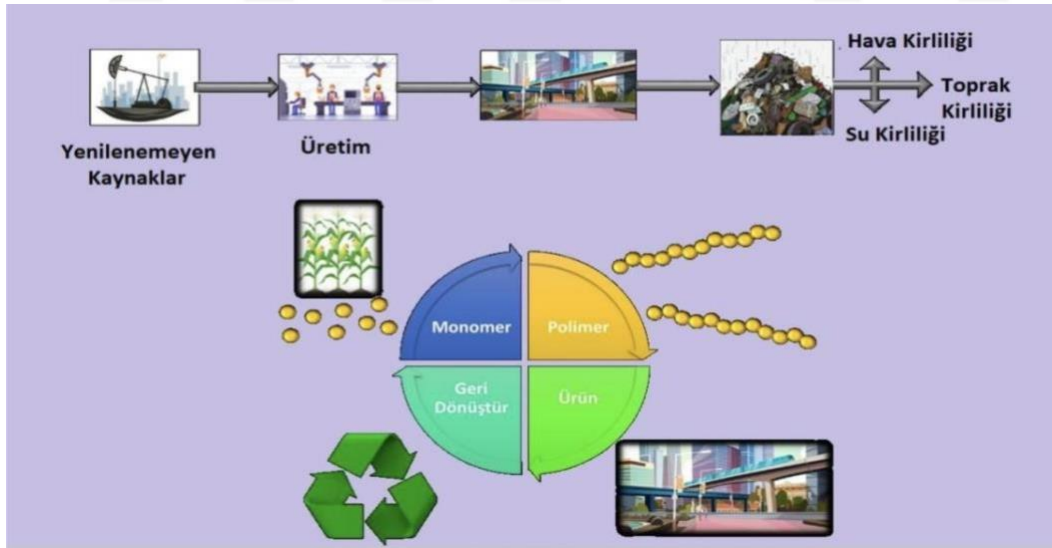
Sentetik polimerler, tamamen kimyasal sentez yoluyla, genellikle petrol türevli monomerlerin polimerizasyonu sonucu elde edilen polimerlerdir. Polietilen, polipropilen, polistiren, poli(vinil klorür) ve poli(etilen tereftalat) gibi polimerler bu gruba dâhildir. Sentetik polimerler, yüksek mekanik dayanım, kimyasal direnç, düşük maliyet ve kolay işlenebilirlik gibi avantajları nedeniyle endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu polimerlerin özellikleri, polimerizasyon yöntemi ve moleküler yapı üzerinde yapılan kontrollere bağılı olarak geniş bir aralıkta ayarlanabilmektedir (Oğian 2004 Young vd. 2011).

Sentetik polimerler, son yüzyılda endüstriyel ve günlük yaşamda sağladıkları avantajlar nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, biyolojik olarak parçalanmamaları ve çevrede uzun süre kalmaları, mikroplastik kirliliğı ve ekosistem üzerinde ciddi tehditler oluşturmaktadır. Özellikle ambalaj, tekstil ve otomotiv sektörlerinde kullanılan polimerlerin büyük bir kısmı tek kullanımlık olup, atık yönetimi ve geri dönüşüm süreçlerinde zorluklar yaşanmaktadır. 2019 yılında dünya genelinde plastik üretimi yaklaşık 368 milyon ton olarak gerçekleşmiş, bu miktarın önemli bir bölümü çevreye mikroplastik olarak yayılmıştır . Mikroplastiklerin sucul ve karasal ekosistemlerde birikimi, canlılarda toksik etkilere ve biyolojik birikime yol açmaktadır. Sentetik polimerlerin çevresel etkileri, özellikle su kaynaklarında ve gıda zincirinde birikim göstererek insan sağlığını da tehdit etmektedir (Balpetek 2022).

Bu sorunların üstesinden gelmek için biyobozunur polimerler ve sürdürülebilir polimer teknolojileri ön plana çıkmıştır. Biyobozunur polimerler, doğal koşullarda mikroorganizmalar tarafından parçalanabilen ve çevreye zarar vermeyen alternatifler

sunmaktadır. Tarım ve gıda atıkları, odunsu malzemeler ve geri dönüştürülmüş ürünler gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyopolimerler, endüstriyel ve biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Sürdürülebilir polimerlerin geliştirilmesi, enerji maliyetlerinin azaltılması, geri dönüşüm ve kompostlama süreçlerinin iyileştirilmesi gibi çevresel ve ekonomik avantajlar sağlamaktadır (Bayram 2024).

Bununla birlikte, biyobozunur polimerlerin mekanik ve termal özelliklerinin sentetik polimerlere göre daha düşük olması, endüstriyel uygulamalarda bazı sınırlamalar yaratmaktadır. Bu nedenle, biyobozunur polimerlerin modifikasyonu ve nanokompozit teknolojileri ile güçlendirilmesi üzerine yoğun araştırmalar yürütülmektedir. Özellikle PVA gibi çevre dostu sentetik polimerlerin biyobozunur polimerlerle harmanlanması ve metal nanoparçacıklarla güçlendirilmesi, hem çevresel sürdürülebilirlik hem de fonksiyonel özelliklerin iyileştirilmesi açısından önemli bir strateji olarak öne çıkmaktadır (Bayram 2024). Yenilenebilir kaynaklardan yararlanarak polimer üretimi, yani biyoplastik sentezi, günümüzde giderek daha fazla önem kazanmaktadır.



Şekil 2. 2 Yenilenebilir kaynaklar ile atık sorunun giderildiği geri dönüşüm sistemi. (İnt.Kyn. 2).

Çizelge 1. Polimer türleri ve doğada çözülme siteleri.

Polimer Türü	Örnek	Kullanım Alanı	Doğada Çözünme Süresi
--------------	-------	----------------	-----------------------

Doğal Polimer	Selüloz	Kağıt, karton, tekstil	Aylar – 1 yıl
Doğal Polimer	Nişasta bazlı polimerler	Biyoplastikler, ambalaj	Aylar
Doğal Polimer	Proteinler (jelatin, kolajen)	Gıda, biyomedikal	Haftalar – aylar
Doğal Polimer	Doğal kauçuk	Lastik, elastik ürünler	1–5 yıl
Yarı Sentetik Polimer	Selüloz asetat	Film, sigara filtresi	5–20 yıl
Yarı Sentetik Polimer	Selüloz nitrat	Kaplama, film	10–30 yıl
Yarı Sentetik Polimer	Vulkanize kauçuk	Otomotiv lastikleri	50 yıla kadar
Sentetik Polimer	Polietilen (PE)	Poşet, ambalaj	100–1.000 yıl
Sentetik Polimer	Polipropilen (PP)	Kapak, pipet	100–600 yıl
Sentetik Polimer	Polistiren (PS)	Strafor, tek kullanımlık kaplar	200–500 yıl
Sentetik Polimer	PET	Şişe, ambalaj	~450 yıl
Sentetik Polimer	PVC	Boru, pencere profili	100+ yıl

2.2 Polivinil Alkol

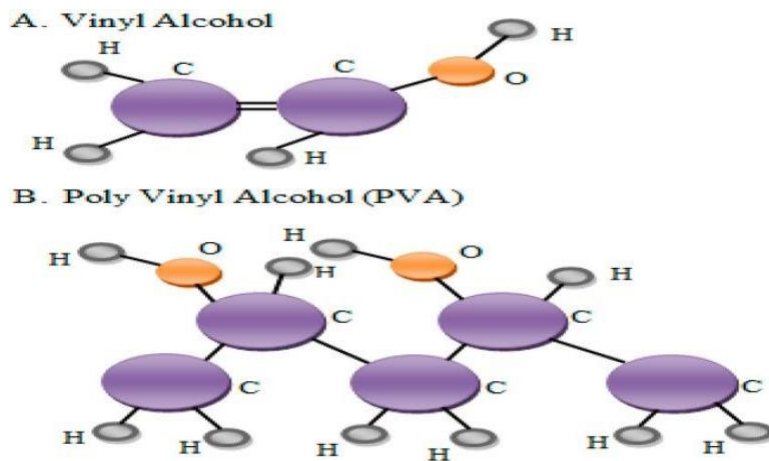
Poli(vinil alkol) (PVA), vinil asetat monomerinin serbest radikal polimerizasyonu ile poli(vinil asetat) (PVAc) elde edilmesi ve bunu takiben saponifikasyon (hidroliz) reaksiyonu sonucu üretilen doğrusal, sentetik ve hidrofilik bir polimerdir. Tekrarlayan birim yapısında bulunan yoğun hidroksil (–OH) grupları, PVA'ya yüksek hidrofiliklik, güçlü hidrojen bağları oluşturabilme yeteneği, iyi film oluşturma kabiliyeti ve yüzeylere yüksek adezyon özellikleri kazandırmaktadır (Finch, 1992, Hassan vd. 2000).

PVA'nın fiziksel, kimyasal ve termal özellikleri esas olarak hidroliz derecesi ve moleküler ağırlığı tarafından belirlenmektedir. Hidroliz derecesi arttıkça zincir üzerindeki asetat grupları azalmakta ve hidroksil grubu miktarı artmaktadır. Bu durum polimer zincirleri arasında hidrojen bağlarının güçlenmesine, kristalinliğin artmasına ve suya karşı çözünürlüğün azalmasına yol açmaktadır. Kısmi hidrolize edilmiş PVA türleri suda daha kolay çözünürken, tam hidrolize edilmiş PVA daha yüksek kristalinlik ve mekanik dayanım sergilemektedir (Tang vd. 2011).

Literatürde PVA'nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) genellikle 50–85 °C aralığında rapor edilmekte olup, bu değer hidroliz derecesi ve moleküler ağırlıkla birlikte değişmektedir. Erime davranışı ise kısmi hidrolize PVA'larda daha düşük sıcaklıklarda gözlenirken, tam hidrolize PVA'larda yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve bazı durumlarda termal bozunma ile örtüşebilmektedir (Hassan vd. 2000, Bercea 2024).

PVA; yüksek oksijen bariyer özelliği, düşük toksisitesi, biyouyumluluğu ve çevre dostu yapısı sayesinde gıda ambalajı, tekstil, kağıt kaplama, yapıştırıcı, elektronik ve ilaç endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyomedikal alanda ise PVA, hidrojel formu sayesinde yara örtüleri, kontrollü ilaç salım sistemleri, kontakt lensler ve doku mühendisliği iskeleleri gibi uygulamalarda önemli bir polimer matrisi olarak öne çıkmaktadır (Holloway vd. 2013, Bercea 2024).

Bununla birlikte, PVA'nın yüksek su çözünürlüğü ve sınırlı termal kararlılığı bazı uygulamalar için dezavantaj oluşturmaktadır. Bu sınırlamalar; kimyasal veya fiziksel çapraz bağlama, nanodolgu ilavesi ve diğer polimerlerle karışım oluşturma gibi modifikasyon stratejileri ile giderilmeye çalışılmaktadır. Bu yaklaşımlar sayesinde PVA esaslı nanokompozit ve hidrojel sistemlerinin mekanik dayanımı, suya karşı stabilitesi ve fonksiyonel performansı önemli ölçüde artırılabilir (Tang vd. 2011).



Şekil 2. 3 Vinil alkol monomerinden polivinil alkol sentezi (int. Kayn 3.).

2.2.1 PVA'nın Sentezi ve Üretim Parametreleri

PVA sentezi iki aşamalı olarak düşünülebilir: önce vinyl acetate'ın radikal polimerizasyonu ile PVAc elde edilir, ardından PVAc'ın kısmi veya tam ester hidroliziyle PVA üretilir. Hidroliz işlemi kimyasal (asidik/alkalik katalizörler) veya enzimatik yollarla yapılabilir; hidroliz derecesi hem zincir uçlarında kalan asetat gruplarının miktarını hem de polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağlama kapasitesini belirler. Ayrıca Mw kontrolü polimerizasyon koşullarıyla sağlanır ve farklı Mw'ler end-use (örn. film vs. hidrojel) için seçilir (Valamohammadi 2023, Filimon 2025).

2.2.2 Yapı-Özellik İlişkisi: Hidroksil Gruplarının Rolü

PVA zincirleri üzerindeki hidroksil ($-OH$) grupları güçlü intramoleküler ve intermoleküler hidrojen bağları kurarak kristalin bölgelerin oluşmasını sağlar; DoH arttıkça zincirler arası hidrojen bağlama potansiyeli artar ve sonuç olarak kristalinlik, mekanik sertlik ve termal stabilite genellikle yükselir. Buna karşın, daha düşük DoH veya daha fazla asetat kalıntısı içeren örnekler sulu ortamda daha hızlı çözünebilir ve daha elastik davranış gösterebilir. Bu nedenle deneysel çalışmalar DoH ve Mw'yi kontrollü şekilde raporlamalıdır; aksi takdirde karşılaştırmalar yanıltıcı olabilir (Liang 2024).

2.2.3 Termal Davranış ve İşlem Kararlılığı

Literatürde PVA'nın cam geçişi (T_g), kristal erime sıcaklığı (T_m) ve termal bozunma paternleri hidroliz derecesi (DoH), molekül ağırlığı (Mw) ve nem içeriğine göre değişkenlik gösterir. Tipik olarak $T_g \sim 70-80^\circ C$ civarında raporlanırken, T_m ve başlangıç bozunma sıcaklığı seçilen PVA türüne göre $160-230^\circ C$ bandında değişir. Yüksek DoH ve yüksek kristalinlik, termal stabiliteyi artırırken, nem varlığı zincir hareketliliğini kolaylaştırıp T_g 'yi düşürür; bu nedenle ısıl işlemler (film kurutma, kalıplama) optimize edilmelidir (Freire vd. 2021, Liang 2024).

2.2.4 Su/Nem Etkisi ve Mekanik Davranış

PVA'nın $-OH$ grupları su molekülleriyle güçlü etkileşimlere girer; çok düşük nem bile

polimerin mekanik davranışını dramatik biçimde değiştirir. Su plastikleştirici etki gösterir: çekme dayanımı azalırken uzama (elongation) artabilir ve Tg düşer. Bu hassasiyet, özellikle sulu ortamda çalışan uygulamalarda (hidrojel, membran, su bazlı yapıştırıcılar) önemli dezavantaj oluşturur; çözüm olarak kimyasal çapraz bağlama, fiziksel çapraz bağlama (freeze–thaw döngüleri) veya hidrofobik modifikasyonlar tercih edilir (Liang 2024, Valamohammadi 2023).

2.2.5 Biyobozunurluk ve Çevresel Etki

PVA, pek çok vinil polimerine kıyasla suda çözünübilirliği ve belirli mikroorganizmalar tarafından parçalanabilir özellikleri nedeniyle çevresel açıdan daha elverişli bulunmuştur; ancak PVA'nın biyobozunurluğu heterojen bir yapıdır ve hız; Mw, DoH, formülasyon, çapraz bağlama durumu ve çevresel koşullara (aerobik/anaerobik, inokulum adaptasyonu) bağlıdır. Chiellini ve arkadaşlarının kapsamlı incelemeleri, PVA'nın uygun mikroorganizma ve koşullar altında biyolojik olarak parçalanabildiğini, fakat yaygın çevresel koşullarda bu sürecin yavaş veya sınırlı olabileceğini göstermektedir (Chiellini vd. 2003). Bu nedenle "biobozunur" etiketini kullanırken ölçütler net belirtilmelidir.

2.2.6 Hidrojeller: Üretim Stratejileri ve Uygulamalar

PVA tabanlı hidrojeller; biyouyumluluk, dokusal benzerlik ve su tutma kapasiteleri nedeniyle yara örtüleri, kontrollü ilaç salımı ve yumuşak doku uygulamalarında yaygın araştırma konusu olmuştur. Fiziksel çaprazlama (freeze–thaw), kimyasal çaprazlama (glutaraldehit vb.) ve nanofiller ile güçlendirme en sık uygulanan stratejilerdir. Son yıllarda toksik çapraz bağlayıcıların yerine fiziksel yöntemlerin ve "yeşil" iyonik/enzimatik çaprazlamanın kullanımı artmaktadır; buna ek olarak nanofiller (nanokaolin, nanocellulose, grafen oksit) ile mekanik ve fonksiyonel performans geliştirilmektedir (Liang 2024).

2.2.7 Membran ve Ayırma Teknolojilerindeki Gelişmeler

PVA, membran teknolojilerinde pervaporasyon, su arıtma, gaz ayrımı ve nanofiltrasyon uygulamaları için aranan fiziksel-kimyasal özelliklere sahiptir. Film-forming yeteneği,

hidrofobik-hidrofilik dengesinin ayarlanabilmesi ve kolay modifikasyona olan açıklığı PVA'yı önemli bir aday yapar. Bununla birlikte PVA temelli membranların sulu çalışmalar sırasında şişme eğilimi ve uzun dönem stabilite sorunları vardır; bu problemler nanokompozit yaklaşımları ve çapraz bağlama stratejileri ile aşılmaya çalışılmaktadır. Son dönemde membran modelleme ve tasarımına yönelik sayısal çalışmalar da (predictive modeling) daha fazla yer almaktadır (Filimon 2025, Valamohammadi 2023).

2.2.8 PVA Tabanlı Kompozit ve Blend Sistemleri

Polivinil alkol (PVA) tabanlı kompozit ve blend sistemleri, PVA'nın yüksek hidrofilikliği ve zincirlerinde bulunan reaktif hidroksil grupları sayesinde hem sentetik hem de doğal polimerlerle kolaylıkla etkileşime girer; bu etkileşimler özellikle güçlü hidrojen bağları ve gerektiğinde kimyasal çapraz bağlanma yoluyla malzemenin mekanik, termal ve yüzey özelliklerini iyileştirmeye hizmet eder. PVA'nın chitosan, serisin, kazein, poli(etilen glikol) ve metakrilat türevleri gibi çeşitli polimerlerle oluşturduğu blendlerde, bileşenlerin birbirine göre hidrofobik–hidrofilik dengesi, zincir uzunlukları ve fonksiyonel grupların yoğunluğu nihai filmin mekanik dayanımı, esnekliği, termal stabilitesi ve su bariyer özellikleri üzerinde belirleyici rol oynar. Ayrıca nanoskaladaki dolgu maddeleri (ör. nanoselüloz, nano-silika) ve organik/inorganik partikül takviyeleri, PVA matrisinin gerilme dayanımını, modülünü ve bariyer davranışını daha da iyileştirebilir; bu yaklaşımlar aynı zamanda kontrollü geçirgenlik ve artmış termal kararlılık sağlar. Kimyasal çaprazlayıcılar (ör. glutaraldehit) veya fiziksel çaprazlama yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilen yapılandırmalar, özellikle nemden kaynaklanan çözünürlük sorunlarını ve uzun dönem mekanik bozulmayı azaltarak PVA tabanlı filmleri daha geniş uygulama alanlarına uygun hale getirir. Deneysel çalışmalar PVA/chitosan blendlerinin mekanik ve termal özellikler açısından belirgin avantajlar sunduğunu göstermekte; bunun yanında bu tür blend ve kompozitler gıda ambalajlama, biyomedikal mühendislik (ör. yara örtüleri, doku mühendisliği iskeleleri) ve su bazlı kaplamalar gibi alanlarda potansiyel uygulamalar sergilemektedir. Bu çerçevede, PVA tabanlı sistemlerin tasarımında bileşen seçimi, çaprazlama stratejisi ve dolgu tipi/iyonik özelliklerin dikkatle optimize edilmesi gereklidir (Pugar vd. 2024).

PVA tabanlı kompozitlerde ise metal oksit nanoparçacıklar (ZnO, TiO₂, CuO), karbon nanotüpler, grafen oksit, kuantum noktaları ve AgNP gibi dolgu maddeleri kullanılarak, termal, elektriksel, optik ve biyolojik özellikler iyileştirilmektedir. (Erol vd. 2025) Nanokompozitlerin sentezinde çözücü metodu, eriyikten harmanlama, yerinde polimerizasyon ve hidrotermal yöntemler gibi teknikler kullanılmaktadır. Karakterizasyon teknikleri olarak FTIR, XRD, SEM, TEM, DSC, TGA, EDX ve zeta potansiyel analizleri ile kompozitlerin yapısal, morfolojik, termal ve elektriksel özellikleri detaylı şekilde incelenmektedir (Erol vd. 2025).

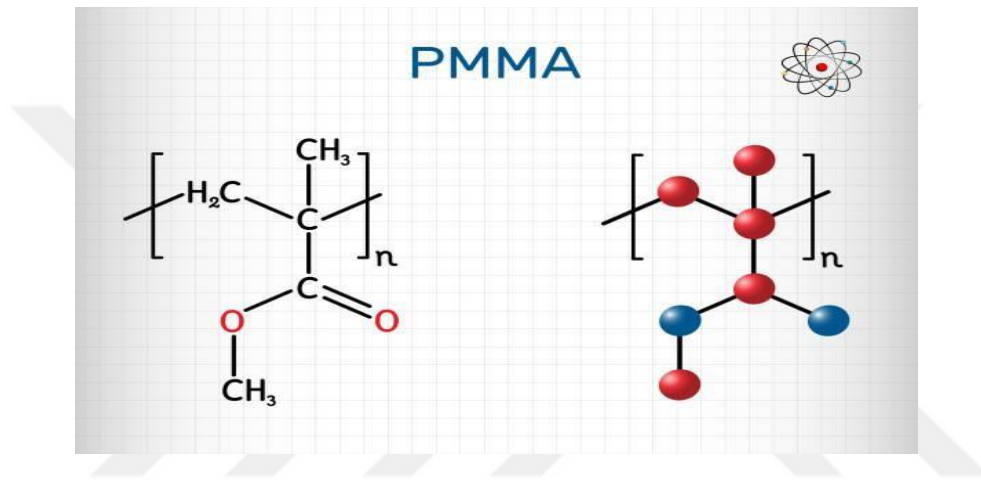
2.3 Polimetilmetakrilat (PMMA): Yapısı, Kullanım alanları ve Genel Özellikleri

Polimetilmetakrilat (PMMA), metil metakrilat (MMA) monomerinin serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilen, amorf yapılı ve şeffaf bir termoplastik polimerdir. Endüstride “akrilik cam” veya “pleksiglas” olarak bilinen PMMA, cam benzeri optik özellikleri ve düşük yoğunluğu sayesinde geleneksel silikat camın yerine birçok uygulamada tercih edilmektedir. İlk olarak 1930’lu yıllarda ticari üretime geçen PMMA, özellikle II. Dünya Savaşı sırasında uçak camlarında kullanılmasıyla önem kazanmış bununla ilgili görsele ise (Şekil 2.4)’de yer verilmiştir. Zamanla medikal, dental, optik ve mühendislik alanlarında yaygın bir kullanım alanı bulmuştur (Finch 1992, Ali vd. 2015).



Şekil 2.4 İkinci Dünya Savaşı sırasında düşürülen bir Alman uçağının ön camından alınan pleksiglas parçaları. (İnt. Kyn. 4).

PMMA'nın moleküler yapısı, ana zincire bağlı ester fonksiyonel grupları içeren tekrarlayan MMA birimlerinden oluşur (Şekil 2.5). Bu ester grupları, polimer zincirleri arasında sınırlı ikincil bağ etkileşimlerine neden olur ve PMMA'nın kristallenmesini engelleyerek amorf bir yapı kazanmasına yol açar. Amorf yapısı sayesinde PMMA, yüksek optik berraklık ve homojen ışık geçirgenliği sergiler. Bununla birlikte belirgin bir erime sıcaklığına sahip olmayıp yaklaşık 100–105 °C civarında cam geçiş sıcaklığı (T_g) göstermesi, kullanım sıcaklığı aralığını belirleyen temel faktördür (Strobl 2007, Callister vd. 2018).



Şekil 2. 5 PMMA' nın yapısal gösterimi (İnt. Kyn. 5).

Fiziksel özellikler açısından PMMA; düşük yoğunluk (~1,18 g/cm³), yüksek yüzey parlaklığı ve iyi boyutsal kararlılık sergileyen bir polimerdir. Işık geçirgenliği %90'ın üzerinde olup bu değer birçok cam türünden daha yüksektir. Ayrıca PMMA, ultraviyole (UV) ışınlarına karşı doğal bir dayanım gösterir ve uzun süreli dış ortam koşullarında sararma eğilimi sınırlıdır. Bu özellikler, PMMA'nın optik uygulamalarda ve dış cephe elemanlarında tercih edilmesini sağlamaktadır (Ali vd. 2015, Osswald vd. 2012).

PMMA'nın mekanik davranışı, yüksek elastik modül ve yüzey sertliği ile karakterize edilir. Ancak bu sertlik, malzemenin kırılganlığını da beraberinde getirir. PMMA, darbe yükleri altında çatlama ve kırılmaya eğilimlidir ve bu yönüyle polikarbonat gibi diğer şeffaf termoplastiklerin gerisinde kalmaktadır. Ayrıca uzun süreli statik yükler altında sünme davranışı gözlemlenebilir. Bu mekanik sınırlamalar, PMMA'nın yapısal uygulamalarda tek başına kullanımını sınırlandırmakta ve modifikasyon ihtiyacını ortaya

çıkarmaktadır (Callister vd. 2020).

Termal özellikler açısından PMMA, orta düzeyde termal kararlılığa sahiptir. Cam geçiş sıcaklığının üzerinde mekanik dayanım hızla düşer ve yüksek sıcaklıklarda termal bozunma meydana gelir. PMMA'nın termal bozunması genellikle zincir kopması ve monomer salınımı ile gerçekleşir. Bu durum, yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda PMMA'nın kullanımını sınırlar; ancak uygun katkı maddeleri ve kompozit tasarımları ile termal performans kısmen iyileştirilebilmektedir (Strobl 2007).

PMMA'nın sınırlı mekanik ve termal özelliklerini geliştirmek amacıyla çeşitli türevler ve modifikasyon stratejileri geliştirilmiştir. Kopolimerizasyon yöntemiyle MMA monomerinin farklı fonksiyonel monomerlerle birlikte polimerize edilmesi, zincir esnekliğini ve darbe dayanımını artırabilmektedir. Bunun yanı sıra, PMMA matrise mikro ve nano boyutlu dolgu maddelerinin eklenmesiyle oluşturulan PMMA kompozitleri, son yıllarda yoğun araştırma konusu olmuştur. Silika (SiO_2), alümina (Al_2O_3), karbon nanotüpler, grafen ve hidroksiapatit gibi dolgular; mekanik dayanım, aşınma direnci ve termal stabilite üzerinde olumlu etki göstermektedir (Zafar 2020, Alkayal vd. 2025).

PMMA ve türevlerinin en yaygın kullanım alanlarından biri tıbbi ve dental uygulamalardır. Diş hekimliğinde PMMA; tam ve parsiyel protez kaideleri, geçici kron ve köprüler, ortodontik apareyler ve protez onarımlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Estetik görünümü, kolay şekillendirilebilirliği ve kabul edilebilir biyouyumluluğu bu alandaki kullanımını desteklemektedir. Bununla birlikte, rezidüel monomer miktarı, yüzey pürüzlülüğü ve uzun dönem mekanik stabilite gibi faktörler, PMMA'nın dental uygulamadaki performansını etkileyen kritik parametrelerdir (Anusavice vd. 2012, Zafar 2020).

Endüstriyel uygulamalarda PMMA; optik lensler, ekranlar, aydınlatma elemanları, reklam ve tabela sistemleri, otomotiv far kapakları ve uçak camları gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Camdan daha hafif olması, darbelere karşı nispeten daha güvenli kırılma davranışı sergilemesi ve işlenebilirliği, PMMA'yı bu alanlarda cazip bir alternatif haline getirmiştir. Ayrıca ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, termoform ve CNC işleme gibi farklı üretim tekniklerine uyumlu olması, endüstriyel tasarım esnekliği

sağlamaktadır (Osswald vd. 2012).

Son yıllarda PMMA'nın kullanım alanı, CAD/CAM ve üç boyutlu (3D) baskı teknolojilerinin gelişmesiyle daha da genişlemiştir. Özellikle dental ve biyomedikal uygulamalarda dijital üretime uygun PMMA bazlı bloklar ve reçineler geliştirilmiş, PMMA'nın farklı endüstriyel ve tıbbi kullanım alanları (Şekil 2.16)'da gösterilmektedir. Kişiye özel ve yüksek hassasiyetli üretimler mümkün hale gelmiştir. Bunun yanı sıra, çevresel sürdürülebilirlik kapsamında PMMA'nın geri dönüşümü, yeniden kullanımı ve çevre dostu modifikasyon stratejileri güncel literatürde önemli bir araştırma alanı oluşturmaktadır (Zafar 2020, Alkayal vd. 2025).



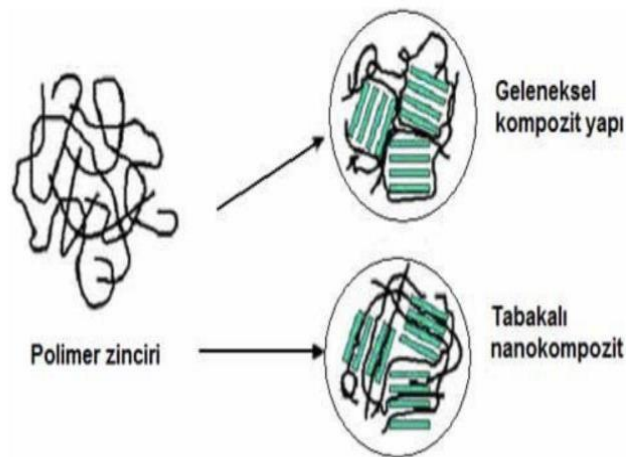
Şekil 2.6 PMMA 'nın farklı sektörlerde kullanım alanları (İnt. Kyn. 6).

2.4 Polimer Nanokompozitler

İnsanoğlu binlerce yıldır kompozit malzeme üretmiş ve bu çalışma günümüze kadar devam etmiştir. Geçmişten günümüze kadar gelen kompozit malzemelerden biri kerpiç adı verilen çamur tuğlalarıdır. Kerpiğin basma dayanımı yüksek olduğundan ezmek oldukça zordur. Ancak, çekme dayanımı düşük olduğu için kolayca bükülür. İnsanoğlu,

çamur ve samanı karıştırarak yırtılmaya ve bükülmeye dayanıklı mükemmel yapı taşları olan kompozit malzemeyi oluşturmayı başarmıştır. Bitkiler ve hayvanlar da doğal kompozitlere sahiptirler. Örneğin, ağaç bir kompozit malzemedir ve lignin denilen çok daha zayıf bir madde ile bir arada tutulan uzun selüloz (polimer) elyaflarından oluşur. Ayrıca selüloz pamukta da bulunur. Ancak, pamukta lignin olmadığından birbirine bağlanmaları çok zayıftır. İki zayıf madde “lignin ve selüloz birlikte çok daha güçlü olan ağacı oluşturur. İnsan vücudunda ki kemikte bir doğal kompozit malzemedir. Kemik, hidroksiapatit denilen sert ama gevrek bir malzeme (fosfat esas olarak kalsiyum) ve kollajen (bir çeşit protein) denilen yumuşak ve esnek bir malzemeden yaratılmıştır. Kollajen aynı zamanda saç ve tırnaklarda da bulunur. Tek başına kollajen bekleneni vermeyecektir. Ancak, hidroksiapatit ile kollajen birleşirse vücudu destekleyen kemiğe gereken özellikleri kazandıracaktır (RSC 2013).

İki veya daha fazla malzemenin bir araya getirilmesiyle oluşturulan ve genellikle elde edilen malzemenin kendini oluşturan bileşenlerinden daha üstün özellikler sergilediği malzeme grubu olarak tanımlanabilir. Kompozit malzemeler, bir matrise dolgu maddeleri de denilen güçlendirici katkıları eklenerek hazırlanabilir. Matris malzemenin yapısı, şekli, kalitesi, eklenen dolguların miktarı ve üretim prosesleri gibi pek çok parametre kompozit yapıların sahip oldukları özellikleri ve dolayısıyla uygulama alanlarını etkiler (Hsissou 2021).



Şekil 2. 7 Kompozit oluşumu (int. Kyn. 7)

Polimer-bazlı kompozitler, çeşitli kuvvetlendirici takviye malzemeleri kullanılarak hazırlanan kompozit malzemelerde polimerin matris olarak yer aldığı malzeme türüdür.

Hem mukavemeti yüksek hem de hafif malzemelerin önemli kullanım alanları nedeniyle kuvvetlendirilmiş kompozit malzemelerin üretimleri pek çok alanda oldukça ilgi görmektedir. Bu nedenle polimerik kompozitler, pek çok alanda seçilecek uygun polimer ve takviye malzemesi ile hazırlanması durumunda istenilen özellikleri sunabilmesi ve ayrıca korozyona, aşınmaya ve darbeye dayanıklılık gibi özellikleri de sağlayabilmesi nedeniyle önem kazanmıştır (Rajak 2019).

Polimerik kompozitlerin otomotiv ve havacılık uygulamaları gibi endüstriyel uygulamaları oldukça önemli olmakla birlikte, farklı polimerik kompozit malzemelerin çeşitli biyomedikal uygulamalar için de araştırıldığı görülmektedir (Greene 2021, Ramakrishna 2001).



Şekil 2. 8 Polimerik nanokompozitler ve kullanım alanları (int. Kyn. 8).

Nanokompozit malzemeler, kompozit malzemelerin bileşenlerinin nano boyutta olduğu malzeme sınıfıdır ve nanokompoziti oluşturan bileşenlerin en az birinin boyutları 100 nm'den daha azdır (Meloni vd 2022).

Nanokompozitler, nanoölçekli takviye fazlarının (lif, tabakamsı yapı veya nanoparçacıklar) polimer, metal ya da seramik matrisler içerisine kontrollü biçimde dağıtılmasıyla elde edilen ileri mühendislik malzemeleridir. Nano boyutlu takviyelerin yüksek özgül yüzey alanına sahip olması, matris–takviye ara yüzeyinde güçlü etkileşimlerin oluşmasına olanak sağlamakta ve bu durum mekanik dayanım, sertlik, tokluk, termal kararlılık, bariyer özellikleri ile elektriksel ve termal iletkenlik gibi birçok

özelliğın önemli ölçüde iyileştirilmesine katkıda bulunmaktadır. Nanokompozit sistemlerin performansı; takviye fazının boyutu, şekli, yüzey fonksiyonelleştirmesi ve matris içerisindeki dağılım homojenliği gibi parametrelere bağılı olup, bu parametrelerin uygun şekilde optimize edilmesi nihai malzeme özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Nanoteknolojinin gelişimi, Richard Feynman'ın atomların kontrollü biçimde düzenlenebileceğine dair öngörüsüyle teorik temel kazanmış; 1980'li yıllardan itibaren taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) gibi ileri karakterizasyon tekniklerinin geliştirilmesiyle nanoyapıların deneysel olarak incelenmesi mümkün hâle gelmiştir. Günümüzde nanokompozitler; yapısal malzemeler, elektronik ve enerji uygulamaları, kaplamalar, sensörler ve biyomedikal alanlar gibi çok çeşitli uygulama alanlarında yoğun biçimde araştırılmakta olup, bu malzemelerin tasarımında disiplinler arası yaklaşımlar büyük önem taşımaktadır (Meloni vd. 2022, Feynman 1965)

Nano teknolojinin günümüzde hızlı bir şekilde ilerlemesiyle birlikte küçük boyutlu parçacıklara sahip nanomalzemelerin geliştirilmesi ve uygulama alanları için araştırılmasına yönelik çalışmalar da artmıştır. Nanoteknoloji enerji depolanması, elektronik ve teknolojik uygulamalar, biyomedikal uygulamalar, tekstil uygulamaları, su arıtma sistemleri gibi pek çok alandaki uygulamaları veya bu alanlara yönelik bileşenler olarak katkı sunabilmesi nedeniyle önemlidir. Bileşenlerinden en az birinin nanometre aralığında en az bir boyutunun 100 nm'den küçük olduğu kompozit malzemeler nanokompozitler olarak tanımlanabilir (Shameem 2021). Özellikle polimerlerin nanometre boyutundaki inorganik dolgu maddeleriyle çeşitli özellikleri iyileştirilerek, güçlendirilerek polimerik nanokompozitler elde edilir.

Nanomalzemeler, konvansiyonel polimerlere kıyasla sahip oldukları yüksek yüzey alanı/hacim oranı sayesinde üstün mekanik, termal ve fonksiyonel özellikler sergilemektedir. Bu malzemeler, düşük miktarlarda kullanılmalarına rağmen istenilen performans özelliklerinin kısa sürede elde edilmesine olanak tanımakta ve üretim süreçlerinde önemli avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca, bazı nanomalzemelerin biyolojik aktiviteye sahip olması, yüksek kimyasal stabilite göstermeleri ve biyoyumlu yapıları nedeniyle yenilenebilir ve sürdürülebilir malzeme sistemleri olarak değerlendirildikleri

bildirilmektedir. Bu özellikleri sayesinde nanomalzemeler; kozmetik endüstrisi, enerji teknolojileri, tarım uygulamaları ve farmasötik ürünlerin geliştirilmesi gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, nanokompozit malzemeler otomotiv ve savunma sanayisi başta olmak üzere yüzey kaplama sistemleri ve yüksek dayanımlı ısı yalıtım malzemelerinde de önemli uygulama alanları bulmaktadır (Pavlidou vd. 2008).

Polimer nanokompozitler ya da nano dolgulu polimerler, polimer matrisi içinde homojen olarak dağılmış organik veya inorganik nano-boyutlu dolgu parçacıkları içeren malzemelerdir. Genellikle dolgu maddeleri 10–100 nm büyüklüğünde seçilir ve polimer zincirleri ile güçlü fiziksel/kimyasal etkileşimler oluşturur. Bu nano-ölçekli yapılar, makro ölçekli kompozitlere göre iletim (momentum, enerji, kütle), optik, elektronik, manyetik ve kimyasal özelliklerde belirgin farklılıklar yaratır. Örneğin, konvansiyonel kompozitlerde mikron boyutlu katkılar kullanılırken, nanokompozitlerde %1–5 gibi çok düşük oranlardaki nano-dolgular bile malzemenin mekanik dayanımı ve termal kararlılığını önemli ölçüde artırır (Çimen 2022). Dolgu maddesi olarak montmorillonit tipi kil, silika, karbon nanotüp, grafen, metal nanoparçacıklar veya seramik nano-çöktürler gibi malzemeler kullanılabilir. Polimer nanokompozitler, hem termoplastikler hem de termo-seller bazlı sistemlerde elde edilebilir; özellikleri polimer matrisin kimyasal yapısına ve nano-dolguların yüzey modifikasyonuna göre çeşitlilik gösterir (Çimen 2022).

2.4.1 Polimer Nanokompozitlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Nano-dolguların polimer matrisine eklenmesi, kompozitin fiziksel ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde değiştirir. Polimer nanokompozitler, elastisite modülü, çekme mukavemeti, sertlik ve ısı direnç gibi mekanik ve termal özelliklerde geleneksel doldurulmuş kompozitlere göre belirgin iyileşmeler gösterir. Örneğin nanokil oranı arttıkça elastik modül ve sertlik artarken, kompozitin başlangıç bozunma sıcaklığı yükselir. Nanodolgular ayrıca yanma gecikmesine ve oksijen geçirgenliğinin azalmasına neden olarak alevlenme dayanımı ve bariyer özelliklerini artırabilir. Dolgu-polimer arayüzünde kuvvetli Van der Waals veya kimyasal bağların oluşması sayesinde mekanik mukavemet ve termal kararlılık yükselir. Kısacası, aynı polimer içindeki nanodolgular

sayesinde yeni fonksiyonel özellikler (yüksek dayanım, korozyon direnci, elektromanyetik geçirmezlik vb.) kazanılır (Yenier 2014, Çankaya vd. 2017).

2.4.2 Polimer Nanokompozitlerin Sentez Yöntemleri

Polimer nanokompozitlerin sentezinde temel amaç, nanodolgunun polimer matrisi içinde homojen dağılımını sağlamaktır. En yaygın yöntemler arasında eriyik karıştırma (melt mixing), çözelti karıştırma (solution mixing), yerinde (in-situ) polimerizasyon ve emülsiyon/süspansiyon polimerizasyonu yer alır. Örneğin, polistiren-kil nanokompozitleri genellikle in-situ polimerizasyon veya organik çözücülerde stiren monomerinin polimerizasyonu ile hazırlanır. Eriyik karıştırma yönteminde polimer eriyiği ve modifiye kil ekstrüzyonla birleştirilirken, çözelti yönteminde polimer ve nanodolgu öncelikle uygun bir çözücüde karıştırılır. Ayrıca, katyon değiştirme yoluyla kilin organik tuzlarla modifiye edilmesi, klay yüzeyinin hidrofobik polimer matrise uyumunu artırır. Bu tekniklerle nano-ölçekte dağılım elde edilir, dolayısıyla kompozitin mekanik, termal ve bariyer performansı geliştirilebilir (Kurt vd. 2013).

2.4.3 Uygulama Alanları

Polimer nanokompozitler, yüksek performans gerektiren birçok endüstri ve teknolojiye kullanılır. Günümüzde otomotiv, havacılık, savunma, uzay, elektrik-elektronik, tekstil, tıp ve paketleme sektörlerinde nanokompozit malzemeler tercih edilmektedir. Örneğin araç ağırlığını azaltmak için hafif kompozit gövde parçaları, elektronik cihazlarda elektromanyetik parazit koruması için kaplama malzemeleri geliştirilir. Karbon nanotüplü polimer nanokompozitler, elektriksel iletkenlik sağlar ve elektromanyetik girişim (EMI) yalıtımı görevinde kullanılır. Nanodolgulu polimer filmler ise ısı-yanma yalıtımı, korozyon direnci ve gaz bariyer özellikleri sayesinde inşaat, gıda ambalajı veya akıllı tekstil uygulamalarında büyük avantaj sunar. Ayrıca biyomedikal alanda ilaca taşıyıcı doku iskeleleri, sensör ve enerji depolama uygulamalarında yeni nesil malzemeler olarak nanokompozitler üzerinde yoğun çalışılmaktadır (Çimen 2022, Yenier 2014).

2.5 Nano partiküller

Nano parçacıklar, 1 ile 100 nanometre (nm) arasında boyutlara sahip malzemelerdir ve bu ölçek, maddenin makro boyuttaki davranışlarından farklı fizikokimyasal özellikler gösterir (IUPAC tanımı). Nanoskaladaki bu parçacıkların yüzey alanı/hacim oranı büyük olduğundan kimyasal reaktivite, katalitik etkinlik ve yüzey etkileşimleri sıradan malzemelere göre belirgin şekilde artar (Andaç vd.2022). Nano parçacıkların bu özgün özellikleri onları kimya biliminde, özellikle madde sentezi, kataliz, yüzey modifikasyonu ve fonksiyonel malzemelerin tasarımında kritik bir araştırma konusu haline getirir.

2.4.4 Nano Parçacıkların Fizikokimyasal Özellikleri

Nano parçacıkların temel özelliklerini yüksek yüzey/hacim oranı, kuantum etkileri ve yüzey enerjisi belirler; bu özellikler kimyasal reaksiyon kinetiklerini ve moleküler etkileşimleri doğrudan etkiler (Andaç vd. 2022). Nano boyutlara inildikçe atom sayısına oranla yüzeydeki atom sayısı önemli ölçüde artar; bu da yüzey reaktivitesini güçlendirir ve aktif katalizörler veya sensör malzemeleri üretimine imkan sağlar (Andaç vd. 2022). Nano parçacıkların boyutuna bağlı olarak elektronik yapı, elektriksel iletkenlik, optik özellikler ve manyetik davranış gibi temel karakteristik özelliklerde önemli değişimler meydana gelmektedir. Parçacık boyutunun nanometre ölçeğine indirgenmesiyle birlikte yüzey alanının artması ve kuantum etkilerinin belirgin hâle gelmesi, nano parçacıkların fonksiyonel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu boyuta bağlı özellik değişimleri, nano parçacıkları özellikle kataliz, sensör teknolojileri, enerji sistemleri ve biyomedikal uygulamalar gibi kimyasal ve teknolojik alanlarda daha fonksiyonel hâle getirmektedir (Meloni vd. 2022).

2.4.5 Sentez Yöntemleri

Nano parçacıkların sentezi, kimya alanında geniş bir metodolojik yelpazeye sahiptir. Geleneksel kimyasal sentez yöntemlerinde metal iyonlarının indirgenmesi veya çökmesi gibi reaksiyonlar kullanılırken, yüzey aktif maddeler veya polimerler ile stabilizasyon sağlanır (Andaç, vd. 2022). Kimyasal yöntemler kontrollü parçacık boyutu

ve morfoloji elde etmede oldukça etkilidir ancak bazen toksik kimyasallar gerektirebilir. Bu nedenle son yıllarda yeşil sentez yaklaşımı, bitki özleri veya biyolojik sistemlerin aktif molekülleriyle nanoparçacık üretimi için daha çevre dostu bir alternatif olarak önem kazanmıştır. Yeşil sentez yöntemleri hem kimyasal toksisitenin azaltılmasını sağlar hem de biyolojik uygulamalar için uygun fonksiyonellik kazandırabilir.

2.4.6 Karakterizasyon Teknikleri

Nano parçacıkların kimyasal ve fiziksel özelliklerini değerlendirmek için pek çok analitik teknik kullanılır. Ultraviyole-Görünür (UV-Vis) spektroskopisi ile parçacık yüzey plasmonik rezonans özellikleri incelenebilirken, FT-IR spektroskopisi yüzey fonksiyonel grupların varlığını ortaya koyar (Andaç vd. 2022). X-ışını kırınımı (XRD) nanopartiküllerin kristal yapısını belirlerken, Taramalı (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM) ile morfoloji ve boyut dağılımı analiz edilir. Ayrıca DLS ile parçacık büyüklüğü dağılımı ve zeta potansiyeli ile yüzey yük stabilitesi belirlenir (Andaç vd. 2022). Bu teknikler, nanoparçacıkların kimyasal sentez koşulları ve yüzey modifikasyonunun performans üzerindeki etkilerini değerlendirmede kritik öneme sahiptir.

2.4.7 Kimyasal Uygulama Alanları

Nano parçacıkların kimyasal uygulamaları çok çeşitlidir. Metal nanoparçacıklar, katalizör taşıyıcıları veya aktif katalizörler olarak kimyasal reaksiyon hızını artırabilir; örneğin titanyum dioksit nanoparçacıkları fotokatalitik çevre arıtımında kullanılır (Öztürk vd. 2022). Ayrıca nano parçacıklar, sensör ve detektörlerde yüzey işlevselliğini artırarak kimyasal tanıma ve ölçüm hassasiyetini iyileştirebilir. Nanoparçacıkların yüzey modifikasyonu ile biyomoleküller bağlanabilir, bu da ilaç salım sistemleri, tıbbi görüntüleme ve biyosensör uygulamalarında önemli avantaj sağlar (Yavuz vd. 2021).

2.4.8 Çevresel ve Sağlık Etkileri

Nano parçacıklar kimyasal açıdan çok reaktif oldukları için çevresel ve biyolojik sistemlerle etkileşimlerinde belirli riskler de taşır. Büyük yüzey alanı ve aktif yüzey

atomları nedeniyle bazı nanoparçacıklar toksik etkiler gösterebilir; bu, özellikle inhale edildiğinde veya biyolojik sistemlerde biriktiğinde önemli olabilir (İstifli vd. 2025). Bu nedenle kimyasal özellikleri ve biyolojik etkileşimleri üzerine kapsamlı toksisite analizleri yapılması gereklidir.

2.5 PVA Bazlı Nanokompozitlerin Hazırlanma Yöntemleri ve Özellikleri

PVA, suda çözünebilen, yarı-kristalin yapıya sahip ve yüksek film oluşturma kabiliyeti gösteren bir polimerdir. Hidroksil grupları bakımından zengin yapısı sayesinde yüksek kimyasal polariteye sahip olan PVA; biyobozunabilirliği, toksik olmaması ve biyouyumluluğu nedeniyle biyomedikal, ambalaj ve çevre dostu malzeme uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, saf PVA'nın mekanik dayanımının ve termal stabilitesinin sınırlı olması, yüksek performans gerektiren uygulamalarda kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, PVA matrisine nano boyutlu dolgu malzemelerinin eklenmesiyle nanokompozit yapılar geliştirilmesi yaygın bir yaklaşımdır. Literatürde, selüloz nanofibrilleri, kil nanoparçacıkları ve grafen türevleri gibi nanodolguların PVA matrisiyle güçlü hidrojen bağları oluşturarak mekanik dayanım, termal stabilite ve bariyer özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği rapor edilmiştir. Bu tür PVA bazlı nanokompozitler; biyomedikal malzemeler, gıda ambalajları ve fonksiyonel kaplamalar gibi alanlarda potansiyel kullanım imkânı sunmaktadır (Pavlidou vd. 2008).

2.5.1 Hazırlanma Yöntemleri

PVA nanokompozitlerinin sentezinde en yaygın kullanılan yöntemlerden biri çözelti döküm (solution casting) tekniğidir. Bu yöntemde PVA, su veya uygun çözücüde çözülerek elde edilen çözeltinin içine nanodolgu eklenir ve karışım film halinde dökülüp kurutulur. Bir diğer yöntem ise in situ polimerizasyondur. Bu yöntemde nanodolgu, vinil asetat gibi monomer çözeltileri içine dispersiyon halinde eklenir ve monomer polimerize edilerek PVA matrisi içinde nanoyapılar moleküler seviyede dağıtılır. Elde edilen nanokompozit filmlerinde XRD, TEM ve SEM analizleri GO katmanlarının matrise tam interkalize olduğunu ve PVA ile güçlü hidrojen bağları oluşturduğunu göstermiştir (Ma vd. 2016).

Nanokompozit film veya lif elde etmek için spin kaplama ve elektro-örme teknikleri de kullanılabilir. Örneğin önceden hazırlanmış Ag nanoparçacıklarını PVA çözeltisine ekleyip kompozit ince filmler (spin kaplama ile) ve lifler (elektro-örme ile) üretmişlerdir. Ayrıca sprey kaplama ve plazma modifikasyonu gibi yöntemler de yüzey özelliklerini iyileştirmek için uygulanmıştır. Özetle, PVA bazlı nanokompozitler çözelti döküm, in situ polimerizasyon, spin kaplama, elektro-örme, püskürtme kaplama gibi yöntemlerle başarıyla elde edilmektedir (Ma vd. 2016).

2.5.1.1 Kullanılan Dolgu Malzemeleri

Polivinil alkol (PVA) bazlı nanokompozitlerde, polimer matrisin zayıf mekanik ve termal özelliklerini iyileştirmek ve fonksiyonel özellikler kazandırmak amacıyla çok çeşitli nano boyutlu dolgu malzemeleri kullanılmaktadır. Literatürde en yaygın olarak araştırılan nanodolgular arasında çinko oksit (ZnO), gümüş (Ag) nanopartiküller ve grafen oksit (GO) gibi karbon bazlı nanomalzemeler yer almaktadır. Bunun yanı sıra karbon nanotüpler, grafen ve fonksiyonelleştirilmiş grafen türevleri, metal oksit nanopartiküller (TiO_2 , CuO , Al_2O_3 , Fe_3O_4), silika, nanokil ve nanodiamant gibi çok sayıda farklı nano katkı malzemesinin PVA matrisi ile birleştirilerek farklı uygulamalara yönelik nanokompozit sistemlerin geliştirildiği rapor edilmiştir. Bu nanodolguların PVA matrisiyle oluşturduğu ara yüzey etkileşimleri, kompozitlerin mekanik dayanımı, termal stabilitesi, optik davranışı ve bariyer özellikleri üzerinde belirleyici rol oynamaktadır (Pavlidou vd. 2008).

- ZnO Nanoparçacıkları

ZnO nanoparçacıkları, PVA nanokompozitlerinde özellikle optik, piezoelektrik ve antimikrobiyal özelliklerin geliştirilmesi amacıyla sıklıkla tercih edilmektedir. ZnO'nun yaklaşık 3,3 eV değerindeki geniş bant aralığı, UV bölgesinde güçlü absorpsiyon sağlamaktadır. Bu nedenle ZnO katkılı PVA nanokompozit filmleri, UV engelleyici kaplamalar ve optoelektronik uygulamalar açısından önemli bir potansiyele sahiptir. Ayrıca ZnO nanoparçacıklarının PVA matrisi içerisinde homojen bir şekilde dağılması,

polimer zincirlerinin hareketliliğini kısıtlayarak termal bozunma sıcaklığının yükselmesine ve mekanik dayanımın artmasına katkı sağlamaktadır. Literatürde ZnO içeren PVA nanokompozitlerin su tutma kapasitesinin azaldığı ve çevresel stabilitelerinin iyileştiği de rapor edilmiştir (Kolodziejczak vd. 2014).

- Ag Nanoparçacıkları

AgNp, güçlü antibakteriyel aktiviteleri ve özgün optik özellikleri nedeniyle PVA nanokompozitlerinde yaygın olarak kullanılan bir diğer nanodolgu türüdür. PVA matrisi içerisine dahil edilen Ag nanoparçacıkları, mikroorganizmalara karşı etkin bir bariyer oluşturarak özellikle biyomedikal ve ambalaj uygulamalarında önemli avantajlar sunmaktadır. Bununla birlikte, Ag nanoparçacıklarının yüzey plazmon rezonansı etkisi, PVA bazlı nanokompozit filmlerin optik absorpsiyon davranışlarında belirgin değişimlere neden olmaktadır. Literatürde, Ag nanoparçacık katkısının PVA filmlerinin antimikrobiyal etkinliğini artırırken aynı zamanda optik özelliklerini de modifiye ettiği bildirilmiştir (Rai vd. 2009, Ahmed vd. 2016).

- Grafen Oksit ve Karbon Bazlı Nanomalzemeler

Grafen oksit (GO) ve fonksiyonelleştirilmiş grafen türevleri, PVA nanokompozitlerde en etkili nanodolgulardan biri olarak öne çıkmaktadır. GO'nun yüzeyinde bulunan hidroksil, epoksi ve karboksil grupları, PVA zincirleriyle güçlü hidrojen bağları oluşturarak dolgu-matris ara yüzey uyumunu artırmaktadır. Bu güçlü etkileşimler, nanokompozitlerin mekanik dayanımında, elastik modülünde ve gaz bariyer özelliklerinde belirgin iyileşmelere yol açmaktadır. Ma vd. (2016), PVA/GO nanokompozitlerinde GO nanosellerinin homojen dağılım göstermesinin çekme dayanımı ve termal stabilite üzerinde olumlu etkiler yarattığını rapor etmiştir. Ayrıca grafen tabakalarının oluşturduğu dolambaçlı difüzyon yolu sayesinde oksijen ve su buharı geçirgenliğinin azaldığı da literatürde vurgulanmaktadır (Ma vd. 2016).

- Diğer Nanodolgu Malzemeleri

Karbon nanotüpler, silika, nanokil ve metal oksit nanopartiküller (TiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_3O_4 gibi) de PVA bazlı nanokompozitlerde yaygın olarak araştırılan diğer nanodolgu malzemeleri arasında yer almaktadır. Bu nanodolguların uygun oranlarda kullanılmasıyla PVA nanokompozitlerin mekanik dayanımı, termal stabilitesi, manyetik veya fonksiyonel özellikleri önemli ölçüde geliştirilebilmektedir. Özellikle nanokil ve silika katkılarının PVA matrisinde bariyer özelliklerini artırdığı, metal oksit nanopartiküllerin ise fonksiyonel uygulamalara yönelik yeni özellikler kazandırdığı rapor edilmektedir (Pavlidou vd. 2008).

2.6 Yeşil Sentezle üretilen AgNP'leri içeren PVA bazlı Nanokompozitler

AgNP'ler, genellikle 1–100 nm boyut aralığında bulunan ve yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip metal nanoparçacıklardır. Bu özellikleri sayesinde AgNP'ler, makro ölçekteki gümüşe kıyasla çok daha belirgin fiziksel, kimyasal ve biyolojik aktivite sergilemektedir. Özellikle antibakteriyel, antifungal ve antiviral etkileri nedeniyle AgNP'ler biyomedikal uygulamalar, gıda ambalajlama sistemleri, su arıtma teknolojileri ve yüzey kaplamaları gibi birçok alanda yoğun biçimde araştırılmaktadır. Literatürde AgNP'lerin, bakteri hücre duvarına bağlanarak membran bütünlüğünü bozduğu, reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumunu tetiklediği ve hücre içi protein ile DNA yapısını olumsuz etkileyerek mikroorganizma çoğalmasını inhibe ettiği yaygın olarak kabul edilmektedir (Rai vd. 2009).

AgNP'lerin sentezinde geleneksel kimyasal indirgeme yöntemleri yaygın olarak kullanılmakla birlikte, bu yöntemlerde toksik indirgeme ajanları ve stabilizatörlerin kullanılması çevresel ve biyomedikal uygulamalar açısından önemli dezavantajlar oluşturmaktadır. Bu nedenle son yıllarda çevre dostu, ekonomik ve biyoyumlu bir yaklaşım olan yeşil sentez yöntemleri ön plana çıkmıştır. Yeşil sentezde bitki özleri, mikroorganizmalar veya doğal biyopolimerler gibi biyolojik kaynaklar kullanılarak Ag^+ iyonları metalik Ag^0 formuna indirgenmektedir. Bitki ekstraktlarında bulunan flavonoidler, fenolik bileşikler, terpenoidler ve alkaloidler hem indirgeme ajanı hem de nanoparçacık stabilizatörü olarak görev yaparak AgNP'lerin kontrollü boyutlarda ve kararlı şekilde oluşmasını sağlamaktadır (Iravani 2011, Ahmed vd. 2016).

Yeşil sentezle elde edilen AgNP'lerin polimer matrisler içerisine entegre edilmesi, nanopartiküllerin agregasyon eğilimini azaltmakta ve fonksiyonel özelliklerin daha kontrollü biçimde ortaya çıkmasına olanak tanımaktadır. Bu bağlamda, PVA, suda çözünebilen yapısı, yüksek film oluşturma kabiliyeti, biyoyumluluğu ve toksik olmaması nedeniyle AgNP taşıyıcı matrisi olarak sıklıkla tercih edilmektedir. PVA zincirlerinde bulunan hidroksil (–OH) grupları, AgNP yüzeyleriyle hidrojen bağları ve fiziksel etkileşimler oluşturarak nanopartiküllerin homojen dağılımını desteklemektedir. Bu durum, nanokompozitlerin mekanik dayanımının, termal stabilitesinin ve antibakteriyel etkinliğinin artmasına katkı sağlamaktadır (Ahmed vd. 2016).

Yeşil sentezli AgNP içeren PVA bazlı nanokompozitlerin en önemli avantajlarından biri, yüksek antibakteriyel aktiviteyi düşük nanoparçacık konsantrasyonlarında dahi gösterebilmeleridir. Literatürde, PVA/AgNP nanokompozit filmlerinin hem Gram-pozitif (örneğin *Staphylococcus aureus*) hem de Gram-negatif (örneğin *Escherichia coli*) bakterilere karşı etkili olduğu ve bu etkinliğin AgNP boyutu ile dağılımına bağlı olarak değiştiği rapor edilmiştir. Ayrıca yeşil sentezli AgNP'lerin yüzeyinde bulunan biyomoleküllerin, nanoparçacıkların biyoyumluluğunu artırarak özellikle yara örtüleri, doku mühendisliği iskeleleri ve kontrollü ilaç salım sistemleri gibi biyomedikal uygulamalarda kullanım potansiyelini yükselttiği belirtilmektedir (Rai vd. 2009, Iravani 2011).

Sonuç olarak, yeşil sentezle üretilen AgNP'leri içeren PVA bazlı nanokompozitler; çevre dostu üretim süreci, yüksek antibakteriyel etkinlik, biyoyumluluk ve mekanik/termal özelliklerde iyileşme gibi avantajları bir arada sunmaları nedeniyle hem endüstriyel hem de biyomedikal uygulamalar açısından büyük bir potansiyel taşımaktadır. Bu özellikler, söz konusu nanokompozitleri sürdürülebilir ve fonksiyonel malzeme geliştirme çalışmalarında önemli bir araştırma konusu haline getirmektedir.

2.7 Verbascum L. Bitkisinin özellikleri

Verbascum L., *Scrophulariaceae* (Sıracotugiller) familyasına ait, çoğunlukla iki yıllık

veya çok yıllık otsu bitkilerden oluşan geniş bir cinstir (Şekil 2.9). Dünya genelinde yaklaşık 300–450 türü bulunan bu cins, özellikle Avrupa, Asya ve Akdeniz havzasında yayılış göstermektedir. Türkiye, *Verbascum* cinsi açısından önemli bir çeşitlilik merkezidir ve bu cinse ait türlerin büyük bir bölümü endemiktir. Anadolu'nun farklı ekolojik bölgelerinde çok sayıda *Verbascum* taksonunun bulunması, cinsin evrimsel ve taksonomik açıdan önemini artırmaktadır (Karavelioğulları 2021).



Şekil 2. 9 Sığır kuyruğu (*Verbascum* L.) bitkisi (int. Kyn. 9).

Verbascum türleri genellikle ilk yıl rozet yapraklar oluşturur, ikinci yıl ise uzun ve dik bir çiçek sapı geliştirir. Gövdeler tüylü, silindirik ve sağlam yapıdadır. Yapraklar büyük, eliptik ya da mızraksı formda olup yoğun tüylerle kaplıdır; bu özellik bitkinin kurak ve güneşli habitatlara adaptasyonunu kolaylaştırır. Çiçekler çoğunlukla sarı renkte, nadiren beyaz veya mor tonlarda olup terminal salkım şeklinde dizilir. Çiçek morfolojisi, özellikle corolla yapısı ve stamen özellikleri, türlerin ayırt edilmesinde önemli taksonomik karakterler olarak kullanılmaktadır (Yılmaz vd. 2014, Karavelioğulları vd. 2020).

Anatomik açıdan *Verbascum* türlerinde kök, gövde ve yaprak yapıları detaylı olarak incelenmiştir. Yaprak anatomisinde tek veya çok sıralı epidermis, belirgin palizat ve

sünger parankiması, farklı stoma tipleri ve yoğun trikoma (tüy) yapıları gözlenmektedir. Bu anatomik özellikler, hem çevresel adaptasyonun anlaşılmasında hem de yakın türlerin ayırımında önemli bilgiler sunmaktadır. Gövde anatomisinde ise kollateral vasküler demetler ve belirgin korteks tabakası dikkat çekmektedir (Demirci vd. 2017).

Verbascum türleri ekolojik açıdan genellikle güneşli, kurak, taşlık ve bozuk alanlarda yetişmektedir. Yol kenarları, tarla sınırları, kayalık yamaçlar ve step alanlar yayılım için uygun habitatlar oluşturmaktadır. Türkiye’de yapılan floristik çalışmalar, birçok *Verbascum* türünün dar yayılışlı ve belirli ekolojik koşullara özgü olduğunu ortaya koymuştur. Bu durum, cinsin ekolojik toleransının geniş olmakla birlikte tür bazında oldukça spesifik olabildiğini göstermektedir (Karavelioğulları 2021, Eker vd. 2024).

Fitokimyasal çalışmalar, *Verbascum* türlerinin biyolojik olarak aktif çok sayıda bileşik içerdiğini ortaya koymuştur. Bu türlerde fenilpropanoid glikozitler (özellikle verbascoside/acteoside), flavonoidler, iridoid glikozitler, triterpenler, saponinler ve polisakkaritler yaygın olarak rapor edilmiştir. Özellikle verbascoside bileşiği, antioksidan, antiinflamatuvar ve antimikrobiyal etkileri nedeniyle *Verbascum* cinsi için karakteristik bir fitokimyasal marker olarak kabul edilmektedir (Karavelioğulları 2021).

Verbascum türleri geleneksel tıpta uzun yıllardır kullanılmaktadır. Halk arasında özellikle solunum yolu rahatsızlıkları (öksürük, bronşit, astım), cilt hastalıkları, yara iyileştirme ve hemoroid tedavisinde yaprak ve çiçek kısımları kullanılmaktadır. Türkiye’de yapılan etnobotanik araştırmalar, *Verbascum* türlerinin balgam söktürücü, yumuşatıcı ve antiseptik amaçlarla yaygın biçimde değerlendirildiğini göstermektedir (Sezik vd. 2001, Tuzlacı 2011).

Farmakolojik çalışmalar, *Verbascum* ekstraktlarının antioksidan, antimikrobiyal, antiinflamatuvar, yara iyileştirici ve anthelmintik etkilere sahip olduğunu ortaya koymuştur. Türkiye’de yetişen bazı *Verbascum* türleri üzerinde yapılan yüksek lisans ve doktora tezlerinde, toplam fenolik ve flavonoid içeriklerin yüksek olduğu ve bu durumun antioksidan aktivite ile güçlü bir korelasyon gösterdiği bildirilmiştir. Bu bulgular, *Verbascum* türlerinin fitoterapötik ve farmasötik açıdan önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir (Karavelioğulları 2021).

2.7.1 Verbascum ve AgNP'ler ile İlgili Çalışma Örnekleri

Bazı bilimsel çalışmalarda Verbascum türlerinden elde edilen özütler kullanılarak AgNP'ler sentezlenmiş ve bu AgNP'lerin biyolojik aktiviteleri araştırılmıştır. Örneğin: Verbascum sinaiticum yaprak özütünden sentezlenen AgNP'ler, gram-pozitif ve gram-negatif bakterilere karşı yüksek antibakteriyel aktivite göstermiştir. Ayrıca nanopartiküller, DPPH radikaline karşı antioksidan aktivite sergilemiştir. Bu çalışmalar bitki ekstraktının AgNP sentezi için uygun bir kaynak olduğunu göstermektedir. Ayrıca Verbascum nudatum özütü kullanılarak AgNP sentezi gerçekleştirilmiş ve bu nanopartiküller antibakteriyel etki göstermiştir. Bu tür çalışmalar, Verbascum cinsinin biyolojik açıdan zengin bileşikler içerdiğini ve nanopartikül sentezi için iyi bir biyolojik indirgeyici kaynak oluşturduğunu göstermektedir. (Geyesa vd. 2024)

3. MATERYAL ve METOT

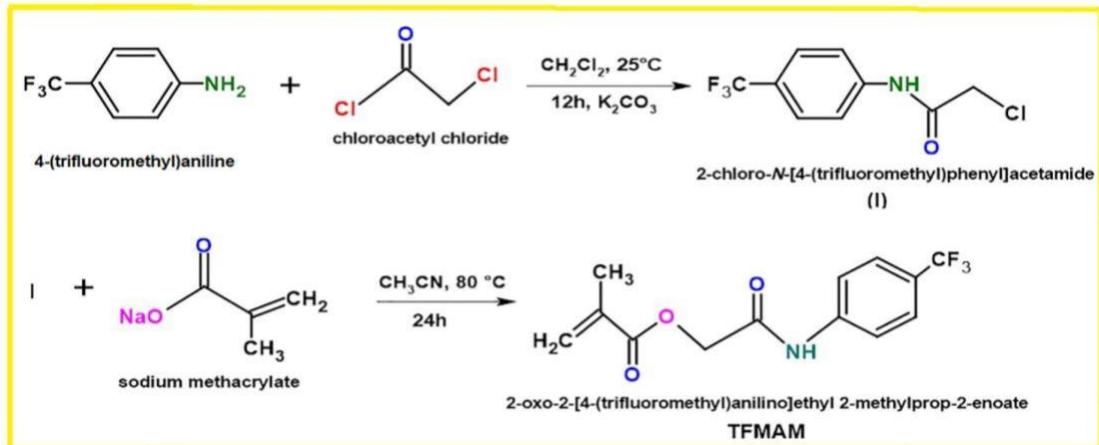
3.1 Kullanılan malzemeler ve kimyasallar

Çalışmada kullanılan tüm reaktifler analitik saflıkta temin edilmiş ve ek saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. PVA (PVA; $M_w \approx 89.000-98.000$), sodyum metakrilat (%99) ve 4-(trifluorometil)anilin (%98) ticari tedarikçilerden temin edilmiştir. Gümüş

kaynağı olarak $AgNO_3$ (%99), çözücüler (asetonitril, diklormetan, 1,4-dioksan, etanol vb.) ve NaOH Merck/ Sigma tipi firmalardan temin edilmiş, deneylerde ultra saf su (düşük iletkenlik) kullanılmıştır. Tüm kimyasalların parti numaraları, kullanım tarihleri ve saklama koşulları laboratuvar defterine kaydedilmiştir.

3.2. TFMAM monomerinin sentezi

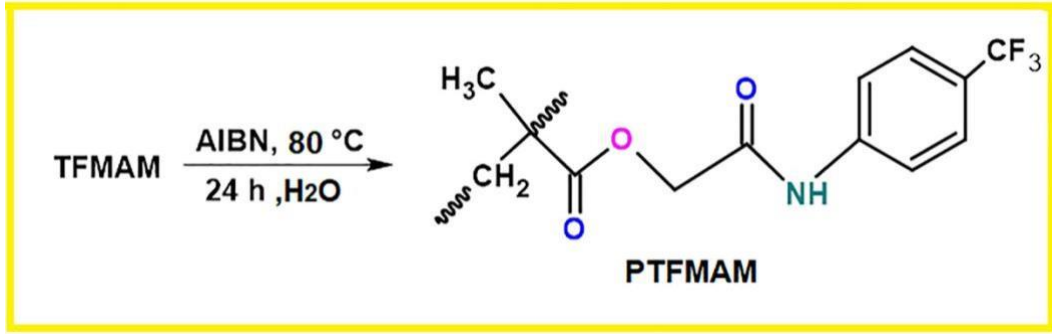
TFMAM monomerinin sentezi iki basamaklı bir organik dönüşüm yoluyla gerçekleştirilmiştir. İlk basamakta 4-(trifluorometil)anilin ve K_2CO_3 diklormetan ortamında soğutularak (0 °C buz banyosu) kloroasetil klorür ile etkileştirilerek bir asetamid türevi oluşturuldu. Bu ara ürün oda sıcaklığında 12 saat tutulup işlenmiş, ekstraksiyon ve saflaştırma işlemlerinden sonra ikinci basamakta sodyum metakrilat ile asetonitril ortamında 80 °C’de 24 saat reaksiyona sokularak metakrilat türevi (TFMAM) elde edildi. Elde edilen monomer etanolde kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Hesaplanan verim yaklaşık %85’tir. Monomer sentez süreci şekil 3.1’de sunulmuştur.



Şekil 3. 1. TFMAM monmerinin sentez şeması.

3.3 PTFMAM polimerinin hidrotermal yöntemle eldesi

PTFMAM polimerizasyonu hidrotermal (in situ, su fazlı) koşullarda gerçekleştirilmiştir. Örnek prosedür aşağıda özetlenmiştir: 1,00 g TFMAM monomeri ve 0,02 g AIBN başlatıcısı 10 mL saf suya dağıtılarak teflon kap içine yerleştirilerek manyetik karıştırıcıyla yaklaşık 30 dakika disperse edildi. Karışımın son 10 dakikasında ortam azot ile inert hale getirilir. Reaktör 80 °C'ye ısıtılarak 24 saat tutuldu. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra ürün üç kez saf su ile yıkandı ve 50 °C'de etüvde kurutuldu. PTFMAM eldesi şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3. 2 TFMAM monomerinin iki basamaklı sentezine ait reaksiyon şeması.

3.4 Biyojenik Ag NP sentezi

Ag NPs biyosentezi, Verbascum insulare Boiss. ve Heldr. türünden elde edilmiş bitkisel ekstaktın indirgen ve stabilizatör ajan olarak kullanıldığı yeşil yöntemle gerçekleştirildi. Sentez süreci aşağıdaki gibidir: 90 mL bitki su ekstresi ile 10 g AgNO₃ ve 200 mL saf su karıştırıldı. Karışım 60 °C'de, 1000 rpm'de manyetik karıştırıcıda 1 saat tutuldu. Ardından ultrasonik su banyosunda 60 °C'de 1 saat işlem uygulandı. Son aşamada karışım hidrotermal reaktörde 120 °C'de 12 saat inkübe edildi. Oluşan Ag NPs süzülerek saf su ile yıkandı ve 80 °C'de 12 saat kurutuldu.

3.5 PTFMAM-PVA polimer blendinin hazırlanması

2,00 g PVA, 10 mL distile su içerisinde 500 rpm hızında 30 dakika boyunca çözündürüldü. Elde edilen çözeltiye 2,00 g TFMAM monomeri ve 0,02 g AIBN yavaşça ilave edildi ve karışım 1000 rpm hızında 2 saat süreyle kuvvetlice karıştırıldı. İşlemin son

10 dakikasinda azot gazı akışı sağlanarak ortam inertleştirildi. Ardından karışım hidrotermal reaktöre alınarak 80 °C’de 12 saat süreyle bekletildi. Reaksiyon sonunda elde edilen karışım süzöldü, petri kabına dököldü ve vakumlu etövide 60 °C’de 5 saat kurutuldu. Bu işlem ile PTFMAM ile PVA arasındaki hidrojen bağı etkileşimlerinin ve

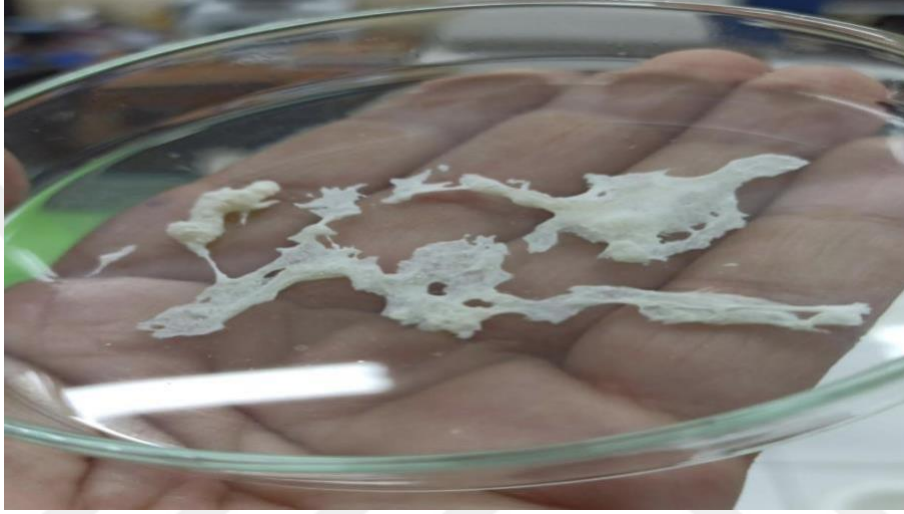


polimerler arası uyumun güçlendirilmesi amaçlandı; buna bağlı olarak kompozitin mekanik ve termal özelliklerinde iyileşme sağlanması hedeflendi.

Resim 3. 1. Petri kabına dökülen etüvde kurutulmuş karışım.

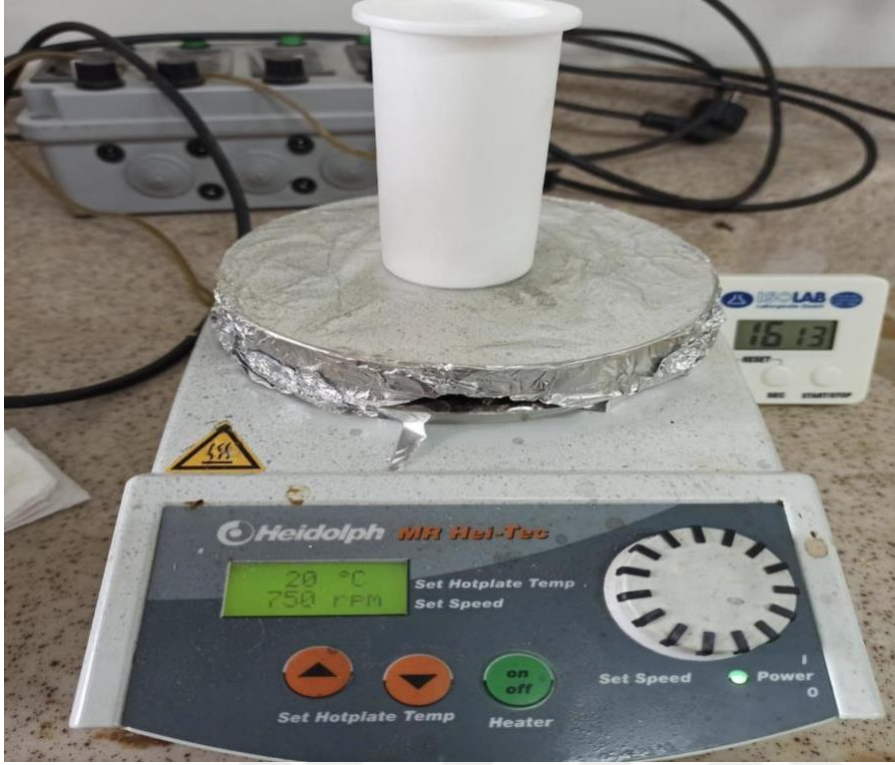
3.6 PTFMAM-PVA/Ag nanokompozitlerinin hazırlanması

1,00 g PTFMAM-PVA ve 20 mL saf su teflon kaba alındı ve yaklaşık 600 rpm hızında 1



saat boyunca karıştırıldı. Belirlenen miktarda Ag nanoparçacığı (örneğin %3 yükleme için 0,03 g) sisteme ilave edildi ve karıştırma hızı 1000 rpm'ye çıkarılarak 2 saat daha sürdürüldü. Karışımın homojenliğini artırmak amacıyla 15 dakika ultrasonik işlem uygulandı. Ardından karışım hidrotermal reaktöre alınarak 120 °C'de 12 saat boyunca tutuldu.

Reaksiyon sonunda elde edilen üründen reaktifler uzaklaştırıldı; ürün süzülde, saf su ile yıkandı ve kurutuldu. Aynı prosedür, %5 ve %7 Ag NP yüklemeleri için uygun oransal nanoparçacık miktarları kullanılarak tekrarlandı. Nanoparçacıkların polimer matris içindeki dağılımının homojenliği TEM ve SEM analizleri ile doğrulandı.



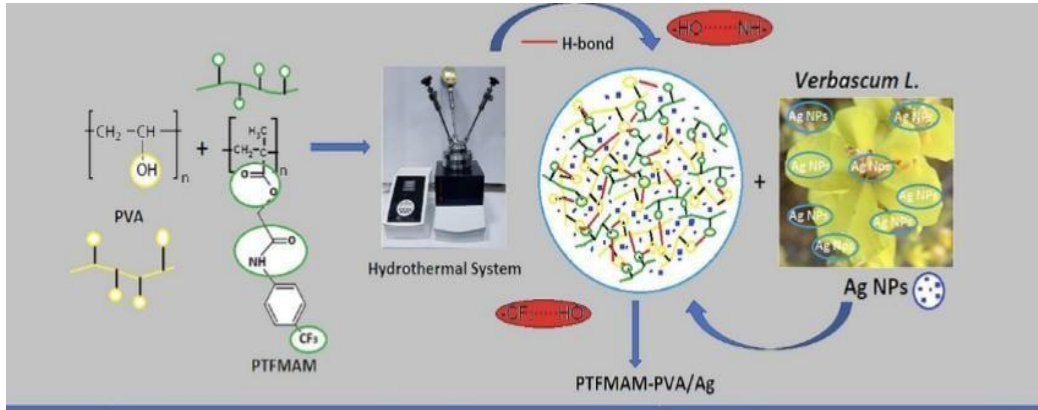
Resim 3. 2. Karışım su ile karistirolması aşamasına ait görsel.



Resim 3. 3. Karışımın ultrasonik banyoda karıştırılması.

Sonuçta oluşan üründen reaktifler uzaklaştırılır, ürün süzülüp saf su ile yıkandı ve

kurutuldu. Aynı protokol %5 ve %7 yüklemeleri için uygun oransal Ag NP miktarları ile



tekrarlandı. Nanoparçacık dağılımının homojenliği TEM ve SEM ile doğrulandı.

Şekil 3. 3 PTFMAM-PVA/Ag' nin üretim şeması.

3.7. Çalışmada Kullanılan Malzemelerin Biyolojik Özelliklerin Belirlenmesi

Çalışmamızda kullanılan biyopolimer, AgNP, kompozitler ve nanokompozitler için ortak bir çözücü bulunmadığı için, numelerin sulu dispers karışımları hazırlandı. Suda çözünmeyen biyometaryallerin sulu ortamda etkinliği belirlenirken 37 °C en az 24 saat inkübasyon (ISO Standard 10993-12) tercih edilen bir yöntemdir (Ünal vd. 2024). Bu sebeple çalışmada kullanılan malzemelerin her birinden üç adet olacak şekilde 1 mg/mL konsantrasyonunda karışımları hazırlandı. Her bir numune 5 dakika boyunca sonikasyona (Bandelin HD2070) tabi tutularak karışımlar dispers hale getirilmeye çalışıldı. Bu işlem gün içinde 3 kez tekrar edildi. 24 saat sonunda uygulamalar öncesinde son bir sonikasyon işlemi ile numunelerin homojen (dispers karışım) hale gelmesi sağlandı. Bu şekilde hazırlanan numunelerde oksidan/antioksidan analizler ile antimikrobiyal aktivite tayinleri gerçekleştirildi.

3.7.1 Antioksidan/Oksidan aktivitenin belirlenmesi

Çalışmada kullanılan malzemelerin Total Antioksidan Kapasite (TAC), Total Oksidan Kapasite (TOC) ve Oksidatif stres indeksi (OSI) belirlendi. TAC ve TOC seviyeleri ticari kitler (Rell Assay, Gaziantep, Türkiye) kullanılarak spektrofotometre (Shimadzu UV-1800) ile ölçüldü.. Blank olarak saf su kullanıldı. Her bir numune üç tekrarlı çalışıldı. TAC seviyeleri, E vitamininin sulu çözeltisi torolox eşdeğeri olarak belirlendi. Üç (2

mmolTrolox/L, 1 mmolTrolox/L, 0.5 mmolTrolox/L) farklı konsantrasyondaki standartlar kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisi yardımıyla numunelerin TAC düzeyleri tespit edildi ve mmolTrolox Equivalent/L şeklinde ifade edildi. TOC düzeyleri belirlenirken standart olarak hidrojenperoksit (H_2O_2) kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar hidrojenperoksit equivalent litre ($\mu\text{mol } H_2O_2 \text{ equivalent/L}$) olarak ifade edilmiştir. Elde edilen TOC seviyelerinin TAC düzeylerine bölünmesi ile OSI düzeyleri ($OSI=TOC/TAC$) hesaplandı (Hazman vd. 2022).

3.7.2. Antimikrobiyal Analizler

Çalışmamızda kullanılan malzemelerin antimikrobiyal aktivite düzeyleri disk difüzyon yöntemi ile belirlendi. Bunun için öncelikle çalışmada kullanılan mikroorganizmalar (*E. coli*, *S.aureus*, *C. albicans*) canlandırıldı. Steril bir şekilde Müller Hilton Agar hazırlanarak 12 mm çapındaki petrilere döküldü. Sonrasında uygun petrilere uygun konsantrasyonda (0.5 McFarland turbidity standard, 10^6 – 10^7 cfu/mL) olacak şekilde mikroorganizmalar ekildi. Petrilere antibiyotik disk ve boş diskler yerleştirildi. Boş disklerle çalışmada kullanılan malzemelerin dispers karışımları emdirildi. Bu amaçla malzemelerimizle hazırlanan 1000 $\mu\text{g/mL}$ konsantrasyondaki disper karışımlardan 10 μL (10 μg) numune alınarak boş disklerin üzerine eklendi. 24 saat 37 °C’de inkübe edildi. İnkübasyon sonunda diklerin çevresinde oluşan inhibisyon zonları (mm) dijital kumpas yardımı ile ölçüldü (Khamidov vd. 2024).

3.8 Malzemelerin karakterizasyonu / cihazlar ve ölçüm koşulları

Nanokompozitlerin yapısal ve fizikokimyasal analizleri aşağıdaki cihazlarla ve şartlarla gerçekleştirilmiştir:

FTIR: Nicolet iS5 (Thermo Scientific), 400–4000 cm^{-1} aralığında ölçümler; numuneler KBr pelleti veya ATR modunda analiz edilmiştir.

$^1\text{H-NMR}$: Bruker AVANCE III 400 MHz, DMSO- d_6 çözücü.

XRD: Bruker D8 Advance difraktometre, Cu K α radyasyonu, $2\theta = 20^\circ$ – 80° aralığında

tarama; tarama hızı 2°/dak. XRD piki analizleri ve Debye–Scherrer yaklaşımı ile kristal boyutu tahmini yapılmıştır.

SEM/EDX: Hitachi Regulus 8230 FE-SEM, soğuk alan elektron kaynağı; görüntüleme tipik olarak 1 kV ve ~0.9 nm çözünürlükte yapılmıştır; EDX ile element dağılımı incelenmiştir. Numuneler gerekli ise karbon kaplama veya uygun iletkenlik sağlama işlemlerinden geçirilmiştir.

TEM: Numune hazırlığı için ultrasonik disperse edilmiş örnekler karbon kaplı bakır ızgaralara düşürülmüş; JEOL tipi TEM ile partikül morfolojisi ve dağılımı incelenmiştir.

TGA: Shimadzu TG-60 ile ısıtma programı uygulanmış, kilo-termal stabilite analizi yapılmıştır (ör. 25→600 °C aralığı, uygun ısıtma hızı belirtilmelidir). TGA eğrilerinden başlangıç bozunma sıcaklıkları ve kalan kütle oranları raporlanmıştır.

DSC: Shimadzu DSC-60 cihazı ile cam geçiş sıcaklıkları (T_g) belirlenmiştir; PVA, PTFMAM ve nanokompozitlerin T_g değerleri kıyaslanmıştır (ör. PVA ≈78 °C, PTFMAM-PVA ≈103 °C, 7% Ag içeren nanokompozit ≈116 °C olarak raporlanmıştır).

Temas açısı (Contact angle): Fytrronix 9000 kontakt açı analizörü kullanılarak su damlası yöntemiyle ölçümler yapılmıştır; film/disk yüzeyi üzerinde en az üç noktadan ölçüm alınmış ve ortalama ± SD raporlanmıştır (ör. 7% Ag için ~80.8°).

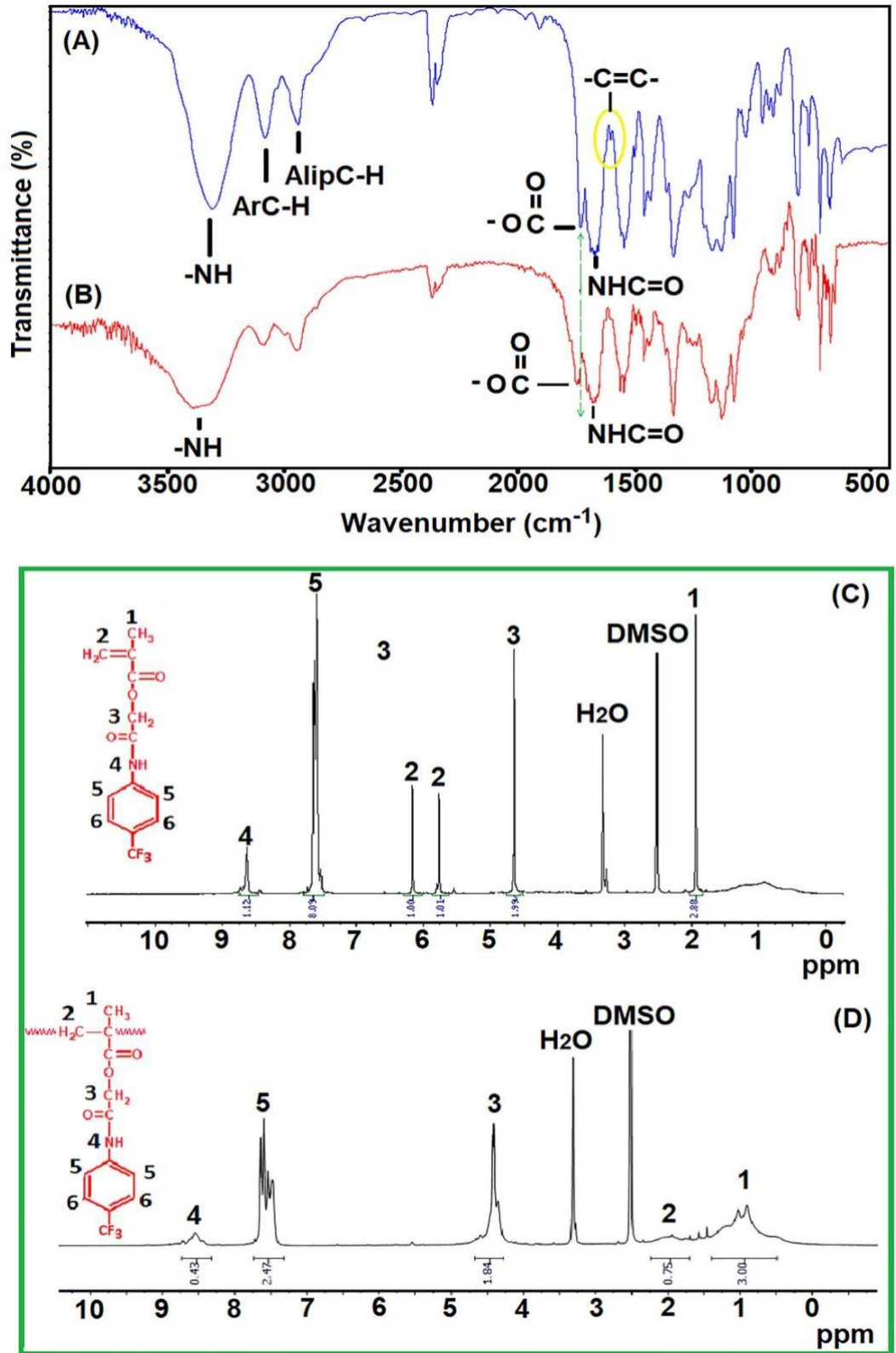
3.9 Veri analizi ve istatistiksel yöntemler

Deneysel sonuçlar en az üç bağımsız tekrardan elde edilmiş ve sonuçlar ortalama ± standart sapma (mean ± SD) şeklinde sunulmuştur. İstatistiksel analizler SPSS 20.0 yazılımı ile yürütülmüştür; gruplar arası farkların belirlenmesinde tek yönlü varyans analizi (ANOVA) uygulanmış, anlamlı farklılıkların tespiti için Duncan çoklu karşılaştırma testi kullanılmıştır. İstatistiksel anlamlılık seviyesi $p < 0.05$ olarak kabul edilmiştir. Bu yaklaşım makalede kullanılan yöntemle paraleldir.

4. BULGULAR

4.1. TFMAM ve PTFMAM karakterizasyonu

TFMAM ve PTFMAM'ın karakterizasyonu FTIR ve ^1H -NMR spektroskopisi ile gerçekleştirildi. Şeki 4.1'de FTIR ve NMR spektrumları sunulmuştur. Şekil 1A'daki PTFMAM monomerinin FTIR spektrumunda, amid ve ester fonksiyonel gruplarına ait germe titreşim bantları sırasıyla 1683 ve 1724 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. 3378 cm^{-1} 'deki pikler NH germe titreşim bantlarına atfedilmiştir. Aromatik ve alifatik C-H germe titreşim bantlarına ait pikler sırasıyla 3080 ve 2983 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Monomerik yapıyı temsil eden vinilik çift bağ karbonlarının bantları 1633 cm^{-1} 'de zayıf bir pik olarak kaydedilmiştir. Şekil 1B'de sunulan PTFMAM'ın FTIR spektrumunda, ester karbonil germe bantlarına ait tepe noktasının, polimerizasyondan sonra ester karbonil ve çift bağ karbonları arasındaki konjugasyonun kaybolması nedeniyle 1740 cm^{-1} 'e kaydığı gözlemlenmiştir. Amid karbonil ve N-H germe titreşim bantları sırasıyla 1685 ve 3373 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Ayrıca, vinil çift bağ karbonlarına ait bantlar 1633 cm^{-1} 'de gözlemlenmiş ve polimerizasyonla birlikte kaybolmuştur. TFMAM ve PTFMAM'ın ^1H -NMR spektrumları Şekil 1CD'de sunulmuştur ve moleküler yapıdaki tüm protonlar spektrumdaki sinyallerle eşleştirilmiştir. Moleküllerin yapıları ve spektrumlar arasında iyi bir uyum olduğu görülmektedir. FTIR ve NMR verileri bütünsel olarak değerlendirildiğinde, TFMAM ve PTFMAM'ın karakterizasyonunu başarıyla destekledikleri görülmektedir.



Şekil 4. 1. TFMAM'ın (A) ve PTFMAM'ın (B) FTIR spektrumları; TFMAM'ın (C) ve PTFMAM'ın (D) ¹H-NMR spektrumları.

4.2. Ag NP'lerin karakterizasyonu

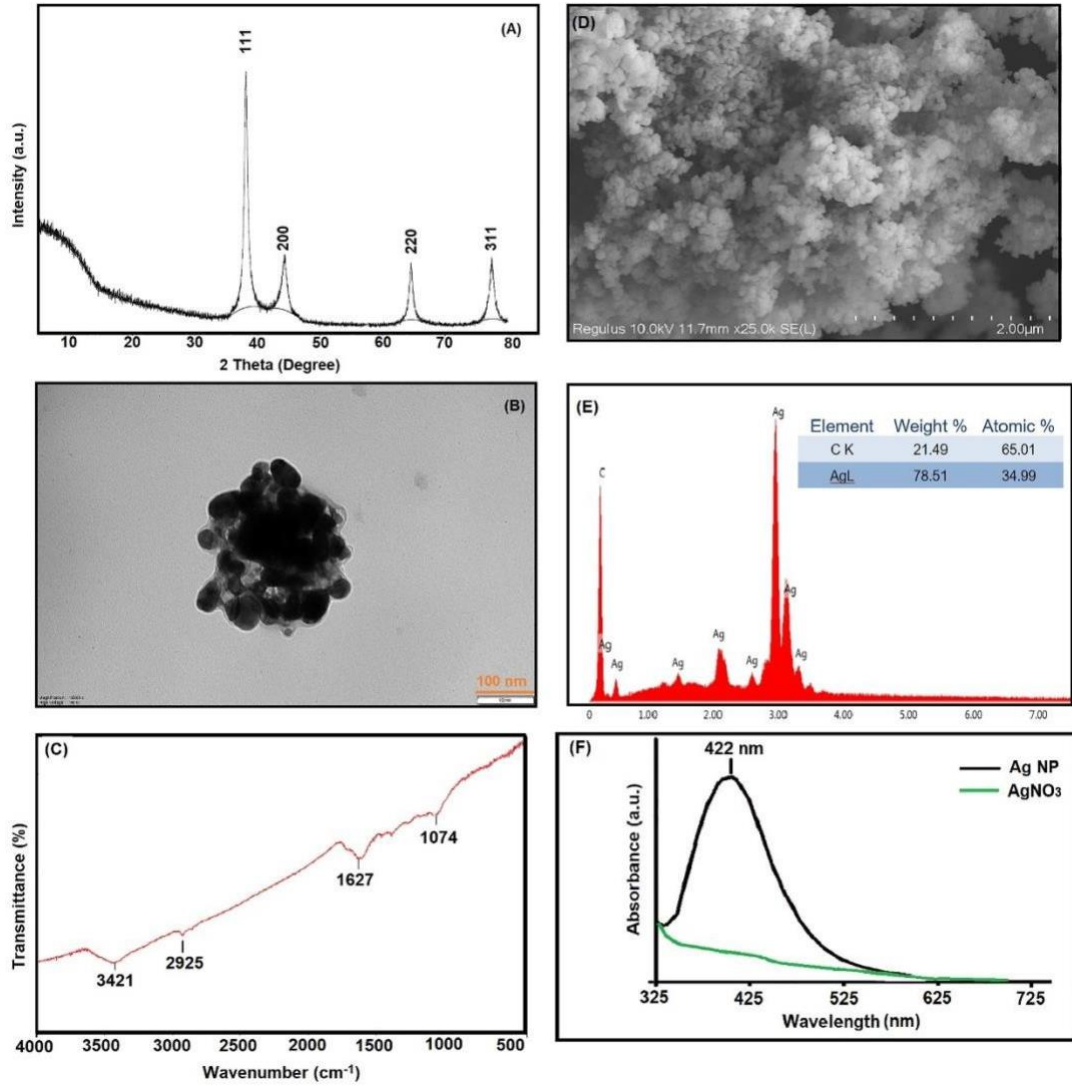
Şekil 4.2A'da sunulan Ag NP'lerin XRD desenlerinde, $2\theta = 38,20, 44,30, 64,5$ ve $77,5$ açı değerlerine karşılık gelen 111, 200, 220 ve 311 kafes düzlemleri gözlemlenmiştir. Bu tepe noktaları, Ag kafesi JCPDS, kart No. 04–0783 ile ilişkilidir ve konumları ve yoğunlukları, Ag'nin yüz merkezli kübik (FCC) yapısını göstermektedir. Debye-Scherrer denklemine göre, Ag NP'lerin parçacık boyutu 32 nm olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.2B'deki Ag NP'lerin TEM görüntülerinde, parçacıkların morfolojik yapısının genel olarak küresel ve nanometre ölçeğinde olduğu görülmektedir.

Şekil 4.2C, Ag NP'lerin FTIR spektrumunu göstermektedir. FTIR spektrumu pikleri, nanopartiküllerin yüzeylerindeki organik moleküllerle etkileşimlerini gösterir. 3421 cm^{-1} 'deki geniş pik, OH fonksiyonel ve serbest hidroksil grupları içeren moleküllere atfedilmiştir. 1627 cm^{-1} 'deki pik, karbonil grupları içeren molekülleri gösterirken, 2925 ve 1074 cm^{-1} 'deki pikler alifatik C-H ve C–O–C bantlarını gösterir. FTIR sonuçları, bitki özütünden biyosentez sırasında nanopartikül yüzeyinde tutunmayı gösterir.

Şekil 4.2D, Ag NP'lerin SEM görüntülerini göstermektedir. Görüntüler, Ag NP'lerin tekdüze bir boyut dağılımına sahip olduğunu ve kümelenme eğiliminde olduğunu göstermektedir. Ayrıca nanopartiküllerin tekdüze boyutlu ve küresel olduğu, muhtemelen hidrotermal yöntemin etkisi nedeniyle homojen bir dağılıma sahip olduğu söylenebilir. Şekil 4.2E'de görülen EDX analizinde büyük miktarlarda Ag elementlerinin varlığı, nanopartiküllerin saflığını doğrulamaktadır. EDX analizinde gözlemlenen karbon atomlarının varlığı, test sırasında karbon kaplamadan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.2F'de gösterilen Ag NP'lerin UV-vis spektrumunda, Ag NP'lerin karakteristik tepe noktası 422 nm 'de gözlemlenmiştir. Ölçüm aralığında Ag kaynağı olarak kullanılan AgNO_3 'e ait bir tepe noktasının olmaması, biyosentezin başarısını göstermektedir.



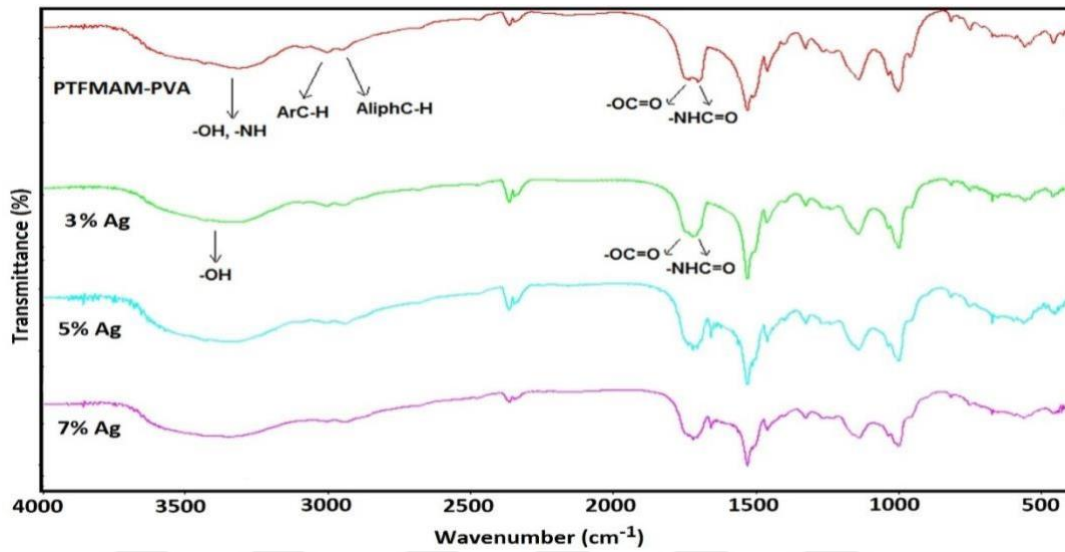
Şekil 4. 2. Ag nanopartiküllerinin XRD deseni (A), TEM analizi (B), FTIR spektrumu (C), SEM görüntüsü (D), EDX analizi (E) ve UV spektrumu (F).

4.3. PTFMAM-PVA/Ag Nanokompozitlerinin karakterizasyonu

4.3.1. PTFMAM-PVA/Ag Nanokompozitlerin FTIR spektrumu

PTFMAM-PVA karışımının ve nanokompozitlerin FTIR spektrumları Şekil 4.3'te sunulmuştur. PTFMAM-PVA'nın FTIR spektrumunda 3360 cm^{-1} 'de gözlemlenen düz tepe, OH ve NH germe titreşim bantlarından kaynaklanmaktadır. Bu tepe, PVA ilavesi nedeniyle daha da genişlemiştir. 3082 ve 2981 cm^{-1} 'de gözlemlenen tepeler, alifatik ve aromatik C-H germe titreşim bantlarından kaynaklanmaktadır. PTFMAM-PVA'nın FTIR

spektrumundaki en önemli değişiklik karbonil bölgesinde meydana gelmiştir.



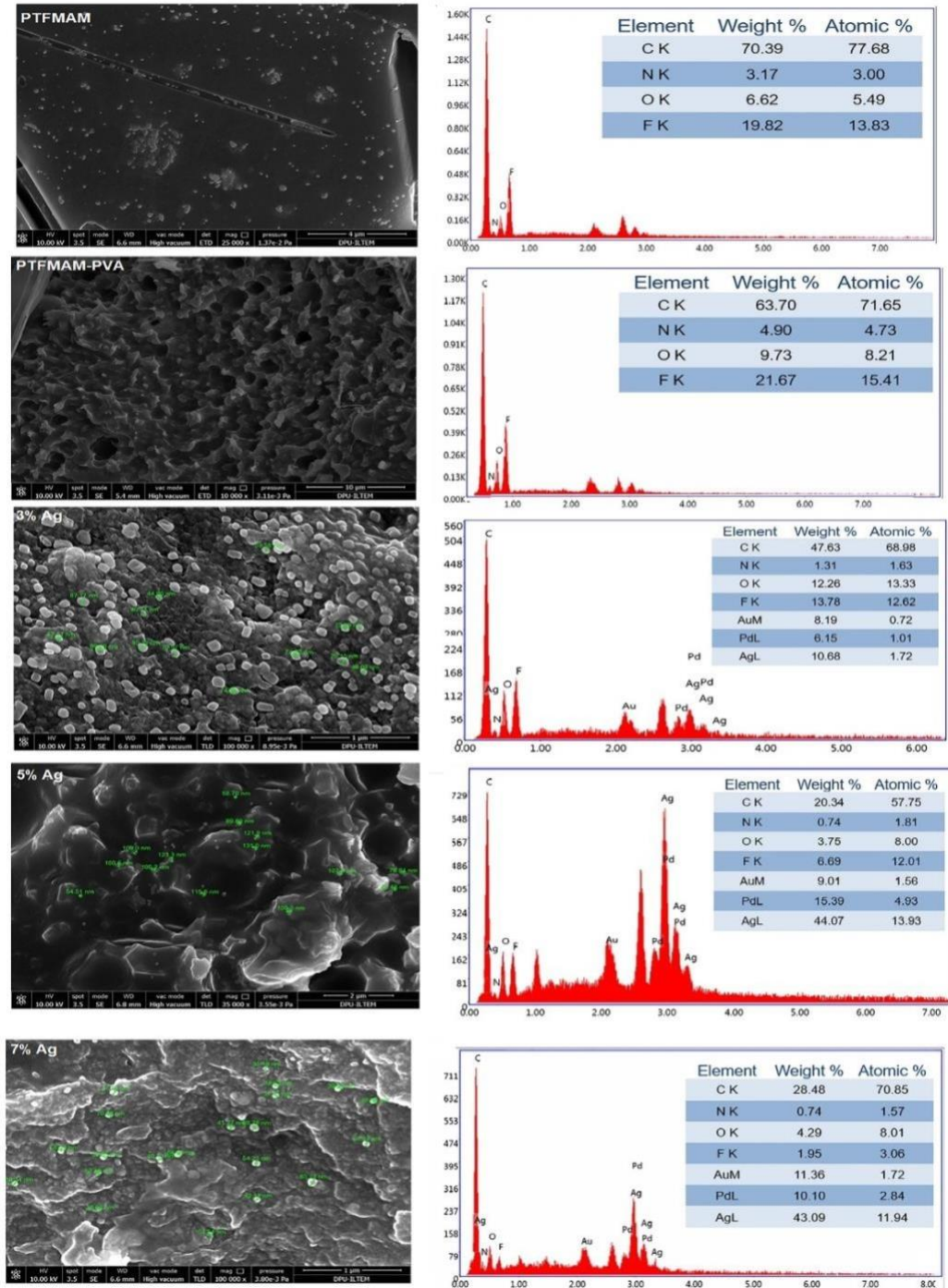
Şekil 4. 3. Yeşil yöntemle sentezlenen Ag nanoparçacıklarına ait FTIR spektrumu.

PTFMAM'ın amid ve ester karboniline ait 1683 ve 1724 cm^{-1} 'de gözlemlenen tepeler, karıştırma işleminden sonra 1672 ve 1711 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu kaymanın ana nedeni, PVA'nın OH grupları ile PTFMAM'ın flor atomları, ester ve amid grupları arasında oluşan güçlü H bağları olabilir. Hidrojen bağları, polimer karışımlarının FTIR spektrumlarında değişikliklere neden olabilir. Polimerlerdeki belirli fonksiyonel gruplar arasında hidrojen bağları oluştuğunda, FTIR spektrumunda bazı karakteristik bantlarda değişiklikler gözlemlenir. Bu değişiklikler, bantların yer değiştirmesini, bantların genişlemesini, yeni bantların ortaya çıkmasını ve bant yoğunluğundaki değişiklikleri içerebilir. Özellikle, hidrojen bağları nedeniyle daha düşük dalga sayılarına kayma ve bant genişlemesi gibi etkiler, amidler ve esterler gibi polar gruplarla ilgili bantlarda görülebilir. Bu değişiklikler, polimer karışımdaki etkileşimleri anlamak için önemli ipuçları sağlar. PTFMAM-PVA karışımına Ag NP'ler eklendiğinde bazı küçük değişiklikler gözlemlendi. Özellikle, 3350 cm^{-1} 'deki geniş tepe noktasının daha kapsamlı hale geldiği ve karbonil bölgesindeki ($1650\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$) amid ve ester germe bantlarının daha genişlediği gözlemlenmiştir. Polimer karışımına eklenen Ag NP'ler, FTIR spektrumunda çeşitli değişikliklere neden olabilir. Bu değişiklikler, bant yoğunluğunda artış veya azalma, bazı bantların frekanslarında kaymalar, yeni bantların ortaya çıkması ve bazı bantların genişlemesi veya daralmasını içerebilir. Bu etkiler, nanopartiküllerin

polimer içindeki dağılımına ve etkileşimlerine bağlı olarak farklılık gösterebilir. Bu değişikliklerin nedeni, Ag NP'lerin yüzeyindeki OH gruplarının karışım yapısındaki polar gruplarla etkileşimi olabilir. Ayrıca, Ag atomunun karışım içeriğindeki fonksiyonel gruplardaki oksijen ve azot atomlarındaki verici elektronlarla oluşturduğu koordinasyon bağları da bu değişikliğin nedeni olabilir.

4.3.2. PTFMAM-PVA/Ag Nanokompozitlerin SEM -EDX analizi

Şekil 4.4, PTFMAM, PTFMAM-PVA karışımları ve nanokompozitlerin SEM analiz görüntülerini sunmaktadır. SEM analizi genellikle bir malzemenin mikro yapısını, faz dağılımını, parçacık boyutunu ve morfolojisini incelemek için kullanılır. PTFMAM'ın SEM görüntüsünde, nispeten pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu, ancak bazı bölgelerde kabarcıklara benzeyen görüntüler olduğu gözlemlenmiştir. PTFMAM-PVA karışımının SEM görüntüsü, yüzeyin süngerimsi bir görünüme sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca birçok yerde boşluklar da mevcuttur. Görüntüdeki yüzeyin çoğunun benzer bir formda olması ve yerel farklılıklar içermemesi, karışımın uyumluluğunu göstermektedir. PTFMAM-PVA karışımına Ag nanopartiküllerinin eklenmesi yüzeyde ciddi değişikliklere neden olmuştur. Karışım yapısındaki boşlukların Ag nanopartikülleri ile homojen bir şekilde doldurulduğu gözlemlenmiştir. Nanokompozitlerde, genellikle nanometre ölçeğinde dağılmış parçacıklar gözlemlenmiştir. Eşit olarak dağılmış, homojen boyutlu parçacıklar, başarılı kompozit oluşumunu göstermektedir. Ek olarak, parçacıklar arasında önemli boyut farklılıkları veya kümelenme gözlemlenmedi. Yüzeyde tanımlanan parçacıklar genel olarak küresel yapıdaydı. Bu sonuç, Ag nanopartiküllerinin SEM ve TEM görüntülerinden elde ettiğimiz verilerle tutarlıdır. Malzemelerin kimyasal bileşimini ve element dağılımını gösteren EDX analizleri Şekil 4.4'te gösterilmiştir. PTFMAM ve PTFMAM-PVA'nın EDX analizlerinde C, N, F ve O elementlerinin varlığını gösteren piklerin varlığı, malzemelerin element bileşimini doğrulamaktadır. EDX analizi, nanokompozitlerin kimyasal bileşimi hakkında kritik bilgiler sağlar; bu da malzemenin tasarımı ve optimizasyonu için çok önemlidir. Nanokompozitlerin EDX analizinde, karışım yapısından kaynaklanan C, N, F ve O elementlerine ait piklerin ve Ag elementine ait piklerin görünümü, element bileşimlerini doğrulamaktadır. EDX analizinde her element için belirlenen yüzde bileşim değerleri, nanokompozitlerin saflığını ve oluşumunu doğrulamaktadır.

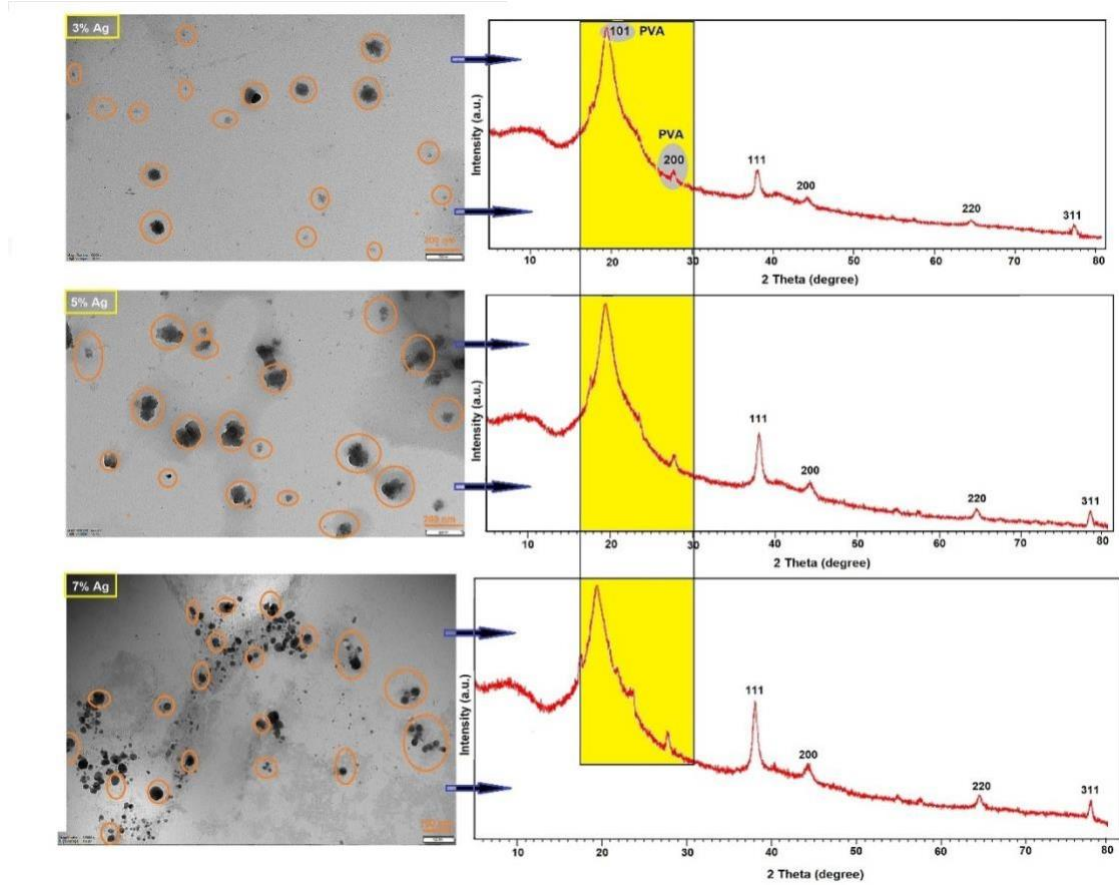


Şekil 4. 4 PTFMAM-PVA/Ag nanokompozitlerinin SEM görüntüleri ve EDX analizi.

4.3.3. PTFMAM-PVA/Ag Nanokompozitlerin TEM -XRD analizi

Nanokompozitlerin TEM görüntüleri ve XRD desenleri Şekil 4.5'te sunulmuştur. TEM, nanokompozitlerin mikro yapısının yüksek çözünürlükte incelenmesine olanak tanır. Bu

analiz türü, nanokompozitteki nanopartikül boyutu, şekli ve dağılımı hakkında ayrıntılı bilgi sağlar. Ayrıca, nanokompozitlerin kristal yapıları ve fazları incelenebilir. Matris ve nanopartiküller arasındaki arayüzler ve bağlantılar hakkında bilgi verir.



Şekil 4. 5. PTFMAM-PVA/Ag nanokompozitlerinin TEM görüntüleri ve XRD desenleri.

Şekil 4.5'te görüldüğü gibi, Ag NP'lerin PTFMAM-PVA karışımında homojen olarak dağıldığı söylenebilir. Bununla birlikte, en yüksek yükleme oranına sahip %7 Ag NP içeren kompozitte, bazı bölgelerde kısmi bir kümelenme eğilimi gözlemlenmiştir. Genel olarak homojen dağılımın muhtemel nedeni, PTFMAM-PVA yapısındaki birçok polar grup ve elektronegatif atom ile Ag NP'ler arasındaki etkileşim kuvvetlerinin, Ag NP'lerin kendi aralarındaki çekim kuvvetlerinden daha baskın olması olabilir. Ag NP'lerin genellikle nano boyutlu ve küresel geometride olduğu görülmektedir. Şekil 4.5'te görülen nanokompozitlerin XRD desenlerinde Ag NP'lerin varlığı görülmektedir. Ag NP'lerin keskin ve dar X-ışını kırınım pikleri, bunların PTFMAM-PVA karışımında homojen olarak dağıldığını ve iyi bir kristallığe sahip olduğunu göstermektedir. Bu sonuç şaşırtıcı

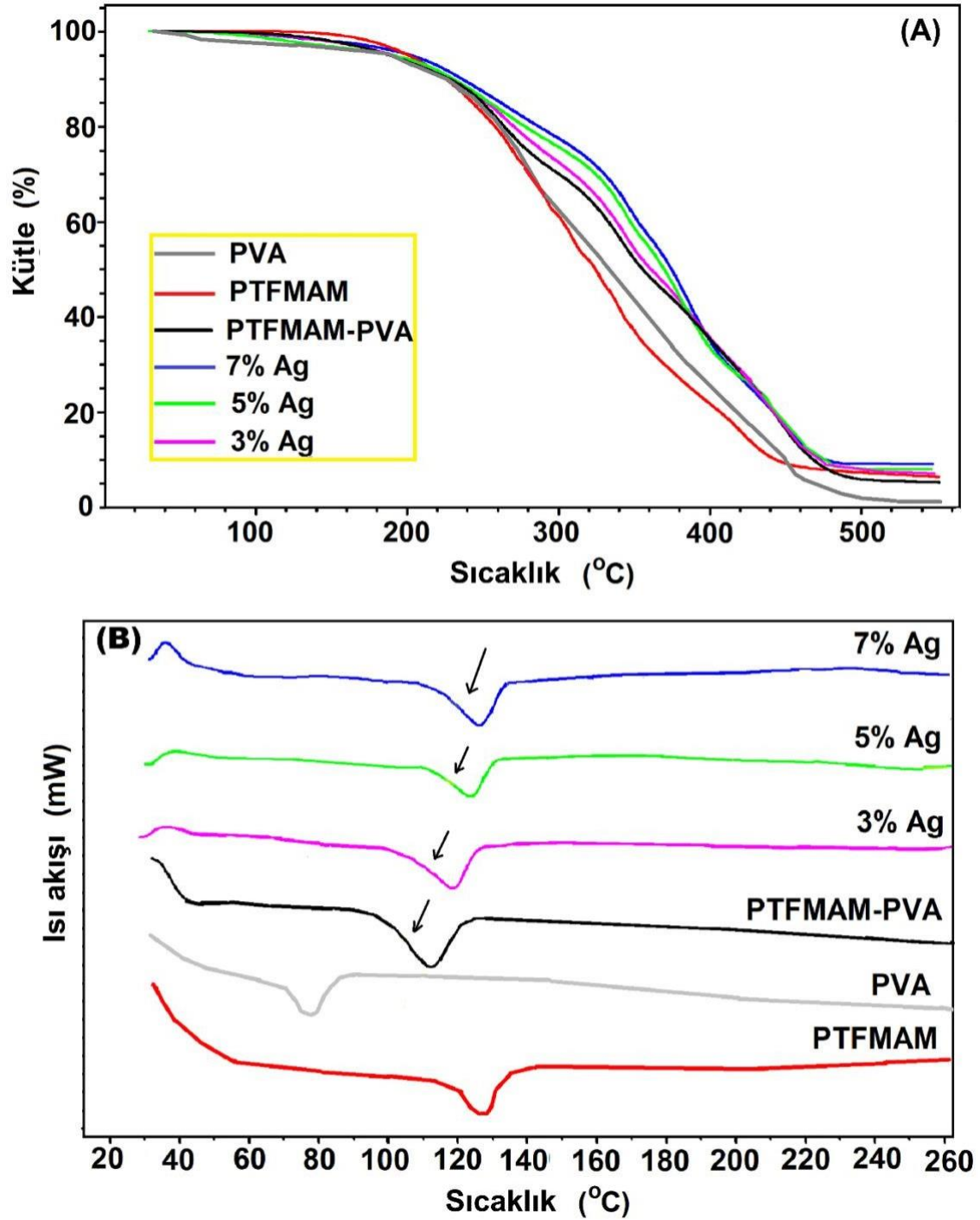
değildir, çünkü Ag NP'ler karakterize edildikten sonra zaten PTFMAM-PVA karışımına dahil edilmişti. Bununla birlikte, bazı küçük değişiklikler karışım ve konsantrasyon etkileşimine bağlıdır. XRD desenlerinde yaklaşık $2\theta = 19,83^\circ$ ve $26,88^\circ$ 'de gözlemlenen güçlü kristal yansımalar, monoklinik birim hücreden (101 ve 200) yansımalar nedeniyle PVA'nın karakteristik özellikleridir. Ag NP'lerin XRD desenindeki $2\theta = 38,20^\circ$, $44,30^\circ$, $64,51^\circ$ ve $77,53^\circ$ 'deki karakteristik pikler, gümüşün yüz merkezli kübik (FCC) kristal yapısına karşılık gelir. Bu tepe noktaları 111, 200, 220 ve 311 düzlemlerinden kaynaklanmaktadır. Nanokompozitteki Ag nanopartiküllerinin ağırlık oranının artması, tepe yoğunluklarında artışa neden olmuştur.

4.4 PTFMAM-PVA/Ag nanokompozitlerinin Termal Özellikler

Malzemelerin termal kararlılıkları TGA ile belirlendi ve termogramlar Şekil 4.6A'da sunulmuştur. PVA'nın TGA grafiğinde, ilk kütle kaybı yaklaşık 107°C 'de başladı ve yüzeyinden nemin uzaklaştırılmasına atfedildi. Bu adım 160°C 'ye kadar devam etti ve kütle kaybı yaklaşık %8 oldu. Ana zincir kırılması ve oksidatif reaksiyonlarla ayrışmaya dayalı PVA'nın bozunma davranışı, 190 ile 330°C arasında büyük bir kütle kaybıyla gerçekleşti. Bu aralıktaki kütle kaybı yaklaşık %55'tir. Termal bozunmanın sonlandığı 600°C 'de PVA'nın bıraktığı kalıntı miktarı %3'tür. PVA'nın termal bozunma davranışının literatür verileriyle tutarlı olduğu görülmektedir.

PTFMAM'ın ilk kütle kaybı 208°C 'de başladı ve 370°C 'ye kadar devam etti. Bu aralıktaki kütle kaybı %78 oldu. 600°C 'de PTFMAM'ın bıraktığı kalıntı %9 idi. PTFMAM-PVA karışımının ilk kütle kaybı 199°C 'de başladı ve 364°C 'de sona erdi. Bu aralıktaki kütle kaybı %73 idi. Polimer karışımının 600°C 'deki kalıntı miktarı %6 idi. PVA'nın PTFMAM ile karıştırılması, termal kararlılığını hafifçe artırdı. Bu artış, şüphesiz PVA'nın hidroksil gruplarının PTFMAM'ın yan dalındaki polar gruplarla oluşturduğu H bağlarından kaynaklanmaktadır. PTFMAM-PVA karışımına biyojenik Ag nanopartiküllerinin eklenmesi, termal kararlılığı artırdı. %3 Ag nanopartikül eklenmesi, polimer karışımına kıyasla kütle kaybında önemli bir artışa neden olmazken, %5 ve %7 Ag nanopartikül yükleme sırasıyla 8 ve 12°C 'lik artışlara neden oldu. %5 Ag NP içeren kompozitin ilk kütle kaybı 207°C 'de başlarken, %7 Ag NP içeren kompozit 211°C 'de başladı. Polimer karışımlarına eklenen nanodoldurucuların termal kararlılığı artırdığı

bildirilmiştir [40]. Ek olarak, Ag NP yüklemesi, PTFMAM-PVA karışımına kıyasla 600 °C'de nanokompozitlerin kalıntı sayısını artırdı. 600 °C'de %3, %5 ve %7 Ag NP ile yüklenen kalıntı nanokompozitler sırasıyla %9, %14 ve %16 idi. Bu sonuç, Ag NP'lerin yüksek termal kararlılığından kaynaklanmaktadır.



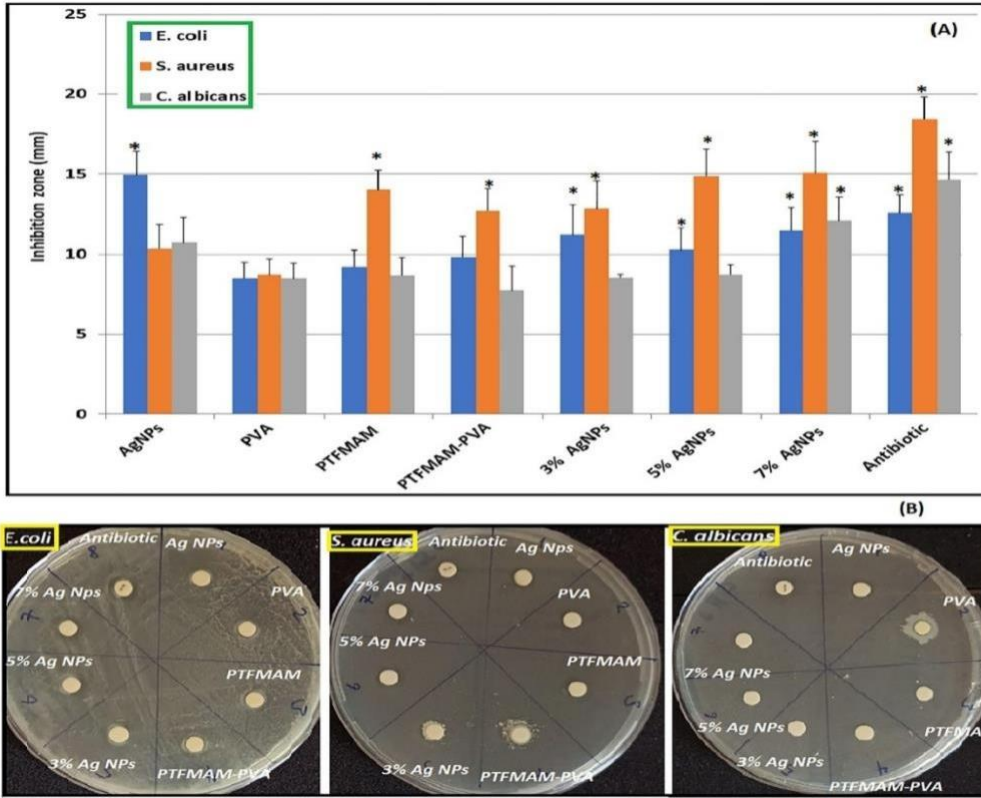
Şekil 4. 6. PTFMAM-PVA/Ag nanokompozitlerinin TGA termogramları (A), DSC eğrileri (B).

Malzemelerin cam geçiş sııcaklıkları (Tg), şekil 4.6B'de gösterilen DSC eğrilerinden belirlendi. PTFMAM ve PVA'nın Tg değerleri sırasıyla 123 ve 78 °C olarak tahmin edildi. PTFMAM-PVA'nın Tg değeri 103 °C olarak kaydedildi. Bu sonuca göre, PTFMAM sentetik polimeri ile PVA'nın Tg değeri yaklaşık 25 °C artırılmıştır. Bir biyopolimerin Tg değeri, kullanım alanını belirlerken dikkate alınması gereken önemli bir parametredir. Tg'nin altındaki sııcaklıklarda biyopolimer sert, kırılğan ve cam gibi davranır. Tg'nin üzerindeki sııcaklıklarda ise daha esnek, bükülebilir ve kauksu bir davranış sergiler. Uygulama alanına bağlı olarak, biyopolimerin istenen mekanik özellikleri bu geçiş sııcaklığına göre ayarlanmalıdır. Ayrıca, bu değer bir biyopolimerin kullanılabileceği maksimum sııcaklığın belirlenmesinde de rol oynar. Bir biyopolimerin Tg değeri düşükse, oda sııcaklığında bile esnek olabilir, bu da mekanik dayanımını olumsuz etkileyebilir. Bununla birlikte, yüksek Tg değerine sahip biyopolimerler, daha yüksek sııcaklıklarda bile sertliklerini koruyabilirler. Bu da kullanım alanlarını genişletebilir.

Farklı ağırlık oranlarında biyojenik Ag nanopartiküllerinin PTFMAM-PVA karışımına yüklenmesi Tg değerini artırmıştır. En yüksek yükleme oranına (%7) sahip nanokompozitin Tg değeri 116 °C olup, bu değer PTFMAM-PVA karışımının Tg değerinden 13 °C daha yüksektir. %3 ve %5 biyojenik Ag nanopartikülleri ile yüklenmiş nanokompozitlerin Tg değerleri sırasıyla 111 ve 114 °C olarak kaydedilmiştir.

4.5 Antimikrobiyal Aktivite Bulguları

Tez çalışmasında hazırlanan malzemelerin E. coli, S. aureus ve C. albicans suşlarına karışı etkileri şekil 4.7A'da sunulmuştur. Veriler incelendiğinde, çalışmamızda kullanılan tüm malzemelerin farklı düzeylerde antimikrobiyal etkiye sahip olabileceği belirlenmiştir. Literatürde, E. coli, S. aureus ve C. albicans suşlarıyla yapılan çalışmalarda PVA'nın antimikrobiyal etkisinin olmadığı veya düşük düzeyde olabileceği bildirilmiştir. Çalışmamızda, PVA'nın düşük antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. PVA'nın antimikrobiyal aktivitesinin, yapısına nanopartiküller, biyoaktif maddeler veya sentetik polimerler eklenerek artırılabilceği bildirilmiştir. Sunulan alışma bu kapsamda planlanmış ve yapısına sentetik polimerler olarak PTFMAM ve Ag NP'ler eklenerek PVA'nın antimikrobiyal özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır.



Şekil 4. 7. Çalışmada kullanılan malzemelerin antimikrobiyal aktivite sonuçları.

Veriler ortalama $\pm$ standart sapma ($n = 3$) olarak verilmiştir.

* işareti, PVA grubuna göre istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir ($p < 0,05$).

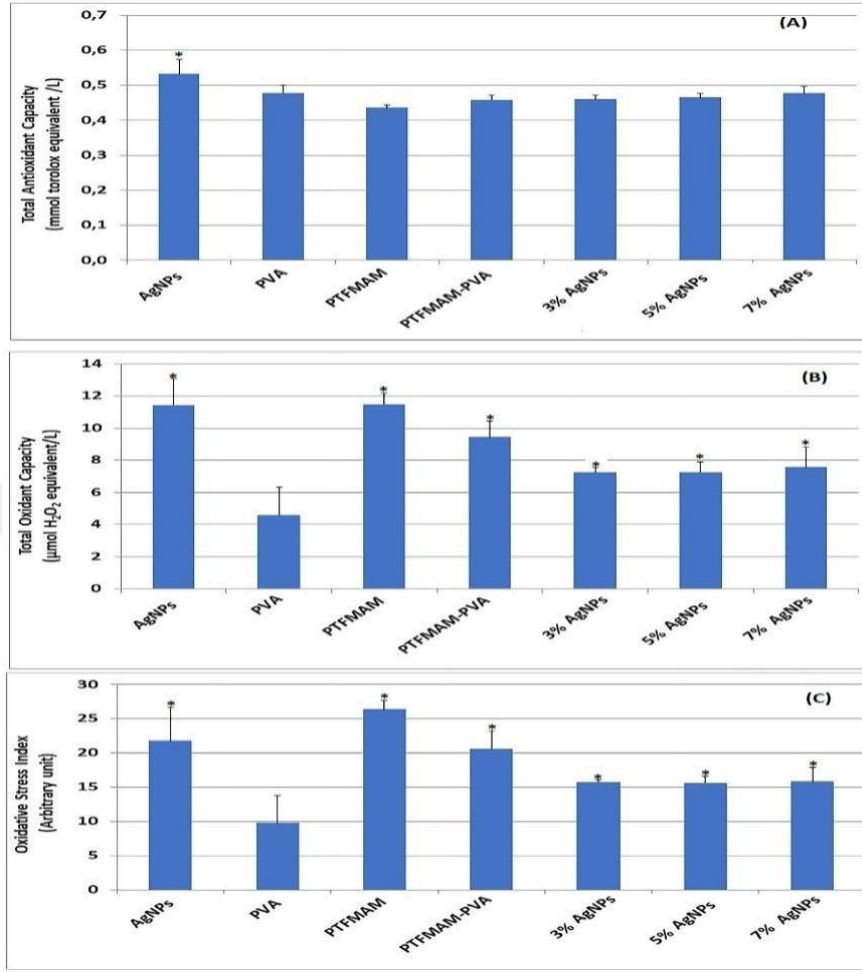
Şekil 4.7B'de görüldüğü gibi, PTFMAM'ın ($14,01 \pm 1,05$ mm), PVA'ya ($8,52 \pm 0,97$ mm) kıyasla *S. aureus* suşuna karşı daha yüksek antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu gözlemlenmiştir. PTFMAM-PVA karışımının inhibisyon bölgesinin $12,71 \pm 1,39$ mm olarak ölçülmesi nedeniyle, PTFMAM'ın bu antimikrobiyal aktiviteyi PTFMAM-PVA karışımına aktardığı söylenebilir. Ag NP'lerin *E. coli* suşuna karşı inhibisyon bölgesinin $14,94 \pm 1,49$ mm olduğu belirlenmiş ve bu antimikrobiyal aktivitenin de nanokompozitlere aktarıldığı görülmüştür. PTFMAM-PVA karışımına %3 Ag NP eklendiğinde, elde edilen nanokompozitin *E. coli* ve *S. aureus* suşlarına karşı antimikrobiyal etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Çalışmada kullanılan üç suşun tümüne karşı %5 ve %7 Ag NP yüklü nanokompozitlerin antimikrobiyal aktivitesi istatistiksel olarak farklı ve PVA'dan daha yüksekti. Bu veriler, PVA yapısına eklenen hem PTFMAM hem de Ag NP'lerin PVA bazlı nanokompozitlerdeki antimikrobiyal aktivitenin artmasına katkıda bulunduğunu göstermektedir. PVA-Ag NP kompozitlerinin antimikrobiyal etkisi

literatürde yapılan çalışmalarda da gösterilmiştir.

Nanokompozitlerden farklı oranlarda Ag NP'lerin salınımı, nanokompozitlerdeki antimikrobiyal aktivite farklılıklarını açıklayabilir. Ortamdaki Ag NP oranı arttıkça, Ag NP-iyonlarının salınımı artar ve buna bağlı olarak antimikrobiyal aktivite yükselir. Antimikrobiyal aktivite ayrıca, daha yüksek Ag NP oranına sahip nanokompozitlerden Ag NP-iyonlarının salınımının daha yüksek olmasından da kaynaklanmaktadır. Patojenik mikroorganizmaların membranlarında lipopolisakkarit, peptidoglikan, karboksil, amino ve fosfat gruplarının bulunması, membranın çoğunlukla negatif yüklü olmasına neden olur. Membranların pozitif yükü, elektrostatik çekim yoluyla Ag NP'lerin bakteri membranlarına yapışmasını kolaylaştırabilir. Bu bağlamda, ortamdaki Ag NP'lerin artışı, membranın yük dağılımını etkileyebilir. Bu etkileşimlerin sonucu olarak, membran geçirgenliği ve yapısı bozulabilir ve antimikrobiyal aktivite sağlanabilir. Nanokompozitlerden Ag NP-iyonlarının salınımı sonucunda, nanopartikül boyutu azaldıkça hücreye girişleri önemli ölçüde daha erişilebilir hale gelir. Bu durumda, farklı mekanizmalarla antimikrobiyal aktivite oluşturulabilir. Bunlar arasında i) ROS üretiminin uyarılması ve solunum zincirlerinin devre dışı bırakılması, ii) DNA hasarının oluşması ve iii) enzimlerin ve proteinlerin devre dışı bırakılması yer alır. Bu veriler ışığında, PVA yapısına PTFMAM ve Ag NP'ler eklenerek üretilen nanokompozitler, antimikrobiyal aktiviteleri sayesinde enfeksiyon riskini azaltmak ve ortadan kaldırmak için kullanılacak koruyucu ekipmanların geliştirilmesine veya gıdaların raf ömrünü uzatacak yeni çözümlerin üretimine katkıda bulunabilir.

4.6 Antioksidan ve Oksidan Kapasite

Tez kapsamında hazırlanan malzemelerin TAC, TOC ve OSI seviyeleri belirlenmiş ve Şekil 4.8'de sunulmuştur. Veriler incelendiğinde, Ag NP'ler hariç kullanılan tüm malzemelerin TAC seviyelerinin birbirine yakın ve düşük olduğu görülmektedir (Şekil 4.8A). DPPH radikali ile yapılan çalışmalarda, PVA'nın antioksidan aktivitesinin olmadığı veya düşük olduğu farklı çalışmalarda gösterilmiştir. Benzer şekilde, PVA'nın düşük bir oksidan etkisi olabileceği bildirilmiştir. PVA'nın TOC seviyesi $4,59 \pm 1,75 \mu\text{mol H}_2\text{O}_2$ eşdeğeri/L olarak ölçülmüş ve OSI seviyesi $9,73 \pm 4,04$ AU olarak bulunmuştur.



Şekil 4. 8. Malzemelere ait antioksidan ve oksidan aktivite sonuçları.

Veriler ortalama $\pm$ standart sapma ($n = 3$) olarak verilmiştir. (A) Toplam antioksidan kapasite, (B) toplam oksidan kapasite ve (C) oksidatif stres indeksi. * işareti, PVA grubuna göre istatistiksel olarak anlamlı farkı göstermektedir ($p < 0,05$).

PVA'nın oksidan etkileri olabileceği gerçeği, fare makrofaj (RAW 264.7) hücreleri ile yapılan çalışmalarla da gösterilmiştir. Söz konusu çalışmada, PVA'nın RAW 264.7 hücrelerine uygulandığında hücrelerde reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumunun arttığı bildirilmiştir. Bununla birlikte, Şekil 4.8B'de PVA'nın oksidan aktivitesinin, çalışmada kullanılan diğer malzemelerin TOC seviyelerinden istatistiksel olarak daha düşük ($P < 0,05$) olduğu gösterilmiştir.

Biyosentezlenmiş AgNP'nin TAC seviyesi ($0,53 \pm 0,04$ mmolTrolox Eşdeğeri/L), PVA ve diğer malzemelerden biraz daha yüksektir. Bununla birlikte, Ag NPs'nin TOC

seviyesinin kullanılan malzemeler arasında en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Çalışmalar ayrıca, yeşil sentezle üretilen Ag NPs'nin düşük antioksidan kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, yüksek oksidan aktiviteleri nedeniyle potansiyel olarak oksidatif strese neden olabilirler. Farklı ağırlık oranlarında PTFMAM-PVA karışımına Ag NP'lerin yüklenmesiyle üretilen nanokompozitlerin TOC ve OSI değerleri PVA'dan daha yüksekti (Şekil 4.8B-C). Bu veriler, bileşenlerin (PTFMAM ve Ag NP'ler) PVA ile birleşmesinin PVA'nın bazı biyolojik özelliklerini değiştirdiğini göstermektedir.

PTFMAM'ın TOC ve OSI değerleri analiz edildiğinde, PVA'dan daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. PTFMAM-PVA karışımının TOC ve OSI değerlerinin, PVA ve PTFMAM'ın TOC ve OSI değerleri arasında olduğu bulunmuştur. PTFMAM-PVA karışımına Ag NP eklendiğinde, karışımda kazanılan oksidan aktivitesinin devam ettiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.8B-C).

Sonuçlar, PVA yapısına dahil edilen Ag NP'leri ve PTFMAM'ın PVA'nın oksidan aktivitesini artırdığını göstermektedir. Bir malzemenin oksidan özelliklerindeki artış, bazı biyolojik özelliklerinin (sitotoksikite, antimikrobiyal vb.) değişmesine neden olabilir. Literatürdeki birçok çalışmada, tek başına veya kombinasyon halinde PVA yapısına dahil edilen Ag NP'ler , nano selüloz-Ag NP'ler , organik asitler ve metakrilat polimerleri gibi bileşenlerin PVA'nın biyolojik özelliklerini değiştirebileceği gösterilmiştir. İlgili çalışmalarda, PVA yapısına dahil edilen maddelerin yardımıyla oksidan aktivitedeki artış nedeniyle daha yüksek antimikrobiyal aktiviteye sahip kompozit malzemelerin geliştirilebileceği bildirilmiştir. Bu nedenle, çalışmamız kapsamında üretilen nanokompozitler, günlük yaşamda veya sağlıkta patojen mikroorganizmalara karşı koruyucu ekipmanların geliştirilmesine ve gıdaların daha uzun süre saklanması için yenilikçi malzemelerin üretimine katkıda bulunabilir.

5. TARTIŞMA

Bu çalışmada PVA bazlı polimerik yapı, sentezlenen PTFMAM polimeri ve yeşil yöntemle elde edilen Ag nanoparçacıkları ile modifiye edilerek yeni nanokompozit malzemeler geliştirilmiştir. Elde edilen nanokompozitlerin yapısal, termal, yüzeysel ve biyolojik özellikleri detaylı olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar literatür verileriyle karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. (Gaaz vd. 2015, Li vd. 2003, Pandey vd. 2011)

FTIR analizleri, PTFMAM polimerinin başarıyla sentezlendiğini ve PVA matrisi ile etkin şekilde etkileşime girdiğini göstermiştir. Özellikle OH ve C=O bantlarında gözlenen frekans kaymaları, polimer zincirleri arasında hidrojen bağlarının oluştuğunu ortaya koymaktadır. Ag nanoparçacıklarının nanokompozit yapıya dahil edilmesiyle birlikte FTIR spektrumlarında bant genişlemeleri meydana gelmiş, bu durum Ag NP'lerin polimer matrisi ile fiziksel ve kimyasal etkileşimler kurduğunu desteklemiştir. Literatürde PVA ve metal nanoparçacık içeren sistemlerde benzer spektral değişimlerin rapor edildiği bilinmektedir ve elde edilen bulgular bu çalışmalarla uyumludur (Gaaz vd. 2015, Li vd. 2003, Pandey vd. 2011).

XRD analizleri, Ag nanoparçacıklarının yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahip olduğunu ve nanokompozit yapı içerisinde kristalin özelliklerini koruduğunu göstermiştir. Ag NP oranının artmasıyla birlikte karakteristik Ag kırınım piklerinin şiddetinde artış gözlenmiştir. PVA'ya özgü yarı kristalin yapı korunmakla birlikte, Ag NP katkısının polimer zincirlerinin düzenini kısmen etkilediği söylenebilir. Bu durum, nanokompozit sistemlerde dolgu maddesi oranına bağlı olarak kristalin/amorf dengenin değişebileceğini bildiren literatür verileriyle örtüşmektedir. (Rajan vd. 2022)

SEM ve TEM analizleri, Ag NP'lerin nano boyutta ve genel olarak homojen bir dağılıma sahip olduğunu ortaya koymuştur. Düşük ve orta Ag NP yükleme oranlarında parçacıkların matrise iyi dağıldığı, yüksek oranlarda ise sınırlı aglomerasyon eğilimi gösterdiği gözlenmiştir. Bununla birlikte, PTFMAM ve PVA polimerlerinin sahip olduğu polar fonksiyonel grupların, Ag NP'lerin matrise bağlanmasını kolaylaştırdığı ve parçacıkların büyük ölçüde stabil kaldığı anlaşılmaktadır. SEM görüntülerinde nanokompozit yüzeylerinin, saf PVA'ya kıyasla daha kompakt ve dolu bir yapı sergilemesi, Ag NP katkısının yüzey morfolojisini belirgin biçimde değiştirdiğini g

göstermektedir. (Rajan vd. 2022)

Termal analiz sonuçları, PTFMAM ve Ag NP katkısının PVA'nın termal kararlılığını önemli ölçüde artırdığını ortaya koymuştur. TGA analizlerinde bozunma sıcaklıklarının yükselmesi ve yüksek sıcaklıklarda kalan kütle miktarının artması, Ag NP'lerin ısıya karşı dirençli yapısından kaynaklanmaktadır. DSC analizlerinde gözlenen cam geçiş sıcaklığı (Tg) artışı ise Ag NP'lerin ve PTFMAM polimerinin, PVA zincirlerinin hareketliliğini sınırladığını göstermektedir. Bu durum, nanokompozitlerin daha rijit ve termal olarak daha kararlı bir yapı kazandığını göstermekte olup literatürde bildirilen benzer nanokompozit sistemlerle uyumludur (Erol vd. 2023; Yadav vd. 2023; Erol vd. 2003).

Suda çözünürlük ve temas açısı ölçümleri, nanokompozitlerin yüzey özelliklerinde meydana gelen değişimleri açıkça ortaya koymuştur. Saf PVA'nın yüksek hidrofilik karakteri, PTFMAM ve Ag NP katkısı ile azalmış; buna bağlı olarak suda çözünürlük oranları düşmüştür. Temas açısı değerlerindeki artış, nanokompozit yüzeylerin daha hidrofobik bir karakter kazandığını göstermektedir. Bu durum, polimer zincirleri arasındaki etkileşimlerin artması ve Ag NP'lerin su moleküllerinin matrise difüzyonunu fiziksel olarak sınırlandırması ile açıklanabilir (Majerczak vd. 2023, Ma vd. 2007, Najim vd. 2022).

Antimikrobiyal aktivite sonuçları, Ag NP içeren nanokompozitlerin hem Gram-pozitif hem de Gram-negatif bakterilere karşı belirgin bir etkinlik gösterdiğini ortaya koymuştur. Ag NP oranının artmasıyla birlikte inhibitör zon çaplarının genişlemesi, gümüş iyonlarının hücre duvarı ile etkileşimi ve reaktif oksijen türlerinin oluşumu ile ilişkilendirilebilir. PTFMAM katkısının da bu etkiye destek olduğu ve PVA bazlı yapının biyolojik aktivitesini güçlendirdiği görülmüştür. Bu bulgular, literatürde Ag NP içeren polimerik sistemlerin antimikrobiyal performansına dair raporlarla uyumludur (Alhussain vd. 2024, Erol vd.2023).

Antioksidan ve oksidan kapasite analizleri, nanokompozitlerin oksidatif aktivite açısından da değişim gösterdiğini ortaya koymuştur. Ag nanoparçacık içeren numunelerde toplam oksidan kapasite ve oksidatif stres indeksinin artması, antimikrobiyal etkinlikle paralel bir durum sergilemiştir. Bu sonuçlar, Ag NP'lerin

biyolojik etki mekanizmalarında oksidatif süreçlerin önemli bir rol oynar (Erol vd. 2025, Hajji vd. 2016).



6. SONUÇLAR

Bu çalışmada PVA bazlı polimerik yapı, sentezlenen PTFMAM polimeri ve yeşil yöntemle elde edilen Ag nanoparçacıkları kullanılarak yeni nanokompozit malzemeler

başarıyla geliştirilmiştir. Yapısal analizler, nanokompozitlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve bileşenlerin birbiriyle etkin biçimde etkileşime girdiğini göstermiştir. Ag nanoparçacık katkısı, nanokompozitlerin kristalin yapısını koruyarak matrise entegre olmasını sağlamıştır.

Elde edilen nanokompozitlerin termal kararlılığı ve cam geçiş sıcaklıkları, saf PVA'ya kıyasla belirgin biçimde artmıştır. Bununla birlikte, suda çözünürlük oranlarının azalması ve temas açısı değerlerinin yükselmesi, nanokompozitlerin yüzey özelliklerinin iyileştiğini ortaya koymuştur. Özellikle Ag NP içeren sistemler, antimikrobiyal aktivite açısından güçlü bir performans sergilemiş ve farklı mikroorganizmalara karşı etkinlik göstermiştir.

Sonuç olarak, PTFMAM ve Ag nanoparçacıkları ile modifiye edilen PVA bazlı nanokompozitlerin; geliştirilmiş termal, yüzeysel ve biyolojik özellikleri sayesinde biyomedikal uygulamalar, aktif ambalaj sistemleri ve fonksiyonel kaplamalar gibi alanlarda potansiyel kullanım imkânı sunduğu değerlendirilmektedir. Gelecek çalışmalarda, bu nanokompozitlerin uzun dönem stabilitesi ve farklı biyolojik sistemler üzerindeki etkilerinin detaylı olarak incelenmesi önerilmektedir.

7. KAYNAKLAR

- Ahmed, S., Ahmad, M., Swami, BL ve Ikram, S. (2016). Antimikrobiyal uygulamalar için bitki özütü aracılı gümüş nanopartikül sentezi üzerine bir inceleme: yeşil uzmanlık. *İleri Araştırma Dergisi* , 7 (1), 17-28.
- Alhussain, H., Alghamdi, AM, Elamin, NY ve Rajeh, A. (2024). Optoelektronik ve biyolojik uygulamalar için kitosan/polivinilalkol/Co3O4 nanokompozitlerinin geliştirilmiş optik, mekanik, termal özellikleri ve antibakteriyel aktivitesindeki son gelişmeler. *Polimerler ve Çevre Dergisi* , 32 (8), 3735-3748.
- Ali, U., Karim, KJBA ve Buang, NA (2015). Poli(metil metakrilat)(PMMA)'nın özellikleri ve uygulamaları üzerine bir inceleme. *Polimer İncelemeleri* , 55 (4), 678-705.
- Alkayal, NS, Bashal, AH, Habeeb, T., & Elsherbiny, AS (2025). Gelişmiş elektronik uygulamalar için kalay oksit nanopartikülleri ile katkılanmış yüksek dielektrik sabitli polimetil metakrilat kompozitlerinin geliştirilmesi. *Scientific Reports* .
- Andaç, M., Dikbaş, Ç., & Akyüz, G. (2022). Nanopartiküllerin genel özellikleri, sentez ve karakterizasyon teknikleri. *Türkiye Klinikleri Veterinary Sciences-Pharmacology and Toxicology-Special Topics*, 8(1), 1-10.
- Anusavice, KJ, Shen, C., & Rawls, HR (Eds.). (2012). *Phillips' in diş malzemeleri bilimi* . Elsevier Sağlık Bilimleri.
- Balpetek, F. G., Demir, A., & Özdoğan, E. (2022). Mikroplastik kirliliğine sentetik esaslı tekstil ürünlerinin yıkama işlemlerinin etkisi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 10(3), 1097–1106.
- Bayram, G. Ç., Türkmen, B. A., & Özsin, G. (2024). Ahşap plastik kompozit malzemelerin çevresel sürdürülebilirlik uygulamaları: Yaşam döngüsü değerlendirmesi. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 11(2), 437–450.
- Bercea, M. (2024). Recent Advances in Poly(vinyl alcohol)-Based Hydrogels. *Polymers*, 16(14), 2021.
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2018). *Materials science and engineering: An introduction* (10th ed.). Wiley.

- Chiellini, E., Corti, A., D'Antone, S., & Solaro, R. (2003). Poli(vinil alkol) bazlı malzemelerin biyolojik bozunması. *Polimer biliminde ilerleme* , 28 (6), 963-1014.
- Çankaya, N., & Sökmen, Ö. (2017). Biyopolimerler ve montmorillonit kil nanokompozitleri. *Politeknik dergisi*, 20(3), 663-673.
- Çimen, Ç. (2022). Polimer Nanokompozit Kaplama Teknikleri ve Performansları. *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* , 14 (1-2), 37-45.
- Eker, F., Duman, H., Akdaşçi, E., Bolat, E., Sarıtaş, S., Karav, S., & Witkowska, AM (2024). Nanopartiküllerin kapsamlı bir incelemesi: sınıflandırmadan uygulamaya ve toksisiteye. *Molecules* , 29 (15), 3482.
- Erol, İ., & Soykan, C. (2003). Yeni aril-oksikarbonil metil metakrilat monomerlerinin ve polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu. *Reaktif ve Fonksiyonel Polimerler* , 56 (3), 147-157.
- Erol, I., Hazman, Ö., & Aksu, M. (2023). Hesperidin yüklü ZnO nanopartikülleri içeren yeni polivinil alkol kompozitlerinin hazırlanması ve biyolojik ve termal özelliklerinin belirlenmesi. *İnorganik ve Organometalik Polimerler ve Malzemeler Dergisi* , 33 (3), 731-746.
- Erol, I., Hazman, Ö., Özkan, M., Uygur, I., Khamidov, G., & Gerengi, H. (2023). Hidrotermal yöntemle yeni PVA-PFPAMA nanokompozitlerinin sentezi: Termal, antimikrobiyal ve antikarsinojenik özelliklerin değerlendirilmesi. *Organik Kaplamalarda İlerleme* , 185 , 107889.
- Erol, İ., Dere, A., Yalcin, M., Khamidov, G., Mansour, S. A., Tukhtaev, D., & Yakuphanoglu, F. (2025). CuO nanopartikülleri içeren PVA bazlı yeni nanokompozitlerin dielektrik özellikleri. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 36(16), 988.
- Feynman, RP, Leighton, RB, Sands, M., & Hafner, EM (1965). Feynman Fizik Dersleri; cilt i. *Amerikan Fizik Dergisi* , 33 (9), 750-752.
- Filimon, A., Dobos, AM, Onofrei, MD ve Serbezeanu, D. (2025). Polivinil Alkol Bazlı Membranlar: Hedeflenen Uygulama İçin Tasarım ve Özelliklerin Tahmin Edici Modellemesi Üzerine Araştırma İlerlemesinin Gözden Geçirilmesi. *Polimerler* , 17 (8), 1016.

- Finch, C. A. (1992). Polyvinyl alcohol: developments. (No Title).
- Flory, P. J. (1953). Principles of polymer chemistry. Cornell University Press.
- Freire, TF, Quinaz, T., Fertuzinhos, A., Quy n, NT, de Moura, MF, Martins, M., ... & Dourado, N. (2021). Poli(vinil alkol)  ok filamentli ve örgülü ipliklerin termal, mekanik ve kimyasal analizi. Polimerler , 13 (21), 3644.
- Gaaz, TS, Sulong, AB, Akhtar, MN, Kadhum, AAH, Mohamad, AB ve Al-Amiery, AA (2015). Polivinil alkol, halloysit nanotüpleri ve bunların nanokompozitlerinin özellikleri ve uygulamaları. Moleküller , 20 (12), 22833-22847.
- George, A., Sanjay, MR, Srisuk, R., Parameswaranpillai, J., & Siengchin, S. (2020). Biyopolimerlerin ve kompozitlerinin kimyasal özellikleri ve uygulamaları üzerine kapsamlı bir inceleme. Uluslararası Biyolojik Makromoleküller Dergisi , 154 , 329-338.
- Geyesa, JM, Esho, TB, Legesse, BA ve Wotango, AS (2024). Verbascum sinaiticum yaprak özütünün ve sentezlenmiş gümüş nanopartiküllerinin antibakteriyel ve antioksidan potansiyel analizi. Heliyon , 10 (2).
- Greene, JP (2021). Otomotiv plastikleri ve kompozitleri: malzemeler ve işleme . William Andrew.
- Hajji, S., Chaker, A., Jridi, M., Maalej, H., Jellouli, K., Boufi, S., & Nasri, M. (2016). Kitosan-poli(vinil alkol) biyolojik olarak parçalanabilir filmlerin yapısısal analizi ve antioksidan ve antibakteriyel özellikleri.  evre Bilimi ve Kirlilik Araştırması , 23 (15), 15310-15320.
- Hassan, CM ve Peppas, NA (2000). Dondurulup    l m   PVA hidrojellerinin yapısı ve morfolojisi. Makromoleküller , 33 (7), 2472-2479.
- Hazman,  ., Bozkurt, M.F., Kumral, Z.B. et al. The effects of  -escin on inflammation, oxidative stress and Langerhans islet cells in high-fat diet and streptozotocin injection induced experimental type-2 diabetes model. Biologia (2022).
- Holloway, JL, Lowman, AM ve Palmese, GR (2013). Fiziksel olarak çapraz ba lanmı  PVA hidrojellerinin oluşumunda kristalleşme ve faz ayrışmasının rolü. Yumuşak Madde , 9 (3), 826-833.

- Hsieh, H., & Quirk, RP (1996). Anyonik polimerizasyon: prensipler ve pratik uygulamalar . CRC Press.
- Hsissou, R., Seghiri, R., Benzekri, Z., Hilali, M., Rafik, M., & Elharfi, A. (2021). Polimer kompozit malzemeler: Kapsamlı bir inceleme. Kompozit yapılar , 262 , 113640.
- Iravani, S. (2011). Bitkiler kullanılarak metal nanopartiküllerin yeşil sentezi. Yeşil kimya , 13 (10), 2638-2650.
- İstifli, E., & Uğur, Y. (2025). Nanopartiküller: Biyolojik aktiviteleri ve toksisitesi ile ilgili güncel yaklaşımlar-I. İKSAD Yayınevi.
- Karancı A N (Ed.), 1997, Farklılıkla Yaşamak Aile ve Toplumun Farklı Gereksinimleri Olan Bireylerle Birlikteliği, Türk Psikologlar Derneği Yayınları, 124s, Ankara
- Karavelioğulları, F. A., & Aytaç, Z. (2020). Morfolojileri ve ekolojik gereksinimleri ilk kez açıklanan Ege Bölgesi'ne endemik *Phacelia sonchifolia* ve *Fritillaria elizabethae* için yeniden tanımlanmış bitki monografileri. Xylem, 4, 62–77..
- Karavelioğulları, F. A. (2021). *Afranidosu*, *Amannarifolius* ve *Glottidia* ailelerinin Türkiye için taksonomik notları. Xylem, 5, 67–85.
- Khamidov G, Hazman Ö, Erol I. Thermal and biological properties of novel sodium carboxymethylcellulose-PPFMA nanocomposites containing biosynthesized Ag-ZnO hybrid filler. Int J Biol Macromol. 2024, ;257(Pt 1):128447.
- Kolodziejczak-Radzimska, A., & Jesionowski, T. (2014). Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. Materials, 7(4), 2833-2881.
- Kurt, A., Yavuz, R., & Bozdağ, G. (2013). Polistiren-kil nanokompozitlerin sentezi, termal ve optik özelliklerinin incelenmesi. Adıyaman University Journal of Educational Sciences, 3(2), 58-70.
- Li, J., Zhu, B., He, Y., & Inoue, Y. (2003). Poli(3-hidroksibütirat) ve kateşin arasındaki hidrojen bağı etkileşimine ilişkin termal ve kızılötesi spektroskopik çalışmalar. Polimer dergisi , 35 (4), 384-392.
- Liang, X., Zhong, HJ, Ding, H., Yu, B., Ma, X., Liu, X., ... & He, J. (2024). Polivinil alkol (PVA) bazlı hidrojel: Üretim, özellikler ve çok fonksiyonlu uygulamalarda son gelişmeler. Polimerler , 16 (19), 2755.

- Ma, Y., Cao, X., Feng, X., Ma, Y., & Zou, H. (2007). İçsel su temas açısı 90'ın altında olan PMMA'dan süper hidrofobik film üretimi. *Polimer* , 48 (26), 7455-7460.
- Ma, J., Li, Y., Yin, X., Xu, Y., Yue, J., Bao, J., & Zhou, T. (2016). Geliştirilmiş mekanik özelliklere ve su buharı bariyer özelliklerine sahip, yerinde polimerizasyonla hazırlanan poli(vinil alkol)/grafen oksit nanokompozitler. *Rsc Advances* , 6 (55), 49448-49458.
- Majerczak, K., Manning, JR, Shi, Z., Zhang, Z., & Zhang, ZJ (2023). Suda çözünebilen organik filmin yüzey ıslatma kinetiği. *Organik Kaplamalarda İlerleme* , 177 , 107436.
- Matyjaszewski, K., & Xia, J. (2001). Atom transfer radical polymerization. *Chemical Reviews*, 101(9), 2921–2990.
- Meloni, M., Large, M. J., González Domínguez, J. M., Victor-Román, S., Fratta, G., Istif, E., Tomes, O., Salvage, J. P., Ewels, C. P., Pelaez-Fernandez, M., Arenal, R., Benito, A., Maser, W. K., King, A. A. K., Ajayan, P. M., Ogilvie, S. P., & Dalton, A. B. (2022). Explosive percolation yields highly-conductive polymer nanocomposites. *Nature Communications*, 13(1), Article 6872.
- Najim, MA, Khalil, BI ve Hameed, AA (2022). Aşılınmış poli(vinil alkol)(U-PVA) için optimum elektro eğirme koşullarının karakterizasyonu. *Heliyon* , 8 (11).
- Odian, G. (2004). *Principles of polymerization* (4th ed.). Wiley-Interscience.
- Osswald, TA ve Menges, G. (2012). *Mühendisler için polimerlerin malzeme bilimi* . Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.
- Öztürk, U. Ş., & Citak, A. (2022). Yenilenebilir kaynaklarla titanyum dioksit nanopartiküllerinin sentezi ve uygulamaları. *Türk Kimya Dergisi* , 46 (5), 1345-1357.
- Pandey, S., Pandey, SK, Parashar, V., Mehrotra, GK ve Pandey, AC (2011). Ag/PVA nanokompozitleri: optik ve termal boyutlar. *Malzeme Kimyası Dergisi* , 21 (43), 17154-17159.
- Pavlidou, S., & Papaspyrides, C. D. (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in polymer science*, 33(12), 1119-1198.

- Pugar, D., Haramina, T., Leskovac, M., & Ćurković, L. (2024). Preparation and Characterization of Poly(vinyl-alcohol)/Chitosan Polymer Blend Films Chemically Crosslinked with Glutaraldehyde: Mechanical and Thermal Investigations. *Molecules*, 29(24), 5914.
- Rai, M., Yadav, A., & Gade, A. (2009). Gümüş nanopartiküller yeni nesil antimikrobiyaller olarak. *Biyoteknoloji ilerlemeleri* , 27 (1), 76-83.
- Rajak, D. K., Pagar, D. D., Menezes, P. L., & Linul, E. (2019). Fiber-Reinforced Polymer Composites: Manufacturing, Properties, and Applications. *Polymers*, 11(10), 1667.
- Rajan, S., Marimuthu, K., Ayyanar, CB ve Hoque, ME (2022). HAP katkılı PVA/PEG biyomembranın geliştirilmesi ve in vitro karakterizasyonu. *Malzeme Araştırma ve Teknoloji Dergisi* , 18 , 4956-4964.
- Ramakrishna, S., Mayer, J., Wintermantel, E., & Leong, KW (2001). Polimer-kompozit malzemelerin biyomedikal uygulamaları: bir inceleme. *Kompozit bilim ve teknoloji* , 61 (9), 1189-1224.
- Riaz, U., & Ashraf, SM (2014). Polimer karışımlarının FTIR spektroskopisi ile karakterizasyonu. *Polimer karışımlarının karakterizasyonu*, 625-678.
- Royal Society of Chemistry. (2013). Composites. RSC Education.
- Saçak, M. (2020). Polimer kimyasına giriş (3. Baskı). Gazi Kitabevi.
- Saçak, M. (2010). Polimer kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Saçak, M. (2015). Polimer kimyası (2nd ed.). Gazi Kitabevi, Ankara.
- Sezik, E., Yeşilada, E., Honda, G., Takaishi, Y., Takeda, Y., & Tanaka, T. (2001). Traditional medicine in Turkey X. Folk medicine in central Anatolia. *Journal of ethnopharmacology*, 75(2-3), 95-115.
- Shameem, MM, Sasikanth, SM, Annamalai, R., & Raman, RG (2021). Polimer nanokompozitler ve uygulamaları üzerine kısa bir inceleme. *Materials Today: Proceedings* , 45 , 2536-2539.
- Sperling, L. H. (2006). Introduction to physical polymer science (4th ed.). Wiley.

- Staudinger, H. (1920). Über Polymerisation. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 53, 1073–1085.
- Stevens, M. P. (1999). Polymer chemistry (3rd ed.). Oxford University Press.
- Strobl, G. (2007). Polimerlerin fiziği: Yapılarını ve davranışlarını anlamaya yönelik kavramlar . Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Tang, X., & Alavi, S. (2011). Nişasta, polivinil alkol bazlı polimer karışımları, nanokompozitler ve bunların biyolojik bozunabilirliğinde son gelişmeler. Karbonhidrat polimerleri , 85 (1), 7-16.
- Tufan, M. Z., & Özel, C. (2023). Biyolojik olarak parçalanabilir malzemeler olarak selüloz ve türevleri: Bir inceleme. Bilimsel Raporlar Dergisi-A, (59), 87–104.
- Tuzlacı, E. (2011). Türkiye’ nin yabancı besin bitkileri ve ot yemekleri. Alfa.
- Ünal M , Güçyetmez B, Hazman Ö. Evaluation of Cytotoxic Effect on Modified Glass Ionomer Cement with Calcium Carbonate: An in vitro Study, Türkiye Klinikleri J Dental Sci. (2024) 30(2):219-25
- Valamohammadi, E., Behdarvand, F., Mohammadi, T., Tofighy, MA ve Moghiseh, Z. (2023). Karbon nanotüplerin su/atık su arıtma uygulamaları için polimer nanokompozit membranların yapısı, performansı ve özellikleri üzerindeki etkileri: kapsamlı bir inceleme. Polimer Bülteni , 80 (11), 11589-11632.
- Yadav, R., Singh, M., Shekhawat, D., Lee, SY ve Park, SJ (2023). Polimer kompozit malzemelerin mekanik, termal ve aşınma özelliklerini iyileştirmede dolgu maddelerinin rolü: Bir inceleme. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing , 175 , 107775.
- Yavuz, İ., & Yılmaz, E. Ş. (2021). Biyolojik Sistemli Nanopartiküller. Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi, 2(1), 93-108.
- Yenier, Z. (2014). İletken polimerik nanokompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu (Yüksek lisans tezi). Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yılmaz, G., Demirci, S., & Güvenç, A. (2014). Palynological characteristics of some Verbascum species in Turkey. Bangladesh Journal of Botany, 43(3), 259–266.

Young, R. J., & Lovell, P. A. (2011). Introduction to polymers (3rd ed.). CRC Press.

Zafar, M. S. (2020). Prosthodontic applications of polymethyl methacrylate (PMMA): An update. Polymers, 12(10), 2299.

İnternet Kaynakları

- 1- <https://www.sihirlifasulyeler.com/bilim/polimerler-ve-kullanim-alanlari> (Erişim tarihi: 11.10.2025)
- 2- https://www.researchgate.net/figure/a-The-structure-of-vinyl-alcohol-b-PVA-is-synthesized-by-the-hydrolysis-of-polyvinyl_fig2_287319005 (Erişim tarihi: 11.10.2025)
- 3- <https://share.google/6dIkFcGCOxsOhvddz> (Erişim tarihi: 01.01.2026)
- 4- https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d1/Perspex_pieces_%28AM_2007.10.2-2%29.jpg (Erişim tarihi: 11.12.2025)
- 5- <https://www.istockphoto.com/tr/vekt%C3%B6r/poli-akrilik-cam-pleksiglas-pmma-molek%C3%BCl%C3%BC-bu-metil-metakrilat-sentetik-polimer-gm1256826149-368127817> (Erişim tarihi: 07.10.2025)
- 6- https://www.researchgate.net/figure/a-The-structure-of-vinyl-alcohol-b-PVA-is-synthesized-by-the-hydrolysis-of-polyvinyl_fig2_287319005 (Erişim tarihi: 17.10.2025)
- 7- <https://acikerisim.aksaray.edu.tr/server/api/core/bitstreams/e61db2c3-51a4-48fd-ab24-300597037b1a/content> (Erişim tarihi: 10.11.2025)
- 8- https://en.wikipedia.org/wiki/File:Verbascum_phlomoides_-_K%C3%B6hler%E2%80%93Medizinal-Pflanzen-144_0325-caps.jpg (Erişim tarihi: 21.11.2025)