



**T.C.
AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SELÜLOZİK YAPIDA ANTİBAKTERİYEL KAPLAMA
SENTEZLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YUSUF ÖZDEMİR

TEMMUZ

YUSUF ÖZDEMİR

KİMYA ANABİLİM DALI

TEMMUZ 2022

**SELÜLOZİK YAPIDA ANTİBAKTERİYEL KAPLAMA
SENTEZLENMESİ**

Yusuf ÖZDEMİR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman

Doç.Dr. Aslı BEYLER ÇİĞİL

**AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2022

Yüksek Lisans Tezi Kabul ve Onay Sayfası

Yusuf ÖZDEMİR tarafından hazırlanan “Selülozik Yapıda Antibakteriyel Kaplama Sentezlenmesi.” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ/OY ÇOKLUĞU ile Amasya Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Aslı BEYLER ÇİĞİL

Kimya Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum

Başkan: Doç. Dr. Emine ARMAN KANDIRMAZ

Basım Teknolojileri Anabilim Dalı, Marmara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum

Üye: Doç. Dr. Levent SEMİZ

Kimya Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum

Tez Savunma Tarihi: 04/07/2022

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Doç. Dr. Ümit YILDIRIM

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarımı kabullendiğimi beyan ederim.

(İmza)

Yusuf ÖZDEMİR

04.07.2022

SELÜLOZİK YAPIDA ANTİBAKTERİYEL KAPLAMA
SENTEZLENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Yusuf ÖZDEMİR

AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 2022

ÖZET

Bu tez çalışmasında, tiyol-en klik reaksiyon mekanizmasına göre UV ışınlarıyla kürlenebilen antibakteriyel kaplama materyallerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla tez kapsamında ilk olarak hidroksi etil selüloz (HEC) izosiyanato etil metakrilat ile reaksiyona sokularak akrilat fonksiyoneliitesi kazandırılmıştır. HEC akrilatın fonksiyonel grupları ATR-FTIR ile araştırılmış ve yapının başarı ile sentezlendiği görülmüştür. Daha sonra gümüş nanoparçacıkları sentezlenmiş ve sentezlenen gümüş nanoparçacıklara akrilat fonksiyoneliitesi organosilan bileşikler (APTMS ve MPTS) varlığında kazandırılmıştır. Akrilat fonksiyoneliitesi kazandırılan gümüş nanoparçacıkların (m-Ag NP'lerin) fonksiyonel grupları ATR-FTIR ile araştırılmış, Ag NP'lerin spektrumunda bulunmayan Si-O-Si, Si-OH bağlarına ve akrilat gruplarına ait titreşim bantlarının varlığı yapının başarı ile elde edildiğini göstermiştir. Sentezlenen m-Ag NP'lar (% 0, 20, 40 ve 60) akrilat fonksiyoneliiteli HEC, pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropionat) ve fotobaşlatıcı içeren formülasyonlara katılmıştır. Hazırlanan formülasyonlar UV ışınlarıyla kürlenerek antibakteriyel özellikte kaplama materyalleri basit ve çevreci bir yöntemle geliştirilmiştir. Hazırlanan Ag NP'lar ve m-Ag NP'lerin boyut analizleri DLS ile araştırılmış ve sırasıyla ortalama tanecik boyutları $6,2 \pm 0,6$ ve $27,8 \pm 0,4$ nm olarak ölçülmüştür. Hazırlanan antibakteriyel kaplamaların morfolojik özellikleri, SEM ve elementel kompozisyonları SEM-EDAX ile karakterize edilmiştir. SEM görüntüleri m-Ag NP'lerin kaplama yüzeyine homojen olarak dağıldığını göstermiş, SEM-EDAX sonuçları kontrol formülasyonu (Cm-Ag0) ile m-Ag NP içeren diğer formülasyonlar (Cm-Ag20, Cm-Ag40, Cm-Ag60) kıyaslandığında C, N, S ve O haricinde Ag ve Si elementlerini de içermektedir. Bu sonuç akrilat gruplarının başarı ile Ag nanoparçacıkların yüzeyine bağlandığını göstermektedir. Antibakteriyel kaplamaların termal özellikleri TGA ile karakterize edilmiştir. m-Ag NP içeren kaplamaların termal dayanımının kontrol kaplamasına nazaran daha yüksek olduğu söylenebilir, fakat Ag NP'lerin miktarındaki artışın termal kararlılığa önemli bir etki göstermediği görülmektedir. Kaplamaların antibakteriyel etkisi, *E. coli*, *P. aeruginosa* ve *S. aureus* bakterilerine karşı disk difüzyon testi ile değerlendirilmiştir. Cm-Ag0 kontrol kaplama formülasyonu için inhibisyon zonu oluşmazken, m-Ag NP içeren formülasyonlarda Ag miktarı arttıkça antibakteriyel özelliğin arttığı görülmektedir. Ayrıca sitotoksiteleri araştırılan kaplamaların m-Ag NP konsantrasyon miktarının artmasıyla % hücre canlılığının da arttığı görülmüştür.

Sayfa Adedi : 80

Anahtar Kelimeler : Selüloz, Ag nanoparçacık, Yüzey modifikasyonu, UV kürlenebilen kaplamalar, Antibakteriyel kaplama

Danışman : Doç. Dr. Ashı BEYLER ÇİĞİL

SYNTHESIS OF ANTIBACTERIAL COATING IN CELLULOSIC STRUCTURE

(M. Sc. Thesis)

Yusuf ÖZDEMİR

AMASYA UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2022

ABSTRACT

In this thesis, it is aimed to develop antibacterial coating materials that can be cured with UV rays according to the thiol-en click reaction mechanism. For this purpose, firstly, hydroxy ethyl cellulose (HEC) was reacted with isocyanato ethyl methacrylate to gain acrylate functionality. The functional groups of HEC acrylate were investigated by ATR-FTIR and it was seen that the structure was successfully synthesized. Then, silver nanoparticles were synthesized and acrylate functionality was imparted to the synthesized silver nanoparticles in the presence of organosilane compounds (APTMS and MPTS). The functional groups of silver nanoparticles (m-Ag NPs) with acrylate functionality were investigated with ATR-FTIR, the presence of vibration bands belonging to Si-O-Si, Si-OH bonds and acrylate groups, which are not in the spectrum of Ag NPs, showed that the structure was successfully obtained. Synthesized m-Ag NPs (0, 20, 40 and 60%) were added to formulations containing HEC with acrylate functionality, pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate) and photoinitiator. The prepared formulations were cured with UV rays, thus antibacterial coating materials were developed with a simple and environmentally friendly method. The size analyzes of the prepared Ag NPs and m-Ag NPs were investigated by DLS and the mean particle sizes were measured as 6.2 ± 0.6 and 27.8 ± 0.4 nm, respectively. Morphological properties of the prepared antibacterial coatings were characterized by SEM and elemental compositions were characterized by SEM-EDAX. SEM images showed that m-Ag NPs were homogeneously distributed on the coating surface. When the SEM-EDAX results are compared to the control formulation (Cm-Ag0) and other formulations containing m-Ag NP (Cm-Ag20, Cm-Ag40, Cm-Ag60), it contains Ag and Si elements, except for C, N, S and O. This result shows that acrylate groups are successfully attached to the surface of Ag nanoparticles. The thermal properties of antibacterial coatings were characterized by TGA. It can be said that the thermal resistance of the coatings containing m-Ag NPs is higher than the control coating, but it is seen that the increase in the amount of Ag NPs does not have a significant effect on the thermal stability. The antibacterial effect of the coatings was evaluated by disc diffusion test against *E. coli*, *P. aeruginosa* and *S. aureus* bacteria. While there is no inhibition zone for the Cm-Ag0 control coating formulation, it is seen that the antibacterial properties increase as the Ag amount increases in the formulations containing m-Ag NP. In addition, it was observed that the cell viability increased with increasing m-Ag NP concentration in the coatings whose cytotoxicity was investigated.

Number of pages : 80

Keywords : Cellulose, Ag nanoparticle, Surface modification, UV curable coatings, Antibacterial coating

Supervisor : Assoc.Prof.Dr. Aşlı BEYLER ÇİĞİL

ÖN SÖZ ve TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca gerek tez konusu seçiminde gerek çalışmaların yürütülmesi ve yönlendirilmesi konusunda katkılarını ve yardımını hiç esirgemeyen, bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, bu uzun ve zorlu süreçte desteği ve emeğiyle tezin tamamlanmasında büyük katkı sahibi olan hocam Doç. Dr. Aslı BEYLER ÇİĞİL'e

Gümüş nanoparçacıkların sentezlenmesi yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Hatice BİRTANE'ye

Yüksek lisans eğitimim boyunca benimle ilgilenen değerli Öğretim Üyesi hocalarıma,

Hayatım boyunca benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen eşim Doç. Dr. Zehra ÖZDEMİR ve aileme tüm kalbimle teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. Fotokimyaya Giriş	3
2.2. Fotobaşlatılmış Polimerizasyon.....	4
2.2.1. Fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonu.....	5
2.2.1.1. Başlama	6
2.2.1.2. Çoğalma	6
2.2.1.3. Sonlanma	7
2.3. Fotobaşlatıcılar	9
2.3.1. I. tip fotobaşlatıcılar.....	10
2.3.1.1. Benzoin ve türevleri	10
2.3.1.2. Benzilketaller	11
2.3.1.3. α -Hidroksi alkil fenil asetofenonlar	11
2.3.2. II. tip fotobaşlatıcılar	11
2.3.2.1. Benzofenonlar	12
2.3.2.2. Tiyoantonlar	12

	Sayfa
2.3.2.3. Tek bileşenli II. tip fotobaşlatıcılar	12
2.3.3. Fotobaşlatıcı seçimi	13
2.3.4. Polimerik fotobaşlatıcılar.....	14
2.3.4.1. I. tip polimerik fotobaşlatıcılar	16
2.3.4.2. II. tip polimerik fotobaşlatıcılar	16
2.4. UV Kurlenebilen (Sertleşebilen/Kuruyabilen) Kaplama Sistemleri.....	17
2.4.1. UV kaplama işlemleri ve kurlama ekipmanları	17
2.4.2. UV kaplamaların avantajları ve dezavantajları	19
2.4.3. UV kaplama sistemleri için hammaddeler	20
2.4.3.1. Reaktif oligomerler	20
2.4.3.1.1. Akrilat içeren oligomerler.....	21
2.4.3.1.2. Doymamış poliestere/stiren içeren oligomerler	21
2.4.3.1.3. Tiyol-dien içeren oligomerler.....	22
2.4.3.1.4. Epoksi içeren oligomerler	22
2.4.3.2. Çapraz bağ oluşturunucular ve reaktif çözücüler	23
2.5. Nanoteknoloji	24
2.5.1. Nanoteknoloji ve kullanım alanları.....	24
2.5.2. Nanoteknolojinin avantajları ve dezavantajları	26
2.5.3. Nanokompozit malzemeler	26
2.5.4. Antibakteriyel kaplama	27
2.5.5. Nanoparçacıklar ve kullanım alanları.....	29
2.5.5.1. Metal nanoparçacıklar.....	30
2.5.5.1.1. Gümüş nanoparçacıklar	31
2.6. Doğal Polimerler.....	33

	Sayfa
2.6.1. Selüloz ve kimyasal yapısı.....	33
2.6.2. Selüloz türevleri	34
2.7. TiyoI-en Reaksiyonları	36
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	39
3.2. Kullanılan Cihazlar	43
3.3. Deneysel Çalışmalar	45
3.3.1. Gümüş nanoparçacıkların sentezi	45
3.3.2. Gümüş nanoparçacıkların modifikasyonu	45
3.3.3. Hidroksi etil selülozun (HEC) modifikasyonu.....	46
3.3.4. Antibakteriyel kaplamaların hazırlanması	47
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
4.1. Akrilat Fonksiyoneliyesi Kazandırılan Gümüş Nanoparçacıkların Karakterizasyonları.....	49
4.1.1. FTIR analizi	49
4.1.2. Boyut analizi	50
4.2. Hidroksi Etil Selüloz Ve Akrilat Modifiye Hidroksi Etil Selülozun Yapısal Karakterizasyonu	53
4.2.1. FTIR analizi	53
4.3. Hazırlanan Antibakteriyel Kaplamaların Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi	54
4.4. Kaplamaların Termal Özellikleri.....	62
4.5. Kaplamaların Antibakteriyel Özellikleri.....	64
4.6. Sitotoksikite Çalışması	67
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	71
KAYNAKLAR	73

ÖZGEÇMİŞ.....	80
---------------	----



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Nano gümüş parçacıklarının sektörlere göre kullanım alanları	32
Çizelge 2.2. Selüloz türevleri ve son kullanım yerleri	35
Çizelge 3.1. Antibakteriyel kaplama formülasyonlarının içeriği.....	47
Çizelge 4.1. Azot atmosferinde antibakteriyel kaplamaların TGA analiz sonuçları	63
Çizelge 4.2. Kaplamaların antibakteriyel özellikleri	65



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Fotobaşlatılmış polimerizasyon	3
Şekil 2.2. Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması.....	6
Şekil 2.3. Serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma basamağı ve transfer reaksiyonu	7
Şekil 2.4. Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun sonlanma basamağı ..	7
Şekil 2.5. Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması	8
Şekil 2.6. Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma.....	8
Şekil 2.7. Fotobaşlatılmış radikalik polimerizasyon basamakları	9
Şekil 2.8. Benzoinin fotobaşlatma mekanizması	11
Şekil 2.9. Ticari tiyokzanton türevleri.....	12
Şekil 2.10. Polimerik fotobaşlatıcıların sentez yöntemleri.....	15
Şekil 2.11. Nano düzeyde boyutlar	24
Şekil 2.12. Nanoteknoloji kullanım alanları	25
Şekil 2.13. Polimer esaslı nanokompozitler ve tekstil uygulamaları	27
Şekil 2.14. Antibakteriyel kaplamalar	28
Şekil 2.15. Nanoparçacık sentezinin şematik gösterimi.....	29
Şekil 2.16. Selülozun kimyasal yapısı ve üç boyutlu görüntüsü	34
Şekil 2.17. Selüloz türevleri	36
Şekil 2.18. Işıkla başlatılan tiyol-en reaksiyonu	37
Şekil 3.1. Ag nanoparçacık modifikasyonu.....	46
Şekil 3.2. Hidroksietil selülozun modifikasyonu	47
Şekil 3.3. Antibakteriyel kaplama formülasyonlarının hazırlanması.....	48
Şekil 4.1. ATR-FTIR spektrumları a) Ag nanoparçacıklar ve b) akrilat fonksiyoneli kazandırılan Ag nanoparçacıklar	49

Şekil	Sayfa
Şekil 4.2. Boyut dağılımları a) Ag nanoparçacıkları ve b) Akrilat fonksiyonelitesi kazandırılan Ag nanoparçacıkları	52
Şekil 4.3. (a) HEC ve (b) akrilat fonksiyonelitesi kazandırılan HEC'in ATR-FTIR spektrumları	53
Şekil 4.4. Cm-Ag0 kontrol kaplamasının SEM görüntüleri a) 2000X, b) 5000X, c) 10000X ve d) 50000X	55
Şekil 4.5. Cm-Ag20 antibakteriyel kaplamanın SEM görüntüleri a) 5000X, b) 10000X, c) 20000X ve d) 50000X	56
Şekil 4.6. Cm-Ag40 antibakteriyel kaplamanın SEM görüntüleri a) 10000X, b) 20000X, c) 50000X ve d) 100000X	57
Şekil 4.7. Cm-Ag60 antibakteriyel kaplamanın SEM görüntüleri a) 10000X, b) 20000X, c) 50000X ve d) 100000X	58
Şekil 4.8. Cm-Ag0 kontrol kaplamasının SEM-EDAX sonuçları	59
Şekil 4.9. Cm-Ag20 antibakteriyel kaplamanın SEM-EDAX sonuçları.....	60
Şekil 4.10. Cm-Ag40 antibakteriyel kaplamanın SEM-EDAX sonuçları.....	61
Şekil 4.11. Cm-Ag60 antibakteriyel kaplamanın SEM-EDAX sonuçları.....	62
Şekil 4.12. Kaplamaların termal özellikleri.....	64
Şekil 4.13. Hazırlanan kaplamaların antibakteriyel etkisi.....	65
Şekil 4.14. Hazırlanan kaplamaların % hücre canlılık grafiği.....	68

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, yanda açıklamaları verilmek üzere aşağıda listelenmiştir.

Simgeler

Açıklama

μl	Mikrolitre
nm	Nanometre
mm	Milimetre

Kısaltmalar

Açıklama

UV-Vis	Ultraviyole ve Görünür Bölge
NIR	Yakın Kızılötesi
DMPA	2.2-Dimetoksi-2 fenilasetofenon
PSt-TX-WS	Tiyokzantonlanmış suda çözünebilen polistiren
PS-B-DMAB	Polistiren kopolimeri
VOC	Uçucu organik madde
TPGDA	Tripropilen glikol diakrilat
TMPTA	Trimetilolpropan triakrilat
DNA	Deoksiribo nükleik asit
RNA	Ribonükleik asid
Ag	Gümüş
Zn	Zinko
Co	Kobalt
Al	Alüminyum
Cu	Bakır
C	Karbon

H	Hidrojen
O	Oksijen
CRNNI	Comittee for the Review of the National Nanotechnology Initiative
HEC	Hidroksietilselüloz
MC	Metilselüloz
EC	Etilselüloz
HPC	Hidroksipropilselüloz
HMHEC	Karboksimetil-Hidroksietilselüloz
AgNO ₃	Gümüş Nitrat
NaBH ₄	Sodyum Borhidrür
PVP	Polivinilpirolidon
MEK	Bütanon
DBTDL	Dibutiltin dilaurat
IEM	İzosiyano etil metakrilat
MPTS	(3-Merkaptopropil)trimetoksisilan
APTMS	3-(Trimetoksisilil) propil akrilat
4-SH	Pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropionat)
ATR-FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
TGA	Termal Gravimetrik Analiz Cihazı
SEM/SEM-EDS	Taramalı Elektron Mikroskobu
DLS	Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi
TSB	Tryptic Soy Broth
MH	Mueller-Hinton
MPTS	(3-Merkaptopropil)trimetoksisilan
Irg184	1-hidroksisikloheksifenilketon

MTT

Metiltiazol difenil tetrazolyum testi



1. GİRİŞ

Bakteriyel filmlerin farklı yüzeylerde hızlı büyümesi hem halk sağlığı için hem de endüstride küresel bir sorun oluşturmaktadır. Bakteriyel bağlanmayı ve ardından bakteriyel film oluşumunu etkili bir şekilde sınırlayabilen dirençli biyouyumlu kaplama materyallerinin geliştirilmesine yönelik kapsamlı çalışmalar yapılmaktadır. Birçok farklı yaklaşım arasında antibiyotikler, nanoparçacıklar, kuaterner tuzlar (amonyum, fosfonyum veya sülfonyum) gibi antibakteriyel ajanlar içeren kaplama sisteminin oluşturulması, bakteriyel film oluşumu ile mücadelede etkili bir yoldur. Bu ajanlar arasında bulunan antibiyotikler, kaplama malzemesinden sızabildikleri ve kaplamanın antibakteriyel verimliliğini azaltabildikleri için kullanımı sorunludur. Gümüş nanoparçacıklar (Ag NP'ler), geniş bir spesifik yüzey alanına sahip olan gram pozitif ve negatif bakterilere ve mantarlara, karşı iyi bir inhibitör etkiye sahip olan 1-100 nm aralığında parçacık boyutuna sahip gümüş kümeleri ifade eder. Farklı parçacık boyutlarına sahip gümüş nanoparçacıklar, bakteriler üzerinde çeşitli toksik etkiler gösterir. Ag NP'lerin yaygın olarak tanınan antibakteriyel mekanizmaları, hücre duvarının normal işlevini bozmayı, hücre zarının lipid bileşenleri ile etkileşime girerek normal işlevini engellemeyi, hücre zarına zarar vermek için ROS serbest radikallerini indüklemeyi, DNA yapısına zarar vermeyi, hücreyi etkisiz hale getirmek için enzim proteinlerinin sülfhidril gruplarıyla bağlanma vb. ilgili işlevlerini inhibe etmeyi içerir. Ag NP'ler, basit hazırlanma yöntemleri, geniş spektrumlu antibakteriyel özellikleri sebebiyle seramiklere, filmlere, kaplamalara, tekstil malzemelerine eklenen bir antibakteriyel ajan olarak kullanılmaktadır. Gümüş nanoparçacıkların kullanımında son zamanlarda ümit verici gelişmeler yaşanmaktadır. Fakat bununla birlikte çoğu çalışmada, kararlı kolloidal sistemlerin elde edilmesini zorlaştıran, çok yönlü ve dağılmış parçacıklar üretilmekte ve çoğu zaman aynı olmayan sonuçlarla karşılaşmaktadır. Diğer taraftan kullanılan bu antibakteriyel ajanlar zamanla malzemenin özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Ancak inorganik nanoparçacıkların polimer kaplamalarda kullanılması, nanoparçacıklar ve polimer matris arasındaki zayıf arayüzey etkileşimi ve polimer kaplamalarda agrega ve aglomera oluşturma eğilimleri nedeniyle özen gerektirmektedir. Yüzey modifiye ediciler, kompozit kaplamalarda nanoparçacıklar ve polimer matris arasındaki uyumluluğu artırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır.

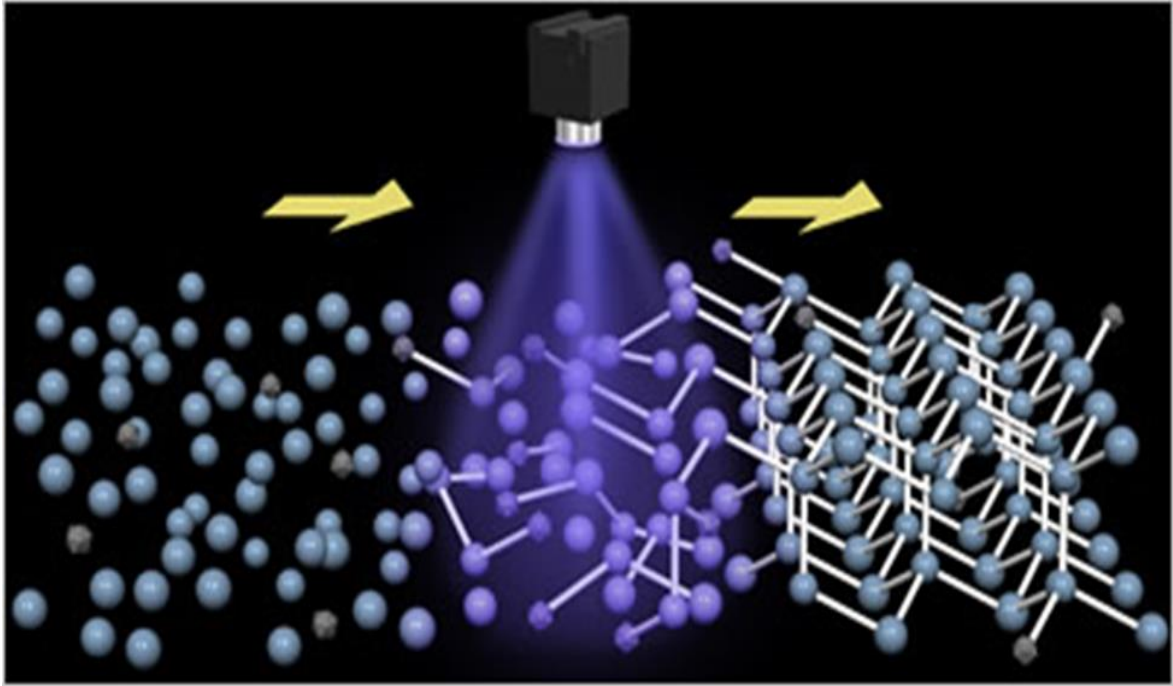
Organosilanlar, inorganik nanoparçacıklar için $(RO)_3SiX$ 'in genel kimyasal yapısına sahip etkili bir yüzey modifiye edici olarak kullanılabilir. Bu kimyasallar arasında metoksi ve etoksi gibi hidrolize edilebilir alkoksi (RO) ve metil, vinil ve metakrilat grupları gibi organofonksiyonel bir grup (X) bulunur. İnorganik dolgu maddelerinin silanizasyonu genellikle sol-jel yolu ile hidroliz ve yoğunlaştırma olmak üzere iki aşamada gerçekleşir. Yüzeyi modifiye edilen inorganik nanoparçacıklar hem yüzeye daha homojen dağılır hemde istenilen fonksiyonel grup ile modifiye edildiği için polimerik matrise kovalent olarak bağlanabilir.

Son yıllarda, malzeme kimyasındaki eğilimler, petrol rezervlerinin tükenmesi ve karbon ayak izi sorunları nedeniyle yenilenebilir ve sürdürülebilir kaynaklardan elde edilen biyobazlı malzemelerin kullanımına doğru kaymıştır. Selüloz türevleri, biyolojik olarak uyumlu, çevre dostu, düşük maliyetli, elde edilmesi kolay ve kolay film oluşturma yeteneklerinden dolayı büyük bir potansiyele sahiptir, canlı organizmalardan üretilmenin doğası gereği biyoyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilirlerdir. Selüloz molekülleri onları diğer polimerler, inorganikler, organikler ve nanomalzemelerle birleştirilebilen aktif hidroksil gruplarına sahiptirler.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Fotokimyaya Giriş

Fotokimya, ışık ve moleküllerin reaksiyonlarının düşünüldüğü fotokimyasal reaksiyon çalışması olarak tanımlanabilir. Fotokimyasal reaksiyonlarda, reaksiyonları başlatmak için bir fotonun absorplanması gereklidir. Fotokimyasal reaksiyonlar termal reaksiyonlardan farklıdır. Fotokimyasal reaksiyonların aktivasyonu ışığın emilmesine dayanırken, termal bir reaksiyonun aktivasyonu ısıya dayanır. Bu nedenle, fotokimyasal aktif moleküllerin termal olarak aktif olan moleküllerden elektronik konfigürasyonları farklıdır. Işık kaynaklı aktivasyonun en büyük avantajlarından biri, reaksiyonu düşük sıcaklıklarda başlatma olasılığına sahip olmasıdır.



Şekil 2.1. Fotobaşlatılmış polimerizasyon (Bahl ve Tuli, 2012)

Fotonlar, fotobaşlatıcılar (reaktif moleküller) tarafından absorbe edildiğinde fotokimyasal reaksiyonlar tercih edilir. Bir ışık kaynağı ışınlama ve foton absorpsiyonundan sonra, ışık soğuran türler daha yüksek enerji seviyelerine yükseltilir ve reaktif olma eğiliminde olan türler oluşturmak için daha düşük enerji seviyelerine geri döndüklerinde salınan enerji, çevreleyen moleküllere transfer edilebilir. Bir molekülün foton absorpsiyonu, ışık enerjisini elektronik uyarma enerjisine dönüştürür. Fotokimyanın kontrollü yürütülebilmesi

için elektromanyetik ışımanın UV-görünür bölgedeki ışımaları kullanılır. Elektromanyetik radyasyon aralığı, gama ışınları ile radyo frekans dalgaları arasındadır. Genel olarak, fotokimyasal reaksiyonlar için 200-1000 nm'lik bölgede ultraviyole (UV) ışığı (200-380 nm'de), görünür bölge (380-760 nm'de) ve 760-1000 nm'de yakın kızılötesi (NIR) tanımlanır. (Bahl ve Tuli, 2012). Dalga boylarındaki farklılık ışığın ulaşabildiği derinliklerinde farklılığa yol açtığından fotokimyasal reaksiyonlarda dalga boyu seçimi dikkate alınması gereken önemli bir unsurdur.

Işık bir ortamdan geçirildiğinde ışığın bir kısmı emilir. Işığın emilen kısmı fotokimyasal reaksiyonlara neden olur.

Çoğu fotokimyasal reaksiyonun,

- 1) Elektronik absorpsiyon ışınlımı,
 - 2) Birincil fotokimyasal reaksiyonlar,
 - 3) İkincil veya karanlık reaksiyonlar (Dietliker, 1991),
- bu üç adımdan meydana geldiği düşünülebilir.

2.2. Fotobaşlatılmış Polimerizasyon

Işıkla başlatılmış polimerizasyon reaksiyonlarına fotopolimerizasyon denir. Fotopolimerizasyon, UV ya da görünür bölgedeki ışınlar kullanılarak monomerlerin reaktif hale getirilmesiyle polimerizasyonun gerçekleştirilmesi olarak da açıklanabilir. Tarihteki ilk fotopolimerizasyon örneği stirenin güneş ışığı ile polimerizasyonu olarak karşımıza çıkmaktadır. (Arsu, Reetz, Yagci ve Mishra, 2009). Fotopolimerizasyonu ışık kaynağı, ışık kaynağının reaksiyon hücresine olan uzaklığı, zaman, sıcaklık, solvent, ortamdaki oksijen miktarı gibi etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Fotopolimerizasyon, radikal polimerizasyonunda kullanılan ekonomik ve kolay bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Fotopolimerizasyon, oda sıcaklığında yapılarak yan ürünleri aza indirgenmesi ve ışığın dalga boyunun ayarlanmasıyla kontrollü bir şekilde aşılama imkanı tanıması diğer başlatıcı sistemlere göre üstünlük sağlamaktadır. Polimerizasyon bir zincir reaksiyonunu ifade ederken, fotopolimerizasyon polimerleşebilen bir sistemde ışığın absorpsiyonu üzerine başlatılan zincir reaksiyonlarıyla polimerlerin sentezini ifade eder.

Polimerizasyonda ışık, sadece başlatıcı bir araç olarak kullanılır. Zincir polimerizasyonunun başlama ve sonlanma basamaklarına karışmaz.

Fotobaşlatılmış polimerizasyonda, oda sıcaklığında polimerizasyon hızının yüksek olması, enerji tüketiminin düşük olması, çözücüsüz ortamda polimerizasyon yapılabilmesi avantajlar sağlamaktadır. Fotobaşlatılmış polimerizasyon, sahip olduğu bu avantajlarından dolayı mikroelektronik, kaplama, baskı levhaları, mürekkep, optik gibi sayısız uygulamalarda kullanılmaktadır. Anyonik, katyonik ve radikalik olarak üç farklı şekilde fotopolimerizasyon başlatılabilir. Ancak radikalik sistemler, çok sayıda fotobaşlatıcısı olması ve yüksek reaktivitede monomerlerinin bulunması nedeniyle fotopolimerizasyonda daha fazla kullanılmaktadır. (Nguyen ve West, 2002).

Polimerizasyonun düşük sıcaklıklarda yapılması yan ürünleri elimine etmek gibi bir avantaja neden olmaktadır. Fotopolimerizasyon yöntemi düşük sıcaklıklarda polimerizasyona imkan tanımaktadır. Düşük çalışma sıcaklığına sahip monomerlerde, yüksek sıcaklıklarda oluşan polimerler depolimerizasyona uğrayarak tekrar monomer halini alırken sadece düşük sıcaklıklarda polimerleşme meydana gelmektedir.

2.2.1. Fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonu

Başlangıç adımının fotokimyasal olayla oluştuğu bir zincir reaksiyonu fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonu olarak adlandırılır. Serbest radikal polimerizasyonu yardımıyla yüksek molekül ağırlıklı polimerler ve kopolimerler kolayca elde edilebilirler. Fotobaşlatılmış radikalik polimerizasyon serbest radikal polimerizasyonu olarak da ifade edilebilir. Bu polimerizasyonun en önemli özelliği, bir radikalın çifte bağa katılmasıyla oluşan monomerik radikalik merkezin başka bir çifte bağla reaksiyonu sonucu zincir reaksiyonları meydana getirmesidir.

Üç ayrı adımda bu reaksiyonlar gerçekleşir;

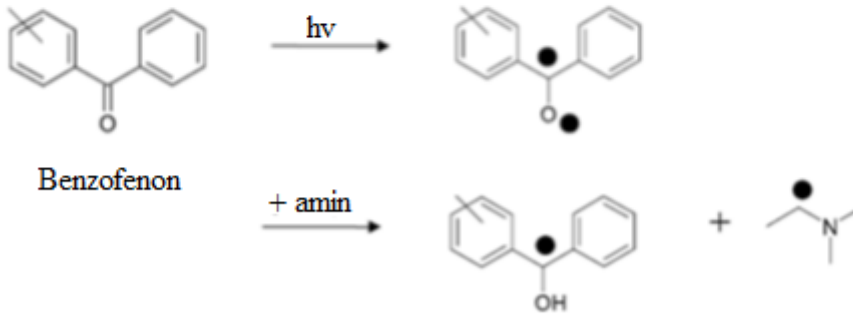
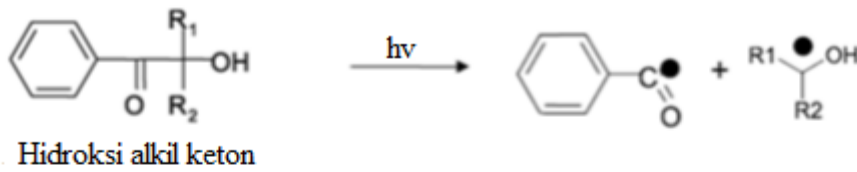
1. Başlama
2. Çoğalma
3. Sonlanma

2.2.1.1. Başlama

Uyarılmış moleküller radikalleri veya radikal iyonlarının oluşumunu sağlamaktadır. Uyarılmış moleküllerden oluşan bu radikal ve radikal iyonları, radyasyonla başlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak isimlendirilebilir. (Ođian, 1981).

İyi bir başlatıcı, aydınlatıldığında veya kimyasal bir tepkimeye girdiğinde homolitik parçalanmaya uğrayan ve monomerlerden daha aktif radikaller veren bir bileşiktir.

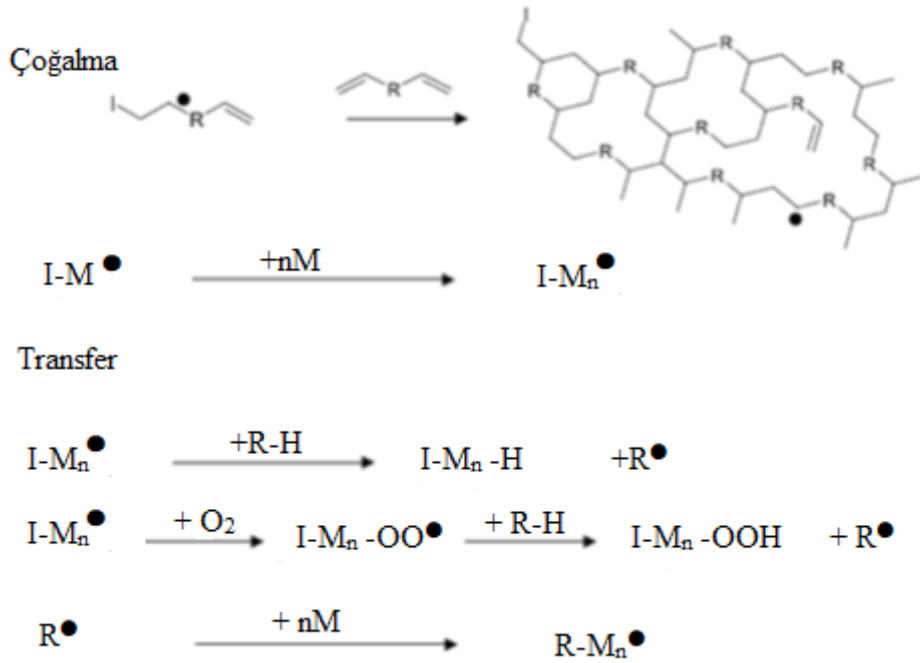
Radikallerin, aktif radikalik merkez oluşumu için gereken süre içerisinde kararlı olmaları gerekir. (Solomon ve Moad, 1995).



Şekil 2.2. Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması (Arsu ve diğerleri, 2009)

2.2.1.2. Çoğalma

Aktif radikalik merkeze monomerlerin hızlı bir şekilde katılması ile aktif polimer zincirinin büyüdüğü adımdır. Etkili bir sertleşmenin sağlanmasında en önemli basamağı çoğalma basamağı oluşturur. Çoğalma basamağı, bir zincir reaksiyonunu gösterir. Bu zincir reaksiyonunda üretilen bir radikal, kısa bir zaman içerisinde çok sayıda monomer ünitesine katılabilmektedir.

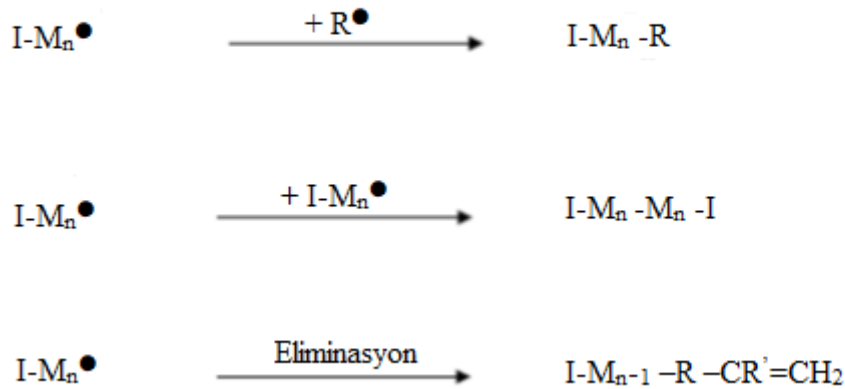


Şekil 2.3. Serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma basamağı ve transfer reaksiyonu (Arsu ve diğerleri, 2009)

2.2.1.3. Sonlanma

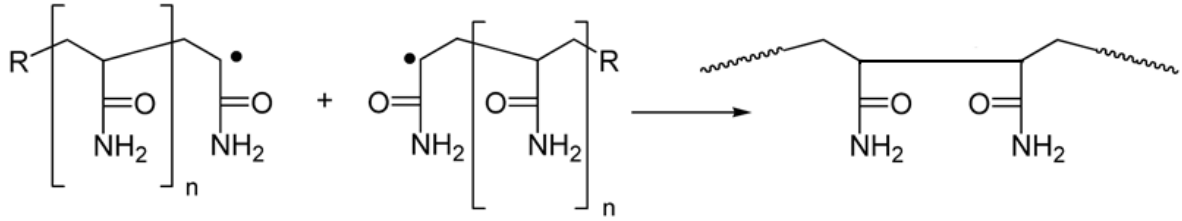
Radikaller, ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliğini kaybederler. Bu nedenle büyümekte olan polimer zinciri bir noktadan sonra durur.

Sonlanma



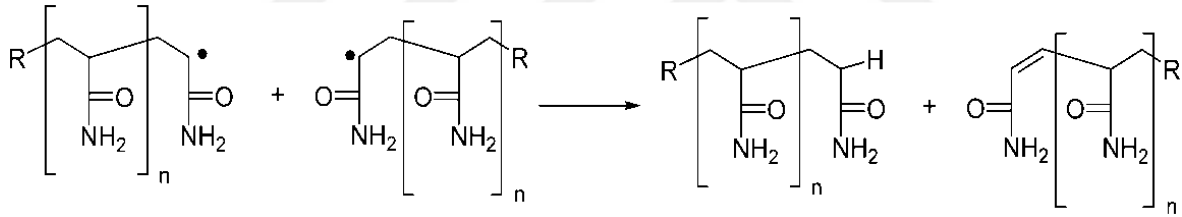
Şekil 2.4. Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun sonlanma basamağı (Arsu ve diğerleri, 2009)

Birleşme ile sonlanma ve orantısız sonlanma olarak iki mekanizma üzerinden sonlanma adımı gerçekleşmektedir. Birleşme ile sonlanmada, iki radikal çiftin baş-baş düzeninde yapılar oluşturmasıyla polimer zinciri gerçekleşir.



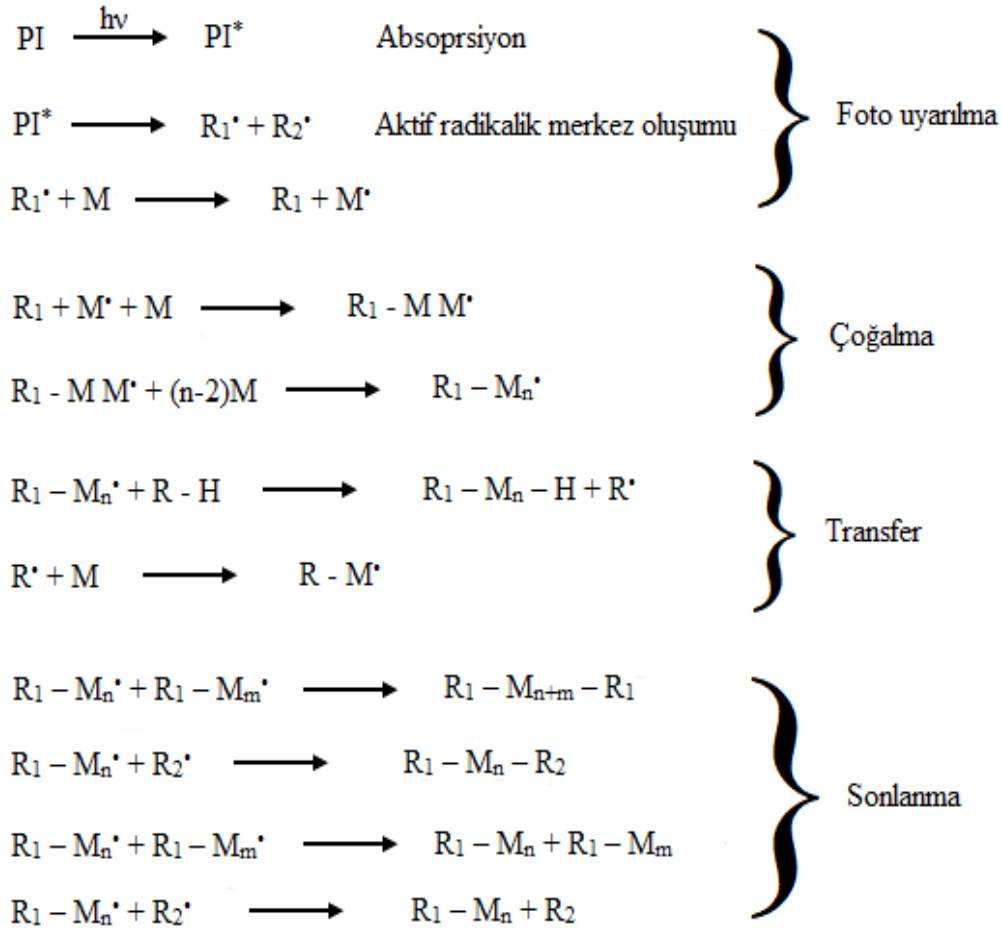
Şekil 2.5. Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması (Drobny, 2003)

Orantısız sonlanmada ise bir radikal zincirinin sonundaki radikalın ortamda bulunan ikinci bir radikal zincirindeki karbon atomunun yanındaki karbon atomuyla etkileşmesiyle hidrojeni abstrakte eder. (Drobny, 2003).



Şekil 2.6. Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma (Drobny, 2003)

Bağ kırılması gözlenmesinden dolayı orantısız sonlanmanın aktivasyon enerjisi, birleşme ile sonlanmanın aktivasyon enerjisinden daha yüksektir. Bu nedenle, fotobaşlatılmış serbest radikalik polimerizasyonların çoğunda birleşme ile sonlanma etkin rol oynamaktadır. Sonlanma adımı düşük konsantrasyonlarda çok hızlı gerçekleşen bir adımdır. Etkili bir zincir polimerizasyon reaksiyonunu sürdürmek için başlama, çoğalma ve sonlanma aşamaları gerekmektedir.



Şekil 2.7. Fotobaşlatılmış radikalik polimerizasyon basamakları (Arsu ve diğerleri, 2009)

2.3. Fotobaşlatıcılar

Polimerizasyonda kullanılan kimyasalların başında fotobaşlatıcılar gelir. Fotopolimerleşebilen sistemlerde, etkin radikalleri üretebilmek için bir fotobaşlatıcının varlığına ihtiyaç duyulmaktadır. Polimerizasyonu başlatan serbest radikalleri, yüksek absorpsiviteye sahip bir fotobaşlatıcı meydana getirir. Uygun dalgaboyunda, yüksek absorpsiviteye sahip bir fotobaşlatıcı polimerizasyonu başlatan serbest radikalleri meydana getirir. Bu serbest radikaller, yüksek polimerizasyon verimine sahip olup monomerin veya başlatıcının sebep olduğu toksik maddelerin ortamda bulunmasına engel olur.

Fotobaşlatıcılar başlatıcı radikallerin oluştuğu yöntemlere göre I. Tip ve II. Tip fotobaşlatıcılar olarak ikiye ayrılırlar.

2.3.1. I. tip fotobaşlatıcılar

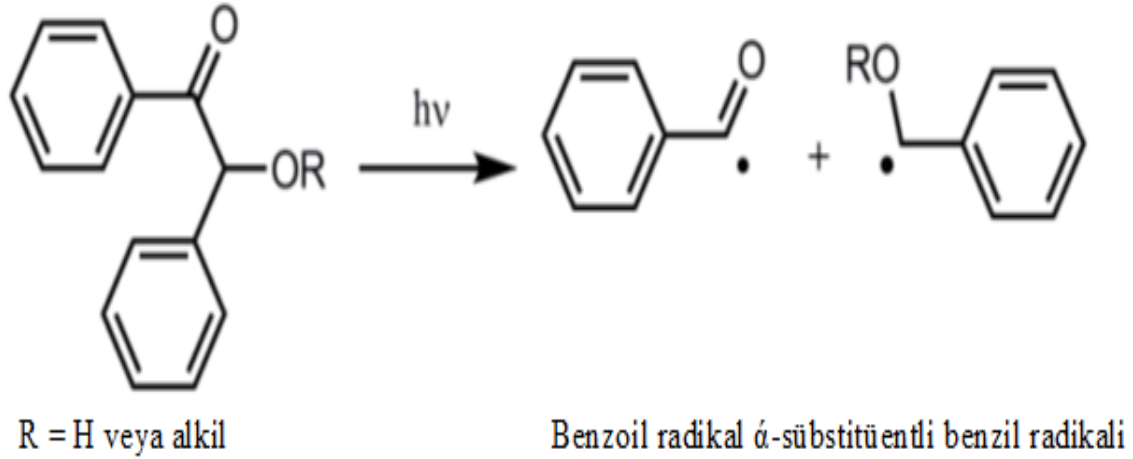
I. Tip fotobaşlatıcılar, aromatik karbonil gruplar içermektedirler. Aydınlatma ile I. Tip fotobaşlatıcılar homolitik olarak bağ bölünmesine uğramaktadırlar. Fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması bu homolitik bölünmenin olabilmesi için gereklidir. (Arsu vd, 2009).

Aromatik karbonil grubu, I. Tip fotobaşlatıcılarda kromofor grup olarak davranmaktadır. Karbonil grubunun moleküldeki yeri parçalanma hakkında bilgi vermektedir. Bölünme karbonil grubuna komşu bağda gerçekleşiyorsa “ α -bölünmesi” gerçekleşirken, bağ β pozisyonunda ise “ β -bölünmesi” gerçekleşmektedir.

I. Tip fotobaşlatıcı sistemlerinden benzoin ve türevleri radyasyonla sertleştirmede çok etkili oldukları bilinen bir sistemdir. Renksiz, katı maddeler olan benzoin ve özellikle eterleri çok kolay çözünmektedir. I. Tip başlatıcılar, uzak UV bölgede radikal oluşumunda yüksek kuantum verimine ve kuvvetli absorpsiyon özelliğine sahiptirler. (Fouassier, 1995; Davidson, 1999). Bu fotobaşlatıcılardan en yaygın kullanılanlar benzil ketaller, α -hidroksi ketonlar, açıl fosfin oksitler, α -amino asetofenon türevleri olarak karşımıza çıkmaktadır.

2.3.1.1. Benzoin ve türevleri

Vinil monomerlerinin radikal polimerizasyonunda uzun zamandan beri kullanılan fotobaşlatıcıların başında benzoin ve türevleri gelmektedir. Triplet halleri kısa ömürlü olduğundan çok hızlı şekilde reaksiyona girebilirler ve reaksiyonda bulunan diğer bileşenlerden daha az etkilenirler. (Davidson, 1999).



Şekil 2.8. Benzoinin fotobaşlatma mekanizması (Davidson, 1999)

2.3.1.2. Benzilketaller

Benzilketaller, sanayide alanında en çok kullanılan I. Tip başlatıcılardan olup çok yönlü kullanım alanına sahip olan fotobaşlatıcılardan biridir. 2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenon (DMPA) benzilketallerin en çok karşılaşılan üyesidir. Bu başlatıcının en önemli özellikleri fotokimyasal reaksiyonu hızlı vermesi, sentezinin kolay ve yüksek verimle olması sayılabilir. (Fouassier, 1995).

2.3.1.3. α -Hidroksi alkil fenil asetofenonlar

Hidroksi alkil fenil ketonlar ve benzoil sikloheksanol, benzil ve izopropil radikallerini verir. (Fouassier, 1995).

2.3.2. II. tip fotobaşlatıcılar

II. Tip fotobaşlatıcılar, α yarılmaları için gerekli olan yeterli enerjiye sahip değildirler. Bu fotobaşlatıcılar radikalleri ancak uygun hidrojen verici moleküllere enerji aktarımı veya bu moleküllerden hidrojen koparma sonucu üretmektedirler. II. Tip fotobaşlatıcılar başlatıcı olmaksızın reaktif moleküller oluşturamazlar bu nedenle hidrojen verici moleküller kullanılmaktadır. Alkol, amin, eter ve tiyol molekülleri bu hidrojen verici moleküllere örnek sayılabilir. Bu moleküllerin arasında hidrojen verici olarak en çok tercih edilenler

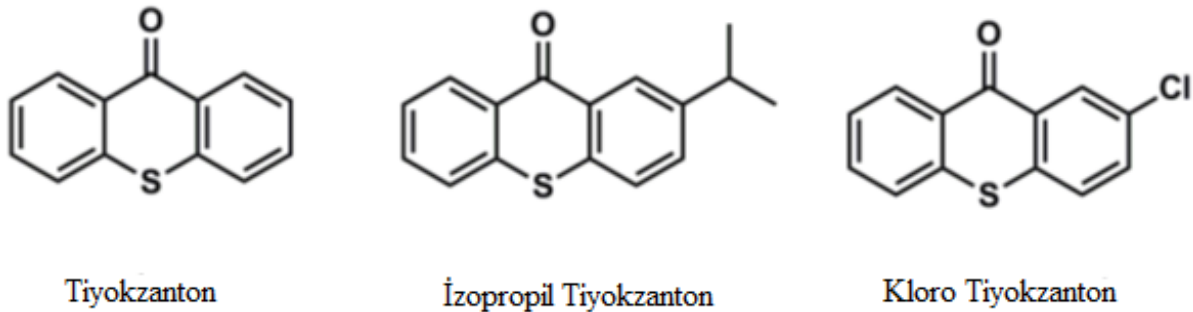
tersiyer aminlerdir. Ancak tersiyer aminlerin kötü kokulu olması, zehirli olması, kolay uçucu olması gibi olumsuz tarafları bulunmaktadır.

2.3.2.1. Benzofenonlar

Bimoleküler başlatma sistemlerinde kullanılan aromatik ketonlar arasında en yaygını benzofenon ve türevleridir. Benzofenonlarla ilgili yapılan araştırmalar sonucunda ketil radikalının başlatıcı özelliğinin olmadığı kanıtlanmıştır. Ketil radikalının ancak delokalizasyon sonucunda başlatıcı olabileceği de bulunmuştur. Tersiyer amin ve benzofenon kombinasyonu en ucuz ve en yaygın kullanılan sistem olarak karşımıza çıkmaktadır.

2.3.2.2. Tiyokzantonlar

Tiyokzantonlar, tersiyer aminlerle birlikte daha etkili fotobaşlatıcılar oldukları göze çarpmaktadır. Tiyokzantonların absorpsiyon aralığı 380 - 420 nm arasında değişmektedir. Tiyokzantonlar, hem alifatik hem de aromatik aminlerle kullanılabilirler.



Şekil 2.9. Ticari tiyokzanton türevleri

2.3.2.3. Tek bileşenli II. tip fotobaşlatıcılar

Tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcılar, başlatıcıya gerek duymadan tek başlarına polimerizasyon reaksiyonunu başlatabilen fotobaşlatıcılar olarak bilinmektedir. Tek bir molekülle ışık absorplama, proton verme ve reaksiyonu başlatma işlemleri gerçekleştiğinden daha yüksek polimerizasyon hızına sahip olurlar. İki bileşenli sistemlere kıyasla polimerizasyonu daha verimli başlattıkları için büyük bir avantaja sahiptirler.

Tiyozanton türevi fotobaşlatıcılar, tek bileşenli fotobaşlatıcılar olarak iki sebeple seçilirler. Serbest radikal polimerizasyonundaki uygulamalarda karşılaşılan problemler uygun fotobaşlatıcı seçimi ve ışık absorpsiyonuyla elimine edilebilir. Serbest radikal polimerizasyonunda meydana gelen bir problemin üstesinden gelme açısından tiyozanton türevlerinin UV bölgesine yakın absorpsiyon karakterlerine sahip olmaları ilk seçilme sebebi olarak karşımıza çıkmaktadır. Tiyozanton yapısına substituentlerin basit bir birleşme reaksiyonu ile bağlanabilmeleri ise problemin çözümünde tek bileşenli fotobaşlatıcıların ikinci seçilme sebebidir. Serbest radikal polimerizasyonunda tiyozanton molekülünün tiyol ve asetik asit türevlerinin etkili fotobaşlatıcılar olduğu bulunmuştur. (Aydın, Arsu ve Yagci, 2003).

2.3.3. Fotobaşlatıcı seçimi

Fotobaşlatılmış polimerizasyon sistemlerinin en önemli unsurlarının başında fotobaşlatıcılar gelmektedir. Işıkla kürleştirilebilen sistemlerde kullanılan fotobaşlatıcılar için üç önemli etken bulunmaktadır:

1. Kürleşme hızı
2. Sarılaşma
3. Maliyet

Bu etkenlerin yanısıra fotobaşlatıcı seçiminde fotobaşlatıcının sahip olması gereken çok önemli başka etkenler de bulunmaktadır:

- Kür sisteminin aktivasyon bölgesinde absorpsiyon karakteri iyi olmalıdır,
- Reçine içerisinde kolay çözünür olması gerekir,
- Kuantum verimi ideal olarak 1 olmalıdır,
- Fotobaşlatıcı uzun süre saklanabilmeli, sistemin viskozitesi yüksek sıcaklıkta bile olumsuz yönde etkilenmemelidir,
- Fotobaşlatıcı ve parçalanma ürünlerinin maliyeti düşük olmalı, toksik olmamalıdır,
- Kokusuz ve uçuculuğu düşük olmalıdır, film üzerinde sarılaşmaya uğramamalı,
- Oluşan ürünler filmi bozucu nitelikte olmamalı,

- Fotobaşlatıcının kolayca erimesi ve sıvı olması kullanım açısından tercih edilir (Yagci, Jockusch ve Turro, 2010).

2.3.4. Polimerik fotobaşlatıcılar

Polimerik fotobaşlatıcılar kolaylıkla organik çözücülerde çözünebildiğinden, uçuculukları az olduğundan, kimyasal göçe daha az uğramalarından, , formülasyonlarla mükemmel uyum sağladıklarından ve yüksek reaktivite gösterdiklerinden dolayı son yıllarda kullanımı artmıştır. Makromoleküler fotobaşlatıcılar, UV ile kürlenene kaplama ve baskı sistemlerinde gün geçtikçe önemli yer tutmaktadır. Kendini oluşturan küçük moleküllere göre daha pahalı olma dezavantajına karşın performanslarındaki yükseklik bu dezavantajı elimine etmektedir. Küçük molekül ağırlığına sahip fotobaşlatıcılarda, fotoliz ürünlerinin kaplanmadan kimyasal göçe uğraması ve gün ışığı ile kaplamanın sararması nedeniyle istenmeyen durumlar meydana gelebilmektedir. Fotobaşlatıcıyı bir makromoleküle bağlamak, reaksiyona girmeyen artık fotobaşlatıcı ve bunların fotoliz ürünlerinin kimyasal göçünü engellemektedir. Makromoleküler fotobaşlatıcıların formülasyonlara uyumlu olması büyük önem arz eder. Polimer etkisi, makromoleküler fotobaşlatıcıları daha etkin kullanımını sağlamaktadır. (Corrales ve diğerleri, 2002).

Makromoleküler fotobaşlatıcılar iki gruba ayrılır:

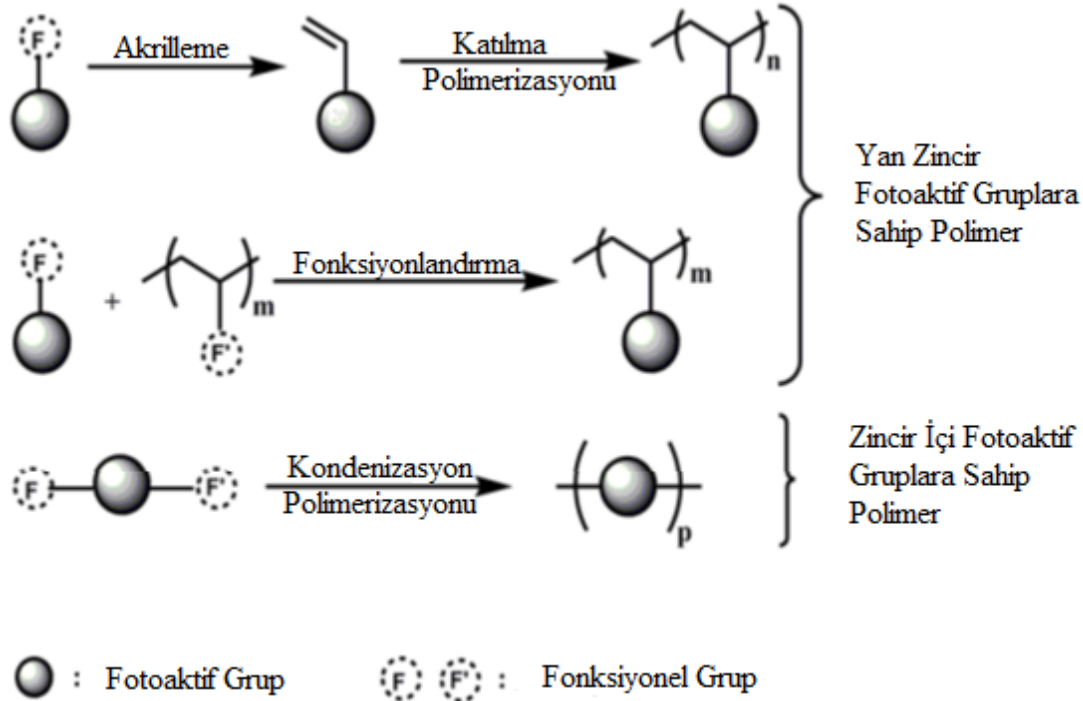
1. Oligomerik bileşikler: Daha az sayıda tekrarlanan birim bulunur.
2. Polimerik yapılar: Daha fazla tekrarlanan birim bulunur.

Oligomerik fotobaşlatıcılar, çözünürlük, difüzyon hızı gibi özellikleri ile düşük molekül ağırlıklı başlatıcılardan ayırt edilebilir. Ancak oligomerik fotobaşlatıcılar ile düşük molekül ağırlıklı başlatıcıların küreleşme karakteristikleri kıyaslamasında çok fark bulunmamaktadır.

Bir makromoleküler fotobaşlatıcı üç yapıdan oluşur:

1. Fotoreaktif grup: Başlatıcı radikallerini bulunur. UV ışık altında reaktif parçacıkların üretimini sağlar.
2. Ayırıcı grup: Polimer ile başlatıcı radikallerini birbirine bağlayan gruplardır.

3. Polimer omurgası: Ana makromolekül zincirini oluşturan kısımdır.



Şekil 2.10. Polimerik fotobaşlatıcıların sentez yöntemleri (Temel ve Arsu, 2009)

Oligomerlerin veya polimerlerin yan zincirlerinde fotoreaktif grup içerenler, bir polimerizasyon reaksiyonunu I. Tip veya II. Tip mekanizma üzerinden başlatabilmektedirler. Bu, yüksek molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılar için bir avantaj olarak görülmekte ve yüksek molekül ağırlıklı fotobaşlatıcıların kullanımı giderek artış göstermektedir. (Temel, Arsu ve Yagci, 2006).

Bu başlatıcıların;

- Kaplama reçinesi ile iyi uyumluluk göstermeleri,
- Hem sertleştirilmemiş formülasyonda hem de tamamen polimerleşmiş üründe düşük migrasyon eğilimi sağlamaları,
- Düşük uçuculuk ve daha az koku oluşturmaları,
- Film yüzeyindeki sarılaşmayı azaltmaları,
- Düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılara oranla daha yüksek reaktivite vermeleri,

- Fotoaktif grupların birbirinden farklı uzaklıklarda olmasından dolayı değişik sistemleri tasarlama olasılığı oluşturmaları,

başlıca avantajları olarak sayılabilmektedir.

2.3.4.1. I. tip polimerik fotobaşlatıcılar

Polimerik başlatıcılar, düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılarda olduğu gibi, homolitik parçalanmaya uğramaktadırlar. Genellikle I. Tip polimerik fotobaşlatıcılarda, benzo in türevleri veya o-açıl- α -oksimino ketonlar, polimer iskeletine tutturulmuş fonksiyonel grupları oluşturur. Bir başka durum ise, fotoaktif grupların monomerlere tutturulmasıdır ki bu durumda fotobaşlatıcılar, bir başka monomerin polimerizasyonu veya kopolimerizasyonu ile oluşurlar. Polimerik fotobaşlatıcı hazırlamak için α -hidroksiasetofenon türevlerini içeren fotobaşlatıcılar kullanmak da diğer bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır. Akrilatlar hidroksil grubuyla kolaylıkla transesterifikasyon reaksiyonuna girerek polimerik başlatıcıyı oluştururlar. 1- hidroksisikloheksilfenilketon ve benzoinin kullanılarak bu yolla ilişkili bir şekilde polimerik başlatıcılar sentezlenmiştir.

Polimerik fotobaşlatıcılar, elektron verici α -süstitüentler içerdikleri zaman daha yüksek reaktivite oluşturmaktadırlar. (Mishra ve Yagci, 1998).

2.3.4.2. II. tip polimerik fotobaşlatıcılar

II. Tip polimerik fotobaşlatıcıların mekanizması, tersiyer aminler gibi hidrojen verici moleküllerden aromatik ketonların kolaylıkla hidrojen abstraksiyonu yapmasıyla açıklanır. II. Tip polimerik fotobaşlatıcıların mekanizmasının aydınlatılması için polimerik benzofenon türevleri oluşturulmuş ve düşük molekül ağırlıklı olanlarla kıyası sağlanmıştır. (Arsu, Reetz, Yagci ve Mishra, 2007).

Polimerik benzofenon türevlerinin moleküler olanları, akrilatların azot atmosferinde gerçekleştirilen polimerizasyon da moleküler olanlara kıyasla daha yüksek reaktivite gösterdikleri elde edilmiştir. Bu sonuç, her ne kadar polimerik benzofenon moleküllerinin uyarılmış ve temel hali arasındaki enerji göçü tamamen hariç tutulmasa da, bu polimer etkisinden esas olarak molekül içi hidrojen abstraksiyonunun sorumlu olduğunu

göstermektedir. Polimerik fotobaşlatıcılar kapsamında polimerik tiyokzanton türevleri de sentezlenmiştir. Bunlar, 2-(akriloksi)tiyokzanton monomerlerinin metilmetakrilat ile kopolimerizasyonu veya 2-hidroksitiyokzantonun klorlanmış polistiren ile bağlanması sonucu sentezlenmektedir. Polimerik tiyokzantonlar aminlerle beraber akrilatların polimerizasyonunda kullanılmaktadır. Dallanma reaksiyonu ile, düşük konsantrasyonda tiyokzanton parçacıkları içeren polimerlerin sentezi sağlanmıştır. Aynı konsantrasyonda olup fotoreaktif grup içeren düşük molekül ağırlıklı model bileşik olan 2-banziloksitiyokzanton ve polimerik tiyokzanton arasında, fotofiziksel özellikler ve başlatma etkinlikleri açısından hiçbir farkın bulunmadığı görülmüştür. Bu yüzden polimerizasyon etkinliği açısından düşük kromofor konsantrasyonunun kullanıldığı serbest fotobaşlatıcı etkisi ile polimerik başlatıcının aynı yolla çalıştığında benzer etki verdiği görülebilir. Başlatıcı parçacıklar olan α -aminoalkil radikallerinin polimere takılı olmaması bu benzer etkinin sebebi olarak gösterilebilir. Polimerik başlatıcılar, daha düşük çözünürlük ve yüzeye daha fazla migrasyon eğilimi sergileyen tiyokzantonlar ile kıyaslandığında akrilat reçinelerle daha uyumlu olmaları bir diğer avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Fakat, formülasyondaki serbest aminle ilgili sorunlar bu sistemle çözülememektedir. Son yıllarda suda çözünebilen yeni bir polimerik fotobaşlatıcı olan PSt-TX-WS(Tiyokzantonlanmış suda çözünebilen polistiren) fotobaşlatıcısı sentezlenmiştir. Bu fotobaşlatıcının fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Böylelikle, polimerik tiyokzanton türevlerinin suda çözünebilirliği de sağlanmış ve polimerik fotobaşlatıcı için ileri adım atılmıştır. (Dietliker, 1991).

Aynı zamanda son yıllarda büyük ilgi gören klik kimyası kullanılarak, ikili klikleme yöntemiyle aynı anda hem benzofenon hem de amin grubu içeren tek bileşenli yeni bir polimerik fotobaşlatıcının PS-B-DMAB (polistiren kopolimeri) sentezi de gerçekleştirilmektedir.

2.4. UV Kurlenebilen (sertleşebilen/kuruyabilen) kaplama sistemleri

2.4.1. UV kaplama işlemleri ve kurlama ekipmanları

Kaplama teknolojisi, uygulama alanlarının artmasıyla birlikte daha da önem kazanmakta ve bu teknoloji üzerine oluşan ilgi her geçen gün artmaktadır. Bu kaplama teknolojisi, malzeme yüzeyine uygulanan farklı kalınlıklardaki kaplama tabakalarının çok düşük

maliyetle istenilen özellikleri kazanmasını ve tabakanın dış etkilere karşı korunmasını sağlamıştır. (Vrancken, 1984).

Radyasyon, elektromanyetik dalgalar veya parçacıklar biçimindeki enerji yayımı ya da aktarımı olarak adlandırılmaktadır. Son zamanlarda kullanım alanı çok fazla olan ve gelecekte çok daha önemli bir duruma geleceği düşünülen kaplama yöntemlerinden biri ultraviyole ışıkla sertleştirme yöntemidir. UV ışığı dalga boyu 200-400 nm aralığında olan elektromanyetik radyasyon spektrumunun bir parçasıdır. UV ışığı genellikle spesifik enerji emisyonu ile karakterize edilir. Bu yöntemin bu kadar etkinlik alanının ve öneminin artmasını gösterdiği yüksek verimlilik, düşük enerji tüketimi, herhangi bir solvent kullanılmadan uygulanabilmesi, yüksek sıcaklıklara gerek duymadan gerçekleştirilebilen bir yöntem olması, çok kısa sürelerde uygulanabilir olması ve çevreci bir yöntem olması sağlamaktadır. (Stowe, 1983).

UV radyasyon ile kürlemenin en önemli uygulamalarına hızlı kuruyan cilalar, boyalar, baskı mürekkepleri, hızlı kuruyan yapıştırıcılar, sızdırmazlık malzemeleri, çeşitli kaplamalar ve kompozit malzemelerin üretimi örnek verilebilmektedir. Ayrıca fotolitografide, fotorezistlerin ışık ile çözünmez hale getirilmesinde ve mini devrelerin, baskı plakalarının ve optik disklerin üretilmesi için yüksek çözünürlüklü görüntüleri elde etmede de yaygın bir kullanım alanı bulunmaktadır.

Literatür çalışmalarında ise üç boyutlu veya şekilli nesneler için kullanılan havasız veya geleneksel püskürtme tabancalarında, vakum kaplayıcılar olarak ve elektrostatik uygulamalar olarak UV kürlenebilen kaplama sistemleri karşımıza çıkmaktadır.

UV kürlemede,

1. Lamba ve ampul. Lambaya verilen elektrik enerjisi UV enerjisine dönüştürülür.
 2. Lamba muhafazası. Muhafaza, alt tabakaya veya ışınlanacak parçaya yönlendirmek ve iletme üzere tasarlanmıştır.
 3. Güç kaynağı. Güç kaynağı, UV lambayı çalıştırmak için gereken enerjiyi sağlar.
- ekipman olarak kullanılmaktadır.

Tipik bir UV kürleme ünitesi bir veya daha fazla lamba içerebilir. Lamba tarafından üretilen ışık, işleme bağlı olarak odaklayabilen veya odaktan uzaklaştırabilen bir reflektör tarafından yansıtılır.

2.4.2. UV kaplamaların avantajları ve dezavantajları

Ekonomik avantajlar

- Enerji tüketiminin düşük olması (genelde oda sıcaklığında hızlı kürleşme)
- Sertleşme kısa sürede olduğundan üretim hızının yüksek olması
- Küçük alan gereksinimleri
- Kürleme sonrası işlenmesinin hemen mümkün olması
- Sertleşme oda sıcaklığında yapıldığından ısı dayanıklılığı olmayan malzemelerin de kaplanabilmesi mümkün olur. (Decker ve Moussa, 1993).

Ekolojik avantajlar

- Genel olarak solventsiz formülasyonlar
- Geri dönüşüm imkanının kolay olması (atık azaltma)

Verim avantajları

- Yüzey ısıtması düşüktür
- Elde edilen polimerlerin çapraz bağ yoğunluğu fazla olduğundan ürün dayanıklılığı yüksek filmler oluşturmaktadır
- Çok yönlü uygulanabilme
- Çizilme ve kimyasal direnci yüksektir
- Aşınma, leke ve solvent direnci olağanüstüdür
- Çözücü içermediği için alev almaları söz konusu değildir ve uçucu organik madde (VOC) oranları düşüktür. (Uddin, Khan ve Ali, 1996).

Dezavantajları

- Malzeme maliyetleri alkidler, poliestерler veya epoksilerden daha yüksektir
- 3D kürleme ekipmanı gelişiminde çok yol alınamamıştır
- Dengeleyicilerin varlığında kürlemenin yavaşlığı
- Yüzeyde oksijen inhibisyonu (birçok radikalik kürleme sisteminde)
- Neme karşı hassasiyet (katyonik kürleme sistemi)
- 5 µm den büyük kalınlıklardaki pigmentli kaplamaların UV ışınlarının bazı pigmentleri kuvvetli yansıtması veya emmesinden dolayı kürlenmesi zordur
- Viskozitenin ayarlanması için reaktif çözücünün fazla katılması, istenilen filmlerin özelliklerini değiştirebilir ve daha dayanıksız filmlerin oluşmasına neden olabilir. (Pappas, 1978).

2.4.3. UV kaplama sistemleri için hammaddeler

UV ışınlarıyla kürlenebilen kaplama sistemleri için

1. Reaktif oligomerler
2. Çapraz bağ oluşturunucular ve reaktif çözücüler
3. Fotobaşlatıcılar

hammadeler olarak karşımıza çıkmaktadır.

UV ile kürlenebilen kaplama sistemlerinde bu öğelere ek olarak kullanım amacına göre yumuşatıcılar, akışkanlığı ayarlayıcılar, boyalar gibi katkı maddeleri de kullanılabilir.

2.4.3.1. Reaktif oligomerler

Reaktif oligomerlerin UV kürlenebilen kaplama sistemlerinde fiziksel özellikleri belirleyen en önemli eleman olduğu bilinmektedir. Bu öneminden dolayı reaktif oligomerlerin sentezi, tasarımı ve karakterizasyonu istenilen fiziksel özellikleri sağlamalıdır.

Endüstride en çok kullanılan oligomerler

1. Akrilat içeren oligomerler
2. Doymamış poliestер/stiren içeren oligomerler
3. Tiyol-dien içeren oligomerler
4. Epoksi içeren oligomerler

olarak sıralanabilir. (Schmidle, 1978).

2.4.3.1.1. Akrilat içeren oligomerler

Akrilatların elektronca doymamış yapıda bulunanları ışığa karşı duyarlı olmaktadır. Bu, ışığa karşı duyarlı olan akrilat grubu içeren oligomer sentezi UV kürlenebilen kaplamalarda büyük önem içermektedir. En çok kullanılan akrilat içeren oligomerler akrillenmiş poliüretanlar, akrillenmiş akrilatlar, akrillenmiş epoksitler, akrillenmiş poliestерler ve akrillenmiş polieterlerakrilat olarak görülmektedir.

Bu oligomerler,

1. Ticari açıdan öneme sahip oligomerlerdir.
2. Fiziksel özelliklerinin üstünlüğünden ve UV kürlenebilen kaplamaları hızlı verebilmelerinden uygulama alanı geniştir.
3. Viskozitelerinin düşük olmasından ve hava koşullarında sergiledikleri üstün özelliklerden dolayı UV kürlenebilen kaplamalarda önemli ölçüde kullanıma sahiptirler.
4. Kauçuk, kağıt ve plastik gibi yüzeylerin kaplanmasında esneklik, aşınma dayanıklılığı ve sağlamlık özelliklerinden dolayı kullanım alanına sahiptirler. (Dufour, Tanifiata, Skelhorne ve Knight, 1991).

2.4.3.1.2. Doymamış poliestер/stiren içeren oligomerler

Doymamış poliestерler, ticari olarak temin edilebilen en eski radyasyonla kürlenebilen sistemler arasındadır. Maleik asit veya fumarik asidin çeşitli diollerle stiren içinde çözölen

doymamış poliestерler yoğunlaştırma reaksiyonu ilk kullanılan UV ile kürlenebilir reçinelerdendir.

Bu oligomerler, stiren ile seyreltilerek kullanılırlar. Havanın oksijeninden etkilenen oligomerler ve etkilenmeyen oligomerler olmak üzere iki farklı türde oluşmaktadır. Havanın oksijeninden etkilenen oligomerleri, doymamış grupları itakonik asit, fumarik asit ve oleik asitlerden gelen doymamış poliestер içeren oligomerler oluşturur. Havanın oksijeninden etkilenmeyen türü ise alil fonksiyonel grupları bulunduran trimetilolpropandiallil eter, diallilftalat ve trimetilolpropantriallil eter gibi doymamış poliestер içeren oligomerler oluşturmaktadır. Stiren/doymamış poliestер sistemi nispeten yavaştır. Ancak ucuzdur ve bu nedenle ahşap kaplamalar için yaygın bir kullanıma sahiptir. Stirenin, toksik etkisinden dolayı bu sistemlerde kullanımı günden güne azalmaktadır. Yapıştırıcı ve mürekkep uygulamalarında reaktif seyreltici olarak stiren yerine TPGDA (Tripropilen glikol diakrilat) veya TMPTA (trimetilolpropan triakrilat) gibi çok işlevli akrilatların kullanımı artış göstermektedir. (O'Hara, 1985).

2.4.3.1.3. Tiyol-dien içeren oligomerler

Serbest tiyol radikallerinin olefinler ile tepkimeye girmeleri sonucunda tiyol-dien içeren oligomerler oluşturulabilir. Tiyollerin çoğu, doymamış reçine ile kolaylıkla tepkimeye girebilmektedir. Ancak tiyol-dien içeren oligomerlerin endüstride kullanımları ağır kokularından dolayı azdır.

2.4.3.1.4. Epoksi içeren oligomerler

Epoksitler UV ışınları etkisi ile Lewis veya Bronsted asidi oluşturabilen katyonik fotobaşlatıcılarla sertleşebildiği için birlikte kullanılır. Epoksi içeren oligomerlerin en büyük avantajı oksijen inhibisyonundan etkilenmemesidir. Diğer oligomerlerle kıyaslandığında metal yüzeylere yapışmasının iyi olmasından, reaksiyonun karanlıkta da devam etmesinden ve istenmeyen kokunun az olmasından dolayı daha fazla avantajlar içermektedir. Fakat bu oligomerler için kullanılabilecek fotobaşlatıcı çeşidinin az olması, maliyetinin yüksek olması, yavaş polimerizasyon hızına sahip olması, nem ve sıcaklıktan çabuk etkilenmesi gibi özellikleri diğer oligomerlere göre dezavantajlar oluşturmaktadır. Epoksi esaslı oligomerler, kimyasal maddelere ve ısıya karşı dayanıklılıklarından, metal

yüzeye iyi yapışabilmelerinden dolayı metallerin dekorasyon amaçlı kaplanmasında önemli ölçüde kullanım alanına sahiptir. (Ioan, Grigorescu ve Stanciu, 2000).

2.4.3.2. Çapraz bağ oluşturunucular ve reaktif çözücüler

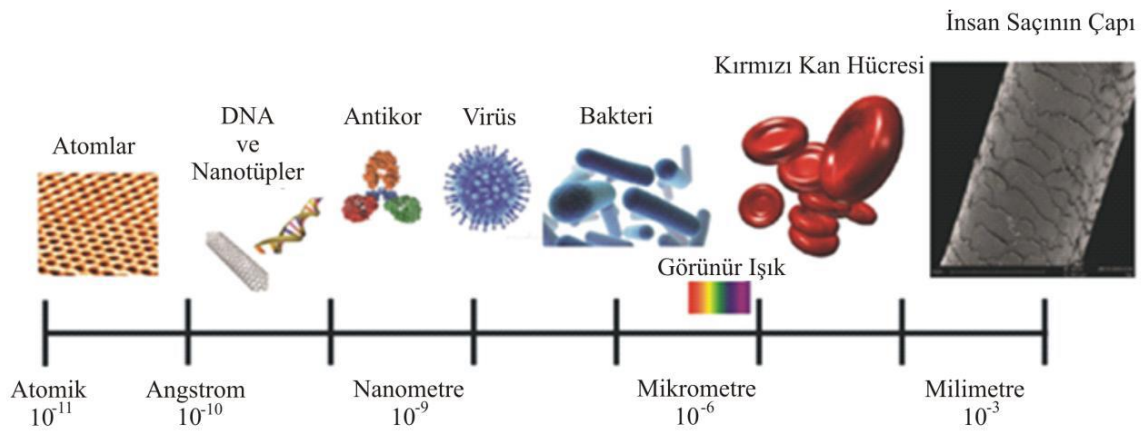
Oligomerlerin viskoziteleri yüksek olduğundan, her zaman kullanılan malzemeler ile direkt şekilde uygulanmaları mümkün olmamaktadır. Hiçbir eklenti olmaksızın sadece oligomerlerden elde edilen filmlerde, oligomerler çapraz bağ yoğunluğu az film oluşturduğundan ve kürlenmenin yavaşlığından dolayı istenilen düzeyde fiziksel özelliklere sahip olmamaktadır. Bu nedenle oligomerler, istenilen fiziksel özellik ve viskoziteyi sağlayacak şekilde %20-60 oranlarında reaktif çözücülerin katılmasıyla birlikte kullanılmalıdır. Yani reaktif çözücüler fiziksel özelliklerden uçuculuk ve çözünürlüğü istenilen düzeye getirmekte, viskozitenin düşük olmasını sağlamaktadır. Kullanılan reaktif çözücüler, tek fonksiyonu bulunan ve çok fonksiyonu bulunan monomerler olarak gruplandırılmaktadır. Tek fonksiyonu bulunan reaktif çözücüler, düşük molekül ağırlıklı, kürleşme zamanında değişim olmaksızın oligomerlerin viskozitelerini azaltan, çözünürlük sağlayan monomerler olarak adlandırılabilir. Bu reaktif çözücüler, elde edilen filmin esnekliğini ve sağlamlığını da etkilemekte, uygulandığı yüzeyin iyi ıslanmasını sağlayarak filmin yapışmasına olanak vermektedir. 2-etoksietilakrilat, N-vinil-2-pirolidon ve 2-fenoksietilakrilat tek fonksiyonu bulunan reaktif çözücülere örnek olarak verilebilir. Çok fonksiyonu bulunan çözücüler, iki veya daha fazla fonksiyonel grup içeren monomerlerdir. Bu çözücüler, yavaş tepkime vermelerine rağmen viskozitede düşüklüğü sağlayan ve yapışmayı arttıran monomerler olarak da adlandırılabilir. Bu monomerler, fiziksel özelliklerin istenilen değerde ayarlanmasını sağlamaktadır. Ancak çok fonksiyonu bulunan reaktif çözücülerin kullanımının aşırı olması halinde filmde istenilmeyen büzülmelere, kırılgenlıklara ve filmin yüzeye yapışmasının zorlaşmasına sebep olmaktadır. Çok fonksiyonu bulunan çözücülere polietilen glikol diakrilat, 1,6-hekzandiol diakrilat, tripropilen glikol diakrilat, trimetilolpropan triakrilat, trimetilolpropan trimetakrilat ve tripropilen glikol diakrilat örnek verilebilir. (Rybny, 1978).

Reaktif çözücüler viskozite düşüklüğü, ucuz ve kolay bulunabilirliği, zehirliliğinin az olması, fazla çözücülük gücüne sahip olması, yüksek reaktivitesi ve düşük buhar basıncı gibi faktörler dikkate alınarak seçilmelidir. (Stowe, 1983).

2.5. Nanoteknoloji

2.5.1. Nanoteknoloji ve kullanım alanları

Nano, herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri olarak tanımlanmaktadır. Nano bilim ve teknoloji, nanometre boyutunda (10^{-9} m) yapılan bilimsel çalışmaların ve geliştirilen teknolojilerin bütünü olarak ifade edilebilir. (CRNNI, 2002).



Şekil 2.11. Nano düzeyde boyutlar (Ferris, 2014)

Nanoteknoloji başka bir deyişle, nanometre boyutundaki fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların kontrolünün ve üretiminin sağlanması amacıyla fonksiyonel materyallerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesi, yeni malzemelerin, cihazların ve sistemlerin önemli derecede gelişmiş mekanik, optik, kimyasal, elektriksel özelliklerle donatılması şeklinde de tanımlanabilir. (Chong, 2004).

Nanoteknoloji milyarda bir ölçekte, moleküler yapısı yenilenen daha büyük yapılar elde etmek amacıyla ortaya çıkmıştır. Bu amaçtan yola çıkarak oluşan malzemelerin nanometrik boyuttaki özellikleri, makro boyuttaki özelliklerinden farklılıklar göstermektedir.

Nanoteknoloji, nano boyutlu elektronikten optiğe, nano biyolojik sistemlerden nano ilaçlara kadar çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Nanoteknolojinin bu geniş uygulama alanlarına sahip olmasından dolayı, nano boyutlu malzemelerin kontrolünde ve üretimininde, nano boyutta fiziksel özelliklerin bilinmesinde, nano boyutlu malzemelerle

yapılan cihazların tasarımında ve üretiminde ortak çalışmalar yapılması gerekmektedir. (Guozhong, 2004).

Nanoteknolojinin mevcut uygulamaları:

- Moleküler elektronik ve nano elektronik,
- Nanorobotlar,
- Nano partiküllerin biyolojik uygulamaları,
- Nano mekanik,
- Fotoelektrokimyasal hücreler,
- Nanokompozitler,
- Süperplastik malzemeler
- Kaplamalar,
- Manyetik uygulamalar,
- Katalizör ve hidrojen depolama malzemeleri

şeklinde sıralanabilir. (Suryanarayana ve Koch, 1999).



Şekil 2.12. Nanoteknoloji kullanım alanları (Bozkaya, 2015)

2.5.2. Nanoteknolojinin avantajları ve dezavantajları

Nanoteknolojiyle,

- Maliyeti az olup fazla üretim olanağı sağlanabilmesi,
- Enerji kaynaklarının az kullanılmasıyla sağlanan tasarrufunun enerji maliyetlerini düşürülebilmesi,
- Üretim süreçleri kısa tutularak zaman kaybının aza indirgenebilmesi,
- Yaşam standartları ve kalitesinin yükseltilmesi,
- Daha sağlıklı ve daha güvenli bir yaşam ortamı sunulabilmesi

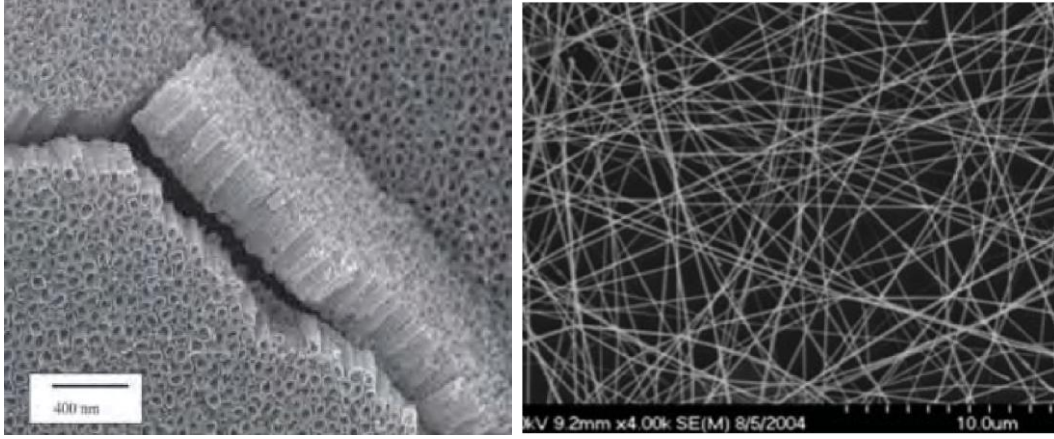
avantajlar olarak karşımıza çıkmaktadır.

Nanoteknolojideki en büyük dezavantajlardan biri bu alandaki büyük gelişmeler nedeniyle geleneksel tarım ve sanayi sektörlerinde yaşanabilecek istihdam eksikliği olarak karşımıza çıkmaktadır. Nanoteknolojinin insan sağlığı üzerinde ciddi risk yaratabileceğinin düşünülmesi bir diğer dezavantaj olarak görülmektedir. (Goodman, 2005).

2.5.3. Nanokompozit malzemeler

Kompozit malzeme, kullanım amacına yönelik olacak şekilde, iki ya da daha fazla farklı maddenin bir araya gelerek meydana getirdiği malzeme grubunu temsil eder. Kompozitin nanokompozit olması için kullanılan takviye malzemesinin nano boyutlarda olması gerekir. Nanokompozit oluşumu için kullanılan maddelerde bireysel olarak bulunmayan özellikler bu maddelerin birleştirilmesinden sonra ortaya çıkarılır.

Nanokompozit malzemelerin üretiminde, işleme başlıca zorluklardan biridir. Bu nedenle parçacıkları nano boyutta matris içerisinde homojen bir şekilde dağılmalıdır. Nanokompozitler matrisin yapısına göre metalik nanokompozitler, seramik nanokompozitler, polimerik nanokompozitler olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Örneğin; polimer nanokompozitler, organik polimer bir matris içerisine inorganik nano taneciklerin dağıtılması sonucu oluşmaktadırlar. Polimer esaslı kompozitler, genellikle fiberler ve tanecikler ile takviye edilerek kullanılmaktadırlar. (Ray, 2006).



Şekil 2.13. Polimer esaslı nanokompozitler ve tekstil uygulamaları (Erem ve Özcan, 2013)

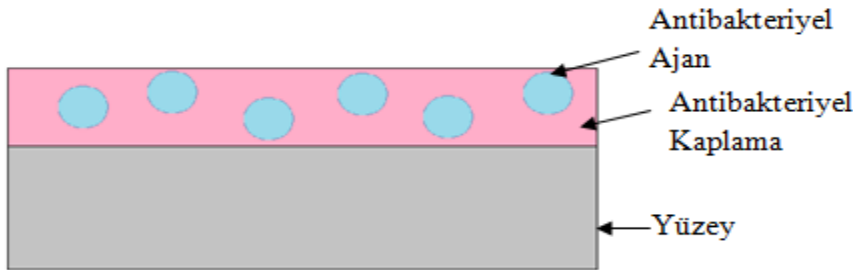
Polimer nanokompozitler, doğal kaynakların her geçen gün biraz daha azalması nedeniyle geniş uygulama alanlarına sahip olmaktadır. Polimerik nanokompozitler uçak sanayinde, enerji sanayinde, biyo mühendislik alanında, otomotiv sanayinde kullanılmaktadır. Nanokompozitler üzerinde yapılan çalışmalarda, saf polimerlere göre daha üstün mekanik ve termal özelliklere sahip oldukları bilinmektedir.

2.5.4. Antibakteriyel kaplama

Antibakteriyel kaplamalar, bakteriyel patojenlerin küresel azaltma stratejisinin birincil bileşeni olarak hızla ortaya çıkmaktadır. Bu kaplamalar, biyomedikal yüzeylerde bakteriyel çoğalmayı önlemek ve enfeksiyonların yayılmasını sınırlamanın en iyi yolu olmuştur. Günümüzde, sağlık kurumlarında kullanılan enfeksiyon yayılma riskinin fazla olduğu malzemeler önemli ölçüde antibakteriyelliği sağlamak durumundadırlar. Antibakteriyel kaplamalar, geleneksel antibiyotik uygulamalarına karşı yeni bir alternatif yöntem halini almaya da başlamıştır. (Cloutier, Mantovani ve Rosei, 2015).

Antibakteriyel kaplama tasarımı için antibakteriyel ajan salınımı, temasla öldürme, yapışmayı önleme olmak üzere üç ana yaklaşım bulunmaktadır. Bu temel yaklaşımlardan antibakteriyel ajan salınımı, yüklü antibakteriyel bileşikler zaman içinde süzerek antibakteriyel etki gösterir ve bakterilerin ölmesini sağlar. Antibakteriyel ajan salınımı sulu ortama difüzyon veya kovalent bağların hidrolizi ile sağlanır. Temasla öldürme yaklaşımı, serbest bırakma bazlı malzemelerin tükenmesi sorununu ortadan kaldırmak geliştirilmiş bir yaklaşımdır. Bu yaklaşımda, antimikrobiyal bileşikler polimer zincirlerle malzeme

yüzeyine kovalent olarak bağlanmaktadır. Yapışmayı önleyici yaklaşımda ise zararlı ve öldürücü olmayan mekanizmalar kullanarak biyofilm oluşumu erkenden önlenmeye çalışılır. (Cloutier ve diğerleri, 2015).



Şekil 2.14. Antibakteriyel kaplamalar (Uslu, 2017)

Yüzey kimyasal modifikasyonuna veya yüzey kaplamasına göre antibakteriyel yüzeyler sınıflandırılabilir. Yüzey kaplamaları, biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılabilir. Ancak yine de antibakteriyel ajan olarak yüzey kaplamalarının kullanılmasıyla antibiyotik ve antibakteriyel maddelere karşı bakteriler direnç gösterebilirler. Antibakteriyel madde ve antibiyotiğin yüzeyden salınımı uzun süreler alabilir ve salınan maddelerin konsantrasyonu antibakteriyel aktivitenin devamlılığı için yeterli olmayabilir. Antibakteriyel etkinin uzun süreli devamlılığı için hedef yüzeyin dayanıklılığı da yeterli olmayabilir. Bu olumsuzluklara engel olabilmek için kuaterner aminler, Ag, Zn, Co, Al, Cu gibi metaller antibakteriyeliteyi sağlayan yüzey kaplamalarında kullanılır. Bu metallerin yüzeyden salınımı olmaz ve yüzeyle doğrudan temas halinde olarak bakteri ile etkileşime girerler. (Pham, Bhadra, Truong, Crawford ve Ivanova, 2015).

Süperhidrofobik yani kendi kendini temizleyen yüzeyler, bakteri çoğalmasını durdurmak için geliştirilmiş yüzeylerdir ve sadece bakteri hücrelerine etki ederek bakterilerin ölümünü sağlayacak şekilde antibakteriyel kaplama olarak düşünülmüştür. (Nquen, Webb, Crawford ve Ivanova, 2015).

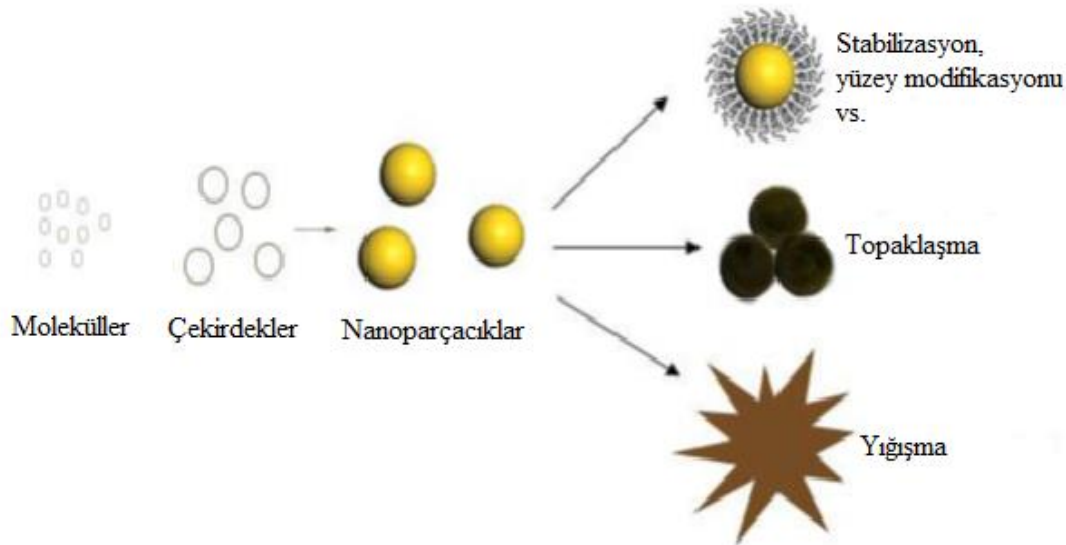
Günümüzde, antibakteriyel kaplama çalışmalarından alınan iyi sonuçlarla bu kaplamalara olan ilgi artmış ve bu özelliği sağlayabilecek farklı sol-jel sistemlerinin gelişmesine de olanak sağlamıştır. Bu sistemlerle, gıdaların paketlenildiği folyoların bakterilerden

korunmasına çalışılmıştır. (Mahltig, Fiedler ve Bottcher, 2004). Seramikler, metaller, plastikler, camlar gibi antibakteriyel yüzeylerin daha düşük sıcaklıklarda üretilmesine sol-jel sistemleri olarak sağlamaktadır. (Jackson ve Close, 2004).

2.5.5. Nanoparçacıklar ve kullanım alanları

Nanoparçacıklar, çapları 1-100 nm aralığında olan kuantum fiziği kurallarını içeren toz parçacıklar olarak adlandırılır. (Schmid, 2004).

Nanoparçacıklar, maddelerin üç hali olan sıvı, gaz veya katı fazları kullanılarak değişik metotlarla üretilbilirler. Bu metotlara mikrodalga ışınlaması, alev pirolizi, yüksek sıcaklık uçurması ve plazma sentezi, fiziksel ve kimyasal buhar tortulaşması sentezi, çözeltide gerçekleşen kimyasal reaksiyonların kolloid oluşturduğu sıvı ya da boyut küçültme için yapılan metotlar örnek gösterilebilir. (Nagarajan, 2008).



Şekil 2.15. Nanoparçacık sentezinin şematik gösterimi (Rajoriya, 2017)

Nanoparçacıkların özellikleri,

- Boyutu 10^{-9} m (1-100 nm),
- Yüzey alanı oldukça büyük,

- Mekanik, elektrik, manyetik ve optik,
- Uygulama alanları yapısal ve yapısal olmayan,
- Oldukça aktif malzemeler

olarak sıralanabilir. (Rao, Müller ve Cheetham, 2005; Miller, 2004).

Nanoparçacıklar, sadece boyutlarının özel öneminden dolayı büyük materyallerden ayrılmaz. Bu özelliğinin yanında büyük materyallerden enerji emilimleri, biyolojik mobiliteleri ve kimyasal reaktiviteleri açısından da ayrılırlar. Nanoparçacıklar, çok küçük boyutları ve üstün fiziksel özellikleri nedeniyle teknolojiye geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. (Goldstain, 1997).

Nanoparçacıkların sağlık alanlarında, doku mühendisliğinde, kozmetikte, tekstilde, fonksiyonel kaplamalarda, sensörlerde, su arıtımında, iletişim mühendisliğinde ve hava kirliliğinin giderilmesi gibi çok geniş alanda uygulamaları bulunmaktadır. (Murty ve Shankar, 2013).

2.5.5.1. Metal nanoparçacıklar

Metal nanoparçacıklar, 1-100 nm aralığında çapı olan, nanoparçacık yapısında 106 atomdan daha az sayıda metal atomu içeren parçacıklar olarak tanımlanabilir.

Metal nanoparçacıklara, optik, elektronik özellikleri ve sentezlenmesinin kolaylığının yanında katalitik ve manyetik özelliklerinden dolayı diğer nanomateriyallere göre daha fazla ilgi duyulmaktadır. (Feldheim ve Foss, 2002).

Metal nanoparçacıkların sentezinde genellikle metal tuzlarının, bir araya gelmelerini engelleyen ve onların etrafında bir tabaka oluşturan fonksiyonel moleküllerin varlığında, kimyasal olarak indirgenmesi kullanılır. (Brust, Walker, Bethell, Schiffrin ve Whyman, 1994). Bu oluşan tabaka, koruma özelliğine sahip olup bu özelliğin yanında nanoparçacığa sensör özelliği sağlayabilir ve parçacıkla ortamın etkileşimini de belirler. Metal nanoparçacıklar, elektriksel ve optik özelliklerinin üstünlüğünden dolayı geniş uygulama alanları sağlamaktadır.

Metal nanoparçacıkların sentezi değişik yöntemlerle sağlanabilir. Bu yöntemlere, yaş kimyasal yöntemler olan sol-jel yöntemi, kimyasal çöktürme yöntemi, buhar yöntemleri olan soygaz yoğunlaştırma yöntemi, anlık eritme ve yoğunlaştırma yöntemi, elektrokimyasal indirgeme yöntemi örnek gösterilebilir. Ancak bu yöntemlerle metal nanoparçacıklar başarıyla sentezlenmelerine rağmen bu yöntemler pahalıdır ve zararlı kimyasallar içerebilmektedirler.

En yaygın kullanılan metal nanoparçacıklar olarak altın, gümüş, bakır, nikel, demir ve alüminyum nanoparçacıklar ön plana çıkmaktadır. Örneğin; altın nanoparçacıklar beyazlatıcı, yaşlanma karşıtı ve yumuşatıcı bir özelliğe sahiplerken, gümüş nanoparçacıklar uzun süreli etki ile geniş spektrumlu sterilizasyon sayesinde antibakteriyel etki göstermektedirler. (Liveri, 2006).

2.5.5.1.1. Gümüş nanoparçacıklar

Gümüşün formlarında çok güçlü bir antibakteriyel malzeme olduğu antik çağdan beri karşımıza çıkmaktadır. Persler, Yunan ve Romalılar gümüşün antibakteriyel etkisini keşfettiklerinde, gıdalarını gümüş kaplarda muhafaza etmişlerdir. Orta çağdaki veba salgınında aristokratların yemek takımlarını gümüş kullanmaları, veba salgınından korunmalarına yardımcı olduğu belirlenmiştir. Gümüş ve gümüş bileşikleri, toksik olmaması ve güçlü antibakteriyel etkisinden dolayı mikroorganizmaların sıkça bulunduğu hayatta sık şekilde kullandığımız birçok malzeme yüzeyinin üretiminde veya üretiminden sonra yüzeylere kaplanarak kullanılmaktadır. Gümüş içeren malzemeler dayanıklı malzemeler olup gümüş iyonlarını yüzeylerinde uzun bir süre bulundurmaktadırlar. (Kawashita ve diğerleri, 2000).

Gümüşün kullanım alanları,

- Kaplama malzemesi olarak,
- Koruyucu antimikrobik olarak,
- Biyoteknolojide,
- Kozmetik ürünlerde,
- Sağlık kuruluşlarında,

- Hayvansal ve tarımsal alanlarda,
- Tekstil ve giysi endüstrisinde,
- Ayakkabı endüstrisinde,
- Askeri ve idari teşkilatlarda,
- Boya endüstrisinde,
- Elektronik ve iletişimde,
- Otomotiv endüstrisinde,

şeklinde sıralanabilir.

Çizelge 2.1. Nano gümüş parçacıklarının sektörlere göre kullanım alanları (Marubeni, 2011)

Sektör	Uygulama alanı
Tıbbi cihazlar	Hijyenik polimerik malzemeler, implantlar, örtücü yara bantları
Tekstil endüstrisi	Kıyafetler (çorap, çalışma kıyafetleri, anti-alerjik elbiseler, gömlek), mendiller, maskeler, eldivenler
Günlük kullanımlar	Cep telefonları, bilgisayar klavyeleri
Ev elektrik aletleri	Hava temizleyiciler ve nemlendiriciler, soğutma fanları, çamaşır makineleri, buzdolabı, elektrik süpürgeleri, bulaşık makineleri
Kozmetik	Antibakteriyel sabunlar, losyonlar, antiseptikler
Spor ürünleri	Spor kıyafetleri, spor ayakkabıları, spor aletleri
Oyuncak endüstrisi	Oyuncak bebekler
Yer ve duvar kaplama	Antibakteriyel halılar, antibakteriyel boyalar, yer döşemeleri ve duvar kağıtları

Gümüşün bakteriler üzerinde yok edici etkiye sahip olduğu bilinmekte ve bu özelliğinden dolayı gümüş, tıp uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte kimyasal, optik ve biyolojik özellikleri daha iyi olan Ag nanoparçacıklar gümüşün yerini almaya başlamıştır. (Yuan, Peng ve Gurunathan, 2017).

İncelenen Ag nanoparçacıkların antibakteriyel aktivite mekanizmasında gösterdiği antibakteriyel özelliğin, bakteri hücrelerindeki yapısal ve morfolojik değişiklikler sebebiyle olduğu görülmüştür. Bununla beraber, antibakteriyel etkinin safhasının, Ag nanoparçacıkların şekline ve boyutuna bağlı olduğu da bulunmuştur. (Kora, Sashidhar ve Arunachalam, 2012).

Ag nanoparçacıkların geniş yüzey alanlarına sahip olması bakterilerle etkileşimde daha iyi bir temas sağlamaktadır. Ag nanoparçacıkların gram pozitif ve gram negatif bakteri suşları üzerinde öldürücü etki gösterdiği de bulunmuştur. (Nowack, 2011). Ayrıca, Ag nanoparçacıkların gram negatif bakterilerinin yok edilmesinde gram pozitif bakterilerine göre daha etkili olduğu da bildirilmiştir. Gram pozitif bakterilerin kalın hücre duvarına ve sitoplazmik bir membrana sahip olması bu kıyasın sebebi olarak gösterilmiştir. Gram negatif bakteriler ise, ince bir hücre duvarına, harici bir lipopolisakkarit tabakasına ve plazma zarına sahiptir. Şekil, boyut, yük ve doza bağlı olarak Ag nanoparçacıkların antibakteriyel aktivitesinin değiştiği de bildirilmiştir. Bunu göstermek amacıyla (Xia, Zeng ve Moran 2012), tuz kombinasyonlarını farklı şekillerde kullanarak kontrollü boyutlarda ve şekillerde birçok çeşit Ag nanokristali sentezlemeyi başarmışlardır. (Hosseinidoust, Basenet, Van de Ven ve Tüfenkji, 2016) toksik kimyasallar kullanmadan koloidal olarak kararlı üçgen, altıgen ve dendritik şekillere sahip olan Ag nanoparçacıkların sentezlendiği yeşil, çevreci bir sentez yöntemi bulmuşlardır.

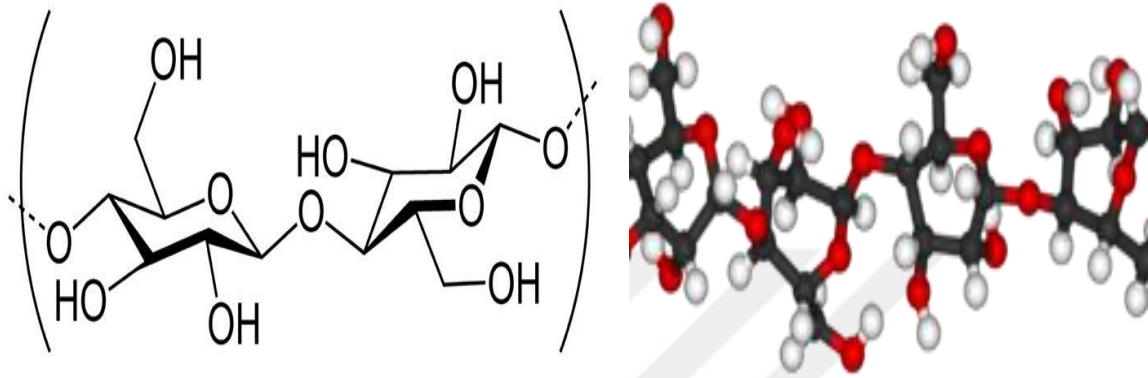
2.6. Doğal Polimerler

Doğal polimerler, biyoyumlu, düşük maliyetli, kolay bulunabilir ve toksisite azlığı özellikleri ile doğal kökenli malzemelerdir. Doğal polimerler doğadaki kaynaklarına göre polisakkaritler (selüloz, amiloz, dekstran ve kitin), proteinler (ipek, kolajen, jelatin, elastin), polinükleotitler (DNA, RNA) ve poliestерler olarak sınıflandırılır. (Yannas, 2004).

2.6.1. Selüloz ve kimyasal yapısı

Selüloz ($C_6H_{10}O_5$)_n genel formülüne sahip, element analizinde yaklaşık olarak %44 C, %6 H ve %49 O bileşimi bulunan, bitki hücre duvarının temel yapısını oluşturan, yeryüzünde en bol miktarda bulunan, yenilenebilir bir biyokütle olan glikoz polimeridir. (Kester ve Fennema, 1986). Selüloz, organik çözücülerde ve suda çözünmez. Selüloz, glukoz

ünitelerine ayrılabilir, ancak yüksek sıcaklıkta konsantre asitlerle işleme tabi tutulması gerekir. (Prabhu ve Li, 2015). Selüloz, molekül bakımından lineer bir polimerdir ve zincir şeklinde moleküllerden oluşur. Yapıtaşı glikoz anhidrit birimleri olan selülozun bu birimleri birbiriyle 1-4 glukozidik bağlarıyla bağlanmaktadır.



Şekil 2.16. Selülozun kimyasal yapısı ve üç boyutlu görüntüsü

Selüloz bol miktarda bulunması, hafif, dayanıklı, biyobozunabilir, doğa dostu, düşük maliyetli olması nedeniyle her geçen gün daha da fazla önem kazanmaktadır. Selüloz molekülünün yapısında çok sayıda hidroksil grubu bulunmaktadır. Hidroksil grupları, farklı moleküllerle hidrojen bağları sayesinde kolayca bağlanabilmektedir. Selüloz bu hidrojen bağlı yapı nedeniyle suda ve organik çözücülerde çözünmemektedir. (Credou ve Berthelot, 2014).

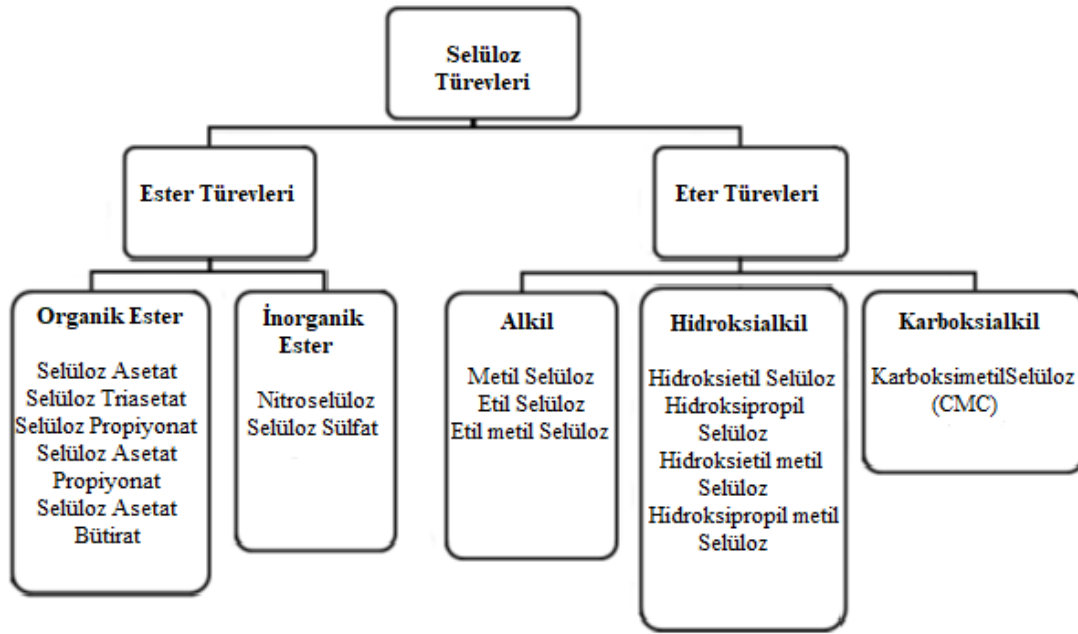
2.6.2. Selüloz türevleri

Selülozun kimyasal değişikliklere uğraması sonucu oluşturduğu ürünlere selüloz türevleri denir. Kullanım alanını genişletmek ve bazı dezavantajları avantaja çevirmek için selüloz türevleri üretilmektedir. En yaygın olarak bilinen selüloz türevi ise karboksimetil selüloz olarak karşımıza çıkmaktadır. Selüloz, hidroksil grupları ile reaksiyona girerek türevlerine dönüşür. Böylelikle asitlerle oksidasyon ürünlerini, bazlar ile alkolatları, inorganik ve organik asitlerle esterleri, bazı alkollerle eterleri oluştururlar. Aminler, halojenürler ve bazı komplekslerle de reaksiyon verirler. (Durmaz ve Emecen, 2018).

Çizelge 2.2. Selüloz türevleri ve son kullanım yerleri (Kırıcı, Ateş ve Akgül, 2001)

Selüloz Türevleri	Son Kullanım Yerleri
Yüksek Islaklık Lif Modülleri	Mobilya teçhizatı, giyim eşyası
Tekerlek Lastiği Lifleri	Tel ve kuvvetlendirilmiş kayışlar
Normal Flament	Giyim eşyası
Esterler	
Asetat	Filmler
Flament	Mobilya teçhizatı, giyim eşyası
Tow	Sigara filtresi
Plastikler	Film, levha, preslenmiş eşya
Nitratlar	Cila, vernik, film ve patlayıcılar
Eterler	
Karboksimetilselüloz	Deterjan, gıda, kozmetikler, kağıt yapıştırma, tekstil
MC (Metilselüloz)	Gıda, boyalar, ilaç endüstrisi
HEC (Hidroksietilselüloz)	Kauçuk, petrol kuyularında, polimerizasyon emülsiyonları, boyalar
EC (Etilselüloz)	Kaplama, mürekkepler
HPC (Hidroksipropilselüloz)	İlaç endüstrisi, gıda imalatı
HMHEC (Karboksimetil-Hidroksietilselüloz)	Sıvı deterjanlar

Selüloz, temel olarak kağıt ve karton endüstrisi dışında polimerik bir ürün olmasından dolayı farklı endüstrilerde birçok kullanım alanı sahiptir. Gıda, kozmetik ve eczacılık başta olmak üzere çimento, seramik, tekstil, boya endüstrisi ile ambalaj ve membran malzemeleri gibi alanlarda da başlıca katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. (Koç, Zıba, Akarsu ve Orhan, 2016).



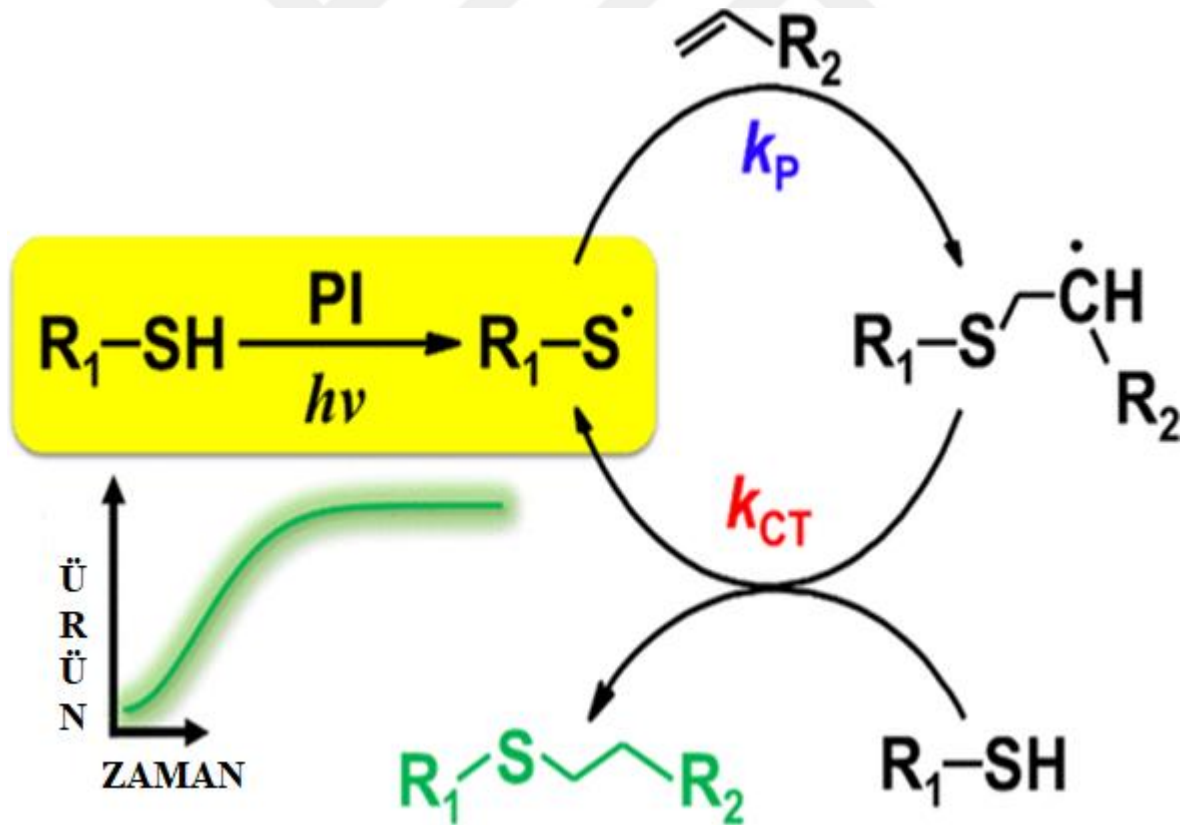
Şekil 2.17. Selüloz türevleri (Prabhu ve Li, 2015)

Selüloz esterleri ve selüloz eterleri endüstriyel olarak selülozun en önemli türevleri olarak görünmektedir. Selüloz esterleri suda çözünmeyen polimerlerdir. Organik ve inorganik ester olmak üzere iki gruba ayrılır. Selüloz esterleri genellikle ozmotik ve enterik kaplı ilaç dağıtım sistemleri gibi farmasötik preparatlarda yaygın olarak kullanılır. (Heinamaki, Iraizoz, Nordstrom ve Yliruusi, 1994). Selüloz eterleri, selülozun anhidroglikoz birimlerinde bulunan hidrojen atomlarını alkillle veya sübstitüe edilmiş alkil gruplarıyla değiştirerek oluşturulan yüksek molekül ağırlıklı bileşikler ifade etmektedir. Selüloz eterleri; alkil, karboksialkil ve hidroksialkil olmak üzere 3 gruba ayrılır. Selüloz eterlerinin ticari özellikleri molekül ağırlıklarına, kimyasal yapılarına, ikame gruplarının dağılımına, ikame derecesine ve molar ikamesine göre belirlenmektedir. Bu özellikler ise genellikle çözünürlük, viskozite, yüzey aktivitesi ile biyolojik olarak bozunma, ısıya karşı direnç, hidroliz olma özelliği ve oksidasyon stabilitesini içermektedir.

2.7. Tiyo-en Reaksiyonları

Tiyo-en reaksiyonları 1900 lü yılların başında Posner tarafından keşfedilen $C=C$ bağına tiyollerin radikal olarak eklenmesidir. 1938 yılında Kharasch ve arkadaşları tarafından önerilen tiyo-en serbest radikal ekleme reaksiyonunun mekanizması genellikle ilk olarak kabul edilmektedir. (Van der Ende, Croce, Hamilton, Sathiyakumar ve Harth, 2009). Daha

yakın zamanlarda tiyol-en kimyası yeni bir klik reaksiyonu olarak tanıtılmıştır ve polimerlerin biyo-konjuge polimer modifikasyonunda, disakkaritlerin polimer yüzey sentezinde başarıyla kullanılmaktadır. Tiyol-en reaksiyonlarının klik kimyasına uygunluğu ortogonal fonksiyonallitelere olan geniş toleransı, oksijene ve suya olan uyumu, yüksek dönüşümlü olması ile kanıtlanmaktadır. Tiyoller alkenlerle reaksiyonlarında, oksijen varlığında ve ortam sıcaklığında sülfenil radikal eşleşmesi gibi yan reaksiyonlar olmaksızın fotokimyasal veya termal olarak indüklenebilir. Bu reaksiyonlar, potansiyel olarak herhangi bir toksik metal kullanılmadan solventin yokluğunda gerçekleştikleri için çevre dostu prosesler olarak kabul edilebilir. Yan ürün oluşumu olmadan reaksiyonun tamamlanmasını sağlamak için reaktiflerden birinin fazlalığı kullanılmalıdır. (Griesbau, 1970). Tiyol-en reaksiyonları, fotokimyasal olarak indüklenen en yaygın yöntem olan radikal merkezlerin üretilmesi yoluyla gerçekleştirilir. Başlama, büyüme ve sonlanma basamakları reaksiyon zincir transferini oluşturur.



Şekil 2.18. Işıklı başlatılan tiyol-en reaksiyonu (Kurt ve diğerleri, 2018)

Radyasyon ya da ısı vasıtasıyla tiyolün başlatıcı ile reaksiyonu başlama basamağını oluşturmaktadır. Tiyol-en reaksiyonlarında tiyil radikali ve diğer yan ürünler ürün olarak

karşımıza çıkmaktadır. Tiyil radikalleri, S-H bağının ısı kaynağı bulunan ortamda bulunmasıyla meydana gelir. Büyüme basamağı ise iki basamaklıdır. C=C bağına tiyil radikalının doğrudan eklenmesi ilk basamaktır. Tiyol-en ürünü oluşana kadar karbon merkezli radikale ikinci bir molekül tiyolün antiMarkovnikov yönlendirmesiyle zincir transferi yeni bir tiyil radikali oluşana kadar devam eder. Radikal-radikal birleşme mekanizması olası sonlanma reaksiyonu olarak görülmektedir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Gümüş nitrat

Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

Molekül ağırlığı: 169.87 g/mol

Saflik derecesi: % 99

Kapalı formülü: AgNO_3

Sodyum borhidrür

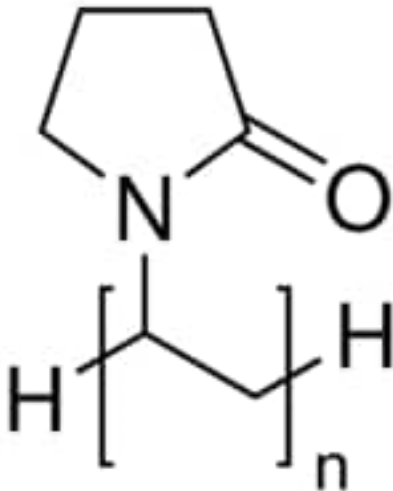
Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

Molekül ağırlığı: 37.83 g/mol

Saflik derecesi: % 98

Kapalı formülü: NaBH_4

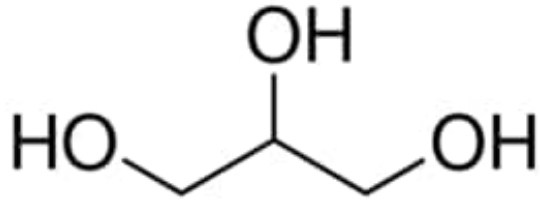
Polivinilpirolidon (PVP)



Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

Ortalama molekül ağırlığı: 40.000

Kapalı formülü: $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$

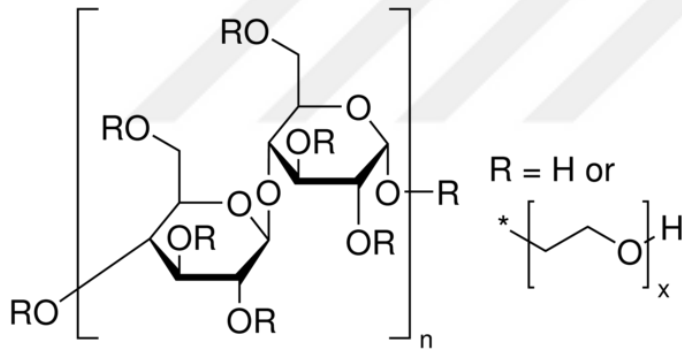
Gliserol

Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

Molekül ağırlığı: 92.09 g/mol

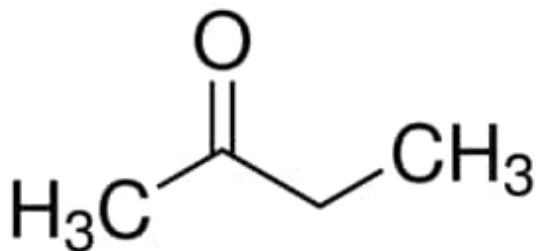
Saflık derecesi: % 99

Kapalı formülü: HOCH₂CH(OH)CH₂OH

Hidroksi etil selüloz

Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

Ortalama molekül ağırlığı: 90,000

2-Bütanon (MEK)

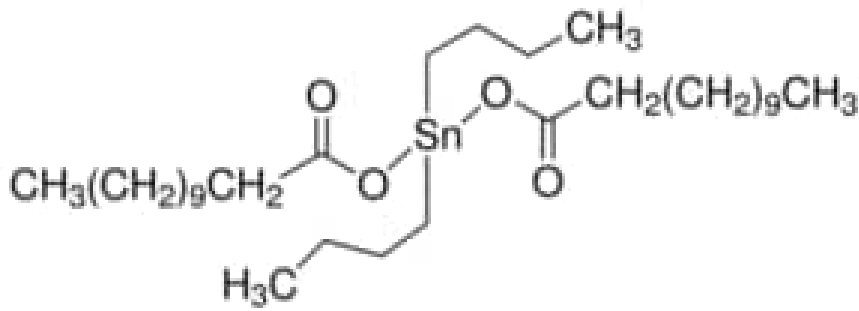
Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

Molekül ağırlığı: 72.11 g/mol

Safılık derecesi: % 99

Kapalı formülü: $C_2H_5COCH_3$

Dibutiltin dilaurat (DBTDL)



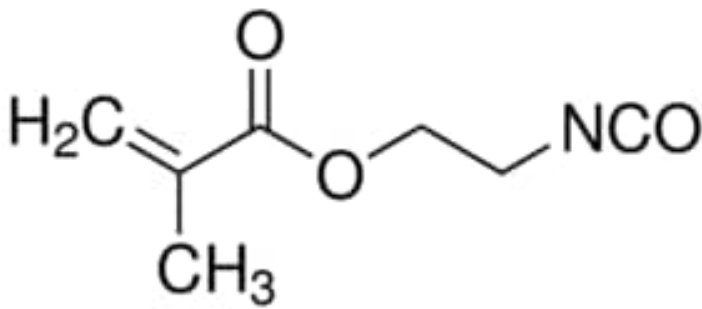
Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

Molekül ağırlığı: 631.56 g/mol

Safılık derecesi: % 95

Kapalı formülü: $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2Sn[OCO(CH_2)_{10}CH_3]_2$

İzosiyanato etil metakrilat (IEM)



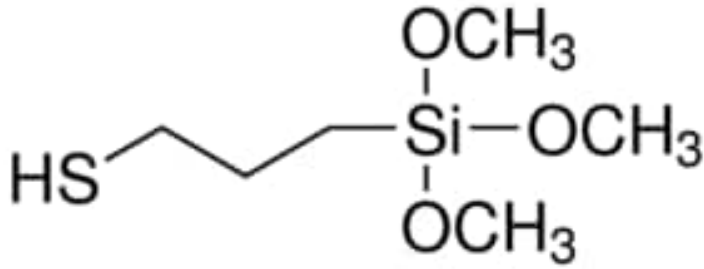
Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

Molekül ağırlığı: 155.15 g/mol

Safılık derecesi: % 98

Kapalı formülü: $H_2C=C(CH_3)CO_2CH_2CH_2NCO$

(3-Merkaptopropil) trimetoksisilan (MPTS)



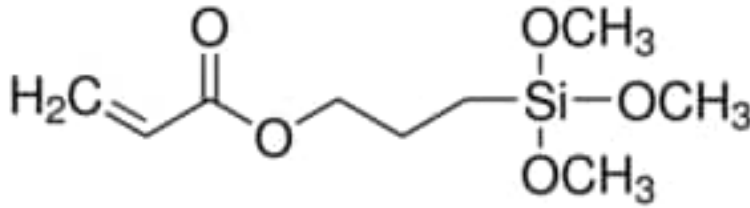
Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

Molekül ağırlığı: 196.34 g/mol

Saflık derecesi: % 95

Kapalı formülü: $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

3-(Trimetoksisilil) propil akrilat (APTMS)



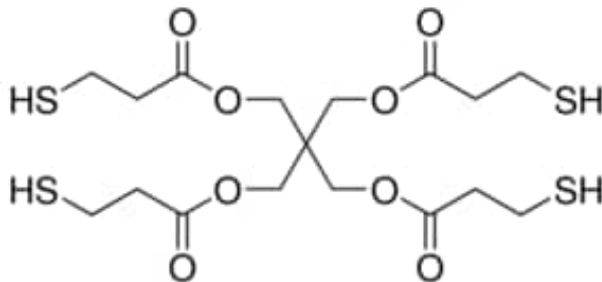
Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

Molekül ağırlığı: 234.32 g/mol

Saflık derecesi: % 92

Kapalı formülü: $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

Pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropionat) (4-SH)



Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

Molekül ağırlığı: 488.66 g/mol

Safılık derecesi: % 95

Kapalı formülü: $(\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2)_4\text{C}$

3.2. Kullanılan Cihazlar

Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spektroskopisi

Sentezlenen selüloz akrilatın ve akrilat fonksiyonelitesi kazandırılan Ag nanoparçacıkların fonksiyonel grup analizleri Perkin–Elmer firmasına ait Spectrum 100 ATR-FTIR spektrofotometre cihazı ile gerçekleştirildi. Spektrumlar $380\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kaydedildi.

Termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı

Hazırlanan antibakteriyel kaplamaların termo-oksidatif kararlılıklarını ölçmek amacıyla, EXSTAR marka SII 7300 model Termogravimetrik Analiz/Diferansiyel Termal Analiz (TGA/DTA) cihazı kullanıldı. Ölçümler azot atmosferlerinde $20^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızıyla, $30^\circ\text{C}\text{-}750^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında yapıldı. (Amasya Üniversitesi).

Taramalı elektron mikroskobu (SEM/ SEM-EDS)

Hazırlanan antibakteriyel kaplamanın kırık yüzey morfolojisi, gümüş nanopartiküllerin yüzeydeki dağılımı ve kaplamanın kimyasal bileşimi PhillipsXL 30 ESEM-FEG/EDAX mikroskobu kullanılarak SEM ile incelenmiştir. SEM’de görüntüleme için, antibakteriyel kaplamalar sıvı azot içinde kırıldı, kırılan yüzey ince bir platin tabakası ile kaplandı ve analiz yapıldı. (Boğaziçi Üniversitesi).

Dinamik ışık saçılım spektrometresi (DLS)

Elde edilen Ag nanoparçacıklarının boyut analizi Nano-PSA/Zeta (Brookhaven 90Plus Nano Particle Size/Zeta Potential Analyzer) ile ölçülmüştür. Ölçümler, çok güçlü bir 35 mW lazer ile 2 nm-3 mikron aralığında asılı parçacıklar için kullanılan Lazer Dinamik Işın Saçılma Tekniği (DLS) ile yapıldı. Ölçümden önce, %10’luk gümüş nanoparçacıkları ve

modifiye gümüş nanoparçacıkları sonikatörde 60 dakika karıştırıldı ve ardından ölçümler yapıldı. (Boğaziçi Üniversitesi).

Disk difüzyon yöntemi

Antibakteriyel kaplamaların bakterilere karşı duyarlılığı Kirby–Bauer disk difüzyon tekniği ile CLSI Ocak-2011 (Clinical and Laboratory Standards Institute) doküman M02 ve M07 önerileri dikkate alınarak MH (Mueller Hinton) agarda yapıldı. Steril, tek kullanımlık, 15 cm çaplı petri plaklarına 4 mm yükseklikte besi yeri olacak şekilde MH agar kullanıldı. Kültür plaklarında saf koloni halinde üremiş olan bakteri kolonilerinden steril öze ile bir miktar alınarak MH broth’a ekim yapıldı 37°C’de 1-2 saat inkübe edildi. Bulanıklık oluşuktan sonra McFarland 0,5 (108 mikroorganizma/ml)’e göre ayarlanarak standart bir bulanıklık oluşturuldu. Bu süspansiyondan steril eküvyon ile MH agar besi yeri üzerine yaygın ekim yapıldı. Hazırlanan tüm antibakteriyel kaplamalar steril bir pens ile direkt küçük bir parça halinde ekim yapılan besiyerine yerleştirildi. Benzer şekilde gümüş nanoparçacıklarını içermeyen kontrol kaplama (Cm-Ag0) formülasyonu da hazırlandı. Kontrol amaçlı 3 farklı antibiyotik kullanıldı. Petri kutuları 35-37°C’de, 18–24 saat inkübe edildi. Kaplamaların etrafındaki inhibisyon bölgesinin çapı, petri kaplarında bakteri üremesi incelenerek ölçüldü. (Amasya Üniversitesi).

Metiltiazol difenil tetrazolyum testi (MTT)

Hazırlanan antibakteriyel kaplamalar için sitotoksik aktivite tayini MTT: Metiltiazol difenil tetrazolyum testi ile gerçekleştirildi. MTT yöntemiyle sitotoksitenin belirlenmesi amacıyla 96’lık plate’in 12 kuyusuna 3’er tekrarlı ve her kuyu için 100 µl’de 1×10^4 MCF-7 hücresi olacak şekilde ekim yapıldı. Ekim sonrası hücreler 24 saat boyunca inkübasyona bırakıldı. Ardından 1 mm kesilmiş antibakteriyel kaplamalar (Cm-Ag0, Cm-Ag20, Cm-Ag40 ve Cm-Ag60) kuyulara eklendi. Ayrıca bir negatif kontrol ve bir de DMSO kontrol grubu kullanıldı. Dozların etkisinin görülmesi için 24 saat etüvde inkübasyona bırakılan hücrelere MTT (kuyu başına 100 µl) çözeltisi eklendi ve 3 saat inkübasyona bırakıldı. Bu süre sonunda kuyulardan MTT çözeltisi uzaklaştırılarak DMSO ile reaksiyon sonlandırıldı. 570 nm dalga boyunda spektrofotometre ile ölçüm alındı. Ham veriler ve sonuçlar konsantrasyon-absorbans grafiği yardımı ile % hücre canlılık değerleri belirlendi. %

(Sitetoksite=test absorbans değeri/kontrol absorbans değeri ortalaması x 100). (Amasya Üniversitesi).

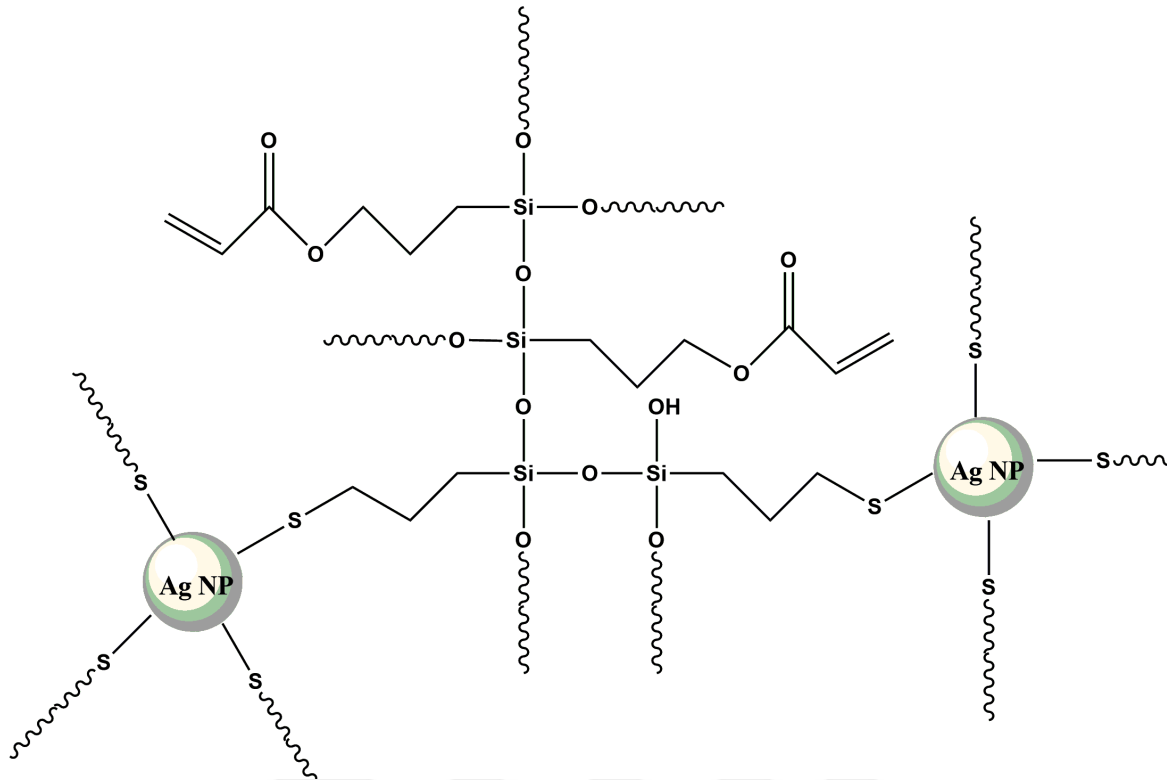
3.3. DeneySEL Çalışmalar

3.3.1. Gümüş nanoparçacıkların sentezi

Gümüş nanoparçacıklar literatürde daha önce yapılmış çalışmalara benzer olarak hazırlanmıştır. (Birtane, Şen, Bozdağ ve Kahraman, 2020). İlk olarak, AgNO_3 (0,1 M), NaBH_4 (0,01M) ve PVP (0,01M) deiyonize suda çözülerek sulu çözeltileri hazırlandı. Daha sonra 100 mL PVP ve 100 mL NaBH_4 'ün sulu çözeltileri karıştırıldı ve üzerine 50 mL AgNO_3 çözeltisi yavaş yavaş eklendi. NaBH_4 ve PVP'nin renksiz çözeltisine, yavaş yavaş AgNO_3 eklendikçe çözeltinin rengi sarıdan soluk kahverengiye dönüşmeye başladı ve bu renk değişimi gümüş nanoparçacıkların oluşumunu göstermektedir. Oluşan gümüş nanoparçacık çözeltisine 4 mL gliserol eklendi ve karışım oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 15 dakika karıştırıldı.

3.3.2. Gümüş nanoparçacıkların modifikasyonu

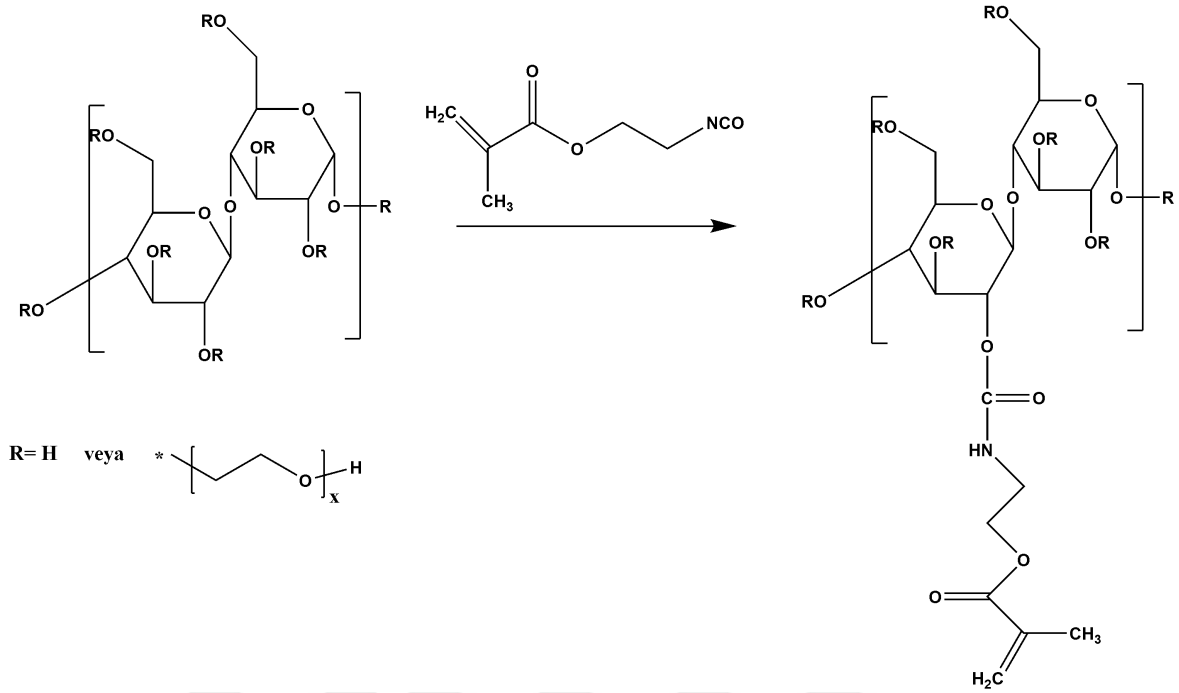
(3-Merkaptopropil)trimetoksisilan (MPTS) ve 3-(trimetoksisilil) propil akrilat (APTMS) çözeltisi sol-jel yöntemi ile hazırlandı. İlk olarak 5 g 3-(trimetoksisilil) propil akrilat ve etanol içeren bir çözelti hazırlandı, daha sonra 3-(trimetoksisilil) propil akrilat miktarı çözelti ile karşılaştırıldığında ağırlıkça % 50 olacak şekilde ayarlandı ve çözelti tamamen karışana kadar karıştırıldı ve 0,2 g MPTS ilave edildi. Nihai çözelti, 30 dakika daha karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra 50/50 oranlarında sulu hidroklorik asit çözeltisi (pH:1) ve etanolden oluşan bir çözelti ilave edildi. Hidrolize edilmiş çözelti manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılıp 24 saat oda sıcaklığında bırakıldı. Daha sonra, hazırlanan MPTS ve APTMS karışımının 10 ml'sine %5 oranında Ag nanoparçacığı eklendi. Çözelti ultrasonik banyoda 30 dakika süresince dağıtıldı. Sonuç olarak MPTS ve APTMS içine hapsedilmiş, Ag nanoparçacıkları elde edildi. Modifikasyonun şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Ag nanoparçacık modifikasyonu

3.3.3. Hidroksi etil selülozun (HEC) modifikasyonu

Hidroksi etil selülozun akrilat modifikasyonu literatürde daha önce yapılan sentezlere benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. (Zhaoqing ve diğerleri, 2020). 5 gram HEC 50 ml kuru 2-bütanon (MEK) içinde çözelti homojen hale gelene kadar çözüldü ve daha sonra çözelti, 250 ml üç boyunlu balon içerisine alındı. Azot girişi, geri soğutucu ve damlatma hunisi içeren sistem içerisindeki nem tamamen ortamdan uzaklaşmaya kadar alev ile kurutuldu. Reaksiyon balonuna dibutiltin dilaurat (DBTDL) (ağırlıkça % 0,1) (katalizör olarak) ilave edildi ve sistem 50°C'ye ısıtıldı. Ayrı bir beherde, HEC'in teorik hidroksil içeriğinin ağırlıkça % 50'sine eşdeğer izosiyanato etil metakrilat (IEM) (0,185 g) alındı, kuru MEK içinde çözüldü ve manyetik karıştırıcıda 500 rpm'de karıştırılmakta olan balona damla damla ilave edildi. Saat başı alınan ATR-FTIR spektrum sonuçları ile -NCO pikinin azalması ve son olarak kaybolması kontrol edildi. -NCO pikinin kaybolması ile reaksiyonun tamamlandığı doğrulandı ve elde edilen reçine aşırı metanol içerisinde çöktürüldü, daha sonra süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu. Hidroksietil selülozun modifikasyonu Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Hidroksietil selülozun modifikasyonu

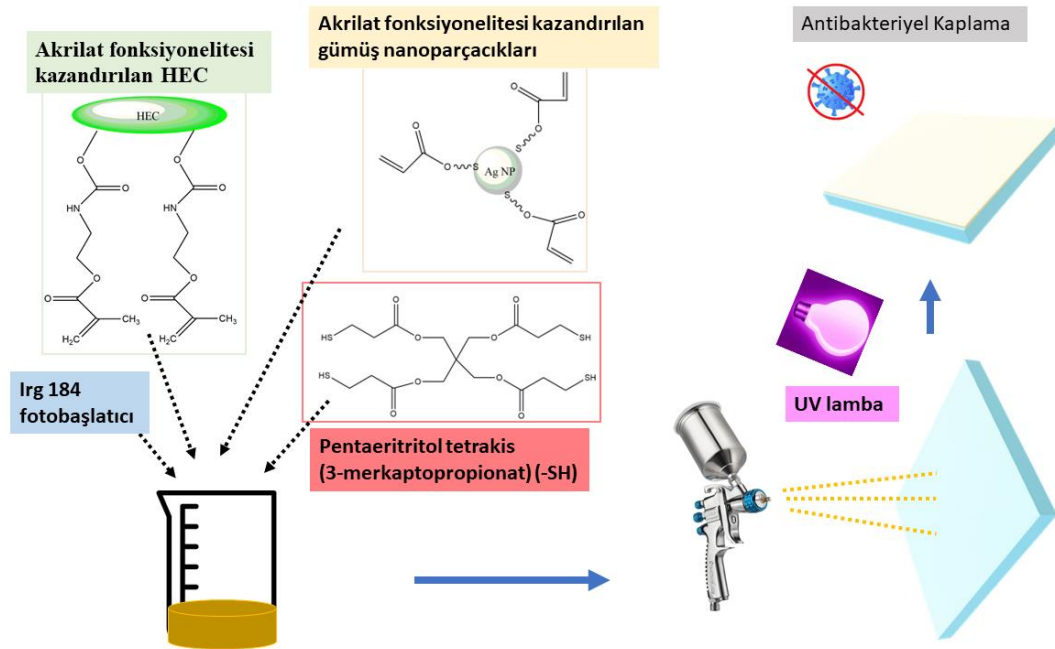
3.3.4. Antibakteriyel kaplamaların hazırlanması

Antibakteriyel kaplama malzemeleri tiyol-en klik reaksiyon mekanizmasıyla UV ışınları varlığında elde edildi. Hazırlanan formülasyonların içerikleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Antibakteriyel kaplama formülasyonlarının içeriği

	Akrilat fonksiyoneliyesi kazandırılan HEC (%)	Akrilat fonksiyoneliyesi kazandırılan gümüş nanoparçacıkları (%)	Pentaeritritol tetrakis (3- merkaptopropionat) (4-SH)	Irg 184
Cm-Ag0	60	-	40	3
Cm-Ag20	60	20	40	3
Cm-Ag40	60	40	40	3
Cm-Ag60	60	60	40	3

Tabloda belirtilen miktarlarda fotobaşlatıcı hariç diğer monomerler alüminyum folyo sarılı temiz bir beher içinde tartıldı ve homojenizatörde homojenize edildi. Daha sonra 1-hidroksisikloheksifenilketon (Irg184) (fotobaşlatıcı) eklendi, analizler için serbest film elde etmek üzere elde edilen homojen formülasyon Teflon® kalıplara (10 x 20 x 1 mm) döküldü ve 3 dakika UV ışığı altında (OSRAM, $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$, $10 \text{ mW} / \text{cm}^2$) tutularak kürlendi. Ayrıca homojen karışım pleksi glass yüzeyine spreyleme yöntemiyle uygulandı ve UV ışığı altında 3 dakika tutularak kürlendi. Hazırlanan tüm antibakteriyel serbest filmler ve pleksi glass yüzeyine uygulanan kaplamalar karakterizasyonlara hazır hale getirildi. Antibakteriyel kaplama formülasyonlarının hazırlanışı Şekil 3.3'te verilmiştir.



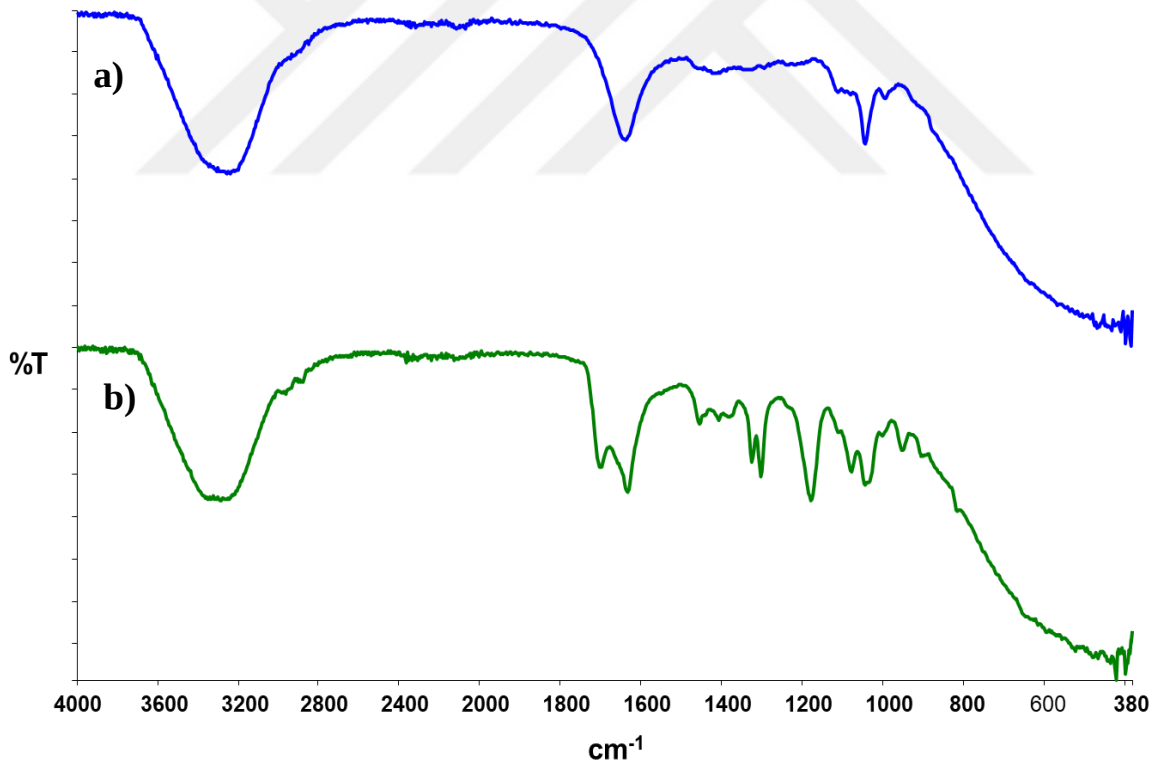
Şekil 3.3. Antibakteriyel kaplama formülasyonlarının hazırlanması

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Akrilat Fonksiyoneliyesi Kazandırılan Gümüş Nanoparçacıkların Karakterizasyonları

4.1.1. FTIR analizi

(3-Merkaptopropil)trimetoksisilan (MPTS) ve 3-(trimetoksisilil) propil akrilat (APTMS) çözeltisi sol-jel yöntemi ile hazırlandı ve gümüş nanoparçacıkları hazırlanan bu çözeltiye eklendi. Sonuç olarak MPTS ve APTMS içine hapsedilmiş, akrilat fonksiyoneliyesi kazandırılan Ag nanoparçacıkları hazırlandı. Ag nanoparçacıkların ve akrilat modifikasyonundan sonra Ag nanoparçacıkların yüzey kimyası ATR-FTIR spektroskopisi ile incelenmiş ve Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. ATR-FTIR spektrumları a) Ag nanoparçacıklar ve b) akrilat fonksiyoneliyesi kazandırılan Ag nanoparçacıklar

Ag nanoparçacıkların ve akrilat fonksiyoneliyesi kazandırılan Ag nanoparçacıklarının spektrumlarına bakıldığında, Ag nanoparçacıklarının PVP (polivinilpirolidon) ile stabilize

edilmesinden kaynaklı olarak modifiye edilmemiş Ag nanoparçacıklarının ATR-FTIR spektrumunda PVP ile ilgili bazı pikler görülmektedir. Ag nanoparçacıkların spektrumunda 3341 cm^{-1} 'de gözlemlenen O-H bağının gerilme titreşim bandının, modifikasyondan sonra azaldığı görülmektedir. Spektrumda 2854 ve 2923 cm^{-1} 'de gözlenen pikler, organosilan grubunda bulunan metakrilat gruplarındaki ve ayrıca PVP'de bulunan vinil ve pirolidon gruplarındaki C-H bağının asimetric gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Modifikasyondan sonra bu piklerin artması, organosilanın Ag nanoparçacık yüzeyi üzerine bağlandığını göstermektedir. Ayrıca, modifikasyondan sonra görünen 1180 , 800 ve 450 cm^{-1} 'deki pikler, sırasıyla Si-O-Si bağlarının asimetric gerilmesinden, Si-O-Si bağlarının simetric gerilmesinden ve Si-O-Si bağlarının eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.1b). Şekil 4.1a'daki 1650 cm^{-1} civarındaki tepe noktası, C=O (PVP grubundaki karbonil) gerilmesine atfedilebilir. Modifikasyondan sonra bu pikteki artışın, organosilan grubundaki metakrilatta bulunan karbonil grubu varlığından kaynaklandığı bilinmektedir. Görülen tüm pikler literatür ile uyumlu bulunmuştur. (Pavia, 2009; Song ve diğerleri, 2015; Buchholz, Warn, Skeries, Wick ve Yaacoub, 1996; Ghazizadeh, Haddadi ve Mahdavian, 2016). Ayrıca, 2560 cm^{-1} ve 2524 cm^{-1} 'de görülmesi beklenen (3-merkaptopropil)trimetoksisilandaki S-H bağına atfedilen piklerin olmaması SH'ların Ag nanoparçacıkların yüzeyi ile verimli etkileşimini (Ag-S) ortaya koymaktadır. (Chandraker, Vaishnav, Nagwanshi ve Satnam, 2015).

Son olarak Ag nanoparçacıkların spektrumunda görülmeyen ve akrilat fonksiyoneliyesi kazandırılan Ag nanoparçacıkların spektrumlarında görülen 1642 cm^{-1} 'e ait pikler, C=C titreşimlerinden kaynaklanır. (Şekil 4.1b). (Effati ve Pourabbas, 2012). ATR-FTIR sonuçlarından elde edilen tüm kanıtlar göz önüne alındığında, Ag nanoparçacıkların yüzeyine akrilat gruplarının başarılı bir şekilde bağlandığını göstermektedir.

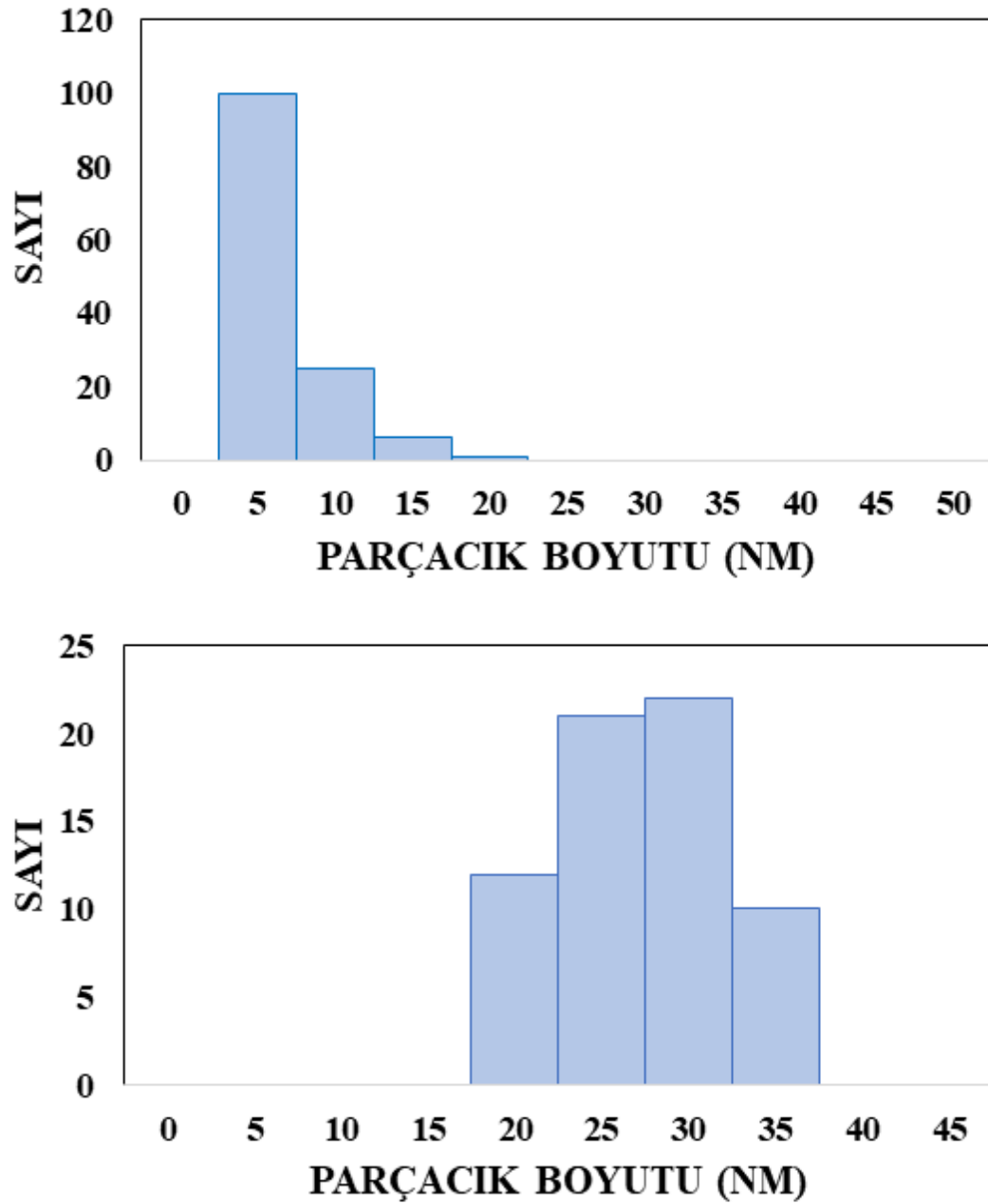
4.1.2. Boyut analizi

Sentezlenen Ag nanoparçacıkların ve akrilat modifikasyonundan sonra Ag nanoparçacıkların boyut dağılımları Şekil 4.2'de gösterilmektedir. Ag nanoparçacıkları için ortalama tanecik boyutu $6,2 \pm 0,6\text{ nm}$ olarak ölçülmüştür. (Şekil 4.2a). Literatürde çok çeşitli boyutlarda çeşitli yöntemlerle sentezlenmiş Ag nanoparçacıklarına rastlanılmaktadır. Örneğin Chen ve arkadaşları 2020 yılında PVP varlığında indirgeyici ajan olarak N,N-dimetilasetamid (DMAc) kullanarak, gümüş nitrattan gümüş

nanoparçacıklar hazırlamışlardır. Hazırladıkları bu Ag nanoparçacıkların bir saatlik reaksiyondan sonra %90,79'unun boyutunun yaklaşık olarak 3 ile 8 nm arasında olduğunu bildirmişlerdir. (Chen, Xiao, Shi and Cai, 2020). Küçük boyutlu Ag nanoparçacıklar hızlı bir şekilde aglomerasyona meğillidirler, ancak DLS sonuçlarında büyük parçacıklar halinde topaklanmaya rastlanılmaması, yüzey aktif madde olarak kullanılan PVP'nin Ag nanoparçacıkların hızlı aglomerasyonunu etkili bir şekilde önlediği görülmektedir. Böylece gümüş nanoparçacıkların boyutunun belirli bir aralıkta ve dar dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Das ve arkadaşları 2021 yılında yaptıkları çalışmada trisodyum sitrat (TSC) stabilize edici ajan varlığında Ag nanoparçacıkların sentezinde boyut ve boyut dağılımını kontrol etmek için etkili bir yolu temsil ettiğini göstermişlerdir. Sentezlenen Ag nanoparçacıkların boyutunun, stabilize edici ajanın konsantrasyonunun değiştirilmesiyle değiştiğini gözlemlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada DLS sonuçlarında, parçacık boyutunun artan TSC konsantrasyonu ile minimum bir değere kadar azaldığını, ancak ardından parçacık boyutunun tekrar arttığını göstermişlerdir. Bu nedenle, dar boyut dağılımı ile minimum parçacık boyutunu elde etmek için stabilize edici ajan konsantrasyonunun optimize edilmesinin önemini bildirmişlerdir. Stabilize edici ajanın konsantrasyonu, farklı deneysel çalışmalarda değiştirilmiş ve ortalama 7 nm boyutunda ve dar bir boyut dağılımına sahip kararlı parçacıklar elde edilmiştir. (Das, Bandyopadhyay ve Ghosh, 2021). Bu tez kapsamında PVP stabilize edici ajan varlığında Ag nanoparçacıkları için ortalama tanecik boyutu $6,2 \pm 0,6$ nm olarak ölçülmüştür. Hazırlanan Ag nanoparçacıkların literatür ile uyumlu olduğu yapılan karşılaştırmalardan anlaşılmaktadır.

Bununla birlikte, 3-merkaptopropiltrimetoksisilan ve 3-(trimetoksisilil) propil akrilat ile muamelesinden sonra, Ag nanoparçacıkların boyutu fark edilir şekilde artmıştır. (Şekil 4.2b). Akrilat modifikasyonundan sonra Ag nanoparçacıkları için ortalama tanecik boyutu $27,8 \pm 0,4$ nm olarak ölçülmüştür. Bu artış, organosilan gruplarının eklenmesinin, çekirdeğin boyutunda bir artışa yol açtığını göstermektedir. Literatürde daha önce yapılan bir çalışmada Khalkho ve arkadaşları, ortalama tanecik boyutu 8 nm olarak ölçülen Ag nanoparçacıklarını sentezlemiş ve sentezlenen Ag nanoparçacıklarını L-sistein (Cys) ile modifiye etmişlerdir. Cys modifiye edilen Ag nanoparçacıkların ortalama tanecik boyutu $57,8 \pm 6,4$ nm olarak DLS ile ölçülmüştür. (Khalkho ve diğerleri, 2020). Bir diğer çalışmada Solyman ve arkadaşları, Fe, Ag/Fe, APTES–Ag/Fe ve PEI–Ag/Fe nanoparçacıkları hazırlamışlardır. DLS ile, hazırlanan demir oksit nanoparçacıklarının dar bir dağılımla ortalama 39 nm parçacık boyutuna sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ag

nanoparçacıkların eklenmesi ve APTES-Ag ve PEI-Ag nanoparçacıkların Fe yüzeyine eklenmesiyle bu değerin artmasından bahsetmişlerdir. Ag/Fe, APTES-Ag/Fe ve PEI-Ag/Fe için ortalama parçacık boyutları sırasıyla 195,8 nm, 295,3 nm ve 283,5 nm olarak bildirilmiştir. (Solyman, Darwish ve Yoon, 2020). Bu sonuçlar, bizim deneysel olarak bulduğumuz sonuçlar ile uyumluluk göstermektedir.



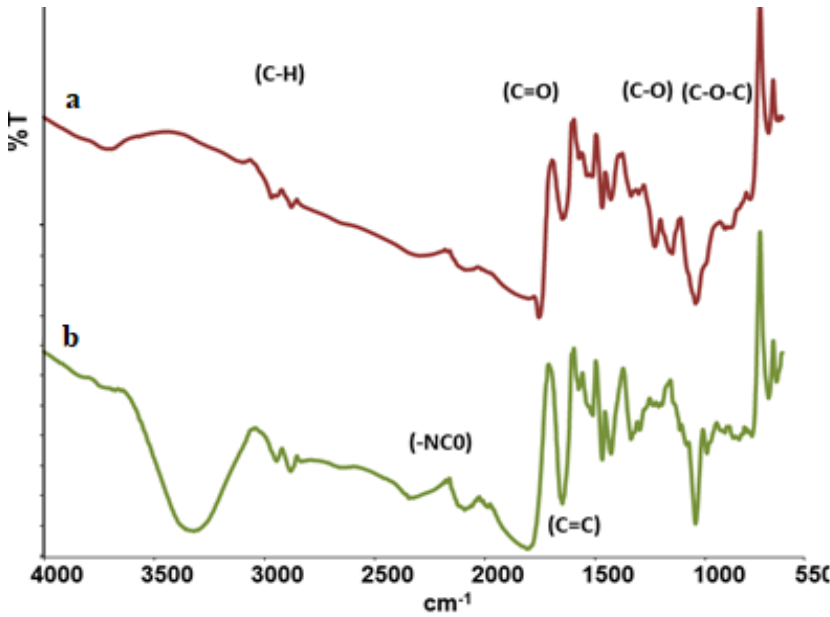
Şekil 4.2. Boyut dağılımları a) Ag nanoparçacıkları ve b) Akrilat fonksiyoneliyesi kazandırılan Ag nanoparçacıkları

4.2. Hidroksi Etil Selüloz Ve Akrilat Modifiye Hidroksi Etil Selülozun Yapısal Karakterizasyonu

4.2.1. FTIR analizi

HEC ve akrilat grupları ile modifiye edilmiş HEC'in yapısal karakterizasyonları ATR-FTIR spektroskopisi ile yapılmış ve Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

Şekildeki HEC'in ATR-FTIR spektrumu incelendiğinde, 2880 cm^{-1} 'de görülen pikler, hidroksi etil selülozdaki etillere ait metilenin karakteristik absorpsiyon pikleri ile ilişkilendirilmiştir. Bunun dışında 1028 cm^{-1} 'de polisakkarit iskeletinin C-O-C bağlarının gerilme titreşimi, 1153 ve 895 cm^{-1} 'de β -1,4-glikosidik bağa ait karakteristik pikler ve 3400 cm^{-1} 'de hidroksil gruplarına (-OH) ait gerilme titreşimi ile ilgili pikler görülmektedir. İzosiyanatoetil metakrilat ile reaksiyonundan sonra alınan spektrumda ise diğer piklerde örtüşmenin yanı sıra yaklaşık 1750 cm^{-1} 'deki yeni pik, IEM yapısındaki esterlerin karbonil gruplarının (C=O) gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. Ayrıca IEM'de bulunan karakteristik izosiyanat grubuna bağlı olan 2275 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandının görülmemesi, IEM ve HEC arasındaki reaksiyonun gerçekleştiğini göstermiştir. Akrilat yapısındaki C=C bağlarının 1635 ve 810 cm^{-1} 'deki titreşimlerine ait piklerin belirginleştiği şekilde görülmüştür.

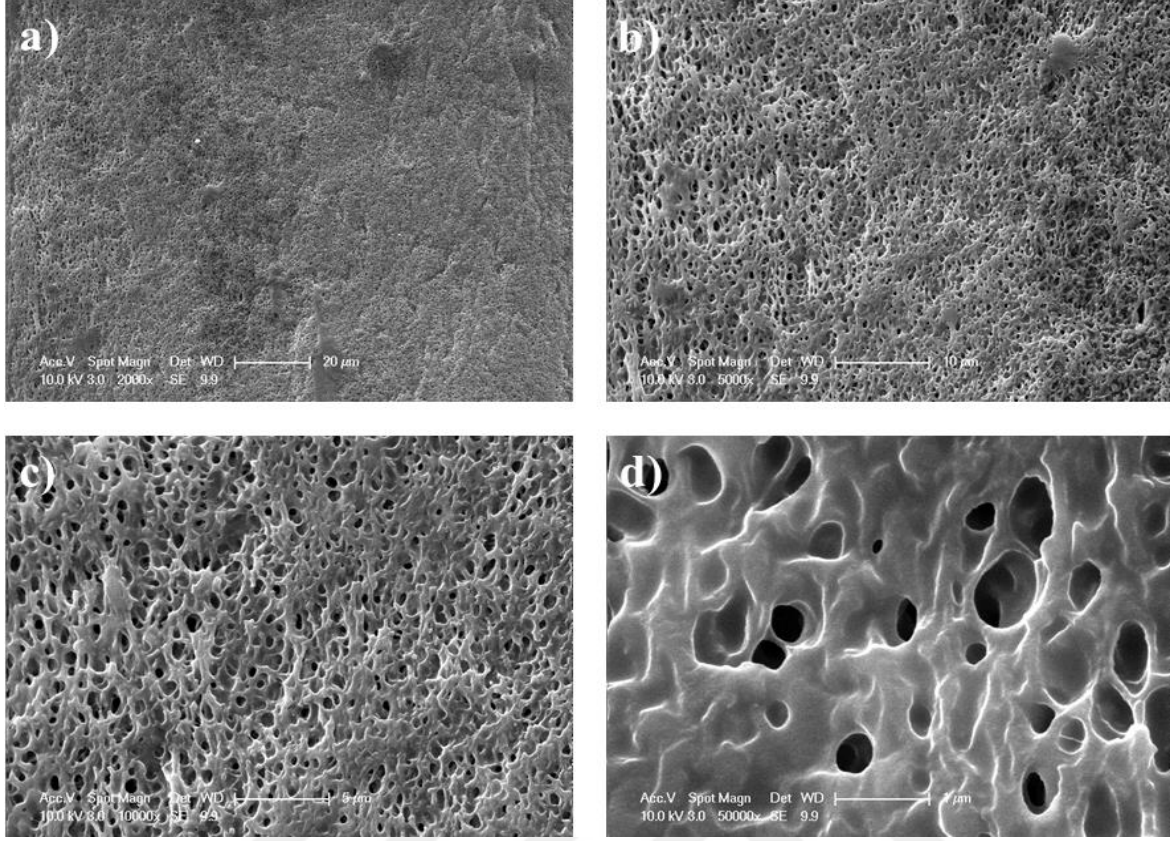


Şekil 4.3. (a) HEC ve (b) akrilat fonksiyoneli kazandırılan HEC'in ATR-FTIR spektrumları

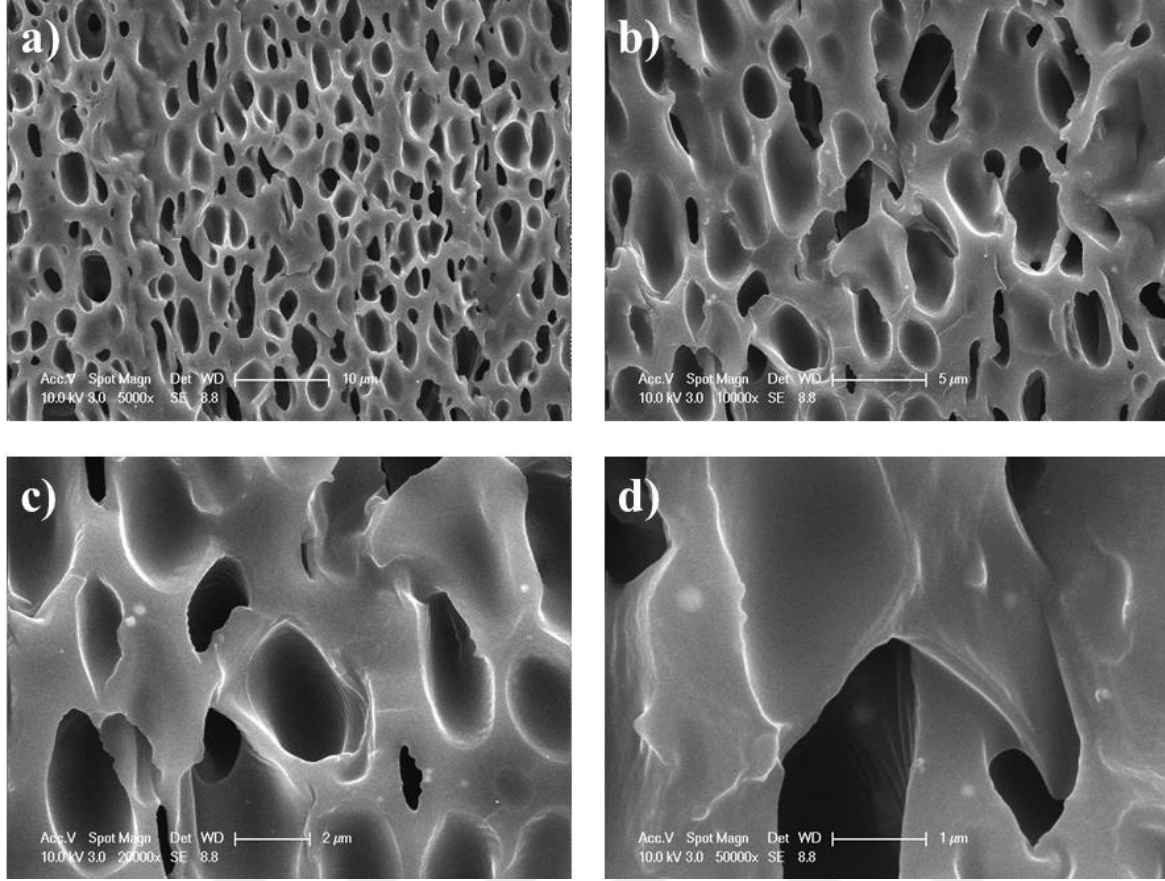
4.3. Hazırlanan Antibakteriyel Kaplamaların Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi

Hazırlanan Cm-Ag0, Cm-Ag20, Cm-Ag40 ve Cm-Ag60 antibakteriyel kaplamaların kırılmış yüzeyinin SEM görüntüleri Şekil 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7’de verilmiştir. Ayrıca antibakteriyel kaplamalarda bulunan elementlerin yüzde kompozisyonu EDAX analizi ile karakterize edilmiş ve Şekil 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12’de verilmiştir.

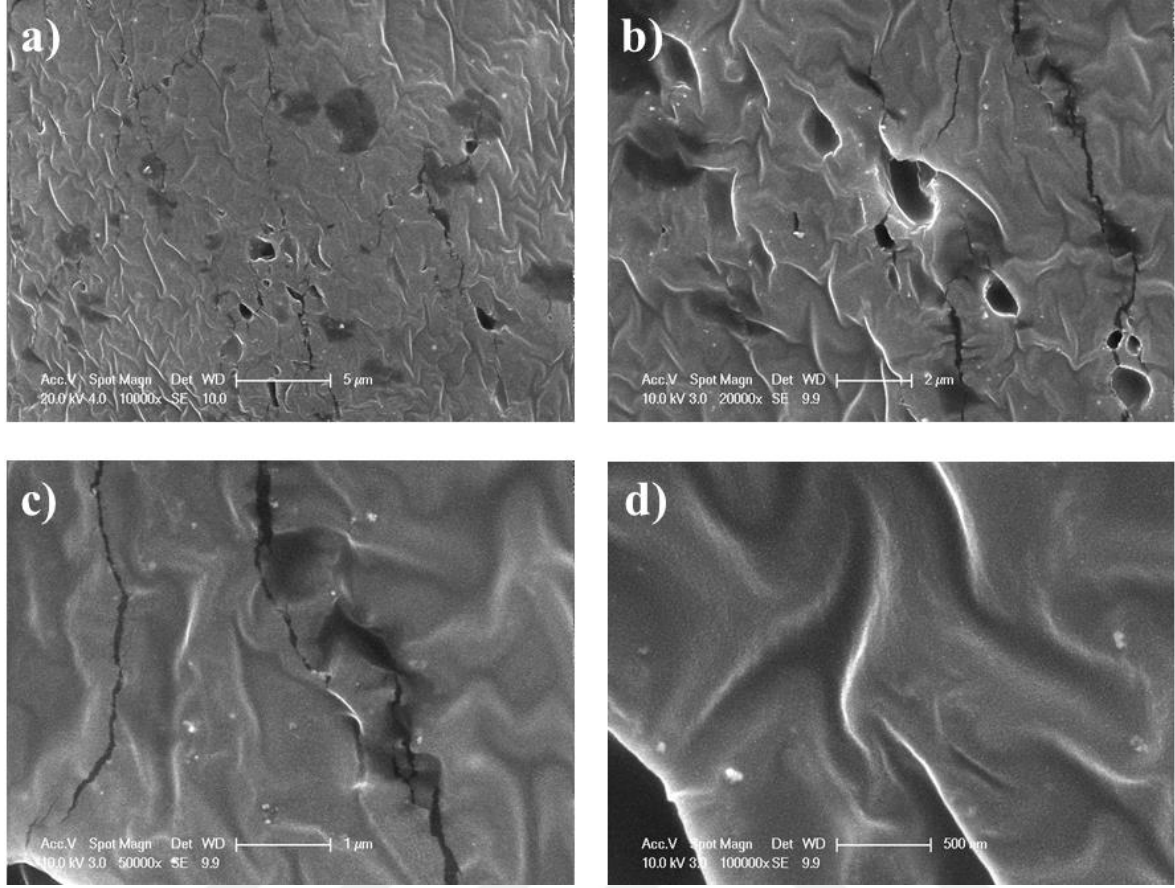
Kontrol kaplaması Cm-Ag0’nın SEM görüntüsüne bakıldığında yüzeyin homojen ve pürüzsüz olduğu görülmektedir. Diğer kaplamalarda Ag nanoparçacıklarının varlığı görülmektedir. Nano boyutlu parçacık içeren kompozit kaplamalar, yüksek performanslı kaplamalar geliştirmek için büyük ilgi görmektedir. Ancak inorganik nanoparçacıkların polimer kaplamalarda kullanılması, nano parçacıklar ve polimer matris arasındaki zayıf arayüzey etkileşimi ve bunların polimer kaplamalarda agrega ve aglomera oluşturma eğilimleri nedeniyle özen gerektirmektedir. (Palimi, Rostami, Mahdavian ve Ramezanzadeh, 2014; Akbarian, Olya, Ataefard ve Mahdavian, 2012). Organosilanlar, yüzey modifiye edici kimyasallar olarak kompozit kaplamalarda, nanoparçacıklar ve polimer matris arasındaki uyumluluğu artırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Kompozit kaplamaların özellikleri dolgu ve polimer matrisinin uyumluluğundan önemli ölçüde etkilenir. (Ghazizadeh ve diğerleri, 2016). Bu tez çalışmasında MPTS ve APTMS organosilan bileşikleri ile Ag nanoparçacıklarının modifikasyonu polimerik matrise kovalent olarak güçlü bağlanması ve polimerik matrisle uyumluluk yaratması için gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7’de bakıldığında nanoparçacıkların eklenmesi ile polimerik matriste nanoparçacıkların homojen dağıldığı görülmektedir. (beyaz noktalar şeklinde görülmektedir). Literatürde daha önce 3-metoksipropil metakrilat ile yüzeyi modifiye edilen Ag nanoparçacıkları epoksi matrise katılarak korozyona karşı dayanıklı kaplamalar hazırlamışlardır. Hazırlanan kaplamaların SEM analizlerine bakıldığında yüzeyi modifiye edilen Ag nanoparçacıkların yüzeyi modifiye edilmeyen nanoparçacıklara kıyasla epoksi matrise çok daha homojen dağıldığını bildirmişlerdir. (Ghazizadeh ve diğerleri, 2016). Yüzey modifikasyonu yapılmayan nanoparçacıkların aglomerasyondan dolayı homojen dağılmadığından bahsetmişlerdir.



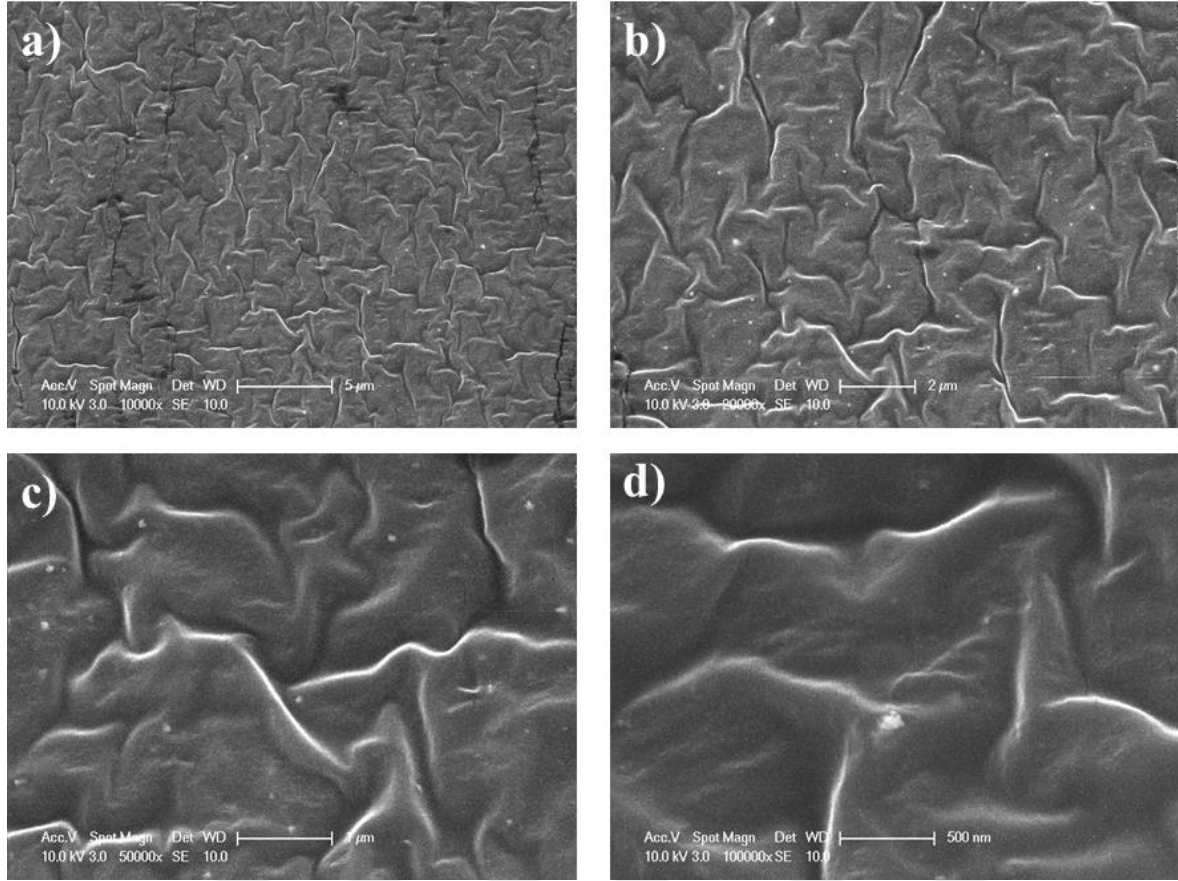
Şekil 4.4. Cm-Ag0 kontrol kaplamasının SEM görüntüleri a) 2000X, b) 5000X, c) 10000X ve d) 50000X



Şekil 4.5. Cm-Ag20 antibakteriyel kaplamanın SEM görüntüleri a) 5000X, b) 10000X, c) 20000X ve d) 50000X

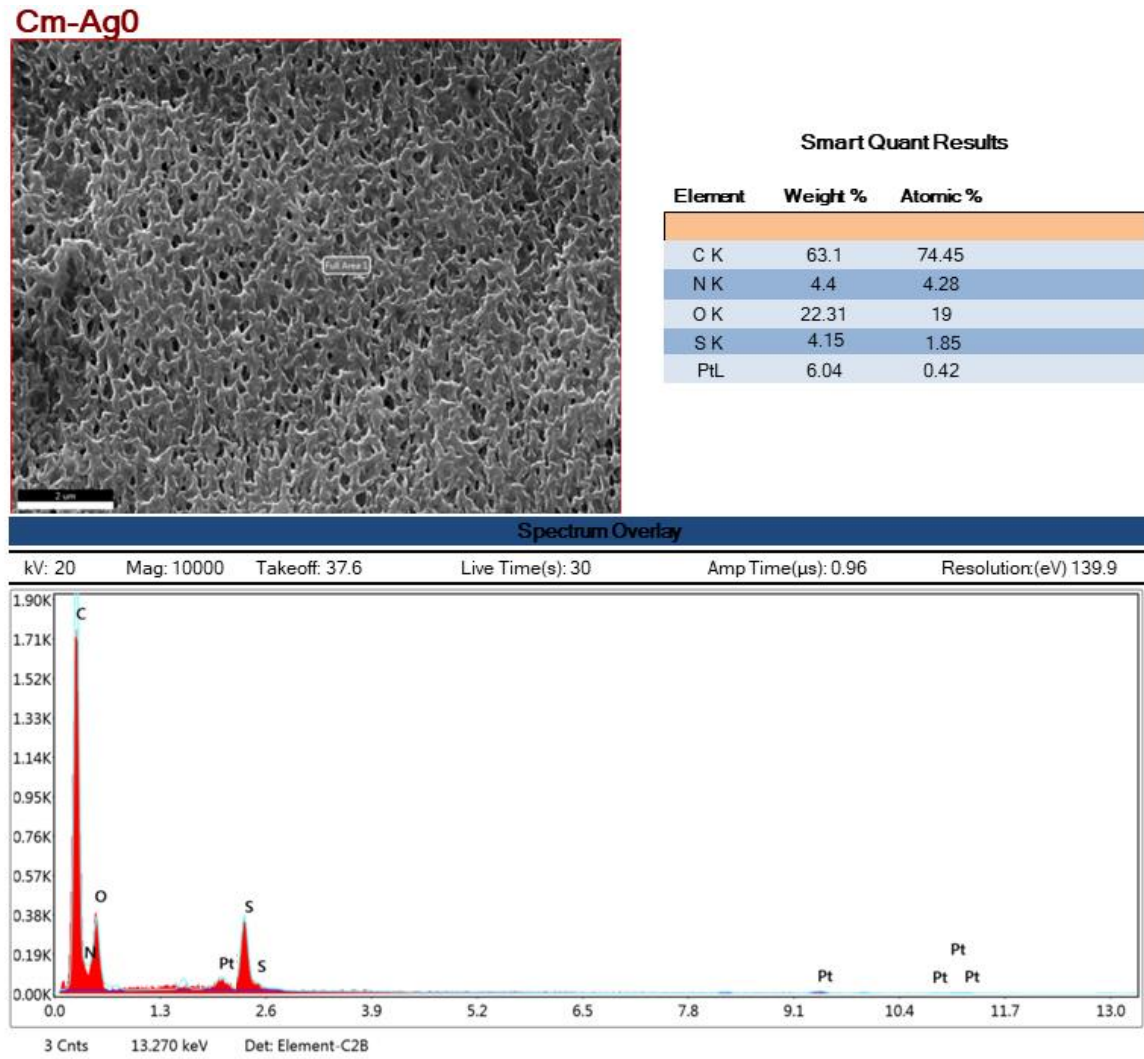


Şekil 4.6. Cm-Ag40 antibakteriyel kaplamanın SEM görüntüleri a) 10000X, b) 20000X, c) 50000X ve d) 100000X



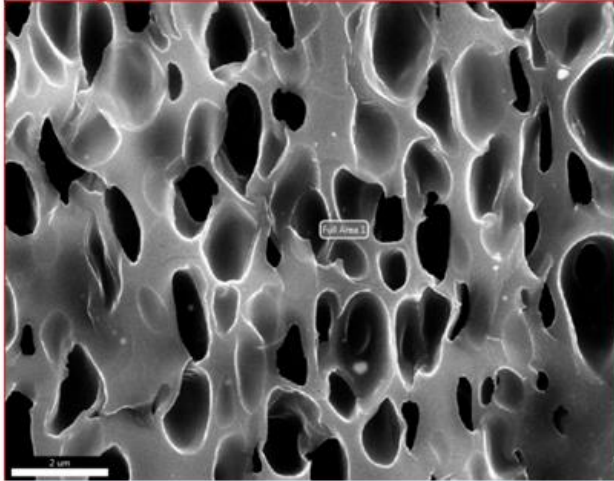
Şekil 4.7. Cm-Ag60 antibakteriyel kaplamanın SEM görüntüleri a) 10000X, b) 20000X, c) 50000X ve d) 100000X

Şekil 4.8, 4.9, 4.10 ve 4.11'deki EDAX sonuçlarına bakıldığında, Cm-Ag0 kaplamasında beklendiği gibi C, N, S ve O elementlerinin varlığı görülmektedir. Diğer içerisine m-Ag nanoparçacıkları katılan antibakteriyel kaplamalarda bu elementlerden farklı olarak Ag ve Si elementlerine beklenildiği üzere rastlanılmıştır. Yüzde oranları arttıkça kompozisyonlardaki Ag ve Si elementlerinin % miktarının arttığı görülmektedir. Bu durum modifikasyonun başarı ile gerçekleştiğini ispatlar niteliktedir.



Şekil 4.8. Cm-Ag0 kontrol kaplamasının SEM-EDAX sonuçları

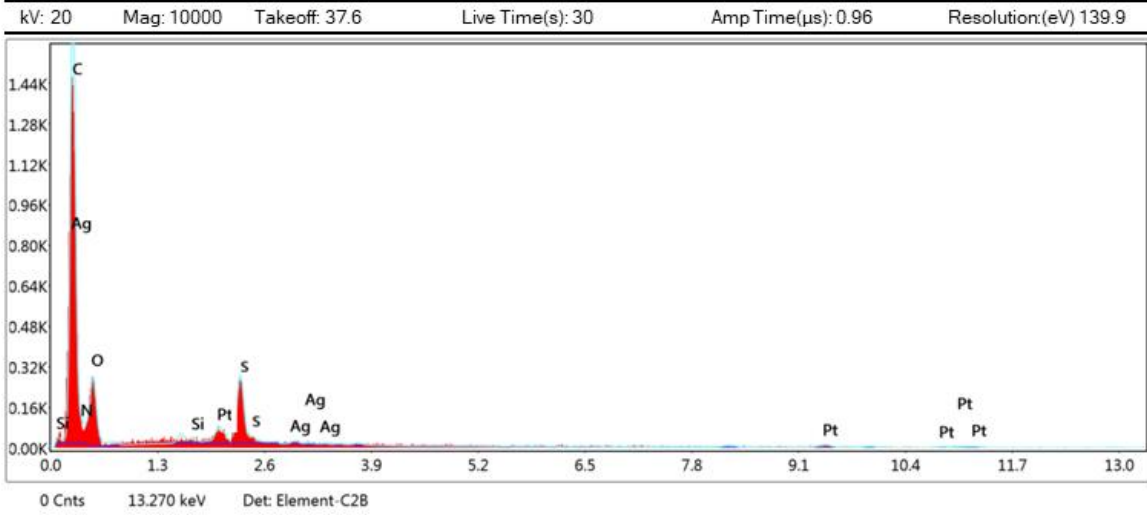
Cm-Ag20



Smart Quant Results

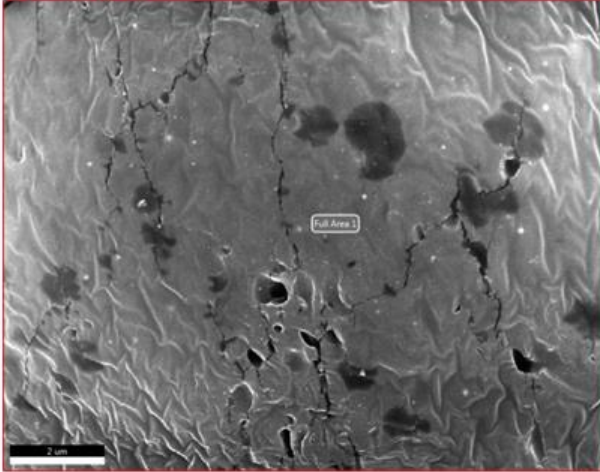
Element	Weight %	Atomic %
C K	63.6	75.83
N K	3.82	3.77
O K	20.87	18.04
S K	3.62	1.61
Si K	0.35	0.17
Ag L	0.65	0.08
Pt L	7.09	0.5

Spectrum Overlay



Şekil 4.9. Cm-Ag20 antibakteriyel kaplamanın SEM-EDAX sonuçları

Cm-Ag40

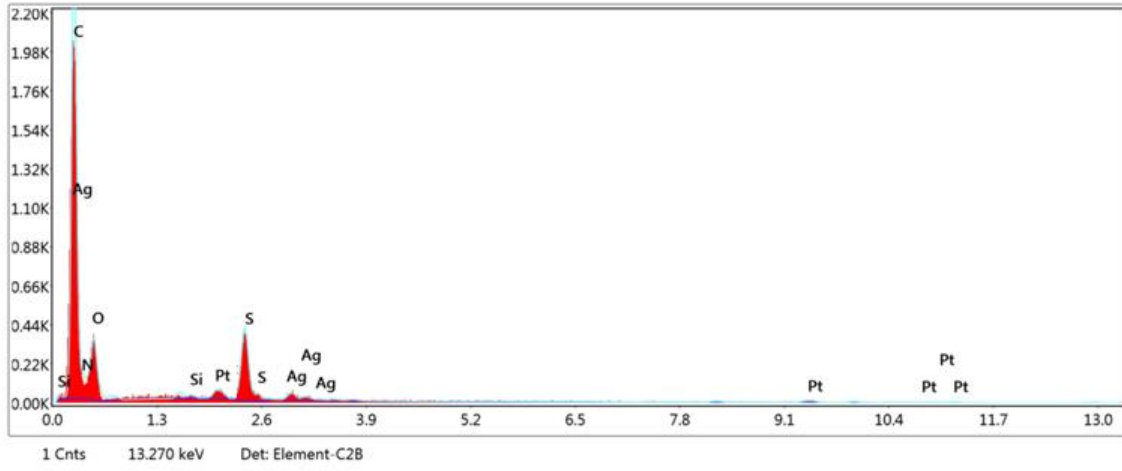


Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %
C K	65.04	77.57
N K	3.14	3.09
O K	19.67	16.95
S K	3.96	1.61
Si K	0.24	0.12
Ag L	1.64	0.21
Pt L	6.31	0.45

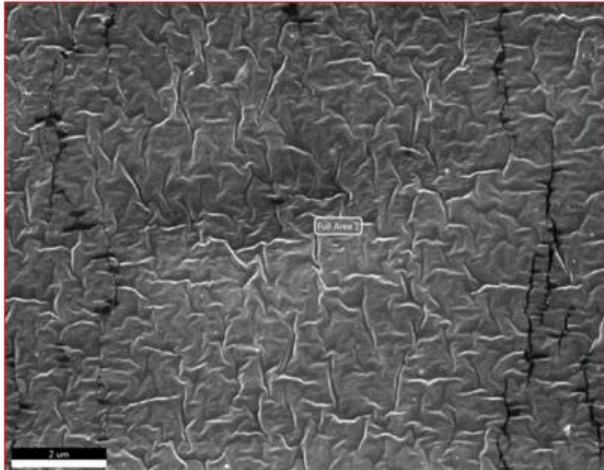
Spectrum Overlay

kV: 20 Mag: 10000 Takeoff: 37.6 Live Time(s): 30 Amp Time(μs): 0.96 Resolution:(eV) 139.9



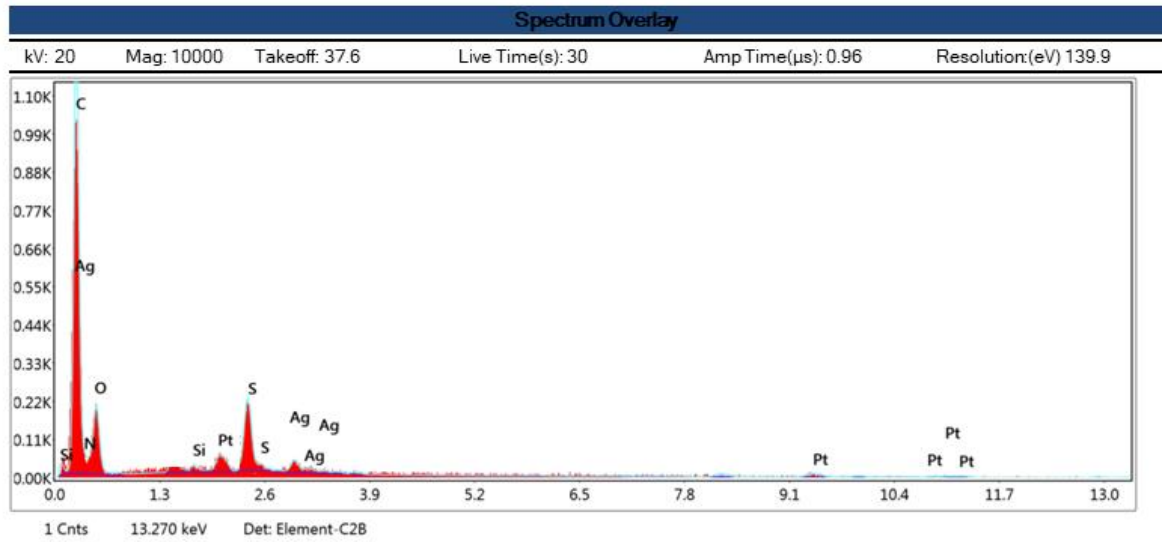
Şekil 4.10. Cm-Ag40 antibakteriyel kaplamanın SEM-EDAX sonuçları

Cm-Ag60



Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %
C K	62.6	76.58
N K	2.82	2.9
O K	19.82	17.82
S K	3.53	1.57
Si K	0.37	0.19
Ag L	2.3	0.31
Pt L	8.56	0.63



Şekil 4.11. Cm-Ag60 antibakteriyel kaplamanın SEM-EDAX sonuçları

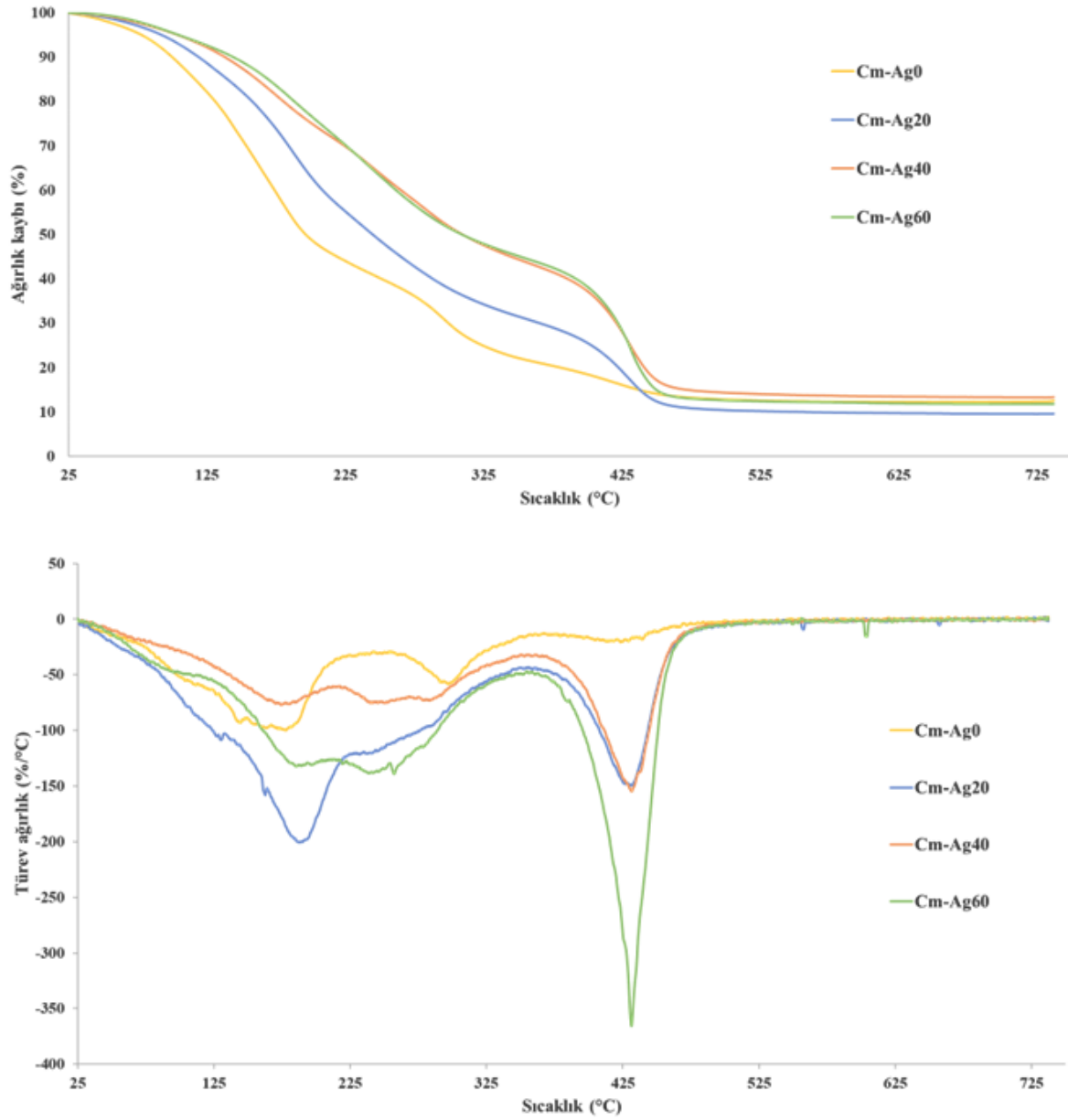
4.4. Kaplamaların Termal Özellikleri

Tüm hazırlanan antibakteriyel kaplamaların (Cm-Ag0, Cm-Ag20, Cm-Ag40 ve Cm-Ag60) termal stabilitesi TGA ile incelenmiş ve termogramlar Şekil 4.12’de verilmiştir. Şekil 4.12’ye göre, tüm antibakteriyel kaplamaların ağırlık kaybı iki aşamada gerçekleşmiştir. 30-200°C sıcaklık aralığında meydana gelen ağırlıktaki ilk azalma, muhtemelen selülozik filmlerin su salınımından kaynaklanmaktadır. Ağırlık kaybının ikinci aşaması 225-500°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Bu aşamadaki ağırlık kaybı değerleri, polimerik yapının bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Azot atmosferinde antibakteriyel kaplamaların TGA analiz sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir. TGA eğrilerinden, antibakteriyel kaplamalara yüzeyi organosilan bileşikleriyle modifiye edilen Ag nanoparçacıklarının eklenmesinin termal stabilitede bir iyileşme olduğunu gösteren daha

yüksek sıcaklığa kaydığı görüldü, buradan Ag içeren kaplamaların termal dayanımının daha yüksek olduğu söylenebilir. Fakat modifiye edilmiş olan gümüş nanoparçacıkların miktarındaki artışın önemli bir etki göstermediği sonucuna varabiliriz. Literatürde daha önce yapılan bir çalışmada yara tedavisinde kullanılmak amacıyla tungsten oksit takviye edilmiş sitrik asit ile çapraz bağlanan hidroksietil selüloz bazlı yeni hidrojel geliştirilmiştir. (Fawal, Abu-Serie, Hassan ve Elnouby, 2018). Termal özellikleri TGA ile incelenen çapraz bağlı hidrojellerin termogramları bu tez kapsamında hazırlanmış olan pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropionat) ile çapraz bağlanmış antibakteriyel kaplamaların termogramları ile uyum göstermektedir. Literatürde bir başka çalışmada Ali ve arkadaşları, yara bölgesinde bakteri saldırısını önlemek amacıyla yara pansumanında ve atık su arıtma için filtrelemede etkili olarak kullanılabilecek gümüş nanoparçacık emdirilmiş selüloz kompozitleri hazırlamışlardır. Hazırlanan kompozitlerin TGA termogramlarına bakıldığında kütledeki ana azalmanın 300-400°C civarında meydana geldiği görülmektedir. (Ali ve diğerleri, 2016). Bu da tez kapsamında sentezlenen antibakteriyel kaplamaların kütlelerindeki ana azalmanın yaşandığı sıcaklık aralığı ile uyum göstermektedir.

Çizelge 4.1. Azot atmosferinde antibakteriyel kaplamaların TGA analiz sonuçları

	T₅ (°C)	T₁₀ (°C)	T_{max} (°C)	Kül miktarı (%)
Cm-Ag0	71	101	178/402	12
Cm-Ag20	84	119	190/428	9
Cm-Ag40	94	138	241/433	13
Cm-Ag60	95	144	241/431	11



Şekil 4.12. Kaplamaların termal özellikleri

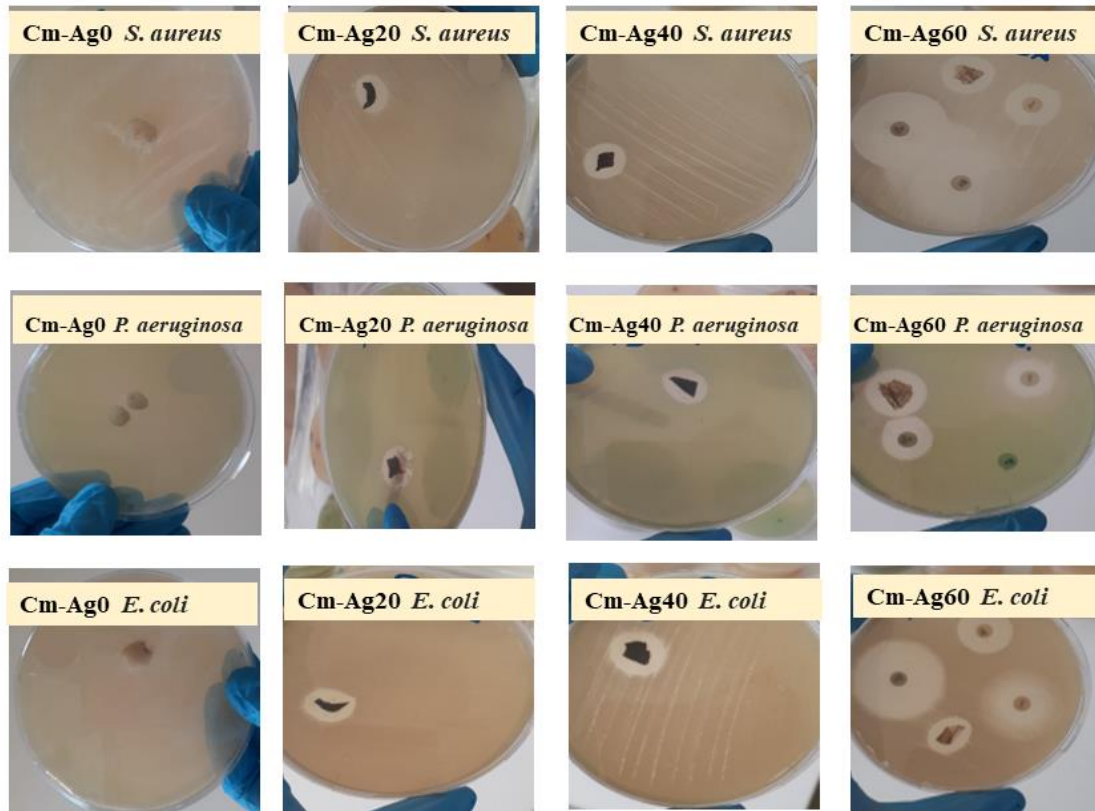
4.5. Kaplamaların Antibakteriyel Özellikleri

Antibakteriyel kaplamaların antibakteriyel aktiviteleri, petri kabı içerisinde 2 mm çapındaki kesilmiş antibakteriyel kaplamaların *E. Coli*, *P. Aeruginosa* ve *S. Aureus* bakterilerine karşı disk difüzyon yöntemi kullanılarak inhibisyon bölgesinin çapları incelenerek ölçülmüştür. İnhibisyon alanlarının ortalama çapları mm olarak ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 4.2’de ve inhibisyon alanı görüntüleri Şekil 4.13’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kaplamaların antibakteriyel özellikleri

	<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 25923)	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (ATCC 27853)	<i>Escherichia coli</i> (ATCC 25922)
Cm-Ag0	Etki yok	Etki yok	Etki yok
Cm-Ag20	10 ± 1,41	11,5 ± 2,12	13 ± 2,83
Cm-Ag40	14 ± 1,41	14,5 ± 0,70	16 ± 0
Cm-Ag60	16,5 ± 0,70	16,5 ± 2,12	16 ± 1,41
Kontrol Ertapenem	31	16	33
Ampicillin	33	-	19
Streptomycin	16	14	16

Tabloda inhibisyon zone çapları mm cinsinden ve ortalama ± SE olarak verilmiştir.



Şekil 4.13. Hazırlanan kaplamaların antibakteriyel etkisi

Bu sonuçlara göre Cm-Ag0 kaplama formülasyonu *E. coli*, *P. aeruginosa* ve *S. aureus* için inhibisyon alanı oluşturmamıştır. Formülasyonlardaki artan yüzey modifikasyonu

gerçekleştirilmiş olan Ag nanoparçacık miktarının bakterilere karşı inhibisyon alanını arttırdığı görülmektedir. Ag içeriği ağırlıkça %20, %40 ve %60 olan formülasyonların *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı inhibisyon alanları sırasıyla $10 \pm 1,41$, $14 \pm 1,41$ ve $16,5 \pm 0,70$ mm olarak ölçülmüştür. Bu artış tüm bakterilere karşı görülmüştür.

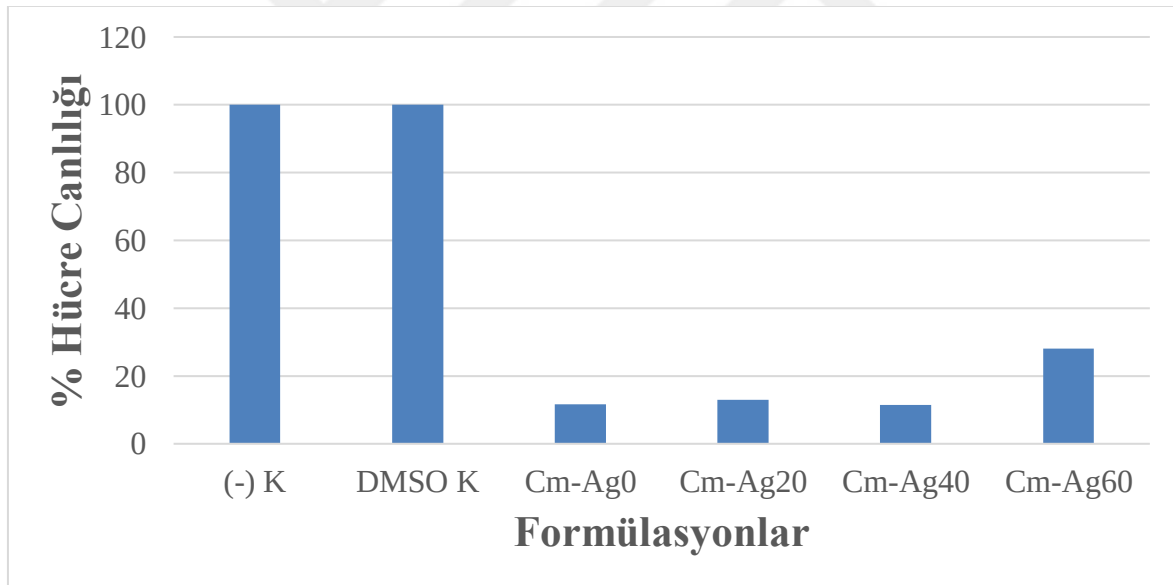
Literatürdeki bir çalışmada farklı oranlarda Ag nanoparçacıkları (%1, 10 ve 20) içeren selüloz nanolifleri (CNF)/polivinilalkol (PVA) kompozitleri hazırlanmıştır. CNF/PVA, Ag nanoparçacıkları, CNF/PVA-Ag kompozit filmlerinin antibakteriyel aktivitesi, Gram negatif (*E. coli*) ve Gram pozitif (*B. subtilis*) iki farklı bakteriye karşı disk difüzyon yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Test sonuçları Ag nanoparçacıkların ve CNF/PVA-Ag kompozit filmini *E. coli* ve *B. subtilis*'in büyümesini başarılı bir şekilde engellediği gözlemlenmiştir. Ag nanoparçacıkların ve CNF/PVA-Ag kompozit filmin inhibisyon zonları *E. coli* bakterisine karşı sırasıyla 10 ve 12 mm, *B. subtilis* bakterisine karşı sırasıyla 15 ve 17 mm olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlardan gram negative bakteri için sentezlenen filmlerin daha etkili olduğu belirtilmiştir. (Limaye, Gupta, Singh, Paik ve Singh, 2019). Aynı durum tez kapsamında hazırlanan antibakteriyel kaplamalar içinde mevcuttur. Ag nanoparçacıkların neden olduğu bakteriyel toksisitenin olası nedeni, daha sonra bakteri hücre zarına nüfuz eden Ag^+ iyonlarının salınmasından kaynaklanmaktadır. Morones ve arkadaşları, Ag nanoparçacıkların *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Vibrio cholera* ve *Salmonella* türleri üzerindeki bakterisidal etkilerini araştırdı. Ag nanoparçacıkların hücre zarına yapıştığını ve zar bütünlüğünü bozduğunu belirttiler. (Morones ve diğerleri, 2005). Bir diğer çalışmada Hsueh ve arkadaşları *Bacillus subtilis*'e karşı, Ag nanoparçacıklarından Ag^+ iyonlarının salınmasının aracılık ettiği, bakteri hücrelerine nüfuz eden ve ardından hücre içinde Ag_2O 'ya oksitlenen Ag nanoparçacık toksisitesinden bahsettiler. (Hsueh ve diğerleri, 2015). Ayrıca hidroksietil selüloz akrilat/pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropionat) (Cm-Ag0) matrisinin üç bakteri türüne de antibakteriyel aktivite göstermediği de görülmektedir. Bununla birlikte, hidroksietil selüloz akrilat/pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropionat) matrisine akrilat grupları modifiye edilen Ag nanoparçacıkların dahil edilmesi, onlara yakın çevrelerinde *E. coli*, *P. aeruginosa* ve *S. aureus* bakterilerinin büyümesini engelleme yeteneği kazandırmıştır. Hidroksietil selüloz akrilat/pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropionat) matrise modifiye Ag nanoparçacıklarının eklenmesinin hazırlanan kaplama formülasyonlarını potansiyel bir antibakteriyel ajan haline getirdiği ve biyomedikal uygulamalar için kullanılabileceği söylenebilir.

Literatürde bir diğer çalışmada hem indirgeyici hem de stabilize edici ajan olarak dialdehit selüloz nanokristal (DACNC) kullanılarak yüksek Ag yüzdesine sahip selüloz nanokristal/Ag nanoparçacık kompozitleri elde etmişlerdir. Hazırlanan kompozitlerin antibakteriyel aktivitesi *Escherichia coli* ve *Staphylococc aureus*'a karşı inhibisyon zonu yöntemi kullanılarak belirlendi. CNC-AgNPs kompozitlerinin her iki bakteriye karşı 2-8 mm çapında önemli inhibisyon bölgeleri geliştirdiği rapor edildi, kontrol olarak DACNC için hiçbir inhibisyon halkası gözlenmedi, bu da CNC-AgNP'lerin antimikrobiyal aktivitesinin CNC'nin kendisinden ziyade Ag nanoparçacıkların varlığına atfedildiğini gösterir. (Xu, Jin, Wang, Chen ve Qin, 2019). Tez kapsamında hazırlanan Cm-Ag0 kaplamasında inhibisyon bölgesi görülmemesi literatür ile uyum sağlamaktadır. Bir diğer çalışmada Dong ve Li, kitosan-dialdehit selüloz nanokristal ve gümüş nanoparçacıklar içeren (CS-DCNC-AgNP'ler) yeni bir yara örtüsü sentezlemek için basit bir yaklaşım öngörmüşlerdir. CS-DCNC-AgNP'lerin antibakteriyel aktivitesi, 1 gram negatif bakteri, 5 gram pozitif bakteri ve 3 mantar türüne karşı disk difüzyon testi ile test edilmiş. CS-DCNC-AgNP'lerin (%10) *Staphylococcus aureus* inhibisyon zonu çapı 8,13 olarak ölçüldü. Benzer şekilde, CS-DCNC-AgNP'ler (%10), Gram-negatif bakteriler için inhibisyon bölgelerinin çapları: *Escherichia coli* (6,96 mm), *Pseudomonas aeruginosa* (7,45 mm), *Klebsiella pneumoniae* (6,90 mm) ve *Enterobacter cloacae* (10,48 mm). Ayrıca, üç mantarın inhibisyon bölgesinin çapları: *Candida albicans* (6,41 mm), *Candida glabrata* (7,19 mm) ve *Candida krusei* (5,89 mm). Tüm sonuçlar incelendiğinde, CS-DCNC-AgNP'lerin orta düzeyde antibakteriyel aktivite gösterdiği bildirilmiştir. (Dong ve Li, 2018). Literatürdeki çalışmalarla kıyaslandığında tez kapsamında hazırlanan kaplamaların inhibisyon alanlarının çok daha geniş olduğu belirlenmiştir.

4.6. Sitotoksite Çalışması

Değişken m-AgNP konsantrasyonlarına sahip hidroksietil selüloz akrilat/pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropionat)'ın % hücre canlılık değerleri Şekil 4.14'te gösterilmektedir. (% Hücre canlılık değeri = test absorbans değeri / kontrol absorbans değeri ortalaması x 100). Şekil 4.14'te görüldüğü üzere yüzeyi akrilat grupları ile modifiye edilen Ag nanoparçacıklarının kaplama formülasyonunda konsantrasyon miktarının artmasıyla % hücre canlılığı da artmaktadır. % hücre canlılığı değerlerinin çok yüksek olmamasının sebebi bağlanma ve proteinlerle reaksiyona girme, fagositoz, biriktirme, temizleme ve translokasyon gibi bir dizi süreçle hücre hasarına yol açan daha yüksek kimyasal

içeriğinden kaynaklanıyor olabilir. (Dong ve Li, 2018). Daha önce literatürde yapılan bir çalışmada HEC hidrojelinin MCF-7 hücresine karşı sitotoksitesi MTT testi ile incelenmiş ve % hücre canlılık değeri $29,8 \pm 4,9$ olarak hesaplanmıştır. (El-Sayed, Awad, El-Sayed, Nagieb ve Kamel, 2020). Tez çalışmasındaki sonuçlar incelendiğinde insan meme kanseri hücre hattında (MCF-7) sitotoksitesi incelenen Cm-Ag60 malzemesinin hücre canlılık değerinin %28,03 olduğu görülmektedir. Bu anlamda daha önce yapılmış çalışmalarla sonuçların örtüştüğü anlaşılmaktadır. Fakat yapılan çalışmalar test edilen malzemelerin insan kanser hücre hatlarına karşı doza bağlı olacak şekilde seçici olarak toksisite yaratabileceğini belirtmektedir. Farklı bir kanser hücresi çalışmasında, tez kapsamında hazırlanan kaplamaların daha farklı % hücre canlılık değeri gösterebileceği düşünülmektedir. Test edilen malzemenin kanserli hücreye gösterdiği sitotoksik etki umut veren bir yön olmakla beraber, malzemenin sağlıklı hücre hatlarında da test edilmesi gerekmektedir.



Şekil 4.14. Hazırlanan kaplamaların % hücre canlılık grafiği

Çalışmada elde edilen sonuçların malzemenin Ag nanoparçacıkları içeriği ile de ilişkili olduğu düşünülmektedir. 2017 yılında yapılan bir araştırmada, $0,5 - 2,5 \mu\text{g/ml}$ aralığındaki konsantrasyonlarda Ag nanoparçacıklarının MCF-7 hücre hattında anlamlı derecede sitotoksik aktivite gösterdiği rapor edilmiştir (Poor, Khatami, Azizi ve Abazari, 2017). *Commelina nudiflora L.*'den elde edilen Ag nanoparçacıkların ($50 - 400 \mu\text{g/ml}$) HCT-116 kolon kanser hücrelerinde hücre canlılığını azalttığı ve sitotoksik aktivite gösterdiği tespit

edilmiştir. (Kuppusamy ve diğerleri, 2016). Başka bir çalışmada, antikanser ilacı doksorubisin ile birlikte ilaç taşıyıcısı olarak Ag nanoparçacıklarının kullanılma olasılığı araştırılmıştır. Sonuçlar, AgNP'lerin lösemi K562 hücrelerinde, hücre içi doksorubisin konsantrasyonunu artırabildiğini ve böylece lösemi K562 hücreleri üzerindeki sitotoksik etkisini artırabildiğini göstermektedir. (Zhou ve Wang, 2010).

2019 yılında yapılan bir araştırmada, *Trapa natans*'dan elde edilen Au-Ag nanoparçacıkları çeşitli kanser hücrelerinde (HCT116, MDA-MB-231 ve HeLa) 200 µg/ml'lik konsantrasyonda etkili bir şekilde sitotoksiteyi indüklemiştir. Au-Ag nanoparçacıklara maruz kalan kanser hücreleri, nükleer yoğunlaşma, mitokondriyal membran potansiyel kaybı ve casp-3 ve poli (ADP-riboz) polimeraz-1 segmentasyonu gibi apoptotik özellikler sergilemiştir. Çalışma kanser tedavisi için çekici adaylar olabilecek nanoparçacıkların çevre dostu sentezi için biyo-atıkların kullanımının araştırması açısından da dikkat çekicidir. (Ahmad ve diğerleri, 2019).

Güncel bir çalışmada ise Ag nanoparçacıkları 100 µg/ml'lik bir konsantrasyonda MCF-7 hücrelerinde %40'lık bir sitotoksikite oranı sergilemiş ve Vero hücreleri (normal hücre modeli) üzerinde ise neredeyse hiç sitotoksik etkisi olmamıştır. Akridin oranj, eozin ve hematoksilen kullanılarak analiz edilen fenotipik apoptotik (programlanmış hücre ölümü) değişikliklerle ilgili olarak, Ag nanoparçacıkları MCF-7 hücrelerinde apoptoz ve vakuol dejenerasyonunun yanı sıra nekrotik hücrelerin ortaya çıkmasına neden olurken, normal hücre hattı Vero'da, herhangi bir fenotipik apoptotik değişikliğe neden olmamıştır. (Sangour ve diğerleri, 2021).

Tüm bu araştırmalar göz önüne alındığında, Ag nanoparçacıklarının anti-kanser aktivitesinden bahsetmek mümkün olabilir. Tez çalışmasında elde edilen MTT testi sonuçlarına göre de üretilen malzemeler tüm konsantrasyonlarda kontrole göre hücre canlılığında önemli bir azalışa neden olmuştur. Buradan hareketle söz konusu sonuçlar, üretilen malzemenin bilinen bir kanser ilacı için, ilaç taşıyıcı sistem olarak düşünülebilmesinin önünü açmaktadır. Bu amaçla öncelikle üretilen malzemenin normal (kanser olmayan) hücre hatlarında da sitotoksitesinin araştırılması ve ileri çalışmaların yapılması önerilmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında ilk olarak çevre dostu, basit ve hızlı üretilebilen, antibakteriyel özellik gösteren kaplamalar hazırlanması amaçlanmıştır. Petrol kaynaklarının kısıtlı olması, ayrıca bunların çevre kirliliği oluşturmaları nedeni ile kaplamalar hazırlanırken, doğada en çok bulunan doğal polimer olan selüloz seçilmiştir.

Çözücü kullanımını en aza indiren, üç dakika gibi kısa sürede hazırlanarak enerji tasarrufuna olanak sağlayan, akrilat grubu içeren monomerlere kolaylıkla uygulanabilen, UV ışınlarıyla kürleme tiyol-en klik sistemi bu kaplamaların hazırlanmasında kullanılmıştır.

Çalışmada ilk olarak hidroksi etil selüloz polimerine akrilat fonksiyoneli izosiyanato etil metakrilat ile reaksiyonu sonucu kazandırılmış, daha sonra tiyol fonksiyoneliğine sahip monomer pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropionat) ve fotobaşlatıcı varlığında UV ışınları ile tiyol-en klik reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. (Ag nanoparçacığı içermeyen kontrol grubu, Cm-Ag0 formülasyonu).

Sentezlenen akrilat fonksiyoneli selülozun fonksiyonel grup analizi ATR-FTIR ile araştırılmış ve hidroksi etil selülozun yapısında bulunmayan akrilat fonksiyoneliğinden kaynaklanan C=O ve C=C titreşimlerine ait piklere modifikasyon sonrası rastlanılmıştır. Hidroksi etil selülozun başarı ile sentezlendiği görülmüştür.

Daha sonra Ag nanoparçacıkları sentezlenmiş ve (3-Merkaptopropil)trimetoksisilan (MPTS) ve 3-(Trimetoksisilil) propil akrilat (APTMS) ile hazırlanan organosilan bileşiği ile reaksiyona sokularak akrilat fonksiyoneliği kazandırılmıştır. Yüzey modifikasyonu, Ag nanoparçacıkların, polimerik matrise daha homojen dağılmasına ve polimerik matrise UV ışınları varlığında kovalent olarak güçlü etkileşimlerle bağlanmasına neden olur.

Sentezlenen akrilat fonksiyoneli Ag nanoparçacıkların fonksiyonel grup analizi ATR-FTIR ile araştırılmış ve Ag nanoparçacıkların spektrumu ile karşılaştırıldığında Si-O-Si, Si-OH bağlarına ve akrilat gruplarına ait titreşim bantlarının varlığı hidrolize edilmiş MPTS ve APTMS'nin kovalent bağ ile Ag nanoparçacık yüzeyine bağlandığını göstermiştir.

Sentezlenen akrilat modifiye edilen gümüş nanoparçacıkları hidroksi etil selüloz/pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropionat) matrise farklı oranlarda eklenmiştir (% 0, 20, 40, 60). UV ışınları altında 3 dakika kürlenerek dört farklı antibakteriyel kaplama (Cm-Ag0, Cm-Ag20, Cm-Ag40, Cm-Ag60) hazırlanmıştır.

Sentezlenen Ag nanoparçacıkları için ortalama tanecik boyutu DLS ile $6,2 \pm 0,6$ nm olarak ölçülmüştür. Akrilat modifikasyonundan sonra Ag nanoparçacıkları için ortalama tanecik boyutu $27,8 \pm 0,4$ nm olarak ölçülmüştür.

Hazırlanan kaplamaların morfolojik özellikleri SEM ve elementel kompozisyonları SEM-EDAX ile karakterize edilmiştir. SEM görüntüleri Ag nanoparçacıklarının kaplama yüzeyine homojen olarak dağıldığını göstermiştir. EDAX sonuçlarına bakıldığında, Cm-Ag0 kontrol kaplamasında beklendiği gibi C, N, S ve O elementlerinin varlığı görülmektedir. Diğer Cm-Ag20, Cm-Ag40 ve Cm-Ag60 akrilat modifikasyonu yapılan Ag nanoparçacıkları içeren antibakteriyel kaplamalarda bu elementlerden farklı olarak Ag ve Si elementlerine rastlanılmıştır. Kaplamaya eklenen akrilat modifikasyonu yapılan Ag nanoparçacık konsantrasyonu arttıkça kompozisyonlardaki Ag ve Si elementlerinin % miktarının arttığı görülmektedir. Bu durum modifikasyonun başarı ile gerçekleştiğini ispatlamaktadır.

Hazırlanan antibakteriyel kaplamaların termal özellikleri TGA ile azot atmosferinde karakterize edilmiştir. TGA eğrilerinden, antibakteriyel kaplamaların termal dayanımının yüksek olduğu söylenebilir. Hazırlanan antibakteriyel kaplamaların Cm-Ag0, Cm-Ag20, Cm-Ag40 ve Cm-Ag60 maksimum bozunma sıcaklıkları sırasıyla 178/402, 190/428, 241/433, 241/431°C olarak ölçülmüştür. Yüzeyi organosilan bileşikleriyle modifiye edilen Ag nanoparçacıklarının eklenmesinin termal stabilitede iyileşme olduğunu gösteren daha yüksek bir sıcaklığa kaydığı görüldü, buradan Ag içeren kaplamaların termal dayanımının daha yüksek olduğu söylenebilir. Fakat modifiye edilmiş olan gümüş nanoparçacıkların miktarındaki artışın termal kararlılığa önemli bir etki göstermediği sonucuna varabiliriz.

Antibakteriyel kaplamaların antibakteriyel etkisi, disk difüzyon testi ile değerlendirilmiştir. Antibakteriyel etki, oluşan inhibisyon zonunun çapı ile doğru orantılı olarak hesaplanmıştır. Cm-Ag0 kontrol kaplama formülasyonu *E. coli*, *P. aeruginosa* ve *S. aureus* için inhibisyon zonu oluşturmamıştır. Formülasyonlardaki artan yüzey modifikasyonu

gerçekleştirilmiş olan Ag nanoparçacıkların miktarının bakterilere karşı inhibisyon alanını arttırdığı görülmektedir. Modifiye Ag içeriği ağırlıkça %20, %40 ve %60 olan formülasyonların *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı inhibisyon zonları sırasıyla $10 \pm 1,41$, $14 \pm 1,41$ ve $16,5 \pm 0,70$ mm olarak ölçülmüştür. Modifiye Ag içeriği ağırlıkça %20, %40 ve %60 olan formülasyonların *E. Coli* bakterisine karşı inhibisyon zonları $13 \pm 2,83$, 16 ± 0 ve $16 \pm 1,41$ mm olarak ölçülmüştür. Son olarak modifiye Ag içeriği ağırlıkça %20, %40 ve %60 olan formülasyonların *P. aeruginosa* bakterisine karşı inhibisyon zonları $11,5 \pm 2,12$, $14,5 \pm 0,70$ ve $16,5 \pm 2,12$ mm olarak ölçülmüştür. Hazırlanan tüm kaplamaların *E. coli*, *P. aeruginosa* ve *S. Aureus* bakterilerine karşı iyi antibakteriyel özellik gösterdiği söylenebilir.

Hazırlanan antibakteriyel kaplamaların yüzeyi akrilat grupları ile modifiye edilen Ag nanoparçacıklarının kaplama formülasyonunda konsantrasyon miktarının artmasıyla % hücre canlılığının da arttığı görülmüştür. Fakat yapılan çalışmalar test edilen malzemelerin insan kanser hücre hatlarına karşı doza bağlı olacak şekilde seçici olarak toksite yaratabileceğini belirtmektedir. Farklı bir kanser hücresi çalışmasında, tez kapsamında hazırlanan kaplamaların daha farklı % hücre canlılık değeri gösterebileceği düşünülmektedir. Tez çalışmasında elde edilen MTT testi sonuçlarına göre de üretilen malzemeler tüm konsantrasyonlarda kontrole göre hücre canlılığında önemli bir azalışa neden olmuştur. Fakat Ag nanoparçacıkların anti-kanser aktivitesinden bahsetmek mümkündür. Buradan hareketle söz konusu sonuçlar, üretilen malzemenin bilinen bir kanser ilacı için, ilaç taşıyıcı sistem olarak düşünülebilmesinin önünü açmaktadır.

KAYNAKLAR

- Ahmad, N., Sharma, A. K., Sharma, S., Khan, I., Sharma, D. K., Shamsi, A. and Seervi, M. (2019). Biosynthesized composites of Au-Ag nanoparticles using Trapa peel extract induced ROS-mediated p53 independent apoptosis in cancer cells, *Drug and chemical toxicology*, 42(1), 43-53.
- Akbarian, M., Olya, M. E., Ataefard, M. and Mahdavian, M. (2012). The influence of nanosilver on thermal and antibacterial properties of a 2 K waterborne polyurethane coating, *Prog. Org. Coatings*, (75), 344–348.
- Ali, A., Haq, I. U., Akhtar, J., Sher, M., Ahmed, N. and Zia, M. (2016). Synthesis of Ag-NPs impregnated cellulose composite material: its possible role in wound healing and photocatalysis, *IET Nanobiotechnology*, Volume 11, Issue 4 p. 477-484.
- Arsu, N., Reetz, I., Yagci, Y. and Mishra, M. K. (2009). Photoinitiated Radical Vinyl Polymerization in *Handbook of Vinyl Polymers, Process, and Technology*, Boca Raton, FL.
- Arsu, N., Reetz, I., Yağcı, Y. and Mishra, M. K. (2007). *Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization and Technology*, Photoinitiated Radical Vinyl Polymerization, (8), 142-171.
- Aydın, M., Arsu, N., and Yağcı, Y. (2003). Thioxanthone Acetic Acid Derivatives as Photoinitiators for Free Radical Polymerization, *Macromolecular Rapid Communications*, (24), 718-723.
- Bahl, A., Bahl, B. and Tuli, G. (2012). *Essentials of Physical Chemistry*. S. Chand.
- Birtane, H., Şen, F., Bozdağ, B. and Kahraman, M. V. (2020). Antibacterial UV-photocured acrylic coatings containing quaternary ammonium salt. *Polym Bull.* <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03287-0>.
- Bozkaya, Y. (2015). Anadolu Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Birimleri, Nanoteknoloji Bilim Dalı Nanoteknoloji Bilim Dalı, Nanoteknolojiler Sunumu
- Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J. and Whyman, R. (1994). Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (7), 801-802.
- Buchholz, K., Warn, S., Skeries, B., Wick, S. and Yaacoub, E. J. (1996). *Carbohydrates as Organic Raw Materials III*, pp. 155–168
- Chandraker, K., Vaishnav, S. K., Nagwanshi, R. and Satnam, M. L. (2015). Radical Scavenging Efficacy of Thiol Capped Silver Nanoparticles, *Journal of Chemical Sciences*, (127), pages2183–2191
- Chen, Q. Y., Xiao, S. L., Shi, S. Q. and Cai, L. P. (2020). A One-Pot Synthesis and Characterization of Antibacterial Silver Nanoparticle–Cellulose Film, *Polymers* 2020, 12(2), 440; <https://doi.org/10.3390/polym12020440>

- Chong, K. P. (2004). Nanoscience and engineering in mechanics and materials, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, (65), 1501-1506.
- Cloutier, M., Mantovani, D. and Rosei, F. (2015). Antibacterial Coatings. Challenges, Perspectives, and Opportunities, *Trends in Biotechnology*, 33(11): 637-657.
- Comittee for the Review of the National Nanotechnology Initiative(Author) (2002). Small Wonders, Endless Frontiers: A Review of the National Nanotechnology Initiative, February 10, 2006 National Academy Press, Washington, <http://site.ebrary.com/lib/deulibrary/Doc?id=10051683&ppg>.
- Corrales, T., Catalina, F., Peinado, C., Allen, N. S., Rufs, A. M., Buenoc, C. and Encinas M. V. (2002). *Polymer*, (43), 4591–4597.
- Credou, J. and Berthelot, T. (2014). Cellulose: From Biocompatible To Bioactive Material, *Journal of Materials Chemistry B*, (2), 4767–4788.
- Das, S., Bandyopadhyay, K. and Ghosh, M.M. (2021). Effect of stabilizer concentration on the size of silver nanoparticles synthesized through chemical route, *Inorganic Chemistry Communications*, (123), 108319
- Davidson, R. S. (1999). Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing, SITA Technology Ltd., London.
- Decker, C. and Moussa, K. (1993). Recent Advances in Uv-Curing Chemistry. *Journal of Coatings Technology*, 65(819), 49-57.
- Dietliker, K. (1991). Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings.
- Dong, F. and Li, S. (2018). Wound Dressings Based on Chitosan-Dialdehyde Cellulose Nanocrystals-Silver Nanoparticles: Mechanical Strength, Antibacterial Activity and Cytotoxicity. *Polymers*, 10(6), 673; <https://doi.org/10.3390/polym10060673>
- Drobny, J. G. (2003). Radiation Technology for Polymers, CRC Press LLC.
- Dufour, A. P., Tanifiata, T., Skelhorne, G. G., Knight and R. E. (1991). Chemistry&Technology of Uv&Eb Formulation for Coatings, Inks&Paints. SITA Technology England.
- Durmaz, E. N. and Zeynep Çulfaz-Emecen, P. (2018). Cellulose-based membrane sviaphasein versionusing [EMIM]OAc-DMSO mixtures as solvent. *Chemical Engineering Science*, (178), 93-103.
- Effati, E. and Pourabbas, B. (2012). One-pot synthesis of sub-50 nm vinyl- and acrylate-modified silica nanoparticles, *Powder Technology*, (219), 276-283
- El-Sayed, N. S., Awad, H., El-Sayed, G. M., Nagieb, Z. A. and Kamel, S. (2020). Synthesis and characterization of biocompatible hydrogel based on hydroxyethyl cellulose-g-poly(hydroxyethyl methacrylate). *Polymer Bulletin*, (77), pages6333–6347.

- Erem, A. D. ve Özcan, G. (2013). Polimer esaslı nanokompozitler ve tekstil uygulamaları, *Tekstil ve Mühendis*, (20)89: 36-47.
- Fawal, G. F. E., Abu-Serie, M. M., Hassan, M. A. and Elnouby, M. S. (2018). Hydroxyethyl cellulose hydrogel for wound dressing: Fabrication, characterization and in vitro evaluation, *International Journal of Biological Macromolecules*, (111), Pages 649-659.
- Feldheim, D. L. and Foss, C. A. (2002). *Metal Nanoparticles, synthesis, characterization and applications*, Marcel Dekker Inc. New York, USA.
- Ferris, R. (2014). *Process Engineering of Nanotechnology*. <https://www.emersonprocessxperts.com/2014/01/process-engineering-of-nanotechnology/>, Erişim Tarihi: 08.11.2016.
- Ghazizadeh, A., Haddadi, S. A. and Mahdavian, M. (2016). The effect of sol–gel surface modified silver nanoparticles on the protective properties of the epoxy coating, *RSC Advances*, (6), 18996-19006
- Goldstain, A. (1997). *Handbook of Nanophase Materials*, Marcel Dekker Inc, New York.
- Goodman, R. P. (2005). Rapid chirallasembly of rigid DNA building blocks for molecular nanofabrication. *Science*. 310 (5754). ss. 1661-1665.
- Griesbau, K. (1970). Problems and possibilities of free-radicaladdition of thiol stounsaturated compounds. *Angewandte Chemie-International Edition*, (9), 273-287.
- Guozhong, C. (2004). *Nanostructures and Nanomaterials*, February 13, 2006, World Scientific Publishing Company Inc., Singapore.
- Heinamaki, J. T., Iraizoz, C. A., Nordstrom, A. J. and Yliruusi, J. K. (1994). Comparative evaluation of ammoniated aqueous and organic-solvent-based cellulose ester enteric coating systems: a study on free films. *International Journal of Pharmaceutics*, (109), 9-16.
- Hinck, J. F., Casabier, R. L. and Hamilton, J. K. (1985). Dissolving Pulp Manufacture, in: *Pulp and Paper Manufacture Vol. 4, Sulfite Science & Tech.*, Joint Textbook Commitee of Paper Industry, Atlanta.
- Hosseinioust, Z., Basenet, M., Van de Ven, T. G. and Tufenkji, N. (2016). One-pot green synthesis of anisotropic silver nanoparticles. *Environ. Sci. Nano*, (3), 1259–1264.
- Hsueh, Y. H., Lin, K. S., Ke, W. J., Hsieh, C. T., Chiang, C. L., Tzou, D. Y. and Liu S. T. (2015). The Antimicrobial Properties of Silver Nanoparticles in *Bacillus subtilis* Are Mediated by Released Ag⁺ Ions, *Plos One*, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0144306>
- Ioan, S., Grigorescu, G. and Stanciu, A. (2000). Specific Refractive Index Increments of Polyurethane / Polydimethylsiloxane Segmented Copolymers. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 395(5), 807-815.

- İnternet: Marubeni. (b.t) URL: <http://www.marubeni-sunnyvale.com/antibacterial.html>,
Son Erişim Tarihi: 5 Mart 2011
- Jackson, D. and Close, L. G. (2004). US Patent 6,797,278 B2.
- Kawashita, M., Tsuneyama, S., Miyaji, F., Kokubo, T., Kozuka, H., Yamamoto, K. (2000). Biomaterials, (21), 393-398.
- Kester, J. J. and Fennema, O. R. (1986). Edible Films and Coatings, Food Technology, 40(12): 47-59.
- Khalkho, B. R., Kurrey, R., Deb, M. K., Shrivastava, K., Thakur, S. S., Pervez, S. and Jain, V. K. (2020). L-cysteine modified silver nanoparticles for selective and sensitive colorimetric detection of vitamin B1 in food and water samples, Heliyon, Volume 6, Issue 2, e03423
- Kırcı, H., Ateş, S. ve Akgül, M., (2001). Selüloz Türevleri ve Kullanım Yerleri, Fen ve Mühendislik Dergisi, 4(2): 119-130.
- Koç, A., Zıba, C. A., Akarsu, S. ve Orhan, B. (2016). Tekstil Atıklarından Selüloz Eldesi, Metil Selüloz Sentezi, Karakterizasyonu ve Çimento Pastasında Kullanımı, KSU Mühendislik Bilimleri Dergisi, 19(3): 115-123.
- Kora, A. J., Sashidhar, R. and Arunachalam, J. (2012). Kora, D. A. J. Aqueous extract of gum olibanum (*Boswellia serrata*): A reductant and stabilizer for the biosynthesis of antibacterial silver nanoparticles. Process. Biochem, (47), 1516–1520.
- Kuppusamy, P., Ichwan, S. J., Al-Zikri, P. N. H., Suriyah, W. H., Soundharajan, I., Govindan, N. and Yusoff, M. M. (2016). In vitro anticancer activity of Au, Ag nanoparticles synthesized using *Commelina nudiflora* L. aqueous extract against HCT-116 colon cancer cells. Biological trace element research, 173(2), 297-305.
- Kurt, W. E. S. P., Ahmed, M. A., Joseph, R. P., Juvinch R. V., Dinesh, G., and Jixin, C. (2018). Kinetic Model under Light-Limited Condition for Photoinitiated Thiol–Ene Coupling Reactions. ACS Omega 2018, (3), 14327–14332.
- Limaye, M. V., Gupta, V., Singh, S. B., Paik, G. R. and Singh, P. (2019). Antimicrobial Activity of Composite Consisting of Cellulose Nanofibers and Silver Nanoparticles, Chemistry Select, 4(41): 12164-12169.
- Liveri, V. T. (2006). Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems. New York, Springer Science+Business Media, Inc.
- Mahlıg, B., Fiedler, D. and Bottcher, H. (2004). Antimicrobial Sol–Gel Coatings Journal of Sol-Gel Science and Technology, (32), 219–222.
- Miller, J. C. (2004). Serrato R, Represas- Cardenas J. M. and Kundahl, G, The Hand book of Nanotechnology, John Wiley&Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

- Mishra, M. K. and Yagci, Y. (1998). Handbook of Radical Vinyl Polymerization, Marcel Decker, N.Y. 149-203.
- Morones, J. R., Elechiguerra, J. L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J. B., Ramírez, J. T. and Miguel Jose Yacaman. (2005). The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology*, (16), Number 10.
- Nagarajan, R. (2008). Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology Eds: R. Nagarajan, T. Alan Hatton, Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization, Acs Symposium Series 996.
- Nguyen, T. N. and West, J. L. (2002). Photopolymerizable hydrogels for tissue engineering applications, *Biomaterials*, (23), 4307-14.
- Nguyen, S. H., Webb, H. K., Crawford, R. J. and Ivanova, E. P. (2015). Natural Antibacterial Surfaces. *Antibacterial Surfaces*, (2), 9-26.
- O'Hara, K. (1985). Liquid Resin Systems for Uv Curing- a Review. *Journal of Polymer Paint Color*, 175(4141): 254-270.
- Odian, G. (1981). Principles of Polymerization, Wiley-Interscience Pres.
- Palimi, M. J., Rostami, M., Mahdavian, M. and Ramezanzadeh B. (2014). Surface modification of Cr₂O₃ nanoparticles with 3-amino propyl trimethoxy silane (APTMS). Part 1: Studying the mechanical properties of polyurethane/Cr₂O₃ nanocomposites, *Prog. Org. Coatings*, (77), 1663–1673.
- Pappas, S. P. (1978). *UvCuring: Science and Technology*, 2th ed. Technology Marketing Corporation, Pub. Division, California, USA.
- Pavia, D. L. (2009). Introduction to spectroscopy, <http://CengageBrain.com> Search PubMed.
- Pham, V. T. H., Bhadra C. M., Truong, V. K., Crawford, R. J. and Ivanova, E. P. (2015). Designing Antibacterial Surfaces for Biomedical Implants. *Antibacterial Surfaces*, (6), 89-112.
- Poor, M. H. S., Khatami, M., Azizi, H. and Abazari, Y. (2017). Cytotoxic activity of biosynthesized Ag nanoparticles by *Plantago major* towards a human breast cancer cell line. *Rendiconti Lincei*, 28(4): 693-699.
- Prabhu, D. M. and Li, W. (2015). The most abundant natural resource: cellulose and its derivatives and their applications, pp. 3-15. In: *Cellulose and Cellulose Derivatives Synthesis, Modification and Applications* (Eds: Mondal, I.). Nova Science Publishers, New York.
- Rajoriya, P. (2017). Green synthesis of silver nanoparticles, their characterization and antimicrobial potential, PhD Thesis, Sam Higginbottom University of Agriculture, Technology & Sciences, Allahabad, India. ID: 11PHBT108.

- Rao, C. N. R., Müller, A. and Cheetham, A. K. (2005). The Chemistry of Nanomaterials V. 1, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim.
- Ray, S. S. (2006). Rheology of polymer/Layered Silicate Nanocomposites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 12(6): 811-842.
- Rybny, C. B. (1978). New Developments in Uv Curable Coating Technology. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, (61), 179-188.
- Sangour, M. H., Ali, I. M., Atwan, Z. W., & Al Ali, A. A. A. L. A. (2021). Effect of Ag nanoparticles on viability of MCF-7 and Vero cell lines and gene expression of apoptotic genes. *Egyptian Journal of Medical Human Genetics*, 22(1): 1-11.
- Schmid, G. (2004). Nanoparticles from theories to application, Wiley, Weinheim, Germany.
- Schmidle, C. J. (1978). Ultraviolet Curable Flexible Coatings. *Journal of Coated Fabrics*, 8(1): 10-20.
- Solomon, D. and Moad, G. (1995). The Chemistry of Free Radical Polymerization, Elsevier Science.
- Solyman, S. M., Darwish, M. S. A. and Yoon, J. (2020). Catalytic Activity of Hybrid Iron Oxide Silver Nanoparticles in Methyl Methacrylate Polymerization, *Catalysts* 2020, 10(4): 422, <https://doi.org/10.3390/catal10040422>
- Song, L., Chen, J., Bian, Y., Zhu, L., Zhou, Y., Xiang, Y. and Xia, D. (2015). J. Porous Mater., (22), 379–385 CrossRef CAS.
- Stowe, F. S. (1983). Speciality Reactive Monomers for Rc Coatings. *Modern Paint and Coatings*, (72), 43-47.
- Suryanarayana, C. and Koch, C. C. (1999). “Non-Equilibrium Processing of Materials”, January 20, 2006, Elsevier Science, New York, USA.
- Temel, G. and Arsu, N. (2009). One-pot synthesis of water soluble polymeric photoinitiator via thioxanthone and sulfonation process, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, (202), 63-66.
- Temel, G., Arsu, N. and Yagci, Y. (2006). Polymeric Side Chain Thioxanthone Photoinitiator for Free Radical Polymerization, *Polymer Bulletin*, (57), 51-56.
- Uddin, M. K., Khan, M. A., Ali and K. M. I. (1996). Development of Polymer Film sand Its Application on Leather Surfaces. *Journal of Applied Polymer Science*, 60(6): 887-895.
- Uslu, R. (2017). Fotosensitizör Boyar Madde İçerikli Görünür Işıktaki Uzun Süreli Etkili Antibakteriyel Kaplamaların Elde Edilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya.

- Van der Ende, A., Croce, T., Hamilton, S., Sathiyakumar, V. and Harth, E. (2009). Tailored polyester nanoparticles: Post-modification with dendritic trans porter and targeting units via reductive amination and thiol-ene chemistry, *Soft Matter*, (5), 1417-1425.
- Vrancken, A. (1984). Radiation Curing in the Eighties. *Journal of the Oil & Colour Chemists Association*, 678(5): 118-126.
- Xia, X., Zeng, J., Moran, C. H. and Xia, Y. (2012). Recent developments in shape-controlled synthesis of silver nanocrystals. *J. Phys. Chem. C*, (116), 21647–21656.
- Xu, Q., Jin, L., Wang, Y., Chen, H. and Qin, M. (2019). Synthesis of silver nanoparticles using dialdehyde cellulose nanocrystal as a multi-functional agent and application to antibacterial paper. *Cellulose*, (26), pages 1309–1321.
- Yagci, Y., Jockusch, S., and Turro, N. J. (2010). Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges and Opportunities, *Macromolecules*, (43), 6245-6260.
- Yannas, IV. (2004). Classes of materials used in medicine: natural materials, in: *Biomaterials Science ± An introduction to materials in medicine*, Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lemons J (eds), California, Elsevier Academic Press.
- Yuan, Y. G., Peng, Q. L. and Gurunathan, S. (2017). Effects of silver nanoparticles on multiple drug-resistant strains of *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa* from mastitis-infected goats: an alternative approach for antimicrobial therapy. *Int J Mol Sci*, 18(3): 569.
- Zhaoqing, L., Jizhen, H., Songfeng, E., Jiaoyang, L., Lianmeng, S., Cheng, Y., Fengfeng, J. and Meiyun, Z. (2020). All cellulose composites prepared by hydroxyethyl cellulose and cellulose nanocrystals through the crosslink of polyisocyanate, *Carbohydrate Polymers*, (250), 116919.
- Zhou, Y. and Wang, X. (2010). Study on synergistic effect of new functionalized Ag nanoparticles for intracellular drug uptake in cancer cells. *Nano Biomed Eng*, (2), 211-7.

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Yusuf ÖZDEMİR

Bilimsel Faaliyetler (Yayınlar, Bildiriler, Katıldığı Projeler)

- 1) Özdemir, Y., Birtane, H. ve Çiğil, A.B. (2021). Selülozik yapıda gümüş nanoparçacık içeren antibakteriyel kaplama hazırlanması ve karakterizasyonu, 3rd International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology, syf:47

