



**YAN DALDA FLOR İÇEREN METAKRİLAT
POLİMERLERİNİN HİDROTERMAL YÖNTEMLE
NANOKOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve SİVRİER

Danışman

Prof. Dr. İbrahim EROL

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran 2023

Bu tez çalışması 22.FEN.BİL. 33 numaralı proje ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YAN DALDA FLOR İÇEREN METAKRİLAT POLİMERLERİNİN
HİDROTERMAL YÖNTEMLE NANOKOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI

Merve SİVRİER

Danışman

Prof. Dr. İbrahim EROL

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran 2023

TEZ ONAY SAYFASI

Merve SİVRİER tarafından hazırlanan “Yan Dalda Flor İçeren Metakrilat Polimerlerinin Hidrotermal Yöntemle Nanokompozitlerinin Hazırlanması” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 23 / 06 / 2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. İbrahim EROL

Başkan : Prof. Dr. Rahmi KASIMOĞULLARI
Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi

İmza

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

İmza

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

İmza

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

.....
Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

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

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

beyan ederim.

23 / 06/ 2023

İmza

Merve SİVRİER

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YAN DALDA FLOR İÇEREN METAKRİLAT POLİMERLERİNİN HİDROTHERMAL YÖNTEMLE NANOKOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI

Merve SİVRİER

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim EROL

Bu tez çalışmasında, yeni sentezlenen bir metakrilat polimeri (PFAEMA) ve bir biyopolimer olan sodyum karboksilmetil selüloz karışımı hidrotermal yöntemle hazırlanmıştır. *Hypericum perforatum* ekstraktından farklı ağırlık oranlarında (%3, %5 ve %7) biyosentezlenmiş gümüş nanopartikülleri (Ag NP) hidrotermal yöntemle PFAEMA-NaCMC karışımına eklenerek üç yeni PFAEMA-NaCMC/Ag biyonanokompoziti üretilmiştir. PFAEMA monomeri ve homopolimeri FTIR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri ile karakterize edilmiştir. Nanokompozitlerin yüzey morfolojileri XRD, SEM ve EDX analizleri ile belirlenmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA) ile hazırlanan malzemelerin termal özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen malzemelerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı ile belirlenmiştir. PFAEMA-NaCMC, Ag NP'lerin ve nanokompozitlerin *E. coli*, *S. Aureus* ve *K. pneumoniae* bakterileri ve *C. albicans* mayasına karşı antimikrobiyal etkisi araştırılmıştır. Ayrıca PFAEMA-NaCMC/Ag nanokompozitlerin toplam antioksidan ve oksidan kapasitelerinin Ag NP dozuna bağlı artışı belirlenmiştir.

2023, xi + 80 sayfa

Anahtar Kelimeler: Hidrotermal, Nanokompozit, Nanopartikül, Floro metakrilat.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

PREPARATION OF NANOCOMPOSITES OF FLUORINE-CONTAINING METHACRYLATE POLYMERS BY HYDROTHERMAL METHOD

Merve SİVRİER

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Kimya

Supervisor: Prof. İbrahim EROL

In this thesis, a newly synthesized methacrylate polymer (PFAEMA) and a biopolymer sodium carboxymethyl cellulose mixture was prepared by hydrothermal method. Three new PFAEMA-NaCMC/Ag bionanocomposites were produced by adding biosynthesized silver nanoparticles (Ag NP) from *Hypericum perforatum* extract at different weight ratios (3%, 5% and 7%) to the PFAEMA-NaCMC mixture by hydrothermal method. PFAEMA monomer and homopolymer were characterized by FTIR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR techniques. Surface morphologies of nanocomposites were determined by XRD, SEM and EDX analysis. The thermal properties of the materials prepared by thermogravimetric analysis (TGA) were investigated. The glass transition temperatures (T_g) of the synthesized materials were determined by differential scanning calorimetry (DSC). The antimicrobial effect of PFAEMA-NaCMC, Ag NPs and nanocomposites against *E. coli*, *S. Aureus* and *K. pneumoniae* bacteria and *C. albicans* yeast was investigated. In addition, the increase in total antioxidant and oxidant capacities of PFAEMA-NaCMC/Ag nanocomposites depending on Ag NP dose was determined.

2023, xi + 80 pages

Keywords: Hydrothermal, Nanocomposite, Nanoparticle, Fluoro methacrylate.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamda bana yol gösteren, tez yazımında yönlendirmelerde bulunan, deneysel çalışmaların yorumlanması, değerlendirilmesi ve aşamaların takip edilmesi konusunda yardımını esirgemeyen ve bu öğrenim sürecimde bana büyük katkıda bulunan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. İbrahim EROL hocama, deneysel çalışmalarımda yardımını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ömer HAZMAN hocama her konuda bana destek olan önerilerde bulunan yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme sonsuz teşekkür ederim.

Merve SİVRİER
Afyonkarahisar 2023

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ.....	2
2.1 Polimerler	2
2.1.1 Polimerlerin Özellikleri.....	2
2.1.2 Polimerlerin Elde Edilişlerine Göre Sınıflandırılması.....	3
2.1.3 Biyopolimer.....	5
2.1.3.1 Karboksi Metil Selüloz (CMC).....	6
2.1.4 Radikalik Katılma Polimerizasyonu.....	9
2.1.4.1 Çözelti Polimerizasyonu.....	12
2.1.5 Polimer Nanokompozit.....	13
2.1.5.1 Taşıyıcı Matriksi Polimer Blend Olan Nanokompozitler	17
2.2 Nanopartikül.....	19
2.2.1 Ag (gümüş) Nanopartiküllerin Biyosentezi	20
2.3 Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	24
2.3.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	25
2.3.2 Termal Gravimetrik Analiz (TGA).....	25
2.4 Malzemelerin Biyolojik Özelliklerinin İncelenmesinde Kullanılan Yöntemler.....	26
2.4.1 Antimikrobiyal Aktiviteyi Belirleme Yöntemleri.....	26
2.4.1.1 Disk Difüzyon Yöntemi.....	26
2.4.2 Antioksidan Aktivitenin Belirlenmesi.....	26
2.4.3 Oksidan Aktivitenin Belirlenmesi.....	27
2.5 <i>Hypericum perforatum</i> (Sarı Kantaron).....	27

2.6 Hidrotermal Yöntem.....	28
2.7 CMC/Ag İçeren Nanokompozit Literatür Çalışmaları.....	29
2.8 Tez Çalışmasının Önemi.....	35
3. MATERYAL ve METOT	36
3.1 Materyal.....	36
3.1.1 Kullanılan Malzemeler.....	36
3.1.2 Kullanılan Cihazlar.....	36
3.1.3 Kullanılan Kimyasallar.....	36
3.2 Ag NP'lerin <i>Hypericum Perforatum</i> Sulu Ekstraktından Sentezi.....	37
3.3 2-okso-2-(Pentafloroanilin)-etil- 2-Metil-2-Enoat (FAEMA) Sentezi.....	38
3.3.1 FAEMA'nın Polimerizasyonu.....	39
3.3.2 PFAEMA-NaCMC Blendin Hazırlanması.....	40
3.3.3 PFAEMA-NaCMC/Ag Nanokompozitlerinin Hazırlanması.....	41
3.4 Malzemelerin Biyolojik Özellikleri.....	42
3.4.1 Antimikrobiyal Aktivite.....	42
3.4.2 Toplam Antioksidan Kapasitesinin (TAC) Tayini ve Toplam Oksidatif Kapasite (TOC) Seviyeleri.....	42
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	44
4.1 Ag NP'lerin Karakterizasyonu.....	44
4.2 FAEMA Karakterizasyonu.....	48
4.2.1 FTIR Spektrumu.....	48
4.2.2 ¹ H ve ¹³ C-NMR Spektrumu	48
4.3 PFAEMA'nın Karakterizasyonu.....	50
4.3.1 FTIR Spektrumu.....	50
4.3.2 ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumu.....	50
4.4 PFAEMA-NaCMC/Ag NP Nanokompozitlerin Karakterizasyonu.....	51
4.4.1 FTIR Spektrumu.....	51
4.4.2 XRD Analizi.....	52
4.4.3 SEM Analizi.....	53
4.4.4 EDX Analizi.....	56
4.4.5 TGA Analizi.....	58
4.4.6 DSC Analizi.....	60

4.5 Çalışmada Kullanılan Malzemelerin Antimikrobiyal Aktivitelerin Belirlenmesi.....	62
4.5.1 Toplam Antioksidan Kapasitesinin (TAC) Tayini ve Toplam Oksidatif Kapasite (TOC) Seviyeleri Değerlendirmesi.....	64
5. SONUÇ.....	68
6. KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	80



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

dH ₂ O	Distile su
g	Gram
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
µg	Mikrogram
µM	Mikromolar
µL	Mikrolitre
Mm	Milimolar
n	Mol
°C	Santigrat derece
rpm	Dakikadaki devir sayısı

Kısaltmalar

AIBN	Azobisisobütironitril
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EDX	Enerji Dağılımı X-Işını
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
IR	İnfrared spektroskopisi
CMC	Karboksi metil selüloz
NP-Ag	Nanopartikül gümüş
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TAC	Total Antioksidan Kapasitesi
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
TOC	Total Oksidan Kapasitesi
XRD	X- Işınları Difraktometresi
CH ₃ CN	Asetonitril
AgNO ₃	Gümüş nitrat
FAEMA	2-okso-2-(Pentafloroanilin)etil 2-Metil-2-Enoat

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1	Polimerleşme tepkimesi.....	2
Şekil 2.2	Bilinen sentetik polimerler.....	4
Şekil 2.3	Yenilenebilir kaynaklar ile atık sorunun giderildiği geri dönüşüm sistemi.....	6
Şekil 2.4	Karboksi metil selülozun moleküler yapısı.....	7
Şekil 2.5	Başlama reaksiyonu.....	11
Şekil 2.6	AIBN ‘nin bozunma reaksiyonu.....	11
Şekil 2.7	Büyüme tepkimesi.....	11
Şekil 2.8	Sonlanma tepkimesi.....	12
Şekil 2.9	Nanomateriyallerin çeşitli sektörlerle göre dağılımı.....	14
Şekil 2.10	Tanecik takviyeli polimer nanokompozitlerin tipik yapısı.....	15
Şekil 2.11	Bir polimer karışımının blokla uyumlu hale getirilmesinin şematik gösterimi	19
Şekil 2.12	Biyolojik sistemler içeren nanopartiküllerin yeşil sentezi.....	21
Şekil 2.13	Gümüş nanopartikülün yeşil sentezi (Raveendran 2003).....	21
Şekil 2.14	Nanoyapılı gümüş katkılı kompozitlerin sektörlerdeki uygulamaları.....	24
Şekil 2.15	Hypericum perforatum.....	28
Şekil 2.16	Hidrotermal sistem.....	29
Şekil 3.1	Hypericum perforatum sulu ekstraktı.....	37
Şekil 3.2	İlk Hypericum perforatum çözeltisinden Ag NP'leri içeren son çözeltiye renk değişimi.....	38
Şekil 3.3	FAEMA Sentezi	39
Şekil 3.4	PFAEMA sentezi.....	40
Şekil 3.5	Nanokompozitlerin hazırlanması.....	41
Şekil 4.1	Ag NP FTIR spektrumu.....	44

Şekil 4.2 Ag NPs XRD sonucu.....	45
Şekil 4.3 Debye-Scherrer denklemi ile 38.10° ve 44.05° tepe noktalarında belirlenen kristal boyutları.....	46
Şekil 4.4 Ag NP SEM görüntüsü.....	47
Şekil 4.5 Ag NP EDX sonucu.....	47
Şekil 4.6 FAEMA FTIR spekturumu.....	48
Şekil 4.7 FAEMA'nın 1H(A) ve 13C-NMR(B) spektrumları.....	49
Şekil 4.8 PFAEMA FTIR spekturumu.....	50
Şekil 4.9 PFAEMA 1H(A) ve 13C-NMR(B) spektrumları.....	51
Şekil 4.10 PFAEMA-NaCMC, Ag NP'ler ve nanokompozitlerin FTIR spektrumları...	52
Şekil 4.11 PFAEMA-CMC karışımının, Ag NP'lerin ve nanokompozitlerin XRD desenleri.....	53
Şekil 4.12 Saf NaCMC (a), PFAEMA (b), PFAEMA-NACMC (c), Ag NP'ler (d), %3 Ag NP'ler (e), %5 Ag NP'ler (f) ve %7'nin SEM görüntüleri Ag NP'ler (g).....	55
Şekil 4.13 Saf PFAEMA(a), NaCMC(b), Ag NPs(c), %3 Ag NPs(d), %5 Ag NPs(e ve %7 Ag NPs(f)'nin EDX sonuçları.....	57
Şekil 4.14 NaCMC, PFAEMA, PFAEMA-NaCMC ve nanokompozitlerin TGA eğrileri.....	59
Şekil 4.15 PFAEMA, NaCMC, PFAEMA-NaCMC ve nanokompozitlerin DSC eğrileri.....	61
Şekil 4.16 Malzemelerin antimikrobiyal aktivitesi.....	62
Şekil 4.17 Malzemelerin antibakteriyel aktivitesi disk difüzyon yöntemi kullanılarak belirlendi. s [1) Ag NP'ler, 2)NaCMC, 3)PFAEMA,4)PFAEMA-NaCMC, 5)%3 Ag NP'ler, 6)%5 Ag NP'ler,7)7 % Ag NP'ler, 8) HP].....	64
Şekil 4.18 Malzemelerin toplam antioksidan (A) ve oksidan seviyeleri (B).....	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4.1 Malzemelerin bazı termal özellikleri.....	59
---	----



1. GİRİŞ

Nanoteknoloji, gözle görülemeyecek boyutlarda yapılan bilim, mühendislik ve teknoloji çalışmalarının bütünüdür. Gelişmeye açık teknolojilerden biridir. Hemen hemen her alanda karşımıza çıkmaktadır. Nanoteknoloji; teknolojik aletlerde, bilim üzerine yapılan çalışmalarda, elektrik-elektronik sanayi, kimya sektöründe, biyoteknoloji ve fizik gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

100 nm'den daha küçük boyuttaki partiküller genel anlamıyla nanopartiküller olarak adlandırılmaktadır. Metalik nanopartiküller (NP) birçok sektörde potansiyel olarak uygulama alanları bulunmaktadır. Gümüş (Ag) NP'ler antikanser, anti mikrobiyal etkiye sahip olduğundan dolayı araştırma çalışmalarında yer almaktadır.

Selüloz, pek çok malzeme yerine kullanılan, çevreye uyumlu bir polisakkarittir. Geniş bir kullanım alanına sahiptir. Sodyum karboksimetil selüloz (NaCMC) yüksek biyoyuumluluğu, biyolojik olarak bozunabilirliği nedeniyle başta gıda, ilaç sanayi olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır.

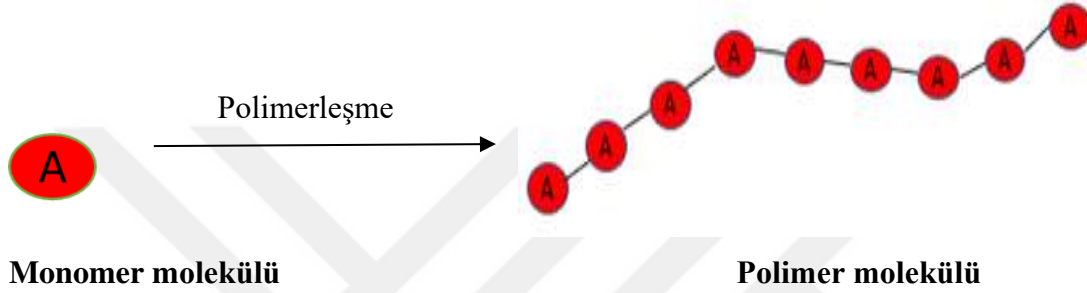
Kompozit malzemeler, farklı yapı ve özellik içeren en az iki malzemenin birbiri içerisinde homojen bir şekilde harmanlanması ile elde edilen, oluşan yeni yapıya çeşitli özellikler katan malzemelerdir. Polimerik nanokompozitler (PNC'ler), paketlenme, ilaç, enerji, malzeme ve imalat gibi birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimere ilave edilen takviye tanecikleri, dolgu maddeleri, nano bileşenler ile daha işlevsel hale gelen nanokompozitler biyoteknoloji, tıp, elektronik gibi birçok alanda uygulanabilir olduğu görülmektedir.

Sunulan bu çalışmada, 'Yan Dalda Flor İçeren Metakrilat Polimerlerinin Hidrotermal Yöntemle Nanokompozitlerinin Hazırlanması' bu hazırlanan malzemelerin termal biyolojik bazı özellikleri incelendi. Tez metninde öncelikle konuyla ilgili literatür bilgileri sonrasında ise çalışmada kullanılan metodoloji verildi. 'Bulgular ve Tartışma' bölümleri birleştirilerek sunuldu. Son olarak elde edilen sonuçlar özetlenerek tez metni sonlandırılmıştır.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Polimerler

Polimerler, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla birleşmesiyle oluşan molekül ağırlığı yüksek uzun zincirli yapıya sahip bileşiklerdir. Şekil 2.1’ de görüldüğü gibi monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleriyle birbirine bağlanarak iri polimer molekülünü oluşturur.



Şekil 2.1 Polimerleşme Tepkimesi.

2.1.1 Polimerlerin Özellikleri

Günümüzde pek çok alanda kullanılan polimerler;

- Hafif olmaları, kolay işlenebilmesi, kimyasal etkilere karşı dayanıklı olması, mekanik dayanımı yüksek olması, termal stabilitesi, yalıtkan olması, düşük maliyetli olması vb. avantajlara sahip özellikleri bulunmaktadır.
- Polimerlerin karakteristik özelliklerine baktığımızda düşük yoğunluğa sahip olması, düşük dayanımlı olması ve yüksek mekanik sönümlene özellikleri gösterebildiği görülmüştür.
- Polimerler, genellikle oda sıcaklıklarında kullanılmaktadırlar.
- Polimerler düşük maliyetli olduğundan dolayı tercih edilmektedir.
- Hafif ve kolay işlenebilir yapıya sahip olması nedeniyle birçok alanda kullanım sağlanmaktadır.
- Teknolojinin birçok alanında polimerler, metallerin yerini almaktadır.
- Isıya karşı dayanıklı olmasından dolayı gıda alanında çoğu zaman tercih

edilmektedir.

- Polimer gruplarında yer alan maddeler, endüstri alanında kullanılan malzemelerin kalitesini artırmaktadır.

2.1.2 Polimerler Elde Edilişlerine Göre Sınıflandırılması

Doğal, sentetik ve yarı sentetik olmak üzere üçe ayrılır.

- **Doğal polimerler**

Doğadaki canlı varlıkların yapısında olan polimerlerdir. Örneğin; nişasta, selüloz, doğal kauçuk vb. biyolojik özelliği barındıran polimerlere biyopolimerler denir. Bitkilerin yapısında bulunan lignin selüloz ile birlikte bitkinin dayanıklılığını artırır. Selüloz kâğıdın ham maddesi olarak kullanılmaktadır.

Doğal polimerlerin bazıları bir araya gelerek farklı yapıları oluşturmaktadır. Biyopolimer olarak bilinen ve yaşamsal faaliyetlerin yürütülmesinde etkili olan proteinler, nükleik asitler (DNA, RNA) ve enzimler doğal polimerler içerisinde yer almaktadır. Karmaşık yapıya sahip molekül ağırlığı yüksek olan bu bileşikler "Makromoleküller " olarak adlandırılmaktadır.

Proteinler: Doğal polimerler olarak bilinen proteinler insan yaşamı için önemli temel bir moleküldür. İnsan vücudunda pek çok fonksiyona sahiptir. Kas, yün, saç, tırnak; protein yapısındaki doğal polimerlerdir.

Selüloz: Bitkisel organizmanın yapısını oluşturan selüloz doğada çokça bulunan bir doğal polimerdir. Pamuk, kumaş, plastik gibi bileşenlerde selüloz bulunur.

- **Sentetik polimerler**

Monomerlerin biraraya gelmesiyle oluşan polimerlerdir. Bunlar, monomerlerden başlayarak endüstride elde edilen polietilen, polipropilen, poliamidler gibi polimerlerdir.

Çok sayıda tekrarlanan ' mer ' veya ' monomer ' denilen basit birimlerden oluşmaktadır. 'Poli ' latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir ' mer ' sözcüğü ile birleşerek moleküllerin adlandırılmasında kullanılmaktadır. Basit bir yapıya sahip olan polietilen sentetik polimere örnek verilebilir. Birçok sentetik polimerin yapımında petrolden yararlanılmaktadır.

İlk sentetik polimer olan bakalit fenol ve formaldehitten sentezlenmiştir. Bakalit endüstriyel uygulamalarda kullanılan bir üründür. Örneğin; prizlerde, vana parçalarında, bıçak, elektrikli aletlerde, araç parçalarında, alet saplarında, düğme gibi kalıplama işlemi ile hazırlanan parçaların yapımında kullanılır. Şekil 2.2’de sentetik polimerlere örnekler gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Bilinen sentetik polimerler.

- **Yarı sentetik polimerler**

Doğal polimerlerin yapıları değiştirilerek yarı sentetik polimerler elde edilir. Örneğin selülozun nitrolanmasıyla selüloid elde edilmiştir.

- Polimerlerin içerisine renklendirici, dolgu maddeleri, iletken maddeler antioksidan gibi katkı maddelerin karıştırılmasıyla yarı sentetik polimerler elde edilir.

- Doğal polimerler çevre koşullarının etkisiyle değişebilmektedir. Örneğin doğal selülozdan elde edilen selüloz asetat yarı sentetik bir polimer haline gelmektedir.

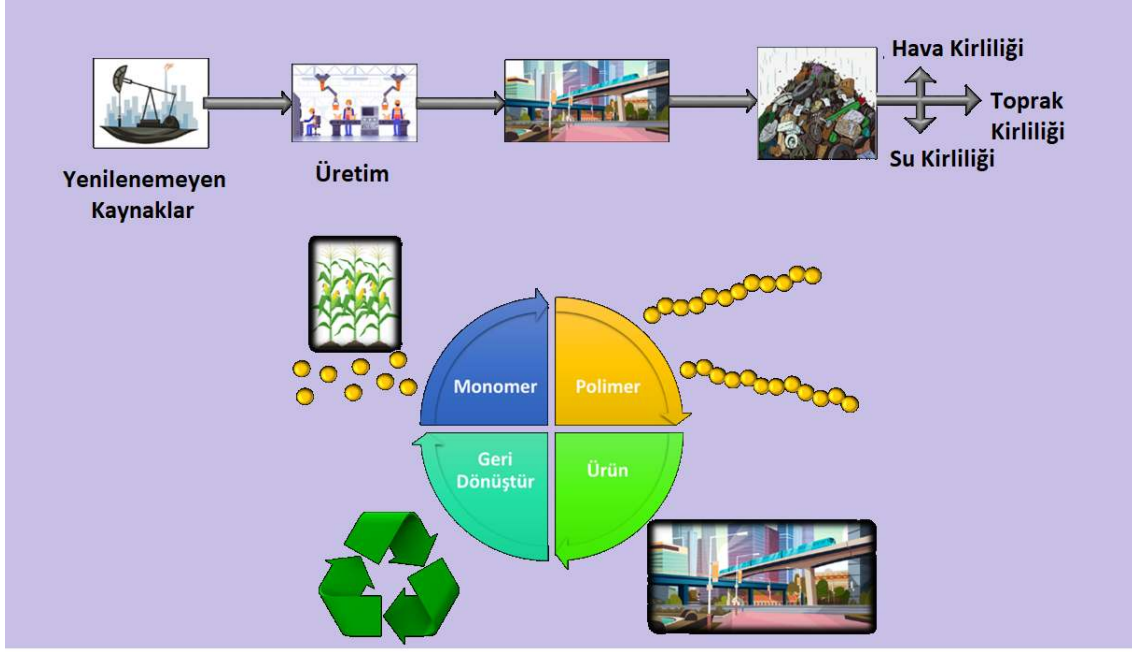
2.1.3 Biyopolimerler

Biyopolimerler, çevreye uyumlu olan, doğal ortamda parçalandığında kirliliğe sebep olmayacak şekilde bileşenlerine ayrılan polimerlerdir. Canlıların yaşamsal faaliyetlerinden sorumlu olan polimerlere “biyopolimerler” denir.

Yeşil polimerler ve biyopolimerler hakkında günümüzde araştırmacılar tarafından birçok çalışma yapılmıştır. Armentano ve ark. Biyopolimerleri; “Doğada, enzimatik tepkime ile karbondioksit ve su gibi küçük bileşenlere ayrılabilen biyobozunur polimerler olarak açıklamıştır (Armentano vd. 2013; Yoruç vd. 2017).

Biyopolimer kullanımı artmasıyla ekolojik bir çevre oluşturulmaktadır. Biyopolimerler gıda sektöründe, inşaat sektöründe, tekstil, kozmetik vb. birçok alanda kullanılmaktadır. Son yıllarda petrokimya kaynaklı plastiklerin çevreye verdiği zarardan dolayı çözüm önerisi olarak biyoplastikler öne çıkmaktadır. Biyoplastiklere bazı bitkilerin yapısında bulunan selüloz, bitkiden elde edilen polilaktik asit, bakteriler tarafından üretilen polihidroksialkanoatlar, kabuklu hayvanlardan elde edilebilen kitosan örnek olarak verilebilir.

Yenilenebilir kaynaklardan yararlanılarak günümüzde polimer üretimi yani biyoplastik sentezi önem kazanmıştır. Şekil 2.3’te ekonomik ve çevre açısından öneme sahip olan geri dönüşüm yöntemlerinin iyileştirilmesi ve genişletilmesinin döngüsel hali yer almaktadır.



Şekil 2.3 Yenilenebilir kaynaklar ile atık sorunun giderildiği geri dönüşüm sistemi.

(<https://sarkac.org/2021/12/polimerler-100-yillik-seruven/>)

Biyopolimerlerin doğal ve sentetik olmak üzere iki çeşidi bulunmaktadır. Doğal biyopolimerler polisakkarit, nisasta, kitin/kitosan veya proteinler olarak sıralanabilir. Sentetik biyopolimerler; poliesteramidler poliortoesterler polianhidritler polialkilsiyonoakrilatlar poliiminokarbonatlardır.

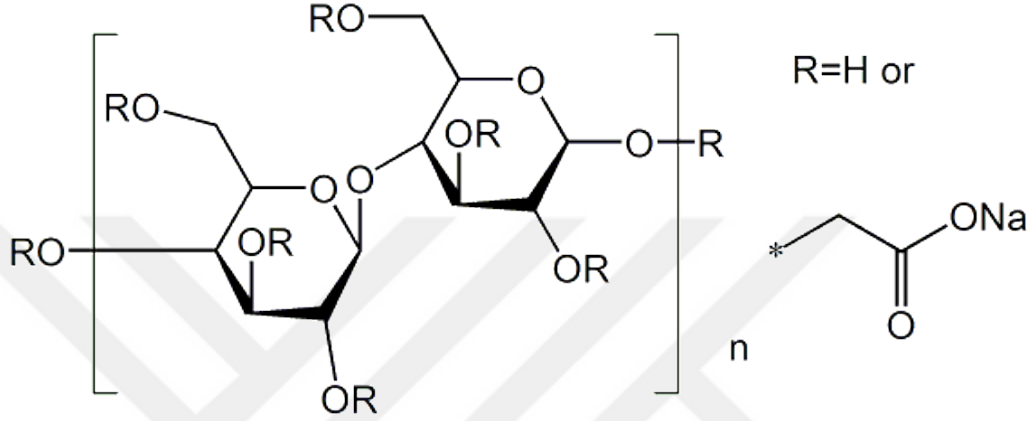
2.1.3.1 Karboksi Metil Selüloz (CMC)

Karboksi metil selüloz, doğal selülozun kimyasal etki sonucu elde edilen bir selüloz türevidir. Şekil 2.4'te CMC'nin moleküler yapısı gösterilmiştir. CMC'nin özellikleri ve kullanım alanları aşağıda sunulmuştur.

- Kokusu olmayan, toksik yapı içermeyen, biyolojik olarak indirgenebilen bir özelliğe sahiptir.
- Karboksi metil selüloz (CMC) su ile temas ettiğinde kendi ağırlığının çok daha fazlasını emerek şişmektedir.
- Gıda sektöründe birçok alanda farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Tatlılarda koyulaştırıcı, protein içeren gıdalarda su tutucu, protein içeriğini koruyucu, unlu

gıdalarda yapıyı geliştirmek, içeceklerde kıvamı artırmak amaçla kullanılmaktadır.

- Uçaklarda kullanılan antifriz üretiminde,
- Farmasötik ilaçların üretiminde,
- Sabun, deterjan, tekstil endüstrisinde farklı amaçlarla kullanılabilmektedir.



şekil 2.4 Karboksi metil selülozun moleküler yapısı.

Polimer nanokompozitler hazırlamak için polivinil alkol ve karboksimetil selüloz ile bir polimer karışımı hazırlanmıştır. Bitkinin yaprak kısmının ekstraktı ile farklı konsantrasyonlarda biyosentezlenmiş altın nanopartiküller (Au NP) sentezlenmiştir. PVA/CMC'den oluşan polimer nanokompozit malzemeler nano doldurucu olarak farklı oranlarda Au NP konsantrasyonlarına sahip matris solüsyon döküm tekniğı ile hazırlamışlardır (Morsi vd. 2019).

Biyobozunur blend filmi elde edebilmek için; CMC ve polivinil alkolün çapraz bağlanması gerçekleştirilmiştir. Suyun emiciliğı, geçirgenliğı ve NH₄⁺ geçirgenliğı karışım filminin oranına bağılı olarak PVA'nın artmasıyla azaldığını gözlemlemişlerdir. Hazırlanan bu biyobozunur blend film bir tür evre dostu olabileceğı ve potansiyel bir kaplama malzemesi olarak kullanılabileceğini tespit etmişlerdir (Zhang vd. 2013). Vücut sıcaklığında metil selüloz jellerin jel kırılma kuvveti analiz edilmiştir. Yeni bir metil selülozun sulu çözeltilerinin özellikleri ile geleneksel bir metil selülozun performansı karşılaştırılmıştır. Jellerin çeşitli konsantrasyonlarda basınç ölçümleri yapılmıştır. İnsan midesinde jel oluşumu tokluk etkisine yol açabileceğini tespit etmişlerdir (Knarr vd.

2012).

Bir diğer çalışmada, hazırlanan biyofilmdeki hidrojen bağlarını ve NaCMC'deki hidrojen bağlarının geçiş sürecini araştırmışlardır. Isıtma ile oluşan değişiklikleri incelemişlerdir. NaCMC'nin hem endüstri açısından hem de laboratuvarıda uygulanabileceğini tespit etmişlerdir (Li vd. 2009). Konçe tarafından yapılan çalışmada, CMC içeren hidrojel sentezi ve su tutma kapasitesinin değerlendirilmesi yapılmıştır. Çalışmada elde edilen hidrojin, yüksek su emme kapasitesinin ve sentezde yer alan başka faktörlerin etkisini incelemek için merkezi kompozit dizayn metodundan yararlanılmıştır. Ayrıca şişme kapasitesine sahip olan bu hidrojeller, suyu sevmeyen (hidrofobik) bileşiklerin istenilen oranda hedef bölgeye salınımın kontrolü için hazırlanmıştır (Konçe vd. 2021).

Biyolojik ürün olarak bilinen ve kararlı özelliği ile birçok çok metalin uzaklaştırılmasında kullanılan CMC bazlı hidrojel kompozitler ile geri kazanılabilme kapasitesi araştırılmıştır. Ortaya çıkan sentetik seryum ve lityum çözeltilerinden adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri kullanılarak seryum ve lityumun geri kazanımları hedeflenmiştir (Erat vd. 2021). CMC'nin değişik alanlarda kullanılabilirliğini artırmak için, hidrofilik ve biyouyumlu bir monomer olan N-vinil-2-pirolidon (NVP) ile azobisizobütironitril (AIBN) başlatıcısı kullanılarak aşırı kopolimerleri oluşturulmuştur. Aşılama veriminin süre, sıcaklık, başlatıcı ve monomer derişimiyle değişimini incelemişlerdir (Yiğitoğlu vd. 2006).

Grafen oksit (GO)/karbon nanotüp (CNT) komplekslerinin (GCC'ler) homojen ve kararlı bir dağılımı, CNT'lerin dağıtıcı ajanların yokluğunda GO kullanılarak sulu bir çözelti içinde dağıtılmasıyla elde edilmiştir. Karboksimetil selüloz/GCC (CMC/GCC) nanokompozit filmler çözelti karıştırma-buharlaştırma yöntemi ile hazırlanmıştır (Son vd. 2018).

Bir çalışmada ise çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri gömülü CMC biyonanokompoziti yerinde aşılama ile hazırlanmış ve yapıya curcumin adlı bioaktif bir madde ilave edilmiştir. Sentezlenen nanomatriste antikanser ilacı kurkuminin etkili olduğu ve dolayısıyla antikanser tedavisi ve diğer biyomedikal uygulamalar için umut verici olduğu ifade edilmektedir (Upadhyaya vd. 2014). Katmanlı çift hidroksitler (LDH) ve CMC

kombinasyonu ile pH'a duyarlı yeni nanokompozit boncuklar hazırlanmıştır. Model ilaç olarak ibuprofen (IBU), birlikte çöktürme yöntemiyle LDH katmanları arasına yerleştirilmiştir. CMC/LDH-IBU nanokompozitinin ilaç salımı için iyi bir matris olduğu görülmüştür (Barkhordari vd. 2014).

Bir çalışmada, doğal kauçuk ve okaliptüs selüloz mikrofiber içeren kompozit filmlerin hızlı ve kolay bir şekilde hazırlanmasıyla, kimyasal direnç, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve mükemmel gerilme mukavemeti gibi avantajlı özellikler elde etmek için karboksil metil selüloz ilave edilmiştir. Geliştirilen kompozit filmin, yüksek mekanik özellikler, yüksek su tutma kabiliyeti, iyi su buharı iletimi, solvent direnci ve biyolojik olarak parçalanabilirlik gibi birçok avantajlı özellikler sunduğu, tek kullanımlık ambalajlar ve biyolojik olarak parçalanabilen çevre dostu ürünleri daha da geliştirebilme potansiyeli olduğu görülmüştür (Supanakorn vd. 2021).

2.1.4 Radikal Katılma Polimerizasyonu

Günümüzde, düzenleyici maddeler olarak koordinasyon ve organometalik bileşiklerin kullanıldığı radikal polimerizasyon, polimerik bileşiklerin sentetik kimyasında en yoğun şekilde takip edilen gelişme yollarından biri olmaktadır. İstenen özelliklere sahip malzemeleri elde etme fırsatı veren, polimerizasyon süreçlerinin yeni etkin bir başlatıcı düzenleyicilerin tasarımını sağlamaktadır. Özellikle, metal komplekslerinin reaksiyon sistemine dahil edilmesi ile sentezlenen polimerik malzemelerin moleküler ağırlık özelliklerinin ve polimerizasyon kinetik parametrelerinin değiştirilmesine imkân verdiği görülebilmektedir.

Monomerler bir araya gelerek büyük molekülleri meydana getiren mol kütlesi küçük kimyasal maddeler olarak tanımlanabilir. Birçok monomer birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak molekül ağırlığı yüksek molekülleri oluşturabilir. Bu tür yapılara polimer adı verilmektedir.

Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleri ile polimer molekülüne dönüşebilir. Katılma polimerizasyonu için doymamış yapıya sahip olan vinil bileşikler ($\text{CH}_2=\text{CHR}$)

kullanılmaktadır. Yapısında çift bağ bulundurması ve π bağlarının etkin özelliği ile radikalik başlatıcılar veya iyonik bileşiklerle kolayca etkileşime girmektedir. Böylece polimerleşmeyi gerçekleştiren aktif merkezler oluşturulur. Bu polimerizasyonda monomer molekülleri aktif merkezlere bağlanarak uzun zincirli moleküller meydana gelmektedir. Polimerizasyon aşamasında ortamda sadece molekül ağırlığı yüksek olan polimer molekülü ve küçük birim olarak ifade edilen monomer molekülü bulunmaktadır. Aktif merkezlerin nötralleşmesi ile zincir büyümesi sonlanma tepkimesi gerçekleşerek sonlanır.

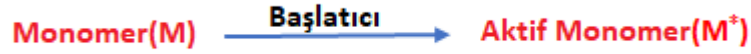
Katılma polimerizasyonu;

- Başlama,
- Büyüme
- Sonlanma adımlarından oluşmaktadır.

Başlatıcı olarak seçilecek türün monomerin yapısıyla ilişkili olduğu bilinir. Monomerin yapısındaki π -bağın etkisiyle başlatıcı açılmaya uğrayabilir. Çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler radikalik katılma polimerizasyonunda kullanılarak fayda sağlamaktadır. Isı, ışık gibi dış etmenlerle kararsız maddelerin parçalanması veya başlatıcıların varlığı ile serbest radikaller oluşmaktadır. Vinil monomerinde bulunan çift bağ ile serbest radikal etkileşerek monomere katılır ve reaksiyon gerçekleşir. Böylece büyüyen zincir yapısına monomer kısa süre içinde hızlı bir şekilde katılır. Son olarak iki radikal birleşerek reaksiyona girer ve polimer molekülü meydana gelir. Polimerizasyon mekanizması üç adımdan oluşmaktadır. Bunlar; başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarıdır.

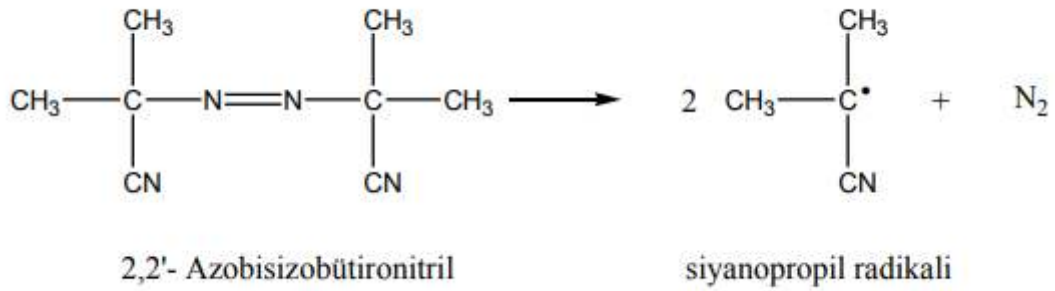
➤ Başlama

Başlatıcılar monomerin yapısında olan atomları başka atomlarla etkileştirerek bağ kurmasını sağlamaktadır. Monomerin kimyasal yapısını değiştirebilir. Bu durumda monomerler uygun başlatıcılarla veya kimyasallarla polimerleşme gerçekleştirebilmektedir.



Şekil 2.5 Başlama reaksiyonu.

Şekil 2.6’da gösterilen tepkimeyle siyanopropil radikalleri oluşur

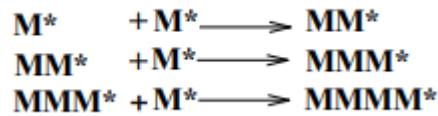


Şekil 2.6 AIBN’nin bozunma tepkimesi (Savaş 2015).

Başlatıcı radikal diğer bir adıyla birincil radikal, başlatıcıların bozunmasıyla meydana gelen ilk serbest radikal olarak ifade edilen türlerdir. AIBN’nin bozunmasıyla elde edilen birincil radikal dediğimiz siyanopropil radikali oluşur. Bu radikal π -bağı elektronlarıyla etkileşerek monomere katılır ve ilk monomerik aktif merkez oluşur.

➤ Büyüme

Oluşan monomerik aktif merkez, başka monomerlerle birleşerek çok sayıda monomer zincirini oluştururlar.



Şekil 2.7 Büyüme tepkimesi.

➤ Sonlanma

Monomer zincirinde bulunan aktif kısımlar pasif hale gelerek daha kararlı bir yapı oluşur. Böylece polimerleşme tamamlanır.



Şekil 2.8 Sonlanma tepkimesi.

Sonlanma tepkimeleri ikiye ayrılır. Bunlar; birleşerek sonlanma ve ayrı ayrı sonlanma tepkimeleridir. Birleşerek sonlanma, aktif iki polimer zincirinin birleşerek daha uzun bir polimer zinciri oluşturması şeklinde ilerler ve böylece büyük molekül ağırlığına sahip polimer meydana gelir. Bu tür sonlanmada polimer zincirlerinin her iki ucunda başlatıcıdan gelen moleküler yapılar bulunmaktadır. Başka bir sonlanma türü olan ayrı ayrı sonlanma da ise bir polimer zinciri sonundan diğerine hidrojen atomu aktarılır ve polimer zincirlerinin büyüklüğünde bir değişiklik olmaz ilk durumunu korumaktadır. Bu tür tepkimelerde polimer zincirlerinin sadece bir ucunda başlatıcıdan gelen moleküler yapı bulunur.

2.1.4.1 Çözelti Polimerizasyonu

Monomerlerin bir solvent veya solvent karışımı içerisinde polimerleştirildiği bir tekniktir. Bu polimerizasyon tekniği ile viskozite etkisi ayarlanabilmektedir. Polimerizasyon işlemlerinde iyonik sıvılar çözücülerin veya polimerik malzemelerin bileşenleri olarak kullanılabilirler. İyonik sıvılar solvent olarak uygulanabilmektedir. Polimer kimyası alanında merak uyandıran araştırmalar arasında yer almaktadır. Çözelti polimerizasyonunda monomer ve polimeri çözen bir çözücü kullanılır. Çözelti homojendir, viskozitesi polimerin molekül ağırlığı ile doğru orantılıdır. Bu durumda polimerin konsantrasyonu arttıkça viskozite artar (Beşergil 2003).

Başlangıç aşamasında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı bulunmaktadır. Polimerizasyonun başlangıcında kullanılan çözücü hem monomeri hem de başlatıcıyı çözdüğü için homojen bir çözelti oluşur. Böylece polimerizasyon homojen

ortamda başlar, ilerler ve sonlanır. Buna homojen çözelti polimerizasyonu denir. Bu tür polimerizasyona metil metakrilat monomerinin toluen veya benzen içerisindeki, akrilamid monomerinin su içerisindeki polimerizasyonları homojen çözelti polimerizasyonlarına örnek olarak gösterilir.

Solvent seçimi çözelti polimerizasyonunda önemli bir etkiye sahiptir. Solventler, ucuz ve sağlık açısından da iyi bir etkiye sahip olmalıdır. Polimerizasyon için seçilen solvent uygun erime ve kaynama noktasına, polimerden kolay uzaklaştırılabilme, yanma etkisi olmayan, geri kazanımın sağlanabildiği gibi özellikler göstermesi beklenir. Çözücü olarak su daha çok tercih edilen bir maddedir. Fakat monomerlerin çoğu organik özellik içerdiğinden suda çözünme görülmez bu durumda çözelti polimerizasyonu gerçekleşmez. Bazı polimerler suda çözünür bunlar; poliakrilonitril, poli (metakrilik asit), poliakrilamid, poli (akrilik asit) örnek olarak verilebilir.

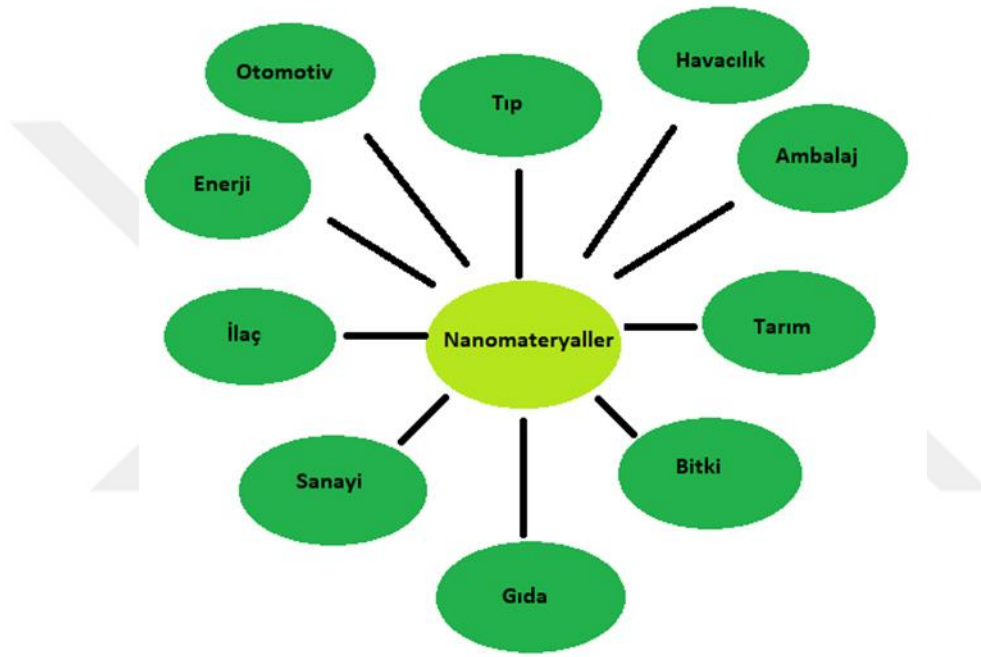
2.1.5 Polimer Nanokompozitler

Kompozit, makro ölçüde iki veya daha fazla bileşenin biraraya gelmesiyle oluşan malzemedir. Nanokompozit ise daha küçük boyutlardaki parçacıkların matris içerisinde homojen olarak dağılmasıyla oluşan malzemeler olarak tanımlanır. Kompozitler takviye tanecikleriyle desteklendirilerek malzemeye üstün özellikler kazandırılabilir. Bu özellikler;

- Elektriksel iletkenlik
- Termal dayanım
- Yanıcılığı azaltma
- Modülü artırma ve güçlendirme
- Mekanik özellikleri iyileştirme şeklinde sıralanabilir.

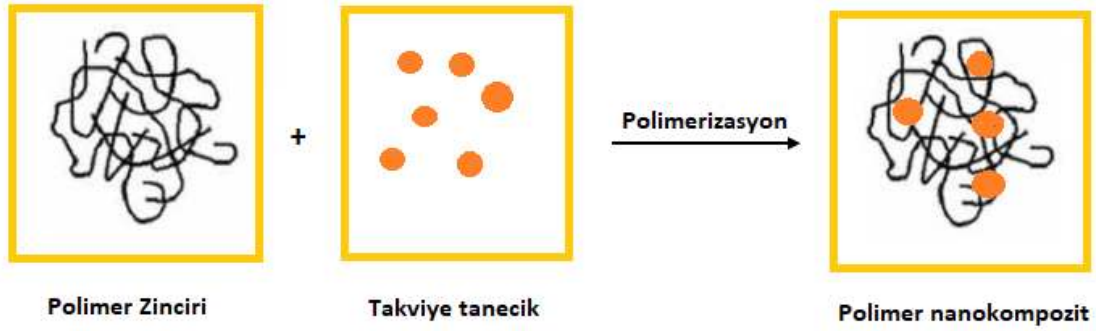
Nanomateriyaller normal polimerlerden daha üstün özellikler gösterir ve avantajlara sahiptir. Kısa sürede istenilen ürünlerin ortaya çıkmasını sağlar ve az madde ile daha kolay hazırlanabilme imkânı verir. Aynı zamanda, biyolojik aktiviteye sahip olan ve

yüksek stabilite içeren bu kompozitler biyoyumluluk, yenilenebilir kaynak olarak gösterilmektedir. Bu gibi özellikler geliştirilerek birçok alanda kullanımı sağlanmaktadır. Örneğin; kozmetik sektöründe, enerji sanayinde, tarım alanında, tıbbi ilaçların yapımında ve daha pek çok sektörlerde kullanımı bulunmaktadır. Bunların dışında nanokompozitler, otomobil sektöründe, savunma sanayi, çeşitli yüzey kaplamalarda, dayanıklılık gösteren ısı yalıtım maddeleri olarak, yapılan çalışmalar yer almaktadır.



Şekil 2.9 Nanomateriyallerin çeşitli sektörlerle göre dağılımı.

Polimer matrisli nanokompozitler, matris içerisine nano boyutlarda organik veya inorganik maddeler katılarak yeni yapılar oluşmaktadır. Matrise katılan bu maddeler takviye tanecikleri olarak bilinir. Bunların kullanılması nanokompozitlerin daha da gelişmesi ve iyileşmesini sağlamaktadır. Matrisin görevi malzemeye gelen yükleri takviye maddelerine aktarmak, bu maddelerin birarada bulunmasını sağlamak, kompozit malzemeye dolgunluk kazandırmak ve dayanıklılığını artırmaktır. Aynı zamanda, polimerik malzemeye ısı kararlılık kazandırmaktadır. Polimerik kompozitler kolay işlenen, oksitlenmeye uğramayan, kimyasal etkilerle aşınmayan, uzun süre kullanılabilen, bozulma yapmayan dayanıklı malzemelerdir. (Vasiliev vd. 2001)



Şekil 2.10 Tanecik takviyeli polimer nanokompozitlerin tipik yapısı.

Nanokompozitlerinin kullanımı son yıllarda giderek artmaktadır. Bunun sebebi olarak, kullanılan malzemelerin ucuz olması, enerji bakımından iyileşmelerin görülmesi, kompozitlere sağlamlık kazandırması ve ısı özelliklerinde kararlılık olması ile polimerik nanokompozitlere ilginin arttığı görülmektedir.

Nanoteknoloji ile moleküler yapısı yenilenen ve yeni özellikler kazanmış biyomalzemeler elde edilmektedir. Ayrıca nanoteknolojinin gelişmesi ile polimer nanokompozitler birçok sektörde ilgi odağı olmuştur. Bu sektörler arasında biyomedikal endüstrisi, otomotiv sanayi, uçak sanayi, enerji endüstrisi, denizcilik, inşaat, havacılık, sağlık sektörü gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Bu kadar sektöre yayılmasının sebebi geniş uygulama yelpazesine sahip olmasıdır.

Termoplastik polimerler kompozit yapımında kullanılmaktadır. Hafif olmaları, işlenmesinin kolay olması, darbelere karşı dayanıklılık göstermesi nedeniyle sıkça tercih edilmektedir. Termoplastik polimerlere, polimetil metakrilat (PMMA), polietilen, polivinil klorür vb. örnek verilebilir.

Medikal uygulamalarda metakrilat polimerleri materyal olarak kullanılmaktadır. Gözlük camı yapımında, ilaç salınım sistemlerinde, kontakt lenslerin yapısında bu termoplastik polimerden yararlanılmaktadır. Metil metakrilat opak saydamlığa sahiptir, kırılma indeksi düşüktür, canlı organizmalarla etkileşimin olması, kontrol edilebilir olması bu sebeplerden dolayı çeşitli uygulamalarda sıkça tercih edilebilmektedir. Bu polimerle sensör, kaplama, yapıştırıcı gibi alanlarda da çalışılmıştır.

Nanomalzemeler konveksiyonel materyallere kıyasla daha üstün özelliklere sahiptir. Biyouyumluluğunun yüksek olması kullanılabilirliğini artırmaktadır. Bunun yanı sıra manyetik, mekanik, elektriksel, optik özelliklere sahip olduğu da görülmektedir. Nanoparçacıkların biyobozunur plastiklere ilave edilerek yapısının güçlendirilmesiyle malzemelerin olumsuz özellikleri iyileştirilir ve ortaya tamamen yeni özelliklere sahip malzemeler çıkmaktadır. Nanoteknoloji ile sadece bu özelliklerin gelişmesi için değil aynı zamanda düşük fiyat ile yeni imkanlar sunmaktadır.

Biyobozunur, yani çevreye ve canlılara zarar vermeyen doğada bozunan plastikler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu plastikler doğal polimer dediğimiz protein, nişasta, selülozdan elde edilmektedir. Doğal polimerler biyolojik olarak parçalanması ve yenilenebilir olmasından dolayı sentetik polimere göre avantajlara sahiptir. Doğa ile uyumlu olduğu, kolay bozunabildiği için atık problemlerine, kirliliğe çözüm getirmektedir.

Biyopolimer bazlı paketlenme materyalleri gıda sektöründe de gelişme göstermekte, ürünlerin muhafaza edilmesini, mikrobiyal etkiyi azaltılmasını sağlayarak raf ömrünün uzatılmasında faydalı olmuştur. Biyonanokompozitler mekaniksel, ısı gibi özelliklerini geliştiren nanoyapılı materyallerdir. Biyonanokompozitler gıda ambalajlamada kullanılmasıyla plastiklerin kullanımını azaltarak çevre dostu ürünler oluşturmaktadır.

Biyonanokompozitler birçok avantaja sahiptir. Bunlardan bazıları;

- ✓ Biyobozunur.
- ✓ Ambalaj hacminin ağırlığını ve atığını azaltır.
- ✓ İç bileşenleri kontrol altında tutar.
- ✓ Antimikrobiyal ve antioksidan ajanlar için taşıyıcı olarak fonksiyon görür.

- ✓ Yenilenebilir kaynaklardır.

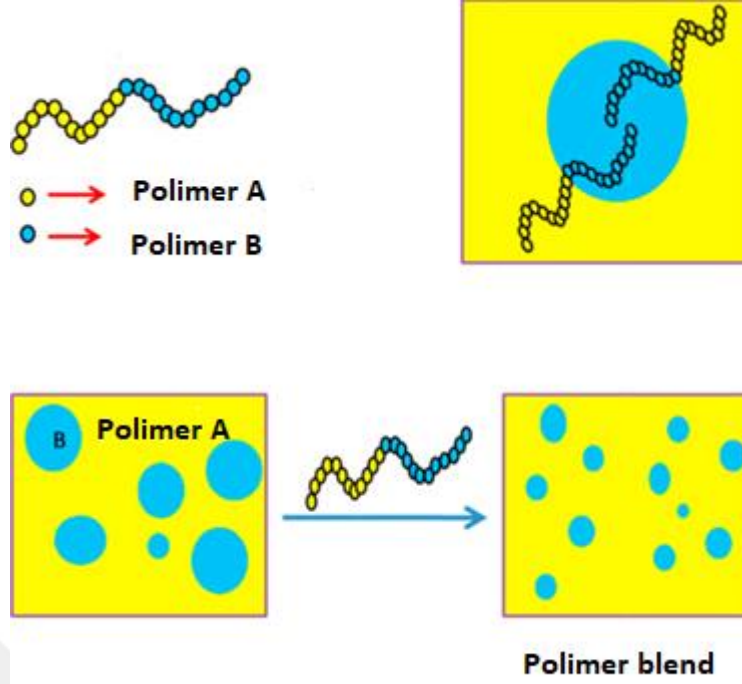
2.1.5.1 Taşıyıcı Matriksi Polimer Blend Olan Nanokompozitler

Farklı fiziksel özelliklere sahip yeni bir malzeme oluşturmak için birlikte harmanlanmış iki veya daha fazla polimerin bir karışımı blend olarak tanımlanabilir. Polimer karışımları (blendler) hem endüstri hem de ticari uygulamalar için çok geniş yelpazeye sahiptir. Ayrıca düşük fiyatlı ve kolay bir yöntem olması nedeniyle polimerik malzemelerin geliştirilmesine katkı sağlamaktadır.

Polimer harmanlamanın temel amacı, benzersiz özelliklere sahip, ucuz, kolayca bulunabilen ve ticari olarak uygun ürünler elde etmektir. Polimer karıştırma, teorik ve deneysel olarak, geniş ve sınırsız bir ilgi konusudur. Harmanlama teknolojisi, polimer atıkların saf bileşenleri durumunda imkânsız olan kurtarma ve geri dönüşüm için fırsatlar sunar. Polimer blendleri özelliklerine göre çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Polipropilen (PP), tüketici ambalajlarında mekanik dayanıklılığı için kullanılır; poli (vinil alkol), suda çözünürlüğü ve saydamlığı nedeniyle çeşitli kâğıt ve tekstil yüzeylerindeki film uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. İyi dağılım için uyumluluk, geniş ve merak uyandıran bir araştırma alanıdır. Polimer harmanlaması için bazı ortak uyumluluk stratejilerini sunmaktadır. Pek çok durumda, özellikle karışmaz polimer karışımlarında, uyumlaştırma, reaksiyon matrisindeki eşitsizlik bileşenlerini geliştirmek için çok yararlı bir araçtır. Arayüz gerilimini başarılı bir şekilde azaltır, dağılmaya yardımcı olur ve gerilimlere karşı stabilize eder. Farklı fazlar arasındaki yapışmayı artırır ve polimer karışımlarının genel mekanik özelliklerini geliştirir. Yerçekimi ve arayüzey gerilimi, polimer karışımı bileşenlerinin faz ayrımı için iki önemli itici güçtür. Karıştırma oranı büyük ölçüde arayüzey gerilimi, yoğunluğu ve viskozitesine bağlıdır. Dolgu maddeleri polimerlerin spesifik özelliklerini geliştirmek için kullanılır. Polimerlerin mekanik, termal, bariyer ve yangın geciktirici özelliklerini iyileştirmesi nedeniyle önem kazanmıştır. Polimer karışımı matris kompozitlerde , matris fazı polimer karışımıdır ve takviye fazı metaller, elyaflar veya seramik parçacıklar olabilir. Çeşitli tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadırlar.

Polimerik nanokompozitlerin üretimi ile ilgili olarak, inorganik nano ölçekli yapı bloklarının polimerlere doğrudan dahil edilmesi tipik bir yolu temsil eder. Bununla birlikte, nanoparçacıkların topaklaşmaya yönelik güçlü eğilimleri nedeniyle, nano boyutlu dolgu maddelerinin geleneksel tekniklerle polimerler içinde düzgün bir şekilde dağılması zordur. Nanokompozit üretimi için en önemli konu, nano doldurucuların yüzey modifikasyonunda yatmaktadır. İdeal bir önlem hidrofobikliği artırabilmelidir. Fiziksel etkileşim veya kimyasal bağlanma yoluyla arayüzey yapışmasını arttırır.

Nanoparçacıkların çözücülerdeki dağılılabirliğini ve polimerlerdeki uyumluluğunu geliştirmek amacıyla artan ilgi bu alanda bir dizi çalışma yapılmıştır. Polimerizasyon gerçekleştirilebilir; monomerler, aktif bileşiklerden (başlatıcılar veya komonomerler) polimerize edilir. PMMA, lifler, tabakalar ve parçacıklar için yaygın olarak kullanılan bir termoplastik matristir. Polimer nanokompozitin hazırlanma yöntemi ne olursa olsun, homojen bir polimer nanokompozit üretmek için bileşenler arasında iyi bir uyum olması gerekir. Uygun bir karıştırma yöntemi seçilerek, örneğin sıcaklık ve karıştırma yoğunluğunun ayarlanmasıyla veya dolgu maddesi ve polimerin kimyasal modifikasyonları yoluyla uyumluluk geliştirilebilir. Polimer nanokompozitlerin en önemli gereksinimlerinden birinin, mukavemet/sertlik ve tokluk arasındaki dengeyi mümkün olduğunca optimize etmek olduğu iyi bilinmektedir. Bu nedenle, nanokompozitlerin mekanik özelliklerini farklı bakış açılarından karakterize etmek gereklidir. Polimer karışımı/nanokompozitlerin, daha düşük veya eşit yüklerde, geleneksel dolgulu polimer kompozitlerinkine göre daha iyi özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Karışmayan bir karışıma bir bağdaştırıcı eklendiğinde, bileşenler ile bağdaştırıcının bir ucu arasındaki arayüz karışımın bir kısmı ile etkileşime girerken diğer ucu karışımın ikinci kısmı ile etkileşime girebilir. Bağdaştırıcıların bu eylemleri, dağılmış faz boyutlarını azaltmaya yardımcı olur. Polimerik bileşenler arasındaki yapışmanın iyileştirilmesini sağlar. Şekil 2.11’de polimer blend oluşumunun şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 2.11 Bir polimer karışımının blokla uyumlu hale getirilmesinin şematik gösterimi (Ajitha 2020).

2.2 Nanopartikül

Nanoteknoloji genel anlamıyla, çok küçük boyuttaki malzemelerin işlenmesidir. Nanoteknoloji kelimesinin içindeki ‘nano’ sözcüğü olarak ifade edilir ve milyarda bir ($1 \times 10^{-9} \text{m}$) anlamına gelmektedir. Küçük yapıdaki malzemelerin sentezi, tasarımı, karakterizasyonunu inceleyen gelişmesini sağlayan bir teknolojidir. Nanopartikül, 1-100 nanometre arası boyutlarda polimer, metal, seramik veya nanokompozit malzemeler olarak tanımlanabilir. Nanoboyutlu malzemeler arasında nanopartiküller yer almaktadır. Nanopartiküller arıtma, tıbbi görüntüleme cihazlarında, otomotiv sektörü, yenilenebilir enerji, ilaç sanayi, tekstil, elektronik, optik, uzay sanayi gibi birçok alanda giderek artan potansiyel uygulamaları yer almaktadır.

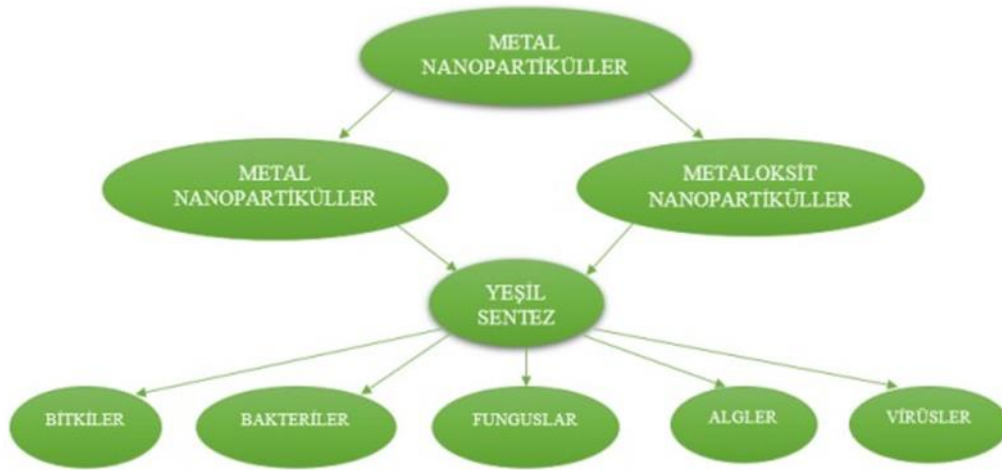
Çevre dostu, toksik madde içeriği az nanopartikül üretimi temeline dayanan ‘Yeşil Nanoteknoloji’ terimi ortaya çıkmıştır. Yeşil nanoteknoloji, insan sağlığına ve çevreye zarar vermeden nanomalzemeler ve nano ürünler üreterek ve aynı zamanda çevre sorunlarına çözüm sağlayan çevresel sürdürülebilirliğe önemli katkıda bulunan bir

teknolojidir. Yeşil nanoteknoloji, yeşil kimya ve yeşil mühendisliğin mevcut ilkelerini taşımaktadır. Her alanda daha az malzeme ve yenilenebilir kaynaklar kullanır ve böylece enerji ve yakıt tasarrufu sağlamaya yardımcı olmaktadır. Yeşil nanoteknolojinin başlıca faydaları, enerji verimliliğini artırmak, atık ve sera gazı emisyonlarını azaltmaktır. Yeşil nanoteknoloji kapsamında özellikle yeşil bitki ekstraktları ve mikroorganizmalar kullanılmaktadır.

2.2.1 Ag Nanopartiküllerin Biyosentezi

Biyosentez, enzim katalizi varlığıyla gerçekleşen süreci ifade etmektedir. Diğer bir tanımı ise bitkilerden yararlanılarak elde edilen ekstraktlar, maya, mikrop, mantar, alg, virüs gibi canlı organizmalar kullanılarak nanopartiküllerin elde edilmesidir. Yeşil Nanoteknoloji kavramının ortaya çıkmasıyla yapılan çalışmalar desteklenerek yeni bulgular ışığında çevre yanlısı, düşük toksisite, canlı hücrelerden nanopartikül üretiminin sentezi gerçekleşmiştir. Bu kavram atık ürünlerin oluşturduğu problemlerin çözülmesine yardımcı olması, insan sağlığı açısından zararlı etkiyi ortadan kaldırması, kolay yöntemleri içermesi nedeniyle nanoteknoloji alanı kapsamında incelenmektedir.

Yeşil nanoteknoloji çalışmaları kapsamında bitki ekstraktları ve canlı organizmalardan çoğunlukla yararlanılmaktadır. Bu bağlamda yararlanılan bitki ekstraktlarından bazıları *Camellia sinensis*, *Aloe vera*, *Acalypha indica*, *Azadirachta indica*, *Jatropha curcas*'dır. Şekil 2.12'de nanopartiküllerin biyolojik etmenlerle yeşil sentezi yer almaktadır.



Şekil 2.12 Biyolojik sistemler içeren nanopartiküllerin yeşil sentezi (Yavuz 2021).

Metal nanopartiküllerin geleneksel sentez yöntemleri karmaşık ve çok pahalı olması, toksik madde içermesi, çeşitli alanlardaki uygulamalara uygun olmaması gibi bu nedenlerden dolayı alternatif yeni yöntemlerin geliştirilmesi söz konusudur. Biyosentez kavramı burada işe yarayarak nanopartikül üretimi açısından basit ve ekonomik oluşu, toksik madde kullanımı gerektirmemesi, farmakolojik olarak uygun, geniş alanlara yayılan ticari üretime önemli katkıda bulunması gibi avantajları ile son yıllarda sıklıkla kullanılan bir yöntem olmuştur.



Şekil 2.13 Gümüş nanopartikülün yeşil sentezi (Raveendran 2003).

Metal nanotaneceklerinin biyosentezi için biyolojik kaynak olarak bakteri, mantar, maya, bitki ekstraktları vb. maddeler kullanılarak indirgenme özelliği gösterebilmektedir (Bar vd. 2009). Fiziksel ve kimyasal bir takım indirgenme reaksiyonu gerçekleşerek metal nanopartiküllerin sentezi oluşmaktadır (Bar vd. 2009). Farklı yöntemler kullanılarak

başarılı sonuçlar elde edilebilmekte fakat bu yöntemler sağlık açısından zararlı kimyasallar içermesi ve pahalı olması nedeniyle sorun teşkil etmektedir. Biyosentezin, yeşil kimyanın ve diğer biyolojik proseslerin daha uygun olduğu görülmektedir. Düşük fiyatlı olması, basit olması, ilaçların etkilerini inceleme konusunda olsun, biyomedikal uygulamalarda olsun geniş alana yayılan üretim açısından uygun elverişli çevreye uyumlu pek çok avantaja sahip olmakta ve nanopartiküllerin sentezi için bu yöntemler yoğun ilgi görmektedir (Flippo vd. 2010).

Gümüş biyolojik açıdan antiviral, antibakteriyel, antimikrobiyal, antifungal etkiye sahip olduğundan yüzyıllardır birçok alanda uygulamaları olan güvenle kullanılan bir maddedir. Sentezlenen gümüş nanopartiküller mekaniksel, elektriksel, optik ve termal özellikleri bakımından sıklıkla tercih edilen ve ilgi gören bir madde haline gelmiştir. Kompozit çalışmalarında gümüş bileşikler ve gümüş nanotanecekleri kullanılmaktadır. Gümüş toksik olmaması, mantar, bakteri ve virüslere karşı antimikrobiyal etkiye sahip olması nedeniyle malzemeye çeşitlik özellikler katmakta ve kompozit yapımında da üstün nitelikleri beraberinde getirmektedir. Metalik nanotanecekler arasında yer alan Ag nanopartikülleri, çeşitli uygulama alanına sahiptir. Bunlar; biyosensör, sağlık sektörü, tekstil endüstrisi ve katalitik uygulamalar arasında yer almaktadır.

Organik molekül olan polisakkarit, enzim, bitki özütü, alg ve mantar vb. kullanılarak nanopartiküllerin sentezinde indirgeyici ajan olarak görev görmektedir. Basit ve düşük maliyetli olmasıyla biyolojik sentezde rahatlıkla kullanılmakta ve yoğun ilgi görmektedir (Sintubin vd. 2012; Shi vd. 2014; Some vd. 2018; Strayer vd. 2016). Bir çalışmada nanomateryal sentezi için bitki ve bitkisel kaynaklı ürünlerin daha ucuz ve yenilenebilir olduğu bilinmektedir. Bu nedenle fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yerine son yıllarda bitki özütlerinin kullanımına ilginin arttığı, sağlık açısından zararlı yöntemlere alternatif olduğu görülmüştür (Nematollahi vd. 2015).

Gümüş nitrat (AgNO_3) ve *Galega officinalis* ekstraktı kullanılarak gümüş nanopartiküller sentezlenmiştir. Bu sentez aşamasında Ag nanopartiküllerin kullanılmasıyla ortam elverişli hale gelmiş, pH ve AgNO_3 derişimlerine ve ortalama boyut dağılımına önemli katkıda bulunmuştur. *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* ve *Pseudomonas syringae*

bakterilerine karşı antimikrobiyal etki göstererek biyosentez sürecinde çeşitli aktivitelerin gerçekleşmesini sağlamıştır. Bu çalışmada, kullanılan Ag nanopartiküllerin hastalığa neden olan çeşitli bakteri ve mikroplara karşı önemli bir etkiye sahip olduğu ortaya çıkmıştır (Manosalva vd. 2019).

Hibiscus cannabinus bitkisinin yaprak ekstraktı kullanılarak gümüş nanopartiküllerin sentezi gerçekleştirilmiştir. *H. Cannabinus* yaprağı ekstresinden elde edilen nanopartiküllerin, metal iyon konsantrasyonuna ve reaksiyon süresine etkileri incelenmiştir. Yaprak ekstrakt konsantrasyonu arttıkça, gümüş iyonlarını indirmek için daha fazla askorbik asit kullanılması gerektiği görülmüştür. Ayrıca, hazırlanan gümüş nanopartiküller, *Escherichia coli*, *Proteus mirabilis* ve *Shigella flexneri* bakterilerine karşı antimikrobiyal etki göstermiştir (Bindhu vd. 2013).

Syzygium aromaticum özütü ile gümüş grafen oksit nanokompozitler (Ag@GO NK) sentezlenerek karakterizasyonu incelenmiştir. Sentezlenen Ag@GO NK'nin *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı antimikrobiyal etkisi araştırılmıştır. Ag@GO NK'lerin *S. aureus* türüne karşı antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. *S. aromaticum* tomurcuk özütü kullanılarak elde edilen Ag@GO NK'lerin biyosentezi ve antimikrobiyal aktivite açısından bu çalışmayı özgün hale getirmiştir. Sentezlenen nanopartiküllerin geliştirilmesiyle biyomedikal çalışmalarda kullanılabileceği görülmüştür (Koca 2020).

Bu sentez çalışmasında gümüş nanopartikül eldesi için gümüş nitrat (AgNO_3), sodyum borhidrür (NaBH_4) gibi kimyasallar kullanılmıştır. Gümüş nanopartiküllerin laboratuvar malzemeleri ile kimyasal maddeler kullanılarak sentezlenebilir olduğu görülmüştür. Nanopartiküllerin canlı organizmalara zarar verme derecesi incelenmiş, yapısı ve boyutlarında ne gibi değişiklikler olduğu gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra bu çalışmalarla nanopartiküllerin çözünürlük konsantrasyonunun kanserojen duruma önemli bir etkisi olduğu görülmüştür (Esmeray vd. 2019).

Ag iyonları, nanopartiküller ve imidazol katkılı PMMA filmlerinden polimerik kompleks ve zamana bağlı antimikrobiyal aktiviteleri çalışmıştır. Polimetilmetakrilat (PMMA) ince

filmlerin etkinliği gümüş iyonları, nanopartiküller ve gümüş-imidazol polimer kompleksi ile katkılı bir kombinasyonla incelenmiştir. AgNO₃'ün antimikrobiyal etkinliği katkılı PMMA filmleri, ıslatma sonrasında önemli ölçüde azaldığı görülmüştür (Lyutakov vd. 2015). Şekil 2.14'te nanogümüş partikülleri kullanılarak elde edilen kompozitlerin sektörlere göre uygulama alanları gösterilmiştir.

<i>Sektör:</i>	<i>Uygulama Alanı:</i>
Tıbbi Cihazlar	Sondalar, yara bantları, implantlar, sargılar
Tekstil	Kıyafetler (iç çamaşırı, çorap, gömlek, çalışma elbiseleri, anti-allerjik elbiseler), maskeler, eldivenler, atkılar, mendiller
Günlük Kullanımlar	PC klavyeleri, cep telefonları, araba endüstrisinde (torpido, direksiyon), koku önleyici, antibakteriyel çalışma alanları, yüksek hijyen gerektiren odalar ve binalar
Ev ve Elektrik Aletleri	Hava temizleyiciler, hava nmlendiriciler, klima filtreleri, soğuma fanları, elektrik süpürgesi, bulaşık makinesi, buzdolabı, fırın, çamaşır makinesi
Spor Ürünleri	Spor kıyafetleri, kasketler, spor aletleri, eldivenler, spor ayakkabıları
Oyuncak endüstrisi	Oyuncak bebekler, donduruluş hayvanlar, oyuncak bloklar, yap-bozlar

Şekil 2.14 Nanoyapılı gümüş katkılı kompozitlerin sektörlerdeki uygulama alanları. (http://nano-silver.net/eng/product_01.php).

2.3 Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Polimerlerin termal analizleri, cihazların gelişmesiyle araştırma konusu olmuştur. Diferansiyel termal analizler, termogravimetrik, termomekanik vb. uygulanmaktadır. Bu yöntemlerle entalpi değışikliği, sistemin ısıya verdiği tepki incelenmektedir (Beşergil 2003). Amorf polimerler, düşük sıcaklıklarda kırılğan ve serttir. Isı etkisiyle amorf polimerler, camsı geçiş sıcaklığında (T_g) yumuşama özelliği gösterir. Yeterli sıcaklığa geldiğinde sıvılaşır (Saçak 2018). Bir malzemenin ısıl kararlılığının bilinmesi, kullanım alanlarının sınırlandırılması açısından oldukça önemlidir.

2.3.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) metodu, numune ve referans hücrelerine kontrollü bir sıcaklık verilir daha sonra referansa ısı akışı verilerek numunenin ve referansın sıcaklık değerlerinin aynı olması sağlanır. Referansa verilen ısı akışı miktarı numunede meydana gelen reaksiyonlar ile soğurulan veya salıverilen ısı miktarına eşit olmaktadır. DSC, bir polimerin fiziksel özelliklerini karakterize etmek için etkili bir araçtır. Erime, kristalleşme ve mezomorfik geçiş sıcaklıklarının ve karşılık gelen entalpi ve entropi değişikliklerinin ve camsı geçişin ve ısı kapasitesindeki değişiklikleri gösteren diğer etkilerin karakterizasyonunun incelenmesini sağlamaktadır. DSC yöntemi ile kompozit malzemelerin entalpi değerleri, kristalizasyon sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı, faz dönüşüm sıcaklıkları, erime sıcaklığı gibi çeşitli özellikler ölçülebilmektedir. DSC, piyasada kullanılmaya başlamasıyla, polimer biliminde standart bir araç haline gelmiştir. DSC'nin diğer kalorimetrik tekniklerden daha avantajlıdır. İzotermal ve sıcaklık etkisi üzerine aynı zamanda ısıtma ve soğutma hızlarına etkisinin önemli olduğu görülmektedir. DSC tekniğinin faydası, oksit, kalkojenit, metalik ve organik sistemlerin yanı sıra yakın zamanda keşfedilen metal-organik çerçeve cam oluşturma sistemleri dahil olmak üzere tüm cam oluşturma kimyalarını kapsar. DSC'nin kısa sürede yüksek sıcaklıklarda ısı kapasitesi elde etmek için çok güvenilir bir teknik olduğu ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda geçişlerdeki kinetik dinamiğini geniş aralıkta incelenmesini mümkün kılmaktadır. Basit ve sade oluşu ve kullanım kolaylığı sağlaması nedeniyle DSC, polimer biliminde sıklıkla kullanılmaktadır.

2.3.2 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetri, termal olarak indüklenen geçişlerle ilişkili herhangi bir ağırlık değişikliğinin (kütle) niceliksel bir ölçümünü sağlar. Termogravimetrik analiz, bir maddenin kütlesinin sıcaklık artması ile ortaya çıkan ağırlık değişimlerini kantitatif olarak incelemektedir. Maddedeki fiziksel değişimler olan erime noktasını, kaynama noktasını vb. sıcaklık fonksiyonu olarak ölçmektedir. TGA, işleyişinin basit, uygun maliyetli olması ve birçok araştırma laboratuvarında geniş çapta dağıtılmış olması

nedeniyle sıklıkla kullanılmaktadır. Bu yöntem, maddelerin yapı tayininde, seramik, polimer, cam gibi maddelerin saflıklarının kontrolünde yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.4 Malzemelerin Biyolojik Özelliklerinin İncelenmesinde Kullanılan Yöntemler

2.4.1 Antimikrobiyal Aktiviteyi Belirleme Yöntemleri

Antimikrobiyal aktivite belirleme, bir antimikrobiyal ajanın belli bir bakteri türüne karşı in-vitro etkinliğini saptamak amacıyla uygulanan yöntemdir. Malzemelerin antimikrobiyal kapasitelerini belirlemek amacıyla farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler; disk difüzyon yöntemi ve minimum inhibisyon konsatrasyonu (MIC) tayin yöntemi olarak sayılabilir. Sunulan bu çalışmada antimikrobiyal yöntemi belirlemek için disk difüzyon yöntemi kullanıldı.

2.4.1.1 Disk Difüzyon Yöntemi

Disk difüzyon yöntemi bakterilerin antibiyotiklere duyarlılığını test etmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem basit ve ucuzdur. Seçilmiş bakteri numunesi ile önceden aşılınmış olan agar plakalarına antibiyotik disklerin yerleştirilmesinden oluşur. Diskler bir süre sonra çözünüp agara doğru difüze olurken, ekimi yapılmış patojen de çoğalmaya başlar. Patojen, antimikrobiyal ajana ne kadar duyarlı ise diskin etrafında oluşan inhibisyon zon çapı yani diskin çevresindeki patojensiz kısım o kadar geniş olduğu görülmektedir.

2.4.2 Antioksidan Aktivitenin Belirlenmesi

Antioksidanlar, serbest radikalleri nötralize ederek oksidatif stresi azaltan madde/ bileşen olarak tanımlanabilir. Bir maddenin antioksidan aktivitesini belirlemek için birçok metot kullanılmaktadır. Bunlar arasında DPPH radikali süpürme aktivitesi, ABTS radikali süpürücü aktivite, fenolik/ flavanoid madde analizleri vitamin düzeylerini belirlemeye yönelik analizler sayılabilir. Bu çalışmada, Trolox Eşdeğeri Antioksidan Kapasite (TEAC) yöntemi kullanıldı. Bu yöntem, ABTS (2,2-azino-bis-(3-etilbenzotiazolin-6-

sülfonik asit) molekülünün H_2O_2 ve metmyoglobinle mavi-yeşil renkli ABTS^{•+} radikaline dönüşmesi ve bu dönüşümün fotometrik olarak gözlenmesine dayanmaktadır.

2.4.3 Oksidan Aktivitelerin Belirlenmesi

Oksidan aktivite, bir redoks reaksiyonu sırasında diğer reaktiflerden elektronları oksitlemesi veya uzaklaştırmasıdır. Bu yöntem, bakteri, maya, mantarlar vb. türlerin çevresel ve metabolik aktiviteleri ile ürettiği oksidan bileşiklerini göstermektedir. Oksidanların miktarıyla ilişkili olan rengin şiddeti spektrofotometrik olarak ölçümünün otomatik cihazlar yardımı ile oksidan kapasitenin hesaplandığı bir ölçüm yöntemi olarak tanımlanmaktadır. (Erel 2005)

2.5 *Hypericum perforatum* (Sarı Kantaron)

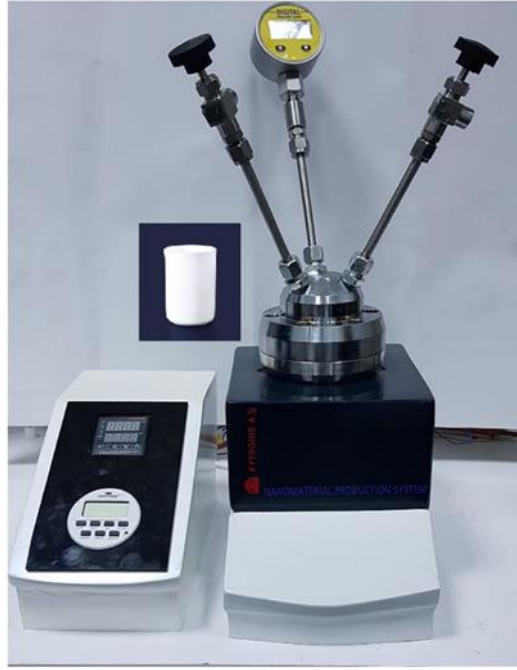
Hypericum perforatum (*H. perforatum*), genellikle St. John's Wort olarak bilinen çok yıllık otsu bir bitkidir. *Hypericum perforatum*, biyolojik ve kimyasal açılarından ilgi gören bir bitkidir. Bu bitkiden elde edilen merhemler, kremler ve ekstraktların, antidepresan, yara iyileştirme, antiviral ve antimikrobiyal aktivite gibi biyolojik ve farmakolojik açıdan geniş bir uygulama yelpazesine sahip olduğu bilinmektedir. Ham ekstraktların antibakteriyel aktivite özelliği göstermesinden dolayı bitkinin eski zamanlarda yara iyileştirici olarak kullanılmış olduğu bilinmektedir. Kimyasal ve farmakolojik açıdan *H. perforatum*, tedavi edici özelliklere sahip olduğu ve vücut üzerinde dengeleyici etkisi ile bitkisel ilaç olarak kullanılabildiği böylece önemli bir potansiyele sahip olduğu görülmektedir. Şekil 2.15'te bitkinin resmedilmiş hali yer almaktadır.



Şekil 2.15 *Hypericum perforatum*.

2.6 Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntem, nanokristal yapıda inorganik materyallerin hazırlanmasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Hidrotermal yöntemde başlangıç maddeleri ve su kapalı bir kap içerisine konulmakta ve belirlenen sıcaklıklara kadar ısıtılmaktadır. Bu yöntemde her ne kadar başlangıç maddelerinin su içinde tam olarak çözünmesi istense de çözünmeden de, sıcaklık ve pH gibi diğer şartların kontrolü ile istenilen nanopartiküllerin sentezlenmesi mümkün olmaktadır. Bu metot, reaksiyon ortamında su kullanılması, ucuz, basit ve hızlı olması ve düşük sıcaklıkta çalışma gibi avantajlar nedeniyle daha fazla tercih edilmektedir. Ayrıca bu metotta sıcaklık, basınç, kimyasal madde içerik ve derişimi, başlangıç pH'ı ve işlem süresi gibi deneysel parametrelerin ayarlanabilir olması sebebiyle, nanoparçacık boyutu, morfolojisi ve yüzey kimyasal özellikleri gibi faktörleri istenilen şekilde ayarlayabilmek mümkündür.



Şekil 2.16 Hidrotermal sistem.

2.7 CMC ve Ag İçeren Nanokopozitlerle İlgili Literatür Çalışmaları

Gümüş nanopartikülleri (AgNPs) biyoyuumlulukları ile birlikte antimikrobiyal aktivite göstermeleri nedeniyle sağlık ile ilişkili birçok materyalin üretimi/ geliştirilmesi için metal nanopartiküller kullanılmaktadır. Bu kapsamda bilim dünyası her geçen gün yeni bir araştırma planlamaktadır. Tez metnimizin bu kısmında Ag NPs ve CMC'nin kullanılması ile gerçekleştirilen bazı araştırmalara yer verilmiştir.

Bir çalışmada, CMC matrisine (AgNPs/CMC) gümüş nanopartiküller, UV ışıma tekniği ile sentezlenilmiştir. CMC, sentez sırasında indirgeyici ajan ve aynı zamanda yüksek oranda dağılmış AgNP'ler için matris görevi görmüştür. AgNP'lerin üretim aşaması, gümüş nitrat ve CMC konsantrasyonlarının varyasyonu ve UV varyasyonu olmak üzere deneysel koşullar kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen AgNP'ler, oksit oluşumu belirtisi olmaksızın ortam koşullarında iyi muhafaza edilebildiği görülmüştür. Pozitif ve negatif yüklü AgNP'lerin bakteri E. coli ile etkileşimleri sonucunda pozitif yüklü AgNP'lerin, negatif yüklü olanlara kıyasla bakteri yüzeyinde daha iyi biriktiği görülmüştür. Bu

AgNP'ler/CMC nanokompozit, *E. coli*'ye karşı ümit verici antibakteriyel özellikler göstermiştir (Basuny vd. 2015).

Gümüş AgHA-NP'ler ile katkılanmış hidroksiapatit nanopartiküller sentezlenmiştir ve ardından döküm tekniği kullanılarak PVA/CMC çözeltisine çeşitli kütle fraksiyonları ile eklenmiştir. Çözelti döküm yöntemi ile PVA/CMC/AgHA nanokompozit filmlerden oluşan bir sistem hazırlanmış ve farklı tekniklerle karakterize edilmiştir. Bu çalışma, AgHA-NP'lerin nanokompozit filmlerin mikroyapısını, optik, elektriksel ve antimikrobiyal özelliklerini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Hidroksiapatit nanopartikül (AgHA-NP) içeren PVA/CMC nanokompozit birçok antimikrobiyal çalışmalarda kullanılabileceği görülmüştür (Nasrallah vd. 2022).

Yapılan bir başka çalışmada CMC, sulu çözeltide AgNP'lerin üretilmesine yönelik çevre dostu ve tehlikesiz bir indirgeyici ajan olarak kullanıldığı sülfonatlı CMC'ye (S-CMC) kimyasal olarak ilave edilmiştir. Sentezlenen AgNP'ler/S-CMC nano-biyokompozitleri, Gram-pozitif *B. subtilis* ve Gram-negatiflere karşı agar difüzyon yöntemi, minimum inhibe edici konsantrasyon (MIC) ve minimum bakterisidal konsantrasyon (MBC) analizleri ile onaylanan potansiyel bir antimikrobiyal madde olarak test edilmiştir. CMC, AgNP'leri imal etmek için hem indirgeyici hem de dengeleyici ajan olarak kullanılmıştır. S-CMC konsantrasyonu, AgNP'lerin üretimini hızlandırdığı ve nano-biyokompozit içinde stabilize ederek mikroorganizmaların daha fazla büyümesini engellemiştir. Nano-biyokompozit, depolama işlemleri sırasında gıda kalitesini artırmak için gıda paketlenme uygulamalarında kullanılabilmektedir (Khan vd. 2021).

TiO₂-Ag nanoparçacıkları (CMC/Gel/TiO₂-Ag) ile modifiye edilmiş karboksil metil selüloz/jelatin kompoziti hazırlanmış ve antioksidan, antimikrobiyal, mekanik, kolorimetrik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Mikrobiyal test, nanopartiküllerin Gram negatif bakterilere (*Escherichia coli*) ve Gram pozitif (*Staphylococcus aureus*) bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitesinin olduğunu göstermiştir. CMC/Gel/TiO₂-Ag filminin çok önemli bir antimikrobiyal ve antioksidan özelliklere sahip olduğunu ve bir ilaç olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Pirsa vd. 2020).

AgNP'lerin sentezlenmesi sürecinde hem indirgeyici ajan hem de stabilizatör olarak sürdürülebilir ve toksik olmayan bir polisakkarit olan CMC kullanılmıştır. Hazırlanan gümüş nanoparçacıklar, hem gram pozitif *Staphylococcus aureus* hem de gram negatif *Escherichia coli*'nin büyümesini engellemede etkili olmuştur. CMC ve gümüş nitrat miktarının, çözelti pH'ının, reaksiyon süresinin ve sıcaklığın AgNP'ler-CMC'nin şeklini ve boyutunu kontrol etmede önemli rol oynadığı ortaya çıkmıştır. Sentezlenen AgNP'ler oldukça kararlı olduğu ve depolamada herhangi bir sorun olmadığı görülmüştür (Li vd. 2018).

Gümüş, düşük toksisiteye sahip olması bakteri, mantar ve virüs spektrumu üzerindeki güçlü inhibitör ve antimikrobiyal etkilerden dolayı antimikrobiyal ajanlar olarak pamuklu kumaşlarda kullanılmıştır. Gümüş tuzlarının, gümüş nanoparçacıklarının ve monomerik gümüş-organik bileşik komplekslerinin kumaşa doğrudan dahil edilmesiyle, pamuklu kumaşlara çeşitli özellikler kazandırmıştır. Bunlar; kendi kendini temizleme, UV koruması ve antimikrobiyal kapasite gibi potansiyel açıdan etkili olan özelliklerdir (Huang vd. 2022).

Moringa oleifera yaprağı ekstresi (ME), pamuktan veya modifiye edilmiş formlarından, CMC ve katyonik pamuktan yapılan kumaşlar için çevre dostu bir antibakteriyel madde olarak geliştirilmiştir. Moringa oleifera ekstraktı ile selüloz bazlı kumaşların antibakteriyel aktivite gücünü artırmak için polivinil alkol/glikoz indirgeme sistemi kullanılarak gümüş nanopartiküller hazırlanmıştır. Moringa ekstresi ile ön işlemi yapılan selülozik kumaşın antibakteriyel aktivitesini geliştirmek için indirgeyici madde matrisi olarak polivinil alkol ve glikoz kullanarak gümüş nanopartiküller (AgNP'ler) hazırlanmıştır. Kumaşın antibakteriyel aktivitesi hem disk difüzyon yöntemi hem de bakteri sayma koloni yöntemi (bakteri azaltma yüzdesi) ile değerlendirilmiştir. Moringa özü ve gümüş nanopartiküller içeren kumaş, Gram pozitif bakteri olarak *S. aureus*'a ve Gram negatif bakteri olarak *E. coli*'ye karşı mükemmel antibakteriyel aktivite göstermiş, böylece selülozik kumaş için biyoyumlu ve güvenli antibakteriyel madde olarak kullanılabilirliğini ortaya koymuştur (İbrahim vd. 2021).

Oksitlenmiş selüloz nanokristalleri (ONC) tarım küspe atıklarının amonyum persülfat-APS ile işlenmesinden başlayarak hazırlanmıştır. Ag-ONC'ler daha sonra yeşil bir

fotokimyasal yaklaşım kullanılarak üretilmiştir. ONC'ler, gümüş nanopartikül oluşumu için ve indirgeyici ajan görevi görmüştür. Mısır tarımsal atıklarından elde edilen küspeden ham selüloz ekstrakte edilerek oksitlenmiş selüloz nanokristalleri (ONC'ler) elde edilir. Antibakteriyel testler, Ag-ONCs nanokompozitinin hem gram pozitif hem de gram negatif bakteri türlerine karşı umut verici bir bakteri yok edici etkinliğe sahip olduğunu ve gıda paketlenme endüstrilerinde antibakteriyel uygulamalar için başlangıç malzemesi olarak kullanılabilir olduğunu göstermiştir (Caschera vd. 2020).

Ag NP'lerin boyutunu ve dağılımını ve liflerin yapısını etkileyen UV dalga boyu, ışınlama süresi ve AgNO₃ çözeltisinin konsantrasyonu gibi faktörler incelenmiştir. Işınlama süresi, Ag NP'lerin boyutu ile pozitif olarak ilişkili olduğu görülmüştür. Elde edilen membranlar, elektroegirilmiş liflerin morfolojisini korurken mükemmel antimikrobiyal aktivite sergilemiştir (Shi vd. 2016).

Bir diğer çalışmada, CMC ve gümüş nanoparçacıklara (CMC-AgNP) dayalı bir nanokompozit üretmişlerdir ve bunların antibakteriyel, antifungal ve antikanser aktivitelerini araştırmışlardır. Kolloidal CMC-AgNP'ler, Ag iyonlarının CMC varlığında indirgenmesiyle hazırlanmıştır. CMC-AgNP'lerin Gram-negatif (*Klebsiella oxytoca* ve *Escherichia coli*) ve Gram-pozitif bakterilere (*Bacillus cereus* ve *Staphylococcus aureus*) karşı etkili bir antibakteriyel aktiviteye sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. Hazırlanan nanokompozit (CMC-AgNPs), in-vivo çalışmalar sonucunda antimikrobiyal ve antikanser ilaç olarak önerilebilecek antimikrobiyal ve antikanser ajan olarak etkili sonuçlar göstermektedir (Salem vd. 2022).

Çözünür nişasta kaplı gümüş nanopartiküller (Ag-NP'ler) ve biyoaktif cam partiküller (BG), Gt/Ag-NP'ler/BG nanokompozit membranları imal etmek için jelatine (Gt) kullanmışlardır. Nanofiberin karakterizasyon çalışmaları, elde edilen nanokompozitin kemik doku mühendisliği uygulamaları için potansiyel bir aday olduğunu göstermiştir (Akturk vd. 2020). Doğal kauçuk/selüloz lifi/gümüş nanoparçacıktan oluşan kompozit filmler, lateks çözelti işlemi yoluyla yeşil bir sentez gerçekleştirilmiştir. Selülozlu doğal kauçuk ve gümüş nanoparçacık kompozitleri, bir lateks sulu mikro dağılım işlemi yoluyla bir dispersiyon maddesi olarak karboksimetil selüloz kullanılarak basit bir karıştırma

yöntemiyle hazırlanmıştır. Kompozitler biyolojik olarak parçalanabilirlik ve ısı direnci sergilemiştir. Kompozit filmleri, antimikrobiyal dolgu malzemesi ve antimikrobiyal yara bakım ürünlerinde iyi potansiyel uygulamalara sahip olduğu görülmüştür (Supanakorn vd. 2023).

Gümüş nanokümeler (AgNC'ler) ve AgNC'ler/CMC nanokompozit filmler imal etmek için CMC koordineli elektrodepozisyonuna dayanan yeşil bir yaklaşım geliştirmişlerdir. CMC yalnızca elektrodepozisyon polisakarit olarak hizmet etmekle kalmaz, aynı zamanda AgNC'lerin sentezi için dengeleyici ajan ve indirgeyici ajan görevi görmektedir. Ayrıca AgNC'ler/CMC nanokompozit filmdeki ana bileşen olarak da işlev görür. Nanokompozitler gelişmiş biyocihazlar oluşturmak için uygulanabilirliğini ortaya koymaktadır. Aynı zamanda elektrot, elektrokimyasal biyosensörler için potansiyel uygulamalar sunmaktadır (Li vd. 2022).

Gümüş nanopartiküller (AgNP'ler) ile birleştirilmiş biyopolimerlere dayalı yumuşak hibritler, yara pansuman destekleri ve cilt dokusu onarımı olarak potansiyel uygulamalara sahip bir çalışma yapmışlardır. Nanokompozitler, iki derece karboksimetil iyonu, farklı konsantrasyonlarda sitrik asit (CA) çapraz bağlayıcı ve yerinde kimyasal indirgeme ile AgNP'ler içeren CMC kullanılarak solvent döküm yöntemiyle hibrit membranlar oluşturarak hazırlanmıştır. CMC-AgNP nanohibritlerinin, gram-pozitif çoklu dirençli yara/cilt patojenlerine (*Staphylococcus aureus*) karşı oldukça etkili antibakteriyel aktivite ve gram-negatif suşlara karşı orta düzeyde etki ile birlikte aynı anda toksik olmadığı kanıtlanmıştır (Capanema vd. 2018).

Küresel gümüş nanokümeler, standart bir kimyasal indirgeme yöntemi ile bir model selülozik fiber substrat olarak kâğıt yüzeyinde sentezlenmiştir. Gümüş/selüloz nanokompozitler, güçlü bir indirgeme maddesi olarak sodyum borohidrit ve basit bir model selülozik test substratı olarak kâğıt kullanılarak kimyasal bir indirgeme yöntemiyle sentezlenmiştir. Gümüş/selüloz nanokompozitlerin sentezi sırasında az miktarda α -selüloz, CMC veya aminoselüloz eklenmiştir ve selüloz liflerinin yüzeyi üzerindeki gümüş nanokümelerin konsantrasyonunu önemli ölçüde artırmıştır (Alahmadi vd. 2018).

Selüloz/gümüş nanokompozitlerin yerinde termal indirgeme, harmanlama ve daldırmalı kaplama veya eklemeli üretim tekniklerine dayalı farklı hazırlama yöntemleri kullanılmıştır. Selüloz/gümüş nanokompozitleri hazırlamak için en yaygın yöntemler selüloz varlığında gümüşün yerinde indirgenmesinden oluşur. Hazırlanan nanokompozit, yara sargısı, yüksek performanslı tekstiller, elektronik, kataliz, algılama, antimikrobiyal filtreleme ve paketleme gibi birçok alanda potansiyel uygulamaya sahip olduğu görülmüştür (Salama vd. 2021).

Anisaldehit ve salisilaldehit CMC-Schiff bazları/gümüş nanopartiküllerin nanokompozitleri hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Antibakteriyel aktiviteleri Gram pozitif bakteri (*Bacillus Subtilis*, *Staphylococcus aureus* ve *Streptococcus faecalis*) ve Gram pozitif bakterilere (*Escherichia coli*, *Neisseria gonorrhoeae* ve *Pseudomonas aeruginosa*) karşı değerlendirilmiştir. AgNO₃ 'ün CMCs-SB türevlerinin de daha yüksek antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu görülmüştür (Abdel vd. 2020). Antimikrobiyal aktiviteye sahip yeni Ag-ZnO nanokompozitlerinin hazırlanmasını araştırmışlardır. CMC başlıklı Ag-ZnO nanoparçacıkları (NP'ler), Ag NP'lerin ZnO NP'ler üzerinde kimyasal (CD) ve mekanik biriktirme (MD) ile sentezlenmiştir. Ag-ZnO nanokompozitinin görünür ışıktaki optik özelliklerinin arttığı ve daha iyi antibakteriyel aktivite sergilediği görülmüştür. Geliştirilen nanomalzemeler, fotokatalizörler ve verimli antimikrobiyal ve antibiyofilm ajanlar olarak daha ileri pratik uygulamalar için uygun aday olmuştur (Lungu vd. 2016).

Kâğıt kaplama için CMC ve CNC immobilize AgNP'lerin (CNC@AgNPs) çeşitli içeriklerinden oluşan yeni bir doğal formülasyon geliştirilmiştir. CNC ilk olarak bezelye kabuğu atıklarından alkali arıtma, ağartma ve sülfürik asit hidrolizi yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Daha sonra, AgNP'ler sentezlenmiştir ve dengeleyici olarak CNC, indirgeyici olarak sodyum sitrat kullanılarak CNC yüzeyine immobilize edilmiştir. Kâğıdın, ambalajlanmamış gıdalara kıyasla daha iyi gıda kalitesi sunabildiği, gıdaları koruyabildiğini ve raf ömrünü 7 güne kadar uzatabildiğini göstermiştir (He vd. 2021). Epiklorohidrinin gümüş nitrat içeren alkali ortamda gümüş nano-parçacıklar (AgNP'ler) yüklü CMC hidrojelinde verecek şekilde reaksiyonunu içermektedir. CMC, AgNP'ler için dengeleyici görevi görürken, CMC'nin Ag⁺'nın AgNP'lere indirgenmesini sağlamasına

yardımcı olmak için reaksiyon ortamına trisodyum sitrat eklenmiştir. Hidrojellerin antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir. Hazırlanan kompozit tıp alanı için potansiyel adaylar olarak düşünülmektedir (Hebeish vd. 2013).

2.8 Tez Çalışmasının Önemi

Literatürdeki çalışmalardan da görüleceği üzere NaCMC ve Ag içeren çok sayıda nanokompozit hazırlanmış ve termal, biyolojik, optik ve elektronik özellikleri belirlenmiştir. NaCMC'nin matriks olarak polimer blendi genellikle PVA gibi sentetik biyouyumlu polimerlerle hazırlanmıştır. Tezi özgün kılan yönlerden bir tanesi, tez kapsamında ilk defa sentezlenen metakrilat bazlı sentetik bir polimer olan PFAEMA'nın NaCMC ile harmanlanmasıdır. PFAEMA'nın harmanlama için tasarlanması ana nedeni içermiş olduğu beş flor atomu sayesinde NaCMC'nin omurgasında bulunan OH grupları ile kuvvetli hidrojen bağı oluşturma olasılığıdır. Elde edilen sonuçlar bu hipotezi doğrulamıştır. Tezin bir diğer özgün yönünde Ag nanopartiküllerinin *Hypericum perforatum* ekstraktı aracılığıyla hidrotermal yöntemle ilk defa hazırlanmasıdır. Bu yöntem oldukça basit ve çevreci olup son yıllarda nanopartikül eldesinde sıklıkla tercih edilmektedir. Bu yöntem aynı zamanda PFAEMA-NaCMC blendine farklı ağırlık oranlarında Ag NP ilavesiyle nanokompozitlerin eldesinde de başarıyla uygulanmıştır. Elde edilen yeni PFAEMA-NaCMC/Ag nanokompozitlerinin belirlenen hem termal hemde biyolojik özelliklerinde NaCMC'ye kıyasla önemli ölçüde iyileşmeler sağlanmıştır.

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Malzemeler

- Cam balonlar, erlenler, beherler, pipetler, petri kabı, huni
- Su banyosu, ısıtıcılar ve yağ banyosu.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- Termometre
- Buzdolabı, su-buz banyosu
- Vakum pompası, evaporatör
- Süzgeç kâğıdı.

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

- ¹H-NMR ve ¹³C-NMR: 400 MHz AVANCE III NMR spektrometresi (Bruker Corp, Almanya) kullanılmıştır.
- SEM (NanoSEM 650, dedektör: TLC) kullanıldı.
- Malzemelerin X-ışını kırınımı (XRD) analizleri Cu Ka radyasyonlu bir Bruker D8 Advance kırınım ölçer ile kaydedildi.
- Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) cihazını (DCS60H, Shimadzu, Japonya) ile kaydedildi.
- Malzemelerin termogravimetrik analizleri (TGA) TGA-60H (Shimadzu, Japan) ile belirlendi.
- Ultrasonik sonikatör
- Hidrotermal

3.1.3 Kullanılan Kimyasallar

- Pentafloroanilin
- Sodyum metakrilat

- Potasyum karbonat
- Kloroasetil klorür
- Asetonitril
- 1,4-dioksan
- Azobisisobutironitril (AIBN)
- n-hekzan
- Gümüş nitrat
- Azot gazı

3.2 Ag NP'lerin *Hypericum Perforatum* Sulu Ekstraktından Sentezi

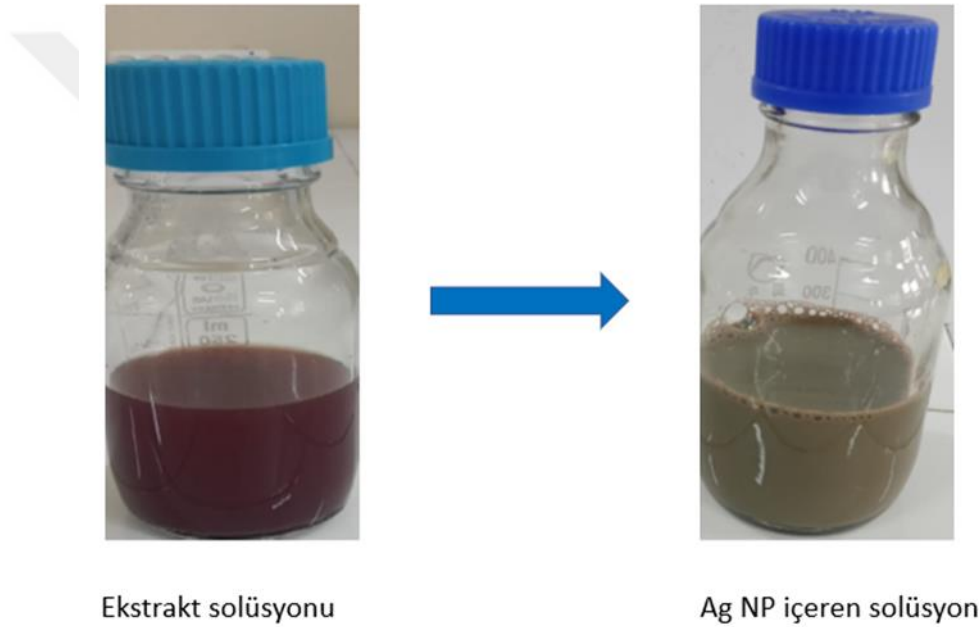
Ag NP sentezi, literatürde belirtilen yöntem modifiye edilerek *Hypericum perforatum* sulu ekstresi kullanılarak gerçekleştirildi (Alahmad vd. 2021). 20 g toz bitki alınarak 200 mL deiyonize suda yarım saat karıştırıldıktan sonra 60 °C'de ultrasonik su banyosunda 1 saat bekletildi. Daha sonra gece boyunca oda sıcaklığında karanlıkta inkübe edildi ve sıvı fraksiyonlar tüplere süzüldü. Ekstraktant ayrılamayan heterojen bileşenler 8500 rpm'de 5 dakika santrifüjleme ile çöktü. Daha sonra, tüplerdeki süpernatantlar ayrı bir şişede toplanarak kırmızı- bordo renkli *Hypericum perforatum* sulu ekstraktı elde edildi.



Şekil 3.1 *Hypericum perforatum* sulu ekstraktı.

100 mL AgNO₃ (10 mM) hazırlanan sulu ekstraktın 100 mL'sine ilave edildi ve manyetik karıştırıcıda 700 rpm'de 60 °C'de 4-6 saat karıştırıldı. Karışımın rengi hâki yeşile dönmüştür ve karışımın dibinde çöken partiküllerin (AgNP) olduğu gözlenmiştir. Karışımlar falcon tüplere konuldu ve santrifüjlendi.

8500 rpm'de 5 dakika, Ag NP'lerin dibe çökmesi sağlandı. Tüplerdeki süpernatantlar atıldı ve tüplere 3 mL deiyonize su eklendi ve pipetlendi. AgNP'lerin çökeltisi tekrar santrifüjleme ile elde edildi. Bu sayede AgNP'ler ile birlikte olabilecek safsızlıklar toplamda beş kez yıkanarak en aza indirilmeye çalışıldı. Elde edilen AgNP'ler, cam petri kaplarına döküldü ve gece boyunca 60 °C'de etüvde kurumaya bırakıldı. Kuruyan ve dibi kaplayan AgNP'ler kazındı. Plastik spatula ile stok kabına alındı. *Hypericum perforatum*'un ilk solüsyon rengi ve Ag NP'leri içeren son solüsyondaki renk değişimi Şekil 3.2'de görülmektedir.

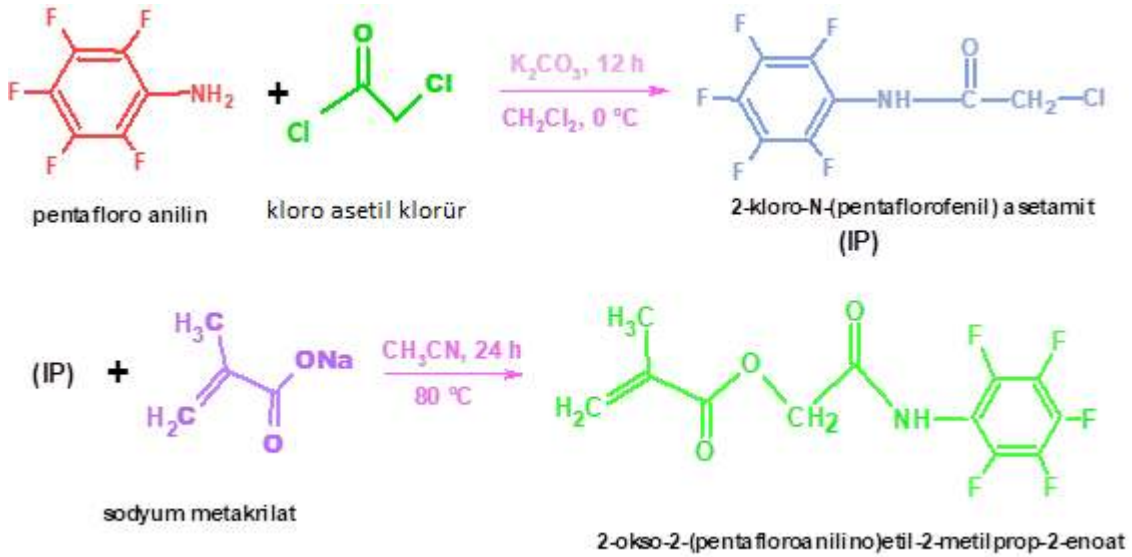


Şekil 3.2 İlk *Hypericum perforatum* çözeltisinden Ag NP'leri içeren son çözeltinin renk değişimi.

3.3 2-okso-2-(Pentafloroanilin)-etil-2-Metil-2-Enoat (FAEMA) Sentezi

FAEMA monomeri iki adımda sentezlendi. Birinci aşamada ara ürün (IP) olan 2-kloro-N- (pentaflorofenil)asetamid, pentafloroanilin kloroasetil klorür ile bazik ortamda reaksiyona sokulmasıyla sentezlendi. Daha sonra FAEMA'yı sentezlemek için bir reaksiyon balonuna 5.38 g (0.022 mol) IP ve 2.70 g (0.025 mol) sodyum metakrilat 50 mL CH₃CN içinde 80 °C'de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyondan sonra oluşan FAEMA, üç

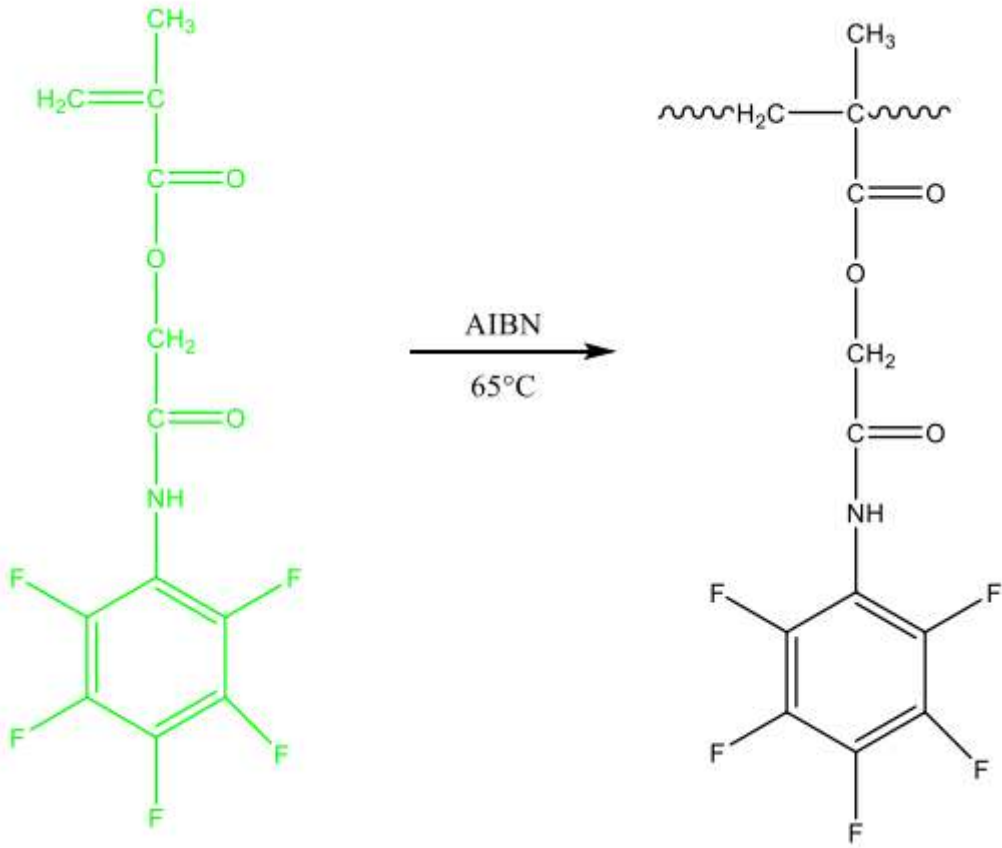
kez eter ile ekstrakte edildi ve etanolde kristallendirildi. Verim %80. Tüm sentez adımları Şekil 3.3'de gösterilmektedir.



Şekil 3.3 FAEMA sentezi.

3.3.1 FAEMA'nın Polimerizasyonu

FAEMA serbest radikali çözelti polimerizasyonu ile polimerleştirildi. Deneysel prosedür şu şekildedir; 1 g FAEMA ve 0.01 g AIBN (monomere göre kütlece % 1), 5 mL 1,4-dioksan içinde çözülerek bir polimer ampul içine yerleştirildi. Karışımdan 15 dakika azot gazı geçirildi ve ağzı kapatıldı. Daha sonra 65 °C'ye ayarlanmış yağ banyosunda 24 saat polimerleşmeye bırakıldı. Süre sonunda karışım n-heksan içinde çöktürüldü ve sabit ağırlığa kadar 12 saat boyunca 60 °C'de bir vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen polimer PFAEMA olarak adlandırıldı.



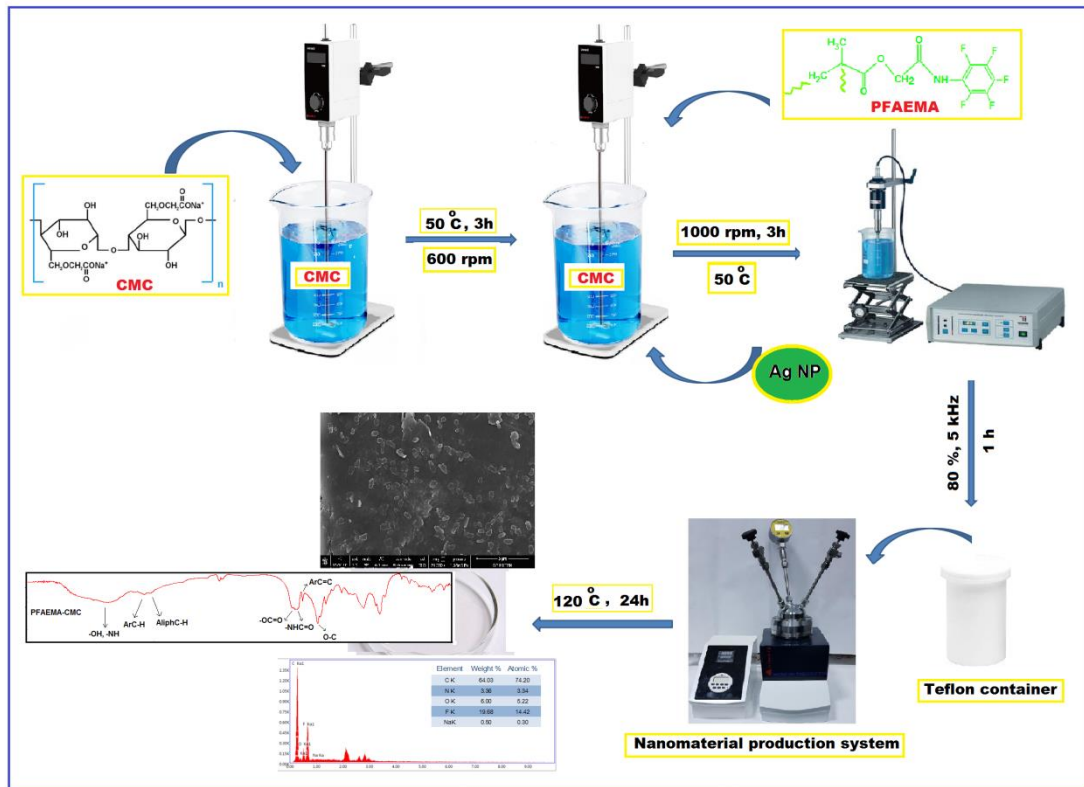
Şekil 3.4 PFAEMA'nın sentezi.

3.3.2 PFAEMA-NaCMC Blendin Hazırlanması

50 mL'lik behere 1 g NaCMC ve 20 mL distile su ilave edilerek mekanik karıştırıcı ile 50 °C'de 3 saat 600 rpm'de karıştırıldı. Daha sonra 1 g toz haline getirilmiş PFAEMA aynı sıcaklıktaki polimer çözeltisine yavaşça ilave edildi ve 1000 rpm'de 3 saat daha karıştırıldı. Daha sonra karışım %80 genlikte ve 5 kHz voltajda ultrasonik bir sonikatörün yardımı bir saat daha karıştırıldı. İşlemden sonra karışım bir Petri kabına döküldü ve oda sıcaklığında su kaybolana kadar bir gün bekletildi. İyice kuruması için blenderdan geçirildi, 60 °C'de 12 saat sabit ağırlığa kadar vakumlu fırına bırakıldı.

3.3.3 PFAEMA-NaCMC/Ag Nanokompozitlerinin Hazırlanması

PFAEMA-NaCMC karışımına ağırlıkça %3, %5 ve %7 oranında biyosentezlenmiş Ag NP'ler eklenerek hidrotermal yöntemle üç farklı nanokompozit elde edildi. Bu nanokompozitlerin elde edilmesinde izlenen prosedürler şu şekildedir; PFAEMA-NaCMC karışımının belirlenen miktarı ve 10 mL su bir cam behere konuldu ve mekanik karıştırıcı ile 1000 devirde yarım saat karıştırıldı. Daha sonra toz halindeki Ag NP'ler karışıma yavaş yavaş ilave edilerek bir saat daha aynı hızda karıştırmaya devam edildi. Daha iyi bir dağılım sağlamak için homojenize edilen karışım, %80 genlikte ve 5 kHz voltajda bir ultrasonik sonikatör yardımı ile bir saat karıştırma işlemi yapılmıştır. Karışım daha sonra bir Teflon kaba aktarılarak bir hidrotermal reaktör sistemde 120 °C'de 24 saat inkübe edildi. Elde edilen nanokompozitler süzgeç kağıdında süzülür, su ile yıkandı ve 60 °C'de 24 saat vakumlu etüvde kurutuldu. Nanokompozitlerin hazırlanması Şekil 3.5'te görülmektedir.



Şekil 3.5 Nanokompozitlerin hazırlanması.

3.4 Malzemelerin Biyolojik Özellikleri

3.4.1 Antimikrobiyal Aktivite

Hazırlanan materyallerin antimikrobiyal aktiviteleri disk difüzyon yöntemi ile belirlendi (Bauer vd. 1966). Bu çalışmada, *Escherichia coli* (*E. coli*) ve *Klebsiella pneumoniae* (*K. pneumoniae*) gram-negatif bakteri suşu olarak, *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) gram-pozitif bakteri suşu olarak ve mantar suşu olarak *Candida albicans* (*C. Albicans*) kullanıldı. Bu amaçla kullanılan tüm malzemelerin disperse karışımları çalışmada 100 µg/mL konsantrasyonda deiyonize distile suda hazırlandı. Daha sonra referans suşlar yardımıyla 0,5 McFarland bulanıklık standardı (yaklaşık triptik soya suyunda 106–107 CFU/mL).

Her birinden 1000 µL inokulum 25 mL Mueller-Hilton agar (Merck) içeren Petri kaplarına ilave edildi ve petri yüzeyine yayıldı. Petri kutularında oda koşullarında yetiştirilen bakteri/mayaların Mueller-Hilton agar tarafından emilmesi için iki saat beklendi. Bu süre sonunda 6 mm çapında boş diskler ve antibiyotik (Moxifloxacin, 5 µg) diskleri her Petri kabına yerleştirildi. Önceden hazırlanmış disperse karışımlar çalışmada kullanılan materyallerin bir kısmı 8µL hacimde boş disklere eklendi. Aynı hacimde deiyonize su kontrol diskinde eklendi ve 37±2 °C'de 18–24 saat inkübe edildi. İnkübasyonun sonunda bölgeler (mm) petri kaplarında oluşan disklerin çevresinde oluşan ölçüler alındı. Her test bir kez tekrarlandı.

3.4.2 Toplam Antioksidan Kapasitesinin (TAC) Tayini ve Toplam Oksidatif Kapasite (TOC) Seviyeleri

Numunelerdeki TAC ve TOC seviyeleri, bir ticari kitlerle (Rell Assay, Gaziantep, Türkiye) multiplate okuyucu (Biotech ELx800). Analizler için her numunenin 10 mg/mL konsantrasyonunda üç farklı sulu disperse karışım kullanıldı. TAC seviyeleri, standart olarak torolox kullanılarak 630 nm'de belirlendi. TAC seviyeleri numuneler mmolTrolox Eşdeğeri/L olarak ifade edildi (Hazman vd. 2023).

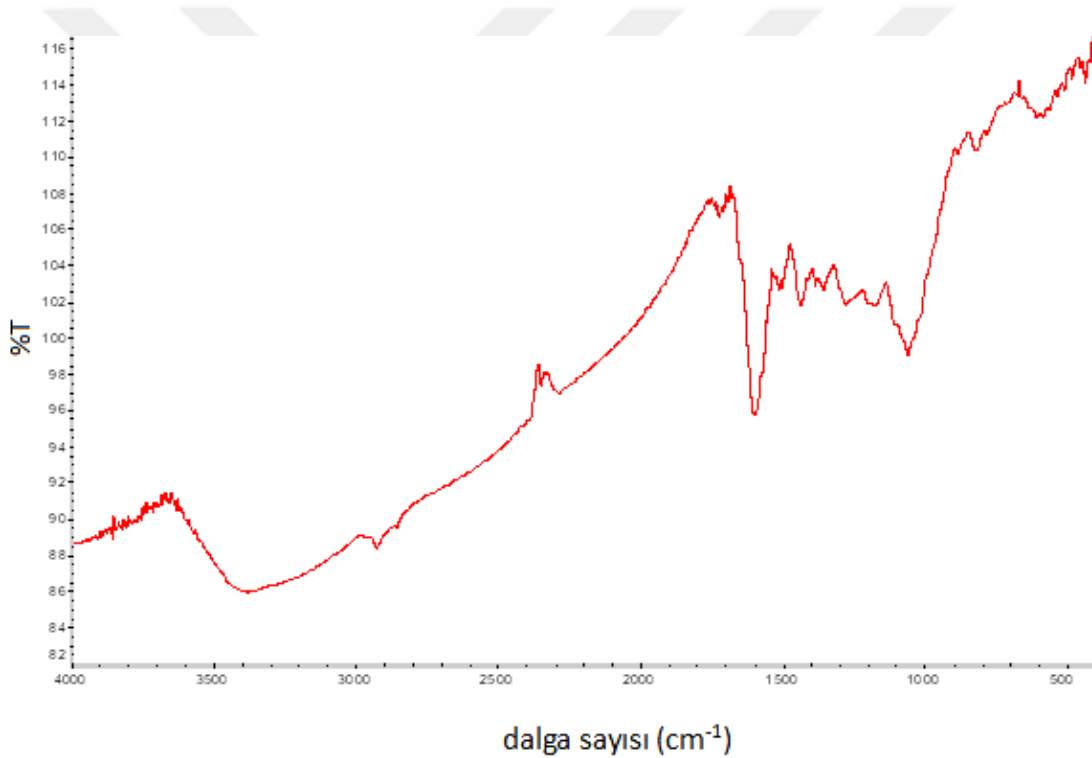
Antioksidan aktiviteye sahip sentetik veya doğal maddeler az ya da çok oksidan aktivite gösterebilir. Bu yüzden, bir maddenin oksidatif özelliklerini ifade etmeye çalışırken (antioksidan/oksidan), bu maddelerin antioksidan aktivitelerini belirlemenin yanı sıra, oksidan aktiviteye karar vermede yardımcı olabilir. Bu nedenle sunulan çalışmada kullanılan her bir materyalin TOC seviyeleri standart olarak 5–100 $\mu\text{mol/L}$ aralığında beş farklı hidrojen peroksit (H_2O_2) solüsyonu kullanılarak 540 nm. Elde edilen kalibrasyon eğrisi ve numune absorbansı yardımıyla her numunenin TOC seviyeleri hesaplandı. Sonuçlar $\mu\text{mol H}_2\text{O}_2$ eşdeğeri/L olarak ifade edildi (Hazman vd. 2021).



4. BULGULAR ve TARTIŞMA

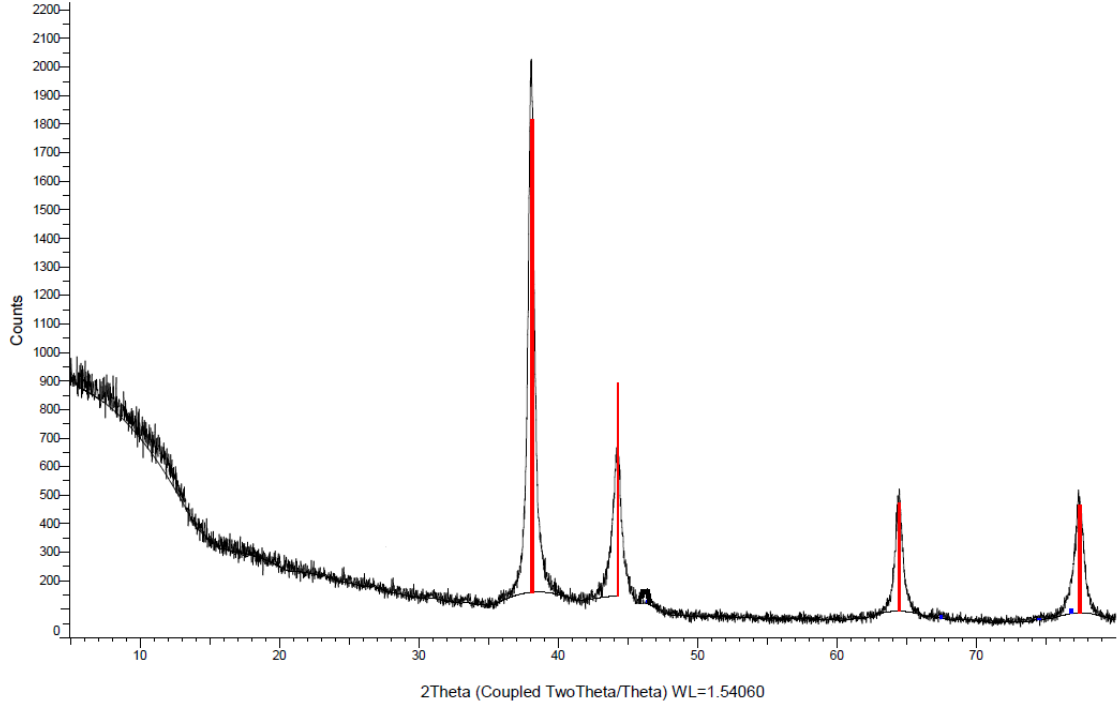
4.1 Ag NP'lerin Karakterizasyonu

Ag NP'ye ait FTIR spektrumu Şekil 4.1'de görülmektedir. 3200-3600 cm^{-1} de görülen geniş gerilme titreşim bandı Ag NP'lerin yüzeyindeki su moleküllerine ait –OH grubu ile ilgilidir (Chen vd. 2017). 1600-1700 cm^{-1} 'de gözlenen pik amid gerilme titreşimlerine aittir. Bu pik muhtemelen indirgeme ajanı olan sekonder metabolitlerden kalan fenolatlara ait olabilir.



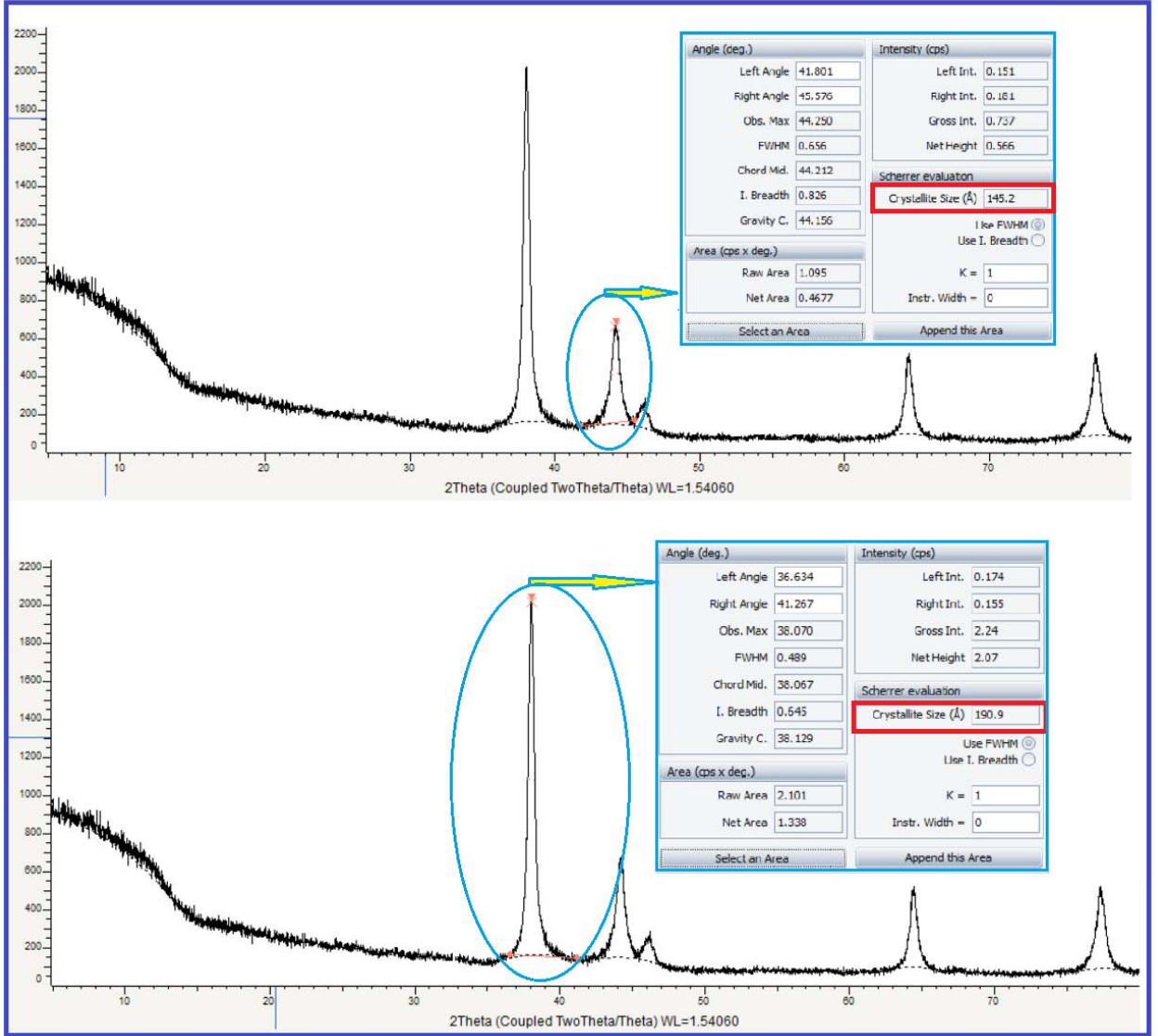
Şekil 4.1 Ag NP FTIR spektrumu.

Ag NP'lerin kristal yapısının yüz merkezli kübik olduğu ve XRD desenlerinde kırınım pikleri 38.15°, 44.10°, 64.43° ve 77.46°'de (111), (200), (220) ve (311) yansımalarının çapları ile ortaya çıkan kristal yapılar olduğu belirlenmiştir. Tüm pikler Ag'nin standart JCPDS dosyası 04-0783 ile iyi bir şekilde eşleşmektedir (Shankar 2004).



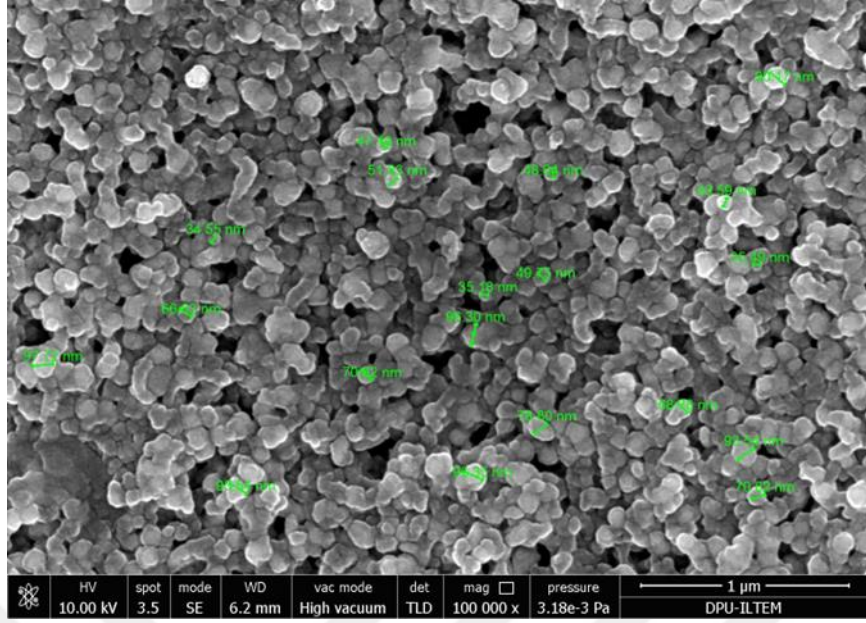
Şekil 4.2 Ag NPs XRD desenleri.

Şekil 4.3'te, Ag NP'lerin 38.10° ve 44.05°deki iki ana tepe noktası için Debye-Scherrer denklemiyle ölçüm yapan cihaz tarafından kristal çapları sırasıyla 14,52 nm ve 19,00 nm olarak hesaplanmıştır.



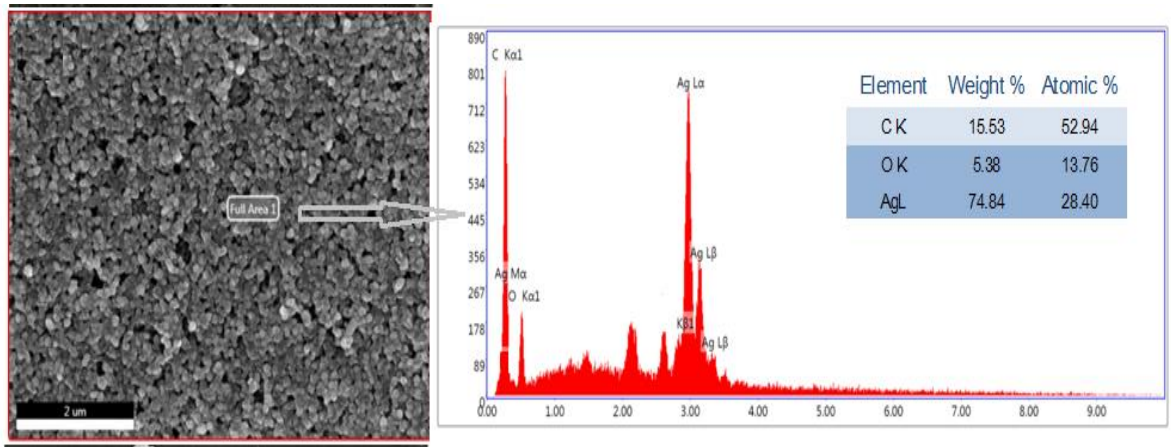
Şekil 4.3 Debye-Scherrer denklemi ile 38.10° ve 44.05° tepe noktalarında belirlenen kristal boyutları.

AgNP'lerin morfolojik özellikleri elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 4.4'te AgNP'lerin küresel yapıda olduğu görülmektedir. Ayrıca tüm nanopartiküllerin boyutunun 100 nm altında olması biyosentezin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.4 Ag NP SEM görüntüsü.

Ag NP'lerin EDX analizi (Şekil 4.5), yüksek saflıkta elde edildiğini göstermektedir. *Hypericum Perforatum* bitki özütünden elde edilen gümüş nanopartiküllerin küresel yapıda olduğu, EDX sonuçlarına bakılarak büyük oranda gümüş elementini içerdiği görülmüştür.



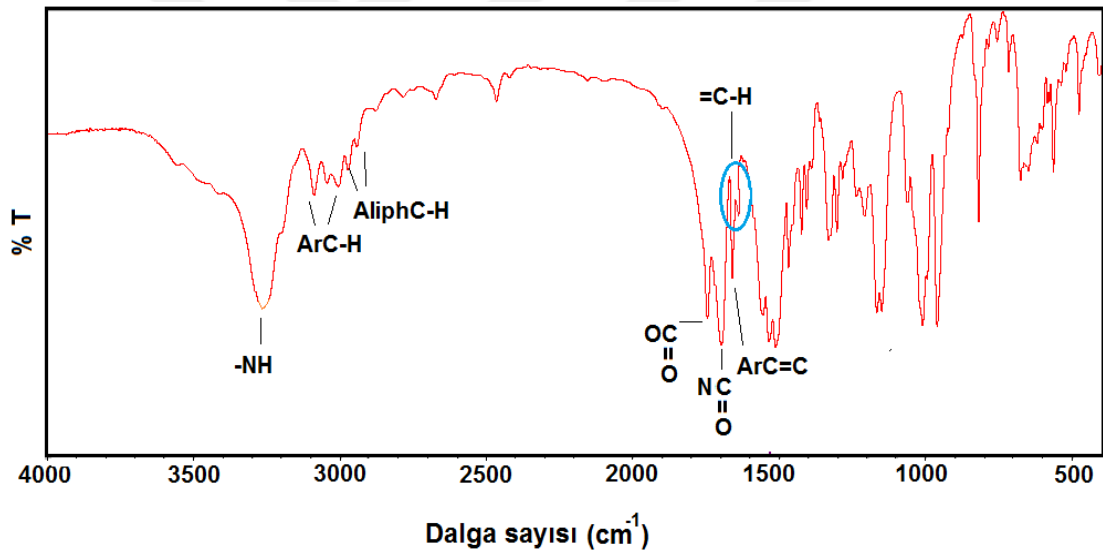
Şekil 4.5 Ag NP'nin EDX sonucu.

4.2 FAEMA'nın Karakterizasyonu

FAEMA karakterizasyonu, FTIR, ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ile yapıldı.

4.2.1 FTIR Spektrumu

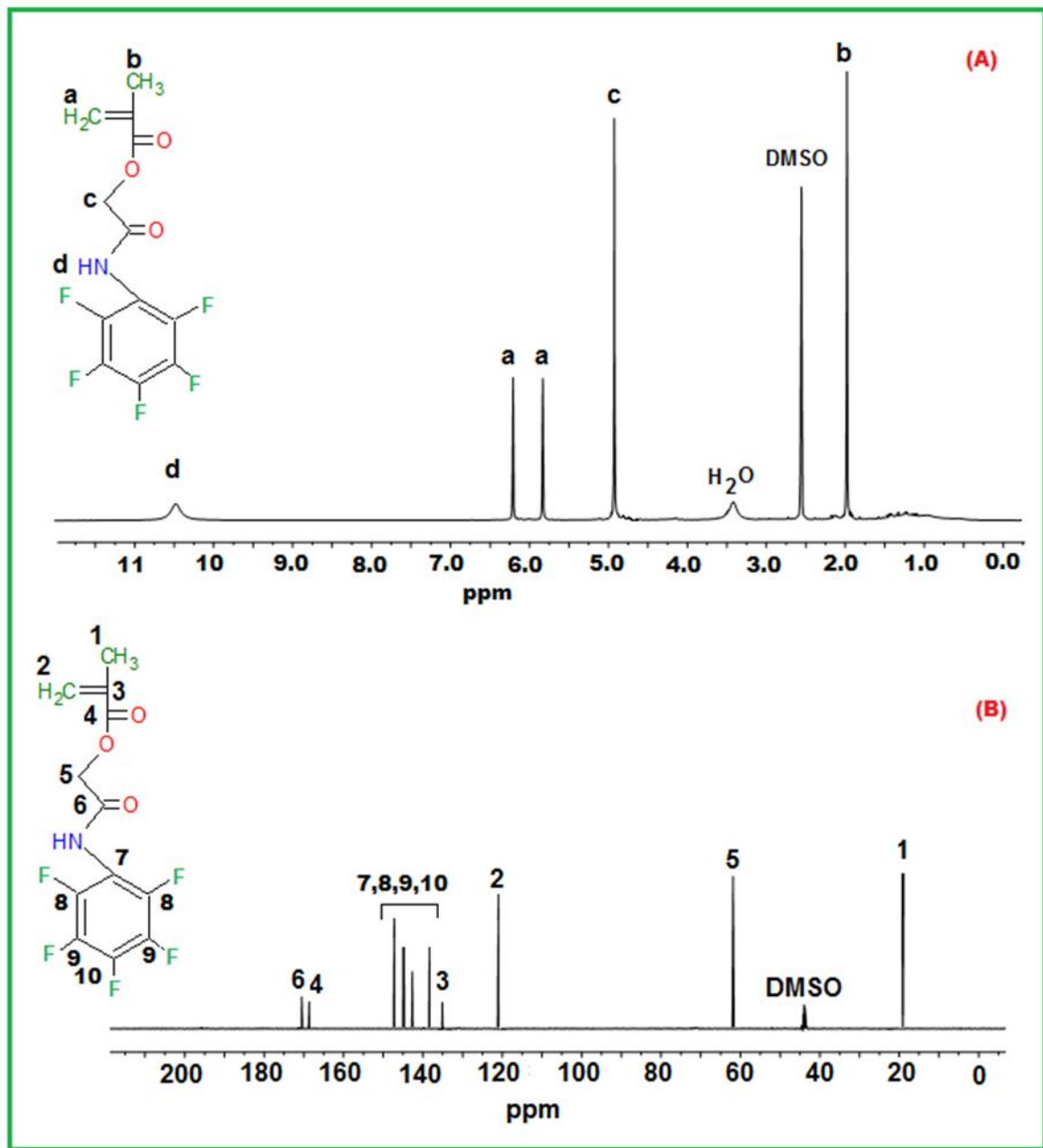
Amit grubuna ait -NH gerileme titreşim bantları 3273 cm^{-1} 'de, amid karbonil titreşimi ise 1694 cm^{-1} 'de ortaya çıktı. FAEMA'nın ester karbonilinin titreşim bantları 1739 cm^{-1} 'de keskin bir tepe noktası vermektedir. Monomerik yapıyı temsil eden vinilik C=C titreşim bantları 1635 cm^{-1} 'de orta şiddette bir pik verdi. Aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşim bantları ise sırasıyla 3050 ve 2980 cm^{-1} 'de gözlemlendi.



Şekil 4.6 FAEMA'nın FTIR spektrumu.

4.2.2 ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumu

Şekil 4.7 (A)'da görülen ^1H -NMR spektrumunda, 5,6 ve 6,2 ppm'deki sinyaller vinilik protonlara aittir. 4,8 ppm'de OCH_2 , 2 ppm'de $-\text{CH}_3$ ve 10,3 ppm'de ise NH protonlarına ait pikler görülmektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda, (şekil 4.7 (B)) ester ve amit karbonil karbonları 179 ve 181 ppm'de sinyal vermiştir. 100 ve 150 ppm'de vinilik ($-\text{C}=\text{CH}_2$) karbonları pik vermiştir. Aromatik karbonlara ait sinyaller 150-150 ppm'de ortaya çıkmıştır. Spektrumlara ait detaylı değerlendirmeler Şekil 4.7'de görülmektedir.

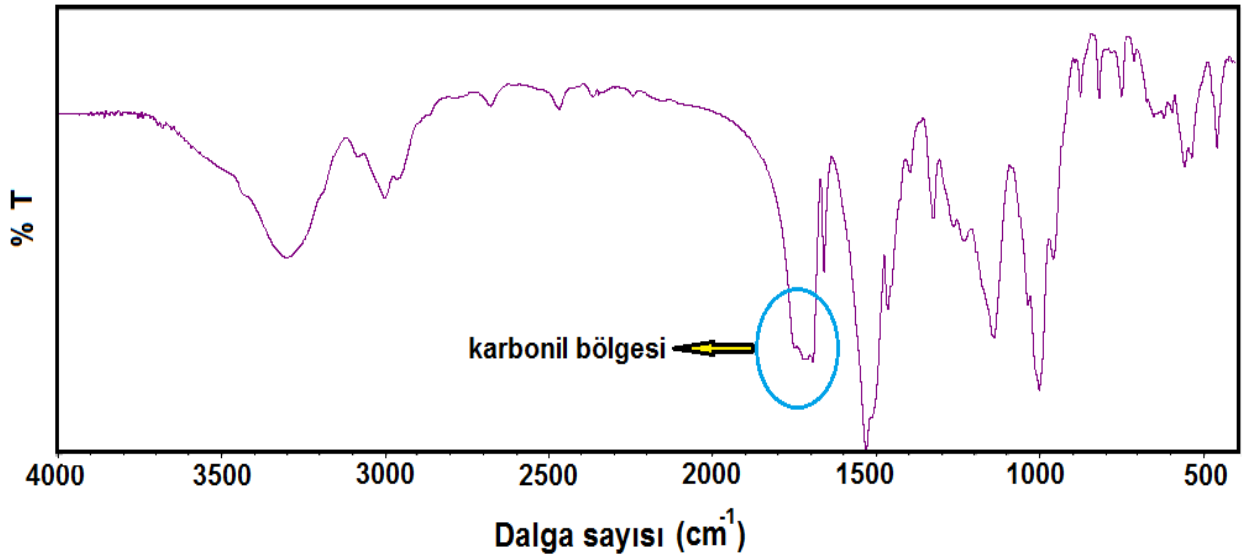


Şekil 4.7 FAEMA'nın ¹H(A) ve ¹³C-NMR(B) spektrumları.

4.3 PFAEMA'nın Karakterizasyonu

4.3.1 FTIR Spektrumu

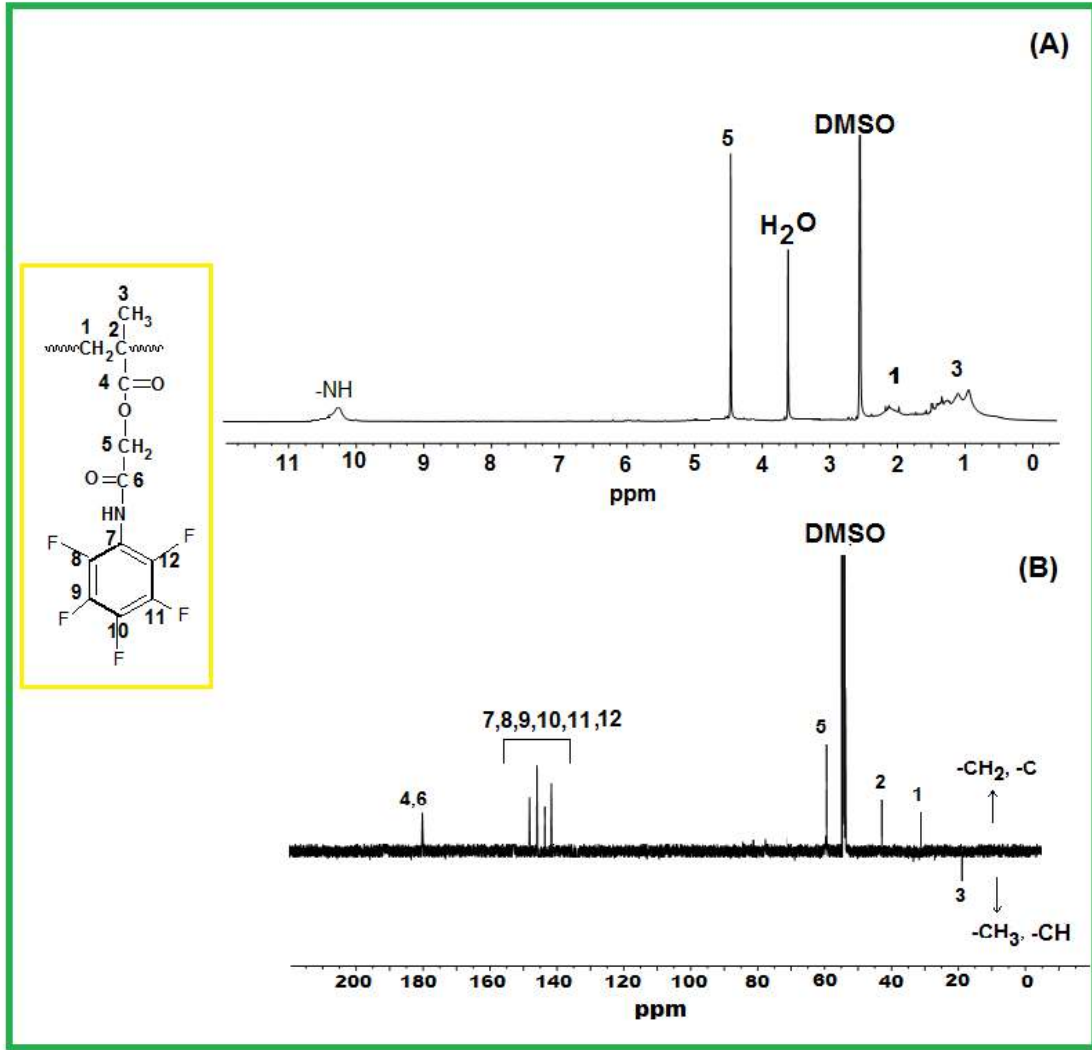
Amit ve ester karbonil titreşimlerinin sırasıyla 1741 cm^{-1} ve 1698 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Ester karbonil titreşim bantları polimerleşmeyle birlikte konjugasyonun ortadan kalkması nedeniyle 1741 cm^{-1} 'e kaymıştır. Polimerleşme nedeniyle pikler genişlemiş ve karbonil bölgesinde geniş bir pik oluşmuştur. Amid -NH gerileme titreşim bantları 3296 cm^{-1} 'de ortaya çıktı. FAEMA'nın polimerizasyonu ile monomerik birimlerde 1635 cm^{-1} 'de gözlenen vinilik karbon titreşim bantları ortadan kalktı. 1654 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler, aromatik $\text{ArC}=\text{C}$ titreşim piklerine atfedildi.



Şekil 4.8 PFAEMA'nın FTIR spekturumu.

4.3.2 ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumu

^1H -NMR spektrumunda, (şekil 4.9 A) 10.3 ppm'de NH, 4.8 ppm'de OCH_2 protonları olduğu görülmüştür. ^{13}C -NMR spektrumunda, (şekil 4.9 B) 40 ppm'de $-\text{CH}_3$ karbonları, 180 ppm civarında karbonil (ester ve amit) karbonları yer almakta olup, 140-160 ppm'de aromatik karbonları gösteren pikler görülmektedir. ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumlarının detaylı değerlendirmesi (Şekil 4.9) görülmektedir.



Şekil 4.9 PFAEMA'nın ^1H (A) ve ^{13}C -NMR(B) spektrumları.

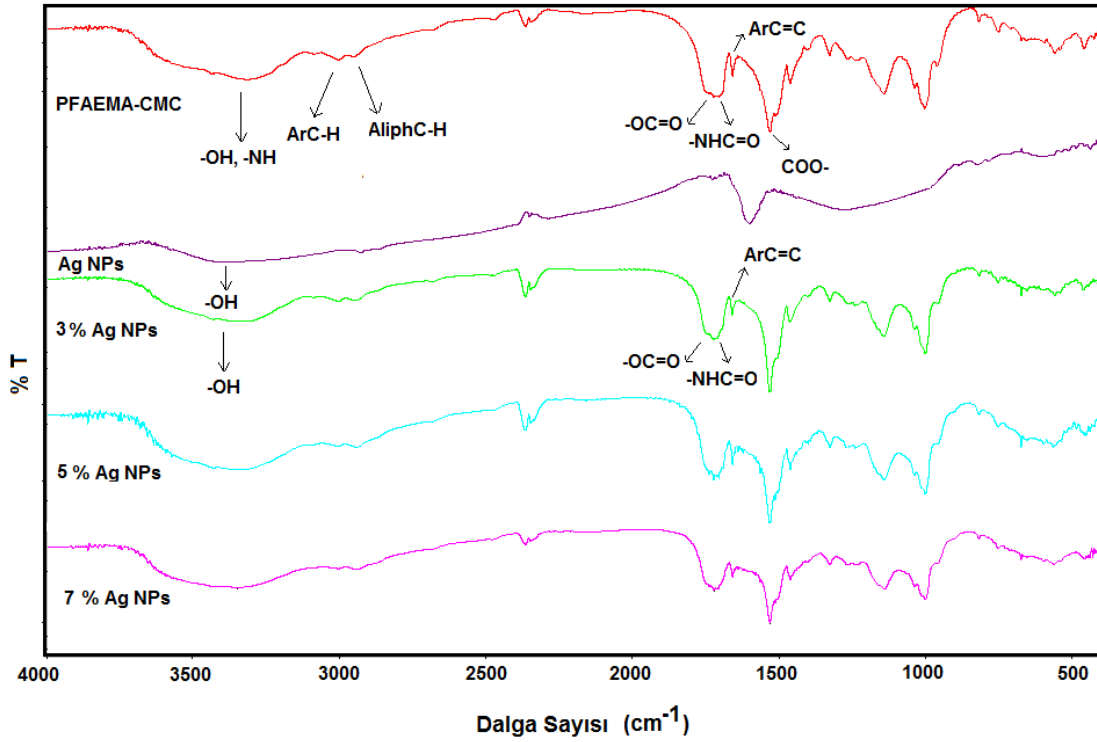
4.4 PFAEMA-NaCMC/Ag NP Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

4.4.1 FTIR Spektrumu

PFAEMA-NaCMC, Ag NP'ler ve nanokompozitlerin FTIR spektrumları Şekil 4.10'da sunuldu. PFAEMA-NaCMC blendinin FTIR spektrumunda gözlenen pikler, 3500 cm^{-1} (OH ve NH_2), 1742 cm^{-1} ve 1690 cm^{-1} ($-\text{OC}=\text{O}$ ve $-\text{NHC}=\text{O}$) ve 1594 cm^{-1} ($\text{COO}-$) gruplarını temsil etmektedir. Özellikle PFAEMA ile NaCMC arasındaki hidrojen bağlarından dolayı FTIR spektrumunda küçük farklılıklar gözlemlendi. PFAEMA'nın NH gerilme titreşim bantları ile NaCMC'ye ait OH gruplarının piklerinde kaymalar gözlemlendi.

Bir diğer değişiklik ise PFAEMA'nın karbonil bölgesinde gözlemlendi. Bu bölgedeki piklerin yayvanlaşması hidrojen bağının bir sonucu olarak ortaya çıktı.

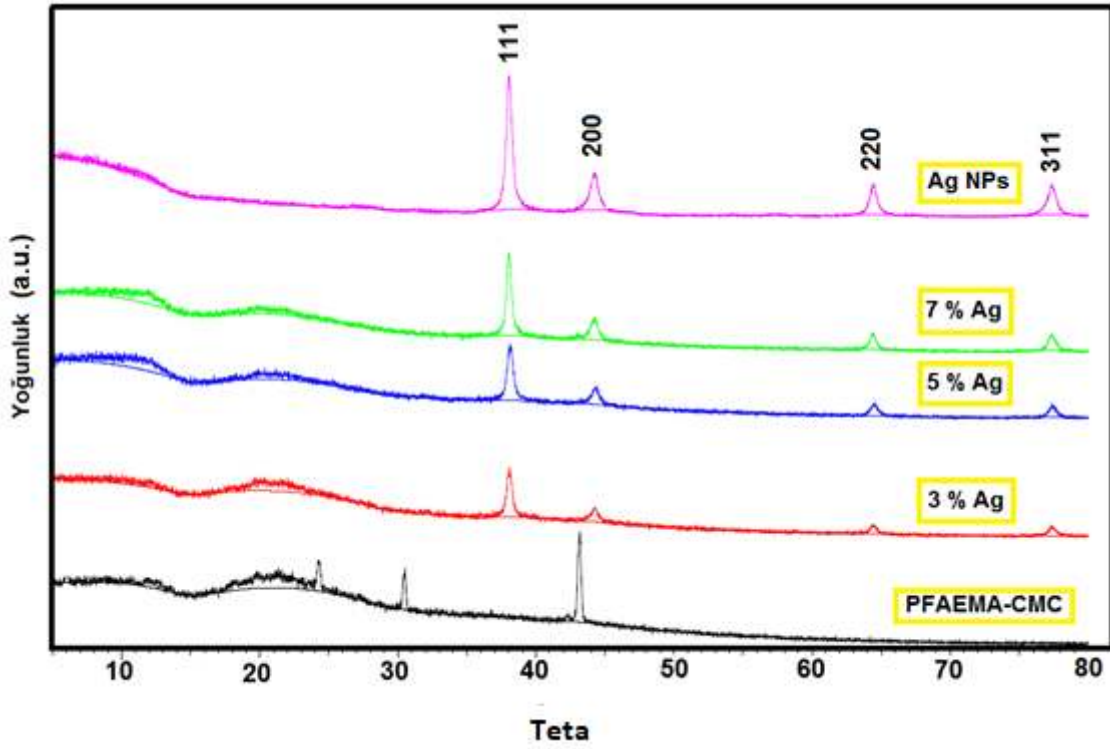
PFAEMA-NaCMC blendine Ag NP'lerin eklenmesiyle birlikte ara yüzey etkileşmelerine bağlı olarak piklerde küçük değişmeler meydana gelmekle birlikte her iki bileşene ait piklerin yerinde olduğu gözlemlendi.



Şekil 4.10 PFAEMA-NaCMC, Ag NP ve nanokompozitlerin FTIR spektrumları.

4.4.2 XRD Analizi

PFAEMA-NaCMC karışımının XRD modelinde, NaCMC'nin kristalli ve amorf bölgelerini temsil eden pikler kendilerini $2\theta=23^\circ$, 32° ve 46° 'de göstermiştir (Kumar 2020). Şekil 4.11'de görülen nanokompozitlerin XRD modellerinde, PFAEMA-NaCMC harmanındaki Ag NP'lere ait $2\theta = 38.15^\circ$, 44.10° , 64.43° ve 77.46° 'deki zirveler görülebilir. Bu veriler harman içerisindeki Ag np'lerin varlığını teyit etmektedir. Ag NP'lerin 2θ değerlerinin yoğunluğunun, matristeki Ag NP'lerin konsantrasyonu ile arttığı da gözlemlendi.



Şekil 4.11 PFAEMA-CMC karışımının, Ag NP'lerin ve nanokompozitlerin XRD desenleri.

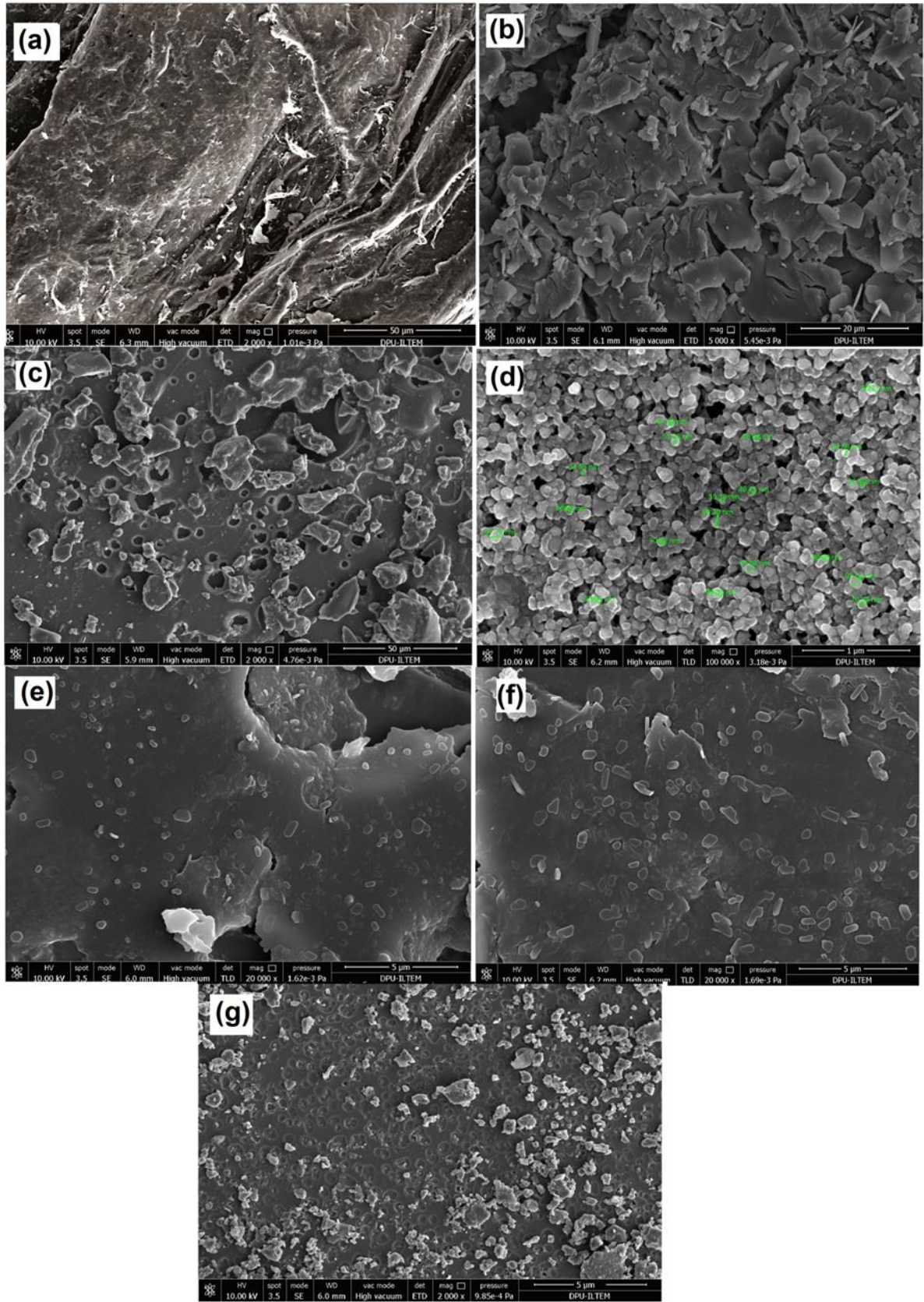
4.4.3 SEM Analizi

Şekil 4.12'de saf NaCMC, PFAEMA ve PFAEMA-NaCMC ve nanokompozitlere ait SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.12 a'da görüldüğü gibi, NaCMC'nin yüzey morfolojisi çok pürüzlüdür ve birçok küçük parçacık sıkı bir şekilde bir arada kümelenmiş ve bazı alanlarda çukurlar oluşturmuştur. PFAEMA'nın yüzeyi (Şekil 4.12 b) birçok küçük parçacık içerir ve yer yer küçük boşluklarla katmanlı bir yapı gösterir. PFAEMA-NaCMC karışımının SEM görüntüsü (Şekil 4.12 c), her iki yapıyı temsil eden bölgeleri içerir. NaCMC'nin yüzeyine dağılmış PFAEMA parçacıkları ve çukurların arttığı görülmektedir (Liuyun vd. 2009). Bu bölgeler, Ag NP'lerin doldurulması için uygun alanlar olarak kabul edilmektedir.

NaCMC'nin karboksil ve hidroksil grupları ile PFAEMA'da bulunan flor atomları arasındaki güçlü hidrojen bağları uyumluluğu artırmaktadır (Joshi vd. 2015). Nanokompozitlerin SEM görüntüleri (Şekil 4.12 e-g), Ag NP'lerin PFAEMA-NaCMC karışımının yüzeyindeki boşlukları doldurduğunu ve iyi bir dağılım sağladığını

göstermektedir. %3 ve %5 Ag NP içeren nanokompozitlerde agregasyon gözlenmezken, %7 Ag NP içeren nanokompozitlerde önemsiz topaklanma gözlenmiştir.

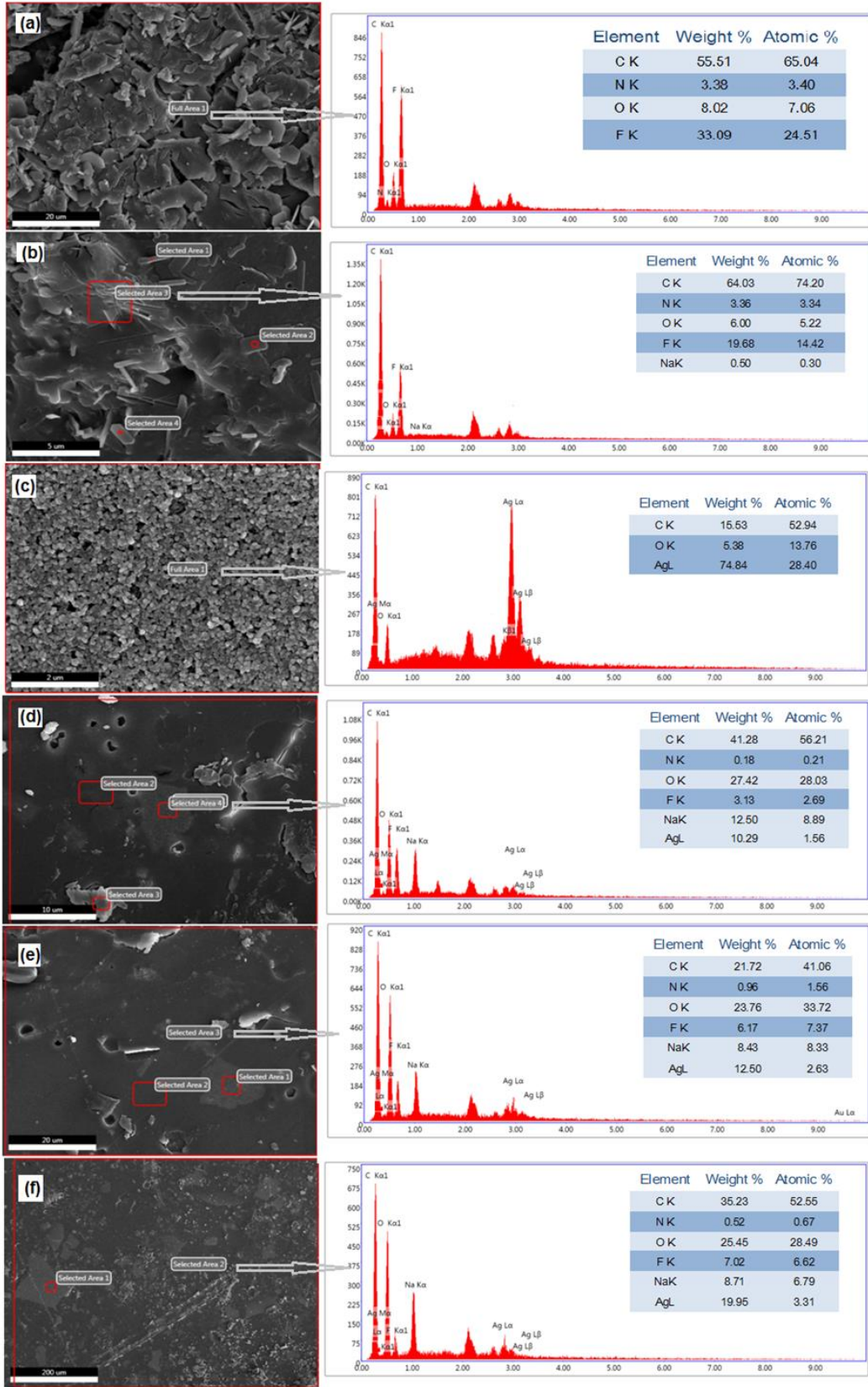




Şekil 4.12 Saf NaCMC (a), PFAEMA (b), PFAEMA-NaCMC (c), Ag NP (d), %3 Ag NP (e) %5 Ag NP ve (f) %7' Ag NP içeren nanokompozitlerin SEM görüntüleri.

4.4.4 EDX Analizi

Şekil 4.13'te, PFAEMA, PFAEMA-NaCMC, Ag NP ve nanokompozitlerin temel bileşimini doğrulamak için enerji dağılımlı X-ışını (EDX) tarama sonuçlarından yararlanıldı. Şekil 4.13 a'da gösterilen PFAEMA'nın EDX spektrumunda, yapının temel bileşimini temsil eden C, N, O ve F elementleri tespit edildi. Şekil 4.13 b'de gösterilen PFAEMA-NaCMC karışımının EDX analizinde Na elementinin gözlemlenmesi, karışımın yapısını doğrulamaktadır. Ag NP'lerin EDX analizi (Şekil 4.13 c), bunların yüksek saflıkta elde edildiğini göstermektedir. Nanokompozitlerin EDX analizinde (Şekil 4.13 d-f), karışım yapısında Ag elementlerinin ve temel elementlerin (C, O, N, F, Na) varlığı, kompozitlerin elementel bileşimini doğrulamaktadır.

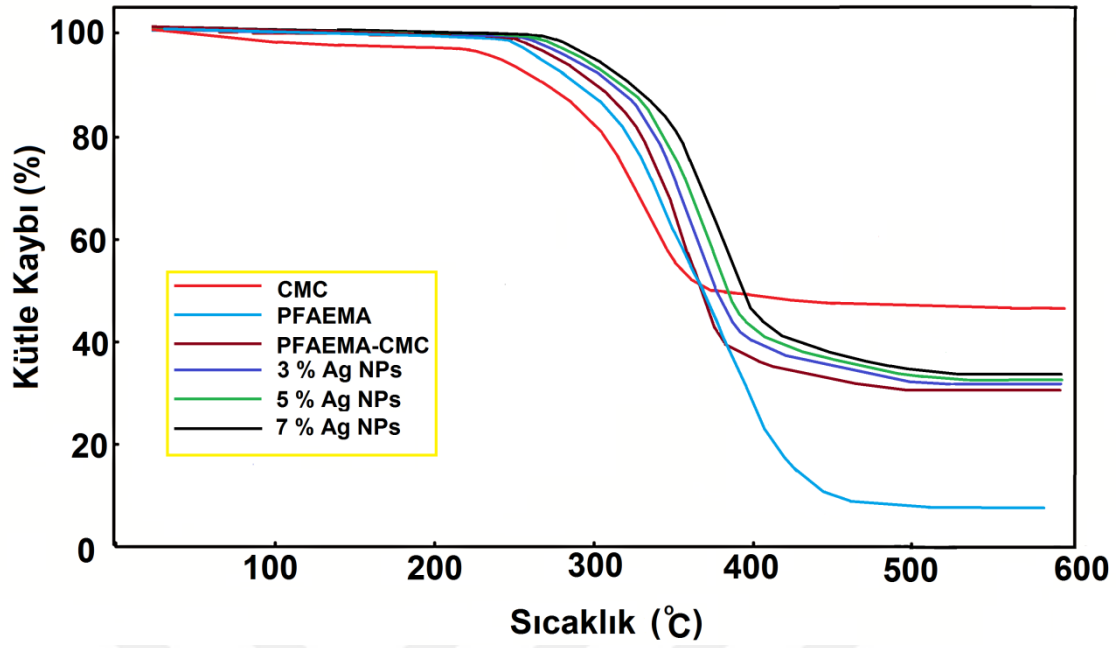


Şekil 4.13 Saf PFAEMA(a), NaCMC(b), Ag NPs(c), %3 Ag NPs(d), %5 Ag NPs (e ve %7 Ag NPs (f)'nin EDX sonuçları.

4.4.5 TGA Analizi

PFAEMA, NaCMC, PFAEMA-NaCMC karışımı ve nanokompozitlerin oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar 20 °C/dk ısıtma hızında elde edilen TGA eğrileri Şekil 4.14'de görülmektedir. PFAEMA'nın termal bozunması tek adımda gerçekleşmiş ve başlangıç bozunma sıcaklığı (Ti) 240 °C olarak belirlenmiştir.

PFAEMA'nın 600 °C'de bıraktığı artık miktarı yaklaşık %10'dur. Literatürde NaCMC'nin termal bozunmasının iki aşamada gerçekleştiği bildirilmiştir. İlk adım 190 °C'de adsorbe edilen suyun uzaklaştığı adım, ikinci adımda ise, selülozik omurganın dekarboksilasyonu ve pirolizi gerçekleşir (Britto vd. 2009). NaCMC'nin 600 °C'de bıraktığı kalıntı miktarı %48 olarak görülmektedir. PFAEMA-NaCMC karışımı 255 °C'de ayrışmaya başlamış ve NaCMC ilavesi nedeniyle 600 °C'de kalan artık miktarı %38 olmuştur. PFAEMA-NaCMC karışımının termal kararlılığının, PFAEMA ve NaCMC'ninkinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun olası nedeni, PFAEMA'nın yan dalındaki flor atomları ile NaCMC'nin omurgasındaki hidroksil grupları arasındaki güçlü hidrojen bağları olabilir (Erol vd. 2010). Öte yandan, PFAEMA'nın amit ve ester grupları ile NaCMC'nin karboksilat grupları arasındaki dipol-dipol etkileşimleri termal kararlılığı arttırmış olabilir. %3 Ag NP içeren nanokompozitin termal kararlılığı 275 °C iken, %7 Ag NP içeren nanokompozitin ısı kararlılığı 294 °C'ye çıkmıştır. Ayrıca nanokompozitlerin 600 °C'de bıraktıkları kalıntı miktarı, içerdikleri Ag NP'lerin miktarı ile orantılı olarak artmıştır. 600 °C'de %3, %5 ve %7 Ag NP içeren nanokompozitlerin kalıntı miktarları sırasıyla %40, %43 ve %45 dir. Polimer matrislere eklenen Ag NP'ler gibi dolgu maddelerinin termal kararlılığı arttırdığına dair literatür bilgileri bulunmaktadır [(Hammani vd. 2018), (Erol vd. 2022)]. Nanopartikül boyutlu dolgu maddeleri, polimerik malzemelerin termal bozunması nedeniyle salınan uçucu ürünlere karşı bir bariyer görevi görebilmektedir. Ayrıca bir çapraz bağlama maddesi olarak hareket ederek termal kararlılığın artmasına katkıda bulunabilirler (Erol vd. 2022). Malzemelerin bazı termal özellikleri Tablo 1'de sunulmuştur.



Şekil 4.14 NaCMC, PFAEMA, PFAEMA-NaCMC ve nanokompozitlerin TGA eğrileri.

Çizelge 4.1 Malzemelerin bazı termal özellikleri.

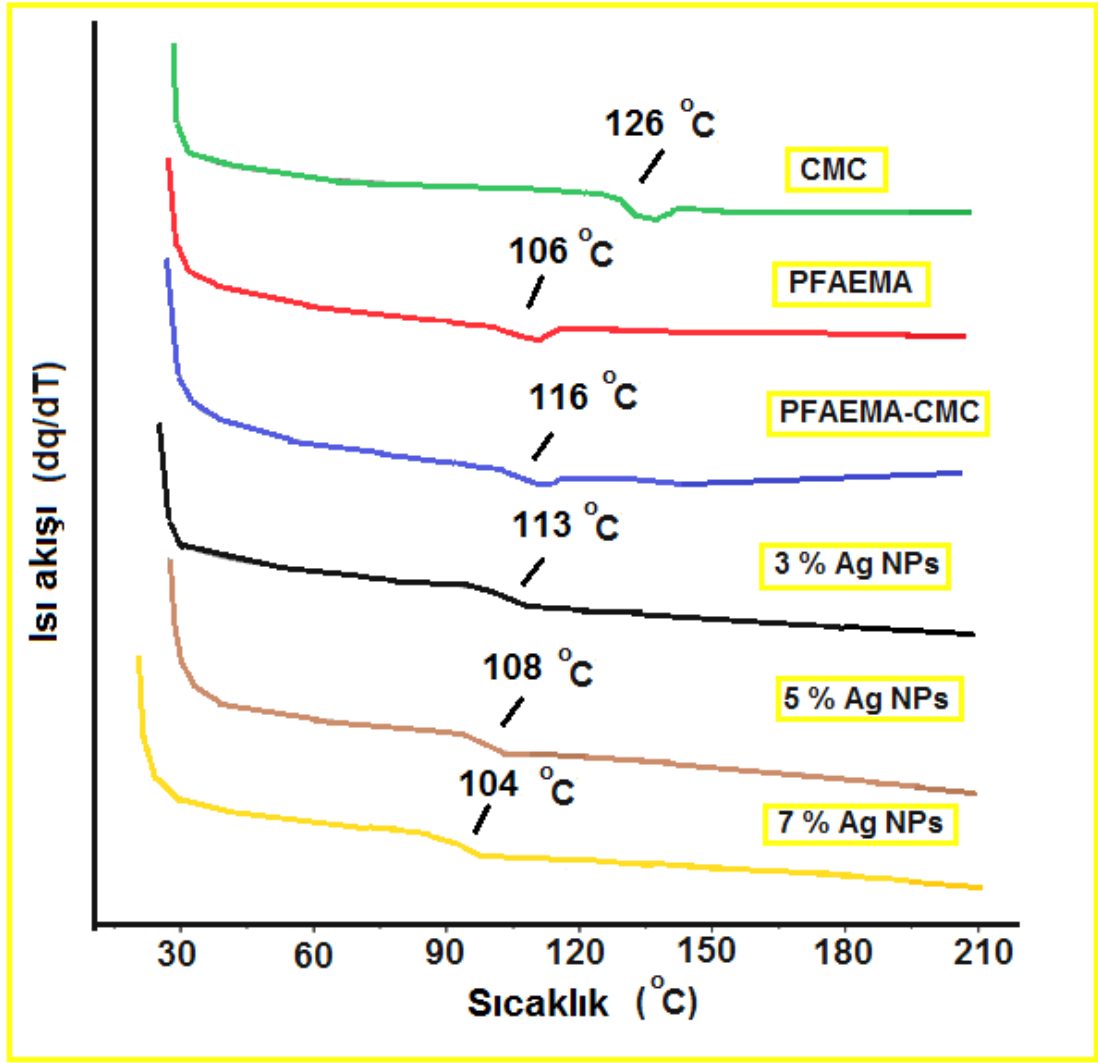
Örnek	^a $T_g/^\circ C$	^b $T_i/^\circ C$	^c $T_{50}/^\circ C$	600 °C'deki Artık (%)
PFAEMA	106	240	380	10
CMC	126	210	-	48
PFAEMA-CMC	116	255	382	38
3 w % Ag NPs	113	267	387	41
5 w % Ag NPs	108	275	391	46
7 w % Ag NPs	104	291	407	52

^a T_g : camı geçiş sıcaklığı, ^b T_i : başlangıç bozunma sıcaklığı, ^c T_{50} : 50% kütle kaybının gerçekleştiği sic.

4.4.6 DSC Analizi

PFAEMA, CMC, PFAEMA-CMC ve nanokompozitlerin DSC cihazı ile oda sıcaklığından 200 °C'ye ikinci ısıtmadan elde edilen camsı geçiş sıcaklıklarını (Tg) eğrileri Şekil 4.15'te görülmektedir. PFAEMA'nın Tg'si 106 °C ve CMC'ninki 126 °C olarak tahmin edilmiştir (Noshirvani vd. 2017). Her iki polimerin de yüksek Tg sergilemesinin nedeni, içerdikleri molekül içi hidrojen bağları nedeniyle moleküler hareketliliğin kısıtlanması olabilir. PFAEMA -CMC karışımının Tg değeri her iki polimerin Tg değerleri arasında olup 116 °C olarak bulunmuştur. PFAEMA-NaCMC blendinin tek bir Tg değerine sahip olması karışabilirliği destekleyen en önemli veridir (Kalogeras vd. 2009). Nanokompozitlerin Tg değerleri incelendiğinde PFAEMA-NaCMC bileşiğinin Tg değerine göre düşüş olduğu görülmektedir.

Şekil 4.15'te gösterildiği gibi %3 Ag NP içeren nanokompozitin Tg değeri PFAEMA-NaCMC karışımına göre 3 °C daha düşük olup 113 °C'dir. Ag NP'lerin nanokompozit içindeki oranı arttıkça Tg değeri azaldı. %5 ve %7 Ag NP içeren nanokompozitlerdeki Tg değerleri sırasıyla 108⁰ ve 104 °C'dir.



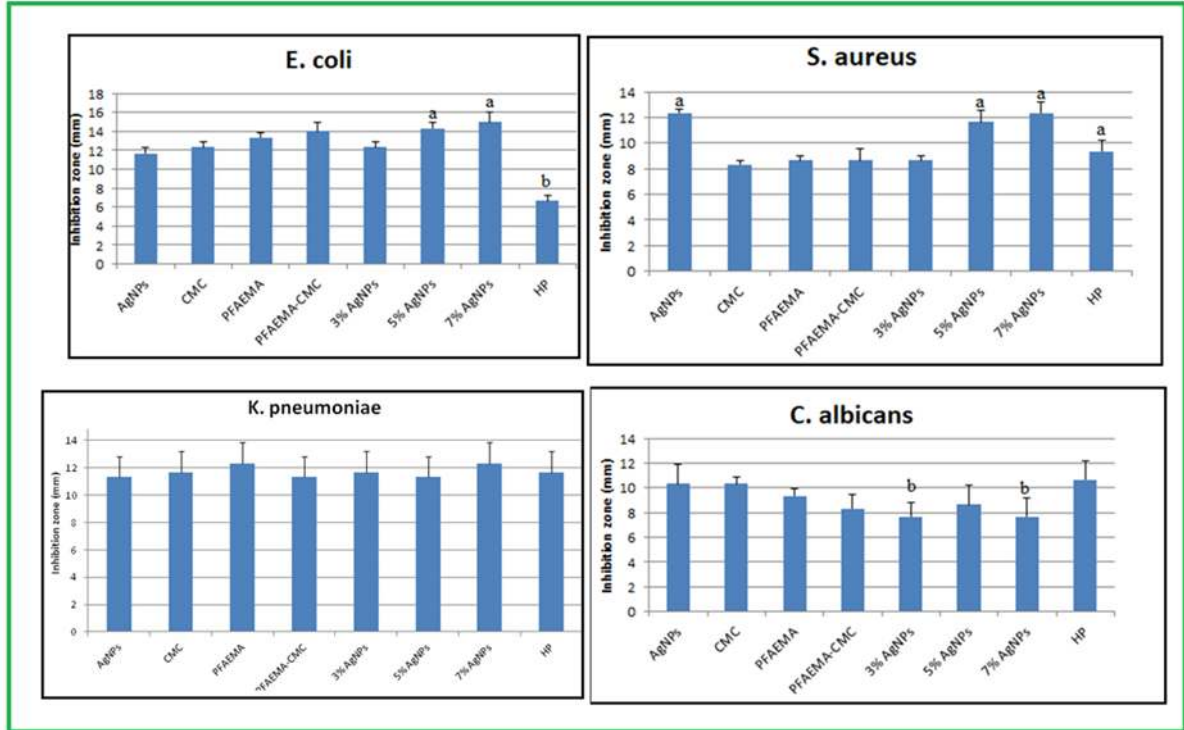
Şekil 4.15 PFAEMA, NaCMC, PFAEMA-NaCMC ve nanokompozitlerin DSC eğrileri.

Bazı nanokompozitlerde dolgu maddelerinin T_g değerini düşürdüğü gözlemlenirken bazen artırdığına dair farklı bulgular da mevcuttur. Bu, polimer matrisi ve dolgu maddesi arasındaki etkileşimlere atfedilir (Chen vd. 2018). Ag NP'lerin harman zincirleri arasına girerek molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını kırarak moleküler zincir hareketlerini arttırdığı ve T_g değerini düşürdüğü söylenebilir (Noshirvani vd. 2017).

4.5 Çalışmada Kullanılan Malzemelerin Antimikrobiyal Aktivitelerin Belirlenmesi

Şekil 4.16'da görüldüğü gibi, çalışmada kullanılan tüm materyaller *E. coli* ve *S. aureus*'a karşı antibakteriyel aktivite göstermiştir. Ag NP'lerin PFAEMA-NaCMC karışımına eklenmesiyle %5 ve %7 Ag NP oranlarında antimikrobiyal etkinin önemli ölçüde arttığı gözlemlendi. Beklendiği gibi, Ag NP'lerin hem kendi içinde hem de dahil edildiği nanokompozitlerde *E. coli* ve *S. aureus*'a karşı antibakteriyel aktivite gösterebileceği literatürdeki birçok çalışmada gösterilmiştir.

Örneğin, HP (Alahmad vd. 2021) kullanılarak yeşil sentez yoluyla Ag NP sentezi metodolojisinin kullanıldığı bir çalışmada, AgNP'lerin hem gram pozitif hem de gram negatif bakterilere (*E. coli*, *S. Aureus* ve *K. pneumoniae*) karşı etkili olduğu bildirilmiştir. Başka bir çalışma, AgNP'lerle yüklü CMC nanokompozitlerinin *S. Aureus* ve *K. pneumoniae* bakteri suşları dahil olmak üzere birçok bakteriye karşı antibakteriyel etkiye sahip olduğunu belirtmiştir (Cadinoiu vd. 2022).

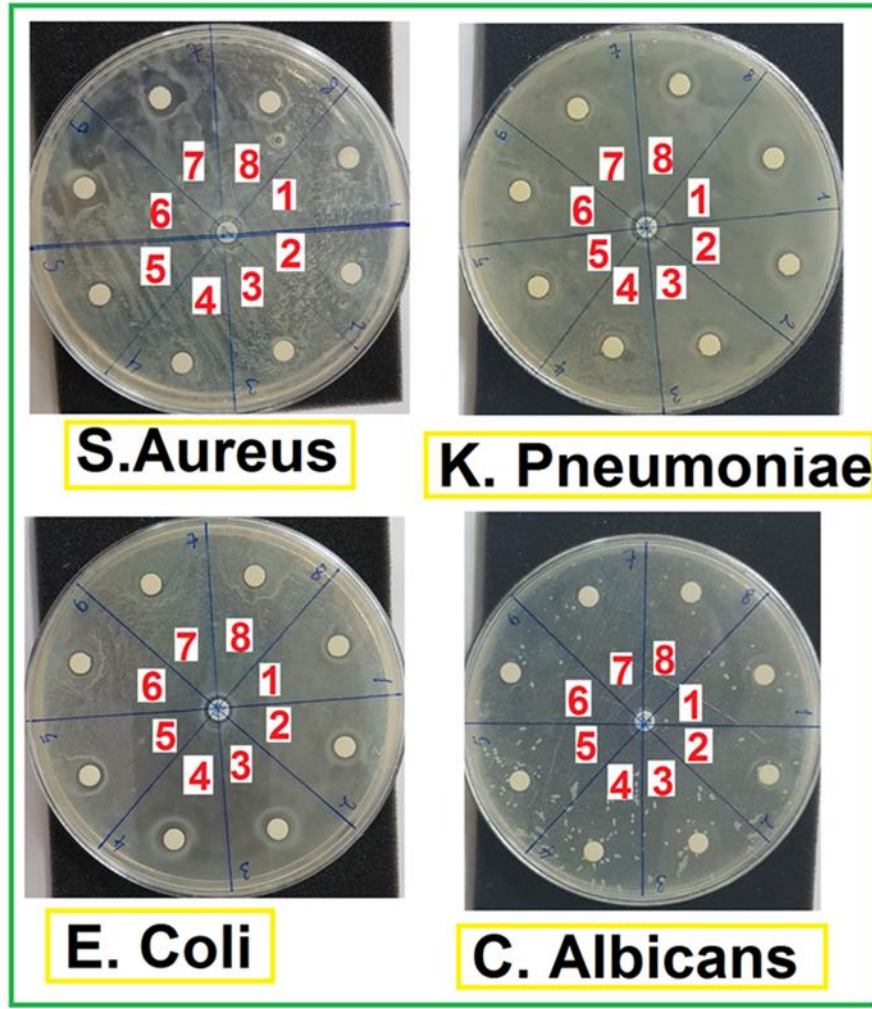


Şekil 4.16 Malzemelerin antimikrobiyal aktivitesi.

Çalışmada kullanılan materyallerin tamamının gram negatif bir bakteri olan *K. pneumoniae*'ye karşı düşük düzeyde de olsa antibakteriyel aktivite gösterdiği belirlendi. Literatür ayrıca Ag NP'lerin (Asghar vd. 2021), NaCMC (Cadinoiu vd. 2022), *Hypericum perforatum* (HP) özlerinin (Maqbool vd. 2018) *K. pneumoniae* bakterilerine karşı antibakteriyel aktivite gösterebileceğini göstermiştir. Ancak ne PFAEMA-NaCMC karışımının ne de nanokompozitlerin NaCMC'nin *K. pneumoniae* bakterisine karşı aktivitesini istatistiksel düzeyde değiştirmedeği sonucuna varılmıştır. Ag NP'ler ve saf Ag NP'ler içeren nanokompozitlerin sadece antibakteriyel aktivite göstermediği, aynı zamanda enfeksiyöz bir mantar türü olan *C. Albicans*'a karşı antifungal aktivite gösterdiği bildirilmiştir (Cadinoiu vd. 2022). Bu çalışmada da literatüre benzer bulgular elde edilmiştir.

Malzemelerin etkinliği *E. coli*, *S. Aureus*, *K. pneumoniae* ve *C. Albicans*'a karşı yapılan çalışmada birlikte değerlendirildiğinde, biyosentezlenmiş Ag NP'lerin PFAEMA-NaCMC karışımına eklenmesinin antimikrobiyal (hem antibakteriyel hem de antifungal) aktivite gösterebildiği görülmüştür. Çalışmalar [(Maqbool vd. 2018), (Abdellatif vd. 2021)], Ag'nin antimikrobiyal aktivitesinin HP veya içinde bulunduğu nanokompozitler kullanılarak sentezlenen NP'ler Ag⁺ iyonlarının sulu ortamda nanokompozitlerden ayrılmasıyla şekillendirilebilir. Ag⁺ iyonları olduğunda Enfeksiyöz mikroorganizmalarda hücre içine girerek, hücre içi makromolekülleri (doymamış yağ asitleri, proteinler, DNA vb.) etkiler ve reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumunu artırırlar. ROS oluşumu bir artışa neden olur hücredeki oksidan madde miktarı ve dolayısıyla oksidatif stres düzeyi. Böylece mitokondri disfonksiyonu veya DNA hasarı gelişir ve apoptotik proteinlerin (p53 gibi) aktivasyonu sonucunda antimikrobiyal bir etki oluşur.

Yapılan çalışmada NaCMC'nin oksidan/antioksidan aktivitesinin düşük olduğu ve NaCMC ile birlikte nanokompozitlerin sentezinde kullanılan sentetik polimer (PFAEMA) ve Ag NP'lerin nanokompozitlere oksidan özellik kazandırarak antimikrobiyal aktiviteyi arttırdığı söylenebilir. NaCMC ile karşılaştırıldığında nanokompozitlerin. Bu disk difüzyon yöntemi ile elde edilen bölgelerin görüntüleri Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



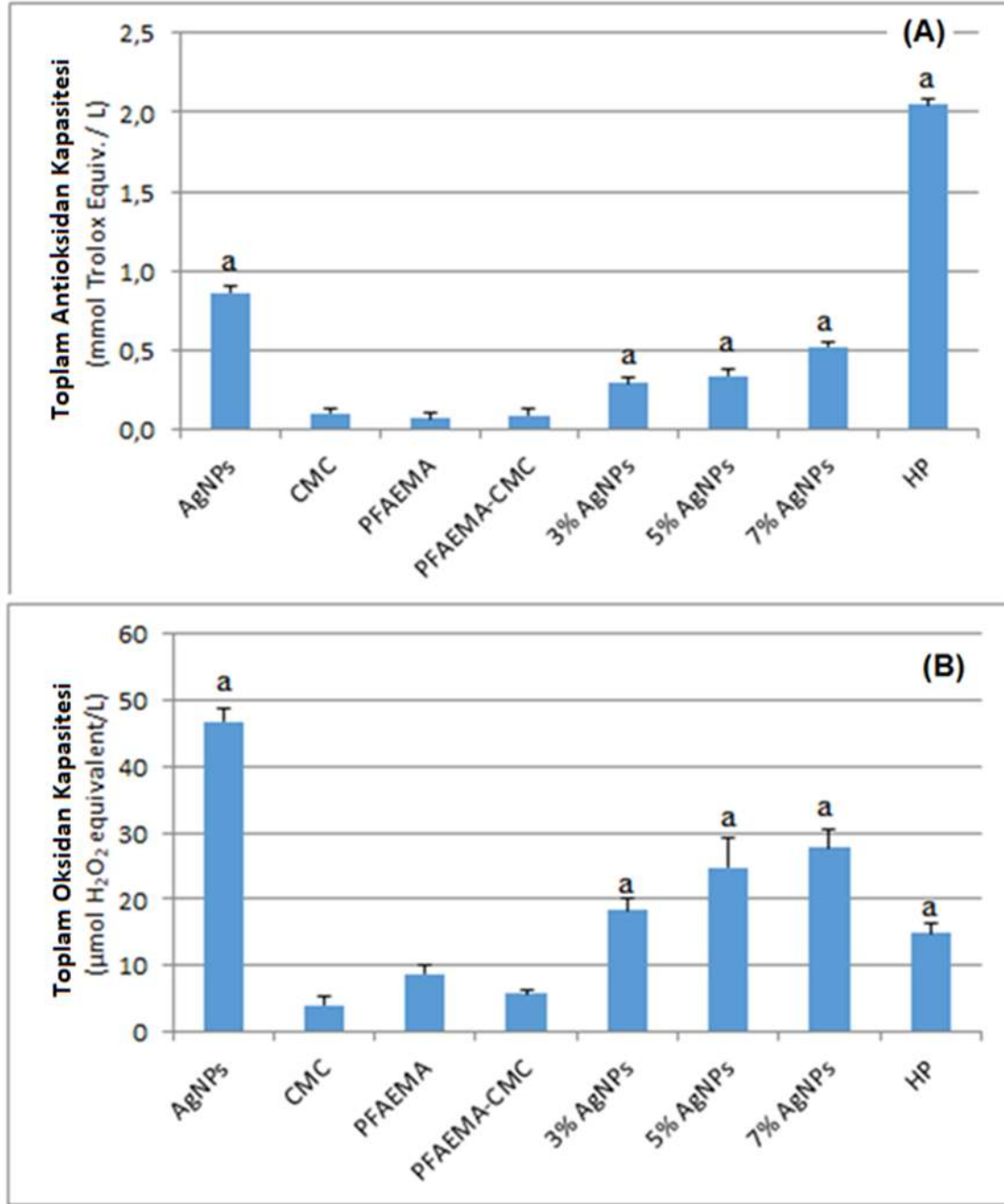
Şekil 4.17 Malzemelerin antibakteriyel aktivitesi disk difüzyon yöntemi kullanılarak belirlendi. s [1) Ag NP'ler, 2)NaCMC, 3)PFAEMA, 4)PFAEMA-NaCMC, 5)%3 Ag NP'ler, 6) %5 Ag NP'ler,7) %7 Ag NP'ler, 8) HP].

4.5.1 Toplam Antioksidan Kapasitesinin (TAC) Tayini ve Toplam Oksidatif Kapasite (TOC) Seviyeleri Değerlendirmesi

Biyolojik aktiviteleri nedeniyle geleneksel olarak hastalıkların tedavisinde kullanılan HP'nin antioksidan aktivitesi birçok çalışmada gösterilmiştir (Makarova vd. 2021). Bu çalışmada Ag NP'lerin sentezinde kullanılan HP sulu ekstraktın antioksidan aktivitesi yüksek bulunmuştur (2.05 ± 0.03 mmol Trolox Eşdeğeri/L). İndirgeme gücü olarak HP kullanılarak sentezlenen Ag NP'lerin TAC seviyeleri, HP dışındaki diğer materyallerden daha yüksekti (Şekil 4.18 A). Elde edilen verilerin literatürdeki bilgilerle uyumlu olduğu görülmektedir. Mevcut literatürde [(Alahmad vd. 2021), (Husain vd. 2021), (Mussin vd.

2021)] yeşil sentezle üretilen Ag NP'lerin orta düzeyde antioksidan aktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir. Sunulan çalışmada, biyopolimer olarak yaygın olarak kullanılan NaCMC'nin bazı özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmaktadır.

Bu kapsamda NaCMC ile özgün bir sentetik polimer olan PFAEMA birleştirilerek hibrit bir kompozit sentezlenmiş ve bu kompozite farklı oranlarda Ag NP'ler eklenmiştir. Mevcut literatür verilerinde (Asghar vd. 2021), NaCMC'nin antioksidan aktivitesinin düşük olduğu bildirilmiştir. Benzer şekilde kompozit sentez için NaCMC ile birlikte kullanılan PFAEMA'nın antioksidan kapasitesinin düşük olduğu çalışmada gözlenmiştir. PFAEMA-NaCMC karışımının antioksidan kapasitesinin bir miktar arttığı ancak bu artışın istatistiksel olarak anlamlı olmadığı gözlemlendi ($p < 0.05$). Ag NP'lerin PFAEMANaCMC karışımına eklenmesiyle üretilen nanokompozitlerin toplam antioksidan kapasitesinin doza bağlı olarak arttığı belirlendi. Bu veriler, Ag NP'lerin PFAEMA-NaCMC karışımına antioksidan aktivite kazandırabileceğini göstermektedir. Benzer şekilde, araştırmalar gösteriyor ki Ag NP'lerin DPPH radikal yakalama aktivitesi konsantrasyona bağlı olarak artar. Ag NP'ler ile formüle edilen selülozik polimerlerin, Ag NP'lere göre daha yüksek DPPH radikal yakalama aktivitelerine sahip olduğu bildirilmektedir. Diğer bir deyişle Ag NP'ler selülozik biyopolimerler ile birlikte kullanıldığında sinerjistik etki göstererek antioksidan aktiviteyi arttırabilmektedir (Abdellatif vd. 2021). Başka bir çalışmada NaCMC'ye Ag NP'lerin eklenmesiyle sentezlenen nanokompozitlerin antioksidan özellik kazandığı gösterilmiştir (Asghar vd. 2021).



Şekil 4.18 Malzemelerin toplam antioksidan (A) ve oksidan seviyeleri (B).

Bir bitki, gıda ya da materyalin organizmadaki oksidatif stres üzerindeki olası etkilerini anlamak için sadece antioksidan aktiviteyi belirlemek yeterli olmayabilir. Çünkü birçok madde antioksidan özelliğinin yanı sıra oksidan özelliği de taşıyabilmektedir. Maddelerin oksidan özellikleri, o maddenin organizmadaki olası biyolojik aktivitesine aracılık edebilir. Bu nedenle sunulan çalışmada kullanılan materyallerin TAC düzeylerinin yanı sıra TOC düzeyleri de belirlenmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde

nanokompozitlerin Ag NP'ler kullanılarak sentezlenir ve Ag NP'ler en yüksek TOC değerlerine sahiptir (Şekil 4.18 B).

Nanokompozitlerdeki Ag NP'ler, özellikle sulu ortamlarda Ag⁺ salarak ortamdaki reaktif oksijen türlerini artırabilir. Literatürde Ag NP'lerin farklı selülozik polimerlerin (etil selüloz, metilselüloz ve hidroksipropil metilselüloz) yapısına dahil edilmesinin oksidan, antioksidan ve antibakteriyel aktivitesini önemli ölçüde etkileyebileceği sonucuna varılmıştır. Bu aktivitenin selülozik polimerler üzerinde kote olan kompozitlerin yapısından ayrılan Ag⁺ iyonları ile ilgili olduğu belirtilmektedir. Polimerin nanoparçacık-su etkileşimini azaltan koruyucu etkisi nedeniyle nanokompozitten Ag⁺ iyonunun ayrılmasının yavaş başladığı belirtilmektedir. Başlangıçta polimerlerin suda difüzyonu ile düzenlenen partikül korozyonu ve katyon salınımının saatlerle ifade edilebilen periyotlara bağlı olarak arttığı bildirilmektedir (Abdellatif vd. 2021).

Dokulara ve hücrelere ulaşan Ag NP'ler, ROS üretiminde rolü olan SOD1 gibi proteinler (Mussin vd. 2021) ve apoptozu şekillendirmede rolü olan p53 gibi farklı proteinler (Verma vd. 2018) ile etkileşime girerek aktivitelerini azaltır. Böylece oksidatif stres oluşumuna aracılık eden mekanizmalar baskılanabilir veya uyarılabilir. Ayrıca Ag NP'lerin oksidan özellikleri sayesinde hücrelerin DNA'sı gibi genetik materyal ile etkileşerek DNA hasarına neden olabildikleri belirtilmektedir (Verma vd. 2017). Bununla birlikte, yeşil sentez ile elde edilen Ag NP'ler, muhtemelen doku ve organlardaki hedef proteinleri etkileme yeteneklerinden dolayı antioksidan ve anti-proliferatif aktiviteler gösterebilir (Verma vd. 2018). Bu nedenle, gelecekteki araştırmalar, biyojenik Ag NP'lerin antioksidan, antimikrobiyal veya antiproliferatif özelliklerinin oluşumuna aracılık eden spesifik sinyal yollarının ortaya çıkarılmasına odaklanacaktır. Böylece hem tedavi edici hem de günlük yaşamda etkili olabilen materyallere nasıl etkinlik kattıkları anlaşılabilir.

5. SONUÇ

Yan dalda flor atomları içeren PFAEMA'nın bir biyopolimer olan sodyum karboksimetil selüloz (NaCMC) ile bir karışımı hazırlandı. PFAEMA-NaCMC karışımının oluşumu, DCS tekniği ile doğrulanmıştır. *Hypericum perforatum*dan yeşil sentezle hazırlanan Ag NP'ler hidrotermal yöntemle üç farklı oranda (w/w) PFAEMA-NaCMC karışımına ilave edilerek yeni biyonanokompozitler üretilmiştir. SEM ve XRD analizleri, PFAEMA-NaCMC karışımında Ag NP'lerin varlığını doğrulamıştır. Nanokompozitlerin TGA analizleri, Ag NP'lerin PFAEMA-NaCMC karışımının termal kararlılığını arttırdığını göstermiştir. Ag NP'ler, PFAEMA-NaCMC karışımı ve nanokompozitlerin Tg değerinde bir azalmaya neden oldu.

Çalışmada, PFAEMA sentetik polimerinin NaCMC ile harmanlanmasıyla elde edilen PFAEMA-NaCMC karışımının oksidan ve antioksidan özellik kazandığı ve dolayısıyla antimikrobiyal aktivitenin arttığı gözlemlendi. Elde edilen veriler, yan dalında flor atomları içeren PFAEMA polimerinin ve yeşil sentez ile üretilen Ag NP'lerin NaCMC'nin biyolojik özelliklerini iyileştirebileceğini ve böylece mevcut kullanım alanlarındaki etkinliğini artırabileceğini göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

- Abdel-Monem R A, Khalil A M, Darwesh O M, Hashim A I, Rabie S T, 2020, Antibacterial Properties of Carboxymethyl Chitosan Schiff-Base Nanocomposites Loaded with Silver Nanoparticles, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 57(2), 145 – 155.
- Abdellatif A A, Alturki H N, Tawfeek H M, 2021, Different Cellulosic Polymers for Synthesizing Silver Nanoparticles with Antioxidant and Antibacterial Activities, *Scientific Reports*, 11(1), 84.
- Ajitha, A. R, Thomas, S, 2020, Introduction: Polymer Blends, Thermodynamics, Miscibility, Phase Separation, and Compatibilization, In *Compatibilization of Polymer Blends*, (1– 29p), Elsevier.
- Akturk A, Erol Taygun M, Goller G, 2020, Optimization of The Electrospinning Process Variables for Gelatin/Silver Nanoparticles/Bioactive Glass Nanocomposites for Bone Tissue Engineering, *Polymer Composites*, 41(6), 2411– 2425.
- Alahmadi N S, Betts J W, Heinze T, Kelly S M, Koschella A, Wadhawan J D, 2018, Synthesis and Antimicrobial Effects of Highly Dispersed, Cellulose-Stabilized Silver/Cellulose Nanocomposites, *RSC advances*, 8(7), 3646-3656.
- Alahmad A, Feldhoff A, Bigall N C, Rusch P, Scheper T, Walter J G, 2021, *Hypericum Perforatum* L-Mediated Green Synthesis of Silver Nanoparticles Exhibiting Antioxidant and Anticancer Activities, *Nanomaterials*, 11(2), 487.
- Armentano I, Bitinis N, Fortunati E, Mattioli S, Rescignano N, Verdejo R, Kenny J M, 2013, Multifunctional Nanostructured PLA Materials for Packaging and Tissue Engineering, *Progress in Polymer Science*, 38(10-11), 1720 – 1747.
- Asghar M A, Yousuf R I, Shoaib M H, Asghar M A, Zehravi M, Rehman A A, Imtiaz M S, Khan K, 2021, Green Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Cellulose Fabricated Silverbased Nanocomposite for Various Therapeutic Applications, *International Journal of Nanomedicine*, 16, 5371–5393.

- Bar H, Bhui D Kr, G P Sahoo., Sarkar P, De S. P, Misra A, 2009, Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Lateks of *Jatropha Curcas*, *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 339(1–3), 134–139
- Bar H, Bhui D Kr, Sahoo G P, Sarkar P, Pyne S, Misra A, 2009, Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Seed Extract of *Jatropha Curcas*, *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 348(1–3), 212–216.
- Barkhordari S, Yadollahi M, Namazi H, 2014, pH Sensitive Nanocomposite Hydrogel Beads Based on Carboxymethyl Cellulose/Layered Double Hydroxide as Drug Delivery Systems, *Journal of Polymer Research*, 21, 1–9.
- Basuny M, Ali I O, El-Gawad A A, Bekir M F, Salama T M, 2015, A Fast Green Synthesis of Ag Nanoparticles in Carboxymethyl Cellulose (CMC) Through UV Irradiation Technique for Antibacterial Applications, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 75, 530–540.
- Bauer A W, 1966, Antibiotic Susceptibility Testing by a Standardized Single Diffusion Method, *American Journal of Clinical Pathology*, 45, 493–496.
- Beşergil B, 2003, *Polimer kimyası*, Gazi Kitabevi, 490s, Ankara.
- Bindhu M R, Umadevi M, 2013, Synthesis of Monodispersed Silver Nanoparticles Using *Hibiscus Cannabinus* Leaf Extract and Its Antimicrobial Activity, *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 101, 184–190.
- Britto D, Assis O B G, 2009, Thermal Degradation of Carboxymethylcellulose in Diferent Salty Forms, *Thermochimica Acta*, 494(1– 2),115–122.
- Cadinoiu AN, Rata DM, Daraba OM, Ichim DL, Popescu I, Solcan C, Solcan G, 2022, Silver Nanoparticles Biocomposite Flms with Antimicrobial Activity, in Vitro and In Vivo Tests, *International Journal of Molecular Science*, 23(18), 10671.
- Capanema N S, Mansur A A, Carvalho S M, Mansur L L, Ramos C P, Lage A P, Mansur H S, 2018, Physicochemical Properties and Antimicrobial Activity of Biocompatible Carboxymethylcellulose-Silver Nanoparticle Hybrids for Wound Dressing and Epidermal Repair, *Journal of Applied Polymer Science*, 135(6), 45812.

- Caschera D, Toro R G, Federici F, Montanari R de Caro T, Al-Shemy M T, Adel A M, 2020, Green Approach for The Fabrication of Silver-Oxidized Cellulose Nanocomposite with Antibacterial Properties, *Cellulose*, 27, 8059–8073.
- Chen K, Xie K, Long Q, Deng L, Fu Z, Xiao H, Xie L, 2017, Fabrication of Core–Shell Ag@pDA@HAp Nanoparticles with The Ability for Controlled Release of Ag⁺ and Superior Hemocompatibility, *RSC Advances*, 7(47),29368–29377.
- Chen Z, Zhang J, Xiao P, Tian W, Zhang J, 2018, Novel Thermoplastic Cellulose Esters Containing Bulky Moieties and Soft Segments, *ACS Sustainable, Chemistry Engineering*, 6(4), 4931–4939.
- Erat C, 2021, Nadir toprak elementleri lityum ve seryum'un karboksimetil-selüloz bazlı kompozit hidrojel ile adsorpsiyonu, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 68s, Tekirdağ.
- Erel O, 2005, A New Automated Colorimetric Method for Measuring Total Oxidant Status, *Clinical Biochemistry*, 38(12), 1103–1111.
- Erol I, Aksu M, Gürler Z, 2022, Synthesis of Novel Methacrylatebased Nanocomposites Containing ZnO Via The Hydrothermal Method and Determination of Thermal, Optical and Biocidal Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 139(42), e53030.
- Erol I, Cigerci IH, Özkara A, Akyl D, Aksu M, 2022, Synthesis of Moringa Oleifera Coated Silver-Containing Nanocomposites of a New Methacrylate Polymer Having Pendant Fuoroarylketone by Hydrothermal Technique and Investigation of Thermal, Optical, Dielectric and Biological Properties, *Journal of Biomaterials Science Polymer Edition*, 33(10), 1231–1255.
- Erol I, Sanli G, Dilek M, Ozcan L, 2010, Synthesis and Characterization of Novel Methacrylate Copolymers Based on Sulfonamide and Coumarine, Monomer Reactivity Ratios, Biological Activity, Thermal Stability and Optical Properties, *Journal of Polymer Science Part A, Polymer Chemistry*, 48(19), 4323–4334.
- Esmeray E, Özata O, 2019, Nanopartiküllerin Çevre Mühendisliğinde Kullanımı ve Temel Laboratuvar Malzemeleri ile Gümüş Nanopartikül (AgNPs) Sentezi, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 16, 521–527.

- Flippo E, Serra A, Buccolieri A, Manno D, 2010, Green Synthesis of Silver Nanoparticles with Surose and Maltose, Morphological and Structural Characterization, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(6–8), 344–350.
- Hammani S, Barhoum A, Bechelany M, 2018, Fabrication of PMMA/ZnO Nanocomposite, Effect of High Nanoparticles Loading on The Optical and Thermal Properties, *Journal of Materials Science*, 53, 1911–1921.
- Hazman Ö, Bozkurt M F, Kumral Z B, Savrik M, Sindarov B, Bhaya M N, Büyükben A, 2023, The Effects of β -escin on İnflammation, Oxidative Stress and Langerhans İslet Cells in High-Fat Diet and Streptozotocin İnjection İnduced Experimental Type-2 Diabetes Model, *Biologia*, 78(2), 549–561.
- Hazman Ö, Aksoy L, Büyükben A, Kara R, Kargioğlu M, Kumral Z B, Erol I, 2021, Evaluation of Antioxidant, Cytotoxic, Antibacterial Effects and Mineral Levels of *Verbascum Lasianthum* Boiss, Ex Bentham, *Anais da Academia Brasileira Ciencias*, 93, e20210865.
- Hebeish A, Hashem M, El-Hady M M, Sharaf S, 2013, Development of CMC Hydrogels Loaded with Silver Nano-Particles for Medical Applications, *Carbohydrate Polymers*, 92(1), 407–413.
- He Y, Li H, Fei X, Peng L, 2021, Carboxymethyl Cellulose/Cellulose Nanocrystals İmmobilized Silver Nanoparticles as an Effective Coating to İmprove Barrier and Antibacterial Properties of Paper for Food Packaging Applications, *Carbohydrate Polymers*, 252, 117156.
- Huang C, Cai Y, Chen X, Ke Y, 2022, Silver-Based Nanocomposite for Fabricating High Performance Value-Added Cotton, *Cellulose*, 29(2), 723–750.
- Husain S, Verma S K, Yasin D, Hemlata A, Rizvi M M, Fatma T, 2021, Facile Green Bio-Fabricated Silver Nanoparticles from *Microchaete* Infer Dose-Dependent Antioxidant and Anti-Proliferative Activity to Mediate Cellular Apoptosis, *Bioorganic Chemistry*, 107, 104535.
- Ibrahim H M, Zaghloul S, Hashem M, El-Shafei A, 2021, A Green Approach to İmprove The Antibacterial Properties of Cellulose Based Fabrics Using *Moringa Oleifera* Extract in Presence of Silver Nanoparticles, *Cellulose*, 28, 549–564.

- Joshi G, Naithani S, Varshney V K, Bisht S S, Rana V, Gupta P K, 2015, Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Cellulose from Ofce Waste Paper: A Greener Approach Towards Waste Management, *Waste Management*, 38, 33–40.
- Kalogeras I M, Brostow W, 2009, Glass Transition Temperatures in Binary Polymer Blends, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 47(1), 80–95.
- Khan A, Alamry K A, Oves M, Althomali R H, 2021, A Facile and Green Approach for The Fabrication of Nano-Biocomposites by Reducing Silver Salt Solution Into Silver Nanoparticles Using Modified Carboxymethyl Cellulose for Antimicrobial Potential, *Journal of Polymer Research*, 28, 1–13.
- Knarr M, Adden R, Anderson, W K, Hübner-Keese B, 2012, Characterization of In-Vitro Gel Performance of Novel MC with Respect to The Suitability for Satiety Applications, *Food Hydrocolloids*, 29(2), 317–325.
- Koca F D, 2020, Gümüş@ Grafen Oksit Nanokompozitin Biyolojik Sentezi ve Antimikrobiyal Aktivitesinin Belirlenmesi, *Erciyes Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 17(2), 126–130.
- Konçe İ, Demiralay E Ç, Daldal Y D, 2021, Merkezi Bir Kompozit Tasarım Kullanılarak Karboksimetil Selüloz Temelli Hidrojin Şişme Oranının Belirlenmesi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 25(3), 731–745.
- Kumar B, Priyadarshi Sauraj R, Deebe F, Kulshreshtha A, Gaikwad K K, Kim J, Kumar A, Negi Y S, 2020, Nanoporous Sodium Carboxymethyl Cellulose-g-Poly (Sodium Acrylate) / FeCl₃ Hydrogel Beads: Synthesis and Characterization, *Gels*, 6(4), 49.
- Li D, Wang K, Liu J, Yang Y, Chen Z, Xu Z, Wang Y, 2022, Fabrication of Silver Nanoclusters and Nanocomposite Films Based on Coordinated Electrodeposition of Carboxymethyl Cellulose, *Macromolecular Materials and Engineering*, 307(7), 2100885.
- Li G, Liu L, Sun Y, Liu H, 2018, Ecofriendly Synthesis of Silver–Carboxy Methyl Cellulose Nanocomposites and Their Antibacterial Activity, *Journal of Cluster Science*, 29, 1193–1199.

- Liuyun J, Yubao L, Chengdong X A, 2009, Novel Composite Membrane of Chitosan-Carboxymethyl Cellulose Polyelectrolyte Complex Membrane Filled with Nano-Hydroxyapatite I. Preparation and Properties, *Journal of Materials Science: Materials Medicine*, 20, 1645–1652.
- Li W, Sun B, Wu P, 2009, Study on Hydrogen Bonds of Carboxymethyl Cellulose Sodium Film with Two-Dimensional Correlation Infrared Spectroscopy, *Carbohydrate Polymers*, 78(3), 454–461.
- Lungu M V, Vasile E, Lucaci M, Patroi D, Mihailescu N, Grigore F, Chifiriuc M C, 2016, Investigation of Optical, Structural, Morphological and Antimicrobial Properties of Carboxymethyl Cellulose Capped Ag-ZnO Nanocomposites Prepared by Chemical and Mechanical Methods, *Materials Characterization*, 120, 69–81.
- Lyutakov O, Goncharova I, Rimpelova S, Kolarova K, Svanda J, Svorcik V, 2015, Silver Release and Antimicrobial Properties of PMMA Films Doped with Silver Ions, Nano-Particles and Complexes, *Materials Science and Engineering, C*, 49, 534–540.
- Manosalva N, Tortella G, Cristina Diez M, Schalchli H, Seabra A B, Duran N, Rubilar O, 2019, Green Synthesis of Silver Nanoparticles: Effect of Synthesis Reaction Parameters on Antimicrobial Activity, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 35, 1–9.
- Makarova K, Sajkowska-Kozielewicz J J, Zawada K, Olchowik-Grabarek E, Ciach M A, Gogolewski K, Dobros N, Ciechowicz P, Freichels H, Gambin A, 2021, Harvest Time Affects Antioxidant Capacity, Total Polyphenol and Flavonoid Content of Polish St John's Wort's (*Hypericum perforatum L.*) Flowers, *Scientific Reports*, 11(1), 3989.
- Maqbool Q, Kruszka D, Kachlicki P, Franklin G, 2018, Retracted Article: Organometallic Ag Nanostructures Prepared Using *Hypericum Perforatum* Extract are Highly Effective Against Multidrug-Resistant Bacteria, *RSC Advances*, 8(53), 30562–30572.

- Morsi M A, Oraby A H, Elshahawy A G, & Abd El-Hady, R M, 2019, Preparation, Structural Analysis, Morphological Investigation and Electrical Properties of Gold Nanoparticles Filled Polyvinyl Alcohol/Carboxymethyl Cellulose Blend, *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 5996–6010.
- Mussin J, Robles-Botero V, Casanas-Pimentel R, Rojas F, Angiolella L, San Martín-Martinez E, Giusiano G, 2021, Antimicrobial and Cytotoxic Activity of Green Synthesis Silver Nanoparticles Targeting Skin and Soft Tissue Infectious Agents, *Scientific Reports*, 11(1), 14566.
- Nasrallah D A, Ibrahim, M A, 2022, Enhancement of Physico-Chemical, Optical, Dielectric and Antimicrobial Properties of Polyvinyl Alcohol/Carboxymethyl Cellulose Blend Films by Addition of Silver Doped Hydroxyapatite Nanoparticles, *Journal of Polymer Research*, 29(3), 86.
- Nematollahi F, 2015, Silver Nanoparticles Green Synthesis Using Aqueous Extract of *Salvia limbata* C A Mey, *International Journal of Biosciences*, 6(2), 30-35.
- Noshirvani N, Ghanbarzadeh B, Mokarram R R, Hashemi M, Coma V, 2017, Preparation and Characterization of Active Emulsified Films Based on Chitosan-Carboxymethyl Cellulose Containing Zinc Oxide Nano Particles, *International Journal Biological Macromolecules*, 99, 530–538.
- Pirsa S, Farshchi E, Roufegarinejad L, 2020, Antioxidant/Antimicrobial Film Based on Carboxymethyl Cellulose/Gelatin/TiO₂-Ag nano-composite, *Journal of Polymers and the Environment*, 28, 3154-3163.
- Raveendran P, Fu J, Wallen S L, 2003, Completely Green Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, 125(46), 13940-13941.
- Saçak M, 2018, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, 557, Ankara.
- Salama A, Abouzeid R E, Owda M E, Cruz-Maya I, Guarino V, 2021, Cellulose–Silver Composites Materials: Preparation and applications, *Biomolecules*, 11(11), 1684.

- Salem S S, Hashem A H, Sallam A A M, Doghish A S, Al-Askar A A, Arishi A A, Shehabeldine A M, 2022, Synthesis of Silver Nanocomposite Based on Carboxymethyl Cellulose: Antibacterial, Antifungal and Anticancer Activities, *Polymers*, 14(16), 3352.
- Savaş B, 2015, Triazol Halkası İhtiva Eden Makromonomerlerin Sentezi ve Graft Kopolimerizasyonu, Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Fizikokimya Bilim Dalı, Doktora Tezi, 180s, Kars.
- Shankar S S, Rai A, Ahmad A, Sastry M, 2004, Rapid Synthesis of Au, Ag, and Bimetallic Au Core-Ag Shell Nanoparticles Using Neem (*Azadirachta indica*) Leaf Broth, *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(2), 496–502.
- Shi D, Wang F, Lan T, Zhang Y, Shao Z, 2016, Convenient Fabrication of Carboxymethyl Cellulose Electrospun Nanofibers Functionalized with Silver Nanoparticles, *Cellulose*, 23, 1899–1909.
- Shi C E, Cui J, Yin X, Luo Y, Zhou Z, 2014, Grape Seed and Clove Bud Extracts as Natural Antioxidants in Silver Carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) Fillets During Chilled Storage: Effect on Lipid and Protein Oxidation, *Food Control*, 40, 134–139.
- Sintubin L, Verstraete W, Boon N, 2012, Biologically Produced Nanosilver: Current State and Future Perspectives, *Biotechnology Bioengineering*, 109(10), 2422–2436.
- Some S, Sen I K, Mandal A, Aslan T, Ustun Y, Yilmaz E Ş, Ocsoy I, 2018, Biosynthesis of Silver Nanoparticles and Their Versatile Antimicrobial Properties, *Materials Research Express*, 6(1), 012001.
- Son Y R, Park S J, 2018, Green preparation and characterization of graphene Oxide/Carbon Nanotubes-Loaded Carboxymethyl Cellulose Nanocomposites, *Scientific Reports*, 8(1), 17601.
- Strayer A, Ocsoy I, Tan W, Jones J B, Paret M L, 2016, Low concentrations of a Silver-Based Nanocomposite to Manage Bacterial Spot of Tomato in the Greenhouse, *Plant Disease*, 100(7), 1460–1465.

- Supanakorn G, Taokaew S, Phisalaphong M, 2021, Ternary Composite Films of Natural Rubber, Cellulose Microfiber, and Carboxymethyl Cellulose for Excellent Mechanical Properties, Biodegradability and Chemical Resistance, *Cellulose*, 28, 8553–8566.
- Supanakorn G, Taokaew S, Phisalaphong M, 2023, Multifunctional Cellulosic Natural Rubber and Silver Nanoparticle Films with Superior Chemical Resistance and Antibacterial Properties, *Nanomaterials*, 13(3), 521.
- Upadhyaya, L, Singh J, Agarwal, V, Pandey A C, Verma S P, Das P, Tewari R P, 2014, In Situ Grafted Nanostructured ZnO/Carboxymethyl Cellulose Nanocomposites for Efficient Delivery of Curcumin to Cancer, *Journal of Polymer Research*, 21, 1–9.
- Vasiliev V V, Morozov E, 2001, *Mechanics and Analysis of Composite Materials*, Elsevier, 430p, Oxford.
- Verma S K, Jha E, Panda P K, Thirumurugan A, Patro S, Parashar S K S, Suar M, 2018, Molecular Insights to Alkaline Based Bio-Fabrication of Silver Nanoparticles for Inverse Cytotoxicity and Enhanced Antibacterial Activity, *Materials Science and Engineering, C*, 92, 807–818.
- Verma S K, Jha E, Panda P K, Kumari P, Pramanik N, Kumari S, Thirumurugan A, 2018, Molecular Investigation to RNA and Protein-Based Interaction Induced in vivo Biocompatibility of Phytofabricated AuNP with Embryonic Zebrafish, *Artificial Cells Nanomedicine Biotechnology* 46(3), 671–684.
- Verma S K, Jha E, Sahoo B, Panda P K, Thirumurugan A, Parashar SKS, Suar M, 2017, Mechanistic Insight Into The Rapid One-Step Facile Biofabrication of Antibacterial Silver Nanoparticles from Bacterial Release and Their Biogenicity and Concentration-Dependent in vitro Cytotoxicity to Colon Cells, *RSC Advances*, 7(64), 40034–40045.
- Yavuz İ, YILMAZ E Ş, 2021, Biyolojik Sistemli Nanopartiküller, *Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi*, 2(1), 93–108.
- Yiğitoğlu M, Işıklan N, Özmen, R, 2006, Azobisisobütironitril Başlatıcısı Kullanılarak Sodyum Karboksimetil Seluloz Üzerine N-Vinil-2-Pirolidon Aşılması.

Yoruç A B H, Uğraşkan V, 2017, Yeşil Polimerler ve Uygulamaları, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 17(1), 318–337.

Zhang L, Zhang G, Lu J, Liang H, 2013, Preparation and Characterization of Carboxymethyl Cellulose/Polyvinyl Alcohol Blend Film as a Potential Coating Material, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 52(2), 163–167.



İnternet Kaynakları

- 1- <https://www.medicalpark.com.tr/antioksidan-nedir/hg-2687> (13.03.2023)
- 2- https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5209844.htm (29.04.2023)
- 3- <https://arum.ogu.edu.tr/Sayfa/Index/67/diferansiyel-taramali-kalorimetri-dsc> (04.05.2023)
- 4- <https://pleks.itu.edu.tr/Cihaz/Detay/c325477b-8f0c-4d92-8208-b164eac15c7f> (13.05.2023)
- 5- <https://tr.eferrit.com/kimyada-oksidan-tanimi/> (13.06.2023)
- 6- <https://www.yazilibilgi.com/522801-antimikrobiyal-etki-ne-demek> (13.06.2023)
- 7- https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/1066/mod_resource/content/1/7.%20Polimerler.pdf (15.06.2023)
- 8- https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5209844.htm (15.06.2023)
- 9- http://nano-silver.net/eng/product_01.php (15.06.2023)
- 10- <https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=45849> (15.06.2023)
- 11- <https://sarkac.org/2021/12/polimerler-100-yillik-seruven/> (15.06.2023)
- 12- <https://neighborhoodnaturopathic.com/hypericum-perforatum-st-johns-wort/> (16.06.2023)