

TiO₂@Ag Nanopartikül İçeren Kompozit İyonik Hidrojellerin Sentezi, Karakterizasyon ve
Uygulama Çalışmaları

Rahima RASULZADE

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Eylül 2025

Synthesis, Characterization, and Application Studies of Composite Ionic Hydrogels
Containing TiO₂@Ag Nanoparticles

Rahima RASULZADE

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Polymer Science and Technology

September 2025

TiO₂@Ag Nanopartikül İçeren Kompozit İyonik Hidrojellerin Sentezi, Karakterizasyon ve
Uygulama Çalışmaları

Rahima RASULZADE

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca

Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Cansel TUNCER

Eylül 2025

ONAY

Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi **Rahima RASULZADE**'nin YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “TiO₂@Ag Nanopartikül İçeren Kompozit İyonik Hidrojellerin Sentezi, Karakterizasyon ve Uygulama Çalışmaları” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Cansel TUNCER

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Doç. Dr. Cansel TUNCER

Üye: Prof. Dr. Vural BÜTÜN

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Yasemin SAMAV

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr.

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Cansel TUNCER danışmanlığında hazırlamış olduğum “TiO₂@Ag Nanopartikül İçeren Kompozit İyonik Hidrojellerin Sentezi, Karakterizasyon ve Uygulama Çalışmaları” başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim.05/09/2025

Rahima RASULZADE

İmza

ÖZET

Nanoteknolojinin hızlı gelişimi ve çevresel sorunlara yönelik artan ilgi, yüksek katalitik aktiviteye sahip çok fonksiyonlu malzemelerin tasarımını zorunlu hale getirmiştir. Titanyum dioksit (TiO_2), düşük maliyeti, kimyasal kararlılığı, düşük toksisitesi ve yüksek fotokatalitik aktivitesi nedeniyle su arıtma, çevre teknolojileri ve enerji uygulamalarında yaygın olarak kullanılan bir yarı iletken malzemedir. TiO_2 'nin katalitik performansını artırmak için gümüş (Ag) gibi asil metal nanopartiküllerle modifikasyonu, fotokatalitik verimliliği önemli ölçüde artırabilmektedir. Diğer yandan, hidrojeller üç boyutlu polimerik ağ yapıları ile yüksek su tutma kapasitesi, biyoyumluluk ve kontrollü salım özellikleri sunan akıllı malzemelerdir. Özellikle betain içeren polimerler, hem katyonik hem de anyonik gruplar içermeleri sayesinde pH'a duyarlılık, anti-fouling özellikler ve artırılmış biyoyumluluk gibi avantajlar sunarlar.

Bu çalışmada ilk olarak TiO_2 'nin anataz, rutil ve anataz-rutil karışımı gibi üç farklı formu kullanılarak $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ partiküller sentezlenmiştir. Ardından, 2-(*N*-dimetilamino)etil metakrilat (DMA) monomeri, betainizasyon kimyası kullanılarak biyoyumlu zwitteriyonik bir monomer olan βDMA monomerine dönüştürülmüştür. Bu monomer kullanılarak; βDMA hidrojel ve $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ içeren βDMA hibrit hidrojeller ($\beta\text{DMA}-\text{TiO}_2@\text{Ag}$) sentezlenmiştir. Bu hidrojellerin su içerisinde üç farklı pH değerinde (3, 7 ve 10) şişme çalışmaları gerçekleştirilmiş ve şişme yüzdeleri karşılaştırılmıştır. Hidrojellerin şişme yüzdeleri şu şekilde sıralanmıştır: $\beta\text{DMA} > \beta\text{DMA}-\text{TiO}_2(\text{anataz})@\text{Ag} > \beta\text{DMA}-\text{TiO}_2(\text{rutil-anataz})@\text{Ag} > \beta\text{DMA}-\text{TiO}_2(\text{rutil})@\text{Ag}$. 4-Nitrofenolün (4-NP) 4-aminofenole (4-AP) indirgenme reaksiyonu model reaksiyon olarak kullanılmış ve sentezlenen kompozit hidrojellerin katalitik aktiviteleri incelenmiştir. En kısa sürede 4-NP'ü 4-AP'e dönüştüren $\beta\text{DMA}-\text{TiO}_2(\text{rutil})@\text{Ag}$ kompozit hidrojinin en iyi aktiviteyi sergilediği görülmüştür. Çalışma boyunca fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografi, zeta potansiyometre, proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopu, termal gravimetrik analiz ve UV-vis spektrofotometre cihazları kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ parçacık, hibrit hidrojel, βDMA monomer, zwitteriyonik yapı, betainizasyon, katalitik çalışma.

SUMMARY

The rapid advancement of nanotechnology and growing interest in environmental issues have necessitated the design of multifunctional materials with high catalytic activity. Titanium dioxide (TiO_2) is a semiconductor material widely used in water purification, environmental technologies, and energy applications due to its low cost, chemical stability, low toxicity, and high photocatalytic activity. Modifying TiO_2 with noble metal nanoparticles such as silver (Ag) to enhance its catalytic performance can significantly increase photocatalytic efficiency. On the other hand, hydrogels are smart materials that offer high water retention capacity, biocompatibility, and controlled release properties with their three-dimensional polymeric network structures. Especially betainated polymers offer advantages such as pH sensitivity, anti-fouling properties, and enhanced biocompatibility due to the presence of both cationic and anionic groups.

In this study firstly, $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ particles were synthesized using three different forms of TiO_2 : anatase, rutile, and an anatase-rutile mixture. Then, the 2-(*N*-dimethylamino)ethyl methacrylate (DMA) monomer was converted into the βDMA monomer, a biocompatible zwitterionic monomer, using betainization chemistry. Using this monomer, βDMA hydrogels and βDMA hybrid hydrogels containing $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ ($\beta\text{DMA}-\text{TiO}_2@\text{Ag}$) were synthesized. Swelling studies of these hydrogels were conducted in water at three different pH values (3, 7 and 10), and the swelling percentages were compared. The swelling percentages of the hydrogels were ranked as follows: $\beta\text{DMA} > \beta\text{DMA}-\text{TiO}_2(\text{anatase})@\text{Ag} > \beta\text{DMA}-\text{TiO}_2(\text{anatase-rutile})@\text{Ag} > \beta\text{DMA}-\text{TiO}_2(\text{rutile})@\text{Ag}$. The reduction reaction of 4-nitrophenol (4-NP) to 4-aminophenol (4-AP) was employed as a model reaction, and the catalytic activities of the synthesized composite hydrogels were investigated. Among the composites, the $\beta\text{DMA}-\text{TiO}_2(\text{rutile})@\text{Ag}$ hydrogel demonstrated the highest catalytic performance by converting 4-NP to 4-AP in the shortest time. Throughout the study, fourier transform infrared spectroscopy, gel permeation chromatography, zeta potential measurement, proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, and UV-vis spectrophotometry instruments were used.

Keywords: $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ particle, hybrid hydrogel, βDMA monomer, zwitterionic structure, betainization, catalytic study

TEŞEKKÜR

Bu zorlu ve bir o kadar da değerli akademik yolculukta bana destek olan herkese içtenlikle teşekkür etmek isterim. Öncelikle, engin bilgi birikimi ve sabırlı rehberliğiyle bana yol gösteren değerli danışman hocam Doç. Cansel TUNCER'e en derin şükranlarımı sunarım. Tezimin her aşamasında değerli görüşleri ve yapıcı eleştirileriyle katkıda bulunan jüri üyelerine teşekkürlerimi sunarım. Bu süreçte yanımda olan, moral desteğini hiç esirgemeyen sevgili aileme ve arkadaşlarıma minnetarım. Özellikle annem İrada RASULOVA'ya, babam Ariz RASULOV'a ve yakın arkadaşlarım Raya MASMALIYEVA'ya, Mehmet Zafer UZUN'a, Yağız Yiğit DALKIRAN'a zorlandığım anlarda bana gösterdiğiniz anlayış ve destek için sonsuz teşekkürler. Bu tez, hepinizin katkılarıyla şekillendi ve tamamlandı.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. TEORİK BİLGİ.....	6
2.1. Polimer Bilimin Temel Kavramları.....	6
2.1.1. Monomer ve polimer ilişkisi	8
2.1.2. Polimerlerin sınıflandırılması.....	10
2.1.3. Polimerlerin yapısı.....	16
2.1.4. Polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	17
2.1.5. Polimerizasyon türleri	19
2.1.6. Polimerizasyon derecesi	21
2.2. Nanopartiküller ve Nanopartiküllerin Sınıflandırılması.....	22
2.3. Titanyum Dioksit.....	25
2.4. Gümüş Nanopartikül Yüklü TiO ₂	27
2.5. Hidrojeller: Temel Bilgiler	27
2.5.1. Nanopartikül gömülü hidrojeller	29
2.6. Betainizasyon ve Zwitteriyonik Moleküller	31
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	34
4. MATERYAL VE YÖNTEM	39
4.1. Materyal.....	39
4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	39
4.1.2. Karakterizasyon çalışmasında kullanılan cihazlar.....	41

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
4.2.1. DMA monomerinin betainizasyonu	42
4.2.2. TiO ₂ @Ag nanopartiküllerinin sentezi	43
4.2.3. TiO ₂ @Ag nanopartiküllerine sahip hidrojel sentezi	45
4.2.4. Hidrojellerin şişme davranışları	47
4.2.5. Katalitik aktivite uygulamaları	49
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	51
5.1. βDMA Monomerinin Karakterizasyonu.....	51
5.1.1. DMA ve βDMA monomerinin ¹ H NMR analizi	51
5.2. TiO ₂ @Ag Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu	53
5.2.1. TiO ₂ ve TiO ₂ @Ag nanopartiküllerinin SEM analizi.....	53
5.2.2. TiO ₂ @Ag nanopartiküllerinin FTIR analizi.....	54
5.2.3. TiO ₂ @Ag nanopartiküllerin zeta potansiyel analizi.....	55
5.2.4. TiO ₂ @Ag nanopartiküllerinin katalitik aktivite uygulamaları	59
5.3. Hidrojellerinin Karakterizasyonu	63
5.3.1. βDMA hidrojel ve βDMA-TiO ₂ @Ag kompozit hidrojellerin SEM analizi.....	63
5.3.2. βDMA hidrojel ve βDMA-TiO ₂ @Ag kompozit hidrojellerin SEM -EDX analizi	64
5.3.3. βDMA hidrojel ve βDMA-TiO ₂ @Ag kompozit hidrojellerin TGA analizi.....	67
5.3.4. βDMA hidrojel ve βDMA-TiO ₂ @Ag kompozit hidrojellerin FTIR analizi	68
5.3.5. βDMA hidrojel ve βDMA-TiO ₂ @Ag kompozit hidrojellerin şişme davranışları	69
5.3.6. βDMA hidrojel ve βDMA-TiO ₂ @Ag kompozit hidrojellerin katalitik aktivite çalışmaları	73
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	78
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	80

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Polimerizasyonun şematik gösterimi (Haino, 2013).	8
2.2. Monomer, dimer, trimer, tetramer ve polimerin anlatımı.....	9
2.3. Stirenden (monomer) polistirenin (polimer) elde edilmesi reaksiyonu (Gowariker vd., 1986)	10
2.4. Titanyum dioksit ve türleri. anataz, rutil ve brukit.	26
2.5. Gümüş nanopartiküllerinin titanyum dioksit yüzeyine indirgenmesinin şematik gösterimi.....	27
4.1. DMA monomerinin betainizasyonu sonucunda β DMA monomerinin elde edilmesinin reaksiyonu	42
4.2. TiO_2 'nin yüzeyine gümüş iyonlarının adsorpsiyonu sonucunda $TiO_2@Ag$ nanopartiküllerinin elde edilmesinin şematik gösterimi (Yang vd., 2023).....	43
4.3. $TiO_2@Ag$ nanoprtiküllerinin sentez sürecinin şematik gösterimi.....	44
4.4. β DMA hidrojel sentezinin şematik gösterimi.....	45
4.5. $TiO_2@Ag$ NP içeren β DMA hidrojel sentezinin şematik gösterimi	45
4.6. β DMA hidrojellerin sentez sürecinin şematik gösterimi.....	46
4.7. $TiO_2@Ag$ NP içeren β DMA hidrojel sentezinin şematik gösterimi	46
4.8. Hidrojellerin şişme mekanizmasının şematik gösterimi (Cano vd., 2023).....	48
4.9. 4-Nitrofenolün 4-aminofenole katalitik indirgenmesi	49
5.1. a) DMA monomerinin ve b) β DMA monomerinin ^1H NMR spektrumları (D_2O içerisinde).....	52
5. 2. TiO_2 (anataz) SEM görüntüsü	53
5.3. TiO_2 (anataz) $@Ag$ NP'lerin SEM görüntüsü	54
5.4. $TiO_2@Ag$ NP'lerin FTIR spektrumları	55
5.5. TiO_2 (anataz) $@Ag$ NP'nin: a) zeta potansiyel, b) boyut dağılım analizi (DLS).....	56
5.6. TiO_2 (rutil) $@Ag$ NP'nin: a) zeta potansiyel, b) boyut dağılım analizi (DLS)	57
5.7. TiO_2 (anataz-rutil) $@Ag$ NP'nin: a) zeta potansiyel, b) boyut dağılım analizi (DLS)... ..	58
5.8. TiO_2 (anataz) $@Ag$ NP'ün katalitik aktivitesinin zamanla değişimi.....	60
5.9. TiO_2 (rutil) $@Ag$ NP'ün katalitik aktivitesinin zamanla değişimi	61
5.10. TiO_2 (anataz-rutil) $@Ag$ NP'ün katalitik aktivitesinin zamanla değişimi.....	62
5.11. β DMA hidrojin SEM görüntüsü	63
5.12. TiO_2 (anataz) $@Ag$ NP içeren β DMA hidrojin SEM görüntüsü.....	64
5.13. β DMA hidrojin SEM-EDX sonucu: a)SEM görüntüsü, b) EDX analiz tablosu ve c) EDX spektrumu	65
5.14. TiO_2 (anataz) $@Ag$ NP içeren β DMA hidrojin SEM-EDX sonucu: a)SEM görüntüsü, b)EDX analiz tablosu ve c) EDX spektrumu.....	66
5.15. β DMA hidrojinin ve $TiO_2@Ag$ NP içeren β DMA hidrojinlerin TGA eğrileri	67
5.16. β DMA hidrojinin ve $TiO_2@Ag$ NP içeren β DMA hidrojinlerin FTIR spektrumları	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.17. β DMA hidrojelin şişme grafiği	70
5.18. $\text{TiO}_2(\text{anataz})@\text{Ag}$ NP içeren hidrojelin şişme grafiği.....	71
5.19. $\text{TiO}_2(\text{rutil})@\text{Ag}$ NP içeren hidrojelin şişme grafiği	72
5.20. $\text{TiO}_2(\text{anataz-rutil})@\text{Ag}$ NP içeren hidrojelin şişme grafiği.....	72
5.21. TiO_2 'nin katalitik aktivitesinin zamanla değişimi	73
5.22. β DMA hidrojelinin katalitik aktivitesinin zamanla değişimi	74
5.23. $\text{TiO}_2(\text{anataz})@\text{Ag}$ NP içeren hidrojelin katalitik aktivitesinin zamanla değişimi.....	75
5.24. $\text{TiO}_2(\text{rutil})@\text{Ag}$ NP içeren hidrojelin katalitik aktivitesinin zamanla değişimi	76
5.25. $\text{TiO}_2(\text{anataz-rutil})@\text{Ag}$ NP içeren hidrojelin katalitik aktivitesinin zamanla değişimi	77

ÇİZELGELER DİZİNİ**Çizelge****Sayfa**

4.1. Deneyde kullanılan kimyasalların isimleri ve molekül formülleri	40
--	----



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%M	Maksimum su absorpsiyon kapasiteleri
%S	Şişme oranı
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
TG%	Kütle kaybı yüzdesi
T _m	Erime sıcaklığı

Kisaltmalar

Açıklama

AgNP	Gümüş nanopartikül
AuNP	Altın nanopartikül
DLS	Dinamik ışık saçılımı
E-coli	Escherichia coli
GTP	Grup transfer polimerizasyon
MBA	N`N-metilen-bis-akrilamid
NP	Nanopartikül
OLED	Organik ışık yayan diyotlar
1,3-PS	1,3-Propan sulton
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	Transmisyon elektron mikroskobu
TGA	Termal gravimetrik analiz

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde küresel ambalaj endüstrisi, giderek artan tüketici talepleri ve gelişen teknolojik olanaklar doğrultusunda hızla büyümektedir. Global ambalaj pazarının 2023 yılında yaklaşık 1,1 trilyon dolar değerinde olduğu ve 2030 yılına kadar yıllık %4,5'lik büyüme oranıyla 1,5 trilyon dolara ulaşacağı öngörülmektedir (WPO, 2024). Bu büyümenin önemli bir kısmını gıda ambalajlama sektörü oluşturmaktadır. Gıda ambalajları, ürünlerin taşınması, depolanması ve tüketiciye ulaştırılması süreçlerinde gıdaların korunması, raf ömrünün uzatılması ve gıda güvenliğinin sağlanması açısından kritik bir role sahiptir.

Geleneksel gıda ambalaj malzemeleri ağırlıklı olarak polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), polietilen tereftalat (PET) ve polivinil klorür (PVC) gibi petrol türevi sentetik polimerlerden üretilmektedir. Bu malzemeler düşük maliyet, kolay işlenebilirlik, yüksek bariyer özellikleri ve mekanik dayanım gibi avantajlara sahip olmalarına rağmen, sürdürülebilirlik açısından ciddi sorunlar yaratmaktadır. Petrol türevi plastiklerin çoğu biyolojik olarak parçalanamaz yapıdadır ve 500-1000 yıl gibi uzun sürelerde doğada bozunmaktadır (Geyer vd., 2017). Plastik Kirliliği Koalisyonu'nun 2023 raporuna göre, dünya genelinde yıllık yaklaşık 400 milyon ton plastik üretilmekte ve bunun %40'ı tek kullanımlık ambalajlarda kullanılmaktadır. Bu ambalajların sadece %9'u geri dönüştürülebilmekte, geri kalanı çöp sahalarına gönderilmekte, yakılmakta veya doğaya karışmaktadır.

Plastik kirliliğinin ekolojik sistemler üzerindeki olumsuz etkileri son yıllarda küresel bir endişe kaynağı haline gelmiştir. Okyanuslarda biriken mikroplastikler deniz ekosistemini tehdit etmekte, besin zincirine katılarak insan sağlığı için potansiyel riskler oluşturmaktadır. Ayrıca, petrol bazlı plastiklerin üretim süreçleri yüksek enerji tüketimi gerektirir ve önemli miktarda sera gazı emisyonuna neden olmaktadır. Plansız atık yönetimi ve artan çevre kirliliği, sürdürülebilir ve çevre dostu ambalaj alternatiflerine olan ihtiyacı gündeme getirmiştir.

Bu bağlamda, son yıllarda biyolojik olarak parçalanabilir ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ambalaj malzemelerine yönelik araştırmalar hız kazanmıştır. Özellikle hidrojel, su tutucu polimerik ağ yapıları sayesinde gıda ambalajlama alanında yenilikçi çözümler sunma

potansiyeline sahiptir. Hidrojeller, üç boyutlu polimer ağ yapısı içerisinde büyük miktarda su tutabilen, yumuşak ve elastik karakterde malzemelerdir. Su içeriği %90'ın üzerine çıkabilen bu malzemeler, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikler sayesinde çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Ahmed, 2015).

Hidrojellerin gıda ambalajlama uygulamalarında kullanımının başlıca avantajları şunlardır:

- ❖ Biyouyumluluk ve biyolojik olarak parçalanabilirlik: Doğal polimerlerden (nişasta, selüloz, aljinat, kitosan vb.) sentezlenen hidrojeller, çevresel koşullarda mikrobiyolojik aktivite ile parçalanabilmekte ve ekolojik sistemlere zarar vermemektedir.
- ❖ Yüksek su tutma kapasitesi: Hidrojellerin yapısındaki hidrofilik gruplar, ağırlıklarının yüzlerce katı suyu absorbe edebilmektedir. Bu özellik, nem kontrollü ambalajlama sistemleri için ideal bir avantaj sağlamaktadır.
- ❖ Fonksiyonelleştirilebilirlik: Hidrojellerin yapısına antimikrobiyal ajanlar, antioksidanlar veya çeşitli nanopartiküller eklenebilmekte ve böylece aktif ambalajlama sistemleri geliştirilebilmektedir.
- ❖ Oksijen ve etilen gazı geçirgenliği: Hidrojellerin gaz geçirgenliği kontrol edilebilmekte, bu sayede meyve ve sebzelerin olgunlaşma süreçleri düzenlenebilmektedir.
- ❖ Mekanik özelliklerin ayarlanabilirliği: Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu, monomer türü ve sentez koşulları değiştirilerek hidrojellerin mekanik özellikleri istenilen düzeye getirilebilmektedir.

Ancak hidrojellerin gıda ambalajlama alanında yaygın kullanımının önünde bazı engeller bulunmaktadır. Bunlar arasında düşük mekanik dayanım, yüksek maliyet ve endüstriyel ölçekte üretim zorlukları sayılabilir. Bu sorunların üstesinden gelmek için nanokompozit hidrojel sistemleri gibi ileri teknolojik yaklaşımlar geliştirilmektedir.

Metal nanopartiküller, özellikle gümüş (Ag) nanopartikülleri, etkili antimikrobiyal özellikleri nedeniyle gıda ambalajlama uygulamalarında büyük ilgi görmektedir. Gümüş nanopartiküllerinin bakteri ve mantar gibi mikroorganizmaların hücre duvarı ve zarında hasara neden olarak antimikrobiyal etki gösterdiği bilinmektedir (Rai vd., 2019). Ancak, serbest nanopartiküllerin gıda ile doğrudan teması ve potansiyel toksisite riskleri nedeniyle, bu nanopartiküllerin hidrojel matrisine enkapsüle edilmesi daha güvenli bir yaklaşım olarak kabul edilmektedir.

Titanyum dioksit (TiO_2), üstün fotokatalitik aktivitesi, kimyasal kararlılığı ve düşük maliyeti sayesinde çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bir metal oksittir. TiO_2 yüzeyine gümüş nanopartiküllerinin (Ag) tutturulmasıyla elde edilen $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ hibrit yapılar, gelişmiş antimikrobiyal özellikler sergilemektedir. Bu hibrit yapıların hidrojel matrisine entegrasyonu, gıda ambalajlama uygulamaları için çok fonksiyonlu malzemeler geliştirme imkanı sunmaktadır (Parrino ve Palmisano, 2020).

Son yıllarda zwitteriyonik polimerler, sahip oldukları eşsiz özellikler nedeniyle biyomalzeme alanında önemli araştırma konuları arasında yer almaktadır. Zwitteriyonik polimerler, aynı monomer ünitesinde hem pozitif hem de negatif yüklü gruplar içeren, toplam elektrik yükü nötr olan polimerlerdir. Bu yapılar, protein adsorpsiyonunu minimize etme, biyofilm oluşumunu engelleme ve üstün biyoyumluluk gibi özellikleriyle öne çıkmaktadır (Schlenoff, 2014). 2-(*N*-dimetilamino)etil metakrilat (DMA) monomerinin betainizasyon reaksiyonu ile elde edilen zwitteriyonik βDMA monomeri, biyoyumlu hidrojeller geliştirmek için umut vaat eden bir yapı taşıdır.

Bu çalışmada, βDMA zwitteriyonik monomeri kullanılarak ve $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ hibrit nanoyapıları ile güçlendirilerek antibakteriyel özelliğe sahip biyoyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilir hidrojellerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen hidrojellerin farklı pH ortamlarındaki şişme davranışları incelenmiştir.

Gıda ambalajlama endüstrisinde sürdürülebilir malzemelere geçiş, sadece ekolojik açıdan değil, aynı zamanda ekonomik ve sosyal sürdürülebilirlik açısından da büyük önem taşımaktadır. Birleşmiş Milletler'in Sürdürülebilir Kalkınma Amaçları (SDG) çerçevesinde, özellikle "Sorumlu Üretim ve Tüketim" (SDG 12) hedefi doğrultusunda, biyolojik olarak parçalanabilir ambalaj malzemelerinin geliştirilmesi ve yaygınlaştırılması teşvik edilmektedir.

Küresel iklim değişikliğiyle mücadele kapsamında, karbon ayak izinin azaltılması giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Petrol bazlı polimerlerin üretimi ve atık yönetimi süreçleri, önemli miktarda karbon emisyonuna neden olmaktadır. Biyolojik olarak parçalanabilir hidrojellerin kullanımı, bu emisyonların azaltılmasına katkı sağlayacaktır. Avrupa Birliği'nin "Avrupa Yeşil Mutabakatı" ve birçok ülkenin tek kullanımlık plastikleri sınırlandıran yasal düzenlemeleri, sürdürülebilir ambalaj çözümlerine olan talebi artırmaktadır.

Bu araştırma, gıda ambalajlama endüstrisinde sürdürülebilir ve fonksiyonel çözümler sunarak, döngüsel ekonomi ilkelerine uygun bir yaklaşım geliştirmeyi hedeflemektedir. Çalışma kapsamında geliştirilen hidrojel sistemleri, sadece gıda ambalajlama uygulamalarında değil, aynı zamanda biyomedikal, ilaç salım sistemleri ve su arıtma teknolojileri gibi alanlarda da potansiyel kullanım imkanı sunmaktadır.

Hidrojellerin ambalaj uygulamalarında kullanımı konusundaki literatür incelendiğinde, çeşitli doğal ve sentetik polimerlerin kullanıldığı görülmektedir. Özellikle kitosan, nişasta, selüloz ve aljinat gibi biyopolimerlerden elde edilen hidrojeller üzerine yoğun araştırmalar bulunmaktadır. Ancak, bu hidrojellerin mekanik dayanım ve bariyer özellikleri genellikle sınırlıdır. Bu nedenle, nanokompozit hidrojeller gibi ileri malzeme sistemleri geliştirilmektedir. Literatürde, TiO_2 nanopartikülleri kullanılarak geliştirilen hidrojel sistemleri bulunmakla birlikte, zwitteriyonik β DMA monomeri ve $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ hibrit yapılarının birlikte kullanıldığı hidrojel sistemleri hakkında sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışma, literatürdeki bu boşluğu doldurmayı ve yenilikçi, çok fonksiyonlu hidrojel sistemleri geliştirmeyi hedeflemektedir.

Sonuç olarak, bu çalışma, sürdürülebilir ve fonksiyonel gıda ambalajlama malzemeleri geliştirerek, plastik kirliliğinin azaltılmasına ve çevresel sürdürülebilirliğe katkıda bulunmayı amaçlamaktadır. Geliştirilen antibakteriyel hidrojel sistemleri, gıda güvenliğini artırırken aynı zamanda gıda israfının azaltılmasına da yardımcı olacaktır. Bu tür yenilikçi malzeme sistemlerinin geliştirilmesi ve endüstriyel uygulamalara aktarılması, sürdürülebilir bir gelecek için atılan önemli adımlardan biridir.

Bu çalışmada, çevre dostu gıda ambalajlama endüstrisine katkı sağlamak amacıyla yenilikçi, biyolojik olarak parçalanabilir hidrojel sistemlerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Spesifik olarak çalışmanın amaçları şunlardır:

1. TiO_2 yüzeyine gümüş (Ag) nanopartikülleri içeren hibrit inorganik yapıların ($\text{TiO}_2@\text{Ag}$) sentezlenmesi,
2. DMA monomerinin betainizasyon kimyası kullanılarak biyoyumlu zwitteriyonik β DMA monomerine dönüştürülmesi,
3. β DMA hidrojellerin ve $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ nanopartikülleri içeren antibakteriyel hibrit hidrojellerin (β DMA- $\text{TiO}_2@\text{Ag}$) başarılı bir şekilde sentezlenmesi,

4. Sentezlenen hidrojellerin farklı pH ortamlarındaki (asidik, nötr ve bazik) şişme davranışlarının incelenmesi,
5. Sentezlenen malzemelerin kimyasal yapılarının ve termal özelliklerinin incelenmesi,
6. Sentezlenen malzemelerin 4-nitrofenolün 4-aminofenole indirgenme çalışmalarında kullanarak katalitik aktivitelerinin incelenmesidir.

Çalışma, antibakteriyel özelliğe sahip bu hidrojel sistemlerinin birçok alanda kullanımına olanak sağlamaktadır.



2. TEORİK BİLGİ

2.1. Polimer Bilimin Temel Kavramları

Bilinen haliyle yaşam, makromoleküller olmadan varlığını sürdüremezdi. Polimerler, kimyasal replikasyon sistemlerinin (örneğin, nükleik asitler ve enzimler), besin zincirinin (polisakkaritler ve proteinler), barınak yapı malzemelerinin (ahşap, beton, polistiren yalıtım malzemeleri ve cam pencereler) ve günlük yaşamda kullanılan birçok eşyanın (naylon, yün, akrilik halılar, polietilen bazlı ambalajlar ve kaplamalar) temel yapı taşlarını oluşturmaktadır. Ayrıca; kağıt torbalar, laminat tezgâhlar, giysiler (örneğin, akrilik kazaklar, pamuklu çoraplar, deri ayakkabılar, poliüretan iç çamaşırları, yün takımlar, polyester gömlekler) ile kayıt ve iletişim araçları (parşömen, papirüs ve kağıt üzerine yazılı belgeler; tuval ve polimerize yağlı boyalarla yapılmış tablolar; optik fiberler, CD'ler ve mikroelektronik cihazlar) da polimer temelli materyallerdir. Amerika Birleşik Devletleri'ndeki istihdam verileri, kimya endüstrisinde çalışanların yarısından fazlasının sentetik polimerlerle ilişkili alanlarda görev aldığını göstermektedir. Özgül işlevler taşıyan malzemelere yönelik artan taleple birlikte, özelleştirilmiş moleküllerin geliştirilmesi ve erişilebilirliği de hız kazanmıştır (Craver vd., 2000).

Polimerlerle ilgili araştırmalar, bilimin birçok alanından farklı olarak uzun süre ağırlıklı olarak sanayiye bağlı ve kamuya ait araştırma laboratuvarlarında yürütülmüştür. Ancak son yıllarda, üniversiteler de giderek artan bir şekilde polimer araştırmalarına yönelmekte ve bu alanda araştırma programları geliştirmektedir. Bu çalışmalar, kimi zaman kamu ve sanayi iş birliğiyle oluşturulan ortak projeler aracılığıyla da önemli destek görmektedir. Polimerik malzemeler, sahip oldukları benzersiz özellikler ve modern toplum açısından taşıdıkları büyük önem nedeniyle, yalnızca bilim insanlarının değil, önde gelen düşünür ve felsefecilerin de ilgisini çekmektedir.

Endüstriyel ve Günlük Yaşamda Polimerler

Modern toplumda polimerler aşağıdaki alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır:

Barınma ve İnşaat: Ahşap (doğal selüloz polimeri), beton (polimerik katkılar), polistiren izolasyon malzemeleri, PVC borular, polimer kompozit yapı malzemeleri.

Mobilya ve Ev Eşyaları: Naylon halılar, akrilik kilimler, laminat tezgâhlar, polietilen atık kutuları, polimerik kaplamalar.

Tekstil ve Giyim: Pamuk, yün gibi doğal polimerler; polyester, akrilik, poliüretan, naylon gibi sentetik polimerler.

İletişim ve Teknoloji: Kağıt (selüloz polimeri), optik fiberler, CD'ler, mikroelektronik cihazlardaki polimer bileşenler, LCD ekranlardaki sıvı kristal polimerler.

Tıp ve Sağlık: Biyouyumlu implantlar, kontrollü ilaç salınım sistemleri, doku mühendisliği iskeleleri, ortopedik protezler.

Güncel Araştırma Alanları

Akıllı ve Fonksiyonel Polimerler

Güncel araştırmalar, çevresel uyaranlara (sıcaklık, pH, ışık, elektrik alan) tepki verebilen akıllı polimerlerin geliştirilmesine odaklanmaktadır. Bu polimerler:

- İlaç salınım sistemleri
- Yapay kaslar
- Kendini onaran malzemeler
- Sensörler ve aktuatörler

gibi alanlarda devrim yaratma potansiyeline sahiptir.

Sürdürülebilir Polimer Teknolojileri

Çevresel kaygıların artmasıyla, sürdürülebilir polimer teknolojileri büyük önem kazanmıştır:

Biyobazlı Polimerler: Yenilenebilir kaynaklardan (mısır, şeker kamışı, selüloz) elde edilen polimerler.

Biyobozunur Polimerler: Doğal süreçlerle parçalanabilen, çevresel etkileri azaltılmış polimerler.

Polimer Geri Dönüşümü: Kimyasal ve mekanik geri dönüşüm teknolojilerinin geliştirilmesi.

Döngüsel Ekonomi Yaklaşımları: Polimerlerin tasarım aşamasından itibaren geri dönüşüm ve yeniden kullanım odaklı planlanması.

Nanoteknoloji ve Polimerler

Nanoteknoloji, polimer biliminde yeni ufuklar açmaktadır:

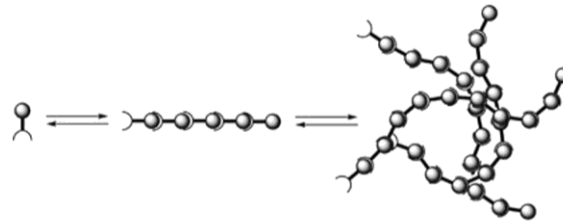
Nanokompozitler: Nano ölçekli dolgu maddeleriyle güçlendirilmiş polimer sistemler.

Kendiliğinden Düzenlenen Sistemler: Blok kopolimerlerin oluşturduğu nanoyapılar.

Nanofiberler: Elektroegirme yöntemiyle üretilen, biyomedikal uygulamalarda kullanılan polimerik nanofiberler (Craver vd, 2000).

2.1.1. Monomer ve polimer ilişkisi

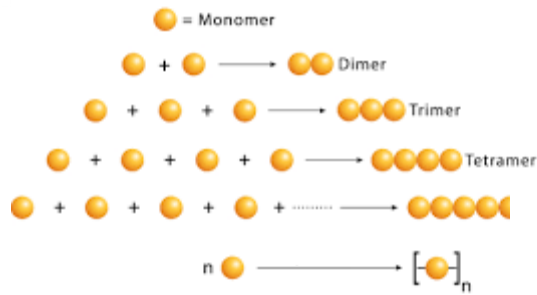
Polimer kelimesi klasik Yunancada "çok" anlamına gelen poly ve "parça" anlamına gelen meres kelimelerinden türetilmiştir. Dolayısıyla bir polimer, küçük kimyasal birimlerin tekrarlanmasıyla oluşan büyük bir moleküldür. Bunu aşağıdaki görselde daha net görebiliriz (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Polimerizasyonun şematik gösterimi (Haino, 2013)

Bir polimerin hazırlanmasında kullanılan monomer kalıntısı yapısal birim olarak adlandırılır. Polistireni konu alsak, polimer tek bir monomerden (stiren) türetilir ve sonuç olarak polistiren zincirinin yapısal birimi, tekrar eden birimiyle aynıdır. Bu tip polimerlerin diğer örnekleri polietilen, poliakrilonitril ve polipropilendir. Bununla birlikte, bazı polimerler kimyasal olarak benzer ancak aynı olmayan iki veya daha fazla monomerin karşılıklı reaksiyonundan elde edilir. Örneğin, poli(hekzametilen adipamid) veya naylon 6,6 hekzametilendiamin ve adipik asit reaksiyonundan elde edilir (Ebewele, 2000).

Polimer, yüksek molekül ağırlığına sahip çok sayıda monomerden oluşan yapıdır. Bu malzemeler, moleküllerinde çok sayıda ve türde atom bulunması nedeniyle sayısız formda bulunur. Monomer moleküllerinin sayına uygun olarak dimer, trimer, tetramer ve sonsuz sayıda monomer molekülünden oluşan polimer yapıları vardır (Şekil 2.2). Polimerler; farklı kimyasal yapıya, fiziksel özelliklere, mekanik davranışa, termal özelliklere sahip olmaları nedeniyle farklı şekillerde sınıflandırılabilirler.

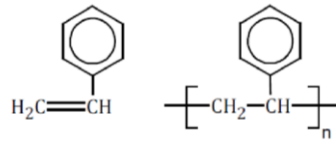


Şekil 2.2. Monomer, dimer, trimer, tetramer ve polimerin anlatımı

Birden fazla yapısal birime sahip tekrar eden birimlere sahip diğer polimerler arasında poli(etilentereftalat) ve proteinler bulunmaktadır. Bir polimerin yapısı genellikle yapısal birimleri açısından tanımlanır. Polimerlerdeki alt simge, polimer zincirinde bir araya gelen tekrar eden birimlerin sayısını gösterir. Bu polimerizasyon derecesi (DP) olarak bilinir. Polimer molekülünün uzunluğunu belirtir. Polimerizasyon, monomerlerin ardışık reaksiyonları ile gerçekleşir, bu da tekrar eden birimler birbirine bağlandıkça ardışık bir dizi reaksiyonun meydana geldiği anlamına gelir. Bu, monomerlerin bir dimer oluşturmak üzere reaksiyona girmesi, bunun da bir trimer

oluşturmak üzere başka bir monomerle reaksiyona girmesi ve bu şekilde devam etmesiyle gerçekleşebilir. Reaksiyon, giderek daha büyük bir molekül oluşturmak için reaksiyon karışımı içindeki dimerler, trimerler veya herhangi bir moleküler tür arasında da olabilir. Her iki durumda da, tekrar eden birimler arasında bir dizi bağlantı kurulur ve ortaya çıkan polimer molekülü genellikle polimer zinciri olarak adlandırılır; bu tanım, bir zincirdeki bağlantılara fiziksel benzerliğini vurgular (Ebewele, 2000) .

Monomer ve polimer kavramını tanımak için stiren numunesi incelenebilir. Stiren molekülü bir çift bağ içerir. Kimyagerler bu çift bağı açmak için yöntemler geliştirmişlerdir, böylece kelimenin tam anlamıyla binlerce stiren molekülü birbirine bağlanır. Sonuçta ortaya çıkan yapı, köşeli parantez içinde polimer polistirendir (Şekil 2.3). Stirenin kendisi, aynı ya da farklı türdeki diğer moleküllerle birleşerek bir polimere dönüştürülebilen herhangi bir molekül olarak tanımlanan bir monomer olarak adlandırılır. Köşeli parantez içindeki birim tekrar eden birim olarak adlandırılır. Tekrar eden birimin yapısının, her ikisi de benzer göreceli pozisyonları işgal eden özdeş atomlara sahip olsa bile, monomerin yapısı ile tam olarak aynı olmadığına dikkat edilmelidir. Monomerin polimere dönüşümü elektronların yeniden düzenlenmesini içerir.



Stiren => Polistiren

Şekil 2.3. Stirenden (monomer) polistirenin (polimer) elde edilmesi reaksiyonu (Gowariker vd., 1986)

2.1.2. Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerler, çeşitli özellikleri ve kriterleri temel alarak farklı şekillerde sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırmalar, polimerlerin yapısal özelliklerini, kimyasal bileşimlerini, fiziksel davranışlarını ve uygulama alanlarını anlamak için önemlidir (Gowariker vd., 1986).

Nihai form ve kullanıma göre sınıflandırma

Nihai formuna ve kullanımına bağlı olarak bir polimer, plastik, elastomer, fiber veya sıvı reçine olarak sınıflandırılabilir.

Plastikler: Bir polimer, ısı ve basınç uygulamasıyla sert ve dayanıklı kullanım eşyalarına dönüştürüldüğünde, plastik olarak kullanılır. Plastikler, şekillendirilme kolaylığı, dayanıklılık ve çeşitli fiziksel özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılır. Tipik örnekler arasında polistiren, polivinil klorür (PVC) ve polimetil metakrilat (PMMA) bulunmaktadır.

Elastomerler: Polimerler, iyi mukavemet ve esneklik sergileyen kauçuksu ürünler halinde vulkanize edildiklerinde "elastomerler" olarak kullanılır. Elastomerler, gerildiğinde orijinal boyutlarının birkaç katına uzayabilir ve gerilim kaldırıldığında orijinal boyutlarına geri dönebilir. Tipik örnekler arasında doğal kauçuk, sentetik kauçuk ve silikon kauçuk bulunmaktadır.

Fiberler: Polimerler, uzunluğu kendisinin en az 100 katı olan uzun filaman benzeri malzemelere çekilirse "fiberler" olarak adlandırılır. Fiberler, tekstil endüstrisinde ve kompozit malzemelerin güçlendirilmesinde yaygın olarak kullanılır. Örneğin naylon, polyester ve akrilik fiberler yaygın olarak kullanılan sentetik fiberlerdir.

Sıvı Reçineler: Yapıştırıcılar, dolgu bileşikler, sızdırmazlık maddeleri vb. olarak kullanılan sıvı formdaki polimerler, ticari olarak temin edilebilen sıvı reçineler olarak tanımlanır. Epoksi yapıştırıcılar ve polisülfür sızdırmazlık malzemeleri tipik örneklerdir.

Kökene göre sınıflandırma

Polimerler kökenlerine bağlı olarak doğal ve sentetik olarak gruplandırılabilir.

Doğal Polimerler: Doğal malzemelerden izole edilen polimerlere doğal polimerler denir. Bu polimerler, bitkiler, hayvanlar ve mikroorganizmalar tarafından doğal olarak üretilir. Tipik örnekler arasında pamuk, ipek, yün ve kauçuk bulunur. Selofan, selüloz suni ipek ve işlenmiş deri gibi malzemeler, aslında doğal polimerlerin kimyasal modifikasyonlarıdır.

Sentetik Polimerler: Düşük molekül ağırlıklı bileşiklerden sentezlenen polimerlere sentetik polimerler denir. Bu polimerler, laboratuvar ortamında veya endüstriyel süreçlerde kontrollü reaksiyonlar yoluyla üretilir. Tipik örnekler arasında polietilen, PVC, naylon ve terilen (polyester) bulunmaktadır.

Kimyasal yapıya göre sınıflandırma

Polimerler, kimyasal yapılarına göre organik ve inorganik olarak sınıflandırılabilir(Gowariker, 1986).

Organik Polimerler: Omurga zinciri esas olarak karbon atomlarından oluşan bir polimere organik polimer adı verilir. Bununla birlikte, omurga karbon atomlarının yan değerliklerine bağlı atomlar genellikle hidrojen, oksijen, nitrojen vb. atomlardır. Sentetik polimerlerin çoğunluğu organiktir ve bunlar üzerinde çok kapsamlı bir şekilde çalışılmaktadır. Aslında organik polimerlerin sayısı ve çeşitliliği o kadar fazladır ki polimer denildiğinde normalde organik polimerler kastedilir.

İnorganik Polimerler: İnorganik polimer molekülleri, zincir omurgasında genellikle karbon atomu içermez. Bunun yerine, silikon, fosfor, azot veya oksijen gibi diğer elementler ana zinciri oluşturur. Cam ve silikon kauçuk inorganik polimerlerin örnekleridir.

Isıya karşı davranışa göre sınıflandırma

Polimerler, ısıya karşı davranışlarına göre termoplastik ve termoset olarak sınıflandırılabilir (Gowariker vd., 1986).

Termoplastik Polimerler: Bazı polimerler ısıtıldığında yumuşar ve soğuduğunda koruyabilecekleri herhangi bir şekle dönüştürülebilir. Isıtma işlemi, yeniden şekillendirme ve soğuma sırasında aynı şeyin muhafaza edilmesi birkaç kez tekrarlanabilir. Isıtıldığında yumuşayan ve soğuduğunda sertleşen bu tür polimerlere termoplastik adı verilir. Polietilen, PVC, naylon ve parafin mumu termoplastik polimerlerin örnekleridir.

Termoset Polimerler: Bazı polimerler ise ısıtıldığında bazı kimyasal değişimlere uğrayarak kendilerini eriyemez bir kütleye dönüştürürler. Bunlar, ısıtıldığında sert bir kütle haline gelen ve bir kez sertleştikten sonra yeniden şekillendirilemeyen yumurtanın sarısı gibidir. Isıtıldığında eriyen ve çözünmeyen bir kütle haline gelen bu tür polimerlere termoset polimerler adı verilir. Örnekler arasında fenolik reçineler, epoksi reçineler ve poliüretan bulunmaktadır.

Yapısal düzene göre sınıflandırma

Yapısal olarak, katı haldeki polimerler amorf, kristal veya sıvı kristal olabilir (Gowariker vd., 1986).

Amorf Polimerler: Amorf polimerler, düzenli bir düzenlemeye sahip olmayan zincirlere sahiptir. Katı halde tekrar eden birimlerin kısa menzilli düzeni ile karakterize edilirler. Bu polimerler vitrifikasyona uğrayarak moleküler zincirlerin rastgele dizildiği ve hatta birbirine karıştığı amorf camsı bir katı oluşturur. Poli(metil metakrilat) ve polikarbonat tipik örneklerdir.

Kristal Polimerler: Polimerler erimiş halden soğutulduğunda veya çözeltilen konsantre edildiğinde, moleküller genellikle birbirlerine çekilir ve mümkün olan en az potansiyel enerjiye sahip bir katıya mümkün olduğunca yakın bir şekilde toplanma eğilimindedir. Bazı polimerler için, bir katı oluşturma sürecinde, bireysel zincirler katlanır ve düzenli bir şekilde paketlenir. Ortaya çıkan katı, uzun menzilli, üç boyutlu, düzenli bir düzenlemeye sahip kristal bir polimerdir.

Bununla birlikte, polimer zincirleri çok uzun olduğundan, zincirlerin düşük molekül ağırlıklı malzemelerde gözlemlenene eşdeğer mükemmel bir düzene uyması imkansızdır. Bir kusur ölçüsü her zaman mevcuttur. Kristallik derecesi, yani toplam polimerin kristal bölgelerdeki oranı, kristalleşme koşullarına bağlı olarak birkaç yüzde puanından yaklaşık %90'a kadar değişebilir. Kristal polimerlere örnek olarak polietilen, poliakrilonitril, poli(etilen tereftalat) ve politetrafloroetilen verilebilir.

Sıvı Kristal Polimerler: Düzenli bölgelerin yapısının az ya da çok bozulmuş olması nedeniyle genel şemadan sapan bazı polimerler vardır. Bunlar sıvı kristal polimerler olarak bilinir.

Düzenli kristal yapı ile düzensiz sıvı durumu arasında ara yapılarla karakterize edilen fazlara sahiptirler.

Sıvı kristal polimerlerin katıları eriyerek belirli bir sıcaklık aralığında moleküler düzenin büyük bir kısmının korunduğu akışkanlar oluşturur. Düzen, sıvıya bazı katı benzeri özellikler kazandırmak için yeterlidir, ancak moleküller arasındaki çekim kuvvetleri akışı önleyecek kadar güçlü değildir. Sıvı kristal polimerlere bir örnek polibenzamiddir.

Sıvı kristal polimerler, Dupont'un Kevlar'ı ve Monsanto'nun X-500'ü gibi hafif, ultra yüksek mukavemetli ve sıcaklığa dayanıklı elyaf ve filmlerin üretiminde önemlidir.

Bileşime göre sınıflandırma

Polimerler bileşimlerine bağlı olarak homopolimer ya da kopolimer olabilirler (Gowariker vd., 1986).

Homopolimerler: Polimer moleküllerinde sadece bir tekrar eden birimden oluşan polimerler homopolimer olarak bilinir. Polietilen, polipropilen ve polistiren gibi polimerler, tek bir monomer türünden oluşan homopolimerlere örnektir.

Bir polimerin tekrar eden birimi ve yapısal birimi mutlaka aynı olmak zorunda değildir. Daha önce belirtildiği gibi, naylon 6,6 ve poli(etilen tereftalat) gibi bazı polimerler birden fazla yapısal birimden oluşan tekrarlayan birimlere sahiptir. Bu tür polimerler hala homopolimer olarak kabul edilmektedir.

Kopolimerler: Kimyagerler birden fazla tekrar eden birim içeren polimer zincirleri oluşturmak için teknikler geliştirmişlerdir. Polimer molekülünde iki farklı tekrar eden birimden oluşan polimerler kopolimer olarak tanımlanır. Stiren ve akrilonitril aynı reaktörde polimerize edildiğinde oluşan kopolimer buna bir örnektir.

Kopolimerler, tekrar eden birimlerin düzenlenmesine göre dört alt kategoriye ayrılabilir:

Rastgele Kopolimerler: Rastgele kopolimerlerde, tekrar eden birimler zincir molekülü üzerinde rastgele düzenlenmiştir. Tekrar eden birimleri A ve B ile gösterirsek, o zaman rastgele kopolimer aşağıda gösterilen yapıya sahip olabilir:



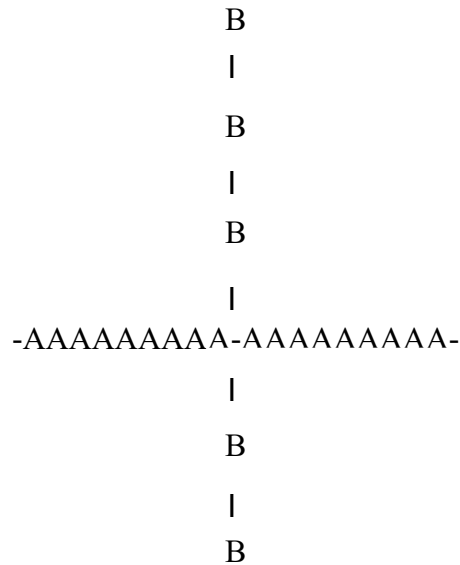
Alternatif Kopolimerler: Alternatif kopolimerlerde, polimer zinciri boyunca iki tekrar eden birimin düzenli (alternatif) bir düzenlemesi vardır:



Blok Kopolimerler: Blok kopolimerlerde, zincir, kimyasal olarak birbirine bağlı her tekrar eden birimin nispeten uzun dizilerinden (bloklarından) oluşur:



Aşı Kopolimerler: Aşı kopolimerlerde, bir monomerin dizileri (tekrar eden birim) başka bir monomer tipinin omurgasına "aşılanmıştır":



2.1.3. Polimerlerin yapısı

Daha önce de belirttiğimiz gibi, bir polimer çok sayıda yapısal birimin (tekrar eden birimler, monomerler) uygun koşullar altında kovalent bağlarla birbirine bağlanmasıyla oluşur. Kuşkusuz, koşullar doğru olsa bile, tüm basit (küçük) organik moleküller polimer oluşturma yeteneğine sahip değildir. Bir molekülün işlevselliği basitçe onun birbirine bağlanma kapasitesi veya belirli polimerizasyon koşulları altında diğer moleküllerle bağlanmak için sahip olduğu alanların sayısıdır. Bir molekül, diğer moleküllerle bağlanmak için bir, iki veya ikiden fazla bölgeye sahip olmasına bağlı olarak tek fonksiyonlu, iki fonksiyonlu veya çok fonksiyonlu olarak sınıflandırılabilir. Örneğin, stiren moleküllerindeki çift bağdaki ekstra elektron çifti, ona iki bağ oluşumuna girme yeteneği kazandırır. Stiren bu nedenle çift işlevlidir. Hem heksametilendiamin (-NH₂) hem de adipik asitte (-COOH) iki yoğunlaşabilir grubun bulunması, bu monomerlerin her birini iki işlevli hale getirir. Bununla birlikte, burada tanımlanan işlevsellik, örneğin stirendeki çift bağın tek bir işlevsel grubu temsil ettiği geleneksel organik kimya terminolojisinden farklıdır. Ayrıca, bir monomerin birbirine bağlanma kapasitesi normalde yapısından anlaşılsa da, polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan işlevsellik belirli bir reaksiyon için spesifiktir. Birkaç örnek bunu açıklayacaktır. Heksametilendiamin gibi bir diamin, amid oluşturma reaksiyonlarında 2 işlevselliğine sahiptir. Ancak, esterleşme reaksiyonlarında bir diaminin fonksiyonelliği sıfırdır. Bütadien aşağıdaki yapıya sahiptir (Ebewele, R. O., 2000):



Stirenin polimerizasyonu hakkındaki tartışmamızdan yola çıkarak, bütadienin yapısındaki iki çift bağın varlığının bu molekül için 4 işlevselliğini öngörmesi beklenir. Bütadien gerçekten de tetrafonksiyonel olabilir, ancak reaksiyon koşullarına bağlı olarak 2 fonksiyonelliğe de sahip olabilir.

Monomerlerin reaksiyonu sonucu ortaya çıkan yapısal birimler prensipte akla gelebilecek her şekilde birbirine bağlanabilir. İki fonksiyonlu yapısal birimler diğer yapısal birimlerle iki ve sadece iki bağlantıya girebilir. Bu, çift fonksiyonlu birimler arasındaki bağlantı dizisinin zorunlu olarak doğrusal olduğu anlamına gelir. Elde edilen polimerin doğrusal olduğu söylenir. Bununla

birlikte, çok fonksiyonlu moleküller arasındaki reaksiyon, doğrusal olmayan yapılar oluşturacak şekilde bağlanabilen yapısal birimlerle sonuçlanır. Bazı durumlarda, her bir polimer zincirinin yan büyümesi, zincirin başka bir zincirle bağlanma şansı olmadan önce sonlandırılabilir. Ortaya çıkan polimer moleküllerinin dallanmış olduğu söylenir. Diğer durumlarda, büyüyen polimer zincirleri kimyasal olarak birbirlerine bağlanırlar ve bu da çapraz bağlı sistemi oluşturur.

Çapraz bağlı bir polimerin oluşumu, geleneksel olarak yapıştırıcı ve kaplama olarak ve son zamanlarda havacılık ve uzay kompozit malzemelerinde en yaygın matris olarak kullanılan epoksi polimerlerinin reaksiyonu ile örneklendirilebilir. Epoksiler normal sıcaklıklarda düşük molekül ağırlıklı viskoz sıvılar veya prepolimerler olarak bulunurlar.

2.1.4. Polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, moleküler yapılarına, molekül ağırlıklarına, kristallik derecelerine ve moleküller arası kuvvetlere bağlı olarak büyük ölçüde değişiklik gösterir. Bu bölümde, polimerlerin termal, mekanik, elektriksel ve optik özellikleri gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenecektir (Ebewele, 2000).

Termal Özellikler

Polimerlerin termal özellikleri, camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m) ve termal bozunma sıcaklığı gibi parametrelerle karakterize edilir. Bu özellikler, polimerlerin işlenmesi ve uygulanması için kritik öneme sahiptir.

Mekanik Özellikler

Polimerlerin mekanik özellikleri, elastik modülü, kopma dayanımı, sertlik ve darbe dayanımı gibi parametrelerle değerlendirilir. Bu özellikler, polimerlerin yapısal uygulamalardaki performansını belirler.

Elektriksel ve Optik Özellikler

Çoğu polimer iyi elektrik yalıtkanlarıdır, ancak bazı özel polimerler elektriksel iletkenlik gösterebilir. Benzer şekilde, polimerlerin optik özellikleri de geniş bir aralıkta değişebilir, bazıları şeffaf, bazıları ise opak olabilir.

Polimerlerin Uygulamaları

Polimerler, benzersiz özelliklerinden dolayı çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Bu bölümde, polimerlerin ambalaj, inşaat, taşımacılık, elektronik, tıp ve diğer endüstrilerdeki uygulamaları incelenecektir.

Ambalaj Endüstrisi

Polietilen, polipropilen, polistiren ve poli(etilen tereftalat) gibi polimerler, ambalaj endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu polimerler, düşük maliyet, hafiflik, kimyasal direnç ve şekillendirme kolaylığı gibi avantajlar sunar.

İnşaat Endüstrisi

PVC, poliüretan, polistiren ve epoksi reçineler gibi polimerler, inşaat endüstrisinde borular, yalıtım malzemeleri, kaplamalar ve yapıştırıcılar olarak kullanılmaktadır.

Taşımacılık Endüstrisi

Polimerler, otomobil, uçak ve gemi yapımında hafif, dayanıklı ve yakıt tasarrufu sağlayan malzemeler olarak kullanılmaktadır. Polipropilen, ABS (akrilonitril-bütadien-stiren) ve polikarbonat gibi polimerler, araç içi parçalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Elektronik Endüstrisi

Polimerler, elektronik cihazların yapımında yalıtkan malzemeler, kaplamalar ve baskılı devre kartları için substrat malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, iletken polimerler, bataryalar, sensörler ve organik ışık yayan diyotlar (OLED) gibi uygulamalarda kullanılmaktadır.

Tıp ve Sağlık Bakımı

Biyouyumlu polimerler, tıbbi implantlar, kontrollü ilaç salınım sistemleri, doku mühendisliği iskeleleri ve cerrahi malzemeler gibi tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır.

2.1.5. Polimerizasyon türleri

Polimerizasyonun oluşmasının birçok yolu vardır; bunlardan birkaçı aşağıda tartışılmıştır (Ebewele, ,2000).

Aşamalı Polimerizasyon: Herhangi bir uzunluktaki reaktan çiftleri, daha uzun bir polimer molekülü oluşturmak için her adımda kaynaştığında veya birleştiğinde, polimerizasyonu oluşturmanın bu özel yolu, aşamalı büyüme polimerizasyonu olarak kabul edilir. Polimerizasyon sırasında ortalama molar kütle yavaş yavaş ama yavaş yavaş artarken, uzun zincirlerin oluşması zaman alır.

Zincir Büyüme Polimerizasyonu: Zincir uzatma aşaması, katyon veya serbest radikal gibi aktif bir merkeze sahip, büyüyen bir zincirdeki monomere eklendiğinde, bu tür polimerizasyon oluşumu, zincir büyüme polimerizasyonu olarak kabul edilir, çünkü burada zincirleme reaksiyon gerçekleşir. Doymamış monomerler, özellikle de karbon-karbonun çift bağlarını içerenler, zincir büyüyen polimerizasyonda birbirine bağlanır. Yeni bir sigma bağının oluşması nedeniyle pi bağı kaybolur.

Yoğunlaşma Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri, farklı bifonksiyonel monomer birimlerinin birbiriyle yaptığı yoğunlaşma (kondenzasyon) reaksiyonları sonucu oluşur. Bu reaksiyonlar sırasında, monomerler birleşirken su (H_2O), hidrojen klorür (HCl), alkol gibi küçük moleküller açığa çıkar. Silikon, bakalit ve naylon, kondenzasyon polimerlerine örnek olarak verilebilir.

İlave Polimerizasyon:

İlave polimerizasyon, çift veya üçlü bağ içeren monomerlerin art arda eklenmesiyle polimer oluşumudur. Bu tür reaksiyonlarda, monomerler birbirine katılarak uzun zincirli polimerler oluşturur ve herhangi bir yan ürün (örneğin su, HCl vb.) açığa çıkmaz. Örneğin; eten (C_2H_4) monomerleri katılma reaksiyonlarıyla birleşerek polietilen ($-CH_2-CH_2-$)_n, propen (C_3H_6) ise benzer şekilde polipropilen polimerini oluşturur.

Bu daha fazla iki kategoriye ayrılabilir:

Kopolimerler İki farklı monomer türü arasında gerçekleşen katılma reaksiyonu sonucu oluşan polimerlere kopolimerler denir: Buna-N ve Buna-S homopolimer örnekleridir.

Homopolimerler: Aynı tür monomerler arasında gerçekleşen katılma reaksiyonu sonucu oluşan polimerlere homopolimer denir. Tek tür monomer etenden yapılan polietilen, bir homopolimer örneğidir.

Fotopolimerizasyon reaksiyonları, bir tür zincir büyüme (radikal) polimerizasyonudur. Bu reaksiyonlar, ultraviyole (UV) ışığın emilmesiyle başlar. UV ışık, polimerleşmeyi doğrudan ya da dolaylı olarak başlatabilir. Doğrudan fotopolimerizasyon durumunda, UV ışık doğrudan monomer molekülü tarafından emilir. Dolaylı fotopolimerizasyon durumunda ise, UV ışık önce ışığa duyarlılaştırıcı bir madde (fotosensitizer) tarafından emilir. Bu madde, aldığı enerjiyi monomere aktararak polimerizasyonu başlatır.

Fotopolimerizasyon ile sıradan termal polimerizasyon arasındaki tek fark, başlatma aşamasıdır. Çünkü başlatma aşaması her iki polimerizasyonda da farklıdır.

2.1.6. Polimerizasyon derecesi

Polimerizasyon derecesi, bir polimerde bulunan tekrar eden birimlerin sıklığı olarak tanımlanabilir. Örneğin, eğer bir polimeri 5 tane monomerden oluşuyorsa, polimerizasyon derecesi 5 olacaktır. Bu, polimerin fiziksel özelliklerini de açıklayan temel özelliğidir.

Ayrıca aşağıda belirtilen adımları kullanarak derecesini hesaplayabilirsiniz.

❖ Monomerin Kimyasal Formülünün Belirlenmesi:

İlk adımda, polimerin yapısında tekrar eden monomer biriminin kimyasal formülü belirlenmelidir. Örnek olarak politetrafloroetilen (PTFE) polimeri ele alındığında, bu polimerin monomer birimi tetrafloroetilen olup kimyasal formülü $-(CF_2-CF_2)-$ şeklindedir. Parantez içindeki yapı, polimer zinciri boyunca tekrar eden birimi ifade eder.

❖ Monomerdeki Atomların Atomik Kütlelerinin Belirlenmesi:

Monomerin moleküler ağırlığını hesaplayabilmek için, içerdiği atomların sayısı ve bu atomların atomik kütleleri bilinmelidir. Tetrafloroetilen monomerinde iki karbon (C) ve dört flor (F) atomu bulunmaktadır. Periyodik tabloya göre karbonun atomik kütlesi yaklaşık 12 g/mol, florunkisi ise yaklaşık 19 g/mol'dür.

❖ Monomerin Moleküler Ağırlığının Hesaplanması:

Monomerin toplam moleküler ağırlığı, her bir elementin atom sayısı ile atomik kütlesi çarpılarak ve ardından bu değerler toplanarak elde edilir.

Bu durumda:

Karbon için: $2 \text{ atom} \times 12 \text{ g/mol} = 24 \text{ g/mol}$

Flor için: $4 \text{ atom} \times 19 \text{ g/mol} = 76 \text{ g/mol}$

Bu iki değerin toplamı bize tetrafloroetilen monomerinin moleküler ağırlığını verir:

$$24 + 76 = 100 \text{ g/mol}$$

❖ Polimerizasyon Derecesinin Hesaplanması:

Polimerizasyon derecesi, yani bir polimer zincirinde kaç adet monomer biriminin bulunduğu, polimerin toplam moleküler kütlesinin, bir monomer biriminin moleküler ağırlığına bölünmesiyle bulunur.

Örneğin, politetrafloroetilen polimerinin moleküler kütlesi 120.000 g/mol olarak verilmiş olsun. Bu durumda polimerizasyon derecesi: $120000 / 100 = 1200$

Yani bu polimer zinciri yaklaşık 1200 adet tetrafloroetilen monomer biriminden oluşmaktadır.

Sonuç olarak polimerizasyon derecesi, polimerin moleküler kütlesi ile monomerin moleküler ağırlığı arasındaki oran olarak tanımlanabilir (Ebewe, 2000).

2.2. Nanopartiküller ve Nanopartiküllerin Sınıflandırılması

Nanopartiküller son yıllarda biyoloji, tıp, elektronik ve kimya gibi çeşitli alanlarda önemli ilgi görmüştür. Örneğin, metal nanopartiküllere dayalı ilaçlar kanser ve bakteriyel patojenler gibi çeşitli hastalıkların üstesinden gelebilir. Ayrıca, gümüş (Ag) nanopartikülleri, penisilin gibi sentetik olarak üretilen ilaçların ortaya çıkmasından önce bile, tedavi edici ve koruyucu sağlık hizmetlerinde antimikrobiyal bir madde olarak yaygın şekilde uygulanmıştır. Sonuç olarak, Ag ve altın (Au) gibi nanoboyuttaki metallerin olağanüstü fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı alanlarda

kullanılabilir. Ancak, yetersiz kararlılık ve belirgin bir şekilde bir araya gelme eğilimi gibi bazı temel dezavantajlar, nano boyutta kayba ve metal nanopartiküllerde özel özelliklerin eksikliğine yol açar ve bu da çeşitli alanlardaki uygulamalarını sınırlar. Buna göre, metal nanopartiküllerin stabilizasyonu, bir araya gelmeyi önlemek ve bazı çözücülerde çözünmelerini/dağılmalarını sağlamak için hayati bir çalışmadır (Zare ve Shabani, 2016).

Metal nanopartiküllerin polimer matrislere gömülmesi, nanopartiküllerin avantajlarından yararlanmanın basit bir yolunu temsil eder. Bu teknik, nanoboyuttaki metalin kümeleşmesini önlemek ve özelliklerini korumak için en etkili stratejilerden biridir. Bu nedenle, polimer fazının bir dengeleyici, şablon veya koruyucu madde olarak hareket ettiği polimer/metal nanokompozit birçok önemli özellik gösterir. Öte yandan, büyük polimer-metal arayüzünün varlığı, kristallik, serbest hacim içeriği ve cam geçiş sıcaklığı gibi polimer özelliklerini önemli ölçüde etkiler ve böylece geleneksel kompozitlere kıyasla daha fazla mekanik, elektriksel, termal, fiziksel ve kimyasal özellik kazandırır (Zare ve Shabani, 2016).

Nanopartiküller aşağıdaki kriterlere göre sınıflandırılabilir:

Kaynağa göre sınıflandırma:

- Doğal
- Antropojenik

Boyuta göre sınıflandırma:

- 1–10 nm
- 10–100 nm
- 100 nm'nin üzerinde

Kimyasal bileşime göre sınıflandırma (Strambeanu vd., 2014):

- İnorganik maddeler
- Organik maddeler
- Yaşayan krallığın unsurları.

Metal Nanopartiküller

Metal nanopartiküller söz konusu olduğunda, Ag, Au, bakır (Cu), paladyum (Pd), platin (Pt) ve titanyum (Ti) bu alanda çoğunlukla kullanılmıştır çünkü bunlar önemli fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler sergilemektedir. Araştırmacılar, metal nanopartiküllerin elektromanyetik, optik ve katalitik özelliklerinin şekil ve boyuttan güçlü bir şekilde etkilendiğini, küçük partikül boyutunun, dar boyut dağılımlarının ve iyi stabilize edilmiş metal nanopartiküllerin en iyi koşulları gösterdiğini göstermiştir (Varaprasad vd., 2010).

Altın (AuNPs) ve gümüş (AgNPs) nanoparçacıklarının benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri, yeni özelliklere sahip malzemeler geliştirmek için polimer/metal nanokompozitlerine odaklanılmasına yol açmıştır. AuNPs veya AgNPs içeren polimerler, yüksek uzun vadeli antimikrobiyal aktivite, çeşitli reaksiyon türlerinde katalitik aktivite ve iletkenlik özellikleri gibi geniş bir özellik yelpazesine sahip yeni malzemeler elde etmek için en iyi yollardan biri olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, bu nanokompozitler geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Gümüş ve altın nanopartiküllerin elde edilmesi için sentez yolları ve matristeki nanopartikül dağılımını iyileştirmek için işlevselleştirilmeleri açıklanmaktadır. Nanokompozit hazırlama için ana yollar ve bunların polimer kompozit özellikleri üzerindeki etkileri de açıklanmaktadır. Su arıtımı, tekstil endüstrisi, gıda ambalajı, sensörler ve tıbbi cihazlar için polimer/AuNPs veya AgNPs nanokompozitlerinin özellikleri ve uygulamaları açıklanmaktadır (Tamayo vd., 2019).

Polimer/metal nanopartiküller: matris olarak polimer ve nano dolgu olarak metal nano parçacıklardan oluşan polimer/metal nanokompozitler genellikle elektriksel, mekanik ve optik özellikler gibi çeşitli çekici avantajlar gösterir. Buna göre, birçok bilimsel ve endüstriyel topluluk bazı yeni ürünler geliştirmek veya mevcut malzemeleri ikame etmek için polimer/metal nanokompozitlere odaklanmıştır.

Polimer/metal nanokompozitler, bir polimerin eriyik karıştırma yoluyla metal nanopartiküllerle mekanik olarak karıştırılması, metal nanopartiküllerin varlığında bir monomerin

yerinde polimerizasyonu veya bir polimer matrisinde metal tuzlarının veya komplekslerinin yerinde indirgenmesi yoluyla hazırlanabilir. İstenilen nanokompozitler, hem polimer hem de metal bileşenlerinin dikkatli bir şekilde seçilmesi ve uygun şekilde birleştirilmesiyle optimize edilebilir. Genel olarak, polimer nanokompozitlerin özellikleri güçlü bir şekilde polimer matrisinin türüne, polimere dahil edilen metal nanopartiküllerin doğasına, boyutuna, içeriğine ve dağılım seviyesine ve ayrıca polimer ile nanopartiküller arasındaki arayüz/ara faz bölgesindeki etkileşimlere atfedilir. Nanopartiküllerin polimer matrisin farklı özelliklerine göre modifiye edilmesinin, nanopartiküllerin polimer matrise yapışmasını ve nanopartiküllerin dağılmasını iyileştireceği belirtilmelidir (Varaprasad vd., 2010).

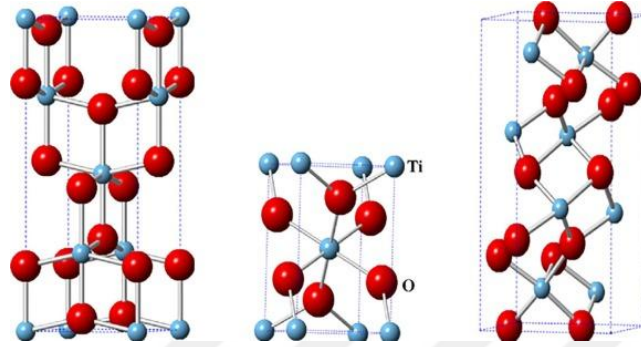
2.3. Titanyum Dioksit

Titanyum dioksit (TiO_2) beyaz bir pigmenttir, yaşlanmaya karşı direnci artıran UV bariyeridir, ayrıca suya ve ısıya karşı iyi direnç sağlar. Titanyum dioksit esas olarak termoplastiklerde ve doymamış polyesterlerde kullanılır.

Titanyum dioksit, yüzey yükü ve adsorpsiyon arasındaki ilişkinin incelenmesi için ideal bir model adsorbandır. Çözünürlüğü ihmal edilebilir düzeydedir ve pH skalasının ortasındaki sıfır yük noktası, geniş bir pH ve iyonik güç aralığında titanyum dioksitin pozitif ve negatif yüklü yüzeyinde adsorpsiyonu incelemeyi mümkün kılar. Titanyum dioksit, pigment ve katalizör desteği gibi çok sayıda uygulamaya sahiptir.

Rutil (titanyanın kristalografik formlarından biri) oda sıcaklığında termodinamik olarak karardır ve anataz (başka bir kristalografik form) kinetik olarak karardır, yani oda sıcaklığında rutile dönüşümü o kadar yavaştır ki dönüşüm pratikte gerçekleşmez. Makroskopik anataz örneklerinin rutile dönüşümü $T > 800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ölçülebilir bir hıza ulaşır. Nano boyutlu anataz ile dönüşüm $T > 400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ölçülebilir bir hıza ulaşır. Dönüşüm hızı, anatazın çeşitli metallerle katkılanmasından ve hatta anatazın bütanol ile ön işlemden geçirilmesinden ciddi şekilde etkilenmektedir, ancak tüm çalışmalarda $T < 400\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki dönüşüm hızı ihmal edilebilir düzeydedir (Kosmulski, 2002).

Titanyum dioksit anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç kristal yapıda bulunur (Şekil 2.4) :



Şekil 2.4. Titanyum dioksitin kristal formları: anataz, rutil ve brokit

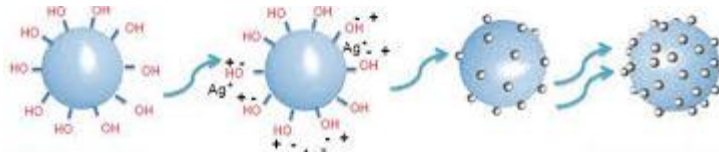
Rutil kolayca indirgenir ve kristal bazı oksijen boşluklarına veya titanyum aralıklarına sahip olabilir. Yapının hafifçe bozulmuş bir kübik kristal olarak ele alınamayacağı için belirgin polarizasyon etkilerinin olduğu belirtilir (Ribarsky, 1997).

Anataz titanyum dioksit, ultraviyole ve görünür ışığı absorbe etme kabiliyeti nedeniyle DSSC'lerde fotoanot malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca bir elektron hareketliliğine sahiptir, bu da yüksek bir dönüşüm verimliliğine işaret eder. Bununla birlikte, TiO_2 'nin büyük enerji bandı boşluğundan kaynaklanan yüksek rekombinasyon oranı dezavantajlarından biridir, bu da foton absorpsiyon kapasitesinin hala sınırlı olduğu anlamına gelir. Metal veya metal olmayan malzemelerin katkılanmasıyla, bu özellikleri oluşturmak için mikro yapı değiştirilebilir.

TiO_2 'nin etkili bir fotokatalizördür ve yüksek kimyasal kararlılığı, toksik olmaması ve düşük maliyeti nedeniyle birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. TiO_2 'nin geniş enerji boşluğu nedeniyle sadece ultraviyole dalga boyu aralığında mükemmel fotokatalitik verimliliğe sahiptir. Bu nedenle, TiO_2 görünür ışık altında çok az antibakteriyel aktivite sergilemektedir (Wang vd., 2019).

2.4. Gümüş Nanopartikül Yüklü TiO₂

Gümüş nanopartikül yüklü TiO₂ (Ag@TiO₂), titanyum dioksit nanoparçacıklarının yüzeyine gümüş nanoparçacıkların yerleştirilmesiyle elde edilen hibrit bir nanokompozit malzemedir. Bu yapıda, gümüş nanoparçacıklar TiO₂ matrisinin yüzeyinde homojen olarak dağılarak (Şekil 2.5), hem fotokatalitik hem de antimikrobiyal özelliklerde önemli iyileştirmeler sağlar. Gümüş nanoparçacıkların plazmonik etkisi sayesinde, saf TiO₂'nin yalnızca UV ışık altında aktif olma sınırlaması aşılarak görünür ışık bölgesinde de fotokatalitik aktivitesi gösterir. Ayrıca, gümüş iyonlarının güçlü antimikrobiyal özellikleri ile TiO₂'nin reaktif oksijen türleri üretme kabiliyeti birleşerek, bakteri, virüs ve mantarlara karşı geniş spektrumlu bir dezenfeksiyon etkisi oluşturur. Bu üstün özellikler sayesinde TiO₂@Ag nanokompozitler, su arıtımı, hava temizleme, antimikrobiyal kaplamalar, kendini temizleyen yüzeyler ve tıbbi uygulamalar gibi geniş bir alanda kullanım potansiyeli taşımaktadır. Ag etkili bir katkılama malzemesidir, çünkü TiO₂ nanopartiküllerinin optik ve elektriksel özellikleri üzerinde etkisi vardır. Ag katkılama, boya yüklemesiyle DSSC emilimini artırabilir, rekombinasyonu azaltabilir, yeni enerji seviyeleri oluşturabilir ve TiO₂ iletim bandından elektron fotojenerasyonu alabilir (Ramadhani vd., 2024).



Şekil 2.5. Gümüş nanopartiküllerinin titanyum dioksit yüzeyine indirgenmesinin şematik gösterimi.

2.5. Hidrojeller: Temel Bilgiler

Dağıtıcı ortam olarak su içeren bir tür polimer ağ sistemi olan hidrojel, doğası gereği yumuşaktır ve belirli bir şekli korurken büyük miktarda su emebilir. İnsan yumuşak dokusuna benzer özellikleri nedeniyle hidrojeller, ilaç dağıtımı gen vektörleri, doku mühendisliği, biyosensörler ve benzeri biyomedikal alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bu uygulamalar her zaman hidrojellerin biyouyumluluğu ve biyobozunurluğu için yüksek gereksinimlere sahiptir.

Günümüzde, mükemmel biyouyumluluk ve biyobozunurluğa sahip hidrojenlerin üretimi için aday olarak çok sayıda doğal ve sentetik polimer geliştirilmiştir.

Küçük organik monomerlerin kimyasal reaksiyonlarıyla oluşan sentetik polimerler, hidrojenlerin yapısında yaygın olarak kullanılmaktadır. Sentetik polimerlere dayalı hidrojenler güçlü su emilimine ve olağanüstü mekanik performanslara sahip olsa da, zayıf biyolojik bozunabilirlikleri ve potansiyel toksisiteleri biyomedikal uygulamalarını büyük ölçüde sınırlamaktadır. Sentetik polimerlerle karşılaştırıldığında, dikkate değer biyouyumluluk ve biyolojik bozunabilirlik nedeniyle, doğal polimerlere dayalı hidrojenler biyomedikal alanlarda parlak bir uygulama potansiyeline sahiptir. Temel yapı olarak tekrar eden birimlerden oluşan doğrusal uzun zincire sahip yüksek molekül ağırlıklı bir bileşik olan doğal polimer, polipeptit, protein, kitin, aljinik asit, nişasta, agar ve benzeri gibi hayvanlarda, bitkilerde ve organizmalarda yaygın olarak bulunur. Pratik uygulamada, hidrojenlerin sadece kendi ağırlıklarını kırılmadan taşımaları değil, aynı zamanda belirli bir miktarda dış kuvvet almaları da gerekir. Geleneksel yöntemle hazırlanan doğal polimer bazlı hidrojenler genellikle zayıf mekanik özelliklere sahiptir ve bu da uygulama olanaklarını büyük ölçüde sınırlamaktadır. Bu nedenle, doğal polimer bazlı hidrojenlerin mekanik performanslarını artırmak büyük önem taşımaktadır. Son zamanlarda, genellikle sert, güçlü ve gerilebilir davranışlar sergileyen gelişmiş mekanik özelliklere sahip doğal polimer bazlı hidrojenler hazırlamak için çeşitli stratejiler kullanılmıştır. Bununla birlikte, bildiğimiz kadarıyla, bu tür çalışmaları rapor eden çok az inceleme vardır.

Akıllı hidrojenler: Akıllı veya uyarıya duyarlı hidrojenler, çevresel uyarılara (pH, sıcaklık, iyonik güç, ışık, elektrik alan, manyetik alan veya biyolojik moleküller) yanıt olarak fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirebilen gelişmiş malzemelerdir. Örneğin, sıcaklık-duyarlı poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAAm) hidrojenler, düşük kritik çözelti sıcaklığının (LCST, ~32°C) üzerinde büzülür, altında ise şişerler. pH-duyarlı hidrojenler, ortam pH'ındaki değişimlere yanıt olarak iyonize olabilir veya protonlanabilir, bu da şişme davranışında değişikliklere neden olur. Bu özellikler, hedefli ilaç salımı ve biyosensör uygulamaları için önemlidir (Bao vd., 2019).

2.5.1. Nanopartikül gömülü hidrojel

Nanopartikül gömülü hidrojel, polimer matrisine nanopartiküllerin (metal, metal oksit, karbon bazlı, seramik vb.) entegre edildiği hibrit sistemlerdir. Bu kombinasyon, hem hidrojellerin (biyouyumluluk, su tutma kapasitesi, yumuşak doku benzeri özellikler) hem de nanopartiküllerin (optik, manyetik, katalitik, antimikrobiyal özellikler) avantajlarını birleştiren çok fonksiyonlu malzemeler ortaya çıkarır.

Nanopartiküllerin hidrojel matrisine entegrasyonu genellikle üç yaklaşımla gerçekleştirilir:

- ❖ **In-situ sentez:** Nanopartiküller, hidrojel matrisinde kimyasal reaksiyonlarla doğrudan sentezlenir.
- ❖ **Ex-situ entegrasyon:** Önceden sentezlenmiş nanopartiküller hidrojel oluşumu sırasında eklenir.
- ❖ **Post-sentez yükleme:** Nanopartiküller, önceden hazırlanmış hidrojele difüzyon yoluyla yüklenir.

Gümüş nitrat ve gümüş sülfadiazin gibi monovalent gümüş, oligodinamik etki nedeniyle antibakteriyel aktivite ile bilinir. Gümüş bazlı antimikrobiyal ajanların kullanımı, yaygın kullanımlarından kaynaklanan antibiyotiklere karşı bakteriyel direncin artması nedeniyle ortaya çıkmıştır. Bu topikal ajanlar üstün bakteriyel inhibisyonlar sergilemesine rağmen, yara iyileşme sürecinde bir gecikme vardır. Bu özel sorunu çözmek için gümüş, koloidal süspansiyon, yani gümüş nanopartiküller (AgNP'ler) formunda kullanılır. AgNP'lere, nano boyutlu parçacıkların yüzeylerinin yerel elektronik yapısında bir değişiklik ile sonuçlanan elektronik etkileri nedeniyle gelişmiş bir bakterisidal aktivite atfedilir. AgNP'ler hayati enzimleri inaktive edebilir ve ayrıca DNA replikasyonunun önlenmesine yardımcı olur. AgNP, hücre içi adenosin trifosfat seviyelerinin tükenmesine yol açan ve bakteri hücrelerinin ölümüne neden olan plazma membran potansiyelini dengesizleştirmek için bakteri membranını hedeflemek için kullanıldı. AgNP'lere dayalı birçok formülasyon, yara ve yanık pansumanları, cerrahi aletler, iskeleler ve deri donörü için etkili bir şekilde kullanılır.

Halk için ekonomik olarak dost ürünler sağlama niyetiyle, titanyum dioksit ince filmlerine, sol-jellere, polielektrolit çok katmanlı filmlere, gözenekli polimerlere, AgNP katkılı biyoyoumlu polimerlere ve viskoz reçine yüklü AgNP'lere metal iyonları dahil ederek AgNP'ler ve AgNP kompozitleri için bir dizi sentetik olarak çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Nanogümüş içeren yara pansumanları klinik kullanıma onay almıştır; ancak deriyle temas sonucu ortaya çıkabilecek toksik etkiler literatürde bildirilmektedir. Bu nedenle, bir jel sisteminin AgNP'lerle kombinasyonu, yaraların bu haliyle tedavisi için daha iyi bir seçim olacaktır. Üç boyutlu jel ağları (nanojel, mikrojel ve hidrojel), gümüş nanoparçacıkların (AgNP) üretiminde, geleneksel susuz yöntemlere veya polimerler, biyomakromoleküller, dendrimerler, sıvı kristaller, lateks parçacıkları gibi diğer taşıyıcılara kıyasla daha uygun bir ortam sağlar. Bunun temel nedeni, hidrojellerin şişmiş aşamadaki ağlar arasında serbest alan sağlayabilmesi ve nanoreaktörler veya nanopotlar olarak nanopartiküllerin çekirdeklenmesi ve büyümesi için hizmet edebilmesidir. Bu yaklaşım Murali Mohan vd. tarafından antibakteriyel uygulama amacıyla poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-sodyum akrilat) hidrojel ağları içinde ~3 nm boyutlu AgNP'ler elde etmek için oluşturulmuştur. AgNP'ler üzerine yapılan son çalışmalar, biyoyoumlu bir jel-gümüş nanokompozitinin yara yanıklarının hızlı iyileşmesine yardımcı olduğunu göstermektedir (Varaprasad, 2010).

Hibrit inorganik/organik nanopartiküllerin sentezi, hem inorganik nanopartiküllerin hem de organik moleküllerin birleşik özelliklerine sahip olmaları beklendiği için nanoteknolojideki en önemli konulardan biri haline gelmiştir. İnorganik malzemelerden biri olan TiO₂, geniş bant aralıklı bir yarı iletken ve kararlı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip bir foto katalizördür. Nispeten ucuzdur, toksik değildir ve çeşitli teknik uygulamalar için yararlanılan optik ve elektronik özelliklere sahiptir.

TiO₂ gibi nanoyapısal inorganik malzemeler, işlevsel yeteneklerini artırmak için metal iyonlarıyla katkılanabilir veya dekore edilebilir. Ayrıca kataliz ve fotokataliz gibi çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle, TiO₂ yapıları üzerine biriktirilen Ag, Au, Pt gibi soy metaller, malzemenin yüzey özelliklerini değiştirebilir ve bunun sonucunda fotokatalitik aktivitede katalitik veya kimyasal özelliklerde değişiklik meydana gelebilir veya plazmon rezonansı ile yüzey elektron etkileşimleri artırılabilir. Birçok soy metal arasında, Ag'nin

en önemli substrat birleştirme etkisine sahip olduğu ve fotokromik anahtarlama için $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ yapısını ürettiği görülmektedir.

Ag iyonları, hem antibakteriyel aktivite üzerindeki etkileri hem de yarı iletkenin fotoaktivitesinin iyileştirilmesi üzerindeki yeni etkileri nedeniyle birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Ag nanopartiküllerinin oluşumu için, çoğunlukla sıvı ortam, bir indirgeyici ve bir yüzey aktif madde kullanılarak çözelti sentezine dayanan birçok yöntem geliştirilmiştir. Bununla birlikte, son zamanlarda H_2 gazı, ısıtma işlemi, NaBH_4 çözeltisi ve gama/ultraviyole ışınlatma kullanılarak katı-doğal yerinde indirgeme yöntemi de geliştirilmiştir. Bu teknoloji, nanopartiküllerin kümelenmesini önleyebilir ve nanokristallerin düzgün bir şekilde dağılmasını sağlayarak işlevsel nanoyapıların oldukça düzenli dizileriyle sonuçlanır (Park vd., 2011).

2.6. Betainizasyon ve Zwitteriyonik Moleküller

Betain polimerleri, N atomunun ana zincirde veya yan gruplarında yer aldığı iki gruba ayrılabilir. Poli(aminoalkil metakrilatlar), poli(vinil amin)ler ve poli(vinil piridin)ler ikinci gruba aittir. Birincil, ikincil ve üçüncül amin gruplarının reaktif yapısı, kuaternizasyon ve/veya betainizasyon kimyası ile güçlü polielektrolitler elde etmeyi mümkün kılar. Polielektrolitler elde etmenin bir diğer yaklaşımı, kuaterner N içeren monomerik tuzların veya betainize edilmiş monomerlerin doğrudan polimerizasyonudur. Polibetainlerin ilk örnekleri, poli(vinilpiridin)lere dayalı polikarboksibetainler ve polisülfobetainler, 1950'lerde rapor edilmiştir. Vinil piridin monomerleri önce betainize edilmiş, ardından serbest radikal polimerizasyon kimyası kullanılarak polimerize edilmiştir. Son yirmi yılda, yüzey aktif maddeler de dahil olmak üzere birçok farklı betain ve (met)akrilatlar, (met)akrilamidler, vinilpiridinler, vinilimidazol, 4,5-disiyanoimidazol vb. bazı polimerler bildirilmiştir.

Dar molekül ağırlığı dağılımlarına ve kontrollü diblok mimarisine sahip betain (ko)polimerlerinin ılımlı koşullar altında doğrudan sentezi ilk kez 1996 yılında Lowe vd. tarafından rapor edilmiştir. DMA monomeri, GTP ile polimerize edildikten sonra 1,3-propan sültan ile reaksiyona sokulmuş ve elde edilen polisülfopropil betainler suda çözünürlük göstermiş; ayrıca çok az veya hiç yüzey aktivitesi sergilememiştir. Buna karşılık, karşılık gelen öncül

(ko)polimerler belirgin yüzey aktivitesi göstermiştir. Artan tuz konsantrasyonunun etkisi düşük tuz derişimde (10^{-2} - 10^{-1} M NaCl) anti-polielektrolit davranışı göstermiştir. Ek olarak, betainize DMA-MMA blok kopolimerleri stiren veya n-bütül akrilatın emülsiyon polimerizasyonunda stabilizatör olarak da başarıyla kullanılmıştır. Daha sonra bir dizi hidrofilik-hidrofobik sülfobetain istatistiksel (ko)polimeri Vamvakaki vd. (1998) tarafından sentezlenmiştir.

GTP kullanılarak DMA'nın üç diğer tersiyer amin metakrilat komonomeri olan DEA, DPA ve MEMA ile blok kopolimerizasyonu yapılmıştır. Bu blok kopolimerler güçlü pH bağımlı yüzey aktivitesi gösterir ve çözelti pH'ına, sıcaklığa ve tuz konsantrasyonuna bağılı olarak sulu çözeltide iyi tanımlanmış misel oluşturabilir. Daha sonraki bir makalede, bir dizi tersiyer amin metakrilat bazlı diblok kopolimerindeki DMA kalıntılarının metil iyodür ve benzil klorür kullanılarak seçici olarak kuaternize edilebileceğini de gösterilmiştir (Bütün, 2003).

Mevcut çalışmada, her bir tersiyer amin metakrilat monomerinin homopolimerlerini ve her bir DMA-MEMA, DMA-DEA ve DMA-DPA diblok kopolimerinin bir serisini farklı komonomer bileşimleri ve M_n 'ler kullanarak sentezlenmiştir. Her bir DMA, DEA, DPA ve MEMA homopolimerinin betainizasyonunun araştırılmasından sonra, bu diblok kopolimerlerinin DMA kalıntılarının seçici betainizasyonu, 1,3-propan sültan kullanılarak THF'de başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu malzemelerin sulu çözelti özellikleri dinamik ışık saçılması, yüzey tensiyometrisi ve ^1H NMR spektroskopisi kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu çalışmalar betainize DMA bloğunun misel koronasını oluşturmasıyla geri dönüşümlü pH, sıcaklık ve tuz kaynaklı miselleşmeyi doğrulamıştır (Bütün, 2003).

Zwitteriyonik molekül nedir?

Zwitteriyonik moleküller zıt yüklü iyonik dipol grupları içerir. Kimyasal yapıları molekülleri yük nötrlüğü, güçlü dipol momenti ve yüksek hidrofiliklik ile güçlendirir. Ayrıca, zwitterionlar çevrelerindeki su molekülleri ile bir kafes yapısı oluşturarak oldukça düzenli bir hidrasyon kabuğu oluşturabilirler. Shao vd. (2015), elektrostatik olarak indüklenen hidrasyon tabakasının yüzeyi spesifik olmayan protein adsorpsiyonuna karşı koruyabileceğini göstermiştir. Daha ileri uyarım çalışmaları, zwitteriyonik bağların, polietilen glikolün (PEG) hidrofilikliğine kıyasla iyonik

solvasyon yoluyla düşük hidrasyonsuz enerjiye sahip olduğunu ve zwitteriyonik malzemelerin güçlü hidrasyonu olarak ortaya çıktığını ortaya koymuştur. Bu nedenle, zwitteriyonik malzemeler biyolojik kirleticilerin yüzeyi aşması ve doğrudan temas etmesi için yüksek bir enerji bariyeri oluşturabilir. Benzersiz özellikleri nedeniyle, zwitteriyon ile dekore edilmiş yüzeyler tıbbi cihazlarda çok önemlidir. Bu yapıların en belirgin özellikleri şunlardır:

- ❖ Yüksek Su Tutma Kapasitesi: Zwitteriyonik gruplar, güçlü elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağları yoluyla su moleküllerini çeker, bu da yüksek hidrasyon kapasitesi sağlar.
- ❖ pH Stabilitesi: Zwitteriyonik yapılar, geniş bir pH aralığında net yüklerini koruma eğilimindedir, bu da pH değişimlerine karşı stabilite sağlar.
- ❖ Anti-fouling Özellikler: Zwitteriyonik yüzeyler, biyolojik moleküllerin ve mikroorganizmaların yapışmasını önleyici (anti-fouling) özellikler gösterir. Bu özellik, protein adsorpsiyonunu ve bakteriyel yapışmayı minimize eden güçlü hidrasyon tabakası oluşumundan kaynaklanır.
- ❖ Biouyumluluk: Zwitteriyonik yapılar, doğal fosfolipid hücre membranlarına benzerlik gösterdiğinden genellikle iyi biyoyumluluk sergilerler.
- ❖ Elektrolit Toleransı: Yüksek tuz konsantrasyonlarında bile kararlılıklarını korurlar, bu da tuzlu ortamlardaki uygulamalar için avantaj sağlar.

Zwitteriyonik malzemeler arasında, sulfobetaine metakrilat (SBMA) monomeri ve polimeri, kolay sentez yolu, düşük maliyeti ve geniş bir yüzey spektrumuna yüksek uygulanabilirliği nedeniyle iyi bilinmektedir. SBMA, katyonik trimetilamonyum ve anyonik sülfonat gruplarından oluşur ve polimer konfigürasyonlarında bir iç tuz yapısı sergiler. Polisülfobetain, yüzey tarafından başlatılan polimerizasyon yoluyla, bir ucu bir arayüze tutturulan ve diğer ucu hidrasyon bariyeri ve sterik itme yoluyla kirlenmeleri önlemek için çözeltiye doğru uzanan yoğun bir şekilde paketlenmiş polimer fırça yapısı haline getirilebilir. Polizwitteriyonların hidrasyon derecesi moleküler ağırlıklarına bağlıdır. Bununla birlikte, çok yönlülüğüne rağmen, yaklaşım büyük ölçüde oksijensiz koşullara dayanır, endüstriyel odaklı üretimdeki potansiyel kullanımları sınırlar. Ayrıca, hidrofilik yapısı nedeniyle, polisülfobetain tek başına çeşitli substratlar üzerinde immobilize edilemez. Bu nedenle, uygun maliyetli ve ölçeklendirilmiş bir prosedüre sahip genel bir zwitteriyonizasyon stratejisi hala çok arzu edilmektedir (Hoang vd., 2023).

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Mohan vd. (2006) bir çalışmada poli[N-izopropilakrilamid-*ko*-(sodyum akrilat)] hidrojel­ler içinde iyi dağılmış gümüş nanoparçacıklar (AgNP'ler) üretmişler. Çalışmalarında hidrojel ağlarında daha iyi monodispersiteye sahip gümüş nanopartiküllerinin üretimi için kolay bir yöntem denemişler. Önce gümüş nanopartiküllerini daha sonra poli(NIPAM-*ko*-SA) hidrojel ağlarında Ag nanopartikülleri sentezlenmiştir. Herhangi bir dengeleyici olmadan üretilen Ag nanopartikülleri, 225 nm boyutunda oldukça kümeleyici bir desen göstermiştir. Hidrojel ağlarının arasındaki gözeneklilik nanopartikül indirgeme potansiyeline sahiptir. Bu gözeneklilik, diğer küçük moleküllerin polimerlerin içine ve dışına hızlı bir şekilde difüzyonu için bir fırsat sağlar ve bu özellik sensör ve katalitik uygulamalarda oldukça önemlidir. Ag tuzu ve Ag nanopartikül içeren hidrojel­ler için morfolojik olarak modifiye edilmiş hidrojel­lerin şişme oranında büyük bir varyasyon belirlenmiştir. Şişme oranlarının sırasının şu şekilde olduğu bulunmuştur: saf hidrojel>AgNP hidrojel>Ag tuzu-hidrojel. Tuz çözeltilerinin varlığının hidrojel­lerin şişme kapasitesinde bir azalmaya yol açtığı gözlemlenmiştir. Bu, nihayetinde hidrojel­lerin gelişmiş şişme kapasitesinden sorumludur ve bu nedenle Ag NP içeren hidrojel­ler, Ag tuzu içeren hidrojel­lerden daha yüksek şişme kapasiteleri göstermiştir. UV-vis spektrumlarındaki hidrojel hazırlanması sırasında çapraz bağlayıcı içeriğinin artırılmasının gümüş iyonlarının indirgenme oranını azalttığını göstermektedir, çünkü daha yüksek yoğunluklu ağlar çözünen maddenin (NaBH₄) penetrasyon kapasitesini kısıtlar ve kararlılık açısından bakıldığında, üç aydan uzun süre depolanan ortaya çıkan nanopartiküller aerobik koşullar altında herhangi bir bozulma belirtisi göstermemiştir.

Başka bir çalışmada Tan vd. (2019) soy metal NP'lerin hidrojel formülasyonlarına dahil etmişler. Bu çalışmada elde edilen hidrojel­ler yara tedavisinde kullanılması düşünülmüştür. Nanopartiküllü hidrojel­ler elde edilmiştir. Avantajları göz önünde bulundurulmasına rağmen dezavantajları da mevcuttur. Yalnızca kısa süreli hücre tabanlı ve in-vivo çalışmaları içermektedir. NP-hidrojel kompozitlerinin kısa vadeli ve uzun vadeli etkileri hakkındaki bilgiler arasında hala büyük bir boşluk bulunmaktadır.

Gümüş ve Ag-TiO₂ nanopartiküllerinin sentezlenmesiyle ilgili bir çalışmayı da Young Kim vd. (2004) tarafından yapmıştır. Ag nanopartikülleri, Ag-oleat kompleksinin 300 °C'de yaklaşık 4 saat boyunca elektrikli fırında termal ayrıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Partiküllerin TEM görüntüleri, bu nanopartiküllerin düzgünlüğünü kanıtlayan $8,0 \pm 1,3$ nm çapındaki partiküllerin 2 boyutlu birleşmesini göstermiştir. Ag-TiO₂ nanopartikülleri sol-jel işlemiyle sentezlenmiş ve çekirdek-kabuk yapısına sahip oldukları görülmüştür. Sonuçlar gümüş çekirdek ve titanyum oksit kabuğunun oluşumunu göstermiştir. Bu çalışmada, Ag nanopartikül ve Ag-TiO₂ nanopartikül ve Ag-TiO₂-kitosan kompleksinin yapısını ve antibiyotik ve koku giderme işlevlerini araştırılmıştır. TEM görüntüleri iyi monodispers ve küresel Ag nanopartikülleri elde edildiğini kanıtlamıştır. Ag nanopartikülünün ortalama çapı $8,0 \pm 1,3$ nm aralığındadır. Ag nanopartiküllerinin UV-vis spektrumunda yüzey plazmon rezonansı (SPR) nedeniyle metalik Ag nanopartiküllerinde tipik emilim olan 411 nm'de optik emilim bandı göstermektedir. Ag-TiO₂ nanopartikülünün UV-vis spektrumu 486 nm'de absorpsiyon bandı gösterirken, hazırlanan Ag nanopartiküllerinin spektrumu 411 nm'de göstermektedir. Ag-TiO₂ nanoparçacıklarını nanoparçacıkların yaklaşık 13 nm Ag çekirdek ve 2 nm TiO₂ kabuk yapılarına sahip olduğunu göstermektedir. Ag ve Ag-TiO₂ nanopartikülleri iyi antibiyotik özellikleri gösterirken kitosan ve Ag-TiO₂-kitosan kompleksi zayıf antibiyotik özellikleri gösterdiği kanaatine gelinmiştir. Bunun sebebi düşük antibiyotik aktivitesine sahip olan kitosanın organik tabakasıdır. Ag-TiO₂ nanopartiküllerinin ve Ag-TiO₂-kitosan kompleksinin fotokatalitik TiO₂ nedeniyle yüksek bir koku giderme yeteneği gösterdiğini, ancak kitosanın zayıf koku giderme yeteneği gösterdiğini göstermektedir.

Varaprasad (2010) yaptığı bir araştırmada, jel ağlarında 2-3 nm boyutunda AgNP'ler elde etmek için poli(akrilamid)/poli(vinil alkol) hidrojel-gümüş nanokompozitlerinin (HSNC'ler) geliştirilmesini aratmıştır. Nanokompozit sentez süreci oldukça kullanışlı, doğrudan ve çok hızlıdır ve elde edilen hidrojel AgNP kompozitleri antibakteriyel ve yara pansuman uygulamaları için kullanılabilir. Tüm nanokompozit sulu çözeltileri, AgNP'lerin plazmon absorpsiyonuna karşılık gelen UV-görünür emilim spektrumunda 420 nm'de emilim zirveleri göstermiştir. Nanokompozitlerin transmisyon elektron mikroskobu görüntüleri, jel ağları boyunca 2-3 nm aralığında ayrı AgNP'leri temsil eder. Geliştirilen nanokompozitler, E. coli üzerinde antibakteriyel uygulama açısından değerlendirilmiştir.

Bir çalışmada Hajizadeh vd. (2020) TiO_2 ve SiO_2 'nin (ağırlıkça % 1 ila 4 konsantrasyonda) metal oksit (MO_2) nanopartiküllerini (NP) içeren nişasta bazlı filmler çözelti döküm yöntemi ile üretilmişler. Antimikrobiyal özellik göstermesi için MO_2 NP'leri katyonik adsorpsiyon yöntemi kullanılarak NP'ler üzerinde Ag iyonları sentezlenerek modifiye edilmiştir. Daha sonra Ag iyonları sodyum borhidrür çözeltisi ile metalik Ag'ye indirgenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu, saf nişasta filmi için pürüzsüz bir yüzey göstermiştir. Filmlere $\text{MO}_2@\text{Ag}$ NP'lerini dahil etmek, nişasta matrisi içindeki aglomere NP'lerle yüzey pürüzlülüğünü artırmıştır. Enerji dağılımlı X-ışını analizi, Ag yüklü MO_2 NP'lerinin düzgün bir dağılımını göstermiştir; bu da bu NP'ler ile biyopolimer matris arasındaki yüzey temasını artırarak elde edilen filmlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirmiştir. NP konsantrasyonlarındaki artışla birlikte, filmlerin çekme mukavemeti ve kopma uzaması %'si sırasıyla arttı ve azalmıştır. Nişasta matrisine $\text{MO}_2@\text{Ag}$ NP'lerinin dahil edilmesi, elde edilen filmlerin sudaki çözünürlüğünü ve su buharı geçirgenliğini azaltmıştır ve *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* büyümesini önemli ölçüde engellemiştir. En fazla antibakteriyel etki, daha yüksek ağırlık konsantrasyonlarında Ag yüklü SiO_2 -NP içeren filmler için elde edilmiştir.

Film oluşturma substratı olarak balık jelatini ve kitosan kullanılmış ve kompozit filmler hazırlamak için Lin vd. (2020) farklı konsantrasyonlarda TiO_2 -Ag eklenmişler. Filmlerin fizikokimyasal özellikleri ve mikro yapıları incelenmiştir. Sonuçlar, TiO_2 -Ag ilavesinin filmin suda çözünürlüğünü önemli ölçüde artırdığını göstermiştir. TiO_2 -Ag konsantrasyonu %0,5'e çıkarıldığında, film en iyi antibakteriyel yeteneğe ve en düşük ışık geçirgenliğine (%54,6) sahip olmuş, ancak filmin çekme mukavemeti en düşük olmuş ve 17,39 MPa'dan 9,014 MPa'ya düşmüştür. Filmin su buharı geçirgenliği önce azalmış sonra artmış ve minimum değer TiO_2 -Ag konsantrasyonu %0,4 olduğunda $2,63 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ olmuştur. XRD, XPS ve ATR-FTIR sonuçları, filmdeki TiO_2 -Ag kristallerinin varlığının bileşenler arasındaki etkileşimi artırabileceğini göstermiştir ve FE-SEM sonuçları, filmin çok pürüzsüz ve düzgün bir yüzeye sahip olduğunu göstermiştir. Genel olarak, FG/Ch/ TiO_2 -Ag kompozit filminin gıda ambalaj endüstrisinde kullanılması beklenilmektedir.

Dhanalekshmi vd. (2013) bir çalışmalarında çekirdek-kabuk tipi $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ nano parçacıkları, AgNO_3 'ün tek kaptaki eş zamanlı indirgenmesi ve Ti(IV) izopropoksitin hidrolizi ile

hazırlanmışlar. XRD desenleri, TiO_2 'nin anataz formunun ve soy metalin (Ag) varlığını göstermektedir. Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskopik ölçümleri, boyutlarının 50 nm'nin altında olduğunu ortaya koymuştur. $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ çekirdek-kabuk nano parçacıklarının *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus*'a karşı antibakteriyel özellikleri agar difüzyon yöntemi ile incelenmiştir. Sonuç olarak, *E.coli* ve *S.aureus*'un $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ çekirdek-kabuk nano parçacıkları tarafından önemli ölçüde inhibe edildiği gösterilmiştir. Bu sonuçlar, Ag NP'lerinin yüzeyinde kümeleşme olmaksızın desteklenen TiO_2 'nin iyi bir yeni antibakteriyel aktiviteye sahip olduğunu kanıtlamıştır.

Bir çalışmada Luo vd. (2020) çeşitli nano-titanyum dioksit (TiO_2) ve titanyum dioksit katkılı gümüş (Ag-TiO_2) içeriklerine sahip poli(bütilen adipat-ko-tereftalat) (PBAT) nanokompozit filmler çözücü döküm yöntemi ile hazırlanmışlar. TiO_2 ve Ag-TiO_2 nanopartikülleri, PBAT matrisindeki uyumluluklarını ve dağılılabirliklerini artırmak için silan bağlayıcı ajanlarla yüzey modifiye edilmiştir. PBAT filminin kristalinitesi nano- $\text{TiO}_2/\text{Ag-TiO}_2$ 'nin eklenmesiyle artmıştır. Mekanik özellikleri ve gaz bariyer özellikleri de önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Ek olarak, PBAT/ mTiO_2 ve PBAT/ mAg-TiO_2 nanokompozit filmleri, Gram-negatif (*Escherichia coli*) ve Gram-pozitif (*Staphylococcus aureus*) gıda kaynaklı patojenik bakterilere karşı güçlü bir antibakteriyel aktivite göstermiştir.

Abutalib vd. (2021) bir çalışmalarında maliyeti düşük ve çevre dostu bir yaklaşım olarak kabul edilen *Chenopodium murale*'nin taze yapraklarının sulu özütü kullanılarak Ag nanopartikülleri sentezlenmiştir. TiO_2 nanopartiküllerini sentezlemek için sol-jel tekniği kullanılmıştır. Ayrıca, çözelti döküm yöntemi kullanılarak yeni nanokompozitler hazırlanmıştır. UV-görünür spektrumda gösterilen gümüş nanopartiküllerin emilim zirvesi yaklaşık 430 nm'dir. XRD deseninde gösterildiği gibi, Ag NP'lerinin kristalin ortalama boyutu 20 nm iken TiO_2 NP'lerinin kristalin ortalama boyutu 15 nm'dir. Bu arada, Ag ve TiO_2 NP'lerinin eklenmesi sonucunda Cs/PEO karışımının amor yapısı artmıştır. FTIR spektroskopisi ile polimer karışımının fonksiyonel grupları ile Ag/TiO_2 nanofiller arasında bir etkileşim olduğu ortaya çıkmıştır. Hazırlanan filmlerin Young modülü, uzama ve çekme dayanımı gibi mekanik özelliklerinde Ag/TiO_2 içeriğinin artmasıyla birlikte artış görülmüştür. Empedans spektroskopik çalışmasıyla, Ag ve TiO_2 nanopartiküllerinin polimer karışım sistemine eklenmesiyle ikonik iletkenliğin

iyileştirildiği açıkça görülmüştür. En yüksek iletkenlik Cs/PEO/0,3% Ag/0,8% TiO₂'de log -9,34 S cm⁻¹ olmuştur. Sonuçlardan ayrıca, saf Cs/PEO karışımının antibakteriyel aktivitesinin, polimer karışımına Ag/TiO₂ nanopartiküllerinin dopinglenmesi sonucunda arttığı da gözlemlenmiştir. E. coli, S. aureus, C. Albicans, A. niger'in örnek karışım + (%0,3) Ag + (%0,8) TiO₂'deki antibakteriyel aktivitenin aktivite indeksi (%) sırasıyla 32, 45,8, 77,8 ve 92 (%) idi. Bu sonuçlar nanokompozitlerin gıda ambalajlama uygulamalarında kullanılabilirliğini ve potansiyelini göstermektedir.

Galin ve Soto (1984), çeşitli betainize edilmiş monomerleri polimerize ederek veya serbest radikal polimerizasyonu yoluyla öncül üçüncül amin polimerlerini betainize ederek birçok polisülfobetain sentezlemiştir. Bu betain monomerlerinin organik çözücülerdeki nispeten düşük çözünürlüğü ve elde edilen (ko)polimerlerin geniş molar kütle dağılımları, kontrollü yapı polibetainlerine ihtiyaç duyuluyorsa ciddi sınırlamalardır. Polibetainlere alternatif bir yol, öncül aminopolimerlerin sentezini ve ardından 1,4 bütan sültan veya 1,3-propan sültan kullanılarak betainizasyonu içerir. Cardoso ve Manero (1991), öncül polimerleri 1,3-propan sültan ile reaksiyona sokarak poli(vinilpiridin sülfopropil betain)leri sentezlemiştir. Hem poli(2-vinilpiridin) hem de poli(4-vinilpiridin) metanolde 60 °C'de serbest radikal polimerizasyonu ve ardından 60 °C'de asetonitrilde betainizasyon ile hazırlandı. Betainizasyon derecesi %3 ile %100 arasında değişti. Son zamanlarda poli(aminoalkoksidisiyano etenolatlar) gibi birçok farklı polibetain bildirildi, 4,5-disiyanoimidazolden türetilen poli(4-vinilpiridin betainler). Ancak literatüre göre, bu türev reaksiyonları genellikle oldukça aşırı koşullar gerektirir (örneğin, propilen karbonat veya tetrametilen sülfonda 120 °C'de uzun süreli ısıtma) ve sıklıkla tamamlanmaz. Polibetainlerin, örneğin poli(amonyoalkoksidisiyano etenolatlar) gibi sulu çözelti özellikleri, poli(vinilpiridin sülfopropil betain)ler, poli(tersiyer amin metakrilat sülfobetain)ler, poli(N-vinilimidazolyum sülfobetain), incelendi ve tuz konsantrasyonunun bu polielektrolitlerin çözünürlüğüne etkisi belirlendi.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

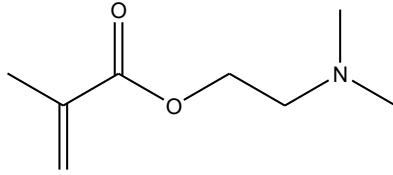
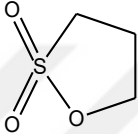
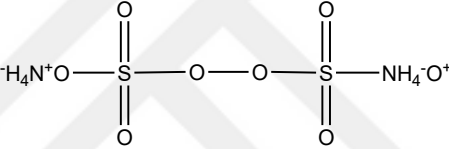
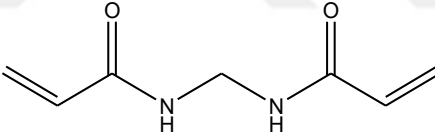
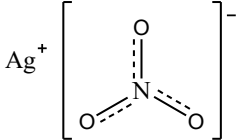
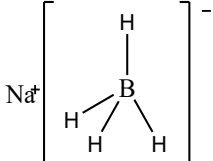
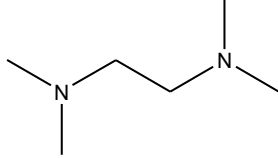
2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMA, %98, Aldrich) monomeri kullanımından önce, inhibitörü uzaklaştırmak amacıyla bazik alümina kolon geçirilmiştir. Betainlenmiş DMA (β DMA) monomerini sentezlemek için monomer olarak DMA monomeri, betainizasyon ajanı olarak 1,3-propan sulton (1,3 PS, Sigma-Aldrich) ve çözücü olarak tetrahidrofuran (THF, Tekkim) kullanılmıştır.

TiO₂@Ag nanopartiküllerin sentezinde rutil (partikül boyutu 1.0-2.0 mikron, %99.5, Thermo Scientific), anataz (partikül boyutu 15 nm, Thermo Scientific) ve rutil-anataz karışımı (partikül boyutu <100 nm %99.5, Sigma-Aldrich) olmak üzere titanium dioksitin (TiO₂) 3 farklı formu kullanılmıştır. Gümüş kaynağı olarak gümüş nitrat (AgNO₃, Carlo Erba) ve indirgeyici ajan olarak sodyum borhidrür (NaBH₄, %98, Acros Organics) kullanılmıştır. Ayrıca deneyler boyunca çift distile su kullanılmıştır.

Hidrojellerin sentezinde β DMA monomer olarak, N`N-metilenbisakrilamid (MBA, >%99, Sigma-Aldrich) çapraz bağlayıcı olarak, amonyum persülfat (APS, Sigma-Aldrich) başlatıcı olarak, ve N,N,N',N'-tetrametiletilediamin (TEMED, %99, Alfa Aesar) katalizör olarak kullanılmıştır.

β DMA monomerinin, TiO₂@Ag nanopartiküllerinin ve hidrojellerin sentezinde kullanılan kimyasalların ve molekül formülları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Deneyde kullanılan kimyasalların isimleri ve molekül formülleri

Kullanılan Kimyasallar	Molekül Formülü
2-(<i>N</i> -dimetilamino)etil metakrilat (DMA)	
Titanyum dioksit (TiO ₂)	O=Ti=O
1,3-Propan sulton (1,3 PS)	
Amonyum persülfat (APS)	
N'N'-Metilenbisakrilamid (MBA)	
Gümüş nitrat (AgNO ₃)	
Sodyum borhidrür (NaBH ₄)	
N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TEMED)	

4.1.2. Karakterizasyon çalışmasında kullanılan cihazlar

DMA ve β DMA monomerlerin, $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ nanopartiküller ve hidrojellerin karakterizasyonu için aşağıdaki cihazlar kullanılmıştır.

Termogravimetrik analiz cihazı (TGA): $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ nanopartiküllerinin, hidrojellerin termal davranışlarını analiz etmek için SII Ekstra 6000 markalı TGA cihazı kullanılmıştır. Çalışma şartları: sıcaklık aralığı: 30-1000°C, sıcaklık artış hızı 15°C/dk ve 200 cc/dk N_2 gazı akışı vardır.

Fourier dönüşümü kızıl ötesi spektrometresi (FTIR): $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ nanopartiküller ve hidrojellerin moleküllerinin kimyasal bağlarının titreşimlerini analiz ederek yapılarını ve bileşimlerini belirlemek için Bruker Tensor 27 markalı FTIR cihazı kullanılmıştır. Çalışma koşulları: cihazın ölçüm aralığı 4000-3400 cm^{-1} , oda koşullarında (25°C, 1 atm basınç). KBr pelet hazırlanarak analiz yapılmıştır.

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) spektrofotometresi: Titanyum dioksit, nanopartiküller ve hidrojellerin katalitik çalışmalarında Perkin Elmer Lambda 35 UV-Vis markalı UV-Vis cihazı kullanılmıştır. Çalışma koşulları: oda koşullarında (25°C, 1 atm basınç), dalga boyu aralığı 250-550 nm.

Taramalı elektron mikroskopu (SEM): Titanyum dioksit, nanopartiküllerin ve hidrojellerin morfolojik yapıları incelemek için JEOL JSM 5600 marka SEM cihazı kullanılmıştır. Element bileşimlerini daha net tespit etmek için X-ışını spektroskopisi (EDS) ile donatılmış SEM ile analiz edilmiştir.

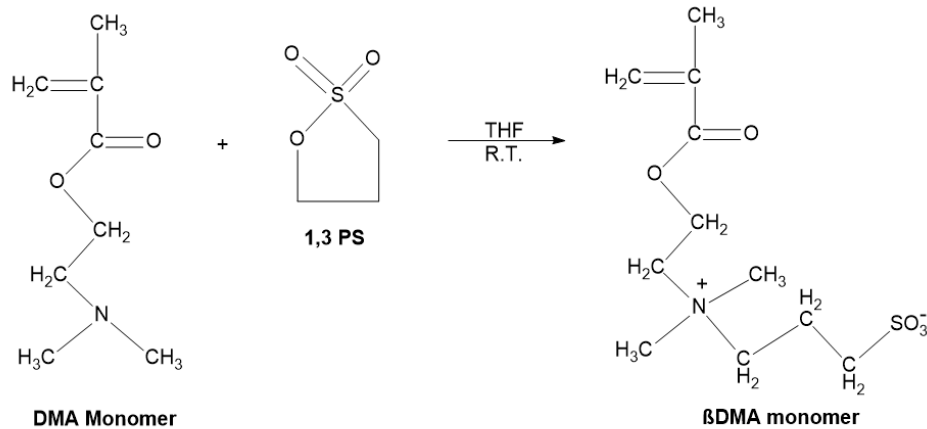
Zeta potansiyel ölçümü (ZP): Nanopartiküllerin yüzey yükünü ve stabilitesini değerlendirmek için Malvern marka Zetasizer Nano ZS model zeta potansiyel ölçüm cihazı kullanılmıştır.

Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (^1H NMR): DMA ve β DMA monomerlerinin kimyasal yapısını analiz etmek için JEOL ECZ500R (11.75 Tesla) markalı ^1H NMR cihazı kullanılmıştır. Çözücü olarak D_2O kullanılmıştır.

4.2. Yöntem

4.2.1. DMA monomerinin betainizasyonu

Tersiyer amin gruplarına sahip 2-(*N*-dimetilamino)etil metakrilat (DMA) monomerinin betainizasyonu, 1,3-propan sulton (1,3-PS) ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu yoluyla gerçekleştirilmiştir. Deney 250 mL'lik reaksiyon şişesinde gerçekleştirilmiştir. DMA monomeri (16 mL, 0,095 mol), inert atmosfer altında tetrahidrofuran (THF, 45 mL, 0,555 mol) içinde çözünmüş ve manyetik karıştırıcı ile 1000 rpm hızında karıştırılmıştır. Homojen çözeltinin oluşmasının ardından, enjektör kullanılarak 1,3-PS (10 mL, 0,114 mol) reaksiyon balonuna yavaşça ilave edilmiş ve betainizasyon reaksiyonu oda sıcaklığında 72 saat boyunca sürdürülmüştür. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün, 10000 rpm hızında 20 dakika süreyle santrifüj edilmiş ve taze THF ile yıkama işlemi toplam 3 kez tekrarlanarak reaksiyona girmemiş 1,3-PS ve diğer safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Yıkama işleminin ardından elde edilen β DMA monomeri etüvde kurutularak suda çözünür, biyouyumlu ve zwitteriyonik özelliğe sahip yapı elde edilmiştir. DMA monomerinin 1,3-PS ile betainizasyon reaksiyonu Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

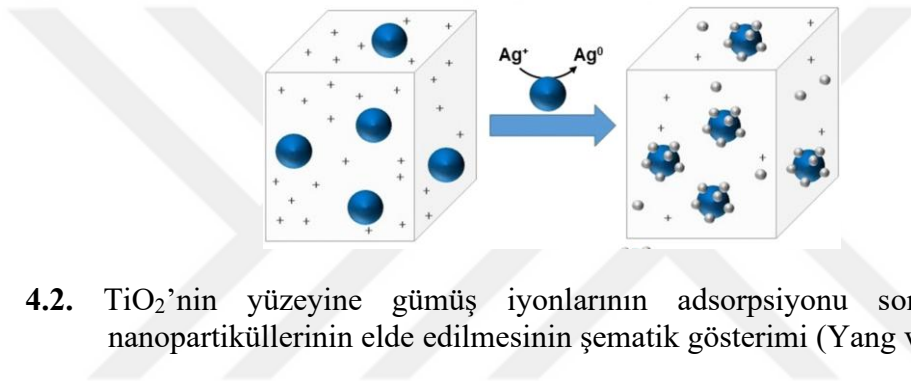


Şekil 4.1. DMA monomerinin betainizasyonu sonucunda β DMA monomerinin elde edilmesinin reaksiyonu

β DMA monomerinin karakterizasyonu için proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (^1H NMR) kullanılmıştır.

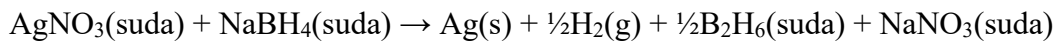
4.2.2. TiO₂@Ag nanopartiküllerinin sentezi

Titanyum dioksit (TiO₂) süspansiyonuna gümüş nitrat (AgNO₃) eklenmesi doğrudan bir kimyasal reaksiyona yol açmaz, çünkü TiO₂ su içinde çözünmez ve genellikle inaktif bir bileşiktir. AgNO₃ çözeltisi ile yapılan katkılama işlemleri sonucunda, TiO₂ yüzeyine gümüş (Ag) iyonları yüklenmiş ve fotokatalitik aktivitenin artırılması sağlanmıştır (Angkaew vd., 2012). Gümüş nanopartiküllerinin TiO₂'nin yüzeyine tutunması ve nanopartikül sentezi Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

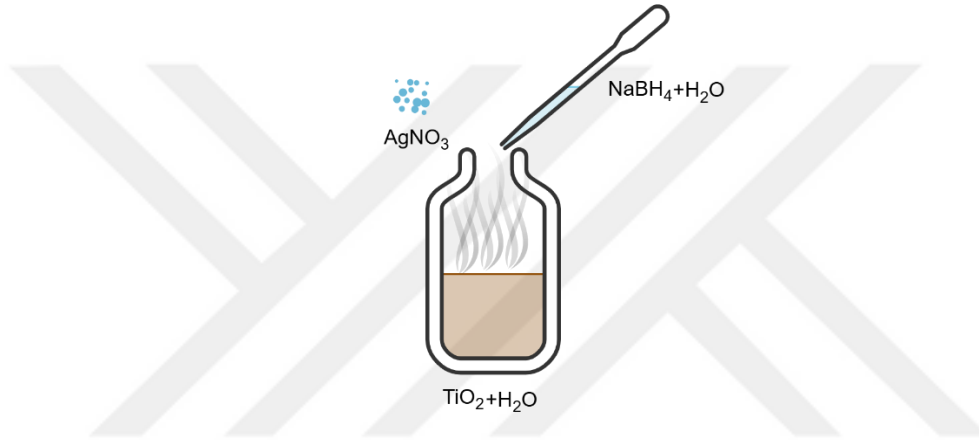


Şekil 4.2. TiO₂'nin yüzeyine gümüş iyonlarının adsorpsiyonu sonucunda TiO₂@Ag nanopartiküllerinin elde edilmesinin şematik gösterimi (Yang vd., 2023)

Nanopartikül sentezi aşamasında TiO₂'nin; rutil, anataz ve anataz-rutil karışımı olmak üzere 3 farklı formu kullanılmış ve TiO₂@Ag nanopartikülleri elde edilmiştir. Deney 20 mL'lik reaksiyon şişesinde gerçekleştirilmiştir. TiO₂ yüzeyi güçlü bir indirgen olan NaBH₄ ile indirgenerek metal nanoparçacıklarının yüzeye bağlanması sağlanmıştır. TiO₂@Ag nanopartikülü sentezlenirken 0,0202 gr ($2,53 \times 10^{-4}$ mol) TiO₂ reaksiyon şişesinde 10 mL saf suda dağıtılmıştır. TiO₂ içeren reaksiyon ortamına 169 mg ($9,95 \times 10^{-4}$ mol) AgNO₃ eklenmiş ve 30 dakika manyetik karıştırıcıda 500 rpm'le karıştırılmıştır. Reaksiyon şişesine ortamına pH değeri 10 oluncaya kadar 0,223 M NaBH₄ çözeltisi (16,9 mg NaBH₄/2 mL çift distille su) ilave edilmiş, NaBH₄'ün indirgeme gücü sayesinde Ag⁺ iyonları metalik gümüşe dönüşmüş (Ag) ve çözeltinin rengi sırayla kahverengi, sarı daha sonra daha bulanık bir şeffaf renge dönüşmüştür. TiO₂@Ag nanopartikülleri Hajizadeh vd. (2023) tarafından tanımlanan sol-gel yöntemi modifiye edilerek sentezlenmiştir. Gümüş nitrat çözeltisi yavaşça NaBH₄ çözeltisine eklenmiş ve karışımın rengi değişene kadar karıştırılmıştır. Bu reaksiyonu şu şekilde özetleyebiliriz:



Elde edilen nanopartiküller 10000 rpm'de 10 dakika olmak üzere 3 kez çift distille suyla santrifüj edilmiş ve etüvde 60°C'de 12 saat boyunca kurutulmaya bırakılmıştır. Bu işlem TiO_2 'nin 3 farklı formu (anataz, rutil ve anataz-rutil) için de uygulanmıştır. Sonuçta $\text{TiO}_2(\text{anataz})@\text{Ag}$, $\text{TiO}_2(\text{rutil})@\text{Ag}$ ve $\text{TiO}_2(\text{anataz-rutil})@\text{Ag}$ nanoparçacıkları sentezlenmiştir. Reaksiyon süreci Şekil 4.3'te verilmiştir. Reaksiyon sırasında NaBH_4 , Ag^+ iyonlarını indirgemiş ve metalik Ag nanoparçacıkları oluşmuştur. Bu reaksiyon oldukça hızlıdır ve hidrojen gazı ile diboran (B_2H_6) gazlarının salınmasına yol açar (Mavani vd., 2013).

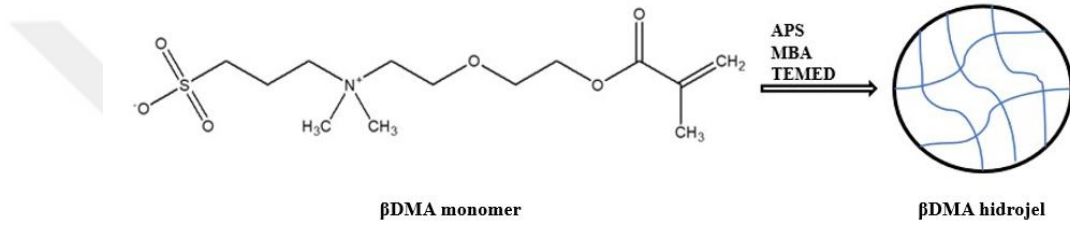


Şekil 4.3. $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ nanoprtiküllerinin sentez sürecinin şematik gösterimi

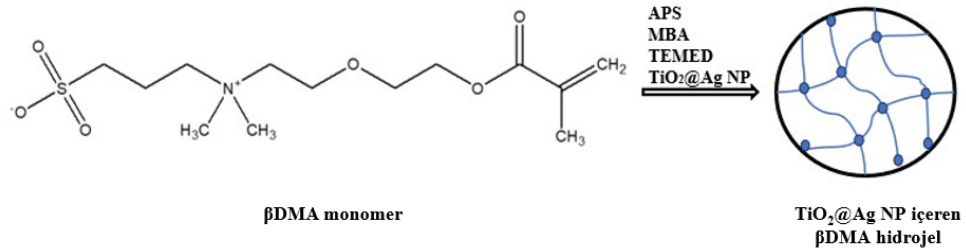
Sentezlenen $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ nanoparçacıkların karakterizasyonu için kapsamlı analitik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. $\text{TiO}_2(\text{anataz})@\text{Ag}$, $\text{TiO}_2(\text{rutil})@\text{Ag}$ ve $\text{TiO}_2(\text{anataz-rutil})@\text{Ag}$ nanoparçacıkların fonksiyonel grupları ve kimyasal bağları FTIR ile belirlenmiştir. Nanoparçacıkların yüzey morfolojisi, boyut dağılımı ve kristal fazları SEM ile incelenmiş, yüzey yük özellikleri ve kolloidal kararlılık zeta potansiyeli ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, farklı kristal fazlara sahip $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ nanoparçacıkların fotokatalitik performansları ve katalitik aktivite uygulamaları sistematik olarak değerlendirilmiş ve karşılaştırılmıştır. Bu analitik yaklaşımlar, nanoparçacıkların yapı-özellik ilişkilerinin anlaşılması ve katalitik uygulamalardaki etkinliklerinin belirlenmesi için kritik öneme sahiptir.

4.2.3. $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ nanopartiküllerine sahip hidrojel sentezi

Hidrojel sentezinde monomer olarak βDMA , çapraz bağlayıcı olarak N`N-metilenbisakrilamid (MBA), başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) ve katalizör olarak N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TEMED) kullanılmıştır. Serbest radikal polimerizasyonu ile hidrojel elde edilmiştir. βDMA hidrojel sentezinin şematik gösterimi Şekil 4.4 ve $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ NP içeren βDMA hidrojel sentezinin şematik gösterimi Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.4. βDMA hidrojel sentezinin şematik gösterimi

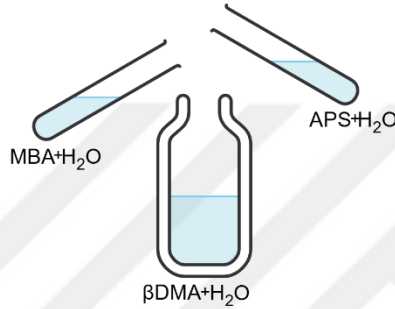


Şekil 4.5. $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ NP içeren βDMA hidrojel sentezinin şematik gösterimi

Sentez çalışmasında daha önceden sentezlenmiş olan βDMA monomer olarak kullanılmıştır. Hidrojel sentez protokolü aşağıdaki işlem basamaklarından oluşmuştur:

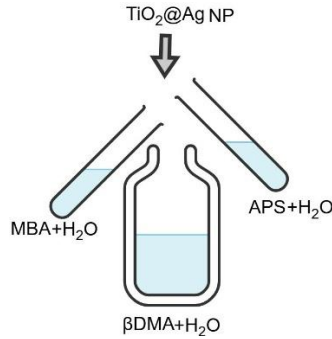
Hidrojel sentezinde monomer olarak βDMA , çapraz bağlayıcı ajan olarak MBA, başlatıcı olarak APS kullanılmıştır. Deney 5 mL'lik reaksiyon şişelerinde gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, reaksiyon şişesinde 2,5 g (0,0106 mol) βDMA monomeri, 3 mL deiyonize su içerisinde çözülmüştür. Eş zamanlı olarak, ayrı bir reaksiyon şişesinde 0,00345 g ($2,24 \times 10^{-5}$ mol) MBA 0,5 mL deiyonize suda ve 3. bir reaksiyon şişesinde 0,06125 g ($2,68 \times 10^{-4}$ mol) APS 0,75 mL deiyonize

suda çözülmüştür. Reaksiyon protokolü doğrultusunda, reaksiyon şişesine öncelikle çapraz bağlayıcı çözeltisi, ardından başlatıcı çözeltisi ilave edilmiştir (Şekil 4.6). Reaksiyonu hızlandırmak için katalizör olarak 100 μL ($6,67 \times 10^{-4}$ mol) TEMED eklenmiştir. Sonra elde edilen karışım kalıplara koyulmuş, üzeri kapatılarak oda sıcaklığında bekletilmiştir. Katalizörün etkisiyle 5 dakika içerisinde hidrojel oluşumu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.6. β DMA hidrojellerin sentez sürecinin şematik gösterimi

$\text{TiO}_2@\text{Ag}$ NP içeren β DMA hidrojel sentezi için yukarıdaki prosedür tekrarlanmış, farklı bir adım olarak $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ nanopartikülün 3 farklı formu [$\text{TiO}_2(\text{anataz})@\text{Ag}$, $\text{TiO}_2(\text{rutil})@\text{Ag}$ ve $\text{TiO}_2(\text{anataz-rutil})@\text{Ag}$] kullanılmış ve nanopartikül içeren 3 farklı hidrojel sentezlenmiştir (Şekil 4.7). Sonra elde edilen karışım kalıplara koyulmuş, üzeri kapatılarak oda sıcaklığında bekletilmiştir. Karışıma 100 μL ($6,67 \times 10^{-4}$ mol) TEMED eklendiği için kısa sürede (5 dk) jelleşme gözlemlenmiştir. Bu yöntemle, biri kontrol grubu olmak üzere, üçü $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ nanopartikülü içeren toplam dört farklı hidrojel sentezlenmiştir.



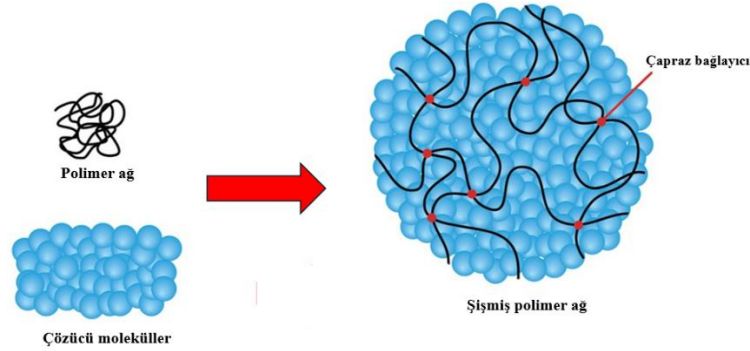
Şekil 4.7. $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ NP içeren β DMA hidrojel sentezinin şematik gösterimi

Sentez sonrası saflaştırma amacıyla hidrojellerin suları yenilenerek saf su ile 3 gün boyunca yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Yıkama işlemi tamamlanan hidrojellerin bir kısmı hidratlı formda saf suda muhafaza edilirken, bir kısmı etüvde kurutulmuş, diğer bir kısmı ise kontrollü nem uzaklaştırması sağlamak amacıyla vakum kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

Sentezlenen β DMA hidrojel ve 3 farklı çeşit $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ NP içeren kompozit hidrojellerin kapsamlı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. β DMA hidrojel ile $\text{TiO}_2(\text{anataz})@\text{Ag}$, $\text{TiO}_2(\text{rutil})@\text{Ag}$ ve $\text{TiO}_2(\text{anataz-rutil})@\text{Ag}$ NP içeren hidrojellerin termal özellikleri TGA ile, kimyasal yapı ve fonksiyonel grup değişimleri fourier FTIR ile belirlenmiştir. Hidrojellerin morfolojik yapıları, gözenek dağılımları ve nanoparçacık dağılım homojenliği SEM analizi ile incelenmiştir. Ayrıca, sentezlenen hidrojellerin nanoparçacık katkısının fotokatalitik ve katalitik aktivite performansına etkisi detaylı olarak araştırılmıştır.

4.2.4. Hidrojellerin şişme davranışları

Hidrojellerin şişme davranışı, çapraz bağlı polimer ağının su moleküllerini absorbe etme kapasitesini ifade eden temel bir karakteristik özelliktir ve bu özellik hidrojellerin uygulama alanlarını belirleyen en kritik parametrelerden biridir. Şişme testi, hidrojin su tutma kapasitesini, mekanik stabilitesini, çapraz bağlanma yoğunluğunu ve polimer zincirlerinin esnekliğini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilir ve aynı zamanda malzemenin biyomedikal uygulamalarda (ilaç salımı, yara örtüsü, kontakt lens) ve tarımsal uygulamalarda (su tutma, kontrollü gübre salımı) performansını öngörmek için kullanılır. Şişme mekanizması, polimer zincirleri arasındaki hidrofilik grupların su molekülleri ile hidrojen bağı oluşturmaları (Şekil 4.8), osmotik basınç farkları ve çapraz bağların elastik geri tepme kuvveti arasındaki dengeye dayanır. Şişme oranı, başlangıç kuru ağırlığına göre emilen su miktarının yüzdesi olarak hesaplanır ve bu değer polimerin kimyasal yapısına, çapraz bağlanma derecesine, pH değerine, iyonik kuvvete ve sıcaklığa bağlı olarak değişkenlik gösterir. Yüksek şişme kapasitesi genellikle düşük çapraz bağlanma yoğunluğunu ve hidrofilik karakteri işaret ederken, aşırı şişme mekanik dayanımı olumsuz etkileyebileceğinden optimum şişme oranının belirlenmesi uygulama alanına göre kritik öneme sahiptir.



Şekil 4.8. Hidrojellerin şişme mekanizmasının şematik gösterimi (Cano vd., 2023)

Hidrojellerin yüzde şişme miktarını belirlemek için, eşit kütlerde (0,2 g) hidrojel örnekleri farklı pH değerlerine sahip (pH = 3, 7 ve 10) 50 mL hacimli sulu çözeltilere atılmıştır. Hidrojeller belirlenmiş zaman aralıklarında tartılmış ve her ölçüm öncesi yüzeysel suyun etkisini ortadan kaldırmak amacıyla yüzeyleri dikkatle kurulanmıştır. Bu ölçüm süreci, hidrojellerin kütle dengesine ulaşmasına, yani şişmenin tamamlanmasına kadar devam ettirilmiştir. Sentezlenen tüm hidrojellerin şişme davranışları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Tüm ölçümler tamamlandıktan sonra, toplanan veriler analiz edilerek hidrojellerin farklı pH koşulları altındaki % şişme değerleri (%S) ve maksimum su absorpsiyon kapasiteleri (%M) hesaplanmıştır. %S ve %M aşağıdaki formüllerle hesaplanmaktadır:

$$\%S = [(W_s - W_d) / W_d] \times 100$$

Burada;

Ws: Şişmiş hidrojin ağırlığı (g)

Wd: Kuru hidrojin ağırlığı (g)

$$\%M = [(W_m - W_d) / W_d] \times 100$$

Burada;

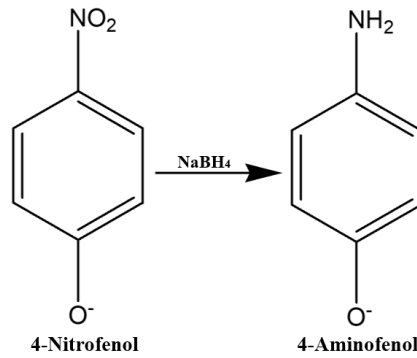
Wm: Maksimum şişme dengesine ulaşmış hidrojin ağırlığı (g)

Wd: Kuru hidrojin ağırlığı (g)

4.2.5. Katalitik aktivite uygulamaları

4-NP'ün 4-AP'e katalitik indirgenmesi (Şekil 4.9), nanokataliz alanında standart bir test reaksiyonu olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu reaksiyon, hem çevresel hem de endüstriyel açıdan büyük önem taşımaktadır. Çünkü 4-NP pestisit, boya ve ilaç endüstrilerinin toksik yan ürünü olarak atık sulara bulunurken, ürün olan 4-AP parasetamol üretiminde değerli bir ara ürün olarak kullanılmaktadır. Reaksiyonun analitik takibi oldukça kolaydır. 4-NP, alkalın ortamda karakteristik sarı bir renk göstererek 400 nm'de güçlü bir absorpsiyon sergilerken; 4-AP renksizdir ve 300 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon gösterir. Böylece reaksiyon ilerleyişi UV-Vis spektrofotometri ile gerçek zamanlı olarak izlenebilmektedir.

Katalitik süreçte genellikle NaBH_4 indirgeyici ajan olarak kullanılır ve reaksiyon oda sıcaklığında sulu ortamda gerçekleştirilir. Ag nanopartiküllerinin rolü, NaBH_4 'den 4-NP'e elektron transferini kolaylaştırmak ve reaksiyon hızını artırmaktır. TiO_2 desteğinin varlığı ise Ag nanopartikülerin dispersiyonunu iyileştirerek sinerjistik etki yaratır ve aynı zamanda fotokatalitik özellikler kazandırabilir. Farklı TiO_2 kristal fazları (anataz, rutil, karışık faz) elektronik yapı farklılıkları nedeniyle değişen katalitik performans sergileyebilir (Kong vd., 2017).



Şekil 4.9. 4-Nitrofenolün 4-aminofenole katalitik indirgenmesi

Sentezlenen $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ nanopartiküllerinin ve bu nanopartikülleri içeren hidrojellerin katalitik aktiviteleri, 4-NP'ün 4-AP'e indirgenmesi model reaksiyonu kullanılarak değerlendirilmiştir. Karşılaştırma amacıyla TiO_2 , $\text{TiO}_2(\text{anataz})@\text{Ag}$, $\text{TiO}_2(\text{rutil})@\text{Ag}$,

TiO₂(anataz-rutil)@Ag nanopartikülleri, β DMA hidrojel ve nanopartikül içeren hidrojel örnekleri de aynı koşullarda test edilmiştir.

İndirgeyici ajan çözeltisi, 9,46 mg NaBH₄'ün 2 mL distile suda çözülmesiyle hazırlanmıştır. UV-Vis spektrofotometre küvetlerine 2 mL distile su eklendikten sonra, hazırlanan NaBH₄ çözeltisinden 1000 μ L ilave edilmiştir.

Katalitik aktivite ölçümü için küvetlerden birine 100 μ L 4-NP çözeltisi eklenerek başlangıç spektrumu (t_0) kaydedilmiştir. Ardından test edilecek katalizör örneği küvete ilave edilmiştir ve reaksiyon başlatılmıştır. UV-Vis spektrum ölçümleri belirli zaman aralıklarında gerçekleştirilerek 4-NP'ün karakteristik absorpsiyon pikindeki (400 nm) azalma takip edilmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

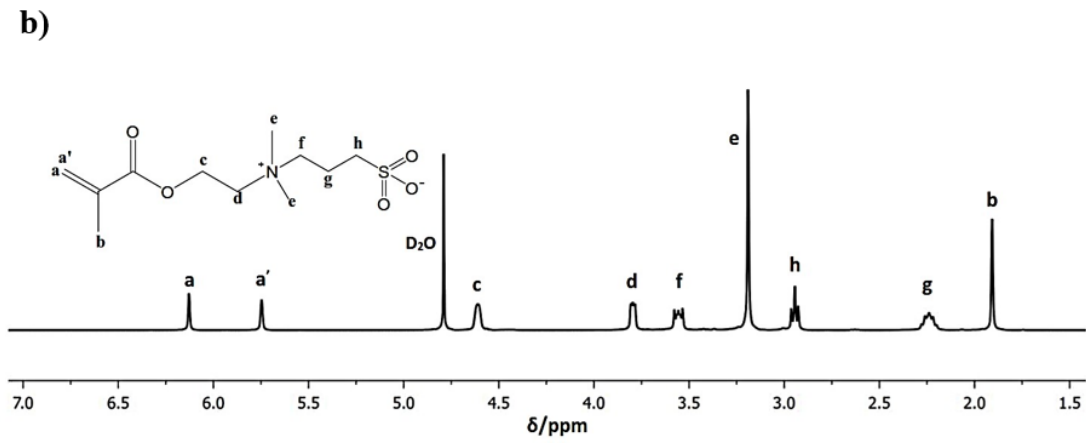
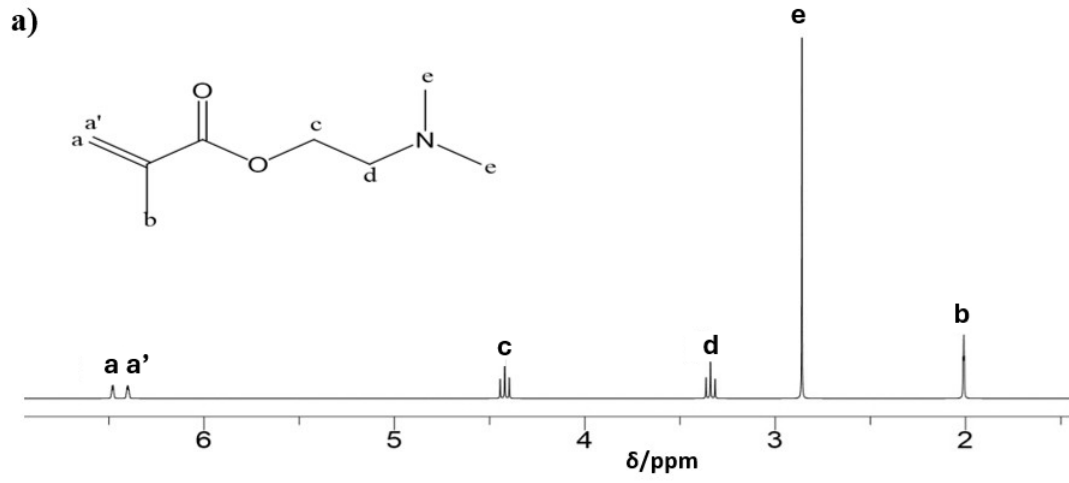
5.1. β DMA Monomerinin Karakterizasyonu

5.1.1. DMA ve β DMA monomerinin ^1H NMR analizi

DMA ve β DMA monomerlerinin yapısal karakterizasyonu amacıyla ^1H NMR spektroskopisi analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen spektrumlar, monomerlerin proton sinyallerinin kimyasal kayma değerleri, integrasyon oranları ve çokluk paternleri açısından detaylı olarak incelenerek, moleküler yapılarının doğrulanması ve birbirlerinden ayırt edilmesi sağlanmıştır (Şekil 5.1.).

Bu iki NMR spektrumu, DMA ve β DMA monomerlerinin kimyasal yapılarını karşılaştırmaktadır. Üst spektrumda (DMA monomeri) molekülün temel yapısı görülmüştür (Şekil 5.1a). a ve a' sinyalleri (yaklaşık 6.5-6 ppm): metakrilatin vinil protonları, b sinyali (1.97 ppm) metil grupları (CH_3), c sinyali (4.68 ppm) ester grubuna bağlı metilen ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$), d sinyali (yaklaşık 3.8 ppm) azota bağlı metilen (CH_2N), e sinyali (3.21 ppm) dimetil amino grubundaki metil protonlarını $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ göstermiştir.

Şekil 5.1b'deki spektrum (D_2O içinde) β DMA monomerine aittir. Temel yapı DMA monomerine benzemektedir ancak β DMA monomerinde azot atomu bir kuaterner amonyum (N^+) haline gelmiş ve buna bağlı olarak e sinyalinin kimyasal kayması değişmiştir. Betainleme sonucu sülfobetain yapısı eklenerek 3 yeni sinyal (f, g, h) ortaya çıkmıştır. f, g ve h sinyalleri betainlenme sonucu eklenen sülfobetain grubunun protonlarına aittir. f sinyali (3.57-3.60 ppm) N^+ a bağlı metileni ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+$), g sinyali (2.26 ppm) sülfonata uzak metileni ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$), h sinyali (2.96 ppm) sülfonata yakın metileni (CH_2SO_3^-) belirtmektedir. Sülfobetain grubu moleküle zwitteriyonik (hem pozitif hem negatif yüklü) özellik kazandırmıştır: N^+ ve SO_3^- . Bu NMR sonuçları, betainleme reaksiyonunun başarılı olduğunu ve molekülün kimyasal yapısının beklendiği şekilde değiştiğini doğrulamıştır.



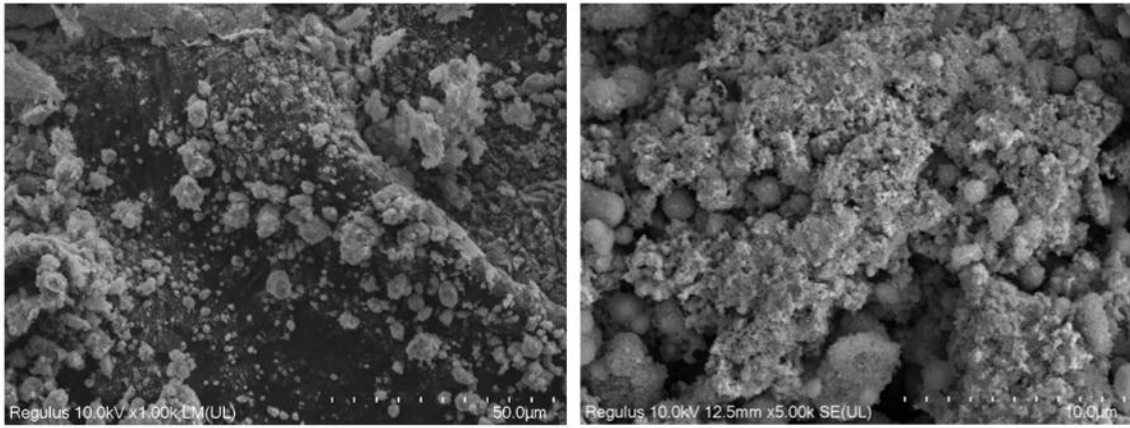
Şekil 5.1. a) DMA monomerinin ve b) β DMA monomerinin ¹H NMR spektrumları (D₂O içerisinde)

5.2. TiO₂@Ag Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu

5.2.1. TiO₂ ve TiO₂@Ag nanopartiküllerinin SEM analizi

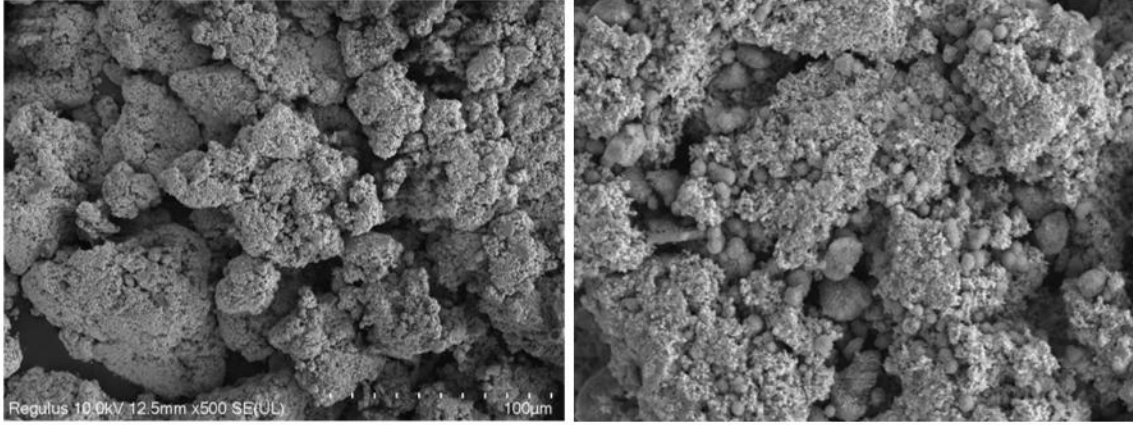
TiO₂ ve TiO₂@Ag nanopartiküllerin yüzeyinin yüksek çözünürlüklü görüntülerini oluşturarak, morfolojik yapılarını detaylı şekilde incelemek için SEM cihazı kullanılmıştır.

Şekil 5.2’de TiO₂(anataz) partikülünün SEM görüntüsü mevcuttur. TiO₂ parçacıkları yüzey üzerinde kümelenmiş halde bulunduğu gözlemlenmiştir. Parçacıklar çeşitli boyutlarda ve genellikle küresel veya yarı-küresel morfolojiye sahiptir. Yüzeyde hem küçük, hem büyük aglomeratlar düzensiz şekilde dağıldığı görülmektedir.



Şekil 5.2. TiO₂(anataz) SEM görüntüsü

SEM analizinde TiO₂@Ag NP’lerin düzensiz şekilli aglomeratlar (kümeler) halinde net bir şekilde görünmektedir (Şekil 5.3). Malzeme oldukça gözenekli bir yapı sergilemiş ve yüzeyi çok pürüzlü olduğu görülmüştür. Hem küçük, hem büyük kümeler mevcuttur ve küçük birimler birleşerek büyük kümeleri oluşturmuş adeta karnabahar görüntüsü yaratmıştır. Parçacıkların bu gözenekli ve pürüzlü yapısı, malzemenin spesifik yüzey alanını önemli ölçüde artırmaktadır.



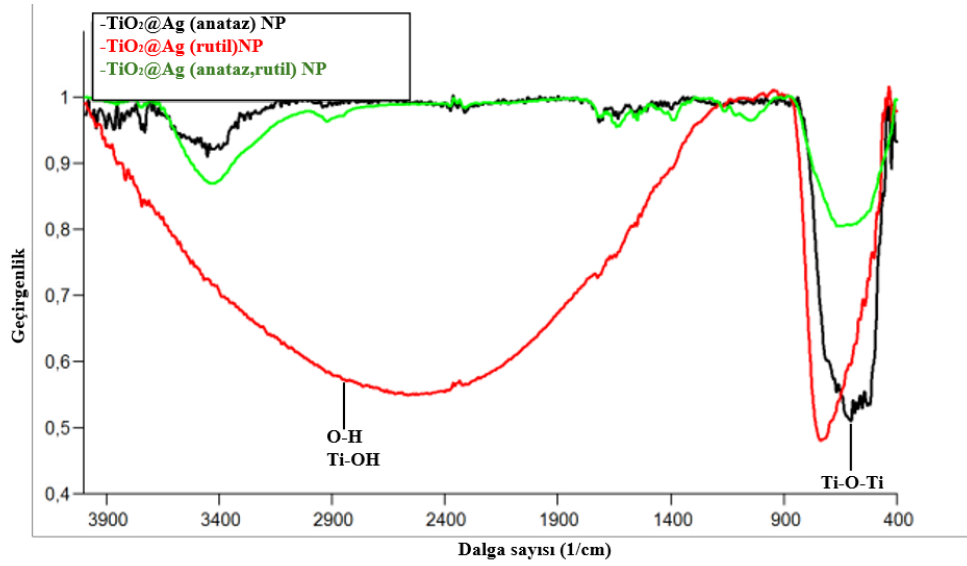
Şekil 5.3. $\text{TiO}_2(\text{anataz})@\text{Ag}$ NP'lerin SEM görüntüsü

5.2.2. $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ nanopartiküllerinin FTIR analizi

FTIR spektrumu (Şekil 5.4), $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ NP'lerin ($\text{TiO}_2(\text{anataz})@\text{Ag}$, $\text{TiO}_2(\text{rutil})@\text{Ag}$, $\text{TiO}_2(\text{anataz-rutil})@\text{Ag}$ NP) fonksiyonel grupları ve kimyasal yapısı hakkında önemli bilgiler vermektedir. Spektrumda farklı kristal yapıdaki TiO_2 ile sentezlenen $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ nanopartiküllerin karşılaştırmasını gösterilmektedir.

$\text{TiO}_2(\text{rutil})@\text{Ag}$ NP, $3400\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ aralığında çok daha belirgin ve geniş bir absorpsiyon bandı göstermektedir. Bu, rutil kristal yapısının anataza göre farklı yüzey özellikleri ve hidroksil grubu etkileşimleri sergilediğini göstermektedir. Burada su moleküllerinin O-H gerilme titreşimlerini ve Ti-OH hidroksil gruplarının varlığını gösterdiği tespit edilmiştir. $1900\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde rutil yapı diğerlerinden farklılaşarak kademeli bir geçiş göstermiştir, bu da yüzey gruplarının farklı titreşim modlarından kaynaklanmaktadır. Yaklaşık $900\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında tüm numunelerde gözlemlenen keskin absorpsiyon bantları, Ti-O-Ti bağlarının karakteristik gerilme titreşimlerini göstermektedir. Ancak, bu bölgede kristal yapılara özgü belirgin farklılıklar var. Anataz içeren numunelerde daha keskin ve farklı pozisyonlarda pikler, rutil yapı (kırmızı) en düşük dalga sayısında (yaklaşık 500 cm^{-1}) belirgin bir pik göstermektedir. $\text{TiO}_2(\text{anataz-rutil})@\text{Ag}$ karışımı, beklendiği gibi hem rutil hem de anatazın özelliklerini taşıyan bir spektrum sergilemektedir, ancak genel profil anataza daha yakın görünmektedir. Tüm spektrumlarda gümüş

nanopartiküllerin varlığını doğrudan gösteren karakteristik pikler belirgin değil, bu Ag'nin düşük konsantrasyonu veya TiO₂ yüzeyine iyi entegre olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.4. TiO₂@Ag NP'lerin FTIR spektrumları

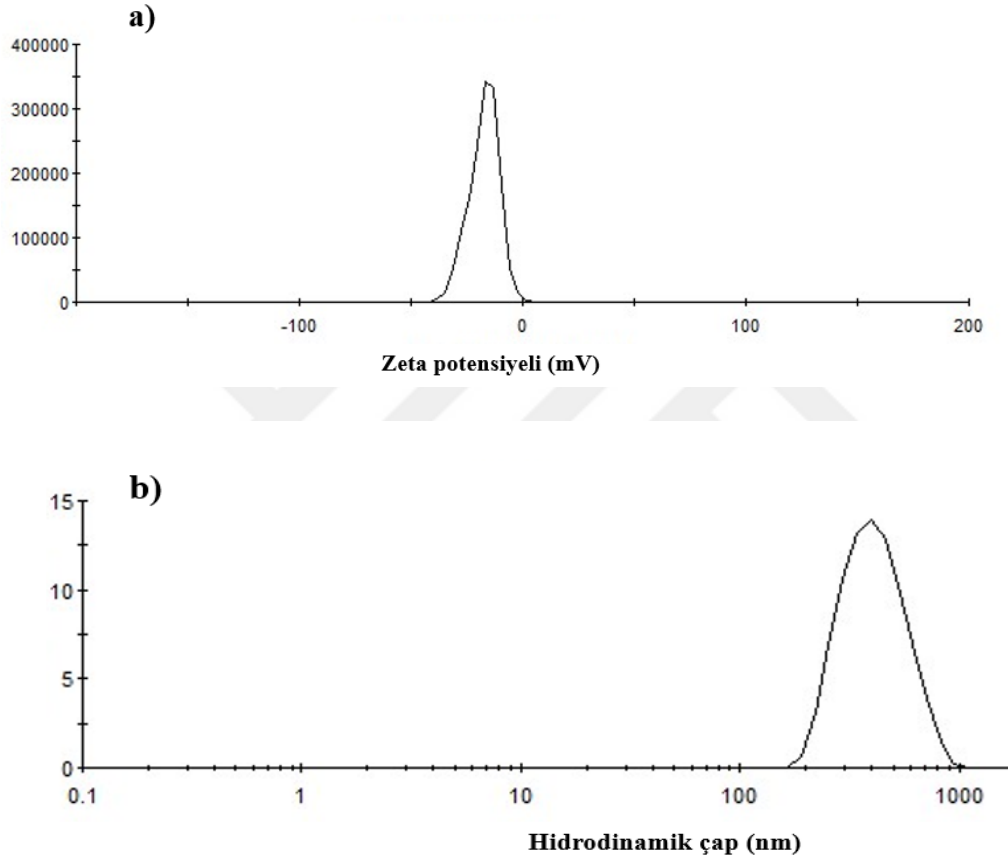
FTIR spektrum sonuçları, nanopartiküllerin kristal yapılarının başarılı bir şekilde farklılaştığını ve her bir kristal formun kendine özgü kimyasal özellikler sergilediğini doğrulamıştır.

5.2.3. TiO₂@Ag nanopartiküllerin zeta potansiyel analizi

TiO₂@Ag NP'lerin [TiO₂(anatase)@Ag, TiO₂(rutile)@Ag ve TiO₂(anatase-rutile)@Ag NP] zeta potansiyel değerlerinin, partikül boyutlarının ve polidispersite indeks (PDI) değerlerinin belirlenmesi için zeta potansiyometre cihazı kullanılmıştır.

Negatif zeta potansiyel değeri, TiO₂(anatase)@Ag nanopartikül yüzeyinin negatif yüklü olduğunu göstermektedir (Şekil 5.5a). -17,3 mV değeri orta düzeyde stabilite anlamına gelmektedir. Nanopartiküller arası elektrostatik itme kuvveti mevcut ancak güçlü değildir. Tek modlu (tek tepe) dar bir dağılım görülmektedir. Bu, partiküllerin zeta potansiyel açısından homojen olduğunu gösterir. Standart sapma 6,73 mV ile kabul edilebilir seviyededir.

TiO₂@Ag nanopartiküllerinin DLS analizi ile belirlenen ortalama hidrodinamik çapı 460 nm olarak bulunmuştur (Şekil 5.5b). Bu değer, başlangıç anataz TiO₂ partikül boyutundan (15 nm) önemli ölçüde büyüktür ve partikül agregasyonunu göstermektedir. PDI değerinin 0,393 olması orta düzeyde polidispersiteyi işaret etmektedir.

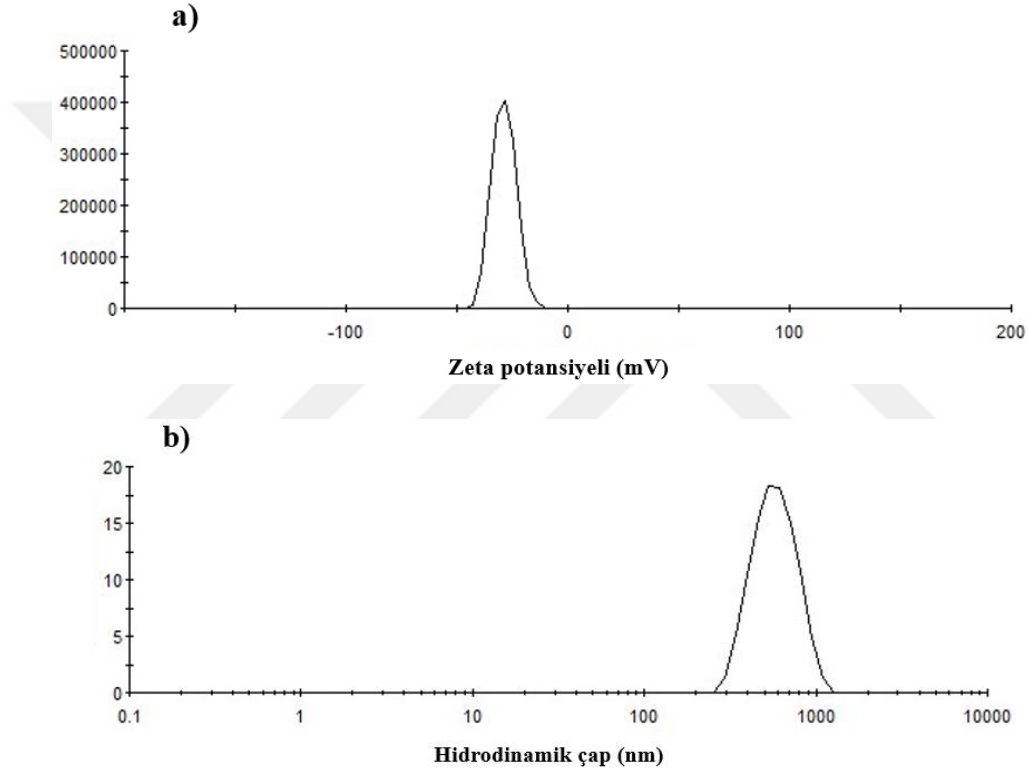


Şekil 5.5. TiO₂(anataz)@Ag NP'nin: a) zeta potansiyel, b) boyut dağılım analizi (DLS)

TiO₂(rutile)@Ag nanopartiküllerinin güçlü negatif zeta potansiyel değeri, yüzeyin belirgin şekilde negatif yüklü olduğunu göstermektedir ve -28.8 mV değeri, ± 30 mV sınırına yakın olup iyi stabilite seviyesindedir (Şekil 5.6a). Anataz versiyonunda (-17.3 mV) kıyasla çok daha stabil bir süspansiyon mevcuttur. Partiküller arası elektrostatik itme kuvveti güçlü, agregasyonu engelleyicidir.

TiO₂(rutile)@Ag nanopartiküllerinin DLS analizi ile belirlenen ortalama hidrodinamik çapı 596 nm olarak bulunmuştur. Başlangıç rutil TiO₂ partikül boyutu 1.0-2.0 μ m aralığında olmasına

rağmen, Ag modifikasyonu sonrası daha küçük hidrodinamik çap elde edilmiştir. Bu durum, sentez sırasında partikül parçalanması veya daha küçük boyutlu TiO_2 fraksiyonlarının tercihli olarak Ag ile kaplanmasından kaynaklanmış olabilir (Şekil 5.6b). Boyut dağılımı monomodal karakter sergilemekte olup, tek bir tepe ~ 600 nm civarında %100 yoğunlukta gözlenmiştir. PDI değerinin 0,237 olması, kabul edilebilir düzeyde homojen bir dağılımı işaret etmektedir.



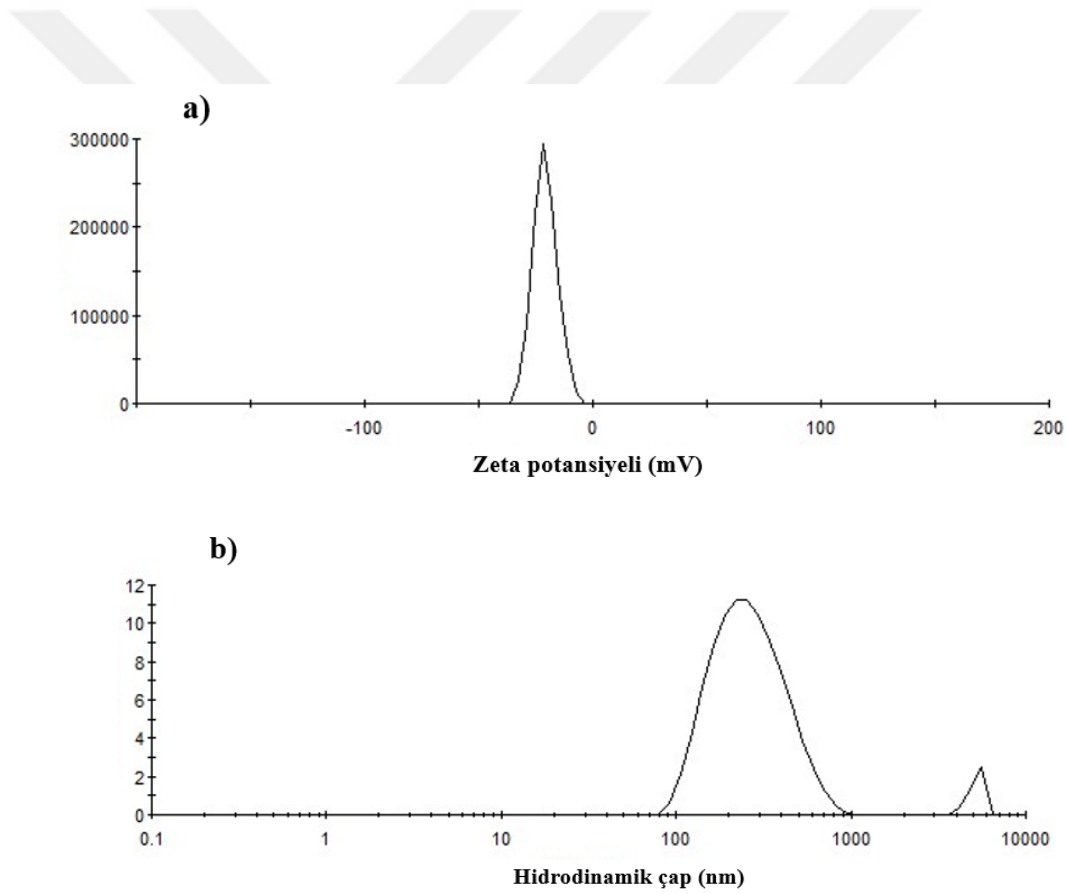
Şekil 5.6. $\text{TiO}_2(\text{rutil})@\text{Ag}$ NP'nin: a) zeta potansiyeli, b) boyut dağılım analizi (DLS)

Şekil 5.7a ve b, $\text{TiO}_2(\text{anataz-rutil})@\text{Ag}$ NP'nin zeta potansiyel sonuçlarını göstermektedir. Zeta potansiyel değeri $-20,9$ mV'tur ve orta düzeyde negatif zeta potansiyel değeri mevcuttur. Stabilité açısından anataz ($-17,3$ mV) ile rutil ($-28,8$ mV) arasında bir değere sahiptir. Orta düzeyde stabilité göstermektedir. Karışım yapısının her iki kristal formun özelliklerini yansıttığı görülmektedir.

Mükemmel tek modlu (monomodal) dar dağılım gözlemlenmiştir. Standart sapma $5,34$ mV ile homojen karakteristiktir (Şekil 5.7a). En küçük ortalama hidrodinamik çap yani, $264,1$ nm

mevcuttur. Bu değer ideal nanopartikül boyut aralığındadır. PDI değeri, 0,355'tir ve 0,4'e yakın değer, orta düzeyde polidisperslik mevcuttur. Anataz (0,393) kadar heterojen, rutil (0,237) kadar homojen değildir.

Anataz-rutil karışım fazından sentezlenen $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ nanopartiküllerinin DLS analizi ile belirlenen ortalama hidrodinamik çapı 264 nm olarak bulunmuştur. Bu değer, anataz (457 nm) ve rutil (596 nm) tek fazlarından elde edilen nanopartiküllere kıyasla önemli ölçüde daha küçüktür ve optimal nanopartikül boyutunu temsil etmektedir. Başlangıç TiO_2 (anataz-rutil) partikül boyutu <100 nm olup, sentez sonrası yaklaşık 2,6 kat boyut artışı gözlenmiştir (Şekil 5.7b).



Şekil 5.7. $\text{TiO}_2(\text{anataz-rutil})@\text{Ag}$ NP'nin: a) zeta potansiyel, b) boyut dağılım analizi (DLS)

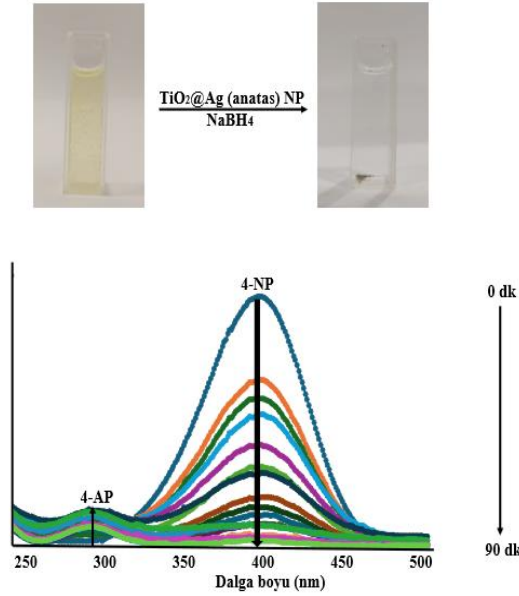
5.2.4. TiO₂@Ag nanopartiküllerinin katalitik aktivite uygulamaları

Bu çalışmada, TiO₂(anataz)@Ag nanopartiküllerinin 4-NP degradasyonu üzerindeki fotokatalitik etkisi UV-Vis spektroskopisi ile detaylı olarak incelenmiştir.

Başlangıç spektrumunda (0 dk) 4-NP'ün yaklaşık 400 nm dalga boyunda güçlü ve keskin karakteristik absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir. Fotokatalitik reaksiyon süresince alınan spektrumlarda, bu absorpsiyon pikinin yoğunluğunun zamanla sistematik ve hızlı bir şekilde azaldığı ve 90 dakika sonunda neredeyse tamamen kaybolduğu tespit edilmiştir. Bu spektral değişim, 4-NP konsantrasyonunun kademeli olarak düştüğünü ve degradasyon prosesinin oldukça etkili bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 5.8).

TiO₂@Ag (anataz) nanopartikül sistemi, üstün fotokatalitik performans sergilemiştir. Anataz fazının yüksek fotokatalitik aktivitesi ile gümüş nanopartiküllerinin plazmonik etkisinin sinerjik kombinasyonu, katalitik verimliliği önemli ölçüde artırmıştır. UV ışık altında TiO₂'de oluşan elektron-delik çiftlerinin ayrılması, gümüş nanopartiküllerinin elektron yakalayıcı özelliği sayesinde optimize edilmiş ve elektron-delik rekombinasyonu azalmıştır. Bu durum, daha fazla reaktif oksijen türünün ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$) oluşumunu sağlayarak 4-NP moleküllerinin parçalanma hızını dramatik olarak artırmıştır. NaBH₄'ün varlığı, güçlü indirgeyici özelliği ile elektron transferini destekleyerek katalitik prosesi daha da verimli hale getirmiştir.

90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen sonuçlar, TiO₂(anataz)@Ag nanopartiküllerinin 4-NP'ün neredeyse tamamen degradasyonunu sağladığını ortaya koymuştur. Reaksiyon öncesi ve sonrası çekilen fotoğraflarda görülen renk değişimi, sarımsı renkli çözeltinin tamamen şeffaf hale gelmesi, UV-Vis spektroskopi verilerini destekleyen çarpıcı görsel kanıt sunmaktadır. Bu çalışma, anataz fazındaki TiO₂'nin gümüşle modifikasyonunun fotokatalitik performansı önemli ölçüde geliştirdiğini ve organik kirleticilerin degradasyonunda son derece etkili olduğunu kanıtlamaktadır.

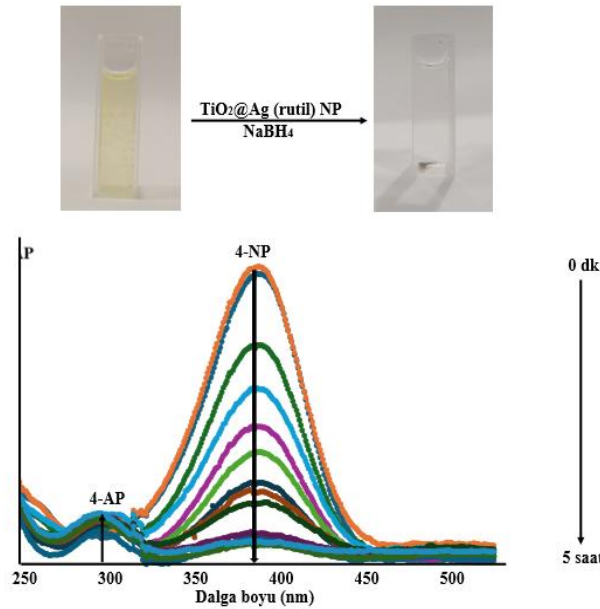


Şekil 5.8. $\text{TiO}_2(\text{anataz})@\text{Ag}$ NP'ün katalitik aktivitesinin zamanla değişimi

Bu çalışmada, $\text{TiO}_2(\text{rutil})@\text{Ag}$ nanopartiküllerinin 4-NP degradasyonu üzerindeki fotokatalitik etkisi UV-Vis spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Başlangıç spektrumunda (0 dk) 4-NP'ün yaklaşık 400 nm dalga boyunda tipik absorpsiyon maksimumu gözlemlenmiştir. Fotokatalitik reaksiyon süresince alınan spektrumlarda, bu karakteristik pikin yoğunluğunun zamanla kademeli olarak azaldığı ve 5 saat sonunda önemli ölçüde düştüğü tespit edilmiştir. Bu spektral değişim, 4-NP konsantrasyonunun azaldığını ve degradasyon prosesinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 5.9).

$\text{TiO}_2(\text{rutil})@\text{Ag}$ nanopartikül sistemi, anataz fazına kıyasla daha yavaş ancak kararlı bir fotokatalitik performans sergilemiştir. Rutil fazının kristal yapısı, anataz fazından farklı elektronik özellikler göstermekte ve bu durum katalitik aktiviteyi etkilemektedir. Gümüş nanopartiküllerinin plazmonik etkisi, rutil fazında da elektron-delik çiftlerinin ayrılmasını desteklemiş ancak rutil fazının daha düşük yüzey alanı ve farklı bant yapısı nedeniyle katalitik aktivite anataz fazına göre daha yavaş gerçekleşmiştir. NaBH_4 'ün indirgeyici özelliği, elektron transferini destekleyerek reaktif oksijen türlerinin oluşumunu sağlamış ve 4-NP moleküllerinin parçalanmasına katkıda bulunmuştur. Daha uzun reaksiyon süresi gerekliliği, rutil fazının fotokatalitik aktivitesinin anataz fazına göre daha sınırlı olduğunu göstermektedir.

5 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen sonuçlar, $\text{TiO}_2(\text{rutil})@\text{Ag}$ nanopartiküllerinin 4-NP'nin degradasyonunda etkili olduğunu ancak anataz fazına göre daha uzun süre gerektirdiğini ortaya koymuştur. Reaksiyon öncesi ve sonrası çekilen fotoğraflarda görülen renk değişimi, sarımsı renkli çözeltinin daha açık renge dönüşmesi, UV-Vis spektroskopi verilerini destekleyen görsel kanıt sunmaktadır. Bu bulgular, rutil fazının fotokatalitik uygulamalarda kullanılabileceğini ancak optimum verimlilik için daha uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, TiO_2 fazlarının fotokatalitik performansı üzerindeki etkisini anlamak ve uygun faz seçimi yapmak açısından önemli bilgiler sunmaktadır.

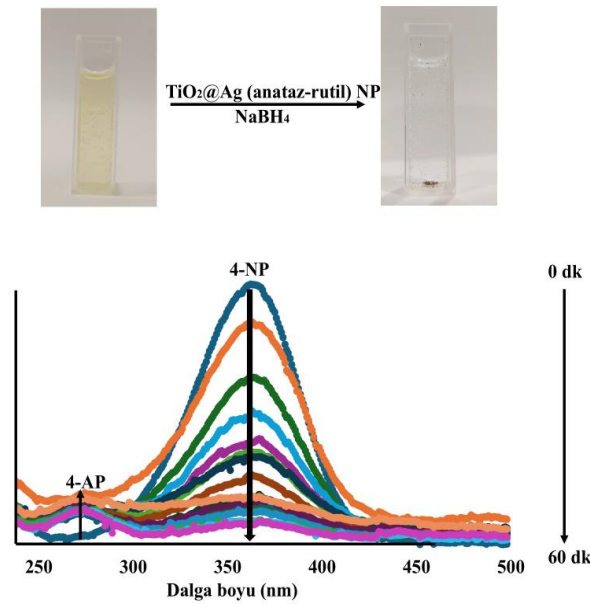


Şekil 5.9. $\text{TiO}_2(\text{rutil})@\text{Ag}$ NP'nin katalitik aktivitesinin zamanla değişimi

Bu çalışmada, $\text{TiO}_2(\text{anataz-rutil})@\text{Ag}$ nanopartiküllerinin 4-NP degradasyonu üzerindeki fotokatalitik etkisi UV-Vis spektroskopisi ile detaylı olarak incelenmiştir (Şekil 5.10). Başlangıç spektrumunda (0 dk) 4-NP'nin yaklaşık 400 nm dalga boyunda güçlü karakteristik absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir. Fotokatalitik reaksiyon süresince alınan spektrumlarda, bu absorpsiyon pikinin şiddetinin zamanla sistematik ve hızlı bir şekilde azaldığı ve 60 dakika sonunda neredeyse tamamen kaybolduğu tespit edilmiştir. Bu spektral değişim, 4-NP konsantrasyonunun düştüğünü ve degradasyon prosesinin son derece etkili bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

TiO₂(anataz-rutil)@Ag nanopartikül sistemi, üstün fotokatalitik performans sergilemiştir. Anataz ve rutil fazlarının bir arada bulunması, iki fazlı ara yüzey etkisi yaratarak elektron-delik çiftlerinin ayrılmasını optimize etmiştir. Bu faz kombinasyonu, anataz fazının yüksek yüzey alanı ve üstün fotokatalitik aktivitesi ile rutil fazının kristal stabilite avantajlarını birleştirmiştir. Gümüş nanopartiküllerinin plazmonik etkisi, hem anataz hem de rutil fazları için elektron yakalayıcı görevi görerek rekombinasyonu azaltmıştır ve reaktif oksijen türlerinin ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$) oluşumunu artırmıştır. NaBH₄'ün güçlü indirgeyici özelliği, elektron transferini destekleyerek katalitik prosesi daha da verimli hale getirmiştir. İki fazın sinerjistik etkisi, tek fazlı sistemlere kıyasla katalitik performansı önemli ölçüde geliştirmiştir.

60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen sonuçlar, TiO₂(anataz-rutil)@Ag nanopartiküllerinin 4-NP'ün neredeyse tamamen degradasyonunu sağladığını ortaya koymuştur. Reaksiyon öncesi ve sonrası çekilen fotoğraflarda görülen renk değişimi, sarımsı renkli çözeltinin tamamen şeffaf hale gelmesi, UV-Vis spektroskopi verilerini destekleyen çarpıcı görsel kanıt sunmaktadır. Bu bulgular, anataz-rutil faz karışımı ve gümüş modifikasyonunun kombinasyonunun fotokatalitik performansı artırdığını göstermektedir.

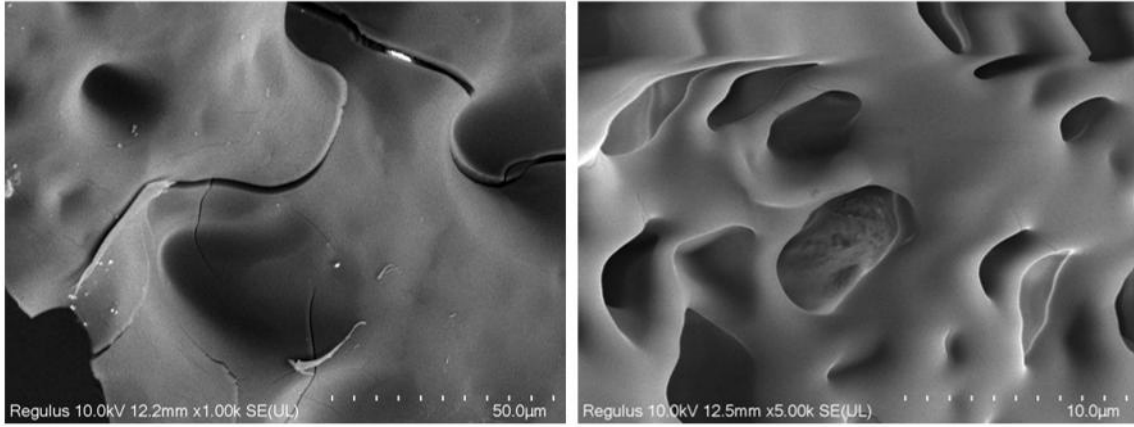


Şekil 5.10. TiO₂(anataz-rutil)@Ag NP'ün katalitik aktivitesinin zamanla değişimi

5.3. Hidrojellerinin Karakterizasyonu

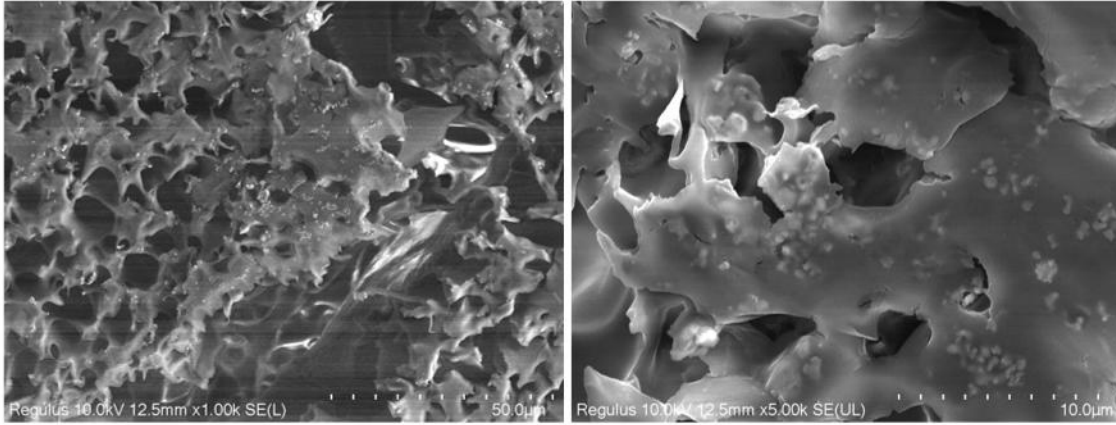
5.3.1. β DMA hidrojeni ve β DMA-TiO₂@Ag kompozit hidrojenlerin SEM analizi

Sentezlenen β DMA hidrojeni ve β DMA-TiO₂@Ag kompozit hidrojenlerin morfolojik yapılarını yakından incelemek için SEM cihazı kullanılmıştır. β DMA hidrojenin SEM ile çekilmiş görüntüsü Şekil 5.11’de verilmiştir. Hidrojel yapısı oldukça gözenekli bir morfoloji sergilemektedir. Çeşitli boyutlarda ve şekillerde gözenekler (porlar) gözlenmiştir. Bu gözenekler düzensiz dağılmış ve birbirine bağlı yapıdadır. Gözeneklerin çapları yaklaşık 1-5 μ m arasındadır.



Şekil 5.11. β DMA hidrojenin SEM görüntüsü

Şekil 5.12’de verilen görüntü, TiO₂(anataz)@Ag NP içeren indirgenmiş bir hidrojenin SEM ile çekilmiş yüksek çözünürlüklü bir mikrografıdır. Hidrojel yapısı gözenekli bir morfoloji sergilemektedir ve çeşitli boyutlarda ve şekillerde gözenekler (porlar) içermektedir. Görüntüde hidrojel matrisinde TiO₂@Ag nanopartikülleri mevcuttur ve TiO₂@Ag nanopartikülleri hidrojenin yüzeyinde pürüzlü ve heterojen bir yapı sergilemektedir.



Şekil 5.12. $\text{TiO}_2(\text{anataz})@\text{Ag}$ NP içeren βDMA hidrojinin SEM görüntüsü

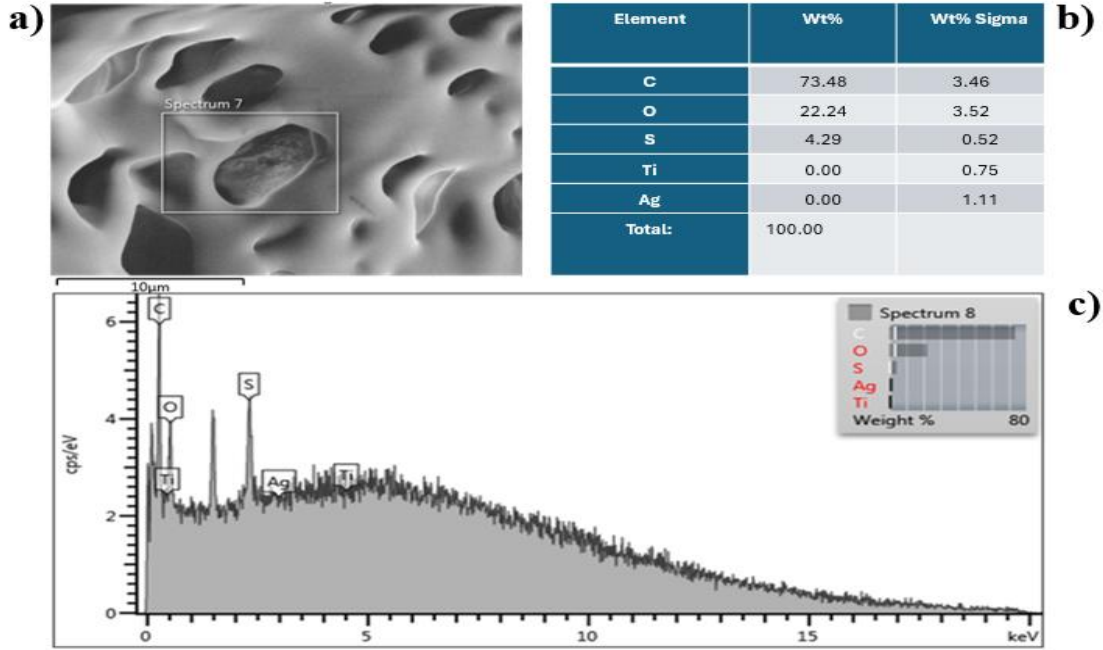
5.3.2. βDMA hidrojin ve $\beta\text{DMA}-\text{TiO}_2@\text{Ag}$ kompozit hidrojinlerin SEM -EDX analizi

βDMA hidrojin ve $\beta\text{DMA}-\text{TiO}_2@\text{Ag}$ kompozit hidrojinlerin yapılarındaki elementlerin varlığını doğrulamak, nanopartikül (Ti, Ag gibi) dağılımını haritalamak, homojen dağılım analizi yapmak, yüzey ve iç bölgelerdeki elementel farklılıkları tespit etmek için taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM-EDX) analizi yapılmıştır. Şekil 5.13'deki görüntü ve veriler, βDMA hidrojinin SEM-EDX sonuçlarını göstermektedir. SEM-EDX grafiği ve element analizi sonuçları aşağıda belirtilmiştir:

- Karbon (C): %73.48 (± 3.46)
- Oksijen (O): %22.24 (± 3.52)
- Kükürt (S): %4.29 (± 0.52)
- Titanyum (Ti): %0.00 (± 0.75)
- Gümüş (Ag): %0.00 (± 1.11)

Yüksek karbon ve oksijen oranları, metakrilat bazlı polimer yapısının beklenen bileşimini doğrulamaktadır. DMA'nın yapısında C, H, O ve N atomları vardır. Kükürt varlığı (%4.29), betainlenme işleminin başarılı olduğunu göstermektedir. Betain grupları genellikle sülfobetain yapıları içermektedir ve bu da kükürt elementinin varlığını açıklamıştır Ti ve Ag elementlerinin ağırlık yüzdesi %0.00 olarak bulunmuştur. Hata payları (Wt% Sigma) dikkate alındığında, bu

elementlerin ya çok düşük konsantrasyonlarda bulunduğu ya da sadece dedeksiyon limitinin altında kaldığı söylenebilir. EDX spektrumunda görülen pikler, özellikle C, O ve S elementlerine ait pikler, kompozisyon analizi ile uyumludur.



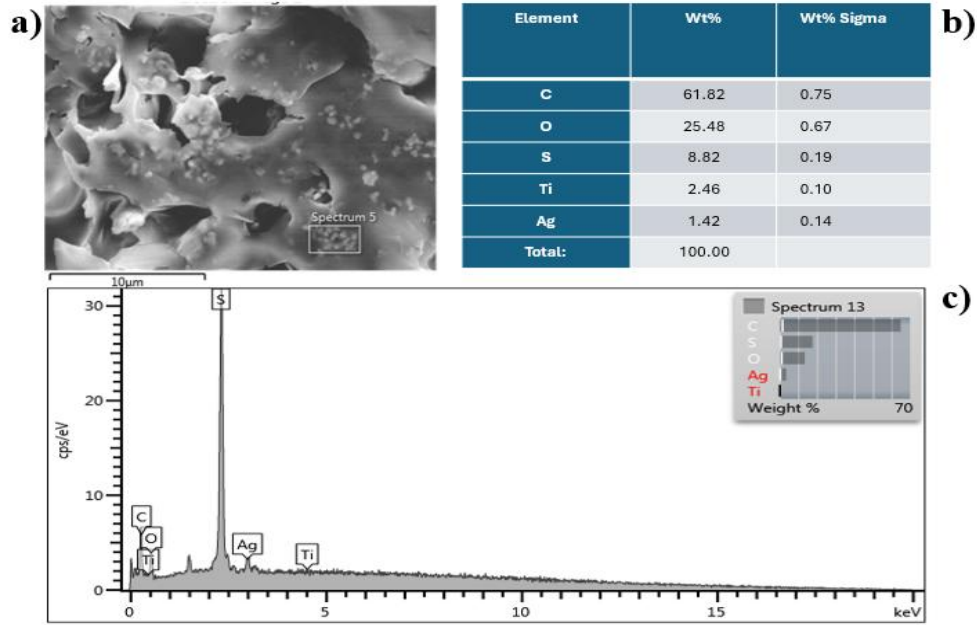
Şekil 5.13. β DMA hidrojinin SEM-EDX sonucu: a) SEM görüntüsü, b) EDX analiz tablosu ve c) EDX spektrumu

Elde edilen sonuçlar, hidrojinin başarılı bir şekilde betainlendiğini ve kimyasal kompozisyonunun beklenen şekilde olduğunu göstermiştir. Titanyum ve gümüş elementlerinin hiç bulunmaması, bu örnekte TiO_2 veya Ag nanopartiküllerinin bulunmadığına işaret etmektedir. Bu da, bu örneğin β DMA hidrojinin olduğunu kanıtlamıştır.

Yapılan EDX analizi, hidrojel matrisi içerisinde $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ nanopartiküllerinin varlığını doğrulamaktadır. EDX spektrumunda karbon (C), oksijen (O), kükürt (S), gümüş (Ag) ve titanyum (Ti) elementlerine ait karakteristik pikler gözlemlenmiştir (Şekil 5.14). Karbon (C) ve oksijen (O) sinyalleri, hidrojinin organik yapısına ve TiO_2 nanopartiküllerinin oksit formuna işaret etmektedir. Titanyum (Ti) sinyalinin varlığı, hidrojel içerisine başarıyla entegre edilmiş TiO_2 nanopartiküllerinin mevcudiyetini desteklemektedir. Ag elementi, Ag nanopartiküllerinin varlığını doğrulamakta ve sentez stratejisinin başarılı olduğunu göstermektedir. Kükürt (S) elementi ise,

hidrojelin hazırlanmasında kullanılan sülfür içeren reaktanlardan veya stabilizatörlerden kaynaklanmıştır. Daha net söylemek gerekirse DMA'yı betainlerken kullanılan 1.3-propan sultondan dolayıdır.

Elementlerin kütle yüzdeleri incelendiğinde, karbon ve oksijenin yüksek oranda bulunması hidrojelin polimerik yapısına işaret ederken, Ti ve Ag elementlerinin varlığı ise işlevsel nanopartikül katkısını göstermektedir.



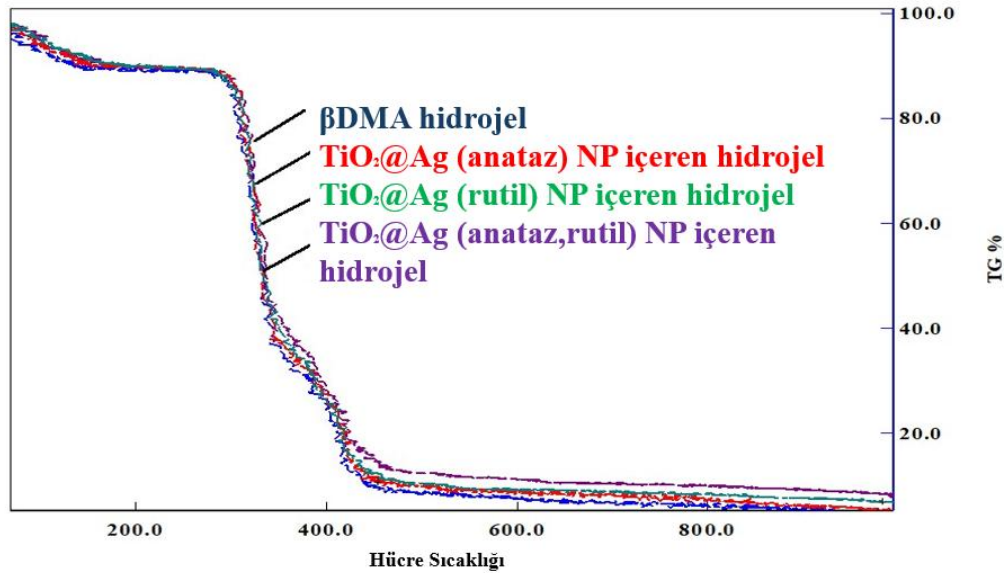
Şekil 5.14. $\text{TiO}_2(\text{anataz})@\text{Ag}$ NP içeren βDMA hidrojelin SEM-EDX sonucu: a) SEM görüntüsü, b) EDX analiz tablosu ve c) EDX spektrumu

Bu sonuçlar genel olarak, $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ nanopartiküllerinin hidrojel matrisi içerisine başarıyla yüklenebildiğini ve yapının hem organik hem de inorganik bileşenler açısından homojen bir dağılıma sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

5.3.3. β DMA hidrojel ve β DMA-TiO₂@Ag kompozit hidrojellerin TGA analizi

β DMA hidrojel ve β DMA-TiO₂@Ag kompozit hidrojellerin termal davranışını anlamak, polimer ağ yapısının termal kararlılığını belirlemek ve sıcaklık artışına bağlı olarak malzemedeki kütle değişimini ölçmek için TGA analizi yapılmıştır ve sonuçları Şekil 5.15’de verilmiştir.

Bu TGA grafiği, farklı nanopartikül içerikli hidrojellerin termal bozunma davranışını karşılaştırmaktadır (Şekil 5.15). Tüm numuneler 100-200°C arasında hafif bir kütle kaybı göstermiştir (yaklaşık %10), bu hidrojeldeki suyun buharlaşmasından kaynaklanmıştır. 200-400°C arasında hızlı ve önemli bir kütle kaybı gözlenmiştir, bu polimer ağının ana bozunma aşamasıdır. Bu aralıkta yaklaşık %70-80 kütle kaybı meydana gelmiştir. 400°C sonrasında bozunma hızı yavaşlamış ve 600°C civarında neredeyse sabit bir değere ulaşmıştır. İlginç bir şekilde, tüm eğriler oldukça benzer termal bozunma profilleri göstermektedir, bu da TiO₂@Ag nanopartiküllerinin hidrojin termal bozunma mekanizmasını önemli ölçüde değiştirmedığını göstermiştir. 600°C üzerinde kalan kütle miktarları arasında nanopartikülsüz hidrojel en az kalıntı bırakması, TiO₂(anataz-rutil)@Ag NP içeren β DMA hidrojel en fazla kalıntı bırakması gibi küçük farklar vardır. Bu farklar, hidrojelde kalan inorganik nanopartiküllerin varlığını göstermektedir.



Şekil 5.15. β DMA hidrojinin ve TiO₂@Ag NP içeren β DMA hidrojellerin TGA eğrileri

Sonuçlar, nanopartiküllerin entegrasyonunun hidrojel termal bozunma sıcaklığını önemli ölçüde etkilemediğini, ancak yüksek sıcaklıklarda kalan kalıntı miktarını artırdığını göstermiştir. Bu da nanopartiküllerin polimer ağına başarıyla dahil edildiğini doğrulamaktadır.

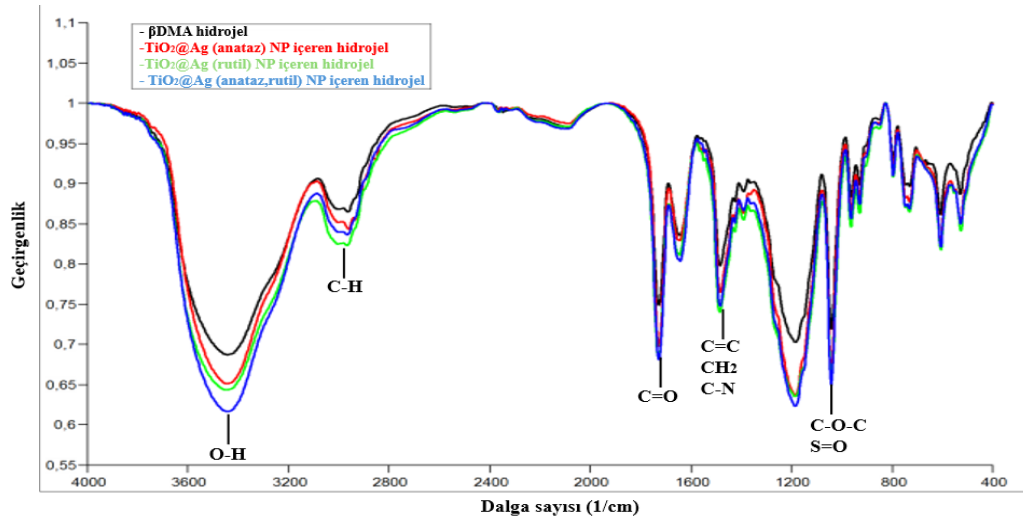
5.3.4. β DMA hidrojel ve β DMA-TiO₂@Ag kompozit hidrojellerin FTIR analizi

Bu çalışmada, β DMA monomeri temel alınarak hazırlanan hidrojellerin yapısal karakterizasyonu ve TiO₂@Ag nanopartiküllerinin bu sistemlere dahil edilmesinin etkisi FTIR spektroskopisi ile incelenmiştir.

Şekil 5.16'da paylaşılan FTIR spektrumu, β DMA hidrojelinin ve farklı TiO₂@Ag NP içeren β DMA hidrojellerinin karşılaştırmasını göstermektedir.

3600-3200 cm⁻¹ aralığındaki geniş ve güçlü absorpsiyon bandı O-H gerilme titreşimlerine ait olup, hidrojel su içeriğini ve hidroksil gruplarını göstermektedir. Bu bant nanopartikül içeren hidrojellerde biraz daha derin görünmektedir, bu da nanopartiküllerin hidrofilik karakteri artırdığını göstermektedir. 2950-2850 cm⁻¹ civarındaki pikler metil ve metilen gruplarına ait C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. Polimer iskeletinin temel yapısını yansıtmaktadır. 1750-1700 cm⁻¹ civarındaki keskin pik metakrilat gruplarındaki C=O gerilme titreşimi, 1600-1200 cm⁻¹ aralığındaki bantlar C=C gerilme, CH₂ deformasyon ve C-N gerilme titreşimlerini içermektedir. 1200-1000 cm⁻¹ aralığındaki pikler C-O-C gerilme (ester grupları) ve S=O gerilme titreşimlerini (sülfobetain grupları), 1000-400 cm⁻¹ aralığında gözlenen pikler Ti-O-Ti bağları (nanopartikül içeren numunelerde) ve polimer iskelet titreşimlerini yansıtmaktadır.

Tüm spektrumlar büyük ölçüde benzerdir, bu da polimer ağının temel kimyasal yapısının nanopartiküllerin eklenmesiyle önemli ölçüde değişmediğini göstermektedir. Nanopartikül içeren hidrojellerdeki bazı pik şiddetlerindeki küçük farklılıklar, polimer-nanopartikül etkileşimlerini göstermektedir. Ti-O bağlarına ait beklenebilecek 700-400 cm⁻¹ aralığındaki pikler, polimer matrisinin baskın spektrumu nedeniyle belirgin değil veya örtüşmektedir. Nanopartikül içeren hidrojellerde, [TiO₂(anataz-rutil)@Ag], 3400 cm⁻¹ civarındaki O-H bandında daha fazla absorpsiyon gözlenmiş, bu da su tutma kapasitesindeki olası artışı göstermektedir.



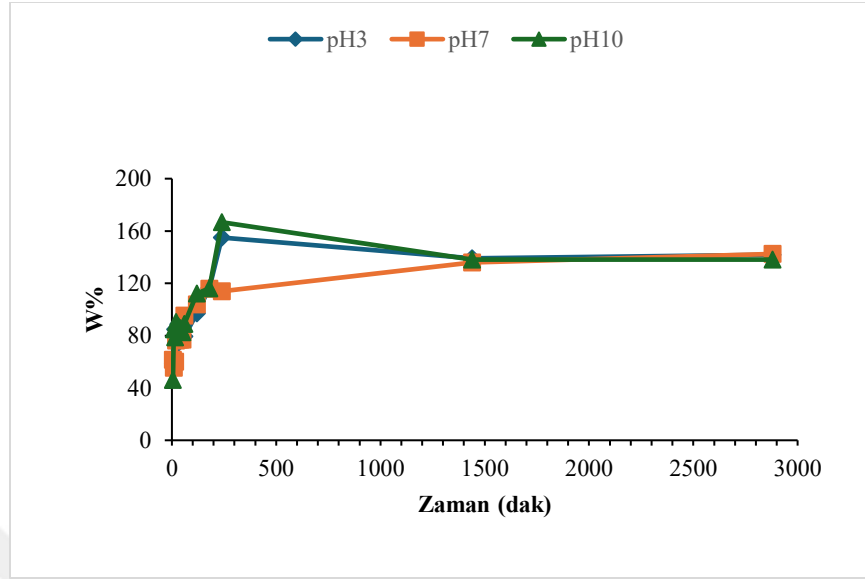
Şekil 5.16. β DMA hidrojelinin ve $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ NP içeren β DMA hidrojellerin FTIR spektrumları

FTIR sonuçları, nanopartiküllerin hidrojel matrisine başarıyla entegre edildiğini ve polimerin temel kimyasal yapısını korurken bazı etkileşimlere neden olduğunu doğrulamaktadır.

5.3.5. β DMA hidrojel ve β DMA- $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ kompozit hidrojellerin şişme davranışları

β DMA ve β DMA- $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ kompozit hidrojellerinin şişme kapasitesi, hidrojel su absorplama yeteneğini göstermekle birlikte, polimer zincirlerinin çapraz bağlanma yoğunluğu, gözenek yapısı ve hidrofilik grupların varlığı hakkında bilgi almak için şişme testleri yapılmıştır.

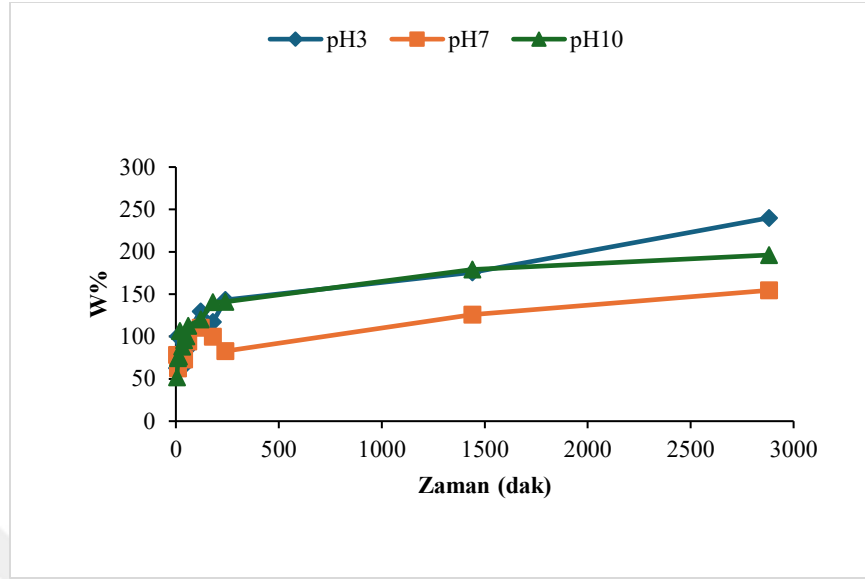
Şişme test grafiği, farklı pH değerlerinde (3, 7 ve 10) β DMA hidrojellerin şişme davranışını göstermektedir (Şekil 5.17). pH 3 ve pH 10 ortamlarında hidrojeller hızlı bir başlangıç şişmesi göstermiş, yaklaşık 500 dakika içinde %150 civarında bir şişme değerine ulaşmıştır. pH 7 ortamında başlangıçtaki şişme hızı daha yavaştır, ancak zamanla artarak diğer pH değerleriyle benzer seviyeye ulaşmıştır. Tüm pH değerlerinde hidrojeller yaklaşık 1500 dakika (25 saat) sonra denge durumuna gelmiş ve sonrasında şişme değerleri sabitlenmiştir. 3000 dakika sonunda tüm pH değerlerinde hidrojeller yaklaşık %140 civarında benzer bir şişme değerine ulaşmıştır.



Şekil 5.17. βDMA hidrojinin şişme grafiği

Bu sonuçlar, hidrojinin başlangıçta asidik (pH 3) ve bazik (pH 10) ortamlarda daha hızlı su absorbe ettiğini, nötr ortamda (pH 7) ise biraz daha yavaş şiştiğini göstermektedir. Ancak uzun vadede tüm pH değerlerinde benzer bir denge şişme değerine ulaşıldığı görülmektedir. Bu durum, hidrojellerin zaman içinde pH'dan bağımsız olarak benzer maksimum su tutma kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir.

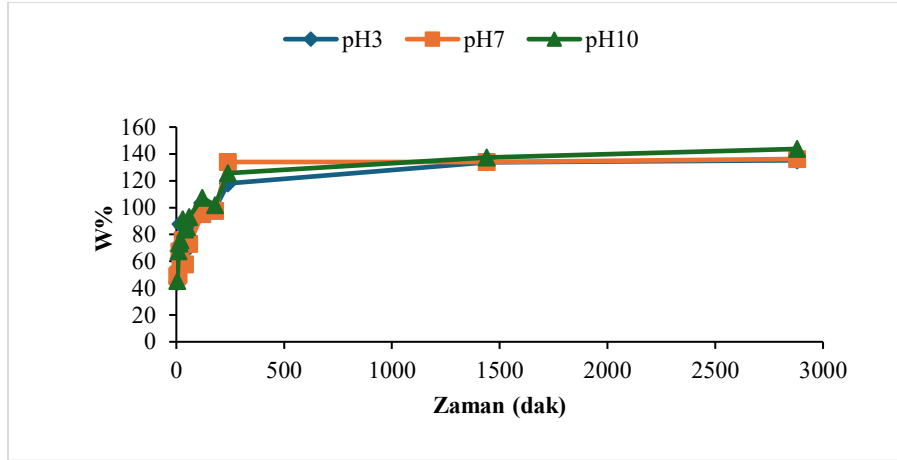
Şekil 5.18, $\text{TiO}_2(\text{anataz})@\text{Ag}$ NP içeren hidrojinin farklı pH değerlerinde (3, 7 ve 10) zamana bağlı şişme davranışını göstermektedir. Asidik ortamda (pH 3) hidrojel en yüksek şişme derecesine ulaşmıştır. 3000 dakika (yaklaşık 2 gün) sonunda yaklaşık %240 şişme göstermiştir. Bazik ortamda (pH 10) hidrojel orta seviyede şişmiştir ve 3000 dakika sonunda yaklaşık %200 şişme değerine ulaşmıştır. Nötr ortamda (pH 7) hidrojinin şişme kapasitesi en düşük seviyede kalmış ve 3000 dakika sonunda yaklaşık %150 şişme göstermiştir. Tüm pH değerlerinde ilk birkaç saat içinde hızlı bir şişme görülmüştür, sonrasında şişme hızı azalarak daha doğrusal bir artış göstermiştir. Bu sonuçlar, hidrojinin pH duyarlı olduğunu ve asidik ortamda daha fazla su absorbe etme kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.18. $\text{TiO}_2(\text{anataz})@\text{Ag}$ NP içeren hidrojelın şişme grafiği

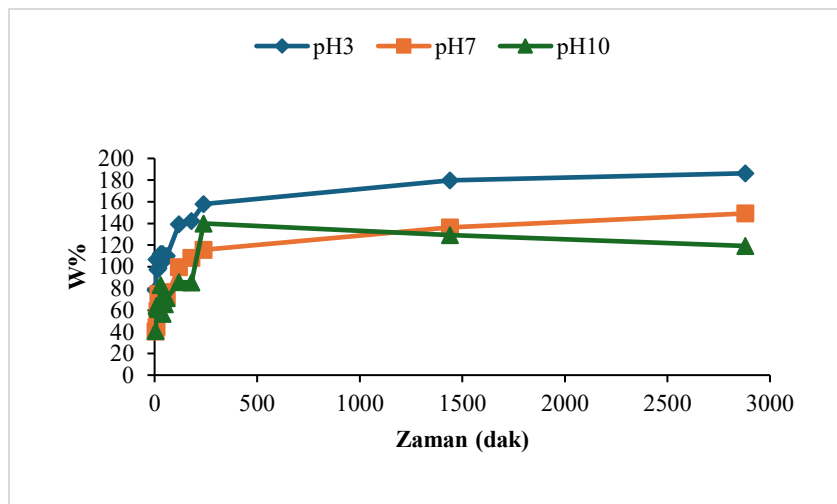
Şekil 5.19, $\text{TiO}_2(\text{rutil})@\text{Ag}$ NP içeren hidrojelın farklı pH değerlerindeki (3, 7 ve 10) şişme davranışını zamana bağlı olarak göstermektedir. Önceki grafikten farklı olarak, bu grafikte pH değerlerinin şişme üzerindeki etkisi daha az belirgin ve tüm pH değerlerinde şişme oranları birbirine daha yakındır. İlk 300 dakika içinde tüm pH değerlerinde hızlı bir şişme gözlemlenmiştir. Bu, hidrojelın başlangıç aşamasında hızlı su emdiğini göstermiştir. 300 dakikadan sonra şişme hızı yavaşlamış ve yaklaşık 1500 dakikada şişme oranları neredeyse sabit değerlere ulaşmıştır. 3000 dakika sonunda pH=10 olan ortamda %140 şişme, pH=3 olan ortamda %135-140 şişme, pH=7 olan ortamda %130-135 şişme gözlemlenmiştir.

Bu grafiğe göre, hidrojelın şişme davranışı pH'a bağlı olarak çok büyük farklılıklar göstermemiştir, ancak bazik ortamda (pH 10) hafif bir şişme avantajı gözlemlenmiştir. Önceki grafiğe kıyasla şişme değerleri genel olarak daha düşük ve pH değerlerinin etkisi daha az belirgindir.



Şekil 5.19. $\text{TiO}_2(\text{rutil})@\text{Ag}$ NP içeren hidrojelın şişme grafiği

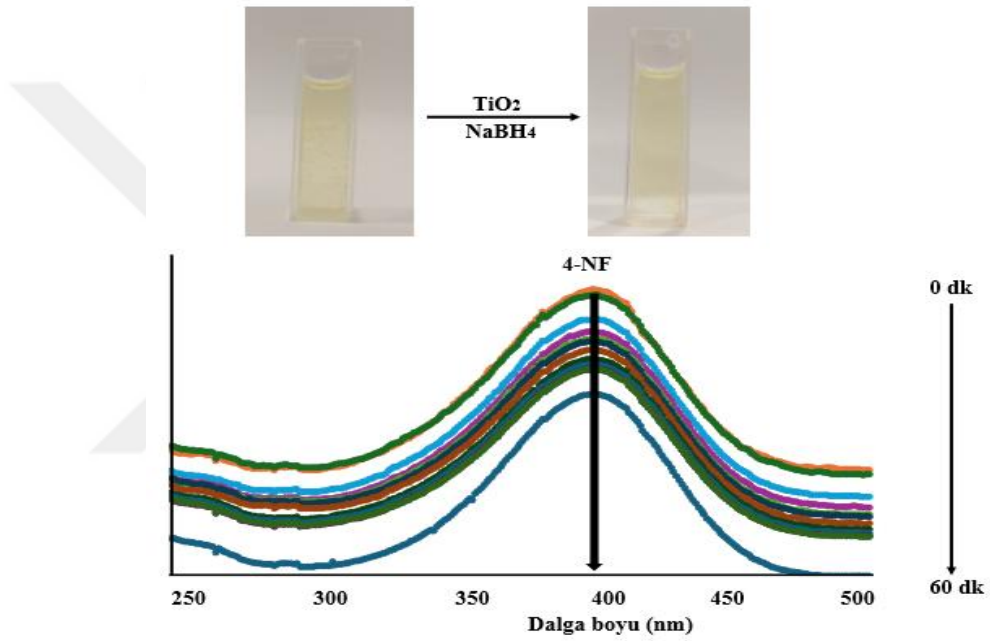
Şekil 5.20'deki grafik, farklı pH değerlerinde (3, 7 ve 10) $\text{TiO}_2(\text{anataz-rutil})@\text{Ag}$ NP içeren hidrojelın şişme davranışını zamana bağlı olarak göstermektedir. Asidik ortamda (pH 3) hidrojelın şişme oranı en yüksek değere ulaşmıştır. 3000 dakika sonunda yaklaşık %190 şişme göstermiştir. Nötr ortamda (pH 7) hidrojel orta seviyede şişmiş ve 3000 dakika sonunda yaklaşık %150 şişme değerine ulaşmıştır. Bazik ortamda (pH 10) hidrojelın şişme kapasitesi başlangıçta artmıştır, ancak 1500 dakikadan sonra hafif bir düşüş göstermiştir. 3000 dakika sonunda yaklaşık %120 şişme değerine sahip olmuştur. Tüm pH değerlerinde ilk 300 dakika içinde hızlı bir şişme gözlemlenmiştir, sonrasında şişme hızı azalmıştır. Bu grafik, hidrojelın pH duyarlı olduğunu ve asidik ortamda (pH 3) en iyi şişme performansı gösterdiğini ortaya koymuştur.



Şekil 5.20. $\text{TiO}_2(\text{anataz-rutil})@\text{Ag}$ NP içeren hidrojelın şişme grafiği

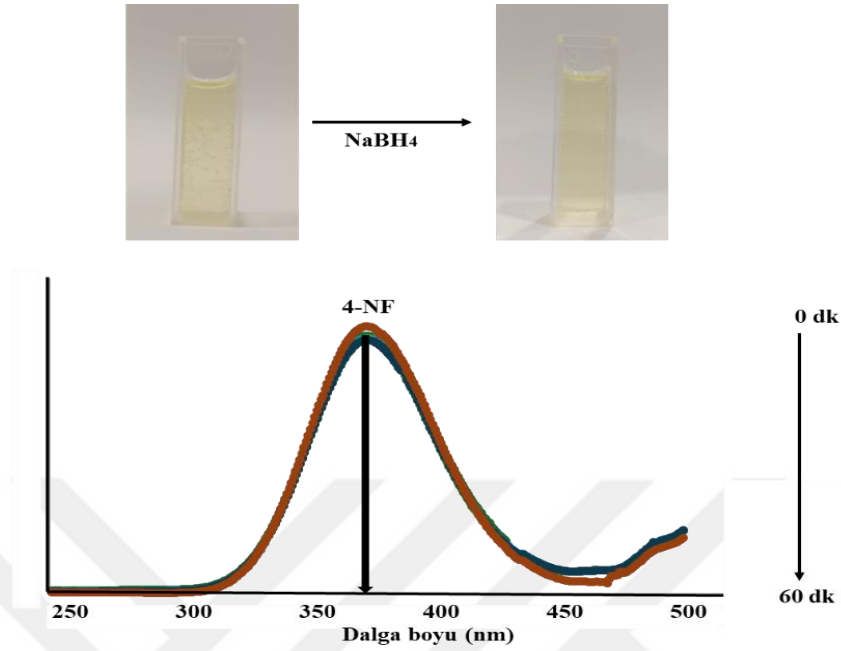
5.3.6. β DMA hidrojel ve β DMA-TiO₂@Ag kompozit hidrojellerin katalitik aktivite çalışmaları

TiO₂ kullanılarak 4-NP'nin degradasyonu UV-Vis spektroskopisi ile izlenmiştir (Şekil 5.21). TiO₂ tek başına kullanıldığında kaydedeğer bir etki göstermemiş ve bu çalışmada katalizör olarak kullanılmayacağı ortaya konulmuştur.



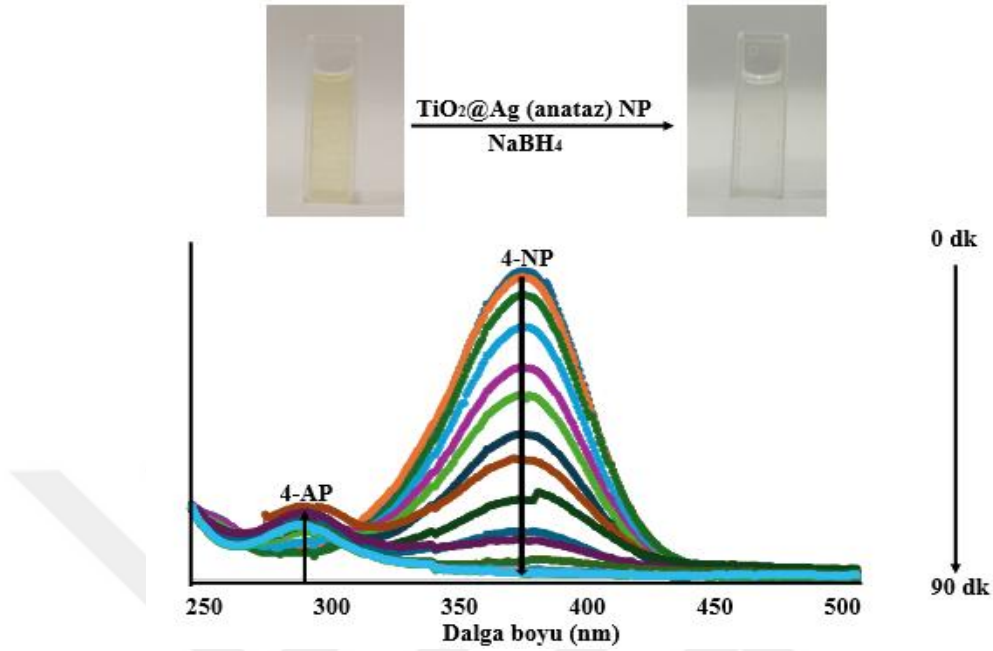
Şekil 5.21. TiO₂'nin katalitik aktivitesinin zamanla değişimi

β DMA hidrojelinin 4-NP degradasyonu üzerindeki katalitik etkisi de UV-Vis spektroskopisi ile incelenmiştir (Şekil 5.22). β DMA hidrojelinin herhangi bir katalitik aktivite sergilememiştir.



Şekil 5.22. β DMA hidrojelinin katalitik aktivitesinin zamanla değişimi

$\text{TiO}_2@\text{Ag}(\text{anataz})\text{NP}$ içeren hidrojel 4-NP degradasyonu üzerindeki fotokatalitik etkisi UV-Vis spektroskopisi ile takip edilmiştir (Şekil 5.23). Başlangıç spektrumunda (0 dk) 4-NP'ün yaklaşık 400 nm dalga boyunda güçlü karakteristik absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir. Fotokatalitik reaksiyon süresince alınan spektrumlarda, bu absorpsiyon pikinin yoğunluğunun zamanla sistematik olarak azaldığı ve 90 dakika sonunda neredeyse tamamen kaybolduğu tespit edilmiştir. Bu spektral değişim, 4-NP konsantrasyonunun düştüğünü ve degradasyon prosesinin oldukça etkili bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. $\text{TiO}_2@\text{Ag}(\text{anataz})\text{NP}$ içeren hidrojel, saf TiO_2 'ye kıyasla gelişmiş fotokatalitik performans sergilemiştir. Anataz fazının yüksek fotokatalitik aktivitesi ile gümüş nanopartiküllerinin plazmonik etkisinin sinerjik kombinasyonu, katalitik verimliliği önemli ölçüde artırmıştır. 90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen sonuçlar, $\text{TiO}_2@\text{Ag}(\text{anataz})\text{NP}$ içeren hidrojel 4-NP'ün neredeyse tamamen degradasyonunu sağladığını ortaya koymuştur. Reaksiyon öncesi ve sonrası çekilen fotoğraflarda görülen belirgin renk değişimi, sarımsı renkli çözeltinin şeffaf hale gelmesi, UV-Vis spektroskopi verilerini destekleyen görsel kanıt sunmaktadır.

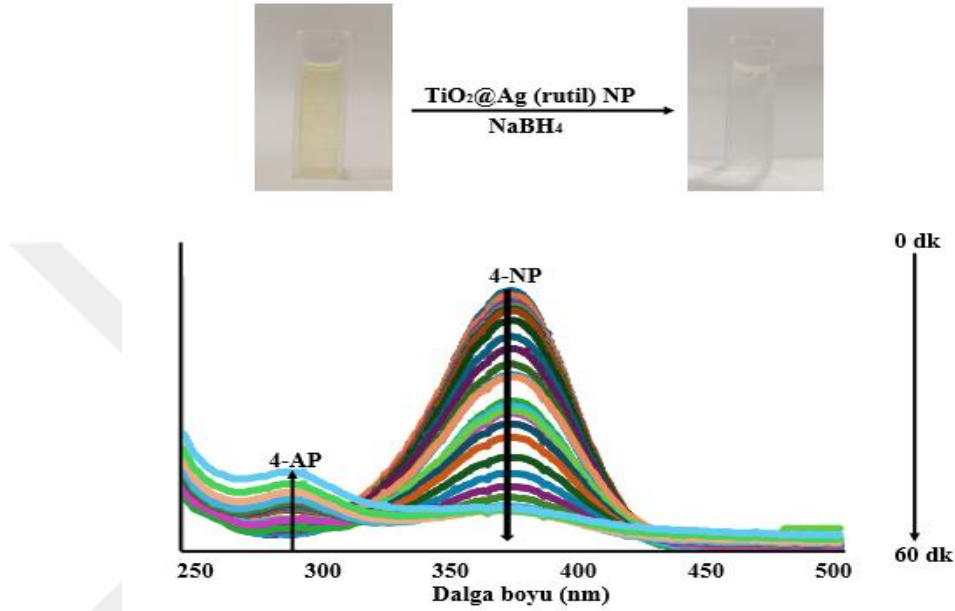


Şekil 5.23. $\text{TiO}_2(\text{anatase})@\text{Ag}$ NP içeren hidrojelin katalitik aktivitesinin zamanla değişimi

$\text{TiO}_2@\text{Ag}$ (rutil) NP içeren hidrojelin 4-NP degradasyonu üzerindeki fotokatalitik etkisi UV-Vis spektroskopisi ile incelenmiştir (Şekil 5.24). Başlangıç spektrumunda (0 dk) 4-NP'ün yaklaşık 400 nm dalga boyunda tipik absorpsiyon maksimumu gözlemlenmiştir. Fotokatalitik reaksiyon süresince alınan spektrumlarda, bu karakteristik pikin yoğunluğunun zamanla kademeli olarak azaldığı ve 60 dakika sonunda önemli ölçüde düştüğü tespit edilmiştir. Bu spektral değişim, 4-NP konsantrasyonunun azaldığını ve degradasyon prosesinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Rutil fazının fotokatalitik özellikleri ile gümüş nanopartiküllerinin plazmonik etkisinin kombinasyonu, etkili bir katalitik sistem oluşturmuştur. Hidrojel matrisinin varlığı, nanopartiküllerin homojen dağılımını sağlarken aynı zamanda reaktanların difüzyonunu kontrol ederek katalitik prosesi optimize etmiştir. Gümüş nanopartiküllerinin elektron yakalayıcı özelliği, TiO_2 'de oluşan elektron-delik çiftlerinin ayrılmasını destekleyerek rekombinasyonu azaltmış ve reaktif oksijen türlerinin oluşumunu artırmıştır. Hidrojel yapısı, nanopartiküllerin agregasyonunu önleyerek aktif yüzey alanını korumuş ve katalitik aktiviteyi sürdürülebilir kılmıştır. 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen sonuçlar, $\text{TiO}_2(\text{rutil})@\text{Ag}$ nanopartikül-hidrojel kompozitinin 4-NP'ün degradasyonunda etkili olduğunu ortaya koymuştur. Reaksiyon öncesi ve

sonrası alınan fotoğraflarda görülen renk değişimi, sarımsı renkli çözeltinin daha açık renge dönüşmesi, UV-Vis spektroskopisi verilerini destekleyen görsel kanıt sunmaktadır.



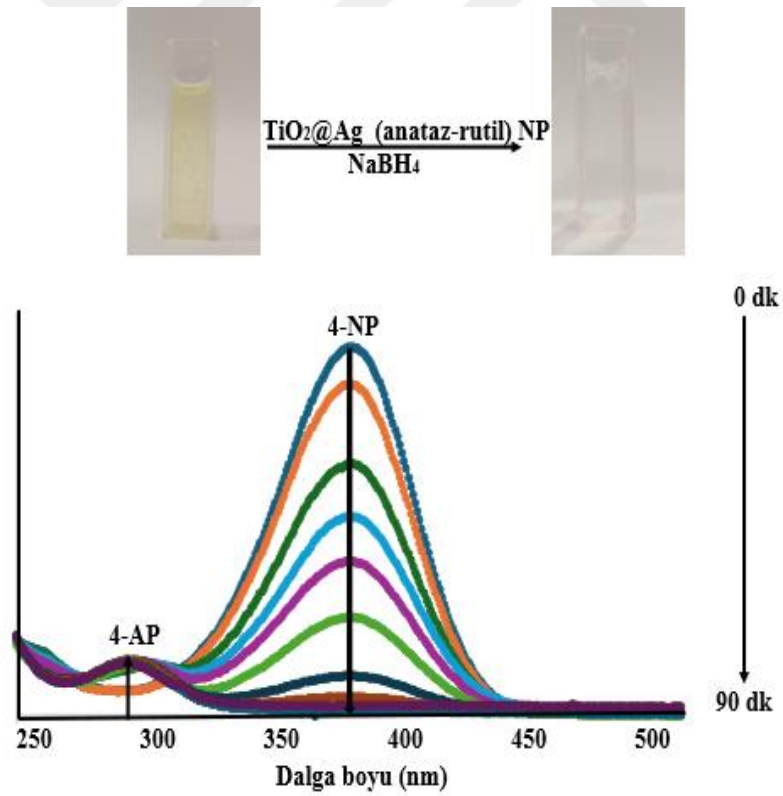
Şekil 5.24. $\text{TiO}_2(\text{rutil})@\text{Ag}$ NP içeren hidrojelin katalitik aktivitesinin zamanla değişimi

$\text{TiO}_2@\text{Ag}(\text{anataz-rutil})$ nanopartikül içeren hidrojelin 4-NP'ün degradasyonu üzerindeki fotokatalitik etkisi UV-Vis spektroskopisi ile karakterize edilmiştir (Şekil 5.25). Başlangıç spektrumunda (0 dk) 4-NP'ün yaklaşık 400 nm dalga boyunda güçlü karakteristik absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir. Fotokatalitik reaksiyon süresince alınan spektrumlarda, bu absorpsiyon pikinin yoğunluğunun zamanla sistematik ve hızlı bir şekilde azaldığı ve 90 dakika sonunda neredeyse tamamen kaybolduğu tespit edilmiştir. Bu spektral değişim, 4-NP konsantrasyonunun düştüğünü ve degradasyon prosesinin son derece etkili bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

$\text{TiO}_2(\text{anataz-rutil})@\text{Ag}$ nanopartikül-hidrojel kompozit sistemi, üstün fotokatalitik performans sergilemiştir. Anataz ve rutil fazlarının birlikte bulunması, heteroeklem etkisi yaratarak elektron-delik çiftlerinin ayrılmasını optimize etmiştir. Bu faz kombinasyonu, anataz fazının yüksek yüzey alanı ve fotokatalitik aktivitesi ile rutil fazının stabilite avantajlarını bir araya getirmiştir. Gümüş nanopartiküllerinin plazmonik etkisi, hem anataz hem de rutil fazları için

elektron yakalayıcı görevi görerek rekombinasyonu azaltmış ve reaktif oksijen türlerinin ($\cdot\text{OH}$, O_2^-) oluşumunu önemli ölçüde artırmıştır. Hidrojel matrisinin varlığı, nanopartiküllerin homojen dağılımını sağlarken agregasyonu önlemiş ve katalitik aktiviteyi sürdürülebilir kılmıştır.

90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen sonuçlar, $\text{TiO}_2(\text{anataz-rutil})@\text{Ag}$ NP içeren hidrojin 4-NP'ün neredeyse tamamen degradasyonunu sağladığını ortaya koymuştur. Reaksiyon öncesi ve sonrası çekilen fotoğraflarda görülen renk değişimi, sarımsı renkli çözeltinin tamamen şeffaf hale gelmesi, UV-Vs spektroskopi verilerini destekleyen çarpıcı görsel kanıt sunmaktadır. Bu bulgular, Ag ile modifiye edilmiş anataz-rutil faz karışımı TiO_2 nanopartiküllerinin hidrojel matris içerisinde immobilize edilmesinin, organik kirleticilerin fotokatalitik degradasyonunda son derece etkili bir yaklaşım olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.25. $\text{TiO}_2(\text{anataz-rutil})@\text{Ag}$ NP içeren hidrojin katalitik aktivitesinin zamanla değişimi

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, betainleme reaksiyonu kullanılarak 2-(*N*-dimetilamino)etil metakrilat (DMA) monomerinden β DMA monomeri başarıyla sentezlenmiştir. β DMA monomerinin sentezlendiği ^1H NMR spektroskopisi ile doğrulanmıştır. Elde edilen β DMA monomeri kullanılarak polimerik hidrojel yapıları geliştirilmiş ve bu hidrojellerin $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ nanopartikülleri ile hibrit kompozitleri hazırlanmıştır.

TiO_2 nanopartiküllerinin üç farklı kristal formu $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ (anataz, rutil ve anataz-rutil karışık faz) nanopartikülleri başarıyla sentezlenmiş ve bu nanopartiküller kullanılarak hidrojeller dekore edilmiştir. FTIR, TGA, GPC, ^1H NMR, SEM, SEM-EDX ve zeta potansiyel analizleri ile malzemelerin yapısal, termal ve morfolojik özellikleri detaylı şekilde karakterize edilmiştir.

β DMA monomeri temel alınarak dört farklı hidrojel sistemi geliştirilmiştir. Bunlar; β DMA hidrojel, β DMA- TiO_2 (anataz)@Ag kompozit hidrojel, β DMA- TiO_2 (rutil)@Ag kompozit hidrojel, β DMA- TiO_2 (anataz-rutil)@Ag kompozit hidrojellidir.

Sentezlenen hidrojeller ve $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ (anataz, rutil, anataz-rutil) nanopartikülleri TGA, FTIR ve SEM analizleriyle karakterize edilmiştir. Sentezlenen hidrojel örneklerinin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla termogravimetrik analiz (TGA), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri gerçekleştirilmiştir. Ek olarak $\text{TiO}_2@\text{Ag}$ (anataz, rutil, anataz-rutil) nanopartiküllerinin zeta potansiyeli analizi de yapılmıştır.

Üç farklı pH değerine (3, 7 ve 10) sahip sulu çözeltide gerçekleştirilen şişme çalışmalarında, hidrojellerin şişme yüzdeleri; β DMA > β DMA- TiO_2 (anataz)@Ag > β DMA- TiO_2 (anataz-rutil)@Ag > β DMA- TiO_2 (rutil)@Ag şeklinde sıralanmıştır. Bu sonuç, nanopartikül ilavesinin hidrojellerin şişme kapasitesini azalttığını ve TiO_2 'nin kristal fazının şişme davranışı üzerinde etkili olduğunu göstermiştir.

4-NP'ün 4-AP'e indirgenmesi reaksiyonu model katalitik reaksiyon olarak kullanılmıştır. Katalitik aktivite çalışmalarından elde edilen sonuçlarda en yüksek katalitik aktivite β DMA-TiO₂(rutil)@Ag hibrit hidrojel en kısa sürede 4-NP'ü 4-AP'e dönüştürdüğü belli olmuştur. β DMA-TiO₂(anataz-rutil)@Ag hibrit hidrojel orta seviyede katalitik performans göstermiştir. En düşük aktivite β DMA-TiO₂(anataz)@Ag hibrit hidrojel en uzun sürede reaksiyonu tamamlamıştır. Kontrol grubu olarak da nanopartikülsüz β DMA hidrojel kullanılmıştır ve katalitik aktivite göstermemiştir. Bu sonuçlar, TiO₂@Ag NP'nin kristal yapısının katalitik performans üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu ve rutil fazının bu uygulamada üstün performans sergilediğini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, TiO₂@Ag NP'lerin ve bu nanopartikülleri içeren kompozit hidrojellerin organik kirleticilerin degradasyonunda son derece etkili olduğunu ve çevresel remediasyon uygulamaları ile endüstriyel atık su arıtım prosesleri için büyük potansiyel taşıdığını kanıtlamaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abutalib, M. M., & Rajeh, A. J. P. T. (2021). Enhanced structural, electrical, mechanical properties and antibacterial activity of Cs/PEO doped mixed nanoparticles (Ag/TiO₂) for food packaging applications. *Polymer Testing*, 93, 107013.
- Ahmed, E. M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6(2), 105-121.
- Angkaew, S., & Limsuwan, P. (2012). Preparation of silver-titanium dioxide core-shell (Ag@TiO₂) nanoparticles: Effect of Ti-Ag mole ratio. *Procedia Engineering*, 32, 649-655. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1322>
- Bao, Z., Xian, C., Yuan, Q., Liu, G., & Wu, J. (2019). Natural polymer-based hydrogels with enhanced mechanical performances: preparation, structure, and property. *Advanced Healthcare Materials*, 8(17), 1900670. <https://doi.org/10.1002/adhm.201900670>
- Bütün, V. (2003). Selective betainization of 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate residues in tertiary amine methacrylate diblock copolymers and their aqueous solution properties. *Polymer*, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.09.027> 44(24), 7321-7334.
- Cano, T., Na, H., Sun, J. Y., & Kim, H. Y. (2023). Swelling kinetics of constrained hydrogel spheres. *Soft Matter*, 19(45), 8820-8831.
- Cardoso, J., & Manero, O. (1991). Thermal and dilute-solution properties of zwitterionic copolymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 29(6), 639-647.
- Craver, C., & Carraher, C. (Eds.). (2000). *Applied polymer science: 21st century*. Elsevier.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Dhanalekshmi, K., Meena, K., & Ramesh, I. (2013). Synthesis and characterization of Ag@TiO₂ core-shell nanoparticles and study of its antibacterial activity. *Int J.Nanotechnol*,
- Ebewele, R. O. (2000). *Polymer science and technology*. CRC press.
- Environmental Science: Nano, 10(6), 1689-1703. <https://doi.org/10.1039/D3EN00098B> Parrino, F., & Palmisano, L. (Eds.). (2020). Titanium dioxide (TiO₂) and its applications. elsevier.
- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), e1700782.
- Gowariker, V. R., Viswanathan, N. V., & Sreedhar, J. (1986). *Polymer science*. New Age International. Modification of polymer nanocomposites and significance of ionic liquid for supercapacitor application
- Haino, T. (2013). Molecular-recognition-directed formation of supramolecular polymers. *Polymer journal*, 45(4), 363-383.
- Hajizadeh, H., Peighambardoust, S. J., Peighambardoust, S. H., & Peressini, D. (2020). Physical, mechanical, and antibacterial characteristics of bio-nanocomposite films loaded with Ag-modified SiO₂ and TiO₂ nanoparticles. *Journal of food science*, 85(4), 1193-1202.
- Hoang Linh Bui Yin-Lin Chen Ying-Chieh Chuang Kai Ou Yao-Chou Tsai* Chun-Jen , Huang* (2023). Betainization of Polydopamine/Polyethylenimine Coating for Universal Zwitterionization September 7, 2023.
- Kim, Y. H., & Kang, Y. S. (2004). Synthesis and characterization of Ag nanoparticle, Ag-TiO₂ nanoparticle and Ag-TiO₂-chitosan complex and their application to antibiosis and deodorization. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 820, O8-16

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Kong, X., Zhu, H., Chen, C., Huang, G., & Chen, Q. (2017). Insights into the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol on catalysts. *Chemical Physics Letters*, 684, 148-152.
- Kosmulski, M. (2002). The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase. *Advances in colloid and interface science*, 99(3), 255-264. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00080-5](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00080-5)
- Lin, D., Yang, Y., Wang, J., Yan, W., Wu, Z., Chen, H., ... & Tu, Z. (2020). Preparation and characterization of TiO₂-Ag loaded fish gelatin-chitosan antibacterial composite film for food packaging. *International journal of biological macromolecules*, 154, 123-133.
- Lowe AB, Billingham NC, Armes SP. *Chem Commun* 1996;1555–6.
- Luo, S., Zhang, P., & Gao, D. (2020). Preparation and properties of antimicrobial poly(butylene adipate-co-terephthalate)/TiO₂ nanocomposites films. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 59(4), 248-261.
- Mavani, K., & Shah, M. (2013). Synthesis of silver nanoparticles by using sodium borohydride as a reducing agent. *Int. J. Eng. Res. Technol*, 2(3), 1-5.
- Mohan, Y. M., Premkumar, T., Lee, K., & Geckeler, K. E. (2006). Fabrication of silver nanoparticles in hydrogel networks. *Macromolecular Rapid Communications*, 27(16), 1346-1354.
- Soto, V. M., & Galin, J. C. (1984). Poly (sulphopropylbetaines): 1. Synthesis and characterization. *Polymer*, 25(1), 121-128.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Park, J. T., Koh, J. H., Seo, J. A., Cho, Y. S., & Kim, J. H. (2011). Synthesis and characterization of TiO₂/Ag/polymer ternary nanoparticles via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Applied surface science*, 257(20), 8301-8306. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.063>
- Plastic Pollution Coalition. (2023). Annual Report on Global Plastic Production and Waste Management.
- Rai, M., Ingle, A. P., Birla, S., Yadav, A., & Santos, C. A. D. (2016). Strategic role of selected noble metal nanoparticles in medicine. *Critical Reviews in Microbiology*, 42(5), 696-719.
- Ramadhani, D. A. K., Sholeha, N., Khusna, N. N. A., Diantoro, M., Afandi, A. N., Osman, Z., & Pujiarti, H. (2024). Ag-doped TiO₂ as photoanode for high performance dye sensitized solar cells. *Materials Science for Energy Technologies*, 7, 274-281. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2024.02.002>
- Ravindra, S., Reddy, N. N., Vimala, K., Monika, K., ... & Raju, K. M. (2010). Hydrogel–silver nanoparticle composites: A new generation of antimicrobials. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(2), 1199-1207.
- Ribarsky, M. W. (1997). Titanium dioxide (TiO₂)(rutile). In *Handbook of optical constants of solids* (pp. 795-804). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0125444156.50042-X>
- Schlenoff, J. B. (2014). Zwitteration: coating surfaces with zwitterionic functionality to reduce nonspecific adsorption. *Langmuir*, 30(32), 9625-9636.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Shao, Q., & Jiang, S. (2015). Molecular understanding and design of zwitterionic materials. *Advanced Materials*, 27(1), 15-26. <https://doi.org/10.1002/adma.201404059>
- Strambeanu, N., Demetrovici, L., Dragos, D., & Lungu, M. (2014). Nanoparticles: Definition, classification and general physical properties. In *Nanoparticles' Promises and Risks: Characterization, Manipulation, and Potential Hazards to Humanity and the Environment* (pp. 3-8). Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-11728-7_1
- Tamayo, L., Palza, H., Bejarano, J., & Zapata, P. A. (2019). Polymer composites with metal nanoparticles: synthesis, properties, and applications. In *Polymer composites with functionalized nanoparticles* (pp. 249-286). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B9780-12-814064-2.00008-1>
- Tan, H. L., Teow, S. Y., & Pushpamalar, J. (2019). Application of metal nanoparticle– hydrogel composites in tissue regeneration. *Bioengineering*, 6(1), 17.
- Vamvakaki M, Billingham NC, Armes SP. *Polymer* 1998;39(11): 2331–7.
- Varaprasad, K., Mohan, Y. M., Ravindra, S., Reddy, N. N., Vimala, K., Monika, K., ... & Raju, K. M. (2010). Hydrogel–silver nanoparticle composites: A new generation of antimicrobials. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(2), 1199-1207. <https://doi.org/10.1002/app.31249>
- Wang, J., Zhang, C., Yang, Y., Fan, A., Chi, R., Shi, J., & Zhang, X. (2019). Poly (vinylalcohol)(PVA) hydrogel incorporated with Ag/TiO₂ for rapid sterilization by photoinspired radical oxygen species and promotion of wound healing. *Applied Surface Science*, 494, 708-720. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.224>

KAYNAKLAR DİZİNİ

World Packaging Organisation (WPO). (2024). Market Statistics and Future Outlook Report.

Yang, T., Adhikari, L., Paulose, T., Bleher, R., & Duncan, T. V. (2023). Titanium dioxide and table sugar enhance the leaching of silver out of nanosilver packaging.

Zare, Y., & Shabani, I. (2016). Polymer/metal nanocomposites for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 60, 195-203.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.11.023>