

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOTO-“CLICK” TEPKİMESİYLE HAZIRLANAN GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL  
İÇEREN TERMOSET POLİMERLERİN ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Elif ÖZ**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**OCAK 2016**



**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOTO-“CLICK” TEPKİMESİYLE HAZIRLANAN GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL  
İÇEREN TERMOSET POLİMERLERİN ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Elif ÖZ  
(135101006)**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN**

**OCAK 2016**



YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 135101006 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Elif ÖZ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**FOTO-“CLICK” TEPKİMESİYLE HAZIRLANAN GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL İÇEREN TERMOSET POLİMERLERİN ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN**   
Yalova Üniversitesi .....

**Jüri Üyeleri :** **Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN**   
Yalova Üniversitesi .....

**Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ESEN**   
Yalova Üniversitesi .....

**Doç. Dr. Binnur AYDOĞAN TEMEL**   
Bezmialem Vakıf Üniversitesi .....

**Teslim Tarihi :** **18.12.2015**

**Savunma Tarihi :** **19.01.2016**



*Aileme,*





## ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Ana Bilim Dalında gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle çalıştığım konunun her aşamasında beni bilgilendiren ve yaptığım çalışmanın bu seviyeye gelmesinde büyük emeği olan tez hocam sayın Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN'e teşekkür ederim.

Ayrıca jüri üyelerim Sayın Doç. Dr. Binnur AYDOĞAN TEMEL ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Hüseyin Esen hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her daim sevgi ve desteklerini benden esirgemeyen, rahat bir çalışma ortamı sağlamak için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan ve yardımlarını hiçbir durumda esirgemeyen sevgili annem, babam Güler ÖZ ve Kemal ÖZ ve abim Halil Serkan ÖZ'e bu anlayışlı ve sabırlı tutumlarından dolayı onlara sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans dönemimdeki zaman süresince benimle beraber görev alan takım arkadaşlarım İrem ARSLAN ve Serhat ORAN'a her türlü yardım ve desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Bu çalışma 2015/YL/054 nolu Yalova Üniversitesi BAP projeleri tarafından desteklenmiştir.

Aralık 2015

Elif ÖZ  
(Kimya Mühendisi)



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY .....	xix
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Tezin Amacı .....	2
<b>2. TEORİK BİLGİ .....</b>	<b>3</b>
2.1 Antibakteriyel Etki .....	3
2.2 Gümüş Nanopartiküller .....	6
2.2.1 Gümüş nanopartiküllerin sentez yöntemleri .....	8
2.2.2 Sol-jel metodu .....	9
2.2.3 Ters misel/mikro emülsiyon metodu.....	10
2.2.4 Poliol metodu .....	11
2.2.5 Gümüş nanopartiküllerin kullanım alanları .....	12
2.3 Termoset Polimerler .....	13
2.3.1 Epoksi reçineleri .....	15
2.3.2 Üre formaldehit .....	18
2.3.3 Melamin formaldehit.....	19
2.3.4 Fenol formaldehit.....	20
2.3.5 Doymamış poliestерler .....	22
2.4 Bakır(I) Katalizörlü Azid-Alkin Siklokatalizasyon (CuAAC) Tepkimesi.....	24
2.4.1 Fotokimyasal CuAAC “Click” kimyası .....	26
2.4.2 CuAAC “Click” kimyasının kullanıldığı yerler .....	28
<b>3. DENEYSEL KISIM.....</b>	<b>31</b>
3.1 Malzemeler.....	31
3.2 Cihazlar .....	31
3.3 Üç Kollu Alkin Sentezi (Tri-Alkin) .....	32
3.4 Üç Kollu Azit Sentezi (Tri-Azit).....	32
3.5 Foto-“Click” Tepkimesiyle Termoset Polimerlerin Sentezi .....	33
3.6 Çözünürlük Testleri.....	33
3.7 Antibakteriyel Testler.....	33
<b>4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>34</b>
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>42</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>44</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>50</b>



## KISALTMALAR

<b>Ag</b>	: Gümüş
<b>AgI</b>	: Gümüş iyodür
<b>AgNO<sub>3</sub></b>	: Gümüş nitrat
<b>AgSD</b>	: Gümüş sülfadiazin
<b>AOT</b>	: Bis(2-etilheksil) sülfonsüksinat sodyum tuzu
<b>CuAAC</b>	: Bakır (I) katalizörlü azit-alkin dipolar siklokatılma tepkimesi
<b>CuBr<sub>2</sub></b>	: Bakır (II) bromür
<b>DMF</b>	: Dimetilformamid
<b>DMPA</b>	: 2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenon
<b>FT-IR</b>	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	: Hidrojen nükleer manyetik rezonans
<b>KOH</b>	: Potasyum Hidroksit
<b>MİK</b>	: Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu
<b>PMDETA</b>	: <i>N,N,N',N'',N'''</i> - pentametildietilentriamin
<b>PVP</b>	: Polivinilpirolidon
<b>TEM</b>	: Geçirimli Elektron Mikroskopu
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik Analiz
<b>THF</b>	: Tetrahidrofuran
<b>TTE</b>	: Trimetilolpropan triglisidil eter



## ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Bazı antibakteriyel maddelerin kullanım alanları .....	3
Çizelge 2.2 : Bazı antiseptik ve dezenfektanların MİK (Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu) değerleri .....	4
Çizelge 2.3 : Bazı antibakteriyel malzemelerin kullanım alanları.....	5
Çizelge 2.4 : Termoset reçineler ve hazırlanmasında kullanılan yöntemler.....	14
Çizelge 4.1 : Çözünürlük test sonuçları.....	40





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : Sol-jel teknolojisi ve ürünleri .....	10
Şekil 2.2 : Ters misel metodunun şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.3 : Polirol metodunun şematik gösterimi .....	12
Şekil 2.4 : Bakır(I) katalizörlü azid-alkin dipolar siklo katılmas tepkimesinin mekanizması.....	25
Şekil 2.5 : Click kimyası için bakır(I)'ın eşzamanlıüretilmesi.....	26
Şekil 2.6 : Polistiren-b-poly( $\epsilon$ - kaprolakton) kopolimerinin görünür bölge ışığı ile başlatılmış CuAAC “Click” tepkimesiyle sentezi.....	28
Şekil 2.7 : PCL/kil nanokompozitlerinin CuAAC click kimyasıyla eldesi .....	29
Şekil 4.1 : Tri-alkin ve tri-azit moleküllerinin sentez şemaları .....	35
Şekil 4.2 : Tri-alkin molekülünün FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 4.3 : Üç kollu alkin molekülünün (Tri-Alkin) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	36
Şekil 4.4 : Azit fonksiyonlu trimetilolpropan triglisidil eter ve trimetilolpropan triglisidil eterin FT-IR spektrumları.....	37
Şekil 4.5 : Azit fonksiyonlu TTE-N <sub>3</sub> 'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	38
Şekil 4.6 : Foto-“Click” kimyası tepkimesiyle gümüş nanopartikül içeren termoset polimerlerin sentezi.....	38
Şekil 4.7 : Foto-“Click” kimyası tepkimesiyle termoset polimer sentezinin FT-IR spektroskopisiyle takibi .....	39
Şekil 4.8 : Termoset polimerin TGA termogramı .....	40
Şekil 4.9 : Farklı oranlarda AgNO <sub>3</sub> içeren termoset polimerlere ait antibakteriyel test sonuçları (Hücre yoğunluğu: 10 <sup>5</sup> CFU mL <sup>-1</sup> ).....	41



# FOTO-“CLICK” TEPKİMESİYLE HAZIRLANAN GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL İÇEREN TERMOSET POLİMERLERİN ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARI

## ÖZET

Termoset polimerler üç ya da daha çok fonksiyonel gruplara sahip monomerlerin polimerizasyonu sonucu elde edilen yüksek miktarda kovalent çapraz bağ içeren polimerlerdir. Bu çapraz bağların yarattığı molekül ağı erimez ve çözünmez özelliklere sahiptir. Bu malzemeler boyutsal bir kararlılığa sahiptir ve darbe dirençleri yüksektir. Termoset polimerleri oluşturmak için ısı ve/veya basınçla ihtiyaç duyulabildiği gibi tamamen ısı ya da basınç işlemleri gerektirmeyen yöntemler de mevcuttur. Fotopolimerizasyon, fotoaktif moleküllerin aydınlatılmasıyla oluşan reaktif türlerin vasıtasıyla gerçekleşen çevreye duyarlı bir polimerizasyon tekniğidir. Termal polimerizasyona göre fotopolimerizasyon tekniğinin, oda sıcaklığında yüksek hızda tepkime gerçekleştirilebilme, daha az enerji tüketilmesi ve çözücüsüz formülasyonların hazırlanabilmesi gibi birçok üstün özellikleri vardır. Tepkimeye girecek formülasyondaki monomer ve diğer kimyasalları düzenleyerek tepkime sonrasındaki sertlik, renk, çözünürlük, geçirgenlik, yapışkanlık, elektriksel iletkenlik gibi malzemenin performansına etki eden özellikler kolaylıkla ayarlanabilmektedir.

Gümüş antibakteriyel özelliği sayesinde bakteri ve mantar oluşumunu önleyen ve varsa öldüren bir metaldir. Hijyen gerektiren uygulama alanlarında antibakteriyel özellik sağlamasından dolayı nano-seviyede gümüş veya gümüş tuzu içeren nanokompozit malzemelerin kullanımı son yıllarda gittikçe artmaktadır. Bu noktadan hareketle, fotokimyasal yöntemlerle başlatılmış “Click” tepkimesi kullanımıyla gümüş nanopartikülleri içeren termoset malzemeler hazırlanmıştır. Bu yöntemde birbirleriyle yarışan iki farklı fotokimyasal indirgenme tepkimesi rol oynamaktadır. UV ışığıyla uyarılan fotobaşlatıcının parçalanmasıyla oluşan radikaller bakır(II)'yi bakır(I)'e indirgerken hem de  $Ag(I)NO_3$ 'ü metalik gümüşe ( $Ag(0)$ ) indirgemektedir. Üç ya da dört fonksiyonlu azit-alkin molekülleri üretilen bakır(I) iyonlarıyla katalizlenerek başarılı bir şekilde çapraz-bağlı yapılara dönüştürülmüştür. Diğer taraftan indirgenme tepkimeleri moleküler boyutta gerçekleştiği için elde edilen gümüş partikülleri de nanometre boyutundadır. Bu tepkimeler sonucunda gümüş nanopartiküller içeren çapraz-bağ oranı oldukça yüksek termoset polimerler başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Elde edilen malzemelerin yapıları FT-IR spektroskopisiyle aydınlatılmıştır. Termal özellikleri incelendiğinde gümüş nanopartikülleri içeren polimerlerin içermeyen polimerlere göre daha kararlı oldukları gözlemlenmiştir. Antibakteriyel aktiviteleri incelendiğinde gümüş nanopartiküller içeren malzemeler gram-pozitif (*Staphylococcus Aureus*) ve gram-negatif (*Escherichia Coli*) bakterilerine karşı yüksek etkinlik göstermişlerdir.

**Anahtar kelimeler:** antibakteriyel malzemeler, bakır(I) katalizörlü azit-alkin siklokatalizasyonu, gümüş nanopartikül, nanokompozit, termoset



# **INDUSTRIAL APPLICATIONS OF SILVER NANOPARTICLE CONTAINING THERMOSET POLYMERS PREPARED BY PHOTO-CuAAC CLICK REACTION**

## **SUMMARY**

Thermosets are polymers that do not soften under heat and pressure and cannot be remolded or recycled or dissolved completely in any solvents. These three-dimensional cross-linked materials display long term stability, no creeping and a lot of other outstanding properties. The thermoset polymers can be obtained by two stages: (i) monomers are partially polymerized into linear chains and (ii) cross-linking is completed through the addition of chemicals, heat, and/or electromagnetic radiation. Because of their desirable properties, thermoset polymers form the basis of many important advanced materials, such as computer chip packaging (insulation), protective coatings, adhesives and aerospace composites, based on their great strength, high-temperature stability, good processability, and good chemical resistance. However, thermoset materials may have several limitations in terms of their final properties, notably their brittleness and lack of durability. Therefore, thermoset polymers should be reinforced by using various nanofillers to obtain corresponding nanocomposites with outstanding properties. Generally, the thermoset polymers are shaped by applying heat and pressure.

Photopolymerization is an environmentally friendly process that transforms a monomer into a polymer initiated by the reactive species upon irradiation of photoactive species. The advantages of photopolymerization over thermal polymerization are their high reaction rates even at room temperature, consumption of small amount of energy and preparation of solvent-free systems. Moreover, photopolymerization provides the materials with desired properties; by regulating the monomer and other chemicals in the formulation, one can adjust the after-reaction properties like hardness, color, solubility, transparency, adhesion and electrical conductivity. Thus, nanocomposites with desired properties can efficiently be prepared by photopolymerization.

Nanotechnology research gives the chance to change structure of materials in molecular scale. The many functional molecules can be combined in a single product. By increasing surface area to volume ratio of substance, whereas at the nano-scale level, alters the mechanical, thermal and catalytic properties of materials. These differences enable us to product many nanomaterials which directly affect our daily life such as, more transparent glass, more lighter and durable cars, cleaner clothes and paint with long life-time. Especially, the use of polymer nanocomposites has begun to increase in recent years with the decrease of materials costs and solution of technical difficulties which used in nanocomposite production. There are three main nanostructured additives in nanocomposite production such as, clays which are one dimension in the nano-scale, nanowires and nanotubes which are two dimensions in the nano-scale and silica, metal particles and quantum dots which are three dimensions in the nano-scale.

Silver has germicidal effects and kills many bacteria and microorganisms effectively without harm to human body. Its nanocomposites with polymer matrices have received much attention due to their wide application fields such as catalysts, wound dressings, optical information storage and electrochromic devices. Silver nanoparticles are usually prepared in the presence of a stabilizing agent in order to avoid their aggregation, which could lead to the loss of the unique activities associated with the nanoscale. Generally, polyelectrolyte solutions are used as stabilizing agents to control the formation and the long-term stability of nanoparticles. There are two different methods for the preparation of polymer networks containing silver nanoparticles with controlled size. In the first method, polymer matrix is firstly synthesized and then formerly prepared silver nanoparticles are incorporated into the polymeric material. In the second approach, previously formed cross-linked polymer is swollen with a solution of silver salts and reducing agent, and then reduction takes place within the polymer. However, this method involves some difficulties, such as diffusion of nanoparticles, solubility of polymer matrices and need for large quantity of solvent. Although polymer networks containing silver nanoparticles have elegant features, the homogeneous dispersion of the nanoparticles is not easy using a simple process because of their high surface free energy, which may cause agglomeration. Therefore, preparation of such complex material with desired properties (i.e., silver nanoparticles with convenient size) is an important issue.

In this thesis, the use of photoinduced copper catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) for the preparation of thermoset polymers containing silver nanoparticles has been reported. For this purpose, the tri-alkyne and tri-azide molecules are independently prepared by etherification of 1,1,1-tris[4-(2-propynyloxy)phenyl]ethane with propargyl bromide and ring-opening reactions of trimethylolpropane triglycidyl ether with sodium azide. Photoinduced CuAAC click reaction of these molecules performed in the presence of Cu(II)Br<sub>2</sub>/N,N,N',N'',N'''-pentamethyldiethylenetriamine/2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone as catalyst by applying UV irradiation in short-time. The successful thermoset formations from multifunctional azides and alkynes via photoinduced CuAAC reactions have been clearly confirmed by the FT-IR spectroscopy and thermogravimetric analyses. Moreover, these polymers have good antibacterial effect against Gram-positive (*Staphylococcus Aureus*) and Gram-negative (*Escherichia Coli*) bacteria. All kind of bacteria were killed and inhibition zones were formed due to the antibacterial effect of the silver in the surrounding of the samples. On the other hand, no inhibition zone was detected for the thermoset without silver nanoparticles.

**Keywords:** antibacterial materials, copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition, click chemistry, nanocomposite, silver nanoparticle, thermoset,

## 1. GİRİŞ

Günümüzde antibakteriyel malzemelerin birçok uygulama alanları bulunmaktadır. Mikroorganizmaların yok edilmesi ve yayılmasının önlenmesi gereken medikal aletler, diş dolguları, gıda sektörü gibi birçok farklı alanlarda yoğun olarak ihtiyaç duyulmaktadır. Özellikle gümüş, çinko, bakır, civa, titanyum gibi ağır metal iyonlar yüksek antibakteriyel aktiviteye sahiptirler. Bu iyonlar bakteri enzimlerini etkisiz hale getirerek bakterilerin enzim reaksiyonlarını gerçekleştirmesini engeller ve yaşam ömürlerini kısaltırlar. Gümüş iyonları hem zehirsiz hem de yüksek derecede antibakteriyel aktivite göstermesinden dolayı en çok tercih edilen antibakteriyel maddedir. Gümüşün etkin antibakteriyel özelliği uzun zamandır bilinmektedir.

Malzemenin yapısını moleküler seviyede değiştirerek pek çok istenen özelliği malzemeye kazandırdığı için nanoteknolojinin önemi her geçen gün artmaktadır. Malzeme biliminin önemli bir sınıfı olan kompozitleri nanometre seviyesinde hazırlamak oldukça etkili bir yöntemdir. Nanokompozitler sayesinde çok daha düşük takviyelendirici miktarlarıyla bile daha üstün fiziksel özellikler gösteren malzemelere ulaşmak mümkündür. Polimer nanokompozitlerin endüstride bir çok farklı alanda kullanımı mümkündür. Bu sektörlerin arasında taşımacılık, inşaat, elektronik ve tüketim ürünleri gibi uygulama alanları yer almaktadır. Son zamanlarda polimer nanokompozitlerinin hazırlanması, farklı dolguların kullanılması ve çeşitli uygulama alanlarında denenmesi üzerine bir çok çalışma gerçekleştirilmektedir.

Nanoboyutlu takviyelendiricinin boyutu, matris ile etkileşimi ve matris içerisinde dağılması, nanokompozitin mikroyapısını doğrudan etkilemektedir. Nano boyutuna inildiğinde artan yüzey alanı/hacim oranı maddeyi çok daha aktif yaparak çevredeki diğer atom ve moleküllerle farklı etkileşimlerine neden olur. Bu farklılıklar, daha saydam camlar, daha hafif, daha dayanıklı arabalar, daha temiz giysiler, daha uzun ömürlü boyalar gibi güncel yaşamımızı doğrudan etkileyen birçok nanomalzemelerin üretilmesine olanak sağlar. Özellikle nanokompozitlerde kullanılan malzemelerin fiyatlarının düşmesiyle ve kompozitlerin hazırlanmasındaki teknik zorlukların çözülmesiyle birlikte polimer nanokompozitlerinin kullanımı son yıllarda artmaya

başlamıştır. Nanokompozit üretiminde kullanılan katkı maddeleri nanoseviyedeki boyutlarına göre üç ana kategoriye ayrılmaktadır. Bunlar tek nanoboyutlu killer, iki nanoboyutlu karbon nanotüpler ve nanoteller, ve son olarak da üç nanoboyutlu silika, metal partiküller ve kuantum taneciklerdir.

Her biri kendi alanında önemli malzeme olan, nanoboyutlu metal ve metal oksitlerin polimerlerle birleştirilmesi sonucu ortaya çıkan nanokompozit malzemeler güncel yaşamımızda yeni yer bulmaya başlamıştır. Boyutları nano seviyesine indirgenmiş gümüş ile günlük hayatta kullandığımız gümüşten eşit miktarda kullanıldığında nanogümüşün antibakteriyel aktivitesidiğerinden 100.000 kat daha fazladır. Diğer taraftan antibiyotiklerle yapılan uygulamalara göre, bakteri ve virüsler zamanla antibiyotiklere karşı savunma mekanizmalarını geliştirmekte ve bu sebeple antibiyotikler etkisiz hale gelmektedir. Bunun aksine, bakteri ve virüslerin nanometre seviyesindeki gümüşlere karşı herhangi bir savunma sistemi geliştirme olanakları bulunmamaktadır. Bakteri, virüs ve mikroplar nanoseviyedeki gümüş parçacıklarına temas eder etmez hücrel yapıları bozularak ölmektedirler.

## **1.1 Tezin Amacı**

Gümüş metali günümüzde yanık örtüleri, burun ve göz damlaları, yüzey kaplamaları, medical cihazlar, boyalar gibi çeşitli uygulama alanlarına sahiptir. Mikroorganizmaların büyümesini engellemek için bitki ve hayvansal özler, arsenik, civa ve kalay gibi maddeler kullanılsa bile bunların çoğunun toksik etkileri bulunmaktadır. Gümüş zehirsiz olmasından dolayı antibakteriyel malzemelerin hazırlanmasında en çok tercih edilen maddedir. Gümüşün polimer matrisiyle birleştirilerek kullanımı üzerine son yıllarda önemli çalışmalar bulunmaktadır. Özellikle nanoboyutlu gümüş metali içeren polimer nanokompozitler daha yüksek antibakteriyel aktivite göstermelerinden dolayı çok çalışmaya konu olmuştur. Bu tezin amacı fotokimyasal yöntemlerle termoset polimer sentezi ve nanogümüşün eş zamanlı üretimi sonucunda antibakteriyel malzeme eldesidir. Sonuç ürünün yapısı FT-IR spektroskopisiyle, termal özellikleri termogravimetrik analiz yöntemiyle ve antibakteriyel özellikleri Staphylococcus Aureus ve Escherichia Coli bakterileriyle incelenmiştir.



## 2. TEORİK BİLGİ

### 2.1 Antibakteriyel Etki

Gözle görülemeyecek kadar küçük boyuttaki canlılara mikroorganizma denir. Halk arasında mikrop denilen bu canlıların hepsi de hastalık yapıcı değildir ve bunların yaklaşık %99'u çevreye yararlı canlılardır. Bakteri bir mikroorganizmadır ve mikrobiyoloji biliminde bakteri denilince ilk akla gelen hücresinde zarlı bir organel bulunmamasıdır.

**Çizelge 2.1 : Bazı antibakteriyel maddelerin kullanım alanları**

Kimyasallar	Antiseptikler	Uygulamaları
Klor	Klor gazı Sodyum hipoklorit	Su arıtımı Deri antisepsisi
İyot	Kloraminler Tentürdiyot İyodoforlar	Ekipman spreyleme, Gıda işleme Deri antisepsisi Ekipman spreyleme, Gıda işleme, Preperatif hazırlama
Fenoller	Krezoller Bisfenoller Hegzaklorofen Hekzilrezorsinol	Genel koruyucular Sabun ile deri antisepsisi
Civa	Civa klorür	Deri antisepsisi
Bakır	Merthiolate	Dezenfektanlar
Gümüş	Metaphen Bakır sülfat Gümüş nitrat	Yüzme havuzlarında algisit municipal su rezervleri Deri antisepsisi
Alkol	%70 etil alkol	Deri antisepsisi, Dezenfektanlar
Formaldehit	Formaldehit gazı	Aşı üretimi, Gaz sterilizan
Etilen oksit	Formalin Etilen oksit gazı	Plastiklerin, aletlerin, ekipmanların, ısıya duyarlı eşyaların sterilizasyonu
Glutaraldehit	Glutaraldehit	Cerrahi malzemelerin sterilizasyonu
Hidrojen peroksit	Hidrojen peroksit	Yara tedavisi
Trifenil-metan boyalar	Malaşit yeşili	Yaralar
Akridin boyalar	Kristal viyole Proflavin	Deri enfeksiyonu
Asitler	Benzoik asit Salisilik asit Undesilnikasit Laktik ve propiyonik asit	Deri enfeksiyonu Gıda koruyucuları

Bu yapılarda hücrenin diğer elemanları gibi hücre çekirdeği de hücrenin içinde yayılmış bir halde bulunur. Mikroorganizmaların yaşamlarına olumsuz yönde etki eden, faaliyetlerini engelleyen moleküllere antimikrobiyal madde adı verilir.[1] Bu etki bakteriler ile ilgili olursa antimikrobiyal etki olarak adlandırılır. Yaygın olarak kullanılan bazı antibakteriyel maddeler ve kullanım alanları yukarıdaki çizelge 2.1’de verilmiştir.[2]

Klor gazı su arıtımı, tentürdiyot deri antiseptisi, fenoller koruyucu, ağır metaller dezenfektan, deriantiseptisi, alkoller dezenfektan, formaldehit aşı üretimi eşyaların ısıya duyarlı sterilizasyonu, glutaraldehit cerrahi malzemelerin sterilizasyonu, hidrojen peroksit yara tedavisi gibi alanlarda kullanılır.[1, 3] Bazı antiseptik ve dezenfektanların gram pozitif ve gram negatif bakteriler için MİK (Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu) değerleri aşağıdaki çizelge 2.2. de verilmiştir.[4]

**Çizelge 2.2 :** Bazı antiseptik ve dezenfektanların MİK (Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu) değerleri

<b>Antibakteriyel Maddeler</b>	<b>MİK (µg/ml)</b>	
	<b>S.aureus</b>	<b>E.coli</b>
Benzalkonyum klorür	0.5	50
Benzetonyum klorür	0.5	32
Setrimid	4	16
Fenol	2000	2000
o-Fenilfenol	100	500
Propamidin izosiyanat	2	64
Dibromopropamidin	1	4
Triklosan	0.1	5

Yukarıdaki çizelge 2.2’de fenolün bakterilere en büyük etkiyi, triklosanın ise en az etkiyi gösterdiği gözlemlenmiştir.[5] Bazı antibakteriyel maddelerin endüstriyel kullanım alanları çizelge 2.3’te verilmiştir.

**Çizelge 2.3 : Bazı antibakteriyel malzemelerin kullanım alanları**

<b>Endüstri</b>	<b>Kimyasallar</b>	<b>Uygulamaları</b>
Kağıt	Ağır metaller, fenoller, metilizotiyozolinon	Üretim sırasında mikrobiyal gelişimin önlenmesi
Deri	Ağır metaller, fenoller	Son ürünlerdeki mikrobiyal gelişimin önlenmesi
Plastik	Katyonik Deterjanlar	Plastiklerin sulu dispersiyonunda bakteri gelişiminin önlenmesi Tent eve çadır gibi çevre şartlarına maruz kalan dokumaların mikrobiyel bozunmalarının önlenmesi
Tekstil	Ağır metaller, fenoller	Tahta yapıların bozunmasının önlenmesi
Tahta	Metal tuzları, fenoller	Sıvı çelik emülsiyonlarında bakteri gelişiminin önlenmesi
Metal	Katyonik Deterjanlar	Petrol ve petrol ürünlerinin üretimi ve depolanması sırasında bakteri gelişiminin önlenmesi
Petrol	Civa bileşikleri, fenoller, Katyonik Deterjanlar, metilizotiyozolinon	Soğutma kulelerinde bakteri gelişiminin önlenmesi(örneğin Legionella)
Havalandırma Sistemi	Klor, fenoller, metilizotiyozolinon	Kondensatörlerde soğutma kulelerinde
Elektrik	Klor	Nükleer reaktördeki radyasyon dirençli bakteri gelişiminin önlenmesi
Nükleer	Klor	

Antibakteriyel maddeler kağıt endüstrisinde mikrobiyal gelişimin önlenmesi, deri sanayinde son ürünlerdeki mikrobiyal gelişimin önlenmesi, plastik sanayinde bakteri gelişiminin önlenmesi tekstil sanayinde dokumaların mikrobiyel gelişiminin önlenmesi, tahta endüstrisinde tahtaların yapılarının bozunmasının önlenmesi, metal sanayinde sıvı çelik emülsiyonlarında bakteri gelişiminin önlenmesi ve bunun gibi birçok sektörde kullanım alanları mevcuttur.[6]

## 2.2 Gümüş Nanopartiküller

Periyodik tabloda gümüş, simgesi Ag olan, beyaz ve parlak bir metalik elementtir. Atom numarası 47, atom ağırlığı 107,87 gramdır. Ergime noktası 967,93 °C, kaynama noktası 2212°C ve özgül ağırlığı da 10,5 g/cm<sup>3</sup>'tür. Çoğu bileşiklerinde +1 değerlidir. Ag sembolü latince de argentum kelimesinden gelir.[7]Gümüşün yanık ve yara tedavisinde ve çeşitli bakteriyel enfeksiyonları iyileştirmedeki etkisi çok eski zamanlardan beri bilinmektedir. Çeşitli antibiyotiklerin ortaya çıkmasıyla birlikte gümüş bileşiklerinin kullanımı önemli ölçüde azalmıştır.[8] İçinde bulunduğumuz yüzyılda nanoteknoloji, metalleri nano boyuta indirgeyerek, fiziksel, kimyasal ve optik özelliklerini değiştirmedeki kabiliyetine bağlı olarak büyük bir hızla gelişmektedir. Metalik gümüş, gümüş nanopartikülleri formunda potansiyel bir antibakteriyel madde olarak geri dönüş yapmıştır. Gümüş nanopartiküllerin, antibiyotiklere direnç gösteren bazı patojenik bakterilere karşı kullanımı da önemlidir. Bu nedenle gümüş nanopartiküller, gümüş içerikli giysilerden nanolosyon ve nanojel gibi gümüş kaplamalı medikal cihazlara kadar değişik medikal uygulamalara sahiptir.

Bazı patojenik bakterilerin sebep olduğu bulaşıcı hastalıkların ve antibiyotiklere karşı direnç gösteren bazı bakteri türlerinin ortaya çıkmasıyla birlikte, bazı araştırmacılar ve ilaç şirketleri yeni antibakteriyel madde araştırmalarına başlamışlardır. Nano ölçekli maddeler, geniş yüzey alanına ve eşsiz kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olmalarından dolayı yeni nesil antibakteriyel maddeler olarak ortaya çıkmışlardır.[9] Nanoteknoloji, nano ölçek seviyesinde yeni malzemelerin üretilmesi amacıyla bilim ve teknoloji alanındaki uygulamalarıyla hızla gelişen bir alan olarak ortaya çıkmıştır. "Nano" kelimesi metrenin milyarda birini ya da 10<sup>-9</sup> mertebesini belirtmek için kullanılır. Metal iyonlarının mikroorganizmalara karşı gösterdikleri direnç sıralaması Ag > Hg > Cu > Cd > Cr > Pb > Co > Au > Zn > Fe > Mn > Mo > Sn şeklindedir. Gümüşmetalinin diğer metallere göre daha fazla kullanılmasının sebepleri aşağıda sıralanmıştır.

- 1) Bakterilere karşı en dirençli metal olması
- 2) Vücuda karşı zararlı etkilerinin bulunmaması
- 3) Çoğu malzemeye göre daha ucuz olması ve kolay üretilmesi

Gümüş nitrat gümüş iyonlarını en hızlı şekilde serbest bırakmasından dolayı medikal ürünlerde en çok kullanılan gümüş bileşimidir. Gümüş iyonlarının mikroorganizmalardaki etki mekanizması henüz net olarak bilinmese de onların enzim ve proteinlerindeki tiyol (sülfidril, -SH) gruplarıyla yakın ilişkisine bağlıdır. Örneğin gümüş iyonları *Pseudomonas aeruginosa* bakterisinin bölünmesini engelleyerek hücre zarı ve içeriğini bozar. Bu etkiyi gümüş iyonlarının mikroorganizmadaki tiyol gruplarına bağlanma sonucu olduğu bilinmektedir. Ayrıca mantar gruplarına da bağlanarak benzer etkiyi göstermektedir. Gümüş, mikroorganizmalardan potasyum (K<sup>+</sup>) iyonlarının salınımına neden olur; sitoplazma ve sitoplazma membranındaki pek çok enzim gümüş etkisinin hedefleri arasındadır. Ayrıca gümüş iyonlarınükleik asitlerle de etkileşerek mikroorganizmalara zarar vermektedir.[10]

**Metalik gümüş:** Gümüşün antibakteriyel özelliği gümüş miktarına ve ortama salınan gümüş iyonlarının hızına bağlıdır. Metalik formda gümüş inerttir. Ancak derideki nemle ve yaradaki sıvı ile reaksiyona girerek iyonize hale geçer. İyonlaşan gümüş oldukça reaktiftir ve dokudaki proteinlere bağlanarak bakteri hücre duvarında yapısal değişiklikler meydana getirir. Gümüş ayrıca bakteri DNA ve RNA"sına bağlanarak bakteri replikasyonunu denatürasyon ile önler.

**Gümüş sülfadiazin:** AgSD gümüş ve sulfadiazine kombinasyonudur. %1 suda çözünür krem halinde kullanılır. Geniş spektrumlu antibiyotiktir. Özellikle yanık yaralarının tedavisinde kullanılır. Yara ile etkileşime girerek, yarada gümüş rezervi olarak gümüş iyonları yayma işlevi görür. Bütün sülf grubu ilaçlar gümüş ile kombine edilerek test edilmiş ve gümüş sülfadiazinin en etkili olduğu görülmüştür.

**Gümüş zeolit:** Gümüş zeolit, kristal aluminosilikat ile toprak alkali metallerin kompleks yapması sonrasında iyon değiştirme yöntemiyle kısmi olarak gümüş iyonları ile yer değiştirmesi ile oluşur. Japonya'da seramikler, ürünlerine antibakteriyel özellik kazandırmak amacıyla gümüş zeolit kaplanarak üretilir. Yiyeceklerin korunmasında, medikal ürünlerin dezenfeksiyonu için ve malzemelerin dekontaminasyonunda bu tür seramikler kullanılmaktadır.

Gümüşün, yanık ve yara tedavisinde ve çeşitli bakteriyel enfeksiyonları iyileştirmedeki etkisi eski zamanlardan beri bilinmektedir. 16. Yüzyıldan itibaren ise gümüş ile çeşitli hastalıkların tedavisinde başarılı sonuçlar elde edilmiştir. 19.

Yüzyılda ise, gümüşün bu özelliği klinik olarak tespit edilmiştir. Gümüşün, antibakteriyel madde olarak çok önemli iki avantajı bulunmaktadır: Birincisi çok geniş spektrumu olan bir antibiyotik olması; ikincisi ise, gümüşe bakteri direncinin neredeyse hiç bulunmamasıdır. Gümüşün antibakteriyel etkiyi, tiyol gruplarıyla reaksiyona girip onları etkisiz hale getirerek veya bakteri DNA'sıyla etkileşip bakteri çoğalmasını engelleyerek sağladığı düşünülmektedir. Ancak, gümüş-bakteri etkileşiminin detaylı mekanizmasına dair bilgiler yetersizdir.

E.coli bakterilerinin faaliyetlerine gümüşün etkisi üzerine yapılan bir çalışmada, gümüş iyonlarının, bakterinin içerisine nüfuz ettiği, daha sonra bakteri ribozomuyla etkileşime girdiği ve böylece ATP üretimi için gerekli proteinlerin sentezini engelleyerek bakterinin yaşam faaliyetlerini durdurduğu görülmüştür. Antibakteriyel özelliklerinden dolayı, gümüşün, gümüş nitrat formunda dezenfektan olarak kullanılması bilinen bir yöntemdir. Bunun yanında, gümüş, bahsedilen özelliklerinden dolayı çok farklı ürünlerin içeriğinde tercih edilmektedir.

Gümüş içeren antibakteriyel maddelerin renksiz, kimyasal olarak dayanıklı ve gümüş iyonlarının salınımını uzun bir süre boyunca yavaş bir şekilde gerçekleştirebilmesi gerekmektedir.

### **2.2.1 Gümüş nanopartiküllerin sentez yöntemleri**

Gümüş nanopartiküllerin antibakteriyel etkiyi sağlamasında partiküllerin boyut ve şekli önemlidir. Kontrol edilebilir şekil, boyut ve boyut dağılımına sahip nanopartiküllerin sentezlenmesine ilişkin bir çok girişimde bulunulmuştur. Kimyasal indirgeme yöntemi, poliol yöntemi ve radyolitik proses olmak üzere pek çok sentez yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntemler içerisinde en çok çalışılan yöntem kimyasal indirgeme yöntemidir. Yüksek verim, düşük maliyet ve agregasyona uğramadan yüksek verim gibi avantajlara sahip olan bu yöntem, sulu ortamda gümüş nitrat tuzunun indirgeyici bir madde ve stabilizer varlığında indirgenmeyi kapsar. Gümüş nitrat derişimi, gümüş nitrat/indirgeyici madde molar oranı ve stabilizer derişimi agregasyona, şekle ve tane boyutuna etki eden parametrelerdendir.[11]

Tarihte, gümüş, farklı yöntemlerle cevherlerinden ayrılarak elde edilmiştir. Bilinen en eski yöntemlerden birisi de kurşunla karıştırma yöntemidir. Gümüşün cevherleri veya saf olmayan gümüş ürünleri bu yöntemde kurşun veya kurşun filizleriyle bir fırında eritilerek kurşun-gümüş karışımı elde edilir. Sonrasında da kolay bir şekilde

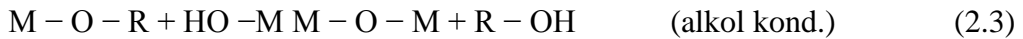
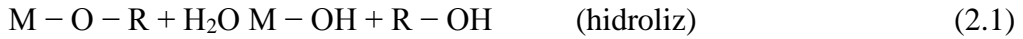
saf gümüş elde etmek mümkün olur. Bir başka yöntem ise, amalgam metodudur. Bu yöntemde de gümüş cevherleri çamur haline getirilerek, tuz ve civa ile muamele edilerek elementel seviyede gümüş elde edilir.

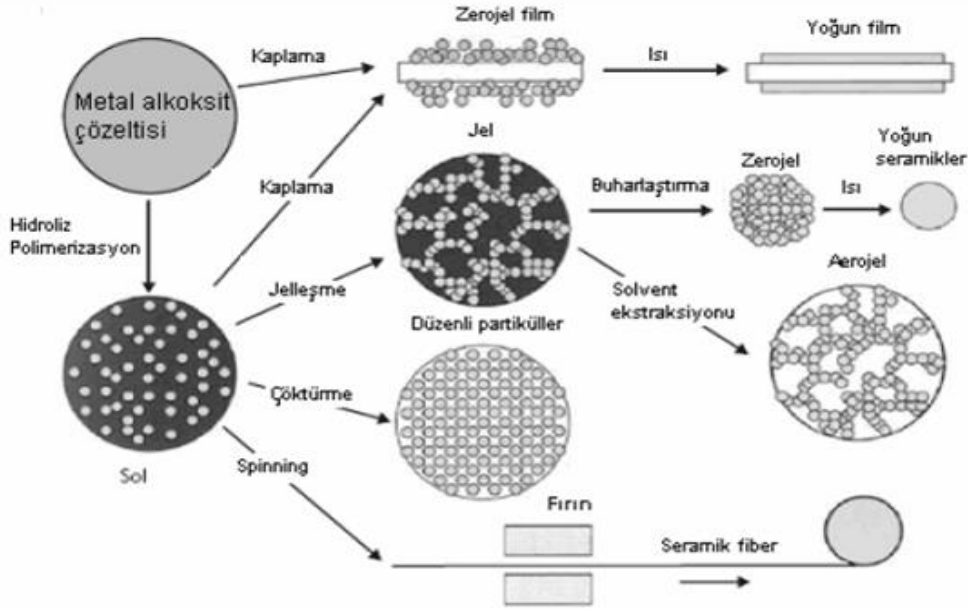
### 2.2.2 Sol-jel metodu

İnorganik nano yapılı materyallerin üretimi için kullanılan sol-jel metodu tamamen kimyasal bir yöntemdir. Bu metod düşük sıcaklıklarda, çoğu kez oda sıcaklığında seramik imalatında oldukça uygun imkanlar sunmaktadır. Daha sonra bu yöntem, monolitik seramik ve camdan, saf tozlara, seramik mikrofiberlere, ince filmlere, aşırı gözenekli aerogel materyallere ve mikro gözenekli inorganik membranlar kadar geniş çeşitlilikte materyallerin üretimine adapte edilmiştir. Sol-jel teknolojisinde elde edilen ürünler ve uygulamaları Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Sol-jel prosesi; ya katı demetler ya da inorganik başlangıç maddesi ve stabilizör gibi kimyasal reaktifler içeren çözeltiden (sol), çözücüyle dolu katı iskelet içeren çift fazlı materyallerin (jel) oluşumuna dayanmaktadır.[12]

Sol-jel yöntemi Şekil 2.1’de görüldüğü gibi, seramik materyallerin endüstriyel işlenmesi esnasında filmlerin, fiberlerin ve tüplerin oluşumunda kullanılmaktadır. Sol-jel materyallerin fazla miktarda farklı formları ve uygulamaları olsa bile, ince film çöktürmede de sıkça kullanılan bir metottur.[13, 14]

Sol-jel prosesin kimyası, büyük oranda alkoksit çözeltileri üzerine kurulmuştur. Alkoksitler, titanyum, silika, çinko, alumina ve diğer metal oksitler için geleneksel organometalik başlangıç maddeleridir. Sol-jel reaksiyonu, su-alkol karışım çözeltisi içindeki alkoksitin hidrolizi ile başlar ve bunu polikondenzasyon reaksiyonu takip eder.[15, 16]





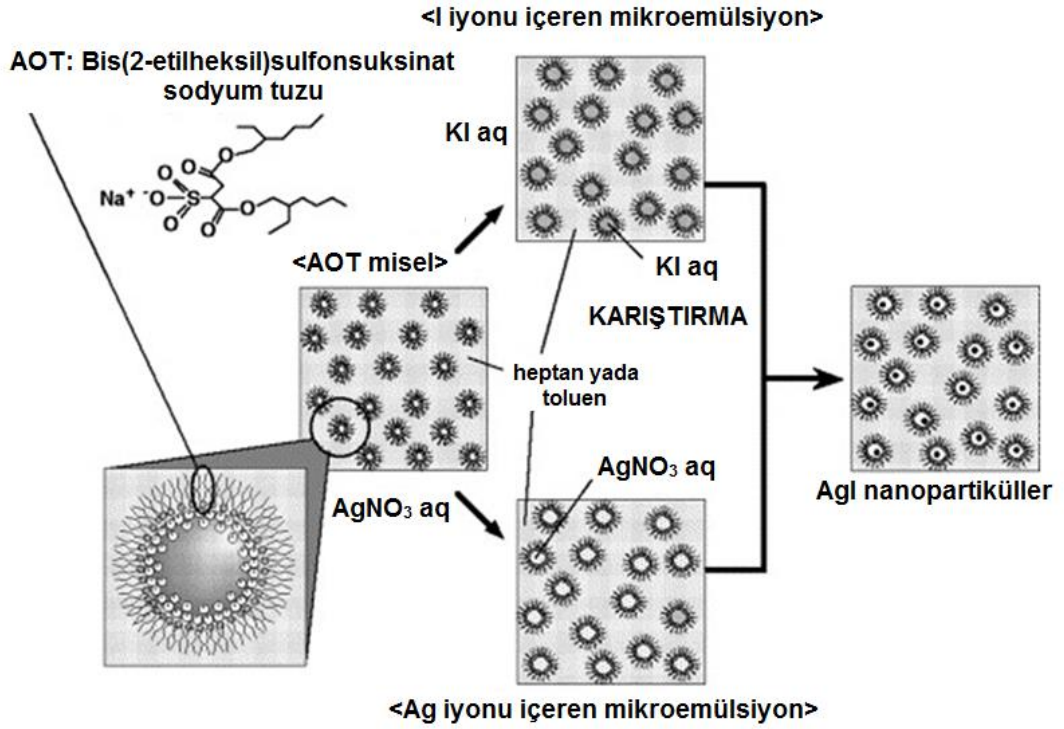
Şekil 2.1 : Sol-jel teknolojisi ve ürünleri

### 2.2.3 Ters misel/mikro emülsiyon metodu

Ters miseller yüzey aktif maddeler tarafından kararlılığı sağlanan yağ içindeki su damlacıklarıdır. Ters misellerin brownian hareketleri vardır ve çarpışmaları sonucu damlacıklar birleşir ve suyun içindekilerin yer değiştirmesiyle dimerler oluşur. Daha sonra dimerler ters miselleri meydana getirmek için dissosiyasyon olurlar. Ters misellerin nano reaktör olarak kullanımına damla boyutunun kontrolü ve yer değiştirme prosesi olarak sağlamaktadır.[17] Her biri bir reaktanı içeren iki misel çözeltisi hazırlanıp bu çözeltiler karıştırılarak kimyasal bir reaksiyon meydana getirilir ve nano materyaller üretilir. Suyun yüzey aktif madde derişimine oranı ile belirlenen damla boyutu aynı zamanda parçacık boyutunu da kontrol eder. Metaller, yarı iletkenler ve oksitler gibi materyallerin eldesinde kullanılmaktadır.[18]

Çıkış maddeleri olan gümüş nitrat ( $\text{AgNO}_3$ ) ve potasyum iyodür ( $\text{KI}$ ) tuzlarını içeren iki emülsiyon karıştırılarak gümüş iyodür ( $\text{AgI}$ ) nanopartiküllerin hazırlandığı ters misel metodu Şekil 2.2’de gösterilmektedir. n-Heptan veya toluen, AOT,  $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ , ve  $\text{KI}(\text{aq})$  kullanılarak mikro emülsiyonlar hazırlanmıştır.[19] Daha sonra bunların karşılaştırılmasıyla oluşan dimerleşmeler sonucunda  $\text{AgI}$  nanopartikülleri üretilmiştir.[18, 20]

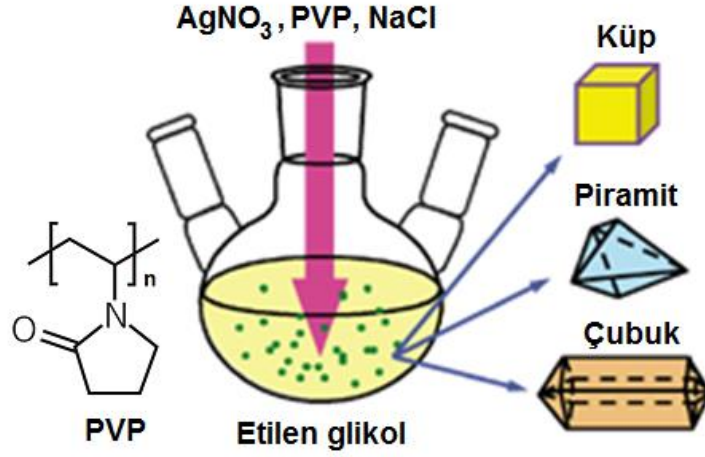




**Şekil 2.2 :** Ters misel metodunun şematik gösterimi

#### 2.2.4 Poliöl metodu

Nano boyuttaki metal partiküllerin sentezinde alkollerle indirgeme ve poliöl prosesi, iyi bilinen ve yararlı kimyasal yöntemlerdendir. Sterikstabilizör olarak hidrofilik polimerler (jelatin, polivinilpirolidon (PVP), polivinil alkol, poliakrilik asit, polimetilvinil eter, v.s.) kullanılması etkilidir. Buna ek olarak, çözücü olmayan sıvılar (aseton ve THF) ile çalışıldığı zaman kolayca çökmesinden, kararlı polimere gömülü yapıda demetleri izole etmeye ve saklamaya izin verdiği için polimer stabilizörler kullanılabilir.[21, 22] Bunun sonucunda ele geçen katı kompozit çeşitli polar sıvılarda çözünebilir hidrofilik bir maddedir. Polar yapıya sahip olduğundan ve düşük molekül ağırlığından ötürü alkoller PVP için uygun çözücülerdir. Öte yandan alkoller her tür -tiyol molekülünü çözebilir.[23, 24] Tiyol (-SH) gruplarının altın yüzeylere çok güçlü afinitesi olması nedeniyle PVP'ye gömülü altın demetleri mükemmel bir başlangıç maddesi olmaktadır.[25]



Şekil 2.3 : Poliol metodunun şematik gösterimi

### 2.2.5 Gümüş nanopartiküllerin kullanım alanları

Nanopartiküllerin ve nano yapıda malzemelerin tasarlanması ve geliştirilmesi, optik, elektronik ve biyomedikal uygulamalar için yeni bir çağ açmıştır. Gümüş, altın ve bakır gibi nano boyutta metal partiküllerin mikroorganizmalar için oldukça toksik olduğu tüm dünya çapında yaygın olarak bilinmektedir. E.coli bakterileri başta olmak üzere 16 bakteri çeşidi üzerinde biyosid etki göstermektedir. Oldukça geniş yüzey alanına sahip olan nanopartiküllerin, bu özelliklerinden dolayı bakteri ve mantarlarla etkileşimi ve bakteri ve mantarlar üzerindeki öldürücü etkisi önemli ölçüde artar. Gümüş nanopartiküller mikrobiyal DNA'lara bağlanarak bakteri replikasyonunu önler ve bakterinin metabolik enzimlerindeki tiyol gruplarıyla reaksiyona girip onları etkisiz hale getirerek inaktivasyonu sağlar. Bu sebeple AgNP'ler; yanık kapama, iskelet, cilt donörü gibi sağlık bakım ürünlerinde, su arıtma sistemlerinde ve medikal cihazlarda çok geniş uygulama alanlarına sahiptir. Son zamanlarda ise HIV-I virüsü ile boyuta bağlı etkileşime girdiği açıklanmıştır. Çok amaçlı sistemlerin bakteri ve virüslere karşı ortama toksik biyosidler yaymaksızın üstün nitelikte antibakteriyel etki göstermesi gerekmektedir.[26-28]

Plastik malzemelerde bulunan çatlaklar, mikro pürüzler veya yüzeyde bulunan besin lekeleri; bakteri, mantar (küf, maya) ve virüs gibi mikro organizmalar için hayatta kalmalarına imkan verecek koşulları sağlayıp, bu mikro organizmaların artarak koloniler oluşturmaya başlamasına olanak sağlarlar. Polimer yüzeyindeki mikrobiyal çoğalma; koku, renk değişimi, biyofilm oluşumu, çapraz kontaminasyon (kirlilik) ve sonunda mekanik özelliklerin bozulması veya ürünün servis ömrünün azalmasına

neden olabilir. Çocuklar için de günlük malzemelerin (bilgisayar klavyesi, oyuncaklar vb.) hijyenik olması son derece önemlidir. Antibakteriyel etki oluşturmak için plastik malzemelere gümüş iyonu ürünleri kullanılarak üretim sırasında metal gümüş iyonu ilave edilmektedir. Bu uygulama; mutfak folyolar, masa örtüleri, telefonlar, kalem, otobüs koltukları ve barlar, pencere ve kapı kolları, diş fırçaları, oyuncak, vb pek çok üründe kullanılabilir.[29]

Ayrıca gümüş iyonu içeren boya ve tekstil ürünleri de son yıllarda antibakteriyel ürünler olarak tüketicinin hizmetine sunulmuştur. Nanoteknolojik gümüş iyonu esaslı boyalar uygulandığı yüzeylere bakteri ve mikroplara karşı uzun süre kalıcı olarak direnç kazandırır. Son zamanlarda nanoteknolojik gümüş iyonu esaslı tekstil ürünleri de tercih edilmeye başlanmıştır. Nanoteknolojik düzeydeki gümüş iyonları uygulandığı yüzeylere bakteriye mikroplara karşı direnç ve bu sayede koku giderici özellik kazandırır. Defalarca yıkansa bile antibakteriyel özelliğinde değişme görülmez.[30]

Gümüş iyonları literatürde bilinen tüm bakterisit ve mikrop çeşitleri üzerine en geniş oranda etkili antibakteriyel maddedir. Bu bakteri ve mikroplara karşı üstün etkilerinin olmasıyla beraber insan vücuduna zararlı herhangi bir etkisi yoktur. Gümüş iyonları bu sebepten dolayı yapay insan uzuvları için yüzey kaplama malzemesi olarak tercih edilirler.[31]

Nanoteknoloji esaslı gümüş iyonlarını, kozmetik ve deterjan sektöründe de görmek mümkündür. Gümüş iyonu içeren cilt ürünleri hem cilt yüzeyinde antibakteriyel bir yüzey oluşturmakta hem de cildi tazelemektedir.[32]

### **2.3 Termoset Polimerler**

Kritik bir sıcaklığın üzerinde kalıcı olarak sertleşen ve tekrar ısıtıldığında yumuşamayan polimerler termoset polimerlerdir. Bu polimerler termoset adını, ısı işlem altında kalıplandıkları (polimerize oldukları) için (*termo*) ve verilen şekil bir daha bozulamayacağı için (*set*), almışlardır.[33]

Termoset reçinesi çapraz-bağlayıcı (*crosslinking-agent* ya da sertleştirici olarak bilinen *hardener*) içerir ve polimerleştirerek moleküller arasında sık kovalent çapraz bağlar oluşturulur. Çapraz bağların oluşturduğu molekül ağı (*network*) başta eriyebilen ve çözünebilen bir madde olan reçineyi, polimerizasyon sonunda erimeyen

ve çözünmeyen bir polimer haline getirir.[34] Boyutsal bir kararlılığa sahip olan bu maddelerin darbe dirençleri yüksektir. Termoset polimerlerin termoplastiklerden farkı, bir defa şekillendikten sonra bir daha eritilip yeniden kalıplanamamalarıdır. Termoplastikler ısıtıldıklarında eriyebilir/yumuşayabilir ve tekrar tekrar şekillendirilebilirler (tabii ki polimer bozunmaya başlayana kadar).[35]

**Çizelge 2.4 :** Termoset reçineler ve hazırlanmasında kullanılan yöntemler

<b>Termoset Reçineler</b>	<b>Kullanılan Yöntemler</b>
Fenolik Reçineler	Fenoller ile aldehitlerin tepkimesiyle oluşur.Formaldehit en çok kullanılan ve en aktif aldehittir.
Amino Reçineler	En önemli amino reçineleri, Üre ve Melaminin Formaldehidle yaptığı yoğunlaşma reaksiyonu sonucu oluşturulur.
Doymamış Polyester Reçineleri	Birçok polyester reaksiyonu olmasına rağmen termoset polyesterler düşük basınçta laminasyon reçineleri, polimerize olabilen polyesterler, ve stirenleşmiş polyesterler olarak bilinirler.Polyesterin asit ve glikol kısımları bir yerde karıştırılarak C-evresi termoset reçinesi haline getirilir. Başlatıcı reaktif kütleme aşamasını bitirmek için kimyasal daha sonradan eklenir. Organik peroksitler (ör. benzoil peroksit ve hidroperoksit gibi) başlatıcılara örnek olarak verilebilir. Ekzotermik bir reaksiyon olduğu için, yüksek miktardaki reçinelerde polimerizasyon sırasında ciddi anlamda ısınma meydana gelir.
Epoksi Reçineler	Epoksi reçineleri temelde polieterlerdir fakat başlangıç maddeleri sebebiyle ve içlerinde epoksi grubu taşıdıkları için bu isimle adlandırılırlar. Epoksi reçinesi genel olarak epiklorohiddin ile bisfenol-A'nın yoğunlaşma reaksiyonu sonucu elde edilir. Bisfenol-A yerine hidroksil grubu içeren başka kimyasallar da kullanılabilir (ör. Resorsinol, hidrokinon, glikol ve gliserol gibi). Fakat, epiklorohidrin, fiyatı ucuz olmasından dolayı yerini başka kimyasalaktırmaz. Epoksi reçineleri pekçok farklı kimyasal ile kürlenebilir: poliaminler, poliamidler, polisülfidler, üre- ve fenol-formaldehidler, asitler ya da asit-hidritler, sülfonyum tuzları bu kimyasallara örnek olarak gösterilebilir. Bu kimyasallar, ısı altında yoğunlaşma tepkimesi ile (mesela poliaminler); ya da UV altında katyonik polimerizasyon reaksiyonu ile (mesela sülfonyum tuzları) tepkimeye girer ve termoset polimer oluşturular.

Kimyasal reaksiyonun ilerleyişine göre termosetler genel olarak iki ana gruba ayrılır. Eski usul termosetler, bifonksiyonel monomerlerle ikiden fazla fonksiyonelliğe sahip monomerlerin reaksiyonu sonucu oluşurlar. Polimerizasyonun her aşamasında aynı şekilde reaksiyon görülür. Özel kimyasal yapıya sahip önpolimerlerin reaksiyona girmesiyle yeni nesil termosetler üretilir. Önpolimeri oluşturan reaksiyon ile önpolimeri termosetleştiren ikinci aşama reaksiyonu farklıdır. Yeni nesil termosetlerin reaksiyon aşamalarını, ve son ürünün kimyasal yapısını kontrol etmek daha basittir. Bu nedenle endüstrideki önemleri her geçen gün artmaktadır. Termosetler arasında epoksi reçineleri, doymamış poliesterler, alkid reçineleri, melamin formaldehit, fenol ve üre formaldehit reçineleri yer almaktadır.[36]

### **2.3.1 Epoksi reçineleri**

Aseton ve fenolden elde edilen bisfenol A ile propilen ve klordan elde edilen epiklorohidrinin reaksiyonundan elde edilen epoksi reçinesi, sertleştirilmemiş haliyle viskoz sıvı veya kırılğan katı halinde bulunan ve ısıtıldığında sıvı hale gelen bir polimerdir. Epoksi reçineleri, birden fazla epoksi grubu içeren termoset reçineleridir. Epoksi reçinelerinde bulunan epoksi grupları küring ajanları veya sertleştiricilerle çapraz bağlanma noktaları olarak hareket ederler. Çapraz bağlanma epoksi gruplarıyla olduğu gibi hidroksi gruplarıyla da gerçekleşmektedir.[37]

Epiklorohidrin (kloropropilen oksit) ve bisfenol A sulu alkali ortamda epoksi reçinesinin sentezinde kullanılırlar. Sodyum hidroksitin oluşturduğu sulu alkali ortamda, başlangıçta bir mol bisfenol A ya karşı iki mol epiklorohidrin reaksiyona sokulurken, daha sonra bisfenol A oranı artırılarak epoksi reçinesi elde edilir. Reaksiyona giren maddelerin birbirlerine olan oranlarına ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak ürünün molekül ağırlığı ve dallanma derecesi kontrol altında tutularak farklı özelliklerde epoksi reçinelerinin üretilmesi mümkün olmaktadır.

Epoksi reçinesinin özellikleri, epiklorohidrin-bisfenol zincirinin uzunluğuna bağlıdır. Zincir uzunluğu kısa ise düşük viskoziteli ve yarı kristal bir reçine, zincir uzunluğu fazla ise termoplastik katı bir polimer elde edilir. Zincir uzunluğu ayarlanarak fiziksel yapıda ve işleme şartlarına uygun reçine elde edilmektedir.[38]

Hidroksil grubu içeren başka bileşiklerde Bisfenol A yerine kullanılabilir. Bu bileşikler arasında fenol ve formaldehit ürünü olan Bisfenol F, epiklorohidrin ile reaksiyona girerek daha esnek ve yumuşama noktası daha düşük olan epoksi reçinesi

elde edilmesini sağlamaktadır. Alifatik polihidrik alkollerle düşük viskozitede olan ve yumuşama sıcaklığı düşük olan epoksi reçineleri elde edilmektedir. Reçinenin viskozitesini ayarlamak için bazı reaktif seyrelticilerini reçineye ilave etmek mümkündür.[39]

Kür olmamış sıvı haldeki epoksi reçineleri, epoksi içeriği, viskozitesi, rengi, hidroliz olabilen klor ve uçucu madde miktarıyla tanımlanmaktadır. Her iki durumda da epoksi miktarı reçinenin en önemli özelliği arasında yer almaktadır. Epoksi reçinelerini kullanılabilir hale getirmek için katı, sert ve pişmiş, termoset son ürün haline getirmek gerekir. Kullanılabilir plastik madde elde edebilmek için reçineye, sertleştirici, yumuşatıcı, seyreltici, dolgu ve takviye edici maddeler, pigment ve çözücü gibi maddelerinden sadece sertleştirici her formülasyonda bulunmaktadır. Katalizör yerine sertleştirici teriminin kullanılması sertleştiricinin elde edilen plastik maddenin bir parçası olmasındandır. Sertleştirici olarak primer ve sekonder aminler, poliamidler, asit anhidrit, karboksilik asit, üre formaldehit, melamin formaldehit ve fenolik reçineler kullanılabilir. Oda sıcaklığında dietiltriamin ve yüksek sıcaklıklarda ftalik anhidrit kür ajanı olarak kullanılabilir. Kimyasal reaksiyon sonucu elde edilen sert, geri dönüşü olmayan aşağıdaki fonksiyon ve özellikleri içeren reçine meydana gelmektedir.[39]

- Aynı veya farklı malzemeleri yapıştırma
- Aşınmaya karşı dayanıklılık
- İyi elektrik özellikleri
- Pişerek sertleşme esnasında yan ürünlerin oluşmaması
- Pişme sonucu büzülmenin az olması
- Yüksek sıcaklığa dayanma
- Alkali, asit, çözücülere, kimyasallara ve hava şartlarına dayanma
- Düşük sıcaklıklarda yük altında uzun süre kullanılma

Epoksi reçinesinin yapısında bulunan zincirleri düz zincir haline getirmek ve zincirleri çapraz bağlamak suretiyle çok kompleks yapıda bir reçine elde etmek, reçinenin pişirilmesiyle mümkün olmaktadır. Reçinenin sertleştirilmesi olarak da tanımlanan reaksiyon, sisteme katılan sertleştirici ve sıcaklığın etkisiyle

gerçekleşmektedir. Sertleştiricinin yanı sıra, reçine ile reaksiyona girmeyen seyretilicilerde reçinenin sertleşme hızını yavaşlatmaktadır. Reçineye elastomerlerin ilavesiyle, reçinenin yumuşaklığını, darbe direncini ve pigmentlerin maliyetini düşürme fonksiyonları yanı sıra, reçinenin büzülmesi azalmakta, ısı transfer özelliklerini ayarlamakta ve kimyasallara karşı direncini arttırmaktadır. Dolgu maddeleri, reçinenin sertliğini ve dayanıklılığını artırarak yüzeye istenen görünümü vermektedir.

Epoksi reçineleri, yukarıda belirtilen mükemmel özelliklerinden dolayı çok üstün malzemeler olarak bilinirler ve yüzey kaplama formülasyonlarında geniş çapta kullanılırlar. Aşınmaya karşı gösterdikleri üstün özelliklere paralel çeşitli koruyucu film kaplamaları olarak yumuşaklık ve tokluk da sağlarlar. Pişme sırasında çok az büzülen epoksi filmleri çok yapışkandırlar ve tatbik edildikleri yerlerden kolay sökülemezler. Epoksi reçineleri boya tutarlar. Epoksi reçinesiyle kaplanmış kaplar, meyve suyu, deterjan ve alkali temizleyicilerine karşı dayanıklıdır. Epoksi reçineleri, kimya endüstrisinde, basınçlı ve atmosferik kapların kaplanması, kimyasal korozif sıvıların geçtiği boruların ve doğal gaz hatlarının boyanmasında kullanılmaktadır. Korozyonu önleyen epoksi reçinesi ekipman içerisindeki sıvı ve gazların toz ve pastan korunmasını sağlamaktadır. Epoksi reçineleri, ayrıca petrol kuyusu sondaj borularında da kullanılmaktadır.[40]

Epoksi reçinesi, takviye edildiği takdirde çok kuvvetli, kimyasallara ve aşınmaya ve 250°C gibi yüksek sıcaklığa dayanıklı, iyi elektriksel yalıtkanlık ve düşük büzülme özelliği olan ve kaplama, döküm, elektriksel komponentlerin kapsülasyonu ve kağıt laminasyonu gibi yerlerde kullanılan bir malzeme elde edilmektedir. Epoksi reçineleri, laminasyon işlerinde, epoksi elyafımsı cam laminatları, elektrik ve elektronik sahasında basılı devrelerin yapımında kullanılırlar. Yapıştırıcı olarak, epoksi reçineleri, metal, odun, cam, seramik ve birbirine benzemeyen malzemelerin yapıştırılmasında kullanılmaktadır. Yapışkanın kimyasallara karşı olan direnci, yapışmanın sağlam kalmasını temin etmektedir. Soğuk lehimleme olarak bilinen yapıştırıcı, çok ince metal tozlarının epoksi reçinesi içerisindeki dispersiyonundan başka bir şey değildir. Soğuk lehimlemede macunumsu yapıştırıcı metale, plastiğe ve seramiğe ısı tatbik etmeden sürülmektedir. Epoksi reçinesinin bu tatbikatı, evlerde radyatör kaçaklarının giderilmesi, kırılan porselen ve metalik parçaların yapıştırılması gibi tatbikatlarda kullanılmaktadır.

Epoksi yapıştırıcıları ya tek paket (tek komponent) veya çift paket (iki komponentli) halinde hazırlanırlar. Tek komponentli yapıştırıcıda, epoksi reçinesi ve sertleştirici aynı paket içerisine karıştırılmış olarak bulunmaktadır. Ancak sertleştiricinin harekete geçip reçineyle reaksiyona girmesi sıcaklıkta mümkün olmaktadır. Tek kutu içerisindeki karışım ısıtıldığı zaman yapıştırma gerçekleşmektedir. Bu tür yapıştırıcılar oda sıcaklığında pek uzun ömürlü değildirler. İki komponentli paketlerde reçine ve sertleştirici ayrı paketlenmiştir. Yapıştırma yapılacağı zaman reçine ve sertleştirici karıştırılmaktadır. Yapıştırma için yüksek sıcaklığa ihtiyaç yoktur. Oda sıcaklığında bu tür yapıştırıcılar çok uzun ömürlüdürler.[41]

### **2.3.2 Üre formaldehit**

Amino reçineleri olarak da bilinen melamin ve üre formaldehit reçineleri termoset reçinelerdendir. Amino reçinelerinin en yaygın olarak kullanımı üre formaldehit, üre ve formaldehitin kondenzasyonu ile elde edilmektedir. Üre karbon dioksit ve amonyaktan, formaldehit ise metil alkolden elde edilmektedir. Üre formaldehit, renksiz ve berrak şurup halinde veya beyaz toz halinde bulunur. Toz halindeki üre formaldehit reçinesi suda dispersiyon haline getirilerek renksiz şurup elde edilmektedir. Oda sıcaklığında uygun katalizör ile pişirilmektedir. Pişmemiş şuruba dolgu maddelerinin katılmasıyla kalıplanabilen toz elde edilmektedir. Kompresyon ve rotasyon kalıplama ile işlenebilen üre formaldehitin çekme direnci ve sertliği fenolik reçinelere göre daha iyidir. Ancak reçinenin suya ve darbeye karşı dayanıklılığı düşüktür. Üre formaldehit suda çözünen, çabuk ve düşük sıcaklıklarda kür olabilen aşınmaya ve mikroorganizmalara karşı direnci olan bir reçinedir. Pişmiş reçine stabil, sert ve yüksek sıcaklığa, yağ, çözücü ve greslere karşı dayanıklıdır. İyi elektriksel izolasyon özelliği vardır ve boyanabilmektedir. Kalıplanmış madde çözünmez, erimez, tatsız, kokusuz, sert ve katı bir maddedir.[42]

Üre-formaldehit reçinesi çabuk ve kolay kalıplanan bir madde olup, düğme, toka, şişe kapağı, enstrüman gövdesi, bardak, tabak ve reflektör yapımında, aydınlatma cihazlarında, ayrıca elektrik alet ve edevat yapımı, elektrikli tıraş makinası gövdesi ve tuvalet klozeti gibi malzemelerin yapımında kullanılmaktadır.

Üre formaldehit yapıştırıcı olarak ağaç işlerinde ve MDF yapımında kullanılmaktadır. Yapıştırıcıyı uzun müddet depolamak ve basit bir şekilde tatbik



etmek mümkündür. Üre formaldehitin kürleştirilmesi asidik kür ajanlarının kullanılmasıyla gerçekleşmektedir. Asit olarak, amonyum klorür ve amonyum sülfat kullanılmaktadır. Borik asit, formik asit, fosforik asit, okzalik asit ve heksametilentetramin gibi asit tuzları da kullanılmaktadır.[43]

### **2.3.3 Melamin formaldehit**

Melamin formaldehit, melamin ve formaldehitin kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilen termoset bir reçinedir. Reaksiyon, üre formaldehitin üretim mekanizmasına benzemektedir. Melaminde bulunan amino gruplarının çokluğu çapraz bağlanmaya daha fazla imkan sağlamaktadır ve ayrıca daha reaktif bir reaksiyon olmaktadır. Melamin formaldehit reçinesi de üre formaldehit gibi alkali ortamlarda stabildir, fakat kür olması asit ilavesiyle gerçekleşmektedir.[44]

Melamin ve formaldehitin kondenzasyon reaksiyonu sırasında, sulu alkali ortamda, alfa selüloz ve asbest gibi dolgu maddelerinin sisteme katılmasıyla kalıplamada kullanılan melamin tozu elde edilmektedir. Melamin formaldehit reçinesi sudan çok az etkilenir ve su absorpsiyonu azdır. Melamin reçinesine, üre reçinesine göre daha çok dolgu katılması mümkündür. Sert, kuvvetli, boyanabilen, aşınmaya karşı dayanıklı ve kokusuz olan melamin formaldehit çizilmez, leke tutmaz, bazı kimyasallara karşı dayanıklıdır.[45]

Melamin formaldehit reçinesinin elektriksel özellikleri ve ısıya karşı gösterdiği direnç üre formaldehit reçinesine göre daha üstündür. Üre-formaldehit reçinesi kısa bir süre 120°C'ye ve sürekli olarak 75°C sıcaklığa dayanmaktadır. Selülozla takviye edilmiş melamin formaldehit -60°C'den 100°C'ye kadar olan sıcaklık aralıklarında sürekli kullanılabilir. Melamin-formaldehit suya ve alkaliye gösterdiği dayanıklılıktan dolayı ve porselenden pahalı olmasına rağmen hafif ve dayanıklı olması nedeniyle mutfak malzemesi yapımında tercih edilmektedir. Yemek tabakları yapımı, dekoratif laminatlar, elektriksel yalıtkanlığı nedeniyle elektrik düğmelerinde ve yanmazlık isteyen kaplamalarda kullanılmaktadır. Üre ve melamin formaldehit reçineleri yapıştırıcı olarak ağaç işlerinde büyük ölçüde kullanılmaktadır. Melamin reçinesi yıkanabildiği için üre reçinesi yerine düğme yapımında kullanılmaktadır.[46]

### 2.3.4 Fenol formaldehit

Fenol formaldehit reçinesi bilinen plastik maddelerin en eskisi ve en çok kullanılanıdır. Çeşitli kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olan reçine fenol, formaldehit ve hekzametilen tetraminden elde edilmektedir. Kullanılan formaldehit %40'lık sulu çözelti halindedir. Bu çözelti %16-18 arasında metil alkol ve çok az miktarda formik asit içerir. Reaksiyonda katalizör olarak reaksiyonun cinsine göre asit veya baz kullanılmaktadır. Bazik katalizörlerden sodyum hidroksit, amonyum hidroksit veya bazı hallerde hekzametilen tetramin (hekza) ve asit olarak sülfürik asit, hidroklorik asit gibi asitler kullanılmaktadır.[46]

Fenol formaldehit reçinesi üretim metoduna göre iki sınıfa ayrılır. Bir kademeli reçine. Bu tür reçinede tüm maddeler (fenol, formaldehit ve katalizör) belirli oranlarda, reçinenin reçetesinde yazılan miktarlar kadar reaktöre beslenir. Katalizör olarak alkaliler kullanılır. Reaktörden çıkan ve resol olarak adlandırılan reçine stabil değildir ve raf ömrü kısadır. Oda sıcaklığında bile yavaş yavaş kür olabilmektedir.

İki kademeli reçine. Reaktöre, formaldehitin reaksiyona yetecek kadar olan kısmı katılır. Katalizör olarak asitler kullanılır. Novalak olarak bilinen ürün eriyebilir ve termoplastik bir özellik göstermektedir. Hekzametilen tetramin ile sağlanan formaldehitin diğer yarısı reaksiyon ürününe katıldığında reçine termoset reçinesi haline dönüşmektedir. Hekzametilen tetramin ısıyla bozduğunda formaldehit ve amonyak vermektedir. Oluşan formaldehit, formaldehit reçinesiyle birleşerek termoplastik özelliğindeki ürünü termosete çevirir, amonyak ise reaksiyonun bu kademesinde katalizör olarak hareket eder.[47]

Bir ve iki kademeli reçine üretimi aynı reaktör kullanılarak yapılabilir. Aradaki fark konulan maddelerin molar oranının değişikliği ve katalizörün farklı olmasıdır. Bir kademeli reçine için oran 1:1.25 dir ve katalizör alkalidir. İki kademeli reçinede ilk reaksiyonda katalizör asittir ve fenolün formaldehite oranı 1:1.5 olmaktadır.

Termosetlerin sıcaklıkla gösterdiği değişikliğe fenol formaldehit reçinesi iyi bir örnek teşkil etmektedir. Fenol formaldehit reçinesinden tek kademedede elde edilen resol, A- kademesinde olan bir reçine olarak adlandırılır. A- kademesindeki, reçine ısıtıldığında B- kademesinde olan ve yarı pişmiş (kür olmuş) resitol olarak adlandırılan reçineye dönüşmektedir. Resitol çözücülerde tam çözünmez ancak şişerek yüzer ve kauçuğumsu bir durum alır. Ancak reçine pek stabil değildir ve

reçinenin ısıtılmasına devam edilirse tam pişerek (kür olarak), son kademe olan C- kademesindeki termoset yapıdaki ürüne dönüşür. C- kademesindeki reçine erimez, çözücülerde çözünmez, geri kazanılmaz ve tekrar şekillendirilemez.

Fenol formaldehit reçinesine katılan dolgu maddeleri reçinenin özelliklerini geliştirmektedir. En çok kullanılan dolgu maddeleri arasında odun talaşı, fındık kabuğu, pamuk, kırılmış kumaş parçaları, kauçuk, asbest, silika, mika ve cam elyafı yer almaktadır. Reçinenin özellikleri, reçine ve dolgu maddesi oranına bağlı olarak değişmektedir. Normal olarak, dolgu maddesi ağırlıkça kalıplanacak reçinenin %30-40'ını teşkil etmektedir. Bazen dolgu maddeleri renk verici olarak da kullanılmaktadır.

Dolgu maddesinin cinsine bağlı olarak farklı özelliklerde elde edilen fenolik laminatlar endüstride büyük öneme sahiptirler. Laminatlar levha, çubuk ve boru şeklinde yapılabilirler ve radyo ve televizyon kabini; dişli ve yatak, asit ve bazlara karşı dayanıklılık isteyen tatbikatlarda ve elektronik cihazların yapımında kullanılırlar. Kağıt bazlı fenolik reçine laminatı elektrikselsel basılı devrelerin yapılmasında kullanılmaktadır.

İnorganik dolgu maddeleri ile takviye edilmiş fenol formaldehit reçinesi, korozyona dirençli olması gereken ve kimyasal maddelerin saklandığı ekipmanlarda kullanılır. Aside dayanıklı asbest ve grafit en çok kullanılan dolgu maddeleridir. Asbestle doyurulmuş fenolik reçine asitlerin çoğuna ve tuzlu çözeltilere karşı dayanıklıdır.

Dolgu maddelerine ilaveten, fenolik reçinelerine %2-4 arasında düzgün ve istenilen renk için boyar madde katılabilir. Boyar maddelerin miktarı, boyar maddelerin cinsine, reçinenin rengine ve son malzemedden istenen renge bağlıdır. Karbon siyahı siyah renkler için kullanılabilir, ancak karbon siyahı elektrik iletmediğinden, fenolik reçinenin elektrikselsel özelliklerini ve yalıtkanlığını etkilediğinden elektrikselsel tatbikatlar için karbon siyahı kullanılmaz.

Fenolik reçinenin kalıplanması yüksek basınç altında gerçekleşmektedir. Bu yüzden malzemenin kalıbı bırakması zor olmaktadır. Bu problemi halletmek için ayırıcı olarak hareket eden mum, yağ asitleri ve metalik sabunlar gibi kaydırıcılar kullanılmaktadır. Bunlar carnauba ve mumtan mumlarıdır ve bu mumlar en verimli kaydırıcılardır. Kalıbı ayırmak amacıyla reçineye katılan kaydırıcıların reçineyle

uyum sağlaması zordur. %3'ten fazla kullanılan kaydırıcı, reçine piştikten sonra reçineyi terk ettiği gibi pişmiş reçinenin mekanik özelliklerini de düşürmektedir.

### **2.3.5 Doymamış poliesterler**

Termoset reçinelerinin en önemlilerinden olan doymamış poliesterler, polihidrik asitler ve poliglikollerin reaksiyonu sonucu elde edilirler. Polihidrik asitler arasında ftalik anhidrit veya maleik anhidrit yer almaktadır. Etilen glikol, propilen glikol, trietilen ve poliesterler, şurup kıvamında sıvı halinde veya erime noktası çok düşük olan katı halde bulunmaktadırlar. Doymamış poliesterin en önemli avatajları kolay işlenmeleridir. Reçineyi polimerize ederek daha kullanışlı bir hale getiren stiren, vinilasetat ve dialil ftalat gibi monomerlerle çapraz bağlamakla mümkündür. Çapraz bağlama, bahis konusu monomerlerin çok az miktarda katılmasıyla sağlanmaktadır. Benzoil peroksit gibi bir organik katalizörün yardımıyla poliester zincirleri stiren ile bağlanarak daha büyük bir molekülün meydana gelmesini sağlamaktadırlar. Stirenin fazla kullanılması sonucu termoplastik yapıya sahip bir poliester elde edilmektedir. Katalizörün aktivitesini arttırmak ve reaksiyonu oda sıcaklığında başlatmak için sisteme kobalt naftenat gibi reaksiyonu hızlandırıcı maddelerin katılması gerekmektedir. Katalizör sıvı haldeki poliesterde katılmaktadır. Hızlandırıcı ise poliesterin sertleştirilmesinden önce karışıma ilave edilmektedir. Kaplamada, boya ve vernik yapımında kullanılan alkid reçineleri doymamış poliesterlerin en önemli üyesidir. Alkidlerde pigmentlerin iyi dağılması ve yüzeyi ıslatmaları, yüzeye yayılmaları, yapışmaları alkidlerin boya ve vernik üretiminde kullanmında sağladığı gibi yapıştırıcı olarak da kullanılmalarını sağlar. Alkid reçineleriyle yapılan malzemelerin özellikleri arasında parlaklık, çözücülere ve ısıya dayanıklılık bulunmaktadır. Kullanılan alkol ve asitlerin cinsine bağlı olarak değişik özelliklerde elde edilen alkid reçineleri rengi tutan, bırakmayan özellikleri nedeniyle doymamış poliesterler içerisinde en çok kullanılan poliester reçineleridir. Alkoller arasında çok fonksiyoneliteye sahip gliserin, etilen glikol, propilen glikol, pentaeritritol ve sorbitol gibi alkoller bulunmaktadır. Anhidritlerin kullanılması halinde reaksiyon daha hızlıdır. En önemli asit ve anhidritler arasında ftalik asit ve ftalik anhidrit, tereftalik asit, maleik asit, maleik anhidrit, fumarik asit, suksinik anhidrit, adipik asit ve sebasik asit gibi önemli maddeler bulunmaktadır.[48]

Doymamış poliesterde takviye edici maddeler katılabilir. Bunların en önemlisi cam elyafıdır. Cam elyafı poliesterde çok üstün fiziksel ve yapısal özellikler sağlamaktadır.

Kil, öğütölmüş kireç ve alumina trihidrat gibi inorganik dolgu maddeleri ürüne yüzeyin geliştirilmesi gibi spesifik özellikler kazandırmaktadır. Yanmazlık yapıcı olarak kullanılan alüminyum hidrat elektriksel tatbikatlarda poliesterin kullanılmasını sağlamaktadır.[49-51]

Doymamış poliestere reçinelerinden SMC (Sheet Moulding Compound) ve BMC (Bulk Moulding Compound) olarak tanımlanan doymamış poliestere reçineleri, poliestere kalıp bileşikleri olarak bilinmektedirler. SMC ve BMC poliestere kalıplama malzemelerinin kompozisyonunda genelde reçine, organik peroksit, boyar madde, kalıp ayırıcı, inorganik dolgu maddeleri ve cam elyafı bulunmaktadır. Organik peroksitler katalizör olarak, kalsiyum stearat kaydırıcı ve kalıp ayırıcı, kalsiyum karbonat dolgu maddesi, alüminyum hidroksit yanmayı geciktirmek ve cam elyafı mekanik özellikler kazandırmak maksadıyla kullanılmaktadır. BMC işleme prosesi aralıklı çalışan bir prosestir. SMC ve cam elyafından oluşan karışım, polietilen filmi arasında, levha halinde kalıplanabilir bir karışım haline getirilebilmektedir. Karışımın katılaşması magnezyum oksit ilavesi ile gerçekleştirilmektedir. Malzemenin kür olması uzun süre almaktadır. Genelde formülasyona %30 cam elyafı veya cam yünü, %30 kadar da dolgu maddesi katılabilmektedir. Takviye edici madde olarak kullanılan cam elyafı veya cam yünü miktarının değiştirilmesiyle, poliesterin mekanik özellikleri değiştirilebilmektedir. Kür olan levha, basınç altında şekillendirilerek cam elyafı takviyeli poliesterden parçaların yapılması sağlanmaktadır. Cam elyafı, cam yünü takviyeli doymamış poliesterelerden iş makinaları parçaları, botlar, denizde kullanılan motorlar, inşaat ve korozyona dayanıklı parçalar, elektrik, deniz ve nakliye uygulamalarında kullanılan parçalar yapılmaktadır.[52]

İstenilen şekle istenilen büyüklükte sokulabilmeleri ve fiziksel özelliklerinin üstün olmasından dolayı doymamış poliesterelerin çok geniş kullanım alanları bulunmaktadır. Korozyonun olduğu kimyasal proseslerde boru, tank ve kanallarında doymamış poliestere kullanılmaktadır. Poliestere reçine, dolgu maddesi ve takviye edici maddelerden oluşan karışım otomobil gövdesi ve parçalarının yapılmasında, iş makinaları, mobilya, elektrik ve elektronik cihazlar, banyo küveti, su pompası havandırma cihazı gövde ve yapılarında kullanılmaktadırlar.[53]

Doymamış poliesterelerden yapılmış gemi, kayık ve motorlar dayanıklılıkları yanı sıra çok az bakım gerektirmektedir. Futbol sahalarında ve spor tesislerinde sandalye ve

oturacak yer ve sıraların yapımı için kullanılan malzemelerin en uygun olanı doymamış poliestерlerdir.

Doymamış poliestерlerin takviyeli olan formülasyonları balık oltası çubuğu, golf sopası, tahıl siloları, koruyucu baret, yarış otomobili parçaları, yüzme havuzu, uçak iç panel ve yapılarında kullanılmaktadır. Mühendislik plastiklerinden sayılan doymamış poliestерler, taşıma, elektrik ve elektronik, ev araçve gereçlerinin yapımında kullanılmaktadır. Doymamış poliestерler, otomobillerde silecek tutacağı ve ayna yuvası, sis lambalarının gövde ve tutamaklarında, ön ve arka panel, çamurluk yapımı, kapı tutamaklarında, elektrik ve elektronik endüstrisinde enerji tasarrufu sağlayan lambalarda, devre kesicilerde ve bağlantı elemanlarının yapımında kullanılmaktadır.[54]

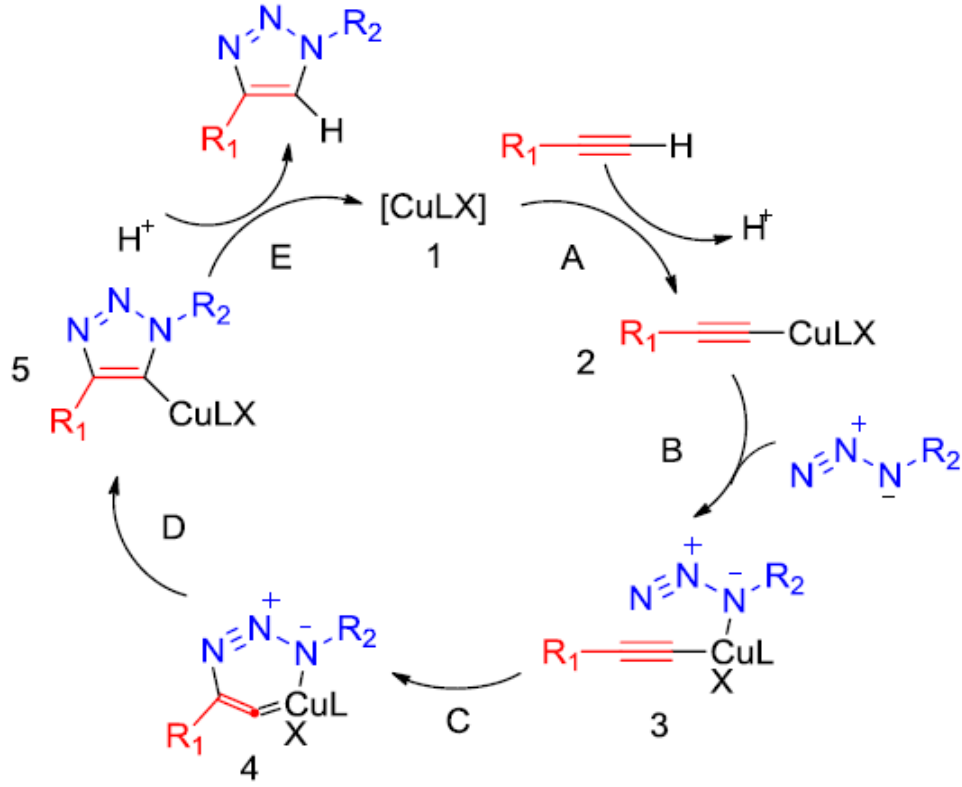
#### **2.4 Bakır(I) Katalizörlü Azid-Alkin Siklokatalıma (CuAAC) Tepkimesi**

“Click” kimyası çeşitli tepkime koşullarında gerçekleştirilen, yüksek verimli, hızlı, yüksek seçicilikli, birçok fonksiyonel grupta uyumlu ve etkisiz yada hiç yan ürün vermeyen kimyasal tepkimeler topluluğudur.[55] Bir tepkimenin “Click” tepkimesi olarak tanınabilmesi için bazı kriterlere uygunluk göstermesi beklenmektedir. Buna göre “Click” tepkimeleri çok yüksek verimli, kromotografik yöntemler kullanılmadan ayrılabilen, zararsız ve ihmal edilebilir derecede düşük konsantrasyonda yan ürünler oluşturan reaksiyonlardır. Bunların yanında tepkime, hava, su ve çözücü cinsinden etkilenmemeli, oluşan ürün kararlı olmalıdır.

Bakır(I) katalizörlüğünde gerçekleşen azid-alkin siklokatalıma tepkimesinin mekanizması henüz tam olarak bilinmese de bir kaç basamaktan oluştuğu tahmin edilmektedir. Önerilen mekanizmanın basamakları aşağıya listelenmiştir (Şekil 2.4).

- (A) Cu(I) katalizörü ile alkin uç grubu **2** numaralı asetil ylidinin oluşumu
- (B) Asetil ylidini ile azid grupları etkileşerek **3** numaralı ara ürün oluşumu
- (C) Ara ürün deki üçlü alkin bağı açılarak **4** numaralı halkalı ürüne dönüşmesi
- (D) Oluşan halka ürünü daha kararlı hale gelmek suretiyle triazol halkasını içeren **5** numaralı ürüne dönüştürülmesi
- (E) Bu üründen bakır kompleksinin ayrılmasıyla **6** numaralı son ürünün oluşumu

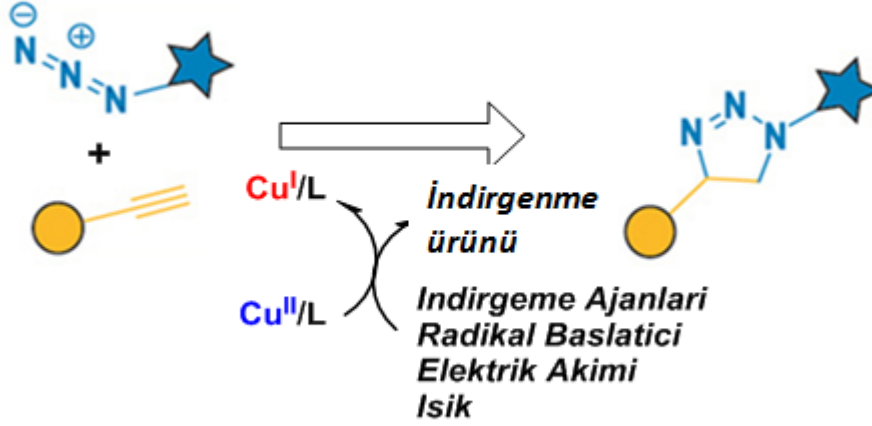
Alkine bağılı elektron çekici grupların halka kapanmasını hızlandırdığı literatürde bilinmektedir. Bakır (I) katalizörü tepkime karışımına doğrudan katıldığı gibi dolaylı olarak bakır (II)'in indirgenmesiyle de sisteme dahil edilebilir. Özellikle bakır(II) sulfatın suda sodyum askorbat ya da askorbik asitle indirgenmesiyle üretilen bakır (I) katalizörlü yaygın olarak kullanılmaktadır.



**Şekil 2.4 :** Bakır(I) katalizörlü azid-alkin dipolar siklo katılmas tepkimesinin mekanizması.

CuAAC “Click” tepkimeleri her ne kadar çok yüksek verimlerle gerçekleşen ve bir çok avantajı beraberinde getiren bir tepkime olsa da, ağır metal katalizör ihtiyacı, çözücüsüz ortamlarda çalışamaması ve dış bir etkiyle kontrol edilememesi gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Özellikle toksik bakır katalizörü ve bu katalizörün hava atmosferinde oksijen varlığında deaktive olması sonucu reaksiyonun verimi düşmektedir (Şekil 2.19). Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için bakır(I) katalizörünü ortamda oluşturan (in situ) yeni yöntemler geliştirilmiştir.[56-58] Tepkime ortamında bakır (I)'in farklı yollarla üretimi de “Click” tepkimesi için son derece kullanışlı bir yöntemdir. Uygun indirgenme ajanları kullanarak kimyasal yollarla, elektrokimyasal veya fotokimyasal yöntemlerle bakır (II)'den bakır (I)'e

üretimi etkin bir şekilde gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.5). Bu yöntemlerle “Click” kimyası yüzey kaplama, biyokonjugasyon ve nanoteknoloji gibi bir çok farklı alanlarda kullanımı yaygınlaşmıştır.



Şekil 2.5 : Click kimyası için bakır(I)’ın eşzamanlı üretilmesi.

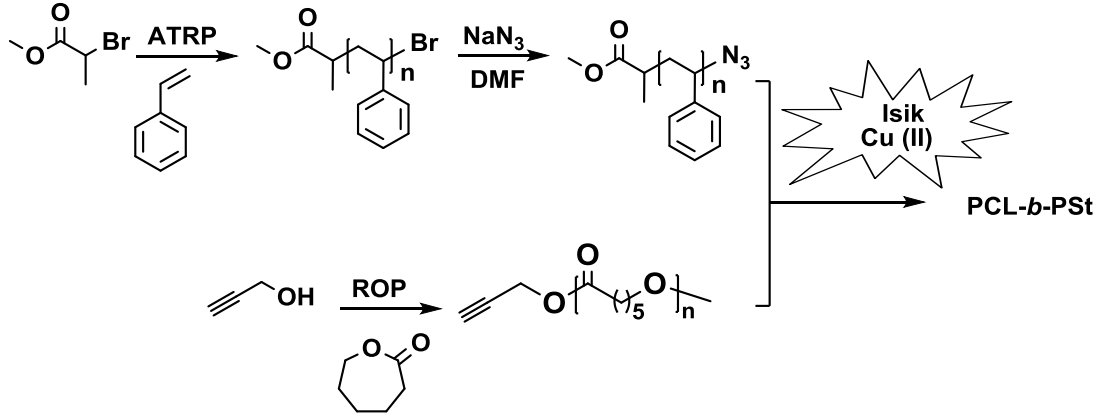
#### 2.4.1 Fotokimyasal CuAAC “Click” kimyası

Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma “Click” kimyası tepkimesi sayesinde organik kimya, supromoleküler kimya, ilaç kimyası, biyokonjugasyon ve malzeme bilimi gibi bir çok uygulama alanında bir araya gelmesi çok zor gözükten gruplar kolaylıkla birleştirilmektedir. Buna rağmen “Click” tepkimesi özellikle ağır metal katalizör ihtiyacı, çözücüsüz ortamlarda çalışmaması ve dış bir etkiyle kontrol edilememesi gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak için “Click” kimyası konseptine uygun alternatif yeni tepkimelerin keşfi ya da iyi bilinen “Click” tepkimelerinin modifikasyonu üzerine halen bir çok araştırma yapılmaktadır. Foto kimyasal tepkimeler termal tepkimelere göre, daha düşük enerji ihtiyacı, hızlı gerçekleştirilmeleri ve hem konum hem de zaman olarak kontrol edilebilmelerinden dolayı önemli avantajlara sahiptirler.[59]

2010 yılının sonunda, Tsdelen ve arkadaşları UV ışığıyla üretilmiş bakır (I) katalizörlüğünde gerçekleşen azid-alkin foto-“Click” (CuAAC) tepkimesini geliştirmiştir.[60] Daha sonra Bowman ve arkadaşları bu konsepti standart fotolitografik uygulamalarda kullanarak istenilen fonksiyonel grupları kontrollü bir şekilde istenilen konum ve zamana göre monte etmenin mümkün olacağını ispatlamışlardır.[61-63] 2012 yılı başında ise Tsdelen ve Yagci tarafından bu tepkime fotobaşlatıcılarla görünür bölge ışığıyla telekelik ve blok kopolimer



sentezinde etkin olarak kullanılmıştır.[64] Öncelikle bir model çalışması yapılarak bileşenlerinin “click” tepkimesi üzerindeki etkinlikleri incelenmiştir. Bu model tepkimeyi gerçekleştirebilmek için kullanılan bileşikler ise benzilazit ve fenil asetilendir. Çalışmada (2, 2-dimetoksi-2-fenil asetofenon, 2-benzil-2-dimetilamino-4'-morfolino butirofenon, 2,4,6-trimetilbenzoil)difenilfosfin oksit ve disiklopentadienilbis[2,6-difloro-3-(1-pirrolil)fenil] titanyum gibi I. Tip fotobaşlatıcıların yanı sıra, kamforkinon gibi II. Tip bir fotobaşlatıcı da kullanılmıştır. Aydınlatma işlemi bakır tuzlarının absorbansının olmadığı ve ışığın daha çok fotobaşlatıcılar tarafından absorbe edildiği 400-500 nm dalga boyu aralığında yapılmıştır. Başlangıçta, ortamda fotobaşlatıcı yokken, sadece Cu(II)Cl<sub>2</sub> ve N, N, N', N'', N''-pentametildietilentriamin varlığında benzilazit ve fenil asetilenin tepkimesi incelenmiştir. <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisiyle 10-90 dakika sürede %83 ve üzeri verimlere ulaşıldığı tespit edilmiştir. Hem I. Tip hem de II. Tip görünür bölge fotobaşlatıcılarının Cu(II) varlığında “click” tepkimesini başlatabildiği gözlemlenmiştir. Her başlatıcı için tepkime verimlerine bakıldığında I. Tip başlatıcıların daha etkin oldukları söylenebilir. Bunun sebebi de II. Tip başlatıcılarının bimoleküler bir tepkime üzerinden ve düşük kuantum verimleriyle radikal oluşturabilmesidir. Öte yandan I. Tip başlatıcıların uyarılmış halleri (singlet ya da triplet) çok düşük ömre sahiptir ve sönmelenmeye uğramadan monomoleküler bir yolla fotolize uğrayabilir. Bu metot polimer kimyasındaki sentetik çalışmalara uyarlanabilirliğini ortaya koymak için benzer “click” tepkimelerini polimer fonksiyonlandırma ve blok kopolimer sentezinde de kullanılmıştır. Telekelik polimer sentezleri için azit ve alkin fonksiyonlu polimerleri propargil alkol, 4-pentinoik asit, propargil piren ve benzilazid gibi küçük molekül ağırlıklı bileşiklerle tepkimeye sokuldu. Polimerlerin karakteristik protonlarına ait piklerinin integral oranlarının fonksiyonel gruplara bağlı protonlarına ait piklerinin integral alanlarına oranlanmasıyla bulunan tepkime verimleri incelendiğinde %75 ve üzeri verimlerle fonksiyonlandırma işlemleri gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 2.6 :** Polistiren-b-poly( $\epsilon$ - kaprolakton) kopolimerinin görünür bölge ışığı ile başlatılmış CuAAC “Click” tepkimesiyle sentezi.

Görünür bölge ışığı ile başlatılmış “click” tepkimesiyle alkin uçlu poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL-Alkin) ( $M_n = 4400$ , PDI = 1.12) ile azit uç gruplu polistireni (PSt- $N_3$ ) ( $M_n = 2000$ , PDI = 1.12) tepkimeye sokularak blok kopolimer sentezi de gerçekleştirilmiştir. Tepkimeler polimer fonksiyonlandırımdaki ile benzer deneysel koşullarda yapılmıştır.  $^1H$ -NMR spektroskopisiyle hesaplanan verimlerden blok kopolimer sentezinin verimi %86 olarak bulunmuştur. Diğer foto “Click” tepkimelerinde ise özellikle etkin grupların çok basamaklı sentezlerden elde edilmelerinden dolayı yeterince pratik ve kullanışlı olamamışlardır.[64]

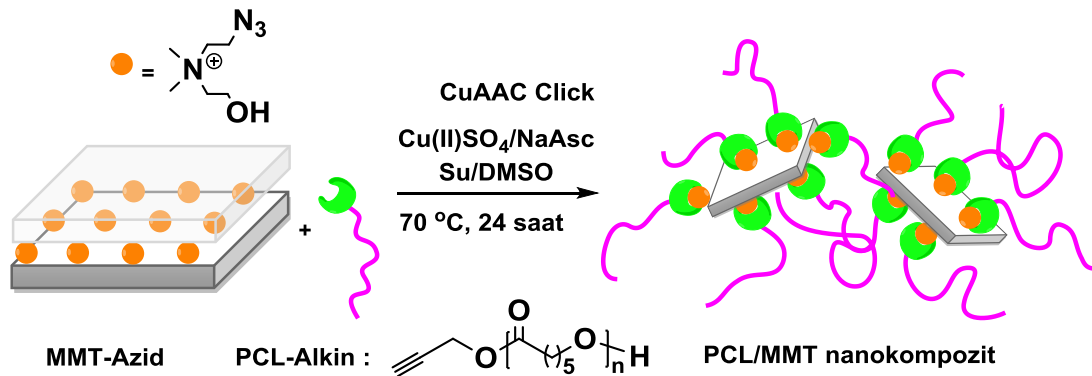
#### 2.4.2 CuAAC “Click” kimyasının kullanıldığı yerler

“Click” reaksiyonları sayesinde organik kimya, supromoleküler kimya, ilaç kimyası, malzeme bilimi, biyokonjugasyon gibi bir çok uygulama alanında bir araya gelmesi çok zor görünen gruplar kolaylıkla birleştirilmektedir.[65]

“Click” kimyasının en büyük kullanımlarından birisi biyokonjugasyondur. Biyokonjugasyon, canlı yapılarda bulunan protein, nükleik asit gibi biyomoleküllerin, özel bazı tepkimelerle polimerler, ligantlar ya da tepkimeye uygun fonksiyonel gruplar ile modifikasyonunu içerir. Bu modifikasyonun yüksek verimle gerçekleşiyor olması çok önemlidir böylece tepkimeye girmemiş modifikasyon ürünlerini biyomoleküllerden uzaklaştırma gibi ekstra bir saflaştırma işlemine gerek kalmaz. Ayrıca “click” tepkimelerinin ortogonal özellik taşıması (yan ürün oluşturma ihtimalinin çok düşük olması) da biyomoleküllerin yapısının korunmasına yardımcı olur.[66, 67]

“Click” kimyası blok, aşı ve yıldız polimerlerin sentezinde, ana polimerlerin yan zincirlerinin fonksiyonlandırılmasında sıklıkla kullanılır.[68-70] Bu tür tepkimeler yüksek verimle gerçekleşiyor olması, tepkimeye giren reaktanların eşdeğer mol sayıda kullanılıyor olması gibi özellikleri nedeniyle karmaşık yapı polimerlerin sentezinde kullanımı son dönemde oldukça yaygın hale gelmiştir. Böylelikle yan ürünleri ya da tepkimeye girmeden kalan reaktanlardan herhangi birini ortamdan uzaklaştırmanın zorluğu ile karşılaşılmaz. Emrick ve çalışma arkadaşları asetilen yan grubuna sahip alifatik polyeater üzerine azit uç gruplu poli(etilen glikol)’ü “click” kimyasıyla başarılı bir şekilde aşılıyarak aşı kopolimerlerini sentezlemişlerdir.[71]

Başka bir çalışmada poli(epsilon kaprolakton) (PCL)/kil nanokompoziti CuAAC “click” kimyası yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu çalışmanın ilk adımında alkin fonksiyonlu PCL kalay oktoat katalizörlüğünde propargil alkolün başlatıcı olarak kullanıldığı epsilonkaprolakton monomerinin halka açılması polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Diğer taraftan alkol fonksiyonlu ticari killer mesil klorür ve sodyum azitle yer değiştirme tepkimesine uğratarak CuAAC click kimyasına uygun azit fonksiyonlu killer sentezlenmiştir. Son basamakta azit ve alkin fonksiyonlu grupların bakır(I) katalizörlüğünde gerçekleşen siklokatılma tepkimesine uğratarak polimer zincirleri kil tabakalarının arasına girmesi sağlanmıştır. Böylelikle kil tabakaları polimer matrisi içinde rastgele dağılması sonucu nanokompozit malzemeler hazırlanmıştır.[72]



Şekil 2.7 : PCL/kil nanokompozitlerinin CuAAC click kimyasıyla eldesi



### 3. DENEYSEL KISIM

#### 3.1 Malzemeler

Trimetilolpropan triglisidil eter(TTE, teknik ayarda, Sigma-Aldrich), potasyum hidroksit (KOH,  $\geq 85\%$ , Merck), 1,1,1-Tris(4-hidroksifenil)etan( $\geq 98\%$ , TCI Chemicals), 2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon (DMPA, 99%, Aldrich), propargil bromür (80 ađ.% toluen içinde, Aldrich), bakır (II) bromür ( $\text{CuBr}_2$ ,  $\geq 98.0\%$ , Aldrich), ve sodyum azid ( $\text{NaN}_3$ , 99%, Merck),gümüş nitrat (ACS ayarında, Merck), sodyum hidroksit (ACS ayarında, Merck) ve potasyum karbonat ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) saflaştırılmadan temin edildiği şekilde kullanıldı. *N,N,N',N'',N'''*-Pentametildietilentriamin (PMDETA,  $\geq 98\%$ , Merck) kullanılmadan önce NaOH ile distillenerek saflaştırıldı. Diğer çözücüler (metanol,*N,N*-dimetilformamit, kloroform, dimetilsülfoksit ve dietil eter) Merck firmasından temin edilerek direkt kullanılmıştır.

#### 3.2 Cihazlar

##### Manyetik Karıştırıcı

Kimyasal tepkimelerin gerçekteştirilmesinde kullanıldı.

##### Fotoreaktör

Kimyasal tepkimeler 350 nm ışık yayan 16 adet Philips 8W/06 lambası ve soğutma fanı olan fotoreaktörde gerçekteştirilmiştir.

##### Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi ( $^1\text{H-NMR}$ )

Sentezlenen bileşiklerin yapı tayin çalışmalarında  $^1\text{H}$  NMR ölçümleri  $\text{CDCl}_3$  ve  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  standardı varlığında, Bruker AC250 (250.133 MHz) cihazı kullanılarak yapılmıştır.

##### FT-IR Spektrometresi

FT-IR spektrumları Perkin-Elmer FT-IR Spectrum One-B spektrometresi ile kaydedilmiřtir.

### **Termogravimetrik Analiz (TGA)**

Termogravimetrik analizler (TGA) Perkin-Elmer Diamond TA/TGA cihazı ile 10 °C/dakikalık ısıtma hızında ve azot akışı (200 mL/dak) altında yapılmıştır.

### **Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM)**

Örneklerin morfolojileri 200 kV'lık FEI Tecnai™ G<sup>2</sup> F30 marka geçirimli elektron mikroskopu ile incelendi. Test örnekleri yaklaşık 100 nm olacak şekilde EMUC<sub>6</sub> + EMFC<sub>6</sub>, Leica marka ultramikrotom cihazıyla hazırlandı. Hazırlanan numunelerin ölçümleri karbon kaplamalı delikli ızgaralarda gerçekleştirildi.

### **3.3 Üç Kollu Alkin Sentezi (Tri-Alkin)**

1,1,1-Tris(4-hidroksifenil)etan (5 mmol, 1.53 gr) içerisinde balık olan 50 mL lik bir balona alınarak DMSO (0.085mol, 6mL) içerisinde çözüldü. Karışımın üzerine propargil bromür (18 mmol, 1.4 mL) ilave edildi.[73] Potasyum hidroksit (18 mmol, 1gr) saf su (1mmol, 1mL) içerisinde çözümlenerek oda sıcaklığında damla damla balonda mevcut bulunan karışıma eklendi. Manyetik karıştırıcı kullanılarak oda sıcaklığındaki yağ banyosunda bir gece (12 saat) bekletildi. Süre tamamlandığında balona saf su (50mmol, 50mL) ilave edildi. Saf su ile seyreltilen karışım üç defa dietil eter (0.77mol, 80mL) ile ekstrakte edildi. Ekstraksiyon ürününe bir miktar K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilave edildi. 1 gece buzdolabında soğutulan karışım ardından süzülerek balona alındı. Balona alınan madde evaporatörde çözücüsü uçurulduktan sonra hegzanda çöktürüldü, kroze yardımıyla vakum altında süzülerek elde edildi. (verim = %90).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 2.1 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.5 (s, 3H, CH≡C); 4.7 (t, 6H, HC≡C-CH<sub>2</sub>); 6.8 (m, 6H, Ar-H); 7.1 (m, 6H, Ar-H).

FT-IR (ATR, ν (cm<sup>-1</sup>): 3240 (C≡C-H); 3060 (C-H, Ar-H); 2920 (C-H, alkyl); 2850 (C-H, alkyl), 2120 (C≡C); 1460 (C-H).

(C≡C); 1460 (C-H, alkyl); 1090 (C-O-C).

### **3.4 Üç Kollu Azit Sentezi (Tri-Azit)**

Önce trimetilolpropan triglisidil eter (21.8 mmol, 6.6 gr) ve aşırı miktarda sodyum azit (75 mmol, 5 gr) eklenerek DMF'te (100 ml) çözüldü. Daha sonra karışım 60 °C'deki yağ banyosunda 24 saat karıştırıldı. Daha sonra tepkime karışımındaki

çözücüler döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Kalan katı kloroformda çözülerek su ile üç defa yıkandı. Son olarak kloroformun bir miktarı döner buharlaştırıcıyla uzaklaştırılarak son ürün metanol de çöktürülükten sonra süzülüp vakum etüvünde kurutuldu.

### **3.5 Foto-“Click” Tepkimesiyle Termoset Polimerlerin Sentezi**

Tri-azit:tri-alkin:gümüş nitrat:CuBr<sub>2</sub>:PMDETA:DMPA (0.5:0.5:0.01:0.004:0.004:0.012 mg olarak) tartılarak deney tüpüne alındı. Tüpe DMF (0.2 mL) eklenerek maddelerin çözünmesi sağlandı. Daha sonra tüpten azot geçirilerek, karışım 300-500 nm aralığında UV ışığı yayan 12 lambalı (Philips TL-D 18W) bir fotoreaktörün içine konarak 24 saat aydınlatıldı. Tepkime karışımındaki çözücü dekante edilip kalan katı vakum etüvünde kurutuldu.

### **3.6 Çözünürlük Testleri**

Elde edilen termoset polimerlerin farklı organik çözücülerdeki çözünürlükleri literatürdeki prosedüre göre incelenmiştir.[74] Her çözücünden 10 mL alınarak içinde manyetik balık olan bir tüpe eklendi. Daha sonra her tüpe katı polimer örnekten (20 mg) eklenerek manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Süre tamamlandıktan sonra polimerlerin çözünürlükleri not edildi.

### **3.7 Antibakteriyel Testler**

Antibakteriyel testleri için Gram-pozitif (*Staphylococcus aureus*) ve Gram-negatif (*Escherichia Coli*) bakteri kolonileri kullanılmıştır. Tüm bakteri solüsyonları 0.5 McFarland bulanıklılığına (10<sup>5</sup> CFU mL<sup>-1</sup>) göre ayarlanarak Mueller-Hintonsıvı besiyerlerine ekim yapılarak 24 saat 37 °C sıcaklıklarda inkübasyona bırakıldı.[75]

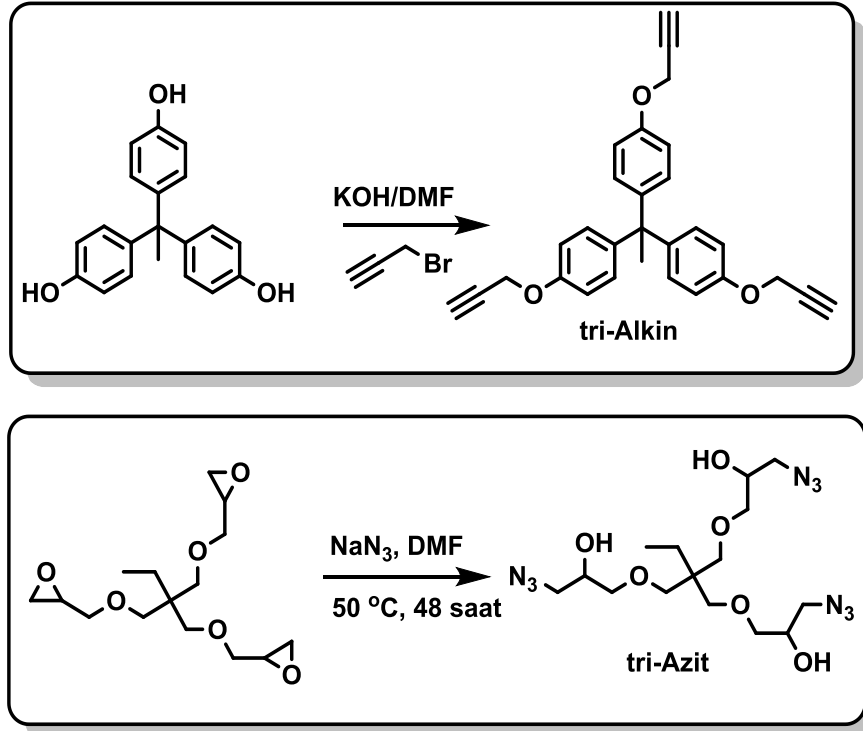
#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Termoset polimerler başlangıçta sıvı halde bulunan reçinelerin ısı, ışık yada kimyasal yolla gerçekleştirilen tepkimeler sonucu çapraz bağlanarak yüksek moleküllü yapılar olarak sentezlenmektedirler. Kürleştirme denilen bu tepkimeler sonucu termoset polimerler çözünmez ve ısıtıldığında erimesi ve yeniden şekillendirilemesi mümkün değildir. Termoplastiklerle karşılaştırıldığında mikro yapıda birçok çapraz bağ noktasına sahip ağ yapılı polimerlerdir. Molekül zincirlerinin hareket kabiliyeti sınırlı olmasından dolayı termoplastiklere göre daha sağlam özellikler sergilemektedirler. Mikro yapıdaki bu özellikleri üretim tekniklerine de yansımaktadır. Termoset polimerlerin yapısındaki molekülleri birbirine bağlayan çapraz-bağlar bu polimerlerin ısıtılıp yeniden şekillendirilmesini ya çok zor kılar ya da tamamen engeller. Yapılarında bulunan güçlü çapraz-bağlar yüzünden termosetler ısıtıldıklarında bozunurlar. Termoset polimerlerin sentezinde en az iki yada daha çok fonksiyonel gruba sahip monomerler kullanılmalıdır. Bu monomerlerden önce düşük çapraz bağ yoğunluklu polimerler, bu polimerler kısmen çözünebilmektedirler. Daha sonra çapraz-bağ yoğunluğu arttıkça tamamen çözünmez sert bir malzeme elde edilmektedir.

Işıkla uyarılmış bakır katalizörlü azit-alkin siklokatılma tepkimesiyle çapraz-bağlı polimerlerin sentezi literatürde Bowman ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Bu polimerlerin sentezi için önce çok fonksiyonlu azid ve alkin moleküllerine ihtiyaç duyulmaktadır. Çok fonksiyonlu azit ve alkin bileşiklerinin uygun başlangıç maddeleri kullanılarak yüksek verimle sentezi üzerine bir çok çalışma bulunmaktadır. Örneğin iki yada üç fonksiyonlu epoksitlerin sodyum azitle basit koşullarda halka açılması tepkimesi sonucu üzerinde alkol ve azit grupları içeren bileşiklere yüksek verimle dönüştürülmesi oldukça pratik bir yaklaşımdır. Diğer taraftan, çok fonksiyonlu alkin bileşiklerde esterleşme yada eterleşme gibi temel organik kimya tepkimeleriyle sentezi yine tek bir basamakta yapılmaktadır. Eterleşme tepkimesi fenol ve propargil bromür arasında gerçekleştirilirken esterleşme tepkimesi asit ve propargil alkol arasında gerçekleştirilmektedir. Bizim çalışmamızda öncelikle

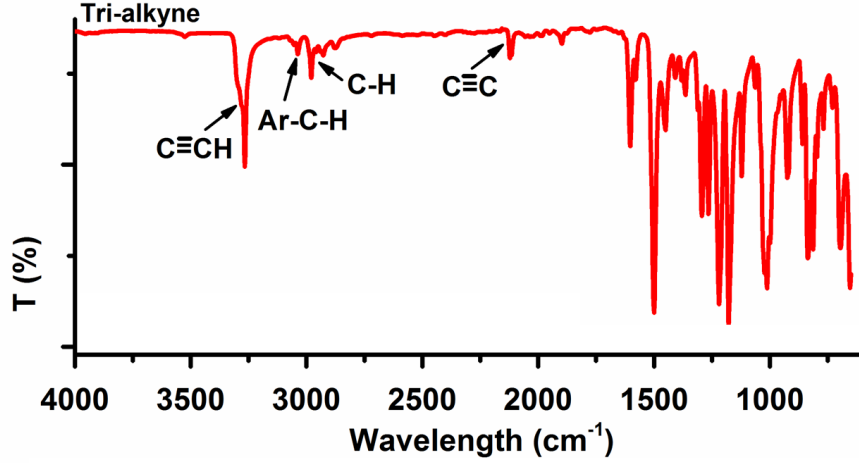


1,1,1-tris(4-hidroksifenil)etan molekülünün propargil bromür ile eterleşme tepkimesi sonucu üç fonksiyonlu tri-alkin bileşiği elde edildi. Eterleşme tepkimeleri oda sıcaklığında KOH katalizörü kullanılarak 12 saatte gerçekleştirilmiştir. Diğer taraftan trimetilolpropan triglisidil eter molekülündeki epoksi grupları benzer bir yaklaşımla azide dönüştürüldü (Şekil 4.1). Tepkime için trimetilolpropan triglisidil eter dimetilformamit içinde çözünerek üzerine aşırı miktarda sodyum azit eklendi. Daha sonra bu karışım 48 saat 50 °C’de manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı.



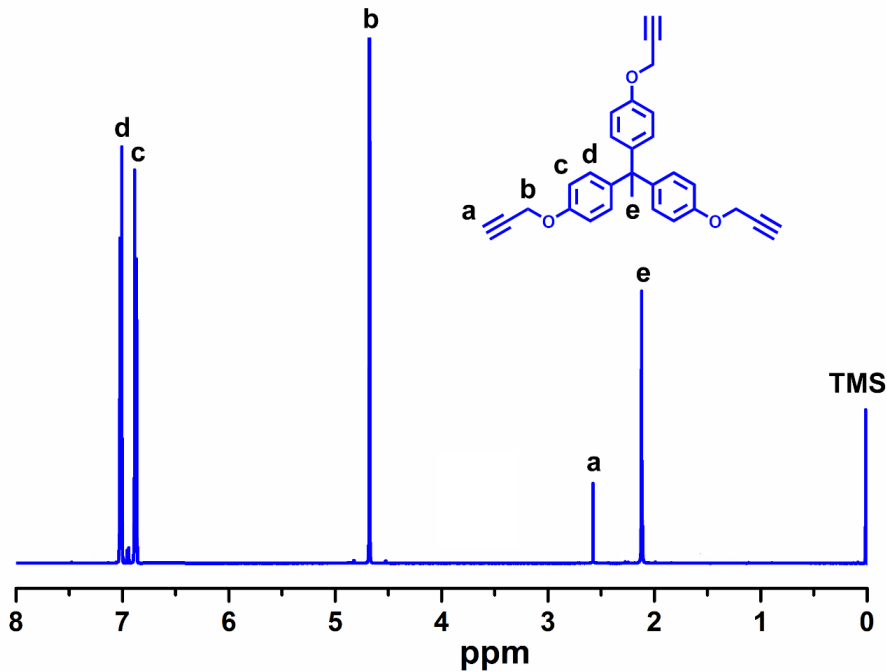
Şekil 4.1 : Tri-alkin ve tri-azit moleküllerinin sentez şemaları

Alkin gruplarına ait (C≡C-H) ve (C≡C) bağlarının karakteristik bantları 3060 ve 2120 cm<sup>-1</sup> tri-alkin molekülünde tespit edilmiştir. Ayrıca tri-alkin molekülündeki aromatik (C-H, Ar-H) bağlarının pikleri 2920 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenmiştir. FT-IR spektrumundan elde edilen sonuçlarla tri-alkin molekülünün başarılı bir şekilde elde edildiği kesin olarak söylemek zordur. Bundan dolayı daha detaylı bilgi sunan <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi yöntemine başvurulmuştur.



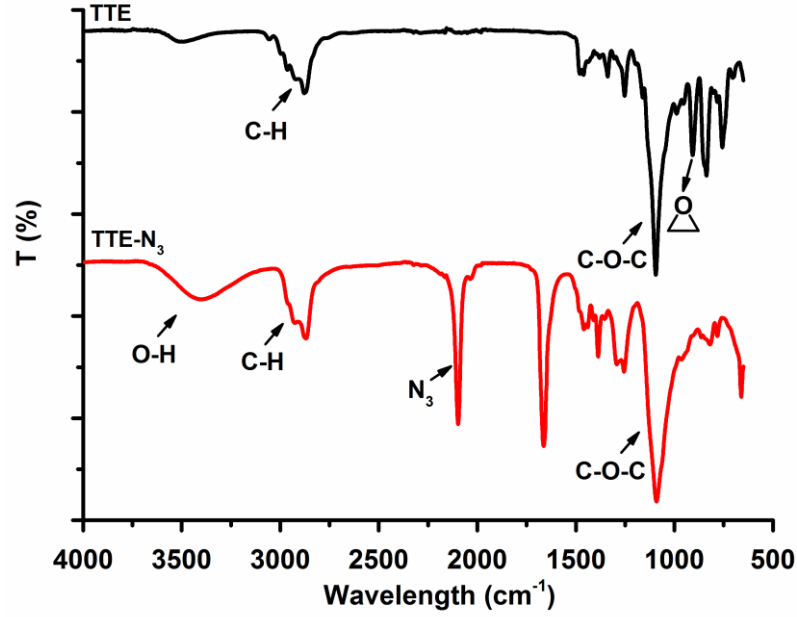
Şekil 4.2 : Tri-alkin molekülünün FT-IR spektrumu

Tri-alkin bileşiğin yapısının aydınlatılması için yürütülen çalışmada, çıkış maddeleri olan 1,1,1-tris(4-hidroksifenil)etan ve propargil bromür yapılarına ait hidroksil ve hidroksile komşu protona ait pikler spektrumda tespit edilememiştir. Bunun yanında alkin yapılarındaki protonlara ait karakteristik pikler (**a** ve **b**) spektrumda açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.3). Bu sonuçlara ek olarak elde edilen moleküldeki alkin ve aromatik protonlarının integral değerlerinin oranlanması sonucu %90 verimle tepkimenin gerçekleştirildiği hesaplanmıştır.



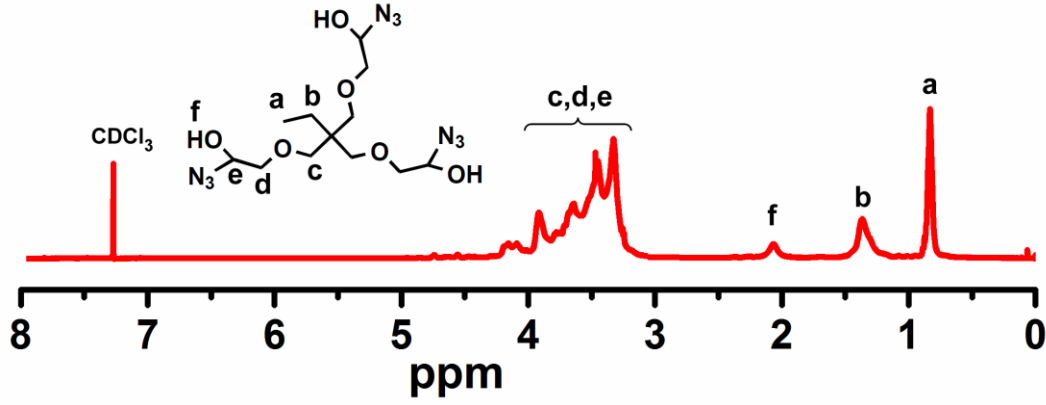
Şekil 4.3 : Üç kollu alkin molekülünün (Tri-Alkin)<sup>1</sup>H-NMR spektrumu

CuAAC “Click” kimyasına uygun azit fonksiyonlu azido-trimetilolpropan triglisidil eter (TTE-N<sub>3</sub>) molekülün yapısı önce FT-IR spektroskopisi daha sonra <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatıldı. Trimetilolpropan triglisidil eter molekülünde epoksi grubundaki C-O-C bağına ait 905 cm<sup>-1</sup>'deki pik halka açılması sonucu tamamıyla kaybolmuştur. Ayrıca halka açılması sonucu -OH ve -N<sub>3</sub> gruplarına ait yeni pikler 3500 ve 2200 cm<sup>-1</sup>'de tespit edilmiştir. Başlangıç ve sonuç ürününde eter molekülüne ait C-O pikleri 1100 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenmiştir (Şekil 4.5).



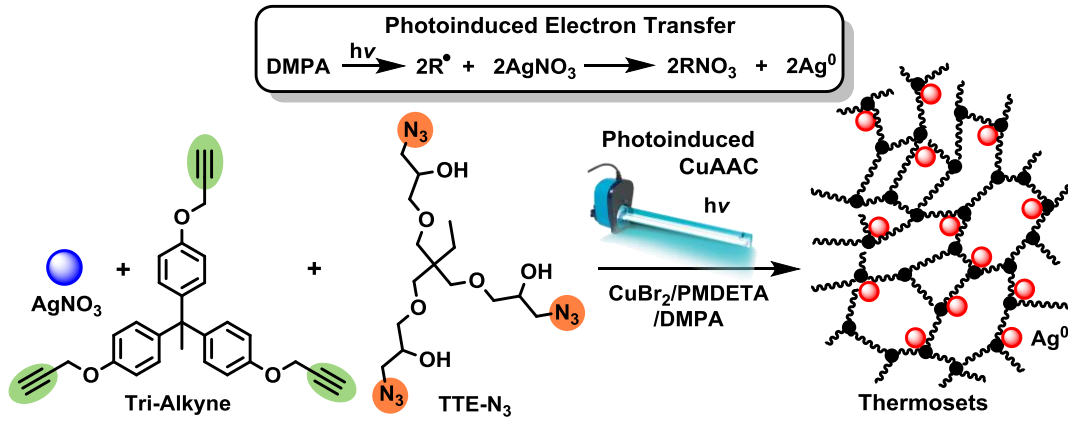
Şekil 4.4 : Azit fonksiyonlu trimetilolpropan triglisidil eter ve trimetilolpropan triglisidil eterin FT-IR spektrumları

TTE-N<sub>3</sub>'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda da yine epoksi halkasının açılması sonucu oluşan protonlara (e, d ve f) ait karakteristik pikler gözlemlenmiştir. Ayrıca moleküldeki diğer karakteristik alifatik CH<sub>2</sub> protonlarına (a, b ve c) ait piklerde spektrumda tespit edilmiştir (Şekil 4.6). Elde edilen sonuçlar doğrultusunda epoksi halkasının açılarak azit fonksiyonuna başarılı bir şekilde çevrildiği söylenebilir.



Şekil 4.5 : Azit fonksiyonlu TTE-N<sub>3</sub>'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

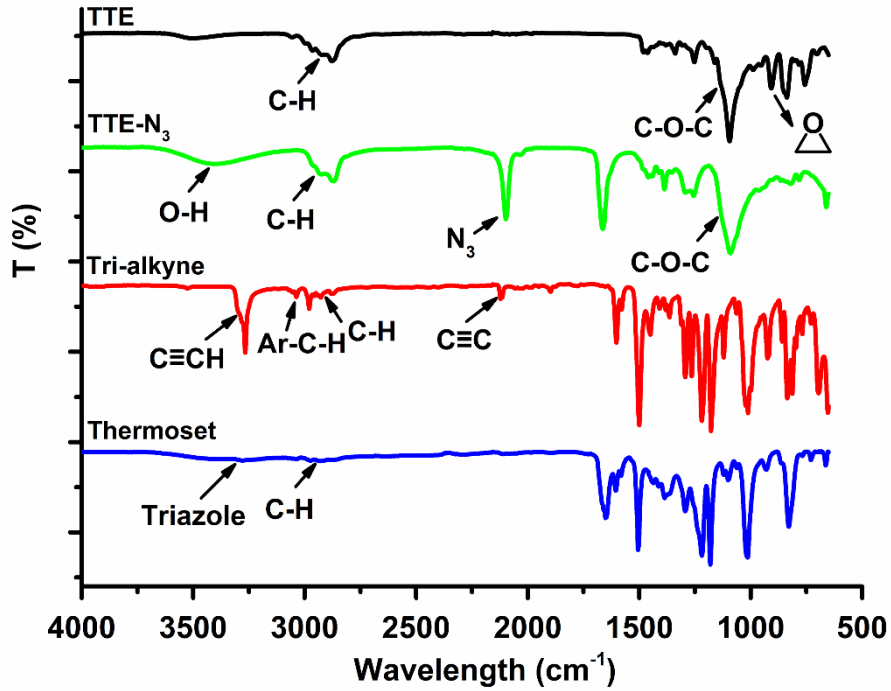
Termoset polimerlerin sentezi için son basamakta TTE-N<sub>3</sub> ile tri-alkin molekülleri UV ışığıyla bakır (II)'den üretilen bakır (I) ile katalizlenerek çapraz-bağlı yapılara dönüştürüldü. Bunu için TTE-N<sub>3</sub> ile tri-alkin molekülleri DMF çözeltisinde çözülerek üzerlerine bakır(II) bromür/PMDETA, gümüş nitrat ve DMPA fotobaşlatıcısı bir tüpe eklendi. Daha sonra karışım tüpü inert atmosfer sağlanması için azot gazı geçirilerek UV ışığı yayan bir fotoreaktör ile aydınlatıldı (Şekil 4.7).



Şekil 4.6 : Foto-“Click” kimyası tepkimesiyle gümüş nanopartikül içeren termoset polimerlerin sentezi

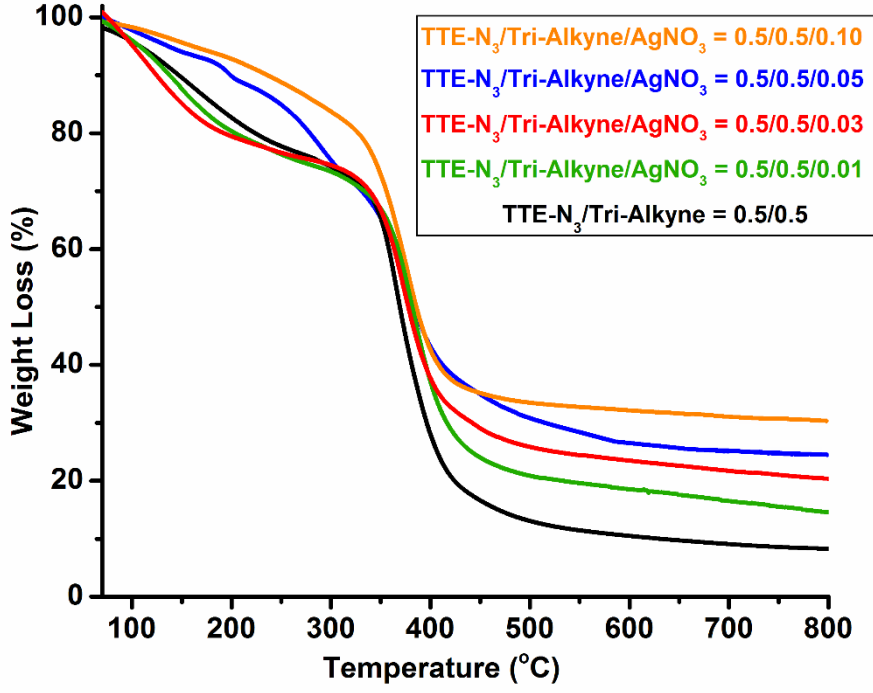
Bu sentez basamağında birbirleriyle yarışan iki farklı fotokimyasal indirgenme tepkimesinin olduğu söylenebilir. Fotobaşlatıcı (DMPA) ile üretilen radikaller hem Cu(II)Br<sub>2</sub>'yi Cu(I)Br indirgerken hemde Ag(I)NO<sub>3</sub>'ü metalik gümüşe Ag(0) indirgemektedir. İndirgenme tepkimeleri moleküler boyutta gerçekleştiği için elde edilen metalik gümüş partikülleri nanometre boyutundadır. Bakır(II)'nin bakır(I)'e indirgenme potansiyeli (+0,153 E<sup>0</sup> (V)) gümüş(I)'in metalik gümüşe indirgenme potansiyelinden (+0.7994 E<sup>0</sup> (V)) daha düşük olmasından dolayı termoset oluşumu nanopartikül oluşumundan daha hızlı gerçekleşmektedir. Böylelikle oluşan

nanopartiküllerin topaklanmasının önüne geçilmiştir. Sonuç olarak fotokimyasal olarak gerçekleşen CuAAC “click” tepkimesi ve gümüş nanopartikül üretimiyle termoset/gümüş nanokompozitleri sentezlendi. Elde edilen nanokompozitlerin yapı tayini FT-IR spektroskopisi ve TGA analizleriyle gerçekleştirildi. Termoset polimerin FT-IR spektrumunda çıkış moleküllerinin karakteristik azit ( $2200\text{ cm}^{-1}$ ) ve alkin ( $2230\text{ cm}^{-1}$ ) bandına ait pikler tamamen kaybolduğu ayrıca triazol halkasına ait N-H bandının piki de  $3300\text{ cm}^{-1}$  civarında tespit edilmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.7 : Foto-“Click” kimyası tepkimesiyle termoset polimer sentezinin FT-IR spektroskopisiyle takibi

Termoset polimerin termal davranışı termal gravimetrik analiz yöntemiyle incelendi. Polimer  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar yaklaşık %27 ağırlık kaybına uğramıştır. Daha sonra ise ana bozunma başlamış olup yaklaşık %60'lık bozunma  $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar gerçekleşmiştir. Son olarakta %13 oranında kül miktarı kaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.9). Farklı oranlarda  $\text{Ag(I)NO}_3$  ile elde edilen termoset malzemelerde ise kül miktarı inorganik malzeme miktarının artışıyla doğru orantılı olarak artmaktadır.



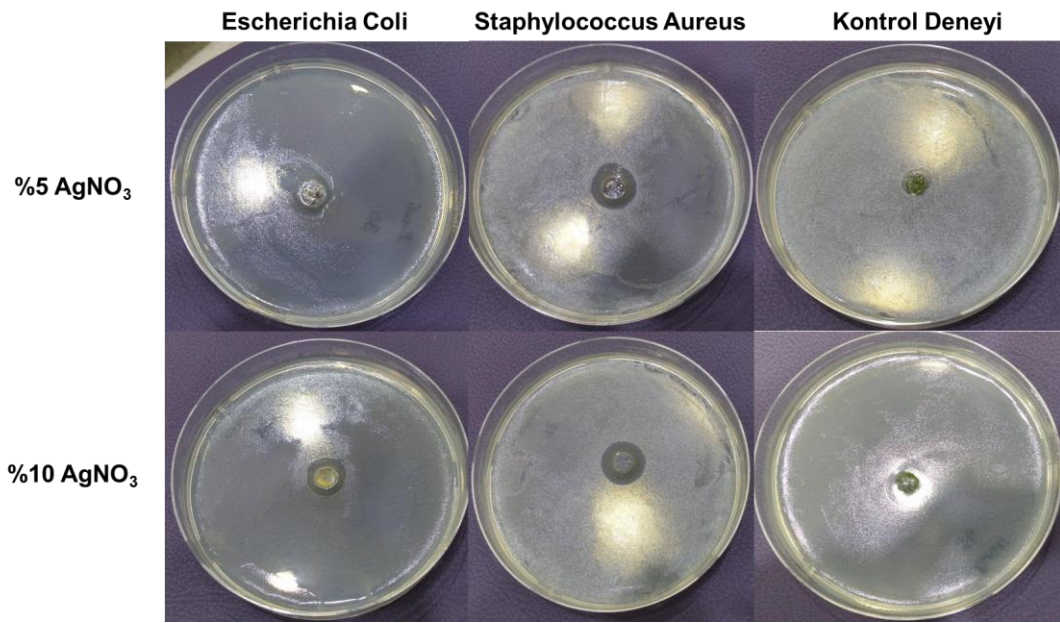
Şekil 4.8 : Termoset polimerin TGA termogramı

Elde edilen termoset polimerlerin çözünlükleri aseton, kloroform, metanol, tetrahidrofuran, *N*-dimetilasetamid ve dimetilsülfoksit çözülerinde test edildi (Çizelge 4.1). Tüm çözücülerde katı örneklerin çözünmeden kaldığı ve çözelti renginde hepsinin şeffaf olduğu tespit edildi.

Çizelge 4.1 : Çözünlük test sonuçları

Çözücü	Çözünlük	Çözelti Rengi
Aseton	Çözünmedi	Şeffaf
Kloroform	Çözünmedi	Şeffaf
Metanol	Çözünmedi	Şeffaf
Tetrahidrofuran	Çözünmedi	Şeffaf
<i>N</i> -Dimetilasetamid	Çözünmedi	Şeffaf
Dimetilsülfoksit	Çözünmedi	Şeffaf

Antibakteriyel aktivite testleri gram-pozitif (*Staphylococcus Aureus*) ve gram-negatif (*Escherichia Coli*) bakteri kolonilerine karşı yapılmıştır (Şekil 4.10 ).İnkübasyon sonucu %5 ve %10 oranlarla gümüş nanopartikülleri içeren örneklerle yapılan ekimlerde belirgin bir şekilde zon oluştuğu gözlemlenirken, gümüş içermeyen şahit numunelerde herhangi bir antibakteriyel etki tespit edilememiştir. Ayrıca gümüş nanopartikül içeren termoset polimerlerin gram-pozitif bakterilerine karşı nispeten daha fazla antibakteriyel aktivite göstermiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında gümüş nanopartikülleri içeren termoset örneklerin çok iyi seviyede antibakteriyel aktivite gösterdiği söylenebilir.



**Şekil 4.9 :** Farklı oranlarda AgNO<sub>3</sub> içeren termoset polimerlere ait antibakteriyel test sonuçları (Hücre yoğunluğu: 10<sup>5</sup> CFU mL<sup>-1</sup>)

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Gümüş nanopartikül içeren termoset polimerler çok fonksiyonlu azit ve alkin moleküllerinin siklo katılma tepkimesiyle başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Üç ya da dört fonksiyonlu azit-alkin molekülleri UV ışığıyla bozulan fotobaşlatıcılardan üretilen radikaller ile elde edilen bakır(I) iyonlarıyla katalizlenerek çapraz-bağlı yapılara dönüştürüldü. Bu sentez basamağında birbirleriyle yarışan iki farklı fotokimyasal indirgenme tepkimesinin olduğu söylenebilir. Fotobaşlatıcıdan üretilen radikaller hem bakır(II)'yi bakır(I)'e indirgerken hem de  $\text{Ag(I)NO}_3$ 'ı metalik gümüşe  $\text{Ag(0)}$  indirgemektedir. İndirgenme tepkimeleri moleküler boyutta gerçekleştiği için elde edilen gümüş partikülleri nanometre boyutundadır. Bu tepkimeler sonucunda gümüş nanopartiküller içeren çapraz-bağ oranı oldukça yüksek termoset polimerler başarılı bir şekilde elde edilmiştir. İzlenen yöntem oldukça basit ve ucuz olmakla beraber çevresel etkilerden (oksijen veya rutubet) çok fazla etkilenmemektedir.

Elde edilen malzemelerin çözünürlükleri incelendiğinde çoğu organik çözücü ve suda çözünmemektedir. Termal bozunmaları incelendiğinde termoset polimerlerin kararlılıklarında  $300^\circ\text{C}$ 'ye kadar kararlı oldukları belirlenmiştir. Ayrıca bu malzemeler gram-pozitif (*Staphylococcus Aureus*) ve gram-negatif (*Escherichia Coli*) bakteri kolonilerine karşı antibakteriyel aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir.

Özellikle izlenen yöntemin basitliği, etkinliği ve çevresel etkilerden etkilenmemesinden dolayı kaplama, ambalaj ve boya gibi çeşitli sektörlerde uygulama potansiyeline sahiptir.





## KAYNAKLAR

- [1] **Levy, S.B. and Marshall, B.** (2004). Antibacterial resistance worldwide: Causes, challenges and responses, *Nature Medicine*, 10, S122-S129.
- [2] **Dorman, H.J.D. and Deans, S.G.** (2000). Antimicrobial agents from plants: Antibacterial activity of plant volatile oils, *Journal of Applied Microbiology*, 88, 308-316.
- [3] **Dastjerdi, R. and Montazer, M.** (2010). A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties, *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 79, 5-18.
- [4] **McDonnell, G. and Russell, A.D.** (1999). Antiseptics and disinfectants: Activity, action, and resistance, *Clinical Microbiology Reviews*, 12, 147-179.
- [5] **Alekshun, M.N. and Levy, S.B.** (2007). Molecular mechanisms of antibacterial multidrug resistance, *Cell*, 128, 1037-1050.
- [6] **Davies, D.** (2003). Understanding biofilm resistance to antibacterial agents, *Nature Reviews Drug Discovery*, 2, 114-122.
- [7] **Panacek, A., Kvittek, L., Pucek, R., Kolar, M., Vecerova, R., Pizurova, N., Sharma, V.K., Nevecna, T.j., and Zboril, R.** (2006). Silver colloid nanoparticles: Synthesis, characterization, and their antibacterial activity, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 16248-16253.
- [8] **Llorens, A., Lloret, E., Picouet, P.A., Trbojevich, R., and Fernandez, A.** (2012). Metallic-based micro and nanocomposites in food contact materials and active food packaging, *Trends in Food Science & Technology*, 24, 19-29.
- [9] **Pal, S., Tak, Y.K., and Song, J.M.** (2007). Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium escherichia coli, *Applied and Environmental Microbiology*, 73, 1712-1720.
- [10] **Marambio-Jones, C. and Hoek, E.M.V.** (2010). A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment, *Journal of Nanoparticle Research*, 12, 1531-1551.
- [11] **Shahverdi, A.R., Fakhimi, A., Shahverdi, H.R., and Minaian, S.** (2007). Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotics against staphylococcus aureus and escherichia coli, *Nanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine*, 3, 168-171.
- [12] **Nabok, A.**, *Organic and inorganic nanostructures*. 2005, Boston: Artech House.
- [13] **Azam, A., Ahmed, A.S., Oves, M., Khan, M.S., Habib, S.S., and Memic, A.** (2012). Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria: A

comparative study, *International Journal of Nanomedicine*, 7, 6003-6009.

- [14] **Epifani, M., Giannini, C., Tapfer, L., and Vasanelli, L.** (2000). Sol-gel synthesis and characterization of ag and au nanoparticles in  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , and  $\text{ZrO}_2$  thin films, *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 2385-2393.
- [15] **Li, W.Y., Seal, S., Megan, E., Ramsdell, J., Scammon, K., Lelong, G., Lachal, L., and Richardson, K.A.** (2003). Physical and optical properties of sol-gel nano-silver doped silica film on glass substrate as a function of heat-treatment temperature, *Journal of Applied Physics*, 93, 9553-9561.
- [16] **Raffi, M., Hussain, F., Bhatti, T.M., Akhter, J.I., Hameed, A., and Hasan, M.M.** (2008). Antibacterial characterization of silver nanoparticles against e. Coli atcc-15224, *Journal of Materials Science & Technology*, 24, 192-196.
- [17] **Pileni, M.P.** (2001). Nanocrystal self-assemblies: Fabrication and collective properties, *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 3358-3371.
- [18] **Knauth, P. and Schoonman, J.**, *Nanostructured materials selected synthesis methods, properties, and applications*. 2002, Boston, MA: Kluwer Academic Publishers.
- [19] **Taleb, A., Petit, C., and Pileni, M.P.** (1997). Synthesis of highly monodisperse silver nanoparticles from aot reverse micelles: A way to 2d and 3d self-organization, *Chemistry of Materials*, 9, 950-959.
- [20] **Tamura, S., Takeuchi, K., Mao, G.M., Csencsits, R., Fan, L.X., Otomo, T., and Saboungi, M.L.** (2003). Colloidal silver iodide: Synthesis by a reverse micelle method and investigation by a small-angle neutron scattering study, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 559, 103-109.
- [21] **Wiley, B., Sun, Y.G., Chen, J.Y., Cang, H., Li, Z.Y., Li, X.D., and Xia, Y.N.** (2005). Shape-controlled synthesis of silver and gold nanostructures, *Mrs Bulletin*, 30, 356-361.
- [22] **Caswell, K.K., Bender, C.M., and Murphy, C.J.** (2003). Seedless, surfactantless wet chemical synthesis of silver nanowires, *Nano Letters*, 3, 667-669.
- [23] **Kim, D., Jeong, S., and Moon, J.** (2006). Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection, *Nanotechnology*, 17, 4019-4024.
- [24] **Skrabalak, S.E., Wiley, B.J., Kim, M., Formo, E.V., and Xia, Y.** (2008). On the polyol synthesis of silver nanostructures: Glycolaldehyde as a reducing agent, *Nano Letters*, 8, 2077-2081.
- [25] **Nicolais, L. and Carotenuto, G.**, *Metal-polymer nanocomposites*. 2005, Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience.
- [26] **Rao, C.N.R., Kulkarni, G.U., Thomas, P.J., and Edwards, P.P.** (2000). Metal nanoparticles and their assemblies, *Chemical Society Reviews*, 29, 27-35.
- [27] **Kamat, P.V.** (2002). Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 7729-7744.
- [28] **Kelly, K.L., Coronado, E., Zhao, L.L., and Schatz, G.C.** (2003). The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size,

- shape, and dielectric environment, *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 668-677.
- [29] **Wiley, B., Sun, Y., and Xia, Y.** (2007). Synthesis of silver nanostructures with controlled shapes and properties, *Accounts of Chemical Research*, 40, 1067-1076.
- [30] **Jain, P.K., Huang, X., El-Sayed, I.H., and El-Sayed, M.A.** (2008). Noble metals on the nanoscale: Optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine, *Accounts of Chemical Research*, 41, 1578-1586.
- [31] **Sharma, V.K., Yngard, R.A., and Lin, Y.** (2009). Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities, *Advances in Colloid and Interface Science*, 145, 83-96.
- [32] **Rycenga, M., Cobley, C.M., Zeng, J., Li, W., Moran, C.H., Zhang, Q., Qin, D., and Xia, Y.** (2011). Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications, *Chemical Reviews*, 111, 3669-3712.
- [33] **Kamal, M.R. and Sourour, S.** (1973). Kinetics and thermal characterization of thermoset cure, *Polymer Engineering and Science*, 13, 59-64.
- [34] **Yousefi, A., Lafleur, P.G., and Gauvin, R.** (1997). Kinetic studies of thermoset cure reactions: A review, *Polymer Composites*, 18, 157-168.
- [35] **Raquez, J.M., Deleglise, M., Lacrampe, M.F., and Krawczak, P.** (2010). Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review, *Progress in Polymer Science*, 35, 487-509.
- [36] **Gillham, J.K.** (1986). Formation and properties of thermosetting and high-tg polymeric materials, *Polymer Engineering and Science*, 26, 1429-1433.
- [37] **Ellis, B.**, *Chemistry and technology of epoxy resins*. 1993, London; New York: Blackie Academic & Professional.
- [38] **Levchik, S.V. and Weil, E.D.** (2004). Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins - a review of the recent literature, *Polymer International*, 53, 1901-1929.
- [39] **Unnikrishnan, K.P. and Thachil, E.T.** (2006). Toughening of epoxy resins, *Designed Monomers and Polymers*, 9, 129-152.
- [40] **Lemay, J.D. and Kelley, F.N.** (1986). Structure and ultimate properties of epoxy-resins, *Advances in Polymer Science*, 78, 115-148.
- [41] **Dusek, K.** (1986). Network formation in curing of epoxy-resins, *Advances in Polymer Science*, 78, 1-59.
- [42] **Richardson, T.L. and Lokensgard, E.**, *Industrial plastics : Theory and application*. 1997, Albany: Delmar Publishers.
- [43] **Brydson, J.A.**, *Plastics materials*. 1999, Oxford; Boston: Butterworth-Heinemann.
- [44] **Harper, C.A.**, *Handbook of plastics technologies : The complete guide to properties and performance*. 2006, New York: McGraw-Hill.
- [45] **Wirpsza, Z.** (1996). Achievements in the use of melamine as a chemical raw material .1. General review and melamine-based coating resins and coatings, *Polimery*, 41, 265-276.

- [46] **Fink, J.K.**, *Reactive polymers fundamentals and applications a concise guide to industrial polymers*. 2005, Norwich, NY: William Andrew Pub.
- [47] *Polymer synthesis theory and practice : Fundamentals, methods, experiments*. 2005, Berlin; New York: Springer.
- [48] **Ratna, D.**, *Handbook of thermoset resins*. 2009, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: ISmithers.
- [49] **Penczek, P. and KlosowskaWolkowicz, Z.** (1997). Unsaturated polyester resins: The 40 years of research in poland, *Polimery*, 42, 294-298.
- [50] **Penczek, P. and Boncza-Tomaszewski, Z.** (1999). Unsaturated polyester resins on the verge of the 21st century, *Polimery*, 44, 709-715.
- [51] **Malik, M., Choudhary, V., and Varma, I.K.** (2000). Current status of unsaturated polyester resins, *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, C40, 139-165.
- [52] **Forsdyke, K.L. and Starr, T.F.**, *Thermoset resins a rapra market report*. 2002, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK: Rapra Technology.
- [53] **Penczek, P., Czub, P., and Pielichowski, J.**, *Unsaturated polyester resins: Chemistry and technology*, in *Crosslinking in materials science*, B. Ameduri, Editor. 2005. p. 1-95.
- [54] **Aurer, J.H. and Kasper, A.**, *Unsaturated polyester resins : Polymers with unlimited possibilities*. 2003, Landsberg/Lech: Verl. Moderne Industrie.
- [55] **Kolb, H.C., Finn, M.G., and Sharpless, K.B.** (2001). Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions, *Angewandte Chemie-International Edition*, 40, 2004-2021.
- [56] **Mamidyala, S.K. and Finn, M.G.** (2010). In situ click chemistry: Probing the binding landscapes of biological molecules, *Chemical Society Reviews*, 39, 1252-1261.
- [57] **Manetsch, R., Krasinski, A., Radic, Z., Raushel, J., Taylor, P., Sharpless, K.B., and Kolb, H.C.** (2004). In situ click chemistry: Enzyme inhibitors made to their own specifications, *Journal of the American Chemical Society*, 126, 12809-12818.
- [58] **Lewis, W.G., Green, L.G., Grynszpan, F., Radic, Z., Carlier, P.R., Taylor, P., Finn, M.G., and Sharpless, K.B.** (2002). Click chemistry in situ: Acetylcholinesterase as a reaction vessel for the selective assembly of a femtomolar inhibitor from an array of building blocks, *Angewandte Chemie-International Edition*, 41, 1053-1057.
- [59] **Tasdelen, M.A. and Yagci, Y.** (2013). Light-induced click reactions, *Angewandte Chemie-International Edition*, 52, 5930-5938.
- [60] **Tasdelen, M.A. and Yagci, Y.** (2010). Light-induced copper(i)-catalyzed click chemistry, *Tetrahedron Letters*, 51, 6945-6947.
- [61] **Adzima, B.J., Tao, Y.H., Kloxin, C.J., DeForest, C.A., Anseth, K.S., and Bowman, C.N.** (2011). Spatial and temporal control of the alkyne-azide cycloaddition by photoinitiated cu(ii) reduction, *Nature Chemistry*, 3, 256-259.

- [62] **Gong, T., Adzima, B.J., Baker, N.H., and Bowman, C.N.** (2013). Photopolymerization reactions using the photoinitiated copper (i)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (cuAAC) reaction, *Advanced Materials*, 25, 2024-2028.
- [63] **Yagci, Y., Tasdelen, M.A., and Jockusch, S.** (2014). Reduction of Cu(II) by photochemically generated phosphonyl radicals to generate Cu(I) as catalyst for atom transfer radical polymerization and azide-alkyne cycloaddition click reactions, *Polymer*, 55, 3468-3474.
- [64] **Tasdelen, M.A., Yilmaz, G., Iskin, B., and Yagci, Y.** (2012). Photoinduced free radical promoted copper(I)-catalyzed click chemistry for macromolecular syntheses, *Macromolecules*, 45, 56-61.
- [65] **Meldal, M.** (2008). Polymer "clicking" by CuAAC reactions, *Macromolecular Rapid Communications*, 29, 1016-1051.
- [66] **Tron, G.C., Pirali, T., Billington, R.A., Canonico, P.L., Sorba, G., and Genazzani, A.A.** (2008). Click chemistry reactions in medicinal chemistry: Applications of the 1,3-dipolar cycloaddition between azides and alkynes, *Medicinal Research Reviews*, 28, 278-308.
- [67] **Kolb, H.C. and Sharpless, K.B.** (2003). The growing impact of click chemistry on drug discovery, *Drug Discovery Today*, 8, 1128-1137.
- [68] **Nandivada, H., Jiang, X.W., and Lahann, J.** (2007). Click chemistry: Versatility and control in the hands of materials scientists, *Advanced Materials*, 19, 2197-2208.
- [69] **Binder, W.H. and Sachsenhofer, R.** (2008). 'Click' chemistry in polymer and material science: An update, *Macromolecular Rapid Communications*, 29, 952-981.
- [70] **Binder, W.H. and Sachsenhofer, R.** (2007). 'Click' chemistry in polymer and materials science, *Macromolecular Rapid Communications*, 28, 15-54.
- [71] **Parrish, B., Breitenkamp, R.B., and Emrick, T.** (2005). Peg- and peptide-grafted aliphatic polyesters by click chemistry, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 7404-7410.
- [72] **Tasdelen, M.A.** (2011). Poly(epsilon-caprolactone)/clay nanocomposites via "click" chemistry, *European Polymer Journal*, 47, 937-941.
- [73] **Altintas, O., Yankul, B., Hizal, G., and Tunca, U.** (2006). A3-type star polymers via click chemistry, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44, 6458-6465.
- [74] **Dinç, C.Ö., Yalçinkaya, S., Altuntaş, H., and Çolak, N.** (2014). Synthesis and characterization of poly(m-aminophenol)-succinat, *Designed Monomers and Polymers*, 17, 629-636.
- [75] **Eksik, O., Tasdelen, M.A., Erciyes, A.T., and Yagci, Y.** (2010). In situ synthesis of oil-based polymer/silver nanocomposites by photoinduced electron transfer and free radical polymerization processes, *Composite Interfaces*, 17, 357-369.



## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Elif Öz

**Doğum Yeri ve Tarihi:** BURSA 21.03.1989

**Adres:** Gazipaşa Caddesi Ergenekon Apartmanı 123/4 Merkez, Yalova

**E-Posta:** [elifoz.0089@gmail.com](mailto:elifoz.0089@gmail.com)

**Lisans:** Hitit Üniversitesi, Kimya Mühendisliği

**Yüksek Lisans:** Yalova Üniversitesi, PolimerMühendisliği

## TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

E. Oz, I. Arslan, M. A. Tasdelen, 2014: Organic and Inorganic/Organic Thermoset Polymers by Photoinduced CuAAC Click Chemistry, *3<sup>rd</sup> European Symposium of Photopolymer Science, Vienna, Austria*

E. Oz, M. A. Tasdelen, 2014: Foto-“Click” Kimyası Tepkimesiyle Termoset Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, *4. Fizikselkimya Kongresi, Denizli, Türkiye*



