



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Gümüş Nanoparçacık İçeren Polimer Hibrit Nanomalzemelerin Sentezi ve Metilen Mavisini İndirgenmesine Nanoparçacık Etkisi

 Özlem ALTUNORDU KALAYCI^a,  Hülya ARSLAN^{b,*}

^a Fizik Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak, TÜRKİYE

^b Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: hulya.arslan@beun.edu.tr

DOI:10.29130/dubited.1124484

Öz

Bu çalışmada, monometoksi polietilen glikol-*b*-polikaprolakton (mPEG-*b*-PCL) AB tipi diblok ve polikaprolakton-*b*-polietilenglikol-*b*-polikaprolakton (PCL-*b*-PEG-*b*-PCL) BAB tipi triblok kopolimerler sırasıyla makrobaşılatıcı olarak mPEG (monometoksi poli(etilen glikol)) ve PEG (poli etilen glikol) ve katalizör olarak kalay oktanoat (Sn(Oct)₂) kullanılarak ε-kaprolakton (ε-CL)'nin halka açılması polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Blok kopolimer içerisinde, gümüş nitrat (AgNO₃) metal tuzlarının indirgenmesiyle gümüş nanoparçacıkları içeren monometoksi polietilen glikol-*b*-polikaprolakton diblok [Ag/(mPEG-*b*-PCL)] ve polikaprolakton-*b*-polietilenglikol-*b*-polikaprolakton triblok [Ag/(PCL-*b*-PEG-*b*-PCL)] kopolimer koloidal çözeltileri üretilmiştir. mPEG-*b*-PCL ve PCL-*b*-PEG-*b*-PCL blok kopolimerlerinin karakterizasyonu, GPC, FTIR ve ¹HNMR teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Hibrit yapı içerisindeki gümüş nanoparçacık formasyonu, yüzey plazmon rezonans (SPR) dalga boyu değişiminden ve floresans emisyon spektrumundan gözlenmiştir. Metilen mavisinin, polimerde gümüş nanoparçacıkların varlığında, löko-metilene indirgenme hızı araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Gümüş nanoparçacık, Blok kopolimer, Metilen Mavisini

Synthesis of Polymer Hybrid Nanomaterials Containing Silver Nanoparticles and Nanoparticle Effect on Methylene Blue Reduction

ABSTRACT

In this study, monomethoxy polyethylene glycol-*b*-polycaprolactone (mPEG-*b*-PCL) AB-type diblock and polycaprolactone-*b*-polyethyleneglycol-*b*-polycaprolactone (PCL-*b*-PEG-*b*-PCL) BAB-type triblock copolymers were synthesized by ring-opening polymerization of ε-caprolactone (ε-CL) using mPEG (monomethoxy poly(ethylene glycol)) and PEG (polyethyleneglycol) as macroinitiator respectively and using tin octanoate (Sn(Oct)₂) as a catalyst. Colloidal solutions of monomethoxy polyethylene glycol-*b*-polycaprolactone diblock [Ag/(mPEG-*b*-PCL)] and polycaprolactone-*b*-polyethyleneglycol-*b*-polycaprolactone triblock [Ag/(PCL-*b*-PEG-*b*-PCL)] copolymers containing silver nanoparticles were produced. by reduction of silver nitrate (AgNO₃) metal salts in the block copolymers. Characterization of mPEG-*b*-PCL and PCL-*b*-PEG-*b*-PCL block copolymers was performed using GPC, FTIR and ¹HNMR techniques. Silver nanoparticle formation in the hybrid structure was observed from the surface plasmon resonance (SPR) wavelength change and fluorescence emission spectrum. The rate of reduction of methylene blue to leuco-methylene in the presence of silver nanoparticles in the polymer was investigated.

Keywords: Silver nanoparticles, Block copolymer, Methylene Blue

I. GİRİŞ

Hibrit nanomalzemeler; polimerler, lipidler, peptitler ve proteinler ile silikon, altın, demir, kalsiyum ve grafen oksit (GO) gibi iki veya daha fazla organik ve inorganik bileşenin, farklı fiziksel ve kimyasal yöntemler ile bir araya gelmesi sonucu ortaya çıkan yeni nanomalzeme sınıfı olarak adlandırılabilir [1,3]. Organik inorganik hibrit nanomalzemelerin yapısında yer alan kuantum nokta, karbon, silika bazlı nanomalzemeler ve metal nanoparçacıkların, farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerin yanı sıra çok yönlü yapı ve boyutlara sahip olabilmeleri sebebiyle yeni özellikler sergilemeleri biyomedikal, elektronik, optik ve katalitik uygulamalar için benzeri görülmemiş fırsatlar sunar. Özellikle Altın (Au), gümüş (Ag) gibi nanoparçacıkların özellikleri, dökme metallerin veya moleküler bileşiklerin özelliklerinden önemli ölçüde farklıdır [4,5]. Altın (Au), gümüş (Ag), gibi metal nanoparçacıklar sahip oldukları serbest elektronlar sebebiyle kendilerine özgü, yüzey plazmon rezonans dalgaboyuna sahiptirler (SPR) [6]. Yüzey plazmon rezonansı parçacıklar arası mesafeye, parçacık yapısına sıkı sıkıya bağlıdır ki, polimerler, ligandlar ve biyolojik moleküller ile biraraya geldiklerinde SPR özelliği sentezlenme aşamasında korunabilir [7]. Son yıllarda, polimerler tarafından stabilize edilen nanoparçacıkları sentezlemek için, fotokimyasal indirgeme, elektrokimyasal teknikler, kimyasal indirgeme, poliol prosesi ve radyolitik yöntemler kullanılmıştır [8]. Parçacık boyutunu, dağılımını, yapısını ayarlayabilmek ve kararlı parçacıklar elde etmek önemli bir hedef olmuştur. Organik inorganik hibrit nanomalzemelerin üretiminde, metal nanoparçacıkların sterik stabilizasyon ile etkili bir şekilde stabilize edebilmesi ve polimer/metal tuzu oranının değişmesiyle nanoparçacıkların çekirdek boyutunun kolay ayarlanabilmesi sebebiyle organik yapı olarak blok kopolimerler büyük ilgi görmüştür [9,10].

Poli (ϵ -kaprolakton) (PCL), Poli laktik asit (PLA), poli (glikolik asit) (PGA) ve kopolimerleri ve karışımları iyi biyobozunurluğu, biyoyumluluğu ve ilaç geçirgenliği sebebiyle büyük ilgi görmektedir. Biyomedikal uygulamalarda ve çevre dostu materyaller olarak geniş ölçüde kullanılmaktadırlar. PCL'un hidrofobik karakteri ve yüksek kristallik derecesi biyobozunma hızını sınırlandırmaktadır. Bunun sonucu olarak örneğin ilaç taşıyıcı olarak kullanıldığı zaman hidrofobik PCL nanoparçacıkların proteinler tarafından adsorbsiyonu nedeniyle hedefli ilaç verme ve kontrollü ilaç salınımında beklenen etkiyi elde etmek mümkün olmamakta veya doku mühendisliğinde kullanıldığı zaman da yumuşak doku varlığında daha az biyoyumlu olmasına neden olmaktadır. Bu özellikler PCL'nin uygulama alanlarını sınırlandırmakta, olumsuz etki etmektedir ve modifikasyonu gerekli kılmaktadır. PCL'nin belirtilen özelliklerini modifiye etmek için ve böylece doku mühendisliği ve biyomedikal bilimdeki uygulanabilirliğini iyileştirebilmek için biyolojik uyumluluk, antijenliğin yokluğu, immunojenisite olmama, toksik olmaması, bağışıklık sağlayıcılık ve hidrofiliğinden dolayı polietilen glikol (PEG) ile kopolimerleştirme yoluna gidilmiştir. PEG ve PCL segmentlerini içeren blok kopolimerler uygun çözücüler içinde nanoboyuttaki misellere dönüştürülebilmekte, oluşan miseller ilaç salınım sistemlerinin dizaynında hidrofobik PCL bloku biyobozunur ve hidrofilik PEG bloku biyoyumlu olduğu için geniş ölçüde uygulanmıştır. PCL ve PEG segmentlerini içeren di, tri, yıldız ve diğer blok kopolimerlerin sentezi ile ilgili birçok çalışma literatürde mevcuttur [11-41].

Ag nanoparçacıklar, katalitik [42], antiviral [43], antibakteriyel [44,45], fototerapi [46], biyo görüntüleme [47] ve ilaç salınım sistemlerinde [48,49] kullanılmaktadır. Kimyasal indirgeme, lazer ablasyon ve biyo organik bitkiler kullanılan yeşil sentez gibi kimyasal, fiziksel, fotokimyasal ve biyolojik süreçler sentezlenme yöntemlerindedir [50]. Ag Np'lerin kontrollü sentezlenmesinde yüzey modifikasyonu için polimerler gibi pasivasyon maddelerine ihtiyaç duyulmaktadır, bu sebeple polietilen glikol (PEG) uygun bir ajandır [51]. Literatürde, Saldias ve arkadaşları [52] Ag ve Au nanoparçacıklar içeren PEG-PCL ve 343 K'de Dimethyl sulfoxide (DMSO) kullanarak PEG-PCL blok ve dörtlü kopolimerlerde tek adımda, Shalumon ve arkadaşları [53] çekirdek - kabuk yapıda gümüş nanoparçacık içeren PEG/PCL kabuk ve hyalüronik asit/ibuprofen fiberleri, Madhavan [54] tarafından PEG içerisinde stabilize edilmiş AgPCL sentezlemiştirlerdir. Sakai ve arkadaşları PEO-PPO blok kopolimeri ve PEO-PPO blok kopolimerlerinin sulu çözeltilerinde gümüş iyonlarının (Ag⁺) indirgenmesi ve sonuçta Ag nanoparçacıklarının oluşumunu araştırmışlardır [55].

Zhong ve arkadaşları poli(etilen glikol)-*b*-poli(3-hidroksibutirat-co-3-hidroksivalerat)-poli(etilen glikol) (PEG-PHBV-PEG) ile ZnO veya Ag-ZnO nanoparçacıklarının oluşturduğu kompozit yapının antibakteriyal özelliğini incelediler [56].

Metilen mavisi {[3,7-bis(Dimetilamino)fenilazatiyonyum klorür] – MB}, hidrofilik ve katyonik bir fenotiyazinyum bileşiğidir [57]. İlaç salınım sistemlerinin, salınım kinetiklerinin çalışılmasında metilen mavisi model bir ilaç olarak kullanılmaktadır [58]. Ayrıca, metilen mavisi gibi boyalar, baskı mürekkepleri olarak endüstriyel üretimde de kullanılmaktadır. Bu malzemelerin, atık sularının olumsuz çevresel etkilerini en aza indirmek için yeni gelişmelere ihtiyaç vardır [59]. Özellikle nanokatalizörler sentetik boyaların olumsuz özelliklerinin azaltılması için umut verici ajanlardan biridir [60-62]. İlk kez, Draoua ve arkadaşları; Bentonit ile modifiye edilmiş PCL-PEG-PCL'ün katalitik aktivitesini metilen mavisi indirgenmesi ile çalıştılar [63].

Bu çalışmada, PCL'nin özelliklerini modifiye etmek için biyolojik uyumluluk, hidrofilik özelliklerinden dolayı polietilen glikol (PEG) ile kopolimerler sentezlenmiştir. A: PEG blok ve B:PCL blok olmak üzere AB tipi di-blok ve BAB tipi tri-blok kopolimerler sırasıyla mPEG (monometoksi poli(etilen glikol)) ve PEG hidroksil fonksiyonel grup taşıyan makro başlatıcılar ve kalay oktanoat (Sn(oct)₂) katalizör kullanılarak, ϵ -kaprolakton (ϵ -CL)'nun halka açılması polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin malzeme uygulamalarında kullanımını geliştirmek ve güçlendirmek için antibakteriyel ve katalitik özellikleri bilinen gümüş nanoparçacıklar, farklı PEG içeriğine sahip AB tipi ve BAB tipi blok polimerler ile üretilerek, organik inorganik hibrit malzemelerin optik ve katalitik özellikleri araştırılmıştır.

II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

A. MALZEMELER VE KARAKTERİZASYON

A.1. Malzemeler

Polietilen glikol (Mn =2000, 5000; PEG), Polikaprolakton (ϵ -CL, Aldrich, % 97), kalay oktanoat (Sn(Oct)₂), Gümüş Nitrat (AgNO₃, ≥99,0%), Tetrahidrofuran (THF, ≥99,9%), ve Metilen Mavisi, Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir.

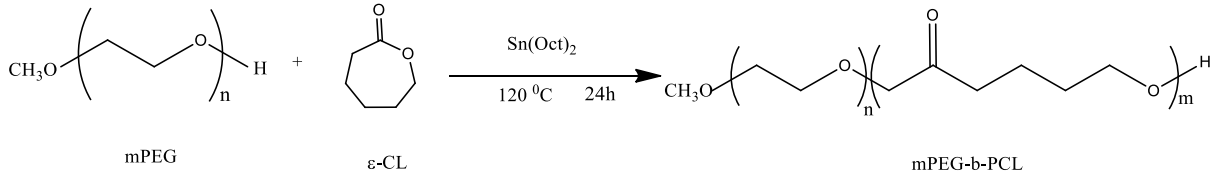
A.2. Karakterizasyon

Blok kopolimerlerin, Fourier-dönüştürülmüş kızılötesi spektrumları (FTIR) Perkin Elmer Pyris model FTIR spektrometresi kullanılarak, Proton NMR spektrumları ise 25 °C de Agilent NMR 600 MHz NMR (Agilent, Santa Clara, CA, USA) spektrometre 3 mm geniş band prob ile kaydedilmiştir. Molekül ağırlıkları, bir pompa, üç Viscogel GPC kolonu (G2000H HR, G3000H HR ve G4000H HR) ve 30 °C' de 1,0mL/dak THF akış hızına sahip bir Viscotek diferansiyel kırılma indisi (RI) dedektöründen oluşan Viscotek GPCmax Otomatik numune alma sisteminde belirlendi. Veriler, Viscotek Omni SEC Omnie 01 yazılımı kullanılarak analiz edildi. Kolloidal çözeltilerin yüzey plazmon rezonans değerleri ve Metilen mavisi indirgenmesi için 300-800 nm aralığında, UV-Görünür bölge absorpsiyon eğrisi Cary 100 model UV-Görünür bölge spektrometresi ile kaydedilmiştir. Çözeltiler için UV kuartz küvet (1 cm) kullanılmıştır. Cary Eclipse model Floresans spektrometre cihazı kullanılarak Floresans emisyon spektrumları λ_{exc} : 400 nm dalgaboyu için elde edilmiştir.

B. SENTEZ

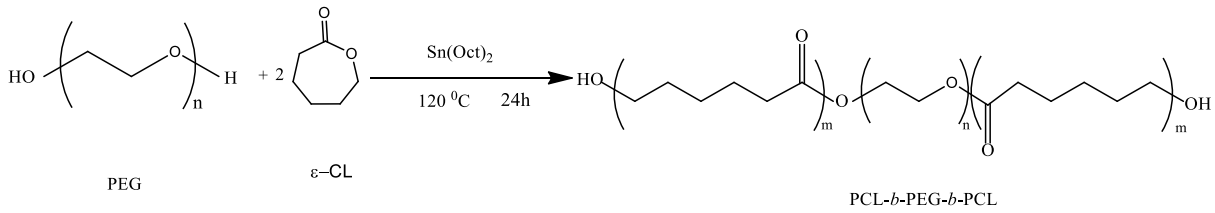
B.1. mPEG-b-PCL Diblok ve PCL-b-PEG-b-PCL Triblok Kopolimerlerinin Sentezi

250 mL'lik balon içerisine (10 g) mPEG 50 mL susuz toluende çözüldü. Üzerine ϵ -kaprolakton ve kalay oktanat eklenerek, 15 dk Argon gazı geçirilmiştir. 24 saat 120 °C yağ banyosunda bırakıldıktan sonra oda sıcaklığına getirilerek soğuk petrol eterinde çöktürülmüştür. Malzeme bir süre dinlendirildikten sonra dekante edilerek vakum etüvde (30 °C) kurumaya bırakılmıştır. Deneylerin başlangıç koşulları ve sonuçları Tablo 1'de listelenmiştir.



Şekil 1. mPEG-b-PCL (AB tipi) diblok kopolimer sentez şeması

Tri blok kopolimerin sentezi diblok kopolimerin sentezi ile benzer şekilde Tablo 2'deki deney başlangıç koşulları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



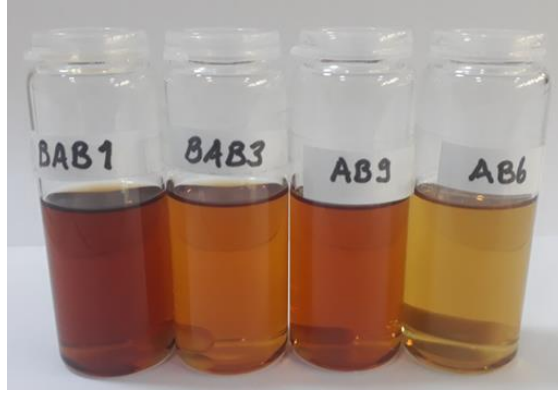
Şekil 2. PCL-b-PEG-b-PCL (BAB tipi) triblok kopolimer sentez şeması

B.2. Gümüş Nanoparçacık İçeren mPEG-b-PCL Diblok ve PCL-b-PEG-b-PCL Triblok Kopolimerlerinin Sentezi

Ag nanoparçacıkları içeren mPEG-b-PCL ve PCL-b-PEG-b-PCL kolloidallerinin sentezlenmesi aşamasında; 0,200 g kopolimer, 20 mL (Tetrahidrofuran) THF içinde çözülmüştür. Polimer/ THF çözeltisi içerisine, 0,1 M olacak şekilde hazırlanan AgNO_3 ve NaBH_4 sulu çözeltisinden 0,2 mL/ 0,1 mL sırasıyla eklenmiştir. Ancak AgNO_3 ilave edildikten sonra çözelti oda sıcaklığında 10 dk karıştırılarak dengeye gelmesi sağlanmıştır. NaBH_4 sulu çözeltisi ilave edildikten sonra indirgenme reaksiyonu tamamlanmıştır. Çözelti 30 dk karıştırılmaya devam edilmiştir. Gümüş nanoparçacık içeren polimerler için Şekil 3'te verilen karakteristik renkler elde edilmiştir [64].

B.3. Metilen Mavisi İndirgenmesi

0,1 M NaBH_4 ve 0,4 mM metilen mavisi sulu çözeltisi hazırlanmıştır. 0,4 mM metilen mavisi çözeltisinin 10 mL üzerine 10 mL saf su ilave edilerek 5 adet stok çözelti elde edilmiştir. Her bir çözeltiye 0,01 mL NaBH_4 /Sulu çözeltisi ilave edilmiştir ve dengeye gelmesi için karışmaya bırakılmıştır. Daha sonra çözeltilerin üzerine 0,4 mL Ag/AB ve Ag/BAB polimer çözeltisi pastör pipet ile ilave edilmiş ve değişim fotoğraflanarak ayrıca UV Görünür bölge spektrumdan kaydedilmiştir. Çözeltilerin tekrar dengeye gelmesi için 1 saat beklenmiş ve UV Görünür bölge absorbans eğrisi kaydedilmiştir.



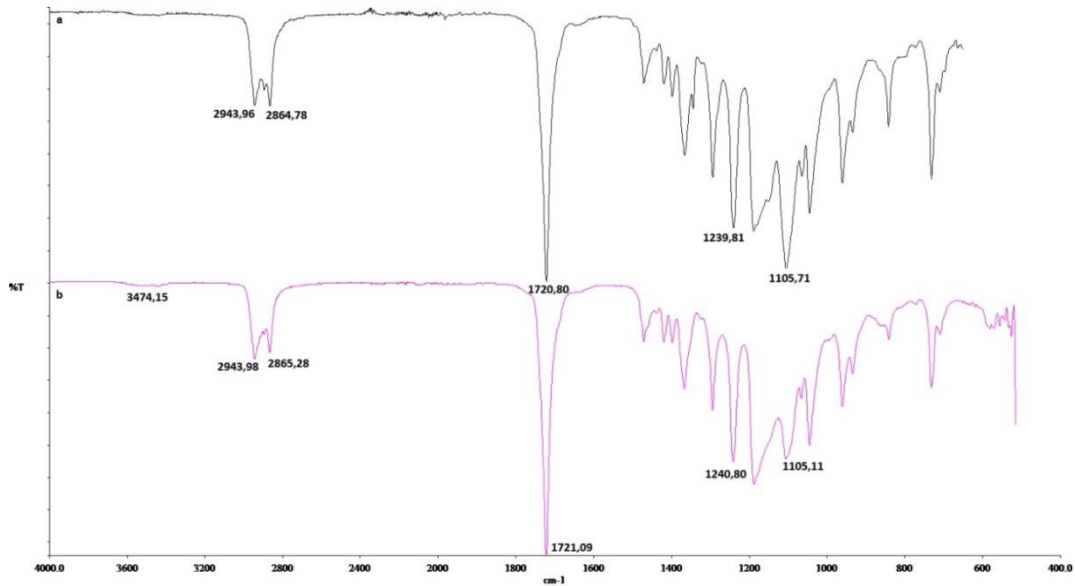
Şekil 3: Ag/ mPEG-*b*-PCL ve Ag/ PCL-*b*-PEG-*b*-PCL koloidal çözeltileri

III. BULGULAR ve TARTIŞMA

A. BLOK KOPOLİMERLERİN KARAKTERİZASYONU

A.1. mPEG-*b*-PCL ve PCL-*b*-PEG-*b*-PCL Blok Kopolimerinin FTIR Sonuçları

Şekil 4a'da mPEG-*b*-PCL diblok kopolimerine Şekil 4b'de PCL-*b*-PEG-*b*-PCL triblok kopolimerine ait FTIR spektrumları verilmiştir. Blok kopolimere ait FTIR spektrumları PEG ve PCL bloklarına ait karakteristik pikleri kapsamaktadır. Şekil 4a'da 1721,66 cm⁻¹ deki absorpsiyon bandı PCL bloklarındaki ester karbonil grubunun C=O germe titreşimlerine aittir. 1105,11 ve 1239,81 cm⁻¹deki absorpsiyon bantları, PEG'nin tekrarlanan -OCH₂CH₂- birimlerinin karakteristik C-O-C germe titreşimlerine aittir. 2864,69 – 2939,35 cm⁻¹ deki pikler C-H gerilmelerini temsil eder. 3474 cm⁻¹deki absorpsiyon bandı, kopolimerdeki terminal hidroksil gruplarına (-OH) atanır. Şekil 4b'de 1721,09 cm⁻¹deki absorpsiyon bandı PCL ünitelerindeki ester karbonil grubunun C=O germe titreşimlerine atfedilir. 1105,71 ve 1240,8 cm⁻¹deki absorpsiyon bantları, PEG'nin tekrarlanan -OCH₂CH₂- birimlerinin karakteristik C-O-C germe titreşimlerine atfedilir. 2864,69 – 2939,35 cm⁻¹deki maksimumlar C-H gerilmelerini temsil eder. 3508,65 cm⁻¹deki absorpsiyon bandı kopolimerdeki terminal hidroksil gruplarına (-OH) atanır.

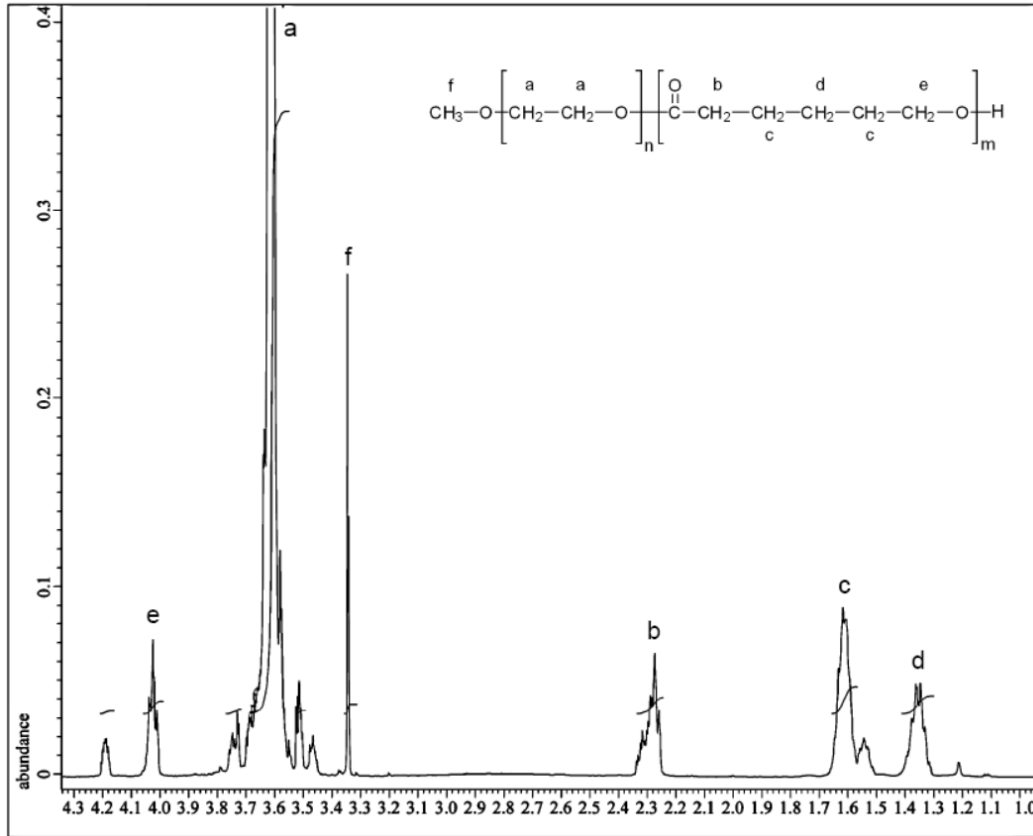


Şekil 4: a) mPEG-*b*-PCL AB tipi diblok kopolimerin b) PCL-*b*-PEG-*b*-PCL BAB tipi triblok kopolimerlerin FTIR spektrumları

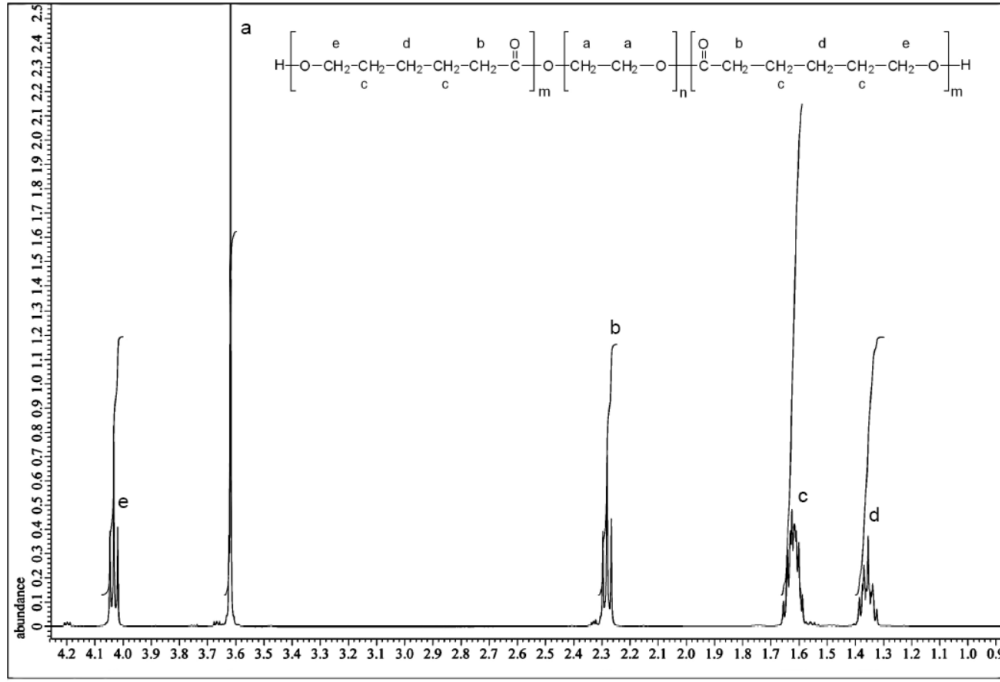
A.2. mPEG-*b*-PCL ve PCL-*b*-PEG-*b*-PCL Blok Kopolimerinin ¹H NMR Sonuçları

mPEG-*b*-PCL diblok kopolimerinin oluşumunu doğrulamak için, ¹H NMR analizleri de gerçekleştirilmiştir. Diblok kopolimerin ¹H NMR spektrumları blok kopolimerdeki PEG ve PCL bloklarına ait karakteristik pikleri kapsamaktadır (Şekil 5). 3,65 ppm'deki keskin pik PEG ünitelerindeki metilen protonlarını (-CH₂CH₂O-) gösterdi. 1,38, 1,65, 2,30 ve 4,06 ppm'deki pikler PCL ünitelerindeki metilen protonlarına aittir. Ayrıca 3,32 ppm'deki pik uçtaki O-CH₃ protonlarına aittir.

PCL-*b*-PEG-*b*-PCL triblok kopolimerinin ¹H NMR spektrumu blok kopolimer yapısının oluştuğunu ispatlamıştır (Şekil 6). 3,65 ppm'deki keskin pik PEG ünitelerindeki metilen protonlarını (-CH₂CH₂O-) gösterdi. 1,38, 1,65, 2,31 ve 4,06 ppm'deki pikler PCL ünitelerindeki metilen protonlarına aittir.



Şekil 5: m PEG-*b*-PCL AB tipi diblok kopolimerin ¹H NMR spektrumu (Tablo 1'deki AB1)



Şekil 6: PCL-b-PEG-b-PCL BAB tipi triblok kopolimerin ¹H NMR spekturumu (Tablo 2'deki BAB1)

A.3. mPEG-b-PCL ve PCL-b-PEG-b-PCL Blok Kopolimerinin GPC Sonuçları

mPEG-b-PCL diblok kopolimerinin sentezi için deney koşulları ve sonuçları Tablo 1'de, PCL-b-PEG-b-PCL triblok kopolimerlerinin sentezi için deney koşulları ve sonuçları Tablo 2'de listelenmiştir. Bütün koşullarda polimerizasyonlarda yüksek dönüşüm oranlarına bağlı olarak yüksek verim elde edilmiştir.

Blok kopolimerlerin GPC kromatogramlarının monomodal olduğu ve dispersite (Đ) değerlerinin diblok durumunda 1,09-1,72 arasında; triblok durumunda 1,29-1,65 arasında değiştiği görülmüştür. Đ değerleri bütün blok kopolimerler için oldukça dar bir dağılım sergilemiştir.

Tablo 1. mPEG-b-PCL AB tipi diblok kopolimerinin sentezi

Deney No	mPEG (Mn/g)	n ε-CL/n mPEG	Süre (Saat)	Verim (g/%)	GPC (g/mol)	GPC (Đ)
AB1 ^a	2000/10	9:1	24	12,86/85	3832	1,09
AB5 ^a	2000/10	50:1	24	37,40/96	7089	1,09
AB6 ^a	2000/10	50:1	48	32,23/83	8890	1,38
AB9 ^b	5000/1	440:1	24	11,04/99	24947	1,72
AB10 ^b	5000/1	440:1	48	11,08/99	20548	1,65

^an_{CL}/n_{Sn(oct)2}=1000, toluen; ^bn_{CL}/n_{Sn(oct)2}=713, diklorometan

Tablo 2. PCL-b-PEG-b-PCL triblok kopolimerlerinin sentezi

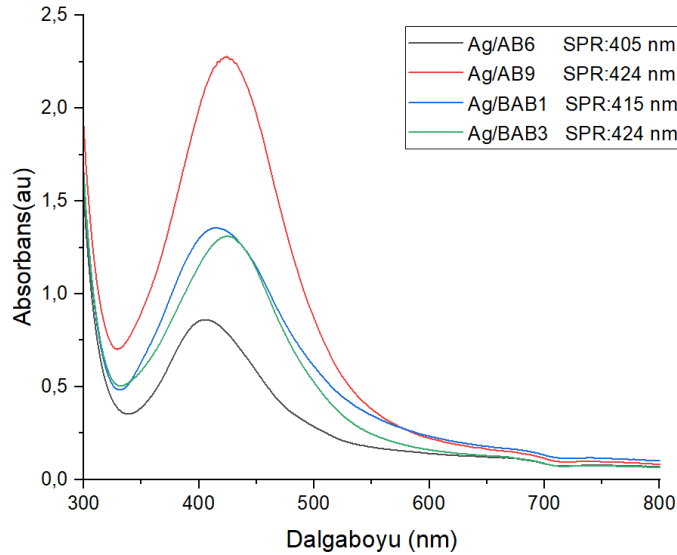
Deney No	PEG (Mn/g)	n ϵ -CL /n PEG	Süre (Saat)	Verim (g/%)	GPC (g/mol)	GPC (Đ)
BAB 1 ^a	2000/5	50:1	24	18,77/99	12460	1,35
BAB 2 ^a	4000/5	50:1	24	12,00/99	10650	1,29
AB 3 ^b	2000/1	176:1	24	10,65/96	24722	1,56
BAB 4 ^b	4000/1	352:1	24	10,58/96	27187	1,65

^an_{cL} / n_{Sn(oct)2}=1000, toluen; ^b n_{cL} / n_{Sn(oct)2}=713, diklorometan

B. ORGANİK İNORGANİK HİBRİTLERİN KARAKTERİZASYONU

B.1. Ag/ mPEG-b-PCL ve Ag/ PCL-b-PEG-b-PCL UV-Görünür Bölge Spektrumları

AB ve BAB di-blok ve tri-blok kopolimerler içerisindeki Ag nanoparçacıkları içeren koloidal çözeltilerin, UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumu Şekil 7’de verilmiştir. Şekil 7; Ag/AB6, Ag/AB9, Ag/BAB1 ve Ag/BAB3 örnekleri için sırasıyla 405, 424, 415 ve 424 nm’de gümüş nanoparçacıklara ait karakteristik yüzey plazmon rezonans (SPR) dalga boyu değerleri vermiştir bu değerler 100 nm’den küçük gümüş nanoparçacıkların varlığını göstermektedir. Literatür de, gümüş nanoparçacıkların boyut ve yapısına bağlı SPR dalgaboyu değerleri verilmiştir, sonuçlar uyumlu olarak elde edilmiştir [65]. Gümüş nanoparçacıklar, elektromanyetik ışınla etkileşime girdiklerinde, iletkenlik elektronları ortaklaşa bir titreşim gerçekleştirir ve bunun sonucunda yüzey plazmon rezonans spektrumları (SPR) ortaya çıkar, absorpsiyon bantları metal ve yarı iletken nanoparçacıkların çapı ve en boy oranı (küresel, çubuk gibi.) ile ilgilidir. [66,67]. UV- Görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, nanoparçacıkların optik özelliklerini ve elektronik yapılarını karakterize etmek için en yaygın kullanılan yöntemdir, çünkü nanoparçacıkların yüzey plazmon rezonansı küçük boyutlarının bir sonucudur, ancak çok sayıda faktörden etkilenebilir, özellikle solvent ve yüzey işlevselleştirmeleri, bandın frekansına ve yoğunluğuna katkı sağlamaktadır [68].

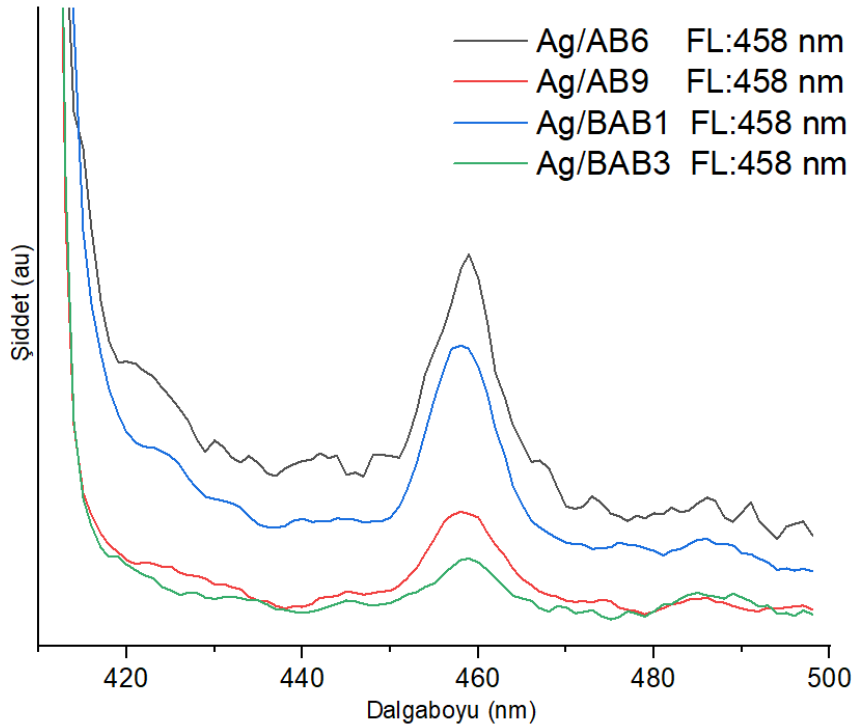


Şekil 7: Ag/AB ve Ag/BAB koloidal çözeltilerinin UV-Görünür Bölge Spektrumları

Şekil 7’de verildiği gibi, aynı miktarda AgNO₃ ve NaBH₄ ilavesi içeren organik inorganik hibrit nanomalzemelerin SPR değerlerinde küçük kaymalar olmuştur. Tablo 1 ve Tablo 2’de verildiği üzere bu kaymalar blok kopolimer yapılarının farklılığından kaynaklı olabilmektedir. Kong ve arkadaşları, gümüş nanoparçacık içeren polivinil alkol-polimetil metakrilat (PVA-PMMA) nanofiberleri sentezlediler ve gümüş iyon/PVA oranına göre parçacık boyutunun değiştiğini gözlemlediler [69].

B.1. Ag/ mPEG-*b*-PCL ve Ag/ PCL-*b*- PEG-*b*-PCL Floresans Emisyon Spektrumları

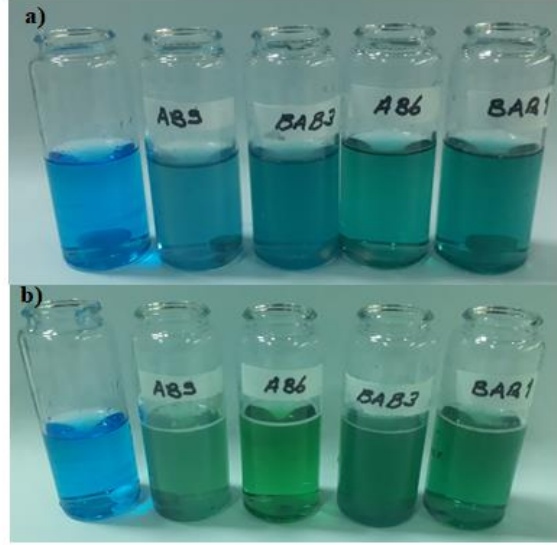
Organik inorganik hibrit nanomalzemelerin koloidal çözeltilerinin floresans emisyon spektrumları Şekil 8'de gösterilmektedir. Ag nanoparçacıklarının farklı AB ve BAB tipi blok kopolimer örnekleri için emisyon spektrumu, 400 nm uyarım ile 458 nm'de pik vermiştir. Gümüş nanoparçacıklarda, d-bandı ile sp-iletkenlik bandı arasındaki elektron boşluk çiftinin Fermi seviyesinin üzerindeki rekombinasyonu bu emisyon değerini üretmiştir. Jiang ve arkadaşları suda silver nanoparçacıkların floresans emisyon dalgaboyu değerini 465 nm olarak önermişlerdir [70]. Smitha ve arkadaşları, gümüş nanoparçacıklar için floresans emisyon dalgaboyunun partikül boyutundan bağımsız olduğu, parçacık boyutunun azalması ile floresans şiddetinin keskin bir şekilde arttığı tespit etmişlerdir [68]. Ancak, gümüş nanoparçacıkların floresans şiddeti, stabilize edici ajanlar, metalik öncü konsantrasyonları ve çözücüler gibi çeşitli mikro ortamlardan etkilenebilmektedir [71]. Buna göre, AB ve BAB polimerlerinin varlığı ile floresans emisyon dalgaboyu şiddetindeki değişim açıklanabilir.



Şekil 8: Ag/AB ve Ag/BAB koloidal çözeltilerinin Floresans Emisyon Spektrumları

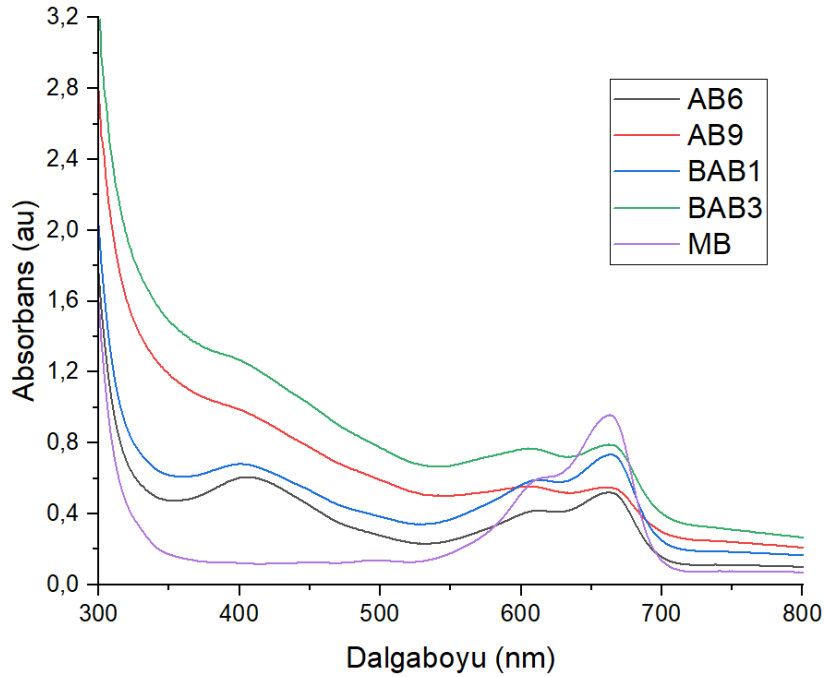
C. KOLLOİDAL ÇÖZELTİLERİN METİLEN MAVİSİ İNDİRGEMESİ

Ag nanoparçacık içeren Ag/AB ve Ag/BAB koloidal çözeltilerinin katalitik aktivitelerini incelemek için NaBH_4 ilave edilmiş olan metilen mavisinin 663 nm'de bulunan absorban dalgaboyu değişimi takip edildi. Her örnek için hazırlanan stok çözeltiler içerisine pastör pipet ile damlatılan 0,4 mL Ag/AB ve Ag/BAB di-blok ve tri-blok koloidal çözeltileri eklendiğinde, stok çözeltilere göre olan anlık değişim Şekil 9'da gösterilmiştir. Şekil 9a, gümüş nanoparçacık içeren AB ve BAB tipi koloidal çözeltiler, metilen mavisine + NaBH_4 çözeltisine, 0.2 mL ilave edildiğinde olan renk değişimini göstermektedir. İlave edilen çözelti seviyesi 0,4 mL'ye ulaştıktan sonra zaman içinde reaksiyon devam etmemiştir.



Şekil 9: Ag/AB ve Ag/BAB kolloidal çözeltilerinin metilen mavisini indirgenme çözeltileri

Ag/AB ve Ag/BAB içerisinde yer alan gümüş nanoparçacıklar, metilen mavisinin indirgenmesini hızlandırmada kritik bir rol oynar. Ag nanoparçacıklar, BH^4 vericisi ile Metilen mavisini alıcısı arasındaki elektron transferini kolaylaştırmak için reaksiyonu katalize ederler [72,73]. Mallick ve arkadaşları, nanoparçacıkların redoks tipi bir reaksiyona karşı termodinamik hareketini ve katalitik etkisini araştırdılar. Bir katalitik reaksiyon içerisinde yer alan küçük gümüş kümelerin enerji seviyesi donör (Polimer) ve akseptör (MV) seviyelerin arasında yer alır ise katalitik reaksiyonun gerçekleşeceğini, gümüş kümelerin enerji seviyesinin akseptör seviyesinin üstüne çıkması durumunda duracağını belirttiler ve bu durumu elektron rölesi olarak tanımladılar [74].



Şekil 10: Ag/AB ve Ag/BAB kolloidal çözeltilerinin Metilen Mavisini+NaBH₄ indirgenmesi

Buna göre, gümüş nanoparçacıklar içeren Ag/AB ve Ag/BAB kolloidal çözeltilerinin metilen mavisini+NaBH₄ çözeltisine ilave edilmesi ile çözelti içerisinde yer alan küçük gümüş kümeleri, elektron rölesi görevi görerek, anlık olarak reaksiyonu hızlandırdılar. Bu sonuç, Şekil 8 ile verilen Floresans emisyon spektrumu ile uyumludur. Şekil 8' de en yüksek şiddet değerine Ag/AB6 ve

Ag/BAB1 sahiptir. Şekil 10 incelendiğinde Ag/AB6 ve Ag/BAB1 örnekleri için, çözelti içerisinde yer alan gümüş kürelerinin elektron transfer mekanizmasının çalıştığı ve donör akseptör seviyeleri arasında elektron alışverişi yolu ile nanoparçacık yapı oluşumunun varlığı yaklaşık 400 nm'deki absorpsiyon değeri ile görülmektedir. Ayrıca, Tan ve arkadaşları, polimerin yapısının, boya molekülü yükleme derecesi, nanomalzemenin yüzey yapısının ve boyutunun, ligand değişim etkileşimlerinin etkisinin de sistemin katalitik performansını etkilediğini belirttiler [75].

IV. SONUÇ

mPEG-*b*-PCL (AB Tipi) diblok kopolimeri ve PCL-*b*-PEG-*b*-PCL (BAB tipi) triblok kopolimeri kullanışlı ve basit bir reaksiyon yoluyla sentezlenmiştir. AB ve BAB tipi polimer örneklerinde gümüş metal tuzlarının indirgenmesiyle gümüş nanoparçacık içeren organik inorganik hibrit nanomalzemeler sentezlenmiştir. Mie teorisine dayanarak, koloidal özelemlerin SPR dalga boyu değerinden 100 nm'den küçük küresel gümüş nanoparçacıkların varlığı, UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumundan tespit edilmiştir. Çözelti renkleri de bu durumu desteklemektedir.

Organik-inorganik yapının katalitik aktivitesinin incelenmesinde, Metilen mavisinin indirgenmesi üzerinde çözelti içerisinde yer alan gümüş kümelerin reaksiyonu hızlandırdığı ve bir redox potansiyeli gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Koloidal çözelti miktarının artırılması bu reaksiyon sürecini etkilememiştir. mPEG-*b*-PCL (AB Tipi) ve PCL-*b*-PEG-*b*-PCL (BAB tipi) polimerleri içerisinde yer alan PEG ve PCL bileşenlerinin varlığının, katalitik özelliklere sahip gümüş nanoparçacıklar üzerindeki etkisi yeni çalışmalar ile aydınlatılabilir.

TEŞEKKÜR: Bu çalışma Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir (Proje no: **2016-72118496-07**)

V. KAYNAKLAR

- [1] S. Mehta, A. Suresh, Y. Nayak, R. Narayan, U. Y. Nayak, "Hybrid nanostructures: Versatile systems for biomedical applications," *Coordination Chemistry Reviews*, vol: 460, pp.214482, 2022.
- [2] D. C. F. Soares, S. C. Domingues, D. B. Viana, M. L. Tebaldi, "Polymer-hybrid nanoparticles: Current advances in biomedical applications," *Biomedicine & Pharmacotherapy*, vol: 131, pp. 110695, 2020.
- [3] W. Parka, H. Shinb, B. Choic, W. K. Rhimc, K. Naa, D. K. Hanc. "Advanced hybrid nanomaterials for biomedical applications," *Progress in Materials Science*, vol: 114, pp. 100686, 2020.
- [4] G. Chen, Y. Qian, H. Zhang, A. Ullah, X. He, Z. Zhou, H. Fenniri, J. Shen, "Advances in cancer theranostics using organic-inorganic hybrid Nanotechnology," *Applied Materials Today*, vol: 23, pp. 101003, 2021.
- [5] G. Yang, S. Zeng, F. Phua, A. K. Bindra, Y. Zhao, "Degradability and Clearance of Inorganic Nanoparticles for Biomedical Applications," *Adv. Mater.*, vol. 31, pp. 1805730, 2019.
- [6] A. Jouybana, E. Rahimpoura, "Optical sensors based on silver nanoparticles for determination of pharmaceuticals: An overview of advances in the last decade," *Talanta*, vol. 217, pp. 121071, 2020.
- [7] N. Tepale, V. V. A. Fernández-Escamilla, C. Carreon-Alvarez, V.J. González-Coronel, J. Aguilar, "Nanoengineering of Gold Nanoparticles: Green Synthesis, Characterization, and Applications," *Crystals*, vol. 9, pp.612, 2019.

- [8] S. K. Bajpai, Y. M. Mohan, M. Bajpai, R. Tankhiwale, V. Thomas, "Synthesis of Polymer Stabilized Silver and Gold Nanostructures," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol.7, pp. 1–17, 2007.
- [9] B. Sarkar, P. Alexandridis, "Block copolymer–nanoparticle composites: Structure, functional properties, and processing," *Progress in Polymer Science*, vol.40, pp.33-62, 2015.
- [10] C. Saldías, S. Bonardd, C. Quezada, D. Radic, A. Leiva, "The Role of Polymers in the Synthesis of Noble Metal Nanoparticles: A Review," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 16, pp.1–28, 2016.
- [11] X. Wei, C. Gong, M. Gou, S.Fu, Q. Guo, S. Shi, F. Luo, G. Guo, L. Qiu, Z. Qian, "Biodegradable poly(epsilon-caprolactone)-poly(ethylene glycol) copolymers as drug delivery system," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 381, pp. 1-18, 2009.
- [12] B. Bogdanov, A. Vidts, A. Van Den Bulcke, R. Verbeeck, E. Schacht, "Synthesis and thermal properties of poly(ethylene glycol)-poly(ε-caprolactone) copolymers," *Polymer*, vol: 39, pp. 1631-1636, 1998.
- [13] K. Jette, D. Law, E. Schmitt, G. Kwon, "Preparation and Drug Loading of Poly(Ethylene Glycol)-blok-Poly(ε-Caprolactone) Micelles Through the Evaporation of a Cosolvent Azeotrope," *Pharmaceutical Research*, vol. 21, pp. 7, 2004.
- [14] C. Shen, S. Guo, C. Lu, "Degradation behaviors of monomethoxy poly(ethylene glycol)-b-poly(ε-caprolactone) nanoparticles in aqueous solution," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 19, pp. 66-72, 2008.
- [15] M. Gou, X. Zheng, K. Men, J. Zhang, L. Zheng, X. Wang, F. Luo, F. Y. Zhao, X. Zhao, Y. Wei, Z. Qian. "Poly(ε-caprolactone)/Poly(ethylene glycol)/Poly(ε-caprolactone) Nanoparticles : Preparation, Characterization, and Application in Doxorubicin Delivery," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, pp. 12928-12933, 2009.
- [16] R. Diab, M. Hamoudeh, O. Boyron, A. Elaissari, H. Fessi, "Microencapsulation of cytarabine using poly(ethylene glycol)-poly (ε-caprolactone) diblock copolymers as surfactant agents," *Drug Development and Industrial Pharmacy*, vol. 36, no:4, pp. 456-469, 2010.
- [17] J. Sun, C. He, X. Zhuang, X. Jing, X. Chen, "The crystallization behavior of poly(ethylene glycol)- poly(ε-caprolactone) diblock copolymers with asymmetric block compositions," *J. Polym Res.*, vol. 18, pp. 2161-2168, 2011.
- [18] S. Bhatt, J. Pulpytel, M. Mirshahi, F. Arefi-Khonsari, "Catalyst-Free Plasma-Assisted Copolymerization of Poly(ε-caprolactone)-poly(ethylene glycol) for Biomedical Applications," *ACS Macro Lett.*, vol. 1, pp.764-767, 2012.
- [19] B. Zhang, H. Zhang, Y. Li, J. N. Hoskins, S. M. Grayson, "Exploring the Effect of Amphiphilic Polymer Architecture: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly of Both Cyclic and Linear Poly(ethylene glycol)-b-polycaprolactone," *ACS Macro Lett.*, vol. 2, pp. 845-848, 2013.
- [20] G. Yin, G. Chen, Z. Zhou, Q. Li, "Modification of PEG-b-PCL block copolymer with high melting temperature by the enhancement of POSS crystal and ordered phase structure," *RSC Adv.*, vol. 5, 33356, 2015.
- [21] A. Mohanty, U. Jana, P. Manna, G. Mohanta, "Synthesis and evaluation of MePEG-PCL diblock copolymers: surface properties and controlled release behavior," *Prog. Biomater.*, vol. 4, pp. 89-100, 2015.

- [22] M. Hwang, J. Suh, Y. Bae, S. Kim, B. Jeong, "Caprolactonic Poloxamer Analog: PEG-PCL-PEG," *Biomacromolecules*, vol. 6, pp. 885-890, 2005.
- [23] C. Gong, S. Shi, P. Dong, B. Kan, M. Gou, X. Wang, X. Li, F. Luo, X. Zhao, Y. Wei, Z. Qian, "Synthesis and characterization of PEG-PCL-PEG thermosensitive hydrogel," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 365, pp. 89-99, 2009.
- [24] N. Cuong, J. Jiang, Y. Li, J. Chen, S. Jwo, M. Hsieh, "Doxorubicin-Loaded PEG-PCL-PEG Micelle Using Xenograft Model of Nude Mice: Effect of Multiple Administration of Micelle on the Suppression of Human Breast Cancer," *Cancers*, vol. 3, pp. 61-78, 2011.
- [25] Z. Luo, L. Jin, L. Xu, Z. Zhang, J. Yu, S. Shi, X. Li, H. Chen, "Thermosensitive PEG-PCL-PEG (PECE) hydrogel as an in situ gelling system for ocular drug delivery of diclofenac sodium," *Drug Deliv.*, vol. 23, no.1, pp. 63-68, 2016.
- [26] T. Shiomi, K. Imai, K. Takenaka, H. Takeshita, H. Hayashi, Y. Tezuka, "Appearance of double spherulites like concentric circles for poly(ϵ -caprolactone)-block-poly(ethylene glycol)-block-poly(ϵ -caprolactone)," *Polymer*, vol. 42, pp. 3233-3239, 2001.
- [27] Y. Hu, L. Zhang, Y. Cao, H. Ge, X. Jiang, C. Yang, "Degradation Behavior of Poly(ϵ -caprolactone)-b-poly(ethylene glycol)-b-poly(ϵ -caprolactone) Micelles in Aqueous Solution," *Biomacromolecules*, vol. 5, pp.1756-1762, 2004.
- [28] S. Bae, M. Joo, Y. Jeong, S. Kim, W. Lee, Y. Sohn, B. Jeong, "Gelation Behavior of Poly(ethylene glycol) and Polycaprolactone Triblock and Multiblock Copolymer Aqueous Solutions," *Macromolecules*, vol. 39, pp. 4873-4879, 2006.
- [29] M. Huang, M. Gou, Z. Qian, M. Dai, X. Li, M. Cao, K. Wang, J. Zhao, J. Yang, Y. Lu, M. Tu, Y. Wei, "One-step preparation of poly(ϵ -caprolactone)-poly(ethylene glycol)-poly(ϵ -caprolactone) nanoparticles for plasmid DNA delivery," vol. 86, no. 4, pp. 979-986, 2008.
- [30] Y. Zhang, S. Guo, C. Lu, L. Liu, Z. Li, J. Gu J, "Poly(ϵ -caprolactone)-b-Poly(ethylene glycol)-b-Poly(ϵ -caprolactone) Triblock Copolymers: Synthesis and Self-Assembly in Aqueous Solutions," *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 45, pp. 605-603, 2007.
- [31] G. Ma, B. Miao, C. Song, "Thermosensitive PCL-PEG-PCL Hydrogels: Synthesis, Characterization, and Delivery of Proteins," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 116, pp. 1985-1993, 2010.
- [32] Y. Wang, C. Wang, S. Fu, Q. Liu, D. Dou, H. Lv, M. Fan, G. Guo, F. Luo, Z. Qian, "Preparation of Tacrolimus loaded micelles based on poly(ϵ -caprolactone)-poly(ethylene glycol)-poly(ϵ -caprolactone)," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 407, pp. 184-189, 2011.
- [33] R. Feng, Z. Song, G. Zhai, "Preparation and in vivo pharmacokinetics of curcumin-loaded PCL-PEG-PCL triblock copolymeric nanoparticles," *International Journal of Nanomedicine*, vol. 7 pp. 4089-4098, 2012.
- [34] Y. Huang, L. Li, G. Li, "An enzyme-catalysed Access to amphiphilic triblock copolymer of PCL-b-PEG-b-PCL:synthesis, characterization and self-assembly properties," *Designed Monomers and Polymers*, vol.18, pp. 799-806, 2015.
- [35] L'H. Azouz, F. Dahmoune, F. Rezgui, C. G'Sell, "Full factorial design optimization of anti-inflammatory drug release by PCL-PEG-PCL microspheres" *Materials Science and Engineering C*, vol. 58, pp. 412-419, 2016.

- [36] N. Mohamed, H. Salama, M. Sabaa, G. Saad, "Synthesis and characterization of biodegradable copoly(ether-ester-urethane)s and their chitin whisker nanocomposites," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 125, pp. 163-173, 2016.
- [37] C. Lagunas, X. Fernández-Francos, F. Ferrando, M. Flores, A. Serra, J. Morancho, J. Salla, X. Ramis, "New epoxy thermosets modified with amphiphilic multiarm star polymers as toughness enhancer," *Reactive & Functional Polymers*, vol. 83, pp. 132-143, 2014.
- [38] Y. Zhang, Q. Zhao, H. Shao, S. Zhang, X. Han, "Synthesis and Characterization of Star-Shaped Block Copolymers PCL-b-PEG-GA," *Hindawi Publishing Corporation Advances in Materials Science and Engineering*, no.107375, 2014.
- [39] F. Bahadori, A. Dag, H. Durmaz, N. Cakir, H. Onyuksel, U. Tunca, G. Topcu, G. Hizal, "Synthesis and Characterization of Biodegradable Amphiphilic Star and Y-Shaped Block Copolymers as Potential Carriers for Vinorelbine," *Polymers*, vol. 6, pp. 214-242, 2014.
- [40] M. Zhang, H. Liu, W. Shao, K. Miao, Y. Zhao, "Synthesis and properties of Multicleavable Amphiphilic Dendritic Comblike and Toothbrushlike Copolymers Comprising Alternating PEG and PCL grafts," *Macromolecules*, vol. 46, pp. 1325-1336, 2013.
- [41] Y. Liu, J. Nguyen, T. Steele, O. Merkel, T. Kissel, "A new synthesis method and degradation of hyper-branched polyethylenimine grafted polycaprolactone block mono-methoxyl poly(ethylene glycol) copolymers (hy-PEI-g-PCL-b-m PEG) as potential DNA delivery vectors," *Polymer*, vol. 50, pp. 3895-3904, 2009.
- [42] B. Ajitha, C.W. Ahn, P.V. K. Yadav, Y. A. K. Reddy, "Silver nanoparticle embedded polymethacrylic acid/ polyvinylpyrrolidone nanofibers for catalytic application" *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, pp. 106291, 2021.
- [43] N.S. Al-Radadia, A. M. Abu-Dief, "Silver nanoparticles (AgNPs) as a metal nano-therapy: possible mechanisms of antiviral action against COVID-19," *Inorganic and Nano-metal Chemistry*, <https://doi.org/10.1080/24701556.2022.2068585>.
- [44] S.S. Eliçora, D. Erdem, A.E. Dinc, O.A. Kalaycı, B. Hazer, G. Yurdakan, C. Külah, "Effects of polymer-based, silver nanoparticle-coated silicone splints on the nasal mucosa of rats," *Eur. Arch. Otorhinolaryngol*, vol. 274, pp. 1535–1541, 2017.
- [45] H. Koc, E. Kilicay, Z. Karahaliloglu, B. Hazer, E.B. Denkbaz, E.B. "Prevention of catheter related infections via the urinary catheter modified with polystyrene - ricinoleic acid copolymers containing Ag nanoparticles," *J. Biomaterials Applications*, vol. 36, no. 3, pp. 385-405, 2021.
- [46] T. P. Pivetta, C.E. A. Botteon, Paulo A. Ribeiro, P. D. Marcato, M. Raposo, "Nanoparticle Systems for Cancer Phototherapy: An Overview," *Nanomaterials*, vol.11, pp.3132, 2021.
- [47] P. Tan, H. S. Li, J. Wang, S. C.B. Gopinath, "Silver nanoparticle in biosensor and bioimaging: Clinical perspectives" *Biotechnology and Applied Biochemistry*, DOI: 10.1002/bab.2045.
- [48] D. C. Lekha, R. Shanmugam, K. Madhuri, L. P. Dwarampudi, M. Bhaskaran, D. Kongara, J. L. Tesfaye, N. Nagaprasad, V. L. N. Bhargavi, R. Krishnaraj, "Review on Silver Nanoparticle Synthesis Method, Antibacterial Activity, Drug Delivery Vehicles, and Toxicity Pathways: Recent Advances and Future Aspects," *Hindawi Journal of Nanomaterials*, Article ID 4401829, 2021.
- [49] P. Makvandi, U. Josic, M. Delfi, F. Pinelli, V. Jahed, E. Kaya, M. Ashrafizadeh, A. Zarepour, F. Rossi, A. Zarrabi, T. Agarwal, E. N. Zare, M. Ghomi, T. K. Maiti, L. Breschi, F. R. Tay, "Drug

Delivery (Nano) Platforms for Oral and Dental Applications: Tissue Regeneration, Infection Control, and Cancer Management” *Adv. Sci.*, vol.8, pp. 2004014, 2021.

[50] S. Iravani, H. Korbekandi, S.V. Mirmohammadi, B. Zolfaghari, “Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods” *Res Pharm Sci.*, vol.9, no.6, pp: 385-406, 2014.

[51] K. Shameli, M. B. Ahmad, S. D. Jazayeri, P. Shabanzadeh, P. Sangpour, H. Jahangirian, Y. Gharayebi, “Investigation of antibacterial properties silver nanoparticles prepared via green method,” *Chemistry Central Journal*, vol.6, pp.73, 2012.

[52] C. Saldias, A. Leiva, S. Bonardd, C. Quezada, S. Saldias, M. Pino, D. Radic, “A facile one-step synthesis of noble metal nanoparticles in DMSO using poly(ethylene glycol)-poly(ϵ -caprolactone) block copolymers,” *Reactive and Functional Polymers*, vol. 96, pp. 78-88, 2015.

[53] K.T. Shalumon, C. Sheu, C.H. Chen, S.H. Heng Chen, G. Jose, C.Y. Kuo, J.P. Chen, “Multi-functional electrospun antibacterial core-shell nanofibrous membranes for prolonged prevention of post-surgical tendon adhesion and inflammation,” *Acta Biomaterialia*, vol. 72, pp. 121-136, 2018.

[54] R.V. M. Madhavan, M.J. Rosemary, M. A. Nandkumar, K. V. Krishnan, L. K. Krishnan, “Silver Nanoparticle Impregnated Poly (ϵ -Caprolactone) Scaffolds: Optimization of Antimicrobial and Noncytotoxic Concentrations,” *Tissue Engineering: Part A*, vol. 00, pp.00, 2010.

[55] T. Sakai, A. Ishihara, P. Alexandridis, “Block copolymer-mediated synthesis of silver nanoparticles from silver ions in aqueous media” *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 487, pp.84-91, 2015.

[56] Q. Zhong, H. Long, W. Hu, L. Shi, F. Zan, M. Xiao, S. Tan, Y. Ke, G. Wu, H. Chen, “Dual-Function Antibacterial Micelle via Self-sembling Block Copolymers with Various Antibacterial Nanoparticles,” *ACS Omega*, vol.5, pp. 8523-8533, 2020.

[57] F. Yemiş, N. Yenil, “Metilen Mavisi ve Alizarin’in lüminesans spektrometresi ile Asitlik Tayini ve Bazı Metal Duyarlılıklarının İncelenmesi,” *Selcuk Univ. J. Eng. Sci. Tech.*, v.6, n.2, pp. 317-330, 2018.

[58] B.H. Vilsinski, P.R. Souza, A. C. Oliveira, C. M.C. Filho, A. J. M. Valente, E. C. Muniz, O. Borges, A. P. Gerola, Wilker Caetano, A. F. Martins, “Photophysics and drug delivery behavior of methylene blue into Arabic-gum based hydrogel matrices,” *Materials Today Communications*, vol. 26, no. 101889, 2021.

[59] Y. Orooji, R. Akbari, Z. Nezafat, M. Nasrollahzadeh, T. A. Kamali, “Recent signs of progress in polymer-supported silver complexes/nanoparticles for remediation of environmental pollutants,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 329, pp. 115583, 2021.

[60] J. Saha, A. Begum, A. Mukherjee, S. Kumar, “ A novel green synthesis of silver nanoparticles and their catalytic action in reduction of Methylene Blue dye,” *Sustainable Environment Research*, vol. 27, pp. 245e250, 2017.

[61] A. Rohaizad, S. Shahabuddin, M. M. Shahid, N. M. Rashid, Z. A. M. Hir, M. M. Ramly, K. Awang, C. W. Siong, Z. Aspanut, “Green synthesis of silver nanoparticles from *Catharanthus roseus* dried bark extract deposited on graphene oxide for effective adsorption of methylene blue dye” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol.8(4), pp. 103955, 2020.

[62] N. K. Yetim, E. H. Ozkan, “Synthesis of Au-doped magnetic nanocomposites: structural, magnetic, and catalytic properties,” *J Mater Sci: Mater Electron*, vol.32, pp. 24766–24774, 2021.

- [63] Z. Draoua, A. Harrane, M. Adjdir, "Preparation, characterization and application of the nanocomposite PCL-PEG-PCL/Bentonite for the removal of methylene blue (MB) dye," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 47, p. 4635–4655, 2021.
- [64] O.A. Kalaycı, F.B. Cömert, B. Hazer, B., Atalay, T., Cavicchi, K.A., Cakmak, M, "Synthesis, characterization, and antibacterial activity of metal nanoparticles embedded into amphiphilic comb-type graft copolymers," *Polym. Bulletin*, vol. 65, pp. 215-226, 2010.
- [65] Y. Sun, Y. Xia, "Gold and silver nanoparticles a class of chromophores with colors tunable in the range from 400-750 nm.," *Analyst*, vol.128, pp: 686-691, 2003.
- [66] H. Horvath, "Gustav Mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics" *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, vol.110, pp. 787-799, 2009.
- [67] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, "Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes" *Chem. Rev.*, vol.105, pp.1025-1102, 2005.
- [68] S.L. Smitha, K.M. Nissamudeen, D. Philip, K.G. Gopchandran, "Studies on surface plasmon resonance and photoluminescence of silver nanoparticles," *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 71, 186–190, 2008.
- [69] H. Kong and J. Jang, "One-step fabrication of silver nanoparticle embedded polymer nanofibers by radical-mediated dispersion polymerization," *Chem. Commun.*, pp. 3010-3012, 2006.
- [70] Z. Jiang, W. Yuan, H. Pan, "Luminescence effect of silver nanoparticle in water phase," *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 61, pp.2488-2494, 2005.
- [71] R. Das, S. S. Nath, D. Chakdar, G. Gope, R. Bhattacharjee, "Synthesis of silver nanoparticles and their optical properties," *Journal of Experimental Nanoscience*, vol.5, no. 4, pp. 357–362, 2010.
- [72] J. L. Li, X. Q. An, Y. Y. Zhu, "Controllable synthesis and characterization of highly fluorescent silver nanoparticles," *J. Nanopart Res* vol:14, pp.1325, 2012.
- [73] J. Saha, A. Begum, A. Mukherjee, S. Kumar, "A novel green synthesis of silver nanoparticles and their catalytic action in reduction of Methylene Blue dye," *Sustainable Environment Research*, vol.27, no. 245e250, 2017.
- [74] L. Du, Q. Xu, M. Huang, L. Xian, J. X. Feng, "Synthesis of small silver nanoparticles under light radiation by fungus *Penicillium oxalicum* and its application for the catalytic reduction of methylene blue," *Materials Chemistry and Physics*, vol.160, no. 40e47, 2015.
- [75] J. Tan, X. Li, J. He, Q. Xu, Y. Zhang, X. Dai, L. Yu, R. Zeng, L. Zhang. "Carboxylfunctionalized polymeric microspheres prepared by one-stage photoinitiated RAFT dispersion polymerization," *Polymers*, vol.9, pp.681, 2017.