

# Poliglisidol Esaslı Çok Dallanmış Üretan Metakrilat/POSS/Gümüş Nanopartikül İçeren Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

*Synthesis and Characterization of Polyglycidol Based Hyperbranched Urethane Methacrylate/ POSS/ Silver Nanoparticle Nanocomposites*

Gülay BAYRAMOĞLU<sup>1</sup> 

<sup>1</sup> Yalova Üniversitesi, Yalova Meslek Yüksek Okulu, Tekstil Teknolojisi Bölümü, Yalova, Türkiye

## Öz

Bu çalışmada çok dallanmış poliglisidol oligomeri (PG) ve poliglisidol esaslı çok dallanmış üretan metakrilat (PGUM) oligomeri glisidol ve 2-izosiyanatoetil metakrilat (IEM) kullanılarak sentezlenmiştir. Oligomerlerin yapıları FT-IR ile aydınlatılmıştır. Daha sonra PGUM, Metakril-POSS, fotobaşlatıcı (Irg-184), çapraz bağlayıcı olarak trimetilolpropan triakrilat (TMPA) ve AgNO<sub>3</sub> karıştırılarak hibrit nanokompozit film hazırlanmıştır. Hibrit nanokompozit filmlerin mekanik ve termal özelliklerinin yanısıra kaplama performansları incelenmiştir. Metakrilik grupların çapraz bağlanması, gümüş iyonlarının kararlı nanopartiküllere (AgNP) indirgenmesi ve AgNP'lerin nanokompozitlere dahil edilmesi için UV ışığı kullanılmıştır. AgNP'lerin oluşumu TEM analizi ile doğrulanmıştır. Hibrit nanokompozit filmlerin Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilere karşı antibakteriyel aktiviteside ayrıca gözlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Gümüş nanopartikül, Nanokompozitler, Fotopolimerizasyon

## Abstract

In this study, hyperbranched polyglycidol oligomer (PG) and methacrylated hyperbranched polyglycidol oligomers (PGUM) were synthesized using glycidol and 2-izosiyanatoetil metakrilat (IEM). The structures of oligomers were characterized by FT-IR. Then, hybrid nanocomposite film were prepared by mixing PGUM, Methacryl-POSS, photoinitiator (Irg-184), trimethylolpropane triacrylate (TMPA) as cross linker and AgNO<sub>3</sub>. Along with the mechanical and thermal properties, coating performance of hybrid nanocomposite films were examined. UV exposure was used for cross linking of methacrylic groups, reduction of silver ions to stable nanoparticles (AgNP) and introduction of AgNPs into nanocomposites. The formation of AgNPs was verified by TEM analysis. The antibacterial activity of the hybrid nanocomposite films against Gram-positive and Gram-negative bacteria was also observed.

**Key Words:** silver nanoparticles, hybrid nanocomposites, photopolymerization

## I. GİRİŞ

Nanokompozit malzemeler, bir matris içerisinde dağılmış bileşenlerinden en az birinin 100 nm' den daha küçük boyutlara sahip olduğu ve bileşenlerinin ayrı ayrı özelliklerini bir araya toplayan çok fazlı malzemeler olarak tanımlanırlar. Bu malzemelerde ana hedef matrisin fiber ya da tanecikler ile istenen amaç için kuvvetlendirilmesidir. Polimer nanokompozitler ise ana matrisin polimer olduğu, en az bir boyutta nanometrik ölçüdeki dolgunun polimer içinde dispers edildiği ve geleneksel dolgulu polimerlere kıyasla daha üstün performans sağlayan kompozit türüdür. Boyutları nedeniyle daha geniş yüzey alanına sahip nanopartiküller, polimer zincirleri ile daha fazla noktada temas ettiklerinden daha çok etkileşime girebilmekte ve böylece mikro boyuttaki özdeşlerine kıyasla muazzam farklılıklar sergilerler. Bilhassa mekanik ve kimyasal mukavemette artış, ısı geçiş ve bozunma sıcaklıklarında istenen yönde gelişme, ısı ve elektrik iletkenliklerinde büyük oranda iyileşme gösterdiği bildirilmiştir [1]. Polimer nanokompozitler, bahsi geçen bu özelliklerindeki performansları nedeniyle çok bileşenli polimer esaslı sistemler içinde gerek araştırma geliştirme gerek ticari amaçla olsun dünya çapında en çok tercih edilen malzeme sınıfı olmuştur. Başta bariyer özellikleri nedeniyle gıda ambalajlarında, mekanik ve elektriksel özellikleri nedeniyle boyalı devre elemanlarından başlayarak ambalajlamaya kadar elektronik endüstrisinde, yeni tip akıllı ilaç salınım sistemlerinde, yüksek çözünürlüklü ekranlarda kullanılan elektrokromik araçlarda, spor malzemelerinde olmak üzere

birçok alanda kullanılmaktadırlar[2,3]. Nanokompozit malzemelerin yanı sıra polimerle inorganik parçaları bir araya getiren bir diğer sistem hibrit malzemelerdir. Nanokompozit malzemelerden farkı, inorganik kısmın organik matris ile zayıf etkileşimlere dayanan bağlar (Van Der Walls, Hidrojen Bağları) ya da organik ve inorganik kısımların birbirlerine kovalent bağlar ile bağlanmalarıdır. Nanoparçacık yüzeylerinin çeşitli reaktif kimyasallar kullanılarak modifiye edilmesinin ardından polimer matris içerisinde dağıtılması ve uygun şartlar altında polimer ve modifiye tanecığın kimyasal bağ oluşturması ile elde edilirler[4,5]. Polihedral oligomerik silseskioksanlar (POSS)'lar ilk keşfedildikleri 1946 yılından itibaren giderek artan bir ilgi ile karşılaşılmıştır. POSS'lar genel olarak silika esaslı kafes şeklinde anorganik yapıdaki bir çekirdeğin ( $\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) köşelerinde sekiz adet organik grubun bağlı olduğu nano boyutta partiküller olarak tanımlanmaktadır. Dahil oldukları polimerik matrisin zincirleri ile etkileşime girerek moleküler seviyede zincir hareketlerini kontrol eder ve böylelikle matrisi istenen ölçüde etkin bir şekilde güçlenmesini sağlarlar [6,7]. Bir taraftan sahip oldukları reaktif fonksiyonel grupların polimerik matris ile etkileşmesine bağlı olarak hibrit malzemelerin diğer taraftan sadece dolgu olarak nanokompozitlerin tasarımı ve üretiminde kullanılmaktadırlar. Nanokompozitlerin üretiminde sıkça kullanılan bir diğer dolgu türü metal nano parçacıklardır. Metal nano parçacıklar kimyasal olarak kontrol edilebilir boyut ve şekillerinin sağladığı fiziksel özelliklerine bağlı olarak ön plana çıkmaktadır [8]. Giderek değer kazanan metal nanoparçacıkların başında gümüş nano parçacıklar (AgNP) başı çekmektedir. AgNP'ler küresel yapıları ve boyutları nedeniyle yüzey plasmon rezonansına bağlı olarak görünür bölgede kuvvetli absorban organik kromoförlere göre daha şiddetli absorpsiyon bandı gösterirler[9]. Aynı şekilde yapı, şekil, fizikokimyasal çevre, ve partikül büyüklüğü dağılımına bağlı olarak antibakteriyel ve katalitik aktiviteler gösterirler[10]. Genel olarak, AgNP taneciklerin şekil, boyut ve boyut dağılımları farklı sentez yöntemleri, indirgeyici ajanlar ve stabilizatörler kullanılarak çeşitlendirilir[11-13]. Bu taneciklerin sentezlerinde buharlaşma/kondenzasyon ve lazerle kesme gibi yöntemleri içeren fiziksel yaklaşımlar ya da metal-iyon çözeltilerini indirgeyici ortamlarda küçük metal yığın/birikintileri haline getiren kimyasal yaklaşımlar kullanılmaktadır[14-16]. AgNP/polimer nanokompozitlerinin hazırlanmasında farklı yöntemler kullanılmaktadır. “*ex-situ*” yönteminde nanoparçacıklar daha önceden ayrı bir yerde hazırlanır. Bu tanecikler çoğunlukla konsantre edilmiş gümüş kolloidi ya da kurutulmuş tanecikler halindedir. Polimerize olacak formülasyon içerisine katılarak kompozit hazırlanır[17,18]. “*in-situ*” yaklaşımda ise AgNP'ler polimerize olacak ortam içerisinde katyonik öncül kimyasalların kimyasal ya da fotokimyasal indirgenmesiyle oluşturulur[19,20]. Bu iki yöntemde farklı dezavantajlara sahiptir. “*ex-situ*” yöntemde parçacıkların polimer matris içerisindeki homojen dağılımlarının kontrolü oldukça zorken, “*in-situ*” yöntemde kolloidin taşıyıcı fazının hacminin çok olması işleme esnasında sorunlara yol açar. Stabilize AgNP'lerin polimer matrisi içinde dağılımı hem polimerin hem de AgNP'nin molekül ağırlığına karşı duyarlıdır. Polimerin suda

çözünebilmesi de etkili bir diğer faktördür. Yapılan birçok çalışma suda çözünebilir AgNP'lerin polivinil alkol ve akrilik asit gibi suda çözünebilen matrislere katılmasını incelemektedir[21-23]. Balan ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada AgNP'ler polimer matris içerisinde “*in-situ*” olarak doğrudan foto-indirgeme ve foto-uyarılma yöntemlerini kullanılarak sentezlenmiş ve AgNP'lerin oluşumu akrilik polimerin foto-polimerizasyonu ile eş zamanlı olarak 4 gerçekleştirilmiştir[24]. Daha az kimyasal daha çevre dostu yöntemler sistemler geliştirmek için yeşil sentez methodu bilinen yöntemde AgNP'ler farklı bitkilerden elde edilen ekstratlar kullanılarak üretilmiştir[25-28]. Gerek nanokompozit gerek hibrit üretimi için bir başka çevreci yaklaşım da UV ile sertleşen polimerik sistemlerin kullanılmasıdır. Bu tür sistemlerin en önemli avantajları düşük enerji tüketimi, solvent içermemesi sebebiyle çevre dostu olması, yatırım maliyetlerinin düşük, üretimin seri olmasıdır[29]. Apohan ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada üreten akrilat oligomeri, “*ex-situ*” olarak hazırlanan AgNP'ler ve sol-gel kullanılarak anti-bakteriyel hibrit kaplamalar üretilmiştir[30]. Bu çalışmada trimetoksisilan termine bis[(4- $\beta$ -hidroksietoksi)fenil]metil fosfin oksit üreten bileşiği ve üreten akrilat oligomeri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklere *ex-situ* olarak hazırlanan AgNP ler ve başlatıcı eklenerek UV ile sertleştirilen kaplamalar hazırlanmıştır. Hazırlanan kaplamanın E.coli ve S.aureus bakterilerine karşı yüksek antibakteriyel etki gösterdiğini gözlemişlerdir. Oktay ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise N-phidroksifenilmaleimid 3-isosiyano propiltrimetoksisilan ile reaksiyona sokularak yeni bir alkoksisilan monomeri hazırlanmıştır. Yeni monomer, polidimetilsiloksan esaslı üreten akrilat oligomeri ve *ex-situ* olarak hazırlanan AgNP lerden oluşan karışım polikarbonat plakalara uygulanmış ve UV ile sertleştirildikten sonra antibakteriyel özellikleri *in-vitro* olarak incelenmiştir[31]. Benzer bir başka çalışma ise yine Oktay ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş, trietoksi silan temrine edilmiş polidimetilsiloksan ve polidimetilsiloksan esaslı üreten akrilat oligomeri ve *ex-situ* olarak hazırlanan AgNP lerden oluşan karışım polikarbonat plakalara uygulanmış ve UV ile sertleştirildikten sonra antibakteriyel özellikleri *in-vitro* olarak incelenmiştir[32]. Yapılan tüm bu çalışmalarda fotopolimerizasyon sadece ana hibrit kaplama malzemesini sertleştirmek için kullanılmış AgNP lerin eldesi için tercih edilmemiştir. Tüm kaplamaların ısıl ve mekanik analizleri de yapılmıştır. Yapılan literatür çalışmasında konu hakkındaki dikkat çekici en büyük eksikliğin hazırlanan AgNP'lerin belirli tipte stabilizatörlerle üretilmesi, daha geleneksel yöntemlerin kullanılmasına bağlı olarak yenilikçi ve çevreci yöntemlerin daha az tercih edilmesi olduğu gözlenmiştir. Özellikle fonksiyonel gruplarla cap edilmiş AgNP'lerin farklı polimerizasyon yöntemlerinde çok az kullanıldığı görülmüştür.

Bu çalışmada, UV ışınları kullanarak ile sertleştirme metodu ile AgNP ve POSS partikülleri içeren antibakteriyel özellik kazandırılmış farklı nanokompozitler üretilmiştir. Çevreye duyarlı bu yöntemin kullanılmasıyla hem AgNP üretimi *in-situ* olarak fotokimyasal yöntem ile gerçekleştirilmiş hem

metakrilat fonksiyonlu POSS taneciklerinin kovalent bağlar ile yapıya dahil olması sağlanmıştır. Literatürde yer alan muadillerine göre uygulanması kolay, daha az enerji gerektiren, solvent içermeyen ve yüksek performanslı ürünler olması hedeflenmiştir.

## II. MATERYAL VE METOD

### 2.1. Malzeme

POSS olarak Hybrid Plastics firmasının ürettiği Metakril-POSS® cage ( $C_7H_{11}O_2$ )<sub>8</sub>(SiO<sub>1.5</sub>)<sub>8</sub> kullanıldı. Gümüş nitrat (AgNO<sub>3</sub>), Diklorometan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ve Tetrahidrofuran (THF) Merck firmasından; 2-izosiyanoetil metakrilat (IEM) (97 %) TCI firmasından; Glisidol (96%) ve N-metilpirolidon (NMP) Aldrich firmasından; Dabco T12 (dibutiltin dilaurate) Evonik firmasından ve 1-Hidroksi sikloheksil fenil keton (Irgacure 184) Ciba Speciality Chemicals firmasından satın alındı ve hiçbir işleme tabi tutulmadan doğrudan kullanıldı.

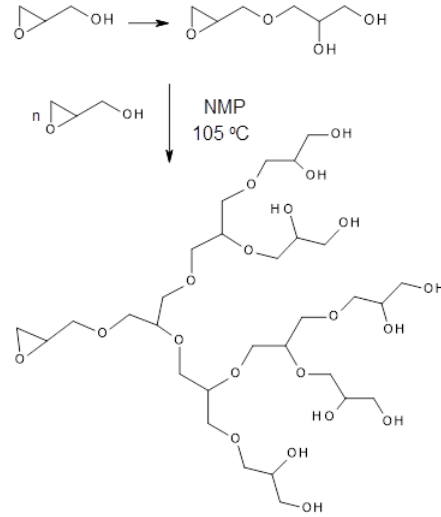
### 2.2. Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

Oligomerlerin sentezi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar Perkin Elmer markalı Spektrum 100 model spektrofotometre kullanılarak 4000-650 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında incelendi. Sentezlenen oligomerlerin yapısı <sup>1</sup>H-NMR spektrometre ile ayrıca doğrulandı. Numuneler DMSO da çözüldükten sonra Varian marka NMR spektrometresi kullanılarak 500 MHz de analizler gerçekleştirildi. Farklı formülasyonlarda hazırlanmış nanokompozitlerin ısı kararlılıkları SEIKO markalı EXSTAR SII TG/DTA 6300 model TGA cihazı kullanılarak ölçüldü. Ölçümler atmosfer koşulları altında 10 °C/dak ısıtma hızıyla, oda sıcaklığından 750°C ' ye kadar ısıtılarak gerçekleştirildi. Nanokompozitlerin germe-gerilme mukavemetleri başta olmak üzere elastik modülleri ve kopma uzaması değerlerini ölçmek amacıyla Zwick marka Z010 model tensilon cihazı kullanıldı. Yapılan testler için çekme hızı 5 mm/dak olarak ayarlandı. Her bir örnek için 4 ayrı test yapılarak elde edilen değerlerin ortalaması alındı. Nanokompozitlerin morfolojik karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) kullanılarak incelendi. SEM analizi için Philips marka Philips XL-30 model ESEM-FEG cihazı kullanıldı. Analiz öncesinde düşük iletkenliğine bağlı olarak numunenin yanmaması ya da deforme olmaması için örneklere platin kaplama yapıldı. TEM analizi için JOEL 2100 HR-TEM cihazı 200 kV da kullanıldı. Kürlenmemiş formülasyonlar yaklaşık 20 kat THF ile seyreltikten sonra Cu-grid üzerine spreylendi ve grid UV ışığına maruz bırakılarak kürlenme işlemi gerçekleştirildi.

### 2.3. Çok dallanmış polioli (PG) sentezi (Poliglisidol Sentezi)

Üç boyunlu 1000 ml' lik balon, geri soğutucu, damlatma hunisi, mekanik karıştırıcı, termometre ve azot gazı girişinden oluşan reaksiyon düzeneği kurularak bir yağ banyosu içerisinde yerleştirildi. Balon içerisine 10 ml kuru N-metil pirolidon (NMP) yüklendi. Bir başka beherde 100 g kuru glisidol 225 ml tetrahidrofuran (THF) içerisinde çözünerek monomer

karışımı hazırlandı. Hazırlanan çözelti damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon kabına oldukça yavaş bir şekilde damlalar halinde ilave edildi. Çözelti ilavesi yaklaşık 18 saat devam etti ve bu süre zarfında reaksiyon sıcaklığı 105°C de sabitlendi. İlave tamamlandıktan sonra yaklaşık 4 saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyonun sonlanması FT-IR spektrumunda oksiran halkalarına ait piklerin yok olmasından anlaşıldı. Balon yağ banyosundan çıkarılarak yaklaşık 30 dk soğumaya bırakıldı. Solvent vakum altında buharlaştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi Şekil 1 de gösterilmiştir.



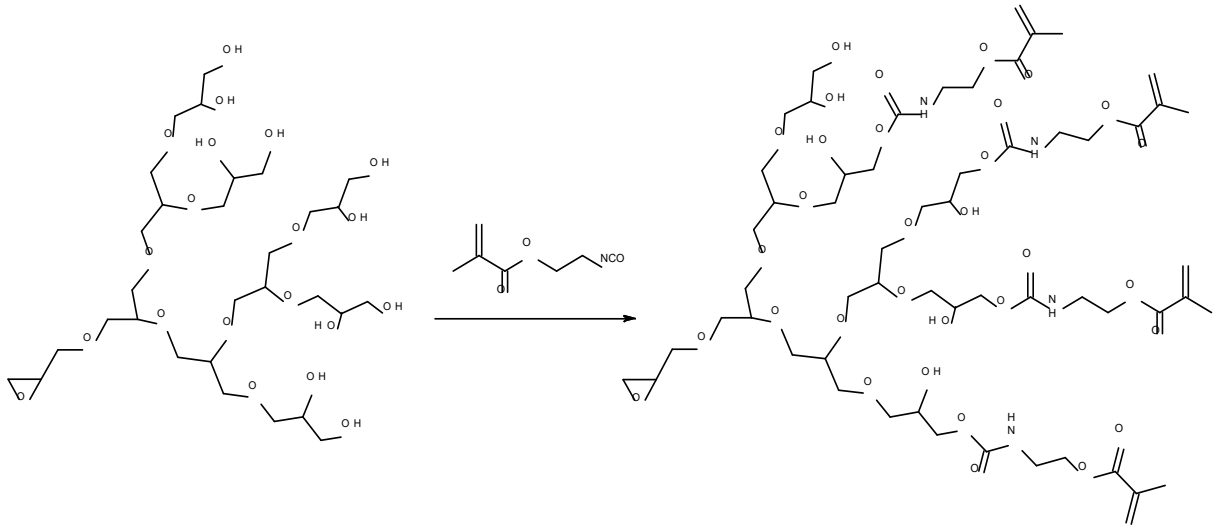
Şekil 1. Poliglisidol oligomerinin sentezi

### 2.4. 2-izosiyanoetil metakrilat Kullanılarak Metakrililenmiş Poliglisidol (PGUM) (Poliglisidol esashlı üretan metakrilat) Sentezi

Üç boyunlu 250 ml' lik balon, geri soğutucu, damlatma hunisi, manyetik karıştırıcı, termometre ve azot gazı girişinden oluşan reaksiyon düzeneği kuruldu. İzosiyanat grupları neme karşı oldukça duyarlı oldukları için reaksiyon düzeneğinde kullanılacak cam malzemeler önce etüv içerisinde 5 saat boyunca kurutuldu. Düzenek bağlantıları yapıldıktan sonra sistemden kuru azot gazı akışı sağlandı. Azot gazı akımı altında bir Bunsen beki yardımıyla düzenek ısıtıldı ve cam yüzeylere tutunan nem tabakası uzaklaştırıldı. Azot akışı kesilmeden soğumaya bırakılan balon içerisine 50 ml kuru CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ve daha önceden sentezlemiş olduğumuz poliglisidol oligomerinden 10.0 gr yüklendikten sonra oligomerin tamamen çözünmesi sağlandı. Tamamen homojen hale gelen ve 200 rpm sabit hızda karıştırılan çözelti üzerine 5.34 mL IEM olası yan reaksiyonların gerçekleşmemesi için bir damlatma hunisi yardımıyla damlalar halinde yavaşça ilave edildi. İlave sonrası sisteme 0.02g Dabco T12 katalizörü yüklendi. Belirli zaman aralıklarında ortamdan alınan numune FTIR spektrometresi yardımıyla incelendi ve reaksiyona oda sıcaklığında FT-IR spektrumunda 2275 cm<sup>-1</sup> de gözlenen izosiyanat gruplarına ait karakteristik bant kaybolana dek devam edildi. Yaklaşık 72 saat süren

reaksiyon sonunda ürün içerisindeki  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  döner buharlaştırıcı yardımıyla vakum altında uzaklaştırıldı ve koyu renkli bir numune kabı içerisine alınarak

buzdolabında saklandı. Reaksiyonun ilerleyişi Şekil 2 de gösterilmiştir.



Şekil 2. Poliglisidol esaslı üretan metakrilat Sentezi

## 2.5. UV Işınları ile Sertleştirilen Filmlerin Hazırlanması

Sentezlen oligomer, çapraz bağlayıcı,  $\text{AgNO}_3$  ve foto başlatıcı Tablo 1’ de verilen oranlarda 10 mL’lik beher içerisine alınarak dört farklı kompozisyonda kompozisyon elde edildi. Germe-şekil değiştirme testlerinde kullanılmak üzere hazırlanan kompozisyonlar, kuvvetli bir karıştırma ile homojen hale getirildikten sonra hem oluşan hava kabarcıklarını uzaklaştırmak hem de kalıplara rahat dökülebilmek amacıyla vakum altında  $40^\circ\text{C}$ ’ de yaklaşık 10 dk bekletildi. Kabarcıkların giderilmesinden sonra formülasyonlar UV ile sertleştirme işlemi için yüzeyi temizlenmiş silanize cam kalıbın 5 x 1 x 0.1 cm boyutlarındaki bölmelerine döküldü.

Formülasyonların kalıp içerisine düzgün bir şekilde yayılmasını ve sertleşme işlemi sırasında havadaki oksijenin inhibe edici özelliğinden korunmasını sağlamak ve ayrıca reçinenin kalıp kapağına yapışmasını önlemek amacıyla bölmeleri tamamen örtecek boyutlara sahip 0,1 mm kalınlığında saydam bir teflon film kalıp üzerine yayıldı. Yüzeyde oluşabilecek dalgalanmaları önlemek üzere cam kalıp kapağı yerleştirildikten sonra kalıp düzeneği 15 cm mesafeden 2 dakika süre ile UV ışınlarına maruz bırakıldı. Sertleşen filmler kalıptan çıkarıldıktan sonra kenarları su zımparası kullanılarak törpülenerek olası pürüzler giderildi.

Tablo 1. Hazırlanan formülasyonların içeriği

Örnek	$\text{AgNO}_3$ (g)	Standart Çözelti ( 10 g )			
		Metakril- POSS® (g)	PGUM (g)	Çapraz Bağlayıcı (g)	Fotobaşlatıcı (g)
M-0	-	-	8	1,8	0,2
M-1	-	0,1	8	1,7	0,2
M-5	-	0,3	8	1,6	0,2
M-10	-	0,5	8	1,5	0,2
Mag-0	0,08	-	8	1,8	0,2
Mag-1	0,08	0,1	8	1,7	0,2
Mag-5	0,08	0,3	8	1,6	0,2
Mag-10	0,08	0,5	8	1,5	0,2

## 2.6. Kaplanmış Alüminyum Plakaların Hazırlanması

Hazırlanan nanokompozitlerin koruyucu kaplama olarak performanslarının belirlenmesi amacıyla Tablo 1’ de verilen oranlarda hazırlanan formülasyonlar 10 x 15 cm boyutlarına sahip eloksalanmış alüminyum plakalar üzerine kaplandı. Levha üzerindeki koruyucu film kaldırılarak olası yapışkan artığı kalmaması için aseton ile silindi. Düz bir zemin üzerine alınan plakanın dar kenarı boyunca bir köşesinden diğer köşesine bir hat şeklinde dökülen formülasyonlar 30µ’luk aplikatör yardımıyla sabit hızda çekilerek plaka üzerine kaplandı. Kaplanan plakalar 13,2 amper enerjiye sahip UV lambası ile donatılmış ve konveyör hızı 2m/dakika olarak ayarlanmış UV makinesinden 4 kez geçirilerek sertleştirildi.

## 2.7. Hazırlanan Kaplama Yüzeyine Uygulanan Testler

Kaplama işlemi tamamlanmış alüminyum plakalar, kaplama performanslarının belirlenmesi amacıyla temel kaplama testleri olan kalınlık, yapışma, sertlik ve parlaklık testlerine tabi tutuldu.

**Kalınlık Testi:** Uygulanan kaplamanın performansının özdeş olabilmesi homojen bir kalınlığa sahip olması gereklidir. Bu amaçla kaplama yapılmış levhaların kalınlıkları PCE-CT 27 kaplama test cihazı yardımıyla 5 farklı noktadan ölçülerek elde edilen değerlerin ortalaması alındı.

**Yapışma Testi:** Ölçümler sonunda homojen bir kalınlığa sahip olan kaplanmış plaka yüzeyine kesme aralığı 1 mm olan 11 dişli bir bıçak yardımıyla dik açılı bir kafes deseni şeklinde kesikler atıldı. Kesi üzerine ASTM D 3359 standardına uygun bir bant yapıştırıldıktan sonra bant sabit bir hızla çekildi. Yumuşak bir fırça yardımıyla yüzey temizlendi. Levha üzerinde tam ya da kısmen kalan kare sayısı standarda uygun bir şekilde değerlendirildi.

**Sertlik Testi:** ASTM D 4366 standardına göre yapılan testlerde kaplamaların sarkaç sertliği ölçülmüştür. Kaplama yüzeyine sarkacın oturmasını sağlayan, 5 mm çapında ve birbirinden 30 mm uzaklıktaki iki çelik bilyeden oluşan aryak yerleştirildi ve ardından 200 g ağırlığındaki sarkaç salınma bırakıldı. Sarkacın sönümlenene kadar yaptığı salınım sayısı köniğ cinsinden belirlendi.

**Parlaklık Testi:** Parlaklık ölçme cihazı yardımıyla kaplanmış levha üzerine 20°, 60°, 85°’lik açılarla ışık düşürülerek yansıyan ışığın şiddeti ölçüldü.

## 2.8. Antibakteriyellik Testleri

*in-situ* fotokimyasal yöntemle gümüş nano tanecikleri üretilen filmlerde gerek yöntemin etkinliği gerek üretilen kaplama malzemesinin antibakteriyellik performansını ölçmek amacıyla “Zon İnhibizasyonu” olarak bilinen test uygulandı. Antibakteriyel aktivite testi Mueller Hinton Agar üzerinde disk difüzyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi (Valgas et al., 2007). Test edilecek örnek disklerinin antibakteriyel aktivite testlerinde kontrol soyları olarak Escherichia

coli ATCC 8739 ve Staphylococcus aureus ATCC 29213 kullanıldı. Gram negatif (E.coli) ve Gram pozitif (S. aureus) hücre duvarı yapısına sahip olmaları nedeniyle bu bakteri soyları seçildi. Petri plakları 4 bölgeye ayrıldı. Her bir parça test edilecek örneklerin antibakteriyel aktivite testleri için kullanıldı. Ek olarak; bir Petri plağı da pozitif kontrol olarak kullanılacak 30µgr chloramphenicol içeren (C30) (HIMEDIA) antibiyotik diskinin E.coli ve S. aureus’ a karşı test edilmesi için kullanıldı. E.coli ve S. aureus kontrol soylarının başlangıç hücre süspansiyonları, Mueller Hinton sıvı besiyerinde büyütülen her iki bakterinin taze kültürlerinden nephelometer (Crystal Spec™, Becton Dickenson, USA) kullanılarak, 0.5 McFarland’ a [E.coli için 108 cfu (colony forming unit)/ml, S.aureus için 8 x 108 cfu/ml] %0.85 (w/v) steril fizyolojik tuzlu su (FTS) içinde hazırlandı. Test edilecek pozitif ve negatif örnek diskleri MHA içeren Petri plakları üzerine yerleştirildi. İnoküle edilmiş Petri plakları 37°C’ ta 24 saat inkübe edildiler. İnkübasyon periyodunun ardından, agar yüzeyinde test edilen örnek disklerinin etrafında oluşan 31 inhibisyon zonları ölçülerek mm olarak kaydedildi. Test tüm örnek diskler için iki tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirildi. Ek olarak, başlangıç hücre sayısını belirlemek amacı ile her bir bakteri soyunun 0,5 McFarland süspansiyonundan 100 µl mikropipet ile çekildi ve 900 µl steril FTS içeren Eppendorf tüplerine sırasıyla aktarıldı. Her bir bakteri süspansiyonu için 10-1 den 10-8 ’ e kadar seri dilüsyonlar hazırlandı. Her bir dilüsyondan 100’ er µl alınarak MHA üzerine swab yardımı ile ekildiler ve 37°C’ ta 24 saat inkübe edildiler. İnkübasyon periyodunun ardından, 30-300 koloninin agar yüzeyinde görünür hale geldiği dilüsyona ait Petri plağı üzerindeki bakteri kolonileri sayıldı ve test başlangıç hücre sayısını hesaplamak için kullanıldı.

## 2.9. Jel İçeriğinin Belirlenmesi

UV ile serleştirilen nanokompozit filmlerin jel içerikleri Soxhlet ekstraksiyonu ile belirlendi. Bu amaçla sabit tartımları alınan örnekler kartuş içerisine yerleştirildikten sonra saf aseton ile muamele edildi. Ortalama 8 saat süren ekstraksiyon işlemi sonunda örnekler sabit tartıma gelene dek 40°C’lik vakum etüvünde kurutuldu. Jel içeriğinin hesaplanmasında Eşitlik (1) kullanıldı.

$$Q (\%) = (W_1 - W_2) / W_2 \times 100 \quad (1)$$

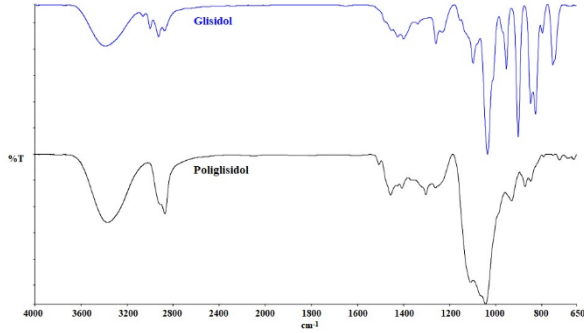
Eşitlik (1) de Q jel içeriğini, W<sub>1</sub> başlangıç ağırlığını W<sub>2</sub> ise son ağırlığı ifade etmektedir.

## III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 3.1. FTIR Analiz Sonuçları

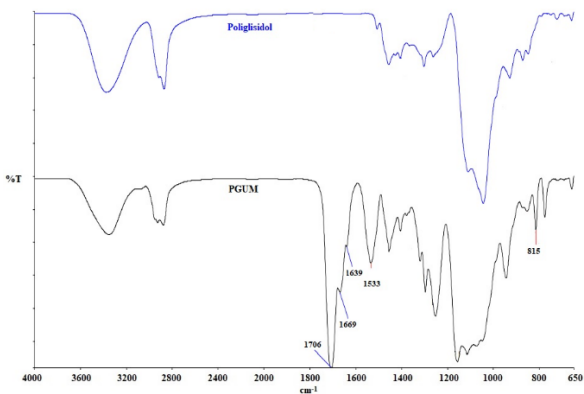
Poligliseridol sentezinde, reaksiyonun ilerleyişi Şekil 3’de verilen FT-IR spektrumu yardımıyla izlendi. FT-IR spektrumundan görüleceği üzere reaksiyonun başarıyla gerçekleştiği, epoksi gruplarına ait 835 cm<sup>-1</sup>

de karakteristik C-O gerilme bandı ile  $905\text{ cm}^{-1}$  de yer alan karakteristik C-O deformasyon bandının kaybolması ile anlaşılmaktadır. Halka açılması polimerizasyonu sonucunda epoksit halkalarının açılarak meydana getirdiği ikincil -OH grupları da,  $3450\text{ cm}^{-1}$  de bulunan -OH gruplarına ait karakteristik yayvan bandın şiddeti arttırmaktadır.



Şekil 3. Glisidol ve Poliglisidole ait FTIR spektrumu

Poliglisidol Esaslı Üretan Metakrilat sentezinde, reaksiyonun ilerleyişi izosiyanat grupları üzerinden izlenmiştir. Şekil 4'de verilen FT-IR spektrumunda görüldüğü üzere  $2275\text{ cm}^{-1}$  'de görülmesi gereken NCO gruplarına ait karakteristik asimetrik gerilme titreşim bandının olmayışı; üretan bağları üzerinde yer alan karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) grubuna ait gerilim bandının  $1706\text{ cm}^{-1}$  'de, -NH grubuna ait deformasyon bandının  $1533\text{ cm}^{-1}$  'de ve C-O bağına ait titreşim bandının  $1320\text{ cm}^{-1}$  'de oluşması reaksiyonun tamamlandığını göstermektedir. Ayrıca  $1639\text{ cm}^{-1}$  'de omuz şeklinde görülen bant ile  $815\text{ cm}^{-1}$  de görülen bant metakrilat grubu üzerinde yer alan C=C çift bağına ait olup elde edilen sonuçlardan UV ile sertleşme için gerekli fonksiyonel grupların kazandırıldığı anlaşılmaktadır.

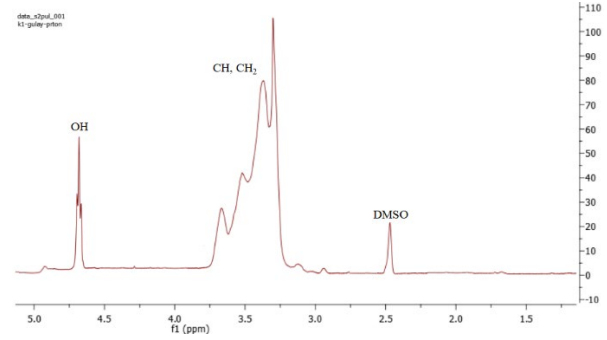


Şekil 4. Poliglisidol Esaslı Üretan Metakrilat Reçinesine ait FTIR spektrumu

### 3.2. NMR Analiz Sonuçları

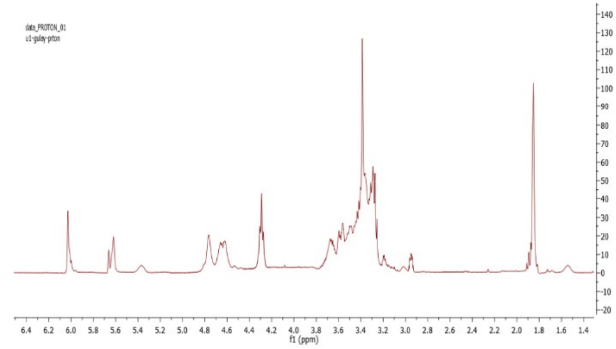
Sentezlenen oligomerlerin yapıları FT-IR analizi dışında  $^1\text{H-NMR}$  spektrometresi kullanılarak doğrulandı. Poliglisidol oligomerine ait Şekil 5'de verilen  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda -CH ve -CH<sub>2</sub>

protonlarına ait geniş multipler 3,4 ppm ila 4,0 ppm arasında gözlenirken -OH protonlarına ait pik ise 4,65 ppm de gözlemlendi.



Şekil 5. Poliglisidol oligomerine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Poliglisidol Esaslı Üretan Metakrilat oligomerine ait Şekil 6'da verilen  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda poliglisidol bloğu üzerinde bulunan -CH ve -CH<sub>2</sub> protonlarına ait geniş multipler 3,4 ppm ila 4,0 ppm arasında gözlenirken metakrilat bloğu üzerinde bulunan -CH<sub>2</sub> protonlarına ait pikler 4,28 ppm ve 3,3 ppm de, H-C=C-H çift bağ protonlarına ait pikler 6,08 ppm ve 5,63 ppm de ve -CH<sub>3</sub> protonlarına ait pikler 1,94 ppm de gözlemlendi. 4,65 ppm de gözlenen -OH protonlarına ait pikin şiddetinin azalması ve 5,38 ppm de -NH protonlarına ait pikin oluşması oligomerin başarıyla sentezlendiğini gösterdi.



Şekil 6. Poliglisidol esaslı üretan metakrilat oligomerine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

### 3.3. Çekme (Germe-Şekil Değiştirme) Analizleri

Hazırlanan nanokompozitlere ait germe-şekil değiştirme test sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. PGUM oligomeri içeren örneklerde çeşitli oranlarda metakril-POSS katılarak elde edilen nanokompozitlerde elastik modül %5 katkı oranına erişene dek küçük bir artış göstermiş ardından elastik modülde bir düşme gözlemlenmiştir. POSS içermeyen formülasyonun kopma mukavemeti 1,84 Mpa iken POSS içeriğinin artmasıyla bu değer 2,93 Mpa'ya erişmektedir. 1% ve 5% Metakril-POSS ilavesi ile kopma uzaması 6,4% değerinden bir düşüş sergilemiştir. Ortama katılan

metakrilat grupları arttıkça çapraz bağlanma oranı da artarken POSS gruplarının varlığı da zincir hareketliliğinin kısıtlamaktadır. Ancak 10% katkılama oranına çıkıldığında tekrar bir artış göstererek 5,5% değerine ulaşmıştır. Bu durumun nedeni olarak POSS gruplarının, metakrilat bağları arasına girerek çapraz bağlanmayı kısıtlamaya başlaması olduğu düşünülmektedir. Filmlerin reaksiyona girmemiş monomer içeriklerindeki artışta bu durumu desteklemektedir.

**Tablo 2.** Nanokompozitlere ait germe-gerilme değerleri

Örnek	Kopma Anındaki Mukavemet (Mpa)	Kopma Uzaması (%)	Modül (Mpa)
M-0	1,84	6,4	31,2
M-1	2,34	4,5	40,5
M-5	2,43	4,4	42,0
M-10	2,93	5,5	37,6
Mag-0	1,11	3,9	23,6
Mag-1	1,46	4,3	33,5
Mag-5	1,53	4,2	28,2
Mag-10	1,80	6,2	22,3

Nanokompozit formülasyonlarına AgNO<sub>3</sub> ilavesi, UV ile kürlenme başlar başlamaz ortamda gümüş nanopartiküllerinin oluşmasına neden olmuştur. Ortamda gümüş partiküllerinin oluşması ile malzemenin kopma mukavemeti ve kopma uzamasından gümüş içermeyen numunelere kıyasla bir düşüş gözlenmiştir. Bu durum gümüş nano taneciklerinin oluşması ile kompozitlerin renginin giderek koyulaşması, UV ışığı dolayısıyla fotobaslatıcı etkinliğinin azalarak çapraz bağ yoğunluğunu düşürmesine bağlanabilir. Buna karşın gümüş içeren örneklerde metakril-POSS içeriği arttıkça mukavemet ve kopma uzamasının arttığı görülmüştür. Oluşan gümüş nanopartiküllerinin nispeten daha büyük POSS

molekülleri etrafında oluşması ve nano boyutta homojen dağılım sergilememesi nedeniyle gümüş içermeyen örneklerin daha mukavim oldukları söylenebilir.

### 3.4. Kaplama Testleri

Serbest filmlere yapılan testler dışında alüminyum plakaların yüzeyi söz konusu formülasyonlar ile kaplanmış ve hazırlanan nanokompozitlerin kaplama malzemesi olarak sergiledikleri özellikler de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3' de gösterilmiştir. Kaplama malzemesinin dışarıdan uygulanan mekanik etkilere karşı sergilediği direnç sertlik olarak adlandırılırken kaplamanın alt tabakadan ayrılmasına, çatlamasına veya meydana gelebilecek deformasyona karşı sergilediği direnç ise esneklik olarak adlandırılır. Sarkaç sistemi ile yapılan testler bilinenin aksine kaplama sertliği değil kaplama malzemesinin elastik ve visko-elastik davranışını belirlemek için gerçekleştirilirler. Kaplama malzemelerinin sert ve rijit yapıda olmasından ziyade koruyucu özellikler sergileyebilmeleri için yüksek değerlerde sert ancak elastik olması istenir. Bu nedenle sarkaç testinde ölçülen sönümlenme süresi kaplama malzemesinin esnekliği hakkında bilgi verir. Kohing-Albert Pendulum sarkacı ile gerçekleştirilen sarkaç sertlik test sonuçlarına göre alüminyum plakayı kaplamada kullanılan gümüş içermeyen örneklerin sarkaç sertlikleri, König sertlik birimi olarak, çapraz bağ yoğunluğunun düşük olması nedeniyle genel olarak düşük kalmakla birlikte seri içinde POSS miktarına bağlı olarak bir artış gözlenmektedir. Gümüş nano partiküllerinin oluşması ile seri içinde artış devam etmekte ancak ölçülen sarkaç sertlik değerleri gümüş tanecikleri içermeyen örneklerden daha düşük kalmaktadır. AgNP'lerin oluşması ile kaplama renginin giderek koyulaşması buna bağlı olarak da ışık geçirgenliğinin düşmesi çapraz bağlanma oranını azaltıcı etkide bulunmaktadır. Soxhlet ile yapılan ekstraksiyon işlemleri sonrasında ölçülen jel içerikleri de bu durumu doğrulamaktadır.

**Tablo 3.** Kaplama malzemesinin karakterizasyonu

Örnek	Kalınlık (Mpa)	Yapışma*	Parlaklık (85°)	Sertlik (König)	Jel miktarı (%)
M-0	33	Gt5	94	48	81
M-1	31	Gt5	90	46	84
M-5	32	Gt5	92	56	85
M-10	33	Gt5	95	68	84
Mag-0	32	Gt5	63	41	78
Mag-1	31	Gt4	47	37	82
Mag-5	29	Gt4	62	42	81
Mag-10	31	Gt3	66	53	78

\*Gt 5 en iyi yapışma, Gt0 en kötü yapışmayı belirtmektedir.

Kaplama yüzeyine düşen ışınların geri yansımaları parlaklık olarak ifade edilir. Parlaklık kaplamanın içindeki maddelerin miktarına, formülasyonun karıştırılma işleminin yeterli derecede yapıldığına ve kalınlığına bağlı olarak değişimler gösterir. Parlaklık test sonuçlarında, genel olarak metakrilat grup içeriğinin artmasına bağlı olarak bir artış gözlenmiştir. Buna karşın POSS içeriğindeki artış, her ne kadar seri içindeki artış karakterini değiştirmese de amorf yapısından dolayı genel akrilik esaslı kaplamalara kıyasla düşük kalmaktadır.

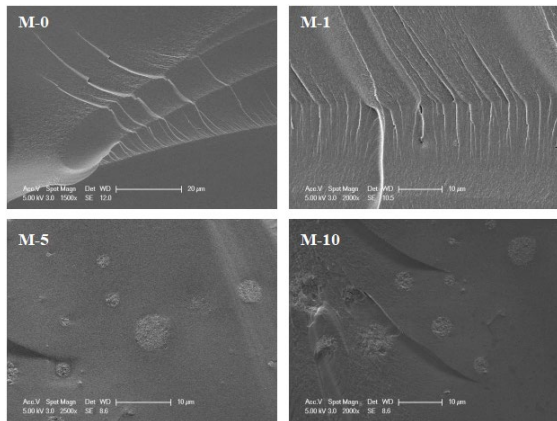
Gümüş nano partiküllerinin oluşması ile kaplama parlaklığı düşmektedir. Yapı içindeki gümüş nano partiküllerinin POSS partikülleri etrafında oluşmasına bağlı olarak moleküler düzeye homojen dağılması ve ışığı farklı ve düzensiz açılarla yansıtması nedeniyle parlaklık düşmektedir.

Yapışma test sonuçlarına göre, gümüş içermeyen kaplamaların yapışma performansı yüksektir. POSS içeriğinin artmasına bağlı olarak artan homojen olmama durumu kaplama malzemesinin yapışma performansı üzerinde de etkilidir. Kümelenme eğilimi arttıkça gümüş nano partikülleri eloksallı tabaka ile kaplama malzemesi arasına girerek aralarındaki etkileşimi zayıflatmaktadır.

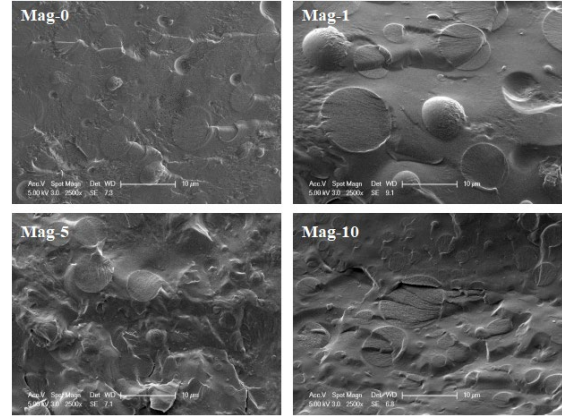
### 3.5. Morfolojik Özellikler

#### 3.5.1. SEM analizi

Şekil 7'de AgNP içermeyen nanokompozitlere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Filmlerin kırık yüzeylerinde elde edilen görüntüler incelendiğinde metakrilat POSS içeriği arttıkça bir kümelenmenin başladığı görülmektedir. POSS içeriği arttıkça POSS kümelerinde kesilen çatlak ilerlemesi görülmektedir. M-0 ve M-1 numunelerinde görülen Şekil 8'da verilen gümüş tuzu ile hazırlanmış formülasyonlara ait görüntüler incelendiğinde POSS içeriği arttıkça faz ayrımı oluştururcasına küresel formların oluştuğu gözlenmiştir. Oluşan bu küresel formların kırık yüzeyleri boyunca AgNP içermeyen nanokompozitlere göre daha pürüzlü bir çatlak yayılması mevcuttur.



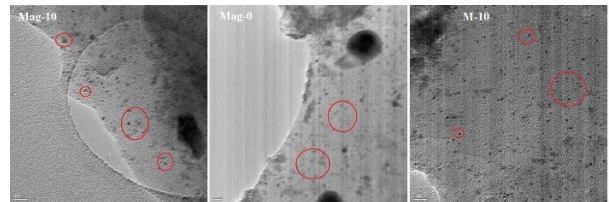
Şekil 7. AgNP içermeyen nanokompozitlere ait SEM görüntüleri.



Şekil 8. AgNP içeren nanokompozitlere ait SEM görüntüleri.

#### 3.5.2. TEM analizi

Şekil 9'da verilen kompozitlere ait TEM görüntüleri incelendiğinde gümüş içermeyen Mag-0 kodlu formülasyonda yaklaşık 5-8 nm boyutlara ve küresel şekillere sahip AgNP'lerin olduğu ve nispeten homojen dağılım sergiledikleri; sadece POSS partikülleri içeren M-10 kodlu formülasyonda ise 3-5 nm boyutlara sahip ancak AgNP'lerin aksine kare şekilli POSS moleküllerinin varlığı ve homojen dağılım sergiledikleri görülmektedir. Hem POSS hem de AgNP içeren Mag-10 kodlu formülasyonda ise her iki nanopartikülün de varlığı, diğer örneklerle göre homojen dağılımın azaldığı ve AgNP'lerin POSS molekülleri arasında kümelenmeye başladıkları görülmektedir. Bu durum POSS varlığından bağımsız, *in-situ* olarak gümüş nano taneciklerinin başarı ile elde edildiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 9. Mag-10, M-10 ve Mag-0 kodlu nanokompozitlere ait TEM görüntüleri.

#### 3.6. Antibakteriyellik Testi

Gram (+) bir bakteri olan *Staphylococcus aureus* ve Gram (-) bir bakteri olan *Escherichia coli* kullanılarak gerçekleştirilen antibakteriyellik test sonuçları Tablo 4'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre hazırlanan gümüş içeren kaplamaların *E.Coli* için 12 mm, *S.Aureus* için 16 mm zone çapına ulaştıkları görülmektedir. Gram (+) bakteriler için daha yüksek olmakla beraber kaplamaların genel olarak antibakteriyel özellik gösterdiği görülmüştür. Kaplamaların antibakteriyel özellik göstermiş olmaları sertleşme sürecinde fotobaşlatıcı ve UV ışığı yardımıyla gümüş nano taneciklerinin oluştuğunu da ayrıca doğrulamaktadır.

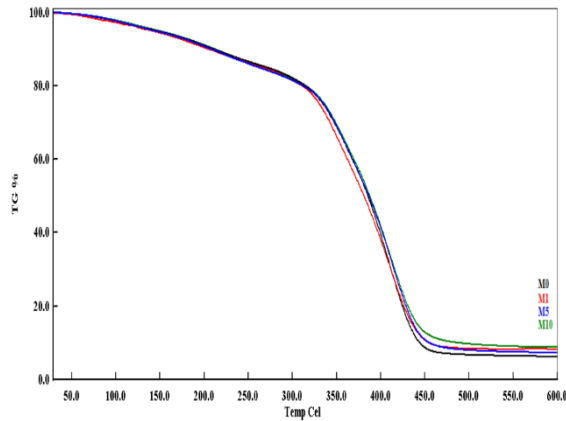
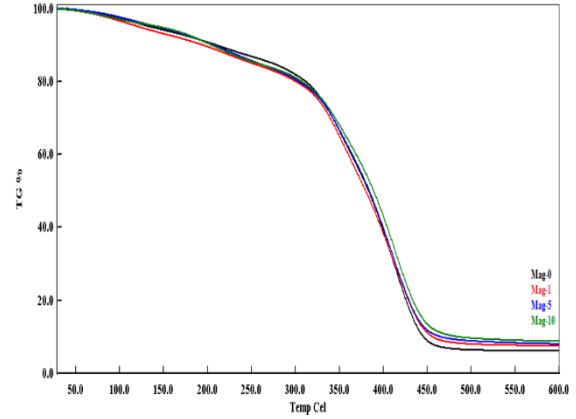


**Tablo 4.** Nanokompozitlere ait antibakteriyellik test sonuçları

Örnek	Standart bakteri soyları ve Ölçülen zon çapları (mm)	
	<i>E. coli</i> (ATCC 8739)	<i>S. aureus</i> (ATCC 29213)
	M-0	-
Mag-0	11	15
M-1	-	-
Mag -1	11	15
M-5	-	-
Mag -5	12	16
M-10	-	-
Mag -10	12	15

### 3.7. TGA Analizleri

Hazırlanan nanokompozitlerin ısı kararlılıklarını belirlemek amacıyla Termal Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemi kullanıldı. Yapılan analiz sonucu elde edilen ve Şekil 10 ve Şekil 11'de verilen bozunma termogramları ile Tablo 5'de verilen sonuçlara göre nanokompozitler iki ana basamakta bozunma davranışı sergilerken 205-210 °C sıcaklık aralığında % 20'lik kütle kaybına uğramaktadır. 380 °C üzerinde ise ikinci bozunma basamağı bir başka deyişle maksimum kütle kaybı gerçekleşmektedir. Kütle kaybının en yüksek sıcaklıkta gerçekleştiği formülasyon %10 metakril-POSS içeren formülasyondur. Elde edilen sonuçlardan hazırlanan nanokompozitlerin ısı kararlılıklarının yüksek olduğunu ve yapının içerisine gümüş nano partiküllerinin ilavesi ile keskin farklılıklar oluşmadığını göstermektedir. Geri kalan, kül (char) miktarı örneklerimizdeki POSS molekülünden gelen Si miktarının artışı ile paralel yönde davranarak artmaktadır.

**Şekil 10.** AgNP içermeyen nanokompozitlere ait TGA termogramları**Şekil 11.** AgNP içeren nanokompozitlere ait TGA termogramları**Tablo 5.** Nanokompozitlere ait TGA sonuçları

Malzeme	$T_{d20}$ (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	550°C deki kalıntı miktarı (%)
M-0	210	385	6,2
M-1	204	381	8,1
M-5	207	386	7,3
M-10	211	388	8,8
Mag-0	209	383	6,2
Mag-1	193	380	7,5
Mag-5	206	384	8,0
Mag-10	203	389	8,8

## IV. SONUÇ

Sonuç olarak yapılan çalışmada; glisidol esalı oligomerlerin sentezi ve karakterizasyonu, metakrilik fonksiyonlu oligomerlerin sentezi ve karakterizasyonu; fonksiyonel POSS kullanılarak poligliserol esalı oligomerlerin modifikasyonu; gümüş tuzu, metakrilik fonksiyonlu oligomerler, fotobaslatıcı ve UV ışınları kullanılarak nanokompozitlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve çeşitli yöntemlerle performansının incelenmesi olarak belirlenen hedeflere ulaşılmıştır. Elde edilen veriler ışığında izosiyanatoetil metakrilat kullanılarak metakrililenmiş poligliserol oligomerinin bilhassa fiziksel performansını arttırmak için üretilen bağlarının sayısının (dolayısıyla metakrilat fonksiyonlarının) artırılabilirliği; formülasyona katılan gümüş tuzu miktarının değiştirilerek antibakteriyel performansın artırılabilirliği düşünülmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK'IN 114M049 numaralı projesinin desteği ile gerçekleştirilmiştir. Germe-Şekil değiştirme analizlerinin gerçekleştirilmesinde yardımcı olan Arş.Gör. Mehmet Mudu' ya teşekkür ederim.

**KAYNAKLAR**

- [1] Balaz, A.C., Emrick, T., Russel, T.P. (2006). Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet. *Science*, 314 (5802), 1107-1110.
- [2] Sen, M. (2020). Nanocomposite Materials. In (Ed.), *Nanotechnology and the Environment*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.93047>
- [3] Darwish, M.S.A., Mostafa, M.H., Al-Harbi, L.M. (2022). Polymeric Nanocomposites for Environmental and Industrial Applications. *Int. J. Mol. Sci.*, 23(3),1023. <https://doi.org/10.3390/ijms23031023>
- [4] Judeinstein, P., Sanchez, C. (1996). Hybrid organic-inorganic materials: A land of multidisciplinary. *J. Mater. Chem.*, 6,511.
- [5] Mutin, P.H., Guerrero, G., Vioux, A. (2003). Organic-inorganic hybrid materials based on organophosphorus coupling molecules: from metal phosphonates to surface modification of oxides. *C. R. Chim.*, 6, 1153-1164.
- [6] Su, C.H., Chiu, Y.P., Teng, C.C., Chiang, C.L. (2010). Preparation, characterization and thermal properties of organiceinorganic composites involving epoxy and polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). *J Polym Res.*, 17, 673-81,
- [7] Marcinkowska, A., Przadka, D., Dudziec, B., Szczesniak, K., Andrzejewska, E. (2019). Anchor Effect in Polymerization Kinetics: Case of Monofunctionalized POSS. *Polymers*, 11(3), 515. <https://doi.org/10.3390/polym11030515>
- [8] Wani, I.A., Khatoon, S., Ganguly, A., Ahmed, J., Ahmad, T. (2013). Structural characterization and antimicrobial properties of silver nanoparticles prepared by inverse microemulsion method. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 101, 243–250.
- [9] Balan, L., Malval, J., & Lougnot, D. (2010). In Situ Photochemically assisted Synthesis of Silver Nanoparticles in Polymer Matrixes. In (Ed.), *Silver Nanoparticles*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/8504>
- [10] Abid, J.P., Wark, A.W., Brevet, P.F., Girault, H.H. (2002). Preparation of silver nanoparticles in solution from a silver salt by laser irradiation. *Chem Commun.*, 7, 792-793.
- [11] Sun Y, Xia Y. (2002). Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*, 298, 2176-2179.
- [12] Zhang, Y., Yang, P., Zhang L. (2012). Size- and shape-tunable silver nanoparticles created through facile aqueous synthesis. *Journal of Nanoparticle Research*, 15, 1329.
- [13] Shenashen, M.A., El-Safty, S.A., Elshehy, E.A. (2014). Synthesis, Morphological Control, and Properties of Silver Nanoparticles in Potential Applications. *Particle & Particle Systems Characterization*, 31(3), 293-316.
- [14] Malina, D., Sobczak-Kupiec, A., Wzorek, Z., Kowalski Z. (2012). Green synthesis of silver nanoparticles using Argemone. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 7(4), 1527-1534.
- [15] Lue J.T. (2007). . Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Ed: Nalwa H.S., Valencia CA: American Scientific Publishers.
- [16] Amendola, V., Polizzi, S., Meneghetti, M. (2007). Free silver nanoparticles synthesized by laser ablation in organic solvents and their easy functionalization. *Langmuir*, 23, 6766–70.
- [17] Balan L., Burget, D. (2006). Synthesis of metal/polymer nanocomposite by UV-radiation curing. *European Polymer Journal*, 42(12), 3180–3189.
- [18] Sawada, H., Sasaki, A., Sasazawa, K., Toriba, K., Kakehi, H., Miura, M., Isu, N. (2008). Preparation of Colloidal Stable Fluoroalkyl End-Capped Oligomer/Silver Nanocomposites. *Polym. Adv. Tech.*, 19, 419 – 424
- [19] Sudeep, P.K., Kamat, P.V. (2005). Photosensitized growth of silver nanoparticles under visible light irradiation: a mechanistic investigation.. *Chemistry of Materials*, 17(22), 5404– 5410.
- [20] Yağcı, Y., Sangermano, M., Rizza, G., 2008. In situ synthesis of gold-cross-linked poly(ethylene glycol) nanocomposites by photoinduced electron transfer and free radical polymerization processes. *Chemical Communications*, 24, 2771–2773.
- [21] Pencheva, D., Bryaskova, R., Kantardjie, T. (2012). Polyvinyl alcohol/silver nanoparticles (PVA/AgNps) as a model for testing the biological activity of hybrid materials with included silver nanoparticles. *Materials Science and Engineering C*, 32, 2048–2051.
- [22] Kim, T., Nam, S., Lim, S., Kim, H. (2012). Facile In-Situ Preparation of Poly(Acrylic Acid)- Silver Nanocomposite Thin Films with Highly Dispersed Silver Nanoparticles. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 568(1),170-178.
- [23] Kong H., Jang J. (2006). One-step fabrication of silver nanoparticle embedded polymer nanofibers by radical-mediated dispersion polymerization. *Chem. Commun.*, 28, 3010– 3012.
- [24] Balan, L., Schneider, R., Lougnot, D.J. (2008). A new and convenient route to polyacrylate/silver nanocomposites by light-induced cross-linking polymerization”, *Progress in Organic Coatings*, 62(3), 351–357.
- [25] Awwad, A.M., Salem, N.M., Abdeen A.O., (2013). Green synthesis of silver nanoparticles using carob leaf extract and its antibacterial activity. *International Journal of Industrial Chemistry*, 4,29.
- [26] El-sherbiny, I.M., Salih, E., Reicha, F.M., (2013). Green synthesis of densely dispersed and stable silver nanoparticles using myrrh extract and evaluation of their antibacterial activity. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 3, 8.

- [27] Krishnaraj, C., Jagan E.G., Rajasekar S., Selvakumar P., Kalaichelvan P.T., Mohan N. (2010). Synthesis of silver nanoparticles using *Acalypha indica* leaf extracts and its antimicrobial activity against water borne pathogens. *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, 76, 50–56.
- [28] Nabikhan A., Kandasamy K., Raj A., Alikunhi N.M. (2010). Synthesis of antimicrobial silver nanoparticles by callus and leaf extracts from saltmarsh plant, *Sesuvium portulacastrum*. *L. Colloids Surf. B. Biointerfaces*, 79, 488–493.
- [29] Bayramoğlu, G., Kahraman, M.V., Apohan, N.K. Güngör, A. (2006). Synthesis and characterization of UV-curable dual hybrid oligomers based on epoxy acrylate containing pendant alkoxy silane group. *Progress in Organic Coatings*, 57, 50-55.
- [30] Toker, R.D, Kayaman, N.A, Kahraman M.V. (2013). UV-curable nano-silver containing polyurethane based organic-inorganic hybrid coatings. *Progress in Organic Coatings*, 76(9), 1243–1250.
- [31] Oktay, B., Kayaman, N.A. (2013). Maleimide Containing UV-Cured Hybrid Coatings. *Advances in Polymer Technology*, 32, 21341.
- [32] Oktay, B., Kayaman, N.A. (2013). Polydimethylsiloxane (PDMS)-based antibacterial organic-inorganic hybrid coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 10 (6), 785-798.