



**T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ**

**BOR NİTRÜR TAKVİYELİ BİYOKOMPOZİT MALZEMELER:
SENTEZ, FİZİKOKİMYASAL VE BİYOLOJİK KARAKTERİZASYON**

**DENİZ DOĞAN
KİMYA ANABİLİM DALI**

DOKTORA TEZİ

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Ayşegül Ülkü METİN**

KIRIKKALE-2023

Deniz DOĞAN tarafından hazırlanan “Bor nitrür takviyeli biyokompozit malzemeler: Sentez, Fizikokimyasal ve Biyolojik Karakterizasyon” adlı tez çalışması, aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Ayşegül Ülkü METİN

İmza

Kimya Anabilim Dalı,

Kırıkkale Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

Başkan: Prof. Dr. Hümeysra MERT BALABAN

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı,

İmza

Hitit Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Prof. Dr. Adnan BULUT

İmza

Kimya Anabilim Dalı, Kırıkkale Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Doç. Dr. Nesrin HORZUM POLAT Biyomühendislik

İmza

Anabilim Dalı, İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Doç. Dr. Erol ALVER

İmza

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Hitit Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

Tez Savunma Tarihi: 13/02/2023

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

Prof. Dr. Recep ÇALIN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYANI

Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlakkurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Deniz DOĞAN

13.02.2023

Babam ve Kızım Zeynep'e...

ÖZET

BOR NİTRÜR TAKVİYELİ BİYOKOMPOZİT MALZEMELER: SENTEZ, FİZİKOKİMYASAL VE BİYOLOJİK KARAKTERİZASYON

Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi
Danışman: Prof. Dr. Ayşegül Ülkü METİN
Şubat 2023, 156 sayfa

Hekzagonal bor nitür, yüksek termal iletkenlik, üstün termal kararlılık ve mükemmel mekanik özelliklere sahiptir. Ayrıca, iyi biyolojik uyumluluğa sahip olan bu malzemeler, çeşitli malzemelerin termal ve mekanik özelliklerini geliştirmek için dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu doğrultuda bu tez çalışması, biyomedikal alanda kullanılan farklı polimerik malzemelerin fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özelliklerine bor nitürün etkisini incelemeyi amaçlamıştır.

Çalışmanın ilk bölümünde, fonksiyonel bor nitür (f-BNNSs) içeren poli(2-hidroksi etil metakrilat) (pHEMA) kompozit filmler, hidroksietil metakrilat monomerinin UV-fotopolimerizasyonu ile üretilmiştir. Bu amaçla, ilk olarak hekzagonal bor nitür, farklı güç ve sürelerde mikrodalga yoluyla eksfoliye edilmiş, ardından (3-Aminopropil) trimetoksi silan (APTMS) ve poli(etilen glikol) (PEG) ile modifiye edilmiştir. Farklı takviyelerde (0-2,0 mg/ml) fonksiyonel bor nitür nano tabakaları içeren pHEMA kompozit filmler, (pHEMA/f-BNNSs), üretilerek, fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri ile şişme davranışı ve bozunabilirlik özellikleri belirlendi. Elastik modülü ve kopma anında uzama yüzdesi gibi mekanik parametreler, f-BNNSs eklenmesinin pHEMA'nın hidrofilik davranış, kan uyumluluğu ve biyolojik uyumluluğunu olumsuz yönde etkilemeden mekanik özelliklerini önemli ölçüde geliştirdiğini gösterdi. f-BNNSs takviyesi ile, pHEMA'nın çekme geriliminin %50, kopma anında uzamasının %37 ve sertliğinin ise %95 oranında arttığı belirlendi. Ayrıca, üretilen tüm kompozit filmlerin *E. coli* ve *S. aureus* bakteri suşlarına karşı, pHEMA ile karşılaştırıldığında üstün antibakteriyel aktivite gösterdiği belirlendi. *E. coli* kolonisinde yaşayan bakteri sayısı, tüm kompozit türleri için muameleden sonra ilk 1 saat içinde %100 azaldığı, *S. aureus* kolonisinde benzer sonuca 24 saat sonunda ve f-BNNSs (1,0 mg/ml ve 2,0 mg/ml) içeren kompozit filmler ile ulaşıldığı görülmüştür.

Çalışmanın ikinci bölümünde, bor nitür nano tabakalarının, elektroegirme ile üretilen biyolojik olarak parçalanabilir poli(vinil alkol) (PVA)/poli(akrilik asit) (PAA) nanoliflerin özellikleri üzerine etkisi araştırıldı. Bu amaçla, ilk olarak bor nitür, etanol ortamında eksfoliasyona tabi tutuldu ve hidroksillenmiş bor nitür nanopartiküllerine (mBN) dönüştürüldü. Farklı takviye oranlarında (kütlece %0;

0,5; 1,0; 2,0; 5,0) bor nitrür nanopartikülleri (mBN) içeren PVA/PAA kompozit nanolifler elektroğirme tekniği ile üretildi. mBN içeren PVA/PAA nanoliflerin (mBN-PVA/PAA), morfolojik, yapısal, mekanik ve termal özellikleri incelendi. mBN oranı arttıkça, kompozitin termal kararlılığının ve mekanik özelliklerinin ham PVA/PAA nanoliflerine göre arttığı, termal iletkenliğin ise kütlece %1 mBN takviye oranına kadar arttığı, bundan sonraki takviye oranlarında azaldığı gözlemlendi. mBN takviyesi ile birlikte, ham PVA/PAA nanoliflerin su absorpsiyon ve bozunma davranışının kontrol edilebildiği belirlendi. L929 fibroblast hücre hattı kullanılarak yapılan biyolojik uyumluluk analizi sonuçlarına göre, mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin toksik özellik ($\geq\%70$) göstermediği belirlenmiştir. Ayrıca, mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin, mBN oranı arttıkça bakteri suşlarına karşı antibakteriyel aktivitelerinin arttığı, en yüksek mBN takviye oranında 24 saatlik inkübasyonun sonunda, *E. coli* ve *S. aureus* kolonilerinin yaşayan hücre sayısını sırasıyla %68,88 ve %72,2 oranında azalttığı belirlendi.

Çalışmanın son bölümünde, mBN nanopartiküllerinin antibakteriyel özelliğini daha fazla geliştirmek ve bunun yanı sıra antioksidan özellik kazandırmak amacıyla, çevreci bir yaklaşımla çeşitli metal oksit nanopartikülleri (CuO, ZrO₂ ve ZnO), mBN nanopartikülleri üzerine biriktirildi. Metal iyonlarının hidrofobik yapıdaki bor nitrür yüzeyine immobilizasyonunu sağlamak amacıyla, bor nitrür nanopartikülleri sırasıyla (3-Aminopropil) trimetoksi silan, glutaraldehit ve L-histidin ile aktive edildi. Cu(II), Zn (II) ve Zr(IV) iyonlarının adsorpsiyonu ile yüzeye immobilize edilen metal iyonları *Stevia rebaudiana* bitki yapraklarından elde edilen ekstrakt ile hidrksillerine, daha sonra uygun sıcaklık ve sürelerde uygulanan ısıtım işlemi ile metal oksitleri haline dönüştürüldü. Elde edilen tüm nanopartiküllerin özellikleri Zeta-Sizer, FTIR ve SEM/EDXS kullanılarak aydınlatıldı. Daha sonra metal oksit taşıyan bor nitrür (fBN/CuO, fBN/ZnO ve fBN/ZrO₂) takviyeli PVA/PAA kompozit nanolifleri elektroğirme tekniği ile üretildi. Metal oksit immobilize bor nitrür nanopartikülleri takviyeli (fBN/MO)-PVA/PAA kompozit nanoliflerin morfolojik, yapısal, termal ve biyolojik özellikleri belirlendi. PVA/PAA nanoliflerine fBN/CuO takviyesinin, diğer metal oksit taşıyan bor nitrür nanopartiküllerine göre hem termal kararlılığı hem de termal iletkenliği oldukça geliştirdiği sonucuna ulaşıldı. Termal iletkenlik değeri yaklaşık olarak 12 kat artarak 0,752 W/mK'e ulaştı. Bununla birlikte, fBN/MO takviyesinin, L929 fibroblast hücrelerinin canlılığını kontrol grubuna göre azalttığı, *E. coli* ve *S. aureus*'un yanı sıra *S. mutants* ve *A. baumannii* bakterilerine karşı üstün antibakteriyel etki gösterdiği belirlendi. fBN/MO-PVA/PAA nanoliflerin, PVA/PAA ile karşılaştırıldığında, antioksidan özelliğinin de geliştiği, en yüksek antioksidan davranışın fBN/CuO-PVA/PAA kompozit nanoliflerinin (%26,62±0,21) tarafından gösterildiği belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Bor nitrür, 3-Aminopropil trimetoksisilan, poli(etilen glikol), poli (2-hidroksietil metakrilat), film, poli(vinil alkol), poli(akrilik asit), nanolif, elektroğirme, metal oksit, termal iletkenlik, biyoyuyluluk, antibakteriyel ve antioksidan aktivite

ABSTRACT

BORON NITRIDE REINFORCED BIO-COMPOSITES: SYNTHESIS, PHYSICOCHEMICAL AND BIOLOGICAL CHARACTERIZATION

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of
Chemistry, PhD. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Ayşegül Ülkü METİN

Feb 2023, 156 pages

Hexagonal boron nitride has high thermal conductivity, superior thermal stability, and excellent mechanical properties. In addition, boron nitrides, which have good biocompatibility, are used as filling to improve various materials' thermal and mechanical properties. In this direction, this thesis study aimed to examine the effect of boron nitride on the physicochemical, mechanical, and biological properties of different polymeric materials used in the biomedical field.

In the first part, poly(2-hydroxy ethyl methacrylate) (pHEMA) composite films containing functional boron nitride (f-BNNSs) were produced by UV-photopolymerization of hydroxyethyl methacrylate monomer. For this purpose, firstly, hexagonal boron nitride was exfoliated by microwave at different powers and times and then modified with (3-Aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS) and poly(ethylene glycol) (PEG). Poly(2-hydroxy ethyl methacrylate) composite films (pHEMA/f-BNNSs) were produced in different f-BNNSs concentrations (0-2.0 mg/ml). Then the physical, chemical, and mechanical properties, swelling behavior, and degradability properties of pHEMA/f-BNNSs were determined. Mechanical parameters such as elastic modulus and percent elongation at break showed that adding f-BNNSs significantly improved the mechanical properties of pHEMA without adversely affecting hydrophilic behavior, blood compatibility, and biocompatibility. It was determined that with f-BNNSs reinforcement, the tensile stress of pHEMA increased by 50%, elongation at the break by 37%, and hardness by 95%. In addition, it was determined that all produced composite films showed superior antibacterial activity against *E. coli* and *S. aureus* bacterial strains compared to pHEMA. The number of bacteria living in the *E. coli* decreased by 100% within the first 1 hour after treatment for all the composites; similar results were obtained in the *S. aureus* after 24 hours with composites containing 1.0 mg/ml and 2.0 mg/ml of f-BNNSs.

In the second part of the study, the effect of boron nitride nanolayers on the properties of biodegradable poly(vinyl alcohol) (PVA)/ poly(acrylic acid) (PAA) nanofibers produced by electrospinning was investigated. For this purpose, boron nitride was first exfoliated in an ethanol medium and converted into hydroxylated boron nitride

nanoparticles. PVA/PAA composite nanofibers containing boron nitride nanoparticles (mBN) at different reinforcement ratios (0%; 0.5; 1.0; 2.0; 5.0 by mass) were produced by the electrospinning technique. Morphological, structural, mechanical, and thermal properties of mBN-containing PVA/PAA nanofibers (mBN-PVA/PAA) were investigated. It was observed that as the mBN ratio increased, the composite's thermal stability and mechanical properties increased compared to the raw PVA/PAA nanofibers. In contrast, the thermal conductivity increased to 1% mBN reinforcement rate by mass and decreased in the following reinforcement ratios. It was determined that the water absorption and degradation behavior of crude PVA/PAA nanofibers could be controlled with mBN supplementation. The results of biocompatibility analysis using the L929 fibroblast cell line determined that mBN-PVA/PAA composite nanofibers did not show cytotoxic properties ($\geq 70\%$). In addition, the antibacterial activities of mBN-PVA/PAA composite nanofibers against bacterial strains increased as the mBN ratio increased; the number of viable cells of *E. coli* and *S. aureus* colonies at the end of 24 hours were 68.88% and 72%, respectively.

In the last part of the study, various metal oxide nanoparticles (CuO, ZrO₂, and ZnO) were immobilized to boron nitride nanoparticles with an environmentally friendly approach to improve the antimicrobial properties of boron nitride nanoparticles and to add antioxidant properties. In order to ensure the immobilization of metal ions on the hydrophobic boron nitride surface, firstly, boron nitride nanoparticles were activated with (3-Aminopropyl) trimethoxy silane, glutaraldehyde, and L-histidine, respectively.

The metal ions (Cu (II), Zn (II), and Zr (IV)) were adsorbed on the surface of mBN. They were converted into their hydroxyls with the extract obtained from the Stevia plant and then into metal oxides by the calcination process applied at appropriate temperatures and times. The properties of all obtained nanoparticles were elucidated using Zeta-Sizer, FTIR, and SEM/EDS. Then, metal oxide-carrying boron nitride (fBN/CuO, fBN/ZnO, and fBN/ZrO₂) reinforced PVA/PAA composite nanofibers were produced by electrospinning. Morphological, structural, thermal, and biological properties of metal oxide immobilized boron nitride nanoparticles reinforced (fBN/MO)-PVA/PAA composite nanofibers were determined. It was concluded that fBN/CuO reinforcement to PVA/PAA nanofibers significantly improved thermal stability and thermal conductivity compared to other metal oxide-carrying boron nitride nanoparticles. The thermal conductivity value increased approximately 12 times and reached 0.752 W/mK. However, it was determined that fBN/MO reinforcement decreased the viability of L929 fibroblast cells compared to the control group and showed a superior antibacterial effect against *E. coli*, *S. aureus*, *S. mutants* and *A. baumannii* bacteria. It was determined that the antioxidant properties of fBN/MO-PVA/PAA nanofibers also improved when compared to PVA/PAA, and the highest antioxidant behavior was shown by fBN/CuO-PVA/PAA composite nanofibers (26.62% $\pm$ 0.21%).

Keywords: Boron nitride, 3-Aminopropyl trimethoxysilane, poly(ethylene glycol), poly (2-hydroxyethyl methacrylate), film, poly(vinyl alcohol), poly(acrylic acid), nanofiber, electrospinning, metal oxide, thermal conductivity, biocompatibility, antibacterial and antioxidant activity

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında bana yön gösteren, destek ve emeklerini esirgemeyen, bilgileriyle bana ışık tutan, yüreklendirici sözleriyle bana akademik yolda yürüme şevki kazandıran ve öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyacağım tez danışmanım Prof. Dr. Ayşegül Ülkü METİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarımın bir bölümünü araştırma laboratuvarında yapma imkânı sunarak destek veren Sayın Doç.Dr. Nesrin HORZUM POLAT'a ve öğrencisi değerli arkadaşım Dr. Fatma Rabia KARADUMAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmam boyunca destek aldığım, başta Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeler Birimi'ne teşekkür ederim (Proje Kodu:2020/086).

Ayrıca, Kırıkkale Üniversitesi KÜBTÜAM Laboratuvarına ve tüm çalışanlarına özellikle Arş. Gör. Türker AKKOYUNLU, Doç. Dr. Mustafa DOĞAN, Dr. Öğr. Gör. Ogün BOZKAYA'ya teşekkürlerimi sunarım. Bununla birlikte, ODTÜ MERLAB ve Kabul Birimi başta olmak üzere tüm çalışanlarına ve özellikle Öğr. Gör. Ali GÜZEL'e teşekkürü borç bilirim. Biyouyumluluk analizlerin yapılmasında destek olan Yıldırım Beyazıt Üniversitesi MERLAB Müdür Yardımcısı Dr. Öğr. Üyesi Mustafa GÜNGÖRMÜŞ'e, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü BİYOMER'de uzman Öğr. Gör. Evrim PAŞIK'a ve Hitit Üniversitesi HÜBTUAM çalışanlarına yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen çalışma arkadaşım Doç. Dr. Ümit ERDEM'e her zaman desteğini yanımda hissettiğim bana varlığıyla güç veren manevi kardeşim Öğr. Gör. Belgin OKYAY'a, her daim yüzümü güldüren evvelimden ahirime dostlarım Fikriye ÇİÇEK ve Kadriye ÜNAL TAHHUŞOĞLU'na teşekkür ederim.

Yoğun çalışmalarım sırasında sabır gösterdiği ve bana destek olduğu için eşim Yunus DOĞAN'a, canım kızım Zeynep DOĞAN'a ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vii
TEŞEKKÜR.....	ix
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Polimerik Biyomalzemeler.....	5
1.2. Polimerik Filmler.....	7
1.2.1. pHEMA.....	7
1.3. Nanolifler.....	8
1.3.1. PVA Temelli Nanolifler.....	10
1.4. Polimer Matrisli Kompozit Malzemeler.....	11
2. MATERYAL ve METOD.....	18
2.1. Materyaller.....	18
2.1.1. Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	18
2.1.1.1. Kimyasallar.....	18
2.1.1.2. Cihazlar.....	18
2.2. Metot.....	18
2.2.1. Bor Nitrür İçeren Nanokompozit Filmlerin Üretimi.....	18
2.2.1.1. Mikrodalga Yöntemiyle Bor Nitrür Eksfoliasyonu.....	18
2.2.1.2. BNNSs Aktivasyonu.....	19
2.2.1.3. f-BNNSs Takviyeli pHEMA Filmlerin Üretimi (pHEMA/f-BNNSs).....	19
2.2.1.4. pHEMA/f-BNNSs Kompozit Filmlerin Karakterizasyonu.....	21
BNNSs Karakterizasyonu.....	21
pHEMA/f-BNNSs Kompozit Filmlerin Fizikokimyasal Analizleri.....	21
pHEMA/f-BNNSs Kompozit Filmlerin Biyolojik Analizleri.....	23
2.2.2. Bor Nitrür Takviyeli Kompozit Nanoliflerin Üretimi.....	25
2.2.2.1. mBN-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Üretimi.....	25
2.2.2.2. fBN/MO-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Üretimi.....	26

2.2.2.3. Bor Nitrür takviyeli PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Fizikokimyasal Karakterizasyonu	29
2.2.2.4. Bor Nitrür Takviyeli PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Biyolojik Karakterizasyonu	33
3. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	35
3.1. BNNSs ve f-BNNSs Karakterizasyonu	35
3.2. pHEMA/f-BNNSs Kompozit Filmlerin Karakterizasyonu.....	44
3.2.1. Morfolojik ve Yapısal Karakterizasyon	44
3.2.2. Mekanik Özellikler.....	51
3.2.3. Termal Özellikler	56
3.2.4. Şişme Davranışı ve Kinetiği.....	58
3.2.5. pHEMA/f-BNNSs Kompozit Filmlerin Degradasyonu	62
3.2.6. pHEMA/f-BNNSs Kompozit Filmlerin Biyolojik Karakterizasyonu...	63
3.3. mBN-PVA/PAA Kompozit Liflerin Karakterizasyonu	69
3.3.1. Morfolojik ve Yapısal Karakterizasyon	70
3.3.2. Mekanik Özellikler.....	75
3.3.3. Termal Kararlılık.....	78
3.3.4. Termal İletkenlik	80
3.3.5. mBN-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Şişme Davranışı ve Kütle Kaybı	82
3.3.6. mBN-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Biyoyumluluk Çalışmaları.	84
3.3.7. mBN-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Antibakteriyel Etkinliği	85
3.3.8. mBN-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Hemolitik Aktivitesi	87
3.4. fBN/MO-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Karakterizasyonu	90
3.4.1. fBN/MO Partiküllerinin Karakterizasyonu	90
3.4.2. fBN/MO-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Karakterizasyonu	103
3.4.2.1. Morfolojik ve Yapısal Karakterizasyon	104
3.4.2.2. fBN/MO-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Termal Kararlılığı..	107
3.4.2.3. fBN/MO-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Termal İletkenliği..	109
3.4.2.4. fBN/MO-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Şişme Davranışı	111
3.4.2.5. fBN/MO-PVA/PAA Nanoliflerin Biyoyumluluğu.....	111
3.4.2.6. fBN/MO-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Hemolitik Aktivitesi	115
3.4.2.7. fBN/MO-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Antibakteriyel Etkinliği	117
3.4.2.8. fBN/MO-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Antioksidan Aktivitesi	120
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	124
KAYNAKLAR.....	128

EK 1 TEZDEN TÜRETİLMİŞ YAYINLAR	152
EK2 TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU	153
ÖZGEÇMİŞ	154



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

2. 1. f-BNNSs içeren kompozit film kompozisyonu	20
2.2. mBN içeren kompozit nanolif kompozisyonu	25
3.1. Kompozit filmlerin N ₂ adsorpsiyonundan elde edilen yüzey alanı, gözenek alanı ve gözenek hacmi	48
3. 2. Ritger ve Peppas kinetik modeline göre difüzyon üstelinin tanımlanması	60
3.3. Kompozitlerin şişme davranışı için difüzyon ve kinetik parametreleri	61
3. 4. PVA/PAA ve mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin Coadst-Redfern yöntemi ile hesaplanan termodinamik fonksiyonlarındaki değişimler (200 °C- 450 °C)	80
3. 5. PVA/PAA ve fBN/MO-PVA/PAA nanoliflerin termal bozunma sırasında termodinamik fonksiyonlardaki değişim (200 °C-400 °C)	109
3.6. fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin termal iletkenlik katsayıları	109
3. 7. Kompozit nanoliflerin Askorbik asit eşdeğer antioksidan kapasitesi (AEAC)	123

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

1. 1. Elektroelme tekniği ve sisteminin bileşenlerinin şematik gösterimi	9
1. 2. hBN'ün top-çubuk modeli	12
2. 1. Eksfoliasyon işleminin şematik gösterimi	19
2. 2. pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin üretiminin şematik gösterimi.....	20
2. 3. Elektroelme düzeneği ve bileşenleri.....	26
2. 4. fBN/MO nanopartiküllerin sentezinin şematik gösterimi	28
2. 5. Isıl yayılım katsayısı analizi için örnek hazırlama işleminin gösterimi	31
2. 6. Gerilme-Gerinim grafiği örneği	32
3. 1. hBN partiküllerinin eksfoliasyon işleminin şematik gösterimi.....	36
3. 2. Bor nitrür nanotabakalarının TEM görüntüleri	37
3. 3. hBN ve BNNSs'ın X-ışını kırınım deseni.....	39
3. 4. hBN ve BNNSs'e ait FTIR spektrumları	40
3. 5. f-BNNSs sentez mekanizması.....	41
3. 6. BNNSs, APTMS modifiye-BNNSs ve PEG-modifiye BNNSs'in FTIR spektrumları.....	42
3. 7. BNNSs ve f-BNNSs'nin UV-görünür bölge spektrumları ve optik bant genişliği değişimi	43
3. 8. BNNSs ve f-BNNSs yüzey yük dağılımı ve f-BNNSs boy ve boyut dağılımı ..	44
3. 9. f-BNNSs takviyeli pHEMA kompozit filmleri UV-ışığı altındaki dijital fotoğrafları.....	45
3. 10. hBN, BNNSs ve pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozitlerinin SEM fotoğrafları (pHEMA kompozit filmlerde, hBN, BNNSs ya da f-BNNSs derişimi: 1 mg/ml)	47
3. 11. pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs filmlerinin FTIR spektrumu.....	48
3. 12. pHEMA/f-BNNSs nanokompozitlerinin XPS spektrumları: (a), C1s (b), O1s (c), B1s (d), N1s (e) ve Si2p (f)	50
3. 13. pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin su ile temas açısı	51
3. 14. pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin çekme mukavemeti	52
3. 15. f-BNNSs/pHEMA kompozit filmlerin, f-BNNSs derişimine bağlı olarak elastik modül ve kopma anında uzama özellikleri	53
3. 16. Farklı yük etkisi altında pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerinin yük-yer değiştirme eğrileri.....	55
3. 17. pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin TGA eğrileri.....	56
3. 18. f-BNNSs konsantrasyonunun termal iletkenlik üzerine etkisi	58
3. 19. pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin şişme profilleri ve optik görüntüleri.....	59
3. 20. pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs filmlerinin hidrolitik degradasyonu	62
3. 21. Kompozit filmlerin L929 hücrelerinin canlılığına etkisi	63
3. 22. (a) pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozitlerinin hemolitik aktivitesi (Film konsantrasyonu 50 mg/ml), (b) pHEMA/f-BNNSs membranları ile muameleden sonra kırmızı kan hücrelerinin santrifüj sonunda süpernatanttaki renk değişiklikleri	

ile hemoliz gözlemi	65
3. 23. Hemolitik aktiviteye kompozit derişiminin etkisi (pHEMA/2f-BNNSs)	66
3. 24. pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin E.coli ve S.aureus bakterilerine karşı etkinliği.....	67
3. 25. pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs filmlerinin E.coli ve S.aureus inkübasyonu sonrası SEM görüntüleri ve büyüme ortamında canlı bakteri kolonilerinin dijital fotoğrafları.....	68
3. 26. mBN-PVA/PAA kompozit nanolif üretiminin şematik gösterimi	69
3. 27. a) PVA/PAA ve farklı takviye oranlarında mBN içeren PVA/PAA nanoliflerin SEM mikroğrafları ve EDS spektrumları b) %0,5 c) %1 d) %2 e) %5 (kütlece)	71
3. 28. PVA/PAA ve mBN-PVA/PAA nanoliflerin ortalama lif çapı ve boyut dağılımı	72
3. 29. PVA/PAA ve mBN-PVA/PAA nanoliflerin FTIR spektrumu.....	73
3. 30. PVA/PAA nanolifin temas açısına mBN derişimin etkisi	74
3. 31. Çekme testi örneği ve kopma anının fotoğrafi	75
3. 32. PVA/PAA ve mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin (a) gerilim-gerinim eğrileri (b) Elastik (Young) modülü ve kopma anında uzama %.....	77
3. 33. PVA/PAA ve mBN-PVA/PAA nanoliflerin TGA/DTA eğrileri	79
3. 34. Termal iletkenlik analizi örnek hazırlama(a) ve (b) grafit kaplanmış numuneye ait dijital fotoğrafi.....	81
3. 35. mBN takviyesinin PVA/PAA nanoliflerin termal iletkenliğine etkisi	81
3. 36. mBN-PVA/PAA nanoliflerin şişme davranışı	82
3. 37. mBN-PVA/PAA nanoliflerin kütle kaybı	84
3. 38. mBN-PVA/PAA nanoliflerin L929 Fibroblast hücre canlılığına etkisi	85
3. 39. mBN-PVA/PAA nanoliflerin antibakteriyel aktivitesi	87
3. 40. mBN-PVA/PAA nanoliflerin temas sonrası (i) <i>E. Coli</i> ve (ii) <i>S. Aureus</i> fotoğrafları.....	87
3. 41. mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin kırmızı kan hücrelerine etkisi (a) PVA/PAA ve mBN1-PVA/PAA kompozit nanolif konsantrasyonunun hemolitik aktiviteye etkisi (60–240 µg/ml) (b) Deney esnasındaki görüntüleri (c)	89
3. 42. (a) BN nanopartiküllerinin aktivasyonu (b) Metal iyonu-L-histidin etkileşiminin şematik gösterimi	90
3. 43. Fitosentez yolu ile MO üretiminin şematik gösterimi.....	92
3. 44. <i>S.rebaudiana</i> bileşenleri.....	92
3. 45. <i>S. rebaudiana</i> ekstraktının UV-vis optik absorpsiyon spektrumu	93
3. 46. Metal NPs/S. rebaudiana ve MO nanopartiküllerin UV-vis Spektrumları.....	95
3. 47. S.rebaudiana ile muamele edilmiş fBN/M(OH) _n partiküllerinin dijital fotoğrafları.....	96
3. 48. fBN/M(OH) _n partiküllerinin kurutma ve ısıt işlemlerinden sonraki dijital fotoğrafları.....	97
3. 49. fBN/M(OH) _n ve fBN/MO nanopartiküllerin FTIR spektrumu	99
3. 50. BN'nin farklı bölgelerden elde edilen SEM mikroğrafları (x100000).....	100
3. 51. BN'nin farklı büyütmelede TEM mikroğrafi.....	101
3. 52. (a) fBN/CuO, (b) fBN/ZrO ₂ ve (c) fBN/ZnO nanopartiküllerin SEM mikroğrafları ve EDS spektrumları	102
3. 53. fBN/MO-PVA/PAA üretimi sırasında oluşan problemler (a-c) SEM fotoğrafları (d) fBN/MO-PVA/PAA karışımı	103
3. 54. fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin SEM mikroğrafları (x20000) ve lif çapı dağılımı	105
3. 55. fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin ortalama lif çapları	106

3. 56. fBN/MO- PVA/PAA nanoliflerin TGA eğrileri	108
3. 57. fBN/MO-PVA/PAA nanoliflerin su absorpsiyon kapasitesi.....	111
3. 58. fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin L929 hücreleri üzerine etkisi	114
3.59. MO nanopartiküllerin toksik etkisinin şematik gösterimi.....	115
3. 60. fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin RBC hücreleri üzerine etkisi	116
3. 61. fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin antibakteriyel etkinliği (i: <i>E.coli</i> ; ii: <i>S.aureus</i>)	119
3. 62. Nanopartiküllerin muhtemel bakteri inhibisyonu mekanizmaları.....	120
3. 63. PVA/PAA ve fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin ABTS radikal süpürme etkinliği.....	122



KISALTMALAR DİZİNİ

hBN	Hekzagonal Bor Nitrür
f-BNNSs	Fonksiyonel Bor Nitrür Nanotabakaları
mBN	Hidroksillenmiş Bor Nitrür
APTMS	(3-aminopropil) trimetoksi silan
GA	Glutaraldehit
L-his	L-Histidin
pHEMA	Poli(2-hidroksietil metakrilat)
PEG	Poli(etilen glikol)
PVA	Poli(vinil alkol)
PAA	Poli(akrilik asit)
PVP	Poli(vinil prolidon)
PLA	Poli(laktik asit)
PCL	Poli(ϵ -kaprolakton)
PEO	Poli(etilen oksit)
PVC	Poli(vinil klorür)
HPC	Hidroksipropil Selüloz
MO	Metal oksit
CuO	Bakır(II) Oksit
ZnO	Çinko Oksit
ZrO ₂	Zirkonyum dioksit
GO	Grafen Oksit

1.GİRİŞ

Farklı yapı ve bileşimlerde üretilen biyopolimerler, sergiledikleri biyolojik uyumluluk, biyolojik aktivite ve bozunabilirlik özellikleri sayesinde eklem yenilemeleri, yapay kemik, diş implantları, yapay kalp kapakçıkları, yapay vasküler yapılar, yapay kan damarları ve lensler gibi çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır (Liefeth vd., 1998; Bos vd., 1999; Fischer-Brandies vd., 2003; Chatterjee vd., 2006; Liu vd., 2008; Shams vd., 2020). Biyopolimerler, doğal biyopolimerler ve uygun bir monomerden yola çıkılarak laboratuvar koşullarında sentezlenebilen sentetik biyopolimerler olmak üzere ikiye ayrılır. Doğada en çok bulunan doğal polimer selülozdur. Bununla birlikte canlıların yapısında bulunan karbohidratlar ve proteinler de doğal polimerler arasında yer almaktadır. Selülozdan sonra en sık karşılaşılan doğal polimerler, kitin, kitosan, aljinat, kolajen ve jelatindir (Kurtuluş ve Vardar, 2020). Sentetik biyopolimerler, doğal biyopolimerlerin modifikasyonu ya da monomerlerin polimerizasyonu ile elde edilirler. Poli(laktik asit), poli(glikolik asit), poli(ϵ -kaprolakton)(PCL) ve poli(hidroksi bütiral) bozunabilir sentetik biyopolimerler sınıfında yer alırken, polimetakrilat, poli(metil metakrilat) ve poli(2-hidroksietil metakrilat) (pHEMA) gibi akrilat temelli polimerler biyolojik olarak bozunamayan biyopolimerler olarak gruplandırılır. Bunlar arasında pHEMA, biyolojik olarak inert, iyonik olmayan, bozunmaya karşı dirençli, metabolitlere karşı geçirgen, otoklav sterilizasyona dayanabilen ve farklı uygulama amaçları için kolaylıkla uygun geometride üretilen bir polimerdir. Günümüzde pHEMA, klinik uygulamalar için keratoprotez ve kontakt lens üretiminde yaygın olarak kullanılan bir biyomedikal malzemedir (Pereira vd., 2019). Son zamanlarda, pHEMA temelli kompozitler, suni kornea, yanık pansumanları, hemodiyaliz membranları, yumuşak doku implantları vb. üretimi için de yaygın olarak kullanılmaktadır (Mohd Hidzir vd., 2020; Zasońska vd., 2021). Farklı uygulamalar için aranan biyolojik parçalanabilirlik özelliğinin geliştirilmesi için son yıllarda, pHEMA doğal polimerler ile birlikte kullanılmış ve biyoyumluluk, biyolojik parçalanabilirlik ve hidrofilik özelliğinin geliştirildiği rapor edilmiştir (Jenjob vd.,

2014). Öte yandan, pHEMA'nın uygulama alanının yeni geliştirilen kompozitleri sayesinde genişletilebileceği bildirilmiştir. Örneğin, Pereira ve arkadaşları kırık ve arter duvarlarında kullanılabilecek grafen oksit (GO) takviyeli pHEMA kompozit filmleri önermiştir (Pereira vd., 2019). Abukhadra ve arkadaşları, bentonit takviyeli kitosan/HEMA/MMA kompozitinin metil paratizon pestisitinin uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini bildirmiştir (Abukhadra vd., 2021). Başka bir çalışmada, TiO₂ ve GO nanopartiküllerini içeren pHEMA nanokompozitinin termo-mekanik özellikleri incelenirken (Alamgir vd., 2021a), diğer bir çalışmada p(HEMA)/Cloisite nanokompozitinin, kontrollü ilaç salım sistemlerinde kullanılabilirliği araştırılmıştır (Singhal ve Datta, 2009). Son zamanlarda, çinko ve kalsiyum nanopartiküllerini içeren pHEMA kompozitleri, diş sistemleri için yapıştırıcı malzeme olarak geliştirilmiştir (Scionti vd., 2018; Alamgir vd., 2021b).

Biyopolimerler, nanopartikül, film, nano ya da mikro boyutta lif geometrisinde üretilebilmektedir. Elektroğirme, kolay uygulanabilirliği, düşük maliyetli oluşu ve ürünün sağlamlığı nedeniyle son yıllarda popüler bir lif üretim tekniği haline gelmiştir. Bu yöntem ile geniş bir aralıktaki malzeme grubu lif haline getirilebilir, liflerin boyutu, şekli ve istenen diğer özellikleri ayarlanabilir (Arafat vd., 2021).

Bununla birlikte, elektroğirme ile üretilmiş lifler yüksek yüzey-hacim oranı sergiler, epitel hücre büyümesi ve çoğalması için önemli olan ve yeni cilt oluşumunu hızlandıran hücre dışı matriksinin yapısını taklit eder (Anastasiou vd., 2014; Mele, 2016; Majumder vd., 2019). Özellikle, endotel hücreleri, keratinositler, düz kas hücreler, miyoblastlar, fibroblastlar, bağ fibroblastları, osteoblastlar, nöral kök hücreler ve beyincik kök hücreleri gibi farklı hücre türlerinin canlılığını artırılması ve çoğaltılması uygulamalarında nanolifler kullanılmaktadır.

Fiber membranların esnekliği, aynı zamanda onları düzensiz yaraların tedavisinde kullanılmaya da elverişli hale getirir (Pan vd., 2019). Elektroğirme ile üretilmiş lifler, aynı zamanda hem yara tedavisine yardımcı olmak hem de yara üzerinde mikroorganizmalardan kaynaklanan enfeksiyonu önlemek amacıyla, yapıya ilaç ya da nanopartiküllerin eklenmesi ile elverişli bir ağ yapı sunmaktadır (Zamani vd., 2013; Anastasiou vd., 2014; Wright vd., 2017; Moydeen vd., 2018).

Yüksek molekül ağırlıklı polimerleri yüksek voltaj etkisi altında nanometreden mikrometreye kadar değişen çaplarda kararlı ve sürekli polimerik liflere dönüştüren elektroğirme tekniğinde, sulu çözeltileri hazırlanabilen, poli(vinil alkol) (PVA), poli(vinil prolidon) (PVP), poli(akrilik asit) (PAA), poli(2-hidroksietil metakrilat)

pHEMA ve poli(N-izopropil akrilamid) gibi polimerlerin büyük bir bölümü üretilmektedir (Xie vd., 2021a; Chee vd., 2021).

Son yıllarda, PVA, PVP ve PAA'den elektroğirme tekniği ile üretilen lifler, su filtrasyonu, ilaç taşıyıcı sistemler, adsorpsiyon, gıda paketlenme, yara örtü malzemesi ve doku mühendisliği gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmıştır (Yang vd., 2007; Arik vd., 2019; Zhang vd., 2019).

PVA, suda çözünür ve kolaylıkla film haline getirilebilir olması, kimyasal olarak kararlı ve biyobozunur doğası nedeniyle dikkat çekici bir polimerdir (Mazzotti, 2016). Yapısında bulunan hidroksil (-OH) grupları nedeniyle kolay çapraz bağlanabilir ve diğer polimerlerin fonksiyonel gruplarıyla kimyasal bağ yaparak birleşebilir (Şahin vd., 2010). Hidrofilik bir polimer olan PVA, elektroğirme tekniği ile kolaylıkla lif haline getirilebilir. Bununla birlikte, zayıf mekanik özellik ve su direnci PVA için dezavantaj oluşturmaktadır (Li vd., 2018). Polimerik malzemelerin karıştırılması, malzemelerin özelliklerini değiştirmek ve geliştirmek için sıklıkla kullanılır. Şimdiye kadar PVA, özelliğini geliştirmek ve farklı uygulama alanlarında kullanılabilmek için farklı polimer ve takviye ajanları ile birleştirilmiştir (Tang ve Alavi 2011; Santos vd., 2014; Zhu vd., 2014). Bunlar arasında jelatin, kitosan, karboksimetil selüloz, pullulan, PAA gibi fonksiyonel gruplara sahip polimerler yaygın olarak kullanılmaktadır (Kumeta vd., 2003; Yang vd., 2007; Koosha ve Mirzadeh 2015; El-Newehy vd., 2016). Polimerler arası hidrojen bağı etkileşimleri ve moleküler düzeyde karışabilirliği nedeniyle PVA/PAA sistemi iyi bilinen bir karışımdır (Chen vd., 2002; Zhang vd., 1992). Biyobozunur bir malzeme olarak, biyoloji/çevreye bağlı uygulamalarda olağanüstü bir potansiyele sahiptir. Mühendislik açısından bakıldığında, her iki bileşeni suda çözünür olan, termal olarak kararlı PVA, şişme kabiliyeti ve iyonik karakteri sayesinde pH değişimlerine duyarlı PAA'dan oluşan biyobozunur sistem, alkollerin dehidrasyonu, organik hafıza cihazları, ilaç taşıyıcı sistemler ve polimer elektrolit membran olarak kullanılmıştır (Park vd., 2010; Jose vd., 2014; Santiago-Morales vd., 2016; Arik vd., 2019). Literatürde, elektroğirme tekniği ile üretilen PVA/PAA nanoliflerin üretimine farklı parametrelerin etkileri ve çeşitli özellikleri rapor edilmiştir. Arik ve arkadaşları elektroğirme tekniğiyle üretilen PVA/PAA nanolifleri soğuk atmosferik plazmaya tabi tutmuş ve bu işlemin biyoyumluluk üzerindeki etkilerini araştırmıştır (Arik vd., 2019). Morales ve arkadaşları PVA/PAA nanolif membranların, *E. coli* ve *S. aureus* suşlarına karşı antibakteriyel etkisini değerlendirmiştir (Santiago-Morales vd., 2016).

PVA/PAA nanoliflerinin biyolojik uyumluluğunu arttırmak ve biyomedikal malzeme olarak daha geniş alanlarda kullanımını sağlamak amacıyla mekanik özelliklerini geliştirmek için çok tabakalı karbon nanotüpleri (Wu vd., 2006), Fe (III) iyonları (Wang vd., 2021), SiO₂/Ag (Zhu vd., 2018) ve nar kabuğu ekstraktı (Costa vd., 2020) gibi farklı takviye malzemeleri kullanılmıştır.

Biyomedikal uygulamalarda polimerik malzemelerde zayıf mekanik mukavemet, kontrol edilemeyen bozunma ve yetersiz biyoyumluluk gibi özelliklerin hedeflenen uygulama alanına yönelik olarak geliştirilmesin nano boyutlu takviye elemanlarının kullanımına yönelik çalışmalar hızla devam etmektedir (Emanet vd., 2016). Grafen (Pereira vd., 2019), grafit (Sinha ve Gupte, 2018), çok tabakalı karbon nanotüp (Prashantha vd., 2013) ve bor nitrür gibi nanomalzemeler (Shareef vd., 2019) takviye elemanı olarak son yıllarda öne çıkmaktadır.

BN, olağanüstü mekanik mukavemet, yüksek ısı iletkenlik, oksidasyona karşı direnç, mükemmel yağlayıcılık ve iyi biyoyumluluk nedeniyle çok dikkat çekmektedir (Díez-Pascual ve Díez-Vicente 2016; Ma vd., 2020; Ren vd., 2021; Wang vd., 2016). BN, altıgen (hBN), kübik (cBN), würtzite (wBN), rombohedral (rBN) ve turbostratik (tBN) gibi farklı geometrilerde bulunmaktadır (Sato, 1985). Hekzagonal bor nitrürü (hBN), bor ve azot atomunun kovalent bağlanması ile oluşan altıgen tabakaların van der Waals kuvvetleriyle bir arada tutulduğu yapıdır. Hidrofobik yapıdaki bor nitrürün, matriks ile etkileşimini arttırmak için genellikle, eksfoliasyon olarak adlandırılan ve tabakalar arasındaki van der Waals bağlarının zayıflatılarak tabakaların ayrılmasını sağlayan bir yöntem uygulanır. Eksfoliasyon yöntemi, kimyasal, ultrasonikasyon ve mikrodalga aracılığı ile yapılabilmektedir (wang vd., 2016, Warner vd., 2010; Du vd., 2013; Tian vd., 2019). Bu yöntemlerin kullanıldığı yayımlanmış çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bunlardan bazıları şöyle sıralanabilir; Du ve arkadaşları sülfirik asit (H₂SO₄), potasyum permanganat (KMnO₄) ve hidrojen peroksit (H₂O₂) ile kimyasal yöntemle eksfoliasyon gerçekleştirmişlerdir (Du vd., 2013). Warner ve ark. ise bor nitrür eksfoliasyonunu yine kimyasal yöntemle 1,2-dikloroetan çözeltisi kullanarak gerçekleştirmişlerdir (Warner vd., 2010). Tian ve ark. yüksek ses dalgalarının kullanıldığı ultrasonikasyon yöntemini kullanmışlardır (Tian vd., 2019). Mikrodalga yöntemi ile eksfoliasyon, daha az çözücünün kullanıldığı ve tabakaları ayırmak için gerekli olan enerjiyi daha kısa sürede sağlayan avantajlı bir yöntemdir (Fu vd., 2016; Ma vd., 2020). Enerji ve zaman verimliliği sunan bu yöntem, son zamanlarda sıklıkla tercih edilmektedir (Fan

vd., 2017). Eksfoliasyon sonrasında, oluşan, tek katmanlı bor nitrür tabakaları genellikle BNNSs olarak adlandırılmaktadır.

BNNSs'nin suda dağılmayı zorlaştıran hidrofobik karakteri, biyomedikal uygulamalarda kullanımını sınırlamaktadır (Wong vd., 2021). BNNSs'nin farklı yöntemler kullanılarak hidrofobik özelliğinin azaltılması son yıllarda araştırmacıların üzerinde durduğu konular arasındadır. Bu amaçla, farklı fonksiyonel grupların (hidroksil, amin, karbonil, sülfonil) (He vd., 2021b; Wong vd., 2021) BNNSs'nin yan duvarlarına kimyasal yol ile bağlanması (Ciofani vd., 2012), suda çözünür polimerlerle kaplama (Zhi vd., 2007) ve π - π etkileşimleri yoluyla (Zhi vd., 2007; Díez-Pascual ve Díez-Vicente 2016) biyomolekül ya da biyopolimerlerin kovalent veya kovalent olmayan yöntemlerle bağlanması gibi yöntemler uygulanarak, BNNSs'nin hidrofobik karakterinin azaltılmasına çalışılmıştır (Díez-Pascual ve Díez-Vicente 2016). Biyopolimerler ile muamele, bor nitrürün kendine has özelliklerinin korunmasını sağlayan ve kovalent olmayan etkileşimlere dayalı kolay uygulanabilir bir yöntemdir (Liu vd., 2020a; Wong vd., 2021). Bu amaçla, PEG (Díez-Pascual ve Díez-Vicente 2016), poli(dopamin) (PDA) (E vd., 2020) ve poli(etilen imin) (PEI) (Ciofani vd., 2008; Wong vd., 2021) gibi polimerlerin kullanıldığı çalışmalar literatürde yer almaktadır (Muhammad vd., 2020; E vd., 2020; Wong vd., 2021). Díez-Pascual ve Díez-Vicente bor nitrür nanotüplerini PEG ile modifiye ederek biyomedikal uygulamalarda kullanılmak üzere poli(propilen fumarat) için takviye elemanı olarak kullanmıştır. (Díez-Pascual ve Díez-Vicente 2016). Wong ve arkadaşları PEI ile modifiye edilmiş bor nitrürü, CO₂ seçici özellikte ince film olarak üretmiştir (Wong vd., 2021). Başka bir çalışmada, polidopamin modifiye-bor nitrür, BN/PDA, kompozit yağlayıcı katkı maddesi olarak kullanılmıştır (E vd., 2020). Buna benzer şekilde, PDA modifiye bor nitrür kompozit, fosfat-silan kaplamaların korozyon direncini arttırmak amacıyla kaplama malzemesi olarak da kullanılmıştır (Muhammad vd., 2020).

1.1. Polimerik Biyomalzemeler

Polimer, monomer olarak adlandırılan moleküllerin kimyasal olarak bir araya gelmesiyle oluşan makromoleküllerdir. Plastikler olarak bilinen, biyolojik olarak parçalanamayan petrol bazlı polimerik malzemeler, medikal alanda cerrahi malzeme veya implant olarak, gıda sektöründe paketlenmede, inşaat alanında yalıtım malzemesi olarak, otomotiv ve beyaz eşya alanında kullanılmaktadır (Siracusa, 2019; Wang vd.,

2022a). Petrol kökenli plastik kullanımı hava, su ve toprak kirliliğine ve buna bağlı olarak iklim değişikliği gibi daha küresel sorunlara sebep olmaktadır. Bu nedenle günümüzde, biyomedikal alanlarda kullanılabilen; biyolojik olarak parçalanabilen, toksik olmayan, çevreci ve biyouyumlu polimerlerin kullanımının yaygınlaştırılmasına yönelik çalışmalar artmıştır. Polisakkaritler de dahil olmak üzere doğal biyopolimerler, petrol kökenli sentetik polimerik malzemelere göre geri dönüştürülebilir ve biyobozunur olmaları nedeniyle biyomedikal ve gıda paketlenme alanında yaygın olarak kullanılır (Wang vd., 2022a). Biyopolimerler, ayrıca, yapılarında bulunan fonksiyonel gruplar (amin, karboksil, hidroksil) sayesinde kimyasal modifikasyona olanak tanımaktadır. Polisakkarit olan; kitosan-kitin, aljinat, pektin, karregeran, nişasta, selüloz; protein kaynaklı olan kolajen, gluten, jelatin en yaygın kullanılan doğal biyopolimerlerdir (Nasrollahzadeh vd., 2021). Öte yandan, doğal polimerlerin zayıf mekanik özellikleri ve doğal kaynaklardan yüksek maliyetli saflaştırma işlemleri dezavantaj olarak ortaya çıkmaktadır (Okamoto ve John, 2013). Bu nedenle, özellikle doku mühendisliği gibi uygulamalarda, sentetik biyopolimerler doğal polimerlere alternatif olarak kullanılmaktadır. pHEMA, PEG, PLA, PCL, PVA ve PAA sıklıkla kullanılan sentetik biyopolimerlerdir (Siracusa, 2019). İyi biyouyumluluk, biyoaktivite ve biyobozunabilirlik özellikleri sayesinde, farklı geometri, boyut ve bileşimde üretilen biyopolimerler, şimdiye kadar yapay kemik (Liu vd., 2008; Shams vd., 2020), diş implantları (Liefeth vd., 1998), yapay kalp kapakçıkları (Bos vd., 1999), yapay vasküler yapılar (Bos vd., 1999) ve yapay kan damarları (Chatterjee vd., 2006) gibi biyomedikal alanda kullanılmıştır. Özellikle, doku mühendisliğinde geniş uygulama alanına sahip olan bu malzemeler, uygulamada ihtiyaç duyulan formda; partikül, film veya lif geometrisinde kolaylıkla üretilmektedir.

Sentetik biyopolimerlerin, uygulandığı bölgeye uyum sağlaması için esnek ve şekillendirilebilir olmasının yanı sıra *in vitro* ve *in vivo* koşullarda biyouyumluluğa sahip olması da önemli özelliklerindendir. Sentetik bir biyopolimer olan pHEMA, biyolojik olarak inert, hidrofilik, bozunmaya karşı dirençli, metabolitlere karşı geçirgen, otoklav ile sterilizasyona dayanıklı ve farklı uygulama amaçları için kolaylıkla biçimlendirilebilen bir polimerdir (Maitz, 2015).

1.2. Polimerik Filmler

Polimerik filmler, özellikle biyomedikal uygulamalar ve gıda sektöründe olmak üzere pek çok alanda umut vadeden kendine özgü özelliklere sahip malzemelerdir. Polisakkaritler, proteinler, lipidler ve poliesterler kolaylıkla film olarak üretilmektedir (Ghanbarzadeh ve Oromiehi, 2008). Polisakkaritlerden elde edilen filmler, genellikle esnek ve şeffaf özelliktedir. Bununla birlikte, hidrofilik yapılarından dolayı bu filmler doku mühendisliği uygulamalarında dezavantaja yol açarlar (Bergo vd., 2008; Vieira vd., 2011). Sentetik bir biyopolimer olan pHEMA, HEMA'nın uygun polimerizasyon yöntemi ile film geometrisinde elde edilebilir ve farklı takviyelerle sentezlenerek mekanik özelliği ve biyouyumluluğu geliştirilerek uygulama alanı genişletilebilir (Pereira vd., 2019).

1.2.1. pHEMA

Hidrofilik özellikte ve biyolojik olarak uyumlu bir polimer olan pHEMA, biyomedikal uygulamalar için farklı biçimlerde üretilmektedir (Singh vd., 2022). pHEMA, özellikle üstün su tutma kapasitesi sergileyen ve polimerik ağların bir araya gelmesiyle oluşan hidrojel formunda hazırlanabilmektedir (Zasońska vd., 2021). pHEMA temelli hidrojeller, meme implantı (Emanet vd., 2016), burun kıkırdağı (Ma vd., 2020), yapay kornea (Díez-Pascual ve Díez-Vicente, 2016), yara bandajı (Ren vd., 2021) ve ilaç taşıyıcı sistem olarak (Singha2022) kullanılmaktadır. Bu kapsamda, pHEMA'nın farklı geometrilerde üretimi üzerine çok sayıda çalışma bildirilmiştir (Bayramoğlu vd., 2003; Jenjob vd., 2014; Yavaşer ve Karagözler 2020; Abukhadra vd., 2021).

pHEMA ilk kez Wichterle ve Lim tarafından radikal polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiştir (Gursel vd., 1998; Michálek vd., 2022; Wichterle vd., 1960). Şimdiye kadar pHEMA üretiminde kullanılan tekniklerden bazıları, radikal polimerizasyon/hidrotermal (Erol vd., 2022), mikrodalga (Zhang vd., 2014), atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), (Gao ve Matyjaszewski, 2007) ve γ -ışın ile tersinir eklenme-parçalanma zincir transferi (RAFT) (Kodama vd., 2014) teknikleridir. Literatürde en çok kullanılan yöntemlerden biri de UV-fotopolimerizasyon yöntemidir. Bu yöntemin en önemli avantajı, sentez süresinin kısa olması ve istenilen geometride polimer üretimine olanak tanınmasıdır (Chiulan vd., 2021). UV-fotopolimerizasyon yönteminde, ışığın yoğunluğu, süre ve dalga

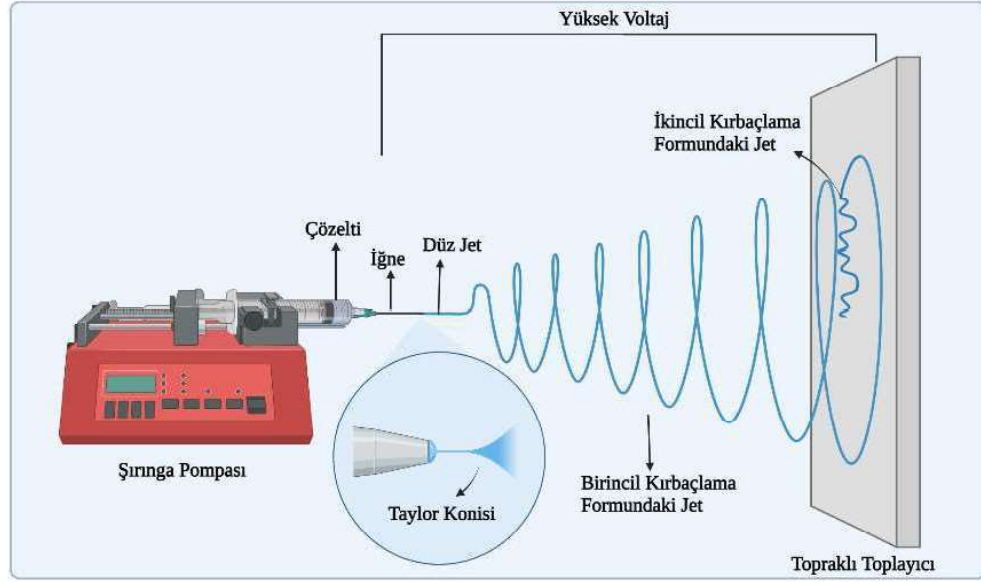
boyunun etkili olduğu ve aynı zamanda polimerizasyon süresinin çapraz bağlanma derecesini desteklediği belirtilmiştir (Chiulan vd., 2021). Hidrofilik karaktere sahip pHEMA, yüksek su absorpsiyon kapasitesine sahiptir. (Cadotte ve DeMarse, 2005). Bu özelliği sayesinde elastik özellik gösteren pHEMA'nın (Campan vd., 2002) mekanik özelliği zayıflar (Horák vd., 2008). pHEMA'nın mekanik özelliğini geliştirmek amacıyla, farklı takviye malzemeleri ile kompozitlerinin yada farklı monomerler ile kopolimerlerinin hazırlanabileceği rapor edilmiştir (dos Santos vd., 2008; Abasi vd., 2019).

1.3. Nanolifler

Nanoteknoloji temelli ürünler, birçok teknolojik gelişmenin belkemiği haline gelmiştir (Sridhar vd., 2014). Nanolifler ise yara tedavisi (Wang vd., 2018), doku yenilenmesi (Worarutariyachai ve Chuangchote, 2020), biyosensör Al-Dhahebi vd., 2020), hava ve su filtrasyonu, yakıt hücresi membranları, fotovoltaiik yarı iletken elektrotlar, katalizörler, piezoelektrikler olarak birçok biyomedikal ve endüstriyel alanda kullanılmaktadır (Huang vd., 2003; Ashammakhil vd., 2007; Schiffman ve Schauer 2008; Bhardwaj ve Kundu 2010; Teo vd., 2011; Ramesh Kumar vd., 2012; Al-Dhahebi vd., 2020).

Sürekli nanolif üretmek için kullanılan tekniklerden biri olan elektroğirme çok yönlü bir teknik olarak öne çıkmaktadır (Chee vd., 2021). Elektroğirme, yüksek mol kütleli polimerleri yüksek voltaj altında nanometreden mikrometreye kadar değişen çaplara sahip, kararlı ve sürekli polimerik liflere dönüştürür (Xie vd., 2021a). Son yıllarda, çoğunlukla çözelti ve eriyik halde polimerlerden yola çıkılarak ultra ince çaplara sahip polimerik lifler üretilmiştir (Xu vd., 2015; Ahmed vd., 2015; Yu vd., 2017; Yin vd., 2019).

Elektroğirme tekniğinde akış hızını kontrol eden bir şırınga pompası ve uygun mesafede konumlandırılmış bir plaka arasına uygulanan voltaj ile çözelti halindeki polimer lif olarak elde edilebilmektedir (Şekil 1.1).



Şekil 1. 1. Elektroğirme tekniği ve sisteminin bileşenlerinin şematik gösterimi

Uygulama sırasında şırınga içerisinde bulunan çözelti pompa yardımıyla belirli akış hızında iğne ucuna doğru itilir ve yüksek voltajda elektrik alanı oluşturulur. Bu sayede iğne ucundaki çözelti Taylor Konisi olarak adlandırılan konik şeklini alır. Kritik değere ulaşan elektrik alan, itme kuvvetinin etkisiyle iğne ucunda düz polimer jet oluşur. İğne ile toplayıcı arasında püskürtülmeye başlayan polimerde hızlı ve kararsız formunda kırbaçlamalar meydana gelir. İkincil kırbaçlama formundaki kararsızlıklardan sonra toplayıcı yüzeyinde katı lifler toplanmaya başlar (Reneker ve Chun 1996; Lu vd., 2009; Bhardwaj ve Kundu 2010).

Elektroğirme tekniği, uygulama sırasındaki farklılıklara bağlı olarak, hedefe uygun liflerin üretilmesine imkân veren bir yöntemdir. Örneğin, iki farklı polimerin iki ayrı uçtan eş zamanlı olarak püskürtülmesi ile Janus lifleri olarak adlandırılan lif sınıfı üretilmektedir. Ayrıca, biyomedikal ve doku mühendisliği uygulamalarında kullanılan liflerin üretildiği yöntemlerden biri de süspansiyon/dispersiyon elektroğirme tekniğidir. İki fazlı olan bu yöntemde suda çözünebilen polimer ile suda çözünürlüğü az ya da hiç olmayan nanoparçacıklar polimerler içine kapsüllenenek silindirik lifler elde edilebilir (Yarin, 2011). Bunun dışında, farklı polimerlerin bir araya gelerek lif geometrisi kazandırıldığı üç eksenli elektroğirme tekniği de kullanılmaktadır. (Han ve Steckl, 2013).

Sentetik ve doğal polimerler elektroğirme tekniği yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Özellikle sulu çözeltileri hazırlanabilen PVA, PVP, PEO, hidroksipropil selüloz (HPC), PAA, kitosan, fibrinojen, jelatin, aljinat gibi doğal yada sentetik polimerlerin büyük bir bölümü elektroğirme tekniği ile şekillendirilebilir ve çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılarak kolaylıkla modifiye edilebilir.

1.3.1. PVA Temelli Nanolifler

Vinil asetatın esterleşme veya hidroliz reaksiyonu yolu ile sentezlenen PVA, fiziksel ve kimyasal kararlığa sahip, sentetik ve yarı-kristalin bir polimerdir. Suda çözünürlük ve gaz geçirgenlik özelliklerinin yanı sıra toksik olmayan ve biyouyumlu bir polimerdir (Eghbalifam vd., 2020). PVA yapısında bulunan hidroksil grupları nedeniyle kolaylıkla çapraz bağ yapabilir, fonksiyonel grup taşıyan polimerler ile kovalent bağ yapabilir (Şahin vd., 2010). PVA, ilaç taşıyıcı sistemler ve gıda paketlenme filmleri gibi biyomedikal ve endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Suda çözünebilir, film haline getirilebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir olması nedeniyle dikkat çekicidir (Baker vd., 2012). Biyolojik olarak parçalanabilirlik özelliği, büyük ölçüde polimerizasyon derecesi, ana zincir taktisitesi, etilen içeriği gibi özelliklere bağlıdır (Kawai ve Hu, 2009). PVA'nın en önemli dezavantajı, zayıf mekanik kararlılığı ve su direncidir (Wei vd., 2016). Bu nedenle, hedef uygulamaya yönelik olarak PVA'nın modifiye edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, polimerik malzemelerin özelliklerini değiştirmek için farklı polimer türleri ile karıştırma yöntemi (blending) sıklıkla kullanılmaktadır (Wei vd., 2016). Şimdiye kadar PVA'nın, kitosan (Santos vd., 2014), lignin (Serio vd., 2021), selüloz ester (Wali vd., 2017), PAA (İnan vd., 2017) ve poli(vinil klorür) (Yang ve Wu, 2009) gibi birçok doğal ya da sentetik polimer ile karışımları hazırlanmıştır. Bunlar arasında, birbirlerine uyum sağlayabilen PVA ve PAA'nın birlikte kullanıldığı çalışmalar literatürde yer almaktadır (Park vd., 2010; Santiago-Morales vd., 2016; Arik vd., 2019).

PAA, ilaç salımı (Yang ve Wu, 2009) ve gaz sensör sistemleri (Ding vd., 2005; Hu vd., 2015) ile yüzey hidrofilik karakterini artırmaya yönelik uygulamalarda (Anastasiou vd., 2014; Rahaman vd., 2014) kullanılan, iyonize olabilen hidrofilik karakterde bir polimerdir (Santiago-Morales vd., 2016). PVA/PAA polimerlerinin arasında oluşan hidrojen bağları yoluyla moleküler düzeydeki karışabilirliği

sayesinde iyi bilinen bir karışım sistemidir (Chen vd., 2002; Zhang vd., 1992). PAA, PVA ile trans-esterleşme reaksiyonu sonucunda çözünmeyen malzemeler oluşturur (Fouda vd., 2013). PVA/PAA liflerinin özellikleri, her iki polimerin molekül ağırlığı, karışım oranları, tavlama (esterleşme reaksiyonu) sıcaklığı ve süresi gibi parametrelerden etkilenir (Santiago-Morales vd., 2016). Biyobozunur bir malzeme olarak, biyolojik ve çevresel uygulamalarda olağanüstü bir potansiyele sahiptir. PVA/PAA lifleri suda çözünmeyen özelliği sayesinde ağır metal gideriminde (Kim vd., 2019) ve hava filtresi (Zhu vd., 2018b) olarak kullanılmıştır. Aynı zamanda, ilaç takviyeli PVA/PAA liflerinin yara örtü bezi olarak (Zhu vd., 2018b) ve enzim immobilize edilmiş PVA/PAA nanolifinin ise kirlilik önleyici olarak kullanılabilirliği rapor edilmiştir (Park vd., 2019).

1.4. Polimer Matrisli Kompozit Malzemeler

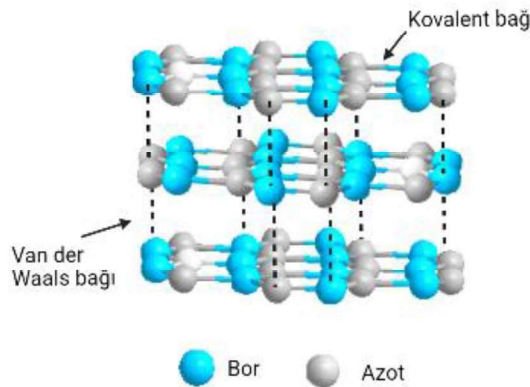
İki veya daha fazla malzemenin birbiri içerisine difüzlenerak karışması sonucu oluşan malzemeye kompozit denir. Kompozit malzemelere, ‘çok fazlı’, ‘çok bileşenli’ ya da ‘pekiştirilmiş’ malzeme adı da verilmektedir. Kompozit malzemeler, bileşenlerin tek başına sahip olmadığı özellikleri gösteren malzeme grubudur (Gholampour ve Ozbakkaloglu, 2020).

Kompozit malzemeler, metal matrisli, seramik matrisli ve polimer matrisli olmak üzere üç ana başlık altında incelenmektedir (Kumar Sharma vd., 2022). Matris olarak polimerlerin kullanıldığı kompozit malzemeler termoplastik ve termoset kompozitler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. PVA, pHEMA, poliamid (PA), PVC, poli(eter eter keton) (PEEK), polietilen (PE) ve polipropilen (PP) yaygın olarak kullanılan termoplastik polimerlerdir (Kalaycı vd., 2017; Ahmad vd., 2017).

Kompozit malzemelerin, hedef uygulamada aranan özelliklere göre (ısıl iletkenlik, elektriksel yalıtkanlık, işlevsellik gibi) kolay bir şekilde üretilebilir ve düşük maliyetli malzemeler olması nedeniyle son yıllarda bu malzemelere olan ilgi oldukça artmıştır. Polimer matrisli kompozitler, polimerin yapısı ve özelliği ile takviye elemanı ve polimer-takviye elemanı ara yüzey etkileşimlerinden etkilenmektedir. Bu nedenle, takviye elemanının, polimer içinde homojen olarak dağılması veya güçlü bir bağ yapması istenmektedir (Fu vd., 2019).

Polimer matrisli kompozitler, inşaat ve otomotiv sektöründe (Kumar Sharma vd., 2022), savunma, ulaşım ve havacılıkta (Rajak vd., 2019) ve biyomedikal uygulamalarda (Zagho vd., 2018) kullanılmaktadır. Silisyum karbür (Azizi vd., 2009), alüminyum nitrid (Wang vd., 2020b), bor nitrid (Jing vd., 2017) gibi termal olarak iletken inorganik dolgu maddeleri ve alüminyum oksit (Zabihi vd., 2019), silisyum dioksit (Zou vd., 2008), TiO_2 (Singh et al. 2013b) gibi seramik malzemelerin takviye elemanı olarak kullanıldığı kompozit malzemeler yukarıda bahsedilen alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır. Seramik takviye elemanları arasında yer alan BN, üstün mekanik ve termal özellikleri sayesinde özellikle son yıllarda araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir. (Samantaray ve Singh, 2005).

BN, Bor (B) ve Azot (N) atomunun $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleşen reaksiyonu ile üretilmektedir. Genel olarak, oksijen içeren bor ve azot bileşiklerinin yüksek sıcaklarda reaksiyonu ile üretilebilen bor nitrid, ilk kez W.H. Balmain tarafından bor oksit ile potasyum siyanürün tepkimesinden elde edilmiştir (Ertuğ ve Addemir). BN, grafit benzeyen altıgen (hBN), elmas yapısına benzeyen kübik (cBN), lonsdaleit yapısına benzer würtzite (wBN), eşkenar dörtgen yapısında rombohedral (rBN), katman dizisi düzensiz halde bulunan turbostratik (tBN) gibi farklı formlarda bulunmaktadır (Sato, 1985). hBN, bor ve azot atomunun birbirine kovalent bağlanması ile oluşan altıgen tabakaların van der Waals kuvvetleriyle bir araya gelmesiyle oluşan yapıdır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. hBN'nin top-çubuk modeli

Termal iletkenliği ve mekanik özelliği çok yüksek olan, aynı zamanda hidrofobik karaktere sahip olan hBN, yaygın olarak polimer matrisli kompozitlerde takviye

elemanı olarak kullanılmaktadır. hBN'nin özellikle, endüstriyel ve biyomedikal alanda kullanılan hidrofilik özellikteki biyopolimerler ile etkileşimini arttırmak amacıyla, hidrofobik yapısının azaltılması gerekmektedir. Bu doğrultuda, son yıllarda, hBN'ün van der Waals kuvvetleriyle bağlı olan tabakalarını birbirinden ayrılması için mikrodalga yöntemiyle eksfoliasyon yöntemi tercih edilmektedir. Böylece, eksfoliasyona uğrayan hBN, bor nitrür nano tabakalarının (BNNSs) ayrılabilmekte, sonrasında yan grupları aracılığıyla da fonksiyonel özellik kazandırılabilir (Wang vd., 2016).

Oksit olmayan seramik sınıfına giren hBN ya da BNNSs, yüksek termal iletkenliği, yağlayıcılık özelliği, optik ve elektriksel özellikleri ve en önemlisi üstün mekanik mukavemeti ile dikkat çeken bir bileşiktir. Bu üstün özelliklerinden dolayı kullanım alanı oldukça geniştir. Örneğin, sıcaklıkta meydana gelen artışla, sistem içinde oluşan ısıyı hızlı bir şekilde ileterek sistemin sıcaklığını kolaylıkla dengelediğinden çip üretiminde (Sun vd., 2015) ve bozunmayı arttırdığı için önemli bir dezavantaj olan oksijen geçirgenliği azaltmak için gıda ve ilaç ambalajlarında, bor nitrür içeren polimer kompozitlerin kullanımı önerilmiştir (Nguyen vd., 2018). Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklardaki üstün kararlılıkları sayesinde, yüksek sıcaklık gerektiren metalürji uygulamalarında kullanılmaktadır (Maissen vd., 2017). Bu özelliklerinin yanı sıra biyouyumlu olması, son yıllarda biyomedikal alanda kullanımının yaygınlaşmasına sebep olmuştur. İlk kez Ciofani ve arkadaşları biyolojik olarak uyumlu olduğunu, hücre canlılığında ve hücre yapısında olumsuz bir etkisi olmadığını bildirmiştir (Ciofani vd., 2008). *In vivo* koşullarda yapılan çalışmalarda, kana enjekte edilen BNNSs'nin, en yüksek konsantrasyonda bile (10mg/kg), 7 gün sonunda canlı sisteminde toksit etkiye sebep olmadığı ve ayrıca ve iç organlarda herhangi bir bozulmaya neden olmadığını rapor edilmiştir (Ciofani vd., 2013). Buna ek olarak, bor nitrür nanotabakaları ilaç taşıyıcı, nötron yakalama tedavisi ve biyosensörler gibi uygulamalar için de çok uygundur (Díez-Pascual ve Díez-Vicente, 2016). Öte yandan, suda dağılmayı zorlaştıran hidrofobik karakteri, BNNSs'nin biyomedikal uygulamalarda kullanımını sınırlamaktadır (Wong vd., 2021). Araştırmacılar bu sınırlamanın, farklı fonksiyonel grupların (-OH, -NH₂, -COOH -SO₃H) (He vd., 2021b; Wong vd., 2021). BNNSs'nin yan duvarlarına kimyasal yol ile bağlanma (Ciofani vd., 2012), suda çözünür polimerlerle kaplama (Zhi vd., 2007) ve π - π etkileşimleri yoluyla (Zhi vd., 2007; Díez-Pascual ve Díez-

Vicente, 2016) biyomolekül ya da biyopolimerlerin kovalent veya kovalent olmayan yöntemlerle bağlanmasının sınırlamanın azaltılabileceğini önermişlerdir (Díez-Pascual ve Díez-Vicente, 2016). Bor nitrürün kendi özelliklerini koruyan, kolayca uygulanabilir (Liu vd., 2020a; Wong vd., 2021) ve kovalent olmayan etkileşimlere dayalı olan PEG (Díez-Pascual ve Díez-Vicente, 2016), PDA (E vd., 2020) ve PEI (Ciofani vd., 2008; Wong vd., 2021) gibi polimerlerle de kullanılmıştır.

Bor nitrür takviyeli kompozit malzemeler, özellikle doku mühendisliği uygulamaları için çoğunlukla film geometrisinde üretilmiştir (Zhi vd., 2009; Swain vd., 2013; Jing vd., 2017; Hao vd., 2017; Lim vd., 2018; Rosely vd., 2019; Jia vd., 2020; Kakarla vd., 2022). Şimdiye kadar, bor nitrür takviyeli polistiren (PS) (Lim vd., 2018), poli(metilmetakrilat) (PMMA) (Zhi vd., 2009), poli(vinil butiral) (PVB) (Zhi vd., 2009), PLA (Rosely vd., 2019), PCL (Hao vd., 2017), PVA (Jing vd., 2017), PEG (Jia vd., 2020) gibi sentetik polimerlerinin yanı sıra kitosan (Jia vd., 2020), aljinat (Kakarla vd., 2022), jelatin (Kakarla vd., 2022) ve selüloz (Swain vd., 2013) gibi doğal polimerlerden oluşan kompozit filmler üretilmiştir.

Son yıllarda, basitliği, düşük maliyetli oluşu ve elde edilen ürünlerin sağlamlığı nedeniyle popüler bir lif üretim tekniği haline gelen elektroğirme tekniği kullanılarak, farklı bor nitrür türlerini içeren kompozit lifler üretilerek endüstriyel ve biyomedikal amaçlı kullanılmıştır. Bu yöntemle bor nitrür çeşitli sentetik polimerler (PVA, PAA, PLA (Bindhu vd., 2018), PVC ve doğal biyopolimerler selüloz (Li vd., 2020a), jelatin (Nagarajan vd., 2017) ile ultra ince lif halinde elde edilmektedir. Polimer nanolifler, malzemenin bilinen herhangi bir formuyla karşılaştırıldığında geniş yüzey alanı/hacim oranı, hafiflik ve esneklik gibi üstün özellikler gösterebilir. Bu olağanüstü özellikler, polimer nanoliflerini ilaç dağıtımı, biyomühendislik, fonksiyonel filtre membranı, elektrot malzemeleri vb. gibi birçok önemli uygulama için en uygun adaylar haline getirir. Şimdiye kadar farklı özellikte nanolife takviye elamanı olarak bor nitrür eklenmiş ve çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır. Bunlardan bazıları aşağıda özetlenmiştir:

Kim ve ark., amin grubu içeren bor nitrür nanotüp içeren PVA/PAA nanolifini elektroğirme tekniği ile üretmiş, kompozitin termal iletkenliğindeki değişimi araştırmıştır (Kim vd., 2018a). Bor nitrür/selüloz kompozit nanoliflerinin gelişmiş mekanik ve termal özellikleri sayesinde, pek çok modern cihazda kullanım olanağı

bulacağı rapor edilmiştir (Hu vd., 2020). Selüloz nanolif (CNF), gıda ve ilaç ambalaj malzemesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Ambalaj üretiminde CNF'nin oksijen iletim hızını düşürmek için bor nitrür nanotabaka (BNNSs) takviye edilen çalışmalar literatürde yer almaktadır. Yapılan çalışmalarda biyopolimer kompozit içerisinde artan BNNSs miktarı ile oksijen iletim hızının önemli ölçüde azaldığı belirtilmiştir (Nguyen vd., 2018). Çoğu polimerik nanoliflerin oksijen içeriği 40-1000 cm³/m²/gün değerindedir. BNNSs ilavesi ile 4.7 cm³/m²/gün değerine düşerek önemli bir değişim sergilemektedir. BN takviyeli PVA nanolif kompozitlerinin yüksek mekanik ve termal iletkenliğe sahip olduğu rapor edilmiş ve elde edilen malzemenin boya adsorpsiyonunda filtre olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır (Yin vd., 2019). Li ve ark. sentezledikleri BN/CNF nanolifinin üstün mekanik mukavemet ve termal iletkenlik gösterdiğini ve yeni nesil taşınabilir elektronik ürünlerin üretiminde büyük potansiyele sahip olduğunu rapor etmişlerdir (Li vd., 2020a). Bindhu ve ark ise BN/PLA nanolifinin arttırılmış mekanik ve biyoyumlu özelliğinden dolayı paketlenme endüstrisinde kullanılabilirliğini araştırmışlardır (Bindhu vd., 2018). Bununla birlikte, Nagarajan ve ark ise BN/Jelatin nanolifinin doku mühendisliği uygulamaları üzerine kullanılabilirliğini araştırmışlardır (Nagarajan vd., 2017).

Bor nitrür takviyeli kompozit malzemelerin, katalizör (Zare vd., 2022), sensör (Alanazi vd., 2022) ve antikorozyon malzeme (Li vd., 2023) olarak kullanıldığı endüstriyel uygulamalarının yanı sıra, özellikle biyomedikal alandaki uygulama alanını genişletmek için, BN tabakalarına çeşitli metal/metal oksitlerin de eklendiği çalışmalar gündeme gelmiştir. Metal oksit takviyesi ile birlikte, anti-kanser, anti-bakteriyel ve anti-inflamatuvar özellikler gösterebilen kompozit malzeme elde edilebilmektedir (Zare vd., 2022). Bu olumlu özelliklerinin yanı sıra, metal oksitler zayıf kimyasal kararlılığa sahiptir (Maity vd., 2022). Kompozit yapısında bor nitrür ile birlikte kullanılması, bu dezavantajı giderilmesine yardımcı olacağı bildirilmiştir (Maity vd., 2022). Örneğin, dişçilikte çoğunlukla TiO₂, gümüş oksit ve çinko oksit gibi metal oksitleri içeren reçineler kullanılmaktadır. Ancak, yukarıda bahsedilen metal oksitlerin zayıf kimyasal kararlılığı ile birlikte, kompozitin toksisitesini etkileyen polimer içinde topaklanma gibi problemler de ortaya çıkmaktadır. Bu sorunu ortadan kaldırmak için metal oksitler, polimer matriks içinde, grafen oksit veya karbon bazlı takviye elemanları ile birlikte kullanılmıştır (Alansy vd., 2022).

Bu kapsamda, beyaz grafen olarak da bilinen bor nitrür yüzey alanı ve kimyasal kararlılığından dolayı metallerin neden olduğu topaklanmayı azaltmak için çok uygun bir malzeme olarak öne çıkmaktadır (Alansy vd., 2022).

Bu çalışmada ise, bor nitrürün farklı tür ve geometride üretilmiş polimerik biyomalzemeler üzerine etkisi araştırılmıştır. İlk olarak APTMS ve PEG ile aktive edilen BNNSS'nin pHEMA'nın fiziksel, mekanik ve biyolojik özelliklerine etkisi araştırılmış, farklı oranlarda (0,5-2,0 mg/ml) fonksiyonel bor nitrür takviyesinin, pHEMA'nın hidrofilik davranışını etkilemeden mekanik ve biyolojik özelliklerini geliştirdiği belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise, bor nitrür nano tabakalarının, elektroğirme ile üretilen biyolojik olarak parçalanabilir PVA/PAA nanoliflerin özellikleri üzerine etkisi araştırıldı. Bu amaçla, ilk olarak bor nitrür, etanol ortamında eksfoliasyona tabi tutuldu ve hidroksillenmiş bor nitrür nanopartiküllerine (mBN) dönüştürüldü. Farklı takviye oranlarında (kütlece %0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0) mBN içeren PVA/PAA kompozit nanolifler elektroğirme tekniği ile üretildi ve morfolojik, yapısal, mekanik ve termal özellikleri incelendi. mBN oranı arttıkça, kompozitin termal kararlılığının ve mekanik özelliklerinin ham PVA/PAA nanoliflerine göre arttığı, termal iletkenliğin ise kütlece %1 mBN takviye oranına kadar arttığı, bundan sonraki takviye oranlarında azaldığı gözlemlendi. mBN takviyesi ile birlikte, ham PVA/PAA nanoliflerin su absorpsiyon ve bozunma davranışının kontrol edilebildiği belirlendi. L929 fibroblast hücre hattı kullanılarak yapılan biyolojik uyumluluk analizi sonuçlarına göre, mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin toksik özellik göstermediği belirlenmiştir. Ayrıca, mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin, mBN oranı arttıkça bakteri suşlarına karşı antibakteriyel aktivitelerinin arttığı, en yüksek mBN takviye oranında 24 saatlik inkübasyonun sonunda, E. coli ve S.aureus kolonilerinin yaşayan hücre sayısını azalttığı belirlendi.

Son olarak ise, mBN nanopartiküllerinin antibakteriyel özelliğini daha fazla geliştirmek ve bunun yanı sıra antioksidan özellik kazandırmak amacıyla, çevreci bir yaklaşımla çeşitli metal oksit nanopartikülleri (CuO, ZrO₂ ve ZnO), mBN nanopartikülleri üzerine biriktirildi. Metal iyonlarının hidrofobik yapıdaki bor nitrür yüzeyine immobilizasyonunu sağlamak amacıyla, bor nitrür nanopartikülleri sırasıyla (3-Aminopropil) trimetoksi silan, glutaraldehit ve L-histidin ile aktive edildi. Cu(II), Zn (II) ve Zr(IV) iyonlarının adsorpsiyonu ile yüzeye immobilize

edilen metal iyonları *Stevia rebaudiana* bitki yapraklarından elde edilen ekstrakt ile hidroksillerine, daha sonra uygun sıcaklık ve sürelerde uygulanan ısı işlem ile metal oksitleri haline dönüştürüldü. Elde edilen tüm nanopartiküllerin özellikleri Zeta-Sizer, FTIR ve SEM/EDS kullanılarak aydınlatıldı. Daha sonra metal oksit taşıyan bor nitrür (fBN/CuO, fBN/ZnO ve fBN/ZrO₂) takviyeli PVA/PAA kompozit nanolifleri elektroğirme tekniği ile üretildi. Metal oksit immobilize bor nitrür nanopartikülleri takviyeli (fBN/MO)-PVA/PAA kompozit nanoliflerin morfolojik, yapısal, termal ve biyolojik özellikleri belirlendi. PVA/PAA nanoliflerine fBN/CuO takviyesinin, diğer metal oksit taşıyan bor nitrür nanopartiküllerine göre hem termal kararlılığı hem de termal iletkenliği oldukça geliştirdiği sonucuna ulaşıldı. Termal iletkenlik değeri yaklaşık olarak 12 kat artarak 0,752 W/mK'e ulaştı. Bununla birlikte, fBN/MO takviyesinin, L929 fibroblast hücrelerinin canlılığını kontrol grubuna göre azalttığı, *E. coli* ve *S. aureus*'un yanı sıra *S. mutants* ve *A. baumannii* bakterilerine karşı üstün antibakteriyel etki gösterdiği belirlendi. fBN/MO-PVA/PAA nanoliflerin, PVA/PAA ile karşılaştırıldığında, antioksidan özelliğinin de geliştiği, en yüksek antioksidan davranışın fBN/CuO-PVA/PAA kompozit nanoliflerinin tarafından gösterildiği belirlendi.

2. MATERİYAL ve METOD

2.1. Materyaller

2.1.1. Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

2.1.1.1. Kimyasallar

2-Hidroksietilmetakrilat (HEMA, >%97) Merck, Bor nitrür (hBN, hekzagonal, $\leq 1\mu\text{m}$), (3-Aminopropil) trimetoksi silan (APTMS), Kitosan (deasetilasyon derecesi: %75-80), 2,2'-azobis(2-metilpropionitril) ve polietilen glikol (PEG, Mw:200), polivinil alkol (PVA, Mn ~30.000–70.000 g mol⁻¹, %87-90 hidrolize) ve poliakrilik asit (PAA, Mw~450.000 g mol⁻¹) Sigma-Aldrich ve (BN; 50nm %99,9) Nanotech firmasından temin edildi. Çinko klorür (ZnCl₂, %99,9) Merck firmasından, Bakır (II) sülfat (CuSO₄.5H₂O, %97,07) Kimetsan firmasından, Zirkonyum oksiklorür (ZrOCl₂, %97) ise Fluka firmasından temin edildi. Diğer tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Merck markalı ürünlerdir.

2.1.1.2. Cihazlar

pH metre (İnolab WTW, Almanya), çalkalamalı su banyosu (Lab. Companion/BS-06, ABD), manyetik ısıtıcılı karıştırıcı (İsolab, Almanya), Ultrasonik Banyo (WF-UD6, Weightlab, Türkiye), UV-vis spektrofotometre (Shimadzu, Model 1280, Tokyo, Japonya), UV-fotopolimerizasyon reaktörü (Luzchem/LZC-EDU, Kanada), Santrifüj (Nüve-800R, Türkiye), Mikrodalga fırın (Milestone, Türkiye), Elektroğırme cihazı (Inovenso Basic Set-up), Kül fırını (Thermnevo-Reis110/6, Türkiye)

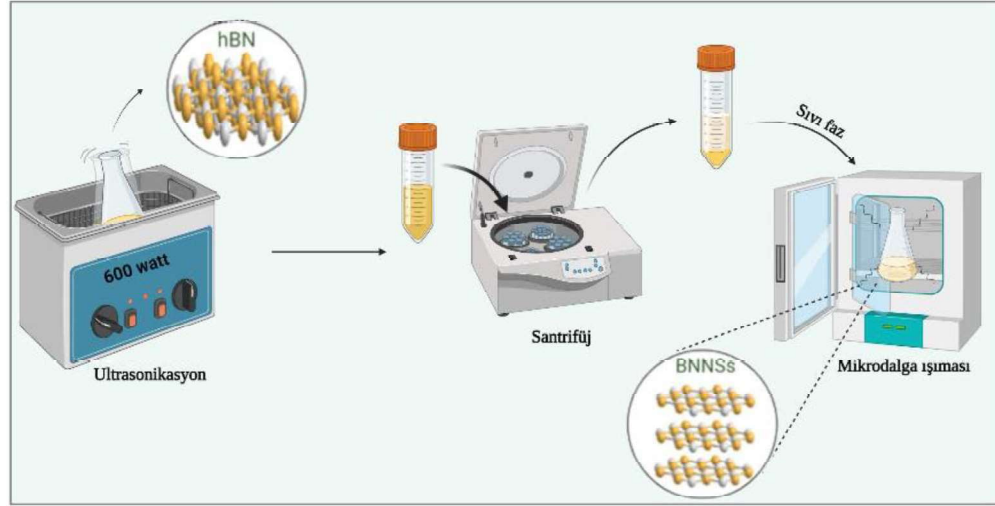
2.2. Metot

2.2.1. Bor Nitrür İçeren Kompozit Filmlerin Üretimi

2.2.1.1. Mikrodalga Yöntemiyle Bor Nitrür Eksfoliasyonu

Hekzagonal bor nitrür (hBN), literatürde daha önce kaydedilmiş yöntemlerde küçük değişiklikler yapılarak, mikrodalga yöntemi ile eksfoliye edildi (Ma vd., 2020). Kısaca, deiyonize su içerisindeki derişimi 1mg/ml olacak şekilde hazırlanan hBN, ilk olarak ultrasonik banyoda (600 W) 2 saat boyunca bekletildi. Ardından santrifüjlenerek (2000 rpm, 30 dakika) uzaklaştırılan süzüntü, farklı güç (450 W ve

600 W) ve sürelerde (5-10-20 dakika) mikrodalga ışınına maruz bırakıldı. Eksfoliasyon işlemi sonrasında elde edilen bor nitrür nanotabakaları BNNSs olarak gösterildi.



Şekil 2. 1. Eksfoliasyon işleminin şematik gösterimi

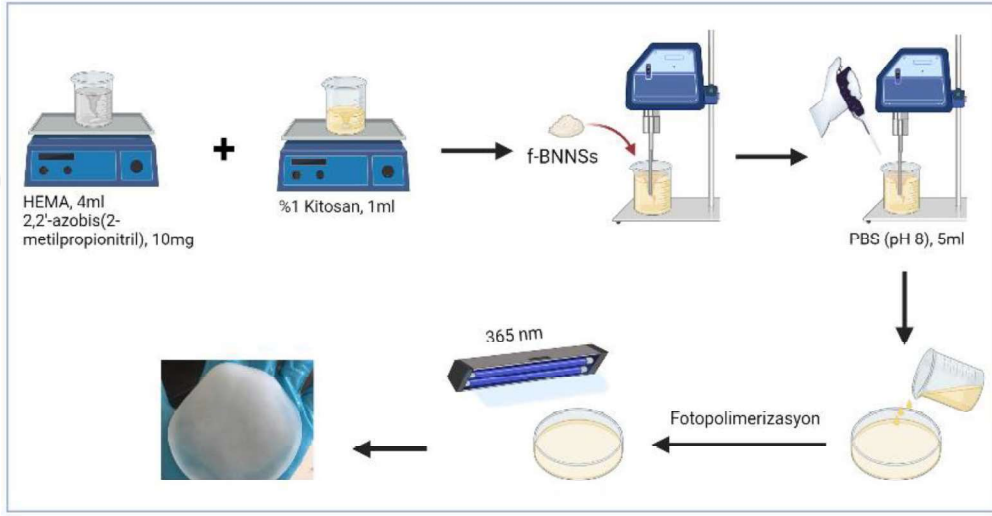
2.2.1.2. BNNSs Aktivasyonu

Hidrofobik karakterli BNNSs partiküllerinin, hidrofilik özellikteki pHEMA ile etkileşimini arttırmak için, BNNSs partikülleri sırasıyla APTMS ve ardından PEG kullanılarak modifiye edildi. Bu amaçla, BNNSs derişimi (4,8 mg/ml APTMS) olacak şekilde etanol (5,0 ml) içinde dağıtıldı ve 60 °C’de su banyosunda 16 saat boyunca çalkalandı. Reaksiyondan sonra, BNNSs partikülleri, santrifüjlenerek çözeltiden ayrıldı ve deiyonize su ile yıkandı. PEG modifikasyonu ise, su ve alkol karışımında (1:1 v/v) hazırlanan PEG çözeltisi ile APTMS ile modifiye edilmiş BNNSs partiküllerinin (1mg/ml) ultrasonik banyoda (600 W) 5 saat boyunca muamele edilmesi ile gerçekleştirildi (Ma vd., 2020). APTMS ve PEG ile reaksiyondan sonra elde edilen bor nitrür nanopartikülleri f-BNNSs olarak simgelendi.

2.2.1.3. f-BNNSs Takviyeli pHEMA Filmlerin Üretimi (pHEMA/f-BNNSs)

f-BNNSs takviyeli-pHEMA nanokompozit filmler, (pHEMA/f-BNNSs), literatürde daha önce rapor edilmiş yöntem üzerinde küçük değişiklikler yapılarak UV-fotopolimerizasyon yöntemi ile üretildi (Bayramoğlu ve Arıca, 2002). Kısaca, 2-hidroksietil metakrilat (HEMA, 4,0 ml) 10 mg 2,2’-azobis(2-metilpropiyonitril)

ile 30 dakika karıştırıldı. f-BNNSs ve %1,0 kitosan çözeltisi (% 2,0 asetik asit içinde, 1 ml), f-BNNSs derişimi polimerizasyon ortamı içinde 0,5-2,0 mg/ml olacak şekilde homojenizatör (IKA/T18) ile homojenize edildi, monomer içine eklenerek fosfat tamponu ile (50 mM, pH 8,0) toplam hacmi 10 ml'ye tamamlandı. Petri kabına aktarılan çözelti oda sıcaklığında 365 nm'de 4 saat UV ışınına (Luzche, LUZ-EDU modeli) maruz bırakıldı (Şekil 2.2).



Şekil 2. 2. pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin üretiminin şematik gösterimi

Polimerizasyon sonunda, üretilen pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs nanokompozit filmler distile suda yıkandı ve fizikokimyasal özelliklerini değerlendirmek için 1,0 cm çapında kesildi, kumpas yardımı ile kalınlıkları belirlendi ve 40 °C'de vakum etüvünde kurutuldu. pHEMA/f-BNNSs nanokompozit filmleri, f-BNNSs derişimine göre adlandırıldı (Tablo 2.1).

Tablo 2. 1. f-BNNSs içeren kompozit film kompozisyonu

Polimer Kodu	f-BNNSs oranı (mg/ml)
pHEMA	0,0
pHEMA/0.5f-BNNSs	0,5
pHEMA/1f-BNNSs	1,0
pHEMA/2f-BNNSs	2,0

2.2.1.4. pHEMA/f-BNNSs Kompozit Filmlerin Karakterizasyonu

BNNSs Karakterizasyonu

Mikrodalga eksfoliasyonu sonucunda elde edilen BNNSs partiküllerinin hidrokinamik apı Zeta-sizer (Nano-2S-ZEN 3600, Malvern Instruments, Worcestershire, UK) cihazı kullanılarak belirlendi. Eksfoliasyon işleminin BN'nin kristal yapısına etkisi, X-ışını Kırınımı (XRD, Rigaku Ultima IV ve Bruker AXS/Discovery D8) yöntemi kullanılarak, 10°-90° aralığında, 1°/dk tarama hızında elde edilen kırınım desenleri aracılığıyla değerlendirildi. BNNSs'nin morfolojik özellikleri Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM, JEM 2100F HRTEM Tokyo, Japonya) kullanılarak, fonksiyonel grup analizleri ise (4 cm⁻¹ hassasiyet) Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektrometresi (Bruker Vertex 70V) kullanılarak belirlendi.

pHEMA/f-BNNSs Kompozit Filmlerin Fizikokimyasal Analizleri

Yüzey Özellikleri

pHEMA/f-BNNSs nanokompozit filmlerin yüzey kimyasal özellikleri, X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS, PHI 5000 Versa Probe USA), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, JEOL, 5600) ve Temas Açısı Ölçer (KSV Attension Theta Lite Optical Tensiometer) cihazı kullanılarak belirlendi. Bu amaçla, örnekler 2x2 cm boyutlarında hazırlandı.

Termal İletkenlik

Nanokompozit filmlerin termal iletkenlikleri, Laser-comp Fox 314 cihazı ile oda sıcaklığı koşullarında ve TS EN 12664 (TS EN 12664, 2013) standartlarına göre gerçekleştirildi. Numuneler 50x2 mm boyutlarında dairesel olarak hazırlandı ve Termal iletkenlik analizinden önce, sabit tartıma gelene kadar 40 °C vakum etüvünde kurutuldu.

Mekanik Testler

pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs nanokompozit filmlerin çekme özellikleri, oda sıcaklığında 5 mm/dk değıştirme hızına sahip 10 kN yük hücresi kullanılarak Zwick test makinesi (Zwick, 250 kN) ile belirlendi. Mekanik testler ISO 527-3 standardına

göre 20x5x4 mm boyutlarında hazırlanan en az 5 numune kullanılarak gerçekleştirildi.

Kompozit filmlerin sertlik değerleri, nano-mikro mekanik (CSM Instruments, ABD) cihazı ile, oda sıcaklığında 5 mm/dk'lık yer değiştirme hızında 10 kN yük hücresi ile 1 x0,1 cm boyutlarında dairesel geometriye sahip en az 6 numune kullanılarak belirlendi.

Termal Kararlılık

Nanokompozit filmlerin termal kararlılıkları, Termogravimetrik analiz yöntemi ile azot atmosferinde 10 °C/dk artış hızında 25 °C-650 °C sıcaklık aralığında TGA cihazı (Q600, USA) kullanılarak gerçekleştirildi.

Şişme Davranışı

Biyomedikal amaçla kullanılacak malzemelerin sulu ortam ile etkileşimlerinde verdikleri cevaplar önemlidir. Bu nedenle, pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin şişme kabiliyetleri *in vitro* koşullarda belirlendi. Bu amaçla, 1cm çapında kesilmiş ve 40 °C sıcaklıkta sabit tartıma getirilmiş pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs nanokompozit film örnekleri tartıldı (W_i). Daha sonra vücut ortamını taklit eden fosfat tamponu çözeltisinde (50mM, pH 7,4 20 ml) 37 °C'de, 100 rpm karıştırma hızında inkübe edildi. Belirli zaman aralıklarında örnekler üzerindeki fazla sıvı süzgeç kâğıdı yardımıyla uzaklaştırıldıktan sonra tartıldı (W_s). Her tartım sonunda örnekler çözelti ortamına tekrar aktarıldı ve denge anına ulaşıncaya kadar analize devam edildi. Su emme kapasitesi, % şişme kabiliyeti olarak Eşitlik 2.1'de verilen formül yardımıyla hesaplandı.

$$\% \text{ Şişme} = (W_i - W_s / W_i) \times 100 \quad (2.1)$$

pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs filmlerinin şişme davranışı, Ritger ve Peppas (Peppas ve Franson; Peppas ve Moynihan 1987) tarafından tanımlanan eşitlik kullanılarak değerlendirildi.

$$M_t / M_{eq} = kt^n \quad (2.2)$$

burada n, spesifik taşıma mekanizmasını karakterize eden difüzyon üstelini gösterirken, k difüzyon sabitini ifade etmektedir. M_t ve M_{eq} , sırasıyla belirli bir

zamanda ve denge anında filmlerin absorpladığı su miktarını göstermektedir (Tenório-Neto vd., 2015; Passos vd., 2016b).

Kompozit filmlerin şişme kinetiği, ayrıca Schott (Schott, 1992) tarafından tanımlanan ikinci dereceden şişme kinetiği formülü kullanılarak değerlendirilmiştir:

$$\frac{t}{S} = A + Bt \quad (2.3)$$

burada S , herhangi bir t anındaki su absorpsiyon oranı, $B=1/S_{eq}$ ve $A=1/k_s S_{eq}^2$ 'dir. S_{eq} , ise denge anında su absorpsiyon oranıdır. t/S 'ye karşı t grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi ve y-ekseni kaymasından sırasıyla S_{eq} ve k_s değerleri hesaplandı.

Biyodegradasyon Etkinliği

Film kararlılığını *in vitro* koşullarda belirlemek için, nanokompozit filmlerin *in vitro* koşulların taklit edildiği ortamda degradasyon özelliği belirlendi. Bu amaçla, 40 °C sıcaklıkta kurutularak sabit tartıma getirilmiş pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs nanokompozit film örnekleri (1x1 cm) tartıldı ve başlangıç kütleleri kaydedildi (W_0). Sonrasında, fosfat tamponunun (50mM, pH 7,4 20 ml) bulunduğu ortama aktarıldı, 37 °C'deki çalkalamalı su banyosunda 100 cpm'de çalkalama hızında sürekli olarak karıştırılarak 30 gün boyunca inkübe edildi. Her 10. gün sonunda örnekler ortamdan alındı, tuz kalıntılarından kurtulmak için distile su ile yıkandı, 40 °C'de vakum etüvünde kurutuldu ve tartıldı (W_1). Degradasyon yüzdesi eşitlik (2.4) yardımıyla hesaplandı.

$$Degradasyon\ Yüzdesi = \frac{(W_0 - W_1)}{W_1} \times 100 \quad (2.4)$$

pHEMA/f-BNNSs Kompozit Filmlerin Biyolojik Analizleri

Biyolojik Uyumluluk Analizi

pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs nanokompozitlerinin *in vitro* koşullarda biyoyumluluğu ISO 10993-5'e göre belirlendi (ISO 10993-5 2010). İlk olarak pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs nanokompozit filmleri $\varnothing = 10$ mm çapında eşit olarak kesildi ve UV ışığı altında 1 saat sterilize edildi. Biyoyumluluk testleri için, L929 hücre hatları kullanıldı. Bu hücreler, Fetal sığır serumu (%10), penisilin /

streptomisin ve L-glutamin (%1) içeren Dulbecco'nun modifiye edilmiş Eagle's ortamında (DMEM), 24 saat boyunca 37°C'de ve %5 CO₂ bulunan atmosferde çoğaltıldı. Daha sonra hücreler, DMEM içeren ortama, 1x10⁴ hücre/ml konsantrasyonunda olacak şekilde 96 oyuklu plakalara ekildi ve 24 saat 37 °C'de inkübe edildi. pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs filmleri ile 24 saat boyunca inkübe edildikten sonra, hücrelerin mitokondriyal metabolik aktivitesi, MTT yöntemi ile spektroskopik olarak belirlendi (Tevlek vd., 2017; Erdem vd., 2021).

Hemolitik Aktivite Analizi

Üretilen filmlerin kırmızı kan hücreleri (RBC) ile etkileşimini belirlemek için hemoliz deneyleri yapıldı (Etik kurul: 2022/05-29). Bu amaçla, donörden alınan taze tam kan, asit sitrat dekstroz içeren tüpe (ACD, %10) enjekte edildi. Daha sonra bu ortamdan alınan 4 ml ACD kanı, NaCl çözeltisi ile (%0,9 g/ml, 5 ml) seyreltildi (Tevlek vd., 2017). Hemoliz testi için, nanokompozit filmler, 0,2 ml seyreltilmiş kan ve 4 ml NaCl çözeltisi içerisinde (Ø= 10 mm, kalınlık: 1 mm), 37 °C'de 60 dakika boyunca inkübe edildi (Tevlek vd., 2017). Pozitif kontrol ve negatif kontrol için sırasıyla 0,2 ml seyreltilmiş kan ve 4 ml distile su ile 0,2 ml seyreltilmiş kan ve 4 ml NaCl çözeltisi 60 dakika 37 °C'de inkübe edildi. İnkübasyondan sonra, tüm numuneler deney ortamından alındı 10 dakika 3000 rpm hızında santrifüjlendi ve 540 nm'de sıvı fazın absorbansının ölçülmesine dayanan Eşitlik (2.5) yardımıyla hesaplandı (Dey ve Ray, 2003):

$$\text{Hemoliz Yüzdesi} = (A_{\text{örnek}} - A_{(-) \text{ kontrol}}) / (A_{(+) \text{ kontrol}} - A_{(-) \text{ kontrol}}) \times 100 \quad (2.5)$$

burada A, absorbansı gösterir.

Antibakteriyel Aktivite Testi

pHEMA temelli nanokompozit filmlerin antibakteriyel özelliği, gram-pozitif ve gram-negatif bakterilerden olan *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 ve *Escherichia coli* ATCC 25922'ye karşı araştırıldı. Bu amaçla, 10 mm çapında dairesel şekiller halinde kesilen kompozit filmler alkol (%70) ortamında ve UV lambası altında sterilize edildi. Taze bakteri suşları (2,7x10⁸ hücre) kullanılarak hazırlanan sıvı bakteri kültürlerine tüm örnekler 0,02 g/ml olacak şekilde fosfat tamponunda 37 °C'de 150 rpm'de 24 saat inkübe edildi. İnkübasyondan sonra, sıvı ortamda canlı bakteri sayısı belirlenirken, örnekler glutaraldehit çözeltisi ile

bakterilerin fiksasyonu için muamele edildi, oda sıcaklığında kurutulduktan sonra SEM cihazı kullanılarak yüzeyde tutunmuş olan bakteriler görüntülendi.

2.2.2. Bor Nitrür Takviyeli Kompozit Nanoliflerin Üretimi

Tez çalışmasının ikinci bölümünde, bor nitrürün lif geometrisindeki PVA/PAA sistemine etkisi araştırıldı. Bu amaçla, bor nitrür ilk olarak sadece eksfoliye edilerek kullanıldı. İkinci aşamada, bor nitrür çeşitli kimyasal aktivasyon işlemlerine tabi tutularak yüzeylerinde farklı metal oksitler biriktirildi.

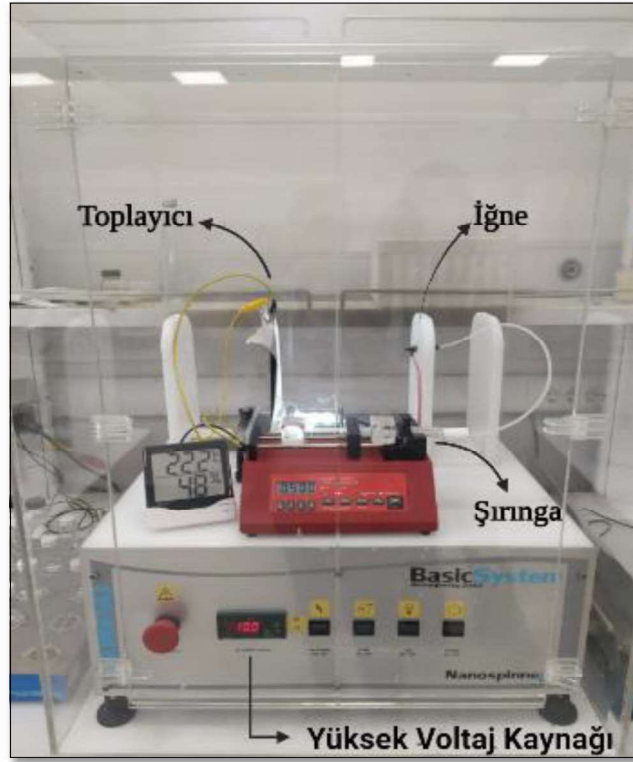
2.2.2.1. mBN-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Üretimi

Bor nitrür içeren PVA/PAA nanoliflerin üretimi için, ilk olarak hekzagonal bor nitrür (1 g, ortalama boyutta ≤ 50 nm) 40 ml etanol içerisinde ultrasonik banyoda (600W) 30 dakika boyunca muamele edildi. Daha sonra, 5 dk boyunca 5000 rpm'de santrifüjlenip üst fazı alındı. Elde edilen ürün mBN olarak kodlandı. Elektroeğirme cihazı ile (Inovenso Basic Set-up) PVA/PAA temelli nanolifler, literatürde daha önce verilen yöntem de yapılan değişiklikler ile üretildi (Arik vd., 2019). Bu amaçla, PVA çözeltisi (kütlece 13%) deiyonize su içerisinde hazırlandı. Daha sonra, PVA çözeltisi, kütlece %8'lik PAA çözeltisine eklenerek, 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve böylece 70:30 PVA/PAA oranına sahip polimer karışımı elde edildi. Bor nitrür içeren PVA/PAA kompozit karışımları, PVA/PAA çözeltisine farklı oranlarda (w/w %0,5; 1; 2; 5) mBN eklenerek ultrasonik banyoda (180 W) 15 dakika inkübe edildikten sonra 2 saat boyunca manyetik olarak karıştırılması ile elde edildi. Kompozit nanolif kodları ve mBN bileşimleri Tablo 2.2'de verildi.

Tablo 2.2. mBN içeren kompozit nanolif kompozisyonu

Polimer Kodu	mBN oranı (kütlece %)
PVA/PAA	0,0
mBN0.5-PVA/PAA	0,5
mBN1-PVA/PAA	1,0
mBN2-PVA/PAA	2,0
mBN5-PVA/PAA	5,0

PVA/PAA ve mBN takviyeli-PVA/PAA nanokompozit liflerin üretimi için, PVA/PAA ve mBN-PVA/PAA çözeltileri 10 ml'lik plastik şırınga içerisine aktarıldı. Mikroinfüzyon pompasına yatay olarak yerleştirilen şırınga içerisindeki çözeltiye 1ml/saat akış hızı, 20 kV voltaj uygulanarak (sıcaklık: 20 °C, nem: %51) 4 saat boyunca elektroğirme işlemine tabii tutuldu. İğne ile metal toplaç arasındaki mesafe 20 cm olacak şekilde ayarlandı. Alüminyum folyo üzerinde toplanan nanolifler 80 dakika boyunca 135 °C'de ısıtılma işlemine tabii tutuldu. Bu yöntem ile eşit sürelerde bor nitrür oranlarına bağlı olarak eş boyutlu nanolifler elde edilmeye çalışıldı (Şekil 2.3).



Şekil 2. 3. Elektroğirme düzeneği ve bileşenleri

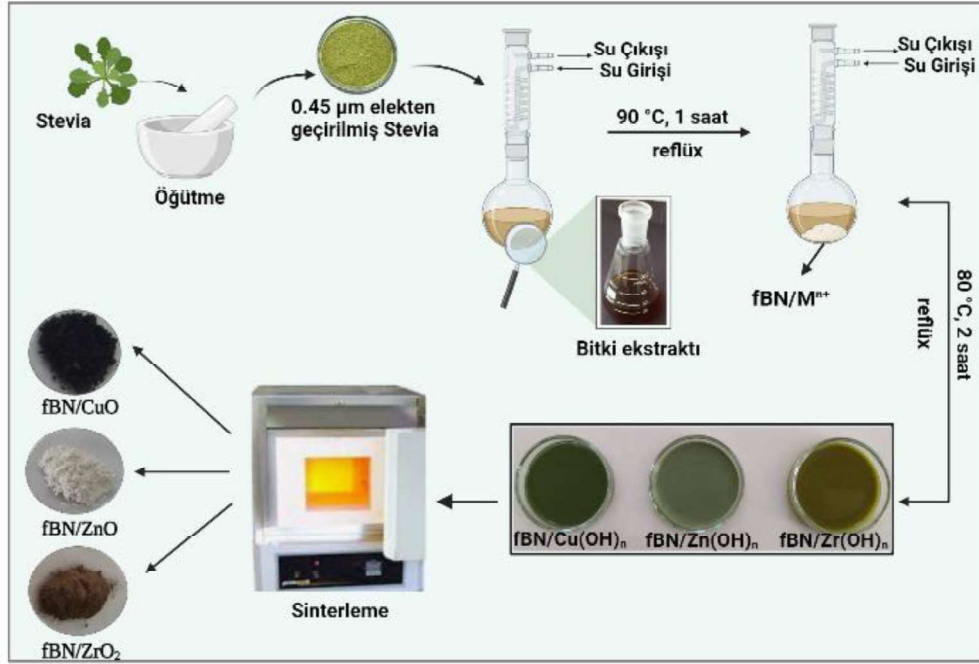
2.2.2.2. fBN/MO-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Üretimi

Bor nitrür, Bölüm 2.2.2.1'de anlatıldığı gibi ilk olarak ultrasonikasyon ile eksfoliasyona tabii tutuldu. Ardından, bor nitrür tabakalarında metal oksitlerin biriktirilmesi için, sırasıyla APTMS, glutaraldehit (GA) ve L-histidin (L-his) ile modifiye edildi. Bu amaçla, etanol (40 ml) içerisinde dağıtılan BN (1,0 g) üzerine 1 ml APTMS ilave edildi ve 16 saat boyunca 60 °C'de su banyosunda çalkalandı. Reaksiyondan sonra, APTMS ile modifiye edilmiş BN santrifüjlenerek çözeltilerden

ayrıldı ve üç kez deiyonize su ile yıkandı. Daha sonra modifiye edilmiş bor nitrür önce 40 ml fosfat tamponu (PBS, pH 7,4) içinde 6 saat boyunca dengeye getirildi. Ardından, GA çözeltisi (40 ml, %0,5) içerisinde 12 saat inkübe edildi. Reaksiyon sonunda, partiküller sırasıyla, deiyonize su, asetik asit çözeltisi (0,1M, 100 ml) ve PBS (100 mM, pH 7,0) ile yıkanarak glutaraldehitin fazlası uzaklaştırıldı. GA ile aktive edilen nanopartiküller, L-*his* çözeltisi (2 mg/ml, 25 ml) ile 24 saat boyunca inkübe edildi. Süre sonunda elde edilen, fonksiyonel bor nitrür nanopartikülleri, deiyonize su ve PBS ile yıkandı. Modifikasyon basamaklarının sonunda elde edilen ürün fBN-L-*his* olarak kısaltıldı.

fBN-L-*his* partikülleri yüzeyine metal oksitlerin biriktirebilmesi için, ilk olarak seçilen metal iyonlarını (Cu(II), Zn (II) ve Zr(IV)) içeren tuzlardan 10-200 mM derişim aralığında çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan metal tuzu çözeltisi (40 ml) içerisinde fBN-L-*his* partikülleri (1,0 g) oda sıcaklığında 6 saat boyunca karıştırıldı. fBN-L-*his* partikülleri ile reaksiyona girmemiş metal tuzlarını ayırmak için 5 dk boyunca 5000 rpm'de santrifüjlendi. Metal iyonu immobilize edilmiş fBN-L-*his* partikülleri 3 kez deiyonize su ile yıkadı. Literatürde yeşil sentez (fitosentez) olarak tanımlanan yöntemle fonksiyonel bor nitrür tabakalarının üzerinde immobilize edilmiş metal iyonları, metal hidroksillerine dönüştürüldü (Khatami vd., 2018). Bu amaçla, Asteracea familyasının *Stevia* cinsine ait bir bitki türü olan *S. rebaudiana* bitkisinden elde edilen ekstrakt kullanıldı (Hissay Bhutia ve Baran Sharangi, 2016). Ekstrakt ise kısaca şu şekilde elde edildi (Şekil 2.4): *S. rebaudiana* yaprakları bitki öğütücüde öğütölüp, 45 mikrometre elek altında olanlar kullanıldı. 45 mikrometreden küçük öğütölmüş *S. rebaudiana* bitkisi (2,0 g), 40 ml deiyonize suda 90 °C'de 1 saat boyunca geri soğutucu altında muamele edildi. Oda sıcaklığına kadar soğutulan bitki santrifüjlenerek süzöntüsü ayrıldı. Fitosentez ile immobilize metal iyonlarının hidroksillerine dönüştürülmesi işleminde, bitki ekstraktı (40 ml) içerisine metal iyonları immobilize edilmiş bor nitrür nanopartikülleri ilave edildi ve 80 °C'de 2 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda, 5000 rpm'de santrifüjlenip ayrılan partiküller 3 kez deiyonize su ile yıkadı. Elde edilen ürünler 100 °C'de 1 saat etüvde kurutuldu ve fBN/Cu(OH)_n, fBN/Zr(OH)_n ve fBN/Zn(OH)_n olarak simgelendi. Metal hidroksit içeren bor nitrür partikülleri (fBN/(MO)_n), literatürde verilen koşullarda yapılan ısı işlem uygulanarak metal oksitlerine dönüştürüldü. fBN/Cu(OH)_n için 400 °C'de 4 saat (Wang vd., 2017a; Cao vd., 2021), fBN/Zr(OH)_n için 500 °C'de 3 saat (Ahmed vd., 2021), ve

fBN/Zn(OH)_n için 600 °C’de 2 saat (Khatami vd., 2018) ısıtım işlemi uygulandı. Elde edilen ürünler, fBN/CuO fBN/ZrO₂ ve fBN/ZnO olarak simgelandi (Şekil 2.4).



Şekil 2. 4. fBN/MO nanopartiküllerin sentezinin şematik gösterimi

fBN/MO içeren PVA/PAA kompozit nanoliflerin üretimi için, mBN-PVA/PAA kompozisyonu için kullanılan PVA/PAA oranında değişiklik yapıldı. Bu amaçla, PVA çözeltisi (kütlece %20) ile PAA çözeltisi (kütlece %1), 3 saat boyunca manyetik olarak karıştırıldı kompozit nanoliflerin üretimi için, fBN/CuO, fBN/ZrO₂ ve fBN/ZnO partikülleri kütlece %1 olacak şekilde eklendi ve ultrasonik banyoda (180 W) 15 dakika inkübe edildikten sonra 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Elektroegirme ile fBN/MO içeren PVA/PAA kompozit nanoliflerin üretimi için, hazırlanan fBN/MO-PVA/PAA, çözeltileri 10 ml’lik plastik şırınga içerisine aktarıldı. 1ml/saat akış hızı, 14 kV voltaj ve iğne ile metal toplaç arasındaki mesafe 17 cm olarak ayarlanıp 4 saat boyunca elektroegirme işlemi yapıldı. Daha sonra elde edilen nanolifler 80 dakika 135 °C’de ısıtım işlemine tabi tutuldu. Bu yöntem ile eşit sürelerde eş kalınlıkta nanolifler elde edilmeye çalışıldı.

2.2.2.3. Bor Nitür takviyeli PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Fizikokimyasal Karakterizasyonu

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Ultrasonik eksfoliasyon ve aktivasyon işlemlerinin ardından elde edilen bor nitür partiküllerinin morfolojik özellikleri TEM (JEM 2100F HRTEM Tokyo, Japonya) ve GAIA3 Taramalı Elektron Mikroskobu (TESCAN, Almanya) ile elde edildi. fBN/MO nanopartikülleri ile, PVA/PAA, mBN-PVA/PAA ve fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanolif örneklerinin yüzey özellikleri ve elementlerin varlığı X-ışını (EDXS) dedektörü ile entegre taramalı elektron mikroskobu (Carl Zeiss (300VP) kullanılarak belirlendi. Elektroğirme ile üretilen kompozit nanoliflerin ortalama lif çapları, SEM görüntüleri üzerinden, Fiji programı ile rastgele seçilen 100 lif kullanılarak hesaplandı (Akbari vd., 2012; Horzum vd., 2015).

Temas Açılı Ölçer

PVA/PAA, mBN-PVA/PAA ile fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin su ile temas açıları, Temas Açısı Ölçer cihazı (KSV Attension Theta Lite Optical Tensiometer) kullanılarak belirlendi (Lee vd., 2018). Bunun için, 2,0 cm x 2,0 cm boyutunda hazırlanan malzemelerin yüzeyine damlatılan suyun örnek ile faz sınırında oluşturduğu açı ölçüldü.

Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

Metal oksit taşıyan bor nitürü, fBN/MO, nanopartiküllerin sentezinde, metal iyon derişiminin etkisi, reaksiyon sonunda çözeltilerden Bakır (Cu), Çinko (Zn) ve Zirkonyum (Zr) iyonlarının derişimi ICP-OES (Spectroblue/FMS36, Almanya) cihazı ile analizi sonucunda belirlendi. Bununla birlikte, son ürünlerdeki bor nitür tabakaları tarafından taşınan metal iyonu miktarı, fBN/MO partiküllerinin mikrodalga etkisi altında asit hidrolizinin ardından ICP-OES (Perkin Elmer Optima 4300DV) cihazı ile belirlenerek kontrol edildi. Bu amaçla, 0,03g tartılan numune ve kör çözelti kaplarına, 4 ml HNO₃, 2 ml HCl ve 3 ml HF eklendi. Yaklaşık 20 dakika sonra numune ve kör çözelti kaplarına 18 ml %5 H₃BO₃ çözeltisi eklenerek söndürme işlemi uygulandı ve deiyonize su kullanılarak çözelti hacmi 50 ml'ye tamamlandı. Daha sonra ICP-OES ile metallerin maksimum absorbands gösterdikleri dalga boyunda (Cu için 327,393 nm; Zn 206,200 nm ve Zr 343,823 nm)

absorbansları belirledi. Metallerin farklı derişimlerde gösterdikleri absorbans değerlerine karşı çizilen kalibrasyon grafiğı yardımıyla her bir metalin derişimi belirlendi.

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

fBN/MO nanopartikülleri ile, PVA/PAA ve mBN-PVA/PAA fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin fonksiyonel grup analizleri, FTIR spektrometresi kullanılarak elde edildi.

Termogravimetrik Analiz (TGA)

PVA/PAA ve mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin termal kararlılıkları, azot atmosferinde 5 °C/dk artış hızında 30 °C-600 °C sıcaklık aralığında TGA/DTA (TGA, Q500, TA Instruments, USA) cihazı, fBN/MO-PVA/PAA nanokompozit liflerin termal özellikleri ise azot atmosferinde 5 °C/dk artış hızında 25 °C-650 °C sıcaklık aralığında TGA/DSC (TA/SDT650) cihazı kullanılarak belirlendi. Elde edilen kütle kaybı verileri yardımıyla, Eşitlik 2.6'da verilen Coast-Redfern denklemi kullanılarak termal bozunmaya ait termodinamik fonksiyonlar hesaplandı (Al-Shemy vd., 2022).

$$\log \left[\log \frac{\log W_s/(W_s-W)}{T^2} \right] = \log \left[\frac{AR}{\theta Ea} \left(1 - \frac{2RT}{Ea} \right) \right] - \frac{Ea}{2,303RT} \quad (2.6)$$

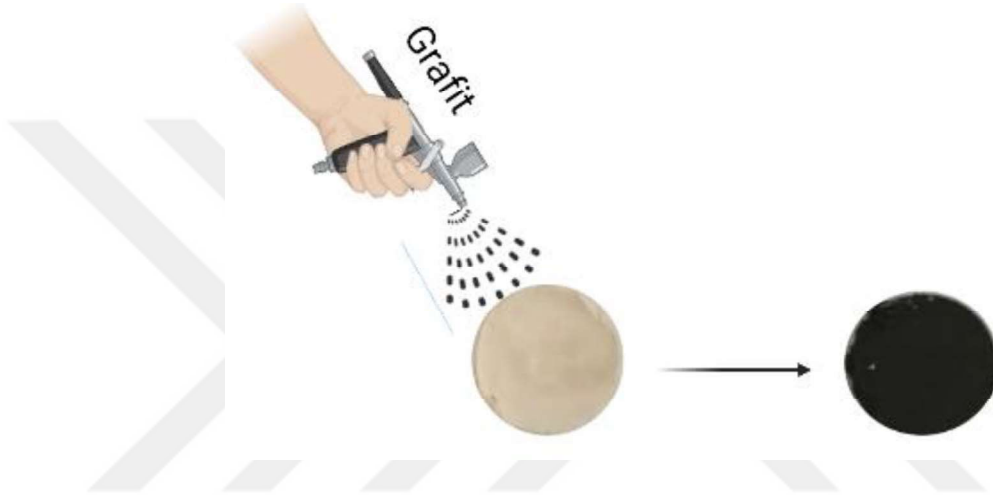
Burada, W ve Ws sırasıyla örneğin anlık ve son kütlesidir (mg). T (Kelvin) sıcaklığı, R gaz sabitini (J/molK) ve θ ısıtma hızını (K/dk) göstermektedir. $\log \left[\log \frac{\log W_s/(W_s-W)}{T^2} \right] - 1/T$ grafiğinden elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi (Ea, J/mol) belirlendi. y-eksenini kesim noktasından ise, $1 - (2RT/Ea) \approx 1$ olarak kabul edildiğinde, Arrhenius faktörü (A, min⁻¹) belirlendi (Al-shammy). Entalpi (ΔH), Entropi (ΔS) ve Serbest Enerji (ΔG) değişimleri, sırasıyla Eşitlik (2.7)'de verilen formüller yardımıyla hesaplandı.

$$\Delta H = Ea - RT; \quad \Delta S = 2,303R \left(\frac{AH}{K_b T} \right); \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.7)$$

Burada; H Planck sabiti ve K_b ise Boltzman sabitini göstermektedir.

Termal İletkenlik (TC)

PVA/PAA, mBN-PVA/PAA, fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin termal iletkenlikleri lazer flaş ısı iletkenlik analiz cihazı (Linseis LFA 1000) ile belirlendi. Bu ölçüm için kompozit nanolifler 10kN basınç altında pelet (10 mm x 0,2 mm) haline getirildi. Analiz öncesinde, ışık saçılmasını önlemek için örnek yüzeyleri grafitle kaplandı (Şekil 2.5).



Şekil 2. 5. Isıl yayılım katsayısı analizi için örnek hazırlama işleminin gösterimi

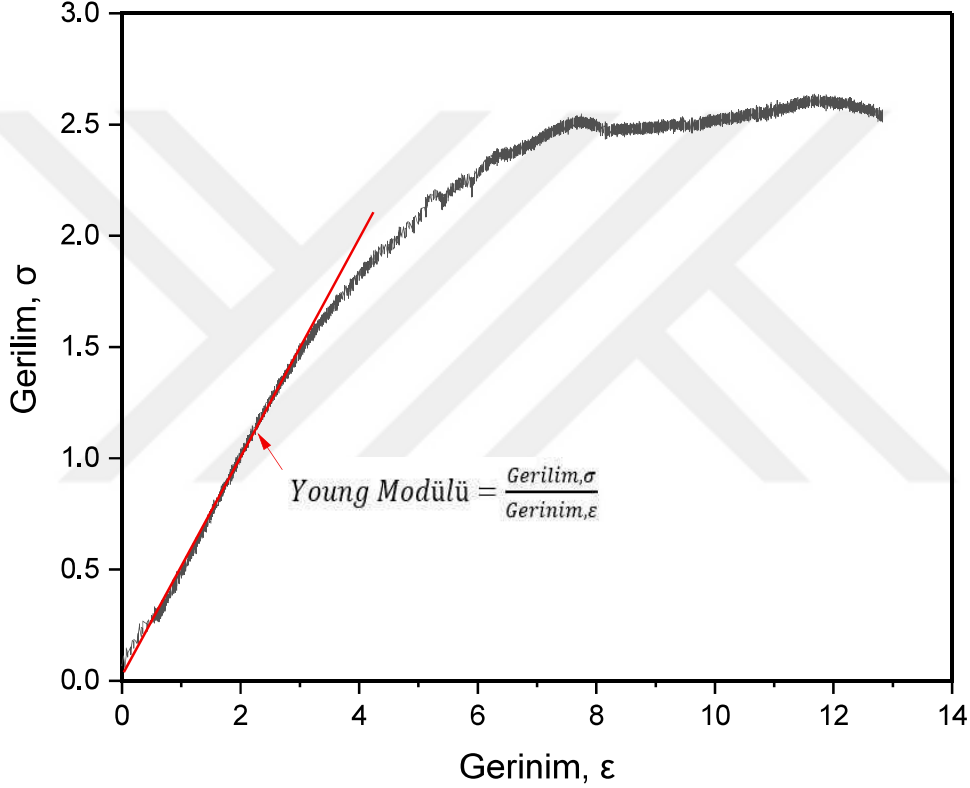
Lazer flaş ısı iletkenlik analizi ile, ısı yayılım katsayısı değerini belirlemek için numunenin alt tarafına aynalar yardımıyla lazer ışını çarptırılır. Numunenin üst yüzeyinden yansıyan ışının enerjisi ise dedektör yardımıyla ölçülür (Zhou vd., 2015). PVA/PAA temelli kompozit nanoliflerin ısı yayılım katsayısı değerinin belirlenmesi için her bir örnekten on kez ölçüm alındı. Deneylerden elde edilen ısı yayılım katsayısı değerinden Eşitlik (2.8) kullanılarak termal iletkenlik hesaplandı (Kim vd., 2018a).

$$\lambda = \alpha \times \rho \times c \quad (2.8)$$

Burada; λ (W/mK), termal iletkenliği; α (cm²/s), ısı yayılım katsayısını ifade ederken, ρ (g/cm³) ve c (J/g°C) sırasıyla numunenin yoğunluğunu ve ısı kapasitesini ifade etmektedir. Kompozit nanoliflerin ısı kapasitesi belirlemek için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC; HITACHI DSC 7020), yoğunlukları ise piknometre kullanılarak ile belirlendi (Kim vd., 2018a).

Mekanik Test

PVA/PAA ve mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin, çekme mukavemeti oda sıcaklığında 10 kN yükünde ve 3mm/dk çekme hızında Universal Test Cihazı (Instron) ile belirlendi. Çekme deneyi için eş boyutlarda (20 mm x 5 mm) hazırlanan örnekler kullanıldı. Örneklerin çekme mukavemeti verilerinden, gerilim-%gerinim grafiği ile belirlendi (Şekil 2.6).



Şekil 2. 6. Gerilme-Gerinim grafiği örneği

Gerilme-Gerinim doğrusunun (Şekil 2.6) eğiminden, Eşitlik (2.9)'da verilen formül yardımıyla Young modülü (Elastik Modül) hesaplandı (Alsayed, 2021).

$$\text{Young Modülü} = \frac{\text{Gerilim}, \sigma}{\text{Gerinim}, \epsilon} \quad (2.9)$$

Şişme Davranışı ve Degradasyonu

PVA/PAA, mBN-PVA/PAA, fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin şişme kabiliyetleri *in vitro* koşullarda belirlendi. Bu amaçla, kurutularak sabit tartıma getirilmiş kompozit nanolif örneklerinin kuru kütleleri kaydedildi (W_i). Daha sonra

fosfat tamponunda (50mM, pH 7,4 20 ml) 37 °C’de, 100 rpm karıştırma hızında denge anına ulaşıncaya kadar inkübe edildi. Belirli zaman aralıklarında örnekler, üzerindeki fazla sıvı süzgeç kâğıdı yardımıyla uzaklaştırıldıktan sonra tartıldı (Ws). Su absorpsiyon kapasitesi Eşitlik 2.1’e göre hesaplandı.

PVA/PAA, mBN-PVA/PAA, fBN/MO-PVA/PAA kompozit liflerin sulu ortamda yapısal kararlılığını belirlemek için *in vitro* koşullarda hidrolitik degradasyon deneyleri yapıldı (Díez-Pascual ve Díez-Vicente, 2016). Bu amaçla, eş boyutlarda (1x1 cm) hazırlanan kompozit nanoliflerin başlangıç kütleleri belirlendi (W₀). Fosfat tamponu ortamında (50mM, pH 7,4 20 ml) 37 °C’de çalkalamalı su banyosunda 100 cpm de 3 gün boyunca inkübe edildi. Her 24 saatte bir örnekler ortamdan uzaklaştırıldı, yüzeyinde kalabilecek tuz kalıntılarından kurtulmak için distile su ile yıkandı ve 40 °C’de kurutularak tartıldı (W₁). Sonuçlar Eşitlik (2.4)’e göre hesaplandı.

2.2.2.4. Bor Nitrür Takviyeli PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Biyolojik Karakterizasyonu

Biyouyumluluk Testleri

PVA/PAA, mBN-PVA/PAA fBN/MO-PVA/PAA, kompozit nanoliflerin *in vitro* koşullarda biyouyumluluğu ISO 10993-5’e göre belirlendi (ISO 10993-5, 2010). İlk olarak eşit miktarda tartılan lifler (10 mg) UV ışığı altında 1 saat sterilize edildi. Biyouyumluluk testleri için, L929 hücre hatları kullanıldı. Hücrelerin büyümesi, çoğaltılması ve örnekler ile etkileştirme işlemleri kompozit filmlerin biyouyumluluk çalışmasında anlatıldığı şekilde uygulandı.

Hemolitik Aktivite Testi

PVA/PAA, mBN-PVA/PAA, fBN/MO-PVA/PAA, RBC ile etkileşimi kompozit filmlerin hemolitik aktivitesine benzer şekilde belirledi. Bu doğrultuda, test ortamındaki derişimi 60-240 µg/ml olacak şekilde kompozit nanolif eklendi.

Antibakteriyel Aktivite Analizi

PVA/PAA, mBN-PVA/PAA, fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin antibakteriyel etkinliği, *S. aureus* ATCC 25923 ve *E. coli* ATCC 25922 bakteri suşları kullanılarak belirlendi. Analizde, *E. coli* ve *S. aureus* suşlarının taze

kültüründen Tryptic Soy Broth besiyerine ekim yapıldı. Bir gece boyunca 37 °C’de bekletilen bakteri suşlarında, 10⁸ canlı bakteri elde edildi. Sıvı bakteri kültürü ortamına (10⁸ canlı hücre), tüm örnekler (0,02 g/ml) eklendi ve 37 °C’de 150 rpm’de 24 saat boyunca inkübe edildi. İnkübasyon sonunda, kompozit malzemeler ile temas eden sıvı ortam Plate Count Agar bulunan petrilere ekildi ve 37 °C de 1 gece inkübasyona bırakıldı. fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin antibakteriyel özelliği *S. aureus* ve *E. coli*’nin yanı sıra, hastane mikrobiyotası olarak da bilinen patojenik *Acinetobacter baumannii* (Lowe vd., 2015) ve *Streptococcus mutans* (Zhang vd., 2022) bakterilerine karşı da araştırıldı. Analiz yukarıda bahsedilen işlem basamakları uygulanarak, yaşayan mikroorganizma sayısının 10⁸ olduğu sıvı hücre kültürü ortamı kullanılarak yapıldı.

Kompozit Nanoliflerin Antioksidan Aktivite Testi

PVA/PAA, mBN-PVA/PAA, fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin antioksidan aktivitesi 2,2-azobis (3-etilbenziltiyoazolin-p-sülfonik asit (ABTS) kullanılarak belirlendi (Serpen vd., 2008; Çelik vd., 2010). Bu yöntemle göre, (sulu ortamda hazırlanan ABTS, (7mM, 3ml) çözeltisine, potasyum persülfat (K₂S₂O₈, 2,45 mM) ilave edildi ve 2 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında karanlıkta 12-16 saat bekletildi. Daha sonra 748 nm’de absorpsiyon 0,700 absorpsiyon olacak şekilde etanol ile seyreltilti. ABTS^{•+} radikali içeren bu çözeltiye, eşit kütlelerde (10 mg) kompozit nanolif eklendi ve 6. dakikada sıvı fazın 748 nm’de absorpsiyonları ölçüldü. Kompozit nanoliflerin antioksidan aktivitesi ve askorbik asit eşdeğer aktivitesi (AEAC) aşağıdaki Eşitlik 2.10 ve Eşitlik 2.11 yardımıyla göre hesaplandı (Çelik vd., 2010).

$$\text{Radikal Süpürme Etkinliği (\%)} = \frac{A_{\text{ABTS}} - A_{\text{Örnek}}}{A_{\text{ABTS}}} \times 100 \quad (2.10)$$

$$\text{AEAC} = \frac{\epsilon_{\text{Antioksidan}}}{\epsilon_{\text{Askorbik asit}}} \quad (2.11)$$

Burada, ϵ derişime karşı % radikal sönmleme kapasitesi grafiğinin eğiminden belirlenen molar absorpsiyon katsayısının ifade eder.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu tez çalışması iki ana bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde, farklı takviyelerde (0-2,0 mg/ml) fonksiyonel bor nitrür nano tabakaları (f-BNNSs) içeren 2-hidroksietil metakrilat UV-fotopolimerizasyon yöntemiyle polimerleştirilerek, kompozit filmler (pHEMA/f-BNNSs) üretildi. İkinci bölümünün ilk basamağında ise, elektroegirme tekniği ile üretilmiş nanolif yapısındaki PVA/PAA hibrit polimer sistemine, farklı takviye oranlarında (Kütlece %0,5-5,0) modifiye bor nitrür nano tabakaları, son basamağında ise metal oksit (CuO, ZnO ve ZrO₂) taşıyan bor nitrür nano tabakaları takviye edilmiş PVA/PAA kompozit nanoliflerin özellikleri araştırıldı.

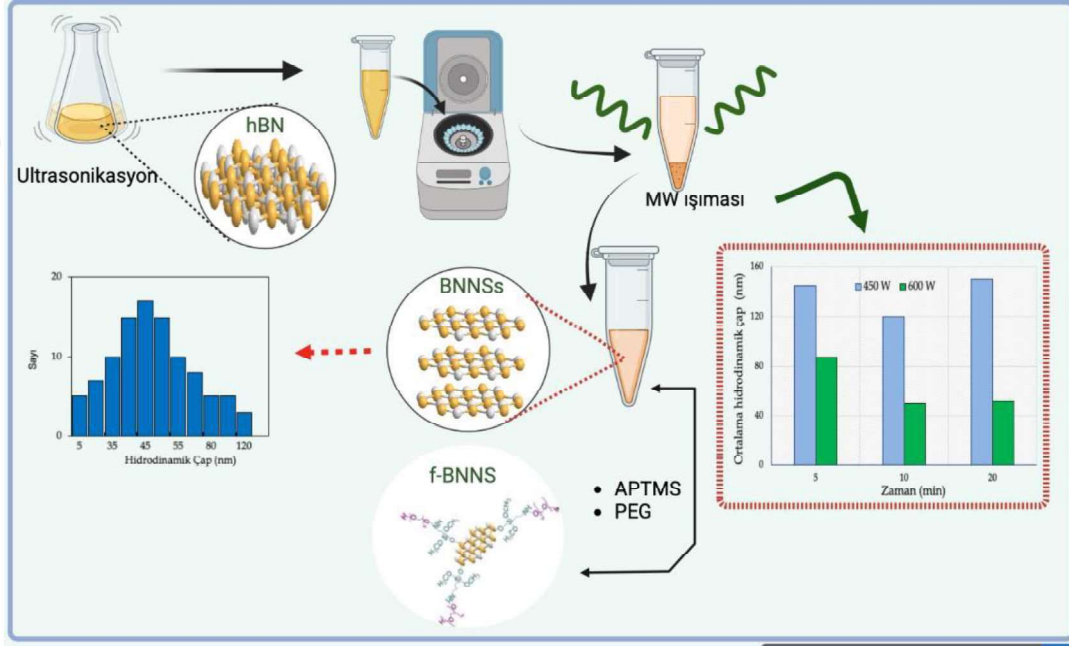
Metal oksit taşıyan bor nitrür nano tabakaları, metal iyonlarının nano tabakalar üzerinde tutunmaya afinitesini arttıran modifikasyon işlemlerinin ardından immobilize edildi ve *S. rebaudiana* ile fitosentez yöntemiyle metal hidroksilleri haline getirildi. Daha sonra, uygun sıcaklık ve sürelerde uygulanan ısıtma işlemi ile metal oksitleri halinde elde edildi. Elektroegirme tekniği kullanılarak, farklı oranlarda mBN, fBN/CuO, fBN/ZnO ve fBN/ZrO₂ takviyeli PVA/PAA kompozit nanolifler elde edildi. Tez kapsamında hazırlanan biyomalzemelerin fiziko-kimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri bu bölümde ayrıntılı olarak incelendi.

3.1.BNNSs ve f-BNNSs Karakterizasyonu

Hekzagonal bor nitrür (hBN) parçacıkları yaklaşık olarak 1 µm boyut dağılımına sahiptir. BNNSs, hBN'den farklı güç (450 W ve 600 W) ve sürelerde (5, 10 ve 20 dakika) uygulanan mikrodalga eksfoliasyon ile elde edildi.

Şekil 3.1, tez kapsamında uygulanan mikrodalga ısıtma destekli eksfoliasyon işlem basamaklarının şematik diyagramını ve mikrodalga güç ve süresinin eksfoliasyon verimliliğini göstermektedir. Her işlem basamağından sonra, partiküller su ortamında dağıtılarak zeta-sizer ile boyut dağılımı belirlendi. Mikrodalga ile uygulanan güç, 450 W iken 5, 10 ve 20 dakika boyunca eksfoliasyon işlemi yapıldığında, bor nitrür nanotabakalarının ortalama boyut dağılımı 120 nm ile 150 nm aralığında değiştiği belirlendi. Bununla birlikte, 600 W gücünde 10 dakika mikrodalga ışımasına maruz kalan bor nitrür nanotabakalarının hidrodinamik çapı ise 5 ile 120 nm aralığında değiştiği ve sürenin daha fazla arttırılması ile de değişmediği belirlendi (Şekil 3.1). Mikrodalga ısıtması (MW) ile BNNSs

eksfoliasyon sırasında, uygulanan yüksek güç ile birlikte oluşan hızlı ısı artışının BNNSs tabakalarını hareketlendirerek birbirinden ayrılmasına sebep olduğu ve bu sırada hidroksil iyonlarının BNNSs tabakalarına tutunduğu öngörülmektedir (Liu vd, 2020b). Ayrıca, mikrodalga ısıma işleminden önce, ultrasonikasyon işleminin uygulanması, tabakaların enerjisini artırmak suretiyle hBN'nin ekfoliasyonunu desteklediği rapor edilmiştir (Fu vd., 2016).



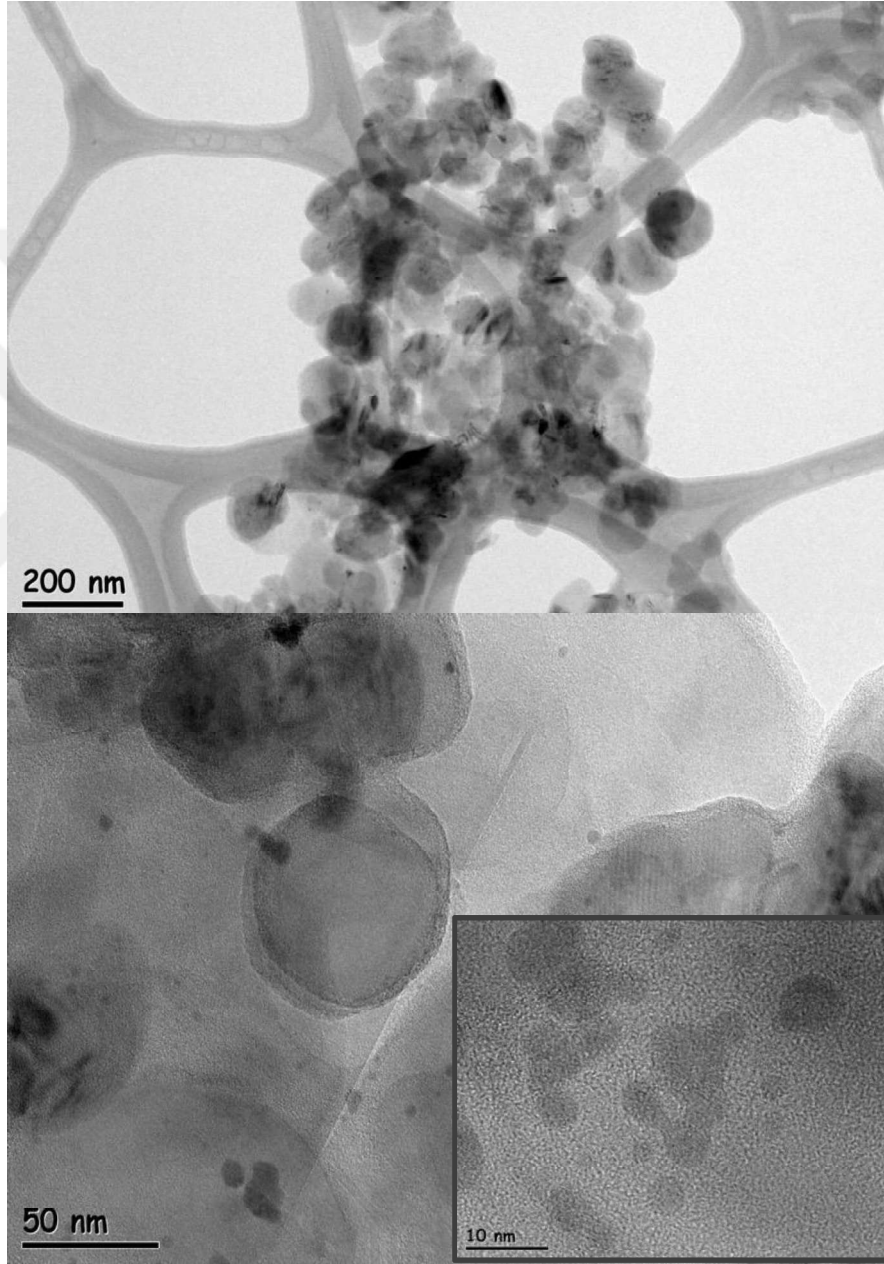
Şekil 3. 1. hBN partiküllerinin ekfoliasyon işleminin şematik gösterimi

Şekil 3.1'de gösterilen, sonuçlara göre 600W güç değerinde mikrodalga ışıma maruz bırakıldığında elde edilen ekfoliye BNNSs, bundan sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere ileri karakterizasyon yöntemleri ile yapısal ve morfolojik olarak aydınlatıldı.

Literatürde de bor nitrür ekfoliasyon için mikrodalga ısıma ile birlikte çok sayıda teknik kullanılmıştır. Örneğin, Ma ve ark. 0,1-0,5 μm aralığında boyut dağılımına sahip hekzagonal bor nitrürü 600 W'da 20 dakika boyunca mikrodalga ışımasına maruz bırakıldığını ve daha sonra sıvı azot ile muamele edildiğinde, bor nitrür nanotabakalarının partikül boyutunun 3,2 ve 3,7 nm arasında değiştiğini bildirmiştir (Ma vd., 2020).

Şekil 3.2.'de gösterilen BNNSs'nin TEM fotoğrafından genellikle küresel geometriye sahip olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, mikrograflarda gözlenen koyu ve parlak fazlar, ekfoliasyon işlemi ile tam olarak eşit tabakalara ayrılamayan

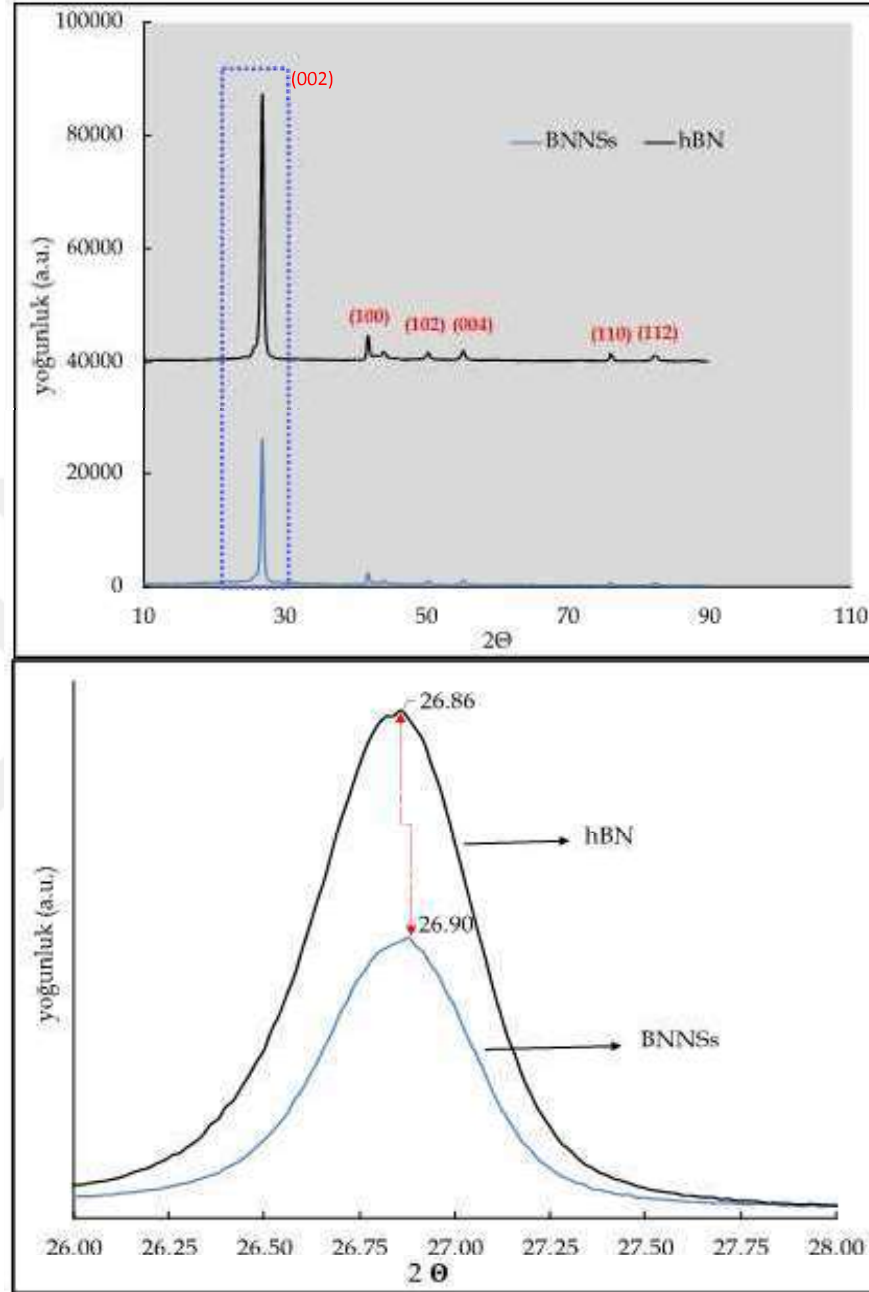
hBN'nin yoğun katmanlarından kaynaklanmaktadır. Daha yüksek büyütmede alınan TEM görüntüsü ise, bor nitrür nanotabakalarının genel olarak pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunu (Wang vd., 2017b) ve yüzeyini kaplayan amorf bir tabaka olmadığını göstermektedir (Fan vd., 2016).



Şekil 3. 2. Bor nitrür nanotabakalarının TEM görüntüleri

Şekil 3.3, hBN ve BNNSs'nin X-ışını kırınım desenini göstermektedir. Hekzagonal bor nitrür, sırasıyla (002), (100), (102), (004), (110) ve (110) düzlemlerine karşılık

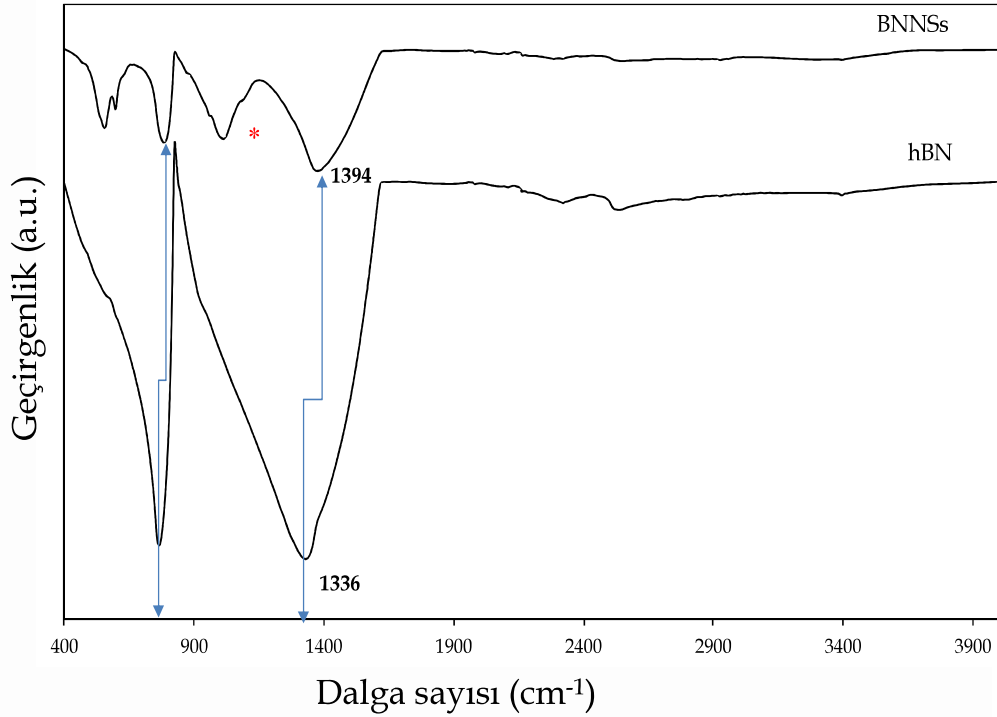
gelen, $26,8^\circ$, $41,8^\circ$, $51,1^\circ$, $55,5^\circ$, $76,6^\circ$ ve $83,0^\circ$ de karakteristik piklere sahiptir (Ma vd., 2020). BNNSs'nın X-ışını kırınım deseni hBN'e benzer olarak altı karakteristik pike sahip olmakla birlikte, özellikle $26,8^\circ$ - $26,9^\circ$ (002) ve $41,4^\circ$ - $41,8^\circ$ (100) düzlemlerine karşılık gelen ana karakteristik piklerin yoğunluğu önemli ölçüde azalmıştır. hBN (002) /BNNSs (002) yoğunluk oranı 3,5 olarak hesaplanmış ve eksfoliasyon işleminin kristalinite değerini ve daha küçük kristal boyutuna neden olduğunu göstermektedir (Ma vd., 2020; Hafeez vd., 2020). hBN ile karşılaştırıldığında BNNSs'nın kırınım deseninde gözlenen bu dikkate değer zayıflama, mikrodalga etkisinden kaynaklanan ara katman yapısındaki değişiklik nedeniyle c-yönünde zayıf istiflemeyi göstermektedir (Fan vd., 2016; Ma vd., 2020).



Şekil 3. 3. hBN ve BNNSs'in X-ışını kırınım deseni

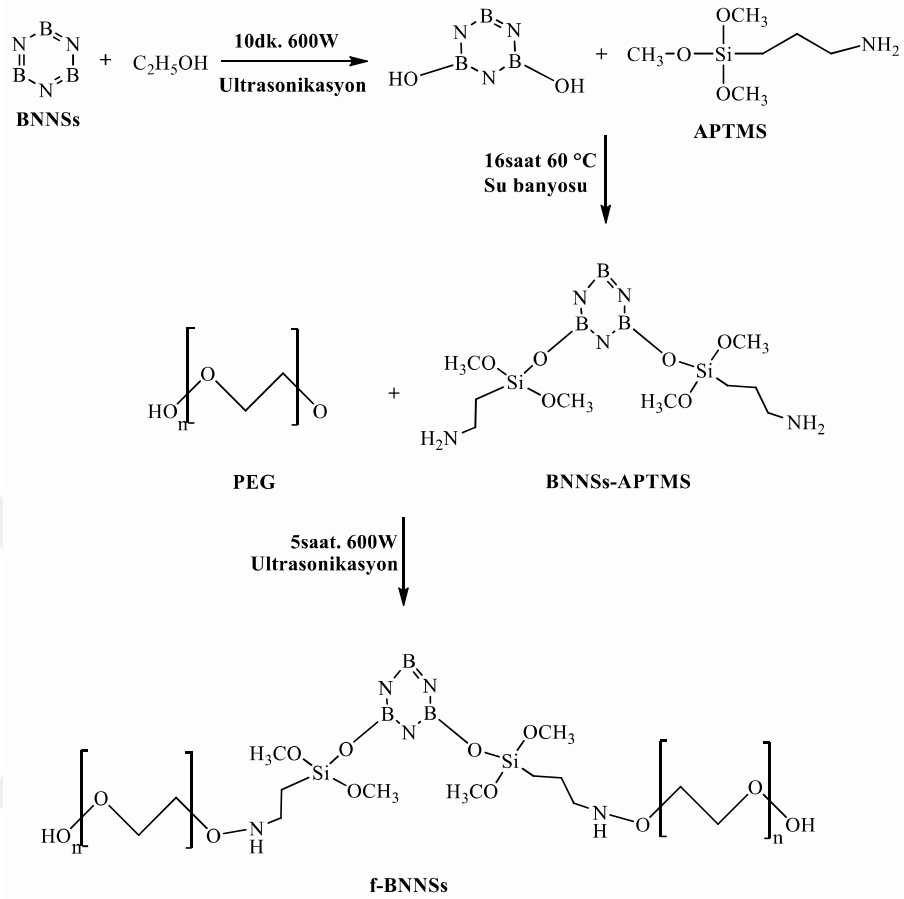
Şekil 3.4'te verilen hBN ve BNNSs'nin FTIR spektrumuna bakıldığında, sırasıyla yaklaşık 1340 cm^{-1} 'de düzlem içi B-N ve B-N-B gerilme titreşimlerine ve $\sim 820\text{-}769\text{ cm}^{-1}$ 'de düzlem dışı eğilme titreşimlerine karşılık gelen iki karakteristik pik görülmektedir (Shapoval vd., 1990; Konyashin vd., 1997; Ye vd., 2019; Xie vd., 2020; Sun ve Bi, 2021). hBN ile karşılaştırıldığında, ana piklerin yoğunluğundaki azalma, eksfoliasyon işleminden sonra BNNSs'ların kalınlığındaki azalmaya atfedilebilir (Sun ve Bi, 2021). Eksfoliasyon sonrası $\sim 1002\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen

gerilme titreşimi, eksfoliyasyon işlemi ile ortamdaki kısmi hidrojen artışına bağlı olarak sp^3 -hibrit bor nitrür (kübik bor nitrür)’e ait olduğunu düşündürmektedir (Shapoval vd., 1990). Eksfoliyasyondan sonra, B-N gerilme titreşimi ve B-N-B düzlem dışı eğilme titreşimleri 1336 cm^{-1} ’de 58 birim ve 819 cm^{-1} ’de 23 birim maviye kayma adı verilen sağa doğru bir kayma oldu, gözlenen bu değişim, XRD sonuçlarıyla uyumlu olarak eksfoliyasyon işleminden sonra ortamda bulunan hBN’e atfedilebilir (Zhang vd., 2017).



Şekil 3. 4. hBN ve BNNSs’e ait FTIR spektrumları

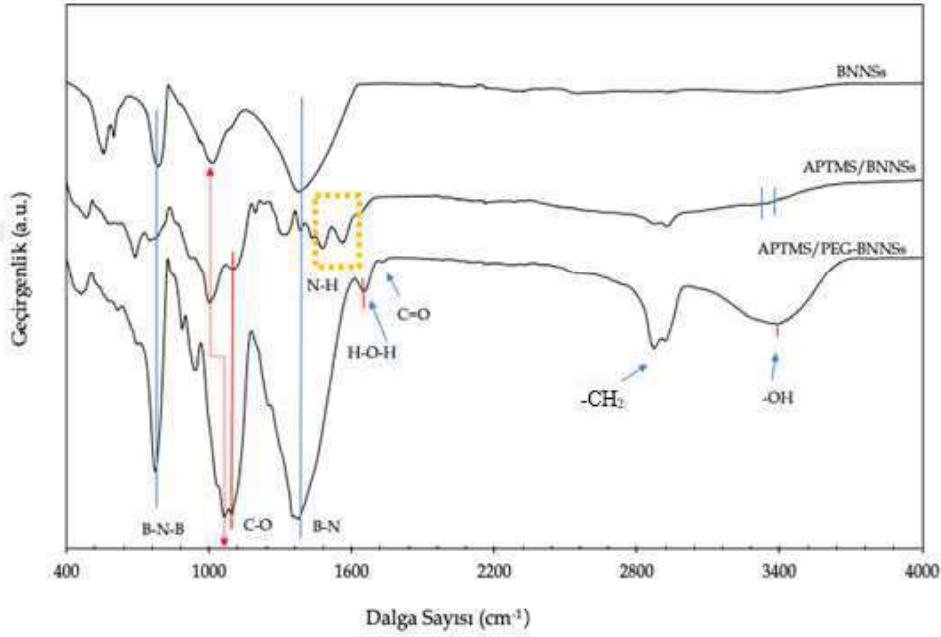
Hidrofobik yapıya sahip olan bor nitrür, sulu ortamda dağılmaya karşı direnç oluşturmakta ve özellikle sulu çevreye sahip biyolojik sistemlerde ya da biyomalzemeler ile birlikte kullanılmasını sınırlandırmaktadır. Bu dezavantajının giderilmesi için bor nitrürün, hidrofilik polimer ile kaplanması ya da modifikasyonu ile karboksil, hidroksil ve amino grupları taşıyan silan bileşiklerinin kovalent bağlanmasının kullanılabileceği rapor edilmiştir (Chen vd., 2009; Lin vd., 2010; Ejaz vd., 2014; Nagarajan vd., 2017; Smith vd., 2019; Niskanen vd., 2020). Bu amaçla, bu çalışmada, BNNSs amino grubu içeren bir silan molekülü olan APTMS ve daha sonra biyouyumlu bir polimer olan PEG kullanılarak modifiye edildi (Şekil 3.1 ve Şekil 3.5).



Şekil 3. 5. f-BNNSs sentez mekanizması (Liu vd, 2020b)

BNNSs'na uygulanan kimyasal modifikasyon işlemlerinin başarısı ve BNNSs'ında oluşturduğu değişiklikler, her bir işlem basamağında FTIR spektrumları elde edilerek değerlendirildi (Şekil 3.6). APTMS ve PEG ile reaksiyonun ardından, $\sim 1002\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen ve sp^3 -hibritlenmiş bor nitrüre ait olduğu düşünülen pikte sağa kayma (mavi kayma) olduğu gözlemlendi (Shapoval vd., 1990). Öte yandan, modifikasyon işleminden sonra, 1100 cm^{-1} ve $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen ve sırasıyla C-O gerilme ve N-H eğilme titreşimlerine karşılık gelen yeni bantlar ortaya çıktı (Chen vd., 2009; Massoumi vd., 2015). Ayrıca, $\sim 2937\text{ cm}^{-1}$ ve 2918 cm^{-1} 'de gözlenen tepe noktaları silan ve PEG moleküllerinden kaynaklanan $-CH_2$ nin simetrik ve asimetrik titreşimini göstermektedir (Liu vd., 2020b). $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen band, H-O-H'a ait bükülme titreşimini ifade eder (Seki vd., 2020). Son olarak, PEG modifikasyonundan sonra şiddeti 3435 cm^{-1} 'de geniş bant artan $-OH$ fonksiyonel grubuna ait olduğu düşünülmektedir (Massoumi vd., 2015). FTIR

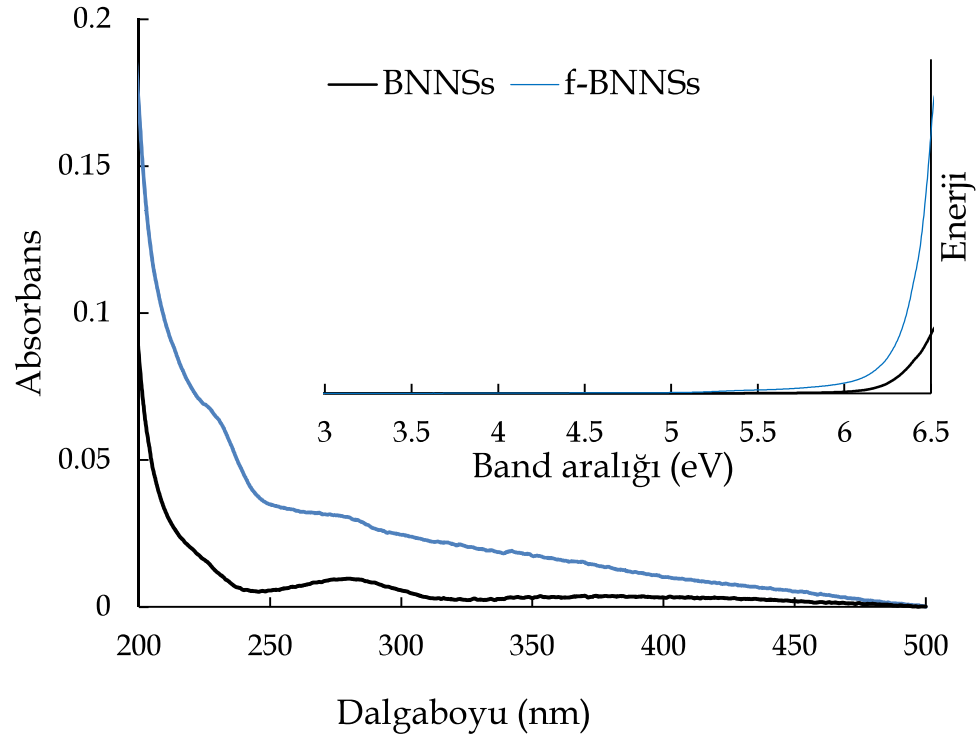
spektrumunda, yeni oluşan ve şiddetleri değişen tüm bantlar değerlendirildiğinde, APTMS ve PEG modifikasyon işlemlerinin başarı ile gerçekleştiği söylenebilir. Dolayısıyla, bundan sonraki karakterizasyon işlemlerindeki değerlendirmeler BNNSs ve f-BNNSs olarak kodlanan APTMS/PEG-BNNSs partikülleri için yapılmıştır.



Şekil 3. 6. BNNSs, APTMS modifiye-BNNSs ve PEG-modifiye BNNSs'in FTIR spektrumları

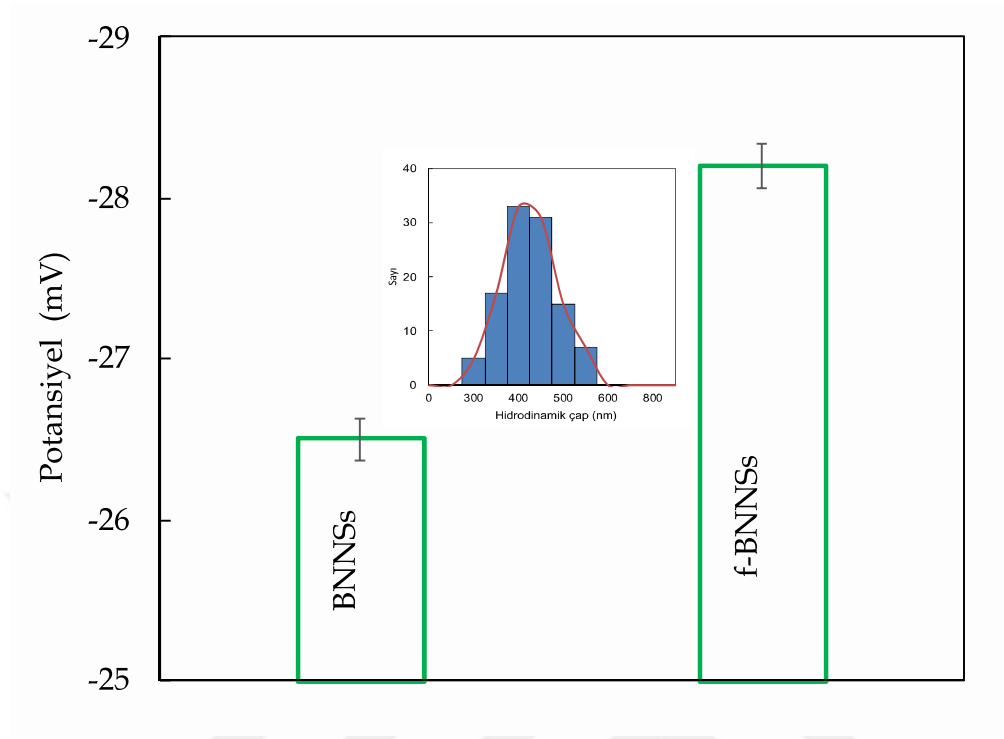
Şekil 3.7. BNNSs ve f-BNNSs'nin UV-vis absorpsiyon spektrumunu göstermektedir. BNNSs'nin UV-vis optik absorpsiyon spektrumunda görülen piklerinin modifikasyon reaksiyonlarından sonra değiştiği görülmektedir. BNNSs'na ait absorpsiyon spektrumu, yaklaşık 280 nm'de geniş bir pike sahip olduğu ve bu pikin Tauc formülü (Song vd., 2010; Wu vd., 2012; Gao vd., 2014; Singh vd., 2014) kullanılarak hesaplanan 6,1 eV' lik bir optik band genişliğine sahip olduğu görülmektedir. Bu değer, daha önce literatürde bildirilen değere (6,15 eV) daha yakın bir optik band genişliğine karşılık gelmektedir (Tong vd., 2014; Ma vd., 2020). Modifikasyon işlemlerinin ardından, f-BNNSs'nin UV-vis spektrumundan, BNNSs ile modifiye edici ajanlar arasındaki etkileşimleri gösteren 235 nm ve 280 nm'de iki absorpsiyon pikine sahip olduğu görülmektedir. APTMS ve PEG ile modifikasyonundan sonra BNNSs'nin optik band genişliği değeri 6,2 eV olarak değişmiştir. Optik band genişliğinde gözlenen küçük değişimler (1 eV'den az), -OH gruplarının bor nitrür nano tabakalarına bağlanması gibi modifikasyonların

meydana geldiğinin bir göstergesi olduğu bildirilmiştir (Gao vd., 2014).



Şekil 3. 7. BNNSs ve f-BNNSs'nin UV-görünür bölge spektrumları ve optik bant genişliği değişimi

BNNSs ve f-BNNSs sulu ortamdaki yüzey yükü ve boy-boyut dağılımı zeta-sizer kullanılarak belirlendi. BNNSs'nin boy-boyut dağılım grafiği, partiküllerin %62'sinin 40-55 nm aralığında olduğunu (Şekil 3.1), modifikasyon işlemlerinin ardından f-BNNSs'nin %81'nin 350-450 nm aralığında olduğunu (Şekil 3.8) ve ortalama hidrodinamik çaplarının ise sırasıyla 45 nm'den 412 nm'ye değiştiği belirlendi. BNNSs ve f-BNNSs'nin nötral pH değerindeki distile su ortamında belirlenen yüzey yükleri sırasıyla, -26,5 mV ve -28,2 mV olarak ölçüldü (Şekil 3.8). Genel olarak, yüzey yükü $\pm 20-30$ mV aralığında olan nanoparçacıklar orta kararlılığa, yüzey yükü ± 30 mV'nin üzerinde olan nanoparçacıklar ise yüksek kararlılığa sahip olarak ifade edilir (Çal ve Bucurgat, 2019). Buna göre, modifikasyon işleminden sonra, büyük moleküllü polimer ile modifiye edilmesine rağmen, fonksiyonel gruplar sayesinde BNNSs'nin kararlılığının az da olsa arttığı söylenebilir.

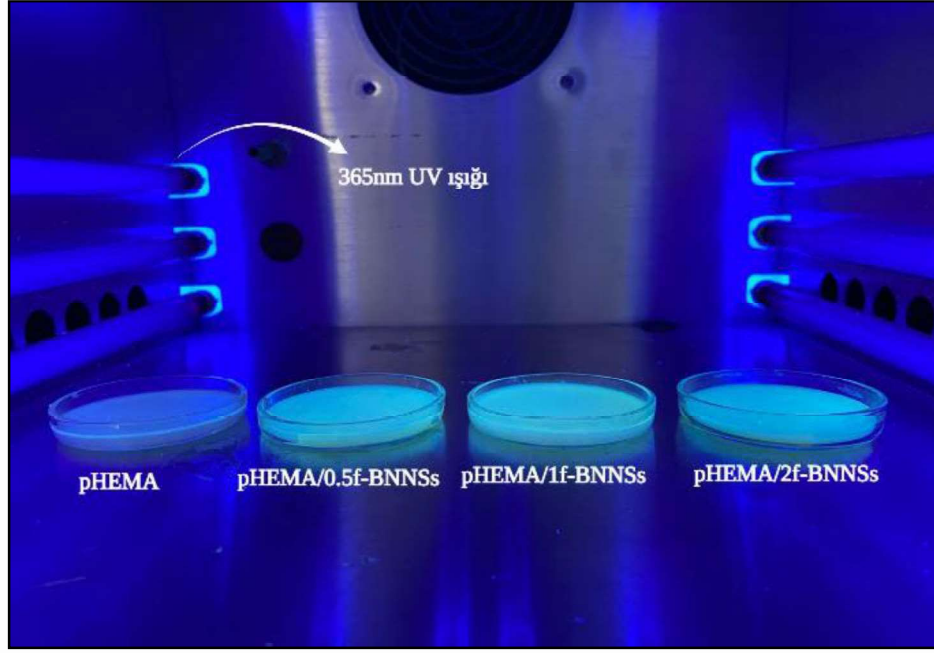


Şekil 3. 8. BNNs ve f-BNNs yüzey yük dağılımı ve f-BNNs boy ve boyut dağılımı

3.2. pHEMA/f-BNNs Kompozit Filmlerin Karakterizasyonu

3.2.1. Morfolojik ve Yapısal Karakterizasyon

f-BNNs takviyeli pHEMA kompozit filmler 2,2'-Azobis(2-methylpropio nitrile) fotobaşlatıcının kullanıldığı, UV-fotopolimerizasyon yöntemini ile elde edildi. Bu amaçla polimerizasyon ortamında f-BNNs konsantrasyonu 0-2,0 mg/ml aralığında değiştirildi. Şekil 3.9, UV-fotopolimerizasyon sonucunda elde edilen filmleri göstermektedir. Üretilen kompozit filmler, 9 cm çapında ve f-BNNs içeriğine bağlı olarak 1,2 mm-1,9 mm arasında değişen kalınlıklara sahiptir.



Şekil 3. 9. f-BNNSs takviyeli pHEMA kompozit filmleri UV-ışığı altındaki dijital fotoğrafları

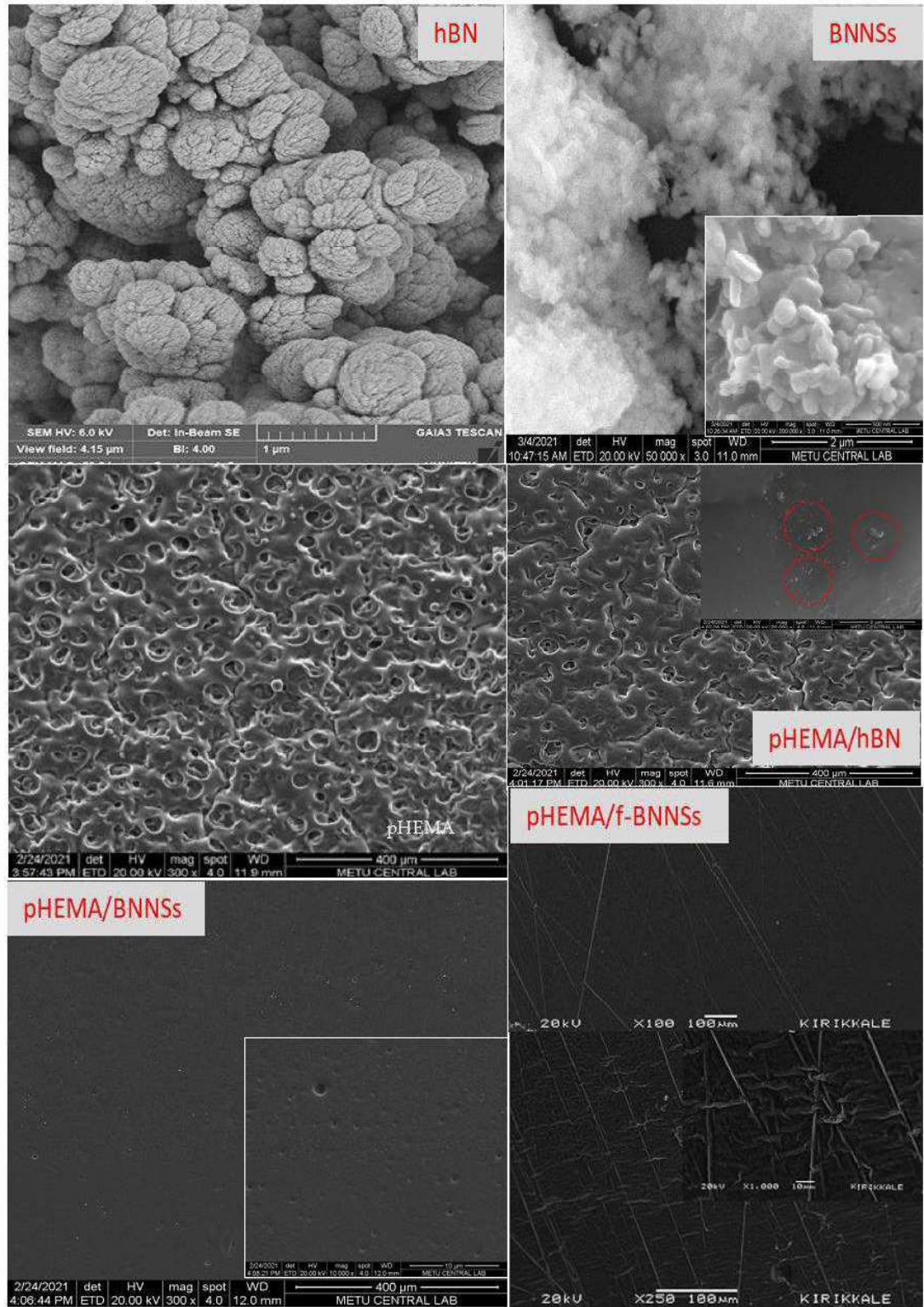
Üretilen kompozit filmlerin, yüzey özellikleri SEM kullanılarak belirlendi (Şekil 3.10). Bu kapsamda, hBN ve BNNSs partiküllerinin de SEM mikrografları da bu bölümde gösterildi.

Şekil 3.10'dan görülebileceği gibi, hBN partikülleri geniş boyut dağılımına sahip, küresel ve pürüzlü yapıdadır. Eksfoliasyon prosesinden sonra partikül boyutunun azalarak, yaklaşık 50-150 nm aralığında değiştiği ve hBN'den daha küçük olduğu belirlendi. Kompozit filmlerin SEM mikrografları değerlendirildiğinde, pHEMA gözenekli bir yüzeye sahipken, aynı oranda hBN ve BNNSs partiküllerinin takviye edilmesi ile (1,0 mg/ml), pHEMA/hBN kompozit filmin yüzey pürüzlülüğünde azalma gözlenmekle birlikte, hBN'nin film içerisinde çeşitli bölgelerde topaklandığı gözlemlendi. Öte yandan, BNNSs'nin pHEMA içerisinde topaklanma olmadan dağıldığı, yüzey pürüzlülüğünü de oldukça azalttığı belirlendi.

Kompozitlerin yüzey özelliklerinde gözlenen değişiklikler de BET analizi ile belirlenen gözenek alanındaki azalma ile de desteklenmektedir (Tablo 3.1). Tablodan açıkça görülebileceği gibi, pHEMA'nın hem yüzey alanı hem de mikro gözenek alanı bor nitrür takviyesi ile azalmıştır. Bu azalmanın, eksfoliasyon işleminden sonra bor nitrürün polimer matrisinde dağılılabilişliğinin artışı sebebiyle pHEMA/f-BNNSs kompozitinde daha yüksek olduğu düşünülmektedir (Şekil 3.10).

pHEMA/f-BNNSs kompozit filmin SEM mikrograflarına bakıldığında, f-BNNSs nanotabakaların pHEMA içine takviye edildiğini kolaylıkla anlaşılmasını sağlayan görüntülere sahiptir. Bu görüntü, f-BNNSs'lerin bir duvar oluşturmak üzere tuğlalar gibi istiflendiği ve pHEMA'nın da bir çimento bileşeni gibi kenetlendiği bir kompozite benzetilebilir. Bu özelliğin, kompozitin mekanik özelliklerini geliştirdiğini kanıtlayan bir görüntü olduğu düşünülmektedir. BNNSs'nin eklendiği kompozitin yüzey pürüzlülüğünü arttırdığına yönelik bir çalışma Wang ve ark. tarafından kaydedilmiştir. Bu çalışmada, selüloz nanolif, polivinil alkol ve lignin nanoparçacıklarından oluşan kompozit filmin yüzey pürüzlülüğünün hekzagonal bor nitrür nano tabakasının eklenmesiyle arttırıldığı bildirilmiştir (Wang vd., 2020a). Bununla birlikte, pHEMA içine yapılan takviye edici ajanların da pürüzlülüğü etkilediği, Pereira ve arkadaşları tarafından rapor edilen çalışmada belirtilmiş ve grafen oksit takviyesinin pHEMA'nın yüzey pürüzlülüğünü arttırdığını kaydedilmiştir (Pereira vd., 2019).



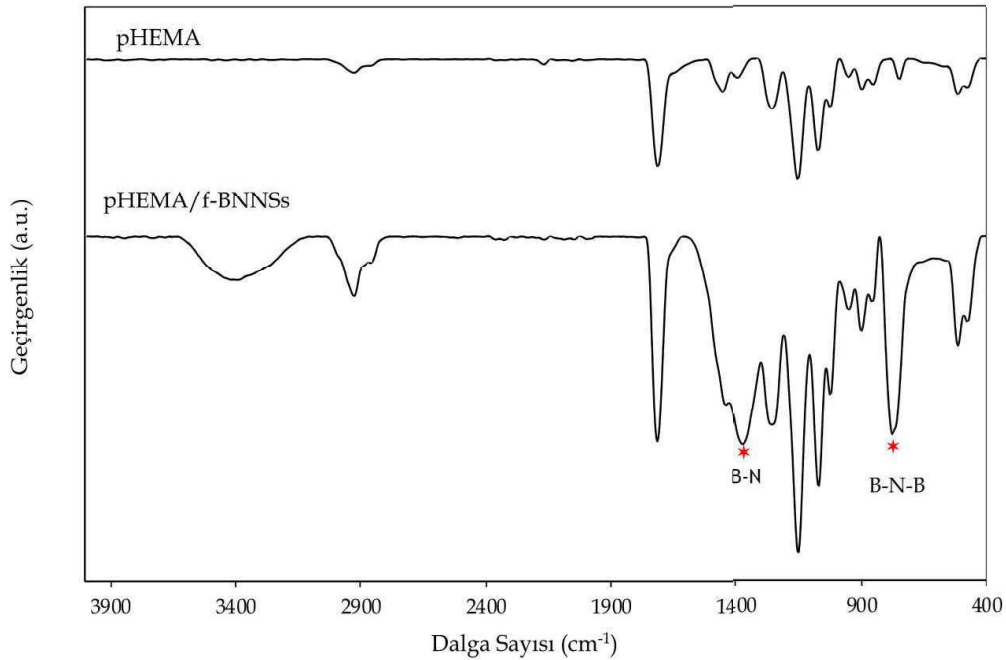


Şekil 3. 10. hBN, BNNSs ve pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozitlerinin SEM fotoğrafları (pHEMA kompozit filmlerde, hBN, BNNSs ya da f-BNNSs derişimi: 1 mg/ml)

Tablo 3.1. Kompozit filmlerin N₂ adsorpsiyonundan elde edilen yüzey alanı, gözenek alanı ve gözenek hacmi

Örnek	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cc/g)
pHEMA	13,59	17,69	3,197x10 ⁻²
pHEMA/hBN	4,77	6,95	1,848 x10 ⁻²
pHEMA/BNNSs	1,77	2,58	9,666x x10 ⁻²

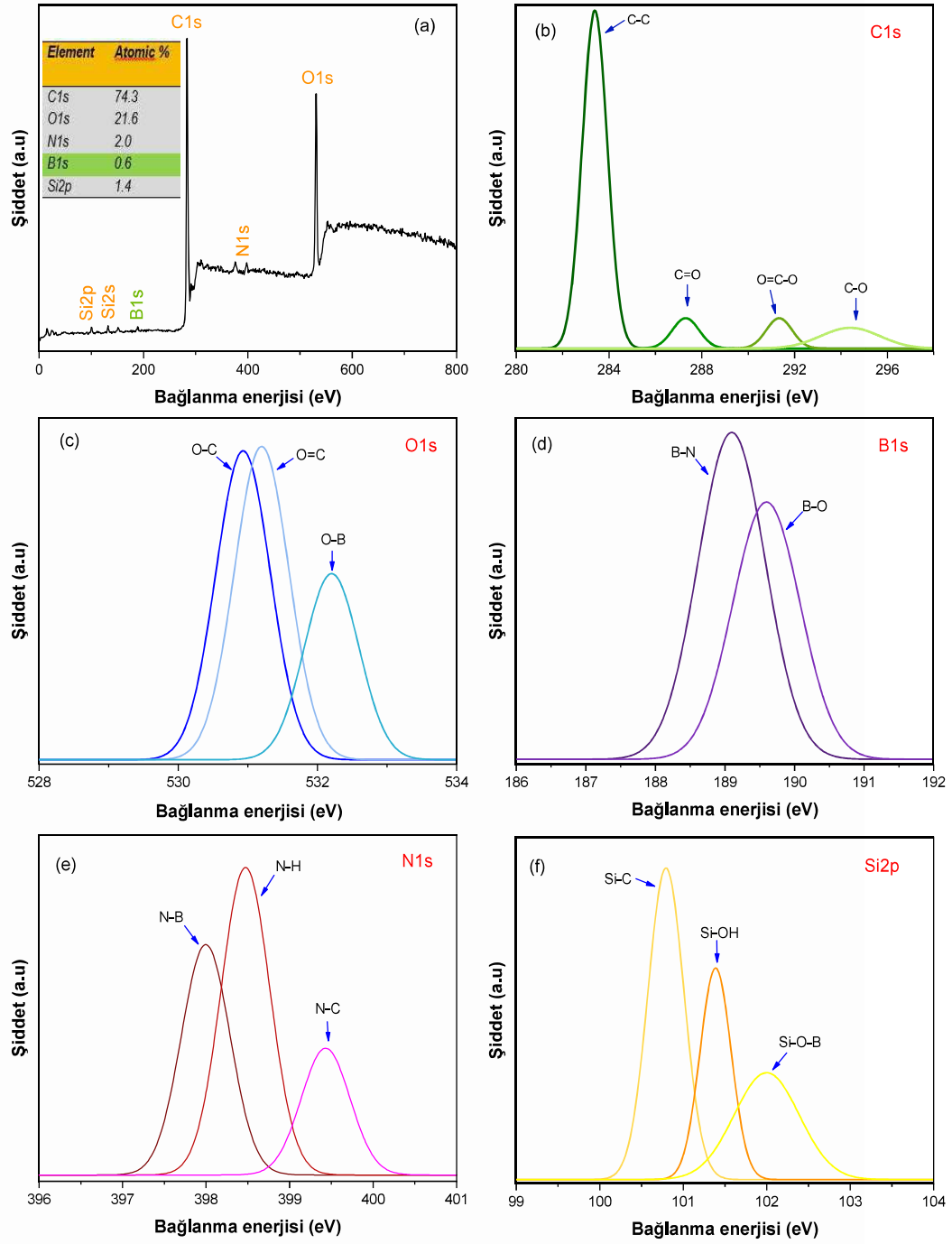
pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin FTIR ve XPS analizi sonuçları sırasıyla Şekil 3.11 ve Şekil 3.12’de verildi. pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerinin FTIR spektrumları, C=O (1727 cm⁻¹), C-O-C (1150 cm⁻¹) ve CH₂ (~ 1250 cm⁻¹, 2928 cm⁻¹ ve 2923 cm⁻¹) gerilmelerine ait olan benzer karakteristik bantlar gösterir (Ye vd., 2019; Xie vd., 2020). Bununla birlikte, pHEMA/f-BNNSs kompozit filminin FTIR spektrumunda ~800 cm⁻¹ ve 1365 cm⁻¹ dalga sayılarında ortaya çıkan ve bor nitrürün karakteristik bantları olan B-N-B’nin düzlem dışı bükülme titreşimini ve B-N’nin düzlem içi gerilme titreşimi görülmektedir (Chou ve Tsai, 2021).



Şekil 3. 11. pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs filmlerinin FTIR spektrumu

f-BNNSs takviyeli kompozit filmin (pHEMA/1f-BNNSs) XPS spektrumu C, O, B, N ve Si elementlerine ait sinyaller gözlemlendi (Şekil 3.12). 189,5 eV’deki düşük

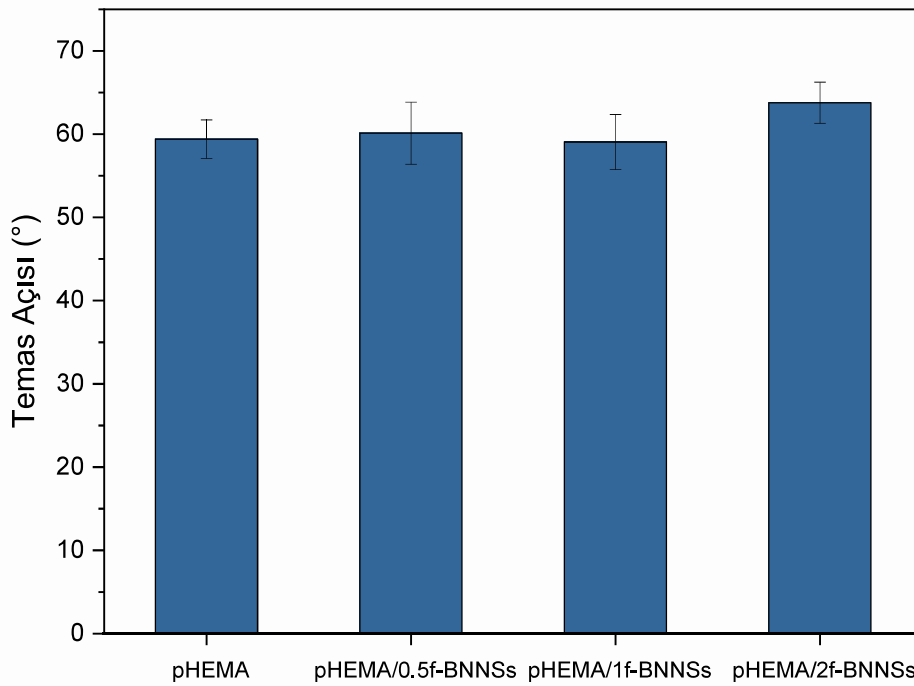
şiddetli pik B1s, 283,5 eV'deki pik C1s, 389,5 eV ve 531,5 eV'de ortaya çıkan pikler sırasıyla N1s ve O1s'den kaynaklanmaktadır (Sainsbury vd., 2014; Lee vd., 2015; He vd., 2021b). Bunlar arasında, özellikle B'nin zayıf sinyali kompozit yapısındaki bor içeriğini göstermesi açısından önemlidir (%0,6). C1s, O1s, N1s, B1s ve Si2p'nin geniş tarama spektrumları Şekil 3.12b-f'de gösterildi. C1s geniş tarama spektrumu dört pik göstermektedir. Bunlar, pHEMA'dan kaynaklanan, sırasıyla 283,5 eV, 287,7 eV, 291,5 eV ve 294,3 eV'lik bağlanma enerjilerinde -C-C-, -C=O- -O=C-O- bağı ve amit grubu için -C-O- bağı varlığını göstermektedir (Pereira vd., 2019; He vd., 2021b; Jia vd., 2022). O1s geniş tarama spektrumunda, sırasıyla -C-O-, -C=O- ve B-O bağlarına ait 530,9 eV, 531,5 eV ve 532,2 eV'de bağlanma enerjisine sahip pikler ortaya çıktığı görülmektedir (Lin vd., 2020; Jia vd., 2022). N1s spektrumunda ise, sırasıyla N-B, N-H ve N-C'ye karşılık gelen 397,9 eV, 398,5 eV ve 399,5 eV'de üç pik görülmektedir (Liu vd., 2016; Rosely vd., 2019). Ayrıca, kompozit filmin N1s ve B1s spektrumlarında (Şekil 12d-e), 398,5 eV ve 189,5 eV'deki pikler B-N bağının varlığını desteklemektedir (Qu vd., 2018). Öte yandan, Si2p spektrumunda, APTMS modifikasyonundan sonra 100,8 eV (Si-C), 101,9 eV (Si-OH) ve 102,6 eV'de (Si-O-B) bağlarına ait üç pik görülmüştür (Kim vd., 2014; Oh ve Kim 2019; Liu vd., 2020b). Bu pikler, aynı zamanda kompozit yapıdaki fonksiyonel BN varlığının açık kanıtı olan APTMS, PEG ve BN arasındaki bağları desteklemektedir (Şekil 3.5).



Şekil 3. 12. pHEMA/f-BNNSs nanokompozitlerinin XPS spektrumları: (a), C1s (b), O1s (c), B1s (d), N1s (e) ve Si2p (f)

Temas açısı katı bir yüzeyin ıslanabilirliğinin bir ölçüsü olup, uygulama yüzeyi ve nanokompozit yüzeyi arasındaki etkileşimi açıklamada yardımcı olan bir yöntemdir (Zhang vd., 2021). Nanokompozit film yüzeyinin hidrofilik yapısı, hücre bağlanma

ve çoğalmasını önemli ölçüde etkilediğinden nanokompozit örneklerin su temas açıları ölçüldü ve Şekil 3.13'te gösterildi. Su ile temas açısı değerleri 150° 'den büyük olan yüzeyler süper hidrofobik, 150° - 90° arası hidrofobik, 90° - 10° arasında olanlar hidrofilik, 10° 'den küçük olanlar ise süper hidrofilik olarak değerlendirilmektedir (Oliveira vd., 2014). Buna göre, pHEMA, pHEMA/0.5f-BNNSs, pHEMA/1f-BNNSs ve pHEMA/2f-BNNSs'nin bir su damlası damlatıldıktan 5 saniye sonundaki temas açısı değerleri sırasıyla $59,4^\circ \pm 2,32$; $60,1^\circ \pm 3,72$; $59,9^\circ \pm 3,32$ ve $63,8^\circ \pm 2,47$ olarak belirlendi. Sonuçlar pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs yüzeylerinin hidrofilik karakterli olduğunu, artan oranlarda f-BNNSs takviyesinin pHEMA'nın su ile temas açısı değerlerini az da olsa arttığını göstermektedir. Hidrofobik özellikte BNNSs'nın, uygulanan modifikasyon işlemleri sayesinde pHEMA'nın hidrofilik özelliğini önemli ölçüde değiştirmedeği görülmüştür.

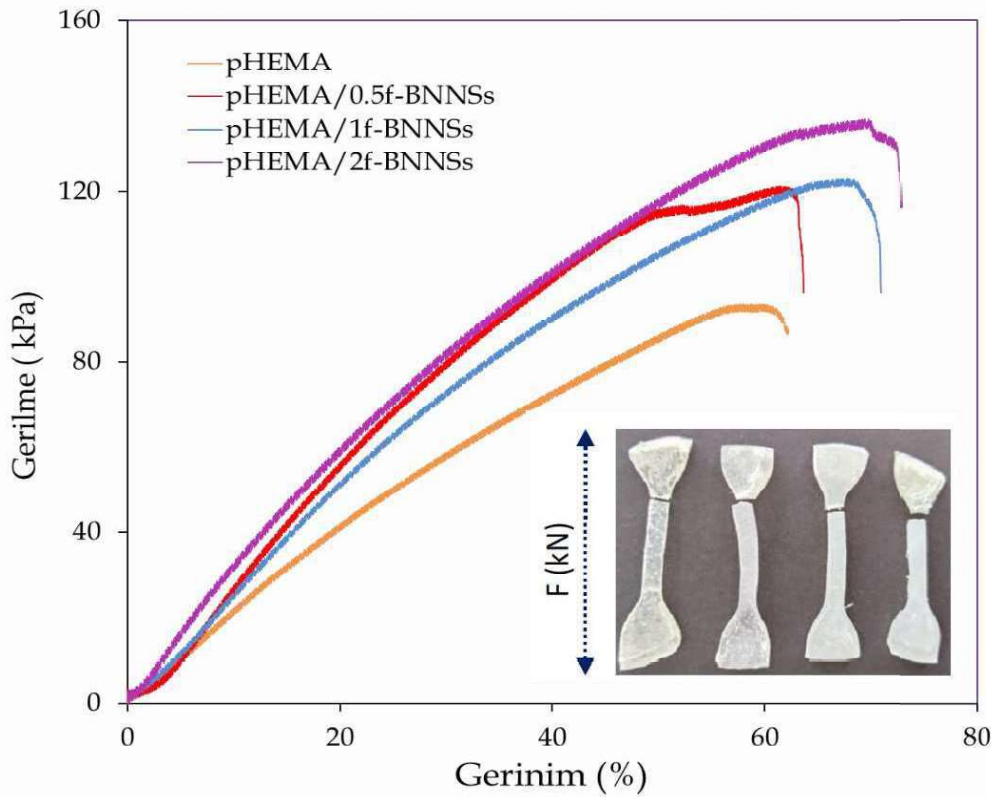


Şekil 3. 13. pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin su ile temas açısı

3.2.2. Mekanik Özellikler

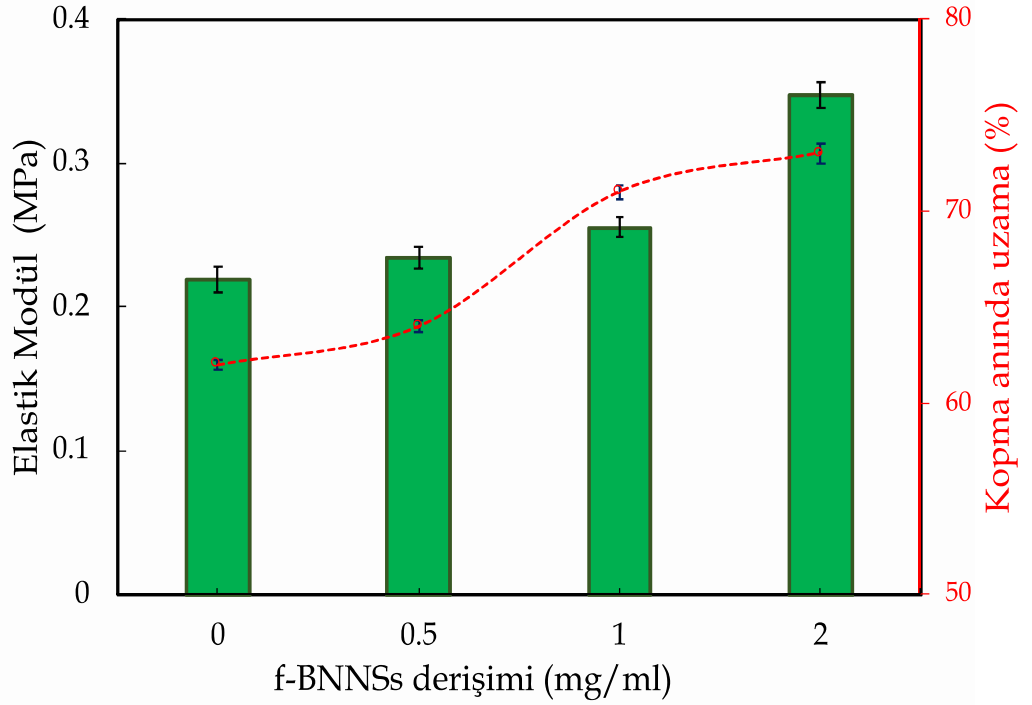
pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin mekanik özellikleri, çekme mukavemeti, kopma anında % uzama ve elastik modülü gibi parametreler incelenerek değerlendirildi (Şekil 3.14-3.15). f-BNNS'nın pHEMA filmine dahil edilmesinin, pHEMA ile karşılaştırıldığında çekme mukavemeti ve kopma anında

% uzama ile birlikte Elastik (Young) Modülünü iyileştirdiği görülmektedir.



Şekil 3. 14. pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin çekme mukavemeti

pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerinin çekme mukavemeti, f-BNNSs'in bir fonksiyonu olarak sürekli ancak doğrusal olmayan bir artış sergiledi. Maksimum çekme gerilmesi değerleri pHEMA, pHEMA/0.5f-BNNSs, pHEMA/1f-BNNSs ve pHEMA/2f-BNNSs için sırasıyla 93,6 kPa, 121kPa, 123kPa ve 137 kPa olarak belirlendi. Çekme mukavemetindeki gözlenen artışın, 2f-BNNS konsantrasyonunda yaklaşık olarak %50 olduğu hesaplandı. f-BNNSs takviyesinin, çekme işlemi sırasında oluşan ve kopmaya sebep olan çatlakların oluşması önlemek için bir bariyer olarak davrandığı ve çatlak oluşumu ve büyümesi için daha fazla kuvvetin sağlanmasını gerektirdiğini göstermektedir (Li vd., 2010). Bu sonuç SEM mikrograflarından elde edilen f-BNNSs tabakalarının pHEMA içinde istiflendiğini gösteren görüntüler ile uyumludur (Şekil 3.10).



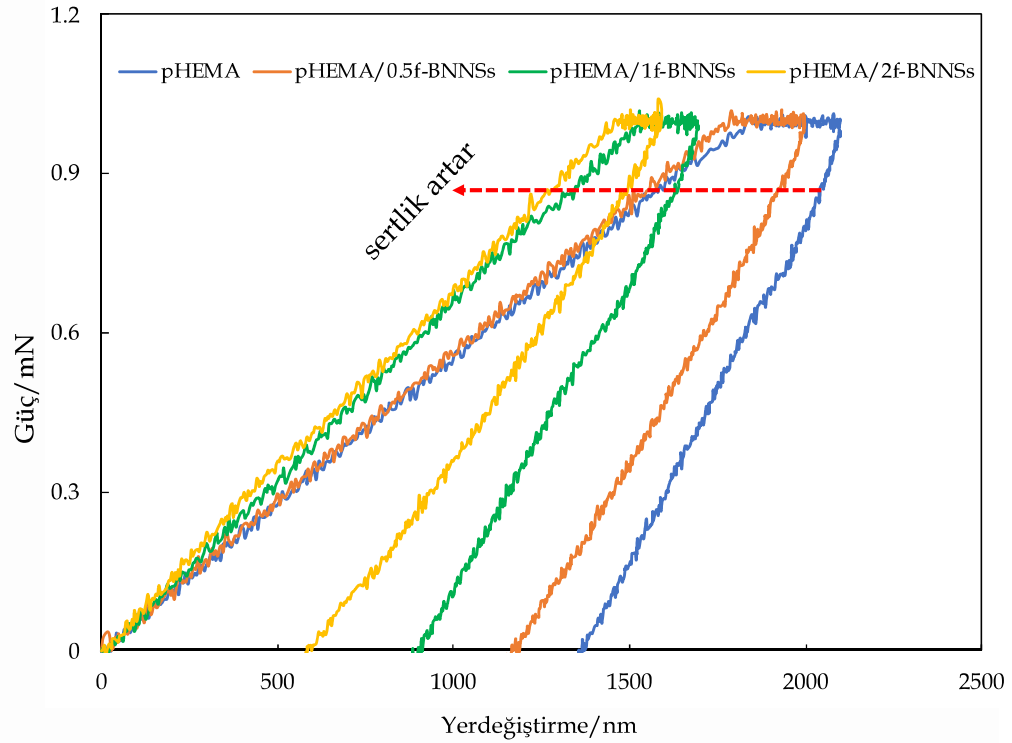
Şekil 3. 15. f-BNNSs/pHEMA kompozit filmlerin, f-BNNSs derişimine bağı olarak elastik modül ve kopma anında uzama özellikleri

pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerinin elastik modülü (Young modülü), regresyon yöntemi ile %2-6 deformasyon değerleri arasında hesaplandı. pHEMA'nın elastik modülü yaklaşık olarak 0,2 MPa'dır (Şekil 3.15). f-BNNSs takviyesi ile, pHEMA'nın elastik modülünün en yüksek f-BNNS miktarında (2f-BNNSs) 2,0 kat arttırdığı görüldü (Şekil 3.15). Öte yandan, f-BNNSs takviyesi, pHEMA'nın elastik modülü ile birlikte, kopma anında uzama yüzdesinde de artışa sebep oldu (Şekil 3.15). f-BNNSs'nın pHEMA içerisinde, bor nitrüre uygulanan yüzey modifikasyonları sayesinde homojen olarak dağılımı ve bununla birlikte, pHEMA'nın ile fonksiyonel gruplar arasında oluşan moleküler arası etkileşimlerin, pHEMA'nın mikro gözenek yapısının azalmasına ve matriksin elastik deformasyonunun artmasının ana nedenlerinden biri olan ara yüzey yapışmasının güçlenmesine neden olmuştur. Mikro gözenek yapısının uzama yüzdesi üzerindeki etkisi daha önceki çalışmalarda da kaydedilmiştir. Örneğin, Shams ve ark. PCL-PHEMA polimerik filminin, kopma anında uzama miktarının, kompozit yapısına Apacite nano partiküllerinin takviye edilmesi ile birlikte azaldığını belirtmişlerdir (Shams vd., 2020). Öte yandan, pHEMA ile çekme verileri karşılaştırıldığında, yükleme koşulları altında f-BNNSs'nın takviye edilmesiyle kompozitin tokluğunun

ve sünekliğinin arttığı da söylenebilir. Polimer/parçacık ara yüzünde zayıf etkileşimlere sahip inorganik bileşenler içeren kompozit malzemelerde, eksik yük transferi ve polimerin parçacık yüzeyinden salınım eğilimi gibi nedenlerle düşük mukavemet ve düşük uzama ile yüksek elastik modül gözlenebilmektedir (Guyard vd., 2006; Li vd., 2010; Khoonsap vd., 2015). Liu ve ark. APTES ile modifiye edilmiş BNNSs takviyeli epoksi reçinenin çekme mukavemetinin arttığını ve kopma anında uzama değerlerinin azaldığını bildirmiştir (Liu vd., 2020b). Başka bir çalışmada, çok tabakalı karbon nanotüp (MWCNT) takviye edilen pHEMA kompozit filmin çekme mukavemetinin arttığı buna karşın kopma uzamasının azaldığı bildirilmiştir (Prashantha vd., 2013). Khoonsap ve arkadaşları tarafından rapor edilen çalışmada ise, membranın su seçiciliğini geliştirmek için hem erimiş-silis hem de PVA kaplı erimiş-silis kullanılan pHEMA bazlı kompozit filmler hazırlanmıştır. pHEMA'nın hidroksil grupları ile PVA arasında oluşan hidrojen bağları sayesinde gelişmiş ara yüzey yapışması elde edilmiş ve PVA kaplı erimiş-silis takviyeli pHEMA kompozitinin hem kopma mukavemeti ve hem de kopma uzamasının arttığını kaydetmişlerdir (Khoonsap vd., 2015). Bu çalışmada da PEG modifikasyonu ile, PEG'in hidroksil grupları ile pHEMA'nın hidroksil grupları arasında oluşan yoğun hidrojen bağlarının, hem bor nitrür tabakalarının polimer zincirleri arasına girmesini kolaylaştırdığı hem de ara yüzey yapışmasını artırarak mukavemete katkı sağlandığı düşünülmektedir. Bunun yanı sıra, çeşitli inorganik/organik dolgu maddelerinin daha önce pHEMA'nın mekanik özelliklerini iyileştirdiği bildirilmiştir (D'Agostino vd., 2011; Zhu vd., 2012; Guarino ve Ambrosio 2013; Arslantunali vd., 2014; Zhao vd., 2017; Alamgir vd., 2021a; Ikeda vd., 2022). Sonuç olarak, kompozitlerin mekanik performansı, hem f-BNNSs'nin pHEMA matriks içinde homojen olarak dağılılabirliğine, hem de f-BNNSs ve pHEMA arasındaki etkileşimlere bağlıdır. pHEMA zincirleri arasındaki f-BNNSs, yük uygulandığında, polimer zincirleri üzerinde oluşan gerilimi kolayca aktarabilir (Piña-Acosta vd., 2018). Öte yandan, f-BNNSs'nin pHEMA ile güçlü etkileşimi, gerinim yönünde yeniden düzenlemeye sebep olur, bu da kompozitin yapısal bütünlüğünü korurken daha yüksek uzamaların elde edilmesini sağlar (Pereira vd., 2019).

pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin sertlikleri nano-iz tekniği kullanılarak belirlendi. Şekil 3.16, pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin nano-iz testi sonucunda elde edilen tipik yük-yer değiştirme eğrilerini göstermektedir.

Maksimum yük miktarı aynı olduğunda, maksimum yer değiştirmelerin (h_{max}) farklı olduğu açıkça görülmektedir. pHEMA/f-BNNSs için yük-yer değiştirme eğrileri, pHEMA'dan daha düşük h_{max} değerlerindedir. Buda, f-BNNSs partiküllerinin pHEMA'nın mikro-mekanik özellikleri üzerindeki önemli oranda iyileştirici etkisi olduğunu göstermektedir (Lei vd., 2015).



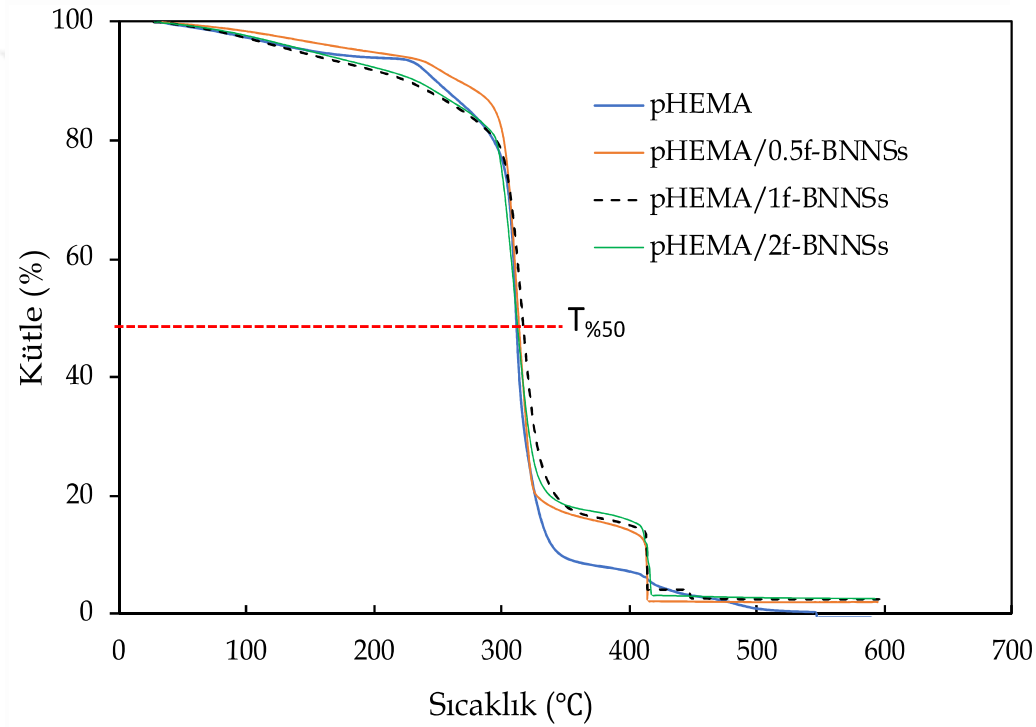
Şekil 3. 16. Farklı yük etkisi altında pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerinin yük-yer değiştirme eğrileri

f-BNNSs takviyesi ve matris içinde homojen dağılımı ile polimerin zincir hareketliliğini önemli ölçüde azaltır (Şekil 3.16). Öte yandan, herhangi bir sabit yükte, yer değiştirmedeki azalma, f-BNNSs eklenmesi üzerine pHEMA'nın sertliğinde artışa işaret eder. pHEMA'nın mikrosertliği 19,98 MPa olarak ölçülürken, pHEMA/2f-BNNSs için bu değer 38,56 MPa'a ulaşarak yaklaşık %95'lik bir artışı göstermektedir. Ayrıca, 1,0 mN yüklemde pHEMA ve pHEMA/2f-BNNSs için elastik modül sırasıyla 0,153 GPa ve 0,195 GPa'dır. Literatürde pHEMA filmlere yapılan farklı takviyelerin pHEMA'nın sertliğini etkilediği belirtilmiştir. Örneğin, Li ve ark. pHEMA numunelerinin hem sertliğinin hem de elastik modülünün artan silika içeriği ile arttığını ve 500 μ N yüklemde

maksimum %30 silika içeriği en yüksek sertlik değerine ulaştığını bildirmişlerdir (Li vd., 2007). Başka bir çalışmada, Alamgir ve ark. nanokil ve TiO₂ nanopartiküllerinin pHEMA filmlerinin sertlik ve elastikiyeti üzerine etkisini araştırmış, nanokilin pHEMA'nın hem sertliğini hem de elastikiyetini artırırken, TiO₂ elastikiyeti azalttığını belirlemiştir (Alamgir et al. 2021b).

3.2.3. Termal Özellikler

pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin termogramları Şekil 3.17'de gösterilmektedir.



Şekil 3. 17. pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin TGA eğrileri

Tüm kompozit filmlerin ısıtma işlemi sırasında iki ayrı bozunma basamağına sahip olduğu görülmektedir. 450 °C sıcaklık değerinden sonra ise, polimerin tamamen karbona dönmesinden dolayı, artan sıcaklıkla birlikte hiçbir değişiklik olmadığı belirlendi (Rosely vd., 2019; Chen vd., 2021). Kütlece %5 kütle kaybının olduğu sıcaklık, ilk termal bozunma adımı olarak tanımlanır (Huang vd., 2005). pHEMA'nın termal bozunmaya başladığı sıcaklık (160 °C), fonksiyonel bor nitrür (0.5f-BNNSs) takviyesiyle artmıştır (~200 °C). Bu artışın, f-BNNSs ile hidrofilik polimer arasında moleküler arası etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, 2f-BNNSs konsantrasyonunda %5 kütle kaybının gözlemlendiği

sıcaklık değerinde (155 °C), kompozit yapı içerisinde yüksek konsantrasyonda oluşabilecek aglomerasyonların sebep olduğu heterojen bölgelerin olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. pHEMA'nın termal bozunmasının sonlandığı sıcaklık olan 600 °C'de artan kütle %0,59 iken, pHEMA/0.5f-BNNSs, pHEMA/1f-BNNSs ve pHEMA/2f-BNNSs için artan kütle miktarları sırasıyla, kütlece % 2,06, 2,50 ve 2,7 olduğu belirlenmiştir. pHEMA, pHEMA/0.5f-BNNSs, pHEMA/1f-BNNSs ve pHEMA/2f-BNNSs için %50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık değerleri ($T_{\%50}$) ise sırasıyla 316,9 °C, 318,7°C, 321,8°C ve 317,3°C olarak belirlenmiş, pHEMA'ya göre daha yüksek sıcaklık değerlerine kayan bu bozunma basamağında APTMS modifikasyonunun kaynaklanan silan gruplarının etkisi olabileceği düşünülmektedir (Rosely vd., 2019). Literatürde, bor nitrürün farklı özellikteki polimer matrislere takviyesi sonucunda, termal kararlılıkta değişimler olduğu rapor edilmiştir. Örneğin, Bindhu ve ark. eksfoliye edilmiş bor nitrür (kütlece %0-4) eklenmesiyle PLA'nın termal kararlılığının azaldığını rapor etmiştir (Bindhu vd., 2018). Öte yandan, Rosely ve ark. bor nitrürün -NH₂ ve PEG modifikasyonu ile PLA matrisine takviye edilmesinin termal kararlılığını arttırdığını belirtmiştir (Rosely vd., 2019). Yüksek termal kararlılığa sahip, hidrofobik yapıdaki BNNSs'nin yüzeyinin polar gruplar aracılığıyla modifiye edilmesi özellikle hidrofilik polimer içinde dağılımının iyi olmasını sağlar ve termal bozunma sırasında oksijenin polimer zincirleri arasında difüzyonunu sınırlandıran bir bariyer görevi görür (Dash ve Swain 2013; Rosely vd., 2019). Termal bozunma sıcaklığı ($T_{\%50}$) ve artan kütle miktarlarına bakıldığında, f-BNNSs takviyesinin pHEMA'nın termal kararlılığını arttırdığını ve ayrıca daha homojen dağılımın elde edildiği 1f-BNNSs takviye oranının, pHEMA'nın termal kararlılığını iyileştirmek için yeterli bir konsantrasyon olduğunu göstermektedir.

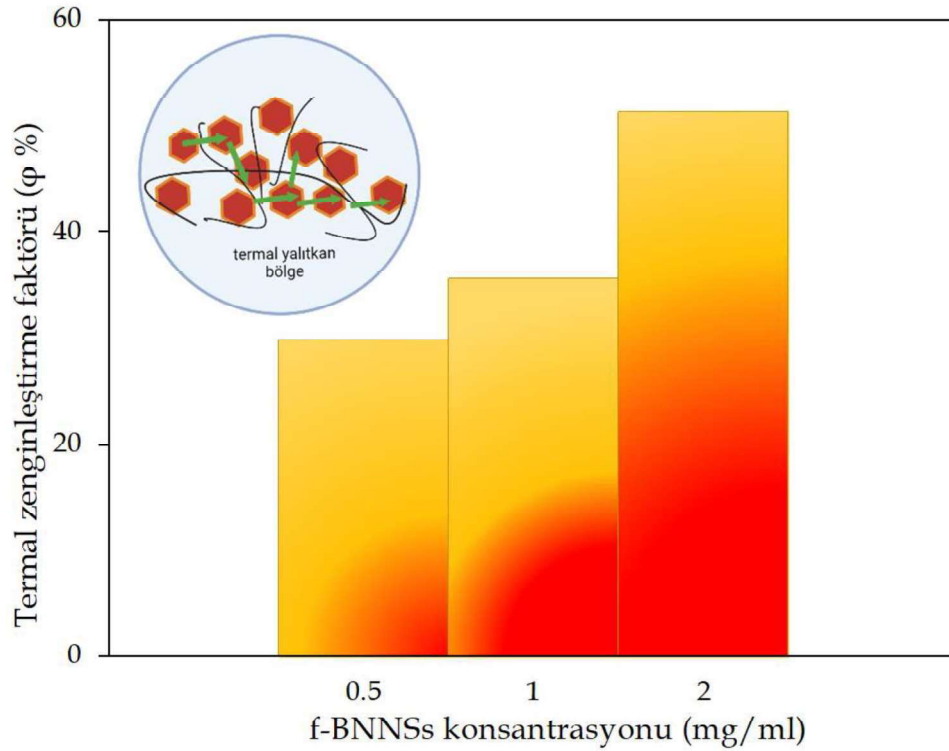
Termal İletkenlik

f-BNNSs takviyesinin pHEMA'nın termal iletkenliğine etkisi, pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin termal iletkenliğinin (TC) ölçülmesi ile belirlendi. pHEMA, pHEMA/0.5f-BNNSs, pHEMA/1f-BNNSs ve pHEMA/2f-BNNSs ısı iletkenlikleri sırasıyla 0,1484 W/mK, 0,1931 W/mK, 0,2017 W/mK ve 0,2251 W/mK olarak elde edildi. pHEMA'ya göre kompozitlerin TC değişimini değerlendirmek için, Eşitlik (3.1)'e göre termal iyileştirme faktörü (ϕ) hesaplandı ve sonuçlar Şekil 3.18'de gösterildi (Wang vd., 2022b). pHEMA ve pHEMA/f-

BNNSs kompozit filmlerin termal iletkenliğinin, f-BNNSs takviyesi ile arttığı, ve derişimin artmasından olumlu yönde etkilendiğı görölmektedir. Takviye oranı, 0.5f-BNNSs konsantrasyonunda iken termal iletkenlik yaklaşık %30 oranında bir artış gözlenirken, 2f-BNNSs derişimine arttığında termal iletkenlik değeri yaklaşık %52 oranında artarak 0,2251 W/mK'ne yükseldi. Bu artışın ana nedeni, f-BNNSs konsantrasyonunun polimer zincirleri arasında ısı iletim yollarının sayısını arttırmasıdır (Feng vd., 2021).

$$\varphi = \frac{\lambda_1 - \lambda_0}{\lambda_0} \times 100 \quad (3.1)$$

burada λ_1 ve λ_0 sırasıyla pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin ve pHEMA'nın termal iletkenliğini ifade eder (Feng vd., 2021; Wang vd., 2022b).

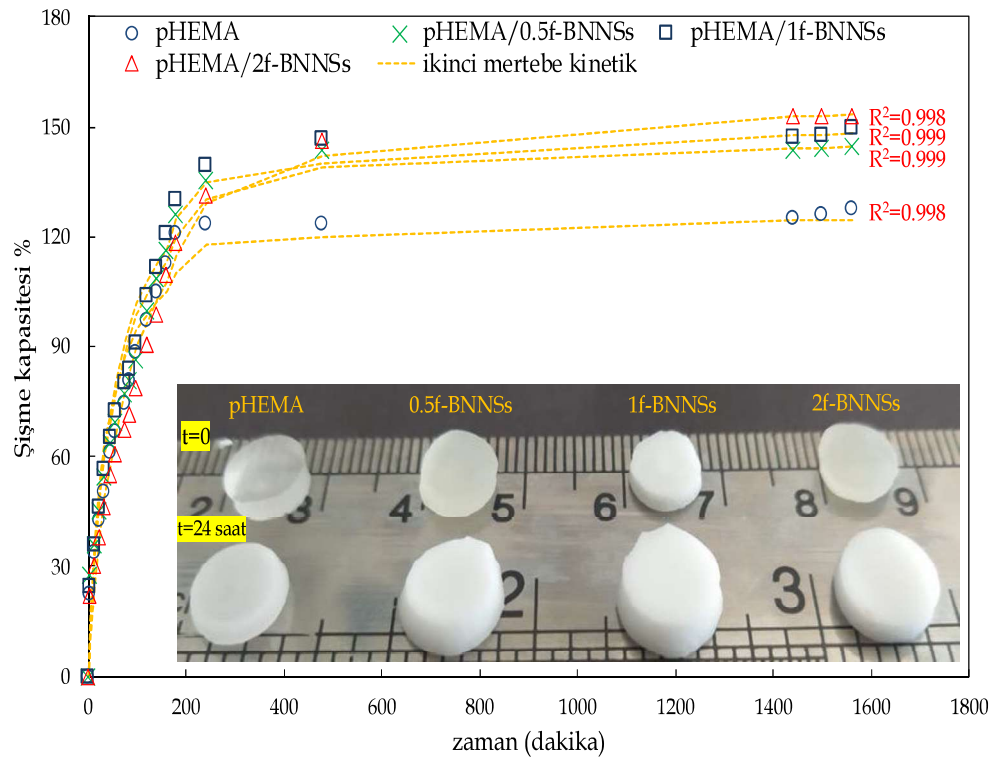


Şekil 3. 18. f-BNNSs konsantrasyonunun termal iletkenlik üzerine etkisi

3.2.4. Şişme Davranışı ve Kinetiğı

pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin şişme davranışı zamanın bir fonksiyonu olarak belirlendi ve Şekil 3.19'da gösterildi. pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin kuru ve su absorplamış filmlerin denge anındaki dijital fotoğrafları da Şekil 3.19'da görölmektedir. pHEMA ile karşılaştırıldığında

pHEMA/0.5f-BNNSs ve pHEMA/1f-BNNSs için su absorpsiyon hızında ve kapasitesinde bir artış gözlenmiştir. Bu artış, pHEMA'nın fonksiyonel gruplarının yanı sıra, hidroksil veya amino grupları gibi f-BNNSs'nin fonksiyonel gruplarının su absorplama eğiliminden kaynaklanabilir. Öte yandan, pHEMA/2f-BNNSs kompozitinin su absorpsiyon kapasitesi, f-BNNSs tabakaları ve polimer zincirleri arasında oluşan yoğun hidrojen bağının neredeyse bir çapraz bağ etkisi oluşturarak su moleküllerinin difüzyonunun kısıtlanması nedeniyle diğer kompozit filmlere göre nispeten azaldığı belirlendi. Bununla birlikte, f-BNNSs'in pHEMA'ya takviye edilmesi ile biyomedikal uygulamalarda özellikle hemo/biyouyumluluk özelliklerini korumak için önemli bir özellik olan pHEMA'nın hidrofilik karakterini olumsuz olarak etkilemediği belirlendi (Hoffman 2012; Pereira vd., 2019).



Şekil 3. 19. pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin şişme profilleri ve optik görüntüleri

Bununla birlikte, deneysel şişme verileri Eşitlik 3.2'de verilen Ritger ve Peppas kinetik modeline (Peppas ve Franson, 2013; Peppas ve Moynihan, 1987) uygulanarak şişme özelliği belirlendi.

$$F = M_t / M_{eq} = kt^n \quad (3.2)$$

Eşitlikte n , spesifik taşıma mekanizmasını karakterize eden difüzyon üsteli ve k difüzyon katsayı ilgili bir parametredir. M_t ve M_{eq} , sırasıyla belirli bir zamanda ve dengede filmler tarafından emilen su miktarını göstermektedir (Tenório-Neto vd., 2015; Passos vd., 2016b). n değerinin büyüklüğü, şişme işleminin sadece difüzyon aracılığıyla mı yoksa polimerin viskoelastik özelliklerinin de bir etkisinin olup olmadığını göstermektedir (Passos vd., 2016b) ve Tablo 3.2’de gösterildiği gibi sistemi tarif etmektedir. Polimer zincirlerinin gevşeme hızı (Relaksasyon hızı) ve çözücünün polimer matris içine difüzlenme hızı hidrojellerde şişmeyi kontrol eden iki parametredir.

Tablo 3. 2. Ritger ve Peppas kinetik modeline göre difüzyon üstelinin tanımlanması

n	Difüzyon mekanizması
0,5	Fick difüzyon modeli
$0,5 < n < 1$	Fick olmayan difüzyon modeli
1	İkinci durum
>1	Süper durum

- $n \leq 0,5$ (Fick tipi difüzyon mekanizması): polimerin relaksasyon hızının çözücünün difüzyon hızından daha yüksek olduğu ve denge şişme değerine kısa sürede ulaşıldığı difüzyon türüdür (Passos vd., 2016b).
- $0,5 < n < 1$ (Fick olmayan difüzyon mekanizması): Çözücünün hidrojele olan difüzyon hızı, polimer zincirlerin gevşeme hızından daha yüksektir. Hidrojin şişme hızını polimer zincirlerinin gevşeme hızı belirler (Passos vd., 2016b).
- $n=1$: Polimer relaksasyonu, hızı kontrol eden basamaktır. Bu mekanizma tamamen polimer zincirlerinin gevşemesine bağlıdır.
- $n>1$: şişme üzerine hem suyun hidrojele difüzyon hızı hem de polimer zincirlerinin gevşeme hızının aynı anda etki ettiği durumdur (Tenório-Neto vd., 2015; Passos vd., 2016b).

Difüzyon üstelinin değeri, Eşitlik 3.2’nin logaritmasının alınmasıyla elde edilen eşitlikte, $\log (M_t/M_{eq})-\log (t)$ arasında çizilen doğrunun eğiminden elde edilebilir (Tablo 3.3). Difüzyon üsteli şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı bölgede ve çözücü

kütlesinin %60'lık kısmının ($F < 0,6$) kompozit malzemeye girmesi için geçen zaman aralığında belirlenir (Erdem, 2018). Bu koşullarda çizilen $\log (Mt/Meq)$ - $\log (t)$ doğrusunun eğiminden hesaplanan n değeri, pHEMA, pHEMA/0.5f-BNNSs ve pHEMA/1f-BNNSs için yaklaşık olarak 0,5 olduğu belirlendi (Tablo 3.3). Bu da şişme prosesinin Fickian modeline daha yakın olduğunu göstermektedir. pHEMA/2f-BNNSs için n değeri 0,5'ten biraz daha yüksektir, bu nedenle şişme prosesinin Fick olmayan difüzyon mekanizması ($0,5 < n < 1$) üzerinden ilerlediği düşünülebilir. Difüzyon mekanizmasındaki değişim, f-BNNSs katmanları ve polimer zincirleri arasında oluşan daha fazla hidrojen bağından kaynaklandığı düşünülmektedir. Polimer zincirleri arasında oluşan hidrojen bağlarının sayısının artması, polimer matriks içinde çapraz bağ etkisi yaratabilir ve böylece zincir relaksasyonunu sınırlandırabileceği düşünülmektedir. pHEMA, pHEMA/0.5f-BNNSs, pHEMA/1f-BNNSs ve pHEMA/2f-BNNSs şişme hızları, Schott (Schott, 1992) tarafından tanımlanan Eşitlik (3.3)'de verilen ikinci dereceden şişme kinetiği kullanılarak belirlendi:

$$\frac{t}{S} = A + Bt \quad (3.3)$$

burada S , t zamanındaki su absorpsiyon oranıdır, $B=1/S_{eq}$ ve $A=1/ks S_{eq}^2$. S_{eq} , dengedeki su absorpsiyon oranıdır.

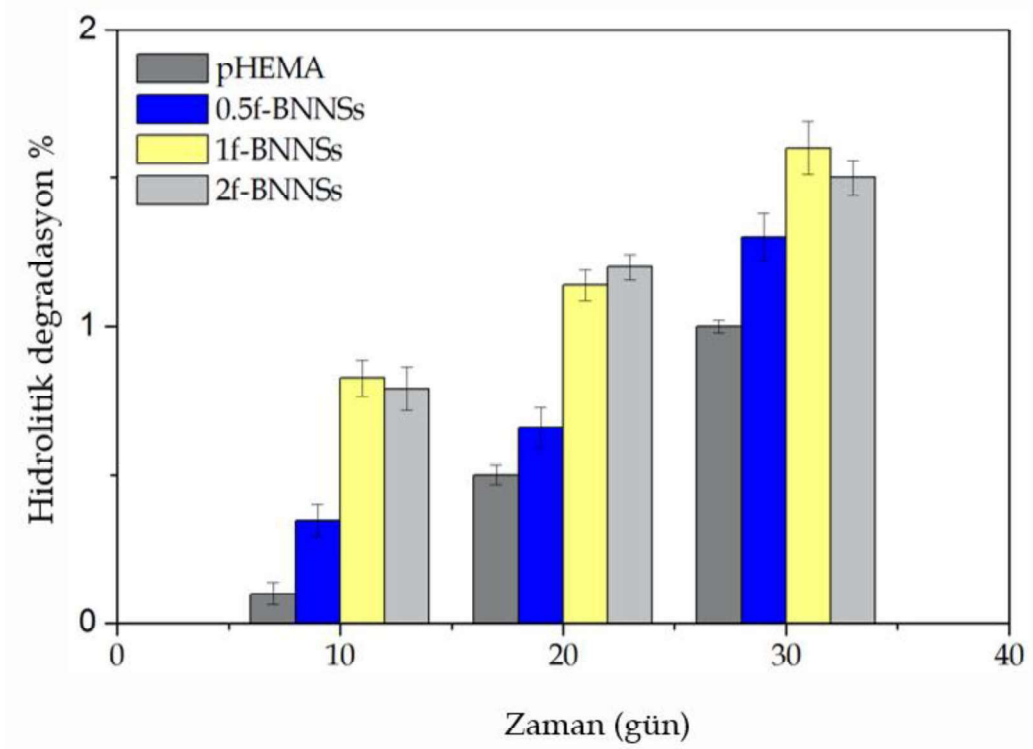
t/S 'ye karşı t grafiği çizilerek elde edilen doğruların eğimi ve kaymasından S_{eq} ve ks değerleri hesaplanarak Tablo 3.3'de sunulmuştur. Öte yandan, deneysel absorpsiyon verileri, Scott'ın ikinci mertebe eşitliği ile uyumluluğu Şekil 3.19'da gösterildi. Hem yüksek R^2 ($>0,99$) değerleri hem de hesaplanan su emme kapasitelerinin (S_{eq}^{cal}) deneysel verilerle (S_{eq}^{exp}) uyumluluğu, Scott tarafından önerilen kinetik eşitliğinin pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin şişme sürecini iyi tanımladığını gösterdi (Şekil 3.13).

Tablo 3.3. Kompozitlerin şişme davranışı için difüzyon ve kinetik parametreleri

Örnek	S_{eq}^{exp} (g/g)	n	k	R^2	ks (min ⁻¹)	S_{eq}^{cal} (g/g)	R^2
pHEMA	1,28±0,02	0,500	0,0675	0,9977	0,0228	1,27	0,9987
pHEMA/0.5f-BNNSs	1,44±0,05	0,501	0,0650	0,9937	0,0195	1,49	0,9990
pHEMA/1f-BNNSs	1,49±0,03	0,510	0,0620	0,9955	0,0133	1,52	0,9990
pHEMA/2f-BNNSs	1,53±0,05	0,543	0,0430	0,9934	0,0078	1,60	0,9986

3.2.5. pHEMA/f-BNNSs Kompozit Filmlerin Degradasyonu

pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin degradasyonu, 3 tekrarlı olarak 37°C ve tampon çözelti ortamında (pH=7,4; 50 mM PBS) 4 hafta boyunca film kütlesindeki değişimin gravimetrik olarak ölçülmesi ile gerçekleştirildi (Şekil 3.20). pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerde dördüncü hafta sonunda kaydedilen kütle kayıpları sırasıyla $1,01 \pm 0,02$; $1,30 \pm 0,08$; $1,60 \pm 0,09$ ve $1,50 \pm 0,06$ 'dır. Kompozit filmlerde meydana gelen kütle kayıpları, kompozit yapının polimerik bileşenleri olan pHEMA'nın ester gruplarının hidrolizine bağlı olabilir. Bununla birlikte, artan f-BNNSs takviye oranı ile kütle kaybında gözlenen kısmi artış PEG yapısındaki polar hidroksil gruplarının hidrolizden kaynaklandığı düşünülmektedir (Díez-Pascual ve Díez-Vicente 2016). Benzer bulgular, daha önce Díez-Pascual ve Díez-Vicente tarafından rapor edilmiştir. Çalışmalarında, polietilen glikol aşılı bor nitrür nanotüp takviyeli (PEG-g-BNNT) poli (propilen fumarat)'ın takviye oranı arttıkça polimerin degradasyon oranının arttığını belirlemişlerdir (Díez-Pascual ve Díez-Vicente 2016).

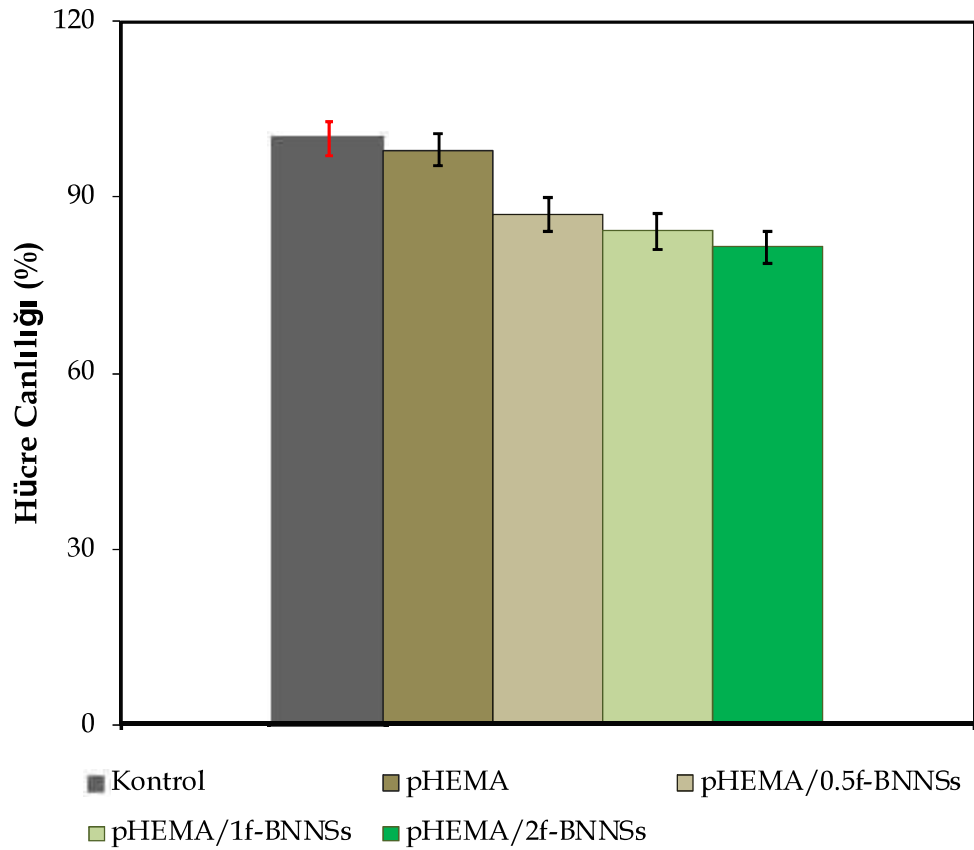


Şekil 3. 20. pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs filmlerinin hidrolitik degradasyonu

3.2.6. pHEMA/f-BNNSs Kompozit Filmlerin Biyolojik Karakterizasyonu

Biyouyumluluk Analizleri

pHEMA temelli kompozit filmlerin biyolojik olarak uyumluluğu, L929 fibroblast hücrelerinin canlılığına etkisi ISO 10993-5:2009 (E) standardı uyarınca belirlendi. Standartta malzeme ile hücre etkileşiminin sonucunda, hücre canlılığı %75-100 (Xi ve., 2009; He vd., 2013; Li vd., 2020b) aralığında olduğunda malzemelerin toksik olmadığı kabul edilmektedir.



Şekil 3. 21. Kompozit filmlerin L929 hücrelerinin canlılığına etkisi (Hata çubukları, ortalama $\pm$ SD'yi (n=5) temsil eder. Kontrol ise malzeme olmadığı durumu göstermektedir.)

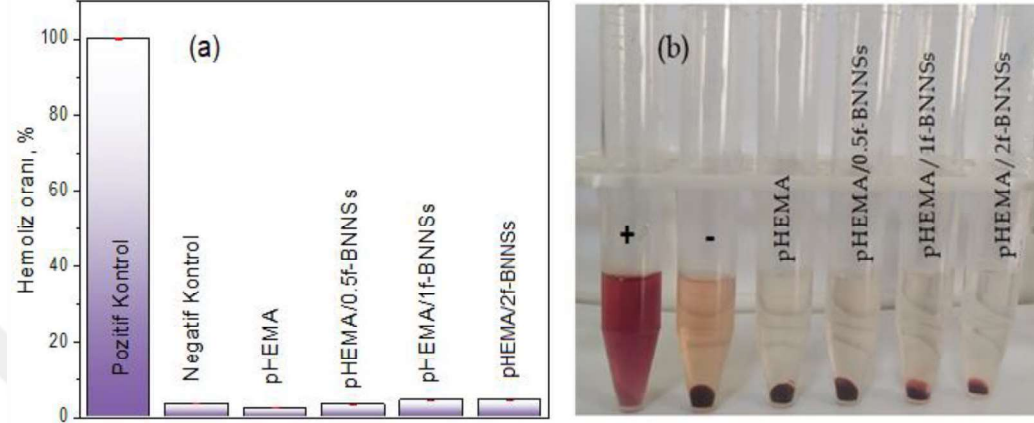
pHEMA'nın L929 hücreleri ile 24 saat inkübasyondan sonra, hücre canlılığında hemen hemen bir değişim olmamış, neredeyse kontrol grubu ile aynı hücre canlılığına sahiptir (100 ± 2.8). Elde edilen bu sonuç, biyomalzeme olarak kullanılan pHEMA'nın literatürde kaydedilmiş biyouyumluluk sonuçları ile uyum içerisinde (Kumar vd., 2014; Passos vd., 2016a; Rossos vd., 2020). Bununla birlikte, f-BNNSs takviye edilmiş kompozit filmlerin L929 fibroblast hücrelerinin canlılığını etkilediği görülmektedir. 0.5f-BNNSs, 1f-BNNSs ve 2f-BNNSs

takviye oranlarında hücre canlılığı, sırasıyla $86,95 \pm 2,9$; $84,20 \pm 3,1$ ve $81,50 \pm 2,76$ olarak belirlenmiş, pHEMA ile karşılaştırıldığında L929 hücrelerinin canlılığını azalttığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, hücre canlılığı, artan f-BNNSs derişimi ile düşse de standart göz önüne alınarak tüm kompozitlerin toksik olmadığı söylenebilir (hücre canlılığı $>80\%$). Hücre canlılığını etkileyen pHEMA'ya takviye edilen fonksiyonel bor nitrürün etkilediği değerdendirilmektedir. Bor nitrürün toksik olup olmadığı farklı çalışmalarda irdelenmiş, toksisitesinin boyut, konsantrasyon, sentez süreci, yüzey modifikasyonu gibi çeşitli parametrelere ve karşılaştığı hücre türüne bağılı olduğu belirtilmiştir. (Díez-Pascual ve Díez-Vicente, 2016). Örneğin, Kıvanç ve ark. hBN nanoparçacıklarının hem CRL 2120 hücreleri hem de MDCK hücreleri için düşük konsantrasyonlarda (0,025; 0,05; 0,1 mg/ml) herhangi bir toksisiteye sahip olmadığını belirtmiştir (Kıvanç vd., 2018). Başka bir çalışmada, Ferreira ve ark. bor nitrür nanotüplerin (BNNTs) yüksek konsantrasyonlarda bile (~ 50 mg/ml) fibroblast hücreleri için önemsiz toksisiteye neden olduğunu bildirmiştir (Ferreira vd., 2011). Elde edilen veriler ISO 10993-5:2009'a göre değerdendirildiğinde, f-BNNSs takviyeli pHEMA kompozit membranları, çalışılan konsantrasyonda L929 hücreleri için toksik değildir. Öte yandan, biyoyumlu bir polimer olan PEG ile kaplaması da BNNSs'lerin ihmal edilebilir toksisite göstermesini desteklemiştir (Ciofani vd., 2008; Kalay vd., 2015; Ferreira vd., 2015; Díez-Pascual ve Díez-Vicente, 2016). Bu özellik, pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin, artan sertlik ve gerilme mukavemeti gibi geliştirilmiş mekanik özelliklere sahip *in vitro* biyoyumluluğu, kıkırdak ve kan damarları, inter vertebral disk vb. dahil olmak üzere biyomedikal mühendisliği için geniş bir uygulama alanına olanak sağlayabilir (Pereira vd., 2019).

Hemolitik Aktivite

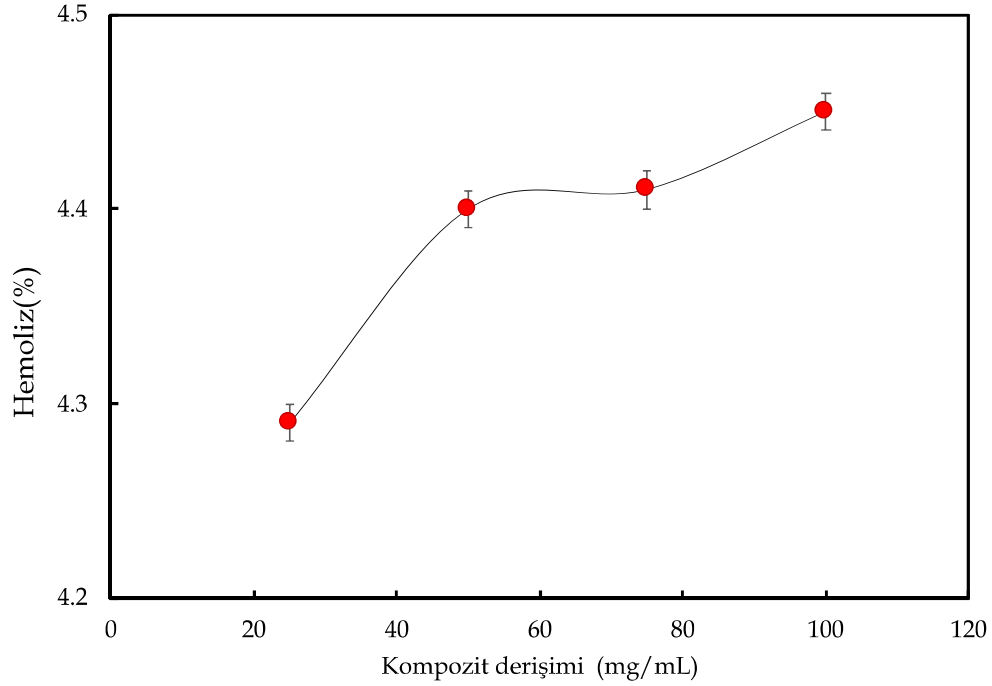
Yeni sentezlenen biyomalzemelerin, biyolojik ortamda kan ile teması söz konusu olduğundan, kan ile etkileşim deneyleri (hemoliz) yapılmalıdır ve malzemelerin % hemoliz derecelerinin kabul edilebilir sınır olan 5% 'i geçmemesi istenir (Geng vd., 2016; Xie vd., 2021b; Haghniaz vd., 2021). Bu kapsamda, f-BNNSs takviyeli pHEMA kompozit filmlerin RBC üzerindeki etkisi araştırıldı ve sonuçlar hemolitik aktivite olarak verildi (Şekil 3.22a). pHEMA, pHEMA/0.5f-BNNSs, pHEMA/1f-BNNSs ve pHEMA/2f-BNNSs kompozit filmlerin hemoliz yüzdeleri

sırasıyla $2,35 \pm 0,02$; $3,28 \pm 0,03$; $4,40 \pm 0,01$ ve $4,46 \pm 0,03$ olarak hesaplandı (Şekil 3.22a). pHEMA ve tüm kompozit türleri için, hemolitik aktivite değeri, kabul edilebilir sınır olan %5'den daha düşük değere sahip olduğu belirlendi.



Şekil 3. 22. (a) pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozitlerinin hemolitik aktivitesi (Film konsantrasyonu 50 mg/ml), (b) pHEMA/f-BNNSs membranları ile muameleden sonra kırmızı kan hücrelerinin santrifüj sonunda süpernatanttaki renk değişiklikleri ile hemoliz gözlemi. (+) ve (-) işaretleri sırasıyla pozitif ve negatif kontrolleri gösterir.

Şekil 3.22a'den görüldüğü gibi, en yüksek f-BNNSs takviyeli kompozit film olan pHEMA/2f-BNNSs kompozit filmin hemoliz yüzdesi, pHEMA'ya göre yaklaşık 1,9 kat artmıştır. Öte yandan, pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs hemoliz işleminden sonra elde edilen sıvının renkleri, şeffaf ve hafif sarı renklidir (Şekil 3.22b). Ayrıca, en yüksek hemoliz yüzdesine sebep olan pHEMA/2f-BNNSs kompozit filmin derişiminin hemolitik aktiviteye etkisi de araştırıldı. Şekil 3.23'ten görülebileceği gibi, artan kompozit film konsantrasyonu ile hemolitik aktivitesi değişmemiştir (Şekil 3.23). Sonuç olarak, pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerinin hemolitik aktivitesi en yüksek f-BNNSs ve film derişimlerinde bile, biyomalzemeler için kabul edilebilir değer aralığındadır. Bu sonuç pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerinin biyomedikal uygulamalar için kullanılabileceği fikrini desteklemektedir.



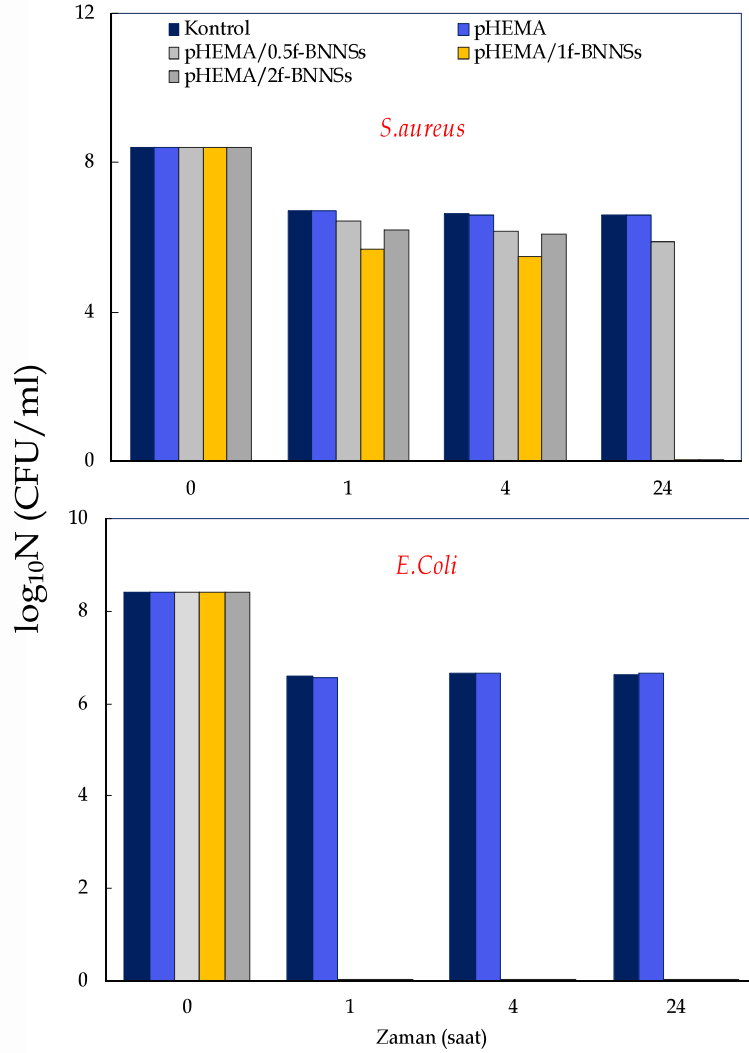
Şekil 3. 23. Hemolitik aktiviteye kompozit derişiminin etkisi (pHEMA/2f-BNNSs).

Antimikrobiyal Aktivite

Medikal teknolojide kullanılan malzemelerde, bakterilerin biyomalzeme yüzeylerine yapışması özellikle cerrahi işlemlerde önemli bir problem oluşturur. Enfeksiyona neden olabilen patojen mikroorganizmalar genellikle endojen bir bakteri olan *E. coli* gibi gram negatif bakteriler veya *S. aureus* gibi gram pozitif bakteriler ailesindendir (Bannerman2004). Bu nedenle, yeni geliştirilen malzemelerin antibakteriyel aktivite göstermesi aranan bir özelliktir (Díez-Pascual ve Díez-Vicente, 2016).

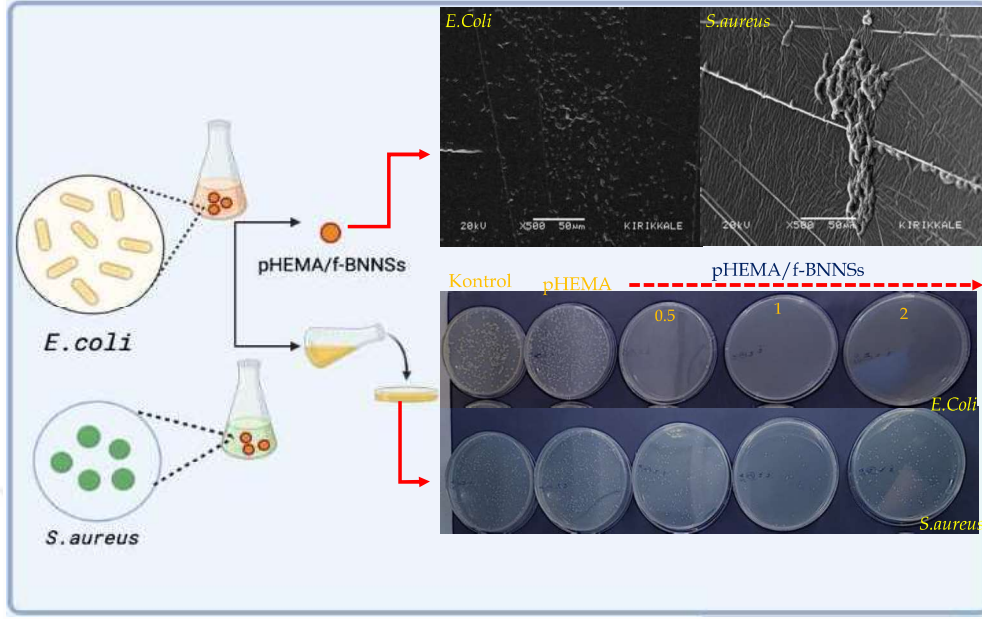
Bu nedenle tez çalışması kapsamında geliştirilen pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin, *E. coli* ve *S. aureus* suşlarına karşı aktiviteleri belirlendi. Kompozit filmler, önceden sayımı yapılmış canlı bakteri ortamına belirli bir konsantrasyonda eklendi ve 24 saat boyunca inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon işleminden sonra, sıvı besiyeri ortamında yaşayan bakterilerin sayısı belirlendi ve Şekil 3.24'te verildi. Tüm pHEMA/f-BNNSs kompozit film örnekleri ile temas eden ortamdaki yaşayan bakterilerin sayısı hem kontrol hem de pHEMA ile karşılaştırıldığında azalma gösterdi. Kontrol grubunda her iki bakteri türü içinde yaşayan hücre sayısı $2,5 \times 10^8$ CFU/ml iken, 0.5f-BNNSs, 1f-BNNSs ve 2f-BNNSs takviye edilmiş pHEMA kompozit filmler için *S. aureus* bakteri türünde yaşayan koloni sayısı için

sırasıyla %29,1, %40,5 ve %30,1 azaldı. Öte yandan, tüm *E. coli* kolonileri için tüm pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerinin temas ettiği ortamda yaşayan koloni olmadığı belirlendi (Şekil 3.24).



Şekil 3. 24. pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs kompozit filmlerin *E.coli* ve *S.aureus* bakterilerine karşı etkinliği

pHEMA/f-BNNSs filminin bakteri suşları ile inkübasyonundan sonra yüzeye bakteri tutunup tutunmadığını belirlemek için yüzeyi GA fiksasyonundan sonra, taramalı elektron mikroskobu ile incelendi (Şekil 3.25). *E. coli* ve *S. aureus* ile muamele edilmiş pHEMA/2f-BNNSs kompozit filminin taramalı elektron mikrograflarına bakıldığında, *E. coli*'nin yüzeye tutunamadığını, *S. aureus* bakterilerinin ise yüzeye tutunup ancak çoğalamadığı görülmektedir.



Şekil 3. 25. pHEMA ve pHEMA/f-BNNSs filmlerinin *E.coli* ve *S.aureus* inkübasyonu sonrası SEM görüntüleri ve büyüme ortamında canlı bakteri kolonilerinin dijital fotoğrafları

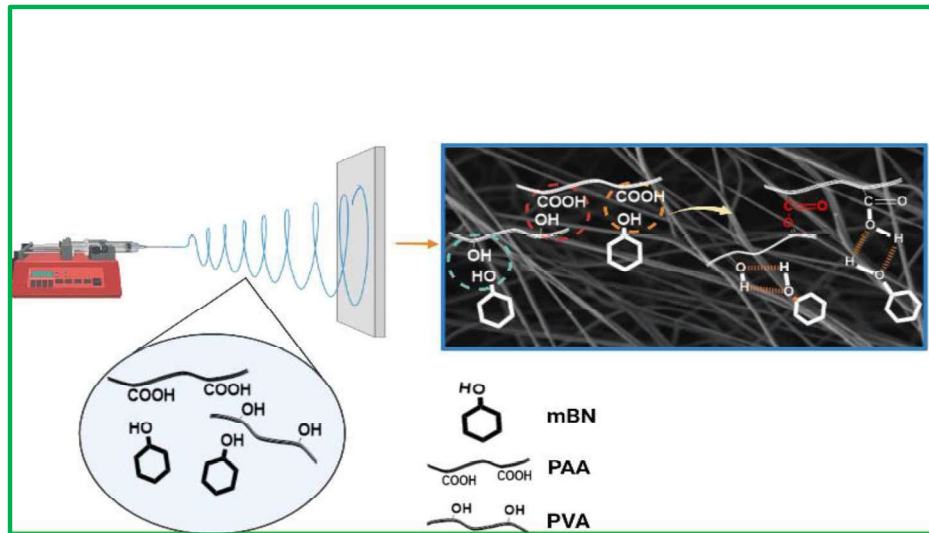
S. aureus ile muamele edilmiş pHEMA/2f-BNNSs kompozitinin SEM fotoğrafından ayrıca bakterinin morfolojisinin de etkilenmiş olduğu görülmektedir, bu da hücre zarında önemli bir hasar oluştuğunu düşündürmektedir (Pandit vd., 2019).

Bununla birlikte, bor nitrürün bakteriyosidal etkisinin fiziksel veya kimyasal mekanizması şimdiye kadar tam olarak açıklanmamıştır (Díez-Pascual ve Díez-Vicente, 2016; Pandit vd., 2019). Bor nitrür temelli malzemelerin antibakteriyel aktivitesi için potansiyel mekanizmalar, reaktif oksijen türlerinin oluşumundan kaynaklanan oksidatif stres (Kalay vd., 2015; Díez-Pascual ve Díez-Vicente, 2016), boron nitrürün nanomalzemelerin hücre zarına girmesinden kaynaklanan zar hasarı (Horváth vd., 2011; Díez-Pascual ve Díez-Vicente, 2016) ve endositoz gerçekleştirme yeteneği olabilir (Horváth vd., 2011). Ayrıca, bakterilerin pHEMA/f-BNNSs yüzeyinde tutunma afinitelerindeki farklılık, hücre duvarlarının yapısı ile ilgili olabilir (Díez-Pascual vd., 2014; Deshmukh vd., 2020). Gram-pozitif bakteriler tipik olarak sitoplazmik bir zara ve yapıyı tamamen korumak için daha fazla fiziksel/kimyasal stres gerektiren kalın çok katmanlı bir peptidoglikan duvarına (yaklaşık 20-80 nm) sahiptir. Öte yandan, daha ince bir peptidoglikan tabakasına (yaklaşık 5-10 nm) ve dış zar ile sitoplazmik zar arasında daha karmaşık bir hücre duvarı yapısına sahip olan gram-negatif bakteriler, fiziksel veya kimyasal

stres altında bozunmaya daha yatkındır (Pandit vd., 2019). Şimdiye kadar hBN veya bor nitrür ile güçlendirilmiş farklı özellikteki kompozit malzemelerin antimikrobiyal davranışları hakkında benzer sonuçlar bildirilmiştir (Kıvanç vd., 2018; Pandit vd., 2019; Deshmukh vd., 2020). Örneğin, Pandit ve ark. *E. coli* ve *S. Aureu*’un bor nitrür nanotabakalarının bulunduğu ortamda gelişemediğini (Pandit vd., 2019), Díez-Pascual ve Díez-Vicente, polietilen glikol aşılı BNNT’lerle güçlendirilmiş poli(propilen fumarat) nanokompozitlerin *S. aureus* ve *E. coli*’ye karşı antibakteriyel aktiviteye sahip olduğunu rapor etmiştir (Díez-Pascual ve Díez-Vicente 2016). Başka bir çalışmada, hBN nanopartiküllerinin *E. coli* ve *S. aureus* dışında *S. pasteurii* M3, *S. mutants ATTC21175*, *S. mutants 3.3* ve *Candida spM25* gibi bakterilere karşı da güçlü bakteriyosidal etki gösterdiği rapor edilmiştir (Kıvanç vd., 2018). Sonuçlarımıza göre, f-BNNSs ile güçlendirilmiş pHEMA/f-BNNSs kompozitinin, bakteriyel adezyona karşı korumanın istendiği polimer bazlı biyomedikal cihazların geliştirilmesine yardımcı olabileceğini ve böylece cihazla ilişkili enfeksiyonları en aza indirebileceğini söyleyebiliriz.

3.3. mBN-PVA/PAA Kompozit Liflerin Karakterizasyonu

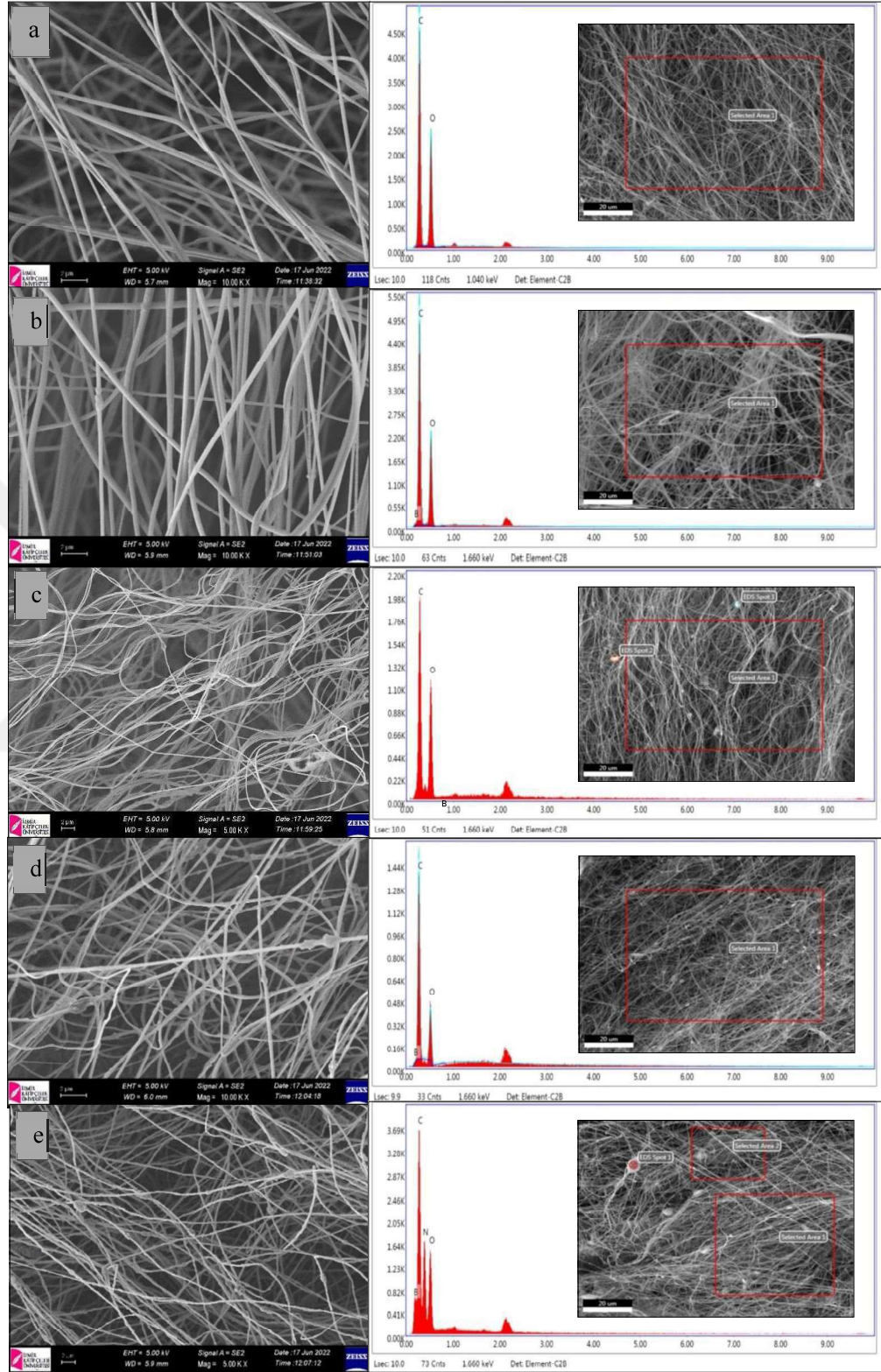
Tez çalışmasının bu bölümünde, PVA/PAA nanoliflerine, ultrasonikasyon yöntemi ile eksfoliye/modifiye edilerek hidroksillen bor nitrür nanotabakaları farklı takviye oranlarında (kütlece %0; 0,5; 1,0; 2,0 ve 5,0) eklenerek elektroçigirme tekniği ile üretildi (Şekil 3.26).



Şekil 3. 26. mBN-PVA/PAA kompozit nanolif üretiminin şematik gösterimi

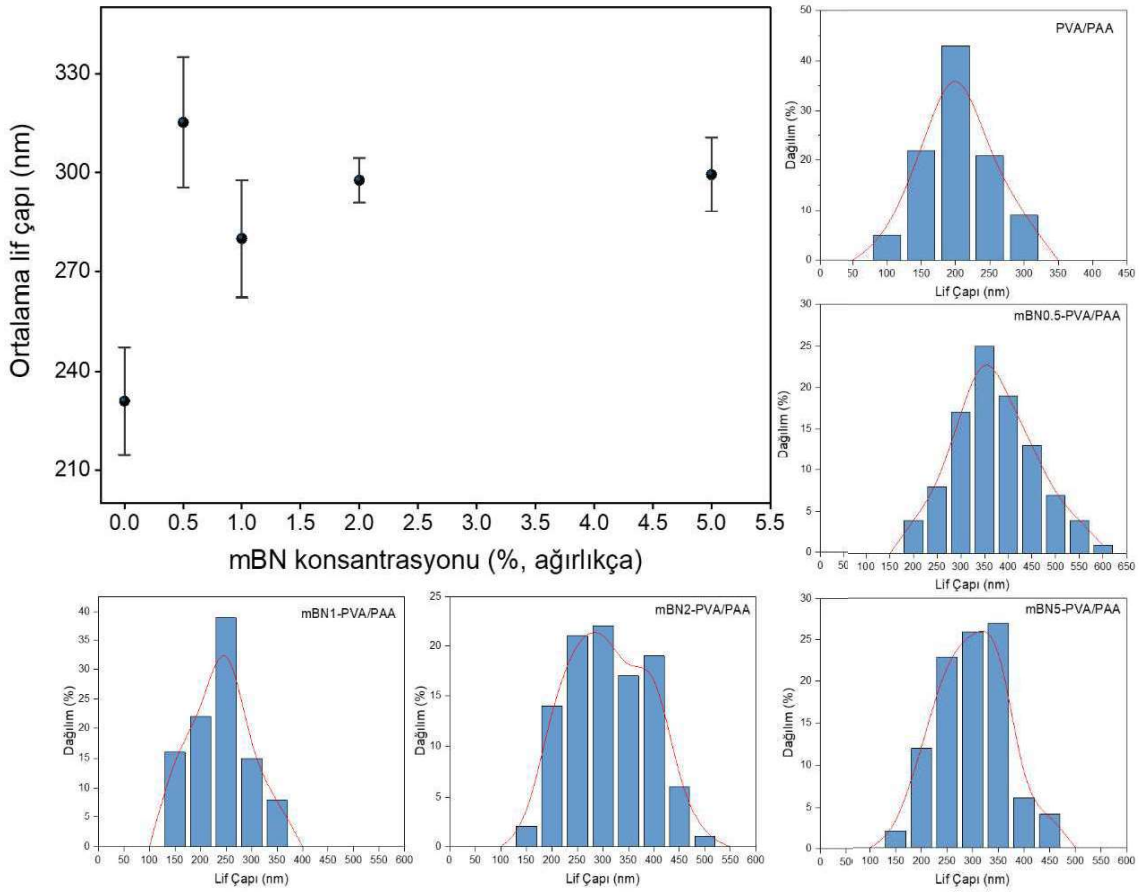
3.3.1. Morfolojik ve Yapısal Karakterizasyon

Elektroeğirme ile üretilen kompozit nanoliflerin morfolojik özellikleri, lif çapı ve dağılımı ile yüzey özellikleri SEM kullanılarak belirlendi (Şekil 3.27). PVA/PAA liflerinin morfolojilerinin düzenli, nano boyutlu olduğu (222 ± 17 nm) ve Fiji programı yardımıyla 100 lif kullanılarak elde edilen boyut dağılım verilerine göre dar bir çap dağılımına sahip olduğu belirlendi (Şekil 3.28). Ayrıca, PVA/PAA nanolifleri, uygun PVA/PAA oranının sonucu olarak PAA'nın PVA çözeltisi içinde iyi dağıldığını ve uygun elektroeğirme koşullarının (voltaj, mesafe gibi) kullanıldığını gösteren pürüzsüz bir yüzeye sahiptir (Şekil 3.27a). mBN eklendikten sonra, kompozit nanolifler, PVA/PAA ile benzer morfoloji göstererek önemli ölçüde birbirine bağlı bir lif yapısını gösterir (Şekil 3.27b-e). Ayrıca, hem saf PVA/PAA nanolifleri hem de mBN-PVA/PAA kompozit nanolifleri (kütlece %0,5; 1,0 ve 2,0) arasında topaklanma gözlenmedi. Bununla birlikte, daha yüksek mBN içeriğinde (kütlece %5,0), mBN'nin kısmi kümelenmeleri nedeniyle, topaklanmalar sıklıkla gözlemlendi (Şekil 3.27e). Ayrıca, kütlece %5,0 mBN içeren PVA/PAA kompozit nanolifinde, polimer viskozitesindeki aşırı artış sebebiyle fiber geometrisinin de bozulmaya başladığı görüldü. EDS spektrumlarından da görüldüğü gibi, PVA/PAA nanolifi ve tüm mBN-PVA/PAA kompozit nanolifleri, (C) ve (O) piklerine sahiptir. mBN takviyesi ile birlikte, özellikle yüksek konsantrasyonda mBN içeren kompozit nanolifte daha şiddetli olmak üzere (B) ve (N) pikleri gözlemlendi. mBN-PVA/PAA kompozit nano liflerinin ortalama lif çapında PVA/PAA nanolifine göre azda olsa bir artış gözlemlendi. Bu sonuç, mBN içeriğindeki artış ile birlikte polimer/takviye elemanı karışımının viskozitesindeki artıştan kaynaklanıyor olabilir (Lee vd., 2012) (Şekil 3.28). mBN0.5-PVA/PAA kompozit nanofiberin ortalama fiber çapı 305 ± 15 nm iken, kütlece % 5,0 mBN içeren kompozit nanolifin ortalama lif çapı 281 ± 11 nm'dir. mBN içeren nanoliflerin ortalama lif çapları PVA/PAA nanoliflere göre yaklaşık %40 oranında artmasına rağmen, mBN içeriğindeki artıştan fazla etkilenmemiştir. Daha önce önerildiği gibi, ısı işlem sırasında meydana gelen gerilim salınımı nedeniyle liflerin çapı artar ve polimer zincirlerinin aksel olarak yönlendirilmesine ve ardından yatay yönde genişlemesine neden olur (Chee vd., 2021). Isıl iletkenlik katsayısı yüksek olan BN'nin ısıtma sırasında PVA/PAA lifleri arasındaki ısı transferini artırarak polimer zincirlerinin aksel yönelimine ekstra katkı sağladığı da düşünülebilir.



Şekil 3. 27. a) PVA/PAA ve farklı takviye oranlarında mBN içeren PVA/PAA nanoliflerin SEM mikrografları ve EDS spektrumları b) %0,5 c) %1 d) %2 e) %5 (kütlece)

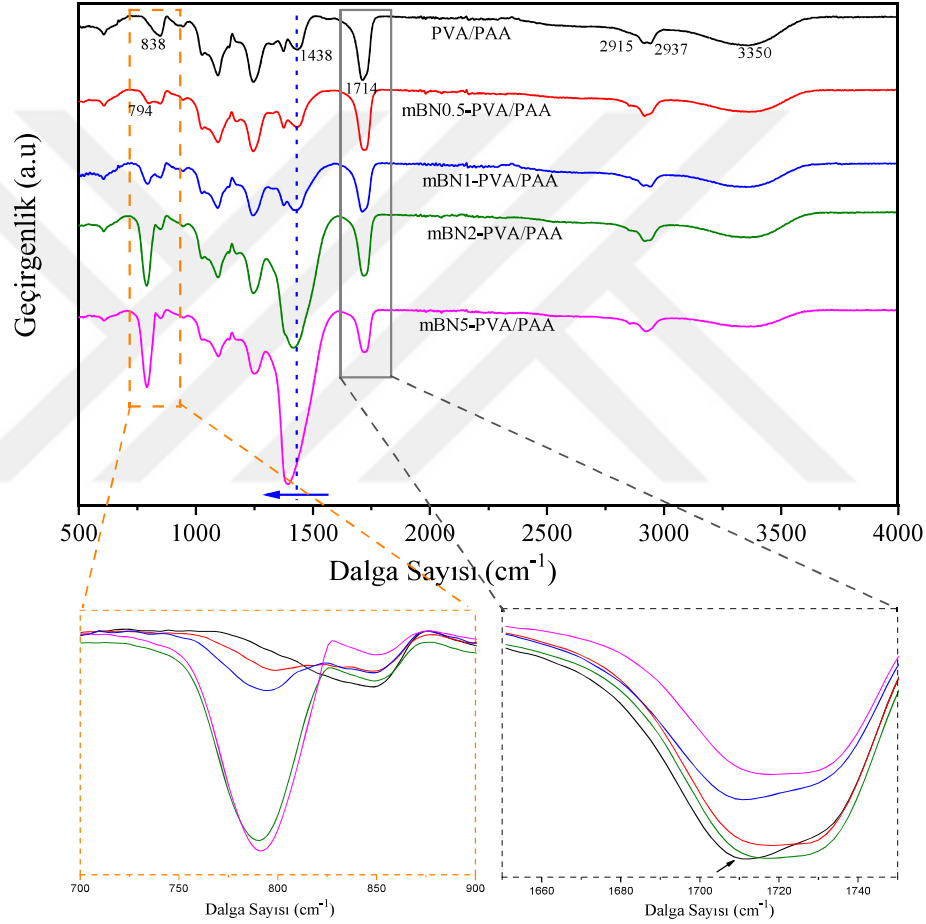
PVA/PAA nanolifinin çapı 100-300 nm arasında dağılım gösterdiği, yaklaşık %65 dağılımın ise 200-250 nm aralığında olduğu, mBN takviyesi ile birlikte lif çaplarının dağılım aralığının da genişlediği görülmektedir. Örneğin, mBN0.5-PVA/PAA kompozit nanolifinde çap dağılım aralığı 200-600 nm arasında iken, mBN2-PVA/PAA ve mBN5-PVA/PAA nanolifleri sırayla 150-500 nm ve 150-450 nm arasında eşit boyutlarda olmayan geniş bir dağılım gösterdi. Bununla birlikte, mBN1-PVA/PAA nanolifinin çapı 150-350 nm arasında dar bir çap dağılımına sahiptir.



Şekil 3. 28. PVA/PAA ve mBN-PVA/PAA nanoliflerin ortalama lif çapı ve boyut dağılımı

PVA/PAA ve mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin FTIR spektrumları, kompozit malzemenin bileşenleri olan PVA, PAA ve mBN arasındaki etkileşimleri karakterize etmek için kullanıldı (Şekil 3.29). Beklendiği gibi, PVA/PAA nanoliflerinin FTIR spektrumu, 1092 cm^{-1} , 1266 cm^{-1} , 1438 cm^{-1} , 1714 cm^{-1} ve 3350 cm^{-1} 'de sırasıyla C-O-C, C-O, C-H, C=O ve O-H titreşimlerine ait tipik absorpsiyon

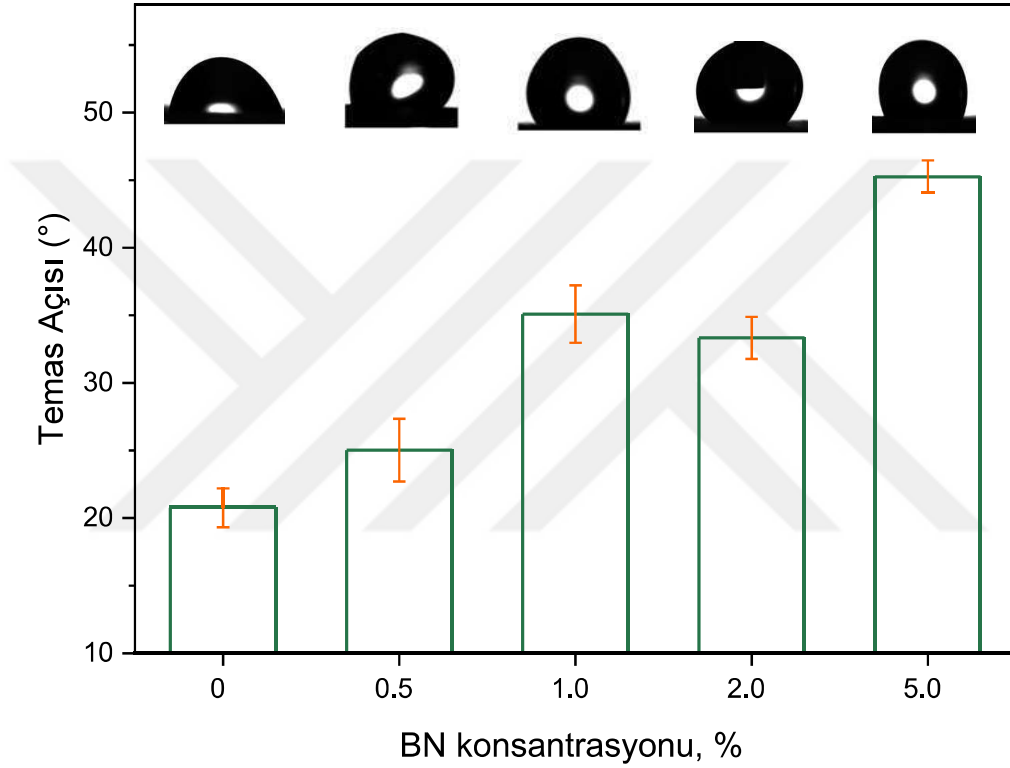
bantları sergilemektedir (Kim vd., 2018a; Arik vd., 2019; Chee vd., 2021). Ayrıca, 2937 cm^{-1} ve 2915 cm^{-1} 'de -C-H asimetric ve simetric gerilmesine ait bantlar görülmektedir (Jipa vd., 2012; Kim vd., 2018a; Arik vd., 2019). mBN'nin PVA/PAA nanolifine eklenmesinden sonra, düzlem içi B-N ve B-N-B gerilme titreşimlerine ve düzlem dışı bükülme titreşimlerine karşılık gelen yaklaşık sırasıyla 800 cm^{-1} ve 1390 cm^{-1} 'de BN ait iki spesifik titreşim gözlemlendi (Konyashin vd., 1997; Shapoval vd., 1990; Sun ve Bi, 2021; Xie vd., 2020; Ye vd., 2019).



Şekil 3. 29. PVA/PAA ve mBN-PVA/PAA nanoliflerin FTIR spektrumu

Daha önceki çalışmalarda kaydedildiği gibi, PVA'nın -OH gruplarının ve PAA'nın -COOH gruplarının arasında 1714 cm^{-1} 'de C=O gerilmesine ve 1255 cm^{-1} C-O-C gerilme piklerinin gözlenmesiyle sonuçlanan ester reaksiyonu meydana gelir. Özellikle yüksek mBN içeriğinde PVA ve PAA zincirlerinin kısıtlanması nedeniyle mBN içeriğine bağlı olarak C=O'nun yoğunluğu azaldığı, tersine 800 cm^{-1} ve 1390 cm^{-1} civarında gözlenen BN'nin karakteristik piklerinin yoğunluğu mBN içeriğine bağlı olarak artmıştır.

Bir katının su molekülü ile teması sırasında oluşan temas açısı, katı yüzeylerin ıslanabilirliğini ölçmek için kullanılan en basit yöntemdir (Zhang vd., 2020). Özellikle canlı sisteminde kullanılacak biyomalzeme yüzeyinin hidrofilik yapısı, hücre bağlanma ve çoğalması gibi biyolojik özellikleri önemli ölçüde etkilediğinden nanokompozit örneklerin su ile temas açıları belirlenmiştir. Yüzeyin hidrofiliği arttıkça su ile temas açısı azalır (Chee vd., 2021).



Şekil 3. 30. PVA/PAA nanolifin temas açısına mBN derişimin etkisi

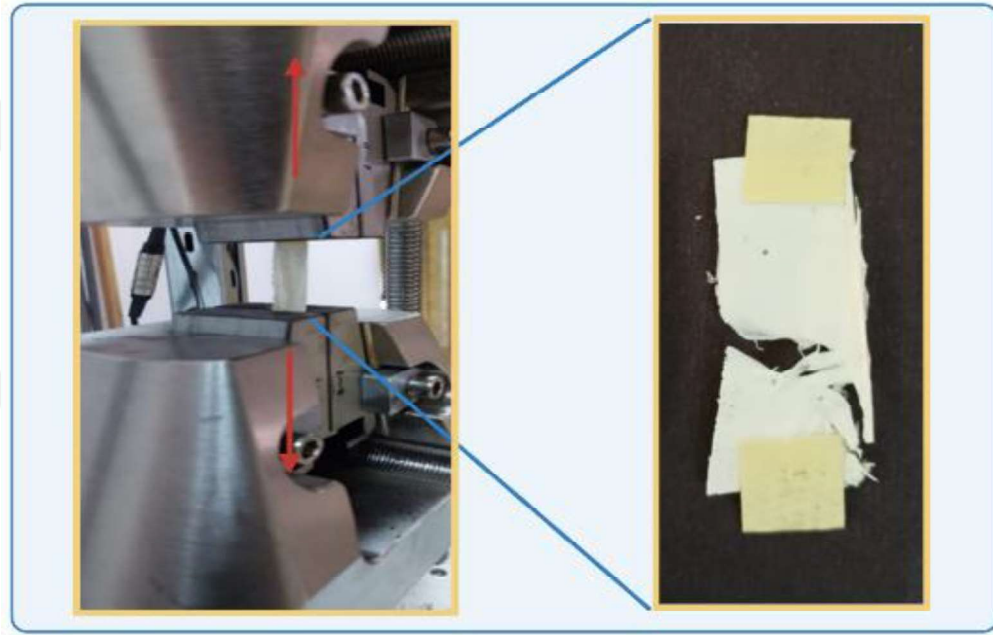
Şekil 3.30'dan açıkça görülebileceği gibi, PVA/PAA nanolif yapısına artan oranlarda mBN takviye edildiğinde, PVA/PAA'nın su ile yaptığı temas açısı değerleri artmış yani yüzey ıslanabilirliği PVA/PAA nanolifine göre azalmıştır. PVA/PAA nanolif yüzeyinin temas açısı ($20,76^{\circ} \pm 1,44^{\circ}$) iken, mBN0.5-PVA/PAA, mBN1-PVA/PAA, mBN2-PVA/PAA ve mBN5-PVA/PAA kompozit nanoliflerin temas açısı değerleri sırasıyla, $25,03^{\circ} \pm 2,32$; $35,10^{\circ} \pm 2,12$; $33,33^{\circ} \pm 1,55$ ve $45,25^{\circ} \pm 1,21$ olarak ölçülmüştür.

mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin artan su kararlılığı, mBN eklendikten sonra nanoliflerin ortalama çapındaki artıştan yada PVA zincirlerinin birbirleriyle ve hidroksillenmiş-BN nanoparçacıkları ile termal/fiziksel çapraz bağlanması sonucunda PVA ve PAA molekülleri arasında oluşan hidrofobik ester gruplarından

kaynaklanabileceği değerlendirilmektedir (Chee vd., 2021; Kumeta vd., 2003; Lim vd., 2016; Zeng vd., 2004).

3.3.2. Mekanik Özellikler

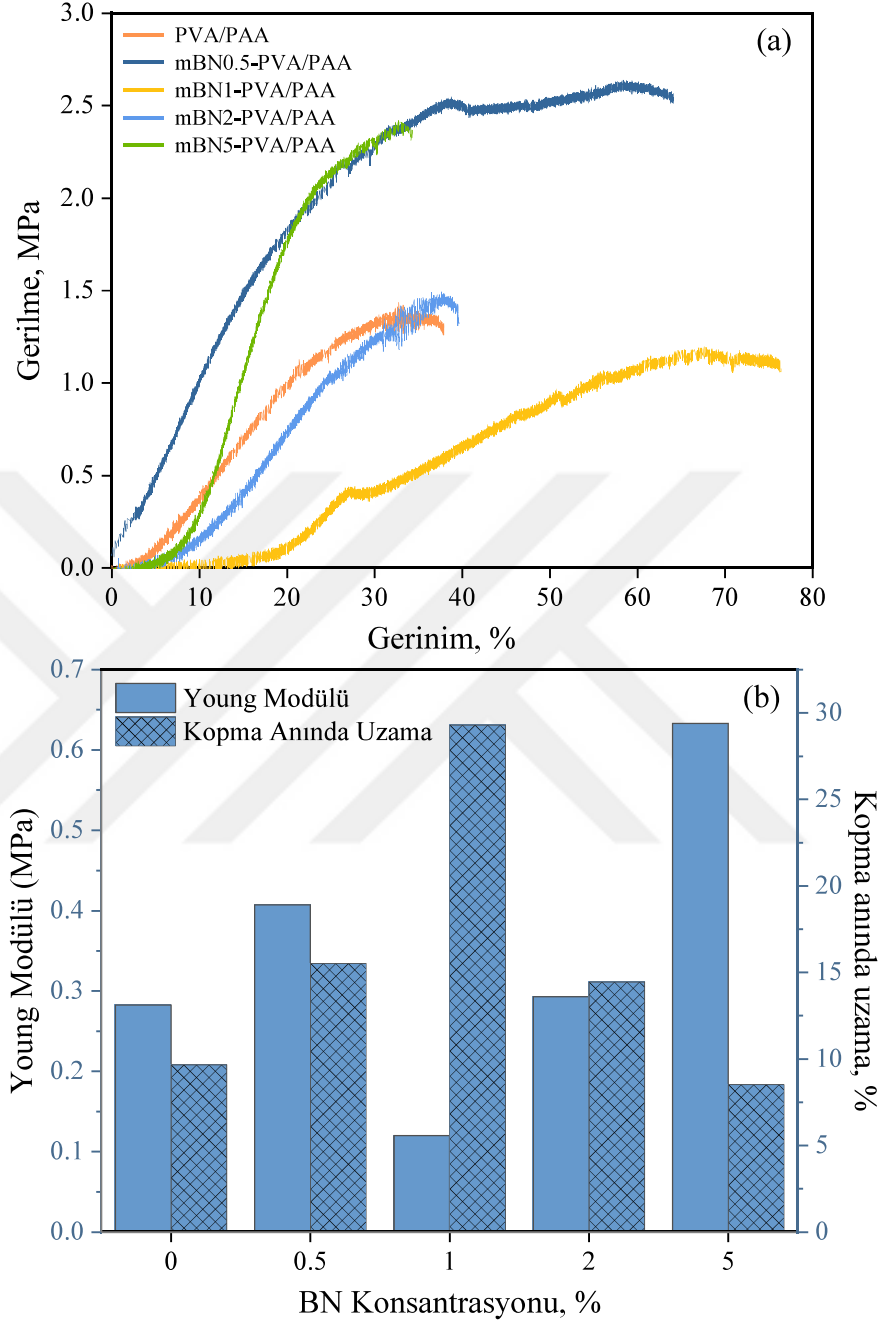
PVA/PAA ve mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin çekme mukavemeti, kopma anında uzama miktarı ve elastik modülü gibi mekanik özellikleri değerlendirildi. Çekme testi (20 mm x 0,1 mm), 3mm/dk çekme hızında kompozit nanolife zıt yönde kuvvet uygulanmak suretiyle yapıldı ve tüm örneklerin Şekil 3.31’de verilen benzer bir kopma davranışı sergilediği belirlendi.



Şekil 3. 31. Çekme testi örneği ve kopma anının fotoğrafı

Şekil 3.32a, farklı mBN takviye oranlarında üretilen mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin gerinim-gerilme eğrilerini göstermektedir. mBN takviyesinin, PVA/PAA ile karşılaştırıldığında, çekme mukavemeti ve kopma uzaması ile birlikte elastik modülü iyileştirdiği söylenebilir (Şekil 3.32). Kompozit nanoliflerin mekanik davranışı, polimer matrisin molekül ağırlığı, nanolif çapı, malzeme gözenekliliği ve nanopartiküllerin polimer içerisindeki dağılımı gibi faktörlerden etkilenmektedir (He vd., 2021a). Takviye elemanı olarak kullanılan bor nitrürün matrisle olan fiziksel etkileşimi, nanofiber içerisindeki homojen dağılımı ve takviye elemanının birbiri içerisindeki mesafeleri nanolifin gevrekleşmesine ve bunun sonucu olarak da mukavemetin artmasına yol açar. Bununla birlikte, mBN ile birleştirilmiş PVA/PAA nanoliflerinin gerilme mukavemeti, mBN’ün bir

fonksiyonu olarak doğrusal olmayan ve süreksiz bir artış sergilemiştir (Şekil 3.32a). Çekme mukavemeti ve kopma anında uzama değerleri, PVA/PAA nanolifleri ile karşılaştırıldığında kütlece %2,0 mBN yüklemesine kadar artmış ve sonra tekrar düşmüştür (Şekil 3.32b). Benzer şekilde, elastik modül, PVA/PAA ile karşılaştırıldığında süreksiz bir değişiklik sergilemiştir. En düşük mBN yüklemesinde, fiber çapındaki artışa bağlı olarak, elastik modül artmış, ardından azalmış ve kütlece %5,0 mBN yüklemesinde maksimum değere ulaşmıştır. PVA/PAA, mBN0.5-PVA/PAA, mBN1-PVA/PAA, mBN2-PVA/PAA ve mBN5-PVA/PAA'nın elastik modül değerleri 0,282 MPa, 0,407 MPa, 0,123MPa, 0,293 MPa ve sırasıyla 0,633 MPa (Şekil 3.32b). Elastik modül, kopmada uzama ve gerilme mukavemeti değerlerindeki değişiklik, ortalama lif çapındaki değişiklikten veya yüksek konsantrasyonlarda polimer zincirleri ile hidroksillenmiş BN arasında oluşan hidrojen bağlarının artışından kaynaklanabilir. Ayrıca, yüksek takviye oranlarında kompozitte mBN'nin hacimsel oranının artmasının, yüzey enerjisini etkileyerek lifin oryantasyonunu etkilediği ve dolayısıyla çekme mukavemetini arttırdığı da söylenebilir. mBN yüklemesi, BN'ün iki boyutlu yapısı nedeniyle, polimer zincirleri arasında oluşan mekanik yük kolayca BN'e aktarıldığı ve PVA/PAA nano lifine göre daha yüksek mukavemet gösterdiği de söylenebilir. Mekanik test analizinden elde edilen verilerden, mBN'ün hedeflenen uygulamaya göre yükleme miktarını ayarlayarak PVA/PAA nanofiber için etkili bir takviye maddesi olarak kullanılabileceği söylenebilir (Weng vd., 2016; Yin vd., 2019).



Şekil 3. 32. PVA/PAA ve mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin (a) gerilim-gerinim eğrileri (b) Elastik (Young) modülü ve kopma anında uzama % (Yükleme hızı: 3mm/ dk)

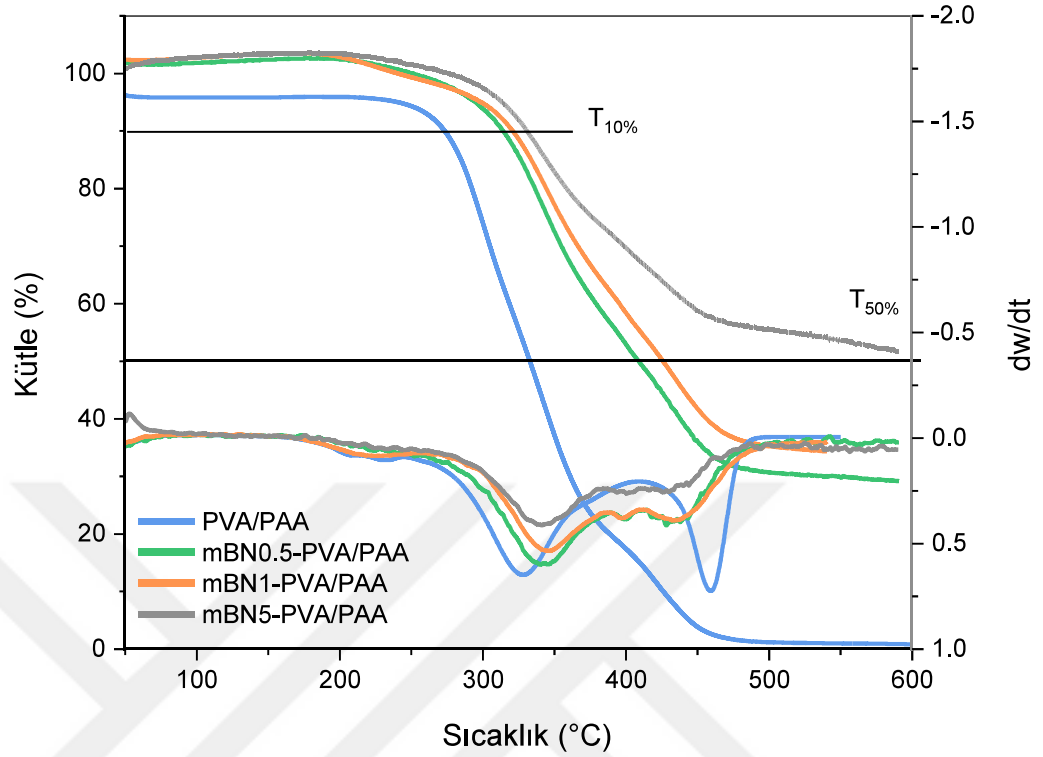
Literatürde bor nitrür takviyesi ile üretilmiş malzemelerin genellikle çekme dayanımını arttırdığı yönde çalışmalar mevcuttur. Örneğin, Yin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada farklı oranlarda bor nitrür takviye ettikleri PVA nanoliflerinin mekanik özelliklerini incelemiş, bor nitrür ve PVA arasındaki arayüzey etkileşimleri nedeniyle, lif yapısında bor nitrür oranı arttıkça çekme mukavemetinin

arttığını, kopma anındaki uzamanın ise azaldığını bildirmişlerdir (Yin vd., 2019). He ve arkadaşları bor nitrür takviyeli poliakrilonitril nanolifinin çekme mukavemetinin bor nitrür takviyesiyle birlikte arttığı bununla birlikte kopma anında uzama değerlerinde azalma meydana geldiğini bildirmişlerdir (He vd., 2021a).

3.3.3. Termal Kararlılık

PVA/PAA ve mBN-PVA/PAA kompozit liflerin termal özellikleri, termal kararlılık ve termal iletkenlik özellikleri mBN'nin bir fonksiyonu olarak belirlendi.

Şekil 3.33, 25-600 °C aralığında PVA/PAA bazlı kompozit nanoliflerin termal bozunma eğrilerini göstermektedir. BN 800 °C'ye kadar herhangi bir kütle kaybı olmadan termal olarak kararlı bir yapıya sahiptir (Duan vd., 2013). Şekil 3.33'e bakıldığında, tüm kompozit nanolifler üç termal bozunma aşamasına sahiptir. %10 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık ($T_{10\%}$), mBN takviye oranına bağlı olarak artmış, en yüksek mBN takviyesinin olduğu, mBN5-PVA/PAA kompozit nanoliflerin termal ayrışma sıcaklığı, PVA/PAA nanolifi ile karşılaştırıldığında 33,1 °C arttığı belirlendi (Tablo 3.4). Önemli ölçüde geliştirilmiş termal kararlılık, PVA/PAA zincirleri arasında düzgün bir şekilde dağılmış mBN nanoparçacıklarından kaynaklanmaktadır (Duan vd., 2013). mBN eklendikten sonra, maksimum kütle kaybının meydana geldiği bölgedeki sıcaklıklar (350 °C ile 500 °C arasında) termal kararlılığın bir göstergesi olarak daha yüksek sıcaklık değerlerine kaymıştır. Ayrıca, kompozit nanoliflerde, %50 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık ($T_{50\%}$) ve analiz sonunda geriye kalan kalıntı kütlesi değerlerinin ($m_{dec,\%}$), PVA/PAA nanoliflere göre daha yüksek olması termal kararlılıktaki artışı desteklemektedir (Tablo 3.4). Termal kararlılıktaki önemli artış, yalnızca BN'nin mükemmel termal kararlılık özelliğinden değil, aynı zamanda kompozit liflerin oryantasyonundan da etkilenebilir (Chen vd., 2019). Polimer zincirleri arasındaki mBN nanoparçacıklarının, fiziksel bir bariyer görevi görerek ayrışma ürünlerinin kaçışını geciktirebileceği ve termal ayrışma sıcaklığının daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymasına neden olarak termal kararlılığı arttırabileceği de öngörülmektedir (Chen vd., 2019).



Şekil 3. 33. PVA/PAA ve mBN-PVA/PAA nanoliflerin TGA/DTA eğrileri

PVA/PAA ve mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin 200-500°C sıcaklık aralığında (tüm numuneler için en yüksek kütle kaybının olduğu adım) kütle kayıplarının Coats-Redfern denkleminde uygulanarak termal değişim termodinamik fonksiyonlar aracılığıyla değerlendirildi (Al-Shemy vd., 2022). Hesaplanan tüm parametreler Tablo 3.4’ verildi. Örneklerin aktivasyon enerjilerindeki değişim şu sırayı takip eder: PVA/PAA < mBN0.5-PVA/PAA < mBN1-PVA/PAA < mBN2-PVA/PAA < mBN5-PVA/PAA. Aktivasyon enerjisindeki artışın, mBN’nin hem PVA hem de PAA ile çapraz bağlanma etkisinden (termal kararlılıkta artış) kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, entalpi değişimi (ΔH) ve Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG), aktivasyon enerjisindeki değişim ile aynı sırayı takip etmektedir (Al-Shemy vd., 2022). Buna karşılık, entropi değişiminin (ΔS), mBN’nin takviye edilmesi ile azaldığı belirlendi. Bir sistemdeki ısı içeriğini gösteren entalpi, enerji sabit basınçta absorplandığında veya salındığında değişir (Al-Shemy vd., 2022; Naqvi vd., 2019; Raza vd., 2022). Pozitif ΔH değerleri endotermik sistemleri, negatif değerler ise ekzotermik sistem ya da reaksiyonları gösterir. Tüm nanolif örnekleri için hesaplanan ΔH değerlerinin pozitif olması ayırışma için enerji gerektiğini gösterir (Naqvi vd., 2019; Raza vd., 2022). Gibbs

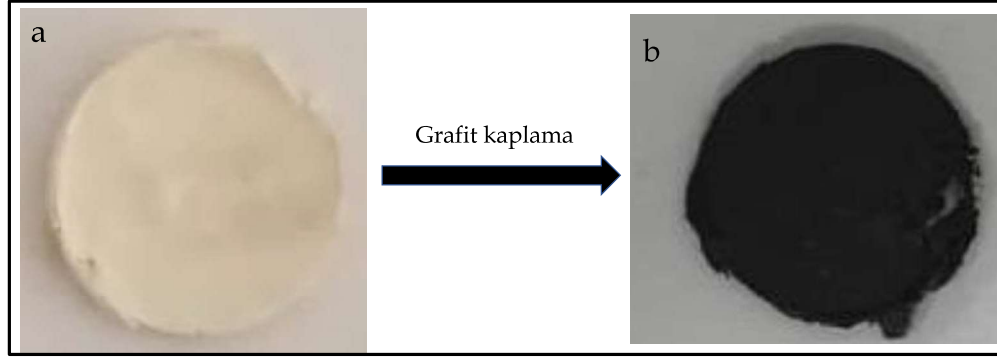
serbest enerjisindeki değişim, reaksiyon enerjisi ve işlemin kendiliğinden olup olamayacağı hakkında bilgi vermektedir (Naqvi vd., 2019; Raza vd., 2022). Pozitif ΔG değerleri, reaksiyonu başlatmak için enerji gerektiğini, artan bor nitrür takviyesiyle PVA/PAA'nın ΔG değerinde görülen artış ise, bor nitrürün PVA/PAA'nın yapısındaki boşluklar arasına girerek polimer zincirlerin termal kararlılığını arttırması ile açıklanabilir (Fecchio vd., 2016). Dolayısıyla, kararlılığı artan polimer zincirlerini birbirinden ayırmak için daha fazla ısı ve dolayısıyla enerji gereklidir (Liv d., 2015). Negatif ΔS değerleri ise ürünlerin başlangıç koşullarına göre bağ kırılması nedeniyle daha az düzensiz durumda olduğunu göstermektedir (Naqvi vd., 2019; Raza vd., 2022). Yani, ayrılmış durumdaki ürünlerin termal ayrışmadan öncesine göre daha düzenli bir yapıya sahip olduğunu gösterir ki bunun nedeni polimer zincirleri arasındaki hidroksillenmiş-BN nano tabakalarının ayrılmış polimer zincirleri ile hidrojen bağı gibi etkileşimler yapmaya devam etmesi olabileceği düşünülmektedir.

Tablo 3. 4. PVA/PAA ve mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin Coadst-Redfern yöntemi ile hesaplanan termodinamik fonksiyonlarındaki değişimler (200 °C- 450 °C)

Örnek	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	m _{dec} %	E _a (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol K)	A (s ⁻¹)
PVA/PAA	292,7	332,8	0,681	16,85	12,92;10,84	127,85;188,71	-0,243; -0,246	2,058
mBN0.5-PVA/PAA	308,7	393,8	21,87	26,58	22,65;20,56	127,66;183,96	-0,222; -0,226	22,57
mBN1-PVA/PAA	315,3	410,2	27,51	49,09	45,15;43,08	131,85;178,83	-0,183; -0,188	2351,4
mBN2-PVA/PAA	299,2	476,8	34,01	43,24	39,31;37,32	135,80;187,61	-0,204; -0,208	205,29
mBN5-PVA/PAA	325,8	513,3	46,40	50,18	46,25;44,19	131,39;177,22	-0,180; -0,184	3748,8

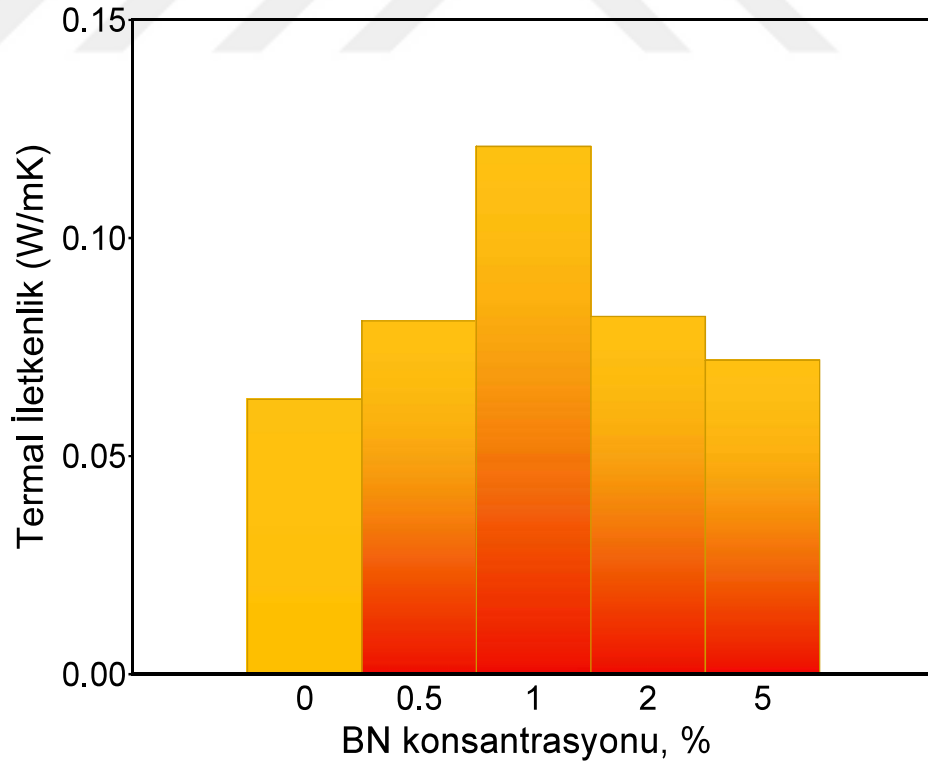
3.3.4. Termal İletkenlik

mBN'nin PVA/PAA nanoliflerinin termal iletkenlik özelliği üzerindeki etkisini belirlemek için, kompozit nanolifler önce pellet haline getirildi ve grafit ile kaplandı (Şekil 3.34). Beklendiği gibi, kompozit nanoliflerin termal iletkenliklerinin PVA/PAA nanolifi ile karşılaştırıldığında arttığı, yani bor nitrür takviyesi PVA/PAA'nın termal tepkisini daha da hızlandırdığını göstermektedir (Yin vd., 2019) (Şekil 3.35).



Şekil 3. 34. Termal iletkenlik analizi örnek hazırlama(a) ve (b) grafit kaplanmış numuneye ait dijital fotoğrafı

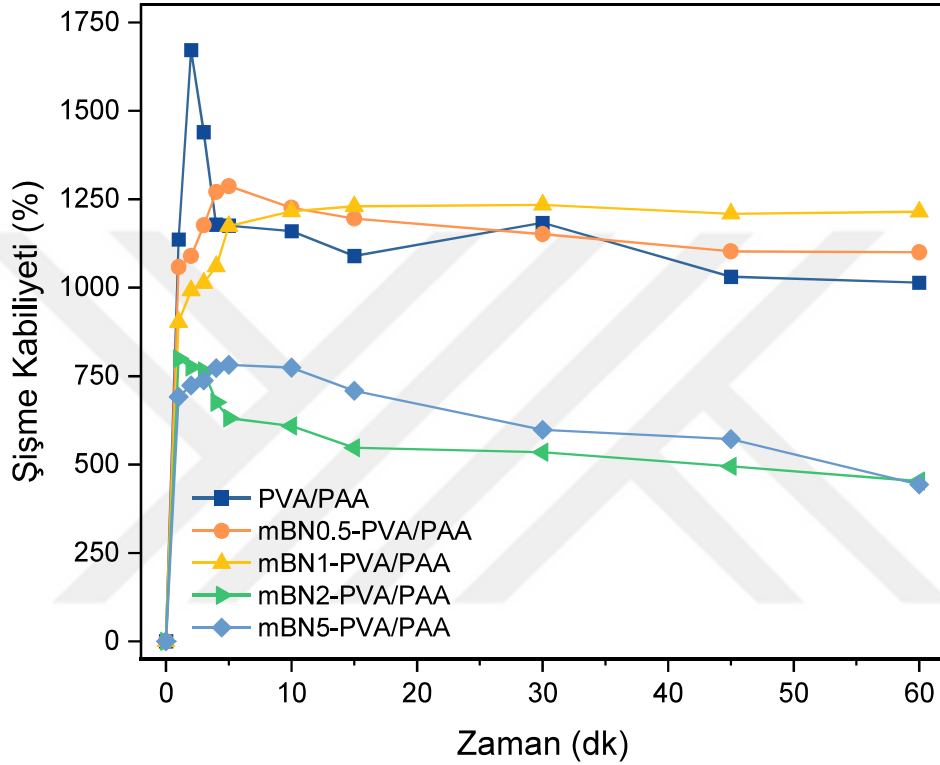
PVA/PAA nano liflerindeki mBN konsantrasyonu, ısı iletim yollarının sayısını artırarak termal cevabı arttırmaktadır (Feng vd., 2021). Bununla birlikte, mBN içeriği kütlece %1,0'i aştığında, kompozit nanoliflerin termal iletkenliği, mBN'ün polimer matriks içinde topaklaşmasının bir sonucu olarak polimer yapısının deformasyonu nedeniyle hafifçe azalmaya başlar. Böylece ısı transfer yollarında oluşan boşluklar, ısı iletkenliğinde azalmaya neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3. 35. mBN takviyesinin PVA/PAA nanoliflerin termal iletkenliğine etkisi

3.3.5. mBN-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Şişme Davranışı ve Kütle Kaybı

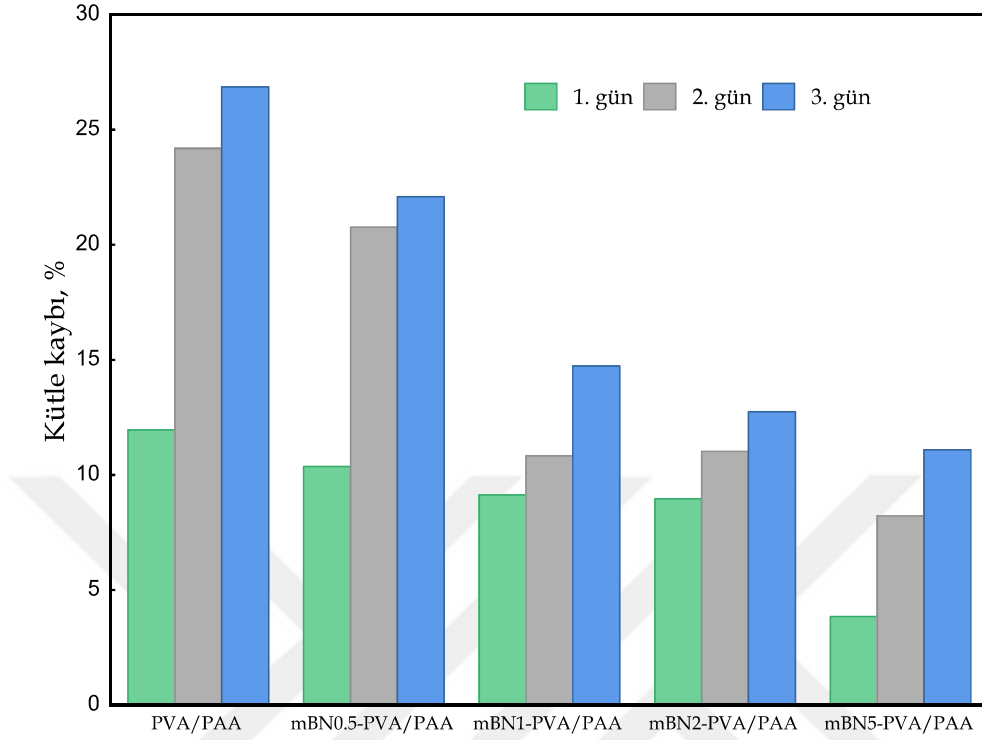
PVA/PAA ve mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin şişme davranışı zamanın bir fonksiyonu olarak gravimetrik olarak belirlenmiş ve Şekil 3.36'da gösterilmiştir.



Şekil 3. 36. mBN-PVA/PAA nanoliflerin şişme davranışı

Tüm nanoliflerin şişme davranışını çok hızlı gerçekleştirdiği açıkça görülmektedir; PVA/PAA nanolifi iki dakika içinde yüksek oranda su absorplamış (%1672), daha sonra nanoliflerde meydana gelen parçalanma nedeniyle şişme hızı azalarak 60. dakikada bir plato değerine ulaşmıştır. Bununla birlikte, mBN takviyesi, maksimum şişme kapasitesini ve PVA/PAA nanoliflerinin dengeye ulaşma süresini etkilemiştir (Şekil 3.36). mBN0,5 ve mBN1 içeren numunelerin maksimum şişme kapasiteleri PVA/PAA'ya göre daha düşük olmasına rağmen, nanoliflerin yapısal kararlılığını daha uzun süre koruduğu için denge şişme kapasiteleri PVA/PAA'ya göre daha yüksektir. Eksofilasyon işlemi sonucunda tabakalarında fonksiyonel hidroksil grupları taşıyan BN parçacıklarının, hem PVA/PAA nanolif yapısındaki fonksiyonel gruplar ile hem de su molekülleri ile hidrojen bağı yapabilir. Öte yandan, mBN-PVA/PAA kompozit liflerin su absoplama kapasiteleri yüksek mBN

takviyelerinde (mBN2-PVA/PAA ve mBN5-PVA/PAA), hem PVA/PAA hem düşük takviye oranına sahip kompozitlerin su absorplama kapasitelerine göre (mBN0.5-PVA/PAA ve mBN1-PVA/PAA) azaldığı belirlenmiştir. Yüksek mBN takviye miktarlarında gözlenen bu azalma, mBN parçacıklarının artmasıyla polimer matriks içinde oluşan hidrojen bağ yoğunluğunun artması sebebiyle polimer ağındaki serbest hacmi azaltan çapraz bağlanma yoğunluğunun artmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Chee vd., 2021). Bu görüş, kompozit nanoliflerin canlı sisteminin taklit edildiği ortamda, belirli zaman dilimi boyunca bekletildiğinde kütledeki değişimin izlenmesi ile birlikte değerlendirildi. Bu amaçla, PVA/PAA nanolif ve mBN-PVA/PAA kompozit nanolifler, 3 gün boyunca 37 °C ve pH 7,4'te fosfat tamponunda bekletildi ve belirli aralıklarla ortamdaki uzaklaştırılan nanolif örnekleri, 40°C'de vakum etüvünde kurutularak, kütleleri belirlendi. Sonuçlar % kütle kaybı olarak verildi (Şekil 3.37). PVA/PAA, mBN0.5-PVA/PAA, mBN1-PVA/PAA, mBN2-PVA/PAA ve mBN5-PVA/PAA kompozit nanoliflerin 1 saat sonundaki kütle kayıp yüzdesi sırasıyla %8,0, %7,84, %6,12, %7,69 ve %5,81 olarak hesaplandı. 24 saat sonundaki PVA/PAA nanolif ve mBN-PVA/PAA kompozit nanolifinde oluşan kütle kaybı artmış, ancak, PVA/PAA polimer matrikse mBN eklenmesi ve matriks içinde takviye oranının artması ile birlikte kütle kaybının azaldığı belirlenmiştir. 48 saat sonunda PVA/PAA ve mBN0.5-PVA/PAA, mBN1-PVA/PAA, mBN2-PVA/PAA ve mBN5-PVA/PAA kompozit nanoliflerdeki kütle kaybı, sırasıyla %26,86, %22,08, %14,73, %12,74 ve %11,03 olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.37). Sonuç olarak, PVA/PAA nanoliflerin karallılığının mBN takviyesi ile iyileştiği, hedef uygulamaya yönelik olarak (Örneğin, ilaç salım sistemlerinde salım profilinin yönetilmesi) uygun mBN takviyesi ile hem şişme hem de bozunma özellikleri sürecinin kontrol edilebileceği değerlendirilmektedir.

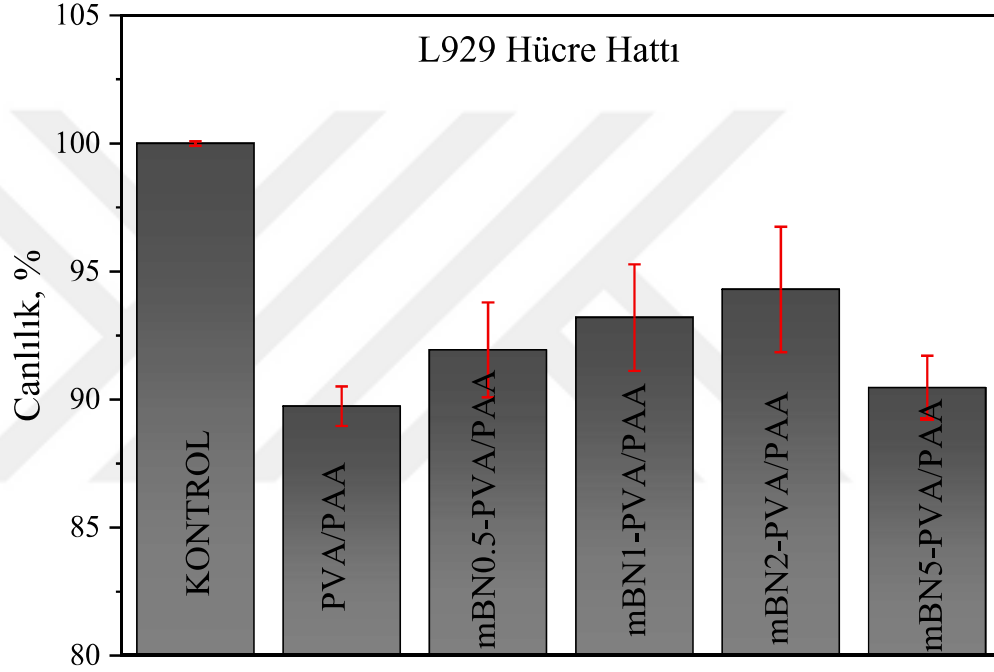


Şekil 3. 37. mBN-PVA/PAA nanoliflerin kütle kaybı (pH 7.4 fosfat tamponu ortamında)

3.3.6. mBN-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Biyouyumluluk Çalışmaları

mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin biyouyumluluğu L929 fibroblast hücre hatları kullanılarak değerlendirildi. Şekil 3.38, L929 fibroblast hücrelerinin, PVA/PAA ve mBN-PVA/PAA kompozit nanolifler ile temas ettikten 24 saat sonra canlılığını göstermektedir. PVA/PAA ile temas halindeki hücrelerin canlılığı $89,74 \pm 0,77$ civarında iken, mBN takviyesi ile az da olsa değişmiştir. mBN0.5-PVA/PAA, mBN1-PVA/PAA, mBN2-PVA/PAA ve mBN5-PVA/PAA kompozit nanolifler ile elde edilen hücre canlılık değerlerinin sırasıyla, $91,9 \pm 1,85$; $93,2 \pm 2,08$; $94,3 \pm 2,35$ ve $90,5 \pm 1,25$ olduğu belirlendi. PVA/PAA nanolifleri ve mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin L929 hücrelerinin büyümesini kontrol grubuna göre azaltmış olsa da tüm kompozit nanoliflerin toksik olmadığını söyleyebiliriz (hücre canlılığı $> 75\%$). Bor nitrürün biyouyumluluğu üzerine yapılan çalışmalarda, toksisitesinin boyut, konsantrasyon, sentez süreci, yüzey modifikasyonu ve hücre tipi gibi çeşitli parametrelere bağlı olduğunu bildirmiştir (Díez-Pascual ve Díez-Vicente, 2016). Örneğin, hBN nanoparçacıklarının düşük konsantrasyonlarda (0,025, 0,05, 0,1 mg/ml) hem CRL 2120 hücreleri hem de

MDCK hücreleri için toksik olmadığı belirtilmiştir (Kıvanç vd., 2018). Başka bir çalışmada ise bor nitrür nanotüplerin, yüksek konsantrasyonlarda (≥ 50 mg/ml) fibroblast hücreleri için önemsiz kabul edilebilecek toksisite aralığında olduğu rapor edilmiştir (Ferreira vd., 2011). Bu veriler, kompozit nano lifli malzemelerin biyouyumluluğunu ve bunların yara iyileştirme veya ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanılabilecek biyomalzemeler sınıfında olabileceği sonucunu göstermektedir.



Şekil 3. 38. mBN-PVA/PAA nanoliflerin L929 Fibroblast hücre canlılığına etkisi

3.3.7. mBN-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Antibakteriyel Etkinliği

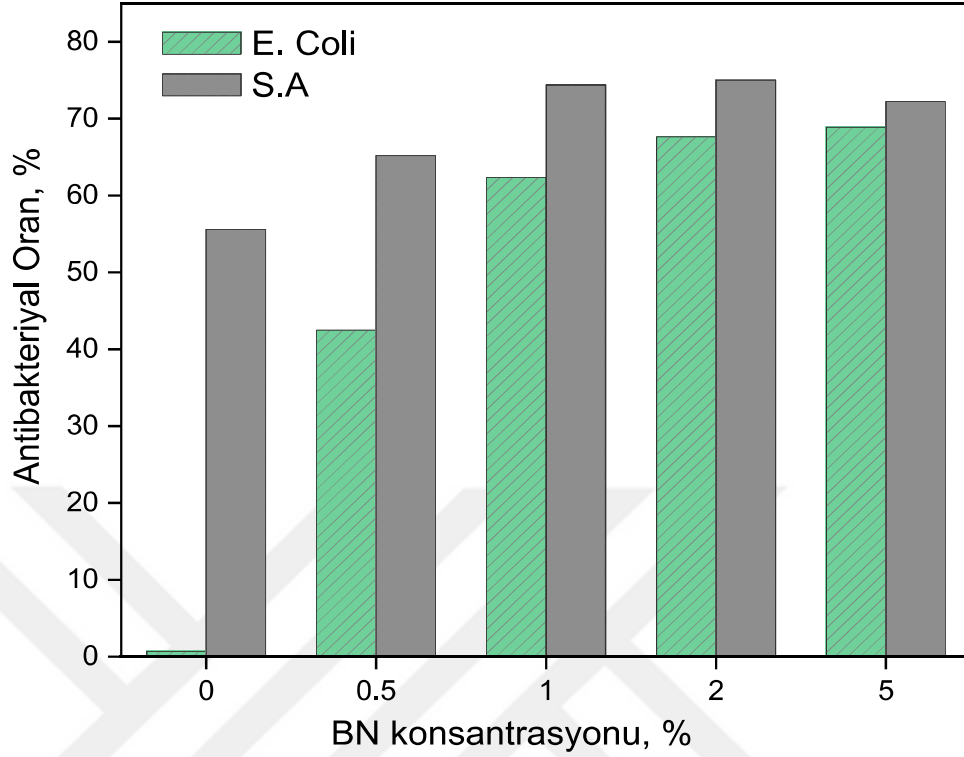
Biyomedikal amaç kapsamında geliştirilen malzemelerin antibakteriyel aktivitesinin araştırılması, genellikle *E. coli* (gram-negatif bakteri olarak) ve *S.aureus* (gram-pozitif bakteri) mikroorganizmalarının biyomalzemelerin içinde/üzerinde enfeksiyonlara neden olabilmesi nedeniyle önemli bir konudur (Díez-Pascual ve Díez-Vicente, 2016). Bu amaçla, mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin antibakteriyel aktivitesi *E. coli* ve *S. aureus* kullanılarak test edilmiş ve her kompozit nanolifin antibakteriyel aktivitesi (AR%) Eşitlik 3.4'te verilen formül yardımıyla hesaplanmıştır:

$$AR(\%) = (No - Ns / No) * 100 \quad (3.4)$$

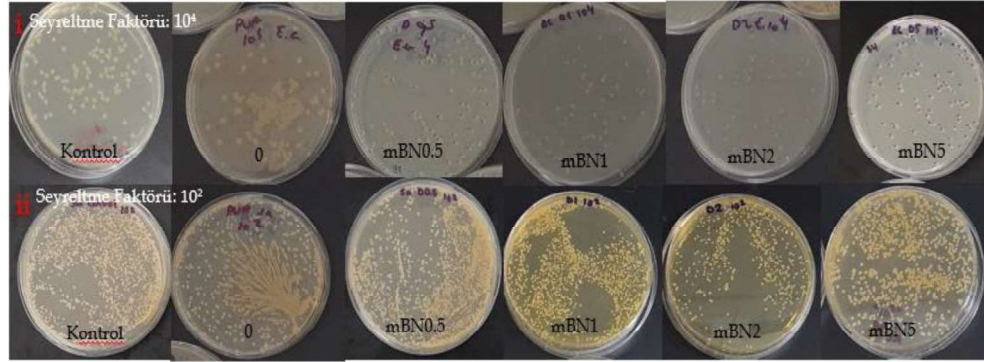
burada No, kontrol grubuna karşılık gelen kolonilerin ve Ns kompozit nanolifte karşılık gelen kolonilerin sayısıdır.

Görüldüğü gibi, kontrol ile karşılaştırıldığında, antibakteriyel aktivite 24 saatlik inkübasyondan sonra mBN içeriği ile artmıştır (Şekil 3.39). PVA/PAA nanolifinde, bor nitrür oranının artması, bakteri hasarına yol açan reaktif oksijen türlerinin daha fazla üretilmesine sebep olarak, bakteri hücre zarında meydana gelen bozulma sonucunda bakteri ölümüne yol açtığı düşünülmektedir (İkram vd., 2020).

Bununla birlikte, *S. aureus* (%75) koloni sayısındaki azalma *E. coli*'ye (%65) göre daha yüksek olduğu belirlendi (Şekil 3.40). Kompozit nanoliflerin bakteri türlerinden birine karşı daha etkin olmasındaki temel etken, bakterilerin hücre duvarlarının yapısıyla ilişkilendirilebilir (Deshmukh vd., 2020; Díez-Pascual vd., 2014). Ayrıca, hücre duvarı farklılığı dışında bakteri suşları arasında karşımıza çıkan farklardan biri de *S. aureus*'un yüzey hidrofiliğine karşı oluşturduğu çoklu hücresel kümeler oluşturma eğiliminden de kaynaklanıyor olabilir (Karakeçili ve Gümüşderelioğlu, 2002; Santiago-Morales vd., 2016). Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda antibakteriyel etkinlik gösteren BN'ün halihazırda bakteriyosidal etkisinin hangi fiziksel veya kimyasal mekanizmaya dayandığı tam olarak açıklanmamış olsa da (Díez-Pascual ve Díez-Vicente, 2016; Pandit vd., 2019), bor nitrür temelli malzemelerin antibakteriyel etkisinin potansiyel mekanizmaları; reaktif oksijen türlerinin oluşumundan kaynaklanan oksidatif stres (Díez-Pascual ve Díez-Vicente, 2016; Kalay vd., 2015), bor nitrür nanoparçacıklarının hücre zarına geçerek oluşturduğu zar hasarı (Díez-Pascual ve Díez-Vicente, 2016; Thomas vd., 2015) ve endositoz yapma yeteneği (Díez-Pascual ve Díez-Vicente, 2016; Horváth vd., 2011) olabileceği önerilmiştir. BN içeren çeşitli polimer kompozitlerin antibakteriyel etkisine ilişkin benzer sonuçlar rapor edilmiştir (Deshmukh vd., 2020; Kıvanç vd., 2018; Pandit vd., 2019; Yegin vd., 2022). Yegin ve ark. poli (N-methylpyrrole)-boron nitrür, (PNMPy-BN), kompozitinin PNMPy ile karşılaştırıldığında, *E. coli*, *S. aureus*, *P. Aeruginosa* ve *E. faecalis*'e karşı daha yüksek antibakteriyel aktiviteye sahip olmasının nedenini, h-BN katmanları arasındaki van der Waals kuvvetleri ile bor nitrürün azot atomları üzerindeki elektron çiftlerinin bakteri hücre duvarları ile yaptığı elektrostatik etkileşimler olabileceğini önermiştir (Yegin vd., 2022; İkram vd., 2020).



Şekil 3. 39. mBN-PVA/PAA nanoliflerin antibakteriyel aktivitesi



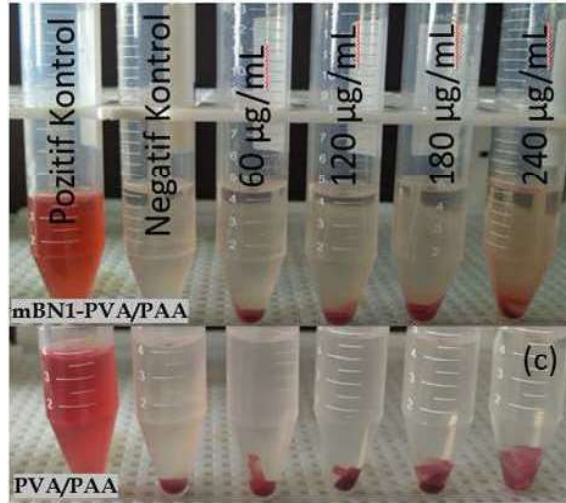
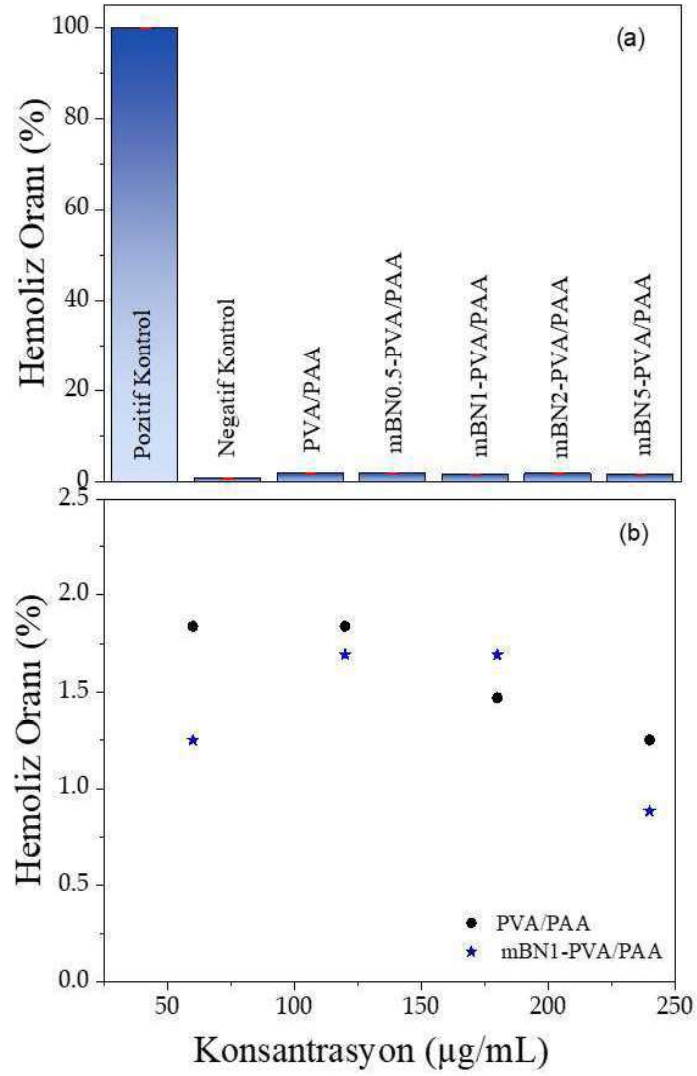
Şekil 3. 40. mBN-PVA/PAA nanoliflerin temas sonrası (i) *E. Coli* ve (ii) *S. Aureus* fotoğrafları

3.3.8. mBN-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Hemolitik Aktivitesi

Biyouyumluluk analizi ile bağlantılı olarak mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin kırmızı kan hücrelerine etkisi, mBN takviye oranı ve kompozit derişiminin etkisi değerlendirilerek belirlendi (Şekil 3.41). Hemoliz test ortamında 180 µg/ml derişiminde bulunan PVA/PAA, mBN0.5-PVA/PAA, mBN1-PVA/PAA, mBN2-PVA/PAA ve mBN5-PVA/PAA kompozit nanoliflerin hemolitik aktivitesi sırasıyla, %1,839±0,016; %1,913±0,030; %1,692±0,013; 1,839 ±0,030 ve

$1,618 \pm 0,013$ olarak hesaplandı (Şekil 3.41a). Sonuçlar, tüm kompozit nanoliflerin hemolitik aktivitesinin biyomalzemeler için kabul edilebilir üst sınır olan %5'ten az olduğunu göstermektedir (Geng vd., 2016; Haghniaz vd., 2021; X. Xie vd., 2021). Ayrıca, PVA/PAA nanolifinin hemolitik aktivitesini, mBN takviye edilmesinin hemolitik aktiviteyi olumlu yönde etkilediğini göstermektedir. Buna sebep olarak, mBN takviyesi ile birlikte, polimer matriks içinde artan moleküler arası etkileşimler sayesinde, polimer zincirlerinin kompozit yapısından koparak ortama salımının azalması olabilir. Bununla birlikte, polimerlerin hidrofobik/hidrofilik dengesinin hem hemolitik aktiviteyi etkilediği hem de bakteri hücre zarına seçici bağlanma davranışında çok önemli olduğu iyi bilinmektedir (Singh vd., 2013a; Kim vd., 2018b; Rahman vd., 2018; Chiloeches vd., 2021). Yüksek hidrofobik özelliğe sahip polimer malzemeler hücre zarı ile güçlü etkileşime bağlı olarak yüksek hemolitik aktivite gösterebilir. Polimerin hidrofilik özelliği ise antibakteriyel aktiviteyi korurken toksisiteyi azaltır (Venkataraman vd., 2010).

Bu çalışmada elde edilen hemolitik aktivite sonuçlarının, sitotoksikite ya da su absorpsiyon davranışı ile uyumlu olduğu düşünülmektedir. Bu doğrultuda, diğer biyolojik analizler ile birlikte değerlendirilerek, hemoliz ortamında mBN1-PVA/PAA kompozit nanolif derişiminin, kan hücreleri üzerine etkisi araştırıldı. mBN1-PVA/PAA kompozit nanolif derişimi 50-250 $\mu\text{g/ml}$ aralığında değiştirilerek hemolitik aktivite belirlendi ve PVA/PAA nanolifi ile karşılaştırıldı (Şekil 3.41b) mBN1-PVA/PAA kompozit nanolifin literatürde biyomalzemelerin hemolitik aktivitesinin araştırıldığı bu konsantrasyon aralığında, herhangi bir olumsuz etki göstermediği, PVA/PAA'ya göre hemolitik aktiviteyi geliştirdiği ve kan ile uyumluluğun önemli olduğu biyomedikal uygulamalar için umut verici bir malzeme olarak öne çıkabileceği düşünülmektedir.

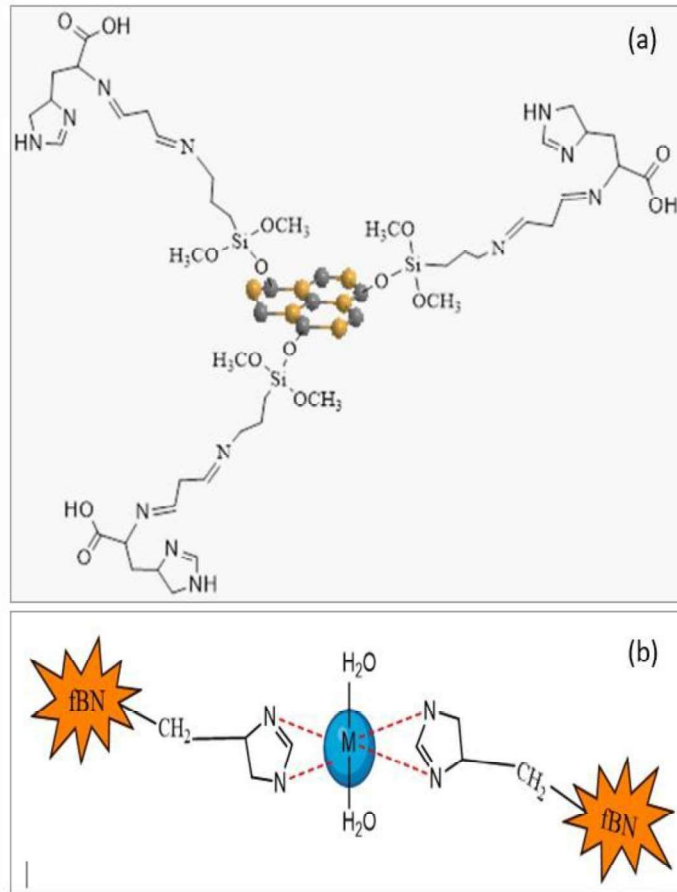


Şekil 3. 41. mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin kırmızı kan hücrelerine etkisi (a) PVA/PAA ve mBN1-PVA/PAA kompozit nanolif konsantrasyonunun hemolitik aktiviteye etkisi (60–240 µg/ml) (b) Deney esnasındaki görüntüleri (c)

3.4. fBN/MO-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Karakterizasyonu

3.4.1. fBN/MO Partiküllerinin Karakterizasyonu

Metal oksit taşıyan BN nanotabakalarını (fBN/MO) sentezlemek için, mBN olarak kodlanan bornitrür partikülleri, sırasıyla APTMS, GA ve *L-his* amino asidi ile metal iyonlarının bor nitrür yüzeyine immobilizasyon afinitesini arttırmak amacıyla fonksiyonel gruplar ile aktive edildi (Şekil 3.42a).



Şekil 3. 42. (a) BN nanopartiküllerinin aktivasyonu (b) Metal iyonu-L-histidin etkileşiminin şematik gösterimi

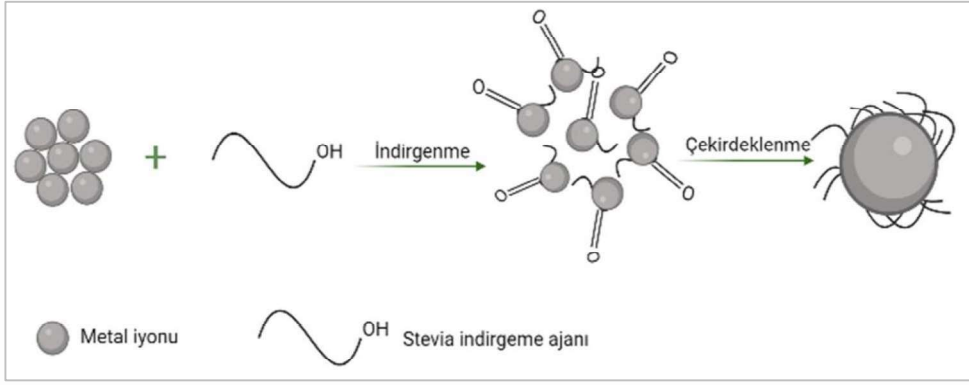
Aktive edilmiş bor nitrür nanopartikülleri üzerinde metal oksitlerin biriktirilmesi, *L-his* ve metal iyonları (Cu(II), Zn(II) ve Zr(IV)) arasında oluşan spesifik koordinasyon kompleksi oluşumuna dayanır (Şenel, 2005; Metin, 2008). Metal iyonu ile koordinasyon kompleksi oluşturan ve şelat olarak da adlandırılan moleküller içindeki elektron verici atomların metal iyonu ile oluşturduğu koordinasyon sayısına göre, bidentat, tridentat, tetradentat ve pentadentat metal

şelatları oluşur, geriye kalan koordinasyon bölgeleri ise su molekülleri tarafından işgal edilmiştir (Metin, 2008) (Şekil 3.42b).

Bor nitrür nano tabakaları üzerine, koordinasyon kompleksi yoluyla immobilize edilen metal iyonları, *S. rebaudiana* bitki yapraklarından elde edilen ekstrakt kullanılarak indirgendi ve uygun ısı işlem basamakları sonrasında metal oksitlerine dönüştürüldü.

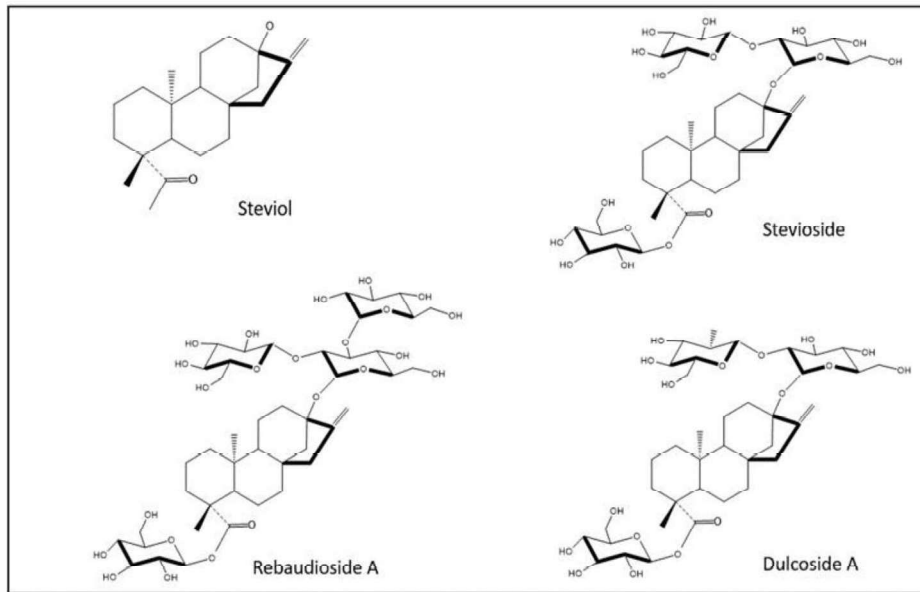
Biyosentez (ya da özel olarak fitosentez) olarak tanımlanan yöntem ile bitki ekstraktı ya da özütlerinin kullanılması ile metal tuzlarından kolaylıkla nanopartikül sentezlenebilmektedir. Bir yeşil sentez türü olan bitki özlerinin kullanıldığı tepkimeler, verimlilik açısından geleneksel kimyasal sentez teknikleriyle rekabet edebilir, basit, düşük maliyetli, güvenli, çevre dostu bir yaklaşımla elde edilen ürünler ise biyomedikal ve farmasötik uygulamalar için bir potansiyel taşıyıcıdır (Khatami vd., 2018).

Gümüş, altın, çinko, demir ve diğer birçok metal tuzu kullanılarak, biyosentez yolu ile nanopartikül üretilmiştir (Soni vd., 2021b). Bitki özütünün konsantrasyonu, ortam sıcaklığı, pH, metal tuzunun derişimi ve biyosentez tepkime süresi gibi parametrelerin elde edilen nanopartiküllerin miktar, şekil-boyut vb. özelliklerini etkilediği bilinmektedir (Chandan vd., 2020; Majumdar vd., 2021; Soni vd., 2021a). Bitki özleri hem nanopartiküllerin sentezinde indirgeyici ajanlar olarak, hem de stabilize edici maddeler olarak etki gösterebilir. Ayrıca, bitki kaynağının da (yani toplandığı bölgeye göre değişiklik gösterir) nanopartiküllerin özelliklerini etkilediği bilinmektedir (Kumar ve Yadav, 2009). Biyosentez ile nanopartikül sentezi, aktivasyon, büyüme ve sonlandırma olmak üzere üç aşamaya ayrılır. Aktivasyon aşaması, indirgemeyi ve ardından metal iyonlarının çekirdeklenmesini içerir. Büyüme fazı genellikle küçük nanopartikülleri biriktirerek termodinamik kararlılığı artırırken, sonlandırma fazı reaksiyon koşullarını koruyarak sentezlenmiş metalik nanopartikülleri şekillendirir (Jram vd., 2018; Soni vd., 2021b). Ekstraktta bulunan COOH, OH, NH₂, CH₂, C=N, vb. ve metal iyonu (Mⁿ⁺), arasındaki elektrostatik etkileşimler, Mⁿ⁺ iyonunun MO indirgenmesine yol açar. Şekil 3.43, bitki ekstraktlarının kullanıldığı biyosentez yoluyla metalik nanopartiküllerin üretim mekanizmasını şematik olarak göstermektedir.

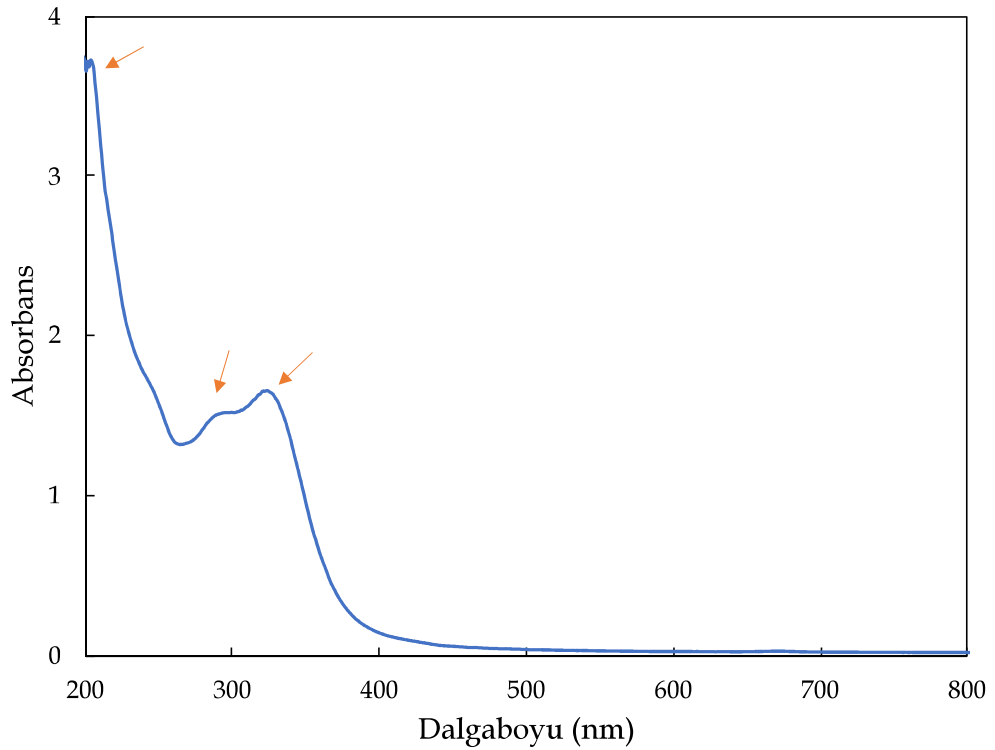


Şekil 3. 43. Fitosentez yolu ile MO üretiminin şematik gösterimi (Soni vd., 2021b)

Bitkisel bir tatlandırıcı olarak bilinen *S. rebaudiana* yaprağı ekstraktı, şimdiye kadar altın (Mishra vd., 2010) ve gümüş iyonlarının (Shankar vd., 2004; Yılmaz vd., 2011) indirgenmesinde kullanılmıştır. *S. rebaudiana* yaprakları, birden çok steviol glikozit ve ilgili bileşikler, yani Rebaudiosid A,B,C,D, E ve dulcoside A içermektedir; Rebaudioside A (%2-4), Rebaudioside C (%1-2), Dulcoside A (%0.5-1). Bunlar arasında, Rebaudioside A (Reb A) en değerli glikozittir (Şekil 3.44). *S. rebaudiana* yaprakları; glikozitlere ek olarak yüksek fenolik bileşikler, askorbik asit, β -karoten, riboflavin, tiamin, stigmasterol, β -sitosterol, kampesterol ve çeşitli flavonoidler içermektedir (Karagöz ve Demirdöven, 2018). Bunun yanı sıra, alkaloidler, ksantofiller, hidroksisinnamik asitler, kafeik ve klorojenik asit, oligosakkaritler ve aminoasitler içermektedir (Iemus-Mondaca vd., 2016).



Bu çalışmada kullanılan, *S. rebaudiana* yapraklarından elde edilen özütün UV-vis absorpsiyon spektrumundan, özütün, 329 nm ve 290 nm’de orta ve 207 nm’de güçlü (Yılmaz vd., 2011) bir absorbansa sahip olduğu görülmektedir (Şekil 3.45). Bitki ekstraktlarındaki ketonların ve bazı aromatik hidrokarbonların yanı sıra, nitrit ya da α,β -enon gibi bazı kromofor gruplarının 329 nm dalga boyundaki ışığı absorbe ettiği bilinmektedir. Bu nedenle, 329 nm civarındaki pikin ekstrakttaki keton gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Yılmaz vd., 2011). Benzer bir spektrum Yılmaz ve arkadaşları tarafından, Ag nanopartikül sentezlemek üzere, *S. rebaudiana* yapraklarından su ile ekstraksiyonu sonucu elde edilen özütün UV-vis absorpsiyon spektrumunda da gözlenmiş, ekstraktın 324 nm, 283 nm ve 206 nm’de üç pike sahip olduğu rapor edilmiştir (Yılmaz vd., 2011).

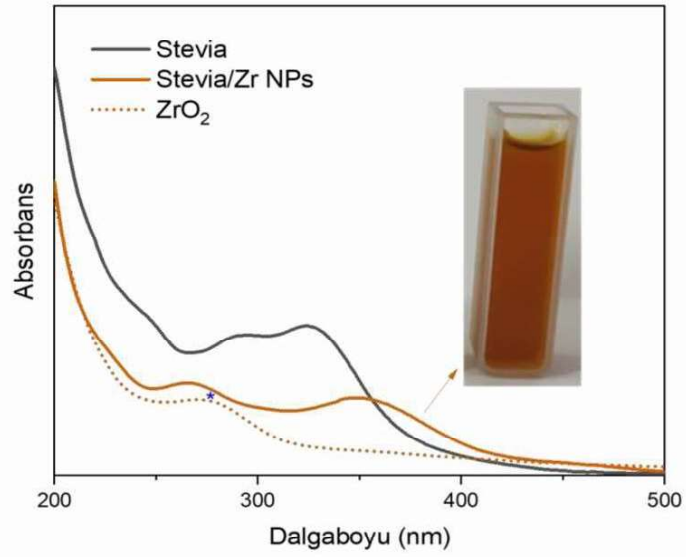
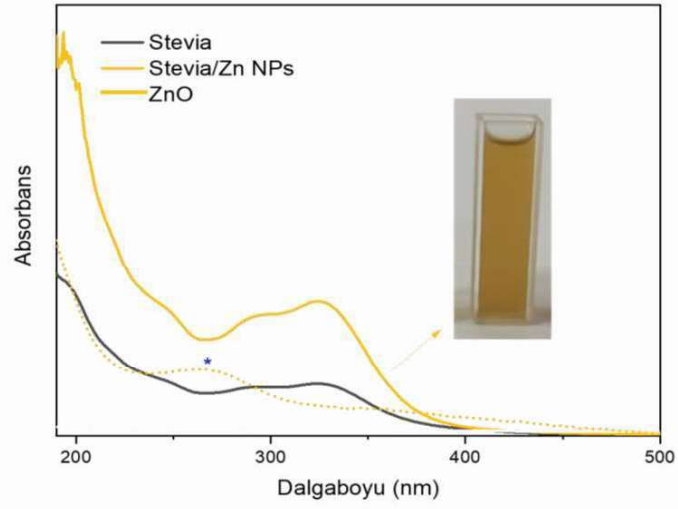
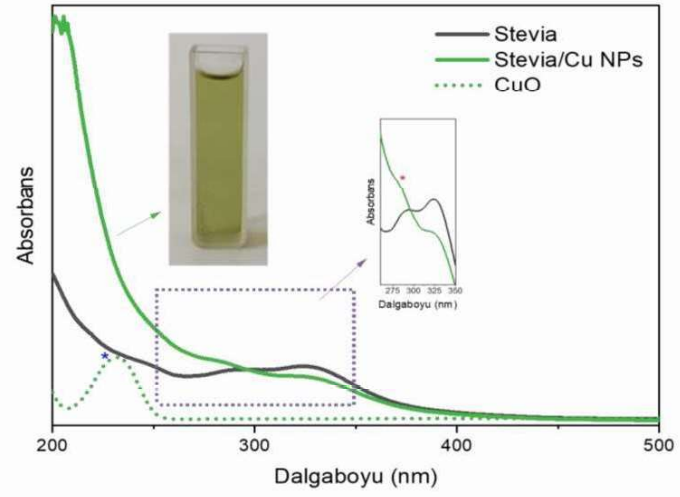


Şekil 3. 45. *S. rebaudiana* ekstraktının UV-vis optik absorpsiyon spektrumu

S. rebaudiana’nın nanopartiküllerin sentezi için kullanılması, özellikle biyolojik çalışmalarda faydalı olduğu (Yılmaz vd., 2011), yapısındaki indirgeyici şekerlerin metalin indirgenmesinden sorumlu olduğu rapor edilmiştir. Bu görüş, polisakkaritlerin şimdiye kadar altın, gümüş, çinko ya da diğer metal nanopartiküllerin indirgenmesinde kullanılmış olmasıyla desteklenmektedir (Huang ve Yang, 2004).

Tez çalışmasında, ilk olarak, *S. rebaudiana* ekstraktı ile metal nanopartiküllerin elde edilebilirliği değerlendirildi. Bu amaçla, sadece metal iyonlarını içeren çözeltiler ile ekstraktın reaksiyonu gerçekleştirildi. Temas süresi, pH, ekstrakt ve metal iyonu derişimi gibi fitosentez parametreleri için literatürde daha önce rapor edilmiş çalışmalar dikkate alındı (Khatami vd., 2018, Shah vd., 2022). *S. rebaudiana* ekstraktı ile, Cu(II), Zn(II) ve Zr (IV) iyonları ile teması sonucunda metal nanopartiküllerin oluşumu, UV-vis absorpsiyon spektroskopisi ile belirlendi (Şekil 3.46).





Şekil 3. 46. Metal NPs/*S. rebaudiana* ve MO nanopartiküllerin UV-vis Spektrumları

S.rebaudiana ekstraktı ile yeşil sentez yoluyla elde edilen Cu NPs/*S. rebaudiana*'ya ait spektrumda, 280 nm ile 300 nm civarında Cu nanopartiküllerine ait olduğu düşünülen optik absorbands gözlemlendi (Sivaraj vd., 2014). Cu'ya benzer şekilde, UV-vis spektrumlarının değerlendirilmesinden, *S. rebaudiana* ekstraktının metal nanopartiküllerin başarılı şekilde indirgenmesini sağladığı belirlendi (Şekil 3.46). Isıl işlemle elde edilen partiküllerin UV-vis spektrumunda, 235 nm'ye kayan ve CuO oluşumunu gösteren pik gözlemlenmiştir (Kumar vd., 2017). Cu NPs'e benzer olarak Zn NPs ve Zr NPs'ler *S.rebaudiana* ile başarılı bir şekilde elde edildiği, ısıtma aşamasından sonra zirkonyum için 282 nm'de gözlemlenen pikin ZrO₂ nanopartiküllerine (Anandan vd., 2017), çinko için 290 nm civarında gözlemlenen pikin ZnO'ye (Amuthavalli vd., 2021) ait olduğu sonucuna ulaşıldı.

Seçilen fitosentez koşullarının uygun olduğunun kontrol edilmesinden sonra, APTMS, GA ve L-his ile aktive edildikten sonra, metal iyonu immobilize edilmiş bor nitrür nanopartikülleri, *S. rebaudiana* ekstraktı ile muamele edildi. Bu sayede, hem tabakalarda immobilize edilmiş metal iyonlarının indirgenmesi sağlanırken, hem de ekstraktın fenolik bileşikleri sayesinde metal oksitlerin tabaka üzerinde kararlı bir yapıda kalması sağlanmış oldu. Şekil 3.47, metal iyonu immobilize edilen fBN nanotabakalarının, *S. rebaudiana* ile muamele edilmesinden sonraki su ortamında dağıtılmış formlarının dijital fotoğraflarını göstermektedir.



Şekil 3. 47. *S.rebaudiana* ile muamele edilmiş fBN/M(OH)_n partiküllerinin dijital fotoğrafları (M: Metal iyonunu simgelemektedir)

Şekil 3.48'de ise, elde edilen fBN/M(OH)_n partiküllerinin 40 °C'de vakum etüvünde kurutulduktan sonra ve uygulanan ısıtma işleminden sonraki dijital fotoğrafları gösterilmiştir.

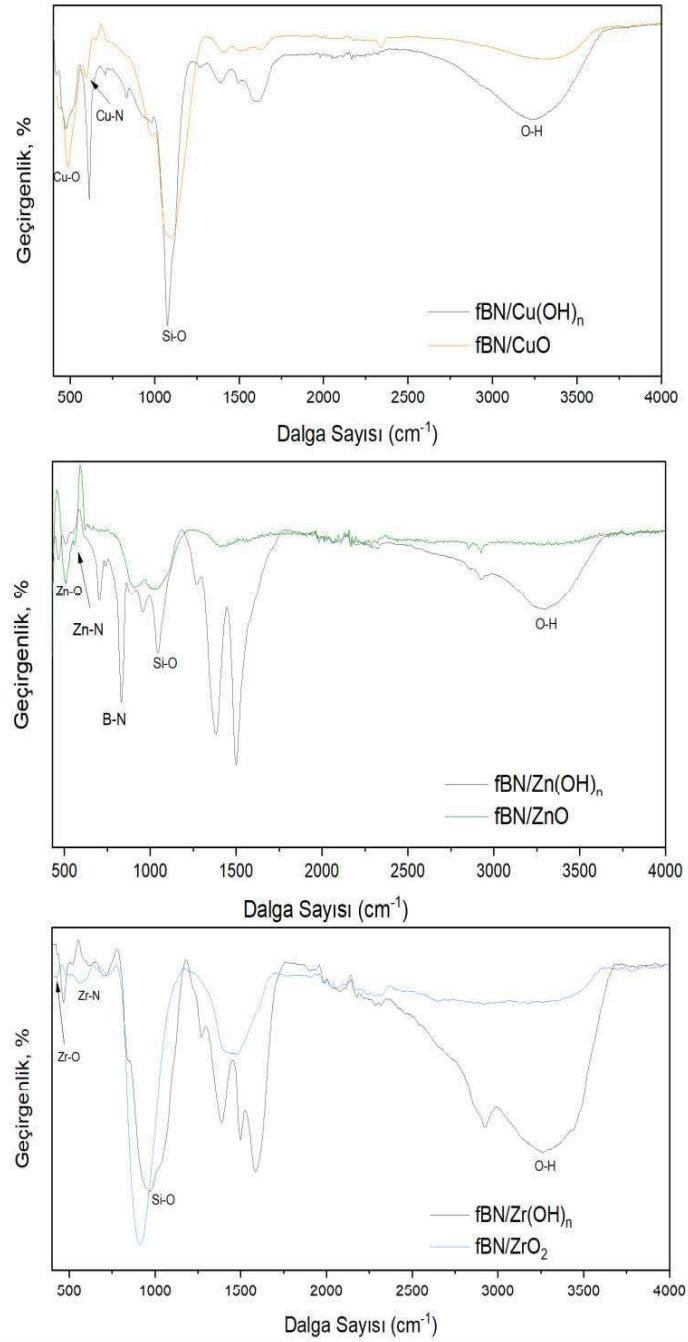


Şekil 3. 48. fBN/M(OH)_n partiküllerinin kurutma ve ısıt işlemlerinden sonraki dijital fotoğrafları

Metal oksit taşıyan bor nitrür nano tabakalarında (fBN/MO) immobilize edilebilen metal miktarını belirlemek amacıyla endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) kullanıldı. Hem immobilizasyon sonrası çözelti ortamından hem de ısıt işlem sonrasında fBN nanopartikülleri üzerindeki metal miktarları belirlenerek kontrolü sağlandı. Elde edilen sonuçlar 1g fBN başına mg metal oksit'e dönüştürülerek, fBN/CuO, fBN/ZrO₂ ve fBN/ZnO nanotabakalarındaki metal oksit miktarları sırasıyla 378,1 mg/g fBN, 441,7 mg/g fBN ve 368,0 mg/g fBN olarak belirlendi.

fBN/M(OH)_n ve fBN/MO nanopartiküllerinin FTIR spektrumu Şekil 3.49'da verildi. fBN/M(OH)_n partiküllerinin FTIR spektrumunda, 1000 cm⁻¹-1750 cm⁻¹, 2800 cm⁻¹-3000 cm⁻¹ ve 3300 cm⁻¹-3400 cm⁻¹ aralığında belirgin bantlar gözlenmiştir. fBN/M(OH)_n ve fBN/MO'nin FTIR spektrumlarındaki ana farklılık ise, aromatik halkaların C=C, C=O, N-H titreşimlerinden, olefinlerin, ikincil amid, aldehit ve ketonlara bağlı olarak ortaya çıkan, hem *S.rebaudiana*, hem de APTMS, GA ve L-his ile aktive edilen fBN'den kaynaklanan bantların gözlemlendiği 1400-1750

cm^{-1} aralığında olduğu gör÷lmektedir. fBN/MO partik÷llerinin FTIR spektrumlarında ise bu bölgedeki bantların şiddetlerinin azaldığı yada kaybolduğu gör÷lmektedir (Yılmaz vd., 2011). Bununla birlikte, FTIR spektrumundan, tüm fBN/M(OH)_n partik÷llerinin yaklaşık $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen -OH grubuna ait geniş pikin, *S.rebaudiana* ile indirgeme işleminden sonra, metal nanopartik÷llerini saran fenolik bileşiklerden kaynaklandığı ve ısıt işleminden sonra tüm fBN/M(OH)_n partik÷llerine ait FTIR spektrumunda, pik şiddetinin azaldığı gör÷lmektedir (Devamani ve Alagar, 2013). Ayrıca, tüm spektrumlarda $\sim 570\text{-}590 \text{ cm}^{-1}$ 'de metal-oksijen bağına ait pikin varlığı ve ısıt işleminden sonra şiddetindeki artış ise, metal oksit dönüşümünün başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Köse ve Necefoğlu, 2008; Ünal vd., 2010; Ethiraj ve Kang, 2012; Taghavi vd., 2017). Bununla birlikte, tüm spektrumlarda, $\sim 1093 \text{ cm}^{-1}$ 'de, APTMS aktivasyonunun sonucunda oluşan Si-O bağına ait pik gör÷lmektedir (Majoul vd., 2015).

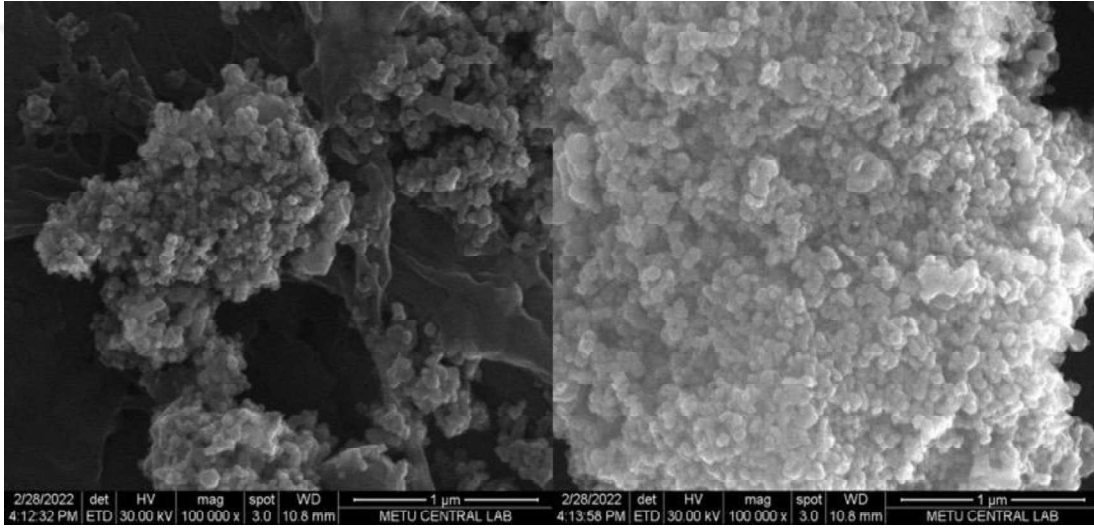


Şekil 3. 49. fBN/M(OH)_n ve fBN/MO nanopartiküllerin FTIR spektrumu

fBN/MO partiküllerin hidrodinamik çapları su ortamında dağıtılmak suretiyle zeta-sizer cihazı ile belirlendi. fBN/CuO, fBN/ZnO ve fBN/ZrO₂ partiküllerinin ortalama hidrodinamik çaplarının (d_{0.5}) sırasıyla, 326,0 nm (PDI:0,293), 216,7 nm (PDI:0,240) ve 216,9 nm (PDI:0,272) olduğu belirlendi. Ayrıca, düşük PDI değerleri fBN/CuO, fBN/ZnO ve fBN/ZrO₂ partiküllerinin dar bir boyut dağılımına sahip olduğunu gösterdi. Aynı koşullarda fBN/CuO, fBN/ZnO ve fBN/ ZrO₂ için

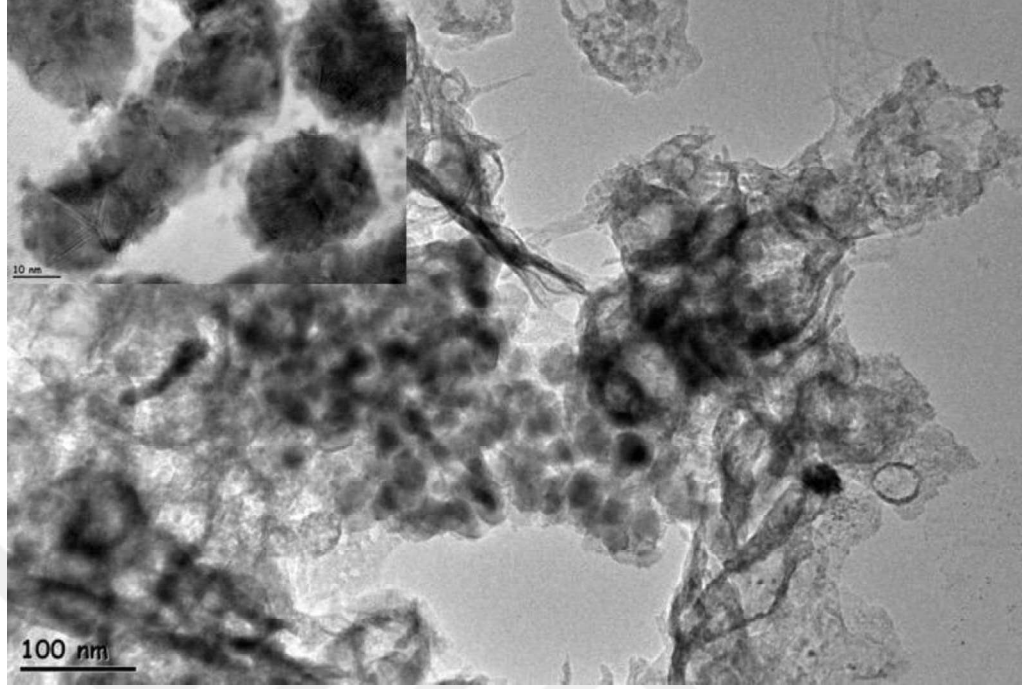
yüzey yüklerindeki değişim ise, sırasıyla, -23,3 mV, -37,7 mV ve -27,3 mV olarak ölçüldü. Buna göre, fBN/MO nanoparçacıklarının nötral koşullarda kararlı oldukları söylenebilir (Çal ve Bucurgat, 2019).

fBN/MO nanopartiküllerinin morfolojik özellikleri SEM görüntüleri ile değerlendirildi. Bu kapsamda, ilk olarak tezin ikinci bölümünde kullanılan BN partiküllerinin (partikül boyutu ≤ 50 nm), farklı bölgelerinden elde edilen SEM görüntüleri şekil 3.50’de gösterildi. Buradan, BN partiküllerinin küresel geometriye ve dar bir boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3. 50. BN’nin farklı bölgelerden elde edilen SEM mikrografları (x100000)

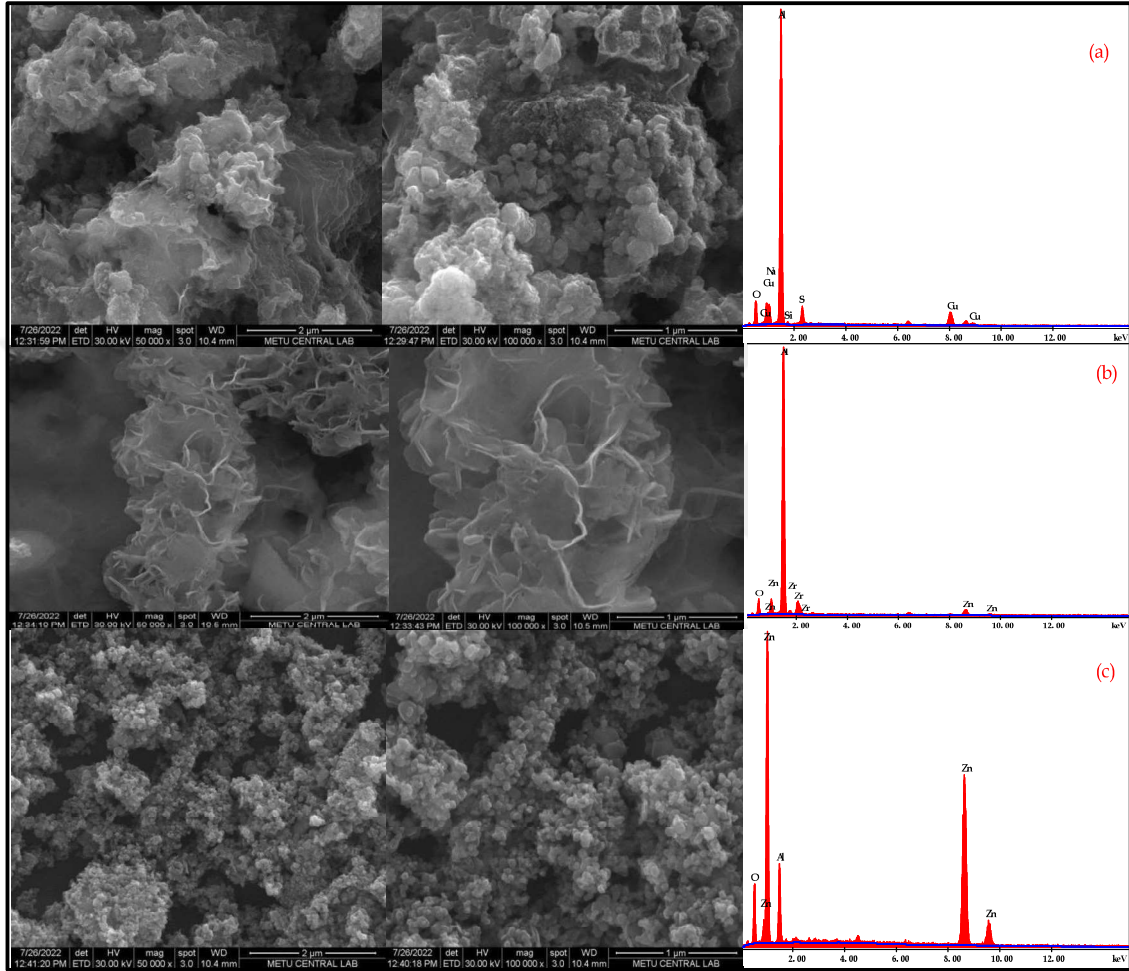
BN nanopartiküllerinin TEM mikrograflarına bakıldığında ise, çoğunlukla küresel geometride olmak üzere, koyu ve parlak fazlar görülmektedir. Bu farklılık, tabakalı yapıdaki bor nitrürün tabaka kalınlıklarındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır (Wang vd., 2017b) (Şekil 3.51).



Şekil 3. 51. BN'nin farklı büyütmelerde TEM mikrografı

fBN/MO nanopartiküllerin yapısı, şekli ve metal varlığı, farklı büyütmelerde SEM mikrografları (50000x ve 100000x) ve EDS spektrumları ile belirlendi (Şekil 3.52). Fitosentez yöntemi ile elde edilen fBN/CuO partikülleri tanecikli yapıya sahip iken (Şekil 3.52a), fBN/ZnO partiküllerinin SEM mikrografı, çok daha küçük ve düzgün küresel nanopartikül varlığını göstermektedir (Şekil 3.52c). Yeşil sentez yoluyla elde edilen ZnO ve CuO nanopartiküllerinden elde edilen görüntüler, literatürdeki bazı çalışmalar ile benzerlik göstermektedir (Chamjangali ve Boroumand, 2013; Yuvakkumar vd., 2014; Kütük ve Çetinkaya, 2022). Bununla birlikte, Şekil 3.52a ve Şekil 3.52c'de yüzey alanı/hacim oranının etkili olduğu küresel ve tanecikli yapıya sahip olan fBN/CuO ve fBN/ZnO partiküllerinin yapısı nedeniyle topaklanmaya eğilimli oldukları da görülmektedir. fBN/ZrO₂ partiküllerin ise, tanecikli yapıdan çok poligonal bir geometriye sahip olduğu görülmektedir (Şekil 3.52b). Buna sebep olarak, diğer metal oksitlerden farklı olarak, zirkonyum iyonu ile bitki ekstraktında bulunan fitokimyasallar arasındaki farklı etkileşimlerin etkili olduğu düşünülmektedir. Benzer görüşler, literatürde daha önce yayımlanmış çalışmalarda da gözlenmiş ve bitki ekstraktlarının elde edilen nanoparçacıkların yapısal özelliklerinde oldukça etkili olduğu belirtilmiştir (Asghar vd., 2018). Bitki ekstraktlarında bulunan fitokimyasalların sadece stabilizatör olarak değil, aynı

zamanda metal oksitlerin yapısal özelliklerini (boyut gibi) de belirleyen bir kaplama ajanı olarak da davranmaktadır (Chowdhury vd., 2020).

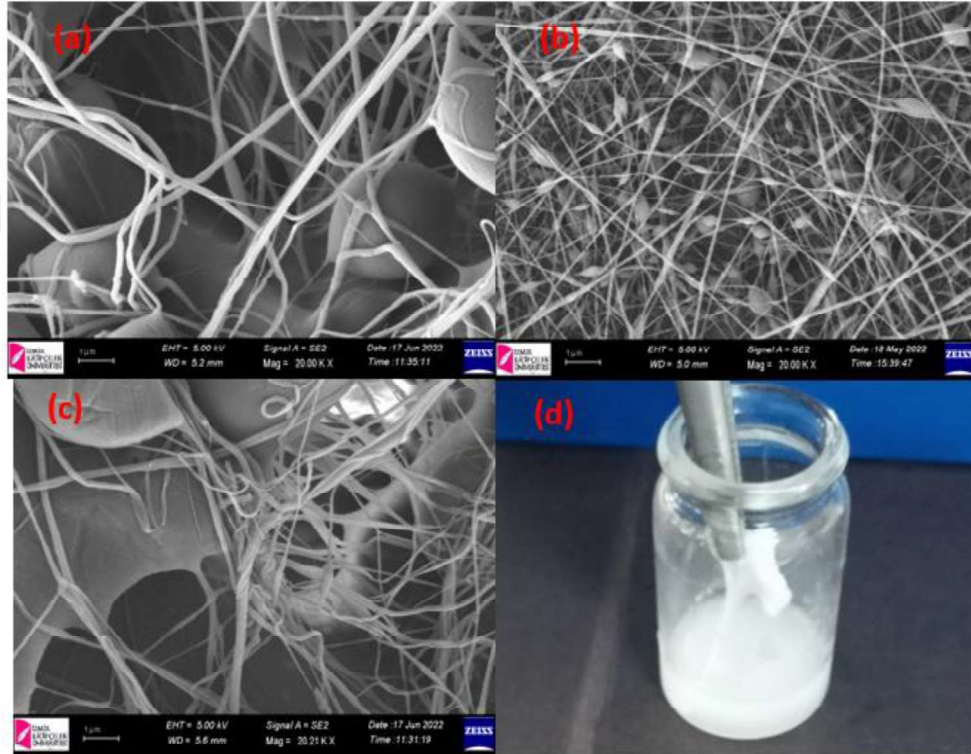


Şekil 3. 52. (a) fBN/CuO, (b) fBN/ZrO₂ ve (c) fBN/ZnO nanopartiküllerin SEM mikrografları ve EDS spektrumları

Şekil 3.52(a),(b) ve (c) ayrıca, fBN/CuO, fBN/ZrO₂ ve fBN/ZnO nanoparçacıklarının temel bileşimini anlamak için kullanılan Enerji dağılımlı X-ışını spektrometresinden elde edilen spektrumlarını göstermektedir. Spektrumlara bakıldığında, nanopartiküllerin fBN tabakasında başarılı bir şekilde oluştuğunu, bitki bileşenlerinden kaynaklanabilecek özellikle C gibi safsızlıkların da olmadığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, fBN/CuO'ın EDS spektrumunda, Cu ve O yanında Na ve S elementlerinin bitki bileşenlerinden kaynaklanan safsızlığa ait pikler olduğu değerlendirilmektedir.

3.4.2. fBN/MO-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu bölümünde, PVA/PAA nanoliflerine, fBN/MO partikülleri kütlece %1 takviye oranında eklenerek elektroğirme tekniği ile üretildi (Şekil 3.26). Bu kapsamda, fBN/MO-PVA/PAA nanofiber üretimi için, bir önceki bölümde belirlenmiş olan PVA/PAA oranı, akış hızı ve atış mesafesi gibi elektroğirme parametrelerinde düzenlemeler yapıldı. Şekil 3.53, mBN-PVA/PAA nanofiberlerin üretim koşulları kullanılarak üretilmek istenen fBN/MO-PVA/PAA nanofiber üretimi sırasında karşılaşılan sorunlara ait deneysel gözlem ve SEM fotoğraflarını göstermektedir. fBN/MO partiküllerinin, mBN-PVA/PAA kompozisyonu için kullanılan PVA/PAA (70:30) oranı ile karıştırıldığında, çökme meydana geldiği (Şekil 3.53d) ve ayrıca bu kompozisyonda lif geometrisine uygun sürekli liflerin elde edilemediği gözlemlendi (Şekil 3.53a-c).

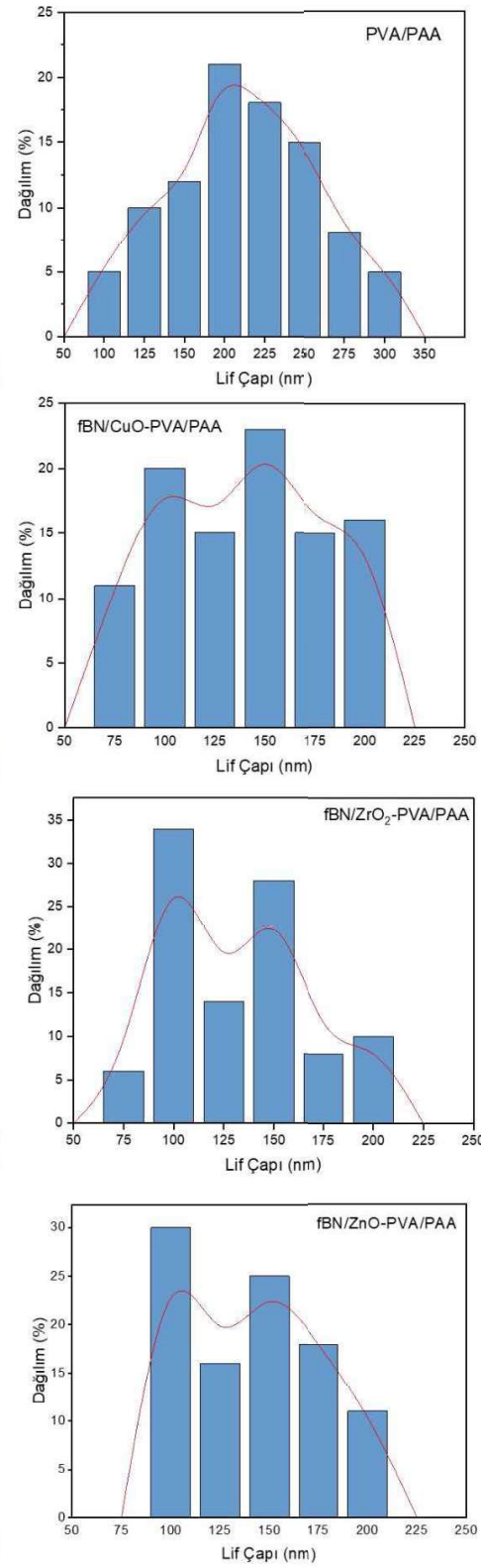
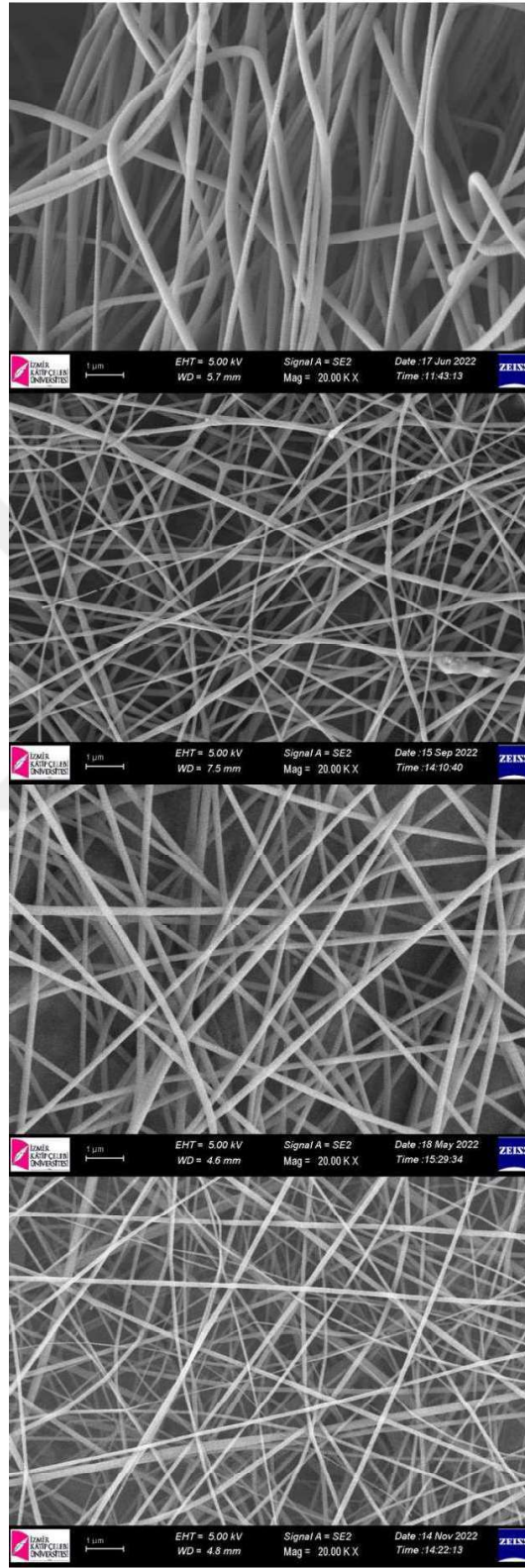


Şekil 3. 53. fBN/MO-PVA/PAA üretimi sırasında oluşan problemler (a-c) SEM fotoğrafları (d) fBN/MO-PVA/PAA karışımı

Bu nedenle, bu bölümde mBN-PVA/PAA kompozisyonunda kullanılan PVA/PAA oranında ve diğer elektroğirme üretim koşullarında değişiklik yapıldı.

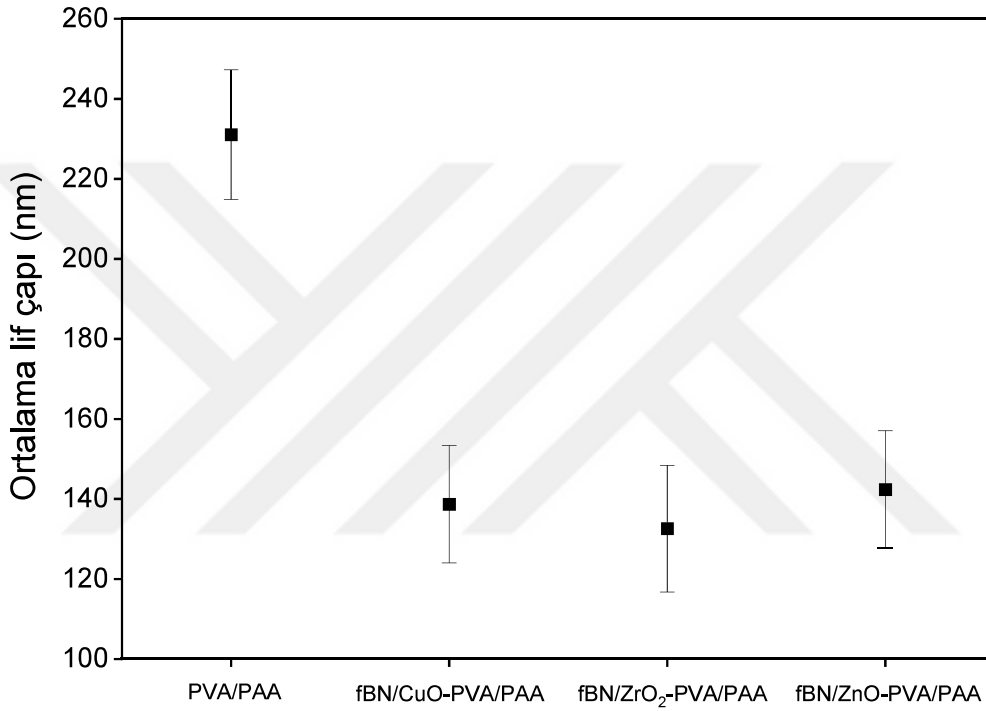
3.4.2.1. Morfolojik ve Yapısal Karakterizasyon

fBN/MO takviyeli PVA/PAA kompozit nanoliflerin SEM fotoğrafları ve Fiji programı yardımıyla SEM fotoğrafları üzerinden hesaplanan boyut dağılımları Şekil 3.54’de gösterilmektedir. Buna göre, elde edilen tüm fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin morfolojik yapılarının düzenli olduğu ve fBN/MO partiküllerinin PVA/PAA çözeltisi içinde homojen olarak karıştığını gösteren pürüzsüz yüzeylere sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, fBN/MO nanopartiküllerin PVA/PAA liflere dahil edilmesinden sonra lif çaplarının değiştiği, kompozit nanoliflerin lif çapı dağılımının 75-200 nm arasında değişirken, PVA/PAA nanolifinin lif çapı dağılımı ise 100-300 nm aralığında olduğu ve kütlece %1 fBN/MO eklenmesi ile nanolif çapı dağılımının daha dar bir aralığa kaymasına sebep olduğu görülmektedir. Literatürde de farklı özellikteki nanoliflere, metal oksitlerin eklenmesi ile benzer sonuçlar elde edilmiştir (Guan vd., 2003; Yang vd., 2004; Shao vd., 2004; Torasso vd., 2021).



Şekil 3. 54. fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin SEM mikrorafları (x20000) ve lif çapı dağılımı

SEM fotoğraflarından yararlanılarak, hesaplanan ortalama lif çapları, PVA/PAA, fBN/CuO-PVA/PAA, fBN/ZrO₂-PVA/PAA ve fBN/ZnO-PVA/PAA kompozit nanolifleri için sırasıyla, 231,050±16,17 nm, 138,685 ±14,67 nm, 132,583±15,82 nm ve 142,327±14,72 olarak belirlendi. fBN/MO takviyesi ile PVA/PAA nanoliflerin lif ortalama lif çapı azaldığı ve aynı zamanda hemen hemen eş boyutlu nanolifler elde edildi (Şekil 3.55).

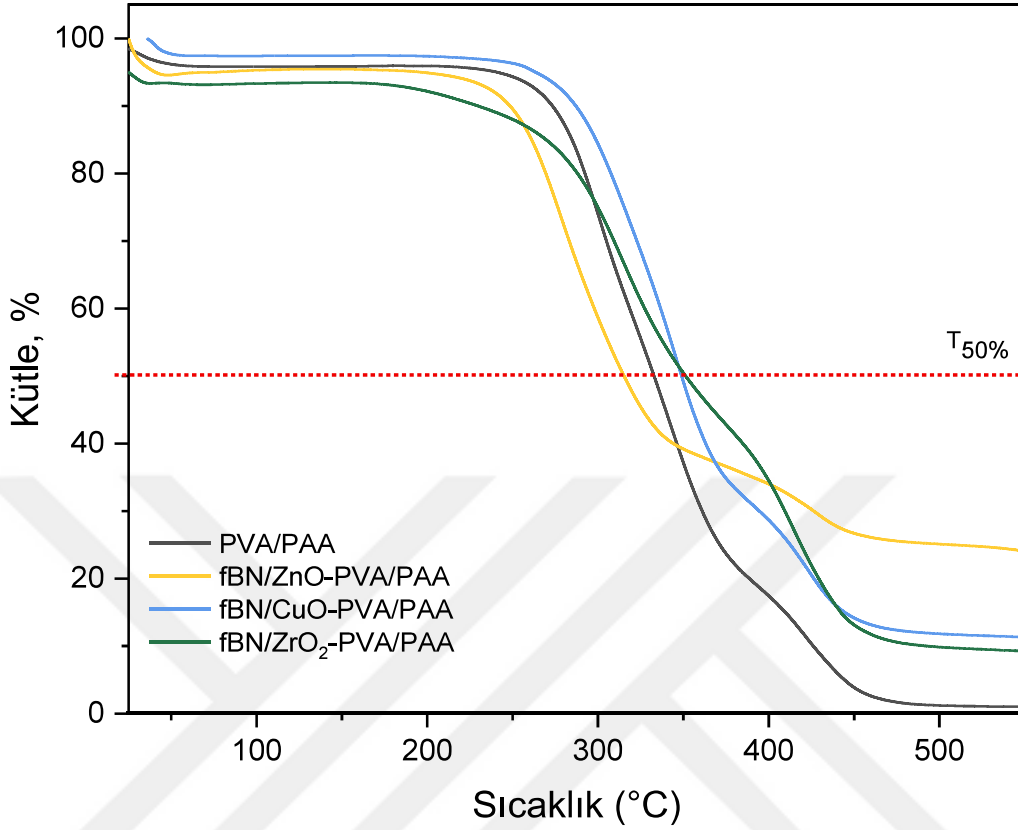


Şekil 3. 55. fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin ortalama lif çapları

fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin yüzey hidrofilikliğindeki değişim, su temas açısı ölçülerek değerlendirildi. PVA/PAA nanoliflerinin yüzey ıslanabilirliğinin fBN/MO takviyesi ile MO türüne göre değiştiği ve PVA/PAA, fBN/ZrO₂-PVA/PAA, fBN/ZnO-PVA/PAA ve fBN/CuO-PVA/PAA için sırasıyla, 18,027°±1,44; 22,772°±1,20; 21,018°±1,03; 22,875°±1,07 olduğu belirlendi. fBN/MO takviyeli PVA/PAA kompozit nanoliflerin su ile temas açısının az da olsa artması, PVA/PAA zincirleri arasındaki ester bağına ek olarak, fBN/MO partiküllerinin PVA/PAA ile yaptığı moleküler arası etkileşimler ve BN tabakasının hidrofofik özelliğinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Kumeta vd., 2003; Zeng vd., 2004; Lim vd., 2016; Chee vd., 2021).

3.4.2.2. fBN/MO-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Termal Kararlılığı

PVA/PAA ve fBN/MO takviyeli PVA/PAA kompozit nanoliflerin termal bozunma eğrileri (25-550 °C) Şekil 3.56'da gösterilmiştir. BN'ün 800 °C'ye kadar herhangi bir ağırlık kaybı olmadan termal olarak kararlı bir yapıya sahip olduğu daha önce rapor edilmiştir (Duan vd., 2013). Bununla birlikte, tüm kompozit nanolifler üç termal bozunma basamağına sahiptir ve 450 °C'den sonra bir kütle kaybı olmamıştır. Tüm örnekler için, %10'luk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık değerlerinde nem ve uçucu bileşenler ile düşük molekül kütleli yapıların kompozit yapısından ayrıldığı düşünülmektedir. Tüm kompozit nanolifler için, 250°C-350°C aralığında gerçekleşen termal bozunma basamağında ise, polimer zincirlerinin kompozit yapısından ayrılması nedeniyle daha büyük kütle kayıpları gözlemlendi. Öte yandan, fBN/MO takviyeli PVA/PAA nanolifler, kendi içerisinde farklı termal bozunma davranışı sergilediği görülmektedir. fBN/CuO ve fBN/ZrO₂ takviyeli PVA/PAA kompozit nanoliflerin %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık değerleri, PVA/PAA nanolifine göre artarken, fBN/ZnO takviyeli PVA/PAA kompozit için, bu sıcaklık değeri PVA/PAA'dan daha düşüktür (Tablo 3.5). fBN/ZnO-PVA/PAA kompozit nanolifinin termal davranışında gözlenen farklılık, fBN/ZnO partiküllerinin üretilmesi sırasında uygulanan ısı işlem sıcaklığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. fBN/ZnO partikülleri için uygulanan sıcaklık (600 °C) diğer MO türlerine uygulanan sıcaklıktan daha yüksekti. Buna bağlı olarak, M(OH)_n'dan MO dönüşümü sırasında, bitki ekstraktında bulunan (polifenoller, flavonidler gibi) grupların uzaklaşma oranının daha fazla olduğu düşünülmektedir. Şekil 3.49'da verilen FTIR spektrumlarında fBN/ZnO'ya ait spektruma bakıldığında, bitki ekstraktının fBN yapılarını sarmasından kaynaklanan 1200 cm⁻¹-1750 cm⁻¹ aralığındaki piklerin şiddeti, fBN/CuO ve fBN/ZrO₂'ye göre oldukça zayıftır. Dolayısıyla, bitki ekstraktına ait polifenolik grupların da PVA/PAA nanolifleri ile etkileşime katılarak termal kararlılığı arttırdığı düşünülmektedir.



Şekil 3. 56. fBN/MO- PVA/PAA nanoliflerin TGA eğrileri

PVA/PAA ve fBN/MO-PVA/PAA nanoliflerin TGA eğrilerinden Coast-Redfern yöntemi kullanılarak, termodinamik fonksiyonlardaki değişimler hesaplandı (Tablo 3.5). Buna göre kompozit nanolif örneklerinin aktivasyon enerjilerindeki değişimin $PVA/PAA < fBN/ZnO-PVA/PAA < fBN/ZrO_2-PVA/PAA < fBN/CuO-PVA/PAA$ şeklinde olduğu belirlendi. Aktivasyon enerjisindeki artışın, fBN/MO takviyesiyle hem MO'lerin hem de yeşil sentez ile birlikte fBN/MO partikülleri ile birlikte kompozit yapısına katılan moleküllerin yanı sıra PVA ve PAA ile moleküler arası etkileşimin arttırmasına bağlanabilir. Tablo 3.5'ten açıkça görüldüğü gibi, bu etki en fazla fBN/CuO içeren nanoliflerde gözlenirken, en az oranda ise ZnO içeren nanoliflerde gözlenmiştir.

Tüm nanolif numuneleri için hesaplanan ΔH değerlerinin pozitif olması ayrışma için enerji gerektiğini gösterirken (Naqvi vd., 2019; Raza vd., 2022), Pozitif ΔG değerleri, reaksiyonu başlatmak için enerji gerektiğini gösterir ve fBN/MO takviyesi ile Gibbs serbest enerjisindeki değişim de aktivasyon enerjisine benzer olarak artmıştır. Negatif ΔS değerleri ise ürünlerin başlangıç koşullarına göre bağ kırılması nedeniyle daha az düzensiz olduğunu göstermektedir (Naqvi vd., 2019;

Raza vd., 2022). Düzensizlikteki artış en fazla fBN/ZnO partikül takviyeli PVA/PAA nanoliflerde gözlenmiştir.

Tablo 3. 5. PVA/PAA ve fBN/MO-PVA/PAA nanoliflerin termal bozunma sırasında termodinamik fonksiyonlardaki değişim (200 °C-400 °C)

Örnek	T _{%10} (°C)	T _{%50} (°C)	Ea (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol K)
PVA/PAA	273,31	332,81	16,85	12,50;11,25	157,85;199,98	-0,277;-0,279
fBN/ZnO-PVA/PAA	248,44	315,22	16,99	12,64;11,39	170,54;215,37	-0,01;-0,305
fBN/CuO-PVA/PAA	287,01	348,95	91,58	87,25;85,96	170,85;193,83	-0,159;-0,160
fBN/ZrO ₂ -PVA/PAA	229,67	351,29	46,17	41,84;40,56	167,80;203,12	-0,239;-0,241

3.4.2.3. fBN/MO-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Termal İletkenliği

Fitosentez ile elde edilen fBN/MO türlerinin PVA/PAA nanolifinin termal iletkenliği üzerine etkisi araştırıldı. Bu amaçla, tüm kompozit nanolif örnekleri Şekil 3.35'te gösterildiği şekilde pelet haline getirilerek grafit ile kaplandı. Analiz sonucunda elde edilen veriler Tablo 3.6'da gösterildi.

Tablo 3.6. fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin termal iletkenlik katsayıları

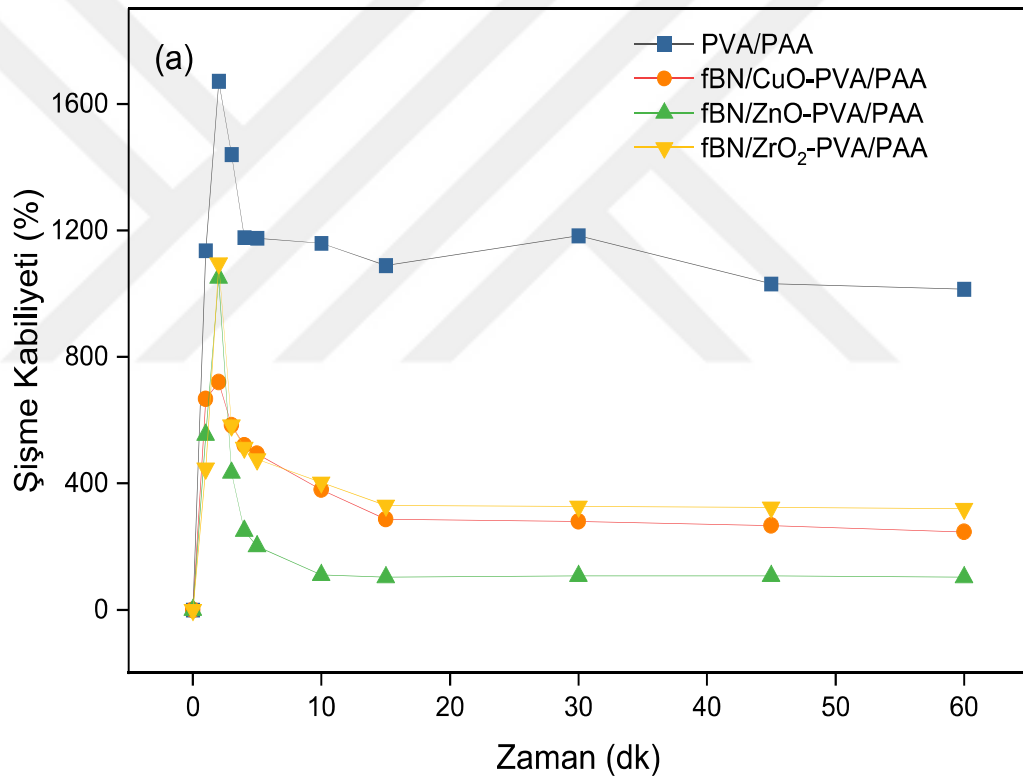
Kompozit Türü	Termal İletkenlik Katsayısı (W/mK)
PVA/PAA	0,063
fBN/ZnO-PVA/PAA	0,227
fBN/CuO-PVA/PAA	0,752
fBN/ZrO ₂ -PVA/PAA	0,074

Saf polimerlerin termal iletkenlik katsayılarının 0,1-0,6 W/mK aralığında değiştiği, köpük benzeri, gözeneklere ve boşluklara sahip polimerlerin ısı iletkenlik katsayılarının ise 10⁻² W/mK değerine kadar düştüğü bilinmektedir (James E. Mark, 2007). Bu çalışmada, nanolif geometrisinde üretilen PVA/PAA'nın termal iletkenlik katsayısı 0,063 W/mK olarak hesaplandı. PVA/PAA nanoliflerine, kütlece %1 fBN/MO takviye edilerek üretilen kompozitlerin termal iletkenlik katsayılarının PVA/PAA nanolifine göre arttığı belirlendi (Tablo 3.6). Buna göre, fBN/CuO takviyesi ile hazırlanan kompozit nanolif, saf PVA/PAA nanolifinin termal iletkenlik katsayısını yaklaşık 12 kat (0,063 W/mK'den 0,752 W/mK'e) arttırırken, bu artışın fBN/ZnO-PVA/PAA'da 3,6 kat olduğu, ancak fBN/ZrO₂-PVA/PAA kompozit nanoliflerin termal iletkenlik katsayısının diğer metal oksit

takviyeli kompozit nanolifler kadar değişmeyerek PVA/PAA'ya göre yaklaşık olarak %15 oranında arttığı belirlendi. fBN/MO türlerinde gözlenen farklılığın, metallerin ısı iletim katsayılarındaki farklılıklar ile birlikte, elde edilen ürünün morfolojik özelliklerinden de kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 3.52'de verilen fBN/MO'lere ait SEM fotoğraflarına bakıldığında, fBN/ZrO₂ bir çiçeğin yapraklarını andıran geniş ve boşluklu bir yüzeye sahip iken, diğer MO türleri tanecikli bir yapıya sahiptir. Dolayısıyla, polimer matriks içerisinde, fBN/ZrO₂ partiküllerinin bu yüzey özelliği nedeniyle, fBN/CuO ve fBN/ZnO partikülleri kadar ısı iletim yollarına katkıda bulunamadığı ve buna bağlı olarak, termal iletkenlik katsayısında gözlenen değişimin az olduğu düşünülmektedir. Özellikle fBN/CuO-PVA/PAA nanolifinde daha belirgin görülen termal iletkenlikteki artışın bor nitrürün ısı iletim katsayısının yüksekliğinin (Feng vd., 2021) yanı sıra, metal oksit halinde ısı iletim katsayısı azalmasına rağmen, metallerin ısı iletim katsayılarının yüksek olmasındandır (Alade vd., 2018). Şimdiye kadar, Cu, CuO, Al₂O₃, TiO₂, Fe₃O₄, SiC, ZnO ve CNT dahil olmak üzere özellikle nanoakışkanlarda katkı maddesi olarak metal ve metal oksit nanopartikülleri termal iletken olarak kullanılmıştır (Tanner ve Yu 2008; Jeong vd., 2013). Isı transfer özelliği gelişmiş sistemlerin (malzeme ya da akışkanların) tasarlanmasında, dispers edilen partikülün miktarı ve şekli, malzeme türü gibi parametrelerin etkin olduğu bilinmektedir (Kwak ve Kim, 2005). Örneğin, Lin ve arkadaşları tarafından rapor edilen bir çalışmada, etilen glikolün termal iletkenliğinin (0,25 W/mK), hacimce %1 oranında CuO nanopartikül (teorik ısı iletkenlik: 33 W/mK) eklendiğinde %4 oranında arttığı, hacimce %5 eklendiğinde ise ısı iletiminin %22,4 oranında arttığı belirlenmiştir (Liu vd., 2006). Başka bir çalışmada, ZnO nanopartiküllerin geometrik şeklinin, suyun termal iletkenliğine etkisi araştırılmış, hacimce %5 oranında ZnO içeren iki sistemde, küresel geometriye sahip olan ZnO nanopartiküllerinin suyun termal iletkenliğini %12'i arttırırken, dikdörtgen şekilli nanopartiküllerin termal iletkenliği %18 oranında arttırdığı belirlenmiş, parçacıkların şeklinin termal iletkenlik üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Jeong vd., 2013). ZrO₂'in termal iletkenlik davranışı üzerinde yapılan bir çalışmalarda, ZrO₂'in genel olarak diğer seramik malzemeler ile kompozit olarak kullanıldığı belirlenmiş, rapor edilen bir çalışmada ise yoğunluğun önemli bir parametre olduğu, ZrO₂ partiküllerinin bağlı yoğunluğu arttıkça, termal iletkenlik katsayısının da arttığı belirtilmiştir (Deng vd., 2007).

3.4.2.4. fBN/MO-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Şişme Davranışı

PVA/PAA ve fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin şişme davranışı Şekil 3.57’de gösterilmiştir. Saf PVA/PAA nanolif, çok hızlı bir şekilde su moleküllerini absorplamış, daha sonra lif yapısında bozunmalar sebebiyle meydana gelen kütle kaybına bağlı olarak şişme hızı azalmış ve dengeye ulaşmıştır. Bununla birlikte, fBN/MO takviyeli kompozit nanolifler, birbirine benzer şişme davranışı sergileyerek, PVA/PAA nanolifine kıyasla fBN/MO partikülleri ile PVA/PAA zincirleri arasında oluşan moleküler arası etkileşimler nedeniyle, su absorpsiyon kapasitesinin azaldığı değerlendirilmiştir.



Şekil 3. 57. fBN/MO-PVA/PAA nanoliflerin su absorpsiyon kapasitesi

3.4.2.5. fBN/MO-PVA/PAA Nanoliflerin Biyouyumluluğu

fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin biyouyumluluk özellikleri, L929 hücre hattı üzerine etkisi ile belirlendi (Şekil 3.58). L929 kontrol grubunun (fBN/MO-PVA/PAA nanolifleri ile temas etmemiş hücrelerin canlılığı) %100 iken, PVA/PAA, fBN/ZrO₂-PVA/PAA, fBN/CuO-PVA/PAA ve fBN/ZnO-PVA/PAA kompozit nanolifler ile temas eden hücrelerin canlılıkları azalarak sırasıyla, %70,92±0,80; %69,48±0,55; %70,10±0,18 ve %70,88±0,41 olduğu belirlendi (Şekil 3.58). Bor

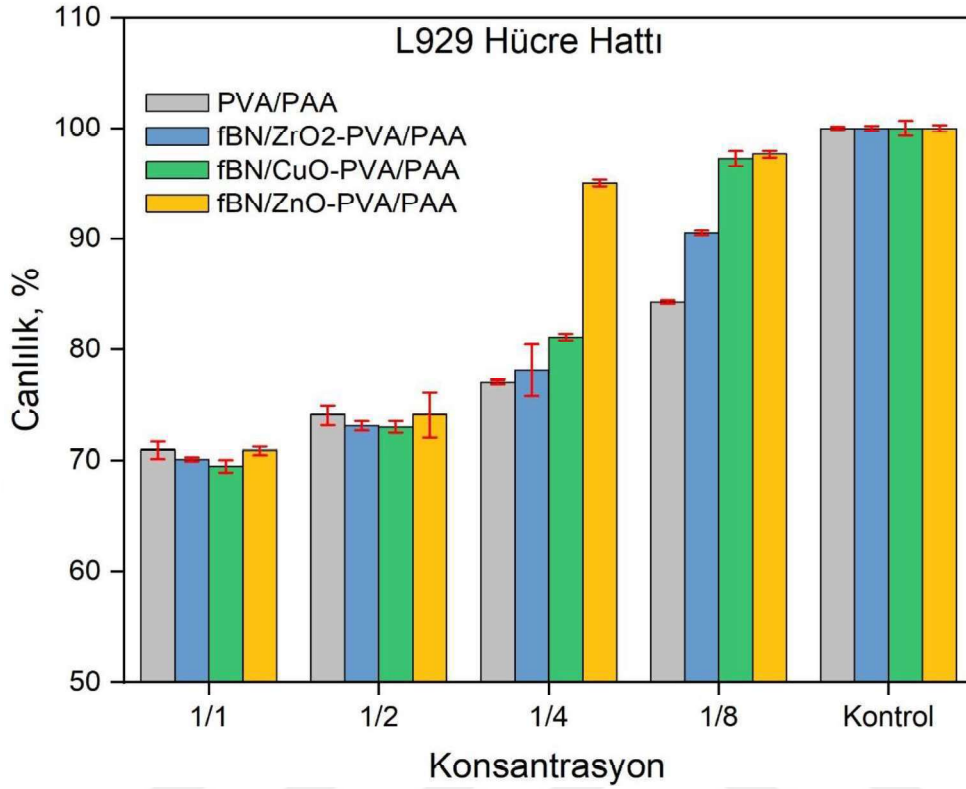
nitritürün biyouyumluğu üzerine yapılan çalışmalarda, toksisitesinin boyut, konsantrasyon, sentez süreci, yüzey modifikasyonu ve hücre tipi gibi çeşitli parametrelere bağlı olduğunu bildirmiştir (Díez-Pascual ve Díez-Vicente, 2016). Bu çalışmada kullanılan bornitritür türünün Bölüm 3.3.7’de elde edilen sonuçlar ışığında L929 hücrelerinin canlılığını azaltmakla birlikte toksik etki göstermediği değerlendirilmiştir.

Bu doğrultuda, L929 hücreleri üzerinde oluşan toksik etkinin, bor nitritür nanotabakaları tarafından taşınan MO türlerine bağlı olduğu düşünölmektedir. Metal yada metal oksit nanopartiköllerin sitotoksik özelliğini, nanopartiköllerin morfolojik özellikleri (şekil ve boyut), sentez yöntemleri ve kullanılan hücre hattının türü gibi pekçok parametre etkilemektedir (Mohd Yusof vd., 2019, 2020; Dincă vd., 2020). Bununla birlikte, sitotoksik model, farklı metal oksitler ve hücre tipleri için değişmekle birlikte, kullanılan doza ve zamana bağlıdır. Genel olarak, daha küçük nanopartiköller daha aktiftir ve hücreler tarafından daha büyük olanlara göre hücrelere daha hızlı etkiyebilir (Nikolic vd., 2021). Sitotoksosite ayrıca hücreler ile malzemelerin temas ettiği ortama da etken bir parametredir. Örneđin, tampon veya serumsuz ortam ile karşılaştırıldığında, sitotoksosite serum ortamında büyük ölçüde azalır (Vidic vd., 2014).

Son yıllarda yapılan çalışmalar, özellikle metal oksit nanopartiköllerin toksik etkilerini azaltma yönünde ve toksik etkinin kontrol edildiği etkin konsantrasyonun belirlenmesi üzerine yoğunlaşmıştır (Mohd Yusof vd., 2020). Örneğin, 500 µg/ml derişiminde çinko asetatdan yola çıkılarak gonca yaprağına benzer morfolojiye sahip ZnO nanopartiköllerini içeren elektroğirme yöntemi ile üretilmiş ZnO/PVA nanoliflerinin HFF hücrelerinin canlılığını % 82,8’e azalttığı, konsantrasyonun artması ile birlikte, canlılığın da azaldığı rapor edilmiştir (Norouzi vd., 2020). Fe₂O₃, CuO ve ZnO nanopartiköllerinin insan SH-SY5Y nöroplastoma and H4 nörogluom hücreleri üzerine etkisi araştırılmış, ve her iki hücre türü üzerine en yüksek sitotoksik etkiyi CuO nanopartiköllerinin gösterdiği, 0,01-100 mM derişim aralığında kullanıldığında, 48 saat sonunda SH-ST5Y ve H4 hücrelerinin canlılığını sırasıyla %60–70 ve %25–60 oranına azalttığı rapor edilmiştir (Chen vd., 2008).

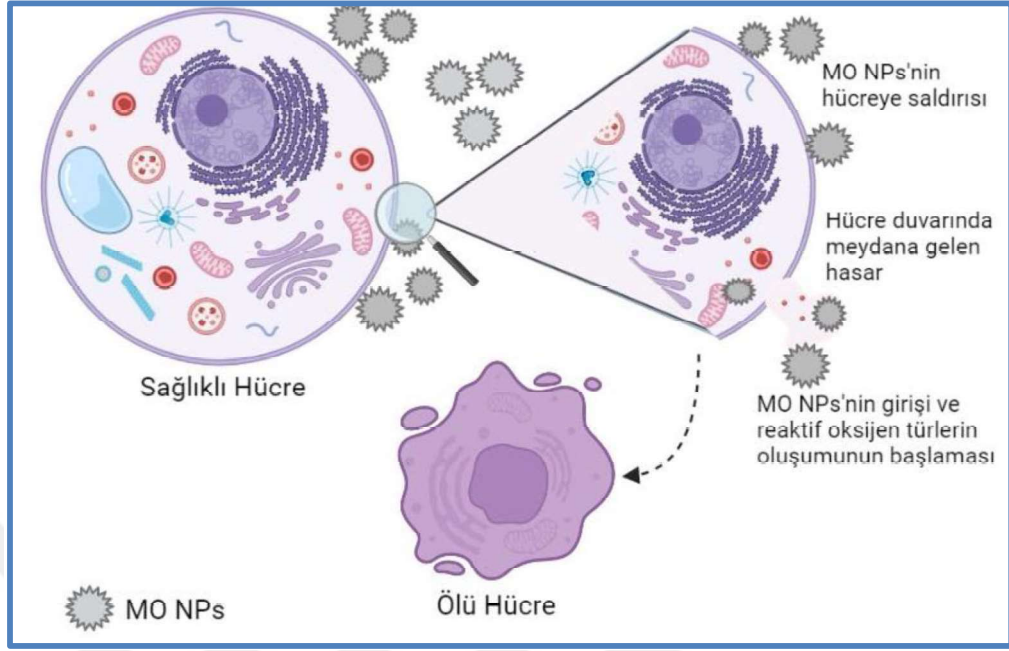
Metal oksitlerin sentez şeklinin de hücrelerin canlılığını etkilendiği ve fotosentez yoluyla sentezlenmiş metal oksitlerin hücre canlılığına olumsuz etkisinin kimyasal sentez yoluyla üretilmiş türlere göre daha az olduğu bildirilmiştir (Saravanan vd., 2018; Ebadi vd., 2019; Mohd Yusof vd., 2019). Darvishi ve arkadaşları, hem ceviz

ekstraktı kullanarak fitosentez hem de kimyasal olarak sentezledikleri ZnO nanopartiküllerin insan deri fibroblast hücreleri üzerine sitotoksik etkisini karşılaştırdıkları çalışmada, yeşil sentez koşullarında elde edilen ZnO nanopartiküllerin kimyasal sentez ile üretilen partiküllere kıyasla daha az toksik etki gösterdiğini ve ceviz ekstraktının nanopartikül yüzeyinde kaplama ajanı olarak davranarak toksisiteyi azalttığını öne sürmüştür (Darvishi vd., 2019). Buna karşın, farklı hücre türlerinde fitosentez yoluyla elde edilmiş metal oksitlerin de toksik etki gösterebildiği belirlenmiştir. Bu çalışmalardan biri, Abbasi ve arkadaşları tarafından yapılmış ve biyosentez yoluyla elde edilen ZnO nanopartiküllerinin insan karaciğer karsinomu hücreleri (HepG2) üzerinde toksik etki gösterdiği belirlenmiştir (Abbasi vd., 2019). Dolayısıyla, sentez türü, partikül şekli ya da boyutu, hücre türü gibi parametreler arasında, sitotoksik etkiye nanopartikül konsantrasyonunun etkisinin önemli bir parametre olduğu sonucuna ulaşılmış ve L929 hücre hattı ortamında fBN/MO-PVA/PAA'nın daha düşük konsantrasyonlardaki etkisi araştırılmıştır. Konsantrasyonun azalması ile birlikte, L929 hücrelerinin canlılık değerlerinin de arttığı, en seyreltik durumda (hücre ile etkileşen madde konsantrasyonu 1/8'e seyreltildiğinde), PVA/PAA, fBN/ZrO₂-PVA/PAA, fBN/CuO-PVA/PAA ve fBN/ZnO-PVA/PAA kompozit nanolifler için sırasıyla 84,36±0,14; 90,27±0,67; 97,54±0,21 ve 97,68±0,30'a yükseldiği belirlendi (Şekil 3.58).



Şekil 3. 58. fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin L929 hücreleri üzerine etkisi

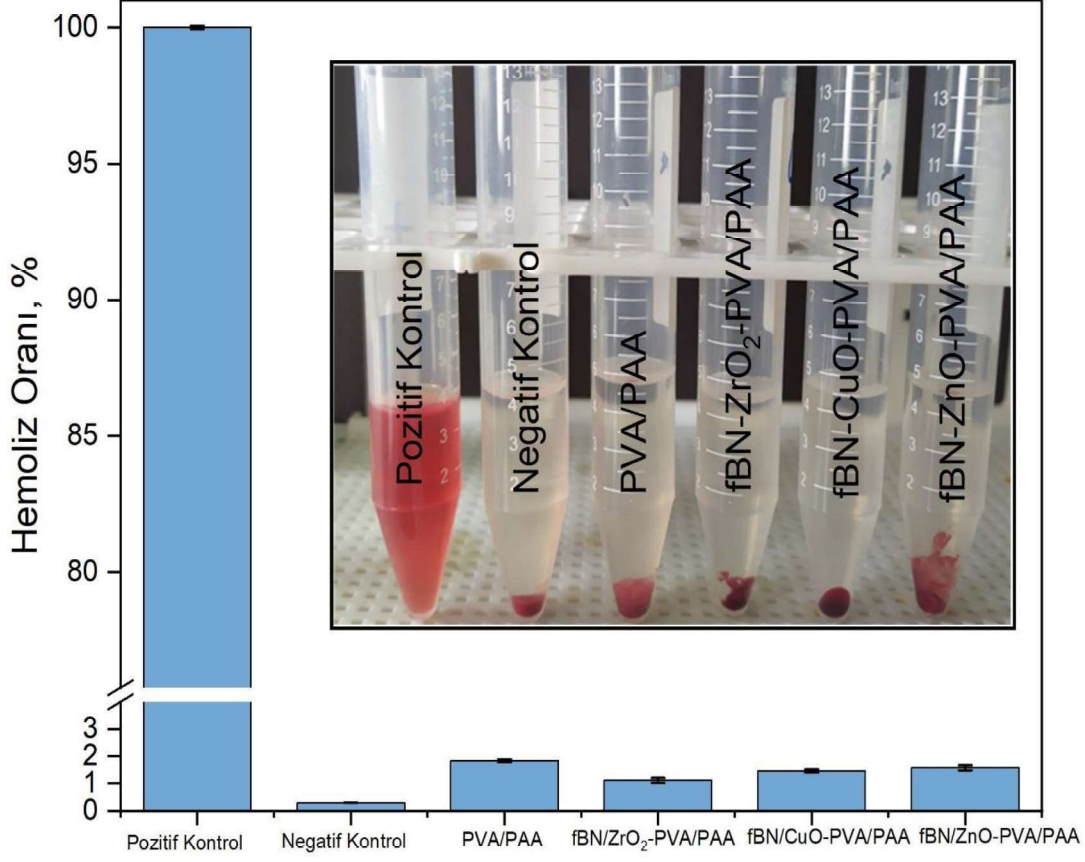
Metal oksit nanopartiküllerin sitotoksik özellikleri üzerine yayınlanmış çalışmalar sınırlıdır (Nikolic vd., 2021). Şimdiye kadar yayımlanmış çalışmalarda ise farklı hücre hatları ve ortamlar kullanılmış, nanomalzemelerin karakterizasyonu için farklı yöntemler uygulanmış ve sitotoksisite testi için farklı deneysel koşullar kullanılmıştır (Nikolic vd., 2021). Bu nedenle, metal oksit nanopartiküllerinin toksisite mekanizması tam bilinmemekle beraber (Nikolic vd., 2021), Şekil 3.59’da şematik olarak gösterildiği gibi olduğu önerilmektedir (Yusof vd., 2020). fBN/MO takviyeli PVA/PAA kompozit nanoliflerin, hücrelere karşı ana sitotoksisite mekanizmasının hücre apoptozu (Król vd., 2017; Tabassum vd., 2021) ve M^{+n} iyonunun salımına bağlı olarak oluşan oksidatif stres sonucunda DNA hasarı ve lipit peroksidasyonu olduğu (Singh vd., 2010; Horie vd., 2012; Seabra ve Durán 2015; Ferrone vd., 2019; Norouzi vd., 2021) düşünülmekte, elde edilen sonuçlar ve literatürdeki çalışmalara dayanarak, fitokimyasal yol ile MO sentezinin sitotoksik aktiviteyi azaltan bir katman görevi görebileceği ve MO konsantrasyonun etkili bir parametre olduğu söylenebilir.



Şekil 3.59. MO nanopartiküllerin toksik etkisinin şematik gösterimi (Yusof vd., 2020, BioRender)

3.4.2.6. fBN/MO-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Hemolitik Aktivitesi

Hemoliz, maliyeti yüksek ve düşük verimli hayvan deneylerinden önce, kırmızı kan hücrelerine (Red Blood Cells, RBC) bağlanan ilaç ya da ilaç taşıyıcıların etkisini araştırmak için kullanılan duyarlı ve etkili bir yoldur (Pan vd., 2016; Prajapati vd., 2019). fMO'lerin L929 fibroblast hücrelerine karşı gösterdiği etki dikkate alındığında, fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin RBC hücreleri üzerindeki etkisi de değerlendirildi (Şekil 3.60). PVA/PAA, fBN/ZrO₂-PVA/PAA, fBN/CuO-PVA/PAA ve fBN/ZnO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin hemoliz yüzdesi sırasıyla, $1,839 \pm 0,016$; $1,116 \pm 0,093$; $1,465 \pm 0,046$ ve $1,581 \pm 0,093$ olarak belirlendi.



Şekil 3. 60. fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin RBC hücreleri üzerine etkisi (Kompozit nanolif konsantrasyonu: 180 $\mu\text{g/ml}$)

Tüm nanokompozit liflerin hemolitik aktivitesinin %5'ten az olduğu görülmektedir. Bu da sentezlenen kompozit nanoliflerin biyomalzemeler için konsantrasyona bağlı olarak kabul edilebilir bir toksik değere sahip olduğunu gösterir (Geng vd., 2016; Xie vd., 2021b; Haghniaz vd., 2021). Bununla birlikte, CuO, ZrO₂ ve ZnO nanopartiküllerinin RBC hücreleri üzerine olan etkisi daha önce rapor edilmiştir (Sharma vd., 2016; Andra vd., 2022; Park vd., 2022). Kumar ve arkadaşları, yeşil sentez kullanarak elde ettikleri ZnO nanopartiküllerinin, 100 $\mu\text{g/ml}$ ve 500 $\mu\text{g/ml}$ derişimlerinde kullanıldığında, RBC hücreleri üzerindeki hemoliz etkisinin sırasıyla, %2,7 ve %6,4 olduğunu belirtmiştir (Prajapati vd., 2019). Andra ve arkadaşları ise farklı derişimlerde (10-100 $\mu\text{g/mL}$) CuO nanopartiküllerinin hemoliz oranının %2 den daha az olduğunu tespit etmişlerdir (Andra vd., 2022). Bir diğer çalışmada, ise ZrO₂ nanopartiküllerinin 31,25-1000 $\mu\text{g/mL}$ aralığında, hemolitik aktivite göstermediği belirtilmiştir (Park vd., 2022).

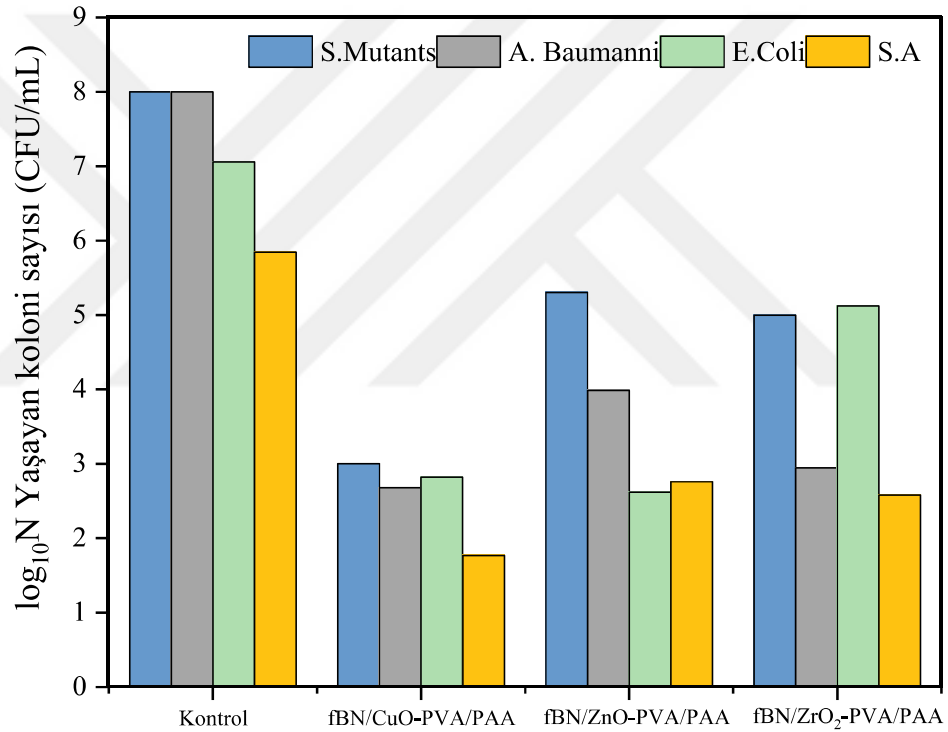
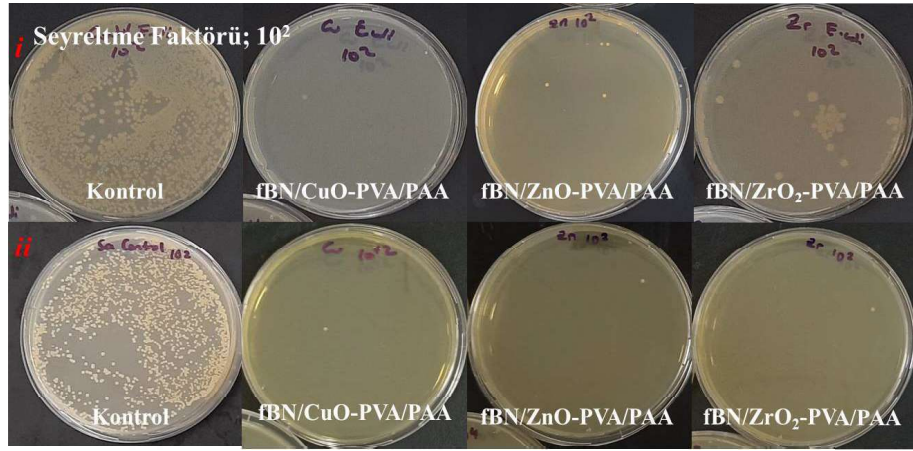
L929 hücrelerinden elde edilen sonuçlara benzer olarak, fBN/MO partiküllerinin derişime bağılı olarak RBC hücreleri için toksik etki göstermediğı söylenebilir. Öte yandan, fBN/MO nanopartiküllerinin fitokimyasal yol ile elde edilmesinin, fibroblast hücrelerin canlılığında olduğı gibi, RBC hücrelerine karşı da biyouyumlu davranış sergilemesinde etkin olduğı düşünülmektedir (Prashanth vd., 2018; Prajapati vd., 2019).

3.4.2.7. fBN/MO-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Antibakteriyel Etkinliğı

PVA/PAA ve fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin antibakteriyel etkinliğı *E. coli*, *S. aureus*, *S. mutants* ve *A. baumannii* bakteri suşları kullanılarak belirlendi. Sonuçlar Şekil 3.61’de yaşayan koloni sayılarının logaritması ($\log_{10}N$) alınarak gösterildi. Bununla birlikte, antibakteriyel etkinlik yüzdeleri de Eşitlik 4 kullanılarak hesaplandı. fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin, çalışılan tüm bakteri türleri için yaşayan koloni sayısını azalttığı görülmektedir. *E. coli* bakteri türü için, kontrol grubunda $\log_{10}N$ değeri 7,086 iken, fBN/CuO-PVA/PAA, fBN/ZnO-PVA/PAA ve fBN/ZrO₂-PVA/PAA kompozit nanolifler için sırasıyla, 2,82; 2,62 ve 5,12 olduğı belirlenmiştir. Bu değer, *S. Aureus* bakteri türü için ise (kontrol grubu için $\log_{10}N=5,845$), fBN/CuO-PVA/PAA, fBN/ZnO-PVA/PAA ve fBN/ZrO₂-PVA/PAA kompozit nanolifler için sırasıyla, 1,77; 2,76 ve 2,58 olduğı ve tüm fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin antibakteriyel etkinliklerinin ise %99,9-%98,8 aralığında değıştiğı belirlendi. Bu sonuç, fBN/MO takviyeli PVA/PAA kompozit nanoliflerin hem *E. coli* hem de *S. aureus* bakteri türlerine karşı yüksek antibakteriyel etkinliğe sahip olduğunu ifade etmektedir. PVA/PAA nanoliflerin hem *E. coli*’ye hem de *S. aureus*’a karşı zayıf antibakteriyel etkinlik gösterdiği, mBN takviyesi ile *E. coli* ve *S. aureus* için antibakteriyel etkinliğin sırasıyla %65 ve %75’e ulaştığı belirlenmişti (Bölüm 3.3.8). Bor nitrür tabakalarının aktivasyonu ve fitokimyasal sentez sonucunda elde edilen fBN/MO nanopartikülleri taşıyan PVA/PAA kompozit nanoliflerin ise, yapıya MO eklenmesi ile birlikte antibakteriyel etkinliklerinin çok geliştiğı görüldü. fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin gelişmiş antibakteriyel etkinliğinin, bor nitrür yanında, tabakalarda biriktirilen MO nanopartiküllerinden kaynaklandığı, MO nanopartiküllerin bakteri hücrelerine bağlanarak, hücre içi oksidatif strese artışa yol açan reaktif oksijen türlerinin artışı yanında hücre bozunmasına sebep olan diğerk mekanizmalar ile ilişkili olabileceğı düşünülmektedir (Panneerselvam vd., 2022) (Şekil 3.62). Bu çalışmada elde edilen sonuçlara benzer

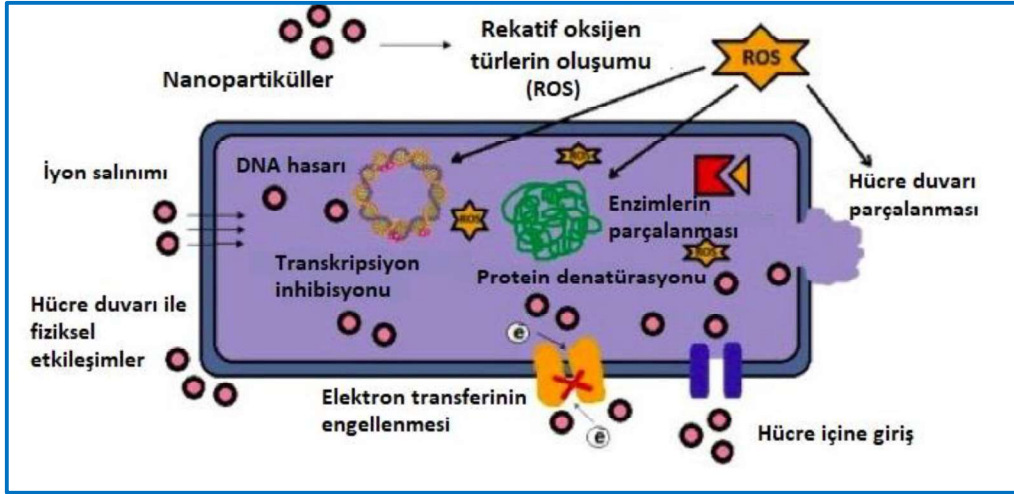
değerlendirmeler, literatürde kimyasal sentez ya da yeşil sentez ile üretilmiş metal nanopartiküller ya da CuO, ZnO, ZrO₂ metal oksitler ve metal oksit içeren polimer kompozitler için de rapor edilmiştir (Lallo da Silva vd., 2019; Murei vd., 2020; Norouzi vd., 2021; Tabassum vd., 2021; Panneerselvam vd., 2022). Bununla birlikte, nanopartiküllerin bakteri hücre zarından geçerek canlılığın devamı için önemli olan enzimlerine zarar vermesinin, hücre ölümünü tetikleyen kritik faktörler arasında yer aldığı da belirtilmiştir (Mahapatra vd., 2008; Dizaj vd., 2014). Azam ve ark. CuO nanoparçacıklarının antibakteriyel aktivitesinin boyuta bağlı olduğunu rapor ederek, CuO nanoparçacıklarının iki farklı gram-pozitif bakteriye (*S. aureus* ve *B. subtilis*) ve gram-negatif bakteriye (*Pseudomonas aeruginosa* ve *E. coli*) karşı antibakteriyel aktivitesini araştırmış, elde edilen sonuçlara göre, CuO nanoparçacıklarının her iki gruba karşı da inhibitör etki gösterdiği sonucuna ulaşmıştır. CuO nanopartiküllerin bakteriyosidal aktivitesinin, partikül boyutu ve kararlılığı, bakteri büyüme ortamındaki konsantrasyonuna bağlı olduğunu ve metal nanopartiküllerin bakterilerin hücre zarında bulunan nanometre boyutundaki gözeneklerden geçerek çoğalmalarına engel olduğu belirtilmiştir (Azam vd., 2012).

Geniş spektrumda etkinlik gösterebilen MO nanopartiküllerin bakteriyel inhibisyon etkinliği, *S. aureus* ve *E. coli* ile birlikte *S. mutants* ve *A. baumannii*'ye karşı da araştırıldı (Şekil 3.61). *S. mutants*, çoğunlukla insan ağız boşluğunda bulunarak dış çürüğünün oluşumunda etkili gram-pozitif bir bakteridir (Aktan vd., 2015). *A. baumannii* ise, özellikle hastane kaynaklı enfeksiyonlarla ilişkili fırsatçı bir bakteriyel patojen olarak tanımlanmaktadır (Howard vd., 2012). Fırsatçı bir patojen olan *A. baumannii*'nin, özellikle 90 günden uzun süre hastanede yatmış kişiler olmak üzere bağışıklığı baskılanmış kişilerde yüksek etkiye sahip olduğu belirtilmiştir (Howard vd., 2012). *E. coli* ve *S. aureus*'a benzer olarak, fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanolifleri, *S. mutans* ve *A. baumannii*'ye karşı da oldukça yüksek etkinlik (%99,7-99,9) göstermiştir.



Şekil 3. 61. fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin antibakteriyel etkinliği (i: *E. coli*; ii: *S. aureus*)

Metal/Metal oksit nanopartiküllerin, geniş spektrumda antibakteriyel aktivite göstermesi, çeşitli mekanizmalar üzerinden açıklanmaktadır. Bunlar, nanopartiküllerden reaktif oksijen türlerinin üretimi (ROS), iyon salımı ve nanopartiküllerin hücre içine geçişine bağlı olarak, hücre duvarının parçalanması, enzim ve proteinlerin denatürasyonu, DNA kopyasının engellenmesi ve DNA hasarı, hücre de elektron transferinin engellenmesi sonucu yaşamsal faaliyetlerin engellenmesi olarak sıralanabilir (Dizaj vd., 2014). Şekil 3.62’de, nanopartiküllerin bakteri inhibisyonuna sebep olan olası mekanizmalar şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3. 62. Nanopartiküllerin muhtemel bakteri inhibisyonu mekanizmaları (Dizaj vd., 2014)

Bununla birlikte, ZnO nanopartiküllerinin çoğunlukla; ROS oluşumu, çinko iyonu salınımı, membranın fonksiyonunu kaybetmesi ve nanoparçacıkların hücre içine girmesinden kaynaklanan mekanizmalar üzerinden bakteriyel inhibisyon etkinliği gösterirken (Vittal vd., 2011; Saraf, 2013; Lu vd., 2014; Dizaj vd., 2014), CuO nanopartiküller hücre zarından geçerek canlılığın devamı için önemli olan enzimlerin denatürasyonu yoluyla bakteri inhibisyonuna yol açmaktadır (Azam vd., 2012; Ahamed vd., 2014; Dizaj vd., 2014). ZrO₂ nanopartiküllerinin etkileşim mekanizması ise, metal oksitler pozitif yükü aktarırken, mikroorganizmaların negatif yükü tutması sayesinde, metal oksit nanopartiküller ile mikroorganizmalar arasında oluşan elektromanyetik çekimlerin mikroorganizmaların ölümüne neden olan oksidasyonun oluşması ile açıklanmıştır (Zhang ve Chen 2009; Tabassum vd., 2021). Sonuç olarak, diğer biyoyumluluk testleri ile birlikte değerlendirildiğinde, fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin yüksek bakteriyel inhibisyon etkisine sahip bir malzeme olarak, özellikle besin endüstrisinde uygulama potansiyeline sahip olduğu düşünülmektedir. Örneğin, fBN/MO içeren malzemelerin, taze sebze ve et ambalajlarında aranan özelliklerden biri olan antibakteriyel etkinlik davranışını sağlayarak, bu alanda uygulanabileceği değerlendirilmektedir.

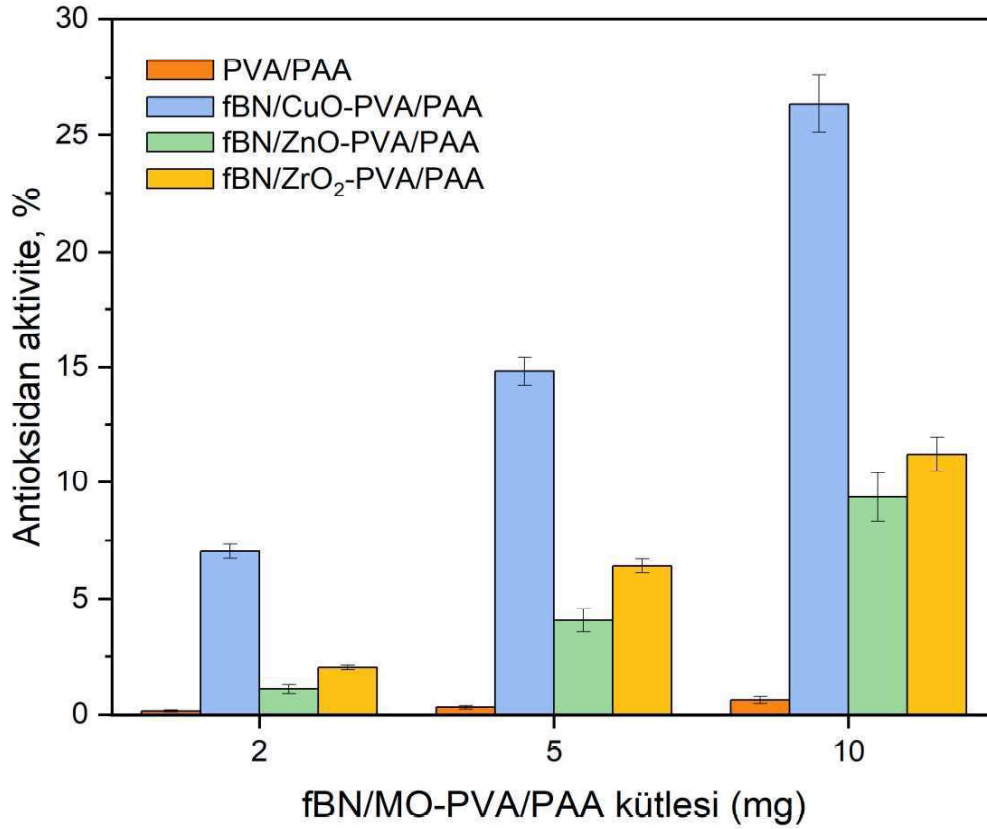
3.4.2.8. fBN/MO-PVA/PAA Kompozit Nanoliflerin Antioksidan Aktivitesi

Nanomalzemelerin antioksidan potansiyeli, laboratuvar koşullarında partikülün antibakteriyel davranışının yorumlanmasına olanak sağlar. Bu çalışmada, hazırlanan fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin antioksidan aktivitesi, ABTS⁺

radikallerini süpürme etkinliği belirlenerek değerlendirildi. fBN/MO-PVA/PAA ile aynı derişimde L-askorbik asit kontrol olarak kullanıldı. ABTS molekülünün persülfat ile tepkimesi sonucunda oluşan radikallerin (ABTS⁺) UV-görünür bölge spektrometresi ile absorbandsındaki ($\lambda_{\text{mak}}=734 \text{ nm}$) azalmanın izlenmesi, biyomalzemelerin antioksidan aktivitesinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Beauchamp ve Fridovich 1971; Serpen vd., 2008; Rehana vd., 2017). ABTS⁺ serbest radikalleri kararsızdır ve kararlı hale gelmek için elektron alma eğilimindedir (Rehana vd., 2017).

Şekil 3.63, fBN/MO-PVA/PAA nanolif örneklerinin, derişime karşı radikal süpürme (sönümleme) yüzdesi (%RSA) olarak antioksidan aktivitesini göstermektedir. Grafiğe bakıldığında, nanolif miktarının en yüksek olduğu derişimde ve 6. Dakika sonunda PVA/PAA nanolifinin radikal süpürme yüzdesi $0,86 \pm 0,156$ iken, fBN/CuO-PVA/PAA, fBN/ZnO-PVA/PAA ve fBN/ZrO₂-PVA/PAA kompozit nanoliflerinde arttığı ve sırasıyla $26,62 \pm 0,21$; $9,36 \pm 1,04$ ve $11,23 \pm 0,72$ olduğu belirlendi. Antioksidan aktivitedeki bu artış, kompozit nanolif yapısında bulunan MO nanopartiküllerindeki, metallerin eşleşmemiş elektronlarının radikal sönümleme etkisine atfedilebilir (Rehana vd., 2017). Kompozit nanolifin antioksidan aktivitesine MO ile birlikte bor nitrür nanotabakalarının etkisi olup olmadığı da araştırıldı. fBN/MO-PVA/PAA kompozit lifleri ile aynı koşullarda, sadece bor nitrür partiküllerinin ve bor nitrür içeren PVA/PAA nanolifin %RSA değerleri sırasıyla $2,28 \pm 0,13$ ve $2,71 \pm 0,33$ olarak hesaplandı. Bor nitrürün antioksidan aktivite davranışının belirlenmesi üzerine yapılmış çalışmalarda, hem hegzagonal bor nitrürün (h-BN), hem de eksofiliye edilmiş bor nitrürün antioksidan aktivite göstermediği rapor edilmiştir (Deshmukh vd., 2019). Buna göre, PVA/PAA nanoliflerin, radikal süpürme etkinliğinin, fBN tabakalarına biriktirilen MO nanopartiküller tarafından daha fazla etkilendiği söylenebilir.

Metal oksit nanopartiküller genellikle antioksidan olarak davranır ve serbest radikalleri sönümler (Lizundia vd., 2020). Bu özelliklerinin nanopartiküllerin sahip olduğu yüksek yüzey/hacim oranı yüzünden olduğu ifade edilmektedir (Das vd., 2013; Lizundia vd., 2020). fBN/MO-PVA/PAA miktarının artması ile, radikal sönümleme potansiyelinde gözlenen artış, elektron yoğunluğunu ABTS⁺ radikaline transfer eden oksijen atomu yüzündendir. Bunun sonucunda ABTS kararlı yapıya ulaşır (Rehman vd., 2022).



Şekil 3. 63. PVA/PAA ve fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin ABTS radikal süpürme etkinliği (Aktivasyon ortamının hacmi: 3ml; fBN/MO-PVA/PAA nanoliflerinin taşıdığı MO derişimleri (10 mg fBN/MO-PVA/PAA için): CuO:12,6 $\mu\text{g/ml}$; ZnO:12,3 $\mu\text{g/ml}$; ZrO₂:14,7 $\mu\text{g/ml}$)

Şekil 3.63'ten ayrıca, fBN/CuO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin antioksidan aktivite de fBN/ZnO ve fBN/ZrO₂ nanopartikülleri içeren formlara göre daha etkin olduğu görülmektedir. Şimdiye kadar, fitokimyasal sentez yolu ile üretilmiş CuO nanopartiküllerinin ABTS^{•+} radikale karşı etkinlikleri araştırılmış, genel olarak benzer sonuçlara ulaşılmıştır. Rahman ve arkadaşları, *Bergenia ciliata* ekstraktı kullanılarak sentezlenen CuO NPs'lerin 25 $\mu\text{g/ml}$ derişiminde kullanıldığında ABTS radikalının %30,36'sını, 400 $\mu\text{g/ml}$ derişiminde ise %88,7'sini sönmlediğini rapor etmiştir (Rehman vd., 2022). Başka bir çalışmada, *Simarouba glauca* ekstraktı kullanılarak sentezlenen ZnO nanopartiküllerinin (100 $\mu\text{g/ml}$), farklı radikal türlerine karşı etkinliği araştırılmış, DPPH, ABTS, H₂O₂ ve süper oksite karşı %RSA değerleri sırasıyla; 5,58 $\pm$ 0,68; 9,03 $\pm$ 0,31; 11,37 $\pm$ 0,33 ve 8,62 $\pm$ 0,36 değıştiğı belirtilmiştir (Prajapati vd., 2019). *Ficus elastic* yapraklarının ekstraktı ile eşmolar oranda fitosentez yoluyla üretilen ZnO/ZrO₂ heteroksitin ABTS radikale karşı, %25,87 radikal

sönümlene gösterdiği belirtilmiştir (Haq vd., 2021). Bu çalışmada antioksidan aktivite için daha etkin olan fBN üzerindeki MO nanopartiküllerinin derişimi dikkate alınarak değerlendirildiğinde, fBN/MO nanopartikülleri içeren PVA/PAA kompozit nanoliflerin kullanılan derişimde antioksidant olarak potansiyel taşıdığı ve derişimin değiştirilmesi ile antioksidan aktivitesinin de arttırılabileceği söylenebilir. fBN/MO-PVA/PAA kompozit nanoliflerin antioksidan aktivite potansiyeli ayrıca standart olarak kullanılan askorbik asite eşdeğer antioksidant kapasitesi (AEAC) olarak da hesaplandı ve Tablo 3.7’de verildi. AEAC, farklı derişimlerde (0,7-3,3 mg/ml) askorbik asitin ABTS⁺ radikaline karşı göstermiş olduğu antioksidan aktivite belirlenerek, derişime karşı %RAS çizilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden elde edilen molar absorpsiyon katsayısı yardımıyla hesaplanır (Çelik vd., 2010)(Eşitlik (2.11)).

Tablo 3. 7. Kompozit nanoliflerin Askorbik asit eşdeğer antioksidan kapasitesi (AEAC)

<i>AEAC ($\epsilon_{Antioksidan}/\epsilon_{Askorbik\ asit}$)</i>	
Askorbik Asit	1,000
PVA/PAA	0,089
fBN/CuO-PVA/PAA	3,796
fBN/ZnO-PVA/PAA	1,405
fBN/ZrO ₂ -PVA/PAA	1,674

Buna göre, askorbik asit referans olarak alındığında, PVA/PAA’nın antioksidan kapasite göstermediği, yapıya metal oksit taşıyan bor nitrür nano tabakaları takviye edildiğinde ise antioksidan kapasitenin arttığı görülmüştür. Bu artış, metal oksitin oksijen atomunun elektron verme özelliğinden kaynaklanmaktadır (Soren vd., 2018; Tabassum vd., 2021). Metal oksit taşıyan bor nitrür takviyeli PVA/PAA kompozit nanoliflerin göstermiş olduğu antioksidan aktivite, biyomalzemelerde oksidatif strese neden olabilecek serbest radikallerin kontrol altına alınmasına imkân sağlar (Yüztaş vd., 2014, Soren vd, 2018).

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Oksit olmayan seramik sınıfına giren hBN ve eksfoliasyon ürünü olan BNNSs yüksek termal iletkenliği, yağlayıcılık özelliği, optik ve elektriksel özellikleri ve en önemlisi üstün mekanik mukavemeti ile bilinen kullanım alanlarının yanı sıra keşfedilmeyi bekleyen yeni kullanım alanlarında yer alacak önemli bir bileşiktir. Bu özelliklerinin yanı sıra biyouyumlu olması, son yıllarda biyomedikal alanda kullanımının yaygınlaşmasına sebep olmuştur. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan malzemelerde yüksek mekanik mukavemet aranan bir özelliktir. Son yıllarda biyopolimerlerin kullanım alanını sınırlayan düşük mekanik direnç özelliğini arttırmak için hem biyouyumlu hem de üstün mekanik özelliklere sahip bor nitrürün takviye elemanı ya da dolgu malzemesi olarak kullanımıyla ilgili çalışmalar artmıştır. Bu doğrultuda bu tez çalışmasında, biyomedikal alanda kullanılan farklı polimerik malzemelerin fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özelliklerine bor nitrürün etkisi araştırılmıştır.

İki bölümden oluşan tez çalışmasının ilk bölümünde, literatürde ilk kez, farklı miktarlarda fonksiyonel bor nitrür nanotabakaları takviyeli pHEMA temelli biyokompozit film sentezlendi ve bor nitrür takviyesinin pHEMA filmin özellikleri üzerine etkisi araştırıldı. Bu bağlamda öncelikle hidrofobik özelliği ile bilinen hBN'nin hidrofobik doğasını azaltarak, hidrofilik bir polimer olan pHEMA içinde homojen dağılmasını sağlamak amacıyla mikrodalga yöntemiyle (600W, 10dk) eksfoliye edildi. TEM, SEM ve ZETA sonuçları ile yapılan değerlendirmede, elde edilen BNNSs'nin ortalama boyutunun 50 nm olduğu belirlendi. Daha sonra BNNSs, pHEMA ile arasındaki moleküler arası etkileşimi arttırmak için APTMS ve PEG ile aktive edildi (f-BNNSs). Farklı takviyelerde (0-2,0 mg/ml) f-BNNSs taşıyan pHEMA kompozit filmler, hidroksi etil metakrilat monomerinin UV fotopolimerizasyonu ile üretildi (f-BNNSs/pHEMA). Elde edilen kompozit filmlerin SEM ve FTIR sonuçlarına göre f-BNNSs'nin pHEMA matriks içinde homojen olarak dağıldığı, TGA sonuçlarına göre ise f-BNNSs takviye oranının artması ile birlikte termal bozunma sıcaklığının (T_{50}), daha yüksek sıcaklıklara kaydığı belirlendi. Kompozit filmlerin termal iletkenlik değerinin de f-BNNSs oranıyla arttığı, pHEMA, pHEMA/0.5f-BNNSs, pHEMA/1f-BNNSs ve pHEMA/2f-BNNSs

için ısı iletkenlik sonuçları ise sırasıyla 0,1484 W/mK, 0,1931 W/mK, 0,2017 W/mK ve 0,2251 W/mK olduğu belirlendi. BET sonuçları pHEMA'ya f-BNNSs takviye edilmesiyle birlikte yüzey alanının azaldığını, bununla birlikte şişme derecesi verileri ise f-BNNSs'nın şişme davranışını belirli bir derişime kadar geliştirdiğini gösterdi. Test edilen tüm kompozit filmler için şişme verilerinden hesaplanan difüzyon üsteli olan n değerinin büyüklüğünün 0,5'ten biraz daha yüksek olması ile, şişme prosesinin Fick olmayan difüzyon mekanizması ($0,5 < n < 1$) üzerinden ilerlediğini düşündürdü. Aynı zamanda, deneysel absorpsiyon verilerinin Scott'ın ikinci mertbe kinetik eşitliği ile uyumlu olduğu belirlendi. Bununla birlikte polimer matrisin içindeki f-BNNSs oranına bağlı olarak mekanik mukavemetinde arttığı görüldü. f-BNNSs takviyesi ile, pHEMA'nın çekme gerilimi %50, kopma anında uzaması %37 ve sertliği ise %95 oranında arttı. f-BNNSs'nın takviye edilmesi pHEMA'nın L929 hücrelerine karşı toksik etkiye sebep olmadığı belirlendi. 0.5f-BNNSs, 1f-BNNSs ve 2f-BNNSs takviye oranlarında hücre canlılığı, sırasıyla $86,95 \pm 2,9$ % $84,20 \pm 3,1$ ve $81,50 \pm 2,8$ olarak belirlendi. Ayrıca, f-BNNSs/pHEMA kompozit filmleri antibakteriyel özelliğe sahip olduğu ve film yüzeyinde *E. coli* ve *S. aureus* bakterilerinin çoğalmasını engellediği gözlemlendi. Sonuç olarak üretilen kompozit filmlerin arasında pHEMA/1f-BNNSs kompoziti hidrofilik özelliği, mekanik mukavemeti, termal kararlılığı ve biyolojik özellikleri açısından optimum konsantrasyona sahip kompozit olduğu değerlendirilerek gelişmiş mekanik mukavemet özelliğinin arandığı biyomedikal alanlarda umut verici bir aday olabileceği düşünülmektedir.

Tez çalışmasının ikinci bölümünde ise bor nitrür nanotabakalarının, elektroegirme ile üretilen biyolojik olarak parçalanabilir PVA/PAA nanoliflerin özellikleri üzerine etkisi araştırıldı. Bu amaçla, ilk olarak bor nitrür, etanol ortamında ultrasonikasyon yöntemiyle eksfoliasyona tabi tutuldu ve hidroksillenmiş bor nitrür nanopartiküllerine dönüştürüldü. Farklı takviye oranlarında (kütlece %0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0) bor nitrür nanopartikülleri (mBN) içeren PVA/PAA kompozit nanolifler elektroegirme yöntemi ile üretildi ve ısı ışıleme çapraz bağlandı. FTIR ve SEM/EDS sonuçlarından mBN'nin PVA/PAA nanolifi içerisinde homojen dağıldığı belirlendi. Kompozit nanoliflerin termal kararlılığı ve mekanik özelliklerinin mBN

takviye oranıyla birlikte arttığı, termal iletkenliğin ise kütlece %1 mBN takviye oranına kadar arttığı (0,12 W/mK), bundan sonraki takviye oranlarında azaldığı gözlemlendi. %2 ve %5 oranında mBN'nin polimer matrisi içinde topraklaşması nedeniyle lif geometrisinde deformasyona neden olarak ısı iletkenliğinin azalmasına neden olduğu düşünüldü. mBN-PVA/PAA kompozit nanoliflerin L929 hücre hattı kullanılarak yapılan analizde ise toksik özellik ($\geq$ %70) göstermediği belirlendi. Bununla birlikte, PVA/PAA nanolif yapısında mBN oranı arttıkça *E. coli* ve *S.aureus* bakteri suşlarına karşı antibakteriyel aktivitelerinin arttığı ve 24 saat inkübasyondan sonra hücre sayılarını sırasıyla %68,88 ve %72,2 oranında azalttığı belirlendi. Bu bağlamda optimum olarak belirlenen mBN1-PVA/PAA kompozit nanolifinin (kütlece %1 mBN içeren) özellikle hidrofobik özellikteki ilaçların kontrollü salımı için ilaç dağıtım sistemlerinde ve yara örtü malzemesi gibi çeşitli biyomedikal uygulamalar için biyomalzeme olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

Son olarak ikinci bölümde elde edilen bor nitrür nanopartiküllerinin, antibakteriyel etkinliğini geliştirmek ve antioksidan özellik kazandırmak amacıyla, çevreci bir yaklaşımla farklı metal oksit nanopartikülleri immobilize edildi. Bu amaçla hidrofobik özellikte olan bor nitrüre metal iyonlarının afinitesini arttırmak amacıyla önce APTMS daha sonra GA ve L-his amino asidi ile aktive edildi. Bor nitrür yüzeyine immobilize edilen metal iyonları *S. Rebaudiana* bitkisinden elde edilen ekstrakt ile hidrokislerine dönüştürüldükten sonra uygun sıcaklık ve sürelerde uygulanan ısı işlemi ile metal oksitleri halinde (fBN/CuO, fBN/ZnO ve fBN/ZrO₂) elde edildi. Elde edilen metal oksit taşıyan bor nitrür nanopartiküllerinin UV-vis ve FTIR sonuçlarından oksitleme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği, SEM/EDS sonuçlarından ise metal oksitlerin bor nitrür yüzeyinde dağıldığı belirlendi. fBN/CuO, fBN/ZnO ve fBN/ZrO₂ için yüzey yüklerindeki değişim ise, sırasıyla, -23,3 mV, -37,7 mV ve -27,3 mV olarak belirlendi. fBN/MO nanopartikülleri içeren PVA/PAA kompozit nanolifler elektroçirime tekniği ile üretildi ve ısı işlemi uygulanarak çapraz bağlandı. Kompozit nanoliflerin SEM sonuçlarından fBN/MO nanopartiküllerinin lif içerisinde homojen dağıldığı belirlendi. Termal kararlılıklarının fBN/CuO ve fBN/ZrO₂ takviyeli PVA/PAA kompozit nanoliflerin %50 kütle kaybının

gözleendiği sıcaklık değerleri, PVA/PAA nanolifine göre artarken, fBN/ZnO takviyeli PVA/PAA kompozit için, bu sıcaklık değeri PVA/PAA'dan daha düşük olduğu belirlendi. Ayrıca, fBN/CuO takviyesi ile hazırlanan kompozit nanolifin, saf PVA/PAA nanolifinin termal iletkenlik katsayısını yaklaşık 12 kat (0,063 W/mK'den 0,752 W/mK'e), fBN/ZnO-PVA/PAA'da bu artışın 3,6 kat olduğu, ancak fBN/ZrO₂-PVA/PAA kompozit nanoliflerin termal iletkenlik katsayısını çok etkilemediği ve yaklaşık olarak %15 oranında arttırdığı belirlendi. fBN/MO türlerinde gözlenen farklılığın, metallerin ısı iletim katsayılarındaki farklılıklar ile birlikte, elde edilen ürünün morfolojik özelliklerinden de kaynaklandığı düşünüldü. Bununla birlikte, PVA/PAA'ya fBN/MO takviyesinin, L929 fibroblast hücrelerinin canlılığını kontrol grubuna göre azalttığı fakat *E. coli* ve *S. aureus*'un yanı sıra *S. Mutants* ve *A. Baumannii* bakterilerine karşı 24 saat inkübasyon sonunda hücre sayılarını önemli ölçüde azaltarak gelişmiş antibakteriyel etki gösterdiği belirlendi. fBN/MO-PVA/PAA nanoliflerin, PVA/PAA ile karşılaştırıldığında, antioksidan özelliğinin de geliştiği, en yüksek antioksidan davranışın fBN/CuO-PVA/PAA kompozit nanolifleri (%26,62±0,21) tarafından gösterildiği belirlendi.

Sonuç olarak üretilen metal oksit taşıyan bor nitrür takviyeli kompozit nanolifler arasında fBN/CuO-PVA/PAA göstermiş olduğu termal kararlılık, termal iletkenlik, antibakteriyel ve antioksidan özelliklerinden dolayı diğer metal oksit türlerine göre öne çıkmaktadır. Elektriksel özelliklerinin de aydınlatılması ile birlikte yumuşak materyaller olarak adlandırılan yeni nesil elektronik cihaz olarak biyomedikal alanda uygulanma potansiyeline sahip olduğu, üstün antibakteriyel ve antioksidan özellikleri sayesinde taze sebze ve et ürünlerinin ambalajlarında kullanılabilecek bir malzeme olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abasi S, Podstawczyk DA, Sherback AF, Guiseppi-Elie A (2019) Biotechnical Properties of Poly(HEMA- co-HPMA) Hydrogels Are Governed by Distribution among Water States. *ACS Biomater Sci Eng* 5:4994–5004. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b00705>
- Abbasi BH, Shah M, Hashmi SS, et al (2019) Green bio-assisted synthesis, characterization and biological evaluation of biocompatible ZnO NPs synthesized from different tissues of milk thistle (*Silybum marianum*). *Nanomaterials* 9:. <https://doi.org/10.3390/nano9081171>
- Abukhadra MR, El-Sherbeeney AM, El-Meligy MA, Luqman M (2021) Insight into carbohydrate polymers (chitosan and 2- hydroxyethyl methacrylate/methyl methacrylate) intercalated bentonite-based nanocomposites as multifunctional and environmental adsorbents for methyl parathion pesticide. *Int J Biol Macromol* 167:335–344. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.209>
- Achour H, Achour A, Solaymani S, et al (2017) Plasma surface functionalization of boron nitride nano-sheets. *Diam Relat Mater* 77:110–115. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.06.012>
- Ahamed M, Alhadlaq HA, Khan MAM, et al (2014) Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of copper oxide nanoparticles. *J Nanomater* 2014:. <https://doi.org/10.1155/2014/637858>
- Ahmad AF, Razali AR, Razalan ISM (2017) Utilization of polyethylene terephthalate (PET) in asphalt pavement: A review. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Institute of Physics Publishing
- Ahmed FE, Lalia BS, Hashaicheh R (2015) A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. *Desalination* 356:15–30
- Ahmed T, Ren H, Noman M, et al (2021) Green synthesis and characterization of zirconium oxide nanoparticles by using a native *Enterobacter* sp. and its antifungal activity against bayberry twig blight disease pathogen *Pestalotiopsis versicolor*. *NanoImpact* 21:. <https://doi.org/10.1016/j.impact.2020.100281>
- Akbari A, Sheshdeh FJ, Jabbari V (2012) Novel nanofibrous membrane fabricated via electrospinning of wastage fuzzes of mechanized carpet used for dye removal of the carpet dyeing wastewater. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 47:847–853. <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.664999>
- Aktan M.A, Güngör E, İşman Ö, Çiftçi M.E (2015) Dış hekimliğinde konik ışıklı bilgisayar tomografi kullanımı. *Atatürk Üniversitesi Hek Fak Dergisi* 25:71-76.
- Alade IO, Oyehan TA, Popoola IK, et al (2018) Modeling thermal conductivity enhancement of metal and metallic oxide nanofluids using support vector regression. *Advanced Powder Technology* 29:157–167. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.10.023>
- Alamgir M, Nayak GC, Mallick A, Sahoo S (2021a) Effects of TiO₂ and GO nanoparticles on the thermomechanical properties of bioactive poly-HEMA nanocomposites. *Iranian Polymer Journal (English Edition)* 30:1089–1099. <https://doi.org/10.1007/s13726-021-00948-3>
- Alamgir M, Mallick A, Nayak GC (2021b) Mechanical and thermal behavior of pHEMA and pHEMA nanocomposites targeting for dental materials. *Applied Nanoscience (Switzerland)* 11:1257–1265. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01767-x>
- Alanazi MM, Al-Moneef AA, Ebadi G, Donya H (2022) Potential application of different metal-decorated boron nitride nanosheets as chemical sensors for

- trichlorosilane detection. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics* 448:.. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2022.128303>
- Alansy AS, Saeed TA, Al-Attab R, et al (2022) Boron nitride nanosheets modified with zinc oxide nanoparticles as novel fillers of dental resin composite. *Dental Materials* 38:e266–e274. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2022.08.010>
- Al-Dhahebi AM, Gopinath SCB, Saheed MSM (2020) Graphene impregnated electrospun nanofiber sensing materials: a comprehensive overview on bridging laboratory set-up to industry. *Nano Conver* 7
- Alsayed AA (2021) Physics of Open Fractures: Reconsidering Tissue Viability, Contamination Risk and Importance of Wound Debridement. *Journal of Applied Mathematics and Physics* 09:176–182. <https://doi.org/10.4236/jamp.2021.91012>
- Al-Shemy MT, Al-Sayed A, Dacrory S (2022) Fabrication of sodium alginate/graphene oxide/nanocrystalline cellulose scaffold for methylene blue adsorption: Kinetics and thermodynamics study. *Sep Purif Technol* 290:.. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120825>
- Amuthavalli P, Hwang JS, Dahms HU, et al (2021) Zinc oxide nanoparticles using plant *Lawsonia inermis* and their mosquitocidal, antimicrobial, anticancer applications showing moderate side effects. *Sci Rep* 11:.. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-88164-0>
- Anandan K, Rajesh K, Rajendran V (2017) Enhanced optical properties of spherical zirconia (ZrO₂) nanoparticles synthesized via the facile various solvents mediated solvothermal process. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28:17321–17330. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7664-1>
- Anastasiou E, Lorentz KO, Stein GJ, Mitchell PD (2014) Prehistoric schistosomiasis parasite found in the Middle East. *Lancet Infect Dis* 14:553–554
- Andra S, Balu S kumar, Ponnada S, et al (2022) Antimicrobial and Toxicity Studies of *Dodonaea angustifolia* Extracts-Mediated Green Synthesized Copper Oxide Particles. *ChemistrySelect* 7:.. <https://doi.org/10.1002/slct.202104017>
- Arafat MT, Mahmud MM, Wong SY, Li X (2021) PVA/PAA based electrospun nanofibers with pH-responsive color change using bromothymol blue and on-demand ciprofloxacin release properties. *J Drug Deliv Sci Technol* 61:.. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.102297>
- Arik N, Inan A, Ibis F, et al (2019) Modification of electrospun PVA/PAA scaffolds by cold atmospheric plasma: alignment, antibacterial activity, and biocompatibility. *Polymer Bulletin* 76:797–812. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2409-8>
- Arslantunali D, Budak G, Hasirci V (2014) Multiwalled CNT-pHEMA composite conduit for peripheral nerve repair. *J Biomed Mater Res A* 102:828–841. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34727>
- Asghar MA, Zahir E, Shahid SM, et al (2018) Iron, copper and silver nanoparticles: Green synthesis using green and black tea leaves extracts and evaluation of antibacterial, antifungal and aflatoxin B1 adsorption activity. *LWT* 90:98–107. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.12.009>
- Ashammakhil N, Ndreu A, Piras AM, et al (2007) Biodegradable nanomats produced by electrospinning: Expanding multifunctionality and potential for tissue engineering. *J Nanosci Nanotechnol* 7:862–882. <https://doi.org/10.1166/jnn.2007.485>
- Azam A, Ahmed AS, Oves M, et al (2012) Size-dependent antimicrobial properties of CuO nanoparticles against Gram-positive and -negative bacterial strains. *Int J Nanomedicine* 7:3527–3535. <https://doi.org/10.2147/IJN.S29020>

- Azizi H, Morshedian J, Barikani M (2009) Silane grafting and moisture crosslinking of polyethylene: The effect of molecular structure. *Journal of Vinyl and Additive Technology* 15:184–190. <https://doi.org/10.1002/vnl.20194>
- Baker MI, Walsh SP, Schwartz Z, Boyan BD (2012) A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 100 B:1451–1457
- Bannerman DD, Paape MJ, Lee JW, et al (2004) *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* elicit differential innate immune responses following intramammary infection. *Clin Diagn Lab Immunol* 11:463–472. <https://doi.org/10.1128/CDLI.11.3.463-472.2004>
- Bayramoğlu G, Yılmaz M, Yakup Arica M (2003) Affinity dye-ligand poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/chitosan composite membrane for adsorption lysozyme and kinetic properties
- Bayramoğlu G, Arica Y (2002) Procion Green H-4G immobilized on a new IPN hydrogel membrane composed of poly(2-hydroxyethylmethacrylate) /chitosan: preparation and its application to the adsorption of lysozyme
- Beauchamp C, Fridovich I (1971) Superoxide Dismutase: Improved Assays and an Assay Applicable to Acrylamide Gels
- Bergo PVA, Carvalho RA, Sobral PJA, et al (2008) Physical properties of edible films based on cassava starch as affected by the plasticizer concentration. *Packaging Technology and Science* 21:85–89. <https://doi.org/10.1002/pts.781>
- Bhardwaj N, Kundu SC (2010) Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol Adv* 28:325–347
- Bindhu B, Renisha R, Roberts L, Varghese TO (2018) Boron Nitride reinforced polylactic acid composites film for packaging: Preparation and properties. *Polym Test* 66:172–177.
- Biological evaluation of medical devices-Part 13 (2010): Identification and quantification of degradation products from polymeric medical devices
Évaluation biologique des dispositifs médicaux-Partie 13: Identification et quantification de produits de dégradation de dispositifs médicaux à base de polymères Copyright International Organization for Standardization Provided by IHS under license with ISO Not for Resale No reproduction or networking permitted without license from IHS
- Bos GW, Scharenborg NM, Poot AA, et al (1999) Proliferation of endothelial cells on surface-immobilized albumin-heparin conjugate loaded with basic fibroblast growth factor
- Cadotte AJ, DeMarse TB (2005) Poly-HEMA as a drug delivery device for in vitro neural networks on micro-electrode arrays. *J Neural Eng* 2:114–122. <https://doi.org/10.1088/1741-2560/2/4/007>
- Çal T, Bucurgat ÜÜ (2019) In vitro investigation of the effects of boron nitride nanotubes and curcumin on DNA damage. *DARU, Journal of Pharmaceutical Sciences* 27:203–218. <https://doi.org/10.1007/s40199-019-00263-6>
- Campan R, Cazaux F, Coqueret X (2002) Controlled swelling of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels by photochemical grafting of hydrophobic acrylates
- Cao Y, Dhahad HA, El-Shorbagy MA, et al (2021) Green synthesis of bimetallic ZnO–CuO nanoparticles and their cytotoxicity properties. *Sci Rep* 11:. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-02937-1>
- Çelik SE, Özyürek M, Güçlü K, Apak R (2010) Solvent effects on the antioxidant capacity of lipophilic and hydrophilic antioxidants measured by CUPRAC, ABTS/persulphate and FRAP methods. *Talanta* 81:1300–1309.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.02.025>

- Chamjangali MA, Boroumand S (2013) Synthesis of flower-like Ag-ZnO nanostructure and its application in the photodegradation of methyl orange. *J Braz Chem Soc* 24:1329–1338. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130168>
- Chandan G, Kumar C, Verma MK, et al (2020) Datura stramonium essential oil composition and its immunostimulatory potential against colon cancer cells. *3 Biotech* 10:. <https://doi.org/10.1007/s13205-020-02438-4>
- Chatterjee K, Vogler EA, Siedlecki CA (2006) Procoagulant activity of surface-immobilized Hageman factor. *Biomaterials* 27:5643–5650. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.07.025>
- Chee BS, de Lima GG, de Lima TAM, et al (2021) Effect of thermal annealing on a bilayer polyvinyl alcohol/polyacrylic acid electrospun hydrogel nanofibres loaded with doxorubicin and clarithromycin for a synergism effect against osteosarcoma cells. *Mater Today Chem* 22:. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100549>
- Chen J, Zhu J, Cho HH, et al (2008) Differential cytotoxicity of metal oxide nanoparticles. *J Exp Nanosci* 3:321–328. <https://doi.org/10.1080/17458080802235765>
- Chen L, Xiao C, Tang Y, et al (2019) Preparation and properties of boron nitride nanosheets/cellulose nanofiber shear-oriented films with high thermal conductivity. *Ceram Int* 45:12965–12974. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.224>
- Chen M, Xie J, Xiong C, Wang H (2021) Synthesis and characterization of hexagonal BN-based aerogels for absorbing oils. *Ceram Int* 47:19970–19977. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.007>
- Chen Q, Kurosu H, Ma L, Matsuo M Elongation-induced phase separation of poly(vinyl alcohol)/ poly(acrylic-acid) blends as studied by ¹³C CP/MAS NMR and wide-angle X-ray diffraction
- Chen X, Wu P, Rousseas M, et al (2009) Boron nitride nanotubes are noncytotoxic and can be functionalized for interaction with proteins and cells. *J Am Chem Soc* 131:890–891. <https://doi.org/10.1021/ja807334b>
- Chiloeches A, Funes A, Cuervo-Rodríguez R, et al (2021) Biobased polymers derived from itaconic acid bearing clickable groups with potent antibacterial activity and negligible hemolytic activity. *Polym Chem* 12:3190–3200. <https://doi.org/10.1039/d1py00098e>
- Chiulan I, Heggset EB, Voicu ŞI, Chinga-Carrasco G (2021) Photopolymerization of bio-based polymers in a biomedical engineering perspective. *Biomacromolecules* 22:1795–1814
- Chou HY, Tsai HC (2021) Development of hydrogels with thermal-healing properties using a network of poly(vinyl alcohol) and boron nitride composites. *Materials Science and Engineering C* 118:. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111364>
- Chowdhury R, Khan A, Rashid MH (2020) Green synthesis of CuO nanoparticles using: Lantana camara flower extract and their potential catalytic activity towards the aza-Michael reaction. *RSC Adv* 10:14374–14385. <https://doi.org/10.1039/d0ra01479f>
- Ciofani G, Danti S, Nitti S, et al (2013) Biocompatibility of boron nitride nanotubes: An up-date of in vivo toxicological investigation. *Int J Pharm* 444:85–88. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2013.01.037>
- Ciofani G, Genchi GG, Liakos I, et al (2012) A simple approach to covalent functionalization of boron nitride nanotubes. *J Colloid Interface Sci* 374:308–314. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.01.049>

- Ciofani G, Raffa V, Mencias A, Cuschieri A (2008) Cytocompatibility, interactions, and uptake of polyethyleneimine-coated boron nitride nanotubes by living cells: Confirmation of their potential for biomedical applications. *Biotechnol Bioeng* 101:850–858. <https://doi.org/10.1002/bit.21952>
- Costa NN, de Faria Lopes L, Ferreira DF, et al (2020) Polymeric films containing pomegranate peel extract based on PVA/starch/PAA blends for use as wound dressing: In vitro analysis and physicochemical evaluation. *Materials Science and Engineering C* 109:. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110643>
- D'Agostino A, Errico ME, Malinconico M, et al (2011) Development of nanocomposite based on hydroxyethylmethacrylate and functionalized fumed silica: Mechanical, chemico-physical and biological characterization. *J Mater Sci Mater Med* 22:481–490. <https://doi.org/10.1007/s10856-010-4223-1>
- Darvishi E, Kahrizi D, Arkan E (2019) Comparison of different properties of zinc oxide nanoparticles synthesized by the green (using *Juglans regia* L. leaf extract) and chemical methods. *J Mol Liq* 286:. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.108>
- Das D, Nath BC, Phukon P, Dolui SK (2013) Synthesis and evaluation of antioxidant and antibacterial behavior of CuO nanoparticles. *Colloids Surf B Biointerfaces* 101:430–433. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.07.002>
- Dash S, Swain SK (2013) Effect of nanoboron nitride on the physical and chemical properties of soy protein. *Compos Sci Technol* 84:39–43. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.05.004>
- Deng ZY, Ferreira JMF, Tanaka Y, Isoda Y (2007) Microstructure and thermal conductivity of porous ZrO₂ ceramics. *Acta Mater* 55:3663–3669. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.02.014>
- Deshmukh AR, Aloui H, Kim BS (2020) In situ growth of gold and silver nanoparticles onto phyto-functionalized boron nitride nanosheets: Catalytic, peroxidase mimicking, and antimicrobial activity. *J Clean Prod* 270:. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122339>
- Devamani RHP, Alagar M (2013) Synthesis and characterisation of Copper II Hydroxide nano particles. *Nano Biomed Eng* 5:116–120. <https://doi.org/10.5101/nbe.v5i3.p116-120>
- Dey RK, Ray AR (2003) Synthesis, characterization, and blood compatibility of polyamidoamines copolymers. *Biomaterials* 24: 2985–2993.
- Díez-Pascual AM, Díez-Vicente AL (2016) PEGylated boron nitride nanotube-reinforced poly(propylene fumarate) nanocomposite biomaterials. *RSC Adv* 6:79507–79519. <https://doi.org/10.1039/c6ra09884c>
- Díez-Pascual AM, Xu C, Luque R (2014) Development and characterization of novel poly(ether ether ketone)/ZnO bionanocomposites. *J Mater Chem B* 2:3065–3078. <https://doi.org/10.1039/c3tb21800g>
- Dincă V, Mocanu A, Isopencu G, et al (2020) Biocompatible pure ZnO nanoparticles-3D bacterial cellulose biointerfaces with antibacterial properties. *Arabian Journal of Chemistry* 13:3521–3533. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.12.003>
- Dinçel E, Alçay A, Badayman M (2018) Bir biyo-tatlandırıcı olarak stevia. *Aydın Gastronomy* 2:1-8.
- Ding B, Yamazaki M, Shiratori S (2005) Electrospun fibrous polyacrylic acid membrane-based gas sensors. In: *Sensors and Actuators, B: Chemical*. Elsevier, pp 477–483
- Dizaj SM, Lotfipour F, Barzegar-Jalali M, et al (2014) Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. *Materials Science and Engineering C* 44:278–284

- Dos Santos JFR, Couceiro R, Concheiro A, et al (2008) Poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-methacrylated- β -cyclodextrin) hydrogels: Synthesis, cytocompatibility, mechanical properties and drug loading/release properties. *Acta Biomater* 4:745–755. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2007.12.008>
- Du M, Wu Y, Hao X (2013) A facile chemical exfoliation method to obtain large size boron nitride nanosheets. *Cryst Eng Comm* 15:1782–1786. <https://doi.org/10.1039/c2ce26446c>
- Duan ZQ, Liu YT, Xie XM, Ye XY (2013) A simple and green route to transparent boron nitride/PVA nanocomposites with significantly improved mechanical and thermal properties. *Chinese Chemical Letters* 24:17–19. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2012.12.014>
- E S, Ye X, Wang M, et al (2020) Enhancing the tribological properties of boron nitride by bioinspired polydopamine modification. *Appl Surf Sci* 529:. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147054>
- Ebadi M, Zolfaghari MR, Aghaei SS, et al (2019) A bio-inspired strategy for the synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) using the cell extract of cyanobacterium: *Nostoc* sp. EA03: From biological function to toxicity evaluation. *RSC Adv* 9:23508–23525. <https://doi.org/10.1039/c9ra03962g>
- Eghbalifam N, Shojaosadati SA, Hashemi-Najafabadi S, Khorasani AC (2020) Synthesis and characterization of antimicrobial wound dressing material based on silver nanoparticles loaded gum Arabic nanofibers. *Int J Biol Macromol* 155:119–130. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.194>
- Ejaz M, Rai SC, Wang K, et al (2014) Surface-initiated atom transfer radical polymerization of glycidyl methacrylate and styrene from boron nitride nanotubes. *J Mater Chem C Mater* 2:4073–4079. <https://doi.org/10.1039/c3tc32511c>
- El-Newehy MH, El-Naggar ME, Alotaiby S, et al (2016) Preparation of biocompatible system based on electrospun CMC/PVA nanofibers as controlled release carrier of diclofenac sodium. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 53:566–573. <https://doi.org/10.1080/10601325.2016.1201752>
- Emanet M, Kazanç E, Çobandede Z, Çulha M (2016) Boron nitride nanotubes enhance properties of chitosan-based scaffolds. *Carbohydr Polym* 151:313–320. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.074>
- Erdem M (2018) N-Vinylimidazol temelli yeni kopolimerik hidrojel: Sentez, karakterizasyon ve şişme davranışlarının incelenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi* 2018:. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.460546>
- Erdem U, Bozer BM, Turkoz MB, et al (2021) Spectral analysis and biological activity assessment of silver doped hydroxyapatite. *Journal of Asian Ceramic Societies* 9:1524–1545. <https://doi.org/10.1080/21870764.2021.1989749>
- Erol İ, Yurdakal S, Demirelli K, Gürler Z (2022) Preparation of pHEMA/TiO₂ nanocomposites by combination of in-situ polymerization/hydrothermal method and determination of their thermal, swelling, biological and dielectric properties. *Journal of Polymer Research* 29:. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03146-8>
- Ertuğ B, Addemir O, Hegzagonal Bor Nitrür Seramik Tozlarının Temel Endüstriyel Üretim Yöntemleri. *ITU Kimya-Metalurji Fak. Malzeme Mühendisliği Bölümü*
- Ethiraj AS, Kang DJ (2012) Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method. *Nanoscale Res Lett* 7:. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-70>
- Fan D, Feng J, Liu J, et al (2016) Hexagonal boron nitride nanosheets exfoliated by

- sodium hypochlorite ball mill and their potential application in catalysis. *Ceram Int* 42:7155–7163. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.105>
- Fan L, Zhou Y, He M, et al (2017) Facile microwave approach to controllable boron nitride quantum dots. *J Mater Sci* 52:13522–13532. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1395-9>
- Fecchio BD, Valandro SR, Neumann MG, Cavaleiro CCS (2016) Thermal decomposition of polymer/montmorillonite nanocomposites synthesized in situ on a clay surface. *J Braz Chem Soc* 27:278–284. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150216>
- Feng M, Pan Y, Zhang M, et al (2021) Largely improved thermal conductivity of HDPE composites by building a 3D hybrid fillers network. *Compos Sci Technol* 206:. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.108666>
- Ferreira TH, Hollanda LM, Lancellotti M, de Sousa EMB (2015) Boron nitride nanotubes chemically functionalized with glycol chitosan for gene transfection in eukaryotic cell lines. *J Biomed Mater Res A* 103:2176–2185
- Ferreira TH, Silva PRO, Santos RG, Sousa EMB (2011) A Novel Synthesis Route to Produce Boron Nitride Nanotubes for Bioapplications. *J Biomater Nanobiotechnol* 02:426–434. <https://doi.org/10.4236/jbmb.2011.24052>
- Ferrone E, Araneo R, Notargiacomo A, et al (2019) ZnO nanostructures and electrospun ZnO–polymeric hybrid nanomaterials in biomedical, health, and sustainability applications. *Nanomaterials* 9
- Fischer-Brandies H, Es-Souni M, Kock N, et al (2003) Umwandlungsverhalten, chemische Zusammensetzung, Oberflächenbeschaffenheit und mechanische Biegeeigenschaften fünf ausgewählter NiTi-Bogenmaterialien der Dimension 0.016" × 0.022". *Journal of Orofacial Orthopedics* 64:88–99. <https://doi.org/10.1007/s00056-003-0062-8>
- Fouda MMG, El-Aassar MR, Al-Deyab SS (2013) Antimicrobial activity of carboxymethyl chitosan/polyethylene oxide nanofibers embedded silver nanoparticles. *Carbohydr Polym* 92:1012–1017. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.10.047>
- Fu L, Lai G, Chen G, et al (2016) Microwave Irradiation-Assisted Exfoliation of Boron Nitride Nanosheets: A Platform for Loading High Density of Nanoparticles. *ChemistrySelect* 1:1799–1803. <https://doi.org/10.1002/slct.201600290>
- Fu S, Sun Z, Huang P, et al (2019) Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. *Nano Materials Science* 1:2–30. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.006>
- Gao G, Mathkar A, Martins EP, et al (2014) Designing nanoscaled hybrids from atomic layered boron nitride with silver nanoparticle deposition. *J Mater Chem A Mater* 2:3148–3154. <https://doi.org/10.1039/c3ta12892j>
- Gao H, Matyjaszewski K (2007) Synthesis of molecular brushes by “grafting onto” method: Combination of ATRP and click reactions. *J Am Chem Soc* 129:6633–6639. <https://doi.org/10.1021/ja0711617>
- Geng H, Dai J, Li J, et al (2016) Antibacterial ability and hemocompatibility of graphene functionalized germanium. *Sci Rep* 6:. <https://doi.org/10.1038/srep37474>
- Ghanbarzadeh B, Oromiehi AR (2008) Biodegradable biocomposite films based on whey protein and zein: Barrier, mechanical properties and AFM analysis. *Int J Biol Macromol* 43:209–215. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2008.05.006>
- Gholampour A, Ozbakkaloglu T (2020) A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications.

- Guan H, Shao C, Chen B, et al (2003) A novel method for making CuO superfine fibres via an electrospinning technique. *Inorg Chem Commun* 6:1409–1411. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2003.08.021>
- Guarino V, Ambrosio L (2013) Thermoset composite hydrogels for bone/intervertebral disc interface. *Mater Lett* 110:249–252. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.08.046>
- Gursel I, Balcik C, Arica Y, et al (1998) Synthesis and mechanical properties of interpenetrating networks of poly(hydroxy butyrate-co-hydroxy valerate) and poly(2-hydroxyethyl methacrylate).
- Guyard A, Persello J, Boisvert JP, Cabane B (2006) Relationship between the polymer/silica interaction and properties of silica composite materials. *J Polym Sci B Polym Phys* 44:1134–1146. <https://doi.org/10.1002/polb.20768>
- Hafeez A, Karim ZA, Ismail AF, et al (2020) Functionalized boron nitride composite ultrafiltration membrane for dye removal from aqueous solution. *J Memb Sci* 612:. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118473>
- Haghniaz R, Rabbani A, Vajhadin F, et al (2021) Anti-bacterial and wound healing-promoting effects of zinc ferrite nanoparticles. *J Nanobiotechnology* 19:. <https://doi.org/10.1186/s12951-021-00776-w>
- Han D, Steckl AJ (2013) Triaxial electrospun nanofiber membranes for controlled dual release of functional molecules. *ACS Appl Mater Interfaces* 5:8241–8245. <https://doi.org/10.1021/am402376c>
- Hao L, Chen IC, Oh JK, et al (2017) Nanocomposite Foam Involving Boron Nitride Nanoplatelets and Polycaprolactone: Porous Structures with Multiple Length Scales for Oil Spill Cleanup. *Ind Eng Chem Res* 56:14670–14677. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03911>
- Haq S, Afsar H, Ali M ben, et al (2021) Green synthesis and characterization of a ZnO–ZrO₂ heterojunction for environmental and biological applications. *Crystals (Basel)* 11:. <https://doi.org/10.3390/cryst11121502>
- He L, Lei W, Liu D (2021a) One-step facile fabrication of mechanical strong porous boron nitride nanosheets–polymer electrospun nanofibrous membranes for repeatable emulsified oil/water separation. *Sep Purif Technol* 264:. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118446>
- He Y, Wang WR, Ding JD (2013) Effects of L-lactic acid and D,L-lactic acid on viability and osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells. *Chinese Science Bulletin* 58:2404–2411. <https://doi.org/10.1007/s11434-013-5798-y>
- He Z, Zhao J, Li F, et al (2021b) In situ synthesis of polymer-modified boron nitride nanosheets via anionic polymerization. *Appl Surf Sci* 537:. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147966>
- Hissay Bhutia P, Baran Sharangi A (2016) IJCST Stevia: Medicinal Miracles and Therapeutic Magic. *International Journal of Crop Science and Technology* 2:
- Hoffman AS (2012) Hydrogels for biomedical applications. *Adv Drug Deliv Rev* 64:18–23
- Horák D, Hlídková H, Hradil J, et al (2008) Superporous poly(2-hydroxyethyl methacrylate) based scaffolds: Preparation and characterization. *Polymer* 49:2046–2054. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.02.041>
- Horie M, Fujita K, Kato H, et al (2012) Association of the physical and chemical properties and the cytotoxicity of metal oxide nanoparticles: Metal ion release, adsorption ability and specific surface area. *Metallomics* 4:350–360. <https://doi.org/10.1039/c2mt20016c>

- Horváth L, Magrez A, Golberg D, et al (2011) In vitro investigation of the cellular toxicity of boron nitride nanotubes. *ACS Nano* 5:3800–3810. <https://doi.org/10.1021/nn200139h>
- Horzum N, Mari M, Wagner M, et al (2015) Controlled surface mineralization of metal oxides on nanofibers. *RSC Adv* 5:37340–37345. <https://doi.org/10.1039/c5ra02140e>
- Howard A, O'Donoghue M, Feeney A, Sleator RD (2012) *Acinetobacter baumannii* An emerging opportunistic pathogen. *Virulence* 3:5. <https://doi.org/10.4161/viru.19700>
- Hu P, Dong X, Wong WC, et al (2015) Photonic crystal fiber interferometric pH sensor based on polyvinyl alcohol/polyacrylic acid hydrogel coating. *Appl Opt* 54:2647. <https://doi.org/10.1364/ao.54.002647>
- Hu Z, Wang S, Liu Y, et al (2020) Constructing a Layer-by-Layer Architecture to Prepare a Transparent, Strong, and Thermally Conductive Boron Nitride Nanosheet/Cellulose Nanofiber Multilayer Film. *Ind Eng Chem Res* 59:4437–4446. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05602>
- Huang H, Yang X (2004) Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: A green method. *Carbohydr Res* 339:2627–2631. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2004.08.005>
- Huang SL, Chin WK, Yang WP (2005) Structural characteristics and properties of silica/poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (pHEMA) nanocomposites prepared by mixing colloidal silica or tetraethyloxysilane (TEOS) with pHEMA. *Polymer (Guildf)* 46:1865–1877. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.12.052>
- Huang ZM, Zhang YZ, Kotaki M, Ramakrishna S (2003) A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos Sci Technol* 63:2223–2253. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7)
- IEEE Nanotechnology Council, Institute of Electrical and Electronics Engineers The 13th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems : April 22-26, 2018, Grand Hyatt Singapore, Singapore
- Ikeda H, Kawajiri Y, Sodeyama MK, et al (2022) A SiO₂/pHEMA-Based Polymer-Infiltrated Ceramic Network Composite for Dental Restorative Materials. *Journal of Composites Science* 6:. <https://doi.org/10.3390/jcs6010017>
- Ikram M, Hussain I, Hassan J, et al (2020) Evaluation of antibacterial and catalytic potential of copper-doped chemically exfoliated boron nitride nanosheets. *Ceram Int* 46:21073–21083. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.180>
- Inan H, Poyraz M, Inci F, et al (2017) Photonic crystals: Emerging biosensors and their promise for point-of-care applications. *Chem Soc Rev* 46:366–388
- James E (Edt) (2007) *Physical Properties of Polymers Handbook*. Springer
- Jenjob S, Ratanajanchai M, Mahattanadul N, et al (2014) Synthesis of a biocompatible poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-chitosan core-shell hydrogel latex. *J Appl Polym Sci* 131:. <https://doi.org/10.1002/app.40003>
- Jeong J, Li C, Kwon Y, et al (2013) Particle shape effect on the viscosity and thermal conductivity of ZnO nanofluids. *International Journal of Refrigeration* 36:2233–2241. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.07.024>
- Jia C, Zhang P, Seraji SM, et al (2022) Effects of BN/GO on the recyclable, healable and thermal conductivity properties of ENR/PLA thermoplastic vulcanizates. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 152:. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106686>
- Jia X, Li Q, Ao C, et al (2020) High thermal conductive shape-stabilized phase change materials of polyethylene glycol/boron nitride@chitosan composites for thermal

- energy storage. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 129:. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105710>
- Jing L, Li H, Tay RY, et al (2017) Biocompatible Hydroxylated Boron Nitride Nanosheets/Poly(vinyl alcohol) Interpenetrating Hydrogels with Enhanced Mechanical and Thermal Responses. *ACS Nano* 11:3742–3751. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b08408>
- Jipa IM, Stoica A, Stroescu M, et al (2012) Potassium sorbate release from poly(vinyl alcohol)-bacterial cellulose films. *Chemical Papers* 66:138–143. <https://doi.org/10.2478/s11696-011-0068-4>
- Jose J, Shehzad F, Al-Harhi MA (2014) Preparation method and physical, mechanical, thermal characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) blends. *Polymer Bulletin* 71:2787–2802. <https://doi.org/10.1007/s00289-014-1221-3>
- Jram C, Divisions N, Chandirika JU, Annadurai G (2018) Biosynthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Using Leaf Extract *Abutilon indicum*. *Global Journal of Biotechnology & Biochemistry* 13:7–11. <https://doi.org/10.5829/idosi.gjbb.2018.13.01.12329>
- Kakarla AB, Kong I, Turek I, et al (2022) Printable gelatin, alginate and boron nitride nanotubes hydrogel-based ink for 3D bioprinting and tissue engineering applications. *Mater Des* 213:. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110362>
- Kalay S, Yilmaz Z, Sen O, et al (2015a) Synthesis of boron nitride nanotubes and their applications. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 6:84–102
- Kalaycı E, Avinç O, Yavaş A (2017) Polyether Ether Ketone (Peek) Fibers. *Cumhuriyet Science Journal* 38:168–168. <https://doi.org/10.17776/cumuscij.308456>
- Karagöz Ş, Demirdöven A (2018) *Stevia rebaudiana* Bitkisinin Tatlandırıcı, Antioksidan ve Antimikrobiyal Özellikleri. *Akademik Gıda* 431–438. <https://doi.org/10.24323/akademik-gida.505522>
- Karakeçili AG, Gümüşderelioğlu M (2002) Comparison of bacterial and tissue cell initial adhesion on hydrophilic/hydrophobic biomaterials. *J Biomater Sci Polym Ed* 13:185–196. <https://doi.org/10.1163/156856202317414366>
- Kawai F, Hu X (2009) Biochemistry of microbial polyvinyl alcohol degradation. *Appl Microbiol Biotechnol* 84:227–237
- Khatami M, Alijani HQ, Heli H, Sharifi I (2018) Rectangular shaped zinc oxide nanoparticles: Green synthesis by *Stevia* and its biomedical efficiency. *Ceram Int* 44:15596–15602. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.224>
- Khoonsap S, Supanchaiyamat N, Hunt AJ, et al (2015) Improving water selectivity of poly (vinyl alcohol) (PVA) - Fumed silica (FS) nanocomposite membranes by grafting of poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (pHEMA) on fumed silica particles. *Chem Eng Sci* 122:373–383. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.09.049>
- Kim D, Ha S, Choi HK, et al (2018a) Chemical assembling of amine functionalized boron nitride nanotubes onto polymeric nanofiber film for improving their thermal conductivity. *RSC Adv* 8:4426–4433. <https://doi.org/10.1039/c7ra11808b>
- Kim J, Kang T, Kim H, et al (2019) Preparation of PVA/PAA nanofibers containing thiol-modified silica particles by electrospinning as an eco-friendly Cu (II) adsorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 77:273–279. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.04.048>
- Kim JM, Jeong S, Song JK, Kim J (2018b) Near-infrared electrochemiluminescence from orange fluorescent Au nanoclusters in water. *Chemical Communications* 54:2838–2841. <https://doi.org/10.1039/c7cc09394b>
- Kim K, Kim M, Hwang Y, Kim J (2014) Chemically modified boron nitride-epoxy

- terminated dimethylsiloxane composite for improving the thermal conductivity. *Ceram Int* 40:2047–2056. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.117>
- Kıvanç M, Barutca B, Koparal AT, et al (2018) Effects of hexagonal boron nitride nanoparticles on antimicrobial and antibiofilm activities, cell viability. *Materials Science and Engineering C* 91:115–124. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.05.028>
- Kodama Y, Barsbay M, Güven O (2014) Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (pHEMA) grafted polyethylene/polypropylene (PE/PP) nonwoven fabric by γ -initiation: Synthesis, characterization and benefits of RAFT mediation. *Radiation Physics and Chemistry* 105:31–38. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.05.023>
- Konyashin I, Loeffler J, Bill J, Aldinger F (1997) A novel approach to deposition of cubic boron nitride coatings. *Thin. Solid Films* 308-309: 101-106.
- Koosha M, Mirzadeh H (2015) Electrospinning, mechanical properties, and cell behavior study of chitosan/PVA nanofibers. *J Biomed Mater Res A* 103:3081–3093. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35443>
- Köse DA, Neceföglü H (2008) Synthesis and characterization of bis(nicotinamide) m-hydroxybenzoate complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). *J Therm Anal Calorim* 93:509–514. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8712-5>
- Król A, Pomastowski P, Rafińska K, et al (2017) Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. *Adv Colloid Interface Sci* 249:37–52
- Kumar B, Smita K, Cumbal L, et al (2017) Biofabrication of copper oxide nanoparticles using Andean blackberry (*Rubus glaucus* Benth.) fruit and leaf. *Journal of Saudi Chemical Society* 21:S475–S480. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.01.009>
- Kumar Sharma A, Bhandari R, Sharma C, et al (2022) Polymer matrix composites: A state of art review. *Mater Today Proc* 57:2330–2333. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.592>
- Kumar SSD, Surianarayanan M, Vijayaraghavan R, et al (2014) Curcumin loaded poly(2-hydroxyethyl methacrylate) nanoparticles from gelled ionic liquid - In vitro cytotoxicity and anti-cancer activity in SKOV-3 cells. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 51:34–44. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2013.08.036>
- Kumar V, Yadav SK (2009) Plant-mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and their applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84:151–157
- Kumeta K, Nagashima I, Matsui S, Mizoguchi K (2003) Crosslinking reaction of poly(vinyl alcohol) with poly(acrylic acid) (PAA) by heat treatment: Effect of neutralization of PAA. *J Appl Polym Sci* 90:2420–2427. <https://doi.org/10.1002/app.12910>
- Kurtuluş G, Vardar F (2020) Kitosanın Özellikleri, Uygulama Alanları, Bitki Sistemlerine Etkileri. *International Journal of Advances in Engineering and Pure Sciences* 222–235. <https://doi.org/10.7240/jeps.635430>
- Kütük N, Çetinkaya S (2022) Green synthesis of copper oxide nanoparticles using black, green and tarragon tea and investigation of their photocatalytic activity for methylene blue. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences* 28:954–962. <https://doi.org/10.5505/pajes.2022.47037>
- Kwak K, Kim C (2005) Viscosity and thermal conductivity of copper oxide nanofluid dispers in ethylene glycol. *Korea-Australia Rheology Journal* 17:35–40.
- Lallo da Silva B, Caetano BL, Chiari-Andréo BG, et al (2019) Increased antibacterial activity of ZnO nanoparticles: Influence of size and surface modification. *Colloids Surf B Biointerfaces* 177:440–447. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.02.013>

- Lee D, Lee B, Park KH, et al (2015) Scalable exfoliation process for highly soluble boron nitride nanoplatelets by hydroxide-assisted ball milling. *Nano Lett* 15:1238–1244. <https://doi.org/10.1021/nl504397h>
- Lee H, Mensire R, Cohen RE, Rubner MF (2012) Strategies for hydrogen bonding based layer-by-layer assembly of poly(vinyl alcohol) with weak polyacids. *Macromolecules* 45:347–355. <https://doi.org/10.1021/ma202092w>
- Lee J, Yoon J, Kim JH, et al (2018) Electrospun PAN–GO composite nanofibers as water purification membranes. *J Appl Polym Sci* 135:. <https://doi.org/10.1002/app.45858>
- Lei M, Xu B, Pei Y, et al (2015) Micro-mechanics of nanostructured carbon/shape memory polymer hybrid thin film. *Soft Matter* 12:106–114. <https://doi.org/10.1039/c5sm01269d>
- Lemus-Mondaca R, Ah-Hen K, Vega-Gálvez A, et al (2016) Stevia rebaudiana Leaves: Effect of Drying Process Temperature on Bioactive Components, Antioxidant Capacity and Natural Sweeteners. *Plant Foods for Human Nutrition* 71:49–56. <https://doi.org/10.1007/s11130-015-0524-3>
- Li H, Niu S, Lu C, Wang Y (2015) Comprehensive Investigation of the Thermal Degradation Characteristics of Biodiesel and Its Feedstock Oil through TGA-FTIR. *Energy and Fuels* 29:5145–5153. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01054>
- Li J, Suo J, Deng R (2010) Structure, mechanical, and swelling behaviors of poly(vinyl alcohol)/SiO₂ hybrid membranes. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 29:618–629. <https://doi.org/10.1177/0731684408100696>
- Li Q, Xue Z, Zhao J, et al (2020a) Mass production of high thermal conductive boron nitride/nanofibrillated cellulose composite membranes. *Chemical Engineering Journal* 383:. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123101>
- Li R, Guan X, Lin X, et al (2020b) Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/ β -cyclodextrin-hyaluronan contact lens with tear protein adsorption resistance and sustained drug delivery for ophthalmic diseases. *Acta Biomater* 110:105–118. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.04.002>
- Li R, Lin J, Fang Y, et al (2018) Porous boron nitride nanofibers/PVA hydrogels with improved mechanical property and thermal stability. *Ceram Int* 44:22439–22444. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.011>
- Li S, Shah A, Hsieh AJ, et al (2007) Characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-silica) hybrid materials with different silica contents. *Polymer (Guildf)* 48:3982–3989. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.05.025>
- Li T, Zhao SR, Sheng XX, et al (2023) In-situ growth and excellent corrosion protection properties of molybdenum dioxide/boron nitride heterojunction composites. *Prog Org Coat* 174:. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107289>
- Liefeith K, Säuberlich S, Frant M, et al (1998) Eitfrnschaftn unterschiedlich modifizierter Titanoberflächen Biomedizinische Technik Band 43 Heft 11
- Lim H, Suh BL, Kim MJ, et al (2018) High-performance, recyclable ultrafiltration membranes from P4VP-assisted dispersion of flame-resistive boron nitride nanotubes. *J Memb Sci* 551:172–179. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.01.030>
- Lim M, Kim D, Seo J (2016) Enhanced oxygen-barrier and water-resistance properties of poly(vinyl alcohol) blended with poly(acrylic acid) for packaging applications. *Polym Int* 65:400–406. <https://doi.org/10.1002/pi.5068>
- Lin H, Mehra N, Li Y, Zhu J (2020) Graphite oxide/boron nitride hybrid membranes: The role of cross-plane laminar bonding for a durable membrane with large water

- flux and high rejection rate. *J Memb Sci* 593:.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117401>
- Lin Y, Williams T v., Connell JW (2010) Soluble, exfoliated hexagonal boron nitride nanosheets. *Journal of Physical Chemistry Letters* 1:277–283.
<https://doi.org/10.1021/jz9002108>
- Liu A, Hong Z, Zhuang X, et al (2008) Surface modification of bioactive glass nanoparticles and the mechanical and biological properties of poly(l-lactide) composites. *Acta Biomater* 4:1005–1015.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2008.02.013>
- Liu B, Yan S, Song Z, et al (2016) One-Step Synthesis of Boron Nitride Quantum Dots: Simple Chemistry Meets Delicate Nanotechnology. *Chemistry - A European Journal* 22:18899–18907. <https://doi.org/10.1002/chem.201603935>
- Liu MS, Lin MCC, Huang I te, Wang CC (2006) Enhancement of thermal conductivity with CuO for nanofluids. *Chem Eng Technol* 29:72–77.
<https://doi.org/10.1002/ceat.200500184>
- Liu X, Gao Y, Shang Y, et al (2020a) Non-covalent modification of boron nitride nanoparticle-reinforced PEEK composite: Thermally conductive, interfacial, and mechanical properties. *Polymer (Guildf)* 203:.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122763>
- Liu Z, Li J, Liu X (2020b) Novel Functionalized BN Nanosheets/Epoxy Composites with Advanced Thermal Conductivity and Mechanical Properties. *ACS Appl Mater Interfaces* 12:6503–6515. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b21467>
- Lizundia E, Armentano I, Luzi F, et al (2020) Synergic Effect of Nanolignin and Metal Oxide Nanoparticles into Poly(l-lactide) Bionanocomposites: Material Properties, Antioxidant Activity, and Antibacterial Performance. *ACS Appl Bio Mater* 3:5263–5274. <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c00637>
- Lowe M, Ehlers M, Kock M (2015) Genotypic profiles of clinical *Clostridium difficile* isolates in the Pretoria region View project Prevalence of ST131 in community acquired *Escherichia coli* urinary tract infections in Gauteng, South Africa View project
- Lu X, Wang C, Wei Y (2009) One-dimensional composite nanomaterials: Synthesis by electrospinning and their applications. *Small* 5:2349–2370
- Lu Z, Xu W, Zhu W, et al (2014) Three-dimensional NiFe layered double hydroxide film for high-efficiency oxygen evolution reaction. *Chemical Communications* 50:6479–6482. <https://doi.org/10.1039/c4cc01625d>
- Ma Z, Liu Z, Cheng Z (2020a) Scalable exfoliation for few-layered hexagonal boron nitride nanosheets (BNNs) by microwave-assisted expansion and liquid nitrogen intercalation. *Chinese Chemical Letters* 31:1936–1940.
<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.01.019>
- Mahapatra O, Bhagat M, Gopalakrishnan C, Arunachalam KD (2008) Ultrafine dispersed CuO nanoparticles and their antibacterial activity. *J Exp Nanosci* 3:185–193. <https://doi.org/10.1080/17458080802395460>
- Maissen C, Lopez D, Hillenbrand R. (2017) Phonon based high quality factor split ring resonators made from boron nitride.
- Maity CK, De S, Acharya S, et al (2022) Copper oxide stabilized oxy-functionalized boron nitride-carbon nanotube nanohybrid: An ultra-stable electrode for flexible asymmetric supercapacitor device in ionic electrolyte. *J Energy Storage* 56:.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105928>
- Maitz M (2015) Applications of synthetic polymers in clinical medicine. *Biosurface and Biotribology* 1 161-176.

- Majoul N, Aouida S, Bessaïs B (2015) Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations. *Appl Surf Sci* 331:388–391. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.107>
- Majumdar D, Philip JE, Das S, et al (2021) Experimental and theoretical corroboration of antimicrobial and anticancer activities of two pseudohalides induced structurally diverse Cd (II)-Salen complexes. *J Mol Struct* 1225:. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129189>
- Majumder S, Martin MA, Sharif A, Arafat MT (2019) Understanding solubility, spinnability and electrospinning behaviour of cellulose acetate using different solvent systems. *Bulletin of Materials Science* 42:. <https://doi.org/10.1007/s12034-019-1857-6>
- Massoumi B, Ramezani M, Jaymand M, Ahmadinejad M (2015) Multi-walled carbon nanotubes-g-[poly(ethylene glycol)-b-poly(ϵ -caprolactone)]: synthesis, characterization, and properties. *Journal of Polymer Research* 22:. <https://doi.org/10.1007/s10965-015-0863-7>
- Mazzocchetti G. (2016). Atom transfer radical polymerization of polar monomers and synthesis of block copolymers for industrial and biomedical applications. Dottorato. Scienze Chimiche Ciclo. Università di Bologna.
- Mele E (2016) Electrospinning of natural polymers for advanced wound care: Towards responsive and adaptive dressings. *J Mater Chem B* 4:4801–4812
- Metin A Ü (2008) Yeni akrilat kökenli affinite kürelerin tasarlanması: Protein adsorpsiyonu ve saflaştırılmasında kullanılması. Doktora Tezi. Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Michálek J, Podešva J, Dušková-Smrčková M (2022) True Story of Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate)-Based Contact Lenses: How Did It Really Happen. *Substantia* 6:79–91. <https://doi.org/10.36253/Substantia-1591>
- Mishra AN, Bhadauria S, Gaur MS, et al (2010) Synthesis of Gold Nanoparticles by Leaves of Zero-Calorie Sweetener Herb (*Stevia rebaudiana*) and Their Nanoscopic Characterization by Spectroscopy and Microscopy. *International Journal of Green Nanotechnology: Physics and Chemistry* 1:P118–P124. <https://doi.org/10.1080/19430871003684705>
- Mohd Hidzir N, Mohd Radzali NA, Abdul Rahman I, Shamsudin SA (2020) Gamma irradiation-induced grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) onto ePTFE for implant applications. *Nuclear Engineering and Technology* 52:2320–2327. <https://doi.org/10.1016/j.net.2020.03.016>
- Mohd Yusof H, Abdul Rahman NA, Mohamad R, et al (2020) Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles by cell-biomass and supernatant of *Lactobacillus plantarum* TA4 and its antibacterial and biocompatibility properties. *Sci Rep* 10:. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76402-w>
- Mohd Yusof H, Mohamad R, Zaidan UH, Abdul Rahman NA (2019) Microbial synthesis of zinc oxide nanoparticles and their potential application as an antimicrobial agent and a feed supplement in animal industry: A review. *J Anim Sci Biotechnol* 10
- Moydeen AM, Ali Padusha MS, Aboelfetoh EF, et al (2018) Fabrication of electrospun poly(vinyl alcohol)/dextran nanofibers via emulsion process as drug delivery system: Kinetics and in vitro release study. *Int J Biol Macromol* 116:1250–1259. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.130>
- Muhammad M, Hu S, Ma R, et al (2020) Enhancing the corrosion resistance of Q235 mild steel by incorporating poly(dopamine) modified h-BN nanosheets on zinc phosphate-silane coating. *Surf Coat Technol* 390:.

- <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125682>
- Murei A, Ayinde WB, Gitari MW, Samie A (2020) Functionalization and antimicrobial evaluation of ampicillin, penicillin and vancomycin with *Pyrenacantha grandiflora* Baill and silver nanoparticles. *Sci Rep* 10:. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68290-x>
- Nagarajan S, Belaid H, Pochat-Bohatier C, et al (2017) Design of boron nitride/gelatin electrospun nanofibers for bone tissue engineering. *ACS Appl Mater Interfaces* 9:33695–33706. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13199>
- Naqvi SR, Tariq R, Hameed Z, et al (2019) Pyrolysis of high ash sewage sludge: Kinetics and thermodynamic analysis using Coats-Redfern method. *Renew Energy* 131:854–860. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.094>
- Nasrollahzadeh M, Sajjadi M, Iravani S, Varma RS (2021) Starch, cellulose, pectin, gum, alginate, chitin and chitosan derived (nano)materials for sustainable water treatment: A review. *Carbohydr Polym* 251
- Nguyen H.-L, Hanif Z, Park S. A., Choi B., Tran T., Hwang D., Park J., Hwang S., Oh D., (2018) Sustainable boron nitride nanosheet-reinforced cellulose nanofiber composite film with oxygen barrier without the cost of color and cytotoxicity, *Polymers*, 10:501.
- Nikolic MV, Vasiljevic ZZ, Auger S, Vidic J (2021) Metal oxide nanoparticles for safe active and intelligent food packaging. *Trends Food Sci Technol* 116:655–668
- Niskanen J, Zhang I, Xue Y, et al (2020) Dually-functionalized boron nitride nanotubes to target glioblastoma multiforme. *Mater Today Chem* 16:. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100270>
- Norouzi MA, Montazer M, Harifi T, Karimi P (2021) Flower buds like PVA/ZnO composite nanofibers assembly: Antibacterial, in vivo wound healing, cytotoxicity and histological studies. *Polym Test* 93:. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106914>
- Oh H, Kim J (2019) Fabrication of poly(methyl methacrylate) composites with silanized boron nitride by in-situ polymerization for high thermal conductivity. *Compos Sci Technol* 172:153–162. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.01.021>
- Okamoto M, John B (2013) Synthetic biopolymer nanocomposites for tissue engineering scaffolds. *Prog Polym Sci* 38:1487–1503
- Oliveira SM, Alves NM, Mano JF (2014) Cell interactions with superhydrophilic and superhydrophobic surfaces. *J Adhes Sci Technol* 28:843–863. <https://doi.org/10.1080/01694243.2012.697776>
- Pan D, Vargas-Morales O, Zern B, et al (2016) The effect of polymeric nanoparticles on biocompatibility of carrier red blood cells. *PLoS One* 11:. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0152074>
- Pan N, Qin J, Feng P, et al (2019) Color-changing smart fibrous materials for naked eye real-time monitoring of wound pH. *J Mater Chem B* 7:2626–2633. <https://doi.org/10.1039/c9tb00195f>
- Pandit S, Gaska K, Mokkapati VRSS, et al (2019) Antibacterial effect of boron nitride flakes with controlled orientation in polymer composites. *RSC Adv* 9:33454–33459. <https://doi.org/10.1039/c9ra06773f>
- Panneerselvam N, Sundaramurthy D, Maruthapillai A (2022) Antibacterial/Antioxidant Activity of CuO Impacted Xanthan Gum/Chitosan @Ascorbic Acid Nanocomposite Films. *J Polym Environ* 30:3239–3249. <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02429-x>
- Park JA, Lee SC, Kim SB (2019) Synthesis of dual-functionalized poly(vinyl

- alcohol)/poly(acrylic acid) electrospun nanofibers with enzyme and copper ion for enhancing anti-biofouling activities. *J Mater Sci*. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03578-6>
- Park JC, Ito T, Kim KO, et al (2010) Electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibers: Effects of degree of hydrolysis and enhanced water stability. *Polym J* 42:273–276. <https://doi.org/10.1038/pj.2009.340>
- Park S, Saravanakumar K, Zhang X, et al (2022) Tetracycline-loaded zirconium oxide nanoparticles synthesized by *Lactobacillus rhamnosus* effectively eradicate bacterial biofilms. *Inorg Chem Commun* 145:. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109978>
- Passos MF, Dias DRC, Bastos GNT, et al (2016a) pHEMA hydrogels: Synthesis, kinetics and in vitro tests. *J Therm Anal Calorim* 125:361–368. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5329-6>
- Passos MF, Fernández-Gutiérrez M, Vázquez-Lasa B, et al (2016b) pHEMA-PLLA semi-interpenetrating polymer networks: A study of their swelling kinetics, mechanical properties and cellular behavior. *Eur Polym J* 85:150–163. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.10.023>
- Peppas NA, Franson NM The Swelling Interface Number as a Criterion for Prediction of Diffusional Solute Release Mechanisms in Swellable Polymers
- Peppas NA, Hydrogels in medicine and pharmacy. 21:184.
- Pereira AT, Henriques PC, Costa PC, et al (2019) Graphene oxide-reinforced poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels with extreme stiffness and high-strength. *Compos Sci Technol* 184:. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107819>
- Piña-Acosta JA, Zizumbo-Lopez A, Licea-Claverie A (2018) Hydrogels of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) reinforced with nanocrystalline cellulose as candidates for biomaterials. *Polym Compos* 39:E278–E285. <https://doi.org/10.1002/pc.24227>
- Prajapati SK, Jain A, Jain A, Jain S (2019) Biodegradable polymers and constructs: A novel approach in drug delivery. *Eur Polym J* 120
- Prashanth GK, Prashanth PA, Nagabhushana BM, et al (2018) Comparison of anticancer activity of biocompatible ZnO nanoparticles prepared by solution combustion synthesis using aqueous leaf extracts of *Abutilon indicum*, *Melia azedarach* and *Indigofera tinctoria* as biofuels. *Artif Cells Nanomed Biotechnol* 46:968–979. <https://doi.org/10.1080/21691401.2017.1351982>
- Prashantha K, Rashmi BJ, Lee JH (2013) Preparation and characterization of carbon nanotube filled poly(2-hydroxyethyl methacrylate) nanocomposites. *High Perform Polym* 25:97–103. <https://doi.org/10.1177/0954008312457193>
- Qu J, Li Q, Luo C, et al (2018) Characterization of flake boron nitride prepared from the low temperature combustion synthesized precursor and its application for dye adsorption. *Coatings* 8:. <https://doi.org/10.3390/coatings8060214>
- Rahaman MS, Thérien-Aubin H, Ben-Sasson M, et al (2014) Control of biofouling on reverse osmosis polyamide membranes modified with biocidal nanoparticles and antifouling polymer brushes. *J Mater Chem B* 2:1724–1732. <https://doi.org/10.1039/c3tb21681k>
- Rahman MA, Bam M, Luat E, et al (2018) Macromolecular-clustered facial amphiphilic antimicrobials. *Nat Commun* 9:. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07651-7>
- Rajak DK, Pagar DD, Menezes PL, Linul E (2019) Fiber-reinforced polymer composites: Manufacturing, properties, and applications. *Polymers (Basel)* 11
- Ramakrishna S, Fujihara K, Teo W.E, Yong T., Ma Z., Ramaseshan R., (2006)

- Electrospun nanofibers: Solving global issues. *Materials Today* 9: 41-40.
- Ramesh Kumar P, Khan N, Vivekanandhan S, et al (2012) Nanofibers: Effective generation by electrospinning and their applications. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. pp 1–25
- Raza M, Abu-Jdayil B, Al-Marzouqi AH, Inayat A (2022) Kinetic and thermodynamic analyses of date palm surface fibers pyrolysis using Coats-Redfern method. *Renew Energy* 183:67–77. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.10.065>
- Rehana D, Mahendiran D, Kumar RS, Rahiman AK (2017) Evaluation of antioxidant and anticancer activity of copper oxide nanoparticles synthesized using medicinally important plant extracts. *Biomedicine and Pharmacotherapy* 89:1067–1077. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2017.02.101>
- Rehman FU, Mahmood R, Haq S, et al (2022) Phytogenic Fabrication of Copper Oxide Nanoparticles for Antibacterial and Antioxidant Screening: Physico-Chemical Study. *Crystals (Basel)* 12:. <https://doi.org/10.3390/cryst12121796>
- Ren J, Stagi L, Innocenzi P (2021) Hydroxylated boron nitride materials: from structures to functional applications. *J Mater Sci* 56:4053–4079
- Reneker DH, Chun I (1996) Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotech.* 7: 216-223.
- Rosely CVS, Shaiju P, Gowd EB (2019) Poly(l -lactic acid)/Boron Nitride Nanocomposites: Influence of Boron Nitride Functionalization on the Properties of Poly(l -lactic acid). *Journal of Physical Chemistry B* 123:8599–8609. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07743>
- Rossos AK, Banti CN, Kalampounias A, et al (2020) pHEMA@AGMNA-1: A novel material for the development of antibacterial contact lens. *Materials Science and Engineering C* 111:. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110770>
- Şahin A, Aktan H, Balbaşı (2010) Silika destekli, fosfolanmış poli(vinil alkol) bazlı membranların sentezlenmesi ve karakterizasyonu. *Gazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Der.* 25:693-699.
- Sainsbury T, O'Neill A, Passarelli MK, et al (2014) Dibromocarbene functionalization of boron nitride nanosheets: Toward band gap manipulation and nanocomposite applications. *Chemistry of Materials* 26:7039–7050. <https://doi.org/10.1021/cm503475t>
- Santiago-Morales J, Amariei G, Letón P, Rosal R (2016) Antimicrobial activity of poly(vinyl alcohol)-poly(acrylic acid) electrospun nanofibers. *Colloids Surf B Biointerfaces* 146:144–151. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.04.052>
- Santos C, Silva CJ, Büttel Z, et al (2014) Preparation and characterization of polysaccharides/PVA blend nanofibrous membranes by electrospinning method. *Carbohydr Polym* 99:584–592. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.008>
- Saraf R (2013) Cost effective and Monodispersed Zinc Oxide Nanoparticles Synthesis and their Characterization. *International Journal of Advances in Applied Sciences (IJAAS)* 2:85–88
- Saravanan M, Gopinath V, Chaurasia MK, et al (2018) Green synthesis of anisotropic zinc oxide nanoparticles with antibacterial and cytofriendly properties. *Microb Pathog* 115:57–63. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2017.12.039>
- Sato T, (1985) Influence of Monovalent Anions on the Formation of Rhombohedral Boron Nitride, *Rbn. Proc. Japan Acad* 61: 459-463.
- Schiffman JD, Schauer CL (2008) A review: Electrospinning of biopolymer nanofibers and their applications. *Polymer Reviews* 48:317–352
- Scionti G, Rodriguez-Arco L, Lopez-Lopez MT, et al (2018) Effect of functionalized PHEMA micro- and nano-particles on the viscoelastic properties of fibrin–agarose

- biomaterials. J Biomed Mater Res A 106:738–745.
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.36275>
- Schott H (1992) Kinetics of swelling of polymers and their gels. Journal of pharm sci 81: 467–470.
- Seabra AB, Durán N (2015) Nanotoxicology of metal oxide nanoparticles. Metals (Basel) 5:934–975
- Seki T, Chiang KY, Yu CC, et al (2020) The bending mode of water: A powerful probe for hydrogen bond structure of aqueous systems. Journal of Physical Chemistry Letters 11:8459–8469
- Serio F, da Cruz AF, Chandra A, et al (2021) Electrospun polyvinyl-alcohol/gum arabic nanofibers: Biomimetic platform for in vitro cell growth and cancer nanomedicine delivery. Int J Biol Macromol 188:764–773.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.069>
- Serpen A, Gökmen V, Pellegrini N, Fogliano V (2008) Direct measurement of the total antioxidant capacity of cereal products. J Cereal Sci 48:816–820.
<https://doi.org/10.1016/j.jcs.2008.06.002>
- Shah H, Ashraf M, Sabir A, Manzaar M, Malik M, Gulzar S, Ashraf F, Iqbal J, Niu Q, Zhang Y (2022) Green synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles using Calotropis procera leaf extract and their different biological potentials. Journal of Molecular Structure 1250: 132696.
- Shams M, Karimi M, Heydari M, Salimi A (2020) Nanocomposite scaffolds composed of Apatite (apatite-calcite) nanostructures, poly (ϵ -caprolactone) and poly (2-hydroxyethylmethacrylate): The effect of nanostructures on physico-mechanical properties and osteogenic differentiation of human bone marrow mesenchymal stem cells in vitro. Materials Science and Engineering C 117:.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111271>
- Shankar SS, Rai A, Ankamwar B, et al (2004) Biological synthesis of triangular gold nanoprisms. Nat Mater 3:482–488. <https://doi.org/10.1038/nmat1152>
- Shao C, Guan H, Liu Y, et al (2004) A novel method for making ZrO₂ nanofibres via an electrospinning technique. J Cryst Growth 267:380–384.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.03.065>
- Shapoval SY, Petrashov VT, Popov OA, et al (1990) Cubic boron nitride films deposited by electron cyclotron resonance plasma. Appl Phys Lett 57:1885–1886.
<https://doi.org/10.1063/1.104000>
- Shareef SNM, Chidambaram K, Pasha SKK (2019) Structure, morphology and dielectric properties of hexagonal boron nitride nanoparticles reinforced biopolymer nanocomposites. Polymer-Plastics Technology and Materials 58:1210–1225. <https://doi.org/10.1080/03602559.2018.1542726>
- Sharma H, Kumar K, Choudhary C, et al (2016) Development and characterization of metal oxide nanoparticles for the delivery of anticancer drug. Artif Cells Nanomed Biotechnol 44:672–679. <https://doi.org/10.3109/21691401.2014.978980>
- Singh B, Ram K, Singh B (2022) Development and characterization of azadirachta indica gum-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) crosslinked co-polymeric hydrogels for drug delivery applications. Chem Phys Lett 792:.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139401>
- Singh M, Singh A, Kundu S, et al (2013a) Deciphering the role of charge, hydration, and hydrophobicity for cytotoxic activities and membrane interactions of bile acid based facial amphiphiles. Biochim Biophys Acta Biomembr 1828:1926–1937.
<https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2013.04.003>
- Singh N, Jenkins GJS, Asadi R, Doak SH (2010) Potential toxicity of

- superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPION). *Nano Rev* 1:5358. <https://doi.org/10.3402/nano.v1i0.5358>
- Singh R, Kulkarni SG, Channe SS (2013b) Thermal and mechanical properties of nano-titanium dioxide-doped poly(vinyl alcohol). *Polymer Bulletin* 70:1251–1264. <https://doi.org/10.1007/s00289-012-0846-3>
- Singh RS, Tay RY, Chow WL, et al (2014) Band gap effects of hexagonal boron nitride using oxygen plasma. *Appl Phys Lett* 104:. <https://doi.org/10.1063/1.4872318>
- Singhal R, Datta M (2009) Studies on the development of biodegradable p(HEMA)/cloisite nanocomposites. *Polym Compos* 30:887–890. <https://doi.org/10.1002/pc.20627>
- Sinha M, Gupte T (2018) Design and evaluation of artificial cornea with core–skirt design using poly(2-hydroxyethyl methacrylate) and graphite. *Int Ophthalmol* 38:1225–1233. <https://doi.org/10.1007/s10792-017-0586-3>
- Siracusa V (2019) Microbial degradation of synthetic biopolymers waste. *Polymers (Basel)* 11
- Sivaraj R, Rahman PKSM, Rajiv P, et al (2014) Biosynthesis and characterization of *Acalypha indica* mediated copper oxide nanoparticles and evaluation of its antimicrobial and anticancer activity. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 129:255–258. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.03.027>
- Smith KK, Redeker ND, Rios JC, et al (2019) Surface Modification and Functionalization of Boron Nitride Nanotubes via Condensation with Saturated and Unsaturated Alcohols for High Performance Polymer Composites. *ACS Appl Nano Mater* 2:4053–4060. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b02192>
- Song L, Ci L, Lu H, et al (2010) Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. *Nano Lett* 10:3209–3215. <https://doi.org/10.1021/nl1022139>
- Soni V, Raizada P, Kumar A, et al (2021a) Indium sulfide-based photocatalysts for hydrogen production and water cleaning: a review. *Environ Chem Lett* 19:1065–1095
- Soni V, Raizada P, Singh P, et al (2021b) Sustainable and green trends in using plant extracts for the synthesis of biogenic metal nanoparticles toward environmental and pharmaceutical advances: A review. *Environ Res* 202:. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111622>
- Soren S, Kumar S, Mishra S, et al (2018) Evaluation of antibacterial and antioxidant potential of the zinc oxide nanoparticles synthesized by aqueous and polyol method. *Microb Pathog* 119:145–151. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2018.03.048>
- Sridhar R, Sundarajan S, Vanangamudi A, et al (2014) Green processing mediated novel polyelectrolyte nanofibers and their antimicrobial evaluation. *Macromol Mater Eng* 299:283–289. <https://doi.org/10.1002/mame.201300141>
- Sun G, Bi J (2021) Scalable production of boron nitride nanosheets in ionic liquids by shear-assisted thermal treatment. *Ceram Int* 47:7776–7782. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.122>
- Sun S, Bao J, Mu W, Fu Y, Zhang Y, Ye L, Liu J. (2015) Colling hot spots by hexagonal boron nitride heat spreaders. *Elect. Comp.and Tech. Conf* 1658-1663.
- Swain SK, Dash S, Behera C, et al (2013) Cellulose nanobiocomposites with reinforcement of boron nitride: Study of thermal, oxygen barrier and chemical resistant properties. *Carbohydr Polym* 95:728–732. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.080>
- Şenel A U (2005). Uzatma kolu takılı L-histidin bağlı p(GMA-MMA) afinite

- mikroküreler ile IgG saflaştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Tabassum N, Kumar D, Verma D, et al (2021) Zirconium oxide (ZrO₂) nanoparticles from antibacterial activity to cytotoxicity: A next-generation of multifunctional nanoparticles. *Mater Today Commun* 26:. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102156>
- Taghavi F, Gholizadeh M, Saljooghi AS, Ramezani M (2017) Cu(II) immobilized on Fe₃O₄@APTMS-DFX nanoparticles: An efficient catalyst for the synthesis of 5-substituted 1: H -tetrazoles with cytotoxic activity. *Medchemcomm* 8:1953–1964. <https://doi.org/10.1039/c7md00302a>
- Tang X, Alavi S (2011) Recent advances in starch, poly(vinyl alcohol) based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. *Carbohydr Polym* 85:7–16
- Tanner PA, Yu L (2008) Photoluminescence of ZnO:Eu³⁺ nanoflowers. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. pp 1307–1311
- Tenório-Neto ET, Guilherme MR, Lima-Tenório MK, et al (2015) Synthesis and characterization of a pH-responsive poly(ethylene glycol)-based hydrogel: acid degradation, equilibrium swelling, and absorption kinetic characteristics. *Colloid Polym Sci* 293:3611–3622. <https://doi.org/10.1007/s00396-015-3744-z>
- Teo WE, Inai R, Ramakrishna S (2011) Technological advances in electrospinning of nanofibers. *Sci Technol Adv Mater* 12
- Tevlek A, Hosseinian P, Ogutcu C, et al (2017) Bi-layered constructs of poly(glycerol-sebacate)-β-tricalcium phosphate for bone-soft tissue interface applications. *Materials Science and Engineering C* 72:316–324. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.082>
- Thermal performance of building materials and products-Determination of thermal resistance by means of guarded hot plate and heat flow meter methods-Dry and moist products of medium and low thermal resistance (2013) 122644.
- Thomas M, Enciso M, Hilder TA (2015) Insertion mechanism and stability of boron nitride nanotubes in lipid bilayers. *Journal of Physical Chemistry B* 119:4929–4936. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00102>
- Tian Z, Chen K, Sun S, et al (2019) Crystalline boron nitride nanosheets by sonication-assisted hydrothermal exfoliation. *Journal of Advanced Ceramics* 8:72–78. <https://doi.org/10.1007/s40145-018-0293-1>
- Tong CJ, Zhang H, Zhang YN, et al (2014) New manifold two-dimensional single-layer structures of zinc-blende compounds. *J Mater Chem A Mater* 2:17971–17978. <https://doi.org/10.1039/c4ta03944k>
- Torasso N, Vergara-Rubio A, Rivas-Rojas P, et al (2021) Enhancing arsenic adsorption via excellent dispersion of iron oxide nanoparticles inside poly(vinyl alcohol) nanofibers. *J Environ Chem Eng* 9:. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104664>
- Ünal B, Durmus Z, Baykal A, et al (2010) L-Histidine coated iron oxide nanoparticles: Synthesis, structural and conductivity characterization. *J Alloys Compd* 505:172–178. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.022>
- Venkataraman S, Zhang Y, Liu L, Yang YY (2010) Design, syntheses and evaluation of hemocompatible pegylated-antimicrobial polymers with well-controlled molecular structures. *Biomaterials* 31:1751–1756. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.11.030>
- Vidic J, Haque F, Guigner JM, et al (2014) Effects of water and cell culture media on the physicochemical properties of ZnMgO nanoparticles and their toxicity toward mammalian cells. *Langmuir* 30:11366–11374. <https://doi.org/10.1021/la501479p>
- Vieira MGA, da Silva MA, dos Santos LO, Beppu MM (2011) Natural-based

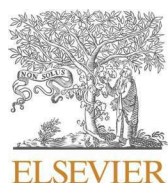
- plasticizers and biopolymer films: A review. *Eur Polym J* 47:254–263
- Vittal RR, Aswathanarayan JB, Rai R, Bai J (2011) Nanoparticles and their potential application as antimicrobials Conservation and utilization of medicinal plants of Western Ghats. View project Quorum sensing and biofilm inhibitory activity of phytochemicals. View project Nanoparticles and their potential application as antimicrobials. *AGRIS* 197-209
- Wali A, Zhang Y, Sengupta P, et al (2018) Electrospinning of non-ionic cellulose ethers/polyvinyl alcohol nanofibers: Characterization and applications. *Carbohydr Polym* 181:175–182. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.070>
- Wang C, Gong C, Qin Y, et al (2022a) Bioactive and functional biodegradable packaging films reinforced with nanoparticles. *J Food Eng* 312:. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2021.110752>
- Wang C, Yang F, Cao Y, et al (2017a) Cupric oxide nanowires on three-dimensional copper foam for application in click reaction. *RSC Adv* 7:9567–9572. <https://doi.org/10.1039/c7ra00014f>
- Wang J, Planz V, Vukosavljevic B, Windbergs M (2018) Multifunctional electrospun nanofibers for wound application – Novel insights into the control of drug release and antimicrobial activity. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 129:175–183. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2018.05.035>
- Wang W, Lin J, Xing C, et al (2017b) Fe₃O₄ nanoparticle-coated boron nitride nanospheres: Synthesis, magnetic property and biocompatibility study. *Ceram Int* 43:6371–6376. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.047>
- Wang X, Bian H, Ni S, et al (2020a) BNNS/PVA bilayer composite film with multiple-improved properties by the synergistic actions of cellulose nanofibrils and lignin nanoparticles. *Int J Biol Macromol* 157:259–266. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.178>
- Wang X, Qiang D, Hosier I, et al (2020b) Effect of water on the breakdown and dielectric response of polypropylene/nano-aluminium nitride composites. *J Mater Sci* 55:8900–8916. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04635-1>
- Wang Y, Zhang W, Feng M, et al (2022b) The influence of boron nitride shape and size on thermal conductivity, rheological and passive cooling properties of polyethylene composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 161:. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107117>
- Warner JH, Rummeli MH, Bachmatiuk A, Büchner B (2010) Atomic resolution imaging and topography of boron nitride sheets produced by chemical exfoliation. *ACS Nano* 4:1299–1304. <https://doi.org/10.1021/nn901648q>
- Wei Q, Wang Y, Chai W, et al (2016) Effects of composition ratio on the properties of poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) blend membrane: A molecular dynamics simulation study. *Mater Des* 89:848–855. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.048>
- Weng Q, Wang X, Wang X, et al (2016) Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: Emerging properties and applications. *Chem Soc Rev* 45:3989–4012
- Witcherle O., Lim D. (1960) Hydrophilic gels for biological usage. *Nature* 185, 117–118.
- Wong KC, Goh PS, Suzaimi ND, et al (2021) Tailoring the CO₂-selectivity of interfacial polymerized thin film nanocomposite membrane via the barrier effect of functionalized boron nitride. *J Colloid Interface Sci* 603:810–821. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.06.156>
- Worarutariyachai T, Chuangchote S Carbon Fibers Derived from Pure Alkali Lignin

Fibers Through Electrospinning with Carbonization

- Wright ME, Parrag IC, Yang M, Santerre JP (2017) Electrospun polyurethane nanofiber scaffolds with ciprofloxacin oligomer versus free ciprofloxacin: Effect on drug release and cell attachment. *Journal of Controlled Release* 250:107–115. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.02.008>
- Wu GM, Lin SJ, Yang CC (2006) Preparation and characterization of PVA/PAA membranes for solid polymer electrolytes. *J Memb Sci* 275:127–133. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.09.012>
- Wu T, Shen H, Sun L, et al (2012) Facile synthesis of Ag interlayer doped graphene by chemical vapor deposition using polystyrene as solid carbon source. *ACS Appl Mater Interfaces* 4:2041–2047. <https://doi.org/10.1021/am300014c>
- Xi T, Chen YM, Zheng Y, et al (2009) In vitro cytotoxicity of bacterial cellulose scaffolds used for tissue-engineered bone. *J Bioact Compat Polym* 24:137–145. <https://doi.org/10.1177/0883911509102710>
- Xie B, Li C, Chen J, Wang N (2020) Exfoliated 2D hexagonal boron nitride nanosheet stabilized stearic acid as composite phase change materials for thermal energy storage. *Solar Energy* 204:624–634. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.05.004>
- Xie J, Dai Y, Wang Y, et al (2021a) Facile immobilization of NiFeAl-LDHs into electrospun poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) nanofibers for uranium adsorption. *J Radioanal Nucl Chem* 329:1103–1117. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07860-3>
- Xie X, Hou Z, Duan G, et al (2021b) Boron nitride nanosheets elicit significant hemolytic activity via destruction of red blood cell membranes. *Colloids Surf B Biointerfaces* 203:. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.111765>
- Xu Y, Zhu Y, Han F, et al (2015) 3D Si/C fiber paper electrodes fabricated using a combined electrospray/electrospinning technique for Li-ion batteries. *Adv Energy Mater* 5:. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400753>
- Yang CC, Wu GM (2009) Study of microporous PVA/PVC composite polymer membrane and it application to MnO₂ capacitors. *Mater Chem Phys* 114:948–955. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.11.009>
- Yang D, Li Y, Nie J (2007) Preparation of gelatin/PVA nanofibers and their potential application in controlled release of drugs. *Carbohydr Polym* 69:538–543. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.01.008>
- Yang X, Shao C, Guan H, et al (2004) Preparation and characterization of ZnO nanofibers by using electrospun PVA/zinc acetate composite fiber as precursor. *Inorg Chem Commun* 7:176–178. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2003.10.035>
- Yarin AL (2011) Coaxial electrospinning and emulsion electrospinning of core-shell fibers. *Polym Adv Technol* 22:310–317
- Yavaşer R, Karagözler AA (2020) Covalent immobilization of papain onto poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-chitosan cryogels for apple juice clarification. *Food Science and Technology International* 26:629–641. <https://doi.org/10.1177/1082013220919307>
- Ye H, Zhang X, Xu C, Xu L (2019) Few-layer boron nitride nanosheets exfoliated with assistance of fluoro hyperbranched copolymer for poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) nanocomposite film capacitor. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 580:. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123735>
- Yegin B, Ozkazanc H, Er DK, Ozkazanc E (2022) Antimicrobial performance and charge transport mechanism of Poly(N-methylpyrrole)-boron nitride composite. *Mater Chem Phys* 278:. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125709>

- Yilmaz M, Turkdemir H, Kilic MA, et al (2011) Biosynthesis of silver nanoparticles using leaves of *Stevia rebaudiana*. Mater Chem Phys 130:1195–1202. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.08.068>
- Yin CG, Ma Y, Liu ZJ, et al (2019) Multifunctional boron nitride nanosheet/polymer composite nanofiber membranes. Polymer 162:100–107. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.12.038>
- Yu DG, Li JJ, Zhang M, Williams GR (2017) High-quality Janus nanofibers prepared using three-fluid electrospinning. Chemical Communications 53:4542–4545. <https://doi.org/10.1039/c7cc01661a>
- Yuvakkumar R, Suresh J, Nathanael AJ, et al (2014) Novel green synthetic strategy to prepare ZnO nanocrystals using rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) peel extract and its antibacterial applications. Materials Science and Engineering C 41:17–27. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.04.025>
- Yüztaş E, Değer Y, Yörük İ. (2014) Deneyisel Diyabet Oluşturulan Ratlarda Prooksidan/Total Antioksidan Durumu ve Vitamin Düzeyleri Üzerine Likopenin Etkisi. YYU Veteriner Fak. Dergisi 25:71–75
- Zabihi O, Ahmadi M, Ghandehari Ferdowsi MR, et al (2019) Natural bauxite nanosheets: A multifunctional and sustainable 2D nano-reinforcement for high performance polymer nanocomposites. Compos Sci Technol 184:. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107868>
- Zagho MM, Hussein EA, Elzatahry AA (2018) Recent overviews in functional polymer composites for biomedical applications. Polymers (Basel) 10
- Zamani M, Prabhakaran MP, Ramakrishna S (2013) Advances in drug delivery via electrospun and electrosprayed nanomaterials. Int J Nanomedicine 8:2997–3017
- Zare A, Sedigh P, Montazeri A (2020) Enhancing multi-functional capabilities of boron nitride nanosheets through defect engineering. J Mater Sci 55:12995–13007. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04934-7>
- Zasońska BA, Broż A, Šlouf M, et al (2021) Magnetic superporous poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogel scaffolds for bone tissue engineering. Polymers (Basel) 13:. <https://doi.org/10.3390/polym13111871>
- Zeng J, Hou H, Wendorff JH, Greiner A (2004) Electrospun poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) fibres with excellent water-stability
- Zhang B, Chung SH, Barker S, et al (2021) Direct ink writing of poly(ϵ -caprolactone)/poly(ethylene oxide) based 3D constructs. Progress in Natural Science: Materials International 31:180–191. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.10.001>
- Zhang B, Wu Q, Yu H, et al (2017) High-efficient liquid exfoliation of boron nitride nanosheets using aqueous solution of alkanolamine. Nanoscale Res Lett 12:. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2366-4>
- Zhang H, Chen G (2009) potent antibacterial activities of Ag/TiO₂ nanocomposite powders synthesized by a one-pot sol-gel method. Environ Sci Technol 43:2905–2910. <https://doi.org/10.1021/es803450f>
- Zhang L, Zheng G-J, Guo Y-T, et al (2014) Preparation of novel biodegradable PHEMA hydrogel for a tissue engineering scaffold by microwave-assisted polymerization Asian Pacific Journal of Tropical Medicine Poly(2-hydroxyethylmethacrylate) Biodegradable hydrogel Microwave-assisted polymerization
- Zhang S, Shi Q, Christodoulatos C, Meng X (2019) Lead and cadmium adsorption by electrospun PVA/PAA nanofibers: Batch, spectroscopic, and modeling study. Chemosphere 233:405–413. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.190>

- Zhang X, Takegoshi K, Hikichi K (1992) Phase separation and thermal degradation of poly (vinyl alcohol)/poly (methacrylic acid) and poly (vinyl alcohol) / poly (acrylic acid) systems by ^{13}C c.p
- Zhang Y, Fang J, Yang J, et al (2022) Streptococcus mutans-associated bacteria in dental plaque of severe early childhood caries. *J Oral Microbiol* 14:. <https://doi.org/10.1080/20002297.2022.2046309>
- Zhao J, Hao Y, Cao L, et al (2017) Preparation of pHEMA/nHAP nanocomposites via in situ polymerization in supercritical carbon dioxide for biomedical applications. *Fibers and Polymers* 18:868–874. <https://doi.org/10.1007/s12221-017-1127-4>
- Zhi C, Bando Y, Wang W, et al (2007) DNA-mediated assembly of boron nitride nanotubes. *Chem Asian J* 2:1581–1585. <https://doi.org/10.1002/asia.200700246>
- Zhi CY, Bando Y, Terao T, et al (2009) Chemically activated boron nitride nanotubes. *Chem Asian J* 4:1536–1540. <https://doi.org/10.1002/asia.200900158>
- Zhou K, Wang HP, Chang J, Wei B (2015) Experimental study of surface tension, specific heat and thermal diffusivity of liquid and solid titanium. *Chem Phys Lett* 639:105–108. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.09.014>
- Zhu A, Li G, Jiang J (2012) Novel poly(2-hydroxyethyl methacrylate-acrylamid)/clay nanocomposite gels with enhanced mechanical strength. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* 51:1002–1010. <https://doi.org/10.1080/00222348.2011.624006>
- Zhu M, Hua D, Pan H, et al (2018) Green electrospun and crosslinked poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) composite membranes for antibacterial effective air filtration. *J Colloid Interface Sci* 511:411–423. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.101>
- Zhu Y, Hu J, Wang J (2014) Removal of Co^{2+} from radioactive wastewater by poly(vinyl alcohol) (PVA)/chitosan magnetic composite. *Progress in Nuclear Energy* 71:172–178. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2013.12.005>
- Zou H, Wu S, Shen J (2008) Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, characterization, properties, and applications. *Chem Rev* 108:3893–3957



Physicochemical and biological assessment of boron nitride nanosheets-reinforced poly(2-hydroxyethylmethacrylate) composite for biomedical applications

Deniz Doğan, Ayşegül Ülkü Metin*

Department of Chemistry, Faculty of Science and Arts, Kırıkkale University, Yahşihan 71450, Kırıkkale, Turkey

ARTICLE INFO

Keywords:

Boron nitride nanosheets
Biocomposite
Mechanical and biological characterization

ABSTRACT

Research on mechanically advanced materials for biological applications involving load-bearing is in progress. Within this scope, this study is the first to propose the fabrication of bionanocomposites combining the different amounts of functionalized boron nitride nanosheets (f-BNNSs, 0–2.0 mg/mL) and poly(hydroxyethyl methacrylate) (pHEMA). The pristine BN was exfoliated by microwave irradiation to access BNNSs at different powers and times. The as-exfoliated BNNSs were characterized by zeta-sizer, FTIR, XRD, and TEM, which showed that the BNNSs exhibited facile and processable features in tiny sizes. Bionanocomposites were fabricated by photopolymerization. The physical, chemical, and mechanical properties, hydrophilic behavior, and degradability of bionanocomposites were evaluated. The mechanical parameters such as Young's modulus and elongation percentage at break showed that adding f-BNNSs up to 2.0 mg/mL significantly increased the mechanical strength of pHEMA without affecting the hydrophilicity, hemocompatibility, and cytotoxicity. Moreover, the hardness of pHEMA/f-BNNSs composites (38.56 MPa) was remarkably higher than that of pHEMA. There was no cytotoxicity recorded for fabricated bionanocomposites from the MTT assay. All nanocomposites exhibited superior antibacterial activities against *E.coli* and *S.aureus* compared with pHEMA. However, pHEMA/f-BNNSs composites were more effective against *E.coli* than *S.aureus*. While *E.coli* colonies was reduced 100% at all composites in an hour, *S.aureus* colonies was completely destroyed with pHEMA/1f-BNNSs and pHEMA/2f-BNNSs after 24 h incubation. The study's findings demonstrated that the mechanically improved pHEMA/f-BNNSs films could increase the application of pHEMA in biomedical fields.

1. Introduction

Polymer composites containing dispersed nano-sized components as reinforcement, such as metal oxides, have gained interest recently. The nano-sized inorganic components usually exhibit interesting electrical and optical properties depending on their size, while polymers can quickly fabricate with desired properties providing significant advantages [1]. In tissue engineering, research on using nano-sized materials to eliminate common deficiencies in polymeric materials, such as weak mechanical strength, uncontrollable degradation, and insufficient biocompatibility, is ongoing [2]. The hexagonal boron nitride nanosheets (BNNSs), the most prominent of all, the nanoparticles incorporated in polymeric materials, have attracted much attention due to their good biocompatibility and outstanding mechanical strength, high thermal conductivity, and resistance against oxidation [3–6]. These superior

properties have increased the use of BNNSs to improve the mechanical and thermal properties of polymers and self-cleaning materials. Boron nitride nanosheets are also very favorable for biomedical applications such as drug carriers, neutron capture therapy, and biosensors [4].

Nevertheless, the hydrophobic character of boron nitride hinders its usage, especially in biomedical applications, because it can be easily aggregated and is difficult to be dispersed in water [7]. Functionalization of BNNSs is necessary to improve their dispersibility for biological applications [4,7]. Researchers perform chemical functionalization via covalent and non-covalent methods, such as chemical bonding of functional groups to the sidewalls of BNNSs, coating with water-soluble polymers, and biomolecules via π - π interactions [4]. Until now, the functionalization of BNNSs via covalent attachment has succeeded in anchoring the hydroxyl, amino, ether, and alkyl groups on BNNSs surface in harsh conditions due to the chemical inertness of boron nitride

* Corresponding author.

E-mail address: aumetin@gmail.com (A.Ü. Metin).

<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104807>

Received 30 June 2022; Received in revised form 23 October 2022; Accepted 27 October 2022

Available online 6 November 2022

2352-4928/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

BOR NİTRÜR TAKVİYELİ BİYOKOMPOZİT MALZEMELER: SENTEZ, FİZİKOKİMYASAL VE BİYOLOJİK KARAKTERİZASYON

ORJİNALLİK RAPORU

%**4**

BENZERLİK ENDEKSİ

%**2**

İNTERNET KAYNAKLARI

%**2**

YAYINLAR

%**1**

ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1

Deniz Doğan, Ayşegül Ülkü Metin.

"Physicochemical and biological assessment of boron nitride nanosheets-reinforced poly(2-hydroxyethylmethacrylate) composite for biomedical applications", Materials Today Communications, 2022

Yayın

%**1**

2

acikbilim.yok.gov.tr

İnternet Kaynağı

%**1**

3

dspace.gazi.edu.tr

İnternet Kaynağı

<%**1**

4

link.springer.com

İnternet Kaynağı

<%**1**

5

www.researchgate.net

İnternet Kaynağı

<%**1**

6

BAL, Ayça, ÖZKAHRAMAN, Bengi, GÖK, Mehmet Koray and ACAR, Işıl. "SODYUM AKRİLAT ESASLI HİDROJEL VE KRIYOJELLERİN ŞİŞME, ADSORPSİYON VE MEKANİK

<%**1**

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Deniz DOĞAN

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lisans : Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen
Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-2011
Yüksek Lisans : Kırıkkale Üniversitesi- Fen Bilimleri
Enstitüsü Kimya A.B.D-2015

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl/Yıllar : Kırıkkale Üniversitesi Fen Edebiyat
Fakültesi Kimya Bölümü 2014-Devam
ediyor

Yayınları (SCI indeks kapsamında yayınlanmış çalışmalar)

1. Erdem Ümit, Doğan Deniz, Moran Bozer Büşra, Türköz Mustafa Burak, Yıldırım Gürcan, Metin Ayşegül Ülkü (2022). Fabrication of mechanically advanced polydopamine decorated hydroxyapatite/polyvinyl alcohol bio-composite for biomedical applications: *In vitro* physicochemical and biological evaluation. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 136(105517), 1-14., Doi: 10.1016/j.jmbbm.2022.105517 (Yayın No: 7869134)
2. Doğan Deniz, Metin Ayşegül Ülkü (2022). Physicochemical and biological assessment of boron nitride nanosheets-reinforced poly(2-hydroxyethylmethacrylate) composite for biomedical applications. Materials Today Communications, 33, Doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.104807 (Yayın No: 7954071)
3. Erdem Ümit, Doğan Deniz, Moran Bozer Büşra, Karaboğa Seda, Türköz Mustafa Burak, Metin Ayşegül Ülkü, Yıldırım Gürcan (2022). Evolution of dynamics of physico-chemical and mechanical properties of hydroxyapatite with fluorine addition and degradation stability of new matrices. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 135(105454), 1-12., Doi: 10.1016/j.jmbbm.2022.105454 (Yayın No: 7792632)
4. Babacan Taner, Doğan Deniz, Erdem Ümit, Metin Ayşegül Ülkü (2022). Magnetically responsive chitosan-based nanoparticles for remediation of anionic dyes: Adsorption and magnetically triggered desorption. Materials Chemistry and Physics, Doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.126032 (Yayın No: 7659936)

5. Metin Ayşegül Ülkü, Doğan Deniz, Can Muzaffer (2020). Novel magnetic gel beads based on ionically crosslinked sodium alginate and polyanetholesulfonic acid: Synthesis and application for adsorption of cationic dyes. Materials Chemistry and Physics, 256, 123659 (Yayın No: 6772936)
6. Doğan Deniz, Taş Recep, Can Muzaffer (2020). Increasing Photocatalytic Stability and Photocatalytic Property of Polyaniline Conductive Polymer. Iranian Journal of Science and Technology Transaction A-Science, 44(4), 1025-1037. (Yayın No: 6638189)

Bildiriler

1. Doğan Deniz, Metin Ayşegül Ülkü (2022). Çift İyon Katkılı Hidroksiapatit Takviyeli PVA/PDI Kompozit Filmlerin Morfolojik ve Kristalolojik Yapısının Değerlendirmesi. In Oral Presentation, Recognition and Appreciation of Research Contribution to Abant 1st International Conference on Current Scientific Researches (Özet Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:7954086)
2. Doğan Deniz, Alver Erol, Mert Balaban Hümeysra, Metin Ayşegül Ülkü (2022). Karboksimetil Selüloz Enkapsülasyonu ile Sulu Çözeltilerden Anyonik Boya Giderimi. In Oral Presentation, Recognition and Appreciation of Research Contribution to Abant 1st International Conference on Current Scientific Researches (Özet Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:7954078)
3. Metin Ayşegül Ülkü, Buyrul Fatih, Doğan Deniz, Çalın Recep (2021). Production of TiB₂ Reinforced Ballistic Protective Material. III. Uluslararası Savunma Sanayi Sempozyumu (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:7309603)
4. Güney Olcay, Doğan Deniz, Bilici İbrahim, Metin Ayşegül Ülkü (2021). Produce of Epoxy/Cellulosic Nanofibers (CNF) Composite Materials. III. Uluslararası Savunma Sanayi Sempozyumu (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:7309579)
5. Doğan Deniz, Metin Ayşegül Ülkü (2019). Manyetik aljinat-polyanetanolsülfonikası mikrokürelerinin sentezi ve karakterizasyonu. 2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2019) (Özet Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:5558343)
6. Doğan Deniz, Metin Ayşegül Ülkü, Can Muzaffer (2018). İlaç taşıyıcı sistemler için kitosan temelli kompozit filmlerin tasarımı ve karakterizasyonu. BIOMED2018-TR (Özet Bildiri/Poster) (Yayın No:5558335)

Projeler

1. Poli(hidroksietilmetakrilat) Temelli Biyomalzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı: Deniz Doğan, Yürütücü: Ayşegül Ülkü Metin, 03/12/2020-27/07/2022 (ULUSAL)
2. Doğal Lif Takviyeli Polimerik Kompozit Malzemelerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Yürütücü: Ayşegül Ülkü Metin, Araştırmacı: Deniz Doğan, 11/02/2021-28/06/2022 (ULUSAL)
3. Aljinat temelli Manyetik Jel Kürelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Çevresel Kirleticilerin Gideriminde Etkinliğinin Araştırılması, Yükseköğretim Kurumları

tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı: Muzaffer Can, Yürütücü: Ayşegül Ülkü Metin, Araştırmacı: Deniz Doğan, 19/02/2020- 19/11/2021 (ULUSAL)

4. Metal Destekli Poli(sodyum 4-sitiren sülfonat), (PSS) katkılanmış Polianilin Sentezi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanlarının Araştırılması, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı: Doğan Deniz, Yürütücü: Can Muzaffer, Araştırmacı: Babadağ Simay, 05/04/2017 - 05/07/2019 (ULUSAL)

