

Nano SiO₂ katkılı polihidroksietilmetakrilat (PHEMA) filmlerinin mekanik, termal ve biyobozunur davranış özellikleri

Sinem TEMEL¹, Elif YAMAN¹, Fatih GÖZÜKIZIL², Fatma Özge GÖKMEN¹

Cite this article as:

Temel, S., Yaman, E., Gözükızıl, F., Gökmen, F.T. (2023). Nano SiO₂ katkılı polidiroksietilmetakrilat (PHEMA) filmlerinin mekanik, termal ve biyobozunur davranış özellikleri. *Food and Health*, 9(2), 117-128. <https://doi.org/10.3153/FH23011>

¹ Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi,
Merkezi Araştırma Laboratuvarı,
Gülümbe Kampüsü, Bilecik, Türkiye

² Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi,
Söğüt Meslek Yüksekokulu, Söğüt,
Bilecik, Türkiye

ORCID IDs of the authors:

S.T. 0000-0002-0889-9490
E.Y. 0000-0002-1052-8779
F.G. 0000-0003-1719-959X
F.Ö.G. 0000-0002-5548-8790

Submitted: 23.08.2022

Revision requested: 09.11.2022

Last revision received: 14.11.2022

Accepted: 15.11.2022

Published online: 13.03.2023

Correspondence:

Fatma Özge GÖKMEN

E-mail: fatmaozge.gokmen@bilecik.edu.tr



© 2023 The Author(s)

Available online at
<http://jfh.sscientificwebjournals.com>

ÖZ

Bu çalışmada, polihidroksi etil metakrilat (PHEMA) ile nano-SiO₂'nin kimyasal modifikasyonu gerçekleştirilerek nanokompozit malzemelerin hazırlanması gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında; PHEMA tabanlı nano-SiO₂ katkılı nanokompozit hidrojel, radikalik başlatıcı ve çapraz bağlayıcı eşliğinde in-situ (yerinde) serbest radikal polimerleştirme tekniği ile üretilmiştir. Katalizör olarak N,N,N',N'-tetrametil etilendiamin (TEMED) kullanılmıştır. Seçilen takviye malzemesi (SiO₂) polimer (PHEMA) ile etkileşimi ve yapısal özelliklerinin uygulama alanına yönelik geliştirilmesi sağlanmıştır. Elde edilen malzemelerin kimyasal yapısı, morfoloji özellikleri, mekanik, termal ve biyobozunur davranışları incelenmiştir. Filmlerin üzerine katılan nano takviye malzemesinin; mekanik dayanımı artırdığı, biyobozunurluk özelliğini iyileştirdiği ve ısı dayanımını en fazla miktarda nano SiO₂ ilavesi olan filmde 4 °C artırdığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: PHEMA, Polimer, Nano SiO₂, Nanokompozit

ABSTRACT

Mechanical, Thermal and Biodegradable Behavior Properties of Nano SiO₂ Doped Polyhydroxyethylmethacrylate (PHEMA) Films

In this study, nanocomposite materials were prepared by chemical modification of polyhydroxy ethyl methacrylate (PHEMA) and nano-SiO₂. Scope of work; PHEMA-based nano-SiO₂ doped nanocomposite hydrogels were produced by in-situ free radical polymerization technique with radical initiator and crosslinker. N,N,N',N'-tetramethyl ethylenediamine (TEMED) was used as a catalyst. The interaction of the selected reinforcement material (SiO₂) with the polymer (PHEMA) and the development of its structural properties for the application area are provided. The chemical structure, morphology, mechanical, thermal and biodegradable behavior of the obtained materials were investigated. It was observed that the nano reinforcement material doped on the films increased the mechanical strength, improved the biodegradable property and increased the thermal stability by 4 °C in the film with the highest amount of nano SiO₂ addition.

Keywords: PHEMA, Polymer, Nano SiO₂, Nanocomposite

Giriş

Polimerler, nispeten düşük üretim maliyetleri, hafiflikleri ve işleme kolaylıkları nedeniyle birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek performanslı polimerlerin geliştirilmesinde son on yılda önemli ilerleme kaydedilmiştir (Loste vd., 2019; Gökmen vd., 2022). İnorganik malzemeler, yapıları ve bağlarının iyonik karakteri nedeniyle manyetizma, iletkenlik ve foton absorpsiyonu gibi fiziksel özellikler gösterirler. Bununla birlikte, üretimlerinin pahalı maliyeti ve zor şekil alıp, işleme zorluğu, inorganik malzemelerin kullanımını sınırlandırmaktadır (Loste vd., 2019; Althves vd., 2007; Li vd., 2010). İnorganik parçacıkların bir polimer matrisine dahil edilmesi, yeni özelliklere sahip orijinal kompozit malzemeler oluşturmak için temel oluşturur. Bu durumda yeni malzeme her iki bileşenden de faydalanılır. Kompozitlerdeki takviye malzemeleri ilk olarak mikrometre boyutlarında mevcuttur, ancak nanometre ölçeğine boyut küçültme, parçacıkların spesifik alanındaki büyük artış nedeniyle kompozitler için yeni özelliklerin elde edilmesini sağlamıştır (Loste vd., 2019; Gökmen vd., 2021). Hidrojel ağ yapıları; kovalent bağlardan (kimyasal çapraz bağ), hidrojen bağlarından ve Van der Waals kuvvetinden (fiziksel çapraz bağ) kaynaklanan moleküler etkileşimler nedeniyle oluşur (Batista vd., 2019; Croisier ve Jerome, 2013). Hidrojel üç boyutlu ağ yapısının yaygın kullanım alanlarına rağmen en temel dezavantajlarından biri, şişme davranışı sırasındaki kararlı yapısıdır. Bu esnada, şişme dengesinde polimerik çözünürlüğü azaltacak stratejileri araştıran çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır (Margaritis ve Kalfoglou, 1988; Vogelsanger vd., 2003). Bu amaçla, karışabilirlik; hidrojel stabilitesini etkileyen (gerilim ve çözünürlüğe müdahale ederek) belirli etkileşimleri desteklediğinden, karışabilir karışımlar elde etmek için yeni formülasyonlar ve metodolojiler geliştirilmektedir (Neiro vd., 2000). İdeal hidrojel formülasyonunda termodinamik karışabilirlik profilleri ve üç boyutlu davranışları, polimer zincirlerinin moleküler ağırlığı ve kristallığe dayalı hareketi açısından polimerik zincirler arasında yüksek bir etkileşim sunmalıdır (Morentette ve Brown, 1998). SiO₂, stabilitesi, hidrofilikliğı, mekanik mukavemeti ve kimyasal özelliğı nedeniyle organik inorganik kompozit yapılar için en yaygın kullanılan inorganik malzemelerden biridir (Zhi vd., 2014; Ogoshi ve Chujo, 2005; Husseman, 1999). Sabitlenmiş polimerlerin moleküler ağırlığını, polidispersitesini ve zincir ucu yapısını ve uzunluğunu (kalınlığını) modüle etmek için ayrıca kontrollü serbest radikal polimerizasyonlarında da uygulanmaktadır (Baum ve Brittain, 2002; Edmandson vd., 2004; Matyjaszewski ve Xia, 2001; Werne ve Patten, 1999; Werne ve Patten, 2001). Yerinde polimerizasyon, polimerizasyon aşama-

sından önce monomerlerde veya monomer ve çözücü karışımında inorganik parçacıkların dağılmasına dayanır. Organik fonksiyonel gruplar, yerinde polimerizasyon için gerekli olan monomerde partiküllerin daha iyi dağılmasını sağladığından, inorganik partiküllerin yüzeyinin modifikasyonu bu süreçte çok önemlidir. Parçacıkların bu işlem yoluyla kolay dağılması sayesinde, yerinde polimerizasyon yöntemi, şeffaf nanokompozitleri imal etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Termal radikal polimerizasyon ve çapraz bağlama ile bağlantılı foto-polimerizasyon, yerinde polimerizasyon için kullanılan yaygın tekniklerdir. Çeşitli bileşimlerde şeffaf nanokompozitler, yerinde radikal polimerizasyon ile sentezlenmiştir. Polimerizasyona başlamadan önce ya ham inorganik nanopartiküller ya da modifiye edilmiş inorganik nanopartiküller monomer(ler)de dağıtılmaktadır. Nanopartiküllerin varlığında monomerlerin yerinde termal olarak veya foto-başlatılmış radikal polimerizasyonu ile hazırlanan şeffaf nanokompozit örnekleri ile literatürde sıklıkla karşılaşılmaktadır (Loste vd., 2019). Örneğin, yüzeyi modifiye edilmiş ZnS partikülleri, stiren, *N,N*-dimetil akrilamid ve divinil benzenen oluşan bir karışım içinde bu yöntem ile dağıtılabilmektedir. Elde edilen karışım, şeffaf nanokompoziti tasarlamak için X-ışını ışımasına maruz bırakılmıştır (Lü vd., 2001). Diğer örneklerde de, ZnO (Althuen vd., 2006), SiO₂ (Sunkara vd., 1995) veya TiO₂ (Tsai vd., 2014) ile doldurulmuş poli akrilik bazlı nanokompozitler üretmek için foto-başlatılmış serbest radikal polimerizasyonu çalışmaları bildirilmiştir. Örneğin, vinil benzil alkol monomerinin veya etoksillenmiş (6) bisfenol A dimetakrilatın radikal polimerizasyonu, farklı şeffaflık seviyelerine (akrilik asit, heksanoik asit veya benzilik asit) sahip bir dizi nanokompozit üretmek için farklı ligandlar tarafından işlevselleştirilmiş TiO₂ nanoparçacıklarının varlığında gerçekleştirilmiştir (Tsai vdl., 2014). Vinil benzil alkol polimerizasyon hızının, fenil asetik asit-TiO₂ ile karşılaştırıldığında asetik asit- ile yüzey fonksiyonelleştirilmiş TiO₂ için daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Böylece daha yüksek bir sterik engel tarafından rasyonalize edilmiştir. Ağırlıkça %60 asetik asit-TiO₂ nanoparçacıkları ile yüklenen poli(vinil benzil alkol) için en yüksek geçirgenlik seviyesi %80 olarak gözlenmiştir (Tsai vd., 2014). Ayrıca ilginç bir şekilde, poliüretan bazlı şeffaf nanokompozitler, bir oligo(üretan akrilat) monomer ve 3-(trimetoksisilil) propil metakrilat ile fonksiyonelleştirilmiş kalay katkılı indiyum oksit (ITO) partiküllerinin radikal kopolimerizasyonu ile sentezlenebilmiştir (Zhou vd., 2014). Nanokompozitlerin üretimi aynı zamanda inorganik partiküllerin epoksi öncülü ile dağıtılması ve ardından çapraz bağlama maddesinin eklenmesi ve kütleme sonrası adım yo-

luyla gerçekleştirilmiştir. Epoksi reçine bazlı şeffaf nanokompozitler, bu yöntemle çeşitli inorganik nanopartiküllerin gömülmesiyle elde edilmiştir: yüzey modifiyeli Al katkı ZnO (Luo vd., 2009), modifiye ZrO₂ (Chnema vd., 2012), ZnO (Li vd., 2006; Li vd., 2007), SiO₂-TiO₂ (Kerker, 1969; Mallakpour ve Dinoi, 2013; Tsai vd., 2016), ZnO-SiO₂ (Tsai vd., 2016; Chae ve Kim, 2005) ve SiO₂-TiO₂-SiO₂ (Li vd., 2007), ZnO (Cheng vd., 2014), poli (glisidil metakrilat) zincirleri ile aşılansmış koloidal mezogözenekli silika (Suzuki vd., 2012) veya bentonit kil (Jlassi vd., 2015). Benzer bir yaklaşımda, yerinde polimerizasyon ile şeffaf nanokompozitleri gerçekleştirmek için TiO₂; silikon reçinesi (Li vd., 2013), polyester reçinesi (Euora ve Shukla, 2003) veya epoksi reçinesi (Euora ve Shukla, 2003) içinde dağıtılmıştır. Çalışmada, PHEMA tabanlı nano-SiO₂ katkılı nanokompozit hidrojel, in situ (yerinde) radikal başlatıcı ve çapraz bağlayıcı eşliğinde serbest radikal polimerleştirme ile üretilmiştir. Katalizör olarak N,N,N',N'-tetrametil etilendiamin (TEMED) kullanılmıştır. Seçilen takviye malzemesi (SiO₂) polimer (PHEMA) ile etkileşimi ve yapısal özelliklerinin uygulama alanına yönelik geliştirilmesi çalışmanın bir diğer amacıdır. Termal ve mekanik özellikleri incelenerek sonuçları tartışılmıştır.

Materyal ve Metot

Çalışma kapsamında kullanılan malzemeler; hidroksi etil metakrilat (HEMA) Sigma Aldrich; TEMED (Tetrametiletildiamin) Sigma Aldrich; APS (amonyum per sülfat) Merck; nano SiO₂ Sigma Aldrich ve N,N-MBAAm (metilen bis akrilamit) Sigma Aldrich'ten tedarik edilmiştir. Hazırlanan tüm sulu çözeltilerde deiyonize su kullanılmıştır.

PHEMA Jel ve Film Sentezi

Çalışmada elde edilen PHEMA sentezinde monomer olarak HEMA, başlatıcı olarak APS, çapraz bağlayıcı olarak N,N-MBAAm, katalizör olarak TEMED ve inorganik katkı malzemesi olarak da nano-SiO₂ kullanılmıştır. Elde edilen PHEMA çözeltisine kütlece %0.05; %0.5; %1 ve %2 nano-SiO₂ katkılanmıştır. Takviye malzemesi katkılanması yerinde polimerizasyon tekniği ile çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir. Katkılama hem filmlere hem de jellere uygulanmıştır.

Karakterizasyon

Filmlerin yapısal analizleri Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir. 400-4000 cm⁻¹ aralığında gerçekleşen analizler 4 cm⁻¹ çözünürlükle Perkin Elmer, Spektrum 100 cihazı ile ölçülmüştür. Yüzey analizleri Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu

(FESEM), Carl Zeiss, Supra 40 VP cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Filmlerin yüzeyleri Au/Pd ile kaplanıp, çekimler 15 kV ve 11 mm çalışma mesafesinde yapılmıştır. PVC pipetlerden çıkartılan nano-SiO₂ katkılı ve katkısız PHEMA jel örneklerinin mekanik dayanımı çekme testi ile belirlenmiştir. Süneklik değerleri cetvel yardımı ile ölçülmüş değerler fotoğraflanarak gösterilmiştir. Katkılamının mekanik dayanıma etkisi bu yöntem ile incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında üretilen filmler, aynı miktar ve aynı özellikteki toprak içerisine yerleştirilmiştir. Başlangıçtan itibaren tam bozunmanın gerçekleşeceği tarihe kadar izlenmeye devam edilmektedir. Aynı polimer (PHEMA) bazlı ve farklı takviye malzemesi (nano-SiO₂) katkılanmış numunelerin topraktaki biyobozunurlukları değerlendirilmiştir. Termal analizler TA Instruments, Q600 SDT (simultaneous DSC/DTA/TGA) sistemi ile yapılmıştır. Analizler 30-600 °C sıcaklık aralığında ve 10 °C/dk rampa hızında N₂ atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Bulgular ve Tartışma

DeneySEL çalışmalardan elde edilen sonuçlar bu başlık altında detaylı bir şekilde verilmiştir.

FT-IR Analiz Sonuçları

Nano-SiO₂'nin FT-IR spektrumunda (Şekil-1) 1074 cm⁻¹'de görülen keskin pik Si-O titreşim bağlarına aittir. 455 cm⁻¹ ve 794 cm⁻¹'deki pikler sırasıyla Si-O-Si eğilme ve gerilme titreşimlerini verir (Cheng vd., 2014).

Şekil-2'de %0.05; %0.5; %1 ve %2 nano-SiO₂ katkılı PHEMA'nın FT-IR spektrumları verilmiştir. Katkılama arttıkça % geçirgenliğin arttığı ve FTIR piklerinin daha şiddetli görüldüğü gözlemlenmiştir. Ancak en yüksek katkılama oranı kütlece %2 nano SiO₂ ilavesinden sonra pik şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Miktarı artan nano takviye malzemesi, matriste homojen dağıtılamamış olabilir (Zhou vd., 2014). Bu da yüzeyde birikmelere sebep olur. Biriken takviyeler, matrisin gözenekli yapılarını doldururlar.

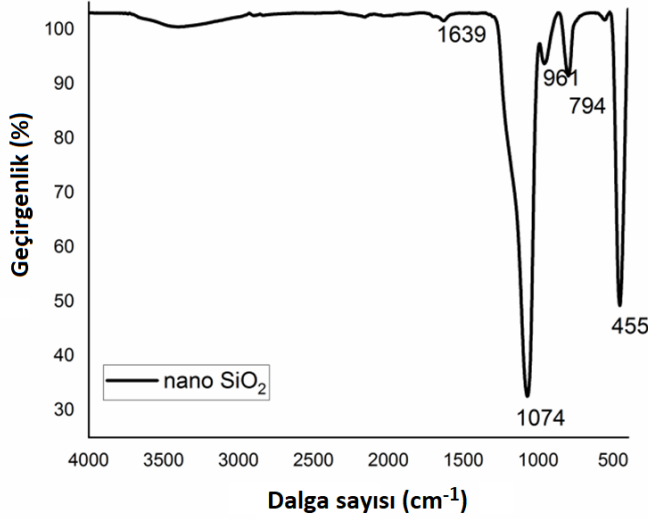
FESEM Analiz Sonuçları

Şekil.3'te verilen FESEM görüntüsünde PHEMA matrisli hidrojele kütlece %0.005, %0.5, %1 ve %2 oranında nano-SiO₂ katkılanmıştır. Görüntüler 1000 büyültmede çekilmiştir. Katkılanma miktarı en az olan (a) görüntüsünde nanokompozitin yüzeyi polimer matris kadar pürüzsüzdür. Diğerlerine kıyasla az miktarda da olsa matristen farklı olarak matriste gözeneklilik oluşmaya başlamıştır. (b) ve (c) görüntülerine baktığımızda, nano-SiO₂ miktarı arttıkça yüzey pürüzlülüğü artmıştır. %2 nano-SiO₂ katkılanmış (d) görüntüsünde yüzey

tamamen pürüzlüdür. Aynı büyütmelerde alınan yüzey görüntülerinde takviye malzemenin yoğun bir şekilde topaklanmasına rastlanmamıştır.

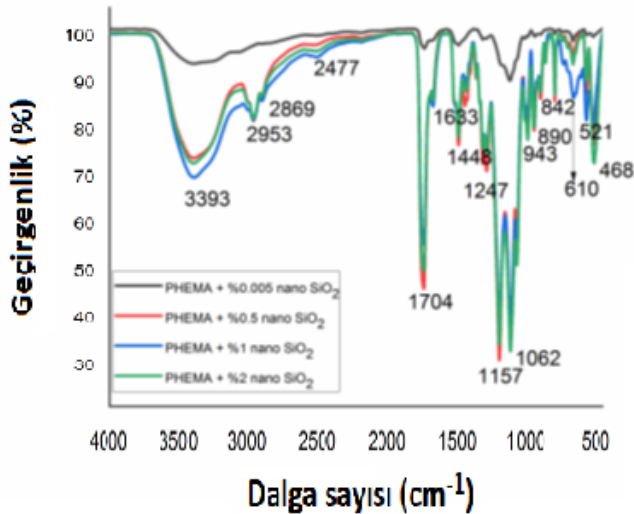
Kütlece %0.005, %0.5, %1 ve %2 nano-SiO₂ katkılı PHEMA nanokompozit filmlere ait 1000 büyültmeli SEM görüntüleri

Şekil.4'te verilmiştir. Katkılamanın en az olduğu (a) görüntüsünde ortamda reaksiyona girmeden kalan reaktif kristallerin varlığı çok yoğundur. Nano-SiO₂ miktarı arttıkça, bu kristallerin incelerek yok olduğu görülmektedir. Ortamdaki takviye malzemenin polimerizasyonda iyileştirmeye neden olduğu net bir biçimde görülmektedir (Batista vd., 2019).



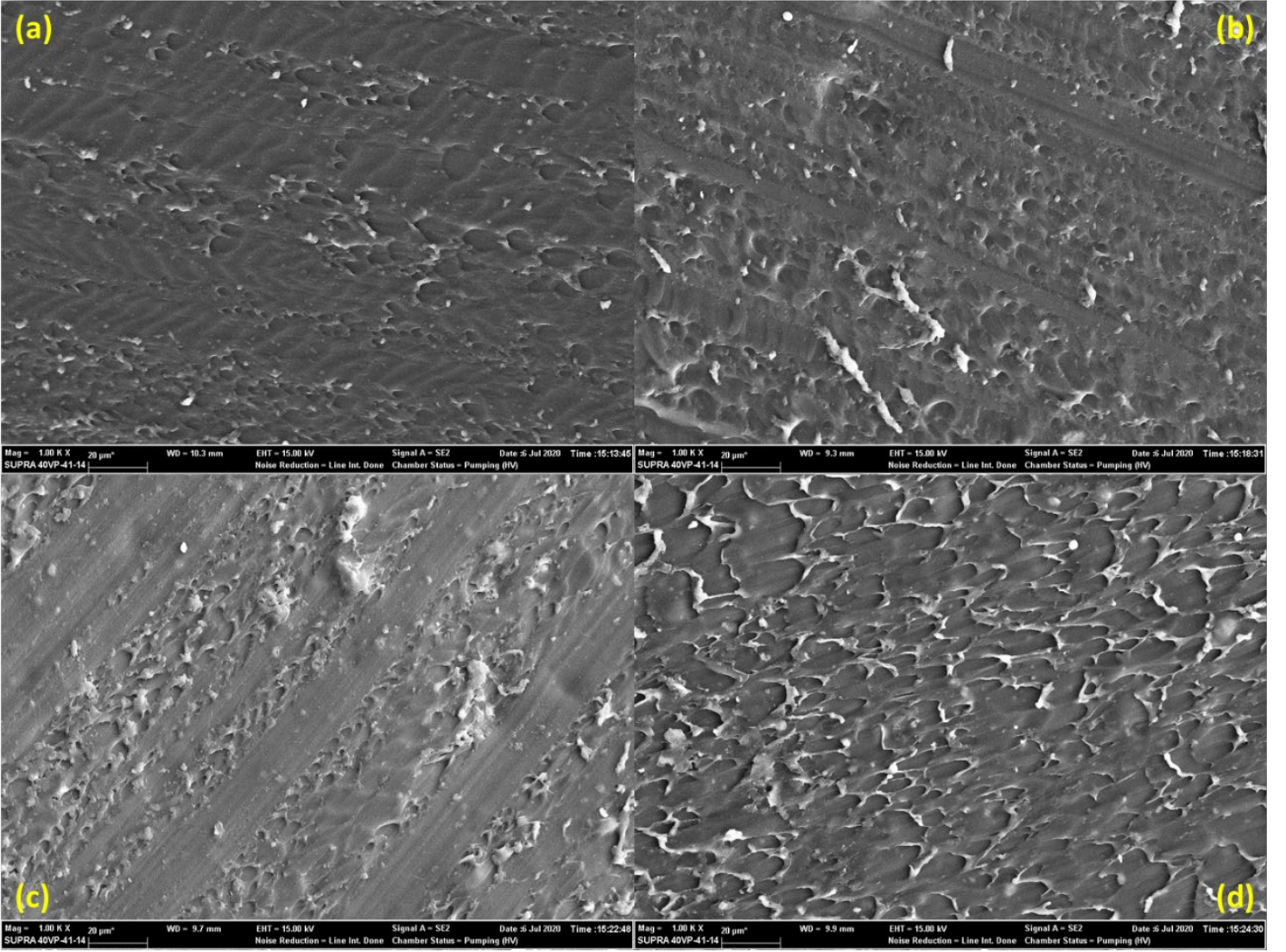
Şekil 1. Nano-SiO₂'nin FT-IR spektrumu

Figure 1. FT-IR spectrum of Nano-SiO₂



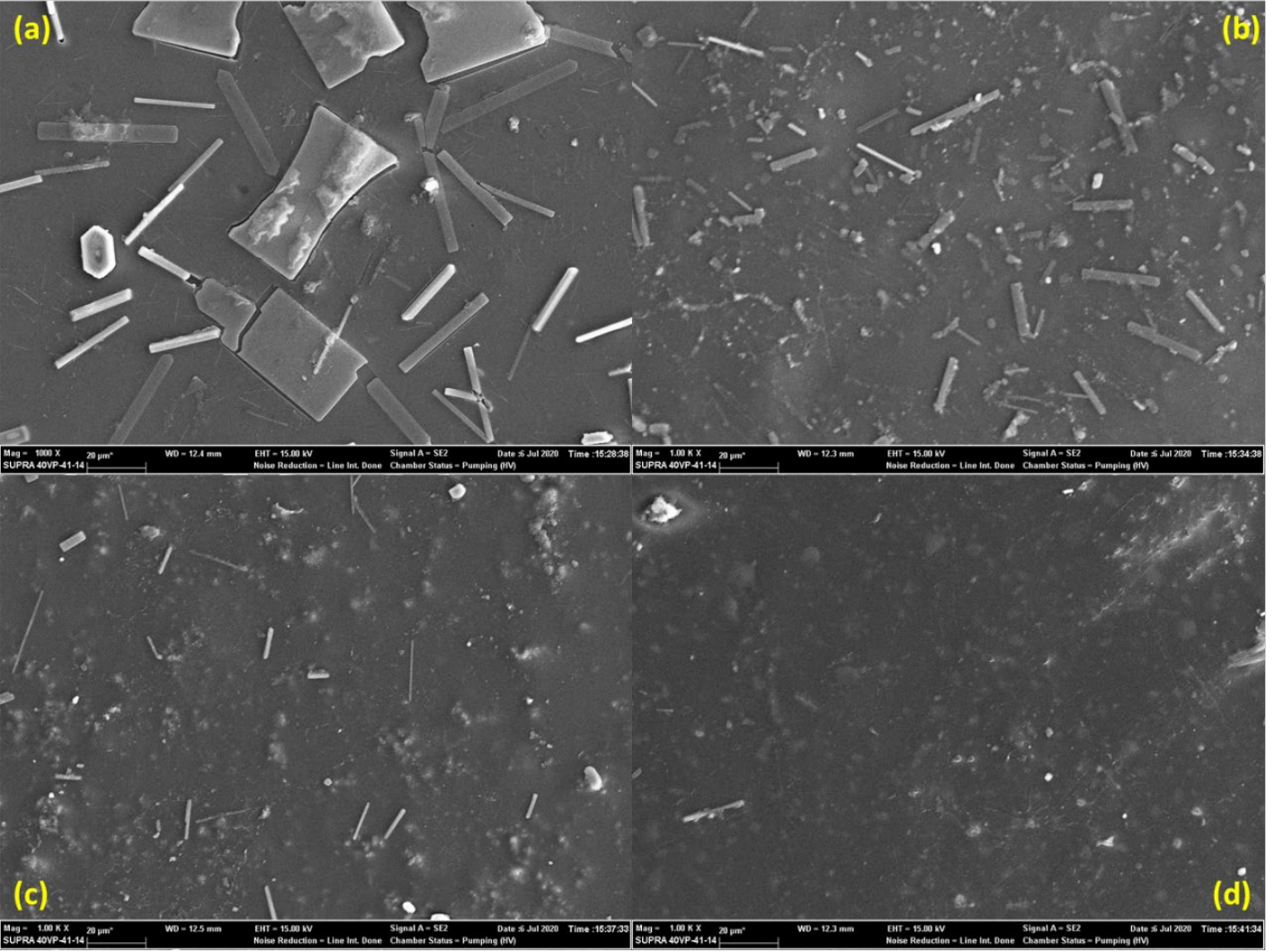
Şekil 2. %0,05; %0,5; %1 ve %2 nano-SiO₂ katkılı PHEMA'nın FT-IR spektrumları

Figure 2. FT-IR spectra of 0.05%, 0.5%, 1% and 2% nano-SiO₂ doped PHEMA



Şekil 3. (a) %0.005 nano-SiO₂ katkılı PHEMA nanokompozit hidrojel, (b) %0.5 nano-SiO₂ katkılı PHEMA nanokompozit hidrojel, (c) %1 nano-SiO₂ katkılı PHEMA nanokompozit hidrojel, (d) %2 nano-SiO₂ katkılı PHEMA nanokompozit hidrojel ait SEM görüntüleri

Figure 3. SEM images of (a) 0.005% nano-SiO₂ doped PHEMA nanocomposite hydrogel, (b) 0.5% nano-SiO₂ doped PHEMA nanocomposite hydrogel, (c) 1% nano-SiO₂ doped PHEMA nanocomposite hydrogel, (d) 2% nano-SiO₂ doped PHEMA nanocomposite hydrogel



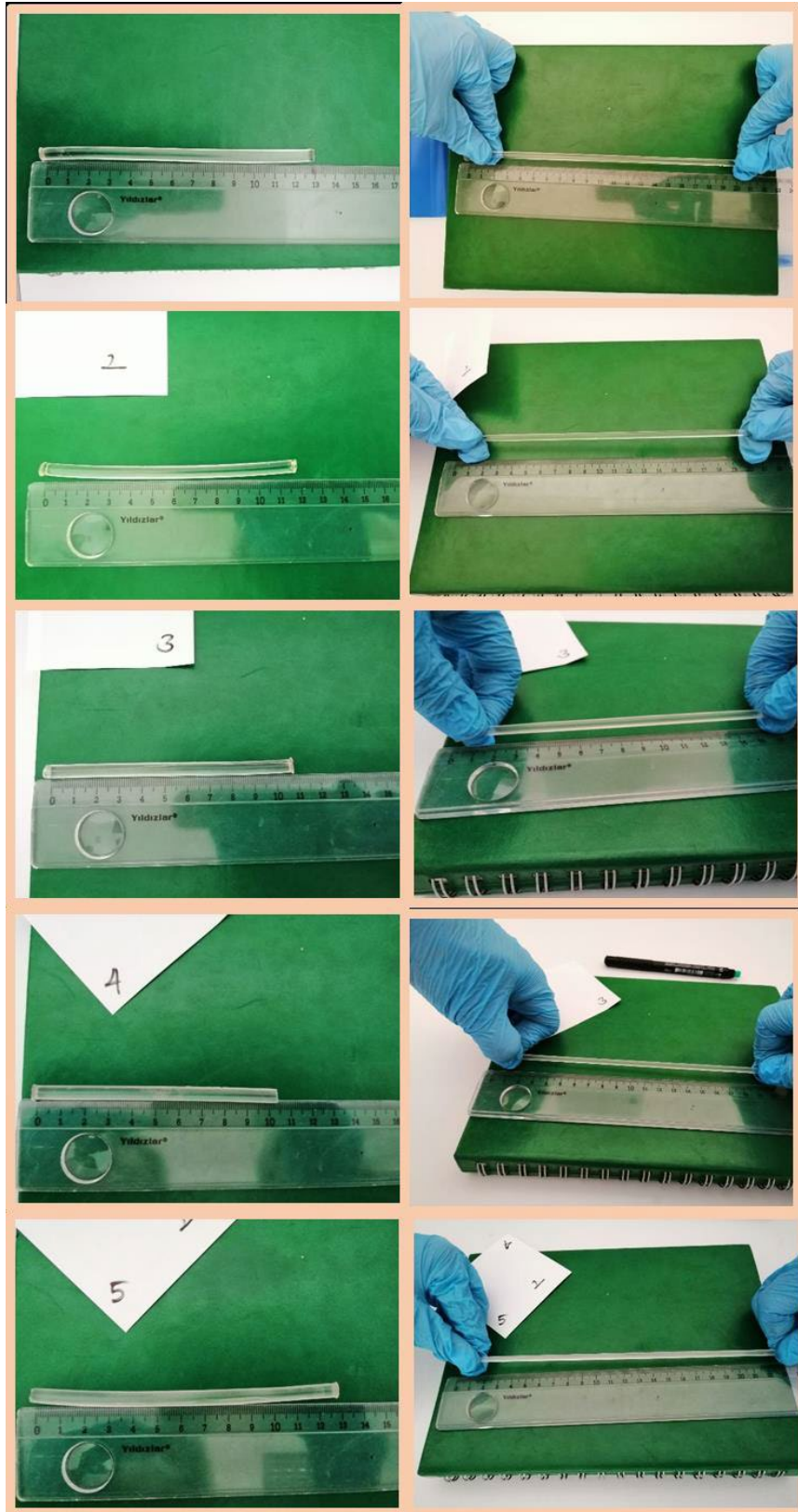
Şekil.4 (a) %0.005 nano-SiO₂ katkılı PHEMA nanokompozit film, (b) %0.5 nano-SiO₂ katkılı PHEMA nanokompozit film, (c) %1 nano-SiO₂ katkılı PHEMA nanokompozit film, (d) %2 nano-SiO₂ katkılı PHEMA nanokompozit filme ait SEM görüntüleri

Figure 4. SEM images of (a) 0.005% nano-SiO₂ doped PHEMA nanocomposite film, (b) 0.5% nano-SiO₂ doped PHEMA nanocomposite film, (c) 1% nano-SiO₂ doped PHEMA nanocomposite film, (d) 2% nano-SiO₂ doped PHEMA nanocomposite film

Mukavemet Test Sonuçları

Şekil 5'te nano SiO₂ katkılanmış ve katkılanmamış PHEMA jellerinin mekanik dayanımları gösterilmiştir. Buna göre katkısız PHEMA jelinin esneklik yüzdesi %54 olarak hesaplanmıştır. Nano takviye malzemesi farklı oranlarda jele ilave edilmiştir. Ve aynı hesaplama nano SiO₂ miktarı arttıkça yapıp, karşılaştırılmıştır. 2 ile gösterilmiş jelin katkılama miktarı %0,05 nano SiO₂ dir. Esneme yüzdesi % 74 olarak hesaplanmıştır. Bu kadar az miktarda inorganik takviyenin katkılama olmayan jel arasında büyük bir fark yaratması beklen-

miştir (Tsai vd., 2014). Nanokompozitlerin en önemli özelliği, küçük miktarlarla büyük değişimler gerçekleştirmektir. 3 nolu örnek %0,5 nano SiO₂ ihtiva eder ve esneklik yüzdesi %54 olarak bulunmuştur. Katkılamanın anlaşılabilir olmaması, miktar arttıkça nano malzemeyi polimer yüzeyde homojen dağıtmak zorlaşmıştır (Luo vd., 2019). 4 nolu örnekte esneklik yüzdesi %90 olarak hesaplanmıştır. %1 nano SiO₂ PHEMA yüzeyinde homojen dağıtılmıştır. Mekanik dayanım takviye malzemesi arttıkça artmıştır. En yüksek takviye miktarı %2 ile 5 nolu örnektedir. Bu jelin esneklik yüzdesi %84 olarak hesaplanmıştır. Belirli bir miktardan sonra mekanik dayanımın azalması beklenen bir durumdur.



Şekil 5. %0 (1), %0,05 (2); %0,5 (3); %1 (4) ve %2 (5) nano-SiO₂ katkılı PHEMA'nın mekanik dayanımları
Figure 5. Mechanical strength of 0.05% (2); 0.5% (3); 1% (4) and 2% (5) nano-SiO₂ doped PHEMA

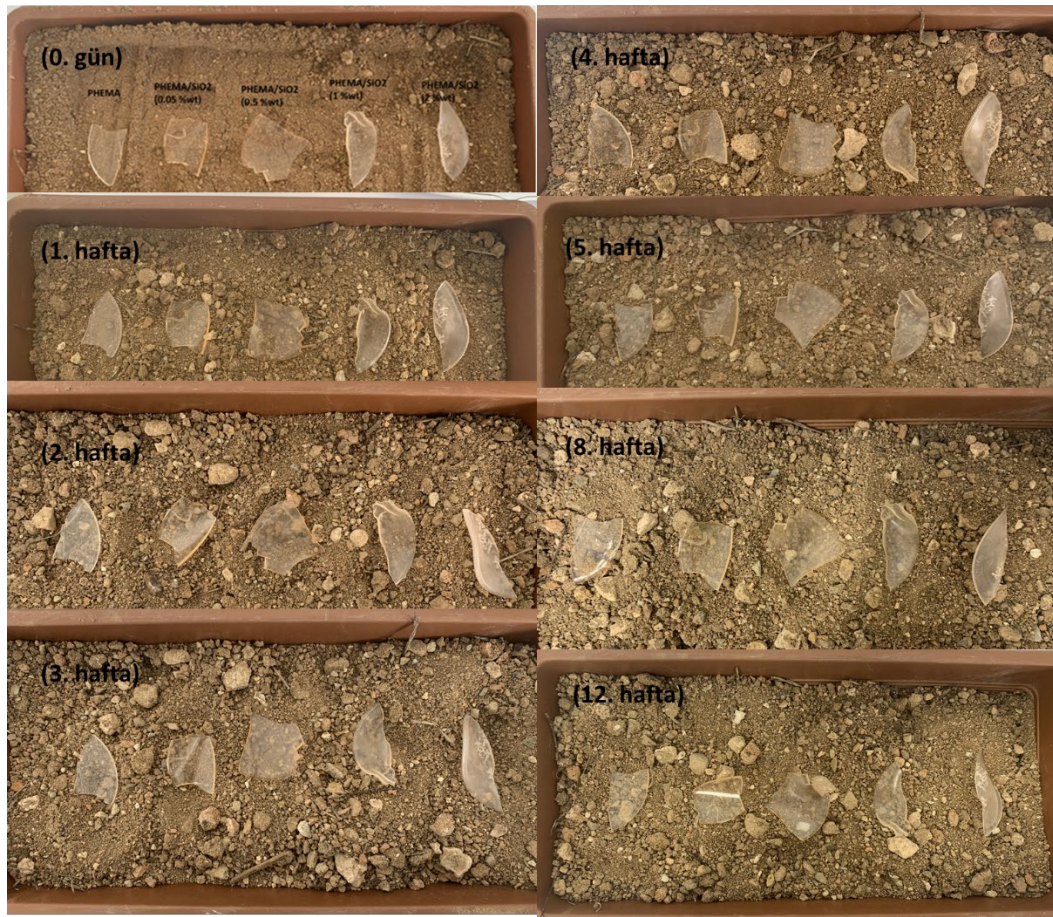
Biyobozunurluk Test Sonuçları

Bu çalışma kapsamında üretilen filmler ve hidrojeller, aynı miktar ve aynı özellikteki toprak içerisine yerleştirilmiştir. Başlangıçtan itibaren tam bozunmanın gerçekleşeceği tarihe kadar izlenmeye devam edilmiştir. Aynı polimer (PHEMA) bazlı ve farklı takviye malzemesi (nano-SiO₂) katkılanmış numunelerin topraktaki biyobozunurlukları değerlendirilmiştir. Şekil 6'da verilen toplu gösterimde ilk ağırlıkları bilinen filmlerin zamanla bozulma görselleri fotoğraflanmıştır. Şekil 7'den de anlaşılacağı gibi başlangıç ve son çekilen fotoğraflarda jellerin iyice hafifleyerek 12. haftadan itibaren transparan hale geldikleri görülmektedir. Çizelge 1'de ise her bir jelin haftalık kütle ölçümlerinin alındığı veriler bulunmaktadır. Buna göre ilk haftalarda hidrojel yapısında bulunan filmlerin

topraktaki nemi bünyesinde tutması sebebi ile kütle artışı görülmüştür (Cheng vd., 2014). 2. Haftadan sonra alınan tartımlarda biyolojik bozunmanın başladığı ve tartımlardaki azalmanın gerçekleştiği kaydedilmiştir.

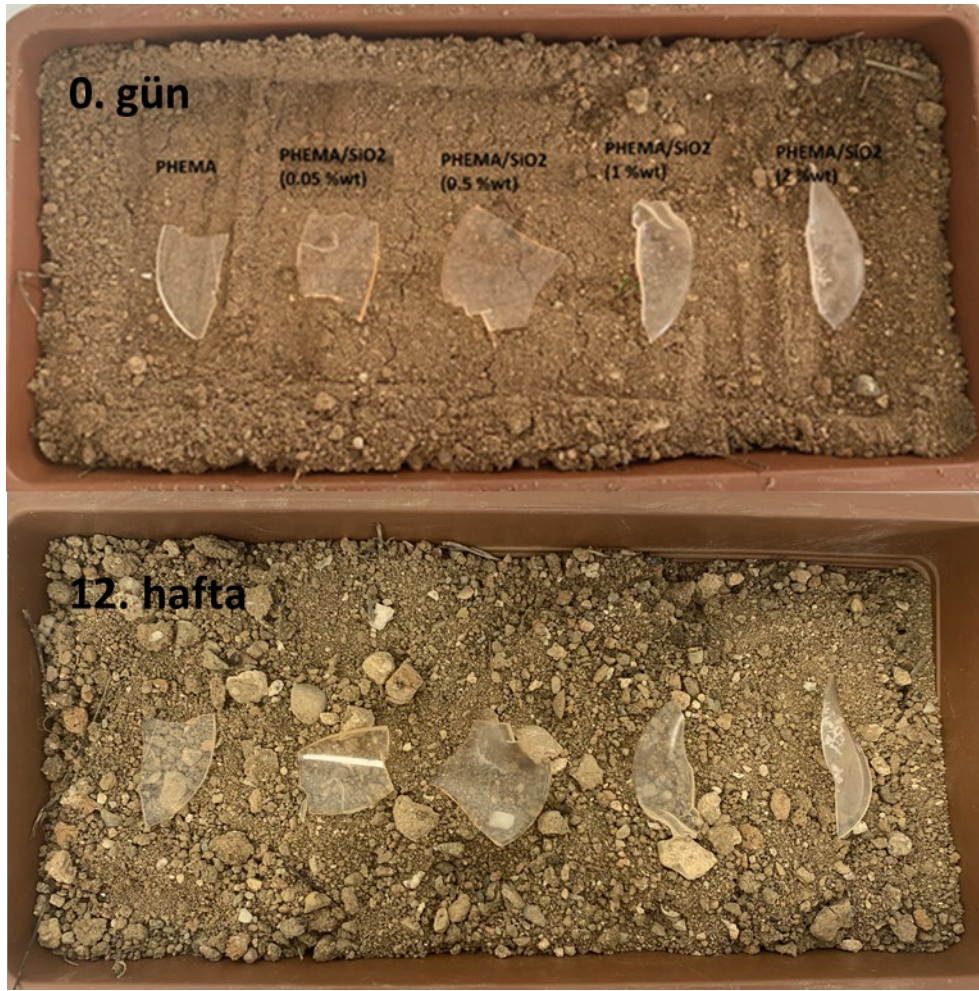
Termal Analiz Sonuçları

Katkılı ve katkısız PHEMA numunelerinin TG ve dTG eğrileri sırasıyla Şekil 8 ve Şekil 9'da verilmiştir. TGA termogramları, PHEMA ve nano SiO₂ katkılı PHEMA'nın bozunma basamaklarının 200–400 °C sıcaklık aralığında olduğunu göstermiştir. Bu termal işlemde, polimerik yapının bozunması, dehidrasyon ve karbonizasyon basamaklarını içerir. Bu sıcaklık aralığı da literatürle uyum içindedir (Croisier ve Jerome, 2013).



Şekil 6. Nano SiO₂ katkılı ve katkısız PHEMA bazlı nanokompozit filmlerin biyolojik bozunurluğu (soldan sağa; saf PHEMA, ağırlıkça %0.05 nano SiO₂ katkılı PHEMA, ağırlıkça %0.5 nano SiO₂ katkılı PHEMA, ağırlıkça %1 nano SiO₂ katkılı PHEMA ve ağırlıkça %2 nano SiO₂ katkılı PHEMA)

Figure 6. Biodegradability of nano SiO₂-doped and undoped PHEMA-based nanocomposite films (from left to right; pure PHEMA, 0.05 wt% nano SiO₂-doped PHEMA, 0.5 wt% nano SiO₂-doped PHEMA, 1 wt% nano SiO₂-doped PHEMA and 2 wt% nano SiO₂-doped PHEMA)



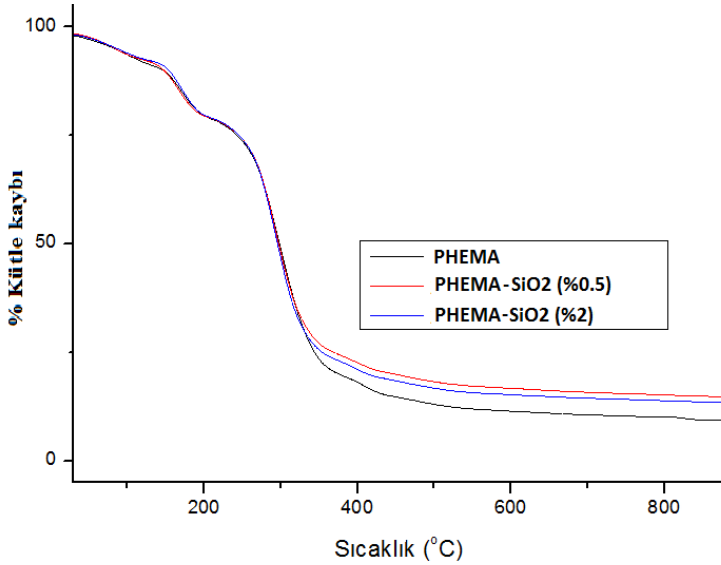
Şekil 7. Nano SiO₂ katkılı ve katkısız PHEMA bazlı nanokompozit filmlerin başlangıçtaki (sıfırıncı gün) ve sondaki (12. hafta) biyolojik bozunurluğu

Figure 7. Initial (day zero) and final (week 12) biodegradability of nano SiO₂ doped and undoped PHEMA-based nanocomposite films

Tablo 1. Biyobozunur proseste filmlerin kütleli değişimleri

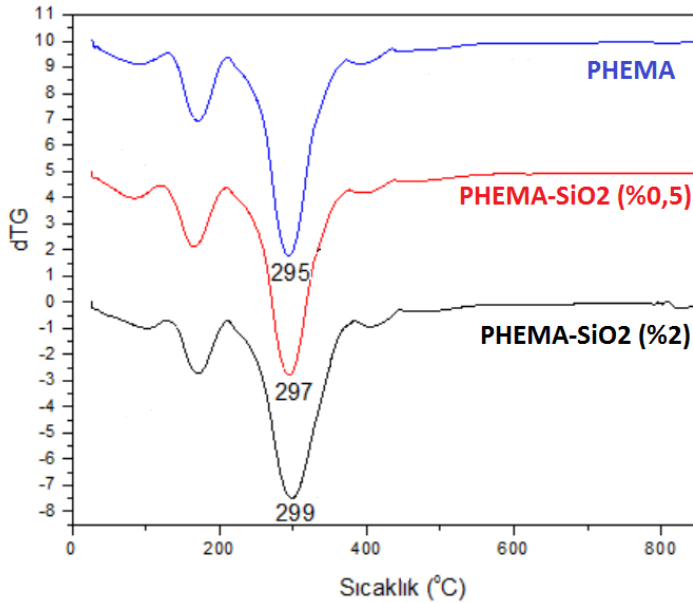
Table 1. Mass changes of films in biodegradable process

	0. Gün (g)	1. Hafta (g)	2. Hafta (g)	3. Hafta (g)	4. Hafta (g)	5. Hafta (g)	6. Hafta (g)	8. Hafta (g)	12. Hafta (g)
PHEMA	1.6011	1.6190	1.6427	1.6028	1.5941	1.5936	1.5871	1.5950	1.5955
PHEMA/SiO₂ (%0.05)	1.5282	1.5484	1.5804	1.5254	1.5184	1.5168	1.5088	1.5164	1.5163
PHEMA/SiO₂ (%0.5)	2.4653	2.5002	2.5693	2.4642	2.4530	2.4489	2.4390	2.4446	2.4477
PHEMA/SiO₂ (%1)	1.4678	1.4850	1.5150	1.4643	1.4583	1.4582	1.4498	1.4569	1.4573
PHEMA/SiO₂ (%2)	1.7246	1.7428	1.7720	1.7186	1.7153	1.7136	1.7067	1.7130	1.7143



Şekil 8. Katkısız ve %0.5 ve %2 katkılı PHEMA nanokompozitlerin TG eğrileri

Figure 8. TG curves of undoped and doped (0.5 and 2%) PHEMA nanocomposites



Şekil 9. Katkısız ve %0.5 ve %2 katkılı PHEMA nanokompozitlerin dTG eğrileri

Figure 9. dTG curves of undoped and doped (0.5 and 2%) PHEMA nanocomposites

Sonuç

PHEMA-nano SiO₂ katkılı ve katkısız hidrojellerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapı karakterizasyonu FT-IR analizi ile yapılmıştır. Sentezlenmiş hidrojellerin ve nanokompozitlerin elastikiyet testleri milimetrik ölçüm ile mukayese edilmiştir. Bu durumda %0, %0,05; %0,5; %1 ve %2 nano-SiO₂ katkılı PHEMA'nın mekanik dayanımları nano SiO₂ katkılanmış ve katkılanmamış PHEMA jellerinin mekanik dayanımları tartışılmıştır. Filmlerin morfolojik özellikleri SEM analizi ile karakterize edilmiştir. Biyobozunurluk testleri aynı miktar toprak saksılarında, aynı oda ve nem koşullarında takibe alınmıştır. Isıl özellikleri TG-DTA/DSC ile belirlenmiştir. Elde edilen malzemelerin kimyasal yapı, morfoloji özellikler, mekanik, termal ve biyobozunur davranışlarının incelenmesi sonucunda, ileri ki çalışmalarda antimikrobiyel malzeme kullanım alanlarında test edilebilmesi hedeflenmiştir.

Etik Standartlar ile Uyumluluk

Çıkar çatışması: Yazarlar bu yazı için gerçek, potansiyel veya alınganan çıkar çatışması olmadığını beyan etmişlerdir.

Etik izin: Araştırma niteliği bakımından etik izne tabii değildir.

Finansal destek: -

Teşekkür: -

Açıklama: -

Kaynaklar

Althues, H., Henle, J., Kaskel, S. (2007). Functional inorganic nanofillers for transparent polymers. *Chemical Society Reviews*, 36, 1454–1465.

<https://doi.org/10.1039/b608177k>

Althues, H., Simon, P., Philipp, F., Kaskel, S. (2006). Integration of zinc oxide nanoparticles into transparent poly(butanediolmonoacrylate) via Photopolymerisation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6, 409-413.

<https://doi.org/10.1166/jnn.2006.917>

Batista, R.A., Espitia, P.J.P., Quintans, J.S.S., Freitas, M.M., Cerqueira, M.Â., Teixeira, J.A., Cardoso, J.C. (2019). Hydrogel as an alternative structure for food packaging systems. *Carbohydrate Polymers*, 205, 106-116,

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.006>

Baum, M., Brittain, W.J. (2002). Synthesis of polymer brushes on silicate substrates via reversible addition fragmentation chain transfer technique. *Macromolecules*, 35, 610-615.

<https://doi.org/10.1021/ma0112467>

Chae, D.W., Kim, B.C. (2005). Characterization on polystyrene/zinc oxide nanocomposites prepared from solution mixing. *Polymers for Advanced Technologies*, 16, 846-850.

<https://doi.org/10.1002/pat.673>

Cheema, T.A., Lichtner, A., Weichert, C., Böhl, M., Garnweitner, G. (2012). Fabrication of transparent polymer-matrix nanocomposites with enhanced mechanical properties from chemically modified ZrO₂ nanoparticles. *Journal of Materials Science*, 47, 2665-2574.

<https://doi.org/10.1007/s10853-011-6092-5>

Cheng, P.S., Zeng, K.M., Chen, J.H. (2014). Preparation and characterization of transparent and UV-Shielding Epoxy/SR-494/APTMS/ZnO nanocomposites with high heat resistance and anti-static properties. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 61, 320-328.

<https://doi.org/10.1002/jccs.201300477>

Croisier, F., Jérôme, C. (2013). Chitosan-based biomaterials for tissue engineering. *European Polymer Journal*, 49, 780-792.

<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.12.009>

Edmondson, S., V Osborne, L., Huck, W.T.S. (2004). Polymer brushes via surface-initiated polymerizations. *Chemical Society Reviews*, 33, 14-22.

<https://doi.org/10.1039/b210143m>

Evora, V.M.F., Shukla, A. (2003). Fabrication, characterization, and dynamic behavior of polyester/TiO₂ nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*, 361, 358-366.

[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00536-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00536-7)

Gökmen, F. Ö. (2022). PVP/PVA blended hydrogels as a biofilm for use in food packaging applications. *Food and Health*, 8(3), 172-180.

<https://doi.org/10.3153/FH22017>

Gokmen, F.O., Yaman, E., Temel, S. (2021). Eco-friendly polyacrylic acid based porous hydrogel for heavy metal ions adsorption: characterization, adsorption behavior, thermodynamic and reusability studies. *Microchemical Journal*, 168, 106357.

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106357>

Hussemann, M., Malmström, E.E., McNamara, M., Mate, M., Mecerreyes, D., Benoit, D.G., et al. (1999). Controlled synthesis of polymer brushes by “living” free radical polymerization techniques. *Macromolecules*, 32, 1424-1431.

<https://doi.org/10.1021/ma981290v>

Jlassi, K., Chandran, S., Micusik, M., Benna-Zayani, M., Yagci, Y., Thomas, S., et al. (2015). Poly(glycidyl methacrylate)-grafted clay nanofiller for highly transparent and mechanically robust epoxy composites. *European Polymer Journal*, 72, 89-101.

<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.09.004>

Kerker, M. (1969). The scattering of light and other electromagnetic radiation. *New York: John Wiley and Sons Inc.*, 688.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-404550-7.50008-7>

Loste, J., Lopez-Cuesta, J.M., Billon, L., Garay, H., Save, M. (2019). Transparent polymer nanocomposites: An overview on their synthesis and advanced properties. *Progress in Polymer Science*, 89, 133-158.

<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.10.003>

Li, S., Lin, M.M., Toprak, M.S., Kim, D.K., Muhammed, M. (2010). Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications. *Nano Reviews*, 1, 1-19.

<https://doi.org/10.3402/nano.v1i0.5214>

Li, Y., Tao, P., Viswanath, A., Benicewicz, B.C., Schadler, L.S. (2013). Bimodal surface ligand engineering: the key to tunable nanocomposites. *Langmuir*, 29, 1211-1220.

<https://doi.org/10.1021/la303619z>

Li, Y.Q., Fu, S.Y., Mai, Y.W. (2006). Preparation and characterization of transparent ZnO/epoxy nanocomposites with high-UV shielding efficiency. *Polymer*, 47, 2127-2132.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.071>

Li, Y.Q., Yang, Y., Fu, S.Y. (2007). Photo-stabilization properties of transparent inorganic UV-filter/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 67, 3465-3471.

<https://doi.org/10.1021/jp901501z>

Luo, Y., Yang, J., Dai, X., Yang, Y., Fu, S. (2009). Preparation and optical properties of novel transparent Al-Doped-ZnO/epoxy nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 9406-9411.

<https://doi.org/10.1002/adma.200502404>

Lü, C., Cheng, Y., Liu, Y., Liu, F., Yang, B. (2006). A facile route to ZnS–Polymer nanocomposite optical materials with high nanophase content via X-Ray irradiation initiated bulk polymerization. *Advanced Materials*, 18, 1188-1192.

<https://doi.org/10.1002/adma.200502404>

Mallakpour, S., Dinari, M. (2013). Nanocomposites of poly (vinyl alcohol) reinforced with chemically modified Al₂O₃: synthesis and characterization. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 52, 1651-1661.

<https://doi.org/10.1080/00222348.2013.789349>

Marentette, J.M., Brown, G. (1998). The crystallization of poly (ethylene oxide) in blends with neat and plasticized poly (vinyl chloride). *Polymer*, 39, 1415-1427.

[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00154-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00154-7)

Margaritis, A., Kalfoglou, N. (1988). Compatibility of poly (vinyl chloride) with epoxidized polybutadiene. *European Polymer Journal*, 24, 1043-1047.

[https://doi.org/10.1016/0014-3057\(88\)90063-8](https://doi.org/10.1016/0014-3057(88)90063-8)

Matyjaszewski, K., Xia, J. (2001). Atom transfer radical polymerization. *Chemical Reviews*, 101, 2921-2990.

<https://doi.org/10.1021/cr940534g>

Neiro, S.M.S., Dragunski, D.C., Rubira, A.F., Muniz, E.C. (2000). Miscibility of PVC/PEO blends by viscosimetric, microscopic and thermal analyses. *European Polymer Journal*, 36, 583-589.

[https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00082-8)

Ogoshi, T., Chujo, Y. (2005). Synthesis of poly (vinylidene fluoride)(PVdF)/silica hybrids having interpenetrating polymer network structure by using crystallization between PVdF chains. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43, 3543-3550.

<https://doi.org/10.1002/pola.20833>

Sunkara, H.B., Jethmalani, J.M., Ford, W. (1995). Solidification of colloidal crystals of silica. *ACS Symposium Series*, 585, 181-191.

<https://doi.org/10.1021/bk-1995-0585.ch014>

Suzuki, N., Zakaria, M.B., Chiang, Y.D., Wu, K.C.W., Yamauchi Y. (2012). Thermally stable polymer composites with improved transparency by using colloidal mesoporous

silica nanoparticles as inorganic fillers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 7427-7432.

<https://doi.org/10.1039/c2cp40356k>

Tsai, C.L., Yen, H.J., Liou, G.S. (2016). Highly transparent polyimide hybrids for optoelectronic applications. *Reactive and Functional Polymers*, 108, 2-30.

<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.04.021>

Tsai, C.M., Hsu, S.H., Ho, C.C., Tu, Y.C., Tsai, H.C., Wang, C.A., et al. (2014). High refractive index transparent nanocomposites prepared by in situ polymerization. *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 2251-2258.

<https://doi.org/10.1039/c3tc32374a>

Vogelsanger, N., Formolo, M.C., Pezzin, A.P.T., Schneider, A.L.S., Furlan, S.A., Bernardo, H.P., Duek, E.A.d.R. (2003). Blandas biodegradáveis de poli (3-hidroxibutirato) / poli(e-caprolactona): Obtenção e estudo da miscibilidade. *Materials Research*, 6, 359-365.

<https://doi.org/10.1590/S1516-14392003000300010>

Werne, T., Patten, T.E. (1999). Preparation of structurally well-defined polymer– nanoparticle hybrids with controlled/living radical polymerizations. *Journal of the American Chemical Society*, 121, 7409-7410.

<https://doi.org/10.1021/ja991108l>

Werne, T., Patten, T.E. (2001). Atom Transfer Radical Polymerization from Nanoparticles: A Tool for the Preparation of Well-Defined Hybrid Nanostructures and for Understanding the Chemistry of Controlled / “Living” Radical Polymerizations from Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 7497-7505.

<https://doi.org/10.1021/ja010235q>

Zhi, S.H., Xu, J., Deng, R., Wan, L.S., Xu, Z.K. (2014). Poly (vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes containing hybrid silica nanoparticles: Preparation, characterization and performance. *Polymer*, 55, 1333-1340.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.12.035>

Zhou, H., Wang, H., Tian, X., Zheng, K., Wu, Z., Ding, X., et al. (2014). Preparation of UV-curable transparent poly (urethane acrylate) nanocomposites with excellent UV/IR shielding properties. *Composites Science and Technology* 94, 105-110.

<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.01.022>