

**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ**  
**SONUÇ RAPORU**

**PROJE ADI:**

Antibakteriyel ve Biyobozunur Nano SiO<sub>2</sub> Katkılı Poli (hidroksietilmetakrilat)  
(PHEMA) Nanokompozit Hidrojeller

**PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ:** Dr. Öğr. Üyesi Fatma Özge GÖKMEN

**PROJE NOSU:** 2019-02.BŞEÜ.11-02

**ARAŞTIRMACILAR:**

1- Dr. Öğr. Üyesi Sinan TEMEL

2- Dr. Öğr. Üyesi. Elif YAMAN

**BAŞLAMA TARİHİ:** 27/12/2019

**BİTİŞ TARİHİ:** 27/06/2021

**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLECİK, 2021**

**Proje Başlığı:** Antibakteriyel ve Biyobozunur Nano SiO<sub>2</sub> Katkılı Poli (hidroksietilmetakrilat) (PHEMA) Nanokompozit Hidrojeller

## ÖZET

Biyobozunur polimerler uygulama alanlarına göre inorganik takviye malzemeleri kullanarak kompozit halinde elde edilebilir. Kompozitlerdeki her bir komponentin spesifik özelliği tek bir malzemede birleştirilip, elde edilecek yapının daha dayanıklı hale getirilmesi hedeflenir. PHEMA [poli (2-hidroksietil metakrilat)] yüksek biyouyumluluğu nedeniyle birçok medikal uygulamada kullanılmakta ve yapılan araştırmalar geliştirilmektedir. Biyomedikal uygulamalarda en çok incelenen polimerlerden birisi olan PHEMA, mükemmel biyouyumluluk ve canlı dokulara benzer fiziksel özelliklere sahip olmasından dolayı biyomedikal çalışma alanlarında sıklıkla tercih edilen bir polimerdir. Bu projede, antibakteriyel ve biyobozunur nanokompozitler; 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) monomerinin in situ (yerinde) polimerizasyon tekniği kullanılarak, başlatıcı (amonyum persülfat (APS)) ve çapraz bağlayıcı ajan (NNMBAAm) varlığında PHEMA/ nano-SiO<sub>2</sub> kimyasal modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. PHEMA/SiO<sub>2</sub> nanokompozitleri proje süresince, uygulama alanlarını genişletmek için, hem jel hem de film olarak üretilmiştir. Elde edilen jel ve filmlerin şişme davranışları ayrı ayrı incelenmiştir. Elde edilen nanokompozitlerin FTIR, SEM, TEM ve TGA karakterizasyonları yapılmıştır. Antibakteriyel testleri gerçekleştirilerek, numunelerin su içerisinde şişme davranışları ve topraktaki biyobozunurlukları incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** PHEMA, nanokompozit, hidrojel, nano silika, biyobozunurluk

**Project Title:** Preparation and characterization of antibacterial and biodegradable nano-SiO<sub>2</sub> based poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) nanocomposite hydrogels

### **ABSTRACT**

Biodegradable polymers can be obtained in composite form by using inorganic reinforcement materials according to their application areas. It is aimed to combine the specific properties of each component in composites in a single material and to make the structure to be obtained more durable. PHEMA [poly (2-hydroxyethyl methacrylate)] is used in many medical applications due to its high biocompatibility and research is being developed. PHEMA, one of the most studied polymers in biomedical applications, is a frequently preferred polymer in biomedical study areas due to its excellent biocompatibility and physical properties similar to living tissues. In this project, antibacterial and biodegradable nanocomposites; chemical modification of PHEMA/nano-SiO<sub>2</sub> was carried out in the presence of initiator (ammonium persulfate (APS)) and crosslinking agent (NNMBAAm) using in situ polymerization technique of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) monomer. PHEMA/SiO<sub>2</sub> nanocomposites were produced as both gels and films during the project to expand their application areas. The swelling behavior of the obtained gels and films were investigated separately. FTIR, SEM, TEM and TGA characterizations of the obtained nanocomposites were made. Swelling behavior of the samples in water and biodegradability in soil were investigated and also antibacterial tests were performed.

**Keywords:** PHEMA, nanocomposites, hydrogels, nano silica, biodegradability

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No.</u>
<b>ÖZET</b>	i
<b>ABSTRACT</b>	ii
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b>	iii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>	iv
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b>	v
<b>1. GİRİŞ</b>	1
<b>2. AMAÇ ve KAPSAM</b>	4
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM</b>	5
3.1 Materyal	5
3.2 PHEMA jel ve film sentezi	5
3.3 PHEMA jel ve filmlerin kurutulması	5
3.4 PHEMA jel ve filmlerin kimyasal yapı karakterizasyonu	6
3.5 PHEMA jellerin mekanik dayanım testleri	6
<b>4. SONUÇLAR ve BULGULAR</b>	7
4.1 FT-IR sonuçları	7
4.2 Mekanik dayanım test sonuçları	11
4.3 SEM sonuçları	13
4.4 Biyobozunurluk test sonuçları	16
4.5 Antibakteriyel test sonuçları	19
4.6 TEM analizi sonuçları	19
4.7 Termal analiz sonuçları	20
<b>5. GENEL SONUÇLAR</b>	21
<b>6. BİLİMSEL ETKİNLİKLER</b>	22
<b>7. MALİ ETKİNLİKLER</b>	22
<b>8. KAYNAKLAR</b>	23

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No.</u>
Şekil 1. PHEMA jellerin elastik yapısının gösterimi	5
Şekil 2. APS'ye ait FT-IR spektrumu	7
Şekil 3. HEMA'ya ait FT-IR spektrumu	8
Şekil 4. Nano-SiO <sub>2</sub> 'ye ait FT-IR spektrumu	8
Şekil 5. N,N-MBAAm'a ait FT-IR spektrumu	9
Şekil 6. PHEMA'nın FT-IR spektrumu	10
Şekil 7. %0,05; %0,5; %1 ve %2 nano-SiO <sub>2</sub> katkılı PHEMA'nın FT-IR spektrumları	11
Şekil 8. %0 (1), %0,05 (2); %0,5 (3); %1 (4) ve %2 (5) nano-SiO <sub>2</sub> katkılı PHEMA'nın mekanik dayanımları	12
Şekil 9. PHEMA bazlı hidrojelin SEM görüntüsü	13
Şekil 10. (a) %0.005 nano-SiO <sub>2</sub> katkılı PHEMA nanokompozit hidrojel, (b) %0.5 nano-SiO <sub>2</sub> katkılı PHEMA nanokompozit hidrojel, (c) %1 nano-SiO <sub>2</sub> katkılı PHEMA nanokompozit hidrojel, (d) %2 nano-SiO <sub>2</sub> katkılı PHEMA nanokompozit hidrojel ait SEM görüntüleri	14
Şekil 11. PHEMA bazlı filmin SEM görüntüsü	15
Şekil 12. (a) %0.005 nano-SiO <sub>2</sub> katkılı PHEMA nanokompozit film, (b) %0.5 nano-SiO <sub>2</sub> katkılı PHEMA nanokompozit film, (c) %1 nano-SiO <sub>2</sub> katkılı PHEMA nanokompozit film, (d) %2 nano-SiO <sub>2</sub> katkılı PHEMA nanokompozit filme ait SEM görüntüleri	16
Şekil 13. Nano SiO <sub>2</sub> katkılı ve katkısız PHEMA bazlı nanokompozit filmlerin biyolojik bozunurluğu (soldan sağa; saf PHEMA, ağırlıkça %0.05 nano SiO <sub>2</sub> katkılı PHEMA, ağırlıkça %0.5 nano SiO <sub>2</sub> katkılı PHEMA, ağırlıkça %1 nano SiO <sub>2</sub> katkılı PHEMA ve ağırlıkça %2 nano SiO <sub>2</sub> katkılı PHEMA)	17
Şekil 14. Nano SiO <sub>2</sub> katkılı ve katkısız PHEMA bazlı nanokompozit filmlerin başlangıçtaki (sıfırıncı gün) ve sondaki (12. hafta) biyolojik bozunurluğu	18
Şekil 15. Katkısız ve %0.5 ve %2 katkılı PHEMA nanokompozitlerin TG eğrileri	20
Şekil 16. Katkısız ve %0.5 ve %2 katkılı PHEMA nanokompozitlerin dTG eğrileri	21

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No.</u></b>
Çizelge 1. Biyobozunur proseste filmlerin kütleli değişimleri	18
Çizelge 2. Nano SiO <sub>2</sub> katkılı ve katkısız biyobozunur PHEMA filmlerinin antibakteriyel test sonuçları	19

## 1. GİRİŞ

Polimerler, nispeten düşük üretim maliyetleri, hafiflikleri ve işlenme kolaylıkları nedeniyle birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek performanslı polimerlerin geliştirilmesinde son on yılda önemli ilerleme kaydedilmiştir [1].

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 kullanımlarını sınırlandırmaktadır [1-3].

İnorganik parçacıkların bir polimer matrise dahil edilmesi, yeni özelliklere sahip orijinal kompozit malzemeler oluşturmak için temel oluşturur. Bu durumda yeni malzemede 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 [1].

Hidrojel ağ yapıları; kovalent bağlardan (kimyasal çapraz bağ), hidrojen bağlarından ve Van der Waals kuvvetinden (fiziksel çapraz bağ) kaynaklanan moleküler etkileşimler nedeniyle oluşur [4, 5]. 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 [6, 7]. Bu amaçla, karışabilirlik; hidrojel stabilitesini etkileyen (gerilim ve çözünürlüğe müdahale ederek) belirli etkileşimleri desteklediğinden, karışabilir karışımlar elde etmek için yeni formülasyonlar ve metodolojiler geliştirilmektedir [8]. İdeal hidrojel formülasyonunda termodinamik karışabilirlik profilleri ve üç boyutlu davranışları, polimer zincirlerinin moleküler ağırlığı ve kristalliğe dayalı hareketi açısından polimerik zincirler arasında yüksek bir etkileşim sunmalıdır [9].

SiO<sub>2</sub>, stabilitesi, hidrofilikliği, mekanik mukavemeti ve kimyasal özelliği nedeniyle organik inorganik kompozit yapılar için en yaygın kullanılan inorganik

malzemelerden biridir [10, 11]. Sabitlenmiş polimerlerin moleküler ağırlığını, polidispersitesini ve zincir ucu yapısını ve uzunluğunu (kalınlığını) modüle etmek için ayrıca kontrollü serbest radikal polimerizasyonlarında da uygulanmaktadır [13-17].

### *İnorganik nanopartiküllerin varlığında yerinde (in-situ) polimerizasyon*

Yerinde polimerizasyon, polimerizasyon aşamasından 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 [1].

Örneğin, yüzeyi modifiye edilmiş ZnS partikülleri, stiren, *N,N*-dimetil akrilamid ve divinil benzenden oluşan bir karışım içinde bu yöntem ile dağıtılabilmektedir. Elde edilen karışım, şeffaf nanokompoziti tasarlamak için X-ışını ışımasına maruz bırakılmıştır [18].

Diğer örneklerde de, ZnO [19], SiO<sub>2</sub> [20] veya TiO<sub>2</sub> [21] 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 benzik asit) sahip bir dizi nanokompozit üretmek için farklı ligandlar tarafından işlevselleştirilmiş TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının varlığında gerçekleştirilmiştir [21].

Vinil benzil alkol polimerizasyon hızının, fenil asetik asit-TiO<sub>2</sub> ile karşılaştırıldığında asetik asit- ile yüzey fonksiyonelleştirilmiş TiO<sub>2</sub> için daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Böylece daha yüksek bir sterik engel tarafından rasyonalize edilmiştir. Ağırlıkça %60 asetik asit-TiO<sub>2</sub> nanoparçacıkları ile yüklenen poli(vinil benzil alkol) için en yüksek geçirgenlik seviyesi %80 olarak gözlenmiştir [21].

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 [22].

Nanokompozitlerin üretimi aynı zamanda inorganik partiküllerin epoksi öncülü ile dağıtılması ve ardından çapraz bağlama maddesinin eklenmesi ve kütleme sonrası adım yoluyla gerçekleştirilmiştir. Epoksi reçine bazlı şeffaf nanokompozitler, bu yöntemle çeşitli inorganik nanopartiküllerin gömülmesiyle elde edilmiştir: yüzey modifiyeli Al katkılı ZnO [23], modifiye ZrO<sub>2</sub> [24], ZnO [25, 26], SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> [27 - 29], ZnO-SiO<sub>2</sub> [29, 30] ve SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> [26], ZnO [31], poli (glisidil metakrilat) zincirleri ile aşılansmış koloidal mezogözenekli silika [32] veya bentonit kil [33].

Benzer bir yaklaşımda, yerinde polimerizasyon ile şeffaf nanokompozitleri gerçekleştirmek için TiO<sub>2</sub>; silikon reçinesi [34], polyester reçinesi [35] veya epoksi reçinesi [35] içinde dağıtılmıştır.

#### *Birinci ara rapor döneminde yapılan çalışmalar*

PHEMA/SiO<sub>2</sub> nanokompozitleri hem jel hem de film olarak üretilmiştir. Elde edilen nanokompozitlerin kimyasal yapı ve yüzey karakterizasyonları FT-IR ve SEM cihazı ile yapılmıştır. Birinci ara rapor döneminde öncelikle HEMA monomerinden PHEMA eldesi sağlanmıştır. Polimerleştirme aşamasında radikalik başlatıcı ve çapraz bağlayıcı optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen film/jel üzerine nano-SiO<sub>2</sub> dağılımı gerçekleştirilip, istenilen dağılımın sağlandığı ispatlanmıştır. Şişme davranışları farklı pH'lar da izlenip uygulama alanı için optimum koşullar belirlenmiştir. Proje birinci ara rapor döneminde yapılan çalışmalardan ilki; polimerizasyonun gerçekleştirileceği su

banyosunun şartlara uygun olarak hazırlanması, hidrojellerin sentezlenirken gerekli çözeltilerin hazırlanmasında kullanılacak kimyasalların belirlenmesi ve deney parametrelerinin oluşturulması için literatür taraması olmuştur. Serbest radikalik polimerizasyon tekniği, polimerleşmenin diğer üretim tekniklerinden daha hızlı ve kontrol edilebilme kolaylığından dolayı tercih edilmiştir.

### İkinci ara rapor döneminde yapılan çalışmalar

İkinci ara dönem sürecinde yapılan çalışmalar üretilen film ve jellerin morfolojik açıdan incelenmesi üzerine olmuştur. Yüzey karakterizasyonu hem film hem de jel yüzeylerinde gözeneklerde oluşan farklılıkları ortaya koymuştur. Morfolojik incelemenin yanında biyobozunur özelliklerin incelenmeye başladığı ara rapor dönemlerinde her bir örneğin toprakta bozunma davranışları takip edilmek üzere, başlangıç ve aylık durumları fotoğraflanmıştır.

## **2. AMAÇ ve KAPSAM**

Proje kapsamında; PHEMA tabanlı nano-SiO<sub>2</sub> katkılı nanokompozit hidrojel, in situ (yerinde) radikalik başlatıcı ve çapraz bağlayıcı eşliğinde serbest radikal polimerleştirme ile üretilmiştir. Seçilen takviye malzemesi (SiO<sub>2</sub>) polimer (PHEMA) ile etkileşimi ve yapısal özelliklerinin uygulama alanına yönelik geliştirilmesi projenin amacıdır. Elde edilen jellerin ve filmlerin kimyasal yapı, morfoloji ve termal özelliklerinin incelenmesi sonucu, antimikrobiyel malzeme kullanım alanlarında test edilmiştir. Proje kapsamında öncelikle HEMA monomerinden PHEMA eldesi sağlanmıştır. Polimerleştirme aşamasında radikalik başlatıcı ve çapraz bağlayıcı optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen film/jel üzerine en uygun nano-SiO<sub>2</sub> dağılımı gerçekleştirilip, çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılarak istenilen dağılımın sağlandığı ispat edilmiştir. Şişme davranışları farklı pH'larda izlenip uygulama alanı için optimum koşullar belirlenmiştir. Malzemenin biyobozunurluğu proje süresince takip edilmiştir. Antibakteriyel testler gerçekleştirilip, biyomedikal uygulanabilirliği araştırılmıştır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

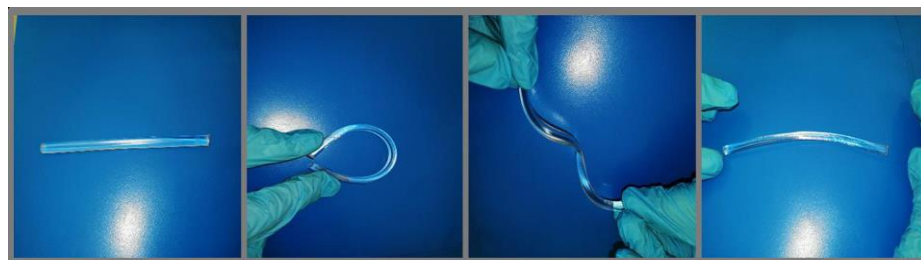
Proje kapsamında kullanılan malzemeler; hidroksi etil metakrilat (HEMA) Sigma Aldrich; TEMED (Tetrametiletildiamin) Sigma Aldrich; APS (amonyum per sülfat) Merck; nano SiO<sub>2</sub> Sigma Aldrich ve N,N-MBAAm ( metilen bis akrilamit) Sigma Aldrich'ten tedarik edilmiştir. Hazırlanan tüm sulu çözeltilerde deiyonize su kullanılmıştır.

#### 3.2. PHEMA jel ve film sentezi

Projede 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-SiO<sub>2</sub> kullanılmıştır. Tepkime banyosunun sıcaklığı hem film hem de jeller için 55 °C'dir. Tepkime süresi 3 sa. olarak belirlenmiştir. Jeller PVC pipetlerde, filmler ise cam petri kaplarında elde edilmiştir. Elde edilen PHEMA çözeltisine kütlece %0,05; %0,5; %1 ve %2 nano-SiO<sub>2</sub> katkılanmıştır. Takviye malzemesi katkılanması yerinde polimerizasyon tekniği ile çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir. Katkılama hem filmlere hem de jellere uygulanmıştır.

#### 3.3. PHEMA jel ve filmlerin kurutulması

PHEMA jel sentezinde, tepkime süresi tamamlandıktan sonra, pipetler su banyosundan çıkartılmış ve 24 saat oda koşullarında bekletilmiştir. 24 saat sonunda, elastik yapıdaki (şekil-1) jeller maket bıçağı yardımıyla pipetlerden çıkartılmış ve 3-4 mm kalınlığında eşit aralıklarla kesilmiştir. Kesilen her bir disk şeklindeki hidrojel plastik petri kaplarına dik duracak şekilde yerleştirilip ağzı yarım kapalı petri kabında 48 saat oda koşullarında bekletilerek kurutulmuştur.



Şekil 1. PHEMA jellerin elastik yapısının gösterimi

PHEMA filmlerine su banyosunda tepkime süresi tamamlandıktan sonra 15 dk. degaz işlemi uygulanmıştır. Filmler ağzı açık şekilde oda koşullarında kurumaya bırakılmıştır. Polimer filmler kuruduktan sonra petri kabından çıkartılmışlardır.

### **3.4. PHEMA jel ve filmlerin kimyasal yapı karakterizasyonu**

PHEMA jel ve filmlerin kimyasal yapı karakterizasyonu FT-IR tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tepkimeye giren çapraz bağlayıcı, başlatıcı, monomer ve katalizörün FT-IR sonucu tepkime sonunda elde edilen PHEMA polimerinin FT-IR sonucu ile karşılaştırılmıştır. Bu sonuca göre ortamda tepken kalmadığı, polimerleşmenin yüksek verimle gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

FT-IR analizleri, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer marka, Spectrum 100 model FT-IR cihazı ile yapılmıştır. Dalga sayısı aralığı  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ 'dir. ATR modülü kullanılmıştır. 4 kez taramalı ve  $4\text{ cm}^{-1}$  ayırma gücünde çalışılmıştır.

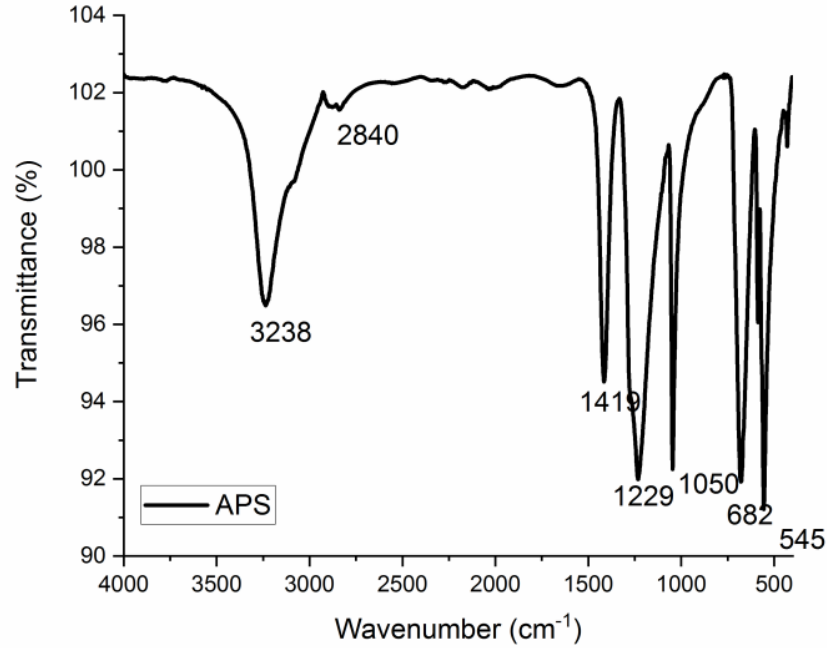
### **3.5. PHEMA jellerin mekanik dayanım testleri**

PVC pipetlerden çıkartılan nano-SiO<sub>2</sub> katkılı ve katkısız PHEMA jel örneklerinin mekanik dayanımı çekme testi ile belirlenmiştir. Katkılamanın mekanik dayanıma etkisi bu yöntem ile incelenmiştir.

## 4. SONUÇLAR ve BULGULAR

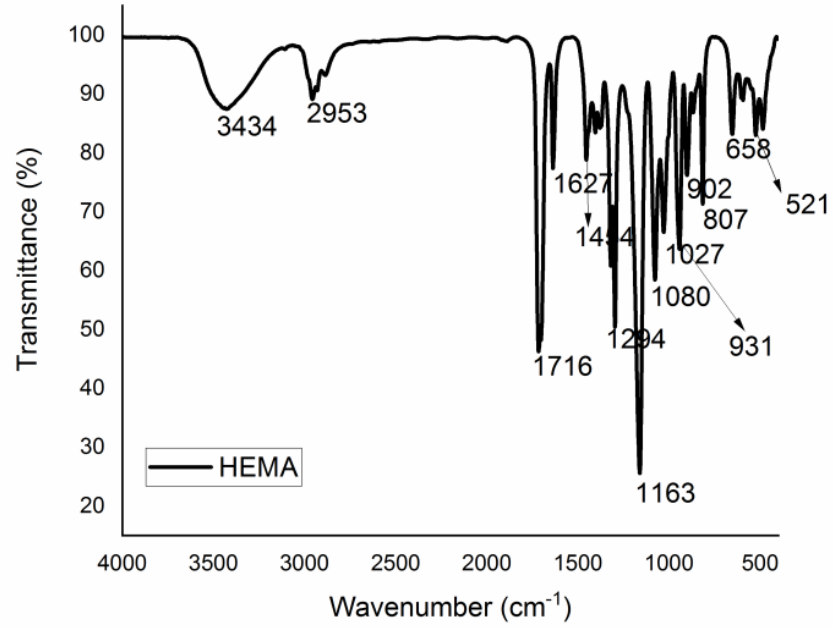
### 4.1. FT-IR sonuçları

PHEMA eldesinde kullanılan tepkenlere ait; APS, HEMA, nano-SiO<sub>2</sub> ve *N,N*-MBAAm'ın FT-IR spektrumları sırası ile şekil 2, şekil 3, şekil 4 ve şekil 5'te verilmiştir.



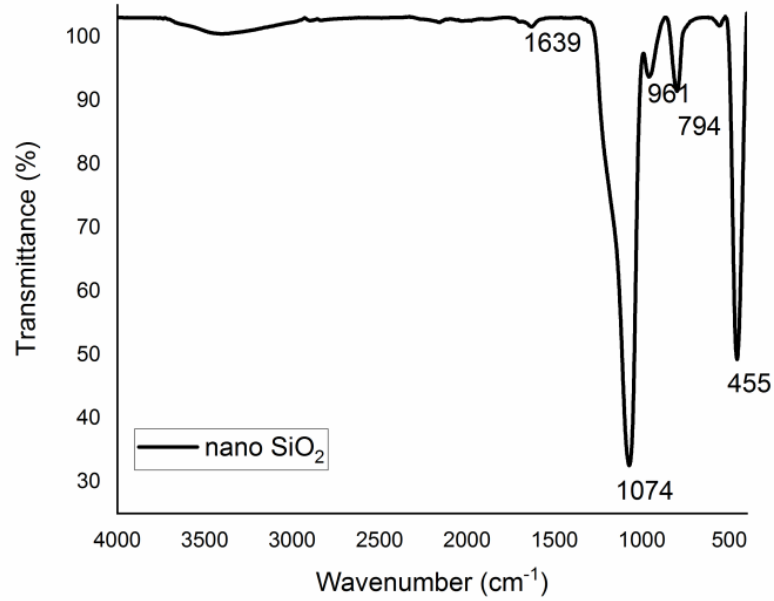
Şekil 2. APS'ye ait FT-IR spektrumu

APS'nin FT-IR spektrumuna göre 3238 cm<sup>-1</sup> şiddetli pik ve 2840 cm<sup>-1</sup>'deki pik APS yapısındaki N-H gerilme bağlarını göstermektedir. 1419 cm<sup>-1</sup>'deki şiddetli pik, sülfat yapısındaki S=O gerilmesini göstermektedir ve 1229 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik ise yapıdaki S-O bağı kanıtlar (şekil-2). HEMA'nın FT-IR spektrumuna göre (şekil-3), 3434 cm<sup>-1</sup>'de görülen yayvan pik yapıdaki -OH gerilmesinden kaynaklanmıştır. 2953 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik alifatik C-H gerilme pikine aittir. HEMA yapısındaki karbonil C=O bağı 1716 cm<sup>-1</sup> bölgesinde görülmüştür. C=C 1700 cm<sup>-1</sup>-1300 cm<sup>-1</sup> bölgesi arasında orta şiddetli ve şiddetli pikler halinde gözlemlenmiştir. 1163 cm<sup>-1</sup>'de ve 1080 cm<sup>-1</sup>'de görülen şiddetli pikler C-O gerilmesine aittir.



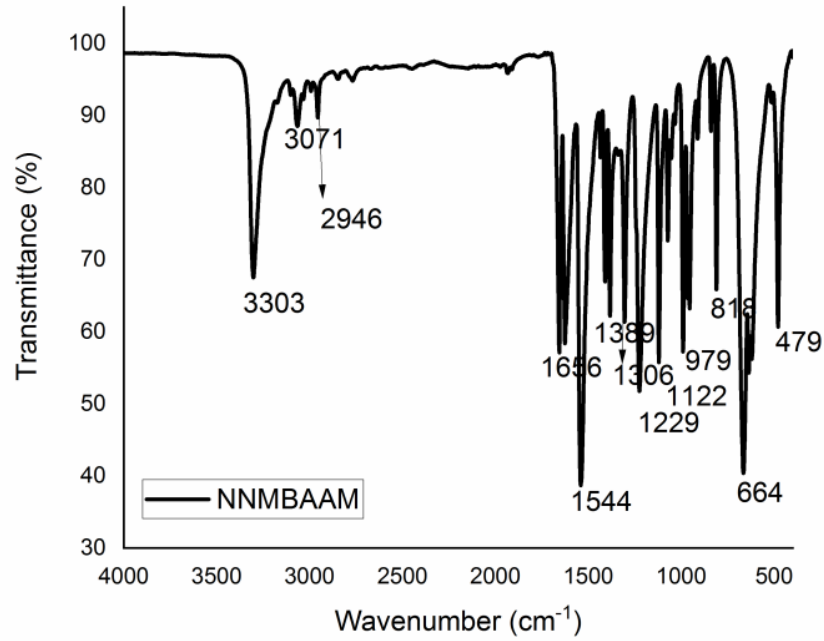
**Şekil 3.** HEMA'ya ait FT-IR spektrumu

Nano-SiO<sub>2</sub>'nin FT-IR spektrumunda (şekil-4) 1074 cm<sup>-1</sup>'de görülen keskin pik Si-O titreşim bağlarına aittir. 455 cm<sup>-1</sup> ve 794 cm<sup>-1</sup>'deki pikler sırasıyla Si-O-Si eğilme ve gerilme titreşimlerini verir.



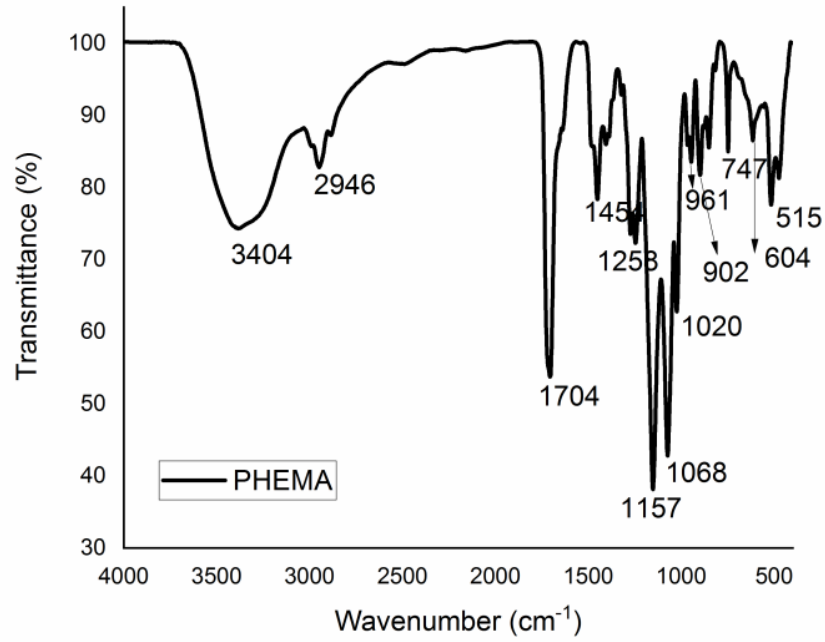
**Şekil 4.** Nano-SiO<sub>2</sub>'ye ait FT-IR spektrumu

*N,N*-MBAAm'in FT-IR spektrumunda (şekil-5) 3303  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve 3071  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikler N-H gerilmesine aittir. 2946  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik ise, alifatik C-H grubuna ait gerilme pikidir. 1656  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik karbonil gerilmesine aittir. C=C'ye ait gerilme piki 1544  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde görülmektedir.



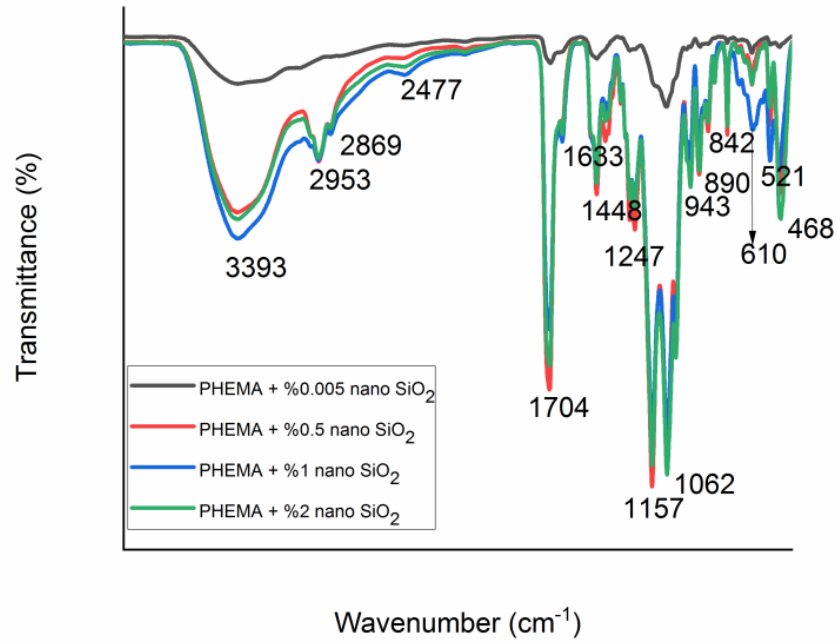
**Şekil 5.** *N,N*-MBAAm'a ait FT-IR spektrumu

Deneyisel çalışmalar sonucu elde edilen PHEMA polimerinin FT-IR spektrumu şekil-6'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre polimer yapının elde edildiği spektrumdan açıkça görülmektedir. Ortamdaki çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve katalizörlerin, polimer yapıdan uzaklaştığı görülmüştür.



**Şekil 6.** PHEMA'nın FT-IR spektrumu

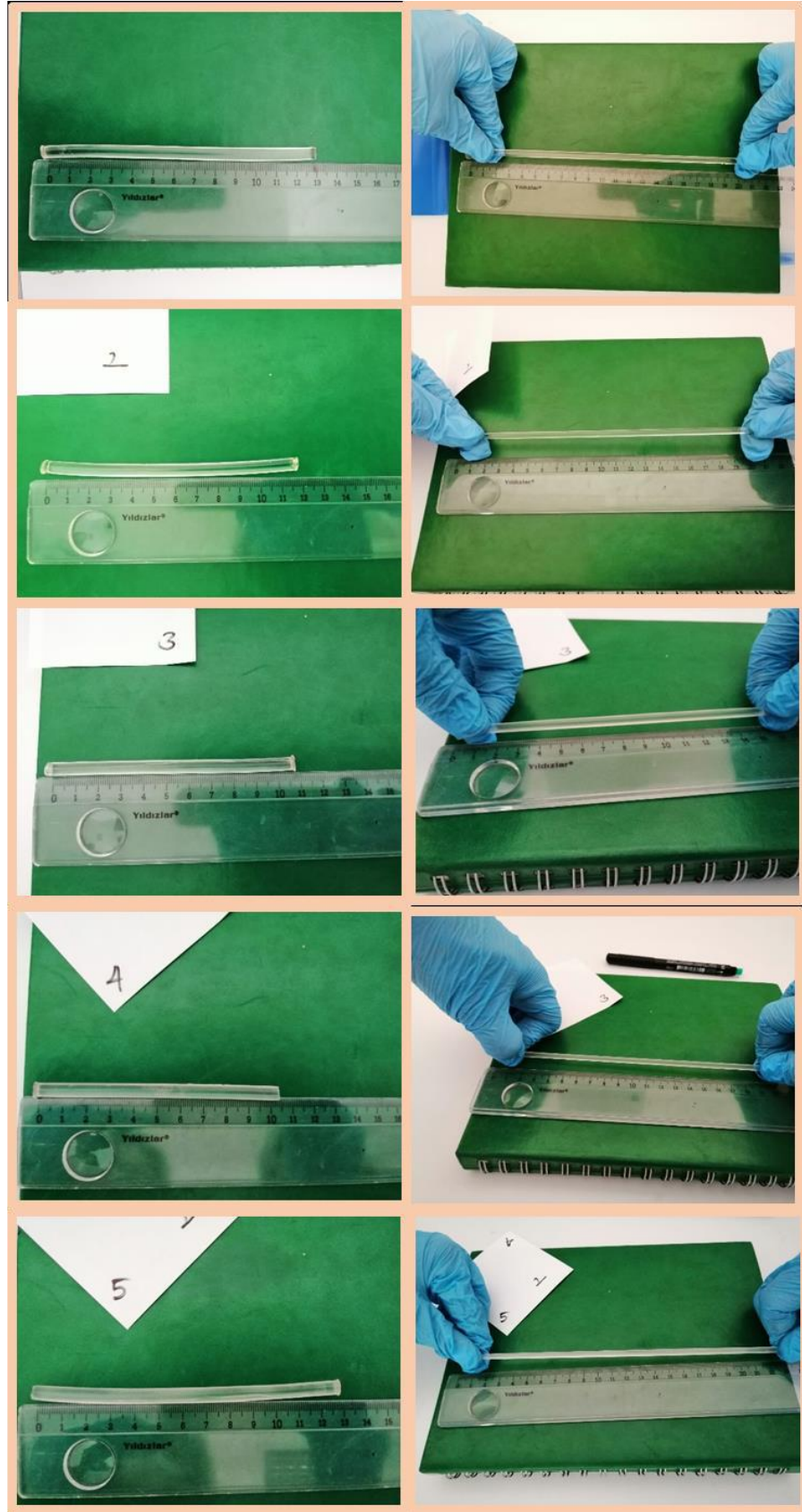
Şekil-7'de %0,05; %0,5; %1 ve %2 nano-SiO<sub>2</sub> katkılı PHEMA'nın FT-IR spektrumları verilmiştir. Katkılama arttıkça % geçirgenliğin arttığı ve FTIR piklerinin daha şiddetli görüldüğü gözlemlenmiştir. Ancak en yüksek katkılama oranı kütlece %2 nano SiO<sub>2</sub> ilavesinden sonra pik şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Miktarı artan nano takviye malzemesi, matriste homojen dağıtılamamış olabilir. Bu da yüzeyde birikmelere sebep olur. Biriken takviyeler, matrisin gözenekli yapılarını doldururlar.



**Şekil 7.** %0,05; %0,5; %1 ve %2 nano-SiO<sub>2</sub> katkılı PHEMA'nın FT-IR spektrumları

#### 4.2. Mekanik dayanım test sonuçları

Şekil-8'de nano SiO<sub>2</sub> katkılanmış ve katkılanmamış PHEMA jellerinin mekanik dayanımları gösterilmiştir. Buna göre katkisiz PHEMA jelinin esneklik yüzdesi %54 olarak hesaplanmıştır. Nano takviye malzemesi farklı oranlarda jele ilave edilmiştir. Ve aynı hesaplama nano SiO<sub>2</sub> miktarı arttıkça yapıp, karşılaştırılmıştır. 2 ile gösterilmiş jelin katkılama miktarı %0,05 nano SiO<sub>2</sub> dir. Esneme yüzdesi % 74 olarak hesaplanmıştır. Bu kadar az miktarda inorganik takviyenin katkılama olmayan jel arasında büyük bir fark yaratması beklenmiştir. Nanokompozitlerin en önemli özelliği, küçük miktarlarla büyük değişimler gerçekleştirmektir. 3 nolu örnek %0,5 nano SiO<sub>2</sub> ihtiva eder ve esneklik yüzdesi %54 olarak bulunmuştur. Katkılamada miktar arttıkça nano malzemeyi polimer yüzeyde homojen dağıtmak zorlaşmıştır. 4 nolu örnekte esneklik yüzdesi %90 olarak hesaplanmıştır. %1 nano SiO<sub>2</sub> 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.

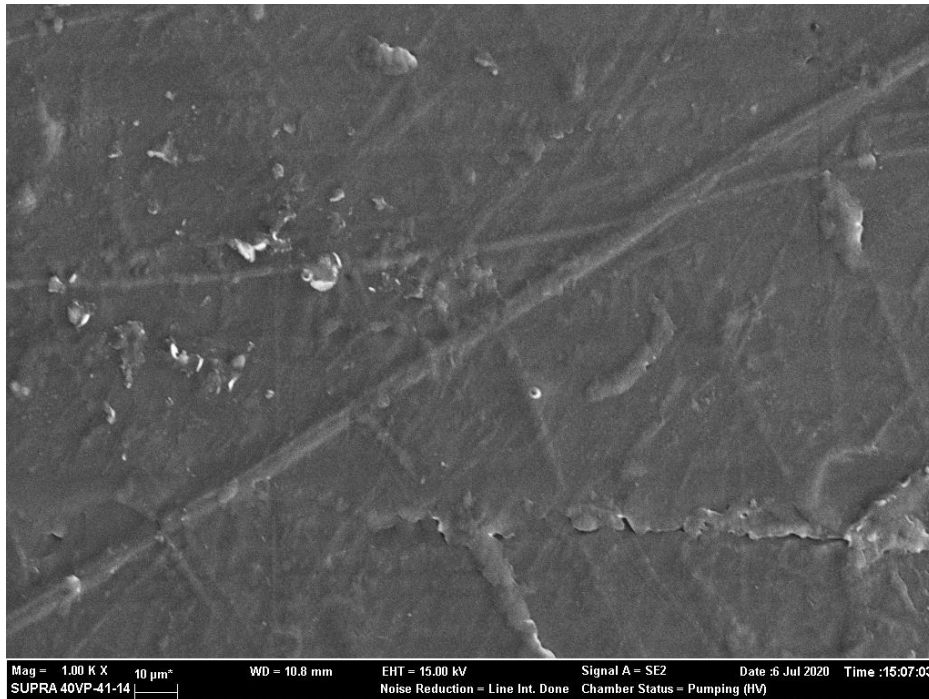


Şekil 8. %0 (1), %0,05 (2); %0,5 (3); %1 (4) ve %2 (5) nano-SiO<sub>2</sub> katkılı PHEMA'nın mekanik dayanımları

### 4.3. SEM sonuçları

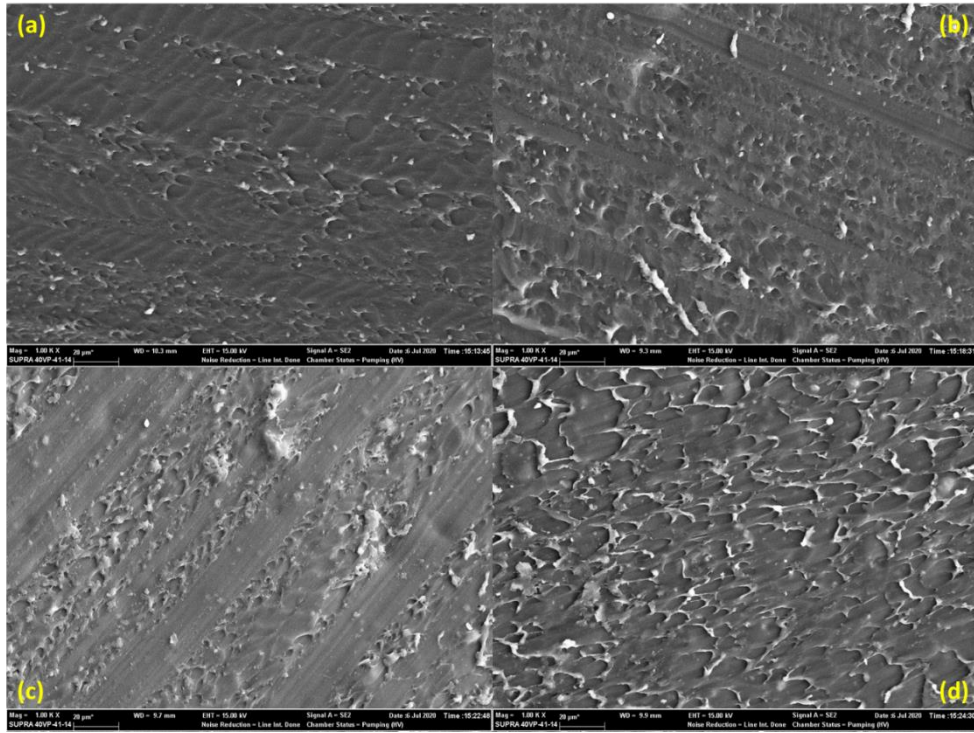
Yüksek performanslı malzemeler geliştirmek için yüzey modifikasyonunun araştırılması, günümüzde yüzey karakterizasyonu alanında ana amaçlardan biridir. Hidrojellerin test edilmesi, malzemenin bir örnek tutucuya yerleştirilmesi gibi zorluklar ve üzerlerine uygulanan basınçlardaki küçük değişikliklerin bile tribolojik özelliklerinde önemli bir etkiye neden olabilmesi nedeniyle karmaşık bir işlem gibi düşünülmektedir. Elde edilen örneklerin yüzey özelliklerinin incelenmesi için Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan ZEISS Supra 40VP Alan Emisyonu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) kullanılmıştır.

PHEMA bazlı hidrojele ait SEM görüntüsü şekil-9'da verilmiştir. Hidrojel sentezi çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve katalizör varlığında radikalik yerinde polimerizasyon tekniği ile üretilmiştir. 1000 büyültmede alınan görüntüde hidrojel kurutmak için maket bıçağı ile eş boyutlu küçük parçacıklara kesilmiştir. Bu sebeple yüzey görüntüsünden bazı kesim kusurlarını görmekteyiz. Ancak matrisin homojen yapısı polimerizasyonun gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Bu hidrojel matris üzerine katkılar farklı oranlarda eklenerek, optimize nanokompozit hidrojel elde edilmiştir.



Şekil 9. PHEMA bazlı hidrojin SEM görüntüsü

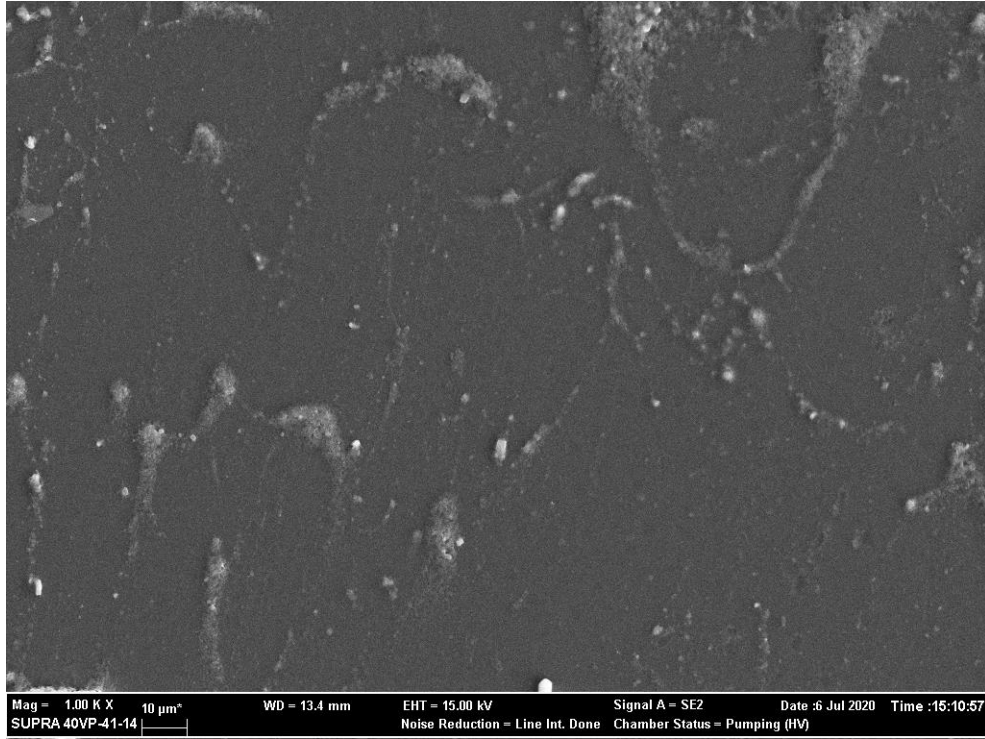
Şekil-10'da verilen SEM görüntüsünde PHEMA matrisli hidrojele kütlece %0.005, %0.5, %1 ve %2 oranında nano-SiO<sub>2</sub> katkılanmıştır. Görüntüler 1000 büyültmede çekilmiştir. Katkılanma miktarı en az olan (a) görüntüsünde nanokompozitin yüzeyi polimer matris kadar pürüzsüzdür. Diğerlerine kıyasla az miktarda da olsa matristen farklı olarak matriste gözeneklilik oluşmaya başlamıştır. (b) ve (c) görüntülerine baktığımızda, nano-SiO<sub>2</sub> miktarı arttıkça yüzey pürüzlülüğü artmıştır. %2 nano-SiO<sub>2</sub> katkılanmış (d) görüntüsünde yüzey tamamen pürüzlüdür. Aynı büyültmede alınan yüzey görüntülerinde takviye malzemenin yoğun bir şekilde topaklanmasına rastlanmamıştır.



**Şekil 10.** (a) %0.005 nano-SiO<sub>2</sub> katkılı PHEMA nanokompozit hidrojel, (b) %0.5 nano-SiO<sub>2</sub> katkılı PHEMA nanokompozit hidrojel, (c) %1 nano-SiO<sub>2</sub> katkılı PHEMA nanokompozit hidrojel, (d) %2 nano-SiO<sub>2</sub> katkılı PHEMA nanokompozit hidrojel ait SEM görüntüleri

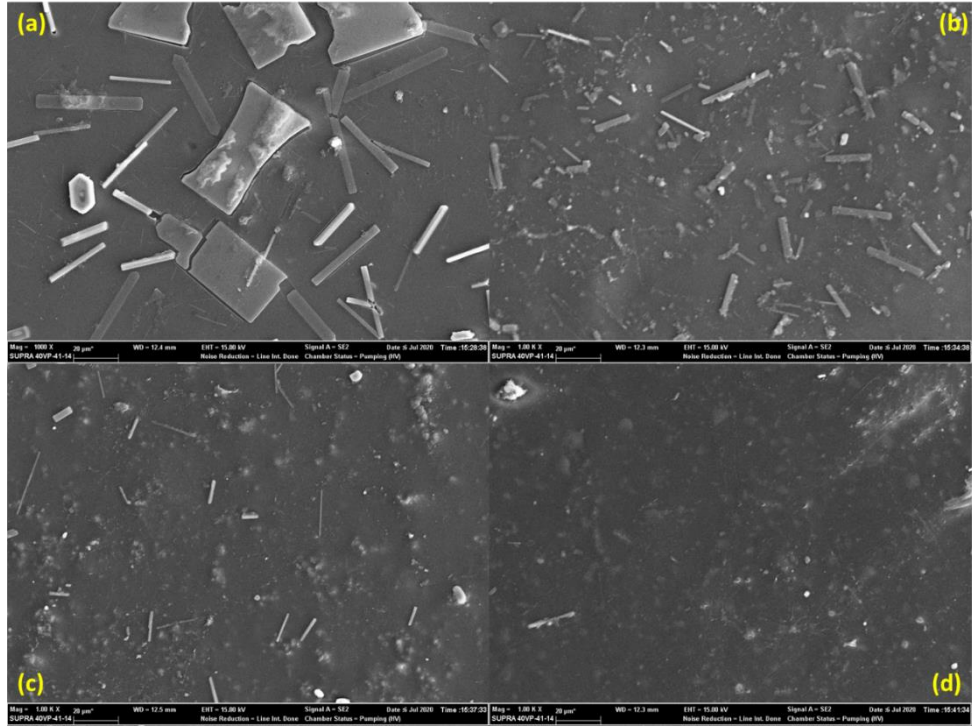
PHEMA bazlı filmine ait SEM görüntüsü şekil-11'de verilmiştir. Jellerden farklı olarak petri kaplarına dökülen hidrojellerin film formunu alması, yapısal farklılıklara neden olmuştur. Aynı şartlarda polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. PHEMA filmine ait

SEM görüntüsünde jeldeki gibi pürüzsüz ve homojen bir matris görülmemektedir. Yapıda polimerleşmeden kalmış reaktifler bulunmaktadır.



**Şekil 11.** PHEMA bazlı filmin SEM görüntüsü

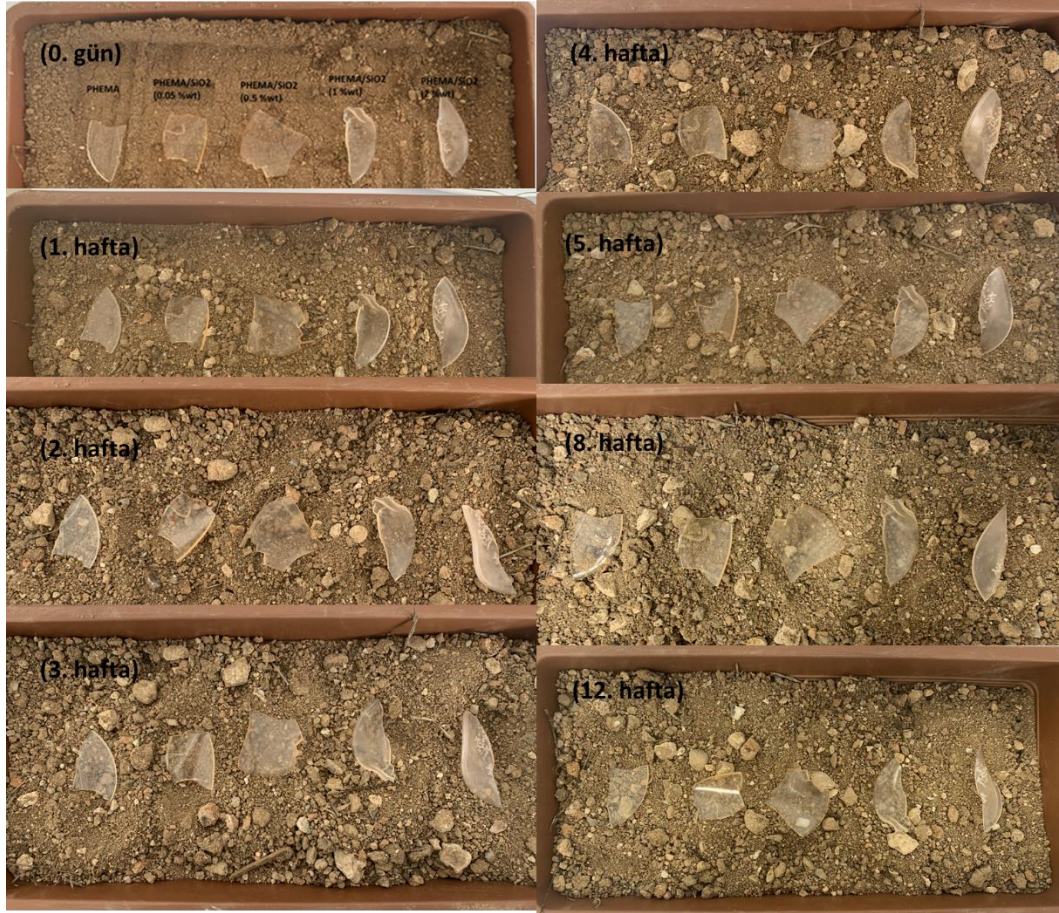
Kütlece %0.005, %0.5, %1 ve %2 nano-SiO<sub>2</sub> katkılı PHEMA nanokompozit filmlere ait 1000 büyültmeli SEM görüntüleri Şekil-12’de verilmiştir. Katkılamanın en az olduğu (a) görüntüsünde ortamda reaksiyona girmeden kalan reaktif kristallerin varlığı çok yoğundur. Nano-SiO<sub>2</sub> miktarı arttıkça, bu kristallerin incelerek yok olduğunu görmekteyiz. Ortamdaki takviye malzemenin polimerizasyonda iyileştirmeye neden olduğu net bir biçimde görülmektedir.



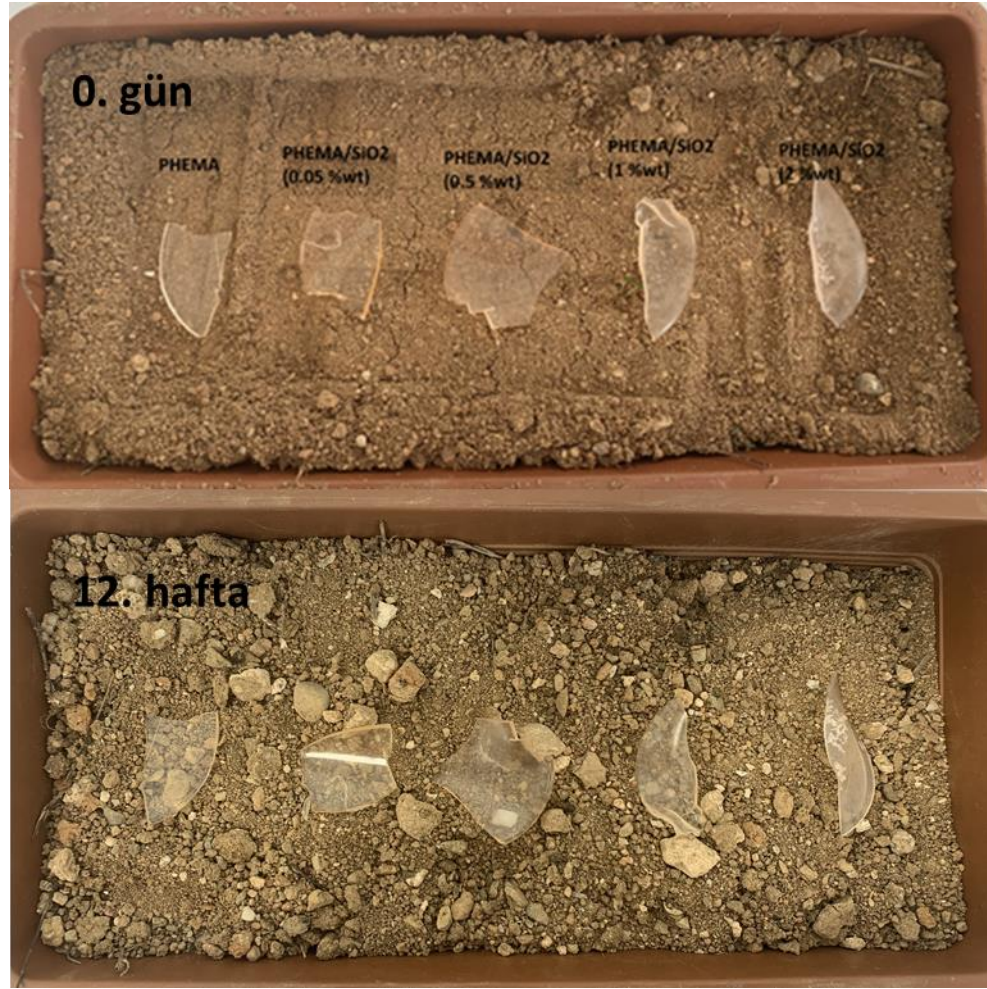
**Şekil 12.** (a) %0.005 nano-SiO<sub>2</sub> katkılı PHEMA nanokompozit film, (b) %0.5 nano-SiO<sub>2</sub> katkılı PHEMA nanokompozit film, (c) %1 nano-SiO<sub>2</sub> katkılı PHEMA nanokompozit film, (d) %2 nano-SiO<sub>2</sub> katkılı PHEMA nanokompozit filme ait SEM görüntüleri

#### 4.4 Biyobozunurluk test sonuçları

Bu proje 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-SiO<sub>2</sub>) katkılanmış numunelerin topraktaki biyobozunurlukları değerlendirilmiştir. Şekil 13'te verilen toplu gösterimde ilk ağırlıkları bilinen filmlerin zamanla bozulma görselleri fotoğraflanmıştır. Şekil 14'ten 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. 2. Haftadan sonra alınan tartımlarda biyolojik bozunmanın başladığı ve tartımlardaki azalmanın gerçekleştiği kaydedilmiştir.



**Şekil 13.** Nano SiO<sub>2</sub> katkılı ve katkısız PHEMA bazlı nanokompozit filmlerin biyolojik bozunurluğu (soldan sağa; saf PHEMA, ağırlıkça %0.05 nano SiO<sub>2</sub> katkılı PHEMA, ağırlıkça %0.5 nano SiO<sub>2</sub> katkılı PHEMA, ağırlıkça %1 nano SiO<sub>2</sub> katkılı PHEMA ve ağırlıkça %2 nano SiO<sub>2</sub> katkılı PHEMA)



Şekil 14. Nano SiO<sub>2</sub> katkılı ve katkısız PHEMA bazlı nanokompozit filmlerin başlangıçtaki (sıfırıncı gün) ve sondaki (12. hafta) biyolojik bozunurluğu

Çizelge 1. Biyobozunur proseste filmlerin kütleli değişimleri.

	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)
<b>PHEMA</b>	1.601 1	1.619 0	1.642 7	1.602 8	1.594 1	1.593 6	1.587 1	1.595 0	1.595 5
<b>PHEMA/Si O<sub>2</sub> (%0.05)</b>	1.528 2	1.548 4	1.580 4	1.525 4	1.518 4	1.516 8	1.508 8	1.516 4	1.516 3
<b>PHEMA/Si O<sub>2</sub> (%0.5)</b>	2.465 3	2.500 2	2.569 3	2.464 2	2.453 0	2.448 9	2.439 0	2.444 6	2.447 7
<b>PHEMA/Si O<sub>2</sub> (%1)</b>	1.467 8	1.485 0	1.515 0	1.464 3	1.458 3	1.458 2	1.449 8	1.456 9	1.457 3
<b>PHEMA/Si O<sub>2</sub> (%2)</b>	1.724 6	1.742 8	1.772 0	1.718 6	1.715 3	1.713 6	1.706 7	1.713 0	1.714 3

#### 4.5. Antibakteriyel test sonuçları

Antibakteriyel aktivite testleri, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 ve *Escherichia coli* ATCC 8739 bakterileri ile ASTM E 2149 standardına (dinamik temas koşulları altında antimikrobiyal ajanların antimikrobiyal aktivitesinin belirlenmesi) uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

**Çizelge 2.** Nano SiO<sub>2</sub> katkılı ve katkısız biyobozunur PHEMA filmlerinin antibakteriyel test sonuçları

Örnek	Bakteri	24 sa. Sonundaki kontrol numunesi bakteri sayımı	24 sa. Sonundaki katkılı numunelerin bakteri sayımı	% Azalma
PHEMA	<i>E. coli</i>	500000	215000	57
PHEMA / nano SiO <sub>2</sub>	<i>E. coli</i>	500000	13600	97,28
PHEMA	<i>S. aureus</i>	520000	230000	55,77
PHEMA / nano SiO <sub>2</sub>	<i>S. aureus</i>	520000	1040	99,8

PHEMA biyolojik olarak parçalanabilen hidrojel üzerine nano SiO<sub>2</sub> ilave edilerek hazırlanan nanokompozit hidrojellerin antibakteriyel aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar çizelge 2'de gösterilmektedir. Antibakteriyel testler, PHEMA biyobozunur hidrojel üzerindeki *E. Coli* ve nano SiO<sub>2</sub> katkılı PHEMA hidrojelinin bakteriyel aktivitesi sırasıyla %57 ve %97,28 oranında olduğunu göstermiştir. Aynı şekilde *S. aureus* bakterisi ile yapılan antibakteriyel aktivite de sonuçlar %55,77 ve %99,8'dir. Bu sonuçlara göre nano SiO<sub>2</sub> katkılanmış jellerin ve filmlerin, katkısız olanlara göre antibakteriyel davranışları açık bir şekilde görülmüştür.

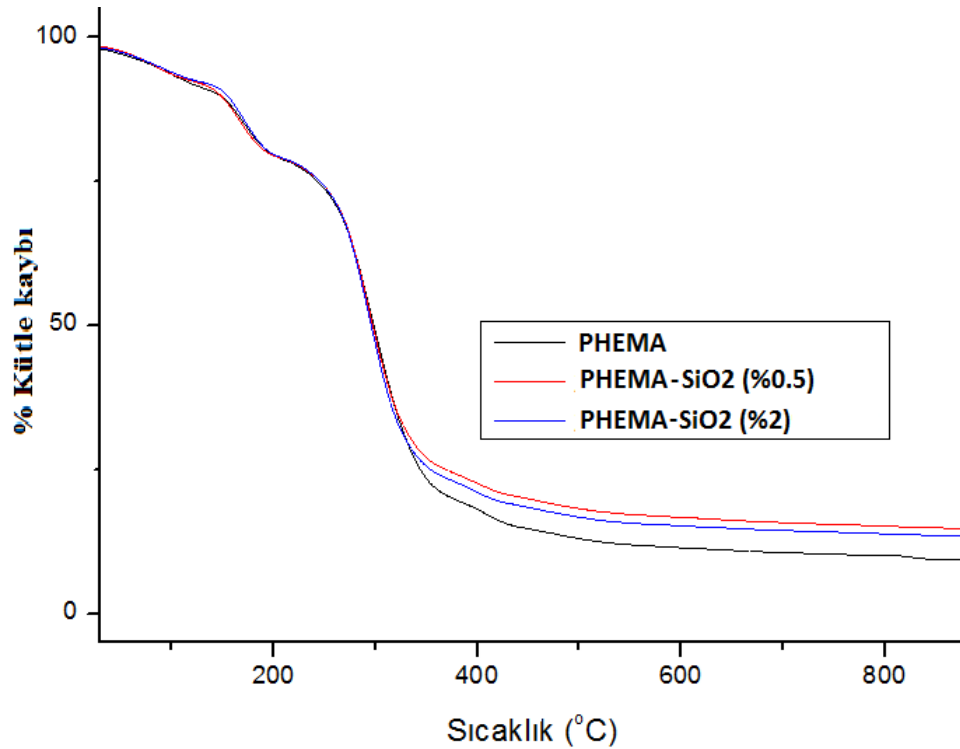
#### 4.6. TEM analizi sonuçları

TEM analizleri nano SiO<sub>2</sub>'nin polimer yüzeyinde homojen dağılıp dağılmadığını göstermek için yapılmıştır. Projede kullanılan nano SiO<sub>2</sub> 15-20 nm boyutlarında ticari olarak satın alınmıştır. Hidrojellerin şişme davranışları sebebi ile TEM numune hazırlamada kullanılan ultramikrom kesit alımı gerçekleştirilememiştir. Bu sebeple liyofilize edilmiş nanokompozit hidrojeller toz haline getirilmiştir. Elde edilen görüntülerin çözünürlüğünün dağınık yapısı sebebi ile iyileştirilmiş numune hazırlama

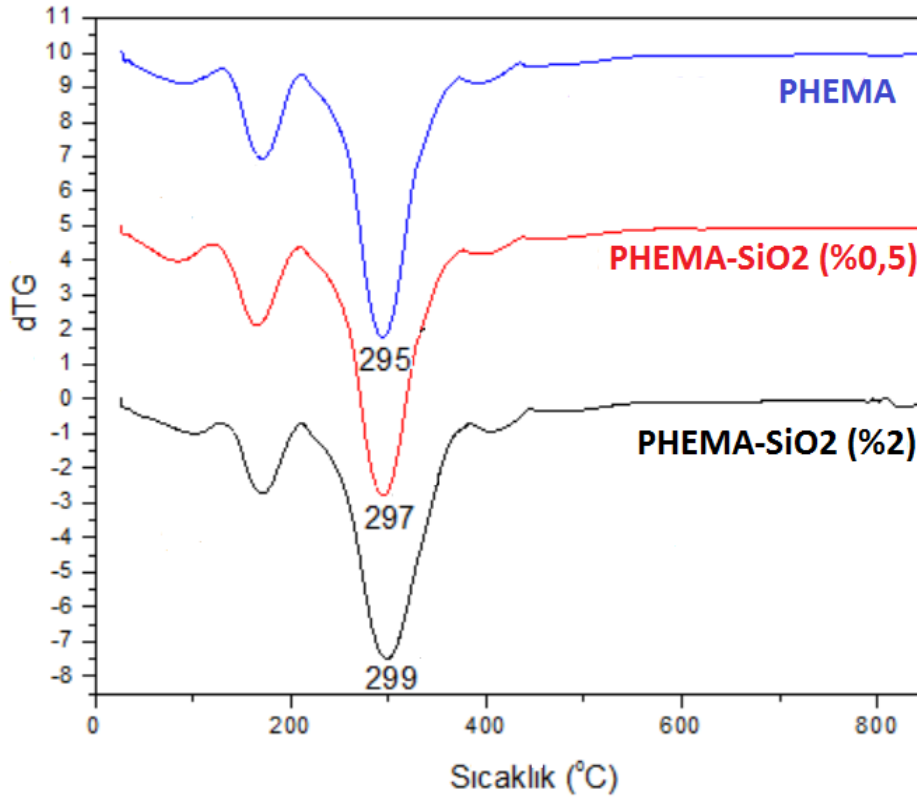
teknikleri yeniden kullanılacaktır. Topaklanmanın olmaması proje kapsamında nano takviyenin polimer yüzeyindeki etkiğinin homojen olduğunu söylemek için yeterlidir.

#### 4.7. Termal analiz sonuçları

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 N<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Katkılı ve katkısız PHEMA numunelerinin TG ve dTG eğrileri sırasıyla şekil 15 ve şekil 16'da verilmiştir. TGA termogramları, PHEMA ve nano SiO<sub>2</sub> 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 [5].



Şekil 15. Katkısız ve %0.5 ve %2 katkılı PHEMA nanokompozitlerin TG eğrileri



**Şekil 16.** Katkısız ve %0.5 ve %2 katkıli PHEMA nanokompozitlerin dTG eğrileri

## 5. GENEL SONUÇLAR

Ara raporda ilk olarak literatür çalışması yapılmıştır. Yapılan incelemelerde kullanılacak olan yöntem ve karşılaştırmalı parametreler belirlenmiştir. Polimerizasyon sıcaklığı PHEMA için literatürden faydalanılarak belirlenmiştir. Elde edilen bu polimere takviye malzemesi olarak ticari olarak satın alınmış nano SiO<sub>2</sub> (10-20 nm) katkılanmıştır.

Projenin ikinci aşamasında, farklı pH larda şişme davranışları incelenmiştir. Biyobozunurluk testleri tamamlanıp, filmlerin ve jellerin antibakteriyel özellikleri tanımlanmıştır. Katkılı ve katkısız polimerlerin ısıl özellikleri TG-DTA/DSC ile belirlenmiştir. Takviye malzemesinin dağılımları TEM analizi ile belirtilmiştir.

Elde edilen PHEMA-nano SiO<sub>2</sub> katkıli ve katkısız hidrojellerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapı karakterizasyonu, 1. Dönem ara rapor döneminde FT-IR analizi ile yapılmıştır. Monomerlerin ve tepkenlerin FT-IR sonuçları PHEMA ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda, hem jellerde hem de filmlerde tam

polimerleşmenin gerçekleştirildiği gözlemlenmiştir. Sentezlenmiş hidrojenlerin ve nanokompozitlerin elastisite testleri milimetrik ölçüm ile mukayese edilmiştir. Bu durumda %0, %0,05; %0,5; %1 ve %2 nano-SiO<sub>2</sub> katkılı PHEMA'nın mekanik dayanımları nano SiO<sub>2</sub> katkılanmış ve katkılanmamış PHEMA jellerinin mekanik dayanımları tartışılmıştır.

2. Dönem ara rapor sürecinde farklı miktarda nano SiO<sub>2</sub> katkılanmış ve katkılanmamış hem jellerin hem de filmlerin morfolojik özellikleri SEM analizi ile karakterize edilmiştir. Biyobozunurluk testleri aynı miktar toprak saksılarında, aynı oda ve nem koşullarında takibe alınmıştır. Antibakteriyel özelliklerinin belirlenebilmesi ve geri kalan karakterizasyonlar için yeterli miktarda yeniden hidrojenler ve nanokompozitler üretilmiştir.

2. Dönem ara raporundan sonra, katkılı ve katkısız polimerlerin ısıl özellikleri TG-DTA/DSC ile belirlenmiştir.

## 6. BİLİMSEL ETKİNLİKLER

Bu proje kapsamında elde edilen deney sonuçlarının bir kısmı uluslararası bir kitapta kitap bölümü olarak basılmıştır. Ayrıca uluslararası kongrelerde sözlü veya poster bildiri ve yine uluslararası dergilerde makale olacak şekilde değerlendirilecektir.

## 7. MALİ ETKİNLİKLER

1. ve 2. ara dönem raporlarında, bütçeden kullanılan para 1020 TL dir. Bu paranın tamamı Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesinde mevcut bulunan Elektron Mikroskobu (SEM) ve FT-IR cihazlarından hizmet alımı şeklinde gerçekleşmiştir. Elde edilen malzemelerin antibakteriyel karakterizasyonu EGEMİKAL'den hizmet alımı şeklinde yapılmıştır. Bu analizler için ayrılan bütçe 6372 TL'dir. Nanoparçacık dağılımları Bilkent-UNAM dan TEM analiz hizmeti ile yapılmıştır. Bu analiz için 2300 TL bütçe harcanmıştır. Projede elde edilen malzemelerin termal karakterizasyonları HÜNİTEK laboratuvarında TGA analiz hizmeti ile gerçekleştirilmiş olup, 1097,40 TL bütçe harcanmıştır.

## 8. KAYNAKLAR

- [1] Julien Loste, José-Marie Lopez-Cuesta, Laurent Billon, H el ene Garay, Maud Save, Transparent polymer nanocomposites: An overview on their synthesis and advanced properties, *Progress in Polymer Science* 89 (2019) 133–158, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.10.003>
- [2] Althues H, Henle J, Kaskel S. Functional inorganic nanofillers for transparent polymers. *Chem Soc Rev* 2007;36:1454–65.
- [3] Li S, Lin MM, Toprak MS, Kim DK, Muhammed M. Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications. *Nano Rev* 2010;1, 5214/1-19.
- [4] Rejane Andrade Batista, Paula Judith Perez Espitia, Jullyana de Souza Siqueira Quintans, Mayanna Machado Freitas, Miguel  ngelo Cerqueira, Jos  Antonio Teixeira, Juliana Cordeiro Cardoso, Hydrogel as an alternative structure for food packaging systems, *Carbohydrate Polymers* 205 (2019) 106–116, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.006>
- [5] F. Croisier, C. J r me Chitosan-based biomaterials for tissue engineering *European Polymer Journal*, 49 (4) (2013), pp. 780-792
- [6] A. Margaritis, N. Kalfoglou Compatibility of poly (vinyl chloride) with epoxidized polybutadiene *European Polymer Journal*, 24 (11) (1988), pp. 1043-1047
- [7] N. Vogelsanger, M.C. Formolo, A.P.T. Pezzin, A.L.S. Schneider, S.A. Furlan, H.P. Bernardo, ..., E.A.d.R. Duek Blendas biodegrad veis de poli(3-hidroxibutirato)/poli(e-caprolactona): Obten o e estudo da miscibilidade *Materials Research*, 6 (2003), pp. 359-365
- [8] S.M. da Silva Neiro, D.C. Dragunski, A.F. Rubira, E.C. Muniz Miscibility of PVC/PEO blends by viscosimetric, microscopic and thermal analyses *European Polymer Journal*, 36 (3) (2000), pp. 583-589
- [9] J.M. Marentette, G. Brown The crystallization of poly (ethylene oxide) in blends with neat and plasticized poly (vinyl chloride) *Polymer*, 39 (6-7) (1998), pp. 1415-1427
- [10] Suo-Hong Zhi, Jun Xu, Ran Deng, Ling-Shu Wan, Zhi-Kang Xu, Poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes containing hybrid silica nanoparticles: Preparation, characterization and performance, *Polymer* 55 (2014) 1333-1340, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2013.12.035>
- [11] T. Ogoshi, Y. Chujo *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 43 (16) (2005), pp. 3543-3550
- [12] M. Husseman, E.E. Malmstr m, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D.G. Benoit, et al. *Macromolecules*, 32 (5) (1999), pp. 1424-1431

- [13] M. Baum, W.J. Brittain *Macromolecules*, 35 (3) (2002), pp. 610-615
- [14] S. Edmondson, V.L. Osborne, W.T.S. Huck *Chem Soc Rev*, 33 (1) (2004), pp. 14-22
- [15] K. Matyjaszewski, J. Xia *Chem Rev*, 101 (9) (2001), pp. 2921-2990
- [16] T. von Werne, T.E. Patten *J Am Chem Soc*, 121 (32) (1999), pp. 7409-7410
- [17] T. von Werne, T.E. Patten *J Am Chem Soc*, 123 (31) (2001), pp. 7497-7505
- [18] Lü C, Cheng Y, Liu Y, Liu F, Yang B. A facile route to ZnS-Polymer nanocomposite optical materials with high nanophase content via X-Ray irradiation initiated bulk polymerization. *Adv Mater* 2006;18:1188-92.
- [19] Althues H, Simon P, Philipp F, Kaskel S. Integration of zinc oxide nanoparticles into transparent poly(butanediolmonoacrylate) via Photopolymerisation. *J Nanosci Nanotechnol* 2006;6:409-13.
- [20] Sunkara HB, Jethmalani JM, Ford W. Solidification of colloidal crystals of silica. *ACS Symp Ser* 1995;vol. 585:181-91. American Chemical Society.
- [21] Tsai CM, Hsu SH, Ho CC, Tu YC, Tsai HC, Wang CA, et al. High refractive index transparent nanocomposites prepared by in situ polymerization. *J Mater Chem C* 2014;2:2251-8.
- [22] Zhou H, Wang H, Tian X, Zheng K, Wu Z, Ding X, et al. Preparation of UV-curable transparent poly(urethane acrylate) nanocomposites with excellent UV/IR shielding properties. *Compos Sci Technol* 2014;94:105-10.
- [23] Luo Y, Yang J, Dai X, Yang Y, Fu S. Preparation and optical properties of novel transparent Al-Doped-ZnO/Epoxy nanocomposites. *J Phys Chem C* 2009;113:9406-11.
- [24] Cheema TA, Lichtner A, Weichert C, Böhl M, Garnweitner G. Fabrication of transparent polymer-matrix nanocomposites with enhanced mechanical properties from chemically modified ZrO<sub>2</sub> nanoparticles. *J Mater Sci* 2012;47:2665-74.
- [25] Li YQ, Fu SY, Mai YW. Preparation and characterization of transparent ZnO/epoxy nanocomposites with high-UV shielding efficiency. *Polymer* 2006;47:2127-32.
- [26] Li YQ, Yang Y, Fu SY. Photo-stabilization properties of transparent inorganic UV-filter/epoxy nanocomposites. *Compos Sci Technol* 2007;67:3465-71.
- [27] Kerker M. *The scattering of light and other electromagnetic radiation*. New York: John Wiley and Sons Inc; 1969, 688 pp.

- [28] Mallakpour S, Dinari M. Nanocomposites of poly(vinyl alcohol) reinforced with chemically modified  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : synthesis and characterization. *J Macromol Sci Part B* 2013;52:1651–61.
- [29] Tsai CL, Yen HJ, Liou GS. Highly transparent polyimide hybrids for optoelectronic applications. *React Funct Polym* 2016;108:2–30
- [30] Chae DW, Kim BC. Characterization on polystyrene/zinc oxide nanocomposites prepared from solution mixing. *Polym Adv Technol* 2005;16:846–50.
- [31] Cheng PS, Zeng KM, Chen JH. Preparation and characterization of transparent and UV-Shielding Epoxy/SR-494/APTMS/ZnO nanocomposites with high heat resistance and anti-static properties. *J Chin Chem Soc* 2014;61:320–8.
- [32] Suzuki N, Zakaria MB, Chiang YD, Wu KCW, Yamauchi Y. Thermally stable polymer composites with improved transparency by using colloidal mesoporous silica nanoparticles as inorganic fillers. *Phys Chem Chem Phys* 2012;14:7427–32.
- [33] Jlassi K, Chandran S, Micusik M, Benna-Zayani M, Yagci Y, Thomas S, et al. Poly(glycidyl methacrylate)-grafted clay nanofiller for highly transparent and mechanically robust epoxy composites. *Eur Polym J* 2015;72:89–101.
- [34] Li Y, Tao P, Viswanath A, Benicewicz BC, Schadler LS. Bimodal surface ligand engineering: the key to tunable nanocomposites. *Langmuir* 2013;29:1211–20.
- [35] Evora VMF, Shukla A. Fabrication, characterization, and dynamic behavior of polyester/ $\text{TiO}_2$  nanocomposites. *Mater Sci Eng A* 2003;361:358–66