

Araştırma Makalesi

ZnO Katkılı PCL+PVC-N₃ Polimerlerinin Yapısal ve Optiksel Özellikleri

Handan AYDIN 

Munzur Üniversitesi, Pertek Sakine Genç Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve
Teknikler Bölümü, Optisyenlik Programı, Tunceli, Türkiye; haydin@munzur.edu.tr
Gönderim: 18.03.2024
Kabul: 26.05.2024

Özet: Bu çalışmada poly (ϵ -caprolactone) (PCL) ile Poli(vinil klorür) (PVC-N₃) blendleri üretilmiş olup, ZnO yarıiletken ilavesi ile oluşan kompozit araştırılmıştır. Öncelikle PCL ve PVC-N₃ uygun bir çözelti içerisinde homojenizatör yardımıyla uzun süre karıştırılarak elde edilmiştir. Aynı bir yerde aynı çözümü ile karıştırılan ZnO hazırlanan blendde eklenerek, değişen ZnO oranına göre polimer karışımında meydana gelen farklılıklar incelenmiştir. %5, %10, %15 oranlarında ZnO yarıiletkeni eklenmiştir. Hazırlanan numunelerin yapısal sonuçları XRD ve SEM analizleri ile incelenmiştir. ZnO katkılı kompozitlerinin optik özellikleri UV-VIS spektrometresi ile karakterize edilmiştir. Numunelerin XRD (X-ışını Difraksiyonu) spektrumlarında heksagonal wurtzite yapılı ZnO'nin varlığını göstermiştir. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopi) analizlerinde ise yapıda kümelenmenin artması görülmüş olup; polimer blendinin katkıyla yüzey pürüzlülüğünü değiştirdiğini göstermektedir. Buna ilaveten; PCL+PVC-N₃ karışımının ZnO ile optiksel etkileşimi UV-Vis spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. UV-Vis ölçümleri kullanılarak numunelerdeki yasak enerji aralıklarındaki değişimler çeşitli uygulamalar için iyileştirme gösterecek şekilde belirlenmiştir. ZnO-PCL+PVC-N₃ kompozitlerinin optik enerji bant aralıkları artan katkı içeriğiyle değişiklik gösterdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: PCL ve PVC-N₃ polimer; çinko oksit; optik özellikler

Structural and Optical Properties of ZnO-doped PCL+PVC-N₃ Polymers

Abstract: In this study, poly (ϵ -caprolactone) (PCL) and poly(vinyl chloride) (PVC-N₃) blends were produced and the composite formed by the addition of ZnO semiconductor was investigated. First of all, PCL and PVC-N₃ were obtained by mixing in a suitable solution with the help of a homogenizer for a long time. ZnO, which was mixed with the same solvent in a separate place, was added to the prepared blend and the changes in the polymer blend were examined according to the changing ZnO ratio. 5%, 10%, 15% ZnO semiconductor was added. The structural results of the prepared samples were analyzed by XRD (X-Ray Diffraction) and SEM (Scanning Electron Microscopy) analysis.

The optical properties of ZnO doped composites were characterized by UV-VIS spectrometry. XRD spectra of the samples showed the presence of ZnO with hexagonal wurtzite structure. SEM analysis showed increased clustering in the structure, indicating that the polymer blend changes the surface roughness with doping. In addition, the interaction of PCL+PVC-N3 blend with ZnO was also investigated using UV-Vis spectroscopy. Using UV-Vis measurements, the changes in the forbidden energy ranges of the samples were determined to show improvements for various applications. The optical energy band gaps of ZnO-PCL+PVC-N3 composites were found to change with increasing doping content.

Keywords: PCL and PVC-N3 polymer; zinc oxide; optical properties

1. Giriş

Son zamanlarda alternatif enerji ve biyomühendislik uygulamaları için geliştirmekte olan birkaç materyale özellikle polimer kompozitlere ilgi giderek artmaktadır [1]. Ancak, fiziksel özelliklerinin araştırılması ve iyileştirilmesi gelişen uygulamalar için hala önemli bir araştırma konusudur. Yıllardır çevresel kaygılar ve petrol kaynaklarının sınırlılığı, biyomühendislikte umut verici bir uygulama alanı sunan poly (ϵ -caprolactone) (PCL) gibi biyolojik olarak parçalanabilen ve biyo esaslı polimerlerin üretimine yönelik toplu araştırmalara neden olmaktadır [2,3]. PCL çeşitli ortamlarda çözünürlüğü nedeniyle kullanışlı ve sık tercih edilen bir polimer olup oda sıcaklığında çözücü ve yarı serttir [4,5]. PCL yi ilgi odağı yapan özellikle tıbbi kullanımlardaki çekiciliği, biyoyumlu olması, geçirgen olması ve canlı organizmalar için toksik olmamasıdır [6,7]. En iyi uygulamaları paketlemede ve tarımsal sektördedir ve de birçok çözücü veya bileşikle kolayca reaksiyona girebilir [7,8]. Poly (ϵ -caprolactone) (PCL) ve polylactide (PLA) gibi alifatik polyesterler; ilaç dağıtımı ve doku mühendisliği gibi cerrahi alanlarda kullanımından dolayı ilgi giderek artmaktadır [9,10]. Bu malzemelerin farklı optik özellikler sunduğu da görülmüştür. Örneğin absorpsiyon yoğunluğu 280 nm civarında ve yasak enerji aralığı 4.4 eV civarında olduğu gözlemlenmiştir [4,11-13]. Bazı araştırmalarda ise PCL esaslı nanokompozitlerin fizikokimyasal özellikleri incelendiğinde 260-290nm aralığı ve 190-220 nm dalga boyunda PCL ye bağlı iki bant görülmüştür. Bu bantlar sırasıyla ester karbonilin $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir [13]. PCL nin performansı az miktarda nanopartikül ekleyerek kolayca arttırabilmektedir [1,14]. Nanomalzemeler yüksek yüzey reaktivitesinden dolayı polimere katkılanmasıyla özelliklerini değiştirebilmektedir [1,5]. Üstelik kuantum sınırlama etkileriyle ilişkilendirilerek farklı polimerler ile etkileşim özelliklerine sahiptirler [15,16]. Bazı nanopartiküllerin PCL nin bozunma sürecini hızlandırdığı gözlemlenmiştir [17,18]. PCL, biyolojik olarak uyumlu, geçirgen ve parçalanabilir ve de hidrofobik bir yarı kristaldir [19,20]. PCL biyolojik olarak emilebilir ve canlı organizmalar için toksit değildir [10]. Dünyada ilk sırada sentetik polimer olarak polyethylene ve polypropylene gelmektedir. PVC ise bu polimerlerden sonra gelen 3. en çok kullanılan polimerdir [21,22]. $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ formüle sahip olan PVC, petrokimyasal bitkilerden petrol, tuz ve doğal gazdan elde edilir [23,24]. Etilen ve klordan üretilen vinyl chloride PVC nin monomerini oluşturmaktadır [25]. Karbon, hidrojen ve klor atomlarından

oluşan PVC yanıcı özelliği olmayan bir maddedir ve bundan dolayı da boyamada, yiyecek ve içecek kaplarında, tıbbi malzemelerde, sulama boruları gibi alanlarda kullanılmaktadır [26]. Polivinil klorür (PVC), çok sayıda uygulama alanına sahip değerli bir endüstriyel polimerdir [27]. Düşük maliyetli, yüksek geri kazanım oranı ve mükemmel elektriksel ve korozyon direncinin bir sonucu olarak endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır [28]. PVC elektrik hatlarının inşasında yalıtım maddesi olarak da en yaygın kullanılan bir polimer çeşididir. Düşük fiyat üretim kolaylığı ve sertlik gibi özellikleri nedeniyle bu polimerler termoplastik malzemeler olarak da kullanılmaktadır [29]. Polivinil klorürün, pencereler, çerçeveler, döşemeler, borular, panjurlar, duvar kağıtları hortumlar, kablolar ve teller, kaplamalar, platisoller, ambalajlar, tıbbi tüpler ve kan torbaları gibi uygulama ve kullanım alanlarına sahiptirler [30,31]. Bundan ötürü, son yıllarda PVC nin geri dönüşümü için yapılan kimyasal modifikasyonlar büyük ilgi görmektedir [32]. PVC genellikle çeşitli polimerlerle karıştırılır [33-35]. Polimer karışımı, yeni özellikler elde etmek için ve yüksek performans sağlamak için fiziksel veya kimyasal etkileşimleri kullanılarak iki veya daha fazla polimerlerin birleşimi içindir [36]. Poly-Vinly chloride azide (PVC-N₃) ise PVC ve sodium azide'nin (NaN₃) bir reaksiyonu olarak bazı Cl atomlarıyla N₃ moleküllerinin yer değiştirmesi sonucu sentezlenmiştir [37,38].

ZnO nanopartikülleri önemli elektrokimyasal özelliklere ve fizikokimyasal özelliklere, özellikle optik özelliklere sahiptir [35]. II-VI grubuna ait olan Çinko oksit (ZnO), katkı maddeleri geniş ve yüksek eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahip, oda sıcaklığında n tipi bir yarıiletken metal oksit olup yasak enerji aralığı 3.33 ev civarında doğrudan bant aralığına sahiptir [39,40]. ZnO, yüksek görünür geçirgenliği (%90) ve yüksek elektron hareketliliği (115-155 cm²/V.s) ile toksik değildir. Geniş bant aralığına sahip malzemeler her zaman iyi sonuçlar verirler. Genel koşullar altında ağırlıklı olarak hekzagonal wurtzite yapısına sahiptir [41,42]. Bu özellikler ZnO'yu çeşitli optik ve elektronik alanlarda oldukça uygulanabilir kılmaktadır. Ek olarak, ZnO'nun biyoyumluluk gösterdiğini ve benzersiz düzeyde mekanik, termal ve kimyasal kararlılık sergilediğini belirtmek gerekir [43]. Ayrıca ZnO'nun dikkat çekici performansı elektronik, optik ve fotonik alanlarda örneğin UV lazerler, ışık yayan diyotlar, güneş pilleri, nano jeneratörler, gaz sensörleri ve fotodedektörler gibi uygulamalar için ilgi çekici olmaktadır [42,44].

ZnO yarıiletkenini, hazırlanan polimer blendine katkıladığımızda yüksek performans sağlamak, teknolojiye kullanım alanını genişletmek ve malzemenin iletkenlik özelliğindeki değişimini görmek için bu çalışma yapılmıştır.

2. Materyal ve Metod

2.1. Numunelerin Elde Edilmesi ve Sentezlenmesi

PVC, PETKİM şirketinden satın alınmış olup, ortalama molekül ağırlığı (Mn) 63.000 g/mol'dür. ε-kaprolakton ve çözücü olarak kullanılan Tetrahidrofuran (THF) (%99,9) Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. PVC literatürde daha önce araştırılan azidleme reaksiyonuna göre gerçekleştirildi [38]. PCL ise molekül ağırlığı 80.000 g/mol olup Sigma-Aldrich'ten alınmıştır. ZnO tozu ise Sigma Aldrich'ten %99.9 saflıkta alınmıştır.

2.1.1. Poli(vinil klorür) (PVC-N₃) Sentezi

PVC, dimetil formamid (DMF) içinde çözülerek içerisinde sodyum azid ilave edilmiştir. Argon gazı ile reaksiyonu sonucunda oluşan tuz ayrılarak çöktürme işlemleri tekrarlanarak vakumlu fırında kurutularak elde edilmiştir [38].

2.2. Numunelerin Hazırlanması

Bu çalışmada; sabit değerlerde karıştırılan PVC-N₃ ile PCL co-polimerlerine katkı olarak farklı oranlarda ZnO ilave edilmiştir. ZnO katkılı PCL+PVC-N₃ filmlerini hazırlamak için öncelikle 0.1 gram tartılan PVC-N₃, 5 ml tetrahidrofuran (THF) de çözüldü. Ayrı bir yerde çözünen 0.4 gram PCL, PVC-N₃ ile karıştırıldı. Belli oranlarda hazırlanan ZnO ise THF ile çözülerek hazırlanan karışım içine ilave edilmiştir. Daha sonra 24 saat 37⁰ de etüvde bekletilerek polimerler hazırlandı. Bu işlemler her ZnO katkı oranı için tekrarlandı.

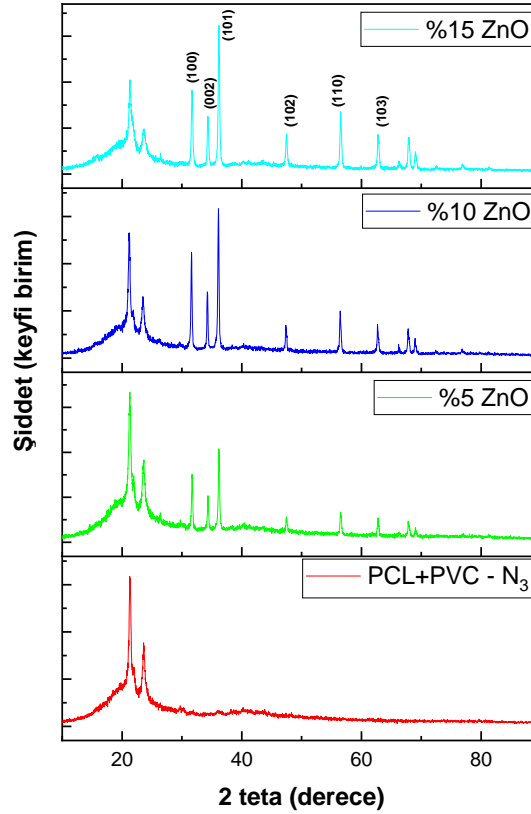
2.3. Karakterizasyon Teknikleri

Hazırlanan ZnO katkılı PCL+PVC-N₃ filmlerinin yapısal ve optik analizleri araştırıldı. Mikro-yapısal analizlerini araştırmak için XRD ve SEM sonuçları incelenmiştir. Numunelerin kristallik özellikleri oda sıcaklığında Rigaku miniflex600 difraktometre kullanılarak $\lambda=0.15406$ nm dalga boyunda x-ışını kırınımı ile karakterize edilmiştir. XRD desenleri oda sıcaklığında 40 kV voltaj ve 15 mA akım ile kaydedilmiştir. Numunelerin yüzey özelliklerini incelemek için 25 kV hızlandırma voltajına sahip bir Hitachi S-3500 SEM kullanılmıştır. Tüm numunelerin optik spektrumları ise Perkin Elmer UV/VIS Spektrometresi kullanılarak 300-800 nm dalga boyu aralığında kaydedilmiştir.

3. Deneysel Sonuçlar

3.1. XRD Analiz Sonuçları

Polimerler yapısal olarak amorf ve kristal olarak ikiye ayrılmaktadır. Bu çalışmada amorf PVC-N₃, kristal olan PCL ve de ZnO yarıiletkeni ile karışım polimerlerinin x-ışını kırınımları ölçümleri oda sıcaklığında alınmıştır. Şekil 1'de XRD sonuçları grafik üzerinde gösterilmiştir.



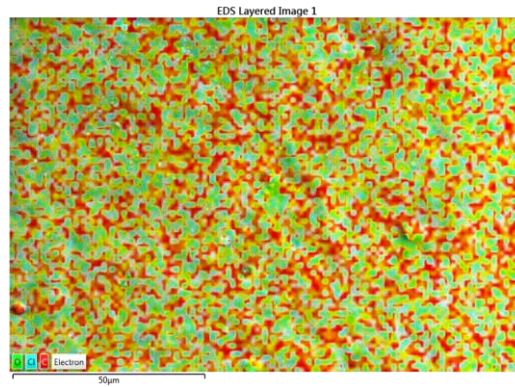
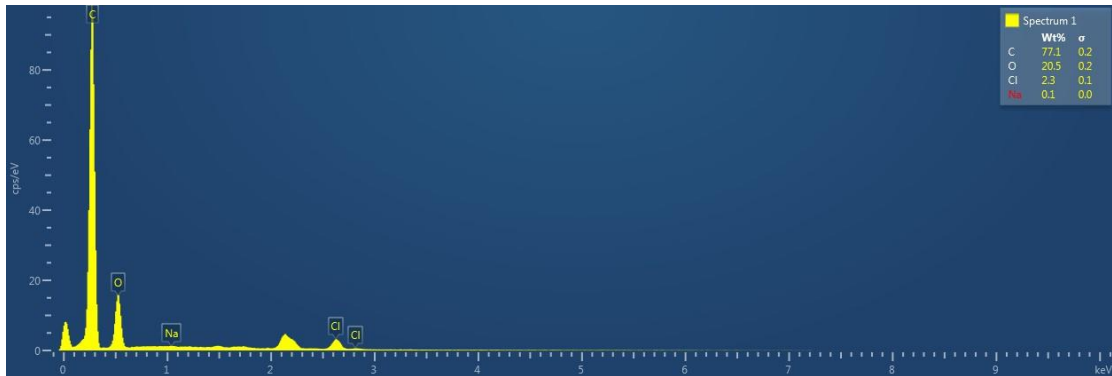
Şekil 1. ZnO katkılı PCL+PVC-N₃ kompozitlerinin XRD grafiği

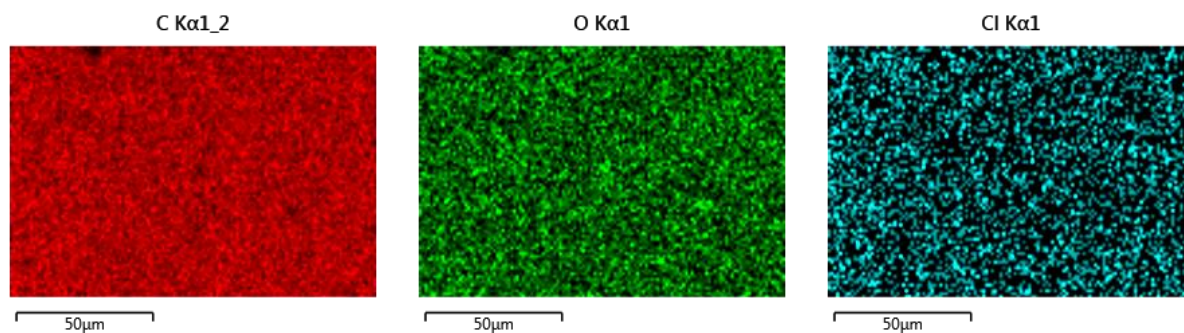
Hazırlanan kompozitlerin oda koşullarında ölçülen XRD sonuçlarına göre polimere ZnO eklenmesiyle yeni, keskin pikler elde edilmiştir ve artan ZnO oranı ile pik şiddeti de artmıştır. Bu durum sonucunda oluşan bu keskin ve artan piklerin ZnO katkılanmasıyla daha kristalleşmeye yönelik olduğu gözlemlenmiştir. ZnO hekzagonal wurtzite kristal yapısı ile uyumludur (JCPDS 36-1451 ile kafes parametreleri $a = 3,249 \text{ \AA}$ ve $c = 5,206 \text{ \AA}$) [45]. Yansımalar 31.3° , 34.3° , 36° , 47.2° , 56.43° , 62.62° ZnO'nun (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202) düzlemlerine endekslenebilir [45]. Sonuç olarak XRD desenleriyle hem PCL + PVC - N₃ ün hem de hekzagonal wurtzite yapılu ZnO'nun varlığını göstermiş olup, eklenen ZnO katkısıyla yapıdaki kristallik derecesinin arttığı görülmüştür. ZnO pik şiddeti katkı oranı arttıkça artmıştır. Bu sonuç ile homojen bir karışım olan kompozitin kristallik derecesini arttırmış olduğu söylenebilmektedir.

3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

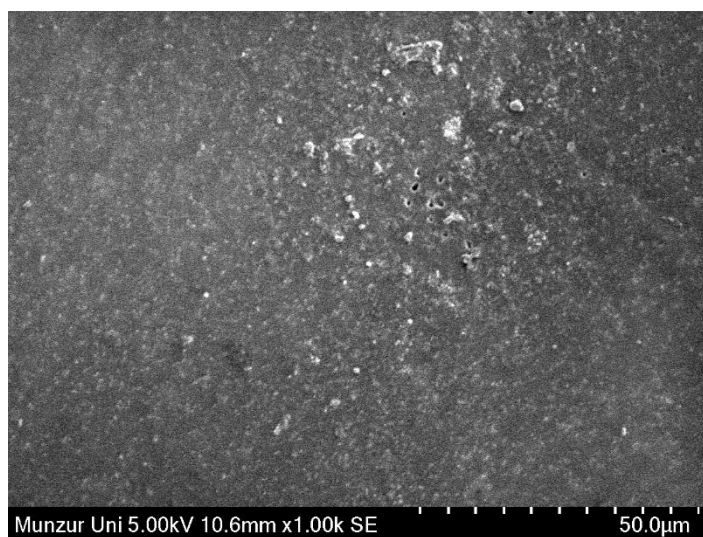
Çok fazlı polimer kompozitlerin mekanik özellikleri büyük ölçüde faz morfolojilerine bağlı olduğundan ve faz morfolojisi kompozitlerin performansını etkilediğinden, ikili karışımların faz yapılarını tanımlamak için taramalı elektron mikroskobu SEM kullanılmaktadır [46]. Bu nedenle hazırlanmış olan PCL+PVC-N₃ kopolimeri ve ZnO katkılı bu kompozitlerin yüzey morfolojisini incelemek için SEM mikrografları alınmış olup Şekil 2'de gösterilmiştir. İlave edilen katkı ile yapıda değişiklikler görülmektedir. Elde edilen SEM görüntülerinde farklı büyüklük ve yapılarda kümelerden ve rastgele dağılan tanecikli yapılardan oluştuğu gözlemlenmiştir. Numunelerin pürüzlü ve delikli bir yüzeye sahip olduğu ve katkı sayesinde küme boyutlarının artmasına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü de art-

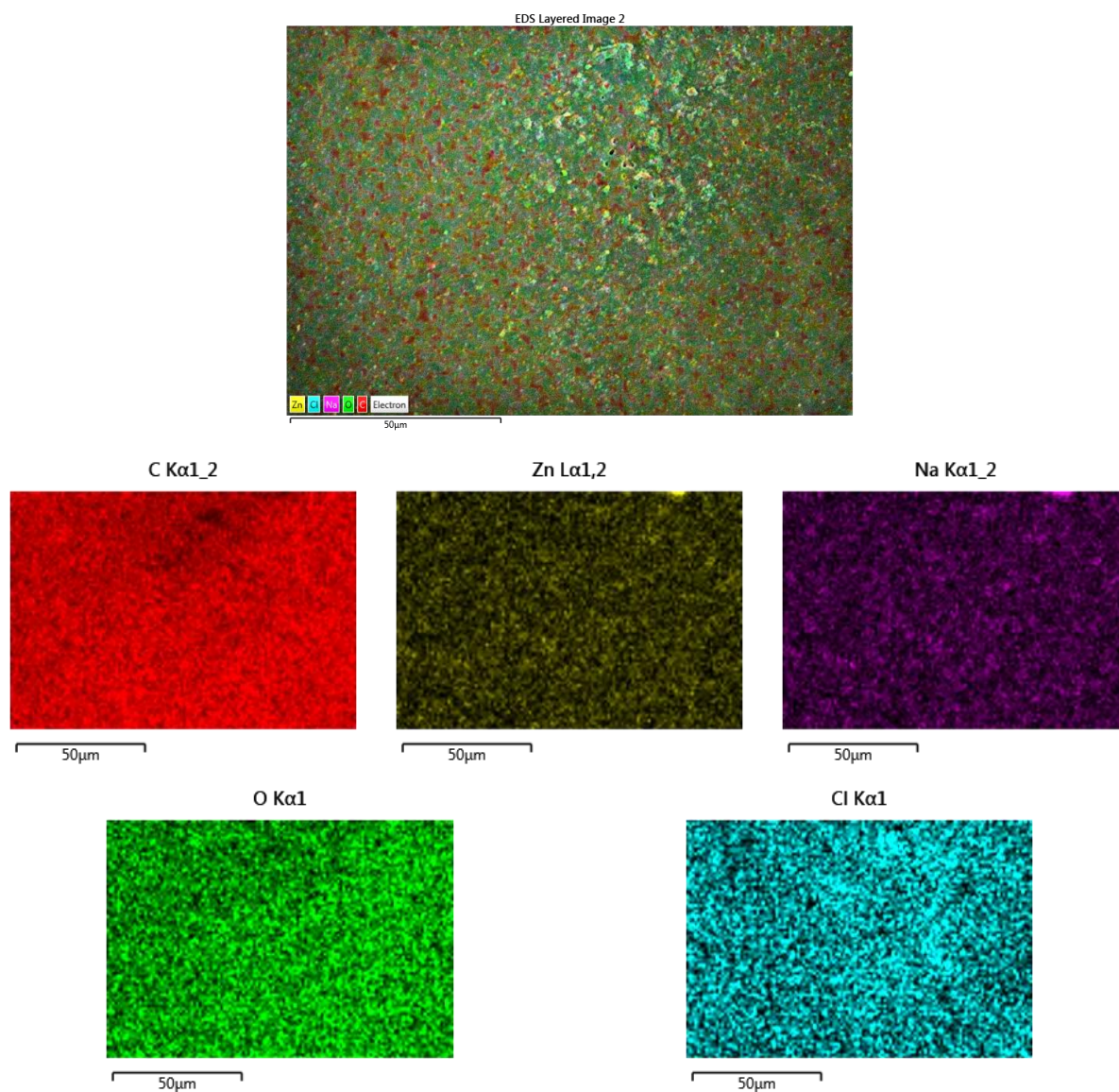
mıştır. Oluşan delikli görünümünde SEM görüntülerinde büyütme işlemi sırasında üretim parametrelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 2’ de EDX analizi sonuçlarında ise polimere ZnO bağlandıktan sonra yapıda olması gereken Zn ve O atomları görülerek istenilen yapının elde edildiği kanıtlanmıştır.





(a)



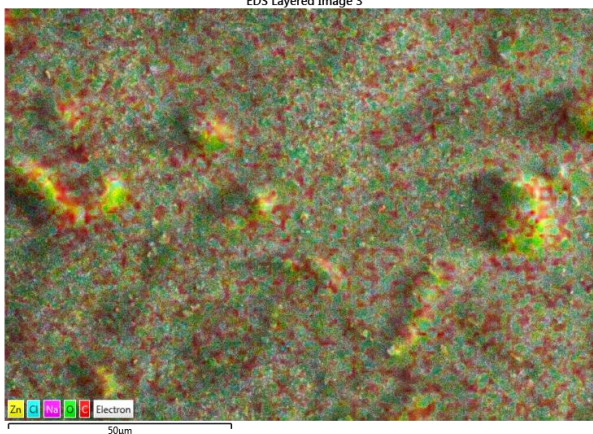


(b)

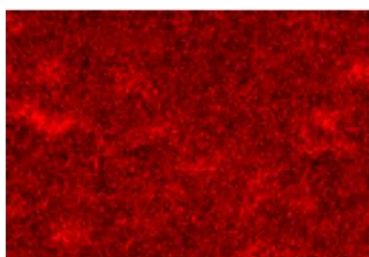




EDS Layered Image 3

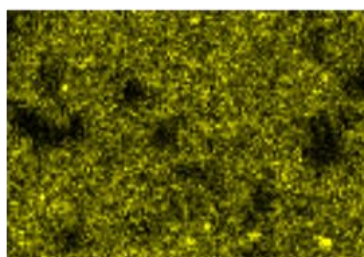


C K α 1,2



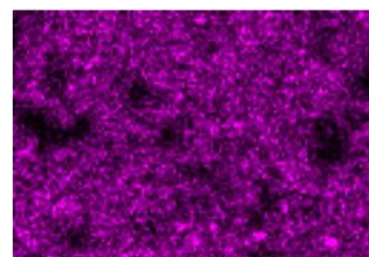
50µm

Zn L α 1,2



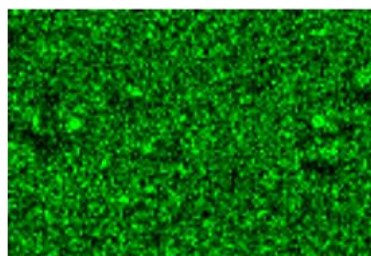
50µm

Na K α 1,2



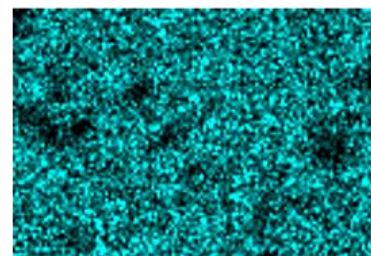
50µm

O K α 1



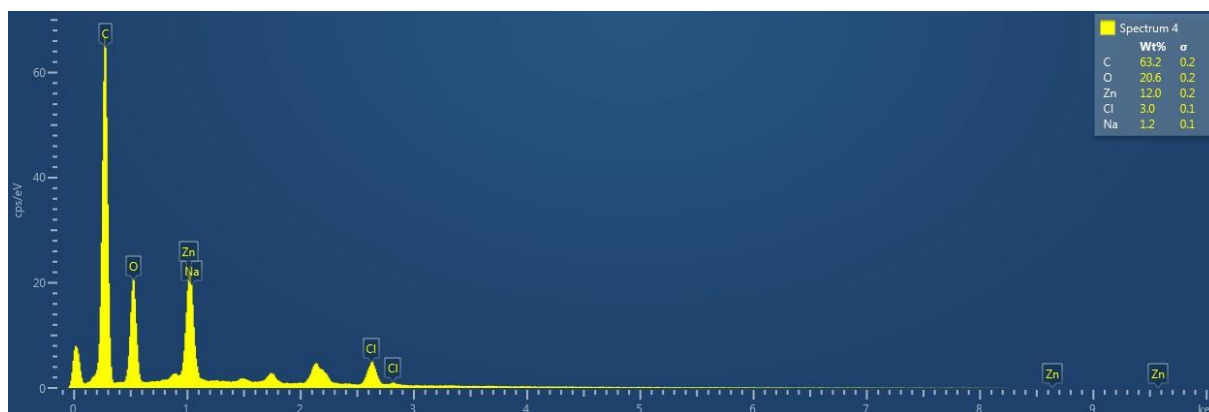
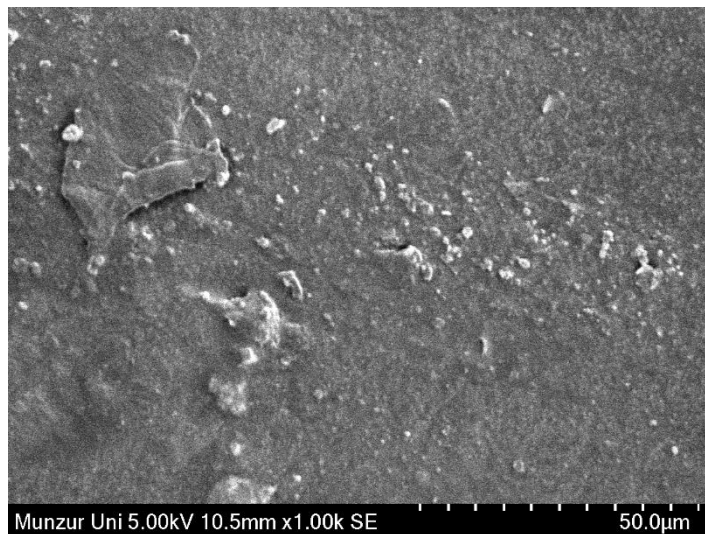
50µm

Cl K α 1

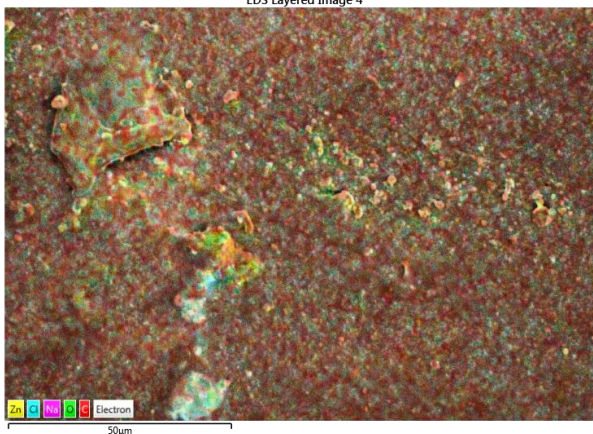


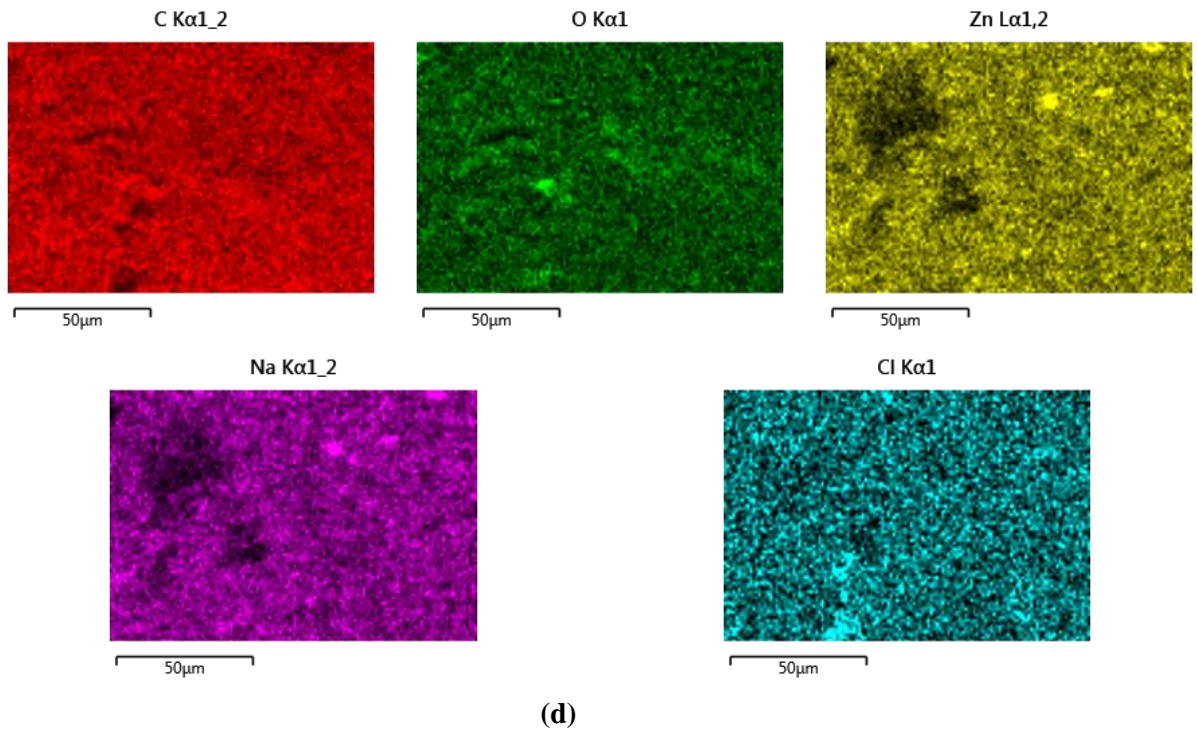
50µm

(c)



EDS Layered Image 4





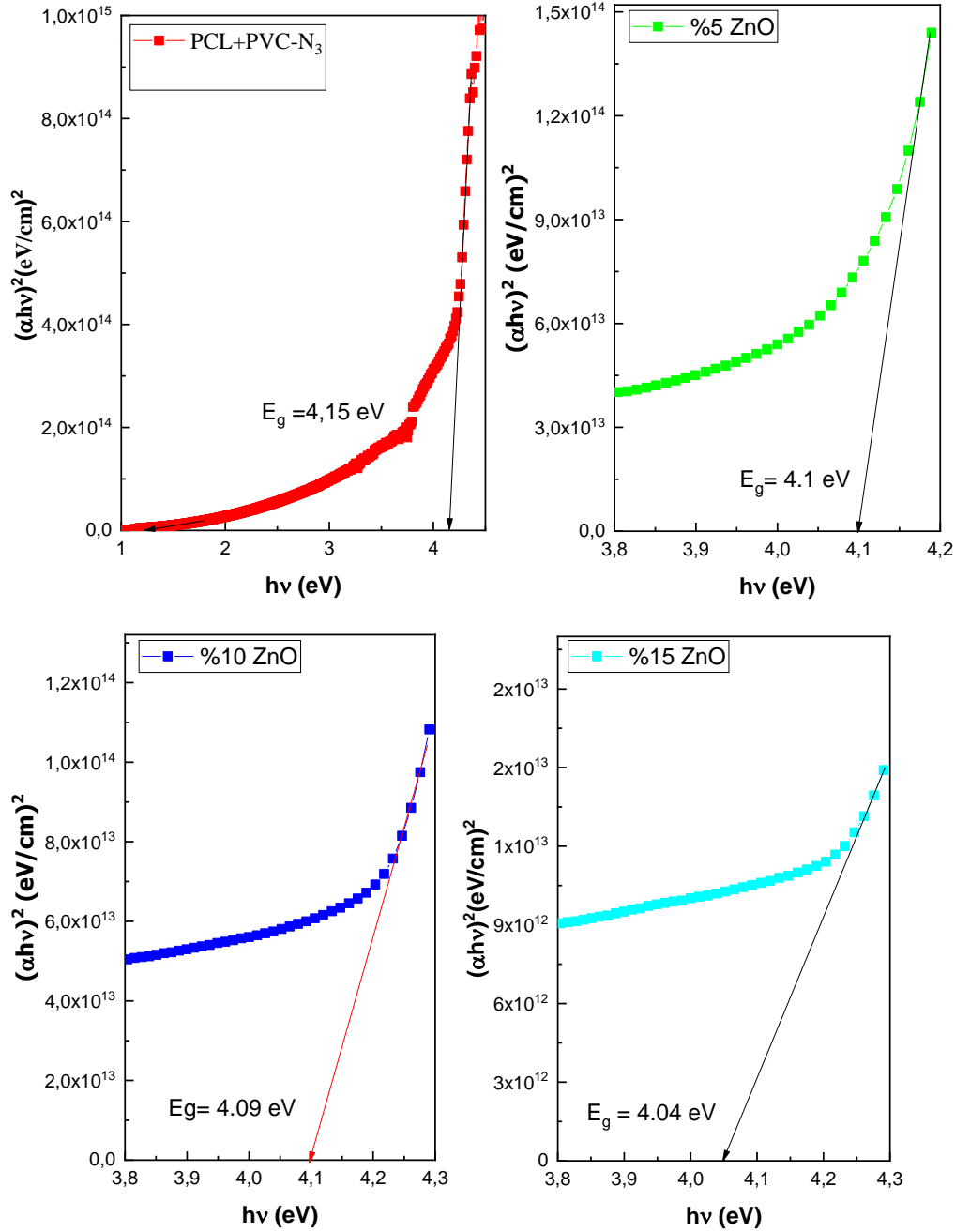
Şekil 2. Hazırlanan Kompozitlerin SEM ve EDS Sonuçları a) PCL+PVC-N₃ b) %5 ZnO
c) %10 ZnO d) %15 ZnO

3.3. Optik Karakterizasyon Sonuçları

ZnO katkılı PCL+PVC-N₃ numunelerinin optik özellikleri Perkin Elmer UV/VIS Spektrometresi kullanılarak oda sıcaklığında 200-1100 nm aralığında alınmıştır. Beer-Lambert yasasına göre ışığın absorpsiyonu, numunedeki absorblayıcı türlerin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır [47]. Elektronların bant geçişleri fotonun enerjisine ($h\nu$) göre optik soğurma katsayısı (α) kullanılarak analiz edilebilir [48]. Atomik ve elektronik bant yapıları, bileşikteki moleküllerle ilişkili olarak aşağıdaki (3.1) denklemlerle belirlenmiştir;

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.1)$$

Tauc denklemleri olarak bilinen bu denklemlerde; $h\nu$; doğrudan fotonun enerjisi, E_g ; valans ve iletim bantları arasındaki optik enerji boşluğu ve A ise foton enerjisinden bağımsız bir sabittir [42]. Şekil 3'de çizilen $(\alpha h\nu)^2 - E$ grafiklerinde, PCL+PVC-N₃ polimerlerine farklı oranlarda ZnO eklenmesi ile belirlenen E_g değerleri gösterilmektedir. Numunedeki katkılama oranı arttıkça yasak enerji aralıklarının değiştiği görülmüştür. Bu değişimin bir diğer sebebi ise; kümelerin oluşması ile kusurların veya düzensizliğin neden olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca kusurların varlığı da mevcut durumlar içinde alt enerji seviyelerinin oluşumuna yol açtığı şeklinde de yorumlanabilir [50].



Şekil 3. Hazırlanan kompozitlerin $(\alpha h\nu)^2$ -E grafikleri

4. Sonuç ve Tartışma

Doku mühendisliği gibi birçok alanda tercih edilen antibakteriyel özelliğe sahip malzemelerin kullanımına yönelik talebin artmasından dolayı polimer olarak PCL+PVC-N₃ blendi ile antibakteriyel özelliği olan ZnO yarıiletkeni ele alınmıştır. Bu çalışmada farklı oranlarda ZnO katkısıyla PCL+PVC-N₃ kompozitleri hazırlanmıştır. Çalışma, hazırlanan kompozitlerin başarılı bir şekilde sentezlendiği sonucuna varmıştır. Bu hazırlanan numunelerin yapısal özellikleri için XRD, SEM VE EDX karakterizasyonları araştırılmıştır. XRD incelemelerin sonucunda eklenen ZnO ile kristalleşmenin

arttığı sonucuna varılmaktadır. SEM sonuçlarında da katkı ile yapının değiştiği; kümelenmelerin görüldüğü ve bunun sonucunda da pürüzlülüğün değiştiği görülmektedir. Dolayısıyla katkı performansının yüzey üzerinde etkisi görülmüştür. EDX analizi sonucuyla da Zn, O gibi elementlerin varlığı nedeniyle PCL+PVC-N₃'e dahil edildiğinin bir kanıtı olmaktadır. Optik ölçümlerinde ise hazırlanan kompozitlerin katkı oranıyla iletkenliklerinde de değişimler meydana getirdiği görülmüştür. Sonuç olarak; PCL ve PVC-N₃ iyi karışılabilir polimerler olduğundan içerisine eklenen ZnO yarıiletkeni ile polimerlerin özellikleri kontrol edilebilir ve uygulama alanlarını genişletmek için de farklı bileşimlerde kullanılabilirler.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

Kaynaklar

- [1] Malimabe, M., et al., Influence of ZnO: Ce³⁺/Eu³⁺ doped and co-doped nanopowders on the properties of poly (ϵ -caprolactone) nanocomposites. *Journal of Luminescence*, 2022. 251: p. 119134.
- [2] Haider, T.P., et al., Plastics of the future? The impact of biodegradable polymers on the environment and on society. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019. 58(1): p. 50-62.
- [3] Forster, P.L., et al., Highly luminescent polycaprolactone films doped with diaquatris (thenoyltrifluoroacetate) europium (III) complex. *Journal of Luminescence*, 2015. 167: p. 85-90.
- [4] Çetinkaya, S., et al., Characterization of Al/n-ZnO/p-Si/Al structure with low-cost solution-grown ZnO layer. *Philosophical magazine letters*, 2013. 93(9): p. 550-559.
- [5] Ramírez-Agudelo, R., et al., Hybrid nanofibers based on poly-caprolactone/gelatin/hydroxyapatite nanoparticles-loaded Doxycycline: Effective anti-tumoral and antibacterial activity. *Materials Science and Engineering: C*, 2018. 83: p. 25-34.
- [6] Akbaş, A., M.E. Taygun, and S. Küçükbayrak, Fabrication and characterization of PCL/ZnO-NP nanocomposite for wound dressing applications. *Eurasian Journal of Biological and Chemical Sciences*, 2018. 1(2): p. 54-58.
- [7] Barbanti, S.H., C.A.C. Zavaglia, and E.A.d.R. Duek, Effect of salt leaching on PCL and PLGA (50/50) resorbable scaffolds. *Materials Research*, 2008. 11: p. 75-80.
- [8] Ebersole, G.C., et al., Development of novel electrospun absorbable polycaprolactone (PCL) scaffolds for hernia repair applications. *Surgical endoscopy*, 2012. 26: p. 2717-2728.
- [9] Zhang, Y. and R.-x. Zhuo, Synthesis and in vitro drug release behavior of amphiphilic triblock copolymer nanoparticles based on poly (ethylene glycol) and polycaprolactone. *Biomaterials*, 2005. 26(33): p. 6736-6742.
- [10] Jia, W.J., et al., Preparation of biodegradable polycaprolactone/poly (ethylene glycol)/polycaprolactone (PCEC) nanoparticles. *Drug delivery*, 2008. 15(7): p. 409-416.
- [11] Abdelrazek, E., et al., Spectroscopic studies and thermal properties of PCL/PMMA biopolymer blend. *Egyptian Journal of basic and applied sciences*, 2016. 3(1): p. 10-15.

- [12] Ananchenko, D., et al. Luminescence of sapphire single crystals irradiated with high-power ion beams. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. IOP Publishing.
- [13] Mallakpour, S. and N. Nouruzi, Evaluation of ZnO-vitamin B1 nanoparticles on bioactivity and physiochemical properties of the polycaprolactone-based nanocomposites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2018. 57(1): p. 46-58.
- [14] Campos, A.d. and S.M.M. Franchetti, Biotreatment effects in films and blends of PVC/PCL previously treated with heat. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 2005. 48: p. 235-243.
- [15] Nathan, A.A., A. Onoja, and A. Amah, Influence of PVA, PVP on crystal and optical properties of europium doped strontium aluminate nanoparticles. *Amer. J. Eng. Res*, 2015. 4(4).
- [16] Yousif, E., et al., Enhancement of the photo-chemical properties and efficacy of the mixing technique in the preparation of Schiff base-Cu (II)/poly (vinyl chloride) compounds. *Emergent Materials*, 2019. 2: p. 505-512.
- [17] Wang, X., et al., Crystalline morphology of electrospun poly (ϵ -caprolactone)(PCL) nanofibers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013. 52(13): p. 4939-4949.
- [18] Mochane, M.J., et al., Morphology and properties of electrospun PCL and its composites for medical applications: A mini review. *Applied Sciences*, 2019. 9(11): p. 2205.
- [19] Pitt, C.G., T.A. Marks, and A. Schindler, Biodegradable drug delivery systems based on aliphatic polyesters: application to contraceptives and narcotic antagonists. 1980: *Academic Press*: New York.
- [20] Xu, Q., et al., Generation of microcellular biodegradable polycaprolactone foams in supercritical carbon dioxide. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004. 94(2): p. 593-597.
- [21] Abdelghany, A., M. Meikhail, and N. Asker, Synthesis and structural-biological correlation of PVC/PVAc polymer blends. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019. 8(5): p. 3908-3916.
- [22] Liu, W., et al., Design and structural study of a triple-shape memory PCL/PVC blend. *Polymer*, 2016. 104: p. 115-122.
- [23] Haruna, H., et al., Characterization, thermal and electrical properties of aminated PVC/oxidized MWCNT composites doped with nanographite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020. 139: p. 3887-3895.
- [24] Mareau, V.H. and R.E. Prud'Homme, Growth rates and morphologies of miscible PCL/PVC blend thin and thick films. *Macromolecules*, 2003. 36(3): p. 675-684.
- [25] Kia, H.G., et al., Shape memory polymer containing composite materials. 2016, *Google Patents*.
- [26] Thornton, J., Environmental impacts of polyvinyl chloride (PVC) building materials. *Washington, DC: Healthy Building Network*, 2002.
- [27] Nikam, P.N. and V.D. Deshpande, Dielectric behavior of plasticized PVC/alumina nanocomposites influenced with DC biasing field. *Materials Today: Proceedings*, 2018. 5(1): p. 2254-2262.

- [28] Miliute-Plepiene, J., A. Frâne, and A.M. Almasi, Overview of polyvinyl chloride (PVC) waste management practices in the Nordic countries. *Cleaner Engineering and Technology*, 2021. 4: p. 100246.
- [29] Habashy, M.M., et al., Performance of PVC/SiO₂ nanocomposites under thermal ageing. *Applied Nanoscience*, 2021. 11: p. 2143-2151.
- [30] Moulay, S., Chemical modification of poly (vinyl chloride)—Still on the run. *Progress in Polymer Science*, 2010. 35(3): p. 303-331.
- [31] Braun, D., Poly (vinyl chloride) on the way from the 19th century to the 21st century. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004. 42(3): p. 578-586.
- [32] Ouerghui, A., et al., Chemical modifications of poly (vinyl chloride) to poly (vinyl azide) and “clicked” triazole bearing groups for application in metal cation extraction. *Reactive and Functional Polymers*, 2016. 100: p. 191-197.
- [33] Zhang, T., et al., Polymer composites based on polyvinyl chloride nanofibers and polypropylene films for terahertz photonics. *Optical Materials Express*, 2020. 10(10): p. 2456-2469.
- [34] Ranjan, N., et al., On polyvinyl chloride-polypropylene composite matrix for 4D applications: Flowability, mechanical, thermal and morphological characterizations. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2023. 36(4): p. 1401-1421.
- [35] Al-Muntaser, A., et al., Fabrication and characterizations of nanocomposite flexible films of ZnO and polyvinyl chloride/poly (N-vinyl carbazole) polymers for dielectric capacitors. *Arabian Journal of Chemistry*, 2023. 16(10): p. 105171.
- [36] Pingping, Z., Y. Haiyang, and W. Shiqiang, Viscosity behavior of poly- ϵ -caprolactone (PCL)/poly (vinyl chloride)(PVC) blends in various solvents. *European polymer journal*, 1998. 34(1): p. 91-94.
- [37] Nilgün, A., Synthesis and Characterization of Poly vinyl chloride-graft-ethylene glycol Graft Copolymers by “Click” Chemistry. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 2017. 45(1): p. 35-42.
- [38] Pekdemir, M.E., et al., Investigation of structure, mechanical, and shape memory behavior of thermally activated poly (ϵ -caprolactone): azide-functionalized poly (vinyl chloride) binary polymer blend films. *The European Physical Journal Plus*, 2021. 136: p. 1-14.
- [39] Zhang, Y., et al., Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires. *J Nanomater* 2012: 1–22. 2012.
- [40] Joshi, A.S., et al., Influence of GO and rGO on the structural and optical properties of ZnO photoelectrodes for energy harvesting applications. *Materials Science and Engineering: B*, 2024. 299: p. 116938.
- [41] Kumar, V., et al., Rare earth doped zinc oxide nanophosphor powder: a future material for solid state lighting and solar cells. *Acs Photonics*, 2017. 4(11): p. 2613-2637.
- [42] Aydın, H., F. Yakuphanoglu, and C. Aydın, Al-doped ZnO as a multifunctional nanomaterial: Structural, morphological, optical and low-temperature gas sensing properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. 773: p. 802-811.

- [43] Shoeb, M., et al., Investigating the size-dependent structural, optical, dielectric, and photocatalytic properties of benign-synthesized ZnO nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2024. 184: p. 111707.
- [44] Narayanan, N. and N. Deepak, Realizing luminescent downshifting in ZnO thin films by Ce doping with enhancement of photocatalytic activity. *Solid State Sciences*, 2018. 78: p. 144-155.
- [45] Jayswal, S. and R.S. Moirangthem. Thermal decomposition route to synthesize ZnO nanoparticles for photocatalytic application. in *AIP Conference Proceedings*. 2018. AIP Publishing.
- [46] Meng, B., et al., Transparent and ductile poly (lactic acid)/poly (butyl acrylate)(PBA) blends: structure and properties. *European Polymer Journal*, 2012. 48(1): p. 127-135.
- [47] Karnan, C., et al., Supramolecular assembly of morpholin-4-ium hydroxy (diphenyl) acetate—structural, spectral and nonlinear optical analyses. *Journal of Molecular Structure*, 2022. 1250: p. 131719.
- [48] Bhavani, K., et al., Growth, spectral, optical, and third harmonic generation studies of p-Hydroxyacetanilide (PHA) crystals. *Optical Materials*, 2024. 148: p. 114924.
- [49] Asif, M., et al., High energy ion irradiation effect on electrical and optical properties of polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 2022. 192: p. 109931.
- [50] Chapi, S. and H. Devendrappa, Influence of cobalt (II) chloride catalysed on the thermal and optical characterization of PEO based solid polymer electrolytes. *Journal of Research Updates in Polymer Science*, 2014. 3(4): p. 205.