

## Nanohidroksiapatit Katkılı PMMA, PS ve PVA Nanokompozit Membranların Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU\*<sup>1</sup>, Emine GÖNEN<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye.

(Alınış / Received: 03.01.2025, Kabul / Accepted: 23.05.2025, Online Yayınlanma / Published Online: 25.08.2025)

### Anahtar Kelimeler

Polimerik nanokompozit,  
Karakterizasyon,  
Membran,  
Nanohidroksiapatit.

**Öz:** Bu çalışmada, membran teknolojisi ile biyomalzeme amaçlı kullanılabilecek yeni tür polimerik nanokompozit membranların geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada, ilk olarak yaş kimyasal yöntemi ile nano boyutlarda hidroksiapatit (nHA) sentezi yapılmıştır. İkinci aşamada ise, farklı yüzdelik oranlarda polimetil metakrilat (PMMA), polisülfon (PS) ve polivinil alkol (PVA) polimerleri ve farklı yüzdelik oranlarda (kütlece %1-7) nHA karıştırılarak faz inversiyon yöntemi ile nanokompozit membranlar hazırlanmıştır. Membranların hazırlanmasında çapraz bağlayıcı olarak polivinilpirolidon (PVP) kullanılmıştır. Polimerik nanokompozit membranların morfolojik yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) cihazları kullanılarak, malzemelerin kristalografik özelliklerinin ve içerdikleri fazların belirlenmesi X-ışını kırınım (XRD) cihazı kullanılarak yapıldı. Ayrıca, SEM-EDS ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile yapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan membranların içeriğindeki hidroksiapatitin, kemik bileşimine benzerliği nedeniyle hazırlanan polimerik nanokompozit membranlara gerekli testler yapıldıktan sonra ortopedi alanında çok çeşitli uygulamalarda kullanılabileceği değerlendirilmiştir.

## Preparation and Characterization of Nanohydroxyapatite Doped PMMA, PS and PVA Nanocomposite Membranes

### Keywords

Polymeric Nanocomposite,  
Characterization,  
Membrane,  
Nanohydroxyapatite.

**Abstract:** This study aims to develop new types of polymeric nanocomposite membranes that can be used for biomaterial purposes with membrane technology. In study, nano-sized hydroxyapatite (nHA) synthesis was performed first by wet chemical method. In the second stage, nanocomposite membranes were prepared by the phase inversion method mixing different percentages of polymethyl methacrylate (PMMA), polysulfone (PS) and polyvinyl alcohol (PVA) polymers and different percentages of nHA (1-7% by mass). Polyvinylpyrrolidone (PVP) was used as a crosslinker in the preparation of membranes. The morphological structures of polymeric nanocomposite membranes were determined using scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM) devices, the crystallographic properties of the materials and the phases they contain were determined using X-ray diffraction (XRD). Additionally, structure analyzes were carried out by SEM-EDS and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). It is evaluated that the hydroxyapatite in the prepared membranes can be used in a wide variety of applications in orthopedics after the necessary tests are performed on the prepared polymeric nanocomposite membranes due to their similarity to bone composition.

### 1. Giriş

Membran, maddeleri seçici olarak ayırmak için bariyer görevi gören bir malzemedir. Membrana

dayalı teknolojiler düşük maliyet, uygun dayanıklılık, yüksek seçici geçirgenlik ve işletim kolaylığı nedeniyle son zamanlarda sıklıkla tercih edilmektedir. Membranların performansını etkileyen geçirgenlik,

\*Sorumlu yazar: tugbakoseoglu@isparta.edu.tr

seçicilik gibi parametrelerin önemi son yıllarda daha iyi anlaşılmaktadır. Membranlarda gözenek yoğunluğunun artması geçirgenliği arttırmaktadır. Membranların direnci ise kendi kalınlığıyla orantılıdır. Seçicilik, bir membranın karışım bileşenleri arasında ayırım yapmasını sağlayarak bir fazın diğerinden ayrıldığı yöntemdir. Membranın seçiciliği ise büyük çaplı gözenek boyutu dağılımı ile bozulmaktadır [1].

Biyomalzeme alanında kullanılmak üzere yeni tür polimerik nanokompozitler hazırlamak için faz inversiyon metodu da kullanılmaktadır. Faz inversiyonunda membranları oluşturmak için kullanılan dört temel teknik vardır: (i) buhar fazından çökeltme, (ii) kontrollü buharlaşma ile çökeltme, (iii) termal olarak indüklenmiş faz ayırma ve (iv) daldırma çökeltmedir. Polimerik membranların hazırlanmasında dört teknik içerisinde en yaygın kullanılanı daldırma ile çöktürme yöntemidir. Membranlar çeşitli organik polimerlerden ve seramik gibi inorganik maddelerden üretilmektedir. Günümüzde ticari membranların çoğu polimerlerden yapılmaktadır. Membranların performans özellikleri membran üretim malzemesi ve yapısal özellikleri değiştirilerek kontrol edilebilmektedir [2].

Bu çalışmada, nanohidroksiapatit (nHA) katkılı polimetil metakrilat (PMMA), polisülfon (PS) ve polivinil alkol (PVA) içeren polimerik nanokompozit membranlar hazırlanmış ve karakterizasyon deneyleri yapılmıştır. PMMA, doğrusal yapıda bir zincir polimerdir ve hidrofobiktir. Oda sıcaklığında camsı yapıda bulunur. Lucite ve Plexiglass ticari isimleriyle tanınır. Işık geçirgenliği, sertliği ve kararlılığı nedeniyle göz içi lensler, protez göz ve sert kontakt lenslerde yaygın olarak kullanılmaktadır. PMMA, mükemmel optik özelliklere, yeterli mukavemete ve boyutsal stabiliteye sahip amorf ve termoplastik bir malzemedir. Uygun mekanik özelliklerinden dolayı birçok pratik uygulamada inorganik camın yerini almış durumdadır [3]. PVA, poli(vinil asetat)'ın (PVAc) hidroliz edilmesi ile elde edilen C-C bağları ile oluşmuş beyazımsı sert bir polimerdir [4]. PVA, hidrokarbon çözücüler karşısında dayanıklı olmasına karşın zincirinde bulunan hidrofilik -OH grubundan dolayı su ve sulu çözeltilerde rahatlıkla çözünebilmektedir [5]. PVA kontakt lens, yara örtüsü, yapay organ, implantlar ve ilaç uygulamaları gibi birçok biyomedikal uygulamada kullanım alanı bulunmaktadır. PS, yüksek camsı geçiş sıcaklıkları, termal stabilite ve kimyasal olarak inert bir termoplastiktir. Polisülfonun bir malzeme olarak mekanik stabilitesi çevrilen zincir sertliği, nispeten esnek olmayan ve hareketsiz fenil ve SO<sub>2</sub> gruplarından kaynaklanmaktadır. Eter bağları, PS'un esnek ve sert olmasına rağmen güçlü olmasını sağlar. Bu özelliklerinden dolayı PS, malzeme bilimi, biyoloji, kimya ve polimer bilimi alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Polisülfonlar, elektrodializ ve polimer elektrolit membran elektrolizi gibi elektromembran proseslerinde iyon değişim membranları olarak da kullanılmaktadır.

Hidroksiapatit, kemiğin temel inorganik bileşeni ve iskeletin yeniden onarılabilmesi için uygun bir implant maddesidir. Hidroksiapatit çok iyi biyouyumluluk ve biyoaktiflikleri ile kaplama maddesi olarak birçok tıbbi uygulamada kullanılmaktadır. Fosfat mineral grubuna ait olan apatitlerin, genel formülü  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$  şeklindedir. HA ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), fluoroapatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ), kloroapatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ) en yaygın bilinen apatit mineralleridir genelde hekzagonal kristal yapıdadır [6].

Biyouyumluluk, bir biyomalzemenin canlı vücudu ile uyumu anlamına gelmektedir. Kalsiyum fosfat tuzlarının grubuna ait olan hidroksiapatit; mükemmel biyouyumluluğa sahiptir. Hidroksiapatit, oksijenle tepkimeye girmediğinden yanma gerçekleşmez. Doğada elmasan sonra bilinen en sert moleküldür ve sadece elmasla aşındırılabilir. Esnekliğinin az olmasından dolayı neredeyse tamamen kırılındır. Tatsız, kokusuz yapıda olup organik çözücü içerisinde çözünmez. Ayrıca asit çözücüler dışında inorganik çözücüler içinde de çözünme gerçekleşmez.

Hidroksiapatit, biyouyumluluk seviyesinin ve kemik iletkenliğinin yüksek olmasından dolayı, biyomedikal malzeme olarak geniş kullanım alanını bulunmaktadır. Fiziksel ve kimyasal yapısı, yüksek yüzey etkileşimi özellikleri ve biyouyumluluğu ile ilaç taşıyıcılar ve ilaç dağıtım sistemlerinde kullanımı ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Hidroksiapatitler aynı zamanda kontrollü ilaç salınımında adsorban olarak görev yapar. [7].

Hidroksiapatitler, kullanım amaçlarına göre fiziksel ve kimyasal yapılarında farklılıklar meydana getirilerek üretilmektedir. Örneğin, implant malzemelerde mekanik dayanım en önemli özelliktir. Bu sebeple, üretilen kalsiyum fosfat seramikleri arasında bulunan hidroksiapatitin gücü, gerçek kemik dokusuna yakın olmalıdır. Aynı zamanda statik ve dinamik yüklere karşı yüksek yorulma direnci göstermeli ve özellikle canlı organizmalarda aşındırıcı etkilere karşı dayanıklılık ve yüksek kırılma direnci göstermelidir.

Bu çalışmada da hidroksiapatitlerin üstün özelliklerini daha da geliştirmek adına bir modifikasyon hedeflenmiştir. Çalışmamızda, membran hazırlanmasında kullanılmak üzere ilk olarak nanohidroksiapatit (nHA) sentezlenmiştir. Polimer olarak belirlenen oranlarda PMMA, PS ve PVA polimerleri, çapraz bağlayıcı olarak ise PVP kullanılmıştır. Hazırlanan nHA katkılı polimerik nanokompozit membranların ve yalın polimerik membranların hazırlanması yüzey morfolojisi ve karakteristik özelliklerinin belirlenmesi için SEM, SEM- EDS, AFM, FTIR ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Deneylerde kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck, Carlo Erba ve Fluka firmalarından temin edilmiş olup analitik saflıktadır.

## 2.2 Kullanılan cihazlar

Hazırlanan polimerik membranların yüzey karakterizasyonu için SEM analizi gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri FEI Qunta FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile farklı büyütme oranlarında elde edilmiştir. Polimerik membranların yapısını oluşturan elementlerin hassas analizi için SEM-EDS analizleri yapılmıştır. Bu analizler için aynı SEM cihazı kullanılmıştır.

Polimerik membranların yüzey topografisi özelliklerini anlaşılması adına AFM ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler EZ-AFM Nanomagnetics marka atomik kuvvet mikroskobu (AFM) cihazı ile yapılmıştır.

Membranların yapısal özelliklerinin ve kimyasal kompozisyonlarının aydınlatılması adına XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler Bruker D8 Advance Twin-Twin model X-ışını kırınım kristalografi cihazı (XRD) ile yapılmıştır.

Membranların yapısal bağ özelliklerinin belirlenmesi adına FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler FT/IR-4700 type A model Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometre cihazı (FTIR) ile yapılmıştır.

## 2.3 Nano boyutlu hidroksiapatit sentezi

nHA kristallerinin sentezlenmesinde yaş kimyasal yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem literatüre göre hazırlanmış olup başlangıç malzemeleri olarak iki farklı kimyasal kullanılmıştır [8]. Bu malzemeler kalsiyum nitrat tetrahidrat ve di-amonyum hidrojen fosfattır. nHA sentezi için başlangıç malzemelerinin oranı literatürde verilen değerlere göre (Ca/P) 1.67 olacak şekilde belirlenmiştir [8].

23.66 g kalsiyum nitrat tetrahidrat 100 mL suda çözülmüştür. Aynı şekilde 7.93 g di-amonyum hidrojen fosfat 100 mL suda çözülmüştür. Hazırlanan kalsiyum nitrat tetrahidrat ve di-amonyum hidrojen fosfat çözeltileri ultrasonik banyoda 15 dakika karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin pH değeri amonyak çözeltisi ile  $pH \geq 10$  olacak şekilde ayarlanmıştır. Hazırlanan kalsiyum nitrat tetrahidrat çözeltisi (20 mL) içerisine, di-amonyum hidrojen fosfat çözeltisi (20 mL) sürekli karıştırılarak damla damla ilave edilmiştir. Oluşan nHA kristallerinin çökmesi için 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan kalıntıların temizlenmesi adına santrifüj cihazında 4100 rpm'de 5 dakika olacak şekilde 6 kere yıkanmıştır. Elde edilen nanopartiküller süzülükten sonra 24 saat oda sıcaklığında kurutularak toz haline getirilmiştir.

## 2.4 Membranların hazırlanması

Polimerik nanokompozit membranların hazırlanması iki aşamada faz inversiyon metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 2.4.1 Yalın polimerik membranların hazırlanması

#### PMMA polimerik membranın hazırlanması

Aşama 1: PMMA polimeri, kloroform çözeltisi içerisinde, 30 °C sıcaklıkta, manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen hale gelinceye kadar 1000 rpm hızda karıştırılmıştır. Yaklaşık 1 saat sonra homojen bir görünüm elde edilmiştir. Çözelti 15 dakika oda sıcaklığında ultrasonik banyoda tutularak içinde bulunan kabarcıklar giderilmiştir.

Aşama 2: PVP çapraz bağlayıcı, DMF çözeltisi içerisinde, 30 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen hale gelinceye kadar 1000 rpm hızda karıştırılmıştır. Yaklaşık 30 dakika sonra homojen bir görünüm elde edilmiştir. Çözelti 15 dakika ultrasonik banyoda bekletilerek içinde bulunan hava kabarcıkları giderilmiştir.

Aşama 3: Aşama 1 ve 2'de elde edilen iki çözelti yavaş yavaş homojen hale gelinceye kadar, 30 °C sıcaklıkta yine manyetik karıştırıcı yardımıyla 800 rpm hızda karıştırılmıştır. Yaklaşık 30 dakika sonra homojen bir görünüm elde edilmiştir.

Aşama 4: Çözelti 15 dakika oda sıcaklığında ultrasonik su banyosunda bekletilerek içinde bulunan hava kabarcıkları giderilmiştir. Şeffaf ve homojen bir görünümü bulunan polimerik çözelti temiz, kuru cam bir plaka üzerine dökülerek eşit kalınlıkta yayılması sağlanmış ve cam plaka üzerinde 24 saat oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. 24 saatin ardından kuruyan membranda bulanık bir film görüntüsü elde edilmiştir. Oluşan membran film tabakası içi saf su dolu kapalı bir kabın içerisine bırakılarak katılaşması sağlanmıştır ve içerisinde saf su olan kapalı bir kap içerisinde buzdolabında muhafaza edilmiştir.

#### PS polimerik membranın hazırlanması

Aşama 1: 4 g PS polimeri ile 15 mL NMP, 45 °C sıcaklıkta, manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen hale gelene kadar 1000 rpm hızda karıştırılmıştır. Yaklaşık 2,5 saat sonra homojen bir görünüm elde edilmiştir. Çözelti 15 dakika ultrasonik banyoda bekletilerek içinde bulunan hava kabarcıkları giderilmiştir.

Aşama 2: 1 g PVP çapraz bağlayıcı 7 mL DMF çözeltisi içerisinde, 30 °C sıcaklıkta, manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen hale gelene kadar 1000 rpm hızda karıştırılmıştır. Yaklaşık 30 dakika sonra homojen bir görünüm elde edilmiştir. Çözelti 15 dakika ultrasonik

banyoda bekletilerek içinde bulunan hava kabarcıkları giderilmiştir.

Aşama 3: Aşama 1 ve 2'de elde edilen iki çözelti yavaş yavaş homojen hale gelinceye kadar, 45 °C sıcaklıkta, yine manyetik karıştırıcı yardımıyla 800 rpm hızda karıştırılmıştır. Yaklaşık 2 saat sonra homojen bir görünüm elde edilmiştir. Çözelti 15 dakika ultrasonik su banyosunda bekletilerek içinde bulunan hava kabarcıkları giderilmiştir. Buradan sonra PMMA membran hazırlanmasında kullanılan 4. Aşama aynı şekilde uygulanmıştır.

#### PVA polimerik membranın hazırlanması

Aşama 1: 4 g PVA ile 15 mL NMP, 40 °C sıcaklıkta, manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen hale gelene kadar 1000 rpm hızda karıştırılmıştır. Yaklaşık 2 saat sonra homojen bir görünüm elde edilmiştir. Çözelti 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletilerek içinde bulunan hava kabarcıkları giderilmiştir.

Aşama 2: 1 g PVP çapraz bağlayıcı 7 mL DMF çözeltisi içerisinde, 30 °C sıcaklıkta, manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen hale gelene kadar 1000 rpm hızda karıştırılmıştır. Yaklaşık 30 dakika sonra homojen bir görünüm elde edilmiştir. Çözelti 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletilerek içinde bulunan hava kabarcıkları giderilmiştir.

Aşama 3: Aşama 1 ve 2'de elde edilen iki çözelti yavaş yavaş homojen hale gelinceye kadar, 40 °C sıcaklıkta,

**Çizelge 1.** nHA katkılı membranların hazırlanması işleminde kullanılan PMMA ve diğer bileşenlerin oranları

| Çözelti İçeriği                                          | nHA Yüzde Oranı (%) | nHA miktarı (g) | Homojen Çözünme Süresi |
|----------------------------------------------------------|---------------------|-----------------|------------------------|
| PMMA (4 g) + Kloroform (15 mL)<br>PVP (1 g) + DMF (7 mL) | % 1                 | 0.05            | 2 saat 30 dakika       |
| PMMA (4 g) + Kloroform (15 mL)<br>PVP (1 g) + DMF (7 mL) | % 3                 | 0.15            | 3 saat 15 dakika       |
| PMMA (4 g) + Kloroform (15 mL)<br>PVP (1 g) + DMF (7 mL) | % 5                 | 0.25            | 3 saat 45 dakika       |
| PMMA (4 g) + Kloroform (15 mL)<br>PVP (1 g) + DMF (7 mL) | % 7                 | 0.35            | 4 saat                 |

**Çizelge 2.** nHA katkılı membranların hazırlanması işleminde kullanılan PS ve diğer bileşenlerin oranları

| Çözelti İçeriği                                  | nHA Yüzde Oranı (%) | nHA miktarı (g) | Homojen Çözünme Süresi |
|--------------------------------------------------|---------------------|-----------------|------------------------|
| PS (4 g) + NMP (15 mL)<br>PVP (1 g) + DMF (7 mL) | % 1                 | 0.05            | 1 saat 17 dakika       |
| PS (4 g) + NMP (15 mL)<br>PVP (1 g) + DMF (7 mL) | % 3                 | 0.15            | 1 saat 30 dakika       |
| PS (4 g) + NMP (15 mL)<br>PVP (1 g) + DMF (7 mL) | % 5                 | 0.25            | 2 saat 15 dakika       |
| PS (4 g) + NMP (15 mL)<br>PVP (1 g) + DMF (7 mL) | % 7                 | 0.35            | 3 saat                 |

yine manyetik karıştırıcı yardımıyla 800 rpm hızda karıştırılmıştır. Yaklaşık 2 saat sonra homojen bir görünüm elde edilmiştir. Çözelti 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletilerek içinde bulunan hava kabarcıkları giderilmiştir. Buradan sonra PMMA membran hazırlanmasında kullanılan 4. Aşama aynı şekilde uygulanmıştır.

#### **2.4.2 nHA katkılı polimerik membranların hazırlanması**

Bir önceki bölümde belirtildiği şekilde her üç polimer için çözeltiler aynı sıcaklık ve koşullarda ayrı ayrı hazırlanmıştır. PMMA polimeri ile hazırlanmış homojen çözeltiler içerisinde Çizelge 1'de belirtilen yüzde oranlarında nHA eklenmiştir. PS polimeri ile hazırlanmış homojen çözeltiler içerisinde Çizelge 2'de belirtilen yüzde oranlarında nHA eklenmiştir. PVA polimeri ile hazırlanmış homojen çözeltiler içerisinde Çizelge 3'te belirtilen yüzde oranlarında nHA eklenmiş ve 45 °C sıcaklıkta, yine manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Çözelti 15 dakika ultrasonik banyoda bekletilerek içinde bulunan gözenekler ve kabarcıklar giderilmiştir. Homojen ve biraz bulanık görünümü bulunan çözelti temiz cam bir plaka üzerine dökülerek eşit kalınlıkta yayılması sağlanarak 24 saat oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Oluşan membran film tabakası içi saf su dolu kapalı bir kabın içerisinde bırakılarak katılaşması sağlanmıştır ve içerisinde saf su olan kapalı bir kap içerisinde buzdolabında muhafaza edilmiştir.

**Çizelge 3.** nHA katkılı membranların hazırlanması işleminde kullanılan PVA ve diğer bileşenlerin oranları

| Çözelti İçeriği                                   | nHA Yüzde Oranı (%) | nHA miktarı (g) | Homojen Çözünme Süresi |
|---------------------------------------------------|---------------------|-----------------|------------------------|
| PVA (4 g) + NMP (15 mL)<br>PVP (1 g) + DMF (7 mL) | % 1                 | 0.05            | 50 dakika              |
| PVA (4 g) + NMP (15 mL)<br>PVP (1 g) + DMF (7 mL) | % 3                 | 0.15            | 1 saat 15 dakika       |
| PVA (4 g) + NMP (15 mL)<br>PVP (1 g) + DMF (7 mL) | % 5                 | 0.25            | 1 saat 45 dakika       |
| PVA (4 g) + NMP (15 mL)<br>PVP (1 g) + DMF (7 mL) | % 7                 | 0.35            | 2 saat 5 dakika        |

#### 2.4.3 Polimerik membranların kalınlıkları

Membran kalınlığı dijital mikrometre ile membranın farklı yerlerinden (kenar ve orta bölgeler) ölçülmüştür. Ölçümlerin ortalaması alınarak membran kalınlığı (mm) olarak belirlenmiştir. Hazırlanan polimerik membranların kalınlıkları Çizelge 4'te verilmiştir.

Membranların kalınlıkları incelendiğinde yalın PMMA ve yalın PVA membranlarına nHA ilave edildiğinde membranların kalınlıklarında artış meydana geldiği

gözlemlenmiştir. Yalın PS membranına nHA eklendiğinde ise nHA ilaveli membranların kalınlığında azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir. Elde edilen veriler kıyaslandığında PMMA ve PVA ile hazırlanan membranların gözeneklerinin daha az olmasından dolayı nHA eklenmesiyle membranların kalınlığında artma olmuştur. PS ile hazırlanan membranın gözenekleri ise daha fazla olduğundan öncelikle nHA ile gözenekler dolmuş ve kalınlıkta artış olmadığı sonucuna varılmıştır.

**Çizelge 4.** Hazırlanan polimerik nanokompozit membranların kalınlıkları

| Membran              | Membran Kalınlığı (mm) | Membran            | Membran Kalınlığı (mm) | Membran             | Membran Kalınlığı (mm) |
|----------------------|------------------------|--------------------|------------------------|---------------------|------------------------|
| Yalın PMMA           | 0.3                    | Yalın PS           | 0.6                    | Yalın PVA           | 0.2                    |
| % 1 nHA katkılı PMMA | 0.4                    | % 1 nHA katkılı PS | 0.5                    | % 1 nHA katkılı PVA | 0.3                    |
| % 3 nHA katkılı PMMA | 0.4                    | % 3 nHA katkılı PS | 0.5                    | % 3 nHA katkılı PVA | 0.3                    |
| % 5 nHA katkılı PMMA | 0.4                    | % 5 nHA katkılı PS | 0.4                    | % 5 nHA katkılı PVA | 0.3                    |
| % 7 nHA katkılı PMMA | 0.4                    | % 7 nHA katkılı PS | 0.5                    | % 7 nHA katkılı PVA | 0.3                    |

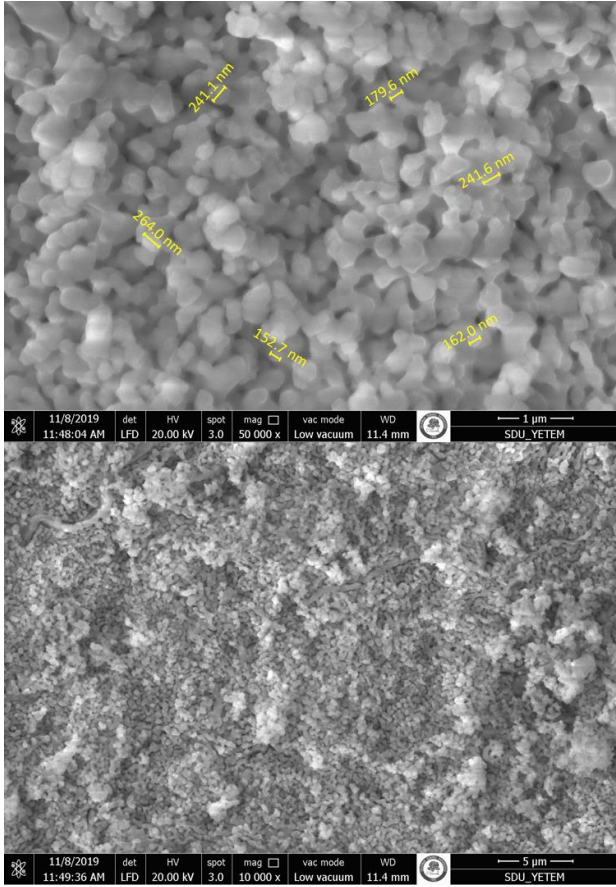
### 3. Bulgular

#### 3.1 SEM analiz sonuçları

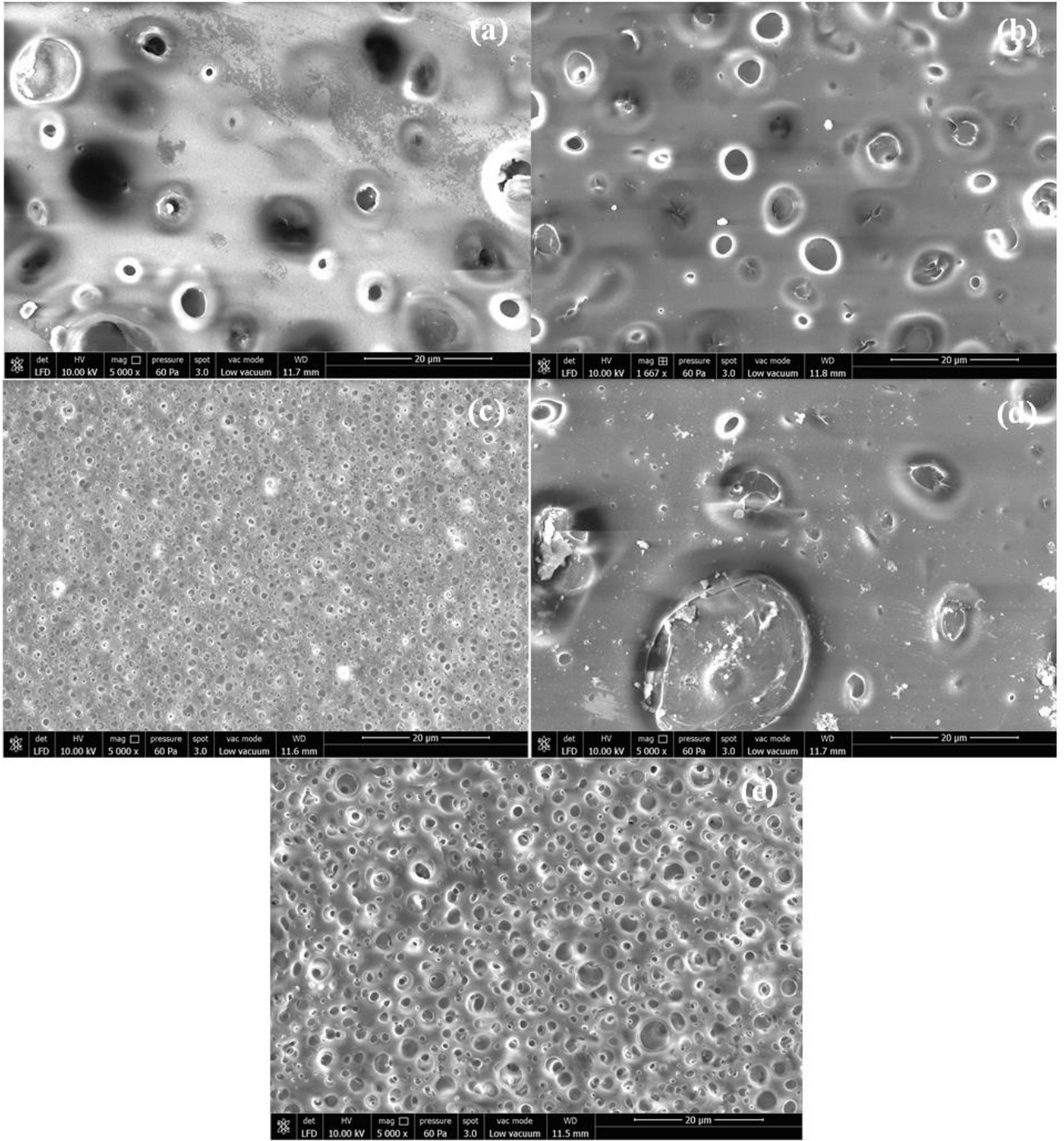
Yaş yöntemi ile sentezlenen nHA'nın SEM analizi Şekil 1'de verilmiştir. SEM görüntüsü incelendiğinde hidroksiapatitin nano boyutlarda sentezlenmiş olduğu görülmektedir.

Şekil 2-7'de nHA katkılı ve katkısız PMMA, PS ve PVA membranlarının SEM görüntüleri verilmiştir. Şekillerdeki görüntüler 5000 kat ve 3000 kat büyütülmüş görüntülerdir. SEM görüntüleri incelendiğinde, yüzey karakterizasyonlarının farklı olduğu görülmüştür. PMMA ile hazırlanan membranların yüzeylerinin daha gözenekli olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, % nHA içeriğinin değişmesi ile gözenek boyutu ve yoğunluğunun değiştiği görülmüştür. PS ile hazırlanan membranlar incelendiğinde yalın PS membranın gözenekli yapıda

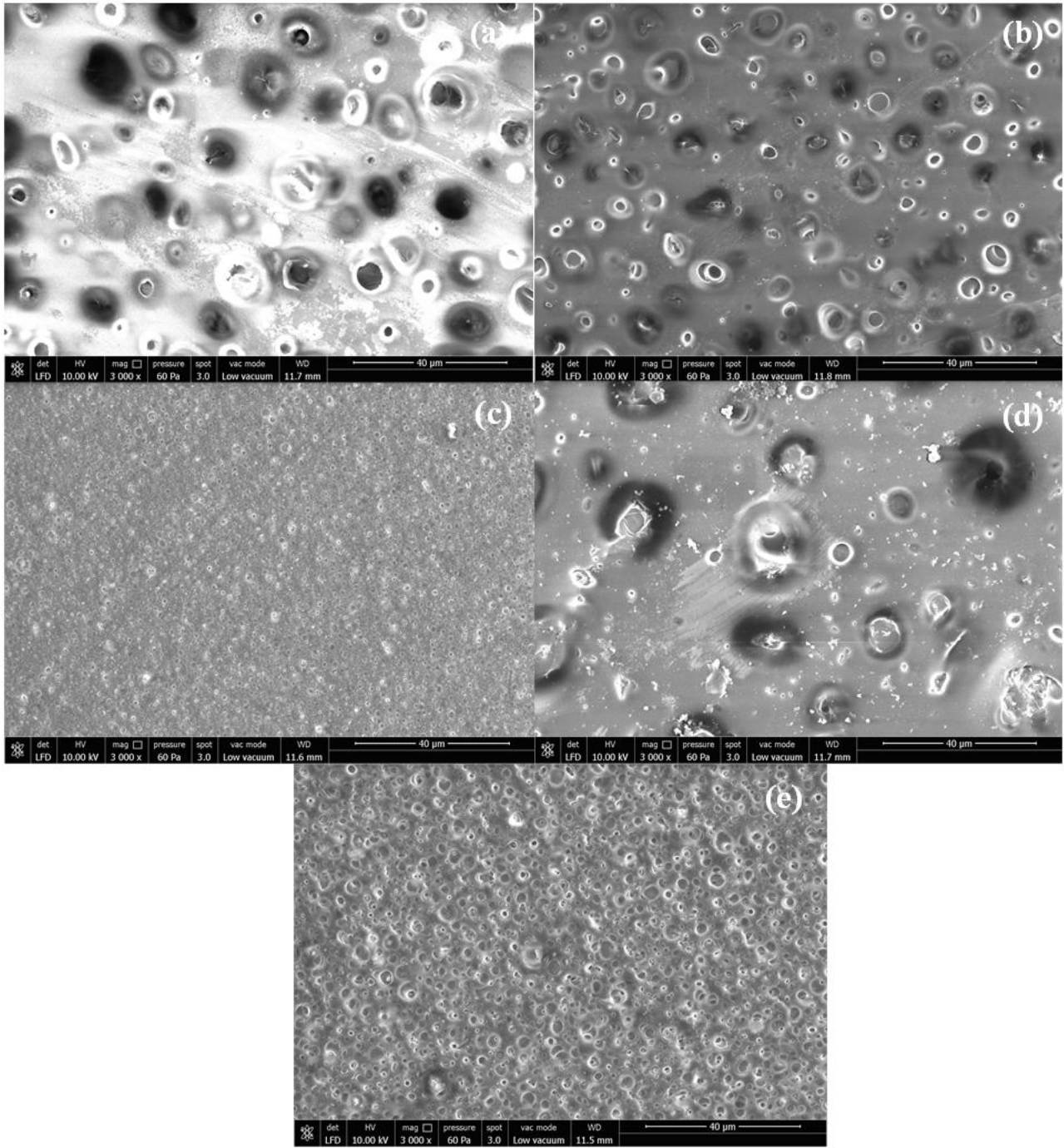
olduğu, ancak %nHA katkılı PS membranların PMMA ile hazırlanan membranlara göre daha az gözenek yapısına sahip olduğu gözlemlenmiştir. PS ile hazırlanan membranlarda % nHA içeriğinin artması ile yüzeyin daha gözeneksiz bir yapıya sahip olduğu da görülmüştür. PVA içerikli membranların SEM görüntüleri incelendiğinde ise yine daha gözeneksiz bir yapıya sahip oldukları ve en fazla gözenekli yapının ise % 7 nHA içerikli membranda olduğu söylenebilir.



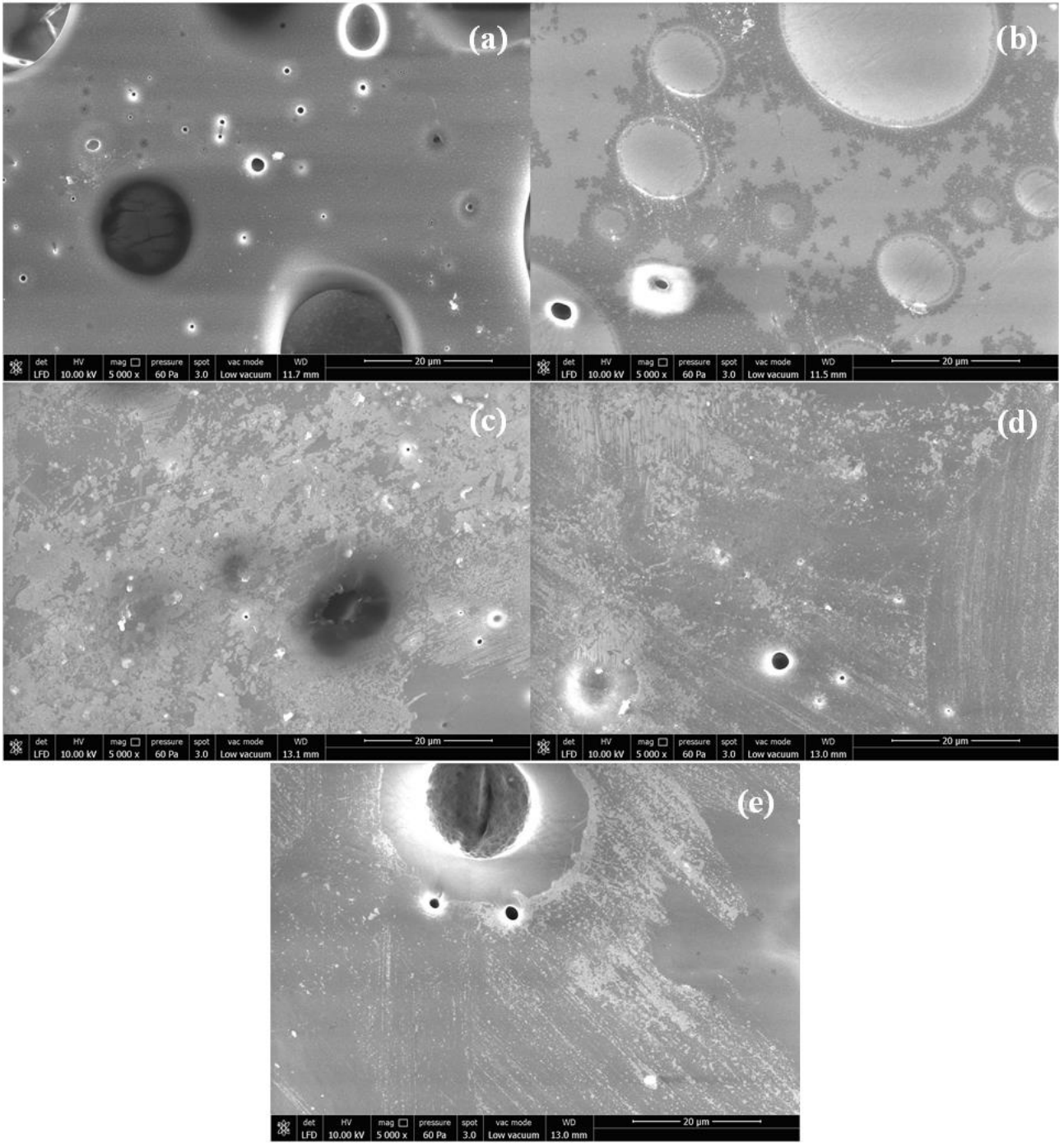
Şekil 1. Sentezlenen nHA SEM görüntüsü



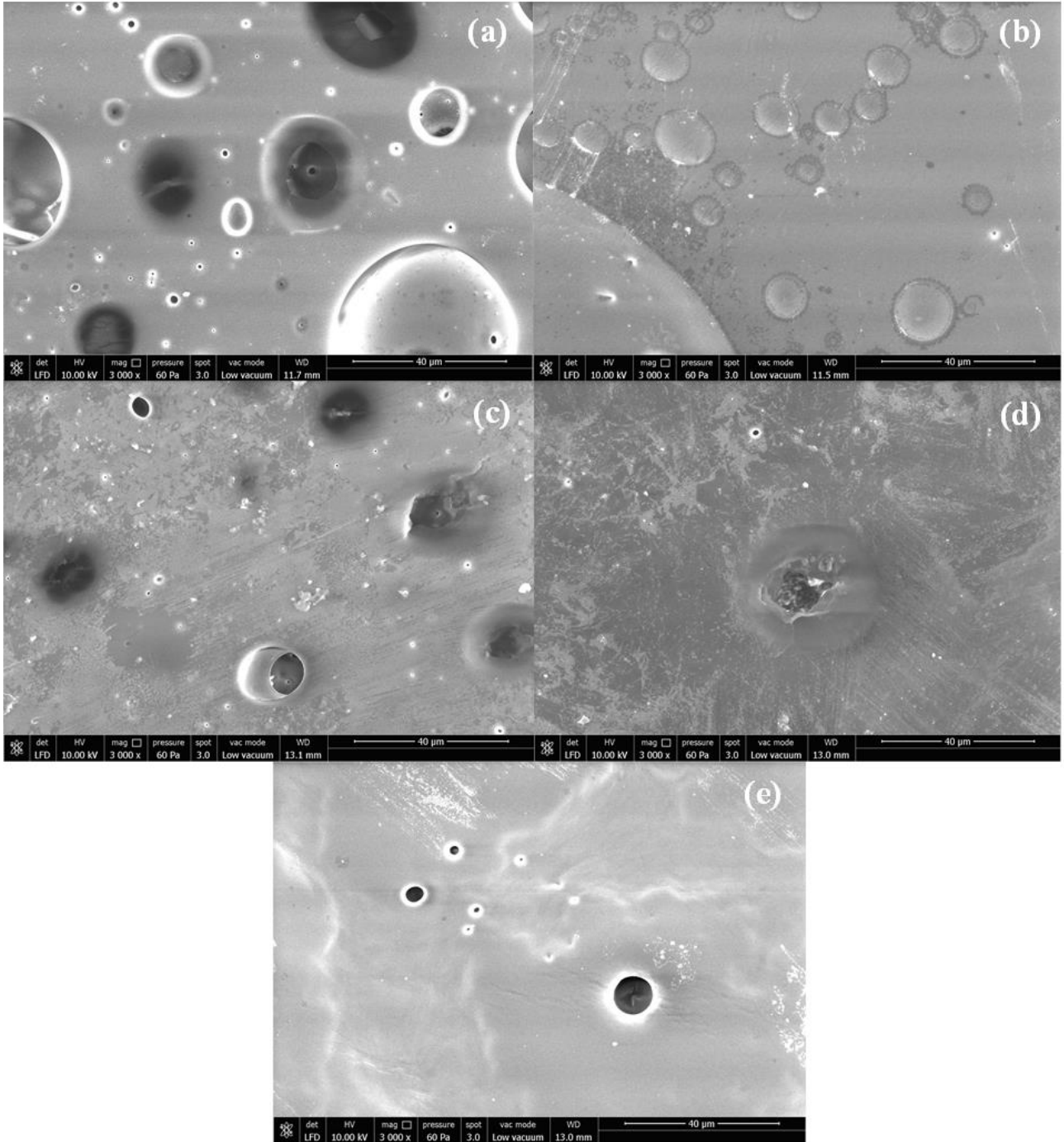
**Şekil 2.** PMMA membranların SEM görüntüsü (Büyütme: 5000), (a) Yalın PMMA, (b) % 1 nHA içeren PMMA, (c) % 3 nHA içeren PMMA, (d) % 5 nHA içeren PMMA, (e) % 7 nHA içeren PMMA



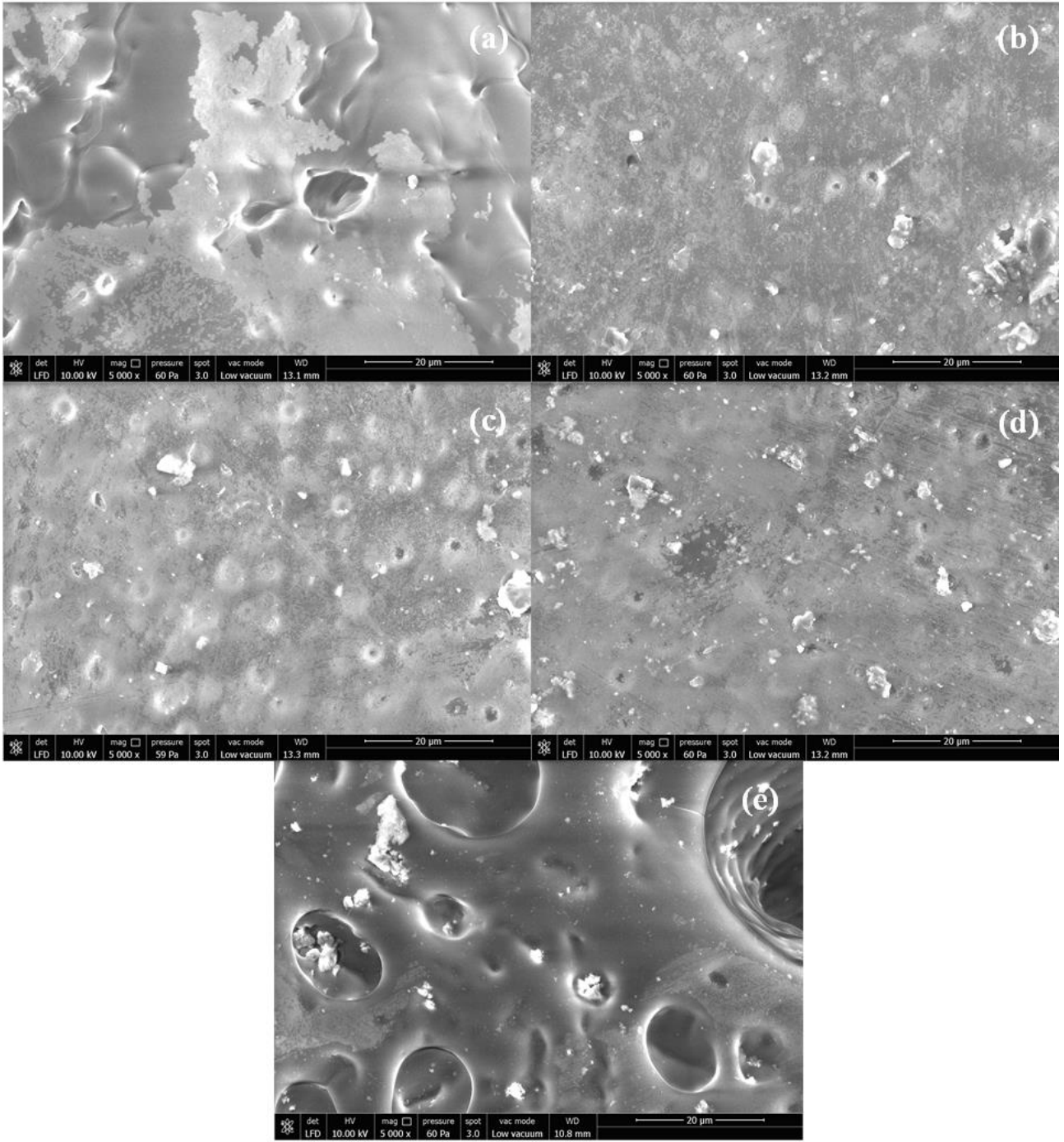
**Şekil 3.** PMMA membranların SEM görüntüsü (Büyütme: 3000), (a) Yalın PMMA, (b) % 1 nHA içeren PMMA, (c) % 3 nHA içeren PMMA, (d) % 5 nHA içeren PMMA, (e) % 7 nHA içeren PMMA



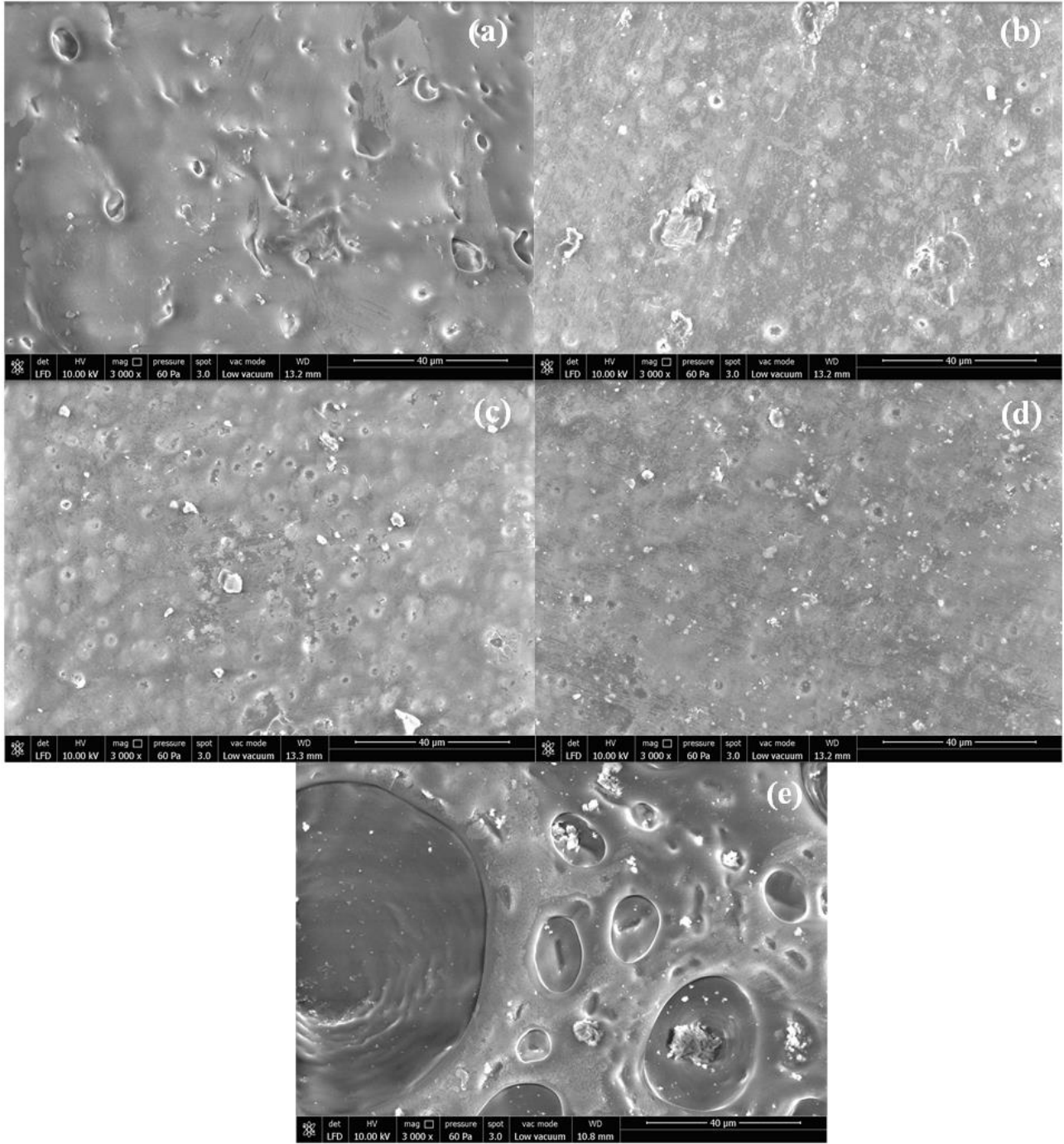
**Şekil 4.** PS membranların SEM görüntüsü (Büyütme: 5000), (a) Yalın PS, (b) % 1 nHA içeren PS, (c) % 3 nHA içeren PS, (d) % 5 nHA içeren PS, (e) % 7 nHA içeren PS



**Şekil 5.** PS membranların SEM görüntüsü (Büyütme: 3000), (a) Yalın PS, (b) % 1 nHA içeren PS, (c) % 3 nHA içeren PS, (d) % 5 nHA içeren PS, (e) % 7 nHA içeren PS



**Şekil 6.** PVA membranların SEM görüntüsü (Büyütme: 5000), (a) Yalın PVA, (b) % 1 nHA içeren PVA, (c) % 3 nHA içeren PVA, (d) % 5 nHA içeren PVA, (e) % 7 nHA içeren PVA



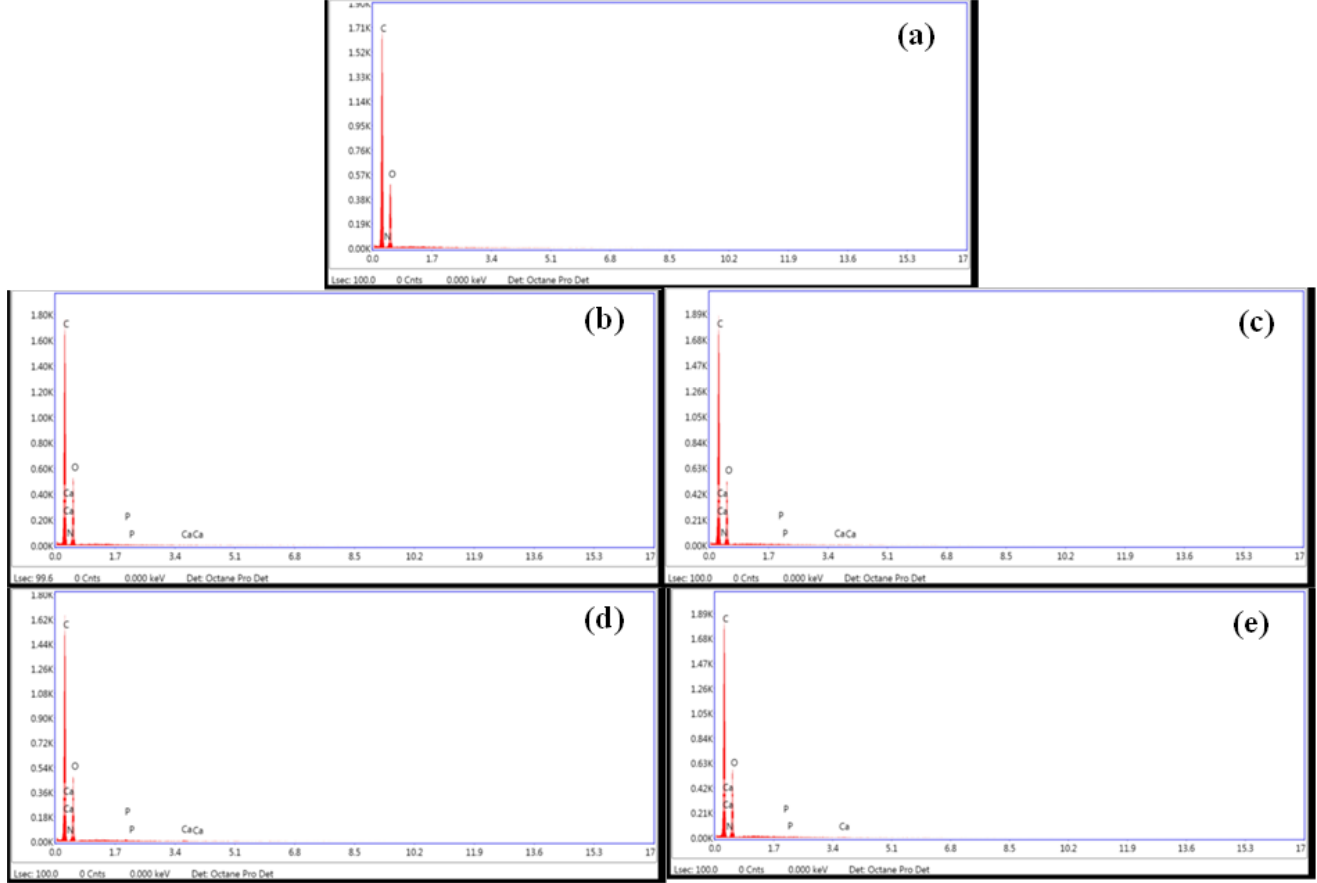
**Şekil 7.** PVA membranların SEM görüntüsü (Büyütme: 3000), (a) Yalın PVA, (b) % 1 nHA içeren PVA, (c) % 3 nHA içeren PVA, (d) % 5 nHA içeren PVA, (e) % 7 nHA içeren PVA

### 3.2 Membranların SEM-EDS analiz sonuçları

#### 3.2.1. PMMA membranların SEM-EDS analiz sonuçları

PMMA membranının hazırlanmasında kullanılan bileşenlerden PMMA ve PVP polimerlerinin molekül yapısı Şekil 8'de verilmiştir. PMMA'nın molekül formülü  $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)]_n$ , PVP'nin molekül formülü ise  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$  şeklindedir. PMMA bileşiğinin molekül

yapısına baktığımızda C, O ve H atomlarından, PVP'nin ise C, H, N ve O atomlarından meydana geldiği görülmektedir. Her iki polimer ile hazırlanan yalın PMMA membranının SEM-EDS analizi sonucunda C, N, O atomlarının olduğu görülmektedir (Şekil 8, Çizelge 5). PMMA membranına % 1, 3, 5, 7 oranında nHA eklendiğindeki SEM-EDS analizleri incelendiğinde ise P, Ca atomlarının dahil olduğu görülmektedir. Elde edilen SEM-EDS analiz sonuçları doğrultusunda yapı doğrulanmaktadır.



**Şekil 8.** PMMA membranların SEM-EDS grafikleri, (a) Yalın PMMA, (b) % 1 nHA içeren PMMA, (c) % 3 nHA içeren PMMA, (d) % 5 nHA içeren PMMA, (e) % 7 nHA içeren PMMA

**Çizelge 5.** PMMA membranların atom miktarları

| Element | Yalın PMMA |          | %1 nHA içeren PMMA |          | %3 nHA içeren PMMA |          | %5 nHA içeren PMMA |          | %7 nHA içeren PMMA |          |
|---------|------------|----------|--------------------|----------|--------------------|----------|--------------------|----------|--------------------|----------|
|         | % Ağırlık  | % Atomik | % Ağırlık          | % Atomik | % Ağırlık          | % Atomik | % Ağırlık          | % Atomik | % Ağırlık          | % Atomik |
| C       | 64.99      | 70.95    | 65.79              | 71.88    | 66.34              | 72.42    | 66.34              | 72.82    | 66.44              | 72.59    |
| N       | 3.01       | 2.82     | 1.43               | 1.34     | 1.76               | 1.64     | 0.27               | 0.25     | 0.73               | 0.68     |
| O       | 32.01      | 26.23    | 32.56              | 26.71    | 31.43              | 25.76    | 32.11              | 26.46    | 32.40              | 26.58    |
| P       | -          | -        | 0.06               | 0.02     | 0.22               | 0.09     | 0.42               | 0.18     | 0.14               | 0.06     |
| Ca      | -          | -        | 0.17               | 0.06     | 0.25               | 0.08     | 0.85               | 0.28     | 0.29               | 0.10     |

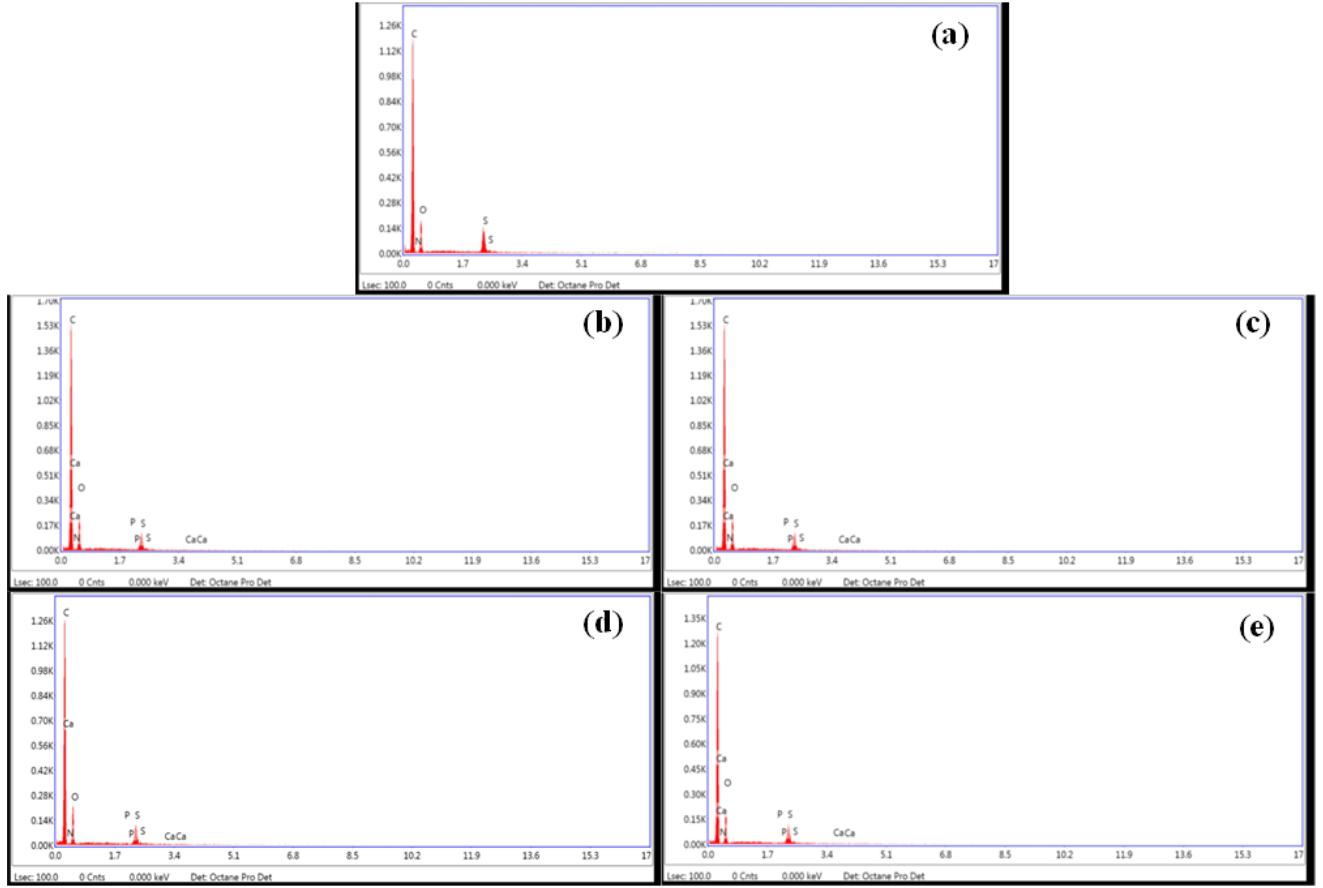
#### 3.2.2. PS membranların SEM-EDS analiz sonuçları

PS'un molekül formülü  $[\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{OC}_6\text{H}_4-4-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{O}]_n$  şeklindedir. PS bileşiğinin formülüne baktığımızda C, O, S ve H atomlarından, PVP'nin ise C, H, N ve O atomlarından meydana geldiği görülmektedir. Her iki polimer ile hazırlanan yalın PS

membranının SEM-EDS analizi sonucunda yapıda C, N, O, S atomlarının olduğu görülmektedir (Şekil 9, Çizelge

6). PS membranına % 1, 3, 5, 7 oranında nHA eklendiğindeki SEM-EDS sonuçlarından yapıda P, Ca atomlarının dahil olduğu görülmektedir. Elde edilen

SEM-EDS analiz sonuçları doğrultusunda yapı doğrulanmaktadır.



Şekil 9. PS membranların SEM-EDS grafikleri, (a) Yalın PS, (b) % 1 nHA içeren PS, (c) % 3 nHA içeren PS, (d) % 5 nHA içeren PS, (e) % 7 nHA içeren PS

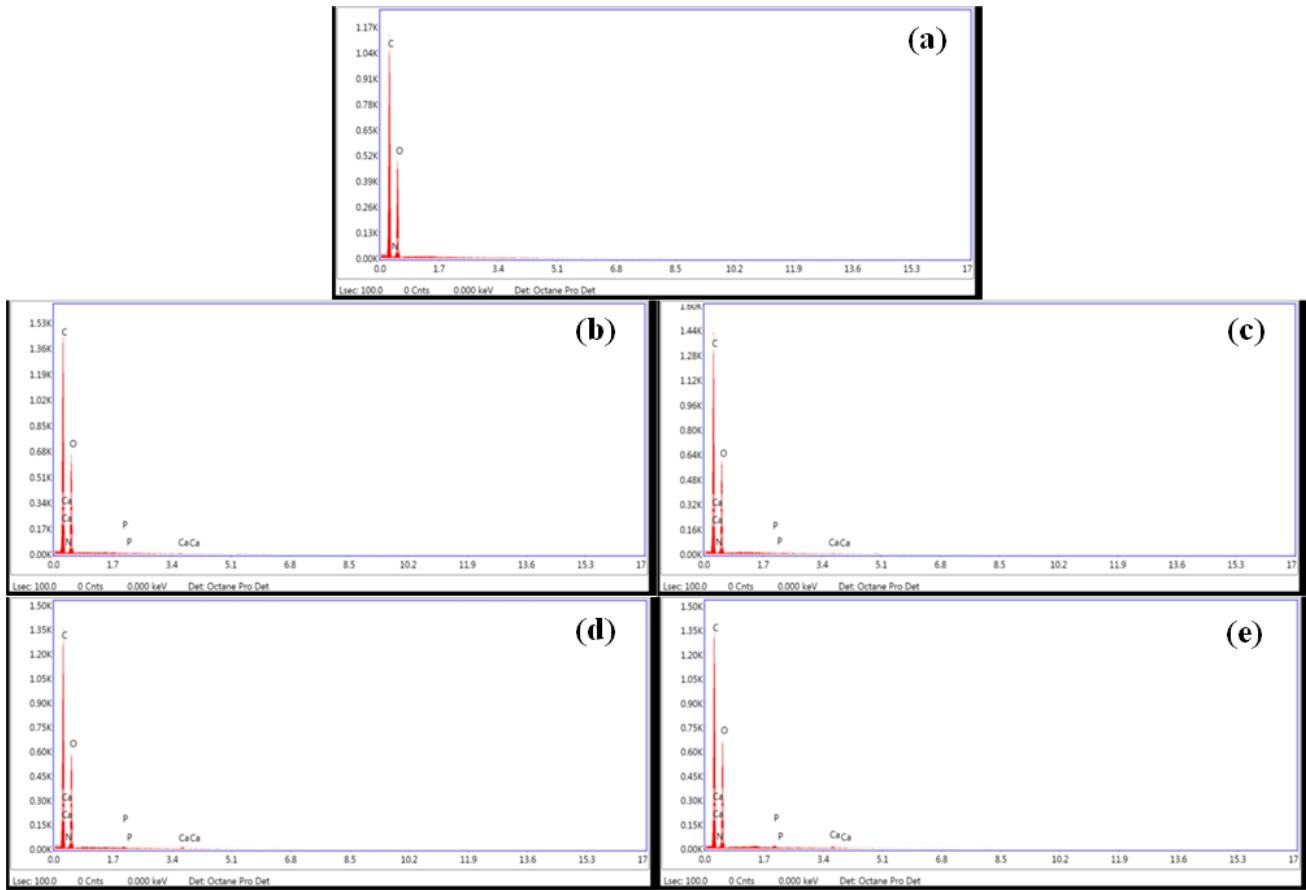
Çizelge 6. PS membranların atom miktarları

| Element | Yalın PS |        | %1 nHA içeren PS |        | %3 nHA içeren PS |        | %5 nHA içeren PS |        | %7 nHA içeren PS |        |
|---------|----------|--------|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|
|         | %        | Atomik | %                | Atomik | %                | Atomik | %                | Atomik | %                | Atomik |
| C       | 75.14    | 82.77  | 75.56            | 82.69  | 74.38            | 82.21  | 74.50            | 81.79  | 76.33            | 83.68  |
| N       | 1.91     | 1.80   | 1.79             | 1.68   | 1.53             | 1.45   | 2.45             | 2.30   | 0.79             | 0.74   |
| O       | 14.37    | 11.89  | 15.47            | 12.71  | 15.45            | 12.82  | 14.71            | 12.57  | 15.04            | 12.38  |
| S       | 8.58     | 3.54   | 6.72             | 2.76   | 7.70             | 3.19   | 7.25             | 2.98   | 7.54             | 3.10   |
| P       | -        | -      | 0.15             | 0.06   | 0.25             | 0.11   | 0.24             | 0.10   | 0.06             | 0.03   |
| Ca      | -        | -      | 0.32             | 0.10   | 0.70             | 0.23   | 0.85             | 0.26   | 0.24             | 0.08   |

### 3.2.3. PVA membranların SEM-EDS analiz sonuçları

PVA'nın molekül formülü  $[-CH_2CHOH-]_n$  şeklindedir. PVA bileşiğinin formülüne bakıldığında C, O ve H atomlarından, PVP'nin ise C, H, N ve O atomlarından meydana geldiği görülmektedir. Yalın PVA membran

SEM-EDS analizi sonucu, yapıda C, N, O atomlarının olduğu görülmektedir (Şekil 10, Çizelge 7). PVA membranına % 1, 3, 5, 7 oranında nHA eklendiğindeki SEM-EDS analizleri yapıya P, Ca atomlarının dahil olduğunu göstermektedir. Elde edilen SEM-EDS analiz sonuçları doğrultusunda yapı doğrulanmaktadır.



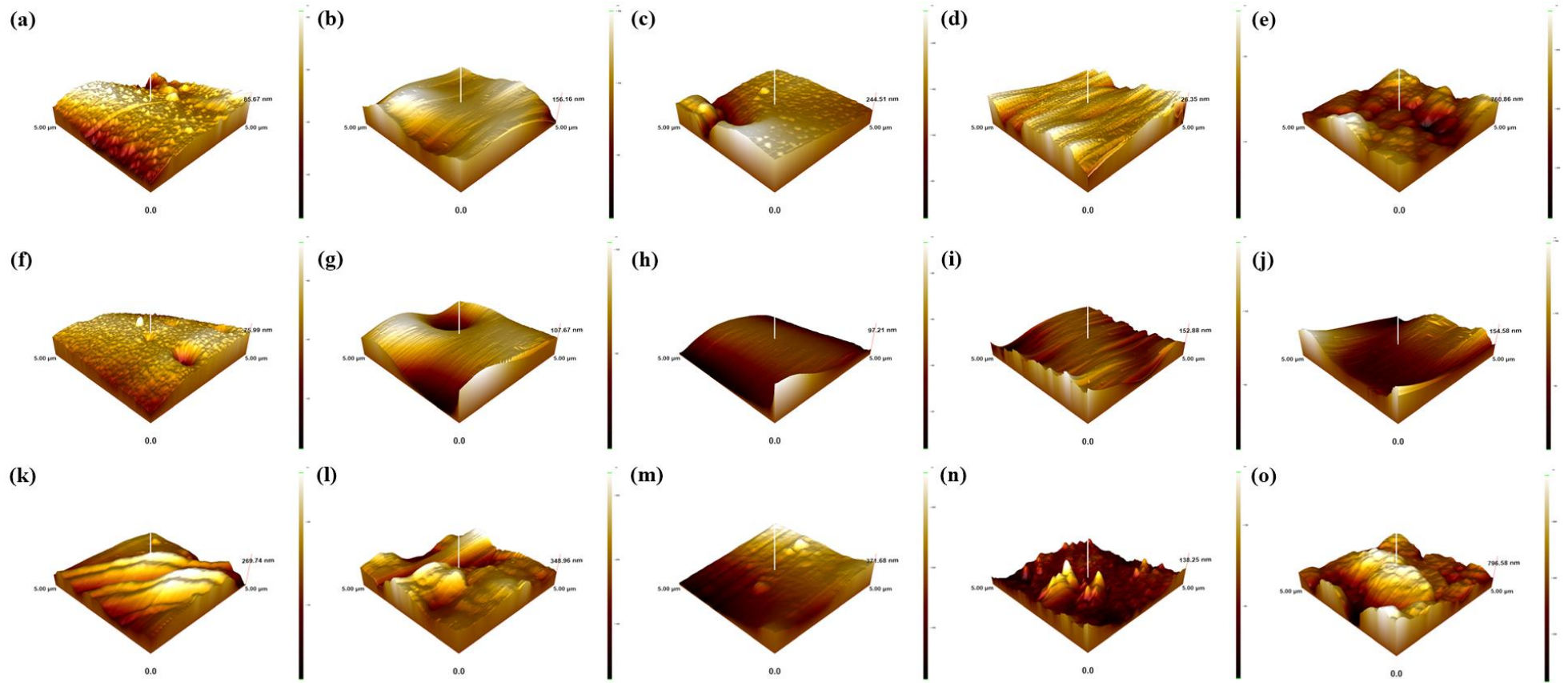
**Şekil 10.** PVA membranların SEM-EDS grafikleri, (a) Yalın PVA, (b) % 1 nHA içeren PVA, (c) % 3 nHA içeren PVA, (d) % 5 nHA içeren PVA, (e) % 7 nHA içeren PVA

**Çizelge 7.** PS membranların atom miktarları

| Element | Yalın PVA |          | %1 nHA içeren PVA |          | %3 nHA içeren PVA |          | %5 nHA içeren PVA |          | %7 nHA içeren PVA |          |
|---------|-----------|----------|-------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|----------|
|         | % Ağırlık | % Atomik | % Ağırlık         | % Atomik | % Ağırlık         | % Atomik | % Ağırlık         | % Atomik | % Ağırlık         | % Atomik |
| C       | 59.75     | 66.22    | 59.60             | 66.34    | 60.51             | 67.17    | 59.20             | 66.36    | 57.26             | 64.85    |
| N       | 2.43      | 2.31     | 1.05              | 1.00     | 0.79              | 0.75     | 0.49              | 0.47     | 0.53              | 0.51     |
| O       | 37.82     | 31.47    | 38.88             | 32.49    | 38.32             | 31.94    | 38.73             | 32.59    | 39.58             | 33.66    |
| P       | -         | -        | 0.13              | 0.06     | 0.11              | 0.05     | 0.48              | 0.21     | 0.88              | 0.39     |
| Ca      | -         | -        | 0.34              | 0.11     | 0.27              | 0.09     | 1.09              | 0.37     | 1.75              | 0.59     |

### 3.3. AFM analiz sonuçları

Yalın PMMA, PS, PVA, n-HA katkılı (% 1, 3, 5, 7) PMMA, PS ve PVA polimerik nanokompozit membranlara ait AFM görüntüleri Şekil 11'de verilmiştir. Ayrıca, hazırlanan membranların Roughness değerleri Çizelge 8'de yer almaktadır. Bütün AFM görüntüleri incelendiğinde farklı polimerlerle hazırlanmış ve farklı nHA içerikli membranlarda yüzey karakterizasyonunun farklı olduğu görülmektedir. Mevcut kullanım amacı dahilinde farklı yüzey topografisinin önemli bir etkisi olacağı beklenmemektedir. Ancak, ilerideki çalışmalarda yüzey modifikasyonu gerekebilecek durumlar için, elde edilen AFM sonuçları karşılaştırma bağlamında önemli olacaktır.



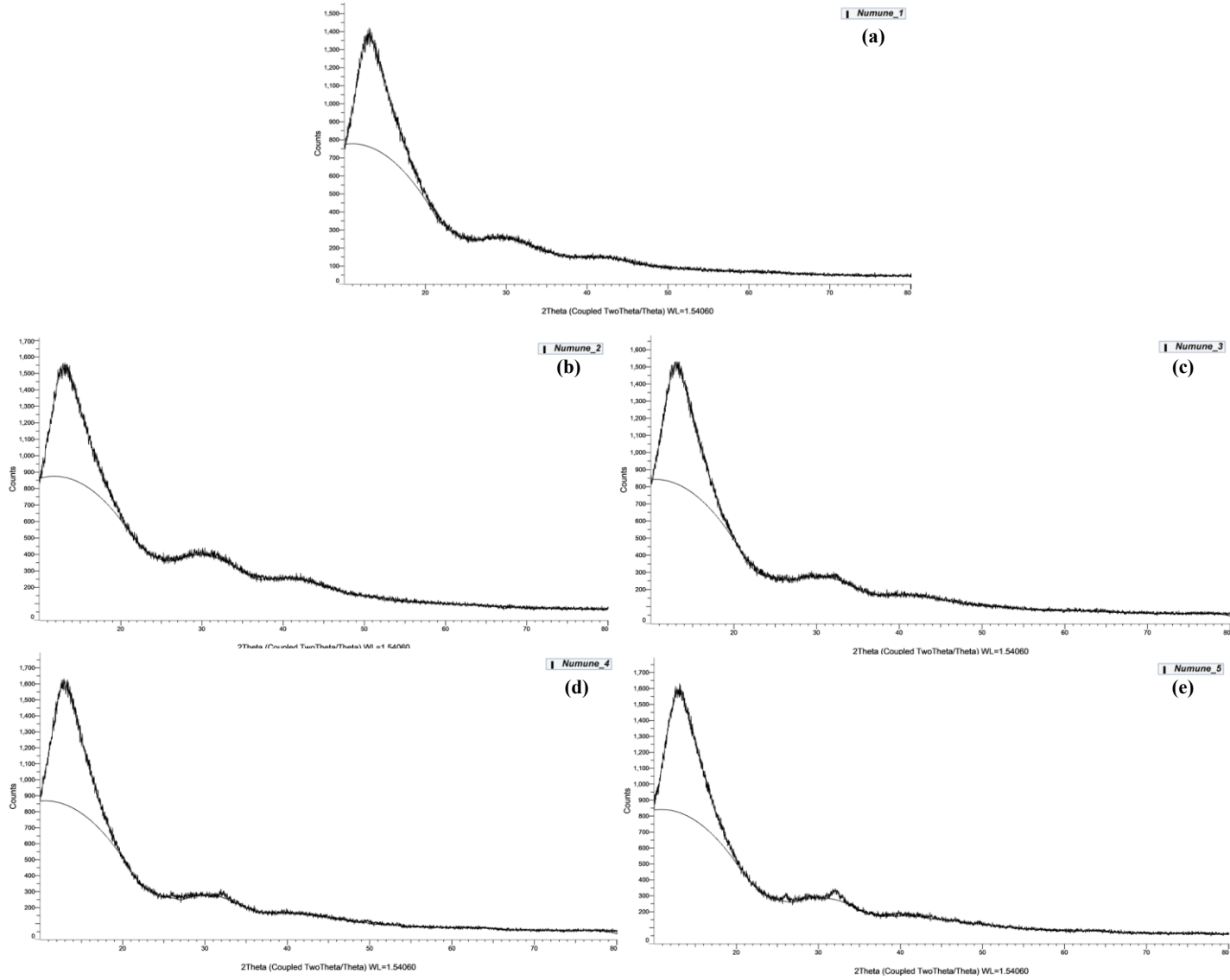
**Şekil 11.** Membranların AFM görüntüleri, (a) Yalın PMMA, (b) % 1 nHA içeren PMMA, (c) % 3 nHA içeren PMMA, (d) % 5 nHA içeren PMMA, (e) % 7 nHA içeren PMMA, (f) Yalın PS, (g) % 1 nHA içeren PS, (h) % 3 nHA içeren PS, (i) % 5 nHA içeren PS, (j) % 7 nHA içeren PS, (k) Yalın PVA, (l) % 1 nHA içeren PVA, (m) % 3 nHA içeren PVA, (n) % 5 nHA içeren PVA, (o) % 7 nHA içeren PVA.

**Çizelge 8.** Membranların Roughness değerleri

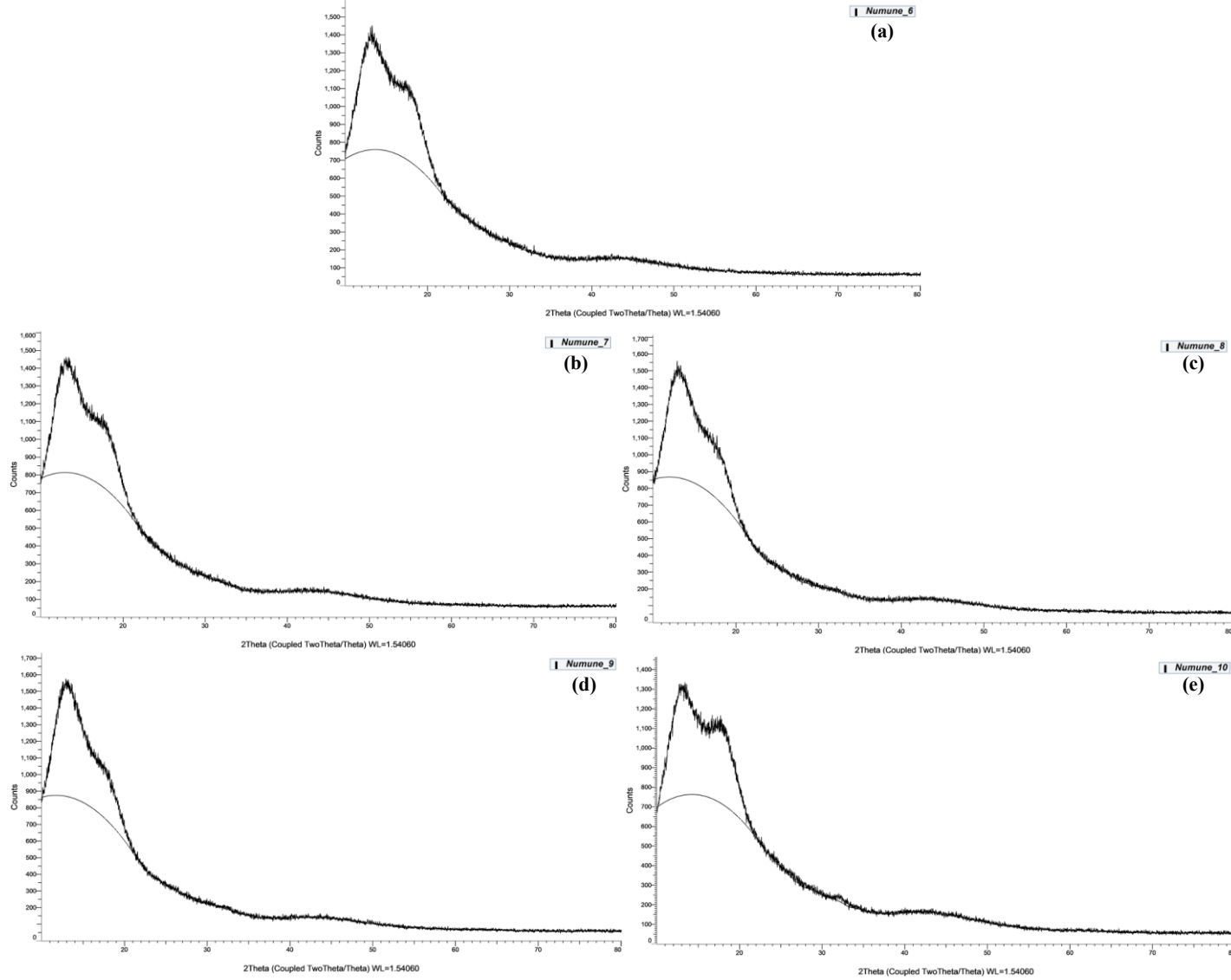
| Membran                      | Roughness (Ra) |
|------------------------------|----------------|
| Yalın PMMA membranı          | 10.56 nm       |
| %1 nHA katkılı PMMA membranı | 12.9 nm        |
| %3 nHA katkılı PMMA membranı | 25.90 nm       |
| %5 nHA katkılı PMMA membranı | 1.70 nm        |
| %7 nHA katkılı PMMA membranı | 86.04 nm       |
| Yalın PS membranı            | 7.81 nm        |
| %1 nHA katkılı PS membranı   | 16.72 nm       |
| %3 nHA katkılı PS membranı   | 11.53 nm       |
| %5 nHA katkılı PS membranı   | 13.64 nm       |
| %7 nHA katkılı PS membranı   | 19.88 nm       |
| Yalın PVA membranı           | 32.26 nm       |
| %1 nHA katkılı PVA membranı  | 40.32 nm       |
| %3 nHA katkılı PVA membranı  | 63.81 nm       |
| %5 nHA katkılı PVA membranı  | 11.85 nm       |
| %7 nHA katkılı PVA membranı  | 115.41 nm      |

**3.4 Membranların XRD analiz sonuçları**

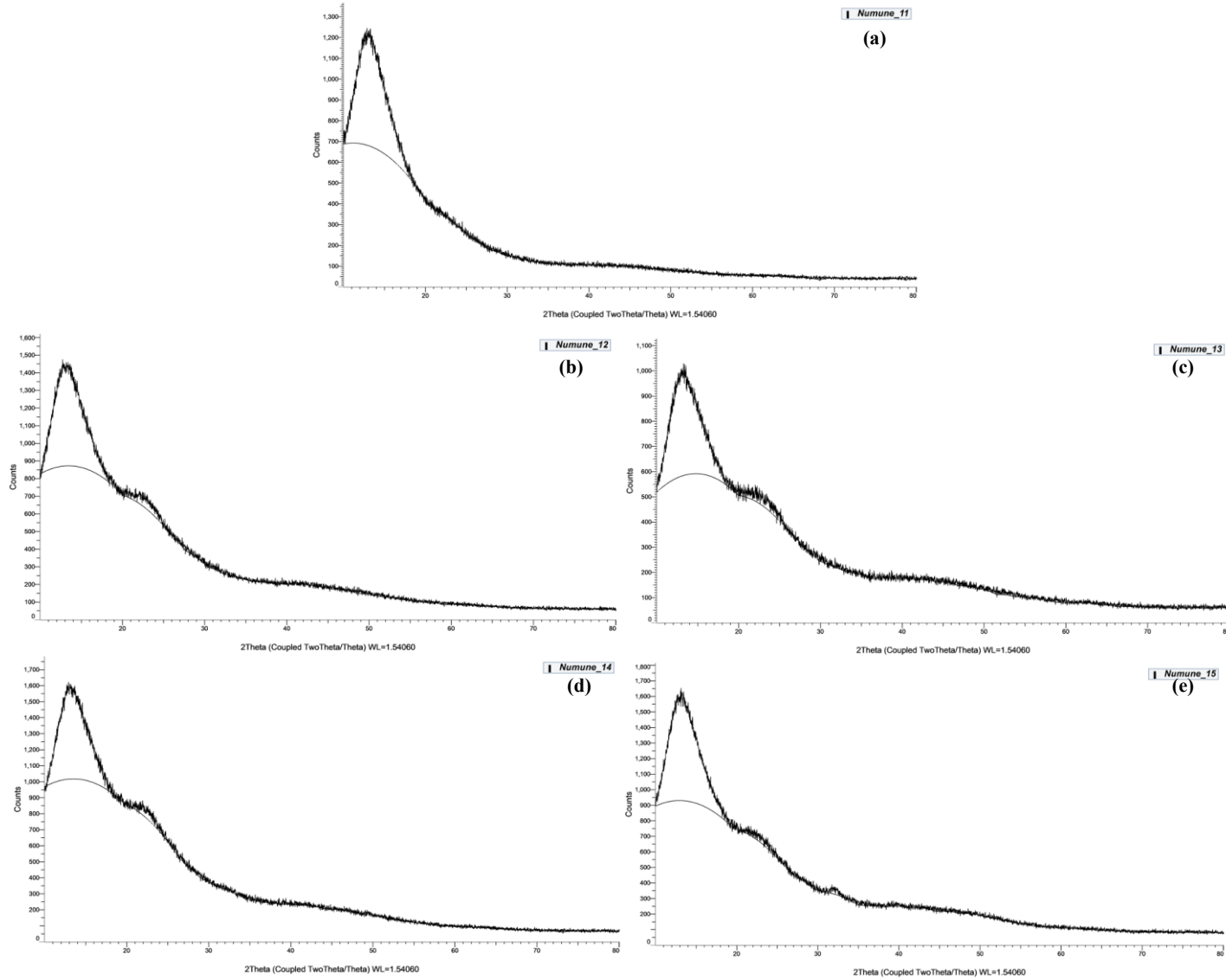
XRD analizi, polimerin kristal yapısını, fazını ve gerilimini veya gerilmesini göstermek için kullanılmaktadır. Yalın ve n-HA katkılı (% 1, 3, 5, 7) PMMA, PS ve PVA polimerik nanokompozit membranlara ait XRD ölçümleri yapılmış ve elde edilen XRD grafikleri Şekil 12-14'de verilmiştir. Çizelge 9'da da membranların XRD grafiklerinden elde edilen temas açısı değerleri görülmektedir.



Şekil 12. PMMA membranların XRD grafikleri, (a) Yalın PMMA, (b) % 1 nHA içeren PMMA, (c) % 3 nHA içeren PMMA, (d) % 5 nHA içeren PMMA, (e) % 7 nHA içeren PMMA



**Şekil 13.** PS membranların XRD grafikleri, (a) Yalın PS, (b) % 1 nHA içeren PS, (c) % 3 nHA içeren PS, (d) % 5 nHA içeren PS, (e) % 7 nHA içeren PS



Şekil 14. PVA membranların XRD grafikleri, (a) Yalın PVA, (b) % 1 nHA içeren PVA, (c) % 3 nHA içeren PVA, (d) % 5 nHA içeren PVA, (e) % 7 nHA içeren PVA

**Çizelge 9.** Membranların XRD grafiklerinde temas açısı değerleri

| Numune               | Temas Açısı (2 $\theta$ )  | Numune             | Temas Açısı (2 $\theta$ )            | Numune              | Temas Açısı (2 $\theta$ )  |
|----------------------|----------------------------|--------------------|--------------------------------------|---------------------|----------------------------|
| Yalın PMMA           | 13.05°<br>30.52°           | Yalın PS           | 13.26°<br>41.04°                     | Yalın PVA           | 12.88°                     |
| % 1 nHA katkılı PMMA | 13.35°<br>30.14°           | % 1 nHA katkılı PS | 13.06°<br>19.12°<br>43.21°           | % 1 nHA katkılı PVA | 12.77°<br>22.15°           |
| % 3 nHA katkılı PMMA | 13.10°<br>34.01°           | % 3 nHA katkılı PS | 12.91°<br>18.05°<br>42.24°           | % 3 nHA katkılı PVA | 13.38°<br>21.97°           |
| % 5 nHA katkılı PMMA | 12.9°<br>34.26°            | % 5 nHA katkılı PS | 13.22°<br>18.32°<br>41.14°           | % 5 nHA katkılı PVA | 13.06°<br>21.97°           |
| % 7 nHA katkılı PMMA | 13.08°<br>26.22°<br>32.35° | % 7 nHA katkılı PS | 13.38°<br>18.21°<br>32.19°<br>42.23° | % 7 nHA katkılı PVA | 13.14°<br>21.82°<br>32.04° |

Literatürde, PMMA polimeri farklı oranlarda amorf ve kristal bölge içeren bir polimer malzeme olarak kategorize edilmektedir. Ayrıca, XRD paterni,  $2\theta = 9.16^\circ$  ve  $19.12^\circ$ 'de dikkate değer yüksek yoğunluklu Bragg kırınım tepe noktaları gösterdiği belirtilmiştir. Bu piklerin, PMMA'nın karakteristik XRD pikleri olduğu yapılan literatür taraması sonucu elde edilmiştir [9]. Çalışmamızda, yalın PMMA nanokompozit membranı (PMMA/PVP) için  $2\theta$  açısında  $13.05^\circ$ 'lik büyük bir tepe noktası ve  $30.52^\circ$ 'de ise sönük bir tepe noktası sergilediği görülmüştür.  $13.05^\circ$ 'lik keskin tepe noktası kristal yapıyı,  $30.52^\circ$ 'de görülen sönük yayvan tepe noktası ise amorf yapıyı vurgulamaktadır. Sonuçların literatürdeki sonuçlar ile farklı olmasının sebebinin çözelti içeriğinde bulunan çapraz bağlayıcı PVP'den kaynaklandığı düşünülmektedir.

PMMA içeren membranlara % nHA (%1, 3 ve 5) ilavesi ile  $2\theta$ 'da  $14^\circ$ 'de keskin bir pik,  $26^\circ$ - $32^\circ$  arasında nispeten düşük yoğunlukta piklerin meydana geldiği gözlenmiştir. Ayrıca %7 nHA içeren PMMA membranda ise  $13.08^\circ$ ,  $26.22^\circ$  ve  $32.32^\circ$ 'de keskin piklerin olduğu görülmüştür. Pik şiddetlerinin farklı nHA yüzdelğinde farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum elde edilen membranların kristal ve amorf özelliklerinin farklılaşmasından kaynaklanmaktadır.

PS polimerinin,  $2\theta$  açısında  $17.69^\circ$  de geniş bir tepe noktası gösterdiği ve malzemenin de amorf bir yapı sergilediği yapılan literatür taraması sonucu elde edilmiştir [10]. Çalışmamızda, yalın PS nanokompozit membranı (PS/PVP) için  $2\theta$  açısında  $13.26^\circ$ 'lik büyük bir tepe noktası,  $19.12^\circ$ 'lik yayvan pik ve  $41^\circ$ - $47^\circ$  arasında ise sönük bir tepe noktası görülmüştür.  $13.26^\circ$ 'lik keskin tepe noktası kristal yapıyı,  $19.12^\circ$ 'lik yayvan pik ve  $41^\circ$ - $47^\circ$  arasında görülen sönük yayvan tepe noktası ise amorf yapıyı temsil etmektedir. Bu yarı kristalli yapının literatürdeki sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmüş olup, derece farklılığının ise çapraz bağlayıcıdan kaynaklandığı düşünülmektedir.

% nHA içeren PS membranların sonuçlarına bakıldığında yalın PS membran için elde edilen benzer piklerin görüldüğü sonucuna varılmıştır.  $19.12^\circ$ 'de elde edilen yayvan pikin % 3 ve % 5 nHA içeren membranlarda bir miktar sönümlendiği, % 7 nHA içeren membranda ise yalın membrana göre daha keskinleştiği görülmüştür. Bu durumun membranlardaki kristal ve amorf yapının farklılaşmasından kaynaklandığı söylenebilir.

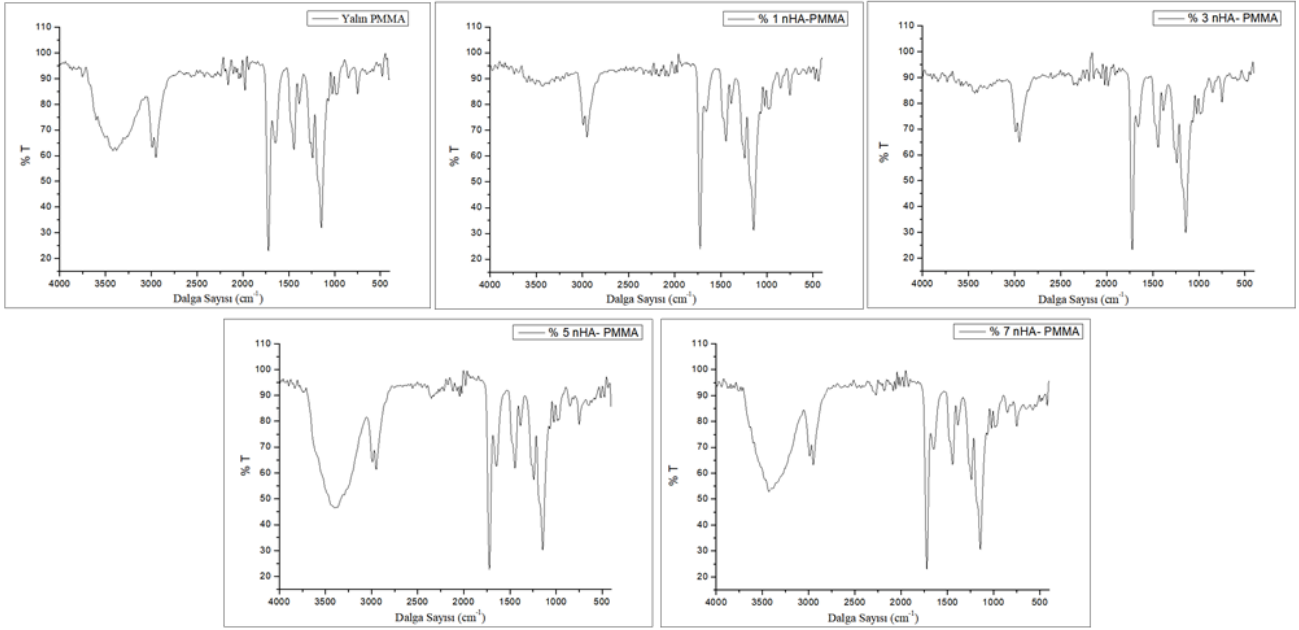
Yalın PVA polimerinin,  $2\theta$  açısında  $19$ - $20^\circ$ 'lik büyük bir tepe noktası ve  $39$ - $40^\circ$ 'lik küçük bir tepe noktası ile yarı kristalli bir yapı sergilediği yapılan literatür taraması sonucu görülmüştür [11]. Çalışmamızda, yalın PVA nanokompozit membranı (PVA/PVP) için  $2\theta$ 'da  $12.88^\circ$ 'de büyük bir tepe noktası ve  $41^\circ$ -  $47^\circ$  arasında da sönük bir pik elde edilmiştir.  $12.88^\circ$ 'lik keskin tepe noktası kristal yapıyı,  $41^\circ$ -  $47^\circ$  arasında görülen sönük yayvan tepe noktası ise amorf yapıyı vurgulamaktadır. Yapının yarı kristalli bir yapı sergilediği görülmüştür. Elde edilen sonuçların literatürdeki sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmüş, derece farklılığının ise çapraz bağlayıcıdan kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

PVA içeren membranlara % nHA ilavesi ile  $2\theta$ 'da  $13.38^\circ$ 'de keskin bir pik ve  $20^\circ$ - $25^\circ$  arasında nispeten düşük yoğunlukta bir pik gözlenmiştir. Pik şiddetlerinin farklı nHA yüzdelğinde değişiklik gösterdiği belirlenmiştir. Bunun sebebinin membran hazırlanmasında polimerin molekül zincirinde oluşan etkileşimlerden ve değişimlerden kaynaklandığı düşünülmekte olup elde edilen membranların kristal ve amorf yapılarından kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca %7 nHA içeren PVA membranda diğer piklere ek olarak  $31^\circ$ - $33^\circ$  arasında sönük bir pik de görülmektedir.

### 3.5. Membranların FT-IR analiz sonuçları

FT-IR analizi ile malzemenin molekül içi bağlarını, molekül yapısını ve molekül içi fonksiyonel gruplarını tayin etmek mümkündür. FTIR ölçümleri  $4000$ - $400$   $\text{cm}^{-1}$  aralığında gerçekleştirilmiştir. Membranların FTIR spektrumları Şekil 15-17'de verilmiştir.

PMMA polimerinin FTIR spektrumuna bakıldığında  $1240$   $\text{cm}^{-1}$  'de şiddetli bir gerilme titreşim bandı görülmüştür (Şekil 15). Bu bant C-O-C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $779$   $\text{cm}^{-1}$  'deki bant  $\alpha$ -metil grubunda yer alan C-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Molekülün parmak izi bölgesinde meydana gelen  $984$   $\text{cm}^{-1}$  ve  $848$   $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar da PMMA'nın karakteristik gerilme titreşimlerine aittir.  $1444$   $\text{cm}^{-1}$  'deki bant sebebi ise  $-\text{CH}_3$  grubundaki C-H bağlarının eğilme titreşimidir.  $1722$   $\text{cm}^{-1}$  'deki bant C=O bağlarının gerilme titreşimine aittir.  $2991$   $\text{cm}^{-1}$  ve  $2950$   $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar sırasıyla  $-\text{CH}_3$  ve  $-\text{CH}_2$  gruplarındaki C-H bağlarının gerilme titreşimleridir.  $1386$   $\text{cm}^{-1}$ 'deki orta şiddetli bant PVP'nin yapısında bulunan C-N bağlarından kaynaklanmaktadır. FTIR analizi sonucu elde edilen piklerin PMMA'nın karakteristik pikleri olduğu doğrulanmıştır [12].



**Şekil 15.** PMMA membranların FTIR görüntüleri

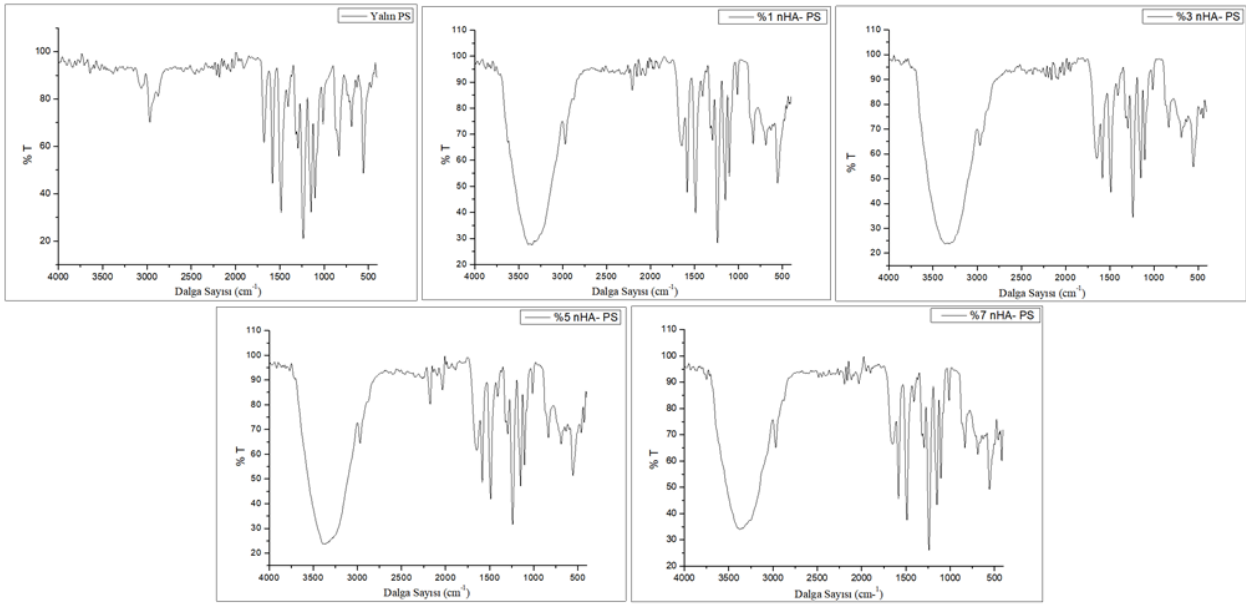
Şekil 15'te, %1 nHA içeren PMMA membranının FTIR spektrumuna bakıldığında,  $779\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant  $\alpha$ -metil grubunda yer alan C-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir.  $1024\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant yapıya girmiş olan nHA'ten kaynaklanan P-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $1443\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant sebebi ise  $-\text{CH}_3$  grubundaki C-H bağlarının eğilme titreşimidir.  $1723\text{ cm}^{-1}$ 'deki şiddetli bant C=O bağlarının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $2991\text{ cm}^{-1}$  ve  $2949\text{ cm}^{-1}$ 'deki orta şiddetli bantlar sırasıyla  $-\text{CH}_3$  ve  $-\text{CH}_2$  gruplarındaki C-H bağlarının gerilme titreşimlerine aittir.  $1386\text{ cm}^{-1}$ 'deki orta şiddetli bant PVP'nin yapısında bulunan C-N bağlarından kaynaklanmaktadır. %3 nHA içeren PMMA membranının FTIR spektrumunda  $779\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant  $\alpha$ -metil grubunda yer alan C-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir.  $1024\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant yapıya girmiş olan nHA'ten kaynaklanan P-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $1442\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant sebebi ise  $-\text{CH}_3$  grubundaki C-H bağlarının eğilme titreşimidir.  $1724\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandın C=O bağlarının gerilme titreşimine ait olabileceği değerlendirilmektedir.  $2989\text{ cm}^{-1}$  ve  $2948\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar sırasıyla  $-\text{CH}_3$  ve  $-\text{CH}_2$  gruplarındaki C-H bağlarının gerilme titreşimlerine aittir.  $1386\text{ cm}^{-1}$ 'deki orta şiddetli bant PVP'nin yapısında bulunan C-N bağlarından kaynaklanmaktadır. %5 nHA içeren PMMA membranının FTIR spektrumunda,  $748\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant  $\alpha$ -metil grubunda yer alan C-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir.  $1024\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant yapıya girmiş olan nHA'ten kaynaklanan P-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $1443\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant sebebi ise  $-\text{CH}_3$  grubundaki C-H bağlarının eğilme titreşimidir.  $1723\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandın C=O bağlarının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $2991\text{ cm}^{-1}$  ve  $2950\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar sırasıyla  $-\text{CH}_3$  ve  $-\text{CH}_2$  gruplarındaki C-H bağlarının gerilme titreşimlerine aittir.  $3400\text{ cm}^{-1}$ 'de meydana gelen şiddetli bant,

membranın yapısına % oranında katılan nHA'in fonksiyonel grubu olan O-H'tan kaynaklanmaktadır. Bu durum yapımızda nHA varlığını doğrulamaktadır. %7 nHA içeren PMMA membranının FTIR spektrumunda,  $748\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant  $\alpha$ -metil grubunda yer alan C-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir.  $1024\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant yapıya girmiş olan nHA'ten kaynaklanan P-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $1443\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant sebebi ise  $-\text{CH}_3$  grubundaki C-H bağlarının eğilme titreşimidir.  $1722\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandın C=O bağlarının gerilme titreşimine ait olabileceği değerlendirilmektedir.  $2990\text{ cm}^{-1}$  ve  $2949\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar sırasıyla  $-\text{CH}_3$  ve  $-\text{CH}_2$  gruplarındaki C-H bağlarının gerilme titreşimlerine aittir. Genel olarak baktığımızda,  $3429\text{ cm}^{-1}$ 'de meydana gelen şiddetli bant, membranın yapısına eklenen nHA'in fonksiyonel grubu olan O-H'tan kaynaklanmaktadır. %1 ve %3'te nHA ilavesinde O-H bandındaki şiddet çok fazla değişmezken %5 ve %7 oranında nHA ilaveli membranlarda O-H grubundan kaynaklanan  $3400\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen bandın daha da şiddetlendiği belirlenmiştir. Bu durum yapımızda nHA varlığını doğrulamaktadır. Ayrıca yalın PMMA membranında olmayan  $530\text{ cm}^{-1}$  civarındaki zayıf bant yapıya nHA eklenmesi ile ortaya çıkmıştır. Eklenen nHA yüzdesinin artmasıyla beraber bu bandın da şiddetlendiği belirlenmiştir.

Yalın PS membranının FTIR spektrumuna bakıldığında,  $1450\text{ cm}^{-1}$ - $1600\text{ cm}^{-1}$  aralığında bulunan  $1582\text{ cm}^{-1}$  ve  $1485\text{ cm}^{-1}$  titreşimleri C=C gerilme titreşim bandını görülmektedir (Şekil 16). Alifatik bir bileşik olan PVP'nin yapısında bulunan C-H fonksiyonel grubunun  $1406\text{ cm}^{-1}$  de eğilme bandı bulunmaktadır.  $1236\text{ cm}^{-1}$ ,  $1147\text{ cm}^{-1}$  ve  $1103\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar C-N bağlarının gerilme titreşimine aittir.  $833\text{ cm}^{-1}$ -  $690\text{ cm}^{-1}$  arasındaki düzlem dışı eğilme C-H aromatik halkasına ait titreşimdir. %1 nHA katkılı

polimerik PS membranının FTIR spektrumunda ise,  $1583\text{ cm}^{-1}$  ve  $1487\text{ cm}^{-1}$  titreşimleri C=C gerilme titreşim bandını ifade etmektedir. Alifatik bir bileşik olan PVP'nin yapısında bulunan C-H fonksiyonel grubu  $1408\text{ cm}^{-1}$  'de eğilme bandı bulunmaktadır.  $1230\text{ cm}^{-1}$ ,  $1149\text{ cm}^{-1}$  ve  $1105\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantların C-N bağlarının gerilme titreşimine aittir.  $3346\text{ cm}^{-1}$  görülen geniş O-H gerilme titreşimi yapıya nHA'in bağlandığının önemli bir göstergesidir.  $749\text{ cm}^{-1}$ -  $647\text{ cm}^{-1}$  arasındaki düzlem dışı eğilme C-C aromatik halkasına aittir.  $833\text{ cm}^{-1}$ -  $688\text{ cm}^{-1}$  arasındaki düzlem dışı eğilme C-H aromatik halkasına ait titreşimdir. %3 nHA katkılı polimerik PS membranının FTIR spektrumunda,  $1583\text{ cm}^{-1}$  ve  $1487\text{ cm}^{-1}$  titreşimleri C=C gerilme titreşim bandını ifade etmektedir. Alifatik bir bileşik olan PVP'nin yapısında bulunan C-H fonksiyonel grubu  $1408\text{ cm}^{-1}$  'de eğilme bandı bulunmaktadır.  $1230\text{ cm}^{-1}$ ,  $1149\text{ cm}^{-1}$  ve  $1104\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantların C-N bağlarının gerilme titreşimine aittir.  $3366\text{ cm}^{-1}$  görülen geniş O-H gerilme titreşimi yapıya nHA'in bağlandığının önemli bir göstergesidir.  $749\text{ cm}^{-1}$ -  $647\text{ cm}^{-1}$  arasındaki düzlem dışı eğilme C-C aromatik halkasına aittir.  $833\text{ cm}^{-1}$ -  $689\text{ cm}^{-1}$  arasındaki düzlem dışı eğilme C-H aromatik halkasına ait titreşimdir. %5 nHA katkılı polimerik PS membranının FTIR spektrumunda,  $1583\text{ cm}^{-1}$  ve  $1487\text{ cm}^{-1}$  titreşimleri C=C gerilme titreşim bandını ifade

etmektedir. Alifatik bir bileşik olan PVP'nin yapısında bulunan C-H fonksiyonel grubu  $1408\text{ cm}^{-1}$  'de eğilme bandı bulunmaktadır.  $1230\text{ cm}^{-1}$ ,  $1149\text{ cm}^{-1}$  ve  $1104\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantların C-N bağlarının gerilme titreşimine aittir.  $3365\text{ cm}^{-1}$  görülen geniş O-H gerilme titreşimi yapıya nHA'in bağlandığının önemli bir göstergesidir.  $749\text{ cm}^{-1}$ -  $647\text{ cm}^{-1}$  arasındaki düzlem dışı eğilme C-C aromatik halkasına aittir.  $833\text{ cm}^{-1}$ -  $689\text{ cm}^{-1}$  arasındaki düzlem dışı eğilme C-H aromatik halkasına ait titreşimdir. %7 nHA içeren PS membranlarının FTIR spektrumunda ise,  $1584\text{ cm}^{-1}$  ve  $1487\text{ cm}^{-1}$  titreşimleri C=C gerilme titreşim bandını ifade etmektedir. Alifatik bir bileşik olan PVP'nin yapısında bulunan C-H fonksiyonel grubu  $1408\text{ cm}^{-1}$  'de eğilme bandı bulunmaktadır.  $1230\text{ cm}^{-1}$ ,  $1149\text{ cm}^{-1}$  ve  $1105\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantların C-N bağlarının gerilme titreşimine aittir.  $3372\text{ cm}^{-1}$  görülen geniş O-H gerilme titreşimi yapıya nHA'in bağlandığının önemli bir göstergesidir.  $749\text{ cm}^{-1}$ -  $647\text{ cm}^{-1}$  arasındaki düzlem dışı eğilme C-C aromatik halkasına aittir.  $833\text{ cm}^{-1}$ -  $689\text{ cm}^{-1}$  arasındaki düzlem dışı eğilme C-H aromatik halkasına ait titreşimdir. Ayrıca yalın PS membranında olmayan  $520\text{ cm}^{-1}$  civarındaki zayıf bandın yapıya nHA eklenmesi ile ortaya çıkmıştır. Eklenen nHA yüzdesinin artmasıyla beraber bu bandın da şiddetlendiği belirlenmiştir.



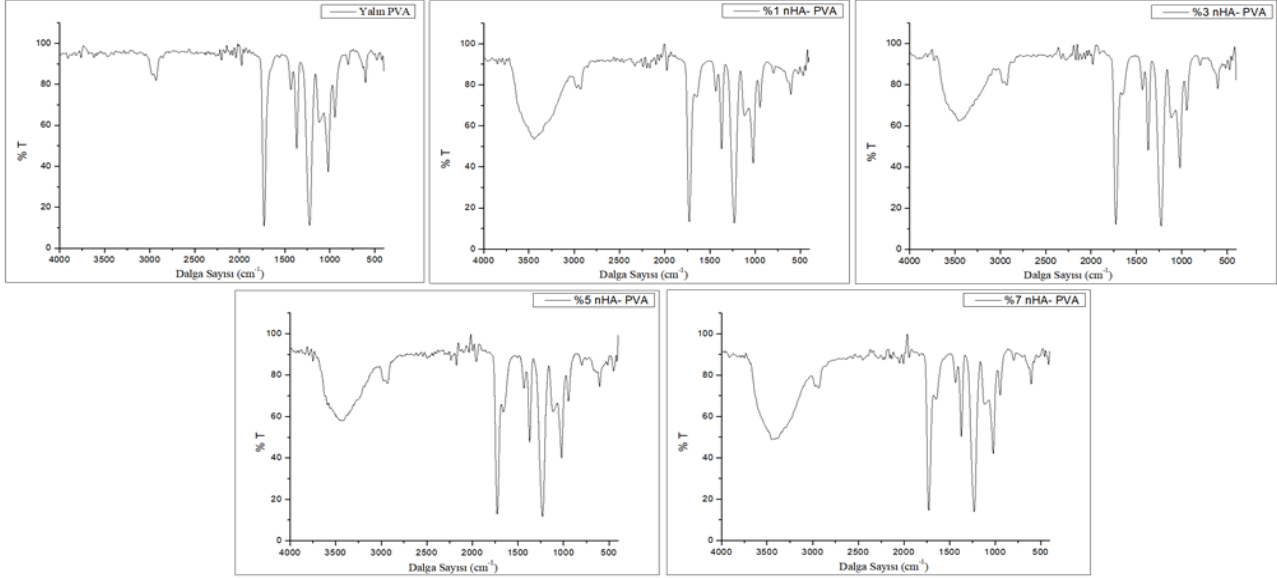
**Şekil 16.** PS membranların FTIR görüntüleri

Yalın PVA membranının FTIR spektrumunda,  $1225\text{ cm}^{-1}$ ,  $1117\text{ cm}^{-1}$  ve  $1019\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar C-N bağlarının gerilme titreşimine aittir (Şekil 17).  $1728\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen şiddetli bant C=O gerilme titreşimine aittir. Alifatik bir bileşik olan PVP'nin yapısında bulunan C-H fonksiyonel grubu  $2969\text{ cm}^{-1}$  ve  $2928\text{ cm}^{-1}$ 'de gerilme titreşimleri bandı bulunmaktadır. %1 nHA içeren polimerik PVA membranının FTIR spektrumunda,  $1228\text{ cm}^{-1}$ ,  $1116\text{ cm}^{-1}$  ve  $1020\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantların C-N bağlarının gerilme titreşimine ait olabileceği değerlendirilmektedir.  $1727\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen şiddetli bant C=O gerilme titreşimine aittir.

Alifatik bir bileşik olan PVP'nin yapısında bulunan C-H fonksiyonel grubu  $2971\text{ cm}^{-1}$  ve grubu  $2928\text{ cm}^{-1}$ 'de gerilme titreşimleri bandı bulunmaktadır.  $3443\text{ cm}^{-1}$  görülen geniş O-H gerilme titreşimi yapıya nHA'in bağlandığının önemli bir göstergesidir. %3 nHA içeren polimerik PVA membranının FTIR spektrumunda,  $1228\text{ cm}^{-1}$ ,  $1116\text{ cm}^{-1}$  ve  $1020\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantların C-N bağlarının gerilme titreşimine ait olabileceği değerlendirilmektedir.  $1726\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen şiddetli bant C=O gerilme titreşimine aittir. Alifatik bir bileşik olan PVP'nin yapısında bulunan C-H fonksiyonel grubu  $2974\text{ cm}^{-1}$  ve grubu  $2931\text{ cm}^{-1}$ 'de gerilme

titreşimleri bandı bulunmaktadır.  $3448\text{ cm}^{-1}$  görülen geniş O-H gerilme titreşimi yapıya nHA'nın bağlandığının önemli bir göstergesidir. %5 nHA içeren polimerik PVA membranın FTIR spektrumunda ise,  $1228\text{ cm}^{-1}$ ,  $1114\text{ cm}^{-1}$  ve  $1021\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantların C-N bağlarının gerilme titreşimine ait olabileceği değerlendirilmektedir.  $1726\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen şiddetli bant C=O gerilme titreşimine aittir. Alifatik bir bileşik olan PVP'nin yapısında bulunan C-H fonksiyonel grubu  $2974\text{ cm}^{-1}$  ve grubu  $2932\text{ cm}^{-1}$ 'de gerilme titreşimleri bandı bulunmaktadır.  $3434\text{ cm}^{-1}$  görülen

geniş O-H gerilme titreşimi yapıya nHA'nın bağlandığının önemli bir göstergesidir. %7 nHA içeren PVA membranlarının FTIR spektrumunda,  $1229\text{ cm}^{-1}$ ,  $1116\text{ cm}^{-1}$  ve  $1021\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantların C-N bağlarının gerilme titreşimine ait olabileceği değerlendirilmektedir.  $1726\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen şiddetli bant C=O gerilme titreşimine aittir. Alifatik bir bileşik olan PVP'nin yapısında bulunan C-H fonksiyonel grubu  $2937\text{ cm}^{-1}$  titreşim bandı bulunmaktadır.  $3447\text{ cm}^{-1}$  görülen geniş O-H gerilme titreşimi yapıya nHA'nın bağlandığının önemli bir göstergesidir.



Şekil 17. PVA membranların FTIR görüntüleri

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada, membran teknolojisi kullanarak biyolojik uygulaması olan farklı polimerlerin (PMMA, PS, PVA) kemik yerine kullanılabilecek özelliğe sahip olan nHA ile bir araya getirilmesiyle polimerik nanokompozit membranlar hazırlanmıştır. Membranların hazırlanması faz inversiyon metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ortopedi alanında sıklıkla kullanılan PMMA, PS, PVA polimerlerinin uygun çözücüde kontrollü bir sıcaklıkta, homojen bir şekilde çözünmesi sağlanmıştır. Çapraz bağlayıcı olan PVP, DMF içinde belirli bir sıcaklıkta homojen oluncaya kadar karıştırılmış ve çözünmesi sağlanmıştır. Her iki homojen çözelti yavaş yavaş birleştirilerek karıştırılmıştır. Çözeltiye hazırlanan nHA' ten belirli miktarlarda (kütlece %1, %3, %5, %7) eklenmiştir. Hazırlanan polimerik nanokompozit membranların karakterizasyon işlemleri FTIR, SEM, SEM-EDS, XRD ve AFM analizleri kullanılarak yapılmıştır. SEM analizinde nHA içeren membranlar ile yalın polimerik membranların SEM görüntüleri arasında morfolojik farklılıkların olduğu ve yüzey karakterizasyonlarının değişiklikler gösterdiği tespit edilmiştir. PMMA ile hazırlanan membranların yüzeylerinin daha gözenekli olduğu görülmüştür. Ayrıca, % nHA içeriğinin değişmesi ile gözenek boyutu ve yoğunluğunun değiştiği görülmektedir. PS ile

hazırlanan membranlar incelendiğinde PMMA ile hazırlanan membranlara göre daha az gözenek yapısına sahip olduğu bulunmuştur. % nHA içeriğinin artması ile yüzeyin daha gözeneksiz bir yapıya sahip olduğu da görülmektedir. PVA içerikli membranların SEM görüntüleri incelendiğinde ise yine daha gözeneksiz bir yapıya sahip oldukları ve en fazla gözenekli yapının ise %7 nHA içerikli membranda olduğu bulunmuştur.

Membranların SEM-EDS grafikleri ile elementel analizleri yapılmıştır. PMMA, PS ve PVA membranların hazırlanmasında kullanılan kimyasallar düşünüldüğünde membranların formasyon yapıları SEM-EDS grafikleri ve elementel analiz sonuçları ile doğrulanmıştır. Membrana nHA eklenmesi ile yapıya Ca ve P elementlerinin de dahil olduğu görülmüştür.

AFM analizi, yalın PMMA, PS, PVA ve n-HAp katkı kütlece (%1, %3, %5, %7) PMMA, PS, PVA polimerik nanokompozit membranlar için yapılmıştır. Bütün AFM görüntüleri incelendiğinde farklı polimerlerle hazırlanmış ve farklı nHA içerikli membranlarda yüzey karakterizasyonunun tüm membranlarda birbirinden farklı olduğu sonucuna varılmıştır.

Membranların kristal yapısını aydınlatabilmek için XRD analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar

değerlendirilmiş ve hazırlanan polimerik nanokompozit membranların kristal yapıları aydınlatılmıştır. Literatürdeki yalın PMMA, PS ve PVA membranları için mevcut olan XRD verileri ile bizim çalışmamızdaki veriler uyumlu olmakla birlikte, gözlenen belirli miktardaki derece farklılıklarının sebebinin çözelti içeriğinde bulunan çapraz bağlayıcı PVP'den kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

Membranların molekül içi fonksiyonel grupların incelenebilmesi FTIR analizi yapılmıştır. FTIR analizi sonucu elde edilen piklerin PMMA, PS ve PVA'nın karakteristik pikleri olduğu doğrulanmıştır. Ayrıca yalın PMMA, PS ve PVA membranında olmayan 530 civarındaki zayıf bandın yapıya nHA eklenmesi ile ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Eklenen nHA yüzdesinin artmasıyla beraber bu bandın da şiddetlendiği belirlenmiştir.

Sonuç olarak, kemik, diş ve diş minesinin inorganik yapısını oluşturan ve mükemmel biyoyumlu bir malzeme olan hidroksiapatit ile; yüksek yüzey sertliğine sahip olan polimerlerden olan PMMA ve PS bir arada kullanılmıştır. Ortopedi alanındaki uygulamalardan olan kalça protezlerinde mekanik olarak dayanımları yüksek malzemeler tercih edilmektedir. PMMA ve PS ile hazırlanan nanokompozit içeriğindeki hidroksiapatitin mükemmel biyoyumluluğu ve kemik yapısına benzerliği nedeniyle canlı üzerinde kullanımına yönelik gerekli testleri de (biyoyumluluk, hemoyumluluk, in vivo, in vitro vb.) yapıldıktan sonra kalça protezi kaplamalarında kullanılabileceği değerlendirilmektedir.

PVA ve HA ile hazırlanan polimerik nanokompozit membranların gözenekli bir yapıya sahip oldukları görülmüştür. Hazırlanan membranların canlı hücreler üzerinde gerekli testlerinin yapılmasından sonra, membranın bu gözenekli özelliği sayesinde kan gibi istenmeyen sıvıların vücut dışına çıkışına engel olacak yara örtüsü olarak kullanılabileceği de değerlendirilmektedir.

#### **Etik Beyanı/Declaration of Ethical Code**

*Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.*

#### **Kaynakça**

- [1] Aslan, M. 2016. Membran teknolojileri. 1. Baskı. Türkiye Çevre Koruma Vakfı, Ankara, 275s.
- [2] Baker, R.W. 2000. Membrane technology. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3, 184–249.
- [3] Jain, S., Bajpai, A.K. 2013. Designing polyethylene glycol (PEG)-plasticized membranes of poly (vinyl alcohol-g-methyl methacrylate) and investigation of water sorption and blood compatibility behaviors. Designed Monomers and Polymers, 16(5), 436-446.
- [4] Tomasino, C. 1992. Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing, North Carolina State University, USA, 245s.
- [5] Aslam, M., Kalyar, M.A., Raza Z.A. 2018. Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites. Polymer Engineering and Science, 58(12), 2115-2331.
- [6] Ekmen, M. 2009. Hidroksiapatit kristallerinin kontrollü ilaç salımında kullanımı. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 127s, İstanbul.
- [7] Hassan, M.I., Sultana, N. 2017. Characterization, drug loading and antibacterial activity of nanohydroxyapatite/polycaprolactone (nHA/PCL) electrospun membrane. 3 Biotech, 7(4), 1-9.
- [8] Üstündağ, C.B. 2011. Karbon nano tüp takviyeli biyoaktif seramik tozlarının sentezi, karakterizasyonu ve Ti-6Al-4V alaşımı üzerine kaplanması. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 165s, İstanbul.
- [9] Kumar, R., Ali, S.A., Singh, P., De, U., Virk, H.S., Prasad, R. 2011. Physical and chemical response of 145 MeV Ne<sup>6+</sup> ion irradiated polymethylmethacrylate (PMMA) polymer. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 269(14), 1755-1759.
- [10] Liang J., Huang Y., Zhang L., Wang Y., Ma Y., Guo T., Chen Y. 2009. Molecular-level dispersion of graphene into poly (vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites. Advances in Materials Science and Engineering, 19, 2297-2302.
- [11] Yang, C.C., Chiu, S.J., Chien, W.C. 2006. Development of alkaline direct methanol fuel cells based on crosslinked PVA polymer Membranes. Journal of Power Sources, 162, 21–29.
- [12] Duan, G., Zhang, C., Li, A., Yang, X., Lu, L., Wang, X. 2008. Preparation and characterization of mesoporous zirconia made by using a poly methyl methacrylate) template. Nanoscale Research Letters, 3, 118–122.