

T.C.
ISPARTA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

NANOHİDROKSİAPATİT KATKILI POLİMERİK
NANOKOMPOZİT MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU

Emine GÖNEN

Danışman
Doç. Dr. Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU

ISPARTA - 2023



© 2023 [Emine GÖNEN]

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Biyomalzemeler	3
1.2. Biyomalzemelerin Özellikleri	3
1.2.1. Kemiğe yakın elastik ve mekanik özellikleri	3
1.2.2. Aşınma direnci	3
1.2.3. Uygun tasarım	4
1.2.4. Biyoaktiflik	4
1.2.5. Biyouyumluluk.....	4
1.3. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması	4
1.3.1. Polimerler.....	5
1.3.1.1. Kaynağına göre polimerler.....	5
1.3.1.1.1. Doğal polimerler	6
1.3.1.1.2. Sentetik polimerler	7
1.3.1.2. Zincir yapısına göre polimerler	7
1.3.1.2.1. Düz zincirli (doğrusal) polimerler.....	8
1.3.1.2.2. Dallanmış polimerler.....	8
1.3.1.2.3. Çapraz bağlı polimerler.....	8
1.3.1.3. Yapılarına göre polimerler	9
1.3.1.3.1. İnorganik polimerler.....	9
1.3.1.3.2. Organik polimerler	9
1.3.1.4. Çalışmada kullanılan polimerler	9
1.3.1.4.1. Polimetilmetakrilat (PMMA).....	9
1.3.1.4.2. Poli(vinil)alkol (PVA).....	10
1.3.1.4.3. Polisülfon (PS)	10
1.3.2. Seramikler	11
1.3.2.1. Hidroksiapatit (HA)	12
1.4. Membranlar.....	15
1.5. Faz İnversiyon Metodu	16
2. KAYNAK ÖZETLERİ	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM	22
3.1. Kullanılan Kimyasallar	22
3.2. Kullanılan Cihazlar	22
3.2.1. SEM analizi.....	22
3.2.2. SEM-EDS analizi	23
3.2.3. AFM analizi	23
3.2.4. XRD analizi.....	23
3.2.5. FTIR analizi	23
3.3. Yöntem.....	23
3.3.1. Nano boyutlu hidroksiapatit sentezi.....	23
3.3.2. Membranların hazırlanması	25

3.3.2.1. Yalın polimerik membranların hazırlanması	26
3.3.3. nHA katkılı polimerik membranların hazırlanması	29
3.2.4. Polimerik membranların kalınlıkları	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	33
4.1. SEM Analiz Sonuçları.....	33
4.1.1. nHA SEM analiz sonucu	33
4.1.2. Hazırlanan membranların SEM analiz sonuçları	34
4.2. Membranların SEM-EDS Analiz Sonuçları.....	50
4.2.1. PMMA membranların SEM-EDS analiz sonuçları.....	50
4.2.2. PS membranların SEM-EDS analiz sonuçları.....	54
4.2.3. PVA membranların SEM-EDS analiz sonuçları	58
4.3. AFM Analiz Sonuçları	62
4.4. XRD Analiz Sonuçları	69
4.5. FTIR Analiz Sonuçları	80
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	97
KAYNAKLAR	100
ÖZGEÇMİŞ	104

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NANOHİDROKSİAPATİT KATKILI POLİMERİK NANOKOMPOZİT MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Emine GÖNEN

Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU

Bu çalışmada, membran teknolojisini kullanarak biyomalzeme amaçlı kullanılabileceği düşünülen, yeni tür polimerik nanokompozit membranların geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla, ilk olarak nano boyutlarda hidroksiapatit (nHA) sentezi gerçekleştirilmiştir. Ardından belirlenen oranlarda polimetilmetakrilat (PMMA), polisülfon (PS) ve polivinilalkol (PVA) polimerlerinin uygun çözücünde kontrollü bir sıcaklıkta çözünmesi sağlanmıştır. Çözeltide çapraz bağlayıcı olarak kullanılan polivinilpirolidon (PVP), dimetilformamid (DMF) içinde belirli bir sıcaklıkta homojen oluncaya kadar karıştırılmış ve çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra her iki homojen çözelti yavaş yavaş birleştirilerek karıştırılmıştır. Çözeltiye hazırlanan nanohidroksiapatitten belirli miktarlarda (%1, %3, %5, %7) eklenmiştir. Ardından, cam bir plaka üzerine yayılarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. 12 saat sonra cam plaka üzerinde kuruyan tabaka, saf su dolu bir kabın içine bırakılarak katılaşması ve cam yüzeyden ayrılması sağlanmıştır. Membranlar saf su içinde 4 °C’ de muhafaza edilmiştir. Hazırlanan polimerik nanokompozit membranların karakterizasyon işlemleri (FTIR, SEM, SEM-EDS, XRD, AFM) yapılmıştır. Hazırlanan membranların içeriğindeki hidroksiapatitin kemik yapısına benzerliği nedeniyle hazırlanan polimerik nanokompozit membran malzemesinin gerekli testler yapıldıktan sonra ortopedi alanında kullanılabileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Karakterizasyon, Membran, Nanohidroksiapatit, Polimerik nanokompozit

2023, 104 sayfa

ABSTRACT

Master's Thesis

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF NANOHYDROXYAPATITE DOPED POLYMERIC NANOCOMPOSITE MEMBRANES

Emine GÖNEN

**Isparta University of Applied Sciences
The Institute of Graduate Education
Department of Biomedical Engineering**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU

In this study, it is aimed to develop new types of polymeric nanocomposite membranes, which are thought to be used for biomaterial purposes by using membrane technology.

For this purpose, firstly, nano hydroxyapatite (nHA) synthesis was carried out. Then, polymethylmethacrylate (PMMA), polysulfone (PS) and polyvinyl alcohol (PVA) polymers were dissolved in the appropriate solvent at a controlled temperature. Polyvinylpyrrolidone (PVP), which is used as a cross linker in the solution, was mixed in dimethylformamide (DMF) at a certain temperature until it became homogeneous and dissolved. Then, both homogeneous solutions were slowly combined and mixed. Certain amounts of prepared nanohydroxyapatite (1%, 3%, 5%, 7%) were added to the solution. It was then spread on a glass plate and left to dry at room temperature. After 12 hours, the layer that dried on the glass plate was left in a bowl filled with distilled water to allow it to solidify and separate from the glass surface. The membranes were stored in distilled water at 4 °C. Characterization processes (FTIR, SEM, SEM-EDS, XRD, AFM) of the prepared polymeric nanocomposite membranes were performed. Due to the similarity of the hydroxyapatite in the content of the prepared membranes to the bone structure, it is thought that the prepared polymeric nanocomposite membrane material can be used in the field of orthopedics after the necessary tests are made.

Key Words: Characterization, Membrane, Nanohydroxyapatite, Polymeric nanocomposite

2023, 104 pages

TEŞEKKÜR

Tezimin yürütülmesinde desteğini ve emeğini hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım sayın Doç. Dr. Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, tez çalışmamda desteklerini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Esengül KIR'a teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan eşim Osman Koray GÖNEN'e sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Emine GÖNEN
ISPARTA, 2023



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Biyomalzemelerin sınıflandırma şeması.....	5
Şekil 1.2. Doğal polimer örnekleri.....	6
Şekil 1.3. Sentetik polimer örnekleri	7
Şekil 1.4. Polimerlerde görülen yapısal zincir biçimleri.....	8
Şekil 1.5. PMMA kimyasal yapısı	10
Şekil 1.6. Polivinil asetatattan PVA elde edilmesinin gösterimi	10
Şekil 1.7. PS kimyasal yapısı	11
Şekil 1.8. Biyoseramiklerin sınıflandırılması.....	11
Şekil 1.9. Hidroksiapatitin kristal yapısı	14
Şekil 3.1. Saf su ile yıkanmaya hazır hidroksiapatit numuneleri.....	24
Şekil 3.2. a) nHA numunelerinin santrifüj işlemi, b) Oda sıcaklığında süzülen nHA	24
Şekil 3.3. Cam plaka üzerinde yayılan PMMA film tabakası.....	25
Şekil 3.4. PMMA polimerik membranın hazırlanması 1. aşama	26
Şekil 3.5. Ultrasonik su banyosunda çözeltilerin bekletilmesi işlemi.....	26
Şekil 3.6. PMMA polimerik membranın hazırlanması 2. aşama	27
Şekil 3.7. PMMA polimerik membranın oluşumu.....	27
Şekil 3.8. Saf su dolu kap içinde muhafaza edilen polimerik PVA membranı.....	28
Şekil 3.9. Nano hidroksiapatit katkılı polisülfon membranlar	31
Şekil 4.1 Sentezlenen nHA SEM görüntüsü	34
Şekil 4.2. Yalın PMMA membranın SEM görüntüsü	35
Şekil 4.3. %1 nHA içeren PMMA membranın SEM görüntüsü	36
Şekil 4.4. %3 nHA içeren PMMA membranın SEM görüntüsü	37
Şekil 4.5. %5 nHA içeren PMMA membranın SEM görüntüsü	38
Şekil 4.6. %7 nHA içeren PMMA membranın SEM görüntüsü	39
Şekil 4.7. Yalın PS membranın SEM görüntüsü.....	40
Şekil 4.8. %1 nHA içeren PS membranın SEM görüntüsü.....	41
Şekil 4.9. %3 nHA içeren PS membranın SEM görüntüsü.....	42
Şekil 4.10. %5 nHA içeren PS membranın SEM görüntüsü.....	43
Şekil 4.11. %7 nHA içeren PS membranın SEM görüntüsü.....	44
Şekil 4.12. Yalın PVA membranın SEM görüntüsü	45
Şekil 4.13. %1 nHA içeren PVA membranın SEM görüntüsü	46
Şekil 4.14. %3 nHA içeren PVA membranın SEM görüntüsü	47
Şekil 4.15. %5 nHA içeren PVA membranın SEM görüntüsü	48
Şekil 4.16. %7 nHA içeren PVA membranın SEM görüntüsü	49
Şekil 4.17. a) PMMA molekül yapısı b) PVP molekül yapısı	50
Şekil 4.18. Yalın PMMA membranın SEM-EDS grafiği	51
Şekil 4.19. %1 nHA içeren PMMA membranın SEM-EDS grafiği	51
Şekil 4.20. %3 nHA içeren PMMA membranın SEM-EDS grafiği	52
Şekil 4.21. %5 nHA içeren PMMA membranın SEM-EDS grafiği	53
Şekil 4.22. %7 nHA içeren PMMA membranın SEM-EDS grafiği	53
Şekil 4.23. PS molekül yapısı	54
Şekil 4.24. Yalın PS membranın SEM-EDS grafiği	55
Şekil 4.25. %1 nHA içeren PS membranın SEM-EDS grafiği	55
Şekil 4.26. %3 nHA içeren PS membranın SEM-EDS grafiği	56
Şekil 4.27. %5 nHA içeren PS membranın SEM-EDS grafiği	57
Şekil 4.28. %7 nHA içeren PS membranın SEM-EDS grafiği	57

Şekil 4.29. PVA molekül yapısı.....	58
Şekil 4.30. Yalın PVA membranın SEM-EDS grafiği.....	59
Şekil 4.31. %1 nHA içeren PVA membranın SEM-EDS grafiği.....	59
Şekil 4.32. %3 nHA içeren PVA membranın SEM-EDS grafiği.....	60
Şekil 4.33. %5 nHA içeren PVA membranın SEM-EDS grafiği.....	60
Şekil 4.34. %7 nHA içeren PVA membranın SEM-EDS grafiği.....	61
Şekil 4.35. Yalın PMMA membranın AFM görüntüsü.....	62
Şekil 4.36. %1 nHA içeren PMMA membranın AFM görüntüsü	62
Şekil 4.37. %3 nHA içeren PMMA membranın AFM görüntüsü	63
Şekil 4.38. %5 nHA içeren PMMA membranın AFM görüntüsü	63
Şekil 4.39. %7 nHA içeren PMMA membranın AFM görüntüsü	64
Şekil 4.40. Yalın PS membranın AFM görüntüsü	64
Şekil 4.41. %1 nHA içeren PS membranın AFM görüntüsü	65
Şekil 4.42. %3 nHA içeren PS membranın AFM görüntüsü	65
Şekil 4.43. %5 nHA içeren PS membranın AFM görüntüsü	66
Şekil 4.44. %7 nHA içeren PS membranın AFM görüntüsü	66
Şekil 4.45. Yalın PVA membranın AFM görüntüsü.....	67
Şekil 4.46. %1 nHA içeren PVA membranın AFM görüntüsü.....	67
Şekil 4.47. %3 nHA içeren PVA membranın AFM görüntüsü.....	68
Şekil 4.48. %5 nHA içeren PVA membranın AFM görüntüsü.....	68
Şekil 4.49. %7 nHA içeren PVA membranın AFM görüntüsü.....	69
Şekil 4.50. Yalın PMMA membranın XRD görüntüsü.....	70
Şekil 4.51. %1 nHA içeren PMMA membranın XRD görüntüsü.....	70
Şekil 4.52. %3 nHA içeren PMMA membranın XRD görüntüsü.....	71
Şekil 4.53. %5 nHA içeren PMMA membranın XRD görüntüsü.....	71
Şekil 4.54. %7 nHA içeren PMMA membranın XRD görüntüsü.....	72
Şekil 4.55. Yalın PS membranın XRD görüntüsü.....	73
Şekil 4.56. %1 nHA içeren PS membranın XRD görüntüsü.....	74
Şekil 4.57. %3 nHA içeren PS membranın XRD görüntüsü.....	74
Şekil 4.58. %5 nHA içeren PS membranın XRD görüntüsü.....	75
Şekil 4.59. %7 nHA içeren PS membranın XRD görüntüsü.....	75
Şekil 4.60. Yalın PVA membranın XRD görüntüsü	77
Şekil 4.61. %1 nHA içeren PVA membranın XRD görüntüsü	77
Şekil 4.62. %3 nHA içeren PVA membranın XRD görüntüsü	78
Şekil 4.63. %5 nHA içeren PVA membranın XRD görüntüsü	78
Şekil 4.64. %7 nHA içeren PVA membranın XRD görüntüsü	79
Şekil 4.65. Yalın PMMA membranın FTIR görüntüsü.....	81
Şekil 4.66. %1 nHA içeren PMMA membranın FTIR görüntüsü.....	82
Şekil 4.67. %3 nHA içeren PMMA membranın FTIR görüntüsü.....	83
Şekil 4.68. %5 nHA içeren PMMA membranın FTIR görüntüsü.....	84
Şekil 4.69. %7 nHA içeren PMMA membranın FTIR görüntüsü.....	85
Şekil 4.70. Yalın, %1, %3, %5 ve %7 nHA içeren PMMA membranlarının çakıştırılmış FTIR görüntüsü	86
Şekil 4.71. Yalın PS membranın FTIR görüntüsü	86
Şekil 4.72. %1 nHA içeren PS membranın FTIR görüntüsü	87
Şekil 4.73. %3 nHA içeren PS membranın FTIR görüntüsü	88
Şekil 4.74. %5 nHA içeren PS membranın FTIR görüntüsü	89
Şekil 4.75. %7 nHA içeren PS membranın FTIR görüntüsü	90
Şekil 4.76. Yalın, %1, %3, %5 ve %7 nHA içeren PS membranlarının çakıştırılmış FTIR görüntüsü	91

Şekil 4.77. Yalın PVA membranının FTIR görüntüsü.....	91
Şekil 4.78. %1 nHA içeren PVA membranının FTIR görüntüsü.....	92
Şekil 4.79. %3 nHA içeren PVA membranının FTIR görüntüsü.....	93
Şekil 4.80. %5 nHA içeren PVA membranının FTIR görüntüsü.....	94
Şekil 4.81. %7 nHA içeren PVA membranının FTIR görüntüsü.....	95
Şekil 4.82. Yalın, %1, %3, %5 ve %7 nHA içeren PVA membranlarının çakıştırılmış FTIR görüntüsü.....	96



ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. HA'nın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri	13
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve formülleri	22
Çizelge 3.2. nHA katkılı membranların hazırlanması işleminde kullanılan PMMA ve diğer bileşenlerin oranları	30
Çizelge 3.3. nHA katkılı membranların hazırlanması işleminde kullanılan PS ve diğer bileşenlerin oranları	30
Çizelge 3.4. nHA katkılı membranların hazırlanması işleminde kullanılan PVA ve diğer bileşenlerin oranları	31
Çizelge 3.5. Hazırlanan polimerik nanokompozit membranların kalınlıkları.....	32
Çizelge 4.1. Yalın PMMA membranın atom miktarları	51
Çizelge 4.2. %1 nHA içeren PMMA membranın atom miktarları	52
Çizelge 4.3. %3 nHA içeren PMMA membranın atom miktarları	52
Çizelge 4.4. %5 nHA içeren PMMA membranın atom miktarları	53
Çizelge 4.5. %7 nHA içeren PMMA membranın atom miktarları	54
Çizelge 4.6. Yalın PS membranın atom miktarları	55
Çizelge 4.7. %1 nHA içeren PS membranın atom miktarları	56
Çizelge 4.8. %3 nHA içeren PS membranın atom miktarları	56
Çizelge 4.9. %5 nHA içeren PS membranın atom miktarları	57
Çizelge 4.10. %7 nHA içeren PS membranın atom miktarları	58
Çizelge 4.11. Yalın PVA membranın atom miktarları.....	59
Çizelge 4.12. %1 nHA içeren PVA membranın atom miktarları.....	59
Çizelge 4.13. %3 nHA içeren PVA membranın atom miktarları.....	60
Çizelge 4.14. %5 nHA içeren PVA membranın atom miktarları.....	61
Çizelge 4.15. %7 nHA içeren PVA membranın atom miktarları.....	61
Çizelge 4.16. PMMA polimeri ile hazırlanan membranların Roughness değerleri ...	64
Çizelge 4.17. PS polimeri ile hazırlanan membranların Roughness değerleri.....	66
Çizelge 4.18. PVA polimeri ile hazırlanan membranların Roughness değerleri	69
Çizelge 4.19. PMMA membranlarının XRD grafiklerinde temas açısı değerleri	72
Çizelge 4.20. PS membranlarının XRD grafiklerinde temas açısı değerleri	76
Çizelge 4.21. PVA membranlarının XRD grafiklerinde temas açısı değerleri.....	79

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
DMF	Dimetil formamid
DMPSf	Dimetillenmiş polisülfon
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
EtOH	Etanol
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
H ₂ S	Hidrojen sülfür
HA	Hidroksiapatit
HCl	Hidroklorik asit
nHA	Nanohidroksiapatit
NMP	N-Metil-2-pirolidon
PA	Poliamid
PAA	Poli (amik asit)
PCL	Poli (kaprolaktan)
PEG	Poli(etilen glikol)
PEI	Polieterimid
PEM	Proton değiştirici membranlar
PEO	Poli(etilen oksit)
PI	Poliimid
PMMA	Polimetil metakrilat
PPO	Polifenilen oksit
PPSf	Poli(fenil sülfon)
PS	Polisülfon
PVA	Poli(vinil alkol)
PVAm	Polivinilamin
PVC	Polivinilklorür
PVDF	Poliviniliden florür
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SiO ₂	Silisyum dioksit (Silika)
TGA	Termal gravimetrik analiz
XRD	X Işını difraksiyon spektroskopisi

1. GİRİŞ

Yaşayan sistemlerde organ ve dokuların işlevlerinin bir kısmını veya tamamını üstlenmek amacıyla tasarlanmış materyallere biyomalzeme adı verilmektedir. Bu materyallerin biyolojik yönden canlı ile uyumlu olma, toksik ve kanser yapıcı malzeme olmama, kimyasal açıdan inert ve stabil olma, yeterli mekanik kuvvete sahip olma, yoğun bir yaşama uyum gösterebilme, uygun ağırlık ve dansiteye sahip olma, büyük miktarlarda işlenebilme, fabrikasyon kolaylığı gösterme, ekonomik olması istenmektedir. Biyomalzemeler polimerler, seramikler, metaller ve kompozitlerden oluşmakta olup, birçok farklı kullanım alanına sahiptir.

Polimerler biyomalzemeler içerisinde yaygın kullanım alanına sahip olmakla birlikte, özellikle biyomedikal uygulamalarda en çok tercih edilen biyomalzeme çeşididir. Polimerler kaynağına göre; doğal polimerler ve sentetik polimerler olarak iki kısma ayrılmaktadır. En yaygın kullanılan tipik sentetik polimerler; polivinil alkol (PVA), Polietilen glikol (PEG), polimetil metakrilat (PMMA), polisülfon (PS), poli kaprolaktan (PCL) gibi polimerlerdir. Bu polimerlerin hücre tanıma özelliklerinin olmaması, biyoaktivite ve biyouyumluluk gibi özellikleri karşılayamamaları canlı üzerinde uygulanma alanlarını kısıtlamaktadır. Bunlara ek olarak, sentetik biyomalzemelerin dayanıklılığını arttırmak için organik ve inorganik malzemelerden oluşan kompozit malzemeler üretilmektedir. Biyoaktif seramiklerin hidroksiapatit (HA), kalsiyum fosfatlar vb. mekanik mukavemeti polimerlere oranla daha yüksek olduğundan, polimerlerden üretilen malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirmek için katkı malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar (Aktürk, 2020).

HA, biyomalzemeler ve doku mühendisliği alanlarında en yaygın kullanılan biyoseramik malzemelerden biridir. HA, insan hücreleriyle yüksek biyouyumluluk gösteren bir biyomalzemedir. Ayrıca HA'nın kemik implantasyonu ve eklem protezlerinin üretimi için potansiyel bir biyomateryal olmasını sağlayacak iyi kemik hücresi oluşumunu destekleme özelliklerine sahip olduğu bulunmuştur. Bu nedenle HA biyomedikal çalışmalarında büyük ilgi görmüş ve hücre kültürü açısından kapsamlı çalışmalar yapılmıştır (Wang vd., 2011).

Membran, seçici bir şekilde filtrelemenin ve hücreler arası taşınmanın meydana geldiği yarı geçirgen bariyer olarak adlandırılmaktadır. Ayırma işlemi zarın kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlıdır. Aynı zamanda ayırma işlemi yoğunlaşma farkı, basınç farkı, elektriksel potansiyel fark ve sıcaklık farkı gibi iletici kuvvetle oluşmaktadır. Gözenekli membranlardaki ayırma işlemi ise boyut, şekil ve yük farkına göre yapılır. Gözenekli olmayan membranlarda ise absorpsiyon ve difüzyona göre yapılmaktadır.

Membranlar, uygun dayanıklılığa sahip ve yüksek seçici geçirgenlik özelliğiyle çok iyi seviyede süzüntü elde edebilmek maksadıyla imal edilmektedir. Gözenek yoğunluğunun artmasıyla geçirgenlik artmaktadır. Membranların direnci kendi kalınlığıyla direkt orantılıdır. Seçicilik ise büyük çaplı gözenek boyut dağılımı ile bozulur (Aslan, 2016).

Faz inversiyonu, sıvı fazdan katı faza kontrollü polimer dönüşüm sürecini ifade etmektedir. Faz inversiyonunda membranları oluşturmak için kullanılan dört temel teknik vardır: buhar fazından çöktürme, kontrollü buharlaşma ile çöktürme, termal olarak indüklenmiş faz ayırma ve daldırma çöktürmedir. Dördünden, daldırma ile çöktürme, polimerik membranların hazırlanması için en yaygın kullanılan tekniktir.

Bu çalışmada biyomalzeme alanında kullanılmak üzere yeni tür polimerik nanokompozitler faz inversiyon metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak nHA sentezlenmiştir. Daha sonra belirlenen oranlarda PMMA, PS ve PVA polimerleri uygun çözücülerde ve değişen kontrollü sıcaklıklarda homojen olarak elde edilmiştir. Çapraz bağlayıcı olan PVP, DMF içinde belirli bir sıcaklıkta homojen oluncaya kadar karıştırılmış ve çözünmesi sağlanmıştır. Her iki homojen çözelti yavaş yavaş birleştirilerek tekrar homojen bir görünüm elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Elde edilen homojen çözeltiye hazırlanan nanohidroksiapatitten (nHA) belirli miktarlarda eklenmiştir. Ardından, cam bir plaka üzerine yayılarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. 12 saat sonra cam plaka üzerinde kuruyan tabaka, saf su dolu bir kabın içine bırakılarak katılaşması ve cam yüzeyden ayrılması sağlanmıştır.

Son olarak hazırlanan bu nanokompozit membranların yüzey morfolojisi ve karakteristik özelliklerinin belirlenmesi için SEM, SEM- EDS, AFM, FTIR ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

1.1. Biyomalzemeler

Canlı üzerinde herhangi bir uygulamada kullanılmak üzere tasarlanmış, bir amaç içeren her türlü malzeme biyomalzeme olarak tanımlanmaktadır. Biyomalzemeler, ilaçların dışındaki maddelerin meydana getirdiği yapay ya da doğal temelli, iyileştirici olarak kullanılabilen organ, doku veya vücuttaki bir işlevin yerini tutan malzemelerdir. Yapılan araştırmalar neticesinde, “biyomalzeme” ve “biyouyumluluk” terimleri, malzemelerin biyolojik olarak aktivitelerini/başarılarını belirlemek için kullanılmıştır. Biyouyumlu malzeme, biyomalzeme olarak adlandırılmıştır. Biyouyumluluk; malzemenin vücudun var olan işleyişine uygun yanıt verebilme yeteneği olarak tanımlanmıştır. Biyouyumlu, yani ‘vücut ile birleşiminde herhangi bir olumsuzluk bulunmayan’ bir biyomalzeme, kendisini saran dokuların normal işleyişine engel olmayan ve doku içerisinde istenmeyen tepkiler (toksisite, iltihaplanma, pıhtı oluşumu, vb.) meydana getirmeyen malzemedir (Hulbert, 1986).

1.2. Biyomalzemelerin Özellikleri

1.2.1. Kemiğe yakın elastik ve mekanik özellikleri

Cerrahi implantların tasarımı için biyolojik olarak uyumluluğun yanında dikkat edilecek en önemli özelliklerden biri, implant ile kemiğin elastik ve mekanik özelliklerinin birbiri ile uyumlu olmasıdır. İmplant malzemenin elastisite (Young) modülü, basma/çekme mukavemeti vb. mekanik özellik değerlerinin kemiğin değerine yakın olması istenir.

1.2.2. Aşınma direnci

Vücut ortamı, metaller için yüksek aşınma koşulları oluşturacak dinamik bir ortam olması dolayısıyla, cerrahi nakillerde dikkat edilmesi gereken en önemli konuların başında korozyon gelmektedir. Metallerin aşınması sonucu oluşacak ürünler vücut için

tehlike oluşturabilmektedir. Bu nedenle, gerektiğinde malzemelerin fizikokimyasal ve mekanik özellikleri değiştirilerek yüksek aşınma direncine sahip çoğunlukla tıbbi uygulamalarda kullanılmak üzere biyomalzemeler hazırlanmaktadır (Keskin, 2000).

1.2.3. Uygun tasarım

Biyomalzeme olarak kullanılacak olan malzemenin yapısal özelliklerinin kullanılacak olduğu yerle çakıştıracak en uygun tasarımın bulunması çok önemlidir. Aksi halde istenilen tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri sağlayan mükemmel bir malzeme bile doğru tasarlanamadığı durumda umulmadık hasarlara sebep olabilmektedir (Keskin, 2000).

1.2.4. Biyoaktiflik

Malzeme ile doku arasında bağ oluşumunu sağlayan, malzemenin ara yüzeyinde özel bir biyolojik tepkime oluşturan malzemelere biyoaktif malzemeler denir. Biyoaktif cam, cam-seramik ve seramiklerin yaygın bir özelliği de yüzeylerinin kolajen doku lifleriyle, hidroksikarbonapatit (HCA) katmanından oluşmasıdır (Teoh vd., 1998; Black ve Hastings, 2013).

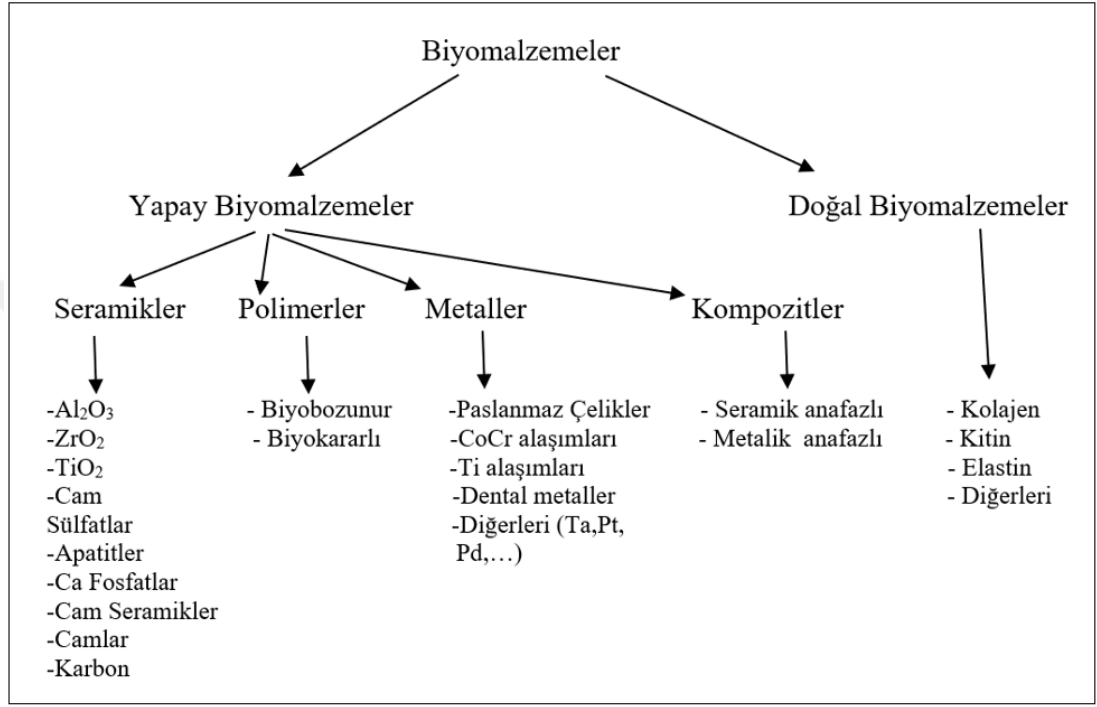
1.2.5. Biyouyumluluk

Biyouyumluluk; kullanılan malzeme ve vücut sıvısının kimyasal etkileşiminin fizyolojik sonuçlarının vücuda etkisidir. Malzemenin biyouyumluluğu, bulunduğu canlıdaki fizyolojik ortam tarafından kabul edilmesi durumudur. Bu varsayımlara rağmen, biyouyumluluğun çok net bir tanımı yoktur. Çünkü kullanılan malzemenin vücudun neresinde ve ne amaçla kullanılacağı bu tanımın içeriğini oluşturmaktadır. Vücut içinde kanla doğrudan temas edecek malzeme ile kemikle temas edecek malzemenin biyouyumluluk tanımları birbirinden çok farklıdır (Güven, 2014).

1.3. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeler; metaller ve alaşımlar, polimerler, biyoseramikler ve kompozitler 4 olarak gruba ayrılmaktadır (Şekil 1.1). Geçmişten günümüze biyomalzemeler

incelendiğinde, metaller ve polimerlerin sağlık alanında yapılan uygulamalarda seramik biyomalzemelere göre çok daha fazla kullanım alanı bulunduğu görülmektedir. Kompozit biyomalzemeler ise sınırlı bir kullanım alanına sahiptir. Biyoseramik malzemelere biyoaktif camlar, alüminyum oksit esaslı seramikler, HA cam seramikler örnek olarak verilebilir.



Şekil 1.1. Biyomalzemelerin sınıflandırma şeması

1.3.1. Polimerler

Polimerler birçok tekrar eden alt birimden oluşmuş makro moleküler bir malzemedir. Polimerler, istenilen özellikte sentezlenebilme, korozyona uğraması, kolay işlenebilme, hafiflik ve düşük maliyete sahip olma gibi özelliklerinden dolayı endüstride birçok farklı kullanım alanı bulmuştur. Polimerler, ayrıca biyomalzeme olarak çok geniş kullanım alanına sahiptir. Kan damarı protezleri, kalp kapakçıkları, lensler, iplikler, kateterler vb. örnek verilebilir.

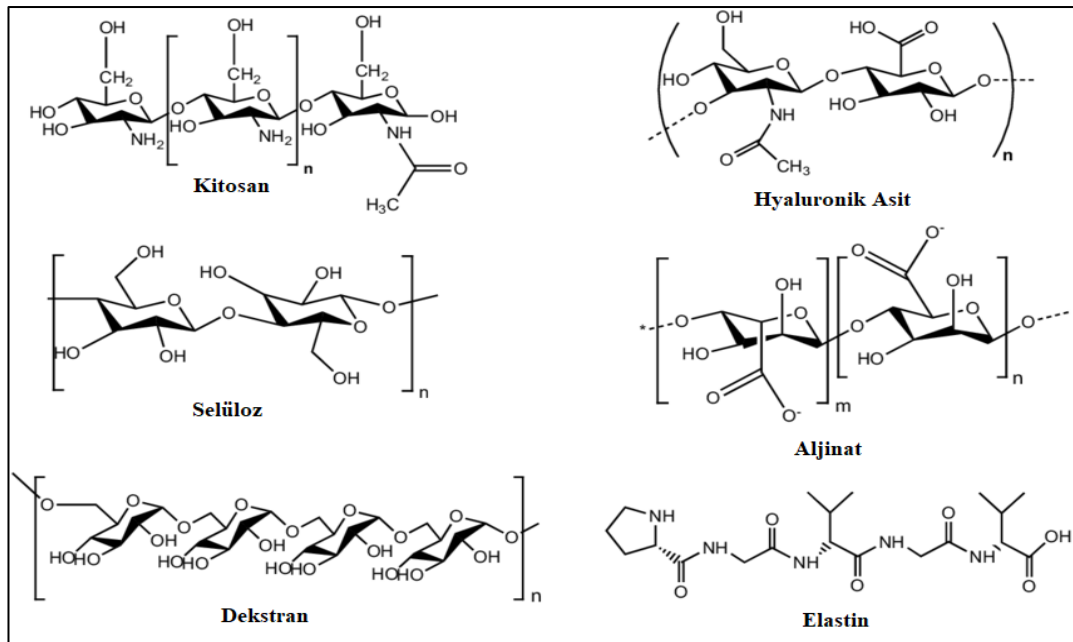
1.3.1.1. Kaynağına göre polimerler

Polimerler elde edilişlerine göre sentetik ve doğal polimerler olarak ikiye ayrılmaktadır (Saçak, 2002).

1.3.1.1.1. Doğal polimerler

Bitkiler, hayvanlar ve mikroorganizmalar gibi biyolojik organizmalar tarafından üretilen polimerler doğal polimerlerdir. Nişasta, selüloz, aljinat, kitin, kitosan bu gruba örnek olarak verilebilmektedir (Şekil 1.2). Ancak bu polimerlerin bazı avantajları ve dezavantajları vardır. Metabolik uyumluluk, konakçı dokuya benzer şekilde biyolojik sistemlerle iletişim kurabilme, non-toksikite ve düşük enflamatuvar aktiviteler avantajlarından bazılarıdır. Fakat doğal yapılarından dolayı yüksek ısıya dayanıksız oluşları ve erime sıcaklığına ulaşmadan bozulmaları dezavantajları olarak bilinmektedir. Ayrıca karmaşık yapılarından dolayı işlenmeleri zordur (Sonia ve Sharma, 2012).

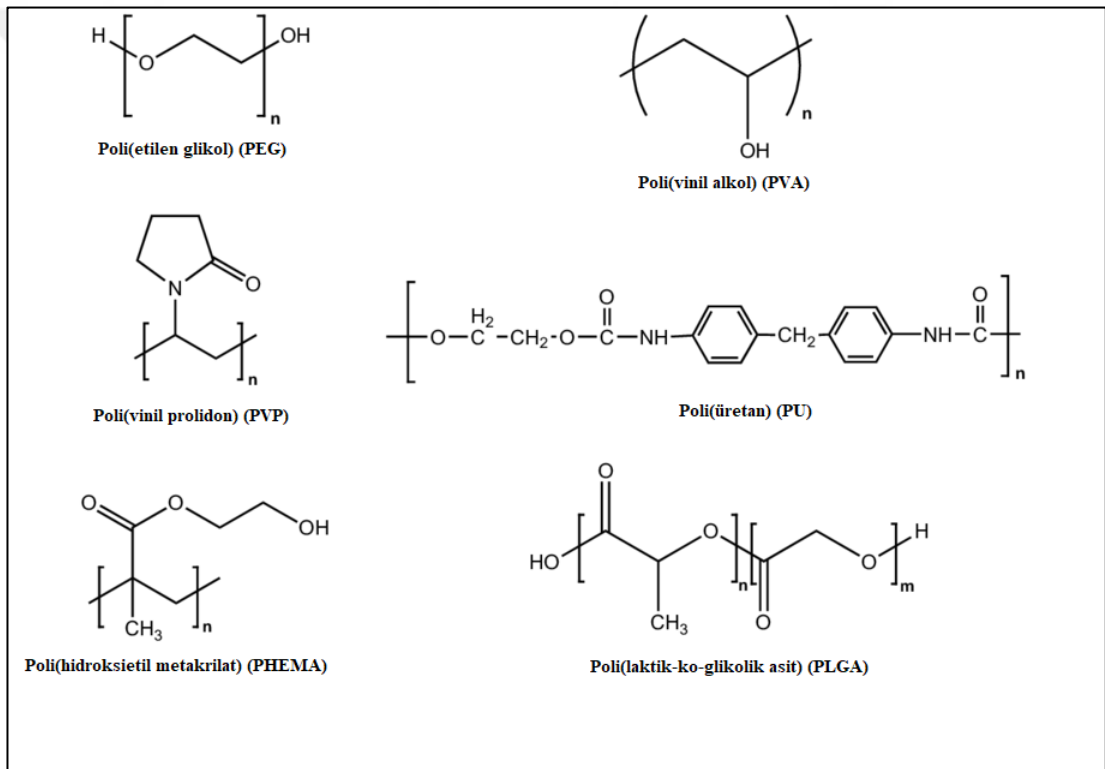
Son yıllarda yapılan çalışmalarda doğal polimerler çevre dostu yapılarından ve yüksek biyoyumluluklarından dolayı biyomalzeme uygulamalarında sıkça tercih edilmektedir (Moura vd., 2013; Güven, 2014). Doğal polimerlerin kontak lens, yara bandı, kozmetik ürünler, ilaç dağıtımı ve doku iskeleleri gibi birçok medikal kullanımı bulunmaktadır.



Şekil 1.2. Doğal polimer örnekleri (Koria vd., 2011)

1.3.1.1.2. Sentetik polimerler

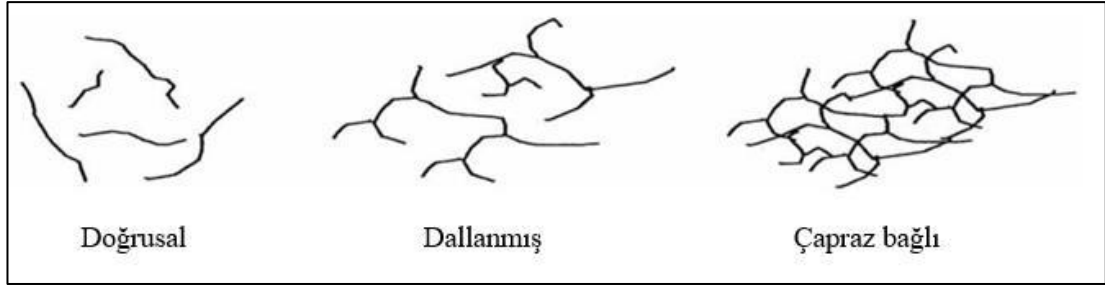
Birden çok monomeren kimyasal tepkimeler vasıtasıyla sentezlenebilen polimerlerdir. Polistiren, polivinil alkol, poliamid, polimetil metakrilat, poliester, gibi polimerler yaygın sentetik polimerlerdir (Şekil 1.3). Doğal polimerlerin monomerlerle etkileştirilmesi sonucu oluşturulan polimerlerde yarı sentetik polimerler olarak adlandırılmaktadır. Sentetik polimerler, doğal polimerlere göre yüksek dayanıklılık gösterirken yapısı gereği canlı sistemler için toksik özellik göstermektedir. Ayrıca bu polimerler endüstriyel alanda doğal polimerlere göre daha yaygın kullanım alanı bulunmaktadır.



Şekil 1.3. Sentetik polimer örnekleri

1.3.1.2. Zincir yapısına göre polimerler

Polimerler zincir yapısına göre dallanmış, doğrusal ya da çapraz bağlı olarak 3 grupta sınıflandırılmakta ve Şekil 1.4’de görülmektedir (Saçak, 2002).



Şekil 1.4. Polimerlerde görülen yapısal zincir biçimleri (Pabuccuoğlu, 2013)

1.3.1.2.1. Düz zincirli (doğrusal) polimerler

Ana zincir üzerindeki atomlarda sadece yan grupların bulunduğu polimerlerdir. Bu polimerlerdeki ana zincirler kovalent olarak başka zincirlere bağlı değildir. Uygun çözücüde çözünebilen doğrusal (düz zincirli) polimerler, defalarca eritilerek yeniden şekillendirilmektedir.

1.3.1.2.2. Dallanmış polimerler

Ana zincirinde, kimyasal yapısıyla özdeş olan diğer polimer zincirleriyle kovalent bağlanmış polimerlerdir. Ana zincirdeki yan dalların boyları birbirlerinden farklıdır ve başka dallarda içerebilmektedir. Dallanmış polimerler özellik olarak genellikle doğrusal polimerlere yakındır. Örneğin doğrusal polimerlerin çözünebildiği çözücülerde dallanmış polimerler de çözünmektedir. Ancak, dallanmış polimerler çözültülerinin ışık saçma özellikleri ve viskoziteleri doğrusal polimerlerden farklıdır.

1.3.1.2.3. Çapraz bağlı polimerler

Farklı uzunluklarda zincir parçalarıyla farklı polimer zincirlerinin birbirine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan polimerler çapraz bağlı polimerler olarak adlandırılmaktadır. Bütün zincirler birbirine kovalent bağlarla bağlı olduğundan ağ yapılı polimerler, polimer sisteminde tek bir molekül olarak düşünülmektedir. Bu polimerlerde, çapraz bağlar fazla olduğunda yapı ağ yapılı polimerlere dönüşmektedir. Çapraz bağlı polimerler çözücüler içinde çözünemez ancak bu çözücüyü absorplama özelliğine sahiptir.

1.3.1.3. Yapılarına göre polimerler

Kimyasal yapılarına göre polimerler organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

1.3.1.3.1. İnorganik polimerler

Ana zincirde karbon olmayan polimerlerdir. Yapılarında Si, B, Ge, P gibi elementleri bulundurmaktadır. Organik polimerlere göre genellikle daha sert yapıda ve ısıya daha dayanıklıdır.

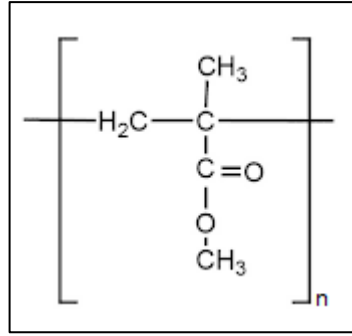
1.3.1.3.2. Organik polimerler

Organik yapıli monomerlerin bir araya gelmesiyle oluşan polimerlerdir. Doğal ya da sentetik olarak bulunmaktadır.

1.3.1.4. Çalışmada kullanılan polimerler

1.3.1.4.1. Polimetilmetakrilat (PMMA)

PMMA, hidrofobik, doğrusal yapıda bir zincir polimeridir (Şekil 1.5). 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, hidrofobik ve termoplastik bir malzemedir. Uygun mekanik özelliklerinden dolayı birçok pratik uygulamada inorganik camın yerini almıştır (Jain ve Bajpai, 2013).

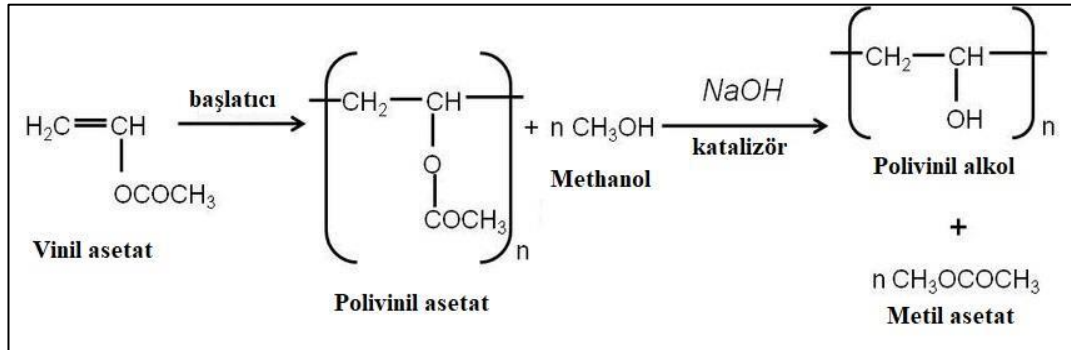


Şekil 1.5. PMMA kimyasal yapısı

1.3.1.4.2. Poli(vinil)alkol (PVA)

PVA, poli(vinil asetat)'ın hidrolizlenmesi ile elde edilen karbon-karbon bağları ile oluşmuş beyazımsı sert bir polimerdir (Tomasino, 1992). PVA, hidrokarbon çözücülere oldukça dayanıklı olmasına karşın zincirinde bulunan hidrofilik -OH grubundan dolayı su ve sulu çözeltilerde rahatlıkla çözülebilmektedir (Şekil 1.6) (Finch, 1973).

PVA'nın kontak lens, yara örtüsü, yapay organ, implantlarda ve ilaç uygulamaları gibi birçok biyomedikal uygulamada kullanılmaktadır.

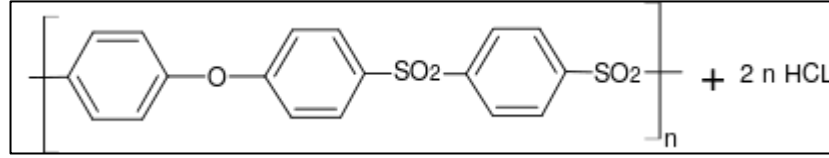


Şekil 1.6. Polivinil asetatın PVA elde edilmesinin gösterimi (Anonim, 1999)

1.3.1.4.3. Polisülfon (PS)

Polisülfonlar, yüksek camsı geçiş sıcaklıkları, termal stabilite ve kimyasal olarak inert bir termoplastiktir. Polisülfonun bir malzeme olarak mekanik stabilitesi çevrenin sertliği, nispeten esnek olmayan ve hareketsiz fenil ve SO₂ gruplarından kaynaklanmaktadır. Eter bağları, Şekil 1.7'de gösterildiği gibi, PS'nin esnek ve sert olmasına rağmen güçlü olmasını sağlar. Bu özelliklerinden dolayı PS, malzeme bilimi,

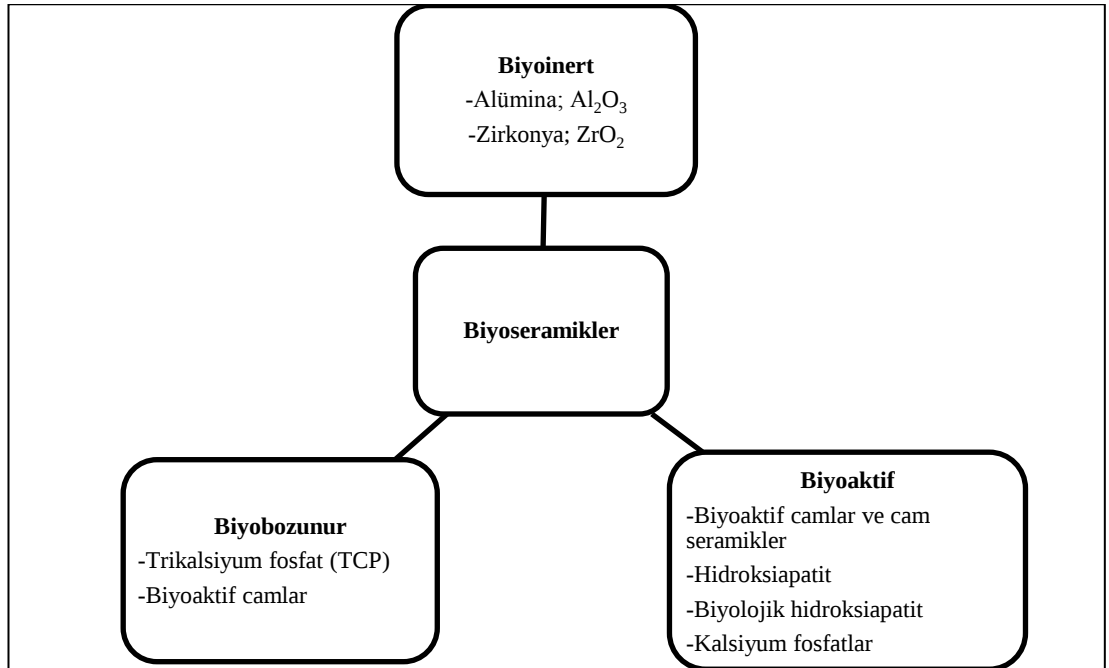
biyoloji ve polimer bilimi alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ticari uygulamalar, doğal gaz akımlarından karbondioksit sıyırma ve havadan yüksek saflıkta nitrojen üretimini içerir. Ek olarak polisülfonlar, elektrodiyaliz ve polimer elektrolit membran elektrolizi gibi elektromembran proseslerinde iyon değişim membranları olarak kullanılır.



Şekil 1.7. PS kimyasal yapısı

1.3.2. Seramikler

Seramikler, sert doku onarımı, rejenerasyon, güçlendirme, yük taşıyıcı uygulamalar ve metal implantlar üzerine kaplama yapılarak kullanılmaktadır. En çok kullanılan seramik biyomalzemeler kalsiyum fosfatlar (CaP), alüminyum oksit (Al₂O₃) ve biyocamlardır. Biyoseramik malzemeler; biyobozunur ve biyoaktif olarak iki gruba ayrılır (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. Biyoseramiklerin sınıflandırılması (Dubok, 2000)

1.3.2.1. Hidroksiapatit (HA)

HA kemiğin temel inorganik bileşenidir. İskeletin yeniden onarılabilmesi için bir implant maddesidir. Hidroksiapatit çok iyi biyouyumluluk ve biyoaktiflikleri ile kaplama maddesi olarak birçok tıbbi uygulamada kullanılmaktadır. Çizelge 1.1’de HA’nın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri verilmiştir. HA toksik olmayan bir malzemedir. Fosfat mineral grubuna ait olan apatitlerin, genel formülü $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ şeklindedir. HA $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$, floroapatit $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F})$, kloroapatit $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl})$ en yaygın bilinen apatit mineralleridir. Hidroksiapatit, kemiğin ana bileşeni olan mineraldir. HA genelde hekzagonal kristal yapıdadır (Arslandağ, 2006).

Kalsiyum fosfat tuzlarının grubuna ait olan hidroksiapatit; yapı ve kimyası yönü itibariyle zayıf bir şekilde çözünür. Mükemmel biyouyumluluğa sahiptir. Biyouyumluluk, bir biyomalzemenin canlı vücudu ile uyumu anlamını taşımaktadır. 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 mevcuttur. Hidroksiapatitler aynı zamanda, kemik implant materyali olarak biyoseramik, kontrollü ilaç salınımında adsorban olarak görev yapar (Hassan and Sultana, 2017).

Çizelge 1.1. HA'nın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri (Özmen, 2012)

Özellik	Deneyisel Veri
Molekül formülü	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Kristal yapı	Hekzagonal
Yoğunluk (g.cm^{-3})	3.16
Bağıl yoğunluk (%)	95 – 99.5
Kırılma dayanımı ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	0.7 – 1.2
Sertlik (HV)	600
Bozunma sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	> 1000
Erime noktası ($^{\circ}\text{C}$)	1614
Biyoaktiflik	Yüksek
Biyouyumluluk	Yüksek
Biyobozunma	Düşük
Hücresel uygunluk	Yüksek

Hidroksiapatitler, kullanım amaçlarına göre fiziksel ve kimyasal yapılarında farklılıklar meydana getirilerek üretilebilmektedir. Örneğin, implant malzemelerde mekanik dayanım geliştirilmesi gereken en önemli özelliktir. Bu sebeple, üretilen biyoseramiklerin 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. Kemik implant malzemesi olarak kullanılacak hidroksiapatit, yoğun bir şekilde oluşturulmalıdır. Yüksek doku uyumluluğu, adsorpsiyonunun yüksek olması ve düşük mukavemetinden dolayı implant malzemesi olarak büyük oranda HA tercih edilmektedir.

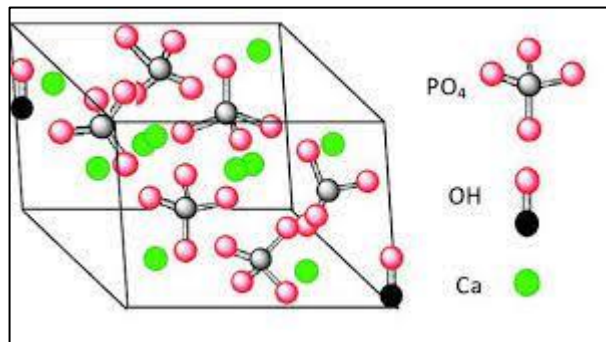
Malzemenin mekanik özelliği, yüksek oranda HA örneklerinin porozitesi, tane boyutu ve safsızlığı ile orantılıdır. HA'nın en dikkat çekici özelliği kırılğan bir malzeme olmasıdır. HA'nın yük direnci gerektiren uygulamalarda kullanılmasının önündeki en büyük engel, düşük mekanik mukavemeti ve kırılma tokluğudur. Yoğun HA, 38–250

MPa'lık bir eğilme dayanımına, 120–900 MPa'lık basma dayanımına ve 38-300 MPa'lık çekme dayanımına sahiptir. Ayrıca, Vickers sertliği 600 HV ve Young modülü 80-110 GPa arasındadır (Çiftçioğlu, 2000; Shi, 2006).

HA, asidik çözeltide çözünür, alkali çözeltide çözünmez. Saf su içerisindeki çözünürlüğü ise yok denecek kadar azdır. Ayrıca, HA'nın çözünürlüğü, içerisindeki amino asitlerin, proteinlerin, enzimlerin ve diğer organik bileşiklerin varlığına göre değişmektedir. Bu çözünürlük özellikleri, HA'nın biyouyumluluğu ve diğer bileşiklerle oluşturmuş olduğu kimyasal reaksiyonlarla ilgilidir. HA'nın termal kararlılığı düşüktür ve 1200°C'den yüksek sıcaklıklarda trikalsiyum fosfatta ayrışır (Erkmen, 1999; Oktar, 2007).

Hidroksiapatit, mine ve dentin tabakasında ve diş kemiğinde bulunan, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ kimyasal formülüne sahip bir kalsiyum tuzudur. Oksijenle tepkimeye girmediğinden yanma gerçekleşmez. Doğada elmasdan sonra bilinen en sert moleküldür. Sadece elmasla aşındırma sağlanabilir. Esnekliği az olmasından dolayı neredeyse tamamen kırılgandır. Biyoaktif yapıya sahip bir biyoseramiktir. Tatsız, kokusuz yapıda olup organik çözücü içerisinde çözünmez. Ayrıca asit çözücüler dışında inorganik çözücüler içinde de çözünme gerçekleşmez.

Kalsiyum hidroksiapatit (HA: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) ve Tri-kalsiyum fosfat, kemiklerin ve dişlerinin inorganik fazlı yapılarıdır (Şekil 1.9). Kırık, dejenerasyon, çatlak ile diş ve kemik boşluklarının onarımında artan oranlarda kalsiyum fosfat bazlı, biyoseramik protezler kullanılmaktadır (Taş, 1999).



Şekil 1.9. Hidroksiapatitin kristal yapısı (Rujitanapanich, 2014)

1.4. Membranlar

Membran, maddeleri seçici olarak ayırmak için bariyer görevi gören bir malzemedir. Ayrıca farklı maddelerin membranın bir tarafından diğer tarafına değişen hızlarla hareket etmesi ile karışımdaki bileşenlerin ayrıldığı bir yöntemi olarak da tanımlanmıştır. Sahip olduğu seçicilik özelliği membrandan membrana değişmektedir. Seçicilik, bir membranın karışım bileşenleri arasında ayırım yapmasını sağlayarak bir fazın diğerinden ayrıldığı yöntem tanımlamaktadır (Lee, 2019). Membranlar çeşitli organik polimerlerden ve seramik gibi inorganik maddelerden üretilebilmektedir. Günümüzde ticari membranların çoğu polimerlerden yapılmaktadır. Bir membranın özellikleri membranın malzemesi ve yapısı değiştirilerek kontrol edilebilmektedir (Baker, 2002).

Genellikle bir membrandan;

- Yüksek akı,
- Yüksek seçicilik,
- Yüksek mekanik dayanıklılık,
- Kirlenmeye karşı direnç,
- Sıcaklık değişimlerine dayanıklılık,
- Yeniden ve kolay üretilebilme,
- Üretim maliyeti düşüklüğü,
- Yüksek yüzey alanlı modüllerin içine paketlenilme gibi özellikler beklenmektedir.

Son yirmi yılda, mevcut durumdaki ticari membran materyallerine kıyasla özgün polimerler kullanarak daha yüksek geçirgenliğe ve tutunma özelliğine sahip laboratuvar ölçeğinde membran üretiminde kayda değer ilerlemeler kaydedilmiştir. Fakat bu özgün membran üretiminin sadece küçük bir kısmı ticari ve endüstriyel ölçeğe taşınabilmiştir. Yeni membran materyallerinin ticari ölçeğe oldukça yavaş adaptasyonunu, yukarıda listelenen membranların taşınması gereken özelliklerin tümünün ticari ölçme seçme aşamasında sağlanamamasından kaynaklanmaktadır. Özellikle ısıl kararlılık, mekanik mukavemet ve kimyasal direnç gibi membran malzemesinin pratik kullanımını için dikkate alınması gerekmektedir. Ticari polimerik

membranlar farklı şartlar altında çalışabilmektedir. Fakat laboratuvar ölçeğinde üretilen membranların zaman geçtikçe yapısal özelliklerinde deformasyon ve ayırım performanslarında düşüş gözlenmektedir. Dolayısıyla laboratuvar ölçeğinde üretimi sağlanan membranların ticari olarak da üretilebilir olması durumu göz önünde bulundurulmalıdır. Membran şematik gösterimi. Membranlar, çeşitli kriterlerine göre sınıflandırılır:

- Morfolojisine göre: Yoğun, gözenekli ve kompozit membranlar.
- Gözenek boyutlarına göre: Makro gözenekli (≥ 50 nm), mezo gözenekli (2 nm -50 nm), mikro gözenekli (≤ 2 nm)
- Yapısına göre: Simetrik ve asimetrik membranlar
- Malzemesine göre: Organik (polimerler ve elastomerler) ve inorganik (seramikler, metaller ve oksitler) membranlar
- Fiziksel görünümüne göre: Düz tabaka membranlar, tübüler membranlar, boş tüp (Hollow Fiber) membranlar, sargılı membranlar
- Gözenek boyutuna göre: Mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz

Membran prosesleri, ayırma teknolojisinde hızla büyüyen alanlardan biridir. Yeni tip ayırma teknolojilerinde, özellikle basınçla çalışan membran prosesini de içeren; ters osmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon işlemleri endüstriyel ölçekte uygulanmaktadır. Bu ayırma yöntemlerinin her biri, tuzu ve diğer kirleticileri sudan ayırmak için yarı geçirgen bir membranın kullanıldığı ve yöntemlerin her birinde tuzu sudan ayırmak için farklı bir yaklaşımın yer aldığı işlemlerdir (Sutskover-Gutman ve Hasson, 2010).

1.5. Faz İncersiyon Metodu

Faz incersiyonu, sıvı fazdan katı faza kontrollü polimer dönüşüm sürecidir. Faz ters çevirme membranları oluşturmak için kullanılan dört temel teknik vardır:

- Buhar fazından çökeltme,
- Kontrollü buharlaşma ile çökeltme,
- Termal olarak indüklenmiş faz ayırma,

- Daldırma çökeltme.

Dördünden, daldırma ile çöktürme, polimerik membranların hazırlanması için en yaygın kullanılan tekniktir.

Buhar Fazından Çökeltme: Film üzerine bir çözücü-polimer karışımı döküldükten sonra, aynı çözücü ile doyurulmuş çözücü olmayan bir madde içeren bir buhar atmosferine yerleştirilir. Buhar atmosferindeki yüksek çözücü konsantrasyonu nedeniyle, döküm filmdeki çözücü atmosfere buharlaşmak yerine kalır. Çözücü olmayan maddenin döküm filme difüzyonu ile membran oluşur. Bu işlem gözenekli bir zar ile sonuçlanır.

Kontrollü Buharlaşma ile Çökeltme: Bu durumda polimer, bir çözücü ve çözücü olmayan bir karışım içinde çözülür. Yüksek uçuculuk nedeniyle çözücünün buharlaşması meydana gelir, bu da bileşimin daha yüksek çözücü olmayan ve polimer içerisine sahip olmasına neden olur. Polimer sonunda çöker ve derili bir zar oluşturur.

Termal Olarak İndüklenen Faz Ayrımı: Faz ayrılmasını sağlamak için karışık veya tek çözücülü bir polimer çözeltisi soğutulur. Çözücü buharlaşması membran oluşumunu indükler. Bu yöntem genellikle mikrofiltrasyon membranlarının hazırlanmasında kullanılır.

Daldırma Çökeltme: Daldırma çökeltme yoluyla faz tersine çevirme, en yaygın olarak kullanılan membran hazırlama yöntemidir. Bir polimer artı solvent (polimer solüsyonu) uygun bir destekleyici tabaka üzerine dökülür ve daha sonra solvent içermeyen bir pıhtılaşma banyosuna daldırılır. Çözücü ve çözücü olmayan değişimi nedeniyle çökelme meydana gelir. Polimer solvent karışımında çözünür olmalıdır. Faz ayrımı ve kütle transferi kombinasyonu membran yapısını etkiler (Baker, 1985; Kesting, 1985).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Hazırlanan polimerik nanokompozit temelli membranların, morfolojisi ve gaz ayırma özelliklerini incelemiştir. Ek olarak, gaz ayırma özelliğini iyileştirmek maksadıyla poli(etilen glikol) (PEG) ve silika nanopartikülleri, poli(eterimid) (PEI) ve poli(fenilsülfon) (PPSf) polimerlerini eklenmiştir. Hazırlanmış olduğu PEI/Silika, PEI/PEG, PEI/PEG/Silika, PPSf/Silika, PPSf/PEG ve PPSf/PEG/Silika kompozit membranların gaz ayırma özelliklerini ve morfolojik yapısını saf PEI ve PPSf membranları ile karşılaştırmıştır. Hazırlanan membranların karakterizasyonu için Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR) ile spektroskopik analizlerini yapmıştır. Aynı zamanda saf halde bulunan membranlara, PEG ve silika nanopartikülleri ekleyerek hazırlanan nanokompozit membranların morfolojik yapılarını SEM cihazıyla incelemiştir. Membranların ısı davranışları TGA ile incelenmiştir. Oluşturulan membranların gaz geçirgenlikleri CH₄ ve CO₂ gazları için ölçülerek CO₂/CH₄ seçicilikleri belirlenmiştir (Dalgakıran, 2011).

nHA/PVA ve PVP nanokompozitleri silan bileşikleriyle modifiye edilerek karakterizasyonu ve biyolojik özelliklerini incelemiştir. Yapılan çalışmada; nHA'nın dolgu materyali, PVA ve PVP polimerlerinin matriksi olarak kullanılmıştır. Çözeltide etkileştirme yöntemiyle polimer/n-Hap nanokompozitleri oluşturulmuştur. Ayrıca, saf nHA örneğinin yüzey modifikasyonu çeşitli silan bileşikleri ((3-aminopropil) trietoksi-silan, 3-(kloropropil)- trimetoksisilan, N1-[3(trimetoksi)-propil] dietilentriamin) ile gerçekleştirilmiş farklı nanokompozitler de hazırlanmıştır. XRD, FTIR, TGA, DSC, HRTEM, SEM, AFM ve yüzey alanı ölçümleri ile nanokompozitlerin yapı karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerin uyumlulukları ve biyomalzemelerin temas açıları da incelenmiştir. Yapılan analizlere göre polimer/nHA nanokompozitlerinin biyomalzeme olarak kullanım alanı bulabileceği sonucuna varılmıştır (Taha, 2017).

Su arıtma işlemlerinde kullanılmak maksadıyla polimer nanokompozit membranlarını hazırlanmış ve karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir. Çalışmada üçlü polimer karışımları / ağırlıkça %10 ZnO nano tanecikleri etkili ve basit ultra sonikasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. ZnO gibi birkaç nano tanecik nanokompozitler düşük toksisitesi ve yüksek antimikrobiyal etkileri nedeniyle nanokompozit çalışmalarında

tercih edilmektedir. Çalışmanın amacı PS/ PVP/ PVDF karışımlarına dayanan iyi bir dağılım (dispersiyon) ve yüksek kararlılığa sahip ZnO nano tanecikleri elde etmektir. Saf ve üçlü polimer karışımı / ZnO nano taneciklerin termal kararlılığı, TGA ile incelenmiştir. ZnO nanokompozitin karakterizasyonu için Taramalı Elektron Mikroskopu ve Kızılötesi Spektroskopi teknikleri kullanılmıştır. Sonuç olarak, ZnO nano taneciklerin üçlü polimer karışımı içerisinde nano ölçekte homojen olarak dağıldığı gösterilmiştir (Elgit, 2016).

Biyomedikal uygulamalar için iki boyutlu ipek fibroin/indirgenmiş grafen oksit (SF/RGO) nanofiber kompozit membranlar üretmiştir. 0.5 mg/mL, 1 mg/mL ve 2 mg/mL oranlarında indirgenmiş olan grafen oksit (RGO) katkılı ipek fibroin (SF) kompozit nanofiberler elektroğirme yöntemi ile üretilmiştir. Elektroğirilmiş SF/RGO kompozit membranlar farklı teknikler ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon işlemi için SEM, XRD, DSC, TGA, dairesel dikroizm analizi (CD), FTIR, temas derecesi ölçümleri ve mekanik olarak çekme testi teknikleri kullanılmıştır. RGO ile SF zincirleri arasındaki moleküller arası kuvvet sayesinde RGO içeren SF membranda ipek II yapısının artmış olduğu belirlenmiştir ve bu artışla birlikte malzemenin fiber yapısının, mekanik özelliğinin ve termal kararlılığının da arttığı gözlenmiştir. Bu çalışmalara ek olarak SF/RGO membranların biyoyumlulukları incelenmiştir. İndirekt sitotoksikite deneyleri için dermal fibroblast hücreleri kullanılmıştır ve canlılık MTT yöntemiyle incelenmiştir. Nanokompozit fiberlerin hücre canlılığına katkıda bulunduğu görülmüştür. SF membrana göre RGO katılan membranlarda, RGO miktarı arttıkça hemoliz oranının daha da arttığı görülmüştür. Standart seviyede gerçekleştirilmiş bu çalışmada, bulgulara bağlı olarak (<%2.5) toksik kabul edilebilecek sınırı aşmadığı için membranların, kan hücrelerinde zehir etkisi oluşturmaya değerlerde olduğu belirlenmiştir. Geliştirilen nanokompozit malzeme yapısının biyomedikal uygulamalar için alternatif bir çözüm sunabileceği ve katkı sağlayabileceği sonucuna varılmıştır (Nalvuran, 2016).

Mekanik, elektrik, termal ve kısmi antibakteriyel özelliklere sahip olan CNT nanopartikülleri üretmiş ve TiO₂ ile modifikasyonu yapılarak nanokompozit membran üretmiştir. Hazırlanan kompozit membranların karakterizasyon işlemleri için FT-IR, SEM, TEM, AFM, Raman Spektroskopisi ve Temas Açısı Ölçümleri teknikleri kullanılmıştır. CNT ve TiO₂ içeren nanokompozit membranların yapısal kararlılığı ve

su arıtımındaki performansı ayrı ayrı optimize edilmiştir. Optimizasyon sonucuna göre malzemenin su tutma kapasitesi, gözeneklilik değerleri ve saf suya karşı akı değerleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum miktarda CNT/TiO₂ katkılanmış poliamidin kütlece %0.1 olduğu bulunmuştur. Polimer destek içinde CNT'nin önemli fiziksel özelliklerinin yanı sıra kusursuz poroz (gözenek) yapısı ve TiO₂'in fotokatalitik aktifliği birleştirilerek yüzey kirliliğine karşı membran tasarlanması, membran yüzey kirliliğini minimuma düşürmüştür. Bu sayede, içme ve endüstriyel amaçlı su hazırlama işlemlerinde; CNT/TiO₂ katkılı nanomalzeme destekli membranların kullanılabilir hale gelmesiyle, membran teknolojisi alanında birçok yenilik sağlayacağı düşünülmektedir (Aydın, 2018).

Çözücü olarak suyun kullanıldığı, çözücü buharlaştırma yöntemi ile kolay ve daha az maliyetli, selüloz/grafen temelli doğaya dost “yeşil” nanokompozit membranlar hazırlanmıştır. Matris olarak selüloz türevi doğal polimerler olan, 2-hidroksietil selüloz (2-HEC), sodyum karboksimetil selüloz (Na- CMC) ve hidroksipropil metil selüloz (HPMC) kullanılmıştır. Takviye malzemesi olarak hidrofobik nano grafen hidrofobik kullanılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında nano grafenini selüloz matrisler ile karışabilirliğini sağlayabilmek için HCl ve HNO₃ ile modifiye edilmiştir. Selüloz membranlar, modifiye grafen nanopulcukların ilave faz olarak kullanılması ile oluşturulmuştur. Çalışmanın ikinci safhasında, grafene heteroatom katkısı yapmak amacıyla borik asit (H₃BO₃) kullanılmıştır. Selüloz nanokompozit filmler, oluşturulan bor katkılı asit modifiye grafen numuneler ile elde edilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları FT-IR, XRD, SEM-EDX, Raman spektroskopisi, TGA/DTG, DSC, mekanik test ve AFM analizleri kullanılarak yapılmıştır. Çalışmanın son aşamasında, HNO₃ modifiye ve H₃BO₃ katkılı HNO₃ modifiye grafen örnekler kullanılıp hazırlanmıştır. Selüloz/grafen nanokompozit membranlar için uygulama alanı ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Kemoterapide kullanılan doksorubisin (DOXO) ilacı kullanılarak kontrollü ilaç salım testleri de yapılmıştır. Ek olarak nanokompozit membranlar elektrik iletkenliğini araştırmak amacıyla iki-nokta prop iletkenlik sistemi kullanılmıştır. Elde edilen neticeler, HCl ve HNO₃ modifikasyonu ve H₃BO₃ katkılandıktan sonra grafen temel yapısını korumuştur. FT-IR, XRD ve Raman Spektroskopisi sonuçlarında, asit modifikasyonu ile grafen tabakası kenarlarında fonksiyonel uçlar (hidroksil grubu, -OH) oluşturularak grafene hidrofilik özellik kazandırılmıştır. Bor atomu katkısı ile grafenin yapısında, düzenli yapıda karbon ve

bor atomlarının yer değiştirdiği gözlemlenmiştir. AFM ve SEM morfoloji analizlerinde grafene bor atomu katkısını göstermektedir. TGA/DTG, DSC ve mekanik testleri sonucunda, selüloz matrislerine HNO₃ modifiye ve bor katkılı HNO₃ modifiye grafen ilavesi sonucunda elde edilen nanokompozit membranların orijinal selüloza kıyasla, ısı olarak daha kararlı ve mekanik olarak daha dayanıklı oldukları sonucuna varılmıştır (Kılıç, 2019).

Karabulut vd. (2019), membran kirliliğini önlemek amacıyla membranların (AgNP) nano parçacık ilavesiyle üretilmesini gerçekleştirmişlerdir. Bu bağlamda membranların detaylı karakteristik özellikleri ve üretilen membranların laboratuvar sistemlerinde filtrasyon deneyleri yapılmıştır. Bu deney iki safhada icra edilmiştir. İlk safhada, polietilen sülfon (PES) ve poliviniliden florür (PVDF) polimerlerinin membranları hazırlanmıştır. Bu polimerler ile aynı şartlarda farklı oranlar kullanılarak gümüş nano parçacık (AgNP, %0.4, %0.8 ve %1.2) ile de membran üretimi için uygun koşul tespit edilmiş ve en uygun AgNP oranı belirlenmiştir. İkinci safhada, seçilen AgNP üretilmiş nanokompozit membranların basit filtrasyon sisteminde gerçek aktif çamur ortamında performanslarına bakılmıştır. Yüzeye yakın AgNP'nin temas açısı, pürüzlülük ve SEM-EDS ölçümleri ile belirlenebilmiştir. Alt tabakalarda bulunan ve gözeneklerde kalarak su geçişini engelleye AgNP'nin ise geçirgenlik deneyi ile belirlenebilmiştir. Elde edilen tüm ölçümler ile de AgNP'nin membran yapısındaki yerleşim mekanizmasının çıkarılabileceği sonucu elde edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Tez kapsamında deneylerde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1’de verilmiştir. Tüm kimyasal maddeler Merck, Carlo Erba ve Fluka firmalarından temin edilmiştir ve analitik saflıktadır.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve formülleri

Kimyasal Madde	Formülü
Kalsiyum nitrat tetrahidrat	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
di-Amonyum hidrojen fosfat	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Kloroform	CHCl_3
1-metil-2-prolidon (NMP)	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$
N,N-dimetilformamid (DMF)	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$
Polimetil metakrilat (PMMA)	$[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)]_n$
Polisülfon (PS)	$[\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{OC}_6\text{H}_4-4-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{O}]_n$
Poli(vinil alkol) (PVA)	$[-\text{CH}_2\text{CHOH}-]_n$
Polivinilpirolidon (PVP)	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$

3.2. Kullanılan Cihazlar

Polimerik 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) kullanılarak, elementel analiz ise SEM-EDS analizi ile gerçekleştirilmiştir. Polimerik membranların yapı analizleri ise Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile yapılmıştır.

3.2.1. SEM analizi

Hazırlanan polimerik membranların yüzey karakterizasyonu için, SEM görüntüleri FEI Qunta FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiştir.

3.2.2. SEM-EDS analizi

Hazırlanan polimerik membranların element analizi için, SEM-EDS analizleri FEI Qunta FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

3.2.3. AFM analizi

Hazırlanan polimerik membranların AFM ölçümleri ez-AFM Nanomagnetics cihazı ile yapılmıştır.

3.2.4. XRD analizi

Membranların XRD analizleri Bruker D8 Advance Twin-Twin model X-ışını kırınım cihazı ile yapılmıştır.

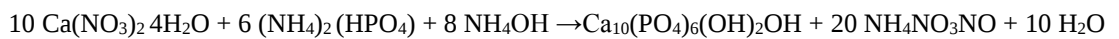
3.2.5. FTIR analizi

Membranların FTIR analizleri ise FT/IR-4700 type A model fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometre cihazı ile yapılmıştır.

3.3. Yöntem

3.3.1. Nano boyutlu hidroksiapatit sentezi

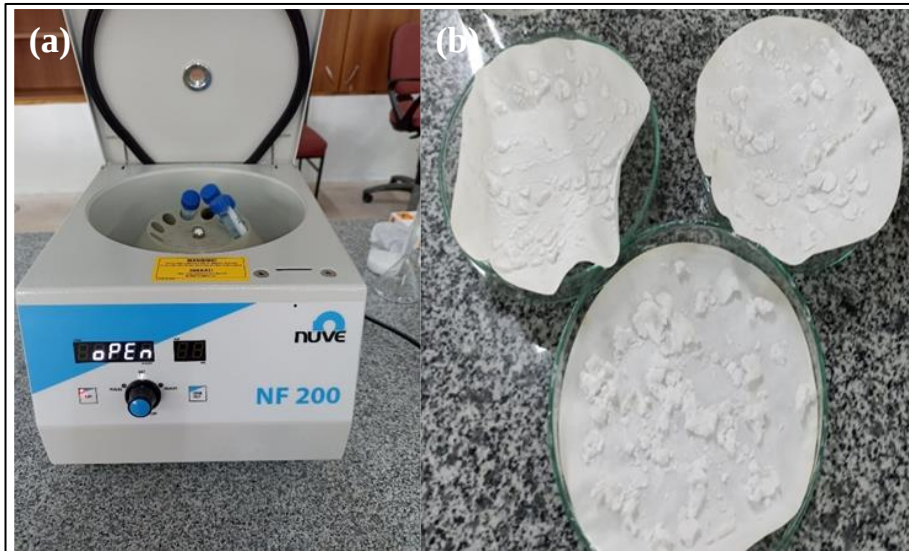
Nano boyutlu hidroksiapatit (nHA) kristallerinin sentezlenmesinde yaş kimyasal yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem literatüre göre hazırlanmış olup başlangıç malzemeleri olarak iki farklı kimyasal kullanılmıştır (Üstündağ, 2016). Bu malzemeler kalsiyum nitrat tetrahidrat ve di-amonyum hidrojen fosfattır. Nano boyutlu hidroksiapatit kristalleri aşağıda verilen formül eşitliğinde gösterildiği şekilde üretilmiştir. nHA sentezi için başlangıç malzemelerinin oranı literatürdeki değerlere göre (Ca/P) 1.67 olacak şekilde belirlenmiştir (Üstündağ, 2016).





Şekil 3.1. Saf su ile yıkanmaya hazır hidroksiapatit numuneleri

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 dk karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin pH değeri damla damla amonyak çözeltisinden ilave edilerek $\text{pH} \geq 10$ olacak şekilde ayarlanmıştır. Hazırlanan kalsiyum nitrat tetrahidrat ve di-amonyum hidrojen fosfat stok çözeltilerinden 20'şer mL alınarak damla damla birbirine karıştırılmıştır. Oluşan nHA kristallerinin çökmesi için 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir (Şekil 3.1). Reaksiyon sonucu oluşan kalıntılardan temizlemek için 4100 rpm'de 5 dakika olacak şekilde 5-6 kere yıkanmıştır. Elde edilen nanopartiküller süzildükten sonra 24 saat oda sıcaklığında kurutularak toz haline getirilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. a) nHA numunelerinin santrifüj işlemi, b) Oda sıcaklığında süzülen nHA

3.3.2. Membranların hazırlanması

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

I. aşamada, ortopedi alanında sıklıkla kullanılan polimerlerden seçilen PMMA, PS, PVA polimerleri uygun bir çözücüde homojen bir şekilde çözülmüştür. Benzer şekilde çapraz bağlayıcı PVP, bir organik çözücü olan DMF içinde belirli bir sıcaklıkta homojen oluncaya kadar karıştırılmıştır. Homojen olan iki karışım birbiri içine karıştırılmıştır. Bu şekilde yalın polimerik membranlar için karışım elde edilmiştir.

II. aşamada, hazırlanan nHA kristalleri DMF çözücüsü içinde oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı yardımıyla yaklaşık 45 dk çözünene dek karıştırılmıştır. Daha sonra I. aşamada elde edilen karışım içine yavaş yavaş ilave edilerek homojen hale gelinceye kadar karıştırılmıştır.

Bu şekilde farklı oranlarda nHA içeren polimerik membranlar için karışım elde edilmiştir. Ardından bu karışım kuru cam bir plaka üzerine yayılarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır (Şekil 3.3). Yaklaşık 24 saat sonra cam plaka üzerinde kuruyan film tabakasının ayrılması için cam plaka, içi saf su dolu bir kabın içine bırakılarak film tabakasının ayrılması sağlanmıştır.

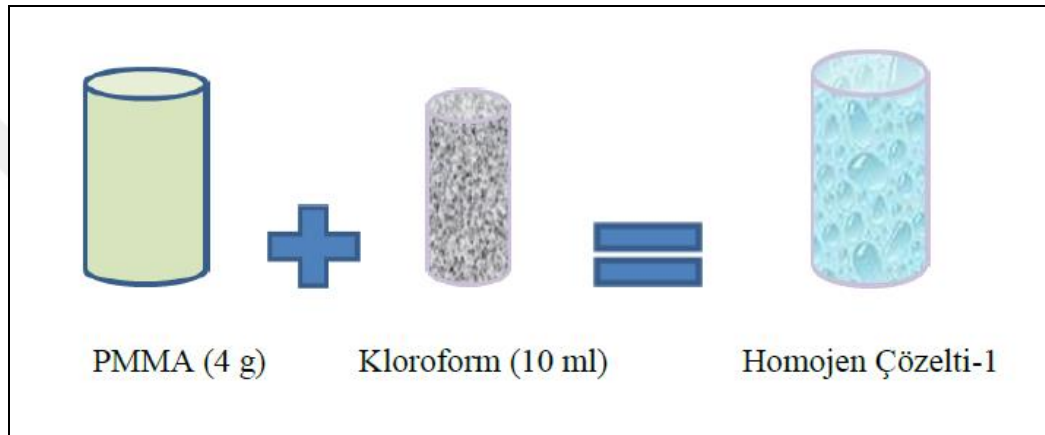


Şekil 3.3. Cam plaka üzerinde yayılan PMMA film tabakası

3.3.2.1. 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 karıştırılmıştır (Şekil 3.4). Yaklaşık 1 saat sonra homojen bir görünüm elde edilmiştir. Çözelti 15 dk ultrasonik banyoda bekletilerek içinde bulunan kabarcıklar giderilmiştir (Şekil 3.5).



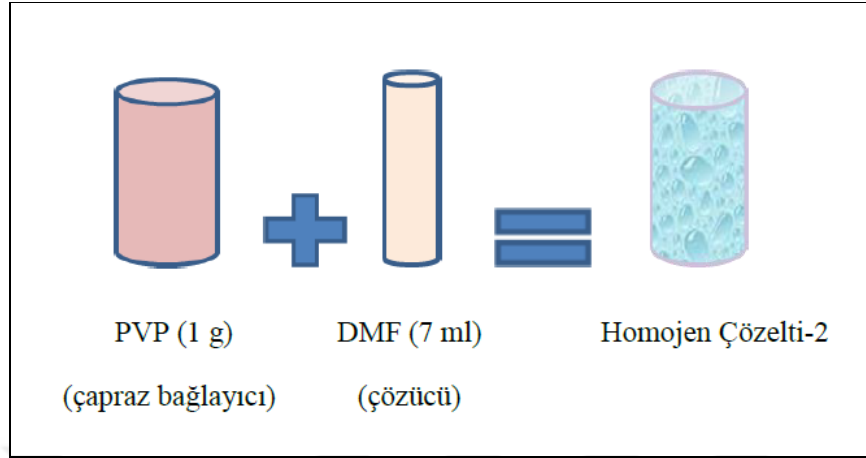
Şekil 3.4. PMMA polimerik membranın hazırlanması 1. aşama



Şekil 3.5. Ultrasonik su banyosunda çözeltilerin bekletilmesi işlemi

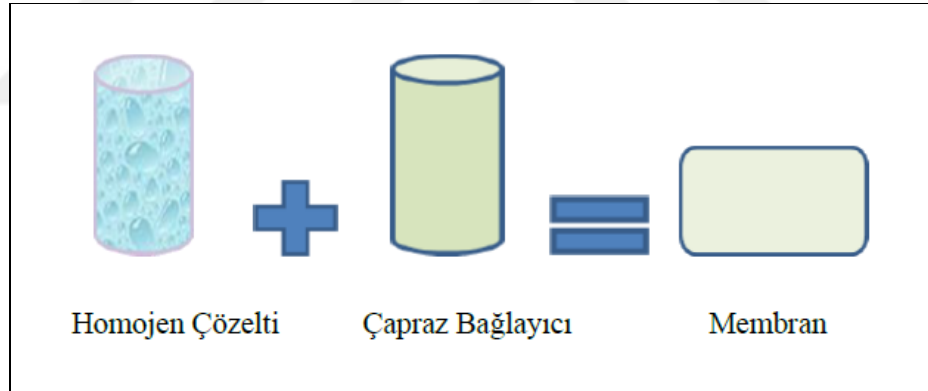
Aşama 2: PVP çapraz bağlayıcı DMF çözeltisi içerisinde, 30°C sıcaklıkta, manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen hale gelinceye kadar karıştırılmıştır. Yaklaşık 30 dk

sonra homojen bir görünüm elde edilmiştir (Şekil 3.6). Çözelti 15 dk ultrasonik banyoda bekletilerek içinde bulunan hava kabarcıkları giderilmiştir.



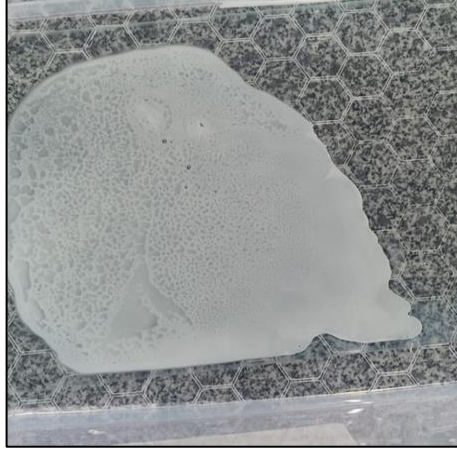
Şekil 3.6. PMMA polimerik membranın hazırlanması 2. aşama

Aşama 1 ve 2’de elde edilen iki çözelti yavaş yavaş homojen hale gelinceye kadar, 30°C sıcaklıkta, yine manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. PMMA polimerik membranın oluşumu

Yaklaşık 30 dk sonra homojen bir görünüm elde edilmiştir. Çözelti 15 dk ultrasonik su banyosunda bekletilerek içinde bulunan hava kabarcıkları giderilmiştir. Şeffaf ve homojen bir görünümü bulunan polimerik çözeltinin temiz, kuru cam bir plaka üzerine dökülerek eşit kalınlıkta yayılması sağlanmıştır. 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 (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Saf su dolu kap içinde muhafaza edilen polimerik PVA membranı

PS polimerik membranın hazırlanması

Aşama 1: 4 g PS polimeri ile 15 mL NMP, 45°C sıcaklıkta, manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır. Yaklaşık 2.5 saat sonra homojen bir görünüm elde edilmiştir. Çözelti 15 dk 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 karıştırılmıştır. Yaklaşık 30 dk sonra homojen bir görünüm elde edilmiştir. Çözelti 15 dk ultrasonik banyoda bekletilerek içinde bulunan hava kabarcıkları giderilmiştir.

Aşama 1 ve 2’de elde edilen iki çözelti yavaş yavaş homojen hale gelinceye kadar, 45°C sıcaklıkta, yine manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Yaklaşık 2 saat sonra homojen bir görünüm elde edilmiştir. Çözelti 15 dk ultrasonik su banyosunda bekletilerek içinde bulunan hava kabarcıkları giderilmiştir.

Şeffaf ve homojen bir görünümü bulunan polimerik çözeltinin temiz cam bir plaka üzerine dökülerek eşit kalınlıkta yayılması sağlanmıştır. 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.

PVA polimerik membranın hazırlanması

Aşama 1: 4 g PVA ile 15 mL NMP, 40 °C sıcaklıkta, manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır. Yaklaşık 2 saat sonra homojen bir görünüm elde edilmiştir. Çözelti 15 dk 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 karıştırılmıştır. Yaklaşık 30 dk sonra homojen bir görünüm elde edilmiştir. Çözelti 15 dk ultrasonik banyoda bekletilerek içinde bulunan hava kabarcıkları giderilmiştir.

Aşama 1 ve 2’de elde edilen iki çözelti yavaş yavaş homojen hale gelinceye kadar, 40°C sıcaklıkta, yine manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Yaklaşık 2 saat sonra homojen bir görünüm elde edilmiştir. Çözelti 15 dk ultrasonik banyoda bekletilerek içinde bulunan hava kabarcıkları giderilmiştir.

Homojen bir görünümü bulunan çözelti temiz cam bir plaka üzerine dökülerek eşit kalınlıkta yayılması sağlanmıştır. Cam plaka üzerinde 24 saat oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. 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.

3.3.3. 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 içerisine Çizelge 3.2’de belirtilen yüzde oranlarında nHA eklenmiştir. PS polimeri ile hazırlanmış homojen çözeltiler içerisine Çizelge 3.3’te belirtilen yüzde oranlarında nHA eklenmiştir. PVA polimeri ile hazırlanmış homojen çözeltiler içerisine Çizelge 3.4’te belirtilen yüzde oranlarında nHA eklenmiş ve 45 °C sıcaklıkta, yine manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Çözelti 15 dk 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 içerisine bırakılarak katılaşması sağlanmıştır ve içerisinde saf su olan kapalı bir kap içerisinde buzdolabında muhafaza edilmiştir (Şekil 3.9).

Çizelge 3.2. nHA katkıli membranların hazırlanması işleminde kullanılan PMMA ve diğer bileşenlerin oranları

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

Çizelge 3.3. nHA katkıli membranların hazırlanması işleminde kullanılan PS ve diğer bileşenlerin oranları

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



Şekil 3.9. Nano hidroksiapatit katkılı polisülfon membranlar

Çizelge 3.4. nHA katkılı membranların hazırlanması işleminde kullanılan PVA ve diğer bileşenlerin oranları

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

3.2.4. Polimerik membranların kalınlıkları

Membran kalınlığı dijital mikrometre ile membranın farklı yerlerinden (kenar ve orta bölgelerde) ölçülmüştür. Ölçümlerin ortalaması alınarak membran kalınlığı (mm) olarak belirlenmiştir. Hazırlanan polimerik membranların kalınlıkları Çizelge 3.5'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 gözeneğinin daha az olmasından dolayı nHA eklenmesiyle membranların kalınlığında artma olmuştur. PS ile hazırlanan membranın gözeneği ise daha fazla olduğundan öncelikle nHA ile gözenekler dolmuş ve kalınlıkta artış olmadığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 3.5. Hazırlanan polimerik nanokompozit membranların kalınlıkları

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

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

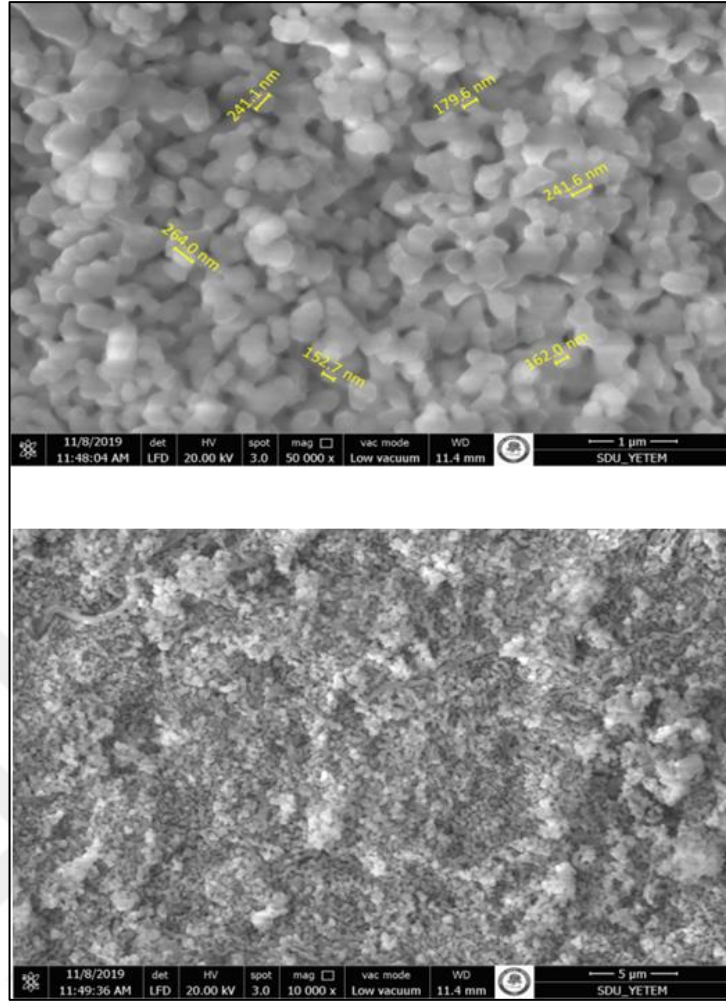
Tez çalışması kapsamında hazırlanan yalın polimerik membranlar ve nHA katkı polimerik membranların karakterizasyonları (SEM, SEM-EDS, AFM, XRD, FTIR) incelenmiştir.

4.1. SEM Analiz Sonuçları

SEM odaklanmış bir elektron demeti ile numunenin yüzeyini tarayarak görüntü elde eden elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar numune içerisindeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyindeki topografi ve numunenin bütünü hakkında bilgiler içeren bilgiler üretir.

4.1.1. nHA SEM analiz sonucu

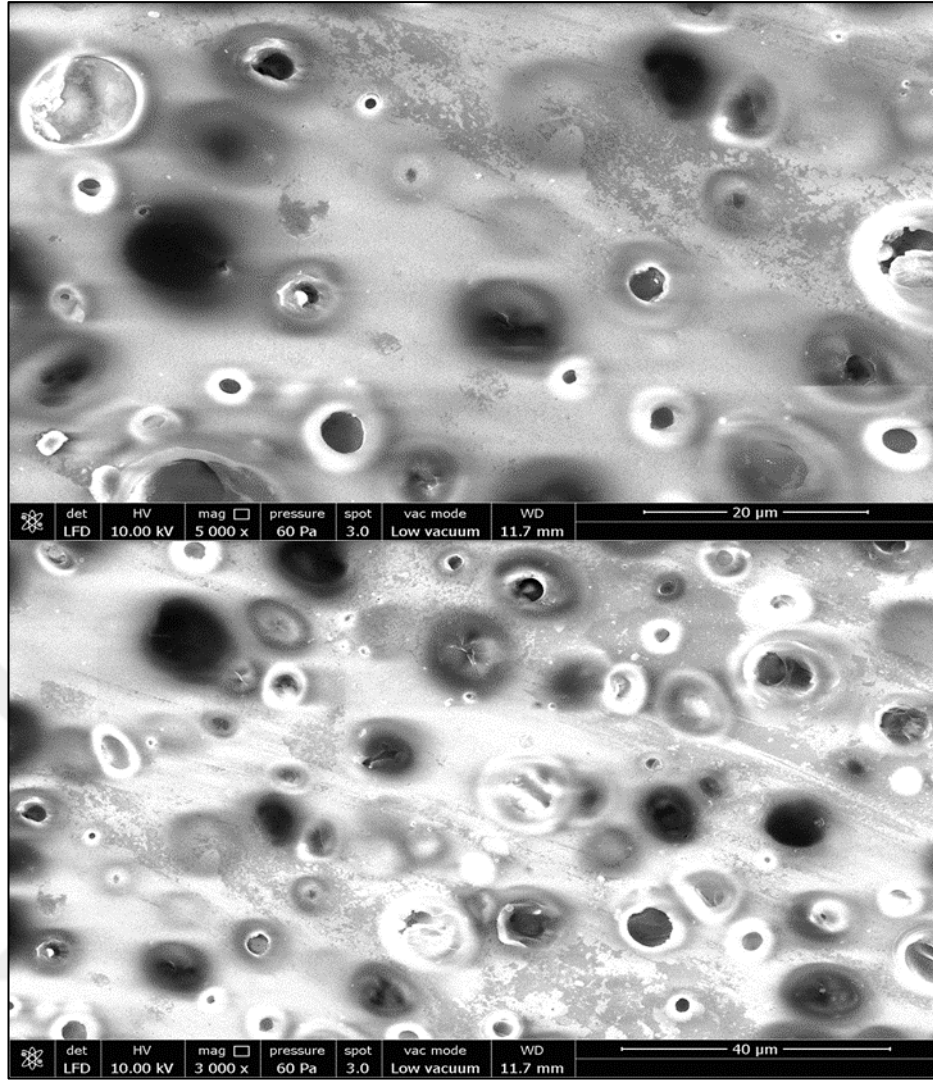
Şekil 4.1’de yaş yöntemiyle sentezlenen nHA’nın SEM analiz görüntüsü verilmiştir. SEM görüntüsü incelendiğinde hidroksiapatitin nano boyutlarda sentezlenmiş olduğu görülmektedir.



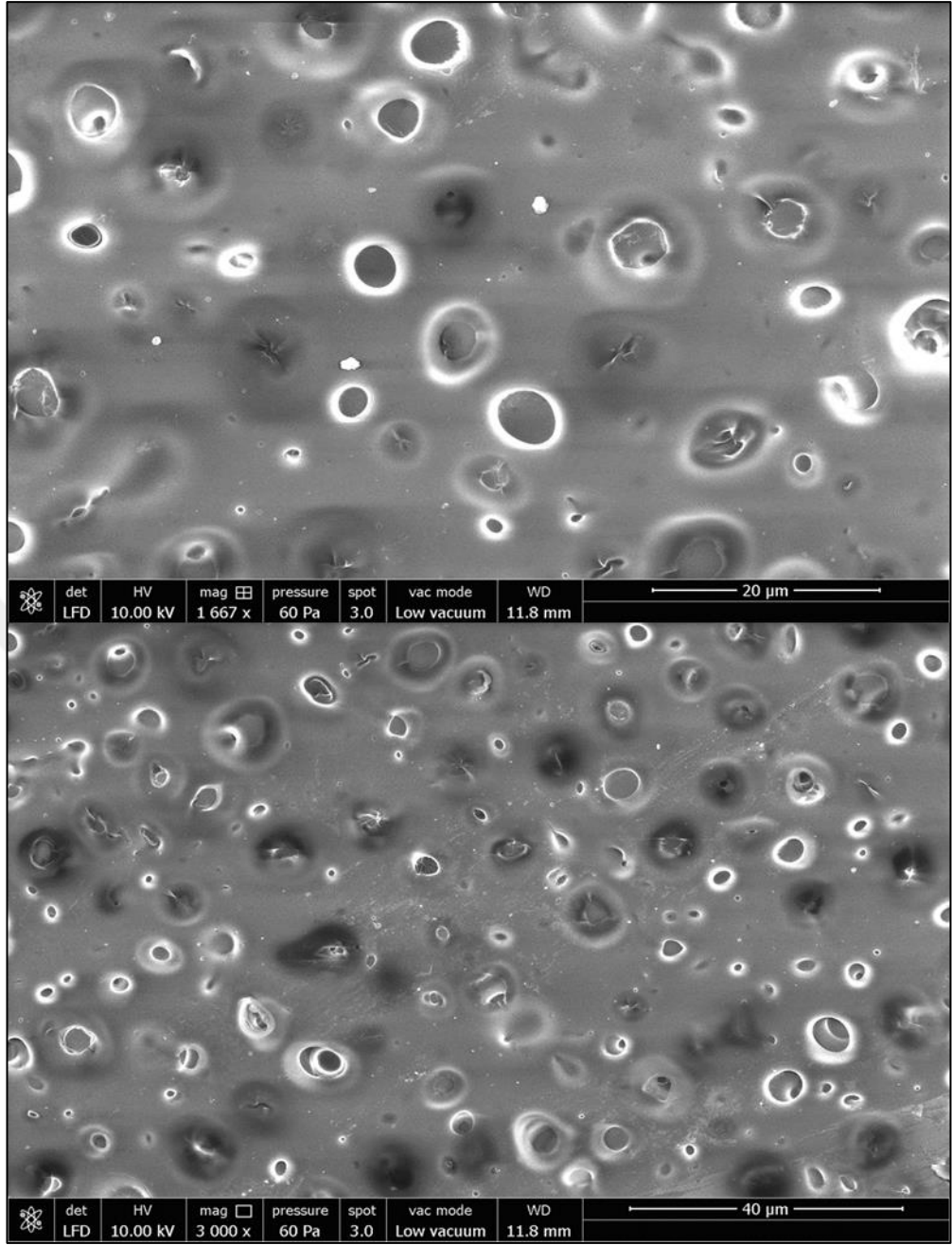
Şekil 4.1 Sentezlenen nHA SEM görüntüsü

4.1.2. Hazırlanan membranların SEM analiz sonuçları

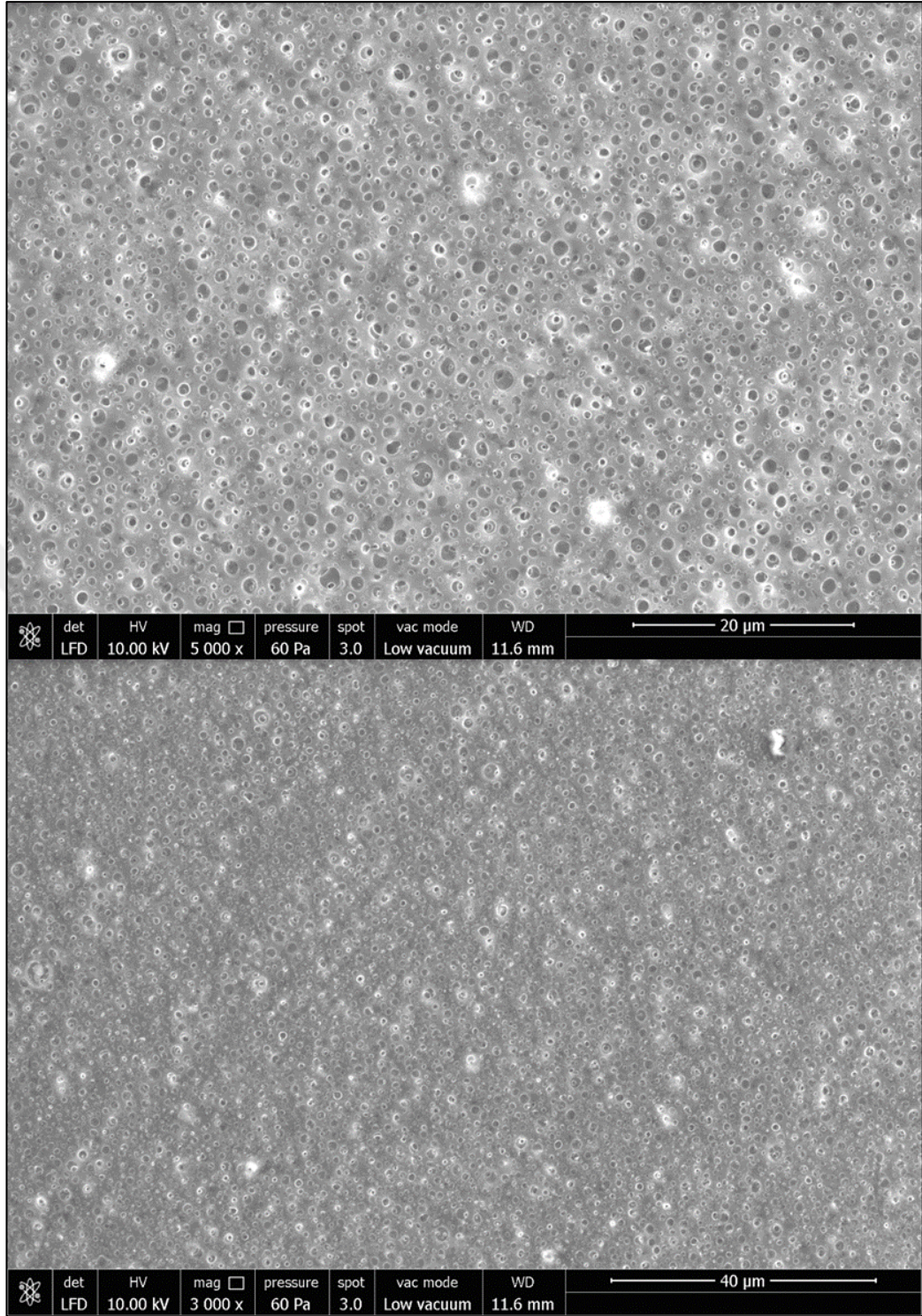
Yalın PMMA, PS, PVA ve n-HA katkılı (%1, 3, 5, 7) PMMA, PS ve PVA hazırlanmış polimerik nanokompozit membranlara ait SEM görüntüleri Şekil 4.2–Şekil 4.16’da verilmiştir.



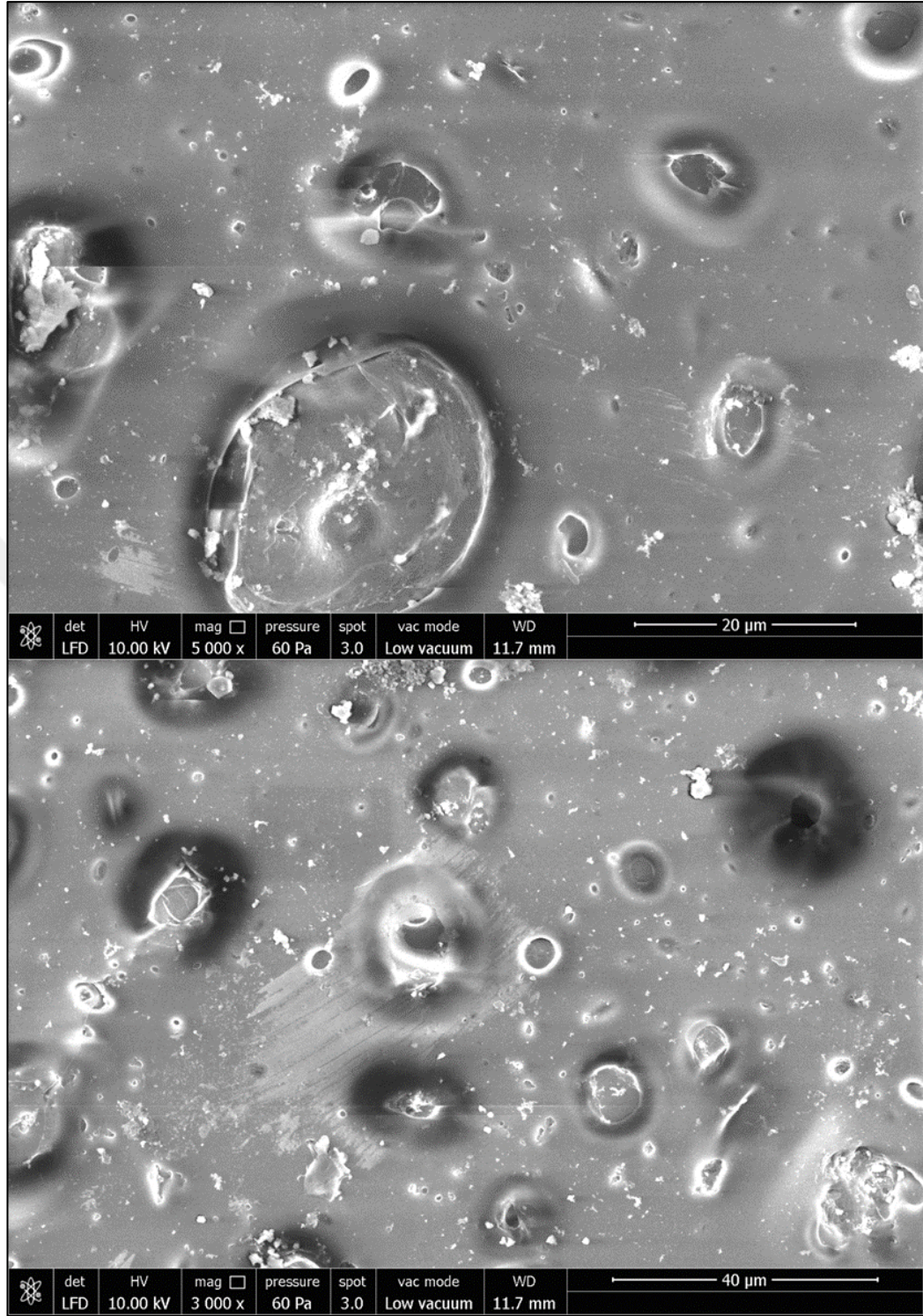
Şekil 4.2. Yalın PMMA membranın SEM görüntüsü



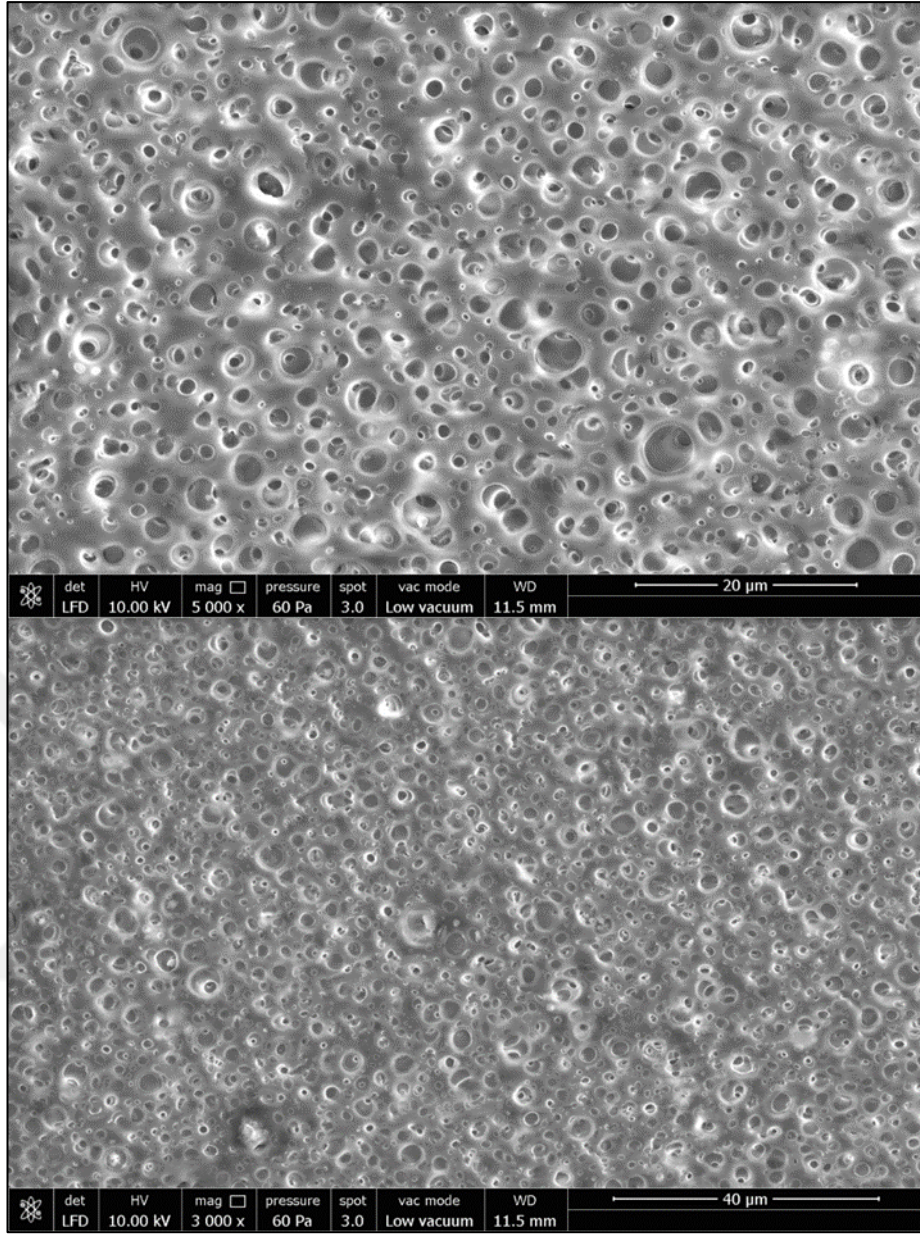
Şekil 4.3. %1 nHA içeren PMMA membranının SEM görüntüsü



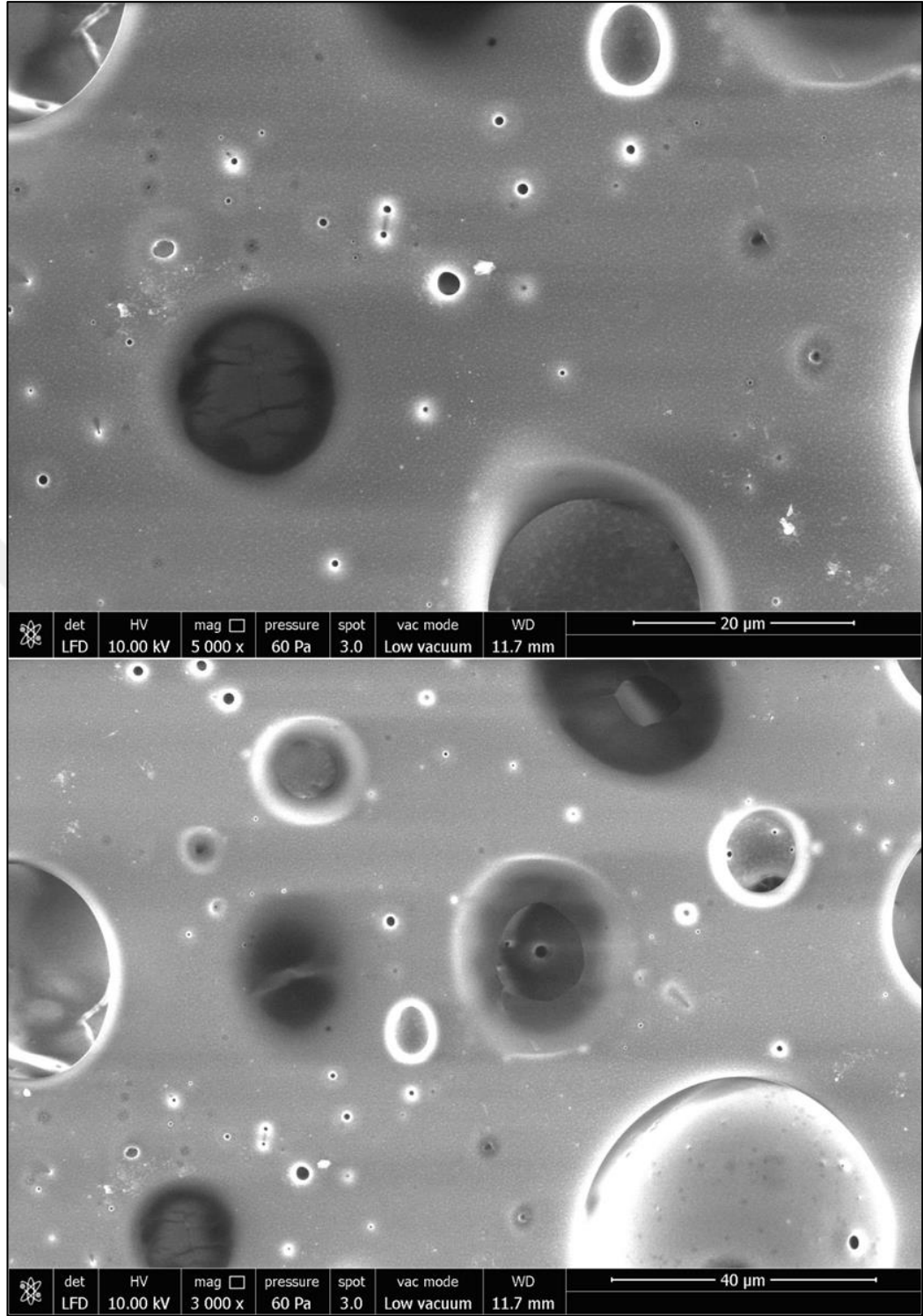
Şekil 4.4. %3 nHA içeren PMMA membranının SEM görüntüsü



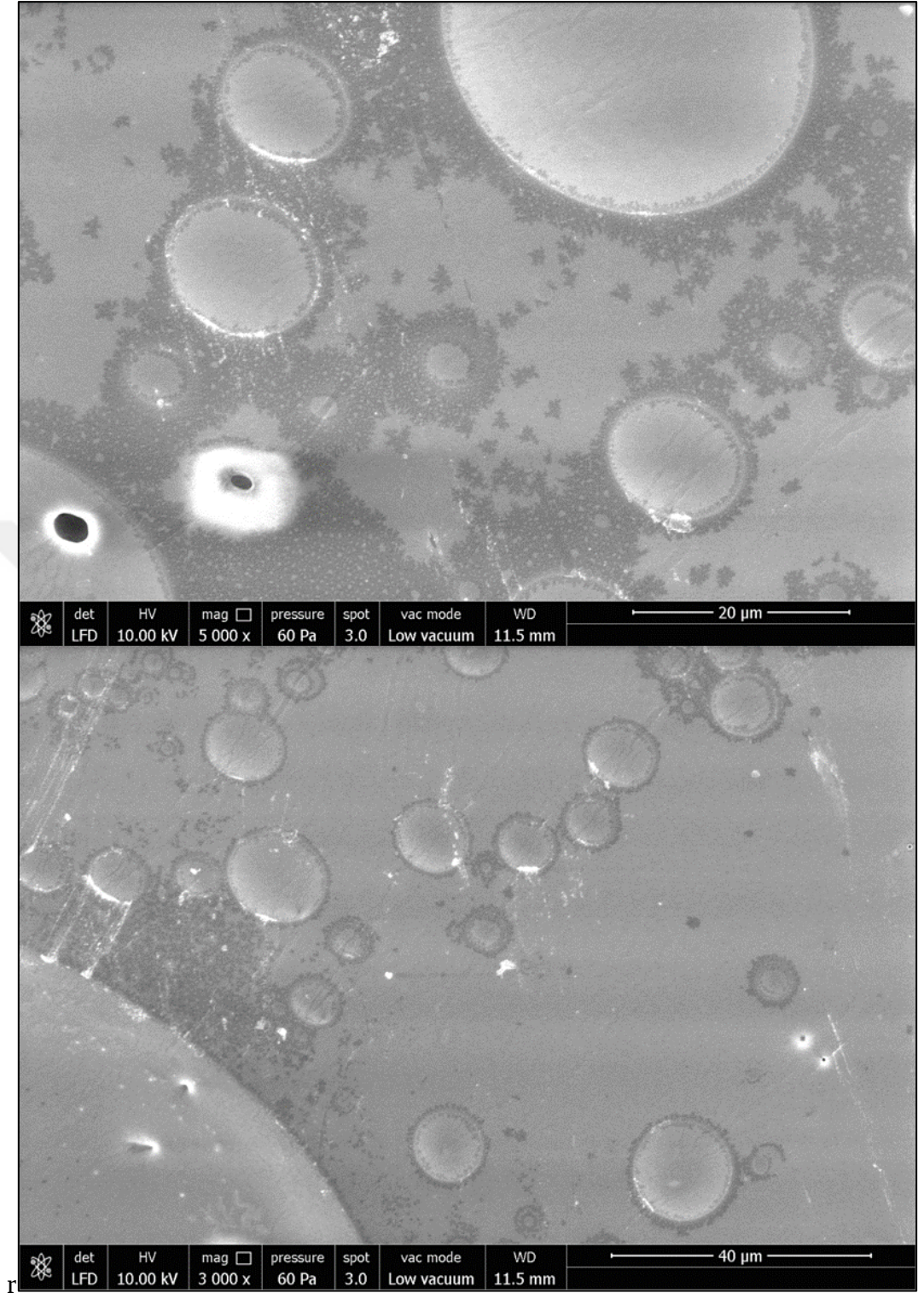
Şekil 4.5. %5 nHA içeren PMMA membranının SEM görüntüsü



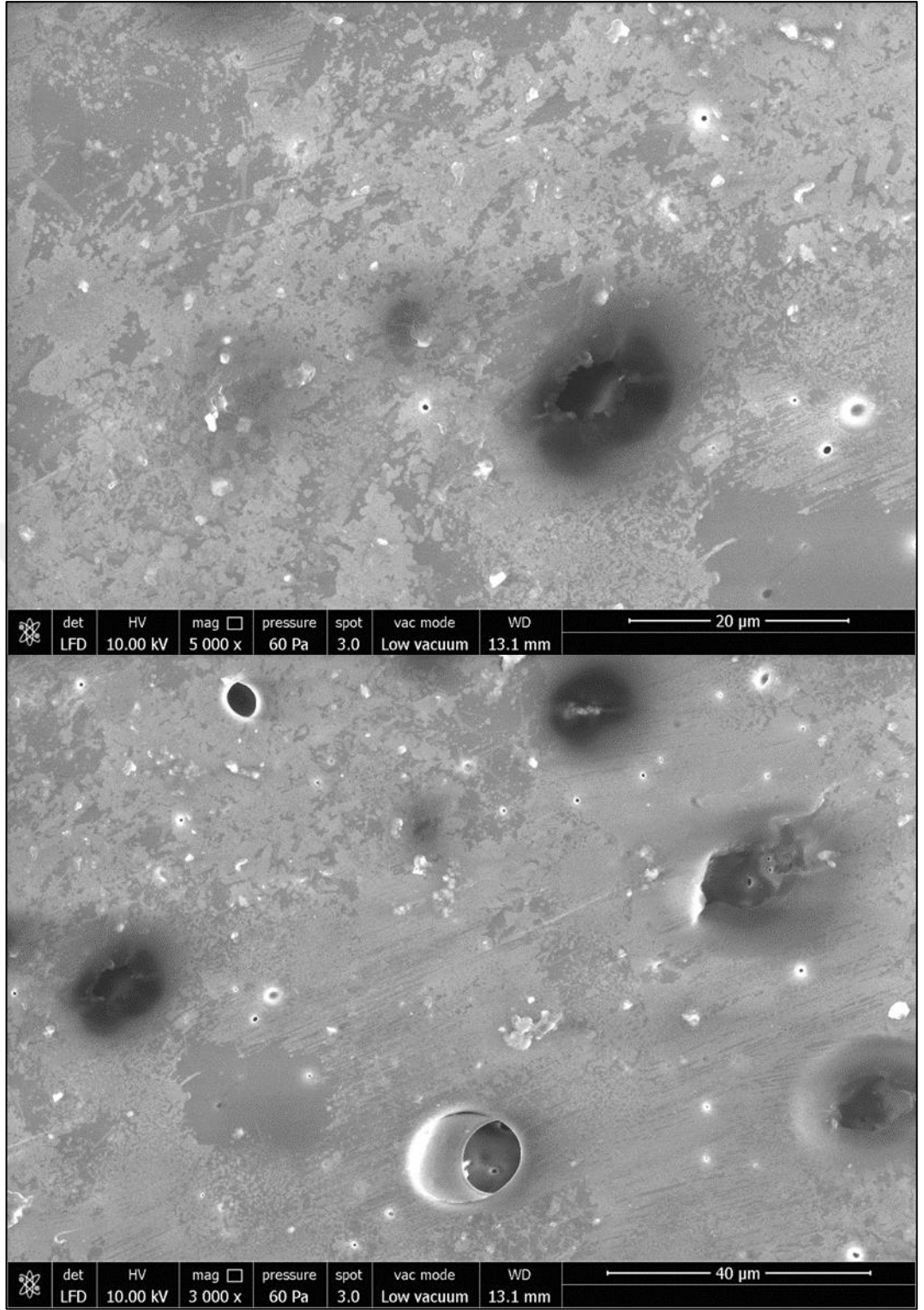
Şekil 4.6. %7 nHA içeren PMMA membranının SEM görüntüsü



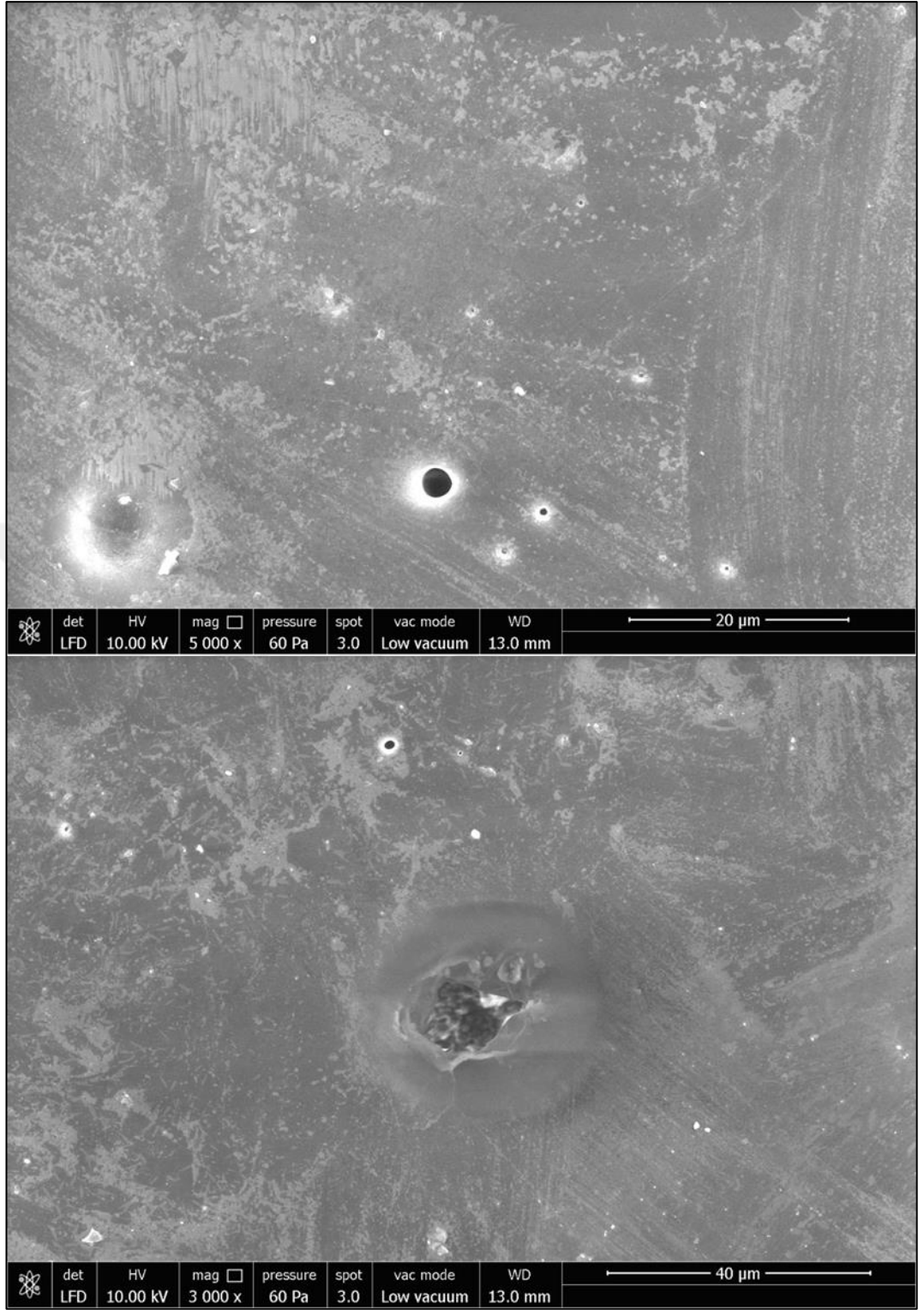
Şekil 4.7. Yalın PS membranın SEM görüntüsü



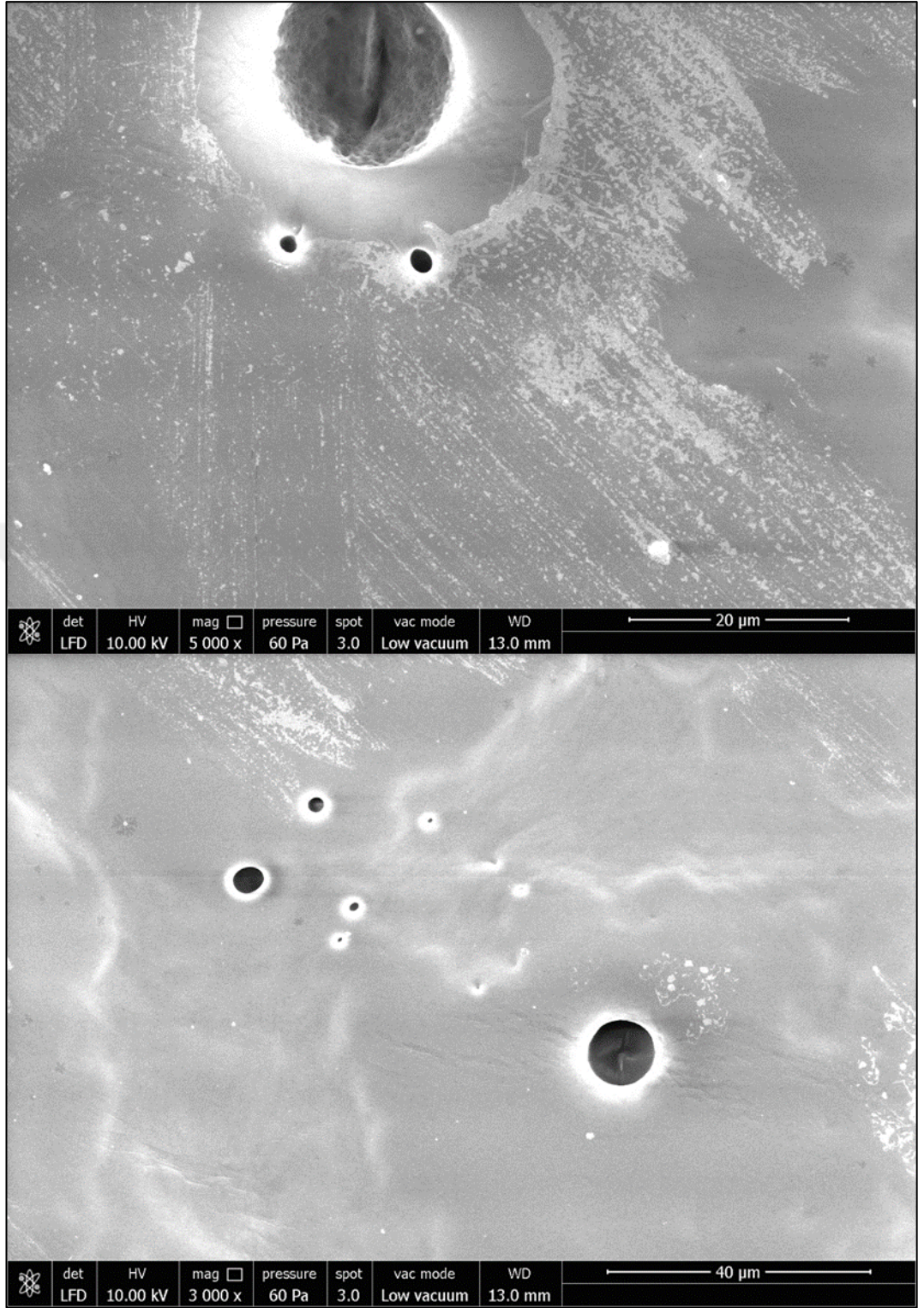
Şekil 4.8. %1 nHA içeren PS membranının SEM görüntüsü



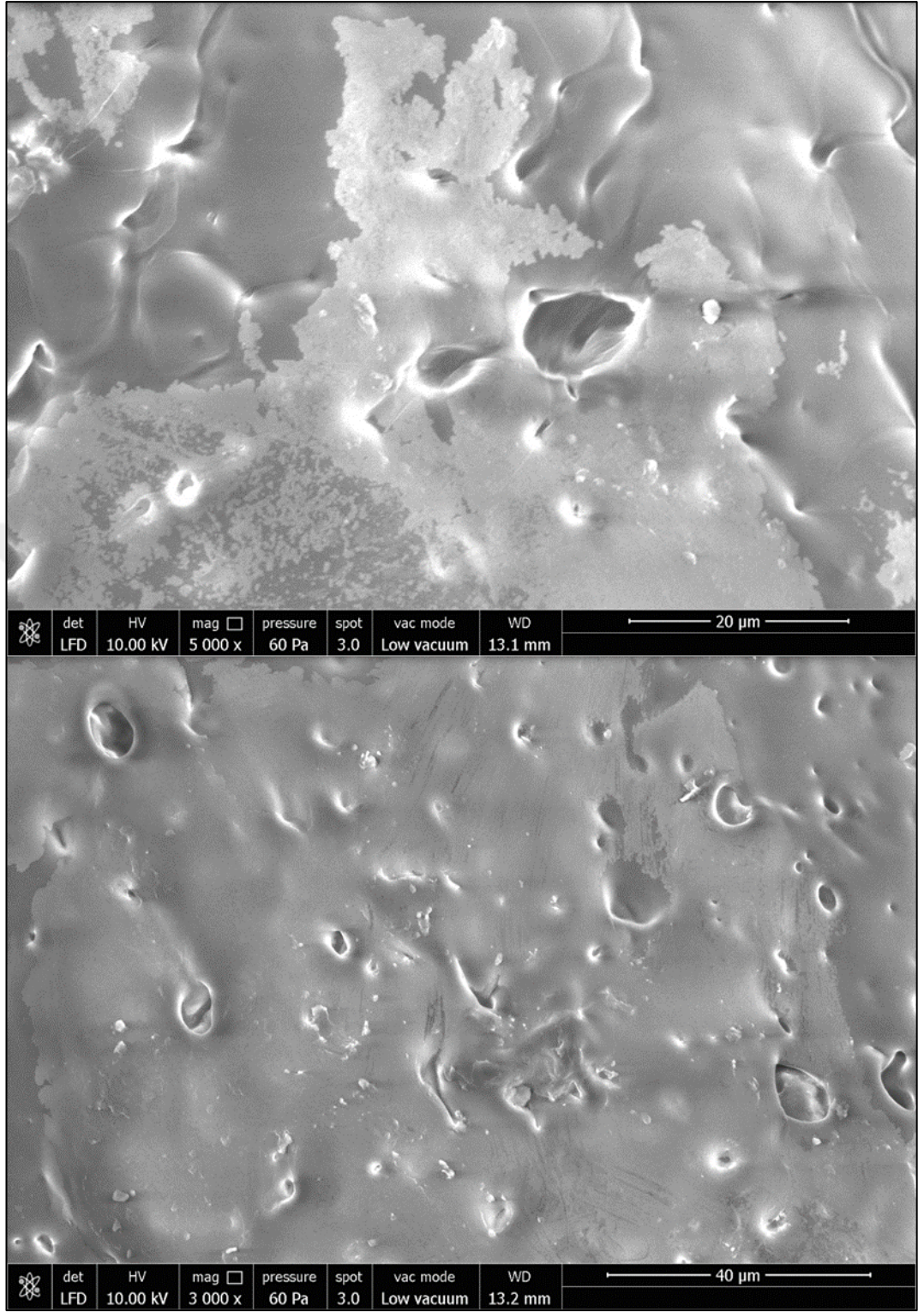
Şekil 4.9. %3 nHA içeren PS membranının SEM görüntüsü



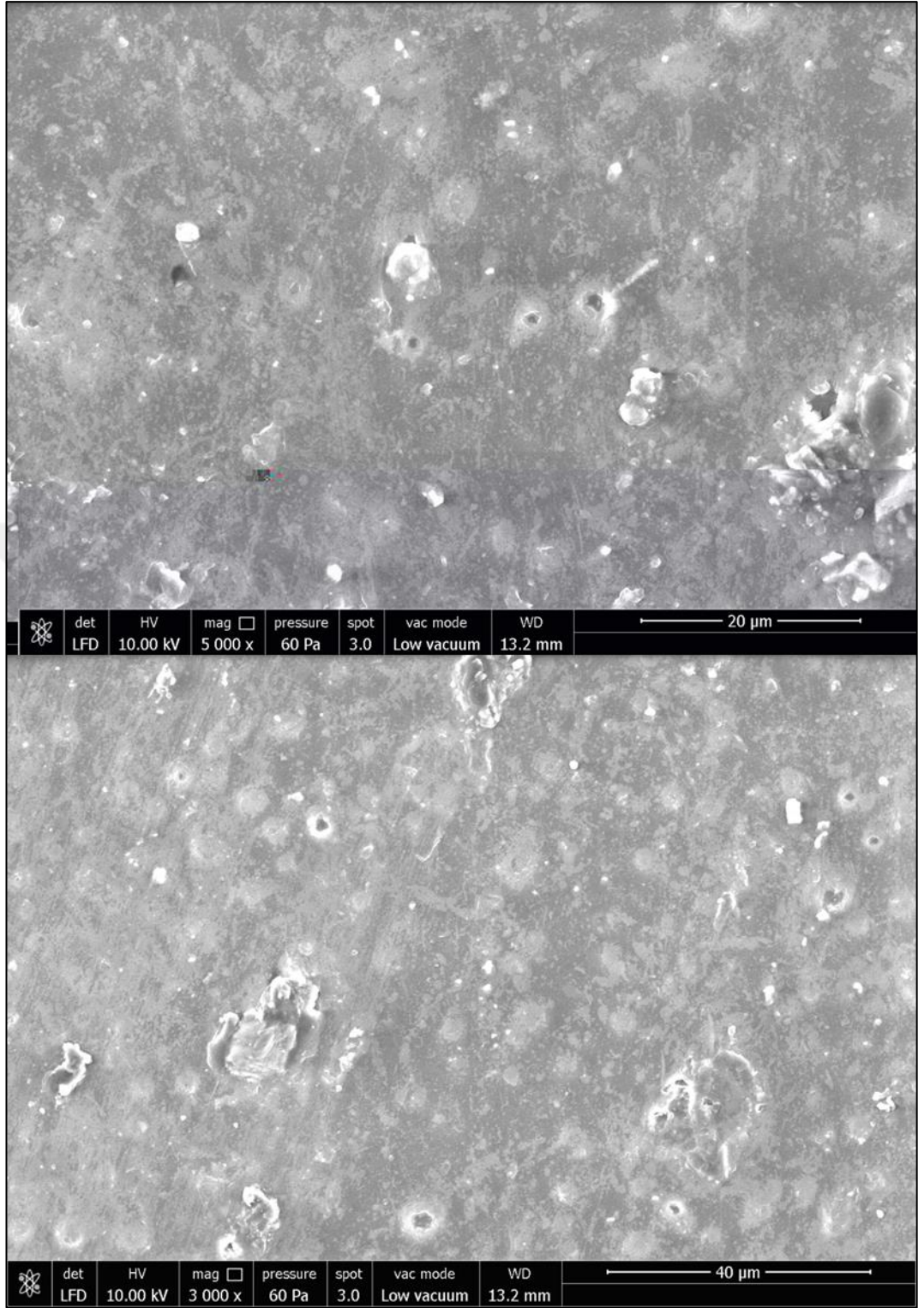
Şekil 4.10. %5 nHA içeren PS membranının SEM görüntüsü



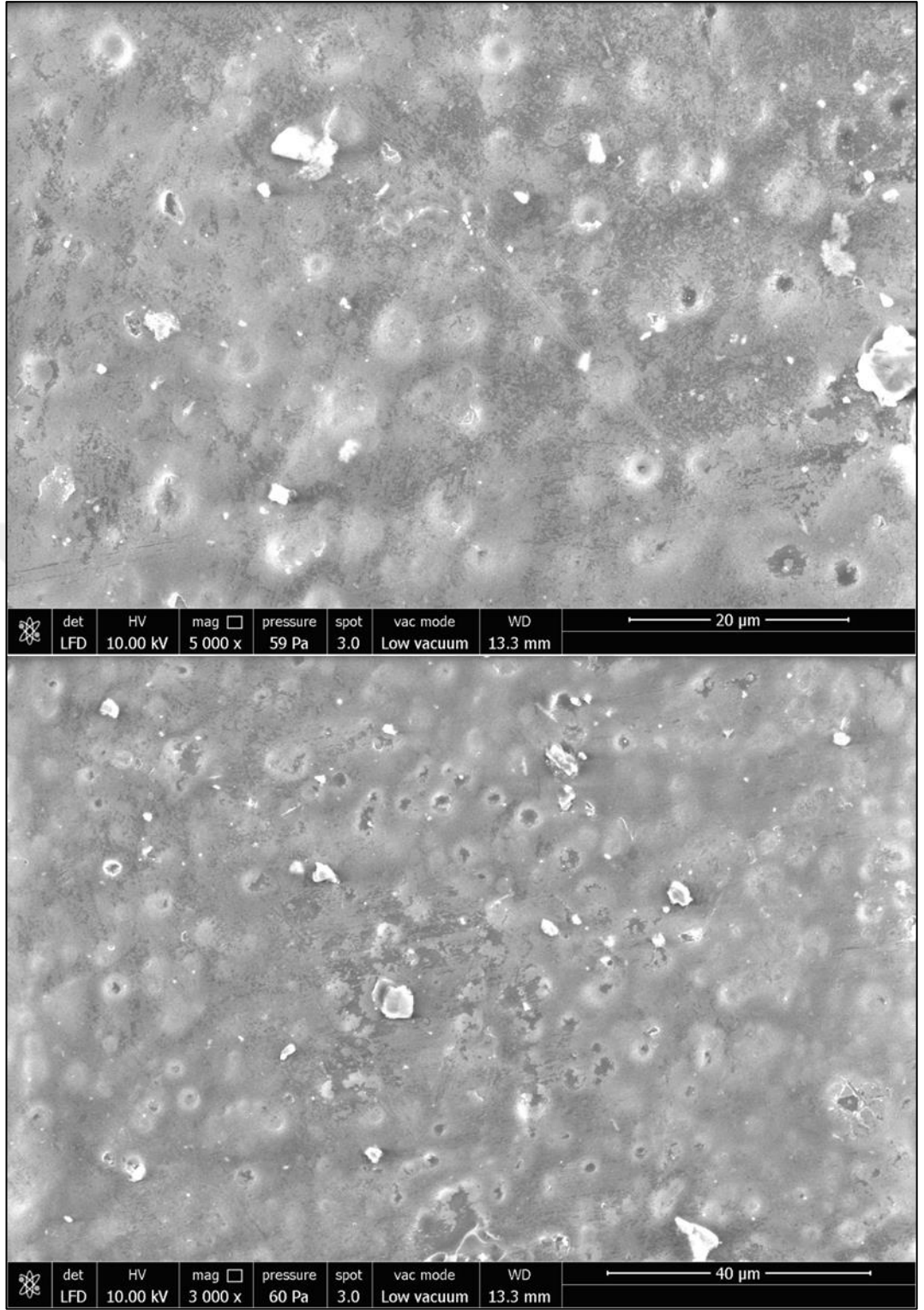
Şekil 4.11. %7 nHA içeren PS membranının SEM görüntüsü



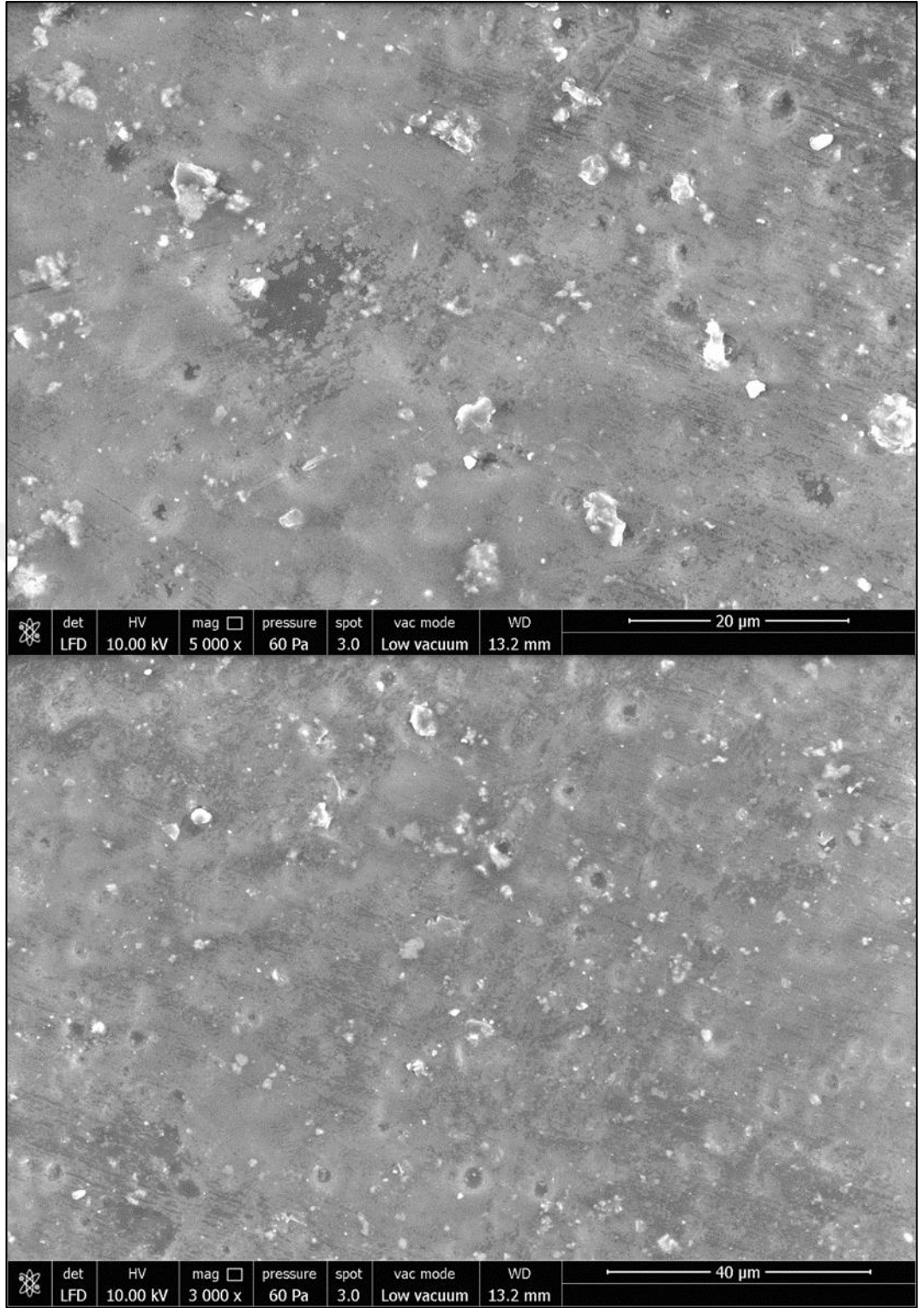
Şekil 4.12. Yalın PVA membranın SEM görüntüsü



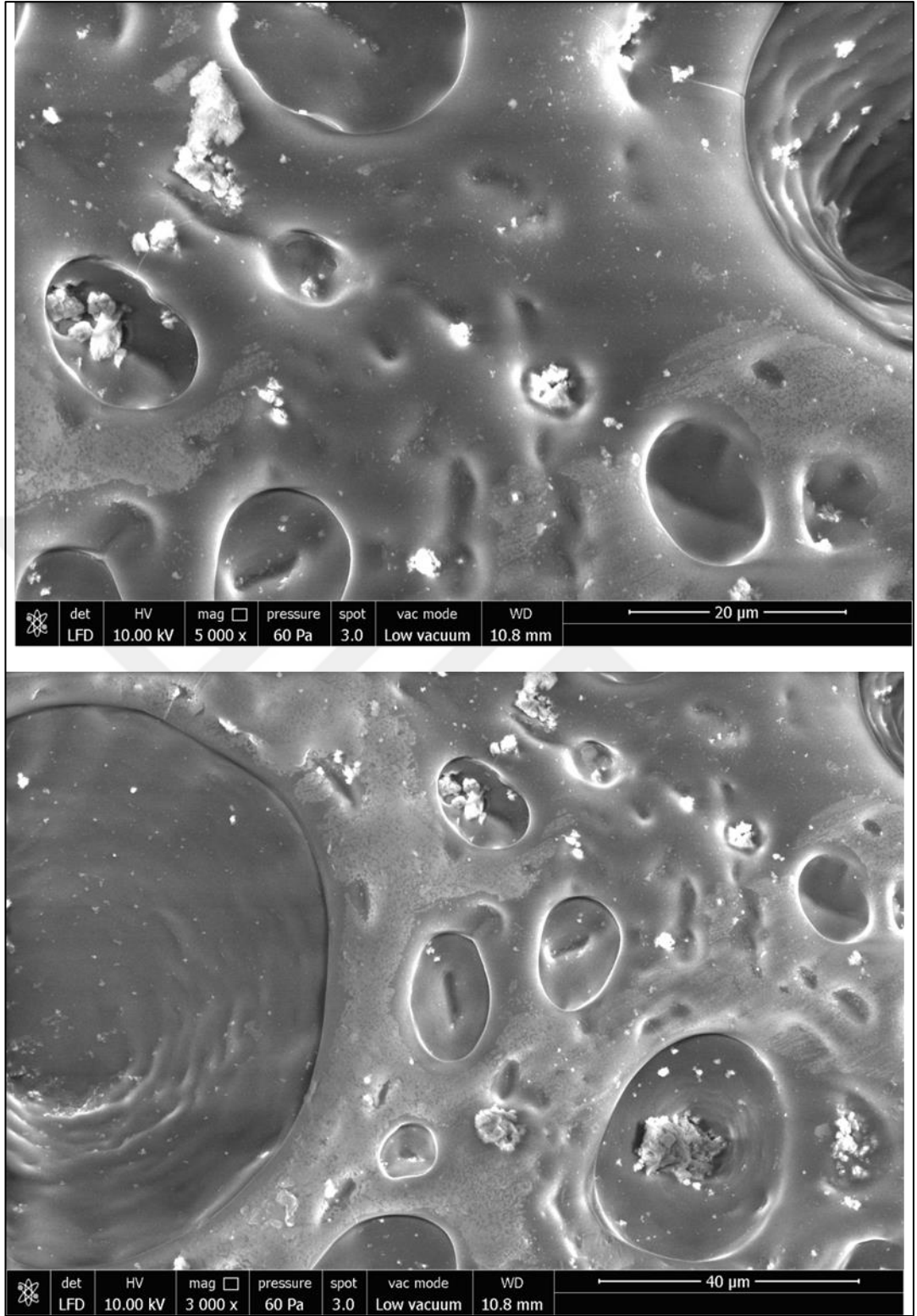
Şekil 4.13. %1 nHA içeren PVA membranın SEM görüntüsü



Şekil 4.14. %3 nHA içeren PVA membranın SEM görüntüsü



Şekil 4.15. %5 nHA içeren PVA membranın SEM görüntüsü



Şekil 4.16. %7 nHA içeren PVA membranın SEM görüntüsü

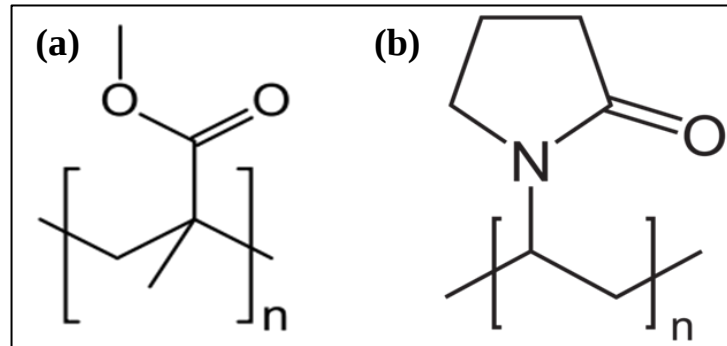
Hazırlanan membranların yüzey karakterizasyonu için, SEM görüntüleri FEI Qunta FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiştir. Ayrıca, elektrotların SEM-EDS analizleri de yapılmıştır. nHA içeren membranlar ile yalın polimerik membranların SEM görüntüleri arasında morfolojik farklılıkların olduğu

görülmektedir. Membranların Şekil 4.2–Şekil 4.16’da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, yüzey karakterizasyonlarının farklı olduğu görülmektedir. PMMA ile hazırlanan membranların yüzeylerinin daha gözenekli olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, % nHA içeriğinin değişmesi ile gözenek boyutu ve yoğunluğunun değiştiği görülmektedir. 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 söylenebilir. PS ile hazırlanan membranlarda % 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 söylenebilir.

4.2. Membranların SEM-EDS Analiz Sonuçları

4.2.1. PMMA membranların SEM-EDS analiz sonuçları

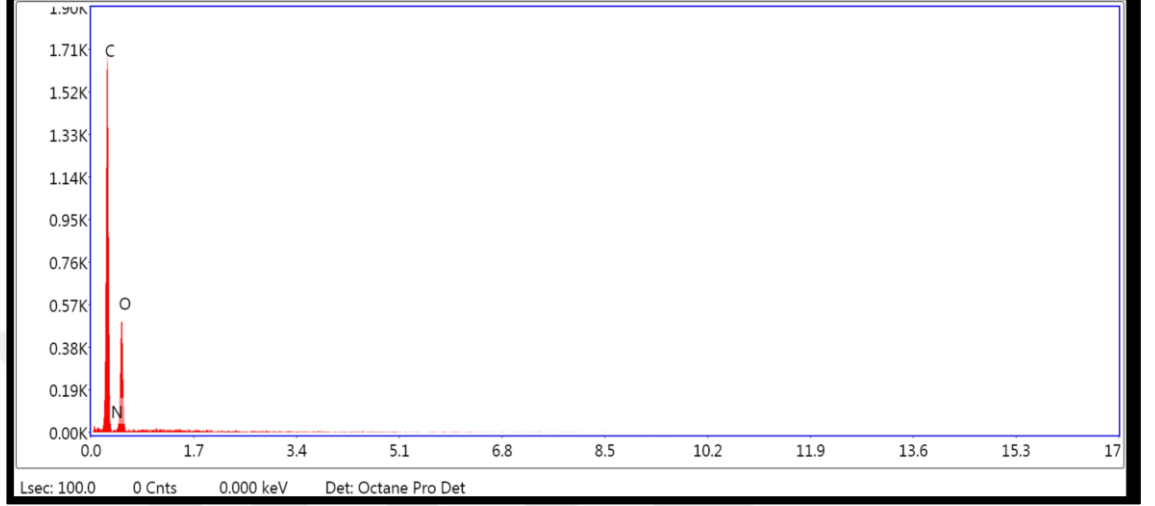
PMMA ve PVP polimerlerinin molekül yapısı Şekil 4.17’de verilmiştir. Yalın PMMA, PS, PVA, n-HAp katkılı (%1, 3, 5, 7) PMMA, PS ve PVA polimerik nanokompozit membranlara ait SEM-EDS görüntüleri ise Şekil 4.18–Şekil 4.32’de verilmiştir.



Şekil 4.17. a) PMMA molekül yapısı b) PVP molekül yapısı

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 (Şekil 4.17). 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 Şekil 4.18’de ve Çizelge 4.1’de C, N, O atomlarının olduğu görülmektedir. Bu durum yapıyı doğrulamaktadır. PMMA

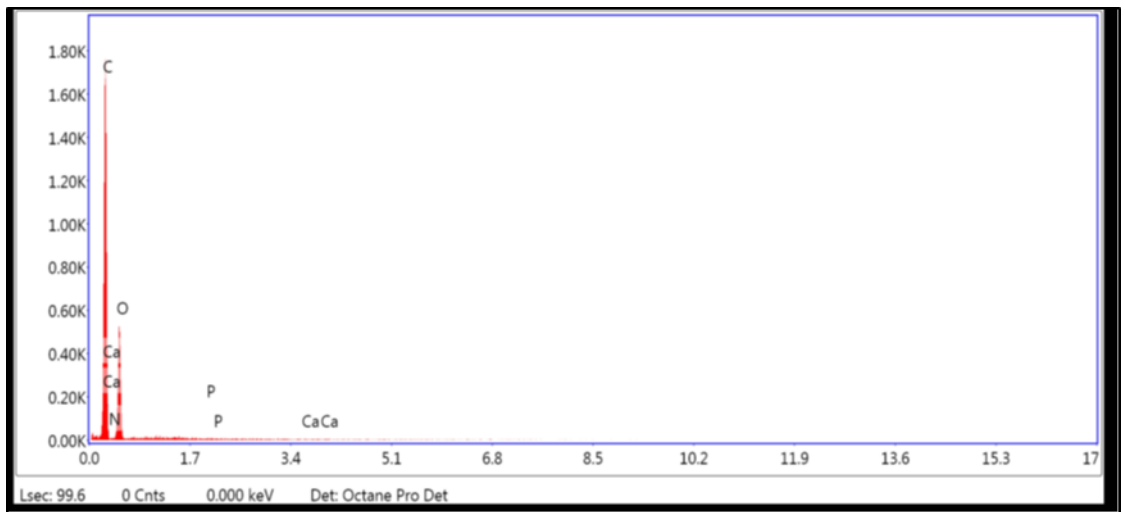
membranına %1, 3, 5, 7 oranında nHA eklendiğindeki SEM-EDS analizleri Şekil 4.19–Şekil 4.22’de görülmektedir. nHA katkılı analizde P, Ca atomlarının dahil olduğu Çizelge 4.2–Çizelge 4.5’te görülmektedir. Elde edilen SEM-EDS analiz sonuçları doğrultusunda yapı doğrulanmaktadır.



Şekil 4.18. Yalın PMMA membranın SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.1. Yalın PMMA membranın atom miktarları

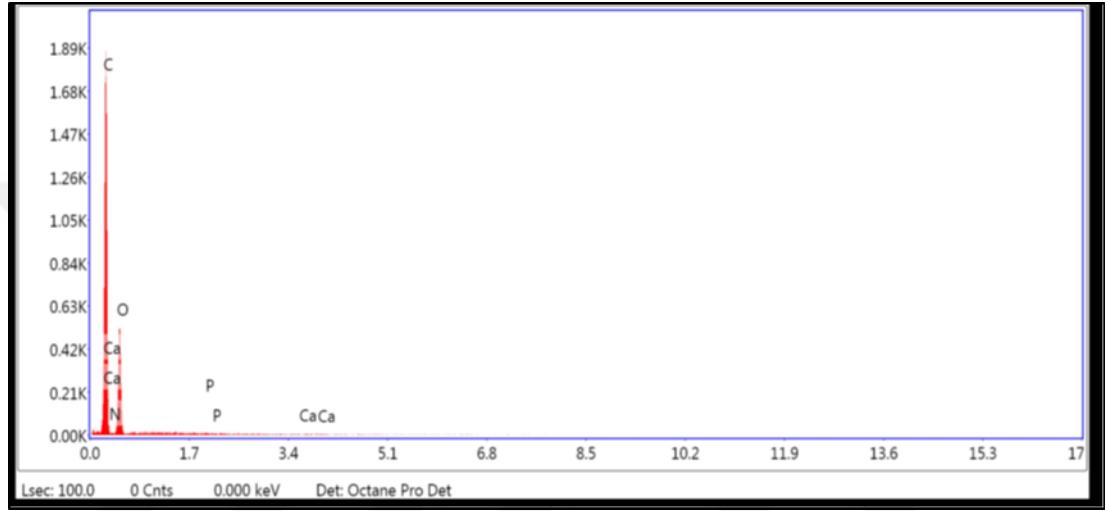
Element	% Ağırlık	% Atomik
C	64.99	70.95
N	3.01	2.82
O	32.01	26.23



Şekil 4.19. %1 nHA içeren PMMA membranın SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.2. %1 nHA içeren PMMA membranının atom miktarları

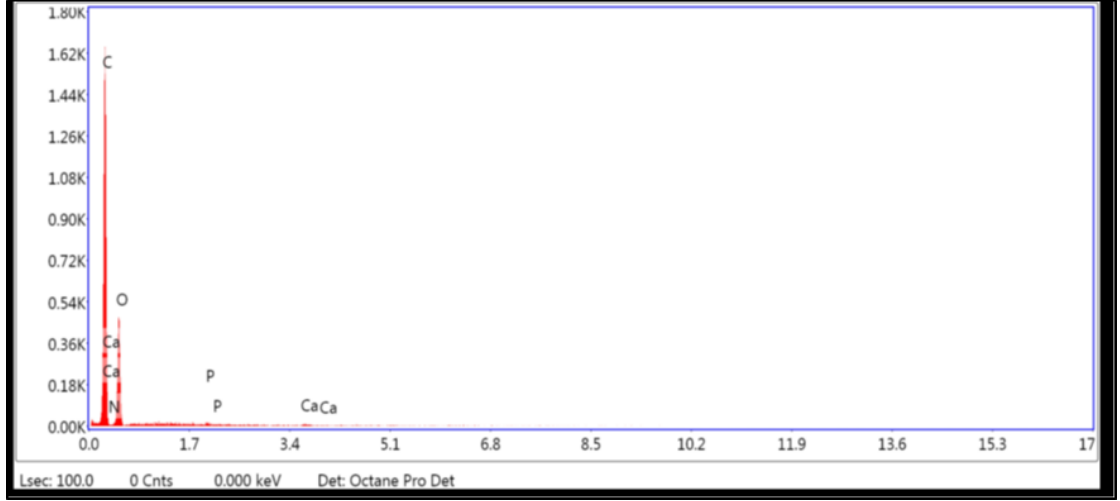
Element	% Ağırlık	% Atomik
C	65.79	71.88
N	1.43	1.34
O	32.56	26.71
P	0.06	0.02
Ca	0.17	0.06



Şekil 4.20. %3 nHA içeren PMMA membranının SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.3. %3 nHA içeren PMMA membranının atom miktarları

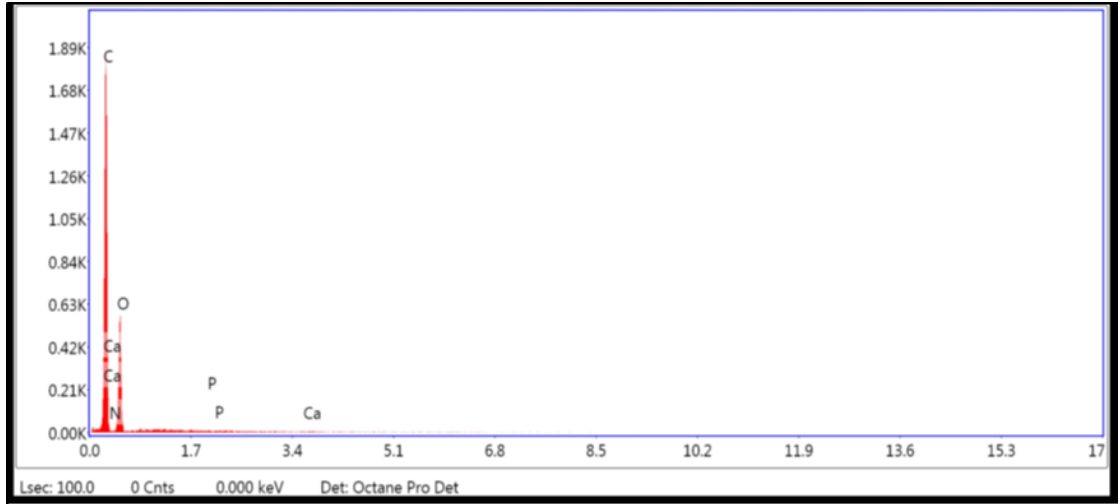
Element	% Ağırlık	% Atomik
C	66.34	72.42
N	1.76	1.64
O	31.43	25.76
P	0.22	0.09
Ca	0.25	0.08



Şekil 4.21. %5 nHA içeren PMMA membranının SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.4. %5 nHA içeren PMMA membranının atom miktarları

Element	% Ağırlık	% Atomik
C	66.34	72.82
N	0.27	0.25
O	32.11	26.46
P	0.42	0.18
Ca	0.85	0.28



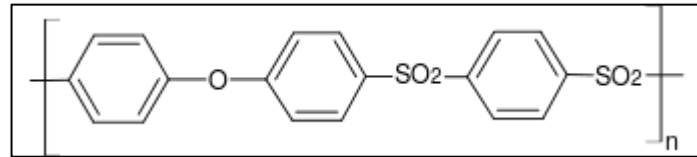
Şekil 4.22. %7 nHA içeren PMMA membranının SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.5. %7 nHA içeren PMMA membranın atom miktarları

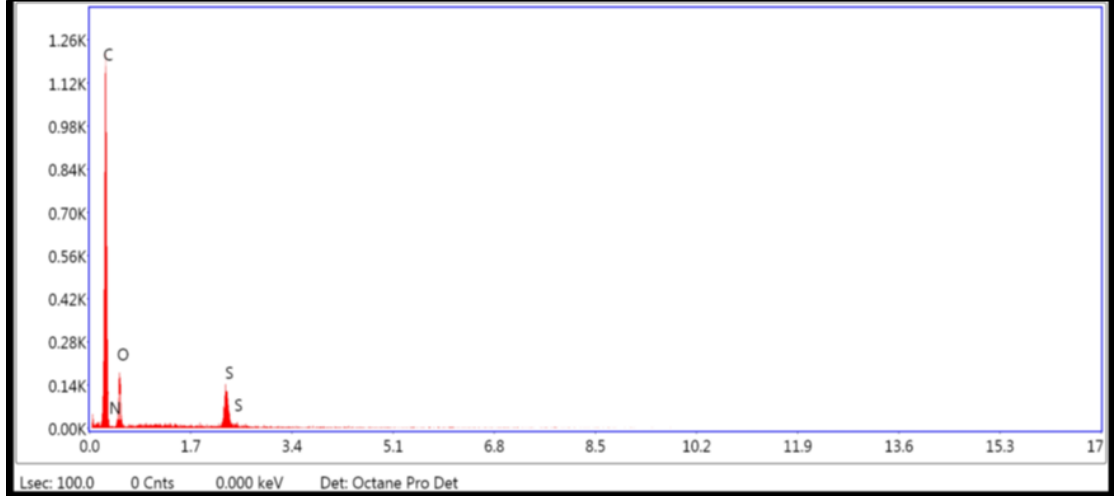
Element	% Ağırlık	% Atomik
C	66.44	72.59
N	0.73	0.68
O	32.40	26.58
P	0.14	0.06
Ca	0.29	0.10

4.2.2. PS membranların SEM-EDS analiz sonuçları

PS'un molekül formülü $[C_6H_4-4-C(CH_3)_2C_6H_4-4-OC_6H_4-4-SO_2C_6H_4-4-O]_n$ şeklinde olup, Şekil 4.23'te molekül yapısı görülmektedir. 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 Şekil 4.24'te ve Çizelge 4.6'da C, N, O, S atomlarının olduğu görülmektedir. Bu sonuç yapıyı doğrulamaktadır. PS membranına %1, 3, 5, 7 oranında nHA eklendiğindeki SEM-EDS analizleri Şekil 4.25-Şekil 4.28'de görülmektedir. nHA katkılı analizde P, Ca atomlarının dahil olduğu Çizelge 4.7–Çizelge 4.10'da görülmektedir. Elde edilen SEM-EDS analiz sonuçları doğrultusunda yapı doğrulanmaktadır.



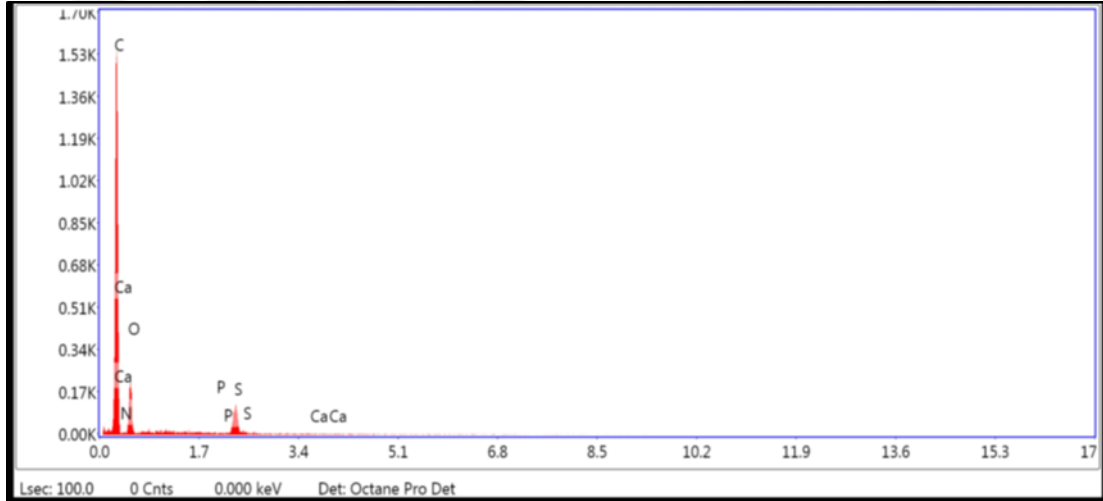
Şekil 4.23. PS molekül yapısı



Şekil 4.24. Yalın PS membranının SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.6. Yalın PS membranının atom miktarları

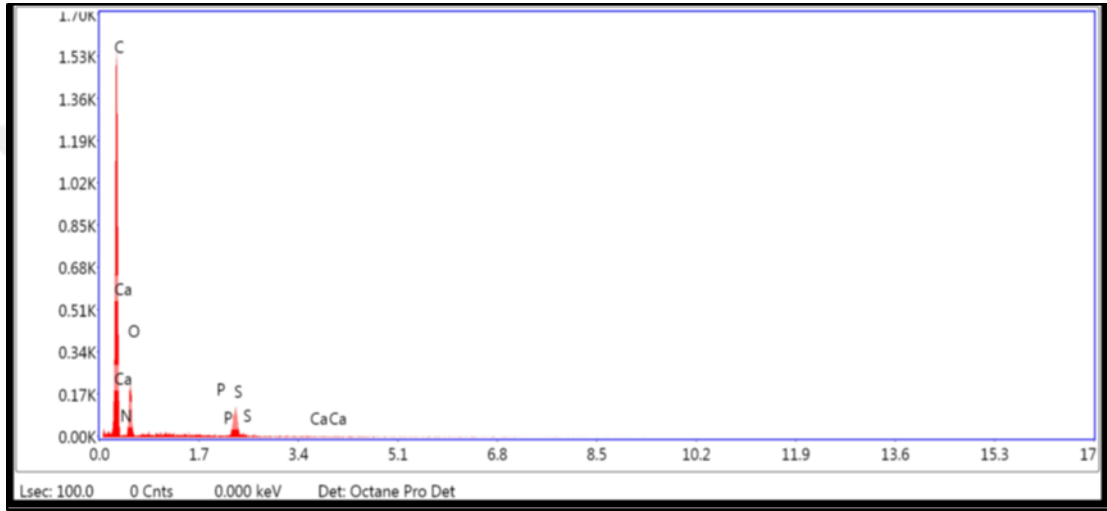
Element	% Ağırlık	% Atomik
C	75.14	82.77
N	1.91	1.80
O	14.37	11.89
S	8.58	3.54



Şekil 4.25. %1 nHA içeren PS membranının SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.7. %1 nHA içeren PS membranının atom miktarları

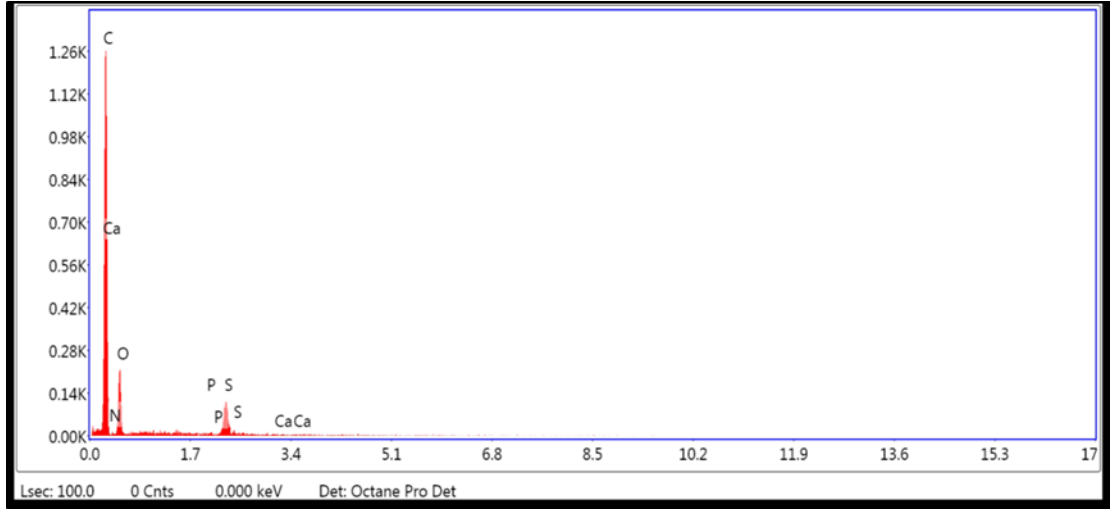
Element	% Ağırlık	% Atomik
C	75.56	82.69
N	1.79	1.68
O	15.47	12.71
P	0.15	0.06
S	6.72	2.76
Ca	0.32	0.10



Şekil 4.26. %3 nHA içeren PS membranının SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.8. %3 nHA içeren PS membranının atom miktarları

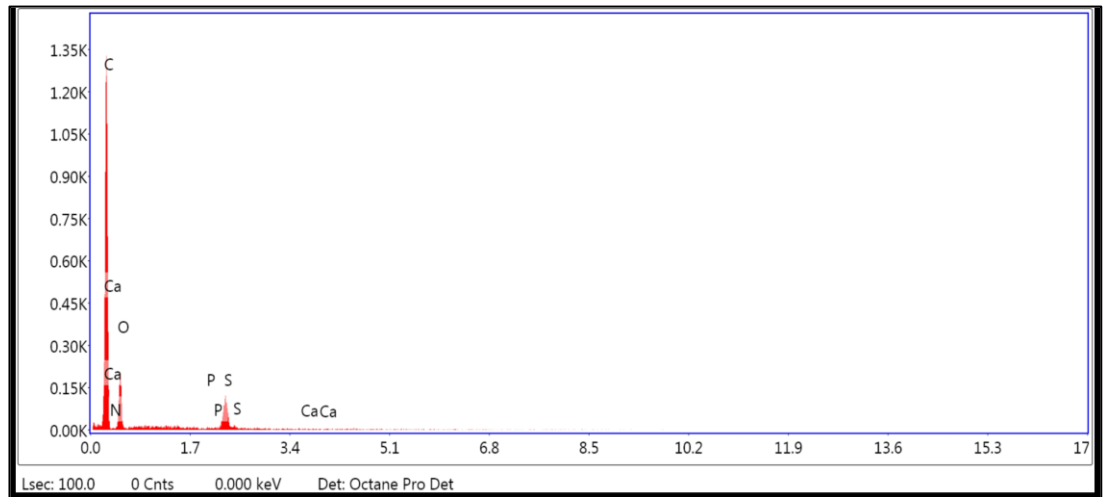
Element	% Ağırlık	% Atomik
C	74.38	82.21
N	1.53	1.45
O	15.45	12.82
P	0.25	0.11
S	7.70	3.19
Ca	0.70	0.23



Şekil 4.27. %5 nHA içeren PS membranının SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.9. %5 nHA içeren PS membranının atom miktarları

Element	% Ağırlık	% Atomik
C	74.50	81.79
N	2.45	2.30
O	14.71	12.57
P	0.24	0.10
S	7.25	2.98
Ca	0.85	0.26



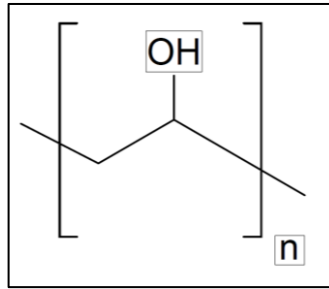
Şekil 4.28. %7 nHA içeren PS membranının SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.10. %7 nHA içeren PS membranın atom miktarları

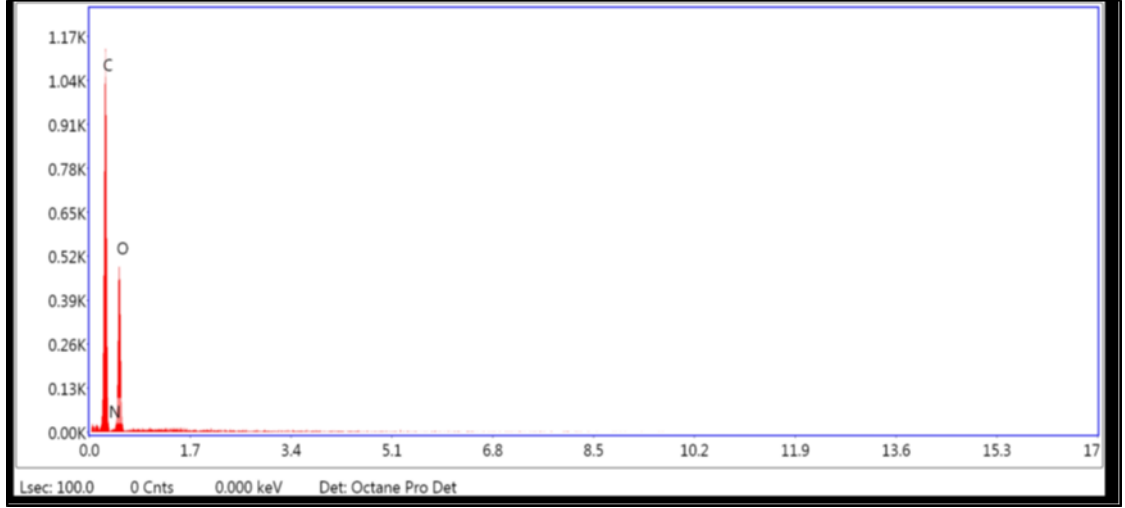
Element	% Ağırlık	% Atomik
C	76.33	83.68
N	0.79	0.74
O	15.04	12.38
P	0.06	0.03
S	7.54	3.10
Ca	0.24	0.08

4.2.3. PVA membranların SEM-EDS analiz sonuçları

PVA'nın molekül formülü formülü $[-CH_2CHOH-]_n$ şeklinde olup, Şekil 4.29'da görülmektedir. PVA bileşiğinin formülüne bakıldığında C, O ve H atomlarından, PVP'nin ise C, H, N ve O atomlarından meydana gelmektedir. Her iki polimer ile hazırlanan yalın PVA membranının SEM-EDS analizi sonucu Şekil 4.30'da ve Çizelge 4.11'de C, N, O atomlarının olduğu görülmektedir. Bu sonuç yapıyı doğrulamaktadır. PVA membranına %1, 3, 5, 7 oranında nHA eklendiğindeki SEM-EDS analizleri Şekil 4.31–Şekil 4.34'te görülmektedir. nHA katkılı analizde P, Ca atomlarının dahil olduğu Çizelge 4.12–Çizelge 4.15'te görülmektedir. Elde edilen SEM-EDS analiz sonuçları doğrultusunda yapı doğrulanmaktadır.



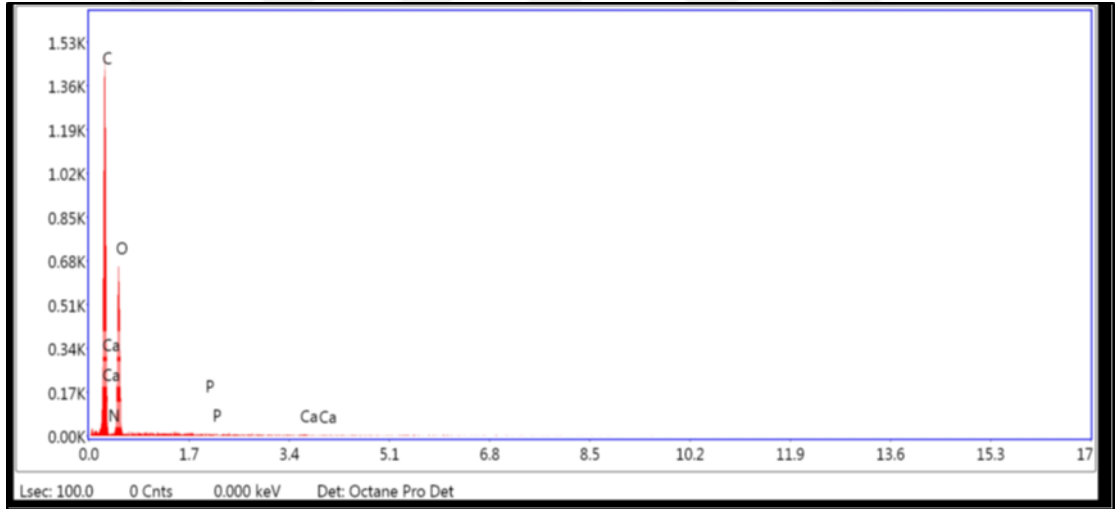
Şekil 4.29. PVA molekül yapısı



Şekil 4.30. Yalın PVA membranının SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.11. Yalın PVA membranının atom miktarları

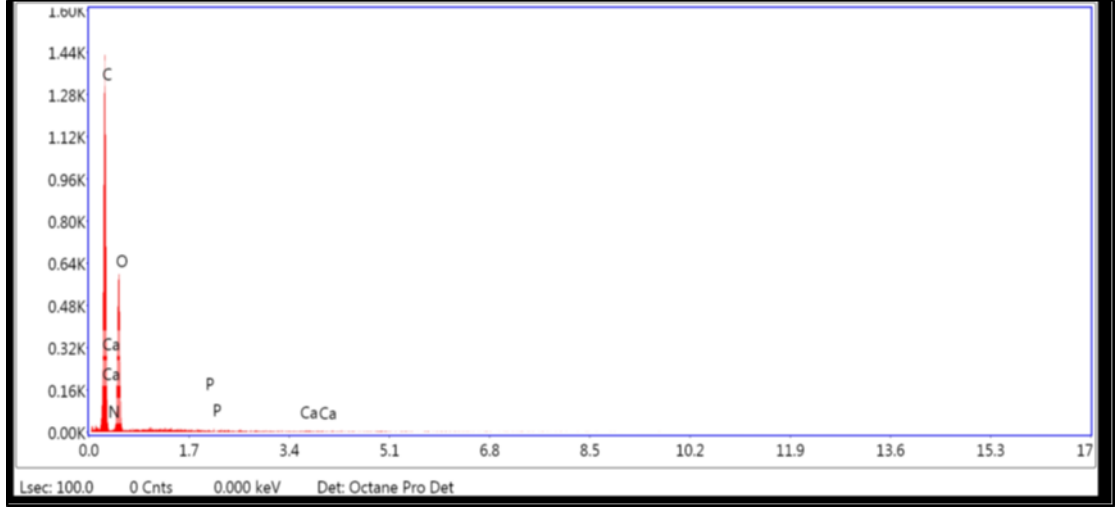
Element	% Ağırlık	% Atomik
C	59.75	66.22
N	2.43	2.31
O	37.82	31.47



Şekil 4.31. %1 nHA içeren PVA membranının SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.12. %1 nHA içeren PVA membranının atom miktarları

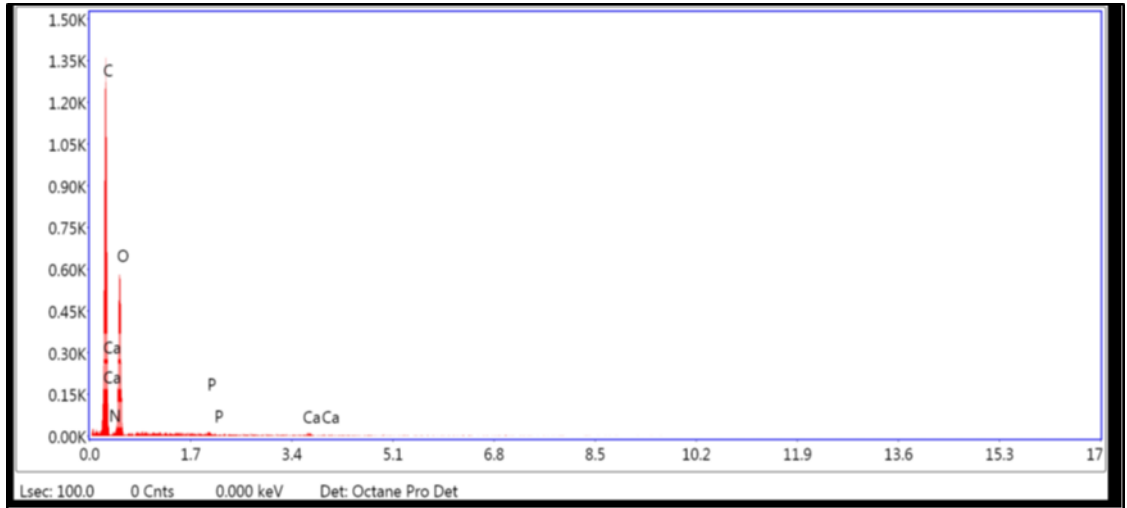
Element	% Ağırlık	% Atomik
C	59.60	66.34
N	1.05	1.00
O	38.88	32.49
P	0.13	0.06
Ca	0.34	0.11



Şekil 4.32. %3 nHA içeren PVA membranının SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.13. %3 nHA içeren PVA membranının atom miktarları

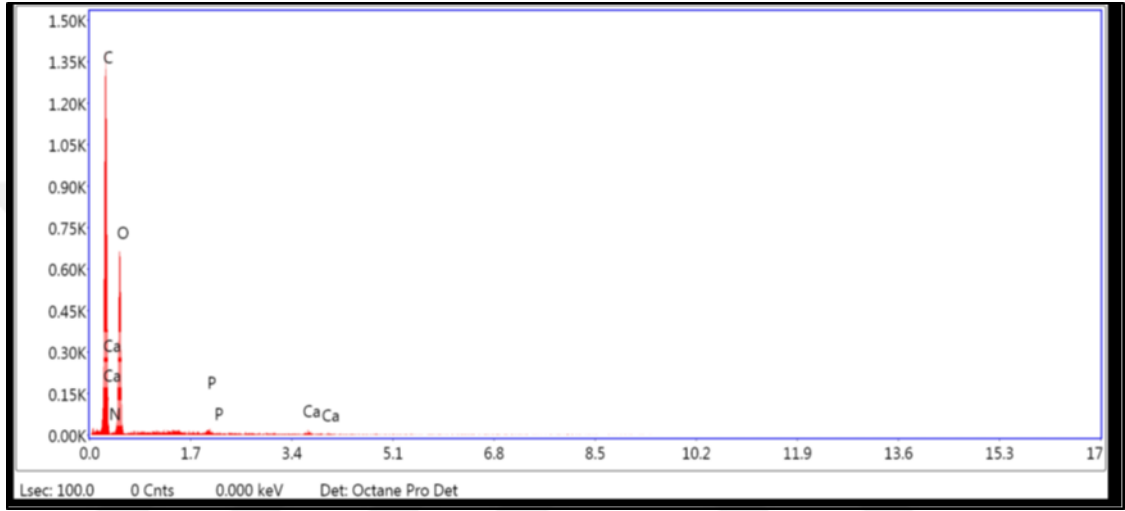
Element	% Ağırlık	% Atomik
C	60.51	67.17
N	0.79	0.75
O	38.32	31.94
P	0.11	0.05
Ca	0.27	0.09



Şekil 4.33. %5 nHA içeren PVA membranının SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.14. %5 nHA içeren PVA membranının atom miktarları

Element	% Ağırlık	% Atomik
C	59.20	66.36
N	0.49	0.47
O	38.73	32.59
P	0.48	0.21
Ca	1.09	0.37



Şekil 4.34. %7 nHA içeren PVA membranının SEM-EDS grafiği

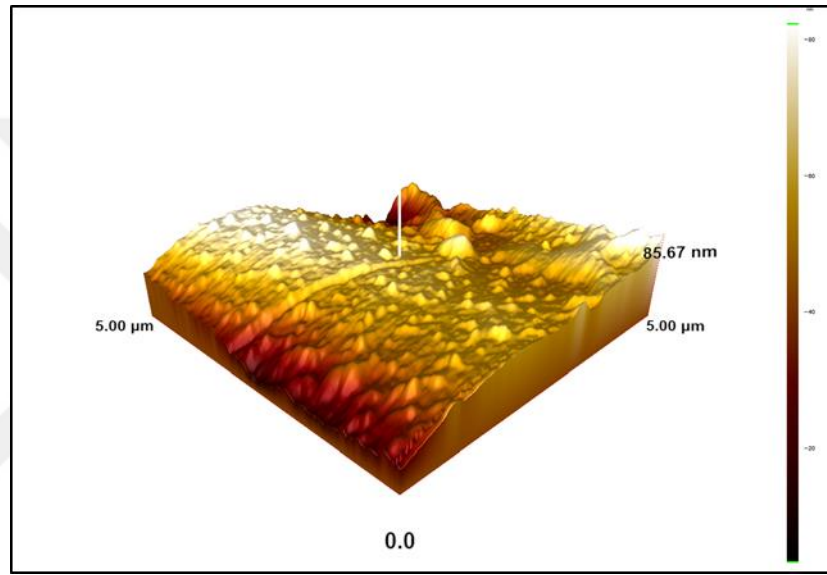
Çizelge 4.15. %7 nHA içeren PVA membranının atom miktarları

Element	% Ağırlık	% Atomik
C	57.26	64.85
N	0.53	0.51
O	39.58	33.66
P	0.88	0.39
Ca	1.75	0.59

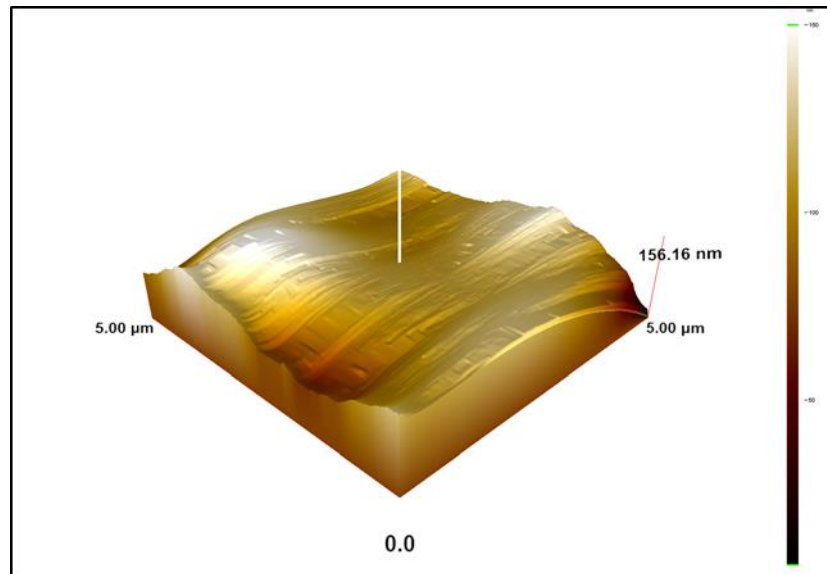
PMMA, PS ve PVA membranların hazırlanmasında kullanılan kimyasallar düşünüldüğünde membranların yapıları SEM-EDS grafikleri ve elementel analiz sonuçları ile doğrulanmaktadır. Ayrıca, nHA eklenmesi ile yapıya Ca ve P elementlerinin de dahil olduğu açıkça görülmektedir.

4.3. AFM Analiz Sonuçları

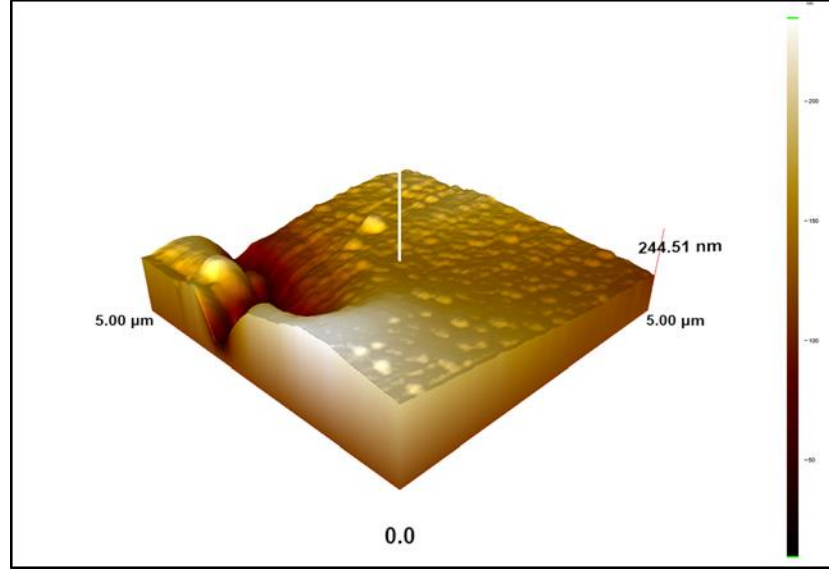
Yalın PMMA, PS, PVA, n-HA katkılı (%1, 3, 5, 7) PMMA, PS ve PVA polimerik nanokompozit membranlara ait AFM görüntüleri Şekil 4.31–Şekil 4.45’te verilmiştir. Ayrıca, hazırlanan membranların Roughness değerleri Çizelge 4.16–Çizelge 4.18’de yer almaktadır. Bütün AFM görüntüleri incelendiğinde farklı polimerlerle hazırlanmış ve farklı nHA içerikli membranlarda yüzey karakterizasyonunun farklı olduğu görülmektedir.



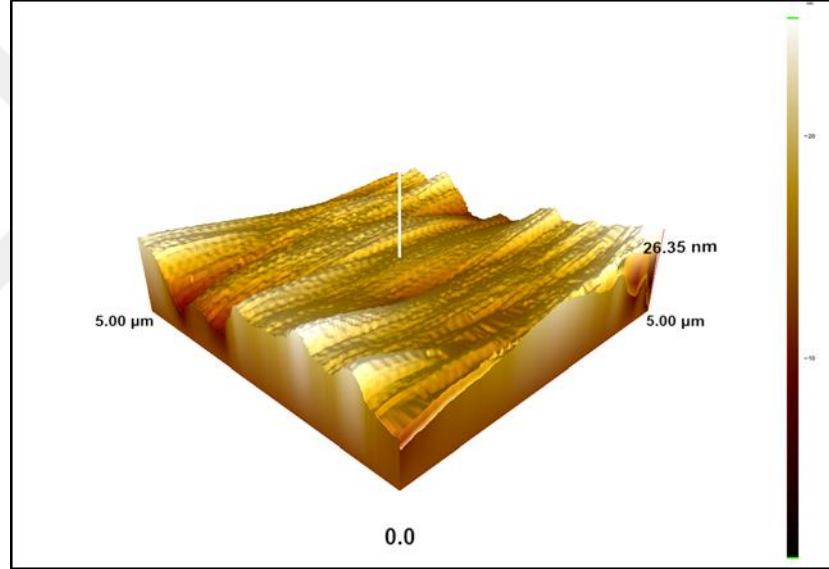
Şekil 4.35. Yalın PMMA membranın AFM görüntüsü



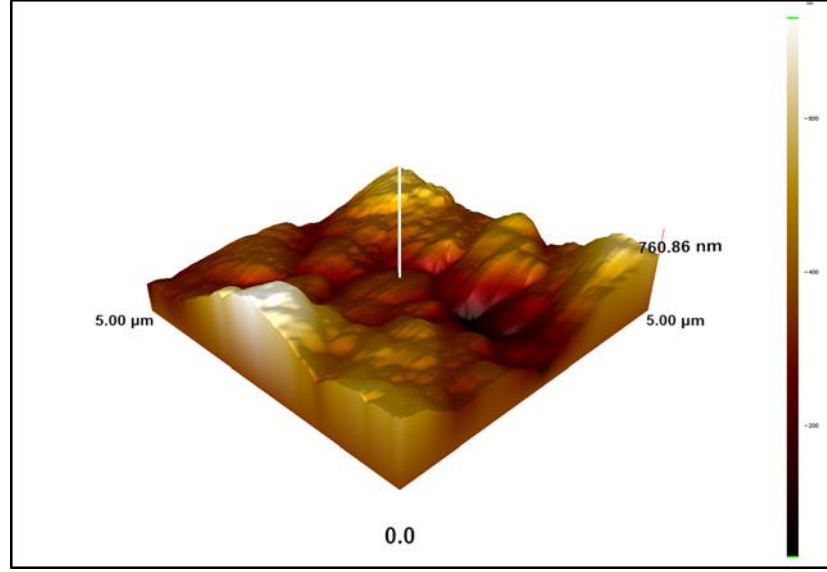
Şekil 4.36. %1 nHA içeren PMMA membranın AFM görüntüsü



Şekil 4.37. %3 nHA içeren PMMA membranının AFM görüntüsü



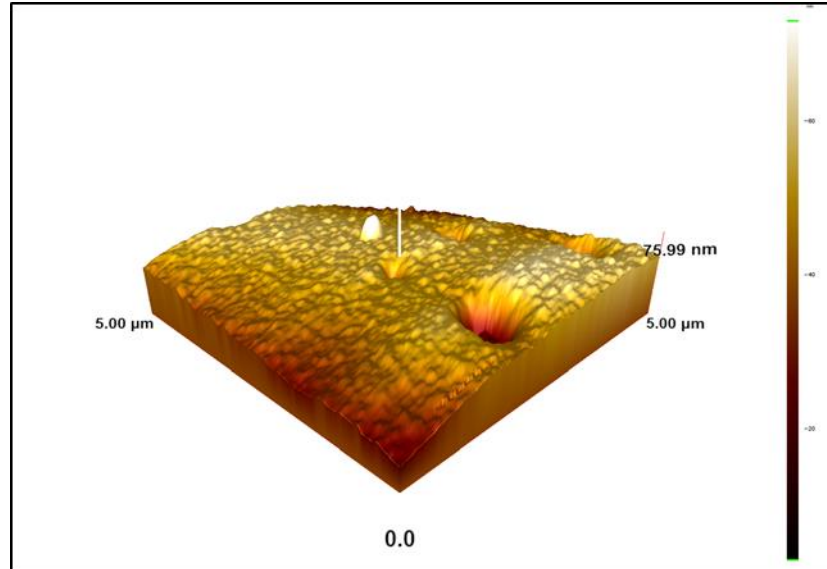
Şekil 4.38. %5 nHA içeren PMMA membranının AFM görüntüsü



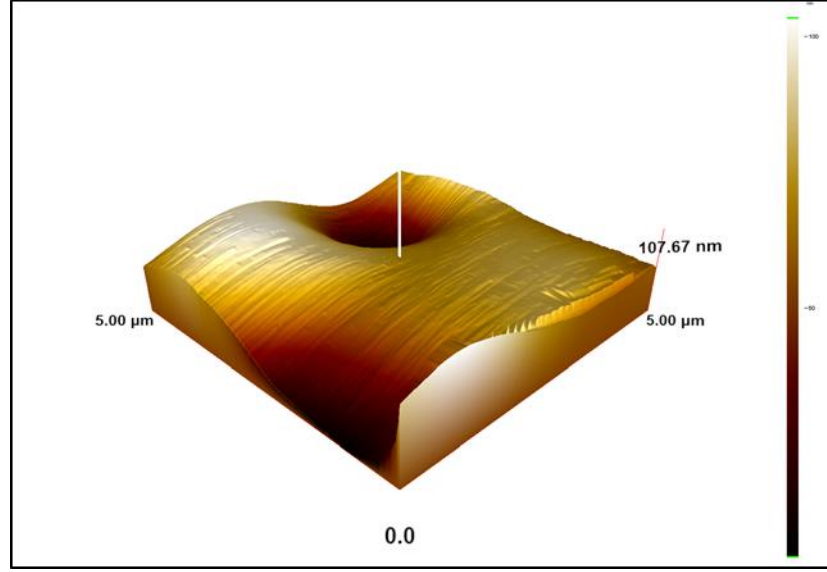
Şekil 4.39. %7 nHA içeren PMMA membranının AFM görüntüsü

Çizelge 4.16. PMMA polimeri ile hazırlanan membranların Roughness değerleri

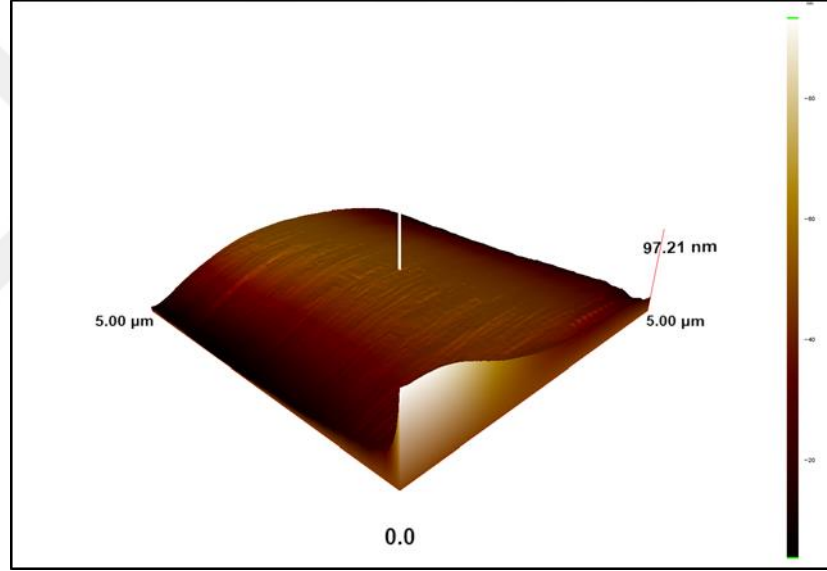
Membran	Roughness (Ra)
Yalın PMMA membranı	10.56 nm
%1 nHA katkılı PMMA membranı	12.9 nm
%3 nHA katkılı PMMA membranı	25.90 nm
%5 nHA katkılı PMMA membranı	1.70 nm
%7 nHA katkılı PMMA membranı	86.04 nm



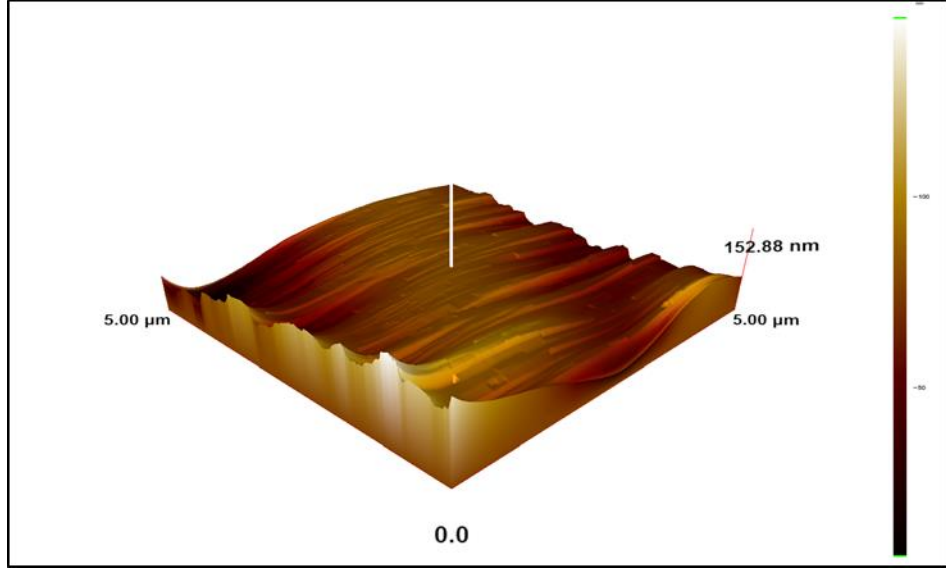
Şekil 4.40. Yalın PS membranının AFM görüntüsü



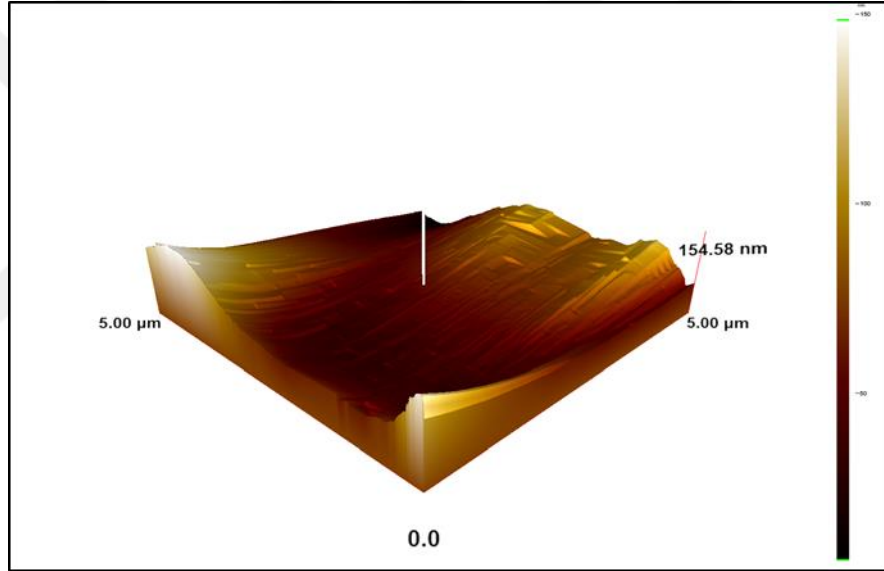
Şekil 4.41. %1 nHA içeren PS membranının AFM görüntüsü



Şekil 4.42. %3 nHA içeren PS membranının AFM görüntüsü



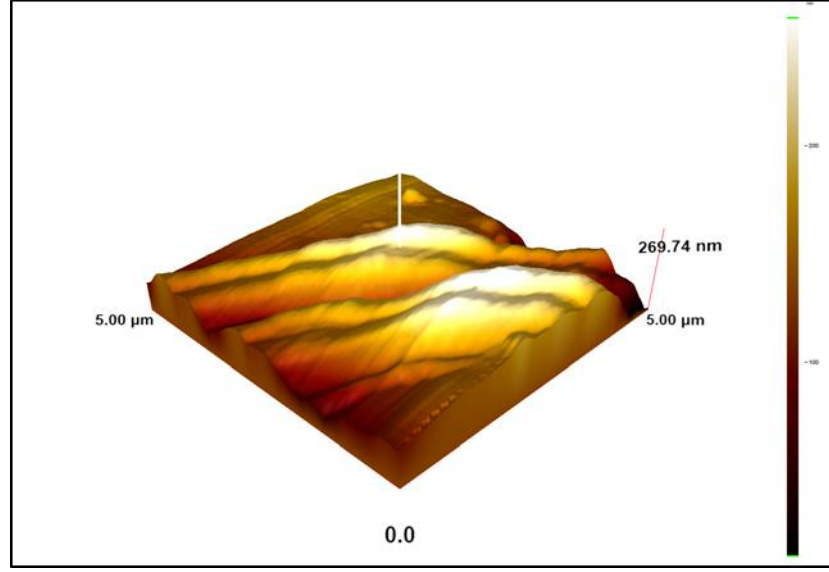
Şekil 4.43. %5 nHA içeren PS membranının AFM görüntüsü



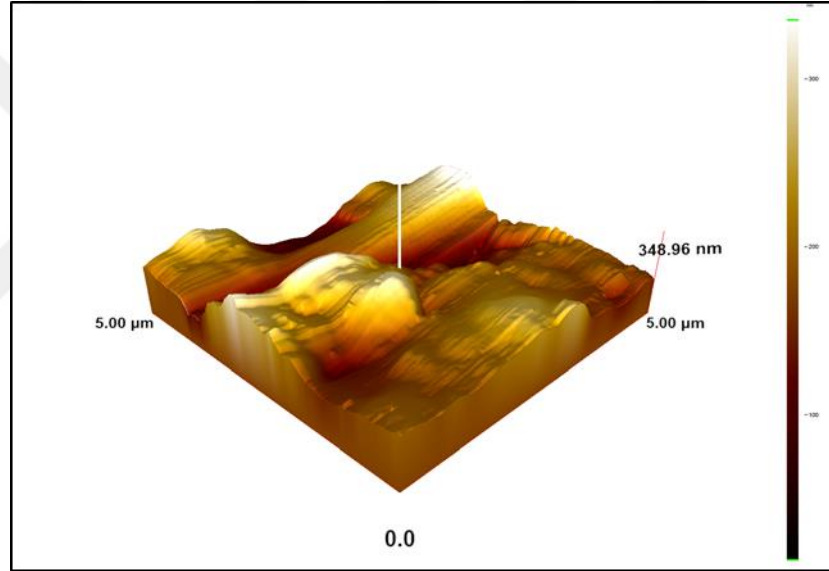
Şekil 4.44. %7 nHA içeren PS membranının AFM görüntüsü

Çizelge 4.17. PS polimeri ile hazırlanan membranların Roughness değerleri

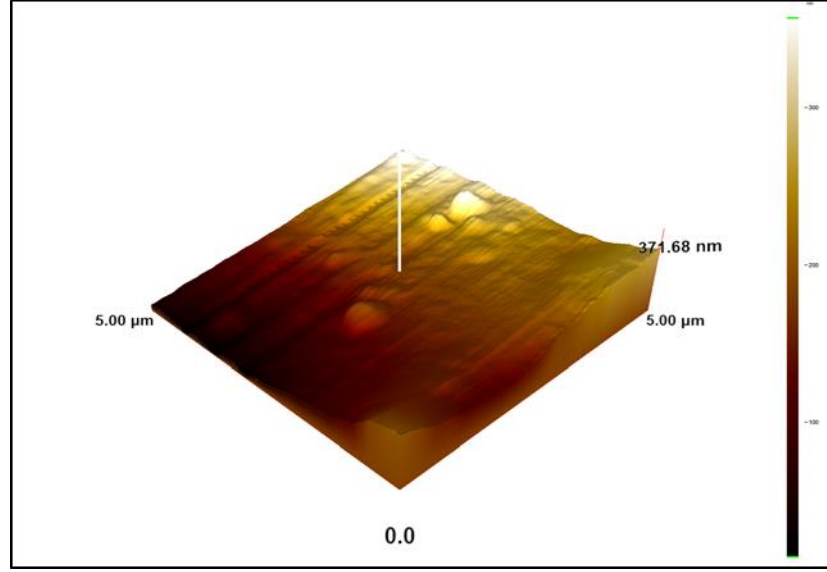
Membran	Roughness (Ra)
Yalın PS membranı	7.81 nm
%1 nHA katkılı PS membranı	16.72 nm
%3 nHA katkılı PS membranı	11.53 nm
%5 nHA katkılı PS membranı	13.64 nm
%7 nHA katkılı PS membranı	19.88 nm



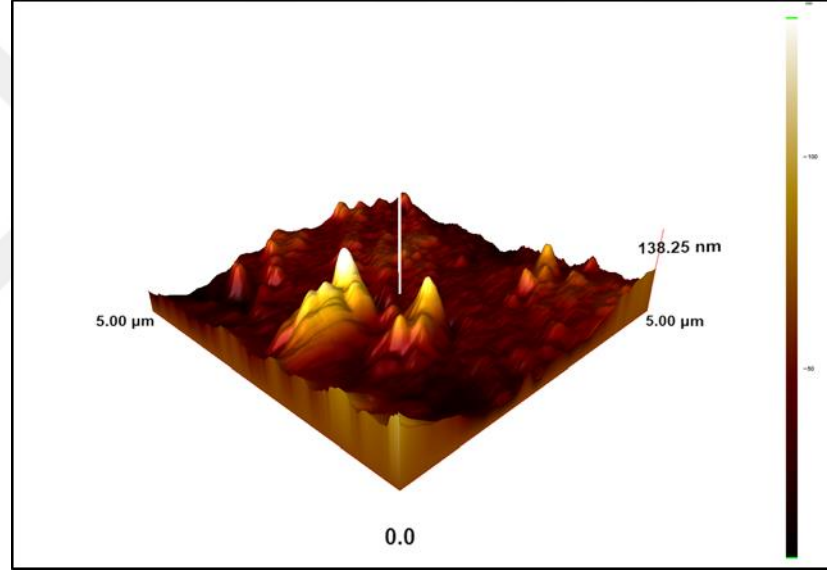
Şekil 4.45. Yalın PVA membranın AFM görüntüsü



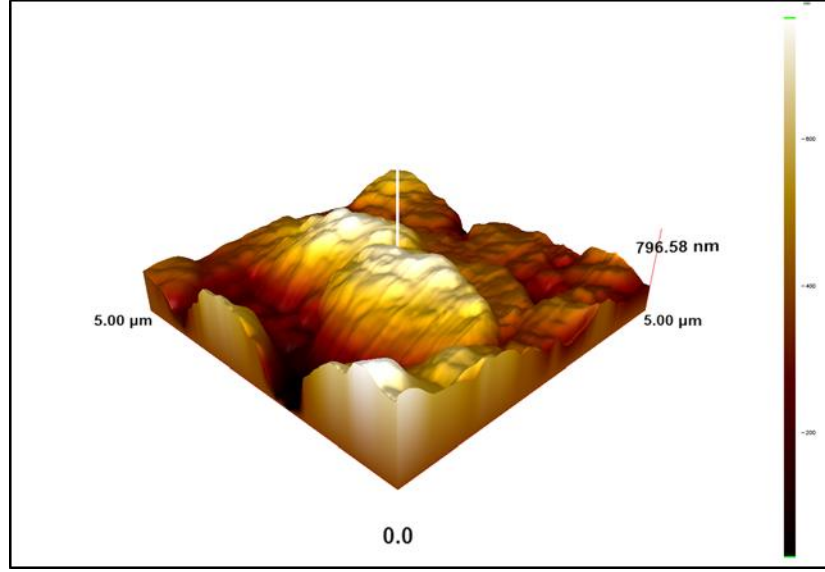
Şekil 4.46. %1 nHA içeren PVA membranın AFM görüntüsü



Şekil 4.47. %3 nHA içeren PVA membranının AFM görüntüsü



Şekil 4.48. %5 nHA içeren PVA membranının AFM görüntüsü



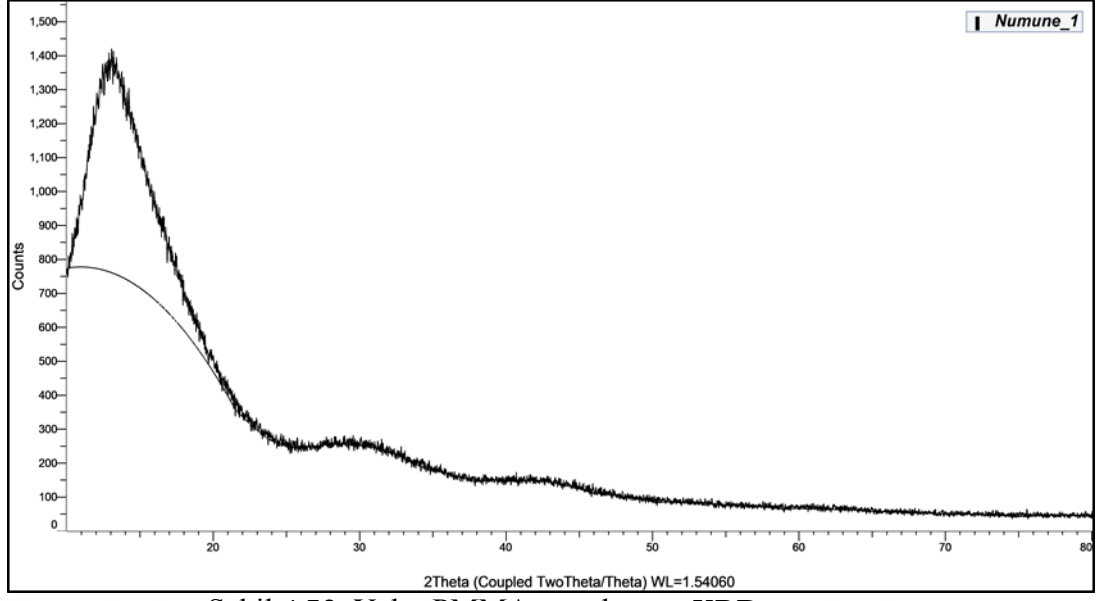
Şekil 4.49. %7 nHA içeren PVA membranının AFM görüntüsü

Çizelge 4.18. PVA polimeri ile hazırlanan membranların Roughness değerleri

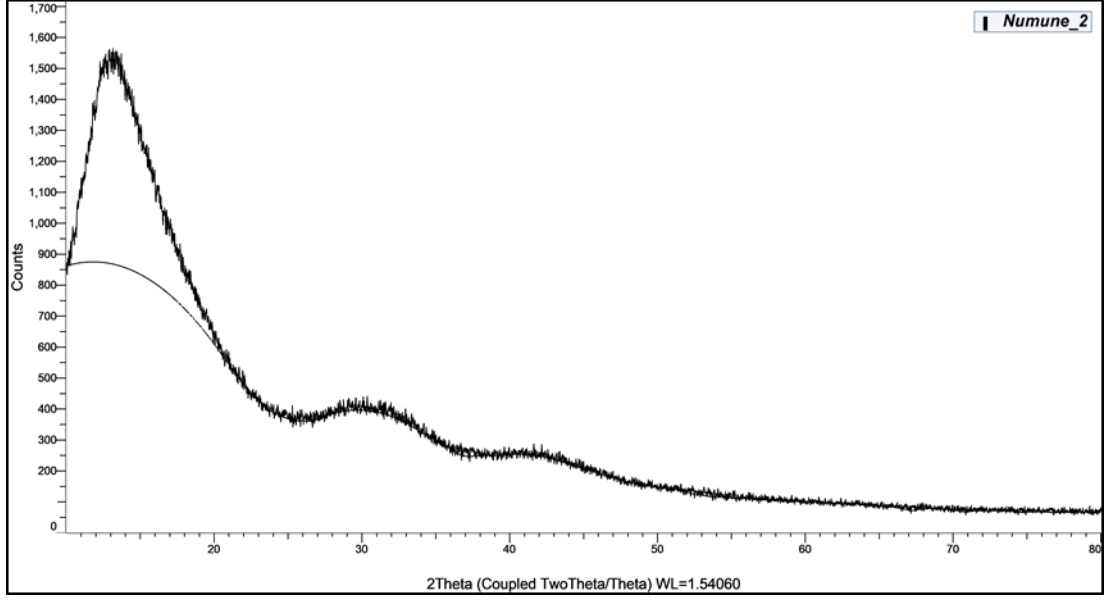
Membran	Roughness (Ra)
Yalın PVA membranı	32.26 nm
%1 nHA katkılı PVA membranı	40.32 nm
%3 nHA katkılı PVA membranı	63.81 nm
%5 nHA katkılı PVA membranı	11.85 nm
%7 nHA katkılı PVA membranı	115.41 nm

4.4. XRD Analiz Sonuçları

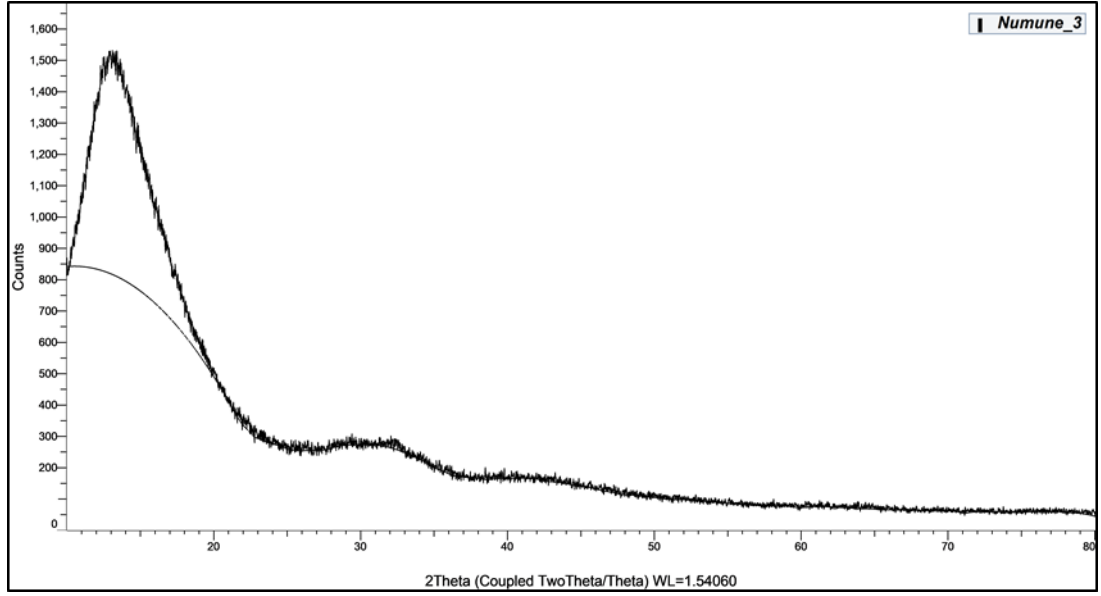
Yalın PMMA, PS, PVA, n-HA katkılı (%1, 3, 5, 7) PMMA, PS ve PVA polimerik nanokompozit membranlara ait XRD ölçümü yapılmıştır. Elde edilen XRD grafikleri Şekil 4.50–Şekil 4.54’te verilmiştir.



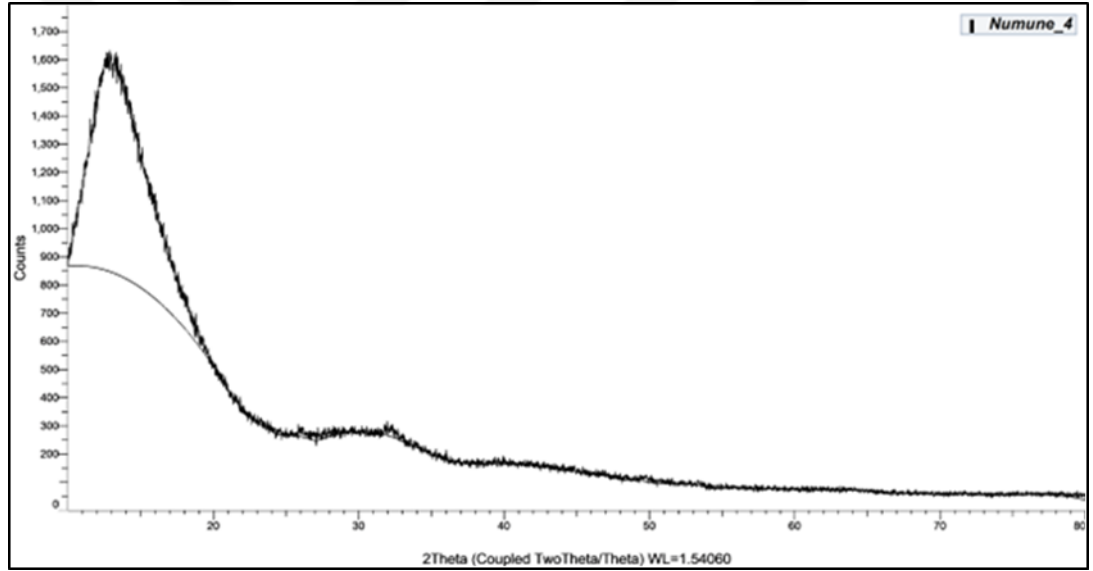
Şekil 4.50. Yalın PMMA membranin XRD görüntüsü



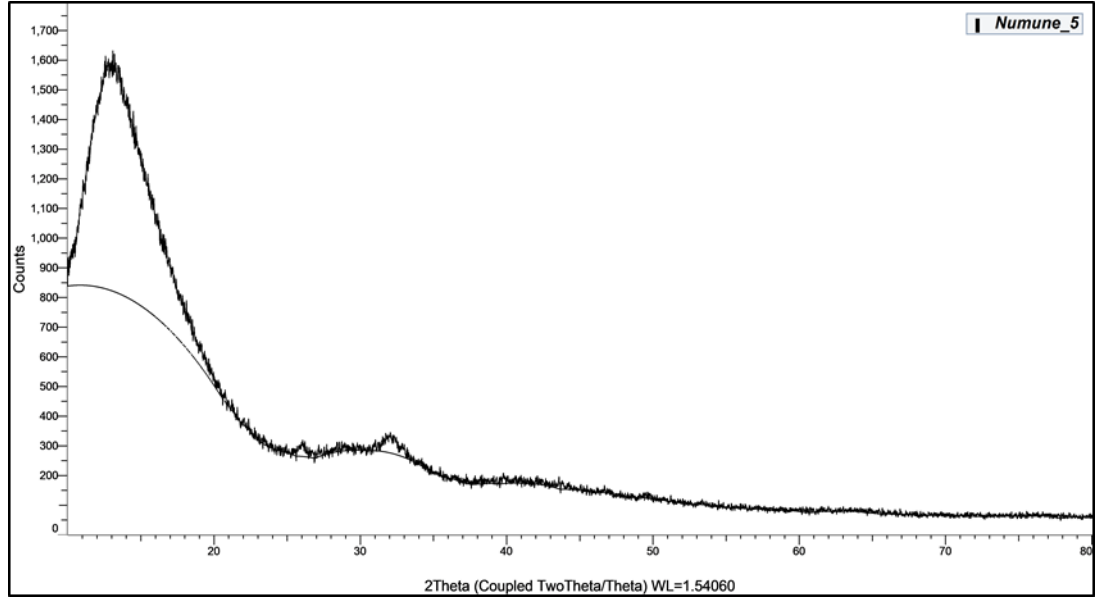
Şekil 4.51. %1 nHA içeren PMMA membranin XRD görüntüsü



Şekil 4.52. %3 nHA içeren PMMA membranının XRD görüntüsü



Şekil 4.53. %5 nHA içeren PMMA membranının XRD görüntüsü



Şekil 4.54. %7 nHA içeren PMMA membranının XRD görüntüsü

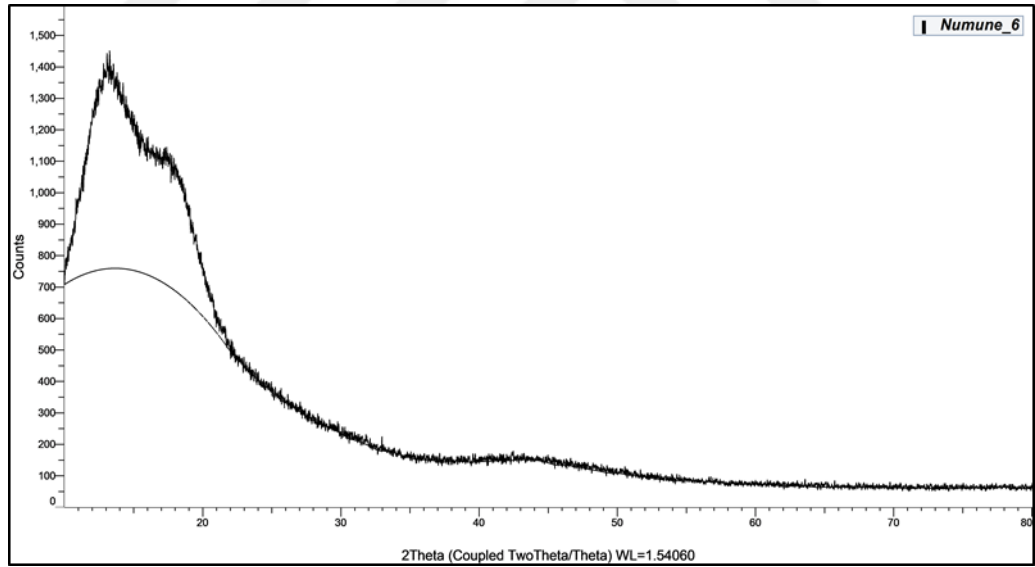
Çizelge 4.19. PMMA membranlarının XRD grafiklerinde temas açısı değerleri

Numune	Temas Açısı (2θ)
Yalın PMMA	13.05°
	30.52°
%1 nHA katkılı PMMA	13.35°
	30.14°
%3 nHA katkılı PMMA	13.10°
	34.01°
%5 nHA katkılı PMMA	12.9°
	34.26°
%7 nHA katkılı PMMA	13.08°
	26.22°
	32.35°

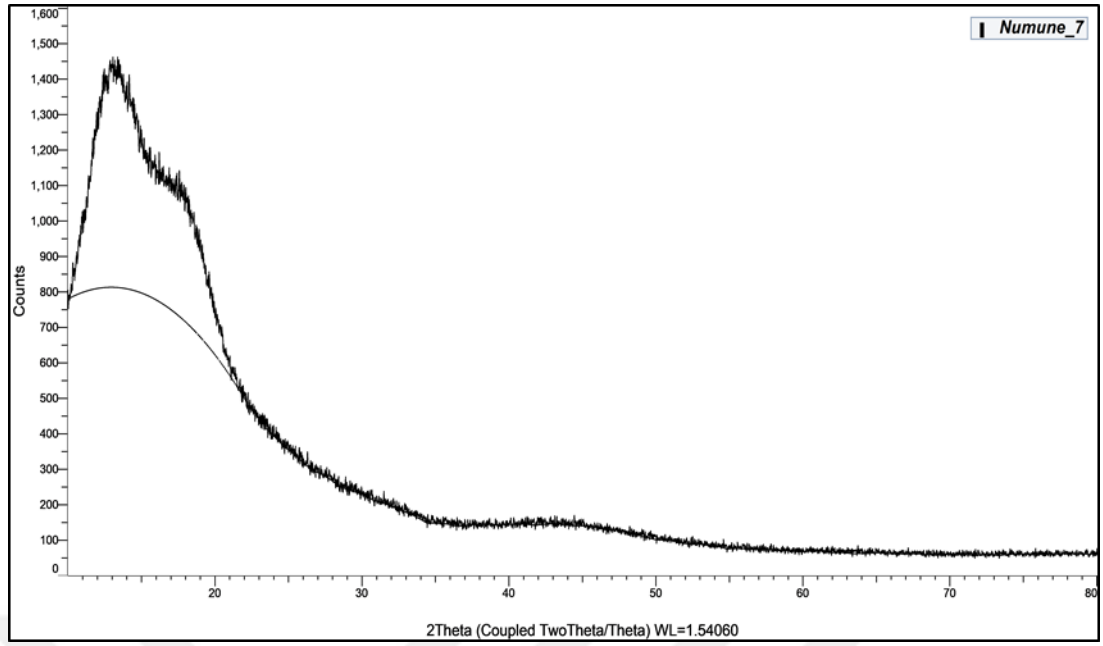
Şekil 4.50’de PMMA ile hazırlanan polimerik membranın XRD modeli ve Çizelge 4.19’da PMMA membranlarının XRD grafiklerinde temas açısı değerleri görülmektedir. XRD analizi, polimerin kristal yapısını, fazını ve gerilimini veya gerilmesini göstermek için kullanılmaktadır. Literatürde, PMMA, esas olarak farklı oranlarda amorf ve kristal bölge içeren bir polimer malzeme olarak kategorize edilmektedir. Literatürde, XRD paterni, $2\theta = 9.16^\circ$ ve 19.12° ’de dikkate değer yüksek yoğunluklu Bragg kırınım tepe noktaları gösterdiği belirtilmiştir. Bu pikler, PMMA’nın

karakteristik XRD pikleri olduğu yapılan literatür taraması sonucu elde edilmiştir (R. Kumar vd., 2011). Yapılan tez çalışması neticesinde yalın PMMA nanokompozit membranı (PMMA/PVP) için 2θ açısında 13.05° 'lik büyük bir tepe noktası ve 30.52° 'de ise sönük bir tepe noktası sergilediği görülmüştür. 13.05° 'lik keskin tepe noktası kristal yapıyı, 30.52° 'de görülen sönük yayvan tepe noktası ise amorf yapıyı vurgulamaktadır. Literatürdeki ve bizim çalışmamızdaki farklılığın sebebinin çözeltinin içeriğinde bulunan çapraz bağlayıcı PVP'den kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

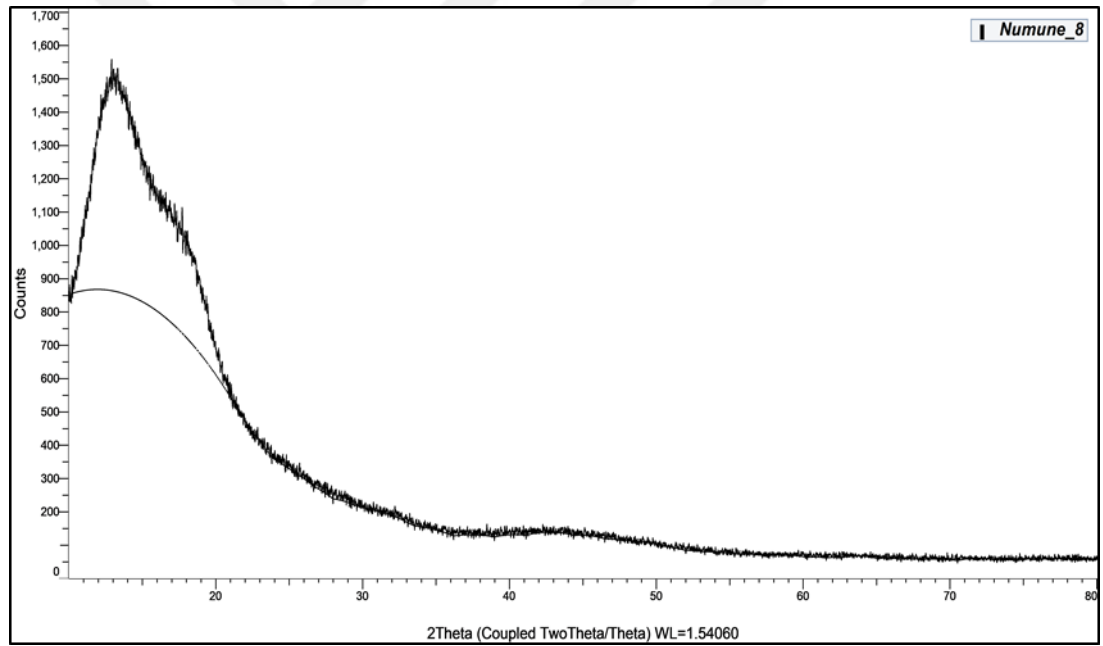
PMMA içeren membranlara % nHA (%1, 3 ve 5) ilavesi ile 2θ 'da 14° 'de keskin bir pik, 29° - 32° ve 29° - 32° arasında nispeten düşük yoğunlukta piklerin meydana geldiği gözlenmiştir. Ayrıca %7 nHA içeren PMMA membranda ise 13.08° , 26.22° ve 32.32° 'de keskin piklerin olduğu görülmektedir. Pik şiddetlerinin farklı nHA yüzdellerinde farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Bu durumun elde edilen membranların kristal ve amorf özelliklerinin farklılaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



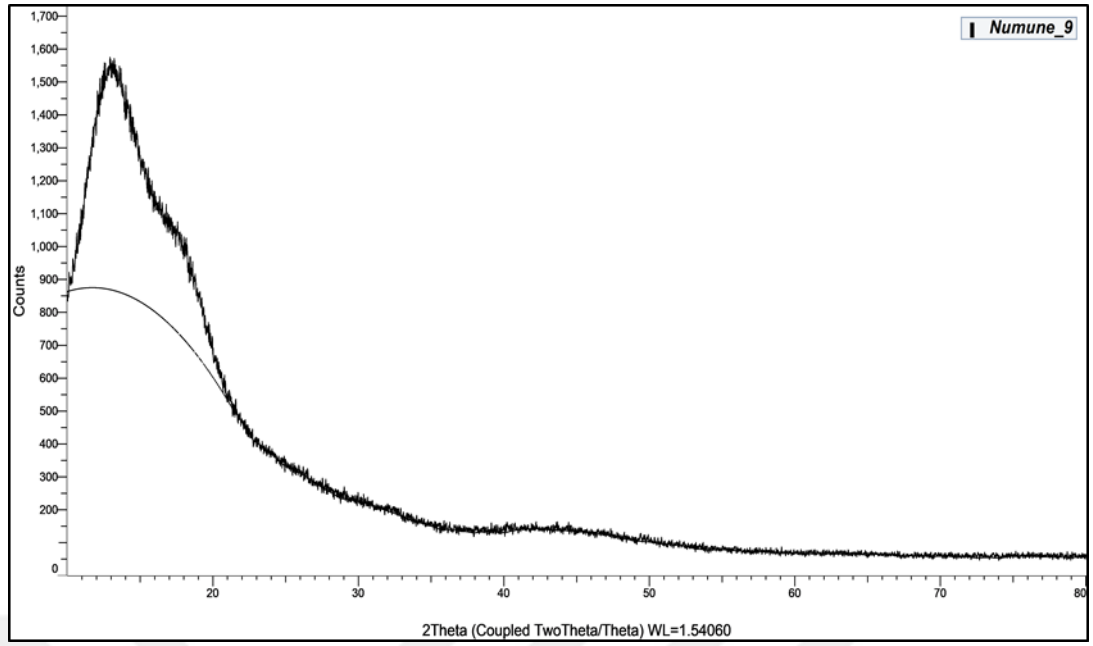
Şekil 4.55. Yalın PS membranın XRD görüntüsü



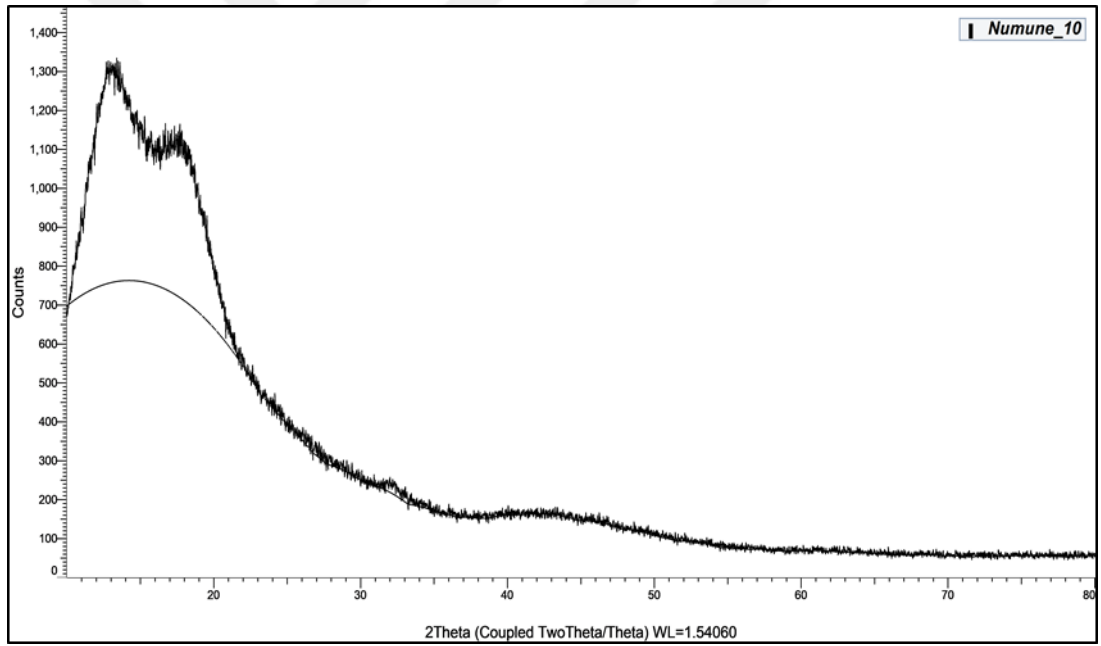
Şekil 4.56. %1 nHA içeren PS membranının XRD görüntüsü



Şekil 4.57. %3 nHA içeren PS membranının XRD görüntüsü



Şekil 4.58. %5 nHA içeren PS membranının XRD görüntüsü



Şekil 4.59. %7 nHA içeren PS membranının XRD görüntüsü

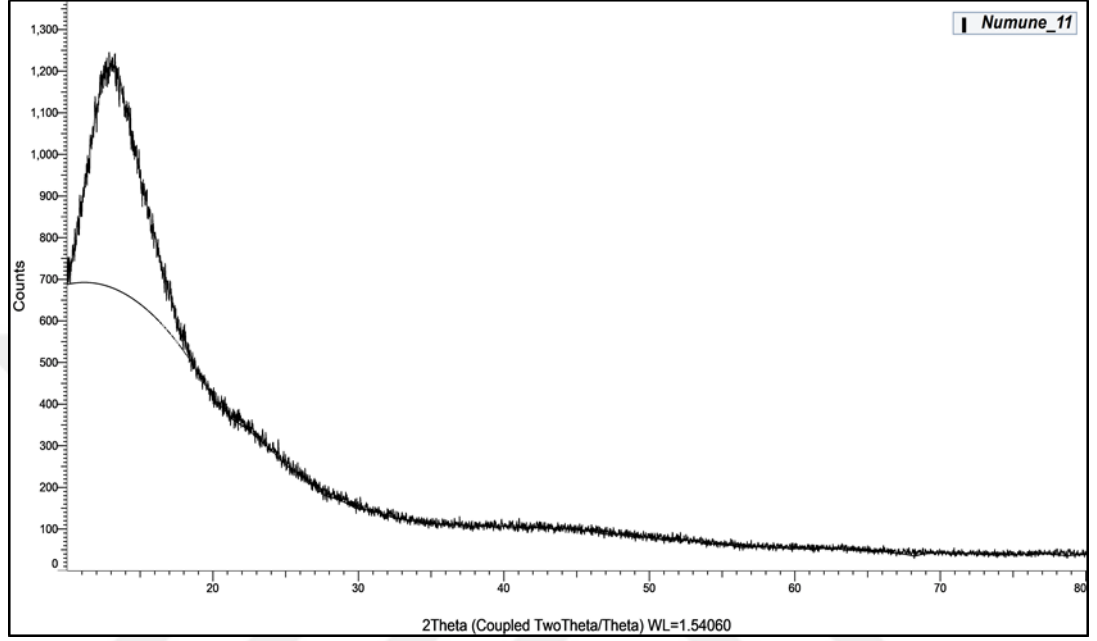
Çizelge 4.20. PS membranlarının XRD grafiklerinde temas açısı değerleri

Numune	Temas Açısı (2 θ)
Yalın PS	13.26° 41.04°
%1 nHA katkılı PS	13.06° 19.12° 43.21°
%3 nHA katkılı PS	12.91° 18.05° 42.24°
%5 nHA katkılı PS	13.22° 18.32° 41.14°
%7 nHA katkılı PS	13.38° 18.21° 32.19° 42.23°

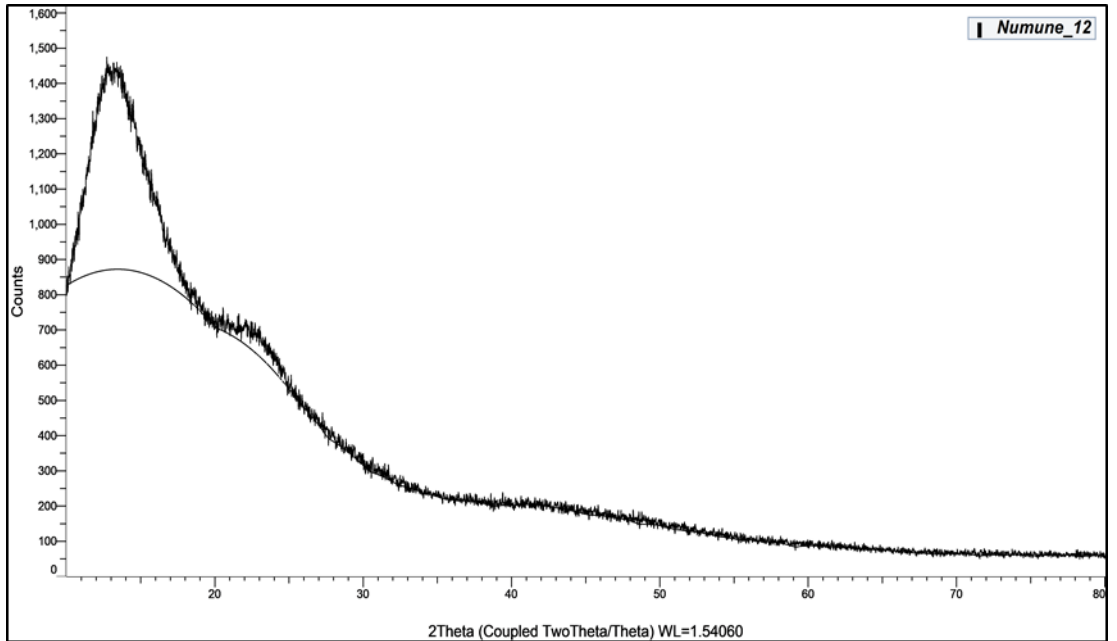
Şekil 4.55–Şekil 4.59’da PS ile hazırlanan polimerik membranların XRD grafikleri ve Çizelge 4.20’de PS membranlarının XRD grafiklerinde temas açısı değerleri görülmektedir. PS polimerinin, 2 θ açısında 17.69°’de geniş bir tepe noktası gösterdiği ve malzemenin de amorf bir yapı sergilediği yapılan literatür taraması sonucu elde edilmiştir (Liang, 2009). Yapılan tez çalışması neticesinde yalın PS nanokompozit membranı (PS/PVP) için 2 θ açısında 13.26°’lik büyük bir tepe noktası, 19.12°’lik yayvan pik ve 41°-47° arasında ise sönük bir tepe noktası görülmüştür. 13.26°’lik keskin tepe noktası kristal yapıyı, 19.12°’lik yayvan pik ve 41°-47° arasında görülen sönük yayvan tepe noktası ise amorf yapıyı vurgulamaktadır. Bu yarı kristalli yapı literatürdeki sonuçlar ile uyumludur. Literatür ve bizim çalışmamızdaki derece farklılığının sebebinin çözeltinin içeriğinde bulunan çapraz bağlayıcı olan PVP’den kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

% nHA içeren PS membranların sonuçlarına bakıldığında yalın PS membran için elde edilen benzer piklerin görüldüğü sonucuna varılmıştır. 19.12°’de elde edilen yayvan

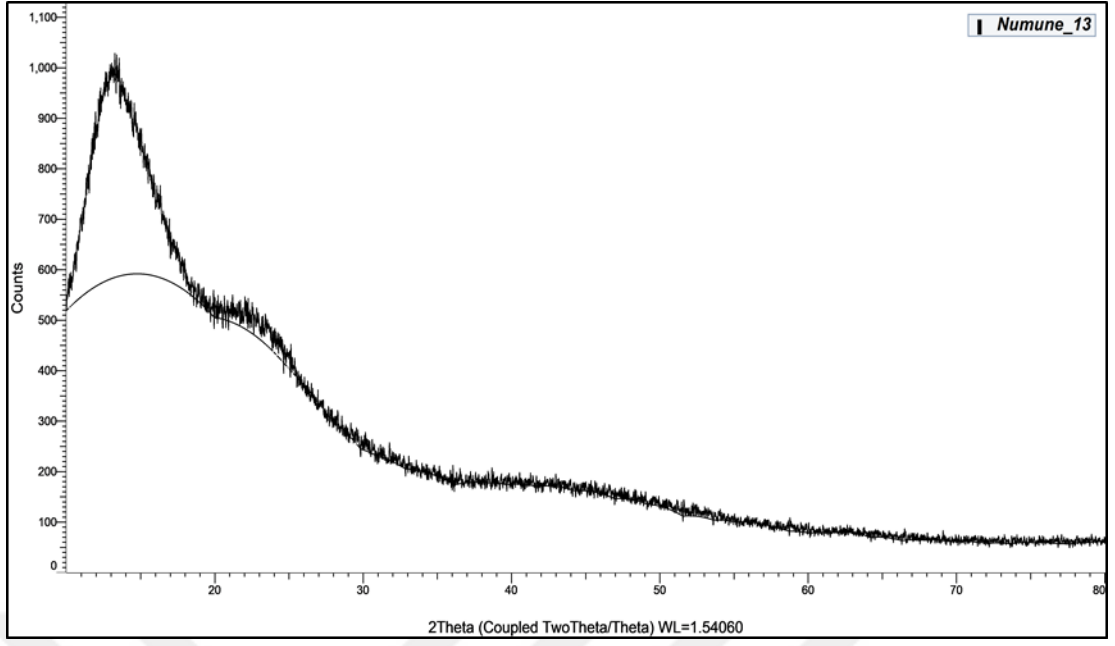
pikin %3 ve %5 nHA içeren membranlarda bir miktar sönükleştiği, %7 nHA içeren membranda ise yalın membrana göre daha keskinleştiği görülmektedir. Bu durumun elde edilen membranların kristal ve amorf özelliklerinin farklılaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



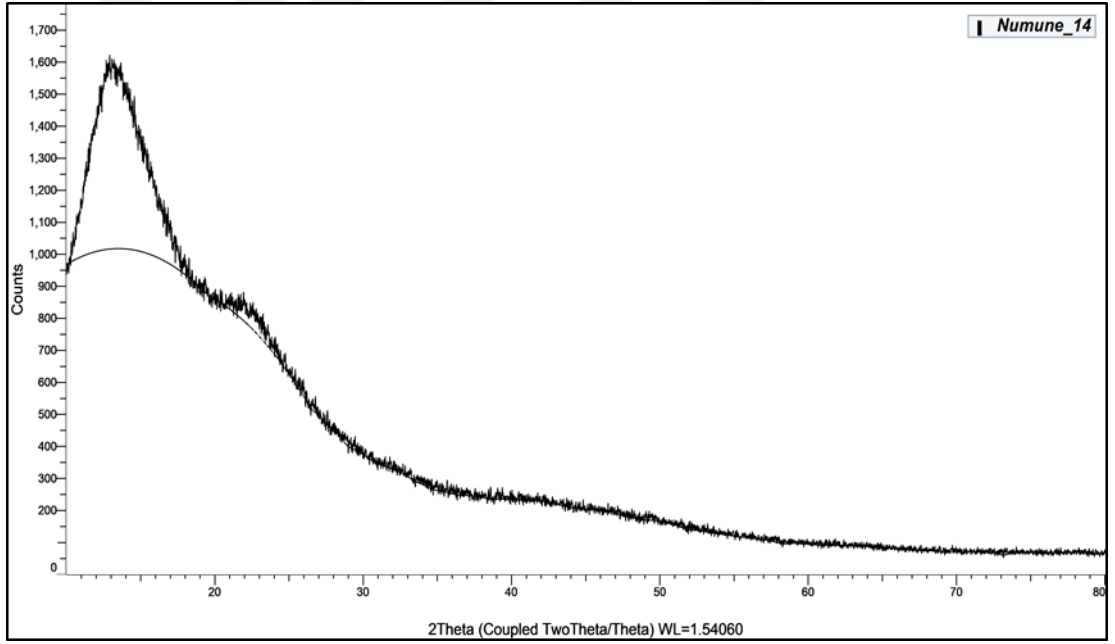
Şekil 4.60. Yalın PVA membranın XRD görüntüsü



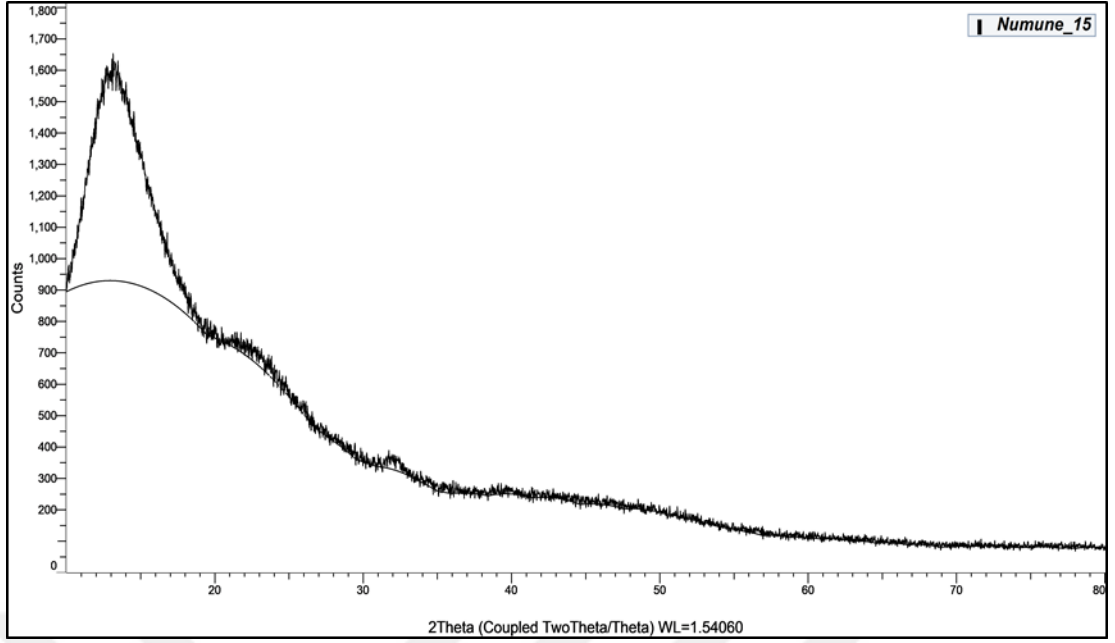
Şekil 4.61. %1 nHA içeren PVA membranın XRD görüntüsü



Şekil 4.62. %3 nHA içeren PVA membranının XRD görüntüsü



Şekil 4.63. %5 nHA içeren PVA membranının XRD görüntüsü



Şekil 4.64. %7 nHA içeren PVA membranının XRD görüntüsü

Çizelge 4.21. PVA membranlarının XRD grafiklerinde temas açısı değerleri

Numune	Temas Açısı
Yalın PVA	12.88°
%1 nHA katkılı PVA	12.77° 22.15°
%3 nHA katkılı PVA	13.38° 21.97°
%5 nHA katkılı PVA	13.06° 21.97°
%7 nHA katkılı PVA	13.14° 21.82° 32.04°

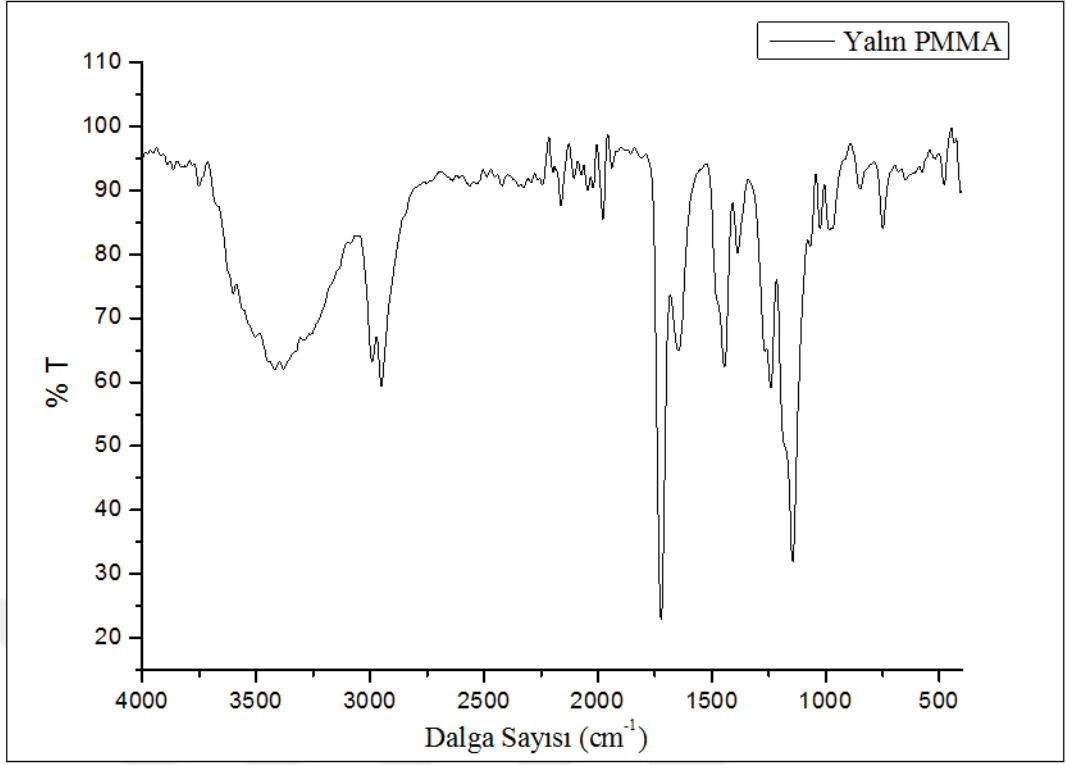
Şekil 4.60–Şekil 4.64’te hazırlanan PVA içeren polimerik membranların XRD grafikleri ve Çizelge 4.21’de PVA membranlarının XRD grafiklerinde temas açısı değerleri verilmiştir. Yalın PVA polimerinin, 2θ açısında $19\text{--}20^\circ$ ’lik büyük bir tepe noktası ve $39\text{--}40^\circ$ ’lik küçük bir tepe noktası ile yarı kristalli bir yapı sergilediği yapılan literatür taraması sonucu görülmüştür (Yang vd., 2006). Tez çalışmasında ise yalın PVA nanokompozit membranı (PVA/PVP) için 2θ ’da 12.88° ’de büyük bir tepe noktası ve $41^\circ\text{--}47^\circ$ arasında da sönük bir pik görülmektedir. 12.88° ’lik keskin tepe

noktası kristal yapıyı, 41°- 47° arasında görülen sönük yayvan tepe noktası ise amorf yapıyı vurgulamaktadır. Yapının yarı kristalli bir yapı sergilediği söylenebilir. Literatür ve bizim çalışmamızdaki değerler genel anlamda uyumludur. Değerlerdeki derece farklılığının sebebinin ise çözeltinin içeriğinde bulunan çapraz bağlayıcı PVP'den kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

PVA içeren membranlara % nHA ilavesi ile 2θ'da 13.38°'de keskin bir pik ve 20°-25° arasında nispeten düşük yoğunlukta bir pik gözlenmiştir. Pik şiddetlerinin farklı nHA yüzdelерinde farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Bunun sebebinin membran hazırlanmasında polimerin molekül zincirinde oluşan etkileşimlerden ve değişimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen membranların kristal ve amorf yapılarından kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca %7 nHA içeren PVA membranda diğer piklere ek olarak 31°-33° arasında sönük bir pik de görülmektedir.

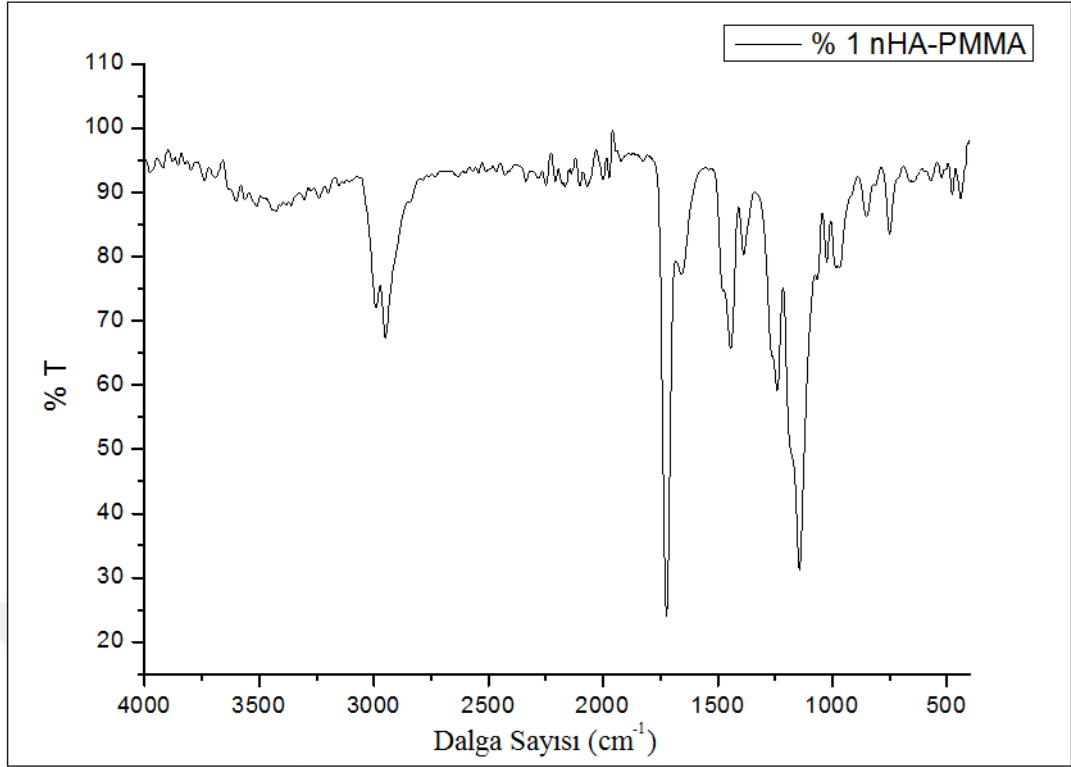
4.5. FTIR Analiz Sonuçları

FT-IR analizi ile malzemenin molekül içi bağlarını, molekül yapısını ve molekül içi fonksiyonel gruplarını tayin etmek mümkündür. FTIR ölçümleri 4000–400 cm⁻¹ aralığında gerçekleştirilmiştir.



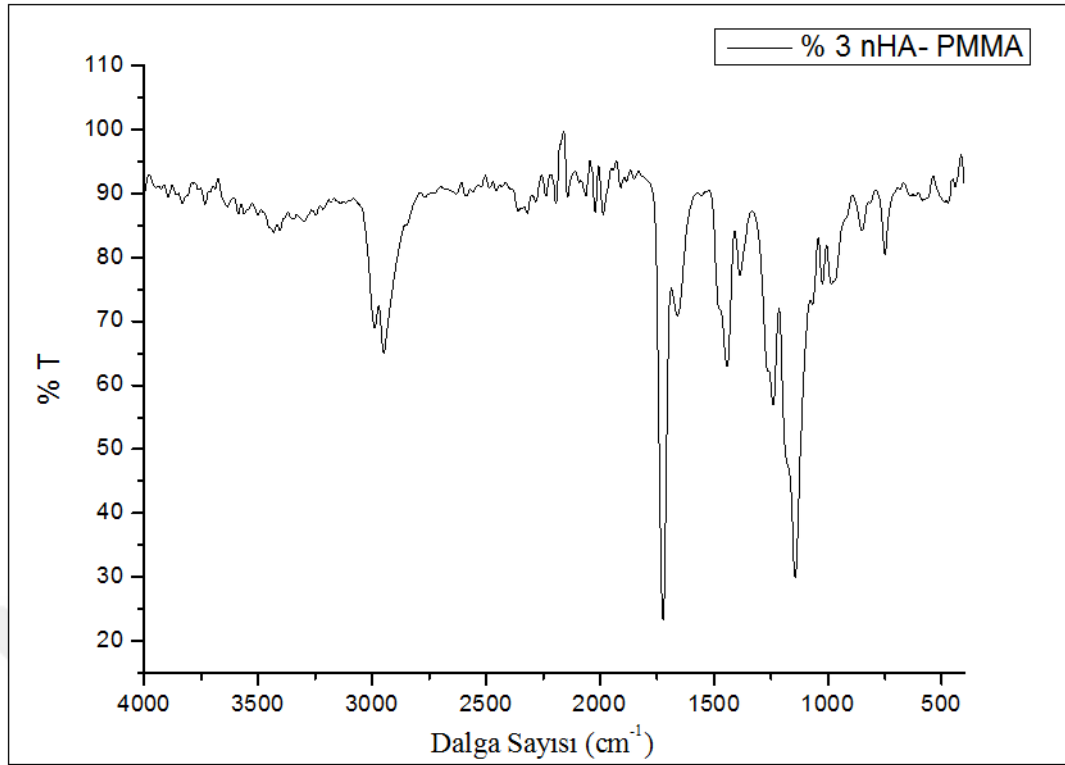
Şekil 4.65. Yalın PMMA membranının FTIR görüntüsü

Şekil 4.65, yalın PMMA polimeri ile hazırlanan membranın FTIR spektrumunu göstermektedir. PMMA polimerinin FTIR spektrumuna bakıldığında 1240 cm^{-1} 'de şiddetli bir gerilme titreşim bandı görülmektedir. Bu band C-O-C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 779 cm^{-1} 'deki band α -metil grubunda yer alan C-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Molekülün parmak izi bölgesinde meydana gelen 984 cm^{-1} ve 848 cm^{-1} 'deki bantlar da PMMA'nın karakteristik gerilme titreşimlerine aittir. 1444 cm^{-1} 'deki band sebebi ise $-\text{CH}_3$ grubundaki C-H bağlarının eğilme titreşimidir. 1722 cm^{-1} 'deki band C=O bağlarının gerilme titreşimine aittir. 2991 cm^{-1} ve 2950 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gruplarındaki C-H bağlarının gerilme titreşimleridir. 1386 cm^{-1} 'deki orta şiddetli band PVP'nin yapısında bulunan C-N bağlarından kaynaklanmaktadır. FTIR analizi sonucu elde edilen piklerin PMMA'nın karakteristik pikleri olduğu doğrulanmıştır (Duan, 2008).



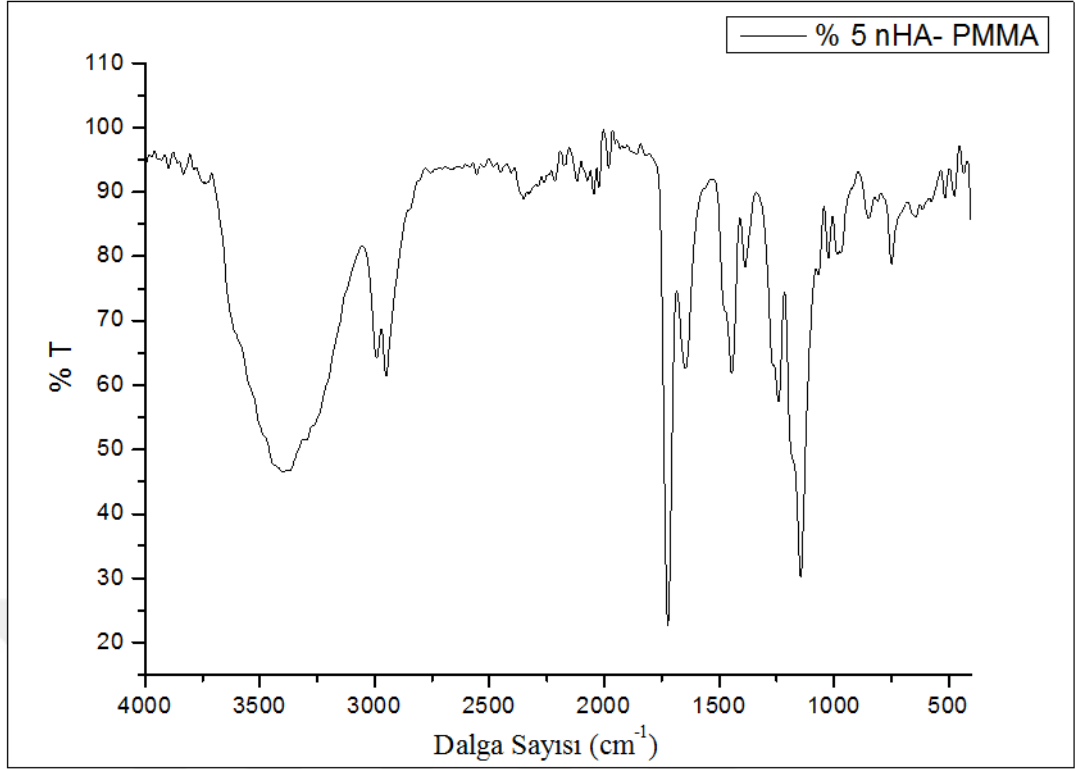
Şekil 4.66. %1 nHA içeren PMMA membranının FTIR görüntüsü

Şekil 4.66, %1 nHA içeren PMMA membranının FTIR spektrumunu göstermektedir. 779 cm^{-1} 'deki bant α -metil grubunda yer alan C-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. 1024 cm^{-1} 'deki bant yapıya girmiş olan nHA'ten kaynaklanan P-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1443 cm^{-1} 'deki bant sebebi ise $-\text{CH}_3$ grubundaki C-H bağlarının eğilme titreşimidir. 1723 cm^{-1} 'deki şiddetli bant C=O bağlarının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 2991 cm^{-1} ve 2949 cm^{-1} 'deki orta şiddetli bantlar sırasıyla $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gruplarındaki C-H bağlarının gerilme titreşimlerine aittir. 1386 cm^{-1} 'deki orta şiddetli bant PVP'nin yapısında bulunan C-N bağlarından kaynaklanmaktadır.



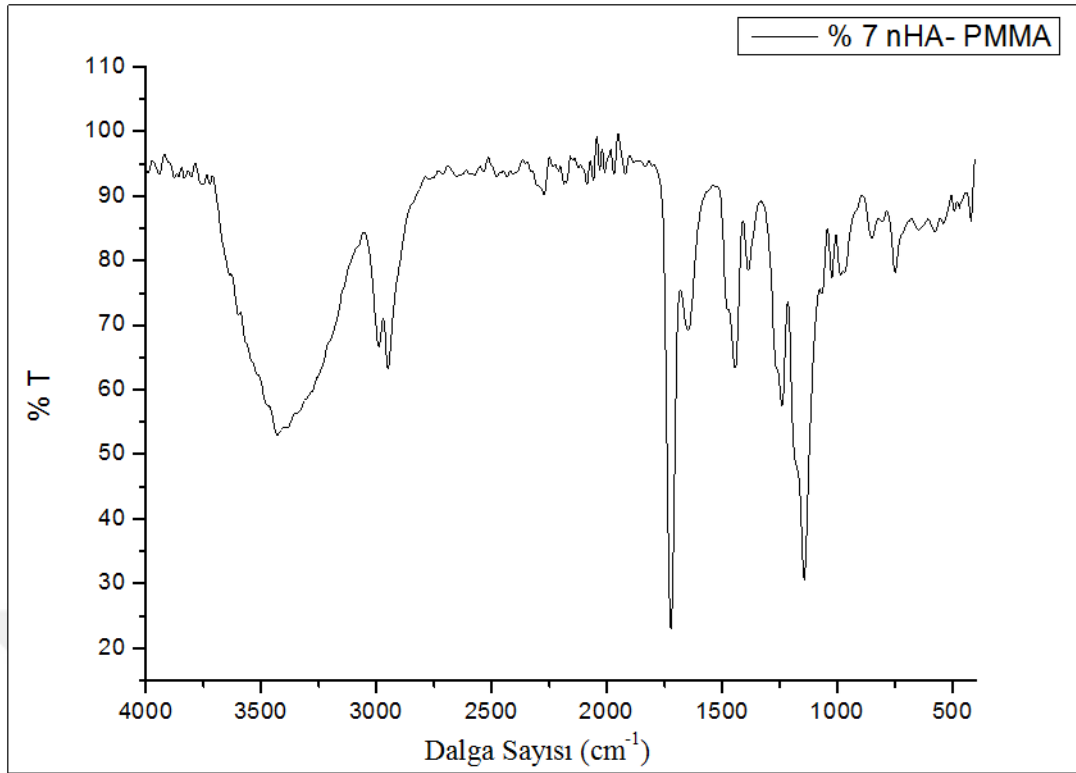
Şekil 4.67. %3 nHA içeren PMMA membranının FTIR görüntüsü

Şekil 4.67, %3 nHA içeren PMMA membranının FTIR spektrumunu göstermektedir. 779 cm^{-1} 'deki bant α -metil grubunda yer alan C-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. 1024 cm^{-1} 'deki bant yapıya girmiş olan nHA'ten kaynaklanan P-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1442 cm^{-1} 'deki bant sebebi ise $-\text{CH}_3$ grubundaki C-H bağlarının eğilme titreşimidir. 1724 cm^{-1} 'deki bandın C=O bağlarının gerilme titreşimine ait olabileceği değerlendirilmektedir. 2989 cm^{-1} ve 2948 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gruplarındaki C-H bağlarının gerilme titreşimlerine aittir. 1386 cm^{-1} 'deki orta şiddetli bant PVP'nin yapısında bulunan C-N bağlarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.68. %5 nHA içeren PMMA membranının FTIR görüntüsü

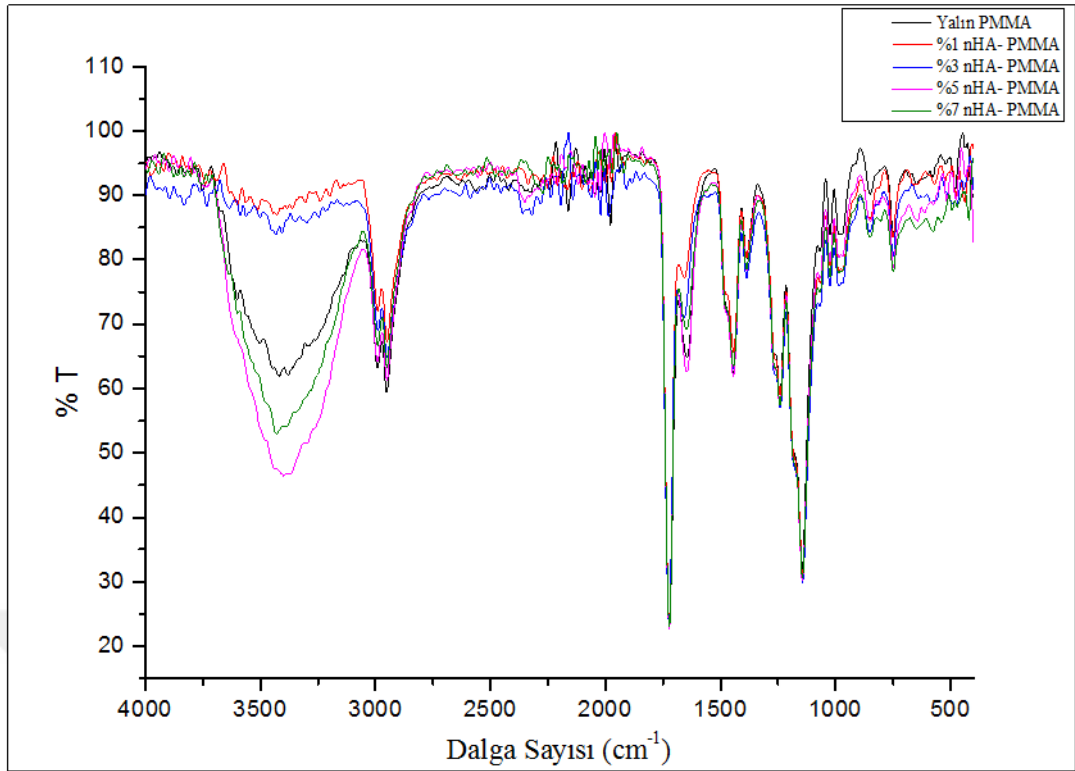
Şekil 4.68, %5 nHA içeren PMMA membranının FTIR spektrumunu göstermektedir. 748 cm^{-1} 'deki bant α -metil grubunda yer alan C-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. 1024 cm^{-1} 'deki bant yapıya girmiş olan nHA'ten kaynaklanan P-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1443 cm^{-1} 'deki bant sebebi ise $-\text{CH}_3$ grubundaki C-H bağlarının eğilme titreşimidir. 1723 cm^{-1} 'deki bandın C=O bağlarının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 2991 cm^{-1} ve 2950 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gruplarındaki C-H bağlarının gerilme titreşimlerine aittir. 3400 cm^{-1} 'de meydana gelen şiddetli bant, membranın yapısına % oranında katılan nHA'nın fonksiyonel grubu olan O-H'tan kaynaklanmaktadır. Bu durum yapımızda nHA varlığını doğrulamaktadır.



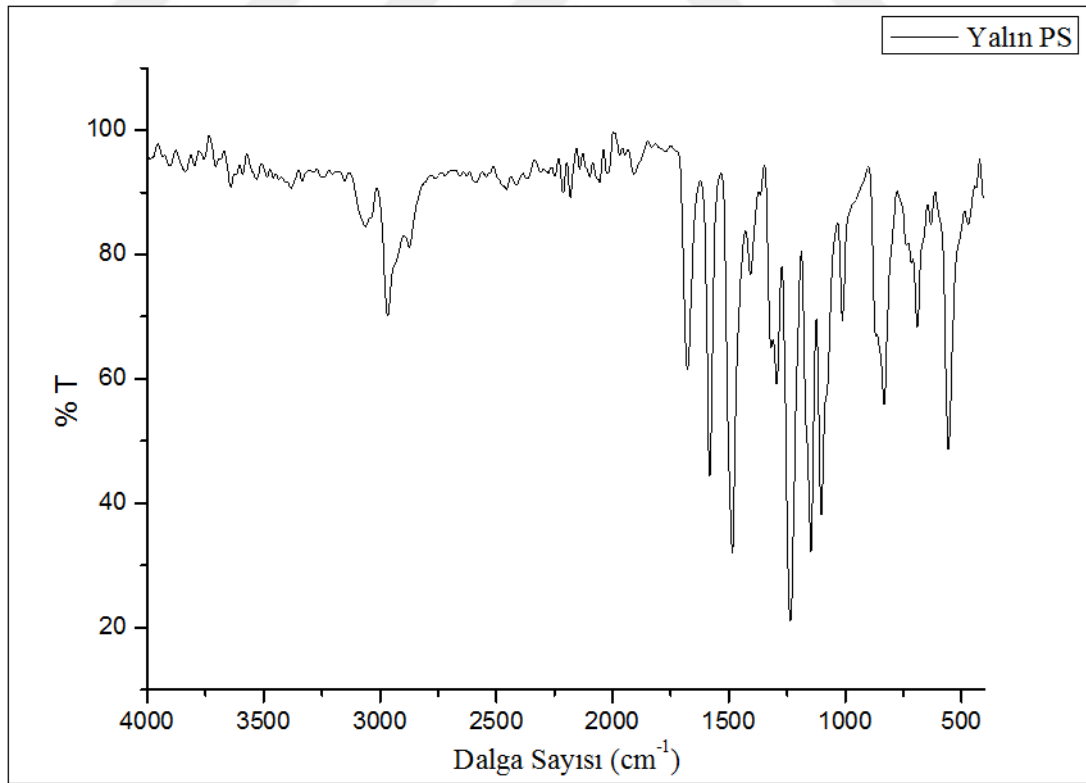
Şekil 4.69. %7 nHA içeren PMMA membranının FTIR görüntüsü

Şekil 4.69, %7 nHA içeren PMMA membranının FTIR spektrumunu Şekil 4.70 ise yalın, %1, %3, %5 ve %7 nHA içeren PMMA membranlarının karşılaştırılmış FTIR görüntüsünü göstermektedir. 748 cm^{-1} 'deki bant α -metil grubunda yer alan C-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. 1024 cm^{-1} 'deki bant yapıya girmiş olan nHA'ten kaynaklanan P-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1443 cm^{-1} 'deki bant sebebi ise $-\text{CH}_3$ grubundaki C-H bağlarının eğilme titreşimidir. 1722 cm^{-1} 'deki bandın C=O bağlarının gerilme titreşimine ait olabileceği değerlendirilmektedir. 2990 cm^{-1} ve 2949 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gruplarındaki C-H bağlarının gerilme titreşimlerine aittir. 3429 cm^{-1} 'de meydana gelen şiddetli bant, membran yapısına % oranında katılan 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 cm^{-1} civarında görülen bandın daha da şiddetlendiği belirlenmiştir. Bu durum yapımızda nHA varlığını doğrulamaktadır.

Ayrıca yalın PMMA membranında olmayan 530 civarındaki zayıf band yapıya nHA eklenmesi ile ortaya çıkmıştır. Eklenen nHA yüzdesinin artmasıyla beraber bu bandın da şiddetlendiği belirlenmiştir (Şekil 4.70).

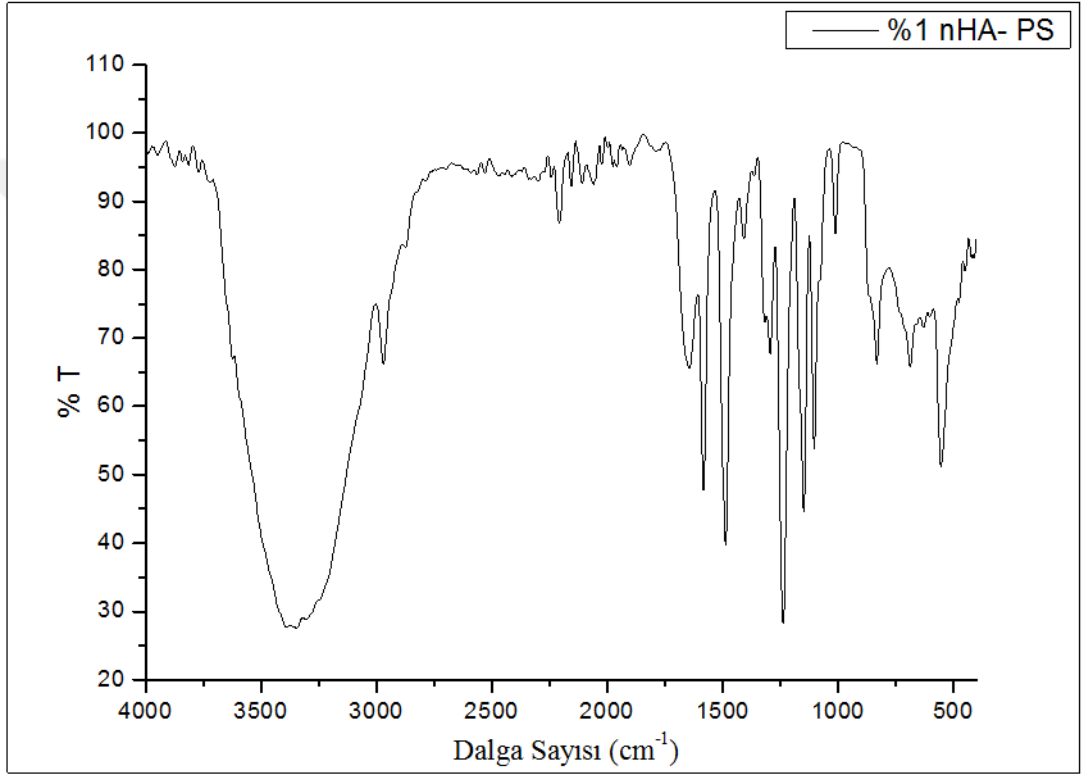


Şekil 4.70. Yalın, %1, %3, %5 ve %7 nHA içeren PMMA membranlarının karşılaştırılmış FTIR görüntüsü



Şekil 4.71. Yalın PS membranının FTIR görüntüsü

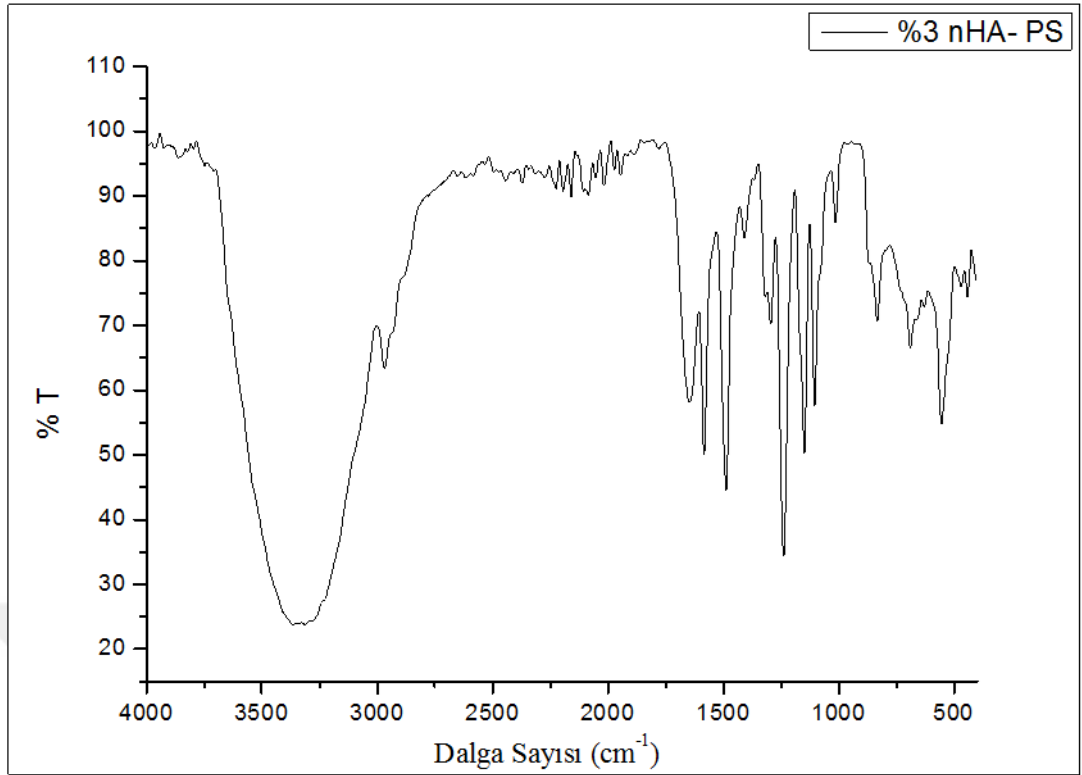
Şekil 4.71, Yalın PS membranının FTIR spektrumunu göstermektedir. 1450 cm^{-1} -1600 cm^{-1} aralığında bulunan 1582 cm^{-1} ve 1485 cm^{-1} titreşimleri C=C gerilme titreşim bandını göstermektedir. Alifatik bir bileşik olan PVP'nin yapısında bulunan C-H fonksiyonel grubunun 1406 cm^{-1} 'de eğilme bandı bulunmaktadır. 1236 cm^{-1} , 1147 cm^{-1} ve 1103 cm^{-1} 'deki bantlar C-N bağlarının gerilme titreşimine aittir. 833 cm^{-1} -690 cm^{-1} arasındaki düzlem dışı eğilme C-H aromatik halkasına ait titreşimdir.



Şekil 4.72. %1 nHA içeren PS membranının FTIR görüntüsü

Şekil 4.72, %1 nHA katkılı polimerik PS membranının FTIR spektrumunu göstermektedir. 1583 cm^{-1} ve 1487 cm^{-1} titreşimleri C=C gerilme titreşim bandını ifade etmektedir. Alifatik bir bileşik olan PVP'nin yapısında bulunan C-H fonksiyonel grubu 1408 cm^{-1} 'de eğilme bandı bulunmaktadır. 1230 cm^{-1} , 1149 cm^{-1} ve 1105 cm^{-1} 'deki bantların C-N bağlarının gerilme titreşimine aittir.

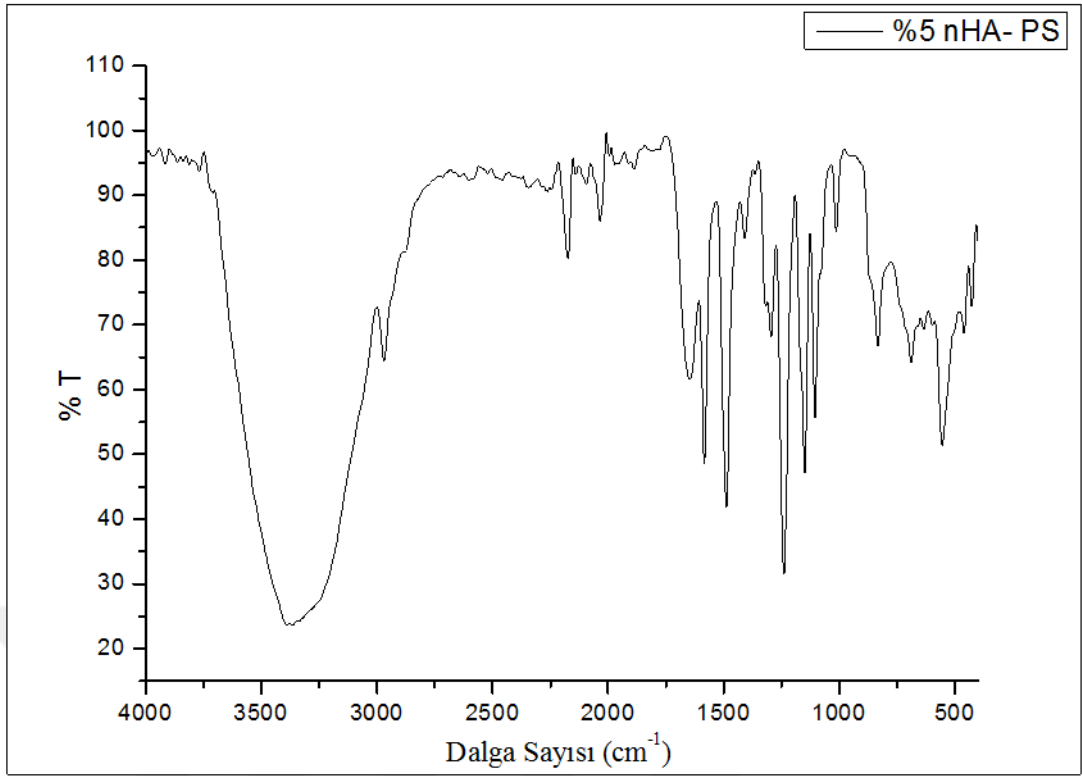
3346 cm^{-1} görülen geniş O-H gerilme titreşimi yapıya nHA'in bağlandığının önemli bir göstergesidir. 749 cm^{-1} -647 cm^{-1} arasındaki düzlem dışı eğilme C-C aromatik halkasına aittir. 833 cm^{-1} -688 cm^{-1} arasındaki düzlem dışı eğilme C-H aromatik halkasına ait titreşimdir.



Şekil 4.73. %3 nHA içeren PS membranının FTIR görüntüsü

Şekil 4.73, %3 nHA katkılı polimerik PS membranının FTIR spektrumunu göstermektedir. 1583 cm^{-1} ve 1487 cm^{-1} titreşimleri C=C gerilme titreşim bandını ifade etmektedir. Alifatik bir bileşik olan PVP'nin yapısında bulunan C-H fonksiyonel grubu 1408 cm^{-1} 'de eğilme bandı bulunmaktadır. 1230 cm^{-1} , 1149 cm^{-1} ve 1104 cm^{-1} 'deki bantların C-N bağlarının gerilme titreşimine aittir.

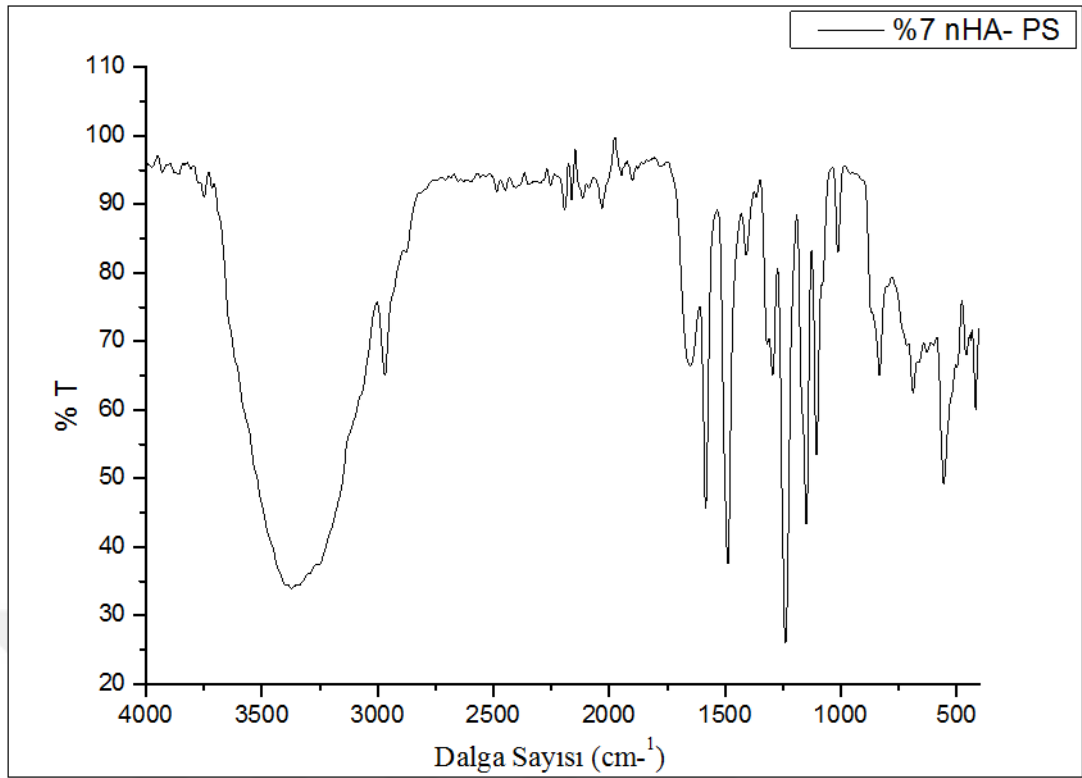
3366 cm^{-1} görülen geniş O-H gerilme titreşimi yapıya nHA'in bağlandığının önemli bir göstergesidir. 749 cm^{-1} - 647 cm^{-1} arasındaki düzlem dışı eğilme C-C aromatik halkasına aittir. 833 cm^{-1} - 689 cm^{-1} arasındaki düzlem dışı eğilme C-H aromatik halkasına ait titreşimdir.



Şekil 4.74. %5 nHA içeren PS membranının FTIR görüntüsü

Şekil 4.74, %5 nHA katkılı polimerik PS membranının FTIR spektrumunu göstermektedir. 1583 cm^{-1} ve 1487 cm^{-1} titreşimleri C=C gerilme titreşim bandını ifade etmektedir. Alifatik bir bileşik olan PVP'nin yapısında bulunan C-H fonksiyonel grubu 1408 cm^{-1} 'de eğilme bandı bulunmaktadır. 1230 cm^{-1} , 1149 cm^{-1} ve 1104 cm^{-1} 'deki bantların C-N bağlarının gerilme titreşimine aittir.

3365 cm^{-1} görülen geniş O-H gerilme titreşimi yapıya nHA'in bağlandığının önemli bir göstergesidir. 749 cm^{-1} - 647 cm^{-1} arasındaki düzlem dışı eğilme C-C aromatik halkasına aittir. 833 cm^{-1} - 689 cm^{-1} arasındaki düzlem dışı eğilme C-H aromatik halkasına ait titreşimdir.

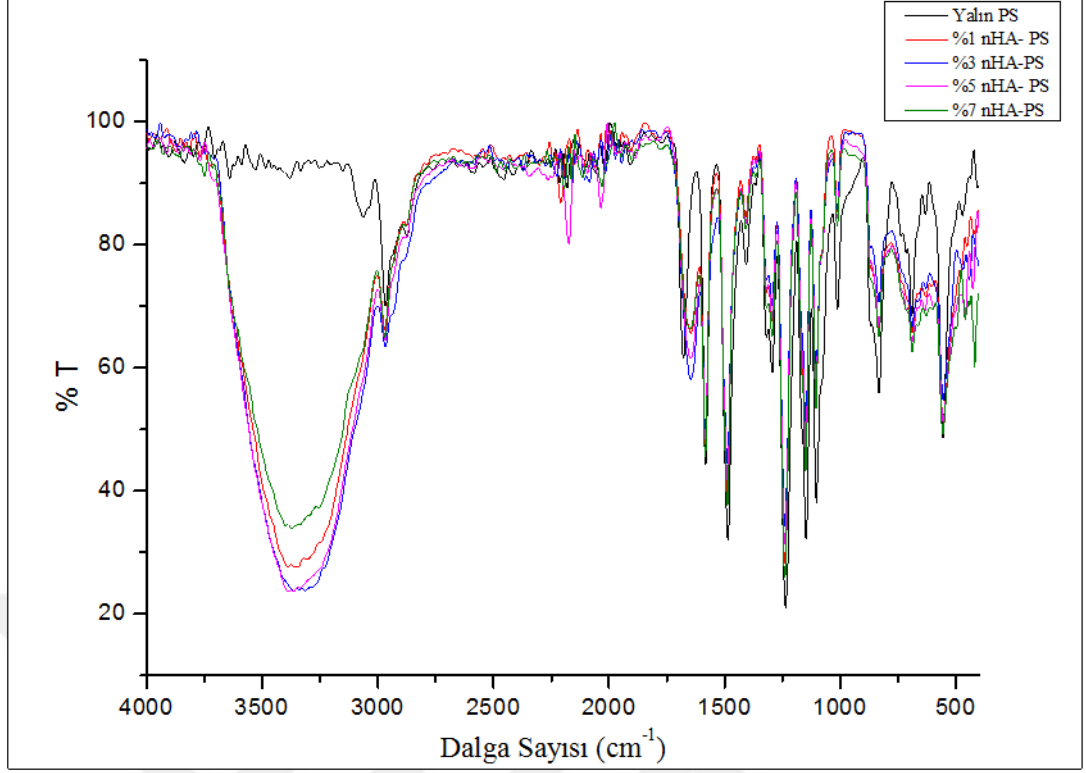


Şekil 4.75. %7 nHA içeren PS membranının FTIR görüntüsü

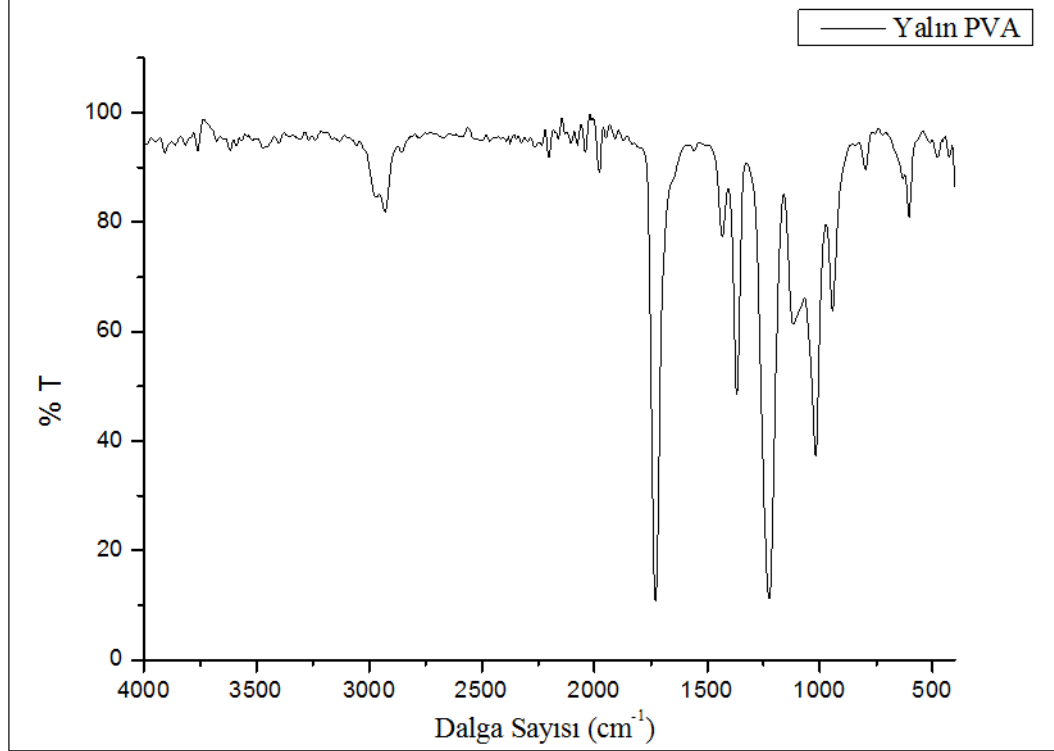
Şekil 4.75, %7 nHA katkılı polimerik PS membranının FTIR spektrumunu Şekil 4.76 ise yalın, %1, %3, %5 ve %7 nHA içeren PS membranlarının karşılaştırılmış FTIR görüntüsünü göstermektedir. 1584 cm^{-1} ve 1487 cm^{-1} titreşimleri C=C gerilme titreşim bandını ifade etmektedir. Alifatik bir bileşik olan PVP'nin yapısında bulunan C-H fonksiyonel grubu 1408 cm^{-1} 'de eğilme bandı bulunmaktadır. 1230 cm^{-1} , 1149 cm^{-1} ve 1105 cm^{-1} 'deki bantların C-N bağlarının gerilme titreşimine aittir.

3372 cm^{-1} görülen geniş O-H gerilme titreşimi yapıya nHA'in bağlandığının önemli bir göstergesidir. 749 cm^{-1} - 647 cm^{-1} arasındaki düzlem dışı eğilme C-C aromatik halkasına aittir. 833 cm^{-1} - 689 cm^{-1} arasındaki düzlem dışı eğilme C-H aromatik halkasına ait titreşimdir.

Ayrıca yalın PS membranında olmayan 520 civarındaki zayıf bandın yapıya nHA eklenmesi ile ortaya çıkmıştır. Eklenen nHA yüzdesinin artmasıyla beraber bu bandın da şiddetlendiği belirlenmiştir (Şekil 4.76).

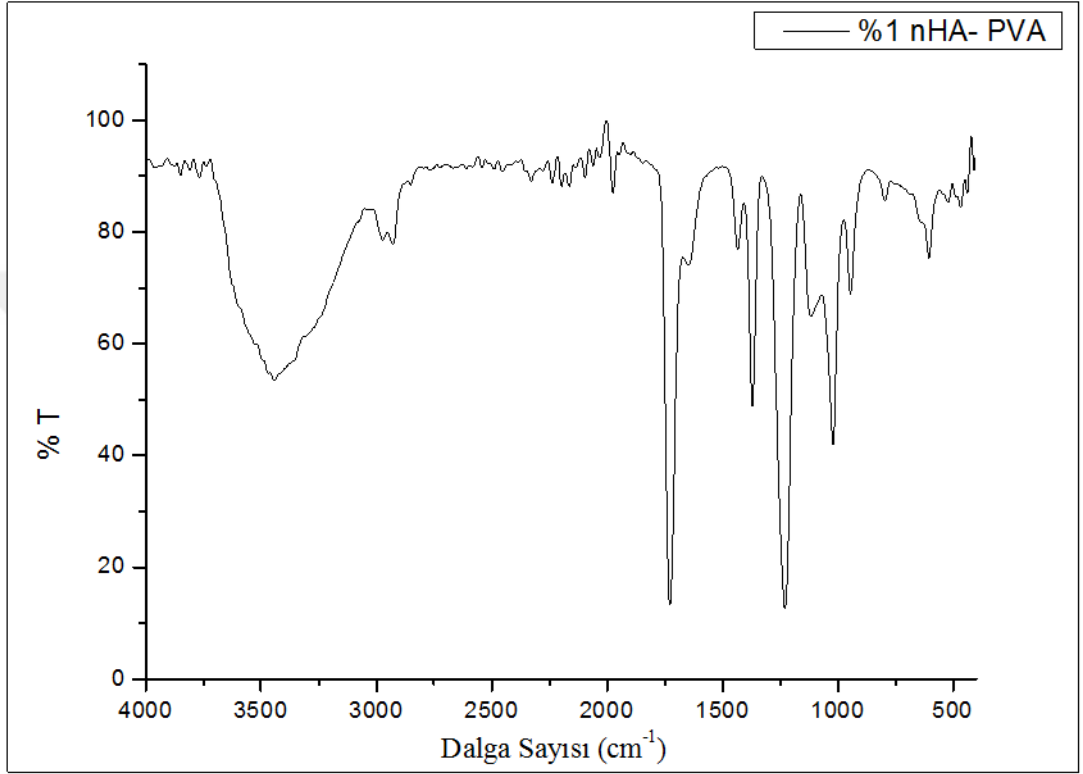


Şekil 4.76. Yalın, %1, %3, %5 ve %7 nHA içeren PS membranlarının karşılaştırılmış FTIR görüntüsü



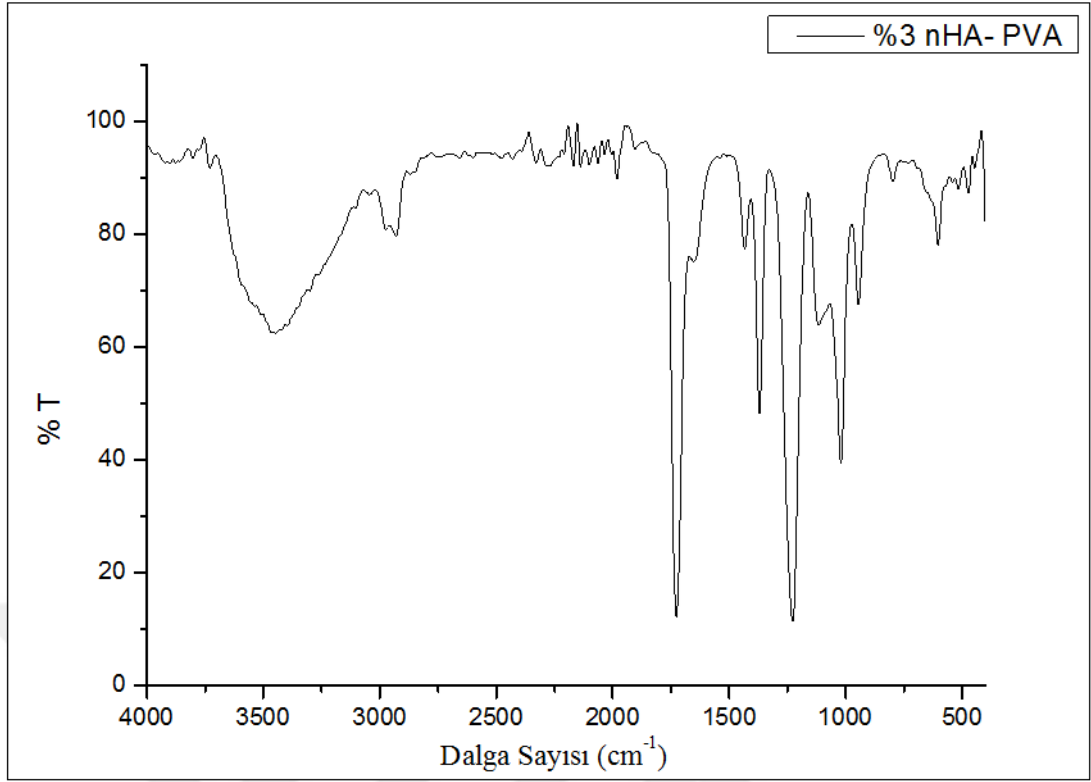
Şekil 4.77. Yalın PVA membranının FTIR görüntüsü

Şekil 4.77, yalın PVA membranının FTIR spektrumunu göstermektedir. 1225 cm^{-1} , 1117 cm^{-1} ve 1019 cm^{-1} 'deki bantlar C-N bağlarının gerilme titreşimine aittir. 1728 cm^{-1} 'de görülen şiddetli bant C=O gerilme titreşimine aittir. Alifatik bir bileşik olan PVP'nin yapısında bulunan C-H fonksiyonel grubu 2969 cm^{-1} ve 2928 cm^{-1} 'de gerilme titreşimleri bandı bulunmaktadır.



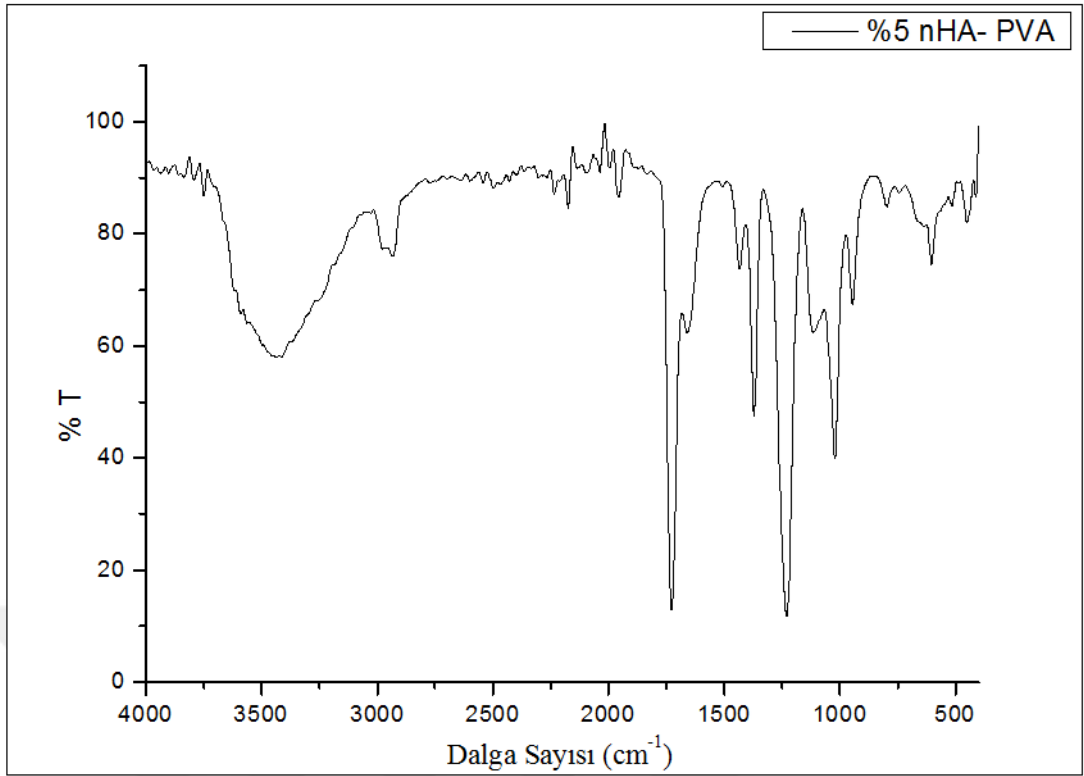
Şekil 4.78. %1 nHA içeren PVA membranının FTIR görüntüsü

Şekil 4.78, %1 nHA içeren polimerik PVA membranının FTIR spektrumunu göstermektedir. 1228 cm^{-1} , 1116 cm^{-1} ve 1020 cm^{-1} 'deki bantların C-N bağlarının gerilme titreşimine ait olabileceği değerlendirilmektedir. 1727 cm^{-1} 'de görülen şiddetli bant C=O gerilme titreşimine aittir. Alifatik bir bileşik olan PVP'nin yapısında bulunan C-H fonksiyonel grubu 2971 cm^{-1} ve grubu 2928 cm^{-1} 'de gerilme titreşimleri bandı bulunmaktadır. 3443 cm^{-1} görülen geniş O-H gerilme titreşimi yapıya nHA'in bağlandığının önemli bir göstergesidir.



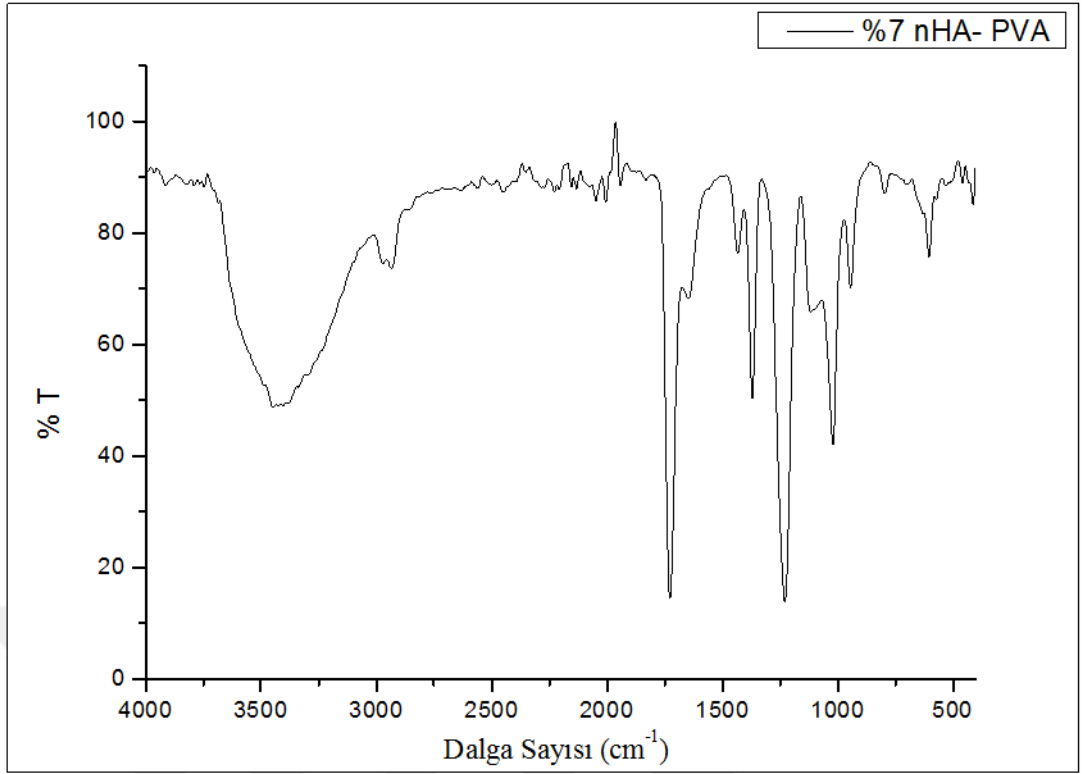
Şekil 4.79. %3 nHA içeren PVA membranının FTIR görüntüsü

Şekil 4.79. %3 nHA içeren polimerik PVA membranının FTIR spektrumunu göstermektedir. 1228 cm^{-1} , 1116 cm^{-1} ve 1020 cm^{-1} 'deki bantların C-N bağlarının gerilme titreşimine ait olabileceği değerlendirilmektedir. 1726 cm^{-1} 'de görülen şiddetli bant C=O gerilme titreşimine aittir. Alifatik bir bileşik olan PVP'nin yapısında bulunan C-H fonksiyonel grubu 2974 cm^{-1} ve grubu 2931 cm^{-1} 'de gerilme titreşimleri bandı bulunmaktadır. 3448 cm^{-1} görülen geniş O-H gerilme titreşimi yapıya nHA'in bağlandığının önemli bir göstergesidir.



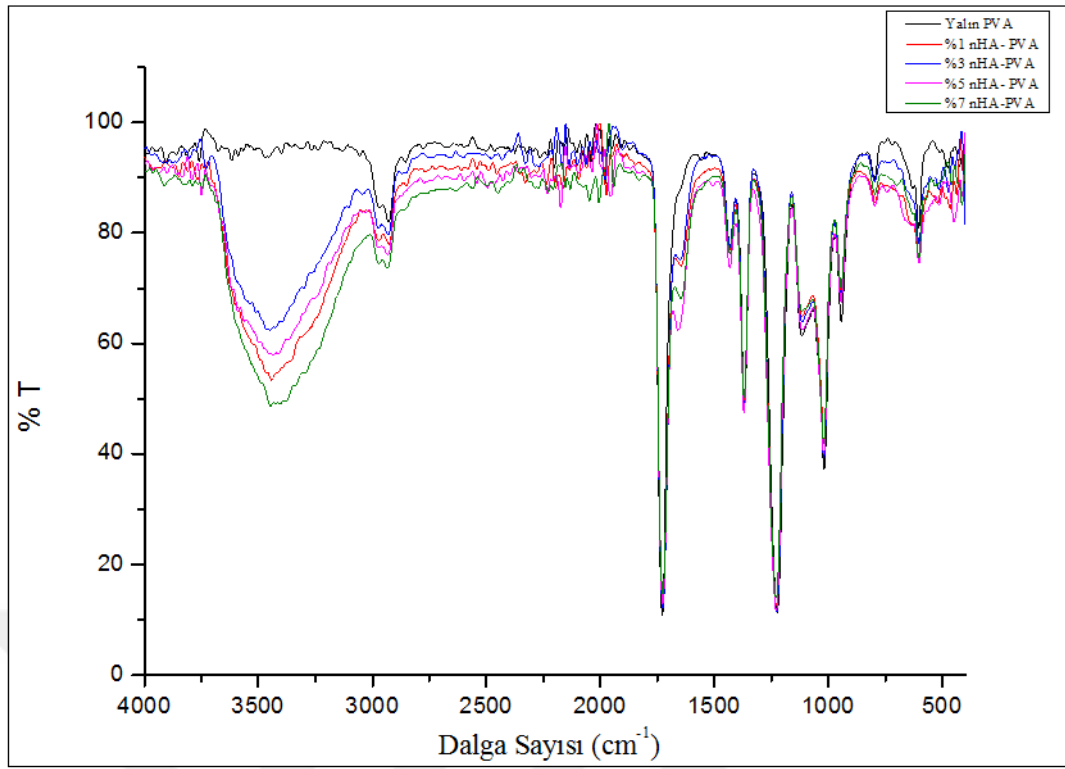
Şekil 4.80. %5 nHA içeren PVA membranının FTIR görüntüsü

Şekil 4.80, %5 nHA içeren polimerik PVA membranının FTIR spektrumunu göstermektedir. 1228 cm^{-1} , 1114 cm^{-1} ve 1021 cm^{-1} 'deki bantların C-N bağlarının gerilme titreşimine ait olabileceği değerlendirilmektedir. 1726 cm^{-1} 'de görülen şiddetli bant C=O gerilme titreşimine aittir. Alifatik bir bileşik olan PVP'nin yapısında bulunan C-H fonksiyonel grubu 2974 cm^{-1} ve grubu 2932 cm^{-1} 'de gerilme titreşimleri bandı bulunmaktadır. 3434 cm^{-1} görülen geniş O-H gerilme titreşimi yapıya nHA'in bağlandığının önemli bir göstergesidir.



Şekil 4.81. %7 nHA içeren PVA membranının FTIR görüntüsü

Şekil 4.81, %7 nHA içeren polimerik PVA membranının FTIR spektrumunu ve Şekil 4.82 ise yalın, %1, %3, %5 ve %7 nHA içeren PVA membranlarının karşılaştırılmış FTIR görüntüsünü göstermektedir. 1229 cm^{-1} , 1116 cm^{-1} ve 1021 cm^{-1} 'deki bantların C-N bağlarının gerilme titreşimine ait olabileceği değerlendirilmektedir. 1726 cm^{-1} 'de görülen şiddetli bant C=O gerilme titreşimine aittir. Alifatik bir bileşik olan PVP'nin yapısında bulunan C-H fonksiyonel grubu 2937 cm^{-1} titreşim bandı bulunmaktadır. 3447 cm^{-1} görülen geniş O-H gerilme titreşimi yapıya nHA'nın bağlandığının önemli bir göstergesidir.



Şekil 4.82. Yalın, %1, %3, %5 ve %7 nHA içeren PVA membranlarının karşılaştırılmış FTIR görüntüsü

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada, membran teknolojisini kullanarak biyolojik uygulaması olan bazı polimerlerin (PMMA, PS, PVA) yine 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 çözücünde 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 (%1, %3, %5, %7) eklenmiştir. Ardından, cam bir plaka üzerine yayılarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. 12 saat sonra cam plaka üzerinde kuruyan tabaka, saf su dolu bir kabın içine bırakılarak katılaşması ve cam yüzeyden ayrılması sağlanmıştır. Membranlar saf su içinde 4 °C'de muhafaza edilmiştir.

Hazırlanan polimerik nanokompozit membranların karakterizasyon işlemleri (FTIR, SEM, SEM-EDS, XRD, AFM) yapılmıştır.

SEM analizinde nHA içeren membranlar ile yalın polimerik membranların SEM görüntüleri arasında morfolojik farklılıkların ve yüzey karakterizasyonlarının farklı olduğu görülmektedir. 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 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 katkılı (% 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, bir miktar derece farklılığının sebebinin çözeltimizin içeriğinde bulunan çapraz bağlayıcı PVP'den kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

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.

Hidroksiapatit kemik, diş ve diş minesinin inorganik yapısını oluşturan ve mükemmel biyouyumlu bir malzemedir. PMMA ve PS ise yüksek yüzey sertliğine sahip olan polimerlerdendir. Ortopedi alanındaki uygulamalarda olan kalça protezlerinde mekanik olarak dayanımları yüksek malzemeler tercih edilmektedir. PMMA ve PS ile hazırlanan membranların içeriğindeki hidroksiapatitin mükemmel biyouyumluluğu ve kemik yapısına benzerliği nedeniyle canlı üzerinde kullanımına yönelik gerekli testleri de (biyouyumluluk, hemouyumluluk, 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 düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- Aktürk, A. (2020). *Nanocomposite Scaffolds Containing Metal Nanoparticles*. (Doctoral Dissertation, Istanbul Technical University Graduate School of Science Engineering and Technology)
- Anonim (1999). Mowiol Polyvinyl Alcohol, Technical Brochure. <https://ia903101.us.archive.org/35/items/polyvinylalcoholmanufacturemanual/Mowiol%20manual.pdf> (Son erişim tarihi: 03 Mayıs 2022)
- Arslandağ, İ. (2006). *Hidroksiapatitin Kontrollü İlaç Salımında Kullanımı*. (Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi)
- Baker, R. (1985). *Membrane Technology in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Wiley, New York.
- Baker, R. W. (2002). *Membrane Technology*. John Wiley & Sons.
- Black, J., & Hastings, G. (2013). *Handbook of Biomaterial Properties*. Springer Science & Business Media.
- Bose, S., Darsell, J., Yang, L., Sarkar, D. K., & Bandyopadhyay, A. (1999). Processing, biocompatibility and biomechanical testing of porous alumina ceramics. *Ceramic Transactions*, 110, 167-181.
- Çiftçiöğlu, R. (2000). *The Preparation and Characterization of Hydroxyapatite Bioceramic Implant Material*. Izmir Institute of Technology (Turkey) ProQuest Dissertations Publishing.
- 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(3), 118-122.
- Dubok, V. A. (2000). Bioceramics-yesterday, today, tomorrow. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 39(7), 381-394. <https://doi.org/10.1023/A:1026617607548>
- Elgit, H. (2016). *Biyomalzeme Amaçlı Polimerik Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü)
- Erkmen, Z. E. (1999). The effect of heat treatment on the morphology of D-Gun sprayed hydroxyapatite coatings. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials*, 48(6), 861-868. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(1999\)48:6<861::AID-JBM15>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(1999)48:6<861::AID-JBM15>3.0.CO;2-H)
- Finch, C. A. (1973). *Polyvinyl Alcohol; Properties and Applications*. John Wiley & Sons.

- Güven, Ş. (2014). Biyouyumluluk ve biyomalzemelerin seçimi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 2(3), 303-311.
- 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. <https://doi.org/10.1007/s13205-017-0889-0>
- Hench, L. L. (1991). Bioceramics: from concept to clinic. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(7), 1487-1510.
- Hulbert, F. S.(1986). Ceramics in Clinical Applications, Past, Present and Future. In *High Tech Ceramics*. (pp. 189-213)
- 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. <https://doi.org/10.1080/15685551.2012.747162>
- Keskin, A. O. (2000). *Hidroksiapatit Seramiklerinin Mekanik Özelliklerinin Zirkonya İlavesiyle Geliştirilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü)
- Kesting, R. E. (1985). *Phase Inversion Membranes*. ACS Publications.
- Koria, P., Yagi, H., Kitagawa, Y., Megeed, Z., Nahmias, Y., Sheridan, R., & Yarmush, M. L. (2011). Self-assembling elastin-like peptides growth factor chimeric nanoparticles for the treatment of chronic wounds. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(3), 1034-1039. <https://doi.org/10.1073/pnas.1009881108>
- Kumar, R., Ali, S. A., Singh, P., De, U., Virk, H. S., & Prasad, R. (2011). Physical and chemical response of 145 MeV Ne⁶⁺ ion irradiated polymethylmethacrylate (PMMA) polymer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 269(14), 1755-1759. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.12.025>
- Lee, D., Lee, Y., Choi, S. S., Lee, S. H., Kim, K. W., & Lee, Y. (2019). Effect of membrane property and feed water organic matter quality on long-term performance of the gravity-driven membrane filtration process. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(2), 1152-1162. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9627-8>
- 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. *Advanced Functional Materials*, 19(14), 2297-2302. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801776>
- Maul, J., Frushour, B. G., Kontoff, J. R., Eichenauer, H., Ott, K. H., & Schade, C. (2007). Polystyrene and styrene copolymers. *Ullmann's encyclopedia of*

- Moura, L. I., Dias, A. M., Carvalho, E., & de Sousa, H. C. (2013). Recent advances on the development of wound dressings for diabetic foot ulcer treatment—A review. *Acta Biomaterialia*, 9(7), 7093-7114.
- Nalvuran, H. (2016). *Biyomedikal Uygulamalar İçin Nanofibröz İpek Fibroin/İndirgenmiş Grafen Oksit İskelelerin Üretilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü)
- Oktar, F. N. (2007). Microstructure and mechanical properties of sintered enamel hydroxyapatite. *Ceramics International*, 33(7), 1309-1314.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.05.022>
- Özmen, M. (2012). *Hidroksiapatit Zirkonya Kompozitlerinin Üretim ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü)
- Pabuccuoğlu, S.K. (2013). Polimer Kimyası Ders Notları, İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü. <https://www.kampuskod.com/bilim/polimer-nedir/> (Son erişim tarihi: 12 Aralık 2022)
- Rujitanapanich, S., Kumpapan, P., & Wanjanoi, P. (2014). Synthesis of hydroxyapatite from oyster shell via precipitation. *Energy Procedia*, 56, 112-117.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.138>
- Shi, D. (2006). *Introduction to Biomaterials*. Tsinghua University Press.
- Sonia, T. A., & Sharma, C. P. (2012). An overview of natural polymers for oral insulin delivery. *Drug Discovery Today*, 17(13-14), 784-792.
<https://doi.org/10.1016/j.drudis.2012.03.019>
- Sutzkover-Gutman, I., & Hasson, D. (2010). Feed water pretreatment for desalination plants. *Desalination*, 264(3), 289-296.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.014>
- Taha, A. K. T. (2017). *Preparation and Characterization of Polymer Nanocomposite Membranes for Water Treatment Application*. (Master's Thesis, İstanbul University Institute of Graduate Studies)
- Taş, A. (1999). *Kalsiyum Fosfat Esaslı Biyoseramik Profitez Malzemelerinin Üretimi*. ODTÜ Yayınları, Ankara.
- Teoh, S. H., Tang, Z. G., & Hastings, G. W. (1998). Thermoplastic polymers in biomedical applications: structures, properties and processing. In *Handbook of Biomaterial Properties*. (pp. 270-301)

- Tomasino, C. (1992). *Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing*. Chemistry & Science College of Textiles, North Carolina State University Raleigh, North Carolina.
- Üstündağ C. B. (2011). *Karbon Nano Tüp Takviyeli Biyoaktif Seramik Tozlarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Ti-6Al-4V Alaşımı Üzerine Kaplanması*. (Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü)
- Wang, X. H., Shi, S., Guo, G., Fu, S. Z., Fan, M., Luo, F., Zhao, X., Wei, Y. Q., & Qian, Z. Y. (2011). Preparation and characterization of a porous scaffold based on poly (D, L-lactide) and N-hydroxyapatite by phase separation. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 22(14), 1917-1929. <https://doi.org/10.1163/092050610X529155>
- 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(1), 21-29.
- Yusuf, Y., Kevser, D., Büşra, M., & Hasan, Ö. (2018). Investigation of the effect of production parameters on polystyrene nano fiber formation for 12 WT%, 14 WT% and 16 WT%. *Machines. Technologies Materials*, 12(6), 262-265.

ÖZGEÇMİŞ

