

## Hidrofilik Aşı Kopolimer Membranların Şişme Davranışının Kinetik İncelenmesi

Fatma KURŞUN BAYSAK<sup>1\*</sup>, Gülcan GEYİK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Kırklareli Üniversitesi, Kırklareli, Türkiye*

<sup>2</sup>*Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Alaca Avni Çelik Meslek Yüksekokulu, Hitit Üniversitesi, Çorum, Türkiye*

*Geliş: 06.10.2024, Kabul: 24.10.2024, Yayınlanma: 02.12.2024*

### ÖZ

Son yıllarda, çevreyle uyumlu malzeme ve süreçlerin kullanımı, biyolojik çeşitliliği koruma, su, toprak ve hava kirliliğini azaltma ve yenilenebilir kaynakları teşvik etme hedefleri doğrultusunda büyük önem kazanmıştır. Yeni çevresel sorunların ortaya çıkmasını engellemek ve mevcut problemlere çözüm bulmak da bu çabaların temel amaçları arasında yer almaktadır. Bu çalışmada, yeşil kimya malzemelerinden biyolojik olarak uyumlu polimer olarak bilinen poli (vinil alkol) (PVA), hazırlanan membranlarda destek polimer olarak tercih edilmiştir. Destek materyeli olan PVA içerisine konulan aşı kopolimerler yine biyolojik uyumluluk gösteren polivinil alkol-aşı-poli(etilen glikol dimetakrilat) (PVA-aşı-ED) ve sodyum aljinat-aşı-poli(etilen glikol dimetakrilat) (ALG-aşı-ED) aşı kopolimerleri kullanılarak hazırlanmıştır. Termal çapraz bağlı membranların şişme davranışı pH 6'da çalışılmış, en iyi şişme oranı membran<sub>6</sub>'da %528,8 olarak bulunmuştur. Membranların şişme davranışları Fick difüzyon kanunu ve Schott'un ikinci derece kinetik modeli kullanılarak incelenmiş ve sonuçlarından yararlanılarak kinetik parametreler hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Poli(vinil alkol); Sodyum aljinat; Membran; Şişme

## Kinetic Investigation of Swelling Behavior of Hydrophilic Graft Copolymer Membranes

### ABSTRACT

In recent years, the use of environmentally compatible materials and processes has gained great importance in line with the goals of protecting biodiversity, reducing water, soil, and air pollution, and promoting renewable resources. These efforts' main objectives include preventing the emergence of new environmental problems and finding solutions to existing problems. In this study, poly (vinyl alcohol) (PVA), known as a biocompatible polymer from green chemistry materials, was preferred as a support polymer in the prepared membranes. The graft copolymers placed in the support material PVA were prepared by using the biocompatible polyvinyl alcohol-graft-poly(ethylene glycol dimethacrylate) (PVA-graft-ED) and sodium alginate-graft-poly(ethylene glycol dimethacrylate) (ALG-graft-ED) graft copolymers. The swelling behavior of the thermally cross-linked membranes was studied at pH 6 and the best swelling ratio was found to be 528.8% at membrane<sub>6</sub>. The swelling behavior of the membranes was investigated using Fick's diffusion law and Schott's second-order kinetic model, and kinetic parameters were calculated using the results.

**Keywords:** Poly(vinyl alcohol); Sodium alginate; Membrane; Swelling

## 1. GİRİŞ

Membranların şişme davranışlarının anlaşılması, çeşitli endüstriyel, biyomedikal ve çevresel uygulamalar açısından kritik öneme sahiptir. Şişme çalışmaları, polimer bazlı malzemelerin su veya diğer çözücülerini absorplamasıyla ortaya çıkan fiziksel ve kimyasal değişimlerin analizini sağlar. Şişme mekanizmalarının anlaşılması, biyomedikal cihazlarda ve ilaç salım sistemlerinde polimer bazlı materyallerin performansını optimize etmek için hayati bir rol oynar. Özellikle hidrojel membranlar, biyouyumlulukları ve yüksek su tutma kapasiteleri nedeniyle ilaç taşıma sistemleri, yara örtüleri ve doku mühendisliği gibi uygulamalarda kullanılmaktadırlar (N. A. Peppas, Bures, Leobandung, & Ichikawa, 2000). Membranların su tutma kapasiteleri ve şişme özellikleri, atık suyun içindeki kirleticilerin filtrelenmesini sağlar. Su geçirgenliği ve mekanik dayanıklılık gibi faktörler, membranın şişme özellikleriyle ilişkilidir. İyi optimize edilmiş bir şişme kapasitesi, membranın gözenekliliğini artırarak filtrasyon verimliliğini yükseltir (Baker, 2023). Membranların şişme davranışını açıklamak için çeşitli kinetik modeller geliştirilmiştir. Bu modeller, genellikle bir polimer membran ya da jel fazına su veya çözücünün difüzyonunu ve polimerin bu sıvıyı absorbe etmesiyle gerçekleşen şişme sürecini açıklamaya odaklanır.

Membranların şişme davranışını Fick difüzyon modeli ile açıklamak mümkündür. Polimerik membranların bir çözücü veya su ile etkileşimi sırasında meydana gelen kütle taşınım süreçlerini açıklamaya çalışır. Şişme, polimer yapısının çözücüyü absorplaması ile oluşur ve bu süreç genellikle zamana bağlı olarak gerçekleşir. Fick'in yasaları, bu süreçte polimer içindeki çözücünün difüzyonunu ve buna bağlı olarak membranın şişme davranışını modellemekte kullanılır (Korsmeyer, Gurny, Doelker, Buri, & Peppas, 1983; Nicholas A Peppas & Brannon-Peppas, 1994; Ritger & Peppas, 1987). Polimerik membranların şişme dinamikleri üzerinde Fick'in difüzyon yasaları kullanılırken, bu difüzyon davranışını daha iyi anlamak için n sabiti ile temsil edilen bir kinetik model kullanılır. Bu yaklaşım, özellikle Fickian ve non-Fickian (anormal) difüzyon süreçlerinin ayrımını yapmada önemli rol oynar (Geyik & Işıklan, 2021). Şişme kinetikleri Peppas-Korsmeyer modeli adı verilen bir denklemle tanımlanır ve bu denklem Fick'in n sabitini içerir (Bal, Özkahraman, Gök, & Acar, 2014);

$$F = \frac{Q_t}{Q_e} kt^n \quad (1)$$

F: Şişme kesri,

Q<sub>t</sub>: Membranın t anında absorpladığı su miktarı

Q<sub>e</sub>: Membranın denge durumunda absorpladığı maksimum su miktarı

k: Fick sabiti,

n: Difüzyon mekanizmasını tanımlayan üstel.

Bu denklem, polimerik membranların şişme davranışını açıklamak için kullanılır ve n değeri, şişme sırasında hangi tip difüzyon mekanizmasının etkili olduğunu belirler. Difüzyonun türüne bağlı olarak, membran içinde suyun emilim hızı ve miktarı değişiklik gösterir. Difüzyon süreci tamamen kontrol altında olduğunda, su moleküllerinin membrana giriş hızı bu süreci yönlendirir. Ancak, relaksasyon kontrollü bir durumda, suyun membranın moleküler yapısını değiştirmesi ve membranın bu değişim esnasında genişleme kapasitesi önem kazanır. Eşitlik 1, lineer bir biçimde yeniden düzenlendiğinde, Eşitlik 2 ortaya çıkar.

$$\ln F = \ln k + n \ln t \quad (2)$$

Eğer n sabiti 0,5 veya daha küçükse, şişme tamamen Fick difüzyonu ile kontrol edilir. Bu durumda, çözücü moleküllerinin difüzyonu membran yapısındaki polimer zincirlerinin hareketinden çok daha hızlıdır. Yani, difüzyon hızı, polimerin fiziksel şişme hızını belirleyen temel etkidir. n sabiti 0,5 ile 1 arasındaysa, difüzyon süreci Fick olmayan (anormal) difüzyon olarak adlandırılır. Bu durumda, difüzyon hızı ve polimer yapısının gevşeme hızı birbirine benzer hızlardadır. Yani hem çözücü molekülleri hem de polimer zincirlerinin hareketi şişme sürecini etkiler. Eğer n sabiti 1'e eşitse, bu durum Case-II difüzyon olarak adlandırılır. Bu durumda, polimer zincirlerinin gevşeme hızı, çözücü moleküllerinin difüzyon hızından çok daha yüksektir. Bu tür difüzyon, genellikle polimer zincirlerinin gevşemesinin ve çözücünün polimer yapısına girişinin sınırlı olduğu durumlardır. Burada polimer yapısının değişimi (örneğin, polimerin hidrolizi veya çözülmesi) daha baskındır (Geyik & Işıklan, 2021).

Membranların şişme davranışını inceleyen diğer denklem Schott'un ikinci dereceden kinetik modelidir. Polimerik materyallerin şişme kinetiklerini açıklamak için kullanılan bir modeldir. Bu model, şişme sırasında polimerin çözücü moleküllerini nasıl emdiğini ve polimerin nasıl genişlediğini tanımlar. Schott'un ikinci dereceden kinetik modeli, şişme hızının çözücünün polimer tarafından emilmesi ve polimerin genişlemesiyle bağlantılı olduğunu öngörür. Bu modelde, şişme oranının zamanla değişimi, mevcut şişme ile denge şişmesi ( $S_{eq}$ ) arasındaki farkın karesi ile ilişkilendirilir. Schott'un kinetik formülü Eşitlik 3'te sunulmuştur.

$$\frac{dS}{dt} = k_2(S_{eq} - S)^2 \quad (3)$$

Bu denklemde, S şişme oranını,  $S_{eq}$  denge şişme oranını ve  $k_2$  şişme hız sabitini temsil etmektedir. Bu model, bir polimerin belirli bir süre sonra suyu ne kadar hızlı emdiğini ve ne kadarının dengede kalacağını açıklamak için kullanılmaktadır. Başlangıç koşulları olarak,  $t = 0$  anında şişme oranı  $S = 0$  olarak alınmıştır. Ayrıca, t süresi sonunda şişme oranı  $S = S_{eq}$ 'ye ulaşmaktadır. Bu başlangıç koşullarıyla birlikte, Eşitlik 3'ün integrali alındığında, Eşitlik 4'e ulaşılır.

$$\frac{t}{S} = \frac{1}{k_2 S_{eq}^2} + \frac{1}{S_{eq}} t \quad (4)$$

S: Membranın t zamanındaki şişme oranını

$k_2$ : Şişme hız sabiti,

$S_{eq}$ : Denge şişme oranı, membranın su absorpsiyon sürecinde maksimum ulaştığı şişme oranı

$1/(k_2 S_{eq}^2)$ : Başlangıç şişme hızı ( $r_0$ )

Eşitlik 4'te  $t/S$  oranı ile zaman (t) arasında doğrusal bir ilişki görülmektedir. Doğrusal grafiğin eğimi, şişme hız sabiti olan  $k_2$ 'nin bir fonksiyonudur. Buna göre, eğimin büyüklüğü, polimerin suyu ne kadar hızlı emdiği hakkında bilgi verirken, y-eksenini kestiği nokta ise polimerin denge şişme oranını ( $S_{eq}$ ) göstermektedir.

Membranların şişme özellikleri, atık suyun içindeki kirleticilerin filtrelenmesini sağladığından, su geçirgenliği ve mekanik dayanıklılık gibi faktörler, membranın şişme özellikleriyle ilişkilidir. Bu bağlamda, doğal polimerler zayıf stabiliteyi nedeniyle dar kullanım alanlarına sahip olduklarından, polimerlerin hem doğallıklarını koruma hem de sahip oldukları kısıtlı özellikleri maksimum düzeyde kullanma olanağı sağlayan aşılı kopolimerizasyon yöntemi hayat kurtarıcı olmaktadır (Geyik & Işıklan, 2023; Meimoun et al., 2018; Pourmahdi, Abdollahi, & Nasiri, 2023; Rahman, Islam, & Maniruzzaman, 2023). Polimerlerin aşılama ile modifikasyonu, bu yolla elde edilen kopolimerlerin çeşitli kullanımına giden yolları açarak yeni bir umut doğurmuştur (Jayakumar, Prabakaran, Reis, & Mano, 2005). Aşılı kopolimerizasyon, polimerin morfolojisini, fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmek için kullanılan bir yöntemdir. Aşılı kopolimerizasyonu, genellikle ilgili polimerlerin özelliklerinin bir kombinasyonuna sahip malzemelere erişim sağlayan çok yönlü bir fonksiyonelleştirme yolu olup, ana polimerin çözünürlüğünü, nano boyutlu morfolojisini, biyouyumluluğunu, mevcut iletkenliğini ve özelliklerini iyileştirme potansiyeline sahiptir (Meimoun et al., 2018; Purohit, Bhatt, Mittal, Abdellatif, & Farghaly, 2023).

Doğal polimer olan sodyum aljinat, deniz yosunlarından elde edilen bir polisakkarittir. Özellikle kahverengi deniz yosunlarından (Phaeophyceae sınıfı) elde edilen bir biyopolimer olan aljinat, sodyum tuzu formunda yaygın olarak kullanılır. Kimyasal yapısı,  $\beta$ -D-mannuronik asit ve  $\alpha$ -L-guluronik asit monomerlerinin birbirine bağlanmasından oluşan bir yapıya sahiptir (Geyik, Güncüm, & Işıklan, 2023). Sodyum aljinat, hidrojel oluşturma yeteneği, biyouyumluluk ve biyobozunurluk gibi özellikleri sayesinde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Biyouyumluluğu ve biyobozunurluğu nedeniyle yara iyileştirme, doku mühendisliği ve ilaç taşıma sistemlerinde hidrojel formunda kullanılmaktadır (Nuran Işıklan & Küçükbalci, 2012). Gıda sanayisinde, gıda katkı maddesi, emülgatör, stabilizatör ve kıvam artırıcı olarak işlev görmektedir. Jelleştirici özelliği ile yenilebilir filmler ve kapsüller için de kullanılmaktadır. Su arıtma süreçlerinde ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkili olduğu kanıtlanmıştır (Gao et al., 2020). Bu

avantajlarının yanı sıra mekanik dayanımı sınırlı olması ve hızlı şekilde parçalanması gibi özelliklerini bertaraf etmek için aşı kopolimerizasyon yöntemi tercih edilmektedir (Geyik, 2023; Lee & Mooney, 2012).

Suda çözünür sentetik bir polimer olan PVA çeşitli endüstriyel ve biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. PVA, yüksek kimyasal dayanıklılığı, mükemmel film oluşturma kapasitesi, biyoyumluluğu ve çevre dostu olması nedeniyle birçok farklı alanda kullanılmaktadır (Kurşun, 2020). PVA bazlı hidrojeller, ilacın kademeli ve sürekli bir şekilde salınmasını sağlaması kontrollü ilaç salımı için kullanımını genişletmektedir (Jadoun & Nirmala Kumari, 2019). Nem tutma yeteneği, jel formunda yaraya uygulandığında nemli bir iyileşme ortamı sunduğu için yara örtülerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca çevre dostu uygulamalar için PVA bazlı hidrojel ve membranlar su arıtma sistemlerinde filtrasyon, ağır metallerin uzaklaştırılması ve kirleticilerin tutulması için kullanılmaktadırlar (Wang et al., 2021). PVA, yüksek sıcaklıklarda kararlılığını yitirebilmektedir ve mekanik özellikleri değişebilmektedir. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için aşı kopolimerizasyonu kullanılmaktadır (Nikolaos A. Peppas & Merrill, 1976).

Etilen glikol dimetakrilat (ED), çapraz bağlayıcı özelliklere sahip bir vinil monomeridir. Kimyasal formülü  $C_{10}H_{14}O_4$  olan bu bileşik, iki metakrilat grubuna sahip bir yapıdır ve polimerizasyon süreçlerinde zincirler arası bağlar oluşturarak çapraz bağlı ağ yapılarının meydana gelmesini sağlar (Ayhan & Ayhan, 2014; Lin, Tai, Ou, & Don, 2012; Şen Karaman & Pamukçu, 2022). ED, diş hekimliği, biyomedikal malzemeler, kaplamalar, kompozitler ve çeşitli polimer üretimlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. ED, diş hekimliğinde kullanılan akrilik bazlı dolgu malzemelerinde, protezlerde ve diş yapıştırıcılarında çapraz bağlayıcı olarak kullanılmaktadır (Moszner & Salz, 2001). Bu sayede malzemelerin dayanıklılığı ve sertliği artırılır. Polimerizasyon sürecinde, metakrilat grupları diğer diş reçineleriyle etkileşime girer ve daha güçlü ve kararlı yapılar oluşmasını sağlamaktadır (N. A. Peppas et al., 2000).

Bu çalışmada PVA membranın sudaki zayıf stabilitesini azaltmak ve aynı zamanda membranın hidrofilik yapısını korumak amaçlanmıştır. Bu amaçla, yine hidrofilik karakter gösteren ve ayrıca biyoyumluluk sergileyen ALG ve ED kullanılarak aşı kopolimerizasyon yapılmıştır. Serbest radikal katılma polimerizasyonu ile PVA ve ALG üzerine ayrı ayrı ED monomeri CAN, APS ve BPO başlatıcıları ayrı ayrı kullanılarak aşılanmıştır. Elde edilen PVA-aşı-ED ve ALG-aşı-ED kopolimerleri, PVA ile karıştırılarak membranlar hazırlanmış ve bu membranların PVA membrana göre hidrofilitesi karşılaştırılmıştır.

## **2. MATERYAL VE METOD**

### **2.1. Materyal**

Poli(vinil alkol) (PVA), sodyum aljinat (ALG), etilen glikol dimetakrilat (ED), seryum amonyum nitrat (CAN), amonyum persülfat (APS), benzoil peroksit (BPO), N,N,N',N'- tetrametil-etilendiamin (TEMED), potasyum dihidrojen fosfat, sodyum hidroksit, asetik asit, aseton, etanol ve metanol Sigma firmasından temin edilmiştir.

### **2.2. Aşı Kopolimerlerin Sentezleri**

Aşı kopolimerlerin sentezleri literatürde mevcut olan yöntemler üzerinde birkaç değişiklik yapılarak gerçekleştirilmiştir (Geyik & Işıklan, 2020; N. Işıklan & Kurşun, 2013; N. Işıklan, Kurşun, & Inal, 2009, 2010; Kurşun & Işıklan, 2016, 2020). Kısaca; PVA ve ALG'ın ayrı ayrı çözeltileri hazırlanarak, azot gazı atmosferi altında ve sabit sıcaklıkta, ED monomeri, CAN, APS ya da BPO başlatıcısı ve TEMED hızlandırıcısı ilave edilerek aşı kopolimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Oluşan aşı kopolimerler, soğuk asetonda çöktürülmüş ve etanolla yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutularak muhafaza edilmiştir. Aşı yüzdesi ve aşılama verimi aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Aşı Yüzdesi} = \left( \frac{m_g - m_p}{m_p} \right) \times 100 \quad (5)$$

$$\text{Aşılama Yüzdesi (\%)} = \left( \frac{m_g - m_p}{(m_g - m_p) + m_h} \right) \times 100 \quad (6)$$

$m_g$ : aşı kopolimer kütlesi

$m_p$ : polimer kütlesi

$m_h$ : homopolimer kütlesi

### **2.3. Membranların Hazırlanması**

Aşı kopolimer çözeltileri %50 (v/v) oranlarında PVA çözeltisi ile karıştırılarak petri kaplarına dökülmüştür. Karışım membranlar 30 °C'de vakum etüvünde kurutulduktan sonra 1 saat boyunca 150 °C'de etüvde termal olarak çapraz bağlanmıştır. Membranların kalınlıkları mikrometre yardımı ile ölçülerek belirlenmiş ve 50 µm kalınlığa sahip membranlar kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan membranlara ait bilgiler Çizelge 1'de sunulmuştur.

**Çizelge 1:** Çalışmada kullanılan membranlara ait bilgiler.

Kısaltma	Birinci Bileşen	İkinci Bileşen	Aşı Kopolimer Başlatıcı Türü
Membran <sub>0</sub>	PVA	-	-
Membran <sub>1</sub>	PVA	PVA-aşı-ED <sub>1</sub>	Seryum Amonyum Nitrat
Membran <sub>2</sub>	PVA	PVA-aşı-ED <sub>2</sub>	Amonyum Persülfat
Membran <sub>3</sub>	PVA	PVA-aşı-ED <sub>3</sub>	Benzoil Peroksit
Membran <sub>4</sub>	PVA	ALG-aşı-ED <sub>1</sub>	Seryum Amonyum Nitrat
Membran <sub>5</sub>	PVA	ALG-aşı-ED <sub>2</sub>	Amonyum Persülfat
Membran <sub>6</sub>	PVA	ALG-aşı-ED <sub>3</sub>	Benzoil Peroksit

#### 2.4. Şişme Oranlarının Belirlenmesi

Membranların şişme deneyi, oda sıcaklığında pH 6 tamponunda her 30 saniyede bir ölçüm alınarak gerçekleştirilmiştir. Şişme derecesi aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır;

$$SO = \left( \frac{m_s - m_d}{m_d} \right) \times 100 \quad (7)$$

SO: şişme oranı

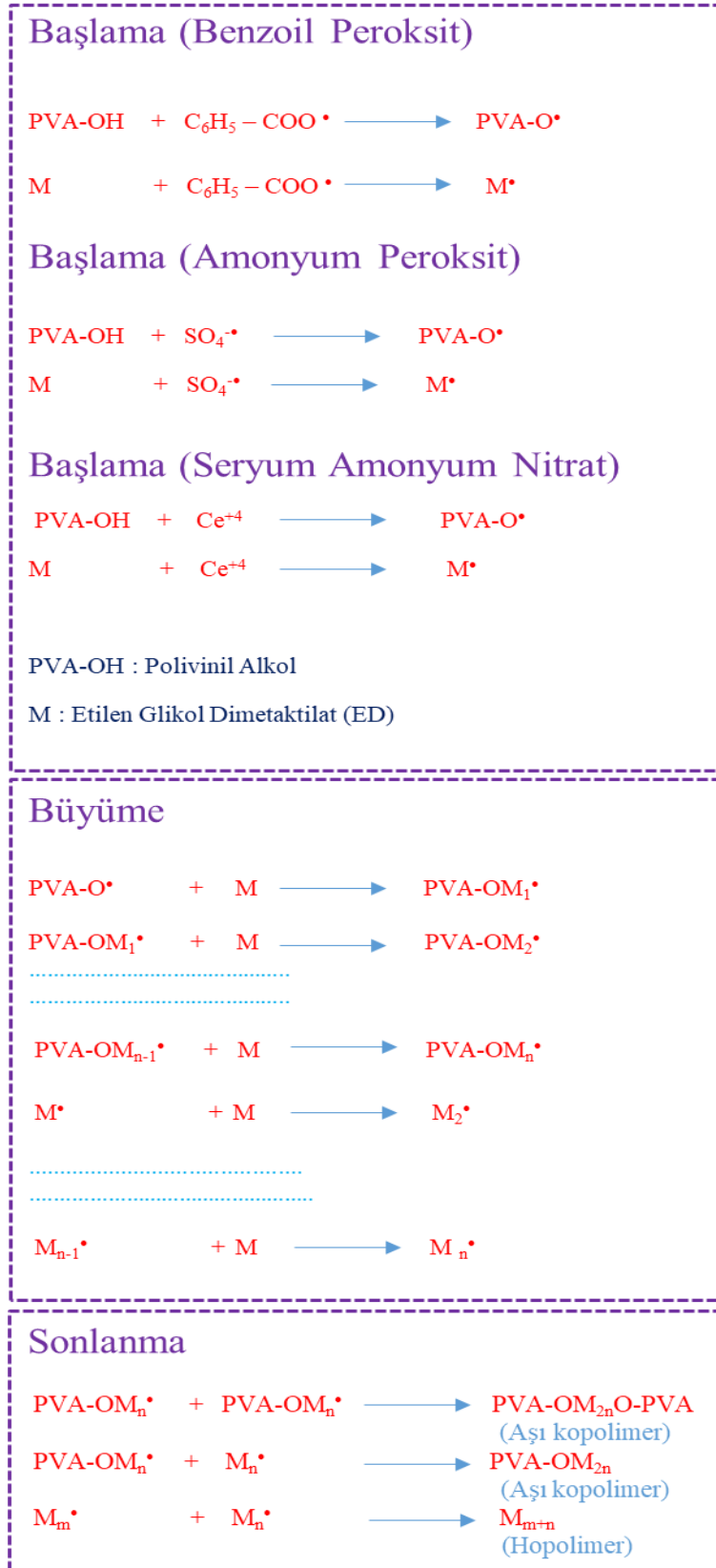
m<sub>s</sub>: şişmiş membran ağırlığı

m<sub>d</sub>: kuru membran ağırlığı

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

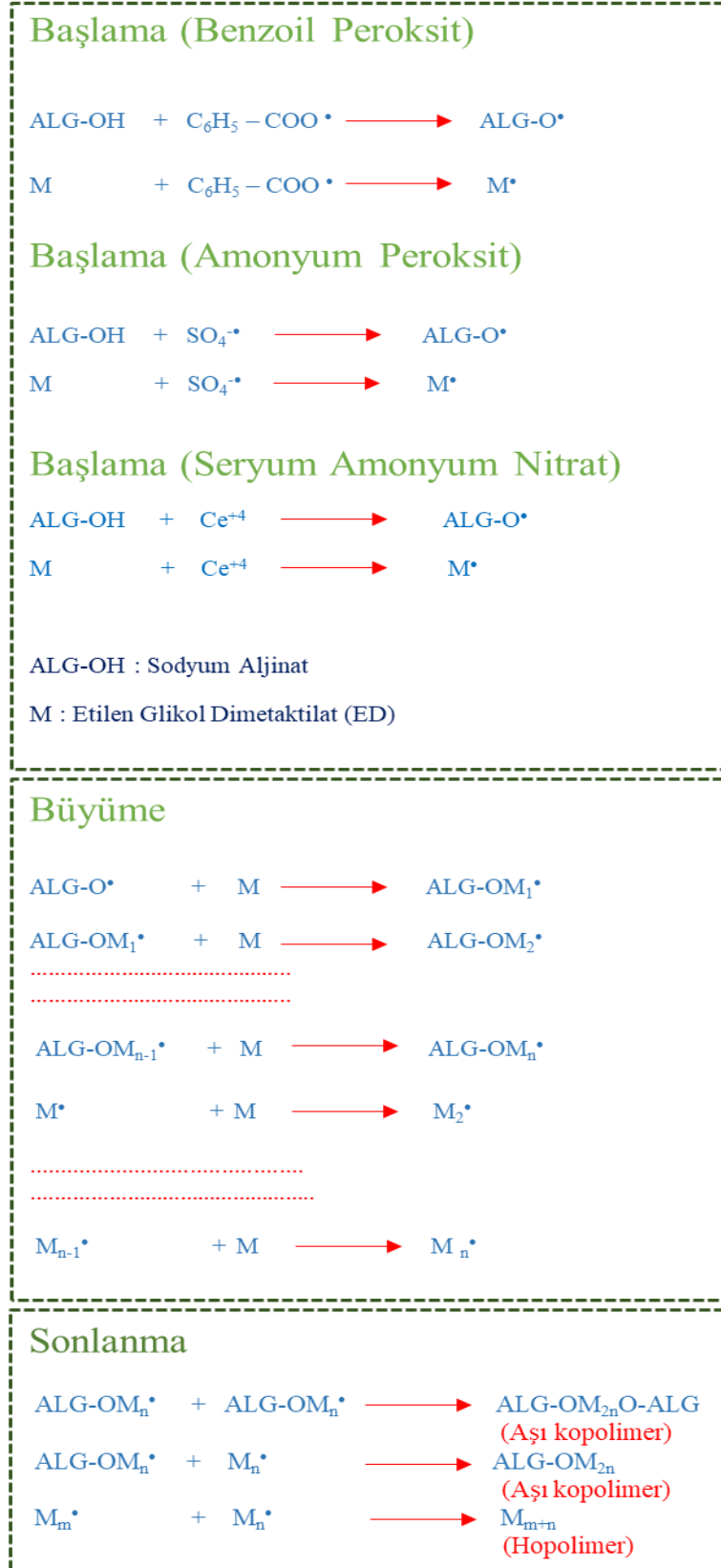
#### 3.1. Aşı Kopolimerizasyon Mekanizmaları

Bu çalışmada, serbest radikal aşı kopolimerizasyon yöntemi kullanılmış ve aşılama reaksiyonunun etkili bir redoks başlatıcı sistemi olarak CAN, APS ve BPO olmak üzere üç farklı başlatıcı seçilmiştir. ED gruplarının PVA ve ALG üzerine aşılmasının kesin mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte, önerilen mekanizmalar Şekil 1 ve 2’de verilmiştir. Bu redoks sistemlerinde, başlatıcılar birer oksitleyici madde iken, PVA ve ALG ise indirgeyici maddedir. TEMED, başlatıcıların homolitik parçalanmasını hızlandırarak serbest radikalleri oluşturur. Bu birincil serbest radikaller, PVA ya da ALG ana zincirindeki OH grubundan H’yi soyutlar ve Şekil 1 ve 2’de gösterildiği gibi PVA-O ya da ALG-O makro radikallerini oluşturur. Bu radikaller, ED yapısının çift bağını (C=C) açar ve monomerle kovalent bağ oluşturur. Böylece ilk monomerin makromoleküle aşılması gerçekleşir. Öte yandan, poli(ED)’nin homopolimer zincirleri, başlatıcı radikallerin ED monomerine saldırması ve ardından bir bağ ile başka bir ED ile bağlanan ve



Şekil 1: PVA-aşı-ED'nin aşı kopolimerizasyon mekanizması.





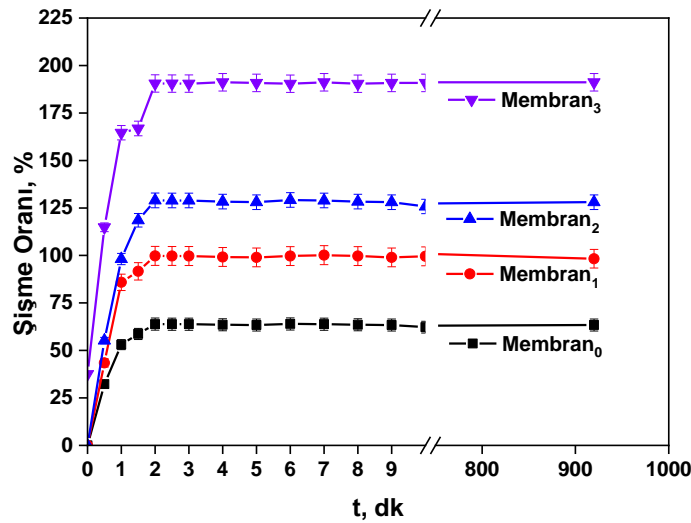
Şekil 2: ALG-aşı-ED'nin aşı kopolimerizasyon mekanizması.

poli(ED) makro radikallerinin yayılmasına yol açan ED serbest radikallerinin oluşması nedeniyle oluşabilir. ED veya poli(ED) makro radikalleri, PVA-aşı-ED ya da ALG-aşı-ED kopolimerini oluşturmak için PVA ya da ALG makro radikalleriyle birleşebilir (N. Işıklan & Kurşun, 2013; N. Işıklan et al., 2009, 2010; Kurşun & Işıklan, 2020).

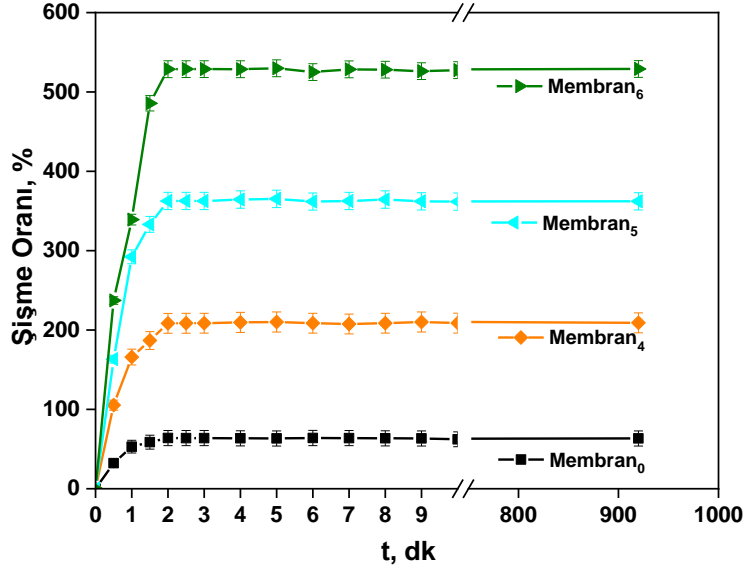
### 3.2. Şişme Oranları

Bir saf polimerin ya da karışım olarak hazırlanan polimerik malzemenin şişme performansı ilaç taşıyıcı sistemler, atık su arıtma sistemleri, kontrollü salım yapan sistemler gibi birçok uygulama için önemli bir parametredir. Çalışmada hazırlanan membranların atık su arıtımında kullanılabilirliği için ortalama atık su pH'sı olan pH 6 tamponunda şişme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Membranların pH 6 tamponunda, 25°C'de gerçekleştirilen şişme oranlarının zamana bağlı değişimleri Şekil 3 ve 4'te gösterilmiştir. Şekillerden, membranların şişme oranlarının aşı kopolimer içeriği arttıkça arttığı açıkça görülmektedir.

Membran içerisindeki PVA ya da ALG içeriğinin varlığı kıyaslandığında ise membran içerisinde ALG içeren aşı kopolimer varlığının membranın şişmesine olumlu katkı sağladığı bulunmuştur. PVA aşırı hidrofilik karakterde olmasına rağmen, membran haline getirildiğinde sıkı istiflenmesi nedeniyle daha kristalin bir yapı sergilemektedir. Buna karşın, ALG-aşı-ED aşı kopolimeri, PVA membrana kıyasla daha fazla dallanmış fonksiyonel gruplara sahip olduğundan membran içerisinde fazlaca serbest hacim oluşturarak daha fazla şişme sergilemesine olanak sunmaktadır. Başka bir deyişle, bu durum, aşılama ile yapıya ekstra fonksiyonel CO ve OH gruplarının dahil edilmesi nedeniyle membranlar ile su arasındaki afinitenin artmasına bağlı olarak zamanla değişimine atfedilebilir.



Şekil 3: Membranların süre ile % şişme oranları değişimi.



Şekil 4: Membranların süre ile % şişme oranları değişimi.

Ayrıca, çalışmada ALG-aşı-ED aşı kopolimeri CAN, APS ve BPO olmak üzere üç farklı başlatıcı kullanılarak sentezlenmiş ve her bir PVA/ALG-aşı-ED membranlarının şişme davranışları incelenmiştir. Kullanılan her bir başlatıcının aşı kopolimer karışım membranda farklı şişme sonuçları gösterdiği, şişme değerinin membran<sub>4</sub>'ten membran<sub>6</sub>'ya doğru arttığı bulunmuştur. Bu durum, başlatıcıların aşı kopolimerleşme sırasında polimerik zincirlerinin dizilimlerinde farklılıklar oluşturmasına, bu farklılıklar nedeniyle membran içi istiflenmenin etkilenecek şişme davranışlarının değişmesine atfedilebilir. Membran içi sıkı istiflenmenin şişme oranının, rastgele istiflenmeye kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, membran<sub>6</sub>, PVA membranına kıyasla yüksek şişme performansı sergilemiştir. Bununla birlikte membranların denge şişme derecesine 2 dakikada ulaştığı ve en iyi şişme oranının membran<sub>6</sub>'da %528,8 olduğu bulunmuştur.

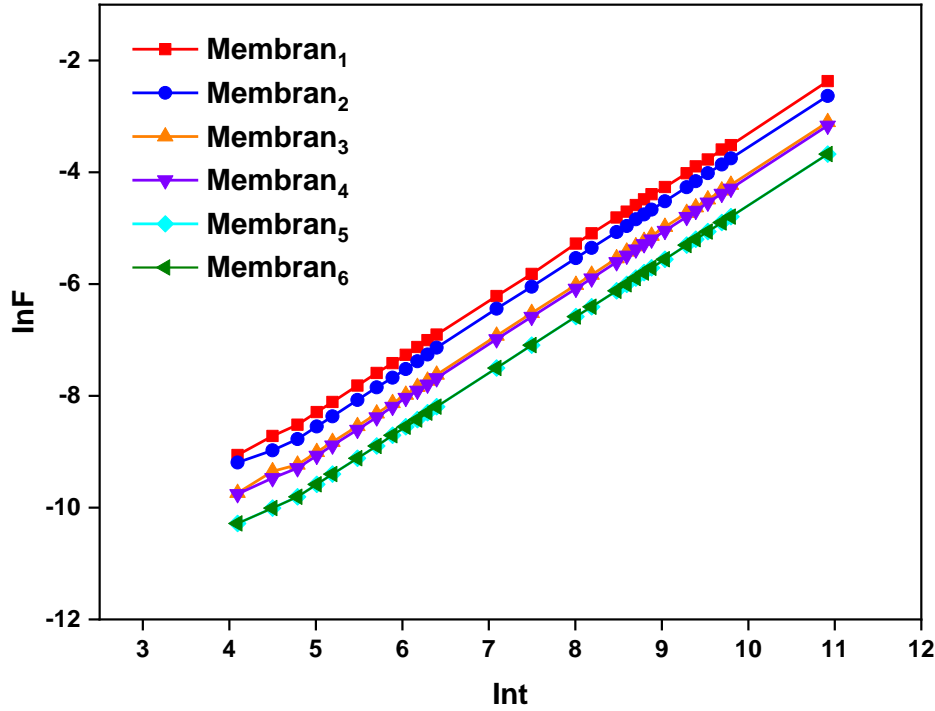
### 3.3. Kinetik Hesaplamalar

Membranların şişme davranışı Fick difüzyon ve Schott'un ikinci dereceden kinetik modelleri ile açıklanmıştır. PVA/PVA-aşı-ED ve PVA/ALG-aşı-ED membranlarının Fick difüzyon kanununa göre çizilen  $\ln t$ 'ye karşı  $\ln F$  grafiği Şekil 5'te sunulmuştur. Çizelge 2'deki verilere göre, PVA membranı hariç  $n$  değerlerinin 0,5 ile 1 arasında olduğu tespit edilmiştir. Bu aralıktaki  $n$  değeri, suyun polimer zincirlerine nüfuz etme hızının, polimer zincirlerinin gevşemesinden daha hızlı olduğunu göstermektedir. Bu durum, şişme hızını kontrol eden temel faktörün, polimer zincirlerinin gevşeme süreci olduğunu işaret eder. Yani, su molekülleri membrana hızlı bir şekilde girerken, polimerin genişlemesi daha yavaş gerçekleşir. Bu tip davranışa "Fick olmayan" (Non-Fickian) difüzyon adı verilir. Non-Fickian difüzyon, suyun polimer

matriksine yayılması sırasında hem difüzyon sürecinin hem de polimer zincirlerinin yapısal gevşemesinin aynı anda etkili olduğu durumlarda ortaya çıkarmaktadır. Polimer zincirlerinin gevşeme hızı, suyun matriks içine giriş hızına göre daha yavaş olduğunda, bu süreç şişme hızını sınırlayan ana faktör haline gelmektedir.

Çizelge 2: Fick yasasına ait kinetik parametreler.

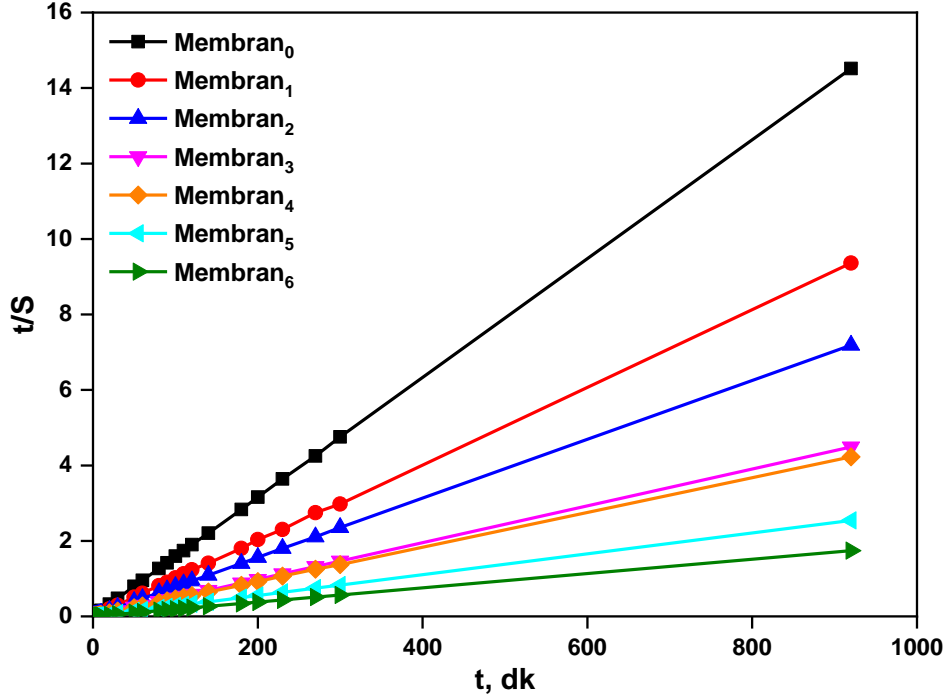
Kod	$n$	$\ln k$	$k \times 10^6$ ( $\text{min}^{-n}$ )	$R^2$	Difüzyon Mekanizması
Membran <sub>0</sub>	0,4937	-2,7584	63	0,9423	Fick tipi
Membran <sub>1</sub>	0,9945	-13,247	1,76	0,9997	Fick olmayan
Membran <sub>2</sub>	0,9899	-13,463	1,42	0,9994	Fick olmayan
Membran <sub>3</sub>	0,9886	-13,922	0,89	0,9995	Fick olmayan
Membran <sub>4</sub>	0,9891	-13,986	0,84	0,9995	Fick olmayan
Membran <sub>5</sub>	0,9908	-14,541	0,48	0,9996	Fick olmayan
Membran <sub>6</sub>	0,9591	-14,887	0,34	0,9858	Fick olmayan



Şekil 5: 'ln t'nin 'ln F'ye karşı doğrusal grafikleri.

PVA/PVA-aşı-ED ve PVA/ALG-aşı-ED membranlarının t zamanındaki % şişme oranını, Schott'un ikinci dereceden kinetik modeli kullanılarak incelenmiş ve pH 6'da 't/S'nin 't'ye karşı doğrusal grafikleri Şekil 6'da sunulmuştur. Şekil 6'daki sonuçlar, membranların şişme yüzdelerinin ikinci derece kinetik denkleme uyduğunu göstermektedir. Bu kinetik model, membranların şişme oranlarının, su moleküllerinin membran

zincirlerine difüzyonu ve ardından zincirlerin gevşemesi tarafından yönetildiğini öne sürmektedir (Kurşun & Işıklan, 2020). Ayrıca ayrıntılı şişme kinetik faktörleri Çizelge 3'te sunulmuştur.  $t/S$ 'nin  $t$ 'ye karşı doğrusal grafiklerinin eğiminden bulunan teorik  $S_{eq}$ , deneysel  $S_{eq}$  şişme yüzdesine yakındır ve beklendiği gibi membranlarda kullanılan aşı kopolimerlerin hidrofilik karakteri arttıkça teorik  $S_{eq}$  ve  $k_2$  değerleri Çizelge 3'de görüldüğü gibi PVA (Membran<sub>0</sub>) membranından daha yüksektir.



Şekil 6:  $t/S$ 'nin  $t$ 'ye karşı doğrusal grafikleri.

Çizelge 3: Membranların şişme kinetik faktörleri.

Membran	Deneysel $S_{eq}$ (%)	Teorik $S_{eq}$ (%)	$k_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$r_0$ ( $\text{min}^{-1}$ )
Membran <sub>0</sub>	63,37	63,29	12,01	1	333
Membran <sub>1</sub>	98,28	98,03	23,06	0.999	416
Membran <sub>2</sub>	128,04	128,20	26,29	1	625
Membran <sub>3</sub>	204,93	204,08	41,64	1	1000
Membran <sub>4</sub>	217,53	217,09	28,35	1	1666
Membran <sub>5</sub>	362,19	357,14	63,77	1	2000
Membran <sub>6</sub>	528,92	526,31	83,10	1	3333

## 4. SONUÇ

Bu çalışma, PVA membranındaki zayıf stabilitesini azaltmak ve aynı zamanda membranın hidrofilik yapısını korumak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Serbest radikal katılma polimerizasyon yöntemi kullanılarak PVA ve ALG üzerine ayrı ayrı ED monomeri CAN, APS ya da BPO başlatıcıları kullanılarak aşılanmıştır. Elde edilen PVA-aşı-ED ve ALG-aşı-ED kopolimerleri, PVA ile ayrı ayrı karıştırılarak membranlar hazırlanmış ve bu membranların PVA membrana göre hidrofilitesi karşılaştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde PVA destek polimerinin içerisine aşı kopolimer girmesi ile membranın daha hidrofilik karaktere sahip olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, üç farklı başlatıcı kullanılarak başlatıcının aşı kopolimerleşme üzerindeki etkisi incelendiğinde BPO başlatıcısı kullanıldığında aşı kopolimer zincilerinin daha çok hidrofilik özellik gösterdiği ve bu sayede daha çok şişme sergilediği gözlenmiştir. En iyi şişme oranı PVA membrandan yaklaşık 8,3 kat fazla olan membran<sub>6</sub>'da %528,8 olarak bulunmuştur. Kinetik sonuçlar incelendiğinde membran<sub>0</sub>'ın Fick tipi difüzyon gösterdiği, aşı kopolimerlerden elde edilen membranların ise Fick olmayan (Non-Fickian) difüzyon davranışı sergilediği görülmüştür. Ayrıca membran<sub>0</sub> ve aşı kopolimerlerden elde edilen diğer membranların şişme yüzdelерinin Schott'un ikinci derece kinetik modeline uyduğunu görülmektedir.

## ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarlar arasında çıkar çatışması bulunmamaktadır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya KLÜBAP-238 ve KLÜBAP-264 numaralı projeler aracılığı ile destekte bulunan Kırklareli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkürlerimizi sunarız.

## YAZARLARIN KATKILARI

F.K.B.: Yöntem, analiz, araştırma, kaynaklar, yazı yazma - orijinal taslak hazırlama.

G.G.: Analiz, araştırma, kaynaklar, yazı yazma - gözden geçirme ve düzenleme.

## KAYNAKLAR

- Ayhan, H., & Ayhan, F. (2014). Kontrollü ilaç salımı için fotoçapraz bağlı poli(Etilen glikol) hidrojeller. *Turkish Journal of Biochemistry*, 39(4), 403–415. Retrieved from <https://doi.org/10.5505/tjb.2014.09719>
- Baker, R. W. (2023). *Membrane technology and applications* (Third Edition). John Wiley & Sons.
- Bal, A., Özkahraman, B., Gök, M. K., & Acar, I. (2014). Investigation of Swelling, Adsorption and Mechanical Properties of Sodium Acrylate Based Hydrogel and Cryogels. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 20(7), 258–265. Retrieved from <https://doi.org/10.5505/pajes.2014.08370>

- Gao, X., Guo, C., Hao, J., Zhao, Z., Long, H., & Li, M. (2020, December 1). Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives. *International Journal of Biological Macromolecules*. Elsevier B.V. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.046>
- Geyik, G. (2023). Ca<sup>2+</sup> İyonları ile Çapraz Bağlı Sodyum Aljinat/ $\kappa$ -Karagenan Kürelerden Nifedipinin Kontrollü Salımı. *Uluslararası Muhendislik Arastirma ve Gelistirme Dergisi*, 16(1), 150–162. Retrieved from <https://doi.org/10.29137/umagd.1384946>
- Geyik, G., Güncüm, E., & Işıklan, N. (2023). Design and development of pH-responsive alginate-based nanogel carriers for etoposide delivery. *International Journal of Biological Macromolecules*, 250, 126242. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126242>
- Geyik, G., & Işıklan, N. (2020). Synthesis, characterization and swelling performance of a temperature/pH-sensitive  $\kappa$ -carrageenan graft copolymer. *International Journal of Biological Macromolecules*, 152, 359–370. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.129>
- Geyik, G., & Işıklan, N. (2021). Design and fabrication of hybrid triple-responsive  $\kappa$ -carrageenan-based nanospheres for controlled drug delivery. *International Journal of Biological Macromolecules*, 192, 701–715. Retrieved 6 October 2023 from <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2021.10.007>
- Geyik, G., & Işıklan, N. (2023). Chemical modification of  $\kappa$ -carrageenan with poly(2-hydroxypropylmethacrylamide) through microwave induced graft copolymerization: Characterization and swelling features. *International Journal of Biological Macromolecules*, 235, 123888. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123888>
- Işıklan, N., & Kurşun, F. (2013). Synthesis and characterization of graft copolymer of sodium alginate and poly(itaconic acid) by the redox system. *Polymer Bulletin*, 70(3). Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s00289-012-0876-x>
- Işıklan, N., Kurşun, F., & Inal, M. (2009). Graft copolymerization of itaconic acid onto sodium alginate using ceric ammonium nitrate as initiator. *Journal of Applied Polymer Science*, 114(1), 40–48. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/app.30549>
- Işıklan, N., Kurşun, F., & Inal, M. (2010). Graft copolymerization of itaconic acid onto sodium alginate using benzoyl peroxide. *Carbohydrate Polymers*, 79(3), 665–672. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.09.021>
- Işıklan, Nuran, & Küçükbalci, G. (2012). Microwave-induced synthesis of alginate-graft-poly(N-isopropylacrylamide) and drug release properties of dual pH- and temperature-responsive beads. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 82(2), 316–331. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2012.07.015>
- Jadoun, S., & Nirmala Kumari, J. (2019). Polyvinyl Alcohol (PVA) Based Nanocomposites for Biomedical and Tissue Engineering Applications. *Biocomp. Bio. Med.*, 20, 111–126.
- Jayakumar, R., Prabakaran, M., Reis, R. L., & Mano, J. F. (2005). Graft copolymerized chitosan - Present status and applications. *Carbohydrate Polymers*, 62(2), 142–158. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.07.017>
- Korsmeyer, R. W., Gurny, R., Doelker, E., Buri, P., & Peppas, N. A. (1983). Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. *International Journal of Pharmaceutics*, 15(1), 25–35. Retrieved 22 October 2024 from [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(83\)90064-9](https://doi.org/10.1016/0378-5173(83)90064-9)
- Kurşun, F. (2020). Application of PVA-b-NaY zeolite mixture membranes in pervaporation method. *Journal of Molecular Structure*, 1201, 127170. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127170>
- Kurşun, F., & Işıklan, N. (2016). Development of thermo-responsive poly(vinyl alcohol)-g-poly(N-isopropylacrylamide) copolymeric membranes for separation of isopropyl alcohol/water mixtures via pervaporation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 41. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.07.011>
- Kurşun, F., & Işıklan, N. (2020). Synthesis, characterization, and swelling behavior of poly(N-hydroxymethylacrylamide) grafted poly(vinyl alcohol). *Journal of Applied Polymer Science*, 137(35). Retrieved from <https://doi.org/10.1002/app.49014>
- Lee, K. Y., & Mooney, D. J. (2012). Alginate: Properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)*. Elsevier Ltd. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003>
- Lin, M. C., Tai, H. Y., Ou, T. C., & Don, T. M. (2012). Preparation and characterization of UV-sensitive chitosan for UV-cure with poly(ethylene glycol) dimethacrylate. *Cellulose*, 19(5), 1689–1700. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9758-5>

- Meimoun, J., Wiatz, V., Saint-Loup, R., Parcq, J., Favrelle, A., Bonnet, F., & Zinck, P. (2018, January 1). Modification of starch by graft copolymerization. *Starch/Staerke*. Wiley-VCH Verlag. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/star.201600351>
- Moszner, N., & Salz, U. (2001). New developments of polymeric dental composites, 26, 535–576. Retrieved from [www.elsevier.com/locate/ppolysci](http://www.elsevier.com/locate/ppolysci)
- Peppas, N. A., Bures, P., Leobandung, W., & Ichikawa, H. (2000). Hydrogels in pharmaceutical formulations, 50, 27–46. Retrieved from [www.elsevier.com/locate/ejphabio](http://www.elsevier.com/locate/ejphabio)
- Peppas, Nicholas A., & Brannon-Peppas, L. (1994). Water Diffusion and Sorption in Amorphous Macromolecular Systems and Foods. *Journal of Food Engineering*, 22, 189–210.
- Peppas, Nikolaos A., & Merrill, E. W. (1976). Poly(Vinyl Alcohol) Hydrogels: Reinforcement of Radiation-Crosslinked Networks by Crystallization. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 14(2), 441–457. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/pol.1976.170140215>
- Pourmahdi, M., Abdollahi, M., & Nasiri, A. (2023). Effect of lignin source and initiation conditions on graft copolymerization of lignin with acrylamide and performance of graft copolymer as additive in water-based drilling fluid. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 220, 111253. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.111253>
- Purohit, P., Bhatt, A., Mittal, R. K., Abdellattif, M. H., & Farghaly, T. A. (2023, January 11). Polymer Grafting and its chemical reactions. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. Frontiers Media S.A. Retrieved from <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.1044927>
- Rahman, M. M., Islam, M. M., & Maniruzzaman, M. (2023). Preparation and characterization of biocomposite from modified  $\alpha$ -cellulose of Agave cantala leaf fiber by graft copolymerization with 2-hydroxy ethyl methacrylate. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 6, 100354. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100354>
- Ritger, P. L., & Peppas, N. A. (1987). A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices. *Journal of Controlled Release*, 5(1), 37–42. Retrieved 22 October 2024 from [https://doi.org/10.1016/0168-3659\(87\)90035-6](https://doi.org/10.1016/0168-3659(87)90035-6)
- Şen Karaman, D., & Pamukçu, A. (2022). Polietilen Glikol Dimetilakrilat Doku İskelelerinin Dentritik Gözenekleri Genişletilmiş Mezogözenekli Silika Nanoparçacıklar ile Katkılandırılması ve In Vitro İncelemeleri. *Konya Journal of Engineering Sciences*, 10(1), 229–239. Retrieved from <https://doi.org/10.36306/konjes.1027750>
- Wang, M., Bai, J., Shao, K., Tang, W., Zhao, X., Lin, D., Ye, J. (2021). Poly(vinyl alcohol) Hydrogels: The Old and New Functional Materials. *International Journal of Polymer Science*. Hindawi Limited. Retrieved from <https://doi.org/10.1155/2021/2225426>