

Gallik Asit Katkılı Polivinil Alkol Nanoliflerinin Elektro Çekim Yöntemiyle Üretimi ve Morfolojik Karakterizasyonu

Halil İbrahim İÇOĞLU*¹ ORCID 0000-0003-0687-4721

¹Gaziantep Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Gaziantep

Geliş tarihi: 24.04.2022

Kabul tarihi: 23.09.2022

Atıf şekli/ How to cite: İÇOĞLU, H.İ., (2022). Gallik Asit Katkılı Polivinil Alkol Nanoliflerinin Elektro Çekim Yöntemiyle Üretimi ve Morfolojik Karakterizasyonu. Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Dergisi, 37(3), 601-607.

Öz

Elektro çekim tekniği ile üretilen nanoliflere farklı fonksiyonel özellikler kazandırmak amacıyla, polimer çözeltilerine farklı aktif maddelerin eklenmesi yaygın olarak yapılan bir uygulamadır. Birçok bitkide bulunan ve doğal bir fenolik asit olan gallik asit (GA) sahip olduğu avantajlardan (antiinflamatuvar, antioksidan vb.) dolayı nanolifler içerisinde katkı maddesi olarak kullanılabilir. Çalışmada, öncelikle farklı oranlarda GA içeren polivinil alkol/deiyonize su çözeltileri hazırlanmış ve çözelti özellikleri (yüzey gerilimi, iletkenlik, viskozite) tespit edilmiştir. Daha sonra bu çözeltilerden elektro çekim yöntemiyle nanolifler üretilmiştir. Üretilen nanoliflerin morfolojisi, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca bir görüntü analiz yazılımı kullanılarak ortalama nanolif çapları ve çap dağılımları ölçülmüştür. GA oranı arttıkça çözelti viskozitesinin arttığı ve elektriksel iletkenliğinin azaldığı görülmüştür. Buna karşın, GA oranının çözeltilerin yüzey gerilimleri üzerinde net bir etkisi olmamıştır. Ayrıca GA oranının artması ortalama nanolif çapının artmasına neden olmuştur.

Anahtar kelimeler: Elektro çekim, Nanolif, Polivinil alkol, Gallik asit, Morfoloji

Production and Morphological Characterization of Gallic Acid Loaded Polyvinyl Alcohol Nanofibers via Electrospinning

Abstract

Adding of various active agents to polymer solutions is a common application in order to provide different functional properties to nanofibers produced by electrospinning method. Gallic acid, which is natural phenolic acid and found in various plants, can be used as additive for nanofibers due to its advantageous characteristics (anti-inflammatory, antioxidant etc.). In the study, polyvinyl alcohol/distilled water solutions containing gallic acid with different ratios were prepared and the solutions' characteristics (surface tension, conductivity, viscosity) were measured. Then, the nanofibers were produced from those solutions via electrospinning method. The morphology of the electrospun nanofibers were investigated by

*Sorumlu yazar (Corresponding Author): Halil İbrahim İÇOĞLU, icoglu@gantep.edu.tr

field emission scanning electron microscopy (SEM). Also, average fiber diameter and variations were calculated via an image analysis software. Increasing of viscosity and decreasing of conductivity of the solutions were seen when GA ratio was increased. However, there was no effect of GA ratio on surface tension of the solutions. Additionally, increasing of GA ratio caused to increase of average fiber diameter.

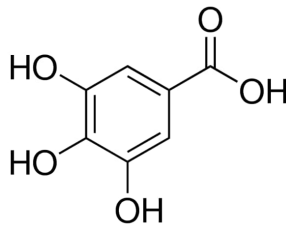
Keywords: Electrospinning, Nanofiber, Polyvinyl alcohol, Gallic acid, Morphology

1. GİRİŞ

Nanometre boyutunda çapa sahip olan nanolifler, yüksek özgül yüzey alanı, yüksek uzunluk/çap oranı gibi üstün özelliklere sahip olduklarından ilaç salınımı, doku mühendisliği, filtrasyon, kompozit malzemeler, optik sensörler gibi birçok ileri düzey kullanım alanı potansiyeline sahiptirler [1-3]. Nanolif üretim yöntemleri içerisinde; düşük maliyet, uygulama kolaylığı, tekrarlanabilirlik ve endüstriyel üretime uygunluk açısından elektro çekim yöntemi en ideal yöntem olarak öne çıkmaktadır [4,5]. Elektro çekim yönteminde temel bileşenler olarak; yüksek voltaj uygulamak için güç kaynağı, çözelti beslemek için şırınga pompası ile iğne ve nanoliflerin toplanması için toplayıcı plaka kullanılmaktadır [6].

Polivinil alkol (PVA); suda çözünürlüğü, hidrofil yapısı, biyoyoumluluğu ve doğal yapışkanlığı gibi avantajlarından dolayı nanolif üretiminde sık kullanılan bir polimerdir [7,8].

Elektro çekim çözeltilerine çeşitli biyoaktif maddeler eklenerek üretilen nanoliflere farklı fonksiyonel özellikler kazandırılmaktadır [9,10]. Antienflamatuvar, antioksidan, antitümör ve antibakteriyel özellikler gibi çeşitli biyolojik aktiviteye sahip olan gallik asit (GA) elektro çekim çözeltilerine katkı malzemesi olarak eklenmektedir. Gallik asit (Şekil 1), birçok bitkide bulunan doğal bir fenolik asittir [11,12].



Şekil 1. Gallik asit (3,4,5 trihidroksibenzoic acid)

Elektro çekim yöntemiyle GA kullanılarak elde edilen nanolifler ile ilgili çeşitli çalışmalar mevcuttur. GA içerikli nanolif tabakalarının, ilaç salınımı ve aktif ambalaj malzemesi gibi potansiyel uygulama alanları üzerinde araştırmalar yapılmıştır [13-20].

GA katkılı nanolif yüzeylerin üretilmesi çalışmalarında taşıyıcı polimer olarak polilaktikasit (PLA) [13,14], polietilenoksit (PEO) [15,16], selüloz asetat (CA) [11,17] ve zein (Ze) [18,19] gibi polimerler kullanılmıştır. İlgili çalışmalarda GA kullanımının, genel olarak antioksidan aktiviteye [12], antibakteriyel aktiviteye [18], morfolojik [19,20], termal [16,20] ve mekanik [11] özelliklere etkisi üzerinde durulmuştur.

GA katkılı PVA nanoliflerine yönelik bir çalışmada, farklı GA katkı oranlarının (%2,5, %5 ve %7,5) yüzey özelliklerine, antioksidan aktiviteye ve termal dayanıma etkisi üzerinde durulmuştur. GA katkılı PVA electrospun nanoliflerin termal dayanımında artış gözlemlenmiş ve antioksidan aktivitesinin olduğu tespit edilmiştir [10].

Polimer çözeltilerine eklenen katkı maddelerinin, üretilen nanoliflerin morfolojisini önemli derecede etkilediği bilinmektedir [10,11]. İlgili literatür incelendiğinde GA katkılı PVA nanolifleri üzerine sınırlı sayıda çalışma yapıldığı görülmüştür.

Mevcut literatüre katkı sunmak adına bu çalışmada, geniş bir GA katkı oranı aralığında (%2,5, %5, %10, %20) PVA çözeltileri hazırlanmış ve çözelti özellikleri (yüzey gerilimi, iletkenlik ve viskozite) detaylı olarak analiz edilmiştir. Bu çözeltilerden elektro çekim tekniğiyle nanolifler üretilmiş ve nanoliflerin morfolojik özellikleri, çözelti özellikleriyle ilişkilendirilerek incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

Çalışmada kullanılan polivinil alkol polimeri (PVA, Mw 80.000 - 100.000 g/mol) ve gallik asit (GA) Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Çözücü olarak deiyonize su kullanılmıştır. PVA/deiyonize su çözeltisi, ağırlıkça %10'luk konsantrasyonda bir manyetik karıştırıcı ile 80 °C'de 3 saat boyunca karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilere polimeri ağırlığına göre dört farklı oranda (%2,5, %5, %10 ve %20) GA eklenmiş ve bir manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 4 saat boyunca karıştırılarak elektro çekim çözeltileri hazırlanmıştır. Aynı zamanda GA içermeyen PVA/deiyonize su çözeltisi de referans olarak kullanılmıştır.

2.2. Metot

Çalışmada, iki adet yüksek voltaj güç kaynağı (+50 kV ve -50 kV, Gamma High Voltage®), şırınga pompası (New Era®/NE1000) ve sabit bakır toplayıcı plakadan oluşan bir elektro çekim deney düzeneği kullanılmıştır. Deney düzeneği kapalı ve yalıtımlı bir kabin içerisindedir. Çalışma sırasında tüm fanlar devre dışı bırakılmıştır. Nanolifler, alüminyum folyo üzerine alınmıştır.

GA katkılı PVA nanoliflerinin üretiminde; uygulanan voltaj, iğne ucu-toplayıcı arası mesafe, besleme hızı ve iğne iç çapı sırasıyla, 30 kV (+24 kV, - 6kV), 15 cm, 12 µL/min ve 0,51 mm olarak sabit tutulmuştur. Bu değerler; kesiksiz ve stabil PVA nanolif üretimi gözlemlendiği için seçilmiştir [21]. Çalışma, 25 °C sıcaklık ve %40 rölatif nem ortam şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada kullanılan elektro çekim çözeltilerinin viskozitesi, yüzey gerilimi ve elektriksel iletkenliği sırasıyla, Brookfield DV-III Ultra reometre cihazı, Attention Theta optik tensiyometre cihazı ve Orion 4 Star Plus iletkenlik ölçüm cihazı ile 25 °C'de tespit edilmiştir.

GA içermeyen ve 4 farklı oranda GA içeren PVA/deiyonize su çözeltileri kullanılarak toplamda

5 farklı nanolif numunesi üretilmiştir. Üretilen PVA nanoliflerinin morfolojisi, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu altında (FE-SEM, ZEISS-Gemini SEM 300) iki farklı büyütme oranı (6kX ve 15kX) uygulanarak incelenmiştir. Nanolif numunelerine, SEM analizi öncesi altın/palladyum kaplaması yapılmıştır. Nanolif çaplarının ölçülmesinde ImageJ programı kullanılmış ve her nanolif numunesine ait görüntülerden 50 ölçüm alınarak ortalama nanolif çapı ve standart sapmaları hesaplanmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Hazırlanan GA katkılı elektro çekim çözeltilerine ait yüzey gerilimi, iletkenlik ve viskozite değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelge 1'e göre, GA oranının, çözeltilerin yüzey gerilimleri üzerinde artış ya da azalış şeklinde net bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Benzer şekilde, PLA çözeltisine %40'luk GA eklenmesinin yüzey gerilimine etki etmediği literatürde gözlemlenmiştir [14]. Literatürde ayrıca gallik asitin suyun yüzey gerilimine etki etmediği yönünde çalışmalar da mevcuttur [22]. GA oranı PVA ağırlığına göre alındığı için, toplam çözelti hacmine göre oldukça düşük kalmıştır ve buna paralel çözeltilerdeki su miktarı da düşük oranda değişmiştir. Bu nedenlerden dolayı çözeltilerin yüzey gerilimlerinde artma ya da azalma yönünde değişim olmadığı söylenebilir.

Çizelge 1. GA katkılı elektro çekim çözelti özellikleri

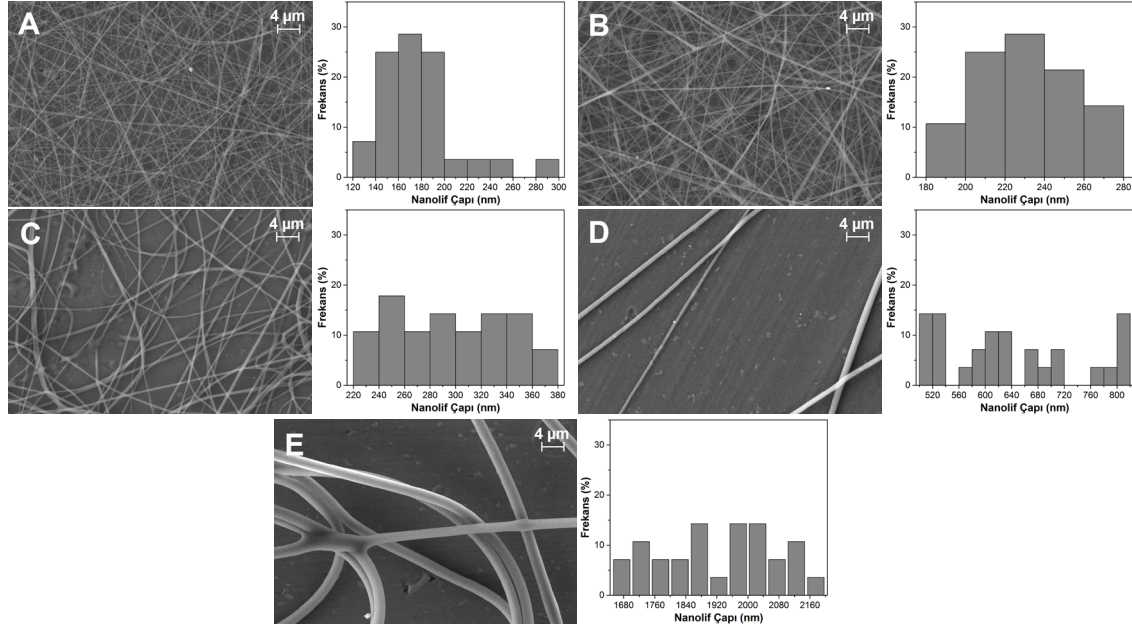
GA oranı (%)	Yüzey gerilimi (mN/m)	İletkenlik (µS/cm)	Viskozite (cP)
0	40,2	728	483
2,5	39,3	654	495
5	41,2	641	563
10	41,1	625	862
20	39,2	613	3280

GA oranı arttıkça PVA çözeltilerinin viskoziteleri artmaktadır. CA [11,23] ve Ze [24] polimerinde de benzer etki görülmüştür. Viskozitenin, moleküller arası van der Waals bağları ile ilgili olduğu bilinmektedir. Gallik asitin fonksiyonel hidroksil

gruplarının çözeltilerdeki mevcut van der Waals bağlarını güçlendirdiği ve bu nedenle viskoziteyi arttırdığı söylenebilir.

GA oranı arttıkça çözeltilerin iletkenlikleri azalmaktadır. Bu durum CA [11,23] ve Ze [24]

polimerleri için de benzer şekilde görülmüştür. GA oranının artmasıyla, PVA çözeltilerinin viskozitesi artmakta ve dolayısıyla iyonların hareketi daha zor olmaktadır. İletkenliğin azalmasının, bu durumdan kaynaklandığı söylenebilir.

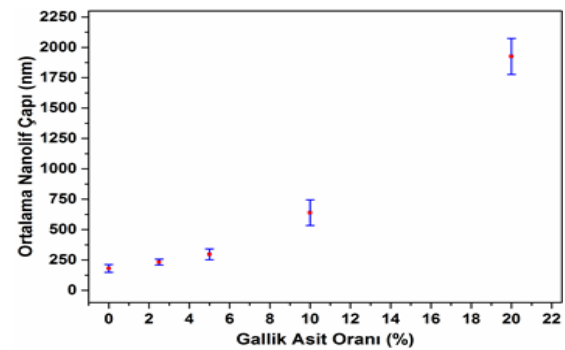


Şekil 1. Farklı GA oranlarında üretilen PVA nanoliflerinin SEM görüntüleri ve çap histogramları: a) %0, b) %2,5, c) %5, d) %10, e) %20

Farklı GA katkı oranlarında üretilen PVA nanoliflerine ait SEM görüntüleri ve çap histogramları Şekil 1'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde ham PVA ve GA katkılı çözeltilerden %2,5, %5 ve %10 oranları için nanoliflerin üretildiği ve bu liflerin genel olarak dairesel formda ve boncuksuz (bead formation) oldukları tespit edilmiştir. GA oranının PVA çözeltisinin saf haldeki yüzey gerilimini olumsuz yönde etkilememesi, tüm GA oranları için boncuksuz nanolif üretiminin gerçekleşmesini sağlamıştır.

%20'lik GA oranı için üretilen lifler mikro boyutta çapa sahiptirler. Bu durum, %20'lik GA katkılı PVA çözeltisinin viskozitesinin, diğer çözeltilere göre çok yüksek olmasıyla açıklanabilir. GA oranı arttıkça PVA liflerinin üretimlerinin azaldığı SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir. Elektro

çekim üretiminin, artan GA oranlarına bağlı viskozite yükselmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 2'de Farklı GA oranlarında üretilen PVA nanoliflerinin ortalama çaplarındaki değişim, grafik olarak verilmiştir.



Şekil 2. GA oranına göre ortalama nanolif çapı değişimi

Ham PVA nanoliflerinin ortalama çapı 180 nm olarak ölçülmüştür. Elektro çekim çözeltilerine GA eklenmesi ve oranının artırılması ortalama nanolif çapını arttırmaktadır. PEO [16] ve CA [11] polimerleri için de benzer sonuçlar görülmüştür. Bu durum azalan iletkenlik ve artan viskozite ile açıklanabilir. Viskozite artışı; viskoelastik kuvvetleri artırarak polimer jetine uygulanan net kuvvetin azalmasına ve dolayısıyla jetin daha düşük düzeyde germeye ve uzamaya maruz kalmasına neden olur. Aynı şekilde iletkenliğin azalması da polimer jetine yüklenen elektrostatik kuvvetin ve buna paralel net kuvvetin azalmasına neden olur. Her iki etkinin üretilen nanoliflerin kalınlaşmasına neden olduğu söylenebilir.

Şekil 2'den de görüleceği üzere ortalama nanolif çapındaki artış oranları, %10 ve %20'lik GA katkılı numunelerde daha yüksek çıkmıştır. GA katkısı %2,5 ve %5 için ortalama nanolif çapları sırasıyla 232 nm ve 297 nm olarak ölçülürken; %10 ve %20 için çaplar, 639 nm ve 1925 nm olarak tespit edilmiştir. Çizelge 1'de verilen iletkenlik değerlerinde azalma oranı tüm GA oranları için birbirine yakinken, viskozite değerlerinde artma oranı ise 10% ve 20%'lik GA oranlarında yüksek çıkmıştır. Özellikle 10% ve 20%'lik GA oranlarında nanolif çaplarında görülen yüksek artış miktarı, çözelti viskozitesinde görülen bu yüksek artış oranlarıyla açıklanabilir. Çünkü viskozitedeki değişimin, nanoliflerin çap değişiminde birinci dereceden etkili olduğu bilinmektedir [25].

4. SONUÇ

Çalışma kapsamında, farklı oranlarda GA katkılı PVA/deiyonize su elektro çekim çözeltileri hazırlanmış ve çözeltilerin viskozite, iletkenlik ve yüzey gerilimi değişimi kontrol edilmiştir. Hazırlanan çözeltilerden elektro çekim tekniğiyle nanolifler üretilmiş ve üretilen nanoliflerin morfolojik özellikleri, çözelti özellikleriyle ilişkilendirilerek incelenmiştir. GA oranı arttıkça PVA çözeltilerinin viskoziteleri artmakta ve elektriksel iletkenlikleri azalmaktadır. Bununla beraber, GA oranının, çözeltilerin yüzey gerilimleri üzerinde net bir etkisinin olmadığı

görülmüştür. En yüksek GA katkı oranı hariç tüm numunelerden nanoliflerin üretildiği ve bu liflerin genel olarak dairesel formda ve boncuksuz (bead formation) oldukları tespit edilmiştir. %20'lik GA oranı için üretilen lifler ise mikro boyutta çapa sahip çıkmıştır. Elektro çekim çözeltilerine GA eklenmesi ve oranının artırılması ortalama nanolif çapının artmasına neden olmuştur.

5. KAYNAKLAR

1. Meng, C., Xiao, Y., Wang, P., Zhang, L., Liu, Y., Tong, L., 2011. Quantum-Dot-Doped Polymer Nanofibers for Optical Sensing. *Advanced Materials*, 23(33), 3770-3774.
2. Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S., 2003. A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(15), 2223-2253.
3. Rutledge, G.C., Fridrikh, S.V., 2007. Formation of Fibers by Electrospinning. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 59(14), 1384-1391.
4. Doshi, J., Reneker, D.H., 1995. Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. *Journal of Electrostatics*, 35(2-3), 151-160.
5. Baumgarten, P.K., 1934. Electrostatic Spinning of Acrylic Microfibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 36(1), 71-79.
6. Formhals, A., 1934. Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads. US Patent No. 1975504.
7. Zeng, J., Hou, H., Wendorff, J.H., Greiner, A., 2005. Photo-Induced Solid-State Crosslinking of Electrospun Poly (vinyl alcohol) Fibers. *Macromolecular Rapid Communications*, 26(19), 1557-1562.
8. Hong, Y., Shang, T., Li, Y., Wang, L., Wang, C., Chen, X., Jing, X., 2006. Synthesis Using Electrospinning and Stabilization of Single Layer Macroporous Films and Fibrous Networks of Poly (Vinyl Alcohol). *Journal of Membrane Science*, 276(1-2), 1-7.
9. Kepekçi, R.A., İçoğlu, H.İ., Kireççi, A., 2017. Assessment of Antioxidant Activity and Phycocyanin Release of Spirulina Loaded Poly

- (ϵ -caprolactone) Electrospun Nanofibers. The Journal of the Textile Institute, 108(10), 1840-1846.
10. Chuysinuan, P., Thanyacharoen, T., Techasakul, S., Ummartyotin, S., 2018. Electrospun Characteristics of Gallic Acid-Loaded Polyvinyl Alcohol Fibers: Release Characteristics and Antioxidant Properties. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 3(2), 175-180.
 11. Wutticharoenmongkol, P., Hannirojram, P., Nuthong, P., 2019. Gallic Acid-Loaded Electrospun Cellulose Acetate Nanofibers as Potential Wound Dressing Materials. Polymers for Advanced Technologies, 30(4), 1135-1147.
 12. Hu, H., Nie, L., Feng, S., Suo, J., 2013. Preparation, Characterization and in Vitro Release Study of Gallic Acid Loaded Silica Nanoparticles for Controlled Release. Die Pharmazie-An International Journal of Pharmaceutical Sciences, 68(6), 401-405.
 13. Aytac, Z., Kusku, S.I., Durgun, E., Uyar, T. 2016. Encapsulation of Gallic Acid/Cyclodextrin Inclusion Complex in Electrospun Polylactic Acid Nanofibers: Release Behavior and Antioxidant Activity of Gallic Acid. Materials Science and Engineering: C, 63, 231-239.
 14. Quiles-Carrillo, L., Montanes, N., Lagaron, J. M., Balart, R., Torres-Giner, S., 2019. Bioactive Multilayer Polylactide Films with Controlled Release Capacity of Gallic Acid Accomplished by Incorporating Electrospun Nanostructured Coatings and Interlayers. Applied Sciences, 9(3), 533.
 15. Acevedo, F., Hermosilla, J., Sanhueza, C., Mora-Lagos, B., Fuentes, I., Rubilar, M., Concheiro, A., Alvarez-Lorenzo, C., 2018. Gallic Acid Loaded PEO-Core/Zein-Shell Nanofibers for Chemopreventive Action on Gallbladder Cancer Cells. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 119, 49-61.
 16. Aydogdu, A., Sumnu, G., Sahin, S., 2019. Fabrication of Gallic Acid Loaded Hydroxypropyl Methylcellulose Nanofibers by Electrospinning Technique as Active Packaging Material. Carbohydrate Polymers, 208, 241-250.
 17. Song, Y., Huang, H., He, D., Yang, M., Wang, H., Zhang, H., Li, J., Li, Y., Wang, C., 2021. Gallic Acid/2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin Inclusion Complexes Electrospun Nanofibrous Webs: Fast Dissolution, Improved Aqueous Solubility and Antioxidant Property of Gallic Acid. Chemical Research in Chinese Universities, 37(3), 450-455.
 18. Neo, Y.P., Swift, S., Ray, S., Gizdavic-Nikolaidis, M., Jin, J., Perera, C.O., 2013. Evaluation of Gallic Acid Loaded Zein Sub-Micron Electrospun Fibre Mats as Novel Active Packaging Materials. Food chemistry, 141(3), 3192-3200.
 19. Neo, Y.P., Perera, C.O., Nieuwoudt, M.K., Zujovic, Z., Jin, J., Ray, S., Gizdavic-Nikolaidis, M., 2014. Influence of Heat Curing on Structure and Physicochemical Properties of Phenolic Acid Loaded Proteinaceous Electrospun Fibers. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 62(22), 5163-5172.
 20. Aydogdu, A., Yildiz, E., Aydogdu, Y., Sumnu, G., Sahin, S., Ayhan, Z., 2019. Enhancing Oxidative Stability of Walnuts by Using Gallic Acid Loaded Lentil Flour Based Electrospun Nanofibers as Active Packaging Material. Food Hydrocolloids, 95, 245-255.
 21. İçoğlu, H.İ., Ceylan, Ş., Yıldırım, B., Topalbekiroğlu, M., Kılıç, A., 2021. Production of Aligned Electrospun Polyvinyl Alcohol Nanofibers via Parallel Electrode Method. The Journal of The Textile Institute, 112(6), 936-945.
 22. Alonso, C., Lucas, R., Barba, C., Marti, M., Rubio, L., Comelles, F., Morales, J.C., Luisa, Coderch L., Parra, J.L., 2015. Skin Delivery of Antioxidant Surfactants Based on Gallic Acid and Hydroxytyrosol. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 67(7), 900-908.
 23. Phachamud, T., Phiriyawirut, M., 2011. In Vitro Cytotoxicity and Degradability Tests of Gallic Acid-Loaded Cellulose Acetate Electrospun Fiber. Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 2, 85-98.
 24. Neo, Y.P., Ray, S., Jin, J., Gizdavic-Nikolaidis, M., Nieuwoudt, M.K., Liu, D., Quek, S.Y., 2013. Encapsulation of Food

- Grade Antioxidant in Natural Biopolymer by Electrospinning Technique: A Physicochemical Study Based On Zein-Gallic Acid System. *Food Chemistry*, 136(2), 1013-1021.
25. Kirecci, A., Özkoç, Ü., İçoğlu, H.İ., 2012. Determination of Optimal Production Parameters for Polyacrylonitrile Nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(6), 4961-4968.

