

Etilen Glikol Dimetakrilatın, Sodyum Aljinat, Kitosan ve Polivinil Alkol Üzerine Farklı Başlatıcılar Kullanılarak Aşılması ve Karakterizasyonu

***Makale Bilgisi / Article Info**

Alındı/Received: 07.05.2024

Kabul/Accepted: 18.09.2024

Yaymlandı/Published: 07.02.2025

Grafting and Characterization of Ethylene Glycol Dimethacrylate on Sodium Alginate, Chitosan and Polyvinyl Alcohol Using Different Initiators

Gülcan GEYİK^{ID}

Hitit Üniversitesi, Alaca Avni Çelik Meslek Yüksekokulu, Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Çorum, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Son yıllarda polimerlerden sentezlenen yeni aşı kopolimerlerin kullanım alanları artmaktadır. Polimerlerin zayıf yönle azaltmak ve kullanım alanını genişletmek için aşı kopolimerizasyon yapılmaktadır. Aşı kopolimerler atık su arıtma, biyomedikal, farmasötik, nanotıp alanlarındaki potansiyel uygulamaları nedeniyle dikkat çekicidir. Çalışmamızda sodyum aljinat (ALG), kitosan (CHI) ve polivinil alkol (PVA) polimerinin zayıf özelliklerini bertaraf etmek için serbest radikal aşı kopolimerizasyon yöntemi kullanıldı. Polimerler üzerine etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) monomeri aşıl原因arak sodyum aljinat-aşı-poli(etilen glikol dimetakrilat) (ALG-g-PEGDMA), kitosan-aşı-poli(etilen glikol dimetakrilat) (CHI-g-PEGDMA) ve polivinil alkol-aşı-poli(etilen glikol dimetakrilat) (PVA-g-PEGDMA) aşı kopolimeri sentezlendi. Aşı kopolimerlerin sentezi, seryum amonyum nitrat (CAN), amonyum persülfat (APS) ve benzoil peroksit (BPO) başlatıcıları kullanılarak azot gazı atmosferinde başlatıcılara uygun sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Farklı başlatıcılarla sentezlenen aşı kopolimerlerin aşı yüzdesi ve aşılama verimi kütle artışından hesaplandı. En düşük aşılama sonuçları CAN başlatıcısında elde edildi. CAN başlatıcısı ile sentezlenen PVA-g-PEGDMA aşı kopolimerin aşı yüzdesi (%15) ve aşılama verimi (%6) bulundu. En yüksek aşılama sonuçları BPO başlatıcısı ile elde edildi. BPO başlatıcısı ile sentezlenen ALG-g-PEGDMA aşı kopolimerin aşı yüzdesi (%116) ve aşılama verimi (%30) bulundu. Sentezlenen aşı kopolimerler Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve termogravimetrik analiz (TGA/dTG) yöntemleri ile karakterize edildi. Kopolimerlerin camı geçiş sıcaklıkları (T_g) belirlendi.

Abstract

In recent years, the usage areas of new graft copolymers synthesized from polymers have increased. Graft copolymerization is performed to reduce the weaknesses of polymers and expand their usage area. Graft copolymers are notable for their potential applications in wastewater treatment, biomedical, pharmaceutical, and nanomedicine fields. In our study, the free radical graft copolymerization method was used to eliminate the weak properties of sodium alginate (ALG), chitosan (CHI) and polyvinyl alcohol (PVA) polymer. By grafting ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) monomer onto the polymers, sodium alginate-graft-poly(ethylene glycol dimethacrylate) (ALG-g-PEGDMA), chitosan-graft-poly(ethylene glycol dimethacrylate) (CHI-g-PEGDMA), polyvinyl alcohol-polymer-poly(ethylene glycol dimethacrylate) (PVA-g-PEGDMA) graft copolymer was synthesized. The synthesis of graft copolymers was carried out using cerium ammonium nitrate (CAN), ammonium persulfate (APS) and benzoyl peroxide (BPO) initiators in a nitrogen gas atmosphere at temperatures suitable for the initiators. The graft percentage and grafting efficiency of graft copolymers synthesized with different initiators were calculated from the mass increase. The lowest grafting results were obtained with the CAN starter. The grafting percentage (15%) and grafting efficiency (6%) of PVA-g-PEGDMA graft copolymer synthesized with CAN initiator were found. The highest grafting results were obtained with the BPO starter. Grafting percentage (116%) and grafting efficiency (30%) of ALG-g-PEGDMA graft copolymer synthesized with BPO initiator were found. The synthesized graft copolymers were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetric analysis (TGA/dTG) methods. The glass transition temperature (T_g) of the copolymers were determined.

Anahtar Kelimeler: Sodyum aljinat; Kitosan; Polivinil alkol; Etilen glikol dimetakrilat; Aşı kopolimerizasyon.

Keywords: Sodium alginate; Chitosan; Polyvinyl alcohol; Ethylene glycol dimethacrylate; Graft copolymerization.

1. Giriş

Biyolojik olarak parçalanabilen materyaller, biyomedikal uygulamalar için uzun yıllardır geliştirilmektedir. Doğal ve sentetik polimerler çok sayıda farmasötik formülasyonda, çeşitli kozmetik, tıbbi ve gıda ürünlerinde yaygın olarak

kullanılmaktadır (Geyik 2024, Toumi vd. 2021). Doğada bol miktarda bulunan, düşük maliyetli ve yenilenebilir doğal polimerler geniş kullanım alanına sahiptir (Geyik 2024, Geyik ve Işıklan 2023). Ayrıca genel olarak biyoyoumluluk, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve toksik

olmama özellikleri gösterirler (Garcia-Valdez vd. 2018, Geyik ve Işıklan 2023). Ancak bu polimerler, birçok uygulama için ticari ürünlere entegre edilmek üzere gerekli bazı özelliklere sahip değildir (Garcia-Valdez vd. 2018). Son on yılda polimer bazlı aşı kopolimerleri maliyet etkinliği, biyolojik olarak parçalanabilirliği, kolay işlenebilmesi ve mükemmel adsorpsiyon özellikleri nedeniyle dünya çapında önemli ilgi görmüştür (Maji ve Maiti 2021). Doğal ve sentetik polimerlerin üzerine aşı kopolimerizasyonu ile yeni grupların bağlanması, mikrobiyal kontaminasyon içeren polimerlerin depolama sırasında viskozite değişiklikleri, kontrolsüz hidrasyon vb. dezavantajlarının üstesinden gelmeye yardımcı olur (Maji ve Maiti 2021).

Doğal ve sentetik polimerlerin aşı kopolimerizasyonu yoluyla modifikasyonu onların fizikokimyasal özelliklerini geliştirir. Aşı kopolimerizasyonu, doğal ve sentetik polimerlerin belirli özelliklere sahip yeni biyomateryaller üretmesi için en kolay modifikasyon yöntemidir. Son yıllarda başta aljinat, kitosan, kitin, selüloz ve nişasta doğal polimerleri ve poli vinil alkol sentetik polimeri olmak üzere bazı önemli doğal ve sentetik polimerlerin aşı kopolimerleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Aljinat (ALG) üzerine N-izopropilakrilamit (Işıklan ve Küçükbalcı 2012), akrilikasit (Işıklan ve Küçükbalcı 2016), itokonik asit (Işıklan vd. 2012), N,N'-dimetilakrilamit (Akın ve Işıklan 2016), 2-hidroksipropil metakrilamid (Geyik vd. 2023) ve N-vinil-2-pirolidon (Işıklan vd. 2008) daha önceki çalışmalarda aşılanmıştır. Cha vd. (2010), metakrilik aljinat üzerine poli(etilen glikol) dimetakrilatı kimyasal olarak çapraz bağlayarak hidrojelleri sentezlemiş ve geçirgenliğini incelemişlerdir. Che-Galicia vd. (2022), sodyum aljinat/etilen glikol dimetakrilat ve akrilonitril kompozitlerinin kürelerini oluşturarak fenol gideriminde kullanmışlardır. Daha önceki çalışmalarda, sodyum aljinat üzerine etilen glikol dimetakrilat monomerinin, farklı başlatıcılar kullanılarak aşılınması rapor edilmemiştir. Kitosan (CHI) üzerine, poliakrilamit (Singh 2006), anilin (Marcasuzaa 2010), akrilik asit (Spagnol 2012), N-vinilkaprolaktam (Prabaharan 2008) ve etilen glikol (Park 2001) aşılanmıştır. Adali ve Yılmaz (2009), polietilen glikol dimetakrilatı seryum amonyum nitrat (CAN) başlatıcısını kullanarak kitosana aşılanmıştır. Sentezlenen aşı kopolimerler biyomedikal uygulamalarda kullanılmıştır. Kitosan üzerine etilen glikol dimetakrilatın farklı başlatıcılar kullanılarak aşılınması rapor edilmemiştir. Polivinil alkol (PVA) üzerine poli(etilenoksit) (Park 2018), kitosan (Bi 2021), metil akrilat (Chowdhury 1999) ve laktik asit (Ding 2009) aşılanmış ve farklı uygulamalarda kullanılmıştır. Polivinil alkol üzerine etilen glikol dimetakrilatın aşılınması ve aşı verimi üzerine başlatıcı türünün etkisi araştırılmamıştır.

Polisakkarit bazlı polimerler arasında ALG, biyoyuymululuğu, biyolojik olarak parçalanabilirliği ve

toksik olmayan özelliklerinden dolayı birçok alanda anyonik bir biyopolimer olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Geyik vd. 2023, Laurienzo 2005, Akın ve Işıklan 2016). Çoğunlukla kahverengi alglerden (Phaeophyceae) izole edilir ve 1 → 4 bağıyla bağlanan β-D-mannuronik asit ve α-L-guluronik asitin tekrar eden bileşenlerinden oluşur (Geyik vd. 2023, Şanlı and Işıklan 2006). Aljinat, pH'a duyarlı doğal bir polimerdir ve kalsiyum, baryum vb. katyonların varlığında iyonik çapraz bağlar oluşturur (Küçükbalcı 2011, Şanlı ve Işıklan 2006). Aljinat ve aljinat türevleri ilaç endüstrisinde ve gıda endüstrisinde jelleştirici madde, koloidal stabilizatör ve koyulaştırıcı madde olarak kullanılmaktadır (İnal vd. 2017).

Doğal bir polisakkarit olan CHI, yapısı selüloza benzeyen kitinin alkalın deasetilasyonu ile elde edilen doğrusal bir biyopoliaminosakkarittir (Şimşek 2007). Kabuklu hayvan ve böcek kabuklarında bulunan ve kitinin kısmi deasetilasyonu ile oluşan doğal bir polimer ve polisakkarit olan CHI, ilaç taşıyıcısı olarak özellikle dikkat çekmektedir (Erol vd. 2023). Her ikisi de doğrusal β-(1→4)-bağlı monosakkarit ünitelerinden oluşmaktadır. Birincil amin grupları, CHI'yı farmasötik uygulamalarda çok faydalı kılan özel özellikler sağlar (Şanlı vd. 2009). CHI'nın biyolojik olarak parçalanabilirliği, biyoyuymululuğu, membran geçirgenliği, mukoadezyonu, toksik olmaması ve jelleşme özellikleri, onu tıbbi ve farmasötik uygulamalarda kullanım için arzu edilen bir polimer haline getirir (Erol vd. 2023). Diğer birçok doğal polimerle karşılaştırıldığında kitosan pozitif yüke sahiptir ve mukoadesiftir. Bu nedenle ilaç dağıtım uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Işıklan vd. 2021).

PVA, 1924 yılındaki keşfinden bu yana, toksik olmama ve kanserojen olmama gibi arzu edilen özelliklerinden dolayı çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Horiike vd. 2002). Kontak lensler, yapay kan damarları, yapay bağırsaklar (Horiike vd. 2002) ve yapay böbrekler (Sreenivasan 1997) gibi biyomateryaller olarak geniş uygulama alanları bulmaktadır (Sreenivasan 1997, Şanlı vd. 2007). PVA hidrojelleri ile ilaç salınımına yönelik çalışmalar yapılmıştır; biyoyumlu, kimyasal olarak stabildir ve hem biyoayrım hem de hücre kapsüllemeleri için tercih edilir (Şanlı vd. 2007). Ancak PVA oldukça hidrofilik bir polimerdir ve suda stabilitesi zayıftır; bu nedenle sulu sistemlerde kullanım için çözünürlüğünün engellenmesi gerekir. Bu sorunun üstesinden gelmek için PVA, harmanlama, kopolimerizasyon, aşılama ve çapraz bağlama yoluyla çözünmez hale getirilmelidir (Kurşun ve Işıklan 2016, Şanlı vd. 2007).

Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), iki eşdeğer metakrilik asit ve bir eşdeğer etilen glikolün yoğunlaştırılmasıyla oluşan bir diesterdir. EGDMA serbest radikalik kopolimerizasyonda çapraz bağlayıcı madde olarak kullanılır (Ayhan ve Ayhan 2014). Özellikle polimerlerin

yapısını güçlendirmek veya katalitik etkiler sağlamak için kullanılır. Polimerlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılır. Diş uygulamalarında dentallerde protezlerin yapımında materyallerin dayanıklılığını arttırmak ve biyomedikal uygulamalarda, hücre kültürü çalışmalarında ve birçok endüstriyel süreçte çapraz bağlayıcı olarak kullanılır (Karaman ve Pamukçu 2022). Bu malzemelerin dayanıklılığını, termal ve kimyasal direncini artırır ve istenmeyen deformasyonları azaltır. Toksisite profili oldukça iyi incelenmiştir. Genellikle molekülün zıt uçlarında bulunan, makromoleküllerle reaksiyona girebilen ve bu sayede proteinlerdeki amino asitlerin esas olarak yan zincirleri arasında köprüler oluşturabilen, proteinler içindeki doğal olarak reaktif alanların konumlarının belirlenmesine olanak tanıyan iki reaktif gruba sahip bir maddedir (Bielecka-Kowalska vd. 2018). EGDMA monomeri, polimerlerin dayanımını artırmak için aşı kopolimerizasyonda tercih edilen monomer olarak kullanılmaktadır (Lin vd. 2012)

Aşı kopolimerizasyonu, bir sistemin özelliklerini ve çeşitli uygulamalardaki kullanımını geliştirmek için yapılır. Aşı kopolimerizasyon bir veya daha fazla farklı monomerin bir araya getirilerek aynı polimer zincirinde polimerizasyon reaksiyonu ile birleştirilmesidir. Bu yöntem, polimerin özelliklerini geliştirmek ve istenilen özelliklere sahip malzemeler elde etmek için kullanılır. Örneğin, bir monomerin mekanik dayanıklılığı ve bir diğer monomerin kimyasal direnci bir araya getirilerek aşı kopolimerin istenilen özelliklere sahip olması sağlanması hedeflenir (Geyik 2011). Kopolimerdeki monomer birimlerinin doğasındaki ve bağlı miktarındaki değişiklik nedeniyle neredeyse sınırsız miktarda farklı ürünün sentezine izin verir. Kopolimerizasyon, polimerik zincirin simetrisini değiştirir ve hem molekül içi kuvvetleri modüle eder hem de camsı geçiş sıcaklığı, kristallik, çözünürlük, elastikiyet, geçirgenlik ve kimyasal reaktivite gibi özellikler geniş sınırlar içinde ayarlanabilir.

Aşı kopolimerleri, bir monomerin farklı omurga zincirine sahip bir polimer varlığında polimerleştirilmesiyle hazırlanır. Aşılama, ana polimerin arzu edilen özelliklerinin korunması ve aşılanmış polimere olumlu özelliklerin dahil edilmesiyle sonuçlanır. Aşı kopolimerizasyon sürecinde kullanılan başlatıcı türü, polimerizasyon hızını, kontrol edilebilirliği ve aşı kopolimerin özelliklerini etkileyebilir. Farklı başlatıcı türleri, farklı reaksiyon hızlarına ve zincir büyüme karakteristiklerine sahiptir, bu da polimerizasyonun hızını ve sentezlenen aşı kopolimerin özelliklerini belirler. Başlatıcı türü, reaksiyonun başlama zamanını, homojenliğini ve oluşan aşı kopolimerin fiziksel özelliklerini de etkilemektedir. Uygun başlatıcı seçimi, istenilen kopolimer yapısının ve özelliklerinin elde edilmesinde kritik rol oynar.

Bir aşı kopolimeri, ana zincire yan zincirler olarak bağlanan bir veya daha fazla blok türünden oluşan bir makromoleküler zincirdir. Dolayısıyla, genel olarak gövde polimeri olarak adlandırılan ana polimer omurgasının, uzunluğu boyunca farklı noktalardan çıkan başka bir polimerik zincirin dallarına sahip olmasıyla ortaya çıkan yapı kopolimer olarak tanımlanabilir. Literatürde çeşitli aşı kopolimerizasyon yöntemleri rapor edilmiştir (Kumar vd. 2017). Aşı kopolimer sentezi, kompozitler, tıbbi uygulamalar, fiber modifikasyonları vb. alanlardaki potansiyel kullanımlarıyla polimer biliminin gelişimi için önemlidir. Ürün karakterizasyonları, yapı özellik ilişkilerinin geliştirilmesinde hayati öneme sahiptir. Radikal katılma polimerizasyonu, çok çeşitli monomerlerin polimerizasyonu için kullanışlı bir yöntemdir ve mekanizma üzerinde kontrol eksikliği nedeniyle sorun yaşayabilir; radikal polimerizasyonlar, başlama, ilerleme, birleştirme yoluyla sonlandırma, orantısız veya zincir transferi gibi eş zamanlı olarak meydana gelen birçok farklı reaksiyona sahiptir (Kumar vd. 2017). Radikal aşı kopolimerizasyonunun çok yönlülüğünün genişletilmesi, aşılanmış bir türevin elde edilmesi açısından başarılı olmuştur, ancak aşılanmış ürün karakterizasyonları, reaksiyon sırasında fazlasıyla üretilen homopolimer tarafından daha da karmaşık hale getirildiği için doğası gereği zordur (Singh vd. 2003). Aşı kopolimerizasyonda başlatıcı son ürünün fiziksel özelliklerini belirlediği için önemlidir. Aşı kopolimerizasyonu, amonyum persülfat (APS), seryum amonyum nitrat (CAN) ve benzoil peroksitin (BPO) bulunduğu farklı başlatıcı sistemler ile elde edilebilmektedir (Tripathy ve Singh 2000).

Bu çalışmada; farklı türden başlatıcıların, aşı yüzdesi ve aşılama verimi üzerine etkisi araştırıldı. Sentezlenen kopolimerlerin farklı başlatıcılar ile sentezlenmesi çalışmayı özgün kılmaktadır. Başlatıcı türü aşı kopolimerin özelliklerini belirler. Başlatıcının seçimi, reaksiyonun başlama süresi, homojenliği ve üretilen aşı kopolimerin fiziksel özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Doğru başlatıcının belirlenmesi, istenilen kopolimer yapısının ve özelliklerinin elde edilmesi açısından büyük öneme sahiptir. Başlatıcıların etkisini araştırmak için seryum amonyum nitrat (CAN), amonyum persülfat (APS) ve benzoil peroksit (BPO) başlatıcıları kullanılarak etilen glikol dimetakrilat monomeri, ALG, CHI ve PVA polimerlerine serbest radikal katılma polimerizasyonu yöntemi ile aşılandı. Aşı yüzdesi ve aşılama verimi kütle artışından hesaplandı. Kopolimerizasyon sonucunda sodyum aljinat-aşı-poli(etilen glikol dimetakrilat) (ALG-g-PEGDMA), kitosan-aşı-poli(etilen glikol dimetakrilat) (CHI-g-PEGDMA) ve polivinil alkol-aşı-poli(etilen glikol dimetakrilat) (PVA-g-PEGDMA) aşı kopolimerleri sentezlendi. Aşı kopolimerlerin kimyasal yapısı Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve

termogravimetrik analiz (TGA/dTG) yöntemleri ile karakterize edildi. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) belirlendi.

2. Materyal ve Metot

2.1 Materyal

Sodyum aljinat, kitosan ve polivinil alkol polimerleri, etilen glikol dimetakrilat monomeri (EGDMA), seryum amonyum nitrat (CAN), amonyum persülfat (APS), benzoil peroksit (BPO) başlatıcıları, N,N,N',N'- tetrametil-etilendiamin (TEMED) hızlandırıcı, asetik asit, aseton, etanol ve metanol Sigma firmasından temin edildi.

2.2 Metot

2.2.1 ALG-g-PEGDMA, CHI-g-PEGDMA ve PVA-g-PEGDMA kopolimerlerinin sentezi

Aşılama işlemi Geyik ve Işıklan (2020b)'ın yöntemi modifiye edilerek gerçekleştirildi. Kopolimerleşme üç boyunlu balonda, azot gazı atmosferinde, geri soğutucu altında ve başlatıcılara uygun sıcaklıklarda gerçekleştirildi. %0.5'lik ALG çözeltisi saf suda oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak elde edildi. %0.5'lik CHI çözeltisi %0.1'lik asetik asit ile oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak hazırlandı. %0.5'lik PVA çözeltisi saf suda 70°C'de hazırlandı. Hazırlanan her bir çözeltiye ayrı ayrı 2 mL etilen glikol dimetakrilat monomeri ilave edildi ve 40 dakika boyunca azot gazı geçirilerek manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra karışıma 4.5×10^{-3} M ayrı ayrı başlatıcı CAN, APS ve BPO ilave edilerek tepkime başlatıldı. Ardından hızlandırıcı olarak 6.5×10^{-4} M, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamin (TEMED) ilave edildi. Tepkime süresince (2 saat) ortamdan azot gazı geçirildi. Tepkime sonunda ürünler soğuk asetonda (400 mL) çöktürüldü ve süzülerek elde edilen ürün, homopolimerin uzaklaştırılması amacıyla Soxhlet içerisinde etanolde (120 mL) yıkandı. Homopolimeri uzaklaştırılan aşı kopolimerler 40°C'de etüvde 48 saat kurutuldu. Aşı kopolimerlerin aşı yüzdesi (%) Eşitlik 1 ve aşılama verimi (%) Eşitlik 2 yardımıyla kütle artışından hesaplandı (Geyik 2020). Kopolimerlerin hazırlanma koşulları Çizelge 1'de sunuldu.

$$\text{Aşı yüzdesi} = \frac{(\text{kopolimer kütlesi} - \text{polimer kütlesi})}{(\text{polimer kütlesi})} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Aşılama verimi} = \frac{(\text{kopolimer kütlesi} - \text{polimer kütlesi})}{(\text{kopolimer kütlesi} - \text{polimer kütlesi}) + \text{homopolimer kütlesi}} \times 100 \quad (2)$$

2.2.2 FT-IR spektrofotometresi

ALG, CHI, PVA, ALG-g-PEGDMA, CHI-g-PEGDMA, PVA-g-PEGDMA, PEGDMA ve EGDMA'nın infrared spektrumları THERMO Scientific marka FT-IR cihazı kullanılarak Hitit Üniversitesi Kimya Laboratuvarında alınmıştır.

Çizelge 1. Kopolimerlerin hazırlanma koşulları

Kod	Başlatıcı	Sıcaklık (°C)
ALG-g-PEGDMA ₁	CAN	40
ALG-g-PEGDMA ₂	APS	70
ALG-g-PEGDMA ₃	BPO	70
CHI-g-PEGDMA ₁	CAN	40
CHI-g-PEGDMA ₂	APS	70
CHI-g-PEGDMA ₃	BPO	70
PVA-g-PEGDMA ₁	CAN	40
PVA-g-PEGDMA ₂	APS	70
PVA-g-PEGDMA ₃	BPO	70

2.2.3 Termal analiz

Hazırlanan ALG-g-PEGDMA, CHI-g-PEGDMA ve PVA-g-PEGDMA kopolimerlerinin termal analizi SETERAM labSyss marka cihaz ile Kırklareli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde ölçülmüştür.

3. Bulgular

3.1 Kopolimerlerin aşı yüzdesi ve aşılama verimi

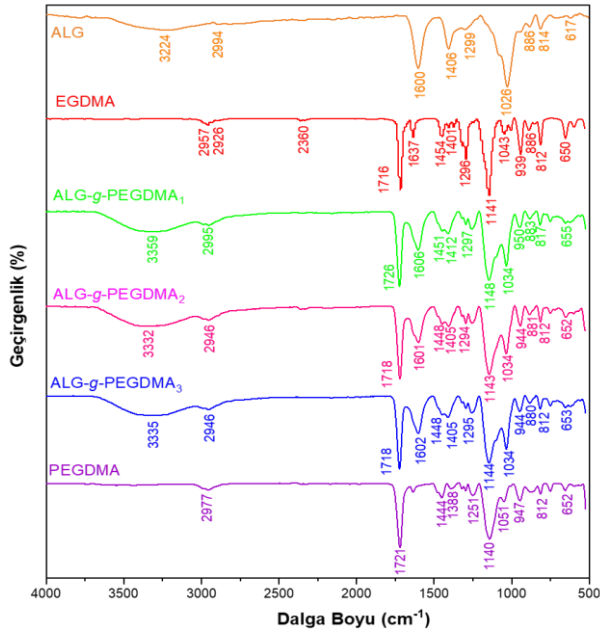
ALG-g-PEGDMA, CHI-g-PEGDMA ve PVA-g-PEGDMA kopolimerlerinin aşı yüzdesi ve aşılama verimi Çizelge 2'de sunulmuştur. Kopolimerin aşı yüzdesi ve aşılama verimi kütle artışı yöntemi ile Eşitlik 1 ve Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır. Aşılama işlemi başlatıcının polimer omurgasında ne kadar serbest radikal oluşturduğuna ve ortamda oluşan homopolimerizasyona bağlı olarak değişmektedir. Aynı derişimde CAN, APS ve BPO (4.5×10^{-3} M) başlatıcıları kullanılarak yapılan kopolimerizasyonda ALG-g-PEGDMA, CHI-g-PEGDMA ve PVA-g-PEGDMA aşı kopolimerlerinin aşı yüzdesi ve aşı verimleri birbirlerinden farklıdır. Bunun sebebi polimer omurgasındaki radikal oluşturma hızı ve süresine bağlı olarak değişmektedir. Aşı kopolimerlerin aşı yüzdesi ve aşı verimleri incelendiğinde en yüksek BPO başlatıcısı ile elde edildiği görülmektedir. Bu sonuç BPO başlatıcısının daha hızlı ve daha fazla radikal oluşturmaya atfedilebilir (Djordjevic vd. 2013).

Çizelge 2. Farklı başlatıcılarla sentezlenen aşı kopolimerlerin aşı yüzdesi (%) ve aşılama verimi (%)

Kod	Aşı Yüzdesi (%)	Aşılama Verimi (%)
ALG-g-PEGDMA ₁	26	12
ALG-g-PEGDMA ₂	98	26
ALG-g-PEGDMA ₃	116	31
CHI-g-PEGDMA ₁	18	9
CHI-g-PEGDMA ₂	56	13
CHI-g-PEGDMA ₃	62	17
PVA-g-PEGDMA ₁	15	6
PVA-g-PEGDMA ₂	87	19
PVA-g-PEGDMA ₃	92	15

3.2 ALG-g-PEGDMA kopolimerinin FT-IR spektrum analizi

ALG, EGDMA, ALG-g-PEGDMA₁, ALG-g-PEGDMA₂, ALG-g-PEGDMA₃ ve PEGDMA'nın FT-IR spektrumu Şekil 1'de sunulmuştur. ALG polimerinin FT-IR spektrumu incelendiğinde, yaklaşık 3224 cm⁻¹'deki geniş bant -OH gerilme titreşimini, 1600 cm⁻¹ ve 1406 cm⁻¹'deki güçlü iki bant -COO- grubunun asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerini göstermektedir (Bulut 2021, Işıklan ve Küçükbalcı 2016). 1026 cm⁻¹'deki spesifik bant, C-O-C gerilme titreşimlerine atfedilmektedir (Geyik vd. 2023, Şanlı ve Işıklan 2006). EGDMA monomerinin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 2957 cm⁻¹ ve 2926 cm⁻¹'deki bantlar -C-H gerilme titreşimini, 1716 cm⁻¹'deki yoğun bant yapıdaki C=O ester grubunun gerilme titreşimini, 1637 cm⁻¹'deki bant C=C çift bağının gerilme titreşimini göstermektedir (Haoue vd. 2020). ALG-g-PEGDMA kopolimerlerinin FT-IR spektrumu incelendiğinde bantlar yaklaşık aynı bölgelerde görülmektedir. ALG-g-PEGDMA kopolimerlerinin yapısında ortaya çıkan 1716 cm⁻¹, 1451 cm⁻¹, 1297 cm⁻¹, 1148 cm⁻¹ ve 944 cm⁻¹ civarındaki bantlar aşılamanın başarılı şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Haoue vd. 2020).

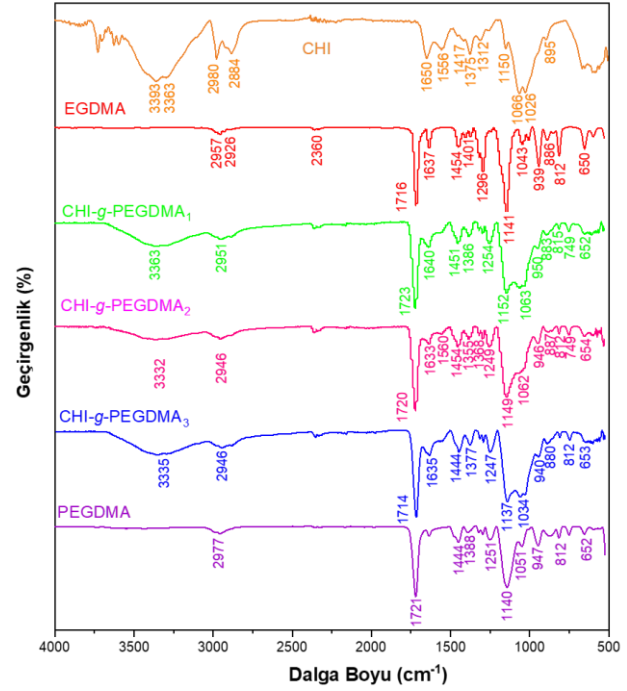


Şekil 1. ALG, EGDMA, ALG-g-PEGDMA₁, ALG-g-PEGDMA₂, ALG-g-PEGDMA₃ ve PEGDMA'nın FT-IR spektrumu

3.3 CHI-g-PEGDMA kopolimerinin FT-IR spektrum analizi

CHI, EGDMA, CHI-g-PEGDMA₁, CHI-g-PEGDMA₂, CHI-g-PEGDMA₃ ve PEGDMA'nın FT-IR spektrumu Şekil 2'de sunulmuştur. CHI'nin FTIR spektrumunda 3393 cm⁻¹ ve 3363 cm⁻¹ civarında görülen bantlar alkol grubundaki O-H gerilmesine, 2980 cm⁻¹ ve 2884 cm⁻¹'de görülen bantlar alifatik CH₂'nin asimetrik ve simetrik eğilme titreşimine, 1660 cm⁻¹ görülen bant N-H (amit I) bükülme titreşimine, 1375 cm⁻¹ görülen bant C-N bükülme titreşimine ve 1066

cm⁻¹ görülen bant C-O bağının bükülme titreşimine atfedilmektedir (Bulut 2022, Işıklan ve Tokmak 2019, Şanlı vd. 2009). Amin grubu CHI'nin 3000-3500 cm⁻¹ bölgesinde karakteristik N-H (amit II) bandı vardır ve bu bant, -OH grubu nedeniyle maskelenmiştir (Erol vd. 2023). CHI-g-PEGDMA kopolimerlerinin FTIR spektrumu incelendiğinde CHI bantları yaklaşık aynı bölgelerde görülmektedir. CHI-g-PEGDMA'nın yapısında ortaya çıkan yaklaşık 1720 cm⁻¹, 1140 cm⁻¹ ve 940 cm⁻¹ civarlarındaki bantlar PEGDMA'nın yapıya girdiğini ve aşılamanın başarılı şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Haoue vd. 2020).



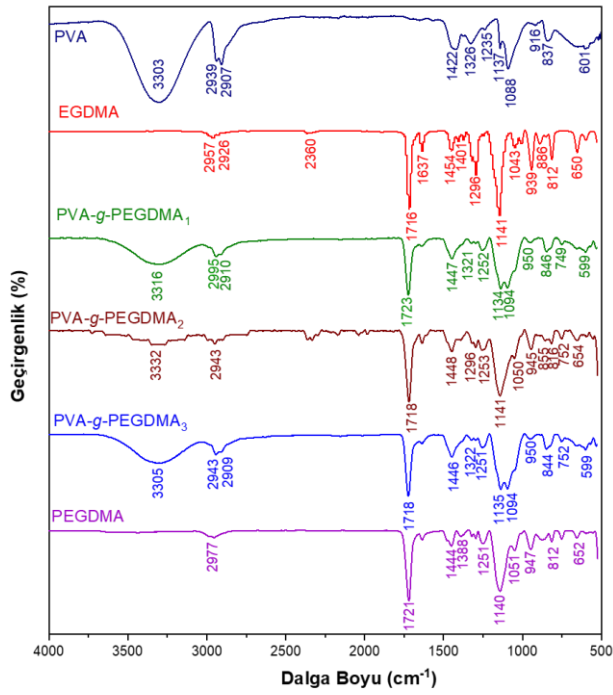
Şekil 2. CHI, EGDMA, CHI-g-PEGDMA₁, CHI-g-PEGDMA₂, CHI-g-PEGDMA₃ ve PEGDMA'nın FT-IR spektrumu

3.4 PVA-g-PEGDMA kopolimerinin FTIR spektrum analizi

PVA, EGDMA, PVA-g-PEGDMA₁, PVA-g-PEGDMA₂, PVA-g-PEGDMA₃ ve PEGDMA'nın FT-IR spektrumu Şekil 3'te sunulmuştur. PVA'nın FT-IR spektrumunda görülen 3303 cm⁻¹'deki geniş bant -OH (alkol) gerilme titreşimini, 2939 cm⁻¹ ve 2907 cm⁻¹'deki bantlar alifatik -CH gerilme titreşimini ve 1088 cm⁻¹'deki keskin bant alifatik -CO gerilme titreşimini göstermektedir. PVA-g-PEGDMA kopolimerlerinin spektrumunda yaklaşık 1718 cm⁻¹, 1147 cm⁻¹ ve 950 cm⁻¹ civarında ortaya çıkan yeni bantlar aşılamanın gerçekleştiğini göstermektedir (Haoue vd. 2020).

3.2.4 ALG-g-PEGDMA kopolimerinin termal analizi

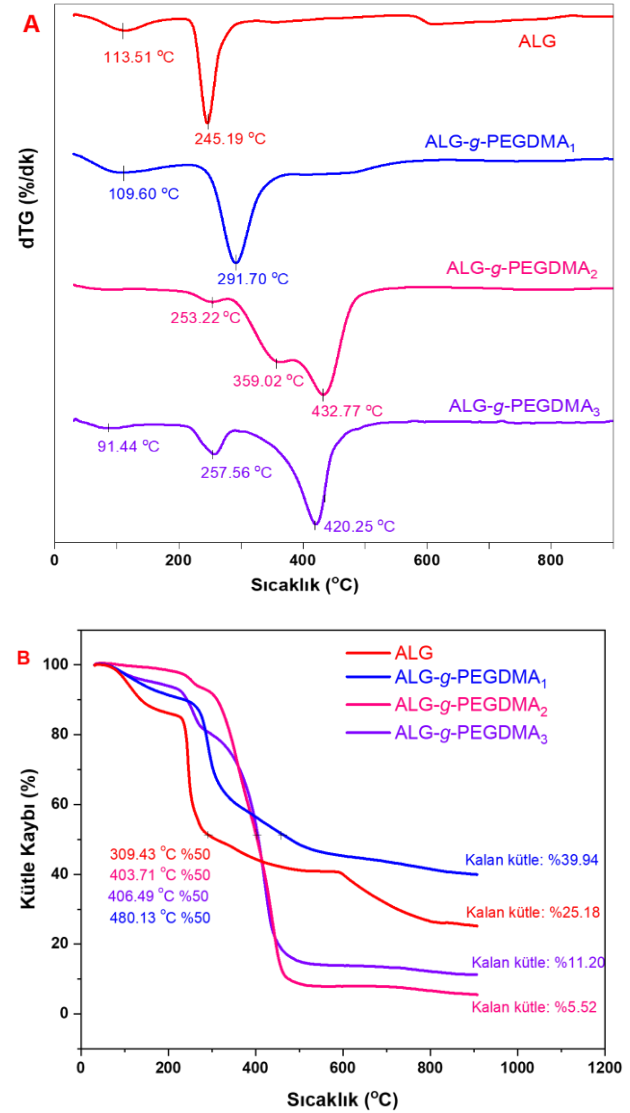
ALG polimerinin ve ALG-g-PEGDMA₁, ALG-g-PEGDMA₂ ve ALG-g-PEGDMA₃ aşı kopolimerlerinin dTG ve TGA termogramları Şekil 4A ve 4B'de sunulmuştur.



Şekil 3. PVA, EGDMA, PVA-g-PEGDMA₁, PVA-g-PEGDMA₂, PVA-g-PEGDMA₃ ve PEGDMA'nın FT-IR spektrumu

ALG iki basamaklı bozunma davranışı göstermiştir. ALG'nin termogramında 0-200°C aralığında 113.51°C'de maksimum bozunma hızında suyun uzaklaşmasına atfedilmektedir. 200-400°C aralığında 234.59°C'de maksimum bozunma hızında sakkarit halkalarının bozunmasına ve bunun yanı sıra su, CO₂ ve CH₄ oluşmasına atfedilmektedir (Küçükbalcı 2011). CAN başlatıcısı ile sentezlenen ve aşı verimi en düşük olan ALG-g-PEGDMA₁ kopolimeri ALG'ye benzer şekilde iki basamaklı bozunma davranışı göstermiştir. ALG-g-PEGDMA₁'nin termogramında 0-200°C aralığında 109.60°C'de maksimum bozunma hızında suyun uzaklaşmasına, 200-400°C aralığında 291.70°C'de maksimum bozunma hızında sakkarit halkalarının dehidrasyonuna ve yapıya giren PEGDMA halkalarının uzaklaşmasına atfedilmektedir (Küçükbalcı 2011, Lin, vd. 2012). Yapıya azda olsa giren PEGDMA zincirleri bozunma sıcaklığını daha yüksek değere taşımıştır. ALG-g-PEGDMA₂ kopolimeri üç basamaklı bozunma davranışı göstermiştir. 200-400°C aralığında 253.22°C'de maksimum bozunma hızında sakkarit halkalarının dehidrasyonuna, 300-500°C aralığında, 359.02°C ve 432.77°C'de yeni ortaya çıkan pikler yapıya giren PEGDMA halkalarının bozunmasına atfedilmektedir (Küçükbalcı 2011, Lin vd. 2012). ALG-g-PEGDMA₃ kopolimeri üç basamaklı bozunma davranışı göstermiştir. 100-200°C aralığında 91.44°C'de maksimum bozunma hızında suyun uzaklaşmasına, 200-300°C aralığında 257.56°C'de maksimum bozunma hızında sakkarit halkalarının dehidrasyonuna, 300-500°C aralığında 420.25°C'de yeni ortaya çıkan geniş pik yapıya

giren PEGDMA zincirlerinin bozunmasına atfedilmektedir (Küçükbalcı 2011, Lin vd. 2012). ALG ve ALG-g-PEGDMA kopolimerlerinin T_g, %50 kütle kaybı ve kalan kütle değerleri Çizelge 3'te sunulmuştur. ALG, ALG-g-PEGDMA₁, ALG-g-PEGDMA₂ ve ALG-g-PEGDMA₃'nin %50'sinin bozunduğu sıcaklıklar sırasıyla 309.43°C, 403.71°C, 406.49°C ve 480.13°C'dir. Aşı kopolimer oluşumuyla moleküller arası hidrojen bağı etkileşiminin artmasından dolayı termal dayanımının arttığı düşünülmektedir (Işıklan ve Altınışik 2018).



Şekil 4. ALG polimerinin ve ALG-g-PEGDMA₁, ALG-g-PEGDMA₂ ve ALG-g-PEGDMA₃ kopolimerlerinin A) dTG ve B) TGA termogramları

ALG, ALG-g-PEGDMA₁, ALG-g-PEGDMA₂ ve ALG-g-PEGDMA₃'nin T_g değerleri sırasıyla 156.55°C, 162.20 °C, 126.13°C ve 123.20°C bulunmuştur. ALG-g-PEGDMA₂ ve ALG-g-PEGDMA₃'ün kopolimerleşmesi ile serbest hacim azalmıştır (Geyik ve Işıklan 2020b, Işıklan ve Altınışik 2018). ALG-g-PEGDMA₁'in kopolimerleşmesi ile serbest hacim artmıştır (Geyik ve Işıklan 2020a, Işıklan ve Altınışik 2018, Işıklan ve Küçükbalcı 2012).

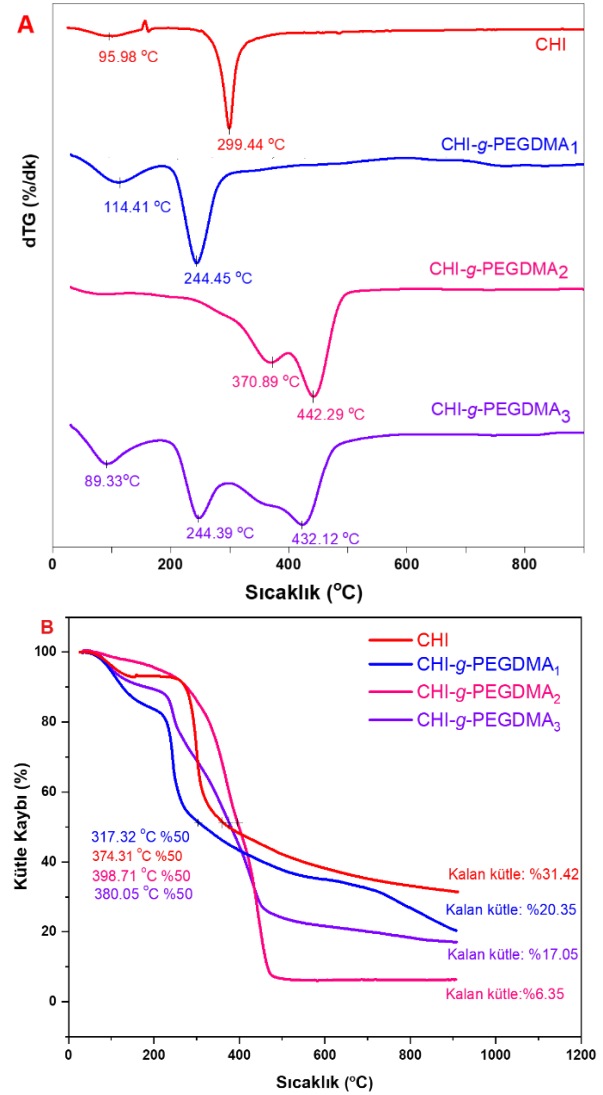
Çizelge 3. ALG ve ALG-g-PEGDMA kopolimerlerinin T_g , %50 kütle kaybı ve kalan kütle değerleri

Kod	T_g (°C)	%50 kütle kayı (°C)	Kalan kütle (%)
ALG	156.55	309.43	25.18
ALG-g-PEGDMA ₁	162.20	403.71	39.94
ALG-g-PEGDMA ₂	126.13	406.49	5.52
ALG-g-PEGDMA ₃	123.20	480.13	11.20

3.2.5 CHI-g-PEGDMA kopolimerinin termal analizi

CHI polimerinin ve CHI-g-PEGDMA₁, CHI-g-PEGDMA₂ ve CHI-g-PEGDMA₃ kopolimerlerinin dTG ve TGA termogramları Şekil 5A ve 5B'de sunulmuştur. CHI iki basamaklı bozunma davranışı göstermiştir. CHI'nın termogramında 0-200°C aralığında 95.98°C'de maksimum bozunma hızında suyun uzaklaşmasına atfedilmektedir. 200-400°C aralığında 299.44°C'de maksimum bozunma hızında sakarit halkalarının dehidrasyonu, polimerin asetillenmiş ve deasetillenmiş birimlerinin depolimerizasyonuna ve ayrışmasına atfedilebilir (Çiftci 2015, Erol 2016). CHI-g-PEGDMA₁ kopolimeri aşı verimi düşük olduğu için CHI polimerine yakın bir bozunma sergilemiştir. CHI-g-PEGDMA₁ kopolimerinin bozunma termogramı incelendiğinde, 0-200°C aralığında 114.41°C'de maksimum bozunma hızında suyun uzaklaşmasına ve 200-400°C aralığında 244.45°C'de maksimum bozunma hızında CHI halkalarının ve PEGDMA zincirlerinin dehidrasyonuna atfedilmektedir (Erol 2016, Lin vd. 2012). CHI-g-PEGDMA₂ kopolimeri iki basamaklı bozunma davranışı göstermiştir. 200-600°C aralığında birbirini takip eden 370.89°C ve 442.29°C'de maksimum bozunma hızlarında CHI halkalarının ve PEGDMA zincirlerinin dehidrasyonuna atfedilmektedir (Erol 2016, Lin vd. 2012). Benzoi peroksit başlatıcısı ile sentezlenen ve aşı verimi en yüksek CHI-g-PEGDMA₃ kopolimeri üç basamaklı bozunma davranışı göstermiştir. 25-200°C aralığında 89.33°C'de maksimum bozunma hızında suyun uzaklaşmasına, 200-500°C aralığında 244.39°C'de maksimum bozunma hızında CHI halkalarının dehidrasyonuna ve 432.12°C'de maksimum bozunma hızında yeni ortaya çıkan geniş pik yapıya giren PEGDMA halkalarının bozunmasına atfedilmektedir (Erol 2016, Lin vd. 2012). CHI ve CHI-g-PEGDMA kopolimerlerinin T_g , %50 kütle kaybı ve kalan kütle değerleri Çizelge 4'te sunulmuştur. CHI, CHI-g-PEGDMA₁, CHI-g-PEGDMA₂ ve CHI-g-PEGDMA₃ kopolimerlerinin %50'sinin bozunduğu sıcaklıklar sırasıyla 374.31°C, 317.32°C, 398.71°C ve 380.05°C'dir. CHI-g-PEGDMA₂ ve CHI-g-PEGDMA₃ aşı kopolimerlerinin oluşumuyla moleküller arası hidrojen bağı etkileşiminin artmasından dolayı termal dayanımın arttığı, CHI-g-PEGDMA₁ aşı kopolimeri oluşurken molekülerarası hidrojen bağı etkileşiminin azalmasından

dolayı termal dayanımın azaldığı söylenebilir (Şanlı vd. 2009). CHI polimerinin ve CHI-g-PEGDMA₁, CHI-g-PEGDMA₂ ve CHI-g-PEGDMA₃ kopolimerlerinin T_g değerleri sırasıyla 72.0°C, 77.38°C, 85.99°C ve 97.05°C bulunmuştur. T_g değerlerinin artması kopolimerleşme ile serbest hacmin artmasından kaynaklanmaktadır (Geyik ve Işıklan 2020a).

**Şekil 5.** CHI polimerinin ve CHI-g-PEGDMA₁, CHI-g-PEGDMA₂ ve CHI-g-PEGDMA₃ kopolimerlerinin A) dTG ve B) TGA termogramları**Çizelge 4.** CHI ve CHI-g-PEGDMA kopolimerlerinin T_g , %50 kütle kaybı ve kalan kütle değerleri

Kod	T_g (°C)	%50 kütle kayı (°C)	Kalan kütle (%)
CHI	72.0	374.31	31.42
CHI-g-PEGDMA ₁	77.38	317.32	20.35
CHI-g-PEGDMA ₂	85.99	398.71	6.35
CHI-g-PEGDMA ₃	97.05	380.05	17.05

3.2.6 PVA-g-PEGDMA kopolimerinin termal analizi

PVA polimerinin ve PVA-g-PEGDMA₁, PVA-g-PEGDMA₂ ve PVA-g-PEGDMA₃ aşı kopolimerlerinin dTG ve TGA

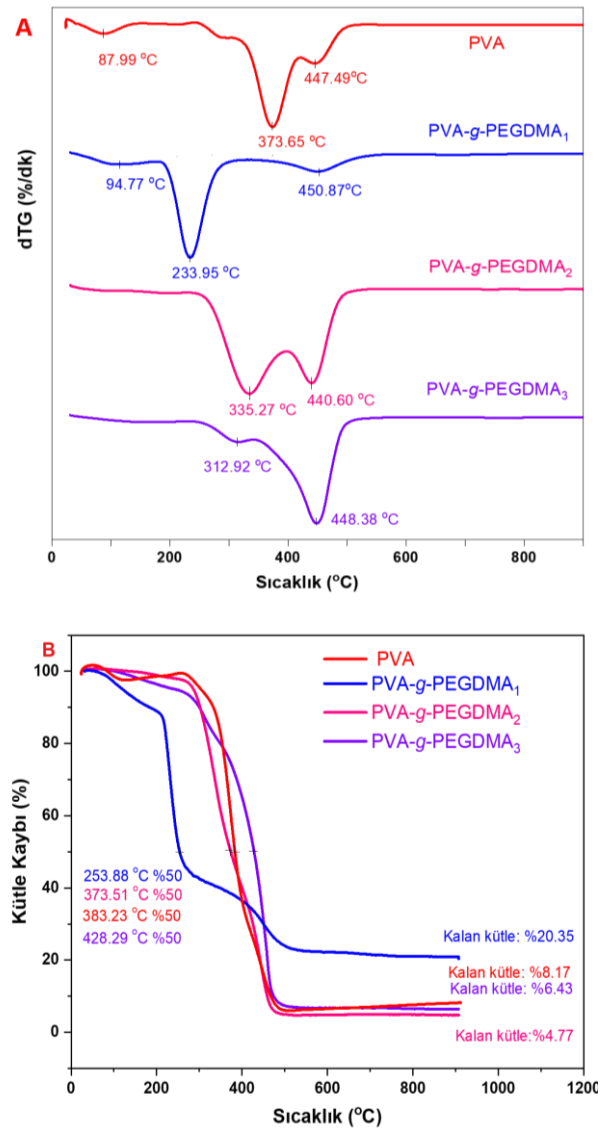
termogramları Şekil 6A ve 6B'de sunulmuştur PVA'nın termogramında 25-200°C sıcaklık aralığında 87.99°C'de maksimum bozunma hızında polimer yapısındaki absorbe suyun ayrıldığı, 300-500°C sıcaklık aralığındaki birbirini takip eden 373.65°C ve 447.49°C iki bozunmanın polimerin depolimerizasyonuna ait olduğu düşünülmektedir (Kuşun 2020). 373.65°C'deki bozunma C-C bağ enerjisinin C-O bağ enerjisinden daha düşük olması nedeniyle C-C bağının yapıdan daha önce ayrılmasına, 447.49°C'deki bozunma yapısındaki O-H bağlarının koparak yapıdan daha sonra ayrıldığına atfedilmektedir (Kuşun 2020). PVA-g-PEGDMA₁ üç basamaklı bozunma termogramı göstermektedir. 25-200°C aralığında 94.77°C'de maksimum bozunma hızında suyun uzaklaşmasına ve 200-300°C aralığında 233.95°C'de maksimum bozunma hızında polimerin depolimerizasyonuna ve 300-500°C aralığında 450.87°C'de maksimum bozunma hızında PVA'nın OH grupları ile yapıya giren PEGDMA zincirlerinin dehidrasyonuna atfedilmektedir (Kuşun 2016, Şanlı vd. 2009). Aşı verimleri yüksek PVA-g-PEGDMA₂ ve PVA-g-PEGDMA₃ kopolimerleri iki basamaklı bozunma termogramı göstermektedir. İki kopolimerde de 200-500°C aralığında birbirini takip eden iki maksimum bozunma görülmektedir. 200-400°C aralığında 335.27°C'de ve 312.92°C'de maksimum bozunma hızlarında polimerin depolimerizasyonuna ve 400-500°C aralığında 440.60°C ve 448.38°C'de maksimum bozunma hızlarında PVA'nın OH grupları ile PEGDMA zincirlerinin dehidrasyonuna atfedilmektedir (Kuşun 2020). PVA ve PVA-g-PEGDMA kopolimerlerinin T_g, %50 kütle kaybı ve kalan kütle değerleri Çizelge 5'te sunulmuştur. PVA polimerinin ve PVA-g-PEGDMA₁, PVA-g-PEGDMA₂ ve PVA-g-PEGDMA₃ kopolimerlerinin %50'sinin bozunduğu sıcaklıklar sırasıyla 383.23°C, 253.88°C, 373.51°C ve 428.29°C'dir. PVA-g-PEGDMA₂ ve PVA-g-PEGDMA₃ kopolimerlerinde termal dayanım artmıştır (Işıklan ve Kazan 2018).

Çizelge 5. PVA ve PVA-g-PEGDMA kopolimerlerinin T_g, %50 kütle kaybı ve kalan kütle değerleri

Kod	T _g (°C)	%50 kütle kaybı (°C)	Kalan kütle (%)
PVA	142.89	383.23	8.17
PVA-g-PEGDMA ₁	114.04	253.88	20.35
PVA-g-PEGDMA ₂	175.34	373.51	4.47
PVA-g-PEGDMA ₃	118.60	428.29	6.43

PVA polimerinin ve PVA-g-PEGDMA₁, PVA-g-PEGDMA₂ ve PVA-g-PEGDMA₃ kopolimerlerinin T_g değerleri sırasıyla 142.89°C, 114.04°C, 175.34°C ve 118.6°C bulunmuştur. T_g

değerlerinin artması kopolimerleşme ile serbest hacmin artmasından, T_g değerlerinin azalması ise kopolimerleşme ile serbest hacmin azalmasından kaynaklanmaktadır (Işıklan ve Kazan 2018, Kuşun ve Işıklan 2016).



Şekil 6. PVA polimerinin ve PVA-g-PEGDMA₁, PVA-g-PEGDMA₂ ve PVA-g-PEGDMA₃ kopolimerlerinin A) dTG ve B) TGA termogramları

4. Sonuç

Bu çalışmada, ALG, CHI ve PVA polimerlerinin üzerine EGDMA monomeri CAN, APS ve BPO başlatıcıları kullanılarak serbest radikal katılma polimerizasyonu yöntemi ile aşılandı. Farklı türden başlatıcılar ile sentezlenen aşı kopolimerlerin aşı yüzdesi ve aşılama verimi üzerine, başlatıcı türünün etkisi araştırıldı. CAN başlatıcısı ile sentezlenen ALG-g-PEGDMA₁, CHI-g-PEGDMA₁ ve PVA-g-PEGDMA₁ kopolimerlerinin tamamında aşı yüzdesi ve aşılama verimi düşük bulunurken, BPO başlatıcısı ile sentezlenen ALG-g-PEGDMA₃, CHI-g-PEGDMA₃ ve PVA-g-PEGDMA₃

kopolimerlerin tamamında aşı yüzdesi ve aşılama verimi yüksek bulundu. Aşı kopolimerler Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve termogravimetrik analiz (TGA/dTG) yöntemleri ile karakterize edildi. Bu çalışmada elde edilen bulgular ışığında bir sonraki çalışmada aşı kopolimerlerin membranları oluşturularak atık suların ağır metal tayinleri incelenecektir. Ayrıca çalışmanın sonuçlarında elde edilen aşı kopolimerlerin başarı ile sentezlenmesi, yapılarının aydınlatılması, aşı kopolimerlerin nanotıp, eczacılık, biyomedikal, çevre ve gıda gibi farklı alanlardaki verimli kullanımına katkı sağlayacaktır.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazar tüm etik standartlara uyduklarını beyan eder.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarın bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edeceği hiçbir çıkar çatışması yoktur

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

5. Kaynaklar

- Akın, A. and Işıklan, N., 2016. Microwave assisted synthesis and characterization of sodium alginate-graft-poly (N, N'-dimethylacrylamide). *International Journal of Biological Macromolecules*, **82**, 530-540. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.10.050>
- Ayhan, H., ve Ayhan, F., 2014. Kontrollü ilaç salımı için fotoçapraz bağlı poli (Etilen glikol) hidrojel. *Türk Biyokimya Dergisi*, **39**, 403-15.
- Bielecka-Kowalska, A., Czarny, P., Wigner, P., Synowiec, E., Kowalski, B., Szwed, M. and Majsterek, I., 2018. Ethylene glycol dimethacrylate and diethylene glycol dimethacrylate exhibits cytotoxic and genotoxic effect on human gingival fibroblasts via induction of reactive oxygen species. *Toxicology In Vitro*, **47**, 8-17. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2017.10.028>
- Bi, J., Tian, C., Zhang, G. L., Hao, H., and Hou, H. M., 2021. Novel procyanidins-loaded chitosan-graft-polyvinyl alcohol film with sustained antibacterial activity for food packaging. *Food Chemistry*, **365**, 130534. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130534>
- Bulut, E., 2021. Development and optimization of Fe³⁺-crosslinked sodium alginate-methylcellulose semi-interpenetrating polymer network beads for controlled release of ibuprofen. *International Journal of Biological Macromolecules*, **168**, 823-833. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.147>
- Bulut, E., 2022. Design and Optimization of pH-Responsive Chitosan-Coated Zn-Carboxymethyl Cellulose Hydrogel Bead Carriers for Amoxicillin Trihydrate Delivery. *ChemistrySelect*, **7**(24), e202200471. <https://doi.org/10.1002/slct.202200471>
- Cha, C., Kim, S. Y., Cao, L. and Kong, H., 2010. Decoupled control of stiffness and permeability with a cell-encapsulating poly (ethylene glycol) dimethacrylate hydrogel. *Biomaterials*, **31**(18), 4864-4871. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.02.059>
- Chowdhury, P. and Pal, C. M., 1999. Graft copolymerization of methyl acrylate onto polyvinyl alcohol using Ce (IV) initiator. *European Polymer Journal*, **35**(12), 2207-2213. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00017-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00017-8)
- Çiftçi, Ş., Özek, S., Aksoy, S. A., Aksoy, K., ve Göde, F., 2015. Nanokil katkılı PVA/kitosan nanolif sentezi ve karakterizasyonu. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Dergisi*, **10**(1), 118-128. <https://doi.org/10.29233/sdufeffd.134825>
- Djordjevic, S., Nikolic, L., Kovacevic, S., Miljkovic, M., and Djordjevic, D., 2013. Graft copolymerization of acrylic acid onto hydrolyzed potato starch using various initiators. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, **57**(1-2), 55-61. <https://doi.org/10.3311/PPch.2171>
- Ding, J., Chen, S. C., Wang, X. L. and Wang, Y. Z., 2009. Synthesis and properties of thermoplastic poly (vinyl alcohol)-graft-lactic acid copolymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**(2), 788-793. <https://doi.org/10.1021/ie8013428>
- Erol, Ü. H., 2016. Polimerik blend nanokürelerin hazırlanması ve in vitro ilaç geçiş özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 123.
- Erol, Ü. H., Güncüm, E. and Işıklan, N., 2023. Development of chitosan-graphene oxide blend nanoparticles for controlled flurbiprofen delivery. *International Journal of Biological Macromolecules*, **246**, 125627. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125627>
- Garcia-Valdez, O., Champagne, P. and Cunningham, M. F., 2018. Graft modification of natural polysaccharides via reversible deactivation radical polymerization. *Progress in Polymer Science*, **76**, 151-173. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.08.001>
- Geyik, G., 2020. κ-karagenan kopolimerlerin sentezlenmesi ve taşıyıcı sistemlerinin geliştirilmesi. Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 211.
- Geyik, G., 2024. Ca²⁺ İyonları ile Çapraz Bağlı Sodyum Aljinat/κ-Karagenan Kürelerden Nifedipinin Kontrollü Salımı. *International Journal of Engineering Research and Development*, **16**(1), 150-162. <https://doi.org/10.29137/umagd.1384946>
- Geyik, G., Güncüm, E. and Işıklan, N., 2023. Design and development of pH-responsive alginate-based nanogel carriers for etoposide delivery. *International Journal of Biological Macromolecules*, **250**, 126242. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126242>

- Geyik, G. and Işıklan, N., 2020a. pH/temperature-responsive poly(dimethylaminoethyl methacrylate) grafted κ -carrageenan copolymer: Synthesis and physicochemical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, **137(48)**, 49596. <https://doi.org/10.1002/app.49596>
- Geyik, G. and Işıklan, N., 2020b. Synthesis, characterization and swelling performance of a temperature/pH-sensitive κ -carrageenan graft copolymer. *International Journal of Biological Macromolecules*, **152**, 359-370. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.129>
- Geyik, G. and Işıklan, N., 2023. Chemical modification of κ -carrageenan with poly(2-hydroxypropylmethacrylamide) through microwave induced graft copolymerization: Characterization and swelling features. *International Journal of Biological Macromolecules*, **235**, 123888. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126242>
- Haoue, S., Derdar, H., Belbachir, M. and Harrane, A., 2020. Polymerization of ethylene glycol dimethacrylate (EGDM), using an Algerian clay as eco-catalyst (maghnite-H⁺ and Maghnite-Na⁺). *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, **15(1)**, 221-230. <https://doi.org/10.9767/bcrec.15.1.6297.221-230>
- Horiike, S., Matsuzawa, S. and Yamaura, K., 2002. Preparation of chemically crosslinked gels with maleate-denatured poly (vinyl alcohol) and its application to drug release. *Journal of Applied Polymer Science*, **84(6)**, 1178-1184. <https://doi.org/10.1002/app.10411>
- İnal, M., Işıklan, N. and Yiğitoğlu, M., 2017. Preparation and characterization of pH-sensitive alginate-g-poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)/gelatin blend beads. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **52**, 128-137. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.03.034>
- Işıklan, N. and Altınışık, Z., 2018. Temperature-responsive alginate-g-poly (N, N-diethylacrylamide) copolymer: Synthesis, characterization, and swelling behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, **135(38)**, 46688. <https://doi.org/10.1002/app.46688>
- Işıklan, N., Hussien, N. A. and Türk, M., 2021. Synthesis and drug delivery performance of gelatin-decorated magnetic graphene oxide nanoplatfrom. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **616**, 126256. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126256>
- Işıklan, N. and Kazan, H., 2018. Thermoresponsive and biocompatible poly(vinyl alcohol)-graft-poly(N, N-diethylacrylamide) copolymer: microwave-assisted synthesis, characterization, and swelling behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, **135(12)**, 45969. <https://doi.org/10.1002/app.45969>
- Işıklan, N. and Küçükbalcı, 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. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2012.07.015>
- Işıklan, N. and Küçükbalcı, G., 2016. Synthesis and characterization of pH-and temperature-sensitive materials based on alginate and poly (N-isopropylacrylamide/acrylic acid) for drug delivery. *Polymer Bulletin*, **73**, 1321-1342. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1550-x>
- Işıklan, N. and Tokmak, Ş., 2019. Development of thermo/pH-responsive chitosan coated pectin-graft-poly (N, N-diethyl acrylamide) microcarriers. *Carbohydrate Polymers*, **218**, 112-125. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.068>
- Işıklan, N., Kurşun, F. and İnal, M., 2010. Graft copolymerization of itaconic acid onto sodium alginate using benzoyl peroxide. *Carbohydrate Polymers*, **79(3)**, 665-672. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.09.021>
- Kumar, D., Pandey, J., Raj, V. and Kumar, P., 2017. A review on the modification of polysaccharide through graft copolymerization for various potential applications. *The Open Medicinal Chemistry Journal*, **11**, 109. <https://doi.org/10.2174/1874104501711010109>
- Karaman, D. Ş., ve Pamukçu, A., 2022). Polietilen Glikol Dimetakrilat Doku İskeletlerinin Dentritik Gözenekleri Genişletilmiş Mezogözenekli Silika Nanoparçacıklar ile Katkılandırılması ve In Vitro İncelemeleri. *Konya Journal of Engineering Sciences*, **10(1)**, 229-239. <https://doi.org/10.36306/konjes.1027750>
- Kurşun, F., 2016. Poli(vinil alkol)-aşı-poli(N-izopropilakrilamid) ve poli(vinil alkol)-aşı-poli(N-hidroksimetilakrilamid) kopolimerlerinin sentezi, karakterizasyonu ve pervaporasyon, evapomasyon, sıcaklık farklı evapomasyonda kullanımı. Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 188.
- Kurşun, F., 2020. Application of PVA-b-NaY zeolite mixture membranes in pervaporation method. *Journal of Molecular Structure*, **1201**, 127170. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127170>
- Kurşun, F. and 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**, 91-104. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.07.011>
- Küçükbalcı, G., 2011. Sıcaklık ve ph duyarlı aljinat bazlı mikrokürelerin tasarımı ve indometasin salımında

- kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 148.
- Laurienzo, P., Malinconico, M., Motta, A., and Vicinanza, A., 2005. Synthesis and characterization of a novel alginate–poly (ethylene glycol) graft copolymer. *Carbohydrate Polymers*, **62(3)**, 274-282. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.08.005>
- Lin, M.C., Tai, H.Y., Ou, T.C. and Don, T.M., 2012. Preparation and characterization of UV-sensitive chitosan for UV-cure with poly (ethylene glycol) dimethacrylate. *Cellulose*, **19**, 1689-1700. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9758-5>
- Maji, B. and Maiti, S., 2021. Chemical modification of xanthan gum through graft copolymerization: Tailored properties and potential applications in drug delivery and wastewater treatment. *Carbohydrate Polymers*, **251**, 117095. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117095>
- Marcasuzaa, P., Reynaud, S., Ehrenfeld, F., Khoukh, A. and Desbrieres, J., 2010. Chitosan-graft-polyaniline-based hydrogels: elaboration and properties. *Biomacromolecules*, **11(6)**, 1684-1691. <https://doi.org/10.1021/bm100379z>
- Park, I. K., Kim, T. H., Park, Y. H., Shin, B. A., Choi, E. S., Chowdhury, E. H., and Cho, C. S., 2001. Galactosylated chitosan-graft-poly (ethylene glycol) as hepatocyte-targeting DNA carrier. *Journal of Controlled Release*, **76(3)**, 349-362. [https://doi.org/10.1016/S0168-3659\(01\)00448-5](https://doi.org/10.1016/S0168-3659(01)00448-5)
- Park, M. S., Choi, Y., Lee, K. B., and Kim, J. H., 2018. Synthesis of PVA-g-POEM graft copolymers and their use in highly permeable thin film composite membranes. *Chemical Engineering Journal*, **346**, 739-747. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.036>
- Prabaharan, M., Grailer, J. J., Steeber, D. A., and Gong, S., 2008. Stimuli-responsive chitosan-graft-poly (N-vinylcaprolactam) as a promising material for controlled hydrophobic drug delivery. *Macromolecular Bioscience*, **8(9)**, 843-851. <https://doi.org/10.1002/mabi.200800010>
- Singh, R. P., Nayak, B. R., Biswal, D. R., Tripathy, T., Banik, K., 2003. Biobased polymeric flocculants for industrial effluent treatment. *Materials Research Innovations*, **7(5)**, 331-340. <https://doi.org/10.1007/s10019-003-0273-z>
- Singh, V., Tiwari, A., Tripathi, D. N. and Sanghi, R., 2006. Microwave enhanced synthesis of chitosan-graft-polyacrylamide. *Polymer*, **47(1)**, 254-260. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.101>
- Spagnol, C., Rodrigues, F. H., Pereira, A. G., Fajardo, A. R., Rubira, A. F., and Muniz, E. C., 2012. Superabsorbent hydrogel composite made of cellulose nanofibrils and chitosan-graft-poly (acrylic acid). *Carbohydrate Polymers*, **87(3)**, 2038-2045. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.10.017>
- Sreenivasan, K., 1997. On the restriction of the release of water-soluble component from polyvinyl alcohol film by blending β -cyclodextrin. *Journal of Applied Polymer Science*, **65(9)**, 1829-1832. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970829\)65:9%3C1829::AID-APP20%3E3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970829)65:9%3C1829::AID-APP20%3E3.0.CO;2-G)
- Şanlı, O., Ay, N. and Işıklan, N., 2007. Release characteristics of diclofenac sodium from poly (vinyl alcohol)/sodium alginate and poly (vinyl alcohol)-grafted-poly (acrylamide)/sodium alginate blend beads. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **65(2)**, 204-214. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2006.08.004>
- Şanlı, O. and Işıklan, N., 2006. Controlled release formulations of carbaryl based on copper alginate, barium alginate, and alginic acid beads. *Journal of Applied Polymer Science*, **102(5)**, 4245-4253. <https://doi.org/10.1002/app.24882>
- Şanlı, O., Karaca, İ. and Işıklan, N., 2009. Preparation, characterization, and salicylic acid release behavior of chitosan/poly (vinyl alcohol) blend microspheres. *Journal of Applied Polymer Science*, **111(6)**, 2731-2740. <https://doi.org/10.1002/app.29319>
- Şimşek, Ş., 2007. Büyüme hormonu (somatotropin) içeren biyolojik olarak parçalanabilen mikrokürelerin hazırlanması. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 222.
- Toumi, S., Yahoum, M. M., Lefnaoui, S. and Hadjsadok, A., 2021. Synthesis, characterization and potential application of hydrophobically modified carrageenan derivatives as pharmaceutical excipients. *Carbohydrate Polymers*, **251**, 116997. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116997>
- Tripathy, T. and Singh, R., 2000. High performance flocculating agent based on partially hydrolysed sodium alginate–g–polyacrylamide. *European Polymer Journal*, **36(7)**, 1471-1476. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00201-3](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00201-3)