

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SÜRFAKTAN VARLIĞINDA SENTEZLENEN POLİ (N-[3-(DİMETİLAMİNO)PROPİL] METAKRİLAMİD) HİDROJELLERİNİN
MEKANİK DAYANIMLARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cansu KOZBEKÇİ

Kimya Bölümü Anabilim Dalı

Kimya Programı

Kasım 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SÜRFAKTAN VARLIĞINDA SENTEZLENEN POLİ (N-[3-(DİMETİLAMİNO)PROPİL] METAKRİLAMİD) HİDROJELLERİNİN
MEKANİK DAYANIMLARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Cansu KOZBEKÇİ
(509131006)**

Kimya Bölümü Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Candan ERBİL

Kasım 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509131006 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Cansu KOZBEKÇİ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SÜRFAKTAN VARLIĞINDA SENTEZLENEN POLİ (N-[3-(DİMETİLAMİNO)PROPİL] METAKRİLAMİD) HİDROJELLERİNİN MEKANİK DAYANIMLARI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Candan ERBİL**
~~İstanbul Teknik Üniversitesi~~

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Yeşim HEPUZER GÜRSEL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 06 Kasım 2016
Savunma Tarihi : 24 Kasım 2016





Ailem ve arkadaşlarıma,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen, her koşulda yanımda olup bilgi ve birikimleri ile gelişimime katkı sağlayan, en doğru yönlendirmeleri yapıp çalışmalarımı sürekli olarak takip eden tez danışmanım Prof. Dr. Candan ERBİL'e, tez çalışması süresinde destek veren ve tez çalışmalarında yapılan karakterizasyonlarda bilgi ve birimlerini paylaşarak yol gösterici olan Prof. Dr. Yeşim HEPUZER GÜRSEL'e desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmaları ve tez yazımı sırasında desteğini esirgemeyen CASH-POM Araştırma Grubu üyelerine, tezin antibakteriyel etkinliğin belirlenmesinde yardımcı olan Bestenur YALÇIN' a, her daim yanımda olan tüm arkadaşlarıma destekleri ve anlayışları için teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan annem Semiha YILMAZ ve babam Adil KOZBEKCI'ye, beni her zaman sevgi ve anlayışla karşılamış yardımlarını esirgememiş olan yakın arkadaşlarım Ceyda ŞİMŞEK ve Sebahat TOPAL'a, daima yanımda olacaklarını bilerek teşekkür ederim.

Hayatının en zor zamanında bile bana yüce gönlüyle destek olan yakın arkadaşım, meslektaşım Ece TÜKENMEZ ve kendini daima aramızda hissettirecek olan annesi Nurten TÜKENMEZ' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarında teknik ve manevi desteğini esirgemeyen arkadaşım Burak SABAH' a, iş arkadaşlarım Experto çalışanlarına ve sayamadığım herkese desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışması İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimi tarafından desteklenmiştir, katkılarında dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışması TÜBİTAK 115Z876 no.lu proje ile desteklenmiştir, katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Haziran, 2016

Cansu KOZBEKCI
(Kimyager)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	5
2.1 Hidrojel Tanımı	5
2.2 (Hidro)jellerin Sınıflandırılması	6
2.3 Sentez Yöntemleri.....	7
2.4 (Hidro)Jellerin Şişme, Mekanik ve Antibakteriyel Özellikleri.....	7
2.4.1 Şişme Davranışları	8
2.4.2 Hidrojellerin Mekanik Dayanımı	10
2.4.3 Hidrojinin Antibakteriyel Etkinliği.....	12
2.5 Sıvı Kristaller.....	14
2.5.1 Termotropik Sıvı Kristaller	15
2.5.2 Liyotropik Sıvı Kristaller	16
2.6 Sürfaktanlar	18
2.7 Sürfaktanların Sıvı Kristal Davranışları	21
2.8 Yapısal Karakterizasyon	23
2.8.1 Polarize Optik Mikroskop	23
2.8.2 X-ışını Kırınımı.....	24
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	27
3.1.1 N-[3-(dimetilamino)propil] metakrilamid (DMPMAAm)	27
3.1.2 N,N'-metilenbis(akrilamid) (BIS)	27
3.1.3 Potasyum Persülfat (KPS)	27
3.1.4 N-setil-N,N,N, trimetilamonyum bromür (CTAB)	28
3.1.5 2-[(2,6-Diklorofenil)amino]benzenasetik asit sodyum tuzu (DFNa)	28
3.1.6 Gentamisin sülfat (GS)	28
3.1.7 Siprofloksasin (CP)	28
3.1.8 Potasyum dihidrojen fosfat (KH ₂ PO ₄)	29
3.1.9 Soy dum hidrojen fosfat (Na ₂ HPO ₄).....	29
3.1.10 Sodyum klorür (NaCl)	29
3.1.11 Potasyum klorür (KCl)	29
3.1.12 Destile deiyonize su (DDS)	29
3.1.13 Azot gazı	29
3.2 Kullanılan Cihaz ve Donanımlar	30
3.2.1 Hassas Terazi	30

3.2.2 Destile Deiyonize Su Cihazı	30
3.2.3 Sıcaklık Etüvü	30
3.2.4 Vakum Etüvü	30
3.2.5 Dijital Kumpas	30
3.2.6 Mekanik Test Cihazı	30
3.2.7 Polarize Optik Mikroskop	31
3.2.8 Kondüktometre.....	31
3.2.9 Görüntüleme Sistemi	31
3.2.10 XRD	32
3.3 Deneysel Yöntem	32
3.3.1 Sürfaktan Çözeltilerinin Hazırlanması	32
3.3.2 İzotropik PDMAAM Hidrojellerinin Sentezi	32
3.3.3 CTAB Varlığında PDMAAM Hidrojel Sentezi	33
3.4 Mekanik Test Deneyleri.....	34
3.5 Dinamik Şişme Deneyleri	35
3.6 Hidrojinin Disk Diffüzyon Yöntemiyle Antibakteriyel Özelliğinin İncelenmesi	36
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	37
4.1 İzotropik ve Kompozit Hidrojellerin Kıyaslanması	71
4.2 PDMAAM Hidrojellerinin Dinamik Şişme Davranışlarının Kıyaslanması	90
4.3 Sentezlenen Hidrojellerin Antibakteriyel Etkinliğinin İncelenmesi.....	92
4.4 Sentezlenen Hidrojellerin Dar Açılı-XRD (SAXD) ile Karakterizasyonu	97
5. KAYNAKLAR.....	105
ÖZGEÇMİŞ	113

KISALTMALAR

DMApMAAm : N-[3-(dimetilamino)propil metakrilamid

AAm : Akrilamid

AMP : Antimikobiyal peptid

CTAB : N-setil-N,N,N, trimetilamonyum bromür; N-hekzadesil-N,N,N trimetil amonyum bromür

BIS : N,N'- metilenbisakrilamid

KPS : Potasyum persülfat

DFa : Diklofenak sodyum tuzu

GS : Gentamisin sülfat

CP : Siprofloksazin



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Amfifilik moleküllerde paketlenme parametresine bağlı olarak oluşan kümelenmelerin yapısı.	20
Çizelge 4.1 : Örnek Açılımları.....	39
Çizelge 4.2 : Serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve yıkama sonrası (t = 10 gün, denge) sudaki (DDS) şişme oranları ve sıkıştırma modülleri	40
Çizelge 4.3 : PDMAAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS ' de 10 gün sonraki görüntüleri.	41
Çizelge 4.4 : CTAB'ın mekanik karıştırma ile hazırlanan sudaki çözeltilerinin POM görüntüleri	43
Çizelge 4.5 : CTAB varlığında , mekanik karıştırıcı kullanılarak sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin monomer konsantrasyonu ve çözeltideki sürfaktan miktarına göre genel dayanımları.....	46
Çizelge 4.6 : Mekanik karıştırıcı kullanılarak (8000 rpm; 20 dakika), ağırlıkça % 20, 25 ve 30 CTAB varlığında sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin monomer konsantrasyonu ile değişen şişme oranları, iletkenlik değerleri ve elastik modülleri.....	48
Çizelge 4.7 : Ağırlıkça % 20 CTAB içeren sulu çözeltinin ve ağırlıkça % 20 CTAB içeren çözeltide 20 dakika mekanik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin 30°C, 60°C ve 115°C'deki POM görüntüleri	49
Çizelge 4.8 : % 20 CTAB varlığında , mekanik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS'de 10 gün sonraki görüntüleri	50
Çizelge 4.9 : Ağırlıkça % 25 CTAB içeren sulu çözeltinin ve ağırlıkça % 25 CTAB içeren çözeltide 20 dakika mekanik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin 30°C, 60°C ve 115°C'deki POM görüntüleri	52
Çizelge 4.10 : % 25CTAB varlığında mekanik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS'de 10 gün sonraki görüntüleri	52
Çizelge 4.11 : Ağırlıkça % 30 CTAB içeren sulu çözeltinin ve ağırlıkça % 30 CTAB içeren çözeltide 20 dakika mekanik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin 30°C, 60°C ve 115°C'deki POM görüntüleri	55
Çizelge 4.12 : % 30 CTAB varlığında , mekanik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS'de 10 gün sonraki görüntüleri	56
Çizelge 4.13 : CTAB ' ın manyetik karıştırma ile hazırlanan sudaki çözeltilerinin POM görüntüleri	58
Çizelge 4.14 : CTAB varlığında , manyetik karıştırıcı kullanılarak sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin monomer konsantrasyonu ve çözeltideki sürfaktan miktarına göre genel dayanımları.....	59

Çizelge 4.15 : Manyetik karıştırıcı kullanılarak (12 saat), ağırlıkça % 20, 25, 30 ve 40 CTAB varlığında sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin monomer konsantrasyonu ile değişen şişme oranları, iletkenlik değerleri ve elastik modülleri	60
Çizelge 4.16 : Ağırlıkça % 20 CTAB içeren sulu çözeltinin ve ağırlıkça % 20 CTAB içeren çözeltide 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin 30°C, 60°C ve 115°C'deki POM görüntüleri.....	61
Çizelge 4.17 : % 20 CTAB varlığında , manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS'de 10 gün sonraki görüntüleri	61
Çizelge 4.18 : Ağırlıkça % 25 CTAB içeren sulu çözeltinin ve ağırlıkça % 25 CTAB içeren çözeltide 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin 30°C, 60°C ve 115°C'deki POM görüntüleri.....	63
Çizelge 4.19 : % 25 CTAB varlığında, 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS'de 10 gün sonraki görüntüleri	64
Çizelge 4.20 : Ağırlıkça % 30 CTAB içeren sulu çözeltinin ve ağırlıkça % 30 CTAB içeren çözeltide 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin 30°C, 60°C ve 115°C'deki POM görüntüleri.....	66
Çizelge 4.21 : % 30 CTAB varlığında, 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS'de 10 gün sonraki görüntüleri	67
Çizelge 4.22 : Ağırlıkça % 40 CTAB içeren sulu çözeltinin ve ağırlıkça % 40 CTAB içeren çözeltide 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin 30°C, 60°C ve 115°C'deki POM görüntüleri.....	69
Çizelge 4.23 : % 40 CTAB varlığında, 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS'de 10 gün sonraki görüntüleri	69
Çizelge 4.24 : % 25 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 2.0 mol/ L PDMAAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS'de 10 gün sonraki görüntüleri	72
Çizelge 4.25 : % 25 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 2.0 mol/ L PDMAAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası POM görüntüleri	72
Çizelge 4.26 : % 25 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 2.0 mol/ L PDMAAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS'de 10 gün sonraki şişme ve modül değerleri.....	73
Çizelge 4.27 : % 30 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 2.0 mol/ L PDMAAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS'de 10 gün sonraki görüntüleri	75
Çizelge 4.28 : % 30 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 2.0 mol/ L PDMAAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası POM görüntüleri	75
Çizelge 4.29 : % 30 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 2.0 mol/ L PDMAAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS'de 10 gün sonraki şişme ve modül değerleri.....	76
Çizelge 4.30 : % 20 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 3.0 mol/ L PDMAAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS'de 10 gün sonraki görüntüleri	78

Çizelge 4.31 : % 20 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 3.0 mol/ L PDMA PMAAm hidrojellerinin sentez sonrası POM görüntüleri	78
Çizelge 4.32 : % 20 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 3.0 mol/ L PDMA PMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki şişme ve modül değerleri.....	79
Çizelge 4.33 : % 25 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 3.0 mol/ L PDMA PMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki görüntüleri	80
Çizelge 4.34 : % 25 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 3.0 mol/ L PDMA PMAAm hidrojellerinin sentez sonrası POM görüntüleri	81
Çizelge 4.35 : % 25 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 3.0 mol/ L PDMA PMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki şişme ve modül değerleri.....	81
Çizelge 4.36 : % 30 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 3.0 mol/ L PDMA PMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki görüntüleri	83
Çizelge 4.37 : % 30 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 3.0 mol/ L PDMA PMAAm hidrojellerinin sentez sonrası POM görüntüleri	83
Çizelge 4.38 : % 30 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 3.0 mol/ L PDMA PMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki şişme ve modül değerleri.....	84
Çizelge 4.39 : % 25 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 4.0 mol/ L PDMA PMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki görüntüleri	85
Çizelge 4.40 : % 25 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 4.0 mol/ L PDMA PMAAm hidrojellerinin sentez sonrası POM görüntüleri	86
Çizelge 4.41 : % 25 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 4.0 mol/ L PDMA PMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki şişme ve modül değerleri.....	86
Çizelge 4.42 : % 30 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 4.0 mol/ L PDMA PMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki görüntüleri	88
Çizelge 4.43 : % 30 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 4.0 mol/ L PDMA PMAAm hidrojellerinin sentez sonrası POM görüntüleri	88
Çizelge 4.44 : % 30 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 4.0 mol/ L PDMA PMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki şişme ve modül değerleri.....	89
Çizelge 4.45 : 3.0 mol/L DMAPMAAm ile ağırlıkça % 25 CTAB varlığında 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile, başlatıcı olarak KPS ve çapraz bağlayıcı olarak ise BIS kullanılarak sentezlenen hidrojellerin, CTAB uzaklaştırılıp kurutulduktan sonra Dino-Lite görüntüleme sistemi ile izlenen dinamik şişmeleri ..	90
Çizelge 4.46 : PDMA PMAAm hidrojellerinin antibakteriyel etkisinin disk diffüzyon yöntemi sonuçları.....	93

Çizelge 4.47 : 2.0, 3.0 ve 4 mol/ L PDMAPMAAm ve ağırlıkça % 25 CTAB varlığında mekanik karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojellerin antibakteriyel etkisinin disk diffüzyon yöntemi sonuçları	94
Çizelge 4.48 : 2.0, 3.0 ve 4 mol/ L PDMAPMAAm ve ağırlıkça % 25 CTAB varlığında manyetik karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojellerin antibakteriyel etkisinin disk diffüzyon yöntemi sonuçları	95
Çizelge 4.49 : Mekanik karıştırma ile hazırlanan CTAB-su çözeltilerinin (ağırlıkça % 30) POM görüntüleri.....	98
Çizelge 4.50 : Manyetik karıştırma ile hazırlanan CTAB-su çözeltilerinin (ağırlıkça % 30) POM görüntüleri.....	99
Çizelge 4.51 : Ağırlıkça % 30 CTAB varlığında ve 2 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, mekanik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojelinin (M9) POM görüntüleri	99
Çizelge 4.52 : Ağırlıkça % 30 CTAB varlığında ve 2 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, manyetik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojelinin (M16) POM görüntüleri.....	100
Çizelge 4.53 : % 30 CTAB varlığında ve 3 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, mekanik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojelinin (M10) POM görüntüleri	101
Çizelge 4.54 : % 30 CTAB varlığında ve 3 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, manyetik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojelinin (M17) POM görüntüleri.....	102
Çizelge 4.55 : % 30 CTAB varlığında ve 4 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, mekanik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojelinin (M11) POM görüntüleri	103
Çizelge 4.56 : % 30 CTAB varlığında ve 4 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, manyetik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojelinin (M18) POM görüntüleri.....	103

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Hidrojelin şişme derecesine dış uyaranların etkisi.	8
Şekil 2.2 : Malzemenin kauçuksu esnek davranışının şematik olarak gösterimi.	10
Şekil 2.3 : Silindirik malzeme üzerinde dik uygulanan sıkıştırma ya da çekme kuvvetinin şematik gösterimi.	11
Şekil 2.4 : N-setil-N,N,N, trimetilamonyum bromür'ün (CTAB) molekül formülü.	14
Şekil 2.5 : Sıvı kristal yönlenmenin şematik gösterimi.	14
Şekil 2.6 : Termotropik sıvı kristal davranış gösteren 5CB' nin molekül yapısı.	15
Şekil 2.7 : Amfifilik yapıların düzenlenmesi.	16
Şekil 2.8 : CMC' nin yukarısında, misel oluşumunun şematik gösterimi.	18
Şekil 2.9 : Nötral (Brij 10) , anyonik (SDS) ve katyonik (CTAB) sürfaktanların molekül yapıları.	19
Şekil 2.10 : Amfifilik moleküllerin sıvı kristal davranışı.	21
Şekil 2.11 : CTAB molekülünün konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı sıvı kristal geçiş eğrisi.	22
Şekil 2.12 : Polarize optik mikroskopun tipik örneği.	23
Şekil 2.13 : İki merkezden saçılma.	24
Şekil 3.1 : Hounsfield H5K-S Model mekanik test cihazı.	30
Şekil 3.2 : Dino-Lite AM4113TL model dijital video mikroskop.	31
Şekil 3.3 : Mekanik karıştırma sistemi.	33
Şekil 3.4 : Manyetik karıştırma sistemi.	34
Şekil 4.1 : Serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinde monomer konsantrasyonunun sentez sonrası sıkıştırma testlerinden elde edilen gerilim-gerinim eğrilerine ($[KPS] = 1.50 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; $[BIS] = 7.50 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$) etkisi.	40
Şekil 4.2 : Serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile sentezlenen ve suda 10 gün bekletilen (dengedeki) PDMAAPMAAm hidrojellerinde monomer konsantrasyonunun 25°C'deki sıkıştırma testlerinden elde edilen gerilim-gerinim eğrilerine ($[KPS] = 1.50 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; $[BIS] = 7.50 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$).	41
Şekil 4.3 : Ağırlıkça % 20 ile % 30 arasındaki beş değişik konsantrasyonda, sulu CTAB çözeltilerinin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri.	42
Şekil 4.4 : Ağırlıkça % 20 CTAB içeren çözeltide, 20 dakika mekanik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri.	50
Şekil 4.5 : Ağırlıkça % 20 CTAB içeren çözeltide, 20 dakika mekanik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin sudaki şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri.	51
Şekil 4.6 : Ağırlıkça % 25 CTAB içeren çözeltide, 20 dakika mekanik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri.	53
Şekil 4.7 : Ağırlıkça % 25 CTAB içeren çözeltide, 20 dakika mekanik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin sudaki şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri.	53
Şekil 4.8 : Ağırlıkça % 30 CTAB içeren çözeltide, 20 dakika mekanik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri.	56

Şekil 4.9 : Ağırlıkça % 30 CTAB içeren çözeltide, 20 dakika mekanik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojenlerinin sudaki şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri	57
Şekil 4.10 : Ağırlıkça % 20 CTAB içeren çözeltide, 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojenlerinin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrisi.....	62
Şekil 4.11 : Ağırlıkça % 20 CTAB içeren çözeltide, 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojenlerinin sudaki şişme sonrası gerilim-gerinim eğrisi	62
Şekil 4.12 : Ağırlıkça % 25 CTAB içeren çözeltide, 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojenlerinin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri	64
Şekil 4.13 : Ağırlıkça % 25 CTAB içeren çözeltide, 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojenlerinin sudaki şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri	65
Şekil 4.14 : Ağırlıkça % 30 CTAB içeren çözeltide, 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojenlerinin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri.	67
Şekil 4.15 : Ağırlıkça % 30 CTAB içeren çözeltide, 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojenlerinin sudaki şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri	68
Şekil 4.16 : Ağırlıkça % 40 CTAB içeren çözeltide, 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojenlerinin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri.	70
Şekil 4.17 : Ağırlıkça % 40 CTAB içeren çözeltide, 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojenlerinin sudaki şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri	70
Şekil 4.18 : 2.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 25 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (.....) ve 12 saat manyetik (----) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojenlerinin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri	73
Şekil 4.19 : 2.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 25 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (.....) ve 12 saat manyetik (----) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojenlerinin DDS'de şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri	73
Şekil 4.20 : 2.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 30 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (----) ve 12 saat manyetik (---) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojenlerinin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri	76
Şekil 4.21 : 2.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 30 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (----) ve 12 saat manyetik (---) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojenlerinin DDS'de şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri	76
Şekil 4.22 : 3.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 20 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (----) ve 12 saat manyetik (....) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojenlerinin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri	79
Şekil 4.23 : 3.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 20 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (----) ve 12 saat manyetik (....) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojenlerinin DDS'de şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri..	79
Şekil 4.24 : 3.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 25 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (....) ve 12 saat manyetik (----) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojenlerinin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri	81

Şekil 4.25 : 3.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 25 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (....) ve 12 saat manyetik (----) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojellerin DDS’de şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri.	82
Şekil 4.26 : 3.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 30 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (....) ve 12 saat manyetik (----) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojellerin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri.....	84
Şekil 4.27 : 3.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 30 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (....) ve 12 saat manyetik (----) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojellerin DDS’de şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri.	84
Şekil 4.28 : 4.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 25 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (– – –) ve 12 saat manyetik (.....) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojellerin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri.....	86
Şekil 4.29 : 4.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 25 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (– – –) ve 12 saat manyetik (.....) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojellerin DDS’de şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri.	87
Şekil 4.30 : 4.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 30 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (----) ve 12 saat manyetik (.....) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojellerin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri.....	89
Şekil 4.31 : 4.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 30 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (----) ve 12 saat manyetik (.....) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojellerin DDS’de şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri.	89
Şekil 4.32 : Örnek M7 ve M14’ün zamana bağlı dinamik şişmeleri.	91
Şekil 4.33 : Sürfaktanı uzaklaştırılmış Örnek M7 ve M14’ün DDS’de 10 dakika ve 1 saat sonraki görünümleri.	91
Şekil 4.34 : Oda sıcaklığında , manyetik karıştırıcıda karıştırılarak radikal çözelti polimerizasyonu ile sentezlenen PDMAPMAAm hidrojellerinin E. Coli üzerindeki bakteriosit etkisinin incelenmesi I.no.lu tabak: 2.0 mol/L ; II. no.lu tabak: 3.0 mol/L; III. no.lu tabak: 4.0 mol/ L DMAPMAAm ile sentezlenmiş ve a) ilaç yüklenmemiş hidrojel; b) diklofenak sodyum, c) gentamisin ve d) siprofloksazin yüklenmiş hidrojeller.....	92
Şekil 4.35 : Oda sıcaklığında, mekanik karıştırıcıda (20 dakika) karıştırılan ağırlıkça % 25 CTAB varlığında sentezlenen PDMAPMAAm hidrojellerinin E. Coli üzerindeki bakteriosit etkisinin incelenmesi I.no.lu tabak: 2.0 mol/L ; II. no.lu tabak: 3.0 mol/L; III. no.lu tabak: 4.0 mol/ L DMAPMAAm ile sentezlenmiş ve a) ilaç yüklenmemiş hidrojel; b) diklofenak sodyum, c) gentamisin ve d) siprofloksazin yüklenmiş hidrojeller	94
Şekil 4.36 : Isıtılarak, manyetik karıştırıcıda 400 rpm 12 saat karıştırılan ağırlıkça %25 CTAB varlığında sentezlenen PDMAPMAAm hidrojellerinin E. Coli bakterisi üzerindeki bakteriosit etkisinin incelenmesi I.no.lu tabak: 2.0 mol/L ; II. no.lu tabak: 3.0 mol III. no.lu tabak: 4.0 mol/ L DMAPMAAm ile sentezlenmiş ve a) ilaç yüklenmemiş hidrojel; b) diklofenak sodyum, c) gentamisin ve d) siprofloksasin yüklenmiş hidrojeller	95
Şekil 4.37 : Mekanik karıştırma ile hazırlanan CTAB-su çözeltilerinin (ağırlıkça % 30) dar açılı-XRD (SAXD) analizi	98
Şekil 4.38 : Manyetik karıştırma ile hazırlanan CTAB-su çözeltilerinin (ağırlıkça % 30) dar açılı-XRD (SAXD) analizi	98
Şekil 4.39 : Ağırlıkça % 30 CTAB varlığında ve 2 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, mekanik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojelinin (M9) dar açılı-XRD (SAXD) analizi.....	99

Şekil 4.40 : % 30 CTAB varlığında ve 2 mol / L DAMAPMAAm konsantrasyonunda , manyetik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojelinin (M16) dar açılı-XRD (SAXD) analizi	100
Şekil 4.41 : % 30 CTAB varlığında ve 3 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, mekanik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojelinin (M10) dar açılı-XRD (SAXD) analizi	101
Şekil 4.42 : % 30 CTAB varlığında ve 3 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, manyetik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojelinin (M17) dar açılı-XRD (SAXD) analizi	101
Şekil 4.43 : % 30 CTAB varlığında ve 4 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, mekanik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojelinin (M11) dar açılı-XRD (SAXD) analizi.....	102
Şekil 4.44 : % 30 CTAB varlığında ve 4 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, manyetik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojelinin (M18) dar açılı-XRD (SAXD) analizi	103



SÜRFAKTAN VARLIĞINDA SENTEZLENEN POLİ (N-[3-(DİMETİLAMİNO)PROPİL] METAKRİLAMİD) HİDROJELLERİNİN MEKANİK DAYANIMLARI

ÖZET

Hidrojeller polimer zincirlerinin fiziksel ya da kimyasal olarak birbiri ile bağlanmasıyla oluşan ve şişmiş halde suda çözünmeden kalabilen polimerik ağ yapılarıdır. Bu nedenle özellikle biyoteknolojik uygulamalarda ilaç salımı, canlı hücre sistemlerinin simülasyonu ya da membran sistemlerinde ilgi çekici malzemelerdir. Hidrojel sistemlerinin canlı fizyolojisinde kullanılması için ortamın pH'ına, vücuttaki kan basıncına dayanıklı olması ve besin- ilaç taşınması gibi görevleri yerine getirebilmesi için şişme derecesinin yüksek olması gerekmektedir. Hidrojeller, su tutma kapasitesine sahip hidrofilik karakterli malzemeler olduklarından şişme dereceleri yüksek ancak mekanik dayanımları düşüktür. Bir hidrojinin mekanik dayanımı hidrojeni oluşturan polimerler arasındaki çapraz bağın artırılmasıyla, sentezi sırasında ortama hidrofobik bir komonomer ilavesiyle artırılabilir ancak yapılan bu modifikasyonlar hidrojinin şişme derecesini azalmaktadır. Literatür bulguları incelendiğinde sentez sırasında ortama inert molekül ilavesi ile hidrojinin morfolojisi değiştirilerek hem yapının mekanik dayanımının hem de şişme derecesinin artırıldığını rapor eden çalışmalar bulunmaktadır.

Polimer sistemlerinin biyoteknolojik uygulamalarda kullanımının yaygınlaşmasıyla birlikte hidrojel dizaynında hidrofobik karakterler canlı fizyolojisinde toksisteye neden olduğundan istenmemektedir. Bu nedenle yapılan araştırmalar hidrofobik etkinin az olduğu hidrojel sistemlerinin geliştirilmesine doğru kaymaktadır. Bu tezde de, hidrolize karşı dirençli olması, vücudumuzda doğal olarak bulunan antimikrobiyal peptidlerdeki (AMP) amino asitlere yapısal benzerliği, fizyolojik pH'ta pozitif yüklü halde bulunması (PDMA PMAAm için $pK_a \sim 8.8$), yapısındaki katyonik ve hidrofobik gruplar nedeni ile antimikrobiyal etki göstermesinin beklenmesi nedeni ile, PDMA PMAAm hidrojelleri sentezi yapılmıştır. Biyouyumlu bir malzeme olduğu bilinen bu hidrojellerin en zayıf özelliği mekanik dayanımlarıdır. Bu çalışmada, (i) ağırlıkça %20- %40 konsantrasyonları arasında değişen katyonik sürfaktan N-setil-N,N,N-trimetilamonyum bromür (CTAB) kullanılarak serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile sentezlenecek olan PDMA PMAAm hidrojellerinin mekanik dayanımlarındaki değişimi/iyileşmeyi mekanik test cihazındaki sıkıştırma modül ölçümleri ile incelerken, liyotropik sıvı kristal davranışı sergileyen CTAB'ın yapıya mikro boyutdaki etkileri polarize optik mikroskop (POM) ve X-ışınları kırınımı (XRD) ile araştırılmış, gözlenen hegzagonal ve lamalar arafazların hidrojinin mekanik dayanımına, şişme derecesine ve antibakteriyel etkinlik üzerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca, sentezlenen hidrojellerin gravimetrik/volumetrik şişme dereceleri, CTAB konsantrasyonu-iletkenlik ilişkisinin incelenmesi sonucunda iletkenliğin konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olduğu gözlenmiş ve CTAB'ın Kraft sıcaklığı belirlenerek bu sıcaklık sonrası oluşan

misellerin düzenlenerek oluşan solucanımsı (worm like) ve ubuğımsu (rod like) miselleri, bunların yığışımı ile oluşan lamelar ve hekzagonal arafazların hidrojelin mekanik dayanımı üzerinde etkili olduğu ve şişme derecesinin kontrol edilebildiği gözlenmiştir. Ayrıca, izotropik PDMAAAm hidrojeli ile birlikte mekanik dayanımları ve şişme davranışları iyileştirilmiş hem kuvaternize amonyum grubu ve hem de 16 ve 18 karbonlu alkil zincirleri taşıyan, CTAB varlığında sentezlenmiş anizotropik PDMAAAm hidrojellerinin disk difüzyon yöntemi ile E. Coli zerindeki antimikrobiyal etkileri incelenmiş, CTAB varlığında sentezlenen PDMAAAm hidrojellerinin mekanik dayanımları iyileşirken, antibakteriyel etkinliklerinin yapısal dzenlemelerin etkisi ile izotropik hidrojellere kıyasla azaldığı gzlenmiştir.



**MECHANICAL STRENGTHS OF POLY (N-[3-(
(DIMETHYLAMINO)PROPYL] METHACRYLAMIDE) HYDROGELS
SYNTHESIZED IN THE PRESENCE OF SURFACTANT**

SUMMARY

Hydrogels are crosslinked polymeric network structures having large amount of water absorption capacities. They are useful in various biotechnological applications including contact lenses, tissue scaffolds, separation membranes, and drug delivery systems due to their structural and functional features such as high water content, biocompatibility, and porosity. High swelling degrees and mechanical strength are necessary to use them in physiological body fluids. However, high swelling degrees can cause mechanical weakness. To overcome the weakness in mechanical properties of hydrogels, some structural modifications can be made like comonomer addition to main polymer chain, using a different crosslinker, presence of secondary polymer network and addition of nanoparticles during the synthesis of hydrogel.

Amphiphilic molecules called surfactants have a great potential as material because of their liquid crystal behaviours. Amphiphilic molecules contain two parts in their natures. One of them is polar head group which has ionic character in solution, and another is non polar tail group that bear hydrophobic hydrocarbon chain. Amphiphilic molecules are classified as nonionic, cationic, anionic. For example, N-cetyl-N,N,N-trimethylammonium bromide (CTAB) is a cationic surfactant, sodium dodecyl sulfate (SDS) is an anionic surfactant and n-dodecyl tetra (ethylene oxide) ($C_{12}E_4$) is a non-ionic surfactant. When their concentrations are extremely low, amphiphiles form to monolayer between air and water. With increasing concentration, these ordered structures change to aggregates in water. In the mean time hydrophobic parts of surfactant move away from water molecules and hydrophilic part of surfactants interact with water molecules. This phenomenon is called "micelle formation". Self-assemblies of surfactant depend on their critical micelle concentrations (CMC). Below CMC, surfactant molecules dispersed randomly as monomers, whereas above the CMC, the molecules become to form micelles. Another important parameter in the micelle formation is packaging parameter. According to packaging parameter micelles form to spherical, cylindrical, planar or inverted micelles. Above CMC amphiphiles show isotropic dispersion of spherical micelles. As surfactant concentration is increased, micelles form to cylindrical micelles, which create a hexagonal order and/or lamellar order. Surfactants can be used as a template during hydrogel synthesis. These clusters in the surfactants are defined as lyotropic liquid mesophases. Mechanical strength and swelling behaviour of a hydrogel can be controlled by using surfactants as a template during its synthesis. As to the results presented in literature, these ordered structures can control hydrogel porosity.

Antimicrobial peptides (AMPs) show great potential as alternative antibacterial agents to conventional antibiotics as they can selectively bind and eliminate

pathogenic bacteria without any harming eukaryotic cells. However, they are expensive materials to produce, therefore it is necessary to develop synthetic macromolecules to mimic AMPs behavior. According to the literature results, primer amin group is the more effective than secondary and tertiary group on bacteria. N-[3-(dimethylamino)propyl] methacrylamide (DMPMAAm) is similar to structural units in antimicrobial peptides due to the chemical structure having hydrophobic and hydrophilic moieties and pKa (~8.8) value in the physiological pH range (pH 6-8). However, its mechanical strength in swollen state is not sufficient for use in drug-delivery formulations and antimicrobial applications.

This work reports the syntheses of PDMPMAAm hydrogels in the presence of cationic surfactant, N-cetyl-N,N,N, trimethylammonium bromide (CTAB) by using two different mixing procedure: mechanical (homogenizer) and magnetic stirring. They were prepared by free-radical solution polymerization in distilled-deionized water (DDW) and, by using potassium persulfate (KPS) and N,N'-methylenebisacrylamide (BIS) as initiator and crosslinker, respectively, in presence of various CTAB concentration from 20 to 40 wt %. Textures of lyotropic liquid crystalline (LLC) mesophases were investigated by using polarized optical microscopy (POM) and X-ray diffraction analysis (XRD). All the results were compared with the ones of isotropic PDMPMAAm hydrogels. Compressive moduli, swelling behaviour and antibacterial properties of drug loaded and blank PDMPMAAm hydrogels were measured by uniaxial compression, gravimetry and inhibition zone tests, respectively.

It was observed that, the compression moduli of the swollen hydrogels after removal of surfactant molecules (DDW-swollen) were highly increase whereas isotropic hydrogels synthesized without CTAB exhibited fragile structure and higher water uptake. The compressive moduli of CTAB loaded-PDMPMAAm hydrogels increased from ~ 3.0 kPa to 45.0 kPa even after removal of surfactant molecules (DDW-swollen) and, they withstood under a load of 5.0 N without breaking.

Templated-PDMPMAAm hydrogels were synthesized in the presence of three different concentration of cationic surfactant, CTAB (20, 25 and 30 wt %) by using three different concentration of DMPMAAm (2.0, 3.0 and 4.0 mol/L) with two different mixing process. Their polarized optical microscope (POM) images before removal of LLC templates, i.e., CTAB molecules (in our case) exhibited the formation of hexagonal and lamellar mesophases.

The formation of lyotropic liquid crystal mesophases, resulted from the ordered/disordered arrangements of non-reactive CTAB molecules in the structures of PDMPMAAm hydrogels, were dependent on the content of N-cetyl-N,N,N, trimethylammonium bromide (in the range of 20.0 to 40.0 wt %), mixing type of pregel solution and reaction temperature. POM images of their aqueous CTAB solutions and CTAB-templated PDMPMAAm hydrogels showed the formation of hexagonal and lamellar mesophases at 115 °C but at the room temperature, textures of both CTAB solutions and their corresponding hydrogels solidified in crystal form. Further, with increasing temperature, their solutions become clear. Their viscosities also increases due to formation of various aggregation forms. The conductivity-temperature curves and Krafft temperature/Krafft points on these plots supported the presence of temperature- and concentration- dependent micelle and vesicle formations.

Antibacterial activities on *E. Coli* of PDMAPMAAm hydrogels were investigated by using disk diffusion method. At first, *E. Coli* was planted into petri dishes and then PDMAPMAAm hydrogels synthesized in the absence and the presence of CTAB molecules were placed into the drug solution for swelling equilibria for 48 hours. Diclofenac sodium (DFNa), gentamicin sulphate (GS) and ciprofloxacin (CP) were used as drug molecules for release experiment in petri dishes. After the placement of both isotropic/CTAB-loaded PDMAPMAAm hydrogels and their corresponding DFNA-, GS, and CP- loaded samples on the *E.Coli* – planted dishes, their inhibition zones were measured. The results indicated that their antibacterial effectiveness were dependent on the microstructures of the hydrogels synthesized in the absence and presence of CTAB as template rather than the type of loaded drugs.





1. GİRİŞ

Hidrojeller yapılarına yüksek miktarlarda su alabilen ve çözünmeden içinde suyu tutabilen çapraz bağlı hidrofilik yapılar olarak tanınmaktadır. Hidrojeller, tarımda, kozmetikte ve biyoteknolojik uygulamalar gibi birçok farklı alana hitap edebilecek şekilde dizayn edilebilmeleri ile birlikte morfolojilerinin özellikle canlı vücudunda bulunan hücre ve dokulara benzemesiyle biyoteknolojik alanlarda oldukça ilgi çekici malzemeler haline gelmişlerdir[1]. Özellikle canlı hücrelerinin simülasyonu amacıyla ilaç salımı, dokulara su taşınımı ve beslenmesinin kolay olabilmesi için, hidrojel esaslı biyomalzemelerin yüksek şişme derecesine ulaşabilmeleri ancak düşük çapraz bağ yoğunluğu ile başarılabilir. Diğer taraftan ise, mekanik özelliklerinin biyolojik kuvvete dayanımlı olabilmesi için yüksek çapraz bağ yoğunluğu gereklidir. Bu iki özellikteki sınırlandırıcı etkiler hidrojel dizaynını zorlaştırmaktadır. Mekanik dayanımdan moleküllerin taşınımı ve elektriksel iletkenliğe kadar uzanan geniş bir spektrumda, hidrojel özellikleri polimerik ağ yapının yerel düzenine bağlı olduğundan, çapraz bağ yoğunluğunu azaltmaksızın polimer ağ yapının özelliklerini iyileştirmek için yapının mikro-/nano-ölçekte kontrol edilmesinin uygun olabileceği düşünülmektedir. Bu durumda, geleneksel ağyapılara kıyasla dayanımda, biyolojik yanıtta ve şişmede artışlar gözlenebilir. Örneğin, akrilamid hidrojellerinin mekanik dayanımı, kan ile temas eden uygulamalar için yeterince yüksek değildir. Bu nedenle, amid türevi hidrojellerin diğer monomerler ile kopolimerizasyonu biyomalzeme ve ilaç salım sistemlerinin hazırlanması için etkili yöntemlerden biridir[2].

Antimikrobiyal peptidler (AMP), patojenik bakterilere seçici olarak bağlanıp onları elimine edebilen, geleneksel antibiyotiklere alternatif olabilecek terapötik ajanlar olarak gelecek vaat eden yapılardır. Ancak, doğal olarak çok düşük seviyelerde üretilirken, laboratuvaradaki sentezleri ise çok pahalıdır. Bu nedenle, AMP davranışını taklit eden sentetik sistemlerin geliştirilmesine yoğun ilgi vardır. AMP'ler ve AMP'leri taklit eden sistemler üzerinde yapılan çalışmalarda, araştırılan

sistemin anyonik fosfolipidlere bağlanmayı kolaylaştıran katyonik yükler içermesi ve kan uyumluluğunu korurken, mikrobiyal toksisiteyi başarması için amfifilik dengenin ayarlanması gerektiği rapor edilmektedir. Ayrıca amin grubu içeren polimerler, antimikrobiyal özellik gösterirken, kuvaterner amonyum iyonu içerenlerin kuvvetli aktivite göstermeleri için hidrofobikliğin artması gerektiği öne sürülmüştür.(kuroda) Ancak, polimer hidrofobikliğin kan zehirlenmesi de yaptığı rapor edilerek, toplam hidrofobikliği azaltmak için poli(metakrilat) türevleri yerine poli(metakrilamid) türevleri kullanılmasının uygun olacağı bulgulanmıştır[3].

Bir sıvı kristal, maddenin dördüncü hali gibidir ve özellikleri sıvı ile kristal yapı katı arasındadır. Sıvı gibi akar ve bir kristal gibi uzun-mesafe moleküler düzen gösterebilir. Liyotropik sıvı kristaller suyu seven organik moleküllerdir ve hem sıcaklığın hem de konsantrasyonun fonksiyonu olan bir faz geçişi gösterirler. Biyolojik membranlar, hücre çeperleri, tütün mozaik virüsü ve birçok protein canlı organizmalardaki liyotropik sıvı kristal fazlara örnek olarak verilebilir. Nematik, hekzagonal ve lamellar fazların simetri özellikleri izotropik sıvı ile kristal arasında olup sıvı kristal fazlar (veya mezofazlar) olarak bilinirler. Amfifillerin sıvı kristal fazları çözücü varlığında oluştuğundan, liyotropik sıvı kristaller olarak tanımlanırlar. Nano/makro ölçekli fonksiyonel parçacıkların güçlendirdiği özelliklere sahip olan anizotropik yapılar geleceğin fonksiyonel malzemeleri olmaya adaydır. Yüksek mekanik dayanımı/güzel yapısal renkleri olan deniz kabukları, fotosentezdeki sıralı madde/enerji akışı ve hayvan adelesindeki çok hızlı yanıt/büyük tork anizotropik yapıları doğal sistemlerin en güzel örnekleridir. Son zamanlarda, sert-çubuğumsu termotropik makromolekül veya liyotropik sıvı kristal davranışı sergileyen sürfaktan çözeltisi kullanılarak sentezlenen anizotropik jeller sıklıkla rapor edilmektedir. Ancak, sentezlerindeki zorluk ve karmaşıklık, büyük oranda yönlendirilmiş alanlar elde etmedeki zorluk ve mekanik dayanımın düşük olması hala çözülmeyi bekleyen önemli noktalardır. Kendi kendini organize eden liyotropik sıvı kristallerin kullanılması ile sentezlenen polimerik malzemelerin mekanik dayanımının, su tutma kapasitesinin ve yüzey alanının aynı bileşimdeki geleneksel polimerik malzemelere kıyasla iyileştiği gözlenmiştir [3-4]. Örneğin, Miyamoto ve çalışma arkadaşları sıvı kristal davranışı gösteren inorganik tabakalı yapıları kullanarak serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile PNIPAAm hidrojelini sentezlerken, Xu ve çalışma grubu Laponit kullanarak ve komonomer olarak akrilik asit (AA) varlığında

sentezlenen P(DMAPMAAm-ko-AA) hidrojellerinin mekanik dayanımlarının iyileştirilmesini incelediler[5].

Bu tezde de, hidrolize karşı dirençli olması, vücudumuzda doğal olarak bulunan AMP'lerdeki amino asitlere yapısal benzerliği, fizyolojik pH'ta pozitif yüklü halde bulunması (PDMAPMAAm için $pK_a \sim 8.8$), yapısındaki katyonik ve hidrofobik gruplar nedeni ile antimikrobiyal etki göstermesi beklenen, PDMAPMAAm hidrojelleri sentezlenecektir. Biyouyumlu bir malzeme olduğu bilinen bu hidrojellerin en zayıf özelliği mekanik dayanımlarıdır. Bu nedenle bu tez çalışmasında da katyonik bir yüzey aktif olan setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) kullanılarak serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile sentezlenecek olan PDMAPMAAm hidrojellerinin mekanik dayanımlarındaki değişimi/iyileşmeyi sıkıştırma testleri ile incelerken, liotropik sıvı kristal davranışı sergileyen CTAB'ın yapıya mikro boyutdaki etkileri polarize optik mikroskop (POM) ve X-ışınları kırınım (SAXS) yöntemleri ile araştırılacaktır. Ayrıca, sentezlenen hidrojellerin gravimetrik/volumetrik şişme dereceleri, CTAB konsantrasyon- sıcaklık - iletkenlik ilişkisi belirlenecek antibakteriyel özellikleri incelenerek bulgular geleneksel PDMAPMAAm hidrojelleri ile karşılaştırılacaktır.



2. TEORİK KISIM

2.1 Hidrojel Tanımı

Hidrojeller, yapılarındaki $-OH$, $-COOH$, $-CONH$, $-CONH_2$, $-SO_3H$ grupları ve ana zincirler arasındaki çapraz bağlar nedeniyle yüksek su tutma kapasitesine sahip üç boyutlu polimerik ağ yapılar olarak tanımlanır. Yapılarında bulunan su molekülleri, polimer ağ yapının çökmesini önlerken, yapıda bulunan çapraz bağlar jelin formunu koruyarak akışkanlığı önler. Yukarıda tanımlanan özelliklere sahip malzemeler “yumuşak malzemeler” (soft materials) olarak da tanımlanmaktadır. Hidrojellerin biyomedikal alandaki önemi ilk olarak 1950’ lerde poli (hidroksietil metakrilat) (PHEMA)’ ın yumuşak kontak lens olarak geliştirilmesi ile fark edilmiştir. Peppas ve çalışma arkadaşları PHEMA hidrojelinin denge durumunda sahip olduğu yüksek su tutma kapasitesinin ve esnekliğinin biyouyumluluk özelliği ile birleşmesiyle ortaya çıkan doğal doku benzerliğinin diğer sentetik malzemelerden daha fazla olduğunu rapor etmişlerdir [1]. Hidrojeller, kontak lens yapımında olduğu gibi doku/yara örtüsü olarak, membranlardan ilaç salınım sistemlerine kadar bir çok biyoteknolojik uygulamalarda sahip oldukları yüksek su tutma kapasiteleri, biyouyumlulukları, gözenekli ve geçirgen yapıları ile oldukça kullanışlı malzemeler olarak kabul edilmektedir. Jellerin yapısal özellikleri monomer / komonomer / çapraz bağlayıcının yapısına, konsantrasyonuna, fonksiyonlu grup sayısına ve polimerizasyon yöntemine bağlı olsa da fiziksel değişimlerinde çözücü ortamı, sıcaklık, pH, manyetik alan gibi dış uyaranların etkisi büyüktür [3].

Bir jelin gözenekli yapısı monomer ve çapraz bağlayıcı miktarına göre değişebilmektedir. Monomer : çapraz bağlayıcı oranı arttıkça çapraz bağ yoğunluğu düşer ve jel yapısındaki gözenek büyüklüğü artar. Örneğin, fizyolojik olarak gerekli hücre besin-atık taşınımının sağlanabilmesi için çapraz bağ yoğunluğunun düşük olması gerekir ve bu nedenle de biyomalzeme olarak kullanılma amaçlı tasarlanan hidrojellerin su tutma kapasitelerinin yüksek olması tercih edilir [4-6]. Düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip şişmiş durumdaki hidrojel, yapısını oluşturan bileşenlerin de

kimyasal yapısına bağı olarak, esnek- elastik (bazı durumlarda kırılğan) olabiliyorken, yüksek çapraz bağı yoğunluğu durumunda sert-kırılğan (bazı durumlarda dayanıklı) özelliğe sahip olabilmektedir [3].

2.2 (Hidro)jellerin Sınıflandırılması

Kaynağa göre; gıda katkı maddesi olarak kullanılan jöle, hayvansal bir protein olan jelatin ve mide epitel hücrelerinin korunmasını sağlayan mukopolisakkarit doğal, poliakrilamid, poli(metakrilamid) hidrojel­leri ise sentetik yapı­lı hidrojel­lere örnek olarak verilebilir [7].

Morfolojisine göre; hidrojel­lerin sınıflandırılması fiziksel yapısı ve kimyasal bileşimine göre başlıca üç şekildedir:

- a) **Amorf Yapı:** polimerde bulunan yan grupların ve polimer zincirlerinin rastgele dağılımıyla oluşan yapıdır.
- b) **Kristal Yapı:** polimerde bulunan yan grupların ve polimer zincirlerinin düzenli halde dizilimiyle oluşmuş yapıdır.
- c) **Yarı Kristal Yapı:** hidro(jel)de bulunan polimer zinciri ve zincirlerindeki yan grupların bir kısmının amorf, bir kısmının ise kristalin olarak düzenlendiği, jelin fiziksel özelliklerinde her iki yapının da etkisinin göz­lendiği durumdur.

Polimerik yapının bileşimine göre;

- a) **Homopolimerik (Hidro)jeller:** Tek bir hidrofilik monomerin çapraz bağlanmasıyla oluşmuş yapılardır
- b) **Kopolimerik (ve Terpolimerik) (Hidro)jeller:** En az bir monomerin hidrofilik yapıda olması şartıyla yapıyı oluşturan bileşenlerin çapraz bağlanmasıyla oluşur.
- c) **İççe Geçmiş Ağ Yapılar (IPN):** En az bir tanesi çapraz bağı iki polimerik örgünün fiziksel olarak birleşmesiyle oluşur.

Çapraz bağlanma çeşidine göre;

- a) Fiziksel Çapraz Bağı (Hidro)jeller: Polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağları, iyonik bağlar, koordinasyon bağları ya da hidrofobik etkileşimlerin neden olduğu

çapraz bağlanmalar sonucu oluşan (hidro)jellerdir. Yapıdaki etkileşim fiziksel olduğundan dolayı çapraz bağlanma tersinirdir.

b) Kimyasal Çapraz Bağlı (Hidro)jeller: Polimer zincirleri arasındaki çapraz bağlanma -OH, -COOH, -NH₂ gibi fonksiyonel gruplar ile ya da çapraz bağlayıcı olarak kullanılan iki ya da daha fazla fonksiyonel grup taşıyan metilen bisakrilamid, etilenglikol dimetakrilat ve tetra allil amonyumbromür gibi ikinci bir monomerin eklenmesiyle oluşur[8]. Moleküller arası etkileşim kovalent bağ ile sağlandığından dolayı jelleşme tersinmezdir.

İyonik karakterlerine göre;

Hidrojellerdeki yinelenen birimlerde bulunan yan gruplarının (çözücü içerisindeki) iyonik yapıları esas alınarak nötral, anyonik, katyonik, amfoterik ve zwitter iyonik olarak sınıflandırılır[9].

2.3 Sentez Yöntemleri

Hidrojel sentezinde yaygın olarak kullanılan yöntem serbest radikal polimerizasyondur. Hidrojin yapı taşı olan monomerler, en az iki fonksiyonel grup taşıyan bir başka monomer ile çapraz bağlanarak hidrojelleri oluştururlar. Radikal polimerizasyonu kullanılan başlatıcı türüne göre; çözelti, kütle, süspansiyon, emülsiyon, plazma, fotopolimerizasyon olarak sınıflandırılabilir. Radikal polimerizasyonda kullanılan başlatıcılar ise başlıca, termal, redox çifti başlatıcıları ve ışığa duyarlı başlatıcılardır.

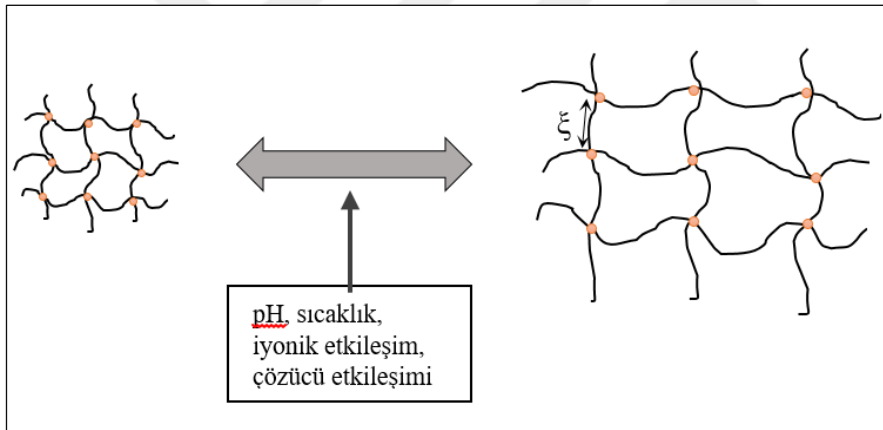
2.4 (Hidro)Jellerin Şişme, Mekanik ve Antibakteriyel Özellikleri

Hidrojeller, bulundukları fiziksel ya da biyolojik çevreye uyumlu polimerik ağ yapılar olup sahip oldukları biyouyumlu karakterlerinden dolayı biyoteknolojik alanlarda tercih edilen malzemelerdir. Hidrojel sentezi alanında yapılan çalışmalarda, çevreye duyarlı hidrojellerin sahip olduğu mekanik dayanım ve şişme derecesi gibi fiziksel özellikleri ve kimyasal dayanımı iyileştirmeye yönelik çalışmalar yoğunluktadır [10]. Örneğin, hidrojellerin biyoteknolojik uygulamalardaki kullanımının artmasıyla birlikte ortamın pH'ına ya da sıcaklığına duyarlı kontrollü ilaç salım sistemleri olarak kullanılmalarına olanak sağlayacak yeni çalışmalar da literatüre kazandırılmıştır [11-13].

2.4.1 Şişme Davranışları

Biyolojik uygulamalarda kullanılan hidrojellerin denge durumundaki su tutma kapasiteleri çok önemlidir. Çünkü hidrojellerin su tutma kapasiteleri, hücre ya da vücut içersindeki besin, ilaç ve atık taşınması için gerekli olan kapasite ile bağlantılıdır.

Hidrojellerin şişme dereceleri polimerik yapıyı oluşturan tek ve çok fonksiyonlu monomer ve komonomerlerin yapılarına, çapraz bağlanma noktaları arasındaki zincir uzunluğuna yani, çapraz bağ yoğunluğuna, polimer-çözücü etkileşimine, ortamın sıcaklık ve/veya pH'ına, ortamdaki iyon dengesine bağlı olarak değişir (Şekil 2.1). Hidrojelin gözenekli yapısı (porosity), polimer zincirleri arasındaki uzaklığı (mesh size) ve bu zincirlerin esnekliği (elasticity) gibi üç özellik, sıvı moleküllerin hareketliliğini ve şişmiş hidrojel matrisinin içindeki difüzyon oranını belirlemek için kullanılan önemli fiziksel özelliklerdendir [10,12].



Şekil 2.1 : Hidrojelin şişme derecesine dış uyaranların etkisi.

Gözeneksiz hidrojellerde, çözücü difüzyonunu, polimer zincirleri arasındaki mesafe ve zincirlerin esnekliği belirler ve Flory-Rehner teorisi ile incelenebilir [9]. Flory-Rehner teorisinden yola çıkılarak ağ boyutu (ξ) aşağıdaki eşitlikle açıklanır:

$$\xi = v_{2s}^{-1/3} (r_0^2)^{1/2} = Qv^{1/3} (r_0^2)^{1/2} \quad (2.1)$$

Burada r_0 iki çapraz arasındaki ortalama zincir uzunluğunun karekökü, Q_v hidrojelin hacim şişme oranı, v_{2r} ise çözücü ortamında dengeye ulaşmış ağ yapıdaki polimerin hacim kesri olup

$$v_{2r} = c_2 (M_m / \rho_m) \quad (2.2)$$

bağıntısıyla hesaplanabilmektedir. Homojen, yani izotropik olarak denge şişme oranına ulaşan bir ağ yapının hacimce şişme oranı ,

$$(Q_v)^{-1} = (d_0/d)^3 = V_o / V_s = v_{2s} / v_2 \quad (2.3)$$

eşitlik ile açıklanırken, homojen olarak şişmeyen ağ yapılar için ise

$$Q_v = (d^2 h - d_0^2 h_0) / d_0^2 h_0 \quad (2.4)$$

eşitliği kullanılabilir. Burada h ve h₀, sırasıyla, denge halinde ve kuru haldeki hidrojinin yüksekliği, d ve d₀ dengede ve kuru haldeki hidrojinin çapıdır.

Hidrojellerdeki gözenek yapısı genellikle çapraz bağlanma ile oluşurken, gözenekli hidrojellerdeki yapı hem çapraz bağın hem de gözenekli yapıyı oluşturacak inert bir şablonun (template) kullanılmasıyla oluşur. Bu nedenle gözenekli hidrojellerdeki çözücü diffüzyon hızı gözenekli olmayan hidrojellere göre daha fazla olmaktadır [12-13].

Özellikle hidrofilik grupların baskın olduğu hidrojellerde şişme devam eder ve jelin mekanik dayanımı düşer. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, inert mezofaz varlığında sentezlenen hidrojellerin, gözenekli yapılarındaki homojenliğin artmasıyla hem hidrojinin mekanik dayanımının hem de su tutma kapasitesinin arttırılabildiği rapor edilmiştir. Anteniotti'nin yaptığı bir çalışmada, düşük çapraz bağ yoğunluklu poli(akrilamid) (PAAm) jellerinin su tutma kapasitesinin yapıdaki mezotropik gözeneklere bağlı olarak arttığı rapor edilmiştir [12]. Guymon ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada ise liyotropik sıvı kristal varlığında sentezlenen PAAm hidrojellerinin izotropik hidrojellere göre hem mekanik dayanımının hem de su tutma kapasitesinin arttığını rapor etmişlerdir [13-14]. Lester ve çalışma arkadaşları, farklı konsantrasyonlardaki Brij 58 varlığında, fotopolimerasyon ile sentezlenen PAAm ve PHEMA hidrojellerindeki liyotropik sıvı kristal düzenlenmelerin polimerizasyon hızı ve jel yapısındaki fiziksel değişimler üzerindeki etkileri incelemişlerdir. Buna göre, elde edilen Brij 58/akrilamid/su sisteminden oluşan ve yaygın olarak kübik bifazik yönelme gösteren hidrojinin başlangıçtaki şişme hızının izotropik jellere göre daha hızlı, su alma kapasitesinin daha yüksek olduğu rapor edilmiştir [17]. Hentze and Kaler'in yaptığı bir başka çalışmada ise anyonik sürfaktan olan bis(2-etilhekzil)sülfosüksinat (AOT) varlığında hegzagonal fazdaki radikal polimerizasyon ile sentezlenen divinil benzen-stiren jelinin morfolojisini ve mekanik dayanımı incelenmiş ve hegzagonal yönelme ile

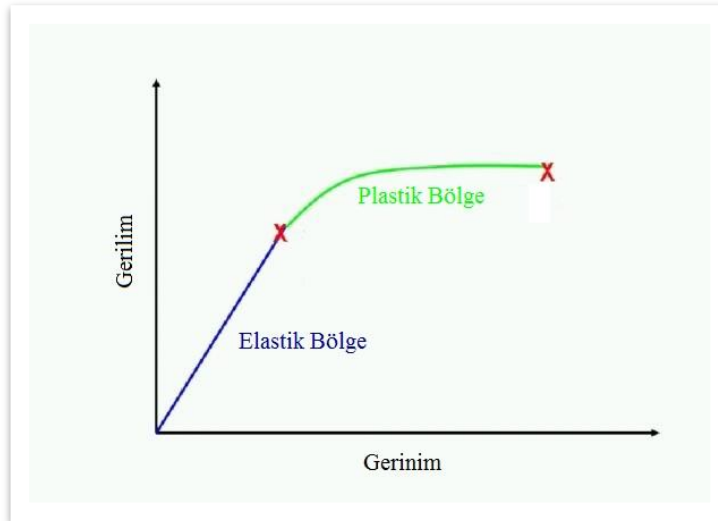
çapraz bağ derecesinin jel morfolojisi üzerinde doğrudan etkili olduğu rapor edilmiştir [14].

2.4.2 Hidrojellerin Mekanik Dayanımı

İlaç salım sistemlerinde, yapay doku ya da yara örtüsü olarak kullanımı gibi biyoteknolojik uygulamalarda hidrojinin mekanik dayanımının ve şişme derecesinin yüksek olması istenmektedir. Hidrojinin şişme derecelerinde olduğu gibi mekanik dayanımlarında da gözenekli yapılarının ve homojen dağılımlarının, çapraz bağ yoğunluklarının, yapıdaki birincil ve ikincil etkileşimlerin önemi büyüktür . Hidrojellerin mekanik özellikleri kauçuksu esnek davranış (çekme veya sıkıştırma testleri) ya da viskoelastik davranış (dinamik mekanik analiz) ile açıklanabilir [9,13].

2.4.2.1 Kauçuksu Esnek Davranış

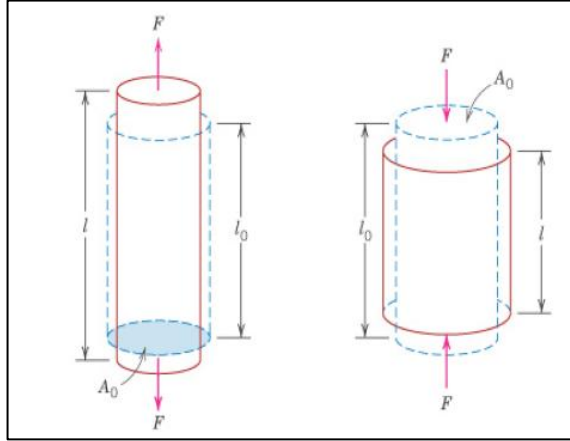
Kauçuk, çapraz bağ yoğunluğu düşük olduğundan ve polimer segmentleri hızla yeniden düzenlenebildiğinden, üzerine uygulanan kuvvete hızlı ve tam olarak yanıt veren bir malzemedir. Örneğin, camsı malzemeler kuvvet uygulandığında % 1 esnerken, kauçuk malzemelerde %1000' e kadar esneklik gözlenebilir. Denge şişme durumuna ulaşmış hemen hemen her hidrojel, kauçuksu davranış gösterir ve hidrojinin kauçuk esnekliği elastik modülü ile belirlenir [9].



Şekil 2.2 : Malzemenin kauçuksu esnek davranışının şematik olarak gösterimi.

Elastik modül (Young), elastik davranış gösteren bir malzemenin direncini belirleyen orandır. Üzerine kuvvet uygulandığında eski haline dönebilen malzemeler doğrusal

davranış gösterirler ve bu davranış (Hooke Yasasına) göre aşağıdaki denklemlerle gösterilir:



Şekil 2.3 : Silindirik malzeme üzerinde dik uygulanan sıkıştırma ya da çekme kuvvetinin şematik gösterimi.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\text{gerilim}}{\text{gerinim}} \quad (2.5)$$

σ malzeme üzerine uygulanan tek eksenli gerilim (N/m^2), ε ise uygulanan yüke dik olarak meydana gelen gerinim olarak tanımlanmaktadır.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (2.6)$$

Burada, F malzemeye uygulanan kuvvet, A_0 ise kuvvetin uygulandığı yüzey alanıdır.

Benzer bir şekilde, elastik modül hesaplamasında malzemenin yapısına/şekline/uygulamanın amacına göre, uygulanan kuvvet tek eksenli sıkıştırma veya çekme oluşturduğunda ve, silindirik bir malzeme durumunda r_0 , örneğin başlangıç yarıçapını işaret ederken,

$$\sigma = \frac{F}{\pi r_0^2} \quad (2.7)$$

ε ise çekme testleri durumunda

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2.8)$$

denklemleri ile hesaplanır. λ , deformasyon oranı ($= \frac{l}{l_0}$) olup $\varepsilon = \lambda - 1$ şeklinde gösterilebilir. Bu tezdeki ölçümlerde gerinim, yukardaki bağlantılara eşdeğer biçimde, ancak malzemenin sıkıştırma sürecinde yüksekliğinde gözlenen değişim ($= -\frac{\Delta h}{h_0}$) ile tanımlanmaktadır:

$$\varepsilon = \frac{\Delta h}{h_0} = - \frac{h-h_0}{h_0} = 1 - \lambda \quad (2.9)$$

Burada; h ve h_0 sırasıyla malzemeye sıkıştırma gerilimi uygulanması sırasındaki ve başlangıçtaki yükseklikleri işaret eder.

Hidrojelın mekanik dayanımını arttırmak, homojen bir gözenek yapısı sağlamak amacıyla yapılan sentezlerde şablon moleküllerin kullanılması dikkat çekmektedir. Çözücü ortamında homojen biçimde dağıtılan mikro ya da nanopartiküllerin varlığında gerçekleştirilen polimerizasyonlar sırasında mezofazların yapısında herhangi bir değişme gözlenmediği rapor edilmiştir. [18,19]

Son yıllarda, yapısı ve işlevleri açısından yeni nesil polimerlerin sentez ve dizaynında şablonların (template) kullanılmasına odaklanılmış olup, Hentze ve Antonietti fonksiyonel organik moleküllerden miseller, mikroemülsiyonlar ve liyotropik fazlara kadar geniş bir aralıktaki moleküler düzenlenmeleri kullanarak polimer sentezinde yeni yöntemler ortaya koymuşlardır [12, 14]. Pacios ve çalışma arkadaşları makro gözenekli hidrojel sentezinde liyotropik sıvı kristal olan AOT'un hidrojelın gözenek yapısına ve mekanik dayanıma etkisini incelemiş ve mezofazlar ile karmaşık gözenek yapısının elde edildiğini rapor etmişlerdir [20]. Das ve çalışma arkadaşları ise kendi kendine organize olabilen P(akrilik asit (AAc) – DMAPMAAm) kopolimer hidrojellerindeki yapının hidrojelın mekanik dayanımını arttırdığını rapor etmişlerdir [21].

2.4.3 Hidrojelın Antibakteriyel Etkinliği

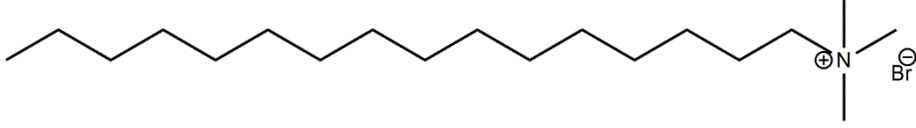
1980'lerden beri bakteriyosit (antibakteriyel) etkinin incelenmesinde ilgi odağı olan iki sınıflandırma mevcuttur: vücutta bulunan savunma peptitleri (WTF) ve polimerik dezenfektanlar. Son yıllarda yapılan çalışmalarda bu iki ayrı araştırma alanından yeni bir kombinasyon yapılarak peptid-mimetik antimikrobiyal polimerlerin geliştirilmesi fikri ortaya konulmuştur [2].

Antimikrobiyal peptitler (AMP), yapısındaki hidrofobik zincir ve katyonik grup ile ortamdaki patojenik bakterilere bağlanarak onları elemine edebilmektedir. AMP'ler fizyolojik pH'ta katyonik yapıda olduklarından dolayı negatif yüklü bakteri duvarına tutunur, hidrofobik zinciri ise hücre duvarının hidrofobik kısmı ile etkileşerek hücre yıkımını sağlar [22]. Bununla birlikte, peptid-mimetik antimikrobiyal polimerlerin tasarlanmasında, vücutta toksik etkiye neden olmaması için amfifilik dengenin ayarlanması gerektiği rapor edilmektedir [22]. Kuroda ve çalışma arkadaşlarının

çalışmalarına bakıldığında metakril amid grubu bulunan polimerlerde bakteriyosit etkinliğinin arttığı bildirilmiştir. Benzer bir şekilde, DeGrado ve Kuroda'nın farklı bir çalışmada sentezlenen poli(metakrilat) türevlerinin mikrobiyal toksisite üzerindeki etkileri incelenmiştir [22]. Bu çalışmalara göre, primer amin taşıyan polimerlerin maksimum antimikrobiyal özellik gösterdiği bildirilirken, kuvaterner amonyum iyonu içerenlerin kuvvetli aktivite göstermeleri için hidrofobikliğin artması gerektiğini öne sürmüştür. Ancak, polimerde bulunan hidrofobik zincir sayısının artmasının kan zehirlenmesine neden olduğu da rapor edilerek, hidrofobik etkiyi azaltmak için metakrilat türevleri yerine metakrilamid türevleri kullanılmasının uygun olacağı rapor edilmiştir. Paslay ve çalışma arkadaşları antibakteriyel peptitlere benzer yapıdaki sentetik olarak elde edilen polimerlerin bakteriyosit etkilerinin olduğunu gözlemlemişler, poli(metakril amid) türevlerinin katyonik yapıya bağlı biyosidal etkilerini incelemişler ve primer amin grubu içeren polimerlerin düşük konsantrasyonlarda bile bakteri büyümesini tamamıyla durdurduğunu rapor edilmiştir [2].

Biomalzeme olarak tasarlanan PAAm hidrojjellerinin besin ve atık taşınmasını sağlayabilmesi için, yüksek şişme derecesi ve yüksek mekanik dayanıma sahip olması istenmektedir. Ancak, yüksek şişme derecesine sahip hidrojjellerin mekanik dayanımı biyoteknolojik uygulamalar için yetersiz kalmaktadır [3]. Bu nedenle, akrilamidlerin diğer monomerler ile kopolimerizasyonunun, biyomalzeme ve ilaç salım sistemlerinin hazırlanması için etkili bir yöntem olduğu düşünülmektedir. Literatüre bakıldığında mekanik dayanımının düşük olduğu bilinen poli (N-[3-(dimetilamino)propil] metakrilamid) (PDMAAPMAAm) hidrojjellerinin şişme davranışları ve mekanik özelliklerini geliştirmeye yönelik çalışmalar yapıldığı bilinmektedir [23]. Çaykara ve çalışma arkadaşları, P(DMAAPMAAm-ko-AAm) ve P(DMAAPMAAm-ko-lorilakrilat) hidrojjellerinin katyonik yüzey aktif dodesiltrimetilamonyum bromür (DTAB) adsorpsiyonunu, incelemişlerdir. Ray ve çalışma arkadaşları ise herhangi bir kimyasal çapraz bağlayıcı kullanmaksızın sentezlenen ve biyolojik uyumluluğu bilinen AA/DMAAPMAAm hidrojjellerinin fizyolojik pH'taki şişme/büzülme davranışlarını ve mekanik dayanımlarını incelemişlerdir [25]. Bu çalışmada da, literatürdeki çalışma ve bulgulardan farklı olarak, PDMAAPMAAm hidrojjellerinin, ikinci bir monomer kullanmaksızın, katyonik yüzey aktif madde N-setil-N,N,N, trimetilamonyum bromür'ün (Şekil 2.3), (CTAB) değişik konsantrasyondaki sulu çözeltilerinde, çapraz bağlayıcı N,N'-

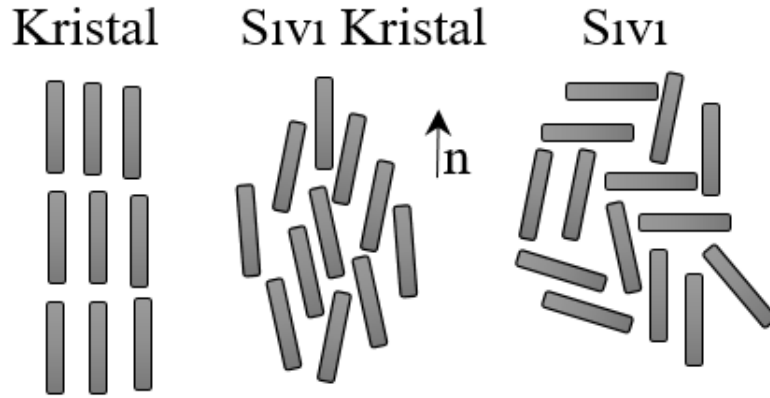
metilenbisakrilamid (BIS) kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu ile antibakteriyel etkinlik gösteren mekanik dayanımı iyileştirilmiş hidrojel sentezi planlanmaktadır.



Şekil 2.4 : N-setil-N,N,N, trimetilamonyum bromür'ün (CTAB) molekül formülü.

2.5 Sıvı Kristaller

Sıvı kristaller üzerine yapılan araştırmalar kimya, fizik, biyoloji, elektrik gibi birçok alanda gelişimini sürdürmektedir. Sıvı kristaller modern teknolojinin gelişmesine büyük katkı sağlayan eşsiz malzemelerdir [25].



Şekil 2.5 : Sıvı kristal yönlenmenin şematik gösterimi.

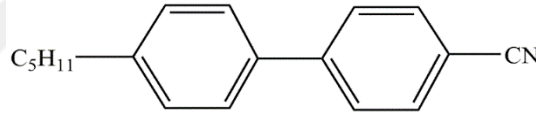
Sıvı kristaller maddenin hem katı hem de sıvı özelliklerini gösteren bir ara halidir (Şekil 2.5). Sıvı kristal özelliği gösteren yapılar katı kristaller gibi yönlendirilerek mekanik kararlılık sağlarken sıvı gibi de akışkandır. Sıvı kristaller konsantrasyon, sıcaklık, elektrik alan gibi bazı uyarılara çift kırınım göstererek renk değişimi ile cevap verirler [26]. Sıvı kristallerin dış uyarılara karşı gösterdiği davranış, molekülün optik özelliği göstermediği yani tamamıyla sıvı hale geçtiği durumda izotropik ve molekülün tüm yönlerde optik özellik gösterdiği durumda ise anizotropik (eksenlerin biri diğerinden daha uzun ya da daha geniş aralıkta olduğunda) olarak açıklanır. Sıvı kristaller termotropik ve liyotropik olmak üzere iki ana grupta incelenir:

2.5.1 Termotropik Sıvı Kristaller

Termotropik mezofazlar, ısıtılan kristalin daha akıcı forma geçmesiyle oluşur. Termotropik mezofaz yapısı çözücüye gerek olmaksızın oluşur [27]. Termotropik sıvı kristallerin en belirgin özelliği yapının merkezinde sert (rijit) bir çekirdeğin (genellikle aromatik bir molekül) ve çevresinde ise genellikle alifatik gruplar içeren bir bölgenin bulunmasıdır [27-29]. 1922’de Fransız bilim adamı G. Friede tarafından sıvı kristallerde başlıca üç farklı ana mezofaz tanımlaması yapılmıştır [27] :

I. Nematik faz

Sıvı benzeri davranışa en yakın olan bu faz, polarize mikroskop altında ipliksi yapılar halinde görülür. İzotropik sıvıların aksine moleküller, uzun ya da kısa mesafede bir ya da iki eksene paralel olarak yönlenir. Yönlenmiş moleküller ise molekül içi hareketlilikten dolayı iki eksene göre çevrilebilir. Sıvı kristal mezofazlar arasında en düzensiz yapı nematik faz olduğundan viskozitesi düşüktür ve izotropik sıvı haline en yakın düzenli yapıdır. Nematik faz gösteren yapılara en yakın örnek 4-pentil-4’-siyano bifenil (5CB) (şekil 2.6) olarak verilebilir.



Şekil 2.6 : Termotropik sıvı kristal davranış gösteren 5CB’ nin molekül yapısı.

II. Simektik faz

Simektik mezofaz düzeninde moleküller birbiri üzerinden kayarak tabakalar halinde düzenlenmiştir. Simektik sıvı kristal tabakaları eksene dik olarak yönlenmiş ve kararlı olarak dizilirlerken bu tabakaların kolayca yer değiştirmesi simektik fazın tipini belirler. Simektik sıvılar viskoz ama düzenli yapılardır. Simektik fazda genel olarak fokal (bölgesel, odaksal) konik yapı gözlenir ve polarize optik mikroskop altında fan şekline benzerlik gösterir [28]. Simektik yapı tabakadaki düzenine göre çeşitlendirilir: Simektik- A,B,C,D,E,F,G,H,I. Örneğin simektik-A fazında yapı tabaka halindedir ancak moleküller eksene dik olarak yönlenir. Optikçe tek eksenli yönlenme yani homeotropik doku fokal konik yapının bir örneğidir. Simektik C fazında ise simektik-A’dan farklı olarak molekül katmanının eksene olan eğiminin farklı olmasıdır. Bu yönlenme optikçe iki eksenli (monoklinik simetri) olarak

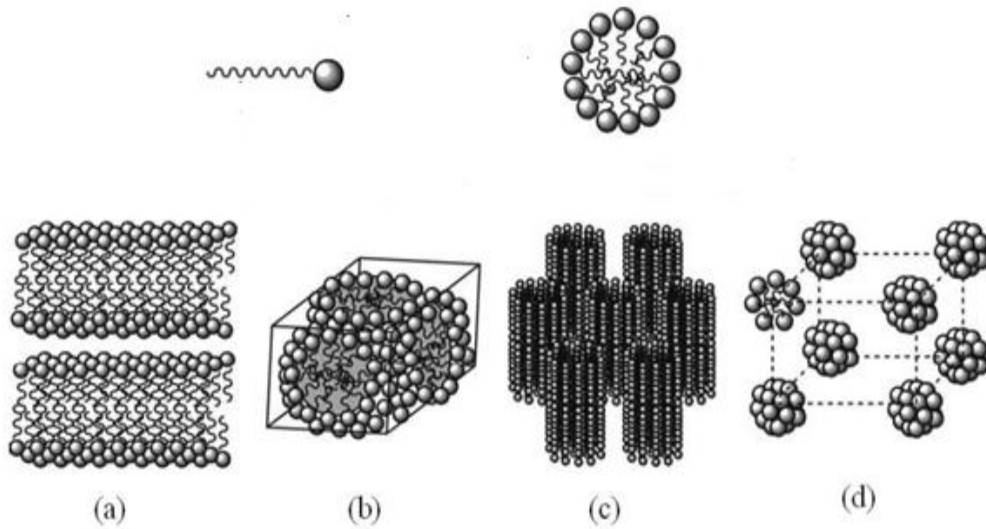
tanımlanır. Yani simetrik-C fazında da fokal konik düzenlenme görünür ancak yapılar kırık fan şekline benzer [27, 30].

III. Kolesterik faz

Kolesterik faz kiral merkezli yapılardan oluşan nematik faz olarak tanımlanır. Bu yapıyla birlikte molekül diziliminde, moleküller birbirlerine dar açılı olarak yönelmiştir [27-32]. Kolesterik fazda üç tip yönelme mevcuttur. Bunlar; fokal konik, düzlemsel ve N^{*}-faz (blue faz)

2.5.2 Liyotropik Sıvı Kristaller

Liyotropik sıvı kristaller amfifilik moleküllerin çözücünde çözünmesiyle oluşan sıcaklığa ve konsantrasyona bağlı iki bileşenli sistemlerdir. Liyotropik sıvı kristallerdeki yönelme temel olarak amfifilik molekülün (Şekil 2.7) çözücündeki konsantrasyonuna bağlı olsa da sıcaklığa bağlı olarak da yönlenebilirler.



Şekil 2.7 : Amfifilik yapıların düzenlenmesi.

Liyotropik sıvı kristallere verilebilecek en uygun örnekler hücre duvarında bulunan fosfolipitler ve yüzey aktif maddelerdir. Günümüzde liyotropik sıvı kristaller, görüntüleme sistemlerinde ve biyolojik sistemlerdeki membranlar için önemli malzemelerdir [33,34]. Liyotropik sıvı kristallerin düzenli yapıları termotropik sıvı kristallere benzetilmiştir. Liyotropik sıvı kristal sistemlerin çubuğumsu (rod-like) ve solucanımsı (worm-like) olarak adlandırılan silindirik miselleri daha düzenli hale geçerek hekzagonal, kübik ve lamelar mezofazları oluştururlar [35].

2.5.2.1 Hekzagonal sıvı kristaller

Hekzagonal sıvı kristal düzenlenme iki boyutta uzun menzilli bir düzenlenme olup, yüksek konsantrasyonlarda amfifilik moleküllerin silindirik olarak düzenlenmesiyle oluşur [35,36]. (Şekil 2.6.a)

2.5.2.2 Kübik sıvı kristaller

Kübik bifazik olarak da bilinen sıvı kristal düzenlenme üç boyutta uzun menzilli bir düzenlenme olup küresel miseller paketlenerek küp şekline benzemektedir. Bu faz oldukça viskoz yapıdadır ve polarize optik mikroskop altında genellikle izotropiktir (Şekil 2.6.b) [36,37].

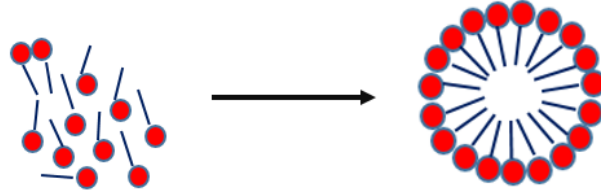
2.5.2.3 Lamelar sıvı kristaller

Lamelar sıvı kristal fazı çift katmanlı tabakadan oluşur ve tek boyutta uzun menzilli bir düzenlenmedir. Amfifilik moleküllerde konsantrasyonun çok yüksek olduğu durumlarda hekzagonal yapının değişerek lamelar şekilde düzenlenmesiyle gözlenir (Şekil 2.6.c). Amfifilik moleküllerin biyoteknolojik uygulamalardaki önemi bilinmektedir. Tam olarak aydınlatılamasalar da bu konuda yapılan çalışmalar giderek önem kazanmakta ve sürekli geliştirilmektedir. Sıvı kristal özelliği gösteren yapıların oluşturduğu mezofazların, özellikle ilaç salım sistemlerinde, yapay doku ya da hücre yapısının aydınlatılması için tasarlanan hidrojel sistemlerinde, hidrojin mekanik dayanımını ve su tutma kapasitesini arttıracak şekilde geliştirilmektedir. Foney ve Guymon'un yaptığı bir çalışmada liyotropik sıvı kristal varlığında fotopolimerizasyonla sentezlenmiş olan poli(N-izopropilakrilamit) (PNIPAAm) hidrojellerinin şişme kinetiği incelenmiş ve alt kritik çözelti sıcaklığının üstünde ısıtılan bu hidrojellerin mekanik dayanımını koruyarak izotropik olanlara göre şişme hızı ve su tutma kapasitesinin arttığı rapor edilmiştir [39]. Benzer bir şekilde, Aouada ve çalışma arkadaşları liyotropik sıvı kristal olan potasyum laurat/ dekanol/ su üçlü sistemi varlığında sentezlenen PAAM hidrojinin optik, morfolojik ve hidrofilik özelliklerini incelemişlerdir [40].

Bu tezde de liyotropik sıvı kristal davranışı gösteren katyonik bir sürfaktan olan CTAB varlığında PDMAAPMAAM hidrojelleri sentezlenerek sıvı kristal mezofazların PDMAAPMAAM hidrojinin gözenek morfolojisine, su tutma kapasitesine ve mekanik dayanımına etkisi incelenmiştir.

2.6 Sürfaktanlar

Kendiliğinden kümelenme yapabilen amfilik moleküllere insan yaşamında ve doğada sıklıkla rastlanabilir. Bu moleküller birçok biyolojik mekanizmada canlı hücrelerinin çeperlerinde bulunurlar.



Şekil 2.8 : CMC' nin yukarısında, misel oluşumunun şematik gösterimi.

Sürfaktanlar, suda kısmen çözünen ve düşük konsantrasyonlarda suyun yüzey gerilimini önemli ölçüde azaltan organik moleküllerdir ve kimya, biyoteknoloji, ilaç ve tarım gibi birçok uygulama alanında büyük öneme sahiptirler [41]. Yüzeydeki suyu absorblayarak, yüzeyle ince bir film tabakası oluşturur ve bu nedenle yüzey aktif maddeler olarak da tanımlanır [42, 43]. Sürfaktanın yapısında bulunan amfilik karakterin hidrofilik kısmı polar baş grup, hidrofobik kısmı ise lipofilik olarak adlandırılır ve lipofilik kısım, uzun zincirli alkil gruplarından oluşur [41].

Sürfaktanların amfilik yapısının iki önemli özelliği vardır: su-hava ya da su-yağ arasına konumlanarak sürfaktan konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak fazlar arasındaki gerilimi azaltmak ve miseller, vesiküller ve sıvı kristaller gibi moleküler kümeler halinde düzenlenmek [41].

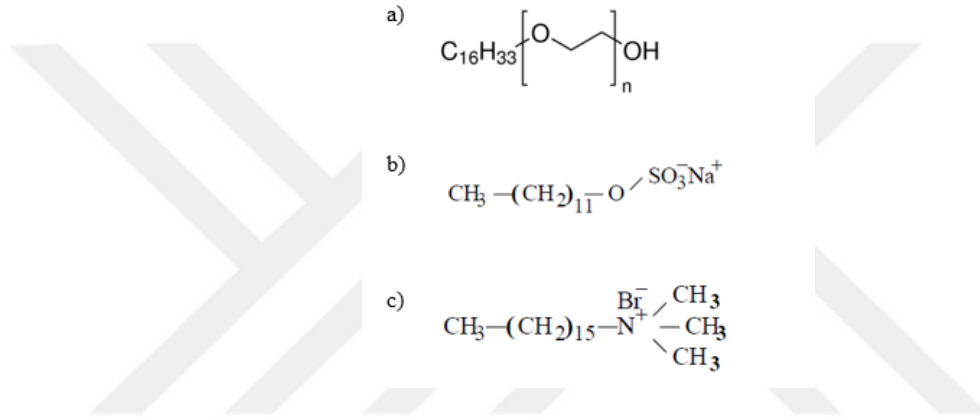
Miseller, belirli bir konsantrasyondaki sürfaktan iyonlarının etkileşerek daha düzenli birimler halinde sıralanmasıyla oluşmaktadır [42]. Misellerin oluşmasındaki en büyük etken kritik misel konsantrasyonudur [41]. Sürfaktanların kritik misel konsantrasyonu aşağıdaki denklem ile belirlenir [42]:

$$\log CMC = A - Bn \quad (2.10)$$

Burada n hidrofobik zincirdeki alkil grubu sayısı, A ve B sürfaktan tipine ait sıcaklığa bağlı sabitlerdir.

Kimyasal açıdan incelendiğinde, sürfaktanlar düşük molekül ağırlıklı yapılardır ve uygun çözücü içindeyken kritik misel konsantrasyonu altında tamamıyla çözünür halde bulunurlar [44]. Çift fazlı sürfaktan-su çözeltilerinde, sürfaktan konsantrasyonunun artmasıyla, sürfaktan yapısında bulunan lipofilik kısımların hidrofobik etkileşimi artar ve bu etkileşim sistemin toplam enerjisini artırır. Bu

enerjiyi azaltmak için sürfaktan molekülleri, su ile hidrofobik gruplar arasındaki etkileşimi minimuma indirecek şekilde düzenlenerek küresel yapıda olan miselleri oluştururlar. Molekülerarası düzenlenmeye katkı sağlayan bir başka parametre ise hidrofobik zincirler arasında meydana gelen van der Waals etkileşimleridir [41]. Sürfaktanlar içerdikleri polar grubun çözücüdeki iyon karakterine göre üç grupta incelenmektedir: nötral, anyonik ve katyonik sürfaktanlar. İyonik olmayan bir sürfaktan olan polietilenglikol hekzadesil eter (Brij 10) baş grubu polar olmasına rağmen hiç yük içermezken (Şekil 2.9.a) anyonik olan sodyum dodesilsülfat'ın (SDS) ve katyonik olan setiltrimetil amonyum bromür' ün (CTAB) baş grupları sırasıyla, negatif ve pozitif yüklüdür (şekil 2.9.b ve şekil 2.9.c) [45].



Şekil 2.9 : Nötral (Brij 10), anyonik (SDS) ve katyonik (CTAB) sürfaktanların molekül yapıları.

Sürfaktan- su sisteminde kritik misel konsantrasyonun hemen üstünde küresel misel oluşumu gözlenirken daha düşük konsantrasyonlarda miseller arası etkileşimler ihmal edilerek molekülün çözücüde aldığı şekil paketlenme parametresiyle açıklanır [45]:

$$p = \frac{v}{a_0 l_c} \quad (2.11)$$

Burada a_0 baş grup alanı, v hidrokarbon zincirinin hacmi ve l_c hidrokarbon zincirinin uzunluğudur. $p < 1$ olduğunda moleküller, misel oluşumunu sağlayan konik şekilde bulunmaya zorlanırlar. Ancak, sürfaktan moleküllerinde kümelenmenin yapısı sıcaklığın, iyonik kuvvet ve konsantrasyon gibi çözelti koşullarının da fonksiyonudur. Çizelge 2.1' de p parametresine göre moleküllerin alabileceği şekiller gösterilmektedir.

Çizelge 2.1 : Amfifilik moleküllerde paketlenme parametresine bağlı olarak oluşan kümelenmelerin yapısı.

p	Şekil	Kümelenme
$< \frac{1}{3}$	Koni	Küresel miseller
$\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$	Kesilmiş koni	Silindirik miseller
~ 1	Silindir	Düzlemsel iki tabakalı
> 1	Ters kesilmiş koni	Ters faz miseller

Bütün amfifilik moleküllerde küresel misel oluşumu aynıdır. Ancak, oluşan miselin çapı molekülün hidrokarbon zincir uzunluğuna bağlı olarak değişir. Silindirik misellerin doğrusal büyümesi termodinamik olarak “uç kısım” (end cap) enerjisi ile açıklanır [46]. Silindirik misel oluşumu için uç kısım enerjisinin üstünde, ekstra enerji gerekmektedir. Silindirik misel oluşumu için gerekli olan enerji silindir uzunluğuna bağlı değildir. Sürfaktanların silindirik düzene geçerek çubuğumsu miselleri oluşturmasıyla sistemin serbest enerjisi azaltılabilir [46, 47]. Solucanımsı (worm-like) silindirik misellerin boyut dağılımı ise kısıklı uzunlu misellerin entropi yarışına bağlıdır [45, 47, 48]. Depolanan enerji, silindir uzunluğuna bağlı olmaksızın, miseller arasında dağılır. Disk şeklindeki miseller genel olarak kararlı olmadığından, bir araya gelerek, enerjilerini düşürür ve çift tabakalı düzlemsel yapıyı oluştururlar. Çift tabakalı düzlemsel yapı ise belirli koşullar altında kıvrılarak kapalı küreler olan ve vesikül adı verilen yapıları oluşturur. Bazı seyreltik amfifilik sistemlerde oldukça monodispers vesiküllerin meydana geldiği bilinse de yapının nasıl oluştuğu tam olarak anlaşılamamıştır [44]. Son yapılan çalışmalara bakıldığında vesiküllerin ilaç taşıma sistemlerinde kullanımı önem kazanmaya başlamıştır. Vesiküllerin organik ve su fazını bünyelerinde bir arada bulundurmaları ile oluşan mezofazların geniş ara yüzey oluşturarak uzun süre kararlı halde kaldığı ve ilaç çözeltisini büyük oranda hapsedebileceği öne sürülmüştür [26, 48, 50].

Raman ve çalışma arkadaşlarının bir çalışmada da nano-gözenekli yapıdaki silikaların hazırlanmasında organik şablon olarak kovalent bağ oluşturmeyen sürfaktan mezofazların ve yapıya kovalent bağ ile bağlanan organik ligantların malzemenin gözenek yapısına etkisi araştırılmıştır [51].

2.7 Sürfactanların Sıvı Kristal Davranışları

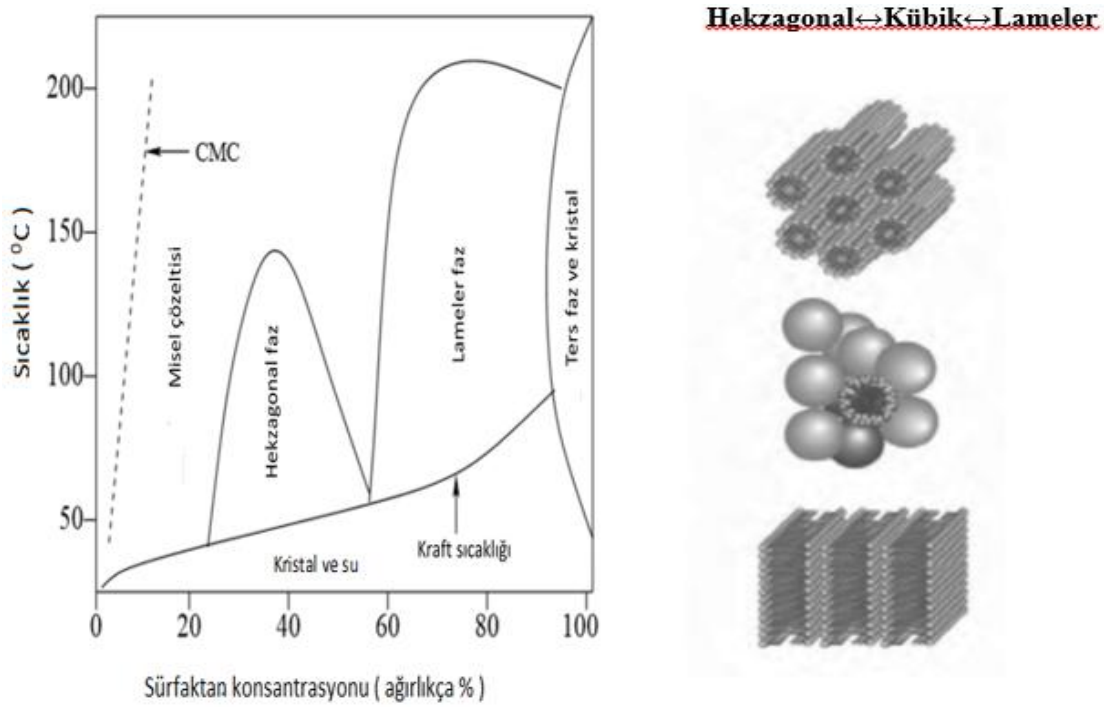
Sürfactan-su gibi iki fazlı sistemlerde, kritik misel konsantrasyonlarının biraz üzerinde misel yapıları genel olarak izotropik düzenlenmeler gösterir. Yüksek konsantrasyonlara çıkıldıkça oluşan miseller daha düzenli hale geçerek silindirik ve iki tabakalı yapıları oluştururlar. Yani, sürfactan konsantrasyonunun artmasıyla birlikte CTAB gibi tek zincirli sürfactanlar küresel misel düzeninden silindirik misel düzenine geçiş gösterirler. Daha yüksek konsantrasyonlara çıkıldığında ise oluşan silindirik misellerin nematik faz geçişi gösterebildiği belirtilmiştir. [52, 53]. Daha da yüksek konsantrasyonlarda silindirik miseller düzenlenerek iki boyutlu (2-D) hekzagonal örgüyü oluşturur. H_1 fazı olarak da adlandırılabilen bu faz genellikle sürfactanın ağırlıkça % 30-60 konsantrasyon aralığında gözlenmektedir. Sürfactan konsantrasyonunun çok fazla artmasıyla hekzagonal faz, izotropik olan kübik bifazik faza geçer ve sonrasında lamelar faza dönüşerek çift tabakalı düzlemsel yapıyı oluşturur [41]. Sürfactan konsantrasyonu ağırlıkça % 90' lara ulaştığında bazı sistemlerde hekzagonal fazın ters faz misellerin bir araya gelmesiyle oluştuğu durumlar da bulunmaktadır. Nesrullajev'in ikili CTAB/su ve üçlü CTAB/su/dekanol sistemleri üzerinde yapmış olduğu bir çalışmada nematik, hekzagonal ve lamelar mezofazların bulunduğu ve bu sistemlerin faz diyagramı rapor edilmiştir [54].



Şekil 2.10 : Amfifilik moleküllerin sıvı kristal davranışı.

Yukarıda tanımlanan nematik, hekzagonal ve lamelar fazlar, izotropik sıvı ve kristalin yapıların simetri özelliklerinden yola çıkılarak açıklanır ve sıvı kristal faz ya da mezofaz olarak adlandırılır [52]. Amfifilik moleküllerin de düzenli yapıları liyotropik sıvı kristal tanımına karşılık gelir ve bu davranış çözücü varlığında ortaya çıkar. “Poly(acrylamide) (PAAm) Gels Synthesized in the Presence of Surfactants” başlıklı doktora tezinde (2002, Florida State University Physics Department), ağırlıkça % 10-40 konsantrasyonlarında tetradeciltrimetilamonyum bromür (TTAB)

ve çapraz bağlayıcı olarak BIS kullanılması ile serbest radikal başlatıcı varlığında hazırlanan PAAm hidrojellerinin, fiziksel olarak katılan sürfaktan moleküllerinin sentez sonrası uzaklaştırılmaları ile oluşan gözenekli yapılarının mekanik dayanımlarının iyileştiği rapor edilmiştir . Başka bir doktora tezi olan “Phase Behavior And Stimuli Response In Lyotropic Liquid Crystalline Templated Photopolymers” başlıklı çalışmada ise (2013, University of Iowa), ağırlıkça %10-70 arasında iyonik olmayan Brij C10, Brij 52 ve Brij 58 mezofazlarının varlığında fotopolimerizasyonla sentezlenen PAAm ve PNIPAAm hidrojellerinin mekanik ve şişme davranışları incelenmiştir.



Şekil 2.11 : CTAB molekülünün konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı sıvı kristal geçiş eğrisi.

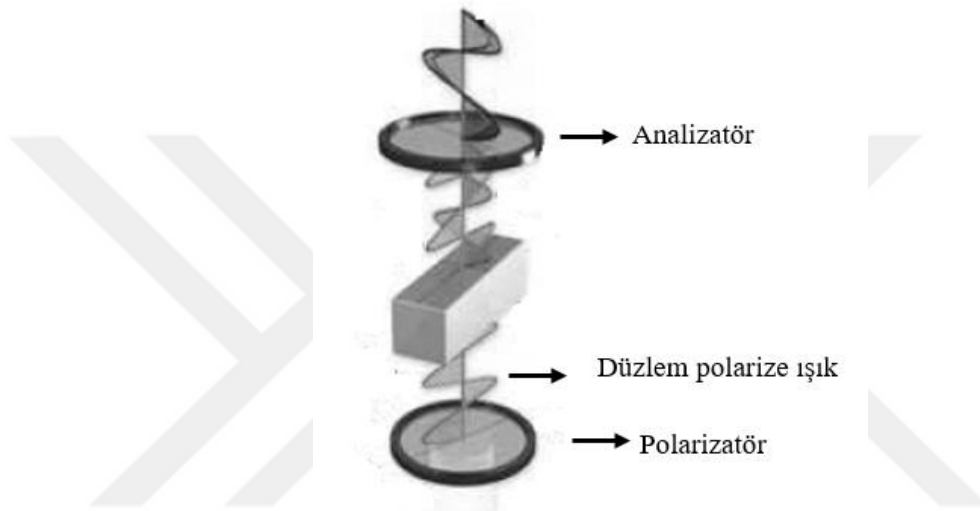
Sürfaktan/su sistemlerinde faz geçiş sıralaması konsantrasyona bağlı olarak izotropik, hekzagonal ve lamelar şeklinde olur. Bahsedilen faz diyagramı detaylandırıldığında, hekzagonal ve lamelar arasında farklı faz geçişlerinin (Şekil 2.11), (kübik bifazik) de meydana geldiği yapılan çalışmalar sonucunda rapor edilmiştir.

2.8 Yapısal Karakterizasyon

X-ışını kırınımı (XRD) ve polarize optik mikroskop (POM) nano ölçekte oluşan sıvı kristal yönlenmesinin incelenmesi için kullanılan temel yöntemlerdir.

2.8.1 Polarize Optik Mikroskop

Liyotropik sıvı kristaller kübik bifazik mezofaz haricinde POM yardımıyla kolaylıkla karakterize edilebilmektedir. Sıvı kristaller polarize ışık altında gerçek kristaller gibi çift kırınım gösterirler.



Şekil 2.12 : Polarize optik mikroskobun tipik örneği.

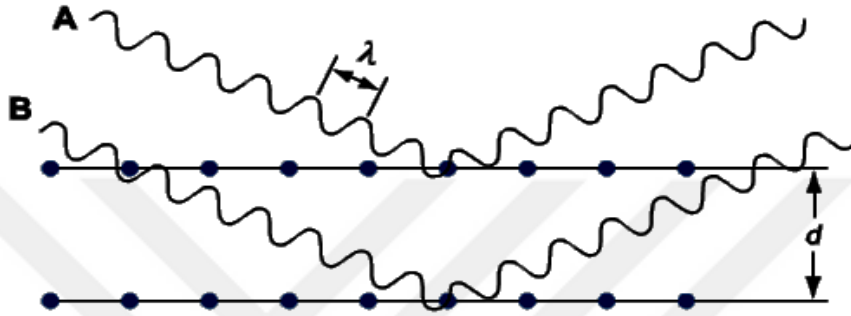
Şekil 2.12’ de görüldüğü gibi örnek iki polarizatör arasına yerleştirilerek yukarıdan ve aşağıdan gelen iki ışık yardımıyla analizi yapılır.

Sümfaktanların sıvı kristal fazları karakteristik bir çift kırınım gösterdiğinden, bu yöntem ile mezofazlar kolaylıkla incelenebilmektedir. Misellerin POM görüntüleri izotropiktir. Polarize optik mikroskop ile incelenen hekzagonal mezofazın yapısı yelpaze (fan) şekline benzerken lamelar sıvı kristal yönlenme ise yağsı “maltese cross” şeklinde gözlemlenir. Ko-fonikal yapılar ise düzlemsel tabakaların (lamelar) konsantrasyona bağlı olarak yeniden düzenlenmesiyle oluşur ve bu bozulmalar lamelar sıvı kristallerde görülmektedir. Bu bozulmalarda yağsı görünüm kaybolmasına rağmen “maltese cross” şeklindeki düzen baskın olarak gözlenmeye devam eder [55, 56]. Kübik bifazik mezofaz ve vesikül oluşumları ise daha düzenli

yapılar ve kısa mesafeli düzenlenmeler olduğundan polarize optik mikroskop altında çift kırınım göstermezler [57].

2.8.2 X-ışını Kırınımı

X-ışını, dalga boyu aralığı $0.1-100 \text{ Å}$ arasında olan elektromanyetik ışıma türüdür. Klasik elektromanyetik teoriye göre bu ışıma hızlandırmış bir ışımadır. Bu tarama ışını tek noktadan sabit frekansta tüm yönlerde yayılır ve örnek üzerindeki atomlar üzerinden kırınım modeli oluşur (Şekil 2.13) [58].



Şekil 2.13 : İki merkezden saçılma.

Sümfaktanların gösterdiği sıvı kristal mezofazların incelenmesinde dar açılı X-ışını kırınımı (SAXS) analizi en kullanışlı karakterizasyon yöntemi olarak görülmektedir [59, 60]. Sıvı kristallerin SAXS analizinde, örneğin X-ışını absorblaması, geçirmesi ve saçması üzerinde durulmaktadır. Saçılmanın gösterdiği dağılım, atomda bulunan elektron yoğunluğunun bulunduğu pozisyona göre olur ve sıvı kristaller için oldukça kullanılabilir bir yöntemdir. Bragg bağıntısıyla (eşitlik 2.12) açıklanır. Bragg yasası kristal düzlemleri arasındaki uzaklık d ile kırınım açısı θ arasındaki ilişkiyi verir. Diğer bir deyişle, θ saçılan elektron demeti ile kristal düzlemleri arasındaki açıdır ve 2θ , gelen ve saçılan ışın demeti arasındaki açıdır.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.12)$$

Yapıcı bir girişimin olabilmesi için iki ışın demeti arasındaki yol farkının ($2d \sin\theta$) X-ışınının dalga boyunun (λ) tam katlarına ($n = 1, 2, 3, \dots$) eşit olması gerekir.

Genel olarak, örneğin X-ışını dağılım profili, dedektör uzaklığının ölçütü olan dağılım vektörü (q) ile gösterilmektedir:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (2.13)$$

X-ışını ve elektron arasındaki etkileşim kristallerin Bragg saçılmasında olduğu gibi karakteristik bir pik verir. Bu pikler, mezofaz düzenlenmenin dizilimiyle alakalı olarak sıvı kristal mezofazdaki yapı oluşumunu gösterir [26]. Auvray ve çalışma

arkadaşlarının farklı polariteye sahip çözeltilerde, CTAB'ın gösterdiği mezofazların dağılımını SAXS ile incelemişlerdir [61]. Buna göre CTAB/formamit and CTAB/gliserol sistemlerinin incelenmesinde hekzagonal ve lamellar fazın CTAB/su sistemine benzerlik gösterdiğini, pikin gözlemlendiğı alanın farklı bir alana kaydığını ve pik alanın küçüldüğünü gözlemlemişlerdir. Peter C. A. Alberius ve çalışma arkadaşları da sürfaktan varlığında ince film silikalardaki hekzagonal ve lamer yapıyı dar açılı X-ışını ile karakterize etmişlerdir [62,63].



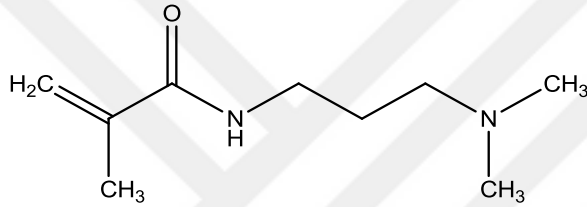


3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

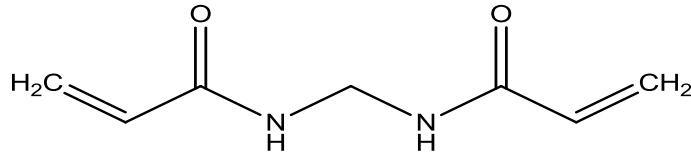
3.1.1 N-[3-(dimetilamino)propil] metakrilamid (DMAPMAAm)

Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan ve zayıf katyonik (pKa: 8-9) bir monomer olan DMAPMAAm, Aldrich (St Louis, ABD) firmasına aittir ve polimerisasyon için yeterli saflıktadır (99%) . ($M_{\text{DMAPMAAm}} = 170.25 \text{ g/mol}$, $d = 0.94 \text{ g/mL}$)



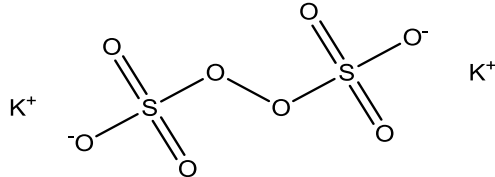
3.1.2 N,N'-metilenbis(akrilamid) (BIS)

Merck (Darmstadt, Almanya) ürünü olan dört fonksiyonlu monomer kullanılmıştır. ($M_{\text{BIS}} = 154.17 \text{ g/mol}$)



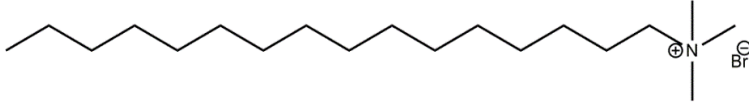
3.1.3 Potasyum Persülfat (KPS)

Azot içermeyen (N-free) başlatıcı Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından satın alınarak, termal başlatıcı olarak kullanılmıştır. ($M_{\text{KPS}} = 270.322 \text{ g/mol}$)



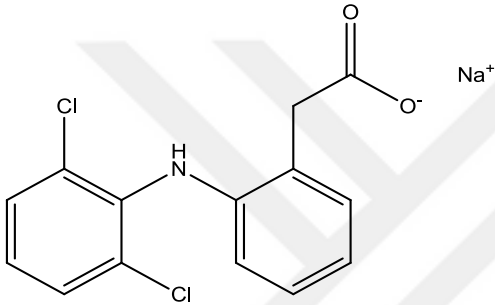
3.1.4 N-setil-N,N,N, trimetilamonyum bromür (CTAB)

Katyonik bir yüzey aktif madde olup Sigma - Aldrich firmasından temin edilmiştir. (MCTAB= 364,45 g/mol; CMC =0.92 mM (20° -25°C)



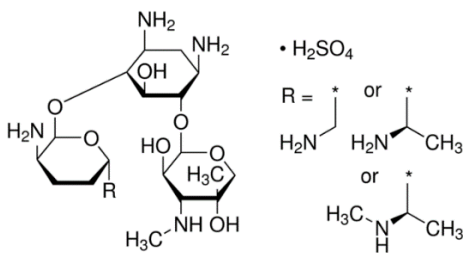
3.1.5 2-[(2,6-Diklorofenil)amino]benzenasetik asit sodyum tuzu (DFNa)

Sigma firmasından satın alınan ve yüksek saflığa sahip olan ilacın sudaki çözünürlüğü 50 mg/mL'dir. (M_{DFNa} = 318.13 g/mol, pKa : 4.0)



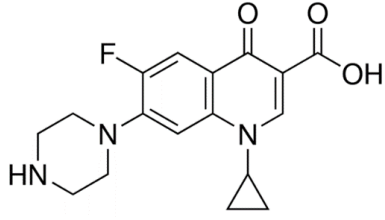
3.1.6 Gentamisin sülfat (GS)

Sigma firmasından satın alınan, yüksek saflığa sahip olan ilaç, hidrojellerin antibakteriyel etkinliğinin incelenmesinde kullanılmıştır ve sudaki çözünürlüğü 50 mg/mL'dir. (M_{GS} = 477.6; 463.6; 449.5 g/mol, pKa : 3.5 - 5.5)



3.1.7 Siprofloksasin (CP)

Sigma firmasından satın alınan, yüksek saflığa sahip olan, iyonik olmayan ilaç, hidrojellerin antibakteriyel etkinliğinin incelenmesinde kullanılmıştır. (M_{CP}= 331.34 g/mol)



3.1.8 Potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4)

Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından satın alınan ürün yüksek saflıkta olduğundan analizler için yüksek doğruluğa sahiptir (EMSURE®) . ($M_{\text{KH}_2\text{PO}_4} = 136.086 \text{ g/mol}$)

3.1.9 Soydam hidrojen fosfat (Na_2HPO_4)

Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından satın alınan ürün yüksek saflıkta olduğundan analizler için yüksek doğruluğa sahiptir (EMSURE®) . ($M_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 268.07 \text{ g/mol}$)

3.1.10 Sodyum klorür (NaCl)

Sigma-Aldrich (Fransa) firmasından temin edilmiştir. ($M_{\text{NaCl}} = 58.44 \text{ g/mol}$)

3.1.11 Potasyum klorür (KCl)

Merk (Darmstadt, Almanya) firmasından satın alınan ürün yüksek saflıktadır ve analizler için yüksek doğruluğa sahiptir (EMSURE®). ($M_{\text{KCl}} = 74.55 \text{ g/mol}$)

3.1.12 Destile deiyonize su (DDS)

Polimerizasyon ve şişme deneylerinde, tuzlu fosfat tamponunun (PBS) hazırlanmasında çözücü olarak kullanılmıştır.

3.1.13 Azot gazı

Habaş A.Ş. ürünü olup % 99.9 saflıktadır. Polimerizasyon ortamındaki oksijenin sürüklenmesi için kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan Cihaz ve Donanımlar

3.2.1 Hassas Terazı

200 g ağırlık kapasitesine sahip 0.0001 grama duyarlı Chyo (JL-200) model elektronik terazi kullanılmıştır.

3.2.2 Destile Deiyonize Su Cihazı

Sentez, saflaştırma ve çözelti hazırlamada kullanılan su Millipore marka RiOS-DI™ 3 UV model destile deiyonize su cihazından temin edilmiştir.

3.2.3 Sıcaklık Etüvü

Tüpler içerisinde bulunan jelleşme çözeltilerini sabit sıcaklıklarda, belirlenen polimerizasyon süreleri boyunca bekletilmek üzere ± 1 °C'ye duyarlı 5-300 °C aralıkta çalışabilen 23 L kapasiteli Binder- ED 23 model etüv kullanılmıştır.

3.2.4 Vakum Etüvü

Şişme deneylerinde kullanılacak polimer disklerini kurutmak (T= 40 °C) için WTC Binder marka vakum etüvü kullanılmıştır.

3.2.5 Dijital Kumpas

Hidrojel disklerinin çap ve yüksekliklerinin belirlenmesinde 0.01 mm'ye duyarlı 0-150 mm ölçüm aralığına sahip INSIZE marka dijital kumpas kullanılmıştır.

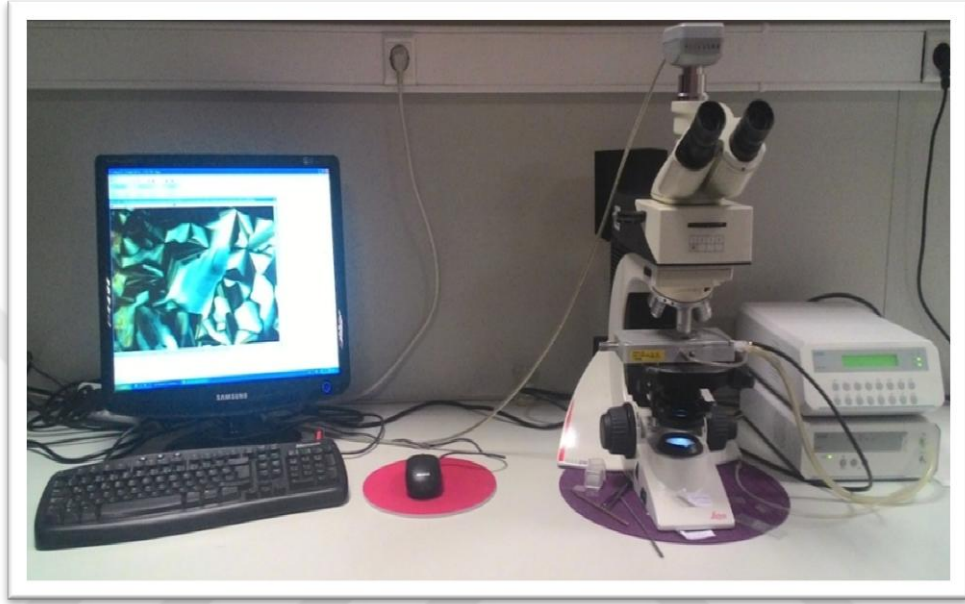
3.2.6 Mekanik Test Cihazı



Şekil 3.1 : Hounsfield H5K-S Model mekanik test cihazı.

Polimezasyon sonrası tüpten çıkarılan hidrojellerin ve DDS içerisinde, 25°C şişme dengesine ulaşmış hidrojellerin sıkıştırma modüllerini ölçmek amacıyla, farklı yük büyüklüklerinde çekme ve sıkıştırma çeneleri bulunan Hounsfield H5K-S Model mekanik test cihazı kullanılmıştır.

3.2.7 Polarize Optik Mikroskop



Şekil 3.2 : Dino-Lite AM4113TL model dijital video mikroskop.

Sıvı kristal davranış gösteren ve katyonik bir yüzey aktif olan CTAB' ın DDS' daki çözeltileri ile CTAB varlığında sentezlenen hidrojellerinin sentez sonrası karakterizasyonlarında 108T722 numaralı TÜBİTAK projesinden temin edilen, Prof. Dr. Yeşim HEPUZER GÜRSEL' e ait LEICA 2000 marka polarize optik mikroskop kullanılmıştır.

3.2.8 Kondüktometre

Yüzey aktif maddenin Krafft sıcaklığı- konsantrasyon ilişkisinin belirlenmesinde ve yüzey aktif madde varlığında sentezlenen hidrojellerin saflaştırılması aşamasında DDS'daki iletkenlik değişiminin takibinde WTW marka kondüktometre kullanılmıştır.

3.2.9 Görüntüleme Sistemi

Polimer disklerinin dinamik şişmelerini görsel olarak takip etmek ve şişme derecelerini hesaplamak amacıyla, çap-yükseklik değerlerini ölçebilecek şekilde

tasarlanmış bir ölçüm hücresi kullanılan, anlık fotoğraf ve video çekebilen 1.3 MP çözünürlüğe sahip, 10x-92x büyütme Dino-Lite AM4113TL model dijital video mikroskop kullanılmıştır.

3.2.10 XRD

Sıvı kristal davranış gösteren katyonik yüzey aktif maddenin DDS' daki çözeltileri ve sürfaktan varlığında sentezlenen hidrojellerinin sentez sonrası karakterizasyonlarında İTÜ Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü Jeokimya Laboratuvarında bulunan ADVANCE BRUKER D8 model XRD Cihazı kullanılmıştır. XRD analizleri sırasında X- ışını kaynağı olarak $1.54 \text{ \AA}$ dalga boyunda Cu anot (bakır anot) kullanılan ölçümler $2 - 10^\circ$ arasında gerçekleştirilmiş ve birim sürede ışının geliş açısı $0,00456^\circ$ arttırılmıştır.

3.3 DeneySEL Yöntem

3.3.1 Sürfaktan Çözeltilerinin Hazırlanması

Mekanik karıştırıcı (homojenizatör) ile:

Katyonik yüzey aktif madde olan CTAB' ün DDS'daki ağırlıkça % 5-% 40 çözeltileri mekanik karıştırıcıda 8000 rpm de karıştırılarak ve ısıtılarak hazırlanmıştır.

Manyetik karıştırıcı ile:

Katyonik yüzey aktif madde olan CTAB' ün DDS'daki ağırlıkça % 20-% 40 çözeltileri, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 400 rpm'de karıştırılarak hazırlanmıştır.

3.3.2 İzotropik PDMApMAAm Hidrojellerinin Sentezi

PDMApMAAm homopolimer hidrojellerinin sudaki serbest radikal polimerizasyonlarındaki monomer DMAPMAAm' ın amin grupları, suda zayıf katyonik yüklenir. Reaksiyonlar hidrofilik karaktere sahip çapraz bağlayıcı BIS ve termal başlatıcı olarak KPS kullanılarak 60°C ' de gerçekleştirilmiştir.

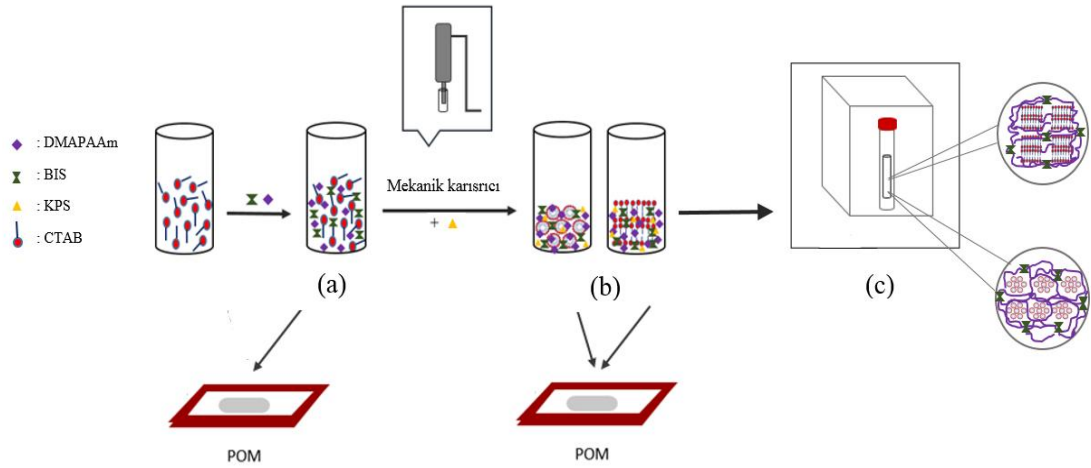
10 mm iç çapa sahip cam tüplere konan çözeltiler, büyük cam tüpler içerisine dikey olarak yerleştirilerek kauçuk kapaklar ile kapatılmışlardır. Şırınga iğnesi ile ~15 dakika oksijensiz azot gazı geçirilen çözeltiler 60°C 'deki etüvde 60 saat bekletildiler.

Jelleşme tamamlandıktan sonra, cam tüpler kırılmış ve hidrojelер yüzeylerinde bir deformasyon olmamasına özen gösterilerek çıkartılmıştır. Reaksiyona girmeyen monomer, doğrusal polimer ve diğer bileşenlerin uzaklaştırılması için DDS içerisinde konulan hidrojelер, safsızlıkların tamamen uzaklaştırılabilmesi için ilk hafta her gün suları değiştirilerek, 10 gün sonunda mekanik test deneylerinde kullanıldılar.

3.3.3 CTAB Varlığında PDMAAm Hidrojel Sentezi

Mekanik karıştırıcı ile:

4 ml su içerisinde sürfaktan konsantrasyonu ağırlıkça % 20- 40 arasında olacak şekilde hazırlanan ve ısıtılarak 8000 rpm’de karıştırılan çözeltilerin üzerine üç farklı konsantrasyonda DMAPMAAm ilave edildi (Şekil 3.3). Jelleşme çözeltilerindeki çapraz bağlayıcı ve başlatıcı konsantrasyonları sabit tutuldu.

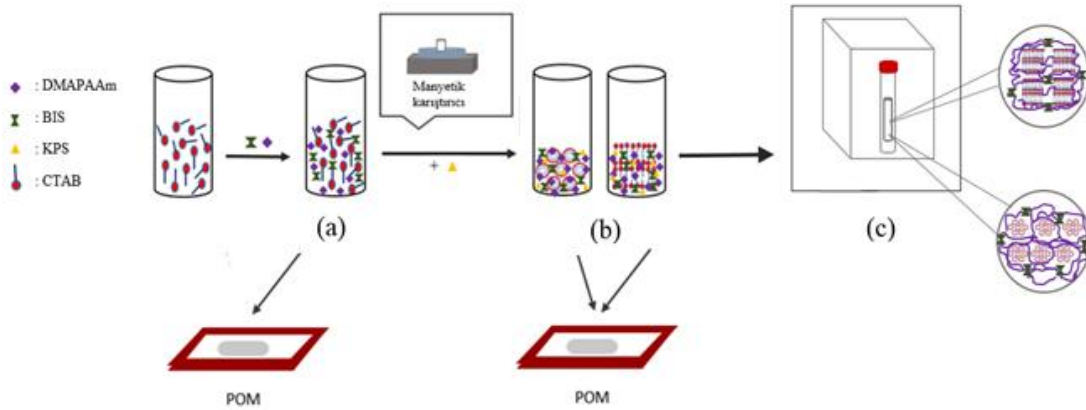


Şekil 3.3 : Mekanik karıştırma sistemi

Mikroskop camından hazırlanan sızdırmaz hücreler ile ~10 mm iç çapa sahip cam tüplerdeki çözeltilerden ~15 dakika oksijensiz azot gazı geçirilerek 60°C’deki etüvde 60 saat bekletildiler. Jelleşme tamamlandıktan sonra, cam tüpler kırıldı ve hidrojelер yüzeylerinde bir deformasyon olmamasına özen gösterilerek çıkartıldı. Reaksiyona girmemiş monomer, doğrusal polimer ve CTAB’ın uzaklaştırılması için DDS içerisinde konuldular. CTAB’ın tamamen uzaklaştırılabilmesi için ilk hafta her gün suları değiştirilerek 10 gün sonunda iletkenlik değerleri ölçülerek mekanik test deneylerinde kullanıldılar.

Manyetik karıştırıcı ile:

4 ml su içerisinde sürfaktan konsantrasyonu ağırlıkça % 20- 40 arasında olacak şekilde hazırlanan ve oda sıcaklığında 400 rpm’de manyetik olarak karıştırılan çözeltilerin üzerine üç farklı konsantrasyonda DMAPMAm ilave edildi (Şekil 3.4). jelleşme çözeltilerindeki çapraz bağlayıcı ve başlatıcı konsantrasyonları sabit tutuldu.



Şekil 3.4 : Manyetik Karıştırma Sistemi

Mikroskop camından hazırlanan sızdırmaz hücreler ile ~10 mm iç çapa sahip cam tüplerdeki çözeltilerden ~15 dakika oksijensiz azot gazı geçirilerek 60°C’deki etüvde 60 saat bekletildiler. Jelleşme tamamlandıktan sonra, cam tüpler kırıldı ve hidrojeller yüzeylerinde bir deformasyon olmamasına özen gösterilerek çıkartıldı. Reaksiyona girmemiş monomer, doğrusal polimer ve CTAB’ın uzaklaştırılması için DDS içerisine konuldular. CTAB’ ın tamamen uzaklaştırılabilmesi için ilk hafta her gün suları değiştirilerek 10 gün sonunda iletkenlik değerleri ölçülerek mekanik test deneylerinde kullanıldılar.

3.4 Mekanik Test Deneyleri

Hem sentez sonrası hem de 25 °C’de suda 10 gün bekletilen hidrojellerden kesilen disklerinin çap ve yükseklikleri ölçülerek mekanik sıkıştırma testlerinde kullanıldılar. Tek eksenli sıkıştırma testleri 1 dakikadan kısa sürede gerçekleştiğinden, ölçümler sırasında herhangi bir su kaybı olmadığı ve sıcaklığın değişmediği varsayıldı. Hounsfield H5K-S Model 5N’ luk yük hücresi ile donatılmış mekanik test cihazındaki yük-sıkıştırma deneyleri 1.0 cm/dakika hızında gerçekleştirildi.

Esneklik (Young) modülü, E cihazdan elde edilen kuvvet , F (N) – sıkıştırma (mm) eğrilerinin orijinal verilerinden cihazın software ile çizilen gerilim – gerinim eğrilerinin başlangıç (gerinim < % 10) eğimlerinden hesaplandı:

$$E = \text{Gerilim} / \text{Gerinim} = (F/A_0) / (\Delta h / h_0) \quad (3.1)$$

Bu denklemdeki F, örneğe uygulanan sıkıştırma kuvveti, A₀ kuvvet uygulanan örneğin başlangıçtaki kesit alanı, h₀ örneğin başlangıçtaki yüksekliği, Δh sıkıştırma sırasında yükseklikteki değişme miktarı. Δh = h-h₀ olduğundan, çekme testlerinde değişim pozitif iken sıkıştırma testlerinde negatif olur.

3.5 Dinamik Şişme Deneyleri

Dinamik şişme deneylerinde, 3.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen, BIS ile çapraz bağlanmış ve başlatıcı olarak KPS kullanılan, ağırlıkça % 25 ve % 30 sürfaktan varlığında manyetik ve mekanik karıştırma ile hazırlanan, jelleşme sonrası saflaştırma işlemleri yapıp kurutulan hidrojel diskler kullanıldı. Şişme ölçümleri DDS içerisinde, sabit sıcaklıkta hacimce şişme yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi.

Sürfaktanı uzaklaştırılmış ve vakum etüvünde kurutulmuş PDMAAm hidrojel diskleri, 25 °C'deki DDS içerisine konularak, zamana bağlı çap ve yükseklik değişimleri Dino-Lite görüntüleme sistemi ile belirlendi. Hidrojel diskleri, hacimce şişme dengesine gelene kadar fotoğraflama işlemine devam edildi. Ardından görüntüleme sisteminden elde edilen fotoğraflar ve sistem yazılımı kullanılarak disklerin zamana bağlı çap ve yükseklikleri hesaplandı. Buradan elde edilen verilerle şişme deneylerinde kullanılan hidrojel disklerin herhangi bir t zamanındaki hacimce şişme dereceleri aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

$$Q_v = \frac{\pi r^2 h - \pi r_0^2 h_0}{\pi r_0^2 h_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada $\pi r^2 h$ ve $\pi r_0^2 h_0$ sırayla t zamanında ve kuru haldeki silindirik disklerin hacimlerini göstermektedir.

3.6 Hidrojelin Disk Diffüzyon Yöntemiyle Antibakteriyel Özelliğinin İncelenmesi

Seçilen hidrojellerin antibakteriyel aktivitesi ve ilaç yüklü hidrojellerdeki diklofenak sodyum tuzu, dentamisin sülfat ve diproflaksasin' in salımı, inhibisyon alanı metoduyla incelenmiştir. Model ilaç olarak, ağrı kesici olarak bilinen diklofenak sodyum tuzu, özellikle gram negatif bakterilere karşı etkin olan gentamisin sülfat ve geniş spektrumlu antibiyotik olan siproflaksazin kullanılmıştır. İnhibisyon alanı metodunda kullanılacak hidrojel diskleri, sabit kütleye gelene kadar kurutulduktan sonra PBS ve PBS-ilâç çözeltisi içine konuldu. PBS-DF, PBS-GS ve PBS-CP çözeltileri, ilâcın konsantrasyonu % 0.2 olacak şekilde hazırlandı. Hidrojel diskleri 48 saat boyunca ilgili çözeltilere konularak ilâçların dengeye ulaşana kadar hidrojele diffüzlenmesi için beklendi. Ardından diskler, eşit miktarda triptik soy agar (TSA) içeren ve Escherichia coli (E. Coli) ekimi yapılmış petrilere konarak gece boyunca 37°C' de inkübe edildi. TSA içeren petrillerdeki bakteri miktarı, 500 µl' de 1×10^6 koloni olacak şekilde hazırlandı. Yapılan çalışmalar steril koşullarda gerçekleştirildi ve örnekler iki kez tekrarlandı. İnkübasyondan sonra oluşan inhibisyon alanları BIORAD ChemiDoc MP görüntüleme sistemi ile görüntülendi.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Antimikrobiyal peptidler (AMP), patojenik bakterilere seçici olarak bağlanıp onları elimine edebildiklerinden, geleneksel antibiyotiklere alternatif olabilecek terapötik ajanlar olarak gelecek vaad ederler. Ancak, doğal olarak çok düşük seviyelerde üretilirken, laboratuvarındaki sentezleri ise çok pahalıdır. Bu nedenle, AMP davranışını taklit eden sentetik sistemlerin geliştirilmesine yoğun ilgi vardır.

AMP'ler ve AMP'leri taklit eden sistemler üzerinde yapılan çalışmalarda, araştırılan sistemin anyonik fosfolipidlere bağlanmayı kolaylaştıran katyonik yükler içermesi ve kan uyumluluğunu korurken, mikrobiyal toksisiteyi başarması için amfifilik dengenin ayarlanması gerektiği rapor edilmektedir [2, 22] .

Bu çalışmada, polimer hidrofobikliğinin kan zehirlenmesi yaptığı yönündeki araştırmalar dikkate alınarak, yoğun olarak çalışılan katyonik yapıdaki akrilat türevi 2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMAEMA) benzeri monomerlere alternatif olarak, amid türevi olup benzer şekilde suda katyonik dimetilamino grupları taşıyan DMAPMAAm kullanıldı. Ayrıca, ester bazlı DMAEMA yerine amid türevi olan DMAPMAAm'in bir diğer tercih edilme sebebi de DMAPMAAm'in daha düşük pK_b değerine ($pK_b = 4.2$) ve fizyolojik pH'ta yüksek iyonlaşma kapasitesine sahip olmasıdır.

Ancak, akrilamid hidrojellerinin mekanik dayanımı, kan ile temas eden uygulamalar için yeterince yüksek değildir. Bu nedenle de, akrilamidlerin diğer monomerler ile kopolimerizasyonu biyomalzeme ve ilaç salım sistemlerinin hazırlanması için etkili bir yöntemdir. Bu çalışmada kullanılan DMAPMAAm monomerinin homopolimer hidrojelleri de sert ve kırılgan olduğu için hidrofilik veya hidrofobik monomerlerle kopolimer hidrojelleri sentezlenebilmekte, fakat bu durumlarda bile en fazla % 50 mol oranına kadar çıkılabildiği bilinmektedir [23].

Ayrıca, dokulara su taşınımı ve beslenmesinin kolay olabilmesi için, hidrojel esaslı biyomalzemelerin yüksek şişme derecesine ulaşabilmeleri ancak düşük çapraz bağ

yoğunluğu ile başarılı olabilir. Diğer taraftan ise, mekanik özelliklerinin biyolojik kuvvete dayanımlı olabilmesi gereklidir.

Bu iki özellikteki sınırlandırıcı etkiler hidrojel dizaynını zorlaştırmaktadır. Kendi kendini organize eden liyotropik sıvı kristallerin kullanılması ile sentezlenen polimerik malzemelerin mekanik dayanımının, su tutma kapasitesinin ve yüzey alanının aynı bileşimdeki geleneksel polimerik malzemelere kıyasla iyileştiği gözlenmiştir [64]. Bu nedenlerle de, bu çalışmada herhangi bir komonomer kullanılmaksızın DMAPMAAm'in homopolimer hidrojellerinin sentezinde, hem liyotropik sıvı kristal davranışı hem de antibakteriyel özellik gösterdiği bilinen CTAB'ün şablon (template) olarak kullanılmasında öncelikle mekanik dayanımların iyileştirilmesi hedeflenirken, yapıya polimerizasyon sırasında fiziksel olarak katılıp sentez sonrası uzaklaştırılan CTAB moleküllerinin düzenlenmesinin oluşturduğu porlu yapıların, hidrojellerin şişme davranışlarına ve antibakteriyel özelliklerine etkileri de ayrıntılı olarak incelendi. CTAB'ın ve DMAPMAAm'in konsantrasyonlarındaki değişimlerin mezofaz oluşumları üzerindeki etkileri POM ve XRD ölçümleri ile gözlemlendi.

Sıkıştırma testlerinden, POM ve XRD karakterizasyonlarından, ve disk difüzyon yöntemi ile gerçekleştirilen antibakteriyel test sonuçlarından elde edilen bulgular ve değerlendirmeleri aşağıdaki şekilde sunulmaktadır:

Tez kapsamında sentezlenen izotropik ve kompozit PDMAPMAAm hidrojellerinin örnek no.ları ile deney koşullarındaki temel noktaları Çizelge 4.1' de özetlenmektedir.

CTAB varlığında sentezlenen PDMAPMAAm hidrojelleri üç farklı monomer konsantrasyonu (2.0, 3.0 ve 4.0 mol/L) ve ağırlıkça % 20- % 40 arasında değişen CTAB varlığında iki farklı karıştırma tekniğinin (mekanik ve manyetik) uygulanması ile hazırlanmış olup, bu kombinasyonların yapıya ve yapının da fiziksel özelliklere etkileri tartışılmaktadır.

Çizelge 4.1 : Örnek Açılımları

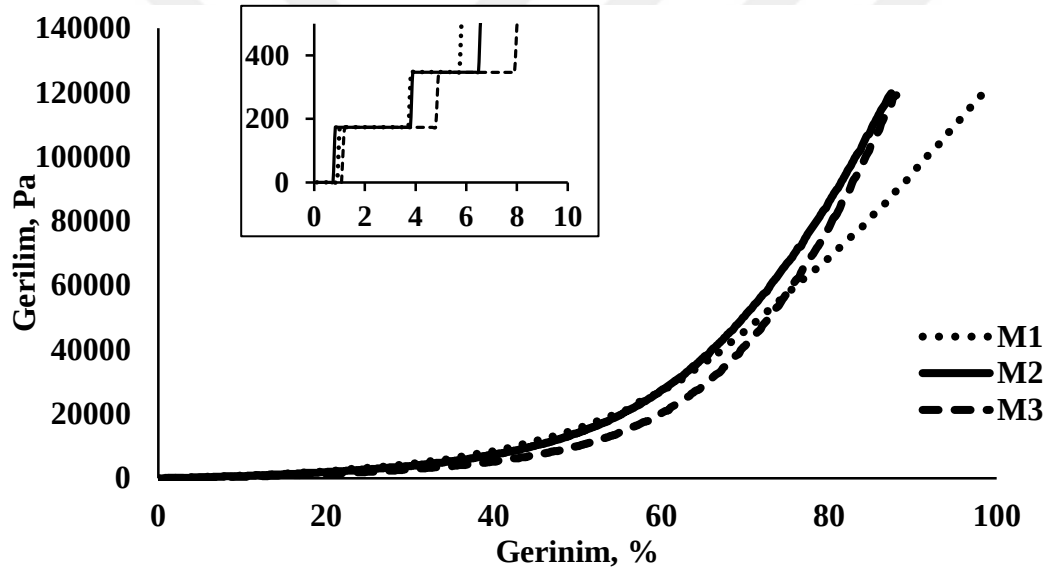
Örnek No	Bileşim
M1	2.0 mol/L PDMAPMAAm hidrojenleri
M2	3.0 mol/L PDMAPMAAm hidrojenleri
M3	4.0 mol/L PDMAPMAAm hidrojenleri
M4	Ağırlıkça % 20 CTAB varlığında, mekanik karıştırıcı kullanılarak sentezlenen 2.0 mol/L PDMAPMAAm hidrojenleri
M5	Ağırlıkça % 20 CTAB varlığında, mekanik karıştırıcı kullanılarak sentezlenen 3.0 mol/L PDMAPMAAm hidrojenleri
M6	Ağırlıkça % 25 CTAB varlığında, mekanik karıştırıcı kullanılarak sentezlenen 2.0 mol/L PDMAPMAAm hidrojenleri
M7	Ağırlıkça % 25 CTAB varlığında, mekanik karıştırıcı kullanılarak sentezlenen 3.0 mol/L PDMAPMAAm hidrojenleri
M8	Ağırlıkça % 25 CTAB varlığında, mekanik karıştırıcı kullanılarak sentezlenen 4.0 mol/L PDMAPMAAm hidrojenleri
M9	Ağırlıkça % 30 CTAB varlığında, mekanik karıştırıcı kullanılarak sentezlenen 2.0 mol/L PDMAPMAAm hidrojenleri
M10	Ağırlıkça % 30 CTAB varlığında, mekanik karıştırıcı kullanılarak sentezlenen 3.0 mol/L PDMAPMAAm hidrojenleri
M11	Ağırlıkça % 30 CTAB varlığında, mekanik karıştırıcı kullanılarak sentezlenen 4.0 mol/L PDMAPMAAm hidrojenleri
M12	Ağırlıkça % 20 CTAB varlığında, manyetik karıştırıcı kullanılarak sentezlenen 3.0 mol/L PDMAPMAAm hidrojenleri
M13	Ağırlıkça % 25 CTAB varlığında, manyetik karıştırıcı kullanılarak sentezlenen 2.0 mol/L PDMAPMAAm hidrojenleri
M14	Ağırlıkça % 25 CTAB varlığında, manyetik karıştırıcı kullanılarak sentezlenen 3.0 mol/L PDMAPMAAm hidrojenleri
M15	Ağırlıkça % 25 CTAB varlığında, manyetik karıştırıcı kullanılarak sentezlenen 4.0 mol/LPDMAPMAAm hidrojenleri
M16	Ağırlıkça % 30 CTAB varlığında, manyetik karıştırıcı kullanılarak sentezlenen 2.0 mol/L PDMAPMAAm hidrojenleri
M17	Ağırlıkça % 30 CTAB varlığında, manyetik karıştırıcı kullanılarak sentezlenen 3.0 mol/ L PDMAPMAAm hidrojenleri
M18	Ağırlıkça % 30 CTAB varlığında, manyetik karıştırıcı kullanılarak sentezlenen 4.0 mol/L PDMAPMAAm hidrojenleri
M19	Ağırlıkça % 40 CTAB varlığında, manyetik karıştırıcı kullanılarak sentezlenen 2.0 mol/L PDMAPMAAm hidrojenleri
M20	Ağırlıkça % 40 CTAB varlığında, manyetik karıştırıcı kullanılarak sentezlenen 3.0 mol/L PDMAPMAAm hidrojenleri
M21	Ağırlıkça % 40 CTAB varlığında, manyetik karıştırıcı kullanılarak sentezlenen 4.0 mol/L PDMAPMAAm hidrojenleri

Kompozit hidrojenlerden önce PDMAPMAAm homopolimer hidrojenlerinin, Çizelge 4.2’ deki sentez ve saflaştırma sonrası E modülleri ve hacimce şişme dereceleri, Çizelge 4.3’deki sentez ve saflaştırma sonrası hidrojen görüntüleri ile Şekil 4.1 ve 4.2’deki sıkıştırma gerilim-gerinim eğrileri incelendiğinde, üç farklı DMAPMAAm konsantrasyonu ile sentezlenen izotropik hidrojenler (M1, M2, M3) sentez sonrası

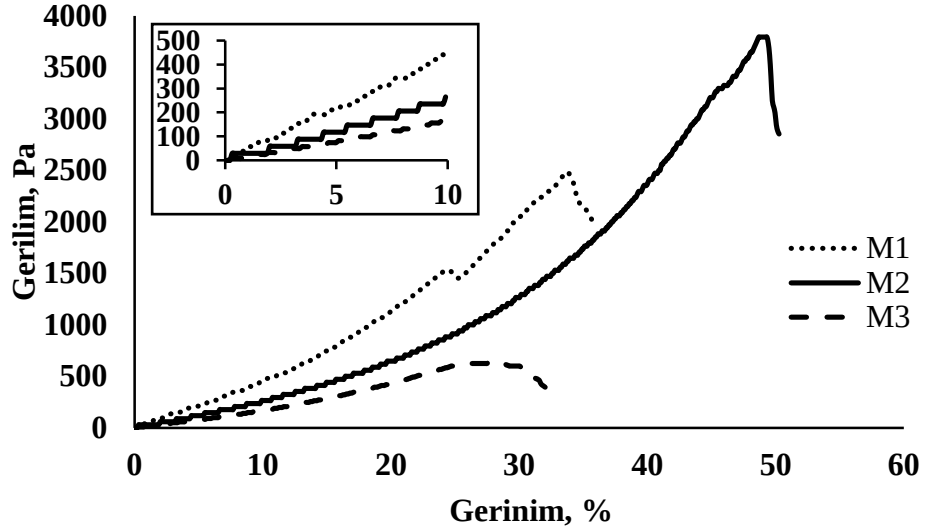
doku benzeri esnek-dayanıklı davranış göstermelerine karşın DDS’de 10 gün sonraki ölçümlerinde hacimce şişme derecelerinin % 25.000'lere çıkmasının malzemenin mekanik dayanımını azalttığı, sert ve kırılğan bir yapının oluşmasına yol açtığı gözlemlendi.

Çizelge 4.2 : Serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile sentezlenen PDMApMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve yıkama sonrası (t = 10 gün, denge) sudaki (DDS) şişme oranları ve sıkıştırma modülleri

Örnek No:	E ₀ (kPa)	E (kPa)	Q _{m,d} (g/g)	Q _{m,o} (g/g)	Q _{v,o} (v/v)
M1	8.6	4.3	254.3	41.23	50.43
M2	7.1	2.5	267.2	61.59	52.78
M3	5.3	1.6	289.7	41.25	36.16

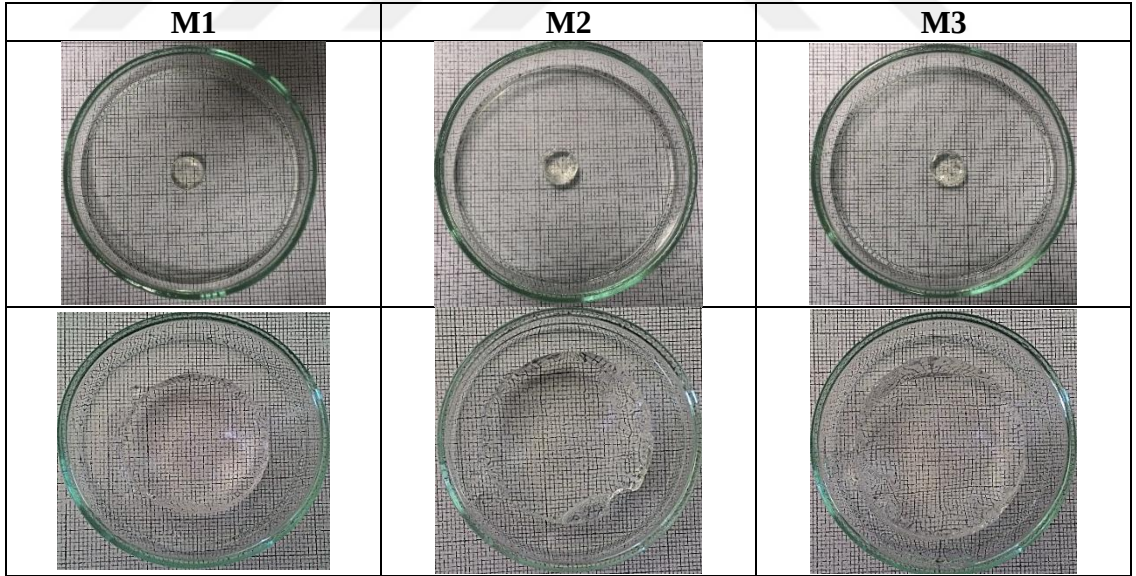


Şekil 4.1 : Serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile sentezlenen PDMApMAAm hidrojellerinde monomer konsantrasyonunun sentez sonrası sıkıştırma testlerinden elde edilen gerilim-gerinim eğrilerine ($[KPS] = 1.50 \times 10^{-2}$ mol/L ; $[BIS] = 7.50 \times 10^{-2}$ mol /L) etkisi



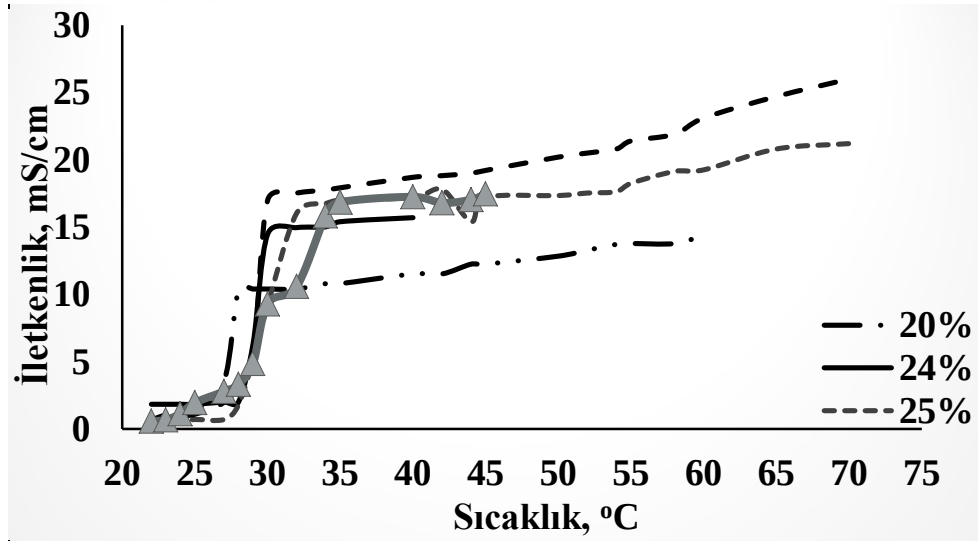
Şekil 4.2 : Serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile sentezlenen ve suda 10 gün bekletilen (dengedeki) PDMApMAAm hidrojellerinde monomer konsantrasyonunun 25oC’deki sıkıştırma testlerinden elde edilen gerilim-gerinim eğrilerine ($[KPS] = 1.50 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; $[BIS] = 7.50 \times 10^{-2} \text{ mol /L}$).

Çizelge 4.3 : PDMApMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki görüntüleri.



DMAPMAAm yapısında hidrofilik amid, hidrofobik propil ve pH’a bağlı katyonik özellik gösteren $-N(CH_3)_2$ gruplarını taşıyan bir monomer olmasına karşın, sudaki şişme derecesinden hidrofilik $-CONH$ gruplarının diğer iki grubun etkisini baskıladığı, bu nedenle de çalışmanın ilerleyen kısımlarındaki sentezlerde diğer iki grubun etkisini öne çıkarılması gerektiği düşünülerek deney koşullarının belirlenmesi

bu doğrultuda gerçekleştirildi. Bu çalışmada şablon olarak kullanılan ve katyonik yapılı bir sürfaktan olan CTAB'ın sulu çözeltilerinde küresel miseller oluşturduğu, bu misellerin sıvı kristal davranış gösteren ara fazları oluşturmak için kümелendikleri ve bu faz oluşumlarının hem sürfaktan konsantrasyonuna hem de sıcaklığa bağlı olduğu bilmektedir [50, 65-67]. Sulu çözeltilerinde serbest haldeki moleküllerden küresel misellerin oluşumuna karşılık gelen ilk kritik misel konsantrasyonundan sonra çubuk şeklindeki silindirik misellerin olduğu ikinci bir kritik misel konsantrasyonundan bahsedilmektedir. Sıvı kristal yapıların olduğu (CMC 1 ve CMC 2'nin üzerindeki) konsantrasyonlarda ise hekzagonal, kübik bifazik ve lamelar yapılar gözlenmektedir.

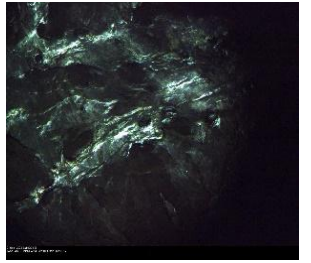
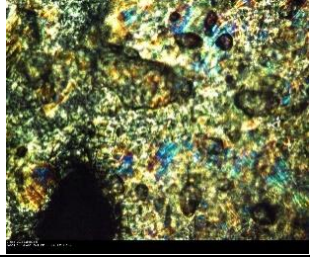
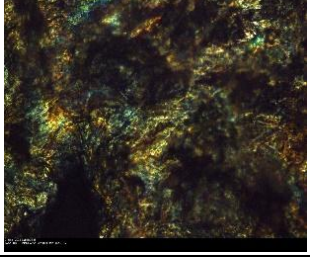
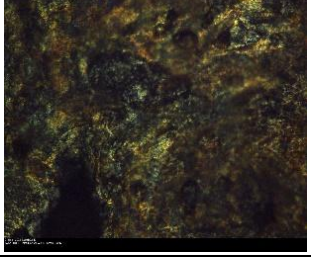


Şekil 4.3 : Ağırlıkça % 20 ile % 30 arasındaki beş değişik konsantrasyonda, sulu CTAB çözeltilerinin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri

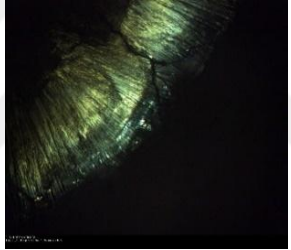
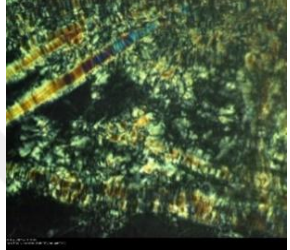
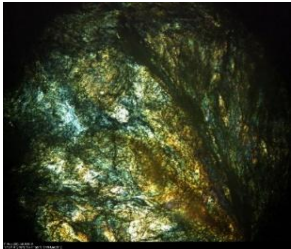
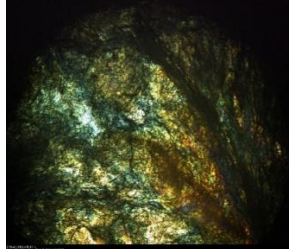
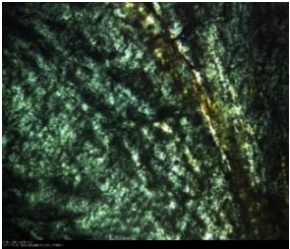
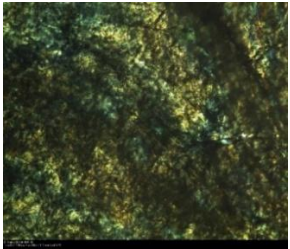
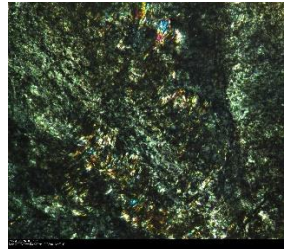
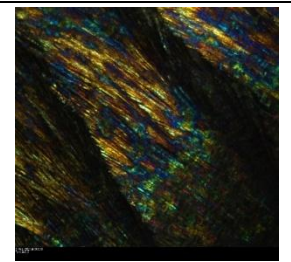
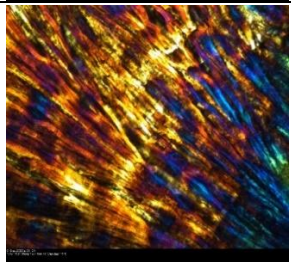
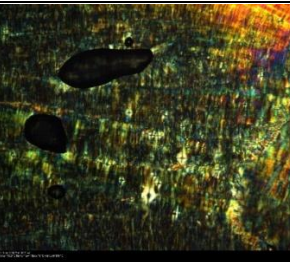
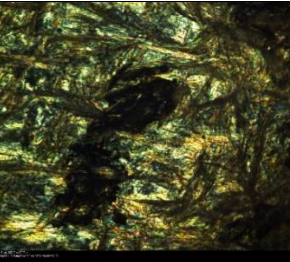
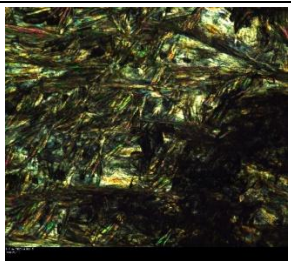
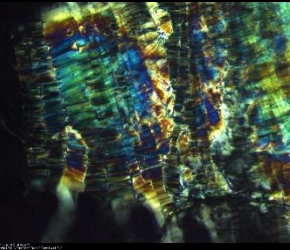
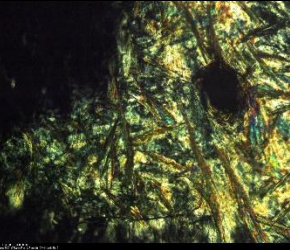
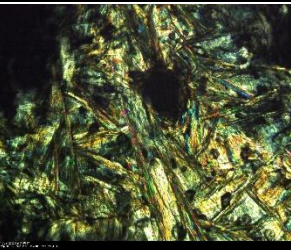
CTAB'ın sulu çözeltilerindeki CMC, Krafft noktası ve Krafft sıcaklığı ile iletkenlik ve sıcaklık arasındaki ilişkilerde ise, küresel misellerin oluşumuna karşılık gelen CMC'de iletkenliğin aniden arttığı nokta Krafft noktası olarak tanımlanırken tüm CTAB moleküllerinin çözünüp miselleri oluşturduğu sıcaklık Krafft sıcaklığına karşılık gelmektedir [68].

Bu tezde kullanılan CTAB'ın ağırlıkça % 20-30 arası sulu çözeltilerinin 20 – 70 °C aralığındaki iletkenlik değişimlerinden misel oluşumlarını ve ağırlıkça % 5 - 30 arası sulu çözeltilerinin POM ölçümlerinden 30 – 115 °C arası sıvı kristal faz oluşumlarını gözlemleyebilmek için yapılan deneylere ait çözelti iletkenliği (mS/cm) - sıcaklık grafikleri ile POM görüntüleri Şekil 4.3 ile Çizelde 4.4'de verilmektedir.

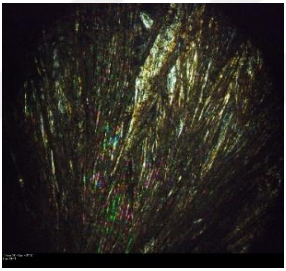
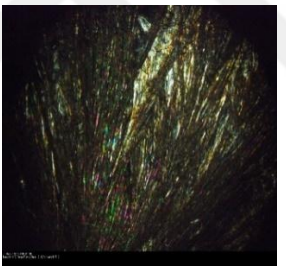
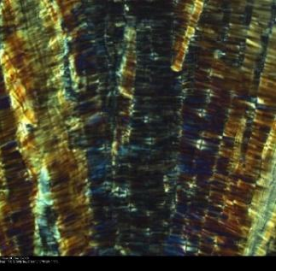
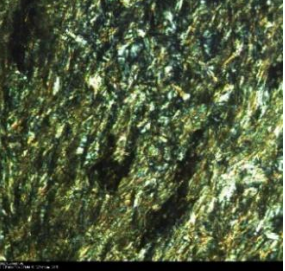
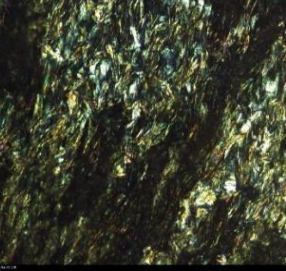
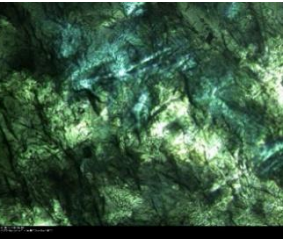
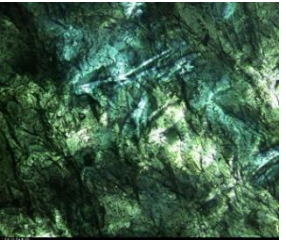
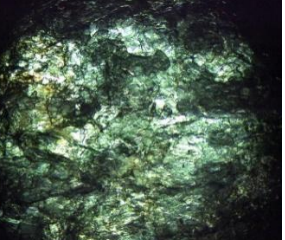
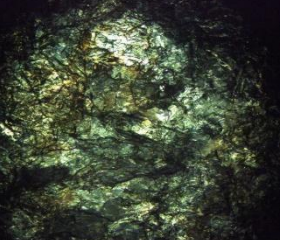
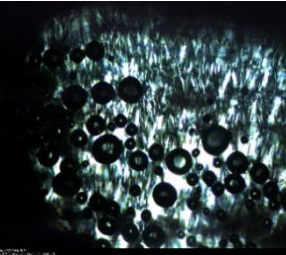
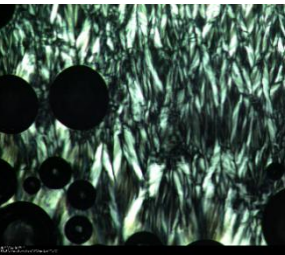
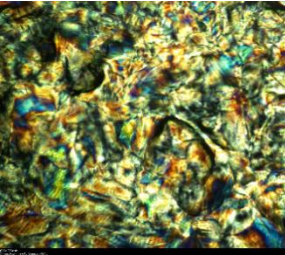
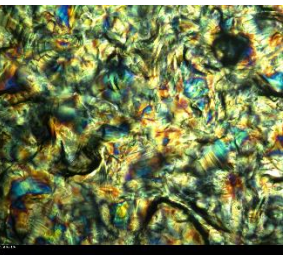
Çizelge 4.4 : CTAB'ın mekanik karıştırma ile hazırlanan sudaki çözeltilerinin POM görüntüleri

CTAB (ağırlıkça %)	30°C	60 °C	115 °C	60 °C	30 °C
5					
10					
15					

Çizelge 4.4 (devam): CTAB'ın mekanik karıştırma ile hazırlanan sudaki çözeltilerinin POM görüntüleri

20					
22					
24					
25					

Çizelge 4.4 (devam): CTAB'ın mekanik karıştırma ile hazırlanan sudaki çözeltilerinin POM görüntüleri

26					
28					
30					

Şekil 4.3'den görüldüğü gibi, konsantrasyon artışına bağlı olarak Krafft sıcaklıklarının 28°C'den 34°C'ye yükseldiği ve ağırlıkça % 30 CTAB içeren çözeltide ikinci CMC'nin olduğu gözlemlendi. Bu nedenle, ağırlıkça % 5 – 30 aralığında CTAB içeren çözeltilerin POM ölçümleri sırasındaki sıcaklık değişimleri 30°C'den başlatıldı. Çizelge 4.4'deki sulu CTAB çözeltilerindeki sıvı kristal faz oluşumlarının da literatürdeki bulgular ile uyumlu olduğu, ağırlıkça % 15 konsantrasyondan başlayarak 100°C üzerindeki ısıtmalarda “Maltese Cross” ların artan konsantrasyon ile birlikte yağmsı şeritleri lamelar faz oluşumunu işaret ederken, iki CMC gözlenen ağırlıkça % 30 CTAB içeren çözelti durumunda ise aynı sıcaklıkta (115°C) öncelikle hekzagonal faz oluşumunu işaret eden görüntüler elde edildi [69,70]. Elde edilen bulgulardan yola çıkarak, CTAB varlığında sentezlenen kompozit hidrojenlerde oluşması beklenen sıvı kistal mezofazların sentezlenecek polimerik ağ yapıdaki gözenek büyüklüklerini ve buna bağlı olarak PDMAAPMAAm hidrojenlerinin mekanik dayanımını ve şişme derecelerini kontrol edebilirliğini ortaya koymak için çapraz bağlayıcı konsantrasyonu sabit tutularak üç farklı monomer konsantrasyonu ve iki değişik karıştırma yöntemi uygulandı. Çizelge 4.4'deki POM görüntüleri dikkate alınarak polimerleşmeler CTAB'ın ağırlıkça % 20-40 konsantrasyonlu sulu çözeltilerinde gerçekleştirilirken, karıştırma hızı, sıcaklığı ve tekniğinin mezofaz oluşumu üzerindeki etkilerini araştırabilmek için mekanik ve manyetik karıştırma teknikleri uygulandı.

İzotropik PDMAAPMAAm hidrojenlerinde, sabit BIS konsantrasyonunda DMAAPMAAm: BIS oranındaki artışla sıkıştırma gerilim-gerinim eğrilerinin sentez sonrası esneklikleri artarken şişmiş durumdaki hidrojenlerin giderek daha kırılğan hale geldikleri gözlenmesine karşın, ağırlıkça % 25 CTAB varlığında gerçekleştirilen polimerizasyonlarda her üç konsantrasyon için de dayanımların iyileştiği görülmektedir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5 : CTAB varlığında, mekanik karıştırıcı kullanılarak sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojenlerinin monomer konsantrasyonu ve çözeltideki sürfaktan miktarına göre genel dayanımları

% (ağırlıkça) CTAB	20	25	30
DMAPMAAm			
2.0 mol/L	Kırılğan	Sağlam	Sağlam
3.0 mol/L	Kırılğan	Sağlam	Değişken
4.0 mol/L	Jelleşme yok	Sağlam	Kırılğan

Sentez sonrası por oluşturucu şablon olarak yapıda bulunan CTAB'ın tamamen uzaklaştırılması için 10 gün boyunca suları değiştirilen jellerin şişme ortamlarının iletkenlik değerleri Çizelge 4.6'da verilmektedir. İletkenlik sonuçlarına ve hidrojel den uzaklaştırılan CTAB kütle hesaplamalarına bakıldığında, yapıya fiziksel olarak katılan, sıvı kristal arafazlar oluşturan CTAB'ın % 100'e yakın kısmının uzaklaştırılabildiği, kütlece ölçümlerdeki % 100' ü aşan durumların ise reaksiyona girmeyen monomerden kaynaklanabileceği varsayıldı.

Mekanik karıştırma ile ağırlıkça % 20 CTAB varlığında sentezlenen M4 ve M5 no.lu örneklerin Çizelge 4.7'deki POM görüntüleri incelendiğinde, $T > 100^{\circ}\text{C}$ için artan monomer derişiminde lamelar-izotropik geçişinden hekzagonal-lamelar geçişine olan değişimin sulu sürfaktan çözeltilerindeki davranışlara karşılık geldiği, ancak şekil 4.4 ve 4.5'deki sıkıştırma gerilim-gerinim eğrileri ve Çizelge 4.6'daki şişme dereceleri incelendiğinde, örneklerin şişme derecelerinin (M4 ve M5) karşılık gelen izotropik PDMAPMAAm hidrojellerine kıyasla yaklaşık 10 katı kadar azalmasına karşın (Çizelge 4.2) hala sert ve kırılğan davranış göstermeleri yapısal süreklilik sağlanamamasından kaynaklanabilir.

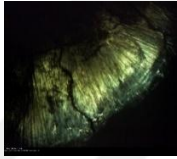
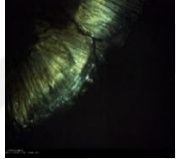
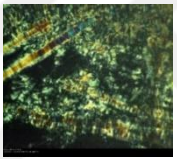
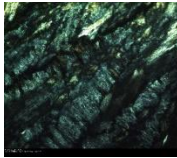
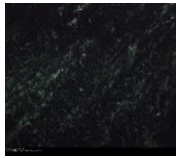
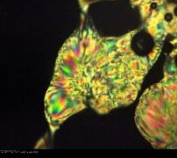
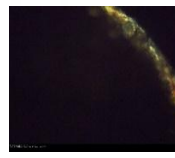
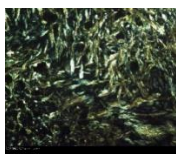
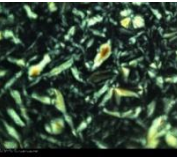
Çizelge 4.6 : Mekanik karıştırıcı kullanılarak (8000 rpm; 20 dakika), ağırlıkça % 20, 25 ve 30 CTAB varlığında sentezlenen PDMAPMAAm hidrojellerinin monomer konsantrasyonu ile değişen şişme oranları, iletkenlik değerleri ve elastik modülleri

	% 20 CTAB					% 25 CTAB					% 30 CTAB				
	Şişme dereceleri														
C _{DMPMAAm}	Q _{m,d} (g/g)		Q _{m,o} (g/g)		Q _{v,o} (v/v)	Q _{m,d} (g/g)		Q _{v,d} (v/v)			Q _{m,d} (g/g)		Q _{v,d} (v/v)		
2.0	26.57		13.99		9.05	51.10		50.02			41.68		42.59		
3.0	19.3		8.58		9.49	38.60		40.70			47.65		48.82		
4.0	-		-		-	104.77		104.73			155.85		17.45*		
	İletkenlik (µS/cm, gün) ve CTAB salım değerleri (%)														
	1	2	5	10	m _{CTAB}	1	2	5	10	m _{CTAB}	1	2	5	10	m _{CTAB}
2.0	241	175	46	1	92.67	170	117	27	1	103.74	371	178	55	2	126.39
3.0	278	167	41	3	97.64	256	116	30	5	102.9	277	130	66	3	109.80
4.0	-	-	-	-	-	289	178	55	2	124.93	452	212	65	5	125.58
	Modül														
	E _o (kPa)		E (kPa)			E _o (kPa)		E (kPa)			E _o (kPa)		E (kPa)		
2.0	37.20		7.70			57.50		30.60			95.90		15.3		
3.0	33.00		4.20			58.20		23.40			89.00		28.6		
4.0	-		-			27.80		21.40			90.50		9.10		

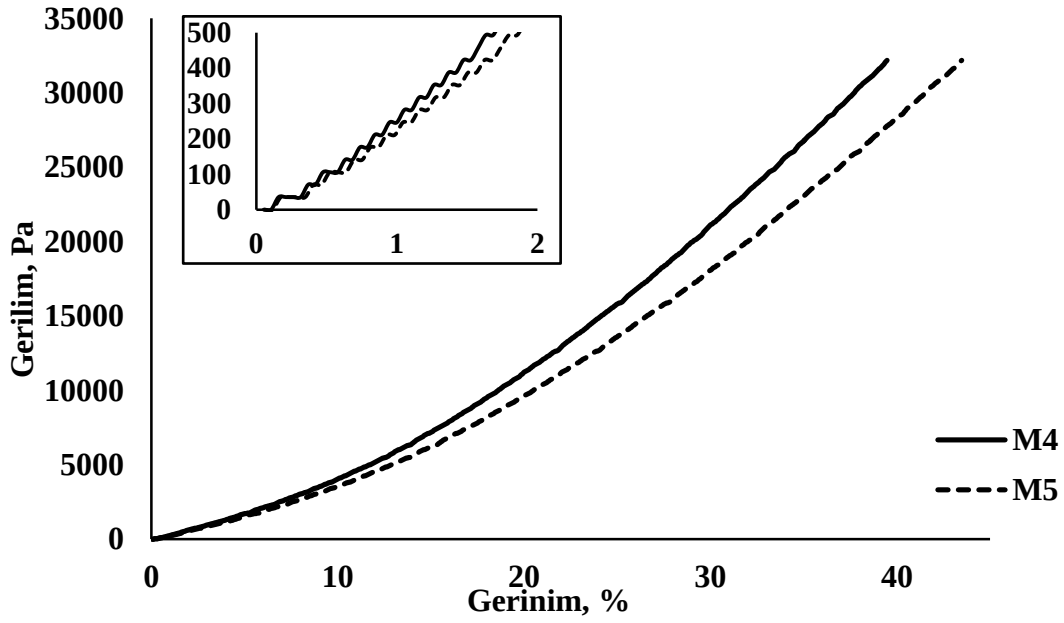
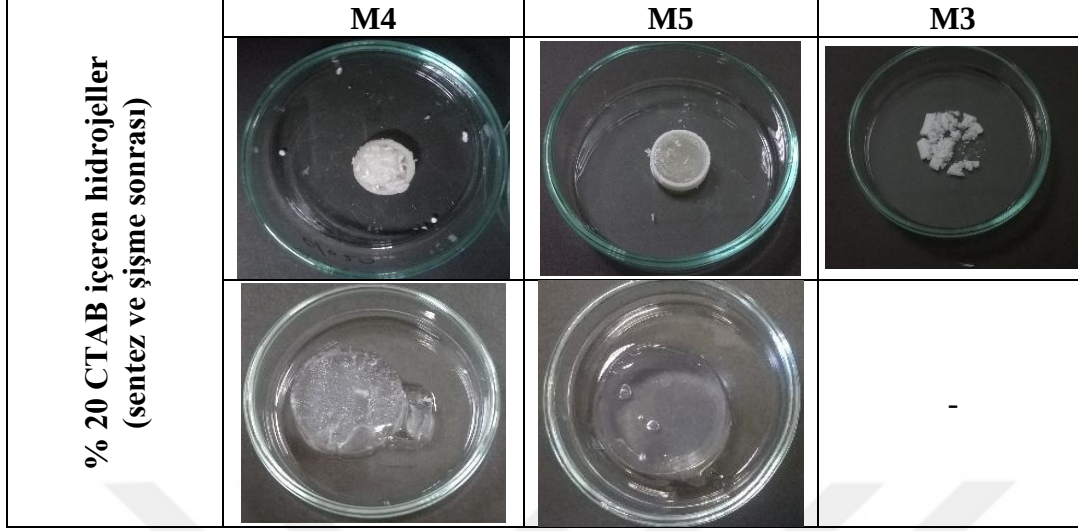
* %30 CTAB varlığında sentezlenen 4.0 mol/ L DMAPMAAm ile sentezlenen hidrojellerde mekanik ölçüm sonrası kırılma olduğundan örneklerin denge hacim şişme oranı yerine tüp çıkışı hacimce şişme oranı hesaplandı

Mekanik karıştırma ile ağırlıkça % 20 CTAB varlığında sentezlenen M4 ve M5 no.lu örneklerin Çizelge 4.7'deki POM görüntüleri incelendiğinde, $T > 100^{\circ}\text{C}$ için artan monomer derişiminde lamelar-izotropik geçişinden hekzagonal-lamelar geçişine olan değişimin sulu sürfaktan çözeltilerindeki davranışlara karşılık geldiği, ancak Şekil 4.4 ve 4.5'deki sıkıştırma gerilim-gerinim eğrileri ve Çizelge 4.6'daki şişme dereceleri incelendiğinde, örneklerin şişme derecelerinin (M4 ve M5) karşılık gelen izotropik PDMAAAm hidrojellerine kıyasla yaklaşık 10 katı kadar azalmasına karşın (Çizelge 4.2) hala sert ve kırılğan davranış göstermeleri yapısal süreklilik sağlanamamasından kaynaklanabilir.

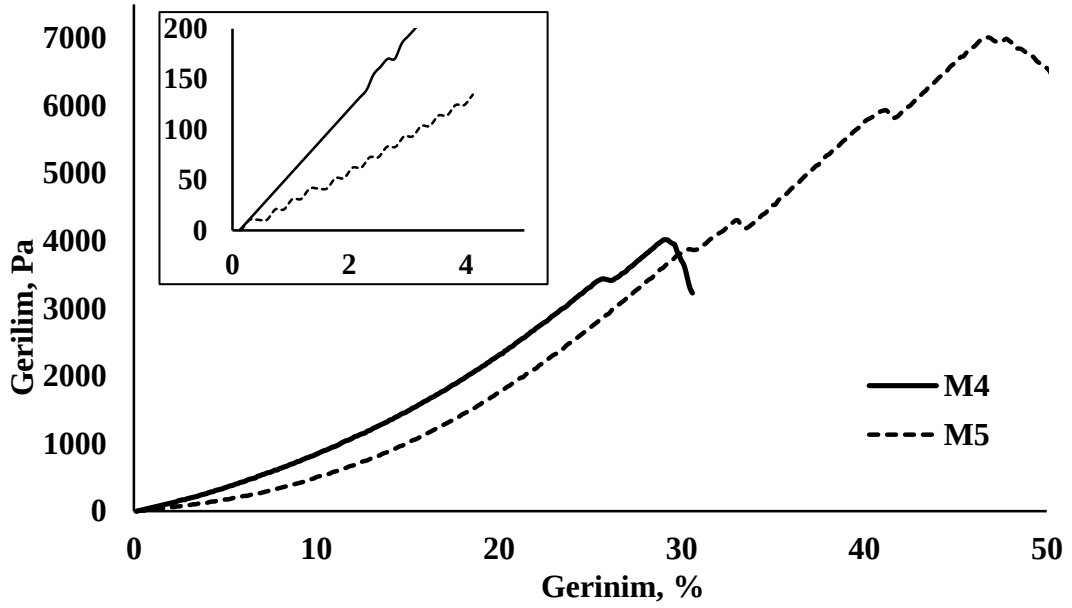
Çizelge 4.7 : Ağırlıkça % 20 CTAB içeren sulu çözeltinin ve ağırlıkça % 20 CTAB içeren çözeltide 20 dakika mekanik karıştırma ile sentezlenen PDMAAAm hidrojellerinin 30°C , 60°C ve 115°C 'deki POM görüntüleri

T ($^{\circ}\text{C}$)	30	60	115	60	30
% 20 CTAB					
M4					
M5					

Çizelge 4.8 : % 20 CTAB varlığında, mekanik karıştırma ile sentezlenen PDMA⁺MAA⁻Am hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki görüntüler



Şekil 4.4 : Ağırlıkça % 20 CTAB içeren çözeltide, 20 dakika mekanik karıştırma ile sentezlenen PDMA⁺MAA⁻Am hidrojellerinin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri

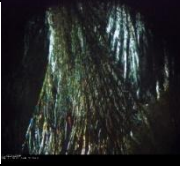
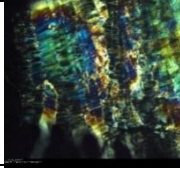
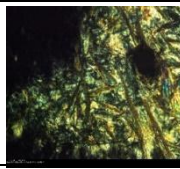
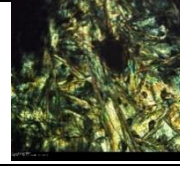
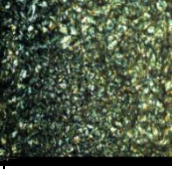
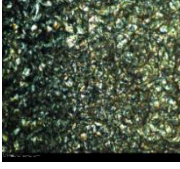
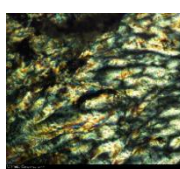
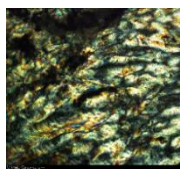
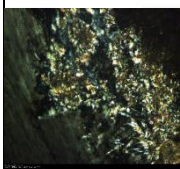
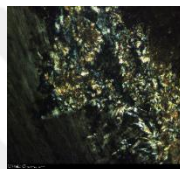
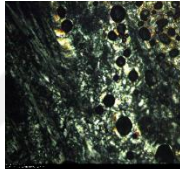
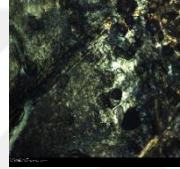
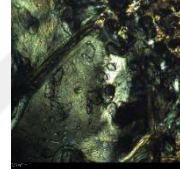
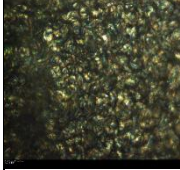
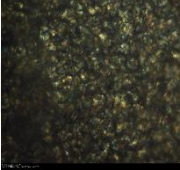
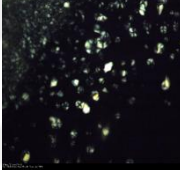
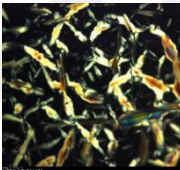
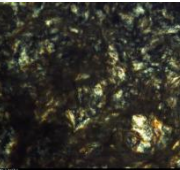


Şekil 4.5 : Ağırlıkça % 20 CTAB içeren çözeltide, 20 dakika mekanik karıştırma ile sentezlenen PDMAPMAAm hidrojenlerinin sudaki şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri

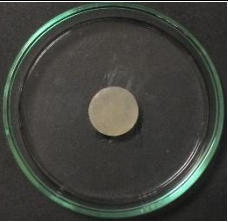
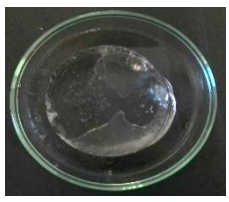
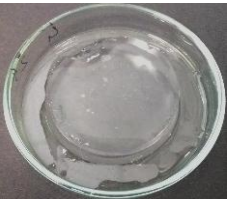
Literatür verileri incelendiğinde CTAB/su çözeltilerinin sıcaklık artışına bağlı olarak gösterdiği hekzagonal ve lamellar mezofazlar, sıcaklık artışıyla birlikte, bu çalışmadaki ağırlıkça % 25 CTAB içeren sulu çözeltilerde de gözlenmiştir. [69].

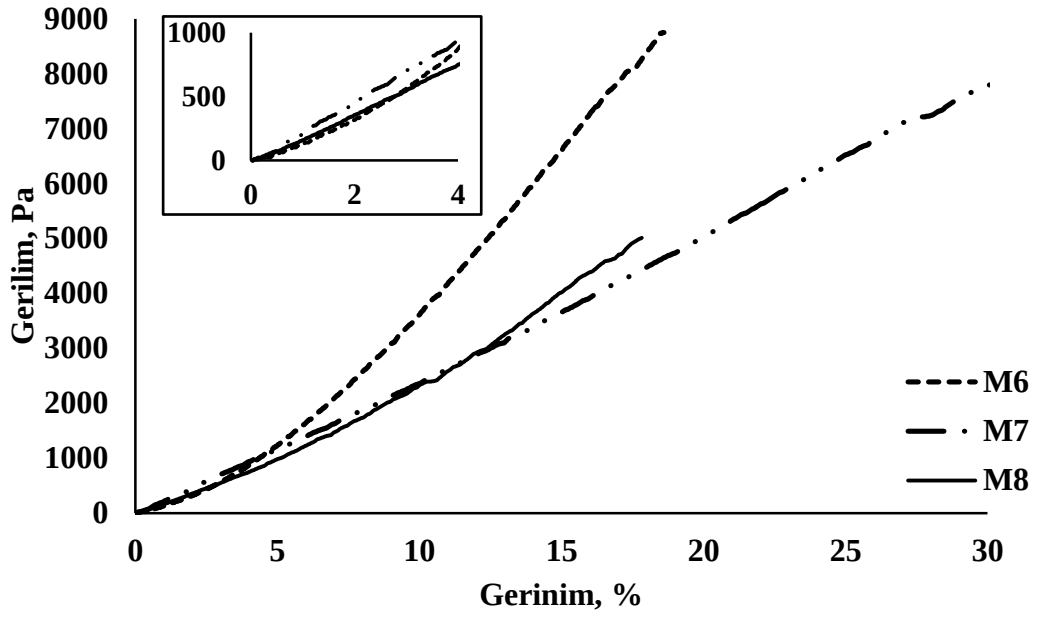
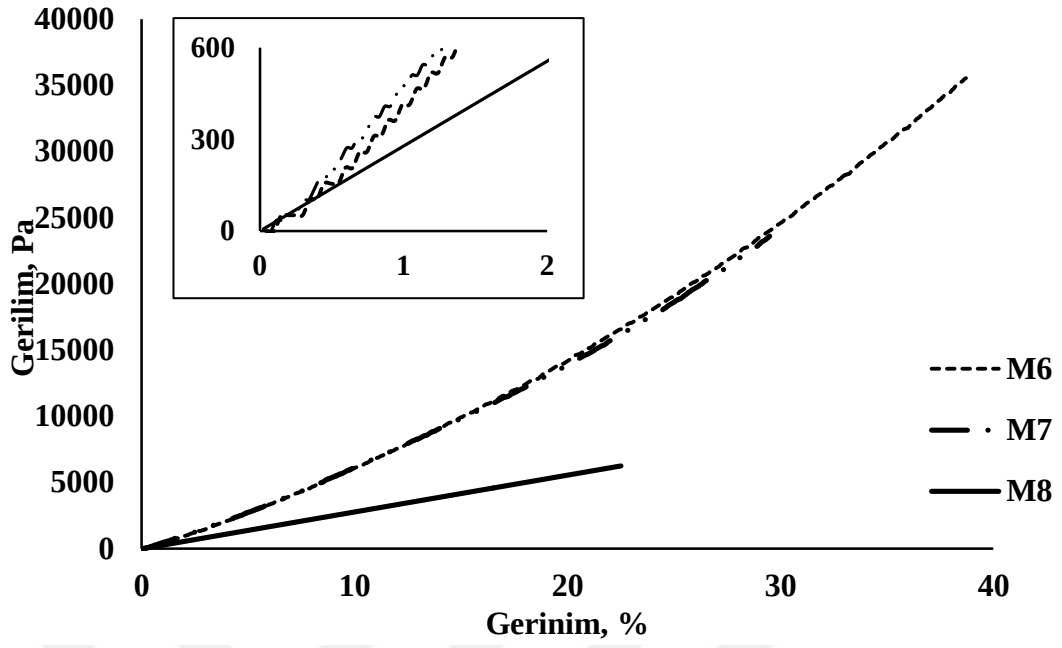
Mekanik karıştırma ile ağırlıkça % 25 CTAB varlığında sentezlenen M6, M7 ve M8 no.lu örneklerin Çizelge 4.9'daki POM görüntüleri incelendiğinde, hem $T > 100^\circ\text{C}$ için artan monomer derişiminde hekzagonal-lamellar geçişinden, yapıda "Maltese Cross" lar ile birlikte gözlenen, lamellar-izotropik geçişine hem de $T < 100^\circ\text{C}$ için artan monomer derişiminde lamellar-izotropik geçişinden hekzagonal-lamellar geçişine olan değişimler karşılık gelen sürfaktan çözeltilerindeki geçişlere benzerlik gösterirken, Şekil 4.6 ve 4.7'deki sıkıştırma gerilim-gerinim eğrileri ve Çizelge 4.6'daki şişme dereceleri incelendiğinde, örneklerin şişme dereceleri karşılık gelen izotropik PDMAPMAAm hidrojenlerine kıyasla (Çizelge 4.2) yaklaşık 5 katı kadar azalmasına karşın % 25 CTAB varlığında sentezlenen PDMAPMAAm hidrojenlerindeki mekanik dayanımın iyileşmeye başladığı, şablon olarak kullanılan ve yapıya fiziksel olarak katılan CTAB'ın uzaklaştırılmasından sonra, sert ve dayanıklı hidrojel yapısını koruduğu gözlemlendi.

Çizelge 4.9 : Ağırlıkça % 25 CTAB içeren sulu çözeltinin ve ağırlıkça % 25 CTAB içeren çözeltide 20 dakika mekanik karıştırma ile sentezlenen PDMApMAAm hidrojenlerinin 30°C, 60°C ve 115°C'deki POM görüntüleri

T,°C	30	60	115	60	30
% 25 CTAB					
M6					
M7					
M8					

Çizelge 4.10 : % 25 CTAB varlığında, mekanik karıştırma ile sentezlenen PDMApMAAm hidrojenlerinin sentez sonrası ve DDS'de 10 gün sonraki görüntüleri

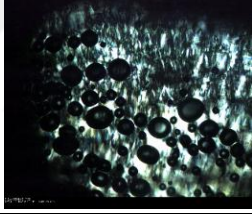
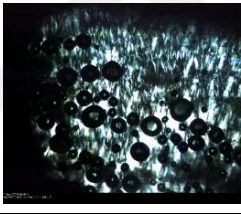
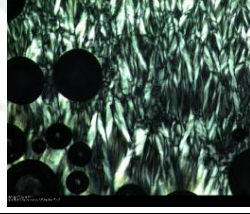
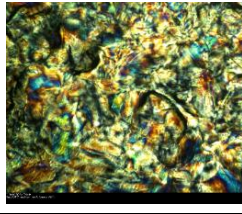
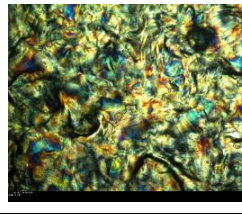
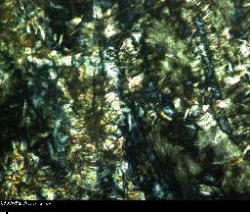
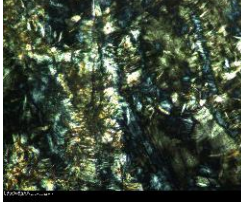
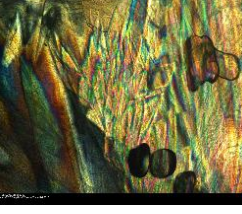
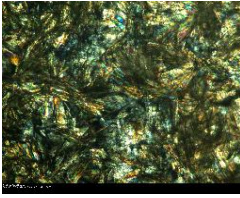
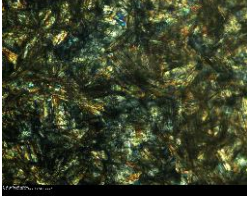
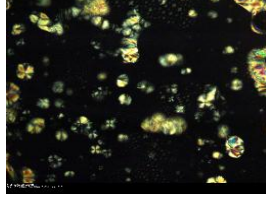
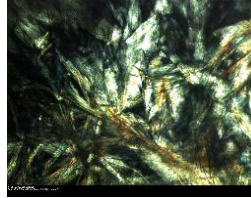
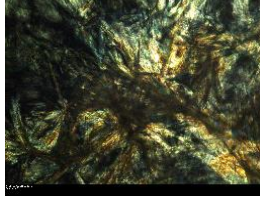
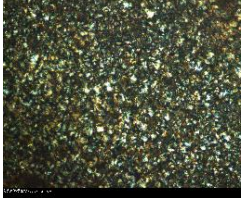
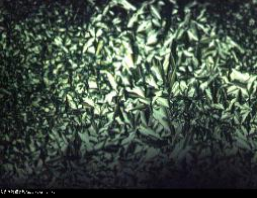
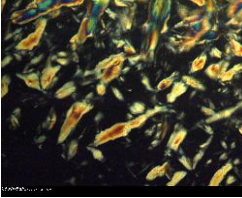
DMAPMAAm	M6	M7	M8
% 25 CTAB (sentez ve şişme sonrası)			
			



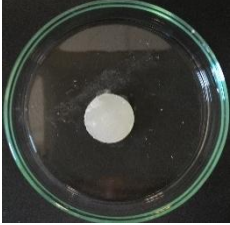
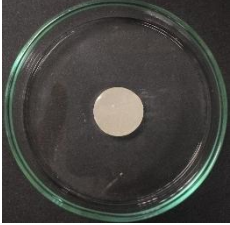
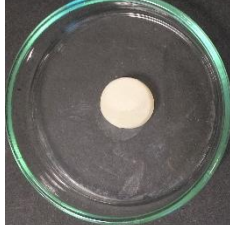
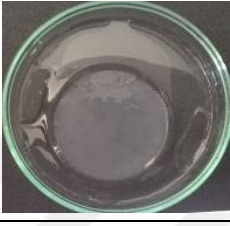
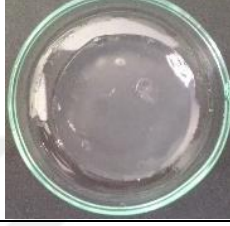
Literatür verileri incelendiğinde CTAB / su çözeltilerinin sıcaklık artışına bağlı olarak gösterdiği hekzagonal geçişin ağırlıkça %30 sürfaktan çözeltisinde gözlenmeye başladığı görülmüştür.

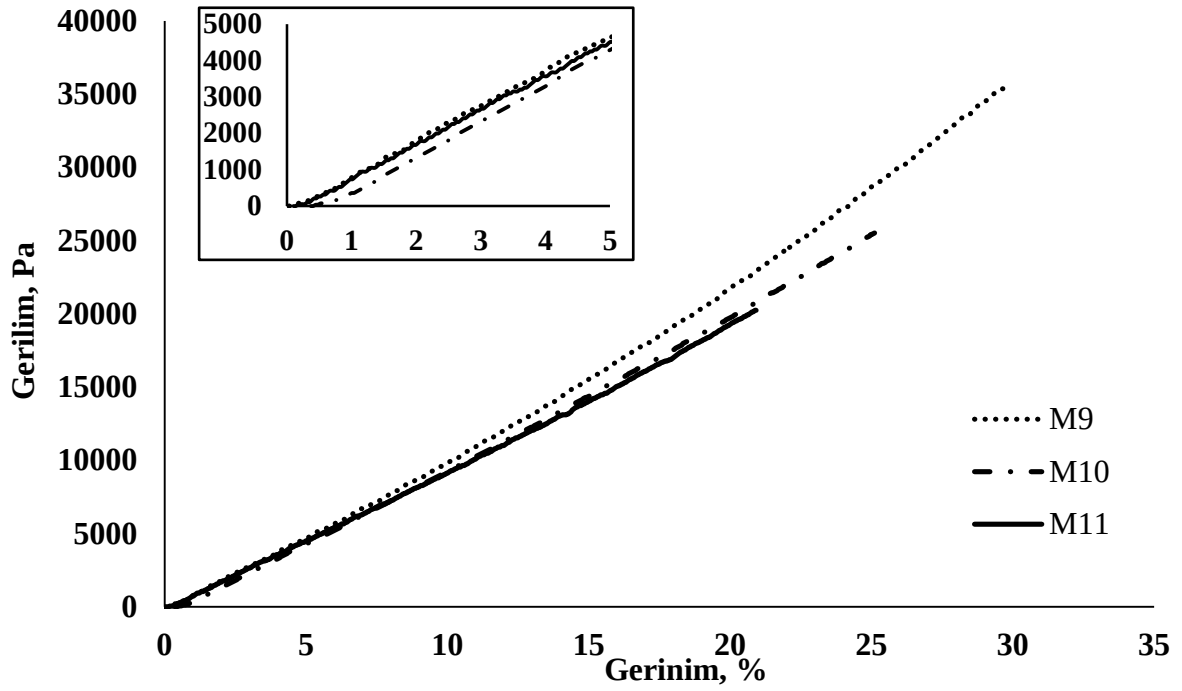
Mekanik karıştırma ile ağırlıkça % 30 CTAB varlığında sentezlenen M9, M10 ve M11 no.lu örneklerin Çizelge 4.11'daki POM görüntüleri incelendiğinde, $T > 100^{\circ}\text{C}$ için artan monomer derişiminde "Maltese Cross" lar ile birlikte gözlenen lamelar-izotropik geçişinden hekzagonal-lamelar geçişine olan değişim sulu sürfaktan çözeltilerindeki davranışlara karşılık gelirken, $T < 100^{\circ}\text{C}$ için artan monomer derişiminde lamelar-izotropik geçişinden hekzagonal-lamelar geçişine olan değişimin de ağırlıkça % 30 CTAB çözeltilerindeki geçişlere karşılık gelmesiyle birlikte, Şekil 4.8 ve 4.9'daki sıkıştırma gerilim-gerinim eğrileri ve Çizelge 4.6'daki şişme dereceleri incelendiğinde, M9 ve M10 no.lu örneklerin şişme derecelerinin karşılık gelen izotropik PDMAAPMAAm hidrojellerine kıyasla yaklaşık 5 katı kadar azalması ile birlikte sert ve dayanıklı davranış göstermeleri, ağırlıkça % 30 CTAB varlığında 2.0 ve 3.0 mol/L monomer derişiminde sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinde yapısal sürekliliğin sağlandığını işaret ederken, M11 no.lu örneğin şişme derecesinin karşılık gelen izotropik PDMAAPMAAm hidrojeline kıyasla yaklaşık 2 katı azalırken sert ve kırılğan mekanik dayanım göstermesi M11 no.lu örnek için hekzagonal yapının gözlenmesi ile açıklanabilir.

Çizelge 4.11 : Ağırlıkça % 30 CTAB içeren sulu çözeltinin ve ağırlıkça % 30 CTAB içeren çözeltide 20 dakika mekanik karıştırma ile sentezlenen PDMA PMAAm hidrojellerinin 30°C, 60°C ve 115°C’deki POM görüntüleri

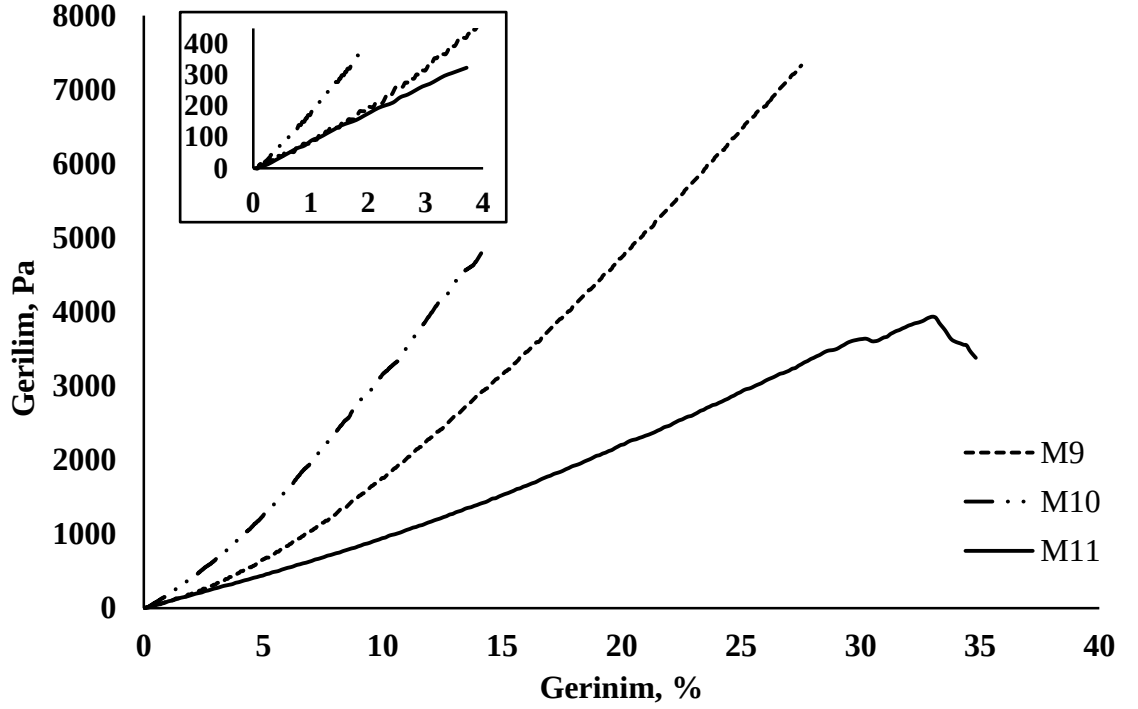
T,°C	30	60	115	60	30
% 30 CTAB					
M9					
M10					
M11					

Çizelge 4.12 : % 30 CTAB varlığında, mekanik karıştırma ile sentezlenen PDMA⁺MAA⁻Am hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki görüntüleri

	M9	M10	M11
% 30 CTAB (sentez ve şişme sonrası)			
			



Şekil 4.8 : Ağırlıkça % 30 CTAB içeren çözeltide, 20 dakika mekanik karıştırma ile sentezlenen PDMA⁺MAA⁻Am hidrojellerinin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri

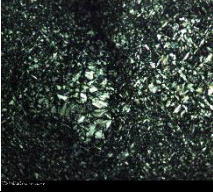
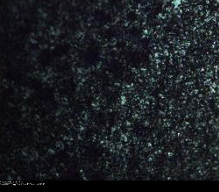
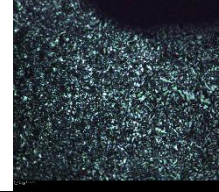
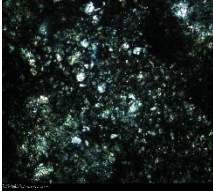
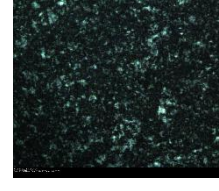
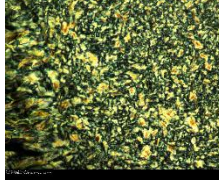
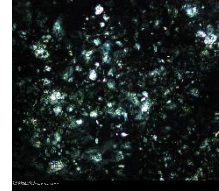
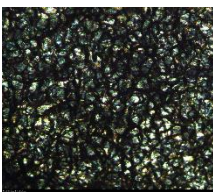
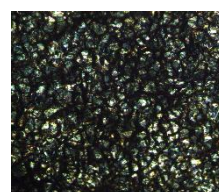
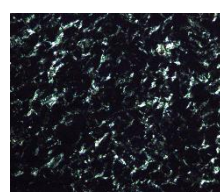
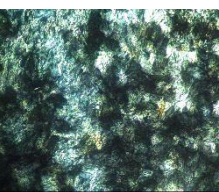
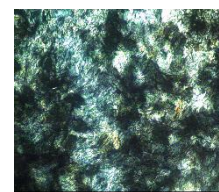
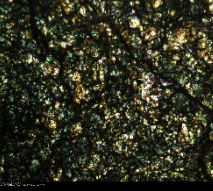
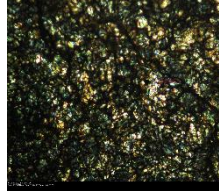
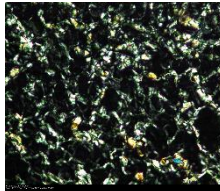
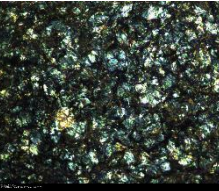
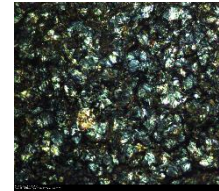


Şekil 4.9 : Ağırlıkça % 30 CTAB içeren çözeltide, 20 dakika mekanik karıştırma ile sentezlenen PDMAPMAAm hidrojenlerinin sudaki şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri

Ağırlıkça % 20- 40 arasındaki konsantrasyonlarda, manyetik karıştırma ile hazırlanan sulu CTAB çözeltilerinin POM görüntüleri incelendiğinde, manyetik karıştırma ile hazırlanan çözeltilerin mekanik karıştırma (homojenizatör) ile hazırlananlara göre daha belirgin hekzagonal yönelme gösterdiği görülmektedir (Çizelge 4.13 ve 4.4).

Literatürde, ağırlıkça ~ % 20 sulu CTAB çözeltilerinin sıcaklık arttıkça göstereceği öne sürülen hekzagonal yönelmenin bu çalışmadaki, manyetik karıştırma ile hazırlanan çözeltilerde 300C de gözlenmeye başladığı, hem $T < 1000\text{ C}$ hem de $T > 1000\text{ C}$ olduğu durumlarda hekzagonal davranışın belirgin ve sürekli hale geldiği, CTAB konsantrasyonunun ve sıcaklığın artmasıyla yapının hekzagonal- lamelar geçiş gösterdiği söylenebilmektedir. Manyetik karıştırma ile, ağırlıkça % 25 CTAB içeren sulu çözeltide hekzagonal sıvı kristal geçişi 300C’de gözlenmiş olup CTAB konsantrasyonun ağırlıkça % 30 ve 40’a artırılması ile, $T < 1000\text{C}$ ’de hekzagonal- lamelar ve $T > 1000\text{ °C}$ ’de ise lamelar-izotropik geçişlerin gözlemlendiği söylenebilir.

Çizelge 4.13 : CTAB'ın manyetik karıştırma ile hazırlanan sudaki çözeltilerinin POM görüntüleri

Ağırlıkça %	T=30°C	T=60 °C	T=115 °C	T=60 °C	T=30 °C
20					
25					
30					
40					

Çizelge 4.14 : CTAB varlığında, manyetik karıştırıcı kullanılarak sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin monomer konsantrasyonu ve çözeltideki sürfaktan miktarına göre genel dayanımları

% (ağırlıkça) CTAB DMAAPMAAm	20.0	25.0	30.0	40.0
2.0 mol/L	Sürfaktan çöktü, jelleşme yok	Kırılgan	Sağlam	Kırılgan
3.0 mol/L	Sağlam	Sağlam	Sağlam	Kırılgan
4.0 mol/L	Jelleşme yok	Sağlam	Kırılgan (disk içinde çatlama var)	Kırılgan

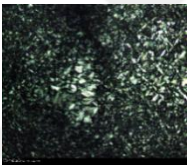
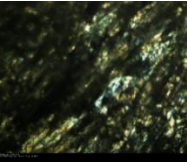
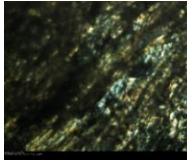
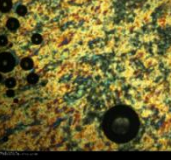
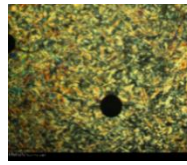
Manyetik karıştırma ile hazırlanan PDMAAPMAAm hidrojellerinin Çizelge 4.14'deki genel davranışına bakıldığında, sabit BIS konsantrasyonunda DMAAPMAAm: BIS oranındaki artışla sıkıştırma gerilim-gerinim eğrilerinin sentez sonrası hidrojel esneklikleri artarken şişmiş durumdaki hidrojellerin giderek daha kırılgan hale geldikleri gözlenirken ağırlıkça % 25.0 ve % 30.0 CTAB varlığında gerçekleştirilen polimerizasyonlarda her iki konsantrasyon için de dayanımların iyileştiği görülmektedir.

Çizelge 4.15 : Manyetik karıştırıcı kullanılarak (12 saat), ağırlıkça % 20, 25, 30 ve 40 CTAB varlığında sentezlenen PDMApMAAm hidrojenlerinin monomer konsantrasyonu ile değişen şişme oranları, iletkenlik değerleri ve elastik modülleri

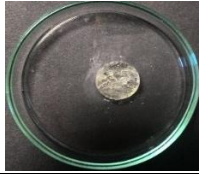
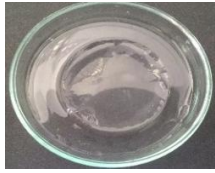
	% 20 CTAB					% 25 CTAB					% 30 CTAB					% 40 CTAB				
	Şişme dereceleri																			
C _{DMAPMAAm}	Q _{m,d} (g/g)		Q _{v,d} (v/v)			Q _m (g/g)		Q _{v,d} (v/v)			Q _{m,d} (g/g)		Q _{v,d} (v/v)			Q _{m,d} (g/g)	Q _{m,0} (g/g)	Q _{v,0} (v/v)		
2.0	-		-			72.27		77.30			28.80		26.10			32.36	3.17	2.95		
3.0	44.47		44.22			37.44		31.40			19.79		17.23			59.72	9.88	10.45		
4.0	-		-			72.15		57.90			55.89		48.20			49.60	8.81	9.64		
	İletkenlik (µS/cm, gün) ve CTAB salım değerleri (%)																			
	1	2	5	10	m _{CTAB}	1	2	5	10	m _{CTAB}	1	2	5	10	m _{CTAB}	1	2	5	10	m _{CTAB}
2.0	-	-	-	-		167	107	21	1	104.23	289	198	78	5	103.60	302	213	86	3	108.7
3.0	128	81	43	1	107.24	236	126	38	5	93.86	327	123	70	5	108.95	341	209	98	2	108.8
4.0	-	-	-	-		259	148	56	3	91.93	397	233	56	3	108.64	412	238	102	4	116.1
	Modül																			
	E _o (kPa)		E (kPa)			E _o (kPa)		E (kPa)			E _o (kPa)		E (kPa)			E _o (kPa)		E (kPa)		
2.0	-		-			41.70		16.60			61.50		45.10			143.80		44.70		
3.0	68.70		9.40			61.50		22.90			55.90		34.90			71.40		19.60		
4.0	-		-			44.70		7.80			71.10		30.30			43.30		29.20		

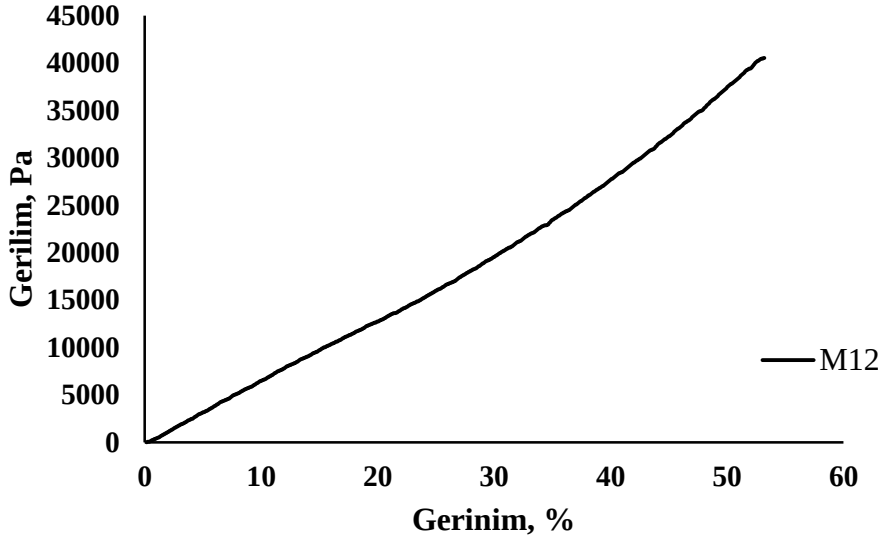
Manyetik karıştırma ile ağırlıkça % 20 CTAB varlığında sentezlenen M12 no.lu örneğin Çizelge 4.16'daki POM görüntüleri incelendiğinde, $T > 100^{\circ}\text{C}$ için lamellar-izotropik geçişinden hekzagonal-lamelar geçişine olan değişimin sulu sürfaktan çözeltilerindeki davranışlara karşılık geldiği, Şekil 4.10 ve 4.11'deki sıkıştırma gerilim-gerinim eğrileri ve Çizelge 4.15'deki şişme dereceleri incelendiğinde, örneklerin şişme derecelerine karşılık gelen izotropik PDMAAAm hidrojellerine kıyasla yaklaşık 6 katı kadar azalmasına ile birlikte sert ve dayanıklı davranış göstermeleri, manyetik karıştırma ile yapısal sürekliliğin sağlanmasından olduğu öne sürülebilir.

Çizelge 4.16 : Ağırlıkça % 20 CTAB içeren sulu çözeltinin ve ağırlıkça % 20 CTAB içeren çözeltide 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAAm hidrojellerinin 30°C , 60°C ve 115°C 'deki POM görüntüleri

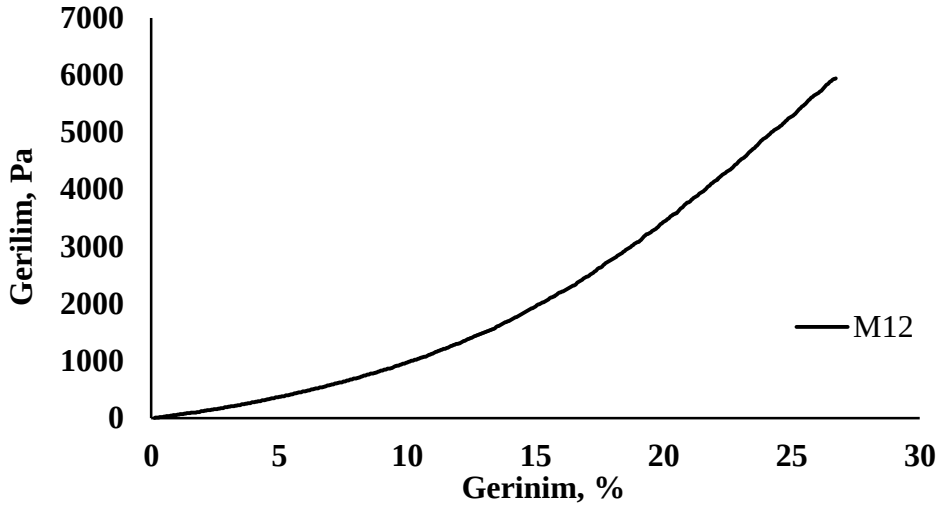
T, °C	30	60	115	60	30
% 20 CTAB					
M12					

Çizelge 4.17 : % 20 CTAB varlığında, manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS'de 10 gün sonraki görüntüleri

	M12
% 20 CTAB (sentez ve şişme sonrası)	
	



Şekil 4.10 : Ağırlıkça % 20 CTAB içeren çözeltide, 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojelinin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrisi

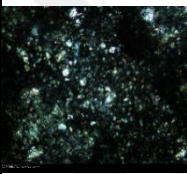
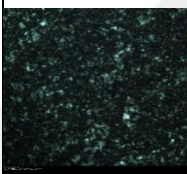
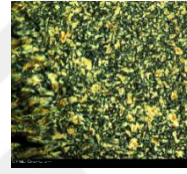
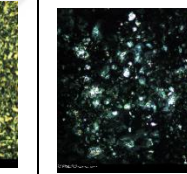
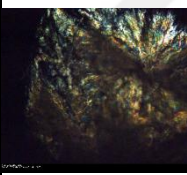
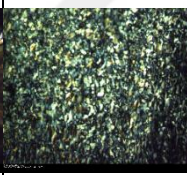
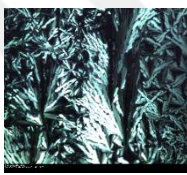
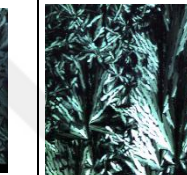
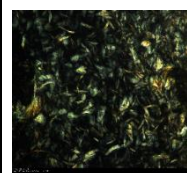
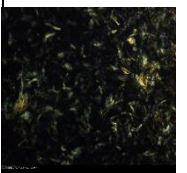
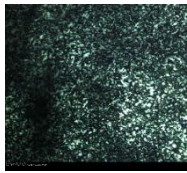
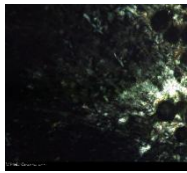
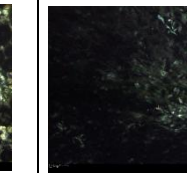
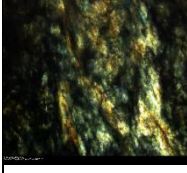
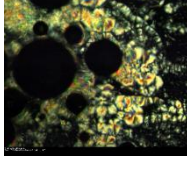
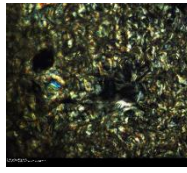
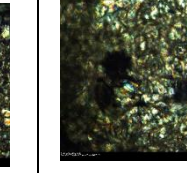


Şekil 4.11 : Ağırlıkça % 20 CTAB içeren çözeltide, 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojelinin sudaki şişme sonrası gerilim-gerinim eğrisi

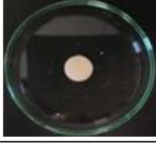
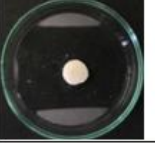
Literatür verileri incelendiğinde, CTAB / su çözeltilerinin sıcaklık artışına bağlı olarak gösterdiği hekzagonal geçişin çalışmamızdaki sıcaklık artışıyla birlikte ağırlıkça ~% 20.0 sürfaktan çözeltisinde gözlenmeye başladığı görülmüştür. Manyetik karıştırma ile, ağırlıkça % 25.0 CTAB varlığında sentezlenen M13, M14 ve M15 no.lu örneklerin Çizelge 4.18'deki POM görüntüleri, $T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ için artan monomer derişiminde hekzagonal mezofazdan, yapıda oluşan “Maltese Cross” lar ile birlikte gözlenen, lamelar-izotropik geçişine olan değişim, Şekil 4.12 ve 4.13'deki

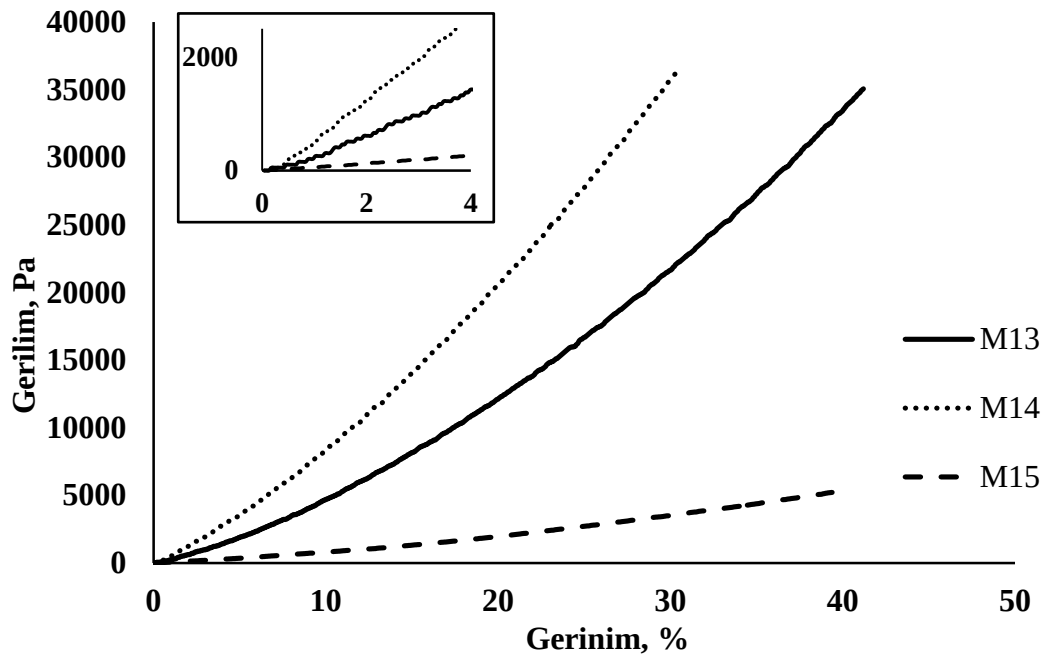
sıkıştırma gerilim-gerinim eğrileri ve Çizelge 4.15'deki şişme dereceleri incelendiğinde, örneklerin şişme derecelerinin karşılık gelen izotropik PDMAAAm hidrojellerine kıyasla yaklaşık 4 katı kadar azalmasına karşın sert ve dayanıklı mekanik özellik göstermeleri yapısal sürekliliğin ağırlıkça % 25.0 CTAB varlığında sentezlenen PDMAAAm hidrojellerinde sağlanmaya başladığının kanıtıdır.

Çizelge 4.18 : Ağırlıkça % 25 CTAB içeren sulu çözeltinin ve ağırlıkça % 25 CTAB içeren çözeltide 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAAm hidrojellerinin 30°C, 60°C ve 115°C'deki POM görüntüleri

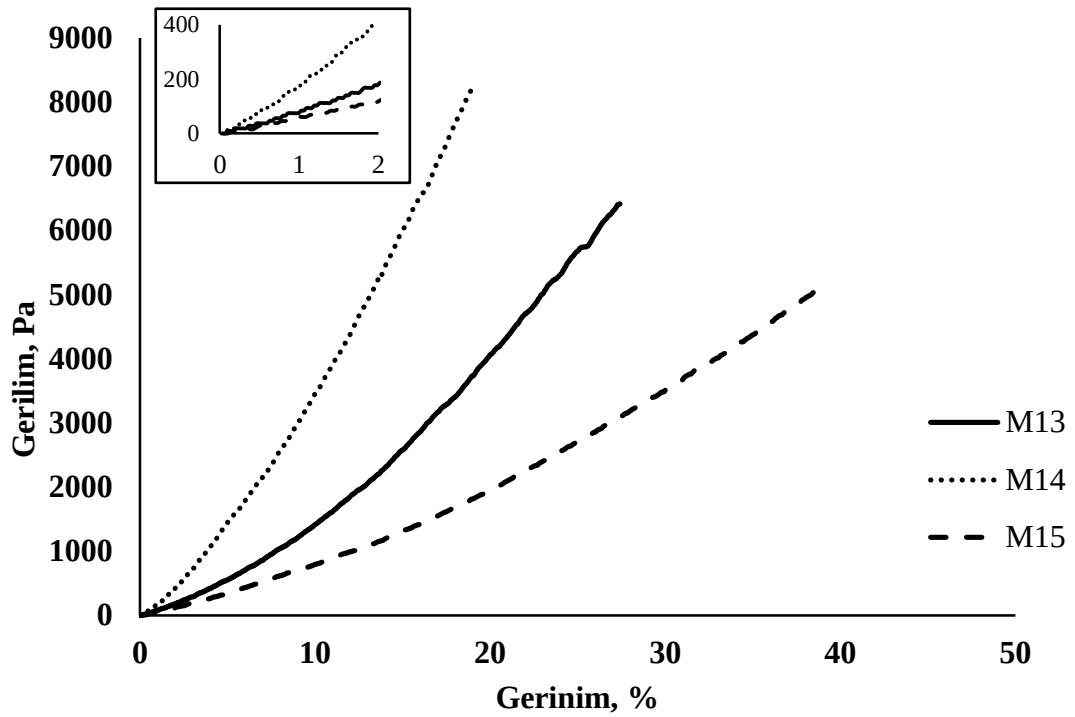
T,°C	30	60	115	60	30
% 25 CTAB					
M13					
M14					
M15					

Çizelge 4.19 : % 25 CTAB varlığında, 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS'de 10 gün sonraki görüntüleri

	M13	M14	M15
% 25 CTAB (sentez ve şişme sonrası)			
			



Şekil 4.12 : Ağırlıkça % 25 CTAB içeren çözeltide, 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri



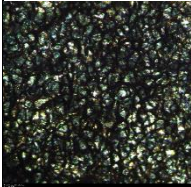
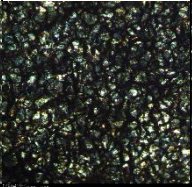
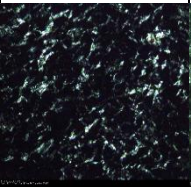
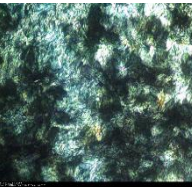
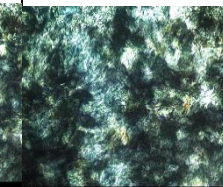
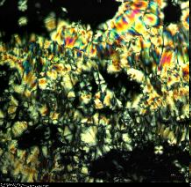
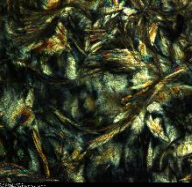
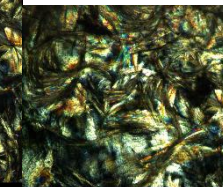
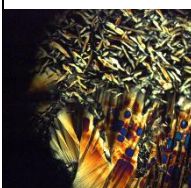
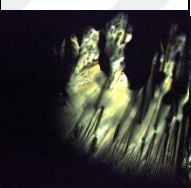
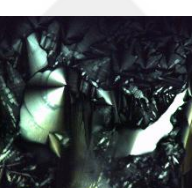
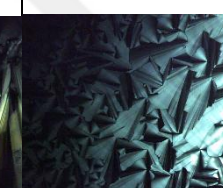
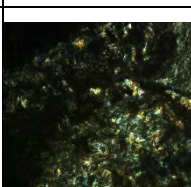
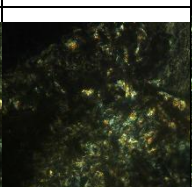
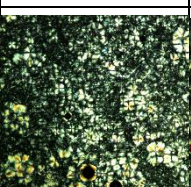
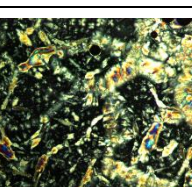
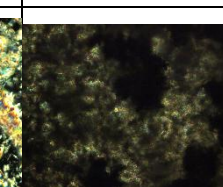
Şekil 4.13 : Ağırlıkça % 25 CTAB içeren çözeltide, 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMA PMAAm hidrojellerinin sudaki şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri

Literatür verilerine göre, CTAB / su çözeltilerinin sıcaklık artışına bağlı olarak gösterdiği hekzagonal geçişin bu çalışmadaki ağırlıkça %30.0 sürfaktan çözeltisinde de gözlenmeye başladığı görülmüştür.

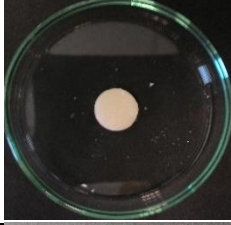
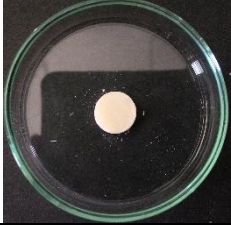
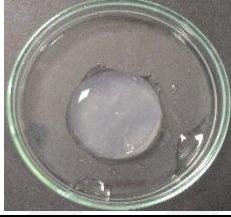
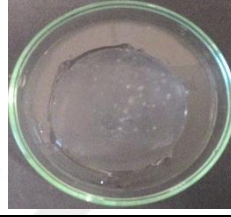
Manyetik karıştırma ile, ağırlıkça % 30.0 CTAB varlığında sentezlenen M16, M17 ve M18 no.lu örneklerin Çizelge 4.19'daki POM görüntüleri incelendiğinde, M16 no.lu örnekte $T > 100^{\circ}\text{C}$ için "Maltese Cross" lar ile birlikte gözlenen lamelar-izotropik geçişten $T < 100^{\circ}\text{C}$ için hekzagonal-lamelar geçişine olan değişim sulu sürfaktan çözeltilerindeki davranışa benzerlik gösterirken, M17 ve M18 no.lu örneklerde çözeltiden farklı olarak hekzagonal geçişin baskın olduğu gözlenmiştir. Buna ek olarak, Şekil 4.14 ve 4.15'deki sıkıştırma gerilim-gerinim eğrileri ve Çizelge 4.15'deki şişme dereceleri incelendiğinde, M16 ve M17 no.lu örneklerin şişme derecelerinin karşılık gelen izotropik PDMA PMAAm hidrojellerine kıyasla yaklaşık 10 katı kadar azalması ile sert ve dayanıklı davranış göstermeleri, ağırlıkça % 30.0 CTAB varlığında sentezlenen PDMA PMAAm hidrojellerinde yapısal sürekliliğin sağlandığını işaret ederken, M18 no.lu örneğin şişme derecesinin karşılık gelen izotropik PDMA PMAAm hidrojeline kıyasla yaklaşık 5 katı azalması ile

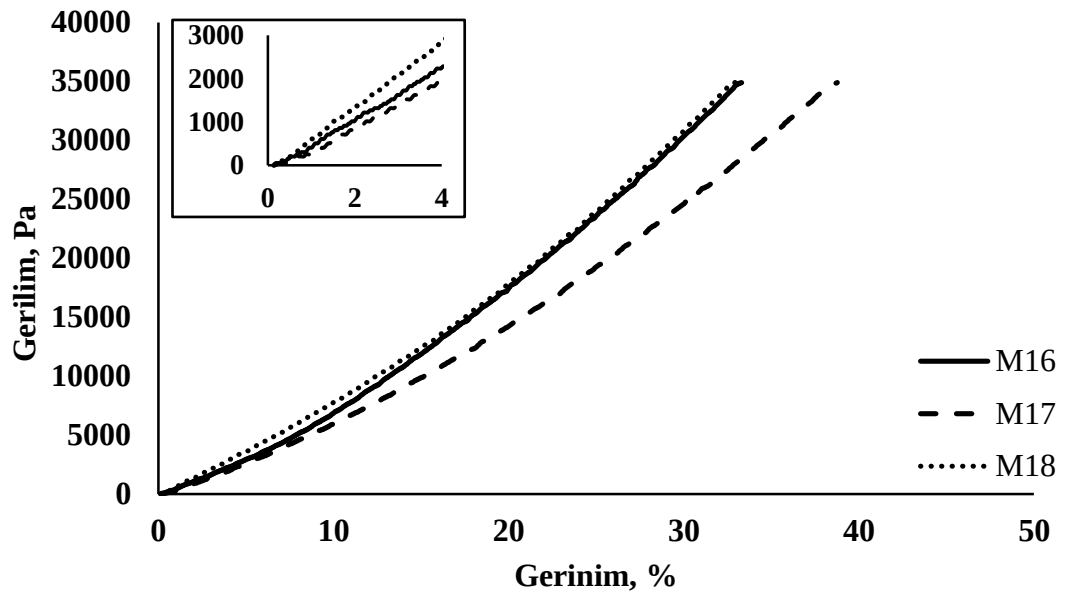
birlikte sert ve kırılğan davranış göstermesi, M18 no.lu örnek için yapısal sürekliliğin azaldığını işaret etmektedir.

Çizelge 4.20 : Ağırlıkça % 30 CTAB içeren sulu çözeltinin ve ağırlıkça % 30 CTAB içeren çözeltide 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAPMAAm hidrojellerinin 30°C, 60°C ve 115°C’deki POM görüntüleri

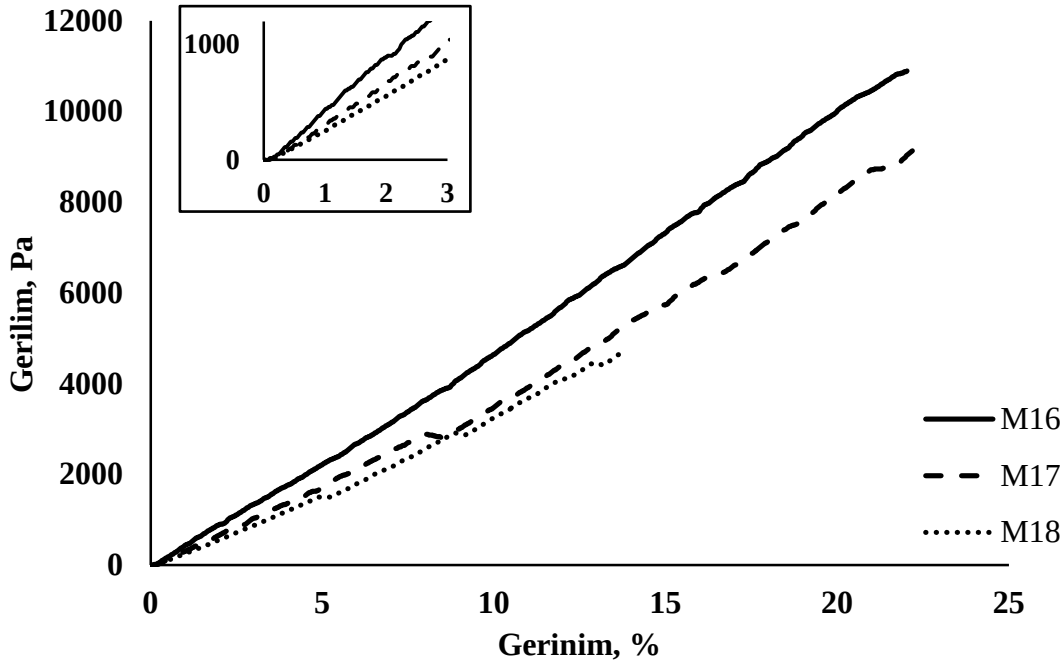
T,°C	30	60	115	60	30
Ağırlıkça %30 CTAB					
M16					
M17					
M18					

Çizelge 4.21 : % 30 CTAB varlığında, 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAPMAAm hidrojjellerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki görüntüleri

DMAPMAAm	M16	M17	M18
% 30 CTAB (sentez ve şişme sonrası)			
			



Şekil 4.14 : Ağırlıkça % 30 CTAB içeren çözeltide, 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAPMAAm hidrojjellerinin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri

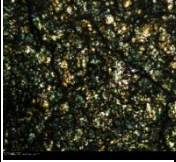
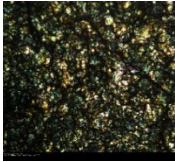
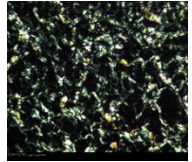
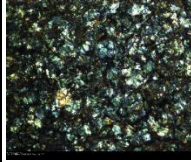
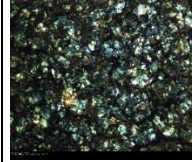
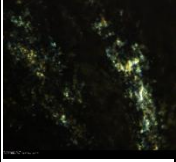
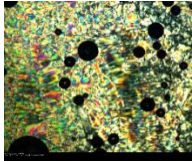
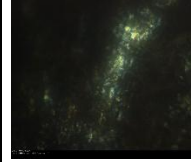
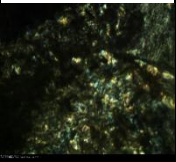
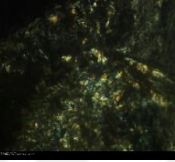
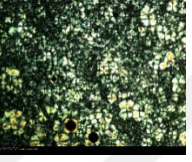
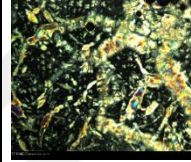
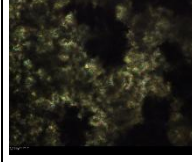
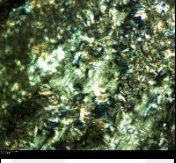
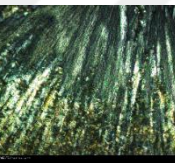
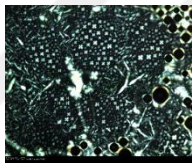
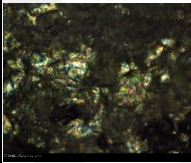
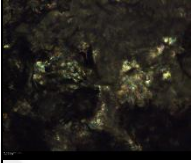


Şekil 4.15 : Ağırlıkça % 30 CTAB içeren çözeltide, 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAPMAAm hidrojenlerinin sudaki şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri

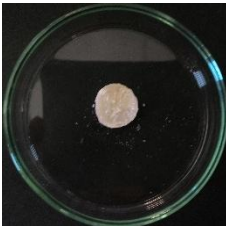
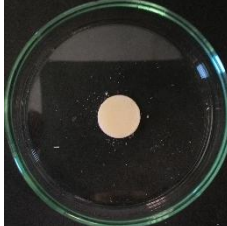
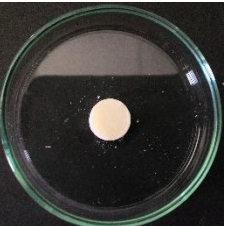
Literatüre göre, ağırlıkça % 40.0 CTAB içeren sulu çözeltilerin sıcaklık artışına bağlı olarak hekzagonal geçiş göstermesi beklenmektedir [61]. Manyetik karıştırma ile, ağırlıkta % 40.0 CTAB varlığında sentezlenen M19-M21 no.lu örneklerin Çizelge 4.22’ deki POM görüntüleri incelendiğinde, $T > 100^{\circ}\text{C}$ için artan monomer derişiminde dağılmış “Maltese Cross” lar ile birlikte gözlenen lamelar geçişten lamelar-izotropik geçişe olan değişim sulu sürfaktan çözeltilerindeki davranıştan farklılık gösterirken, Şekil 4.16 ve 4.17’deki sıkıştırma gerilim-gerinim eğrileri ve Çizelge 4.15’deki şişme dereceleri incelendiğinde, M19, M20 ve M21 no.lu örneklerin şişme dereceleri karşılık gelen izotropik PDMAPMAAm hidrojenlerine kıyasla yaklaşık 5 katı kadar azalıp sert ve kırılğan davranış göstermeleri, ağırlıkça % 40.0 CTAB varlığında sentezlenen PDMAPMAAm hidrojenlerinde, karışma zorluğununda etkisi ile yapısal sürekliliğin sağlanamadığı, yağlı çizgiler şeklindeki (lamelar-izotropik) POM görüntüleri ile desteklenmektedir.

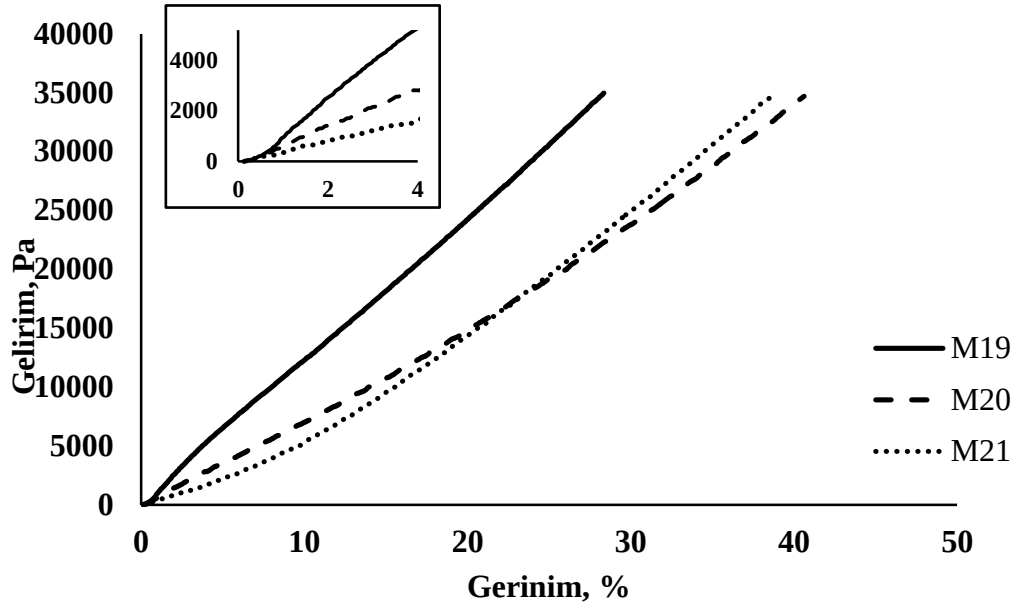
Buna ek olarak, ağırlıkça % 40.0 CTAB varlığında sentezlenen PDMAPMAAm hidrojenlerinin sıkıştırma gerilim- gerinim eğrilerine bakıldığında hidrojenlerin viskoelastik davranış göstermeleri, yüksek konsantrasyonlarda oluştuğu düşünülen ve dağılmış “maltese cross” yapısı ile lameler sıvı kristal davranışın oluşumunu da destekleyen “worm like” misellerin hareketi ele açıklanabilir.

Çizelge 4.22 : Ağırlıkça % 40 CTAB içeren sulu çözeltinin ve ağırlıkça % 40 CTAB içeren çözeltide 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMApMAAm hidrojellerinin 30°C, 60°C ve 115°C'deki POM görüntüleri

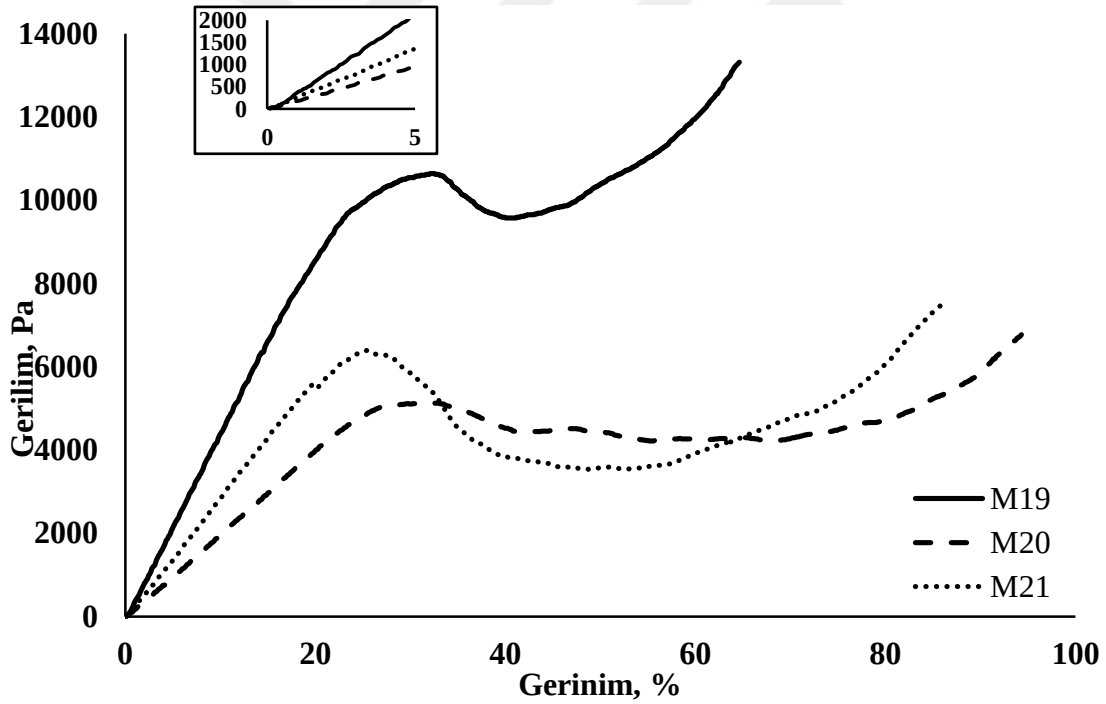
T,°C	30	60	115	60	30
% 40 CTAB					
M19					
M20					
M21					

Çizelge 4.23 : % 40 CTAB varlığında, 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMApMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS'de 10 gün sonraki görüntüleri

	M19	M20	M21
% 40 CTAB (sentez ve şişme sonrası)			
			



Şekil 4.16 : Ağırlıkça % 40 CTAB içeren çözeltide, 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojenlerinin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri



Şekil 4.17 : Ağırlıkça % 40 CTAB içeren çözeltide, 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen PDMAAPMAAm hidrojenlerinin sudaki şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri

4.1 İzotropik ve Kompozit Hidrojellerin Kıyaslanması

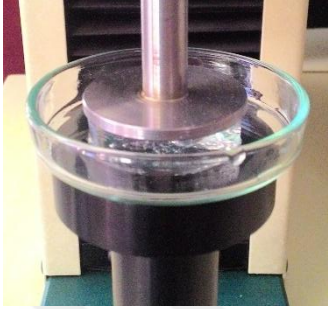
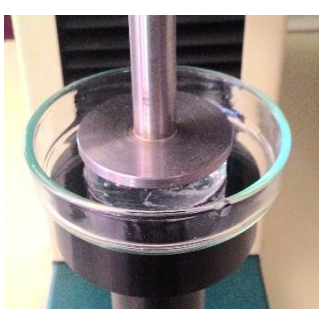
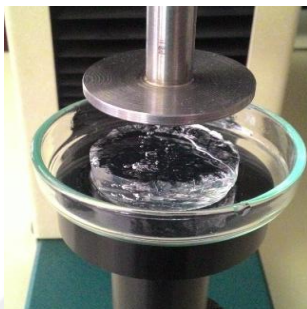
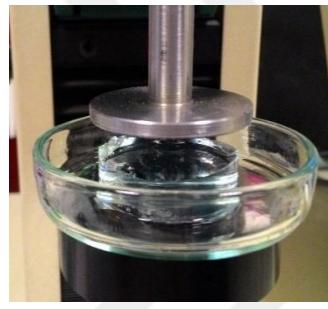
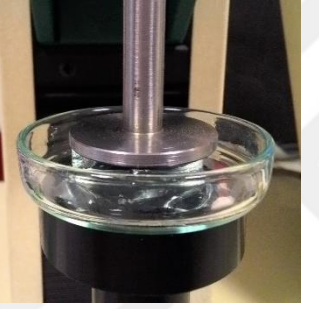
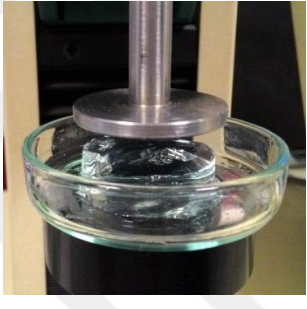
Sıvı kristal davranış gösteren CTAB'ün farklı konsantrasyonlarda, farklı çözücü varlığında ve farklı karıştırma tekniklerinin uygulandığı çalışmalar güncelliğini ve ilgisini korumaktadır. Bu tezde de, farklı konsantrasyonlarda ve değişik karıştırma teknikleri kullanılarak hazırlanmış sulu CTAB çözeltilerinin sıvı kristal davranışları incelenerek bulgular literatürle desteklenmiştir.

Yukarıdaki bölümlerde, iki farklı karıştırma tekniği kullanılarak hazırlanan ve POM ile karakterizasyonları yapılan sulu CTAB çözeltileri ile karşılık gelen CTAB-su çözeltilerinde sentezlenen şablonlanmış PDMAPMAAm hidrojellerinin yapısal ve mekanik değişimleri arasındaki ilişkiler yorumlanmıştır. Aşağıdaki çalışmalarda ise ağırlıkça %25.0 ve % 30.0 CTAB varlığında sentezlenmiş hidrojellerin, izotropik PDMAPMAAm hidrojellerine kıyasla mekanik dayanımlarında nasıl değişiklikler gösterdiği tartışılmıştır. POM ile karakterizasyonu yapılan CTAB sulu çözeltilerinin ve sulu çözeltilerine karşılık gelen miktarlarda CTAB varlığında sentezlenen PDMAPMAAm hidrojellerinin sıvı kristal faz geçişlerinin değişimine bağlı olarak mekanik dayanımlarının ve şişme derecelerinin, izotropik PDMAPMAAm hidrojellerine kıyasla, nasıl değiştiği yorumlanmıştır.

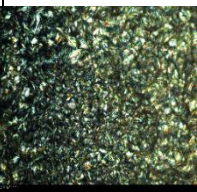
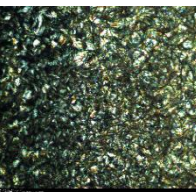
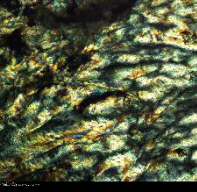
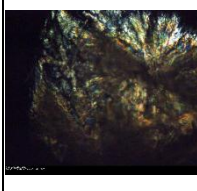
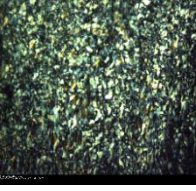
Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da izotropik hidrojel M1 ile ağırlıkça % 25.0 CTAB varlığında sentezlenen M6 ve M13 hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS'de şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri incelendiğinde, şablonlanmış hidrojellerin (M6, M13) mekanik dayanımının izotropik hidrojellere göre, sert ve kırılmandan → sert ve dayanıklıya doğru iyileştiği gözlenirken, mekanik ve manyetik karıştırma ile hazırlanan örneklerin sentez sonrası gerinim-gerilim eğrilerinde belirgin bir değişim gözlenmez iken, CTAB moleküllerinin uzaklaştırılması sonrasında DDS'de denge haline gelmiş hidrojellerde M6 no.lu örneğin başlangıç modülünün M13 no.lu örneğin ve izotropik PDMAPMAAm hidrojelinin başlangıç modüllerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Ancak, hidrojellerin sentez sıcaklığı olan 60°C'deki POM görüntüleri benzerdir. Her iki durumda da mekanik dayanımlardaki iyileşmelerin CTAB moleküllerinin hekzadesil grupları ile DMAPMAAm monomerinin propil grubu arasındaki hidrofobik etkileşimlerin sağladığı kısa mesafe etkileşimlerin düzenli yapı oluşumunda etkili olduğu ancak, karıştırma yöntem farkının uzun-mesafe düzenlenmelerdeki etkisinin de gözardı edilemeyeceği açıktır. Çizelge 4.6 ve 4.15'deki denge şişme oranları ($T = 25^{\circ}\text{C}$) karşılaştırıldığında da, M6

ve M13 arasında belirgin bir fark olmamasına karşın izotropik hidrojelere göre yaklaşık 5 kat azaldığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.24 : % 25 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 2.0 mol/ L PDMA PMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki görüntüleri

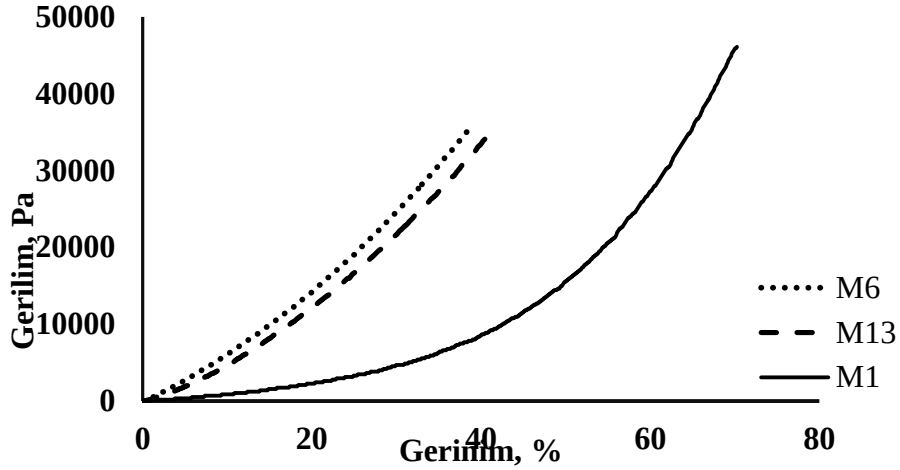
	Sıkıştırma Öncesi	Sıkıştırma Sırası	Sıkıştırma Sonrası
M6			
M13			

Çizelge 4.25 : % 25 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 2.0 mol/ L PDMA PMAAm hidrojellerinin sentez sonrası POM görüntüleri

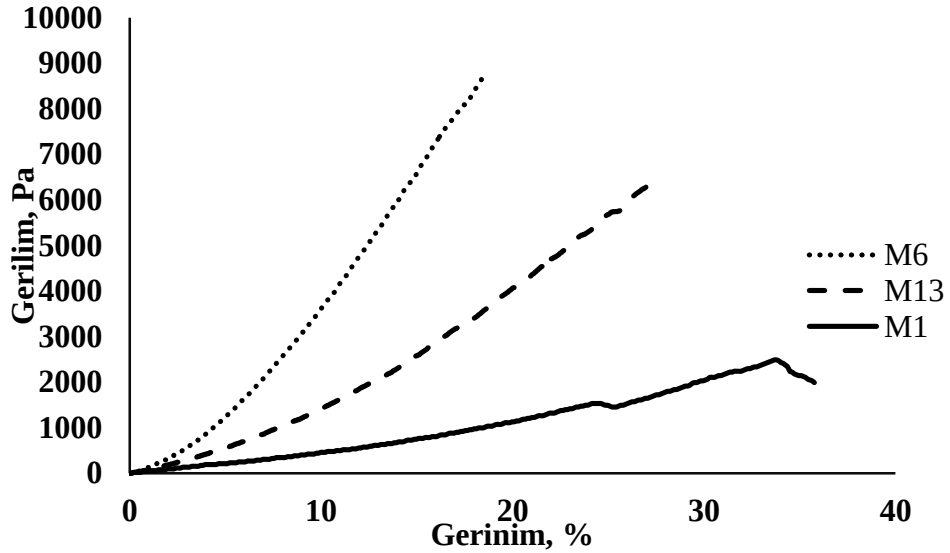
T, °C	30	60	115	60	30
M6					
M13					

Çizelge 4.26 : % 25 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 2.0 mol/ L PDMAPMAAm hidrojenlerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki şişme ve modül değerleri

	$Q_{m,d}$ (g/g)	$Q_{v,d}$ (v/v)	E_o (kPa)	E (kPa)
M6	51.10	50.02	57.50	30.60
M13	72.27	77.30	41.70	16.60



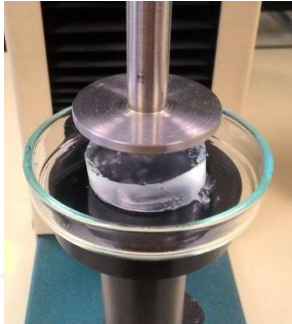
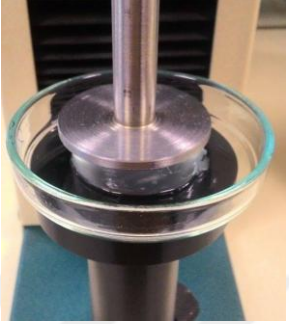
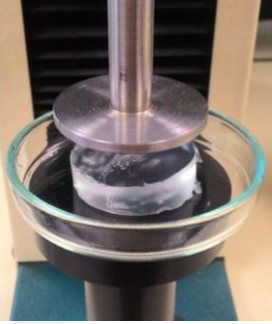
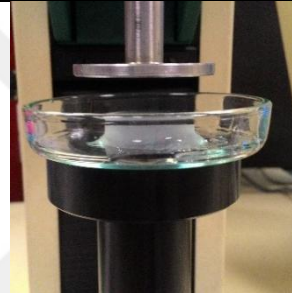
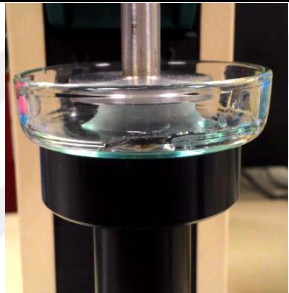
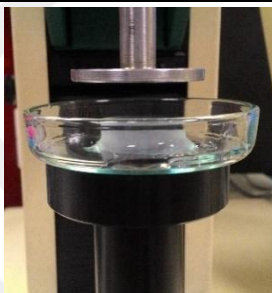
Şekil 4.18 : 2.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 25 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (.....) ve 12 saat manyetik (----) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojenlerinin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri



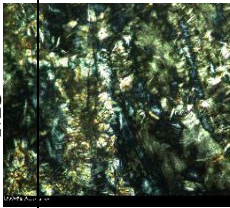
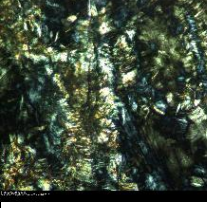
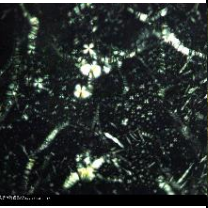
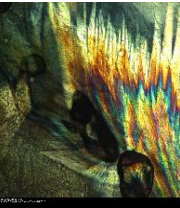
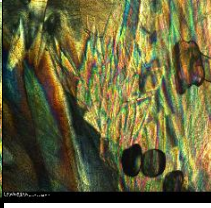
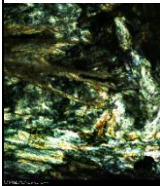
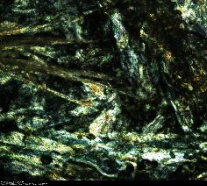
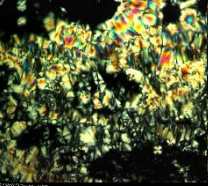
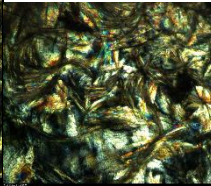
Şekil 4.19 : 2.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 25 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (.....) ve 12 saat manyetik (----) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojenlerinin DDS’de şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri

Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'deki izotropik M1 ile % 30.0 CTAB varlığında ve 2.0 mol / L DMAPMAAm konsantrasyonunda sentezlenen M9 ve M16 hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS'de denge şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri incelendiğinde, CTAB varlığında sentezlenen hidrojellerin (M9, M16) mekanik dayanımının esnek-kırılgan yapıli izotropik hidrojellere göre sert ve dayanıklı olduğu gözlenmiştir. Mekanik ve manyetik karıştırma ile hazırlanan örneklerin sentez sonraki eğrilerinde belirgin bir değışim olmaksızın M9 no.lu örneğın başlangıç modülünün M16 no.lu örnekten biraz daha yüksek olduğu gözlenmesine karşın, DDS'de denge haline gelmiş hidrojellerde M16 no.lu örneğın başlangıç modülünün M9 no.lu örneğın ve izotropik olan PDAMAPMAAm hidrojelinin başlangıç modülünden yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu farkın, şablonlanmış hidrojellerin sentezi sırasında ortama fiziksel olarak katılan CTAB molekülleri ile DMAPMAAm monomerinin hidrofobik zincirleri arasındaki karşılıklı ikincil etkileşimlerin neden olduğu varsayılan düzenli yapının, sürfaktan moleküllerinin uzaklaştırılmasından sonra bile korunabilen düzenli hidrofobik grup sıralanmalarından kaynaklanabileceğı, Çizelge 4.27'deki M9 no.lu örneğe ait POM görüntülerindeki lamelar yapının da ikincil etkileşilerin neden olduğu varsayılan düzenli yapı oluşumunu destekler nitelikte olduğu gözlendi. M9 ve M16 no.lu örneklerin Çizelge 4.27' deki POM görüntüleri incelendiğinde, M9 no.lu mekanik karıştırma ile yüksek karıştırma hızında hazırlanan örnek lameler düzenlenme ile birlikte ağırlıklı olarak izotropik davranış gösterirken, M16 no.lu manyetik karıştırma ile daha ılımlı koşullarda hazırlanan örneğın ağırlıklı olarak lamelar davranış göstermesi, M16 no.lu örneğın şişme derecesinin M9 no.lu örneğe kıyasla 1.5 kat izotropik örneğe göre ise yaklaşık 10 kat azalması, modül değerlerinde ise M16 no.lu örneğın sıkıştırma modülünün M9 no.lu ve izotropik örneklere kıyasla, sırasıyla 3 kat ve 15 kat iyileşmesi yukarıdaki yorumu destekler niteliktedir.

Çizelge 4.27 : % 30 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 2.0 mol/ L PDMAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki görüntüleri

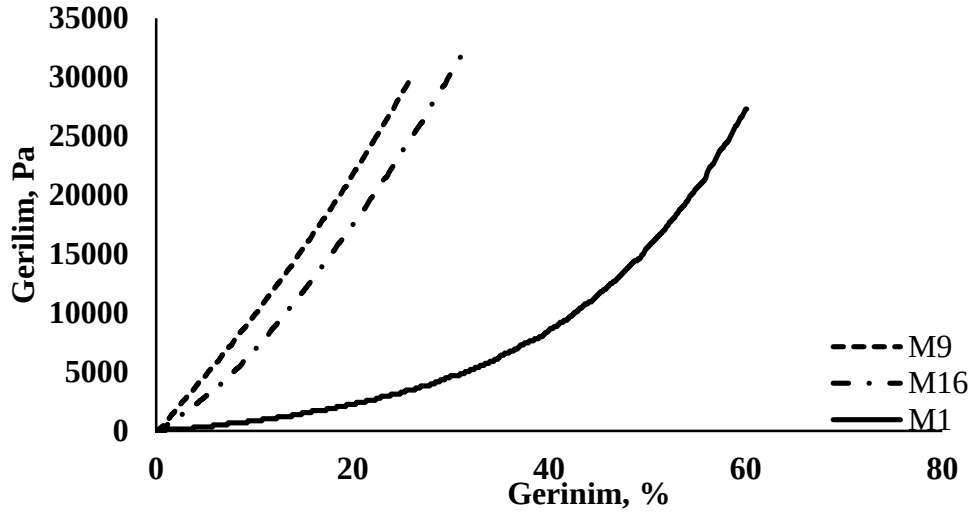
	Sıkıştırma Öncesi	Sıkıştırma Sırası	Sıkıştırma Sonrası
M9			
M16			

Çizelge 4.28 : % 30 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 2.0 mol/ L PDMAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası POM görüntüleri

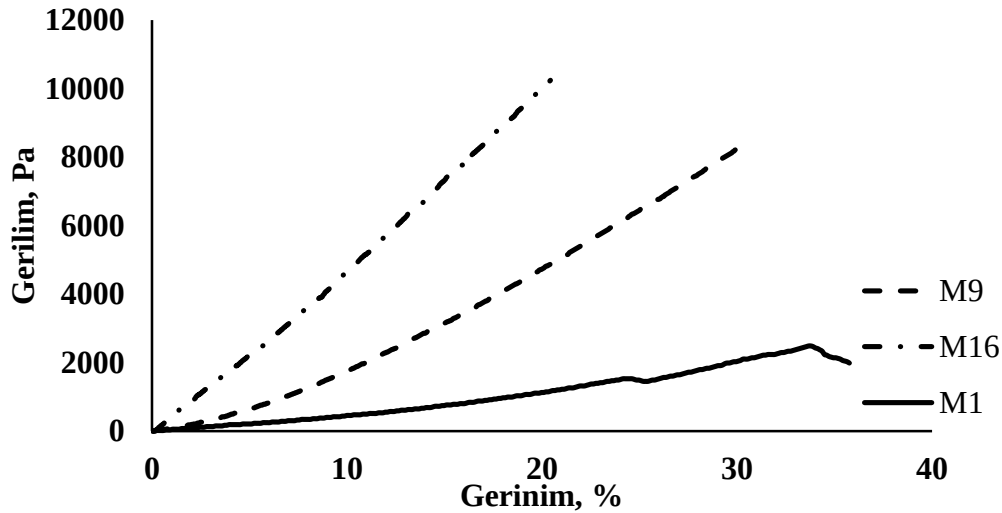
T,°C	30	60	115	60	30
M9					
M16					

Çizelge 4.29 : % 30 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 2.0 mol/ L PDMAPMAAm hidrojenlerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki şişme ve modül değerleri

	$Q_{m,d}$ (g/g)	$Q_{v,d}$ (v/v)	E_o (kPa)	E (kPa)
M9	41.68	42.59	95.90	15.30
M16	28.80	26.10	61.50	45.10



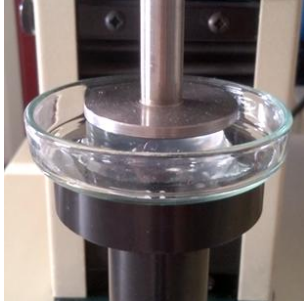
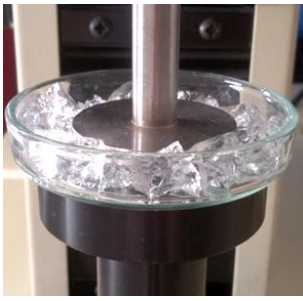
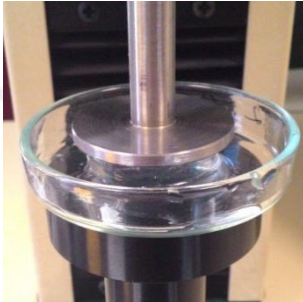
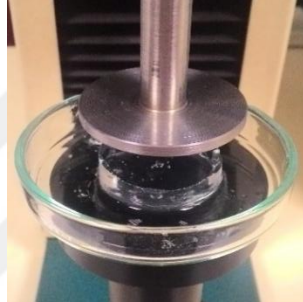
Şekil 4.20 : 2.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 30 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (----) ve 12 saat manyetik (- - -) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojenlerinin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri



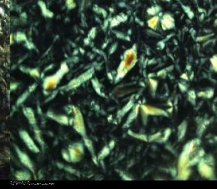
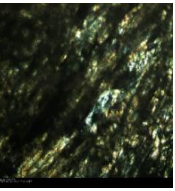
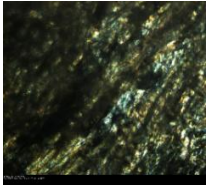
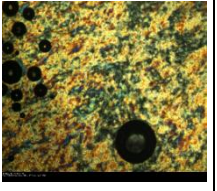
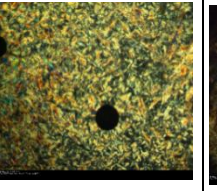
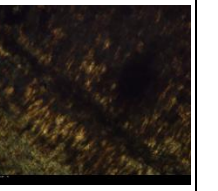
Şekil 4.21 : 2.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 30 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (----) ve 12 saat manyetik (- - -) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojenlerinin DDS’de şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri

Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'deki izotropik M2 ile ağırlıkça % 20 CTAB varlığında sentezlenen şablonlanmış M5 ve M12 hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS'de denge şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri incelendiğinde, M12 no.lu örneğin mekanik dayanımının izotropik ve M5 no.lu hidrojellere göre esnek ve dayanıklı olduğu gözlenmiştir. Mekanik ve manyetik karıştırma ile hazırlanan örneklerin sentez sonrası ve DDS'de denge haline gelmiş disklerinin sıkıştırma testlerindeki davranışı ve çizelge 4.30'daki POM görüntüleri yorumlandığında M12 no.lu örnekte görülen lamelar düzenlenmenin hidrojellerin sentezi sırasında ortama fiziksel olarak katılan CTAB molekülleri ile DMAPMAAm monomerinin hidrofobik zincirleri arasındaki karşılıklı ikincil etkileşimlerin sağladığı düzenli yapı sürfaktanın uzaklaştırılmasından sonra korunurken hidrojin yapısına esneklik kazandırdığı, ancak daha agresif koşullarda hazırlanan M5 no.lu örneğin , POM görüntülerine uygun ve hekzagonal düzenlenmenin sonucu olarak (çizelge 4.30), sert ve kırılğan davranış gösterdiği görülmektedir. Bu sonuç şablonlanmış hidrojellerdeki CTAB molekülleri ile DMAPMAAm monomerinin arasındaki ikincil etkileşimlerde karıştırma farkının etkisini de ortaya koymaktadır. Düşük karıştırma hızında uzun süreli karıştırma ile hazırlanan M12 no.lu örnekte, Çizelge 4.31' deki şişme derecesi 2 kat daha yüksek olmasına rağmen sıkıştırma modülünde gözlenen 3 kat iyileşme sıvı kistal mezofazların hidrojin şişme derecesine ve mekanik dayanımına etkisini açıkça göstermektedir.

Çizelge 4.30 : % 20 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 3.0 mol/ L PDMAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki görüntüleri

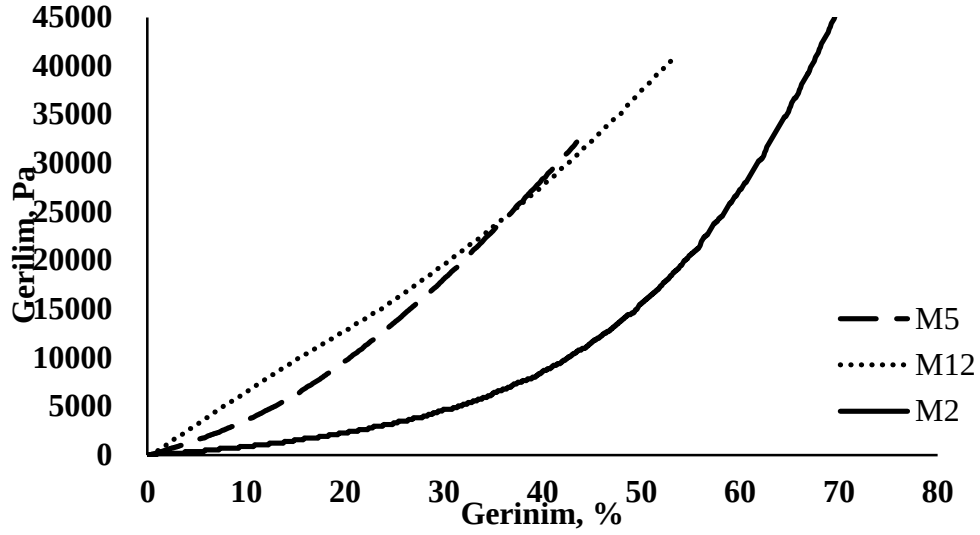
	Sıkıştırma Öncesi	Sıkıştırma Sırası	Sıkıştırma Sonrası
M5			
M12			

Çizelge 4.31 : % 20 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 3.0 mol/ L PDMAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası POM görüntüleri

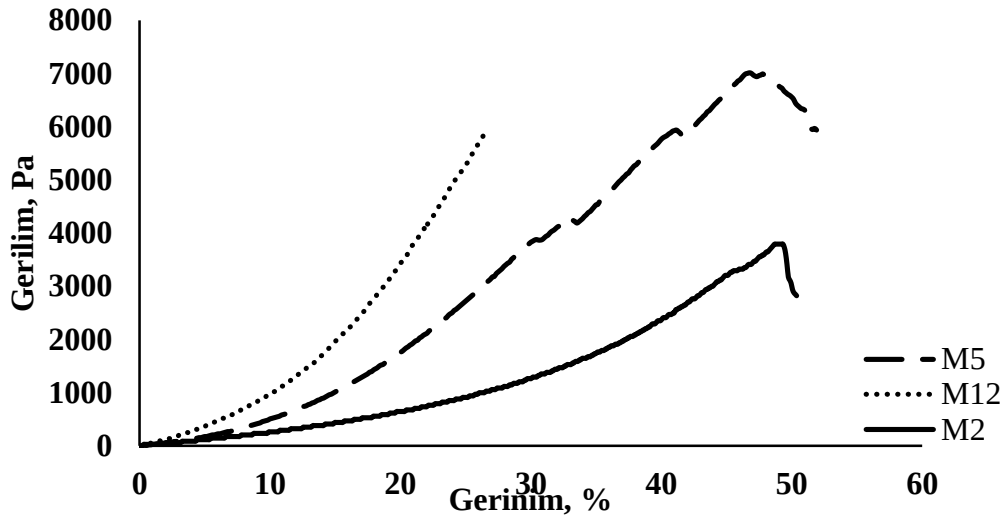
T, °C	30	60	115	60	30
M5					
M12					

Çizelge 4.32 : % 20 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 3.0 mol/ L PDMA PMAAm hidrojenlerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki şişme ve modül değerleri

	$Q_{m,d}$ (g/g)	$Q_{m,o}$ (g/g)	$Q_{v,d}$ (v/v)	E_o (kPa)	E (kPa)
M5	19.30	8.58	9.49	33.00	4.20
M12	44.47	-	44.22	68.70	9.40



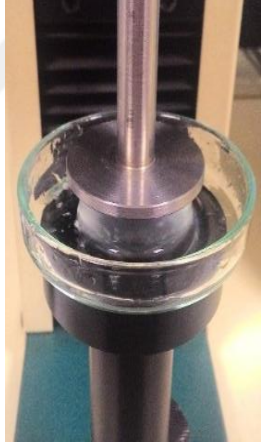
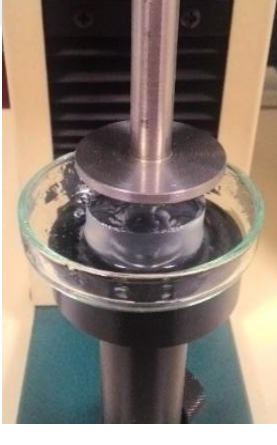
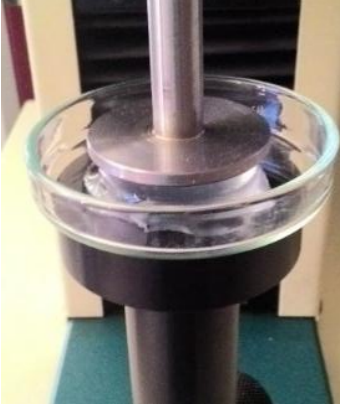
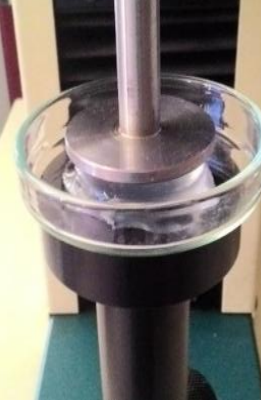
Şekil 4.22 : 3.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 20 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (----) ve 12 saat manyetik (.....) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojenlerinin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri



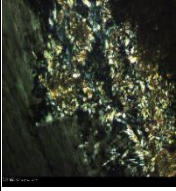
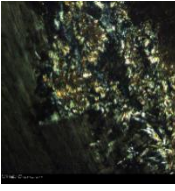
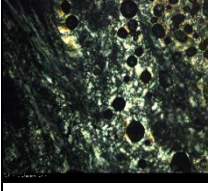
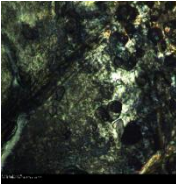
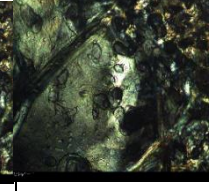
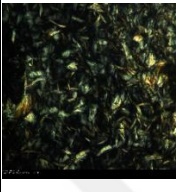
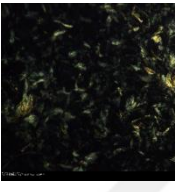
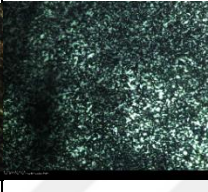
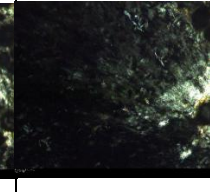
Şekil 4.23 : 3.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 20 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (----) ve 12 saat manyetik (.....) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojenlerinin DDS’de şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri

Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'deki izotropik M2 ile ağırlıkça %25 CTAB varlığında sentezlenen M7 ve M14 hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS'de denge şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri incelendiğinde, şablonlanmış hidrojellerin (M7 ve M14) izotropik hidrojellere göre daha sert ve dayanıklı olduğu gözlenmiştir. Mekanik ve manyetik karıştırma ile hazırlanan örneklerin sentez sonrası ve denge şişme sonrası gerilim-gerinim eğrilerinde belirgin bir fark olmadığı, ayrıca çizelge 4.33'deki POM görüntüleri ile Çizelge 4.34' deki şişme dereceleri de karşılaştırıldığında M7 ve M14 arasında belirgin bir fark olmamasına karşın izotropik hidrojellere göre yaklaşık 5 kat azaldığı gözlenmiştir. CTAB moleküllerinin lameler –hekzagonal yapıdaki düzenlenmesinin yapıya kazandırdığı esneklik ve dayanım sıvı kristal mezofaz oluşum ve dağılımının malzeme özellikleri üzerindeki iyileştirici ve belirleyici etkileri yönündeki bulguları destekler niteliktedir.

Çizelge 4.33 : % 25 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 3.0 mol/ L PDMA PMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS'de 10 gün sonraki görüntüleri

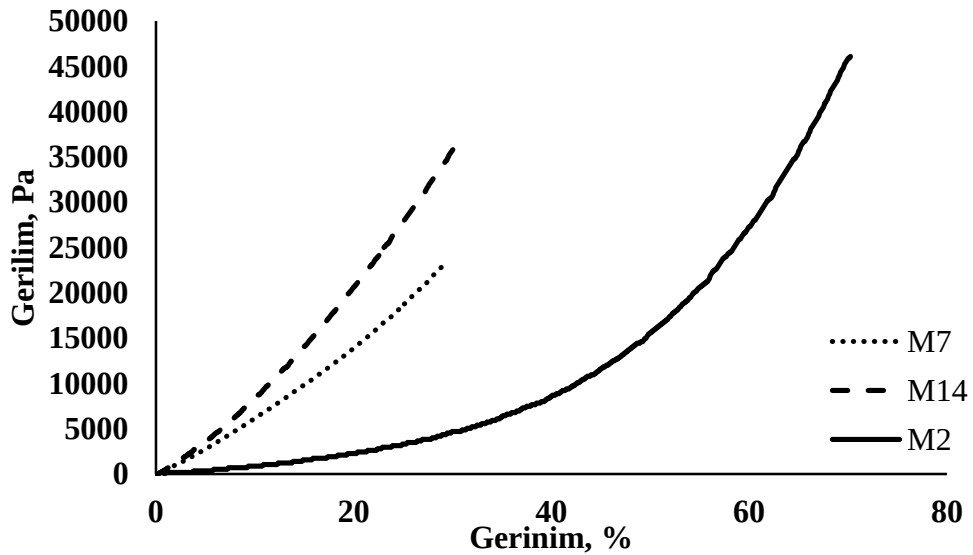
	Sıkıştırma Öncesi	Sıkıştırma Sırası	Sıkıştırma Sonrası
M7			
M14			

Çizelge 4.34 : % 25 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 3.0 mol/ L PDMA⁺MAA⁻Am hidrojellerinin sentez sonrası POM görüntüleri

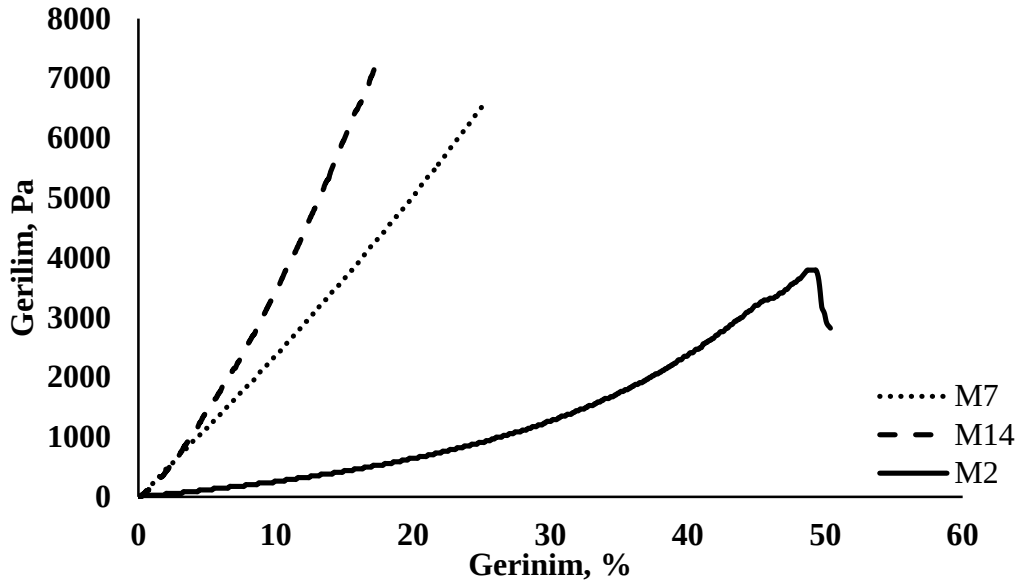
T,°C	30	60	115	60	30
M7					
M14					

Çizelge 4.35 : % 25 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 3.0 mol/ L PDMA⁺MAA⁻Am hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki şişme ve modül değerleri

	Q _{m,d} (g/g)	Q _{v,d} (v/v)	E _o (kPa)	E (kPa)
M7	38.60	40.70	58.20	23.40
M14	37.44	31.40	61.50	22.90



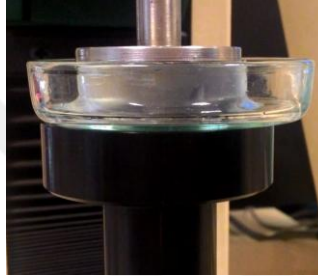
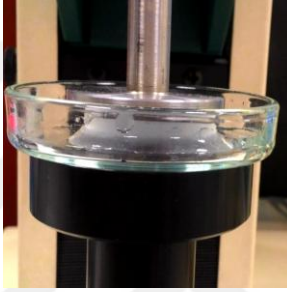
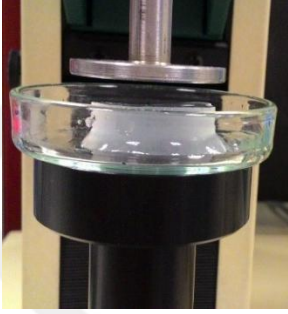
Şekil 4.24 : 3.0 mol/L DMA⁺MAA⁻Am ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 25 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (....) ve 12 saat manyetik (----) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojellerin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri



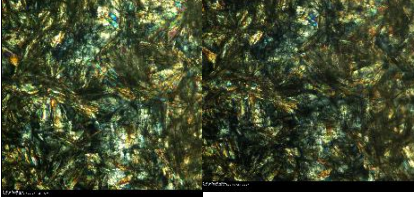
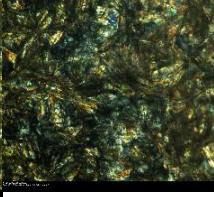
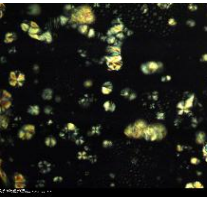
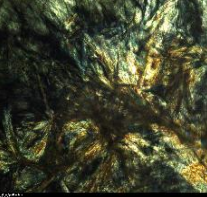
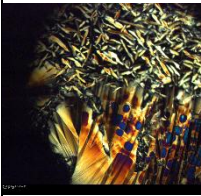
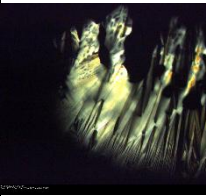
Şekil 4.25 : 3.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 25 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (....) ve 12 saat manyetik (----) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojellerin DDS'de şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri

Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'deki izotropik M2 ile ağırlıkça %30 CTAB varlığında sentezlenen M10 ve M17 no.lu hidrojellerin sentez sonrası ve DDS'de denge şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri incelendiğinde, şablonlanmış hidrojellerin (M10 ve M17) mekanik dayanımının arasında belirgin bir fark olmamasına karşın, izotropik hidrojellere göre iyileştirilmiş olduğu gözlenmiştir. Manyetik karıştırma ile hazırlanmış ve DDS'de denge haline gelmiş M17 no.lu örneğin başlangıç sıkıştırma modülünün M10 no.lu örneğin ve izotropik PDAMAPMAAm hidrojelinin başlangıç modüllerinden yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu fark çizelge 4.36'deki POM görüntüleri ile birlikte incelendiğinde, M10 no.lu örnekteki CTAB moleküllerinin lameler düzenlenmesi ile yapıya kazandırdığı esneklik ve dayanıklılık M17 no.lu örnekteki hekzagonal-lameler mezofaz karışımının bir miktar sertlik kazandırması ile desteklenmekte, özellikle de soğutma sırasında $T < 1000 \text{ C}$ 'de lameler-hekzagonal formun korunduğu görülmektedir. 12 saat karıştırılan örnekdeki denge şişme derecesinin M10 no.lu örneğin yarısına ve M2 no.lu izotropik hidrojelinde yaklaşık 10 katına azaldığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.36 : % 30 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 3.0 mol/ L PDMA⁺MAA⁻Am hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki görüntüleri

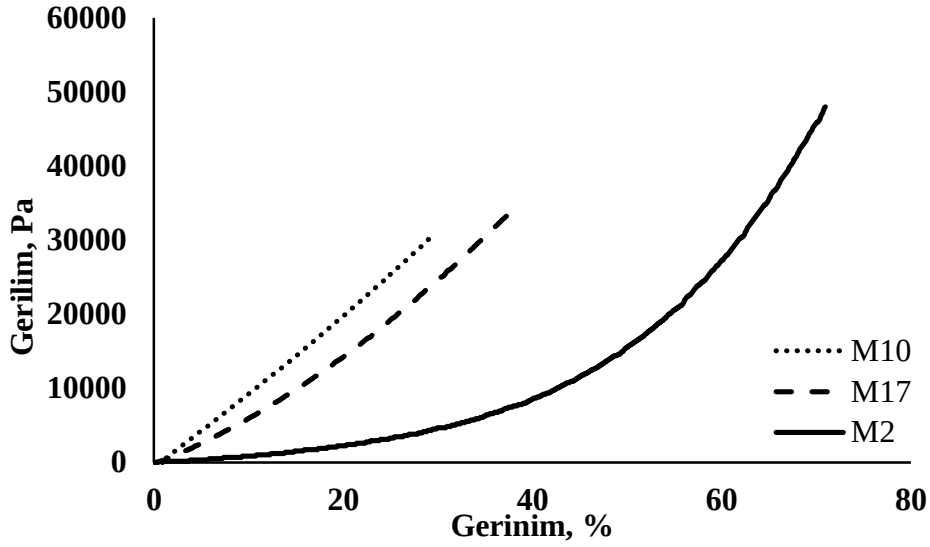
	Sıkıştırma Öncesi	Sıkıştırma Sırası	Sıkıştırma Sonrası
M10			
M17			

Çizelge 4.37 : % 30 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 3.0 mol/ L PDMA⁺MAA⁻Am hidrojellerinin sentez sonrası POM görüntüleri

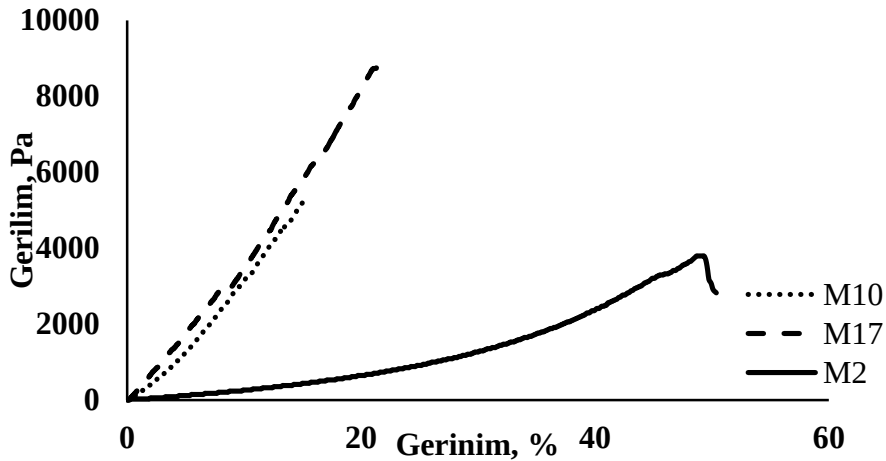
T,°C	30	60	115	60	30
M10					
M17					

Çizelge 4.38 : % 30 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 3.0 mol/ L PDMA PMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki şişme ve modül değerleri

	$Q_{m,d}$ (g/g)	$Q_{v,d}$ (v/v)	E_o (kPa)	E (kPa)
M10	47.65	48.82	89.0 0	28.60
M17	19.79	17.23	55.90	34.90



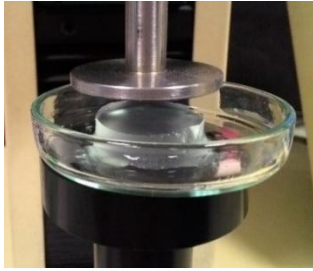
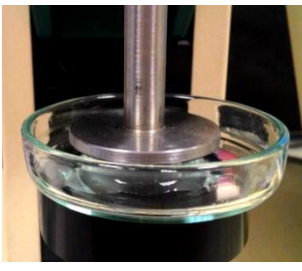
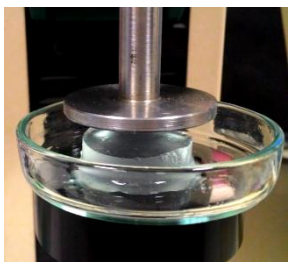
Şekil 4.26 : 3.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 30 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (....) ve 12 saat manyetik (----) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojellerin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri



Şekil 4.27 : 3.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 30 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (....) ve 12 saat manyetik (----) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojellerin DDS’de şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri

Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'daki izotropik M3 hidrojel ile ağırlıkça %25 CTAB varlığında sentezlenen M8 ve M15 no.lu hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS' de denge şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri incelendiğinde, CTAB varlığında şablonlanmış hidrojellerin (M8 ve M15) mekanik dayanımının izotropik hidrojele göre oldukça iyileştiği gözlenmiştir. Mekanik ve manyetik karıştırma ile hazırlanan örneklerin hem sentez sonrası hem de denge şişme sonrası gerilim-gerinim eğrilerinde belirgin bir değişim ve M8 no.lu örneğin başlangıç modülünün M15 no.lu örnekten ~ 2 kat yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu fark çizelge 4.39'deki POM görüntüleri ile birlikte incelendiğinde, her iki örnek için de CTAB moleküllerinin lameler düzenlenmesi ile yapıya kazandırdığı esneklik, M15 no.lu örnekte daha belirgin bir şekilde gözlenirken mekanik dayanımının M8 no.lu örneğe göre düşük kalması, karıştırma farkının etkisini ortaya koymaktadır. Ayrıca, Çizelge 4.40'daki denge şişme dereceleri karşılaştırıldığında da, M8 no.lu örneğin denge şişme oranının M15 no.lu örneğe göre daha fazla izotropik hidrojellere göre ise yaklaşık 4 kat az olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.39 : % 25 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 4.0 mol/ L PDMA PMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS'de 10 gün sonraki görüntüleri

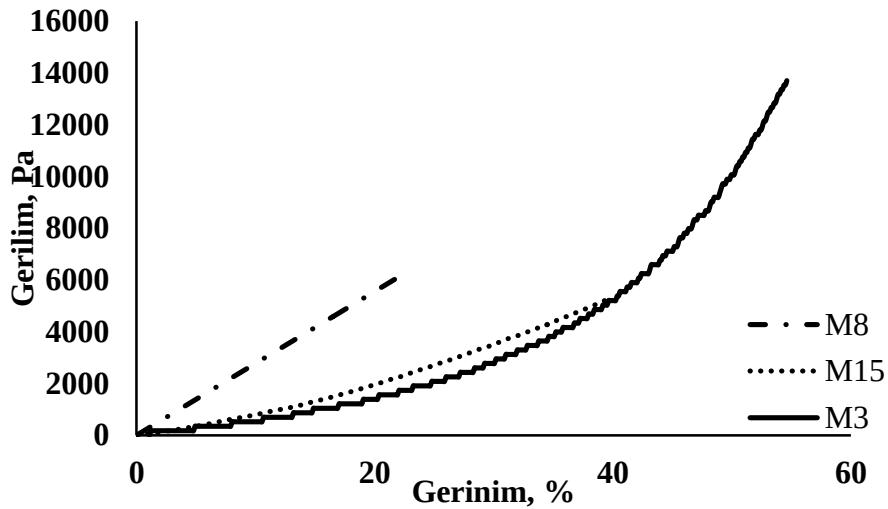
	Sıkıştırma Öncesi	Sıkıştırma Sırası	Sıkıştırma Sonrası
M8			
M15			

Çizelge 4.40 : % 25 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 4.0 mol/ L PDMAPMAAm hidrojenlerinin sentez sonrası POM görüntüleri

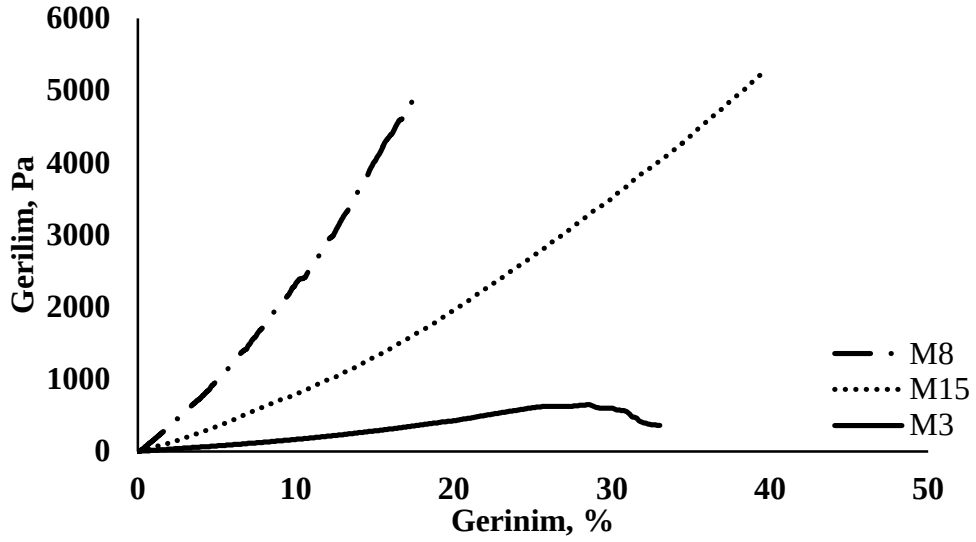
T,°C	30	60	115	60	30
M8					
M15					

Çizelge 4.41 : % 25 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 4.0 mol/ L PDMAPMAAm hidrojenlerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki şişme ve modül değerleri

	$Q_{m,d}$ (g/g)	$Q_{v,d}$ (v/v)	E_o (kPa)	E (kPa)
M8	104.77	104.73	27.80	21.40
M15	72.15	57.90	44.70	7.80



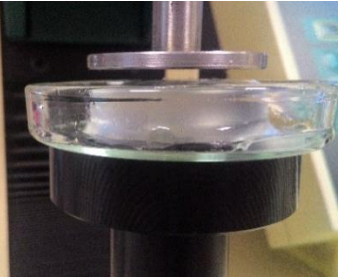
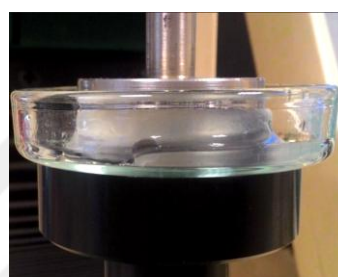
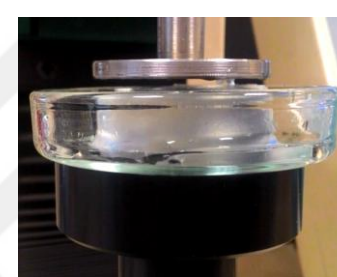
Şekil 4.28 : 4.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 25 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (---) ve 12 saat manyetik (.....) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojenlerinin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri



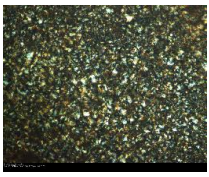
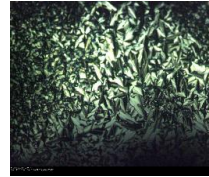
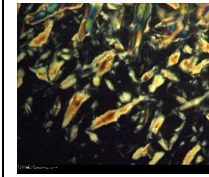
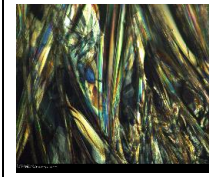
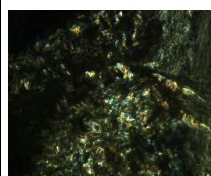
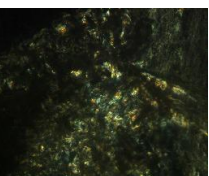
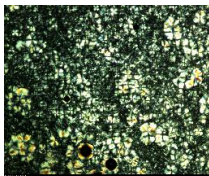
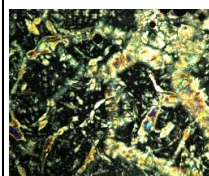
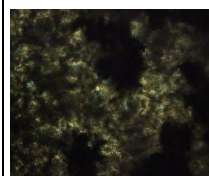
Şekil 4.29 : 4.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 25 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (---) ve 12 saat manyetik (.....) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojenlerin DDS'de şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri

Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'deki izotropik M3 ile ağırlıkça %30 CTAB varlığında sentezlenen şablonlanmış M11 ve M18 hidrojenlerinin sentez sonrası ve DDS'de denge şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri incelendiğinde, M18 no.lu örnek daha sert ve dayanıklıyken M11 no.lu örneğin esnek ve kırılğan olduğu gözlenmiştir. Bu fark, çizelge 4.42'deki POM görüntüleri ile birlikte incelendiğinde, DMAPMAAm konsantrasyonunun ve DMAPMAAm:BIS oranının da artmasına bağlı olarak, monomer-CTAB arasındaki ikincil etkileşimlerin sağladığı moleküler yönelmelerin daha ılımlı koşullarda karıştırılan örnekte daha yüksek olduğu ve bu nedenle de CTAB'ın uzaklaştırılmasından sonra bile ılımlı koşullarda hazırlanan örneğin daha agresif koşullarda hazırlanan örneğe göre daha dayanıklı olması ile açıklanabilir. M18 no.lu örnekteki CTAB moleküllerinin kendi aralarında lameler-hekzagonal düzenlenmesi sonrasında DMAPMAAm zincirleri ile ikincil etkileşimlerinden dolayı yapıya kazandırdığı dayanıma karşın, M11 no.lu örnekteki karıştırma yöntemine bağlı olarak meydana gelen hekzagonal düzenlenmenin yapıya kırılğanlık verdiği söylenebilir. Ayrıca, Çizelge 4.43' deki şişme dereceleri karşılaştırıldığında da M11 ve M18 arasındaki yaklaşık 2.5 kat fark yukarıdaki açıklamayı destekler niteliktedir.

Çizelge 4.42 : % 30 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 4.0 mol/ L PDMAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki görüntüleri

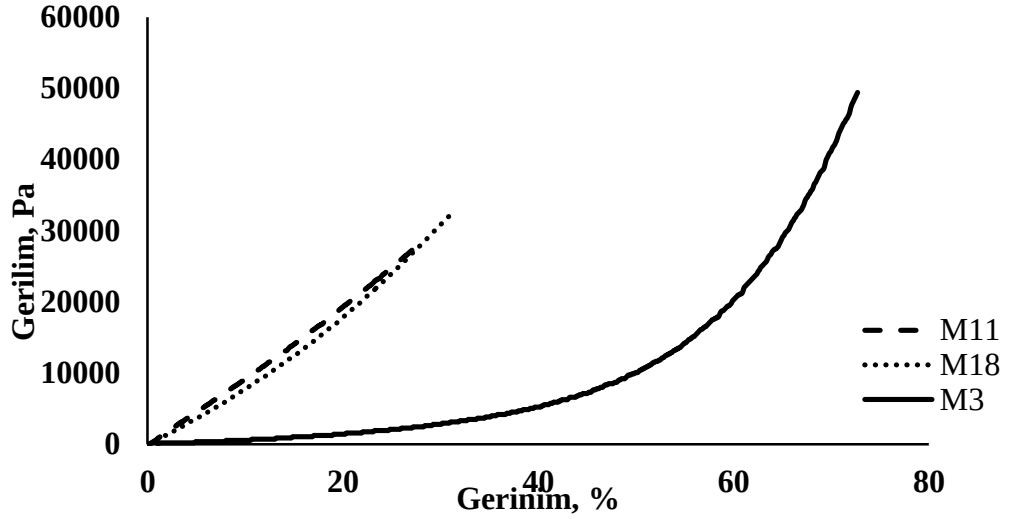
	Sıkıştırma Öncesi	Sıkıştırma Sırası	Sıkıştırma Sonrası
M11			
M18			

Çizelge 4.43 : % 30 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 4.0 mol/ L PDMAPMAAm hidrojellerinin sentez sonrası POM görüntüleri

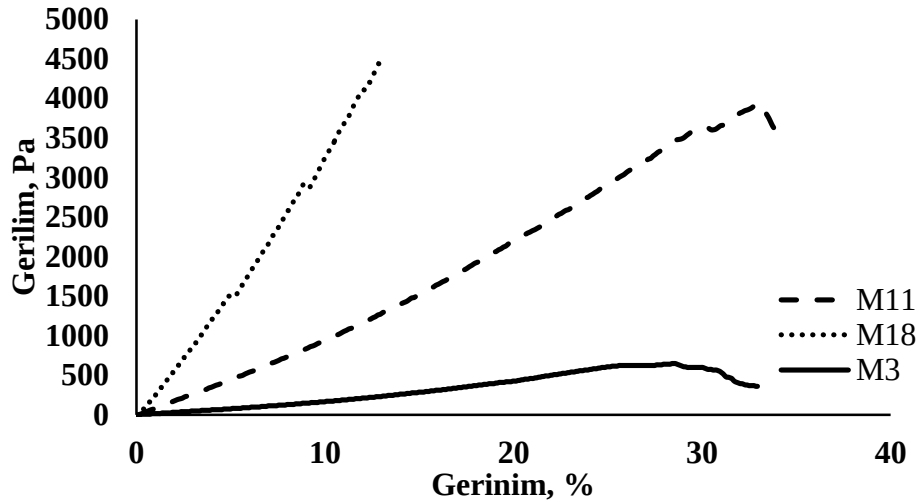
T,°C	30	60	115	60	30
M11					
M18					

Çizelge 4.44 : % 30 CTAB varlığında, 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile sentezlenen 4.0 mol/ L PDMAPMAAm hidrojenlerinin sentez sonrası ve DDS’de 10 gün sonraki şişme ve modül değerleri

	$Q_{m,d}$ (g/g)	$Q_{m,o}$ (g/g)	$Q_{v,d}$ (v/v)	E_o (kPa)	E (kPa)
M11	155.85	20.10	17.45	90.50	9.10
M18	55.89	-	48.20	71.10	30.30



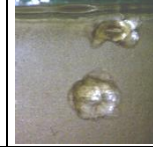
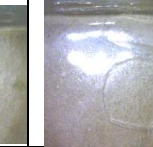
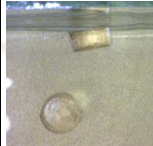
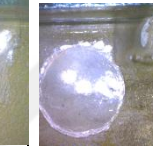
Şekil 4.30 : 4.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 30 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (----) ve 12 saat manyetik (.....) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojenlerinin sentez sonrası gerilim-gerinim eğrileri



Şekil 4.31 : 4.0 mol/L DMAPMAAm ile sentezlenen izotropik, ağırlıkça % 30 CTAB varlığında 20 dakika mekanik (----) ve 12 saat manyetik (.....) karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojenlerinin DDS’de şişme sonrası gerilim-gerinim eğrileri

4.2 PDMAPMAAM Hidrojellerinin Dinamik Şişme Davranışlarının Kıyaslanması

Çizelge 4.45 : 3.0 mol/L DMAPMAAm ile ağırlıkça % 25 CTAB varlığında 20 dakika mekanik ve 12 saat manyetik karıştırma ile, başlatıcı olarak KPS ve çapraz bağlayıcı olarak ise BIS kullanılarak sentezlenen hidrojellerin, CTAB uzaklaştırılıp kurutulduktan sonra Dino-Lite görüntüleme sistemi ile izlenen dinamik şişmeleri

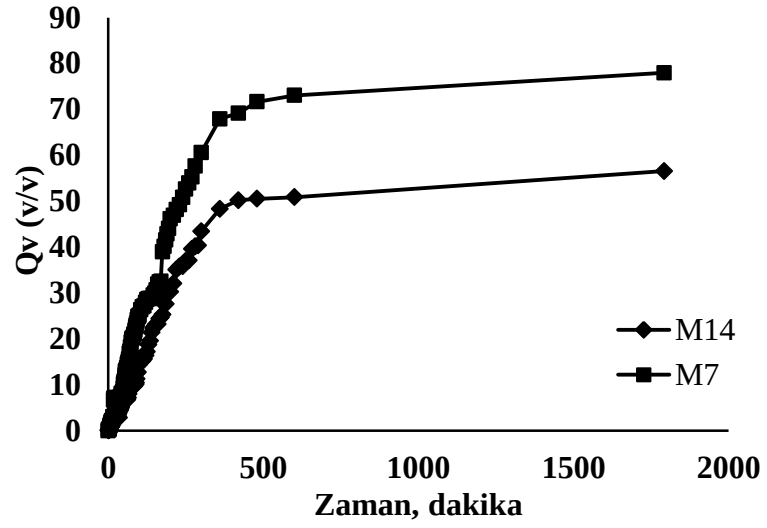
t _{dakika}	t ₀	t ₁₀	t ₃₀	t ₆₀	t ₁₂₀	t ₃₆₀
M7						
M14						

Mekanik ve manyetik karıştırma ile ağırlıkça %25 CTAB varlığında sentezlenen M7 ve M14 no.lu örneklerin Çizelge 4.45’ deki Dino-Lite AM4113TL model görüntüleme sistemi ile takip edilen, fotoğraflanan ve Şekil 32’de eğrileri çizilen, Şekil 4.34’ de ise 1 saat sonraki görüntüleri verilen hidrojel örneklerinin şişme davranışları incelendiğinde,

*M7 no.lu örneğin denge şişme derecesinin M14 no.lu örneğin yaklaşık iki katı olduğu,

*her iki durumda da oluşan gözenekli yapının birbirine benzediği, daha küçük gözenekli ve hidrofobik bir kabuk gibi görünen dış çeperin su kesecikleri oluşturduğu,

* devamında homojen şişmiş bir yapı olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.32 : Örnek M7 ve M14'ün zamana bağlı dinamik şişmeleri.



(a)10 dakika sonra

(b)1 saat sonra

Şekil 4.33 : Sürfaktanı uzaklaştırılmış Örnek M7 ve M14'ün DDS'de 10 dakika ve 1 saat sonraki görünüşleri.

4.3 Sentezlenen Hidrojellerin Antibakteriyel Etkinliğinin İncelenmesi

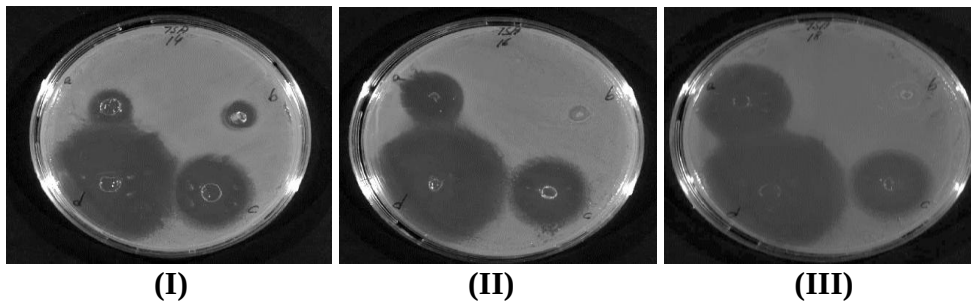
Literatürdeki çalışmalara bakıldığında antibakteriyel etkinlik gösterdiği vurgulanan PDMAPMAAm'in bu tezde sentezlenen hem izotropik hidrojellerinin ve ağırlıkça % 25 CTAB varlığında manyetik ve mekanik karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojellerin hem de DFNa, GS ve CP yüklü izotropik ve kompozit hidrojelleri disk difüzyon metoduyla E. Coli (gram negatif) üzerindeki antibakteriyel etkinliği incelenmiş,

*Şekil 4.34'deki petrilere bulunan, ilaç içermeyen (Şekil 4.34.I,II,III.a) izotropik PDMAPMAAm hidrojellerinin antibakteriyel etkinliği açıkça gözlenirken, DMAPMAAm:BIS oranının artmasıyla doğru orantılı olarak artmaktadır.

*Çizelge 4.46'deki antibakteriyel etki alanları incelendiğinde, M3 no.lu örneğin zon alanın yaklaşık üç kat fazla olduğu görülmekte,

* Antibakteriyel aktivitesi olmadığı bilinen diklofenak yüklü hidrojel disklerinin I no.lu tabak haricinde (deneysel hata) zon alanı oluşturmaması, izotropik PDMAPMAAm' in katyonik grupları ile anyonik DFNa moleküllerinin etkileşime girerek hidrojin kendi antibakteriyel etkinliğini de baskıladığı şeklinde yorumlanabilir .

*Kuvvetli ve gram negatif bakterilerde etkili antibiyotikler olarak bilinen Gentamisin ve siproflaksazin ile yüklenen hidrojel disklerine bakıldığında ise DMAPMAAm:BIS oranının GS ve CP salımı üzerine belirgin bir etkisi olmadığı zon alanlarının birbirine yakın olmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.34 : Oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcıda karıştırılarak radikal çözelti polimerizasyonu ile sentezlenen PDMAPMAAm hidrojellerinin E. Coli üzerindeki bakteriosit etkisinin incelenmesi I.no.lu tabak: 2.0 mol/L ; II. no.lu tabak: 3.0 mol/L; III. no.lu tabak: 4.0 mol/ L DMAPMAAm ile sentezlenmiş ve a) ilaç yüklenmemiş hidrojel; b) diklofenak sodyum, c) gentamisin ve d) siprofloksazin yüklenmiş hidrojeller

Çizelge 4.46 : PDMAPMAAm hidrojenlerinin antibakteriyel etkisinin disk diffüzyon yöntemi sonuçları

	I. tabak M1			II. tabak M2			III. tabak M3		
	Zone Alanı	Disk Alanı	Fark alan	Zone Alanı	Disk Alanı	Fark alan	Zone Alanı	Disk Alanı	Fark alan
a	143.07	22.05	121.02	268.66	6.60	262.06	619.84	16.61	603.23
b	113.04	16.61	96.43	-	3.14	-	-	7.06	-
c	422.52	35.24	387.28	356.15	15.19	340.95	339.62	14.51	325.11
d	1212.42	31.16	1181.27	1249.73	9.62	1240.12	1256.00	22.89	1233.11

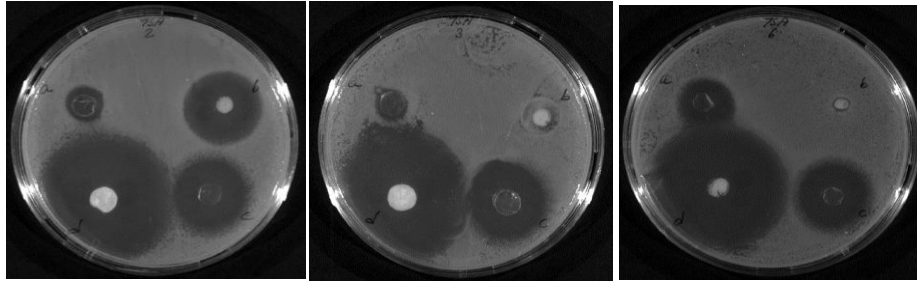
Şekil 4.35'deki petrilere bulunan, ilaç içermeyen, ağırlıkça %25 CTAB varlığında mekanik karıştırma ile sentezlenen DMAPMAAm hidrojenlerinin antibakteriyel etkinliğinin,

*DMAPMAAm:BIS oranının artmasıyla antibakteriyel etkinliğin doğru orantılı olarak arttığı açıkça görülmesine karşın, izotropik DMAPMAAm hidrojenlerine göre zon alanlarının azaldığı görülmektedir.

*Çizelge 4.47'deki antibakteriyel etki alanları kıyaslandığında, M8 no.lu örneğin zon alanının M3 no.lu örnekten yaklaşık üç kat az olduğu görülmekte,

*Antibakteriyel aktivitesi olmadığı bilinen diklofenak yüklü hidrojel disklerinin I no.lu tabak haricinde zon alanı oluşturmadığı, anyonik DFNa ile DMAPMAAm' in katyonik grupları arasındaki etkileşimlerin hidrojin katyonik gruplarının antibakteriyel etkisini de perdelediği gözlemlendi.

* Kuvvetli ve gram negatif bakterilerde etkili antibiyotikler olarak bilinen Gentamisin ve siproflaksazin yüklü hidrojel disklerine bakıldığında ise DMAPMAAm:BIS oranının GS ve CP salımı üzerine belirgin bir etkisi olmadığı zon alanlarının birbirine yakın olmasıyla açıklanabilir.



(I)

(II)

(III)

Şekil 4.35 : Oda sıcaklığında, mekanik karıştırıcıda (20 dakika) karıştırılan ağırlıkça % 25 CTAB varlığında sentezlenen PDMAAm hidrojellerinin E. Coli üzerindeki bakteriosit etkisinin incelenmesi I.no.lu tabak: 2.0 mol/L ; II. no.lu tabak: 3.0 mol/L; III. no.lu tabak: 4.0 mol/ L DMAPMAAm ile sentezlenmiş ve a) ilaç yüklenmemiş hidrojel; b) diklofenak sodyum, c) gentamisin ve d) siprofloksazin yüklenmiş hidrojeller

Çizelge 4.47 : 2.0, 3.0 ve 4 mol/ L PDMAAm ve ağırlıkça % 25 CTAB varlığında mekanik karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojellerin

	I. tabak M6			II. tabak M7			III. tabak M8		
	Zone Alanı	Disk Alanı	Fark alan	Zone Alanı	Disk Alanı	Fark alan	Zone Alanı	Disk Alanı	Fark alan
a	84.9	39.6	45.3	67.9	47.8	20.1	186.2	25.5	160.7
b	440.9	18.1	422.8	-	21.2	-	-	-	-
c	400.9	31.6	369.8	478.9	45.3	433.6	320.3	27.3	293.0
d	1249.7	44.6	1205.6	1411.2	50.2	1361.0	1074.7	30.2	1044.5

antibakteriyel etkisinin disk diffüzyon yöntemi sonuçları

Şekil 4.36'daki petrilere bulunan, ilaç içermeyen, ağırlıkça %25 CTAB varlığında manyetik karıştırma ile sentezlenen DMAPMAAm hidrojellerinin antibakteriyel etkinliğinin,

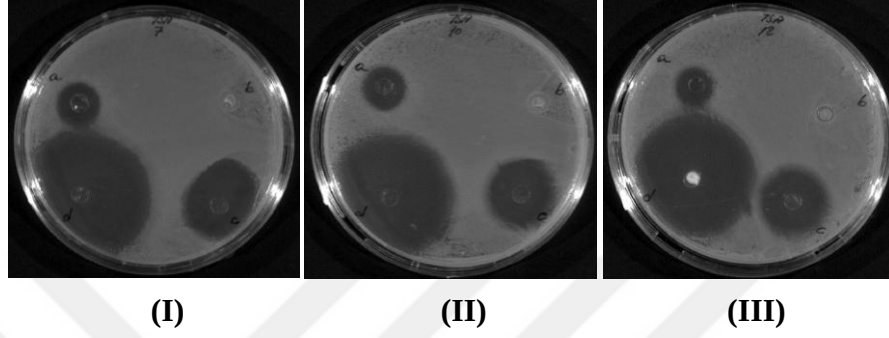
*DMAmAm:BIS oranının artmasıyla belirgin bir şekilde değişmemesine karşın, zon alanlarının izotropik DMAPMAAm hidrojellerine göre çok azaldığı görülmektedir.

*Çizelge 4.48' deki antibakteriyel etki alanları kıyaslandığında, M15 no.lu örneğin zon alanının M13 ve M14 no.lu örneklere göre yaklaşık 1/3 oranında azaldığı görülmekte,

*Antibakteriyel aktivitesi olmadığı bilinen diklofenak yüklü hidrojel disklerinin zon alanı oluşturmadığı, anyonik DFNa ile DMAPMAAm' in katyonik grupları

arasındaki etkileşimlerin hidrojelin katyonik gruplarının antibakteriyel etkisini perdelediği gözlemlendi.

*Kuvvetli ve gram negatif bakterilerde etkili antibiyotikler olarak bilinen Gentamisin ve siproflaksazin yüklü hidrojel disklerine bakıldığında ise DMAPMAAm:BIS oranının GS ve CP salımı üzerine belirgin bir etkisi olmadığı zon alanlarının birbirine yakın olmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.36 : Isıtılarak, manyetik karıştırıcıda 400 rpm 12 saat karıştırılan ağırlıkça %25 CTAB varlığında sentezlenen PDMAAm hidrojellerinin E. Coli bakterisi üzerindeki bakteriosit etkisinin incelenmesi I.no.lu tabak: 2.0 mol/L ; II. no.lu tabak: 3.0 mol III. no.lu tabak: 4.0 mol/ L DMAPMAAm ile sentezlenmiş ve a) ilaç yüklenmemiş hidrojel; b) diklofenak sodyum, c) gentamisin ve d) siprofloksasin yüklenmiş hidrojeller

Çizelge 4.48 : 2.0, 3.0 ve 4 mol/ L PDMAAm ve ağırlıkça % 25 CTAB varlığında manyetik karıştırma ile sentezlenen kompozit hidrojellerin antibakteriyel etkisinin disk diffüzyon yöntemi sonuçları

	I. tabak M13			II. tabak M14			III. tabak M15		
	Zone Alanı	Disk Alanı	Fark alan	Zone Alanı	Disk Alanı	Fark alan	Zone Alanı	Disk Alanı	Fark alan
a	134.71	23.46	110.97	140.95	25.50	115.45	91.56	20.42	71.14
b	0	14.515	0	-	12.56	-	-	11.94	-
c	482.81	23.75	459.06	317.15	27.326	289.82	304.65	21.23	283.42
d	1262.289	25.50	1236.78	1092.16	21.226	1070.94	1034.39	21.23	1013.16

Antibakteriyel etkinliği incelenen izotropik- ve şablonlanmış- PDMAAm hidrojellerinde gözlenen eğilimin hidrojel morfolojisi ile yakından ilişkili olduğu düşünülmektedir. CTAB-PDMAAm hidrojellerindeki zon alanlarının azalması, reaksiyon ortamına şablon olarak eklenen ve yalnızca fiziksel etkileşimlerde bulunabilen CTAB moleküllerinin, hekzagonal ya da lamelar olarak kendi aralarında

düzenlenmesi sırasında, ağ yapıdaki DMAPMAAm birimlerinin hidrofobik grupları ile de etkileşerek porlar içerisinde/arasında daha düzenli yapıya geçmelerinin sağlanması ve hareketlerinin kısıtlanması ile açıklanabilir. İzotropik hidrojellere bakıldığında, DMAPMAAm:BIS oranının artmasıyla daha geniş porlara sahip hidrojel yapısı oluşurken aynı zamanda da DMAPMAAm birimlerinin hidrofobik ve katyonik gruplarının daha serbest halde hareket edebildiği düşünülmektedir. CTAB eklenmesiyle birlikte yapıdaki gözeneklerin daha düzenli olması, hidrofobik ve katyonik olan yan grupların hem serbestliğini azaltarak hem de bu grupların kendi aralarında düzenli olarak yönlendirilmesini etkileyerek antibakteriyel etkinliğini de azalttığı söylenebilir. İlaç yüklü olmayan hidrojellerin zon alanları (Çizelge 4.46 (a), 4.47 (a) ve 4.48 (a)) ile Çizelge 4.2, 4.6 ve 4.15’ deki modül değerleri kıyaslandığında mekanik dayanımı düşük olduğu bilinen M1 no.lu (4.3 kPa) izotropik PDMAAm hidrojelinin yerine iyileştirilmiş modül değerlerine sahip M8 (7.8 kPa), M13 (16.6 kPa) ve M14 (22.9 kPa) no.lu örnekler önerilmektedir.

Bununla birlikte İTÜ BAP birimi ve TÜBİTAK 115Z876 no.lu projeler ile desteklenen bu tezde biyoteknolojik uygulamalarda ilaç yüklemeyen kullanılabilir, şişme dereceleri kontrol edilebilen ve mekanik dayanımları iyileştirilmiş, antibakteriyel etkinlik gösteren hidrojellerin sentezi başarılı bir şekilde yapılmıştır.

4.4 Sentezlenen Hidrojellerin Dar Açılı-XRD (SAXD) ile Karakterizasyonu

Literatürdeki bulgulara bakıldığından liyotropik sıvı kristal mezofazların yorumlanmasında POM ile XRD analizlerinden elde edilen sonuçların birlikte değerlendirildiği gözlenmiştir. Buna göre hekzagonal ve lamelar sıvı kristal mezofazların oluşumu ile görülen spesifik pikler, sıvı kristal moleküllerin yönlenmeleri sonunda oluşan tabakaların (slindirik ya da düzlemsel) aralarında bulunan ve eşitlik (4.1)' de verilen tekrar eden boşluklardan (d) oluşmaktadır [72]. Sıvı kristal moleküllerin oluşturduğu tabakalar arası uzaklık, d, Bragg's eşitliğine göre aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (4.1)$$

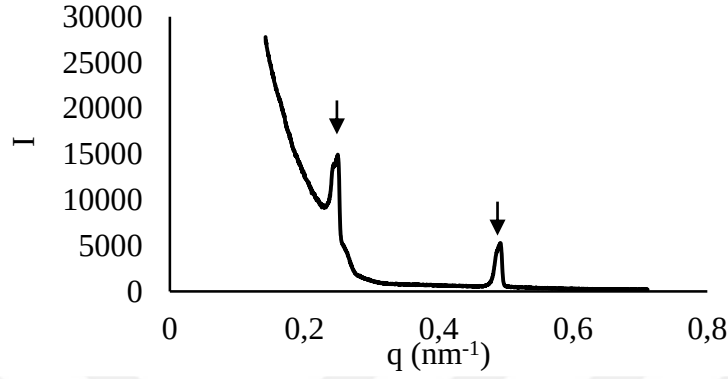
Bragg's eşitliğine göre d, kaynak gelen X-ışının yansıma açısıyla (θ) ters orantılıdır. Birbirine uzak moleküller arasındaki tekrar eden dizim arası uzaklık (d) dar açılı XRD (SAXS) ile incelenirken, birbirine yakın moleküller arası tekrar eden dizilim arası uzaklık (d) geniş açılı XRD (WAXD) ile incelenmektedir. Sıvı kristal sistemlerin tabakalar arasındaki uzaklığın (d) ölçümü için SAXS; katı kristal sistemlerdeki tabakalar arası uzaklık için WAXD ölçümü kullanılır [72].

Liyotropik sıvı kristallerin lamelar olarak düzenlenmesinde tekrar eden üniteler, sıvı kristal moleküllerin oluşturduğu düzlemsel tabakaların birbirini belirli bir uzaklıkta tekrar ederek düzenlenmesiyle oluşur ve bu yönlenme tek boyutta tabakalar arasındaki uzun mesafe yöneliminin ölçümü (SAXS) ile belirlenir. Hekzagonal olarak düzenlenmede (hekzagonal mezofaz) ise yönlenme iki boyutta meydana gelir ve tabakalar arasındaki uzun mesafe yöneliminin ölçümü (SAXS) ile belirlenerek POM ile birlikte yorumlanabilir [72].

Sıvı kristal mezofazların SAXS analizlerinde mezofaz yapıları yorumlanırken elde edilen ilk ve en yoğun piklerin pozisyonları relatif olarak hesaplanır. Lamelar ve hekzagonal mezofazların relatif pik oranları eşitlik (4.2)' den hesaplanır ve sırasıyla 1:2:3:4... ve 1: $\sqrt{3}$:2: $\sqrt{7}$... şeklinde devam eder. Tekrar eden tabakalar arası uzaklık lamelar mezofazlar için d, hekzagonal mezofazlar için ise a olarak tanımlanırken, relatif pik pozisyonu q^* olarak tanımlandığında; relatif pik pozisyonları aşağıdaki denklem ile hesaplanır [73]:

$$\text{Lamelar} : q^* = \frac{2\pi}{d}, \quad \text{hekzagonal} : q^* = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \quad (4.2)$$

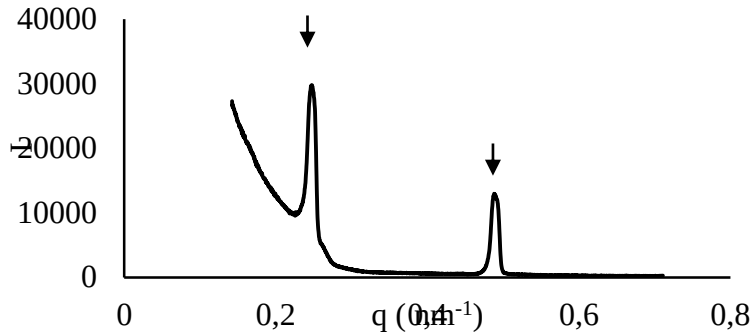
Şekil 4.37’ deki SAXS analizi sonucunda görülen en yoğun iki piklerin relatif pik pozisyonları hesaplandığında ve Çizelge 4.49’ daki POM görüntüleri ile birlikte yorumlandığında mekanik karıştırma ile hazırlanan ağırlıkça % 30 CTAB-su çözeltisindeki CTAB moleküllerinin hezagonal-lamellar mezofaz karışımı şeklinde yönlendiği söylenebilmektedir.



Şekil 4.37 : Mekanik karıştırma ile hazırlanan CTAB-su çözeltilerinin (ağırlıkça % 30) dar açılı-XRD (SAXD) analizi

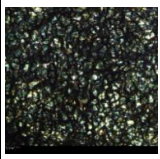
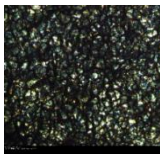
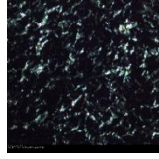
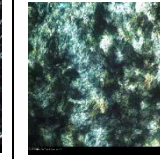
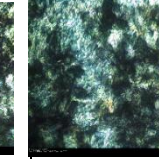
Çizelge 4.49 : Mekanik karıştırma ile hazırlanan CTAB-su çözeltilerinin (ağırlıkça % 30) POM görüntüleri

T, °C	30	60	115	60	30
Ağırlıkça %30 CTAB					

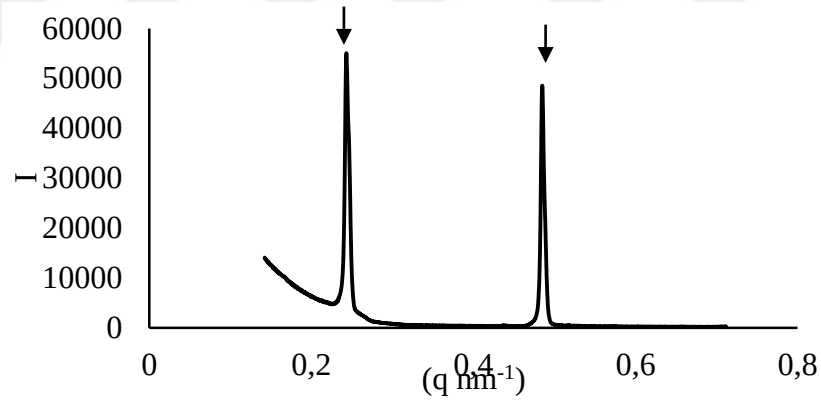


Şekil 4.38 : Manyetik karıştırma ile hazırlanan CTAB-su çözeltilerinin (ağırlıkça % 30) dar açılı-XRD (SAXD) analizi

Çizelge 4.50 : Manyetik karıştırma ile hazırlanan CTAB-su çözeltilerinin (ağırlıkça % 30) POM görüntüleri

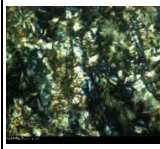
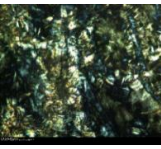
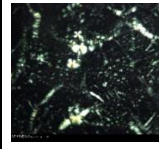
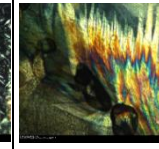
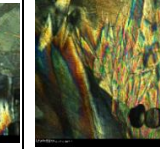
T,°C	30	60	115	60	30
Ağırlıkça %30 CTAB					

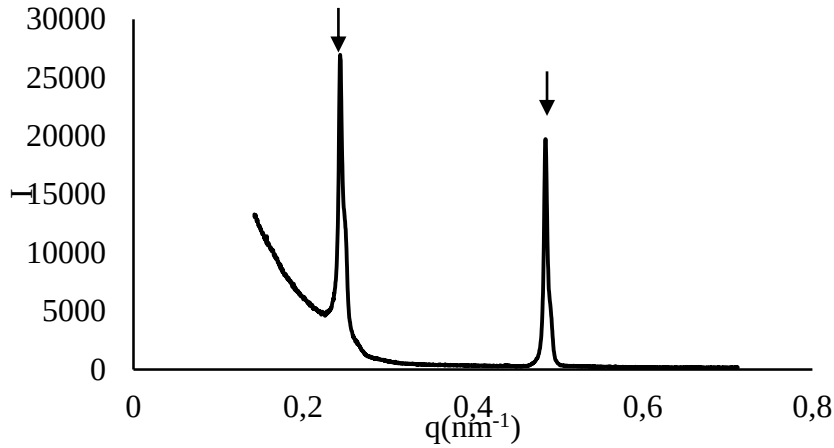
Mekanik ve manyetik karıştırma ile ağırlıkça % 30 CTAB varlığında 2.0 mol/L DMAPMAAm konsantrasyonunda sentezlenen M9 ve M16 no.lu şablonlanmış hidrojenlerin Şekil 4.39 ve 4.40'daki SAXS analiz sonuçları ile Çizelge 4.51 ve 4.52'deki POM görüntüleri birlikte yorumlandığında, her iki örneğinde lamellar-izotropik mezofaz göstermesi, çapraz bağ oranı yüksek olan PDMAPMAAm hidrojenlerindeki monomer:çapraz bağlayıcı oranının düşük olması durumunda, yüksek çapraz bağ yoğunluğunun şablon malzemenin yani CTAB moleküllerinin yapıya kazandırdığı uzun-mesafe moleküllerarası düzenlenmeyi engelleyici etkisi olduğu ve karıştırma etkisine de baskın geldiği söylenebilir.



Şekil 4.39 : Ağırlıkça % 30 CTAB varlığında ve 2 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, mekanik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojeninin (M9) dar açılı-XRD (SAXD) analizi

Çizelge 4.51 : Ağırlıkça % 30 CTAB varlığında ve 2 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, mekanik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojeninin (M9) POM görüntüleri

T,°C	30	60	115	60	30
M9					

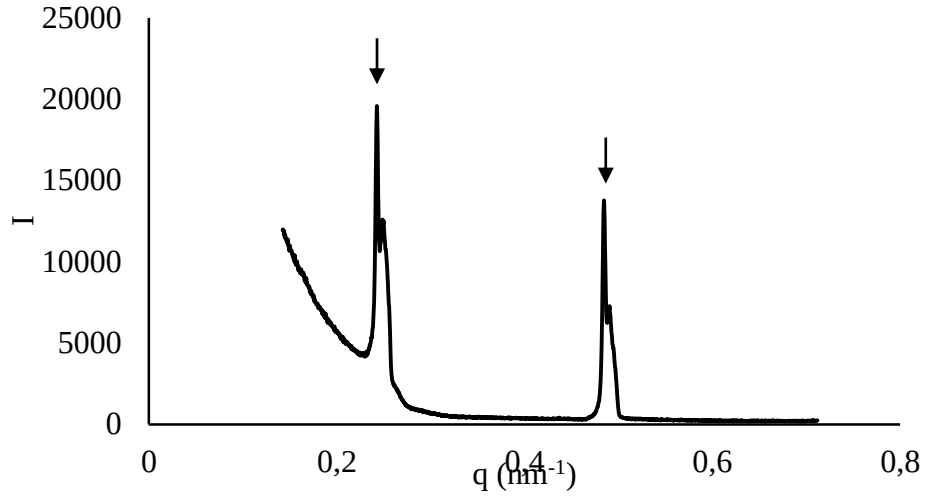


Şekil 4.40 : % 30 CTAB varlığında ve 2 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, manyetik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojelinin (M16) dar açılı-XRD (SAXD) analizi

Çizelge 4.52 : Ağırlıkça % 30 CTAB varlığında ve 2 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, manyetik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojelinin (M16) POM görüntüleri

T,°C	30	60	115	60	30
M16					

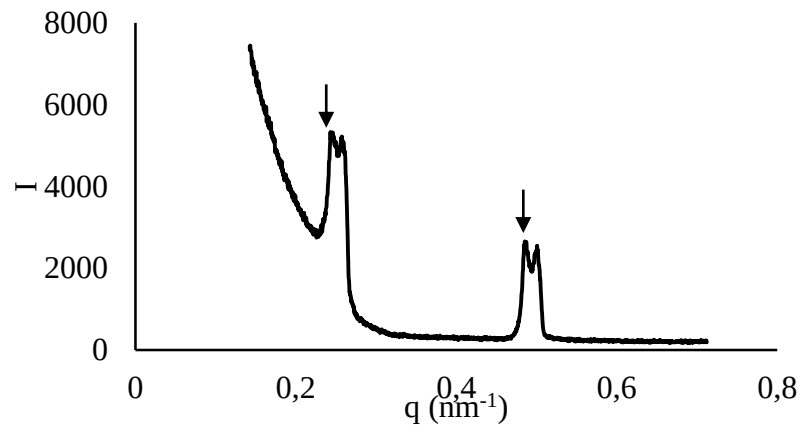
Mekanik ve manyetik karıştırma ile ağırlıkça % 30 CTAB varlığında 3.0 mol/L DMAPMAAm konsantrasyonunda sentezlenen M10 ve M17 no.lu şablonlanmış hidrojellerin Şekil 4.39 ve 4.40'daki SAXS analiz sonuçları ile Çizelge 4.51 ve 4.52'deki POM görüntüleri birlikte yorumlandığında, her iki örneğinde kırınım piklerinin yarılma göstermesinin hekzagonal/lamelar mezofaz karışımlarının oluşumundan kaynaklandığı, M9 ve M16'ya göre çapraz bağ oranı daha düşük olan M10 ve M17 no.lu PDAMAPMAAm hidrojellerindeki düşük çapraz bağ yoğunluğunun şablon malzemenin yani, CTAB moleküllerinin yapıya kazandırdığı uzun-mesafe moleküllerarası düzenlenmeyi iyileştirdiği ve karıştırma etkisinde daha belirginleştiği gözlemlendi.



Şekil 4.41 : % 30 CTAB varlığında ve 3 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, mekanik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojelinin (M10) dar açılı-XRD (SAXD) analizi

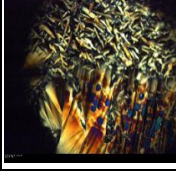
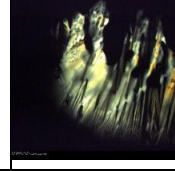
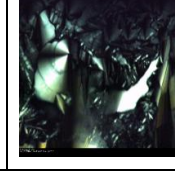
Çizelge 4.53 : % 30 CTAB varlığında ve 3 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, mekanik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojelinin (M10) POM görüntüleri

T,°C	30	60	115	60	30
M10					

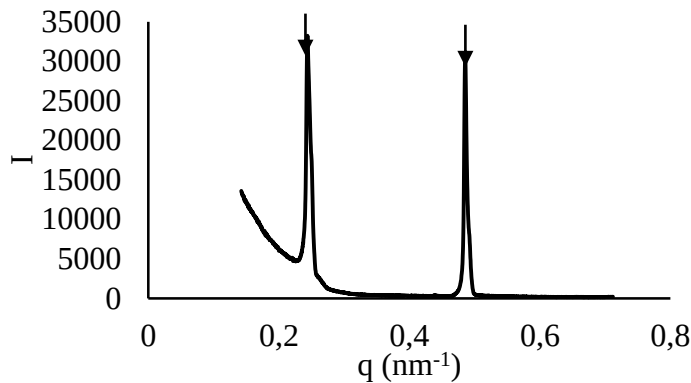


Şekil 4.42 : % 30 CTAB varlığında ve 3 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, manyetik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojelinin (M17) dar açılı-XRD (SAXD) analizi

Çizelge 4.54 : % 30 CTAB varlığında ve 3 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, manyetik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojelinin (M17) POM görüntüleri

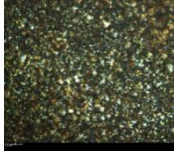
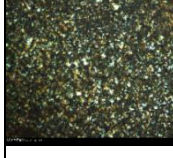
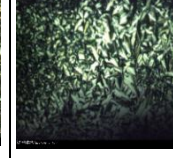
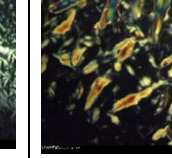
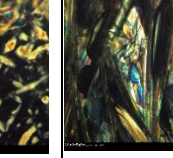
T,°C	30	60	115	60	30
M17					

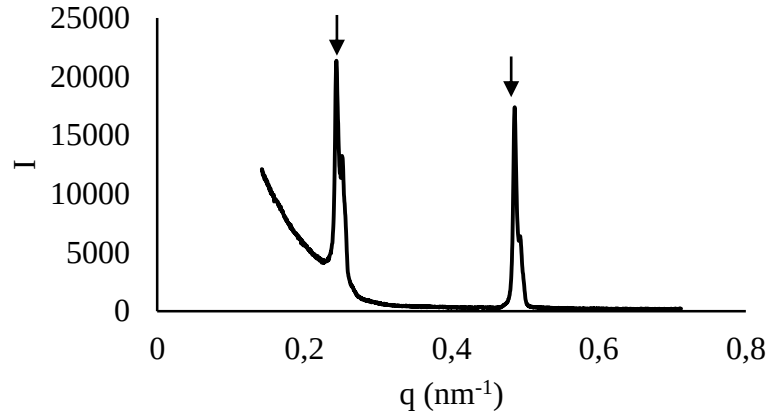
Mekanik ve manyetik karıştırma ile ağırlıkça % 30 CTAB varlığında 4.0 mol/L DMAPMAAm konsantrasyonunda sentezlenen M11 ve M18 no.lu şablonlanmış hidrojellerin Şekil 4.39 ve 4.40'daki SAXS analiz sonuçları ile Çizelge 4.51 ve 4.52'deki POM görüntüleri birlikte yorumlandığında, yalnızca daha ılımlı karıştırma koşullarında hazırlanan M18 no.lu örneğin kırınım piklerinin yarılma göstermesinin hekzagonal/lamelar mezofaz karışımının oluşumundan kaynaklandığı, M9, M10, M16 ve M17'ye göre çapraz bağ oranı en düşük olan M11 ve M18 no.lu PDAMAPMAAm hidrojelleri durumunda şablon malzemenin yani, CTAB moleküllerinin agresif karıştırma koşullarında (M11) yapıya kazandırdığı uzun-mesafe moleküllerarası düzenlenmenin başlıca hekzagonal mezofaz oluşumu ile sonuçlandığı, ağırlıklı olarak izotropik ya da iki boyutlu hekzagonal düzenlenmeler malzemeye kırılğanlık verirken tek boyutlu lamelar düzenlenmeler, izotropik/lamelar ya da hekzagonal/lamelar durumunda da olsalar hidrojellerinin mekanik dayanımlarını iyileştirdiler.



Şekil 4.43 : % 30 CTAB varlığında ve 4 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, mekanik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojelinin (M11) dar açılı-XRD (SAXD) analizi

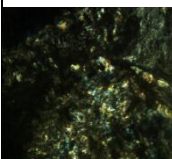
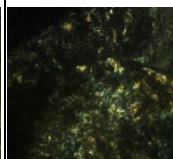
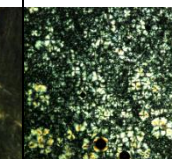
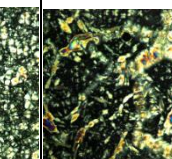
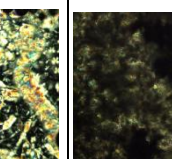
Çizelge 4.55 : % 30 CTAB varlığında ve 4 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, mekanik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojelinin (M11) POM görüntüleri

T,°C	30	60	115	60	30
M11					



Şekil 4.44 : % 30 CTAB varlığında ve 4 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, manyetik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojelinin (M18) dar açılı-XRD (SAXD) analizi

Çizelge 4.56 : % 30 CTAB varlığında ve 4 mol/ L DAMAPMAAm konsantrasyonunda, manyetik karıştırma ile hazırlanan PDAMAPMAAm hidrojelinin (M18) POM görüntüleri

T,°C	30	60	115	60	30
M18					

Sonuç olarak, ikinci bir monomer kullanmaksızın ya da içiçe geçmiş ağ yapı oluşumu ile mekanik dayanımı güçlendirmeye gereksinim duymaksızın, varolan antibakteriyel özellikteki biyomalzemelere alternatif olabilecek, yapıya sentez sırasında fiziksel olarak katılan, sentez sırasındaki ikincil etkileşmeler ile hidrojellerin mikro-yapılarını etkileyen/değiştiren ve şablon olarak kullanılan CTAB moleküllerinin sentez sonrası uzaklaştırılmasından sonraki mekanik dayanımları izotropik PDMAPMAAm hidrolllerine kıyasla önemli oranda iyileştirilirken, şişme

oranlarının kontrol edilebildiği ve antibakteriyel özelliklerinin de karıştırma tekniğine ve monomer (DMPMAAm): çapraz bağlayıcı (BIS): şablon (CTAB) oranlarına bağlı olarak değişim gösterdiği gözlemlendi. Oldukça geniş spektrumlu bu çalışma sırasında elde edilen bulgular daha sonraki çalışmalar için mekanik dayanım-şışme oranı iyileştirilip kontrol edilebilen malzemeler hazırlanmasına rehberlik edebileceği gibi, elde edilen sonuçlar değerlendirme süreci öncesinde en az iki, sorgulanabilir durumlarda 4 ya da 5 kez yinelandığından, toksiklik testleri sonrasında uygulanabilir antibakteriyel malzemeler olarak sunulabilir.



5. KAYNAKLAR

- [1] **Peppas, N., Huang, Y., Torres-Lugo, M., Ward, J., & Zhang, J.** (2000). Physicochemical foundations and structural design of hydrogels in medicine and biology. *Annual review of biomedical engineering*, 2(1), 9-29.
- [2] **Paslay, L. C., Abel, B. A., Brown, T. D., Koul, V., Choudhary, V., McCormick, C. L., & Morgan, S. E.** (2012). Antimicrobial poly (methacrylamide) derivatives prepared via aqueous RAFT polymerization exhibit biocidal efficiency dependent upon cation structure. *Biomacromolecules*, 13(8), 2472-2482.
- [3] **Chakrapani, M.** (2002). Polyacrylamide gels synthesized in the presence of surfactants.
- [4] **Forney, B. S., Baguenard, C., & Guymon, C. A.** (2013). Effects of Controlling Polymer Nanostructure Using Photopolymerization within Lyotropic Liquid Crystalline Templates. *Chemistry of Materials*, 25(15), 2950-2960.
- [5] **Miyamoto, N., Shintate, M., Ikeda, S., Hoshida, Y., Yamauchi, Y., Motokawa, R., & Annaka, M.** (2013). Liquid crystalline inorganic nanosheets for facile synthesis of polymer hydrogels with anisotropies in structure, optical property, swelling/deswelling, and ion transport/fixation. *Chem Commun (Camb)*, 49(11), 1082-1084.
- [6] **Ahmed, E. M.** (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *J Adv Res*, 6(2), 105-121. doi:10.1016/j.jare.2013.07.006
- [7] **Lin, C. C., & Metters, A. T.** (2006). Hydrogels in controlled release formulations: network design and mathematical modeling. *Adv Drug Deliv Rev*, 58(12-13), 1379-1408. doi:10.1016/j.addr.2006.09.004
- [8] **Chen, J.; Liu, M.; Liu, H.; Ma, L.; Gao, C.; Zhu, S.; Zhang, S.** (2010). Synthesis and properties of thermo- and pH-sensitive poly(diallyldimethylammonium chloride)/poly(N,N-diethylacrylamide) semi-IPN hydrogel. *Chemical Engineering Journal*, 159, 247.

- [9] **Ganji, F., Vasheghani-Farahani, S., & Vasheghani-Farahani, E.** (2010). Theoretical description of hydrogel swelling: a review. *Iran Polym J*, 19(5), 375-398.
- [10] **Chern, J. M., Lee, W. F., & Hsieh, M. Y.** (2004). Preparation and swelling characterization of poly (n-isopropylacrylamide)-based porous hydrogels. *Journal of applied polymer science*, 92(6), 3651-3658.
- [11] **Livshin, S., & Silverstein, M. S.** (2008). Crystallinity and Cross-Linking in Porous Polymers Synthesized from Long Side Chain Monomers through Emulsion Templating. *Macromolecules*, 41(11), 3930-3938.
- [12] **Antonietti, M., Caruso, R. A., Göltner, C. G., & Weissenberger, M. C.** (1999). Morphology variation of porous polymer gels by polymerization in lyotropic surfactant phases. *Macromolecules*, 32(5), 1383-1389.
- [13] **Moghadam, M. N., & Pioletti, D. P.** (2015). Improving hydrogels' toughness by increasing the dissipative properties of their network. *J Mech Behav Biomed Mater*, 41, 161-167.
- [14] **Hentze, H.-P., & Kaler, E. W.** (2003). Morphosynthesis of nanostructured polymer gels by polymerization within reverse hexagonal mesophases. *Chemistry of Materials*, 15(3), 708-713.
- [15] **DePierro, M. A., Carpenter, K. G., & Guymon, C. A.** (2006). Influence of polymerization conditions on nanostructure and properties of polyacrylamide hydrogels templated from lyotropic liquid crystals. *Chemistry of Materials*, 18(23), 5609-5617.
- [16] **Clapper, J. D., Iverson, S. L., & Guymon, C. A.** (2007). Nanostructured biodegradable polymer networks using lyotropic liquid crystalline templates. *Biomacromolecules*, 8(7), 2104-2111.
- [17] **Lester, C. L., Smith, S. M., Colson, C. D., & Guymon, C. A.** (2003). Physical properties of hydrogels synthesized from lyotropic liquid crystalline templates. *Chemistry of Materials*, 15(17), 3376-3384.
- [18] **Antonietti, M., Göltner, C., & Hentze, H.-P.** (1998). Polymer gels with a micron-sized, layer-like architecture by polymerization in lyotropic cocogem phases. *Langmuir*, 14(10), 2670-2676.
- [19] **Das, A., Ghosh, S., & Ray, A. R.** (2011). Unveiling the self-assembly behavior of copolymers of AAc and DMAPMA in situ to form smart

- hydrogels displaying nanogels-within-macrogel hierarchical morphology. *Polymer*, 52(17), 3800-3810.
- [20] **Pacios, I., Horta, A., & Renamayor, C.** (2004). Macroporous gels of poly (N, N-dimethylacrylamide) obtained in the lamellar system AOT/water. *Macromolecules*, 37(12), 4643-4650.
- [21] **Hao, J., & Weiss, R.** (2013). Mechanical behavior of hybrid hydrogels composed of a physical and a chemical network. *Polymer*, 54(8), 2174-2182.
- [22] **Kuroda, K., & DeGrado, W. F.** (2005). Amphiphilic polymethacrylate derivatives as antimicrobial agents. *Journal of the American Chemical Society*, 127(12), 4128-4129.
- [23] **Caykara, T., & Birlik, G.** (2006). Synthesis and network parameters of hydrophobic poly (N-[3-(dimethylaminopropyl)] methacrylamide-co-lauryl acrylate) hydrogels. *Journal of applied polymer science*, 101(6), 4159-4166.
- [24] **Das, A., Ghosh, S., & Ray, A. R.** (2011). Unveiling the self-assembly behavior of copolymers of AAc and DMAPMA in situ to form smart hydrogels displaying nanogels-within-macrogel hierarchical morphology. *Polymer*, 52(17), 3800-3810.
- [25] **Monteiro, M. J., Hall, G., Gee, S., & Xie, L.** (2004). Protein transfer through polyacrylamide hydrogel membranes polymerized in lyotropic phases. *Biomacromolecules*, 5(5), 1637-1641.
- [26] **Omray, L.** (2013). Liquid crystals as novel vesicular delivery System: a review. *Current Trends in Technology and Science*, 2, 347-353.
- [27] **Friedel, G.** (1922). *The mesomorphic states of matter*. Paper presented at the Annales de Physique.
- [28] **Chashechnikova, I., Dolgov, L., Gavrilko, T., Puchkovska, G., Shaydyuk, Y., Lebovka, N., . . . Ratajczak, H.** (2005). Optical properties of heterogeneous nanosystems based on montmorillonite clay mineral and 5CB nematic liquid crystal. *Journal of molecular structure*, 744, 563-571.
- [29] **Prasad, V., Kang, S.-W., Suresh, K., Joshi, L., Wang, Q., & Kumar, S.** (2005). Thermotropic uniaxial and biaxial nematic and smectic phases in bent-core mesogens. *Journal of the American Chemical Society*, 127(49), 17224-17227.
- [30] **Kawamoto, H.** (2002). The history of liquid-crystal displays. *Proceedings of the IEEE*, 90(4), 460-500.

- [31] **Shibaev, V. P., Bobrovsky, A. Y., & Boiko, N. I.** (2001). *New types of multifunctional liquid crystalline photochromic copolymers for optical data recording and storage*. Paper presented at the Macromolecular Symposia.
- [32] **Bacilieri, A., Caruso, U., Panunzi, B., Roviello, A., & Sirigu, A.** (2000). Cholesteric liquid crystal polymers containing coordinated copper (II) in the main chain. *Polymer*, 41(17), 6423-6430.
- [33] **Helfinstine, S., Lavrentovich, O., & Woolverton, C.** (2006). Lyotropic liquid crystal as a real-time detector of microbial immune complexes. *Letters in applied microbiology*, 43(1), 27-32.
- [34] **Cheng, L.-L., Luk, Y.-Y., Murphy, C. J., Israel, B. A., & Abbott, N. L.** (2005). Compatibility of lyotropic liquid crystals with viruses and mammalian cells that support the replication of viruses. *Biomaterials*, 26(34), 7173-718.
- [35] **Bunjes, H., & Rades, T.** (2005). Thermotropic liquid crystalline drugs. *Journal of pharmacy and pharmacology*, 57(7), 807-816.
- [36] **Makai, M., Csányi, E., Németh, Z., Palinkas, J., & Erős, I.** (2003). Structure and drug release of lamellar liquid crystals containing glycerol. *International journal of pharmaceutics*, 256(1), 95-107.
- [37] **Shah, J. C., Sadhale, Y., & Chilukuri, D. M.** (2001). Cubic phase gels as drug delivery systems. *Advanced drug delivery reviews*, 47(2), 229-250.
- [38] **Shah, M. H., & Paradkar, A.** (2005). Cubic liquid crystalline glyceryl monooleate matrices for oral delivery of enzyme. *International journal of pharmaceutics*, 294(1), 161-171.
- [39] **Forney, B. S., & Allan Guymon, C.** (2011). Fast Deswelling Kinetics of Nanostructured Poly (N-Isopropylacrylamide) Photopolymerized in a Lyotropic Liquid Crystal Template. *Macromolecular rapid communications*, 32(9-10), 765-769.
- [40] **Aouada, F. A., de Moura, M. R., Rubira, A. F., Muniz, E. C., Fernandes, P. R., Mukai, H., Itri, R.** (2006). Birefringent hydrogels based on PAAm and lyotropic liquid crystal: optical, morphological and hydrophilic characterization. *European polymer journal*, 42(10), 2781-2790.
- [41] **Ramsch, R.** (2010). *Catanionic surfactants in polar cohesive solvents. Impact of solvent physical parameters on their aggregation behavior*. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.

- [42] **Schick, M., & Fowkes, F.** (1957). Foam stabilizing additives for synthetic detergents. Interaction of additives and detergents in mixed micelles. *The Journal of Physical Chemistry*, 61(8), 1062-1068.
- [43] **Chakrapani, M., Van Winkle, D. H., Patterson, B. C., & Rill, R. L.** (2002). Acrylamide polymerized in the presence of surfactants: surface analysis using atomic force microscopy. *Langmuir*, 18(16), 6449-6452.
- [44] **Elworthy, P. H., Florence, A. T., & Macfarlane, C. B.** (1968). Solubilization by surface-active agents and its applications in chemistry and the biological sciences.
- [45] **Hyde, S. T.** (2001). Identification of lyotropic liquid crystalline mesophases. *Handbook of applied surface and colloid chemistry*, 299.
- [46] **Hu, Y., Han, J., Ge, L., & Guo, R.** (2015). Impact of Alkyl Chain Length on the Transition of Hexagonal Liquid Crystal–Wormlike Micelle–Gel in Ionic Liquid-Type Surfactant Aqueous Solutions without Any Additive. *Langmuir*, 31(46), 12618-12627.
- [47] **Lin, Z., Cai, J., Scriven, L., & Davis, H.** (1994). Spherical-to-wormlike micelle transition in CTAB solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(23), 5984-5993.
- [48] **Lin, Z., Cai, J., Scriven, L., & Davis, H.** (1994). Spherical-to-wormlike micelle transition in CTAB solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(23), 5984-5993.
- [49] **Stevenson, C. L., Bennett, D. B., & Lechuga-Ballesteros, D.** (2005). Pharmaceutical liquid crystals: the relevance of partially ordered systems. *Journal of pharmaceutical sciences*, 94(9), 1861-1880.
- [50] **Lawrence, M. J., & Rees, G. D.** (2012). Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. *Advanced drug delivery reviews*, 64, 175-193.
- [51] **Raman, N. K., Anderson, M. T., & Brinker, C. J.** (1996). Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas. *Chemistry of Materials*, 8(8), 1682-1701.
- [52] **Larsen, T., Bjarklev, A., Hermann, D., & Broeng, J.** (2003). Optical devices based on liquid crystal photonic bandgap fibres. *Optics Express*, 11(20), 2589-2596.

- [53] **Hassan, P., Raghavan, S. R., & Kaler, E. W.** (2002). Microstructural changes in SDS micelles induced by hydrotropic salt. *Langmuir*, 18(7), 2543-2548.
- [54] **Nesrullajev, A.** (2014). Comparative investigations of phase states, mesomorphic and morphologic properties in hexadecyltrimethyl ammonium bromide/water and hexadecyltrimethyl ammonium bromide/water/1-decanol lyotropic liquid crystalline systems. *Journal of Molecular Liquids*, 200, 425-430.
- [55] **Omray, L., Kohli, S., Khopade, A., Patil, S., Gajbhiye, A., & Agrawal, G.** (2008). Development of mesophasic microreservoir-based transdermal drug delivery system of propranolol. *Indian journal of pharmaceutical sciences*, 70(5), 578.
- [56] **Nash, R., Swarbrick, J., & Boylan, J.** (2002). Encyclopedia of pharmaceutical technology.
- [57] **Thorson, T. J.** (2013). Phase behavior and stimuli response in lyotropic liquid crystalline templated photopolymers.
- [58] **Warren, B.** (1990). X-ray Diffraction Dover publications. *Inc New York*.
- [59] **Corti, M., & Degiorgio, V.** (1978). Investigation of micelle formation in aqueous solution by laser-light scattering. *Chemical Physics Letters*, 53(2), 237-241.
- [60] **Corti, M., & Degiorgio, V.** (1978). *Laser-Light-Scattering Investigation On Size, Shape, And Polydispersity Of Ionic Micelles*. Paper presented at the Annales De Physique.
- [61] **Auvray, X., Petipas, C., Anthore, R., Rico, I., & Lattes, A.** (1989). X-ray diffraction study of mesophases of cetyltrimethylammonium bromide in water, formamide, and glycerol. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(21), 7458-7464.
- [62] **Alberius, P. C., Frindell, K. L., Hayward, R. C., Kramer, E. J., Stucky, G. D., & Chmelka, B. F.** (2002). General predictive syntheses of cubic, hexagonal, and lamellar silica and titania mesostructured thin films §. *Chemistry of Materials*, 14(8), 3284-3294.
- [63] **Hyde, S. T.** (2001). Identification of lyotropic liquid crystalline mesophases. *Handbook of applied surface and colloid chemistry*, 299.

- [64] **Hu, Y., Han, J., Ge, L., & Guo, R.** (2015). Impact of Alkyl Chain Length on the Transition of Hexagonal Liquid Crystal–Wormlike Micelle–Gel in Ionic Liquid-Type Surfactant Aqueous Solutions without Any Additive. *Langmuir*, 31(46), 12618-12627.
- [65] **Ben-David, O., Nativ-Roth, E., Yerushalmi-Rozen, R., & Gottlieb, M.** (2009). Rheological investigation of single-walled carbon nanotubes–induced structural ordering in CTAB solutions. *Soft Matter*, 5(9), 1925-1930.
- [66] **Vautier-Giongo, C., & Bales, B. L.** (2003). Estimate of the ionization degree of ionic micelles based on Krafft temperature measurements. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(23), 5398-5403.
- [67] **Manojlović, J. Ž.** (2012). The Krafft temperature of surfactant solutions. *Thermal Science*, 16(suppl. 2), 631-640.
- [68] **Puig, J., Manero, O., Soltero, J., & Schulz, P.** (1995). Rheology of cetyltrimethylammonium tosylate-water system. 1. Relation to phase behavior.
- [69] **Coppola, L., Gianferri, R., Nicotera, I., Oliviero, C., & Ranieri, G. A.** (2004). Structural changes in CTAB/H₂O mixtures using a rheological approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(9), 2364-2372.
- [70] **Wärnheim, T., & Jönsson, A.** (1988). Phase diagrams of alkyltrimethylammonium surfactants in some polar solvents. *Journal of colloid and interface science*, 125(2), 627-633.
- [71] **Omray, L.** (2013). Liquid crystals as novel vesicular delivery System: a review. *Current Trends in Technology and Science*, 2, 347-353.
- [72] **Muller-Goymann, C. C.** (2004). Physicochemical characterization of colloidal drug delivery systems such as reverse micelles, vesicles, liquid crystals and nanoparticles for topical administration. *Eur J Pharm Biopharm*, 58(2), 343-356.
- [73] **Alexandridis P, O. U., and Lindman B.** (1998). A Record Nine Different Phases (Four Cubic, Two Hexagonal, and One Lamellar Lyotropic Liquid Crystalline and Two Micellar Solutions) in a Ternary Isothermal System of an Amphiphilic Block Copolymer and Selective Solvents (Water and Oil). *Langmuir*, 14, 2627-2638.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Cansu KOZBEKÇİ
Doğum Tarihi ve Yer : 20.04.1990- MANİSA
E-posta : cansu.kozbekci@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2008, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Cansu Kozbekci, Yeşim Gürsel, Candan Erbil, 2015. Poly (N-[3-(dimethylamino)propyl] methacrylamide) Hydrogels Synthesized in the Presence of Cetyltrimethylammonium Bromide : Improvement in Compressive Moduli and Formation of Lyotropic Liquid Crystal Mesophases - *International Congress International Porous Powder materials*, 2015, İzmir, TURKEY
- Cansu Kozbekçi, Bestenur Yalçın, Yeşim Gürsel, Candan Erbil, 2016. Antibacterial Properties of Cetyltrimethylammonium Bromide Loaded and Mechanically Improved Poly(N-[3- (Dimethylamino)Propyl] Methacrylamide) (PDMAAPMAAM) Hydrogels - *International Conference Polymers and Organic Chemistry*, 2016, Crete, GREECE

