

Poli(Dimetilamino Etil Metakrilat-ko-Metil Metakrilat)/Poliindol Kompozitlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Antioksidan Özellikleri

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 24.09.2024.

Kabul/Accepted: 08.01.2025

Yayımlandı/Published: 10.06.2025

Synthesis, Characterization and Antioxidant Properties of Poly(Dimethylamino Ethyl Methacrylate-co-Methyl Methacrylate)/Polyindole Composites

Cengiz SOYKAN* , Lokman GÜREL 

Uşak Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü, Uşak, Türkiye



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

Öz

Amfifilik ve iletken kompozitler önemli biyomateryaller olarak kabul edilir ve bakteri üremesini etkili bir şekilde engelledikleri için antibakteriyel ajanlar olarak kullanılır. Bu çalışmada; ilk aşamada, hidrofilik monomer 2-dimetilamino etilmetakrilat (DMAEMA) ve hidrofobik monomer metil metakrilattan (MMA) serbest radikal polimerizasyonu kullanılarak amfifilik poli(DMAEMA-ko-MMA) kopolimeri sentezlendi. İkinci aşamada, poli(DMAEMA-ko-MMA) kopolimerinde in situ oksidatif polimerizasyon tekniği kullanılarak demir(III) klorür (FeCl_3) varlığında indol (IN) iletken monomeri kullanılarak farklı bileşimlerde kütlece %10, 30, 50, 70 ve 90 poliindol (PIN) içeriğine sahip beş seri kompozit hazırlandı. Polimer kompozitlerin (PC'ler) yapıları FTIR, TGA, SEM, AFM karakterizasyon teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. TGA eğrilerinden PC'lerdeki PIN oranı arttıkça kompozitlerin kül bırakma oranının da arttığı görülmüştür. FESEM analizlerinden kompozitlerin homojen olmayan, bulutumsu ve süngerimsi bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. AFM analizlerinde kompozitlerin çıplak cam yüzeyinde düzgün, sıkı paketlenmiş ve homojen olmayan bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Kompozitlerin antioksidan özellikleri incelendi. Antioksidan çalışmaları bulguları, kompozitlerde PIN'in oranı arttıkça kompozitlerin antioksidan değerlerinin arttığını gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Amfifilik kompozitler; Poli(2-Dimetilamino etilmetakrilat); Poliindol; Antioksidan özellik.

Abstract

Amphiphilic and conductive composites are considered important biomaterials and are used as antibacterial agents because they effectively inhibit bacterial growth. In this study; In the first step, amphiphilic poly(DMAEMA-co-MMA) copolymer was synthesized using free radical polymerization from hydrophilic monomer 2-dimethylamino ethylmethacrylate (DMAEMA) and hydrophobic monomer methyl methacrylate (MMA). In the second stage, five series of composites with polyindole (PIN) contents of 10, 30, 50, 70 and 90% by mass in different compositions were prepared using indole (IN) conductive monomer in the presence of iron(III) chloride (FeCl_3) using the in situ oxidative polymerization technique on poly(DMAEMA-co-MMA) copolymer. The structures of polymer composites (PCs) were elucidated using FTIR, TGA, SEM, AFM characterization techniques. From the TGA curves, it was seen that as the PIN ratio in PCs increased, the ash release rate of the composites also increased. From FESEM analysis, it can be said that the composites have a non-homogeneous, cloudy and spongy structure. AFM analyzes showed that the composites had a smooth, tightly packed and non-homogeneous structure on the bare glass surface. The antioxidant properties of the composites were examined. Antioxidant study findings showed that as the ratio of PIN in composites increased, the antioxidant values of the composites increased.

Keywords: Amphiphilic composites; Poly(2-Dimethylamino ethylmethacrylate); Poly(Indole); Antioxidant property.

1. Giriş

İletken polimerler (CP'ler), elektrokimyasal ve kimyasal sentezle hazırlanan aktif polimerlerin büyük bir grubunu oluşturan bir organik bileşik sınıfına aittir (Pal vd, 2020). CP'ler, bilim ve teknolojide birçok geniş uygulama alanı bulan önemli bir fonksiyonel malzeme sınıfını oluşturur

(Namsheer vd, 2021). Biyouyumlulukları nedeniyle CP'lerin kullanım alanları arasında doku mühendisliği (Guo vd, 2018; Dong vd, 2020), rejeneratif tıp (Park vd, 2019;

Nair vd, 2019), ve hedefe yönelik ilaç geliştirilmesi, dağıtım sistemleri (Krukiewicz vd, 2016; Boehler vd, 2019) ve hücre ekimi (Lakard vd, 2007) bulunmaktadır. PC'ler ayrıca biyolojik materyallerin immobilizasyonu için etkili matrisler olarak da hareket edebilir, substratların ve reaksiyon ürünlerinin serbest difüzyonunu gerçekleştirebilir ve enzimler veya mikroorganizma hücreleri için biyouyumlu bir ortam yaratabilir. CP'ler farklı şekillerde hazırlanabilir. Kimyasal polimerizasyon tekniği CP üretiminde en yaygın kullanılan yöntemlerden

birdir. Polimerizasyon üç ana aşamada gerçekleşir: oksidasyon, bağlanma ve deprotonasyon. Bu yöntem ölçeklenebilir ve aynı zamanda pahalı ekipman gerektirmediği için ekonomiktir. Genellikle kimyasal sentezle elde edilen polimer makromolekülleri arasında daha az iç çapraz bağ bulunduğundan uygun solventlerde daha fazla çözünürler (Nguyen vd, 2016). Kimyasal polimerizasyonda amonyum persülfat ((NH₄)₂S₂O₈), sodyum vanadat (NaVO₃), seryum sülfat (Ce(SO₄)₂), hidrojen peroksit (H₂O₂), potasyum iyodat (KIO₃), potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇) ve demir (III) klorür (FeCl₃) gibi çeşitli oksitleyici maddeler kullanılır (Fan vd, 2020; Nie vd, 2021; Fadel vd, 2020; Jangid vd, 2020).

Saf polimerlerin kullanım alanı sınırlı olduğundan çeşitli bileşiklerle oluşturulan kompozitleri oldukça yaygın kullanım alanlarına sahiptir. Nanokompozitlerin sentezi şu şekilde gerçekleşebilir: yerinde (sırayla), ex situ (ayrı ayrı) ve tek kapta (eş zamanlı olarak) (Nguyen vdi, 2016; Choudhary vd, 2021; Idumah vd, 2021). CP'lerin ve nanokompozitlerinin sentezine yönelik tüm yöntemler karşılaştırıldığında, CP'lerin ve nanokompozitlerin sentezine yönelik olanakların çok büyük olduğu görülebilir. CP'leri güçlü arayüzey etkileşimleriyle bir polimer matrisine entegre etmek için geliştirilen stratejiler, geniş uygulama alanı bulmak için bu benzersiz malzeme grubunu daha da geliştirmiştir. Ayrıca iletkenliği daha yüksek yeni monomerlerin ortaya çıkmasına yönelik sentez fırsatları geliştirilebilir. Biyolojik şablonlar kullanılarak ve çevreye daha az yük getiren yöntemler kullanılarak polimer kompozit sentezlerinin daha çevre dostu hale geldiği görülmektedir. İletken polimerlerin ve bunların nanokompozitlerinin sentezindeki bu ilerlemeler, başta elektronik, enerji ve tıp olmak üzere çeşitli alanlarda çok çeşitli yeteneklere sahip, daha verimli ve işlevsel malzemelerin elde edilmesini mümkün kılacaktır. Biyomedikal uygulamalarda en çok kullanılan antimikrobiyal reaktifler dört spesifik grupta incelenir: gümüş, kuaterner amonyum ve klorheksidin gibi katyonik aktif bileşikler, klor ve peroksit içeren oksidanlar, formaldehit ve izotiazolonlar gibi organik ajanlar ve cıva ve bakır gibi elektrofilik maddeler (Hons, 2011; Lu vd, 2007). Biyomedikal uygulamalarda kimyasal stabilite, uçucu olmama ve cilt geçirimsizliği gibi çeşitli avantajlara sahip antimikrobiyal polimerlerin kullanımı gün geçtikçe daha da önem kazanmaktadır (Huang vd., 2016; Elena vd., 2018). Floro grubu, kuaterner amonyum grubu ve sülfobetain gibi farklı ve önemli kirlenme önleyici fonksiyonel gruplar, belirli son uygulamalar için polimerin ve kompozitin moleküler yapısında yeni düzenlemeler yapılmasının yolunu açmaktadır (Kenawy vd, 2007). Amfifilik polimerler, Gram-pozitif ve Gram-negatif

bakterilere karşı gelişmiş biyosidal aktiviteleri nedeniyle katyonik polimerlere göre önemli bir avantaja sahiptir (Carmona-Ribeiro vd, 2013; Taylor vd, 2014).

Poliindol bazlı kompozitler, umut verici reaktif oksijen türleri (ROS) üretme kapasitesi nedeniyle olağanüstü anti-mikrobiyal özellikler sergiler ve mikrobiyal büyümeyi etkili bir şekilde engelleyebilir. Poliindol bazlı kompozitlerin, özelliklerinin karşılıklı sinerjistik olarak geliştirilmesi nedeniyle kompozitteki matrisine göre daha gelişmiş antimikrobiyal aktivite sergiledikleri bulunmuştur (Srivastava vd, 2013). Ayrıca insan vücudu üzerinde daha az sitotoksik etkiye sahiptirler. Bu nedenle poliindol kompozitleri antibiyotiklerin yerine potansiyel bir alternatif olarak kullanılabilir ve etkili bir biyomedikal ajan olarak görev yapabilir. İndol kısımlarının oksidatif polimerizasyonu, poliindolün polimerik zinciri boyunca sabit monomer aralıklarında pozitif yükler üretir. Bu katyonik doğa, elde edilen PIN'in antibakteriyel aktivitesinden sorumludur. Poliindol zincirlerinin pozitif yükü, bakteri hücre duvarının negatif yüklü yüzeyleri ile elektrostatik olarak etkileşime girerek bakterilerin membran yapısını geri dönülemez şekilde kesintiye uğratar, hücrelere nüfuz etmesine yol açar ve protein aktivitesini etkili bir şekilde engeller. Yüklü yüzeylerle etkileşim ve reaktif türlerin hücre duvarına difüzyonu nedeniyle hayati bileşenlerin hücrelerden sızması sonucu hücre ölümü meydana gelir (Shoeb vd, 2018). Poliindolün özellikleri antibiyotiklere ve mantar önleyici ilaçlara potansiyel alternatifler haline getirilecek şekilde ince ayar yapılabilir.

Polimerik amonyum kuaterner bileşikler, düşük uçuculuk, yüksek kimyasal stabilite, düşük toksisite ve düşük cilt tahrişi potansiyeli gibi özelliklerinden dolayı antibakteriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. DMAEMA monomeri, hidrofobik segmentin uygun ara parçası uzunluğuna bağlı olarak antibakteriyel aktivite gösteren güçlendirilmiş hidrofobik monomerle kopolimerleştirilmiştir (Wang vd, 2014). Amfifilik kopolimerler, önemli biyomateryaller olarak kabul edilmekte ve bakteriyel büyümeyi etkili bir şekilde inhibe etmeleri nedeniyle antibakteriyel ajanlar olarak kullanılmaktadır (Lu vd, 2007). Hidrofilik monomer 2-dimetilamino etilmetakrilat (DMAEMA) ve hidrofobik monomer metil metakrilat (MMA) ın kopolimerizasyonundan P(DMAEMA-co-MMA)'nın amfifilik kopolimerleri sentezlenmiş ve zehirli boya uygulamalarında biyofilm yapışmasının kontrolünü incelemişleridir (Mushtaq vd, 2021). Rawlinson vd, 2010; katyonik antimikrobiyal polimer PDMAEMA'nın klinik izolatların büyümesini engellemede daha etkili olduğunu bildirmiştir. PDMAEMA, nispeten düşük toksisitesi, yüksek

transfeksiyon verimliliği ve çok yönlü sentez stratejileri nedeniyle ideal bir gen vektörü olarak büyük potansiyel göstermiştir (Li vd, 2017). Kompozit materyallerin antioksidan özelliklerinin araştırılması, makrofajlara yönelik özellikleri ve makrofaj hedeflemesi nedeniyle iltihaplanma yerinde antienflamatuvar ilaçları dağıtmak için özellikle kullanılabilir (Herb vd, 2021).

Bu çalışmada, değişen miktarlarda hidrofilik ve hidrofobik polimerlerle hazırlanan amfifilik ve iletken kompozitlerin bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitesini arttırmaya yönelik kolay bir yaklaşımı rapor ediyoruz. Bu amfifilik kompozitler yerinde polimerizasyon yöntemiyle sentezlendi. ROS üretme kapasitesine sahip PIN ve DMAEMA'da t-amin fonksiyonel grubunun varlığı sayesinde istenilen antioksidan özellikler elde edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kimyasal maddeler

2-dietilamino etilmetakrilat (DMAEMA, %99), metilmetakrilat (MMA, %99), indol (IN, %99), 2,2-Azobisisobutironitril (AIBN, %98), Demir(III) klorür ($FeCl_3$, %98), amonyum persülfat (APS), Kloroform ($CHCl_3$, %99) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, ABD), kopolimer ve polimer kompozit sentezi reaksiyonlarında kullanıldı.

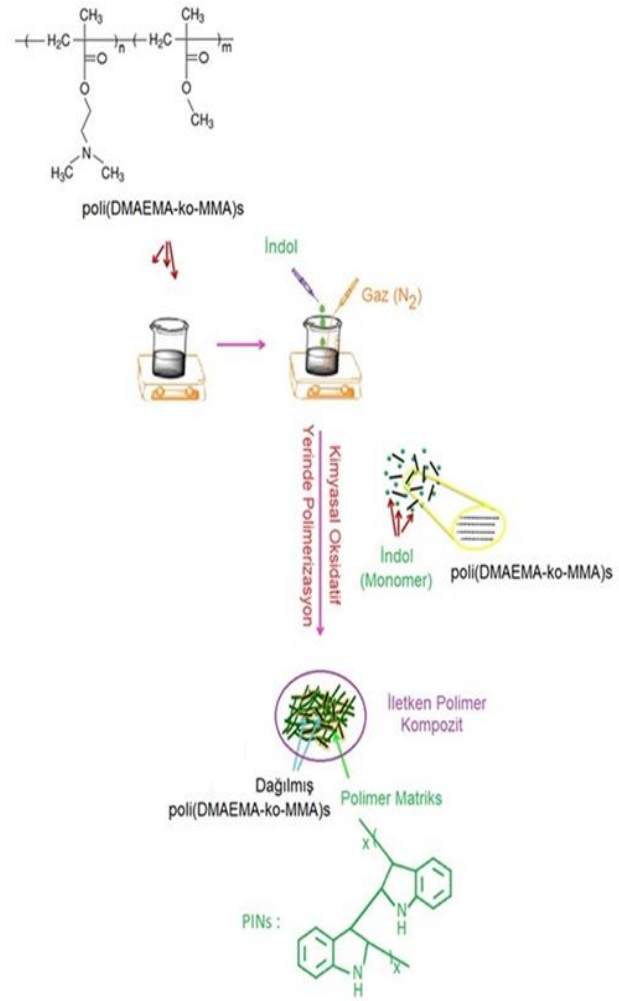
2.2. Polimer kompozitlerin sentezi

Bu çalışmada öncelikle amonyum persülfat başlatıcılı 1,4-dioksan çözeltisi içerisinde serbest radikal polimerizasyon tekniği ile 2-dimetilamino etil metakrilat ve etilmetakrilatın %50-%50 kütle oranlı kopolimeri hazırlandı.

Hazırlanan bu kopolimer, kütlece %10, 30, 50, 70 ve 90 PIN içeriğine sahip poli(DMAEMA-ko-MMA)/PIN iletken kompozitlerin literatürdeki yöntemde belirtildiği gibi hazırlanmasında kullanıldı (Billaud vd, 1995). Kompozitler sırasıyla PC1, PC2, PC3, PC4 ve PC5 kodlarıyla adlandırılmıştır. PC'lerin hazırlanma oranları Çizelge 1'de verilmiştir.

PC'lerin sentezinde öncelikle $FeCl_3$, 250 ml'lik üç ağızlı reaksiyon balonunda Tablo-1'de verilen oranlarda 25 ml kloroform içerisinde çözöldü. Reaksiyon balonu buzla 0 °C'ye soğutuldu. Bu arada reaksiyon balonuna azot gazı verildi. Daha sonra bu çözeltiye 25 ml kloroform içerisinde çözölmüş poli(DMAEMA-ko-MMA) polimeri ilave edilerek karıştırıldı. Son aşamada, 25 ml kloroform içerisinde çözöndürölmüş indol monomeri, bir damlatma hunisi kullanılarak reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Reaksiyon 3 saat sürdüröldü. Elde edilen PC'ler damıtılmış su ve kloroform ile yıkandı. Yıkama çözeltisinin rengi berraklaşınca yıkama sonlandırıldı. Elde edilen PC'ler

süzöldü, vakum atmosferinde 40 °C'de kurutuldu ve analiz için saklandı. Kompozit sentezi Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Kompozit sentezi şematik gösterimi

2.3. Karakterizasyon Teknikleri ve Ölçümler

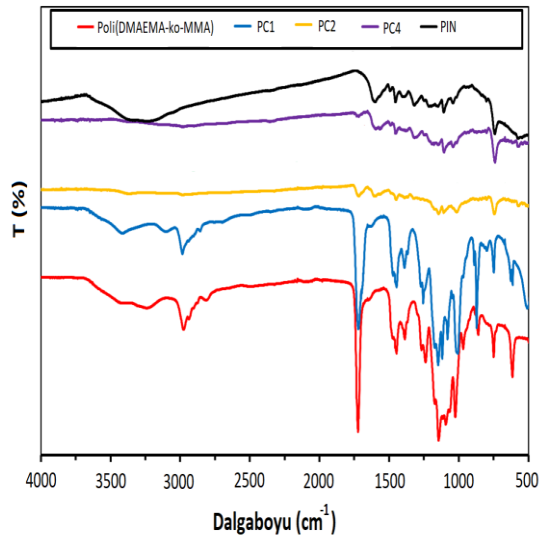
PC'lerin Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektrumları, 400–4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında Perkin Elmer Spectrum Two (UATR) IR Spektrometresi ile kaydedildi. TGA analizleri Hitachi 7000 TGA/DTA model termogravimetrik analiz cihazı ile oda sıcaklığı – 1000 °C aralığında azot atmosferi altında, 10 °C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirildi. İletken polimer kompozitlerin yüzey morfolojisini incelemek için Zeis EVO LS10 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve VEECO Multimode 8 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanıldı. AFM analizlerinde mikroskop temas modunda kullanılmış ve konsolun tipik kuvvet sabiti 0,15 N m^{-1} olarak ayarlanmıştır. 1 Hz tarama hızı kullanılmıştır. Test materyallerinin toplam antioksidan durumu (TAS) düzeyi Rel Assay marka ticari kit (Rel Assay Kit Diagnostics, Türkiye) kullanılarak ölçöldü. Sonuçlar mmol Trolox eşdeğeri/lt olarak ifade edildi. Bu yöntem, daha stabil bir 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit) (ABTS) radikal katyonunun antioksidanlar tarafından

karakteristik renginin ağartılmasına dayanmaktadır (Erel, 2004). Toplam oksidan durum (TOS) düzeyi Rel Assay marka ticari kit (Rel Assay Kit Diagnostics, Türkiye) kullanılarak ölçüldü. Bu yöntem, asidik ortamda çeşitli oksidatif türlerin varlığında demir iyonunun ksilenol turuncusu tarafından oksidasyonu yoluyla ferrik iyonun aromatik grupların gerilme titreşimleri nedeniyle 1600 cm^{-1} 'de absorpsiyon bandları görülmektedir. Burada PC'lerin spektrumlarında $-\text{CH}_2-$ ve $-\text{CH}_3$ gruplarının gerilme titreşimleri nedeniyle 2920 cm^{-1} 'de soğurma bandları görülmektedir (Wang vd, 2020). PC'lerde 1740 cm^{-1} 'deki spektrum absorpsiyon bandı, DMAEMA ve MMA ünitesinde $\text{C}=\text{O}$ grubu esterin gerilme titreşimini sergilemiştir (Değirmenci, 2005). 2842 cm^{-1} 'deki band, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ grubunun $\text{C}-\text{H}$ gerilme titreşimine atfedilmiştir (Zielinska vd, 2016; Okten vd, 2019). Her iki metakrilat

ünitesinde'de $1150\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ 'deki band $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 'nin gerilme titreşimini göstermektedir (Li vd, 2012). Her spektrumda, tersiyer aminin $\text{C}-\text{N}$ gerilme titreşimi için 1020 cm^{-1} 'deki band, kopolimer zincirinde DMAEMA segmentinin varlığını doğrulamaktadır. PC'lerin FTIR spektrumlarından kompozitlerdeki PIN oranı arttığında (PC1 'den PC5 'e) 3390 cm^{-1} 'deki PIN'e ait NH pikine ait absorpsiyon yoğunluğunun arttığını söyleyebiliriz. Ayrıca kompozitlerde PC1 den PC4 e doğru poli(DMAEMA-ko-MMA) konsantrasyonu azalmış ve buna göre $\text{C}=\text{O}$ ve $\text{C}-\text{N}$ grubunun band yoğunluğu da azalmıştır. DMAEMA hidrofilik yapıdadır ve Şekil-2'de $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ 'deki $\text{O}-\text{H}$ grubu nem tutma durumundan ileri gelmektedir. PC4 'te poli(DMAEMA-ko-MMA) konsantrasyonunun çok düşük olması ve PIN içeriğinin daha yüksek olması nedeniyle $-\text{OH}$ bandı kaybolmuştur.

Çizelge 1. Kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan maddeler ve miktarları.

Kompozit Kodu	Kompozitin İndol içeriği (% m/m)	poli(DMAEMA-ko-MMA) miktarı (g)	FeCl ₃ miktarı		İndol miktarı	
			(g)	(mol x 10 ²)	(g)	(mol x 10 ²)
PC1	10	3,6	1,45	0,90	0,53	0,45
PC2	30	2,8	4,37	2,70	1,58	1,35
PC3	50	2,0	7,25	4,48	2,62	2,24
PC4	70	1,20	10,20	6,30	3,68	3,15
PC5	90	0,40	13,05	8,06	4,72	4,03



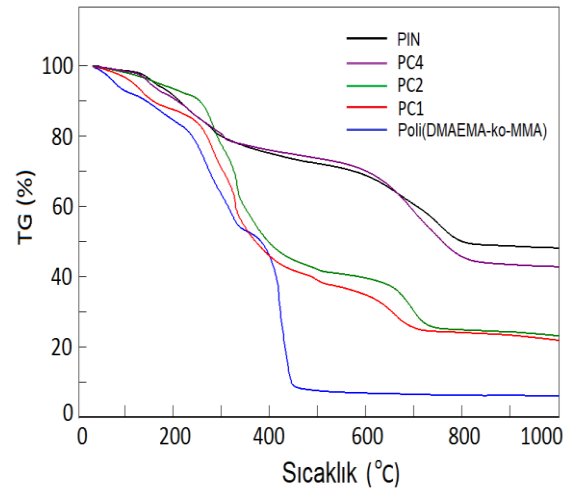
Şekil 2. Polimerlerin ve kompozitlerin FTIR spektrumları

3. Bulgular

3.1. FTIR analizi

PIN, poli(DMAEMA-ko-MMA) ve PC'lerin FTIR spektrumları Şekil-2'de verilmiştir. Poli(DMAEMA-co-MMA) spektrumunda 1740 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı, esterin $\text{C}=\text{O}$ grubuna ait gerilme titreşimini göstermiştir. Poli(İndol) spektrumunda, $-\text{C}=\text{C}-$ ölçülmesine dayanmaktadır (Erel, 2004). Ferrik iyon, asidik ortamda Xylenol Orange ile renkli bir bileşik oluşturur. Bu renk

değişimi spektrofotometrik olarak ölçülebilen toplam oksidan molekül miktarını belirler. (Erel, 2004). Tüm deneyler kit üreticisinin prosedürüne göre yapıldı. Sonuçlar $\mu\text{mol H}_2\text{O}_2$ eşdeğeri/lit olarak ifade edildi (Erel, 2005).



Şekil 3. Polimerlerin ve kompozitlerin TGA eğrileri

3.2. Termogravimetrik çalışmalar

PIN, poly(DMAEMA-ko-MMA) ve PC'lere ait TGA eğrileri Şekil-3 'de gösterilmektedir. TG eğrilerinden PC'lerdeki PIN oranı arttıkça kompozitlerin kalıntı bırakma oranının da arttığı görülmektedir. Poli(DMAEMA-ko-MMA) oranı

yüksek olan PC'lerin 400 °C civarında yaklaşık %20 kütle kaybına uğradığı ve daha kararlı davranış gösterdiği gözlemlenmiştir. PIN oranı arttıkça PC'lerin daha yüksek sıcaklıklarda (700-1000 °C) stabil olduğu ve %40-48 oranlarında kalıntı bıraktığı görülmektedir. Bu durumun

PIN'deki 6'lı ve 5'li gruplardan kaynaklandığı söylenebilir. Literatürde PIN'in bozunma sıcaklığının polianilin, politiyofen ve polipirol gibi iletken polimerler için bildirilen değerlerden daha yüksek olduğu bildirilmektedir (Syed Abthagir vd, 1998)

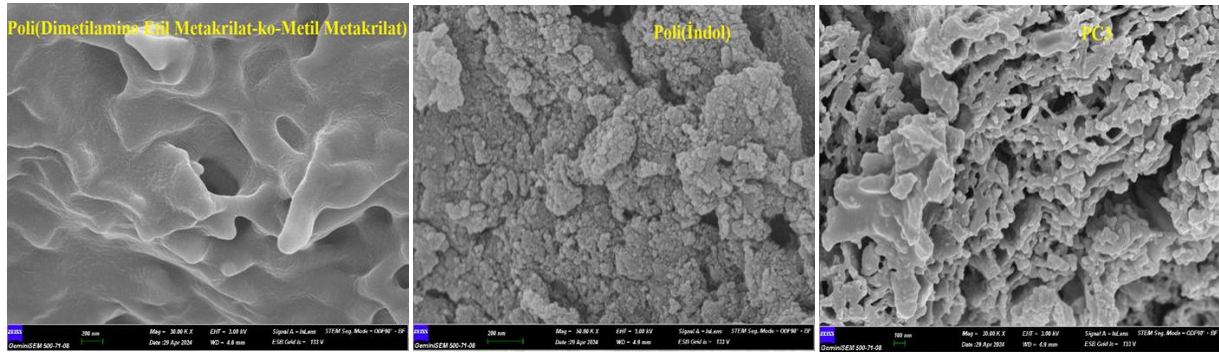
Çizelge 2. İncelenen bileşiklerin termal analiz sonuçları.

Örnek adı	Maksimum bozunma sıcaklığı (°C)	%40 Ağırlık kaybı sıcaklığı (°C)	400 °C'deki Kütle kaybı (%)	700 °C'deki Kütle kaybı (%)	1000 °C'deki Kalıntı miktarı (%)
PIN	480	714	19	40	48
PC4	456	698	22	41	43
PC2	422	350	51	69	23
PC1	410	326	55	76	22
Poli(DMAEMA-ko-MMA)	390	310	56	94	5

3.3. Morfolojik analiz

Malzemelerin özelliklerinin büyük ölçüde morfolojik yapılarına bağlı olduğu önemli bir gerçektir. Fizikokimyasal özellikler açısından polimer kompozitlerdeki bileşenlerin dağılımı son derece önemlidir. Poli(DMAEMA-ko-MMA), PIN ve PC4'e ait SEM görüntüleri Şekil-4 'de verilmektedir. Poli(DMAEMA-ko-MMA)'nın heterojen ve damarlı bir yapıya sahip olduğu, bu durumun yalıtkan fazdan ve kopolimer yapısının amfifilik özelliklerinden kaynaklandığı söylenebilir. Poliindolün SEM görüntüsünde girintili çıkıntılı yüzey yapısı, iletken polimer fazının homojen bir şekilde dağılmadığını göstermektedir. Görüntüde görülen çıkıntılar veya gözenekler muhtemelen iletken polimerdeki π - π etkileşimlerinden kaynaklanan amorf ve yarı kristalin fazın ayrılmış bölgelerini temsil etmektedir.

PC4'ün SEM görüntüsünde iletken polimer PIN, yalıtkan matris poli(DMAEMA-ko-MMA) içinde bir ağ yapısı oluşturmuşsa, bu tür görüntüler kompozitin iletkenlik ve biyolojik özelliklerini artıran mikro yapılarını ortaya çıkarabilir. Kompozitteki yalıtkan kopolimer matrisi malzemenin genellikle mekanik dayanımını artırır ve kompozitin elektriksel yalıtım özelliklerini düzenler. Ancak, iletken polimerle bileşim ve karışım oranı önemlidir. Faz ayrışması çok yoğun ise kompozitin mekanik, biyolojik ve elektriksel performansı olumsuz etkilenebilir. İletken polimer fazın homojen dağılımı, malzemenin performansı için kritiktir. Yüzeyde gözlemlenen girintiler gözenekli bir yapıyı işaret eder. Bu durum, kompozitin dielektrik özelliklerini etkileyebilir (Mushtaq vd, 2021).

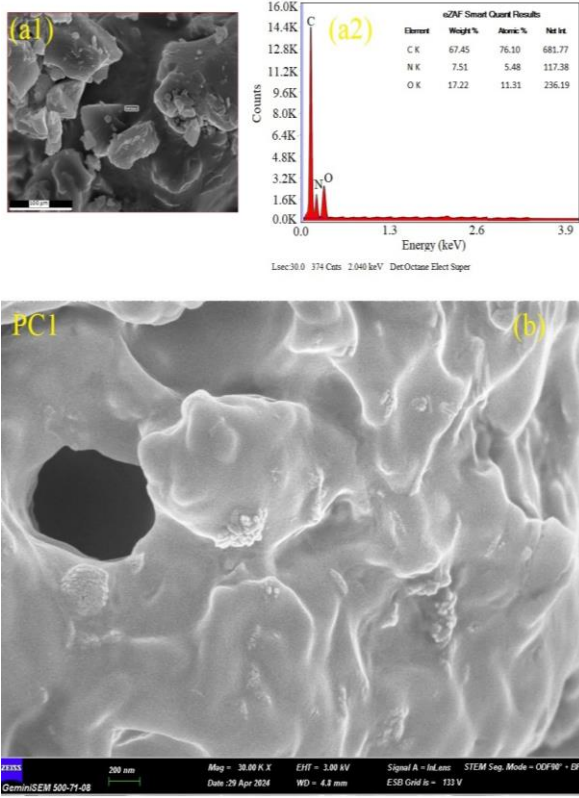


Şekil 4. Poli(DMAEMA-ko-MMA), PI ve PC4'ün FESEM görüntüleri

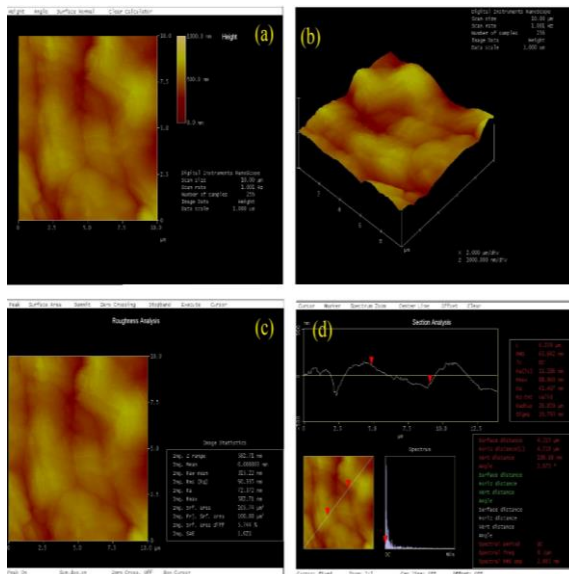
PC1'in FESEM EDX alan spektrumları ve EDX analizi yapılan yüzeyler Şekil 5(a1-a2)'de görülmektedir. C, N ve O elementlerinin zirveleri sırasıyla 0,270, 0,414 ve 0,535 keV olarak görülmektedir. PC1'ün FESEM görüntüleri Şekil 5(b)'de verilmiştir. FESEM görüntüsünde görüldüğü gibi PC1'in homojen olmayan, bulutumsu ve süngerimsi bir yapıya sahip olduğunu söyleyebiliriz. Aynı zamanda PC1'ün yüzey incelemesi de AFM kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İnceleme, temas modu kullanılarak bir

mikroskopla gerçekleştirildi. Çalışmada konsolun tipik kuvvet sabiti 0,15 Nm⁻¹'de sabit tutulmuştur. PC1'in yüzey morfolojisi incelemesi 1.001 Hz tarama hızında yapılmıştır. PC1'ün AFM görüntülerinde derinliklerde koyu renkler, yüksekliklerde ise açık renkler görülmektedir [Şekil 6(a)'da]. PC1'in AFM'deki tipik üç boyutlu (3D) görüntüsü Şekil 6(b)'de gösterilmektedir. AFM görüntüsünde PC1'in heterojen ve bulanık-bulutumsu bir forma sahip olduğu söylenebilir. Profil

olarak yatay bir bölüm seçilerek 2D AFM görüntüsü (10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) ve PC1'in kesiti elde edilmiştir. Şekil 6(d)'de PC1'in RMS değeri 65.642 nm, yüzey mesafesi değerleri: 4.315 μm , yatay mesafe: 4.219 μm ve dikey mesafe: 196.98 nm gösterilmektedir. Bu verilerden; PC1'in çıplak cam yüzeyinde düzgün, sıkı paketlenmiş ve homojen olmayan bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 5. (a1-a2) FESEM-EDX saha analizi ve (b) hazırlanan PC1'in FESEM' görüntüleri



Şekil 6. PC1'in (a) 2D AFM görüntüsü (b) 3D AFM görüntüsü (c) Pürüzlülük analizi (d) kaplı camın kesit analizi. (Tarama boyutu 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 'dir)

3.4. Toplam Antioksidan (TAS) ve Toplam Oksidan Durumunun (TOS) Tayini

Oksidan ve antioksidan moleküllerin belirlenmesinde kullanılan toplam antioksidan durum (TAS) ve toplam oksidan durum (TOS) analizleri, uzun ömürlü reaktifler kullanılarak kolay, otomatik ve ucuz bir yöntemle güvenilir ve hassas sonuçlar elde etmemize olanak sağlar.

TOS seviyelerinin TAS seviyelerine oranının yüzdesi olarak ifade edilen oksidatif stres indeksi (OSI) hesaplandı. Sonuçlar "keyfi birimler" (OSI) olarak ifade edildi (Feng vd, 2012).

$$A_2 - A_1 = \Delta Abs \quad (1)$$

$$TAS = [\Delta Abs H_2O_2 - \Delta Abs \text{ Örnek}] / [\Delta Abs H_2O_2 - \Delta Abs Standart] \quad (2)$$

$$TOS = \Delta Abs \text{ Örnek} / \Delta Abs Standart \times 10^{\text{standart'ın konsantrasyonu}} \quad (3)$$

$$OSI (\text{Arbitrary Unit}) = TOS (\mu\text{mol } H_2O_2 \text{ Eq/L}) / TAS (\text{mmol Eq/L}) \times 10 \quad (4)$$

Bağıntılarından TAS, TOS ve OSI değerleri hesaplandı ve sonuçları Çizelge-3'de verildi. Ölçümlerde gözlemlenen renk değişikliklerine ait görseller Şekil-7'de görülmektedir. Çizelge-3'den kompozitlerdeki PIN oranının artması ile antioksidan etkinin arttığı görülmektedir.

Serbest radikallerin oluşumuna engel olan ve oluşturdukları hasarı önleyen değişik mekanizmalar bulunmaktadır. Antioksidanlar 4 farklı şekilde etkiye sahiptirler:

1. Toplayıcı Etki: Serbest oksijen radikallere etki ederek onların zayıflamasına yol açar.
2. Bastırıcı Etki: Serbest radikallerle etkileşip onlara hidrojen eklenmesine sebep olur ve aktivitelerini azaltır veya inaktif hale gelmelerine sebep olur. Vitaminler ve flavonoidler bu etkiye haizdirler.
3. Zincir Kırıcı Etki: Serbest oksijen radikallerini bağlayıp, zincirlerini kırıp fonksiyonlarını yok eder. Hemoglobin, seruloplazmin ve mineraller bu etkiye haizdirler.
4. Onarıcı Etki: Serbest radikallerin oluşturduğu hasar giderilir. Endojen antioksidanlar; enzimatik ve nonenzimatik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

4. Sonuçlar ve Tartışma

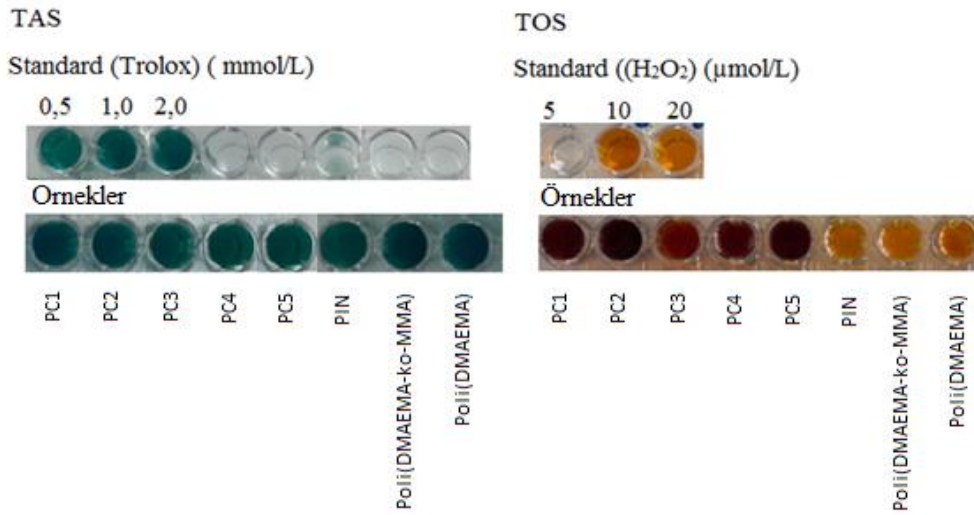
Bu çalışmada sentezlenen poli(DMAEMA-ko-MMA) polimerinde indol ileten polimeri yerinde polimerizasyon yöntemiyle polimerize ederek bir seri kompozit elde edildi. Bu moleküllerin kimyasal yapısı spektroskopik yöntemler kullanarak aydınlatıldı ve yüzey morfolojisi karakterize edildi. PIN oranının artması ile antioksidan

etkinin arttığı görülmektedir. FTIR analizlerinde tanımlanan indol grupları ve $N(CH_3)_2$ gibi elektron çekici etkiye sahip gruplar PC'lerdeki antioksidan aktiviteden sorumludur. Poli(DMAEMA-ko-MMA)/PIN ompozitlerinin

antioksidan ve oksidan aktiviteleri bu çalışma ile ilk kez incelendi. Elde edilen sonuçlardan kompozitlerin tıp alanında alternatif ürün olarak kullanılabileceği görülmektedir.

Çizelge 3. TAS, TOS ve OSİ seviyeleri

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PIN	Poli(DMAEMA-ko-MMA)	Poli(DMAEMA)
TAS (mmol Trolox Equiv/L)	1,076	1,115	1,158	1,214	1,263	2,278	1,257	1,259
TOS ($\mu\text{mol H}_2\text{O}_2$ Equiv/L)	1,319	1,519	2,114	2,126	2,392	12,840	10,471	0,321
OSİ (Arbitrary Unit)	0,816	0,734	0,548	0,571	0,528	0,177	0,120	3,922



Şekil 7. TAS, TOS ve OSİ ölçümleri

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar-1: Kaynaklar, Araştırma, Biçimsel analiz, Doğrulama, Metodoloji, Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak.

Yazar-2: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Biçimsel analiz, Doğrulama, Metodoloji, Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

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

Teşekkür

Bu araştırma; Uşak Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (UÜBAP) tarafından desteklenmiştir (Proje No:2017/TP025).

5. Kaynaklar

- Billaud, D., Maarouf, E. B., Hannecart, E., 1995. Chemical oxidation and polymerization of indole. *Synthetic Metals*, **69**, 571–572. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)02573-H](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)02573-H).
- Boehler, C., Oberueber, F., Asplund, M., 2019. Tuning drug delivery from conducting polymer films for accurately controlled release of charged molecules. *Journal of Controlled Release*, **304**, 173–180. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2019.05.017>
- Carmona-Ribeiro, A. M., de Melo Carrasco, L. D., 2013. Cationic antimicrobial polymers and their assemblies. *International Journal of Molecular Sciences*, **14**, 9906–9946. <https://doi.org/10.3390/ijms14059906>
- Choudhary, R. B., Ansari, S., ve Majumder, M., 2021. Recent advances on redox active composites of

- metal-organic framework and conducting polymers as pseudocapacitor electrode material. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **145**, 110854. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110854>
- Değirmenci, M., 2005. Synthesis and characterization of Novel well-defined end-functional macrophotoinitiator of poly(MMA) by ATRP. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **42A**, 21–30. <https://doi.org/10.1081/MA-200040949>
- Dong, R., Ma, P. X., ve Guo B., 2020. Conductive biomaterials for muscle tissue engineering. *Biomaterials*, **229**, 119584. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2019.119584>
- Elena, P.,ve Miri, K., 2018. Formation of contact active antimicrobial surfaces by covalent grafting of quaternary ammonium compounds. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **169**, 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.04.065>
- Erel, O., 2004. A novel automated direct measurement method for total antioxidant capacity using a new generation, more stable ABTS radical cation. *Clinical Biochemistry*, **37**, 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.clinbiochem.2003.11.015>
- Erel, O., 2005. A new automated colorimetric method for measuring total oxidant status. *Clinical Biochemistry*, **38**, 1103–1111. <https://doi.org/10.1016/j.clinbiochem.2005.08.008>
- Fadel, M., Fadeel, D. A., Ibrahim, M., Hathout, R. M., ve El-Kholy, A. I., 2020. One-step synthesis of polypyrrole-coated gold nanoparticles for use as a photothermally active nano-system. *International Journal of Nanomedicine*, **15**, 2605–2615. <https://doi.org/10.2147/IJN.S250042>
- Fan, Y., Bai, W., Mu, P., Su, Y., Zhu, Z., Sun, H., Liang, W., Li, A., 2020. Conductively monolithic polypyrrole 3-D porous architecture with micron-sized channels as superior salt-resistant solar steam generators. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **206**, 110347. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110347>
- Feng, J.F., Lu, L., Zeng, P., Yang, Y.H., Luo, J., Yang, Y.W., Wang, D., 2012. Serum total oxidant/antioxidant status and trace element levels in breast cancer patients. *international journal of clinical oncology*, **17**, 575–583. <http://dx.doi.org/10.1007/s10147-011-0327-y>
- Guo, B., Ma, P. X., 2018. Conducting polymers for tissue engineering. *Biomacromolecules*, **19(6)**, 1764–1782. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b00276>
- Herb, M., Schramm, M., 2021. Functions of ROS in macrophages and antimicrobial immunity. *Antioxidants*, **10(2)**, 313. <https://doi.org/10.3390/antiox10020313>
- Hons, J. C., 2011. The development of novel antifouling materials: A multi-disciplinary approach. Ph.D.Thesis, Dublin City University, Dublin, Ireland.
- Huang, K., Yang, C., Huang, S., Chen, C., ve Lu, Y., 2016. Recent advances in antimicrobial polymers. *International Journal of Molecular Sciences*, **17**, 1578. <https://doi.org/10.3390/ijms17091578>
- Idumah, C. I., Ezeani, E. O., Nwuzor, I. C., 2021. A review: Advancements in conductive polymers nanocomposites. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, **60**, 756–783. <https://doi.org/10.1080/25740881.2020.1850783>
- Jangid, N. K., Jadoun, S., Kaur, N., 2020. A review on high-throughput synthesis, deposition of thin films and properties of polyaniline. *European Polymer Journal*, **125**, 109485. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109485>
- Kenawy, E. R., Worley, S. D., Broughton, R., 2007. The chemistry and applications of antimicrobial polymers: A state-of-the-art review. *Biomacromolecules*, **8(5)**, 1359–1384. <https://doi.org/10.1021/bm061150q>
- Krukiewicz, K., Bednarczyk-Cwynar, B., Turczyn, R., Zak, J. K., 2016. EQCM verification of the concept of drug immobilization and release from conducting polymer matrix. *Electrochimica Acta*, **212**, 694–700. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.055>
- Lakard, S., Morrand-Villeneuve, N., Lesniewska, E., Lakard, B., Michel, G., Herlem, G., Gharbi, T., Fahys, B., 2007. Synthesis of polymer materials for use as cell culture substrates. *Electrochimica Acta*, **53**, 1114–1126. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.04.098>
- Li, J., Jiang, T. T., Shen, J. N., Ruan, H. M., 2012. Preparation and characterization of PMMA and its derivative via RAFT technique in the presence of disulfide as a source of chain transfer agent. *Journal of Membrane and Separation Technology*, **1(2)**, 117–128. <https://doi.org/10.6000/1929-6037.2012.01.02.6>
- Li, Y., Ju, D., 2017. Chapter 12 - The application, neurotoxicity, and related mechanism of cationic polymers. *Neurotoxicity of Nanomaterials and Nanomedicine*. Pages 285–329. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804598-5.00012-X>
- Lu, G., Wu, D., Fu, R., 2007. Studies on the synthesis and antibacterial activities of polymeric quaternary ammonium salts from dimethylaminoethyl methacrylate. *Reactive and Functional Polymers*, **67**, 355–366. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.01.008>

- Mushtaq, S., Ahmad, N. M., Mahmood, A., Iqbal, M., 2021. Antibacterial amphiphilic copolymers of dimethylamino ethyl methacrylate and methyl methacrylate to control biofilm adhesion for antifouling applications, *Polymers*, **13**, 216. <https://doi.org/10.3390/polym13020216>
- Nair, S. S., Mishra, S. K., Kumar, D., 2019. Recent progress in conductive polymeric materials for biomedical applications. *Polymers for Advanced Technologies*, **30**, 2932–2953. <https://doi.org/10.1002/pat.4725>
- Namsheer, K., Rout, C. S., 2021. Conducting polymers: A comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Advances*, **11**, 5659–5697. <https://doi.org/10.1039/D0RA07800J>
- Nguyen, D. N., Yoon, H., 2016. Recent advances in nanostructured conducting polymers: From synthesis to practical applications. *Polymers*, **8**(4), 118. <https://doi.org/10.3390/polym8040118>
- Nie, S., Li, Z., Yao, Y., Jin, Y., 2021. Progress in synthesis of conductive polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Frontiers in Chemistry*, **9**, 803509. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.803509>
- Okten, N. S., Canakci, C. C., Orakdogan, N., 2019. Hertzian elasticity and triggered swelling kinetics of poly(amino ester)-based gel beads with controlled hydrophilicity and functionality: A mild and convenient synthesis via dropwise freezing into cryogenic liquid. *European Polymer Journal*, **114**, 176–188. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.02.018>
- Pal, T., Banerjee, S., Manna, P. K., Kar, K. K., 2020. Characteristics of Conducting Polymers BT. In *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I: Characteristics*; Kar, K. K. Ed.; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, pp. 247–268. ISBN 978-3-030-43009-2. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-43009-2>
- Park, Y., Jung, J., Chang, M., 2019. Research progress on conducting polymer-based biomedical applications. *Applied Sciences*, **9**(6), 1070. <https://doi.org/10.3390/app9061070>
- Rawlinson, L. A., Ryan, S. M., Mantovani, G., Syrett, J. A., Haddleton, D. M., Brayden, D. J., 2010. Antibacterial effects of poly(2-(dimethylamino ethyl)methacrylate) against selected gram-positive and gram-negative bacteria. *Biomacromolecules*, **11**, 443–453. <https://doi.org/10.1021/bm901166y>
- Shoeb, M., Mobin, M., Rauf, M. A., Owais, M., Naqvi, A. H., 2018. In vitro and in vivo antimicrobial evaluation of graphene–polyindole (Gr@PI) nanocomposite against methicillin-resistant staphylococcus aureus Pathogen. *ACS Omega*, **3**, 9431–9440. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00326>
- Srivastava, A., Singh, P., Kumar, R., Verma, S. K., Kharwar, R. N., 2013. Indole-based polymer and its silver nanocomposite as advanced antibacterial agents: synthetic path, kinetics of polymerization and applications. *Polymer International*, **62**, 210–218. <https://doi.org/10.1002/pi.4283>
- Syed Abthagir, P., Dhanalakshmi, K., Saraswathi, R., 1998. Thermal studies on polyindole and polycarbazole, *Synthetic Metals*, **93**, 1–7. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)80125-2](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)80125-2)
- Taylor, P., Zhou, Z., Calabrese, D. R., Taylor, W., Finlay, J. A., Callow, M. E., Callow, J. A., Fischer, D., Kramer, E. J., Ober, C. K., 2014. Amphiphilic triblock copolymers with PEGylated hydrocarbon structures as environmentally friendly marine antifouling and fouling-release coatings. *Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, **30**(5), 589–604. <https://doi.org/10.1080/08927014.2014.897335>
- Wang, F. P., Yuan, T., Li, W. X., Zhang, J. Y., Wang, Q. Z., 2014. Synthesis and characterization of amphiphilic copolymer poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate-co-methyl methacrylate]. *Advanced Materials Research*, **936**, 776–779.
- Wang, Y., Shen, X., Ma, S., Guo, Q., Zhang, W., Cheng, L., Ding, L., Xu, Z., Jianga, J., Gao, L., 2020. Oral biofilm elimination by combining iron-based nanozymes and hydrogen peroxide-producing bacteria. *Biomaterials Science*, **8**(9), 2447–2458. <https://doi.org/10.1039/c9bm01889a>
- Zielinska, D., Stawski, D., Komisarczyk, A., 2016. Producing a poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) nonwoven by using the blowing out method. *Textile Research Journal*, **86**, 1837–1846. <https://doi.org/10.1177/0040517515617420>