



**T.C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAŞLATICILI KİMYASAL BUHAR  
BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE TERSİYER  
AMİN İÇEREN ANTİBAKTERİYEL NANO  
KAPLAMALARIN SENTEZİ VE BU  
KAPLAMALARIN ANTİBAKTERİYEL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Emine SEVGİLİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Ocak-2016  
KONYA  
Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Emine SEVGİLİ tarafından hazırlanan “Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Tersiyer Amin İçeren Antibakteriyel Nano Kaplamaların Sentezi ve Bu Kaplamaların Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 06/01/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Doç.Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ

#### Danışman

Doç.Dr. Mustafa KARAMAN


#### Üye

Yrd.Doç.Dr. Mustafa Esen Martı

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.



Prof. Dr. Aşır GENÇ  
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 14201065 nolu proje ile desteklenmiştir.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## **DECLARATION PAGE**

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Emine SEVGİLİ

Tarih:

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS

# BAŞLATICILI KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE TERSİYER AMİN İÇEREN ANTİBAKTERİYEL NANO KAPLAMALARIN SENTEZİ VE BU KAPLAMALARIN ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**Emine SEVGİLİ**

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç.Dr. Mustafa KARAMAN**

**2016, 72 Sayfa**

**Jüri**

**Doç.Dr. Mustafa KARAMAN  
Doç.Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ  
Yrd.Doç.Dr. Mustafa Esen MARTI**

Bakteriler ve çeşitli mikroorganizmalar ile onların sebep olduğu hastalıklar, içinde yaşadığımız çevrenin en büyük problemlerinden birisidir. Temas ettiğimiz her yerde bulunmaları, gözle görülemiyor olmaları ve kullanılan antibakteriyel ajanlara zamanla direnç kazanmaları bu mikroorganizmalarla olan mücadeleyi her geçen gün daha zor hale getirmektedir. Özellikle ortak kullanılan eşyalar, medikal cihazlar, su arıtma cihazları, dental ekipmanlar ile hastahaneler gibi bu canlıları çok barındıran yerlerde kullanılan yüzeylerde antibakteriyel özelliklerin bulunması istenilmektedir. Bu çalışmada başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak içerdiği tersiyer amin grupları ile antibakteriyel özellik gösteren poli(dietil aminoetil metakrilat-etilen glikol dimetakrilat) P(DEAEMA-EGDMA) kopolimer ince filmleri kumaş ve cam yüzeyler üzerine farklı kompozisyonlarda başarılı bir şekilde biriktirilmişlerdir. Ayrıca poli(dietil aminoetil metakrilat) P(DEAEMA) ile poli(etilen glikol dimetakrilat) P(EGDMA) homopolimerleri de alttaş üzerine biriktirilerek kaplama kalınlığı ile alttaş sıcaklığı arasındaki ilişkiyi incelemek üzere bir parametre çalışması gerçekleştirilmiştir. Homopolimerlerde alttaş sıcaklığı ile kaplama kalınlığı doğru orantılı olarak değişirken, kopolimerde bu durumun ters orantılı olarak değiştiği görülmüştür. Bu sonuç bize homopolimer ve kopolimerler için hız belirleyici basamağın farklı olduğunu göstermiştir. Ayrıca DEAEMA'nın artan akış hızlarında kopolimer içerisindeki miktarının da arttığı görülmüş ve bu durum yapılan yüzde hesabı FTIR sonuçları ile desteklenmiştir. Yine tüm ince film kaplamalar için kimyasal yapıyı açığa çıkartmak üzere FTIR analizi gerçekleştirilmiş fonksiyonel grupların önemli ölçüde korunduğu görülmüştür. Yapılan nano boyuttaki kaplamanın kumaşın hava almasını engellemediği SEM analizi ile açığa çıkarılmıştır. Yüzeye artık yük kazandırmak üzere yapılan protonlama işlemi temas açısı analizi ile desteklenmiştir. Ayrıca AFM analizi ile değişen yüzey pürüzlülüğü kaplamanın varlığını göstermiştir. Cam yüzey üzerine yapılan kaplamanın UV analizine göre ışık geçirgenliğinin neredeyse boş camla aynı olduğu görülmüş buda hem antibakteriyel hem de transparan olması istenen yüzey uygulamalarında rahatlıkla kullanılabileceğini göstermiştir. Yapılan antibakteriyel özellik test işlemlerinde hem kumaş hem de cam yüzeylerde kaplamanın temas ettiği bölgelerde bakteri kolonilerine rastlanmamış buda kaplamanın bakteri oluşumunu engellediğini kanıtlamıştır. İCVD yönteminde kullanılan alttaşın oda sıcaklığında tutulması herhangi bir bozucu etkiye maruz kalmaması kağıt, cam, kumaş gibi narin yüzeylerle çalışmaya imkan vermektedir. Ayrıca yöntemin solvent içermeyen kuru bir proses olması da katma değeri yüksek antibakteriyel özellikli yüzeyler hazırlamak için ideal bir yöntem olduğunu göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Antibakteriyel yüzeyler, başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme, DEAEMA, EGDMA, ince film

## ABSTRACT

### MS THESIS

# USING OF INITIATED CHEMICAL VAPOR DEPOSITIONS METHOD FOR SYNTHESIS OF TERTIARY AMINE CONTAINING ANTIBACTERIAL NANOCOATINGS AND ASSESS OF THEIR ANTIBACTERIAL PROPERTIES

**Emine SEVGİLİ**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
SELÇUK UNIVERSITY  
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE  
IN CHEMICAL ENGINEERING**

**Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa KARAMAN**

**2016, 72 Pages**

#### **Jury**

**Assoc.Prof.Dr. Mustafa KARAMAN  
Assoc.Prof.Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ  
Asst.Prof.Dr. Mustafa Esen MARTI**

Bacteria and various microorganisms along with diseases that they cause are one of the biggest problems of our environment. It is getting harder to struggle with these organisms as they are invisible and omnipresent on touching floor and they obtain resistance to antibacterial. Antibacterial properties should be especially in stuff that are used as sharing such as medical devices, water purifying equipment, dental equipment and textile that are used in hospitals which are possible source of microorganisms. In this study, initiated chemical vapor deposition method is successfully used in order to deposit antibacterial poly(diethyl amino ethyl methacrylate-ethylene glycol dimethacrylate) P(DEAEMA-EGDMA) copolymer thin films which contains tertiary amine groups on fabric and glass surfaces. In addition, poly(diethyl amino ethyl methacrylate) (P(DEAEMA)) and poly(ethylene glycol dimethacrylate) (P(EGDMA)) homopolymers are also deposited on substrate and a parameter study is conducted in order to investigate the relationship between coating thickness and substrate temperature. While coating thickness and substrate temperature changes are directly proportionally in homopolymers, this case is inversely proportional in copolymers. This result indicates that the rate controlling step is different for homopolymers and copolymers. Additionally, it is found that when flow rate increases, amount of DEAEMA in copolymer increases too. This finding is supported by the percentage calculations of FTIR results. In order to reveal the chemical structure of all thin film coatings, FTIR analysis is performed and it is found that functional groups are kept significantly. It is revealed by SEM analysis that performed coating in nano size does not block taking air through fabric. Protonation process which is performed to gain residual charge is supported by contact angle analysis. In addition, variable surface roughness indicates the presence of coating which is found by using AFM analysis. It is found by UV analysis that light transmittance of coated glass surfaces is nearly same as uncoated glass surfaces. Because coated glass is both antibacterial and transparent, they can be used on surfaces which require both of these properties. In antibacterial property test operations, It is not found any bacteria on contacted areas of both coated fabric and coated glass surfaces. This proves the antibacterial effect of the coating. This coating can be applied to fragile surfaces such as paper, glass and fabric because substrate temperature in ICVD method is room temperature. In addition, due to the fact that this method is a dry process which does not include any solvent, the method is ideal for value-added antibacterial surfaces.

**Keywords:** Antibacterial surfaces, DEAEMA, EGDMA, initiated chemical vapor deposition, thin films

## ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tezi Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği öğretim üyelerinden Doç. Dr. Mustafa KARAMAN'ın danışmanlığında yürütülmüştür. Çalışmalarım boyunca sabırla beni yönlendiren bilgi birikimi ve tecrübelerinden yararlandığım, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, gelişmemde büyük katkı sahibi olduğunu düşündüğüm danışman hocam sayın Doç. Dr. Mustafa KARAMAN'a,

Yüksek lisansa birlikte başlayıp bitirdiğim beraber çok kıymetli zamanlar geçirdiğim sevgili arkadaşım Tuba UÇAR'a, bu çalışmanın ilk temellerinin atıldığı lisans tezimde çalışmaya beraber başladığım değerli arkadaşım Burak MUTLU'ya,

Çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübesini esirgemeyen sayın Dr.Fatma SARIİPEK hocama ve aynı çalışma ortamını birlikte huzurla paylaştığım çalışma arkadaşlarım Emre ÇITAK'a, Arş. Gör. Mehmet GÜRİSOY'a ve Arş. Gör. Zahide TOSUN'a,

Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezindeki tüm arkadaşlarıma ve hocalarıma,

Finansal desteklerinden dolayı Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü' ne,

Ayrıca sadece yüksek lisans değil bütün hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Emine SEVGİLİ  
KONYA-2016

# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>v</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>vii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Polimer Nedir ? .....	3
1.1. Polimerlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	4
1.2. Polimerlerin Sentezi .....	5
1.2.1. Basamaklı polimerizasyon .....	5
1.2.2. Katılma polimerizasyonu .....	6
1.3. Antibakteriyel Yüzeyleyler .....	8
1.3.1. Genel tanımlar .....	10
1.3.2. Mikrobiyolojik çalışmalar .....	11
1.4. Nano Kaplamalar .....	12
1.5. İnce Film Kaplama Yöntemleri.....	14
1.5.1. Islak sentez .....	14
1.5.2. Kuru sentez .....	17
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>26</b>
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>29</b>
3.1. Deneylelerde Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	29
3.2. Kullanılan Cihazlar .....	31
3.3. İCVĐ Sistemi.....	32
3.3.1. Vakum pompası ve soğutucu .....	32
3.3.2. Reaktör ve reaktant besleme sistemi .....	33
3.3.3. Kontrol sistemleri .....	33
3.4. Deneysel Prosedür .....	35
3.5. Tersiyer Amin İçeren Suda Çözünmeyen Çapraz Bağlı Kopolimerlerin İCVĐ Yöntemi ile Sentezi.....	38
3.6. Kuaternizasyon (Protonlama) Çalışmaları .....	39
3.7. Antibakteriyel Özellik Test Çalışmaları .....	40
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA</b> .....	<b>41</b>
4.1. İCVĐ Yöntemi ile Sentezlenen Polimerik İnce Fimlerin Kaplama Hızına Etkisinin İncelenmesi.....	41
4.2. İCVĐ Yöntemi ile Sentezlenen Homopolimer ve Kopolimerlerin FTIR ve AFM Analizleri .....	47
4.2. Boş ve Kaplı Kumaşların SEM Analizi .....	54

4.3. Kaplamaların UV ve Temas Açısı Ölçüm Analizi.....	57
4.4. Antibakteriyel Özellik Test Sonuçları.....	58
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>60</b>
5.1 Sonuçlar .....	60
5.2. Öneriler .....	61
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>63</b>
<b>EKLER .....</b>	<b>69</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>72</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

atm	: Atmosfer
°C	: Celcius
cm	: Santimetre
d	: Film kalınlığı
dk	: Dakika
g	: Gram
g/mol	: Gram/mol
K	: Kelvin
mtorr	: Militorr
nm	: Nanometre
Pa	: Pascal
Pm	: Monomerin kısmi basıncı
Pr	: Reaktör basıncı
Psat	: Doyma basıncı
RF	: Radyo frekansı
Tf	: Filament sıcaklığı
Ts	: Substrat sıcaklığı
V	: Reaktör hacmi

### Kısaltmalar

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DEAEMA	: Dietil amino etil metakrilat
EGDMA	: Etilen glikol di metakrilat
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopi
I•	: Serbest radikal tür
I <sub>2</sub>	: Başlatıcı tür
iCVD	: Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme
M	: Monomer tür
MFC	: Kütle akış kontrol edici
PECVD	: Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme
PDEAEMA	: Poli (dietil aminoetil metakrilat)
P(DEAEMA-EGDMA) dimetakrilat)	: Poli (dietil aminoetil metakrilat-co-etilen glikol dimetakrilat)
PEGDMA	: Poli (etilen glikol dimetakrilat)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TBPO	: Tersiyer-bütülperoksit

## 1. GİRİŞ

İnsanların günlük hayatta ihtiyaç duydukları ürünleri daha kullanışlı hale getirmek ve yaşam standartlarını daha da yükseltmek için kullanılan her türlü malzemede bazı özelliklerin iyileştirilmesi gerekebilir. Bunlara; kir tutmama, nefes alma, antibakteriyel olma, çizilmeme, su itici yapıya sahip olma, malzeme kalitesini artırma gibi özellikler örnek verilebilir. Bu amaçla, günümüzde ince filmler, yarı iletken aletlerin yapımında, manyetik kayıt ve algılama sistemlerinde, optik kaplamalarda, dekoratif işlerde, malzeme özelliklerini değiştirmek ya da iyileştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Mikroorganizmalar tarafından ortaya çıkan enfeksiyonlar birçok alanda endişeye yol açar. Özellikle tıbbi cihazlarda, ilaçlarda, hastane yüzeyleri ve mobilyalarında, diş restorasyonu ve cerrahi aletlerinde, sağlık ürünlerinde, su arıtma sistemleri, tekstil, gıda ambalaj ve paketleme gibi çeşitli alanlarda antibakteriyel yüzeyler önem taşımaktadır (Timofeeva ve Kleshcheva 2011, Muñoz-Bonilla ve ark 2014).

Enfeksiyon hastalıkları nedeniyle her yıl dünyada 12 milyon civarı ölüm olayı yaşanmaktadır. Bu enfeksiyonların büyük bir çoğunluğu hastanelerde bulunmakta ve buralarda enfeksiyon ile mücadele kapsamında büyük bir çabanın yanısıra önemli giderler sarfedilmektedir. Bu enfeksiyonlar bakteri, virüs ve mantarlar tarafından tetiklenir. Bu canlılar havada, toprakta, suda her yerde görülebilir. Temelde enfeksiyonlar dokunma, yeme, içme ve solunum yoluyla geçen bir mikrop tarafından üretilmektedir. Genel olarak bu enfeksiyonlar ile antibakteriyel maddeler yoluyla mücadele edilmektedir. Özellikle dirençli mikroorganizmaların hızlı ve kolay bir şekilde genlerini mutasyona uğratması onların giderilmesini zorlaştırır (Siedenbiedel ve Tiller 2012). Bu nedenle son yıllarda antibakteriyel özellik gösteren yeni molekül veya polimerlerin sentezlenmesi ve kullanılması konusunda önemli gelişmeler yaşanmaktadır.

Günümüzde çeşitli yüzeylere uygulanabilecek pek çok antimikrobiyal malzeme geliştirilmiştir. Bu malzemeler kimyasal yapılarına, çalışma mekanizmalarına, insan ve çevreye etkilerine, uygulandıkları ürüne tutunma karakteristiklerine, çeşitli dış etkilere dayanıklılıklarına, fiyatlarına ve mikroorganizmalarla etkileşimlerine göre çok farklılık göstermektedirler. Antimikrobiyal uygulamalarda kullanılan en yaygın etken maddeler triklosan, kuaterner amonyum tuzları ve metallerdir (gümüş, bakır, çinko vb) (Percival ve ark 2005, Landsdown ve Williams 2007, Rai ve ark 2009, Travan ve ark 2011, Hazer ve ark 2015, Palza 2015, Vukoje ve ark 2015). Bunlar dışında halamin türevleri, kitosan gibi

pek çok etken maddenin kullanımını ile ilgili çalışmalar da yürütülmektedir (Lenoir ve ark 2006, Domb ve ark 2013, Dangge ve ark 2015, Lin ve ark 2015, Ignjatović ve ark 2016).

Sonuç olarak çeşitli malzeme yüzeylerine uygulanan antimikrobiyal ve antibakteriyel işlemler, bu organizmaların malzeme yüzeylerinde yerleşmelerini veya çoğalabilmelerini önlemek amacıyla yapılmaktadır. Bu işlemlerin esası, malzeme üzerine antibakteriyel maddeler aktararak mikroorganizmaların etkinliklerinin durdurulmasıdır. Bu işlemlerin sonucunda, rahatsız edici kokuların oluşumu, enfeksiyon oluşumu ve materyalinin zarar görmesi önlenir (Malshe ve ark 2012, Kalia ve ark 2013, Aslan ve ark 2014, Grethe ve ark 2015). Yüzeyle nano boyutta yapılan kaplamalar, substratın sıcaklığa maruz kalmaması ve kuru proses olması gibi pek çok özellikler antibakteriyel yüzey hazırlarken CVD yönteminin ideal kılmaktadır.

Polimerler çeşitli bileşim ve yapıları ile biyomühendislikte çeşitli yüzey modifikasyonları için geniş bir kullanım alanına sahiptir. Örneğin, çapraz bağlanmış yüksek şişebilen polimer ağları olan hidrojeller, biyouyumluluk özellikleri ile protein itme, uyarılara yanıt elde etme ve tepki oluşturmak için kullanılabilir. Poli (tetrafluoroetilen) sahip olduğu düşük yüzey enerjisi sayesinde cerrahi adezyonları en aza indirmek için kullanılmaktadır (Tachi ve ark 2015, Yuan ve ark 2015). Polikuaterner aminler, diğer pek çok katyonlu bileşikler ile birlikte, antimikrobiyel yüzeyler oluşturmak için kullanılır.

CVD yöntemi ile sentezlenen polimerler, organik fonksiyonel grupların güçlü tutma özelliği ve bazı durumlarda dış uyarılara duyarlı olması sayesinde yüzey modifikasyonunda katman olarak kullanılır. Yüksek vakum içermeyen ortamlarda ve oda sıcaklığındaki yüzeylerde düşük enerji girişi kullanılarak, CVD polimerizasyonu kâğıt, tekstil ve plastik gibi sıcaklığa hassas olan yüzeylerde kullanılabilir (Ozaydin-Ince ve ark 2012, Saripek ve Karaman 2014). CVD yöntemleri, özellikle değerli olan floro polimerler dâhil olmak üzere, çözünmez ve ergimez filmler de, iletken polimerler ile ilişkili çevre, sağlık ve güvenlik etkilerini azaltmak için tercih edilir. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde kullanılan monomerler genellikle sıvı fazdadır. Polimerler, buharlaştırılarak yüzeye gönderilen monomerlerin çeşitli tepkimeleri neticesinde sentezlenir. Bu nedenle ince ve katı haldeki bir filmin oluşumu tamamen kuru halde ve tek bir adımda meydana gelir (Xu ve Gleason 2011).

Bu çalışmayla kuru buhar ortamında gerçekleşen ve çevre dostu bir proses olan başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD) yöntemi ile katma değeri yüksek antibakteriyel özellikli malzemeler elde etmek amaçlanmıştır.

Bu amaca yönelik olarak, dietil amino etil metakrilat-co-etilen glikol dimetakrilat P(DEAEMA-co-EGDMA) ince filmleri İCVD yöntemi ile tersiyer bütül peroksit (TBPO) başlatıcılığında silikon tabaka altta, kumaş ve cam malzemeyüzeylerine biriktirilmiştir. EGDMA monomeri kaplamanın suda çözünmesini engellemek amacıyla çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Reaktöre beslenen DEAEMA monomer buharının miktarı değiştirilerek, elde edilen polimerik kaplamalarda ki kopolimer oranları ayarlanmış, bu oranlar kaplamaların FTIR analizi ile açığa çıkarılmıştır. İCVD yöntemi, nanometre kalınlığında ultra ince polimer film kaplamalarının yüksek hızlarda ve verimlerde elde edilebilmesine olanak vermektedir. Bu yöntemde substrat (alt tabaka) oda sıcaklığında tutulup herhangi bir yüksek sıcaklık, plazma, iyon bombardımanı ve solvent gibi bozucu etkilere maruz kalmaz. Bu nedenle, bu yöntem antibakteriyel yüzey hazırlamak için ideal yöntem olarak düşünülmüştür.

### 1.1. Polimer Nedir ?

Polimer teriminin kökenine bakacak olursak; 1826 yılında Faraday'ın yaptığı çalışmada, etilen gazına basınç altında ışın enerjisi verilmiş ve gazın bir kısmının sıvılaştığı saptanmıştır. Ayrılan sıvı fazın çok uçucu, elementel etilen bileşiminde, fakat etilenin iki katı molekül ağırlığında bir bileşik olduğu görülmüştür. Berzelius, elde edilen yeni maddeye, etilenin bir izomeri olan bütan adını vermiştir. Daha sonra da, elementel bileşimi bir diğer madde ile aynı, fakat molekül ağırlığı o maddenin molekül ağırlığının katları olan bir maddenin “polimer” terimiyle tanımlanabileceği belirtilmiştir (Beşergil, 2003).

Polimerler büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir (Baysal, 1981).

Tipik bir polimer zincirinde yüzlerce veya binlerce monomer molekülü bulunur. En genel şekliyle bir polimerdeki polimer zincirleri, monomere çok benzeyen atomlardan oluşan tek bir karakteristik grubun zincir boyunca tekrarlanmasıyla meydana gelir; böyle bir polimere “homopolimer” denir. Karakteristik grup “yapı birimi” veya “tekrar birimi” dir. Yapı birimi bir homopolimerin temel niteliğini oluşturur, polimerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler. Polimer iki veya daha çok tipte monomerden üretilirse

“kopolimer” adını alır. İçerdikleri monomerlerin yapıları ve miktarları kopolimerin özelliklerini belirler (Beşergil, 2003).

Polimerleri diğer klasik kimyasal maddelerden ayıran en önemli özellik, moleküllerinin büyüklüğüdür. Bu nedenle polimer kelimesi bütün yüksek molekül ağırlıklı maddeleri kapsar. Polimerlerin üstün özelliklerine makromoleküler yapılarının katkısı büyüktür. Örneğin gerekli mekaniksel özellikler belli bir zincir büyüklüğü üzerinde kazanılır (Saçak, 1998).

### **1.1.Polimerlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri**

Polimerlerin ısı karşısındaki davranışları, yapılarında amorf ya da kristal bölgelerin varlığına yakından bağlıdır. Amorf polimerler, yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılğandır. Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı adı verilen bir sıcaklıkta yumuşar. Polimer bu sıcaklığın üzerinde ısıtılmaya devam ederse sıvı halini alır. Tam kristal polimerler serttirler ve amorf bölgeler bulunmadığından camsı geçiş göstermezler. Erime sıcaklıklarına ulaşıldığı zaman kristal yapı yıkılır ve polimer erir.

Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan polimerde yer alan atomlar, atom hareketlerini sürdürürler. Ancak zincirler eğilip bükülme gibi hareketler yapamazlar. Bu nedenle polimer zincirleri dışardan yapılan mekaniksel özellikler altında biçimlerini değiştiremezler ve aşırı zorlanmalarda kovalent bağlar üzerinden kırılırlar. Camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığında zincir hareketi için gerekli enerji karşılanır ve polimer yumuşar. Bu nedenle bu sıcaklık, zincir hareketlerinin başladığı sıcaklıktır.

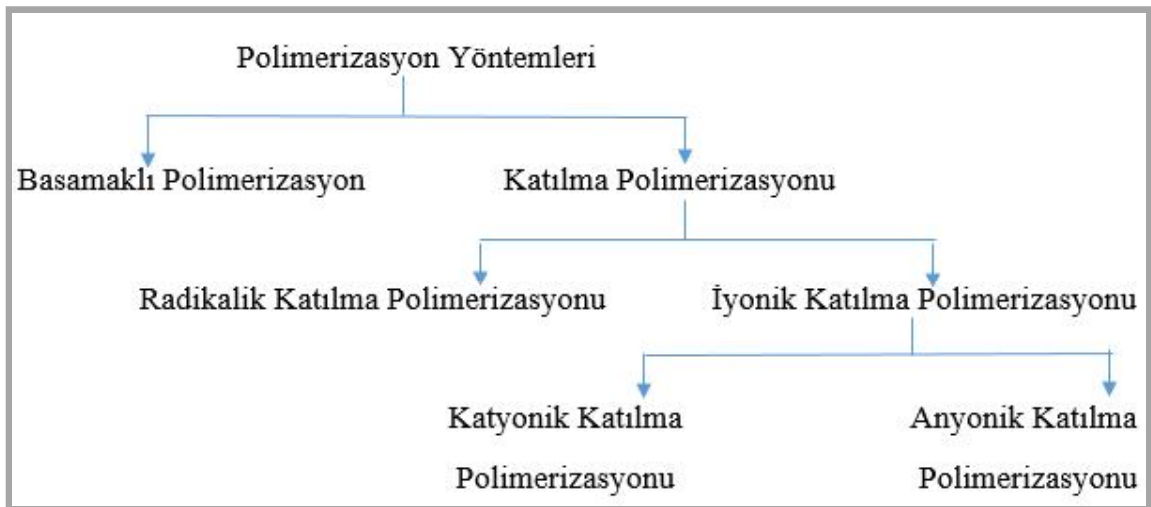
Kimyasal yapıları (polar, apolar gibi) birbirine benzer olan polimer-sıvı sistemlerinde polimer zincirleri ve sıvı molekülleri arasında ikincil etkileşimler ortaya çıkar. Bu etkileşimler sonucu doğrusal ve dallanmış zincirli polimerler yeterince beklenildiğinde su içerisinde moleküler düzeyde dağılarak çözünürler. Polimerin çözünmesi iki aşamada gerçekleşir. Önce çözücü molekülleri polimer örgüsü içerisine difüzlenererek onu şişirir ve jelleştirir, ikinci aşamada ise jel çözelti verecek şekilde çözücü içerisinde dağılır. Çapraz bağlı polimerler çözünmeyen polimerlerdir ve sıvılar içerisinde çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak belli düzeyde şişerler. Yoğun çapraz bağlı polimerler ise çözücülerden hiç etkilenmezler.

Polimerlerin çözünürlüğünü; zincir dallanmaları, zincirler arası çapraz bağlar, kristallik ve kristalliğin derecesi, ana zincir veya yan grupların polarlığı, mol kütlesi gibi faktörler etkiler. Polimerin mol kütlesinin artması, zincirlerin uzaması anlamına gelir.

Zincir boyunun uzaması zincir dolaşımlarını ve ikincil etkileşimleri arttırarak polimerin çözünmesini güçleştirir (Saçak, 2002).

## 1.2. Polimerlerin Sentezi

Polimerlerin sentezinde basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonu olmak üzere iki temel yöntem kullanılır. Şekil 1.1'de polimerizasyon yöntemleri verilmiştir.

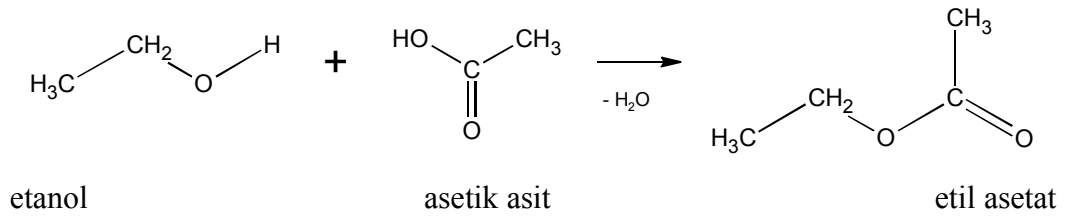


Şekil 1.1. Polimerizasyon yöntemleri

### 1.2.1. Basamaklı polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyonda polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbiri ile tepkimeye girebilir. Polimer zincirleri adım adım ve yavaş bir şekilde büyürler ve yüksek mol kütleli polimer polimerizasyonun sonlarına doğru elde edilir (Saçak 2005).

Basamaklı polimerizasyon yöntemiyle elde edilen polimerlere kondensasyon polimerleri denir ve kondensasyon polimerleri yinelenen birim içerisinde yer alan karakteristik bağların türüne göre poliesterler, poliamitler, poliüretanlar, poliasetaller gibi bazı temel gruplara ayrılırlar (Saçak, 1998). Şekil 1.2'de basamaklı polimerizasyon ile etanolden asetik asit eldesi verilmiştir.



**Şekil 1.2.** Etanolden etil asetat eldesi

### 1.2.2. Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri aktif bir merkeze birer birer katılarak polimer zincirini oluştururlar. Zincir büyümesi ve sonlanması birlikte ilerlediği için polimerizasyonun her aşamasında ortamda yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

Katılma polimerizasyonunu başlatma yöntemlerinden birisi, serbest radikallerden yararlanmaktır. Serbest radikaller kimyasal maddeler kullanılarak veya ısı, ışın, gibi fiziksel etkenlerden yararlanılarak polimerizasyon ortamında oluşturulabilir (Saçak, 2005).

Bir başlatıcı yeterli ısı verildiğinde parçalanarak radikaller üretir. Serbest radikal ortamda bir monomer bulunduğunda monomerle birleşerek monomerik radikali oluşturur. Yeni radikalik aktif merkez ikinci bir monomeri benzer şekilde katar ve polimerizasyon, monomerlerin radikalik aktif merkeze ard arda katılmasıyla ilerler. Basamaklı polimerizasyonda, polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbirleriyle tepkimeye girerek zinciri büyütürken, katılma polimerizasyonunda büyüme tepkimeleri yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasındadır. Katılma polimerizasyonu diğer zincir büyüme tepkimeleri gibi başlama, ilerleme, sonlanma adımlarını izler.

Aktif monomer zincirleri sonlanma tepkimeleri adı verilen tepkimelerle aktifliklerini yitirirler. Sonlanma tepkimeleri farklı tanecikler arasında ilerleyebilmektedir. Örneğin aktif iki zincir, uçlarındaki radikaller üzerinden birleşerek sonlanabilirler ve monomer katma yeteneği olmayan kendilerinden daha uzun bir ölü polimer zincirine dönüşebilirler. Aktif zincirlerin birisinden diğerine bir atomun aktarılması, bir başka sonlanma tepkimesi türüdür.

Katılma polimerizasyonunun iki çeşit başlatma yöntemi vardır. Bunlar;

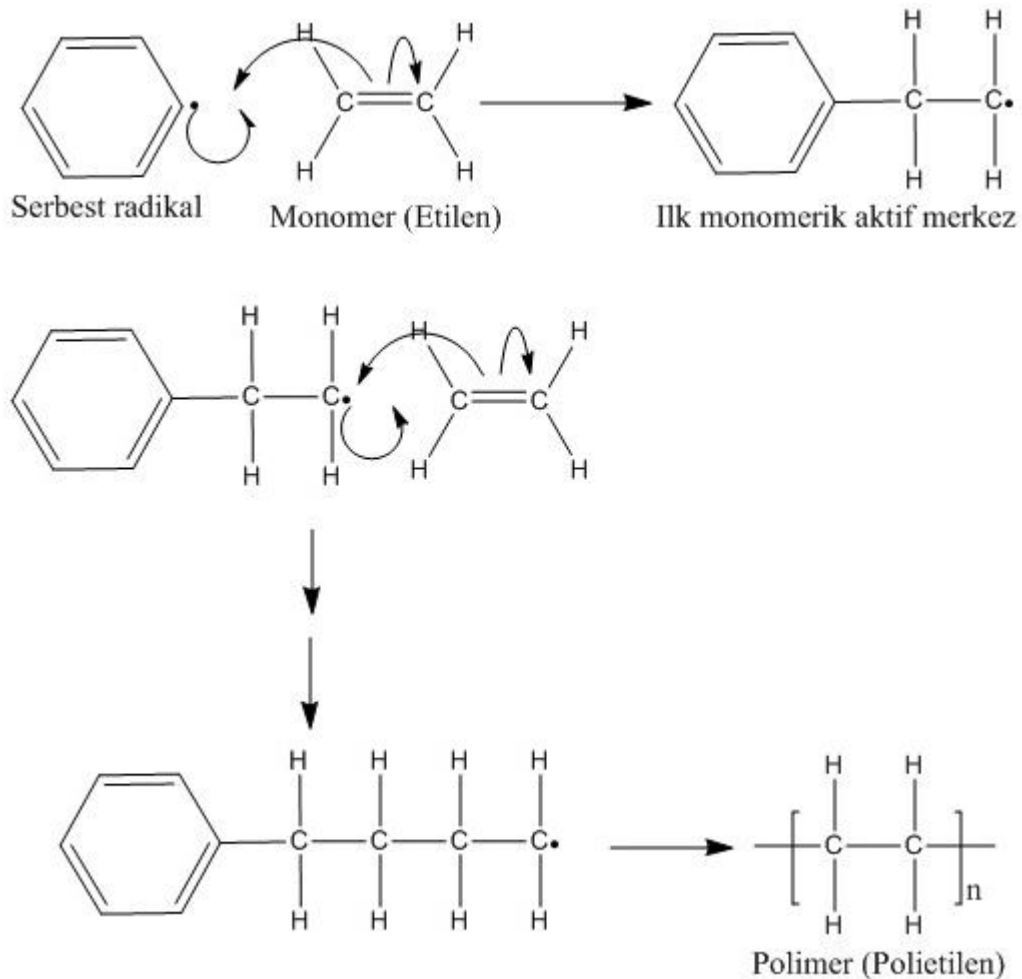
- Radikalik katılma polimerizasyonu

- İyonik katılma polimerizasyonu

### 1.2.2.1.Radikalik katılma polimerizasyonu

Çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşiklerden faydalanılarak yapılır. Serbest radikaller genellikle katalizör veya başlatıcı denilen maddelerden, bazende ısı, ışın gibi fiziksel etkenlerle karasız maddelerin parçalanması ile oluşur.

Serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Çok kısa sürede çok sayıda monomer molekülü bu büyüyen zincire katılır. En sonunda iki radikal birbiriyle reaksiyona girerek polimer molekülünü oluştururlar. Şekil 1.3'de radikalik katılma polimerizasyonu mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Radikalik katılma polimerizasyonu mekanizması

### 1.2.2.2. İyonik katılma polimerizasyonu

Bu polimerizasyonda iyonik karakterdeki aktif merkezler büyük rol oynar. İyonik katılma polimerizasyonunda zincir büyümesini sağlayan aktif merkez anyon ya da katyon olabilir. Katyonik polimerizasyon da, zincir büyümesinden katyon merkezi sorumludur. Anyonik polimerizasyon da ise zincirler anyonik merkezler üzerinden ilerler. Çizelge 1.1’de farklı polimerizasyon yöntemlerinin birbirlerine üstünlük ve eksiklikleri kıyaslanmıştır (Saçak, 2002).

**Çizelge 1.1.** Polimerizasyon yöntemlerinin birbirlerine üstünlük ve eksikliklerinin kıyası

Polimerizasyon Yöntemi	Üstünlük	Eksiklik
İyonik	uygulanabileceği monomer ve çıkış maddesi sayısı fazla	düşük molekül ağırlıklı ürün, molekül ağırlığı dağılımı geniş, stereokimyasal kontrol söz konusu değil, çoğu kez ısı gerekli, tepkime hızı yavaş
Serbest radikalik	uygulanabileceği monomer sayısı fazla	stereokimyasal kontrol söz konusu değil, ısı veya radyasyon gerekli olabilir, seçiciliği zayıf
Katyonik	molekül ağırlığı kontrolü yapılabilir, uygulanabileceği monomer sayısı sınırlı	olefinik monomerlerle sınırlı, nem duyarlı, düşük sıcaklıklar gerekli olabilir
Anyonik	molekül ağırlığı dağılımı dar, bazen stereokimyasal kontrol olası, blok kopolimer sentezine uygun	uygulanabileceği monomer sayısı sınırlı, düşük sıcaklıklar gerekli
Koordinasyon	yüksek seçicilik, çok iyi stereokimyasal kontrol, oda sıcaklığında gerçekleşir	olefinlere uygulanabilir, vinil monomerleri için yetersiz, molekül ağırlığı çok yüksek değil

### 1.3. Antibakteriyel Yüzeyler

Dünya Sağlık Örgütü tarafından sağlık: yalnızca hastalık veya sakatlığın olmayışı değil, bedence, ruhça ve sosyal yönden tam bir iyilik halidir. Sağlık kavramını etkileyen üç temel unsur: insan, hastalık yapıcı etmenler ve çevredir. İçinde yaşadığımız çevre, hastalıklara yol açan en önemli etkenlerin başında gelen mikroorganizmalar ile her an temasta bulunduğumuz ortamdır [Akdu,1998].

Antimikrobiyal karışımlar genellikle mikrop yok edici, sağlığı koruyucu, koku önleyici ve dezenfektan olarak adlandırılır ve farklı koşullar altında oluşan zararlı

organizmaların kabiliyetine karşı gösterilen direnç olarak tanımlanır. Antimikrobiyal sistemler etkilerini beş mekanizmada gösterirler:

- Metabolik antagonistik etki yaparlar,
- Hücre duvar sentezini bozarlar,
- Hücre zarının geçirgenliğini ve fonksiyonunu bozarlar,
- Protein sentezini bozarlar,
- Nükleik asit sentezini bozarlar.

Antimikrobiyal yüzeyler, hastanelerde ve sağlıklı yaşam merkezlerinde günlük kullanımda oldukça ihtiyaç duyulan malzemelerdir. Mikroorganizmalar tekstil üzerinde büyüüp yayılarak, istenmeyen kötü kokulara, tekstil yüzeyinde deformasyonlara ve sağlık problemlerine neden olur. Bakteri nedenli enfeksiyonlar hastanelerdeki başlıca sorunlardan bir tanesidir (White ve ark 2010). Bu nedenle etkili, uzun ömürlü, toksik olmayan ve çevre açısından zararsız antimikrobiyal yüzeylerin geliştirilmesi için büyük çaba sarfedilmektedir. Antimikrobiyal yüzeyler oluşturmak için çeşitli teknikler kullanılabilir, büyük bir çoğunluğu iki farklı bakterisidal mekanizmayı kullanır; liç olan (yüzeyden salınım yapan) ve liç olmayan (yüzeyden salınım yapmayan) uygulamalar. Liç temeline dayalı antibakteriyel yüzeyler serbest bırakılan antimikrobiyal ajanların bakterilerin çevresinde zarları çevreleyerek içine girmesiyle hücre membranı ya da proteini gibi hedef hücre bileşenlerinin işlevini bozarak bakterileri öldürür.

Gümüş, antimikrobiyal ürün üretiminde, kıyafetlerde, sargı bezlerinde ve kendi kendini sterilize edebilen kateter gibi yapılarda yaygın olarak kullanılır (Yao ve ark 2008, Rai ve ark 2009). Gümüş ya da gümüş iyonları hücre içine nüfuz ederek proteinlere ve enzimlerin tiyol gruplarına bağlanarak enzim fonksiyonlarının kaybına dolayısı ile de bakteri ölümüne yol açar (Landsdown ve Williams 2007). Ancak çözünme temelli antimikrobiyal yüzeyler de, bakterisidal etki sınırlıdır yani kademeli olarak zamanla ortadan kalkar, insan vücudu ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri vardır ve daha da önemlisi bakteriler direnç geliştirir (Silver 2003, Percival ve ark 2005).

Liç olmayan antimikrobiyal yüzeyler, aynı zamanda kalıcı olarak bilinen antimikrobiyal yüzeyler, gelişen bakteriyel direnç olasılığını azaltırlar ve ortama antimikrobiyal ajanlar bırakmadan sadece temas ile mikroorganizmaları öldürürler. Kalıcı antimikrobiyal yüzeyler elde etmek için, katyonik polimerler, yüzey üzerine kaplama ya da aşılama yoluyla sabitlenirler. Klivanove ve ark. (2002) kalıcı antimikrobiyal yüzeyler oluşturma konusunda öncülük eden çalışmalarında gram-negatif

ve gram-pozitif bakteriler üzerinde etki gösteren uzun hidrofobik zincirler içeren polikasyonları, poli (vinil -N- hexylpyridinium ) ve alkile polietilenimin, cam ve plastik yüzeyler üzerine aşılamışlardır. Kontrollü polimerizasyonlar, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ve tersinir ek parçalanma zincir transferi (RAFT) antimikrobiyal polimerler elde etmek için kullanılmıştır (Murata ve ark 2007, Roy ve ark 2008, Yao ve ark 2008). Kaplanan polimerin molekül ağırlığı, zincir uzunluğu ve aşılama yoğunluğunun kontrol edilebiliyor olması bakteri mekanizmasının anlaşılmasına ve daha kalıcı antimikrobiyal yüzeyler oluşturulmasına olanak sağlar.

Buhar temelli polimer kaplama teknikleri antimikrobiyal yüzey sentezi için alternatif yaklaşımlardır. Sürecin solventsiz doğası yüzeyleri sert organik çözücülere maruz bırakmayı önler, yüzeylerin narin fiziksel ve kimyasal yapısının korunmasına izin verir. Bu sayede; kağıt, eriyebilen substratlar ve kateterler gibi bir çok malzeme yüzeylerini kaplamak için kullanılabilir. Buhar temelli antimikrobiyal yüzeylerin üretimi, plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile paslanmaz çelik ve filtre kağıdı üzerinde, poli ( etilen diamin) aşılama ile incelenmiş, gram-pozitif ve gram-negatif bakterilere karşı %95-98 öldürme etkinliğiyle sonuçlanmıştır (Jampala ve ark 2008). Poli ( dimetilaminometilstiren) ( PDMAMS ) başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak tekstil üzerine uygulanmış ve % 99 dan daha fazla bir bakteri öldürme yüzdesiyle sonuçlanmıştır (Martin ve ark 2007).

### 1.3.1. Genel tanımlar

Antimikrobik etkenler ile ilgili olarak genellikle kullanılan deyimler:

**Bakteriyostatik:** Bakterilerin çoğalmasını önleyen maddelere denir. Bunların ortadan uzaklaştırılmasından sonra bakteriler yeniden üremeye başlarlar.

**Bakteriosidal:** Bakterileri öldürebilen maddelerdir. Bu etkinin bakteriyostatikten farkı burada işlemin geri dönüşmez olmasıdır. Öldürülmüş bir organizma etkenden tamamen uzaklaştırılsa bile artık üreyemez .

**Steril:** Her şekildeki hayattan arı demektir. Sterilizasyon, süzme suretiyle (özellikle sıvılar ve hava) ya da mikropları öldüren etkenlerle yapılabilir.

**Dezenfektan:** Yüzeylerdeki mikroorganizmaları öldürmek için kullanılan fakat direkt olarak dokulara uygulanamayacak kadar toksik olan maddelerdir.

**Septik:** Canlı dokularda patojen mikropların bulunması ile tanımlanır.

**Aseptik:** Ortamda patojen mikropların bulunmayışı ile tanımlanır .

### **1.3.2. Mikrobiyolojik çalışmalar**

Mikrobiyoloji çalışmalarında önemli olan adımlar sırasıyla; sterilizasyon, ortam, mikrobiyolojik örnek alma ve bakteri ekimi (kültivasyon), bakteri morfolojisi ve bakterileri boyama, mikroorganizmanın tanımlanması ve mikrobiyolojik sayım yöntemleridir.

#### **1.3.2.1.Sterilizasyon**

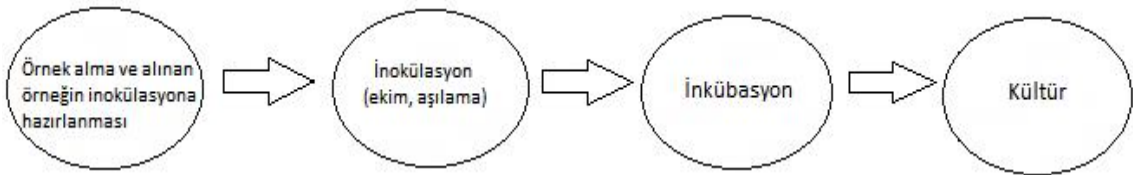
Sterilizasyon genelde bir ortamdaki bütün organizmaların öldürme ya da ortamdaki uzaklaştırma işlemi olarak tanımlanır. Mikrobiyoloji uygulamaları dikkate alındığında sterilizasyon; laboratuvar ekipmanlarının ve besiyerlerinin, bilinen herhangi bir yöntemle üzerinde veya içinde bulunan mikroorganizmaların öldürülmesi ya da ortamdaki uzaklaştırılması işlemidir. Sterilizasyon işlemi uygulanmış materyale steril denir. Bazı mikroorganizmaların iki şekli vardır; vejetatif formlar nispeten kolay öldürülebilmekte, dayanıklı spor formlarını ise öldürmek ise daha zor olmaktadır. Başarılı sterilizasyon tekniği, en dayanıklı spor formunu bile öldürmeyi amaçlar. Ancak her zaman mutlak bir sterilizasyon olmayabilir. Sterilizasyon yöntemleri; ısı işlem uygulaması, ışınlama ile sterilizasyon, mekanik yöntemlerle sterilizasyon, kimyasal yolla sterilizasyon olarak adlandırılmaktadır.

#### **1.3.2.2.Besiyeri**

Mikroorganizmaların laboratuvar koşullarında üretilmeleri, saf olarak elde edilmeleri, çeşitli özelliklerinin incelenmesi, biyolojik olarak ve metabolik ürünlerin elde edilmesi için çeşitli besleyici ortamlar kullanılır. Bakterilerin büyük bir çoğunluğu ve mantarlar cansız ortamlarda üretilebilmektedirler. Bu gibi mikroorganizmaların üretilmeleri, saf olarak elde edilmeleri, koloni ve biyokimyasal özelliklerinin incelenmesi, biyolojik ürünlerin elde edilmesi için onları organizmanın dışında üretmek amacıyla kullanılan cansız, besleyici ortamlara besiyeri adı verilir.

### 1.3.2.3.Mikrobiyolojik örnek alma ve kültür yapma

Üzerinde veya içinde mikroorganizma üretilmiş (ya da uremiş) besiyerleri kültür olarak adlandırılır. Besiyerinde bir mikroorganizma türü üretilmiş ise bu saf kültürdür. Kültür yapma, mikroorganizmaların buldukları ortamdan belirli tekniklerle alınarak, uygun bir besleyici ortama aktarılması ve burada gelişmelerinin sağlanması aşamalarını içerir. Şekil 1.4’de mikrobiyolojik örnek alma ve kültür hazırlama adımları verilmiştir.



Şekil 1.4. Mikrobiyolojik örnek alma ve kültür hazırlama

Ancak kültür yapmadaki bu aşamalardan önce bir takım ön hazırlıkların gerçekleştirilmesi gerekir. Bu amaçla yapılacak ilk işlem steril besiyerinin hazırlanmasıdır. Bunun için önce kültürü yapılacak örneğe veya incelenecek mikroorganizmaya ya da mikroorganizma grubuna uygun bir besiyerinin seçimi yapılır. Daha sonraki aşamada ise bu besiyeri usulüne uygun olarak hazırlanır ve sterilize edilerek kullanıma hazır hale getirilir. Kültürel sayım yapılacak bir örneğin ml’inde binlerce hatta milyonlarca mikroorganizma bulunabilir. Bu nedenle, incelenecek örneğin uygun seri dilüsyonları hazırlanır. Dilüsyon hazırlama, mikrobiyolojik yönden incelemeye alınacak orjinal örnek içindeki mikroorganizma sayısının belirli oranlarda daha aza indirilmesini sağlayan bir işlemdir.

### 1.4.Nano Kaplamalar

Çevremize dikkatle baktığımızda her türlü malzeme yüzeyinde bir kaplama olduğunu görebiliriz. Duvar yüzeyleri boya ile kaplıdır, otoyollarda bariyerler çinko ile kaplıdır, ahşap yüzeyler şeffaf ya da renkli çeşitli koruyucu malzemelerle kaplıdır, yemek yerken kullandığımız çatal-bıçağımız krom kaplıdır. Bu örneklerle benzer olarak çeşitli kaplama yöntemleriyle tekstil ürünlerine su geçirmezlik ve nefes alabilme, camlara kendi kendini temizleyebilme, malzemelerin pH’nı değiştirerek malzemeye istenilen bir özellik kazandırılabilir. Bu örnekleri çoğaltabiliriz.

Malzemelerin yüzeylerini olduklarından daha güzel göstermek, onları dış etkilerden korumak amacıyla çeşitli yöntemler uygulanır. Metal yüzeylerine uygulanan plazma, kimyasal ya da fiziksel buhar biriktirme, uygulanan kaplama yöntemlerinden bazılarıdır. Geçmişte kaplamalar yüzeylerin görüntüsünü değiştirmek, süslemek ya da korumak için kullanılırken, günümüzde bu gibi özelliklerin yanında işlevsel özellik kazandırmak için de kullanılmaktadır.

İşlevsel kaplamalar; uygulandıkları yüzeylerin özelliklerini değiştirerek ya da yeni özellikler kazandırarak malzemelerin kullanım alanlarını genişletir, onlara değer kazandırır. İşlevsel kaplamaların tipik örnekleri olarak kendi kendini temizleyen kaplamalar, antibakteriyel kaplamalar, su tutan ya da tutmayan, kolay temizlenen kaplamalar, korozyon, çizilme, mekanik dayanım, pH değiştirerek yeni değer kazandırma vb. özellikler taşıyan kaplamalar sayılabilir. Bazen de bir malzemede birkaç farklı özelliğin bir arada bulunması gerekebilir. Örneğin, bir tekstil ürünü olan masa örtüsünün hem su ve leke tutmaması hem de antibakteriyel olması gibi özellikler içermesi istenebilir. Genel olarak işlevsel kaplamaların toksik olmayan, ucuz, dayanıklı, kullanımı kolay, kolay bulunabilen olması beklenmektedir. Bu özelliklerin sağlanmasında en etkin yöntem nano kaplamalardır [Avcı,2009].

Nano boyutta, makro boyutlarda görülmeyen kimyasal ve fiziksel değişimler ve nano boyutlu taneciklerin yüzeye düzgün sıralanması ile nitelikli kaplamalar elde etmek mümkündür. İşlevsel nano kaplamalar; cam, metal, seramik, beton, kâğıt, tekstil, plastik gibi her türlü yüzeye uygulanabilir [Avcı,2009].

Nano malzemelerin üretim yöntemleri 3'e ayrılır:

- Katı yöntemler

Mekanik Aşındırma

Devitrifikasyon

- Sıvı yöntemler

Hızlı Katılaştırma

Elektrodepolama

Sol-jel Tekniği ile Üretim

Kimyasal Reaksiyonlar

Hidrotermal Sentez

Mikroemülsiyon Tekniği

- Buhar yöntemler

Asal Gaz Yoğunlaşması

Plazma Fazı Sentezleme  
 Fiziksel Buhar Çöktürme (PVD)  
 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

### 1.5.İnce Film Kaplama Yöntemleri

İnce film kaplama yöntemleri kuru ve ıslak sentez olmak üzere 2'ye ayrılır:

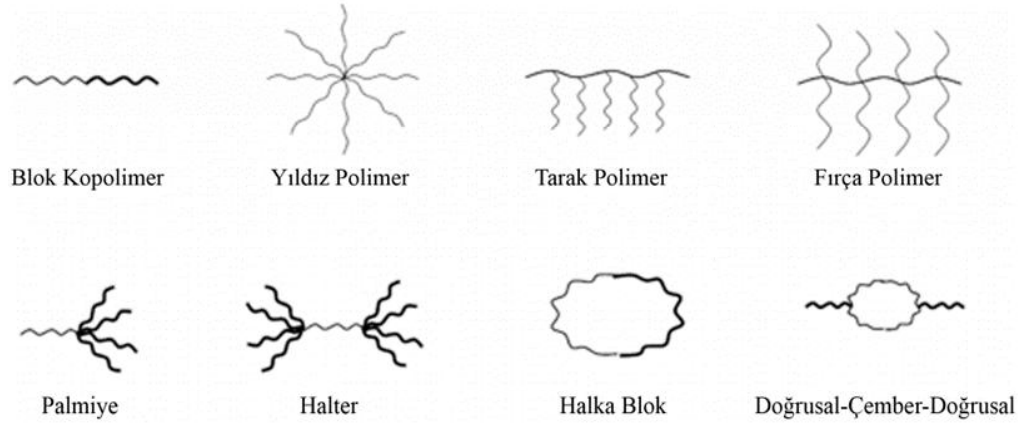
- Islak Sentez
  - Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi (ATRP)
  - Daldırarak Kaplama
  - Döndürerek Kaplama
  - Sol-Jel
  - Katman katman Kaplama
- Kuru Sentez
  - Fiziksel buhar Biriktirme (PVD)
  - Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

#### 1.5.1. Islak sentez

##### 1.5.1.1.Atom transfer radikal polimerleşmesi (ATRP)

Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), monomerden polimer ve kopolimer elde etmek amacıyla kullanılan bir sentez yöntemidir. Serbest radikal polimerizasyon yönteminde yüksek molekül kütlelerine sahip polimerler elde edilmesine rağmen zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarından ötürü düşük molekül ağırlığına sahip polimerler elde edilememiştir. Son yıllarda düşük düşük molekül ağırlığına sahip polimerlerin sentezinde kontrollü polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden en çok bilineni ATRP yöntemidir .

ATRP'den önce ortaya çıkan kontrollü polimerleşme yöntemlerinde her türlü monomer kullanılamamasına karşı, ATRP mekanizması ile geniş bir monomer seçkisi polimerleşme için kullanılabilir. Şekil 1.5'de gösterildiği gibi çok zengin geometrilere sahip blok kopolimerler, hiper-dallanmış zincirler ve ağsı-kopolimerler elde edilebilir. Her bir zincir mimarisinin sağladığı farklı fiziksel özellikler sayesinde ATRP ile sentezlenen polimerler birçok uygulamada kullanılabilir.



Şekil 1.5. ATRP yöntemi ile sentezlenebilen bazı polimerler

### 1.5.1.2.Katman katman kaplama (Layer by layer)

Layer by layer (LbL) tekniği nano malzeme üretim teknikleri arasında geniş bir uygulama alanına sahiptir. Nanometre ölçekli çok katmanlı malzeme ve yapıların, elektrikselsel , manyetik , termal , mekanik , kimyasal , optik özellikler gibi istenilen özelliklerde gerçekleştirilmesi bu uygulama ile basit ve kolay bir teknik ile yapılır.

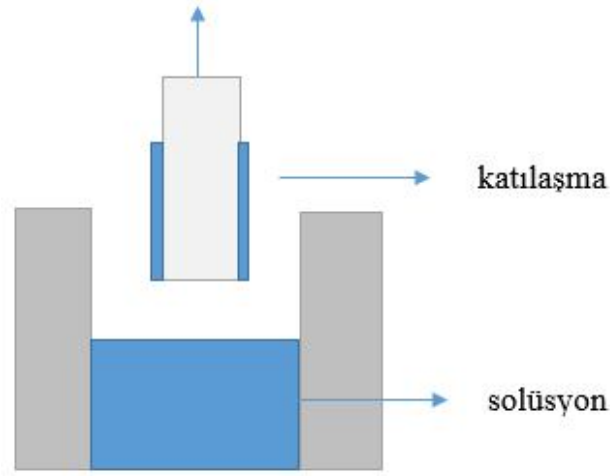
LbL tekniği ve onun uygulamaları , nano elektromekanik sistemlerde (NEMS), mikroimalat teknolojisi ile birlikte mikro elektro mekanik sistemlerde (MEMS), kapsüller için biyouyumlu kaplamalarda , daha iyi kağıt elde etmek için mikrofiber dokuların kaplanmasında ve polimer bazlı elektronik cihazlarda kullanılmaktadır [Varahramyan ve ark., 2006].

### 1.5.1.3.Daldırarak kaplama (Dip Coating)

Yöntem, bir taşıyıcı tabakanın hazırlanan sol içerisinde belli bir hızda daldırılıp aynı hızda geri çıkarılması yoluyla film kaplanması işlemidir. Bu yöntemle kaplama yapıldığı zaman film kalınlığı, taşıyıcı sole daldırılıp çıkarıldığı esnada, zamanla değişmez. Daldırarak kaplama yöntemi daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşma olmak üzere beş aşamadan oluşur.

Daldırma işlemi sırasında; yüzey ve çözelti sıcaklığı sabit tutularak, kaplama kalınlığı, çözelti konsantrasyonu, viskozitesi ayarlanabilir. Ayrıca kaplama kalınlığı numunenin çözeltiden çekilme hızına da bağlıdır. Kaplama kalınlığını etkileyen diğer faktörler çözeltilinin yüzey gerilimi, kaplama banyosu üzerindeki kısmi nem ve buhar basıncıdır. Ayrıca hassas kaplama yapmak için reaksiyon ortamının temizliğine ve hava

akımlarına dikkat edilmelidir [Ayaş, 2010]. Şekil 1.6’da daldırarak kaplama yöntemi gösterilmektedir.



Şekil 1.6. Daldırarak kaplama

#### 1.5.1.4.Sol-jel yöntemi

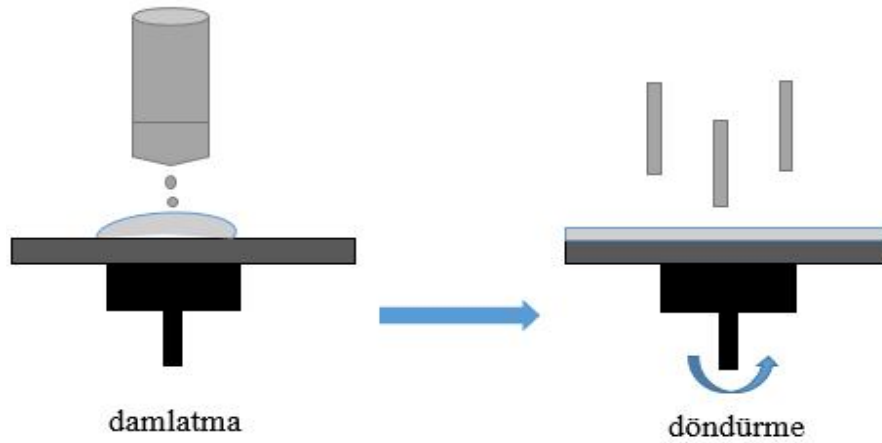
Sol-jel kolloidal çözeltilerin jelleştirilmesinden katı bir fazın elde edilmesini içeren yöntemdir. Aslında sol-jel inorganik polimerizasyon tepkimelerine dayanmaktadır. Sol-jel prosesinin esası, metal alkoksit çözeltileri, metal tozları belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesi ve bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektro kimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelmesi (jelleşme) ve bu ağın gitgide büyüyüp sistem içerisindeki bütün noktalar ulaşarak komple bir yapı (jel) meydana gelir. Bu olaylar oda şartlarında gerçekleşmektedir. Gerekliğinde ısı bir işlemde uygulanabilir [Gün, 2006]. Bu yöntemde, elementlerin alkoksit veya tuzları kullanılarak cam, seramik, çok bileşenli oksit karışımları elde etmek mümkündür. Yöntem basit olarak hidroliz ve polikondensasyon olarak kimyasal reaksiyon kademelerinden meydana gelir. Sol-jel yönteminin en önemli dezavantajı jelleşme ve ısı işlemler sırasında malzemede olmasıdır [Ayaş, 2010].

Sol-jel Yönteminin Kullanım alanları;

- Monolitik şekiller
- Fiberler
- Kaplamalar
- Tozlar

### 1.5.1.5.Döndürerek kaplama (Spin Coating)

Döndürerek kaplama metodunda, yüzeye kaplanacak malzemenin çözeltisi hazırlanarak, döner bir diskin ortasından kaplanacak yüzeye damlatılır. Diskin dönme hareketi ile çözelti, yüzeyde eşit olarak dağılır. Böylece yüzeyde kaplama işlemi gerçekleşmiş olur. Çok basit bir proses olup, düz yüzeylere ince ve tek tip film kaplanmasında kullanılır [Ayaş, 2010]. Şekil 1.7’de döndürerek kaplama yöntemi gösterilmiştir.



Şekil 1.7. Döndürerek kaplama

## 1.5.2. Kuru sentez

### 1.5.2.1.Fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD)

Bu yöntem katı bir kaynağın vakum altında atomizasyonu veya buharlaştırılması ve bu maddenin kaplama oluşturmak için altlık üzerine biriktirilmesi prosesisidir.

Bu yöntemle yapılan kaplamalarda, malzemenin termal ısıtma, yüksek enerjili elektron ya da iyon kullanılarak film üzerine birikimi sağlanır. Malzeme buharlaştırılıp substrat üzerinde biriktirilir [Yaylacı, 2012].

Vakum altında stabilizesini koruyabilen her türlü malzemenin biriktirilmesi bu yöntemle yapılmaktadır. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemindeki film kaplama işleminin temel özelliği çok sayıda malzemeyi içermesidir.

Plazma destekli PVD tekniklerinin gelişmesi ile;

- ✓ Kaplanacak parçaların ısıtma sırasında sıçratma mekanizması ile temizlenmesi,
- ✓ Kaplanacak malzemenin kaplanacak yüzeye difüzyonu,
- ✓ Daha yoğun kaplama yapısı,

- ✓ Düşük sıcaklıklarda bile iyi bir kaplama yapısı ve buna bağlı olarak gelişen özellikler,
- ✓ Parçaların ısıtılmasında ekstra bir ısıtıcı kaynağa ihtiyaç göstermemesi,
- ✓ Yüksek birikme hızları

sağlanabilmiş olması dolayısıyla aşınma ve sürtünme uygulamaları için çok uygun özellikli (yüzeğe çok iyi yapışan, yüksek sertlikte ve yoğunlukta) seramik kaplamalar üretilmeye başlanmıştır [Yaylacı,2012].

### 1.5.2.2.Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme yöntemi (İCVD) polimer ince film üretimi için kullanılan kimyasal yapının bozunmadan muhafaza edildiği bir düşük enerjili buhar biriktirme prosesidir (Mao ve Gleason 2006). Bu tamamen kuru prosesinde solvent kullanılmadığı için çevreye zararsızdır, sıvılarda görülen yüzey gerilim problemleri bu proseste olmadığı için kompleks geometrili yapılar konformal olarak kaplanabilir (Lau ve Gleason 2007).

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) gaz halindeki reaktantların kimyasal reaksiyonu kullanılarak kapalı bir kap içerisinde malzeme yüzeyinde film veya toz formunda katı materyallerin üretimi prosesidir. Geleneksel çözeltili esaslı yüzey kaplama teknikleri ile karşılaştırıldığında, substratın mikro ve nano ölçekli yapısını tamamen koruması, organik solventlerin oluşturduğu zararı önleme, karmaşık geometri ile substrat yüzeyinde konformal ve uniform bir şekilde uygulanma, ve kolay kalınlık kontrolü CVD sisteminin avantajlarıdır (Mao ve Gleason 2006).

CVD inorganik ince film kaplamalarının üretiminde önemli bir tekniktir ve bu teknik yarı iletken endüstrisinde yaygın olarak kullanılır. Polimerik ince filmler üretmek için çeşitli CVD yöntemleri geliştirilmiştir. Örneğin, plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) yönteminde monomerlerin aktivasyonu plazma ile sağlanır ve ardından polimerizasyon gerçekleşir. PECVD prosesinin yüksek enerji girdisi polimer kaplamanın yüksek oranda dallanmasına ve aşırı çapraz bağlanmaya yol açar. Ayrıca spesifik olmayan fonksiyonel gruplar üretilirken istenilen fonksiyonel gruplar proseste bozulabilir (Jampala ve ark 2008, Gleason 2010, Panigrahi ve ark 2011, Malshe ve ark 2012).

Yüksek vakum içermeyen ortamlarda ve oda sıcaklığındaki yüzeylerde düşük enerji girişi kullanılarak, CVD polimerizasyonu kağıt, tekstil ve plastik gibi sıcaklığa

hassas olan yüzeylerde kullanılabilir. CVD yöntemleri, özellikle çözücüler ile ilgili çevresel, sağlık ve güvenlik etkilerini azaltma potansiyeli yüzünden floropolimerler ve kontrol edilebilir çapraz bağlanmış ağların olduğu çözünmez ve erimez filmler için oldukça önemlidir (Gupta ve Gleason 2006, Gupta ve Gleason 2009).

Sonuç olarak CVD yöntemi, substrat ve film arasında genellikle kovalent bağlanmanın olduğu, yüzey ile film arasında adezyonun artmasına imkân veren filmler oluşturur. Bu prosesler pürüzlü veya sıvılara maruz kalarak deforme olmuş yüzeylerin modifikasyonu için uygundur.

CVD yönteminin avantajları;

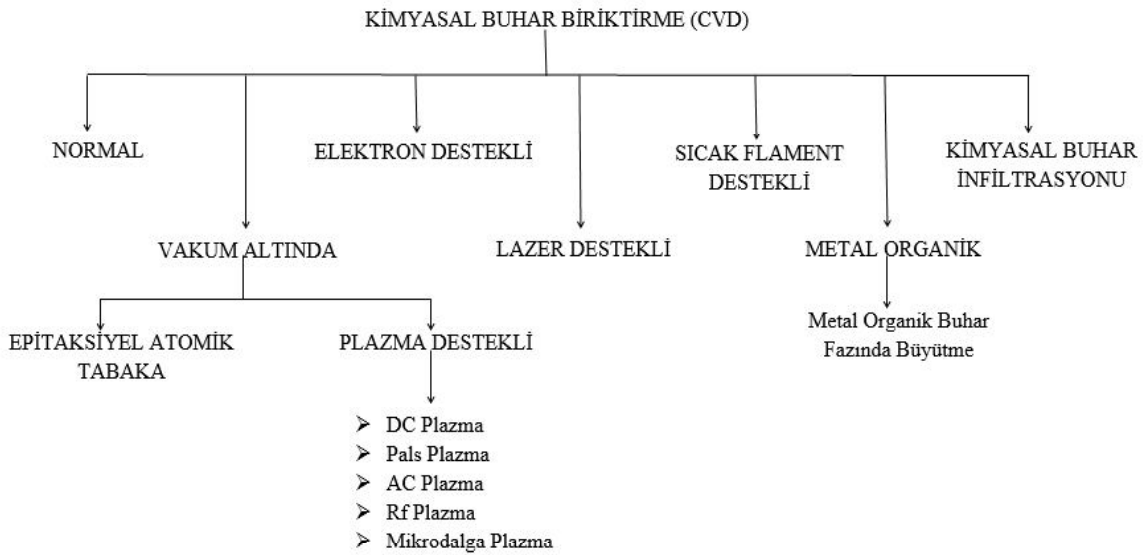
- Basit ve karmaşık yapılar düşük sıcaklıklarda elde edilebilir,
- Hem bileşenin fiziksel özellikleri hem de kimyasal reaksiyonlar ve kaplama koşulları değiştirilerek kontrol edilebilir,
- Az miktarda malzeme ile daha fazla yüzey kaplaması yapılabilir,
- Solvent ve atık olmadığı için çevre dostudur,
- CVD yönteminde kaplamanın malzeme yüzeyinde uniform olarak dağılması en önemli avantajdır.

Çizelge 1.2' de CVD yöntemleri ile diğer yöntemlerin kıyası verilmiştir.

**Çizelge 1.2.** CVD yöntemi ile diğer yöntemlerin kıyası

Method	SAMs	Aşılama	Spin Coating	CVD
Solvent kullanımı	X	X	X	+
Uzun süren stabilite	X	+	+	+
Konformallik	Yüksek	Yüksek	Düşük	Yüksek
Kalınlık kontrolü	X	X	X	+
Substrattan bağımsız	X	X	+	+
Sentez hızı	Yavaş	Yavaş	Hızlı	Hızlı
Tek adım prosesi	X	X	X	+

iCVD metodunda, başlatıcı türlerin beslenmesi biriktirme prosesindeki enerji girdisini önemli ölçüde düşürdüğü için stokiometrik polimer filmler üretmede diğer CVD modlarına göre daha avantajlıdır (Karaman ve Çabuk 2012). iCVD yönteminin PECVD polimerizasyon tekniğine göre önemli avantajları; reaktantların (başlatıcı, monomer ve çapraz bağlayıcı) akış kontrolü yapılabildiği için biriktirilen polimerlerin tam fonksiyonel korunumunun sağlanabilmesi ve polimer kimyasının kontrol edilebilmesidir (Sreenivasan ve ark 2011). iCVD prosesindeki filament sıcaklıkları genellikle monomerlerin parçalanma sıcaklığından daha düşük olan 150-300°C aralığındadır. Bu yüzden, monomer moleküllerindeki fonksiyonel gruplar bozulmadan dururken sadece başlatıcı molekülleri parçalanmaktadır. Bu da sıcaklık duyarlı polimerler, pH cevaplı kopolimerler ya da hidrojeller gibi cevap veren polimerlerin birikimine imkân tanımaktadır (Alf ve ark 2011). Şekil 1.9'da kimyasal buhar biriktirme yöntemleri verilmiştir.



Şekil 1.9. Kimyasal buhar biriktirme(CVD) yöntemleri

#### 1.5.2.2.1. Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (İCVD)

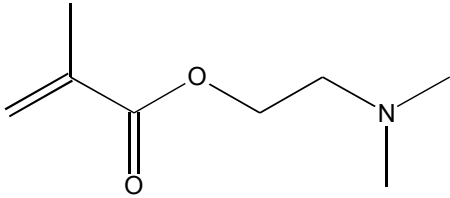
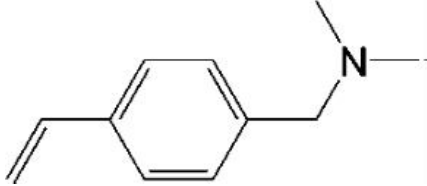
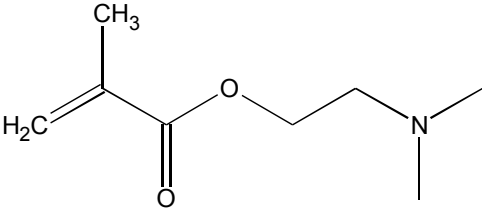
Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme yöntemi polimerik ince film üretmek için kullanılan bir serbest radikal polimerizasyon yöntemidir. Biriktirme prosesi sıcak filament civarında parçalanmış ve ardından polimerizasyonu başlatan buhar moleküllerinin (ter-bütül peroksit gibi) girişimi yüzünden diğer CVD polimerizasyon metodlarından farklıdır. İCVD yöntemi ile polimer kaplama elde etmek için; reaktöre monomer yanında başlatıcı bir kimyasal tür beslenmekte ve bu tür biriktirme hızını artırmakta ve gerekli enerji miktarını düşürmektedir. Proses için gerekli sıcaklık başlatıcı kullanımı ile önemli ölçüde düşürüldüğü için istenmeyen yan reaksiyonların gerçekleşme ihtimali de minimum seviyeye getirilmiş olur. Böylece daha yüksek saflıkta ürünler elde edilebilmektedir (Chan ve ark 2006).

İCVD reaktör çemberindeki ısıtılmış filament teller substrat yüzeyinden birkaç santimetre yukarıda yerleştirilmiştir ve filamentlerin makul sıcaklıkları monomer parçalanması olmaksızın başlatıcıdan serbest radikallerin seçici oluşumuna imkân vermektedir. Filament tellerinin sıcaklığı ise serbest radikallerin başlatıcı türden seçici oluşumuna göre belirlenir. Başlatıcı türlerinin yokluğunda film büyümesi yok denilebilecek kadar azdır (Lau ve Gleason 2007).

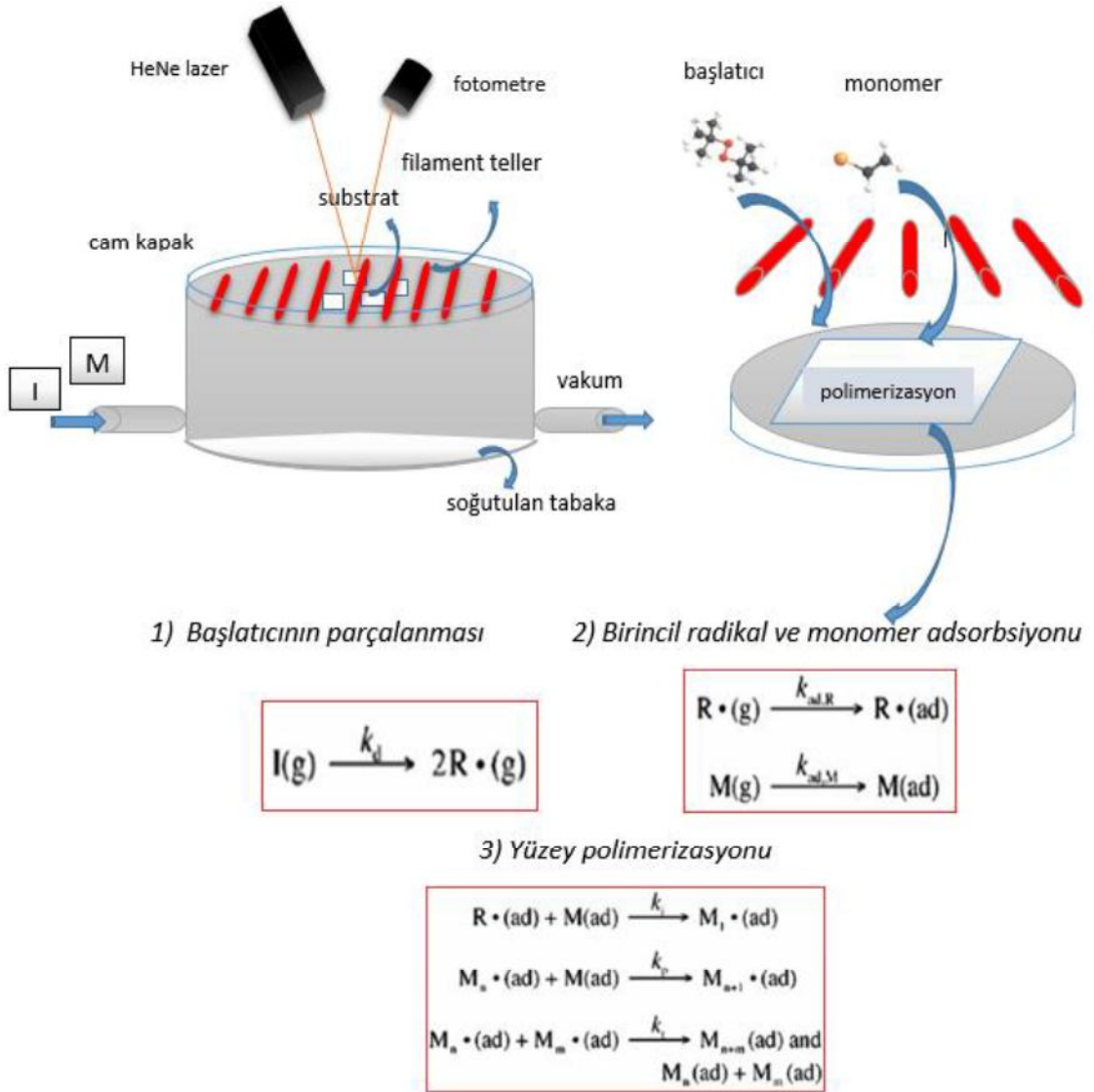
Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (İCVD) son zamanlarda polimer ince filmler üretmek için geliştirilen yeni bir CVD tekniğidir. Biriktirme prosesinin diğer diğer CVD polimerizasyon metodlarından farkı, başlatıcının (örneğin, ter bütül peroksit) sıcak filament telleri üzerinde veya çevresinde ayrışması ve ardından polimerizasyonu

başlatmasıdır. İCVD prosesi, kimyasal buhar biriktirme ve serbest radikal polimerizasyonun bir kombinasyonu olarak algılanabilir. Çizelge 1.3. de iCVD metodu ile kaplanabilecek antimikrobiyal özellik gösteren bazı monomerler verilmiştir.

**Çizelge 1.3.** Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile sentezlenebilen, antimikrobiyal özellik gösteren bazı monomerler

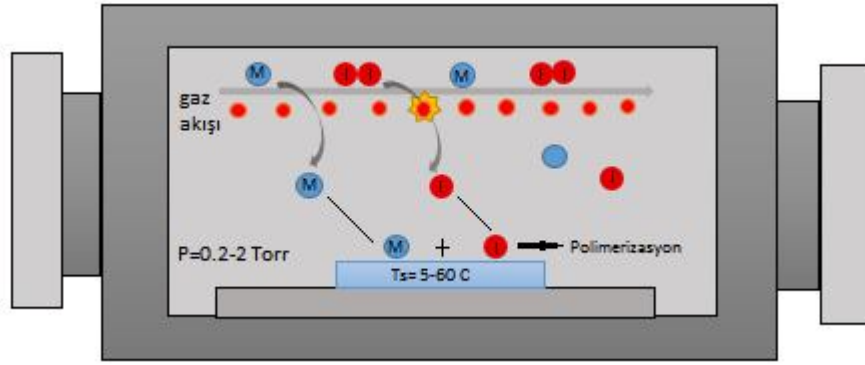
Kimyasal Yapı	Kimyasal Adı
	Dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA)
	Dimetilaminometil stiren (DMAMS)
	Diethylaminoetil metakrilat (DEAEMA)

Şekil 1.11. tipik bir iCVD sistemini şematik olarak gösterir. Kaplama süresince başlatıcı öncüler sıcaklık kontrolörleri kullanılarak ısıtılır ve buharlaştırılır. Buharların akış hızı iğne vanalar ya da kütle akış kontrol ediciler tarafından kontrol edilir ve üzerinde şeffaf kuartz kapak ile bulunan, tabanın yaklaşık 2,5 cm üzerinde tungsten filament teller dizilmiş olan reaktöre beslenir. Su sirkülasyonu ile taban 20-50 ° C'da muhafaza edilirken filament genellikle 180-250 ° C'ye kadar ısıtılır. Reaktörbasıncı, genellikle 0.1-0.5 Torr arasında tutulur. HeNe lazer ve fotometreden oluşan interferometre sistemi ile substrata yakın bir yere yerleştirilen silikon tabaka referans alınarak kaplama süresince kalınlık takibi yapılır.



**Şekil 1.11.** Bir başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme düzeneği: a) başlatıcı ve monomerlerin reaktöre girişi b) başlatıcının ayrışması, monomerle beraber yüzey adsorbsiyonu c) reaktör içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar

Reaktör içinde, ısıtılan filament çevresinde başlatıcının ayrışması ve polimerizasyonu başlatması Şekil 1.12’de gösterilmiştir. Polimerizasyon, buhar fazındaki monomerlerle radikallerin reaksiyonu ile ilerler. Monomer ve oligomerlerin substrat yüzeyinde absorblanması ve zincir büyümesi İCVD polimerizasyonunun adsorpsiyon temelli bir proses olduğunu ima etmektedir. Bu nedenle monomerin kaplanacak yüzeydeki konsantrasyonu İCVD polimerizasyonunun anahtar faktörüdür bu sebeple solüsyon bazlı serbest radikal polimerizasyonundan farklıdır. Bir İCVD kopolimerizasyon prosesinde ürünlerin bileşimi yalnızca monomerlerin kopolimerizasyon reaktivite oranı ve akış hızına değil aynı zamanda substrattaki her bir monomerin adsorpsiyon verimine de bağlıdır.

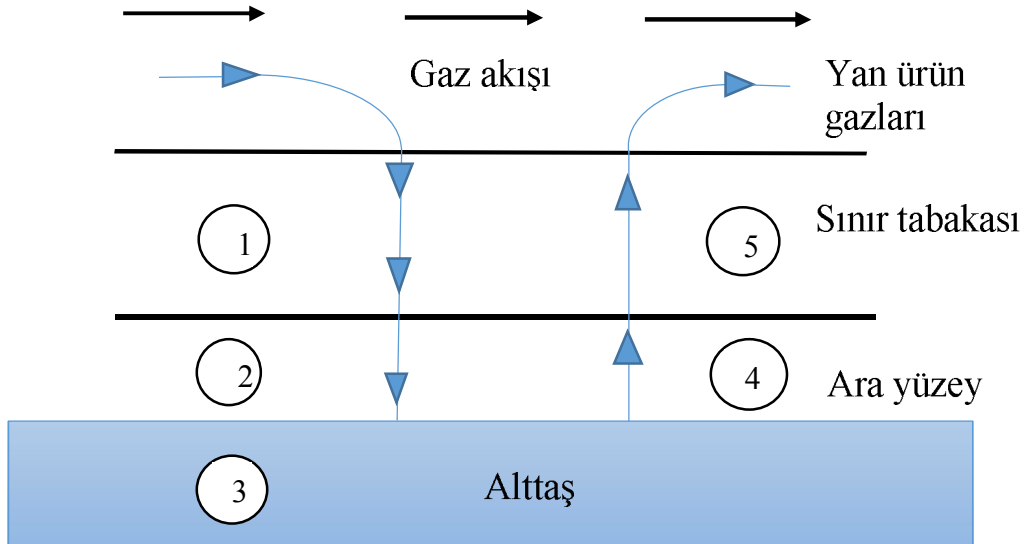


Şekil 1.12. İCVD prosesindeki polimerizasyon reaksiyonlarının şematik gösterimi

CVD reaktörü içerisinde bir kaplama süresince gerçekleşen olaylar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- Reaktant gazların zorunlu bir akış ile reaktöre dolması
- Sınır tabakası boyunca gazların difüzyonu
- Altaş yüzeyi ile gazların teması (adsorbsiyon)
- Yüzey üzerinde polimerizasyon reaksiyonunun yer alması
- Reaksiyon sonucu yan ürün olan gazların, sınır tabakası boyunca uzaklaşıp dışarı atılması

Bu adımlar verilen sıralamayla meydana gelir ve yavaş olan basamak kaplama hızını belirler. Şekil 1.13’de bir CVD mekânizmasının temel adımları verilmiştir.



Şekil 1.13. CVD mekânizmasının temel adımları

### 1.5.2.2.2. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD)

Plazma destekli CVD yönteminde reaksiyon plazma tarafından aktive edilir ve kaplama sıcaklığı önemli ölçüde düşüktür. Plazma CVD fiziksel ve kimyasal prosesleri birleştirir ve CVD ile PVD arasında bir köprü oluşturduğu söylenebilir.

PECVD ilk olarak 1960'da yarı iletken uygulamaları için geliştirilmiş ve özellikle silisyum nitrürün yüzey üzerinde biriktirilmesi için kullanılmıştır. Günümüzde sayısız uygulama alanı bulunmaktadır ve artık termal CVD kadar önemli bir yer teşkil etmektedir.

Hidrojen gibi bir diatomik gaz belirli bir sıcaklığın üzerine ısıtıldığı zaman moleküller atomlarına ayrışır ve atomlarda iyonize olmaya başlayarak elektronlarına ayrılır. Sonuçta plazma adı verilen iyonlar, elektronlar ve iyonize olmamış nötr atomlardan oluşan bir yapı ortaya çıkar.

İyonlaşma sıcaklıkları genellikle çok yüksek sıcaklıklardır ( $\geq 5000$  K) ve yüksek miktarda termal enerji gerektirir. Örneğin, yanma alevi ile yaklaşık olarak 3700 K gibi yüksek bir sıcaklığa ulaşılmasına rağmen böyle yüksek bir sıcaklık hidrojen gibi bir gazı tamamen iyonize etmek için yeterli değildir ve iyonlaşma sadece %10'a ulaşabilir. Düşük frekanslı deşarj gibi yöntemler ile elektrik enerjisi kullanılarak plazma elde etmek daha uygun bir yoldur. Bir gazın sabit bir miktarına verilen elektrik enerjisi artırılarak bütün moleküller parçalanır ve tam bir iyonizasyon elde edilir.

CVD yöntemi ile kullanılan iki tür plazma vardır: düşük deşarj plazma (izotermal olmayan) ve ark plazma (izotermal). Bir düşük deşarj plazma nispeten düşük bir basınçta yüksek frekanslı elektrik alan ile bir gaz içinde üretilir. Yüksek frekans elektrik alanında gazlar elektron ve iyonlarına ayrıştırılır.

PECVD'nin en büyük avantajı düşük alttaş sıcaklığı ile kaplamaya izin vermesidir. Bir diğer avantajı ise düşük tutulan kaplama sıcaklığı ile substrat ve kaplama arasındaki termal genleşme etkileri ile gerilme çizgilerini azaltmasıdır. Ayrıca genellikle düşük basınçlarda kaplama hızı daha yüksektir (Meunier ve ark 2001, Fu ve ark 2008).

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Wang ve ark. (2011) yapmış oldukları çalışmada materyallere yüksek antibakteriyel aktivite göstermesini sağlayan özelliklerini kuaterner poli (2-dimetil amino etil metakrilat) kullanarak kazandırmışlardır. DMAEMA'nın silikon nanoteller üzerine polimerizasyonu atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu tür çalışmalarda poliolefinler, kitosan ve türevleri, polietilenimin (PTI) gibi çeşitli malzemeler kullanılmış, ancak bu yapılar pozitif yüklü dörtlü amonyum grupları içeren p(DMAEMA) kadar etkili olmamıştır. Çalışmada etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) monomeri çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda polimerin tersiyer amin grubunun, nemli koşullar altında protonlanabildiği bildirilmiştir. Ayrıca bazı katyonik polimerlerin herhangi bir kuaternizasyon olmadan antibakteriyel özellikler taşıdığı görülmüştür. Bu sebeplerden dolayı pDMAEMA polimerin protonlanması sonucunda antibakteriyel özellik kazandığı kabul edilmiştir. Çalışmada ayrıca protonlama mekanizmasını da anlatmışlardır.

Malshe ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada DADMAC'ın –bir kuaterner amonyum tuzu- zehirli etkileri yok etme kapasitesini göstermek amacıyla atmosferik basınçta plazma yöntemi kullanılarak %50-50 naylon-koton standart askeri kumaş üzerine polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. DADMAC alil klorür ve dimetil aminin kapalı sistemde reaksiyonuyla üretilen bir kuaterner amonyum bileşiğidir. Kuaterner amonyum bileşikler mikrobiyomların hücre membranlarına bağlanır ve hücrenin lipopolisakkarit yapısını bozarak hücre membranının bozulmasını sağlar. Pentaeritritol tetraakrilat (PETA), yüksek çapraz bağlayıcı özelliği nedeniyle dayanıklı polimer elde etmek için çapraz bağlayıcı olarak kullanılmış. Kumaş yüzeyinde p(DADMAC) varlığı, asitle renklendirme, SEM ve TOF-SIM analizleri kullanılarak doğrulanmış. Antibakteriyel performans gram pozitif ve gram negatif bakterilerin her ikisi içinde standart AATCC test metodu kullanılarak incelenmiş. *Klebsiella pneumoniae* ve *Staphylococcus aureus*'un bakteriyel aktivitesi azalmış. Bu yöntemle kimyasal-biyolojik savaş kıyafetlerinde kullanılacak antibakteriyel özellikte naylon-cotton askeri kumaş elde edilmesi sağlanmıştır. Kaplamanın bakteri üzerindeki etkisi %99.999 olarak bulunmuştur.

Martin ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada antimikrobiyal, süperhidrofobik ve süperhidrofilik kaplamalar dahil bir çok fonksiyonel ince polimer film kaplaması gerçekleştirmişlerdir. Naylon tekstil ürünlerine icvd ile tap başlatıcılığında poli

[(dimetillaminometil) stiren] kaplanmıştır. Kaplamanın E coli bakterilerini %99.99 oranında öldürdüğünü gözlemlemiştir.

Yang ve ark. (2011) icvd yöntemi ile poli (2-dimetil amino etil metakrilat-co-etilen glikol dimetakrilat) (PDE) ince film sentezini gerçekleştirmişlerdir. EGDMA monomerini kopolimerin suda çözünmesini engellemek amacıyla çapraz bağlayıcı olarak kullanmışlar ve sonuç olarak kopolimerin suda çözünmediğini gözlemlemiştir.

Cheng ve ark. (2005) çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat kullanarak 4-vinilbenzil chloride den süspansiyon polimerizasyonu ile poli(4-vinilbenzil chloride) sentezlemiştir. Sonra atom transfer radikal polimerizasyonu yöntemi ile yüzeyleri 2-dimetilamino etil metakrilat (DMAEMA) kullanılarak modifiye etmişlerdir. PDMAEMA'nın tersiyer amin gruplarını protonlamak alkil bromide kullanmışlardır. Yüzeyin antibakteriyel etkiye sahip olduğunu ve alkol ile yıkamadan sonra bile etkinin sürdüğünü göstermişlerdir.

Panigrahi ve ark. (2011) de yaptıkları çalışmada ZnO ince filmlerin yapısal, optiksel ve antibakteriyel özelliklerini rapor etmişlerdir. ZnO ince filmler radyo frekanslı (PECVD) tarafından borosilikat cam substratlar üzerine kaplanmıştır. Filmin kristalinitesini 450°C de bir buçuk saat boyunca tavlayarak geliştirmiştir. Tavlanmış filmin partikül büyüklüğünü taramalı elektron mikroskobu analizi ile ölçülmüştür. Filmler Escherichia coli ve Pseudomonas aeruginosa bakterilerine karşı yüksek bir antibakteriyel etki göstermiştir. Kalınlık arttıkça bakteri öldürme yüzdesinin arttığını belirtmişlerdir.

Huang ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada poli(2-dimetil amino etil metakrilat) ve poli(3-trimetoksil propil metakrilat) kopolimerini ATRP yoluyla sentezlemişler.

Asatekin ve ark. (2010) yaptıkları çalışmada hot filament, başlatıcılı ve oksidatif kimyasal buhar biriktirme yöntemleri ile üretilen polimerik ince film kaplamaların temelleri ve uygulama alanları anlatmışlardır. Yeni bir fonksiyonel polimerik yüzey elde etmek için seçilecek monomer ve başlatıcı türlerinin ne gibi özelliklere sahip olması gerektiğine değinilmiştir.

Alf ve ark. (2010) bir çalışmalarında organik fonksiyonel gruplarının güçlü dönüşümünü sergileyen ve belirli durumlarda çeşitli uyaranlara karşı cevap veren konformal yüzey modifikasyon tabakaları olarak talep gören CVD polimerlerinin karakteristik özellikleri ve hangi tür monomerlerden elde edilebildikleri hakkında ayrıntılı bilgi vermişlerdir. iCVD yöntemi ile biriktirilen ince film kaplamaların kinetik çalışmaları ve polimerleşme reaksiyonlarının teorik çalışmaları detaylı bir şekilde

sunulmuştur. Böylelikle iCVD prosesi ile üretilen polimerik kaplamalar için en elverişli koşullar belirlenebilmektedir.

O'Shaughnessy ve ark. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada iCVD yöntemi ile poli[(pentaflorofenil metakrilat-co-etilen glikol diakrilat) (P(PFM-co-EGDA))'ın kolaylıkla modifiye edilebilen ince filmleri sentezlenmiştir. PFM bir pentaflorofenil ester yan zincir kısmına sahiptir ve tek bir reaksiyon basamağı ile nükleofilik ligandların bağlanması için mükemmel bir ayırma grubudur. Etilen glikol diakrilat (EGDA) bir çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır.

Chan ve Gleason, (2005) tarafından yapılan bir çalışmada iCVD yöntemi ile lineer ve çapraz bağlı PHEMA ince filmler tek bir basamakta çözücü kullanmaksızın HEMA, etilen glikol diakrilat (EGDA) ve tertbütülperoksid (TPBO) buharlarından sentezlenmiştir. Çapraz bağlama aracı EGDA'nın kısmi basıncını ayarlamak suretiyle çapraz bağlama yoğunluğunun kontrolü sağlanmıştır. Biriktirilen filmlerin tam fonksiyonellik dönüşümü FTIR ve XPS analizleri ile açıklanmıştır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

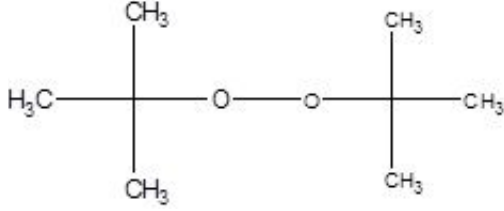
#### 3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çizelge 3.1' de deneylerde kullanılan kimyasal maddeler verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

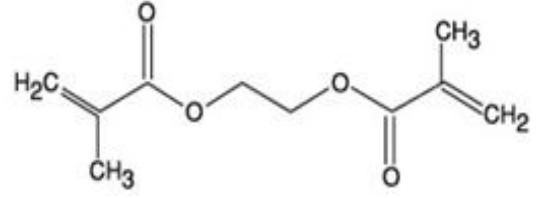
<b>Kullanılan Kimyasal Maddeler</b>	<b>Satın Alınan Firma</b>	<b>Safılık Derecesi</b>
Tersiyer bütil peroksit (TBPO)	Sigma Aldrich	%98
Dietilamino etil metakrilat (DEAEMA)	Sigma Aldrich	%97
Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)	Sigma Aldrich	%98
İodometan	Merck	%99
Asetonitril		
Aseton	Sigma Aldrich	%98
Etil alkol	Sigma Aldrich	%96
İzopropil alkol	Sigma Aldrich	%95
Mueller Hinton Agar	Merc	-
Mueller Hinton Bouillon	Merc	-
Sodium Chloride	Merc	-

Şekil 3.1’de başlatıcı ve monomerlerin kimyasal yapıları verilmiştir.



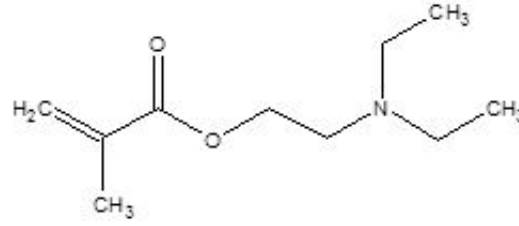
Di ter bütül peroksit (TBPO)

a.



etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)

b.



Di etil amino etil metakrilat (DEAEMA)

c.

**Şekil 3.1.** Kullanılan monomerler ve başlatıcı a.başlatıcı (TBPO) b.monomer (EGDMA) c.monomer(DEAEMA)

### 3.2. Kullanılan Cihazlar

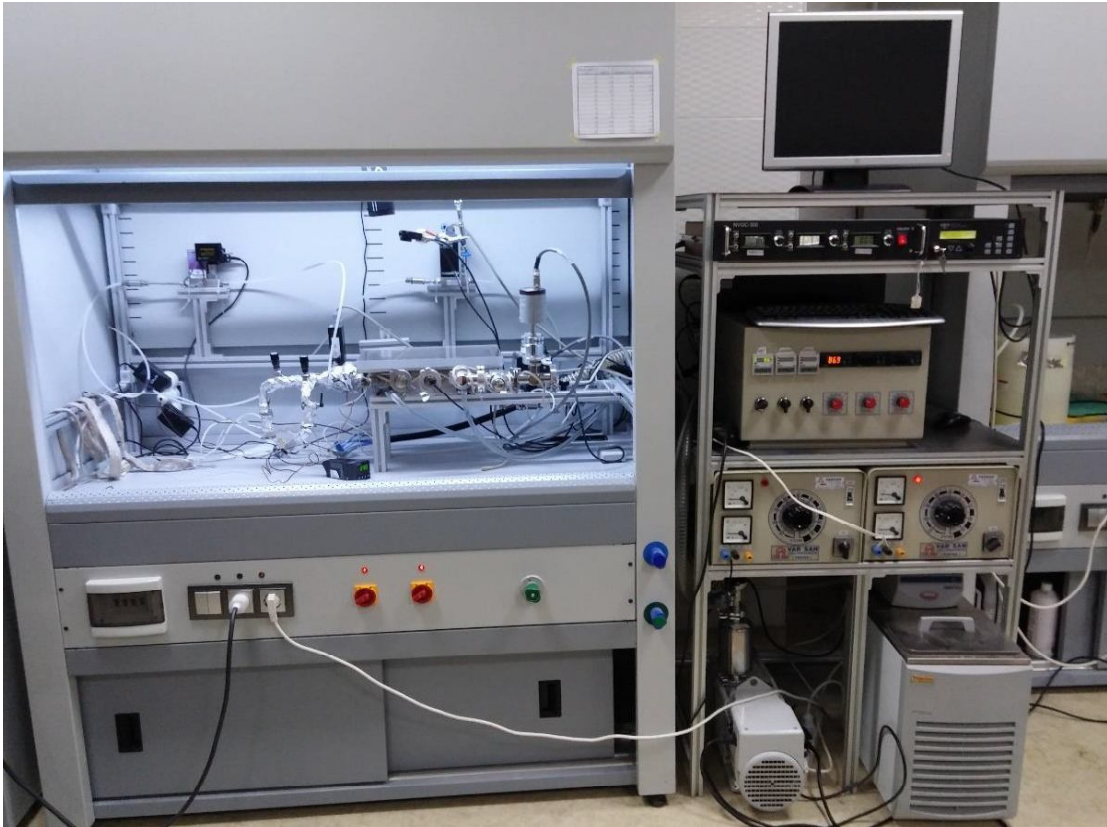
Çizelge 3.2’de deneylerde kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları verilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Deneylerde kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

Adı / Modeli	Kullanım Amacı
iCVD sistemi/Iconium nanocoater	Polimerik ince filmlerin sentezinde kullanılmıştır
Döner Plazma Sistemi (Rotating PECVD)	Polimerik ince filmlerin çözünmesini önlemek amacıyla kaplama öncesi yüzeyleri bozmak için kullanılmıştır
Ultrasonik Banyo/Sonorex Digital 10P)	Kaplama öncesi cam yüzeylerin temizliğinde ve protonlama çözeltisi hazırlama işleminde kullanılmıştır
Vakumlu etüv/JSR-JVSO-301	Kaplama sonrası çapraz bağlama işlemi için yüzeylerin fırınlanmasında kullanılmıştır
Analitik terazi / ANT marka	0,0001 g duyarlılıktaki terazide kaplama öncesi ve sonrası tartımlar yapılmıştır
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) / ZEISS EVOLS10 (ZEISS)	Kaplama sonrası kumaşların morfolojik yapısı incelenmiştir
Infrared Spektroskopi / Perkin Elmer 100 FT-IR, ATR	Yüzeylerin kimyasal yapıları açıklanmıştır
Yüzey temas açısı / Krüss Easy Drop	Yüzeylerin kaplama öncesi, sonrası ve protonlama sonrası temas açıları ölçülmüştür

### 3.3. İCVD Sistemi

Şekil 3.2’ de bu çalışmada kullanılan İCVD düzeneği tüm ekipmanlarıyla verilmiştir. İCVD sistemi genel olarak kaplamanın gerçekleştiği vakum reaktörü ile basınç, akış hızı, sıcaklık gibi parametrelerin kontrol edildiği, içinde çeşitli proses kontrol ekipmanlarının bulunduğu bir kontrol panelinden oluşmaktadır. Aşağıdaki kısımda İCVD düzeneğinin mevcut elemanları ve kullanım amaçları gruplandırılarak açıklanmıştır.



Şekil 3.2. İCVD sistemi

#### 3.3.1. Vakum pompası ve soğutucu

CVD prosesinde çalışmalar genellikle düşük basınç ortamında gerçekleştirilmektedir. CVD reaktörünü ve ona bağlı besleme sistemini vakum koşullarında tutmak amacıyla vakum pompası kullanılmakta ve bu sayede düşük basınç ortamı olduğu için oldukça saf kaplamalar sentezlenebilmektedir. İCVD sisteminde kullanılan vakum pompası Edwards 8 model bir vakum pompasıdır.

CVD sisteminde çalışma yaparken alttaş sıcaklığının genelde oda sıcaklığında ya da daha düşük sıcaklıklarda tutulması istenmektedir. Bunu sağlamak için soğutucu

kullanılmaktadır. Reaktör tabanında, geri çevirmeli soğutucudan gelen suyun dolaştığı borular mevcuttur bu sayede su sirkülasyonu ile sıcaklık istenilen değerde sabit tutulur. Geri çevirmeli soğutucu (Thermo Neslab) PID kontrol sistemine sahiptir.

### 3.3.2. Reaktör ve reaktant besleme sistemi

Reaktör, İCVD sisteminde reaksiyonların gerçekleştiği, birçok kimyasala ve vakuma karşı dayanıklı, düşük ve yüksek sıcaklıklarda çalışmaya olanak tanıyan, paslanmaz çelik malzemeden üretilmiş bölümdür. Reaktör tabanı, kaplanacak materyallerin kaplama süresince istenilen sıcaklıkta tutulmasına olanak sağlar. Reaktör haznesinin yan duvarlarında gaz giriş ve çıkışı, sıcaklık ve basınç kontrollerini sağlayan açıklıklar bulunmaktadır. Reaktör tabanına kaplanacak substratlar ve beraberinde karakterizasyon ve kalınlık tayini çalışmaları için kullanılan silikon alttaşı, filament tellerin altında olacak şekilde yerleştirilir. Reaktant besleme sistemi vasıtasıyla reaktör haznesine ulaşan gazları kimyasal olarak aktive etmek için 12 adet birbirine paralel olarak sıralı filamentten oluşan bir filament çerçeve, reaktör tabanının yukarısında olacak şekilde yerleştirilmiştir. Filament teller kopma ve kırılmalara karşı dayanıklı tungsten malzemeden yapılmıştır. Reaktörü vakum altına alabilmek için üzerinde kapak görevi gören kuvars cam kullanılmaktadır. Kuvars cam yüksek sıcaklığa dayanım gösterebilen, düşük basınç ortamı oluşturmak için ideal bir malzemedir.

İCVD sisteminde sıvı fazda başlatıcı ile bir ya da birden fazla yine sıvı fazda monomer kullanılır. Bu reaktantlar iletim hattına sabitlendikten sonra ısıtıcı bantlarla sarılmakta ısıtılıp buharlaştırılan malzeme istenilen akış hızına göre iletim hattına iletilerek oradan da reaktöre geçmektedir.

### 3.3.3. Kontrol sistemleri

CVD sisteminde hem reaktörün temizliğini sağlamak hemde vakumu kırmak için kullanılan azot gazının ve kullanılan reaktant türlerin akış hızlarının kontrolü için kullanılan ekipmanlar iğne vana, aç-kapa vana ve MKS marka kütle akış kontrol edici (MFC) cihazıdır. Monomerlerin akış kontrolü için aç-kapa ve iğne vana kullanılırken; başlatıcının akış kontrolü için aç-kapa vana ve MFC cihazı kullanılmıştır. Azot gazının akış kontrolü de MFC cihazı yardımıyla sağlanmıştır.

iCVD sisteminde sıcaklık kontrolü önemli bir husustur. Sistemde reaktöre beslenen reaktantların, besleme hattının, kaplanacak materyalin ve filament tellerinin sıcaklıkları isteğe bağlı olarak ayarlanabilmekte ve ölçülmektedir. Sıcaklık kontrol edici ekipmanı, ısıtıcı bantlar, termometre ve sıcaklık kontrol ediciden oluşmaktadır. Monomer(ler) ve başlatıcı türler için ideal buhar basınç değerlerini elde etmek için ısıtıcı bantlar yardımıyla ısıtılan monomer ve başlatıcı türlerin sıcaklık kontrolü, PID kontrol düzeneği ile sağlanmaktadır. Monomer ve başlatıcı türlerin istenilen buhar basınç değerleri ayarlansa da reaktöre ulaşması için takip ettikleri besleme hattında ısı farkından kaynaklı olabilecek yoğuşmalara engel olmak ve böylelikle reaktöre türlerin buhar fazında iletilebilmelerini sağlamak için besleme hattı da PID kontrol sistemi ile istenilen değerlere ayarlanmaktadır. Tüm çalışmalarda besleme hat sıcaklığı monomer sıcaklıklarının 10 °C üzerinde olacak şekilde ayarlanmıştır. iCVD prosesi ile polimerik filmler üretebilmek için kaplanacak materyalin sıcaklığı önemli bir husustur. Kaplanacak substrat üzerinde olabilecek yoğuşmalara engel olmak için yüzeylerin belirli sıcaklıkta tutulması gerekmektedir. Bu yüzden reaktör tabanında yer alan soğutucu/ısıtıcı platform düzeneği kullanılarak istenilen sıcaklık sağlanır. Thermo (Neslap) markalı geri çevirmeli soğutucu kullanarak platform içerisinden su geçirmek suretiyle reaktör tabanı ve dolayısıyla kaplanacak substrat yüzeylerinin sıcaklıkları ayarlanmaktadır.

iCVD sisteminde reaktöre beslenen monomer ve başlatıcı türlerini aktive etmek için gerekli olan enerji girdisi ısı enerjisidir ve bu enerji de ısıtılan filament tellerinden sağlanmaktadır. Filament telleri varyak yardımıyla ısıtılmakta ve tellerle temas halinde olan K tipi ısı çifti (Omega) yardımıyla sıcaklık değeri okunmaktadır. Okunan değere göre manuel olarak sıcaklık değeri ayarlanmaktadır.

Basınç kontrol edici sisteminde PID kontrol yapılmaktadır. Reaktör basıncı kaplama için gerekli uygun basınç değerine ayarlanılır ve basınç kontrol ediciden gelen bilgilere göre kelebek vana açılıp kapanmak suretiyle reaktör basıncı istenilen basınç değerinde tutulur.

iCVD sisteminde kaplanan filmin kalınlığı lazer interferometre sistemi kullanılarak eş zamanlı olarak ölçülebilmektedir. Bunun için reaktör tabanına kaplanacak substrat ile birlikte silikon alttaş yerleştirilir ve silikon alttaş yüzeyinden yansıyan lazer ışınının şiddeti, dedektör yardımıyla ölçülerek sistemle bağlantılı monitör üzerinden eş zamanlı olarak ölçülmektedir. Ölçülen ışının şiddetindeki değişime göre yüzey üzerinde biriken film kalınlığına ve dolayısıyla istenilen kalınlık değerine bağlı olarak da kaplama zamanına karar verilir. Kaplama kalınlığının eşzamanlı kontrolü diğer polimer kaplama

yöntemlerine kıyasla daha hassas ve güvenilir olduğu için bu özelliği iCVD prosesini cazip kılmaktadır.

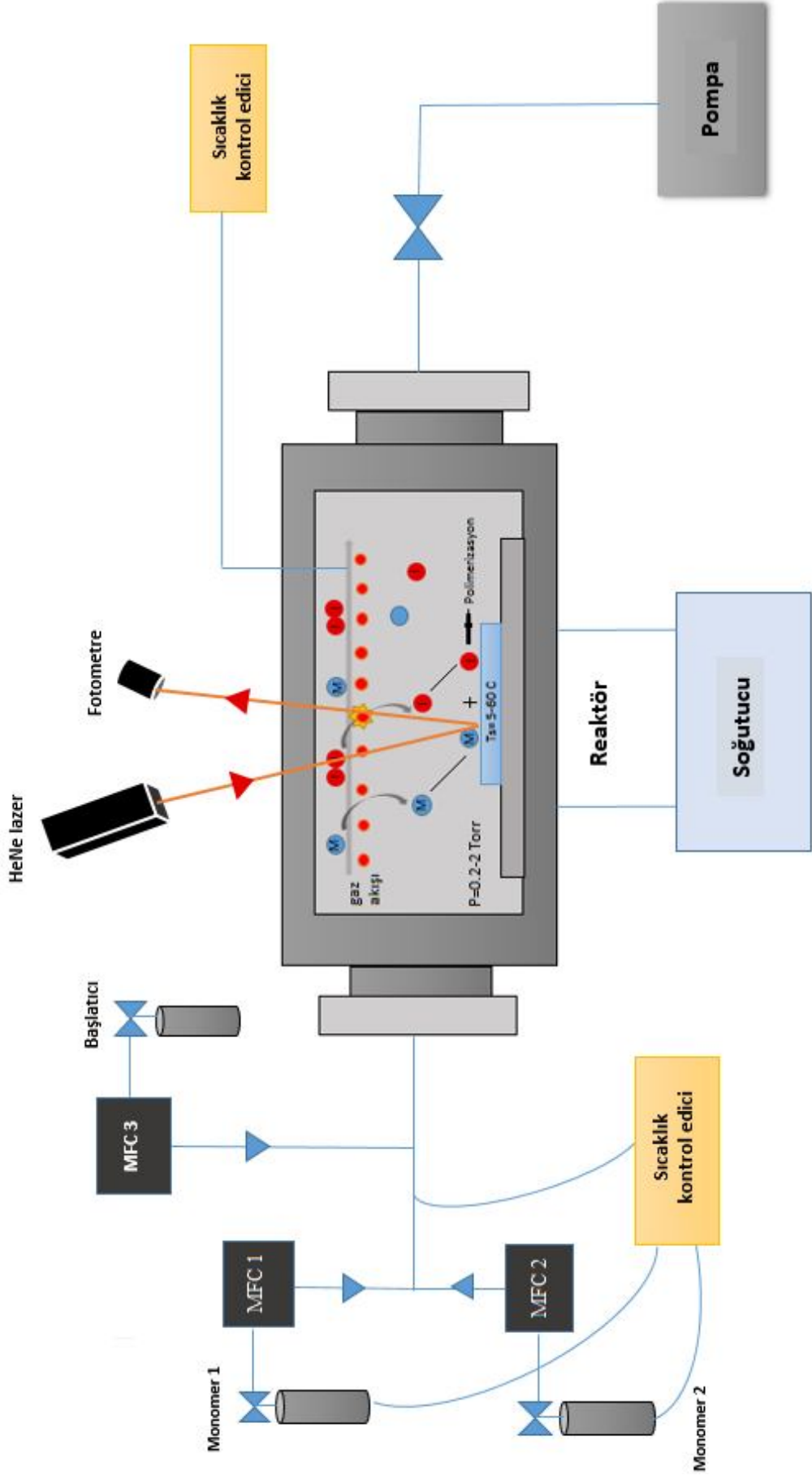
### 3.4. Deneysel Prosedür

iCVD sisteminde her kaplama için uygulanan prosedür aşağıda maddeler halinde açıklanmıştır.

- İlk olarak reaktöre yerleştirilecek malzemeler uygun bir şekilde temizlenir.
- Sonra reaktör ile vakum pompası arasındaki vana kapatılır. Bu sayede vakum pompası ile reaktör bağlantısı kesilmiş olur. Azot gazı akış kontrol edici ile istenilen akış hızına ayarlandıktan sonra reaktör içerisi azotla doldurulur. Azot gazı ile doldurmasının sebebi reaktörün iç basıncı ile açık hava basıncını birbirine eşitlemektir.
- Açılan reaktöre silikon alttaş ve temizlenen substratlar filament tellerin altında kalacak şekilde yerleştirilir. Lazer interferometre açılır ve kalınlık kontrolü yapabilmek için lazer ışığının silikon alttaşın üzerine düşüyor olması sağlanır.
- Silikon alttaş ve substratların yerleştirilmesinden sonra filament tellerin bağlantısı yapılır ve ısı çift filament teline tutturulur.
- Reaktörün üzeri kuartz cam ile kapatılır ve kapalı durumda olan pompa vanası açılarak reaktör vakuma alınır.
- Taban sıcaklığı istenilen değere ayarlanır.
- Reaktörün besleme hattına kullanılacak olan kimyasallar ve başlatıcı bağlanır. Isıtılacak olan kimyasallara ısı ölçer takılır, ısıtıcı bantlarla sarılır. Safsızlıklardan arınması için sistemden bir süre azot gazı geçirilir.
- Isıtıcı bantlarla sarılan monomerler sıcaklık kontrol sistemi ile kademeli olarak ısıtılarak istenilen sıcaklığa ulaştırılır. İstenilen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra bir süre beklenir.
- Monomer ve hat sıcaklıkları kararlı hale geldikten sonra (yaklaşık yarım saat), optimum akış hızları monomerler için iğne vana kalibrasyonu ile ayarlanırken, başlatıcı için ise MFC ile ayarlanır.
- Kalibrasyon işlemleri ardından monomere bağlı iğne vananın konumu ve başlatıcıya bağlı olan MFC'in ayarı optimum akış hızı değerine getirilir.

- Sistemden geçirilen azot gazı kesilir ve gerekli reaktör basıncı basınç kontrol sistemi ile ayarlanır. Monomer ve başlatıcı ayarlanan akış hızlarında reaktöre gönderilirken, varyak ile filament çerçeve ısıtılır ve filament teller istenilen değere ulaştığında reaksiyon başlar.
- Kaplama ile eş zamanlı olarak dedektörden algılanan sinyaller bilgisayardan takip edilir ve istenilen film kalınlıklarına ulaşıncaya kadar varyak kapatılır, basınç kontrol edici tam açık pozisyonuna getirilir ve monomer vanaları, monomer ısıtıcıları, alt tabaka soğutucusu kapatılır. Ardından sisteme belirli bir süre azot gazı gönderilerek içerisindeki atık gazların uzaklaşması sağlanır.
- Reaktör temizlendikten sonra pompa vanası kapanarak sistem azot gazı ile doldurulur ve sistemin basıncı atmosfer basıncı ile eşitlendiğinde kuvars cam açılarak kaplanan substrat reaktörden alınır.
- Reaktör temizlenerek, sistem tekrar vakuma alınır.

Şekil 3.3’de İCVD sistemi proses şeması verilmiştir.



Şekil 3.3. İCVD proses şeması

### 3.5. Tersiyer Amin İçeren Suda Çözünmeyen Çapraz Bağlı Kopolimerlerin İCVD Yöntemi ile Sentezi

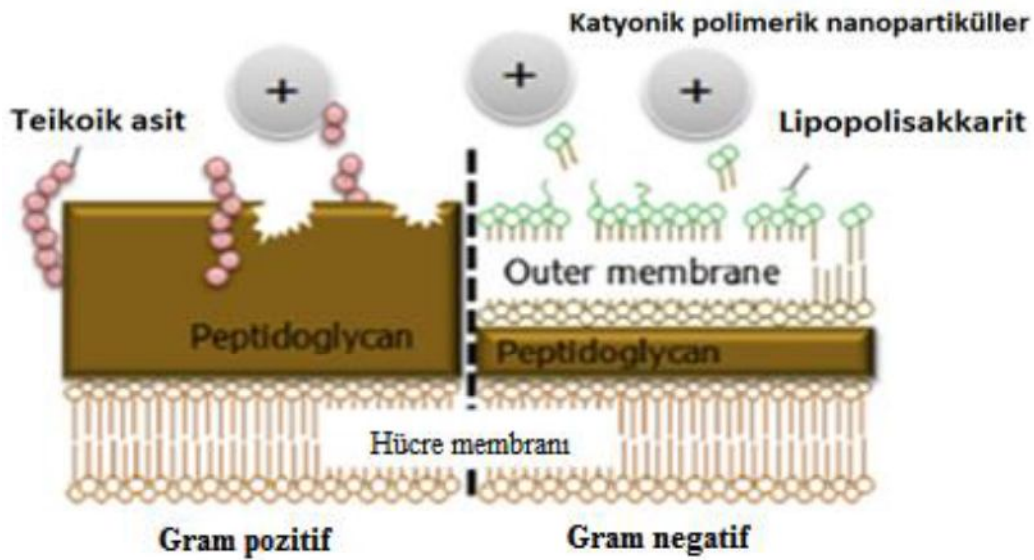
Poli dietilamino etil metakrilat-co-etilen glikol dimetakrilat P(DEAEMA-co-EGDMA) ince filmler silikon alttaşı, pamuklu kumaş ve cam yüzeyler üzerine İCVD yöntemi ile tersiyer bütül peroksit (TBPO) başlatıcılığında kaplanmıştır. Kaplama öncesi bu çalışmadan bağımsız yapılan bazı homopolimer sentezlerinde sıvı ortamına bırakıldığında, plazmaya maruz bırakılmış cam yüzeyler üzerindeki ince filmler yüzeyden ayrılma göstermezken, bırakılmayan yüzeylerde filmin tabaka halinde kalktığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle kaplama öncesi cam yüzeyler önce 20 watt ~5 dk azot gazıyla plazmaya maruz bırakılarak bir miktar bozulmuştur. Bu çalışmada kumaş ve cam yüzeyler üzerine biriktirilen kopolimerin içerdiği tersiyer amin grubu ile yüzeylerde bakteri üremesini engellemek amaçlanmıştır. Aynı zamanda EGDMA monomeri ile kaplamaların protonlama esnasında suda çözünmesi engellenmiştir. Monomerler (DEAEMA ve EGDMA) ile başlatıcı (TBPO) uygun şartlarda reaktöre beslenmişlerdir. 3.3' de anlatılan deneysel prosedüre göre alttaşı malzemeler üzerinde yaklaşık 200 nm kalınlığında farklı kompozisyonlarda kaplamalar elde edilmiştir. Monomer sıcaklıkları sırasıyla DEAEMA ve EGDMA için 55°C ve 70°C de sabit tutulmuştur. Başlatıcı TBPO oda sıcaklığında reaktöre beslenmiştir. İlk deneylerde TBPO ile DEAEMA'nın akış hızları ve diğer şartlar sabit tutulmuştur. Çizelge 4.2'de çalışmanın parametreleri verilmiştir. Şekil 4.2'de taban sıcaklığına karşı kaplama hızının grafiği verilmiştir. Sonraki çalışmada başlatıcı ve EGDMA'nın akış hızı ile diğer şartlar sabit tutulmuş ve çalışma koşulları Çizelge 4.4' de verilmiştir. Taban sıcaklığına karşı kaplama hızının grafiği Şekil 4.4' de verilmiştir. Son olarak taban sıcaklığının kaplama hızına etkisi kopolimer üzerinde test edilmiştir. Sadece taban sıcaklığı değiştirilerek elde edilen kaplamalarda çalışma koşulları Çizelge 4.5' de verilmiştir. Taban sıcaklığına karşı kaplama kalınlığı grafiği Şekil 4.5' dedir.

Elde edilen filmlerin kimyasal kompozisyon analizleri Fourier Transform İnfrared Spektroskopi (FTIR) (Bruker, Vertex 70) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Zeiss Evo LS-10) ile yapılmıştır. Kaplama süresince film kalınlığı lazer interferometre yardımıyla kontrol edilmiştir. FTIR spektrumu 800 ile 4000  $\text{cm}^{-1}$  arasında 4  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlüğünde alınmıştır. Kaplama öncesi ve sonrası ile kuaternizasyon sonrası

yüzeylerin temas açısı ölçümü statik temas açısı ölçer gonyometre (Kruss Easy Drop) ile yapılmıştır.

### 3.6. Kuaternizasyon (Protonlama) Çalışmaları

Bakteriler gram boyamaya göre gram pozitif ve gram negatif bakteriler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Gram pozitif bakterilerin hücre duvarı kalın peptidoglikan tabakasından oluşur ve bu tabakaya gömülü teikoik asitler vardır. Bu asidik moleküller negatif yüklüdürler. Gram negatif bakterilerin en dış yüzeyinde lipopolisakkarit denilen bir dış zar bulunmaktadır ve normal bir hücre zarı gibi negatif yüklüdür. Genel olarak hücre dışı negatif yüklü olduğu için katyonik moleküllerle rahatlıkla etkileşime girebilmektedir. Şekil 3.4' de protonlama mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Protonlama mekanizması

Kaplanan malzemeler vakumlu etüvde 65°C de yaklaşık 2 saat fırınlanır. Bu işlem kaplamanın sıvı içerisinde çözünmesini engellemeye yardımcı olmaktadır. Sonra protonlama işlemine geçilir. Protonlamanın amacı yapılan kaplamaya pozitif yük kazandırmaktır. Bakteri öldüren grup katyonik amin gruplarıdır. Protonlama için 10 ml bromo etan üzerine 50 ml asetonitril ilave edilir ve bir süre manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Kaplanan malzemeler bu karışıma bırakılır. Karışım 40°C de 8-12 saat arası bekletilir. Bu işlemden sonra kaplamalar sırasıyla metanol, su ve asetonla yıkanır, kurumaya bırakılır.

### 3.7. Antibakteriyel Özellik Test Çalışmaları

İlk olarak P(DEAEMA-co-EGDMA) kaplı kumaş yüzeylerinin antimikrobiyal özellikleri test edilmiştir. Uygulamalar için besiyeri olarak Mueller Hinton Broth (M.H.B) sıvı besiyeri ve Mueller Hinton Agar (M.H.A.) katı besiyeri kullanılmıştır. Test mikroorganizması olarak B.subtilis, E.coli, S.aureus kullanılmıştır.

Büyük tüplere M.H.B sıvı besiyeri hazırlanarak otoklavda 121°C' de steril edilmiştir. Daha sonra organizmaların her biri için bir tüp olacak şekilde bu besiyerlerine ekim yapılarak inkübasyona bırakılmıştır. Steril boş tüplere önce serum fizyolojik bunun üzerine de besiyeri eklenmiştir. Bulanıklık ayarlandıktan sonra absorbansı ölçülmüş ve ölçüm esas alınarak absorbans değeri 0.1 olana kadar besiyerinden eklenmiştir. Absorbanslar ayarlandıktan sonra seyreltme yapılarak katı besiyerine yayma ekimle ekilmiştir. Ekim sonucunda besiyerleri 35°C'de inkübasyona bırakılmıştır. Ertesi gün çıkarılıp gözlem yapılmıştır.

Kumaş deneylerinden sonra cam yüzeyler üzerine yapılan kaplamaların antimikrobiyal özelliği test edilmiştir. Kumaş deneyinde kullanılan besiyerleri kullanılmış, test mikroorganizması olarak S. Aureus ve E.coli ile çalışılmıştır.

Sıvı ve katı besiyerleri yüzey için hazırlanan besiyerlerine benzer şekilde hazırlanarak, steril hale getirilmek üzere otoklava bırakılmıştır. Sıvı M.H.B. içine bir koloni E.coli ve bir koloni S.aureus ekilerek ve inkübatöre bırakılmıştır.

Üremiş olan bakterilerin absorbans değeri 0.1'e ayarlanarak katı M.H.A.'a yayma plak yöntemi ile ekilmiştir. Daha sonra kaplamalar, kaplı yüzey besiyerine degecek şekilde yerleştirilmiş ve işlem bittikten sonra petriyeler üremeye bırakılmıştır. Üreme sonrası gözlem yapılmıştır.

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Taban Sıcaklığının İCVD Yöntemi ile Sentezlenen Polimerik İnce Fimlerin Kaplama Hızına Etkisinin İncelenmesi

Bu kısımda taban sıcaklığının P(DEAEMA), P(EGDMA) ve P(DEAEMA-co-EGDMA) ile kaplanan filmlerde film birikim hızına etkisi incelenmiştir.

Çalışma süresince taban sıcaklığı artırılırken monomer ve başlatıcı akış hızı, sıcaklıkları, reaktör basıncı ile filament sıcaklığı gibi diğer bütün parametreler sabit tutulmuştur. Optimum şartları elde edebilmek için farklı sıcaklıklarda DEAEMA ve EGDMA'nın buhar basınçları Clasius-Clapeyron eşitliğine göre hesaplanmıştır. Denklem 4.1.'de Clasius-Clapeyron eşitliği verilmiştir.

$$\ln \frac{P_{\text{sat}}(T_2)}{P_{\text{sat}}(T_1)} = \frac{-\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{Denklem 4.1.})$$

$P_{\text{sat}}$  : Monomerin doyma buhar basıncı

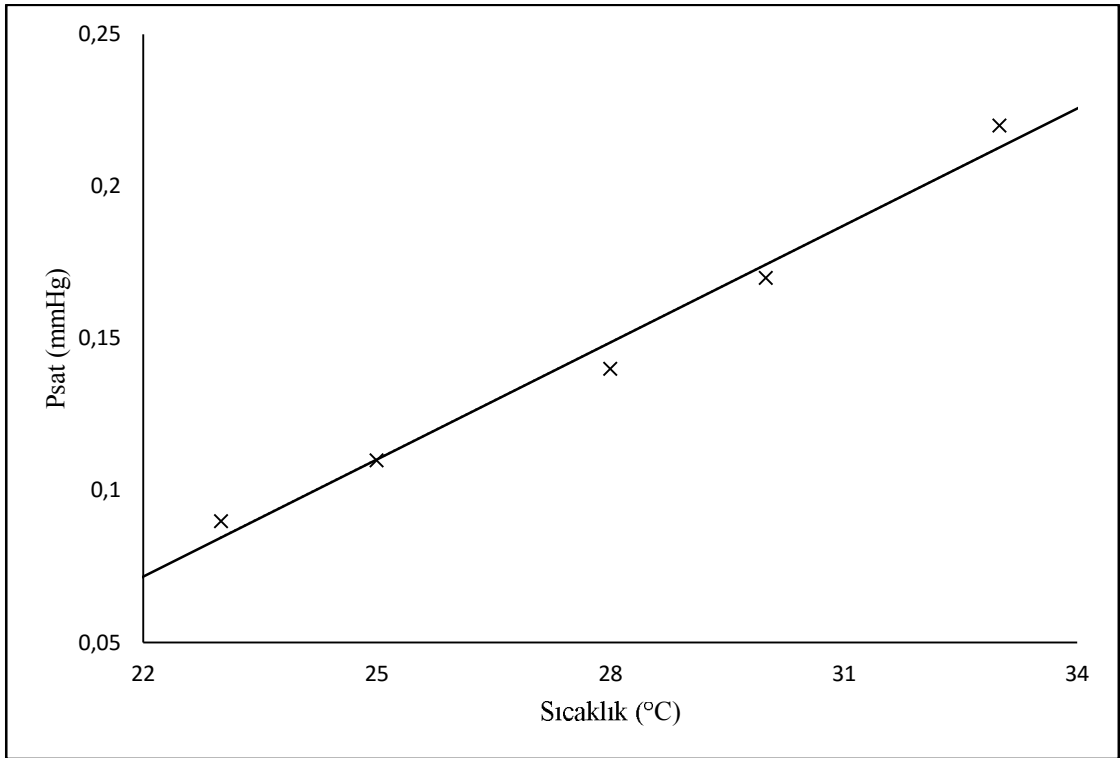
$\Delta H$  : Buharlaşma entalpi

Bu eşitlikte öncelikle, DEAEMA ve EGDMA için herhangi iki sıcaklıkta doyma buhar basıncı ( $P_{\text{sat}}$ ) değerleri bulunmuş, bu değerler Denklem 4.1'de yerine koyularak  $\Delta H$  değeri hesaplanmıştır. Örneğin; DEAEMA'ın doyma buhar basıncı 25°C'de 0.11 mmHg ve 80°C'de 10 mmHg dir. Clasius-Clapeyron eşitliğinden DEAEMA'nın  $\Delta H$  değeri 64.6 kJ/mol bulunmuştur. Sonraki adımlarda bulunan  $\Delta H$  değeri sabit kabul edilerek, herhangi bir  $P_{\text{sat}}$  değeri ile farklı taban sıcaklıklarında monomerlerin doyma buhar basıncı değerleri kolaylıkla hesaplanabilmiştir. Hesaplanan değerler yardımıyla  $P_m/P_{\text{sat}}$  değerleri bulunmuş, kaplamalar sırasında bu oran göz önünde bulundurulmuştur. Bu oranda  $P_m$  değeri, monomerin reaktör içerisindeki kısmi buhar basıncını ifade etmektedir ve Dalton'un kısmi basınçlar yasasından hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1 ve 4.2'de DEAEMA'nın buhar basıncı ile çalışma koşulları verilirken Çizelge 4.3 ve 4.4'de EGDMA'nın buhar basıncı ile çalışma koşulları verilmiştir. Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de monomerlerin taban sıcaklığına karşı buhar basıncı ile kaplama kalınlığı grafikleri verilirken Şekil 4.5'de kopolimerin taban sıcaklığına karşı kaplama kalınlığı grafiği çizilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Farklı sıcaklıklarda DEAEMA'nın buhar basıncı değerleri

Sıcaklık (°C)	Buhar basıncı (Psat, mmHg)
23	0.09
25	0.11
28	0.14
30	0.17
33	0.22

**Şekil 4.1.** Farklı sıcaklıklarda DEAEMA'nın buhar basıncını gösteren grafik

**Çizelge 4.2.** PDEAEMA' ın kaplama hızının sıcaklıkla değişimi

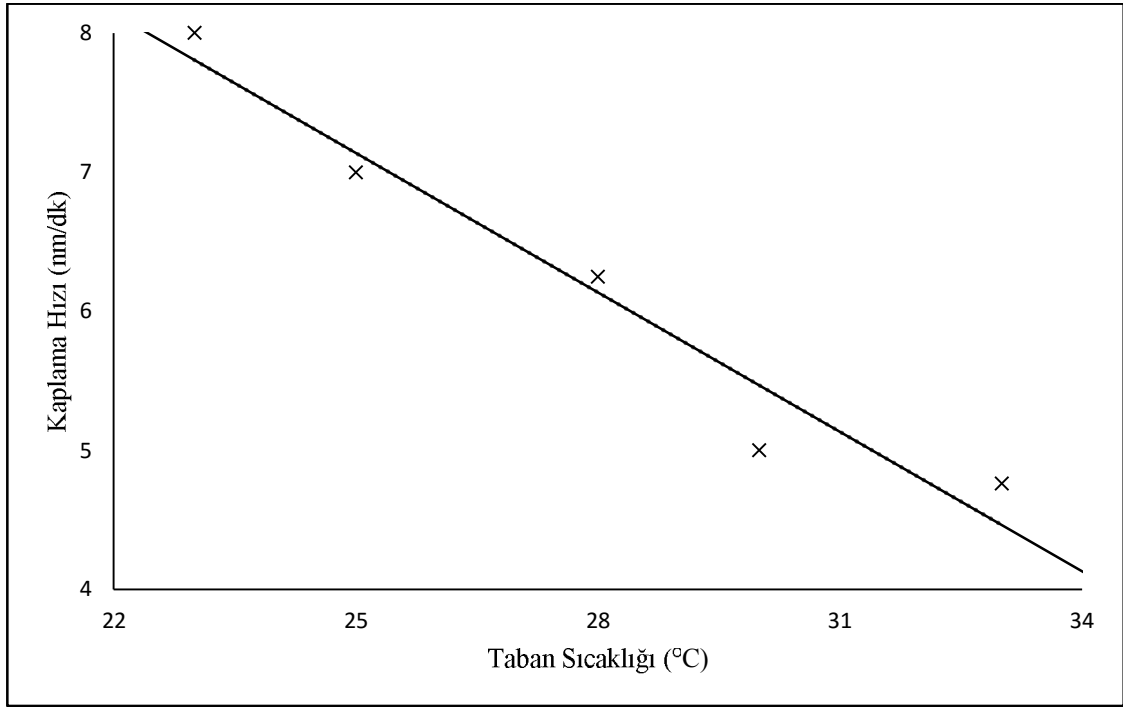
Alttaş Sıcaklığı (°C)	Monomer Akış Hızı (sccm)	Başlatıcı Akış Hızı (sccm)	Reaktör Basıncı (mTorr)	Filament Sıcaklığı (°C)	Pm/Psat	Hız (nm/dk)
23	0.8	1.2	215	280	0.95	8
25	0.8	1.2	215	280	0.78	7
28	0.8	1.2	215	280	0.61	6.25
30	0.8	1.2	215	280	0.51	5
33	0.8	1.2	215	280	0.39	4.76

CVD polimerizasyonu substrat yüzeyinde gerçekleştiği için substrat sıcaklığı biriktirme hızını etkileyen önemli faktörlerden biridir. Substrat sıcaklığı başlatıcıların adsorpsiyon/desorpsiyon mekanizmalarını ve yüzey reaksiyonlarının hızını kontrol eder. CVD prosesinde kontrol edilebilen monomer kısmi basıncının buhar basıncına oranı (Pm/Psat)'nın ayarlanması büyük rol oynamaktadır (Chan ve Gleason 2005). Bazı monomerler verilen bir basınç ve substrat sıcaklığı koşullarında oldukça uçucudur ve böylelikle etkin polimerizasyon için yeterli yüzey konsantrasyonunu sağlayamamaktadır. Bazı monomerler ise işletme boyunca yoğunlaşan veya reaktöre dağıtmanın zor olduğu yetersiz uçuculuğa sahiptirler.

PDEAEMA ve PEGDMA için sıcaklık arttıkça Clasius-Clapeyron eşitliğine göre buhar basınçlarının artması beklenen bir durumdur. Monomerin reaktör içinde yoğunlaşmasını önlemek amacıyla Pm/Psat oranının 0.3-0.7 aralığında olması ideal bir kaplama için istenilen bir durumdur (Gupta ve Gleason 2006). Pm/Psat değeri ayarlanarak yüzeye monomer adsorpsiyonu kontrol edilebilmektedir. Yüksek Pm/Psat değerleri yüzey konsantrasyonlarını arttırarak yüzeyde gaz fazı konsantrasyonlarından daha yüksek olan sıvı faz konsantrasyonlarına (yoğuşmalara) neden olmaktadır. Bu yüksek konsantrasyon değerleri belirli iCVD polimerlerinde gözlenen yüksek birikim hızlarına neden olmaktadır. iCVD polimerinin hem büyüme hızı hem de ortalama molekül ağırlığı miktarı Pm/Psat değerinin artışı ile artar (Lau ve Gleason 2007). iCVD filmlerinin

konformalitesi ise  $P_m/P_{sat}$  değeri arttıkça düşer (Baxamusa ve Gleason, 2008).  $P_m/P_{sat}$  oranının yüksek olması genellikle yüksek kompozisyon hızı ve zayıf konformallığe neden olmaktadır (Yang ve Gleason 2012). Reaktörün soğuk kısımlarındaki yoğuşma ve pompa ayarından kaynaklanan basınç geçişleri genellikle  $P_m/P_{sat}$  değeri 0.8'den daha büyük olduğunda gerçekleşmektedir. Bu nedenle monomerlerin farklı sıcaklıklarda buhar basınçlarını hesaplayabilmek önem taşımaktadır.

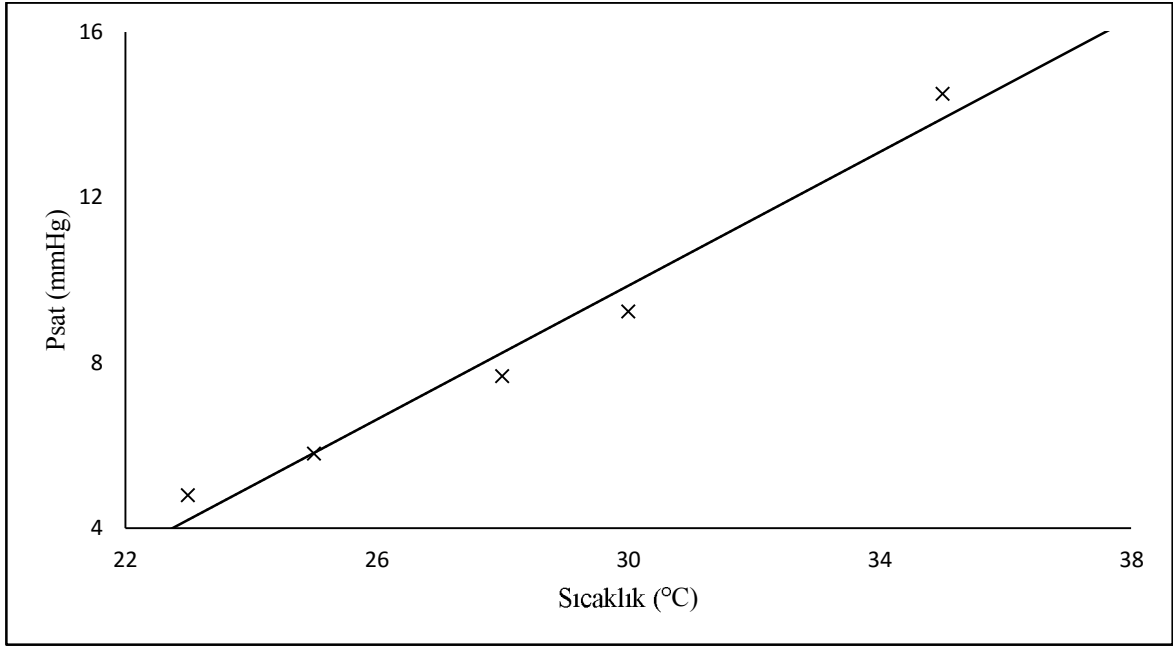
Her iki homopolimerde de  $P_m/P_{sat}$  oranı düştükçe kaplama hızının düştüğü görülmektedir. Burada hız kontrol edici basamağın adsorpsiyon limitli olduğunu söyleyebiliriz. Hız kontrol edici basamağın adsorpsiyon limitli olduğu durumda sınır tabakası daha kalındır ve reaktantların biriktirilme yüzeyine ulaşması daha zordur bu nedenle hız düşüktür .



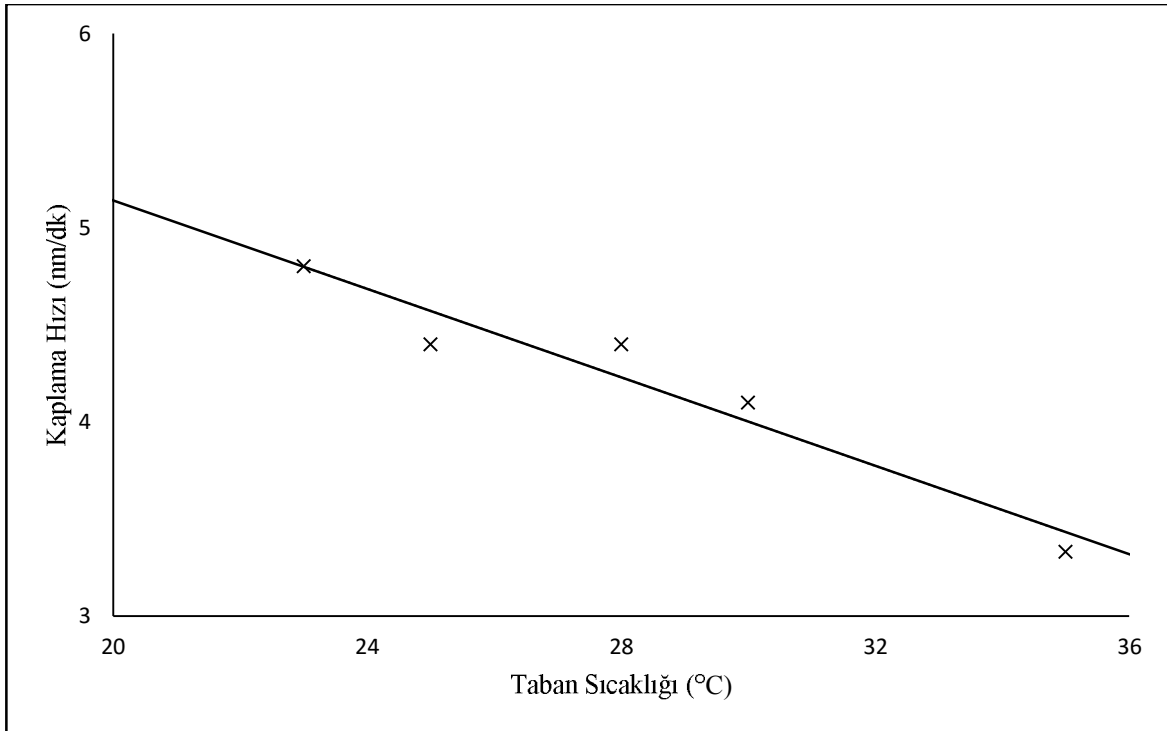
Şekil 4.2. PDEAEMA'nın kaplama hızının sıcaklıkla değişim grafiği

**Çizelge 4.3.** Farklı sıcaklıklarda EGDMA'nın buhar basıncı değerleri

Sıcaklık (°C)	Buhar basıncı (Psat, mmHg)
23	4.8
25	5.8
28	7.68
30	9.25
35	14.5

**Şekil 4.3.** Farklı sıcaklıklarda EGDMA'nın buhar basıncını gösteren grafik**Çizelge 4.4.** PEGDMA'nın kaplama hızının sıcaklıkla değişimi

Alttaş Sıcaklığı (°C)	Monomer Akış Hızı (sccm)	Başlatıcı Akış Hızı (sccm)	Reaktör Basıncı (mTorr)	Filament Sıcaklığı (°C)	Pm/Psat	Hız (nm/dk)
23	0.35	0.55	215	280	0.017	4.8
25	0.35	0.55	215	280	0.014	4.4
28	0.35	0.55	215	280	0.011	4.4
30	0.35	0.55	215	280	0.009	4.1
35	0.35	0.55	215	280	0.004	3.33



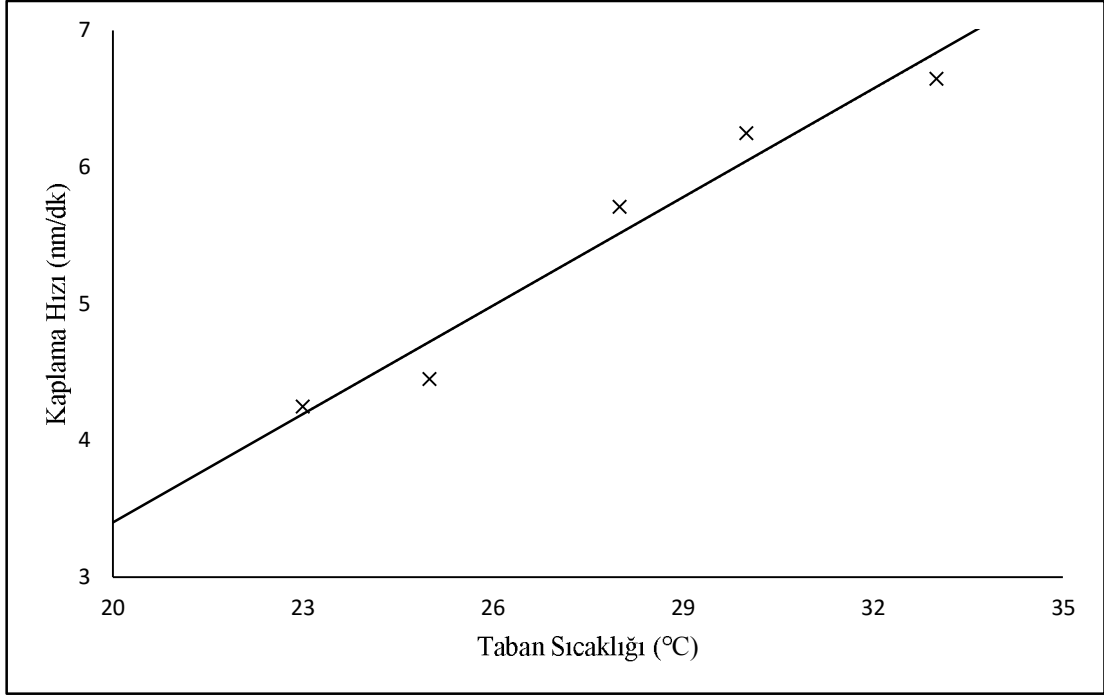
Şekil 4.4. PEGDMA'nın kaplama hızının sıcaklıkla değişim grafiği

Çizelge 4.5. P(DEAEMA-co-EGDMA)'nın kaplama hızının sıcaklıkla değişimi

Alttaş Sıcaklığı (°C)	DEAEMA Akış Hızı (sccm)	EGDMA Akış Hızı (sccm)	Başlatıcı Akış Hızı (sccm)	Reaktör Basıncı (mTorr)	Filament Sıcaklığı (°C)	Hız (nm/dk)
23	1.2	0.50	1.2	200	280	4.25
25	1.2	0.50	1.2	200	280	4.45
28	1.2	0.50	1.2	200	280	5.71
30	1.2	0.50	1.2	200	280	6.25
33	1.2	0.50	1.2	200	280	6.65

P(DEAEMA-co-EGDMA)'nın kaplama hızının ise, homopolimer kaplamalarında gözlemlenenin tersine sıcaklıkla arttığı gözlemlenmiştir. Burada hız sınırlayıcı basamağın homopolimerlerdekinden farklı olduğunu söylenilebilir. iCVD işlemi birden çok basamağın bir arada meydana geldiği karmaşık bir süreçtir. Bu süreçte kaplama hızını belirleyen sınırlayıcı basamak, en yavaş basamaktır. Bu heterojen tepkime sürecinde hız sınırlayıcı basamak genellikle ya yüzey reaksiyon kinetiği ya da kütle transferi ile

belirlenir. Reaktöre her iki monomer birlikte beslendiğinde hızın taban sıcaklığı ile arttığı göz önünde bulundurulur ise burada hız belirleyici basamağın yüzey reaksiyon kinetiği olduğunu söylenilebilir. Hızın yüzey reaksiyon kinetiği tarafından kontrol edildiği durumda, sınır tabakası incedir ve reaktantlar biriktirilen yüzeye kolayca ulaşılır.



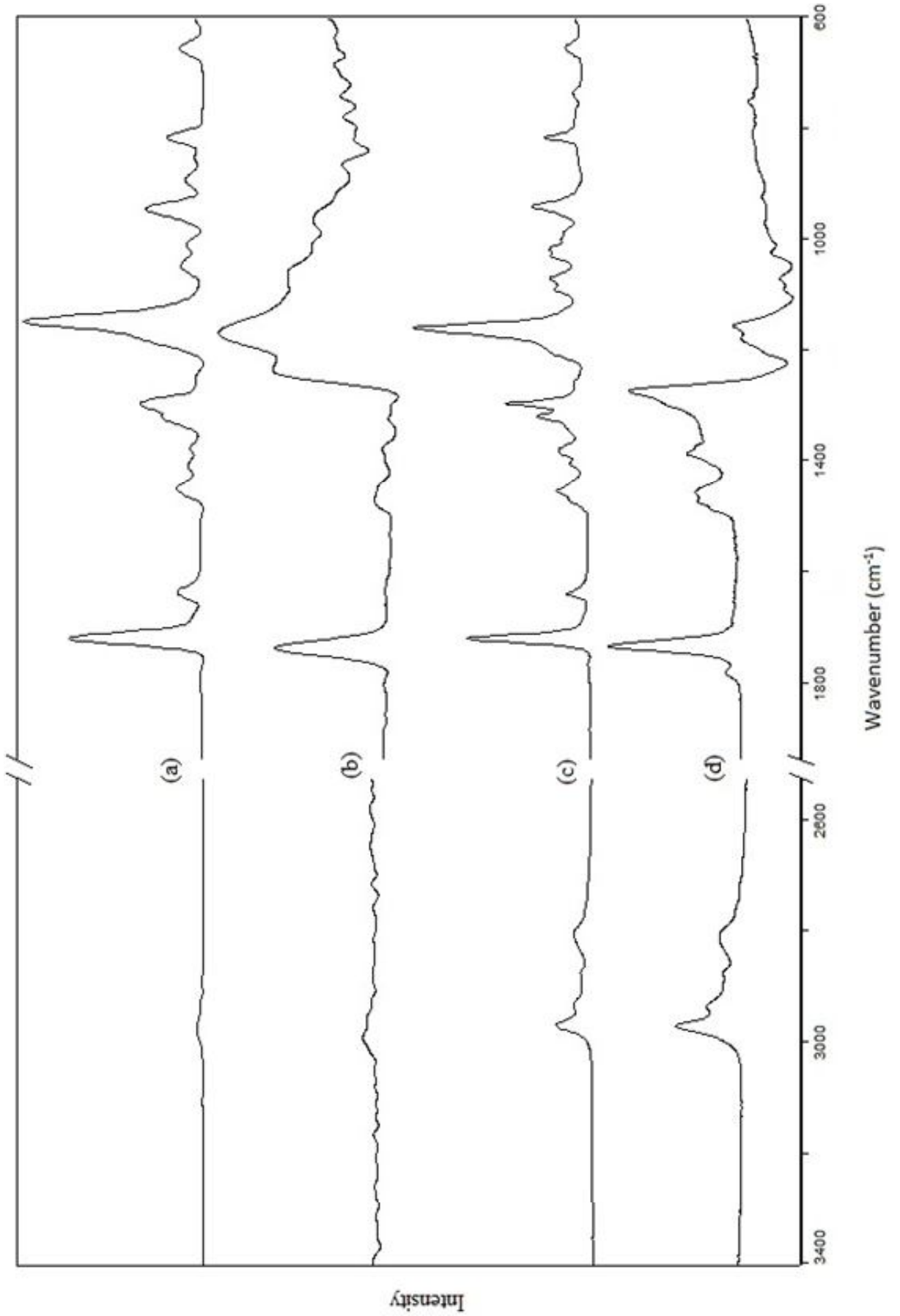
Şekil 4.5. P(DEAEMA-co-EGDMA)'nın kaplama hızının sıcaklıkla değişim grafiği

#### 4.2.İCVD Yöntemi ile Sentezlenen Homopolimer ve Kopolimerlerin FTIR ve AFM Analizleri

Kaplanan filmlerin FTIR analizi silikon alttaş üzerinde hem PDEAEMA ve PEGDMA için hem de değişen kompozisyonlarda DEAEMA için kopolimer sentezi yapılmıştır. Sentezlenen iCVD polimerlerinin spektrumları sadece monomer spektrumunda olan C=C çift bağlarına ait pikleri içermemektedir (Gunzler ve Gremlich, 2002; Karaman ve Çabuk, 2012). Bu doymamış C=C çift bağları üzerinden polimerizasyonun ilerlediğini ima etmektedir. 3100-2800  $\text{cm}^{-1}$  arasında C-H gerilme bağı,

- 1730  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=O bağı,
- 1500-1350  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-H eğilme bağı ve
- 1240-1275  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O gerilme bağı gözlenmiştir (Gunzler ve Gremlich, 2002).

Şekil 4.6' da EGDMA ve DEAEMA monomerleri ile PEGDMA ve PDEAEMA polimerlerinin FTIR spektrumları verilmiştir. Şekil 4.6.c' de yalnızca monomer spektrumunda görülen 810, 985, 1410 ve 1435  $\text{cm}^{-1}$  pikleri DEAEMA'ın vinil polimerizasyonunu doğrulamaktadır (Martin ve ark 2007). Şekil 4.6.d' de farklı C-H titreşimlerine ait 2967, 2949 ve 2807  $\text{cm}^{-1}$  'deki pikler  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  fonksiyonel grubuna aittir.



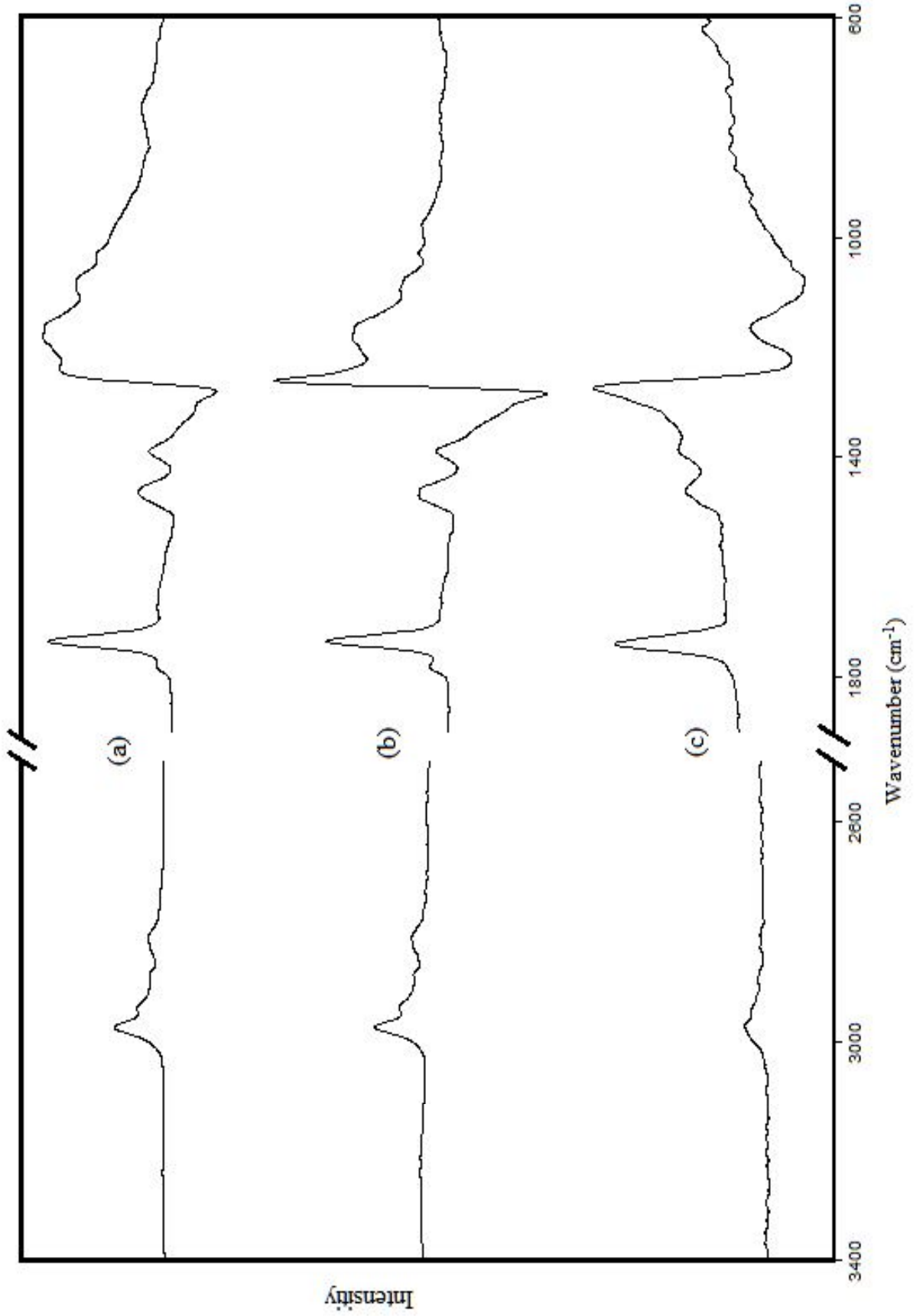
Şekil 4.6. a) EGDMA monomer b) PEGDMA c) DEAEEMA monomer d) PDEAEMA FTIR absorbands spektrumları

Şekil 4.7' de kopolimer içerisinde farklı DEAEMA oranlarında FTIR spektrumları verilmiştir. Homopolimerlerin kaplama hızı monomerin kısmi basıncının, kaplama süresince substrat sıcaklığındaki kısmi basıncına oranı ( $P_m/P_{sat}$ ) değiştirilerek kontrol edilmiştir. Kopolimer içerisindeki farklı monomer akış hızlarında EGDMA/DEAEMA oranı Beer-Lambert eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

FTIR spektralleri EGDMA ve DEAEMA bileşenlerinde aynı C=O bağı osilatör katsayısı varsayımı yapılarak Beer-Lambert eşitliği kullanımı ile filmlerin yığın kompozisyonlarını analiz etmek için kullanılmıştır (Lin-Vien ve ark., 1991). Denklem 4.1 de verilen Beer-Lambert eşitliğine göre  $2771\text{ cm}^{-1}$  ve  $1721\text{ cm}^{-1}$  pikleri altında kalan alan sırasıyla kopolimer içerisindeki tersiyer amin ve karbonil gruplarının konsantrasyonu ile orantılıdır. Homopolimer pDEAEMA'da karbonil pikinin altında kalan alanın, amin pikinin altında kalan alana oranı denklemdeki "r" yi vermektedir. Kopolimer içerisinde amin pikinin altında kalan alan  $A_{amin}$ 'i verirken, yine kopolimer içerisindeki karbonil pikinin alanıda  $A_{C=O}$  yu vermektedir.

$$\frac{[EGDMA]}{[DEAEMA]} = \frac{(A_{C=O} - r \cdot A_{amin})/2}{r \cdot A_{amin}} \quad (\text{Denklem 4.1.})$$

Çizelge 4.6' da EGDMA ve TBPO akış hızları sabit tutularak artan DEAEMA akış hızlarında DEAEMA'nın kopolimer içerisindeki yüzdesi hesaplanmıştır. Ayrıca PDEAEMA ve PEGDMA için de yüzdeler hesaplanmıştır. DEAEMA'nın akış hızı arttıkça yapılan FTIR analizi sonucuna göre amin pikinin altında kalan alan ( $A_{amin}$ ) arttığı buna bağlı olarak EGDMA/DEAEMA oranının azaldığı görülmüştür. EGDMA ile DEAEMA'nın mol kesri toplamının 1 olduğunu düşünülürse bu oranın azalması EGDMA'nın mol kesri azalırken DEAEMA'nın mol kesrinin arttığını gösterir. Bu sonuca paralel olarak kopolimer içerisindeki DEAEMA yüzdesinin arttığı gözlemlenmiştir.

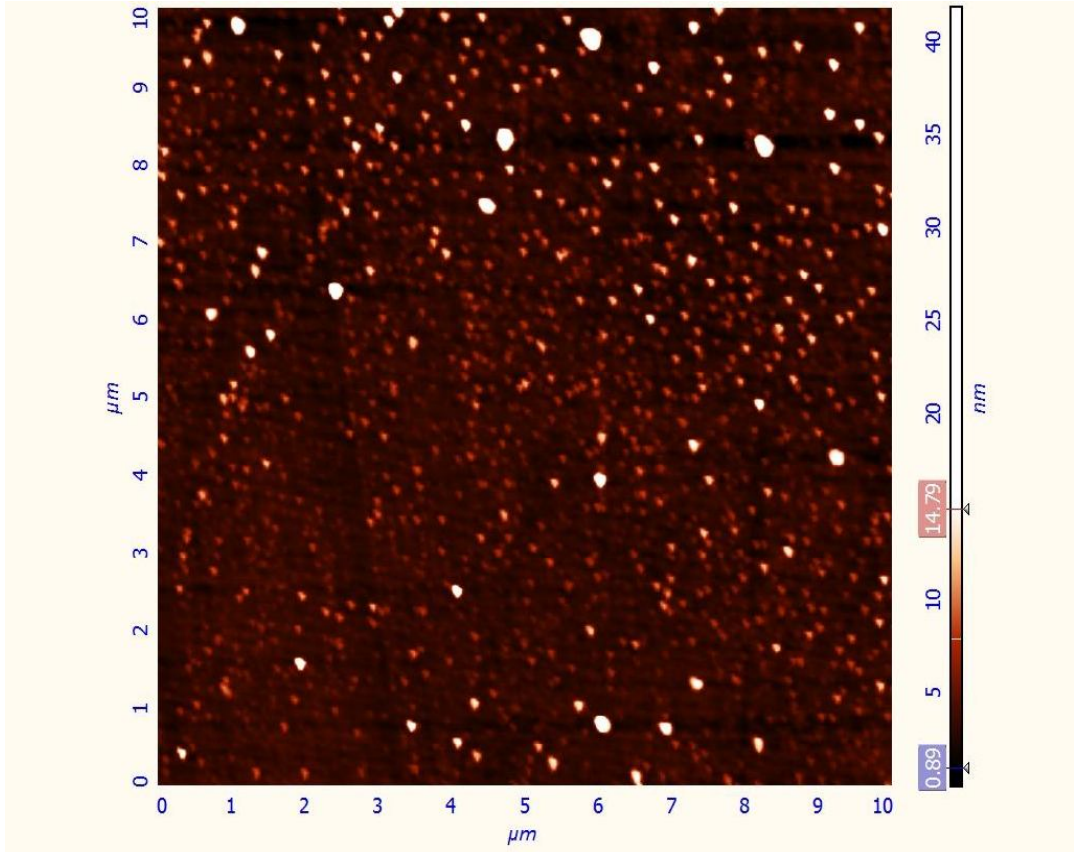


Şekil 4.7. DEAEMA'nın kopolimer içerisinde farklı akış hızlarında FTIR spektrumu a.1.4 sccm (%82) b. 1.1 sccm (%76) c.0.7 sccm (%69)

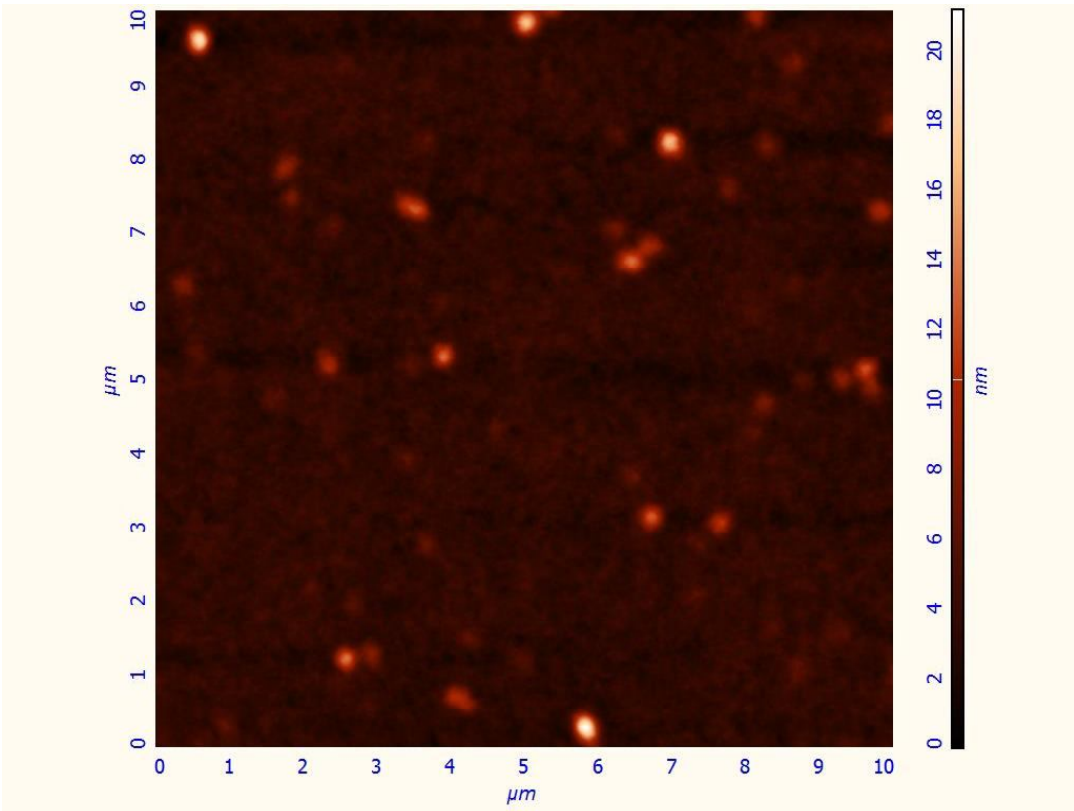
**Çizelge 4.6.** Farklı akış hızlarında DEAEMA ın kopolimer içerisinde yüzde değişimi

	EGDMA akış hızı (sccm)	DEAEMA akış hızı (sccm)	TBPO akış hızı (sccm)	EGDMA/DEAEMA	DEAEMA %
PDEAEMA	-	1.2	1	0	100
Co-1	0.3	1.4	1	0.218	82
Co-2	0.3	1.1	1	0.315	76
Co-3	0.3	0.7	1	0.450	69
PEGDMA	0.6	0	1	-	0

Yapılan kaplamaların yüzey morfolojisini açığa çıkarmak amacıyla AFM analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8’ de boş ve p(DEAEMA-co-EGDMA) kaplı cam olmak üzere iki farklı yüzeyin AFM görüntüleri verilmiştir. AFM görüntüleri incelendiğinde boş cam boncuk gibi küçük tanecikli yapıların olduğu görülmektedir. P(DEAEMA-co-EGDMA) polimerik ince film kaplı cam yüzeyinde boş cama kıyasla tanecikli yapıların azaldığı görülmektedir. Boş camın yüzey pürüzlülük değeri (root mean square-RMS) 2.05 iken kaplı camın RMS değeri 1.12 olarak ölçülmüştür. Yüzey pürüzlülüğündeki bu değişim yüzeyde polimerik ince film kaplamanın varlığını gösterir niteliktedir.



a

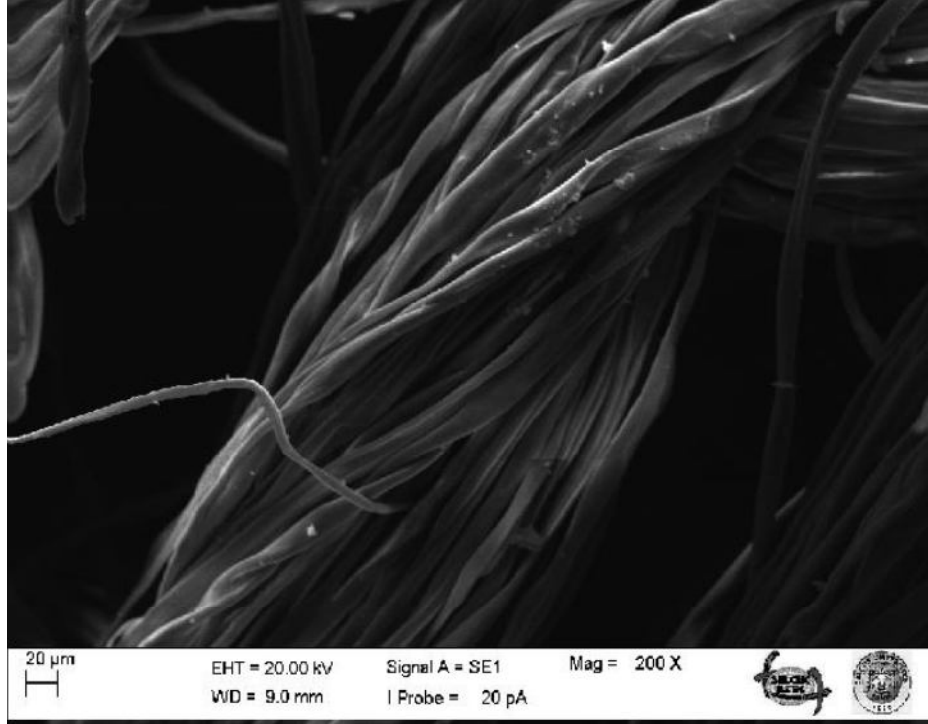


b

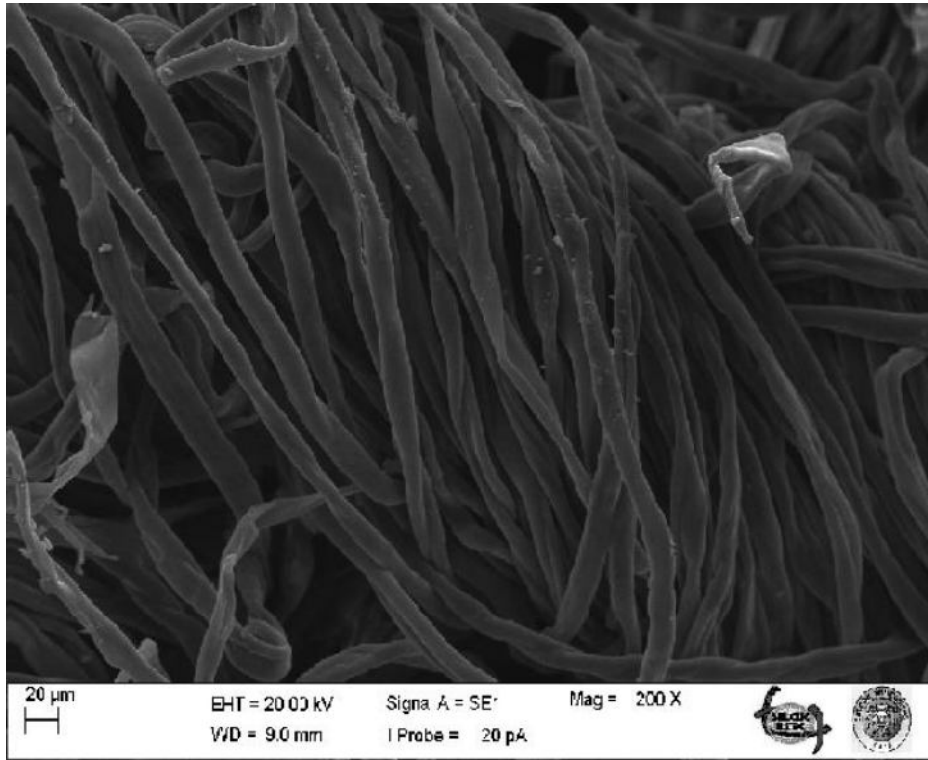
Şekil 4.8. cam yüzeyin (a) kaplama öncesi (b) kaplama sonrası AFM görüntüsü

### 4.3.Boş ve Kaplı Kumaşların SEM Analizi

Şekil 4.9 ve 4.10'da deneylerde kullanılan boş pamuklu kumaşın ve kopolimer kaplı kumaşın farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.9.a ve 4.10.b'de görüldüğü gibi kaplama sonrası kumaşı oluşturan liflerin yapısında önemli bir değişim görülmemiştir. Liflerin arasındaki boşluklar kapanmadan yüzeyin kendisi kaplanmıştır. Buda kumaşın kaplama öncesi olduğu gibi kaplama sonrası da nefes alabilirliğinin korunduğunu göstermektedir. Çözücü ve solvent kullanılmadan kuru buhar ortamında yapılan bu kaplamalar hem çevre dostudur hem de kaplanan malzemenin yüzey özelliklerini bozmadan onlara istenilen özelliği kazandırabilme olanağı sağlar.

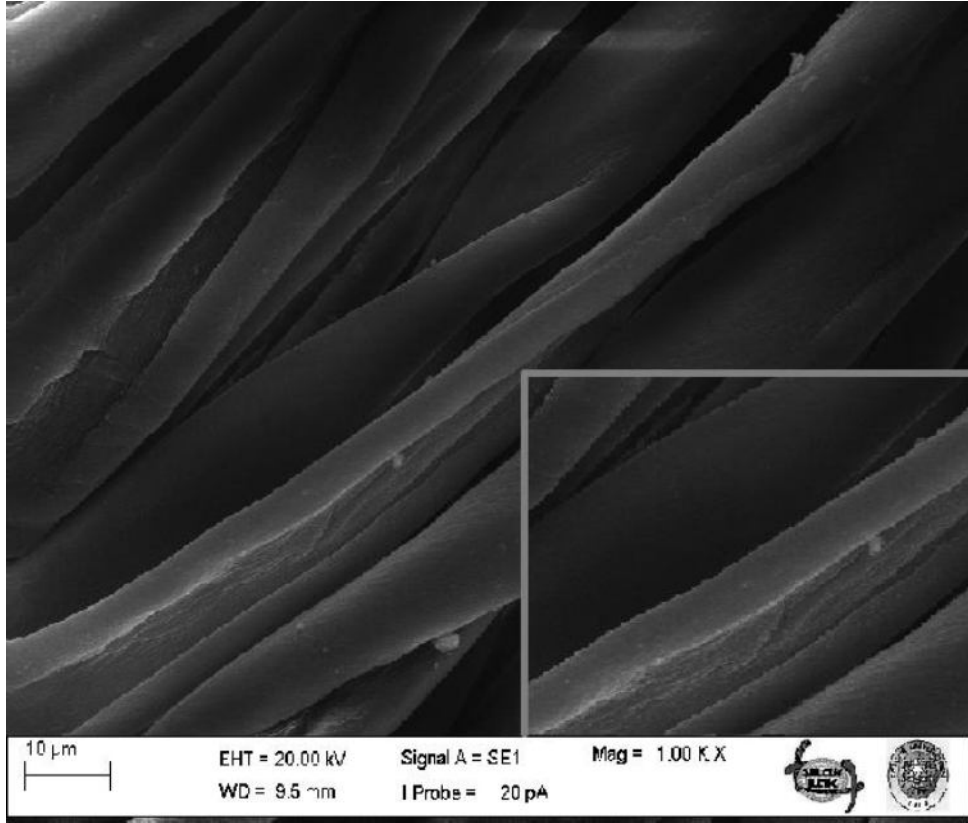


a

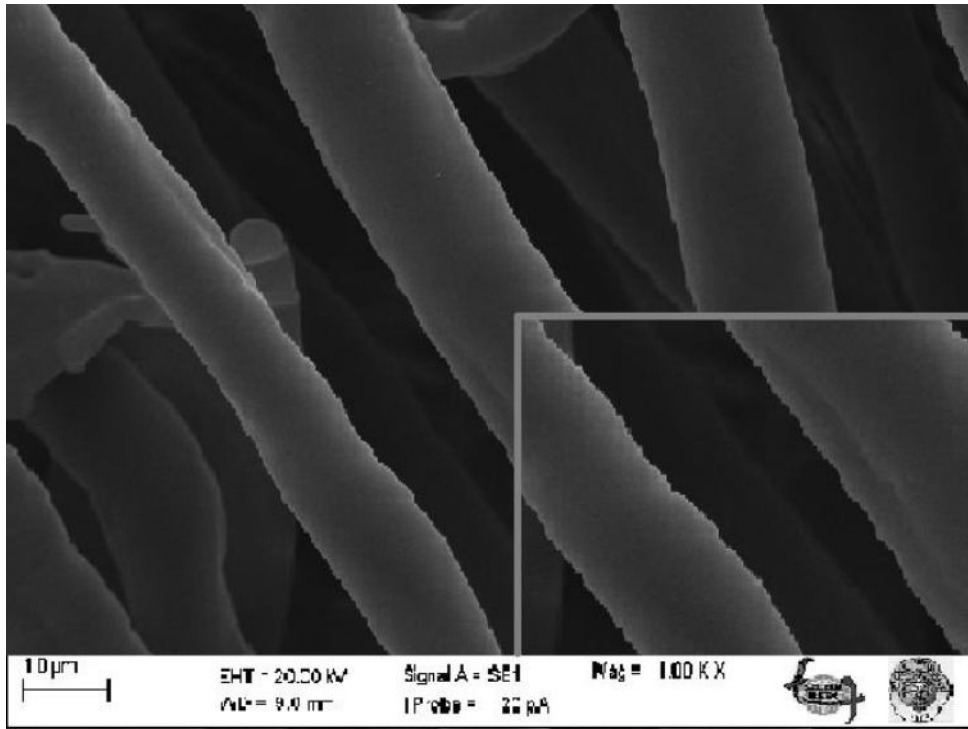


b

Şekil 4.9. a. 200X büyütmede boş kumaş SEM görüntüsü b. 200x büyütmede P(DEAEMA-co-EGDMA) kaplı kumaş SEM görüntüsü



a

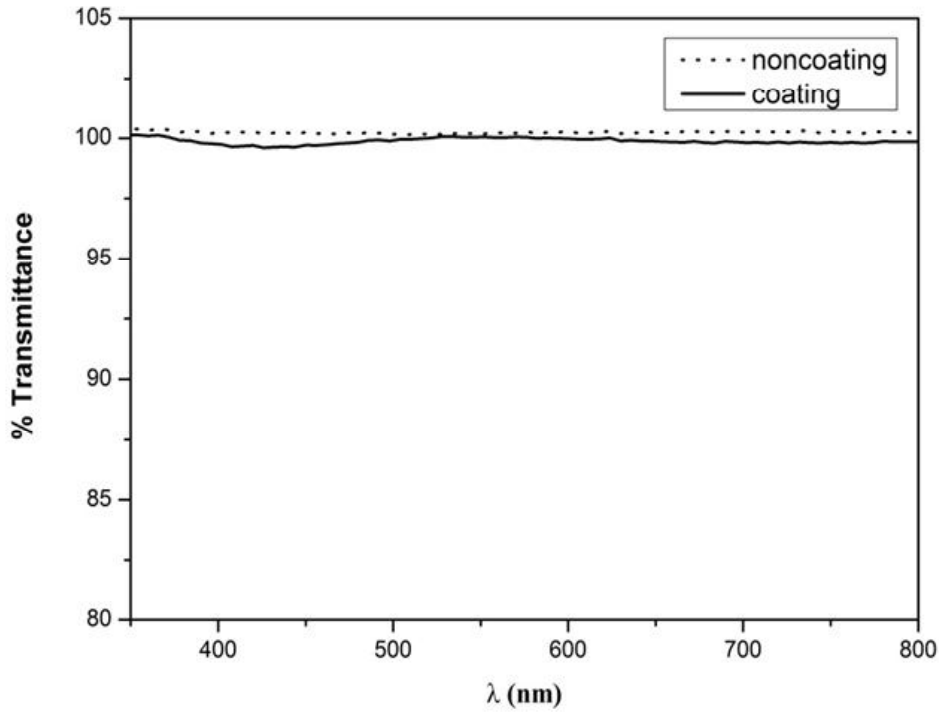


b

**Şekil 4.10.** a. 200X büyütmede boş kumaş SEM görüntüsü b. 200x büyütmede P(DEAEMA-co-EGDMA) kaplı kumaş SEM görüntüsü

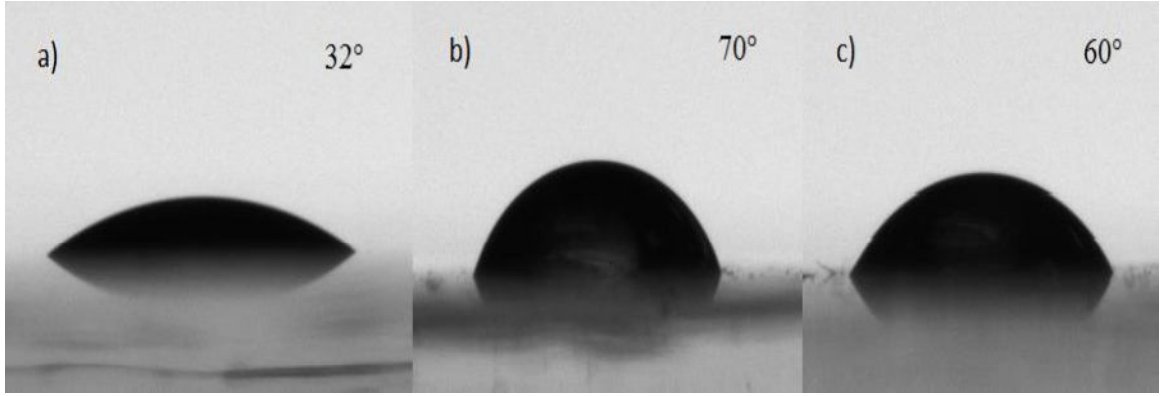
#### 4.4.Kaplamaların UV ve Temas Açısı Ölçüm Analizi

Şekil 4.11' de cam yüzeylere ait kaplama öncesi ve kaplama sonrası UV analizi sonuç grafiği verilmiştir. Kaplama öncesi cam yüzeyin ışık geçirgenliği yüzde yüz iken kaplama sonrası ışık geçirgenliğinde hafif dalgalanmalar olmasına karşın kayda değer bir değişim gözlemlenmemiştir. Buda İCVD yöntemi ile son derece ince nano boyutta ve görünür bölgede tamamen transparan kaplamalar gerçekleştirmenin mümkün olduğunu bize göstermektedir. Işık geçirgenliğinin önemli olduğu durumlarda rahatlıkla kullanılacak şeffaf kaplamalar cam ya da farklı yüzeyler üzerine sentezlenebilir.



Şekil 4.11. Kaplama öncesi ve sonrası cam yüzeyin UV analizi

Bir yüzey özelliği olan ıslanabilirlik, temas açısı ölçüm analizi kullanılarak ölçülebilir. Sıvı yüzeyi ıslatıyorsa hidrofilik bir yüzeydir ve temas açısı 0-90° arasındadır. Islatmıyorsa hidrofobik bir yüzeydir ve temas açısı 90-150° arasındadır. Şekil 4.12'de kaplama öncesi , sonrası ve protonlama sonrası cam yüzeyinden alınan temas açısı değerleri verilmiştir.



Şekil 4.12. a. boş cam b. kaplama sonrası c. protonlama sonrası

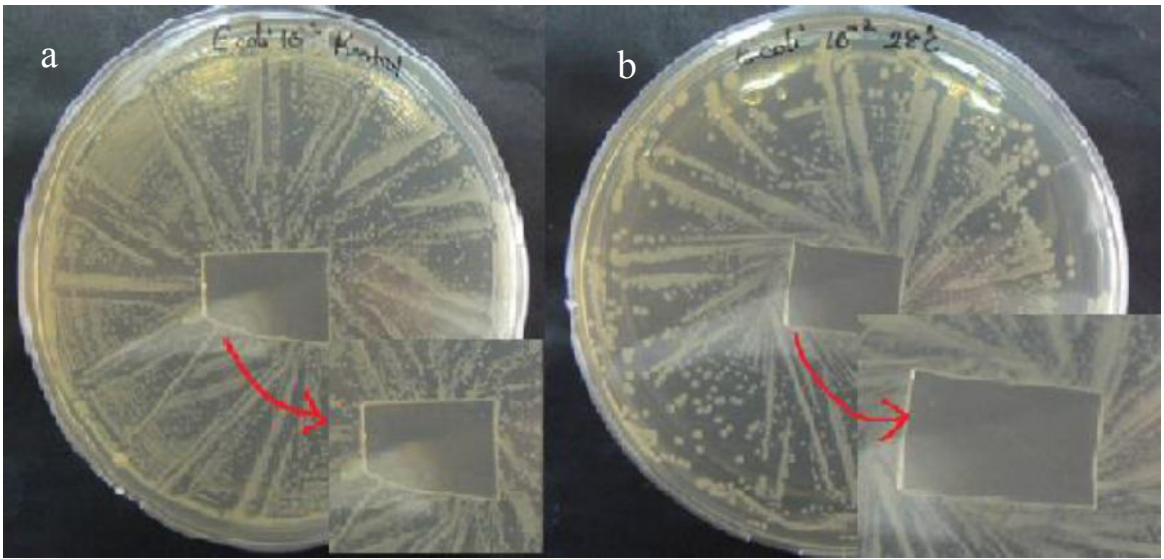
Boş camın temas açısı  $32^\circ$  dir ve hidrofilik bir yüzeye sahip olduğu söylenebilir. Kaplama sonrası yapılan ölçümlerde yüzeyin temas açısı değişmiş ve  $70^\circ$  olmuştur. Buda kaplama sonrası yüzeyde polimerik ince filmin varlığını göstermektedir. Kaplamalara bölüm 3.5’de anlatıldığı gibi protonlama işlemi uygulandıktan sonra tekrar edilen ölçüm işleminde temas açısının  $60^\circ$  ye düştüğü görülmektedir. Temas açısı analizinde yüzey ile damla arasındaki açının artması yani başka bir deyişle yüzeyin daha hidrofobik hale gelmesi iki yolla mümkündür. Bunlardan bir tanesi yüzey pürüzlülüğünün artması diğeri de yüzey kimyasının değişmesidir. AFM analizi sonuçlarına göre boş camın pürüzlülük değeri kaplı camın pürüzlülük değerinden yüksektir. Bu durum temas açısı analizi sonuçlarının tersi bir durumu göstermektedir. Buradan temas açısını değiştiren unsurun yüzey kimyasının değişimi olduğu sonucu çıkarılabilmektedir. Protonlama esnasında yüzeye artı yük kazandırıldığını düşünüldüğünde bu sonuç beklenen bir durumdur.

#### 4.5. Antibakteriyel Özellik Test Sonuçları

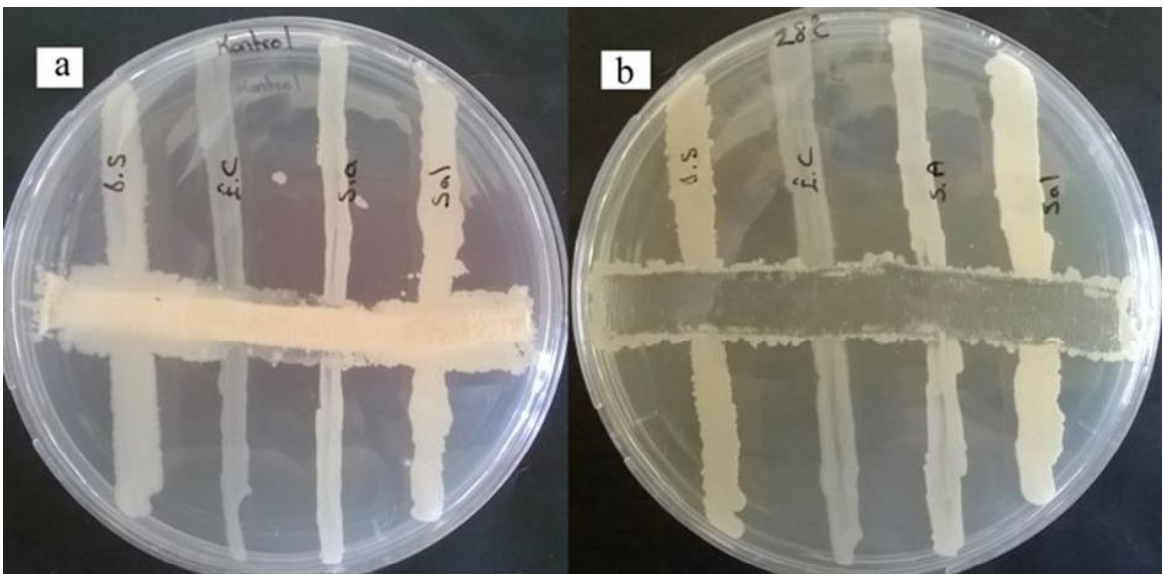
Şekil 4.13’ de kaplama öncesi ve sonrası ekim yapılan cam yüzeyler ile Şekil 4.14’de kaplama öncesi ve sonrası kumaş yüzeylerin test sonuçları verilmiştir.

Hem cam yüzeyler de hem de kumaş yüzeylerde kontrol gurubu ile karşılaştırıldığında kaplı yüzeylerin temas ettiği yerlerde herhangi bir bakteri kolonisine rastlanmamıştır. Bakterilerin dış zarının önemli özelliği net negatif yüke sahip olmasıdır. Dolayısıyla çoğu antimikrobiyal polimer pozitif yüklüdür. Gram-pozitif bakterilerin hücre duvarında teoik asit molekülleri bulunmaktadır. Gram-negatif bakterilerin hücre duvarı iki katlıdır ve fosfolipit membran ve sitoplazmik membran bulunmaktadır. Fosfolipit tabakasında başlıca proteinler ve enzimler bulunur. Sitoplazmik membran seçici geçirgenliğe sahiptir ve hücre sitoplazmasından transferleri denetler. Dörtlü

amonyum gruplar üzerinde katyonik bir yük taşıyan antimikrobiyal polimerler sitoplazmik membrandan kolaylıkla geçip hücreyi tahrip ederek bakterileri öldürür (Tashiro 2001, Milović ve ark 2005, Park ve ark 2006). Bunun genellikle polikasyonik biositler içeren yıkıcı etki mekanizması ile hücre duvarının ya da sitoplazmik membranın etkileşimi ile olduğu kabul edilir (Muñoz-Bonilla ve ark 2014). Cam ve kumaş yüzeylere kaplanan kopolimerin içeriğindeki tersiyer amin grupları ve kazandırılan pozitif yük sayesinde yüzeyde bakteri oluşumu engellenmiştir. Buda her iki yüzeyinde bakteri üremesini engellemeye yönelik son derece iyi bir performans gösterdiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4.13. a. kaplama öncesi b. kaplama sonrası cam yüzeyler



Şekil 4.14. a. kaplama öncesi kumaş, kontrol grubu b. kaplama sonrası kumaş yüzeyi ile temas eden kısım

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1 Sonuçlar

Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile düşük taban sıcaklıklarında çeşitli yüzeyler üzerine polimerik ince filmler kaplanmıştır. Sentezlenen homo ve kopolimerlerin kimyasal analizi için FTIR analizi yapılmış ayrıca değişen DEAEMA kompozisyonu ve homopolimer şartlarında kaplama hızına karşılık sıcaklık grafikleri verilmiştir. Ayrıca kaplanan kumaş yüzeyinin SEM analizi ile cam yüzeylerin de AFM ve temas açısı analizi ile yüzey özellikleri incelenmiştir.

Başlatıcı olarak TBPO kullanılarak pDEAEMA, pEGDMA ve p(DEAEMA-co-EGDMA) kaplı filmler İCVD yöntemi ile yüzey üzerine biriktirilmiştir. Homopolimerlerin kaplama hızının sıcaklıkla değişimi incelenmiş ve sıcaklığa karşılık kaplama hızı grafiği çizilmiştir. DEAEMA'nın akış hızı değiştirilerek kopolimer içerisindeki yüzdesi hesaplanmıştır. FTIR analizi bu değişim doğrulanmış ayrıca epoksi ve tersiyer amin gruplarının çok iyi korunduğu gözlemlenmiştir. pDEAEMA ve pEGDMA kaplamaları sırasında kaplama hızı sıcaklıkla azalırken kopolimer de sıcaklıkla artmaktadır. Bu durum monomerlerin birbirleri ile reaksiyonu sonucu hız belirleyici basamağın değiştiğini göstermektedir. Yavaş olan basamağın hız belirleyici basamak olduğunu göz önüne alırsak yüzey polimerizasyonu burada hız belirleyici basamak olmaktadır ve hız sabiti homopolimerlerinkinden farklı olarak düşüktür yorumu yapılabilir. Ayrıca düşük kaplama hızları homojen ve pürüzsüz bir yüzey elde edilmesini desteklemektedir.

Kaplama sonrası yapılan protonlama işlemi ile kaplamaya artı yük kazandırılmıştır. Bu işlem temas açısı analizi ile teyit edilmiştir. Kaplama öncesi , kaplama sonrası ve protonlama işlemi sonrası alınan ölçümlerde temas açısının değiştiği gözlemlenmiştir. Protonlama sonrası yüzeye kazandırılan artı yük ile yüzey kimyasının değiştiği ve bununla temas açısını değiştirdiği söylenebilmektedir.

Kaplamanın yüzey morfolojisini açığa çıkarmak amacıyla yapılan AFM analizinde polimerik ince film kaplı cam yüzeyi üzerinden alınan ölçümde yüzey pürüzlülüğünün kaplama öncesine göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir.

Farklı büyütmelelerdeki SEM görüntülerine göre kumaş lifleri arasındaki boşluk kaplama sonrası aynen korunmuştur. Buna karşılık liflerin üzerinde kaplamanın varlığı açık bir şekilde görülmektedir. Bu durum kaplama öncesi olduğu gibi kaplama sonrasında

kumaşın nefes alabilirliğinin korunduğunu göstermektedir. Bu durum çözücü ve solvent kullanılmadan İCVD gibi kuru bir proses ile yüzey özelliklerinin bozulmadan yüzeye antibakteriyel özelliğin kazandırılabilmesinin bir ispatı niteliğindedir.

Cam yüzeyi üzerinden alınan UV ölçümlerinde boş camla kıyaslandığında kaplı camın ışık geçirgenliği (transparanlık özelliği) ihmal edilebilecek kadar küçük ölçülerde bir değişime uğramıştır. Buda cam gibi son derece transparan bir yüzeyde kaplama sonrası mevcut yüzey özelliğinin nasıl korunabildiğini göstermektedir. Işık geçirgenliğinin önemli olduğu durumlarda bu cam yüzeylerin rahatlıkla kullanılabilmesini söylenebilmektedir.

Antibakteriyel özelliklerin incelenmesi konusunda gerçekleştirilen test sonuçlarına göre, cam yüzeylerde yüzde yüz bir etkiden söz edilebilmektedir. Yapılan besiyeri ekim işlemlerinden sonra petri kaplarını gözlemlediğimizde cam yüzeylerin altında hiçbir şekilde bakteri ürememektedir. Ayrıca farklı düz yüzeylerde gerçekleştirilen test sonuçlarında da aynı etkiden bahsedilebilmektedir. Yüzeylerin altında ve etrafında hiç zon gözlemlenmemektedir. Kumaş yüzeyindeki test işlemleri düz yüzeylere nispeten daha zor gerçekleştirilebilmektedir. Yine kumaş yüzeyine de yapılan ekim ve sayım işlemlerine göre yapılan kaplamanın kumaş üzerinde de yüksek bakteri öldürme etkisine sahip olduğu söylenebilmektedir.

## 5.2. Öneriler

Yaşadığımız çevrede günlük hayatta kullandığımız bir çok malzemenin antibakteriyel özelliklerinin olması istenmektedir. Kağıt, cam, metal, plastik, kumaş gibi çok çeşitli maddelerle etkileşim halinde olduğumuzu düşünürsek her türlü malzemeye, yüzey özelliklerini bozmadan, ekonomik olarak, tek bir proses altında istediğimiz özelliği kazandırmak önem taşımaktadır. İCVD sistemi tam olarak bu ihtiyaçlara cevap verebilen çevre dostu bir prosestir. Laboratuvar ortamında az miktarda gerçekleştirilebilen kaplamaları daha kolay ulaştırılabilir hale getirmek amacıyla endüstriye dökmek mevcut bir ihtiyaca cevap verebilir.

Cam ve kumaş yüzeylerine kaplanan nano boyutta ince filmler sayesinde oldukça transparan cam yüzeyler ve nefes alabilirliğini koruyan kumaş yüzeyler elde edilmiştir. Bu yüzeylerin endüstride kullanım alanları geniş çaplı olarak araştırılabilir. Mevcut yüzeylere ek antibakteriyel yüzeyler oluşturulabilir.

Mevcut sistemde her monomer ve başlatıcı için ayrı ayrı olmak üzere akış hızları kalibrasyon yapılarak tespit edilmektedir. İCVD yönteminde her kaplama öncesi gerçekleştirilen ve önem arz eden monomer akış hızlarını manuel olarak ayarlamak yerine bir akış ölçer cihazıyla kontrolü gerçekleştirilebilir. Böylece akış hızlarını değiştirmek gerektiğinde, her seferinde kalibrasyon için zaman kaybedilmeden kolaylıkla ayarlanabilir.

Endüstriyel alanda daha yüksek kaplama hızlarına olanak verebilecek pilot bir reaktör tasarımı düşünülebilir.

Kullanılan monomerden başka antibakteriyel özellik gösteren monomerler araştırılarak farklı kopolimer sentezleri gerçekleştirilip, antibakteriyel özellikleri test edilebilir.

Yüzelelere kaplama yapılmadan önce plazmaya maruz bırakılarak bozulmaları sağlanmıştır. Böylece kaplamanın daha kalıcı olduğu gözlemlenmiştir. Bu şekilde farklı cihazların kombinasyonundan faydalanılarak farklı özellikte polimerik ince filmler sentezlenebilir.

## KAYNAKLAR

- Akdur R. Çağdaş sağlık ve sağlık hizmetleri kavramları, bu kavramlara etki eden dinamikler. Halk Sağlığı. Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi Yayınları, 1998:10
- Alf ME, Hatton TA, Gleason KK, 2011. Initiated chemical vapor deposition of responsive polymeric surfaces. *Thin Solid Films*, 519, 14, 4412-4.
- Asatekin A, Barr MC, Baxamusa SH, Lau KKS, Tenhaeff W, Xu J, Gleason KK, 2010. Designing polymer surfaces via vapor deposition. *Materials Today*, 13, 5, 26-33.
- Aslan N, Şentürk K, Şen T, Çoruhlu T, Vartürk İ, Şeker S, Shahidi S, Dobrovolskiy AM, Tsiolko VV, Matsevich SV, Keskin SS, Korachi M, 2014. Investigation of antimicrobial activity and morphological properties of metal coated textile surfaces. *Problems of Atomic Science and Technology*, 94, 6, 208-11.
- Avcı, G.G., Nisan 2009, İşlevsel Nano Kaplamalar, Bilim ve Teknik Dergisi, 48-49
- Ayaş, A.O., 2010. Süperiletken Malzemelerde Manreyetik Levitasyon Mekanizması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 87
- Baysal B., (1994), *Polimer Kimyası*, Odtü basım işliğı.
- Baxamusa, S.H., Gleason, K.K., 2008, Thin polymer films with high step coverage in microtrenches by initiated CVD, *Chem. Vap. Deposition*, 14, 313.
- Carmona-Ribeiro AM, de Melo Carrasco LD, 2013. Cationic antimicrobial polymers and their assemblies. *International Journal of Molecular Sciences*, 14, 5, 9906-46.
- Chan K, Gleason KK, 2005. Initiated chemical vapor deposition of linear and cross-linked poly(2-hydroxyethyl methacrylate) for use as thin-film hydrogels. *Langmuir*, 21, 19, 8930-9.
- Chan K, Kostun LE, Tenhaeff WE, Gleason KK, 2006. Initiated chemical vapor deposition of polyvinylpyrrolidone-based thin films. *Polymer*, 47, 20, 6941-7.
- Coclite AM, Shi Y, Gleason KK, 2013. Super-Hydrophobic and Oleophobic Crystalline Coatings by Initiated Chemical Vapor Deposition. *Physics Procedia*, 46, 56-61.
- Dangge G, Xiying D, Chen C, Bin L, Jianzhong M, 2015. Synthesis of Polymer Quaternary Ammonium Salt Containing Epoxy Group/Nano ZnO Long-Acting Antimicrobial Coating for Cotton Fabrics. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54, 43, 10560-7.
- Domb AJ, Beyth N, Farah S. Quaternary ammonium antimicrobial polymers. Materials Research Society Symposium Proceedings.
- Fu S, Chen J, Li Y, Li W, Zhang M, Hu S, 2008. Optical emission spectroscopy of electron cyclotron resonance-plasma enhanced metalorganic chemical vapor

- deposition process for deposition of GaN film. *Plasma Science and Technology*, 10, 1, 70-3.
- Gleason KK, 2010. A Chemical Engineering Perspective on “Views on Macroscopic Kinetics of Plasma Polymerisation”. *Plasma Processes and Polymers*, 7, 5, 380-1.
- Grethe T, Haase H, Natarajan H, Limandoko N, Mahltig B, 2015. Coating process for antimicrobial textile surfaces derived from a polyester dyeing process. *Journal of Coatings Technology Research*, 12, 6, 1133-41.
- Gupta M, Gleason KK, 2006. Initiated chemical vapor deposition of poly(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl acrylate) thin films. *Langmuir*, 22, 24, 10047-52.
- Gupta M, Gleason KK, 2009. Surface modification of high aspect ratio structures with fluoropolymer coatings using chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 517, 12, 3547-50.
- Gunzler, H., Gremlich, H.U., 2002, IR Spectroscopy, *Wiley-VCH*, Weinheim.
- Hazer DB, Sakar M, Dere Y, Altnkanat G, Ziyal MI, Hazer B, 2015. Antimicrobial Effect of Polymer-Based Silver Nanoparticle Coated Pedicle Screws – Experimental Research on Biofilm Inhibition in Rabbits. *Spine*.
- Huang J, Murata H, Koepsel RR, Russell AJ, Matyjaszewski K, 2007. Antibacterial polypropylene via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Biomacromolecules*, 8, 5, 1396-9.
- Ignjatović N, Wu V, Ajduković Z, Mihajilov-Krstev T, Uskoković V, Uskoković D, 2016. Chitosan-PLGA polymer blends as coatings for hydroxyapatite nanoparticles and their effect on antimicrobial properties, osteoconductivity and regeneration of osseous tissues. *Materials Science and Engineering C*, 60, 357-64.
- Im SG, Bong KW, Lee CH, Doyle PS, Gleason KK, 2009. A conformal nano-adhesive via initiated chemical vapor deposition for microfluidic devices. *Lab Chip*, 9, 3, 411-6.
- Jampala SN, Sarmadi M, Somers EB, Wong ACL, Denes FS, 2008. Plasma-enhanced synthesis of bactericidal quaternary ammonium thin layers on stainless steel and cellulose surfaces. *Langmuir*, 24, 16, 8583-91.
- Kalia S, Thakur K, Celli A, Kiechel MA, Schauer CL, 2013. Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 3, 97-112.
- Karaman M, Çabuk N, 2012. Initiated chemical vapor deposition of pH responsive poly(2-diisopropylamino)ethyl methacrylate thin films. *Thin Solid Films*, 520, 21, 6484-8.

- Landsdown AB, Williams A, 2007. Bacterial resistance to silver in wound care and medical devices. *Journal of wound care*, 16, 1, 15-9.
- Lau KKS, Gleason KK, 2007. Particle functionalization and encapsulation by initiated chemical vapor deposition (iCVD). *Surface and Coatings Technology*, 201, 22-23, 9189-94.
- Lenoir S, Pagnouille C, Detrembleur C, Galleni M, Jérôme R, 2006. New antibacterial cationic surfactants prepared by atom transfer radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44, 3, 1214-24.
- Lin J, Jiang F, Wen J, Lv W, Porteous N, Deng Y, Sun Y, 2015. Fluorinated and un-fluorinated N-halamines as antimicrobial and biofilm-controlling additives for polymers. *Polymer (United Kingdom)*, 68, 92-100.
- Lin-Vien, D., Colthup, N.B., Fateley, W.G., Grasselli, J.G., 1991, The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules, Academic press: San Diego, CA,
- Liu A, Goktekin E, Gleason KK, 2014. Cross-linking and ultrathin grafted gradation of fluorinated polymers synthesized via initiated chemical vapor deposition to prevent surface reconstruction. *Langmuir*, 30, 47, 14189-94.
- Malshe P, Mazloupour M, El-Shafei A, Hauser P, 2012. Functional Military Textile: Plasma-Induced Graft Polymerization of DADMAC for Antimicrobial Treatment on Nylon-Cotton Blend Fabric. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 32, 4, 833-43.
- Mao Y, Gleason KK, 2006. Vapor-deposited fluorinated glycidyl copolymer thin films with low surface energy and improved mechanical properties. *Macromolecules*, 39, 11, 3895-900.
- Martin TP, Gleason KK. Chemical vapor deposition of antimicrobial polymer coatings. AIChE Annual Meeting, *Conference Proceedings*, 5128.
- Martin TP, Kooi SE, Chang SH, Sedransk KL, Gleason KK, 2007. Initiated chemical vapor deposition of antimicrobial polymer coatings. *Biomaterials*, 28, 6, 909-15.
- Meunier C, Tomasella E, Vives S, Mikhailov S, 2001. X-ray reflectometry study of diamond-like carbon films obtained by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 10, 8, 1491-6.
- Milović NM, Wang J, Lewis K, Klivanov AM, 2005. Immobilized N-alkylated polyethylenimine avidly kills bacteria by rupturing cell membranes with no resistance developed. *Biotechnology and Bioengineering*, 90, 6, 715-22.
- Muñoz-Bonilla A, Cerrada Ma, Fernández-García M, Royal Society of Chemistry (Great Britain), 2014. Polymeric materials with antimicrobial activity : from synthesis to applications. No 10, Cambridge, *RSC Publishing*, p.

- Murata H, Koepsel RR, Matyjaszewski K, Russell AJ, 2007. Permanent, non-leaching antibacterial surfaces—2: How high density cationic surfaces kill bacterial cells. *Biomaterials*, 28, 32, 4870-9.
- O'Shaughnessy WS, Mari-Buyé N, Borrós S, Gleason KK, 2007. Initiated Chemical Vapor Deposition of a Surface-Modifiable Copolymer for Covalent Attachment and Patterning of Nucleophilic Ligands. *Macromolecular Rapid Communications*, 28, 18–19, 1877-82.
- Ozaydin-Ince G, Coclite AM, Gleason KK, 2012. CVD of polymeric thin films: applications in sensors, biotechnology, microelectronics/organic electronics, microfluidics, MEMS, composites and membranes. *Rep Prog Phys*, 75, 1, 016501.
- Palza H, 2015. Antimicrobial polymers with metal nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*, 16, 1, 2099-116.
- Panigrahi J, Behera D, Mohanty I, Subudhi U, Nayak BB, Acharya BS, 2011. Radio frequency plasma enhanced chemical vapor based ZnO thin film deposition on glass substrate: A novel approach towards antibacterial agent. *Applied Surface Science*, 258, 1, 304-11.
- Park D, Wang J, Klibanov AM, 2006. One-step, painting-like coating procedures to make surfaces highly and permanently bactericidal. *Biotechnology Progress*, 22, 2, 584-9.
- Paxson AT, Yague JL, Gleason KK, Varanasi KK, 2014. Stable dropwise condensation for enhancing heat transfer via the initiated chemical vapor deposition (iCVD) of grafted polymer films. *Adv Mater*, 26, 3, 418-23.
- Percival SL, Bowler PG, Russell D, 2005. Bacterial resistance to silver in wound care. *Journal of Hospital Infection*, 60, 1, 1-7.
- Petruczok CD, Armagan E, Ince GO, Gleason KK, 2014. Initiated chemical vapor deposition and light-responsive cross-linking of poly(vinyl cinnamate) thin films. *Macromolecular Rapid Communications*, 35, 15, 1345-50.
- Rai M, Yadav A, Gade A, 2009. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*, 27, 1, 76-83.
- Roy D, Knapp JS, Guthrie JT, Perrier S, 2008. Antibacterial cellulose fiber via RAFT surface graft polymerization. *Biomacromolecules*, 9, 1, 91-9.
- Saçak M., 2002, *Polimer Kimyası*, Ankara.
- Saçak M., 2005, *Polimer Teknolojisi*, Ankara.
- Sariipek F, Karaman M, 2014. Initiated CVD of tertiary amine-containing glycidyl methacrylate copolymer thin films for low temperature aqueous chemical functionalization. *Chemical Vapor Deposition*, 20, 10-12, 373-9.

- Siedenbiedel F, Tiller JC, 2012. Antimicrobial polymers in solution and on surfaces: Overview and functional principles. *Polymers*, 4, 1, 46-71.
- Silver S, 2003. Bacterial silver resistance: Molecular biology and uses and misuses of silver compounds. *FEMS Microbiology Reviews*, 27, 2-3, 341-53.
- Sreenivasan R, Bassett EK, Cervantes TM, Hoganson DM, Vacanti JP, Gleason KK, 2011. Solvent-free surface modification by initiated chemical vapor deposition to render plasma bonding capabilities to surfaces. *Microfluidics and Nanofluidics*, 12, 5, 835-9.
- Timofeeva L, Kleshcheva N, 2011. Antimicrobial polymers: mechanism of action, factors of activity, and applications. *Appl Microbiol Biotechnol*, 89, 3, 475-92.
- Travan A, Marsich E, Donati I, Benincasa M, Giazzon M, Felisari L, Paoletti S, 2011. Silver-polysaccharide nanocomposite antimicrobial coatings for methacrylic thermosets. *Acta Biomater*, 7, 1, 337-46.
- Tachi M, Kimura Y, Yamada K, 2015. Photografting of methacrylic acid onto plasma-pretreated poly(tetrafluoroethylene) plates and enhancement of their adhesivity. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 28, 3, 449-54.
- Tashiro T, 2001. Antibacterial and bacterium adsorbing macromolecules. *Macromol Mater Eng*, 286, 2, 63-87.
- Tenhaeff WE, Gleason KK. Synthesis of reactive copolymer thin films by initiated chemical vapor deposition and applications. AICHE Annual Meeting, Conference Proceedings.
- Tiller JC, Lee SB, Lewis K, Klibanov AM, 2002. Polymer surfaces derivatized with poly(vinyl-N-hexylpyridinium) kill airborne and waterborne bacteria. *Biotechnology and Bioengineering*, 79, 4, 465-71.
- Timofeeva L, Kleshcheva N, 2011. Antimicrobial polymers: mechanism of action, factors of activity, and applications. *Appl Microbiol Biotechnol*, 89, 3, 475-92.
- Travan A, Marsich E, Donati I, Benincasa M, Giazzon M, Felisari L, Paoletti S, 2011. Silver-polysaccharide nanocomposite antimicrobial coatings for methacrylic thermosets. *Acta Biomater*, 7, 1, 337-46.
- Vukoje ID, Džunuzović ES, Lončarević DR, Dimitrijević S, Ahrenkiel SP, Nedeljković JM, 2015. Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of silver nanoparticles on poly(GMA-co-EGDMA) polymer support. *Polymer Composites*.
- Wang H, Wang L, Zhang P, Yuan L, Yu Q, Chen H, 2011. High antibacterial efficiency of pDMAEMA modified silicon nanowire arrays. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 83, 2, 355-9.

- White WC, Bellfield R, Ellis J, Vandendaele IP, 2010. Controlling the Spread of Infections in Hospital Wards by the Use of Antimicrobials on Medical Textiles and Surfaces. In: *Medical and Healthcare Textiles*. Eds, p. 55-75.
- Xu J, Gleason KK, 2011. Conformal polymeric thin films by low-temperature rapid initiated chemical vapor deposition (iCVD) using tert-butyl peroxybenzoate as an initiator. *ACS Appl Mater Interfaces*, 3, 7, 2410-6.
- Yang R, Xu J, Ozaydin-Ince G, Wong SY, Gleason KK, 2011. Surface-tethered zwitterionic ultrathin antifouling coatings on reverse osmosis membranes by initiated chemical vapor deposition. *Chemistry of Materials*, 23, 5, 1263-72.
- Yang R, Gleason KK, 2012. Ultrathin antifouling coatings with stable surface zwitterionic functionality by initiated chemical vapor deposition (iCVD). *Langmuir*, 28, 33, 12266-74.
- Yao F, Fu G, Zhao J, Kang E, Neoh K, 2008. Antibacterial effect of surface-functionalized polypropylene hollow fiber membrane from surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Journal of Membrane Science*, 319, 1-2, 149-57.
- Yaylacı, E., Sakarya Üniversitesi, <http://eyupyaylaci.com/pvdfiziksel-buhar-biriktirme-yontemi/>, [Ziyaret Tarihi: 03.05.2013].
- Yuan FQ, Liu DD, Guo LL, Zhu YW, Xu ZC, Huang JB, Zhang L, Zhang L, 2015. Effect of branched cationic and betaine surfactants on the wettability of a poly(tetrafluoroethylene) surface. *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Physico - Chimica Sinica*, 31, 4, 715-21.

## EKLER

### EK-1 Kullanılan Monomerler ve Başlatıcının Kalibrasyon Prosedürü

Kalibrasyon, referans ölçü değerleri ile bir ölçü aleti veya ölçme sisteminin belirttiği değerlerin arasındaki ilişki olarak tanımlanabilir. Kalibrasyondaki amaç hata miktarını ve uygun çalışma koşullarını belirlemektir.

CVD sisteminde akış hızlarının kalibrasyon prosedürü;

- Sistem basınç kontrol elemanı açık konuma getirilerek reaktör pörj edilir.
- Kalibrasyonu yapılmak istenilen maddenin akış hızı ayarlanır (iğne vana ya da akış kontrol elemanından).
- Basınç kontrol elemanı sayesinde reaktörü vakum altına alan pompa kapatılır.
- Monomer besleme vanası açılarak reaktördeki basınç değişimleri belli zaman aralıklarıyla kaydedilir.
- Elde edilen verilerden basınç ve zaman değerleri kullanılarak zamana karşı basınç grafiği çizilir.
- Bu grafiğin eğimi uygun formüllerde (Denklem Ek 1.1 ) kullanılarak akış değeri sccm (cm<sup>3</sup>/s) cinsinden hesaplanır.

$$Fr = (dP/dT) \times V \times (Ts/T) \times (1atm/Po) \quad (\text{Denklem Ek 1.1})$$

Fr: Akış hızı

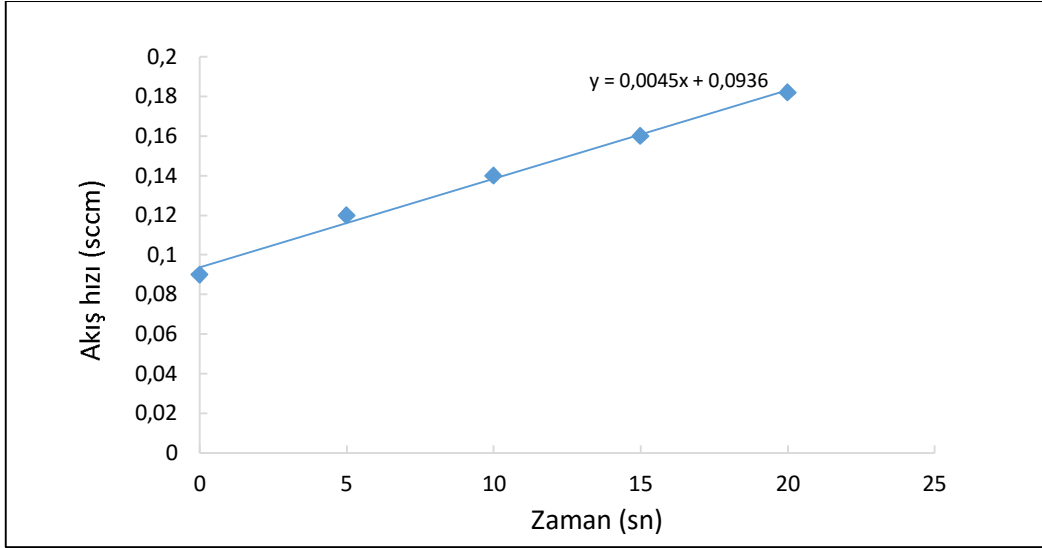
dP/dT: Basınç-zaman grafiğinin eğimi

V: Reaktör hacmi

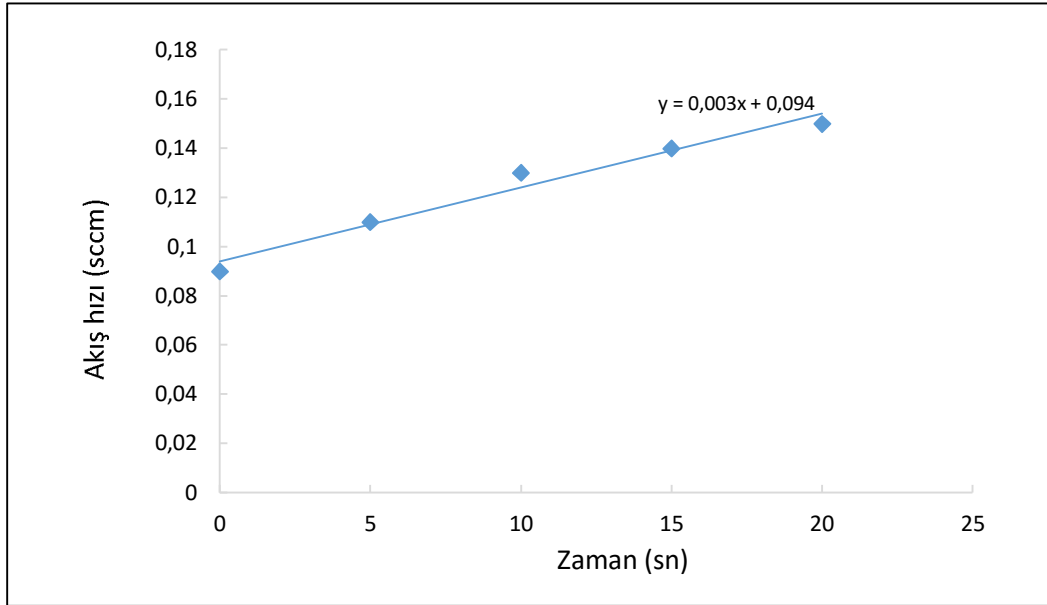
Ts/T: Substrat sıcaklığının mutlak sıcaklığa (273,15°C) oranı

Po: Mutlak basınç

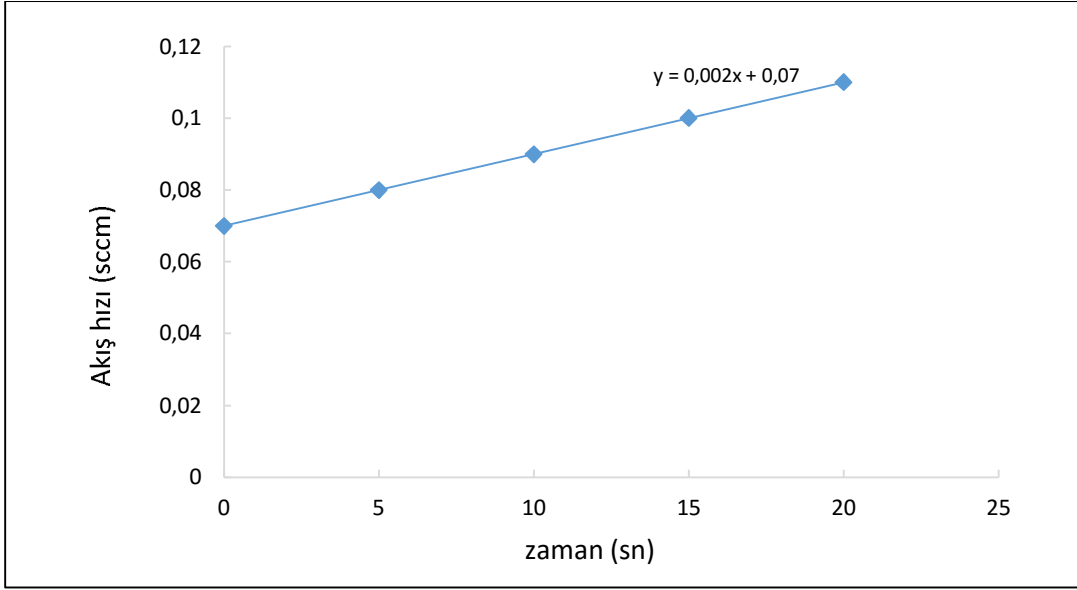
Kaplama çalışmalarından önce bütün monomerler ve başlatıcı için kalibrasyon çalışmaları yapılır. TBPO, DEAEMA ve EGDMA için kalibrasyon grafiği Şekil Ek 1.1, Şekil Ek 1.2. ve Şekil Ek 1.3'de verilmiştir.



Şekil Ek 1.1. TBPO için kalibrasyon grafiği



Şekil Ek 1.2. DEAEMA için kalibrasyon grafiği



Şekil Ek 1.3. EGDMA için kalibrasyon grafiği

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Emine SEVGİLİ  
**Uyruğu** : T.C.  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : ISPARTA/25.04.1990  
**Telefon** : 05077559358  
**Faks** : -  
**e-mail** : sevgiliemine@gmail.com

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Selçuklu Atatürk Lisesi, Selçuklu, Konya	2007
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2013
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
-----	-------	--------

### UZMANLIK ALANI

Polimerik ince film kaplama yöntemleri (İCVD)

### YABANCI DİLLER

İngilizce

### BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

-

### YAYINLAR

-