



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**ANTİBAKTERİYEL POLİMERİK
NANOKAPLAMALARIN KİMYASAL BUHAR
BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE SENTEZİ VE
BU KAPLAMALARIN ANTİBAKTERİYEL VE
SİTOTOKSİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Emre ÇITAK

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

KASIM 2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Emre Çıtak tarafından hazırlanan “ANTİBAKTERİYEL POLİMERİK NANOKAPLAMALARIN KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE SENTEZİ VE BU KAPLAMALARIN ANTİBAKTERİYEL VE SİTOTOKSİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması 28/11/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

.....

Danışman

Prof. Dr. Mustafa KARAMAN

.....

Üye

Prof. Dr. İmren HATAY PATİR

.....

Üye

Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

.....

Üye

Doç. Dr. Mehmet GÜRİSOY

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt Uyan
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü tarafından 231116014 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.

İmza

Emre ÇITAK

Tarih:

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ANTİBAKTERİYEL POLİMERİK NANOKAPLAMALARIN KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE SENTEZİ VE BU KAPLAMALARIN ANTİBAKTERİYEL VE SİTOTOKSİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Emre ÇITAK

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa KARAMAN

2023, 160 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Mustafa KARAMAN
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Prof. Dr. İmren HATAY PATİR
Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN
Doç. Dr. Mehmet GÜRSOY

Bu tez çalışması kapsamında antibakteriyel özelliğe sahip polimerler başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD) ve plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi (PECVD) ile farklı alttaşlar üzerinde sentezlenmiştir.

Bir çalışmada, Dietilaminoetil metakrilat (DEAEMA) ve Vinilbenzil klorür (VBC) monomerleri kullanılarak iCVD yöntemi ile antibakteriyel özelliğe, biyouyumluluğa, kimyasal ve mekanik dayanıma, yüksek adezyona sahip polimerik ince filmler cam, kumaş ve polietilen tereftalat (PET) alttaş yüzeylerine kaplanmıştır. iCVD sisteminde farklı DEAEMA ve VBC monomer besleme oranlarında kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Polimerik ince filmlerin kimyasal yapısı XPS ve FT-IR ile, yüzeyin hidrofobikliği temas açısı analizi ile, yüzey morfolojisi ve ortalama yüzey pürüzlülüğü AFM analizi ile, yüzeyin ve polimerin mekanik özellikleri ise bant yapışma testi ve optik mikroskop ile, gram negatif E.Coli ve gram pozitif S.Aureus bakterilerine karşı bakteri öldürme performansı antibakteriyel etkinlik testi ile, sitotoksik özellikleri hücre canlılık testi ile analiz edilmiştir. Silanlama işlemleri ile yüzeyin adezyon kuvvetinin arttığı, DEAEMA ve VBC monomerlerinin iCVD yöntemiyle kopolimerizasyonu ile mekanik dayanıklılığının arttığı gözlemlenmiştir. Oksijen gazı ile yapılan plazma işlemi sonucunda yüzeylerin protonlandığı, XPS analizi ile ispat edilmiştir. DEAEMA:VBC/1:0,5 monomer besleme oranında cam, kumaş ve PET alttaşlar üzerinde elde edilen antibakteriyel polimerlerin, ortalama 5-6 log redüksiyonu gibi yüksek antibakteriyel etkinliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Kaplamaların sitotoksikite çalışmaları XTT prosedürü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuca göre elde edilen kopolimer film yüzeylerinin NIH/3T3 memeli hücrelerine karşı sitotoksik etkisinin olmadığı ve yüksek antibakteriyel özelliğe sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Bir diğer çalışmada, yüksek yüzey pürüzlülüğüne ve antibakteriyel özelliklere sahip doğal yüzeyler taklit edilerek, yüksek antibakteriyel özelliklere sahip polimerler elde edilmiştir. Pürüzlülüğün antibakteriyel etkiye katkısını incelemek için, 36 µm ve 8 µm olmak üzere iki farklı ortalama partikül çapına sahip zımpara yüzeyin pürüzlü yapısı polidimetilsiloksan (PDMS) polimerine yumuşak litografi yöntemi ile aktarılmıştır. Bu pürüzlendirilmiş yüzeyler üzerine, iCVD yöntemi ile DEAEMA ve VBC monomerleri kullanılarak çapraz bağlı antibakteriyel polimer kaplanmıştır. Yüzeyin hidrofobikliği temas açısı analizi ile, kimyasal yapısı FT-IR spektroskopisi ile, yüzey morfolojisi ve ortalama yüzey pürüzlülüğü AFM ile, bakteriyel öldürme performansı antibakteriyel etkinlik testi ile analiz edilmiştir. Düz kopya yüzeyleri üzerine kaplanmış polimerik ince filmlerde, S.Aureus bakterisine karşı antibakteriyel etkinliğinin, E.Coli bakterisine göre daha yüksek olduğu, pürüzlendirilmiş kopya yüzeyleri üzerine kaplanmış polimerik

filmlerde, E.Coli bakterisine karşı antibakteriyel etkinliğinin S.Aureus'a göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Düz yüzey, pürüzlendirilmiş kopya yüzeyleri üzerine kaplanmış polimerik filmlerin antibakteriyel etkinlikleri incelendiğinde, S.Aureus ve E.Coli bakterilerine karşı en yüksek antibakteriyel etkinlik, 36  m ortalama partikül çapına sahip yüzeylerde olduğu (S.Aureus bakterisine karşı logaritmik redüksiyonun yaklaşık 4,5 olduğu, E.Coli bakterisine karşı yaklaşık 7 olduğu) gözlemlenmiştir.

Bir diğer çalışmada, defne, portakal ve biberiye gibi esansiyel yağlar kullanılarak PECVD yöntemi ile antibakteriyel özellike sahip polimerik ince filmler elde edilmiştir. 15 W, 30, 45 W ve 60 W plazma güçlerinde yapılan polimerik ince filmlerin kimyasal yapısı FT-IR ile, yüzeyin hidrofobikliği temas açısı analizi ile, yüzey morfolojisi ve ortalama yüzey pürüzlülüğü AFM analizi ile, bakteri öldürme performansı ise antibakteriyel etkinlik testi ile ölçülmüştür. Defne yağı, portakal yağı ve biberiye yağı ile elde edilen polimerik ince filmlerin ortalama pürüzlülüğünün artışı ile temas açısı değerlerinde farklı değişimler gösterdiği gözlemlenmiştir. Defne yağı ve biberiye yağı ile elde edilen polimerik ince filmlerde, ortalama pürüzlülüğün artışı ile temas açısı değeri doğrusal artış gösterirken, portakal yağında ters etki gösterdiği gözlemlenmiştir.

Defne yağı, portakal yağı ve biberiye yağı ile elde edilen polimerik ince filmlerin antibakteriyel etkinlik testlerinde, S.Aureus ve E.Coli bakterilerine karşı antibakteriyel etki mekanizmalarının farklı olduğu gözlemlenmiştir. Defne yağı ile elde edilen polimerik ince filmlerde en yüksek (60 W plazma gücünde 0,77 logaritmik redüksiyon) E.Coli bakterisine karşı antibakteriyel etkinliğin elde edildiği gözlemlenmiştir. Portakal yağı ile elde edilen polimerik ince filmlerde en yüksek E.Coli bakterisine karşı (60 W plazma gücünde 4,18 logaritmik redüksiyon) antibakteriyel etkinliğin elde edildiği gözlemlenmiştir. Biberiye yağı ile elde edilen polimerik ince filmlerde ise en yüksek E.Coli bakterisine karşı (30 W plazma gücünde 4,54 logaritmik redüksiyon) antibakteriyel etkinliğin elde edildiği gözlemlenmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında, doğadan ilham alınarak tasarlanmış yüzeyler, yüksek kaplama adezyonu, aşınma direnci, sertlik ve yüksek antibakteriyel özellikler ile iCVD ve PECVD yöntemleri kullanılarak farklı yüzeylerde başarılı bir şekilde oluşturulmuştur. Elde edilen yüzeylerin endüstriyel rtime kolaylıkla adapte edilebileceği, hastane kaynaklı enfeksiyonlar, biyomedikal uygulamalar ve tıbbi cihazlar gibi insan sağlığını tehdit eden ortamlarda etkili bir şekilde kullanılabileceği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Antibakteriyel Kaplama, Esansiyel Yağlar, iCVD, PECVD, Plazma Polimerizasyonu

ABSTRACT

PhD THESIS

SYNTHESIS OF ANTIBACTERIAL POLYMERIC NANOCOATINGS BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD AND INVESTIGATION OF ANTIBACTERIAL AND CYTOTOXIC PROPERTIES OF THESE COATINGS

EMRE ÇITAK

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Prof. Dr. Mustafa KARAMAN

2023, 160 Pages

Jury

Prof. Dr. Mustafa KARAMAN

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Prof. Dr. İmren HATAY PATİR

Assoc. Prof. Dr. Özlem GÖKDOĞAN SAHİN

Assoc. Prof. Dr. Mehmet GÜRSOY

In this thesis, polymers with antibacterial properties were synthesised on different substrates by initiated chemical vapour deposition (iCVD) and plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) techniques.

In the first part polymeric thin films with antibacterial properties, biocompatibility, chemical and mechanical strength, high adhesion and high biocompatibility were coated on glass, fabric and polyethylene terephthalate (PET) substrate surfaces by iCVD method using diethylaminoethyl methacrylate (DEAEMA) and vinylbenzyl chloride (VBC) monomers. Coatings were carried out at different DEAEMA and VBC monomer feed rates to the iCVD system. The chemical structure of the polymeric thin films were analysed by XPS and FT-IR, surface hydrophobicity by contact angle analysis, surface morphology and average surface roughness by AFM analysis, surface and polymeric mechanical properties by Tape Adhesion Test and optical microscope, bactericidal performance against gram negative E.Coli and gram positive S.Aureus bacteria by antibacterial activity test, and finally cytotoxic properties by cell viability test. It was observed that the adhesion strength of the surface increased with silanation processes and the polymeric mechanical strength increased with copolymerisation of DEAEMA and VBC monomers by iCVD method. The protonation of the surfaces as a result of plasma treatment with oxygen gas was proved by XPS analysis. Antibacterial polymers deposited on glass, fabric and PET substrates at a monomer feed ratio of DEAEMA:VBC/1:0.5 were found to have high antibacterial activity with an average log reduction of 5-6. Cytotoxicity studies of the coatings were carried out using the XTT procedure. According to the results obtained, it was observed that the copolymer film surfaces obtained have no cytotoxic effect against NIH/3T3 mammalian cells and have high antibacterial properties.

In another study, polymers with high antibacterial properties were obtained by mimicking natural surfaces having high surface roughness and antibacterial properties. In order to examine the contribution of roughness to the antibacterial effect, the rough structure of the abrasive surface with two different average particle diameters, 36 µm and 8 µm, was transferred to polydimethylsiloxane (PDMS) polymer by soft lithography method. On these roughened surfaces, cross-linked antibacterial polymer was coated using DEAEMA and VBC monomers by iCVD method. The hydrophobicity of the surface was analysed by contact angle analysis, chemical structure by FT-IR spectroscopy, surface morphology and average surface roughness by AFM, and finally bacterial killing performance by antibacterial activity test. It was observed that the antibacterial activity against S.Aureus bacteria was higher than that against E.Coli bacteria in

polymeric thin films coated on flat copy surfaces, while the antibacterial activity against E.Coli bacteria was higher than that against S.Aureus in polymeric films coated on roughened copy surfaces. When the antibacterial activity of the polymeric films coated on the flat surface, roughened copy surfaces were examined, it was observed that the highest antibacterial activity against S.Aureus and E.Coli bacteria was observed on surfaces with an average particle diameter of 36 μm (log reduction against S.Aureus bacteria was approximately 4.5, while it was approximately 7 against E.Coli bacteria).

In another study, polymeric thin films with antibacterial properties were obtained by PECVD method using essential oils such as laurel, orange and rosemary. The chemical structure of the polymeric thin films deposited at 15 W, 30, 45 W and 60 W plasma powers were analysed by FT-IR, hydrophobicity of the surface was measured by contact angle analysis, surface morphology and average surface roughness were measured by AFM analysis, and bactericidal performance was measured by antibacterial activity test. It was observed that the polymeric thin films obtained with laurel oil, orange oil and rosemary oil showed different changes in contact angle values with increasing average roughness. In polymeric thin films obtained with laurel oil and rosemary oil, the contact angle value increased linearly with the increase in average roughness, while the opposite effect was observed in orange oil. In the antibacterial activity tests of polymeric thin films obtained with laurel oil, orange oil and rosemary oil, it was observed that the antibacterial mechanisms of action against S.Aureus and E.Coli bacteria were different. It was observed that 0.77 log reduction was obtained at 60 W plasma power against E.Coli bacteria in polymeric thin films obtained with laurel oil, 4.18 log reduction against E.Coli bacteria at 60 W plasma power in polymeric thin films obtained with orange oil, and 4.54 log reduction against E.Coli bacteria at 30 W plasma power in polymeric thin films obtained with rosemary oil.

Within the scope of this thesis study, nature-inspired surfaces with high coating adhesion, abrasion resistance, hardness and high antibacterial properties were successfully formed on different surfaces using iCVD and PECVD methods. The obtained surfaces can be easily adapted to industrial production and can be used effectively in environments that threaten human health such as hospital-acquired infections, biomedical applications and medical devices can be used.

Keywords: Antibacterial Coating, Essential Oils, iCVD, PECVD, Plasma Polymerization

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım esnasında bilgi, öneri ve desteklerini esirgemeyen, laboratuvarında her türlü imkanını bana sunan, bilimsel olarak yetişmemde büyük emeği olan, hayatımın her alanında örnek aldığım hocam ve danışmanım Sayın Prof. Dr. Mustafa KARAMAN' a,

Tez çalışmalarımda desteklerini esirgemeyen Doç. Dr. Mehmet GÜRSOY' a,

Tez çalışmalarım esnasında belirli dönemlerde aynı çalışma ortamını paylaştığım Meryem COPLAN, Kurtuluş YILMAZ, Emine Sevgili MERCAN, Furkan TURGUT, Yunus YARTAŞI, Arş. Gör. Dr. Zahide TOSUN ve Büşra ŞİMŞEK'e,

Antibakteriyel etkinlik testi ve hücre canlılık testi konusunda yardımları sebebiyle Selçuk Üniversitesi Tıp Fakültesi Öğretim Üyeleri Prof. Dr. Bahadır ÖZTÜRK, Prof. Dr. Hatice TÜRK DAĞI ve lisansüstü öğrencisi Hilal TESTİCİ' ye,

Antibakteriyel etkinlik testi konusunda yardımları sebebiyle Prof. Dr. İmren Hatay Patır ve lisansüstü öğrencisi Arş. Gör. İlknur AKSOY ÇEKÇEOĞLU' na,

Antibakteriyel etkinlik testi konusunda yardımları sebebiyle Antimikrop Ar-Ge ve Biyosidal Analiz Merkezi yönetimi ve analiz uzmanı Kübra AKTAŞ' a,

Bu uzun ve meşakkatli süreçte, bana sabırla ve özveri ile destek olan sevgili eşim Yasemin ÇITAK' a,

Doktora sürecim esnasında, ihmal ettiğimi düşündüğüm ve tezimin bitmesi için gözümün içine bakan oğlum Yiğit Emir ÇITAK' a,

Eğitim hayatım boyunca bana maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, beni yetiştiren ve güvenen sevgili aileme,

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde maddi kaynak sağlayan 216M448 nolu proje ile TÜBİTAK'a ve 231116014 nolu proje ile Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne, doktora eğitimim sürecinde aldığım 100/2000 YÖK Doktora Bursundan dolayı YÖK'e şükranlarımı sunarım.

Emre ÇITAK
KONYA-2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
ÖNSÖZ.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
1.1 Antibakteriyellik	5
1.2 Antibiyotikler	6
1.3 Antimikrobiyal Direnç	10
1.4 Bakterinin Tanımı ve Özellikleri	13
1.4.1 Biyofilm oluşumu.....	16
1.4.2 Antibakteriyel öldürme yöntemleri ile ilgili genel ifadeler.....	16
1.5 Antibakteriyel Malzemeler.....	19
1.6 Antibakteriyel Yüzeyler	23
1.6.1 Biyotaklit yüzeyler	26
1.6.2 Antibakteriyel polimerik yüzeyler.....	27
1.6.3 Esansiyel yağlar.....	33
1.7 Polimer Sentez Metotları.....	34
1.7.1 Radikalik zincir (serbest radikal) polimerizasyonu.....	37
1.7.2 Polimer kaplama metotları	37
1.7.3 Kuru kaplama metotları.....	40
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	54
2.1 iCVD Yöntemiyle Antibakteriyel Kaplamalar Elde Edilmesi İlgili Kaynaklar.....	54
2.2 PECVD Yöntemiyle Antibakteriyel Kaplamalar Elde Edilmesi ile İlgili Kaynaklar.....	56
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	62
3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler.....	62
3.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar	63
3.2.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan karakterizasyon cihazları.....	63
3.2.2 Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM).....	64

3.2.3	Temas açısı gonyometresi	64
3.2.4	X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	65
3.2.5	Antibakteriyel test metodu	65
3.2.6	Hücre canlılık test metodu.....	67
3.3	iCVD Sistemi	69
3.3.1	Altaş yüzeylerinin plazma aktivasyonu ve silanlama işlemi.....	74
3.3.2	Protonlama işlemi.....	75
3.4	iCVD Sisteminin Deneysel Prosedürü	76
3.4.1	iCVD yöntemi kullanılarak P(DEAEMA) ve P(DEAEMA-ko-VBC) ince filmlerin sentezi.....	78
3.4.2	iCVD yöntemi kullanılarak pürüzlü yüzeyler üzerine P(DEAEMA-ko-VBC) polimerik ince filmlerin sentezi	79
3.5	PECVD Sistemi.....	80
3.6	PECVD Sisteminin Deneysel Prosedürü	84
3.6.1	PECVD sisteminde esansiyel yağlardan polimerik ince filmlerin sentezi.....	86
4.	ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	87
4.1	iCVD Yöntemi ile Yüksek Antimikrobiyal Aktiviteye Sahip P(DEAEMA-ko-VBC) Polimerlerinin Sentezi, Antibakteriyellik, Sitotoksosite ve Dayanıklılıklarının Değerlendirilmesi	87
4.2	iCVD Yöntemi ile Elde Edilmiş Polimerik İnce Filmlerin Karakterizasyonları.....	89
4.2.1	FT-IR analizi sonuçları.....	89
4.2.2	XPS analizi sonuçları	94
4.2.3	Optik mikroskop sonuçları	98
4.2.4	Antibakteriyel etkinlik testi sonuçları	101
4.2.5	Sitotoksosite (hücre canlılık) testi sonuçları	106
4.3	iCVD Yöntemi ile Pürüzlülüğe Sahip Polimerik İnce Filmlerin Elde Edilmesi ve Pürüzlülüğün Antibakteriyel Özelliklerine Etkisinin Değerlendirilmesi.....	107
4.4	iCVD Yöntemi ile Pürüzlü Yüzeyler Üzerinde Elde Edilmiş Polimerik İnce Filmlerin Karakterizasyonları	108
4.4.1	FT-IR analizi sonuçları.....	108
4.4.2	Optik mikroskop görüntüleri	111
4.4.3	Temas açısı ve AFM analizi sonuçları	112
4.4.4	Antibakteriyel etkinlik testi sonuçları	115
4.5	PECVD yöntemi ile Esansiyel Yağlardan Polimerik İnce Filmlerin Elde Edilmesi.....	117

4.5.1 PECVD yöntemi ile defne, portakal ve biberiye esansiyel yağlarından elde edilmiş polimerik ince filmlerin karakterizasyonları	118
---	-----

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... 140

5.1 Sonuçlar.....	140
-------------------	-----

5.2 Öneriler	145
--------------------	-----

KAYNAKLAR 146

EKLER..... 158



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

θ : Gelen Işının Açısı

nm: Nanometre

sccm: Dakikadaki standart santimetreküp

λ : gelen ışığın dalga boyu

d: Film kalınlığı

θ_1 : Gelen ışığın film yüzeyi normali ile yaptığı açı

θ_2 : Kırılıp yansıyan ışığın yüzey normali ile yaptığı açı

n_1 : Ortamın kırılma indisi

n_2 : Kaplanan polimerik ince filmin kırılma indisi

θ_0 : Pürüzsüz olan yüzeyin temas açısı değeri

Rf, Düz olan yüzey ile pürüzlü olan yüzey arasındaki pürüzlülük faktörü

f_1 : Havanın yüzey fraksiyonu

f_2 : Katı filmin yüzey fraksiyonu

Kısaltmalar

AFM: Atomik Kuvvet Mikroskobu

CVD: Kimyasal Buhar Biriktirme

DEAEMA: 2-(Dietilamino)etil Metakrilat

FT-IR: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

iCVD: Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme

PECVD: Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme

PEG: Polietilen glikol

VBC: 4-Vinilbenzil Klorür

XPS: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi

APTES: (3-Aminopropil)triethoksi Silan

1. GİRİŞ

İnsan vücudunda trilyonlarca bakteri bulunmaktadır. Bakteriler insanın yaşamı boyunca, yaşamsal faaliyetlerin sürdürülmesinde çok önemli olmuştur. Gastrointestinal sistemindeki bazı bakteriler, yoğurt, turşu ve zeytin gibi gıdaların üretiminde kullanılan bakteriler ve topraktaki sindirim bakterileri hayati öneme sahipken, zatürre, frengi, tifo, listeri gibi bazı bakteriler insan sağlığını tehdit edecek şekilde enfeksiyona sebep olabilmektedir. Savaş, afet gibi zamanlarda vuku bulan salgınlar, binlerce hatta milyonlarca insanın ölümüne neden olmuştur. İnsanlık bu bakteriler ve patojenlerle savaşma yöntemleri geliştirmek için uğraşmıştır. Tarih boyunca insanlar tarafından dezenfeksiyon, raf ömrünü uzatma ve hastalıklardan korunmak için suda kaynatma, tuzlama ve bitkisel tıp gibi ilkel yöntemler kullanmıştır (Aminov, 2010). 19. ve 20. yüzyılda salgınlarla mücadele etmek için ağır metal tuzları içeren ilaçlar geliştirilmiştir. Ancak bu ilaçların insanlarda uzuv kaybı ve ölüm gibi olumsuz etkileri göstermesi, alternatif ilaçların geliştirilmesi için çalışmaların hızlanmasına yol açmıştır. Alexander Fleming'in penisilini keşfetmesi ve Paul Ehrlich'in Salvarsan ilacını geliştirmesi, antibiyotik çağının başlangıcını işaret etmiştir.

Antibiyotiğin kullanımı, sadece "modern antibiyotik çağı" ile sınırlı olmadığına inanılmaktadır; aslında bu kullanım, milattan önceki yıllara kadar uzanmaktadır. Tetrasiklin, Streptomyces rimosus bakterisi tarafından üretilen bir antibiyotiktir. MS 350-550 yıllarında Sudan'ın Nübye kentinde yapılan kazı çalışmalarında insan iskeletlerinin, Streptomyces rimosus tarafından üretilen bir antibiyotik olan tetrasiklin kalıntıları içerdiği belirtilmiştir (Bassett ve ark., 1980). Antik çağlardaki antibiyotik maruziyetine dair başka bir örnek, Mısır'daki Dakhla vahasından geç Roma dönemine ait iskeletlerde femur veya uyluk kemiği bölgelerinden alınan numunelerde gözlemlenmektedir (Cook ve ark., 1989).

Tıbbi teknolojiler ilerledikçe, enfeksiyonların tedavisinde antibiyotiklerin kullanım sıklığı artmaya başlamıştır (Davis ve ark., 2004). Ancak antibiyotiklerin yanlış kullanımı, bakteri suşlarının bazı antibiyotiklere karşı direncinin artmasına ve Metisiline Dirençli Staphylococcus Aureus (MRSA) gibi antimikrobiyal dirençli bakterilerin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Günümüzde birçok ciddi tehdit oluşturan, salgına neden olan bu bakteriler antibiyotiklere karşı direnç göstermektedir. Antibiyotiklerin yanlış

kullanımı, antimikrobiyal direncin hızla yükselmesine neden olmuştur. Bazı enfeksiyonlar artık etkili bir şekilde tedavi edilememektedir (Prescott, 2014).

Antimikrobiyal direncin artmasıyla, Dünya Sağlık örgütü ve Birleşmiş Milletler bu tehdidi kabul etmiş ve ek hibe fonları sağlamaya başlamıştır. 2022 yılında tahminlere göre yaklaşık 8 milyon kişi bakteriyel enfeksiyonlardan dolayı hayatını kaybetmiştir. Bu sayı, Dünya'daki ölüm miktarının %13,6 sına denk gelmekte ve bakteriyel enfeksiyonlarını Dünya'da en çok ölüme sebep olan istemik kalp hastalıklarından sonra ikinci önde gelen ölüm nedeni yapmaktadır. MRSA gibi antibiyotiğe dirençli bakterilerin neden olduğu enfeksiyonlar, her yıl 1 milyona yakın cana mal olduğu tahmin edilmektedir (Murray ve ark., 2022).

Sağlık hizmetleri ile ilişkili enfeksiyonlar, hastalar tarafından sağlık tesislerinde kaldıkları süre boyunca edinilir. Sağlık tesislerindeki çevresel yüzeyler ve tedaviler için kullanılan tıbbi cihazlar, hastane kaynaklı salgının ana kaynakları olarak tanımlanmıştır (Kaur ve Liu, 2016). Gastmeier ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada açık veri tabanındaki 1561 hastane kaynaklı (nozokomiyal) salgın analiz edilmiştir. Salgınların %40,3'ünün hasta kaynaklı olduğu, %21,1'inin kontamine olmuş ekipmanlardan kaynaklandığı, %19,8'inin ise çevresel faktörlerden kaynaklandığı belirtilmiştir (Gastmeier ve ark., 2006).

Bu durum için iki çözüm yaklaşımı bulunmaktadır. İlk yaklaşım, yeni ve daha güçlü antibiyotikler geliştirmektir. Ancak bu yaklaşım, yeni süper bakteriler ortaya çıkabileceğinden etkisi geçici olabilir. İkinci yaklaşım, temas halinde bakterileri öldürebilen, çoğalmasını engelleyen malzemeler ve kaplamalar geliştirmektedir (Bertino, 2009; Ghosh ve ark., 2019).

Şu ana kadar yapılan bilimsel ve endüstriyel ürün geliştirme çalışmalarda antimikrobiyal maddeler, biyosidal ürünler, antibiyotik salan ürünler, antibiyotik salan kemik çimentoları, dezenfektanlar gibi çözümler bulunmaktadır. Bu malzemeler salınım yapan, yapışmayı engelleyen ve/veya temasla öldüren özellikler göstererek bakterilerin yapışmasını, çoğalmasını, biyofilm oluşturmalarını engellemekte veya ölmesini sağlamaktadır. Bu etkileri gösteren malzemelerin geliştirilmesi, bilim insanlarının doğayı gözlemlemesi ve bu bilgileri kullanması ile gerçekleştirilmektedir.

Literatürde nilüfer yaprakları, gül yaprakları, böcek kanatları, kertenkele derisi gibi bazı bitki ve böceklerin mikro/nano desenlerinin, içsel antibakteriyel ve kirlenme

önleyici özelliklere sahip olduğu belirtilmektedir. Bu özelliklerden ilham alınarak yenilikçi biyomateryallerin geliştirilmesine yönelik araştırmalar yürütülmektedir. Antibakteriyel malzemelerin geliştirilmesi için, biyomalzemelerin doğasına ve beklenen nihai özelliklere bağlı olarak çeşitli yöntemler uygulanmaktadır (Mehrjou ve ark., 2022). Bitkiler ve hayvanlar gibi doğada bulunan mikro/nano desenlerin biyo-taklit edilmesi için çeşitli polimerler kullanılmış ve antibakteriyel etki mekanizması gözlemlenmiştir (Zhao ve ark., 2020; Sharma ve ark., 2011). Yüzey deseninin karmaşıklığı, yüzeydeki yükler, yüzey ıslanabilirliği, yüzeyin mekanik özellikleri gibi etkiler bakterilerin ölmesini sağlamakta veya çoğalmasını engellemektedir (Bright ve ark., 2022; Jin ve ark., 2018; Alam ve ark., 2021).

Doğadan ilham almanın bir diğer örneği ise esansiyel yağlardır. Halk arasında uçucu yağ olarak adlandırılan bitki esansiyel yağları birçok özellikleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Geleneksel farmakopinin ve alternatif tıbbın önemli bir kısmını oluşturan uçucu yağlar, özellikle ılıman Akdeniz bölgesi ülkeleri arasında yer alan coğrafyada yetişen çeşitli bitkilerden elde edilmektedir. Bileşimlerinde terpenler, asitler, alkoller, aldehytler, ketonlar, esterler, laktonlar, daha seyrek olarak azotlu ve kükürtlü bileşikler, kumarinler ve fenilpropanoidler yer almaktadır (Bayaz, 2014). Belirtilen bu yağların antibakteriyel, antiviral, antifungal, antienflamatuvar, antiseptik, antioksidan, sindirim uyarıcı, antiparazitik, antitoksijenik ve insektisidal gibi önemli fonksiyonel özellikleri bulunmaktadır. Son yıllarda, bu bileşiklerin antibiyotiklere karşı direnç kazanmış mikroorganizmaların elimine edilmesinde kullanılabilirliği üzerine yoğunlaşmaktadır. Esansiyel yağlar, uçucu olması nedeniyle, belirli süreler sonunda fonksiyonel özellikleri geçmektedir. Fonksiyonel özelliklerin kalıcı hale gelmesi, esansiyel yağların fonksiyonel kimyasal gruplarının korunarak polimerik ince film haline gelmesi ile mümkündür.

Bakteri, mantar ve virüs gibi patojenik mikroorganizmaların tutunarak çoğalmasını ve biyofilm oluşumunu engelleyen antibakteriyel ajanlar, sağlık hizmetleri ve biyomedikal uygulamalarda önemli bir rol oynamaktadır. Bu alanda, geniş yüzey alanlarına sahip olan ve yüzey modifikasyonlarına imkan veren polimerler (sentetik ve biyopolimerler), metal ve metal oksit içeren nanomalzemeler özellikle dikkat çekmektedir. Bu malzemeler, immobilizasyon kabiliyeti, yüzey yük potansiyeli, akıllı salınım kabiliyeti ve antimikrobiyal özellikleri nedeniyle önem arz etmektedir (Cheeseman ve ark., 2020; Montero ve ark., 2019).

Özellikle gümüş (Ag), bakır (Cu), çinko (Zn) ve altın (Au) gibi mikro veya nano formdaki inorganik malzemelerin, bakterilere karşı etkili olduğu bilimsel çalışmalarla kanıtlanmıştır (Singht ve Dubey, 2018).

Bu antibakteriyel ajanlar, yüzeyde sınırlı rezervuar oluşturmaları, çevreye zararları, pahalı olması, sınırlı aktivite göstermesi nedeniyle alternatif malzeme arayışına yol açmıştır. Polimerik kaplamaların ucuz olması, kalıcı etki göstermesi, yüksek antibakteriyel özellik göstermesi ve yüzey fonksiyonellikleri nedeniyle antibakteriyel malzemeler için en potansiyel alternatiflerden birisidir.

Antibakteriyel polimerler, bakteriyel öldürme mekanizmalarına göre, temasla öldüren, antibiyotik veya antibakteriyel ajanları salan kaplamalar ve yapışma önleyici kaplamalar olmak üzere ayrılmaktadır. Araştırmacılar her geçen gün bakteri oluşumuna müsait yüzeylerin, yüzey özelliklerini değiştirerek bakteri tutunmasını önleyebilen, bakterileri öldürebilen ve biyofilm oluşumunu azaltabilen biyomateryaller tasarlamaktadır. Bakteriyel bulaşma zincirlerini kırmak ve insanların sağlık hizmetleri kaynaklı enfeksiyona yakalanmasını önlemek için, hastanedeki yüksek temaslı yüzeylerin ve tıbbi ekipmanın patojen mikroorganizmaların rezervuarı olmasını önlemek, hayati önem taşımaktadır (Kaur ve Liu, 2016).

Bu tezin amacı, buhar fazı polimer kaplama yöntemlerinden iCVD ve PECVD teknikleri kullanılarak, kuru ortamda, tek adımlı ve yüksek verimle yüksek antibakteriyel özelliklere sahip polimerik ince filmler elde etmektir. Bu tekniklerin kullanımıyla, çevreye duyarlı, yüksek antibakteriyellik, üniform dağılım, alttaş ile kuvvetli bağlanma ve yüksek kaplama dayanıklılığına sahip kaplamaların gerçekleştirilmesi hedeflenmektedir. Bu çalışma, antibakteriyel kaplamaların biyomedikal uygulamaları ve sağlık hizmetleri alanında kullanım potansiyelini artırmayı amaçlamaktadır.

Tez çalışmasında Dietilaminoetil metakrilat (DEAEMA) ve Vinilbenzil klorür (VBC) monomerlerinin kullanımıyla iCVD yöntemi ile antibakteriyel özelliğe sahip, dayanıklı ve biyoyumlu kopolimer ince filmler cam, kumaş ve PET alttaş yüzeylerine başarıyla kaplanmıştır. Farklı monomer besleme akış hızı oranlarına göre kaplamalar elde edilmiş ve elde edilen kaplamaların kimyasal yapısı, adezyonu, mekanik dayanıklılığı ve antibakteriyel etkinliği karşılaştırılmıştır. Bir diğer çalışmada, bitki ve böceklerin mikro/nano desenlerinden ilham alınarak ortalama yüzey pürüzlülüğün antibakteriyel etkiye katkısını incelemek için, pürüzlü bir yüzeyin yüzey morfolojisi kaplanacak alttaşa

yumuşak litografi tekniği ile aktarılmıştır. Bu pürüzlü yüzey üzerinde elde edilen kopolimer ince film kaplamasıyla yüksek antibakteriyel özellikler başarıyla elde edilmiştir. Farklı pürüzlülük değerine sahip yüzeyler üzerinde elde edilen polimerik ince filmlerin kimyasal yapısı, yüzey enerjisi, yüzey morfolojisi ve bakteri öldürme performansı karşılaştırılmıştır. Yapılan bir diğer çalışmada, defne, portakal ve biberiye gibi esansiyel yağlar kullanılarak, PECVD yöntemi ile antibakteriyel polimerik ince filmler elde edilmiştir. Farklı plazma güçlerinde elde edilen polimerik ince filmlerin kimyasal yapısı, ıslanabilirliği, ortalama yüzey pürüzlülüğü ve antibakteriyel etkinliği karşılaştırılmıştır.

1.1 Antibakteriyellik

Bakterileri yok eden, büyümelerini engelleyen ve üreme yeteneklerini baskılayan etkiye antibakteriyellik denilmektedir. Bakteriler, insanlığın var oluşundan beri, insanların dokunduğu, gözle görebildiği veya göremediği her nokta da var olmuştur. İnsanlık tarih boyunca, enfeksiyon ve hastalıklar ile savaşmak için ısı, elektrik, kimyasal bileşikler gibi yöntemler geliştirmiştir.

Avrupa Parlamentosu ve Konseyi'nin 16 Şubat 1998 tarihli ve 98/8/EC sayılı Direktifine göre, antibiyotik, insanlarda veya hayvanlarda bakteriyel enfeksiyonları ortadan kaldırmak için kullanılan sentetik veya doğal kaynaklı aktif maddeler olarak tanımlanırken, biyositler ise biyosidal bir üründe bakterilerin büyümesini kontrol etmek veya öldürmek için kullanılan aktif kimyasal moleküller olarak tanımlanmıştır. Biyosidal ürünler, kullanıcıya tedarik edildikleri formda, kimyasal veya biyolojik yollarla herhangi bir zararlı organizmayı yok etmeyi, zararsız hale getirmeyi, eylemini önlemeyi veya başka bir şekilde kontrol edici bir etki göstermeyi amaçlayan bir veya daha fazla aktif madde içeren aktif maddeler ve preparatlar olarak tanımlanmaktadır (European Commission, 1998). Antibiyotikler genellikle kemoterapötik ilaçlar olarak kullanılırken, biyosidal ürünler antiseptik, dezenfektan ve koruyucu olarak kullanılmaktadır (Russell, 2003).

Biyositler ve antibiyotikler, kendi aktivitelerinde ve bakteriler tarafından geliştirilen direnç mekanizmalarında bazı ortak davranış ve özellikleri paylaşmaktadır. Günümüzde, biyosit kullanımı yoluyla dirençli bakterilerin ortaya çıkma riskinin arttığı

belirtilmektedir (Russell, 2003; Sheldon, 2005). Çizelge 1.1’de verildiği gibi birçok biyosit, temizlik ürünleri, sabunlar, diş macunları, mendiller, boyalar antibakteriyel ürün olarak piyasada yer almaktadır. Bu maddelerin yanlış veya aşırı kullanımı, bakterilerin bu maddelere karşı direnç geliştirmesine yol açabilir. Bu durum, antibiyotik direncine benzer şekilde, biyosit direnci olarak adlandırılır. Biyosit direnci, bakterilerin biyosidal maddelere karşı dirençli hale gelerek, bu maddelerin etkinliğini azaltabilir veya ortadan kaldırabilir. Bu nedenle, biyositlerin kontrollü ve uygun şekilde kullanılması önemlidir, aksi takdirde antibakteriyel direncin artmasına katkıda bulunabilirler.

Literatürdeki çalışmalarda, bazı biyositlere karşı bakterilerin azalan duyarlılığının tespit edildiği belirtilmiştir. Bu durumun bakteriyel dirençte artışa neden olabileceği vurgulanmıştır. Biyositler bakterilerin öldürülmesi ve biyofilm oluşumuna anında müdahale edilmesinde etkili olmasına rağmen, bakteriyel çoğalmanın tamamen önüne geçemediği ve bu durumun bakterilerin direnç geliştirmesine neden olabileceği gözlemlenmiştir (Russel, 2003).

Çizelge 1.1. Bazı biyosit türleri ve kullanım alanları (Russel, 2003)

Biyosit Tipi	Örnek	Geleneksel Kullanımı
Alkoller	Etil Alkol	El Dezenfektanı
Aldehitler	Formaldehit	Virtüsidal Ajanlar
	Formaldehit salan ajanlar	Topikal solüsyonlar
	Glutaraldehit	Endoskop dezenfeksiyonu
	Ortofitalaldehit	Endoskop dezenfeksiyonu
Biguanitler	Klorheksidin	Antiseptik, dezenfektan, farmasötik koruyucu
	Poliheksametilbiguanit (PHMB)	Yüzme havuzu dezenfeksiyonu, kontak lens solüsyonları
Klor Salan Ajanlar	Sodyum Hipoklorit, Sodyum dikloroizosiyanürat	Kan döküntülerinin dezenfeksiyonu; sanitasyon bileşiği
İzotiyazolonlar	Klorometil ve metil türevleri	Koruyucu (kozmetik, eczacılık ürünleri)
Peroksijenler	Hidrojen peroksit	Antiseptik, dezenfektan, deodorant, Endoskop dezenfektanı
	Perasetik asit	
Fenileterler	Triklosan	Vücut yıkama, dental hijyen
Fenoller ve kresoller		Koruyucu maddeler, dezenfektanlar
Kuarter Amonyum Bileşikler	Benzalkonyum Klorür, Setrimit, Setilpridinyum	Cilt dezenfeksiyonu, preoperatif dezenfeksiyon, antiseptikler, farmasötik koruyucular
Buhar Fazı	Etilen oksit	Termostabil malzemelerin düşük sıcaklıkta sterilizasyonu

1.2 Antibiyotikler

Antibiyotikler, bir bakteri tarafından üretilen ve başka bir bakteriyi öldüren veya üremesini engelleyen herhangi bir kimyasal madde olarak tanımlanır. Bu tür maddeler, çeşitli bakteriyel enfeksiyon türlerini tedavi etmek veya önlemek için kullanılır. Antibiyotikler, bakterilerin öldürülmesi veya yayılmasının önlenmesi yoluyla etki

gösterirler. Bu tedavi yöntemi antibiyotiklerin kullanımıyla gerçekleştirilen tedavi sürecine antibiyoterapi adı verilir.

Bakteriyel enfeksiyonların antibiyoterapisi sırasında kullanılan çeşitli antibiyotik molekülleri, bakteri hücresi üzerindeki etki mekanizmalarına göre, (1) bakteriyel hücre duvarının zayıflatılması (2) protein sentezinin engellenmesi, (3) DNA replikasyonunu engellenmesi ve (4) hücre metabolizmasının bozulması şeklinde sınıflandırılabilir. Bu etki mekanizmaları, antibiyotiklerin çeşitli bakterilere karşı etkili olmasını sağlar ve farklı antibiyotik türleri arasında çeşitliliğe yol açar (Henshaw ve Carroll, 2009).

Antibiyotikler, farklı bakteri türlerine karşı etkili olabilen ve farklı etki mekanizmalarına sahip çeşitli türlere ayrılabilir. Yaygın olarak kullanılan antibiyotikler makrolidler, tetrasiklinler, aminoglikozidler ve sülfonamidler, beta-laktamlardır.

Makrolid tipi antibiyotikler, bakterilerin protein üretimini durdurarak enfeksiyonla mücadele eder. Eritromisin, klaritromisin ve azitromisin bu gruba dahildir. Bu antibiyotikler, bakterilerin ribozomlarını etkileyerek protein sentezini bozar. Bu şekilde, bakterilerin büyümesi ve çoğalması engellenir (Henshaw ve Carroll, 2009). Eritromisin, klaritromisin ve azitromisin gibi makrolid tipi antibiyotikler, bakteriyel protein sentezini engelleyerek çalışır (Henshaw ve Carroll, 2009).

Gentamisin ve streptomisin gibi aminoglikozid tipi antibiyotikler, bakteriyel protein sentezini bozar ve hücre zarının geçirgenliğini artırır. Polimiksinler ve katyonik antimikrobiyal peptitler inhibitör etkilerini bakteriyel membran geçirgenliğini artırarak ve bakteriyel içeriğin (iyonlar, ATP vb.) sızmasını sağlarlar (Henshaw ve Carroll, 2009).

Tetrasiklin ve doksosiklin gibi antibiyotikler, bakterilerin protein sentezini engelleyerek etki gösterir. Florokinolonlar antibakteriyel etkilerini DNA sentezini bozarak ve DNA replikasyonu sırasında öldürücü çift sarmal DNA kırılmalarına neden olarak (giraz ve topoizomerez aktivitelerinin inhibisyonu) gösterirler (Henshaw ve Carroll, 2009). Trimetoprim-sulfametoksazol gibi sülfonamid tipi antibiyotikler, bakterinin folik asit sentezi yolunu bloke ederek DNA sentezini inhibe ederler (Henshaw ve Carroll, 2009).

Hastalığı önlemek için antibiyotik üreten mikropların kullanımı binlerce yıl öncesine dayanmaktadır. 2000 yıldan daha uzun bir süre önce Sırbistan, Çin, Yunanistan ve Mısır'daki açık yaraları tedavi etmek için geleneksel küflü ekmek parçaları kullanıldığı açığa çıkmıştır. Korunmuş en eski tıbbi belge olan MÖ 1550'den kalma Eber'in papirüsü

incelendiğinde, küflü ekmek ve şifalı topraklar gibi çareler listesi içerdiği belirtilmiştir (Haas, 1999). 1000 yıl öncesine ait bir Anglo-Sakson tarifi de yakın zamanda dirençli tip *S.Aureus*'u (metisiline dirençli *Staphylococcus aureus*) öldürdüğü gösterilmiştir (Harrison ve ark., 2015).

Antibiyotiklerin klinik kullanıma girmesi, 20. Yüzyılın en büyük tıbbi atılımlarından biridir. Antibiyotikler, bulaşıcı hastalıkları tedavi etmenin yanı sıra, kanser tedavisi, organ nakli ve açık kalp ameliyatı da dahil olmak üzere birçok modern tıbbi operasyonun gerçekleştirilmesini mümkün kılmıştır.

Frengi, tarih boyunca insanlığın kâbusu olmuş bakteri kaynaklı hastalıklardan birisidir. Spiroket bakterisi *Treponema Pallidum*'un neden olduğu hastalık özellikle Avrupa'da ölümcül boyutlarda salgınlara ve yayılmalara neden olmuştur. Bu hastalığın yayılmasını durdurmak adına birçok önlem alınmasına rağmen, çabalar sonuç vermemiştir. Almanyalı bakteriyolog Paul Ehrlich keşfettiği Salvarsan adlı ilaç ile Frengi hastalığının tedavisinde çığır açmıştır. Salvarsan, ilk modern antibiyotik veya antimikrobiyal ajan olarak bilinen Hoechts firmasının piyasaya sürdüğü arsfenamin ilacının ticari adıdır (Ocak, 2019). Salvarsan ilacının keşfinden önce cıva, potasyum, iyot ve arsenik gibi ağır metal bileşikler kullanılmıştır. Ancak bu maddelerin yan etkilerinin oldukça ciddi olduğu ve hastalara büyük acılar verdiği belirtilmiştir. Arseniğin kuvvetli bir ağır metal olması nedeniyle, hastalığın tedavi edilmesinden ziyade ölümcül olabileceği görülmüştür. Bu durum, frengi tedavisinde ağır metallerin kullanımının terk edilmesine neden olmuştur. Devam eden yıllarda bazı doktorlar tarafından, kakodil asit (dimetilarсенik asit) keşfedilmiştir. Arseniği cıva ve iyot ile karıştırarak arsenik tuzları elde edilmiş ve frengi tedavisinde olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Sonraki yıllarda arsenik bileşikler içeren Atoksil adında yeni bir ilaç keşfedilmiştir. Atoksil ilacı sayesinde, önceki ilaçlara kıyasla arseniğin insan vücuduna verilmesi mümkün hale gelmiş ancak gözlerde meydana getirdiği tahribatlar sebebiyle yüksek dozlarda kullanımı sınırlı kalmıştır. Ehrlich çalışmaları esnasında Dioxydiamido-Arsenobenzol adlı ilacı keşfederek bilim dünyasına sunmuştur. 1912 yılında da yan etkileri azaltılmış olarak Neosalvarsan adıyla ilaç piyasaya sunulmuştur (Hutchings ve ark., 2019). Salvarsan'ın yerini, Gerhard Domagk tarafından keşfedilen sülfonamid ön ilacı Prontosil almıştır. Gerhard Domagk, Bayer firmasında çalışmakta olan bir bakteriyologdur. Domagk ve arkadaşları ilacı kızının kolunu amputasyondan kurtarmak için kullanmıştır (Ocak, 2019).

Penisilin ilk olarak 1928 yılında Alexander Fleming tarafından keşfedilmiştir. Fleming bir tatil dönüşü laboratuvarına uğradığında, Staphylococcus bakterisinin bulunduğu bir petri kabının içerisinde büyüyen küfleri görmüştür. Petri kabının üzerinde büyüyen küfün, etrafındaki bakterilerin büyümesini engellediğini fark etmiştir. Yapmış olduğu çalışmalar sonrası, küfün bakterileri öldürebilecek bir savunma kimyasalı ürettiğini tespit etmiştir.

Penisilin ve tirosidin keşifleri gibi mikroorganizmalar tarafından antimikrobiyal bileşiklerin üretilmesine dair çok sayıda rapor, 1930'ların sonlarında antimikrobiyal bileşik üreticileri olarak mikropların üzerinde sistematik çalışmaların başlamasına yol açmıştır. Waksman ve arkadaşları, antibiyotiği 'bir mikrop tarafından diğer mikropları yok etmek için yapılan bir bileşik' olarak tanımlamış ve toprakta yaşayan filamentli aktinomisetlerin üretken antimikrobiyal bileşik üreticileri olarak tanımlanmasında etkili olmuştur. Waksman ve arkadaşları, tüberküloza karşı aktif olan ilk ajan olan neomisin ve streptomisin de dahil olmak üzere toprakta yaşayan aktinomisetler tarafından yapılan çok sayıda antibiyotik keşfetmiştir (Waksman ve ark., 2010).

Waksman ve arkadaşlarının öncü çalışmaları, Streptomyces bakteri cinsini, laboratuvar ortamında organizmanın normal büyümesi, gelişmesi veya üremesi için, doğal ürün veya sekonder metabolit üreticileri olarak tanımlamıştır. Streptomyces bakterisi karmaşık bir sekonder metabolit mekanizma ile karakterize edilmektedir (Madigan, 2005). Doğal kaynaklı klinik olarak yararlı antibiyotiklerin üçte ikisinden fazlasını (neomisin, streptomisin, sipemisin, grisemisin, bottromisin ve kloroamfenikol gibi) üretmektedir. Streptomisin adlı antibiyotik türü adını bu bakteriden almaktadır. Waksman'ın çalışmasıyla birlikte, 1940'lardan 1960'lara kadar olan dönem, antibiyotik keşiflerinin altın çağını temsil etmiştir (Bibb, 2013; Kieser ve ark., 2000).

Bakterilerden elde edilen antibiyotiklerin laboratuvar ortamındaki üretim şekli, farklı sınıflara ait antibiyotiklerin hızlı ve kolay bir şekilde bulunmasını sağlamıştır. Günümüzde klinik çalışmalarda kullanılan antibiyotiklerin çoğu, yeni antibiyotik sınıfları değil, bilinen doğal veya sentetik antibiyotiklerin değiştirilmiş halleridir. Klinik ortamda geliştirilen antibiyotiklerin birçoğu hala kullanılmakta olmakla birlikte, artan antimikrobiyal direnç nedeniyle etkinlikleri azalmıştır. Bakteriler çeşitli mekanizmalar kullanarak antibiyotik etkisine direnç gösterebilirler. Bazı bakteri türleri bazı antibiyotik sınıfına karşı doğal olarak dirençlidir. Örneğin, bazı bakteriler, iç zarlarının antibiyotik

geçişini engellemesi veya hücre içindeki antibiyotik konsantrasyonunu düşüren az miktarda sızdırma yapmaları nedeniyle dirençlidir (Nikaido, 2003).

Ancak, bu değerli maddelerin yanlış kullanımı, antimikrobiyal direncin hızla artmasına yol açmıştır. Bazı enfeksiyonlar artık etkili bir şekilde tedavi edilemez hale gelmiştir (Prescott, 2014). Antimikrobiyal direnç sorununun artışı ile karşı karşıya kalan Dünya Sağlık Örgütü ve Birleşmiş Milletler, bu tehdidi tanımış ve ek fon sağlamaya başlamıştır.

1.3 Antimikrobiyal Direnç

Antimikrobiyal direnç, bakteriler, virüsler, mantarlar ve parazitler dahil olmak üzere mikroorganizmaların, bir zamanlar kendilerini etkileyen ilaçların varlığına zamanla uyum sağlayıp büyüyebildiğinde ortaya çıkmaktadır. Bu durum enfeksiyonların tedavi edilmesini zorlaştırarak hastalığın yayılmasını, ciddi hastalık oluşturma ve ölüme neden olma riskini arttırmaktadır. Antimikrobiyal direnç tüm dünyada halk sağlığı sistemleri için önemli bir tehdit olarak kabul edilmektedir.

Antimikrobiyal direncin başlıca nedenleri arasında aşağıdaki gibidir;

- Antimikrobiyallerin antibiyogram yapılmadan insan ve hayvanlarda yanlış ve aşırı kullanımı
- Yeni antimikrobiyal ürünlerin araştırılması ve geliştirilmesinde eksiklikler
- İnsanlar ve hayvanlar için temiz su, sanitasyon ve hijyen ürünlerine erişim eksikliği,
- Sağlık hizmetlerinde ve hayvan çiftliklerinde yetersiz enfeksiyon önleme çalışmaları,
- Kaliteli, etkin ilaçlar yerine düşük kaliteli ilaçların kullanılması,
- Aşılarla ve teşhis yöntemlerine yetersiz erişim,
- Farkındalık ve bilgi eksikliği, mevzuatın uygulanmaması, ulusal ve uluslararası düzeyde kanun ve iş birliği eksikliği,

Bazı bulaşıcı hastalıkların artık antibiyotiklerle tedavi edilememesi, sağlık hizmetlerinde bilinmeyen bir geleceği göstermektedir. Antimikrobiyal direnç ile enfeksiyon, ciddi hastalıklara ve uzayan hastane yatışlarına, sağlık bakım maliyetlerinde artışa, ikinci basamak ilaçlarda daha yüksek maliyetlere ve tedavi başarısızlıklarına yol açmaktadır. Örneğin, sadece Avrupa'da, antimikrobiyal direncin yılda 9 milyar avrodan fazla ek sağlık maliyetleri ile ilişkili olduğu tahmin edilmektedir. Amerikan Hastalık Kontrol ve Önleme Dairesine (CDC) göre, antimikrobiyal direnç, Amerika Birleşik Devletleri'ndeki doğrudan sağlık maliyetlerine 20 milyar dolarlık bir katkı sağladığı, her yıl iki milyondan fazla insan antimikrobiyal dirençli hastalığa yakalandığı, buna müteakip en az 23.000 kişinin ölümüyle sonuçlandığını belirtmektedir (Dadgostar, 2019).

En iyi bilinen antimikrobiyal direnç vakalarından biri olan S.Aureus'taki metisilin direnci, dünya çapında her yıl yüksek ölüm oranlarıyla ilişkilendirilmiştir. Antibiyotiğe dirençli bakterilerin neden olduğu enfeksiyonların her yıl Dünya'da yaklaşık 700.000 cana mal olduğu tahmin edilmektedir. İlaça dirençli bakteriler aynı hızla gelişmeye devam ederse bu rakamın 2050 yılına kadar 10 milyona çıkacağı tahmin edilmektedir (Susanto ve ark., 2020).

Dünya Sağlık Örgütü'nün 2022'de yayınlamış olduğu raporda, Avrupa Birliği genelinde, gözetim altındaki bakteri türü antimikrobiyal kombinasyonları için antimikrobiyal direnç yüzdeleri yüksek olmaya devam etmektedir (Murray ve ark., 2022). Escherichia coli ve Klebsiella pneumoniae bakterilerinde karbapenem direnci, Enterococcus faecium'da vankomisin direnci 2016-2020 dönemleri arasında önemli bir artış göstermiştir.

Ayrıca, tüberküloz, belsoğukluğu ve tifoya karşı ilaç direnci her yıl artmaktadır. Yeni tüberküloz vakalarının %4,1' inin çoklu ilaca dirençli olduğu kabul edilmektedir. Dünyanın diğer bölgelerine kıyasla yüksek sayıda tüberküloz vakasına sahip olan Hindistan, Filipinler, Rusya ve Güney Afrika gibi ülkelerde, çoklu ilaca dirençli tüberkülozun 2040 yılına kadar önemli ölçüde artması beklenmektedir.

Türkiye'de ise hastane kaynaklı enfeksiyonlarda en sık dirence neden olan bakteriler, aşağıdaki Çizelge 1.2'de verilmiştir (Demirtürk ve Demirdal, 2004).

Çizelge 1.2. Hastanelerde yaygın olarak enfeksiyona sebep olan bakteriler (Demirtürk ve Demirdal, 2004)

Gram Negatif Bakteriler	Gram Pozitif Bakteriler
Escherichia coli Klebsiella pneumoniae Enterobacter spp. Pseudomonas aeruginosa Acinetobacter spp.	Staphylococcus aureus Koagulaz negatif stafilokoklar (KNS) Enterokoklar

Antimikrobiyal ilaçlara direnç, doğal (iç), kazanılmış ve çevre koşullarına bağlı olmak üzere farklı şekilde olabilir (Kayış, 2019). Bazı antimikrobiyal ilaçların, bakterinin genetik yapısı sebebiyle etkilememesi, doğal (iç) direnç olarak adlandırılırken, bakterinin DNA'sında meydana gelen değişimler sonucunda direnç kazanması ise kazanılmış direnç olarak adlandırılır. Oksijen basıncı değişikliği, dokuda meydana gelen pH değişiklikleri ve ilacın enfeksiyon bölgesine ulaşamaması gibi nedenlerle in vitro testlere yanıt veren antimikrobiyal ilaçlar, in vivo ortamda yanıt vermeyebilmektedir. Bakterilerin antimikrobiyal ilaçlara karşı geliştirdiği gösterdiği direnç mekanizmaları ilacın alımının sınırlandırılması, ilaç hedefinin modifiye edilmesi, ilacın inaktive edilmesi ve aktif ilaç akışı olmak üzere dört ana kategoriye ayrılır. Yapısal farklılıklar nedeniyle, gram negatif bakteriler ile gram pozitif bakteriler tarafından kullanılan mekanizma türlerinde çeşitlilik vardır. Gram negatif bakteriler dört ana mekanizmanın tamamını kullanırken, gram pozitif bakteriler, bir ilacın alımını sınırlandırmayı, liposakkarit dış membrana sahip olmamasından dolayı daha az kullanır. Ayrıca belirli ilaç dışı atım mekanizmaları için yeterli kapasiteye sahip değildir (Chancey ve ark., 2012; Mahon ve ark., 2014, Reygaert, 2018).

Antimikrobiyal direnç ayrıca insan bağışıklık sisteminin bulaşıcı hastalıklarla savaşma kapasitesini tehlikeye atmakta, kemoterapi, diyaliz, ameliyat (sezaryen veya kalça protezi gibi), organ değişimi ve eklem değişimi geçiren savunmasız hastalarda farklı komplikasyonlara neden olmaktadır. Ayrıca, diyabet, astım ve romatoid artrit gibi kronik rahatsızlıkları olan kişiler, antibiyotiğe karşı bakterilerin direnç kazanmasından büyük ölçüde etkilenecektir. Antimikrobiyal direnç, kalıcı hastalıkların başarılı bir şekilde önlenmesi ve tedavisinde ciddi sorunlara neden olan, halk sağlığına yönelik en önemli acil tehditlerden biri olarak gelişmiştir. Son yıllarda bu sorunu çözmek için alınan farklı eylemlere rağmen, küresel antimikrobiyal direnç eğilimleri yavaşlama belirtisi göstermemektedir.

Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ), toplumu bilgilendirmek ve her düzeyde mücadele stratejileri belirlemek için 2015 yılında Küresel Antimikrobiyal Direnç ve Kullanım Sürveyans Sistemini (GLASS) başlatmıştır. GLASS, insanlarda antimikrobiyal direnç sürveyansından, antimikrobiyal ilaçların kullanımının sürveyansından, gıda zincirindeki ve çevredeki antimikrobiyal direnç ile ilgili elde edilen verileri aşamalı olarak birleştirmek üzere tasarlanmıştır. GLASS, ülkeler, bölgeler ve alanlar tarafından verilerin toplanması, analizi, yorumlanması ve paylaşılması için standart bir yaklaşım sağlamakta ve ulusal sürveyans sistemlerinin durumunu izlemektedir. Bazı DSÖ bölgeleri, ülkelere teknik destek sağlayan ve GLASS'a kaydı kolaylaştıran sürveyans ağı kurmuştur.

Antimikrobiyal direnci engellemek ve bakteriyel enfeksiyonlar ile mücadele etmek için iki yaklaşım bulunmaktadır. İlk yaklaşım yeni ve daha güçlü antibiyotikler geliştirmektir. Ancak bu çözüm yeni süper bakteriler evrimleşebileceği sebebiyle geçici olabilir. İkinci yaklaşım ise temas halinde bakterileri öldürebilecek malzemeler geliştirmektir. Bu yaklaşım bakteriler ve biyofilm oluşmadan sürekli ve sürdürülebilir şekilde kaynağında müdahale etme şansı olduğundan dolayı hem daha etkili hem de daha düşük maliyetlere yol açacaktır (Mehrjou ve ark., 2022).

1.4 Bakterinin Tanımı ve Özellikleri

Bakteriler, okyanuslarda, yer altında, vücudumuzda, evrenin hemen hemen her yerinde bulunan, tek hücreli organizmalardır. Toprakta, deniz suyunda, okyanusta, hayvanların bağırsaklarında, yüksek sıcaklık, basınç, asitli sular ve radyoaktif ortamlar gibi ekstrem şartlar altında bile yaşayabilirler. Bazıları zararlı olsa da bazıları insan sağlığına oldukça faydalıdır. Çoğu durumda, bakteriler insanlarla simbiyoz (ortak yaşam) içinde yaşarlar ve farkında bile olmadan karşılıklı yarar sağlayan bir ilişkiyi sürdürürler.

Bakteriler, insan ve hayvan hastalıklarına neden olurken, aşı, ilaç yapımında, havadaki azotun bitkilerin kullanabileceği forma getirilmesinde, kalın bağırsakta besinlerin sindirilmesinde büyük faydaları vardır. İnsan vücudunda insan hücrelerinin yaklaşık 10 katı kadar bakteri hücresi vardır. Bu bakteri hücrelerinin birçoğu sindirim sistemini kaplar.

Birçok farklı bakteri birçok faydalı ve zararlı etkilere sahiptir. Bazı bakteriler yiyeceklerin bozulmasına ve mahsülün zarar görmesine neden olurken, bazıları bakteriler

ise yoğurt, soya sosu, turşu ve zeytin gibi fermente gıdaların üretiminde kullanılmaktadır. Toprakta ve ölü bitki maddelerinde yaşayan bakteriler, besinlerin azot döngüsünde önemli rol oynarlar.

Sıcaklık ve nem varlığında çok hızlı üreme gösteren bakteriler, ikiye bölünerek (binary fission) çoğalmaktadır. Bu süreçte tek bir hücre olan bakteri, iki özdeş yavru hücreye bölünür. İkili hücre bölünmesi, bakteri DNA'sının ikiye bölünmesiyle (kopyalanmasıyla) başlar. Bakteri hücresi daha sonra uzar ve her biri ana hücreyle aynı DNA'ya sahip iki yavru hücreye bölünür (Angert, 2005). Doğru sıcaklık ve besin maddeleri gibi koşullar elverişli olduğunda, *Escherichia coli* gibi bazı bakteriler her 20 dakikada bir bölünebilir. Bakteriler, karmaşık morfolojiye sahip olması nedeniyle şekilleri ve biyokimyasal yapıları ve geliştikleri koşullara göre sınıflandırılmıştır. Buna ilaveten gram-pozitif, gram-negatif, spor oluşturan ve spor oluşturmeyen olmak üzere alt gruplandırmalar yapılabilmektedir (Kılıçturgay ve ark., 1994)

Bakteriler, diğer birçok organizmadan daha basit hücre yapısına sahiptir. Genetik bilgileri içeren kontrol merkezlerinde, tek bir DNA döngüsü bulundurulur. Bazı bakteriler, çekirdek yerine plazmid adı verilen genetik bir materyal çemberine sahiptir. Plazmid, bakteriye diğer bakterilerden ayrı olarak genetik bazı avantajlar sağlar. Bakteriye belirli bir antibiyotik dirençli hale getiren bir gen bu avantaja örnek verilebilir.

Bakteriler sayısız şekle sahiptir. Bakterilerin üç ana şekli koklar, spiraller ve basillerdir. Küresel (kok), basililer, spiraller (spirilla), vibriyolar, spiroketler olarak, tek hücreler, çiftler, zincirler veya kümeler halinde var olabilirler (Cabeen ve Jacobs-Wagner, 2005).

Bacillus subtilis (B.Subtilis), gram pozitif ve spor oluşturan yuvarlak morfolojiye sahip bir bakteridir (Mckenney ve ark., 2013). Üreme sıcaklığı 20-30 °C olmasına rağmen, sporları bazen kaynama derecelerinde birkaç saat dayanabilir. Toz, toprak ve su gibi temel alanlarda bulunmasından dolayı besinlere çok kolay bir şekilde bulaşır (Errington ve ark., 2020).

Escherichia coli (E.Coli), gram negatif bir bakteri cinsinin en bilinen üyesidir. Endospor oluşturmeyen, seçmeli anaerob ve çubuk şekilli olan E.Coli, memeli hayvanların kalın bağırsağında yaşar ve genellikle zararsızdır. Ancak O157:H7 gibi birkaç E.Coli türü şiddetli mide kramplarına, kanlı ishale ve kusmaya neden olabilir. Bu bakteriler, kontamine yiyecek veya su yoluyla bulaşabilir (Nataro ve Kaper, 1998).

Staphylococcus Aureus (S.Aureus), uzun zamandır insanlarda hastalığa neden olan en önemli bakterilerden biri olarak kabul edilmektedir (Bergdoll, 1991). Gram pozitif küresel şekilli bir bakteridir. Vücudun mikrobiyotasının olağan bir üyesidir ve sıklıkla üst solunum yollarında ve deride varlık gösterebilir. Apse, çıban ve selülit gibi cilt ve yumuşak doku enfeksiyonlarına neden olabilmektedir. S.Aureus, kan dolaşımı enfeksiyonları, pnömoni veya kemik-eklem enfeksiyonları gibi ciddi enfeksiyonlara neden olabilir. Metisiline dirençli S.Aureus (MRSA) günümüzde sağlık hizmetleri ile ilişkili enfeksiyonlarına en çok neden olan bakterilerden biridir (Masalha ve ark., 2001).

Klebsiella pneumoniae (K.Pneumoniae), kan dolaşımı enfeksiyonları, yara veya cerrahi alan enfeksiyonları ve menenjit dahil olmak üzere sağlık hizmetiyle ilişkili farklı türde enfeksiyonlara neden olabilen bir gram negatif bakteri türüdür. *Klebsiella* bakterileri, normalde insan bağırsakları ve dışkısında bulunurlar. Sağlık hizmetleri ortamlarında *Klebsiella* enfeksiyonları genellikle başka koşullar için tedavi gören hastalarda, kontaminasyon nedeniyle görülür. Giderek artan bir şekilde, *Klebsiella* bakterileri, en son olarak karbapenemler olarak bilinen antibiyotik sınıfına karşı antimikrobiyal direnç geliştirmiştir (Anonim, 2015).

Pseudomonas Aeuruginosa (P.Aeuruginosa), toprakta ve suda olduğu gibi çevrede yaygın olarak bulunan bir bakteri türüdür. P.Aeuruginosa insanlarda en fazla enfeksiyonlara neden olan bakterilerden biridir. Bu özelliği nedeniyle, diğer *Pseudomonas* türlerinden ayrılmaktadır. Ameliyattan sonra kanda, akciğerlerde (pnömoni) veya vücudun diğer kısımlarında enfeksiyonlara neden olabilmektedir (Anonim, 2019, Hays ve ark., 1945).

Staphylococcus Epidermidis, insan konakçıya girdikten sonra bulaşıcı hale gelebilen yaygın bir simbiyont (ortakyaşar) bakteridir. Hastane enfeksiyonun en yaygın nedenleri arasındadırlar ve ciddi komplikasyonlara yol açabilirler (Lee ve Anjum, 2022).

Hastane ve toplum kaynaklı enfeksiyonlarına neden olan, MRSA, K.Pneumoniae, P.Aeuruginosa gibi bakterilerde gözlenen direnç tedavi güçlüklerine neden olmaktadır. Bu tez çalışmasında, yüzeylere yapışarak biyofilm oluşturan ve antibiyotiklere dirençli hale gelen bakterilerin neden olduğu enfeksiyonların önlenmesi için çeşitli stratejiler önerilmektedir. Bu stratejiler, bakterilerin yüzeylere tutunmasını, büyümesini, iletişim kurmasını ve direnç geliştirmesini engellemeyi veya zorlaştırmayı amaçlamaktadır.

1.4.1 Biyofilm oluşumu

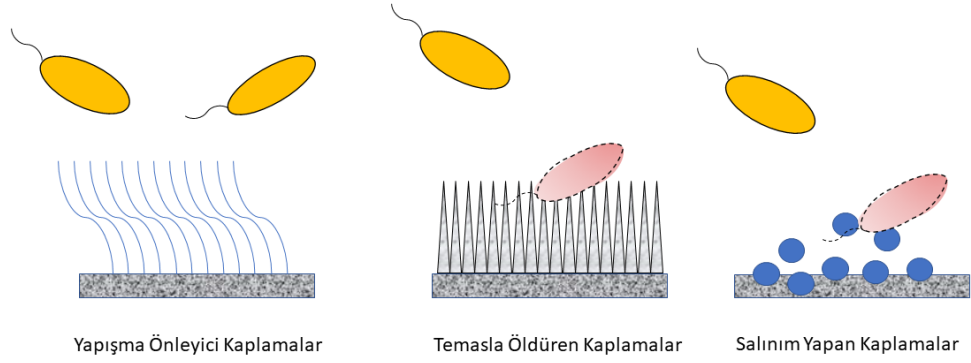
Biyofilm, hücrelerin birbirine ve/veya bulundukları yüzeyle yapıştıkları bir mikroorganizma kümesidir. Birbirine bağlı bu hücreler genellikle kendileri tarafından üretilen bir hücre dışı polimerik (ekzopolimerik yapı) bir maddenin (protein, polisakkarit) içine gömülüdür.

Biyofilm oluşumu, bakterinin yüzeye tutunması ile başlar, gelişim ve yayılma evresi ile devam eder. Bakterinin türü, morfolojisi, hücre zarı serbest enerjisi, hücre duvarı kimyası, yüzey üzerinde bakteriyel tutunma üzerinde önemli rol oynar. Biyofilm oluşumunu kontrol etmek ve önlemek için, sağlık hizmetleri, gıda sektörü ve ilaç sektörü gibi hijyenin kritik olduğu alanlarda, özel temizlik kimyasalları, mekanik kuvvet, elektriksel cihazlar, antimikrobiyal spreyler, enzimler, dezenfektanlar, deterjanlar ve yüksek basınçlı temizlik malzemeleri gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır.

Ancak bu yöntemler hem sürdürülebilir değildir hem de maliyetli ve çevre dostu olmayan yöntemlerdir. Biyofilm oluşumunu önlemek için yüzeyde uzun süreli, güçlü, yüksek antibakteriyel etkiye sahip kaplamaların geliştirilmesi gerekmektedir. Bu kaplamaların tasarlanması ve uygulanması yüzey mühendisliği disiplini içerisindedir. (Mayer ve ark., 1999).

1.4.2 Antibakteriyel öldürme yöntemleri ile ilgili genel ifadeler

Yenilikçi antibakteriyel yüzeyler geliştirmek ve bakteriyel enfeksiyonu azaltmak için başlıca 3 farklı strateji bulunmaktadır. Şekil 1.1’de gösterildiği gibi bakterinin tutunmasına direnç gösteren yüzeyler, antibakteriyel ajanların liç edilmesini sağlayan yüzeyler ve temasla öldüren yüzeyler olmak üzere üç kategoride gruplandırılabilir.



Şekil 1.1. Antibakteriyel etki mekanizmaları

Yapışma önleyici yüzeyler, bakterileri yok etmek yerine bakteriyel adhezyona karşı dirençli olacak şekilde tasarlanmıştır. Yüzeyin ıslanabilirliği, yüzey yükü ve yüzey pürüzlülüğü gibi faktörler, bakteriyel bağlanmayı azaltmada rol oynayabileceği ifade edilmiştir (Ciston ve ark., 2008). Süperhidrofobiklik, katı yüzey ile bakteriler arasındaki yapışma kuvvetini azaltarak yüzeyde kalın bir biyofilm oluşmadan önce bakterilerin kolayca uzaklaşmasını sağlayabilir (Crick ve ark., 2011). Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DVLO) adı verilen bir teoriye göre, elektrostatik etkileşimler ve Van der Waals kuvvetlerinin bir kombinasyonunu kullanarak bakteriyel bağlanmanın en aza indirgenebileceği öne sürülmektedir (Hermansson ve ark., 1999). Başka bir yaklaşıma göre ise, yüzey mekanik uyumluluğunun optimizasyonu ile bakteriyel bağlanma miktarının önemli ölçüde azaltılabileceğini ifade edilmektedir. Özellikle, düşük elastikiyet modülüne sahip yüzeylerin bakteriyel yapışmaya karşı en etkili direnci sağladığı bulunmuştur (Li ve ark., 2021). Bakteriyel yapışmayı engelleyici (itici) yüzeylerinin dezavantajı, mikroorganizmaların canlılığını etkileyememesidir. İtici yüzeylerde, biyokirlilik ve kontaminasyonun meydana gelme olasılığı düşük olsa da mevcut mikroorganizmalar diğer hedefleri kontamine etmek üzere serbest kalmaktadır (Lichter ve ark., 2008).

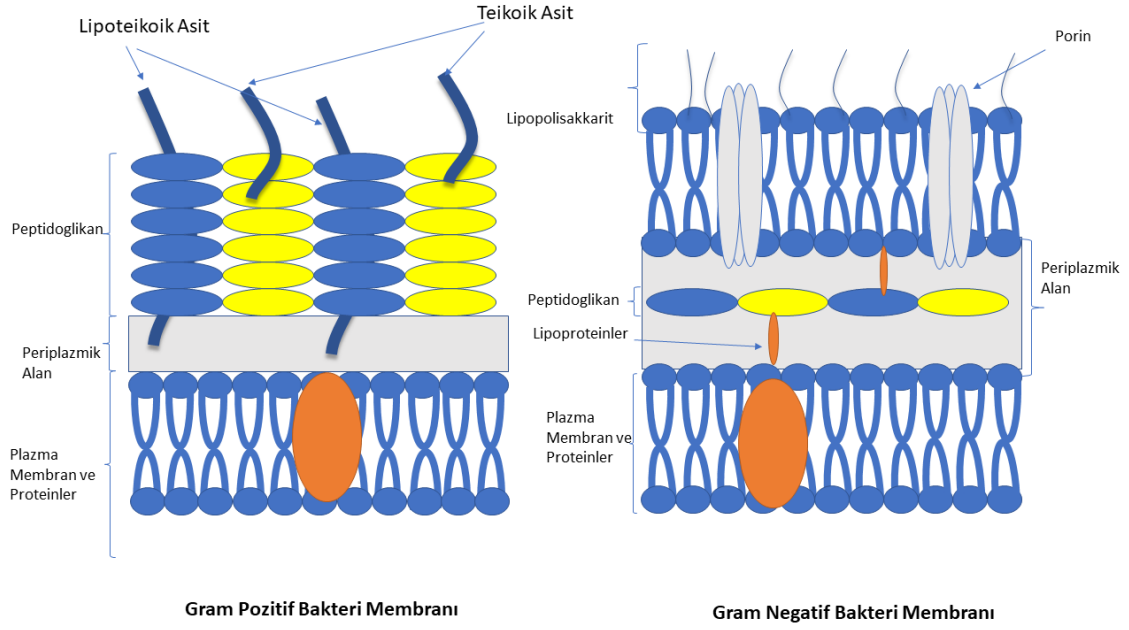
Salınım (sızıntı) yapan yüzeylerde, kullanılan reaktiflerin yüzey modifikasyon teknikleri aracılığıyla yüzeyle bağlanması ve belli faktörlerin etkisiyle salınım işlemi gerçekleştirilir. Salınım ile öldürme tekniğinde yaygın olarak kullanılan reaktifler, inorganik metal partiküller, antibiyotikler ve antibakteriyel enzimlerdir. Temasla öldürme tekniği ile karşılaştırıldığında, yüzeyden salınan bakterisidal faktörlerin, bakterinin hücre zarına zarar verme, hücre içi nükleik asit ve protein parçalanması konusunda daha etkili olduğu, salınan malzemelerin geniş dağılım aralığı nedeniyle belirtilebilir. Fakat bu etkiler, salınan malzemelerin sınırlı rezervuar etkileri nedeniyle kalıcı olamamaktadır.

Gümüş ve triklosan gibi liç tipi maddelerle yüzeye tutturulmuş ve kapsüllenmiş biyositler bakterileri öldürmek üzere liç olurken, antibakteriyel etkinliklerini gösterirler (Lee ve ark., 2005). Ancak, sızan biyositler çevreye karışabilir ve birikerek çevre için tehlike oluşturabilir, bu durum bu yaklaşımı oldukça sürdürülemez kılar. Bu tür sızıntılı biyositlerin yaygın kullanımı, bakteriyel direncin ana nedenlerinden biri olarak kabul edilmektedir (Silver, 2003).

Temasla öldüren yüzeyler, belirli biyositlerin yüzeylere kovalent olarak bağlanması yoluyla oluşturulabilir. Temasla öldüren yüzeylerde, biyositler yüzeyde kalıcı bir şekilde var olduğu için, salınım yapan yüzeylerdeki yaklaşıma sürdürülebilir bir alternatiftir. Bazı biyositler, temasla öldürme özelliği kazandırmak için alttaslara geri dönüşümsüz şekilde bağlanabilir. Temas aktif yüzeyler kullanım sırasında salınma ya da çözünme yapmaz ve çevre kirlenmez. Bu yüzeyler, bakteri hücrelerine fiziksel hasar verdikleri veya ribozomlar gibi spesifik hedeflere saldırmak yerine bakteriler üzerinde spesifik olmayan oksidatif stres uyguladıkları için bakteriyel dirence katkıda bulunmazlar.

Temasla öldüren yüzeyler, bakterilerin hücre zarı ile etkileşime girerek onları yok eden yüzeylerdir. Bu yüzeyler, bakterilerin hücre duvarının yapısını bozarak, hücre içi materyalinin sızmasına ve hücrenin işlevini kaybetmesine neden olurlar. Bu amaçla kullanılan geleneksel temasla öldüren bileşikler, kuarterner amonyum tuzları, antimikrobiyal peptitler ve halaminler gibi bileşiklerdir. Bu bileşikler, hücre zarında bulunan peptidoglikan veya fosfolipid molekülleri ile kuvvetli bir bağ oluşturarak bakterileri inaktive ederler.

Sentetik antimikrobiyal malzemelerin geliştirilmesindeki temel yaklaşım, çeşitli bakteri hücrelerinin dış zarlarının ortak yapısal özelliklerine dayanmaktadır. Hücre dış zarının önemli bir özelliği, net bir negatif yüke sahip olmasıdır (genellikle Mg^{2+} ve Ca^{2+} gibi iki değerlikli katyonlarla dengeye getirilir). Bu yük, Şekil 1.2’de verilen şematik gösterimde belirtildiği gibi gram pozitif bakterilerde hücre duvarında bulunan teikoik (veya lipoteikoik) asit molekülleri, gram negatif bakterilerde dış zarın bir bileşeni olan lipopolisakkaritler, fosfolipitler ve sitoplazmik zarın (CM) fosfolipid çift katmanına gömülü olan temel fonksiyonel proteinler tarafından sağlanır (Timofeeva ve Kleshcheva, 2011).



Şekil 1.2. Gram pozitif ve gram negatif bakterilerinin hücre duvarının şematik gösterimi (Technology Networks'ten izin alarak uyarlanmıştır, Steward, 2023)

Sitoplazmik membran, çözünen maddelerin ve metabolitlerin hücre sitoplazmasının içine ve dışına transferini düzenleyen seçici geçirgenlik özelliklerine sahiptir (yarı geçirgendir). Sitoplazmik membranın yapısı ve işlevi, bakterilerin çevresel streslere uyum sağlamasında da kritik bir rol oynar. Bir bakterinin sitoplazmik membran ve dış membran özelliklerine dayanarak, antimikrobiyal yüzeylerin büyük bir kısmı, katyonik, pürüzlü, hidrofilik veya hidrofobik olmak üzere makromoleküler sistemler olarak tasarlanmaktadır. Antimikrobiyal yüzeylerin tasarımı ve uygulaması, enfeksiyonların önlenmesi ve tedavisi için önemli bir araştırma alanıdır (Timofeeva ve Kleshcheva, 2011).

1.5 Antibakteriyel Malzemeler

Bakteriyel enfeksiyonların önlenmesi, enfekte olmuş yüzeylerden kaynaklanan enfeksiyonlarla mücadele etmek veya azaltmak için temel bir kavram olduğundan, enfeksiyonların yayılmasını en aza indirmek için antimikrobiyal/antiviral işlevselliklere sahip malzemelerin tanımlanmasına yönelik artan bir ihtiyaç bulunmaktadır.

Sağlık hizmetindeki bakteriyel ve viral enfeksiyonların yayılım yolları arasında kapı kolları, anahtarlar, kişisel koruyucu ekipmanlar, ahşap veya plastik yüzeyler gibi

enfekte olmuş yerlere sık sık dokunma bulunmaktadır. Bu nedenle, antimikrobiyal/antiviral kaplamaların kullanımı yoluyla bu yüzeylerin mikrop barındırmasını önleyecek tekniklere ihtiyaç vardır.

Hastane ve klinik enfeksiyonlarının önlenmesi ve tedavisi için, aseptik yöntemler ve sistemik antibiyotikler kullanılmaktadır. Ancak, sistemik antibiyotiklerin etkinliği sınırlıdır. Özellikle, kateter, yapay protez, deri altı sensör ve ortopedik implant gibi tıbbi cihazların enfeksiyonlarına karşı, sistemik antibiyotiklerin başarı oranı %22-37 arasında değişmektedir (Li ve ark., 2021)

Antibakteriyel ajanların işlevi, patojenik mikropların, bakterilerin, mantarların, virüslerin tutunarak çoğalmasını, biyofilm oluşumunu engellemek ve öldürmektir. Polimerler (sentetik ve biyopolimerler), metaller ve metal oksitlerden oluşan nanomalzemeler, sağlık hizmetleri ve biyomedikal uygulamalarda küçük boyutları, geniş yüzey alanları, esnek yüzey modifikasyonları, biyosidal iletim özellikleri, yükleme kapasitesi, biyolojik olarak parçalanabilirlik, akıllı salınım ve doğal antimikrobiyal özellikleri sayesinde büyük ilgi görmekte ve hızlı gelişme sağlamaktadır (Cheeseman ve ark., 2020; Montero ve ark., 2019).

İnorganik malzemeler, bakterileri öldürmek veya büyümelerini inhibe etmek için alternatif bir strateji sunmaktadır. Metaller, metal oksitler dahil olmak üzere çeşitli inorganik partiküller antibakteriyel ajanlar olarak kullanılmaktadır. Bu malzemelerin mikro veya nano boyutlarda sentezlenmesi, yüzey alanını artırarak antibakteriyel aktivitesini artırmaktadır. Özellikle gümüş, bakır, çinko ve altın gibi mikro veya nano formları, bakteri hücre zarına nüfuz ederek, hücre içi metabolizmayı bozarak veya reaktif oksijen türleri üreterek bakterisidal etki göstermektedir (Singht ve Dubey, 2018).

Gümüşün antibakteriyel aktivitesinden sorumlu olduğu öne sürülen iki mekanizma bulunmaktadır. Bunlardan biri, bakterilerle oldukça reaktif olduğu düşünülen oksidasyonu ile gümüş iyonlarının (Ag^+) oluşmasıdır. Bu iyonlar bakteri hücrelerindeki DNA, RNA ve proteinlere bağlanabilir ve büyümelerini engelleyebilir. Ag^+ iyonları ayrıca bakterilerde yapısal değişikliklere ve sonuç olarak hücre bozulmasına yol açar. Gümüş bazlı kompozitin antibakteriyel aktivitesinden sorumlu olan diğer mekanizma, süperoksitler, hidroksil radikalleri, hidrojen peroksit radikalleri gibi serbest radikalleri içeren reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumudur (Singht ve Dubey, 2018).

Titanyum dioksit (TiO_2), foto katalizör olarak kullanılan toksik olmayan bir metal oksittir. TiO_2 bazlı biyokompozitler, makul biyouyumlulukları ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle biyomedikal implantlarda kullanılmaktadır. Görünür ışık varlığında TiO_2 , antibakteriyel tepki gösteren serbest radikalleri (hidrojen peroksit süperoksitler, peroksitler ve hidroksil radikalleri) üretmek için oksitlenir. Bu etki sayesinde TiO_2 bazlı biyokompozitler antibakteriyel ajan olarak kullanılmaktadır (Fujishima ve ark., 2000).

Metal ve metal oksitler dışında kitosan, kuaterner azot grubu içeren bileşikler, ϵ -poli(-L-lisin) (ϵ -PL), halaminler, triklosan ve polibiguanitler gibi az sayıda polimer antimikrobiyal aktivite gösterme kapasitesine sahiptir. Bileşikler, tek başına antibakteriyel özellik gösterdiği gibi, biyosit veya antibiyotiklerin polimere immobilize edilmesi için bir omurga görevi de görebilirler. İmmobilizasyon işlemi, fizikokimyasal adsorbsiyon vasıtasıyla antibakteriyel maddelerin alttaş yüzeyleri üzerinde tutunması ile gerçekleşebilir (Nguyen ve ark., 2011). Her biri farklı tipte antibakteriyel etki sergileyen polimerler, bileşikler, enzimler ve peptitler gibi antibakteriyel maddeler bu amaçla kullanılabilir. Polimetil metakrilat ve poliheksametilen biguanit hidroklorür gibi polimerik moleküller, bu amaç için kullanılmış olan ve üzerinde yaygın olarak çalışılan antibakteriyel maddelerden bazılarıdır (Siedenbiedel ve Tiller, 2012; Bonilla ve Garcia, 2012).

Polikatyonik polimerler, bakteri zarının net negatif yükünü bozarak, hücre parçalanmasına ve ölümüne neden olmaktadır. Literatürdeki çalışmalarda, 2-hidroksietil akrilat ve akrilik asit (P(HEA-ko-AA)) gibi poliakrilat bazlı kopolimerler ve aminoetil metakrilat ve bütül metakrilat (P(AM-ko-BM)) gibi amfifilik bazlı kopolimerlerin medikal kaplamalar için uygun olduğu değerlendirilmiştir (Tiller ve ark., 2005). Kuaterner amonyum tuzu içeren siloksan ve N-halamin içeren polimerik ince filmlerin fonksiyonel özellikleri, biyosidal olarak kullanımları için incelenmiştir. Pamuklu kumaşlar üzerinde yapılan çalışmalarda kuaterner amonyum tuzu siloksan ve N-halaminden oluşan kopolimerik kaplamanın, S.Aureus ve E.Coli gibi bakterilere karşı biyosidal etkinlik sergilediği belirtilmiştir (Liang ve ark., 2006). Ayrıca, N-halamin içeren dokunmamış kumaşlar, kuş gribi virüsü ve havadaki bakterilere karşı antimikrobiyal malzemeler olarak kullanılmıştır. N-Halamin bileşikleri, mayalar, mantarlar, gram pozitif ve gram negatif bakteriler, virüsler gibi geniş bir mikroorganizma yelpazesine karşı üstün antibakteriyel özelliklere sahiptir.

Antibakteriyel polimerlere ek olarak, biyofilm oluşumunu kontrol eden birkaç antibakteriyel enzim vardır. Subtilinler gibi protein hidrolize eden enzimler, bakterinin hücre zarında bulunan proteinleri hidrolize ederek antibakteriyel bir etkiye neden olur. Amilaz ve lizozimler gibi polisakkaritleri parçalayıcı enzimlerinde, bakterilerin dış zarlarının zarar görmesinde etkisi bulunmaktadır (Thallinger ve ark., 2013).

Antimikrobiyal peptitlerden (magainin veya defensin gibi) türetilen polinorbornenler veya poli(fenilen etilen) gibi yeni ortaya çıkan polimer sınıfının, düşük seviyelerde sitotoksik etki ve yüksek derecede antibakteriyel aktivite gösterdiği belirtilmektedir. Bu tür moleküller, antimikrobiyal peptitlerin (SMAP'ler) sentetik taklitleri olarak adlandırılır. Polimerik antimikrobiyal peptitler, amfifilik yapıya sahip olup hücredeki sitoplazmik zarın zarar görmesine neden olmaktadır (Timofeeva ve Kleshcheva, 2011).

Kitosan, kabuklu denizcanlılarının kabuklarında da bulunan doğal bir biyopolimerdir. Aminopolisakkarit yapısına sahip olan kitosan, antibakteriyel ve antifungal yapısı dolayısıyla tıbbi amaçlı ameliyathanelerde ve askeri uygulamalarda çok fazla kullanılmaktadır. Düşük pH'da amino gruplarının protonlanması genel yapıyı polikasyonik bir tür haline getirir. Katyonik hale gelen kitosan aynı zamanda suda çözünür bir polimerdir. Yüksek pH'da ise katyonikten anyonik karaktere dönüşür ve suda çözünmez hale gelmektedir. Kitosanların antibakteriyel mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte literatürde çeşitli mekanizmalar önerilmiştir. Rabea ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, kitosanın mantarlarda, virüslerde ve bakterilerde (gram-pozitif ve gram-negatif) meydana getirdiği antimikrobiyal aktivitenin, içsel polikasyonik karakterinden kaynaklandığı belirtilmektedir (Rabea ve ark., 2003; Balasubramaniam ve ark., 2020).

Triklosan, 1966 yılında keşfedilmiş bir antibakteriyel organik bileşiktir (Boyce ve Pittet., 2002). Yasaklanmadan önce ticari olarak diş macunu, sabunlar, deterjanlar, oyuncaklar ve cerrahi temizlik uygulamaları dahil olmak üzere bazı tüketici ürünlerinde bulunan antibakteriyel ve antifungal bir madde olarak kullanılmıştır. 2017'de Amerikan İlaç ve Gıda Dairesi (FDA), triklosan içeren ürünlerin tüketiciler için faydalı olduğunu ve insan sağlığı için kanıtlanmış bir risk taşımadığını belirtmiştir. Bununla birlikte, bazı araştırmalar triklosanın çevreye salındığında sucul organizmaların doğal yaşam döngülerini etkileyebileceğini ve su ekosistemlerinde biyolojik çeşitliliği olumsuz yönde etkileyebileceğini göstermektedir. Ayrıca triklosanın antibakteriyel özellikleri nedeniyle

antibiyotik direncinin artmasına katkıda bulunabileceği de belirtilmektedir. Bu sebeplerden dolayı, triklosan veya antimikrobiyal olarak pazarlanan 23 başka bileşen içeren "tüketici antiseptik solüsyonlarının" piyasa öncesi onay olmadan satışa sunulmasını yasakladığını duyurmuştur (Zgheib, 2022).

Bu inorganik malzemelerin antibakteriyel ajanlar olarak kullanımı hem avantajlar hem de dezavantajlar içermektedir. Avantajları arasında geniş spektrumlu aktivite, düşük toksisite, kolay sentez ve modifikasyon sayılabilir. Dezavantajları arasında ise yüksek maliyet, çevresel etki, biyolojik uyumluluk ve direnç gelişimi riski sayılabilir. Bu nedenle, bu malzemelerin antibakteriyel uygulamalar için optimize edilmesi ve güvenlik değerlendirmesi yapılması gerekmektedir. Triklosan gibi antibakteriyel özelliğe sahip antibakteriyel malzemeler, tüketiciler için zararı olmasa da su ekosistemlerinde biyolojik çeşitliliği olumsuz etkileyebileceği veya antibiyotik direncinin artmasına katkıda bulunabileceği belirtilmektedir. Kitosan, kabuklardan elde edilen doğal bir polisakkarittir ve antibakteriyel özellikleri nedeniyle çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Fakat kullanımında alerjik reaksiyonlar oluşturabilmesi gibi bazı riskler bulunmaktadır.

Antibakteriyel yüzeyler, ya bir yapışmayı engelleyici etki sergileyerek bakterilerin ilk bağlanmasını püskürterek direnç gösterebilir ya da yüzeyle temas eden herhangi bir hücreyi etkisiz hale getiren bakterisidal bir etki sergileyebilir. Kanıtlanmış fonksiyonel özelliklere sahip olan ve geniş bir mikroorganizma yelpazesini hızlı bir şekilde etkisiz hale getiren birçok önemli sentetik, doğal ve biyolojik olarak parçalanabilen antimikrobiyal yüzey, her geçen gün keşfedilmektedir (Cerkez ve ark., 2013). Uygun maliyetli, endüstriyel üretime uygun, antimikrobiyal dirence neden olmayan yenilikçi antibakteriyel yüzeylerin geliştirilmesi gerekmektedir.

1.6 Antibakteriyel Yüzeyler

Bakteriyel enfeksiyonların malzeme yüzeyleri üzerindeki etkileri ve önlenmesi konusunda son yıllarda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bakteriler, malzeme yüzeyine elektrostatik etkileşimler, Van der Waals kuvveti veya hidrojen bağı gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal kuvvetler aracılığıyla bağlanabilir. Bakteriler daha sonra birbiri ile etkileşimini arttırmak, kendini korumak ve yüzeye geri dönüşümsüz yapışma sağlamak için hücre dışı matris adı verilen bir malzeme salgırlar. Bu süreçte, bakteri ve malzeme

yüzeyi arasındaki etkileşimi etkileyen faktörler, yüzey morfolojisi, sertliği, pürüzlülüğü, fonksiyonel grupları ve elektriksel yükü gibi özelliklerdir. Bu özellikleri değiştirerek, bakterinin hücre zarına zarar vermek veya bakteriyel büyümeyi engellemek gibi farklı stratejiler uygulanabilir (Li ve ark., 2021).

Bakteri ve malzeme yüzeyi arasındaki etkileşimle ilgili farklı aşamaları tanımlamak için yapışma ve bağlanma terimleri kullanılabilir. Yapışma, bakteriyel geri dönüşümlü ve geri dönüşümsüz yapışmayı içeren bir fizikokimyasal süreç olarak tanımlanır. Bağlanma terimi, bakterilerin malzeme yüzeyinde başarılı bir şekilde biriktiği ve lipopolisakkarit salgılamaya başladığı durum olarak ifade edilmektedir (Farinholt ve ark., 2019).

Bakteriyel yapışma, malzeme yüzeyinde enfeksiyonun başlamasını tetiklemesi nedeniyle, antibakteriyel stratejiler geliştirmek için birincil hedefleme adımını oluşturmaktadır. Bakterilerin yüzeylere yapışmasının temel mekanizmaları, bakteri ve yüzey arasındaki fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Bu etkileşimler, bakterilerin yüzey özellikleri (hücre duvarı bileşimi, hücre şekli, hücre büyüklüğü, flagella varlığı vb.), yüzeyin özellikleri (yüzey yükü, ıslanabilirlik, pürüzlülük, kimyasal fonksiyonellik vb.) ve çevresel faktörler (sıcaklık, pH, iyon şiddeti, besin konsantrasyonu vb.) tarafından etkilenir. Bakterilerin yüzeylere yapışması genellikle iki aşamalı bir süreç olarak modellenir: ilk olarak bakteriler yüzeye yaklaşır ve spesifik olmayan etkileşimler (hidrojen bağı, elektrostatik kuvvetler, hidrofobik etkileşimler ve Van der Waals kuvveti) ile geçici olarak bağlanır; ikinci olarak bakteriler spesifik etkileşimler (reseptör-ligand etkileşimi vb) ile yüzeye kalıcı olarak bağlanır. Bu süreçte, bakterilerin yüzeye yapışmasını önlemek veya azaltmak için tasarlanmış antibakteriyel yüzeylerin rolü büyüktür. (Li ve ark., 2021).

Yüzey yükü, malzemeler ve bakteriler arasındaki etkileşim üzerinde belirleyici etkisi olan önemli bir özelliktir. Genel olarak, bakteri hücreleri, negatif yüke sahip olmasına neden olan bir peptidoglikan tabakası ile kaplıdır. Bu nedenle, pozitif yüklü malzeme yüzeyleri, bakterileri yakalamak veya öldürmek için yaygın olarak kullanılırken, negatif yüklü malzeme yüzeyleri, elektrostatik etkileşim yoluyla polianyonik glikozit bakterilerini (çoğunlukla gram-pozitif bakteriler) püskürtebilir. Bu püskürtme büyük ölçüde bakteri türüne bağlıdır. Örneğin, polikasyonik glikoenzimlere sahip gram-pozitif bakteriler, polianyonik glikokaliks içeren gram-negatif bakterilere göre negatif yüklü yüzeye daha kolay yapışabilir (Campoccia ve ark., 2013).

Yüzey özellikleri, ıslanabilirlik, yapışma ve sürtünme gibi faktörler, bakteriyel enfeksiyonlarla ilgili çeşitli süreçleri etkileyebilir. Orta derecede ıslanabilir bir yüzey, peptidoglikan ve yüzey arasındaki hidrojen bağı gibi etkileşimler yoluyla bakteriyel yapışmayı kolaylaştırabilir. Süperhidrofilik veya süperhidrofobik yüzeyler ise bakterilerin yüzeylere yaklaşmasını engelleyerek bakteriyel yapışmaya direnç gösterebilir (Zhang ve ark., 2013).

Bakteriler, yüzey alanını en üst düzeye çıkarmak için tercihen topografik düzensizliklere yapışmaktadır. Bu durum bakterilerin topografilerine, boyutlarına ve şekillerine bağlıdır. Örnek verilecek olursa, bakteriler kendi boyutundaki çizikler olması durumunda, malzeme ile yüzey arasındaki temas alanını arttırmak için yaklaşma eğilimi gösteriyorken, bakteri boyutundan daha büyük ve geniş yapılar mevcut olması durumunda düz olan topografyalara doğru yaklaşım göstermektedir (Yang ve ark., 2015).

Mikroorganizmalar karakteristik yüzeylerin boyutundan daha küçük boyuta sahip olduğunda, pürüzlü girintilerin içerisine dahil olmakta ve geniş bir temas alanı ile daha yüksek yapışma gücü elde edebilmektedir. Yüzey düzensizlikleri, atomik kuvvet mikroskopu ile ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_a), ortalama çizgiden profil yüksekliği sapmalarının ortalama karekök ortalaması (R_q) ve tepe/vadi arasındaki maksimum fark gibi (R_{pv}) çeşitli ifadeler ile ölçülebilmektedir. Wu ve arkadaşları, paslanmaz çeliğin yüzey nano ölçek pürüzlülüğünün bakteriyel yapışma ve mikrokoloni oluşumunda rolü ile ilgili çalışma gerçekleştirilmiştir. Hastane ortamlarında çokça kullanılan paslanmaz çelik yüzeylerini elektroparlatma yöntemi ile 5 farklı sürelerde parlatarak pürüzlülüğü düşürmüşlerdir. Gram-negatif bir bakteri türü olan *Pseudomonas aeruginosa* ve Gram-pozitif bir bakteri türü olan *Staphylococcus aureus* model bakteri olarak alınarak farklı pürüzlülük sürelerinde bakterilerin tutunmasına nasıl etki ettiği üzerine bilgiler elde edilmiştir. 4 saat inkübasyondan sonra pürüzlü yüzeylerde ile *P.Aeruginosa* bakterilerin tutunmasında düz yüzeylere göre en az on kat daha fazla düşüş olduğu gözlemlenmiştir. *S.Aureus* bakterilerinde ise 4 saat inkübasyondan sonra pürüzlü yüzeylerde bakteri tutulmasında, düz yüzeylere göre en az 15 kat daha fazla bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen bilgilere göre, pürüzlü yüzeylerin biyofilm oluşumunun erken aşamasında canlı bakteri sayısını etkili bir şekilde azalttığını göstermektedir.

Rajab ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, bakteriyel yapışmayı önlemek için yüzey geometrisi, pürüzlülük, fizikokimyasal etkileşimler gibi çeşitli topografik parametrelerin birlikte kullanılabileceği gösterilmiştir (Rajab ve ark., 2018). Bakteriyel

yapışmayı engelleyen yüzeylerin, tekrarlanabilir ve etkili bir antibakteriyel performans sağlayabilmesi için, nano ölçekte iyi karakterize edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, doğada bulunan sürdürülebilir ve ilham verici yüzey örneklerinin detaylı bir şekilde analiz edilmesi ve anlaşılması önemlidir.

1.6.1 Biyotaklit yüzeyler

Doğada birçok malzeme yüzey topolojisi sayesinde kirlenmeye ve bakteri oluşumuna karşı dirençlidir. Bu özellik, biyofilmleri önleyen ve yüzeye temas eden bakterileri etkisiz hale getiren benzer malzeme ve yapıların tasarlanmasında doğadan esinlenilmesine yol açmıştır. Bu tür malzeme ve yapılar, doğal malzemelerin yüzey topografyasını taklit etmeye çalışır. Örneğin, nilüfer yapraklarının yüzeyi mikro papiller adı verilen 3-11 μm çapındaki çıkıntılarla kaplıdır. Bu mikro papillerin her birinin üzerinde 100 nm çapında nanotüpler bulunur. Bu hiyerarşik yapı, nilüfer yapraklarının kendiliğinden temizlenme ve kirlenmeye karşı korunma özelliklerine katkıda bulunur. Jiang ve arkadaşlarını yapmış olduğu çalışmada, lotus yaprağından ilham alan hiyerarşik yapıların doğal malzemeye benzer kirlilik önleyici özellikleri sergilediği belirtilmiştir (Jiang ve ark., 2020).

Ağustos böceği kanatları, nanoteknoloji alanında ilgi çeken bir yüzey özelliğine sahiptir. Kanatlarının yüzeyindeki nano sütunlar, 82-148 nm çapında ve 400 nm yüksekliğindedir. Bu sütunlar altıgen bir yapıda sıkıca paketlenmiş şekilde bir arada durmaktadır (Sun ve ark., 2009). Ayrıca kanat yüzeyinde bulunan balmumu bileşeni, kanatların suyu itmesini sağlayan süperhidrofobik bir etkiye katkıda bulunmaktadır. Ancak, ağustos böceği kanatlarının temas ettikleri bakterileri öldürme yeteneği, nanosütunların şekli ve boyutuyla ilişkilidir. Ağustos böceği kanatlarında bulunan nanoyapılı sütunlar sayesinde, kirlenme önleyici ve temas halinde bakteri hücrelerini öldürme kabiliyeti sağlanabilmektedir. Nanosütunlar, bakteri hücre zarını delerek bakterilerin morfolojik olarak bozulmasına ve ölmesine neden olmaktadır (Zhou ve ark., 2023).

Chung ve arkadaşları köpekbalığı derisinde bulunan yapıları taklit etmek için PDMS üzerinde mikro topografik bir taklit yüzey elde etmiştir. Bu mikro topografinin bakteriyel biyofilmi engellemekte etkili olduğunu göstermişlerdir. Düz yüzey ve mikro

topografik yüzey üzerinde, bakterilerin biyofilm oluşturmaları incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Pürüzsüz (düz) yüzey üzerinde 7 gün içinde biyofilm oluşumu gözlemlenirken, mikro topografik yüzey üzerinde ancak 21 gün sonra biyofilm oluşumu gözlemlenmiştir. Alttaş üzerinde üretilen mikro topografik yapıların, S.Aureus bakterilerinin kolonizasyonunu bozduğu gösterilmiştir (Chung ve ark., 2007; Oopath ve ark., 2023).

Doğada bulunan bazı malzemeler, yüzeylerindeki moleküler düzeydeki yapılar sayesinde bakterilere ve kirliliğe karşı dirençli olabilmektedir. Bu yapıları taklit ederek, sentetik malzemelerde de benzer özellikler elde etmek mümkün olabilir. Doğal yüzeylerin antibakteriyel özellikleri, araştırmacılara bu alanda yeni malzemeler geliştirmek için yol göstermektedir. Mikro/nano boyutta hiyerarşik yapılar oluşturmak, yüzeyin ıslanma davranışını, pürüzlülüğünü ve kimyasal bileşimini değiştirerek, bakterilere karşı daha etkili malzemeler üretmeye imkan tanıyabilmektedir.

1.6.2 Antibakteriyel polimerik yüzeyler

Antibakteriyel polimerler, sağlık hizmetleri ve çevre ile ilgili enfeksiyon problemlerini en aza indirme potansiyeline sahip ve mevcut antimikrobiyal ajanlar arasında daha çevreci, kalıcı ve gelişmiş etkinlik sunmaktadır. Bir önceki bölümlerde açıklandığı gibi literatürde yapışmayı önleyici, temasla öldüren ve yüzeyinden salınım yapan kaplamalar antibakteriyel aktivitenin sağlanması için genel yaklaşımlar olarak sunulmaktadır.

Yapışma önleyici kaplamalar, yüzey morfolojisi, yüzey etkileşimi ve kimyasal özellikler gibi etmenler veya her birinin kombinasyonu ile bakterilerin yüzeye tutunmasını önler. Temasla öldüren kaplamalar, yüzey morfolojisi, yüzey yükü, yüzey kimyası itibarıyla ile bakterileri nano ve mikro düzeyde bakterileri doğrudan veya yapısına fiziksel olarak zarar verir. Salınım yapan kaplamalar ise, bakterilerin büyümesini inhibe eden veya mikroorganizmaları kontrollü olarak öldürebilen belirli bileşikleri (metal atomları, iyonlar, organik moleküller, reaktif oksijen ve azot türleri, vb) salmak için üst yüzeyinin kullanıldığı bir malzeme sınıfıdır (Jain ve ark., 2014; Qiao ve ark., 2018)).

1.6.2.1 Yapışma Önleyici Polimerik Kaplamalar

Bakteriler yüzey ile etkileşime girdiğinde bakterilerin ve diğer patojen mikroorganizmaların çoğu sadece bir yüzeye basit bir şekilde yapışarak kolonileşmekle kalmaz, aynı zamanda biyolojik kirlenmeye yol açmaktadır. Biyolojik kirlenme, hücrelerden istenmeyen fakat organize bir şekilde protein ve polisakkaritler gibi makromoleküllerin açığa çıkması ve film oluşturmalarıdır. Biyokirlilik oluşumu, bakterinin yüzeyle etkileşime girmesi, bakterinin yapışması ve biyofilm oluşumu olmak üzere farklı basamaklar şeklinde gerçekleşmektedir. İlk bakteriyel yapışma, ıslanabilirlik ve elektriksel yük gibi çeşitli etkileşimler yoluyla kısmen tersine çevrilebilir; sonraki adımlarda oluşan ve güçlü yapışan biyofilme kıyasla, daha kolay ortadan kaldırılabilir. İlk bakteri ile yüzeyin bağlanması ve yapışması biyofilm oluşumu için temel adımdır.

Biyolojik kirlenmenin farklı teknoloji alanlarında olumsuz etkileri vardır. Tıbbi implantlarda (protez eklemleri veya kateterler) biyolojik kirlenme ciddi enfeksiyonlara ve revizyon ameliyatları gerektiren cihaz enfeksiyonlarına neden olur. Gıda endüstrisinde kullanılan ekipman ve soğutma sistemleri ve gıda depolamada biyolojik kirlenme temel sorunlardan biridir. Gıda sektörü dışında iklimlendirme ve tekne sektörü içinde biyolojik kirlenme önemli bir sorundur.

Bakterilerin yüzeye yapışması, biyolojik kirlenmenin ilk aşamasıdır ve biyofilmlerin oluşumuna yol açar. Biyolojik kirlenmeyi önlemenin en etkili yolu, bakterilerin yüzeye yapışmasını engellemektir. Bu amaçla, yüzeylere yapışma önleyici kaplamalar uygulanabilir. Yapışma önleyici kaplamalar, bakterileri yüzeyden uzak tutan çeşitli mekanizmalara sahiptir. Bu mekanizmalar arasında hidrofilik/hidrofobik kuvvetler, elektrostatik kuvvetler ve düşük yüzey enerjisi gibi pasif itme etkileri bulunmaktadır. Pasif itme etkilerine dayanan antibakteriyel polimerler, biyolojik kirlenmeye karşı mühendislik çözümleri sunmaktadır.

Pasif polimer tabaka, yüzeyindeki protein adsorpsiyonunu azaltarak bakterilerin yapışmasını zorlaştırabilir. Bu tür pasif yüzeyler, bakterileri sadece itmekle kalmaz, aynı zamanda onlarla aktif bir şekilde mücadele eder veya onları yok eder. Mikroorganizmaların hücre duvarı genellikle hidrofobik ve negatif yüklü olduğundan, pasif polimerler hidrofilik veya negatif yüklü olmalı ya da düşük yüzey serbest enerjisi göstermelidir.

PDMS, poli(etilen glikol) (PEG), poli(2-metil-2-oksazolin), polipeptoid, poli(vinil pirolidon) ve poli(N,N-dimetil akrilamit) gibi polimerler, fosfobetain, sülfobetain ve fosfolipid polimerleri gibi yüklü poliamfolit ve zwitteriyonik polimerler pasif polimerlere örnek verilebilir.

Bu polimerler, su molekülleri ile güçlü etkileşimler kurarak, yüzeyin kirlenmesini önlemeye yardımcı olur. Hidrofilik ve zwitteriyonik polimerler, su molekülleri ile reaksiyona girerek yüzeyde bir jel benzeri yapı meydana getirir. Bu yapı, proteinler, bakteriler ve diğer kirlleticilerin yüzeye yapışmasını zorlaştırır. Bu tabaka protein adsorpsiyonunu engelleyen fiziksel ve enerjetik bir bariyer görevi görür.

Bu benzersiz kirlenmeme özellikleri, kovalent immobilizasyon, fiziksel adsorpsiyon, kendiliğinden oluşan tek katman (self assembled monolayer) ve plazma polimerizasyonu gibi farklı yaklaşımlar yoluyla yüzey hidrofilizasyonunda, özellikle de PEG ile modifiye edilmiş olan ürünlerin geliştirilmesinde kullanılmıştır. Polimerler arasında, PEG kapsamlı bir şekilde çalışılmış, protein adsorpsiyonunu ve bakteriyel yapışmayı büyük ölçüde azaltmada mükemmel antimikrobiyal etkiler göstermiştir. Yüksek zincir hareketliliği, geniş dışlama hacmi ve hidratlı tabakanın yüksek engelleme etkisi nedeniyle PEG en yaygın kullanılan pasif antimikrobiyal malzeme olmuştur (Bretagnol ve ark., 2008).

Lotus yaprağından esinlenilen süperhidrofobik yüzeyler, su damlaları ile yaptıkları temas açısının 150° 'yi aşması ve suyun kayan bir şekilde hareket etmesi ile tanımlanmaktadır. Bu yüzeyler, su moleküllerinin kendilerine yapışmasını önlemekte ve üzerlerindeki kirleri de suyla birlikte akıtmaktadır. Süperhidrofobik yüzeyin mikro ölçekteki büyük boyutlu yapısı ($0,5-5 \mu\text{m}$), bakterilerin yüzeye tutunmasını zorlaştırmakta ve böylece bakteriyel koloni oluşumunu da engellemektedir.

Süperhidrofobik malzemeler iki farklı yaklaşım ile hazırlanabilir. İlki yüzeylerin pürüzlendirme ile hidrofobik hale gelmesi, ikincisi ise pürüzlü yüzeylerin hidrofobik bir kaplama ile kaplanmasıdır. Süperhidrofobik yüzeylerin düşük yüzey enerjisine sahip olması sayesinde, protein ve bakteri yapışması azalabilir. Aynı zamanda pürüzlü yüzeylerin çıkıntıları arasında hapsolmuş hava kabarcıkları daha yüksek yüzey enerjisine sahip kirlleticilerin yapışmasına karşı bariyer oluşturabilir. Adsorbe olması muhtemel bakteriler ve diğer kirleticiler, düşük yüzey enerjisi vasıtasıyla azalan yapışma kuvveti ile birlikte kolayca uzaklaştırılabilir. (Jiang ve ark., 2020).

Yang ve arkadaşlarının yaptığı araştırmalara göre, yüzeydeki mikro yapısal desenlerin boyutu bakterilerin boyutuna yaklaştığında, bakterilerin yüzeye temas edebileceği noktalar azalmaktadır. Bu da bakterilerin yüzeye yapışmasını ve biyofilm oluşturmalarını önemli ölçüde zorlaştırmaktadır. Bu çalışma, yüzeylerin mikro yapısal desenlerle kaplanmasının, bakteriyel enfeksiyonları önlemek için etkili bir yöntem olabileceğini göstermektedir (Yang ve ark., 2022).

Poli(2-metakriloiloksietil fosforilkolin) (PMPC), poli(sülfobetain metakrilat) (PSBMA) ve poli(karboksibetain metakrilat) (PCBMA) gibi zwitteriyonik polimerler, proteinlerin spesifik olmayan adsorpsiyonuna ve mikroorganizmaların geri dönüşümsüz yapışmasına karşı yüksek dirençleri nedeniyle yeni nesil kirlenme önleyici malzemeler olarak kabul edilmiştir (Yang ve ark., 2022).

Yapışma önleyici kaplamalar, düşük konsantrasyonlu ortamlarda bakteri çözeltilerinde mükemmel bakteriyel yapışma ve biyofilm oluşumu karşısı özellikleri sergilerken, yüksek konsantrasyonlu ortamlarda, bu kaplamaların etkinliği azalmakta ve bakteriler yüzeye daha kolay tutunabilmektedir. Bu kaplamalar, bakterileri yüzeyden uzaklaştırmada yüksek bir fonksiyonel etkiye sahip olsalar da, bakterileri öldürmede aynı etkiyi gösterememektedir. Bu nedenle, bu kaplamaların bakteriyel enfeksiyonlara karşı koruma sağlamada sınırlı bir rolü olmaktadır.

1.6.2.2 Salınım Yapan (Biyosit Salan) Polimerik Kaplamalar

Salınım yapan polimerler, yüzeylerinde antibiyotik veya antimikrobiyal madde bulunduran ve bunları belirli koşullarda ortama salabilen polimerik ince filmlerdir. Bu polimerler, biyosit salan moleküllerin polimerik matrise entegre edilmesi veya polimer/biyosit salan moleküllerin kompozit oluşturmaları yoluyla hazırlanabilir. Biyosit salan polimerler, polimer matrisin içine gömülü olan antibiyotik veya antiseptik maddeler sayesinde bakterilere karşı etkilidir. Kontrollü biyosit salan polimerler, mikropların bulunduğu bölgede yüksek bir biyosit konsantrasyonu sağlamak ve kısa yarı ömürlü biyositlerin verilmesini kolaylaştırmak gibi pek çok fayda sunar.

Dekstran, ϵ -poli(-L-lisin), siklodekstrin, poli(metil metakrilat), polikaprolakton gibi polimerler, biyositleri taşıyıcı olarak kullanılabilir. Genellikle S.Aureus, P.Aeruginosa, E.Coli, S.Epidermidis gibi bakterilere karşı kullanılmaktadır. Salınım

yapan kaplamalarda kullanılan antibiyotik ve antimikrobiyal ajanlar, gentamisin, Stafilolitik LysK enzimi, kolin klorür, triklosan, gümüş, kitosan, klorhekzidin gibi maddelerdir. Işık, sıcaklık ve süre gibi parametreler ile bu antimikrobiyal maddeler yavaşça salınmaktadır.

Lyutakov ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, poli(metil metakrilat) (PMMA) yüzeyleri üzerine gümüş iyonları, nanopartikülleri ve gümüş imidazol polimer kompleksi ile katkılanmıştır. Her bir katkılanmış yüzeyin gümüş iyonlarını salım verimi ve *S. Epidermidis* ve *E.Coli* bakterilerine karşı antibakteriyel etkinliği test edilmiştir. Gümüş iyonları ile katkılanmış PMMA yüzeylerinin diğer yüzeylere göre daha etkili bir antibakteriyel aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Ancak, gümüş iyonu katkılı polimerik filmlerin antimikrobiyal etkinliği kısa süreli olmuştur. Aksine, gümüş-imidazol/PMMA polimer kompleks filmlerinin antimikrobiyal etkinliği, numunenin suda bekleme süresi ile artmıştır (Lyutakov ve ark., 2015).

Birinci nesil salınım yapan polimerik kaplamalar, bakteri oluşumunu önlemek amacıyla yüzeyden çevreye antimikrobiyal ajan salan yüzeyler olarak tasarlanmıştır. Bu yüzeyler, hastane ortamında enfeksiyon riski taşıyan tıbbi cihazlar, implantlar ve kemik çimentoları gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Ancak, bu salınım yapan sistemlerin bazı dezavantajları vardır. Örneğin, salınan ajanların lokal konsantrasyonu zamanla azalabilir ve etkinliğini kaybedebilir. Ayrıca, salınan ajanlar alerjik reaksiyonlar veya anafilaksi gibi ciddi yan etkilere yol açabilir.

1.6.2.3 Temasla Öldüren Polimerik Kaplamalar

Temasla öldüren antibakteriyel polimerik kaplamalar, bakterilerin temas ettiği anda onları etkisiz hale getiren polimerik kaplamalardır. Bu kaplamalar genellikle yüzeyle temas eden bakterilerin hücre zarına zarar veren veya parçalayan kimyasal veya fiziksel özelliklere sahip polimerler içerir. Bu etkileşim, bakteriyel hücrelerin ölümüne veya işlevsiz hale gelmesine yol açar, böylece mikroorganizmaların yüzeye yapışması ve çoğalması engellenir. Bu tür kaplamalar, hastane ortamlarında, kamu alanlarında, gıda işleme tesislerinde ve diğer yoğun bakteri bulunan alanlarda enfeksiyon riskini azaltmak için kullanılabilir.

Temasla öldüren antibakteriyel polimerler genellikle yüzeydeki bakteriyel hücrelerin zarına zarar veren kimyasal veya fiziksel özelliklere sahiptir. Kuarterner amonyum bileşikleri, katyonik polimerler ve polibiguanitler gibi polimerler kullanılarak yüzeyin kaplanması veya yüzeyin mikro ölçekte yapılandırılması, bakterileri öldüren (bakterisidal) yüzeyler oluşturmak için uygulanan yaklaşımlardan bazılarıdır.

Poliakrilat bazlı antimikrobiyal polimerler, bakteri ve mantar gibi mikroorganizmaların büyümesini ve yayılmasını önlemek için yüzeylere uygulanabilen kimyasal maddelerdir. Bu polimerler, akrilik veya metakrilik bazlı monomerlerin kopolimerizasyonu ile elde edilir. 2-hidroksietil akrilat/akrilik asit kopolimerleri (P(HEA-ko-AA)) ve poliaminoetil metakrilat/bütül metakrilat kopolimerleri (P(AM-ko-BM)) halihazırda antibakteriyel olarak medikal uygulamalarda kullanılmaktadır (Yu ve ark., 2018).

N-halamin içeren antibakteriyel malzemeler, çeşitli yüzeylerde ve tekstil ürünlerinde kullanılabilen yenilikçi ve etkili bir antimikrobiyal teknolojidir. Bu malzemeler, maya bakterileri, virüsler, mantarlar, gram pozitif ve gram negatif bakteriler gibi geniş bir mikroorganizma yelpazesine karşı üstün antimikrobiyal özelliklere sahiptir. N-halamin içeren antibakteriyel malzemeler, yüzeylere bağlanan veya emprenye edilen amin gruplarına sahip polimerlerden oluşur. Bu polimerler, klor veya brom gibi halojen atomları ile reaksiyona girerek N-halaminleri oluşturur. N-halaminler, mikroorganizmaların hücre zarlarını oksitleyerek ve protein, DNA ve RNA gibi hücresel bileşenleri parçalayarak antimikrobiyal etki gösterir. N-halamin içeren antibakteriyel malzemelerin avantajları arasında, düşük toksisite, uzun süreli etkinlik, yenilenebilirlik ve çevre dostu olması bulunmaktadır. (Demir ve ark., 2015, Orhan, 2010).

Polidopamin bazlı antimikrobiyal kaplamalar, esnek yapıları, biyouyumluluk özellikleri ve farklı yüzeylere kolayca uygulanabilme avantajları sayesinde son zamanlarda çok popüler hale gelmiştir. Ancak, polidopamin bazlı polimerik filmler alkali koşullarda kararlı değildir ve zamanla bozulabilirler. Bu sorunu çözmek için, polidopamin bazlı kaplamaların farklı malzemelerle modifiye edilmesi veya çapraz bağlanması yoluyla çeşitli mikrobiyal ortamlar için stabilitesi sağlanabilmektedir (Balasubramaniam ve ark., 2020).

Piridinyum tipi polivinilpirolidonlar, farklı karşıt anyonlara sahip bir polikasyonik polimerlerden biridir. Xue ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalarda, piridinyum tipi

polivinilpirolidon, antiviral aktiviteleri influenza virüsüne karşı, antibakteriyel etkinliği ise E.Coli ve S.Aureus bakterilerine karşı test edilmiştir. Çalışmalar sonucunda, piridinyum tipi polivinilpirolidonun, geniş bir patojen spektrumuna karşı hem antibakteriyel hem de antiviral aktiviteler olmak üzere ikili bir rol oynadığı tespit edilmiştir (Xue ve Xiao, 2015).

1.6.3 Esansiyel yağlar

Halk arasında uçucu yağ olarak adlandırılan bitkisel esansiyel yağlar, üstün antibakteriyel özellikleri nedeniyle son yıllarda dikkat çekmektedir. Geleneksel farmokopinin önemli bir kısmını oluşturan uçucu yağlar, özellikle ılıman Akdeniz kuşağı ülkelerinde yetişen çeşitli bitkilerden elde edilmektedir. Bileşimlerinde terpenler, asitler, alkoller, aldehitler, ketonlar, esterler, laktonlar, daha seyrek olarak azotlu ve kükürtlü bileşikler, kumarinler ve fenilpropanoidler gibi bileşikler yer almaktadır (Bayaz, 2014).

Belirtilen bu yağların antibakteriyel, antiviral, antifungal, antienflamatuvar, antiseptik, antioksidan, sindirim uyarıcı, antiparazitik, antitoksijenik ve insektisidal gibi önemli fonksiyonel özellikleri bulunmaktadır. Son yıllarda, bu bileşiklerin antibiyotiklere karşı direnç kazanmış mikroorganizmaların elimine edilmesinde kullanılabilirliği üzerine yoğunlaşmıştır (Boyle, 1955, Azzouz ve Bullerman, 1982, Akgül ve Kıvanc, 1988, Jayashree ve Subramanyam, 1999).

Esansiyel yağlarda bulunan α -terpineol, karvakrol, sitral, 1,8-sineol, geraniol, perilaldehit, timol ve limonen gibi bileşiklerin, E.Coli, Salmonella, S.Aureus, L.Monocytogenes, B.Cereus gibi sağlık hizmetlerinde, biyomedikal ürünlerde ve gıdalarda en çok enfeksiyona sebep olan bakterilere karşı öldürmede etkili olduğu gözlemlenmiştir (Burt, 2004). Esansiyel yağlar, içeriğinde bulunan birçok sekonder metabolit ile, bakterinin hücre dışı zarında meydana getirdiği deformasyon sayesinde öldürme sağlamaktadır.

Li ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, parmaklı ağaç kavununda (Citrus medica L. var. Sarcodactylis) bulunan fenolik bileşenlerin bakterinin hücre zarını bozduğu, hücresel enerji (ATP) üretim sistemine müdahale ettiği, proton hareket ettirici mekanizmasını tahrip ettiği ve sonunda hücresel sızıntıya neden olduğu belirtilmiştir. Bakteriler, küçük iyonların blokasyonu, çözünen ve iyonik maddelerin alışverişi, turgor

basıncının kontrolü ve hücresel hareketlilik olmak üzere normal metabolizmayı sürdürmek için sitoplazmik zara bağımlıdır. Bu nedenle bakteri hücre zarının yapısındaki küçük değişiklikler bile hücre metabolizmasını önemli ölçüde etkileyebilir ve bakterinin ölümü ile sonuçlanabilir. Esansiyel yağlar, bakteri hücre zarının geçirgenliğini artırarak hücre içi bileşenin sızmasına neden olabilir (Li ve ark., 2019).

Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) esansiyel yağların antibakteriyel özelliklerini korumak ve bakterileri öldürmek için kullanılan bir kaplama yöntemidir. Literatürdeki çalışmalar, bu yöntemle kaplanan yüzeylerin çeşitli bakteri türlerine karşı etkili olduğunu göstermektedir.

Bazaka ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, çay ağacı bitkisinin bir sekonder metabolit bileşeni olan terpinen-4-ol bileşiğini, polimerik filme dönüştürmek için PECVD yöntemi kullanılmıştır. Polimerik kaplama ile alttaşın yüzey pürüzlülüğünün, bakteriyel bağlanma miktarının ve hücre dışı polimerik madde üretimin azaldığı gözlemlenmiştir. Polimerik ince filmlerin, S.Aureus ve P.Aeruginosa bakterilerinin tutunmasını ve çoğalmasını belirli ölçüde azalttığı gözlemlenmiştir (Bazaka ve ark., 2011).

Esansiyel yağlar, biyomedikal cihazlar, hastanede kullanılan kumaşlar, tıbbi ve klinik olarak ilgili diğer cihazlara antibakteriyel ve kirlenme önleyici kaplamaların entegre edilmesi için kullanılabileceğini göstermektedir. Bitkisel kaynaklardan elde edilmesi, kimyasal maddelerin kullanımını azaltmaları, çevre dostu olması ve uzun süreli antibakteriyel etki göstermeleri nedeniyle, esansiyel yağlardan polimerik ince filmlerin elde edilmesi önemlidir.

1.7 Polimer Sentez Metotları

Polimerler, çok sayıda monomer adı verilen tekrar eden birimlerin kimyasal bağlanmasıyla oluşturulan makromoleküllerdir (Wexler ve ark., 2005). Polimer terimi çok sayıda anlamına gelen ‘‘poli’’ ve küçük parça anlamına gelen ‘‘meros’’ kelimlerinde oluşturulmuştur. Polimer (makromoleküller, iri moleküller) tanımı 1920’li yıllarda ilk kez Alman kimyacı Staudinger tarafından ortaya atılmıştır. Polimerler kimyasal yapılarına göre (organik polimerler, inorganik polimerler, yarı organik polimerler), oluşumlarına göre (doğal, yapay ve modifiye edilmiş), molekül yapılarına göre (homopolimer,

kopolimer, terpolimer) ve fiziksel özelliklerine göre (plastikler, kauçuklar, elyaflar) sınıflandırılabilir (Yıldırım ve ark., 2014).

Polimerler, monomer denilen küçük organik bileşiklerin birbirine kovalent bağ ile bağlanmasıyla oluşur. Bu oluşuma polimerleşme veya polimerizasyon denir. Polimer molekülü içindeki monomerlerin sayısı, monomerlerin düzeni, relatif yönelimi ve farklı monomerlerin mevcudiyetinde ortaya çıkan düzenlilik derecesi değişebilir. Birçok sentetik ve doğal polimerlerde, monomerlerin sayısı, genellikle malzemenin özelliklerini uyarlamak için kontrol edilebilir (Wexler ve ark., 2005).

İkili, üçlü ve dörtlü olarak birbirine bağlanan monomerlere sırasıyla dimerler, trimerler ve tetramerler denir. Kısa tekrar eden birimler ayrıca oligomer olarak adlandırılır. Monomerlerin veya prepolimerlerin, özellikle bir tek bir molekülde yeterli derecede birleştiği nokta, büyük ölçüde rastgeledir. Polimerik malzemelerin çok yönlülüğü sayesinde, bir polimer oluşturmak için birleşebilen monomerlerin, oligomerlerin veya prepolimerlerin neredeyse sınırsız olası kombinasyonları vardır (Wexler ve ark., 2005).

Kopolimerler ise birbirinden farklı monomerlerden oluşur. Farklılık dereceleri (yapı veya bileşim olarak) ve aynı polimer molekülündeki her bir monomer türünün birbirine göre miktarları, nihai olarak o malzemenin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirler. Çapraz bağlanma ise, polimer moleküllerinden büyük ağlar oluşturmak amacıyla birbirine bağlanma olasılığını arttıracak etkileşimlere denir. Bu etkileşim sayesinde polimerin özelliklerinde önemli değişikliklere neden olabilir. Polimerler hayatın her alanında doğal oluşan polimerler (DNA, selüloz, polipeptitler) ve sentetik polimerler olarak birçok form ve işlevsellik ile yer almaktadır (Wexler ve ark., 2005).

Şekil 1.3'te verildiği gibi polimerizasyon yöntemleri tepkime mekanizmasına göre basamaklı, katılma ve koordinasyon polimerizasyonu olmak üzere üçe ayrılmaktadır (Saçak, 2002). Basamaklı polimerleşme yönteminde polimerleşme için uygun koşullar sağlandığında monomer moleküllerinde önce dimer, trimer ve oligomerler oluşur ve sonunda polimer elde edilir. Basamaklı polimerleşmenin gerçekleşmesi için belirli süreler geçmesi gerekmektedir. Basamaklı polimerizasyona bir karboksilik asit ve bir alkolün yer aldığı esterleşme reaksiyonu ile poliester oluşumu örnek verilebilir. Sanayide kullanılan poliester reçineleri, fenol-formaldehit reçineleri, epoksit reçineleri, poliüretan ve poliamit

(Naylon 6.6) oluşumu, basamaklı polimerizasyon tekniğine göre gerçekleştirilir (Yıldırım ve ark., 2014).

Katılma polimerizasyonunda, polimerleşme için uygun monomer doymamış yapıda olan vinil bileşikler uygun koşullar sağlandığında hızlı bir şekilde birbirine katılarak polimer elde edilir. Çift bağ içeren monomerik vinil bileşikler, pi (π) bağlarının özelliği nedeniyle, serbest radikalik başlatıcılar ile ya da iyonik başlatıcılar ile kolayca etkileşerek polimerizasyonun başlatılabilmesi için uygun aktif merkezler sağlarlar. Katılma polimerizasyonu bu aktif merkezler dolayısıyla, radikalik karakterde ise radikalik zincir polimerizasyonu, iyonik karakterde ise iyonik zincir polimerizasyonu olarak iki alt gruba ayrılır (Saçak, 2002).

İyonik zincir polimerizasyonu, aktif merkezin karakterine göre katyonik zincir polimerizasyonu ve anyonik zincir polimerizasyonu olmak üzere ikiye ayrılır. Katyonik zincir polimerizasyonunda, aktif merkezde yer alan katyonik gruplar, anyonik zincir polimerizasyonunda anyonik gruplar etkindir. Monomerik bileşikler bu aktif merkezlere hızlıca katılarak, polimer zincirlerini büyütürler (Saçak, 2002).

Koordinasyon polimerizasyonu ise temel olarak katılma reaksiyonu olmasına rağmen, polimer zinciri boyunca polimerin dizilim düzenini değiştirmek mümkün olabilmektedir. Koordinasyon polimerizasyonunda polimerin yapısı, uygun katalizörler (Ziegler-Natta) kullanılarak kontrol edilebilmektedir. Ziegler-Natta katalizörleri ile farklı steroyapıya sahip polimerler elde edilebilmektedir (Saçak, 2002).



Şekil 1.3. Polimerizasyon Yöntemleri (Saçak, 2002)

1.7.1 Radikalik zincir (serbest radikal) polimerizasyonu

Radikalik zincir polimerizasyonunda, polimer zincirlerinin aktif merkezleri çiftleşmemiş elektronlar yani radikallerdir. Polimerizasyon tepkimesinin başlangıcında, ortamda oluşan radikal başlatıcının p orbitali ile π bağıını oluşturan karbonun p orbitalleri örtüşerek aktif merkezi oluştururlar. Başlatıcı radikal oluşumu ısı, ışık, UV, α , β , γ ışınları, redoks tepkimeleri, elektroliz gibi farklı tekniklerle gerçekleştirilebilir. Polimerizasyon tepkimeleri başlama, büyüme ve sonlanma basamakları ile oluşmaktadır. Örnek verilecek olursa peroksit grubu içeren bir başlatıcı kullanıldığında ilk olarak bozunma tepkimesi ile oluşan serbest radikaller, ortamda bulunan monomerlere bağlanarak aktif merkez oluşturmaktadır. Büyüme basamağında, oluşan ilk monomerik aktif merkeze, monomerlerin art arda katılması ile polimerik zincir uzamaktadır. Sonlanma basamağında, büyümekte olan polimerik zincirlerin birbiri ile olan reaksiyonları ile aktifliklerini yitirerek, aktif olmayan polimer zincirlerine dönüştüğü adımdır. Bu zincirde, aktifliklerini yitirme 3 farklı yolla gerçekleşmektedir. Bunlar birleşerek sonlanma, ayrı-ayrı sonlanma ve aktarma bileşikleri ile sonlanma olarak sıralanabilir (Saçak, 2002).

1.7.2 Polimer kaplama metotları

Polimerik kaplama, genellikle herhangi bir alttaş üzerine gerekli amaçlar için uygulanan üst polimer tabakası anlamına gelmektedir. Polimerik kaplamalar mükemmel yapışma, kolayca soyulmama, ısı, nem, tuz, kimyasal ve çevresel faktörlerden koruma (korozyona dayanıklılık) sağlamaktadır. Polimerik kaplamalar çeşitli ekstrüzyon/dispersiyon ve solüsyon döküm teknikleri kullanılarak endüstriyel olarak uygulanmaktadır. Kaplamalar çözücü, katkı maddeleri ve incelticiler gibi farklı bileşenlerden oluşmaktadır. Bu bileşenler kaplamanın gerçekleşmesinde önemli rol oynamaktadır.

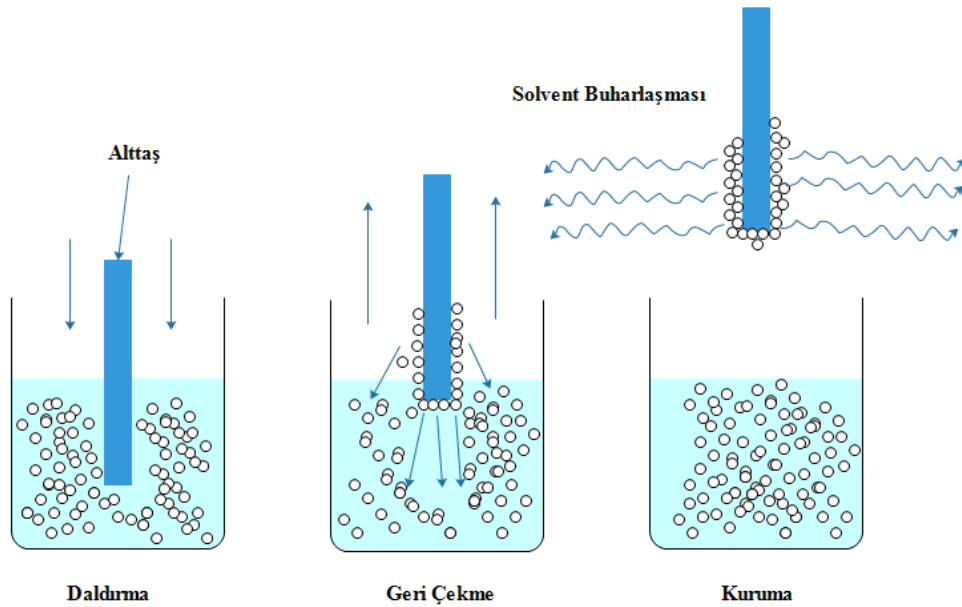
Polimerik kaplamalar, savunma, havacılık, döşeme, mobilya, medikal, kimya, makine imalat, otomotiv, gıda, kozmetik ve enerji gibi sektörlerde yoğun olarak kullanılmaktadır. Ayrıca rafineri endüstrisinde korozyon kontrolü, elektronik sektöründe elektronik devrelerin enkapsülasyonu, tekstil endüstrisinde giysilerin konforunu artırma,

implante edilebilir cihazlar ve koruma malzemeleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Polimer kaplama metotları, uygulama yöntemlerine göre ıslak ve kuru olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Sharma ve ark., 2021)

1.7.2.1 Islak kaplama metotları

Polimerik kaplamaların ıslak kaplama metotları ile elde edilmesi, solvent döküm, döndürerek kaplama, termal spreyleme, daldırarak kaplama ve Doctor Blade yöntemi ile kaplama gibi çeşitli işlemler kullanılarak hazırlanır. Küçük ölçekte üstün özellikli polimer kaplamalar üretmek için, birçok araştırmacı mevcut olan tekniklere yenilerini eklemek için uğraşmaktadır.

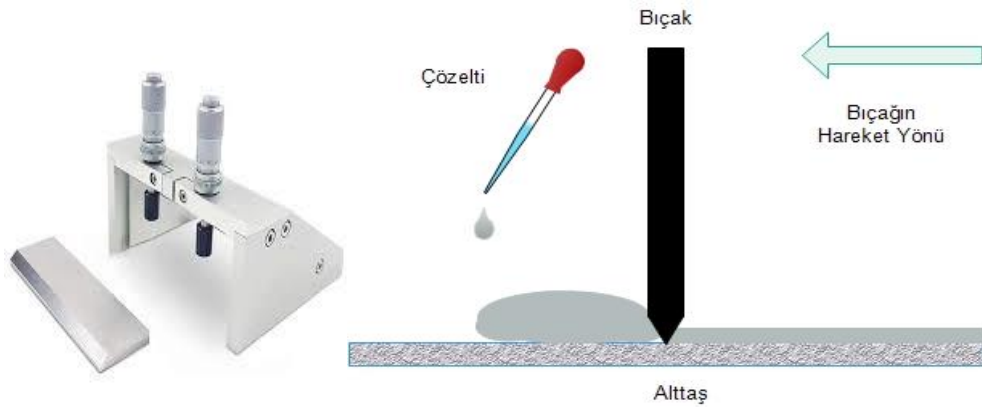
Daldırarak kaplama, alt tabakanın polimer eriyiği veya çözeltisine daldırılmasını, ardından geri çekilmesini, solventin buharlaştırılmasını ve kurutulmasını içeren bir kaplama tekniğidir. Kaplama yöntemi Şekil 1.4'te şematik olarak verilmiştir. Daldırarak kaplama tekniği, düzgün ve yüksek kaliteli filmler oluşturmak için kullanılır. Kalınlığı, çözelti bileşimi ve konsantrasyonu, daldırma süresi, geri çekme hızı, daldırma döngüleri gibi parametreler ayarlanarak filmin özellikleri kontrol edilebilir (Brinker ve ark., 1991; Lu ve ark., 1997).



Şekil 1.4. Daldırarak Kaplama Yöntemi

Çözücü döküm kaplama tekniği, plastik film üretiminde kullanılan en eski sürekli üretim tekniklerinden biridir. Üretim esnasında, kaplanacak polimer, çözücü bir solvent ve plastikleştirici katkıları kullanılmaktadır. Hammaddeler macun hazırlama bölümünde hazırlanır. Sonrasında merdaneli film dökme makinesinde film haline getirilir. Buharlaştan solvent, distilasyon ünitesinde geri kazanılır. 1950’den sonra, termoplastik polimerlerin yeni film ekstrüzyon tekniklerinde baskın üretim tekniği haline gelmesiyle solvent döküm tekniğinin popülerliği azalmıştır (Siemann, 2005).

Doktor Blade kaplama, ince film kaplamalarda kullanılan bir diğer tekniktir. Şekil 1.5’te şematik gösterimde, ilk olarak polimer eriyiği bir nozul, pipet veya şırınga yardımı ile kaplanacak alttaşa damlatılır. Sonrasında Doktor Blade film aplikatörü ile yüzey üzerinde gezdirilir. Bu yöntemde, film aplikatöründe bulunan keskin sıyırma bıçakları, alttaş üzerine kaplanan polimer eriyiği veya solüsyon miktarını belirli kalınlıkta tutup fazlasını sıyırarak kaplama gerçekleşir. Kaplanan yüzeyde ısı işleme maruz bırakılarak film tabakası oluşmasına imkan sağlanır (Chang ve ark., 2009).



Şekil 1.5. Doktor Blade Kaplama Yönteminin Şematik Gösterimi

Döndürerek (Spin) kaplama, düz bir yüzey üzerinde ince polimer kaplamalar oluşturmak için kullanılan yaygın bir tekniktir. İlk olarak polimerik çözelti düz bir yüzeye damlatılır ve ardından yüzey döndürülerek çözeltinin homojen bir şekilde yayılması sağlanır. Dönme hızı, istenen kaplama kalınlığına göre ayarlanabilir (Hall ve ark., 1998). Yüzey dönerken, dönme kuvvetleri çözeltiyi yüzeyin her yerine dağıtır ve fazla çözeltiyi kenarlardan atar. Bu şekilde yüzey üzerinde homojen bir kaplama oluşması sağlanır. Bu teknik, mikroelektronik, sensör, ambalaj, korozyon önleme ve biyomedikal gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır (Kausar, 2018).

Sprey kaplama, kaplanacak polimerik çözeltinin bir nozul aracılığıyla sıkıştırıldığı ve böylece ince bir aerosol oluşturulduğu bir tekniktir. Bu teknik özellikle, düzlemsel olmayan ve 3 boyutlu yüzeyleri kaplamak için en etkili yaklaşımlardan biridir. Çok az malzeme atığı olduğu (veya hiç olmadığı) için, bu yaklaşım büyük ölçekli üretim için kullanılmaktadır. Sprey kaplamalar, güneş hücresi, piezoelektrik uygulamaları, piroelektrik uygulamaları, korozyon önleme, otomotiv, havacılık ve uzay sanayi uygulamaları gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır (Atay, 2020). Polimerlerin sprej kaplama yöntemiyle kaplanması, yüksek verimlilik ve düşük maliyet sağlamaktadır. Ancak, sprej kaplama işleminde karşılaşılan sorunlardan biri de kaplanan yüzeyde istenmeyen delikler (pin-hole), düzensizlikler ve damlacık birikimleri olmasıdır. Bu sorunlar, özellikle güneş enerjisi uygulamalarında, pillerin performansını ve ömrünü olumsuz etkilemektedir. Sprej kaplama teknikleri, kullanılan gazın sıcaklığına göre soğuk sprej ve termal sprej olarak iki gruba ayrılmaktadır. (Moridi ve ark., 2014; Mostaghimi ve ark., 2002).

Islak kaplama yöntemleri, yüksek yüzey alanına sahip alttaşılar da çok fazla çözücü kullanımı gerektirir. Bu da çözücünün pahalı olması durumunda maliyeti artırır. Bu yöntemlerle çok katmanlı (hibrit) kaplamalar yapmak zor olabilir. Alttaşın sadece bir yüzüne kaplama yapılabilmesi, diğer yüzün korunması gerekliliğini doğurur. Bu durumda ekstra maliyet, atık ve zorluklara neden olmaktadır.

1.7.3 Kuru kaplama metotları

Kuru kaplama metotları, solvent içermeyen tek aşamada kaplamaların gerçekleştirildiği ve çoğunlukla gaz fazında gerçekleşen kaplama metotlarıdır. Fiziksel buhar biriktirme ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri kuru kaplama metodu olarak en çok kullanılan tekniklerdir. Fiziksel buhar biriktirmede, buharlaştırma, püskürtme veya ablasyon gibi fiziksel yollarla elde edilen malzeme buharları, genellikle yüksek vakumlu ortamda tutulan alttaş üzerinde yoğunlaştırılırken, kimyasal buhar biriktirmede ise buhar fazında kimyasal reaksiyonların yardımı ile elde edilen kimyasal türler malzeme yüzeyinde biriktirilir.

Bu metotlar, solvent kullanımının çevresel ve sağlık açısından olumsuz etkilerini önlemek, kaplama kalitesini artırmak ve kaplama sürecini hızlandırmak gibi avantajlar

sunar. Kuru kaplama metotlarının uygulama alanları arasında mikroelektronik, optik, biyomedikal, otomotiv, havacılık ve uzay endüstrileri bulunmaktadır.

1.7.3.1 Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi

Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) yöntemi, vakum koşulları altında farklı tipte enerji kaynakları kullanarak yüzey üzerinde gaz fazında kaplama oluşturma tekniklerinden biridir. PVD yönteminde, kaplama malzemesi, yüksek sıcaklık, plazma gibi fiziksel enerji kaynaklarıyla buharlaştırılır ve yüzeye kondanase edilir.

Yöntemdeki adım sırası şöyle açıklanabilir.

1. Biriktirilecek katı malzeme (hammadde kaynağı) fiziksel yollarla (yüksek sıcaklık veya plazma etkisi ile) buhar haline dönüştürülür.
2. Buharlaştırılan malzeme düşük basınçlı ortamda yüzeye doğru transfer olur.
3. Malzeme buharı, yüzey üzerinde film oluşturmak için kaplanacak yüzey üzerinde yoğunlaşmaya uğrar.

PVD sistemleri, birkaç nanometre ile binlerce nanometre aralığında kalınlığa sahip filmleri biriktirmek için kullanılan bir kaplama teknolojisidir. PVD sistemleri, reaktif buharlaşma, püskürtme, elektron demeti, plazma, iyon kaplama ve termal gibi farklı kaplama yöntemlerini içerir. Alttaşın fiziksel özellikleri ve kaplanacak malzemenin fiziksel özellikleri gibi sınırlayıcı parametreler nedeniyle kaplama yöntemi uygulama alanına göre seçilir (Chi, 2010).

PVD sistemleri, yüksek sıcaklık, aşınma, korozyon ve oksidasyon gibi zorlu ortamlarda çalışan malzemelerin performansını artırmak için yaygın olarak kullanılır. Bu sistemler, yüksek saflıkta kaplamaların hızlı bir şekilde elde edilebilmesini sağlayarak, çeşitli sektörlerde önemli avantajlar sunar. Örneğin, mikroelektronik, otomotiv farlarının kaplanması, optik kaplamalar ve filtreler, CNC kesici uçlarının üretimi gibi alanlarda cam, seramik, metal, polimer gibi alttaşlar üzerine kaplamaların gerçekleştirilebilmesi için PVD sistemleri yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca, güneş pili, batarya uygulamaları, iletken elektrotlar, optoelektronik uygulamalar gibi birçok uygulamada da kullanımı artış göstermektedir. PVD sistemleri ile kaplama yapılması, malzemelerin

mekanik, elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerini iyileştirerek, daha uzun ömürlü ve verimli hale getirir (Chi, 2010).

Avantaj ve Dezavantajlar

- Yüksek kaplama hızı sağlanabilir.
- Çözücü kullanılmaz
- Kalınlık ve kaplama hızı kontrolü sağlanabilir.
- Hemen hemen her türlü yüzey üzerine kaplama gerçekleştirilebilir.
- Yüksek vakum ve sıcaklık gerektiren karmaşık bir işlemdir. Bu nedenle, kaplama maliyeti ve süresi artar.
- Yüzey üzerine fiziksel bir bağlanma sağlanır.
- PVD yöntemi, kaplanacak malzemenin şekli ve boyutu ile sınırlıdır. Büyük veya karmaşık geometrili parçaların kaplanması ve açıyorur (konformal) bir kaplama elde edilmesi zordur.
- Kaplanacak malzemeler genellikle yüksek saflıkta külçeler halinde olması sebebiyle birim kaplama maliyeti yüksektir.

1.7.3.2 Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi

Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD), alttaş yüzeyinde katı bir katman oluşturmak için, yüzey üzerinde veya yakınında gaz türlerinin reaksiyona girmesi işlemidir. CVD yöntemi, mikroelektronik, optik, optoelektronik ve havacılık endüstrilerindeki birçok yüksek teknoloji bileşeninin üretiminde, aşınmaya dirençli parçaların imalatında alet ve yatakların kaplanması önemli bir metottur. CVD metodunun, endüstriyel olarak kullanımı ve uygulama alanları sürekli artmaktadır.

CVD yönteminin en eski uygulamaları, on sekizinci yüzyılın başlarına kadar uzanmaktadır. İlk olarak, metallerin rafinasyonu ve saflaştırılmasında, aşınma ve korozyon önleyici kaplamaların üretiminde kullanılmıştır (Pierson ve ark., 1999).

Sonraki yıllarda özellikle yarı iletken ve havacılık endüstrilerindeki yüksek performanslı kaplamalar için kullanıldıktan sonra birçok farklı yüksek katma değere sahip kaplama teknolojileri ve endüstriyel uygulama alanları ortaya çıkmıştır (Sun ve ark., 2005).

Kimyasal buhar biriktirme yönteminin avantajları;

- Çoğu CVD işleminde, kaplamalar alttaş yüzeyine kimyasal olarak bağlanır. Bu nedenle, alttaş yüzeyi ile kaplama arasında güçlü bir yapışma oluşur.
- Kaplama hızı yüksek olması sebebiyle, yüksek verimli endüstriyel üretimler için uygundur.
- CVD işlemleri genellikle orta derecede vakum koşulları altında gerçekleşir. Bu nedenle CVD, yüksek veya ultra yüksek vakum için gerekli donanımları gerektirmez.
- CVD yönteminin yatırım, işletme ve bakım maliyetleri, PVD ile karşılaştırıldığında düşüktür.
- CVD yöntemi konformal bir kaplama işlemidir, karmaşık geometrilere sahip malzemeler yüksek homojenlikle kaplanabilir. PVD yönteminde ise sadece püskürtülen tarafa bakan alanlarda kaplama oluşur.
- CVD yönteminde, bazı proses parametrelerinin optimizasyonu ile, kaplama bileşimi, kaplama hızı ve konformallık gibi önemli parametreler ayarlanabilir. Çok ince kaplamalar ve doğru kalınlık kontrolü için yavaş kaplama hızları tercih edilirken, kalın kaplamalar için yüksek akış oranları ve kaplama hızları tercih edilir.
- Hammadde akış oranı, alttaş sıcaklığı, basınç, akış miktarı, enerji tipi değiştirilerek, kaplama hızı etkili bir şekilde değiştirilir (Gürsoy ve Karaman, 2017).

Kimyasal buhar biriktirme yönteminin dezavantajları

- CVD reaktörlerinde bazı reaksiyon tiplerinde yüksek sıcaklık gerektirmektedir. Kaplanmak istenen her yüzey, yüksek sıcaklığa dayanıklılığı olmayabilir.

- Bazı durumlarda, kaplama sıcaklıkları plazma enerjisi yardımı ile düşürülebilir, ancak bu durumda alttaş yüzeyinde yüksek plazma gücünden dolayı hasarlar meydana gelebilir.
- CVD reaktörlerinde kullanılan kimyasal gazlar, kaplanmak istenen reaktantın kimyasal özelliklerinden dolayı bazı durumlarda toksik ve uçucu olabilir. Bu nedenle, özel güvenlik ekipmanları ve atık gaz toplama sistemlerine ihtiyaç olabilir (Gürsoy ve Karaman, 2017).

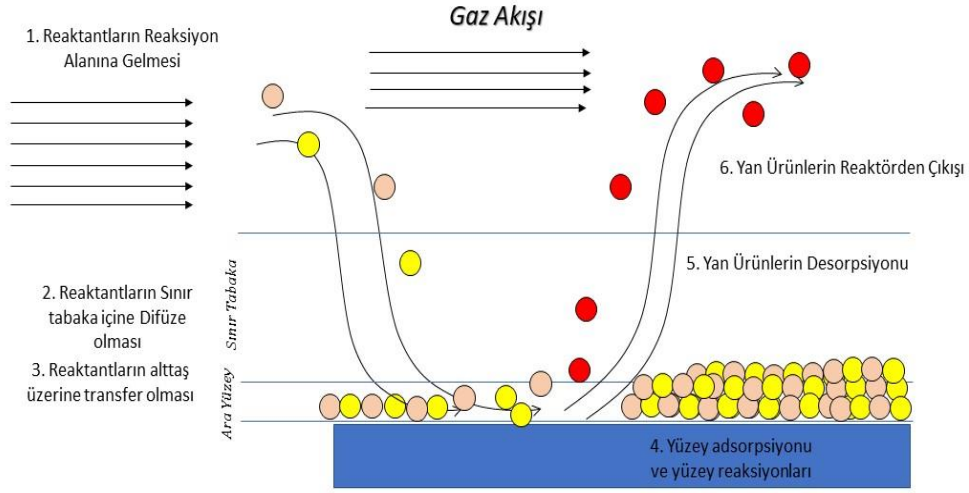
CVD metodunun en önemli avantajı solvent içermeyen yapısıdır; bu nedenle ıslak kimyasallarla uyumlu olmayan malzemeler alttaş olarak kullanılabilir. Sol-gel, döndürerek kaplama, daldırarak kaplama gibi ıslak kaplama yöntemleri; solvent kullanılması nedeniyle, hassas alttaşlar üzerinde mekanik özelliklerinin azalması, alttaki katmanların bozulması gibi istenmeyen etkilere neden olabilir. Ayrıca, son zamanlarda yapılan uygulama alanlarının çoğu, gözenekli veya desenli yüzeyler üzerinde konformal kaplamalar gerektirmektedir. Islak kaplama metotları tek tarafta homojenitesi düşük kaplamalar gerçekleştirirken, CVD metodu, alttaş geometrisini ve özelliklerini değiştirmeden mükemmel kaplama homojenliği sağlar (Ma ve ark., 2005).

CVD reaktörleri, reaktör tipine (sıcak duvarlı, soğuk duvarlı), basınç tipine (ultra düşük, düşük ve atmosferik), beslenen reaktant tipine (metalorganik, oksidatif vb), uygulanan enerji çeşidine (plazma, termal, iyon demeti, UV destekli) bağlı olmak üzere farklı tiplere ayrılmaktadır. Plazma, iyon demeti, foton, lazer, sıcak filament veya özel hammadde gazlarının kullanıldığı gelişmiş CVD proseslerinin yardımı ile, istenilen reaksiyonlar çok daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir (Pierson, 1999, Sabzi ve ark., 2023).

CVD, gazdan katıya doğru bir faz değişikliği gerçekleşen heterojen bir prosestir. Şekil 1.6'da şematik olarak verilen CVD reaksiyonu esnasında gerçekleşen olaylar, aşağıda özetlenmiştir (Pierson ve ark., 1999).

- Reaktant gazlar reaktöre zorlanmış bir akışla girer.
- Gazlar sınır tabaka boyunca difüze olur.
- Gazlar alttaş yüzeyi ile temas eder.
- Biriktirme reaksiyonu alttaş yüzeyinde gerçekleşir.
- Reaksiyona girmemiş gaz halindeki yan ürünler yüzeyden desorbe olur.

- Yan ürünler reaktörden gaz akışı ile reaktör çıkışına doğru ilerler.



Şekil 1.6. Reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi (Pierson ve ark., 1999)

Spesifik fonksiyonel gruplara sahip polimerik ince filmler, CVD tekniği ile hemen hemen her türlü yüzeye kaplanabilir. Kaplanacak kimyasalın ve hedeflenen alttaşın mekanik özellikleri gibi parametrelere göre, uygun olan CVD reaktörü seçilebilir. CVD yöntemi ile gerçekleştirilebilen birçok uygulama alanı arasında, koruyucu kaplamalar, bariyer kaplamaları, korozyona dayanıklı kaplamalar, optik kaplamalar, mikroelektronik cihazlar için kaplamalar ve biyomedikal kaplamalar gibi birçok uygulama alanı bulunmaktadır. Kimyasal reaksiyonları başlatmak için gereken enerji, plazma, sıcak filament veya lazer gibi çeşitli etkenler ile sağlanabilir. (Pierson, 1999; Sabzi ve ark., 2023).

1.7.3.3 Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD) yöntemi

Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD) yöntemi, monomerik ve başlatıcı kimyasal bileşiklerden polimerik ince filmler üretmek için kullanılan, düşük enerji gerekliliği sağlayan bir kaplama prosesidir. Çalışma mantığı bakımından sıcak filament CVD yönteminin bir alt koludur. Hem başlatıcılı CVD hem de sıcak filament CVD tekniklerinde, reaksiyon için gerekli enerji, ısıtılabilen filamentler tarafından sağlanır.

Sıcak filament kimyasal buhar biriktirme yöntemi (HFCVD) ilk olarak 1980'lerde rapor edilen ve 1990'larda daha da geliştirilen nispeten yeni bir buhar biriktirme tekniğidir. HFCVD, bir gaz fazı bileşiğinin elektriksel direnç yardımı ile ısıtılan filamentler aracılığıyla parçalanmasını sağlayan bir tekniktir. İlk olarak PECVD'nin bir alternatifi olarak geliştirilmiştir. PECVD yönteminde kullanılan plazma enerjisinde, hızlandırıcı iyonların kinetik enerjisi 20 eV'tan büyük olması durumunda, alt tabaka yüzeyinin veya önceden kaplanmış katmanların bozulması nedeniyle, bu dezavantajların üstesinden gelmek için HFCVD geliştirilmiştir (Kosgey, 2015).

iCVD yöntemi, konformal ve fonksiyonel polimerik ince filmleri sentezlemek için uyarlanan bir tekniktir. HFCVD yönteminde kullanılan reaktantları parçalamak için sıcak filament kullanılırken, iCVD yönteminde başlatıcı moleküllerini serbest radikal haline dönüştürmek için sıcak filament kullanılması ve serbest radikaller yardımı ile polimerizasyonunun başlamasından dolayı, "başlatıcı" kimyasal buhar biriktirme adı verilmiştir. iCVD yönteminde, karmaşık geometriye sahip olan yüzeyler açığı korur özelliğe sahip olacak şekilde, herhangi bir yüzey deformasyonu olmadan kaplanabilir.

1990 yıllarda iCVD ile ilgili ilk yapılan çalışmalarda, yöntemin politetrafloroetilene benzer kimyasal özellikler gösteren florokarbon ince filmleri kaplanması için kullanılmıştır. Yapılan çalışmada başlatıcı olarak sülfonil florit bileşiği kullanılmıştır (Limb ve ark., 1996).

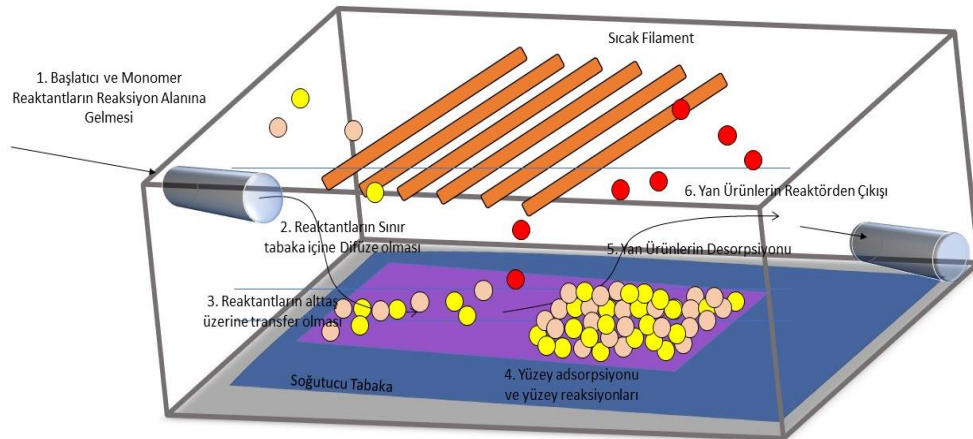
iCVD yönteminde,

- Altaşlar sıcaklık, plazma ve ışık gibi etkenlerden etkilenmez.
- Monomerlerin fonksiyonel gruplarının yüksek oranda tutunması sağlanır.
- İki ya da daha fazla monomerin, reaktör ortamına verilmesi ile kopolimer, terpolimer gibi ince filmler oluşturulabilir.
- PECVD yönteminde, yüksek plazma güçlerinde rastgele ve çapraz bağlı polimerik filmler üretilebiliyorken, iCVD yönteminde homopolimer, kopolimer ve çapraz bağlı polimerler elde edilebilir.
- Polimerlerin çapraz bağlanma derecesi, divinil veya trivinil monomerik bileşikler kullanılarak ve besleme oranları ayarlanarak kontrol edilebilir (Karaman ve Çabuk., 2012).

iCVD yönteminde sentez mekanizması, serbest radikal polimerizasyon mekanizmasına uymaktadır. iCVD'de, radikalik zincirde yer alacak sıvı monomerler (akrilatlar, metakrilatlar, stirenler, vb.) önce vakum ortamında buharlaştırılır ve buhar fazında soğuk duvarlı vakum odasına beslenir. Sıvı başlatıcı türlerde vakum ortamında buharlaştırılarak, monomer buharları ile aynı anda reaksiyonun gerçekleşeceği vakum odasına beslenir. Monomer buharları, vakum ortamına beslendikten sonra, monomer molekülleri tercihen soğuk alttaş yüzeyine adsorplanır. Başlatıcı moleküllerde, adsorbe olmuş monomer bileşiklere kimyasal olarak bağlanarak polimerizasyonu başlatır. Polimerizasyon hızı, soğutulmuş alttaş yüzeyine adsorbe edilmiş monomer miktarına bağlı olarak değişmektedir (Kosgey, 2015).

Alt tabaka yüzeyinin düşük sıcaklıklarda tutulması monomer adsorpsiyonunu teşvik etmekte, bu da film biriktirme oranlarının artmasına ve yüksek moleküler ağırlığa sahip polimer zincirlerinin elde edilmesine yol açmaktadır (Gleason ve ark., 2005).

Alttaş sıcaklığı, reaktör basıncı, monomer ve başlatıcı akış oranı gibi parametreler iCVD polimerlerinin biriktirme hızını etkilemektedir. Bu parametrelerin optimizasyonu, polimerlerin istenen yapısına ve konformallığına ulaşmak için önemlidir. iCVD polimerlerinin yapısı ve konformallığı, reaksiyon mekanizmalarının karmaşıklığı nedeniyle tam olarak anlaşılamamaktadır. Bu nedenle, reaksiyon mekanizmalarının daha iyi modellenmesi ve karakterize edilmesi, iCVD polimerlerinin üretimini ve uygulamalarını geliştirmek için gereklidir (Alf ve ark.,2010; Gürsoy ve Karaman., 2017).



Şekil 1.7. iCVD sisteminde gerçekleşen reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi

Şekil 1.7’de iCVD sistemi içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar şematik olarak gösterilmiştir. İlk olarak iCVD sisteminde başlatıcı ve monomerik bileşikler, reaktör ortamına beslenir. Monomerik bileşikler, filament dizisinin altındaki soğutulmuş alttaş üzerine adsorbe olur. Başlatıcı radikal türleri sıcak filament üzerinde parçalanarak elde edildikten sonra, soğutulmuş alt tabaka yüzeyinde adsorbe edilmiş monomere kemisorpsiyon olarak serbest radikal polimerizasyonunu başlatır. Kemisorbsiyon olmamış ve reaksiyona girmemiş başlatıcı ve monomerik türler yüzey üzerinden desorplanır ve vakum ortamında reaktör çıkışına doğru ilerler.

iCVD yöntemi, yüzeyler üzerinde arzu edilen polimerik ince filmlerin oluşturulabilmesi için kullanılan önemli kuru faz kaplama tekniklerinden birisidir. Bu tekniğin fonksiyonel özelliklerinden faydalanarak, arzu edilen polimerik ince filmlerin elde edilmesi sağlanacaktır. Bu yöntemle, yüzeylere farklı fonksiyonel gruplar içeren polimerik ince filmler kaplanabilir. Bu sayede, yüzeylerin antibakteriyel, hidrofobik, hidrofilik, kirlenme önleyici, biyouyumluluk gibi özellikleri değiştirilebilir. iCVD yöntemi, yüzey mühendisliği alanında önemli bir araç olarak kabul edilmektedir.

1.7.3.4 Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) yöntemi

Plazma, gaz fazının atomik elektronlar artık herhangi bir atom çekirdeği ile ilişkili olmayana kadar enerjilendirildiği bir madde halidir. Katı, sıvı ve gaz fazından farklı fiziksel özelliklere sahip olması sebebiyle maddenin dördüncü hali olarak tanımlanmaktadır. ‘İyonize’ terimi, en az bir elektronun bir atom veya moleküle bağlı olmadığı molekülleri pozitif yüklü iyonlara dönüştürdüğü anlamına gelmektedir.

Elektron ve iyon gibi serbest elektrik yükleri plazmayı elektriksel olarak iletken (bazen altın ve bakırdan daha fazla) içsel olarak etkileşimli ve elektromanyetik alanlara güçlü bir şekilde duyarlı hale getirir. İyonize gaz, genellikle elektriksel olarak nötr olduğunda (yani elektron yoğunluğu pozitif iyonlarınkiyle dengelendiğinde), elektriksel özelliklerini ve davranışını etkilemeye yetecek kadar önemli sayıda elektrik yüklü parçacık içerdiğinde, plazma olarak adlandırılır (Fridman, 2008).

Plazma terimi, Yunanca’da jöle veya kalıplanabilir malzeme anlamına gelen ‘plásma’ kelimesinden gelmektedir. Bu kelime ilk olarak 1920’lerde kimyager Irving

Langmuir tarafından plazmanın çok bileşenli yapısı dolayısıyla iyonize olmuş gazların yapısının kan plazmasını andırması nedeniyle ortaya atılmıştır (Fridman, 2008).

Plazmaların günlük hayatın birçok alanında önemli olmasının yanı sıra, görünür evrenin %99' undan fazlasını oluşturduğu tahmin edilmektedir. Günümüzde plazma kimyası, elektronikte mikrofabrikasyondan, uçaklar için koruyucu kaplamaların üretimine, elyafların ve filmlerin boyanmadan önce işlenmesinden, yara tedavisi için kullanılan tıbbi koterlerde, ozon üretiminden plazma televizyonlara kadar birçok uygulama alanında başarı ile uygulanmaktadır. Kimya ve ilgili disiplinlerdeki uygulamalar için cazip olan üç ana özellik sunmaktadır;

- Plazma ortamında bulunan bileşiklerin sıcaklık ve enerji yoğunluğu geleneksel kimyasal teknolojilerdeki bileşiklere göre önemli olarak yüksektir,
- Plazma ortamında, çok yüksek konsantrasyonlarda elektron, iyon, atom, radikal, uyarılmış hal ve farklı dalga boyunda foton gibi enerjik ve kimyasal aktif türler üretilebilir,
- Plazma sistemleri, termodinamik dengeden uzak olabilir, kimyasal olarak aktif türlerin yüksek konsantrasyonda olmasını sağlayabilir ve reaksiyonun oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlayabilir. Bu teknoloji, kimyasal işlemlerin geleneksel yöntemlere göre çok daha yoğunlaştırılmasını, verimliliklerinin büyük ölçüde yükseltilmesine, klasik kimyada mümkün olmayan kimyasal tepkimelerin başarıyla uygulanmasını sağlar (Fridman, 2008).

Plazma fonksiyonelizasyonu, plazma aşılama, plazma polimerizasyonu, plazma aşındırması, plazma çapraz bağlanması gibi farklı yüzey işleme metotları farklı uygulama alanları için kullanılmaktadır (Bhatt ve ark., 2015).

PECVD, plazma enerjisi ile reaksiyonların gerçekleşmesini sağlayan bir kimyasal buhar biriktirme metodudur. Plazma kullanılarak kimyasal buhar biriktirme metodu ile yapılan ilk deneyler, bir elektron demeti varlığında organik bileşiklerin ayrışmasının gözlemlenmesi 1950'lere ve 1960'lara dayanmaktadır (Poole, 1953). Elektro optik sistemlerde, yüzey elektron demetine maruz bırakıldığında ince bir film ile kaplandığı gözlemlenmiştir. Araştırmacılar, ince film oluşumunun elektron demeti ile vakum sisteminde bulunan organik buhar arasında etkileşimden kaynaklandığını tespit etmiştir.

İnce film oluşum mekanizmasının, organik moleküllerin elektron demetine maruz kalması ve ardından hedef yüzeye yapışması üzerine, serbest radikal polimerizasyonu mekanizmasının meydana geldiği değerlendirilmiştir (Poole, 1953).

PECVD yöntemi ile ince filmler çoğunlukla; Işıma (Glow) deşarjlı plazma ve ark deşarjlı plazma olmak üzere iki tip plazma kullanılmaktadır. Işıma deşarjlı plazma, düşük basınçlarda yüksek frekanslı bir elektrik alanı tarafından üretilir. Işıma deşarjı için en çok radyo frekansı (13,56 MHz) ve mikrodalga frekansında (2,45 GHz) gerçekleştirilir. Ark deşarj plazma yönteminde hem pozitif hem negatif yüklü parçacıkların enerji kazandığı ve sıcaklığın hemen hemen eşit derecede arttığı daha düşük frekanslarda çalışmaktadır. Ark deşarj plazma yöntemi atmosferik basınca yakın yüksek basınçlarda gerçekleştiği için ortalama serbest yol, ışıma deşarjına göre çok düşük olmaktadır. Ortalama serbest yol düşük olmasından, parçacıklar çok daha sık çarpışır ve ısınır. Işıma plazmasında ise düşük basınçta çalışılması, sebebiyle ortalama serbest yol daha yüksektir. Işıma deşarj plazma yöntemi 13,56 Mhz radyo frekans ile iyonizasyon gerçekleştirilmektedir. (Gürsoy ve Karaman, 2017)

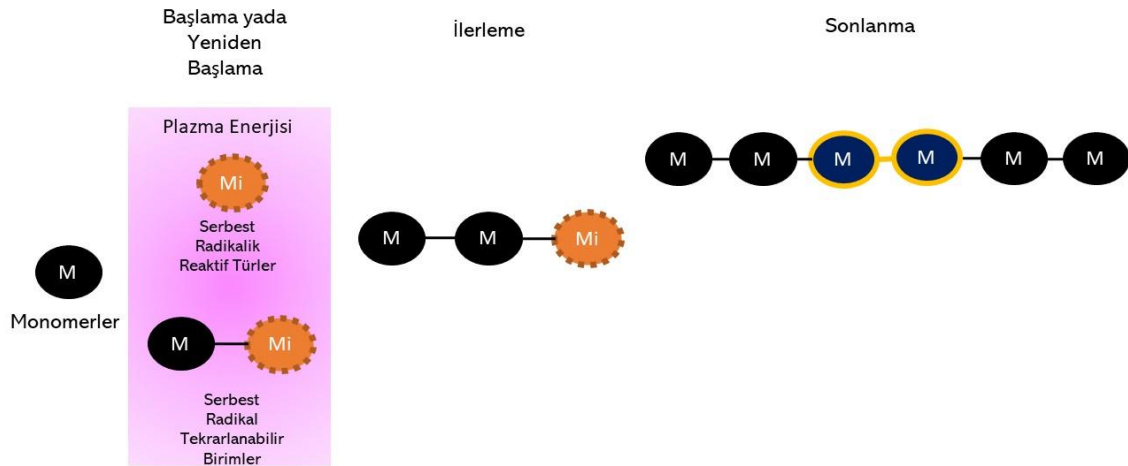
Işıma deşarjlı plazma ile yürütülen PECVD metodunda kaplamalar düşük sıcaklıklarda meydana gelebilir. Termal etkilerinden kaçınılması, düşük erime sıcaklıklarına sahip polimerlerin ve diğer malzemelerin kaplanması sağlanabilir (Gürsoy ve Karaman, 2017)

1.7.3.5 Plazma polimerizasyonu

Plazma polimerizasyonu, kısmen iyonize bir monomer gazının etkisi altında polimerik malzemelerin oluşumu olarak tanımlanmaktadır. PECVD, hızlı, boşluk içermeyen yapıda (pin-hole free), çapraz bağlı ve çözücü içermeyen ortamda kaplama gerçekleştirilmesi için katı, sıvı veya gaz formundaki öncüleri kullanan çok yönlü bir polimerizasyon yöntemidir. PECVD ile plazma polimerizasyonunda, geleneksel polimerizasyon tekniklerinden farklı olarak, plazma şartlarına bağlı olarak çapraz bağlı kaplamalar oluşturulabilir. Genellikle, RF plazma oluşturmak için kapasitif olarak bağlanmış paralel plaka veya bakır bobinler kullanılır ve bu sayede monomerik bileşiklerin radikalizasyonu gerçekleştirilir.

Polimerizasyon işlemi için kullanılan plazma gücü genellikle 1-400 W arasında değişmektedir. Düşük plazma güçlerinde polimerizasyon, başlatıcı veya atımlı plazma modu kullanılarak gerçekleştirilebilir (Gürsoy, 2018).

Işıma deşarj plazması sırasında, elektronlar yüksek enerjiye ulaşır ve molekülleri parçalar. Bu parçalanma sonucunda elektronlar, iyonlar, serbest radikaller ve uyarılmış moleküller oluşur. Serbest radikaller ve uyarılmış moleküller, alttaş yüzeyine tutunur ve polimerleşerek ince bir film oluşturur. İyonlar ve elektronlar ise polimer film ile etkileşime girer ve çapraz bağlanma veya kimyasal bağlanma yoluyla filmi güçlendirir. Plazma polimerizasyonunun şematik gösterimi Şekil 1.8'de sunulmuştur (Yasuda, 1981).



Şekil 1.8. Plazma polimerizasyonu reaksiyon mekanizması

Plazma polimerizasyonu hem plazma fazında hem de alttaş ile plazma arasındaki arayüzeyde gerçekleşir. Plazma polimerizasyonu, radikal zincir reaksiyonu, ayrışma, rastgele çapraz bağlanma ve aşındırma gibi farklı polimerizasyon mekanizmaları, biriktirme sırasında meydana gelir. Plazma polimerleri, geleneksel polimerlerden farklı olarak, yüksek çapraz bağlanma derecesine, düşük moleküler ağırlığa ve fonksiyonel gruplara sahiptir (Kumar ve ark., 2020)

Plazma fazında meydana gelen polimerizasyonu tanımlamak için önerilen mekanizmalardan birisi Yasuda'nın önermiş olduğu modeldir. Bu model daha çok birçok radikal türlerin eşlik ettiği radikalik basamakları içermektedir. Plazma ile elde edilen radikaller, radikalik parçalar, katı yüzeyindeki radikal bölgeleri veya gaz halindeki monomerler, akrilik veya vinil monomerler gibi monomer moleküllerinin (M) bir polimer oluşturmak için sürekli olarak eklenmesiyle klasik bir zincir büyüme polimerizasyonu

başlatabilir. Radikalik türlerin oluşumu monomerde bulunan kimyasal bağların kopması ile gerçekleşebilir. Plazma fazında zincir büyümesinin sonlanması serbest radikallerin birleşmesi (rekombinasyonu), orantısızlaşma ve başlatıcı radikaller parçalar ile gerçekleştirilebilir (Yasuda, 1978; Friedrich, 2011).

Plazma polimerizasyonunda, polimer kimyası ve morfolojisi birçok iç ve dış faktörden etkilenebilir. Dış faktörlerden en önemlileri, reaktör basıncı, monomer akış hızı, plazma gücü ve reaksiyon süresidir (Iqbal ve ark., 2019). Reaksiyonun ortalama serbest yolunun yüksek olması için reaksiyon basıncının düşük olması gerekmektedir. Reaksiyonun düşük basınçta gerçekleşmesi için mekanik vakum pompası kullanılır. Ortam basıncı, kapasitans tipi basınç ölçer ile ölçülmektedir. Düşük basınçta reaksiyonun gerçekleştirilmesi sayesinde ortalama serbest yol yüksek olmakta ve plazma reaktörü ortamında bulunan parçacıklar daha az sıklıkla çarpışmaktadır. Aynı zamanda düşük basınç ışıma deşarj genişliğini arttırarak, altta ve reaktör üzerindeki plazma etkileşimini arttırmaktadır. Plazma etkileşiminin artışı ile fragmentasyon daha yüksek olmakta ve polimerizasyon kabiliyeti artmaktadır. Bu sayede reaktör sistemi boyunca üniform bir kaplama gerçekleştirilebilir (Shen ve ark., 1979; Michelmores ve ark., 2013).

Monomer akış hızı, plazma polimerizasyonunun enerji eksikliği olan bölgede mi yoksa monomer eksikliği olan bölgede mi gerçekleştirileceğini belirler. Sabit plazma gücünde, reaksiyon sistemi monomer eksikliği olan bölgeden (monomer aktivasyonu için çok fazla kullanılabilir enerjiye sahip olan) enerji eksikliği olan bölgeye geçtiği sürece, biriktirme hızı artan akış hızıyla doğrusal olarak artar. Akış hızındaki fazla artış, monomerin plazmada kalma süresini azaltır, sonuç olarak enerji eksikliği olan bölgedeki polimer biriktirme hızı azalır. Akış hızındaki artış sistem basıncını da arttırır. Bu nedenle, yüksek basınçla ilişkili etkiler, biriken polimer yüzeyinin homojen olmaması nedeniyle yüksek akış hızı tarafından da domine edilir (Iqbal ve ark., 2019)

Plazma polimer kaplamaların biriktirme hızı, giriş plazma gücündeki (enerji eksikliği olan bölge) bir artışla doğrusal olarak artar, çünkü enerji eksikliği olan bölgeden monomer eksikliği olan bölgeye doğru değişir. Bu noktada, reaksiyon için mevcut enerji ile monomer arasındaki denge nedeniyle maksimum biriktirme hızı elde edilir. Plazma gücündeki daha fazla artış, monomer eksikliği olan bölgede polimer film büyümesi sırasında püskürtme etkisinden dolayı biriktirme hızında azalma olarak sonuçlanır. Polimerik kaplamaların kimyası ve morfolojisi de plazma polimerizasyon esnasında meydana gelen çapraz bağlanma ve aşındırma etkileri nedeniyle değişebilir. Altta

sıcaklığı yükseldiğinde, polimer kaplamaların kaplanma hızı desorpsiyon nedeniyle azalabilir. Yüksek sıcaklığa sahip reaksiyon ortamında biriktirme gerçekleştirilmesi, önemli derecede monomer parçalanmasına neden olabilir. Monomer parçalanma işlemindeki artışa, biriken polimerin çapraz bağlanmasına ve dallanmasına neden olabilir (Shen ve Bell, 1979; Micheltmore ve ark., 2013).

PECVD yöntemi, yüzeyler üzerinde arzu edilen polimerik ince filmlerin oluşturulabilmesi için kullanılan önemli bir tekniklerden birisidir. Bu tez çalışmasında, PECVD tekniğinin avantajlı özelliklerinden yararlanarak, antibakteriyel polimerik ince filmlerin elde edilmesi sağlanmıştır.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 iCVD Yöntemiyle Antibakteriyel Kaplamalar Elde Edilmesi İlgili Kaynaklar

iCVD, polimerik ince filmleri buhar fazında serbest radikal mekanizmalar ile sentezlemek için kullanılan bir tekniktir. Bu teknik, çözücü içermeyen, düşük sıcaklıkta alttaşa zarar vermeyen ve karmaşık mimariler üzerinde çok ince konformal tabakalar oluşturabilen bir işlemdir. iCVD yöntemi, antibakteriyel yüzeylerin elde edilmesi için basit ve etkili bir alternatif yol sunmaktadır. Bu teknikle elde edilen antibakteriyel yüzeyler, bakteri adezyonunu ve biyofilm oluşumunu önleyerek enfeksiyon riskini azaltabilir. Ayrıca, iCVD yöntemi ile farklı monomerlerin çapraz bağlanması veya fonksiyonel grupların eklenmesi ile antibakteriyel özellikleri değiştirilebilir. iCVD yöntemi ile antibakteriyel yüzeylerin elde edilmesi ile ilgili çalışmaların örnekleri aşağıda sıralanmıştır.

Martin ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, kumaş gibi hassas yüzeyler üzerinde Dimetilaminometil stiren (DMAMS) monomeri kullanarak, iCVD yöntemi ile polimerik ince filmler elde edilmiştir. Başlatıcı olarak tersiyer amil peroksit kullanılmıştır. Farklı kalınlıklarda elde edilen polimerik ince filmlerin antibakteriyel özellikleri, gram negatif E.Coli ve gram pozitif B.Subtilis bakterileri üzerinde ASTM E2149-01 standardı ile test edilmiştir. Elde edilen polimerik ince filmler E.Coli bakterisi üzerinde 2 dakikada 99,99% bakteriyel öldürme, 60 dakikada 99,9999% bakteriyel öldürme sağlamıştır. Kaplamanın kalınlığı arttırıldığında, B.Subtilis bakterisine karşı logaritmik redüksiyon grafiği lineer olarak artış göstermiştir. E.Coli bakterisinde ise kaplama kalınlığı 40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ altında, logaritmik redüksiyon değeri 1 iken, 40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ üzerinde logaritmik redüksiyon değeri 6'ya kadar çıkmaktadır. Bu farklılığın nedeni, kaplama ağırlığı 40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 'nin altında olduğunda, kaplamanın kumaş lifleri üzerinde sürekli bir tabaka oluşturamamasıdır (bitişik olmaması). Ancak bu değer üzerinde olduğunda, kaplamanın lifler arasında tam bir kapanma sağlanmaktadır. Antibakteriyel etkinliğin lineer olması, gram pozitif olan B.Subtilis'in hücre duvarından dolayı antibakteriyel etkiyi geciktirebilmesinden dolayı olduğu belirtilmiştir (Martin ve ark., 2007).

Martin ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, Dimetilaminometil stiren (DMAMS) ve Dietilaminoetil akrilat (DEAEA) monomerleri kullanılarak iCVD yöntemi

ile polimerik ince filmler elde edilmiştir. Yapılan çalışmada 5 farklı filament sıcaklığını aynı anda kombinatorial yaklaşım uygulanarak kaplama kalınlığının değişimi incelenmiştir. DMAMS ve DEAEA monomerleri kullanılarak kumaş yüzeyler üzerine kaplamalar gerçekleştirilmiştir. DMAMS ve DEAEA polimerlerinde filament sıcaklığı arttığında kaplama hızının arttığı, fakat altta sıcaklığı arttığında kaplama hızının düştüğü gözlemlenmiştir. Kumaş yüzeyler üzerinde yapılan antibakteriyel etkinlik testlerinde E.Coli ve B. Subtilis bakterilerine karşı yaklaşık 99,9999% antibakteriyel yüzde elde edilmiştir (Martin ve ark., 2008).

Choi ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, 2-(Dimetilamino)etil metakrilat ve 4-Vinilbenzil klorür monomerleri kullanılarak iCVD yöntemi ile çapraz bağlı polimerik ince filmler elde edilmiştir. Elde edilen polimerik filmler, bakterilere karşı antibakteriyel etkinlik sağlarken, memeli hücrelere karşı sitotoksik bir etki göstermemiştir. Çapraz bağlı polimerik ince filmlerin kimyasal kompozisyonu ile antibakteriyel aktivite arasında ilişki incelenmiştir. Kaplamalar PET, PDMS ve Titanyum (Ti) alttaşları üzerinde uygulanmıştır. E.Coli bakterisine karşı %99 oranında, C.Glutamicum bakterisine karşı %97 oranında antibakteriyel öldürme etkinliği elde edilmiştir (Choi ve ark., 2018).

Jeong ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, Sistein bağlı antimikrobiyal peptitler, iCVD yöntemi ile cam yüzeyler üzerinde elde edilmiştir. İlk olarak cam alttaş, vinil içeren bileşikler ile fonksiyonelize edilmiş, sonrasında Sistein bağlı SHAP1 peptit yapıları, tiyol-en "click" kimyası yoluyla yüzey üzerine immobilize edilmiştir. Immobilize edilmiş peptitlerin antimikrobiyal etkinliğinin yaklaşık %96 olduğu gözlemlenmiştir (Jeong ve ark., 2018).

Su ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, iCVD yöntemi ile Dimetilaminometil stiren (DMAMS) ve Vinilpirolidon (VP) monomerleri ile, antibakteriyel ve kirlenme önleyici özelliğe sahip hibrit polimerik ince filmler elde edilmiştir. Elde edilen hibrit kaplamanın antibakteriyel etkinliğinin, VP filminin en üst katmanda olmasına rağmen hem gram negatif Escherichia coli hem de gram pozitif Bacillus Subtilis'e karşı %99,9'dan fazla olduğu gözlemlenmiştir. Hibrit kaplamada, yalnızca DMAMS kaplamasına kıyasla %85'in üzerinde bir bakteriyel kirlenme direnci elde edilmiştir. Kaplamanın dayanıklılığının şiddetli bakteriyel çözeltilerin yıkamasına karşı yüksek olduğu ve bakteriyel öldürme yeteneğini koruduğu gözlemlenmiştir (Su ve ark., 2020).

Decandia ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, gentamisin kontrol salınımının sağlanması amacıyla, Metakrilik asit ve Etilen Glikol Dimetakrilat monomerleri kullanılarak iCVD yöntemi ile polimerik kaplamalar geliştirilmiştir. Gentamisin suda salınımı, iletkenlik ölçümleri ve floresans spektroskopisiyle izlenmiştir. Polimer bileşimindeki çapraz bağlanmanın, şişme davranışı ve ilaç salma kapasitesi üzerindeki etkisi karşılaştırılmıştır. Agar difüzyon testi ve mikrobrot dilüsyon test yöntemleri, selüloz kaplı alttaşlar üzerinde *S.Aureus* ve *P.Aeruginosa*'ya karşı gentamisin salınımının tamamlandığını, ancak kaplama tarafından salınan ilacın antibakteriyel aktivitesinin korunduğunu doğrulamıştır (Decandia ve ark., 2020).

Choi ve meslektaşlarının yaptığı çalışmada, 2-(Dimetilamino)etil metakrilat ve 4-Vinilbenzil klorür monomerleri kullanılarak iCVD yöntemi ile göz içi lens cerrahisi sonrası oluşan ve ikincil operasyon gerektiren enfeksiyonların giderilmesi amacıyla polimerik nanosütunlar geliştirilmiştir. Çalışmada, bakterileri yakalayan ve yok eden nanosütunlar göz içi lensin yüzeyine uygulanmıştır. Yüzeydeki katyonik polimer kaplama ve nanosütun dizilerinin boyutlarının kombinasyonu ile, sitotoksisteye neden olmadan kornea endotel hücrelerinin yapışkanlığının arttırıldığı ve arka kapsül opaklaşmasının azaltıldığı belirtilmiştir. Katyonik polimer kaplı nanosütunlar, *S.Aureus* bakterisine karşı %99'luk antibakteriyel etkinlik göstermiştir (Choi ve ark., 2020).

2.2 PECVD Yöntemiyle Antibakteriyel Kaplamalar Elde Edilmesi ile İlgili Kaynaklar

PECVD, polimerik ince filmlerin buhar fazında radikal mekanizmalar aracılığıyla sentezlenmesi için kullanılan, neredeyse tüm organik bileşiklerden polimerler elde etmek için etkili bir yöntem olup, özellikle antibakteriyel özelliklere sahip esansiyel yağlar gibi kimyasalların fonksiyonel özelliklerini bozmadan polimerik ince filmler elde etmek için önemli bir tekniktir. PECVD yönteminin bir avantajı, istenilen fonksiyonelliklerin korunması için polimerizasyon parametrelerinin ayarlanabilme kabiliyetidir. Bu teknik, basit ve etkili bir alternatif yol sunarak antibakteriyel esansiyel polimerik yüzeylerin elde edilmesine olanak tanır. Bu teknikle elde edilen antibakteriyel polimerik yüzeyler ile ilgili örnek çalışmalar aşağıda listelenmiştir.

Romo ve meslektaşlarının yaptığı çalışmada, keklik otu bitkisinden elde edilen sekonder metabolitler kullanılarak PECVD yöntemiyle sürekli ve atımlı (pulse) modlarda kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Üretilen polimerlerin biyouyumluluk ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Radyo frekans PECVD sistemiyle üretilen polimerler, keklik otu bitkisindeki sekonder metabolitlerin fonksiyonelliğini korumuş ve insan dermal fibroblast yapışmasını teşvik etmiştir. Polimerik ince filmler, *S.Aureus* bakterisine karşı yapışma önleyici özellik gösterirken, *P.Aeruginosa* bakterisine karşı antibakteriyel etki göstermiştir. Çalışmada, farklı plazma atım modlarında kaplamaların antibakteriyel özellikleri ve ıslanabilirlik özellikleri karşılaştırılmıştır. Temas açısı sonuçları incelendiğinde, sürekli atımlı plazma modunda 50 W plazma gücünde elde edilen polimerik ince filmler hidrofilik bir karaktere sahip olurken, atımlı modda elde edilen kaplamalar süperhidrofilik karakter göstermiştir. Sürekli ve atımlı modda elde edilen kaplamaların bakterisidal aktiviteleri, *P.Aeruginosa*'ya karşı kontrol grubuyla karşılaştırıldığında istatistiksel olarak anlamlı farklılıklar göstermişken, bakterinin bağlanma oranı kontrol grubuna göre önemli ölçüde farklılık göstermemiştir. *S.Aureus*'un darbeleri ve sürekli modda plazma polimerizasyonu ile yapılan kaplamalar, önemli ölçüde bakteriyel yapışmayı engellemiş ve seçici kirlenmeyi önleyici özellik göstermiştir (Romo ve ark., 2022).

Çakmak ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, *Forsythia koreana* bitkisinden elde edilmiş linalool sekonder metabolit bileşiği ile PECVD yöntemi ile farklı plazma gücü ve sürelerinde polimerik filmler elde edilmiştir. Elde edilen polimerik ince filmlerin *E.Coli* ve *S.Aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel etkinliği incelenmiştir. 15 W ve 20 W plazma güçlerinde, 15 ve 30 dakika sürelerinde kaplama gerçekleştirilmiştir. Yüzey pürüzlülüğünün, plazma gücü parametresinin artışı ile arttığı gözlemlenirken, reaksiyon süresi arttığında ise düştüğü gözlemlenmiştir. Temas açısı sonuçları incelendiğinde, plazma gücü ve kaplama süreleri arttıkça temas açısının düştüğü gözlemlenmiştir. Kaplama süresinin artışı ile birlikte *E.Coli* bakterisinde yüzeye bağlanmanın arttığı, *S.Aureus* bakterisinde ise azaldığı gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, PECVD yöntemi ile polimerize edilmiş Linalool bileşiğinin bakteriyel bağlanma karşıtı (kirlenme önleyici) özelliklerinin bakteri tipine, RF gücüne ve biriktirme süresine göre değiştiği belirlenmiştir (Çakmak ve ark., 2019).

Bayram ve Şimşek'in yapmış olduğu çalışmada, Terpinen-4-ol esansiyel yağı kullanılarak PECVD yöntemi ile Politerpenol polimerik ince filmleri elde edilmiştir. 25

W, 50 W, 75 W ve 100 W gibi farklı plazma güçlerinde plazma polimerizasyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polimerik ince filmlerin, yüzey morfolojisi ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Kaplanmamış alttaşlara göre plazma polimerizasyonu ile elde edilmiş yüzeylerin önemli antibakteriyel özelliklere sahip olduğu ve plazma gücü ile bakteriyel yapışmanın değiştiği gözlemlenmiştir. Filmlerde artan plazma gücü ile kaplama üzerinde gerçekleşen bakteri yapışmasında azalma olduğu tespit edilmiştir. Pürüzlülük değerlerindeki ve fonksiyonel grup yoğunluklarındaki değişikliklerin, bazı fonksiyonel grupların tamamen kaybolmasının bakteriyel adezyon üzerindeki değişikliklerde en önemli etken olduğu vurgulanmıştır. Atomik Kuvvet Mikroskobu ile elde edilen yüzey topografisi sonuçlarına göre, plazma gücünün artmasıyla ortalama pürüzlülüğün azaldığı gözlemlenmiştir. Bu azalma, yüzeyin düzgün ve homojen hale gelmesine yol açmış ve yüzeye yapışan bakteri yoğunluğunun azalmasına neden olmuştur. Ayrıca, FT-IR sonuçları incelendiğinde, esansiyel yağda bulunan hidroksil gruplarının antibakteriyel etkinlik için kritik olduğu belirtilmiştir. Artan plazma gücü ile hidroksil grubunu temsil eden absorbands pikinin yoğunluğunun azaldığı gözlemlenmiştir. E.Coli bakterisi ile yapılan testlerde, antibakteriyel etkinliğin azalmasının hidroksil gruplarının azalması ile ilişkili olduğu belirtilmiştir (Bayram ve Şimşek, 2018).

Bazaka ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, Çay ağacı bitkisinde (*Melaleuca Alternifolia*) bulunan Terpinen-4-ol bileşiği kullanılarak PECVD yöntemi ile polimerik ince filmler elde edilmiştir. Elde edilen polimerik filmlerin antibakteriyel etkinliği, *P.Aeruginosa* bakterisine karşı araştırılmıştır. 10 W ve 25 W olmak üzere iki farklı plazma gücünde polimerik ince filmler elde edilmiştir. 10 W plazma gücünde elde edilen filmler, bakterilerin yapışmasını ve biyofilm oluşumunu önlerken, 25 W plazma gücünde elde edilen filmler antibakteriyel özellik göstermemiştir. Bu durumun, kullanılan Terpinen-4-ol bileşiğinin artan plazma gücüyle, antibakteriyel özelliklerini daha fazla kaybetmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir (Bazaka ve ark., 2010).

Bazaka ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, Terpinen-4-ol bileşiği kullanarak PECVD yöntemi ile polimerik ince filmler elde edilmiştir. Elde edilen polimerik ince filmlerin *S.Aureus* ve *P.Aeruginosa* bakterilerinin yüzeye yapışması ve çoğalmasına etkisi incelenmiştir. Yüzeye polimerik ince filmlerin kaplanması ile alttaşın yüzey pürüzlülüğü 2,1 nm'den 0,4 nm'ye düşmüştür. *S.Aureus* ve *P.Aeruginosa* bakterilerine karşı farklı bağlanma şekilleri, bağlanma miktarı, hücre dışı polimer madde üretimi, kaplı yüzeydeki hücre çoğalması, kaplanmamış yüzeyde elde edilenle

karşılaştırıldığında büyük ölçüde azaldığı gösterilmiştir. 25 W plazma güçlerinde kaplanmış politerpenol ince filmlerde bağlanan hücrelerin sayısının ve hücrelerin tutunmasının, 10 W plazma güçlerinde kaplanmış yüzeylere göre nanometre ölçeğinde daha morfolojik olarak daha pürüzsüz olmasından dolayı fazla olduğu gözlemlenmiştir. 10 W plazma gücünde elde edilmiş polimerik ince filmlerde biyofilm oluşumu, 25 W ve kaplanmamış yüzeylere göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir (Bazaka ve ark., 2011).

Pegalajar ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, 1,8-Sineol bileşiği kullanılarak, PECVD yöntemi ile elde edilmiş polimerik ince filmin, hidrofobik (Poli(Octandien) ile kaplı) kontrol yüzeylerin S.Aureus ve E.Coli bakterisine karşı bakteriyel tutunma ve bakteriyel öldürme davranışı incelenmiştir. Yapılan çalışmada, bakteriyel tutunmadaki azalmanın hem PECVD yöntemi ile elde edilmiş Poli(Sineol) polimerik ince filmde, hem de hidrofobik olan kontrol yüzeyinde var olduğu gözlemlenmiştir. Hidrofilik kontrol yüzeyi ile karşılaştırıldığında bakteri tutunmada, S.Aureus bakterisi üzerinde, Poli(Sineol) polimerik filmlerde % 63, Hidrokarbonca zengin Poli(Octandien) filmlerde ise %64 gibi önemli azalmaya sahip olduğu gözlemlenmiştir. E.Coli bakterisi üzerinde, Poli(Sineol) polimerik yüzeyleri üzerinde %98 bakteriyel öldürme oranı elde edilirken, Poli(Octandien) polimerik yüzeyleri üzerinde %85 bakteriyel öldürme oranı elde edilmiştir (Pegalajar ve ark., 2014).

Chan ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, nane yağından elde edilen karvon bileşiği kullanılarak PECVD yöntemi ile polimerik ince filmler edilmiştir. Elde edilen polimerik ince filmlerin antibakteriyel etkinliği ve biyofilm oluşumu, gram pozitif S.Aureus ve gram negatif E.Coli bakterilerine karşı incelenmiştir. E.Coli bakterisinde biyofilm oluşumu %84 azaldığı gözlenirken, S.Aureus bakterisinde biyofilm oluşumu %86 azaldığı gözlemlenmiştir. Bu azalma, PECVD yöntemi ile polimerize edilmiş karvon bileşiğinin gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı eşit derecede etkili olduğunu göstermiştir (Chan ve ark., 2016).

Al-Jumalili ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, sardunya bitki familyasından elde edilen geranyum bileşiği ile PECVD sisteminde polimerik ince filmler gerçekleştirilmiştir. 10 W ile 100 W arasında farklı plazma güçlerinde kaplama gerçekleştirilmiştir. Plazma gücü, 10 W'tan 100 W'a doğru arttırıldığında elde edilen kaplamaların yüzey pürüzlülüğü artmıştır. S.Aureus, P.Aeruginosa ve E.Coli bakterileri tarafından polimerik ince film yüzeyinde meydana gelen bağlanma ve biyofilm oluşumu, daha yüksek plazma güçlerinde üretilen polimerik ince filmlere veya kontrol yüzeylerinde

kıyasla 10 W plazma gücünde elde edilen polimerik yüzeylerde önemli ölçüde azalmıştır. 10 W plazma gücünde elde edilen polimerik ince filmlerin zamanla temas açısında meydana gelen değişimin 100 W plazma gücünde üretilen numunelere göre daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Yüzeyin temas açısında zamanla daha fazla değişiklik meydana gelmesinin çapraz bağlanma derecesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Uygulanan güç arttıkça öncül moleküllerde daha fazla parçalanma (fragmentasyon) ve filmlerde yüksek oranda çapraz bağlı yapıların oluşumu gözlemlendiği belirtilmiştir. Elde edilen filmler, sıkı paketleme yapısı oluşumundaki (dense packaging) artış nedeniyle daha sert hale geldiği belirtilmiştir (Al-Jumaili ve ark., 2017).

Kumar ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, çay ağacı bitkisinden elde edilen terpinen-4-ol bileşiği ile atımlı plazma modunda PECVD yöntemi ile polimerik ince filmler elde edilmiştir. Çalışmada, esansiyel yağın fonksiyonel özelliklerini korumak ve böylece antibakteriyel aktivitesini arttırmak için atımlı plazma modu kullanıldığı belirtilmiştir. %10, %20, %40 ve %100 görev döngüsü sürelerinde elde edilen polimerik ince filmlerin fonksiyonel özellikleri karşılaştırılmıştır. PECVD yönteminde etkin radikalik zincir reaksiyonları nedeniyle düşük görev döngüsü sürelerinde yüksek kaplama hızlarının elde edildiği, bu durumun düşük görev döngüsünde daha yüksek konsantrasyonda adsorbe olan monomerlerin radikalik zincir reaksiyonunu desteklemesiyle ilişkili olduğu belirtilmiştir. Görev döngü süresi %40 olan durumda elde edilen polimerik ince filmlerin, diğer görev döngü süreleriyle elde edilen polimerik ince film örneklerine ve kontrol örneğine kıyasla en yüksek bakteriyel öldürme oranına sahip olduğu belirtilmiştir. P.Aeruginosa bakterilerinin doğada nispeten hidrofobik olduğu, %40 görev döngüsü süresiyle elde edilen polimerik ince filmlerde yüksek temas açısı değerlerine sahip olduğu ve bu nedenle yüksek bakteriyel bağlanmanın gerçekleştiği çalışmada belirtilmiştir. Yüksek temas açısına sahip yüzeylerin, yüksek bakteriyel yapışmaya ve yüksek antibakteriyel etkinliğe sahip olduğu belirtilmiştir (Kumar ve ark., 2020).

Smith ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, agar well tekniği kullanılarak minimum inhibisyon bölgesi hesaplanmış ve defne yağı, portakal yağı, biberiye yağı gibi birçok esansiyel yağın antibakteriyel etkinliği ölçülmüştür (Smith ve ark., 1988). Yapılan çalışmada, defne yağı için E.coli ve S.Aureus bakterilerinde sırasıyla 10,1 mm ve 10,9 mm inhibisyon bölgesi büyüklüğü, biberiye yağı için ise 8,7 mm ve 5,9 mm inhibisyon bölgesi büyüklüğü elde edilmiştir. Ayrıca, yapılan çalışmada defne yağı ve biberiye

yağının yüksek antibakteriyel etkinliğe sahip olduğu, portakal yağının ise orta seviyede antibakteriyel etkinliğe sahip olduğu belirtilmiştir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler

iCVD ve PECVD sistemlerinde yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan malzeme, kimyasallar ve kullanım amaçları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler ve kullanım amaçları

Kullanılan Malzeme Adı	Marka	Kullanım amacı
Silikon alttaş ((100) oryantasyonunda, p-tipi)	University of Wafer	Altaş olarak kullanılmıştır.
Polyester kumaş	Yerli	Altaş olarak kullanılmıştır.
PET film	Yerli	Altaş olarak kullanılmıştır.
Cam lamel	Isolab	Altaş olarak kullanılmıştır.
Aseton	Isolab, (≥ 99.5)	Altaşları temizleme amacıyla kullanılmıştır.
Deiyonize su	Saf su Cihazı	Altaşları temizleme amacıyla kullanılmıştır.
İzopropil alkol	Isolab, (≥ 95)	Altaşları temizleme amacıyla kullanılmıştır.
Konsantre çamaşır deterjanı	Yerli	Altaşları dezenfekte etme amacıyla kullanılmıştır.
Azot gazı	Doğan Oksijen	Altaşları kurutma amacıyla kullanılmıştır.
Dietilaminoetil metakrilat (DEAEMA)	Sigma Aldrich, %99	iCVD sisteminde monomer olarak kullanılmıştır.
Vinilbenzil klorür (VBC)	Sigma Aldrich, %90	iCVD sisteminde monomer olarak kullanılmıştır.
Tersiyer bütıl peroksit (TBPO)	Sigma Aldrich, %98	iCVD sisteminde başlatıcı olarak kullanılmıştır.
Defne yağı (Laurel Oil)	Tabia Doğal Destek Ürünleri	PECVD sisteminde monomer olarak kullanılmıştır.
Portakal yağı (Citrus sinensis)	Tabia Doğal Destek Ürünleri	PECVD sisteminde monomer olarak kullanılmıştır.
Biberiye yağı (Rosmarinus Officinalis)	Tabia Doğal Destek Ürünleri	PECVD sisteminde monomer olarak kullanılmıştır.
3-Aminopropil trimetoksisilan	Sigma Aldrich, %97	Altaşların yüzey modifikasyonu için kullanılmıştır.

3.2 Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

CVD yöntemleri ile yapılan deneyisel çalışmalarda kullanılan cihazlar Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Deneyisel çalışmalarda kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

Kullanılan cihazın ismi	Kullanım amacı
iCVD Sistemi	Antibakteriyel polimerik ince filmlerin sentezinde kullanılmıştır.
PECVD Sistemi	Antibakteriyel polimerik ince filmlerin sentezinde kullanılmıştır.
Plazma Temizleyici/Diener	Polimerik ince filmlerin yüzeylerinin aktivasyonu ve protonlanması için kullanılmıştır.
Hassas Terazi/AND	Monomerlerin tartımı için kullanılmıştır.
Ultrasonik Banyo/Sonorex Digital 10P	Altaşların yüzey temizliği aşamasında kullanılmıştır.
Temas Açısı Gonyometresi/ Krüss Easy Drop	Polimerik ince filmlerin su ile yüzey temas açıları ölçülmüştür.
Fourier Transform Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi/Shimadzu IR Tracer 100	Elde edilen polimerik ince filmlerin kimyasal kompozisyon analizleri için kullanılmıştır
Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)/ NTMDT Nano Solaris ve AFM Workshop TT-2	Polimerik ince filmlerin yüzey morfolojisini açığa çıkarmak için kullanılmıştır.
XPS/ Thermoscientific, K-Alpha, USA Al K α x-ray source	Polimerik ince filmlerin kimyasal kompozisyonu ve fonksiyonel grupları açığa çıkarmak için kullanılmıştır.
Optik Mikroskop/ Euromex IScope	Polimerik ince filmlerin yapılan kaplama dayanıklılık testleri öncesi ve sonrası yüzey görüntülerinin gözlemlenmesi için kullanılmıştır

3.2.1 Deneyisel çalışmalarda kullanılan karakterizasyon cihazları

3.2.1.1 Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi

FT-IR, bir örneğin kimyasal bileşimini ve yapısını analiz etmek için, kızılötesi ışığın dalga sayısına karşı yoğunluğunu ölçen bir analitik yöntemdir. Bu yöntem, katı, sıvı, gaz veya çözeltideki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel grupları belirlemek, iki bileşiğin benzer olup olmadığını tespit etmek, yapıdaki bağların durumunu ve bağlanma bölgelerini belirlemek, ayrıca yapıda aromatik veya alifatik grupların olup olmadığını belirlemek için kullanılır. Yapılan çalışmada, elde edilen polimerik ince filmlerin kimyasal yapıları FT-IR yöntemi ile analiz edilmiştir.

Elde edilen yüzeylerin kimyasal karakterizasyonu için Shimadzu IR Tracer 100 FT-IR spektrofotometresi kullanılmıştır. FT-IR analizleri, 4000 ile 400 cm⁻¹ dalga

numaraları arası gerçekleştirilmiştir. Elde edilen her numune için 1 cm^{-1} çözünürlükte 32 tarama alınmıştır. Her bir spektrumu aynı atmosferik koşullar altında analizini yapmak ve $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ etkisini ortadan kaldırmak için arka plan alma (Background) prosedürü uygulanmıştır.

3.2.2 Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM)

AFM, yüzeyleri atomik veya moleküler çözünürlükte incelemek için kullanılan bir analiz tekniğidir. AFM analizinde, bir ucu keskin bir iğne olan kantilever adı verilen esnek manivela kullanılır. İğnenin ucu, örnek yüzeyine yaklaştırılır ve kantilever üzerindeki mekanik değişiklikler kullanılarak atomik ölçekteki yüzey özellikleri, kuvvet etkileşimleri ve uzaklık değişiklikleri algılanır. AFM analizi, temaslı, temasız, rezonans (tapping), Kelvin probe ve manyetik olmak üzere farklı çalışma modları kullanır.

Elde edilen polimerik ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü ve üç boyutlu morfolojik görüntüleri, NTMDT Nano Solaris ve AFM Workshop TT-2 (AFM) kullanılarak analiz edilmiştir. AFM analizi yarı temas modunda $5 \times 5 \text{ }\mu\text{m}$ ve $50 \times 50 \text{ }\mu\text{m}$ boyutlarında gerçekleştirilmiştir.

3.2.3 Temas açısı gonyometresi

Temas açısı gonyometresi, bir sıvının bir katı yüzeye temas ettiğinde oluşturduğu açıyı ölçen analiz cihazıdır. Bu açı, yüzeyin ıslanma davranışını ve yüzey-ıslatma arasındaki kuvvetleri yansıtır. Temas açısı gonyometresi, genellikle bir sıvı damlasının veya kabarcığının bir yüzeye değdiği yerdeki temas açısını belirlemek için kullanılır. Bu ölçüm, yüzeyin hidrofobik (suya karşı dirençli) veya hidrofilik (suyu çeken) özelliklerini, yüzeyin kaplama kalitesini ve yüzey-ıslatma etkileşimlerini değerlendirmek için önemlidir.

Elde edilen kaplamaların yüzey davranışını incelemek için temas açısı ölçümleri, Krüss Easy Drop Temas açısı gonyometre cihazı ile oda sıcaklığında saf su ile statik modda gerçekleştirilmiştir.

3.2.4 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

XPS yöntemi, katı malzemelerin yüzey bileşenlerinin kantitatif olarak karakterizasyonu için kullanılan güçlü bir analitik tekniktir. Bu yöntem, yüzeydeki atomların kimyasal bağlanma durumları hakkında ayrıntılı bilgi sağlar. XPS yönteminin ana prensibi, analiz edilecek numune yüksek vakum altında, X-ışını radyasyon demetine maruz bırakıldığında, kaçan elektronların kinetik enerjisi ve sayısının eşzamanlı ölçümüdür (Abd-Elsalam ve ark., 2021)

Bu çalışmada, polimerik ince filmlerin kimyasal bağlanma ve fonksiyonel grupları, kısmi tarama ve N1s spektrumu kullanılarak belirlenmesi amaçlanmıştır. Polimerik ince filmlerin XPS analizi Thermoscientific, K-Alpha, cihazı ile yapılmıştır. Cihazda Al K α X-ışını kaynağı kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir.

3.2.5 Antibakteriyel test metodu

iCVD ve PECVD yöntemi ile elde edilen polimerik ince filmlerin gram negatif E.Coli BW25113, gram pozitif S.Aureus NCTC 6571 bakterilerine karşı antibakteriyel etkinliğin test edilmesi için aşağıdaki prosedür uygulanmıştır. Prosedürün uygulanması esnasında kullanılan malzemeler Çizelge 3.3'te, kullanılan cihazlar Çizelge 3.4'te verilmiştir. İlk olarak bakteriler kanlı koyun agarı ile çoğaltılmıştır. Antibakteriyel testte bakterilerin ekilmesi için kullanılmak üzere Luria Bertani (LB) sıvı besi yeri ve LB agar hazırlanmıştır. E.Coli veya S.Aureus bakterilerinden elde edilen 5 mL'lik bakteri kültürü, 37 °C'de 16 saat boyunca inkübe edilmiştir. Sonrasında 1 mL LB sıvı besiyeri içeren steril bir küvete 50 μ L olmak üzere eklenmiştir. Blank olarak ise sadece LB sıvı besi yeri içeren bir küvet ayrı olarak tutulmuştur. Orbital shaker inkübatörde küvetler 37 °C'de ve 120 rpm'de yaklaşık 30 dakika boyunca inkübe edilmiştir. UV/Vis spektrofotometrede 650 nm'deki bakterilerin optik yoğunluğu (OD) 0,4 olacak şekilde ayarlanmıştır. Polimerik ince filmler ile kaplı ve kaplı olmayan numuneler 24 kuyucuklu steril plakalara konulmuştur. Küvetlerde bulunan bakteri süspansiyonlarından 100 mikrolitre alınarak içerisinde kaplı ve kaplı olmayan numunelerin olduğu steril plakalara ekilmiştir. Steril

plakalar ekim sonrası etüvde 30°C’de 16 saat inkübasyona bırakılmıştır. 16 saatin sonunda her bir kuyucuğa 900 mikrolitre LB sıvı besi yeri eklenmiştir. 10 kat dilüsyon sağlayabilmek için her kuyucuktan 100 mikrolitre alınıp 10^1 ile 10^6 arasında seri dilüsyon yapılmıştır. Seri dilüsyon yapılmış bakteri süspansiyonlardan LB agar besiyerine 10 mikrolitre olacak şekilde öze yardımıyla ekilmiştir. Ekilen numuneler tekrar bir gece 35 °C sıcaklıkta inkübasyona maruz bırakılmıştır. Ertesi gün her bir dilüsyon numunesinde bulunan bakteri miktarı sayılmıştır. Kontrol amaçlı kullanılan kaplı olmayan numuneler ile kaplı olan numuneler karşılaştırılmıştır. 3 tekrarlı yapılan çalışmaların sonuçların ortalaması alınarak sonuçlar raporlanmıştır.



Çizelge 3.3. Antibakteriyel test esnasında kullanılan malzemeler ve kullanım amaçları

Kullanılan Malzeme	Marka	Kullanım Amacı
Escherichia coli	BW25113 ATCC	Antibakteriyel test amaçlı bakteri kolonisi olarak kullanılmıştır.
Staphylococcus aureus	NCTC 6571 ATCC	Antibakteriyel test amaçlı bakteri kolonisi olarak kullanılmıştır.
Luria-bertani sıvı besi yeri	Sigma-Aldrich, L3022	Bakterilerin çoğaltılması için kullanılmıştır.
Luria-bertani agar	Sigma-Aldrich, L7533	Bakterilerin çoğaltılması için kullanılmıştır.
Steril küvet	Biosigma	Bakterilerin çoğaltılması için kullanılmıştır.
Steril öze	Isolab	Bakterilerin ekilmesi için kullanılmıştır.
Pipet	Eppendorf	Ekim ve çoğaltım işlemlerinde genel olarak kullanılmıştır.
Pipet ucu	Eppendorf	Ekim ve çoğaltım işlemlerinde genel olarak kullanılmıştır.
12 steril kuyucuklu plaka	Corning	Antibakteriyel etkilerin incelenmesi amacıyla seri dilüsyon işlemleri esnasında kullanılmıştır.

Çizelge 3.4. Antibakteriyel test esnasında kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

Kullanılan Cihaz	Marka	Kullanım Amacı
Orbital Shaker İnkübatör	Orbital Shaker Incubator ES-20	İnkübasyon için kullanılmıştır.
UV/Vis Spektrofotometre	Boeco S-22 UV/Vis spektrofotometer	Bakterilerin optik yoğunluğunu ölçmek için kullanılmıştır.
Etüv	Sanyo	İnkübasyon için kullanılmıştır.

3.2.6 Hücre canlılık test metodu

iCVD ile elde edilen kaplamaların, XTT prosedürüne göre toksisite değerlendirmesi yapılmıştır. XTT prosedürü bakterilerin çoğalmasını ölçen bir tekniktir. Hücrelerin miktarlarının belirlenmesi ve canlılıklarının belirlenmesi ve sitotoksosite hakkında değerlendirmeye olanak sağlamaktadır. Bu teknikte kullanılan NIH/3T3, normal fare embriyosundan izole edilmiş bir fibroblast hücre hattıdır (ATCC CRL-1658).

Prosedürün uygulanması esnasında kullanılan malzemeler Çizelge 3.5'te, kullanılan cihazlar Çizelge 3.6'da verilmiştir. Hücreler, %10 fetal sıgır serumu ve %5 penisilin-L-glutamin ile takviye edilmiş medyada kültürlenmiştir. Nemli ortamda 37 °C'de plastik kültürde çoğaltılmıştır. Alt kültür sırasında, Sınıf II Laminer akışlı steril

koşullar altında %70-80 birleşme sağlandığında hücreler tripsinizasyon yoluyla ayrılmıştır.

XTT prosedürü ile toksisite (hücre canlılık testi) yapılması için polimerik ince filmler cam lamel üzerine kaplanmıştır. Polimerik ince film ile kaplı ve kaplı olmayan kontrol cam alttaşlar hücre kültürü plakalarına yerleştirilmeden önce otoklavda 121° C'de 15 dakika boyunca sterilize edilmiştir. Polimerik ince film kaplı cam lamellerin NIH/3T3 hücrelerinin çoğalması üzerine etkisi, 24 kuyucuklu steril hücre kültürü plakaları üzerinde çalışılmıştır.

XTT reaktifi, hücresel canlılığın göstergesi olan çözünür formazan kristallerini oluşturmaktadır. Formazan kristalleri canlı hücrelerin mitokondriyal enzimleri tarafından üretilmektedir. Her bir steril kuyucuğa 2x10⁴ miktarda hücre ekilmiştir. Polimerik ince film ile kaplı olan ve kaplı olmayan kontrol cam alttaş yüzeyleri kuyucukların içerisine yerleştirilmiştir. Daha sonra NIH / 3T3 hücreleri, kuyucuklara ekilmiştir. 72 saat boyunca NIH/3T3 hücreleri kuluçkada tutulmuştur. 72 saat kuluçkada tutulduktan sonra XTT reaktifi kuyucuklara eklenmiştir. Optik yoğunluk, plakaların 4 saatlik inkübasyonundan sonra bir ELISA plaka okuyucusunda (CLARIOstar) 475 nm dalga boyunda okunmuştur. Polimerik ince filmle kaplı olan ve kaplı olmayan alttaşların hücre çoğalması üzerindeki etkisi yüzdesel olarak açığa çıkarılmıştır. Polimerik ince filmlerin hücre morfolojisi üzerindeki etkisi ise invert mikroskop yardımı ile görüntülenmiştir.

Çizelge 3.5. Hücre Canlılık Testi esnasında kullanılan malzemeler ve kullanım amaçları

Kullanılan Malzeme	Marka	Kullanım Amacı
Fare embriyosundan izole edilmiş bir fibroblast hücre hattı	ATCC CRL-1658	XTT prosedürü ile hücre canlılık testinin gerçekleştirilmesi için hücre hattı olarak kullanılmıştır.
Fetal sığır serumu	Gibco	Hücre kültüründe çoğaltma işlemi için kullanılmıştır.
Penisilin-L-glutamin	Gibco	Hücre kültüründe hücrelerin gram-pozitif ve gram-negatif bakterilerin kontaminasyonunu engellemek için kullanılmıştır
Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM)	Gibco	Memeli hücresinin büyümesini desteklemek için bazal medya olarak kullanılmıştır
XTT Reaktifi	Intron Biotechnology	XTT prosedüründe canlılığın göstergesi olan formazon kristali oluşturmak için kullanılmıştır.
24 steril kuyucuklu plaka	Corning	XTT prosedürü ile hücresel canlılık test edilmesi esnasında inokülasyon, analiz ve gözlem amacıyla kullanılmıştır

Çizelge 3.6. Hücre Canlılık Testi esnasında kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

Kullanılan Cihaz	Marka	Kullanım Amacı
II Sınıf Laminer Kabin	Steril VBH Kompakt	Steril koşullarda ayırma ve ekim amacıyla kullanılmıştır
Elisa plaka okuyucusu	CLARIOstar	Hücrelerin optik yoğunluğunu ölçmek için kullanılmıştır
Invert Mikroskop	Nikon Eclipse TS2	Hücre canlılık testi esnasında hücrelerin morfolojisinin gözlemlenmesi amacıyla kullanılmıştır

3.3 iCVD Sistemi

iCVD sistemi, reaktör kazanı, vakum pompası, akış kontrol sistemi, sıcaklık kontrol sistemi, basınç kontrol sistemi, kalınlık ölçüm sistemi, su sirkülatöründen oluşmaktadır. Tez çalışmasında kullanılan iCVD sisteminin görüntüsü Şekil 3.1’de, şematik çizimi ise Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.1. iCVD sisteminin görüntüsü

Reaktör kazanı ve monomer kabı, korozyona ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı paslanmaz çelik malzemeden üretilmiştir. Paslanmaz çelik borular, reaktör kazanı ile monomer kabı arasındaki bağlantıyı sağlamak için kullanılmaktadır. Reaktör kazanının yan tarafında, monomer ve başlatıcı bileşenlerin beslendiği, sıcaklık, basınç ve akış hızını ölçen kablo girişlerinin bulunduğu bağlantı noktaları bulunmaktadır. Kuvars cam ile

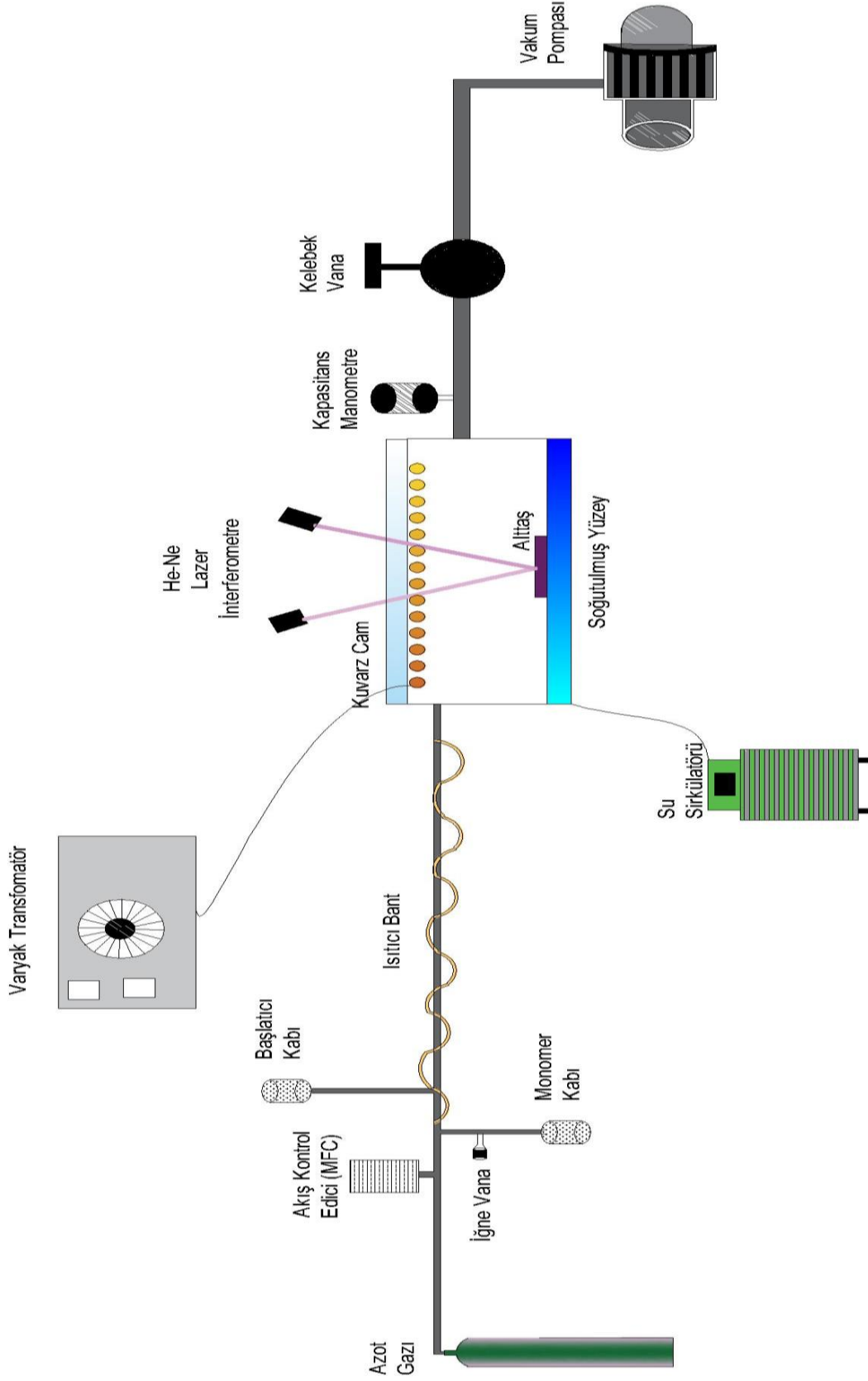
reaktör kazanı ve monomer kabı ile besleme hattı arasında viton o-ringler kullanılmıştır. Viton o-ringler, yüksek sıcaklıklara ve güçlü kimyasallara karşı dayanıklı olan kauçuk malzemeden üretilen sızdırmazlık elemanlarıdır.

Sentezde kullanılan kimyasal bileşiklerin reaktör kazanına kontrollü bir şekilde taşınması son derece önemlidir. Bu sebeple kimyasal bileşiklerin beslenmesi, aç-kapa vanalar (Swagelok) ile kontrol edilirken, iğne vanalar (Swagelok) ve akış kontrol edici (MKS) kullanılarak hassas bir şekilde ayarlanır. Monomer ve başlatıcı bileşiklerinin akış hızı, iğne vanalar aracılığıyla ayarlanır. İğne vanada bulunan belirli vana açıklıkları, gaz akış hızının düzenlenmesini sağlar. Reaktör kazanını sentez öncesi temizlemek ve vakumu sonlandırmak için kullanılan azot gazı, reaktöre ayrı bir hat üzerinden, akış kontrol edici yardımıyla sabit akış hızında (sccm) beslenir.

Reaktöre beslenen monomer ve başlatıcı bileşiklerinin her biri farklı kısmi buhar basınca sahiptir. Kısmi buhar basıncı eğer düşük ise, monomer kabından reaktör içerisine bileşiklerin kütle transferini sağlamak için monomer kabı ısıtıcı bantlar yardımı ile ısıtılır. Isıtılıp buharlaştırılan bileşikler iğne vanalar yardımı ile istenilen akış hızında hesaplanarak reaktöre beslenir.

Kimyasal reaktörlerde besleme hatları, monomer kapları ve reaktör dış yüzeyinin sıcaklık kontrolü, kimyasal reaksiyonların istenilen sıcaklıkta ve güvenli bir şekilde gerçekleşmesi için oldukça önemlidir. iCVD sisteminde sıcaklık kontrolü, ısı çiftler, sıcaklık kontrol ediciler ve ısıtıcı bantlar gibi ekipmanlar kullanılarak sağlanır. Isıl çiftler, sıcaklık ölçümü için kullanılan cihazlardır. İki farklı metalin birleştirildiği bir sensörden oluşurlar. Bu iki farklı metalin temas noktasındaki sıcaklık, bir elektriksel sinyale dönüştürülür. Bu elektriksel sinyal, sıcaklık kontrol ediciye iletilir. Kimyasal reaktörlerde kullanılan ısı çiftler, sıcaklık ölçümleri için uygun hassasiyet ve dayanıklılığa sahiptir. iCVD sisteminde filament sıcaklığının ölçümü için K tipi, hat sıcaklığı ölçümü için ise J tipi ısı çifti kullanılmıştır.

Sıcaklık kontrol ediciler, kimyasal reaktörlerde sıcaklık kontrolünü hassas bir şekilde sağlamak için kullanılan cihazlardır. Bu cihazlar, özellikle PID (Proportional-Integral-Derivative) denetim algoritması kullanarak, reaktörlerin istenilen sıcaklık değerlerinde çalışmasını sağlarlar. Bu sayede kimyasal reaksiyonlarda kullanılan reaktörlerin güvenli ve etkili bir şekilde çalışması sağlanır.



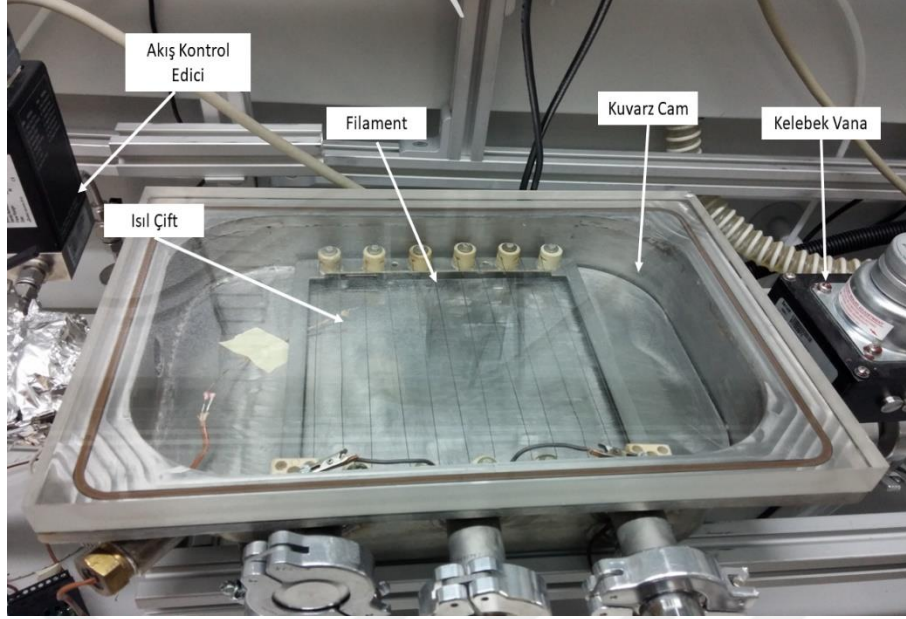
Şekil 3.2. iCVD sisteminin şematik çizimi

Isıtıcı bantlar, kimyasal reaktörlerin dış yüzeyine veya besleme hatlarına takılabilen esnek ısıtma elemanlarıdır. Genellikle krom ve nikel içeren rezistans telleri ve silikon veya cam elyaf kaplama kullanılır. Bu tasarım dayanıklılığı artırır ve sıcaklık kontrolünü sağlar. Isıtıcı bantlar, reaktörün veya besleme hatlarının sıcaklığını istenilen seviyeye getirmek veya sıcaklık kontrol edicinin yönlendirmesi doğrultusunda sıcaklığı istikrarlı bir şekilde tutmak için tasarlanmıştır. Isıtıcı bantların esnek yapısı nedeniyle, monomer kabı, paslanmaz çelik borular, reaktör kazanının ısıtılması için sarılarak kullanılır. Bu sayede sıcaklık farkından kaynaklanabilecek yoğunlaşmalar engellenir.

iCVD sisteminde başlatıcı olarak kullanılan bileşikler, ısı enerjisi kullanılarak aktive edilirler. Isı enerjisinin sağlanması için paralel sıralanmış tungsten filamentler kullanılır. Bu filamentler, elektrik akımıyla istenilen sıcaklık seviyesine çıkabilme özelliğine sahip olup, kimyasal işlemlere ve sıcaklık değişimlerine dayanıklıdır. Filamentlere enerji bir ayarlı transformatör (Varsan Varyak) ile verilir. Reaksiyon ortamında, silikon alttaş ve kaplanacak diğer malzemeler filament tellerinin altına yerleştirilir. Böylece aktive olmuş başlatıcı radikalleri, alttaşların yüzeyine tutunarak polimerizasyonu başlatabilir.

iCVD sisteminde polimerizasyon hızı, alttaş üzerine adsorplanan monomer miktarına bağlıdır. Alttaş yüzeyinde monomer miktarının kontrol edilmesinde en etkili parametrelerden biri alttaş sıcaklığıdır. Reaktör kazanının tabanında bulunan su kanalları, alttaşın sıcaklığını düzenlemek amacıyla kullanılır. Bu kanallar, su sirkülatöründen gelen suyun dolaşmasını sağlayarak reaktör tabanının istenilen sıcaklıkta tutulmasını sağlar. Bu sistem sayesinde silikon veya diğer alttaşların sıcaklığı sabitlenir ve dış ortam sıcaklığının etkisi en aza indirilir.

Reaktör kazanının üstünde kullanılan kuvars cam kapak, Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Reaktör kapağının kuvars olarak seçilmesinin nedeni, kuvarsın kırılma indisinin çok düşük olması ve sıcaklık farklarına dayanıklı olmasıdır. Kuvarsın düşük kırılma indisi, reaktörden yansıyan He-Ne lazer ışınının dedektöre ulaşmadan önce kırılmasını engeller.



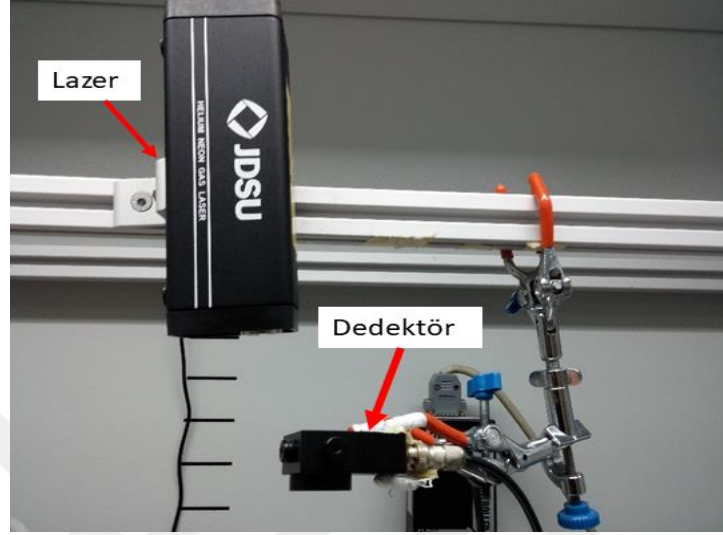
Şekil 3.3. iCVD sisteminde bulunan akış kontrol edici, kuvars cam, kelebek vana, ısılcift ve filamentlerin gösterimi

iCVD sisteminde, genellikle polimerik ince filmler düşük basınç ortamında elde edilir. Bu sayede, alttaş üzerinde istenmeyen safsızlıklar olmadan, antibakteriyel çalışmalar için uygun yüksek kalitede filmler elde edilebilmektedir. Düşük basınç ortamının sağlanması için, yağlı tip mekanik vakum pompası (Edwards RV8) kullanılır.

Basınç kontrol sistemi, kapasitans tipi basınç ölçer (MKS-Baratron), Basınç kontrol edici (MKS) ve kelebek vanadan oluşur. Sistemin basıncı, kapasitans tipi basınç ölçer ile ölçülür. Ölçülen basınç değeri basınç kontrol sistemine aktarılır. Basınç kontrol sistemi, ayarlanan referans değere bağlı olarak, PID denetim algoritması kullanılarak kelebek vanayı hassas bir şekilde açıp kapatarak basıncın istenilen değerde tutulmasını sağlar. Bu sayede kimyasal süreçlerin güvenli ve istikrarlı bir şekilde gerçekleştirilmesi sağlanır.

iCVD sisteminde kaplanan filmin kalınlığının eş zamanlı olarak ölçülmesini sağlayan lazer interferometre sistemi Şekil 3.4'te verilmiştir. Lazer interferometre sistemi, 632 nm dalga boyuna sahip He-Ne (JDSU Uniphase) lazer, dedektör (Thorlabs) yükseltici ve bilgisayardan oluşmaktadır. Silikon alttaş, ayna benzeri yansıtıcı yapısıyla belirli açıyla gelen lazer ışığını dedektöre yansıtır. Dedektör yansıyan ışığın şiddetini yükseltici yardımıyla bilgisayara aktarır. Böylece bilgisayar programı, yansıyan ışığın şiddetindeki değişiklikleri analiz ederek yüzeyde biriken film kalınlığını ve kaplama hızını belirler. Kaplama kalınlığının eş zamanlı ve hassas olarak ölçümü, iCVD sistemini

diğer kaplama sistemlerinden ayıran en önemli avantajlardan biridir. Kaplama kalınlığının ölçüm sisteminin detaylı anlatımı Ek 1’de verilmiştir.



Şekil 3.4. iCVD sistemi üzerindeki lazer ve dedektör sistemi

3.3.1 Alttaş yüzeylerinin plazma aktivasyonu ve silanlama işlemi

Silanlama, yüzeylerin adezyonunun artırılması için kullanılan kimyasal bir işlemdir. Bu işlemde, cam, silikon alttaş gibi hidroksil grubu içeren yüzeylerin organosilan grupları ile düşük maliyetli ve efektif olarak kovalent bağlanması sağlanır. Silikon bazlı bileşikler, yüzeyde bulunan hidroksil gruplarına kolaylıkla bağlanabilmektedir.

Hidroksillenmiş yüzeyle reaksiyona girmesi kolay olan ve yüzeye aktif gruplar ekleyen birçok silan bağlayıcı madde bulunmaktadır. Bunlardan bazıları, viniltrimetoksisilan (vinil bazlı bileşikler bağlayıcı), 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (sülfür bazlı bileşikler bağlayıcı), 3-(kloropropil)trimetoksisilan (klor bazlı bileşikler bağlayıcı), 3-aminopropil-trietoksisilan (amin bazlı bileşikler bağlayıcı) gibi bileşiklerdir. Tez çalışması kapsamında kullanılan DEAEMA monomerinin amino grubu içermesi nedeniyle, silan bağlayıcı madde olarak APTES kullanılmıştır.

3.3.2 Protonlama işlemi

Protonlama işlemi, polimer moleküllerinin bazı fonksiyonel gruplarının proton alma yeteneklerini ifade eder. Bu, polimerlerin yüzey özelliklerini değiştirerek çeşitli uygulamalarda kullanılabilecek farklı özelliklere sahip olmalarını sağlar. Protonlama, bir polimerin belirli gruplarının (çoğunlukla amfoterik gruplar) bir asit veya proton verici madde ile reaksiyona girerek pozitif yüklü bir grup oluşturması sürecidir.

Oksijen plazma işlemi, gaz fazında uygulanabilecek yüzey modifikasyonu tekniklerinden biridir. Oksijen plazma şartlandırması esnasında yüzeylerde kimyasal veya fiziksel değişiklere neden olabilir. Yüzeyde bulunan hidrokarbon bağları kırılır ve yeni peroksit, hidroperoksit, karboksil veya hidroksil grupları oluşur. Yüzeyde oluşan gruplar yeni fonksiyonel özelliklerin oluşmasına ve yüzeyin ıslanabilirliğinin artmasına yardımcı olur. Oksijen gazıyla gerçekleştirilen plazma deşarj işlemi, polimerler, metaller ve cam yüzeylerin modifikasyonu, biyomalzemelerin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi ve yarı iletken endüstrisinde entegre devrelerin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bu işlem özellikle su bazlı boyaların yüzeye daha iyi yapışması için yüzeyin hidrofilik hale getirilmesinde kullanılmaktadır (Luque-Agudo ve ark., 2021).

Literatürdeki çalışmalarda, karbon azot nanotabaka gibi (C_3N_4) yüzeylerin oksijen plazma işlemine maruz bırakılmasıyla, yüzeyde yoğun protonlama gerçekleştirilebileceği ve yüzeye ile hidroksilamin (N-OH) gruplarının eklenebileceği belirtilmiştir. Oksijen plazma işleminin süresi arttığında N-OH gruplarının miktarında artış meydana geldiği belirlenmiştir (Bu ve ark., 2016).

Oksijen plazma yönteminin avantajı, kısa maruz bırakma sürelerinde belirli parametrelerin ayarlanması ile yüzeye zarar vermeden fonksiyonelleştirilebilmesidir (Luque-Agudo ve ark., 2021). Kaplanan polimerik ince filmlerin nanoboyutta olması nedeniyle yüzeyin zarar görmeden fonksiyonelleştirilmesi çok önemlidir. Bu sebeple yapılan çalışmalarda plazma temizleyici (Diener) ile oksijen gazı ortamında yüzey protonlama işlemi uygulanmıştır.

3.4 iCVD Sisteminin DeneySEL Prosedürü

iCVD sistemi kullanılarak gerçekleştirilen kaplama işlemlerinde uygulanan deneySEL prosedür aşağıda açıklanmıştır.

- Vakum altında bulunan iCVD sistemine alttaşları yerleştirebilmek için, reaktör kazanı ile mekanik pompa arasındaki vana kapatılır ve azot gazı beslenir. Reaktör kazanı atmosfer basıncına gelince kuvars kapak açılır.
- iCVD sisteminin yüzeyi, bakterilerden arındırmak amacıyla, çamaşır suyu (hacimce %10) ile silinir. Sonrasında saf suya maruz bırakılır ve peçete ile silinir. Organik ve polimerik safsızlıklardan arındırmak amacıyla aseton ve izopropanole maruz bırakılır ve peçete ile silinir. İşlem sonrasında iCVD sisteminin yüzeyi azot gazı ile kurutulur.
- iCVD sisteminde alttaş olarak kullanılacak olan yüzeyler, 1x1 cm² olacak şekilde kesilir.
- Kullanılacak olan alttaşları bakteri ve safsızlıklardan arındırılması amacıyla, %10'luk çamaşır suyu ile 10 dakika maruz bırakılarak temizlenir. Sonrasında çamaşır suyu kalıntılarından arındırmak için deiyonize su içerisinde 10 dakika maruz bırakılır. Daha sonrasında kurutmak için etüvde 60 °C'de 15 dakika bekletilir.
- Alttaşların yüzeylerini silanlama işlemi öncesi yüzeyi aktive etmek için plazma aktivasyonu işlemi uygulanır. Plazma aktivasyonu işlemi için plazma temizleyici (Diener Plasma Cleaner) kullanılır. Plazma temizleyici sisteminde, 5 dakika boyunca 100 W plazma gücünde oksijen gazına maruz bırakılır. Bu sayede alttaş yüzeyleri oksijen gruplarınca zenginleştirilir.
- Alttaşların yüzeyleri ile polimerik ince filmler arasındaki yapışma kuvvetini arttırmak için silanlama işlemi yapılır. Silanlama işlemi için 3-aminopropiltrimetoksisilan (APTES) kullanılır. İşlemler vakumlu desikatör içerisinde gerçekleştirilir. Alttaşlar ve 1 ml APTES içeren vial, vakumlu desikatör içerisine konulur. Yağlı tip mekanik vakum pompası yardımıyla, desikatörün iç basıncı (yaklaşık 100 Pa) düşürülür. Düşük

basınç ortamında alttaş yüzeyleri APTES bileşiğine 20 dakika maruz bırakılır. Bu sayede silan gruplarının alttaş yüzeyine tutunması sağlanır.

- iCVD sistemi içerisine, yüzeyi fonksiyonelleştirilen alttaşlar yerleştirilir. Lazer interferometre sistemi açılır, silikon alttaştan yansıyan ışın dedektöre gelecek şekilde, lazer ışığının silikon alttaşta düşürülmesi sağlanır. Filament ızgarası kaplanacak malzemelerin üzerinde kalacak şekilde reaktöre konumlandırılır. Filament tellerden birine ısı çift tutturulur.
- Reaktör kazanının üzeri kuvars cam ile kapatılır. Yağlı tip mekanik vakum pompa açılarak sistemin basıncı düşürülür.
- Reaksiyon ortamında bulunabilecek toz, organik kirlilik, silikon dioksit vb. safsızlıklardan arındırmak için, 30 dakika azot gazı ile pörj yapılır.
- Başlatıcı ve monomer bileşikleri monomer kaplarına gerekli miktarlarda konulur. DEAEMA ve VBC monomerlerinin ısıtılması için ısıtıcı bant yapıştırılır.
- Alttaş sıcaklığı su sirkülatörü vasıtasıyla sabit tutulur. Yoğuşmayı engellemek için besleme hattı ve reaktör kazanı etrafına ısıtıcı bant yapıştırılıp, uygun sıcaklık değerine ayarlanır.
- Monomer, besleme hattı ve reaktör kazanı sıcaklığı stabil hale geldikten sonra monomer ve başlatıcı bileşiklerin akış hızı iğne vana yardımı ile kalibrasyon işlemi ile ayarlanır (kalibrasyon işlemi Ek 2’de detaylı olarak anlatılmıştır).
- Kalibrasyon işlemi sonrası, iCVD sisteminde reaktör kazanına belirli akış hızlarında monomer ve başlatıcı bileşikleri beslenir. Sistemin iç basıncı, basınç kontrol sistemi yardımı ile sabit tutulur. Filament sıcaklığı Varyak yardımı ile ayarlanır.
- Kaplama kalınlığı, lazer interferometre yardımı ile tam zamanlı ölçülür. Kaplama kalınlığı arzu edilen değere ulaştığında kaplama sonlandırılır.
- Sistemde bulunan atık monomerlerin ve başlatıcı monomerlerin uzaklaştırılması için tekrar vakum altına alınıp, aynı anda azot gazı beslenir. Azot gazı ile sistem yeterince temizlendikten sonra, reaktör

kazanı ile mekanik pompa arasındaki vana kapatılır ve basıncın artışı sağlanır. Reaktör basıncı atmosfer basıncına ulaştığında, polimerik ince film kaplı alttaşlar reaktör dışına çıkarılır.

- iCVD sisteminde kaplama işlemi gerçekleştirildikten polimerik ince film yüzeylerinin protonlanması için oksijen gazı ile plazma fazında yüzey aktivasyonu işlemi gerçekleştirilir. Kaplı alttaş yüzeyler ilk olarak plazma temizleyici sistemine yerleştirilir. Cihaz ekranından, ayarlanmak istenen plazma gücü, basınç ve oksijen gazı akış hızı parametreleri ayarlanır ve cihaz otomatik moda alınır. Otomatik modda cihaz ilk olarak vakuma alınır. Sonrasında cihaza pörj yapılması için oksijen gazı beslenmeye başlanır. Pörj işleminden sonra, 100 W plazma güç kaynağı aktive olur ve 20 saniye süre ile işlem plazma oluşumu gerçekleştirilir. Oksijen plazma işlemi sonrası sistemdeki vakumun kırılması için içeriye hava beslenir. Sistemin basıncı atmosfer basıncına düştüğünde sistem içindeki işlem görmüş alttaşlar dışarı alınır.

3.4.1 iCVD yöntemi kullanılarak P(DEAEMA) ve P(DEAEMA-ko-VBC) ince filmlerin sentezi

iCVD sisteminde, silikon (100, p-tipi), polyester kumaş, PET film ve cam lamel yüzeyler alttaş olarak kullanılmıştır. P(DEAEMA) ve P(DEAEMA-ko-VBC) polimerik ince filmlerin sentezi için, Dietilaminoetil metakrilat (DEAEMA), 4-Vinilbenzil klorür (VBC) ve di-tert bütül peroksit (TBPO), sırasıyla monomer ve başlatıcı olarak kullanılmıştır. Buhar basıncını artırmak için DEAEMA ve VBC monomerleri sırasıyla 60 °C'ye ısıtılmıştır. TBPO bileşiği, oda sıcaklığında (20°C) yeterince yüksek buhar basıncına (5,3 kPa) sahip olduğundan, ısıtılmadan reaktöre beslenmiştir.

DEAEMA monomerinin akış hızı, 0,5 sccm ile 1,0 sccm arasında değiştirilmiş ve başlatıcının akış hızı 1 sccm'de, VBC monomerinin akış hızı 0,5 sccm'de sabit olarak tutulmuştur. Her çalışmada reaktör kazanına beslenen toplam akış hızını 3 sccm'de sabit tutmak için azot gazı kullanılmıştır. Monomer ve başlatıcı bileşiklerin akış hızı iğne vana kullanılarak ayarlanmıştır. Farklı kaplama koşulları, Çizelge 3.7'de ayrıntılı olarak sunulmuştur.

Çizelge 3.7. iCVD yöntemi ile gerçekleştirilen kaplama işlemlerinin deney parametreleri

Numune Adı	DEAEMA Akış Hızı (sccm)	VBC Akış Hızı (sccm)	TBPO Akış Hızı (sccm)	N2 Akış Hızı (sccm)	Reaktör Basıncı (mTorr)	Altaş Sıcaklığı (°C)	Filament Sıcaklığı (°C)	Kaplama Kalınlığı (nm)
PDEAEMA	1	0	1	1	230	27	280	500 ± 20
P(DEAEMA-ko-VBC) 1	0,5	0,5	1	1	230	27	280	500 ± 20
P(DEAEMA-ko-VBC) 2	1	0,5	1	0,5	230	27	280	500 ± 20

Reaktör kazanına beslenen monomerlerin yoğuşmasını önlemek için, besleme hattının sıcaklığı 75 °C’de sabit tutulmuştur. Reaktör kazanının iç duvarlarında monomerlerin yoğuşmasını önlemek için duvar sıcaklığı 40 °C’de tutulmuştur.

iCVD sisteminde kaplamalar düşük basınç ortamında gerçekleştirilmiştir. Her bir kaplamada reaktör basıncı 230 mTorr’da sabit tutulmuştur. Reaktör basıncı kapasitans tipi manometre (MKS Baratron) ile ölçülmüş, kelebek vana (MKS) yardımı ile kontrol edilmiştir. Altaşlar, su sirkülatörü (Thermo Neslab) kullanılarak 27 °C’de tutulan yüzeye yerleştirilmiştir.

Filament ızgarası, altaşların 2 cm üzerine yerleştirilmiştir. Filament sıcaklığı 280 °C’ye ayarlanmıştır. Filament sıcaklığının ölçümü için, filament tellerine K-tipi termokupl (Omega) takılmış ve sıcaklık ölçer cihazı ile ölçülen değer okunmuştur. Kaplama hızları, silikon altaşlar üzerinde 632 nm He-Ne lazer ışını ile interferometre sistemi ile anlık olarak takip edilmiştir.

3.4.2 iCVD yöntemi kullanılarak pürüzlü yüzeyler üzerine P(DEAEMA-ko-VBC) polimerik ince filmlerin sentezi

3.4.2.1 Zımpara yüzeyinin deseninin kopyalama işlemi

PDMS üzerine desen kopyalama işlemi esnasında iki farklı pürüzlülüğe sahip zımpara kâğıdı yumuşak litografi işleminde şablon olarak kullanılmıştır. PDMS çözeltisi (SYLGARD 184-A, Dow Corning) ve kürleyici ajan (SYLGARE 184-B, Dow Corning) oda sıcaklığında 10:1 ağırlık oranı ile homojen olana kadar karıştırılmıştır. Daha sonra karışım, oda sıcaklığında 24 saat bekletilen petri kabının altına yerleştirilen zımpara kâğıdına hafifçe dökülmüştür. PDMS kalıbı sertleştğinde, zımpara kâğıdından

ayrılmıştır. Yumuşak litografi işleminde şablon olarak kullanılan 36 µm ve 8 µm ortalama partikül çapına sahip zımpara kağıtları, sırasıyla P1 ve P2 olarak adlandırılmıştır.

3.4.2.2 iCVD yöntemi ile polimerik ince filmlerin sentezi

iCVD sisteminde, alttaş olarak P1 ve P2 desenlerin kopyalandığı PDMS filmler kullanılmıştır. P(DEAEMA-ko-VBC) polimerik ince filmlerin sentezi için Dietilaminoetil metakrilat (DEAEMA), 4-Vinilbenzil klorür (VBC) ve di-tert bütül peroksit (TBPO) sırasıyla monomer ve başlatıcı olarak kullanılmıştır. Buhar basıncını artırmak için DEAEMA ve VBC monomerleri sırasıyla 60 °C'ye ısıtılmıştır. TBPO bileşiği ise oda sıcaklığında (20°C) yeterince yüksek buhar basıncına sahip olduğundan, ısıtılmadan reaktöre beslenmiştir.

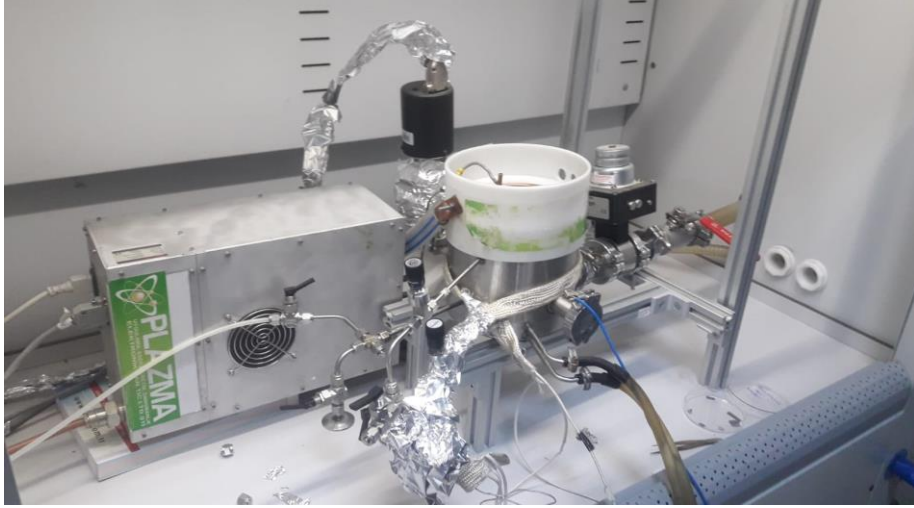
DEAEMA monomerinin akış hızı 1,0 sccm'de, VBC monomerinin akış hızı 0,5 sccm'de ve başlatıcının akış hızı ise 1 sccm'de sabit tutulmuştur. Reaktör kazanına beslenen toplam akış hızını 3 sccm'de sabit tutmak için 1 sccm azot gazı beslenmiştir. Monomer ve başlatıcı bileşiklerin akış hızı iğne vana kullanılarak, azot gazı ise akış kontrol edici kullanarak ayarlanmıştır. Deney parametreleri, Çizelge 3.8'de detaylı olarak verilmiştir.

Çizelge 3.8. iCVD yöntemi ile gerçekleştirilen kaplama işleminin deney parametreleri

Numune Adı	DEAEMA Akış Hızı (sccm)	VBC Akış Hızı (sccm)	TBPO Akış Hızı (sccm)	N2 Akış Hızı (sccm)	Reaktör Basıncı (mTorr)	Alttaş Sıcaklığı (°C)	Filament Sıcaklığı (°C)	Kaplama Kalınlığı (nm)
P(DEAEMA-ko-VBC)	1	0,5	1	1	230	27	280	500 ± 20

3.5 PECVD Sistemi

PECVD sistemi, reaktör kazanı, plazma jeneratörü, empedans eşleştirme ünitesi, vakum pompası, akış kontrol sistemi, sıcaklık kontrol sistemi, su sirkülatörü, basınç ölçüm sistemi, vana ve bağlantı elemanlarından oluşmaktadır. Tez kapsamında kullanılan düzlemsel PECVD sistemi Şekil 3.5'te, şematik gösterimi ise Şekil 3.7'de verilmiştir.



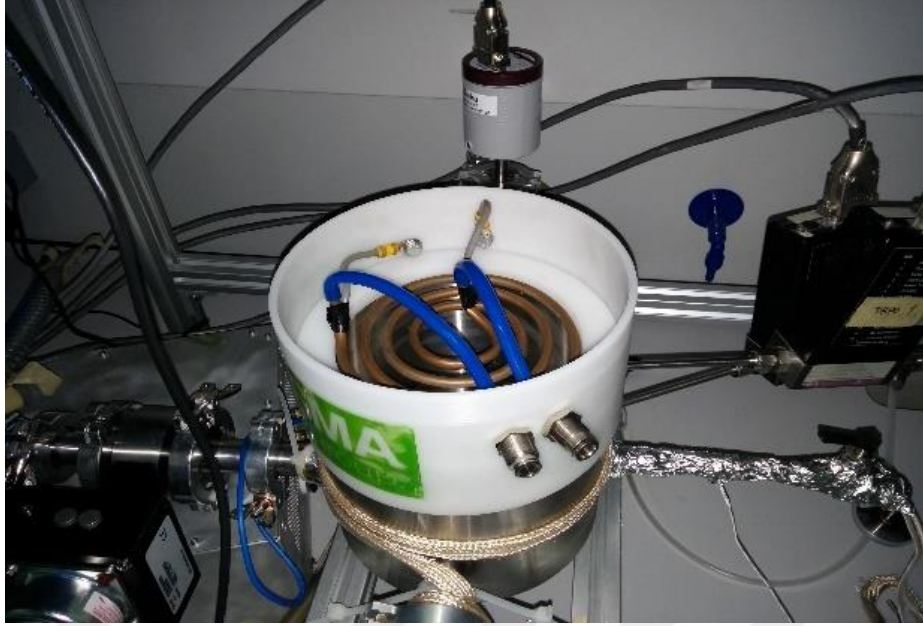
Şekil 3.5. Sentez işlemlerinde kullanılan PECVD Sistemi

Reaktör kazanı, 15 cm yüksekliğinde ve 16 cm çapında paslanmaz çelikten üretilmiş ve yüksek sıcaklık, basınç ve kimyasal dayanıklılığa sahiptir. Besleme hattı boruları, reaktör kazanı ile paslanmaz çelik monomer kabı arasındaki bağlantıyı sağlamak için kullanılır ve bu borular reaktör kazanının yan tarafından reaktöre bağlanmıştır.

Şekil 3.6’da verildiği gibi reaktörün üst kapağında kuvars cam ve bakır bobin bulunmaktadır. 10 mm dış yarıçapa sahip 5 sarımlı bakır bobin, 20 mm kalınlığındaki kuvars cam üzerine yerleştirilmiştir. Bakır bobin, reaktörün üzerindeki kapak üzerinde konumlanmış olup manyetik alanı reaktör içersine yönlendirmektedir.

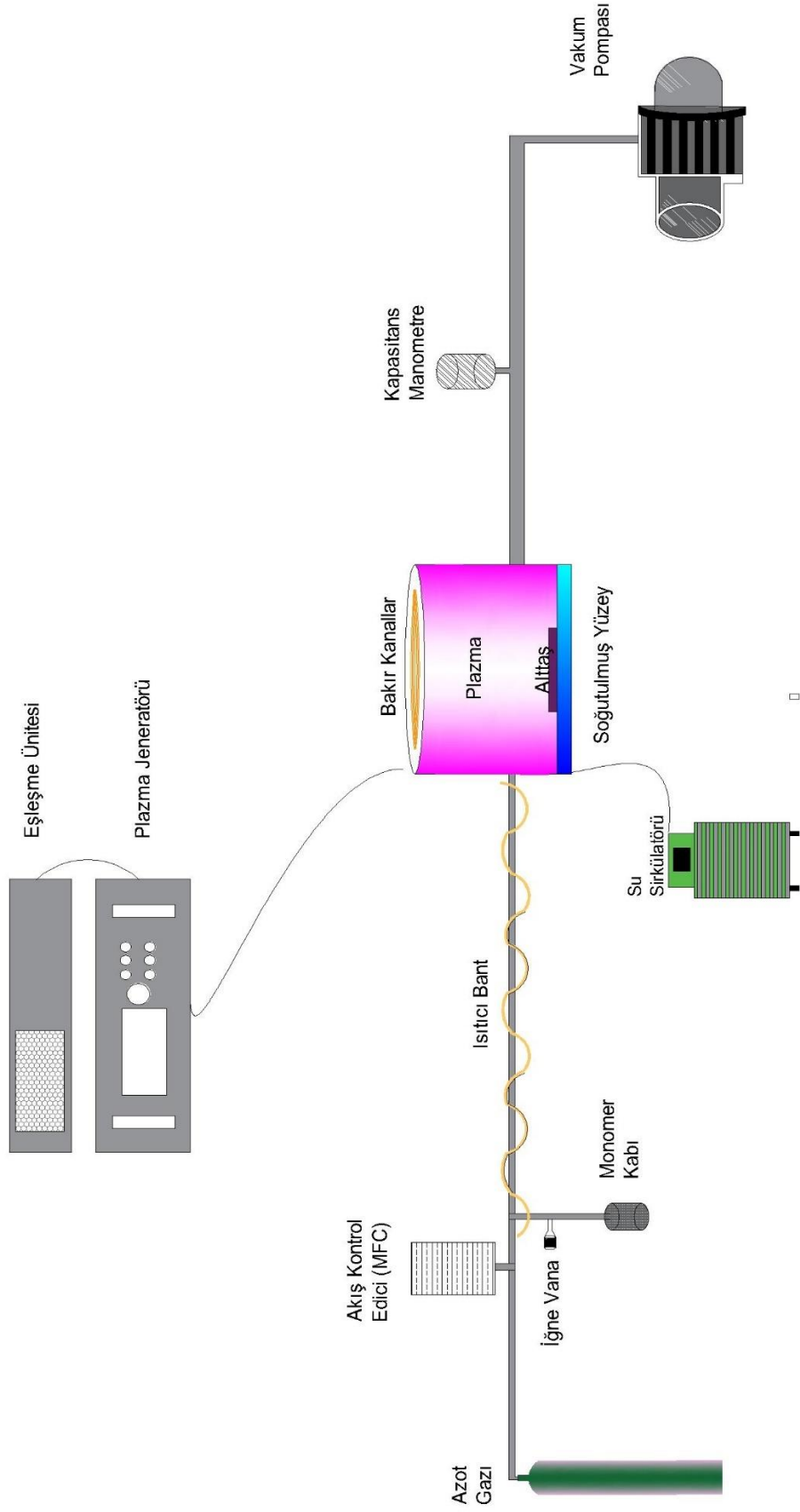
Plazma empedans eşleştirme ünitesi, plazma proses sistemlerinde güç kaynağı ile plazma bölgesi arasındaki empedans uyumsuzluğunu gidermek için tasarlanmıştır. Eşleştirme ünitesi bu amaçla plazma jeneratörü ile bakır bobin arasında yer alarak plazmanın arzu edilen değerde tutulmasını, reflekte olmamasını sağlamaktadır.

PECVD sisteminde kullanılan plazma jeneratörü (Advanced Energy, Cesar), polimerik ince filmin oluşturulmasında temel bileşenlerden biridir. Plazma jeneratörü, 13,56 Mhz radyo frekansına (RF) sahip güç kaynağını kullanarak düşük basınçlı bir ortamda plazma ışıması üretir.



Şekil 3.6. PECVD sistemi üzerinde bulunan kapak, kuvars cam ve bakır bobin

PECVD sisteminde, esansiyel yağ monomerlerin konulduğu monomer kapları kimyasallara dayanıklı paslanmaz çelik malzemeden üretilmiştir. Ayrıca, kuvars cam ve bakır bobini ihtiva eden kapak ile reaktör kazanı ve monomer kabı ile besleme hattı arasında, vakum kaçağına karşı sızdırmazlığı sağlamak için sıcaklık ve kimyasallara dayanıklı viton o-ringler kullanılmıştır.



Şekil 3.7. PECVD sisteminin şematik gösterimi

Polimerik ince filmlerin kaplanmasında monomer bileşik olarak kullanılan esansiyel yağlar direkt olarak monomer kabına doldurulur. Monomer buharının reaktör kazanına taşınması esnasında yoğuşmaların engellenmesi için, besleme hattı ve reaktör kazanı ısıtıcı bant yardımı ile ısıtılır. Reaktör kazanı ile besleme hattının sıcaklık kontrolü, ısıçift, sıcaklık kontrol edici ve ısıtıcı bantlar yardımı ile kontrol edilir.

PECVD reaktöründe plazma ışımasının oluşması için polimerizasyon işlemi düşük basınç ortamında gerçekleştirilir. Bu düşük basınç ortamı, kuru tip mekanik pompa (Edwards XDS10) kullanılarak sağlanır. Sistemin basıncı, kapasitans tipi basınç ölçer (MKS Baratron) ile ölçülür. Sistemin basınç kontrolü ise reaktör kazanı ile kuru tip mekanik pompa arasındaki vakum bölme vanası (baffle valve) ile manuel olarak sağlanır.

PECVD sisteminde polimerizasyon hızını önemli ölçüde etkileyen faktörlerden biri de altta sıcaklığıdır. Kaplanacak alttaşlar, reaktör kazanının alt kısmına yerleştirilir. Reaktörün tabanında, su kanalları bulunur ve bu kanallar sayesinde sıcaklık kontrolü sağlanır. Su sıcaklığı, su sirkülasyon ünitesinde bulunan ekran üzerinden ayarlanarak istenilen altta sıcaklığı elde edilir. Bu sayede silikon veya cam alttaşlarının sıcaklığı sabit tutulabilir ve dış ortam sıcaklığının etkileri en aza indirgenir.

PECVD sistemi ile polimerizasyon işleminde kullanılan monomer bileşiklerin reaktör kazanına kontrollü bir şekilde taşınması son derece kritiktir. Reaktör kazanını sentez öncesi temizlemek ve vakumu kırmak için kullanılan azot gazının akış hızı, reaktör kazanına akış kontrol edici kullanılarak (MKS) hassas bir şekilde ayarlanır. PECVD sisteminde kullanılan monomer bileşiklerin akış hızı iğne vana (Swagelok) ile hassas bir şekilde ayarlanır. İğne vana ile beslenen monomerin akış hızının hesaplanan kalibrasyon işlemi Ek 2’de detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

3.6 PECVD Sisteminin DeneySEL Prosedürü

Farklı alttaşlara başarılı bir şekilde polimerik ince filmler kaplamak için, PECVD sistemindeki çeşitli parametrelerin (akış hızı, plazma gücü, altta sıcaklığı vb.) optimize edilmesi kritik bir öneme sahiptir. PECVD sistemi ile gerçekleştirilen kaplama işleminin deneySEL prosedürü aşağıda açıklanmıştır.

- Altaşları PECVD sistemine yerleştirebilmek için, reaktör kazanı ile mekanik pompa arasındaki vakum bölme vanası kapatılır ve azot gazı beslenir. Reaktör kazanı atmosfer basıncına getirildiğinde kuvars kapak açılır.
- PECVD sisteminin yüzeyi, bakterileri uzaklaştırmak için %10'luk çamaşır suyu ile temizlenir. Ardından nemlendirilmiş bir peçete ile birkaç kez silinir. Aseton ve izopropanol ile temizlenir ve daha sonra azot gazı ile kurutulur.
- Sonrasında kullanılacak olan altaşları bakteri ve safsızlıklardan temizlemek amacıyla, %10'luk çamaşır suyu ile 10 dakika muamele edilir. Sonrasında, çamaşır suyu kalıntılarından arındırmak için deiyonize su içerisinde 10 dakika tutulur. Etüvde 60 °C'de 15 dakika bekletilir.
- Paslanmaz çelikten yapılmış monomer kabına 1 gr esansiyel yağ eklenir. Monomer kabı besleme hattına bağlanır.
- PECVD sistemi tabanına, yüzeyleri temizlenen altaşlar yerleştirilir. Reaktör kazanının üzeri kuvarz cam ve bakır bobin ihtiva eden kapak ile kapatılır. Reaktörün basıncı vakum pompası yardımı ile düşürülür. Sonrasında sisteme 30 dakika boyunca azot gazı beslenerek, toz, organik kirleticiler ve silikon dioksit gibi safsızlıklardan arındırılması için pörj yapılır.
- Altaş sıcaklığı su sirkülatörü yardımı ile arzu edilen değere ayarlanır.
- PECVD sisteminde reaktör kazanına belirli akış hızlarında esansiyel yağ monomeri beslenir. Sistemin iç basıncı, basınç kontrol sistemi yardımı ile sabit tutulur.
- Plazma polimerizasyonunun gerçekleşmesi için 13,56 MHz radyo frekansında, bakır elektrotlar yardımı manyetik alan oluşturulur. Plazma değeri arzu edilen değere ayarlanır ve oluşan plazma kontrol edilir.
- Kaplama işlemi tamamlandığında monomer akışı hızı kesilerek sisteme azot gazı beslenir.
- Sistemde bulunan atık monomer gazları, azot gazı ile pörj edildikten sonra pompa ve reaktör arasındaki vakum bölme vanası kapatılarak sistemin

vakumunun kırılması beklenir. Sistem basıncı ile atmosfer basıncı eşit olduğunda polimerik ince film kaplanmış alttaşlar reaktör dışına alınır.

3.6.1 PECVD sisteminde esansiyel yağlardan polimerik ince filmlerin sentezi

PECVD yöntemiyle, defne yağı, portakal yağı ve biberiye yağı gibi doğal kaynaklı monomerlerin kullanılmasıyla polimerik ince film elde edilmesi amaçlanmıştır. Monomerler Tabia Gıda firmasından temin edilmiştir. Silikon (100, p-tipi) ve cam alttaşlar, 1x1 cm² olacak şekilde kesilerek, reaktör kazanına yerleştirilmiştir. Sistemde yoğunlaşmanın engellenmesi için hat sıcaklığı 70°C, reaktör kazanı sıcaklığı 35°C'de ısıtıcı bantlar yardımıyla tutulmuştur. Kullanılan esansiyel yağ monomerler yeterince yüksek buhar basıncına sahip uçucu bileşikler olduğundan, ısıtılmadan reaktöre beslenmiştir. Yapılan çalışmalarda, RF plazma jeneratörü yardımıyla 15 W, 30 W, 45 W ve 60 W değerlerinde plazma gücü değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi 15 dakika ve alttaş sıcaklığı 10°C'de olarak tutulmuştur. Reaksiyon düşük basınç ortamında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon basıncı, pompa ve reaktör arasındaki vakum bölme vanası kullanılarak manuel olarak 300 mTorr'da sabit tutulmuştur. Reaktöre beslenen monomerlerin akış hızı iğne vana yardımıyla kalibrasyon işlemi ile ayarlanarak 0,3 sccm'de sabit tutulmuştur. PECVD sistemi ile gerçekleştirilen kaplama işlemlerinde kullanılan parametreler Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Çizelge 3.9. PECVD yöntemi ile gerçekleştirilen kaplama işlemlerinin deney parametreleri

Numune Adı	Plazma Gücü (W)	Esansiyel Yağ Akış Hızı (sccm)	Reaktör Basıncı (mTorr)	Alttaş Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (dk)
Defne Yağı	15, 30, 45, 60	0,3	300	10	15
Portakal Yağı	15, 30, 45, 60	0,3	300	10	15
Biberiye Yağı	15, 30, 45, 60	0,3	300	10	15

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1 iCVD Yöntemi ile Yüksek Antimikrobiyal Aktiviteye Sahip P(DEAEMA-ko-VBC) Polimerlerinin Sentezi, Antibakteriyellik, Sitotoksosite ve Dayanıklılıklarının Değerlendirilmesi

Polimerik kaplamalar, çeşitli yüzeylere (alttaşlara) uygulanabilen, koruyucu (korozyon direnci, aşınma direnci, UV direnci vb.) dekoratif veya fonksiyonel (antibakteriyel, su itici vb.) özellikler sağlayan ince filmlerdir. Polimerik kaplamaların fiziksel ve kimyasal dayanıklılığı, kaplamanın performansını, ömrünü ve güvenilirliğini etkiler. Bu nedenle, polimerik kaplamaların fiziksel ve kimyasal dayanıklılığını artırmak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında, kaplama malzemesinin bileşimini, yapısını veya morfolojisini değiştirmek ve kaplama yüzeyine fonksiyonel işlemler uygulamak bulunmaktadır.

Silanlama, yüzeylerin adezyonunun artırılması için kullanılan kimyasal bir işlemdir. Bu işlemde, cam, silikon alttaş gibi hidroksil grubu içeren yüzeylerin organosilan grupları ile düşük maliyetli ve efektif olarak kovalent bağlanması sağlanır. Silikon bazlı bileşikler, yüzeyde bulunan hidroksil gruplarına kolaylıkla bağlanabilmektedir.

P(DEAEMA) polimeri içerdiği tersiyer amino grupları nedeniyle antibakteriyel özelliklere sahip, suda çözünen, yumuşak bir polimerdir. Bu polimerin, hastane ortamları, biyomedikal implantlar, tıbbi cihazlar gibi alanlarda endüstriyel olarak kullanılabilmesi için, bakterilere karşı etkili olan kimyasal yapısını korurken mekanik dayanıklılığını da artırmak gerekmektedir.

Bu amaçla, iCVD sisteminde farklı akış hızlarında DEAEMA ve VBC monomerleri kullanılarak, P(DEAEMA-ko-VBC) çapraz bağlı polimerik ince filmler elde edilmesi hedeflenmiştir. Elde edilen P(DEAEMA-ko-VBC) çapraz bağlı polimerik filmler, P(DEAEMA) polimeri ile karşılaştırılmıştır. Kullanılacak olan alttaşlar ile adezyonun artırılması için APTES bileşiği ile silanlama yapılmıştır. Yüzeyi hidroksil gruplarınca zenginleştirmek için oksijen gazı varlığında plazma aktivasyonu yapılmıştır.

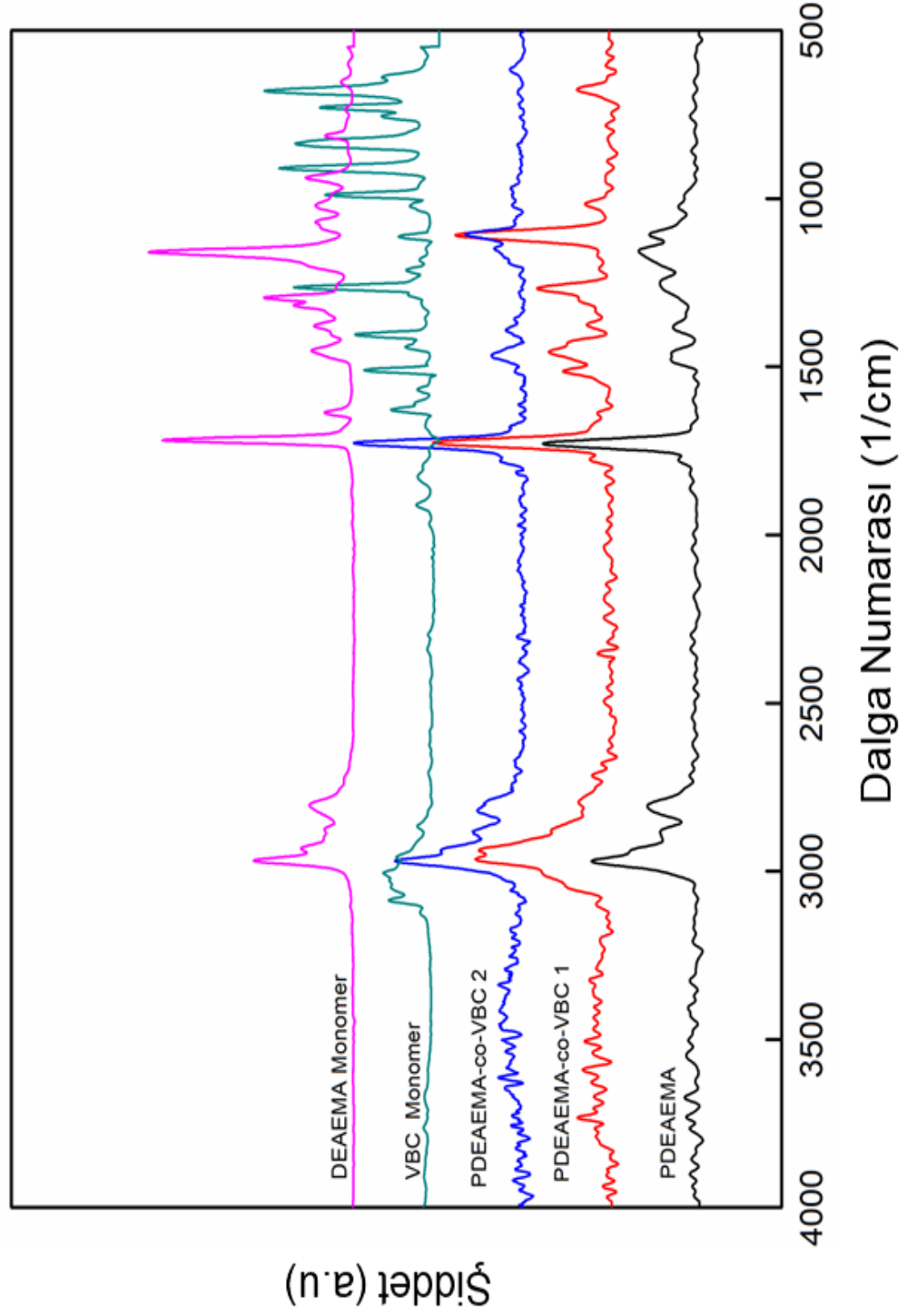
Yapılan işlemler sonucunda, farklı alttaşlar üzerinde elde edilen homopolimer ve kopolimer filmlerin mekaniksel ve kimyasal dayanımı, antibakteriyel etkinliği ve

sitotoksisite özellikleri karşılaştırılmıştır. Antibakteriyel etkinlik testi, gram pozitif S.Aureus ve gram negatif E.Coli bakterileri ile yapılmıştır.



4.2 iCVD Yöntemi ile Elde Edilmiş Polimerik İnce Filmlerin Karakterizasyonları

4.2.1 FT-IR analizi sonuçları



Şekil 4.1. DEAEMA monomeri, VBC monomeri, PDEAEMA, P(DEAEMA-ko-VBC)-1 ve P(DEAEMA-ko-VBC)-2 polimerik filmlerinin FT-IR spektrumları

Silikon alttaş üzerinde homopolimer ve değişen besleme akış oranı kompozisyonlarda kopolimer filmlerin kimyasal yapıları, FT-IR spektrofotometre ile karakterize edilmiştir. FT-IR spektrumlarının alınabilmesi için kaplamalar direkt olarak, analiz yapılacak bölüme konulmuş ve transmisyon modunda analiz gerçekleştirilmiştir. DEAEMA ve VBC monomerleri sıvı olması nedeniyle, sıvı halinde direkt olarak analiz yapılacak bölüme konulmuştur. Şekil 4.1’de elde edilen filmlerin FT-IR spektrumları verilmiştir.

DEAEMA ve VBC monomerleri ve polimerlerine ait karakteristik absorbans pikleri Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelgeye 4.1’e göre DEAEMA monomerinde, 3100-2800 cm^{-1} dalga numaraları arasında metil ve metilen gruplarına ait C-H gerilme titreşimleri, 1750-1700 cm^{-1} dalga numaraları arasında DEAEMA monomerinde bulunan karbonil grubuna ait C=O gerilme titreşimi, 1500-1350 cm^{-1} dalga numaraları arasında C-H eğilme titreşimleri, 1150-1100 cm^{-1} dalga numaraları arasında ester gruplarına ait C-O bağı titreşimlerinin olduğu gözlemlenmektedir. Çizelge 4.2’ de verilen VBC spektrumunda ise 1263 cm^{-1} dalga numarasında Cl-CH₂ grubuna ait sallanma titreşimi, 670 cm^{-1} dalga numarasında C-Cl gerilme olmak üzere karakteristik absorbans pikleri gözlemlenmektedir (Wilson ve ark., 2018; Coates, 2000).

Çizelge 4.1. DEAEMA monomer ve polimerlerin karakteristik özelliklerini temsil eden bant aralıkları ve ithaf edilen bağlar (Afroze ve Bhuiyan, 2013; Coates, 2000; Saripek, 2015)

DEAEMA Monomer	
Dalga Numarası (cm^{-1})	İthaf Edilen Bağlar
2968, 2931, 2875	C-H asimetrik gerilme titreşimi
2803	C-H gerilme titreşimi
1718	C=O gerilme titreşimi
1650–1550	C=C gerilme titreşimi
1485-1445	C-H eğilme titreşimi
1210-1150	C-N gerilme titreşimi
1150-1100	C-O gerilme titreşimi
DEAEMA Polimer	
2968, 2883	C-H gerilme titreşimi
2820-2790	C-H gerilme titreşimi
1725	C=O gerilme titreşimi
1485-1445	C-H eğilme titreşimi
1210-1150	C-N gerilme titreşimi

Şekil 4.1'deki DEAEMA monomeri ve sentezlenen polimerik ince filmlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, monomer piklerinde 2968 , 2931 ve 2875 cm^{-1} dalga numaralarında bulunan absorbands pikleri, metil ve metilen gruplarına ait C-H asimetric gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. iCVD yöntemi ile polimerizasyon sonrası bu piklerin varlığı devam etmektedir.

DEAEMA monomeri ve sentezlenen polimerik ince filmlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, $2820\text{--}2780\text{ cm}^{-1}$ dalga numaraları arasında metil amino gruplarına N-CH₃ ait C-H gerilme titreşimi gözlemlenmektedir. Monomer pikinde bulunan bu titreşim piki, polimerizasyon sonrası da korunmaktadır.

DEAEMA monomerinin FT-IR spektrumu incelendiğinde, metakrilik monomerlerin vinil grubu içermesi nedeniyle, DEAEMA ve VBC monomerlerin 1650 cm^{-1} dalga numarasında vinil grubuna ithaf edilen C=C titreşim pikleri gözlemlenmektedir. Polimerleşme gerçekleştikten sonra C=C titreşim piki kaybolmaktadır. Polimerlerin FTIR spektrumlarında vinil grubuna ithaf edilen bu piklerin kaybolması, polimerleşmenin bu gruplar üzerinden ilerlediğini göstermektedir.

DEAEMA monomer FT-IR spektrumunda bulunan $1485\text{--}1445\text{ cm}^{-1}$ dalga numaraları arasında görülen pik, C-H eğilme titreşimini temsil etmektedir. Bu pikin, polimerizasyon sonrası homopolimer ve kopolimer piklerinde zayıf asimetric eğilme titreşimlerine dönüştüğü değerlendirilmektedir (Coates, 2000).

$1210\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ dalga numaraları arasında bulunan absorbands piki DEAEMA monomerinde bulunan tersiyer amino grubunda bulunan C-N bağlarını temsil etmektedir. Bu pikin şiddeti polimerizasyon sonrası düşmekte ve P(DEAEMA) ve P(DEAEMA-ko-VBC)-2 polimerik ince filmlerinde düşük şiddette gözlemlenmektedir. P(DEAEMA-ko-VBC)-1 polimerik ince filminde bu pikin kaybolduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.2. VBC Monomerinin karakteristik özelliklerini temsil eden bant aralıkları ve ithaf edilen bağlar (Wilson ve ark., 2018; Coates, 2000; Lin-Vien ve ark., 1991)

Dalga Numarası (cm⁻¹)	İthaf Edilen Bağlar
3100-3000	C-H gerilme
1627 cm ⁻¹	C=C gerilme
1508 cm ⁻¹	C-H eğilme
1263 cm ⁻¹	Cl-CH ₂ - sallanma titreşim
906 cm ⁻¹	Monoalkil vinil =CH ₂ sallanma titreşimi
836 cm ⁻¹	C-H eğilme
650-700 cm ⁻¹	C-Cl gerilme titreşimi

2780-2810 cm⁻¹ dalga numaraları arasında bulunan amino grubuna ait C-H gerilme absorbands piki, VBC içeriği arttıkça azalmaktadır. P(DEAEMA-ko-VBC)-1'deki C-H gerilme absorbands pikinin, homopolimer ve P(DEAEMA-ko-VBC)-2'e göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun, VBC'nin çapraz bağlayıcı etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Choi ve ark., 2018).

Şekilde 4.1'de verilen P(DEAEMA-ko-VBC)-1 ve P(DEAEMA-ko-VBC)-2 polimerik ince filmlerinin FT-IR spektrumlarında, VBC monomerinden kaynaklanan klor gruplarının polimer yapısına katılması ile DEAEMA monomer spektrumundan kaynaklanan 1730 cm⁻¹ dalga numarasında bulunan C=O gerilme bağının pik şiddeti düşmektedir. P(DEAEMA-ko-VBC)-2 polimerinin 1730 cm⁻¹ dalga numarasındaki absorbands piki şiddet oranının, P(DEAEMA-ko-VBC)-1 polimerine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmektedir. Bunun sebebinin, çapraz bağlanma ile P(DEAEMA-ko-VBC)-1 polimerinin yapısında klor miktarının daha fazla, oksijen atomlarının daha düşük olmasından dolayı olabileceği şeklinde yorumlanabilir.

VBC monomer spektrumunda 1627 cm⁻¹ dalga numarasında bulunan absorbands pikinin, aril gruplarına ait süstitüe C=C gerilme titreşimine atfedilmektedir (Coates, 2000). P(DEAEMA-ko-VBC)-1 ve P(DEAEMA-ko-VBC)-2 kopolimer piklerinde bulunan C=C pikin şiddetinin düştüğü gözlemlenmektedir. Polimerleşme sırasında C=C bağlarının kırılması, polimer zincirlerinin oluşumunu sağlar. C=C gerilme bağları, 1600-1700 cm⁻¹ dalga numaraları aralığında karakteristik bir absorbands bandını temsil etmektedir. Polimerleşme ilerledikçe bu bandın şiddeti azalır ve sonunda kaybolur. Bu da polimerleşmenin C=C bağlarını tüketerek gerçekleştiğini gösterir (Coates, 2000).

VBC monomerinde 1508 cm^{-1} dalga numarasındaki absorbands piki, molekülle ilişkili para substitüe benzen halkasında bulunan C-H eğilme titreşimlerine atfedilmektedir. Şekil 4.1'deki polimerik ince filmlerin spektrumları incelendiğinde, VBC monomerinin spektrumuna göre polimerik filmlerde bu pikin şiddetinin düştüğü gözlemlenmiştir. P(DEAEMA-ko-VBC)-1 polimerinin 1508 cm^{-1} dalga numarasındaki pik şiddetinin, P(DEAEMA-ko-VBC)-2 polimerine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin, reaksiyon esnasında VBC miktarının P(DEAEMA-ko-VBC)-1 polimerinde daha fazla akış hızı fraksiyonunda beslenmesinden dolayı olduğu değerlendirilmektedir (Wilson ve ark., 2018, Lin-Vien ve ark., 1991).

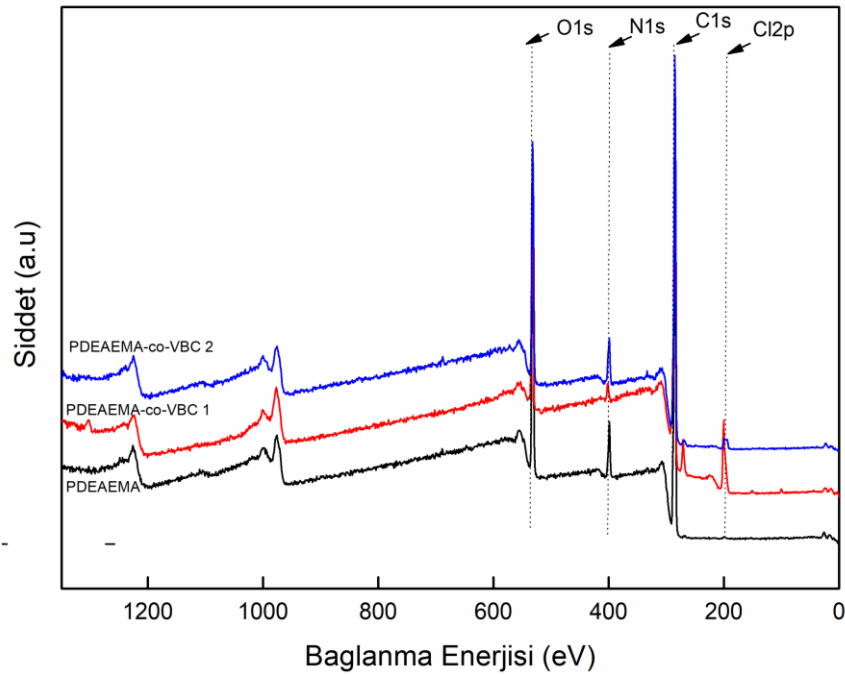
VBC monomerinde, 1263 cm^{-1} dalga numarasında bulunan absorbands piki, molekülle ilişkili Cl-CH₂- sallanma titreşimlerine atfedilmektedir. P(DEAEMA-ko-VBC)-1 polimerinde, 1263 cm^{-1} dalga numarasındaki absorbands Cl-CH₂ sallanma titreşimini temsil eden absorbands pikin, P(DEAEMA-ko-VBC)-2 polimerine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin, P(DEAEMA-ko-VBC)-1 polimerinin sentezi esnasında daha yüksek akış hızı fraksiyonunda VBC monomeri beslenmesidir. P(DEAEMA-ko-VBC)-1 polimer yapısında CH-Cl gruplarının yüksek olması yapıdaki çapraz bağlanmanın daha yüksek olduğunu göstermektedir (Wilson ve ark., 2018).

VBC monomer spektrumlarında 906 cm^{-1} dalga numarasında bulunan absorbands piki, monoalkil vinil grubuna ait =CH₂ sallanma modu titreşimine atfedilmektedir. iCVD sisteminde gerçekleşen polimerizasyon ile bu bağın kırıldığı ve bu pikin şiddeti düştüğü gözlemlenmektedir (Wilson ve ark., 2018).

VBC monomer ve kopolimer spektrumlarında, 670 cm^{-1} dalga numarasında bulunan absorbands piki C-Cl bağını temsil etmektedir (Choi ve ark., 2018). Polimerizasyon sonrası C-Cl bağını temsil eden karakteristik pikin şiddetinin düştüğü gözlemlenmiştir. VBC monomerinin akış hızı fraksiyonunun yüksek olduğu P(DEAEMA-ko-VBC)-1 polimerik filminin spektrumlarında bu pikin şiddetinin yüksek olduğu, P(DEAEMA-ko-VBC)-2 polimerik filminin spektrumlarında ise çok düşük olduğu gözlemlenmiştir.

4.2.2 XPS analizi sonuçları

Silikon alttaş yüzeyine kaplanan P(DEAEMA) homopolimer ve P(DEAEMA-ko-VBC) ile yapılan kopolimer filmlerinin kimyasal yapısı X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS/Thermo Fisher Scientific Monokromik Cu K α X-ray source) analizi ile açığa çıkarılmıştır. Yapılan analiz sonucunda kaplanan polimerik ince filmlerin atomik kompozisyonları ile ilgili bilgi veren XPS kısmi tarama spektrumları Şekil 4.2’de, azot piklerinin protonlanma durumu ile ilgili bilgi veren XPS yüksek çözünürlüklü N1s spektrumları Şekil 4.3’te verilmiştir.



Şekil 4.2. PDEAEMA, P(DEAEMA-ko-VBC)-1 ve P(DEAEMA-ko-VBC)-2’nin XPS kısmi tarama spektrumu sonuçları

Şekil 4.2’deki XPS genel tarama sonuçlarına göre P(DEAEMA) homopolimeri ve P(DEAEMA-ko-VBC) kopolimerlerinde, DEAEMA monomerinin kimyasal formülünden beklendiği gibi karbon, azot ve oksijen atomları gözlenirken, P(DEAEMA-ko-VBC) kopolimer spektrumlarında, Cl atomunu temsil eden ilave klor piki gözlemlenmektedir.

DEAEMA monomeri teorik olarak C₁₀H₁₉NO₂ kimyasal yapısına sahiptir. XPS genel tarama spektrumlarında PDEAEMA polimerinden hesaplanan atomik yüzdelere

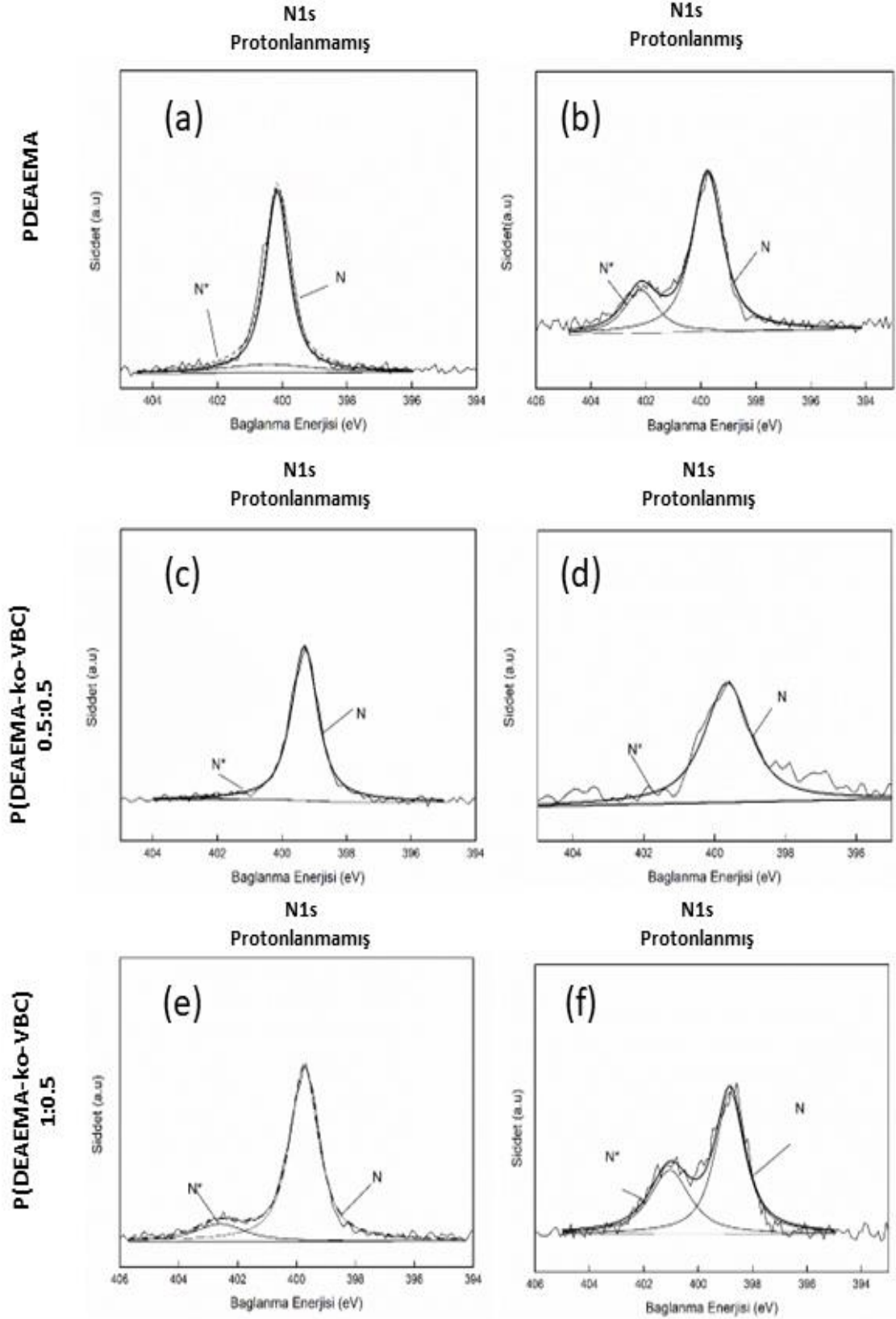
(C/O/N) (10.6/2.9/1), DEAEMA monomerinin kimyasal formülünden hesaplanan teorik atomik yüzdelere iyi bir uyum içindedir (10/2.3/1). Yüzey oksijen konsantrasyonundaki hafif artış, atmosferik oksijen veya nemden kaynaklanan yüzey etkileşiminden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.3. XPS yüzdesel atom konsantrasyonları (%)

Numune Adı	Besleme Oranı (DEAEMA/VBC) [sccm/sccm]	Yüzey Atomik Konsantrasyonları [%]			
		C	O	N	Cl
PDEAEMA	1:0.5	73.18	19.89	6.93	0
P(DEAEMA-ko-VBC)-1	0.5:0.5	74.3	18.09	2.62	4.99
P(DEAEMA-ko-VBC)-2	1:0.5	72.95	19.42	6.64	1.09

Çizelge 4.3 incelendiğinde, kopolimer filmlerdeki klor, azot, oksijen ve karbon atomlarının yüzeydeki atomik konsantrasyonunun, reaktör girişindeki (DEAEMA:VBC) besleme oranına bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Reaktör girişindeki monomer besleme oranı (DEAEMA:VBC) 0.5:0.5 olduğunda, P(DEAEMA-ko-VBC)-1 polimeri elde edilmiş olup, atomik azot ve klor yüzdeleri sırasıyla %2,62 ve %4,99 olarak elde edilmiştir. Reaktör girişindeki monomer besleme oranı (DEAEMA:VBC) 1:0.5 olduğunda, atomik azot ve klor yüzdeleri sırasıyla %6,64 ve %1,09 olarak elde edilmiştir. P(DEAEMA-ko-VBC)-1 polimerik ince filmlerinde klor oranının, P(DEAEMA-ko-VBC)-2 polimerine göre yüksek olduğu, azot ve oksijen oranının ise düşük olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.2'deki XPS kısmi tarama spektrumu sonuçları incelendiğinde P(DEAEMA-ko-VBC)-1 polimerinde bulunan klor pikinin şiddeti, P(DEAEMA-ko-VBC)-2 polimerine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

XPS yüksek çözünürlüklü N1s spektrumları Şekil 4.3'te sunulmuştur. PDEAEMA polimerinin yüksek çözünürlüklü N1s spektrumunda, 399,7 eV bağlanma enerjisindeki pik, tersiyer amin fonksiyonelliğinden kaynaklanmaktadır. Bu pikin, VBC ile kopolimerizasyon gerçekleştirildikten sonra da korunduğu gözlenmektedir. 402 eV bağlanma enerjisindeki pik ise XPS yüksek çözünürlüklü N1s spektrumlarında pozitif yük kazanmış azot gruplarına atfedilmektedir. Polimerik ince filmlerin protonlanma derecesi, 402 eV bağlanma enerjisindeki pikin yüksekliğiyle doğru orantılıdır. Tersiyer amonyum bileşiklerinin, 402 eV bağlanma enerjisindeki pikin varlığı ve şiddeti ile antibakteriyel etkinlik arasında bir ilişki kurulabilmektedir (Xu ve ark., 2006; Beamson ve Briggs, 1992).



Şekil 4.3. P(DEAEMA) homopolimer, P(DEAEMA-ko-VBC)-1 kopolimer ve P(DEAEMA-ko-VBC)-2 kopolimer filmlerinin sırasıyla protonlama işlemi öncesi (a,c,e) ve sonrası (b,d,f) yüksek çözünürlüklü XPS N1s spektrumları

Yapılan çalışmada, oksijen gazı kullanılarak plazma temizleyici (Diener) yardımıyla polimerlerin protonlanması gerçekleştirilmiştir. Plazma işlemi, polimerlerin yapısını ve özelliklerini değiştirmeden yüzeyin fonksiyonelleştirilmesini sağlar.

Şekil 4.3 (a) ve Şekil 4.3 (b), sırasıyla P(DEAEMA) polimerinin protonlama işleminden önce ve sonrasındaki XPS yüksek çözünürlüklü N1s spektrumlarını göstermektedir. Şekil 4.3 (a)'da verilen spektrumda, 399,7 eV bağlanma enerjisinde tersiyer amin gruplarını temsil eden pik görülmektedir. Şekil 4.3 (b)'de verilen XPS yüksek çözünürlüklü N1s spektrumu p(DEAEMA) polimerinin oksijen plazma sistemi ile protonlama işleminden sonraki halini temsil etmektedir. Tersiyer amin gruplarını temsil eden 399,7 eV bağlanma enerjisindeki pikin korunduğu ve ek olarak 402 eV bağlanma enerjisinde bir pik ortaya çıktığı gözlemlenmektedir. 402 eV bağlanma enerjisindeki pik ile, Şekil 4.3 (b)'deki polimerik ince filmlerin antibakteriyel özellik için arzu edilen pozitif yüke sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.3 (c) ve Şekil 4.3 (d)'de, P(DEAEMA-ko-VBC)-1 polimerinin oksijen plazma sistemi ile protonlama işleminden önce ve sonrasında elde edilen XPS yüksek çözünürlüklü N1s spektrumlarını gösterilmektedir. Şekil 4.3 (c)'de verilen spektrumda, 399,7 eV bağlanma enerjisinde tersiyer amin gruplarını temsil eden pik gözlemlenmektedir. Şekil 4.3 (d)'de sunulan XPS yüksek çözünürlüklü N1s spektrumu ise P(DEAEMA-ko-VBC)-1 polimerinin oksijen plazma sistemi ile protonlama işlemi sonrasındaki durumunu göstermektedir. 399,7 eV bağlanma enerjisindeki tersiyer amin gruplarını temsil eden pikin korunduğu, fakat 402 eV bağlanma enerjisindeki pikin çok düşük olduğu gözlemlenmektedir. Bu durumun sebebi, reaktöre beslenen VBC monomerinin yüksek akış hızı fraksiyonuna sahip olması nedeniyle aşırı çapraz bağlanma olması ve tersiyer amino gruplarının protonlanmasını engellemesidir.

Şekil 4.3 (e) ve Şekil 4.3 (f)'de verilen P(DEAEMA-ko-VBC)-2 polimerinin oksijen plazma sistemi ile protonlanmadan önce ve sonra elde edilen XPS yüksek çözünürlüklü N1s spektrumları gösterilmektedir. Polimerik ince filmlerin spektrumları incelendiğinde, her bir pikte 399,7 eV bağlanma enerjisinde tersiyer amin piklerini temsil eden pikin korunduğu gözlemlenmektedir.

Şekil 4.3 (e)'de 402 eV bağlanma enerjisinde pozitif yüke sahip azot pikinin varlığı dikkat çekmektedir. Bunun sebebinin DEAEMA ve VBC monomerlerinin kopolimer oluşturması ile polimerik yapıda meydana gelen kimyasal değişimden

kaynaklandığı değerlendirilmektedir. iCVD sisteminde yapılan kopolimerizasyon reaksiyonu sonrası, P(DEAEMA-ko-VBC)-2 polimerinin yapısında bulunan tersiyer amino gruplarının protonlanmış olduğu gözlemlenmektedir. P(DEAEMA-ko-VBC)-1 polimerik ince filmlerinin protonlanma öncesi XPS N1s spektrumlarında bu pik tespit edilememektedir. Bu durum, reaktöre beslenen VBC miktarının artmasının (0.5:0.5 olmasının) yapıya daha fazla klor atomunun dahil edilmesine neden olduğunu ve tersiyer amino gruplarının pozitif yük kazanmasını engellediğini göstermektedir.

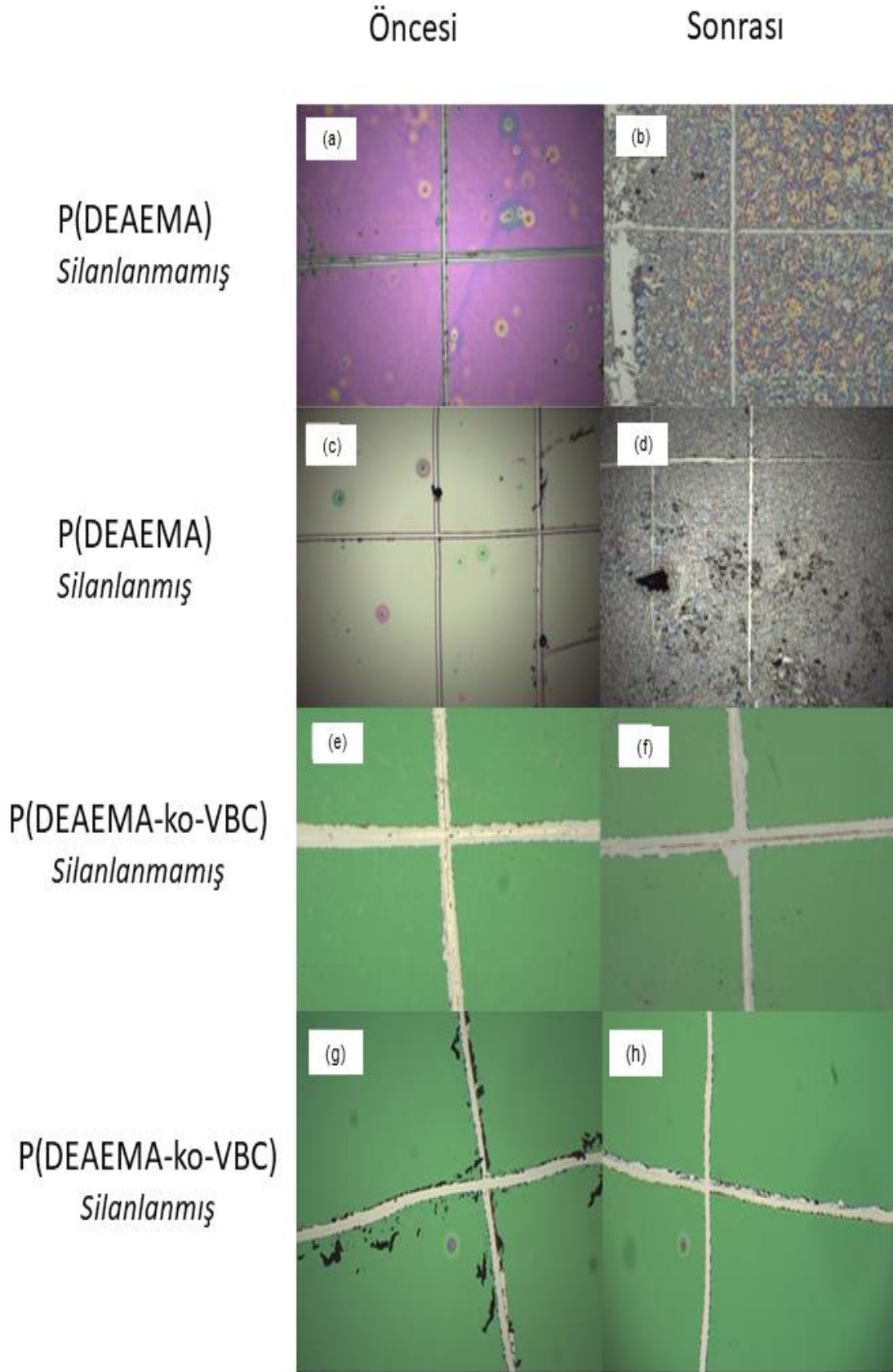
Şekil 4.3 (f)'te, oksijen plazma işlemi ve protonlama sonrasında elde edilen XPS yüksek çözünürlüklü N1s spektrumları incelendiğinde, 402 eV bağlanma enerjisindeki pikin Şekil 4.3 (e)'ye kıyasla arttığı gözlemlenmiştir. Bu artışın, protonlama işlemiyle birlikte yapıya daha fazla oksijen atomu dahil olmasından ve tersiyer amonyum grubunun pozitif yük kazanmasından dolayı olduğu düşünülmektedir.

Yapılan bu gözlemler sonucunda, oksijen plazma işlemi ile protonlama işleminin polimerik yapı üzerindeki kimyasal değişiklikleri ve fonksiyonel grupların özelliklerini etkileyen önemli faktör olduğunu göstermektedir.

4.2.3 Optik mikroskop sonuçları

Adezyon, kaplama malzemesinin yüzey molekülleri ile kimyasal veya fiziksel etkileşime girmesi sonucu oluşur. Adezyonun yüksek olması, kaplamanın yüzeye daha sıkı bağlanması ve daha uzun ömürlü olması anlamına gelir. Bu amaçla iCVD yöntemi ile kaplanan cam, PET ve kumaş alttaşıların her biri kaplama öncesi, plazma temizleyici ile oksijen varlığında plazma aktivasyonu yapılmış ve APTES bileşiği ile silanlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem ile, kaplanacak olan polimerik ince filmlerin yüzeye daha iyi adezyonunun sağlanması amaçlanmıştır.

Çapraz bağlama, kaplama malzemesinin moleküllerinin birbirine bağlanmasını sağlayan bir reaksiyondur. Bu reaksiyon, kaplamanın sertlik, aşınma direnci, çizilme direnci, ısı direnci ve kimyasal direncini artırır. Çapraz bağlama yöntemleri arasında, radyasyon ile çapraz bağlama, kimyasal çapraz bağlama, ısı çapraz bağlama ve polimerizasyon esnasında çapraz bağlayıcılar kullanma gibi yöntemler bulunmaktadır.



Şekil 4.4. Silikon alttaş üzerine kaplanmış P(DEAEMA) ve P(DEAEMA-ko-VBC) polimerik ince filmlerin bant yapışma testi öncesi (a,c,e,g) ve sonrası (b,d,f,g) görüntüsü

Bu çalışmada, VBC monomerleri DEAEMA monomerinin yapısına kopolimerizasyon tekniği ile katılarak, polimerik ince filmlerin mekanik ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Kopolimerizasyon tekniği ile DEAEMA monomerinin yapısına VBC monomerleri dahil olarak yapının sertlik ve aşınma direncinin artışının sağlanması amaçlanmıştır.

Bant yapışma testi, boya ve kaplama filmlerinin yapışma özelliklerini değerlendirmek için kullanılan bir test yöntemidir. Bu yöntem, bir kaplamanın veya boyanın bir yüzeye ne kadar iyi yapıştığını belirlemek için kullanılır. Bu amaçla, filmin yüzeyine kesikler atılarak bant uygulanır ve bant çekilirken filmin nasıl ayrıldığı ve yapışma dayanımı gözlemlenir. İnşaat, otomotiv, denizcilik ve havacılık endüstrisi, metal endüstrisi, boya ve kaplama endüstrisi gibi birçok uygulama alanında, bu yöntem kaplama ve boya işlemlerinin kalitesini belirlemede kullanılmaktadır.

Tez çalışmasında kaplamanın dayanıklılığını ölçmek için, bant yapışma testi doğrultusunda, silikon alttaş yüzeye kaplanan polimerik ince filmlerin yüzeyi maket bıçağı ile çizilmiş ve yüzeye basınca duyarlı yapıştırıcı bant (Scotch Tape, 3M) ile yapıştırılmıştır. Bant yüzeyden çekildiğinde, yüzeydeki filmin maruz kaldığı etki optik mikroskop yardımı ile gözlemlenmiştir.

Optik mikroskop sonuçlarında, Şekil 4.4 (a) ve Şekil 4.4 (b) P(DEAEMA) polimerik kaplamaların bant yapışma testi öncesi ve sonrası görüntüsünü vermektedir. Şekil 4.4 (b)'deki görüntüler incelendiğinde, iCVD yöntemi ile silikon alttaş üzerine kaplanmış olan ince filmlerin, bant yapışma testi sonrasında yüzeyden ayrıldığı ve soyulmaların meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bu kusurlar, P(DEAEMA) polimerik filminin dayanıklılığının düşük olduğunu göstermektedir.

Silikon yüzeylerin APTES bileşiği ile silanlama işlemi sonrası elde edilen görüntüler, Şekil 4.4 (c) ve 4.4 (d)'de verilmiştir. Şekil 4.4 (d)'deki görüntüler incelendiğinde, yapışma bandı testi sonrası soyulmanın ve yüzeyden kalkmanın, Şekil 4.4 (b)'deki görüntülere göre daha az olduğu gözlemlenmiştir. Silikon alttaş yüzeylerin silan grubu içeren bileşikler ile maruz bırakılmasının, kaplanan polimerik ince filmlerin alttaş ile adezyonunda olumlu etki gösterdiği gözlemlenmiştir. Fakat yüzeyin üst kısmında bant yapışma testinden dolayı aşınmış bir görüntü olduğu gözlemlenmektedir. Bu durumun nedeni, kaplamanın yumuşak olması ve mekanik kuvvetlere karşı direncinin olmamasıdır. Sertlik ve aşınma direncini arttıracak işlemlerden biri, çapraz bağlama tekniğidir.

Çapraz bağlamanın sertlik ve aşınma direncine etkisinin tek başına test edilebilmesi için, iCVD sisteminde DEAEMA ve VBC monomerleri yardımıyla çapraz bağlanmış polimerler, silanlama yapılmamış silikon alttaşıyla kaplanmıştır. Şekil 4.4 (e) ve Şekil 4.4 (f)'de elde edilen görüntüler verilmiştir. Şekil 4.4 (f)'de verilen bant yapışma bandı testi sonrası görüntülerinde, kaplamanın aşınma direnci ve sertliğinin, Şekil 4.4 (d)'ye göre daha yüksek olduğu yüzeydeki pürüzlü görüntünün ortadan kalktığı gözlemlenmiştir. Bu durum DEAEMA monomerinin VBC monomeri ile çapraz bağlanması ile kaplamanın sertliğinin ve aşınma direncini arttırdığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlarda yüzeyden kalkma ve soyulmaların devam ettiği gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin yüzey ile adezyon kuvvetinin düşük olmasından dolayı olduğu değerlendirilmektedir.

Bunu hipotezi doğrulamak için bir sonraki çalışmada silanlama yapılmış olan alttaşlar üzerine iCVD sisteminde kopolimerizasyon tekniği ile çapraz bağlanmış P(DEAEMA-ko-VBC) polimerik ince film kaplanmıştır. Şekil 4.4 (h)'de görüldüğü gibi, silanlama işlemi sonrasında yüzey adezyonu önemli ölçüde iyileşmiştir. Silanlama işlemi sayesinde, yüzeyde soyulma veya çatlama gibi kusurların önlemlendiği gözlemlenmiştir.

Elde edilen optik mikroskop sonuçlarına göre APTES bileşiği ile yapılan silanlama işleminin yüzey adezyonunu arttırdığı, DEAEMA monomerinin iCVD sisteminde VBC monomeri ile çapraz bağlanmasının ise polimerin sertlik ve aşınma dayanıklılığını arttırdığı gözlemlenmiştir.

4.2.4 Antibakteriyel etkinlik testi sonuçları

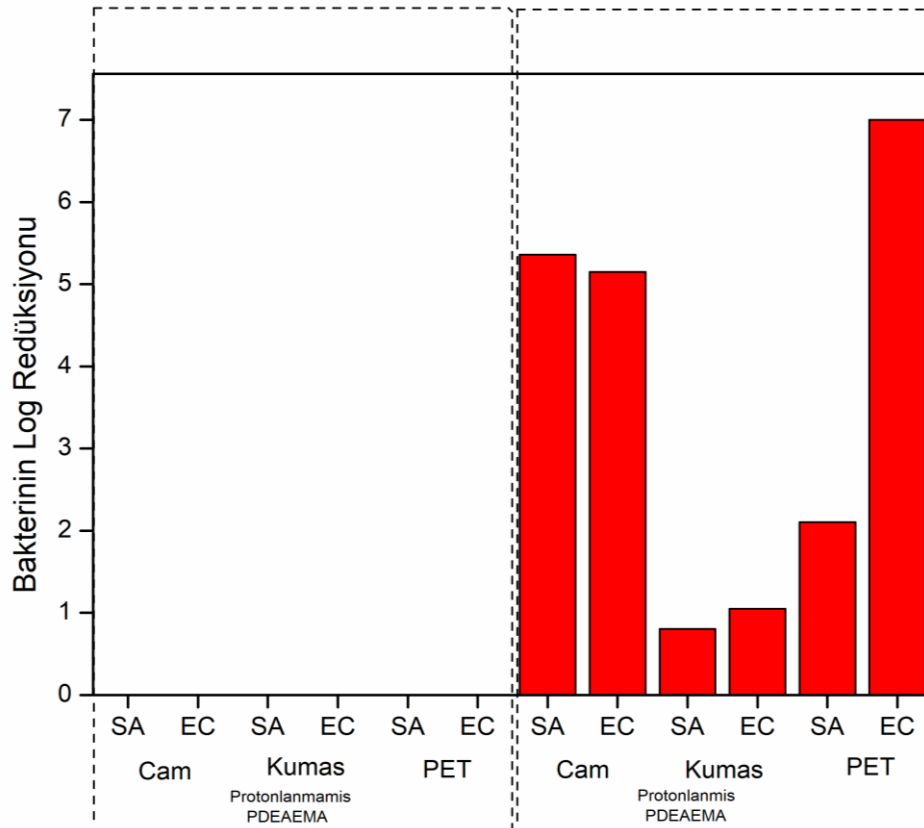
Reaktör içine farklı monomer besleme akış oranlarıyla beslenerek elde edilen P(DEAEMA), P(DEAEMA-ko-VBC)-1 ve P(DEAEMA-ko-VBC)-2 polimerlerinin bakteri öldürme performanslarının belirlenmesi amacıyla antibakteriyel etkinlik testleri gerçekleştirilmiştir. Özellikle hastane enfeksiyonlarında en çok karşılaşılan S.Aureus ve E.Coli bakterileri, antibakteriyel etkinlik testleri için kullanılmıştır.

Analiz laboratuvarlarında, antimikrobiyal maddeler, kimyasallar, dezenfektanlar ve farklı antibakteriyel kaplamaların antibakteriyel etkinlik testlerinde, bakteri öldürme etkinliği logaritmik redüksiyon faktörü ile ifade edilmektedir (Kaçmaz ve ark., 2005). Logaritmik redüksiyon faktörü, antibakteriyel malzeme uygulanmamış yüzey ile

antibakteriyel malzeme uygulanmış deney yüzeylerinde, canlı kalmış mikroorganizma sayılarının arasındaki farktır. Deney yüzeylerinde belirlenmiş sürelerde logaritmik ölçekte 1 öldürme sağlanıyorsa, 10'luk tabanda 10 bakteriden 9'unu öldürdüğü varsayılmaktadır.

P(DEAEMA), tersiyer amino grubuna sahip polikasyonik polimer ailesine mensuptur. P(DEAEMA) gibi polikasyonik polimerler pozitif yüklü grupların sayısı değiştirilebilen sarkıt bazık fonksiyonel gruplar içermektedir. Protonlama sonrası hidrofilik etkileşimleri, net yükleri ve iyonlaşma dereceleri değişir (Bazban-Shotorbani ve ark., 2017).

Oksijen plazma yönteminin avantajı, kısa maruz bırakma sürelerinde yüzeye zarar vermeden fonksiyonelleştirilebilmesidir. Kaplanan polimerik ince filmlerin nanoboyutta olması nedeniyle yüzeye zarar verilmemesi çok önemlidir. Bu sebeple yapılan çalışmalarda plazma temizleyici (Diener) ile oksijen gazı ortamında yüzey protonlama işlemi yapılmıştır.

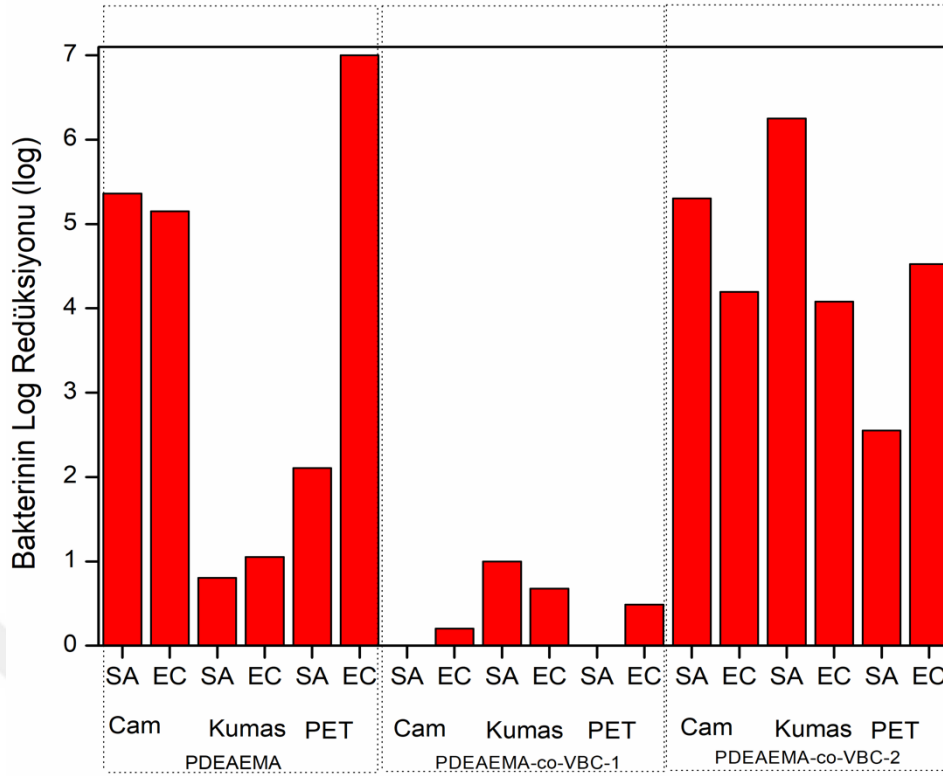


Şekil 4.5. Farklı alttaşlara kaplanmış P(DEAEMA) polimerik ince filmlerin logaritmik redüksiyon cinsinden E.Coli (E) ve S.Aureus (SA) bakterilerine karşı antibakteriyel etkinlik testi sonuçları

P(DEAEMA) polimerik ince filmlerinin protonlama öncesi ve protonlama sonrası antibakteriyel etkinlik testi sonuçları Şekil 4.5'te verilmiştir. P(DEAEMA) polimerik ince filmlerinin pozitif yüke sahip olan protonlanmış yüzeylerde, S.Aureus ve E.Coli bakterilerine karşı yüksek antibakteriyel öldürme oranlarına sahip olduğu, protonlanmamış yüzeylerde herhangi bir antibakteriyel öldürmeye sahip olmadığı görülmektedir.

Şekil 4.6'daki sonuçlarda protonlanmış yüzeylerde cam üzerine kaplanmış polimerik ince filmlerde S.Aureus'a karşı 5,36 log redüksiyon, E.Coli'ye karşı 5,14 log redüksiyon, kumaş üzerine kaplanmış polimerik ince filmlerde S.Aureus'a karşı 0,80 log redüksiyon, E.Coli'ye karşı 1,05 log redüksiyon, PET üzerine kaplanmış polimerik ince filmlerde S.Aureus'a karşı 2,10 log redüksiyon, E.Coli'ye karşı 7 log redüksiyon elde edilmiştir.

S.Aureus'a karşı en yüksek logaritmik redüksiyonun cam yüzeylerde olduğu gözlemlenirken, E.Coli bakterisinde en yüksek PET yüzeylerde olduğu gözlemlenmiştir. Cam yüzeylerin temas açısı yaklaşık 55-60° iken, PET yüzeylerin temas açısı yaklaşık 78-80°'dir (Fadel ve ark., 2020). PET yüzeylerinde antibakteriyel logaritmik redüksiyonunun daha yüksek çıkmasının nedeni, yüzeyin düşük yüzey enerjisine sahip olması ve yüzey üzerine kaplandığında oluşturduğu morfolojiden kaynaklı olabilir. Gram pozitif ve gram negatif bakteriler, kaplandıkları yüzeylerin morfolojisinden, yüzey yükünden, yüzey enerjisinden ve hücre zarlarındaki farklılıklardan dolayı farklı etki göstermektedir. Gram negatif olan E.Coli bakterisi, PET yüzey üzerine kaplanmış P(DEAEMA) polimerine bakteriyel olarak daha iyi yapıştığı ve beraberinde hücre zarı ile daha iyi etkileşime girebilmesine neden olduğu değerlendirilmektedir.



Şekil 4.7. Farklı alttaşlara kaplanmış P(DEAEMA), P(DEAEMA-ko-VBC)-1 ve P(DEAEMA-ko-VBC)-2 ince filmlerin logaritmik redüksiyon cinsinden E.Coli (EC) ve S.Aureus (SA) bakterilerine karşı antibakteriyel etkinlik testi sonuçları

Şekil 4.7'de P(DEAEMA), P(DEAEMA-ko-VBC)-1 ve P(DEAEMA-ko-VBC)-2 polimerik ince filmlerin S.Aureus ve E.Coli bakterilerine karşı antibakteriyel etkinlik grafiği verilmiştir. Polimerik ince filmlerin antibakteriyel etkinliği incelendiğinde, P(DEAEMA-ko-VBC)-2 ve P(DEAEMA) polimerik ince filmlerinin her iki bakteriye karşı yüksek antibakteriyel etkinlik gösterdiği gözlemlenmiştir. Ancak, P(DEAEMA-ko-VBC)-1 polimerik ince filmlerinin antibakteriyel etkinliğinin düşük olduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 4.3'te belirtildiği gibi, P(DEAEMA-ko-VBC)-1 filminin XPS sonuçlarında, protonlanmış azot pikinin gözlemlenmediği tespit edilmiştir. P(DEAEMA-ko-VBC)-1 filminin XPS N1s yüksek çözünürlüklü spektrumlarında pozitif yüke sahip azot pikinin düşük olma sebebi, monomer besleme akış oranında VBC miktarının artmasıyla çapraz bağlanma derecesinin artması ve buna bağlı olarak yapıya daha fazla klor atomu girmesi ile azot atomunun azalmasına bağlanmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda da bu husus ile benzer sonuçlar elde edilmiş ve bu değerlendirmeleri desteklemiştir (Choi ve ark., 2018).

Şekil 4.7'deki polimerik ince filmlerinin antibakteriyel etkinlik analizi sonuçları incelendiğinde, farklı yüzey tiplerinde, P(DEAEMA-ko-VBC)-2 polimerik ince filmlerinin, P(DEAEMA-ko-VBC)-1 polimerik ince filmlerine göre daha yüksek antibakteriyel etkinlik gösterdiği gözlemlenmiştir.

P(DEAEMA-ko-VBC)-1 polimerik ince filmlerde S.Aureus'a sadece kumaş yüzeylerde logaritmik indirgenme olduğu gözlemlenirken, E.Coli bakterisinde en yüksek logaritmik indirgenmenin kumaş yüzeylerde olduğu gözlemlenmiştir.

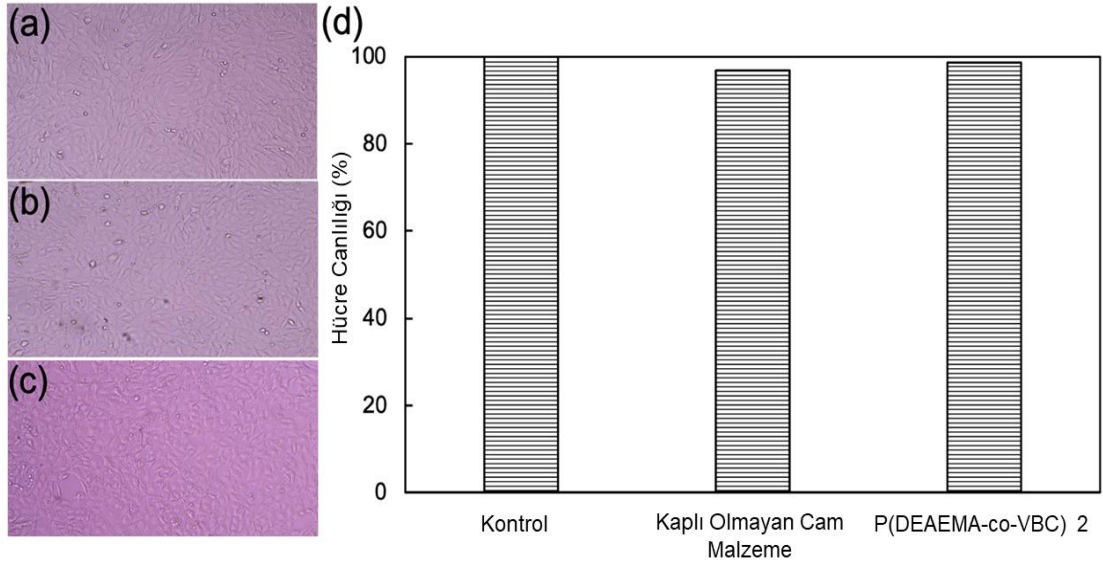
P(DEAEMA-ko-VBC)-2 polimerik ince filmlerde S.Aureus'a karşı en yüksek logaritmik redüksiyonun kumaş yüzeylerde olduğu gözlemlenirken, E.Coli bakterisinde en yüksek PET yüzeylerde olduğu gözlemlenmiştir.

Kumaş yüzeylerinde, P(DEAEMA-ko-VBC)-2 kopolimer ince filmler, P(DEAEMA) homopolimer filmlere göre daha yüksek bir antibakteriyel aktivite sergilemektedir. Bunun sebebinin, kopolimer filmlerin kaplama dayanıklılığının yüksek olmasının dolayı, kumaş gibi esneyen ve girintili yüzeylerde yüksek antibakteriyel etkinlik gösterdiği değerlendirilmektedir. Esneyen ve girintili yüzeylerin dayanıklı bir özelliğe sahip olması, esneme esnasında yüzey yırtılmaları, yüzeyden delaminasyon ve yüzeyden kalkmanın engellenmesi için önemlidir. Yüzeyden yırtılması ve yüzeyden kalkma gibi durumlar, yüzey alanını, yüzeyin bakteri ile muhtemel etkileşimini azaltacağı için antibakteriyel etkinliğin düşeceği değerlendirilmektedir. P(DEAEMA-ko-VBC)-2'nin çapraz bağlı sert kopolimerik yapısı, aşınmalara ve mekanik streslere karşı daha dayanıklı olması nedeniyle bu olumsuz etkilerin gözlemlenmesini engellediği değerlendirilmektedir.

E.Coli bakterisi, hem P(DEAEMA), hem de P(DEAEMA-ko-VBC)-2 polimerik ince filmlerde, PET filmin üzerine kaplanması ile yüksek antibakteriyel etkinliğe sahip olmuştur. PET filmin düşük yüzey enerjili, pürüzsüz bir yüzeye sahip olması nedeniyle, üzerine kaplanan polimerik filmin oluşturduğu morfoloji, cam ve kumaş yüzeylere göre E.Coli bakterisinin hücre zarı ile daha iyi etkileşime girmiş olabileceği düşünülmektedir.

4.2.5 Sitotoksosite (hücre canlılık) testi sonuçları

Antibakteriyel etkinliğe sahip olan polimerlerin günlük hayattaki uygulamalarda kullanımı için toksik olmamaları son derece önemlidir. Bu bağlamda, iCVD yöntemi ile elde edilmiş polimerik ince filmlerin olası toksik etkilerini belirlemek amacıyla XTT prosedürü kullanılarak NIH/3T3 hücreleri üzerinde canlılık etkisi değerlendirilmiştir. Bu testler, polimerik ince filmlerin biyoyumluğunu ve güvenliğini belirlemede önemli bir adım oluşturmaktadır. Böylece bu polimerlerin biyomedikal ve diğer tıbbi uygulamalarda güvenle kullanılabilmesi sağlanmaktadır.



Şekil 4.8. NIH/3T3 hücrelerinin 72 saat inkübasyon sonrası (a) kontrol, (b) kaplı olmayan cam alttaşı, (c) P(DEAEMA-ko-VBC)-2 polimerik ince filmler ile kaplı cam alttaşı üzerindeki optik mikroskop ve (d) hücre canlılık testi sonuçları

Hücre canlılığı yüzdeleri, kontrol grubu, sadece cam alttaşı ve P(DEAEMA-ko-VBC)-2 polimerik ince film kaplı cam alttaşları arasında karşılaştırılarak incelenmiştir. Şekil 4.8.(a), Şekil 4.8.(b) ve Şekil 4.8.(c)'deki mikroskopik görüntüler incelendiğinde, 72 saat maruz bırakılması sonrası NIH/3T3 hücrelerinin canlılığının tamamen korunduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.8.(d)'deki grafiksel sonuçlar incelendiğinde kontrol grubunda hücre canlılığı %100, kaplanmamış alttaşıta %96,89, PDEAEMA-VBC-2 kaplı olan yüzeylerde %98,55 olarak elde edilmiştir. Elde edilen test sonuçlarına göre, P(DEAEMA-ko-VBC)-2 ince filminin hücrelere karşı toksik olmadığı gözlemlenmiştir.

4.3 iCVD Yöntemi ile Pürüzlülüğe Sahip Polimerik İnce Filmlerin Elde Edilmesi ve Pürüzlülüğün Antibakteriyel Özelliklerine Etkisinin Değerlendirilmesi

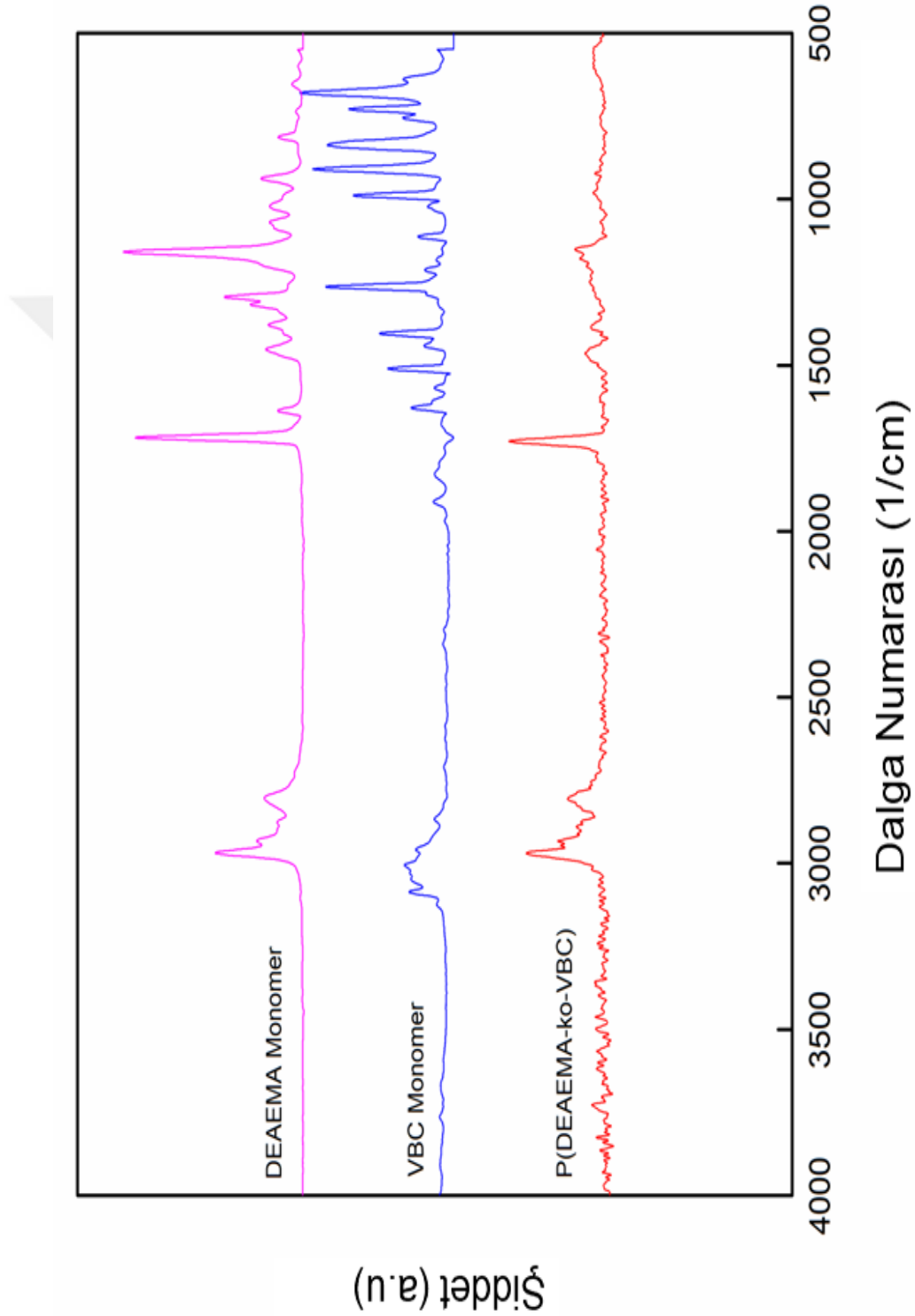
Doğadaki bazı malzemeler, yüzey topolojileri sayesinde kirliliğe ve bakteri oluşumuna karşı dirençli özellikler gösterir. Örneğin, lotus yapraklarının yüzeyi mikro papiller denilen çıkıntılarla kaplıdır ve bu çıkıntılar üzerinde nanotüpler bulunur. Bu hiyerarşik yapı, lotus yapraklarının kendiliğinden temizlemesini sağlar. Doğadaki bu üstün özellikler, biyofilmlerin oluşumunu engelleyen ve yüzeye gelen bakterileri inaktive eden benzer malzeme ve yapıların tasarımında doğadan ilham alınmasını sağlamıştır.

Bu çalışmanın amacı, doğadaki pürüzlü, hidrofobik ve antibakteriyel özelliklere sahip yüzeyleri taklit etmek için zımpara kâğıdı kullanarak yumuşak litografi yöntemi yardımıyla pürüzlü yüzeyler elde etmektir. Elde edilen yüzeylere iCVD yöntemiyle polimerik ince filmler uygulanarak yüksek seviyede antibakteriyel etkinlik elde edilmesi hedeflenmiştir.

Pürüzlü yüzeyler elde etmek için kumlama işlemlerinde kullanılan zımpara kağıtları tercih edilmiştir. Zımpara kağıtlarının yüzeyinde bulunan pürüzlü yapılar, PDMS polimeri kullanılarak taklit edilmiştir. Zımpara yüzeyleri üzerine PDMS polimeri dökülerek yumuşak litografi uygulanmış ve zımpara kağıdının yüzey morfolojisi PDMS polimeri üzerine aktarılmıştır. Zımpara deseni kopyalanmış PDMS yüzeylerine antibakteriyel özellik kazandırmak için, DEAEMA ve VBC monomerleri kullanılarak iCVD yöntemi ile polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen filmlerin antibakteriyel etkinlikleri, gram negatif E.Coli ve gram pozitif S.Aureus bakterilerine karşı test edilmiştir.

4.4 iCVD Yöntemi ile Pürüzlü Yüzeyler Üzerinde Elde Edilmiş Polimerik İnce Filmlerin Karakterizasyonları

4.4.1 FT-IR analizi sonuçları



Şekil 4.9. DEAEMA monomeri, VBC monomeri ve P(DEAEMA-ko-VBC) polimerik filminin FTIR Spektrumları

Elde edilen filmlerin kimyasal yapıları, FT-IR analizi ile karakterize edilmiştir. Silikon alttaşı üzerinde (500 ± 20 nm) kalınlıklarda kopolimer filmler elde edilmiştir. Silikon alttaşı üzerinde elde edilmiş kopolimer filmler, FT-IR spektrumlarının alınabilmesi için direkt olarak analiz yapılacak bölüme konulmuş ve transmisyon modunda analiz gerçekleştirilmiştir. DEAEMA ve VBC monomerleri sıvı halinde direkt olarak analiz yapılacak bölüme konulmuş ve transmisyon modunda analiz gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9’da DEAEMA ve VBC monomerleri ile elde edilmiş P(DEAEMA-ko-VBC) kopolimer filminin FT-IR spektrumları verilmiştir.

DEAEMA ve VBC monomerleri ve polimerlerine ait karakteristik absorban pikleri Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5’te verilmiştir. Çizelgeye 4.4’e göre, $3100-2800\text{ cm}^{-1}$ dalga numaraları arasında metil ve metilen gruplarına ait C-H gerilme titreşimleri, 2800 ve 1200 cm^{-1} dalga numaraları arasında tersiyer amino grubuna ait C-H ve C-N titreşimleri, $1750-1700\text{ cm}^{-1}$ dalga numaraları arasında DEAEMA monomerinde bulunan karbonil grubuna ait C=O gerilme titreşimi, $1500-1350\text{ cm}^{-1}$ dalga numaraları arasında C-H eğilme titreşimleri, $1210-1150\text{ cm}^{-1}$ dalga numaraları arasında ester gruplarına ait C-N bağı titreşimleri olduğu gözlemlenmektedir.

Çizelge 4.4. DEAEMA monomerinin karakteristik özelliklerini temsil eden bant aralıkları ve ithaf edilen bağlar (Afroze ve Bhuiyan, 2013; Coates, 2000; Saripek, 2015)

DEAEMA Monomer	
Dalga Numarası (cm^{-1})	İthaf Edilen Bağlar
2968, 2931, 2875	C-H asimetrik gerilme titreşimi
2803	C-H gerilme titreşimi
1718	C=O gerilme titreşimi
1650–1550	C=C gerilme titreşimi
1485-1445	C-H eğilme titreşimi
1210-1150	C-N gerilme titreşimi
DEAEMA Polimer	
2968, 2883	C-H gerilme titreşimi
2820-2790	C-H gerilme titreşimi
1725	C=O gerilme titreşimi
1485-1445	C-H eğilme titreşimi
1210-1150	C-N gerilme titreşimi
1150-1100	C-O gerilme titreşimi

Çizelge 4.5'te verilen VBC monomer spektrumunda ise 1263 cm^{-1} dalga numarasında ise Cl-CH_2 grubuna ait sallanma titreşimi, 670 cm^{-1} dalga numarasında C-Cl olmak üzere karakteristik absorbands pikleri gözlemlenmektedir (Wilson ve ark., 2018; Coates, 2000).

Şekil 4.9'daki DEAEMA monomeri ve sentezlenen P(DEAEMA-ko-VBC) polimerik ince filmlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, 2968, 2931 ve 2875 cm^{-1} dalga numaralarında metil ve metilen gruplarına ait C-H asimetrik gerilme titreşimleri gözlemlenmektedir. $2820\text{--}2780\text{ cm}^{-1}$ dalga numaraları arasında metil amino N-CH_3 gruplarına ait C-H gerilme titreşimi absorbands pikini temsil etmektedir. Bu piklerin, kopolimer piklerinde bulunması, DEAEMA monomerinden kaynaklanan metil amino gruplarının korunduğunu göstermektedir. Kopolimerde bu pikin, DEAEMA monomer spektrumlarına göre bir miktar daha düşük olmasının sebebinin, VBC'nin çapraz bağlayıcı etkisinden dolayı azot atomlarının konsantrasyonlarını düşürmesinden dolayı olduğu değerlendirilmektedir (Choi ve ark., 2018).

P(DEAEMA-ko-VBC) polimerik filminin FTIR spektrumunda, C=O gerilme titreşimi için karakteristik olan 1718 cm^{-1} dalga sayısındaki pik, VBC monomerinin DEAEMA monomeri ile çapraz bağlanmasından dolayı zayıflamış ve 1730 cm^{-1} dalga numarasına doğru kaymıştır.

Şekil 4.9'da gösterilen DEAEMA monomerinin FT-IR spektrumunda, C-H eğilme titreşimini gösteren $1485\text{--}1445\text{ cm}^{-1}$ dalga numarası aralığındaki pik, polimerizasyon sonucunda zayıf asimetrik eğilme titreşimlerine dönüşmüştür. Bu dönüşüm, monomerin polimer zincirine katılmasıyla C-H bağlarının polaritesinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Bu şekilde, C-H eğilme titreşimleri daha düşük enerjili ve daha geniş bantlı hale gelmiştir (Coates, 2000).

$1210\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunan absorbands piki, DEAEMA monomerinde bulunan tersiyer amino grubunda bulunan C-N bağlarına ait karakteristik gerilme titreşimini göstermektedir (Coates, 2000). C-N bağlarını temsil eden pik P(DEAEMA-ko-VBC) polimerik ince filmlerinde, VBC monomerinden meydana gelen çapraz bağlanma ve azot atomlarının konsantrasyonlarının azalması nedeniyle bu pikin şiddetinin düştüğü değerlendirilmektedir.

Çizelge 4.5. VBC Monomerinin karakteristik özelliklerini temsil eden bant aralıkları ve ithaf edilen bağlar (Wilson ve ark., 2018; Coates, 2000)

Dalga Numarası (cm⁻¹)	İthaf Edilen Bağlar
3100-3000 cm ⁻¹	C-H gerilme
1627 cm ⁻¹	C=C gerilme
1508 cm ⁻¹	C-H eğilme
1263 cm ⁻¹	Cl-CH ₂ - sallanma titreşim
910 cm ⁻¹	Monoalkil vinil =CH ₂ sallanma titreşimi
836 cm ⁻¹	C-H eğilme
650-700 cm ⁻¹	C-Cl gerilme titreşimi

VBC monomerinde 1508 cm⁻¹ dalga numarasındaki absorbands piki, benzen halkasının para konumundaki C-H bağlarının eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. VBC monomeri ile kopolimerize edilen polimerik ince filmlerin FT-IR spektrumlarında da görülmektedir. Ancak, pikin şiddeti, monomer spektrumundaki değerden daha düşüktür. Bu durum, kopolimerizasyon sırasında benzen halkasının eğilme titreşimlerinin düştüğünü göstermektedir.

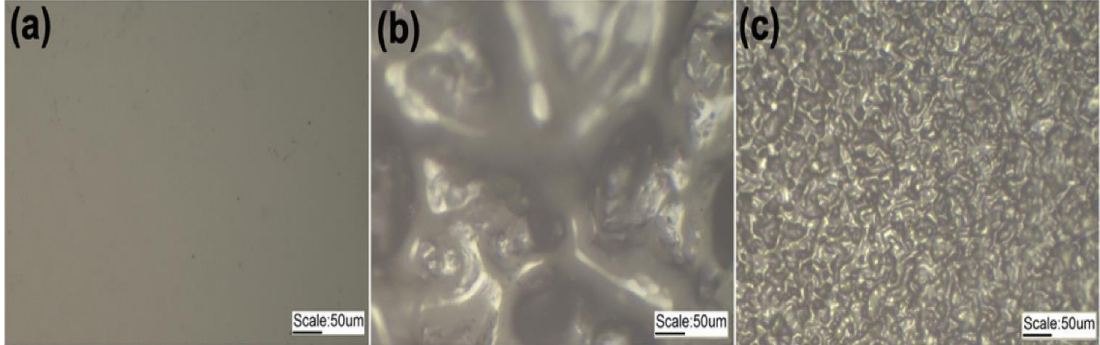
VBC monomerinde ve kopolimer piklerinde 1263 cm⁻¹ dalga numarasında bulunan absorbands piki, molekülle ilişkili Cl-CH₂- sallanma titreşimlerine atfedilmektedir. Bu gruba ait pik şiddetinin artışı, DEAEMA ve VBC monomerlerinin çapraz bağlandığını göstermektedir (Wilson ve ark., 2018).

VBC monomerinde 910 cm⁻¹ dalga numarasında bulunan absorbands piki =CH₂ monoalkil vinil grubuna ait sallanma modu titreşimine, 836 cm⁻¹ dalga numarasında bulunan absorbands piki aromatik benzen halkasındaki para pozisyonu ile ilişkili C-H eğilme titreşimine ithaf edilmektedir. Polimerizasyon sonrası kopolimer spektrumlarında bulunan bu pikler kaybolmaktadır (Wilson ve ark., 2018). VBC monomer spektrumlarında, 670 cm⁻¹ dalga numarasında bulunan karakteristik absorbands piki C-Cl bağına ithaf edilmektedir. VBC monomerinde C-Cl bağına ait karakteristik pikin şiddeti polimerizasyon ile düşmektedir (Choi ve ark., 2018).

4.4.2 Optik mikroskop görüntüleri

Yapılan çalışmada, 36 µm ortalama partikül sahip (P1) ve 8 µm ortalama partikül sahip (P2) zımpara kağıtları ve düz yüzey olarak plastik petri kabı kullanılmıştır.

Yumuşak litografi yöntemi ile düz yüzey, P1 ve P2 yüzeyleri üzerine PDMS polimeri dökülmüş ve yüzeylerin morfolojisi polimer filme aktarılmıştır. Kopyalanmış desenlerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir.

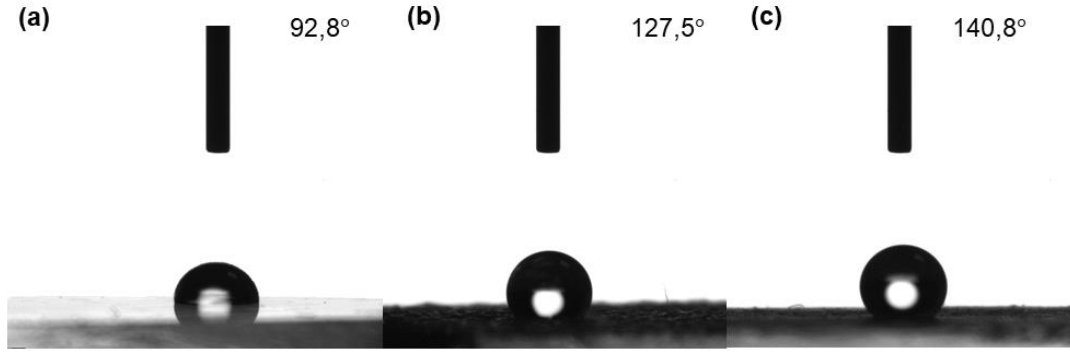


Şekil 4.10. Düz yüzey (a), P1 (b), P2 (c) yüzeylerinin optik mikroskop sonuçları

Elde edilen optik mikroskop görüntülerinde plastik petri kabı yüzeyinin düz olduğu ve herhangi bir girinti olmadığı gözlemlenmiştir. 36 μm ortalama partikül sahip P1 yüzeyinin optik mikroskop görüntülerinde, polimer yüzeyinde geniş çapta girintilerin olduğu gözlemlenmiştir. 8 μm ortalama partikül sahip P2 yüzeyinin görüntülerinde ise, girinti çapı ve derinliğinin, P1 yüzeyine göre daha küçük olduğu gözlemlenmiştir. Zımpara kağıdının ortalama partikül çapı arttığında yüzeydeki girinti çaplarının arttığı, daha geniş çukurların olduğu gözlemlenmiştir.

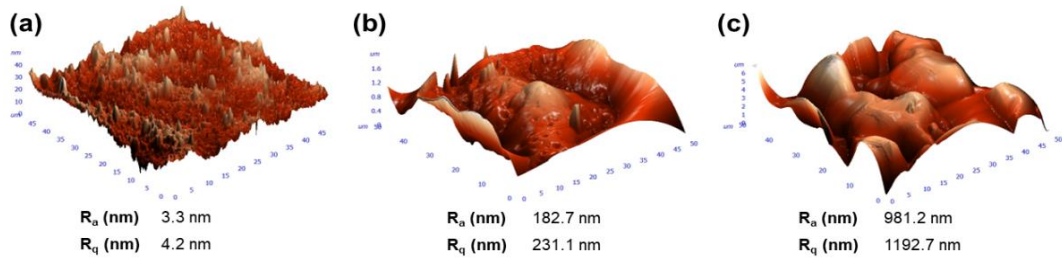
4.4.3 Temas açısı ve AFM analizi sonuçları

Şekil 4.11'te düz yüzey, P1 ve P2 zımpara kağıtlarının yüzey morfolojilerinin yumuşak litografi yöntemi ile kopyalandığı PDMS yüzeylerinin temas açısı analizi sonuçları verilmiştir. Şekil 4.13 (a)'da verilen düz yüzey, plastik petri kabı yardımı ile elde edilmiştir. Petri kabı yüzeyinin kopyalandığı PDMS film yüzeyinin temas açısı değerinin 92,8° olduğu gözlemlenmiştir. P1 zımpara yüzeyi yardımı ile elde edilen PDMS film yüzeyinin temas açısı değerinin 127,5° olduğu, P2 zımpara yüzeyi yardımı ile elde edilen PDMS film yüzeyinin temas açısı değerinin ise 140,8° olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.11. (a) Düz yüzey, (b) P1 ve (c) P2 yüzeylerinin temas açısı analiz sonuçları

Elde edilen sonuçlara göre, düz PDMS yüzeyine göre, P1 kopya desenli yüzeyde %37 ve P2 kopya desenli yüzeyde %52'ye yakın temas açısı değeri artışı gözlemlenmiştir. Ortalama partikül çapı büyük olan P1 yüzeyinin temas açısının P2 yüzeyine göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin, yüzeyde bulunan mikro yapılar, çukurlar veya çıkıntılardan kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Doğada, bu olaya benzer durumlar vardır. Örneğin, nilüfer yaprakları mikro papiller denen çıkıntılarla kaplıdır. Bu yapılar, yaprakların suyu itmesi, kendiliğinden temizlenme ve kirlenmeye karşı dirençli olmasını sağlamaktadır (Jiang ve ark., 2020).



Şekil 4.12. Düz yüzey (a), P1 (b), P2 (c) yüzeylerinin AFM 3 boyutlu yüzey morfolojisi ve ortalama yüzey pürüzlülüğü sonuçları

Şekil 4.12'de düz yüzey, P1 ve P2 zımpara kağıtlarının yüzey morfolojilerinin kopyalandığı PDMS yüzeylerinin AFM 3 boyutlu yüzey morfolojisi ve ortalama yüzey pürüzlülüğü sonuçları verilmiştir. AFM yüzey pürüzlülüğü ölçümleri, 50x50µm tarama aralığında gerçekleştirilmiştir. Ortalama pürüzlülük analizi sonuçları incelendiğinde düz

yüzey üzerine kopyalanmış PDMS yüzeylerin ortalama yüzey pürüzlülüğünün (Ra) 3.3 nm olduğu gözlemlenmiştir. Dolayısıyla plastik petri kabının yüzeyinin çok düşük pürüzlülüğe sahip olduğu AFM analizi sonuçlarında da gözlemlenmiştir. 36 µm ortalama partikül sahip P1 kopya yüzeyinin ortalama yüzey pürüzlülüğünün 182,7 nm olduğu, 8 µm ortalama partikül sahip P2 kopya yüzeyinin ortalama yüzey pürüzlülüğünün ise 981,2 nm olduğu gözlemlenmiştir.

Yüzey pürüzlülüğünün, ıslanabilirlik üzerindeki etkisini açıklayan Wenzel denklemi ile uyumlu olarak, artan yüzey pürüzlülüğü ile temas açısı değeri artış göstermiştir.

$$\cos\theta = R_f \cos\theta_0 \quad (4.1)$$

Denklem 4.1'e göre pürüzlü olan θ temas açısı değerini, θ_0 pürüzsüz olan yüzeyin temas açısı değerini temsil etmektedir. R_f , düz olan yüzey ile pürüzlü olan yüzey arasındaki pürüzlülük faktörünü temsil etmektedir. Pürüzlü olan yüzeylerde R_f değeri 1'den büyüktür. Hidrofobik yüzeyler için θ_0 değeri 90°'den yüksektir. Bu nedenle, Wenzel Denklemine göre yüzey pürüzlülüğünün artmasıyla hidrofobikliğin artması beklenir (Wenzel, 1949).

Sadece yüzey pürüzlülüğü değil, aynı zamanda yüzeylerdeki mikro/nano yapılar hidrofobiklikte önemli bir rol oynamaktadır. Aşağıda verilen Cassie-Baxter denklemi göre yüzey topografyası ile temas açısı arasındaki ilişkiyi ve yüzey ile sıvı arasında sınırlanmış hava ceplerini açıklamaktadır.

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (4.2)$$

$$f_1 + f_2 = 1 \quad (4.3)$$

Denklem 4.2, katı film ve havanın yüzey alanı fraksiyonları arasındaki ilişkiyi gösterir. Bu denklemde, θ_c görünür temas açısı olarak tanımlanır. f_1 ve f_2 (Denklem 4.3) sırasıyla katı film ve havanın yüzey alanı fraksiyonlarını temsil ederken, θ_1 ve θ_2 ise katı film ile havanın temas açısı değerlerini temsil eder. Havanın temas açısı değeri θ_2 'nin 180

olduğu (Denklem 4.4), f_1 ile f_2 toplamını 1 olduğu varsayılırsa, Denklem 4.2 aşağıdaki (Denklem 4.5) gibi yenilenebilir.

$$\cos (180)=-1 \quad (4.4)$$

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + (f_1-1) \quad (4.5)$$

f_1 değerinin 0 ile 1 arasında olması gerektiği düşünülürse, f_1 değeri 0'a yaklaştığında yüzeyin hidrofobikliği artar. Bunun nedeni, havanın su damlacıklarının altındaki nano/mikro yapılarda muhtemel hapsolmasıdır. Bu hava cepleri, su damlacıklarının yüzeyi ıslatamamasına neden olur (Karaman ve ark., 2012; Teare ve ark., 2002).

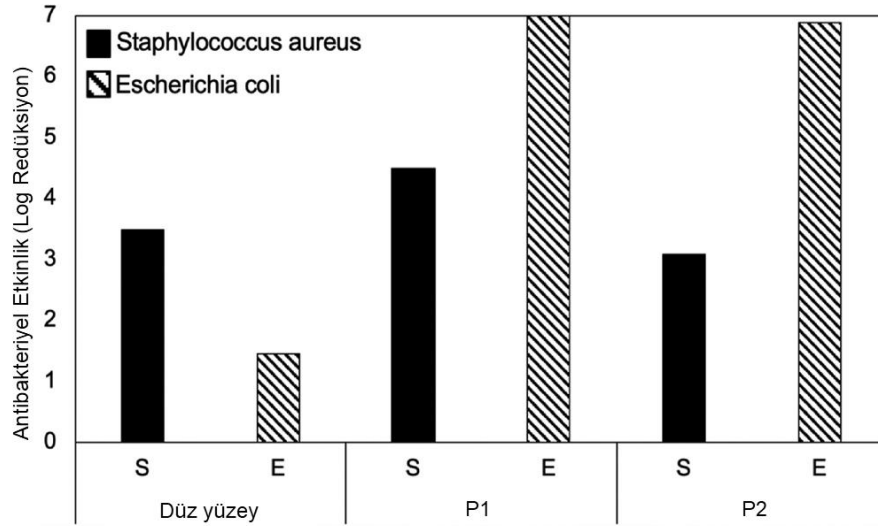
Elde edilen AFM analizi sonuçları incelendiğinde, kopyalanmış yüzeylerdeki ortalama pürüzlülük arttığında, temas açısı değeri Cassie-Baxter denkleminde uyumlu olarak artış gözlemlenmiştir. Şekil 4.12'deki 3 boyutlu görüntüler incelendiğinde, ortalama partikül çapı büyük olan P1 yüzeyinde girinti genişliğinin daha büyük olduğu gözlemlenirken, ortalama partikül çapı küçük olan P2 yüzeyinde girinti derinliğinin ve girinti çaplarının daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Bu sebeple P1 yüzeyinde havanın yüzey alanını fraksiyonu, P2 yüzeyindeki havanın yüzey fraksiyonundan daha küçük olmasından dolayı, P1 yüzeyindeki $f_{1,P1}$ değeri, P2 yüzeyindeki $f_{1,P2}$ değerinden daha büyüktür. Bu durum sayesinde P2 yüzeyinde temas açısı değeri P1'den daha yüksektir.

4.4.4 Antibakteriyel etkinlik testi sonuçları

Yumuşak litografi tekniği ile zımparanın yüzey morfolojisi PDMS yüzeylerine kopyalandıktan sonra, iCVD yöntemi ile P(DEAEMA-ko-VBC) polimerik ince filmleri, düz, P1 ve P2 kopya yüzeyleri üzerine kaplanmıştır.

Kopyalanmış yüzeylerin üzerine kaplanmış kopolimer filmlerin antibakteriyel etkinlik testleri, gram negatif E.Coli ve gram pozitif S.Aureus bakterilerine karşı gerçekleştirilmiştir. Antibakteriyel etkinlik sonuçları logaritmik redüksiyon cinsinden ifade edilmiştir. E.Coli, ortalama 1-2 mikrometre uzunluğunda ve 0,5 mikrometre

yarıçapa sahip silindirik yapıya sahip gram negatif bakterilerdir. S.Aureus ise 0,5-1 mikrometre çapında yuvarlak yapıya sahip gram pozitif bakterilerdir. Bu bakteriler, şekillerine göre yüzeyde bulunan girinti ve çıkıntılara uyum sağlayarak bakteriyel yapışmayı gerçekleştirir.



Şekil 4.13. Düz yüzey, P1 ve P2 kopya desenli yüzeyler üzerine kaplanmış P(DEAEMA-ko-VBC) polimerlerinin antibakteriyel etkinlik testi sonuçları

Şekil 4.13'teki antibakteriyel etkinlik testi sonuçları incelendiğinde, S.Aureus ve E.Coli bakterisinin en yüksek P1 (S.Aureus için 4.47 log redüksiyon, E.Coli için 7 log redüksiyon) yüzeyinde logaritmik redüksiyon sağladığı gözlemlenmiştir. P1 yüzeylerinin, P2 yüzeylerinden daha yüksek antibakteriyel etki göstermesinin sebebi, girintilerin genişliğinin daha büyük olması, bakterinin yüzeyle meydana getirdiği temas etme noktasının daha fazla olacak olmasından dolayı olabileceği değerlendirilmektedir.

Düz kopya yüzeyleri üzerine kaplanmış polimerik filmin antibakteriyel etkinlik testi sonucu incelendiğinde, S.Aureus bakterisinin antibakteriyel etkinliğinin E.Coli'ye göre daha yüksek olduğu, P1 ve P2 kopya yüzeyleri üzerine kaplanmış polimerik filmlerin antibakteriyel etkinlik testi sonucu incelendiğinde ise, E.Coli bakterisinin antibakteriyel etkinliğinin S.Aureus'a göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Düz ve pürüzlü yüzeylerin her iki bakteriye karşı antibakteriyel aktivitesindeki farkın nedeni, bakterilerin hücre duvarlarındaki ve bakteriyel yapışmadaki muhtemel farktan kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

Pürüzlü kopya desenli yüzeylerin E.Coli bakterisine karşı antibakteriyel etkinliğinin, düz yüzeylerden çok daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin E.Coli bakterisinin hücre duvarında bulunan peptidoglikan tabakasının ince olmasından dolayı, pürüzlü yüzeylerde temasla öldürme etkileri daha fazla görülmektedir. S.Aureus bakterisinin daha kalın bir peptidoglikan tabakaya sahip olması nedeniyle hücre duvarını hedef almak için yüzey pürüzlülüğünün tek başına etkili olmadığı, ek olarak farklı yüzey etkileşimleri ve kimyasal bağlanmalarında etkili olduğu görülmüştür.

4.5 PECVD yöntemi ile Esansiyel Yağlardan Polimerik İnce Filmlerin Elde Edilmesi

Antibakteriyel özelliklere sahip olan esansiyel yağlar, tıp ve sağlık alanında giderek daha fazla ilgi görmektedir. Esansiyel yağlar, bitkilerin çiçeklerinden, yapraklarından, kabuklarından, köklerinden veya diğer kısımlarından elde edilen doğal uçucu yağlardır. Çay ağacı yağı, lavanta yağı, okaliptüs yağı, nane yağı ve kekik yağı gibi birçok esansiyel yağ, doğal antibakteriyel özelliklere sahiptir.

Son yıllarda esansiyel yağ çözeltilerinin, sağlık hizmetlerinde enfeksiyona neden olan bakterilere karşı antibakteriyel etkinliği ilgi çekmeye başlamıştır. Literatürdeki çalışmalarda defne yağı, portakal yağı ve biberiye yağı gibi esansiyel yağların birçok bakteriye karşı yüksek antibakteriyel etkinliğe sahip olduğu belirtilmektedir. Gıda üretimi, sağlık hizmetleri, biyomedikal malzemeler, tıbbi cihaz ve ekipmanlar gibi insan sağlığına direkt etki eden uygulamalarda esansiyel yağların kullanımı, bitkisel kaynaklardan üretilmesi, sentetik kimyasal bileşiklerin kullanımlarını azaltması, çevreye zararının olmaması nedeniyle önemlidir.

Esansiyel yağların sıvı ve uçucu bileşikler içermesi, içeriğindeki etkili bileşenlerin sınırlı aktiviteleri nedeniyle, antibakteriyel etkinlik geçici süreyle korunabilmektedir. Esansiyel yağların antibakteriyel etkinliğinin kalıcı hale getirilmesi için en uygun yöntem polimerik ince film haline getirmektir. Esansiyel yağ ve sekonder metabolit bileşenlerinin polimerizasyon için kullanımı, esansiyel yağın fiziksel özelliklerine bağlı sınırlamalar nedeniyle geniş çapta araştırılamamıştır (May ve ark., 2000). Esansiyel yağlardan polimerik kaplama oluşturmanın zorlukları, çözünürlükleri ve yüzey immobilizasyonunun zayıf olmasından dolayıdır. PECVD yöntemi, yüksek uçuculukta

olan esansiyel yağ monomerlerden kontrollü bir şekilde alttaş üzerinde polimerik ince film üretme imkanı sağlayarak bu zorlukların üstesinden gelir (Easton ve ark., 2009).

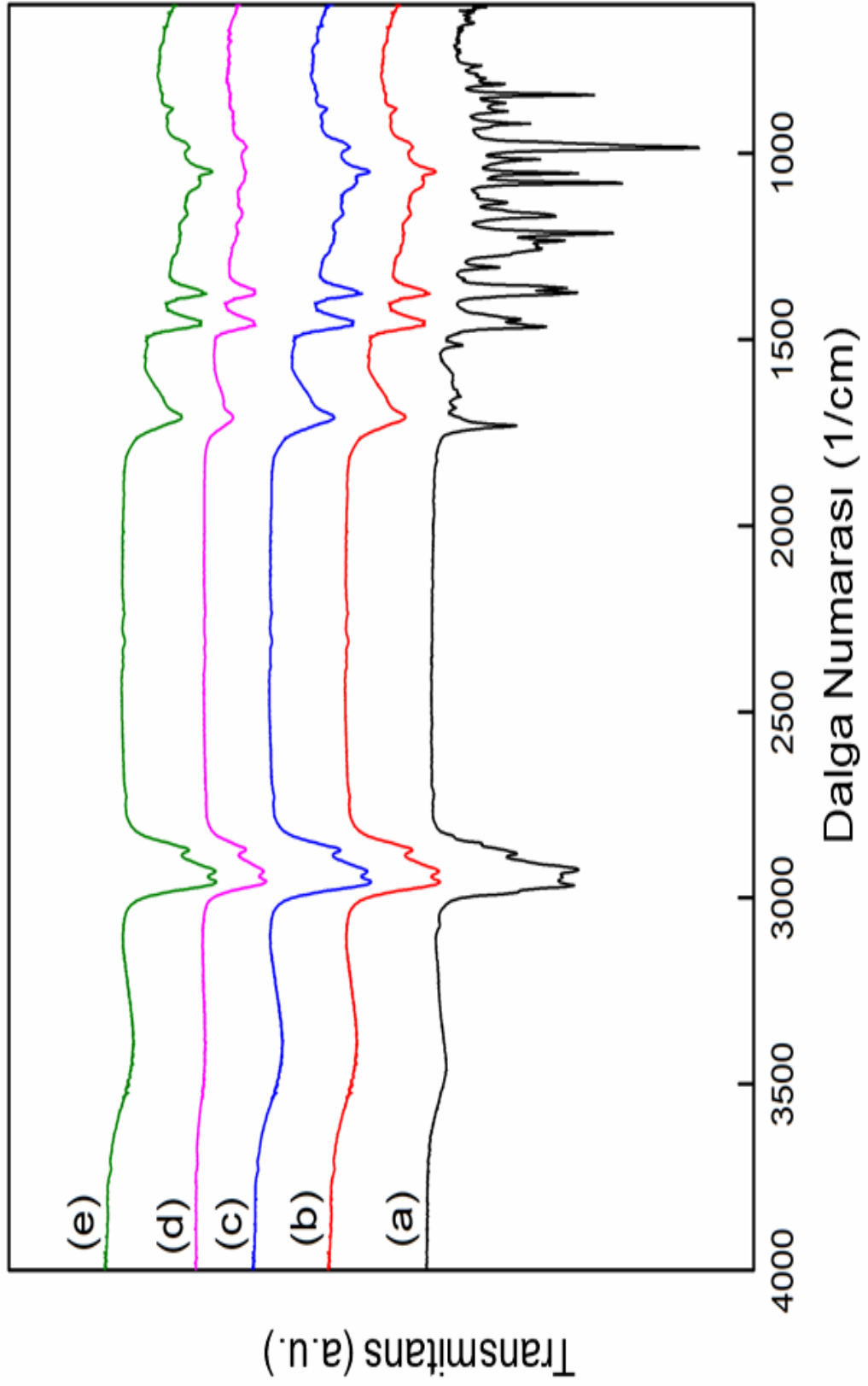
Yapılan çalışmada, antibakteriyel etkinliğe neden olan fonksiyonelliğin PECVD yöntemi ile korunması hedeflenmiştir. Defne yağı, portakal yağı ve biberiye yağı monomer olarak kullanılarak PECVD yöntemi ile plazma polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. PECVD yönteminde farklı plazma güçleri ile farklı esansiyel yağlar kullanılarak polimerik ince filmler elde edilmiştir.

PECVD yöntemi ile elde edilen polimerik filmlerin yüzey morfolojisi ve ıslanabilirliği, AFM ve temas açısı analizi ile incelenmiş, esansiyel yağ bileşiklerinin antibakteriyel etkinliğe neden olan fonksiyonel gruplarının korunumu ise FT-IR analizi ile değerlendirilmiştir. Ayrıca, esansiyel yağlar ile elde edilen polimerik ince filmlerin S.Aureus ve E.Coli'ye karşı etkinliği, antibakteriyel etkinlik testi ile açığa çıkarılmıştır.

4.5.1 PECVD yöntemi ile defne, portakal ve biberiye esansiyel yağlarından elde edilmiş polimerik ince filmlerin karakterizasyonları

4.5.1.1 FT-IR analizi sonuçları

Defne yağının PECVD yöntemi ile polimerizasyonu sonucu elde edilen polimerik kaplamaların ve kullanılan esansiyel yağların FT-IR spektrumları Şekil 4.14'te sunulmuştur. Defne yağında yüksek oranda 1,8-Sineol bileşiği bulunması sebebiyle elde edilen pikler, plazma polimerizasyonu ile 1,8-Sineol ile yapılan bir çalışmada elde edilen pikler ile karşılaştırılmıştır (Easton ve ark., 2009; Ordoudi ve ark., 2020).



Şekil 4.14. (a) Defne yağının (b) 15 W, (c) 30 W, (d) 45 W ve (e) 60 W plazma güçlerinde elde edilmiş polimerik ince filmlerin FT-IR Spektrumları

FT-IR analizinde defne yağı ve PECVD yöntemi ile elde edilmiş polimerik filmlere atfedilen bağlar Çizelge 4.6’da listelenmiştir. Defne yağı ile polimerik filmlerin FT-IR sonuçları karşılaştırıldığında, polimerizasyon sonrasında parmak izi bölgesindeki bantların yoğunluğunun azaldığı ve defne yağının bazı fonksiyonel gruplarının korunduğu gözlemlenmektedir.

3400 cm^{-1} dalga numarasında defne yağında görülen pik linalol, terpineol bileşiklerden gelmesi muhtemel O-H gerilme absorbans pikine ithaf edilmektedir. 2968 cm^{-1} ve 2881 cm^{-1} dalga numarasında görülen kuvvetli C-H asimetric gerilme titreşimi pikleri 1,8-Sineol bileşiğinde bulunan metil gruplarını, 2947 cm^{-1} sayısında kuvvetli simetrik gerilme titreşimi pikleri $\text{CH}_3\text{-C=}$ bağında bulunan C-H titreşimlerini, 2924 cm^{-1} dalga numarasında görülen kuvvetli simetrik gerilme pikleri 1,8-Sineol bileşiğinde bulunan metilen bağını temsil etmektedir (Easton ve ark., 2009; Ordoudi ve ark., 2020).

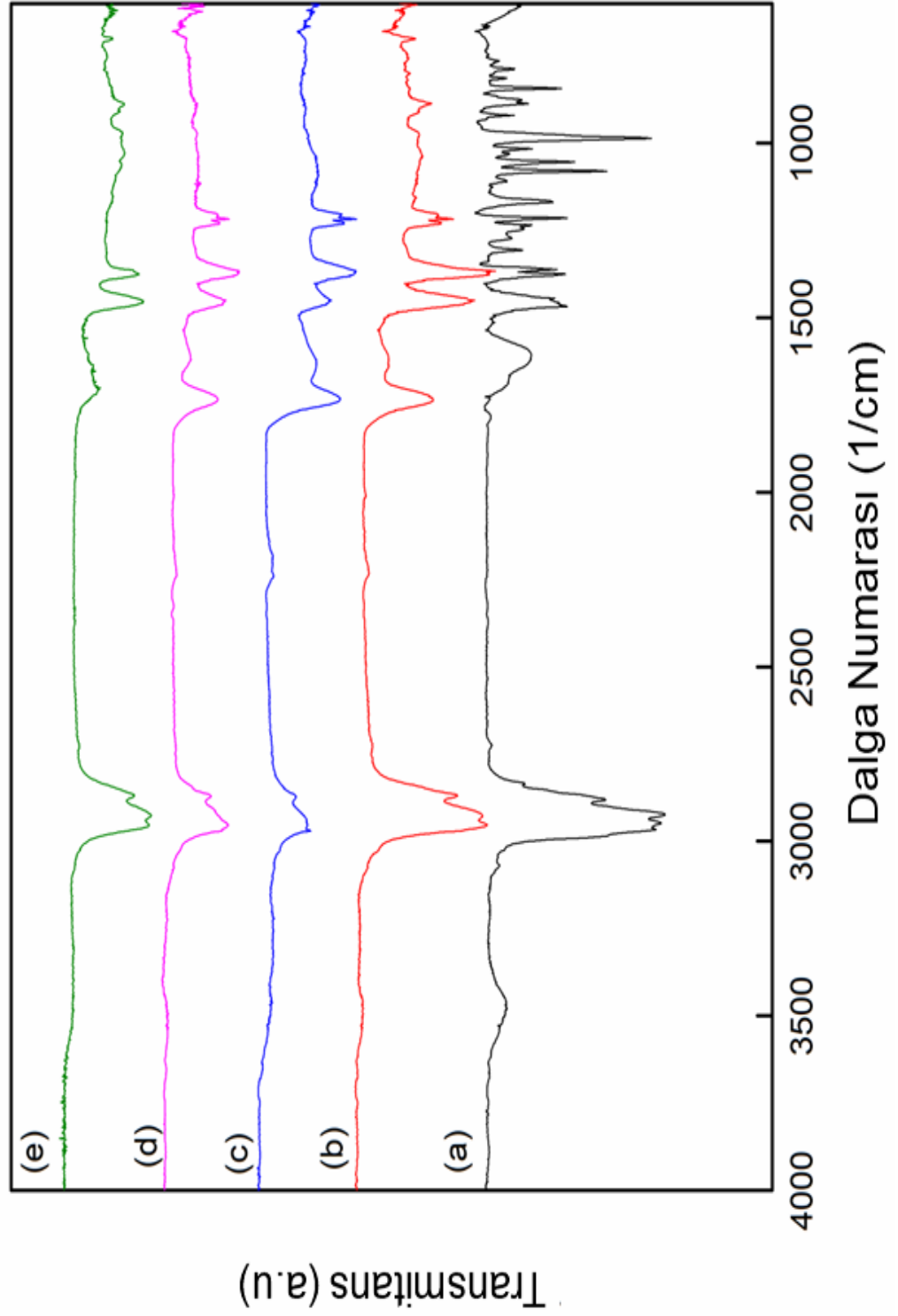
Çizelge 4.6. Defne yağı monomeri ve polimerik ince filmine atfedilen FT-IR absorbans pikleri (Easton ve ark., 2009, Ordoudi ve ark., 2020)

Monomer			Polimer		
Dalga Numarası (cm^{-1})	Relatif Şiddet	Atfedilen Bağ	Dalga Numarası (cm^{-1})	Relatif Şiddet	Atfedilen Bağ
3000-3500	Zayıf	O-H gerilme	3000-3500	Zayıf	O-H gerilme
2968, 2881	Kuvvetli	C-H Asimetrik gerilme (CH_3)	2958 ve 2930	Kuvvetli	C-H asimetric gerilme
2947	Kuvvetli	C-H Simetrik gerilme ($\text{CH}_3\text{-C=}$)	2872	Orta	C-H simetrik gerilme
2924, 2853	Kuvvetli	C-H Simetrik gerilme (CH_2)	1703	Zayıf	C=O gerilme
1732	Kuvvetli	C=O gerilme	1456	Zayıf	C-H asimetric eğilme
1466, 1446	Orta	C-H eğilme	1375	Zayıf	C-H simetrik eğilme
1375	Kuvvetli	C-H simetrik eğilme	1163	Zayıf	C-O gerilme
1359	Orta	C-H eğilme	1059	Zayıf	C-H eğilme
1307	Orta	C-C gerilme	986	Zayıf	C-H deformasyon
1272	Zayıf	C-C gerilme	-	-	-
1232	Orta	C-C gerilme	-	-	-
1214	Güçlü	C-C gerilme	-	-	-
1168	Orta	C-O gerilme	-	-	-
1081	Güçlü	C-O-C eğilme	-	-	-
1052	Orta	C-H eğilme	-	-	-
1015, 986, 929, 921, 888, 864, 843, 812, 788, 765, 650		C-H deformasyon	-	-	-

1732 cm^{-1} dalga numarasında görülen C=O gerilme titreşimi defne yağında bulunması muhtemel ester ve eter bileşiklerinden ithaf edilmektedir (Ordoudi ve ark., 2020). 1732 cm^{-1} dalga numarasında görülen C=O gerilme absorbans pikinin, 15 W ve 30 W plazma güçlerinde 1708 cm^{-1} dalga numarasına, 45 W ve 60 W plazma güçlerinde ise 1703 cm^{-1} dalga numarasına doğru kayması, monomerde bulunması muhtemel eter

gruplarının keton gruplarına dönüşümüne ithaf edilmiştir. Polimerizasyon sırasında reaktör kazanına beslenen kimyasal bileşiklerin bağları plazma fazında kırılmaktadır. Eter grubundaki oksijen ve karbon atomları arasındaki bağlardan biri veya ikisi plazma etkisiyle kopabilir. Bu durumda, oksijen atomu tek bir karbon atomuyla çift bağ kurarak kararlı bir yapıya ulaşır ve keton grupları meydana gelir (Easton ve ark., 2009; Ordoudi ve ark., 2020).

Şekil 4.14'te verilen FT-IR spektrumunda, 1467 cm^{-1} ve 1446 cm^{-1} dalga numaralarında görülen pikler, C-H eğilme titreşimine ithaf edilmektedir. Bu pikler plazma polimerizasyonu sonrası 1456 cm^{-1} dalga numarasındaki zayıf asimetric eğilme titreşimlerine dönüşmektedir. 1375 cm^{-1} dalga numarasındaki pik defne yağında bulunan simetrik eğilme titreşimini, 1053 cm^{-1} dalga numarasında görülen pik defne yağında bulunan C-H eğilme titreşimini temsil etmektedir. 1053 cm^{-1} dalga numarasındaki pikin şiddeti plazma polimerizasyonu ile düşmekte, 45 W plazma gücünde yok olmaktadır. 995 cm^{-1} dalga numarasında defne yağında görülen C-H kuvvetli deformasyon titreşimini temsil etmekte, plazma polimerizasyonu sonrası pikin şiddeti düşmektedir.



Şekil 4.15. (a) Portakal yağının, (b) 15 W, (c) 30 W, (d) 45 W ve (e) 60 W plazma gücünde elde edilmiş polimerik ince filmlerin FT-IR Spektrumları

Portakal esansiyel yağının PECVD yöntemi kullanılarak polimerizasyonu sonucu elde edilen polimerik kaplamaların ve kullanılan portakal yağının FT-IR analizi sonuçları, Şekil 4.15'te sunulmuştur. FT-IR analizinde elde edilen piklere atfedilen kimyasal bağlar, Çizelge 4.7'de listelenmiştir.

Portakal yağının ve PECVD yöntemi ile elde edilen polimerlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, polimerizasyon esnasında portakal yağına ait titreşim piklerinde önemli değişiklikler tespit edilmiştir. Plazma polimerizasyonu ile parmak izi bölgesindeki bantların yoğunluğunda azalma görülürken, portakal yağının belirli fonksiyonel gruplarının korunduğu gözlemlenmiştir.

Portakal yağı, yüksek oranda monoterpenler, aldehytler ve alkoller içerir. Monoterpenler arasında en yüksek oranda limonen bulunurken, aynı zamanda mirsen, alfa-pinen, sabinen gibi bileşikler de düşük oranlarda bulunmaktadır. Ayrıca, portakal yağı içinde dekanal gibi aldehytler ve linalol gibi alkol bileşikleri de mevcuttur (Alancherry ve ark., 2018).

Çizelge 4.7. Portakal yağı monomeri ve polimerik ince filmine atfedilen FT-IR absorbands pikleri (Alancherry ve ark., 2018; Ordoudi ve ark., 2020; Derdar ve ark., 2019)

Monomer			Polimer		
Dalga Numarası (cm ⁻¹)	Relatif Şiddet	Atfedilen Bağ	Dalga Numarası (cm ⁻¹)	Relatif Şiddet	Atfedilen Bağ
3400	Zayıf	O-H gerilme			
2965, 2946, 2920	Güçlü	C-H Asimetrik gerilme	2954, 2928	Güçlü	C-H Asimetrik Gerilme
2881, 2835	Güçlü	C-H Simetrik gerilme	2870	Orta	C-H Simetrik Gerilme
2725	Zayıf	C-H gerilme	1730-1705	Zayıf	C=O Gerilme
1620	Orta	C=C gerilme	1456	Zayıf	C-H Asimetrik eğilme
1467	Orta	C=C-C Simetrik gerilme CH ₂ asimetrik eğilme	1376	Zayıf	Simetrik Eğilme
1376	Orta	C-H simetrik eğilme	1217	Zayıf	=CH gerilme
1300-950	Zayıf	Parmak izi bölgesindeki titreşim frekansları	-	-	-
1215	Güçlü	C-C gerilme	-	-	-
985, 920	Güçlü	C-H eğilme	-	-	-
887, 842, 797	Güçlü, Orta	Doymamış C-H	-	-	-

Portakal yağında 3400 cm⁻¹ dalga numarasında gözlemlenen pik, O-H gerilme absorbands pikine atfedilmektedir. Monomer spektrumlarında da görülen bu pik, linalol gibi alkol gruplardan gelmesi muhtemel O-H gerilme absorbands pikini temsil etmektedir. Polimer filmlerin FT-IR spektrumlarında, bu pikin kaybolduğu gözlemlenmektedir. 2966 cm⁻¹ ve 2924 cm⁻¹ dalga numaralarında görülen güçlü absorbands pikleri, metil grubunda bulunan C-H bağlarının asimetrik gerilme titreşimlerini, 2881 cm⁻¹ dalga numarasında görülen kuvvetli absorbands piki, simetrik gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. Bu piklerin şiddeti polimerizasyon ile azalmaktadır. 2946 cm⁻¹ dalga numarasındaki pik C-

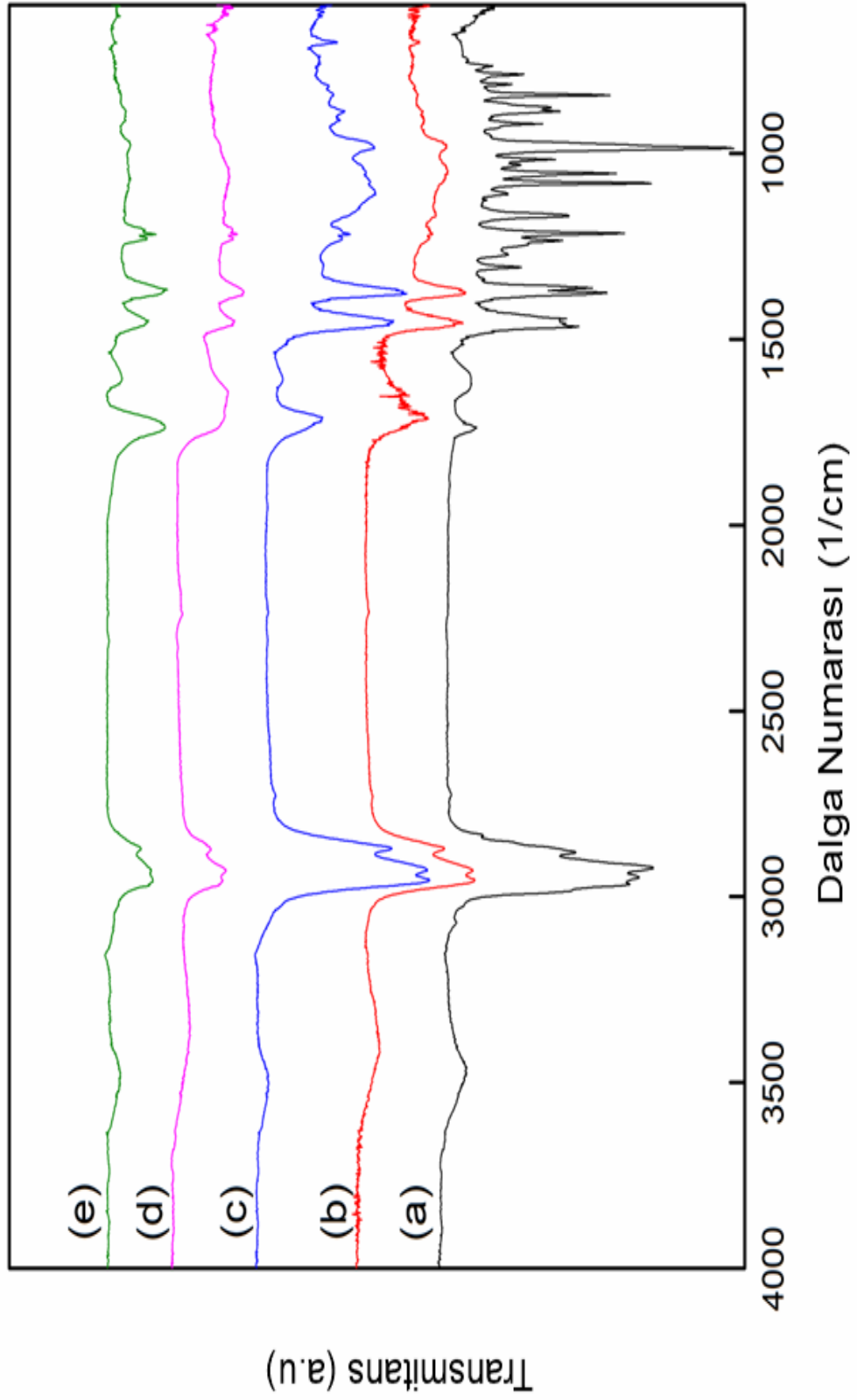
H bağlarının güçlü asimetrik gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. Bu pik limonen bileşiğinin kimyasal yapısındaki $\text{CH}_3\text{-C=}$ bağında bulunan metil gruplarını temsil etmektedir (Derdar ve ark., 2019).

Polimer piklerinde 1732 cm^{-1} dalga numarasında meydana gelen zayıf C=O titreşim pikleri portakal yağında bulunan eser miktardaki aldehit gruplarından kaynaklanmaktadır. Plazma ortamında gerçekleştirilen polimerizasyon esnasında meydana gelen çapraz bağlanmalar sebebiyle bu pikin şiddeti azalmaktadır (Alancherry ve ark., 2018).

1620 cm^{-1} dalga numarasında bulunan orta seviyedeki absorbands piki, limonen bileşiğinde bulunan, karakteristik vinil grubuna ait C=C gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. PECVD yöntemi ile gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonu sırasında, C=C bağlarının kırılması, polimer zincirlerinin oluşumunu sağlar. Polimerleşme ilerledikçe bu bandın şiddeti azalır ve sonunda kaybolur. Bu da polimerleşmenin C=C bağlarını tüketerek gerçekleştiğini gösterir (Coates, 2000; Alancherry ve ark., 2018; Derdar ve ark., 2019).

1467 cm^{-1} dalga numarasında gözlemlenen absorbands piki C-H asimetrik eğilme titreşimini, 1376 cm^{-1} dalga numarasında gözlemlenen absorbands piki simetrik eğilme C-H titreşimini temsil etmektedir (Alancherry ve ark., 2018). Şekil 4.15 incelendiğinde, 15 W 30 W, 45 W ve 60 W plazma gücünde gerçekleştirilen kaplamalarda, bu piklerin şiddetinin düştüğü gözlemlenmiştir. 15 W plazma gücünde gerçekleştirilen kaplamada elde edilen spektrumlarda 1376 cm^{-1} ve 1467 cm^{-1} absorbands piklerinin şiddetinin, 30 W, 45 W ve 60 W plazma gücünde gerçekleştirilen kaplamaların spektrumlarındaki absorbands piki şiddetlerine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

1309 cm^{-1} , 1217 cm^{-1} , 920 cm^{-1} ve 887 cm^{-1} dalga numaralarında gözlemlenen pikler, limonen bileşiğinin kimyasal yapısında bulunan doymamış kimyasal gruplar ve parmak izi bölgesindeki titreşim frekanslarını temsil etmektedir. Plazma ortamında gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonu ile bu grupların azaldığı veya kaybolduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.16. Biberiye yağının (a) ve 15 W, 30 W, 45 W ve 60 W plazma gücünde elde edilmiş polimerik ince filmlerin FT-IR Spektrumları

Biberiye esansiyel yağının PECVD yöntemi kullanılarak polimerizasyonu sonucu elde edilen polimerik ince filmlerin ve kullanılan biberiye esansiyel yağının FT-IR spektrumları Şekil 4.16’da sunulmuştur. FT-IR spektrumunda, elde edilen piklere atfedilen bağlar Çizelge 4.8’de listelenmiştir.

Biberiye yağının ve PECVD yöntemi ile elde edilen polimerik ince filmlerin FT-IR spektrumu incelendiğinde, plazma gücünün artmasıyla titreşim özelliklerinde önemli değişiklikler olduğu görülmektedir. Plazma polimerizasyonu ile parmak izi bölgesindeki bantların yoğunluğunda azalma olduğu ve biberiye yağının belirli fonksiyonel gruplarının korunduğu gözlemlenmektedir.

Biberiye yağı, monoterpenler, aldehytler ve alkoller bakımından zengin bir bileşime sahiptir. Bu bileşenler arasında kamfen, α -pinen, β -pinen, β -mirsene, p-simen, kamfur, 1,8-Sineol, trans-karyofilen ve limonen en yoğun şekilde bulunanlardır (Mohammed ve ark., 2022, Kulak, 2019).

Çizelge 4.8. Biberiye yağı monomeri ve polimerik ince filmine atfedilen FT-IR absorbands pikleri (Mohammed ve ark., 2022; Alancherry ve ark., 2018)

Monomer			Polimer		
Dalga Numarası (cm ⁻¹)	Relatif Şiddet	Atfedilen Bağ	Dalga Numarası (cm ⁻¹)	Relatif Şiddet	Atfedilen Bağ
3477	Zayıf	O-H gerilme	3477	Zayıf	O-H gerilme
2947, 2922	Güçlü	C-H Asimetrik gerilme	2954, 2929	Güçlü	C-H Asimetrik gerilme
2881	Güçlü	C-H Simetrik gerilme	2870	Güçlü	C-H Simetrik gerilme
1737	Zayıf	C=O Gerime	1708	Orta	C=O gerilme
1465, 1447	Güçlü	C=C-C Simetrik gerilme CH ₂ asimetrik eğilme	1456	Orta	Asimetrik eğilme
1375	Orta	C-H simetrik eğilme	1365	Zayıf	Simetrik eğilme
1305	Orta	C-C Simetrik Gerilme	1215	Zayıf	C-O Simetrik gerilme
1215	Orta	C-O Simetrik gerilme	983	Zayıf	C-H eğilme
1168 1105, 1080, 1053, 1016	Güçlü Orta	C-O-C Asimetrik gerilme C-O-C Simetrik gerilme			
985, 920, 885 842 813 786	Güçlü	C-H Eğilme Doymamış C-H			

Biberiye yağında ve polimer spektrumlarında gözlemlenen 3477 cm⁻¹ dalga numarasında, zayıf ve geniş spektrumlu pik O-H gerilme absorbands titreşim pikine atfedilir. Bu pik, olası alkol gruplarından kaynaklanan O-H gerilme absorbands pikini

temsil etmektedir. Plazma gücü parametresinin artışı ile polimerik filmlerin FT-IR spektrumlarında bu pik kaybolmaktadır.

2966 cm^{-1} ve 2924 cm^{-1} dalga numaralarında gözlemlenen kuvvetli absorbands pikleri, metil grubundaki C-H bağlarının asimetrik gerilme titreşimlerini temsil eder. 2881 cm^{-1} dalga numarasında görülen güçlü absorbands pikleri ise simetrik gerilme titreşimlerini temsil eder. Bu piklerin şiddeti plazma gücünün artışı ile polimerde gerçekleşen çapraz bağlanma nedeniyle azalmaktadır. 2946 cm^{-1} dalga numarasındaki pik C-H bağlarının güçlü asimetrik gerilme titreşimlerini temsil eder. Limonenin kimyasal yapısındaki $\text{CH}_3\text{-C=}$ bağından kaynaklanmaktadır (Derdar ve ark., 2019). 45 W ve 60 W plazma güçlerinde 3000 ile 2700 cm^{-1} dalga numaraları arasında meydana gelen metil ve metilen gruplarından kaynaklı C-H bağlarının şiddetinde düşüş olduğu gözlenmiştir.

Biberiye yağının 1737 cm^{-1} dalga numarasında gözlemlenen zayıf C=O gerilme titreşimi pikleri biberiye yağında bulunan aldehit ve eter gruplarından kaynaklanmaktadır. (Boughendjioua, 2017). Polimerizasyon esnasında meydana gelen çapraz bağlanmalar, bu grubun 1708 cm^{-1} dalga numarasına kaymasına neden olmaktadır. 15 W, 30 W ve 45 W plazma gücünde elde edilmiş polimerik ince filmlerde bu pikin şiddetinin düştüğü ve 45 W plazma gücünde elde edilen polimerik ince filmde geniş bir spektrum halini aldığı gözlemlenmektedir. Bu durum polimerik ince filmlerin kimyasal yapısında polaritenin azaldığını göstermektedir (Easton, 2009).

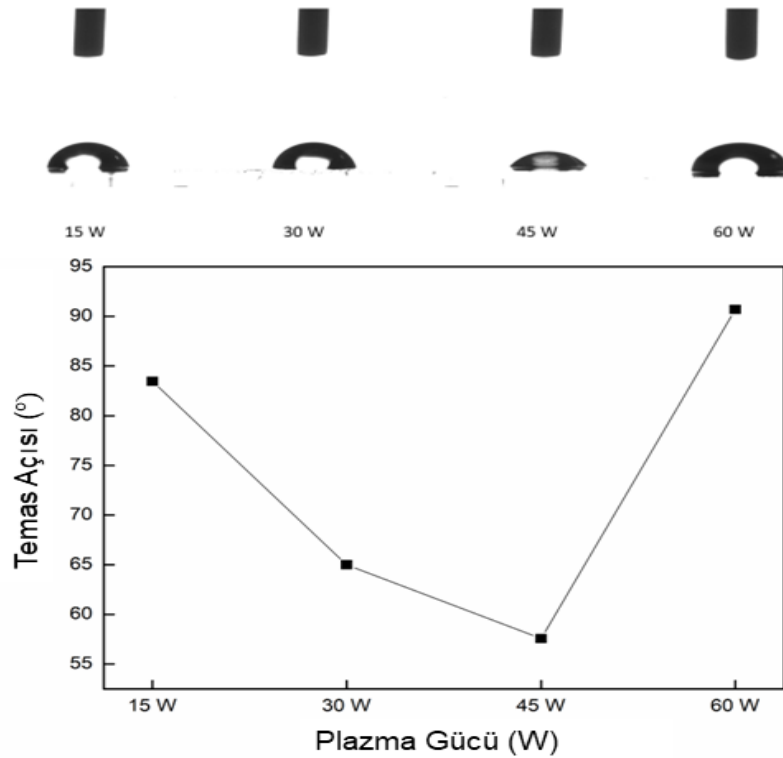
1620 cm^{-1} dalga numarasında bulunan zayıf ve geniş şiddetteki absorbands piki, limonende ve kamfende bulunan, vinil bağına ait C=C gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. PECVD yöntemiyle gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonu sırasında, C=C bağlarının parçalanması, polimer zincirlerinin oluşumunu tetikler. Polimerleşme ilerledikçe, bu bağın yoğunluğu azalır ve sonunda tamamen kaybolur. Bu durum, polimerleşmenin C=C bağları üzerinden gerçekleştiğini gösterir.

1467 cm^{-1} ve 1447 cm^{-1} dalga numaralarında gözlemlenen absorbands pikleri, biberiye yağında bulunan α -pinen ve β -pinen bileşiklerinden kaynaklı C=C-C simetrik titreşim bağlarını ve CH_2 eğilme titreşimlerini temsil etmektedir. Plazma gücünün artması ile bu pik 1456 cm^{-1} 'ye kaymakta ve pikin şiddeti düşmektedir. 45 W plazma gücünde elde edilmiş polimerik ince filmlerde bu pikin şiddetinin en düşük olduğu gözlemlenmektedir (Ordoudi, 2020; Kulak, 2019).

1376 cm^{-1} dalga numarasında meydana gelen orta seviyedeki pik, 1,8-Sineol bileşiklerinde de bulunan simetrik eğilme C-H titreşimine atfedilmektedir. Plazma gücü parametresi arttırıldığında, elde edilen polimerin FT-IR spektrumunda bu pikin şiddetinin düştüğü gözlemlenmektedir. 985 cm^{-1} dalga numarasında meydana gelen pik, 1,8-Sineol bileşiğinden kaynaklanan C-H deformasyon pikini temsil etmekte, plazma gücünün artması ile bu pik 30 W'tan sonra kaybolmaktadır.

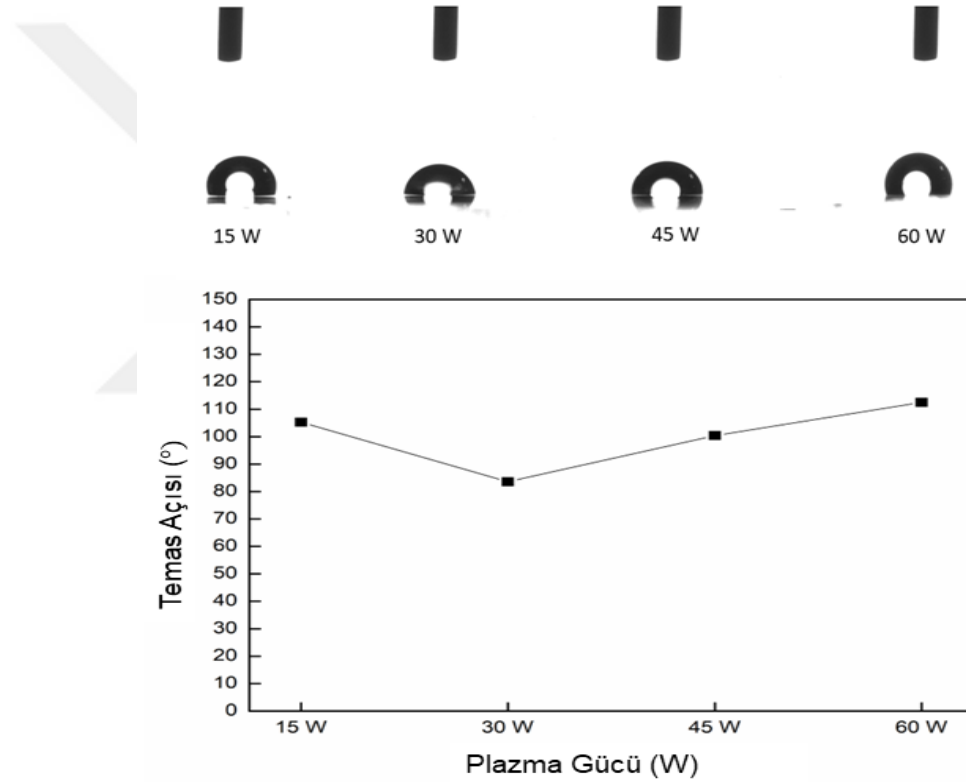
4.5.1.2 Defne, portakal ve biberiye yağı ile elde edilmiş polimerlerin temas açısı analizi sonuçları

PECVD yöntemi ile esansiyel yağlar kullanılarak elde edilen polimerlerin temas açısı analizi, polimerlerin ıslanabilirlik özelliklerini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu analiz, farklı esansiyel yağlar ile farklı plazma güçlerinde elde edilen polimerlerin karşılaştırılmasına imkân tanır.



Şekil 4.17. Defne yağı kullanılarak PECVD yöntemi ile elde edilen kaplamaların Temas Açısı Analizi Sonuçları

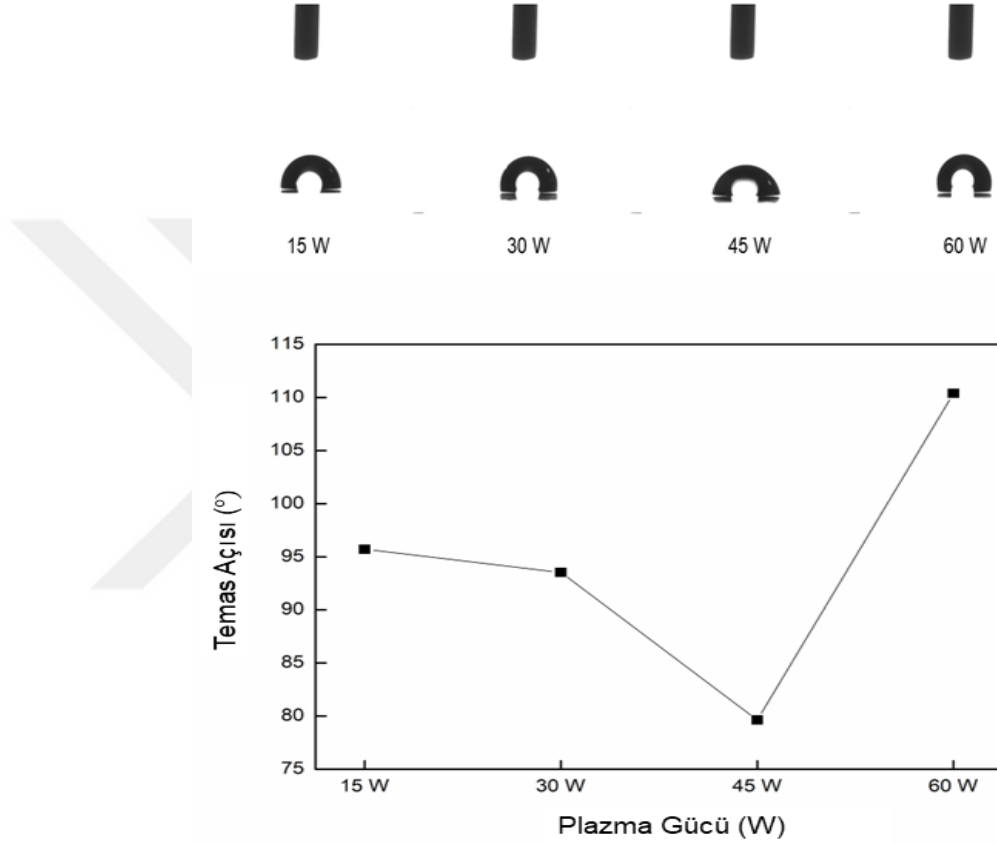
Şekil 4.17'de defne yağı kullanılarak farklı plazma güçlerinde (15 W, 30 W, 45 W ve 60 W) elde edilen polimerik ince filmlerin temas açısı analizi sonuçları sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde 15 W ve 60 W plazma güçlerinde yapılan kaplamaların temas açısı değerlerinin, 30 W ve 45 W plazma güçlerinde yapılan kaplamalara kıyasla daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Bu farklılığın, plazma reaksiyonu esnasında meydana gelen çapraz bağlanmalar, yüzey morfolojisinde ve kimyasal gruplardaki değişimlerden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Bu değişimler, FT-IR spektrumunda da gözlemlenmekte olup, plazma gücündeki artışın çapraz bağlanmayı ve kimyasal gruplardaki değişimi arttırdığı gözlemlenmektedir.



Şekil 4.18. Portakal yağı kullanılarak PECVD yöntemi ile elde edilen kaplamaların Temas Açısı Analizi Sonuçları

Portakal yağı kullanılarak farklı plazma güçlerinde (15 W, 30 W, 45 W ve 60 W) elde edilen polimerik ince filmlerin temas açısı analizi sonuçları Şekil 4.18'de verilmiştir. 15 W ve 60 W plazma güçlerinde gerçekleştirilen kaplamaların temas açısı değerlerinin, 30 W ve 45 W plazma güçlerinde gerçekleştirilen kaplamaların temas açısı değerlerinden yüksek olduğu gözlemlenmektedir. Bu farklılığın 15 W ve 60 W plazma güçlerinde elde edilen kaplamaların çapraz bağlanma ile yüzey morfolojisi ve kimyasal gruplardaki

değişimlerden dolayı olduğu değerlendirilmektedir. 60 W plazma gücünde yapılan kaplamada çapraz bağlanmanın yüksek olduğu ve kimyasal gruplardaki değişimin fazla olduğu FT-IR spektrumlarında da gözlemlenmektedir. Bu sebeple 60 W plazma gücü ile gerçekleştirilen kaplamanın temas açısı sonucunun daha yüksek olmasının çapraz bağlanma sürecinin etkisiyle olduğu yorumlanabilir.



Şekil 4.19. Biberiye yağı kullanılarak PECVD yöntemi ile elde edilen kaplamaların Temas Açısı Analizi Sonuçları

Biberiye yağı kullanılarak farklı plazma güçlerinde (15 W, 30 W, 45 W ve 60 W) PECVD yöntemi ile elde edilen polimerik ince filmlerin temas açısı analizi sonuçları Şekil 4.19’da verilmiştir. 15 W ve 60 W plazma güçlerinde yapılan kaplamaların temas açısı değerlerinin, 30 W ve 45 W plazma güçlerinde yapılan kaplamaların temas açısı değerlerine göre yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Bu durumun, 15 W ve 60 W plazma güçlerinde elde edilen kaplamaların yüzey morfolojisinde ve kimyasal gruplarda meydana gelen farklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. FT-IR spektrum analizlerine göre, 60 W plazma gücü ile üretilen

kaplamalarda çapraz bağlanmanın arttığını ve kimyasal gruplardaki değişimin daha belirgin olduğunu ortaya koymaktadır. 45 W plazma gücünde yapılan kaplamanın temas açısı sonuçlarının düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin yapıdaki polaritenin azalmasından dolayı olduğu değerlendirilmektedir. Biberiye yağının FT-IR spektrumlarında, 15 W, 30 W ve 45 W plazma güçlerinde yapılan polimerik ince filmlerde C=O piklerini temsil eden 1700 cm^{-1} dalga numarasındaki pikin şiddetinin düşmesi ve 45 W plazma gücünde elde edilen polimerik ince filmde geniş bir spektrum halini alması bu hipotezi desteklemektedir.

4.5.1.3 Defne, portakal ve biberiye yağı ile elde edilmiş polimerlerin AFM analizi sonuçları

Esansiyel yağlardan PECVD yöntemi ile polimerik ince filmlere dönüştürülmesi, içeriğinde bulunan kimyasal bileşimlerden dolayı, polimerik ince filmlerin temas açısı ve pürüzlülük değerlerini belirleyen önemli bir faktördür. Farklı araştırmalarda, bu değerler arasında değişken bir ilişki bulunmuştur. Bu ilişkinin nedeni, polimerik ince filmlerin yüzey morfolojilerinin esansiyel yağlara göre farklılık göstermesidir.

Bazaka ve arkadaşları, çay ağacından elde edilen terpinen-4-ol bileşiğini kullanarak PECVD yöntemiyle 10 W ve 25 W plazma güçlerinde politerpenol polimerik ince filmler üretmişlerdir. 10 W plazma gücü ile elde edilen filmlerin yüzey pürüzlülüğünün, 25 W plazma gücü ile elde edilenlerden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, *S.Aureus* bakterisinin, hidrofobik yüzeylere, hidrofilik yüzeylere kıyasla daha fazla tutunma eğilimi gösterdiği belirtilmiştir (Bazaka ve ark., 2011).

Bayram ve arkadaşları, terpinen-4-ol bileşiği kullanılarak PECVD yöntemiyle politerpenol polimerik ince filmler üretilmiştir. PECVD sisteminde 25 W'tan 50 W'a doğru plazma gücü arttırıldığında ortalama yüzey pürüzlülüğünün arttığı, ancak 75 W ve 100 W plazma gücünde düştüğü belirtilmiştir. Yapılan çalışmada, yüksek plazma güçlerinde meydana gelen fragmentasyonun yüzey pürüzlülüğünde düşüşe sebep olduğunu ve plazma gücü parametresinin artışıyla yüzeydeki tepe noktalarının azaldığı belirtilmiştir (Bayram ve Şimşek, 2018).

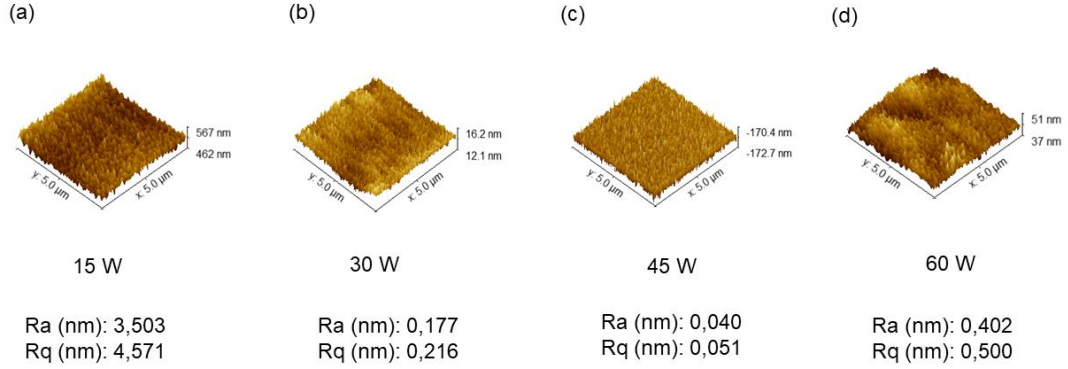
Al-Jumalili ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, sardunya bitkisinden elde edilen geranyum bileşiği kullanılarak PECVD yöntemi ile polimerik ince filmler üretilmiştir. PECVD sisteminde plazma gücü parametresinin artışı ile temas açısı ve ortalama pürüzlülük artmıştır. 10 W ve 50 W plazma güçlerinde elde edilen polimerik ince filmlerin bakteriyel tutunma özellikleri incelendiğinde, 10 W plazma gücünde elde edilen polimerik ince filmde bakteriyel tutunmanın daha düşük olduğu gözlemlenmiştir (Al-Jumalili ve ark., 2017).

Çakmak ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, Forsythia koreana bitkisinden elde edilen linalool sekonder metabolit bileşiği ile farklı plazma güçleri ve sürelerinde PECVD yöntemi kullanılarak polimerik filmler üretilmiştir. Elde edilen filmlerin E.Coli ve S.Aureus bakterilerine karşı antibakteriyel etkinliğinin incelenmesi için, 15 W ile 20 W plazma güçleri ve 15 ile 30 dakika sürelerinde kaplama gerçekleştirilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü, plazma gücü parametresi arttıkça artış gösterdiği, reaksiyon süresi arttıkça düştüğü gözlemlenmiştir. Cam alttaşlar üzerinde yapılan kaplamanın temas açısı sonuçları incelendiğinde, plazma gücü ve kaplama sürelerinin artmasıyla temas açısının azaldığı gözlemlenmiştir. Bakterinin kaplı olmayan cam yüzeylere göre daha az tutunduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, PECVD yöntemi ile polimerize edilmiş linalool bileşiğinin bakteriyel bağlanma karşıtı özelliklerinin bakteri tipi, plazma gücü ve biriktirme süresine göre değiştiğini göstermiştir (Çakmak ve ark., 2019).

Literatürde verilen çalışmalarda görüldüğü gibi, farklı esansiyel yağlar ile elde edilen polimerik ince filmlerin temas açısı ve pürüzlülük değerleri arasındaki ilişki farklıdır. Bu farklılığın temelinde, PECVD yöntemiyle üretilen polimerik ince filmlerin esansiyel yağların kimyasal bileşimine bağlı olarak farklı yüzey morfolojileri sergilemesi yatmaktadır. Örneğin, defne yağı, portakal yağı ve biberiye yağı gibi çeşitli esansiyel yağlar, farklı sekonder metabolit bileşenler içermesinden dolayı farklı kimyasal gruplar oluşturabilir. Bu durum, filmlerin yüzey özelliklerini belirleyerek temas açısı ve pürüzlülük değerlerinde çeşitlilik yaratabilir. Polimerik ince filmlerin yüzey kimyasındaki bu farklılık, esansiyel yağların özgün karakteristik özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

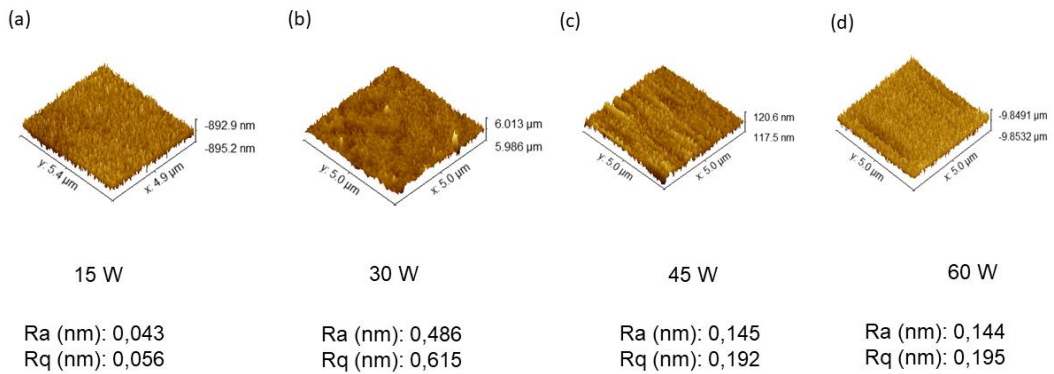
Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de PECVD yöntemi kullanılarak sırasıyla defne yağı, portakal yağı ve biberiye yağı monomer olarak kullanılarak, 15 W, 30 W, 45 W ve 60 W plazma gücü parametrelerinde elde edilen polimerik kaplamaların AFM 3

boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri ve AFM ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri (Ra: ortalama pürüzlülük, Rq: karekök ortalama) sonuçları sunulmuştur.



Şekil 4.20. PECVD sisteminde (a) 15 W, (b) 30 W, (c) 45 W ve (d) 60 W plazma güçlerinde defne yağı kullanılarak elde edilen polimerik ince filmlerin 3 boyutlu AFM yüzey morfolojisi görüntüleri ve ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri

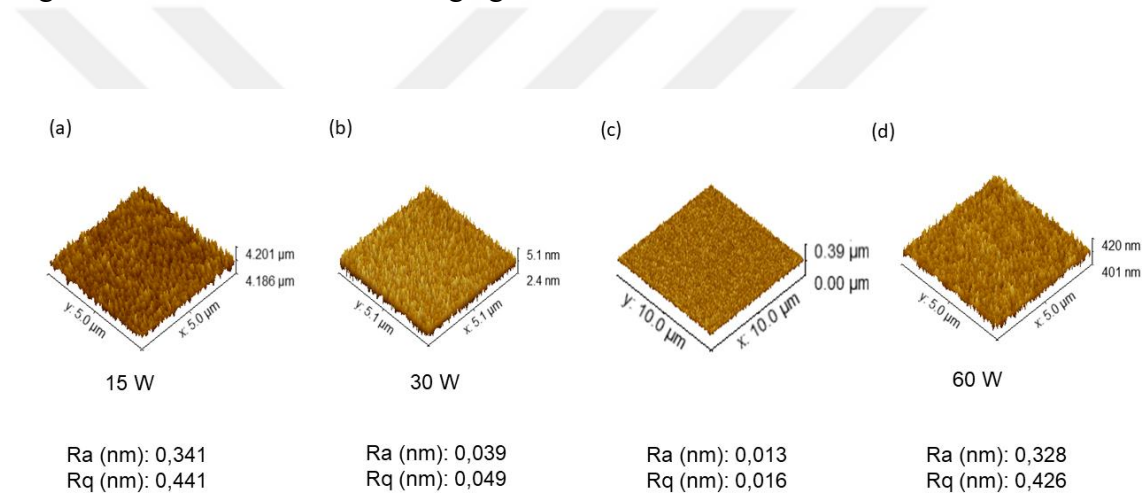
Şekil 4.20'de PECVD sisteminde defne yağı kullanarak elde edilen kaplamaların 3 boyutlu AFM yüzey morfolojisi görüntüleri ve ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri verilmiştir. 15 W plazma gücünde kaplanan yüzeylerin ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri en yüksek, 30 W ve 45 W plazma gücünde kaplanan yüzeylerin ise düşük olduğu görülmektedir. 60 W plazma gücünde ise ortalama pürüzlülük değeri tekrar artmaktadır. Şekil 4.17'de verilmiş temas açısı sonuçlarında, benzer şekilde artış göstermesi nedeniyle, temas açısı ile ortalama pürüzlülük değeri arasında doğrusal bir ilişki olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.21. PECVD sisteminde (a) 15 W, (b) 30 W, (c) 45 W ve (d) 60 W plazma güçlerinde portakal yağı kullanılarak elde edilen polimerik ince filmlerin 3 boyutlu AFM yüzey morfolojisi görüntüleri ve ortalama pürüzlülük değerleri

Şekil 4.21’de portakal yağı kullanılarak PECVD sisteminde farklı plazma gücü parametrelerinde gerçekleştirilen polimerik kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülüğü sonuçları incelendiğinde, pürüzlülük değerinin en yüksek 30 W’ta gerçekleştirilen polimerik filmlerde olduğu gözlemlenmiştir.

15 W, 45 W ve 60 W plazma gücü parametrelerinde gerçekleştirilen kaplamalarda ise pürüzlülük değerinin 30 W plazma gücü ile elde edilen kaplamalardan düşük olduğu, 45 W ve 60 W’ta elde edilen sonuçların birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.18’de verilen temas açısı analizi sonuçlarında ise en düşük temas açısı değerinin 30 W’da elde edildiği ve 15 W, 45 W ve 60 W’teki sonuçların 30 W’teki sonuçtan yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu sebeple, portakal yağında temas açısı ile ortalama pürüzlülük değeri arasında ters bir orantı olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 4.22. PECVD sisteminde (a) 15 W, (b) 30 W, (c) 45 W ve (d) 60 W plazma güçlerinde biberiye yağı kullanılarak elde edilen polimerik ince filmlerin Atomik kuvvet mikroskobu 3 boyutlu AFM yüzey morfolojisi görüntüleri ve ortalama pürüzlülük değerleri

Biberiye yağı kullanılarak PECVD sisteminde farklı plazma gücü parametrelerinde üretilen polimerik kaplamaların 3 boyutlu AFM yüzey morfolojisi görüntüleri Şekil 4.22’de verilmiştir. Elde edilen görüntüleri incelendiğinde, ortalama pürüzlülük değerinin en düşük 45 W plazma gücü ile elde edilen polimerik filmlerde olduğu gözlemlenmiştir. Ortalama pürüzlülük değeri 15 W’ta gerçekleştirilen filmde 30 W ve 45 W’a doğru düşüş göstermiştir. 60 W plazma gücünde elde edilen polimerik filmlerin pürüzlülük değeri ise 45 W’ta gerçekleştirilen filmde yüksektir. Şekil 4.19’da verilen temas açısı sonuçlarına göre en yüksek temas açısı değerinin en düşük 45 W plazma gücü ile elde edilen polimerik filmde olduğu gözlemlenmiştir. Biberiye yağında temas açısı değeri ile pürüzlülük doğru orantı göstermiştir.

AFM analizi sonuçları, defne yağı, portakal yağı ve biberiye yağı gibi farklı esansiyel yağlar kullanılarak PECVD yöntemi ile üretilen polimerik kaplamaların yüzey özellikleri arasında belirgin farklılıklar olduğunu göstermektedir. PECVD yöntemiyle elde edilen kaplamalarda plazma gücünün artışı, farklı esansiyel yağlara bağlı olarak pürüzlülük üzerinde farklı etkilere neden olmuştur. Ayrıca, temas açısı ve pürüzlülük arasındaki ilişkinin esansiyel yağların kimyasal bileşimine ve uygulanan plazma gücüne bağlı olarak değişebileceği gözlenmiştir. Bu bulgular, esansiyel yağların polimerik kaplamalarda yüzey özelliklerini kontrol etmek için potansiyel bir faktör olabileceğini vurgulamaktadır.

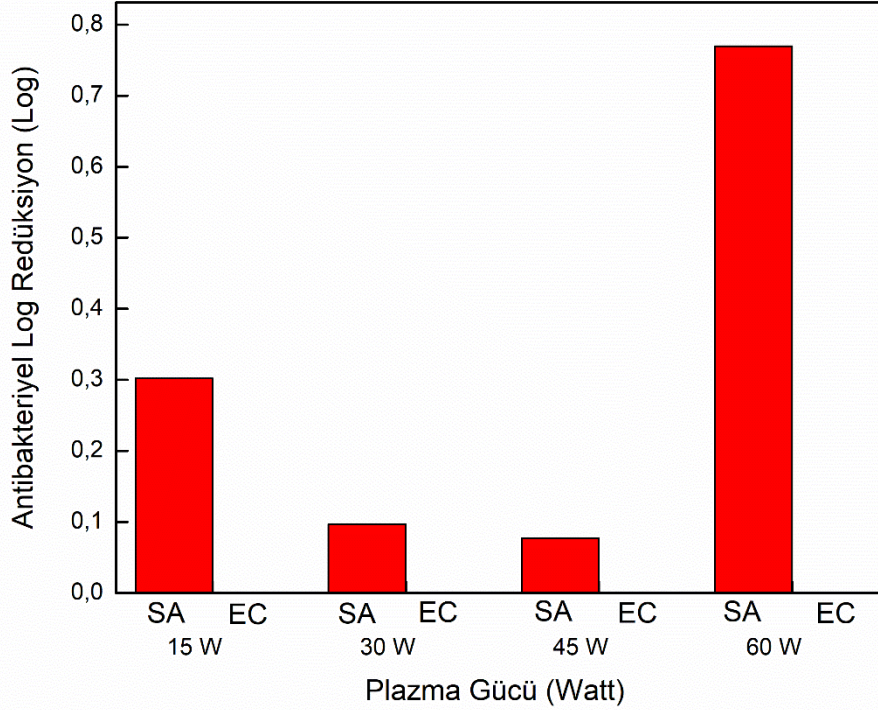
Bu çalışma, literatürdeki diğer esansiyel yağlarla yapılan benzer çalışmalarla uyum içinde, temas açısı ile ortalama pürüzlülük arasında değişen özellikler sergilediğini göstermektedir.

4.5.1.4 Antibakteriyel etkinlik testi sonuçları

Esansiyel yağlar, bitkisel kaynaklardan elde edilen ve çeşitli tıbbi, kozmetik ve endüstriyel alanlarda kullanılan değerli bileşiklerdir. PECVD yöntemiyle elde edilen esansiyel yağ bazlı polimer kaplamalar, yüzey özellikleri ve işlevsellikleri nedeniyle geniş bir uygulama potansiyeline sahiptir. Bu kaplamaların antibakteriyel özelliklerinin ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi, tıbbi uygulamalardan tekstile, gıda uygulamalarından biyomedikal alana kadar çeşitli uygulamalarda büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda, esansiyel yağlar kullanılarak elde edilen PECVD polimer kaplamalarının antibakteriyel etkinliklerinin değerlendirilmesi, bu çalışmanın temelini oluşturmaktadır.

Antibakteriyel testlerde gram pozitif bakteri olarak *S.Aureus* bakterisi, gram negatif bakteri olarak *E.Coli* bakterisi kullanılmıştır. Antibakteriyel etkinlik sonuçları logaritmik redüksiyon değeri olarak verilmiştir.

Defne yağı kullanılarak PECVD yöntemi ile 15 W, 30 W, 45 W ve 60 W plazma gücünde elde edilmiş polimerik ince filmlerin, *S.Aureus* ve *E.Coli* bakterilerine karşı antibakteriyel etkinlik testi sonrası elde edilen logaritmik redüksiyon değerleri Şekil 4.23'te paylaşılmıştır.

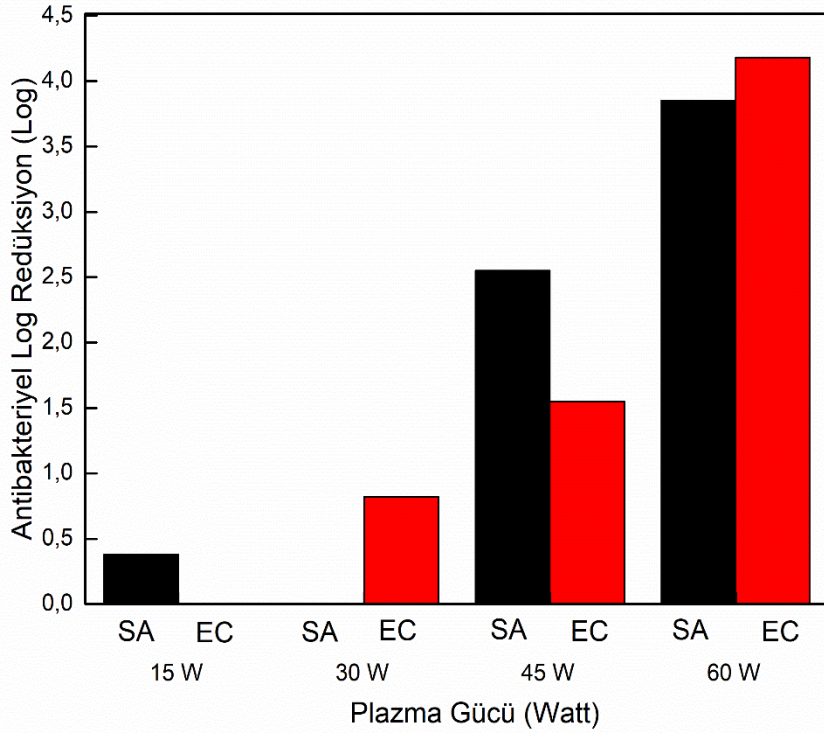


Şekil 4.23. Defne yağı kullanılarak PECVD yöntemiyle farklı plazma güçlerinde gerçekleştirilen kaplamalarının S.Aureus ve E.Coli bakterilerine karşı antibakteriyel etkinlik sonuçları

E.Coli bakterisi ile elde edilen sonuçlarda, 15 W plazma gücünde elde edilen kaplamalarda antibakteriyel logaritmik redüksiyon değerinin 0,30 olduğu, 30 W ve 45 W'ta yapılan kaplamalarda ise logaritmik redüksiyon değerinin sırasıyla 0,10 ve 0,08'e düştüğü gözlemlenmektedir. 60 W plazma gücünde elde edilen polimerik ince filmlerin logaritmik redüksiyon oranının 0,77 olduğu gözlemlenmektedir.

Şekil 4.17 ve Şekil 4.20'deki, temas açısı analizi ve AFM ortalama pürüzlülük sonuçları ile antibakteriyel etkinlik paralel bir şekilde artış göstermektedir. Temas açısı ve pürüzlülüğün antibakteriyel etkinlik ile paralellik göstermesinin, E.Coli bakterilerinin yüzey ile etkileşiminin temasla öldürme mekanizması üzerinden ilerlediğini göstermektedir.

S.Aureus bakterisi ile 15 W, 30 W, 45 W ve 60 W plazma güçlerinde elde edilen polimerik ince filmlerde ise logaritmik öldürme oranının olmadığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin, PECVD yöntemi ile gerçekleştirilen plazma polimerizasyonu esnasında, S.Aureus bakterisinin hücre duvarı ile etkileşime girecek fonksiyonel grupların çapraz bağlanma ile azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.24. Portakal yağı kullanılarak PECVD yöntemiyle farklı plazma güçlerinde gerçekleştirilen kaplamalarının S.Aureus ve E.Coli bakterilerine karşı antibakteriyel etkinlik sonuçları

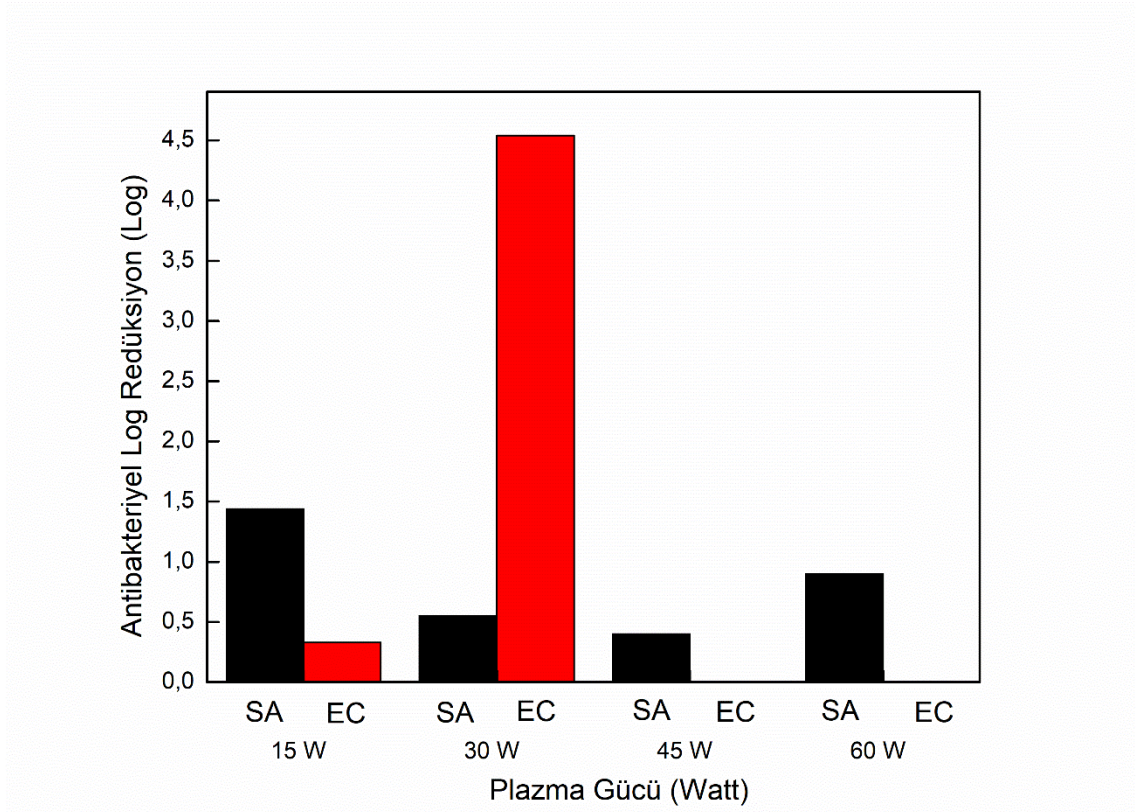
Şekil 4.24'te portakal yağı kullanılarak PECVD yöntemi ile 15 W, 30 W, 45 W ve 60 W plazma gücünde elde edilmiş polimerik ince filmlerin, S.Aureus ve E.Coli bakterilerine karşı antibakteriyel etkinlik testi sonuçları verilmiştir.

S.Aureus bakterisi ile gerçekleştirilen antibakteriyel etkinlik testi çalışmalarında, 15 W gücünde yapılan kaplamalarda logaritmik redüksiyon değerinin 0,38 olduğu, 45 W plazma gücünde yapılan kaplamalarda 2,55 olduğu ve 60 W plazma gücünde yapılan kaplamalarda 3,85 olduğu gözlemlenmiştir. 30 W plazma gücünde yapılan kaplamalarda herhangi bir antibakteriyel etkinliğe sahip olmadığı gözlemlenmektedir. S.Aureus bakterisi ile elde edilen antibakteriyel etkinlik sonuçlarının temas açısı ile doğru orantılı olduğu, pürüzlülük ile ters orantılı olduğu gözlemlenmektedir. S.Aureus bakterisine karşı polimerik ince filmlerin antibakteriyel etkinliğinde, yüzey pürüzlülüğünün değil, polimer ile bakteri arası yüzey etkileşimlerinin etkili olduğu değerlendirilmektedir.

E.Coli bakterisi ile gerçekleştirilen antibakteriyel etkinlik testi çalışmalarında ise, 15 W plazma gücünde yapılan kaplamalarda antibakteriyel etkinlik olmadığı, 30 W plazma gücünde yapılan kaplamalarda log indirgenme oranının 0,82 olduğu, 45 W

plazma gücünde yapılan kaplamalarda log indirgenme oranının 1,55 olduğu, 60 W plazma gücünde yapılan kaplamalarda ise 4,18'e yükseldiği gözlemlenmiştir.

E.Coli bakterisine karşı polimerik kaplamaların antibakteriyel etkinliğinde plazma gücü parametresinin artışı ile birlikte fonksiyonel özelliğe sahip kimyasal gruplardaki değişim ve polimer ile bakteri arası yüzey etkileşimlerinin etkili olduğu değerlendirilmektedir. Portakal yağı ile elde edilen polimerik kaplamaların, yüzey pürüzlülüğündeki değişiminin bakteriyel öldürme performansına herhangi bir etki etmediği gözlemlenmiştir. Antibakteriyel etkinliğin plazma gücü parametresinin artışı ile doğrusal bir artış gösterdiği gözlemlenmektedir.



Şekil 4.25. Biberiye yağı kullanılarak PECVD yöntemiyle farklı plazma güçlerinde gerçekleştirilen kaplamalarının S.Aureus ve E.Coli bakterilerine karşı antibakteriyel etkinlik sonuçları

Şekil 4.25'te biberiye yağı kullanılarak PECVD yöntemi ile 15 W, 30 W, 45 W ve 60 W plazma gücünde elde edilmiş polimerik ince filmlerin, S.Aureus ve E.Coli bakterilerine karşı antibakteriyel etkinlik testi sonuçları verilmiştir.

S.Aureus bakterisi ile gerçekleştirilen antibakteriyel etkinlik testi çalışmalarında, 15 W gücünde yapılan kaplamalarda logaritmik redüksiyon değerinin 1,44 olduğu, 30 W plazma gücünde yapılan kaplamalarda 0,55 olduğu, 45 W plazma gücünde yapılan kaplamalarda 0,4 olduğu ve 60 W plazma gücünde yapılan kaplamalarda 0,9 olduğu

gözlemlenmektedir. S.Aureus bakterisi ile elde edilen antibakteriyel etkinlik sonuçlarında temas açısı ve ortalama pürüzlülük ile doğrusal orantılı olduğu gözlemlenmiştir. Bu sebeple, S.Aureus bakterisine karşı polimerik kaplamaların antibakteriyel etkinliğinde, plazma gücünün artışı ile birlikte meydana gelen çapraz bağlanmalar nedeniyle, fonksiyonel grupların yanı sıra temas açısı ve ortalama pürüzlülük gibi yüzey etkileşimlerinin de etkin olduğu değerlendirilmektedir.

E.Coli bakterisi ile gerçekleştirilen antibakteriyel etkinlik testi çalışmalarında ise, 15 W plazma gücünde yapılan kaplamalarda logaritmik redüksiyon değerinin 0,33 olduğu, 30 W plazma gücünde yapılan kaplamalarda 4,54'e yükseldiği gözlemlenmiştir. 45 W ve 60 W plazma gücünde yapılan kaplamalarda antibakteriyel etkinlik olmadığı gözlemlenmiştir. Biberiye yağı kullanılarak PECVD yöntemi ile 45 W ve 60 W plazma gücü ile yapılan kaplamaların FT-IR spektrumlarında da çapraz bağlanma ile pik şiddetlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. 45 W ve 60 W plazma gücünde yapılan kaplamalarda antibakteriyel etkinliğin düşmesinin sebebinin, E.Coli bakterisinin hücre duvarına zarar verecek fonksiyonel grupların çapraz bağlanma ile ortadan kaldırılmasından dolayı olduğu değerlendirilmektedir.

FT-IR analizi, temas açısı analizi, AFM ve antibakteriyel etkinlik analizi sonuçlarına dayanarak, yüzey enerjisi, yüzey morfolojisi ve fonksiyonel grupların yoğunluklarındaki değişimin, bakteriyel yapışma ve beraberinde antibakteriyel özellikler üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında kapsamında antibakteriyel yüzeyler iCVD ve PECVD yöntemleri ile farklı alttaşlar üzerine başarılı bir şekilde kaplanmıştır.

Yapılan çalışmada öncelikle, iCVD yöntemi ile DEAEMA ve VBC monomerleri kullanılarak antibakteriyel polimerik ince filmler elde edilmiştir. Kaplama esnasında alttaş olarak, silikon (100, p-tipi), polyester kumaş, PET film ve cam yüzeyler kullanılmıştır. iCVD sisteminde farklı DEAEMA ve VBC monomer besleme oranlarında kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polimerik ince filmlerin kimyasal yapısı XPS ve FT-IR ile, yüzeyin hidrofobikliği temas açısı analizi ile, yüzey morfolojisi ve ortalama yüzey pürüzlülüğü AFM analizi ile, yüzeyin ve polimerin mekanik özellikleri ise bant yapışma testi ve optik mikroskop ile, gram negatif E.Coli ve gram pozitif S.Aureus bakterilerine karşı bakteri öldürme performansı antibakteriyel etkinlik testi ile, sitotoksik özellikleri hücre canlılık testi ile analiz edilmiştir. DEAEMA ve VBC monomerlerinin iCVD yöntemiyle kopolimerizasyonu ve silanlama işlemleri sonucunda, bant yapışma bantı testi sonrası, optik mikroskop sonuçlarında sertlik, aşınma direnci ve adezyonunun yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

iCVD yöntemi ile yüzeylerin protonlanmasını gerçekleştirmek için, plazma ortamında oksijen gazı ile maruz bırakılmıştır. Bu işlem sonucunda, PDEAEMA ve P(DEAEMA-ko-VBC) ince filmlerde bulunan tersiyer amino grupları protonlanmıştır. Oksijen gazı ile yapılan plazma işlemi sonucunda yüzeylerin protonlandığı, XPS N1s karakteristik pikler (402 eV) ile ispat edilmiştir.

Kopolimer filmdeki klor, azot, oksijen ve karbon atomlarının yüzeydeki atomik konsantrasyonunun, reaktör girişindeki (DEAEMA:VBC) besleme oranına bağlı olduğu XPS analizi ile tespit edilmiştir. Monomer besleme oranı (DEAEMA:VBC) 0.5:0.5 olduğunda, XPS kısmi tarama verilerine göre atomik azot ve klor yüzdeleri sırasıyla %2,62 ve %4,99 olarak elde edilirken, monomer besleme oranı (DEAEMA:VBC) 1:0.5 olduğunda, atomik azot ve klor yüzdeleri sırasıyla %6,64 ve %1,09 olarak elde edilmiştir. P(DEAEMA-ko-VBC)-1 polimerik ince filmlerinde klor oranının, P(DEAEMA-ko-VBC)-2 polimerine göre yüksek olduğu, azot ve oksijen oranının ise düşük olduğu gözlemlenmiştir.

Yüksek çözünürlüklü XPS N1s spektrumlarında tersiyer amin gruplarını ve protonlanmış azot atomunu temsil eden, sırasıyla 399,7 eV ve 402 eV bağlanma enerjilerinde piklerin olduğu, (DEAEMA:VBC) besleme oranına bağlı olarak, 402 eV bağlanma enerjisindeki pikin değişkenlik gösterdiği gözlemlenmiştir. En yüksek pik şiddeti P(DEAEMA-ko-VBC)-2 polimerinde elde edilmiştir. P(DEAEMA-ko-VBC)-1 polimerik ince filminin spektrumunda 402 eV bağlanma enerjisindeki pikin çok düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin P(DEAEMA-ko-VBC)-1 polimerik ince filmlerdeki aşırı çapraz bağlanma ve azot miktarının düşük olmasından dolayı olduğu değerlendirilmiştir.

Kaplamaların antibakteriyel etkinlik testi, gram pozitif S.Aureus ve gram negatif E.Coli bakterileriyle yapılmıştır. P(DEAEMA) polimerik ince filmlerde, S.Aureus'a karşı en yüksek logaritmik azalmanın cam alttaşılar üzerinde gerçekleştirilen kaplamalarda, E.Coli bakterisi için ise en yüksek PET alttaşılar üzerinde gerçekleştirilen kaplamalarda olduğu gözlemlenmiştir. P(DEAEMA-ko-VBC)-1 polimerik ince filmlerde S.Aureus'a sadece kumaş alttaşılar üzerinde gerçekleştirilen kaplamalarda antibakteriyel etkinliğe sahip olduğu gözlemlenirken, E.Coli bakterisinde en yüksek logaritmik indirgenmenin kumaş alttaşılar üzerinde gerçekleştirilen kaplamalarda olduğu gözlemlenmiştir. P(DEAEMA-ko-VBC)-2 polimerik ince filmlerde S.Aureus'a karşı en yüksek logaritmik redüksiyonun kumaş alttaşılar üzerinde gerçekleştirilen kaplamalarda olduğu gözlemlenirken, E.Coli bakterisinde en yüksek PET alttaşılar üzerinde gerçekleştirilen kaplamalarda olduğu gözlemlenmiştir.

Farklı alttaşılarda gözlenen farklı antibakteriyel etkinliğin sebebi, alttaşıların farklı yüzey enerjileri ve yüzey üzerine kaplanan polimerik filmin morfolojisinden kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Gram pozitif S.Aureus ve gram negatif E.Coli yüzeyleri farklı hücre zarı yapısına ve peptidoglikan tabakası kalınlığına sahip olmasından dolayı, farklı alttaşılarda farklı antibakteriyel etki gözlemlenmiştir.

Kaplamaların sitotoksikite çalışmaları XTT prosedürü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kontrol grubu, kaplı olmayan yüzey ve P(DEAEMA-ko-VBC) polimerik ince filmi arasında gerçekleştirilen çalışmalarda, kontrol grubunda hücre canlılığı %100, kaplı olmayan cam alttaşıta %96,89 ve kopolimer film kaplanmış cam alttaşıta %98,55 olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuca göre elde edilen kopolimer film yüzeylerinin NIH/3T3 memeli hücrelerine karşı sitotoksik etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir.

Yapılan diğ er ç alışmada, doğadaki pürüzlülüğ e sahip ve antibakteriyel özelliğ e sahip yüzeyler taklit edilerek, yüksek antibakteriyel özelliğ e sahip polimerik ince filmlerin elde edilmesi hedeflenmiştir. Pürüzlük oluşturmak için kumlama işlemlerinde kullanılan farklı ortalama partikül ç apına sahip zımpara kağı tları kullanılmıştır. PDMS polimeri zımpara yüzeyine dökülerek zımpara kağı dının yüzey morfolojisi polimer üzerine aktarılmıştır. Deseni kopyalanmış PDMS yüzeylerine, DEAEMA ve VBC monomerleri kullanılarak, iCVD yöntemi ile P(DEAEMA-ko-VBC) ç apraz bağı lı polimerler kaplanmıştır. Yüzeylerin ıslanabilirliğı temas açısı analizi ile, kimyasal yapısı FT-IR spektroskopisi ile, yüzey morfolojisi ve ortalama yüzey pürüzlülüğü optik mikroskop ve AFM ile, bakteriyel öldürme performansı antibakteriyel etkinlik testi ile analiz edilmiştir.

Kaplanan filmlerin optik mikroskop görüntüleri incelendiğ inde, 36 µm ortalama partikül büyüklüğüne sahip P1 zımpara yüzeyi üzerine kaplanan polimerin yüzeyinde sığ ve geniş çapta girintilerin olduğı, 8 µm ortalama partikül büyüklüğüne sahip P2 zımpara yüzeyi üzerine kaplanan polimerin yüzeyinde daha derin girintiler olduğı gözlemlenmiştir. Temas açısı sonuçlarına göre düz yüzey, P1 ve P2 yüzeylerinin kopyalandığı PDMS polimerlerin sırasıyla, 92,8°, 127,5°, 140,8° temas açısına sahip olduğı gözlemlenmiştir. Pürüzlü PDMS yüzeylerinin AFM 3 boyutlu yüzey morfolojisi ve ortalama yüzey pürüzlülük analizi sonuçlarına göre, ortalama partikül çapı büyük olan P1 yüzeyinde girinti genişliğinin daha fazla olduğı gözlemlenirken, ortalama partikül çapı küçük olan P2 yüzeyinde girinti derinliğinin daha büyük olduğı gözlemlenmiştir. Yüzey pürüzlülüğünün hidrofobiklik üzerindeki etkisini açıklayan Wenzel denklemi ve Cassie-Baxter ile uyumlu olarak, artan yüzey pürüzlülüğü ile temas açısı değeri artış göstermiştir. Antibakteriyel etkinlik testleri, gram negatif E.Coli ve gram pozitif S.Aureus bakterilerine karşı gerç ekleştirilmiştir. Düz yüzey, P1 ve P2 kopya yüzeyleri üzerine kaplanmış polimerik filmlerin antibakteriyel etkinlikleri incelendiğ inde, S.Aureus ve E.Coli bakterilerine karşı en yüksek antibakteriyel etkinlik, P1 pürüzlü yüzeyleri üzerinde elde edilen polimerik ince filmlerde olduğı gözlemlenmiştir. P1 yüzeylerinde S.Aureus bakterisine karşı 4,47 log redüksiyonu, E.Coli bakterisine karşı yaklaşık 7 log redüksiyonu elde edilmiştir. P1 yüzeylerinin, P2 yüzeylerine göre daha yüksek antibakteriyel etkisi, daha geniş girintilere ve daha az pürüzlülüğ e sahip olmalarından dolayı, bakterinin yüzeyle temas ettiğı noktaların artmasından kaynaklanmaktadır.

Düz kopya yüzeyleri üzerine kaplanmış polimerik ince filmde, S.Aureus bakterisine karşı etkinliğinin, E.Coli bakterisine göre daha yüksek olduğu, P1 ve P2 kopya yüzeyleri üzerine kaplanmış polimerik filmlerde, E.Coli bakterisine karşı etkinliğinin S.Aureus'a göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Düz ve pürüzlü yüzeylerin her iki bakteriye karşı antibakteriyel aktivitesindeki farkın nedeninin, bakterilerin hücre duvarlarındaki ve bakteriyel yapışmadaki muhtemel farktan kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Bunun sebebinin, E.Coli bakterisinin hücre duvarında bulunan peptidoglikan tabakasının ince olmasından dolayı olduğu değerlendirilmiştir. S.Aureus bakterisinin daha kalın bir peptidoglikan tabakaya sahip olması nedeniyle, yüzey pürüzlülüğünün tek başına hücre duvarını etkilemediği, ayrıca farklı yüzey etkileşimleri ve kimyasal bağlanmaların da etkili olduğu değerlendirilmiştir.

Yapılan bir diğer çalışmada, defne yağı, portakal yağı ve biberiye yağı kullanılarak PECVD yöntemi ile 15 W, 30 W, 45 W ve 60 W plazma güçlerinde polimerik filmler elde edilmiştir. Alttaş olarak silikon (100, p-tipi) ve cam kullanılmıştır. Elde edilen polimerik ince filmlerin kimyasal yapısı FT-IR spektroskopisi analizi ile, ıslanabilirlik özellikleri temas açısı analizi ile, yüzey pürüzlülüğü ve 3 boyutlu yüzey morfolojisi AFM analizi ile, bakteriyel öldürme performansı antibakteriyel etkinlik testi ile karakterize edilmiştir.

Defne yağı, portakal yağı ve biberiye yağı kullanılarak PECVD yöntemi ile elde edilmiş polimerik ince filmlerde, ortalama yüzey pürüzlülüğü ile temas açısı arasında farklı bağıntılar olduğu gözlemlenmiştir. Defne yağı ve biberiye yağı kullanılarak elde edilen filmlerde ortalama pürüzlülük ile temas açısı doğru orantı gösterirken, portakal yağı kullanılarak elde edilen filmlerde ters orantı göstermiştir. Bunun sebebinin, kullanılan esansiyel yağın içeriğinde farklı sekonder metabolit bileşenlerin bulunması, plazma gücünün parametresinin artışı ile elde edilen polimerik ince filmlerin farklı yüzey morfolojileri sergilemesinden dolayı olduğu değerlendirilmiştir.

Yapılan antibakteriyel etkinlik testlerinde, gram pozitif bakteri olarak S.Aureus bakterisi, gram negatif bakteri olarak E.Coli bakterisi kullanılmıştır. Defne yağı kullanılarak PECVD yöntemi ile elde edilmiş filmlerde, S.Aureus bakterisine karşı herhangi bir antibakteriyel etkinlik elde edilemezken, E.Coli bakterisine karşı, temas açısı analizi ve AFM ortalama yüzey pürüzlülük değerinin antibakteriyel etkinlik ile doğrusal bir şekilde artış gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durum, E.Coli bakterilerinin yüzey ile etkileşiminin temasla öldürme mekanizması üzerinden ilerlediğini göstermektedir.

Portakal yağı kullanılarak PECVD yöntemi ile elde edilmiş filmlerde S.Aureus bakterisine karşı antibakteriyel etkinlik sonuçlarının temas açısı ile doğru orantılı olduğu, pürüzlülük ile ters orantılı olduğu gözlemlenmiştir. S.Aureus bakterisine karşı polimerik ince filmlerin antibakteriyel etkinliğinde, yüzey pürüzlülüğünün değil, polimer ile bakteri arası yüzey etkileşimlerinin etkili olduğu tespit edilmiştir. E.Coli bakterisine karşı yapılan antibakteriyel etkinlik testinde, plazma gücü parametresinin artışı ile, fonksiyonel özelliğe sahip kimyasal gruplardaki değişim ve polimer-bakteri arasındaki yüzey etkileşimlerinin hücre duvarına zarar verme sürecinde etkili olduğu değerlendirilmiştir. Portakal yağı ile elde edilen polimerik kaplamaların, yüzey pürüzlülüğündeki değişiminin bakteriyel öldürme performansına herhangi bir etki etmediği gözlemlenmiştir.

Biberiye yağı kullanılarak PECVD yöntemi ile elde edilmiş filmlerde S.Aureus bakterisine karşı, antibakteriyel etkinliğin temas açısı ve ortalama pürüzlülük değerleri ile doğrusal orantılı olduğu gözlemlenmiştir. Polimerik kaplamaların antibakteriyel etkinliğinde, fonksiyonel grupların yanı sıra temas açısı ve ortalama pürüzlülük gibi yüzey etkileşimlerinin de etkin olduğu değerlendirilmiştir. E.Coli bakterisi ile gerçekleştirilen antibakteriyel etkinlik testi çalışmalarında ise, 15 W ve 30 W plazma güçlerinde antibakteriyel etkinlik elde edildiği gözlemlenirken, 45 W ve 60 W plazma güçlerinde antibakteriyel etkinlik elde edilemediği gözlemlenmiştir. 45 W ve 60 W plazma gücünde yapılan kaplamalarda antibakteriyel etkinliğin düşmesinin sebebinin, E.Coli bakterisinin hücre duvarına zarar verecek fonksiyonel grupların çapraz bağlanma ile ortadan kalkmasından dolayı olduğu, FT-IR sonuçları ile tespit edilmiştir.

Defne yağı, portakal yağı ve biberiye yağı ile elde edilen polimerik ince filmlerin S.Aureus ve E.Coli bakterilerine karşı yapılan antibakteriyel etkinlik testlerine göre, defne yağı ile elde edilen polimerik ince filmlerde en yüksek (60 W plazma gücünde 0,77 logaritmik redüksiyon) E.Coli bakterisine karşı antibakteriyel etkinliğin elde edildiği gözlemlenmiştir. Portakal yağı ile elde edilen polimerik ince filmlerde en yüksek E.Coli bakterisine karşı (60 W plazma gücünde 4,18 logaritmik redüksiyon) antibakteriyel etkinliğin elde edildiği, biberiye yağı ile elde edilen polimerik ince filmlerde ise en yüksek E.Coli bakterisine karşı (30 W plazma gücünde 4,54 logaritmik redüksiyon) antibakteriyel etkinliğin elde edildiği gözlemlenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre defne yağı, portakal yağı ve biberiye yağı ile PECVD yöntemi ile polimerizasyonu gerçekleştirilerek, esansiyel yağ bileşiminden kaynaklı fonksiyonel özelliklerinin korunması ile ilgili değerli bilgiler elde edilmiştir.

Özetle bu tez çalışması kapsamında, doğadan ilham alınarak tasarlanmış yüzeyler yüksek kaplama adezyonu, aşınma direnci, sertlik, yüksek antibakteriyel özellikler sağlanarak, farklı yüzeyler üzerinde, iCVD ve PECVD yöntemleri ile başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Elde edilen yüzeyler endüstriyel üretime kolaylıkla uyarlanabilir; hastane kaynaklı enfeksiyonlar, biyomedikal uygulamalar ve tıbbi cihazlar gibi insan sağlığını birincil derecede tehdit eden çevrelerde başarılı bir şekilde kullanılabilir.

5.2 Öneriler

Tersiyer amino ve vinil grubu içeren çeşitli akrilik monomerler kullanılarak, iCVD ve PECVD yöntemleri ile yüksek aşınma direncine sahip, mekaniksel dayanımı yüksek antibakteriyel kaplamalar elde edilebilir. iCVD yöntemi ile farklı çapraz bağlayıcı monomerlerin kullanımıyla, DEAEMA monomeri ile farklı antibakteriyel kopolimerik ince filmler üretilebilir.

PECVD yöntemleri kullanılarak farklı antibakteriyel özelliklere sahip esansiyel yağlar değişen plazma güçleri altında kaplanabilir. Polimerik ince filmler, atımlı plazma modları kullanılarak plazma polimerizasyonu ile üretilip, fonksiyonel grupların korunma durumu ve kimyasal yapısı incelenebilir. Defne yağı, portakal yağı ve biberiye yağı ile elde edilen antibakteriyel polimerler, gıda sektöründe kullanılan ambalajlarda kullanımı araştırılabilir ve bu polimerlerin gıda üzerindeki antibakteriyel etkisi değerlendirilebilir. Esansiyel yağlarla elde edilen polimerlerin gıda koruyucu olarak kullanımı ve gıdanın raf ömrüne etkisi araştırılabilir. Döner yataklı PECVD yöntemi kullanılarak toz halindeki malzemeler üzerine antibakteriyel polimerik filmler uygulanabilir.

Ameliyathane elbiseleri, biyomedikal cihazlarda kullanılan parçalar, implantlar, kateterler, sondalar ve sağlık hizmetlerinde kullanılan sarf ve ekipmanlar üzerinde, antibakteriyel kaplamalar gerçekleştirilebilir. iCVD ve PECVD sistemleri laboratuvar ölçeğinden endüstriyel sürekli üretime geçiş için rulodan ruloya yöntemine uygun şekilde daha büyük ölçekli tasarlanabilir. Laboratuvar ölçeğinde manuel olarak tasarlanan bu sistemler, otomasyon sistemleri ile daha kontrollü ve hassas bir şekilde tasarlanabilir.

KAYNAKLAR

- Abd-Elsalam, K. A., Periakaruppan, R., ve Rajeshkumar, S., 2021, Agri-waste and microbes for production of sustainable nanomaterials, Elsevier.
- Afroze, T., Bhuiyan, A., 2013, Effect of heat treatment on the structural and optical characteristics of plasma deposited 2-(diethylamino) ethyl methacrylate thin films by a capacitively coupled glow discharge plasma system, *Physica Scripta*, 88(4), 045502.
- Akgül, A. ve Kıvanç, M., 1988, Inhibitory effects of selected Turkish spices and oregano components on some foodborne fungi, *International Journal of Food Microbiology*, 6(3): 263-268.
- Alam, F., Elsherif, M., AlQattan, B., Salih, A., Lee, S. M., Yetisen A. K. ve Butt, H., 2021, 3D printed contact lenses, *ACS biomaterials Science & Engineering*, 7(2), 794-803.
- Alancherry, S., Bazaka, K. ve Jacob, M., 2018, RF plasma polymerization of orange oil and characterization of the polymer thin films, *Journal of Polymers and the Environment*, 26, 2925-2933.
- Alf, M. E., Asatekin, A., Barr, M. C., Baxamusa, S. H., Chelawat, H., Ozaydin-Ince, G. ve Gleason, K. K., 2010, Chemical vapor deposition of conformal, functional, and responsive polymer films, *Advanced Materials*, 22(18), 1993-2027.
- Al-Jumaili, A., Bazaka, K. ve Jacob, M. V., 2017, Retention of antibacterial activity in geranium plasma polymer thin films, *Nanomaterials*, 7(9), 270.
- Aminov, R. I., 2010, A brief history of the antibiotic era: lessons learned and challenges for the future, *Frontiers in Microbiology*, 1, 134.
- Angert, E. R., 2005, Alternatives to binary fission in bacteria, *Nature Reviews Microbiology*, 3(3), 214-224.
- Anonim., 2015, Facility Guidance for Control of Carbapenem-resistant Enterobacteriaceae, *U.S. Department of Health and Human Services Centers for Disease Control and Prevention*, Amerika Birleşik Devletleri, 5-7.
- Anonim., 2019, Antibiotic resistance threats in the United States, *U.S. Department of Health and Human Services Centers for Disease Control and Prevention*, Amerika Birleşik Devletleri, 97-99.
- Atay, H. Y., 2020, Fabrication methods for polymer coatings, *Polymer Coatings: Technology and Applications*, 1-20.
- Azzouz, M.A. ve Bullerman, L.B., 1982, Comparative antimycotic effects of selected herbs, spices, plant components and commercial antifungal agents, *Journal of Food Protection*, 45(14): 1298-1301.
- Balasubramaniam, B., Prateek, Ranjan, S., Saraf, M., Kar, P., Singh, S. P. ve Gupta, R. K., 2020, Antibacterial and antiviral functional materials: chemistry and biological activity toward tackling COVID-19-like pandemics, *ACS Pharmacology & Translational Science*, 4(1), 8-54.

- Bassett, E. J., Keith, M. S., Armelagos, G. J., Martin, D. L. ve Villanueva, A. R., 1980, Tetracycline-labeled human bone from ancient Sudanese Nubia (AD 350), *Science*, 209(4464), 1532-1534.
- Bayaz, M., 2014, Esansiyel yağlar: antimikrobiyal, antioksidan ve antimutajenik aktiviteleri, *Akademik Gıda*, 12(3), 45-53.
- Bayram, O. ve Simsek, O., 2018, Investigation of the effect of RF energy on optical, morphological, chemical and antibacterial properties of PolyTerpenol thin films obtained by RF-PECVD technique, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 6586-6593.
- Bazaka, K., Jacob, M. V. ve Ivanova, E. P., 2010, A study of a retention of antimicrobial activity by plasma polymerized terpinen-4-ol thin films, *Materials Science Forum*, Vol. 654, pp. 2261-2264.
- Bazaka, K., Jacob, M. V., Truong, V. K., Crawford, R. J. ve Ivanova, E. P., 2011, The effect of polyterpenol thin film surfaces on bacterial viability and adhesion, *Polymers*, 3(1), 388-404.
- Bazban-Shotorbani, S., Hasani-Sadrabadi, M. M., Karkhaneh, A., Serpooshan, V., Jacob, K. I., Moshaverinia, A., & Mahmoudi, M., 2017, Revisiting structure-property relationship of pH-responsive polymers for drug delivery applications, *Journal of Controlled Release*, 253, 46-63.
- Beamson, G. ve Briggs, D.J. M. P., 1992, High resolution monochromated X-ray photoelectron spectroscopy of organic polymers: A comparison between solid state data for organic polymers and gas phase data for small molecules, *Molecular Physics*, 76(4), 919-936.
- Bergdoll, M. S., 1991, Staphylococcus aureus, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 74(4), 706-710.
- Bertino Jr, J. S., 2009, Impact of antibiotic resistance in the management of ocular infections: the role of current and future antibiotics, *Clinical ophthalmology*, 507-521.
- Bhatt, S., Pulpytel, J. ve Arefi-Khonsari, F., 2015, Low and atmospheric plasma polymerisation of nanocoatings for bio-applications, *Surface Innovations*, 3(2), 63-83.
- Bibb, M.J., 2013, Understanding and manipulating antibiotic production in actinomycetes, *Biochemical Society Transactions*, 41(6), 1355-1364.
- Boyce, J. M. ve Pittet, D., 2002, Guideline for hand hygiene in health-care settings: recommendations of the Healthcare Infection Control Practices Advisory Committee and the HICPAC/SHEA/APIC/IDSA Hand Hygiene Task Force, *Infection Control & Hospital Epidemiology*, 23(S12), S3-S40.
- Boyle, W., 1955, Spices and essential oils as preservatives, *The American Perfumer and Essential Oil Review*, 66: 25-28.
- Brétagne, F., Rauscher, H., Hasiwa, M., Kylián, O., Ceccone, G., Hazell, L. ve Rossi, F., 2008, The effect of sterilization processes on the bioadhesive properties and surface chemistry of a plasma-polymerized polyethylene glycol film: XPS characterization and L929 cell proliferation tests, *Acta biomaterialia*, 4(6), 1745-1751.

- Bright, R., Hayles, A., Wood, J., Ninan, N., Palms, D., Visalakshan, R. M., ve Vasilev, K., 2022, Bio-Inspired Nanostructured Ti-6Al-4V Alloy: The Role of Two Alkaline Etchants and the Hydrothermal Processing Duration on Antibacterial Activity, *Nanomaterials*, 12(7), 1140.
- Brinker, C. J., Frye, G. C., Hurd, A. J. ve Ashley, C. S., 1991, Fundamentals of sol-gel dip coating, *Thin solid films*, 201(1), 97-108.
- Bueche, F.J., Jerda, D.A., 2010, Fizik İlkeleri 2, 9789757477761, Kemal, Çolakoğlu, Palme Yayınevi, Ankara, 2007, 320-346.
- Bu, X., Li, J., Yang, S., Sun, J., Deng, Y., Yang, Y., ve Xie, X., 2016, Surface modification of C3N4 through oxygen-plasma treatment: a simple way toward excellent hydrophilicity, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(45), 31419-31425.
- Burt, S., 2004, Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review, *International Journal of Food Microbiology*, 94(3), 223-253.
- Cabeen, M. T. ve Jacobs-Wagner, C., 2005, Bacterial cell shape, *Nature Reviews Microbiology*, 3(8), 601-610.
- Campoccia, D., Montanaro, L. ve Arciola, C. R., 2013, A review of the biomaterials technologies for infection-resistant surfaces, *Biomaterials*, 34(34), 8533-8554.
- Cerkez, I., Worley, S. D., Broughton, R. M. ve Huang, T. S., 2013, Antimicrobial surface coatings for polypropylene nonwoven fabrics, *Reactive and Functional Polymers*, 73(11), 1412-1419.
- Chan, Y. W., Siow, K. S., Ng, P. Y., Gires, U. ve Majlis, B. Y., 2016, Plasma polymerized carvone as an antibacterial and biocompatible coating. *Materials Science and Engineering: C*, 68, 861-871.
- Chancey, S. T., Zähler, D. ve Stephens, D. S., 2012, Acquired inducible antimicrobial resistance in Gram-positive bacteria, *Future microbiology*, 7(8), 959-978.
- Chang, Y. H., Tseng, S. R., Chen, C. Y., Meng, H. F., Chen, E. C., Horng, S. F. ve Hsu, C. S., 2009, Polymer solar cell by blade coating, *Organic Electronics*, 10(5), 741-746.
- Cheeseman, S., Christofferson, A. J., Kariuki, R., Cozzolino, D., Daeneke, T., Crawford, R. J. ve Elbourne, A., 2020, Antimicrobial metal nanomaterials: from passive to stimuli-activated applications, *Advanced Science*, 7(10), 1902913.
- Chi, L., 2010, Nanotechnology: Volume 8, Nanostructured Surfaces, *John Wiley & Sons*, Amerika Birleşik Devletleri.
- Choi, G., Jeong, G. M., Oh, M. S., Joo, M., Im, S. G., Jeong, K. J. ve Lee, E., 2018, Robust thin film surface with a selective antibacterial property enabled via a cross-linked ionic polymer coating for infection-resistant medical applications, *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 4(7), 2614-2622.
- Choi, G., Song, Y., Lim, H., Lee, S. H., Lee, H. K., Lee, E. ve Lee, K. G., 2020, Antibacterial nanopillar array for an implantable intraocular lens, *Advanced Healthcare Materials*, 9(18), 2000447.
- Chung, K. K., Schumacher, J. F., Sampson, E. M., Burne, R. A., Antonelli, P. J. ve Brennan, A. B., 2007, Impact of engineered surface microtopography on biofilm formation of *Staphylococcus aureus*, *Biointerphases*, 2(2), 89-94.

- Ciston, S., Lueptow, R. M. ve Gray, K. A., 2008, Bacterial attachment on reactive ceramic ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 320(1-2), 101-107.
- Cook, M., Molto, E. L. ve Anderson, C., 1989, Fluorochrome labelling in Roman period skeletons from Dakhleh Oasis, Egypt, *American journal of physical anthropology*, 80(2), 137-143.
- Crick, C. R., Ismail, S., Pratten, J. ve Parkin, I. P., 2011, An investigation into bacterial attachment to an elastomeric superhydrophobic surface prepared via aerosol assisted deposition, *Thin Solid Films*, 519(11), 3722-3727.
- Çakmak, K., Bayram, Ö., Solak, K., Kaban, G., Şimşek, Ö. ve Mavi, A., 2019, Plasma polymerized linalool (ppLin): an antimicrobial and biocompatible coating, *Turkish Journal of Chemistry*, 43(1), 323-334.
- Dadgostar, P., 2019, Antimicrobial resistance: implications and costs, *Infection and drug resistance*, 3903-3910.
- Dayss, E., Leps, G., ve Meinhardt, J., 1999, Surface modification for improved adhesion of a polymer-metal compound. *Surface and coatings technology*, 116, 986-990.
- Davis, K. A., Stewart, J. J., Crouch, H. K., Florez, C. E. ve Hospenthal, D. R., 2004, Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) nares colonization at hospital admission and its effect on subsequent MRSA infection, *Clinical Infectious Diseases*, 39(6), 776-782.
- Decandia, G., Palumbo, F., Treglia, A., Armenise, V., Favia, P., Baruzzi, F. ve Coclite, A. M., 2020, Initiated chemical vapor deposition of crosslinked organic coatings for controlling gentamicin delivery, *Pharmaceutics*, 12(3), 213.
- Demir, B., Cerkez, I., Worley, S. D., Broughton, R. M. ve Huang, T. S., 2015, N-halamine-modified antimicrobial polypropylene nonwoven fabrics for use against airborne bacteria, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(3), 1752-1757.
- Demirtürk, N. ve Demirdal, T., 2004, Antibiyotiklerde direnç sorunu. *Kocatepe Tıp Dergisi*, 5(2).
- Derdar, H., Belbachir, M. ve Harrane, A., 2019, A green synthesis of polylimonene using Maghnite-H⁺, an exchanged montmorillonite clay, as eco-catalyst. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 14(1), 69-78.
- Easton, C. D., Jacob, M. V. ve Shanks, R. A., 2009, Fabrication and characterisation of polymer thin-films derived from cineole using radio frequency plasma polymerisation, *Polymer*, 50(15), 3465-3469.
- Errington, J. ve van der Aart, L. T., 2020, Microbe profile: *Bacillus subtilis*: model organism for cellular development, and industrial workhorse, *Microbiology*, 166(5), 425.
- European Commission, 1998, Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council of 16 February 1998 concerning the placing of biocidal products on the market, *Official Journal of the European Communities*, 41, 123.
- Fadel, M. A., Kamel, N. A., Darwish, M. M., El-Messieh, S. L. A., Abd-EL-Nour, K. N., ve Khalil, W. A., 2020, Preparation and characterization of polyethylene terephthalate-chamomile oil blends with enhanced hydrophilicity and anticoagulant properties. *Progress in Biomaterials*, 9, 97-106.

- Farinholt, T., Dinh, C. ve Kuspa, A., 2019, Social amoebae establish a protective interface with their bacterial associates by lectin agglutination, *Science Advances*, 5(7).
- Fridman, A., 2008, Plasma chemistry, *Cambridge University Press*.
- Friedrich, J., 2011, Mechanisms of plasma polymerization–reviewed from a chemical point of view, *Plasma Processes and Polymers*, 8(9), 783-802.
- Fujishima, A., Rao, T. N. ve Tryk, D. A., 2000, Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry reviews*, 1(1), 1-21.
- Gastmeier, P., Stamm-Balderjahn, S., Hansen, S., Zuschneid, I., Sohr, D., Behnke, M. ve Rüden, H., 2006, Where should one search when confronted with outbreaks of nosocomial infection?, *American Journal Of Infection Control*, 34(9), 603-605.
- Ghosh, C., Sarkar, P., Issa, R. ve Haldar, J., 2019, Alternatives to conventional antibiotics in the era of antimicrobial resistance, *Trends in Microbiology*, 27(4), 323-338.
- Gleason, K. K., Lewis, H. G. P., Chan, K., Lau, K. K. ve Mao, Y., 2005, Polymer nanocoatings by initiated chemical vapor deposition (iCVD), *2005 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show-NSTI Nanotech 2005*, (pp. 310-312).
- Gürsoy, M. ve Karaman, M., 2017, Surface Treatments for Biological, Chemical and Physical Applications, *John Wiley & Sons*.
- Gürsoy, M., 2018, Döner Yataklı Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Polimerik Nanokaplamaların Sentezi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Haas, L. F., 1999, Papyrus of Ebers and Smith. *Journal of Neurology, Neurosurgery & Psychiatry*, 67(5), 578-578.
- Hall, D. B., Underhill, P. ve Torkelson, J. M., 1998, Spin coating of thin and ultrathin polymer films, *Polymer Engineering & Science*, 38(12), 2039-2045.
- Harrison, F., Roberts, A. E., Gabriliska, R., Rumbaugh, K. P., Lee, C. ve Diggle, S. P., 2015, A 1,000-year-old antimicrobial remedy with antistaphylococcal activity, *MBio*, 6(4), e01129-15.
- Hays, E. E., Wells, I. C., Katzman, P. A., Cain, C. K., Jacobs, F. A., Thayer, S. A. ve Wade, N. J., 1945, Antibiotic Substances produced by *Pseudomonas aeruginosa*. *Biological Chemistry*, 159(3), 725-50.
- Henshaw, D. L. ve O'Carroll, M. J., 2009, Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR), Brussels, *European Commission Health & Consumer Protection Directorate*.
- Hermansson, M., 1999, The DLVO theory in microbial adhesion, *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 14(1-4), 105-119.
- Hutchings, M. I., Truman, A. W. ve Wilkinson, B., 2019, Antibiotics: past, present and future, *Current Opinion in Microbiology*, 51, 72-80.
- Iqbal, M., Dinh, D. K., Abbas, Q., Imran, M., Sattar, H. ve Ul Ahmad, A., 2019, Controlled surface wettability by plasma polymer surface modification, *Surfaces*, 2(2), 349-371.
- Jain, A., Duvvuri, L. S., Farah, S., Beyth, N., Domb, A. J. ve Khan, W., 2014, Antimicrobial polymers, *Adv Healthc Mater* 3: 1969–1985.

- Jayashree, T., Subramanyam, C., 1999, Antiaflatoxigenic activity of eugenol is due to inhibition of lipid peroxidation, *Letters in Applied Microbiology*, 28(3): 179-183.
- Jeong, G. M., Seong, H., Im, S. G., Sung, B. H., Kim, S. C. ve Jeong, K. J., 2018, Coating of an antimicrobial peptide on solid substrate via initiated chemical vapor deposition, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 58, 51-56.
- Jiang, R., Hao, L., Song, L., Tian, L., Fan, Y., Zhao, J. ve Ren, L., 2020, Lotus-leaf-inspired hierarchical structured surface with non-fouling and mechanical bactericidal performances, *Chemical Engineering Journal*, 398, 125609.
- Jin, S., Wang, Y., Motlag, M., Gao, S., Xu, J., Nian, Q., ve Cheng, G. J., 2018, Large-area direct laser-shock imprinting of a 3D biomimic hierarchical metal surface for triboelectric nanogenerators, *Advanced materials*, 30(11), 1705840.
- Karabıyık, M., Cihanoğlu, G., ve Ebil, Ö., 2023, CVD deposited epoxy copolymers as protective coatings for optical surfaces., *Polymers*, 15(3), 652.
- Karaman, M. ve Çabuk, N., 2012, Initiated chemical vapor deposition of pH responsive poly (2-diisopropylamino) ethyl methacrylate thin films, *Thin Solid Films*, 520(21), 6484-6488.
- Karaman, M., Çabuk, N., Özyurt, D., 2012, Self-supporting superhydrophobic thin polymer sheets that mimic the nature's petal effect. *Applied surface science*, 259:542.
- Kaur, R., ve Liu, S., 2016, Antibacterial surface design–Contact kill, *Progress in Surface Science*, 91(3), 136-153.
- Kausar, A., 2018, Polymer coating technology for high performance applications: Fundamentals and advances, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 55(5), 440-448.
- Kayış, U., 2019, Antimikrobiyal Direnç Mekanizmaları, *Aydın Sağlık Dergisi*, 5(1), 1-12.
- Kılıçturgay K., Gökırmak F, Töre O, Görel G. ve Helvacı S, 1994, Temel Mikrobiyoloji ve Parazitoloji, *Günes ve Nobel Tıp Kitapçıları*, Bursa.
- Kieser, T., Bibb, M. J., Buttner, M. J., Chater, K. F. ve Hopwood, D. A., 2000, Practical streptomyces genetics, *The John Innes Foundation*, İngiltere, Vol. 291, p. 397.
- Kosgey, E. K., 2015, Construction of an initiated chemical vapor deposition (iCVD) reactor and deposition of polytetrafluoroethylene (PTFE) thin films using Perfluoro-1-Octanesulfonyl Fluoride as the Initiator, Yüksek Lisans Tezi, *The Graduate College of Missouri State University*, Amerika Birleşik Devleti.
- Kovalev, A., ve Sturm, H., 2013, Polymer adhesion. In *Encyclopedia of tribology*, pp. 2551-2556, Springer Science, Business Media.
- Kulak, M., 2019, A time-course study on essential oil of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) under drought stress, *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 9(1), 165-189.
- Kumar, A., Al-Jumaili, A., Prasad, K., Bazaka, K., Mulvey, P., Warner, J. ve Jacob, M. V., 2020, Pulse plasma deposition of Terpinen-4-ol: an insight into polymerization mechanism and enhanced antibacterial response of developed thin films, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 40, 339-355.

- Lee E, Anjum F., 2022, *Staphylococcus Epidermidis*, *Treasure Island (FL): StatPearls Publishing*.
- Lee, D., Cohen, R. E. ve Rubner, M. F., 2005, Antibacterial properties of Ag nanoparticle loaded multilayers and formation of magnetically directed antibacterial microparticles, *Langmuir*, 21(21), 9651-9659.
- Li, W., Thian, E. S., Wang, M., Wang, Z. ve Ren, L., 2021, Surface design for antibacterial materials: from fundamentals to advanced strategies, *Advanced Science*, 8(19), 2100368.
- Li, Z. H., Cai, M., Liu, Y. S., Sun, P. L. ve Luo, S. L., 2019, Antibacterial activity and mechanisms of essential oil from *Citrus medica* L. var. *Sarcodactylis*, *Molecules*, 24(8), 1577.
- Liang, J., Chen, Y., Barnes, K., Wu, R., Worley, S. D. ve Huang, T. S., 2006, N-halamine/quat siloxane copolymers for use in biocidal coatings, *Biomaterials*, 27(11), 2495-2501.
- Lichter, J. A., Thompson, M. T., Delgadillo, M., Nishikawa, T., Rubner, M. F. ve Van Vliet, K. J., 2008, Substrata mechanical stiffness can regulate adhesion of viable bacteria, *Biomacromolecules*, 9(6), 1571-1578.
- Luque-Agudo, V., Hierro-Oliva, M., Gallardo-Moreno, A. M., & González-Martín, M. L., 2021, Effect of plasma treatment on the surface properties of polylactic acid films, *Polymer Testing*, 96, 107097.
- Limb, S. J., Labelle, C. B., Gleason, K. K., Edell, D. J. ve Gleason, E. F., 1996, Growth of fluorocarbon polymer thin films with high CF₂ fractions and low dangling bond concentrations by thermal chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters*, 68(20), 2810-2812.
- Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G. ve Grasselli, J. G., 1991, The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules, *Academic Press Limited*, Amerika Birleşik Devletleri.
- Lu, Y., Ganguli, R., Drewien, C. A., Anderson, M. T., Brinker, C. J., Gong, W. ve Zink, J. I., 1997, Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating, *Nature*, 389(6649), 364-368.
- Lyutakov, O., Goncharova, I., Rimpelova, S., Kolarova, K., Svanda, J. ve Svorcik, V., 2015, Silver release and antimicrobial properties of PMMA films doped with silver ions, nano-particles and complexes, *Materials Science and Engineering: C*, 49, 534-540.
- Ma, M., Mao, Y., Gupta, M., Gleason, K. K. ve Rutledge, G. C., 2005, Superhydrophobic fabrics produced by electrospinning and chemical vapor deposition, *Macromolecules*, 38(23), 9742-9748.
- Madigan, M. T., Martinko, J.M., Dunlap, P.V. ve David, P., 2005, Brock biology of microorganisms, *Pearson Education*, İngiltere.
- Mahon, C. R., Lehman, D. C. ve Manuselis, G., 2014, Antimicrobial agent mechanisms of action and resistance, *Textbook of Diagnostic Microbiology*, 254-273.
- Martin, T. P., Chan, K. ve Gleason, K. K., 2008, Combinatorial initiated chemical vapor deposition (iCVD) for polymer thin film discovery, *Thin Solid Films*, 516(5), 681-683.

- Martin, T. P., Kooi, S. E., Chang, S. H., Sedransk, K. L. ve Gleason, K. K., 2007, Initiated chemical vapor deposition of antimicrobial polymer coatings, *Biomaterials*, 28(6), 909-915.
- Masalha, M., Borovok, I., Schreiber, R., Aharonowitz, Y. ve Cohen, G., 2001, Analysis of transcription of the *Staphylococcus aureus* aerobic class Ib and anaerobic class III ribonucleotide reductase genes in response to oxygen, *Journal of bacteriology*, 183(24), 7260-7272.
- Mayer, C., Moritz, R., Kirschner, C., Borchard, W., Maibaum, R., Wingender, J. ve Flemming, H. C., 1999, The role of intermolecular interactions: studies on model systems for bacterial biofilms, *International journal of biological macromolecules*, 26(1), 3-16.
- McKenney, P. T., Driks, A. ve Eichenberger, P., 2013, The *Bacillus subtilis* endospore: assembly and functions of the multilayered coat, *Nature Reviews Microbiology*, 11(1), 33-44.
- Mehrijou, B., Wu, Y., Liu, P., Wang, G. ve Chu, P. K., 2022, Design and Properties of Antimicrobial Biomaterials Surfaces, *Advanced Healthcare Materials*, 2202073.
- Michelmores, A., Steele, D. A., Whittle, J. D., Bradley, J. W. ve Short, R. D., 2013, Nanoscale deposition of chemically functionalised films via plasma polymerisation, *RSC Advances*, 3(33), 13540-13557.
- Mohammed, J., Oba, O. A. ve Aydinlik, N. P., 2022, Preliminary Phytochemical Screening, Gc-MS, FTIR Analysis Of Ethanolic Extracts Of *Rosmarinus Officinalis*, *Coriandrum Sativum* L And *Mentha Spicata*, *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 51(1), 93-102.
- Montero, D. A., Arellano, C., Pardo, M., Vera, R., Gálvez, R., Cifuentes, M. ve Vidal, R. M., 2019, Antimicrobial properties of a novel copper-based composite coating with potential for use in healthcare facilities, *Antimicrobial Resistance & Infection Control*, 8, 1-10.
- Moridi, A., Hassani-Gangaraj, S. M., Guagliano, M. ve Dao, M., 2014, Cold spray coating: review of material systems and future perspectives, *Surface Engineering*, 30(6), 369-395.
- Mostaghimi, J., Pasandideh-Fard, M. ve Chandra, S., 2002, Dynamics of splat formation in plasma spray coating process, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 22, 59-84.
- Muñoz-Bonilla, A. ve Fernández-García, M., 2012, Polymeric materials with antimicrobial activity, *Progress in Polymer Science*, 37(2), 281-339.
- Murray, C. J., Ikuta, K. S., Sharara, F., Swetschinski, L., Aguilar, G. R., Gray, A. ve Tasak, N., 2022, Global burden of bacterial antimicrobial resistance in 2019: a systematic analysis, *The Lancet*, 399(10325), 629-655.
- Nataro, J. P. ve Kaper, J. B., 1998, Diarrheagenic *Escherichia coli*. Clinical microbiology reviews, 11(1), 142-201.
- Nguyen, L. T., Haney, E. F. ve Vogel, H. J., 2011, The expanding scope of antimicrobial peptide structures and their modes of action, *Trends in Biotechnology*, 29(9), 464-472.

- Nikaido, H., 2003, Molecular basis of bacterial outer membrane permeability revisited. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 67(4), 593-656.
- Ocak, B., 2019, Frenginin Tedavisinde Salvarsan ile Neosalvarsan'ın Keşfi ve Bazı Osmanlı Hekimlerinin Bu İlaçlar Hakkındaki Değerlendirmeleri, *Tarih Okulu Dergisi*, ss.296-311
- Oopath, S. V., Baji, A., Abtahi, M., Luu, T. Q., Vasilev, K. ve Truong, V. K., 2023, Nature-Inspired Biomimetic Surfaces for Controlling Bacterial Attachment and Biofilm Development, *Advanced Materials Interfaces*, 10(4), 2201425.
- Ordoudi, S. A., Papapostolou, M., Kokkini, S. ve Tsimidou, M. Z., 2020, Diagnostic potential of FT-IR fingerprinting in botanical origin evaluation of *Laurus nobilis* L. essential oil is supported by GC-FID-MS Data, *Molecules*, 25(3), 583.
- Orhan, M., 2010, N-Halamin Bileşikleri ve Özellikleri, *Tekstil Teknik*, (8).
- Pegalajar, J., Easton, C.D., Styan, E. ve McArthur, S., 2014, Antibacterial activity studies of plasma polymerised cineole films, *J. Mater. Chem. B*, 2(31), 4993–5002.
- Pierson, H. O., 1999, Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications, 2nd Edition, *William Andrew Publishing*.
- Poole, K. M., 1953, Electrode contamination in electron optical systems, *Proceedings of the Physical Society, Section B*, 66(7), 542.
- Prescott, J. F., 2014, The resistance tsunami, antimicrobial stewardship, and the golden age of microbiology, *Veterinary Microbiology*, 171(3-4), 273-278.
- Qiao, M., Liu, Q., Yong, Y., Pardo, Y., Worobo, R., Liu, Z. ve Ma, M., 2018, Scalable and rechargeable antimicrobial coating for food safety applications, *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 66(43), 11441-11450.
- Rabea, E. I., Badawy, M. E. T., Stevens, C. V., Smagghe, G. ve Steurbaut, W., 2003, Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action. *Biomacromolecules*, 4(6), 1457-1465.
- Rajab, F. H., Liauw, C. M., Benson, P. S., Li, L. ve Whitehead, K. A., 2018, Picosecond laser treatment production of hierarchical structured stainless steel to reduce bacterial fouling, *Food and Bioproducts Processing*, 109, 29-40.
- Reygaert, W. C., 2018, An overview of the antimicrobial resistance mechanisms of bacteria, *AIMS Microbiology*, 4(3), 482.
- Romo-Rico, J., Murali Krishna, S., Golledge, J., Hayles, A., Vasilev, K. ve Jacob, M. V., 2022, Plasma polymers from oregano secondary metabolites: Antibacterial and biocompatible plant-based polymers, *Plasma Processes and Polymers*, 19(7), 2100220.
- Russell, A. D., 2003, Biocide use and antibiotic resistance: the relevance of laboratory findings to clinical and environmental situations, *The Lancet Infectious Diseases*, 3(12), 794-803.
- Sabzi, M., Mousavi Anijdan, S. H., Shamsodin, M., Farzam, M., Hojjati-Najafabadi, A., Feng, P. ve Lee, U., 2023, A Review on Sustainable Manufacturing of Ceramic-Based Thin Films by Chemical Vapor Deposition (CVD): Reactions Kinetics and the Deposition Mechanisms, *Coatings*, 13(1), 188.
- Saçak, M., 2002, Polimer kimyası, *Gazi kitabevi*, Ankara.

- Sarıipek, F., Başlatıcı Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Farklı Uygulamalar İçin Polimerik Membranların Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 100-105.
- Sharma, C. S., Abhishek, K., Katepalli, H. ve Sharma, A., 2011, Biomimicked superhydrophobic polymeric and carbon surface, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(23), 13012-13020.
- Sharma, D., Rawat, M., Sharma, J., Ahuja, S., Chandra, A., Barman, S. ve Arya, R., 2021, Polymer Coatings Technology and Applications: Polymer Coating Methods, *CRC Press*, Amerika Birleşik Devletleri, 19-31.
- Sheldon Jr, A. T., 2005, Antiseptic “resistance”: real or perceived threat?, *Clinical infectious diseases*, 40(11), 1650-1656.
- Shen, M. ve Bell, A. T., 1979, A review of recent advances in plasma polymerization, Plasma Polymerization, *ACS Symposium Series Vol.108*, Amerika Birleşik Devletleri, Chapter 1 pp 1-33.
- Siedenbiedel, F. ve Tiller, J.C., 2012, Antimicrobial polymers in solution and on surfaces: overview and functional principles, *Polymers*, 4(1), 46-71.
- Siemann, U., 2005, Solvent cast technology—a versatile tool for thin film production. In Scattering methods and the properties of polymer materials, *Springer*, Berlin-Heidelberg, 1-14.
- Silver, S., 2003, Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds, *FEMS Microbiology Reviews*, 27(2-3), 341-353.
- Singh, A. ve Dubey, A.K., 2018, Various biomaterials and techniques for improving antibacterial response, *ACS Applied Bio Materials*, 1(1), 3-20.
- Smith-Palmer, S. P., Stewart, S. ve Fyfe, F., 1998, Antimicrobial properties of plant essential oils and essences against five important food-borne pathogens, *Letters in Applied Microbiology*, 26(2), 118-122.
- Steward, K., 2023, Technology Network [online], İngiltere, <https://www.technologynetworks.com/immunology/articles/gram-positive-vs-gram-negative-323007>, [Ziyaret Tarihi, 25.03.2023].
- Su, C., Hu, Y., Song, Q., Ye, Y., Gao, L., Li, P. ve Ye, T., 2020, Initiated chemical vapor deposition of graded polymer coatings enabling antibacterial, antifouling, and biocompatible surfaces, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(16), 18978-18986.
- Sun, M., Watson, G. S., Zheng, Y., Watson, J. A., ve Liang, A., 2009, Wetting properties on nanostructured surfaces of cicada Wings, *Journal of Experimental Biology*, 212(19), 3148-3155.
- Susanto, F., Purnamawati, C. E. ve Riasari, D., 2020, 2018-2019 Antimicrobial Resistance Pattern in Bacterial Pneumonia at Dr. Soedarsono Hospital Pasuruan, *Malang Respiratory Journal*, 2(01), 41-48.
- Teare, D., Spanos, C. ve Ridley, P., 2002, Pulsed plasma deposition of super-hydrophobic nanospheres, *Chemistry of materials*, 14:4566.
- Thallinger, B., Prasetyo, E. N., Nyanhongo, G. S. ve Guebitz, G. M., 2013, Antimicrobial enzymes: an emerging strategy to fight microbes and microbial biofilms, *Biotechnology Journal*, 8(1), 97-109.

- Tiller, J. C., Sprich, C. ve Hartmann, L., 2005, Amphiphilic conetworks as regenerative controlled releasing antimicrobial coatings, *Journal of Controlled Release*, 103(2), 355-367.
- Timofeeva, L., Kleshcheva, N., 2011, Antimicrobial polymers: mechanism of action, factors of activity, and applications, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 89, 475–492.
- Waksman, S. A., Schatz, A. ve Reynolds, D. M., 2010, Production of antibiotic substances by actinomycetes, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1213(1), 112.
- Wenzel, R., 1949, Surface roughness and contact angle. *J phys chem.* 53(9):1466
- Wexler, P., Anderson, B. D., Gad, S. C. ve De Peyster, A., 2005, *Encyclopedia of toxicology* (Vol. 1), Academic Press.
- Wilson, M., Kore, R., Ritchie, A. W., Fraser, R. C., Beaumont, S. K., Srivastava, R. ve Badyal, J. P. S., 2018, Palladium–poly (ionic liquid) membranes for permselective sonochemical flow catalysis, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 545, 78-85.
- Wu, S., Altenried, S., Zogg, A., Zuber, F., Maniura-Weber, K. ve Ren, Q., 2018, Role of the surface nanoscale roughness of stainless steel on bacterial adhesion and microcolony formation, *ACS Omega*, 3(6), 6456-6464.
- Xu, F. J., Kang, E. T. ve Neoh, K. G., 2006, pH-and temperature-responsive hydrogels from crosslinked triblock copolymers prepared via consecutive atom transfer radical polymerizations, *Biomaterials*, 27(14), 2787-2797.
- Xue, Y., ve Xiao, H., 2015, Antibacterial/Antiviral Property and Mechanism of Dual-Functional Quaternized Pyridinium-type Copolymer, *Polymers*, 7 (11), 2290–2303.
- Yang, M., Ding, Y., Ge, X. ve Leng, Y., 2015, Control of bacterial adhesion and growth on honeycomb-like patterned surfaces, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 135, 549-555.
- Yang, X., Hou, J., Tian, Y., Zhao, J., Sun, Q. ve Zhou, S., 2022, Antibacterial surfaces: Strategies and applications, *Science China Technological Sciences*, 65(5), 1000-1010.
- Yasuda, H., 1978, Glow discharge polymerization, *Thin Film Processes*, 1, 361.
- Yıldırım, Y., Altundaş, A. ve Dişli, A., 2014, Organik Kimya Yaşamın Kalbi, *Bilim Yayıncılık*.
- Yu, Z., Li, B., Chu, J. ve Zhang, P., 2018, Silica in situ enhanced PVA/chitosan biodegradable films for food packages, *Carbohydrate Polymers*, 184, 214-220.
- Zgheib, R., 2022, Efficacy and Toxicity of Hand Sanitizers: Detection of Impurities and Evaluation of Alcohol Content, Yüksek Lisans, *Lebanese American University School of Pharmacy*, Lübnan.
- Zhang, X., Wang, L. ve Levänen, E., 2013, Superhydrophobic surfaces for the reduction of bacterial adhesion, *RSC Advances*, 3: 12003–12020.
- Zhao, L., Chen, R., Lou, L., Jing, X., Liu, Q., Liu, J. ve Wang, J., 2020, Layer-by-Layer-Assembled antifouling films with surface microtopography inspired by *Laminaria japonica*, *Applied Surface Science*, 511, 145564.

Zhou, H., Li, Q., Zhang, Z., Wang, X., ve Niu, H., 2023, Recent Advances in Superhydrophobic and Antibacterial Cellulose-Based Fibers and Fabrics: Bio-inspiration, Strategies, and Applications, *Advanced Fiber Materials*, 1-37.



EKLER

EK-1 Lazer İnterferometre ile Kalınlık Ölçümü

Lazer interferometre, katı filmlerin kalınlığını hassas bir şekilde ölçmek için kullanılan optik bir yöntemdir. Bu yöntemde, polimer filmi oluşturmak veya uzaklaştırmak için alttaş yüzeyine bir lazer ışını gönderilir. Lazer ışını, film yüzeyinden ve alttaş yüzeyinden yansıtılır. Bu iki yansıma arasındaki faz farkı, film kalınlığı ile doğru orantılıdır. Yansıyan ışınların yoğunluğu, bir fotodetektör tarafından kaydedilir. Film kalınlığı değiştikçe, yoğunluktaki dalgalanmalar, girişim desenleri olarak görülür. Bu desenlerden, film kalınlığı hesaplanabilir.

Filmlerin sentezlenmesi sırasında kalınlıklarının gerçek zamanlı olarak izlenmesi için lazer interferometre sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde, 632 nm dalga boyuna sahip bir lazer kaynağından çıkan ışın, alttaş yüzeyine belirli bir açıda gönderilir. Alttaş yüzeyinden yansıyan ışın, bir dedektör tarafından algılanır ve güç ölçer ile sinyale dönüştürülür. Sinyal, bilgisayara bağlı bir program ile kaydedilir ve analiz edilir. Lazer interferometre sisteminin şematik görünümü Şekil Ek-1.1 de gösterilmiştir.

Film kalınlığının hesaplanmasında, alttaş yüzeyinden yansıyan ışının faz değişimi ile film kalınlığı arasındaki ilişki kullanılmıştır. Bu ilişki, Frensel ve Snell yasalarına dayanarak elde edilen aşağıdaki denklem (Ek 1.1) ile ifade edilir (Sarıpek, 2015; Bueche ve Jerda, 2010).

$$d = \frac{\lambda}{2(n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1)^{1/2}} \quad (\text{Denklem Ek 1.1})$$

λ : gelen ışığın dalga boyu

d : Film kalınlığı

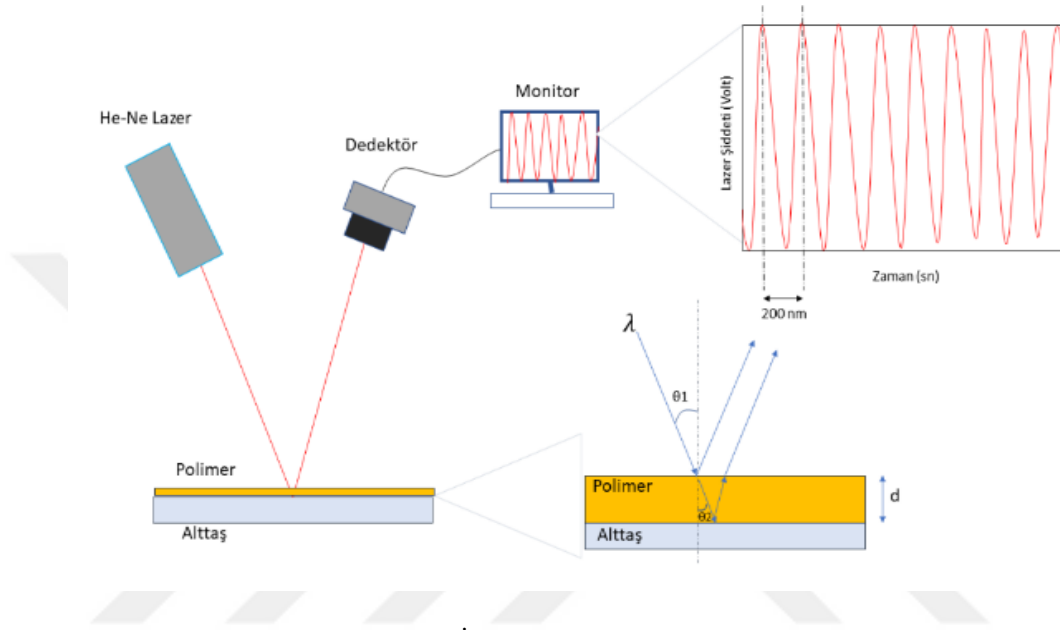
θ_1 : Gelen ışığın film yüzeyi normali ile oluşturduğu açı

θ_2 : Kırılıp yansıyan ışığın yüzey normali ile yaptığı açı

n_1 : Ortamın (hava) kırılma indisi

n_2 : Kaplanan polimerik ince filmin kırılma indisi

Şekil Ek 1.1’de sunulan görselde, ışığın belirli açılar ile kırılma ve yansıma olayı şematik olarak gösterilmiştir. Zamana karşı lazer şiddeti grafiğinde gözlemlenen her bir periyodun, kaplanan polimerin kırılma indisi ortalama olarak 1.5 ve gelen ışığın açısı 10° olarak varsayıldığında, kalınlığın 200 nm’ye karşılık geldiği hesaplanmıştır. iCVD sisteminde gerçekleştirilen kaplamaların kalınlık tayini bu şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil Ek 1.1 Lazer İnterferometre ile kalınlık ölçüm sistemi

EK-2 Akış Hızı Kalibrasyon İşlemi

iCVD ve PECVD sistemleri ile gerçekleştirilen kalibrasyon işlemi, reaktör kazanına beslenen monomer ve başlatıcı bileşiklerin akış hızının hesaplanması sağlanır. Akış hızının hesaplanması için iğne vanalar kullanılır. Kalibrasyon işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirilir. İlk olarak reaktörün inebileceği en düşük basınca inmesi beklenir. Monomerin besleneceği iğne vana arzu edilen aralıkta açılır. Reaktör kazanı ile vakum pompası arasındaki vana kapatılır. Reaktördeki basınç değişimleri belirli aralıklarla ölçülür ve kaydedilir. Elde edilen verilerden basınç ve zaman değerleri kullanılarak zamana karşı basınç değişimi grafiği oluşturulur. Bu grafikteki eğim ve Denklem Ek 1.2'deki formüller kullanılarak akış değeri sccm (standart cm^3/dk) cinsinden hesaplanır (Easton ve ark., 2009, Sarıpek, 2015).

$$F = \left(\frac{dp}{dt}\right) \times V \times \left(\frac{T_s}{T}\right) \times \left(\frac{t}{P_o}\right) \quad (\text{Denklem Ek 1.2})$$

F: dakikadaki standart akış hızı ($\text{sccm} \approx \text{cm}^3/\text{dk}$)

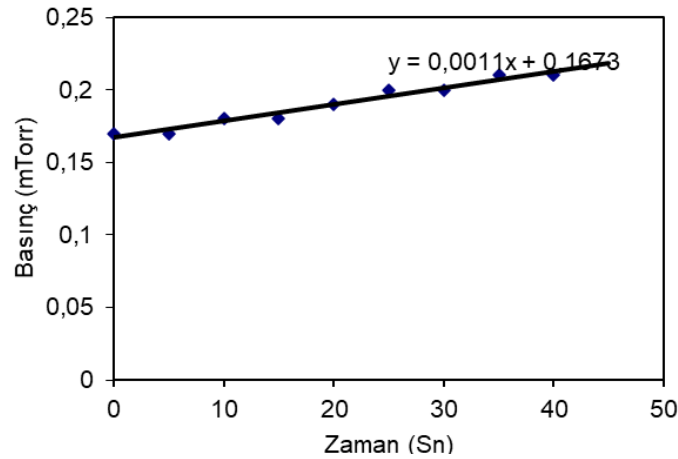
dp/dt : Zamana bağlı basınç değişimi (Şekil Ek 1.2'de verilen grafiğin eğimi)

V: Hacim (cm^3)

T_s/T : Alttas sıcaklığının mutlak sıcaklığa oranı

P_o : Mutlak Basınç (760 torr)

t: süre (sccm için 60 saniye alınır)



Şekil Ek 1.2. Basıncın zamana karşı değişim grafiği