ANTİBAKTERİYEL HİBRİT KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Belkız ÇOŞKUN

Danışman
Prof. Dr. Atilla EVCİN

NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ

ANABİLİM DALI

Ocak 2021

Bu tez çalışması 20.FEN.BİL.14 numaralı proje ile TÜBİTAK BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANTİBAKTERİYEL HİBRİT KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Belkız ÇOŞKUN

Danışman
Prof. Dr. Atilla EVCİN

NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ
ANABİLİM DALI

Ocak 2021

TEZ ONAY SAYFASI

BELKIZ ÇOŞKUN tarafından hazırlanan "Antibakteriyel Hibrit Kaplamaların Hazırlanması ve Karakterizasyonu" adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 25/02/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman **:** Prof. Dr. Atilla EVCİN

Başkan **:** Prof. Dr. Atilla EVCİN
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye **:** Doç. Dr. İbrahim GÜNEŞ
Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye **:** Dr. Öğr. Üyesi İsmail YILDIZ
Afyon Kocatepe Üniversitesi, İscehisar MYO

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve
……. sayılı kararıyla onaylanmıştır.

…….
Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

25/02/2021

Belkız ÇOŞKUN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ANTİBAKTERİYEL HİBRİT KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Belkız ÇOŞKUN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Atilla EVCİN

Bu çalışmada, polikarbonat (PC) ve polimetil metakrilat (PMMA) yüzeylere nano gümüş, boroksit ve nano TiO_2 katkılı silan bağlayıcı madde bazlı hibrit kaplamalar uygulanmıştır. Silan esaslı hibrit kaplama yüzeyleri termal ve UV ile kürlenmiştir. Kaplanan PC ve PMMA yüzeyler temas açısı analizi, FTIR analizi, dijital mikroskop ve antibakteriyel aktivite ile karakterize edilmiştir. Katkısız GLYMO kaplamalar PMMA için 95.89°, PC için 87.84° temas açısı vermiştir. FTIR analizlerinde GLYMO, Ag, Ti, Si ve B için karakteristik pikler elde edilmiştir. Dijital mikroskop görüntülerinde kaplama kalınlığı 3.275-16.116 µm aralığında çıkmıştır. Antibakteriyel testinde e. coli için bakteri üremesini önlemiştir. Staphylococcus aureus için ise en etkili olanlar Ag, Ti ve B sırasını takip etmiştir.

2021, x + 62 sayfa

Anahtar Kelimeler: Antibakteriyel, Silan, Yüzey modifikasyonu, Nano Ag, TiO_2, Boroksit.

ABSTRACT
M.Sc. Thesis

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ANTIBACTERIAL HYBRID COATS

Belkız ÇOŞKUN
Afyon Kocatepe University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanoscience and Nanotechnology
Supervisor: Prof. Atilla EVCİN

In this study, nano silver, boroxide and nano TiO_2 doped silane binder-based hybrid coatings were applied to polycarbonate (PC) and polymethyl methacrylate (PMMA) surfaces. Silane-based hybrid coating surfaces are thermally and UV cured. Coated PC and PMMA surfaces were characterized by contact angle analysis, FTIR analysis, digital microscope and antibacterial activity. The undoped GLYMO coatings gave a contact angle of 95.89° for PMMA and 87.84° for PC. Characteristic peaks were obtained for GLYMO, Ag, Ti, Si and B in FTIR analyzes. In digital microscope images, the coating thickness was in the range of 3,275-16,116 µm. In its antibacterial test, it prevented bacterial growth for e. coli. For Staphylococcus aureus, Ag, Ti and B were followed by the most effective ones.

2021, x + 62 pages

Keywords: Antibacterial, Silane, Surface modification, Nano Ag, TiO_2, Boroxide.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca ilminden faydalandığım, birlikte çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörüsünden dolayı değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Atilla EVCİN' e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda yardımcı olan Dr. Öğr. Üyesi Gökhan AKARCA' ya teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince öğrettikleri ile üzerimde emeği bulunan tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkür ederim.

Belkız ÇOŞKUN

AFYONKARAHİSAR 2021

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vii
ŞEKİLLER DİZİNİ viii
ÇİZELGELER DİZİNİ ix
RESİMLER DİZİNİ x
1. GİRİŞ 1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ 3
2.1 Sol-Jel Prosesi 3
2.1.1 Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Bileşenler 3
2.1.1.1 Ön Başlatıcılar 3
2.1.1.2 Çözücüler 4
2.1.1.3 Katalizörler 4
2.1.2 Sol-Jel Yönteminde Oluşan Yapılar 5
2.2 Sol-Jel Yöntemiyle Kaplama Prosesleri 6
2.2.1 Daldırma Yöntemiyle Kaplama 7
2.2.2 Döndürme Yöntemiyle Kaplama 8
2.2.3 Akma Yöntemiyle Kaplama 8
2.2.4 Lamine Kaplama Tekniği 9
2.2.5 Merdaneli Kaplama 9
2.2.6 Baskı Kaplama 10
2.2.7 Püskürtme Yöntemiyle Kaplama 11
2.2.8 Elektrosprey Yöntemiyle Kaplama 11
2.3 Fonksiyonel Yüzeyler 12
2.3.1 Fonksiyonel Yüzey Kaplamaları 13
2.4 Antibakteriyel Özellik 13
2.5 Bakteriler 14
2.5.1 Bakterilerin Sınıflandırılması ve İsimlendirilmesi 14
2.6 Antibakteriyel Ajanlar 15
2.6.1 Metal İyonları 16
2.6.2 Gümüş 16

2.6.3 Kitin 17
2.6.4 Kitosan 17
2.6.5 Triklosan 17
2.6.7 TiO_2 18
2.6.8 Bor 18
2.6.9 Polibiguanidler 18
2.6.10 N-Halaminler 19
2.7 Hibrit Malzemeler 19
2.8 Hibrit Kaplamalar 19
2.8.1 Hibrid Kaplamaların Temel Özellikleri 20
2.9 Silanlar 21
2.9.1 Silan Kaplama Ajanları 23
3. MATERYAL ve METOT 27
3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar 27
3.1.1 Manyetik Karıştırıcı 27
3.1.2 Hassas Terazi 28
3.1.3 Temas Açısı Ölçüm Cihazı 28
3.1.4 Kullanılan Diğer Cihazlar 29
3.2 Deneysel Çalışmalar 31
3.2.1 Hidroliz Aşaması 32
3.2.2 Katkılandırma Aşaması 33
3.2.2.1 Nano Ag Eldesi 33
3.2.2.2 Nano TiO_2 Eldesi 34
3.2.3 Kaplama İşlemi 35
3.2.4 Kaplama Verimi Ölçümü 36
3.2.4.1 Temas Açısı Ölçümü 36
3.2.4.2 Antibakteriyel Test 36
3.2.4.3 FTIR Analizi 38
3.2.4.4 Dijital Mikroskop Analizi 38
4. BULGULAR 40
4.1 Temas Açısı Ölçüm Sonuçları 40
4.2. Antibakteriyel Aktivite 42
4.3 Dijital Mikroskop Sonuçları 46
4.5 FTIR Analizi 50
5. TARTIŞMA ve SONUÇ 53

6. KAYNAKLAR 56
ÖZGEÇMİŞ 62

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

˚C	Santigrat Derece
Ag	Gümüş
TiO_2	Titanyum Dioksit
HCl	Hidroklorik asit
nm	Nanometre
µm	Mikrometre

Kısaltmalar

DMF	Dimetilformamid
GLYMO	(3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilane
PC	Polikarbonat
PMMA	Polimetil Metakrilat
QAS	Kuaterner Amonyum

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Sol-jel prosesinde kullanılan bazı katalizörler 5

Şekil 2.2 Farklı sol-jel türevli ürünlerin şematik gösterimi 6

Şekil 2.3 Daldırma tekniğiyle kaplama 7

Şekil 2.4 Döndürme tekniğiyle kaplama 8

Şekil 2.5 Akma tekniğiyle kaplama 8

Şekil 2.6 Lamine tekniğiyle kaplama 9

Şekil 2.7 (a) Merdaneli kaplama yöntemi, (b) Kaplama presi 10

Şekil 2.8 Baskı kaplama tekniği 10

Şekil 2.9 John Zeleny'in kullandığı düzenek, A: spreylemenin yapıldığı iğne ucu, D: numunenin bulunduğu disk ve G topraklama kısmı 11

Şekil 2.10 Elektrosprey yönteminin şematik gösterimi..... 12

Şekil 2.11 Triklosan 18

Şekil 2.12 PHMB'nin kimyasal yapısı..... 19

Şekil 2.13 Hibrit malzemelere uygulanan etkileşimler ve kuvvetleri 20

Şekil 2.14 1. Adım hidroliz reaksiyonu..... 21

Şekil 2.15 2. adım kondenzasyon reaksiyonu 22

Şekil 2.16 Silanların bağlayıcılık mekanizması 22

Şekil 2.17 İnorganik bir yüzey için silan kaplama ajanlarının ideal reaksiyonu..... 24

Şekil 3.1 Deneysel çalışmalar akım şeması……32

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Alkoksitlerin isimlendirilmesi..... 4

Çizelge 2.2 E. coli gelişme şartları..... 15

Çizelge 2.3 Antibakteriyel Maddeler 16

Çizelge 2.4 Ticari silan kaplama ajanlarının seçimi 25

Çizelge 3.1 Hidroliz aşaması karışım miktarları…….33

Çizelge 3.2 Katkılandırma sıralaması…….33

Çizelge 4.1 PC altlık üzerine temas açısı ölçüm değerleri …….40

Çizelge 4.2 PMMA altlık üzerine temas açısı ölçüm değerleri..... 41

Çizelge 4.3 PC altlık Staphylococcus aureus bakterisi sonuçları..... 42

Çizelge 4.4 PMMA altlık Staphylococcus aureus bakterisi sonuçları 43

Çizelge 4.5 PC altlık E.coli bakterisi sonuçları..... 44

Çizelge 4.6 PMMA altlık E.coli bakterisi sonuçları 45

Çizelge 4.7 Dijital mikroskop görüntüleri..... 46

Çizelge 4.8 Dijital mikroskop görüntüleri..... 47

Çizelge 4.9 Dijital mikroskop görüntüleri..... 48

Çizelge 4.10 Dijital mikroskop görüntüleri..... 49

Çizelge 4.11 FTIR görüntüleri ……...……50

RESİMLER DİZİNİ

Sayfa

Resim 3.1 Multi-HS 6 DIGITAL marka altılı karıştırıcı 27

Resim 3.2 Wises Stir marka altılı karıştırıcı 27

Resim 3.3 Hassas terazi..... 28

Resim 3.4 Temas açısı ölçüm cihazı 29

Resim 3.5 ETUV 29

Resim 3.6 pH ölçüm cihazı 30

Resim 3.7 Film aplikatör..... 30

Resim 3.8 FTIR cihazı 30

Resim 3.9 Kesme makinası 31

Resim 3.10 Dijital Mikroskop..... 31

Resim 3.11 Nano Ag eldesi çözelti görüntüsü 34

Resim 3.12 TiO_2 çözelti eldesi..... 34

Resim 3.13 Katkılandırma işlemi çözelti görüntüleri 35

Resim 3.14 ETUV'de kurutulan numuneler 35

Resim 3.15 Swap görüntüleri..... 36

Resim 3.16 Yayma plak yöntemi 37

Resim 3.17 İnkubasyon aşaması 37

Resim 3.18 Kesme makinesi 39

Resim 3.19 Zımparalama işlemi görüntüsü 39

1. GİRİŞ

Bakteri, mobilya ve ev duvarlarının yüzeylerinden endüstriyel tesislere ve hastane ortamına kadar çok çeşitli uygulama alanlarında önemli bir sorun oluşturmaktadır. Bakterilerin malzeme yüzeyleri ile teması olduğunda, muhtemelen yüzeylere adsorbe olurlar, daha sonra biyositlere karşı bariyer görevi gören biyofilmler oluştururlar ve biyositlerin etkileri önemli ölçüde azalır. Bakteri bağlanmasını ve biyofilm oluşumunu önlemek için başlıca stratejiler, antibakteriyel ve biyosidal malzemelerin kaplama matrisine kaydedilmesi veya bakterilerin bağlanmasını zorlaştıran özel yüzey özelliklerinin tasarımı ya da iki yaklaşımın bir kombinasyonudur. Bu nedenle, yüzeyleri biyofilm oluşumundan korumak için en uygun yöntem olarak antibakteriyel kaplamaların üretimi ortaya çıkmıştır. Kaplama formülasyonlarına antibakteriyel malzeme ve biyositlerin eklenmesi, kaplama yüzeyinde antibakteriyel özelliklere sahip olmanın daha kolay ve geleneksel bir yoludur. Antibiyotiklerin, gümüş iyonlarının ve diğer antibakteriyel reaktiflerin çevreye kademeli olarak salınması, bakterilerin kaplama yüzeylerinde büyümesini engeller. Bununla birlikte, antibakteriyel reaktifin hızlı kaybı, kaplama yüzeyini artık antibakteriyel hale getirmez ve zehirli küçük moleküllerin, ağır metal iyonlarının salınması da çevresel kaygılara sahip olabilir.

Sağlık ve çevre dostu bilincin artması, zararlı mikroorganizmaların büyümesini, birikmesini önlemeyi ve günlük yaşamımızda mikroorganizmaların neden olduğu gereksiz enfeksiyonları önlemeyi amaçlayan antibakteriyel malzemelerin uygulanmasına yol açmıştır. Son yıllarda, poli (iyonik sıvı), poliüretan, polipiridinler, N-halamin polimer, epoksi polimer ile ilgili bazı ilginç çalışmalar, silikon bazlı polimer ve kuaterner amonyum tuzu (QAS), çevre dostu antibakteriyel polimer materyalleri, özellikle antibakteriyel kaplamalar, tıp ve yaşamla ilgili alanlarda çok istendiği için arzu edilmiştir. Bu antibakteriyel polimerlerle ilgili antibakteriyel aktivitenin gerçekleştirilmesi esas olarak, farklı polimerizasyon yöntemleriyle polimer zincirlerine kimyasal olarak bağlanan antibakteriyel gruplara dayanmaktadır. Mükemmel hücre zarı özellikleri, antibakteriyel ajanların çevreye salınmaması, düşük toksisite, uygun kimyasal stabilite ve biyolojik aktivite dahil olmak üzere küçük moleküllü antibakteriyel ajan içeren diğer antibakteriyel materyallere göre çeşitli avantajları

vardır. Bu nedenle, antibakteriyel aktiviteye sahip gruplar taşıyan bu polimerler, etki süresini uzatmaya, fiziksel buharlaşmaya, olumsuz kimyasal reaksiyon ve kaçınılmaz transferlerin neden olduğu çevre kirliliğinin azaltılmasına katkıda bulunur. Kuşkusuz, aktif bileşenlerin göçüne bağlı bazı küçük moleküllü antibakteriyel ajanlar da, biyoaktivite ve antibakteriyel performans sergileyebilsede, polimer antibakteriyel malzemelere kıyasla hala kaçınılmaz ölümcül dezavantajlara sahiptir. Buna göre, antibakteriyel polimerler, etkili antibakteriyel kaplamalar oluşturmak için ideal malzemeler olarak düşünülebilir.

Son yıllarda, yüzeylerindeki bakterileri verimli bir şekilde öldüren antibakteriyel kaplamaların geliştirilmesi için büyük bir çaba harcanmıştır. Ana ilgi, mümkün olan en yüksek öldürme aktivitesine sahip kaplamaların en kısa sürelerde ve indükleyici bir radyasyona ihtiyaç duyulmadan geliştirilmesine odaklanmıştır. Esas olarak, gümüş ve bakır içeren kaplamalar ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Bakterilerin, substratlar üzerinde kolonizasyon sürecine göre, antibakteriyel kaplamaları tasarlamak için üç stratejileri vardır; bakteri önleme, temas öldürme ve antibakteriyel madde salımı. Bakteri tutmayan yüzeyler, bakterilerin yapışmasını engelleyebilir. Temas öldürücü yüzey, bakteriler yapışmaya başladığında etkisini gösterir. Salınabilir bir antibakteriyel ajanla birleştirilen yüzey, hem bağlı bakterileri hem de planktonik mikropları öldürebilir.

Antibakteriyel uygulamalarda genel olarak kullanılan gümüş esaslı bileşiklerin, birçok alandaki mikroorganizmaya karşı öldürücü etkisi vardır. Antibakteriyel özellik kazandırılması istenen ürüne, daha üretim esnasında antibakteriyel özellikteki malzeme katılabileceği gibi ürün üretildikten sonrada bu özellik kazandırılabilir.

Bu tez çalışmasında GLYMO silanı, bor-alkoksit, nano TiO_2 ve nano Ag gibi bakteriyel önleyicilerle karıştırılarak sol-jel prosesiyle PC ve PMMA polimerleri üzerine kaplama yapılarak, kaplama sonrası numune, temas açısı testi, antibakteriyellik testi, dijital mikroskop ve FTIR analizi gibi karakterizasyon yöntemlerine tabii tutulmuştur.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Sol-Jel Prosesi

"Yumuşak kimya (chimie douce)" olarak da tanımlanan sol-jel yöntemi, geleneksel yöntemlere göre daha az sıcaklıkda sol ya da jeli orta aşama olarak kullanarak, çözeltiden sert materyal hazırlanması temeline dayanır (Znaidi 2010).

Sol-jel prosesi koloidal süspansiyon oluşum yoluyla inorganik matris üretimi, belirli jelin oluşumu için solün jelleşmesi ve kurutma yöntemi ile kuru jel şekline getirilmesi işlemidir (Aurobind 2006).

Bu yöntemin oluşum basamakları ön başlatıcının hidroliz edilmesi, sol-jel aktif çeşitlerinin alkol veya su kondenzasyonu, jelleşme, yaşlanma, kurutma, yüksek sıcaklık işlemi olarak sıralanmaktadır.

2.1.1 Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Bileşenler

Sol-jel prosesi, sıvı sol halden katı jel hale sol bileşiminin geçişidir (Gupta 2007). Kimyasal ön başlatıcılar, organik olmayan sol ya da jelde metal katyonu barındıran reaktanlardır. Bu yapıda molekül içi bağların değişimi fazlasıyla karmaşıktır. Solden jele geçişde aynı şekilde moleküler seviyede karışık reaksiyonlar barındırır. Soldeki sıkı koloidal taneciklerin kontrollü yayılması ya da jel içinde onların "aglomerasyon" denetimini sağlayan reaksiyonlardır (Niederberger 2009).

2.1.1.1 Ön Başlatıcılar

Çözünme işlemi gerçekleştirebilen tüm ön başlatıcılar sol-jel prosesinde kullanılır. Bunlar iki şekilde tarif edilebilir:

Metal Tuzları: Fomülleri MmXn'dir. M: metal, X: anyonik grup, m ve n ise stokiyometrik sabitlerdir (Güner 2017).

Metal Alkoksitler: M(OR)n formülü ile tanımlanırlar (Niederberger 2009).

Çizelge 2.1 Alkoksitlerin isimlendirilmesi.

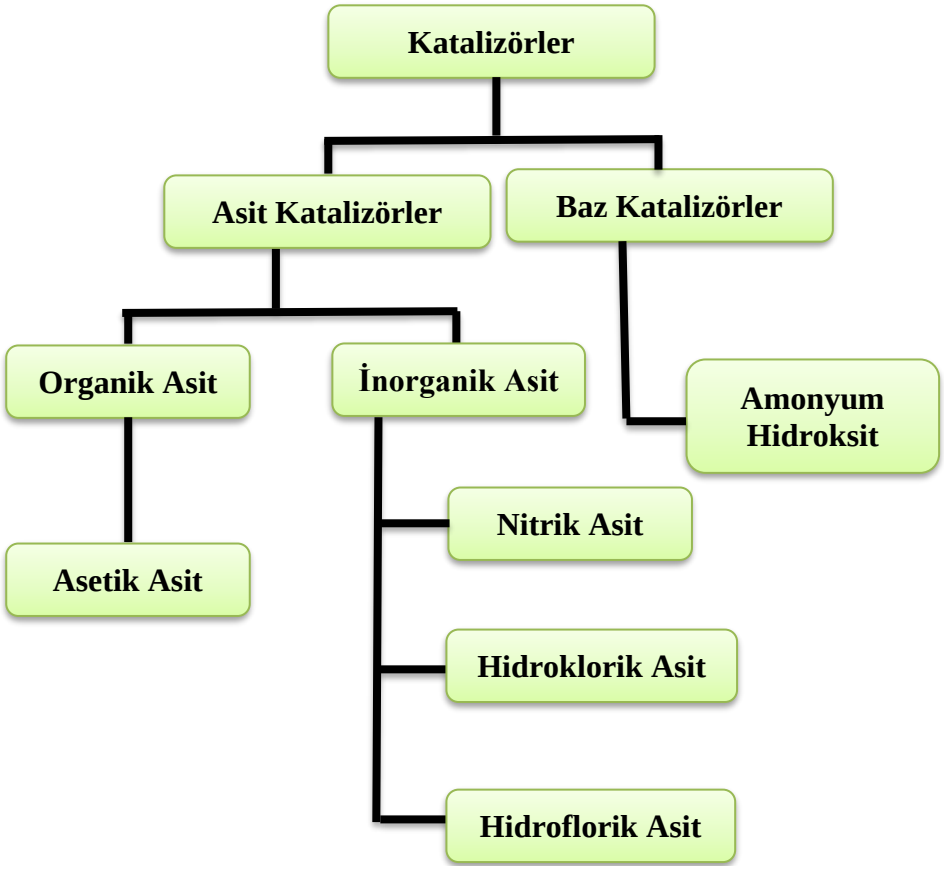
Alkol R(OH)	**Alkoksit**	**"OR" Kısaltması**
Metanol CH_3OH	Metoksit	OMe
Etanol C_2H_5OH	Etoksit	OEt
1, proponal (n-propanol) C_3H_7OH	1-propoksit (n-propoksit)	OPr^l
2, propanol (izo-propanol) C_3H_7OH	2-propoksit (izo-propoksit)	OPr^s
1, butanol (n-butanol) C_4H_9OH	1 bütoksit (n-bütoksit)	OBu^n
2, butanol C_4H_9OH	2 bütoksit (sec-bütoksit)	OBu^s
2, metil propanol (izo-bütanol) C_4H_9OH	2, metil propoksit (izo-bütoksit)	OBu^i
2, metil-prop, 2, ol (tertio-bütanol) $C_4H_9(OH)$	Tertio bütoksit	OBu^t

2.1.1.2 Çözücüler

Ön başlatıcının çeşidine göre çözücü seçimi, metal tuzları ve metal alkoksitlerin çözelti içeriği fazlaca değişik olduğu için yapılmalıdır. Su ya da organik bir çözücü kullanılabilir. Su ile alkoksit birbiri içinde çözünmediği için sol-jel yönteminde reaksiyonun oluşabilmesi için uygun olan bir çözücüye gerek duyulur. Çözeltide metal tuzları için su, metal alkoksitler içinse alkol çözücüler kullanılır (Güner 2017).

2.1.1.3 Katalizörler

Sol-jel prosesinde asit ve baz olarak katalizörler ikiye ayrılır. Genel olarak kullanılan katalizörler şekil 2.1'de gösterildiği gibidir (Güner 2017).

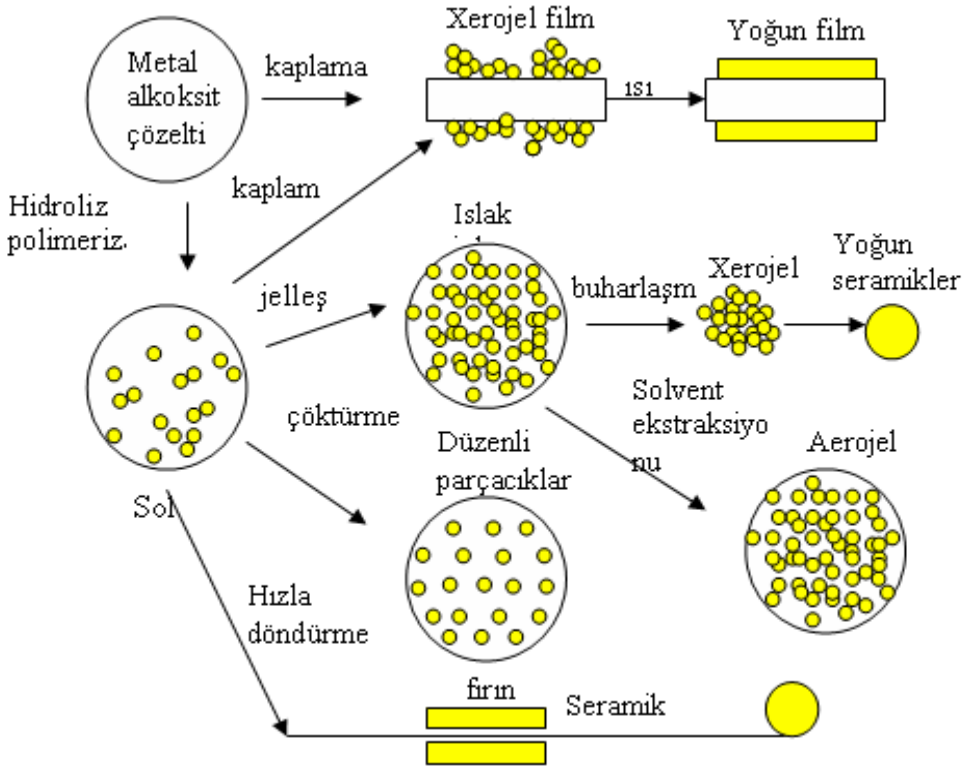


Şekil 2.1 Sol-jel prosesinde kullanılan bazı katalizörler (Güner 2017).

2.1.2 Sol-Jel Yönteminde Oluşan Yapılar

Sol-jel yönteminde ilk olarak sol oluşur. Sıvı içinde katı taneciklerin koloidal süspansiyonudur (Siouffi 2003). Peptizasyon, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları esnasında gerçekleşir. Çözücü ile çökeltilerin dağılması olarak adlandırılan "dekoagülasyon" olayıdır. Koagülasyon, koloidal parçacıkların elektrik yükünün sıfır olmasından dolayı büyüyerek çökelmesidir. Peptizasyon sonucunda sol oluşur. Solün viskozitesi hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları tarafından jel olana kadar azaltılır. Bu aşamadan sonra solde yoğunlaşma reaksiyonları oluşur (Güner 2017). Sonrasında jelleşme, polimer veya partikül topaklaşması ile başlar ve parçalı kümeler birbirleri içerisine bir noktaya kadar geçmeye başlarlar. Son ağ yapısının oluşması için birbirlerine bağlanırlar (Toygun 2012). Polimerik moleküller ile polimerizasyon boyutunun çapraz bağlantıları uzadığında çözelti sertleşir ve şekil 2.2'deki çapraz yapı oluşur (Güner 2017).

Jel sıvı içinde gözenekli ağ yapı olarak düşünülebilir. Islak jel su ve alkol gibi maddelerde içerir. Su ve organik çözücüler jel ısıtıldığı takdirde uzaklaştırılabilir. Jelde çatlak oluşmadan kurutulması bu proses için en önemli adımdır. Kurutma aşamasında alkol ve su miktarının azaltılmasıyla jel büzülür ve gözeneklilik artar bunun sonucunda "xerogel" olarak isimlendirilen katı oluşur. Isıl işlem aşamalarından sonra malzeme elde edilir. Bu aşamada jel miktarı azalır. Şekil 2.2'deki gibi solün çeşitli yöntemleri ile malzemeler farklı formlarda oluşabilir (Güner 2017).



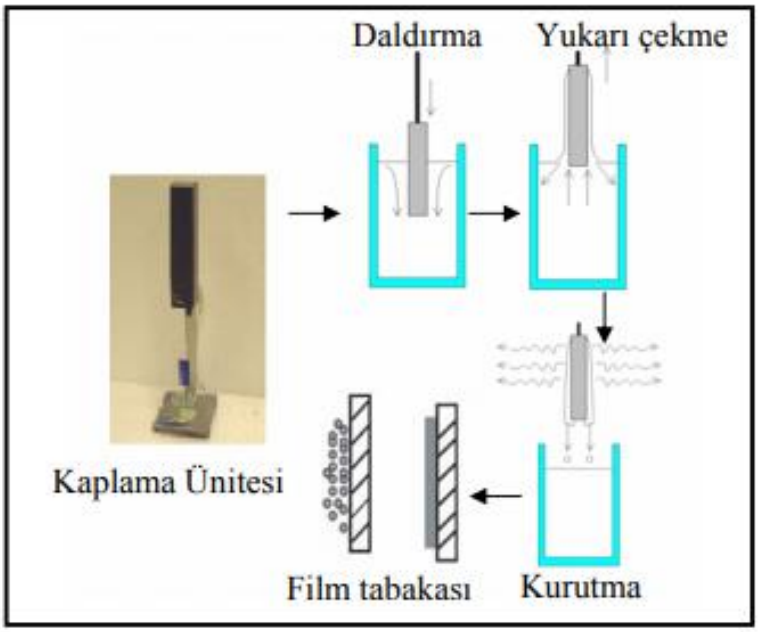
Şekil 2.2 Farklı sol-jel türevli ürünlerin şematik gösterimi (Güner 2017).

2.2 Sol-Jel Yöntemiyle Kaplama Prosesleri

Sol-jel yöntemi cam, metal, plastik ve seramik altlıkların kaplama işlemiyle yüzeylerinin geliştirilmesi, kimyasal, mekanik ve elektronik gibi farklı özelliklerin kazandırılması için yapılan bir yöntemdir.

2.2.1 Daldırma Yöntemiyle Kaplama

Daldırma yöntemiyle kaplama tekniği belirli sıcaklık şartlarında örneğin, sıvı içerisine daldırılması ve belirlenmiş olan bir hızla geri çekilmesi işlemidir. Daldırma yöntemiyle kaplama prosesi şekil 2.3'deki gibidir. Katı içeriği, sıvı viskozitesi ve geri çekilme hızına göre kaplama kalınlığı farklılık gösterir (Atay 2008).



Şekil 2.3 Daldırma tekniğiyle kaplama (Atay 2008).

Daldırma yöntemi üç farklı şekilde uygulanabilmektedir:

- Kaplanacak malzeme çözelti içine daldırılır ve yukarı çekilir.
- Kaplanacak malzeme çözelti kabı içinde sabit tutulur, çözelti alttan akıtılarak boşaltılır.
- Çözelti, dönen yüzeydeki kaplanacak malzeme üzerine damlatılır ve dönmenin etkisiyle yüzeyde eşit olarak dağıtılır (Akıncı 1995).

2.2.2 Döndürme Yöntemiyle Kaplama

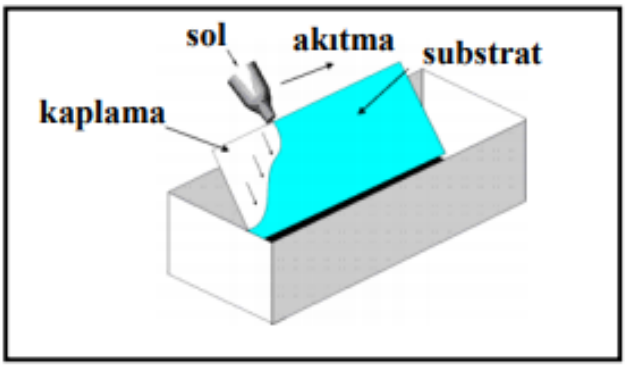
Genel olarak kaplama üç aşamadan meydana gelir. İlk aşama, altlık üzerine çözeltinin damlatılması ile başlar. İkinci aşamada, fazlalık olan çözücünün uzaklaşması için döndürme işlemi yapılır ve çözelti yayılır. Son aşamada ise, buharlaştırma işlemi ile çözelti jelleşir ve kaplama işlemi tamamlanmış olur.



Şekil 2.4 Döndürme tekniğiyle kaplama (Atay 2008).

2.2.3 Akma Yöntemiyle Kaplama

Akma yöntemiyle kaplamada parça askıda bekletilir ve üzerine çözelti dökülür. Artan çözelti tankta toplanır ve sonra tekrar kullanılabilir. Bu yöntem şekil 2.5'de gösterilmiştir (Atay 2008).

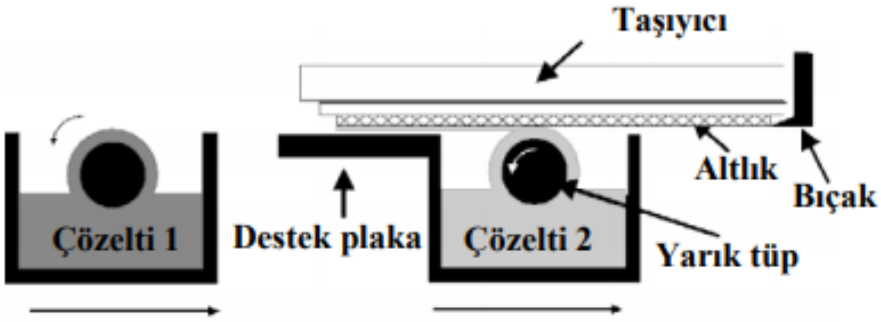


Şekil 2.5 Akma tekniğiyle kaplama (Atay 2008).

Kaplama kalınlığı tepeden tabana doğru artış gösterdiği için kaplama yüzeyinde homojen kalınlık elde edilmesi zordur. Bundan dolayı görünüm kalitesi azdır. Akış kaplama, uygulanması hızlı ve kolay olan bir yöntemdir.

2.2.4 Lamine Kaplama Tekniği

Altlık yüzeyinin altında bulunan boru şeklindeki dağıtım ünitesi herhangi bir fiziksel temasa maruz kalmadan hareket ettirilir. Çözelti, gözenekli olan silindir merdane ile altlığın üzeri arasında kendiliğinden ortaya çıkan bir baskı yapar ve sonrasında kılcal yığma şartları gerçekleştirildiğinden hep aynı şekilde devam eden kaplamalar oluşur. Lamine tekniğiyle kaplama şekil 2.6'da gösterilmektedir. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi birbirini takip eden iki farklı hat değerlendirilerek çok katmanlı kaplama üretilebilmektedir. Bu şekilde birden fazla katmanlı kaplama uygulamaları yapmak da mümkündür (Belleville vd. 2000).

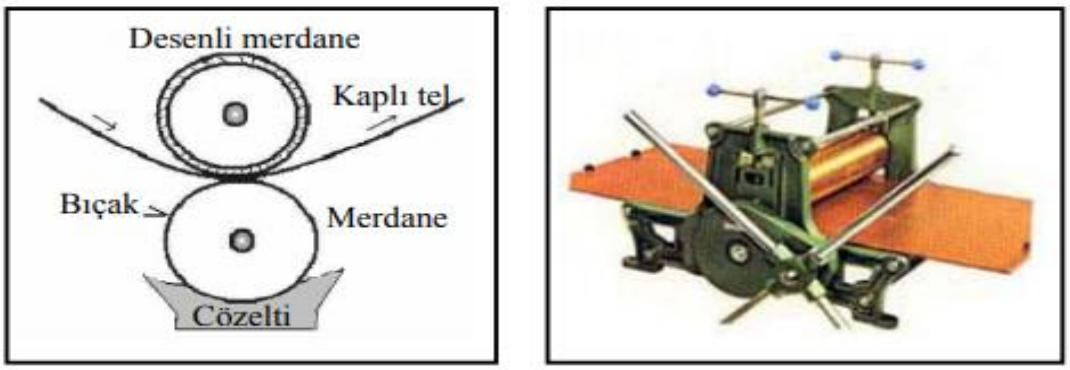


Şekil 2.6 Lamine tekniğiyle kaplama (Belleville vd. 2000).

2.2.5 Merdaneli Kaplama

Bu yöntemle gravür kaplama yapılırken hazırlanan desenler krom merdane yüzeyine, kimyasal dağlama, mekanik ya da elektro mekanik olarak kazınarak oluşturulur. Kaplamada kullanılan merdane üzerinde oluşan artan çözelti, esnek kesiciler yardımıyla sıyrılır. Bu kaplama yönteminin avantajları, hızlı bir şekilde üretim yapılabilmesi, kaplamanın kalınlığı, homojenliği, merdanenin üzerindeki dokunun homojenliği ve

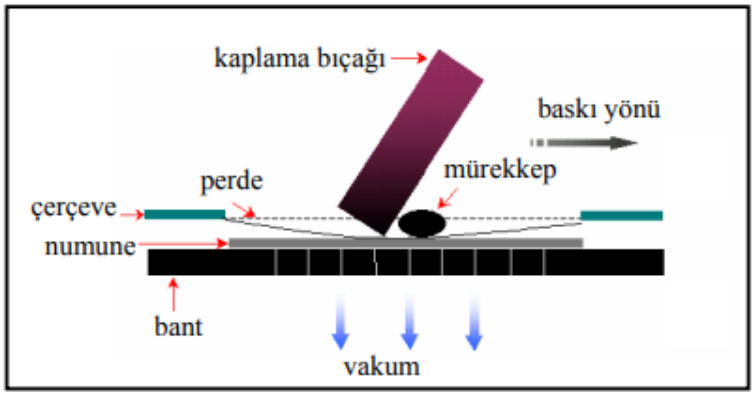
hacmiyle kontrol edilebilmesidir. Fakat bu kaplama yönteminde merdanelerin aşınması ve işlem parametrelerinin değiştirilmesinin uzun zaman alması hem ekonomik açıdan hem de zaman açısından sorun teşkil etmektedir (Kron vd. 2001).



Şekil 2.7 (a) Merdaneli kaplama yöntemi, (b) Kaplama presi (Kron vd. 2001).

2.2.6 Baskı Kaplama

Baskı kaplama yöntemi genel olarak dekoratif camlarda kullanılır. Kaplamada kullanılacak malzemeler genelde organik polimerdir. Bu yöntem ile kaplamalarda yüksek olmayan sıcaklık ya da UV prolizi kullanılmalı. Baskı kaplama ünitesi şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8 Baskı kaplama tekniği.

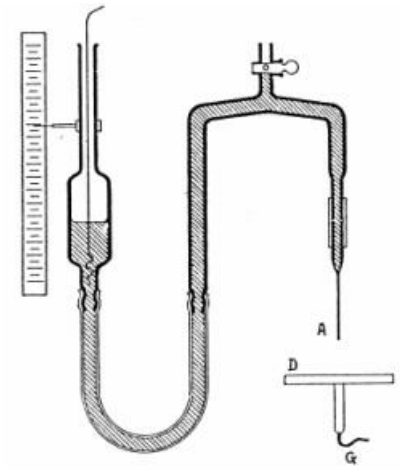
2.2.7 Püskürtme Yöntemiyle Kaplama

Püskürtme kaplama yöntemi, hazırlanan çözeltinin basınçlı şekilde nozülden püskürtülmesiyle üretilen ince damlacıkların, bir altlık üzerine püskürtülmek suretiyle kaplama yapılması esasına dayanan bir yöntemdir (Goyal vd. 1992).

2.2.8 Elektrosprey Yöntemiyle Kaplama

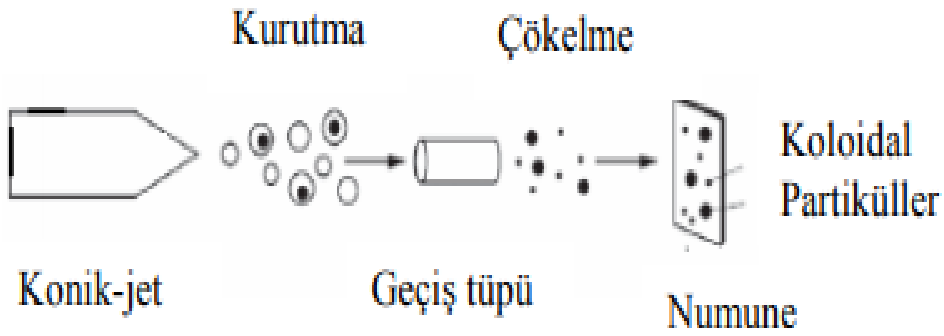
Elektrosprey yöntemi, süspansiyon halindeki çözeltiden koloidal nanopartiküllerin direk olarak numune yüzeyine damlacıklar halinde püskürtülmesi işlemidir. Elektrosprey yöntemi diğer kaplama teknikleriyle kıyaslandığında, istenilen ince film tabakanın oluşumu, atmosfer koşullarında çalışabilme ve homojen yapı gibi birçok önemli avantaja sahiptir.

Elektrosprey yöntemi ilk olarak 1913 yılında John Zeleny tarafından bulunmuştur. Şekil 2.9'da kullanılan bu düzenek gösterilmiştir. John Zeleny tarafından ilk olarak kurulan bu düzenekte, yüksek voltaj atındaki sıvı moleküllerinin iğne ucunda deşarj olarak püskürtülmesi sonucu topraklanan disk üzerindeki numuneye kaplanması temeline dayanmaktadır.



Şekil 2.9 John Zeleny'in kullandığı düzenek, A: spreylemenin yapıldığı iğne ucu, D: numunenin bulunduğu disk ve G topraklama kısmı (Neagu vd. 2006).

Günümüzde kullanılan elektrosprey üniteleri temelde ilk olarak John Zenely tarafından geliştirilen sisteme oldukça benzerdir. Çalışma prensipleri aynı iken bazı modifikasyonlarla gelişimi sağlanmıştır (Neagu vd. 2006).



Şekil 2.10 Elektrosprey yönteminin şematik gösterimi (Neagu vd. 2006).

Elektrosprey yöntemi ile kaplamada temel amaç, damlacıklar halinde püskürtülen koloidal parçacıkların maksimum seviyede yüzey üzerine püskürtülerek homojen ince film oluşturulmasını sağlamaktır (Bottger 2007).

2.3 Fonksiyonel Yüzeyler

Yüksek yüzey alanı ve hacim oranı nedeniyle, nanopartiküllerin yüzey özellikleri, arayüzey enerjisini ve parçacık ile polimer yüzeyi arasındaki moleküller arası kuvvetleri önemli ölçüde etkileyebilir. Son yıllarda, hidrofobik, antibakteriyel, çizilmeyi önleyen veya fotokatalitik gibi ek işlevlerle birkaç işlevsel kaplama üzerinde çalışılmış ve modifiye edilmiştir (Kiraz vd. 2010). Nanopartiküllerin polimer matris içine dahil edilmesi, yeni tür özellikleri temsil eder. Sonuç olarak malzeme, gelişmiş mekanik, termal veya optik özellikler sergileyebilir. Ancak kilit nokta nanopartiküllerin bir araya toplanmasıdır. Bu sorunun üstesinden gelmenin temelde iki yolu vardır; küçük boyutlu inorganik nanopartiküller ile yüzey modifikasyonu ve partiküllere kovalent olarak bağlanabilen polimerik moleküller aşılama. Mikroorganizmaların üretimi için malzeme yüzeyini önleyebilen özellikle antibakteriyel kaplamalara önemli bir talep vardır. Bu nedenle polimerik nanokompozitler büyük ilgi görmüştür (Yedikardeş 2016).

Hidrofobik yüzeyler, esas olarak daha az temizlik talebi nedeniyle çok kullanışlıdır.

Ancak zarar gördüklerinde veya çizildiklerinde doğal sistemler gibi kendilerini iyileştiremezler. Bu nedenle, mekanik olarak geliştirilmiş kaplamalara ihtiyaç vardır (Yedikardeş 2016).

2.3.1 Fonksiyonel Yüzey Kaplamaları

Genellikle doğada bir fazdan farklı bir faza ani geçişte problem oluşmaktadır. Bundan dolayı, bir fazdan diğer faza geçiş aşamalı şekilde yapıldığında sorunlar düşürülmeye başlanmaktadır. Sorunsuz aşamalı geçişlere selden önce başlayan yağmur örnek verilebilir. Aynı şekilde sürekli gelişen teknolojiyle birlikte bazı yeni ihtiyaçları karşılayabilmek için malzemede, homojen olmayan aşamalı ve sürekli değişiklik gösteren yapılara gerek vardır (Özarslan 2007).

Nanokompozit yapıları oluşturmak ve taneciklerin matriksde iyi bir özellik göstermeleri için, matriks ile etkileşim içinde olması ve dengenin gerçekleşmiş olması gerekir. Seramik tanecik yüzeyindeki OH- grubu ile silanol yapısının etkileşim göstererek kondenzasyondan sonra alkol ya da suyun çıkışı, partikülün yapıya girmesini sağlar (Arslan 2013).

2.4 Antibakteriyel Özellik

Mikroorganizmalar gördüğümüz ve dokunduğumuz her yerde olmakla birlikte, olağan koşullar sağlandığında çok çabuk çoğalmaktadırlar. Gündelik yaşamımız ve çalışma alanlarımız bu mikroorganizmaların üremeleri için gereken ortamı sağlamaktadır. Antibakteriyel maddeler mikroorganizmalara engel olan, onları öldüren, sentetik ya da yarı sentetik ve doğal maddelerdir (Alav vd. 2014).

Antibakteriyellik, bakteri ve mantarı engeller ve üremelerini kısıtlar. Antibakteriyel maddeler bakteri ve mantarlara karşı güçlü bir etkileşim gösterirler. Fakat tüm mikroorganizmalara etkin olan madde sayısı fazla değildir. Bakterileri öldüren maddeler “bakteriyosid”, yalnızca üremelerini önleyenler ise “bakteriyostatik” olarak isimlendirilir (Süpüren vd. 2006).

Antimikrobiyal maddeler ister “-cidal” ister “-static” olsun her iki durumda da bakterilerin istenmeyen özelliklerini engellemeye yöneliktirler. Bu fonksiyonları yerine getirebilen en önemli bileşikler şunlardır;

- Fenol ve türevleri (Triklosan-Triklokarbon)
- Biguanidinler,
- Kitin ve kitosan,
- Amonyum bileşikleri,
- Oksidasyon maddeleri (peroksitler, titanyum oksitler vb.),
- Metaller (gümüş, çinko, bakır),
- Alkoller (Atav 2015).

2.5 Bakteriler

2.5.1 Bakterilerin Sınıflandırılması ve İsimlendirilmesi

Bakteriler, sıcaklık ve nem varlığında çok hızlı gelişen tek hücreli mikroorganizmalardır. Bakterileri, morfolojilerini (biçimlerini) temel alarak sınıflandırmak son derece zordur. Bazıları; başta Cyanobacteria ve Actinomycetes olmak üzere, her ne kadar şekilleri gereği sınıflandırmaya izin vermeyecek ölçüde çok karmaşık morfolojiye sahip iseler de; genelde oldukça küçük ve basit şekillere sahiptirler. Şekillerinin yanı sıra, biyokimyalarına ve geliştikleri koşullara göre de tanımlanmış ve sınıflandırılmışlardır [Kılıçturgay vd. 1994]. Bunun yanında bakterileri, gram-pozitif, gram-negatif, spor oluşturan ve spor oluşturmayan olmak üzere alt bölümlere ayırabiliriz (Bohringer vd. 2000).

Bacillus subtilis bakterisi Bacillaceae ailesinin Bacillus türüne aittir. Genellikle temas ettiğimiz her yerde karşılaşılabilen bakteri türüdür (Yonsel 2009).

Escherichia coli bakterisi Theodor Esheric tarafından bulunmuştur, Enterobacteriaceae ailesindendir. İnsanların ve hayvanların bağırsaklarında bulunan bakteri türüdür. E. coli bakterisinin gelişme standartları çizelge 2.2’de verilmiştir (Harris 2005).

Çizelge 2.2 E. coli gelişme şartları (Harris 2005).

Değer	Isıl (˚C)	pH	a_w
Minumun	7-80	4,4	0,95
Optimum	35-40	6-7	0,995
Maksimum	44-46	9,0	-

Klebsiella pneumoniae, Enterobacteriaceae ailesinin yaygın özelliklerini ortaya koyar (Bilgehan 2004). Klebsiella pneumoniae bakterisi, insanlarda enfeksiyona yol açan bir bakteridir (Shen vd. 2001). Kalın bağırsaklarda ayrıca solunum yollarında bulunur. E. coli'den sonra enfeksiyon sağlayan bakteri olarak ikinci sırada yer alır.

Pseudomonas aeuroginosa; son zamanlarda yükselen insidansı, ürettiği virülans faktörleri ve devamlı artan antibiyotiklere karşı direnç oranıyla sık rastlanan, mortalite ve morbiditesi yüksek, tedavisi zor enfeksiyonların etkeni olarak ortaya çıkmaktadır.

Proteus vulgaris; proteus cinsi ilk defa 1885 yılında Hauser tarafından tanımlanmıştır (Rozalski 1997).

Staphylococcus aureus; gıda zehirlenmesine neden olan ve genellikle burun zarı ve deride büyüyen, fakültatif anaerobik, gram-pozitif bir bakteridir (Cheesbrough vd. 2000).

Staphylococcus epidermidis; nozokomiyal bakterilerinin en yaygın nedenidir. Protez kalp kapakları, yapay eklemler ve beyin omurilik sıvısı şantları gibi implante edilmiş protez tıbbi cihazların enfeksiyonlarından sorumlu başlıca organizmadır (Rupp 1994).

2.6 Antibakteriyel Ajanlar

İnsan ve doğal yaşamdaki sürece duyulan kaygı gümüş ile katkılandırılmış antibakteriyel malzemelere olan önemi fazlalaştırmıştır. Çoğu metalin antibakteriyel özellik göstermesine rağmen diğer metallere oranla gümüş daha çok kullanılmaktadır. Gümüş metali, insan vücuduna herhangi bir zararı olmaması, diğer metallere kıyasla

işlenme maliyetinin daha ucuz olmasından dolayı tercih edilmektedir (Üreyen vd. 2009).

Çizelge 2.3 Antibakteriyel Maddeler (Üreyen vd. 2009).

Organik Bileşikler	Halojenlenmiş Difenil Eterler (örn. Triklosan)
	Fenol Bileşikleri
	Halofenoikler ve Bisfenolik Bileşikler
	Rezorsinol ve Türevleri
	Benzoik Esterler
	Kuaterner Amonyum Bileşikleri
Metaller	Gümüş, Çinko, Bakır
Diğer Anorganik Bileşikler	NaAl-Silikat
	Zeolitler

2.6.1 Metal İyonları

Mikroorganizmalardaki çoğalmayı iki ayrı sisteme göre önlemektedirler. İlki, iyonların hücre zarını hasara uğratması ya da enzimlerin hücre zarından geçtikten sonra -SH gruplarına birleşmesidir. Enzimatik faaliyetin sürekli azalması da mikroorganizma metabolizmasında farklılığa sebep olur. İkincisi de bakterilerin molekül yapılarını hasara uğratan oksijen radikallerinin oluşumunu metal iyonlarının katalizlemesidir (Kalkancı 2011).

2.6.2 Gümüş

Önemli ölçüde antibakteriyel özelliğe sahip olmasından dolayı ve öldürücü etkisi olmadığı için gümüş metali ve bileşikleri, günlük yaşamımızda kullanılması uygundur. Gümüş, bakterilerin çoğunlukla bulunduğu alan ve yüzeylerde, üretimde ve sonrasında kaplama işlemine tabii tutulabilir. Gümüş ile etkileşime giren materyallerin kimyasal dayanıklılıkları daha iyidir ve bunlar uzun süre gümüş iyonlarını yüzeylerinde tutabildikleri için antibakteriyellik özelliklerini kaybetmezler (Kawashita 2000).

2.6.3 Kitin

Kitinin elde edildiği deniz hayvanlarında bulunan dış iskelet kabuklarının, %30-50 kalsiyum karbonat, %30-40 protein ve %20-30 kitin içerdiği bildirilmektedir (Moattari vd. 2018).

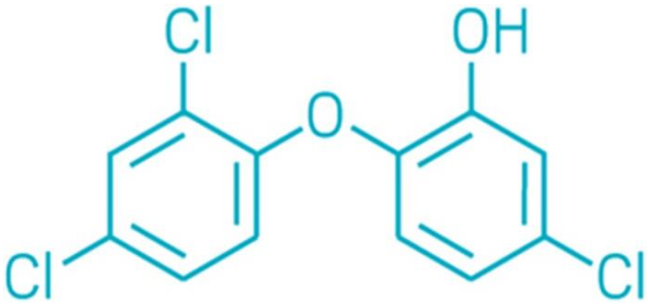
Bir asit çözücü içinde, kitinin amin bileşenleri, mikropların büyümesini engelleyen bir yapıya dönüşmektedir. Bu yapı, hücrenin büyümesini ve üremesini engellemek için hücre zarını parçalamakta ve sonuç olarak bakterilerin ölümüne yol açmaktadır. Kitinin antibakteriyel aktivitesi birçok çalışma sonucu görülmüştür ve bu nedenle kitin yaygın olarak kullanılan antibakteriyel ajandır (Afraz vd. 2019).

2.6.4 Kitosan

Kitosan ve çeşitlerinin en önemli biyolojik özelliği antibakteriyel özelliğe sahip olmalarıdır. Öte yandan su yosunlarına da aktifliği vardır. Kitosanın antiviral, antifungal ve antibakteriyel özelliği olduğu çoğu araştırmacı tarafından gözlemlenmiştir (Kong vd. 2010).

2.6.5 Triklosan

Triklosanın görevi, hücre zarından bakterinin geçişiyle büyümesini veya çoğalmasını önlemektir. Ancak hücre zarı kalın olduğu taktirde içeriye giremez, dolayısıyla kırmızı kan hücrelerini hasara uğratamaz. Bundan dolayı hayvanlarda ve insanlarda kullanımının herhangi bir zararı yoktur (Süpüren vd. 2006).



Şekil 2.11 Triklosan.

2.6.7 TiO_2

TiO_2 ışıklı ortamda bırakıldığında, kendi kendini temizleyen yüzeyler için, buğulanmayan yüzey özelliğinde, suyun arıtılmasında, fotokimyasal kanser tedavisinde ve havanın arındırılmasında kullanılır (Öztürk vd. 2015).

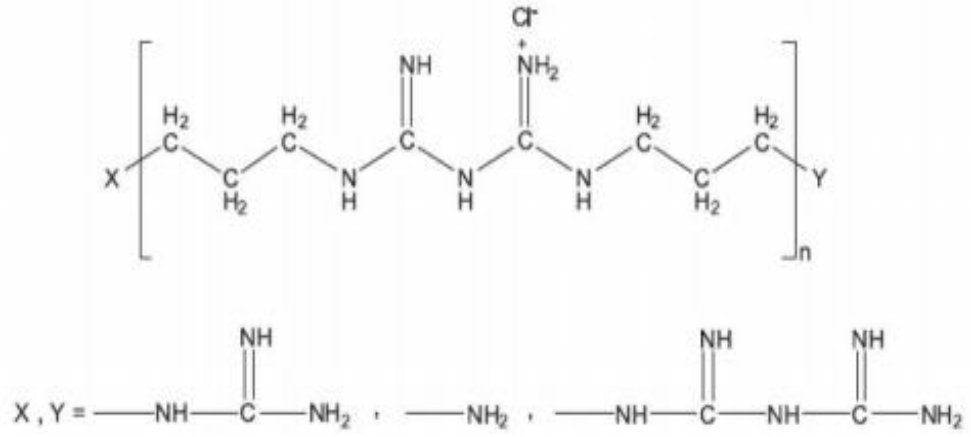
2.6.8 Bor

Bor bileşikleri, gram-pozitif ve gram-negatif bakterilere karşı, bakterileri öldürme, antibiyofilm özelliklere ve antifungal aktiviteye sahiptirler (Baker vd. 2011). Bor bileşikleri, mikrobiyal membrandan fosfolipidler, lipopolisakkaritler ve glikoproteinlerle reaksiyona girerek fonksiyonel aktivitesini değiştirir. Borik asit ayrıca mikrobiyal membranı geçebilir ve metabolik yolu bozan enzimleri inhibe edebilir (Borokhov vd. 2007). Bazı çalışmalar aynı zamanda bor varlığını ve gen ekspresyonunu koordine eden moleküler bir sinyal verme sistemi olan bakteri çoğunluğu algısı üzerindeki etkisini göstermektedir (Dembitsky vd. 2011).

2.6.9 Polibiguanidler

Yüksek biyosidal aktivitesi ve düşük toksisitesi nedeniyle tekstil endüstrisinde özellikle selüloz liflerine katılarak antibakteriyel bitim işlemlerinde kullanılmaktadır (Simoncic vd. 2010).

Şekil 2.12'de poliheksametilen biguanid moleküllerinin kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.12 PHMB'nin kimyasal yapısı.

2.6.10 N-Halaminler

Antibakteriyel özellikleri, hidrojenin, N-Cl bağındaki Cl iyonlarının su etkisiyle elektrofilik değişim transferine dayanmaktadır. Bu reaksiyon Cl iyonunun N-Cl bileşiğinden ayrılarak hidrojen iyonuyla yer değiştirmesiyle gerçekleşmekte ve sonuç olarak serbest kalan Cl iyonları mikroorganizmaları yok etmektedir (Simoncic vd. 2010).

2.7 Hibrit Malzemeler

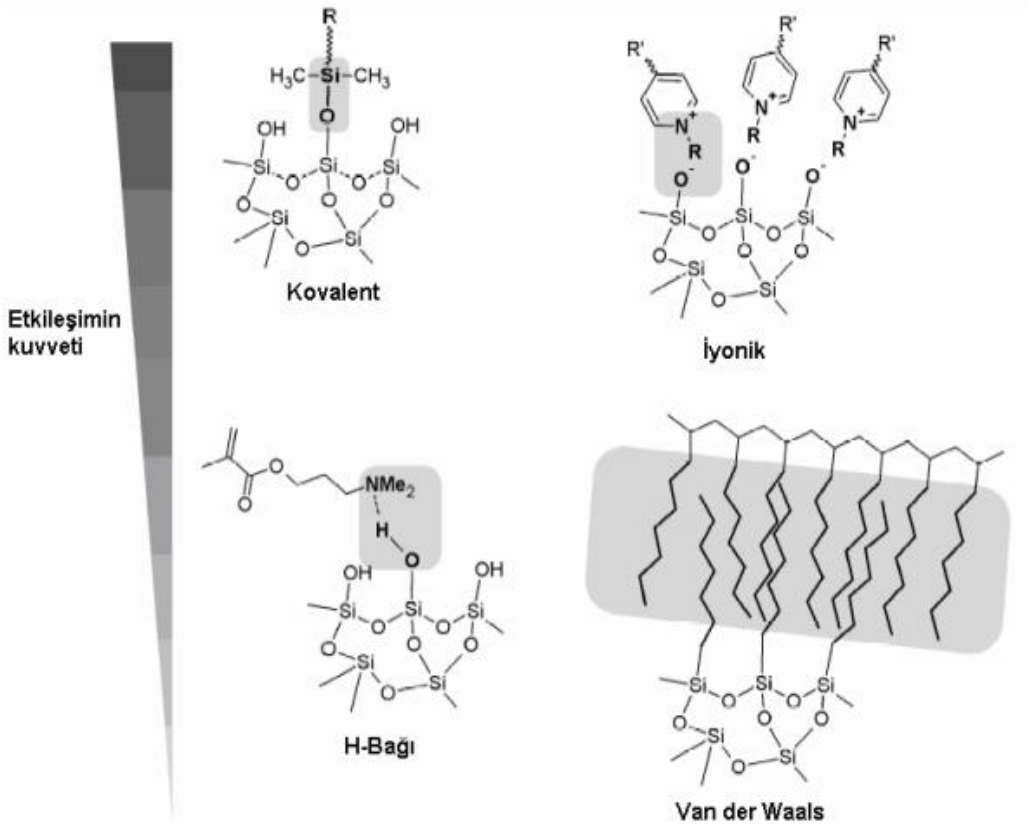
Organik polimer ya da cam benzeri inorganik malzemelerden oluşan kompozitleri moleküler boyutta bir araya getirerek oluşturmak, inorganik ve organik ağ yapılarının çok farklı oluşum reaksiyonlarına bağlı olarak önemli teknikler gerektirmektedir. Örneğin organik yapılar sınırlı termal dayanımları nedeniyle yüksek sıcaklıkların gerekli olduğu klasik cam ve seramik proseslerinde cam ya da seramiklerin yapılarına katılamazlar. Ancak, son 20-30 yıl içerisinde bu katılımı mümkün kılan ve çözelti içinde gerçekleşen ılıman kimyasal prosesler geliştirilmiş böylece birçok hibrid malzeme kompozisyonları oluşturulmuştur (Alcock 1994).

2.8 Hibrit Kaplamalar

Kaplama endüstrisinde karşılaşılan en önemli problemlerden biri, sert, aşınmaya karşı

dayanıklı ve şeffaf kaplamaların yeterince geliştirilmemesidir. Bu alanda etkili kaplama malzemesi olarak organik-inorganik hibrid kaplamalar kullanılmaktadır (Hass vd. 1999).

Hibrid malzemeler moleküler ölçekte iki farklı karışım bulunduran malzemelerdir. Bu malzemeler organik ve inorganiktir. Genel olarak hibrid malzemeler iki gruptur. Birinci grup malzeme, iki hal arasındaki zayıf etkileşimleri gösterir. İkinci grup hibrid malzemeler, bileşenler arasındaki güçlü kimyasal etkileşimleri gösterir. Şekil 2.13'de hibrid malzemelere uygulanan etkileşimler ve kuvvetleri verilmiştir.



Şekil 2.13 Hibrit malzemelere uygulanan etkileşimler ve kuvvetleri (Hass vd. 1999).

2.8.1 Hibrid Kaplamaların Temel Özellikleri

Tek bir malzeme içerisindeki inorganik ve organik bileşenlerin kombinasyonu, birçok malzemeye uygulanabilmektedir. Örneğin; hibrid organik-inorganik kaplamalar,

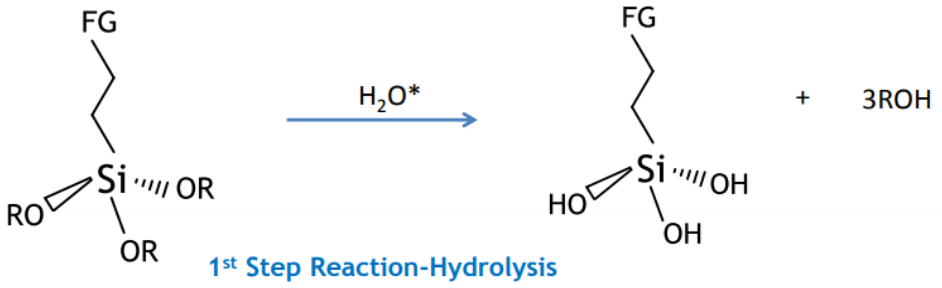
bileşenlerin özellikleri arasındaki sinerjiden ortaya çıkan olağanüstü özelliklerinden dolayı önem kazanmıştır. Bu kaplamalar morfolojik açıdan bakıldığında en azından bir inorganik ve bir organik faz içerirler. Hibrid kaplamalar genelde şeffaftırlar, iyi yapışma özelliği sergilerler ve polimerik bir yüzeyin aşınma ve çizilme direncini arttırırlar (Kızılkaya 2006).

Organik çapraz bağlı hibrid malzemeler, yoğun malzemeler olup gözeneklilik göstermezler. Ancak hissedilir miktarda inorganik yapılı ve organik çapraz bağı içermeyen organik modifiye silikatlar, inorganik/organik yapıların miktarlarına göre kontrol edilebilen gözeneklilik gösterirler.

2.9 Silanlar

Silanlar, çoğu monomer olan iki aşamalı reaksiyon kimyasalıdır. İnert gaz (N_2) altında depolandığında silanlar, -R veya Akyl'in reaktif olmayan grup olduğu FG-Si-OR formunda reaktif olmayan monomer olacaktır.

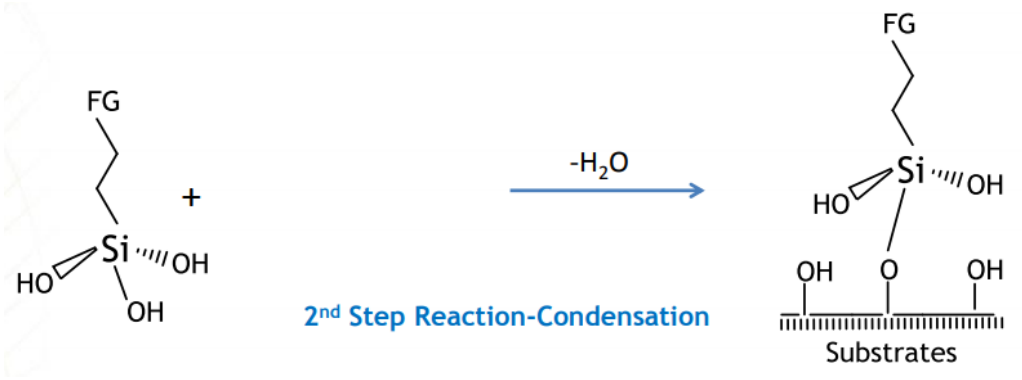
Bununla birlikte silanlar, nem ile hidrolize edilebilir ve -Si-OR, silanol grubu adı verilen -Si-OH olarak değiştirilir ve substratlar veya dolgularla reaksiyona girmeye veya bağlanmaya hazır olur. –Si-OR'nin -Si-OH'ye değişimine silan reaksiyonunun birinci adımı olan hidroliz denir (İnt. Kyn. 1).



Şekil 2.14 1. Adım hidroliz reaksiyonu.

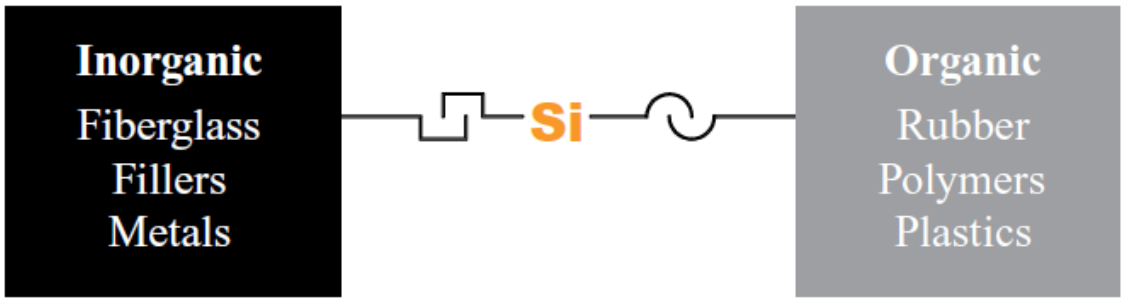
Reaksiyonun ikini adımı yoğuşmadır. Hidrolizden sonra silan, çok reaktif ve substratlara veya dolgulara bağlanmaya hazır olan silanol grubu veya Si-OH içerir. Bu

yapıştırma aşamasına, substratlara yapışma arttırıcı veya dolgu maddelerine bağlama/dağıtma ajanı işlevi olan yoğunlaşma denir.



Şekil 2.15 2. adım kondenzasyon reaksiyonu.

Bir silan bağlayıcı madde, bir inorganik altlık (cam, metal ya da mineral gibi) ve bir organik malzeme (organik polimer, kaplama ve yapıştırıcı gibi) arasında birbirine benzemez iki malzemeyi yapıştırmak veya birleştirmek için arayüzeyde görev alır. Bağlayıcılık mekanizması basitleştirilerek şekil 2.14'de sunulmuştur.



Şekil 2.16 Silanların bağlayıcılık mekanizması.

Organik polimerler cam fiberler veya mineraller ile takviye edildiğinde, polimer ve inorganik substrat arasındaki arayüz veya interfaz bölgesi, fiziksel ve kimyasal faktörlerin karmaşık bir etkileşimi içinde yer alır. Bu faktörler adhezyon, fiziksel dayanım, genleşme katsayısı, konsantrasyon gradyanları ve ürün özelliklerinin tutulması ile ilgilidir (İnt. Kyn. 1).

Adhezyonu etkileyen yıkıcı kuvvet, inorganik takviyenin hidrofilik yüzeyine suyun

geçmesidir. Su, arayüze saldırır ve polimer ile takviye arasındaki bağı tahrip eder, ancak "gerçek" bir bağlayıcı madde inorganik ve organik maddeler arasındaki arayüzde suya dayanıklı bir bağ oluşturur.

Silan bağlayıcı ajanları, yalnızca bağlanma mukavemetini arttırmak için değil, aynı zamanda bileşik yaşlanma ve kullanım sırasında arayüze yapışmayı önleme için de eşsiz kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Bağlayıcı ajan zayıf şekilde bağlanan iki yüzey arasında sabit bir bağ sağlar.

Silan ile silika parçacıkları üzerindeki epoksi kaplama belirgindir; silan olmadan, epoksi matrisinde temiz silika parçacıkları görülebilir. Kompozitlerde, bükülme mukavemetinde önemli bir artış, doğru silan birleştirme maddesinin kullanılmasıyla mümkündür. Silan bağlayıcı ajanlar ayrıca kaplamaların ve adheziflerin bağlanma mukavemetini, neme ve diğer olumsuz çevresel koşullara karşı dirençlerini arttırır.

Silan bağlayıcı ajanların sağlayabileceği diğer yararlar şunlardır:

-İnorganik yüzeylerin daha iyi ıslatılması,
-Bileşim sırasında daha düşük viskozite,
-Kompozitlerde daha pürüzsüz yüzeyler,
-Termoset kompozitlerin daha az katalizör inhibisyonu,
-Daha net takviyeli plastikler (Krayden 2009).

2.9.1 Silan Kaplama Ajanları

Kaplama ajanlarının en yaygın tipi alkoksisilandır. Plueddemann'a göre (1982) alkoksisilanlar aşağıdaki reaksiyon ile cam yüzeyine bağlanır (1):

$$R'Si(OR)_3 + HOSi{\equiv} \rightarrow R'Si(OR)_2OSi{\equiv} + RO \qquad (1)$$

R genellikle bir metil ya da etil grubudur ve R′ hazır biçimde bir polimer, protein veya makrosiklik bileşik ile reaksiyon vererek fonksiyonlaşması sağlanır. HOSi≡ ile hem

yüzey silanol izole edilebilir hem de bir hidroksil grupla hidrojen bağı yapılabilir. İnorganik yüzey için silanların kaplanması genellikle önhidroliz tarafından yapılır. Su, silanol ve serbest metanol/etanolden metoksi veya etoksi oluşturmak için reaksiyon verir (2):

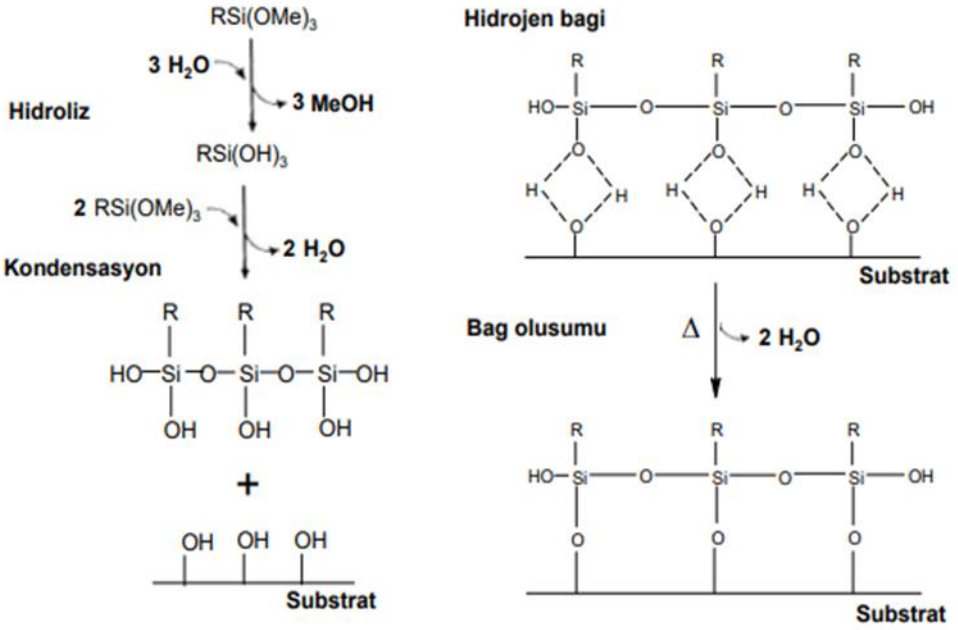
$$R'Si(OR)_3 + H_2O \rightarrow R'Si(OR)_2OH + ROH \quad (2)$$

Silanol oluşturduktan sonra toplam reaksiyon vermek için (1) yüzey silanoller (3) ile reaksiyon verebilir.

$$R'Si(OR)_2OH + HOSi\equiv \rightarrow R'Si(OR)_2OSi\equiv + H_2O \quad (3)$$

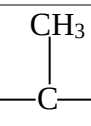
Debois, Zagarski (1993) ve Blümel (1995) alkoksisilanların direkt olarak Si-O-Si yerlerinde reaksiyon verebildiğini gösterdiler. Bu gözlemler sırasıyla FTIR kullanılarak, katı durumda 29Si NMR ile yapılmıştır ve bu durum aşağıdaki reaksiyonda ifade edilmiştir:

$$R' Si(OR)_3 + Si\text{-}O\text{-}Si \rightarrow R' Si(OR)_2O\text{-}Si\cdots\cdots Si\text{-}OR \quad (4)$$



Şekil 2.17 İnorganik bir yüzey için silan kaplama ajanlarının ideal reaksiyonu.

Çizelge 2.4 Ticari silan kaplama ajanlarının seçimi.

Fonksiyonel Grup	**Kimyasal Yapı**
Vinil	$CH_2=CHSi(OCH_3)_3$
Kloropropil	$ClCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Epoksi	 $CHCH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Metakrilat	
Primer amin	$H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Diamin	$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Merkapto	$HSCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Katyonik	$CH_2=CHC_6H_4CH_2NHCH_2CH_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3.HCl$

İnorganik yapılar üzerinde silan tabakasının yapısı ve özellikleri silan tutunma fonksiyonlarına bağlıdır. İdeal durum, tüm silanol gruplarının hem yüzey hidroksilleri ile hem de komşu silan yapıların silanol gruplarından reaksiyon verdiği yüzeyde üniform bir monolayer formu oluşturmasıdır. İdeal bir silan monolayer oluşturma reaksiyonu şekil 2.15'de verilmiştir.

Silan moleküllerinin M: Si, Ti, Mg, Al, Fe vb. olan mineral yüzeyleri ile oksijen bağları (M-O-Si) şeklinde oluştuğu tahmin edilmektedir. Bu tür bağların ara yüzeyde suya karşı dirençli olabileceği net değildir. Silikon, demir veya alüminyum arasında oksijenle bağlandığı için hidrolize karşı dirençli değildir. Bu durumu araştırmak için kovalent siloksan bağları 98.8 kj/mol aktivasyon enerjisi ile su tarafından silanoller için hidroliz edilmiştir. Hidrolizde hidrojen bağlarının direnci karşılaştırıldığında 25 kj/mol civarında aktivasyon enerjisine sahip benzoik asit veya potasyum hidroksit ile katalizleme işlemi yapılmış, oksijen bağlarının hidroliz reaksiyonu (5) bağın kırılması ve su varlığında ara yüzeyde tekrar oluşma ile doğru denge olabileceği ifade edilmektedir.

$$M\text{-}O\text{-}Si\text{-} + H_2O \Leftrightarrow M\text{-}O\text{-}H + H\text{-}O\text{-}Si\text{-} \quad (5)$$

Bu denge reaksiyonu suyun varlığında silanın inorganik yapıları modifiye edilmesini göstermektedir. Plueddmann (1982) suyun varlığında bağlanma esasları için üç şart öne sürmüştür.

1. M-O-Si bağlarının formasyonunda maksimum başlangıç,
2. Ara yüzeyde suyun minimum nüfuz etmesi,
3. Ara yüzeyde silanolleri tutan polimer yapılar.

Silanların uygulamalarında asit veya baz katalizör kullanarak düşük molekül ağırlıklı silan bileşikleri ile birinci şart başarılabilmektedir ve asit veya baz katalizörler kondensasyon reaksiyonunun aktivasyon enerjisini düşürmektedir. İkinci şart ara yüzeyde suyun nüfusunu gizlemek için silanlar üzerinde hidrofobik boş gruplar yapılarak sağlanabilmektedir. Üçüncü şart dolgu yüzeyinde bir ağ yapı oluşturularak üç fonksiyonlu silanlar kullanılarak yapılabilmektedir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

3.1.1 Manyetik Karıştırıcı

Hidroliz ve katkılandırma aşamaları için Afyon Kocatepe Üniversitesi Polimer-Kompozit Malzemeler laboratuvarında bulunan Wises Stir marka devir ayarlı 6'lı dijital manyetik karıştırıcı ve Multi-HS 6 DIGITAL marka 6'lı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.



Resim 3.1 Multi-HS 6 DIGITAL marka altılı karıştırıcı.



Resim 3.2 Wises Stir marka altılı karıştırıcı.

3.1.2 Hassas Terazi

Hidroliz işlemi ve katkılandırma işlemi için karışımların hazırlanması aşamasında ve kaplama işleminde Afyon Kocatepe Üniversitesi Polimer-Kompozit Malzemeler laboratuvarında bulunan Kern marka 0,001g hassasiyetli ve maksimum 620g tartım kapasiteli hassas terazi kullanılmıştır.



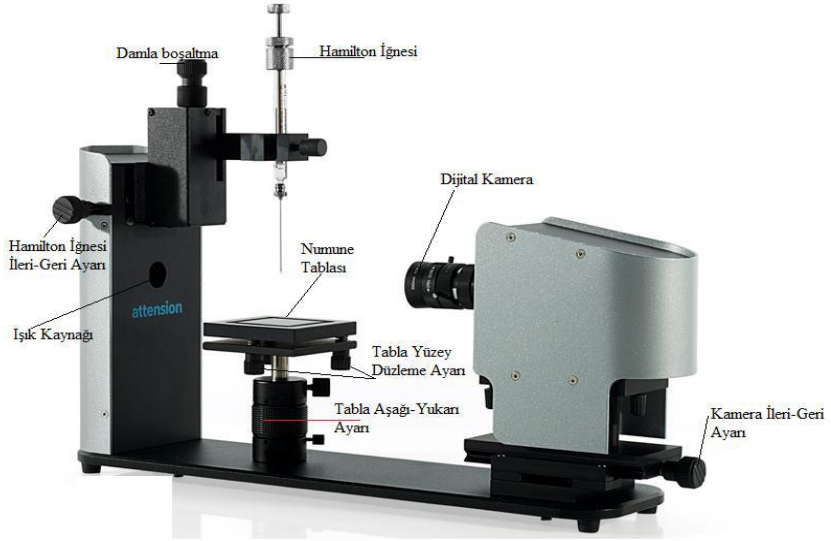
Resim 3.3 Hassas terazi.

3.1.3 Temas Açısı Ölçüm Cihazı

Temas açı analizi, kaplanan polimerler numuneleri üzerine "KSV Attension" marka "ThetaLite TL 101 Optical Tensiometer" cihazı ile damla yayılımı (Sessile Drop) prosesiyle gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz, yüzey enerjisi belirgin olan sıvının Hamilton mikroşırınga aracılığıyla sert yüzeye damlatılarak bunun sert yüzeyde oluşturduğu temas açı değerinin optik kamera aracılığıyla incelenmesi ve sonra görüntünün üzerinde dijital goniometre ile temas açısının belirlenmesi prensibiyle çalışmaktadır.

Sıvı yüzeye damlatıldıktan hemen sonra 10 değişik görüntü alınıp kaydedilir. Alınan her görüntüde sıvı damlasının yüzey ile oluşturduğu temas açısı bulunur. Bu açı su damlasının iki taraftada yaptığı açının ortalama değeridir. Sonrasında diğer görüntülerdeki temas açısı ölçümleri ve bütün bu ölçüm değerlerinin aritmetik ortalaması alınır. Bu şekilde numune üzerinde farklı 3 noktadaki temas açı değeri

bulunarak bu açıların tekrar ortalamaları alınır ve bu sayede o numunenin son temas açısı bulunur (Arsoy 2014).



Resim 3.4 Temas açısı ölçüm cihazı.

3.1.4 Kullanılan Diğer Cihazlar

Afyon Kocatepe Üniversitesi Polimer-Kompozit Malzemeler labaratuvarında bulunan ETUV, pH ölçer, film aplikatör, dijital mikroskop, FTIR analiz cihazı ve kesme cihazları kullanılmıştır.



Resim 3.5 ETUV.



Resim 3.6 pH ölçüm cihazı.



Resim 3.7 Film aplikatör.



Resim 3.8 FTIR cihazı.



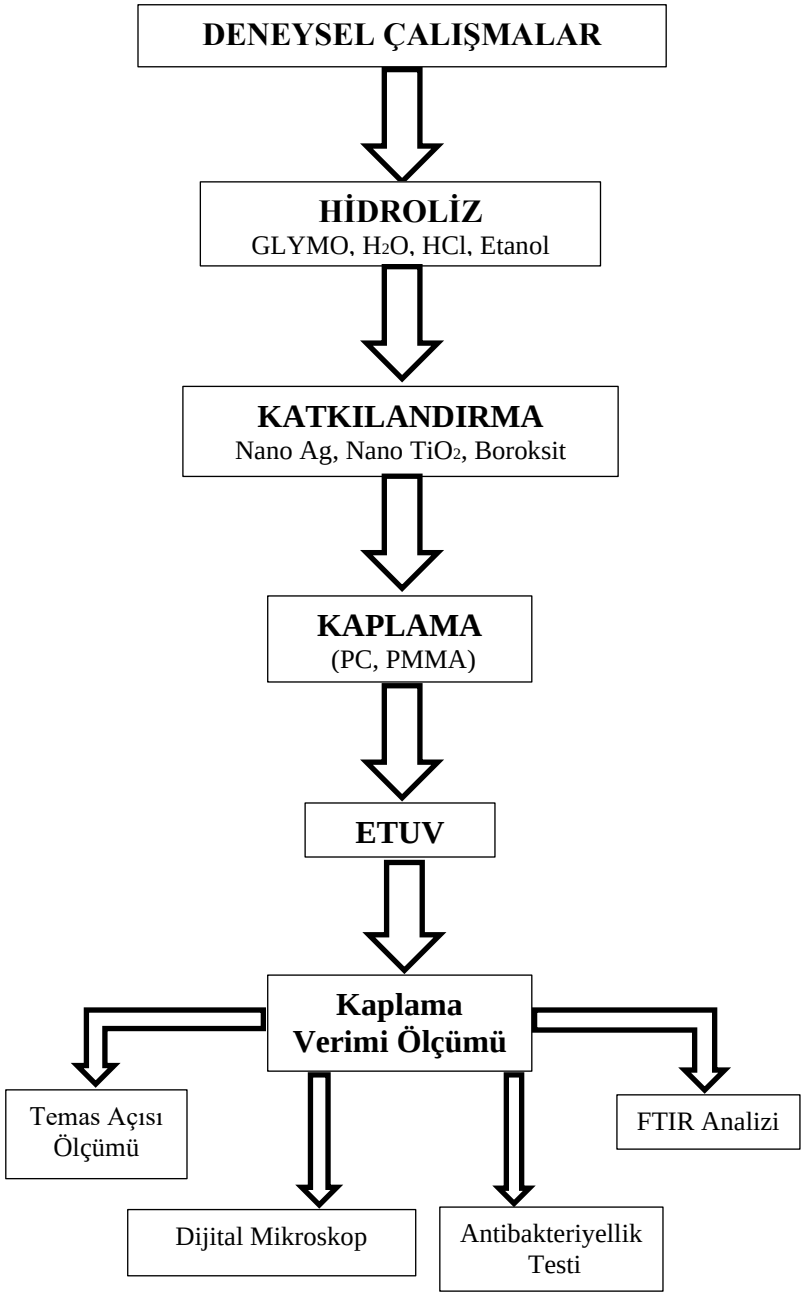
Resim 3.9 Kesme makinası.



Resim 3.10 Dijital Mikroskop.

3.2 Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmalarda uygulanan işlem adımları şekil 3.1'deki deneysel çalışmalar akım şemasında gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Deneysel çalışmalar akım şeması.

3.2.1 Hidroliz Aşaması

Hidroliz aşamasında GLYMO bağlayıcı maddesi, saf su ve etanol içerisinde çözündürülür. Çözeltiye pH 4-5 olacak şekilde HCl çözeltisi eklenir ve 750rpm hızda 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Hidroliz aşaması için karışım miktarları çizelge 3.1'de verilmiştir

Çizelge 3.1 Hidroliz aşaması karışım miktarları.

	Miktar
GLYMO	2,36g
H_2O	0,1g
HCl	%1
pH	4-5
Etanol	20ml

Hidroliz edilmiş çözeltiye, nano Ag, nano TiO_2 ve bor-alkoksit katkılandırması yapmak için öncelikle nano Ag ve nano TiO_2 katkı maddeleri elde edilir. Üç ayrı kapta hazırlanan hidroliz edilmiş çözeltiye bor-alkoksit ve elde edilen nano Ag, nano TiO_2 katkı maddeleri ayrı ayrı konularak kaplama çözeltisi elde edilir. Sonuç verimliliğinin karşılaştırılması için sadece GLYMO bağlayıcı ajanı ile yeni bir çözelti hazırlanır.

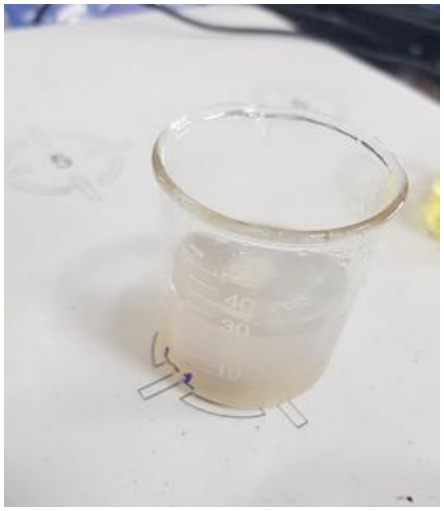
Çizelge 3.2 Katkılandırma sıralaması.

G L Y M O	Nano Ag	Nano TiO2	Bor-alkoksit
	-	-	-
	+	-	-
	-	+	-
	-	-	+

3.2.2 Katkılandırma Aşaması

3.2.2.1 Nano Ag Eldesi

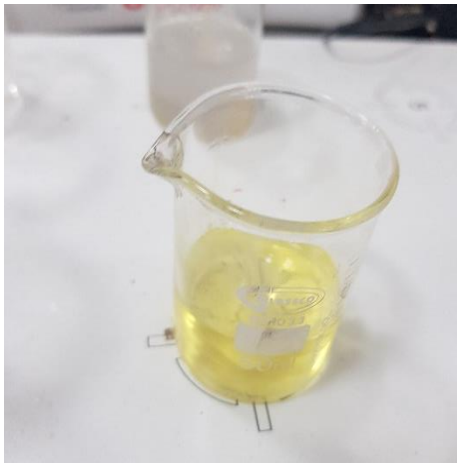
Nano Ag elde etmek için kullanılan $AgNO_3$ (gümüş nitrat) (1g) tozları, DMF (dimetilformamid) (5ml) içerisine eklenerek manyetik karıştırıcıda gümüş nitrat tozları çözünene kadar 750rpm hızda karıştırılır.



Resim 3.11 Nano Ag eldesi çözelti görüntüsü.

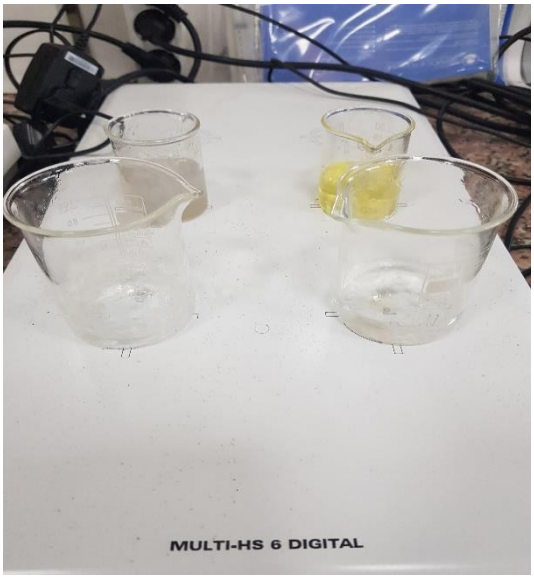
3.2.2.2 Nano TiO_2 Eldesi

Nano TiO_2 eldesi; Ti-alkoksit (1,7gr) ve asetil aseton (1gr) çözünme gerçekleşene kadar manyetik karıştırıcıda 750 devirde karıştırılmaya tabii tutulmuştur.



Resim 3.12 TiO_2 çözelti eldesi.

Elde edilen nano Ag, nano TiO_2 çözeltileri ve bor-alkoksit (0,94gr) hidrolize edilen çözeltiye ayrı ayrı eklenerek 30 dk manyetik karıştırıcada karıştırılır.



Resim 3.13 Katkılandırma işlemi çözelti görüntüleri.

3.2.3 Kaplama İşlemi

Hazırlanan çözeltiler PC ve PMMA polimerleri üzerine istenilen kalınlıkta ve homojen olarak uygulayabilmek için film aplikatör kullanıldı. Kaplanan numuneler 30 dk oda sıcaklığında bekletilerek kurutma aşaması için 80 ˚C'de 2 saat ETUV'e bırakılır.



Resim 3.14 ETUV 'de kurutulan numuneler.

ETUV sonrası numunelere literatürde belirtilen kaplama verimi ölçümü için temas açısı analizi, antibakteriyel testi, dijital mikroskop görüntelemesi ve FTIR analizi yapılır.

3.2.4 Kaplama Verimi Ölçümü

3.2.4.1 Temas Açısı Ölçümü

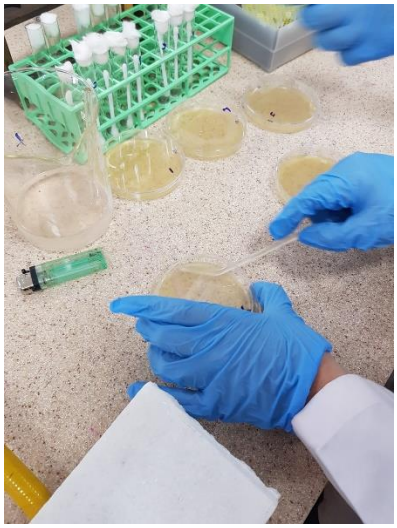
Kaplama sonrası numunelerin yüzey karakterinin (hidrofobik/hidrofilik) belirlenmesi amacıyla temas açısı ölçümü yapılır. Temas açısı analizi, kaplanan polimer numuneleri üzerine damla yayınımı yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

3.2.4.2 Antibakteriyel Test

Kullanılan numunelerin Staphylococcus aureus cinsi bakteri miktarlarıyla, Escherichia coli, türü bakteri sayıları yayma plak yöntemiyle incelenmiştir (Halkman ve Sağdaş 2011). Brothlardan 10^6 oranına kadar hazırlanan seri dilüsyonlar swapların içine konulmuştur (Anonim 2001, Sekin ve Karagözlü 2004).



Resim 3.15 Swap görüntüleri.



Resim 3.16 Yayma plak yöntemi.

Staphylococcus aureus türü bakteri sayısı; Baird Parker Agar (Merck, 1.05406) ve Egg Yolk Tellurite Emulsiyon (Merck, 103785) karışımı kullanılarak yapılmıştır. Ekimi yapılan petri kutuları aerobik koşullarda, sırasıyla 30-35 ℃ ve 24-48 süreyle inkubasyona bırakılmıştır. Süre sonunda gelişen şüpheli kolonilerden (etrafı beyaz zonlu, siyah koloniler) steril bir öze yardımıyla örnekler alınarak yeniden Baird Parker Agar ve Egg Yolk Tellurite Emulsiyon karışımına ekim yapılmış, aynı süre ve koşullarda bir kez daha inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonucunda gelişen kolonilerden alınarak Bactident Coagulase (Merck 1.13306) ile koagulaz testi uygulandı.



Resim 3.17 İnkubasyon aşaması.

Escherichia coli cinsi bakteri miktarı; Chromocult TBX Agar (Merck 1.16122) yöntemiyle yapılmıştır. Aerobik koşullarda petri kaplarına ekim yapılarak, sırasıyla 30-35 °C ve 24-48 saat mikroorganizmaların üremesi için inkubasyona konulmuştur. İnkübasyon sonunda oluşan koloniler UV (366 nm) ışık altında gözlemlenmiştir (ISO 2001, ISO 2015).

3.2.4.3 FTIR Analizi

FTIR; kızılötesi (IR) spektroskopi, IR ışınının moleküller üzerinde oluşturduğu titreşimlerin neden olduğu karakteristik frekans değerlerinin kullanılması ile moleküler düzeyde madde analizi yapılmasını sağlar.

3.2.4.4 Dijital Mikroskop Analizi

7 Inch IPS High Definition Screen Industrial Digital Microscope marka dijital mikroskop, bir elektron ışını ile nanometre ölçeğine kadar çözünürlükle numuneleri araştırmamızı sağlar. Yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığı için kesit incelemesi yapılmıştır.

Film aplikatör yardımı ile kapalama sırasında yüzeyden taşan çözeltilerin dijital mikroskop görüntüsünü etkilememesi için, numuneler polimer kesme makinası ile kesildi ve verimli sonuç alabilmek için kesilen yüzeye zımpara ile parlatma işlemi uygulandı.



Resim 3.18 Kesme makinesi.

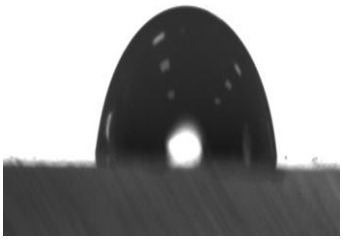


Resim 3.19 Zımparalama işlemi görüntüsü.

4. BULGULAR

4.1 Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

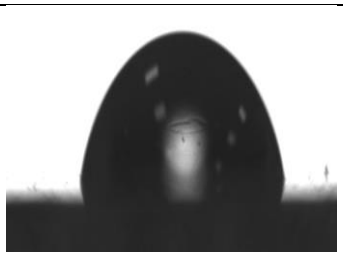
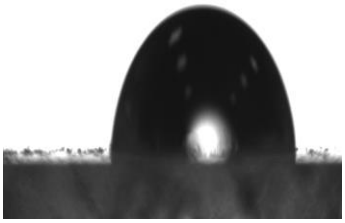
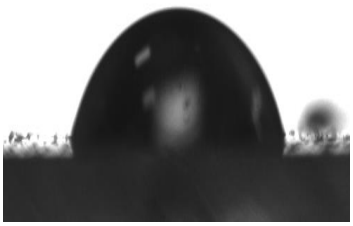
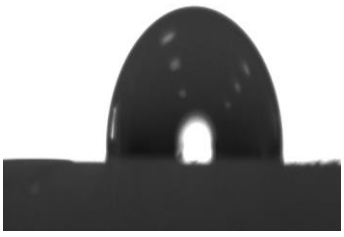
Çizelge 4.1 PC altlık üzerine temas açısı ölçüm değerleri.

Kaplama Malzemesi	**Sağ (°)**	**Sol (°)**	**Ortalama (°)**	**Standart Sapma**	**Temas Açısı Görüntüleri**
Nano TiO_2	75,02	76,25	75,63	0,35	
Bor-alkoksit	87.67	86.46	87.06	0.68	
Nano Ag	84.10	81.82	83.01	0.53	
GLYMO	87.66	88.02	87.84	0.19	

Nano Ag, nano TiO_2 ve bor-alkoksit katkılandırılması yapılan GLYMO çözeltisi ile kaplanmış PC altlık için temas açısı ölçümlerine bakıldığında, tüm numunelerin hidrofobiklik özellik gösterdiği gözlendi. En iyi hidrofobiklik özellik gösteren numune

katkılandırılma yapılmamış GLYMO çözeltisi ile kaplamadır.

Çizelge 4.2 PMMA altlık üzerine temas açısı ölçüm değerleri.

Kaplama Malzemesi	**Sağ (°)**	**Sol (°)**	**Ortalama (°)**	**Standart Sapma**	**Temas Açısı Görüntüleri**
Nano TiO_2	84.45	83.70	84.08	0.72	
Bor-alkoksit	88.36	88.36	88.36	0.53	
Nano Ag	75.11	73.35	74.23	0.65	
GLYMO	95.63	96.14	95.89	0.29	

PMMA altlık üzerine yapılan kaplamalarda nano Ag, nano TiO_2 ve bor-alkoksit ile katkılandırılma yapılmış GLYMO çözeltisi ve katkı maddesi ilavesi olmayan GLYMO çözeltisinin kaplama üzerindeki hidrofobik/hidrofilik özellik sonuçları kontrol edildiğinde en iyi sonucu katkılandırma işlemi yapılmayan GLYMO çözeltisi vermiştir.

4.2. Antibakteriyel Aktivite

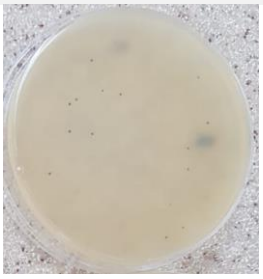
Çizelge 4.3 PC altlık Staphylococcus aureus bakterisi sonuçları.

PC Altlık Üzerine Kaplama Malzemesi	Bakteri Oranı	Numune Görüntüsü
Nano TiO_2	1.10^2	
Bor-alkoksit	8.10^2	
Nano Ag	10	
GLYMO	3.10^2	

Baird Agar (Merck, 1.05406) ve Egg Yolk Tellurite Emulsiyon (Merck, 103785) karışımı kullanılarak yapılan bakteri testlerinde Staphylococcus aureus bakteri sonuçları kontrol edildiğinde 30 ˚C'de 24 saat inkubasyon sonunda bakteri oranlarının, nano TiO_2: 1.10^2, nano Ag: 10, bor-alkoksit: 8.10^2 ve GLYMO çözeltisi için 3.10^2 şeklinde olduğu gözlendi. Tüm çözeltiler için başlangıçta belirlenen 10^6 bakteri oranında düşüş

gözlenmiştir.

Çizelge 4.4 PMMA altlık Staphylococcus aureus bakterisi sonuçları.

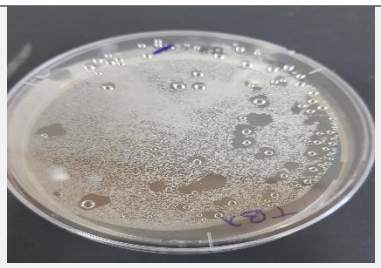
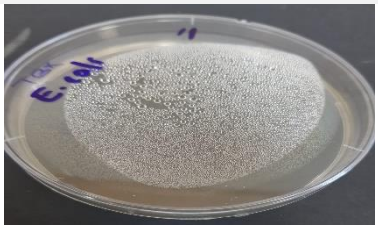
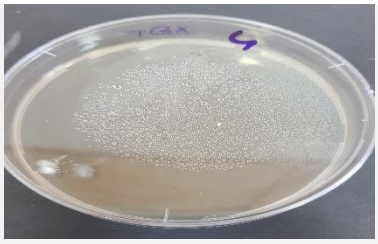
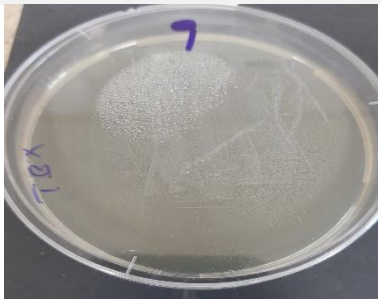
PMMA Altlık Üzerine Kaplama Malzemesi	Bakteri Oranı	Numune Görüntüsü
Nano TiO_2	1.10^2	
Bor-alkoksit	2.10^2	
Nano Ag	10	
GLYMO	5.10^3	

Baird Agar (Merck, 1.05406) ve Egg Yolk Tellurite Emulsiyon (Merck, 103785) karışımı kullanılarak yapılan bakteri testlerinde Staphylococcus aureus bakteri sonuçları kontrol edildiğinde 30 ˚C'de 24 saat inkubasyon sonunda bakteri oranlarının, nano TiO_2: 1.10^2, nano Ag: 10, bor-alkoksit: 2.10^2 ve GLYMO çözeltisi için 5.10^3 şeklinde olduğu gözlendi. Tüm çözeltiler için başlangıçta belirlenen 10^6 bakteri oranında düşüş

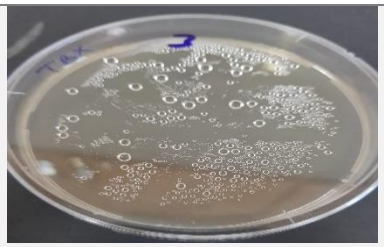
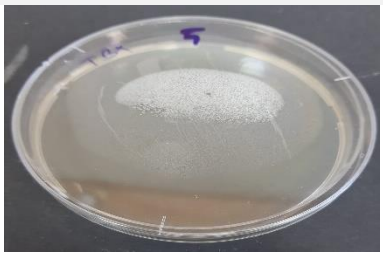
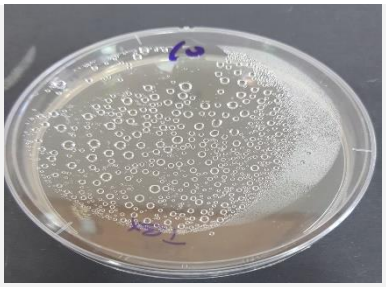
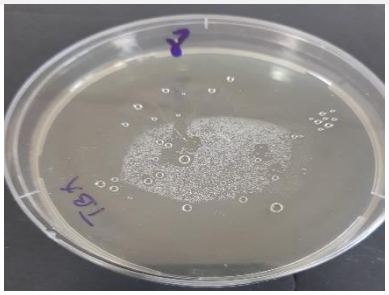
gözlenmiştir.

Chromocult TBX Agar (Merck 1.16122) yöntemiyle yapılan Escherichia coli cinsi bakteri testinde 35 ˚C'de 48 saat inkubasyon sonunda UV (366 nm) ışık altında gözlemlenen bakterilerde üreme ve gelişme tamamen engellenmiştir. PC altlık ve PMMA altlık üzerine yapılan kaplamalarda bakteri görüntüleri ve bakteri oranları sırasıyla çizelge 4.5 ve çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5 PC altlık E.coli bakterisi sonuçları.

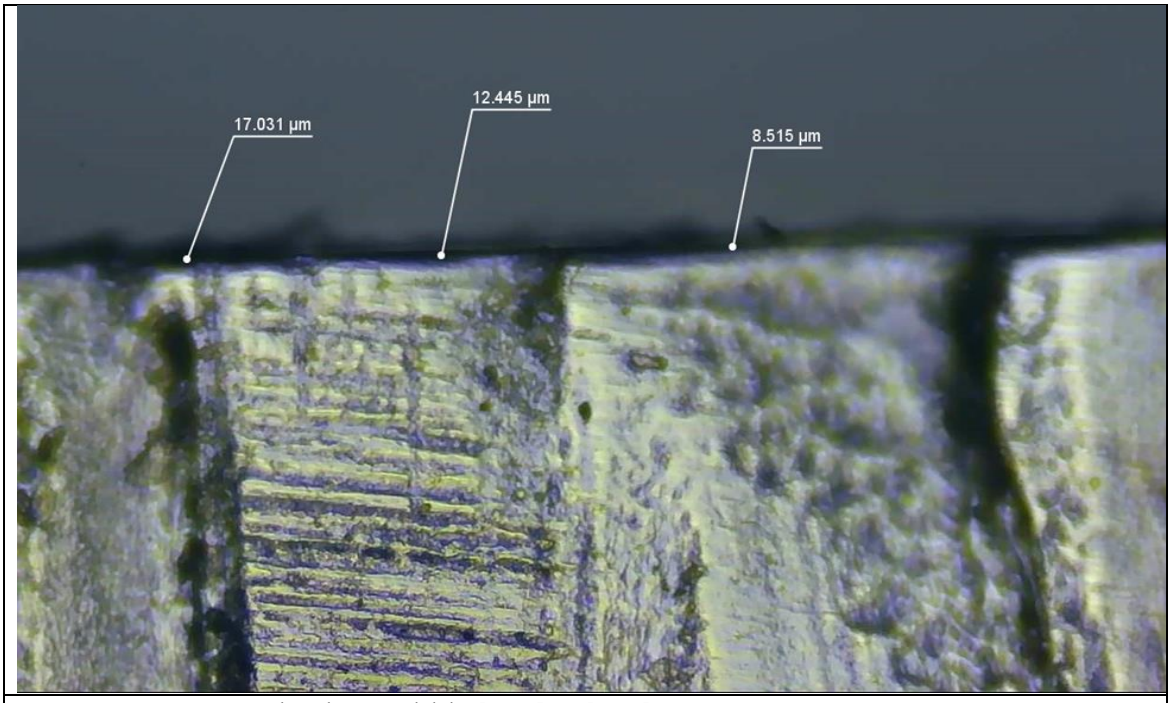
PC Altlık Üzerine Kaplama Malzemesi	**Bakteri Oranı**	**Numune Görüntüsü**
Nano TiO_2	0	
Bor-alkoksit	0	
Nano Ag	0	
GLYMO	0	

Çizelge 4.6 PMMA altlık E. coli bakterisi sonuçları.

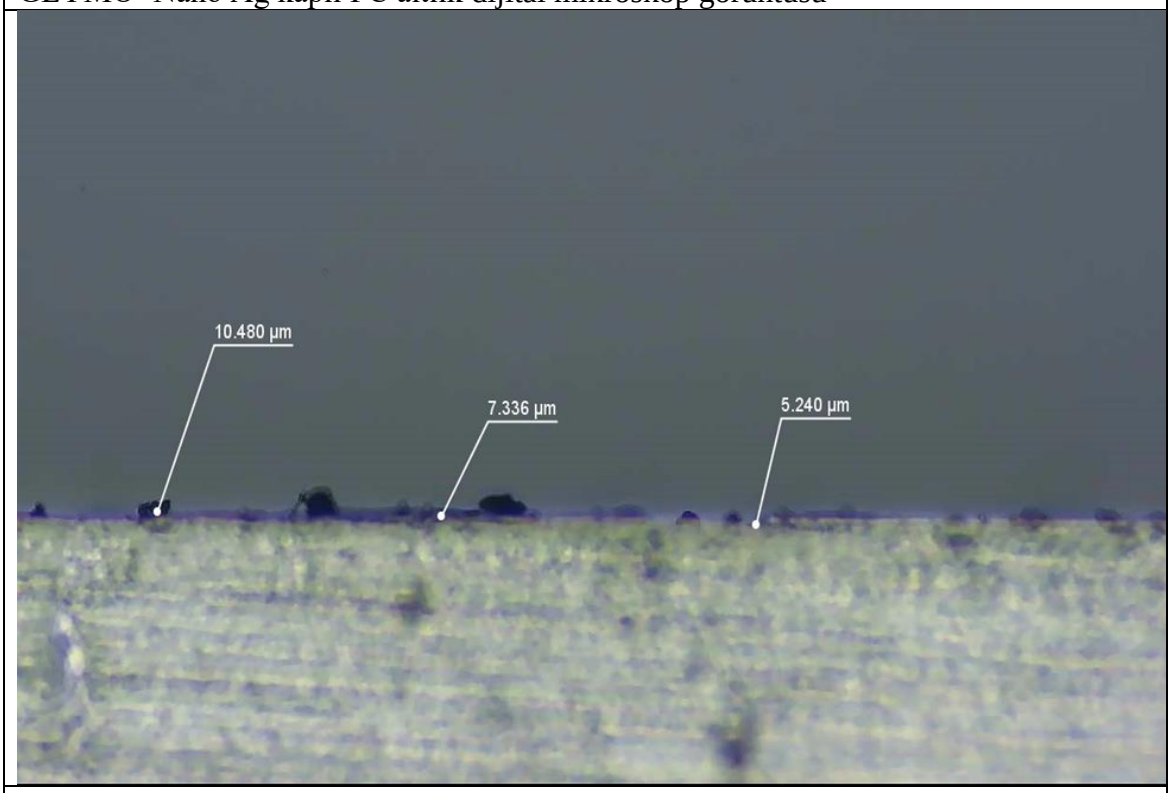
PMMA Altlık Üzerine Kaplama Malzemesi	Bakteri Oranı	Numune Görüntüsü
Nano TiO_2	0	
Bor-alkoksit	0	
Nano Ag	0	
GLYMO	0	

4.3 Dijital Mikroskop Sonuçları

Çizelge 4.7 Dijital mikroskop görüntüleri.

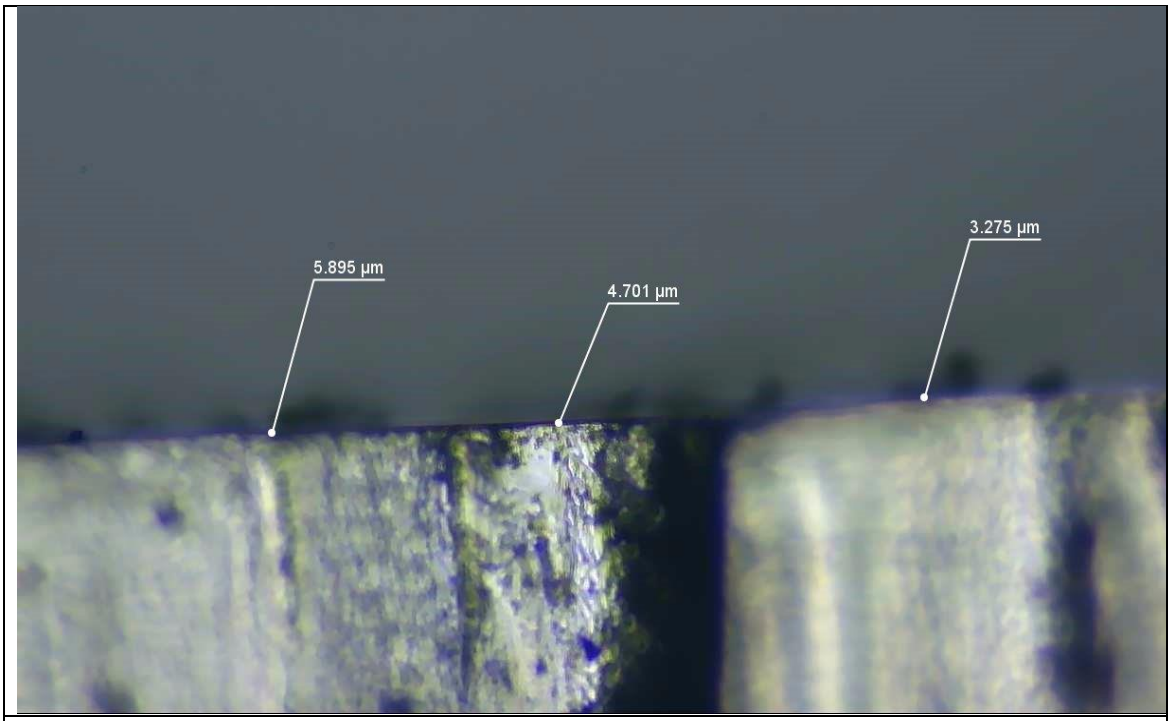


GLYMO+Nano Ag kaplı PC altlık dijital mikroskop görüntüsü

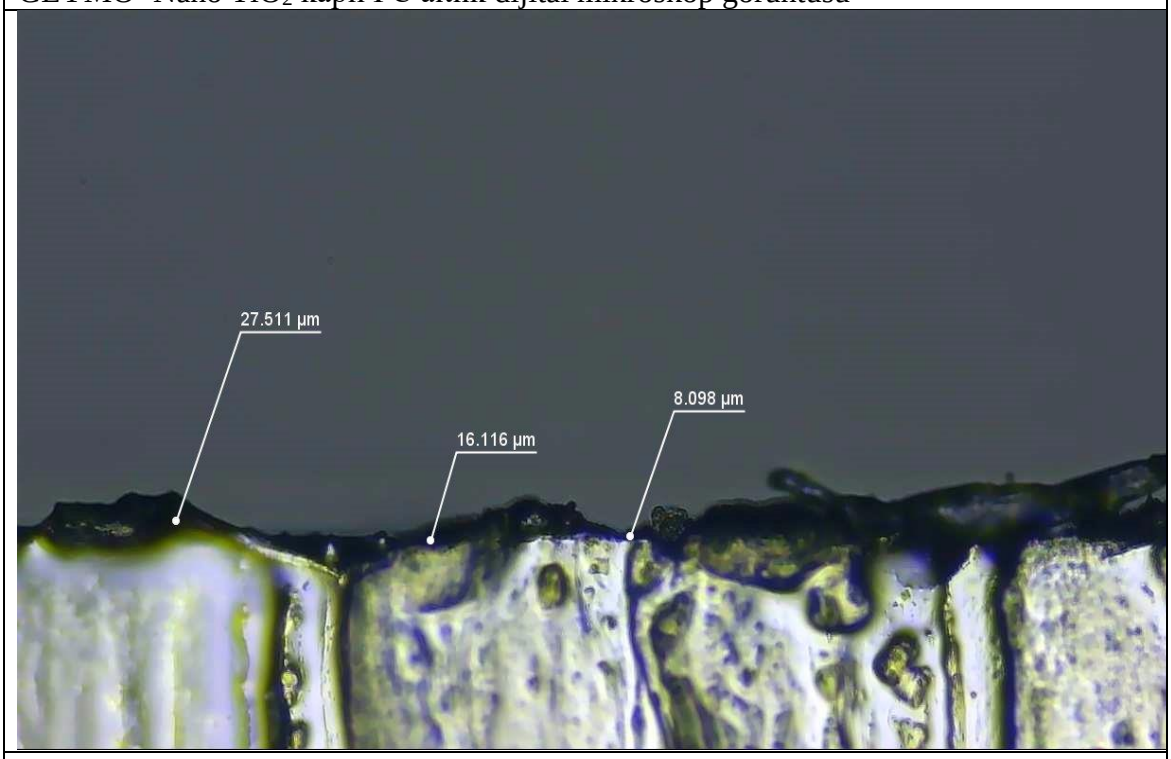


Katkısız GLYMO kaplı PC altlık dijital mikroskop görüntüsü

Çizelge 4.8 Dijital mikroskop görüntüleri.



GLYMO+Nano TiO_2 kaplı PC altlık dijital mikroskop görüntüsü



GLYMO+Bor-alkoksit kaplı PC altlık dijital mikroskop görüntüsü

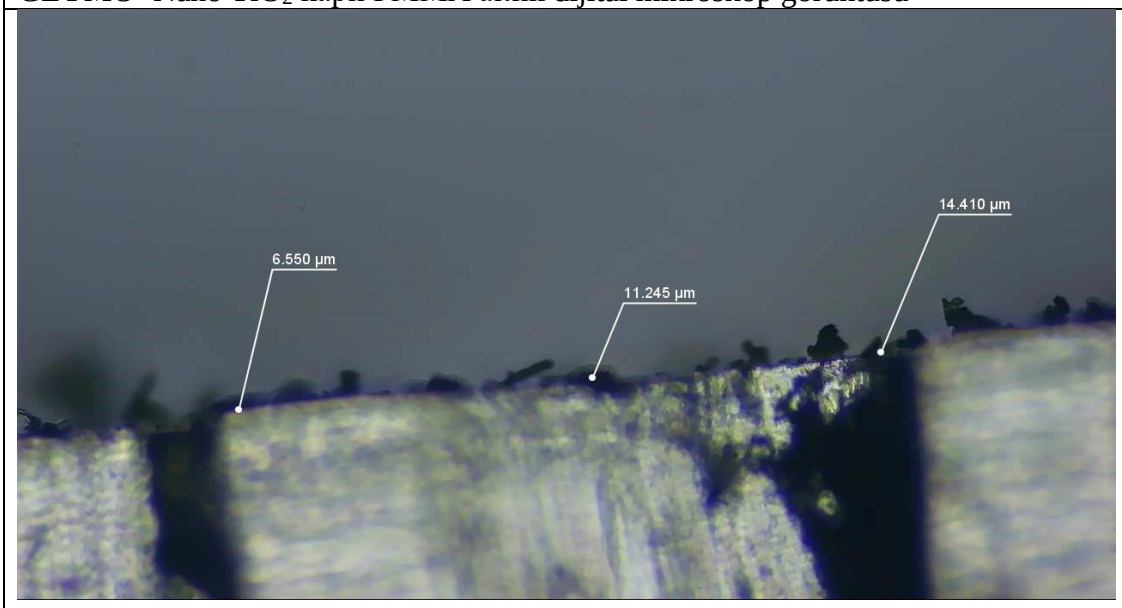
80 ˚C'de 2 saat ETUV'de bekletilen numuneler, kaplama sırasında yüzeyden taşan çözeltinin dijital mikroskop görüntüsünü etkilememesi için kesme ve zımparalama işlemine tabii tutulduktan sonra kalınlık verimi için kesit dijital mikroskop görüntüsü

alınmıştır. Kesitten farklı noktalardan kaplamanın kalınlığı alınmış ve bunların aritmektik ortalamaları hesaplanarak ortalama kalınlık elde edilmiştir. Farklı maddelerle katkınlandırma yapılan GLYMO çözeltisi için dijital mikroskop analizi kesit ölçümleri; Nano TiO_2: 4.701µm, nano Ag: 12.445µm, bor-alkoksit: 16.116µm ve katkısız GLYMO: 7.336µm şeklinde ortalama değerleri alınmıştır.

Çizelge 4.9 Dijital mikroskop görüntüleri.

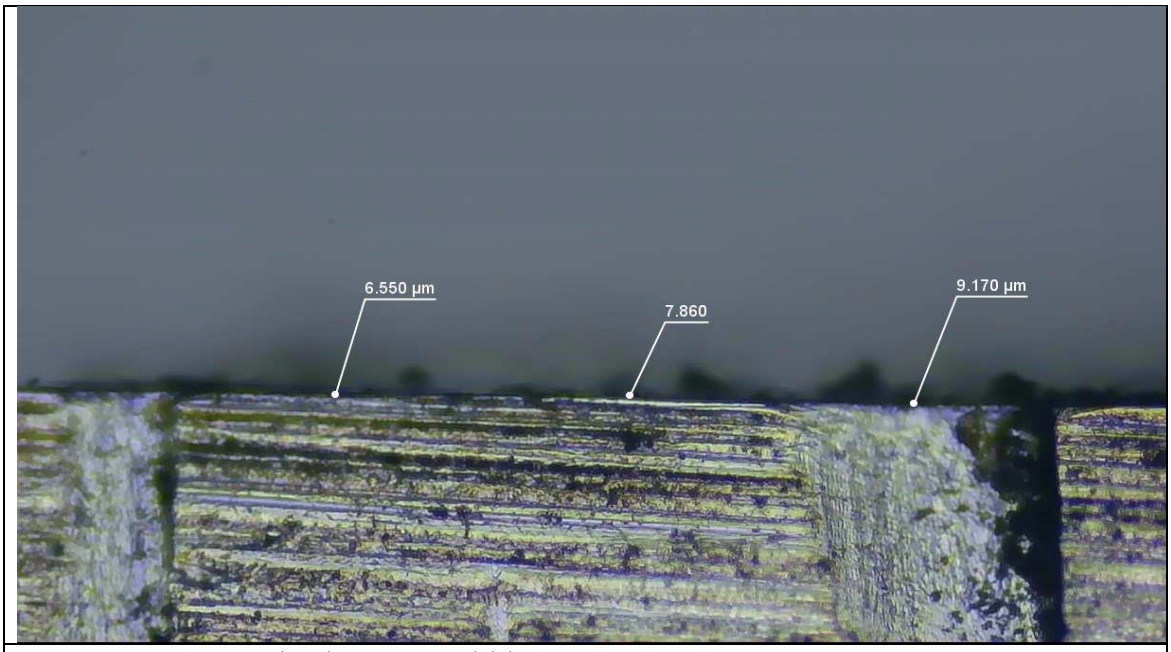


GLYMO+Nano TiO_2 kaplı PMMA altlık dijital mikroskop görüntüsü



GLYMO+Bor-alkoksit kaplı PMMA altlık dijital mikroskop görüntüsü

Çizelge 4.10 Dijital mikroskop görüntüleri.



GLYMO+Nano Ag kaplı PMMA altlık dijital mikroskop görüntüsü



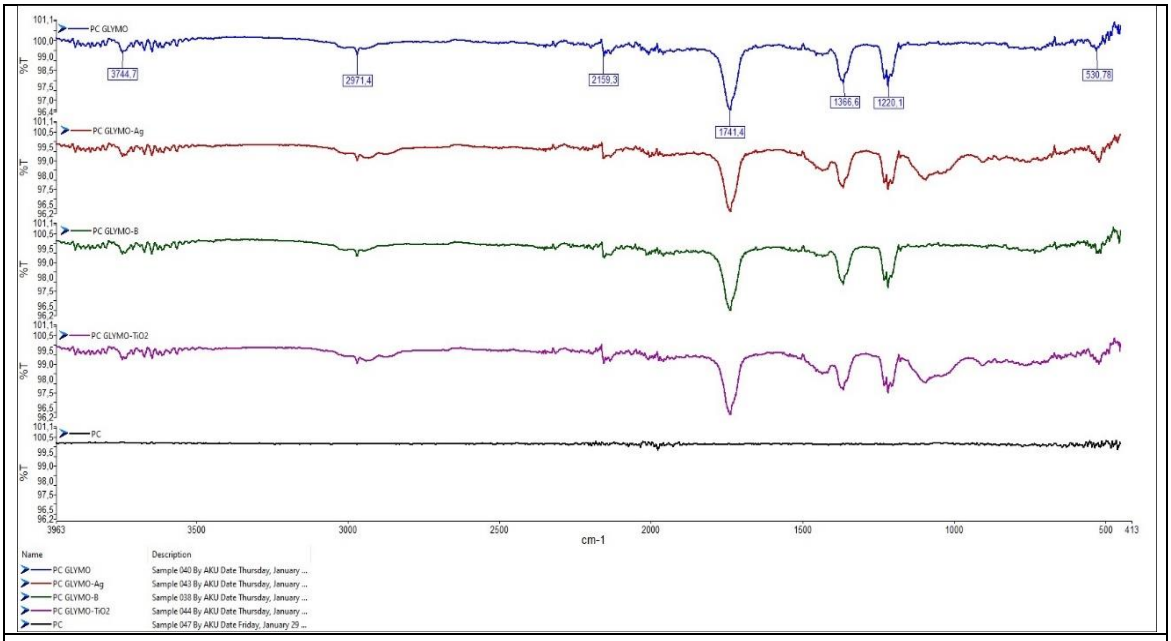
Katkısız GLYMO kaplı PMMA altlık dijital mikroskop görüntüsü

PMMA altlık üzerine yapılan kaplamalar ETUV sonrası kesme ve zımparalama işlemine tabii tutulduktan sonra kalınlık verimi için kesit dijital mikroskop görüntüsü alınmıştır. Kesitten farklı noktalardan kaplamanın kalınlığı alınmış ve bunların aritmektik ortalamaları hesaplanarak ortalama kalınlık elde edilmiştir. Farklı maddelerle

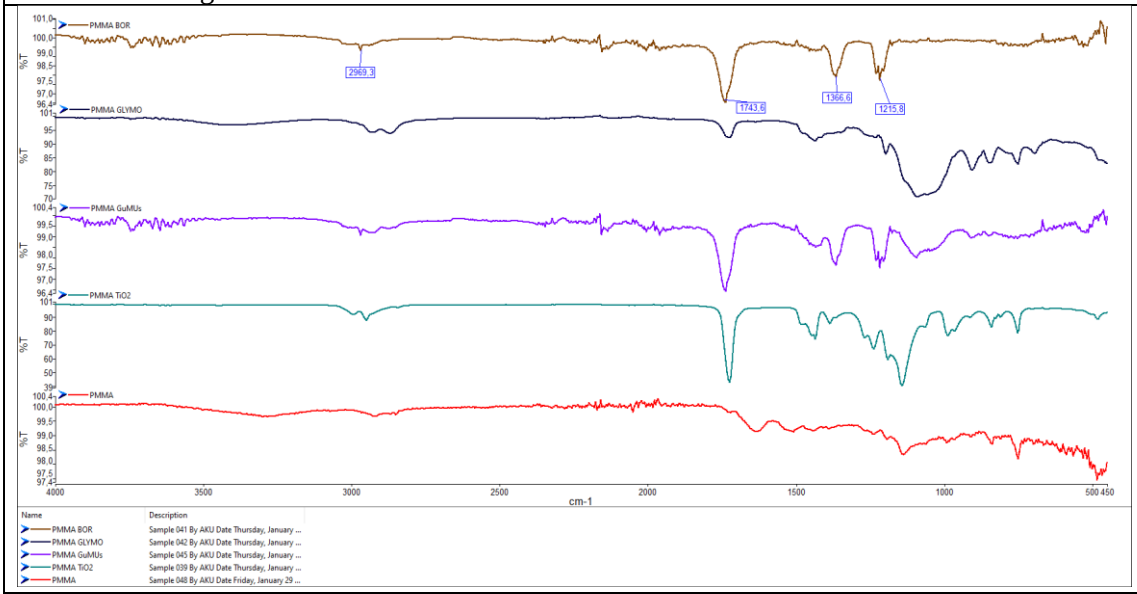
katkınlandırma yapılan GLYMO çözeltisi için dijital mikroskop analizi kesit ölçümleri; Nano TiO_2: 13.100µm, nano Ag: 7.860µm, bor-alkoksit: 11.245µm ve katkısız GLYMO: 3.275µm şeklinde ortalama değerleri alınmıştır.

4.5 FTIR Analizi

Çizelge 4.11 FTIR görüntüleri.



PC altlık FTIR görüntüleri



PMMA altlık FTIR görüntüleri

PC polimer özellikleri (cm-1); 3010-3110 aralığında C-H aromatik halka deformasyonları, 1775 civarında C=O karbonat grubu deformasyonları, 1230-1164-1081-1015 aralıklarında C-O-C germe deformasyonları, yaklaşık olarak 831cm-1'de C-H aromatik halkaların düzlem dışı eğilme titreşimleri gözlendi. Resim 4.1'de saf PC ve hibrit kaplama FTIR spektrumları verilmiştir.

PC için 2970 cm-1'de fonksiyonel gruplar gözlemlenmiştir. 1772 cm-1'deki karakteristik zirve O gerilmelerinden kaynaklandı. 1772 cm-1'de karbonil grubunun kızılötesi absorpsiyonu 1016 cm-1 civarında C-O bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

3600-3000 cm-1 aralığında PC yüzeyinde bulunan -OH germe titreşimleri olarak yorumlanabilir. 1675 cm-1'de belirlenen bantta C=O titreşimi olarak atfedilebilir.

Saf PMMA için FTIR spektrumu; 2844 ve 3022 cm-1 arasında bulunan yoğun bir C-H simetrik ve asimetrik germe piklerini gösterir. C-H germe titreşimlerine atfedilen absorpsiyon zirveleri, metil karbonil ve zincir metil sarkık gruplarından ve ayrıca ana zincir metilen (CH_2) gruplarından kaynaklanır. Sarkık grupların C-H titreşim modları komşu zincirlerden etkilenir ve beklenen geniş bir tepe noktası oluşturur. Daha önce bildirilen sonuçlarla uyumlu olarak bulunan karbonil (C=O) gerilme titreşimleri nedeniyle 1718 cm-1'de gözlenen yoğun bir soğurma bandı bulunmuştur. 1500 cm-1'in altında birçok yoğun absorpsiyon bandı görülmektedir. Özellikle bu bölge ~ 1500 ve 1350 cm-1 arasında metil alt biriminin çeşitli (C-H) deformasyon modlarından dolayı güçlü absorpsiyon özellikleri içerir. Metil karbonil grubunun (C-C-O) gerilme titreşimleri 1260 ile 1150 cm-1 arasında, (C-O-C) titreşimleri ise 1190 1150 cm-1 arasında bulunur. 1000 cm-1'in altındaki absorpsiyon özellikleri, C-H sallanma modları ve C-C iskelet modu nedeniyle atanmıştır (Ennis ve Kaiser 2010).

GLYMO için FTIR spektrumlarında epoksi bandı korunurken, Si-O-Me bant yoğunluğu azaltıldı. Si-O-Me grubunun hidrolizi ile 3300 cm-1 ve 1640 cm-1'de OH grupları görünür. 1050 cm-1'de Si-O-Si bağ oluşumu gözlemlenmeye başlar.

1100-805 cm-1 aralığındaki dalgalanma sayıları Si-O-Si karakteristik zirvesini göstermektedir. 1048 cm-1'de Si-O-R, 1078 cm-1'de ise Si-O zirveleri gözlemlendi. 932 cm-1'de meydana gelen tepe Ti-O-Ti bağ oluşumunu göstermektedir. 935 cm-1'deki dalgalanan pikler Si-O-Ti ve Si-OH bantlarına aittir. 1530-1432-1365 cm-1 aralığında -CH_2 tepe noktaları, 3100-3600 cm-1'de OH zirveleri gözlendi.

Nano gümüş partikülleri için FTIR spektrumu, 3422 cm-1 bantlar, alkol ve fenolün varlığını gösteren O-H germe titreşimine karşılık gelir. Aromatik bileşiğin C-H gerilmesinden kaynaklanan 2921 ve 2856 cm1 bölgesindeki bantlar gözlendi. 1743 cm1'deki bant, C-C germe (konjuge olmayan) için tahsis edildi. 2921 cm-1, 1631 cm-1 ve 1383 cm-1'de en belirgin zirveler gözlendi.

TiO_2 nanopartiküllerinin FTIR spektrumu, 500-600 cm-1'de ortalanmış geniş bant, TiO_2 kafesindeki bükme titreşimi (Ti-O-Ti) bağlarına atanmıştır. 3600-3400 cm-1 merkezli geniş bant, su molekülü için hidroksil grubunun TiO_2 yüzeyi ile moleküller arası etkileşimine atanmıştır. 1650 cm-1'deki pik -OH grubunun karakteristik eğilme titreşimine atıfta bulunur.

Borsilikat için FTIR spektrumu; 1402cm-1'deki tepede BO_3 birimlerinin B-O bandının simetrik gerilmesi olarak yorumlanabilir. 1095 cm-1'de geniş absorpsiyon bandı Si-O-Si bağları ile BO_3, BO_4 gruplarına ait tri-, tetra-, bentborat ve diborat gruplarına atfedilebilir. BO_4 gruplarının B-O titreşimi 925 cm-1'de gözlendi.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Günümüzde bakteriler çaşitli uygulama alanlarında önemli sorun teşkil etmektedir. Yüzeyleri biyofilm oluşumundan korkumak için ve antibakteriyel özellik kazandırmak amacıyla GLYMO bağlayıcı ajanı, pH 4-5 olacak şekilde HCl (%1) içerisinde hidroliz edilmiş ve nano Ag, nano TiO_2 ve bor-alkoksit gibi bakteri önleyici antibakteriyel önleyici ajanlarla katkılandırılarak manyetik karıştırıcıda (1 saat) karıştırıldı ETUV'de (80 ˚C'de 2 saat) kurutuldu. Yüzey hidrofobik/hidrofilik özelliklerin kontrolü için temas açısı ölçümü ve antibakteriyellik testi, dijital mikroskop ve FTIR analizi ile karakterize edildi.

Temas açısı sonuçlarına baktığımızda, damlatılan sıvının tüm numunelerde yüzeyde yayılmadığı gözlendi. Herhangi bir katkılandırma işlemi yapılmayan GLYMO çözeltisi ile PC altlık ve PMMA altlık üzerine yapılan kaplamalar en iyi hidrofobik özellik göstermiştir. Çalışmamızda en yüksek hidrofobik özellik katkısız GLYMO ile kaplanmış PMMA altlık üzerine yapılan kaplamada gözlemlenmiştir. Sonuçlara baktığımızda nano Ag, nano TiO_2 ve bor-alkoksit ile katkılandırma işleminin yüzey hidrofobiklik özelliğini etkilemediği gözlenmiştir.

Dijital mikroskop görüntü sonuçlarına baktığımızda, nano Ag, nano TiO_2 ve bor-alkoksit ile katkılandırılmış GLYMO çözeltisi ile yapılan PC altlık üzerine kaplamada, kesitten alınan görüntüde kaplama kalınlığını kontrol ettiğimizde 4.701 µm kaplama kalınlığana sahip nano TiO_2 en verimli sonucu aldık. Aynı şekilde PMMA altlık üzerine yapılan kaplamalardaki kalınlıkları kontrol ettiğimizde 3.275 µm kaplama kalınlığına sahip katkılandırma yapılmayan GLYMO çözeltisinde en ince kaplama kalınlığına ulaşılmıştır.

Anteibakteriyel testlerinde, Baird Agar (Merck, 1.05406) ve Egg Yolk Tellurite Emulsiyon (Merck, 103785) karışımı kullanılarak yapılan Staphylococcus aureus bakteri test sonuçlarında 30 ˚C'de 24 saat inkubasyon sonunda, 10^6 bakteri oranının, PC altlık üzerine yapılan kaplamalarda bakteri üremesini en iyi engelleyen nano TiO_2 ile katkılandırılmış GLYMO çözeltisi olduğu gözlendi. PMMA altlık için sonuçları kontrol

ettiğimizde, bakteri üresmesini ve gelişmesini engelleyen numune bor-alkoksit ile katkılandırılmış GLYMO çözeltisidir.

Chromocult TBX Agar (Merck 1.16122) yöntemi uygulanan Escherichia coli bakteri test sonuçlarında 35 ˚C'de 48 saat inkubasyon sonunda UV (366 nm) ışık altında, nano Ag, nano TiO_2 ve bor-alkoksit ile katkılandırılmış GLYMO çözeltisi ile yapılan PC ve PMMA altlık üzerine yapılan kaplamaların bakteri oranları kontrolünden sonra her iki altlık üzerine yapılan kaplamalarda bakterilerin üremesi ve gelişmesi tamamen engellenmiştir.

Saf PC altlık için yapılan FTIR spektrumunda 3010-3110 cm-1 aralığında C-H halka deformasyonları gözlendi. 1775 cm-1'de C=O karbonat grubu deformasyonları gözlendi. 1772 cm-1'de karbonil grubunun kızılötesi absorpsiyonu 1016 cm-1 civarında C-O bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda 831 cm-1'de C-H aromatik halkaların düzlem dışı eğilme titreşimleri gözlemlenmiştir.

Saf PMMA altlık için yapılan FTIR spektrumunda, 2844 ve 3022 cm-1 arasında bulunan yoğun bir C-H simetrik ve asimetrik germe piklerini gözlendi. 1718 cm-1'de C=O gerilme titreşimleri nedeniyle bir soğurma bandı bulunmuştur. 1500 cm-1'in altında birçok yoğun absorpsiyon bandı görülmektedir. 1260-1150 cm-1 aralığında metil karbonil grubu titreşimi gözlendi, aynı zamanda 1190-1150 cm-1'de C-O-C gerilme titreşimleri gözlendi.

GLYMO için FTIR spektrumlarında epoksi bandı korunurken, Si-O-Me bant yoğunluğu azaltıldı. Si-O-Me grubunun hidrolizi ile 3300 cm-1 ve 1640 cm-1'de OH grupları görünür. 1050 cm-1'de Si-O-Si bağ oluşumu gözlemlenmeye başlar.

Nano gümüş için FTIR spektrumu kontrol edildiğinde 2921 cm-1, 1631 cm-1 ve 1383 cm-1'de en belirgin zirveler gözlendi.

Nano TiO_2 için FTIR spektrumuna baktığımızda, 3600-3400 cm-1 merkezli geniş bant, su molekülü için hidroksil grubunun TiO_2 yüzeyi ile moleküller arası etkileşimine

atanmıştır.

Borsilikat için FTIR spektrumunda, BO_4 gruplarının B-O titreşimi 925 cm-1'de gözlendi.

6. KAYNAKLAR

Afraz N, Uddin F, Syed U and Mahmood A, 2019, Antimicrobial Finishes For Textiles, Fashion Technology & Textile Engineering, 4, 1–8.

Alav E, Duran K, Körlü A, Yurdakul B, 2014, Biyobozunur Liflerin Antibakteriyel Özellikleri, XIII. Uluslararası Tekstil ve Hazır Giyim Sempozyumu, İzmir.

Allcock H L, 1994, Adv. Mater, 6, 106.

Anonim, Türk Standartları Enstitüsü, 2001, TS 6235 EN ISO 6887-1, Gıda ve Hayvan Yemleri Mikrobiyolojisi, Deney Numunelerinin Başlangıç Süspansiyonunun ve Ondalık Seyreltilerinin Hazırlanması İçin Genel Kurallar.

Arslan O, 2013, Synthesis, Characterisation and Surface Modification of ZnO-TiO_2 Nanostructures for the Nanotoxicity, Visible Light Emission and Photocatalytic Studies, University of Cologne, Ph D thesis.

Atav R, 2015, Doğal ve Rejenere Lif Boyamacılığı Uygulamaları ders notları, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ.

Aurobind S V, Amirthalingam K P, Gomathi H, 2006, Sol-gel Based Surface Modification of Electrodes for Electro Analysis, Advances in Colloid and Interface Science, 121, 1–7.

Baker S J, Tomsho J W, Benkovic S.J, 2011, Boron-containing inhibitors of synthetases, Chem. Soc. Rev. 40, 4279–4285.

Belleville P, Bonnin C, Priotton J J, 2000, Room-temperature Mirror Preparation Using Sol-gel Chemistry and Laminar-flow Coating Technique, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 19, 223-226.

Beyza Y, 2016, Antibakteriyel Çizilme Direnci Yüksek ve Kolay Temizlenebilen Kaplamaların Sol-jel Yöntemiyle Hazırlanması ve Karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisan Tezi, 66s, İstanbul.

Bilgehan H, 2004, Klinik Mikrobiyolojik Tanı, Barış Yayınları Fakülteler Kitabevi, İzmir, s: 182-184.

Bohringer A, Rupp J ve Yonenaga A, 2000, Antimicrobial Textiles, International Textile Bulletin, 5:12–26.

Borokhov O, Schubert D, 2007, Antimicrobial Properties of Boron Derivatives, ACS Symp Ser, 412–435.

Bottger P, Adolph D, 2007, Electrospraying of Colloidal Nanoparticles for Seeding of Nanostructure Growth, Nanotechnology, 18.

Brinker C J, Scherer G W, 1989, Sol- gel Science the Physics and Chemistry of Sol-gel Processing, Academic, New York.

Burçak A, 2008, Nanofilm Fotokromik Kaplamalar, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 63s, Eskişehir.

Cheesbrough M, 2000, Medical Laboratory Manual for Tropical Countries, Microbiology, Linacre House, Jordan Hill Oxford, pp 260.

Dembitsky V M, Quntar M, 2011, Natural and Synthetic Small Boroncontaining Molecules as Potential İnhibitors of Bacterial and Fungal Quorum Sensing, Chem Rev, 111, 209–237.

Goyal D, Agashe C, Takwale M, Marathe B, Bhide V, 1992, Development of Transparent and Conductive ZnO Films by Spray Pyrolysis, Journal of Materials Science, 27, 4705-4708.

Gupta R, Chaudhury N K, 2007, Entrapment of Biomolecules in Sol–gel Matrix for Applications in Biosensors: Problems and Future Prospects, Biosensors and Bioelectronics, 22, 2387–2399.

Haas K H, Walter H, 1999, Synthesis, Properties and Applications Of Inorganic Organic Copolymers (ORMOCER(R)s), Current Opinion in SolidState & Materials Science; 4, 571-580.

Halkman K, Sağdaz Ö E, 2011, Gıda Mikrobiyolojisi Uygulamaları. Prosigma Basım ve Promosyon Hizmetleri, Ankara.

Harris L J, 2005, Escherichia coli, Class Notes PHR150, Department of Food Science on Technology University of California Davis.

Hilmi A, 1995, Nadir Element Katkılı Seramik Malzemenin Sol-jel Daldırma Yöntemiyle Cam Üzerine Kaplanmasının İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 130s, İstanbul.

ISO International Standard Organization, 1999, Horizontal Method for the Enumeration of Coagulase Positive Staphylococci Technique Using Baird Parker Agar Medium. Geneva, Switzerland.

ISO International Standard Organization, 2001, Microbiology of Food and Animal

Feeding Stuffs, Horizontal Method for the Enumeration of Beta Glucuronidase Positive Escherichia coli. Part 1: Colony Count Technique at 44 Degrees C Using Membranes and 5-bromo-4-chloro-3-indolyl beta-D-glucuronide, Geneva, Switzerland.

ISO International Standard Organization, 2015, Microbiology of the Food Chain, Horizontal Method for the Enumeration of Beta-Glucuronidase-Positive Escherichia coli, Part 3: Detection and Most Probable Number Technique Using 5-bromo-4-chloro-3-indolyl-ß-D-glucuronide, Geneva, Switzerland.

Kawashita M, Tsuneyama S, Miyaji F, Kokubo T, Kozuka H, Yamamoto K, 2000, Antibacterial Silver-Containing Silica Glass Prepared by Sol-gel Method, Biomaterials, 21, 393-398.

Kılıçturgay K, Gökırmak F, Töre O, Görel G, Helvacı S, 1994, Temel Mikrobiyoloji ve Parazitoloji, Günes ve Nobel Tıp Kitapçıları, 2. Basım, Bursa.

Kızılkaya C, 2006, Sol-Jel Tekniğiyle Pleksiglas Üzerine Sikloalifatik Epoksi Akrilat Kaplama, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Kiraz N, Burunkaya E, Kesmez Ö, Asiltürk M, Çamurlu H E, Arpaç E, 2010, Sol-Gel Synthesis of 3-(Triethoxysilyl)propylsuccinicanhydrade Containing Flourinated for Hydrophobic Surface Applications, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 56, 157-166.

Kong M, Chen, X G, Xıng K, Park, H J, 2010, Antimicrobial Properties of Chitosan and Mode of Action: A State of the Art Review, Int. J. Food Microbiol., 144, 51-63.

Kron J, Schottner G, Deichmann K J, 2001, Glass Design Via Hybrid Sol–gel Materials, Thin Solid Films, 392, 236-242.

Livage J, 1997, Sol-gel Processes, Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2, 132-138.

Mihriban K, 2011, Antibakteriyel Özellikleri Geliştirilmiş Kumaşlardan Prototip Hastane Giysisi Üretimi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 114s, Denizli.

Moattari M, Moattari F, Kaka G, Sadraie H, Naghdi M and Kouchesfehani H M, 2018, Application of chitosan on textiles, Annals of Materials Science & Engineering, 3, 1–3.

Neagu R, Perednis D, Princivalle A, 2006, Zirconia Coatings Deposited by Electrostatic Spray Deposition. Influence of the Process Parameters, Surface & Coatings Technology, 200, 6815–6820.

Niederberger M, Pinna N, 2009, Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents, Springer Dordrecht Heidelberg London, New York, 7-16.

Onur Ö, Ayben P, 2015, Metal Oksit Partikülleri ile Pamuklu Kumaşlara Antibakteriyel Özellikler Kazandırma Olanaklarının Araştırılması, Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, Tekirdağ.

Ozan Ö, 2007, Fonksiyonel Derecelendirilmiş Bir Plağın Analizi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisan Tezi, 55s, İstanbul.

Pierre A C, 1998, Introduction to Sol-Gel Processing, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London.

Rozalski A, Sidorczyk Z and Kotelko K, 1997, Potential Virulence Factors of Proteus Bacilli. Microbiology and Moleculer Biology Reviews, 61, 65- 89.

Rupp M E, Archer G L, 1994, Coagulase-negative Staphylococci: Pathogens Associated with Medical Progress. Clin Infect Dis 19: 231–245.

Sekin Y, Karagözlü N, 2004, Gıda Mikrobiyolojisi. Gıda Endüstrisinde Temel İlkeler ve Uygulamalar, Literatür Yayınevi, İstanbul.

Shen D, Winohur P and Jones R N, 2001, Characterization of Extended Spectrum B-Lactamase-Producing Klebsiella pneumoniae from Beijing China, Intern J Antimicrob, Ag, 18: 185-188.

Simoncic B and Tomsic B, 2010, Structures of Novel Antimicrobial Agents for Textiles, Textile Research Journal, 80, 1721–1737.

Siouffi A M, 2003, Silica Gel-based Monoliths Prepared by the Sol–gel Method: Facts and Figures, Journal of Chromatography A, 1000, 801–818.

Süpüren G, Kanat Z E, Çay A VE Tarakçıoğlu I, 2006, Antimikrobiyal Lifler, Tekstil ve Konfeksiyon, 2, 80-89.

Toygun Ş, Köneçoğlu G, Kalpaklı Y vd, 2012, Yaşlandırma Zamanı Etkisinin İncelendiği TiO_2 Nanokristal Tozlarının Üretimi ve Fotokatalitik Uygulamaları, II. Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, İstanbul, 85-91.

Üreyen M, Çavdar A, Koparalı S, Doğan A, 2009, Yeni Geliştirilen Gümüş Katkılı Antimikrobiyal Tekstil Kimyasalı ve Bu Kimyasal İle İşlem Görmüş Kumaşların

Antibakteriyel Performansları, Tekstil ve Mühendis, sayı: 69, 26-31.

Yonsel Ş, 2009, Bacillus subtilis içeren Küf ve Bakterilere karşı Koruyucu Biyosidal Ürün, Simbiyotek Biyolojik Ürünler San. ve Tic. A.Ş. Okul C. 26/1, Orhanlı, Tuzla-İstanbul www.simbiyotek.com yonsel@simbiyotek.com 1. Ulusal Biyosidal Kongresi 4-7 Kasım, Antalya.

Znaidi L, 2010, Sol–gel Deposited ZnO thin films: A review, Materials Science and Engineering B, 174, 18–30

İnternet Kaynakları

1- https://www.brb-international.com/uploads/products/brb-silanes-presentation.pdf, 15.01.2021.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Belkız Çoşkun

Doğum Yeri ve Tarihi : AYDIN/Germencik 01.09.1996

Yabancı Dili : İngilizce

İletişim (Telefon/e-posta) : 0 (537) 411 20 01 / blkz.0990@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise	:	Germencik Çok Programlı Lisesi, (2009–2013)
Lisans	:	Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, (2013–2018)
Yüksek Lisans	:	Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı, (2019–2021)