

**KATETER ÜRETİMİNDE KULLANILMAK ÜZERE ANTİ-MİKROBİYAL
VE HİDROFİLİK POLİMER KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ**

Nagihan DEMİRCİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2010
ANKARA**

Nagihan DEMİRCİ tarafından hazırlanan KATETER ÜRETİMDE KULLANILMAK ÜZERE ANTİ-MİKROBİYAL VE HİDROFİLİK POLİMER KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mübeccel ERGUN.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Metin GÜRÜ.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Canan CABBAR.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA.....

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih: 12/02/2010

Bu tez ile Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Nagihan DEMİRCİ

KATETER ÜRETİMİNDE KULLANILMAK ÜZERE ANTİ-MİKROBİYAL VE HİDROFİLİK POLİMER KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Nagihan DEMİRCİ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ocak 2010

ÖZET

Tıbbi cihazların üretiminde polimerler çok sık kullanılmaya başlanmıştır. Kateter yapımında kullanılan poli(vinil klorür) (PVC) hidrofobik özelliğe sahiptir. Kullanım esnasında üretrada oluşacak travma ve enfeksiyonu önlemek için kateterin hidrofilik bir polimerle kaplanması ve suyla temas ettiğinde kaygan olması gerekmektedir. Yüzeylerin anti-mikrobiyal özellik taşıması da tercih sebebidir. Bu çalışmada, PVC yüzeyi plazma ile hidrofilik karakterli N-vinil-2-pirolidon, alilamin, N,N-dimetilakrilamit monomerleri kullanılarak modifiye edilmiştir. Kaplanan yüzeyler poli(vinil pirolidon) (PVP) çözeltisine daldırılarak plazma işleminin kayganlığa ve kuruma süresine etkisi incelenmiştir. Ayrıca PVC yüzeylerin kaplanmasında kullanılmak üzere yeni bir hidrojel sentezlemek için çalışmalar yapılmıştır. Hidrojel sentezinde doğal polimer olan ve anti-mikrobiyal özellik taşıyan kitosan kullanılmıştır.

Numunelerin, temas açısı ölçümleri ile hidrofilitikleri, yüzey enerji hesaplamaları, FTIR spektroskopisi ile kimyasal yapı karakterizasyonu, Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termogravimetrik Analiz (DTGA) ile termal özellikleri ve Atomik

Kuvvet Mikroskopisi (AFM) ile yüzey morfolojileri incelenmiştir. Ayrıca sentezlenen hidrojenlerin şişme kinetikleri incelenmiştir.

Orijinal PVC filmin temas açısı 116,4° iken plazma işleminden sonra 0°' ye kadar düştüğü gözlenmiştir. Böylelikle PVC yüzeyine hidrofilik özellik kazandırılmıştır. Kateterlerin PVP çözeltisine daldırıldıktan sonra kayganlıklarının ve kuruma sürelerinin hidrofilikliklerine bağlı olarak arttığı görülmüştür. AFM ile, plazma sonrası yüzeylerde pürüzlü morfoloji oluşumu gözlenirken PVP çözeltisi ile kaplama sonrası yüzeylerin pürüzsüz hale geldiği görülmüştür. Kateterler, en iyi hidrofiliklik ve şişmeyi veren poli(vinil alkol)/kitosan hidrojenli ile kaplanmıştır. Kaplamanın kayganlığının ve yüzeye yapışmasının iyi olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak PVC kateterlerin hidrofilik ve anti-mikrobiyal özelliğe sahip olması için daha önce kullanılan bir yöntem geliştirilmiş ayrıca yeni bir yöntem denenerek bu yöntemin kullanılabilir olduğu ortaya konmuştur.

Bilim Kodu	: 912.1.092
Anahtar Kelimeler	: PVC, plazma polimerleşmesi, anti-mikrobiyal, hidrofilik kaplamalar
Sayfa Adedi	: 152
Tez Yöneticisi	: Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

**IMPROVING OF ANTI-MICROBIAL AND HYDROPHILIC POLYMER
COATINGS FOR USING OF CATHETER PRODUCTION**

(M.Sc. Thesis)

Nagihan DEMİRCİ

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

January 2010

ABSTRACT

Polymers have been frequently used in manufacture of medical devices. Poly(vinyl chloride) (PVC) which is used in production of catheter have a hydrophobic characteristic. During the usage of catheter to prevent to form of trauma and infection in ureatra, catheter should to be coated with a hydrophilic polymer and have lubrious effect when contact with water. These surfaces are preferred to have anti-microbial properties too. In this study, PVC surface modified with plasma using N-vinyl-2-pyrrolidone, allylamine and N,N-dimethylacrylamide monomers which have hydrophilic characters. Coated surfaces were dipped solution of poly(vinyl pyrrollidone) and the effect of plasma treatment time on slippery and drying time was investigated. In addition, according to be used to cover of catheter surfaces, studies of synthesis of a new hydrogel were done. Chitosan which is a natural polymer and have a anti-microbial characteristic was used to synthesize hydrogel.

Hydrophilic characteristics, chemical structure characteristics, thermal characteristics and surface morphology of samples were investigated with in turn in order contact angle measurements, surface energy calculations, FTIR spectroscopy, Thermogravimetric Analysis (TGA) and

Differential Thermogravimetric Analysis (DTGA), Atomic Force Microscopy (AFM). In addition, swelling kinetics of hydrogels were investigated.

It was observed when contact angle of original PVC was 116.4° after plasma treatment this value decreased at about 0°. So hydrophilic characteristic was gained at PVC surfaces. Slippery and drying time of catheters after dipping at PVP solution were increased with dependent on hydrophilic characteristics. It was seen with AFM , when surface roughness of samples increased after plasma treatment, surface of samples were smooth after solution of PVP coating. Catheters were coated with poly(vinyl alcohol)/chitosan hydrogel which showed most hydrophilic and swelling degree. It was observed that slippery of coated surface and surface adhesion of coating were good. Consequently, for having both hydrophilic and anti-microbial characteristics of PVC catheters, the method which was used beforehand was developed and a new method was attempted and it was exposed that this method was available.

Science Code	: 912.1.092
Key Words	: PVC, plasma polymerization, anti-microbial, hydrophilic coatings
Page Number	: 152
Adviser	: Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, yol gösterici değerlendirmeleriyle beni sürekli destekleyen, tezin yürütülmesi sırasında büyük emeği geçen sayın hocam Prof. Dr. Nursel DİLSİZ'e, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ilgisini ve desteğini eksik etmeyen Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA'ya, bilgisiyle bana ışık tutan sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI'ya, karakterizasyon cihazlarını öğrenmemde yardımcı olan Hande YAVUZ'a, AFM görüntülerini almamda büyük emeği olan Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK ve Serkan DEMİRCİ'ye, hidrojel sentezleme çalışmalarında benden yardımını esirgemeyen Eylem TURAN'a içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan, benden destek ve sevgilerini esirgemeyen anne ve babama, pozitif enerjisiyle moral kaynağım olan kardeşim Aslıhan DEMİRCİ'ye, canım abim Şeref DEMİRCİ'ye, en sıkıntılı günlerimde yanımda olan ve bana moral veren çok sevdiğim canım teyzem Hanife DEMİRCİ'ye teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Çok sevdiğim dostlarım Aynur Dilek KULAK, Derya ORUÇ ve Gülşen AKDAĞ'a tezimin basım aşamasında gösterdikleri ilgiden, manevi desteklerinden ve her zaman yanımda olduklarından ötürü teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

SANTEZ 00135.STZ.2007-2 nolu proje kapsamında çalışmalarımı destekleyen Sanayi ve Ticaret Bakanlığına teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım süresince, Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı'nın (2001K120590) sayılı projesi kapsamında kurulan laboratuvarı kullanmama imkan tanıyan Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesine ve Devlet Planlama Teşkilatı'na teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xv
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxii
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİMER VE POLİMERİK MALZEMELER.....	4
2.1. Polimerik Malzemelerin Sınıflandırılması.....	4
2.2. Poli (vinil klorür) (PVC).....	5
3. BİYOMEDİKAL ALANDA KULLANILAN MALZEMELER.....	6
3.1. Biyouyumluluk.....	6
3.2. Biyomalzeme.....	6
3.2.1. Biyomalzeme türleri.....	7
3.2.2. Biyomalzemelerin kullanım alanları.....	8
3.2.3. Biyomalzemelerin seçimi.....	9
3.2.4. Polimerik biyomalzemeler.....	10
3.3. Tıbbi Gereçlerde Biyofilm Oluşumu.....	18
3.4. Üriner Kateter.....	20
3.4.1. Kateterde kullanılan kaplamalar.....	21

	Sayfa
3.4.2. Üriner kateterde biyofilm oluşumunun önlenmesi.....	24
3.5. Biyomalzemelerin Plazma ile Yüzey Modifikasyonu.....	26
4. PLAZMA VE PLAZMA POLİMERLEŞMESİ.....	29
4.1. Plazma.....	29
4.2. Plazmaların Sınıflandırılması.....	32
4.2.1. Sıcaklığa göre sınıflandırma.....	32
4.2.2. Basınca göre sınıflandırma.....	33
4.3. Plazma işlemine Etki Eden Parametreler.....	34
4.4. Plazma ile Polimerlerin Yüzey Modifikasyonu.....	38
4.5. Plazma Polimerleşmesi.....	40
4.6. Plazma Yöntemi ile Yüzeye Hidrofiliklik Kazandırılması.....	42
4.7. Plazma Tekniğinin Avantajları.....	44
5. KARAKTERİZASYONDA KULLANILAN YÖNTEMLER.....	46
5.1. Kimyasal Yapı Karakterizasyonu.....	46
5.1.1. FTIR spektroskopisi.....	46
5.2. Yüzey Karakterizasyonu.....	46
5.2.1. Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM).....	46
5.3. Termal Karakterizasyon.....	47
5.3.1. Termogravimetrik analiz (TGA).....	47
5.4. Yüzey Islanabilirliğinin Karakterizasyonu.....	47
5.4.1. Temas açısı yöntemi.....	47
5.4.2. Yüzey enerji hesaplamaları.....	49

	Sayfa
6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	51
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	57
7.1. Malzemeler.....	57
7.2. Deneylerin Yapılışı.....	59
7.2.1. PVC yüzeylerin plazma ile modifikasyonu.....	60
7.2.2. PVC yüzeylerin sentezlenen hidrojel ile kaplanması.....	62
7.3. Numunelerin Karakterizasyonu.....	68
7.3.1. Kimyasal yapı karakterizasyonu.....	68
7.3.2. Yüzey karakterizasyonu.....	68
7.3.3. Termal karakterizasyon.....	69
8. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	70
8.1. PVC Yüzeylerin Plazma ile Modifikasyonu ve Karakterizasyon Sonuçları.....	70
8.1.1. FTIR spektroskopisi sonuçları.....	70
8.1.2. Yüzey temas açısı değerleri.....	75
8.1.3. Yüzey enerji hesaplama sonuçları.....	92
8.1.4. Kateterlerin kayganlık ve kuruma süreleri.....	97
8.1.5. Termal test sonuçları.....	99
8.1.6. Yüzey morfolojisi, AFM resimleri.....	106
8.2. PVC Yüzeylerin Sentezlenen Hidrojelle Kaplanması ve Karakterizasyon Sonuçları.....	113
8.2.1. Sentezlenen hidrojellerin yüzey temas açısı değerleri.....	113
8.2.2. Sentezlenen hidrojellerin şişme kinetiğinin incelenmesi.....	114
8.2.3. Kimyasal yapı analizi, FTIR sonuçları.....	115

	Sayfa
8.2.4. Termal analiz sonuçları.....	120
8.2.5. Yüzey morfolojisi, AFM resimleri.....	128
8.2.6. PVC yüzeyine PVA/kitosan hidrojelini kaplanmasında plazma işleminin kullanılması.....	130
9. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	132
KAYNAKLAR.....	137
EKLER.....	148
EK-1 Örnek yüzey enerji hesaplaması.....	149
ÖZGEÇMİŞ.....	152

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Tıbbi cihazlarda kullanılan malzemelerin avantajları ve dezavantajları.....	8
Çizelge 3.2. Tıbbi cihazlar ve yapımında kullanılan malzemeler.....	9
Çizelge 3.3. Polimerik biyomalzemeler ve tıbbi uygulama alanları.....	11
Çizelge 3.4. Biyofilm oluşumu ile ilgili örnekler.....	19
Çizelge 3.5. Biyomedikal alanda plazma yüzey modifikasyonunun uygulamaları.....	28
Çizelge 4.1. Plazma işlemine etki eden parametreler.....	36
Çizelge 4.2. Plazma işlemlerinde kullanılan bazı gazların meydana getirdiği renkler.....	38
Çizelge 4.3. Bazı plazma işlemlerinin uygulama alanları.....	41
Çizelge 4.4. Plazma polimerleşmesi ile polimer yüzeylerinde oluşan fonksiyonel gruplardan bazıları.....	42
Çizelge 5.1. Su, Formamit, Diiyodametan ve Etilenglikol sıvılarının serbest yüzey enerjilerinin, asidik bazik bileşenlerinin değerleri.....	50
Çizelge 7.1. Plazma çalışmalarında kullanılan monomerler ve özellikleri	57
Çizelge 7.2. Hidrojel hazırlama, PVC kateter ve film yüzeyine hidrojel kaplama işlemlerinde kullanılan malzemeler.....	58
Çizelge 8.1. Orijinal ve işlem görmüş PP ve PVC filmlerinin temas açıları.....	77
Çizelge 8.2. İşlem görmüş filmlerin formamit, etilenglikol ve diiyodametan sıvıları ile temas açısı değerleri.....	93
Çizelge 8.3. İşlem görmüş numunelerin hesaplanan serbest yüzey enerjileri ve asidik-bazik bileşen değerleri.....	95
Çizelge 8.4. İşlem görmüş numunelerin kayganlık ve kuruma süreleri....	98
Çizelge 8.5. PP ve PVC filmlerin bozunma sıcaklıkları.....	106

Çizelge	Sayfa
Çizelge 8.6. Orjinal ve plazma işlemleri görmüş PVC filmlerin R^2 değerleri.	107
Çizelge 8.7. Numunelerin bozunma sıcaklıkları.....	128
Çizelge 8.8. Numunelerin R^2 değerleri.....	129

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Biyomalzemelerin su etkileşim ve mekanik özelliklerinin değişimi.....	10
Şekil 3.2. Hidrojelin şematik gösterilişi.....	13
Şekil 3.3. Çapraz bağlı jellerin şematik gösterimi a) kimyasal b) fiziksel....	15
Şekil 3.4. Biyofilm oluşum mekanizması.....	19
Şekil 3.5. E-coli'nin üriner biyomateryallere % yapışması (PU: poliüretan, A: HEMA ile kaplanmış hidrofilik PU, B: HEMA + antimikrobiyal ajan ile kaplanmış PU).....	25
Şekil 4.1. Maddenin dört hali.....	29
Şekil 4.2. Maddenin sıcaklığa göre dört hali.....	30
Şekil 4.3. Plazmada bulunan türler.....	30
Şekil 4.4. Vakum plazmanın temel bölümleri.....	35
Şekil 4.5. Plazma işlemi ile yüzey aktivasyonu.....	39
Şekil 4.6. Plazma işlemi ile yüzey temizleme.....	39
Şekil 4.7. Plazma-aşı kopolimerleşmesi.....	43
Şekil 5.1. Temas açısının ölçümünde etkili olan 3 faz.....	48
Şekil 7.1. Poli(akrilik asit) çözeltisinde bekletilen PVC numunelerinin yüzeyinde meydana geldiği düşünülen değişim.....	66
Şekil 7.2. PVA/kitosan hidrojeline daldırılan numunelerde meydana geldiği düşünülen reaksiyon.....	67
Şekil 8.1. 40W(RF) plazma gücü ve 30 dakika plazma süresi koşullarında alilamin plazma polimer FTIR spektrumu, a) işlem görmemiş NaCl kristali, b)NaCl-AM40W(RF)30M...	72
Şekil 8.2. 40W(RF) plazma gücü ve 60 dakika plazma süresi koşullarında alilamin plazma polimer FTIR spektrumu, a) işlem görmemiş NaCl kristali, b)NaCl-AM40W(RF)60M..	72

Şekil	Sayfa
Şekil 8.3. İşlem görmemiş ve 40 W güçte farklı sürelerde işlem görmüş PVC filmlerinin FTIR spektraları, a) orijinal PVC, b) PVC-AM40W(RF)60M, c)PVC-AM40W(RF)30M.....	73
Şekil 8.5. 40W(RF) güçte farklı sürelerde işlem gördükten sonra poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış PVC filmlerinin FTIR spektraları, a)PVC-NVP40W(RF)30M + PVP, b)PVC-NVP40W(RF)5M + PVP, c)PVC-AM40W(RF)60M + PVP, d)PVC-AM40W(RF)30M + PVP e)PVC-AR40W(RF)5M + PVP, f) PVC-O ₂ 40W(RF)5M + PVP.....	75
Şekil 8.6. Yüzeye önce oksijen veya argon plazması uygulanmasının temas açısı değerine etkisi (monomer: N-vinil-2-pirolidon, plazma gücü: 40 W (RF), plazma süresi: 60 dakika).....	81
Şekil 8.7. Yüzeye önce oksijen veya argon plazması uygulanmasının temas açısı değerine etkisi (monomer: N-vinil-2-pirolidon, plazma gücü: 40 W (RF), plazma süresi: 30 dakika).....	82
Şekil 8.8. Yüzeye önce oksijen veya argon plazması uygulanmasının temas açısı değerine etkisi (monomer: N-vinil-2-pirolidon, plazma gücü: 40 W (RF), plazma süresi: 10 dakika).....	82
Şekil 8.9. PVC film yüzeyinin plazma öncesi alilamin monomerine daldırılmasının temas açısı değerine etkisi (plazma monomeri: N-vinil-2-pirolidon, plazma süresi: 15 dakika).....	83
Şekil 8.10. PVC film yüzeyinin plazma öncesi N-vinil-2-pirolidon veya akrilik asit monomerine daldırılmasının temas açısı değerine etkisi (plazma monomeri: alilamin, plazma süresi: 15 dakika).....	84
Şekil 8.11. Argon plazma uygulanmış PVC filmlerinin temas açısı değerlerine plazma süresinin etkisi (plazma gücü: 40W(RF))	85
Şekil 8.12. Oksijen plazma uygulanmış PVC filmlerinin temas açısı değerlerine plazma süresinin etkisi (plazma gücü: 40W(RF)).	85
Şekil 8.13. N-vinil-2-pirolidon plazması uygulanmış PVC filmlerinin temas açısı değerlerine plazma süresinin etkisi (plazma gücü: 40 W (RF)).....	86

Şekil	Sayfa
Şekil 8.14. Önce 1 dak. argon plazma uygulanmış, sonrasında N-vinil-2-pirolidon plazması uygulanmış PVC filmlerinin temas açısı değerlerine plazma süresinin etkisi (plazma gücü: 40W(RF)).	87
Şekil 8.15. Önce 1 dakika oksijen plazma uygulanmış, sonrasında N-vinil-2-pirolidon plazması uygulanmış PVC filmlerinin temas açısı değerlerine plazma süresinin etkisi (plazma gücü: 40W(RF)).....	87
Şekil 8.16. Önce 1 dakika nitrojen plazma uygulanmış, sonrasında N-vinil-2-pirolidon plazması uygulanmış PVC filmlerinin temas açısı değerlerine plazma süresinin etkisi (plazma gücü: 40W(RF)).....	88
Şekil 8.17. Alilamin plazması uygulanmış PVC filmlerinin temas açısı değerlerine plazma süresinin etkisi (plazma gücü: 40W(RF))..	89
Şekil 8.18. Argon plazması uygulanmış PVC filmlerin temas açısı değerlerine plazma süresinin etkisi (plazma gücü: 1080W(LF)).....	89
Şekil 8.19. Oksijen plazması uygulanmış PVC filmlerin temas açısı değerlerine plazma süresinin etkisi (plazma gücü: 1080W(LF)).....	90
Şekil 8.20. Önce N-vinil-2-pirolidon monomerine daldırılmış sonra alilamin plazması uygulanmış PVC filmlerinin temas açısı değerlerine plazma süresinin etkisi (plazma gücü: 180W(RF))	90
Şekil 8.21. N-vinil-2-pirolidon plazması uygulanmış PVC filmlerinin temas açısı değerlerine plazma gücünün etkisi (plazma süresi: 15 dakika).....	91
Şekil 8.22. Alilamin plazması uygulanmış PVC filmlerinin temas açısı değerlerine plazma gücünün etkisi (plazma süresi: 15 dakika).....	92
Şekil 8.23. Orijinal PP film numunesinin TGA ve DTGA termogramları.....	100
Şekil 8.24. PP-NVP40W(RF)30M numunesinin TGA ve DTGA termogramları.....	100

Şekil	Sayfa
Şekil 8.25. PP-NVP-O ₂ 40W(RF)30M numunesinin TGA ve DTGA termogramları.....	101
Şekil 8.27. PVC-NVP40W(RF)5M numunesinin TGA ve DTGA termogramları.....	102
Şekil 8.28. PVC-NVP40W(RF)5M + PVP numunesinin TGA ve DTGA termogramları.....	103
Şekil 8.29. PVC-AM40W(RF)60M numunesinin TGA ve DTGA termogramları.....	104
Şekil 8.30. PVC-AM40W(RF)60M + PVP numunesinin TGA ve DTGA termogramları.....	104
Şekil 8.31. Orijinal PVC, PVC-AM40W(RF)60M ve PVC-AM40W(RF)60M + PVP numunelerinin TGA termogramı.....	105
Şekil 8.32. (PVC+NVP)-AM180W(RF)15M numunesinin TGA ve DTGA termogramları.....	105
Şekil 8.33. Hidrojellerin şişme eğrileri.....	114
Şekil 8.34. Hidrojellerin lnF –Int eğrileri.....	115
Şekil 8.35. Sentezlenen kitosan/glutaraldehit hidrojelinin FTIR spektrası.	116
Şekil 8.36. Sentezlenen PVP/kitosan/glutaraldehit hidrojelinin FTIR spektrası.....	116
Şekil 8.37. Sentezlenen PVA/kitosan/glutaraldehit hidrojelinin FTIR spektrası.....	117
Şekil 8.38. Sentezlenen PVA/kitosan hidrojelinin FTIR spektrası.....	118
Şekil 8.39. PVC filmin FTIR spektrası.....	119
Şekil 8.40. PVC-PVA/kitosan numunesinin FTIR spektrası	119
Şekil 8.41. Saf PVP'nin TGA ve DTGA termogramı.....	120
Şekil 8.42. Saf kitosanın TGA ve DTGA termogramı.....	121
Şekil 8.43. Saf PVA nın TGA ve DTGA termogramı.....	122

Şekil	Sayfa
Şekil 8.44. Kitosan/glutaraldehit hidrojelinin TGA ve DTGA termogramı.	123
Şekil 8.45. PVP/kitosan/glutaraldehit hidrojelinin TGA ve DTGA termogramı.....	124
Şekil 8.46. PVA/kitosan/glutaraldehit hidrojelinin TGA ve DTGA termogramı.....	125
Şekil 8.47. PVA/kitosan hidrojelinin TGA ve DTGA termogramı.....	125
Şekil 8.48. Orjinal PVC filmin TGA ve DTGA termogramı.....	126
Şekil 8.49. PVC-PVA/kitosan numunesinin TGA ve DTGA termogramı...	127
Şekil 8.50. Orjinal PVC ve PVC-PVA/kitosan numunelerinin TGA termogramları.....	127
Şekil 8.51. PVC-AAc180W(RF)20M+PVA/kitosan numunesinin FTIR spektrası.....	131

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Üretral Kateter.....	20
Resim 3.2. PTFE kaplı kateterin sem görüntüsü.....	23
Resim 7.1. Diener Electronic Pico UHP Plazma Cihazı.....	61
Resim 7.2. Tetra 50 LF Full PC Kontrol Plazma Sistemi.....	62
Resim 8.1. Orijinal PVC ve işlem görmüş PVC filmlerinin temas açısı değer ve resimleri.....	79
Resim 8.2. PVC filmlerin 2X2 μm^2 lik 3 boyutlu (z) görüntüleri; a) orijinal PVC, b) PVC-NVP40W5M.....	108
Resim 8.3. PVC filmlerin 5X5 μm^2 lik 3 boyutlu (z) görüntüleri; a) orijinal PVC, b) PVC-NVP40W5M.....	108
Resim 8.4. Orijinal ve işlem görmüş PVC filmlerin 2X2 μm^2 lik 3 boyutlu z görüntüleri; a) orijinal PVC, b) PVC-AM40W(RF)30M, c) PVC-AM40W(RF)60M, d) PVC-AM40W(RF)60M + PVP	109
Resim 8.5. Orijinal ve işlem görmüş PVC filmlerin 5X5 μm^2 lik 3 boyutlu z görüntüleri; a) orijinal PVC, b) PVC-AM40W(RF)30M, c) PVC-AM40W(RF)60M, d) PVC-AM40W(RF)60M + PVP	109
Resim 8.6. Orijinal ve işlem görmüş PVC filmlerin 10X10 μm^2 lik 3 boyutlu z görüntüleri; a) orijinal PVC, b) (PVC+AM)-NVP180W15M, c) (PVC+NVP)-AM180W15M, d) (PVC+AAc)-AM180W15M.....	110
Resim 8.7. Orijinal ve işlem görmüş PVC filmlerin 2X2 μm^2 lik 2 boyutlu phi görüntüleri; a) orijinal PVC, b) PVC-NVP40W(RF)5M.....	110
Resim 8.8. Orijinal ve işlem görmüş PVC filmlerin 5X5 μm^2 lik 2 boyutlu phi görüntüleri; a) orijinal PVC, b) PVC-NVP40W(RF)5M.....	111
Resim 8.9. Orijinal ve işlem görmüş PVC filmlerin 2X2 μm^2 lik 2 boyutlu phi görüntüleri; a) orijinal PVC, b) PVC-AM40W(RF)30M, c) PVC-AM40W(RF)60M, d) PVC-AM40W(RF)60M + PVP	111
Resim 8.10. Orijinal ve işlem görmüş PVC filmlerin 5X5 lik 2 boyutlu phi görüntüleri; a) orijinal PVC, b) PVC-AM40W(RF)30M, c) PVC-AM40W(RF)60M, d) PVC-AM40W(RF)60M + PVP	112

Resim	Sayfa
Resim 8.11. Orijinal ve işlem görmüş PVC filmlerin 5X5'lik 2 boyutlu phi görüntüleri; a) orijinal PVC, b) (PVC+AM)-NVP180W15M, c) (PVC+NVP)-AM180W15M, d) (PVC+AAc)-AM180W15M	112
Resim 8.12. Sentezlenen jellerin temas açısı değeri ve resimleri.....	113
Resim 8.13. Orijinal ve işlem görmüş PVC filmlerin 10X10'luk 3 boyutlu z görüntüleri; a) Orijinal PVC, b) PVC+CrO ₃ , c) PVC+CrO ₃ +PAAc, d) PVC+CrO ₃ +PAAc+EDC, e) PVC-PVA/Kitosan.....	129
Resim 8.14. Orijinal ve işlem görmüş PVC filmlerin 10X10'luk 2 boyutlu phi görüntüleri; a) Orijinal PVC, b) PVC+CrO ₃ , c) PVC+CrO ₃ +PAAc, d) PVC+CrO ₃ +PAAc+EDC, e) PVC-PVA/Kitosan.....	130

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
F	fraksiyonel su alımı
k	difüzlenen maddenin hız sabiti
m_k	kuru jelin kütlesi
m_t	şişmiş jelin t anındaki kütlesi
M_t	t anında difüzlenen madde miktarı
$M_{\max}$	absorblanan maksimum miktar
n	taşıma mekanizması için difüzyonel üst
$\Phi O_{(k)}$	hidrojelin kütlece şişme oranı
γ_k^{tot}	katı yüzeyin serbest enerjisi
γ_s^{tot}	sıvı yüzeyin serbest enerjisi
γ_k^{LW}	katı yüzeyin van der waals etkileşimi
γ_s^{LW}	sıvı yüzeyin van der waals etkileşimi
γ_k^{AB}	katı yüzeyin Lewis asit-baz etkileşimi
γ_s^{AB}	sıvı yüzeyin Lewis asit-baz etkileşimi
γ_k^{A}	katı yüzeyin asit bileşeni
γ_s^{A}	sıvı yüzeyin asit bileşeni
γ_k^{B}	katı yüzeyin bazik bileşeni
γ_s^{B}	sıvı yüzeyin bazik bileşeni

Kısaltmalar	Açıklama
EDC	1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)karbodiimid
K	İşlem görmemiş poli(vinil klorür) kateter
(K+AAc)-AM180W(RF)15M+PVP	Önce akrilik asit monomerine 1 dakika boyunca daldırılmış ardından 180W (RF) güçte 15 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter
K-AM40W(RF)60M+PVP	Önce 40W (RF) güçte 60 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter
K-AM40W(RF)30M+PVP	Önce 40W (RF) güçte 30 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter
K-AM180W(RF)10M+PVP	Önce 180W (RF) güçte 10 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter
K-AM180W(RF)15M+PVP	Önce 180W (RF) güçte 15 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter
(K+AM)-NVP180W(RF)15M+PVP	Önce alilamin monomerine 1 dakika boyunca daldırılmış ardından 180W (RF) güçte 15 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter
K-AR180W(RF)15M+PVP	Önce 180W (RF) güçte 15 dakika boyunca argon gazı ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter

Kısaltmalar**Açıklama****K-AR1080W(LF)15+PVP**

Önce 1080W (LF) güçte 15 dakika boyunca argon gazı ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter

K-AR1080W(LF)5M+PVP

Önce 1080W (LF) güçte 5 dakika boyunca argon gazı ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter

**K-AR180W(RF)1M-
NNDMA180W(RF)20M+
PVP**

180W (RF) güçte önce 1 dakika argon gazı ardından 20 dakika boyunca N,N-dimetilakrilamit monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter

**K-NNDMA180W(RF)15M+
PVP**

Önce 180W (RF) güçte 15 dakika boyunca N,N-dimetilakrilamit monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter

K-NVP40W(RF)60M+PVP

Önce 40W (RF) güçte 60 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter

K-NVP40W(RF)30M+PVP

Önce 40W (RF) güçte 30 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter

K-NVP40W(RF)15M+PVP

Önce 40W (RF) güçte 15 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter

Kısaltmalar**Açıklama****K-NVP40W(RF)10M+PVP**

Önce 40W (RF) güçte 10 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter

K-NVP40W(RF)5M+PVP

Önce 40W (RF) güçte 5 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter

K-NVP180W(RF)15M+PVP

Önce 180W (RF) güçte 15 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter

**(K+NVP)-
AM180W(RF)30M+PVP**

Önce N-vinil-2-pirolidon monomerine 1 dakika boyunca daldırılmış ardından 180W (RF) güçte 30 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter

**(K+NVP)-
AM180W(RF)15M+PVP**

Önce N-vinil-2-pirolidon monomerine 1 dakika boyunca daldırılmış ardından 180W (RF) güçte 15 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter

**(K+NVP)-
AM180W(RF)10M+PVP**

Önce N-vinil-2-pirolidon monomerine 1 dakika boyunca daldırılmış ardından 180W (RF) güçte 10 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter

Kısaltmalar**Açıklama**

**(K+NVP)-
AM1080W(LF)15M+PVP**

Önce N-vinil-2-pirolidon monomerine 1 dakika boyunca daldırılmış ardından 1080W (LF) güçte 15 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter

**K-O₂40W(RF)1M-
NVP40W(RF)60M+PVP**

40W (RF) güçte önce 1 dakika oksijen gazı ardından 60 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter

K-O₂1080W(LF)15M+PVP

Önce 1080W (LF) güçte 15 dakika boyunca oksijen gazı ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter

K-O₂1080W(LF)5M+PVP

Önce 1080W (LF) güçte 5 dakika boyunca oksijen gazı ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter

**K-(%50NVP+%50AM)
180W (RF)15M+PVP**

Önce 180W (RF) güçte 15 dakika boyunca %50 N-vinil-2-pirolidon ve %50 alilamin monomerlerinden oluşan karışım ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter

**(K+%0.1BP)-
AR180W(RF)1M-
NNDMA180W(RF)20M+
PVP**

Önce toluen içerisindeki %01'lik benzoik peroksit çözeltisine 1 dakika boyunca daldırılmış ardından 180W (RF) güçte önce 1 dakika boyunca argon gazı ardından 20 dakika boyunca N,N-dimetilakrilamit monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) kateter

Kısaltmalar	Açıklama
NaCl-AM40W(RF)60M	40W (RF) güçte 60 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş NaCl kristali
NaCl-AM40W(RF)30M	40W (RF) güçte 30 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş NaCl kristali
PAAc	Kütlece %50 lik Poliakrilik asit
PP	İşlem görmemiş polipropilen film
PP-NVP40W(RF)60M	40W (RF) güçte 60 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş poli(propilen) film
PP-NVP40W(RF)30M	40W (RF) güçte 30 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş poli(propilen) film
PP-O₂NVP40W(RF)30M	40W (RF) güçte 30 dakika boyunca oksijen gazı ve N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş poli(propilen) film
PVC	İşlem görmemiş poli (vinil klorür) film
(PVC+AAc)-AM180W(RF)15M	Önce akrilik asit monomerine 1 dakika boyunca daldırılmış ardından 180W (RF) güçte 15 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film
PVC-AAc180W(RF)20M+PVA/kitosan	Önce 180W (RF) güçte 20 dakika boyunca akrilik asit monomeri ile plazma işlemi gören sonrasında 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) karbodiimid çözeltisinde 1 saat bekletilen ve ardından poli(vinil alkol) ve kitosan kullanılarak sentezlenen hidrojel içerisinde 1 saat bekletilerek kaplanan poli(vinil klorür) film

Kısaltmalar**Açıklama****PVC-AM40W(RF)60M**

40W (RF) güçte 60 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-AM40W(RF)30M

40W (RF) güçte 30 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-AM40W(RF)15M

40W (RF) güçte 15 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-AM40W(RF)5M

40W (RF) güçte 5 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-AM180W(RF)10M

180W (RF) güçte 10 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-AM180W(RF)15M

180W (RF) güçte 15 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

**(PVC+AM)-
NVP180W(RF)15M**

Önce alilamin monomerine 1 dakika boyunca daldırılmış ardından 180W (RF) güçte 15 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

**PVC-AM40W(RF)60M+
PVP**

Önce 40W (RF) güçte 60 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) film

**PVC-AM40W(RF)30M+
PVP**

Önce 40W (RF) güçte 30 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) film

PVC-AR40W(RF)5M

40W (RF) güçte 5 dakika boyunca argon gazı ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

Kısaltmalar**Açıklama****PVC-AR40W(RF)4M**

40W (RF) güçte 4 dakika boyunca argon gazı ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-AR40W(RF)3M

40W (RF) güçte 3 dakika boyunca argon gazı ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-AR40W(RF)2M

40W (RF) güçte 2 dakika boyunca argon gazı ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-AR40W(RF)1M

40W (RF) güçte 1 dakika boyunca argon gazı ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

**PVC-AR40W(RF)1M-
NVP40W(RF)60M**

40W (RF) güçte önce 1 dakika argon gazı ardından 60 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

**PVC-AR40W(RF)1M-
NVP40W(RF)30M**

40W (RF) güçte önce 1 dakika argon gazı ardından 30 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

**PVC-AR40W(RF)1M-
NVP40W(RF)10M**

40W (RF) güçte önce 1 dakika argon gazı ardından 10 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-AR180W(RF)15M

180W (RF) güçte 15 dakika boyunca argon gazı ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-AR1080W(LF)15M

1080W (LF) güçte 15 dakika boyunca argon gazı ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-AR1080W(LF)15M

1080W (LF) güçte 15 dakika boyunca argon gazı ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-AR1080W(LF)5M

1080W (LF) güçte 5 dakika boyunca argon gazı ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

Kısaltmalar**Açıklama****PVC-AR180W(RF)1M-
NNDMA180W(RF)20M**

180W (RF) güçte önce 1 dakika argon gazı ardından 20 dakika boyunca N,N-dimetilakrilamit monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-AR40W(RF)5M+PVP

Önce 40W (RF) güçte 5 dakika boyunca argon gazı ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) film

PVC+CrO₃

Kromik anhidrit çözeltisinde 24 saat bekletilen poli(vinil klorür) film

PVC+CrO₃+PAAc

Kromik anhidrit çözeltisinde 24 saat bekletildikten sonra kütlece %50'lik poli(akrilik asit) çözeltisinde 1 saat 70°C bekletilen poli(vinil klorür) film

PVC+CrO₃+PAAc+EDC

Kromik anhidrit çözeltisinde 24 saat bekletilen ardından kütlece %50'lik poli(akrilik asit) çözeltisinde 1 saat 70°C bekletilen sonrasında 1-etil-3- (3-dimetil aminopropil)karbodiimid çözeltisinde 1 saat bekletilen poli(vinil klorür) film

**PVC-N₂40W(RF)1M-
NVP40W(RF)60M**

40W (RF) güçte önce 1 dakika nitrojen gazı ardından 60 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

**PVC-N₂40W(RF)1M-
NVP40W(RF)30M**

40W (RF) güçte önce 1 dakika nitrojen gazı ardından 30 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

**PVC-
NNDMA180W(RF)15M**

180W (RF) güçte 15 dakika boyunca N,N-dimetilakrilamit monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-NVP40W(RF)60M

40W (RF) güçte 60 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

Kısaltmalar**Açıklama****PVC-NVP40W(RF)30M**

40W (RF) güçte 30 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-NVP40W(RF)15M

40W (RF) güçte 15 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-NVP40W(RF)10M

40W (RF) güçte 10 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-NVP40W(RF)5M

40W (RF) güçte 5 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-NVP180W(RF)15M

180W (RF) güçte 15 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

**(PVC+NVP)-
AM180W(RF)30M**

Önce N-vinil-2-pirolidon monomerine 1 dakika boyunca daldırılmış ardından 180W (RF) güçte 30 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

**(PVC+NVP)-
AM180W(RF)15M**

Önce N-vinil-2-pirolidon monomerine 1 dakika boyunca daldırılmış ardından 180W (RF) güçte 15 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

**(PVC+NVP)-
AM180W(RF)10M**

Önce N-vinil-2-pirolidon monomerine 1 dakika boyunca daldırılmış ardından 180W (RF) güçte 10 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

**(PVC+NVP)-
AM1080W(LF)15M**

Önce N-vinil-2-pirolidon monomerine 1 dakika boyunca daldırılmış ardından 1080W (LF) güçte 15 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

Kısaltmalar**Açıklama****PVC-NVP40W(RF)30M+PVP**

Önce 40W (RF) güçte 30 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) film

PVC-NVP40W(RF)5M+PVP

Önce 40W (RF) güçte 5 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) film

PVC-O₂40W(RF)5M

40W (RF) güçte 5 dakika boyunca oksijen gazı ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-O₂40W(RF)4M

40W (RF) güçte 4 dakika boyunca oksijen gazı ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-O₂40W(RF)3M

40W (RF) güçte 3 dakika boyunca oksijen gazı ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-O₂40W(RF)1M

40W (RF) güçte 1 dakika boyunca oksijen gazı ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-O₂40W(RF)1M-NVP40W(RF)60M

40W (RF) güçte önce 1 dakika oksijen gazı ardından 60 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-O₂40W(RF)1M-NVP40W(RF)30M

40W (RF) güçte önce 1 dakika oksijen gazı ardından 30 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-O₂40W(RF)1M-NVP40W(RF)10M

40W (RF) güçte önce 1 dakika oksijen gazı ardından 10 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

Kısaltmalar**Açıklama****PVC-O₂AM40W(RF)15M**

40W (RF) güçte 15 dakika boyunca oksijen gazı ve alilamin monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-O₂180W(RF)5M-AM180W(RF)20M

180W (RF) güçte önce 5 dakika oksijen gazı ardından 20 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-O₂180W(RF)2M-AM180W(RF)20M

180W (RF) güçte önce 2 dakika oksijen gazı ardından 20 dakika boyunca alilamin monomeri ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-O₂1080W(LF)15M

1080W (LF) güçte 15 dakika boyunca oksijen gazı ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-O₂1080W(LF)5M

1080W (LF) güçte 5 dakika boyunca oksijen gazı ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

PVC-O₂40W(RF)5M+PVP

Önce 40W (RF) güçte 5 dakika boyunca oksijen gazı ile işlem görmüş sonrasında poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılmış poli(vinil klorür) film

PVC-PVA/kitosan

Kromik anhidrit çözeltisinde 24 saat bekletilen ardından kütlece %50'lik poli(akrilik asit) çözeltisinde 1 saat 70°C bekletilen sonrasında 1-etil-3-(3-dimetil aminopropil)karbodiimid çözeltisinde 1 saat bekletilen ve ardından poli(vinil alkol) ve kitosan kullanılarak sentezlenen hidrojel içerisinde 1 saat bekletilerek kaplanan poli(vinil klorür) film

PVP

Saf Poli(vinil) pirolidon

PVC-(%50NVP+%50AM180W(RF)15M

180W (RF) güçte 15 dakika boyunca hacimce %50 N-vinil-2-pirolidon ve %50 alilamin monomerlerinden oluşan karışım ile işlem görmüş poli(vinil klorür) film

Kısaltmalar**Açıklama**

**(PVC+%0.1BP)-
AR180W(RF)1M-
NNDMA180W(RF)20M**

Önce toluen içerisindeki %01 lik benzoik peroksit çözeltisine 1 dakika boyunca daldırılmış ardından 180W (RF) güçte önce 1 dakika boyunca argon gazı ardından 20 dakika boyunca N,N-dimetilakrilamit monomeri ile işlem görmüş PVC film

1. GİRİŞ

Tıbbi cihazlar ve cihaz parçalarının üretiminde metal, cam ve seramiklerin yanında polimerler çok sık kullanılmaya başlanmıştır. Tıbbi plastikler diye de adlandırılan bu malzemeler genellikle poli(vinil klorür) (PVC), poliamidler, silikonlar, poliüretan, polipropilen, polietilen gibi polimerlerden üretilmektedir. Bu sayılan polimerler hidrofobik özelliğe sahiptir. Bu nedenle, sonda, kateter vb. gereçlerin yapımında kullanılan bu polimerlerin yüzeylerinin hidrofilik karakterli bir polimerle kaplanması gerekmektedir. Elde edilen hidrofilik karakterli yüzeylerin suyla temas ettiğinde kayganlık özelliğine de sahip olması istenmektedir. Sürtünme direnci minimuma indirilmiş bu malzeme yüzeylerinin anti-mikrobiyal özellikler taşıması da tercih sebebidir.

Kateter kullanımında meydana gelen en yaygın problem üriner enfeksiyonudur. Diğer bir problem ise sürtünmeden dolayı meydana gelen üretral travmadır. Kateter, takılma esnasında sürtünme oluşturmakta ve kateter yüzeyinde aşındırıcı kuvvetler meydana gelmektedir. Kateterin vücuda kolay takılıp çıkartılabilmesi ve böylece üretral travmayı önlemesi için kateter yüzeyinin düşük sürtünme direncine sahip olması gerekmektedir [1]. Kateter uygulamasıyla ilgili bu tür problemleri çözmek için farklı kaplama yöntemleri kullanılmıştır. Gümüş kaplamalar ve polimer kaplamalar (hidrojel kaplama, politetrafloraetilen kaplama, silikon kaplama) bu kaplamalara örnek verilebilir [2]. Isladıkları zaman yumuşak ve kaygan yüzeye sahip olmalarından dolayı hidrojellerin üriner kateterlerde yüzey kaplama malzemesi olarak kullanılmalarının çok avantajlı olacağı düşünülmüştür. Hidrojel kaplı yüzeylerin bakterilerin tutunmaları için uygun bir zemin olmaması, üretral mukozayı zedelememesi ve hastaya rahatsızlık vermemesi gibi avantajları da vardır [3, 4].

İdeal bir kateter yüzeyini oluşturmak için yüzeyin sürtünme katsayısının mümkün olduğu kadar küçük olmasının yanı sıra antiseptik bir madde içermesi de istenir. Hidrojel kaplamalarla kayganlık sağlanırken çeşitli

antibiyotiklerin de bakteriyel tutunmaları engelleyeceği düşüncesinden hareketle bazı yeni sistemler geliştirilmeğe başlanmıştır [5, 6]. Gentamisin gibi antimikrobiyallerin kısa süreli kateterizasyonda fazla etkili olmaması üzerine bazı doğal, bitki özü esaslı anti-bakteriyel maddeler denenmektedir [7].

Kitosan doğal bir kopolimer olup, antimikrobiyal etki, enzim immobilizasyonu gibi çok çeşitli fonksiyonları nedeniyle ilaç, kozmetik, tıp, tarım gibi çeşitli endüstrilerde sınırsız kullanım alanına sahiptir [8]. Kitosan bazlı hidrojellerle yapılan çalışmalarda şişme davranışları iyi olan ve antimikrobiyal etkiye sahip jeller elde edilmiştir [9-14].

Kateter üretiminde kullanılan endüstriyel polimerlerin (PVC) yüzeylerinin hidrofilik karakterli polimerlerle ve anti-mikrobiyal bir maddeyle kaplanması tüm dünyada süregelmekte olan bir araştırma konusudur. Gerek yüzey modifikasyonu gerekse kullanılacak anti-mikrobiyal maddelerin seçimi ve kateter yüzeyine tutturulması konusunda çok değişik yaklaşımlar mevcuttur. Bunlar temel olarak kateter yüzeyinin önce hidrofilik bir polimer çözeltisi ile daldırma, püskürtme, fırça ile sürme gibi klasik yöntemlerle kaplanması, bunun için kateter yüzeyinin önce aktive edilmesi ve daha sonra yüzeye anti-mikrobiyal maddelerin takılması prensibine dayanır. Ancak, bu yöntemlerle hazırlanan hidrofilik karakterli polimerlerin destek maddesinin yüzeyine kovalent bağlarla bağlanmaması sebebiyle suyla temas ettiğinde yüzeyden ayrılarak ortama geçebilmektedir. Bu yöntemlerin oluşturduğu olumsuzlukları gidermek için bu çalışma kapsamında PVC nin yüzey modifikasyonu için plazma polimerizasyon tekniği kullanılmıştır. Plazma polimerizasyon tekniği ile PVC yüzeyleri kovalent bağlarla hidrofilik karakterli monomerlerle kaplanmış, hemen sonrasında İstem Medikal Tıbbi Cihaz ve Sanayi Şirketi'nden temin edilen ve kateter kaplamasında kullanılan poli(vinil pirolidon) (PVP) çözeltisine daldırılma işlemi ile kaplanmıştır. Plazma ile ön işlemden geçirilerek PVP ile kaplanan yüzeylerin kayganlık ve kuruma sürelerinin hidrofilikliklerine bağlı olarak arttığı ve kaplamanın yüzeye tutunmasının daha iyi olduğu gözlenmiştir.

Ayrıca poli(vinil alkol) (PVA) ve antimikrobiyal özellik taşıyan kitosan içerikli yeni bir jel sentezlenerek PVC kateter yüzeyine kaplanması için çalışmalar yapılmıştır. Kaplamanın kayganlığının ve yüzeye tutunmasının iyi olduğu gözlenmiştir. Böylece bu çalışmanın hedeflediği, PVC esaslı kateterlerin hem kaygan hem de antimikrobiyal hidrofilik yüzeylere sahip olmaları için daha önce kullanılan bir yöntem geliştirilmiş ayrıca yeni bir yöntem de denenerek bu yöntemin kullanılabilir olduğu ortaya konulmuştur.

Elde edilen numunelerin, temas açısı ölçümleri Krüss100 DSA cihazıyla belirlenmiştir. Numunelerin farklı sıvılarla bakılan temas açıları kullanılarak yüzey enerjileri hesaplanmıştır. Jasco 480 plus (FTIR) spektrometresi ve Thermo Nicolet 6700 FTIR spektrometresi ile numunelerin kimyasal yapı karakterizasyonu, Setaram SetSys Evolution 1750 TGA–DSC cihazıyla termal özellikleri ve Omicron VT AFM/STM cihazı ve Park System XE 70 AFM cihazı ile numunelerin yüzey morfoloji ve topografileri incelenmiştir. Ayrıca sentezlenen hidrojellerin şişme kinetikleri incelenmiştir.

2. POLİMER VE POLİMERİK MALZEMELER

Polimer kelimesi, çok anlamına gelen poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –meros kelimelerinden türemiştir. Polimerler büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Herhangi bir maddenin molekülü de bir veya birkaç atomdan meydana geldiğine göre, polimer kimyasında bu anlam, polimer moleküllerinin belli atom gruplarından oluşan birimlerden meydana geldiğine işaret etmektedir. Polimerlere bazen “yüksek moleküllü bileşikler” ya da “makromoleküller” de denir. Bu polimerlerin molekül kütlelerinin çok büyük olmasıyla ilgilidir. Polimerlerin molekül kütleleri on ve yüz binlerle hatta bazı hallerde milyonlarla ifade edilebilir. Gerçekten de polimer molekülleri bileşim ve yapı bakımından birbirlerinin aynı olan çok sayıda grupların kendi aralarında kovalent bağlarla bağlanması ile meydana gelirler. Kovalent bağlarla bağlanarak polimeri oluşturan küçük mol kütleli bu kimyasal maddelere “monomer” adı verilir. Monomer birimlerinden başlayarak dev polimer moleküllerinin oluşmasına yol açan tepkimelerin tümüne ise “polimerleşme tepkimesi” ya da sadece “polimerleşme” denir. Çok sayıda monomerin birleşmesiyle oluşan herhangi bir polimer molekülü bir zincire, monomer molekülleri ise zinciri oluşturan halkalara benzetilebilir. Bu nedenle, polimer molekülü yerine çoğu kez polimer zinciri kavramı kullanılır. Bir polimer molekülü binlerce monomer biriminden oluşan tek bir zincir içeriyorsa böyle polimerlere “doğrusal polimer” denir. Diğer bir polimer şekli ise dallanmış yapıdır. Polimerler tek tür bir yapıdan oluşursa “homopolimer”, birden fazla sayıda farklı birimden oluşursa “kopolimer” adını alır [15-17].

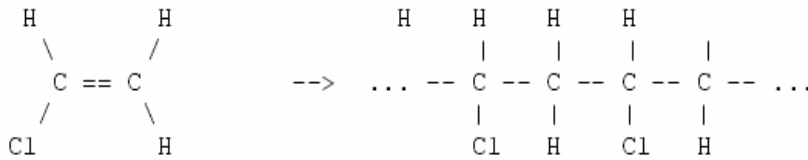
2.1. Polimerik Malzemelerin Sınıflandırılması

Polimerler; çeşitli özellikleri bakımından farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Polimerlerin selüloz, nişasta, kollajen, doğal kauçuk gibi doğada bulunabilen örnekleri, örnekleri “doğal polimerler” olarak; yapay olarak elde edilenleri ise “yapay (sentetik) polimerler” olarak adlandırılır. “Termoplastik” ve “termoset” polimerlerin işleme yöntemlerine göre yapılan sınıflandırmadır. Termoplastik

malzemeler ısıtıldıklarında kalıcı değişime girmez, akıcı hale gelir ve soğutulduklarında ise, içinde bulundukları kabın şeklini alırlar. Termoplastik grubunu oluşturan en önemli polimerler polistiren, polietilen, polipropilen ve poli (vinil klorür) dür. Termoset malzemeler ise, ısı işlemiyle yalnız bir defa istenilen şekli alabilirler. Genellikle çapraz bağlı bir yapıya sahiptirler. Polimerler, “organik” ve “inorganik polimerler” olarak da sınıflandırılabilir. Organik polimerler, yapılarında öncelikle karbon olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomlarını içerirler. İnorganik polimerler ise, ana zincirlerinde karbon atomu içermeyen polimerlerdir [18, 19].

2.2. Poli(vinil klorür) (PVC)

Poli(vinil klorür) (PVC), termoplastik malzeme grubuna girer. Monomer haldeki vinil klorürün polimerizasyonu ile üretilir.



PVC, yüksek moleküller arası çekim kuvvetlerinin varlığından dolayı katı ve sert, amorf bir plastiktir. Camsılaşma sıcaklığı 80 °C civarındadır. Saf PVC'nin (katı PVC) erime noktası 273 °C iken ticari PVC'nin erime noktası 173 °C'dir. Bu nedenle saf PVC'nin işlenmesi zordur. Bu yüzden ticari olarak plastikleştirici katılmış ya da özel amaçlı kopolimerleri daha çok kullanılır. Pek çok kullanım alanı olan PVC'nin en büyük sakıncası ısı ve ışığa karşı çok kararsız olmasıdır. Bu nedenle çok düşük sıcaklıklarda bile (yaklaşık 100 °C) hemen bozunmaya başlar. PVC'nin en üstün tarafı, gerek katı gerekse plastikleştirici katılmış ürünü olsun çeşitli kullanım alanlarına uygun çok değişken özelliklere sahip olmasıdır. PVC gibi plastikleştirici ile yapılan modifikasyonlarında bu kadar çok değişiklikler gösteren başka bir polimer yoktur [15, 20].

3. BİYOMEDİKAL ALANDA KULLANILAN MALZEMELER

3.1. Biyouyumluluk

Biyouyumluluk, malzeme ve vücut sıvılarının kimyasal etkileşimi ve bu etkileşimin fizyolojik sonuçlarının vücuda ne kadar zarar verip vermediğidir. Bir malzemenin biyouyumlu olması için bulunduğu canlıdaki fizyolojik ortam tarafından kabul edilmesi gerekir. Biyouyumluluğun çok net bir tanımının olmaması, kullanılacak malzemenin hem türüne hem de vücudun neresinde ne amaçla kullanılacağına bağlı olmasından kaynaklanmaktadır. Örneğin; direk kanla temas edecek malzemeye, direk kemikle temas edecek malzemenin biyouyumluluk tanımları birbirinden çok farklı olacaktır. Bazı araştırmacılar biyouyumluluğu yüzey uyumluluğu ve yapısal uyumluluk olarak ikiye ayırmışlardır. Yüzey uyumluluğunu; biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olması, yapısal uyumluluğu ise malzemenin vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı optimum uyum olarak tanımlamışlardır [21,22].

Biyouyumluluk, polimer gibi yabancı bir maddenin canlı sisteme implante edilmesiyle göstereceği uyumdur. Yapıların kan ve biyolojik dokulara uyum göstermesi, uzun süreli kullanımlarda canlı sağlığına zarar vermemesi istenir. Bunun içinde hücre elemanlarını bozmamalı, kan ve plazma proteinleri ile enzimlerin işlevlerini değiştirmemeli, elektrolitleri tüketmemeli, kanserojen etki yapmamalı, komşu dokulara zarar vermemeli ve toksik alerjik reaksiyonlara neden olmamalıdır [21].

3.2. Biyomalzeme

İnsan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemelere biyomalzeme denir. Biyomalzemeler sürekli olarak veya belirli aralıklarla

vücut akışkanlarıyla (kan, idrar gibi) temas ederler. Kendilerini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu vb.) oluşturmeyen malzemelerdir [21].

Çeşitli özelliklere sahip olan biyomalzemelerden uygun olanını seçmek için malzemenin iyi tanınması gereklidir. İdeal bir biyomalzemedan beklenen özellikler şöyle sıralanabilir [19]:

- Gerekli fiziksel özelliklere (dayanıklılık, esneklik, geçirgenlik vb.) sahip olmalıdır,
- Kolaylıkla elde edilebilmeli, saflaştırılabilmeli, şekillendirilebilmeli ve sterillenebilmelidir,
- Fiziksel özelliklerini ve fonksiyonlarını “in vivo” ortamda istenilen süre gerektiği gibi koruyabilmelidir (bu süre ihtiyaca göre 1 saat, 1 yıl veya bir yaşam boyu olabilir),
- Kan pıhtılaşması, doku çürümesi (nekroz) , kanserleşme (karsinogenez), alerjik cevap vb. gibi yabancı cisim reaksiyonuna neden olmamalıdır.

3.2.1. Biyomalzeme türleri

Halen kullanılmakta olan ve geliştirilmesine çalışılan biyomalzemelerin temel yapı malzemeleri çok çeşitlidir. Yapılan çalışmalarda, farklı malzemeler denenerek optimum uygunluğa ulaşılmaya çalışılmaktadır. Biyomalzemeler; metaller, seramikler, kompozitler ve polimerler olmak üzere 4 gruba ayrılırlar. Tıbbi uygulamalarda kullanılan biyomalzemeleri sert doku yerine kullanılacak biyomalzemeler ve yumuşak doku yerine kullanılacak biyomalzemeler olarak da iki grupta toplamak mümkündür. Ortopedik ve diş protezleri, genelde birinci grup kapsamına giren metal ve seramiklerden hazırlanırken, kalp damar sistemi ve genel plastik cerrahi malzemeleri, polimerlerden üretilmektedir [19, 21, 23]. Çizelge 3.1’de tıbbi cihazlarda kullanılan malzemelerin avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

Çizelge 3.1. Tıbbi cihazlarda kullanılan malzemelerin avantajları ve dezavantajları [21]

Malzeme	Avantajlar	Dezavantajlar
Polimerler	Düşük yoğunluk, esneklik, fabrikasyon kolaylığı	Mekanik dayanım azlığı, zamana bağlı degradasyon
Metaller	Yüksek dayanım, yıpranma dayanımlılığı	Düşük biyolojik uyumluluk, fizyolojik ortamda korozyon, yüksek yoğunluk, yumuşak bağ dokuları ile mekanik uyumsuzluk
Seramikler	İyi biyolojik uyumluluk, korozyona dayanıklılık, İnert, dirence dayanım	Fabrikasyon zorluğu, yüksek yoğunluk
Kompozitler	İyi biyolojik uyumluluk, Korozyona dayanıklılık, İnert, dirence dayanım	Fabrikasyon zorluğu

3.2.2. Biyomalzemelerin kullanım alanları

İçlerinde büyük oranda polimerik malzemelerin de yer aldığı biyomalzemeler, pek çok tıbbi uygulama alanına sahiptirler. Bu uygulama alanına örnekler şöyle verilebilir [19, 21, 24]:

- Hastalıklı veya hasar görmüş kısımların yerine (diyaliz, protezler)
- İyileşmeye yardımcı olmak (ameliyat ipliği, vidalar, teller)
- Fonksiyonelliği arttırmak (lens, kalp pili, işitme cihazı)
- Estetik görüntü problemlerini düzeltmek (diş teli, deri implantasyonu)
- Tedaviye yardımcı olmak (kateter, direnç)
- Teşhise yardımcı olmak (biyoalgılayıcılar, endoskopi, enjektör)

➤ Fonksiyon bozukluklarını düzeltmek

Ayrıca Çizelge 3.2’de bazı tıbbi cihazlar ve yapımında kullanılan malzemeler verilmiştir .

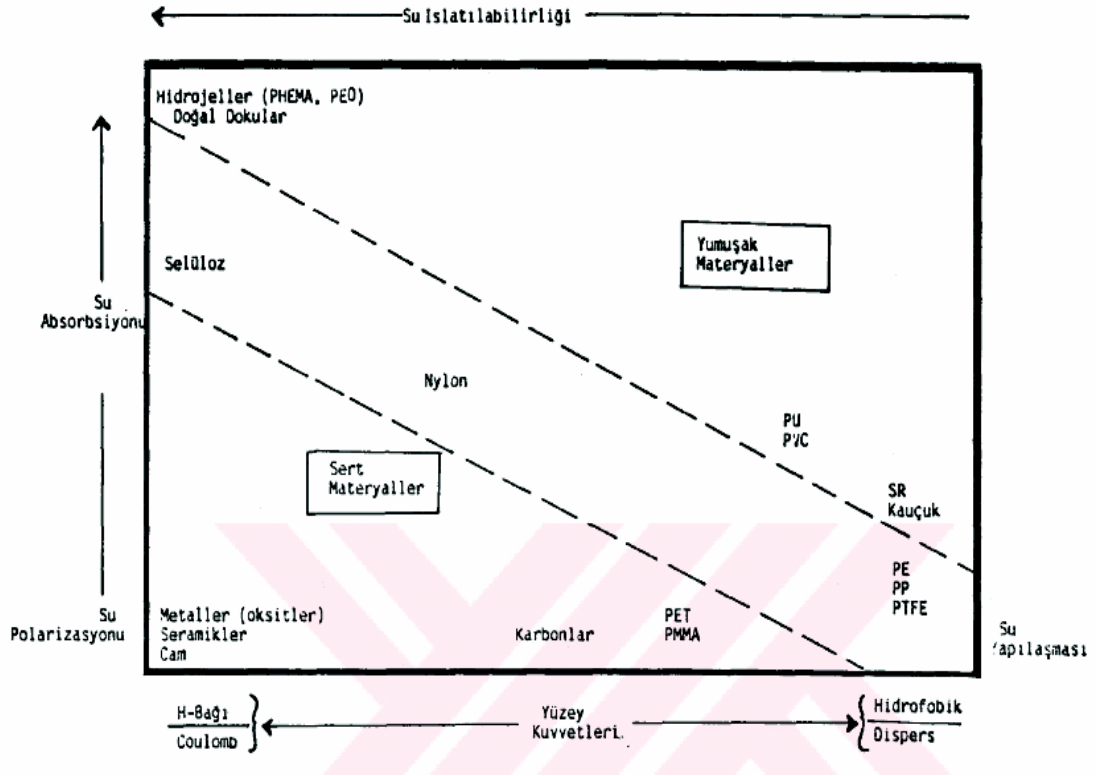
Çizelge 3.2. Tıbbi cihazlar ve yapımında kullanılan malzemeler [24]

UYGULAMA ALANI	MALZEME TÜRÜ
İskelet Sistemi	
Eklemler	Titanyum Titanyum-Alüminyum-Vanadyum alaşımları
Kemik dolgu maddesi	Poli(metil metakrilat) (PMMA)
Yapay tendon ve bağlar	Teflon, poli(etilen teraftalat)
Diş implantları	Titanyum, alümina, kalsiyum fosfat
Kalp Damar Sistemi	
Kan damarı protezleri	Poli(etilen teraftalat), teflon, poliüretan
Kalp kapakçıkları	Paslanmaz çelik, karbon
Kateterler	Silikon kauçuk, teflon, poliüretan
Organlar	
Yapay kalp	Poliüretan
Duyu Organları	
Göz içi lensler	PMMA, silikon kauçuk, hidrojel
Kontak lensler	Silikon-akrilat, hidrojel

3.2.3. Biyomalzemelerin seçimi

Biyolojik çevre, esas olarak sudan oluştuğu için, su ıslanabilirliği (water wettability) ve su absorpsiyonu biyomalzemelerin en önemli iki özelliğidir. Bu malzemelerin uygulamadaki yararlarını belirleyen diğer bir anahtar faktör ise mekanik özelliklerdir. Bu üç faktörün çeşitli biyomalzemelerle nasıl değiştiği

Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Bu şekilden, kullanım amacı ve yerine göre uygun malzemenin ön seçimini yapmak mümkündür [19].



Şekil 3.1. Biyomalzemelerin su etkileşim ve mekanik özelliklerinin değişimi [19]

3.2.4. Polimerik biyomalzemeler

Biyomalzemeler içinde en geniş uygulama alanı bulan sınıf, sentetik polimerlerdir. Sentetik polimerler, çok değişik bileşim ve özelliklerde elde edilebilirler. Şekillendirilebilmeleri diğer malzemelere göre çok daha kolaydır. Polimerik biyomalzemelerin yüzey özellikleri fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal olarak kolaylıkla ve istenilen yönde modifiye edilebilir. Poli(etilen) (PE), poli(üretan) (PU), poli(vinil klorür) (PVC), poli(tetra florasetilen) (PTFE), poli(asetal) (PA), poli(metil metakrilat) (PMMA), poli(etilen teraftalat) (PET), silikon kauçuk (SR), poli(sülfon) (PS), poli(laktik asit) (PLA) ve poli(glikolik asit) (PGA) biyoyumlu polimerik malzemelere örnek olarak

verilebilir [19, 21, 25]. Çizelge 3.3'de bazı polimerik biyomalzemelerin tıbbi uygulama alanları verilmiştir.

Çizelge 3.3. Polimerik biyomalzemeler ve tıbbi uygulama alanları [19]

Polimer	Tıbbi uygulamaları
Silikonlar	Doku alternatifleri, kalp yardımcı cihazları, ilaç salım araçları, implant veya ilgili cihaz kaplama malzemeleri, yapıştırıcılar, tüpler, kontak lensler
Poli(üretan)	Kan pompaları, tüpler, kan depolama torbaları, balon yardımcı cihazları, kalp pili
Poli(vinil klorür)	Tüpler, kan depolama torbaları
Kauçuk	Tüpler
Poli(ester)	Yapay damar, kalp kapak dikme halkaları, implantları sabitleştirmek ve kaplamak için kullanılan dokumalar, ameliyat ipliği
Floropolimerler	Parçalanabilir ameliyat ipliği, yapay damar
Nylonlar	Ameliyat ipliği, pansuman malzemeleri
Poli(etilen)	Sentetik eklem, rahim içi cihazlar, ilaç salım cihazları
Poli(metil metakrilat)	Sert ve yumuşak kontak lens, diş dolgu malzemeleri, kemik çimentosu, göz içi lens
Poli(hidroksietil metakrilat)	Yumuşak kontak lens, yapay deri
N-vinil pirolidon	Yumuşak kontak lens bileşenleri, kan plazması genişleticisi
Akrilamit	Yumuşak kontak lens bileşenleri

Poli(vinil klorür) (PVC), tıbbi uygulamalarda tüp formunda kullanılır. Bu uygulamalar, kan nakli, diyaliz (kanın makineyle süzülmesi), idrar boşaltma ve beslenme amaçlı olabilir. PVC, sert ve kırılğan bir malzeme olmasına karşın, plastikleştirici ilavesiyle yumuşak ve esnek hale getirilebilir. PVC,

uzun-dönem uygulamalarda, plastikleştiricinin yapıdan sızması nedeniyle problemlere yol açar. Plastikleştiriciler düşük zehirliliğe sahiptir. Yapıdan sızmalarıysa, PVC'nin esnekliğini azaltır [26].

Biyomalzeme olarak hidrojeller

Hidrojeller, biyouyumluluklarının yanı sıra sahip oldukları su içeriği, doğal dokulara benzer kauçuğumsu yapıları ve düşük yüzey gerilimlerinden dolayı insan dokusuna benzer yapıda olmaları nedeniyle tıbbi alanda pek çok uygulama alanı bulmuştur. Hidrojellerin biyomalzeme olarak kullanımlarındaki avantajları aşağıda verildiği gibi sıralanabilir [27].

- Vücut sıvılarına karşı az ya da çok geçirgen olduklarından, besin, oksijen gibi yararlı maddelerin geçişine engel oluşturmazlar.
- Çevresindeki dokularla sürtünmesi azdır. Bu, özellikle fazla miktarda su içeren hidrojeller için geçerlidir.
- Mukoza zarı ve dokulara düşük yapışma gösterirler.
- Hidrojeller şişerek sadece hacimlerini arttırmazlar, ayrıca absorpladıkları su, plastikleştirici gibi davrandığından daha yumuşak olurlar.
- Şişmiş hidrojellerdeki suyun bir kısmı, polimer yapıda belli büyüklükteki moleküller (özellikle ilaçlar) için difüzyon yolları sağlar. Aynı zamanda polimerik yapı, sahip olduğu örgü nedeniyle büyük moleküller, hücreler ve bakteriler için bariyer gibi davranmaktadır.

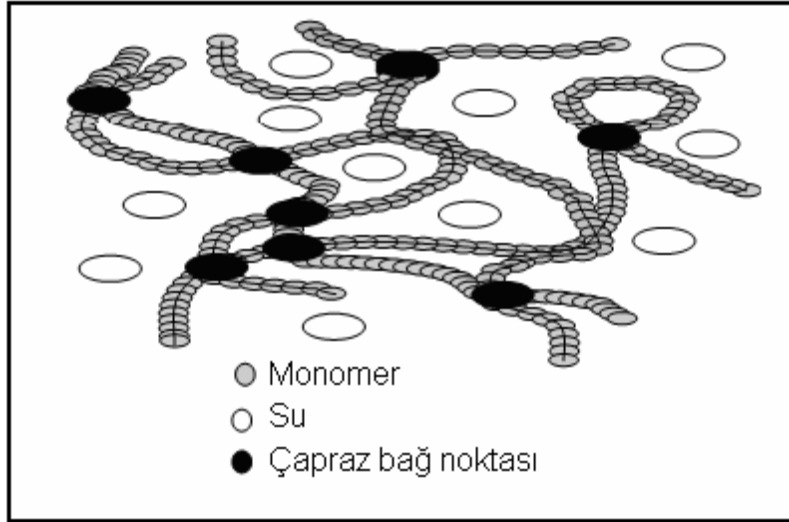
Hidrojeller gözenekli süngerimsi yapıda, gözeneksiz jeller halinde, optikçe geçirgen filmler şeklinde yada sıvı olarak çeşitli biyomalzemelerin yüzeyini kaplama işinde kullanılabilirler [28].

Hidrojellerin biyomalzeme olarak ilk uygulaması, kontakt lensler olarak ortaya çıkmıştır. Mekanik kararlılıklarının oluşu, yüksek oksijen geçirgenliği ve uygun kırınım indisine sahip oluşları, kontakt lenslerde kullanılmalarının temel nedenidir. Hidrojellerin diğer uygulamaları ise yapay tendon

malzemeleri, yara iyileşmesinde biyoyapışkan madde, yapay böbrek zarları, yapay deri, estetik cerrahide malzeme olarak kullanımları şeklinde sıralanabilir [29].

Hidrojeller

Hidrojeller sulu ortamda şişebilen, hidrofilik özellikte ağ yapılı polimerik maddelerdir. Hidrojeli oluşturan ağ yapı çapraz bağlarla birbirine bağlanmıştır. Çapraz bağların varlığı polimer zincirlerinin çözünmeksizin jel halinde şişmesini sağlar [30]. Şişme, polimerik ağ yapılarının karakteristik bir özelliğidir. Çapraz bağlanma miktarına bağlı olarak polimerik ağlar çözünmeden çok yüksek miktarda sıvı absorplayabilirler. Düşük sıcaklıklarda, polimer zincirinin hidrofilik grupları ile su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarından dolayı hidrojeller şişer [31]. Şekil 3.2’de hidrojellere ait genel bir şematik gösterim sunulmuştur.

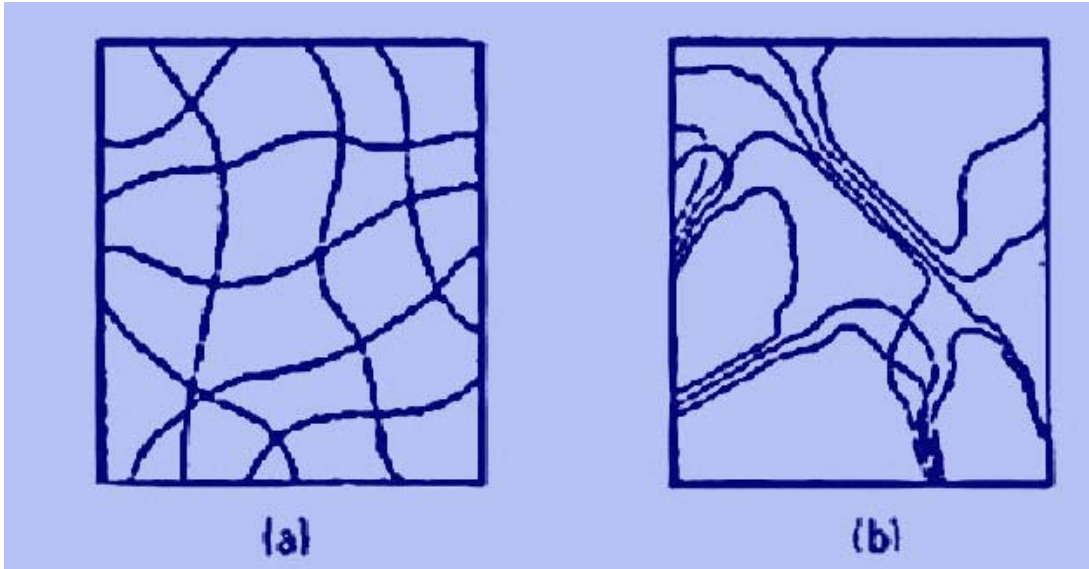


Şekil 3.2. Hidrojelin şematik gösterilişi

Bir jelin hidrojel olabilmesi için yapısında $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-COOR$ vb. gibi polar ve hidrofilik grupları içermesi gerekir [32]. Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağlarını oluştururlar. Bağlı duruma geçen su ile çevrilen, hidrofilik gruplardan jelin hacmi ve kütlesi artar ve jel şişmeye başlar. Bir jeldeki

hidrofilik grupların fazlalığı şişmeyi daha da artırır. Hidrojeller şişerken sadece hacimlerini arttırmazlar, aynı zamanda absorpladıkları su plastikleştirici bir madde gibi davrandığından daha yumuşak bir özelliğe sahip olurlar. Hidrojellerin şişme özelliğini etkileyen en önemli faktörlerden biri çapraz bağlanma oranıdır. Çapraz bağlanma oranı, çapraz bağlayıcının mol sayısının, polimerin tekrarlanan biriminin mol sayısına oranı olarak tanımlanır. Çapraz bağlanma oranının yüksek olması daha çok çapraz bağlayıcının hidrojel yapının içine girmesi demektir. Yüksek çapraz bağlı hidrojellerin yapıları daha sıkidır ve bunlar düşük çapraz bağ oranlarına sahip olanlara nazaran daha az şişerler. Çapraz bağlanma polimer zincirinin hareketini engellemekte ve bunun sonucunda da hidrojin şişme oranı azalmaktadır. Polimerin kimyasal yapısı hidrojellerin şişme oranını etkileyen bir başka etkidir. Hidrofilik gruplara sahip olan hidrojeller, hidrofobik grup içerenlerle kıyaslandığında daha yüksek derecede şişerler. Hidrofobik gruplar, suyun bulunduğu ortamlarda kendi içlerine kapanarak su moleküllerinin yapıya nüfuz etmesine engel olurlar. [33].

Jel yapıları kimyasal ve fiziksel çapraz bağlı olmak üzere ikiye ayrılır. Kimyasal çapraz bağlı jellerde, zincirler arasında kovalent bağlar bulunmaktadır. Kovalent bağlar birbirinden ayrılmadıkça kimyasal hidrojeller suda veya herhangi bir organik çözücünde çözünmezler. Fiziksel çapraz bağlı jeller, moleküller arasında ikincil bağ kuvvetleri (Van der Waals kuvvetleri) ile oluşan, yüksek oranda yönlendirilmiş zincir kısımları içeren hidrofilik yapılardır. Kimyasal çapraz bağlı jellere benzemeyen bu jeller, ikincil bağ kuvvetlerinin yenilmesiyle suda ya da diğer çözücülerde çözünürler ve ısı etkisiyle çözelti haline dönüşürler. Sıcaklık ya da çözücünün değişmesiyle kimyasal jellerde bir yapısal değişiklik olmamasına karşın fiziksel jeller bu etkilerle homojen bir çözelti oluşturur ve başlangıç koşullarına döndüğünde yeniden jelleşir [34, 35]. Kimyasal ve fiziksel çapraz bağlı jeller Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Çapraz bağlı jellerin şematik gösterimi a) kimyasal b) fiziksel [34]

Hidrojellerde yüksek derecede şişme oranları elde etmek için yaygın olarak çapraz bağlı formda olmadıklarında suda çözünebilen sentetik polimerler kullanılır. Bu amaçla kullanılan polimerler; poli(etilen oksit), poli(akrilik asit), poli(akrilamit), poli(vinil alkol) (PVA), poli(vinil pirolidon) (PVP), poli(hidroksietil metakrilat) (PHEMA) gibi hidrofilik karakterli polimerlerdir [36, 37].

Hidrojellerin hazırlanması

Hidrojellerin hazırlanmasında aşağıdaki teknikler izlenebilir [38].

- Katı veya çözünmüş haldeki polimerlerin çapraz bağlanması ve sonradan su veya uygun bir biyolojik çözücüde şişmeye bırakılması;
- Bir ya da daha çok tek veya çok fonksiyonlu monomerler çapraz bağlayıcı eşliğinde birlikte kopolimerleştirilip uygun bir çözücü ortamında şişmeye bırakılması.

Hidrojel hazırlanması kimyasal veya iyonlaştırıcı radyasyonla başlatma yöntemlerinden birinin kullanılması ile gerçekleştirilebilir. Kimyasal yollarla hidrojellerin hazırlanmasında monomer veya polimer ile birlikte bir miktar

çapraz bağlayıcı da kullanılmaktadır. Çapraz bağlayıcı olarak kullanılabilecek maddeler, üzerinde hidroksil grupları ile birlikte iki veya daha çok fonksiyonlu gruplar içeren maddelerdir. Formaldehit, asetaldehit ve glutraldehit gibi aldehitler, maleik asit (MA), okzalik asit, dimetilüre, poli(akrolein), etilenglikoldimetakrilat (EGDMA), etilenbisakrilamit, diizosiyanatlar, divinilsülfat ve seryum içeren redoks sistemleri çapraz bağlayıcı olarak kullanılabilmektedir [39].

Hidrojellerin şişme davranışı

Hidrojellerin karakterizasyonu için en temel yöntemlerden biri, şişme davranışının anlaşılmasıdır. Denge şişme değerleri, şişme kinetiği ile çözücü difüzyonunun bilinmesi, hidrojin karakterizasyonu ve endüstriyel kullanımı için oldukça önemlidir. Şişme kinetiğinin incelenmesi, difüzyon türü veya difüzyon mekanizmasının belirlenmesi için öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, çözücü ortamındaki jelin çözücü olarak kütledeki yada hacmindeki artışın zamanla değişimi takip edilerek oluşturulur. Çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler uygun çözücü ortamına konulduktan sonra, çözücünün yapıya girmesiyle şişmeye başlar. Belirli bir süre sonra çözücünün jele girme hızı ile jelden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durum, en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur. Hidrojellerin kütlece şişme yüzdeleri aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$\%O_{(k)} = \frac{m_t - m_k}{m_k} \quad (3.1)$$

m_k kuru jelin kütlesi ve m_t ise şişmiş jelin t anındaki kütleini ifade eder. Jel yapılarının şişme kinetiğini incelemek için Eş. 3.2-Eş. 3.4 eşitliklerinden yararlanılır.

$$F = kt^n \quad (3.2)$$

$$F = \frac{M_t}{M_{\max}} = kt^n \quad (3.3)$$

$$\ln \frac{M_t}{m_{\max}} = \ln F = \ln k + n \ln t \quad (3.4)$$

Burada F, fraksiyonel su alımı, M_t t anında difüzlenn madde miktarı, $M_{\max}$ absorblanan maksimum miktar, k ise makromoleküler ağ yapı sisteminin ve difüzlenn maddenin karakteristiğini gösteren bir sabit ve n de taşıma mekanizması için belirleyici olan difüzyonel üstür. Difüzyon ile ilgili temel kuram 1855'te Fick tarafından ileri sürülmüştür. Fick'in kendi adıyla anılan yasalar, polimerler ve çapraz baglı yapılarıdaki şişme kinetiğı ve difüzyon türü ve mekanizmasını açıklayan temel yasalardır. Fick yasası; derişim değışim hızı tarafından moleküllerin makroskobik taşınması olarak tanımlanır. Difüzyon türü ya da mekanizmasını n parametresi değıerinin bilinmesiyle belirlenir. Bu parametrelerin bulunması için soğurma ve indirgenmiş soğurma eğrilerinin oluşturulması gerekir. Bu eğrilerde, şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı bölgede ve jelle dengede giren çözücü kütlesinin %60'lık kısmını oluşturduğu ($F < 0,6$) zamana kadar geçen şişme süresi aralığında $\ln t$ 'ye karşı $\ln F$ eğrilerinden bulunan k ve n değıerleri bulunur.

$n=0,5$: Fick yasasına uygun çözücü difüzyonudur. Polimere çözücü mekanizması Fick yasasına uygundur. Bu durumda polimer jelinin çözücü şişme veya büzölme prosesini çözücünün polimere difüzyon hızı belirler.

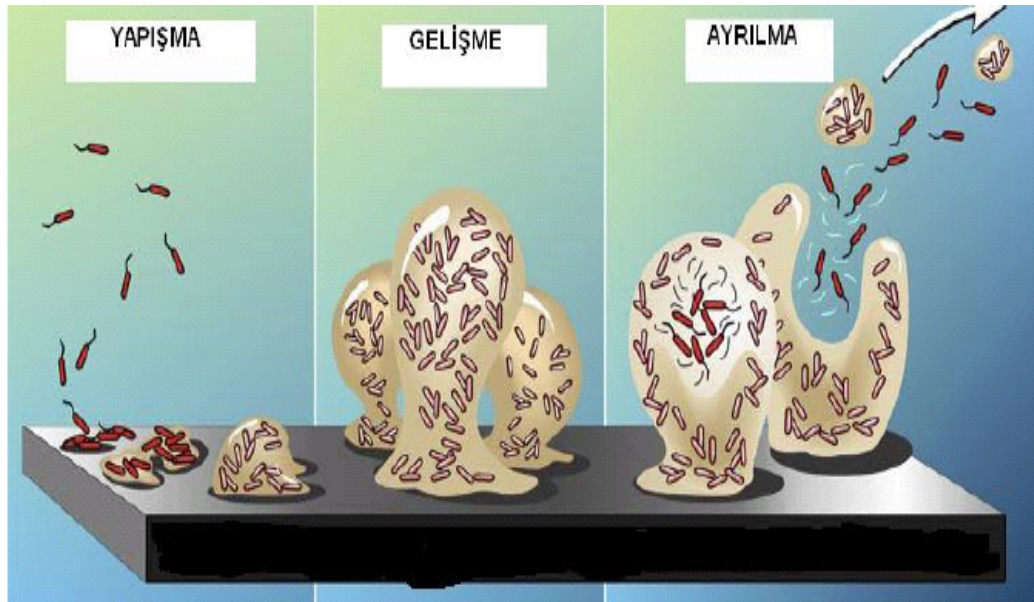
$0,5 < n < 1$: Fick yasasına uymayan anormal çözücü difüzyonudur. Çözücü moleküllerinin polimer içindeki difüzyonu sırasında polimer zincirleri çözücü ile etkileşerek konumlarını değıştirirler [40, 41].

3.3. Tıbbi Gereçlerde Biyofilm Oluşumu

Mikroorganizmalar genellikle, kalıcı tıbbi araçların yüzeyleri de dahil olmak üzere canlı ve cansız yüzeylere tutunur ve hücre dışı polimerlerden meydana gelen biyofilm oluştururlar. Bu durumda, mikroorganizmalar antimikrobiyal tedaviye yüksek derecede direnç gösterir ve yüzeye kuvvetli bir şekilde bağlanır. Tıbbi araçlar üzerinde gelişen biyofilm, gram-pozitif ya da gram-negatif bakterilerden ya da mayalardan oluşabilir. Genellikle bu araçlardan izole edilen bakteriler arasında, gram-pozitif; *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* ve *Streptococcus viridans*; ve gram-negatif; *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Proteus mirabilis* ve *Pseudomonas aeruginosa* yer almaktadır. Bu organizmalar, hastaların ya da tıbbi bakım çalışanlarının derilerinden, giriş portlarının maruz kaldığı musluk suyundan ya da ortamdaki diğer kaynaklardan ileri gelebilir. Biyofilm, kullanılan tıbbi araca ve hastadaki kullanım süresine bağlı olarak tek bir türden de, birden fazla türden de oluşabilir [42].

Biyomalzemeye bakteriler iki şekilde ulaşabilir. Birinci yol, üretim veya implantasyon sırasında malzemenin bakterilerle temas ederek enfekte olması ve vücuda bu şekilde yerleşmesidir. İkinci yol ise vücut içerisinde bulunan veya vücudun dış ortama açık kısımlarından (ağız, burun vb.) vücuda ulaşan mikroorganizmaların vücut sıvıları yoluyla malzemeye ulaşması şeklindedir [43]. Şekil 3.4’de biyofilm oluşum mekanizması görülmektedir.

Vücut içerisinde biyofilm oluşumu önem taşımaktadır. Oluşan biyofilm yüksek ateş, ciddi organ hasarları ve hatta ölümlere bile neden olabilirler. Birçok biyomalzeme üzerinde tutunan bakteriler, biyofilm oluşturarak enfeksiyona neden olurlar. Bu tip üreme kronik enfeksiyonları da beraberinde getirir, çünkü biyofilmlerden doğal olarak zaman zaman kopan mikroorganizmalar vücutta başka yerlerde de bir enfeksiyona neden olabilirler [43]. Çizelge 3.4’de vücut içerisinde enfeksiyona neden olan bakteri türleri ve neden oldukları hastalıklar listelenmiştir.



Şekil 3.4. Biyofilm oluşum mekanizması [43]

Günümüzde en yaygın olarak kullanılan yöntem, hastaya sürekli antibiyotik tedavisi uygulayarak biyofilm oluşumunu kontrol altında tutmaktır. Yapılan bazı çalışmalarda biyomalzeme içerisine antibiyotik yerleştirilerek biyofilm oluşumunun önlenmesi amaçlanmaktadır. Biyofilm oluştuysa ve kronik enfeksiyon tespit ediliyorsa biyomalzeme ameliyat ile vücuttan uzaklaştırılmalıdır [43].

Çizelge 3.4. Biyofilm oluşumu ile ilgili örnekler [43]

Mikroorganizmaların neden olduğu enfeksiyon türleri	Biyofilmi oluşturan mikroorganizma türleri
Ameliyat iplikleri	<i>Staphylococcus epidermidis</i> ve <i>S.aureus</i>
Kontak lensler	<i>P.aeruginosa</i> ve Gram pozitif koklar
İdrar yolları kateterleri	<i>E.coli</i> ve başka Gram negatif çubuklar
Spiraller	<i>Actinomyces israelii</i> ve birçok tür
Nefes borusu tüpleri	Birçok bakteri ve mantar türü
Merkezi damar kateterleri	<i>S.epidermidis</i> ve birçok tür
Mekanik kalp kapakları	<i>S.epidermidis</i> ve <i>S.aureus</i>

3.4. Üriner Kateter

Vücut boşluklarına teşhis ve tedavi amacıyla özellikle damarlar içine ilaç ve sıvı vermek ve bunlardan sıvı almak için özel hazırlanmış tüplere kateter denir. Üretral kateter ise normal yolla idrarını boşaltamayan insanların idrarını boşaltması için kullanılan medikal bir cihazdır. Kateterler ürolojide kullanılan en yaygın medikal aletlerdir [44]. Resim 3.1’de üretral kateter görülmektedir.



Resim 3.1. Üretral Kateter

Üriner kateterler modern tıbbın en sık kullanılan öğelerinden birisidir. 1920 lerde Foley tarafından ilk olarak doğal kauçuktan yapıldığından bu yana sürekli olarak yenilenmiş ve geliştirilmiştir [45, 46]. Türkiye’de ilk defa 1996 yılında kullanılmaya ve pazarlanmaya başlanmıştır. Hidrofilik kateter, Hidrofilik sonda, suyla kayganlaşan sonda gibi isimlerle medikal firmalar tarafından pazarlanmaktadır.

Üriner kateterler; omurilik felçli hastalar (Parapleji, Tetrapleji), Spina Bifidalı Hastalar, Nörojenik Mesaneli Hastalar, MS hastaları olmak üzere geniş bir hasta kitlesi tarafından kullanılmaktadır. Normal koşullarda idrarını mesaneden dışarı boşaltamayan bu grup hastalar, Temiz Aralıklı Kateterizasyon (TAK) yaparak idrarını boşaltmak zorundadırlar. Temiz Aralıklı Kateterizasyon (TAK) üriner problemi olan insanların mesanelerindeki idrarı düzenli, güvenli ve uygun bir şekilde boşaltmalarını sağlamak üzere uygulanan bir yöntemdir. İnce, esnek bir kataterle üretra yolu ile mesaneye

girilir. Mesane boşaltılır ve katater yavaşça dışarı çekilir. Mesane tam olarak dolmasına izin verilmeyecek şekilde, günde en az 4 defa olmak üzere boşaltılmalıdır. Eğer idrar mesanede uzun süre kalırsa bakteriler enfeksiyona neden olur. Mesane enfeksiyonları hem o bölgede hastalıklara hem de böbrek enfeksiyonlarına neden olabilir. Bunlar böbreklerin fonksiyonlarını yitirmesine neden olabileceği için ciddi problemlerdir, hatta hayati tehlike arz edebilecek sonuçlara neden olabilir. Bu nedenle enfeksiyona engel olmak için mesane düzenli ve tam bir şekilde boşaltılmalıdır.

Kateterler, uygun şekilde kullanılmadığı veya takıldığı organda çok uzun zaman kaldığı takdirde hastalar için bir tehlike kaynağı olabilmektedirler. Bugün idrar yolları enfeksiyonları, tüm dünyada nosokomiyal enfeksiyonların % 40 ını oluşturmaktadır ve bunların % 80 i ise üriner kateter kullanımında ortaya çıkmaktadır [47-49]. Kateter kullanımının neden olduğu idrar yolları enfeksiyonunun önüne geçmek için klinik ortamlarda pek çok yöntem ve malzeme denenmiştir. Bunlar arasında kateterin kullanımı esnasında antiseptik kayganlaştırıcı jellerin kullanılması, kateter drenaj tüp bağlantısının bantla kapatılması, antireflaks vanaların kullanılması ve idrar torbasının anti-infektif maddelerle yıkanması sayılabilir [50]. Kateter bağlantılı idrar yolları enfeksiyonlarında çeşitli bakteriler idrar kesesine idrar toplama torbasından ulaşabilmektedir. Bu tür enfeksiyonların %13 ünü E. coli oluşturmaktadır [51].

Kateterler poli(amit), poli(üretan), poli(vinil klorür), polyester, poli(olefin), silikon gibi malzemelerden yapılmaktadır [1]. Bunlardan PVC en çok kullanılan termoplastik polimerlerden biridir. Bunun nedenleri; düşük üretim maliyeti, iyi mekanik özelliklere sahip olması ve geri dönüşümünün mümkün olmasıdır [52].

3.4.1. Kateterde kullanılan kaplamalar

Kateter kullanımında meydana gelen en yaygın problem üriner enfeksiyonudur. Diğer bir problem ise sürtünmeden dolayı meydana gelen

üretal travmadır. Kateter, takılma esnasında sürtünme oluşturmakta ve kateter yüzeyinde aşındırıcı kuvvetler meydana gelmektedir. Kateterin vücuda kolay takılıp çıkartılabilmesi ve böylece üretal travmayı önlemesi için kateter yüzeyinin düşük sürtünme direncine sahip olması gerekmektedir [1]. Kateter uygulamasıyla ilgili bu tür problemleri çözmek için farklı kaplama yöntemleri kullanılmıştır. Gümüş kaplamalar ve polimer kaplamalar (hidrojel kaplama, politetrafloraetilen kaplama, silikon kaplama) bu kaplamalara örnek verilebilir [2].

Gümüş Kaplama:

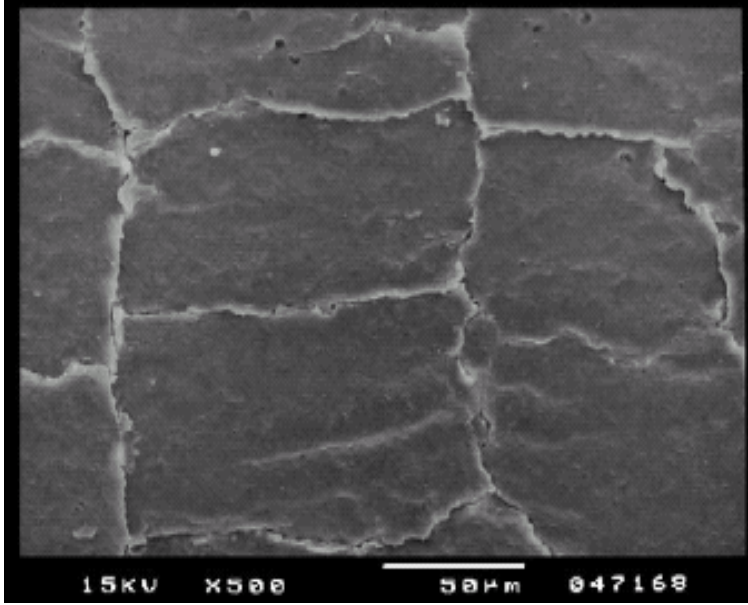
Gümüşün antiseptik etkisi uzun zamandan beri bilinmektedir ve bir çok çalışmada gümüş kaplanmış veya emprenye edilmiş kateterler denenmiştir [6]. Her ne kadar bu konuda birbirine zıt sonuçlar ortaya çıkmışsa da genel kanı gümüş içeren hidrojellerle daha başarılı sonuçların alındığıdır [53]. Farklı sonuçların gümüşün gümüş oksit, gümüş alaşımı veya iyonları içeren hidrojeller gibi farklı matrikslerde kullanımından ve kateter malzemelerinin farklı olmalarından (lateks-bazlı veya silikon-bazlı) kaynaklandığı ileri sürülmüştür [50]. Klinik çalışmalar gümüş kaplı üriner kateterlerin bakteri oranını azalttığını göstermiştir [6]. Riley ve arkadaşları gümüş emdirilmiş üriner kateterlerin bakteri oluşumunu önlediğini görmüşlerdir [54].

Polimerik Kaplamalar:

3'e ayrılır.

Poli(tetraflora etilen) (PTFE) Kaplama:

PTFE medikal uygulamalar için en iyi biyouyumlu malzeme olarak bilinir. PTFE kaplı kateterlerin yüzey sürtünme katsayıları düşüktür. Fakat Resim 3.2'de de görüldüğü gibi düz, pürüzsüz bir yüzeye sahip değildir. Bu nedenle yüzeylerine bakteri yapışması diğer kaplama türlerine göre daha fazladır [2].



Resim 3.2. PTFE kaplı kateterin sem görüntüsü [2]

Silikon Kaplama:

Silikon kaplamalar hidrojeller gibi yüzey kayganlığını artırır. Biyouyumluluğu iyidir. Bakteriyel yapışmalara karşı diğer kaplamalara göre daha dirençlidir [2].

Hidrojel Kaplamalar:

Islandıkları zaman yumuşak ve kaygan yüzeye sahip olmalarından dolayı hidrojellerin üriner kateterlerde yüzey kaplama malzemesi olarak kullanımlarının çok avantajlı olacağı düşünülmüştür. Hidrojel kaplı yüzeylerin bakterilerin tutunmaları için uygun bir zemin olmaması, üretral mukozayı zedelememesi ve hastaya rahatsızlık vermemesi gibi avantajları da vardır [3, 4]. Hidrojeller su ile muamele edildiğinde sürtünme katsayıları düşer, kayganlıkları artar [55].

Liedberg ve arkadaşları gümüş ve hidrojel kaplı üriner kateterlerin bakteri oranını, kaplanmamış kateterlere göre azalttığını görmüşlerdir. Gümüş-

hidrojel kateterlerin hidrofilik bir kaplama sağladığı ve kateter yüzeyine mikrobial yapışmayı engellediği görülmüştür [56].

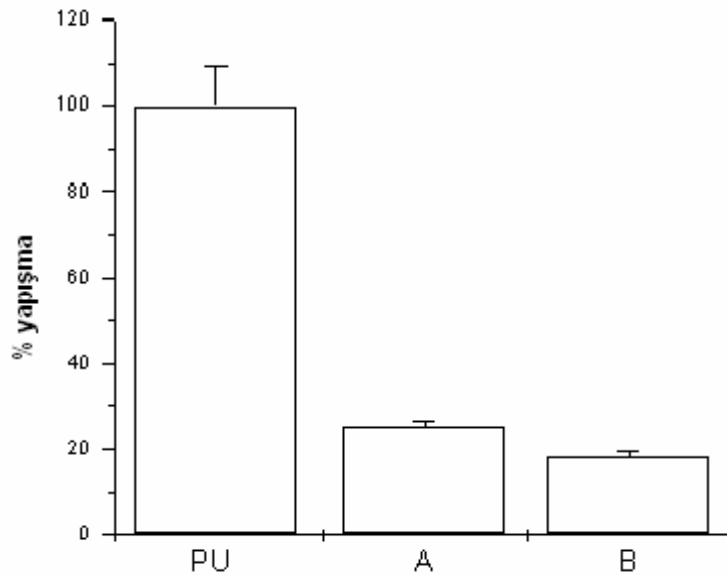
Kateterlerde hidrofiliklik göz önünde bulundurulması gereken bir husustur. Bunun içinde kateter hidrofilik polimerler (örneğin polivinil pirolidon, polivinil alkol veya HEMA) içeren hidrojeller ile kaplanır [57]. Bu şekilde hazırlanan suyla kayganlaşan sondalar kateterizasyon esnasında üretra ile katater arasında oluşacak sürtünmeleri azaltabilen eşsiz dış yüzeye sahip bir özellik kazanırlar. Uygulama esnasında travma ve komplikasyonları minimize ederek sürtünmenin yaratacağı doku travmasını da engellemektedir.

Hidrofilik kataterler kullanım kolaylıkları, üretral kanama başta olmak üzere birçok komplikasyon riskini azaltmaları nedeniyle hastalar tarafından da tercih edilmektedir. Kullanımdan önce sonda sadece 30 saniye süre ile suya daldırılır. Böylece katater suyu yüzeye bağlar ve kataterizasyon süresince yüzeyin ıslak kalmasını sağlar. Bu yolla sonda hem çıkarılırken hemde takılırken kolaylıkla kayar. Yapılan çalışmalarda bu kataterlerin standart kataterlere göre %90-95 daha az sürtünmeye neden olduğu dolayısıyla daha az üretral travma oluşturduğu gösterilmiştir [58]. Wyndaele ve arkadaşları ise klasik kateter kullanıp hidrofilik katetere geçen 39 hastayı değerlendirdiği çalışmada, hidrofilik kateterlerin kullanımının kolay ve daha iyi tolere edilebilir olduğunu göstermiştir. Ayrıca uzun süredir klasik kateter kullanan hastalardaki problemler bu hastalarda görülmemiştir [59].

3.4.2. Üriner kateterde biyofilm oluşumunun önlenmesi

Üriner kateterlerin hem dış hem de iç yüzeylerinde biyofilm oluşabilir. Kateter ne kadar uzun süre kalırsa biyofilm oluşumuda o kadar kaçınılmazdır. Üriner kateterlerde biyofilm oluşumunun engellenmesi için birkaç önlem öne sürülmüştür. Bu yöntemlerden biri yukarıda da bahsedildiği gibi gümüş kaplama yöntemidir. Gümüşün antiseptik özelliği olduğu bilinmektedir. Yine yukarıda bahsedildiği gibi hidrojel kaplama yönteminde kullanılan diğer bir

yöntemdir. Hidrojel ile kaplanan kateter yüzeyi su ile temas ettiğinde kaygan hale gelir. Bu özellik sayesinde yüzeye gram negatif ve gram pozitif bakterilerin yapışması önlenmiş olur. Bunların dışında bakteri yapışmasını önlemek için kateter yüzeyinin antimikrobiyal maddelerle ön işleminden geçirilmeside kullanılan yöntemlerden biridir. Şekil 3.5 de E-coli'nin, üriner kateterlerde kullanılan poliüretana, polihidroksietilmetakrilat (pHEMA) hidrojel ile kaplanmış poliüretana ve PHEMA ile birlikte antimikrobiyal madde ile kaplanmış poliüretana yapışma yüzdeleri görülmektedir [60]. Şekilden de anlaşılacağı gibi hidrojel ile kaplanan yüzeyde bakteri yapışma oranı bir hayli azalmaktadır. Antimikrobiyal madde ile birlikte kullanılan hidrojel kaplama ise bu oranın biraz daha azalmasına sebep olmaktadır. Üriner kateterlerde genelde gentamisin, norfloksasin, nitrofurazon, povidin iyot, fosfomisin gibi antimikrobiyal ajanlar kullanılmaktadır [50]. Bu antimikrobiyallerin kısa süreli kateterizasyonda fazla etkili olmaması üzerine bazı doğal, bitki özü esaslı anti-bakteriyel maddeler denenmektedir [7].



Şekil 3.5. E-coli'nin üriner biyomateryallere % yapışması (PU: poliüretan, A: HEMA ile kaplanmış hidrofilik PU, B: HEMA+antimikrobiyal madde ile kaplanmış PU)

3.5. Biyomalzemelerin Plazma ile Yüzey Modifikasyonu

Biyomalzemeler için yüzey özellikleri önemli rol oynar. Malzemenin biyoyumluluğu yani biyolojik çevre (kan, vücut sıvısı, tükürük, idrar gibi) ile biyomalzeme arasındaki etkileşim malzemenin kimyasal bileşimi, temizliği, yumuşaklık/sertlik derecesi, yüzey enerjisi, korozyon direnci, ıslanabilirliği, yüzey enerjisi, yarı iletkenliği gibi yüzey özelliklerine bağlıdır. Polimerik biyomalzemenin biyolojik çevre ile etkileşimi sırasında nasıl davranacağı ile ilgili ipuçları malzemenin yüzey özelliklerinin bilinmesi ile elde edilebilir [26].

Biyomalzemeyle biyolojik çevre arasındaki ilk etkileşim malzeme yüzeyinde başlar ve malzemenin kimyasal bileşimi, yapısı, temizliği, yüzey enerjisi ve korozyon direnci gibi yüzey özellikleri ile doğrudan ilgilidir. Malzemenin biyoyumluluğu, malzemenin kimyasal bileşimi, ıslanabilirliği, yüzey yükü-enerjisi ve yarı iletkenlik gibi fizikokimyasal özellikleriyle yakından ilişkilidir [61, 62].

Biyomalzemenin biyolojik çevreyle etkileşimini iyileştirmek için pek çok yüzey modifikasyon metodu mevcuttur. Plazma ile modifikasyon bu metotlardan birisidir. Plazma modifikasyonu ile biyomalzemenin spesifik özellikler kazanması sağlanmaktadır.

Plazma modifikasyonu sonrası biyomalzemenin yapışma özelliği, arttırılabilmektedir. İyi bir yapışma, kimyasal uyumluluk ve/veya kimyasal bağla elde edilen güçlü arayüzey kuvvetlerini gerektirir [63]. Plazma yüzey modifikasyonu, arayüzey yapışmayı arttırıcı amin, karbonil, hidroksil ve karboksil grupları gibi kimyasal olarak aktif fonksiyonel grupların oluşmasına yardımcı olur [64, 65]. En yaygın uygulamalar arasında, kateterlerin, şırınga bileşenlerinin, diyaliz pompa parçalarının, kan ve ilaç torbalarının ve plastik filmlerinin modifikasyonu yer almaktadır.

Plazma prosesi substrat yüzey enerjisini kontrol etmek için de kullanılabilir [66, 67]. Plazma işlemi ile polimerlere hidrofilik özellik kazandırılıp, yüzeyin ıslanabilirliği artırılabilir. Polimerik tüplerin ıslanabilirliğinin artırılması ile kateterlerin performansı iyileştirilebilir.

Albumin, kollajen, heparin ve heparin-benzeri moleküllerin, polimerik yüzeylere immobilize edildiklerinde yüzeye anti-trombojenik özellik kazandırdıkları bilinmektedir. Bu tür biyolojik moleküllerin immobilizasyonu için, öncelikle polimerik yüzeyin aktive edilmesi ve ardından biyolojik molekülün doğrudan ya da uzatıcı kol kullanarak yüzeye takılması gerçekleştirilir [68]. Biyolojik moleküllerin immobilizasyonu için plazma ile ıslak kimya yöntemi paralel olarak kullanılmaktadır. Amonyak, oksijen ve su plazması kullanımıyla yüzeyde NH_3 , O_2 , H_2O grupları oluşturulabilir. Yüzey ıslanabilirliğini arttırmak için bu tür modifikasyonlar yapılmaktadır [61].

Biyomalzemenin modifikasyonunda 2 önemli basamak mevcuttur. İlk olarak yüzey geriliminin ayarlanması gereklidir. Yüzeye hidrofiliklik kazandıracak kimyasal grupların takılmasıyla bu sağlanabilir. İkinci aşamada amin ya da karboksil gruplarının yüzeyde oluşması sağlanarak çeşitli protein/protein segmentlerinin yüzeye bağlanması gerçekleştirilir. Bu yolla hücrelerin biyomalzemeyi yabancı bir madde olarak algılaması bir derece engellenmiş olur [69].

Plazma yüzey modifikasyonu birçok biyomedikal uygulama için uygundur. Çizelge 3.5'de plazma yüzey modifikasyonunun biyomedikal alanda uygulamaları verilmiştir.

Plazma teknolojisi tıbbi cihazların dezenfeksiyonu ve sterilizasyonu için de kullanılmaktadır [70, 71]. Plazma modifikasyonunun en büyük avantajı, biyomedikal aletlerin fabrikasyonu sırasında yüzey modifikasyonu ve sterilizasyonun aynı anda yapılmasıdır.

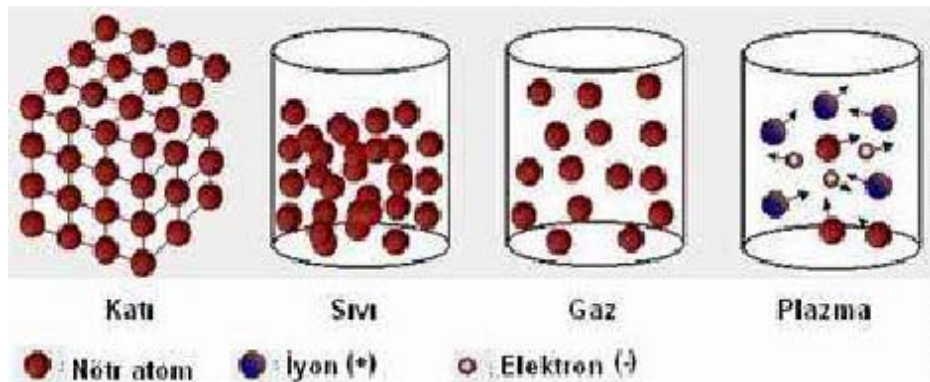
Çizelge 3.5. Biyomedikal alanda plazma yüzey modifikasyonunun uygulamaları

Uygulamalar	Cihazlar	Malzemeler	Amaçlar
Biyosensör	Sensör membranları	Poli(karbonat), Selüloz, Poli(propilen)	Biyomoleküllerin temiz yüzeylere immobilizasyonu
	Teşhis biyosensörleri	Poli(stiren)	
Biyoyayırma	Ayırma membranları	Poli(propilen), Selüloz türevleri, Poli(sülfon)	Yüzey temizleme, Islanabilirliği arttırmak, Biyouyumluluğu arttırmak
	Hemodiyaliz membranları		
Kardiyovasküler	Kateterler	Poli(etilen teraftalat), Poli(tetrafloro etilen), Poli(etilen), Silikon kauçuğu, Poli(vinil klorür), Poli(üretan)	Biyouyumluluğu arttırmak, Islanabilirliği arttırmak, Kaplama, Sürtünmeyi azaltmak, Antimikrobiyal yüzey kaplamaları
Gözle ilgili olanlar	Kontak lensler, Yapay kornealar	Poli(metil metakrilat), Silikon kauçuğu, Poli(vinil akrilat), Poli(hidroksietil metakrilat)	Islanabilirliği arttırmak, Biyouyumluluğu arttırmak, Antimikrobiyal yüzey kaplamaları
Ortopedik	Metal implantlar, Vidalar, Kemik plakalar	Titanyum-nikel, Kobalt-krom alaşımları, Poli(etilen), Poli(etilen teraftalat), Poli(glikolik asit), Poli(laktik asit)	Yüzeyi temizlemek, Biyouyumluluğu arttırmak, Mekanik dayanımı arttırmak
Diğer uygulamalar	Genel cihazlar		Sterilizasyon, Yüzeyi temizlemek, Yapışmayı arttırmak

4. PLAZMA VE PLAZMA POLİMERLEŞMESİ

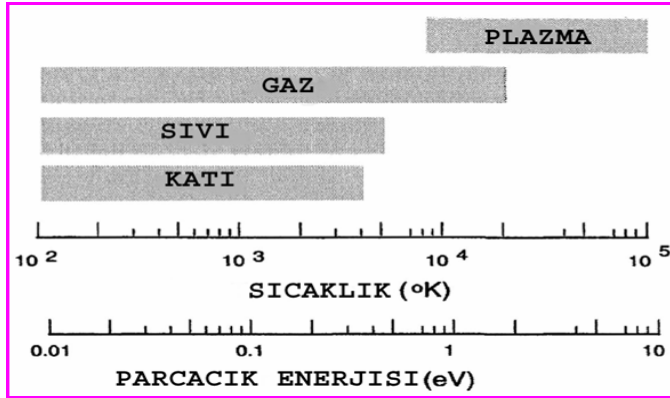
4.1. Plazma

Plazma maddenin katı, sıvı ve gaz hallerinden oldukça farklı özelliklere sahip olması nedeniyle maddenin dördüncü hali olarak tanımlanır [72]. Termal dengedeki katı bir madde, genellikle sabit basınçta sıcaklığının artırılması ile sıvı hale geçmekte, sıcaklık artırılmaya devam ederse, sıvı; gaz haline geçmektedir. Yeterince yüksek bir sıcaklıkta gaz içindeki moleküller, rastgele doğrultularda serbestçe hareket eden gaz atomlarını oluşturmak için ayrıışmaktadır. Eğer sıcaklık daha fazla arttırılırsa gaz atomlarından bir ya da birkaç elektron kopmakta ve serbest hareket eden yüklü parçacıklara (pozitif iyonlar ve elektronlar) ayrışarak maddenin dördüncü hali olan "PLAZMA"yı oluşturmaktadır. Şekil 4.1'de maddenin sıcaklığının arttırılması ile meydana gelen hal değişimi açıklanmaktadır [73].



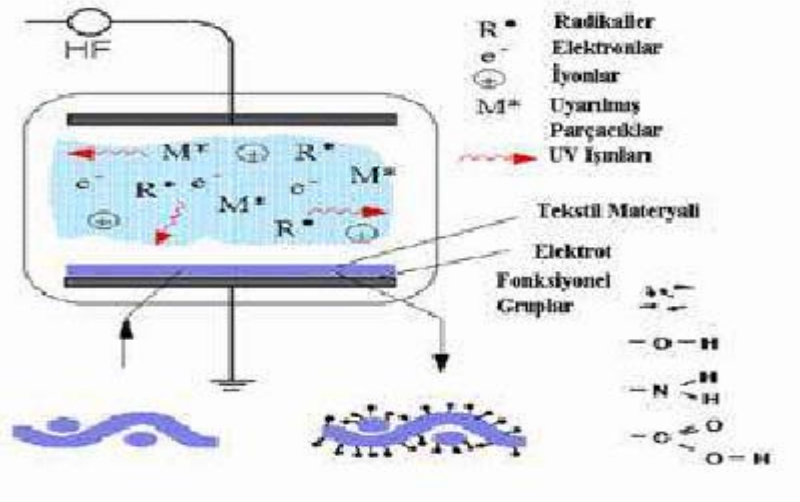
Şekil 4.1. Maddenin dört hali [73]

Maddenin plazma hali, çok yüksek sıcaklıklarda veya güçlü elektrik ve/veya magnetik alanlarla oluşturulabilmektedir. Güçlü bir elektriksel boşalım da plazma oluşturabilir. 10 000 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda tüm molekül ve atomlar iyon haline geçmektedir [72, 74]. Şekil 4.2' de, şematik olarak sıcaklığa ve parçacık enerjisine göre maddenin dört halinin doğada nasıl olduğu gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Maddenin sıcaklığa göre dört hali [75]

Plazma ortamında enerji kazanan serbest elektronlar, ortamdaki diğer atomlar ve moleküllere çarparak enerjilerini transfer ederler. Bunların da birbirleriyle reaksiyona girmeleri sonucu ortamda çok değişik tür ve sayıda yeni moleküller, atomlar, radikaller, iyonlar, vb. oluşur [72, 74]. Şekil 4.3' de plazmada bulunan radikaller, elektronlar, iyonlar, nötr atomlar, uyarılmış parçacıklar, UV ışınları görülmektedir.



Şekil 4.3. Plazmada bulunan türler [73]

Plazma, maddenin gaz haline yakın gözükmemektedir. Fakat iki faz arasında önemli farklılıklar bulunmaktadır [76]:

- Gazlar elektriği iletmezken plazma iyi bir elektriksel iletkendir. Bunun nedeni gazlar nötral parçacıklardan, plazma ise iyonize olmuş gazlardan oluşmaktadır.
- Gazlar boşluğu doldurma eğiliminde olmasına rağmen, plazmalarda toplanma eğilimi vardır.
- Gazlarda moleküller ve atomlar arasındaki çekim kuvvetleri zayıf iken, plazmalarda yüklü parçacıklar arasındaki Coulomb çekim kuvvetleri çok uzak mesafelerde bile etkili olmaktadır.
- Plazma elektromanyetik dalgalarla etkileşim halinde olmasının yanı sıra kendisi de elektromanyetik alan oluşturabilmektedir.

Plazmalar genellikle, plazma türlerinin sıcaklıklarına bağlı olarak sıcaklıkları $10^6 - 10^8$ K'e ulaşabilen "yüksek sıcaklık plazmaları" (yıldızlar, termonükleer reaktörler), buna karşılık sıcaklıkları 10^6 K'in çok aşağısında olan "düşük sıcaklık plazmaları" diye iki temel gruba ayrılırlar. Düşük sıcaklık plazmaları da sıcak plazma ve soğuk plazma olarak kendi aralarında iki kısma ayrılırlar. Sıcak plazmanın gaz sıcaklığı 1000 K'in üzerinde olup, genelde şimşek çakmasında, elektrik arklarında ve diğer yüksek enerjili ortamlarda oluşur. Soğuk plazmanın gaz sıcaklığı 1000 K'den düşük olup genelde 300–400 K civarındadır. Düşük sıcaklık plazmalarında moleküller, iyonlar, elektronlar termodinamik olarak dengede değildirler. Elektron sıcaklığı $10^4 - 10^5$ K'e (1–10 eV) ulaşırken, iyon sıcaklığı ise oda sıcaklığına yakındır. Bu nedenle bu plazmalara soğuk plazma denmektedir. Plazma haline geçiş için, gaz halindeki maddeye enerji vermek gerekir. Gerekli olan bu enerjiyi, ısı, ışın, manyetik ve elektrik enerjisi şeklinde vermek mümkündür. Bunlardan pratikte en çok kullanılan ve en önemli olan elektrik boşalmasıyla plazma elde etmektir. Bu tür plazma için güç kaynakları doğru akım (DC), düşük frekans (LF), radyo frekansı (RF) veya mikrodalga frekansıdır (MW) [75].

Birçok polimerik materyalin ısıl direnci düşük olduğu için, sıcak plazma işlemleri yüzey modifikasyonunda hemen hemen hiç kullanılmamaktadır. Soğuk plazma ise yüzey aktivasyonu, aşındırma, temizleme, kaplama,

aşılama, polimerizasyon gibi farklı amaçlar için kullanılabilir. Plazma işleminin bu farklılıkları ve klasik yaş işlemlerden uzaklaşma çabaları plazma ile ilgili çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur.

4.2. Plazmaların Sınıflandırılması

Birçok parametre göze alındığında (sıcaklık, basınç, parçacık yoğunluğu, iyonlaşma derecesi vb.) plazmalar, farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Sıcaklık ve basınca göre yapılan plazma sınıflandırması aşağıda ayrıntılı şekilde verilmiştir.

4.2.1. Sıcaklığa göre sınıflandırma

Plazma, içindeki parçacıkların sıcaklığına göre;

- Toplam termodinamik dengeye sahip plazmalar (TTD),
- Bölgesel termodinamik dengeye sahip plazmalar (LTD),
- Bölgesel termodinamik dengede olmayan plazmalar (Non-LTD)

olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır [76].

Toplam termodinamik dengeye sahip plazmalar

Plazmada tanımlanan tüm sıcaklıkların birbirine eşit olduğu durumdur.

$$T_g = T_u = T_i = T_e = T_a = T_f = T_p$$

(T_g : nötral atomların yani plazmayı oluşturan gazın sıcaklığı, T_u : uyarılmış atomların sıcaklığı, T_i : iyonların sıcaklığı, T_e : elektronların sıcaklığı, T_a : ayrılmış atom sıcaklığı, T_f : fotonların enerjisini karakterize eden foton sıcaklığı, T_p : plazma sıcaklığı)

ise bu plazma, toplam termodinamik dengeye sahip plazma olarak isimlendirilir. Yalnız güneşte ve yıldızlarda meydana gelen doğal plazmalardır. Laboratuvar şartlarında elde edilemeyeceği için pek fazla önemi yoktur [76].

Bölgesel termodinamik dengeye sahip plazmalar

Plazma içinde foton sıcaklığı haricinde her türün sıcaklıkları eşit ise bu plazma bölgesel termodinamik dengeye sahip plazmalar olarak isimlendirilir.

$$T_g = T_u = T_i = T_e = T_a \neq T_f$$

Laboratuvar koşullarında atmosferik basınçlarda bölgesel termodinamik dengede plazmalar üretilebilmekte ve bunlar genellikle “Termal Plazmalar” olarak adlandırılmaktadır. Termal plazmalar yüksek basınçlarda meydana geldiği için “Yüksek Basınç Plazmaları” olarak da adlandırılmaktadır [75, 76].

Bölgesel termodinamik dengede olmayan plazmalar

Daha düşük basınçlarda elektronlar ile nötral atomlar ve iyonlar arasında termal dengeye ulaşamaz. Bu nedenle, elektronların sıcaklıklarının $T_e \gg T_i > T_g > T_u$ şeklinde diğer türlerden çok büyük olduğu ve türler arasındaki sıcaklığın farklı olduğu plazmalar bölgesel termodinamik dengede olmayan plazmalar olarak adlandırılmaktadır. “Düşük Basınç Plazmaları” olarak adlandırılan Non-LTD plazmalarında nötral atomların sıcaklığı (gazın sıcaklığı) çok düşük (oda sıcaklığı) olduğu için, bu plazmalar aynı zamanda “Soğuk Plazmalar” olarak da adlandırılmaktadır [76].

4.2.2. Basınca göre sınıflandırma

Plazmaların sınıflandırılmasında kullanılan diğer bir kriter de basınçtır. Bu sınıflandırmada plazmalar temel olarak atmosferik ve vakum olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

Atmosferik plazmalar

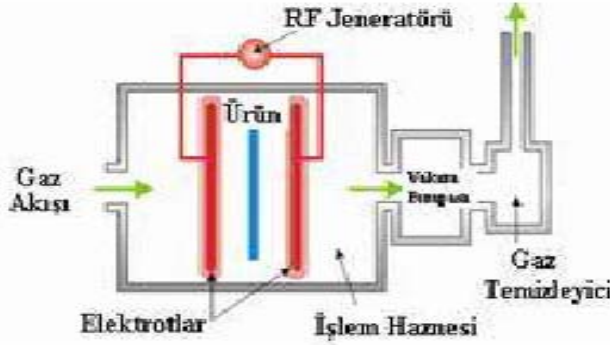
Atmosferik plazma; atmosferik koşullar altında meydana gelen bir plazma çeşididir. Atmosferik plazmanın vakum plazmadan en önemli farkı vakum tertibatına gerek duyulmadan çalışılabilmesidir. Ancak elde edilen etkiler vakum plazmadaki kadar etkili değildir. Bu yüzden yapılan çalışmalar yeni donanımların geliştirilmesi ve bu donanımların endüstriyel uygulanabilirliğinin sağlanması şeklindedir [75, 76].

Vakum plazmalar

Vakum plazmalar genellikle 10 mTorr ve 1 Torr altındaki basınçlarda oluşan plazma türüdür. Şekil 4.4'den de görüldüğü gibi işlem kontrollü, kapalı bir sistemde gerçekleşmektedir. Düşük basınçta elektron ve iyonların ortalama serbest yol uzunluğu artmaktadır; yani ortamda bulunan gaz molekülü, atomu veya uyarılmış tür sayısı az olduğu için meydana gelen çarpışma sayısı da azalmakta; diğer türlerin yüzeyle etkileşim olasılığı artmaktadır. Bunların yanında vakum plazmalarda, elektron, iyon ve UV ısılarının sinerjik etkisi yüzey modifikasyonunu önemli boyutta etkilemekte ve atmosferik plazmadan daha etkili sonuçların elde edilmesini sağlamaktadır. Vakum plazmanın atmosferik plazmaya göre avantajlarından birisi de; cihaz içine verilen gaz miktarının kontrol edilebilmesidir. Hem reaktif hem de reaktif olmayan gazlar tek başlarına veya kombine bir şekilde istenilen oranlarda kontrollü bir şekilde kullanılabilir [75, 76].

4.3. Plazma İşlemine Etki Eden Parametreler

Plazmanın fiziksel ve kimyasal özelliklerini dolayısıyla elde edilen yüzey modifikasyon derecesini etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Parametreler, Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi cihaz ile ilgili parametreler, işlem ile ilgili parametreler ve diğer parametreler olarak sınıflandırılabilir [75].



Şekil 4.4. Vakum plazmanın temel bölümleri [73]

RF, LF, MW gibi farklı kaynaklar kullanılarak plazma oluşturulabilmektedir. Uygulanan elektriksel alan; gazın iyonizasyonunu sağlayacak enerjiyi sağlamalıdır [76].

Plazma genellikle elektrot çifleri arasına farklı frekanslarda elektriksel alanın uygulanması ile elde edildiği için, kullanılan elektrotların yapısı işlem etkinliği açısından çok önemlidir. Bu yüzden cihazda bulunan elektrotların şekilleri, yerleşimi, bağlanma şekilleri, toplam yüzey alanına oranı, (varsa) yüzeyinde bulunan kaplamanın cinsi, kalınlığı, elektriksel özellikleri gibi faktörler dikkate alınmalıdır. Elektrotların içeride veya dışarıda bulunması plazmanın kimyasal bileşimini etkilerken; kapasitif veya indüktif olarak bağlanması homojeniteyi etkilemektedir [77].

Cihazın içine gaz transferini ve işlem sonunda meydana gelen uçucu bileşiklerin uzaklaşmasını sağlayan pompanın basıncı ve kapasitesi sistemin temizliğini ve işlem süresini etkilemektedir.

Vakum plazmada, işlem kontrollü ve kapalı bir sistemde gerçekleştirilmektedir. Düşük sıcaklıklarda çalışıldığı için materyalde termal bir zarar meydana gelmemektedir. Gazın sıcaklığı düşük olmasına rağmen,

elektronların sıcaklığı oldukça yüksektir. Yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmayan organik materyallerin işlemleri için alternatif olmaktadır.

Çizelge 4.1. Plazma işlemine etki eden parametreler [73]

Parametre	Uygulamadaki değişiklikler	Ana etki
CİHAZ PARAMETRELERİ		
Reaktör tipi	Tüp veya çan şeklinde	Plazmanın enerji yoğunluğu
Frekans	0 – 10 ¹⁰ Hz (DC)	
Elektrotlar - Şekli - Yerleşimi - Bağlanma şekli - Yüzey alanı - Kaplama	*İçeride veya dışarıda *İndüktif veya kapasitif *Quartz,...	Plazma kimyası ve bileşimi Plazmanın homojenliği İç elektrotlar için önemli Etkinliği belirlemekte Kapasitör görevi görmekte
Pompa - Basınç - Kapasite	*10 ⁻² – 10 ⁻⁸ mbar *2 – 250 m ³ /saat	Sistemin temizliği İşlem süresi süresi
İŞLEM PARAMETRELERİ		
Gaz - Cinsi - Bileşimi - Debisi		İşlemin etkisini ve etkinliğini belirlemektedir
Materyal - Cinsi - Gözenekliliği - Gözenek yapısı - Sıcaklığı - Kalınlığı	*Doğal, sentetik polimerler	İşlem etkinliğini etkilemektedir
Gaz akış hızı	0 – 1000 cm ³ /saat	Alıkonma süresi, aşındırma/polimerleşme hızı
Basınç	10 ⁻² – 10 mbar	Plazmanın enerji yoğunluğu
Güç	1 – 1000 W	Plazmanın enerji yoğunluğu

Plazma işleminin etkisi kullanılan gaza bağlıdır. Genellikle hidrokarbon yapısındaki gazlar ile polimerizasyon; soygazlar ile aşındırma etkileri elde edilmektedir. Plazma uygulamalarında Ar, Ne, He gibi soygazlar sıkça kullanılmaktadır. Plazma işlemlerinde en çok kullanılan soygaz argondur. Argon gazını helyum ve neon takip etmektedir. Argon plazmaya maruz bırakılan polimerlerin yüzeyinde oksidasyon sonucu aşınma meydana gelmektedir. Argon plazma genellikle temizleme işlemlerinde, yüzeyin adesif özelliğinin artırılmasında veya yüzeyde serbest radikallerin oluşturulması amacıyla kullanılmaktadır [78].

Azot ve su (buharı) gibi gazlar temelde reaktif olmayan fakat plazma etkisi ile reaktif hale gelen gazlardır. N₂ plazma polimer yüzeylerin hidrofilikliğini, adezyonunu ve biyouyumluluğunu artırmak için kullanılmaktadır [79].

Oksijen ve oksijen içeren plazmalar, genellikle polimerin hidrofilikliğini, adezyonunu, sterilizasyonunu artırmaktadır. İşlem parametrelerine ve polimer tipine bağlı olarak C-O, C=O, O-C=O ve C-O-O gibi fonksiyonel gruplar veya yüzeyde aşınmalar meydana gelmektedir [79].

Doymamış hidrokarbonlar (CH₃) veya doymamış florokarbonların (CF₃) kullanımı sonunda ise yüzeyde meydana gelen plazma polimerizasyonu sonunda ince film tabakalar oluşmakta ve hidrofobik karakter baskın hale gelmektedir [79].

Kullanılan gaz tek cins olabildiği gibi belirli oranlarda farklı gazların bileşimleri şeklinde de kullanılabilmektedir [80].

Kullanılan gaz, işlem verimliliğinin yanında plazmanın rengini de etkilemektedir. Plazma rengi yüksek enerjili atomların, iyonların veya moleküllerin daha düşük enerji seviyelerine düşerken yaydıkları radyasyon sonucu oluşmaktadır. Enerji seviyelerindeki temel farklılık nedeniyle, her gazın karakteristik bir emisyonu dolayısıyla farklı bir rengi olmaktadır [73].

Çizelge 4.2. Plazma işlemlerinde kullanılan bazı gazların meydana getirdiği renkler [73]

Kullanılan Gaz	Oluşan Renk
CF ₄	Mavi
SF ₆	Açık mavi
SiF ₄	Açık mavi
SiCl ₄	Açık mavi
Cl ₂	Açık yeşil
CCl ₄	Açık yeşil
H ₂	Pembe
O ₂	Açık sarı
N ₂	Kırmızı-sarı
Br ₂	Kırmızımsı
He	Kırmızı-mor
Ne	Kiremit kırmızısı
Ar	Koyu kırmızı

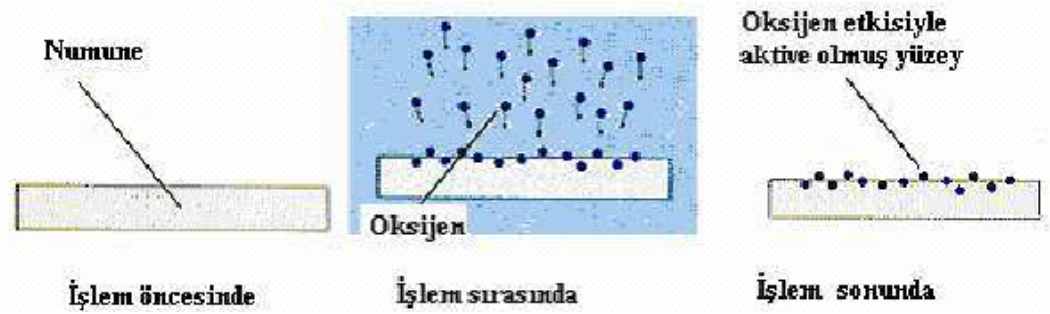
Cihazın plazma kabini içinde bulunan her hangi bir kirlilik plazmanın kimyasal bileşimini ve elde edilen etkiyi değiştirebilmektedir. Bu yüzden cihazın temiz olması elde edilecek etkinin homojenliği açısından oldukça önemlidir.

4.4. Plazma ile Polimerlerin Yüzey Modifikasyonu

Plazma işlemi esnasında oluşan reaktif parçacıklar, polimerin temel özelliklerini bozmadan yüzeyde çeşitli modifikasyonlara sebep olmaktadır. Bu modifikasyonlar, yüzey aktivasyonu, temizleme, aşındırma, aşılama, çapraz bağlanma şeklinde meydana gelebilmektedir.

Yüzey aktivasyonu, zayıf bağların reaktif karbonil, karboksil ve hidroksil grupları ile yer değiştirmesidir. Plazma işleminden sonra yüzey süper aktif

hale gelmekte ve amino grubu gibi fonksiyonel gruplar sayesinde de aktivasyon gerçekleşebilmektedir [73]. Bu durum Şekil 4.5'de görülmektedir.



Şekil 4.5. Plazma işlemi ile yüzey aktivasyonu [73]

Temizleme, yüzeyden organik artıkların uzaklaştırılması işlemidir. Şekil 4.6'da da görüldüğü gibi iyon bombardımanı sırasında yüzeyde bulunan gözle görülmeyen kirlilikler fiziksel olarak buharlaştırılarak uzaklaştırılmaktadır [73].



Şekil 4.6. Plazma işlemi ile yüzey temizleme [73]

Plazma işlemleri polimerlerin yüzey enerji değerlerini değiştirebildiğinden örneğin Ar ve O₂ ile yüzeye hidrofilik, CF₄, NF₃, SiF₄ veya BF₃ ile de hidrofobik özelliğin kazandırılması mümkün olmaktadır. Bunlardan başka, polimerlerin yapışma özelliğini artırmak için de biyomedikal amaçlı kullanılacak polimerik malzemelerin elde edilmesinde de plazma tercih

edilebilmektedir [81]. Plazma işlemlerinin çeşitli alanlarda hangi amaçlarla kullanıldığı ise Çizelge 4.3’de özetlenmiştir.

4.5. Plazma Polimerleşmesi

Organik gaz monomerlerin plazma içerisinde geçirilmesiyle seçilmiş olan substratın yani malzemenin üzerine yüksek çapraz bağlı tabakaların oluşması plazma polimerleşmesi olarak adlandırılmaktadır. Genellikle, polimer zincirlerinin ortasında veya sonunda radikal noktaların oluşmasıyla polimerleşmenin oluştuğu düşünülmektedir. Bu radikaller, polimer zincirinden H ayrılması ve C–C bağının kopmasıyla oluşabilmektedir. Plazma fazında oluşan radikaller kovalent bağlarla birbiriyle birleşebilirler. Genellikle plazma polimerleşmesi yöntemiyle ince bir film halinde bir polimer tabakası elde edilmektedir. Elde edilebilecek tabaka kalınlığı 100 nm veya daha fazla olabilmektedir [82].

Plazma prosesi, polimerik yapı oluşturabilen ve herhangi bir polimerik yapı oluşturmayan türde 2 gruba ayrılabilir. Polimerik yapı oluşturmayan türlere örnek olarak N_2 , O_2 veya NH_3 gibi inorganik gazlar verilebilmektedir. Bunlar, işlem gören yüzey üzerinde yeni fonksiyonel grupların oluşmasını sağlayacak şekilde yüzey özelliklerini değiştiren yani yüzeye tek bir atom veya moleküllerin eklenmesini sağlayan türlerdir [82].

Polimerik yapı oluşturabilen türler içerisinde genelde organik gazlar ve birçok sıvı buharı sayılabilmektedir. Örneğin bunlar, allilamin, allilalkol ve akrilik asit gibi monomerlerdir. Bundan başka, plazma prosesinde kullanılan monomer karbon ve silikon gibi atomları içeriyorsa plazma ortamındaki bu monomer molekülleri radikal noktaların oluşmasına neden olarak polimer zincirlerinin uzamasını ve yüksek çapraz bağlı tabakaların oluşmasını sağlamaktadır [82].

Çizelge 4.3. Bazı plazma işlemlerinin uygulama alanları [82]

Uygulama	Gaz	Substrat	Görülen Etki
Yapışma			
	He/O ₂ , Ar/N ₂ , Ar/O ₂ , Ar/H ₂ , He/N ₂ , He/H ₂	PET	Yapışma
	Ar, He, O ₂ , CF ₄	PE	Fiberlerin yapışma etkinliğinin artırılması (kimyasal işlemlerle karşılaştırıldığında)
Membranlar			
	He, H ₂ , O ₂	PAN	Ters osmoz membranları
	H ₂ , Ar, N ₂	PE, PP, PVDF	Hidrofiliklik ve plazma ile aşılama
Islanabilirliğin artırılması			
	O ₂ , H ₂ O, H ₂	PTFE	Hidrofiliklik
	Ar, N ₂ , Hava	PET	Hidrofiliklik
Koruyucu kaplamaları			
	Ar	PP, PET, PMMA	Plastikleştiricilerin uzaklaşmasının engellenmesi
	CO/Ar	PVC	
Aleve dayanıklılık			
	Fosfor içerikli gazlar	Selüloz	Aşılama ile fosfor içerikli polimer tabakasının elde edilmesi
Biyosensör, Biyomedikal			
	NH ₃	PE, PP, PVC	Alyuvarların birleşmesi
	NH ₃	PS	Protein adsorpsiyonun azaltılması

Ayrıca, doymamış türde monomer gazlarının yanında ikinci bir gaz da kullanarak (genellikle polimerleşen türde olmayan) bu monomerin plazma kaplanmış yüzeyde kovalent bağlarla bağlanması sağlanabilmektedir. Bu yöntem plazma kopolimerleşmesi olarak adlandırılmaktadır Çizelge 4.4’de plazma polimerleşmesinde kullanılan monomer gazları oluşturdukları fonksiyonel gruplarıyla beraber listelenmiştir [82].

Çizelge 4.4. Plazma polimerleşmesi ile polimer yüzeylerinde oluşan fonksiyonel gruplardan bazıları [82]

Gaz	Substrat	Fonksiyonel grup
Plazma polimerleşmesi		
Allilamin	NaCl pelletleri	$-\text{NH}_2$, $-\text{C}=\text{NH}$, $-\text{C}=\text{N}$
	PET	$-\text{NH}_2$
Metilvinilsilanlar ve dimetilaminosilanlar	Cam, Si plaka	$-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{N}-\text{O}$
Piridin	Cam	$-\text{N}-\text{H}$, $\text{C}=\text{N}$, $-\text{C}=\text{N}$, $-\text{N}-\text{O}$
Nitroetan	Cam, Si plaka	$-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$
Etilenoksit	Cam, Si plaka	$-\text{C}-\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}(\text{O})\text{O}-$
Allilalkol	PET	$-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$
Akrilik asit	Grafit	$-\text{C}(\text{O})\text{OH}$
Plazma kopolimerleşmesi		
Asetilen/ H_2O		$-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$
Asetilen/ $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$		$-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$
Etilen/ N_2	Selüloz asetat-selüloz nitrat	$-\text{N}-\text{H}$, $\text{C}=\text{N}$
Asetilen/ SO_2	Cam, Si plaka	$-\text{SH}$, $-\text{SO}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $\text{C}(\text{O})\text{OH}$
Etilen/ SO_2	Cam, Si plaka	$-\text{SH}$, $-\text{SO}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$

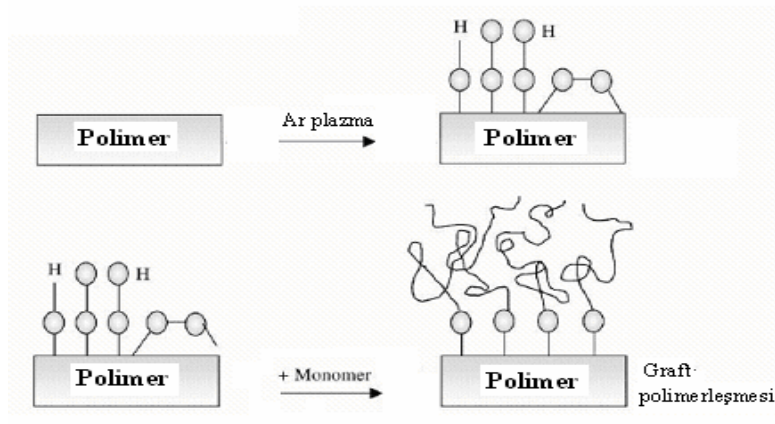
Plazma ile işlem görmüş herhangi bir yüzey ya da plazma polimerleri yüksek oranda aktif grupları da barındırdığından, bu tür işlem görmüş olan malzemelerdeki aktif gruplar havadaki su buharıyla ve atmosferdeki oksijenle kolaylıkla reaksiyona girebilmektedir. Örneğin, aktif grupları yüksek oranda içeren bir yüzey, plazma polimerlerin özelliklerini etkileyerek kaplama amaçlı kullanılacak malzemelerin etkinliğini azaltabilmektedir. Yani, örneğin, suya, neme, sulu ortamlara karşı koruma amaçlı kullanılacak plazma polimer kaplamalarının etkinliği, malzeme yüzeyinde herhangi bir kimyasal bağ oluşturmadan kalan aktif gruplar nedeniyle yitirilebilmektedir [82].

4.6. Plazma Yöntemi ile Yüzeye Hidrofiliklik Kazandırılması

Polimerler genellikle hidrofobiktir. Polimerleri oksijen fonksiyonel gruplarına sahip gazlarla plazmaya tabi tutmak hidrofilik yüzey modifikasyonu için

bilinen en etkin ve yararlı yöntemdir. Genellikle oksijen plazma kullanılmakla beraber, CO, CO₂, NO₂, NO plazmalarıda polimer yüzeyini hidrofilik yapmaktadır [83]. Ayrıca yapılan çalışmalarla Ar ve N₂ plazmasının da polimer yüzeyini hidrofilik yaptığı görülmüştür [84, 85].

Plazma-aşı kopolimerizasyon yöntemi de polimerlerin hidrofilik yüzey modifikasyonu için uygulanmaktadır [83]. Bu amaçla akrilik asit, akrilamit ve bunların türevleri (metakrilik asit, hidroksietilmetakrilat (HEMA), metilmetakrilat, dimetilaminoetil-metakrilat (DMAEMA), 2-hidroksietilakrilat (HEA), N,N-dimetilakrilamit (DMA), etilenglikoldimeta akrilat (EDGMA) kullanılan monomerlerdendir [86-90]. Vinil monomerleri de (N-vinil piroldon ve vinil piridin gibi) yüksek yayılım hız sabitine sahip olduğundan aş kopolimerizasyonu için kullanılan monomerlerdendir [86]. Plazma-aşı kopolimerizasyon yönteminde ilk olarak polimer; argon, helyum, nitrojen veya oksijen plazmasına çok kısa bir süre (birkaç saniye gibi) tabi tutulur. Daha sonra polimer, monomer buharı ile temas ettirilir veya sulu veya organik monomer çözeltisine uzun süreli daldırılır. Plazma işlemiyle polimer yüzeyinde oluşan radikaller, aş işlemi ile diğer polimer radikalleri ile reaksiyona girerek çapraz bağlı yapılar oluşturur. Argon ve oksijen plazma graft kopolimerizasyon işlemini başlatmakta daha etkindir [83]. Şekil 4.7’de plazma-aşı kopolimerizasyon işlem basamakları görülmektedir.



Şekil 4.7. Plazma-aşı kopolimerleşmesi [26]

Plazma da yüzey ıslanabilirliğini yani hidrofilikliğini artıran gruplar; amin ($-NH_2$), karboksil ($-COOH$) ve $-OH$ fonksiyonel gruplarıdır. Bu fonksiyonel gruplar plazma yöntemi esnasında kovalent bağlarla diğer moleküllere bağlanır. Hidrofiliklik için tercih edilen gruplardan biri olan bir veya daha fazla amin grubu monomer molekülleri ile birleşirler. Bunlardan biri, bir amin grubu bulunduran alilamin ($H_2C=CH-CH_2-NH_2$) dir. Alilamin ile polimerize edilen medikal aygıt yüzeyi, serbest amin gruplarından oluşmaktadır [91]. $-NH_2$ fonksiyonel grubunu içeren alilamin ve amonyağın monomer olarak kullanıldığı plazma çalışmalarında hidrofilikliğin arttığı görülmüştür [92, 93]. Diğer bir monomer 4-amino-1-büten ($H_2C=CH-CH_2-CH_2-NH_2$) dir [91]. Yüksek amin içeriğine sahip, yüksek enerjili plazma işlemi ile elde edilen polimerler daha çok hidrofilik özellik göstermektedir. Islanabilirlik amin konsantrasyonu arttıkça artmaktadır [94]. Diğer yararlı bir grup olan karboksil grubuna örnek akrilik asit ($H_2C=CH-COOH$) , bütanoik asit ($H_2C=CH-CH_2-COOH$), pentenoik asit ($H_2C=CH-CH_2-CH_2-COOH$) dir. $-OH$ gruplarına örnek olarak ise alil alkol ($H_2C=CH-CH_2-OH$) verilebilir [91].

Önemli bir özellikte, plazma polimerizasyonu veya graft işleminden sonra bile polimer yüzeyine bağlı olan fonksiyonel grupların kararlı olmasıdır. Örneğin polimerde oluşturulan $-NH_2$ grubu, plazma kaplama yönteminden sonra diğer kimyasal maddelerle reaksiyona girmez. Buda biyolojik kaplamalarda kullanımının olanaklı olduğunu gösterir [91].

4.7. Plazma Tekniğinin Avantajları

Plazma yüzey modifikasyonu, esnek ve etkili bir proses oluşunun yanı sıra çevre dostu ve güvenli olmasıyla diğer tekniklerden ayrılır. Isıya karşı hassas biyomalzemeler plazma ile ortam sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta modifiye edilebilmektedirler. Plazma modifikasyonu malzemenin yığın özelliklerini değiştirmez, sadece substratın yüzeye yakın bölümünü modifiye eder. Diğer kaplama yöntemleriyle karşılaştırıldığında, çok ince ve çok daha homojen kalınlıkta kaplama sağlanabilmektedir. Proses son derece temizdir, bir başka

ifadeyle klasik proseslerde kullanılan çözücüler, başlatıcılar, stabilizörlere vb. burada gerek olmadığından ürün çok saftır. Ayrıca plazma ile hemen hemen her geometrideki substrat modifiye edilebilmektedir. Plazma teknolojisinin en büyük özelliği ise, kimyasal proseslerin sunamadığı yüzey fonksiyonalitesini sunabilmesidir. Fakat plazma prosesinin, vakum ortamına ihtiyaç duyulması, nispeten pahalı oluşu ve kimyasının tam olarak tanımlanamaması gibi dezavantajları da mevcuttur [95].

5. KARAKTERİZASYONDA KULLANILAN YÖNTEMLER

5.1. Kimyasal Yapı Karakterizasyonu

5.1.1. FTIR spektroskopisi

Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi bir molekülde belirli fonksiyonel grupların olup olmadığının belirlenmesi için kullanılmaktadır. Infrared ışması mikrodalgalar ile görünür ışık arasında bulunmaktadır. Bu spektroskopide yaygın olarak kullanılan iki türetme birimi vardır. Bunlar; mikrometre ve dalgasayıdır. Dalgasayı enerji ile doğru orantılı olduğundan tercih edilmektedir. Yani karakteristik bir spektrumda 4000 cm^{-1} en yüksek enerjiye, 400 cm^{-1} ise en düşük enerjiye denk gelmektedir. Bir malzemedeki fonksiyonel gruplar belli frekanslarda infrared enerjiyi absorpladıklarından spektrum üzerinde pik vermektedirler. Bu piklerden yola çıkılarak da malzemenin moleküler yapısının araştırılması mümkün olmaktadır [82].

5.2. Yüzey Karakterizasyonu

5.2.1. Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), ince bir kolda takılı olan çok ince bir iğne tarafından materyallerin üst yüzeylerinin incelendiği bir mikroskoptur. İğne ve üst yüzey arasındaki kuvvetlerin değerlendirilmesi ile üst yüzey yapısından oldukça net görünüm elde edilebilmektedir. AFM’de temel olarak 3 farklı şekilde ölçüm yapılabilmektedir. Bunlar, direk temas modu (contact mode), temassız mod (non contact mode) ve titreşimli mod (tapping) olarak adlandırılmaktadır [73].

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile üç boyutlu yüzey görüntüsü elde etmek, malzemenin yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi edinmek ve nano boyutta kalınlık ölçümünü belirlemek mümkündür.

5.3. Termal Karakterizasyon

5.3.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Bu analiz tekniği bir maddenin sıcaklığındaki değişim sırasında meydana gelen ağırlık değişimlerini kantitatif olarak verir. Örneğin bir maddenin dehidratasyonu veya bozunması sırasındaki ağırlık değişimlerini zaman veya sıcaklığa bağlı olarak gözlemek olanağı vardır. Ağırlık değişimi yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması veya oluşumu sonucunda meydana gelir. Bu esnada ortaya çıkacak uçucu maddeler sistemden ayrılacağı için ağırlıkta azalma kaydedilir. TGA verileri çeşitli kimyasal tepkimelerin mekanizması ve termodinamiğini aydınlayabileceği gibi oluşan ürünler hakkında da fikir verir [96].

Yaygın olarak kullanılan bir başka prosedür olan TGA eğrisinin türevinin alınmasıyla elde edilen DTGA verisi de önem taşımaktadır. DTGA ile belirlenmiş olan sıcaklık aralığında hangi sıcaklıkta malzemenin kaç basamakta termal bozunmaya uğradığı tespit edilebilmektedir [82].

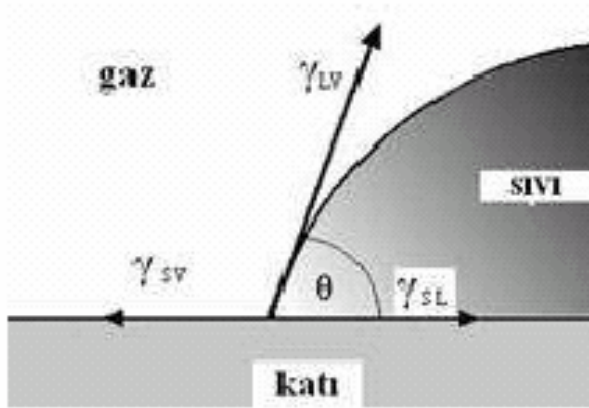
5.4. Yüzey Islanabilirliğinin Karakterizasyonu

5.4.1. Temas açısı yöntemi

Islanabilirlik; herhangi bir katı yüzeyin, herhangi bir sıvı ile temas ettiğinde sıvıyı absorbe etme yeteneği olarak tanımlanmaktadır. Islanabilirlik, sıvının katı yüzeydeki bulunma durumunu/yayılmasını belirlemektedir. Katı bir yüzeye bir damla bırakıldığı zaman, damla ya aynen kalmakta, ya da kısmen veya tamamen dağılmaktadır. Eğer katı-sıvı ara yüzeyinde sıvı molekülleri

arasında bulunan adesif kuvvetleri sıvı-sıvı arasında bulunan kohesif kuvvetlerden daha zayıf ise, sıvı katı yüzeyde yayılma eğilimi gösterecek; daha güçlü ise, damla halinde yayılmadan kalacaktır. Eğer ıslanabilirlik iyi ise, bu damla materyalin yüzeyinde ince bir film tabakası meydana getirmektedir.

Yüzeyin ıslanabilirliğinin belirlenmesi için kullanılan yöntemlerden birisi temas açısı ölçümüdür. Temas açısı, katı, sıvı ve gaz olarak adlandırılan maddenin üç fazının bir arada olduğu noktadan damlaya teğet çizilen doğrunun eğimidir (Şekil 5.1). Temas açısının küçük olması, ıslanabilirliğin iyi; büyük olması ise yetersiz olduğunu göstermektedir. Temas açısı 0° olduğunda sıvı katı yüzeye tamamen yayılmakta; 180° olduğunda hiç yayılmamaktadır. Açı 90° nin üzerinde olduğunda, katı yüzey hidrofob; açı 90° nin altında olduğunda hidrofil olmaktadır. Yüzey gerilimi, sıvının viskozitesi, sıvının katı yüzeyi ıslatma hızı, sıvının sıcaklığı gibi faktörler temas açısını etkilemektedir.



Şekil 5.1. Temas açısının ölçümünde etkili olan 3 faz [73]

Temas açısı, materyalin üzerine her hangi bir sıvıdan bir damla bırakılarak, çeşitli optik sistemlerin yardımıyla belli bir süre sonra damlanın boyutlarına bakılarak belirlenebilmektedir. Temas açısının belirlenmesinde farklı teknikler kullanılmakta ve kullanılan donanımın özelliğine göre tekniğin hassasiyeti

değişmektedir. Çekilen fotoğraftan temas açısı manuel olarak belirlenebilmektedir. Kullanılan tekniklerden birisi, merceğinde açı ölçümünü sağlayan mikroskoptur. Sıvının görünümü yatay ekseninde açıölçer bulunan bir ekrana yansıtılıp ölçülür [73].

Bu yöntemlerle kullanılan sıvının kritik yüzey geriliminden ve meydana gelen temas açısından yola çıkılarak malzemenin yüzey enerjisi belirlenebilmektedir.

5.4.2. Yüzey enerji hesaplamaları

Medikal uygulamalarda, biyometaryalin biyouyumluluğu için yüzey özellikleri örneğin yüzey kimyası, yüzey enerjisi oldukça önemlidir [97]. Polimerlerin kimyasal bileşimi yüzeylerinin ıslanabilirlik özelliğini etkilemektedir. Farklı malzemelerin farklı derecede ıslanmasında belirleyici olan faktör asit-baz etkileşimidir. Islanabilirliğin iyi olması bazik karakter ile açıklanabilir. Temas açısı ölçümleri kullanılarak katının yüzey enerji değeri hesaplanmakta ve aynı zamanda katı yüzeyin asidik yada bazik karakterde olduğu da belirlenmektedir. Yüzey enerji hesaplamaları Eş. 5.1-Eş. 5.3'de verilen denklemler kullanılarak yapılmaktadır. Bunun için yüzeyde dört farklı sıvı ile temas açısı değerinin alınması ve sıvılardan üçünün polar birinin apolar olması gerekmektedir [98, 99]. Bu çalışma kapsamında temas açısı ölçümlerinde polar sıvılar olarak su, formamit ve etilen glikol, apolar sıvı olarak da diiyodametan kullanılmıştır. Denklemlerin hesabı için gerekli olan sıvıların serbest yüzey enerjilerinin asidik bazik bileşenlerinin değerleri literatürden alınmıştır. Bu değerler Çizelge 5.1'de verilmiştir.

$$\gamma_s^{\text{tot}} \times (1 + \cos Q) = 2 \left\{ \sqrt{\gamma_K^{LW} \times \gamma_s^{LW}} + \sqrt{\gamma_K^A \times \gamma_s^B} + \sqrt{\gamma_s^A \times \gamma_K^B} \right\} \quad (5.1)$$

$$\gamma_K^{AB} = 2 \sqrt{\gamma_K^{LW} \times \gamma_s^{LW}} \quad (5.2)$$

$$\gamma_K^{\text{tot}} = \gamma_K^{AB} + \gamma_K^{LW} \quad (5.3)$$

Çizelge 5.1. Su, Formamit, Diiyodametan ve Etilen glikol sıvılarının serbest yüzey enerjilerinin, asidik bazik bileşenlerinin değerleri [100]

Sıvı	γ_s^{tot}	γ^{LW}	γ^A	γ^B	γ^{AB}
Su	72,8	21,8	25,5	25,5	51
Formamit	58	39	39,6	2,28	19
Diiyodametan	50,8	50,8	0	0	0
Etilen glikol	48	29	47	1,92	19

6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Sanchis ve arkadaşları (2008) poli(üretan) (PU) filmlere nitrojen plazması uyguladıkları çalışmalarında plazma işlem süresini 1 ile 20 dakika arasında plazma gücünü ise 300 W (RF) olarak uygulamışlardır. Yüzey ıslanabilirliğini temas açısı yöntemi ile ölçmüşlerdir. İşlem görmemiş PU filmin su ile bakılan temas açısı ölçüsü 87° iken plazma işlemi sonrası bu değerin yaklaşık olarak 43° dolaylarına düştüğü görülmüştür [84].

Ru ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada PVC film üzerine argon plazma uygulamışlardır. Bu çalışmada önce PVC film üzerine sabit plazma gücünde (60 W) farklı plazma işlem sürelerinde argon plazma uygulayarak, plazma işlem süresinin temas açısına etkisini incelemişlerdir. Sonrasında plazma işlem süresini sabit tutarak (3 dakika) farklı plazma gücü uyguladıkları PVC film numunelerinde plazma gücünün temas açısına etkisini incelemişlerdir. Sabit plazma gücünde plazma işlem süresi arttıkça PVC filmin temas açısı değerinin düştüğü ve belli bir noktaya geldikten sonra bu düşüşün azaldığı ve sonrasında temas açısı değerinin sabit hale geldiği görülmüştür. Sabit plazma işlem süresinde ise plazma gücü arttıkça temas açısı değerinde azalma gözlenmiş, daha sonra bu düşüşün azaldığı ve sabit bir değere ulaştığı görülmüştür [85].

Wei ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada, poli(etilen teraflat) (PET) filmlere 50 W plazma gücünde 30, 60 ve 90 saniye plazma sürelerinde oksijen plazma uygulamışlardır. İşlem görmemiş ve oksijen plazması ile farklı plazma sürelerinde modifiye edilmiş film yüzeylerinin AFM ile 3 boyutlu yüzey topolojilerine bakılmış, plazma işlem süresi arttıkça yüzeydeki pürüzlülüğün de arttığı gözlenmiştir. Ayrıca plazma işlem süresi arttıkça film yüzeylerinin temas açısı değerlerinin azaldığı görülmüştür. Sonuç olarak oksijen plazmanın PET filmlerin ıslanabilirliğini arttırdığı anlaşılmıştır [101].

Tran ve arkadaşları (2008) yaptıkları çalışmada, poli(imid) film üzerine alilamin plazması uygulamışlardır. Plazma işlemi için 13,65 MHz radyo frekansında (RF) plazma jeneratörü kullanılmıştır. 10 W, 25 W ve 50 W plazma güçlerinde, 5, 10, 20 ve 40 dakika plazma işlem sürelerinde çalışılmıştır. Plazma işlemi sonrası poli(imid) filmlere hidrofilik özellik kazandırıldığı görülmüştür. 10 W plazma gücünde en düşük temas açısı değeri elde edilmiştir. Plazma sonrası temas açısındaki bu düşüş, film yüzeyinde hidrofilik grupların oluşmasından kaynaklanmıştır. Plazma işlemi görmüş filmlerin FTIR spektrumlarında 3500 ve 3000 cm^{-1} dalga boyları civarında NH ve NH_2 gerilme absorpsiyon bandları, 1600 ve 1500 cm^{-1} dalga boylarında NH_2 ve NH titreşim absorpsiyon bandları görülmüştür. Bu da plazma sonrası yüzeyde hidrofilik grupların oluştuğunun kanıtı olmuştur [102].

Gancarz ve arkadaşları (2003) yaptıkları çalışmada poli(sülfon) filmleri amonyak, bütülin ve alilamin plazmaları ile modifiye etmişlerdir. Bunun için 2,45 GHz frekansında mikrodalga plazma jeneratörü kullanmışlardır. Plazma gücünü 60 ve 120 W, plazma işlem süresini ise 0,5 ile 3 dakika arasında uygulamışlardır. Modifiye edilmiş yüzeylerin su ve diiyodometan ile temas açısı değerleri ölçülmüş ve yüzey gerilimleri hesaplanmıştır. Alilamin ile birlikte argon plazması uygulanan yüzeylerin çok hidrofilik olduğunu, yüzey geriliminin ve yüzeydeki polar bileşenlerin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca amin gruplu monomerlerle yapılan bu çalışmada plazma işlemi sonrası 3600-3200 cm^{-1} dalga boyları arasında N-H gerilme titreşimleri görülmüştür [92].

Wang ve Chen (2006) poli(tetra flor etilen) (PTFE) film üzerine plazma aşısı polimerleşmesi uygulamışlardır. Bu işlem iki basamakta yapılmıştır. İlk basamakta film yüzeyinde peroksit oluşması için PTFE film üzerine argon plazması uygulanmıştır. Plazma sonrası film yüzeyi hava ile temas ettirilip 60°C'deki akrilik asit çözeltisinde iki saat bekletilmiş böylece ikinci basamakta tamamlanmıştır. İşlem görmemiş PTFE filmin temas açısı 108° iken argon plazma sonrası bu değerin 58°'ye ve akrilik asit ile aşısı işleminden sonra ise 41°'ye düştüğü görülmüştür [103].

Karkhaneh ve arkadaşları (2007) poli(dimetil siloksan) film yüzeylerini plazma aşısı işlemi ile modifiye etmişlerdir. Bunun için film yüzeylerini önce oksijen plazma ile ön işleminden geçirmişler, sonrasında bu yüzeyleri değişik oranlarda hazırlanan akrilik asit/2-hidroksietilmetakrilat (AAc/HEMA) monomerlerinin çözeltisine daldırmışlar ve filmleri kurutmuşlardır. 3 e 1 oranında hazırlanan AAc/HEMA çözeltisi ile modifiye edilen filmlerin, 1 e 3 oranında AAc/HEMA çözeltisi ile modifiye edilen filmlerden daha düşük temas açısına sahip olduklarını görmüşlerdir. Ayrıca işlem görmemiş ve modifiye edilmiş film yüzeylerinin AFM ile 3 boyutlu yüzey topolojilerine bakılmış ve modifiye yüzeylerin pürüzlü bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir [104].

Sun ve arkadaşları (2006) poli(tetra flora etilen) (PTFE) filmlerin yüzey modifikasyonu için düşük basınç plazma işlemi ve arkasından akrilik asit aşısı kopolimerizasyonu işlemini içeren iki basamaklı bir prosedür uygulamışlardır. Bunun için PTFE filmlerini önce 5 ile 30 dakika arasında değişen farklı plazma işlem sürelerinde 40 ile 90 W arasında değişen farklı plazma güçlerinde N₂ ve hava plazmasına tabi tutmuşlardır. Plazma işleminden sonra filmleri hacimce %10 ile %40 arasında değişen ve reaksiyon sıcaklığı olarak da 30 ile 70 °C arasında değişen akrilik asit çözeltisine daldırmışlardır. Bu işlemlerden geçirilen filmler 100 ml hacimce %1'lik akrilik asit çözeltisinde 0,5 gram kitosanın çözülmesiyle elde edilen kitosan çözeltisine daldırılmıştır. Gece boyunca bu çözeltide bekletilen filmler ardından 2 saat boyunca %3'lük NaOH çözeltisine daldırılmış ve su ile yıkanmıştır. Plazma işlem süresinin hidrofilikliğe etkisi incelenmiş ve plazma işlem süresi arttıkça ıslanabilirliğinde arttığı görülmüş bu değer 20 dakika üzerinde sabit bir değere ulaştığı gözlenmiştir. Ayrıca plazma gücü arttıkça temas açısı değerinin düştüğü, 70 W güçte bu değer minimum değere ulaştığı görülmüştür. Hava plazması uygulanan filmlerin N₂ plazması uygulanan filmlere göre daha düşük temas açısına sahip olduğu görülmüştür. Filmlerin akrilik asit ile aşısı işleminden sonraki temas açılarına da bakılmış en düşük temas açısı değerinin 70 °C reaksiyon sıcaklığında hacimce %30'luk akrilik asit çözeltisinde aşısı işlemine

tabi tutulan filmde elde edildiği görülmüştür. Bu değer $64,8^\circ$ ölçülmüştür ve işlem görmemiş PTFE filminden 61° daha düşüktür. Filmlerin FTIR spektrumları incelendiğinde hava plazması uygulanmış filmlerde herhangi yeni bir pike rastlanmamıştır. 6 saatlik akrilik asit graft polimerleşmesinden sonra ise 3380 cm^{-1} dolaylarında $-\text{OH}$ gerilme, 1640 cm^{-1} dolaylarında $\text{C}=\text{O}$ gerilme ve 1450 cm^{-1} dolaylarında CH_2 piklerinin olduğu görülmüştür. Kitosana daldırma işleminden sonra 3363 cm^{-1} dolaylarında $-\text{OH}$ gerilme, 2917 cm^{-1} dolaylarında $\text{C}-\text{H}$ gerilme ve 1593 cm^{-1} dolaylarında $-\text{NH}_2$ titreşim pikleri gözlenmiştir. Sonuç olarak kitosanın yüzeye bağlandığı ve temas açısının düşmesinde etkili olduğu görülmüştür [105].

Costa-Junior ve arkadaşları (2004) poli(vinil alkol) (PVA) ve kitosan içerikli hidrojel hazırlayıp bu jeli karakterize etmişlerdir. Önce 5 ve 10 gram PVA'yı 100 mL suda 75°C 'de mekanik karıştırıcıda çözmüşlerdir. 2,5 gram kitosanı da %2 asetik asit içeren 250 mL suda çözmüşlerdir. 0:1, 1:3, 1:1, 3:1 ve 1:0 mol oranlarında hazırladıkları kitosan/PVA karışımlarını homojen bir karışım oluşması için 5 dakika boyunca karıştırmışlardır. Her bir karışıma, karışımın kütlece %1 ve %5'i olacak şekilde gluteralehit eklemişlerdir. Karışımlar petri kabına dökülmüş oda sıcaklığında 3-5 gün bekletilmiştir. Oluşan filmlerin FTIR spektralarına bakıldığında 1510 ile 1570 cm^{-1} dalgaboyları arasında amid piki, 3447 cm^{-1} dalgaboyu civarında amin N-H titreşim piki görülmüştür. Gluteralehit olmayan jellerde şişme derecesi fazlayken, çapraz bağlayıcı yani gluteralehit miktarı arttıkça şişme miktarının azaldığı ve %5 lik gluteralehit varlığında ise şişme derecesinin oldukça az olduğu görülmüştür. 0:1 oranında hazırlanan kitosan/PVA karışımının şişme derecesinin diğer oranlarda hazırlanan karışımlara göre çok daha yüksek olduğu en düşük şişmeyi ise 1:1 oranında hazırlanan karışımın verdiği gözlenmiştir. Ayrıca hazırlanan jellerin biyoyumluluğuna da bakılmış ve toksik olmayan biyoyumlu bir sistem olduğu görülmüştür. Kitosan/PVA bazlı hidrojellerin biyomedikal uygulamalarda ve doku mühendisliğinde kullanılabileceğini önermişlerdir [106].

Lakouraj ve arkadaşları (2005), poli(vinil alkol) (PVA)/poli(vinil pirolidon) (PVP) içerikli hidrojeller hazırlayıp bu hidrojellerin sudaki şişme derecelerini incelemişlerdir. 6 gram PVA ve 6 gram PVP'yi 100 mL suda çözmüşlerdir. Çözelti oda sıcaklığında azot atmosferi altında 1 saat bekletilmiştir. Sonrasında çözeltiye potasyum peroksodisülfat eklenmiş 80 °C'de mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Aynı prosedür farklı PVA ve PVP oranlarındada uygulanmıştır. Hazırlanan jeller petri kabına dökülerek 50 °C sıcaklığına ayarlanan fırında kurutulmaya bırakılmıştır. Hazırlanan jellerin şişmelerine bakıldığında PVP oranı arttıkça ve potasyum peroksodisülfat oranı azaldıkça jellerin su tutma kapasitelerinin arttığı görülmüştür. Ayrıca *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Sarcina lutea* gibi yaygın bakterilerle çalışılmış ve Agar ortamında hiçbir bakteriyle karşılaşılmamıştır. Bu sebeple PVA/PVP hidrojelinin mikroplara karşı iyi bir duvar olacağını düşünmüşlerdir [107].

Yang ve arkadaşları (2007) kateterin yüzey sürtünme direncinden kaynaklanan üretral travma ve bakteri enfeksiyonunu önlemek için poliüretan üretral kateter yüzeyini kitosan/poli(vinil alkol) hidrojeli ile kaplamak için bir çalışma yapmışlardır. Kaplama işlemini dört basamakta tamamlamışlardır. İlk basamakta kateter örnekleri, C-H bağlarının kırılması, düşük enerji seviyeli fonksiyonel grupların yüzeyden ayrılması ve karboksil, hidroksil gibi fonksiyonel grupların yüzeyde oluşması için güçlü bir oksitleyici olan jone çözeltisine daldırılarak 30 dakika boyunca mekanik karıştırıcıda 350 rpm hızla karıştırılmıştır. Jone çözeltisi 500 mL distile suda 7 gram kromik anhidritin çözülmesi ve ardından 65 gram sülfirik asitin eklenmesiyle oluşturulan bir çözeltidir. İkinci basamakta oksitlenmiş kateter yüzeylerinde karboksil gruplarının oluşması böylece kitosan/poli(vinil alkol) hidrojelinin yüzeye çapraz bağlanma derecesinin artması için kateter örnekleri 70 °C'ye ısıtılmış kütlece %50 lik poli(akrilik asit) çözeltisine 60 dakika boyunca daldırılmıştır. Üçüncü basamakta ise kateter yüzeyinde oluşan karboksil grupları aktif hale getirmek için kateter örnekleri 0,1 gram 1-etil-3-(3-dimetilamino-propil)karbodiimid (EDC)'in 30 mL distile suda çözülmesiyle elde edilen EDC çözeltisinde oda sıcaklığında mekanik karıştırıcıda 60 dakika boyunca

bekletilmiştir. Son basamakta ise kateter örnekleri ikiside biyouyumlu olan 1 gram kitosan ve 8 gram poli(vinil alkol)'ün 60 °C ye ısıtılmış 0,5 mL akrilik asit içeren 50 mL distile suda karıştırılmasıyla elde edilen hidrojele daldırılarak 1 dakika bekletilmiştir. Hidrojel kaplanmış poliüretan kateter örnekleri sonrasında 20 dakika boyunca 60 °C'lik fırında kurutulmuştur. Temas açısı değeri işlem görmemiş kateterde 80,7° iken yüzeyin hidrojel kaplanması sonrasında bu değerin 24,5°'ye düştüğü görülmüştür. Hidrojel kaplı kateter yüzeyinin su absorblama içeriğinin arttığı görülmüştür. Hidrojel kaplamanın yüzey kayganlığını arttırdığı ve kitosanın bakteri oluşumunu engellediği gözlenmiştir. Kitosan/poli(vinil alkol) hidrojelinin *S. aureus*, *P. aeruginosa* ve *E. coli* bakterilerine karşı antiseptik etkiye sahip olduğu kanıtlanmıştır [9].

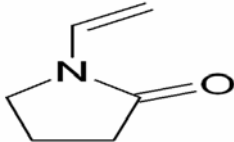
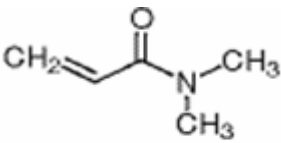
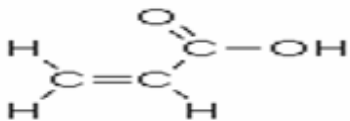
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. Malzemeler

Çalışmada kullanılan polipropilen (PP) ve poli(vinil klorür) (PVC) filmler Süper Film A.Ş. tarafından sağlanmıştır. PVC kateterler ise İstem Medikal A.Ş' den temin edilmiştir.

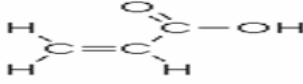
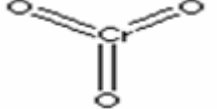
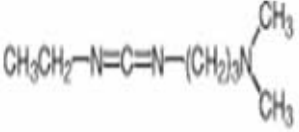
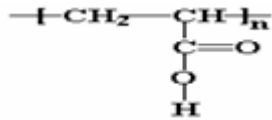
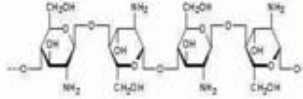
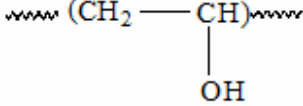
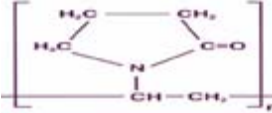
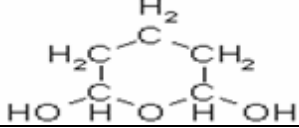
Plazma çalışmalarında kullanılan N-vinil-2-pirolidon, alilamin, N,N-dimetilakrilamit ve akrilik asit monomerlerinin kimyasal yapısı ve özellikleri Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Plazma çalışmalarında kullanılan monomerler ve özellikleri

Monomer türü	Kapalı molekül formülü	Açık molekül formülü	Kaynama noktası	Firma
N-vinil-2-pirolidon	C_6H_9ON		92-95°C	Aldrich
Alilamin	C_3H_7N		55-58° C	Aldrich
N,N-dimetilakrilamit	C_5H_9ON		80° C	Aldrich
Akrilik Asit	$C_3H_4O_2$		139° C	Aldrich

Hidrojel hazırlama, PVC kateter ve film yüzeyine hazırlanan hidrojellerin kaplanması işlemlerinde kullanılan malzemeler ise Çizelge 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.2. Hidrojel hazırlama, PVC kateter ve film yüzeyine hidrojel kaplama işlemlerinde kullanılan malzemeler

Malzeme	Kapalı molekül formülü	Açık molekül formülü	Molekül Ağırlığı	Firma
Akrilik Asit	$C_3H_4O_2$		72 g/mol	Aldrich
Kromikanhidrit	CrO_3		100 g/mol	Aldrich
Sülfirik Asit	SH_2O_4		98 g/mol	Aldrich
1-etil-3-(3-dimetil aminopropil) karbodiimid	$C_8H_{17}N_3$		155 g/mol	Aldrich
Poli(akrilik asit)	$(C_3H_4O_2)_n$		Kütlece %50’lik çözeltisi	Aldrich
Kitosan	$(C_6H_{11}NO_4)_n$			
Poli(vinil alkol)	$(C_2H_4O)_n$		61.000 g/mol	Aldrich
Poli(vinil Prolidon)	$(C_6H_9NO)_n$			
Glutaraldehit	$C_5H_{10}O_3$		118 g/mol	Aldrich

Kitosan:

Kitosan kitinin N-asetillenmiş türevidir [108]. Kitin; uzun ve dallanmış yapıya sahip bir polisakkarittir. Kitin, selülozun ikinci karbonunda bulunan –OH grubunun -NHCOCH₃ grubu ile yer değiştirmiş türevi olarak düşünülebilir. Kitin, genel olarak bazı deniz kabuklularının, yumuşakçaların ve böceklerin kabuklarında yer almaktadır [109]. Amorf yapıda katı bir polimerdir. Pratik olarak suda hemen hemen hiç çözülmez; formik asit ve asetik asit gibi organik asitlerin sulu çözeltilerinde çözünür. Suda çözmek için hafif asidik ortamlar oluşturulmaktadır [11]. Kitosan antimikrobiyal etki, enzim immobilizasyonu gibi çok çeşitli fonksiyonları nedeniyle ilaç, kozmetik, tıp, tarım gibi çeşitli endüstrilerde sınırsız kullanım alanına sahiptir [8]. Wang ve ekibi yaptıkları in vitro çalışmada kitosanın %1-1,5 gibi yüksek konsantrasyonlarda *Staphylococcus aureus*, % 0,5-1 konsantrasyonlarda *Escherichia coli* üzerinde tam inhibisyon oluşturduğunu bildirmiştir [110]. Zheng ve Zhu ise kitosan konsantrasyonu arttıkça antimikrobiyal etkinin kuvvetlendiğini; % 1,0 konsantrasyonunda hem *E. coli* hem de *S. aureus* için % 100 inhibisyon oluşturduğunu rapor etmişlerdir [111]. No ve arkadaşları farklı molekül ağırlıklı kitosanların antimikrobiyal etkinliğini dört gram negatif bakteri (*Escherichia coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *S. typhimurium* ve *Vibrio parahaemolyticus*) ve yedi gram pozitif bakteri için (*Listeria monocytogenes*, *Bacillus megaterium*, *B. cereus*, *S. aureus*, *Lactobacillus plantarum*, *L. brevis* ve *L. bulgaricus*) araştırmışlardır . Bu çalışmada kitosanın test edilen bakterilerin çoğunun üremesini engellediği belirtilmiştir [10].

7.2. Deneylerin Yapılışı

Yapılan çalışmalar iki bölüme ayrılmıştır. İlk bölümde PVC kateter ve film yüzeyleri kısıltmalar kısmında açıklandığı gibi plazma işlemlerine tabi tutularak İstem Medikal A.Ş. tarafından temin edilen PVP çözeltisine daldırılarak kayganlık ve kuruma sürelerine plazma işleminin etkisi incelenmiştir. İkinci bölümde ise antimikrobiyal özellik taşıyan kitosan içerikli

hidrojeller hazırlanarak PVC kateter ve film yüzeyine kaplama çalışmaları yapılmıştır.

7.2.1. PVC yüzeylerin plazma ile modifikasyonu

Plazma çalışmalarında RF plazma cihazı Diener Electronic Pico UHP cihazı (Resim 7.1) ve RF-LF plazma cihazı Tetra 50 LF Full PC Kontrol Plazma Sistemi (Resim 7.2) kullanılmıştır.

Diener Electronic Pico UHP cihazı 13,56 MHz frekansta çalışmaktadır. Cihazın çalışma gücü 0 ile 100 W arasında değişmektedir. Silindirik bir reaktöre sahip olan bu cihazın reaktör hacmi 5 L olup kuvars malzemeden yapılmıştır. Soğuk kapan (cold trap) ile vakum pompası reaktör içindeki basıncı 0,1 ile 1 mbar arasında tutmasını sağlamaktadır. Monomer buharı reaktör içersine verilmeden önce basınç 0,1 mbar dolaylarına gelmektedir. Monomer buharı, reaktöre iğne vanalar aracılığıyla verildiğinde ise iç basınç 0,24 ile 0,28 mbar arasında değişmekte olup plazma işlemi süresince bu seviyelerde sabit tutulmaktadır. Ayrıca, plazma işlem süresi 15 ile 60 dakika arasında uygulanmıştır. Her plazma işlemi sonrası aktif grupları uzaklaştırmak için reaktörden Ar gazı 15 dakika boyunca geçirilmiştir.



Resim 7.1. Diener Electronic Pico UHP Plazma Cihazı

Tetra 50 LF Full PC Kontrol Plazma Sisteminin çalışma gücü, RF (radyo frekansı) de 0 ile 300 W arasında LF (düşük frekans) de ise 0 ile 1800 W arasında değişmektedir. Bu cihazın reaktöründe bulunan 3 raf, elektrot görevini görmektedir. Reaktör hacmi 50 L'dir. Ayrıca cihaz korozyon resistantı içermekte böylelikle koroziv monomerlerle de çalıştırılabilmektedir. Sisteme bağlı olarak PC, monitör ve klavye bulunmaktadır. Cihaz hem manual hem de 100 kadar programa sahip olup otomatik olarak çalıştırılabilmektedir. Soğuk kapan (cold trap) ile vakum pompası reaktör içindeki basıncı 0,1 ile 1 mbar arasında tutmasını sağlamaktadır. Monomer buharı reaktör içersine verilmeden önce basınç 0,1 mbar dolaylarına gelmekte ve bu basınca gelindiği anda cihaz otomatik olarak reaktöre monomer buharı vermektedir. Cihaz, işlem süresince iç basıncı 0,3 mbarı geçmiyecek şekilde otomatik olarak ayarlamaktadır.



Resim 7.2. Tetra 50 LF Full PC Kontrol Plazma Sistemi

Film ve kateterler kısaltmalar kısmında açıklandığı şekilde plazma işlemine tabi tutulmuş sonrasında ise kateterler PVP çözeltisine daldırılarak su ile kayganlık ve kuruma sürelerine bakılmıştır.

7.2.2. PVC yüzeylerin sentezlenen hidrojel kaplanması

Hidrojellerin hazırlanması

Yapılan literatür araştırmalarında, kitosan bazlı hidrojellerle yapılan çalışmalarda poli(vinil pirolidon) (PVP), poli(vinil alkol) (PVA) gibi polimerlerin kullanıldığı görülmüştür [9-14]. Yapılan bu çalışmalarda şişme davranışları iyi olan ve antimikrobiyal etkiye sahip jeller elde edilmiştir. Bu çalışmaların ışığı altında kitosan içerikli dört farklı jel sentezlenmiştir. Bunlar poli(vinil

alkol)/kitosan, poli(vinil alkol)/kitosan/glutaraldehit, kitosan/glutaraldehit ve poli(vinil pirolidon)/kitosan/glutaraldehittir. PVC kateter yüzeyleri, bu jellerden hidrofilikliğı en iyi olan yani en düşük temas açısı değerine sahip ve en iyi şişmeye sahip olan poli(vinil alkol)/kitosan hidrojelini ile kaplanmıştır. Jelin PVC kateter ve film yüzeyine kaplanmasından önce PVC kateter ve film yüzeyleri bazı ön işlemlerden geçirilmiştir. Ön işlemde geçirilen PVC kateter ve filmler, hazırlanan bu jel içine daldırılarak 1 saat kadar bu jel içerisinde bekletilmiş ve sonrasında etüvde 60 °C de 20 dakika boyunca kurumaya bırakılmıştır.

PVA/kitosan hidrojelinin hazırlanması:

Hidrojelini sentezi için 50 mL suya 0,5 mL akrilik asit eklemiştir. 4,0 g PVA ve 0,5 g kitosan karıştırılarak, hazırlanan akrilik asit su karışımına eklenmiştir ve 50°C de mekanik karıştırıcıda jelleşme gerçekleşene kadar beklenmiştir. Hazırlanan jelin bir kısmı petri kabına ince bir tabaka halinde dökülerek film haline getirilmek için 3 gün oda sıcaklığında bekletilmiştir.

PVA/kitosan/glutaraldehit hidrojelini hazırlanması:

Hidrojelini sentezi için 50 mL suya 0,5 mL akrilik asit eklemiştir. 4,0 g PVA ve 0,5 g kitosan karıştırılarak, hazırlanan akrilik asit su karışımına eklenmiştir. Elde edilen karışıma çapraz bağlayıcı olarak, kütleye %50 lik glutaraldehit çözeltisinden 0,05 mL eklenmiştir. Mekanik karıştırıcıda jelleşme tamamlanıncaya kadar karıştırılarak beklenmiştir. Hazırlanan jelin bir kısmı petri kabına ince bir tabaka halinde dökülerek film haline getirilmek için 3 gün oda sıcaklığında bekletilmiştir.

Kitosan/glutaraldehit hidrojelini hazırlanması:

Hidrojelini sentezi için 100 mL suya 1 mL asetik asit eklenmiştir. Hazırlanan bu karışıma 0,5 g kitosan ve çapraz bağlayıcı olarak kütleye %50 lik glutaraldehit çözeltisinden 0,1 mL eklenmiştir. Mekanik karıştırıcıda jelleşme tamamlanana kadar karıştırılarak beklenmiştir. Hazırlanan jelin bir kısmı petri

kabına ince bir tabaka halinde dökülerek film haline getirilmek için 3 gün oda sıcaklığında bekletilmiştir.

PVP/kitosan/glutaraldehit hidrojelinin hazırlanması:

Hidrojelın sentezi için 25 mL suya 0,25 mL asetik asit eklenmiş ve 0,25 gr kitosan bu karışıma eklenerek mekanik karıştırıcıda çözünme tamamlanana kadar sürekli karıştırılmıştır. Ayrı bir kaptaki 25 mL suda 0,5 g PVP çözölmüş ve hazırlanan kitosan çözeltisine eklenmiştir. Daha sonra bu karışıma çapraz bağlayıcı olarak kütlece %50 lik glutaraldehit çözeltisinden 0,05 mL glutaraldehit eklenmiş ve mekanik karıştırıcıda jelleşme tamamlanana kadar karıştırılmıştır. Hazırlanan jelin bir kısmı petri kabına ince bir tabaka halinde dökölerek film haline getirilmek için 3 gün oda sıcaklığında bekletilmiştir.

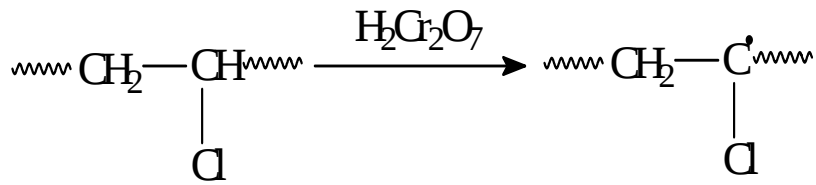
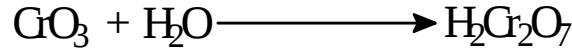
PVA/kitosan hidrojelinin PVC yüzeyine kaplanması

PVC kateter ve film yüzeylerinin PVA/kitosan hidrojeli ile kaplanmasına karar verilmiştir. PVA/kitosan hidrojeli ile PVC kateter ve film yüzeyinin kaplanmasından önce numune yüzeyleri bazı ön işlemlere tutulmuş sonrasında kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi 4 aşamada tamamlanmıştır.

1. aşama:

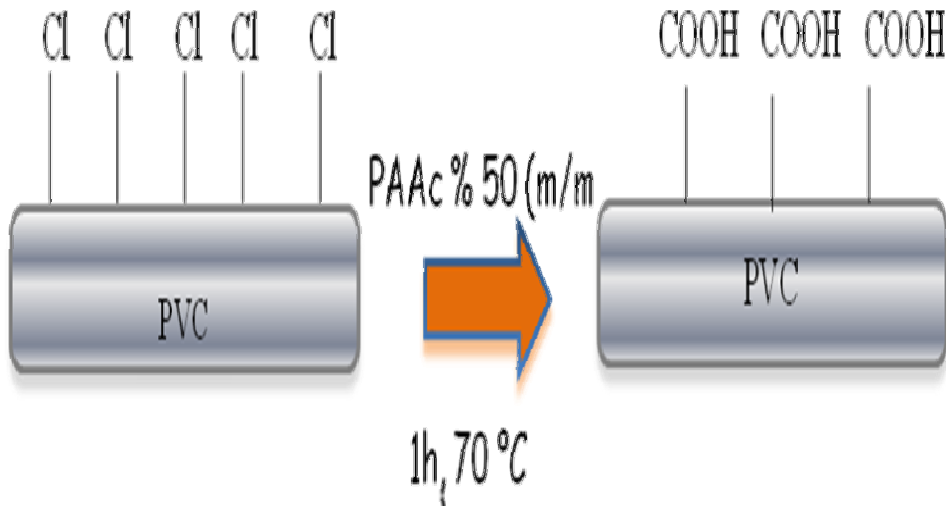
PVC nin yapısında bulunan C-H bağlarının kırılması veya diğer düşük enerjili fonksiyonel grupların yüzeyden ayrılması için PVC kateter ve film numuneleri kromik anhidrit çözeltisinde mekanik karıştırıcıda 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak bekletilmiştir. Kromik anhidrit çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştır: 50 ml suda 0,7 g kromik anhidrit çözölmüş, elde edilen çözelti buz banyosuna konularak yavaş yavaş 6,5 g sülfirik asit eklenmiştir. Sülfirik asit eklendikten sonra karışım buz banyosundan alınarak oda sıcaklığına gelmesi için beklenmiştir. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra PVC kateter ve film numuneleri çözelti içerisine konularak mekanik karıştırıcıda 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak bekletilmiştir. Bu süre sonunda numuneler

çözeltiden çıkartılarak yüzeyde bulunan safsızlıklardan kurtulmak için saf su ile yıkanmıştır. Aşağıda kromik anhidritin suda verdiği reaksiyon ve kromikanhidrit çözeltisinde bekletilen PVC numunelerde meydana geldiği düşünülen reaksiyon verilmiştir.



2. aşama:

Kromik anhidrit çözeltisinden çıkartılan numuneler yüzeyde karboksil gruplarının oluşturulması ve PVA-kitosan hidrojelinin yüzeye bağlanma oranının artırılması için kütlece %50'lik poli(akrilik asit) çözeltisinde 70°C'de 1 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda numuneler çözeltiden çıkartılarak yüzeyde bulunan safsızlıklardan kurtulmak için saf su ile yıkanmıştır. Şekil 7.1'de poli(akrilik asit) çözeltisinde bekletilen numunelerin yüzeyinde meydana geldiği düşünülen değişim verilmiştir.



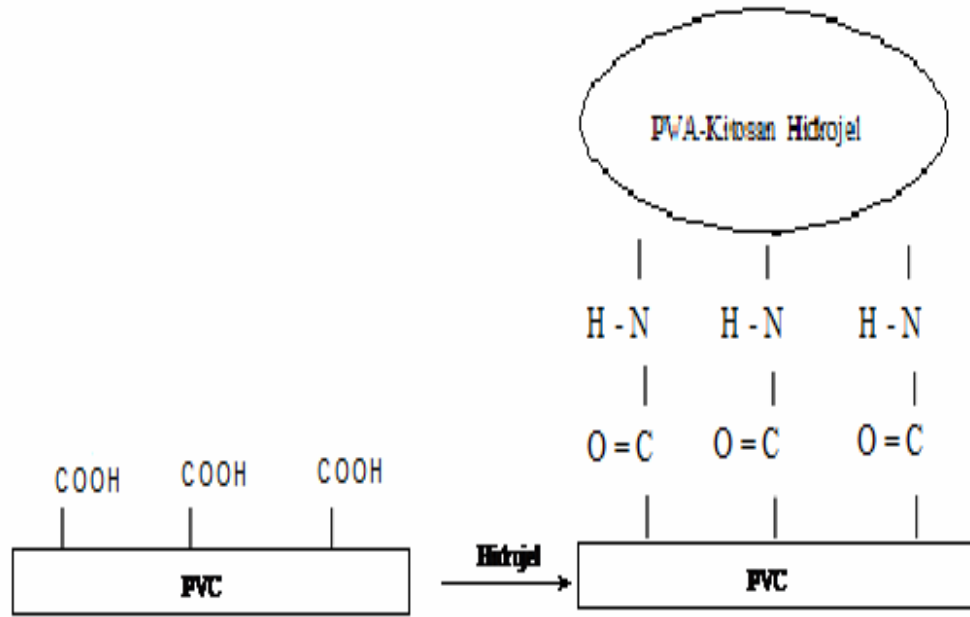
Şekil 7.1. Poli(akrilik asit) çözeltisinde bekletilen PVC numunelerinin yüzeyinde meydana geldiği düşünülen değişim

3. aşama:

Poli(akrilik asit) çözeltisinden çıkartılan numuneler, PVC kateter ve film yüzeylerinde oluşan karboksil gruplarının aktifleştirilmesi ve PVA/kitosan çözeltisinde bulunan amin gruplarıyla amid bağları oluşturması için 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) karbodiimid (EDC) çözeltisi içerisinde oda sıcaklığında 1 saat mekanik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak bekletilmiştir. Çözelti, 30 mL saf suda 0.1 g EDC çözülerek hazırlanmıştır.

4. aşama:

Bir sonraki basamakta, yüzeyi aktifleştirilen PVC kateter ve film numuneleri daha önce hazırlanan PVA/kitosan hidrojeline bağlanması için EDC çözeltisinden çıkartılır çıkartılmaz bekletilmeden hidrojele daldırılmış ve 1 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. 1 saat sonunda hidrojel içerisinden çıkarılan PVC kateter ve film numuneleri 60°C 'lik etüvde 20 dakika boyunca kurutulmuştur. Şekil 7.2'de PVA/kitosan hidrojeline daldırılan numunelerde meydana geldiği düşünülen reaksiyon verilmiştir.



Şekil 7.2. PVA/kitosan hidrojeline daldırılan numunelerde meydana geldiği düşünülen reaksiyon

PVC yüzeyinin PVA/kitosan hidrojelini ile kaplanmasında plazma işleminin kullanılması

PVC kateter ve film yüzeyine PVA/kitosan hidrojelini kaplanması 4 aşamalı bir işlem olmakla birlikte oldukça uzun zaman almaktadır. İlk iki aşama olan PVC numunelerin kromik anhidrit çözeltisinde 24 saat bekletilmesi ve ardından poliakrilik asit çözeltisinde 70°C'de 1 saat bekletilmesi işlemleri tek aşamada ve çok daha kısa sürede plazma işlemi ile yapılabileceği düşünülmüştür. Bu kapsamda PVC kateter ve film numuneleri 180 W (RF) plazma gücünde ve 20 dakika plazma süresinde akrilik asit monomeri ile plazma işlemine tabi tutularak yüzeyde -COOH grupları oluşturulmuş, arkasından EDC çözeltisi içinde 1 saat bekletilmiş ve sonrasında PVA/kitosan hidrojeline daldırılarak kaplama işlemi tamamlanmıştır.

7.3. Numunelerin Karakterizasyonu

7.3.1. Kimyasal yapı karakterizasyonu

FTIR spektroskopisi

Polipropilen ve poli(vinil klorür) film numunelerinin ve sentezlenen hidrojellerin yüzeylerindeki kimyasal yapı değişimlerinin incelenmesi için Jasco 480 plus FTIR spektrometresi ile Thermo Nicolet 6700 FTIR spektrometresi kullanılmıştır.

7.3.2. Yüzey karakterizasyonu

Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM)

Numunelerinin yüzey topolojileri Omicron VT STM/AFM needle sensor (tapping mode) cihazı ve Park System XE 70 AFM cihazı ile $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ve $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ alanda taranmış ve yüzey pürüzlülük, R^2 değerleri her bir numune için hesaplanmıştır.

Temas açısı analizi

Krüss DSA 100 cihazıyla numunelerin deiyonize suyla yaptığı temas açısı değerleri belirlenmiştir. Plazma modifikasyonu görmüş olan filmlerin temas açısı analizleri, her bir numune için 1 ay süreyle yapılarak zamana göre yüzey özelliklerinin değişimleri incelenmiştir. Temas açısı ölçme çalışmalarında film numunelerinin farklı noktalarından üç ölçüm alınarak ortalama bir değer belirlenmiştir.

Yüzey Enerjisi Hesaplaması

Krüss DSA 100 Temas Açısı Cihazı ile deiyonize suyun yanısıra farklı sıvılar (formamit, etilen glikol, diiyodometan) ile de temas açısı ölçümleri alınmıştır. Bu

ölçümlerden yararlanılarak işlem görmüş ve görmemiş filmlerin yüzey enerjileri hesaplanmıştır.

7.3.3. Termal karakterizasyon

Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA analizleri için Setaram Setsys Evolution 1750 cihazı kullanılmıştır. Bütün analizler, azot atmosferinde 10 °C/min ısıtma hızıyla 25 °C'dan 700 °C'ye kadar gerçekleştirilmiştir.

Diferansiyel Termal Analiz (DTGA)

DTGA analizleri için Setaram Setsys Evolution 1750 cihazı kullanılmıştır. Bütün analizler, azot atmosferinde 10 °C/min ısıtma hızıyla 25 °C'dan 700 °C'a kadar gerçekleştirilmiştir.

8. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

8.1. PVC Yüzeylerin Plazma ile Modifikasyonu ve Karakterizasyon Sonuçları

8.1.1. FTIR spektroskopisi sonuçları

Farklı koşullarda plazma işlemine tabi tutulan poli(vinil klorür) filmler ile yüksek saflıktaki NaCl kristallerinin FTIR (Fourier Transform Infrared) spektraları bu bölümde sunulmuştur. Uygulanan plazma polimerleşmesi sonucunda kimyasal yapıdaki değişim NaCl kristalleri üzerinde daha net görüldüğü için NaCl kristalleri kullanılmıştır.

Poli(propilen) ve poli(vinil klorür) film yüzeylerinin kaplandığı plazma polimerleri Aldrich firmasından temin edilen N-vinil-2-pirolidon, alilamin, N,N-dimetilakrilamit ve akrilik asit kimyasallarıdır.

N-vinil-2-pirolidon, N,N-dimetilakrilamit ve akrilik asit monomerlerinin kullanıldığı plazma işlemlerinde herhangi bir polimerleşme ile karşılaşılmazken, alilamin monomerinin kullanıldığı plazma işlemlerinde yüzeyde amin içeren polimer yapısının oluştuğu gözlenmiştir.

NaCl kristal yüzeylerinin FTIR spektrumları

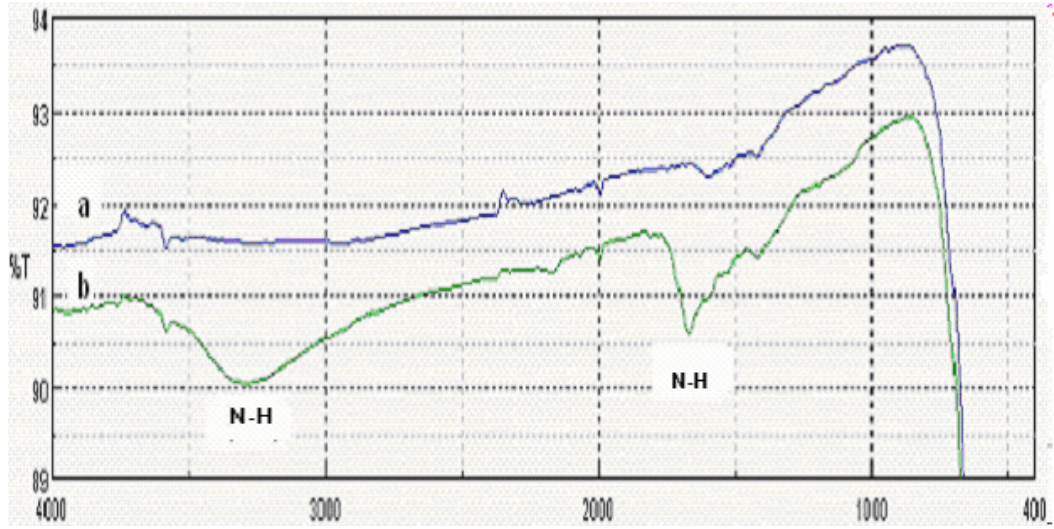
NaCl ile ilgili yapılan plazma çalışmalarında monomer olarak sıvı fazdaki N-vinil-2-pirolidon, N,N-dimetilakrilamit ve akrilik asit kullanıldığında NaCl kristallerinin FTIR spektrumlarında herhangi bir pik oluşumu yani polimerleşme ile karşılaşılmamıştır. Monomer olarak sıvı fazdaki alilaminin kullanıldığı plazma çalışmalarında ise NaCl kristal yüzeyinde 1666 cm^{-1} ve 3301 cm^{-1} dalgaboyları dolaylarında pikler görülmüştür (Şekil 8.1. ve Şekil 8.2.). Bu sonuç alilamin bileşiğindeki amin grubunun NaCl kristali yüzeyinde ve dolayısıyla film numune yüzeylerinde amin içerikli plazma polimerleri

oluşturduğunu göstermektedir. Desai ve arkadaşlarının 2004 yılındaki çalışmasında N-H gerilme titreşiminin $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasında geniş band pik verdiği görülmüştür [112]. Gancarz ve arkadaşlarının 2002 yılındaki çalışmasında N-H gerilme titreşiminin $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda pik verdiği görülmüştür [113]. Tran ve arkadaşlarının 2008 yılındaki çalışmasında alilamin plazması ile $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları aralığında oluşan geniş band pikin N-H gerilme titreşiminden ve 1600 cm^{-1} dalga boyları aralığında oluşan pikin N-H eğilme titreşiminden kaynaklandığı ve ayrıca hidrofilikliğin alilaminin ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) yapısında bulunan amin grubundan kaynaklandığı belirtilmiştir [102].

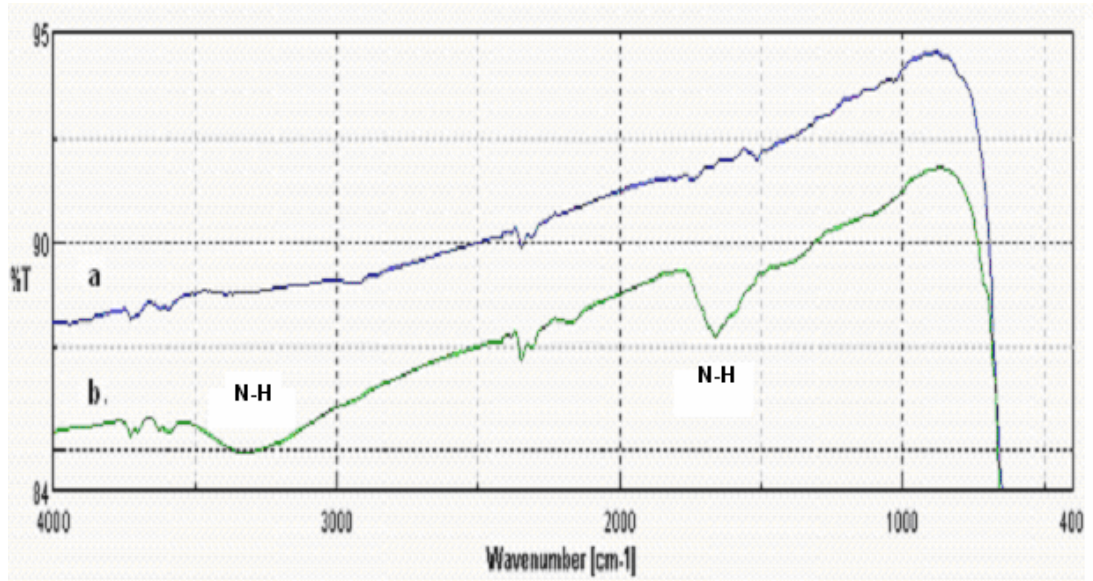
N-vinil-2-pirolidon, N,N-dimetilakrilamit ve akrilik asit monomerleriyle yapılan plazma çalışmalarında FTIR spektrumunda herhangi bir pik görülmemiştir. Bu da yüzeyde bir polimerleşme olmadığını göstermektedir. Bu monomerler ile yapılan çalışmalarda polimerleşme sağlanamamasının buna karşın alilamin ile yapılan çalışmalarda polimerleşme oluşumunun sebebi; kullanılan diğer monomerlerin kaynama noktalarının alilamine göre daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek kaynama noktasına sahip olan bu monomerlerin buhar faza geçişi zor olmaktadır. Bu yüzden plazma sistemi ile yapılan çalışmalarda, yüzeyde polimerleşme sağlayabilmek için, genellikle düşük kaynama noktasına sahip monomerler tercih edilmektedir.

PP film yüzeylerinin FTIR sonuçları

Polipropilen film numunesi ile ilgili yapılan çalışmalarda monomer olarak N-vinil-2-pirolidon kullanılmıştır. Plazma koşulları olarak 40 W (RF) plazma gücü, 30 ve 60 dakika plazma süreleri uygulanmıştır. Plazma işleminden sonra FTIR spektrasında herhangi bir pike rastlanmamıştır. Buda film yüzeyinde polimerleşme işleminin gerçekleşmediğini göstermektedir.



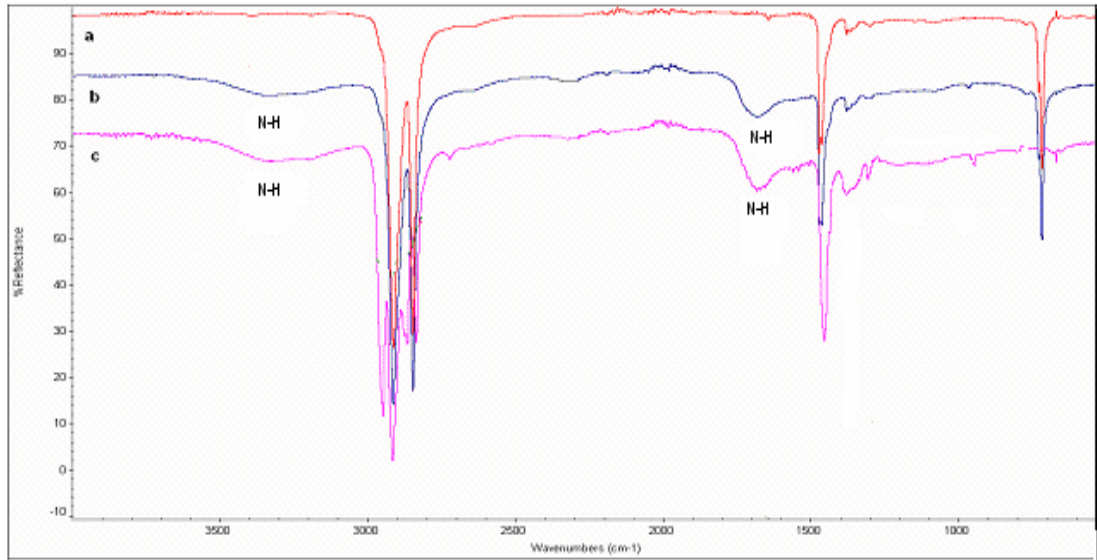
Şekil 8.1. 40 W (RF) plazma gücü ve 30 dakika plazma süresi koşullarında alilamin plazma polimer FTIR spektrumu, a) işlem görmemiş NaCl kristali, b) NaCl-AM40W(RF)30M



Şekil 8.2. 40 W (RF) plazma gücü ve 60 dakika plazma süresi koşullarında alilamin plazma polimer FTIR spektrumu, a) işlem görmemiş NaCl kristali, b) NaCl-AM40W(RF)60M

PVC film yüzeylerinin FTIR sonuçları

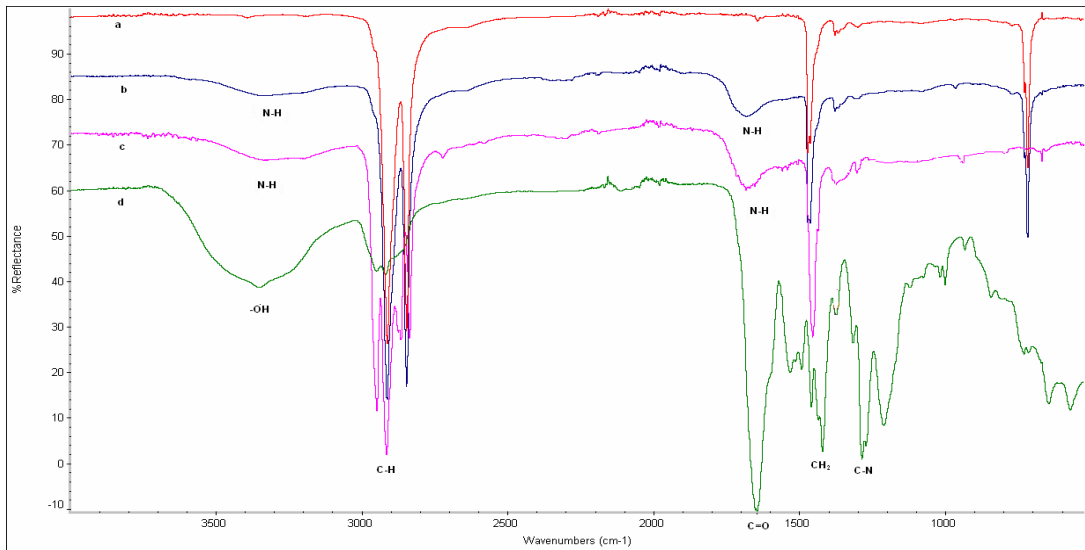
PVC film numunelerine 40 W (RF), 180 W (RF) ve 1080 W (LF) güçte, farklı plazma sürelerinde plazma koşulları uygulanmıştır. Monomer olarak N-vinil-2-pirolidon, N,N-dimetilakrilamit ve akrilik asit kullanıldığında herhangi bir polimerleşme görülmemiştir. Monomer olarak alilamin kullanıldığında ise 3351 ve 1639 cm^{-1} dalgaboyları civarında pikler görülmüştür. Bu pikler N-H gerilme ve eğilme titreşiminden kaynaklanan piklerdir. Şekil 8.3’de işlem görmemiş ve alilamin plazmasına tabi tutulmuş PVC filmlerin FTIR spektralleri görülmektedir.



Şekil 8.3. İşlem görmemiş ve 40 W güçte farklı sürelerde işlem görmüş PVC filmlerinin FTIR spektralleri; a) orijinal PVC, b) PVC-AM40W(RF)60M, c) PVC-AM40W(RF)30M

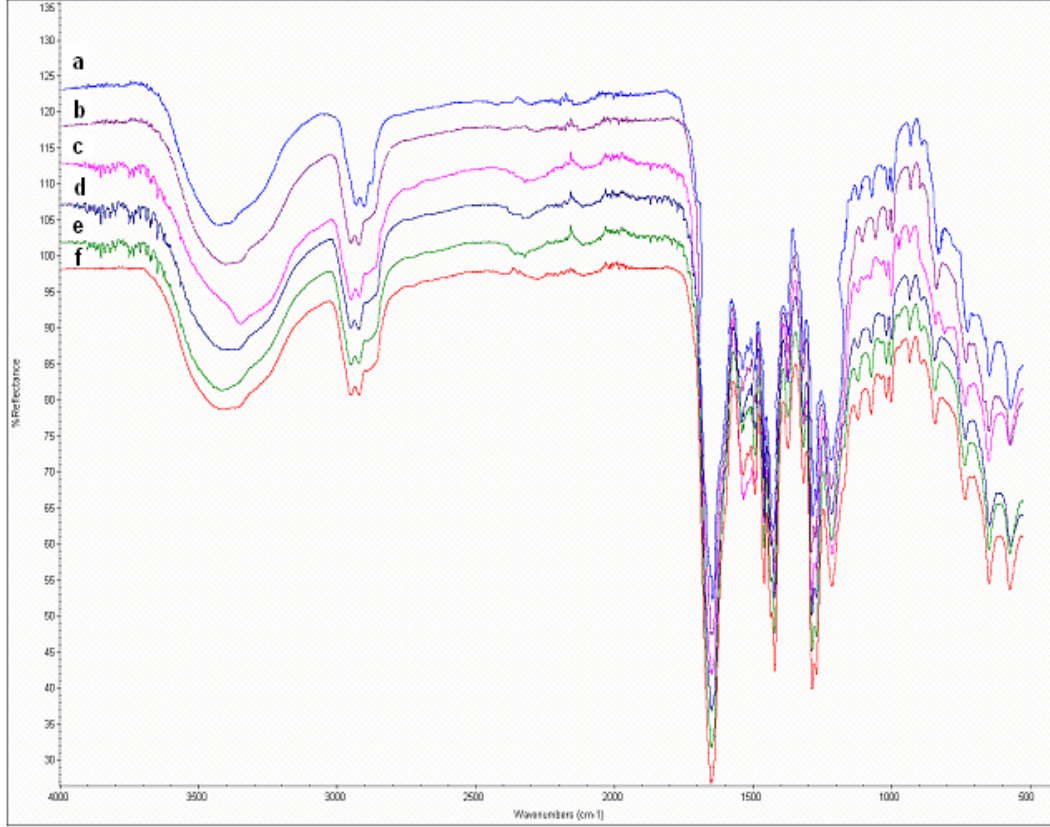
Farklı plazma koşullarında ve farklı monomer ve gazlarla işlem görmüş PVC film numuneleri İstem Medikal A.Ş’den temin edilen poli(vinil pirolidon) (PVP) çözeltisine daldırılmış sonrasında etüvde 50°C’de 20 dakika kurutulmuştur. Şekil 8.4’de işlem görmemiş, 40 W (RF) plazma gücünde farklı plazma sürelerinde alilamin plazmasına tabi tutulmuş ve 40 W (RF) plazma gücünde 60 dakika boyunca alilamin plazmasına tabi tutulduktan sonra PVP çözeltisine daldırılmış PVC filmlerin FTIR spektralleri görülmektedir. Plazma işlemine tabi

tutulmuş PVC filmin, PVP çözeltisine daldırıldıktan sonra 3436 cm^{-1} dalga boyu civarında çok geniş bir pik verdiği gözlenmiştir. Bu pik film yüzeyine bağlanan -OH gruplarından kaynaklanan piktir. -OH grupları ortamda bulunan suyu yapıya bağlarlar. N-H gerilme titreşiminden kaynaklanan pik ve -OH gerilme titreşiminden kaynaklanan pik aynı dalga boyları civarında olup birbirleriyle çakışmaktadır. Fakat -OH piki çok daha geniş bir band aralığında görüldüğü ve N-H gerilme titreşiminden kaynaklanan pikin yoğunluğu zayıf olduğu için N-H piki burada gözükmemektedir. Hidrojellerin yapısında -OH , -NH_2 gibi hidrofilik gruplar bulunur. Bu gruplar ile su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarından dolayı hidrojeller şişer. 1652 cm^{-1} dalga boyu civarında C=O bağından kaynaklanan ve 1294 cm^{-1} dalga boyu civarında N-C gerilme titreşiminden kaynaklanan pikler görülmektedir. Ayrıca 1440 cm^{-1} dalga boyu civarında -CH_2 bağından kaynaklanan ve 2950 cm^{-1} dalga boyu civarında C-H gerilme titreşiminden kaynaklanan pikler de görülmektedir.



Şekil 8.4. İşlem görmemiş, 40 W (RF) güçte farklı sürelerde işlem görmüş ve 40 W (RF) güçte 60 dakika plazma işlemi gördükten sonra PVP içeren hidrojele daldırılmış PVC filmlerin FTIR spektralleri, a) orijinal PVC, b) PVC-AM40W(RF)60M, c) PVC-AM40W(RF)30M, d) PVC-AM40W(RF)60M + PVP

Plazma işlemleri gören tüm filmler PVP çözeltisine daldırıldıktan sonra aynı dalgalarda pikler vermiştir (Şekil 8.5.).



Şekil 8.5. 40W(RF) güçte farklı sürelerde işlem gördükten sonra PVP çözeltisine hidrojele daldırılmış PVC filmlerinin FTIR spektraları, a)PVC-NVP40W(RF)30M+PVP, b)PVC-NVP40W(RF)5M+PVP, c)PVC-AM40W(RF)60M+PVP, d)PVC-AM40W(RF)30M+PVP, e)PVC-AR40W(RF)5M+PVP, f) PVC-O₂40W(RF)5M+PVP

8.1.2. Yüzey temas açısı değerleri

Temas açısı ya da değme açısı ölçme tekniğiyle bir katı veya sıvı malzemenin yüzey polarlığı hakkında bilgi sahibi olunabilir. Bu yöntemde farklı yüzey enerjilerine sahip olan referans sıvılar kullanılabilmektedir. Bu kullanılan referans sıvıların özellikleri yüzey enerjilerine göre apolar ya da polar olarak iki gruba ayrılmaktadır. Bu referans sıvılar içersinden kullanılabilecek olan deiyonize su yardımıyla yüzey polarlığı hakkında bilgi

sahibi olunmak istenen malzemenin hidrofilik ya da hidrofobik karakteri araştırılabilir. Genel olarak, hidrofobik karakter gösteren malzemelerin moleküller arası bağların zayıf olduğu ve düşük yüzey gerilimi gösterdiği bilinmektedir [114, 115]. Buna karşılık olarak hidrofilik karakterde olan malzemelerin daha yüksek yüzey gerilimine sahip olması beklenir. Deiyonize su, polar bir bileşik olduğundan temas açısı ölçülmesi istenen malzeme de polar yapıda grupları barındırıyorsa temas açısının düşük olması beklenir.

Ar, O₂ gazları ve monomer olarak N-vinil-2-pirolidon, alilamin ve N,N-dimetilakrilamit kullanılarak yapılan çalışmaların temas açısı değerleri Çizelge 8.1'de verilmiştir. Plazma işleminden hemen sonra çekilen temas açısı resimleri ise Resim 8.1'de görülmektedir. Bu verilere göre, PP ve PVC filmlerin plazma işlemine tabi tutulmadan önceki suyla (deiyonize) yaptığı temas açısı değerleri sırasıyla 104,8° ve 116,4° iken plazma işlemi sonrası bu değerlerden daha düşük değerler elde edildiği görülmüştür. Böylece film yüzeylerine hidrofilik özellik kazandırılmıştır. Alilamin monomeri kullanılarak yapılan çalışmalarda çok daha düşük temas açısı değerleri elde edilmiştir. Bunun sebebi film yüzeyinde elde edilen polimerleşme olabilir. FTIR spektralarında NH₂ pik oluşumu gözlenmiştir ve amin gruplarının hidrofiliklik kazandırdığı bilinmektedir.

N-vinil-2-pirolidon plazması uygulanmış PVC filmde en iyi hidrofiliklik değeri (49,6°) 40 W (RF) güçte, 5 dakika plazma süresinde; alilamin plazması uygulanmış PVC filmde en iyi hidrofiliklik değeri (5,2°) 180 W (RF) güçte, 10 dakika plazma süresinde elde edilmiştir. Ayrıca önce N-vinil-2-pirolidon monomerine daldırılıp sonra alilamin plazması uygulanmış PVC filmlerin hidrofilikliklerinin diğer numunelere oranla çok daha iyi olduğu görülmüştür. Bu şekilde işlem görmüş filmlerde, temas açısı değerinin 0° ye kadar düştüğü gözlenmiştir.

Numunelerin ayrıca 15, 20 ve 30 gün sonraki temas açılarına da bakılmış ve bu değerlerde ilk günki değerlere oranla artış gözlenmiştir. Bu artışın, film

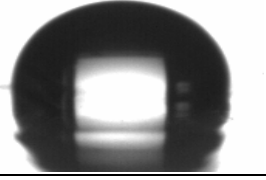
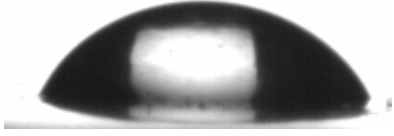
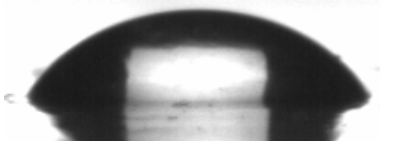
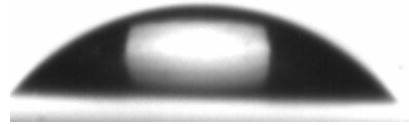
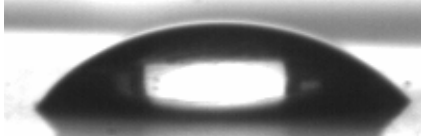
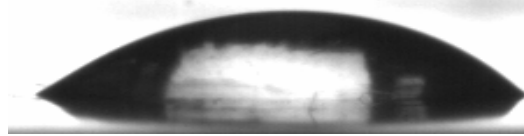
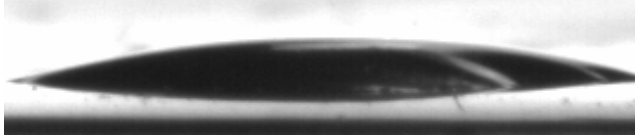
yüzeylerinin hava gibi polar olmayan bir çevreyle temas ederek polar grupların yüzeyden ayrılması ve polar olmayan grupların yüzeyde oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Temas açısı değerlerindeki bu artışa rağmen işlem görmüş filmlerin çoğunun 30 gün sonraki temas açısı değerlerinin 90° nin üzerine çıkmadığı yani hidrofilikliklerini korudukları görülmüştür (Çizelge 8.1).

Çizelge 8.1. Orijinal ve işlem görmüş PP ve PVC filmlerinin temas açıları

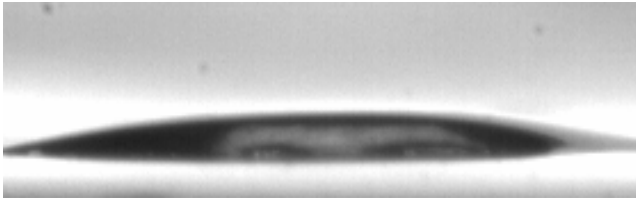
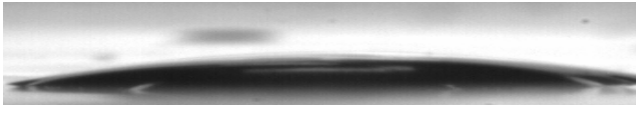
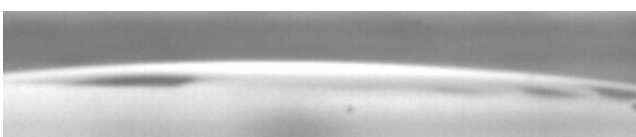
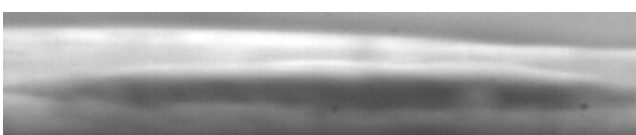
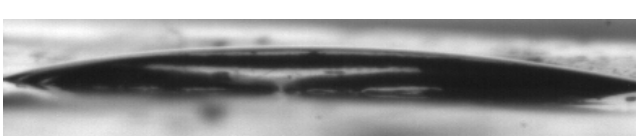
Numune Kodu	İlk gün	15 gün sonra	20 gün sonra	30 gün sonra
ORJİNAL PP	104,8°			
PP-NVP40W(RF)30M	73,4°	67,1°	70,9°	69,8°
PP-NVP40W(RF)60M	63,0°	71,0°	73,2°	74,7°
PP-O ₂ -NVP40W(RF)30M	69,2°	68,7°	72,9°	71,0°
ORJİNAL PVC	116,4°			
PVC-AR40W(RF)5M	74,0°	77,1°	81,0°	84,8°
PVC-AR40W(RF)4M	68,1°	63,6°	76,2°	70,6°
PVC-AR40W(RF)3M	72,9°	74,4°	72,4°	83,5°
PVC-AR40W(RF)2M	70,1°	86,0°	86,3°	83,1°
PVC-AR40W(RF)1M	65,0°	68,5°	81,9°	81,8°
PVC-O ₂ -40W(RF)5M	70,8°	71,7°	82,7°	79,1°
PVC-O ₂ -40W(RF)4M	63,7°	63,3°	76,2°	79,4°
PVC-O ₂ -40W(RF)3M	69,3°	74,5°	75,5°	83,8°
PVC-O ₂ -40W(RF)1M	68,5°	77,7°	87,3°	75,8°
PVC-NVP40W(RF)60M	67,8°	82,0°	79,6°	79,3°
PVC-NVP40W(RF)30M	70,6°	77,2°	82,0°	79,0°
PVC-NVP40W(RF)15M	71,4°	77,7°	76,3°	85,3°
PVC-NVP40W(RF)10M	70,6°	77,7°	84,0°	83,0°
PVC-NVP40W(RF)5M	49,6°	59,1°	71,7°	80,6°
PVC-AR40W(RF)1M-NVP(RF)40W60M	53,8°	70,5°	76,0°	77,7°
PVC-AR40W(RF)1M-NVP40W(RF)30M	67,8°	71,9°	74,0°	78,2°
PVC-AR40W(RF)1M-NVP40W(RF)10M	64,8°	76,0°	78,3°	73,0°
PVC-O ₂ 40W(RF)1M-NVP40W(RF)60M	56,1°	73,4°	81,8°	82,1°
PVC-O ₂ 40W(RF)1M-NVP40W(RF)30M	62,3°	79,2°	76,5°	71,5°
PVC-O ₂ 40W(RF)1M-NVP40W(RF)10M	67,9°	80,3°	78,8°	76,3°
PVC-N ₂ 40W(RF)1M-NVP40W(RF)60M	74,2°	94,1°	70,6°	84,6°
PVC-N ₂ 40W(RF)1M-NVP40W(RF)30M	62,3°	81,2°	83,7°	89,6°
PVC-AM40W(RF)60M	12,0°	70,7°		76,1°
PVC-AM40W(RF)30M	19,4°	76,6°		71,9°

Çizelge 8.1. (Devam) Orijinal ve işlem görmüş PP ve PVC filmlerinin temas açıları

PVC-AM40W(RF)15M	44,3°	72,1°		85,1°
PVC-AM40W(RF)5M	79,2°			
PVC-O ₂ AM40W(RF)15M	68,9°	78,7°		82,3°
PVC-O ₂ 180W(RF)5M-AM150W(RF)20M	59,5°	59,9°		70,3°
PVC-O ₂ 180W(RF)2M-AM150W(RF)20M	55,0°	72,6°		83,6°
PVC-AM180W(RF)10M	8,7°	29,7°		50,4°
PVC-AM180W(RF)15M	40,7°	49,1°		73,1°
PVC-NVP180W(RF)15M	63,9°	78,7°		85,3°
PVC-(%50NVP+%50AM) 180W(RF)15M	28,3°	82,4°		93,2°
PVC-AR180W(RF)15M	51,3°	84,7°		86,4°
PVC-AR1080W(LF)15M	44,6°	57,0°		68,1°
PVC-AR1080W(LF)5M	45,0°	84,7°		90,0°
PVC-O ₂ 1080W(LF)15M	71,5°	79,6°		83,3°
PVC-O ₂ 1080W(LF)5M	63,9°	57,8°		60,1°
(PVC+NVP)-AM180W(RF)30M	4,1°	9,6°		73,8°
(PVC+NVP)-AM180W(RF)15M	0°	4,8°		21,0°
(PVC+NVP)-AM180W(RF)10M	0°	15,5°		50,6°
(PVC+NVP)-AM1080W(LF)15M	32,8°	36,4°		51,9°
(PVC+AM)-NVP180W(RF)15M	8,2°	76,2°		80,0°
(PVC+AAc)-AM180W(RF)15M	5,7°	23,3°		48,9°
PVC-NNDMA180W(RF)15M	70,6°	82,1°		86,4°
PVC-AR180W(RF)1M-NNDMA180W(RF)20M	65,8°	67,8°		76,9°
(PVC+%0.1BP)-AR180W(RF)1M-NNDMA180W(RF)20M	46,1°	63,1°		68,0°

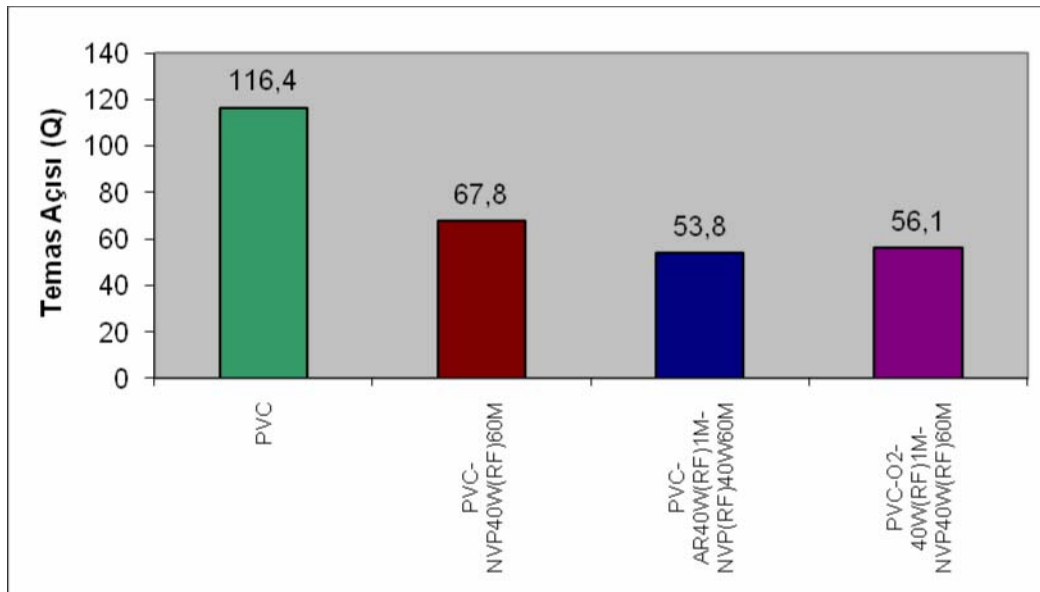
Numune Kodlamaları	İlk gün	Temas açı resimleri
ORİJİNAL PVC	116,4 °	
PVC-AR40W(RF)1M	65,0°	
PVC-O ₂ 40W(RF)4M	63,7°	
PVC-NVP40W(RF)5M	49,6°	
PVC-O ₂ 40W(RF)1M-NVP40W(RF)60M	56,1°	
PVC-AR40W(RF)1M-NVP40W(RF)60M	53,8°	
PVC-AM40W(RF)15M	44,3°	
PVC-AM40W(RF)30M	19,4°	

Resim 8.1. Orijinal PVC ve işlem görmüş PVC filmlerinin temas açı değeri ve resimleri

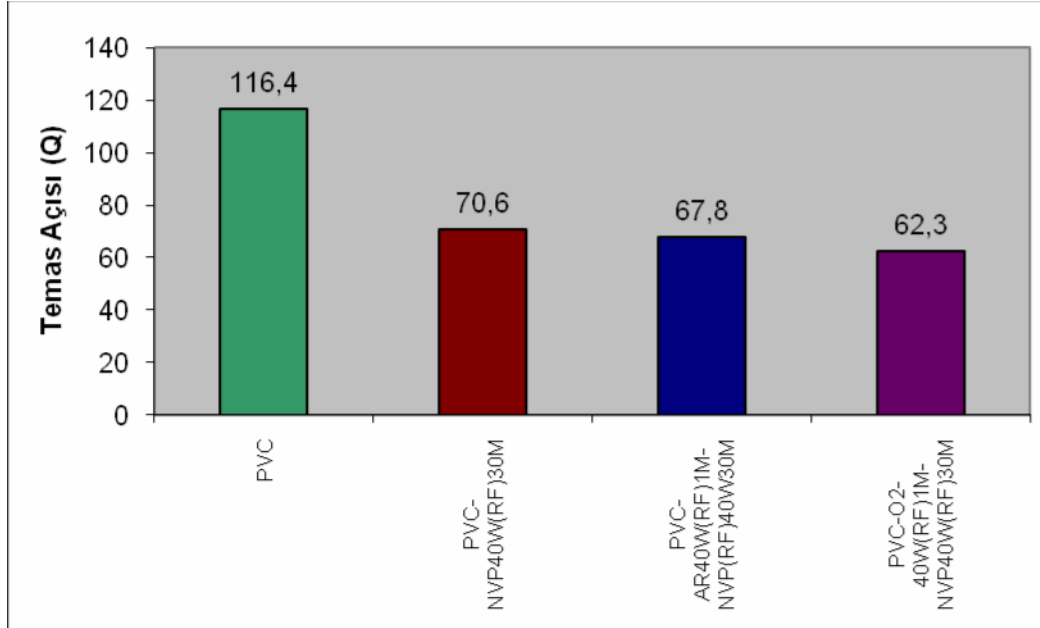
PVC-AM40W(RF)60M	12,0°	
PVC-AM180W(RF)10M	5,2°	
PVC- (%50NVP+%50AM) 180W(RF)15M	28,3°	
(PVC+NVP)- AM180W(RF)15M	0°	
(PVC+NVP)- AM180W(RF)10M	0°	
(PVC+AM)- NVP180(RF)15M	8,2°	
(PVC+AAc)- AM180W(RF)15M	5,7°	
(PVC+%0.1BP)- AR180W(RF)1M- NNDMA180W(RF)20M	46,1°	

Resim 8.1. (Devam) Orijinal PVC ve işlem görmüş PVC filmlerinin temas açısı değeri ve resimleri

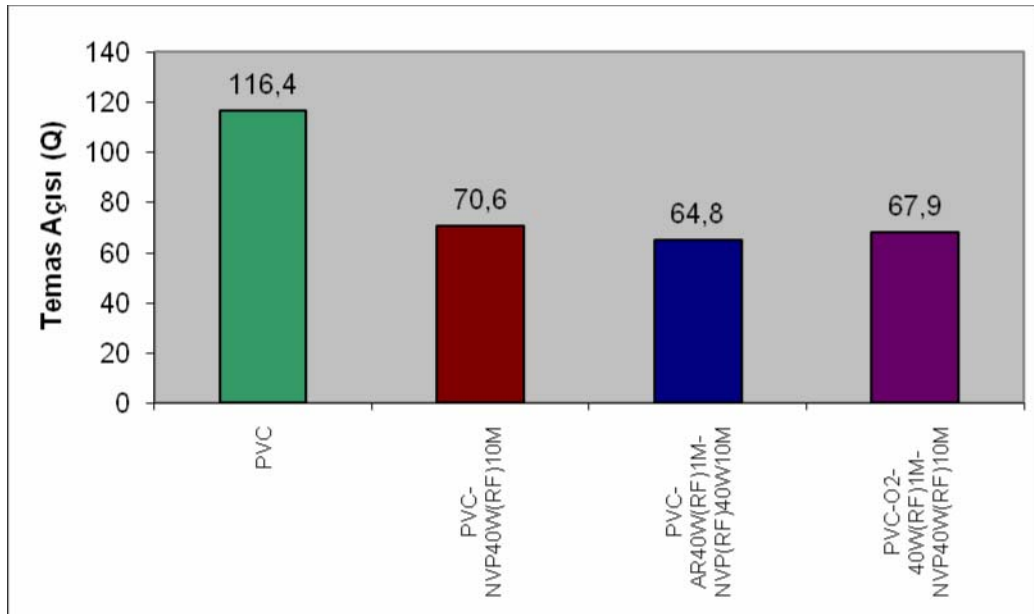
PVC film yüzeylerine N-vinil-2- pirlidon plazması uygulanmadan önce film yüzeylerinin argon veya oksijen gazları ile aktif hale getirilmesinin yüzeylerin hidrofilikliklerini arttırdığı görülmüştür (Şekil 8.6-Şekil 8.8). Örneğin 40 W (RF) plazma gücünde, 60 dakika boyunca N-vinil-2-pirlidon plazması uygulanan PVC filmin temas açısı değeri $67,8^\circ$ iken, önce oksijen plazmasına tabi tutulup sonrasında aynı plazma gücü ve süresinde N-vinil-2-pirlidon plazması uygulanan PVC filmin temas açısı değeri $56,1^\circ$ değerine, önce argon plazmasına tabi tutulup sonrasında aynı plazma gücü ve süresinde N-vinil-2-pirlidon plazması uygulanan PVC filmin temas açısı değeri ise $53,8^\circ$ değerine düşmüştür.



Şekil 8.6. Yüzeye önce oksijen veya argon plazması uygulanmasının temas açısı değerine etkisi (monomer: N-vinil-2-pirlidon, plazma gücü: 40W (RF), plazma süresi: 60 dakika)

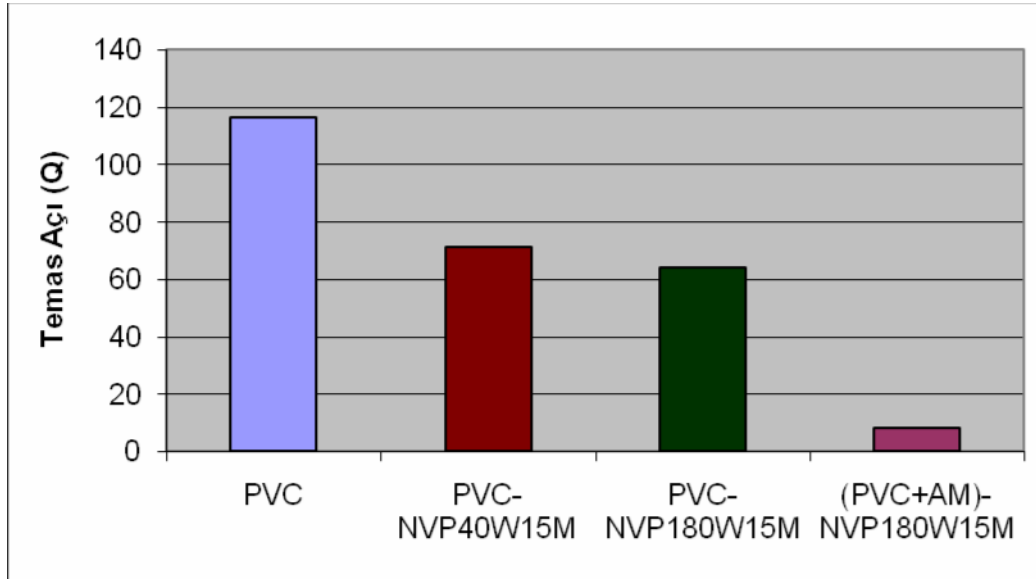


Şekil 8.7. Yüzeye önce oksijen veya argon plazması uygulanmasının temas açısı değerine etkisi (monomer: N-vinil-2-pirolidon, plazma gücü: 40W (RF), plazma süresi: 30 dakika)

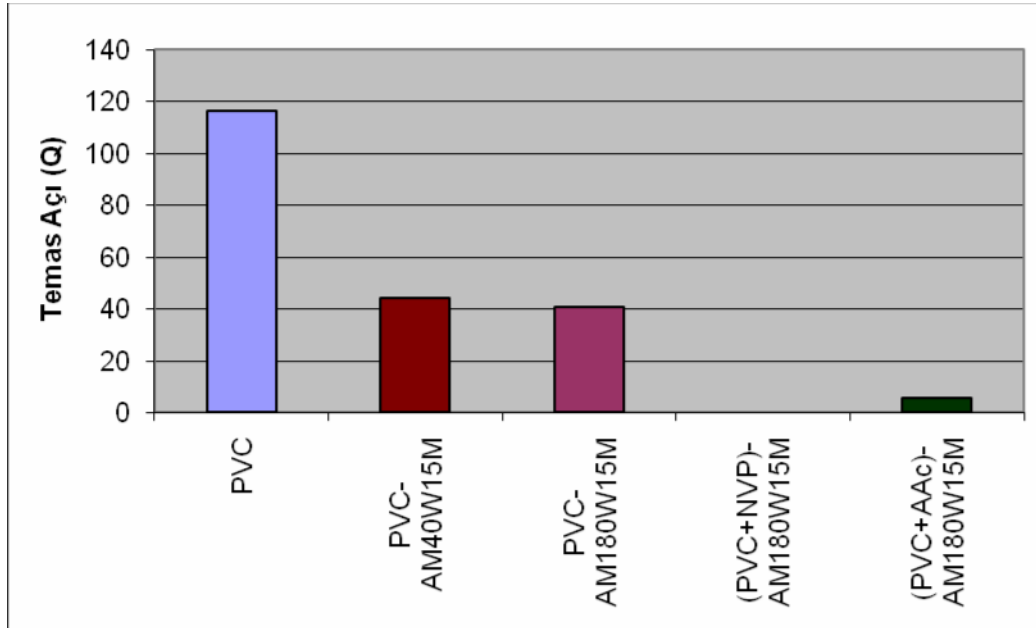


Şekil 8.8. Yüzeye önce oksijen veya argon plazması uygulanmasının temas açısı değerine etkisi (monomer: N-vinil-2-pirolidon, plazma gücü: 40W (RF), plazma süresi: 10 dakika)

Ayrıca PVC film yüzeylerine plazma uygulanmadan önce film yüzeyini hidrofilik bir monomere daldırarak sonrasında plazma işlemi uygulamanın yüzeylerin hidrofilik özelliklerini arttırdığı gözlenmiştir (Şekil 8.9, Şekil 8.10). Örneğin 180 W (RF) plazma gücünde, 15 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon plazması uygulanan PVC filmin temas açısı değeri $63,9^\circ$ iken, önce alilamin monomerine 1 dakika boyunca daldırılıp sonrasında 180 W (RF) plazma gücünde, 15 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon plazması uygulanan PVC filmin temas açısı değerinin $8,2^\circ$ ye düştüğü görülmüştür..



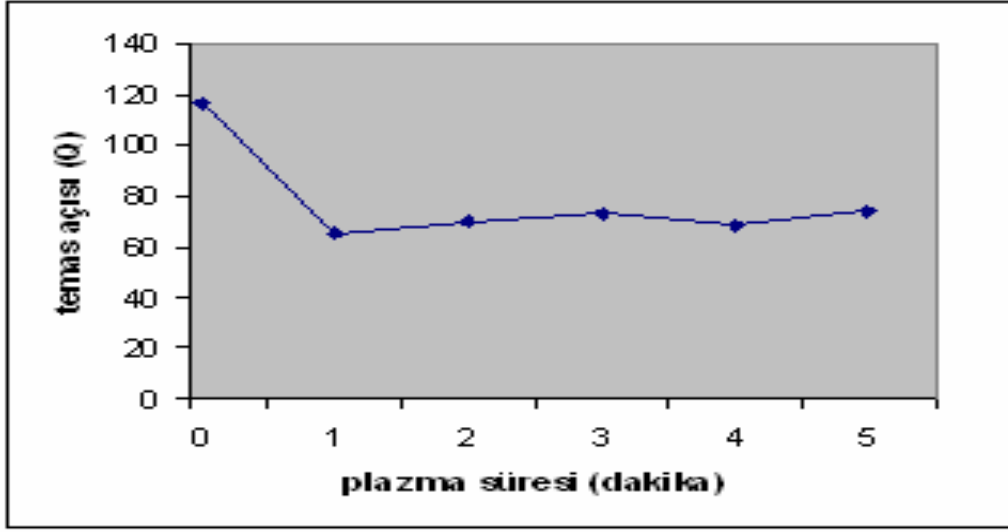
Şekil 8.9. PVC film yüzeyinin plazma öncesi alilamin monomerine daldırılmasının temas açısı değerine etkisi (plazma monomeri: N-vinil-2-pirolidon, plazma süresi: 15 dakika)



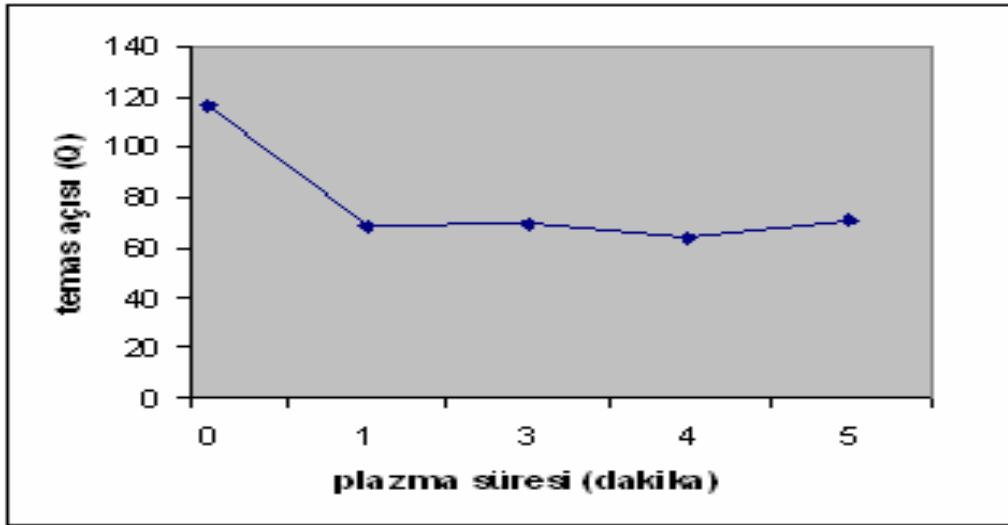
Şekil 8.10. PVC film yüzeyinin plazma öncesi N-vinil-2-pirolidon veya akrilik asit monomerine daldırılmasının temas açısı değerine etkisi (plazma monomeri: alilamin, plazma süresi: 15 dakika)

Yapılan plazma çalışmalarında plazma süresinin ve plazma gücünün hidrofiliklik üzerine etkisi de incelenmiştir. Sabit plazma gücünde işlem görmüş PVC filmlerin temas açısı değerlerine plazma süresinin etkisi Şekil 8.11- Şekil 8.20’de verilmiştir.

Şekil 8.11 ve Şekil 8.12’de görüldüğü gibi oksijen ve argon plazma işlemine tabi tutulan PVC filmlerde plazma işlem süresi 1 dakika olarak uygulandığında temas açısı değerinde büyük bir düşüş olmuştur. Plazma işlem süresi 3, 4 ve 5 dakika olarak uygulandığında PVC filmlerin temas açısı değerlerinde ilk değere göre küçük ölçüde artış ve azalışlar görülmektedir. Oksijen ve argon plazmada, plazma süresinin hidrofilikliğı çok fazla etkilememekte olduğu gözlenmiştir.

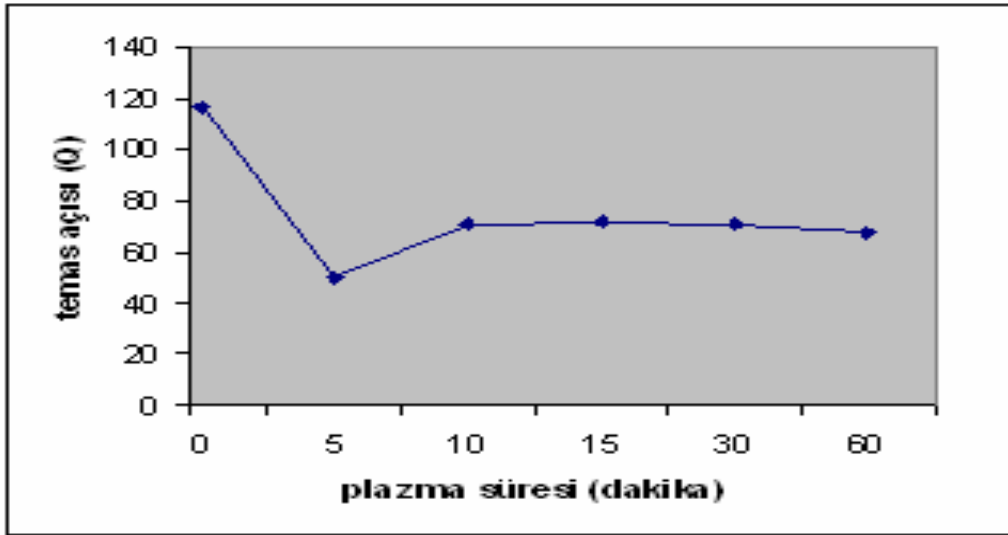


Şekil 8.11. Argon plazma uygulanmış PVC filmlerinin temas açısı değerlerine plazma süresinin etkisi (plazma gücü: 40 W (RF))

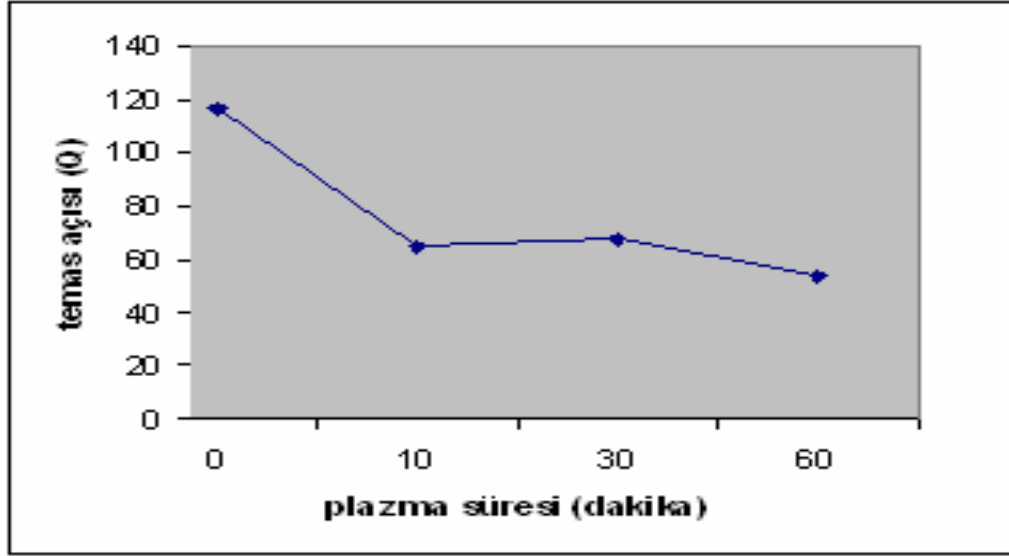


Şekil 8.12. Oksijen plazma uygulanmış PVC filmlerinin temas açısı değerlerine plazma süresinin etkisi (plazma gücü: 40 W (RF))

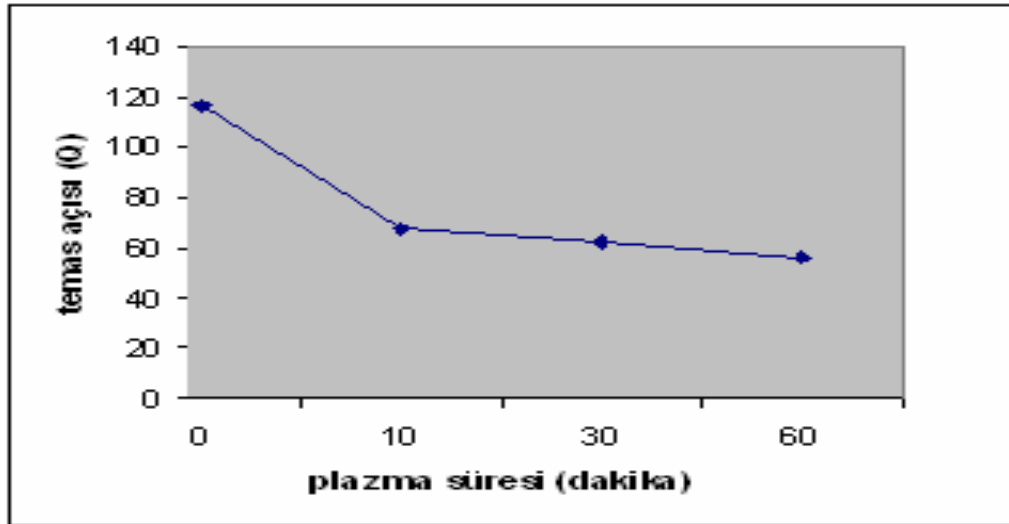
Şekil 8.13 incelendiğinde NVP plazması uygulanan PVC filmlerin 5 dakika plazma süresinde en düşük temas açısı değerini verdiği görülmektedir. 10 dakika plazma süresi uygulandığında ise PVC filmlerin temas açısı değeri 5 dakika plazma süresi uygulanan filmlere oranla daha yüksek çıkmıştır. 15, 30 ve 60 dakika plazma sürelerindeki PVC filmlerin temas açısı değerleri ise 10 dakika plazma süresine tabi tutulan PVC filmler ile birbirine yakın değerlerdedir.



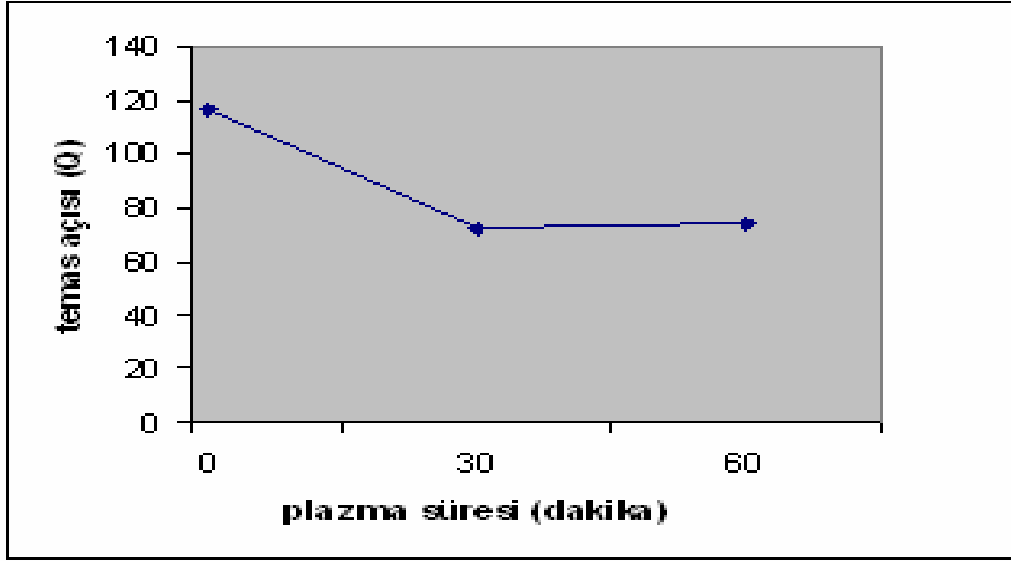
Şekil 8.13. N-vinil-2-pirolidon plazması uygulanmış PVC filmlerinin temas açısı değerlerine plazma süresinin etkisi (plazma gücü: 40 W (RF))



Şekil 8.14. Önce 1 dak. argon plazma uygulanmış, sonrasında N-vinil-2-pirolidon plazması uygulanmış PVC filmlerinin temas açısı değerlerine plazma süresinin etkisi (plazma gücü: 40W(RF))

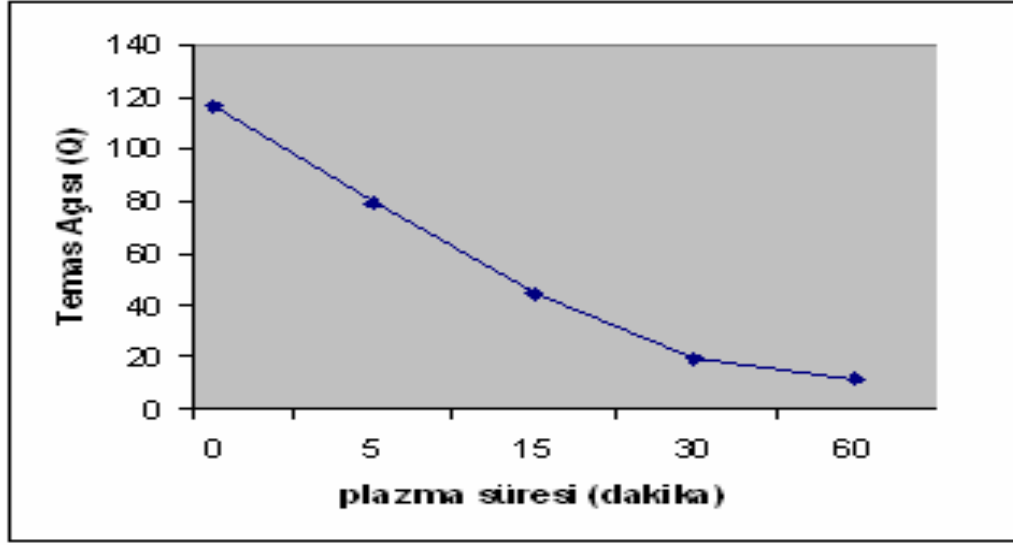


Şekil 8.15. Önce 1 dakika oksijen plazma uygulanmış, sonrasında N-vinil-2-pirolidon plazması uygulanmış PVC filmlerinin temas açısı değerlerine plazma süresinin etkisi (plazma gücü: 40W(RF))

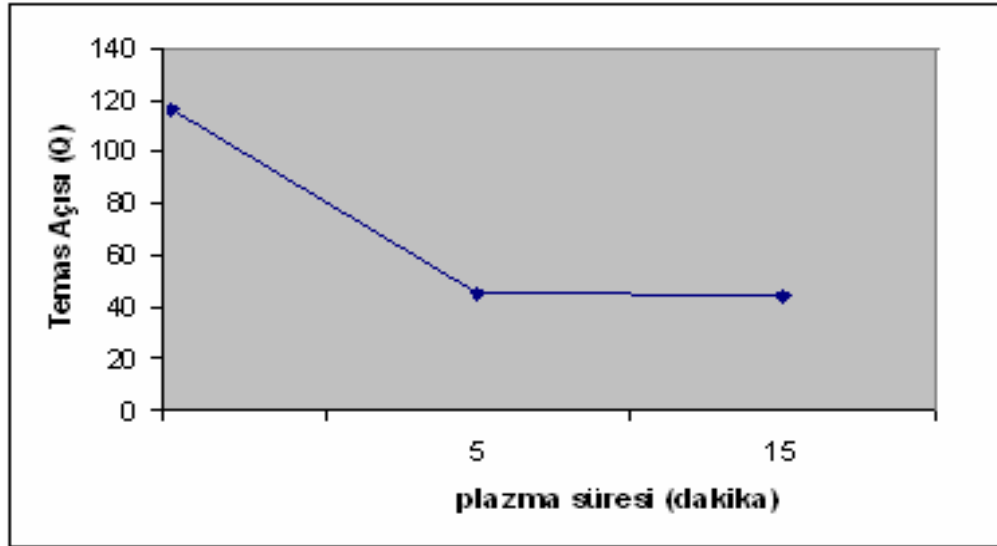


Şekil 8.16. Önce 1 dakika nitrojen plazma uygulanmış, sonrasında N-vinil-2-pirolidon plazması uygulanmış PVC filmlerinin temas açısı değerlerine plazma süresinin etkisi (plazma gücü: 40 W(RF))

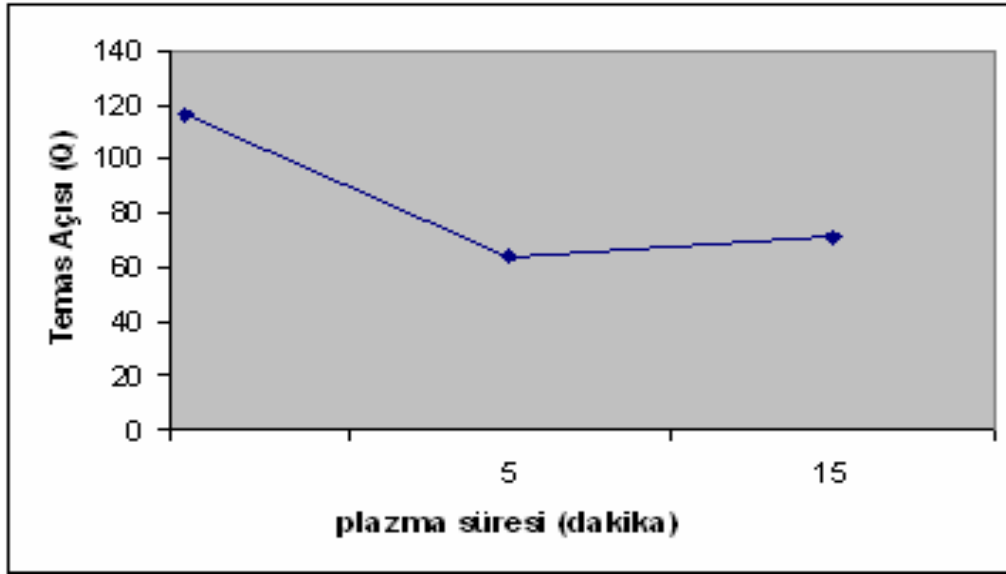
Şekil 8.17’de görüldüğü gibi alilamin plazması uygulanan PVC filmlerin temas açısı değerleri plazma işlem süresi arttıkça azalmaktadır. En düşük temas açısı değeri 60 dakika plazma işlem süresine tabi tutulan PVC filmde görülmüştür. Alilaminin yapısında bulunan amin grupları hidrofilik özellik taşıyan gruplardır. FTIR sonuçlarında da görüldüğü gibi 30 ve 60 dakika plazma sürelerinde uygulanan alilamin plazması ile yüzeyde amin grupları oluşmuş yani plazma polimerleşmesi gözlenmiştir. Plazma süresi arttıkça yüzeyde oluşan amin gruplarının konsantrasyonunun arttığı buna bağlı olarak temas açısı değerinin düştüğü düşünülmektedir.



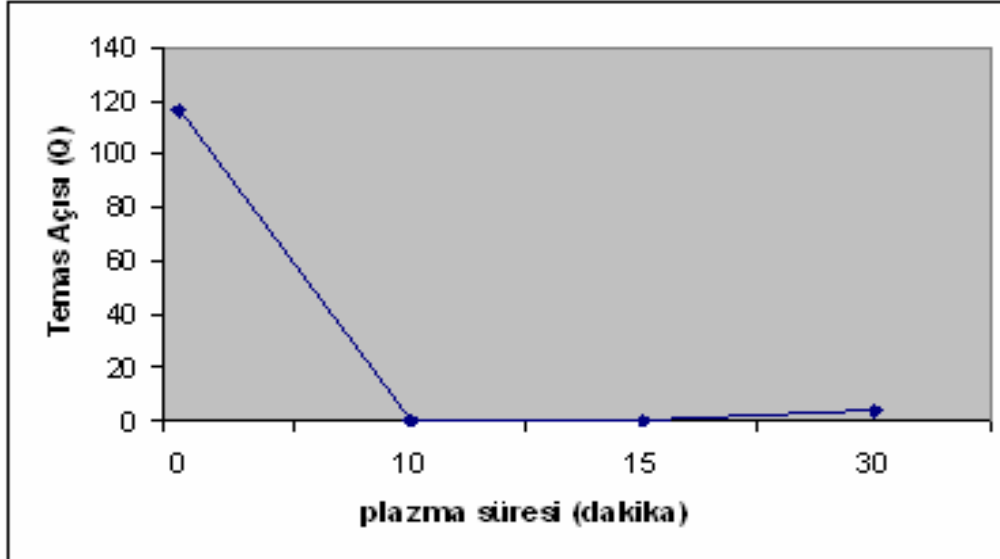
Şekil 8.17. Alilamin plazması uygulanmış PVC filmlerinin temas açısı değerlerine plazma süresinin etkisi (plazma gücü: 40 W (RF))



Şekil 8.18. Argon plazması uygulanmış PVC filmlerin temas açısı değerlerine plazma süresinin etkisi (plazma gücü 1080 W (LF))

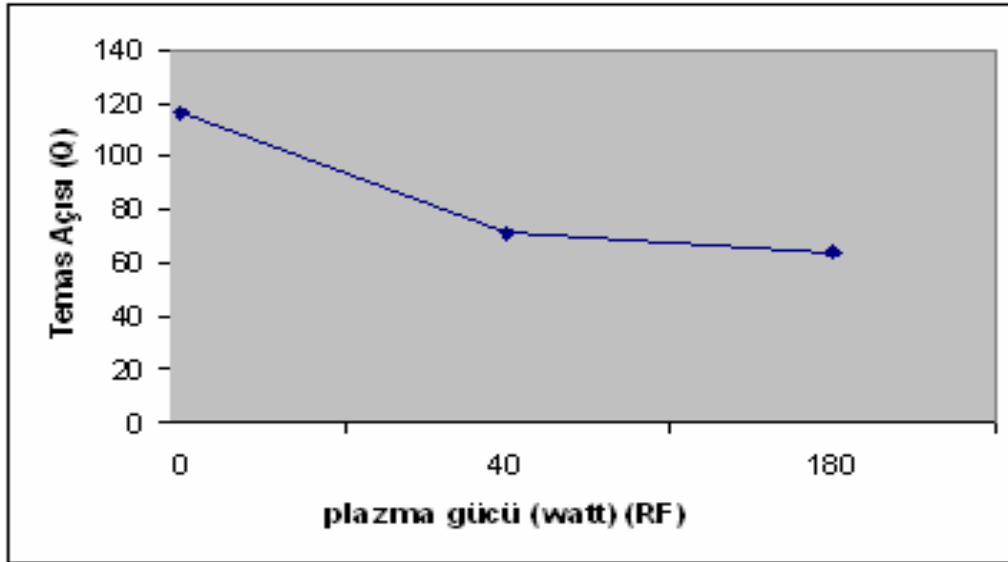


Şekil 8.19. Oksijen plazması uygulanmış PVC filmlerin temas açısı değerlerine plazma süresinin etkisi (plazma gücü 1080 W (LF))

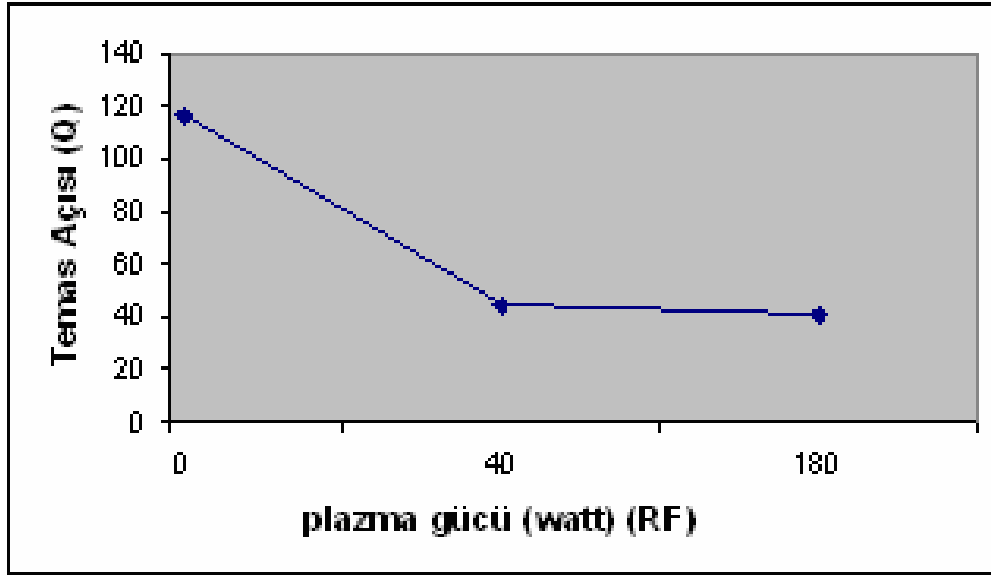


Şekil 8.20. Önce N-vinil-2-pirolidon monomerine daldırılmış sonra alilamin plazması uygulanmış PVC filmlerinin temas açısı değerlerine plazma süresinin etkisi (plazma gücü: 180 W (RF))

15 dakika sabit plazma süresinde işlem görmüş PVC filmlerinin temas açısı değerlerine plazma gücünün etkisi Şekil 8.21 ve Şekil 8.22’de verilmiştir. N-vinil-2-pirolidon ve alilamin plazmasına tabi tutulan PVC filmlerin temas açısı değerleri 40 W plazma gücü uygulandığında ani bir düşüş göstermiştir. 180 W plazma gücü uygulandığında ise PVC filmlerin temas açısı değerlerinin 40 W plazma gücü uygulanan filmlere oranla çok fazla değişmediği gözlenmiştir. Plazma gücündeki artışın hidrofilikliğı çok fazla etkilemediği görülmektedir.



Şekil 8.21. N-vinil-2-pirolidon plazması uygulanmış PVC filmlerinin temas açısı değerlerine plazma gücünün etkisi (plazma süresi: 15 dakika)



Şekil 8.22. Alilamin plazması uygulanmış PVC filmlerinin temas açısı değerlerine plazma gücünün etkisi (plazma süresi: 15 dakika)

8.1.3. Yüzey enerji hesaplama sonuçları

İşlem görmüş numunelerin formamit, diiyodametan ve etilenglikol sıvıları ile ölçülen temas açısı değerleri Çizelge 8.2.'de verilmiştir. Çizelge 5.1 ve Çizelge 8.2'deki değerler Eş. 5.1-Eş. 5.3'de yerlerine koyularak işlem görmemiş ve plazma işlemi görmüş numunelerin yüzey enerji değerleri hesaplanmıştır. PVC-O₂40W(RF)1M-NVP40W(RF)60M numunesi için yapılan örnek hesaplama Ek-1 de verilmiştir. Tüm numunelerin yüzey enerji değerleri bu örnek hesaplama doğrultusunda hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 8.3'de verilmiştir.

Çizelge 8.2. İşlem görmüş filmlerin formamit, etilenglikol ve diiyodametan sıvıları ile temas açı değerleri

Numune kodu	Formamit (°)				Etilenglikol (°)				Diiyodametan (°)			
	İlk gün	15. gün	20. gün	30. gün	İlk gün	15. gün	20. gün	30. gün	İlk gün	15. gün	20. gün	30. gün
PVC-AR40W(RF)5M		63,6	70,9	69,8		62,8	64,3	66,2		65,9	65,6	67,3
PVC-AR40W(RF)4M		50,6	73,2	74,7		52,6	52,9	48,8		64,4	63,3	56,7
PVC-AR40W(RF)3M		66,4	72,9	71,0		61,6	52,4	56,2		61,4	67,5	67,4
PVC-AR40W(RF)2M		75,4	81,0	84,8		66,9	65,1	63,8		63,0	66,4	68,6
PVC-AR40W(RF)1M		67,7	76,2	70,6		64,3	61,8	69,4		59,0	68,3	62,9
PVC-O ₂ 40W(RF)5M		58,5	72,4	83,5		54,5	61,9	61,4		76,5	63,0	65,4
PVC-O ₂ 40W(RF)4M		53,4	86,3	83,1		56,1	61,2	55,9		57,5	68,3	63,3
PVC-O ₂ 40W(RF)3M		64,2	81,9	81,8		57,4	51,1	63,0		64,5	64,3	62,9
PVC-O ₂ 40W(RF)1M		71,6	82,7	79,1		64,5	74,1	67,1		72,1	65,2	72,3
PVC-NVP40W(RF)60M		58,8	76,2	79,4		63,6	58,8	67,5		81,4	63,6	72,4
PVC-NVP40W(RF)30M		75,3	75,5	83,8		52,7	66,6	57,9		63,7	67,9	69,8
PVC-NVP40W(RF)15M		66,9	87,3	75,8		55,6	55,0	56,8		62,7	61,9	67,7
PVC-NVP40W(RF)10M		74,5	79,6	79,3		68,4	68,8	63,7		65,3	61,9	63,3
PVC-NVP40W(RF)5M		64,5	82,0	79,0		57,3	58,9	44,2		66,4	66,4	48,9
PVC-AR40W(RF)1M-NVP40W(RF)60M		81,4	76,3	85,3				50,2				59,9
PVC-AR40W(RF)1M-NVP40W(RF)30M		79,9	84,0	83,0				50,2				59,9
PVC-AR40W(RF)1M-NVP40W(RF)10M	54,4	74,7	71,7	80,6	52,3	59,3	54,6	59,9	73,7	59,4	66,0	63,1
PVC-O ₂ 40W(RF)1M-NVP40W(RF)60M		77,9	76,0	77,7		51,7	65,3	57,3		65,6	62,8	62,7
PVC-O ₂ 40W(RF)1M-NVP40W(RF)30M	65,0	76,0	74,0	78,2	58,9	62,0	56,4	56,4	66,9	69,5	64,2	58,1
PVC-O ₂ 40W(RF)1M-NVP40W(RF)10M	51,2	78,7	78,3	73,0	57,9	58,8	69,3	50,3	60,9	65,7	70,6	69,3
PVC-N ₂ 40W(RF)1M-NVP40W(RF)60M	70,0		81,8	82,1	64,0	60,9	62,4	58,6	75,6	71,8	67,4	65,4
PVC-N ₂ 40W(RF)1M-NVP40W(RF)30M	72,0		76,5	71,5	57,5	64,1	68,1	67,3	75,0	67,6	64,8	66,6
PVC-AM40W(RF)60M		58,1	78,8	76,3		48,9		56,9		55,4		69,5
PVC-AM40W(RF)30M		54,5	70,6	84,6		46,5		58,7		52,2		63,2
PVC-AM40W(RF)15M		76,1	83,7	89,6	58,0	64,8		56,7		66,2		64,1
PVC-AM40W(RF)5M	74,7			76,1					55,3			

Çizelge 8.2. (Devam) İşlem görmüş filmlerin formamit, etilenglikol ve diiyodametan sıvıları ile temas açı değerleri

PVC-O2AM40W(RF)15M	55,0	75,7		71,9		64,1		64,9	51,1	62,7		61,7
PVC-O2180W(RF)5M-AM150W(RF)20M	28,8	84,3		86,4	65,4	67,1		74,3	55,8	59,4		58,2
PVC-O2180W(RF)2M-AM150W(RF)20M	52,4	79,5		83,6	61,0	63,8		71,1	61,4	64,4		67,3
PVC-AM180W(RF)10M	8,6	54,5		56,5	26,0	39,9		60,7	53,5	48,2		58,2
PVC-AM180W(RF)15M	2,7	41,6		33,5	32,7	38,9		40,2	39,1	47,7		54,6
PVC-NVP180W(RF)15M	57,9	74,6		62,8	49,6	57,3		73,4	69,9	71,2		72,6
PVC(%50NVP+%50AM)180W(RF)15M	62,5	74,3		80,7	56,3	73,1		78,1	60,3	64,7		72,3
PVC-AR180W(RF)15M	69,3	71,1		91,9	69,7	72,8		73,9	53,4	57,8		60,0
PVC-AR1080W(LF)15M	38,8	45,2		58,2	32,1	33,9		46,2	54,3	56,4		59,5
PVC-AR1080W(LF)5M	72,4	74,4		81,4	62,5	67,9		73,1	60,0	59,2		69,2
PVC-O21080W(LF)15M	72,5	74,1		74,4	60,2	66,9		69,7	63,1	72,6		55,9
PVC-O21080W(LF)5M	44,0	47,5		67,1	46,7	52,9		55,3	55,8	59,3		65,2
(PVC+NVP)-AM180W(RF)30M	0,0	30,1		63,9	0,0	29,3		48,5	53,4	51,9		53,9
(PVC+NVP)-AM180W(RF)15M	0,0	5,6		35,0	0,0	6,6		26,8	45,8	49,8		48,0
(PVC+NVP)-AM180W(RF)10M	8,1	18,7		45,1	16,6	35,3		60,4	50,0	62,8		68,1
(PVC+NVP)-AM1080W(LF)15M	0,0	10,3		40,4	16,9	34,2		42,7	15,0	54,3		38,8
(PVC+AM)-NVP180W(RF)15M	15,3	41,2		56,8	27,8	44,7		61,8	45,6	53,7		63,5
(PVC+AAc)-AM180W(RF)15M	0,0	19,8		41,1	35,1	41,8		45,8	55,2	52,7		66,1
PVC-NNDMA180W(RF)15M	60,0	65,6		67,4	42,0	58,7		59,6	70,9	84,8		59,0
PVC-AR180W(RF)1M-NNDMA180W(RF)20M	55,8	60,5		67,7	45,4	54,9		55,2	58,0	59,4		63,2
(PVC+%0.1BP)AR180W(RF)1M-NNDMA180W(RF)20M	43,6	46,9		49,4	43,4	49,0		49,8	72,4	55,1		61,5

Çizelge 8.3. İşlem görmüş numunelerin hesaplanan serbest yüzey enerjileri ve asidik-bazik bileşen değerleri

	1. gün				15. gün				30. gün			
	γ^{LW}	γ^A	γ^B	γ^{tot}	γ^{LW}	γ^A	γ^B	γ^{tot}	γ^{LW}	γ^A	γ^B	γ^{tot}
PVC	28,4	0,23	0,00	28,4								
PVC-AR40W(RF)5M					25,2	0,47	12,6	30,1	24,4	0,11	9,23	26,4
PVC-AR40W(RF)4M					26,1	1,22	22,1	36,4	30,5	0,40	15,0	35,4
PVC-AR40W(RF)3M					27,8	0,05	16,3	29,6	24,3	0,65	7,68	28,8
PVC-AR40W(RF)2M					26,9	0,04	7,79	27,9	23,7	0,27	9,40	26,9
PVC-AR40W(RF)1M					29,2	0,00	19,2	29,2	26,9	0,00	11,2	26,9
PVC-O ₂ 40W(RF)5M					19,3	2,35	15,3	31,3	25,5	0,14	12,9	28,2
PVC-O ₂ 40W(RF)4M					30,0	0,04	24,4	31,9	26,7	0,33	11,4	30,5
PVC-O ₂ 40W(RF)3M					26,0	0,49	12,5	30,9	26,9	0,11	8,66	28,8
PVC-O ₂ 40W(RF)1M					21,7	0,28	15,3	25,8	21,6	0,17	18,3	25,1
PVC-NVP40W(RF)60M					16,8	3,72	7,18	27,1	21,5	0,40	13,4	26,2
PVC-NVP40W(RF)30M					26,5	0,46	13,0	31,3	23,0	0,83	10,5	28,9
PVC-NVP40W(RF)15M					27,0	0,36	11,3	31,0	24,2	0,70	6,35	28,4
PVC-NVP40W(RF)10M					25,5	0,00	16,5	25,5	26,7	0,08	9,70	28,5
PVC-NVP40W(RF)5M					24,9	0,04	37,0	27,5	34,9	0,48	6,16	38,3
PVC-AR40W(RF)1M-NVP40W(RF)60M									28,6	0,81	8,41	33,8
PVC-AR40W(RF)1M-NVP40W(RF)30M									28,6	1,03	7,39	34,1
PVC-AR40W(RF)1M-NVP40W(RF)10M	20,8	2,02	22,0	34,2	28,9	0,05	14,6	30,7	26,8	0,17	17,0	30,2
PVC-O ₂ 40W(RF)1M-NVP40W(RF)60M					25,4	0,48	17,2	31,1	27,0	0,30	9,17	30,4
PVC-O ₂ -40W(RF)1M-NVP40W(RF)30M	24,6	0,07	32,6	27,6	23,2	0,25	13,8	26,8	29,7	0,05	18,5	31,6
PVC-O ₂ 40W(RF)1M-NVP40W(RF)10M	28,1	0,95	18,2	36,4	25,3	0,28	11,7	28,9	23,3	1,25	11,3	30,8
PVC-N ₂ 40W(RF)1M-NVP40W(RF)60M	19,8	0,47	19,1	25,8	21,9	0,87	3,12	25,2	25,5	1,32	4,45	30,3
PVC-N ₂ 40W(RF)1M-NVP40W(RF)30M	20,1	0,58	21,1	27,1	24,2	0,13	12,4	26,7	24,8	0,13	5,84	26,5
PVC-AM40W(RF)60M					31,2	0,37	14,5	35,9	23,2	0,97	12,3	30,1
PVC-AM40W(RF)30M					33,0	0,81	7,10	37,8	26,7	0,14	18,4	29,9
PVC-AM40W(RF)15M	28,1	0,00	35,1	28,1	25,0	0,01	22,3	26,1	26,2	0,09	8,33	27,9
PVC-AM40W(RF)5M	31,3	0,10	10,1	33,3	25,1	0,46	8,76	29,1	28,9	0,06	14,2	30,6

Çizelge 8.3. (Devam) İşlem görmüş numunelerin hesaplanan serbest yüzey enerjileri ve asidik-bazik bileşen değerleri

PVC-O ₂ AM40W(RF)15M	33,7	0,16	15,3	36,8	27,0	0,01	13,9	27,9	27,6	0,37	7,58	31,0
PVC-O ₂ 180W(RF)5M-AM150W(RF)20M	31,0	2,65	26,6	47,8	28,9	0,00	53,8	28,9	29,6	0,00	38,1	29,6
PVC-O ₂ 180W(RF)2M-AM150W(RF)20M	27,8	0,70	38,9	38,2	26,1	0,01	26,0	27,3	24,4	0,01	14,7	29,0
PVC-AM180W(RF)10M	32,3	1,66	64,1	52,9	35,3	0,00	70,4	35,3	29,6	0,01	48,6	31,0
PVC-AM1080W(LF)15M	40,1	1,45	35,6	54,4	35,6	0,36	34,5	42,6	31,7	3,74	5,7	40,9
PVC-NVP180W(RF)15M	22,9	1,17	23,8	33,5	22,2	0,55	13,6	27,7	21,4	1,43	7,23	27,9
PVC-(%50NVP+%50AM)180W(RF)15M	28,4	0,00	87,4	28,4	25,9	0,00	12,9	25,9	21,6	0,02	5,66	22,3
PVC-AR180W(RF)15M	32,4	0,00	60,1	32,4	29,8	0,00	9,2	29,8	28,6	0,00	15,7	28,6
PVC-AR1080W(LF)15M	31,9	0,96	38,1	44,0	30,7	1,15	24,4	41,3	28,9	0,63	17,2	35,4
PVC-AR1080W(LF)5M	28,6	0,00	71,2	28,6	29,0	0,00	9,14	29,0	23,3	0,02	7,5	24,1
PVC-O21080W(LF)15M	26,8	0,04	22,7	28,7	21,4	0,18	14,6	24,6	30,9	0,00	10,9	30,9
PVC-O21080W(LF)5M	31,0	1,30	17,7	40,6	29,0	0,75	29,1	38,3	25,6	0,35	15,9	30,3
(PVC+NVP)-AM180W(RF)30M	32,4	2,01	61,2	54,5	33,2	0,48	70,4	44,8	32,1	0,25	13,0	35,7
(PVC+NVP)-AM180W(RF)15M	36,6	1,21	61,3	53,8	34,4	1,53	61,3	53,8	35,4	0,23	63,8	43,0
(PVC+NVP)-AM180W(RF)10M	34,3	1,39	63,4	53,1	27,0	2,26	65,9	51,4	24,0	1,38	42,8	39,3
(PVC+NVP)-AM1080W(LF)15M	49,1	0,35	41,1	56,7	31,9	2,54	42,4	52,6	40,2	0,16	31,0	44,7
(PVC+AM)-NVP180W(RF)15M	36,7	0,77	65,7	50,9	32,2	2,60	5,0	39,4	26,6	2,60	7,7	35,5
(PVC+AAc)-AM180W(RF)15M	31,3	1,83	67,9	53,6	32,8	1,28	61,8	50,6	25,1	1,81	37,5	41,6
PVC-NNDMA180W(RF)15M	22,4	2,19	14,2	33,5	15,1	3,48	7,6	25,4	29,2	0,32	4,5	31,5
PVC-AR180W(RF)1M-NNDMA180W(RF)20M	29,7	0,59	19,0	36,4	28,9	0,17	20,7	32,7	26,7	0,35	12,4	30,9
(PVC+%0.1BP)-AR180W(RF)1M-NNDMA180W(RF)20M	21,5	2,60	41,2	42,2	31,4	0,83	20,2	39,6	27,7	1,48	15,3	37,2

Çizelge 8.3 incelendiğinde işlem görmemiş PVC filmin asidik değerin, γ_k^A , 0,23 olduğunu, γ_k^B , değerinin yani bazik değerin ise 0,00 olduğu görülmektedir. $\gamma_k^A >> \gamma_k^B$ olduğundan işlem görmemiş film yüzeyi asidik karakterlidir. Plazma işlemi görmüş tüm filmlere bakıldığında ise $\gamma_k^B >> \gamma_k^A$ durumu söz konusudur ve film yüzeyleri bazik karakterlidir. Plazma işlemi sonrası asidik olan yüzeyler bazik karaktere dönüşmüştür. Plazma işlemi görmüş PVC filmlerin hidrofiliklik özellikleri yüzeyde polar bazik grupların oluşması ile açıklanabilir. İşlem görmemiş PVC ile plazma işlemi görmüş PVC filmleri karşılaştırsak, işlem görmüş filmlerin yüzey enerji değerlerinin orijinal PVC'ye göre genelde artış gösterdiği görülmektedir.

8.1.4. Kateterlerin kayganlık ve kuruma süreleri

Plazma işlemine tabi tutulan PVC kateterler İstem Medikal A.Ş'den temin edilen PVP çözeltisine daldırılarak aşı işlemi uygulanmıştır. Çözeltiden çıkarılan kateterler etüvde 50°C'de 20 dakika bekletilmiştir. Kayganlık ve kuruma sürelerini ölçmek için 30 saniye kadar suda tutulmuştur. Numunelerin sudan çıkarıldıktan sonraki kayganlıklarına elle bakılmıştır. Numunelerin kayganlık ve kuruma süreleri Çizelge 8.4'de verilmiştir.

Çizelge 8.4'deki verilere bakıldığında yüzeyin önce oksijen plazmasına tutulup sonra NVP monomeri ile plazma işlemi gördüğü K-O₂40W(RF)1M-NVP40W(RF)60M numunesinin kayganlık ve kuruma süresinin sadece NVP ile işlem görmüş K-NVP40W(RF)60M numunesinden daha iyi olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra alilaminle işlem görmüş numunelerin kayganlığının daha iyi ve kuruma sürelerinin diğer bütün numunelere göre daha kısa olduğu görülmektedir. Alilamin ile işlem görmüş numunelerin hidrofilikliklerinin diğer numunelere göre çok daha iyi olduğu düşünülürse kayganlık ve kuruma sürelerinin de buna bağlı olarak diğer numunelere oranla daha iyi çıktığı düşünülmektedir. En iyi kayganlığın ve kuruma süresinin, önce NVP monomerine daldırılarak sonrasında alilamin

plazmasına tabi tutulan kateterlerde elde edildiği gözlenmiştir. Bu şekilde işlem görmüş filmlerin temas açısı değerlerinin 0° ye kadar düştüğü görülmektedir. Yüzeyin hidrofilikliği ne kadar iyiye kayganlığında bununla orantılı olarak arttığı anlaşılmaktadır. Hidrofilikliğin yüzeyin kayganlığına etki ettiği görülmüştür.

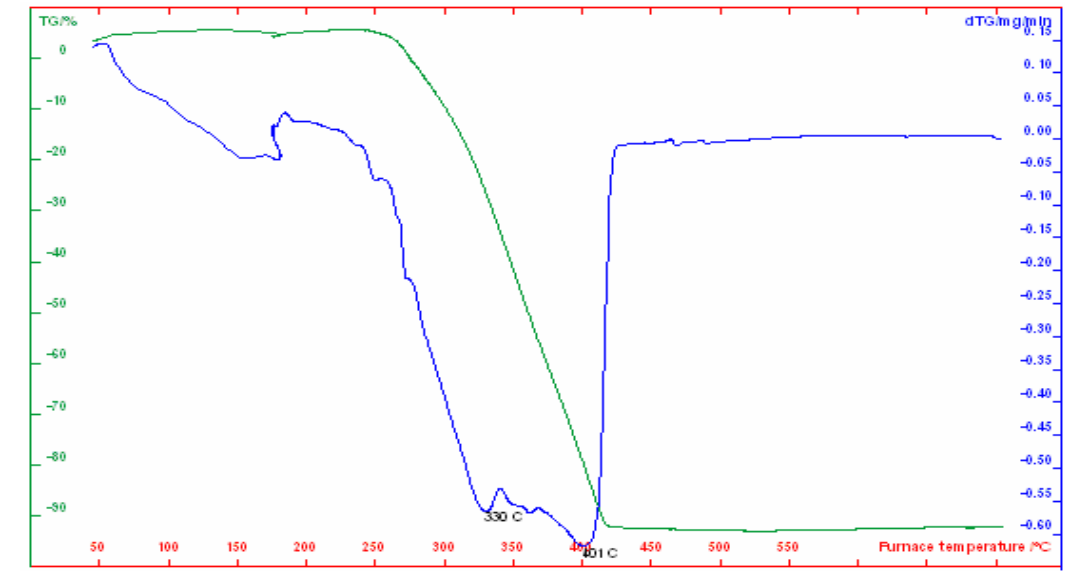
Çizelge 8.4. İşlem görmüş numunelerin kayganlık ve kuruma süreleri

Numune Kodu	Temas Açısı	Kayganlık	Kuruma süresi (dakika)
K-NVP40W(RF)60M	67,8°	Orta	3,00
K-NVP40W(RF)30M	70,6°	Orta	3,00
K-NVP40W(RF)15M	71,4°	Orta	3,00
K-NVP40W(RF)10M	70,6°	Orta	3,00
K-NVP40W(RF)5M	49,6°	Orta	3,30
K-O ₂ 40W(RF)1M-NVP40W(RF)60M	56,1°	Orta	3,15
K-AM40W(RF)60M	12,0°	Çok iyi	4,30
K-AM40W(RF)30M	19,4°	Çok iyi	4,00
K-AM180W(RF)10M	5,2°	Çok iyi	3,00
K-AM180W(RF)15M	40,7°	İyi	3,00
K-NVP180W(RF)15M	63,0°	İyi	2,30
K-(%50NVP+%50AM) 180(RF)15M	29,6°	Orta	3,00
K-AR180W(RF)15M	51,4°	Orta	3,00
K-AR1080W(LF)15M	46,9°	Orta	3,00
K-AR1080W(LF)5M	45,0°	Orta	2,45
K-O ₂ 180W(RF)15M	70,9°	Kötü	2,00
K-O ₂ 1080W(RF)5M	67,2°	Kötü	2,00
(K+NVP)-AM180W(RF)30M	9,6°	Süper	4,30
(K+NVP)-AM180W(RF)15M	0°	Süper	4,30
(K+NVP)-AM180W(RF)10M	0°	Süper	3,40
(K+NVP)-AM1080W(LF)15M	38,6°	Süper	3,30
(K+AM)-NVP180W(RF)15M	8,2°	Çok iyi	3,40
(K+AAc)-AM180W(RF)15M	23,7°	Süper	3,40
K-NNDMA180W(RF)15M	70,1°	Orta	2,45
K-AR180W(RF)1M-NNDMA180W(RF)20M	65,8°	Orta	3,30
(K+%0.1BP)-AR180W(RF)1M-NNDMA180W(RF)20M	58,4°	Çok iyi	4,30

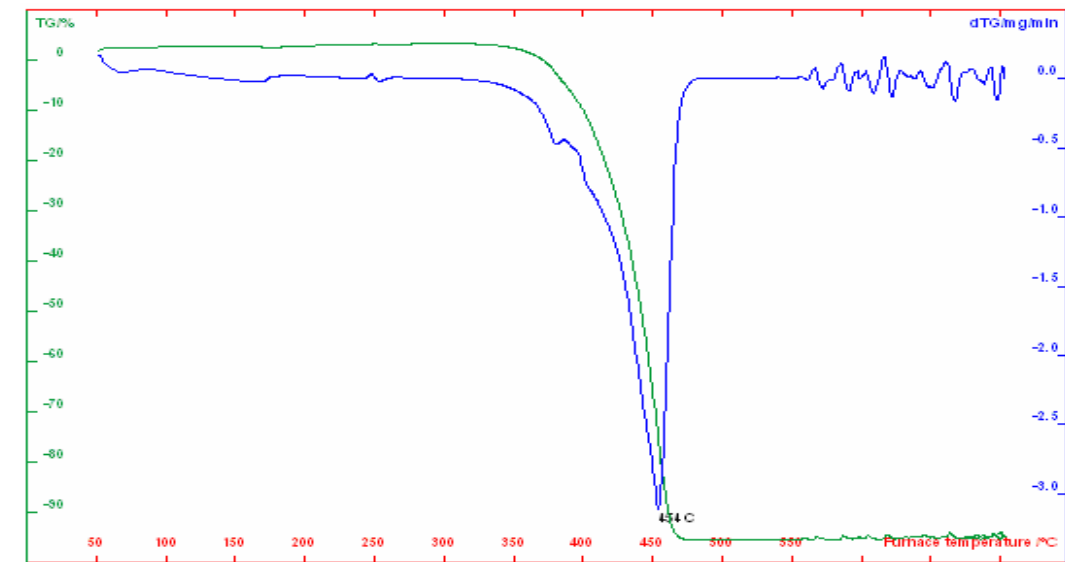
8.1.5. Termal test sonuçları

TGA çalışmaları uygulanan plazma koşullarının film yapısındaki termal etkisini incelemek üzere yapılmıştır. Poli(propilen) ve poli(vinil klorür) numunelerden plazma işlemi görmüş olup en iyi temas açısı değerlerine sahip olan numuneler ile orijinal numunelerin TGA ve DTGA sonuçları Şekil 8.23-Şekil 8.31' verilmektedir.

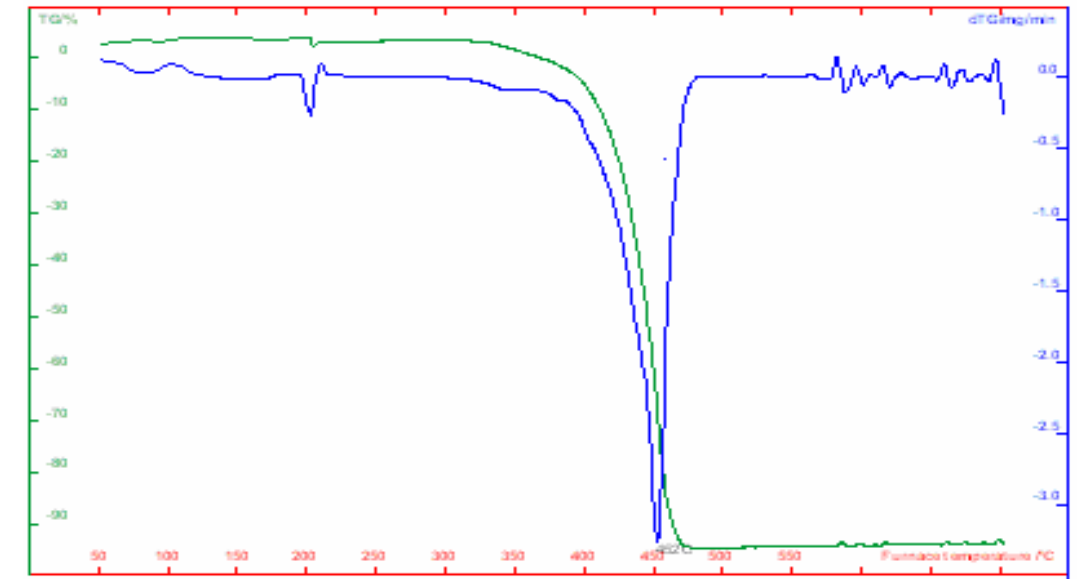
TGA termogramı sıcaklığa bağlı olarak azalan kütle değerlerini vermektedir. PP ve PVC film numunelerin TGA termogramları N₂ ortamında, 10 °C/dak. sıcaklık artışına göre alınmıştır. TGA termogramında orijinal poli(propilen) malzeme iki maksimum bozunma sıcaklığı vermiştir. Bunlar Şekil 8.23 ve Çizelge 8.5'de görülebileceği gibi 330 ve 401°C değerleridir. Şekil 8.24-8.25 ve Çizelge 8.5'de görüldüğü gibi 40 W (RF) ve 30 dakika plazma koşullarında N-vinil-2-pirolidon monomeri ile plazma işlemi görmüş PP film ve 40 W (RF) ve 30 dakika plazma koşullarında oksijen gazı ve N-vinil-2-pirolidon monomeri ile plazma işlemi görmüş PP film için maksimum bozunma sıcaklıkları sırasıyla, 454 ve 452°C olarak bulunmuştur. Poli(propilen) malzeme de ilk bozunma sıcaklığı kaybolmuş ikinci ise 450°C dolaylarına kadar artmıştır. Bu sonuçlardan plazma işlemine tabi tutulmuş PP filmlerin daha yüksek sıcaklıklarda bozunduğu görülmektedir.



Şekil 8.23. Orijinal PP film numunesinin TGA ve DTGA termogramları

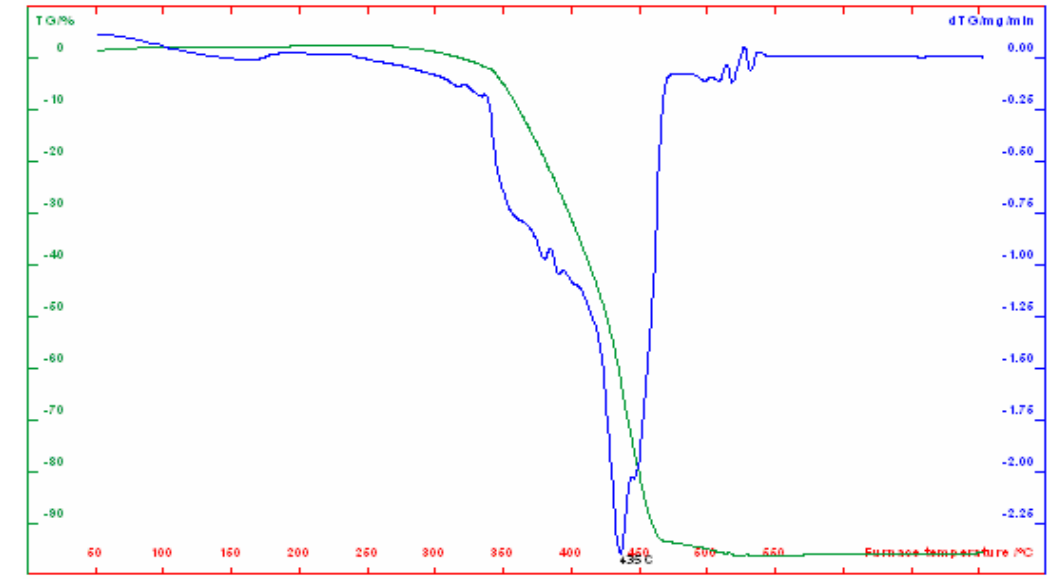


Şekil 8.24. PP-NVP40W(RF)30M numunesinin TGA ve DTGA termogramları

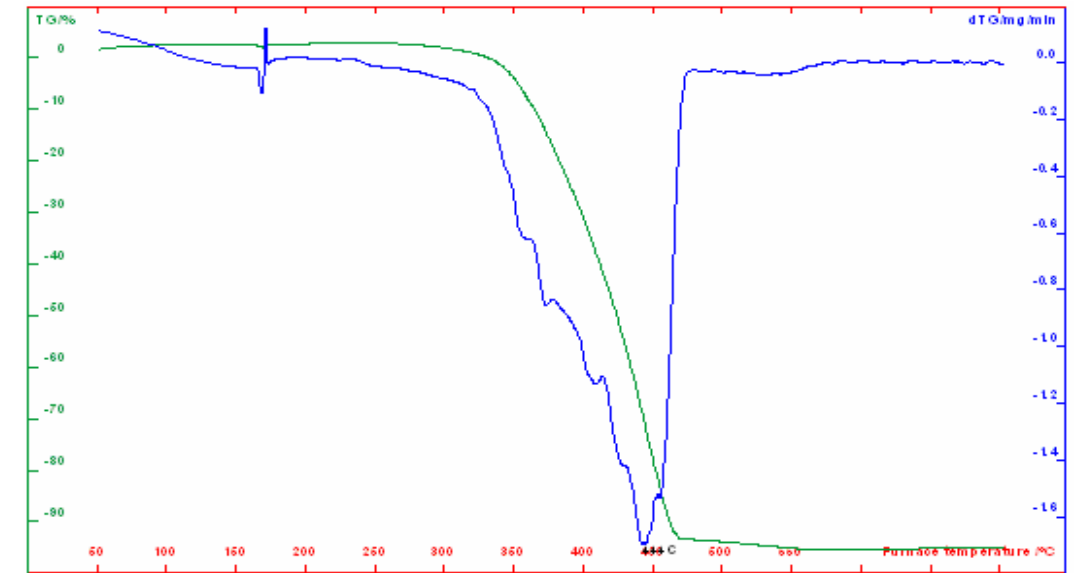


Şekil 8.25. PP-NVP-O₂40W(RF)30M numunesinin TGA ve DTGA termogramları

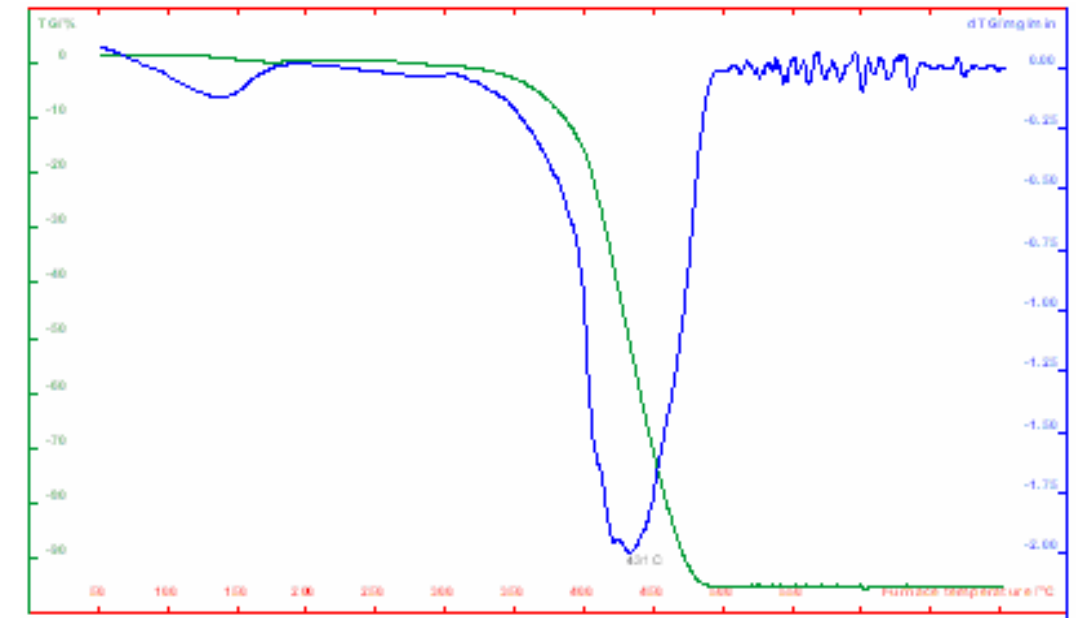
Şekil 8.26'da orijinal poli(vinil klorür) malzemenin maksimum bozunma sıcaklığı 435°C olarak görülmektedir. 40 W (RF) güçte 5 dakika boyunca N-vinil-2-pirolidon monomeri ile plazma işlemi görmüş PVC filmin maksimum bozunma sıcaklığı ise 444°C bulunmuştur (Şekil 8.27). Plazma işleminden sonra poli(vinil pirolidon)) (PVP) çözeltisine daldırılan PVC filmin bozunma sıcaklığının ise 431°C'ye düştüğü görülmüştür (Şekil 8.28). NVP ile plazma işlemi PVC filmin termal dayanımını arttırırken PVP çözeltisi ile plazma sonrası kaplanan yüzey PVC filmin termal dayanımını düşürmüştür.



Şekil 8.26. Orijinal PVC film numunesinin TGA ve DTGA termogramları

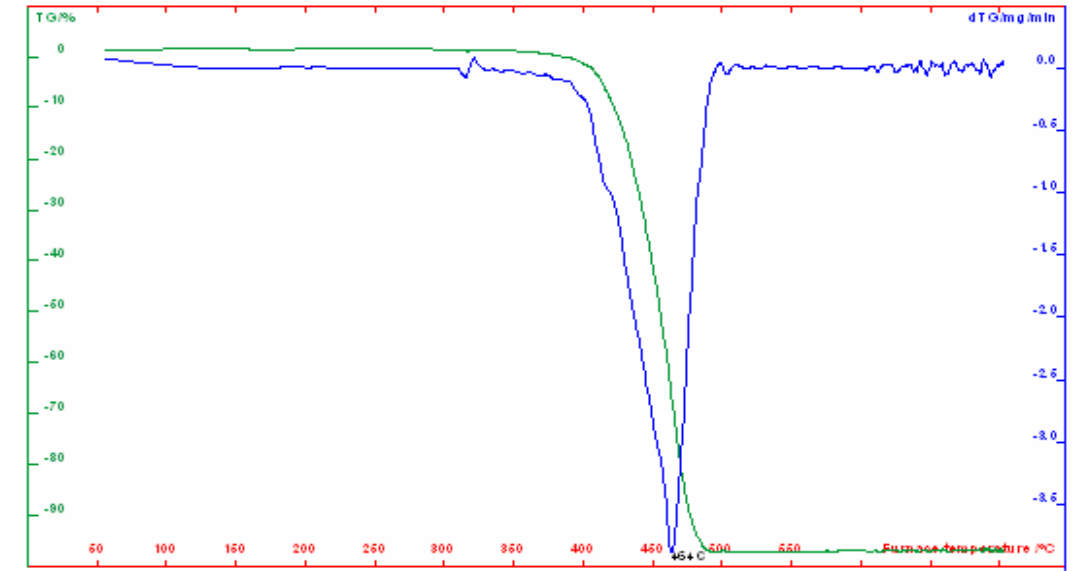


Şekil 8.27. PVC-NVP40W(RF)5M numunesinin TGA ve DTGA termogramları

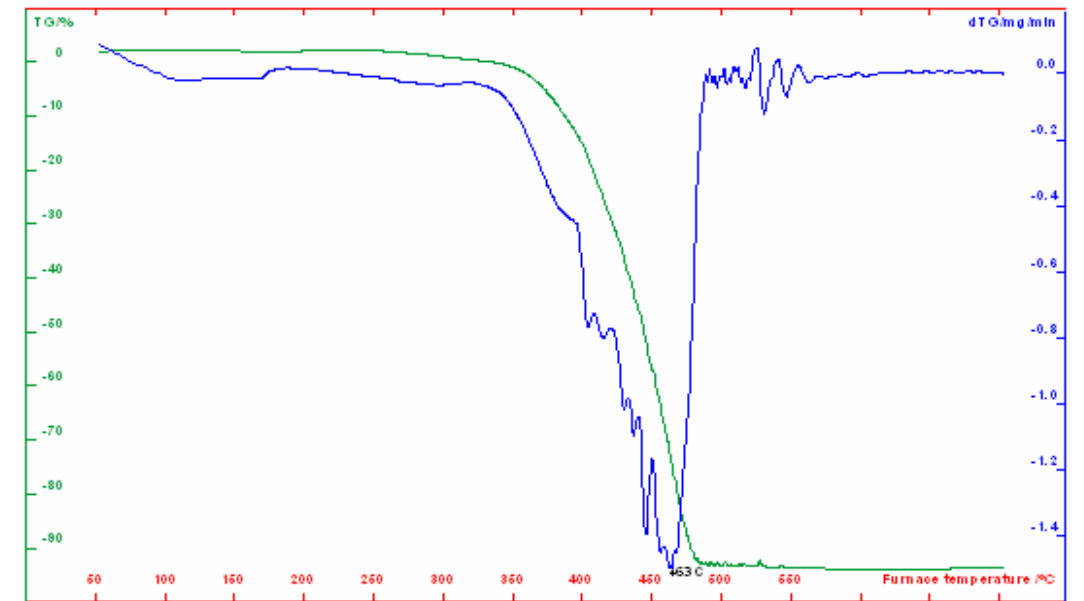


Şekil 8.28. PVC-NVP40W(RF)5M + PVP numunesinin TGA ve DTGA termogramları

Orijinal PVC malzemedeki görülen maksimum bozunma sıcaklığı 435°C iken, 40 W (RF) güçte 60 dakika boyunca alilamin monomeri ile plazma işlemi görmüş PVC filmin maksimum bozunma sıcaklığı ise 464°C bulunmuştur (Şekil 8.29). Alilamin ile plazma işlemi görmüş PVC filmin orijinal PVC filminden daha yüksek sıcaklıklarda bozunduğu görülmektedir. Plazma işlemi sonrası kayganlık testi için poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılan numunenin bozunma sıcaklığının ise 463°C olduğu görülmüştür (Şekil 8.30). Poli(vinil pirolidon) çözeltisi ile kaplamanın malzemenin dayanımını arttırmadığı görülmüştür.

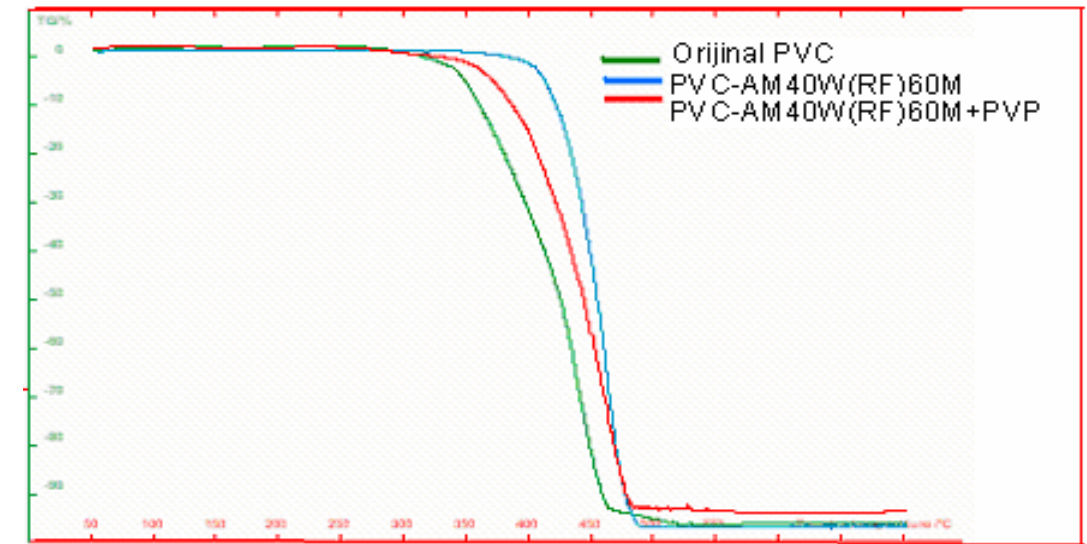


Şekil 8.29. PVC-AM40W(RF)60M numunesinin TGA ve DTGA termogramları



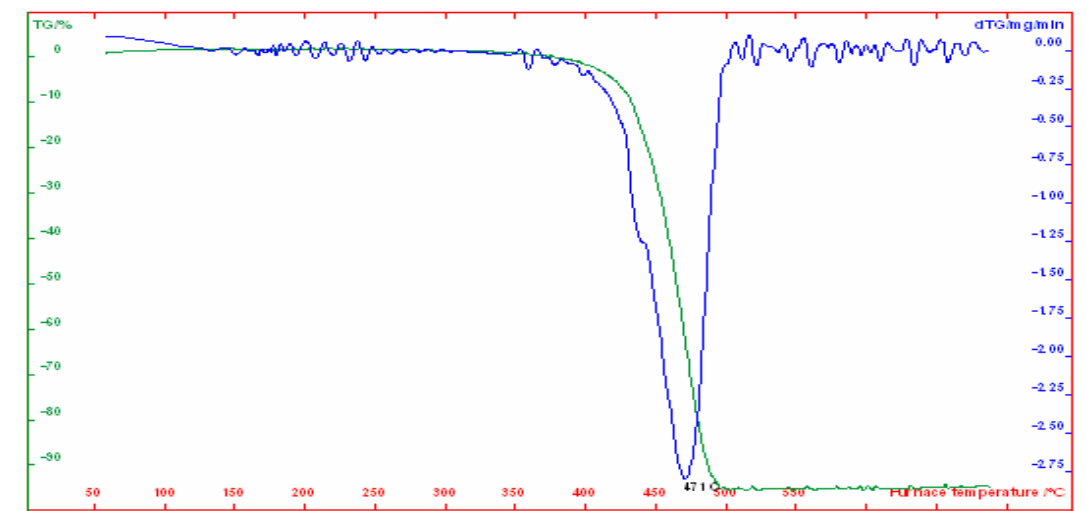
Şekil 8.30. PVC-AM40W(RF)60M + PVP numunesinin TGA ve DTGA termogramları

Orijinal PVC, PVC-AM40W(RF)60M ve PVC-AM40W(RF)60M + PVP numunelerinin karşılaştırmalı TGA termogramı Şekil 8.31’de verilmiştir.



Şekil 8.31. Orijinal PVC, PVC-AM40W(RF)60M ve PVC-AM40W(RF)60M + PVP numunelerinin TGA termogramı

Orijinal PVC malzemenin maksimum bozunma sıcaklığı 435°C iken, önce N-vinil-2-pirolidon monomerine daldırılmış sonrasında 180 W (RF) güçte 15 dakika boyunca alilamin monomeri ile plazma işlemi görmüş PVC filmin maksimum bozunma sıcaklığı ise 471°C bulunmuştur (Şekil 8.32). İşlem görmüş filmin termal dayanımı artmıştır.



Şekil 8.32. (PVC+NVP)-AM180W(RF)15M numunesinin TGA ve DTGA termogramları

Bu çalışmalara göre, farklı koşullarda plazma işlemi görmüş olan PP ve PVC film numuneleri, orijinal PP ve PVC film numuneleriyle karşılaştırıldığında daha yüksek sıcaklıkta dekompoze olduğu görülmüştür. Yapılan plazma modifikasyonu çalışmaları sonucunda alilamin ile işlem görmüş olan PVC filmlerin diğer plazma çalışmalarına göre daha yüksek sıcaklıklara dayanıklı olduğu görülmüştür. En yüksek bozunma sıcaklığına (471°C), önce N-vinil-2-pirolidon monomerine daldırılıp sonrasında alilamin plazmasına tabi tutulan PVC filmin sahip olduğu görülmüştür.

İşlem görmüş numunelerin orijinal numuneye göre bozunma sıcaklıklarındaki artış yüzeyde bir kaplamanın gerçekleştiğini göstermektedir. Çizelge 8.5’de plazma işlemi görmüş olan PP ve PVC filmlerin bozunma sıcaklıkları verilmiştir.

Çizelge 8.5. PP ve PVC filmlerin bozunma sıcaklıkları

Numune kodu	Bozunma sıcaklığı	
	T1 (°C)	T2 (°C)
PP	330	401
PP-NVP40W(RF)30M	-	454
PP-NVP-O ₂ 40W(RF)30M	-	452
PVC	435	-
PVC-NVP40W(RF)5M	444	-
PVC-NVP40W(RF)5M + PVP	431	
PVC-AM40W(RF)60M	464	-
PVC-AM40W(RF)60M + PVP	463	-
(PVC+NVP)-AM180W(RF)15M	471	

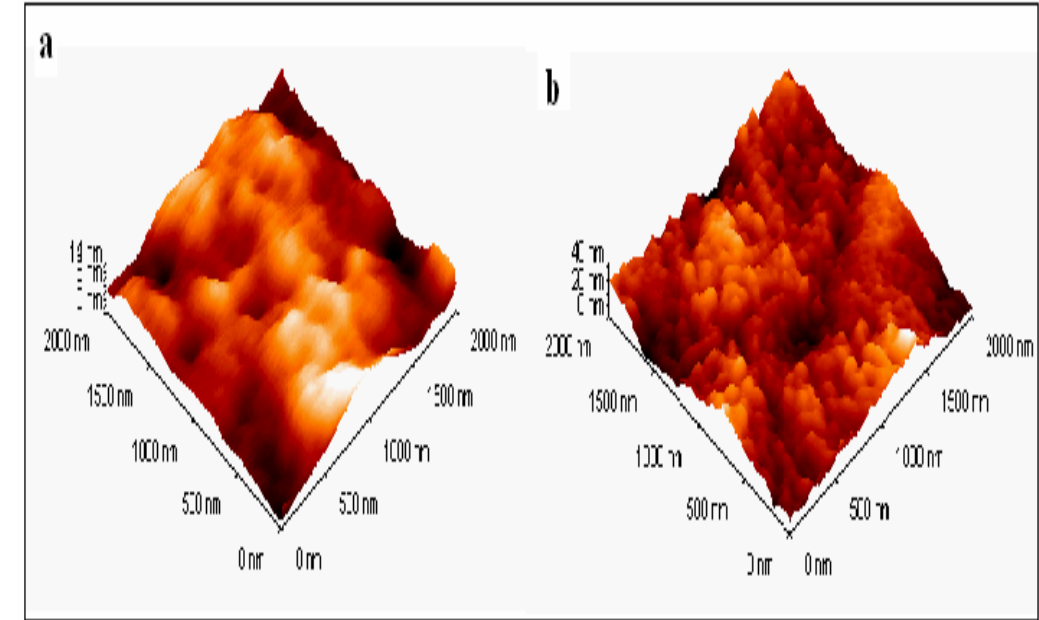
8.1.6. Yüzey morfolojisi, AFM resimleri

Plazma işlemi görmemiş ve farklı koşullarda plazma ile modifiye edilmiş PVC numunelerinin yüzey topolojilerine bakılmıştır. PVC film numunelerin yüzeyleri 2x2 µm² ve 5X5 µm² ve 10X10 µm²’lik bir alanda taranmış 3 boyutlu

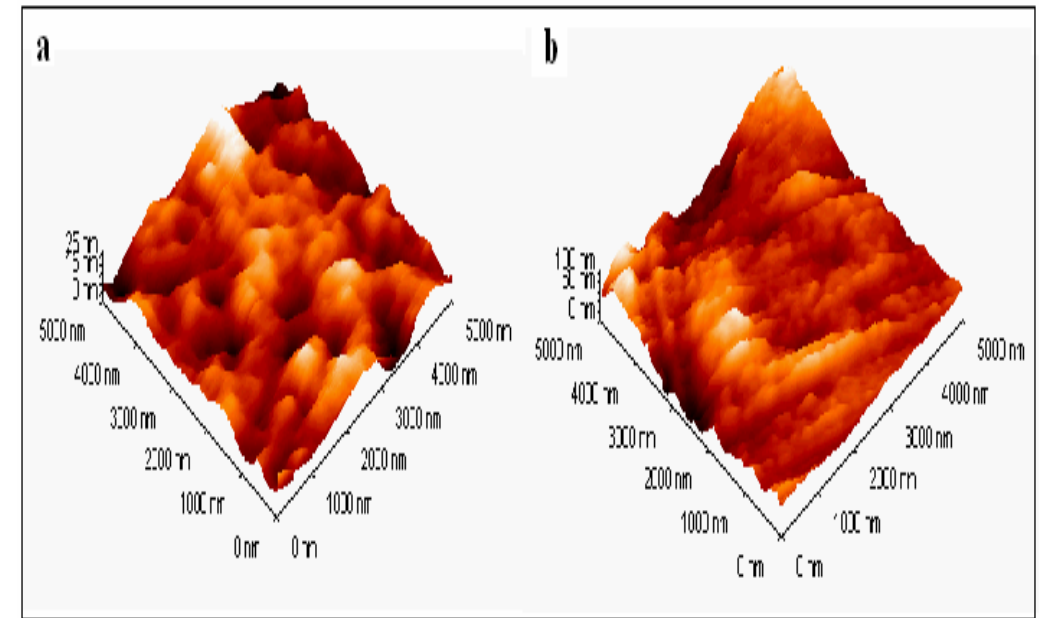
z görüntüleri ile 2 boyutlu phi görüntüleri Resim 8.2 - Resim 8.11 arasında verilmiştir. Ayrıca yüzey topolojilerinin R^2 değerleri Çizelge 8.6'da verilmiştir. Bu çizelgeden de anlaşılabacağı gibi plazma işlemi görmüş olan PVC filmlerin yüzey morfolojilerinin R^2 değerleri işlem görmemiş olana göre artmıştır. R^2 değeri artıkça düzensiz bir yapıya sahip olan morfoloji oluşmuştur. Buda plazma işlemi ile yüzeyde nano boyutta bir kaplama oluşturulduğunun göstergesidir. Alilamin monomeri ile plazma işlemine tabi tutulmuş olan PVC filmin poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırıldıktan sonraki yüzey morfolojiside incelenmiştir. Poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılan PVC filmde daha pürüzsüz, düz bir yüzey elde edildiği, ayrıca R^2 değerinin azaldığı görülmüştür. Bu da, alilamin plazmasına tabi tutulan yüzeyde hidrojel bir kaplamanın oluştuğunu göstermektedir.

Çizelge 8.6. Orjinal ve plazma işlemi görmüş PVC filmlerin R^2 değerleri

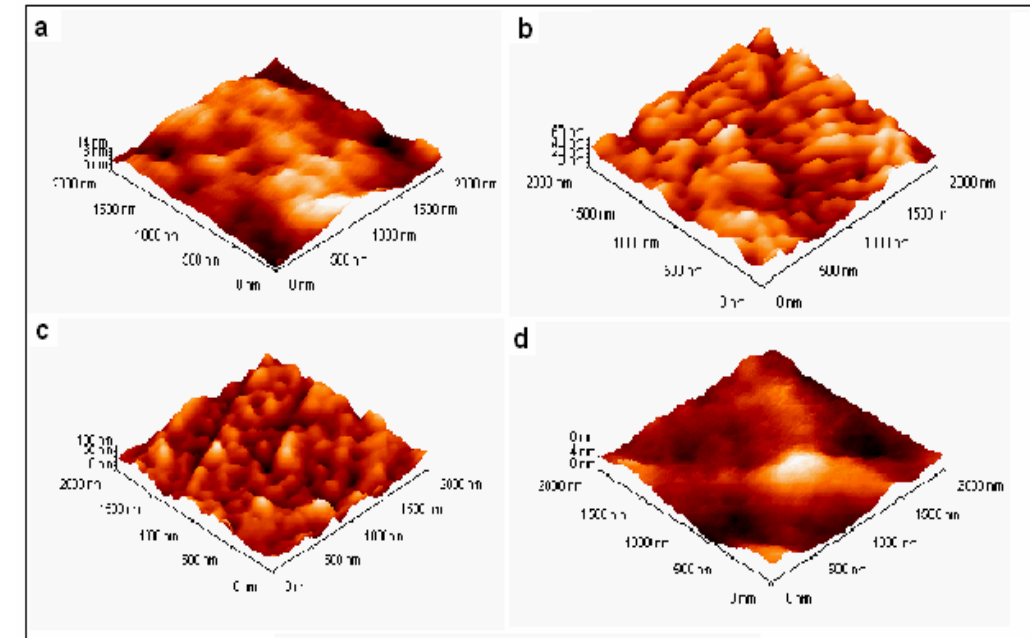
	R^2 (2X2 μm^2)	R^2 (5X5 μm^2)	R^2 (10X10 μm^2)	Temas Açısı (°)
PVC	2,970	4,496	10,095	116,4 °
PVC-NVP40W(RF)5M	5,585	13,623		49,6°
PVC-AM40W(RF)30M	8,658	13,119		19,4°
PVC-AM40W(RF)60M	14,082	16,911		12,0°
PVC-AM40W(RF)60M + PVP	1,419	3,201		
(PVC+AM)-NVP180W15M			18,515	8,2°
(PVC+NVP)-AM180W15M			26,807	0°
(PVC+AAc)-AM180W15M			41,794	5,7°



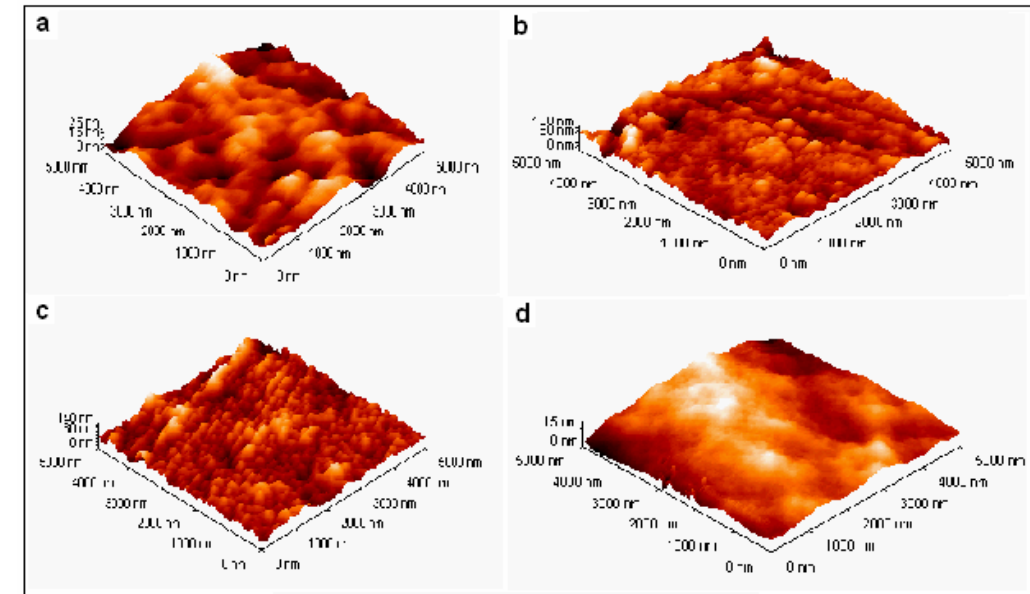
Resim 8.2. PVC filmlerin 2X2 μm^2 lik 3 boyutlu (z) görüntüleri;
a) orijinal PVC, b) PVC-NVP40W5M



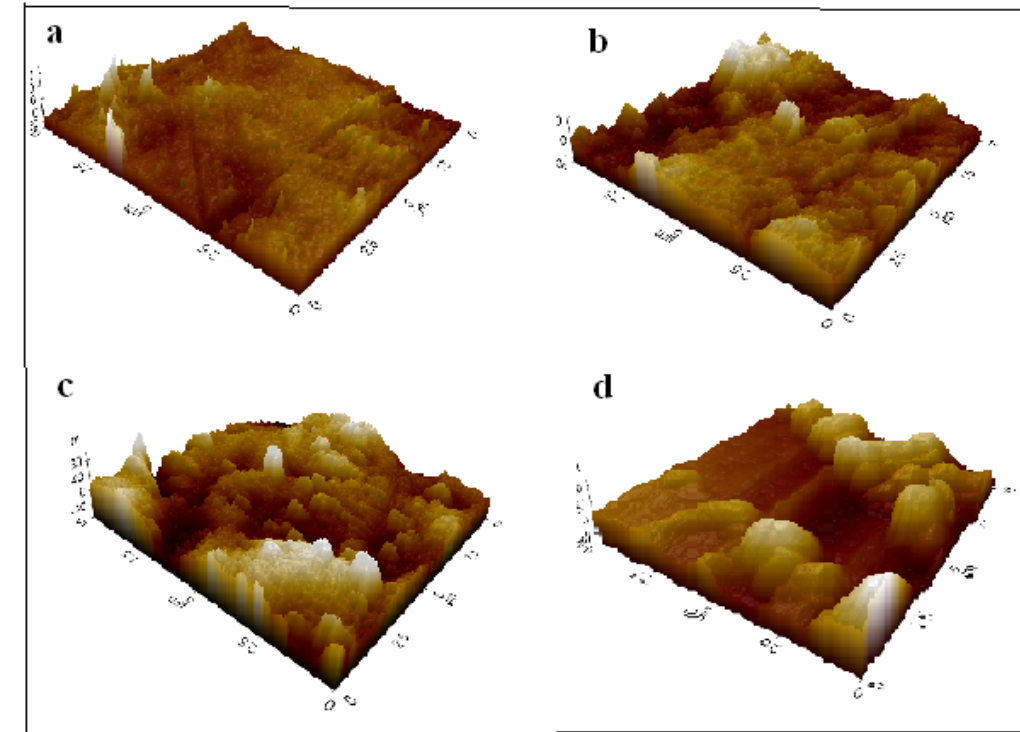
Resim 8.3. PVC filmlerin 5X5 μm^2 lik 3 boyutlu (z) görüntüleri
a) orijinal PVC, b) PVC-NVP40W5M



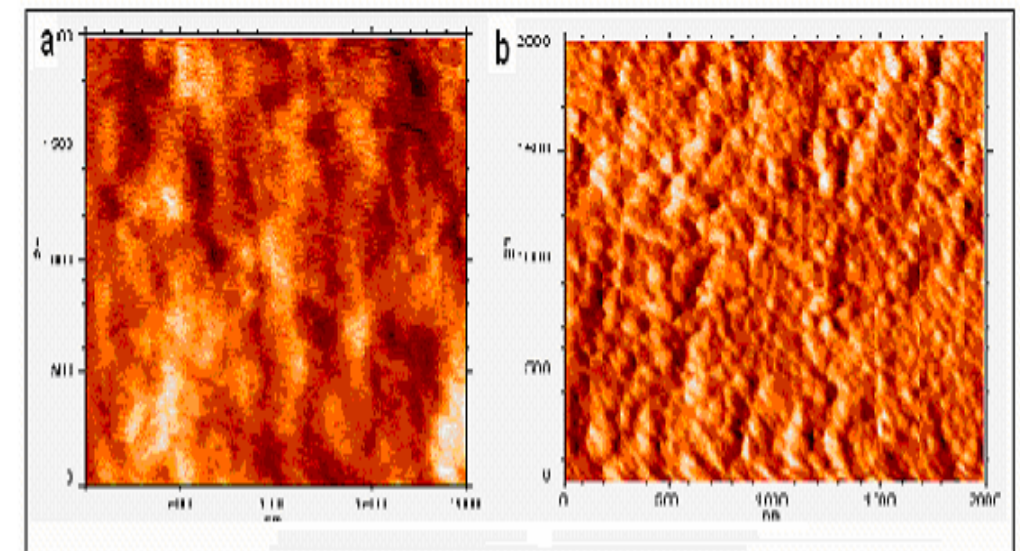
Resim 8.4. Orijinal ve işlem görmüş PVC filmlerin $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ lik 3 boyutlu z görüntüleri; a) orijinal PVC, b) PVC-AM40W(RF)30M, c) PVC-AM40W(RF)60M, d) PVC-AM40W(RF)60M + PVP



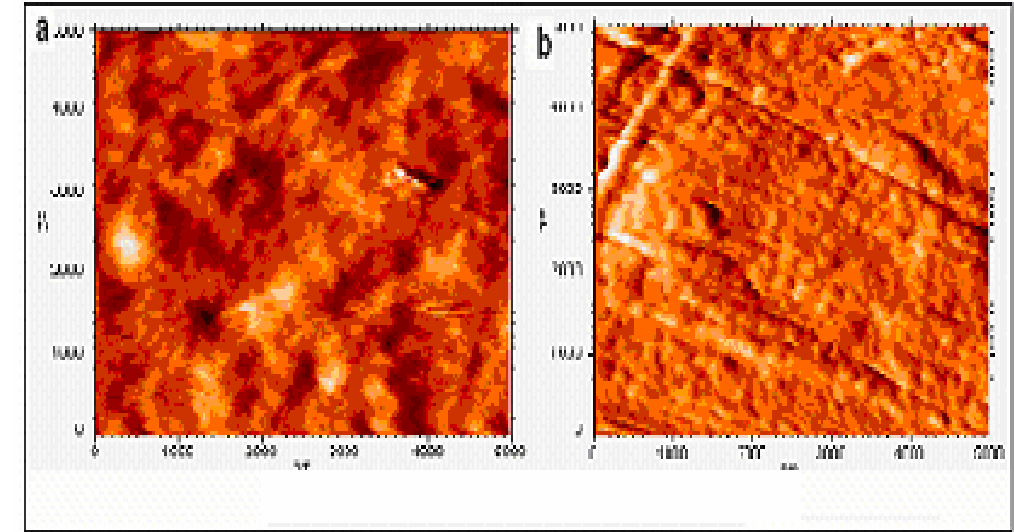
Resim 8.5. Orijinal ve işlem görmüş PVC filmlerin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ lik 3 boyutlu z görüntüleri; a) orijinal PVC, b) PVC-AM40W(RF)30M, c) PVC-AM40W(RF)60M, d) PVC-AM40W(RF)60M + PVP



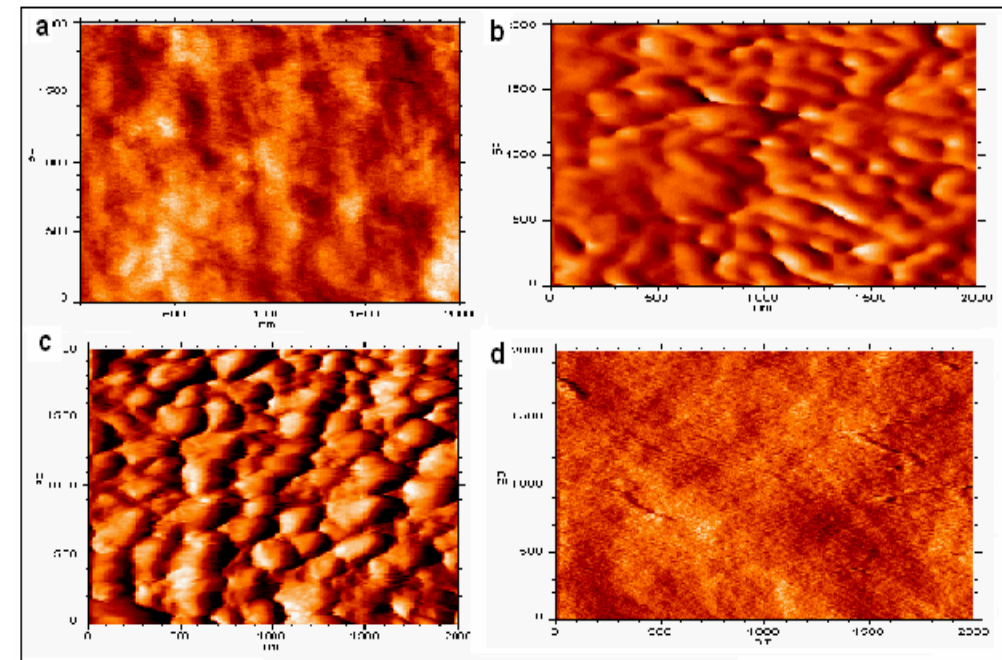
Resim 8.6. Orijinal ve işlem görmüş PVC filmlerin $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ lik 3 boyutlu z görüntüleri; a) orijinal PVC, b) (PVC+AM)-NVP180W15M, c) (PVC+NVP)-AM180W15M, d) (PVC+AAc)-AM180W15M



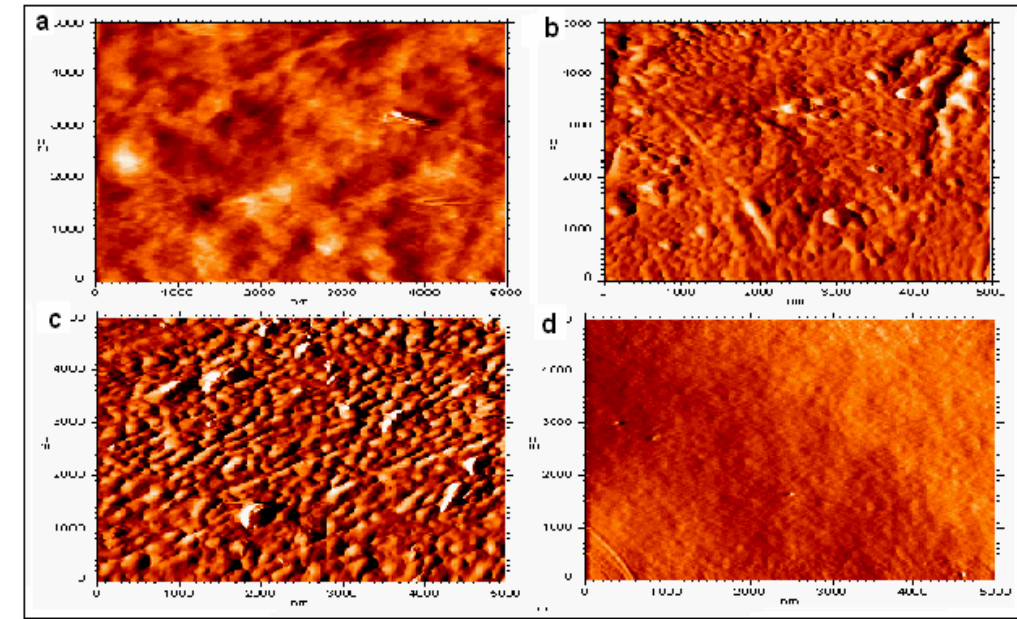
Resim 8.7. Orijinal ve işlem görmüş PVC filmlerin $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ lik 2 boyutlu phi görüntüleri; a) orijinal PVC, b) PVC-NVP40W(RF)5M



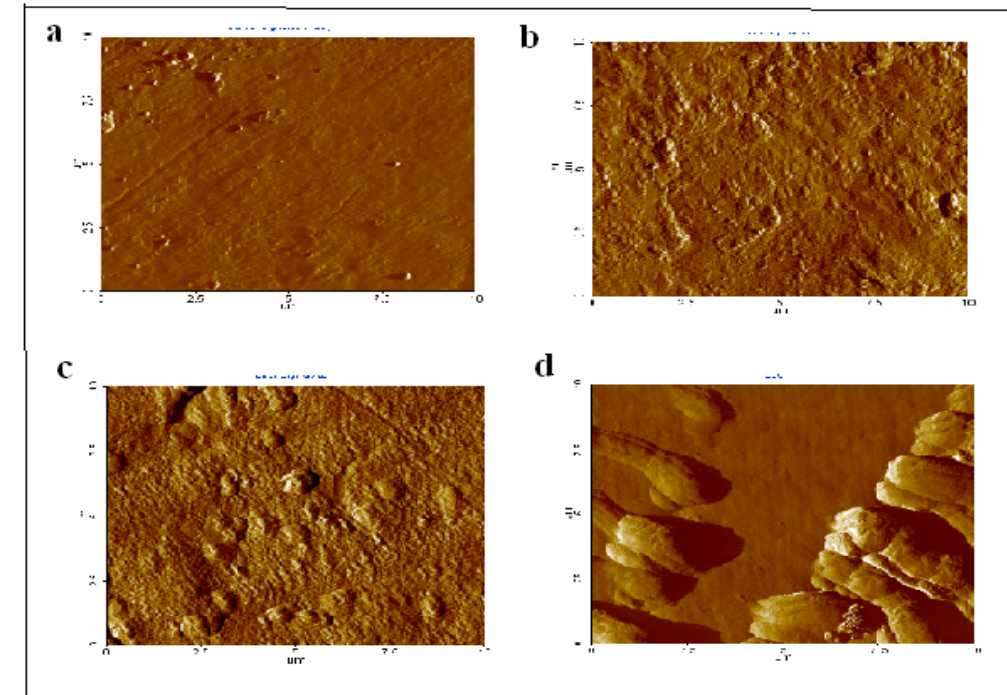
Resim 8.8. Orijinal ve işlem görmüş PVC filmlerin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ lik 2 boyutlu phi görüntüleri;
a) orijinal PVC, b) PVC-NVP40W(RF)5M



Resim 8.9. Orijinal ve işlem görmüş PVC filmlerin $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ lik 2 boyutlu phi görüntüleri;
a) orijinal PVC, b) PVC-AM40W(RF)30M,
c) PVC-AM40W(RF)60M, d) PVC-AM40W(RF)60M + PVP



Resim 8.10. Orijinal ve işlem görmüş PVC filmlerin 5X5 lik 2 boyutlu phi görüntüleri; a) orijinal PVC, b) PVC-AM40W(RF)30M, c) PVC-AM40W(RF)60M, d) PVC-AM40W(RF)60M + PVP

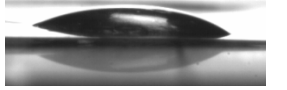
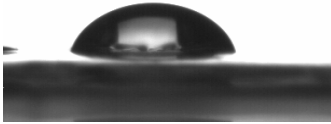
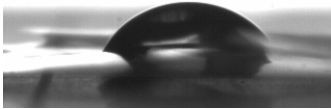
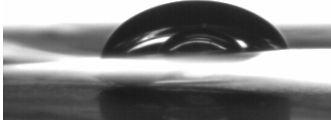


Resim 8.11. Orijinal ve işlem görmüş PVC filmlerin 5X5 lik 2 boyutlu phi görüntüleri; a) orijinal PVC, b) (PVC+AM)-NVP180W15M, c) (PVC+NVP)-AM180W15M, d) (PVC+AAc)-AM180W15M

8.2. PVC Yüzeylerin Sentezlenen Hidrojelle Kaplanması ve Karakterizasyon Sonuçları

8.2.1. Sentezlenen hidrojellerin yüzey temas açısı değerleri

Sentezlenen jellerin suyla (deiyonize) yaptığı temas açısı değer ve resimleri Resim 8.12’de verilmiştir. PVA/kitosan hidrojelinin temas açısı değerinin ($51,4^\circ$) sentezlenen diğer hidrojellere oranla daha düşük olduğu görülmüştür. Hazırlanan hidrojellerden en hidrofilik olanı PVA/kitosan hidrojelidir. Bu sebeple PVC kateter ve film yüzeyi hidrofiliği en iyi olan PVA/kitosan hidrojeli ile kaplanmıştır.

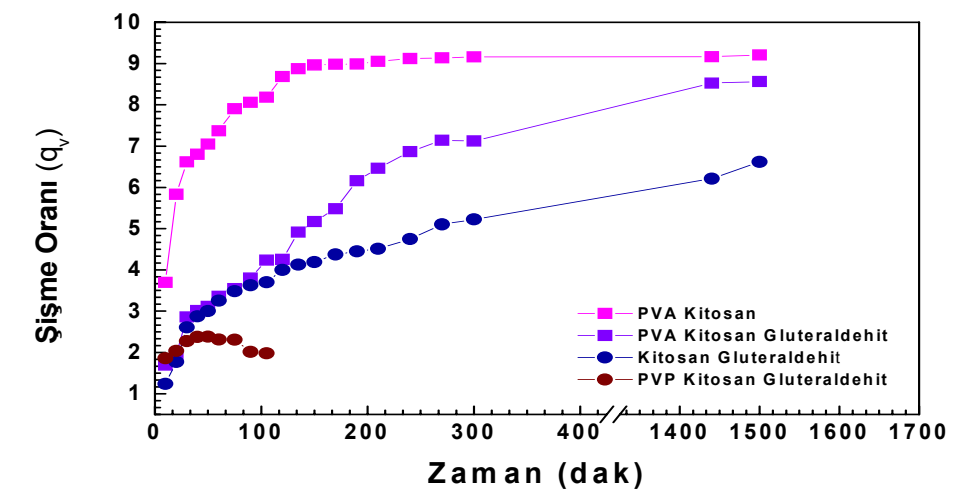
	Temas açısı değerleri	Temas açısı resimleri
PVA/Kitosan	$51,4^\circ$	
PVA/Kitosan/Glutaraldehit	$74,3^\circ$	
Kitosan/Glutaraldehit	$73,8^\circ$	
PVP/Kitosan/Glutaraldehit	$75,1^\circ$	

Resim 8.12. Sentezlenen jellerin temas açısı değer ve resimleri

8.2.2. Sentezlenen hidrojellerin şişme kinetiğinin incelenmesi

Jellerin karakterizasyonu için en temel işlemlerden biriside şişme davranışlarının belirlenmesidir. Şişme kinetiğinin incelenmesi ve difüzyon türü ya da difüzyon mekanizmasının belirlenmesi için öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri çözücü ortamındaki jelin çözücüyü bünyesine alarak kütleindeki ve hacmindeki artışların zamanla izlenmesiyle olur. Çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler uygun çözücü ortamına konulduktan sonra, çözücünün yapıya girmesiyle şişmeye başlar. Belirli bir süre sonra çözücünün jele girme hızı ile jelden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durum, en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur. Hidrojellerin kütlece şişme oranları Eş. 3.1. ile hesaplanır. Jel yapılarının şişme kinetiğini incelemek için Eş. 3.2. ve Eş. 3.3.'den yararlanılır.

Hazırlanan hidrojellerin oda sıcaklığında saf su içerisinde kütlece şişme oranları belirlenmiştir. Kurutulmuş jel örneklerinin kütleleri (m_k) ve t anındaki jel kütleleri (m_t) değerleri Eş. 3.1'de yerine konularak kütlece şişme oranları belirlenmiştir. Oluşturulan kinetik şişme eğrileri Şekil 8.33'de verilmiştir.



Şekil 8.33. Hidrojellerin şişme eğrileri

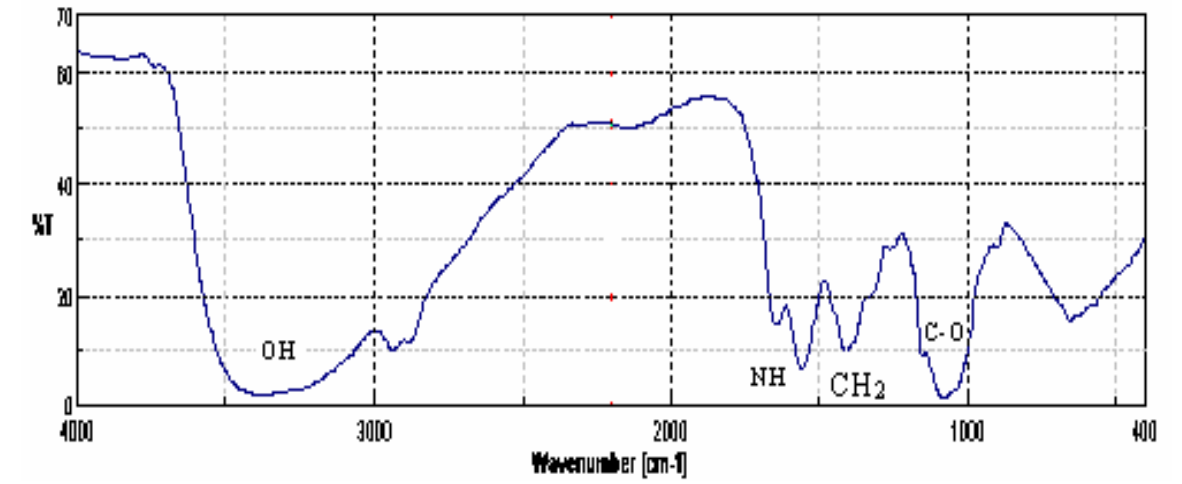
Şekil 8.33 incelendiğinde, hidrojellerin şişme oranları başlangıçta zamanla bir artış göstermekte, zaman ilerledikçe bu artış azalmakta ve en sonunda bu oran sabit bir değere ulaşmaktadır. Değişmeden kalan şişme oranı değerine jelin şişmesinin dengeye ulaştığı varsayılmıştır ve bu değer denge şişme oranı olarak kabul edilmiştir.

PVA/kitosan hidrojelinin denge şişme oranı 9,2, PVA/kitosan/glutaraldehit hidrojelinin denge şişme oranı 8,5, kitosan/glutaraldehit hidrojelinin denge şişme oranı 6,6 olarak bulunmuştur. PVP/kitosan/glutaraldehit hidrojeli için yapılan ölçümlerde hidrojin bir süre sonra çözündüğü gözlemlenmiştir. PVA/kitosan hidrojelinin şişme oranının PVA/kitosan/glutaraldehit hidrojelinin şişme oranından fazla çıkması eklenen çapraz bağlayıcıdan kaynaklanmaktadır.

8.2.3. Kimyasal yapı analizi, FTIR sonuçları

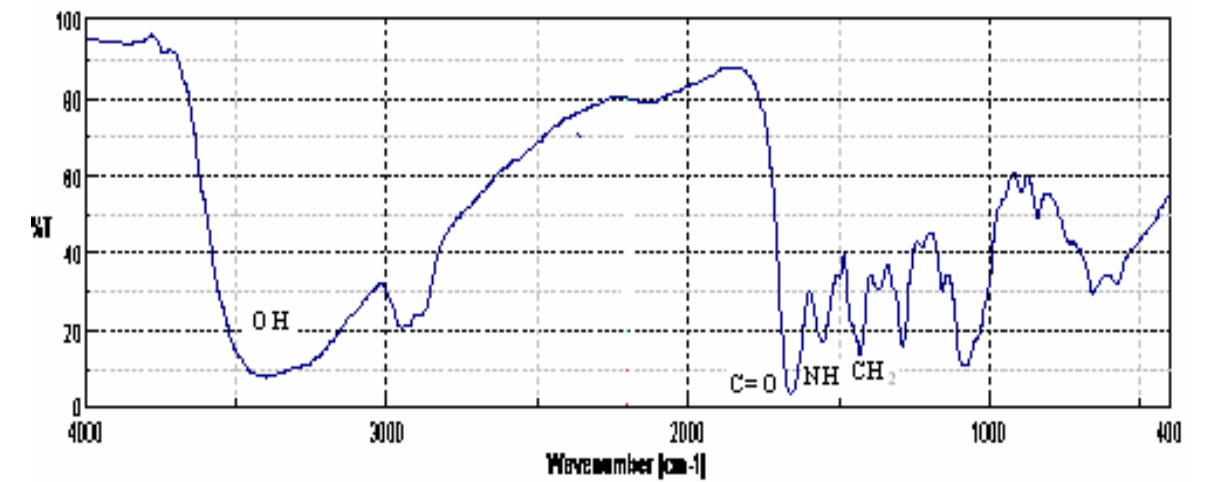
Sentezlenen hidrojeller ile bunlardan PVA/kitosan hidrojelinin PVC film yüzeyine kaplanmasından sonraki FTIR spektraları bu bölümde sunulmuştur.

Film halinde dökülen kitosan/glutaraldehit hidrojelinin FTIR spektrumunda $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen geniş pik kitosanın yapısında bulunan CH_2 ye bağlı bulunan OH yapısını varlığının göstermektedir. OH varlığı yapının hidrofilikliğin bir göstergesidir. $2900-3000\text{ cm}^{-1}$ de görülen küçük pik yapıdaki alifatik yapıyı göstermektedir. $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ görülen pik ise kitosanın yapısında bulunan N-H bağının varlığını göstermektedir. $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ de görülen pik halkalı yapıda bulunan C-O bağını göstermektedir. Kitosan/glutaraldehit hidrojelinin FTIR spektrası Şekil 8.35’de verilmiştir.



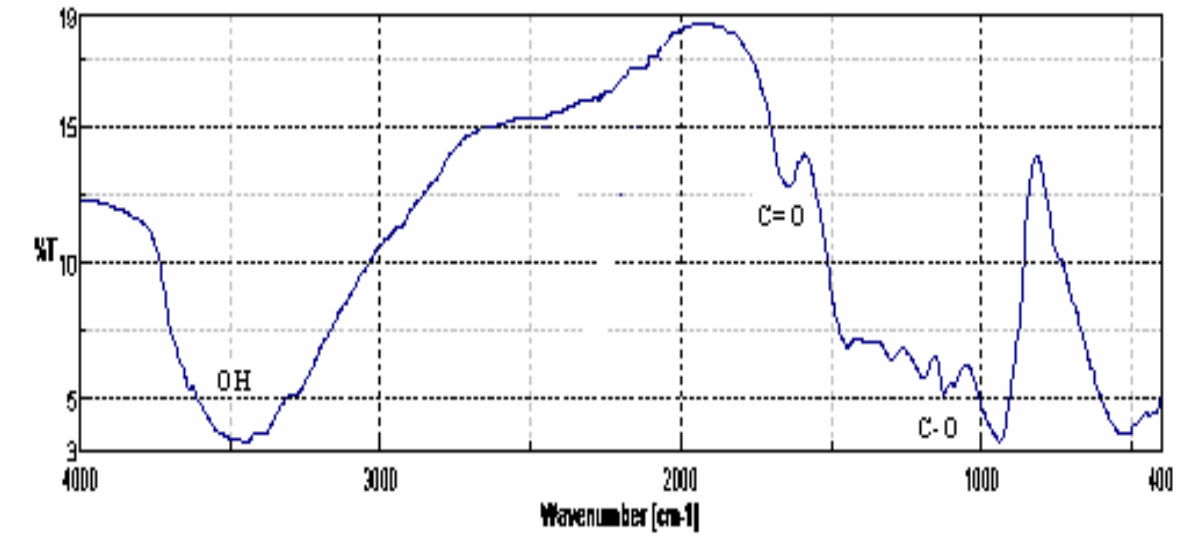
Şekil 8.35. Sentezlenen kitosan/glutaraldehit hidrojelinin FTIR spektrası

Film halinde dökülen PVP/kitosan/glutaraldehit hidrojelinin FTIR spektrumunda, kitosan/glutaraldehit hidrojelinin FTIR spektrumunda da görülen kitosanda bulunan OH ve alifatik yapı görülmektedir. 1000-1100 cm^{-1} arasında görülen pik PVP'deki halkaya bağlı azot bağının varlığını göstermektedir. 1450 cm^{-1} 'de görülen pik CH_2 'nin varlığını göstermektedir. 1550-1600 cm^{-1} arasındaki kısa pik amin gruplarının varlığını göstermektedir. 1700 cm^{-1} de görülen kısa pikte $\text{C}=\text{O}$ bağının varlığını göstermektedir. PVP/kitosan/glutaraldehit hidrojelinin FTIR spektrası Şekil 8.36'da verilmiştir.



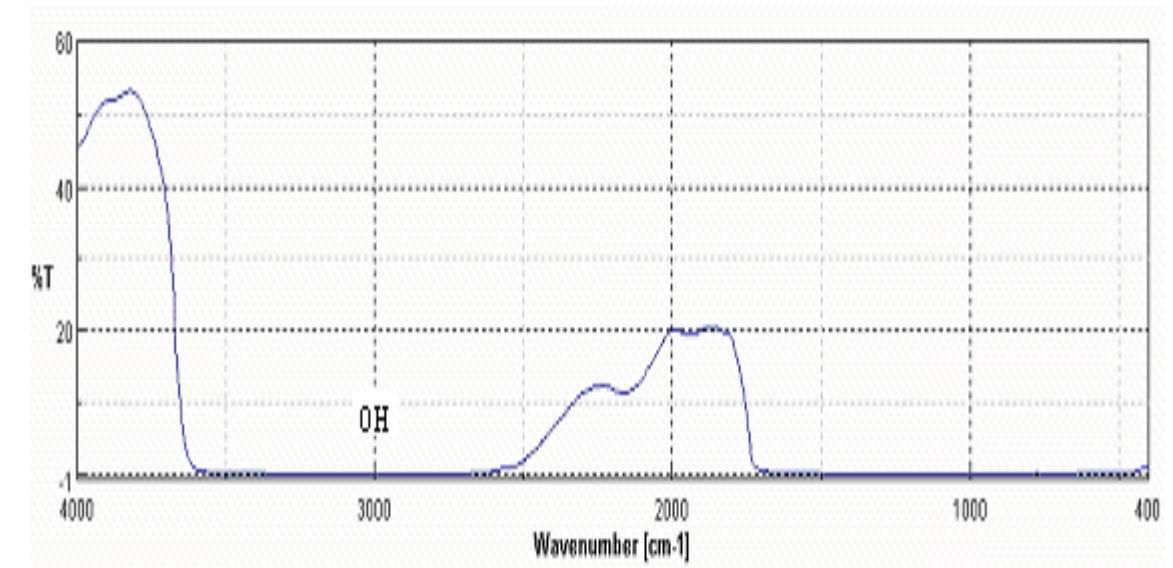
Şekil 8.36. Sentezlenen PVP/kitosan/glutaraldehit hidrojelinin FTIR spektrası

PVA/kitosan/glutaraldehit hidrojelinin FTIR spektrumundan 1749 cm^{-1} 'de görülen pik halkalı yapıdaki C=O bağının varlığını göstermektedir. 3500 cm^{-1} 'de görülen pik kitosanın ve PVA'nın yapısında bulunan OH varlığını, 1100 cm^{-1} 'de görülen pik de yine kitosanın yapısında bulunan C-O bağını göstermektedir. PVA/kitosan/glutaraldehit hidrojelinin FTIR spektrası Şekil 8.37.'de verilmiştir.



Şekil 8.37. Sentezlenen PVA/kitosan/glutaraldehit hidrojelinin FTIR spektrası

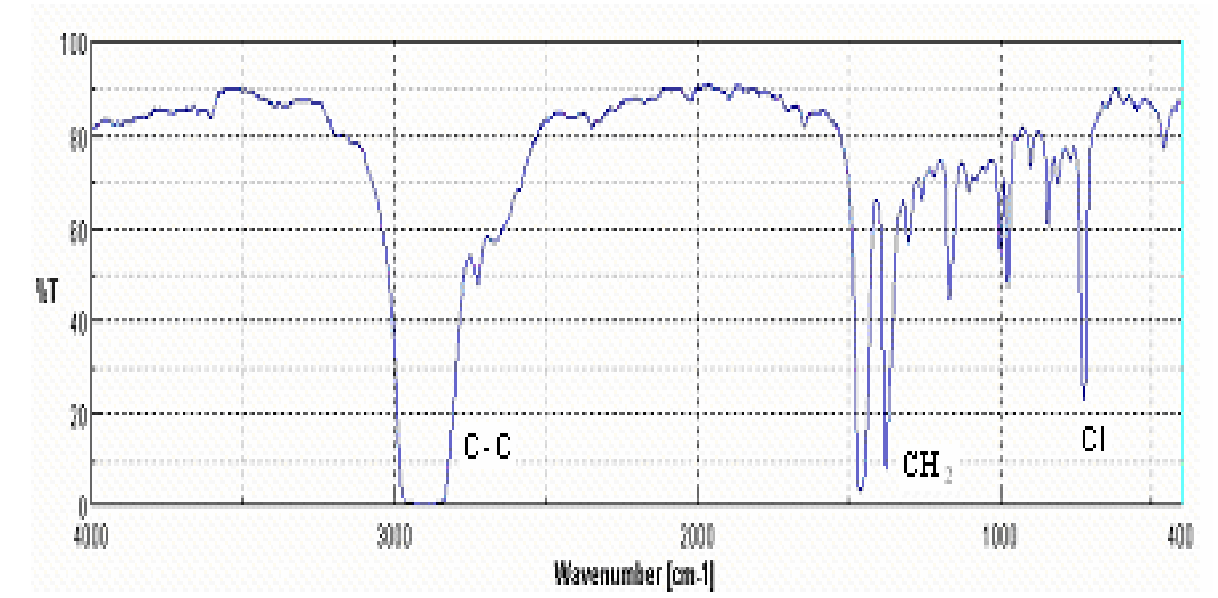
PVA/kitosan yapısının FTIR spektrumunda $3598\text{-}2480\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş pik bize PVA'nın yapısında bulunan OH yapısını göstermektedir. PVA/kitosan hidrojelinin FTIR spektrası Şekil 8.38'de verilmiştir.



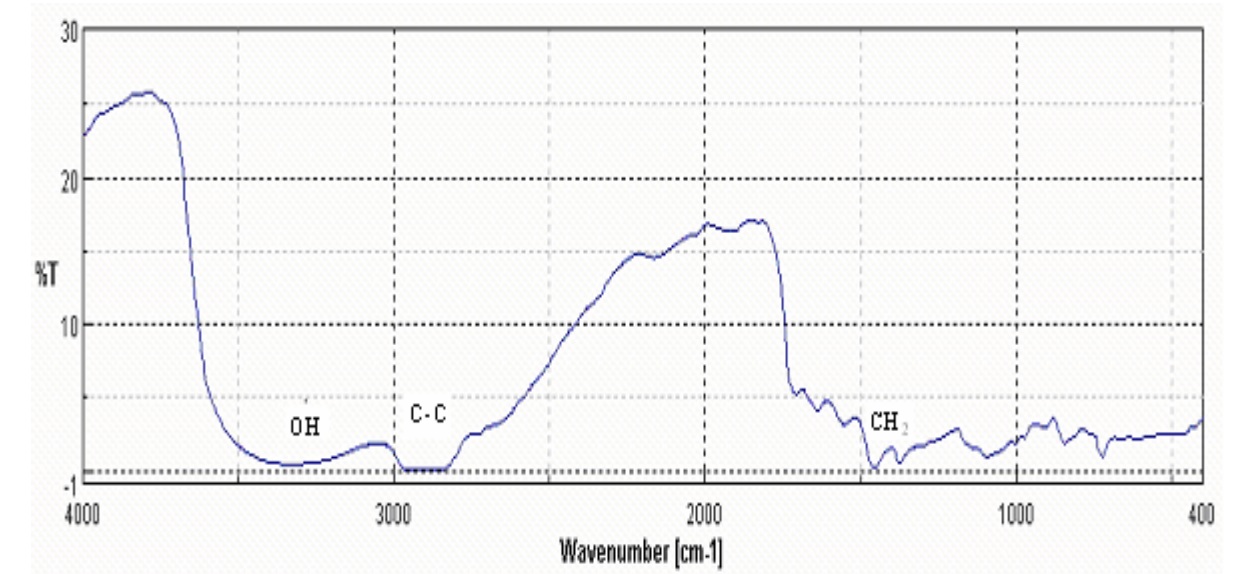
Şekil 8.38. Sentezlenen PVA/kitosan hidrojelinin FTIR spektrası

Sentezlenen hidrojellerin temas açısı ölçümleri ve şişme kitenikleri incelendiğinde en iyi hidrofilikliği ve şişmeyi veren hidrojin PVA/kitosan hidrojelidir olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara bağlı olarak PVC kateter ve film yüzeylerinin PVA/kitosan hidrojelidir ile kaplanmasına karar verilmiştir. Diğer jellerde PVC kateter ve film yüzeyleri kaplanmaya çalışılmış fakat yüzeyde istenilen yapışma ve tutunma sağlanmamıştır.

Şekil 8.39'da PVC filmin FTIR spektrası, Şekil 8.40'da ise PVA/kitosan hidrojelidir PVC film yüzeyine kaplanmasından sonraki FTIR spektrası görülmektedir. Orijinal PVC filmde 1465 cm^{-1} de görülen çift CH_2 piki ile $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ de görülen C-C bağı, PVA/kitosan hidrojelidir ile kaplanmış PVC film yüzeyinde de görülmektedir. Bunun yanı sıra PVA/kitosan hidrojelidir FTIR spektrasında görülen geniş -OH piki, kaplanmış PVC film FTIR spektrasında da görülmektedir. Bu sonuçlar yüzeyde bir kaplama olduğunu göstermektedir.



Şekil 8.39. PVC filmin FTIR spektrası

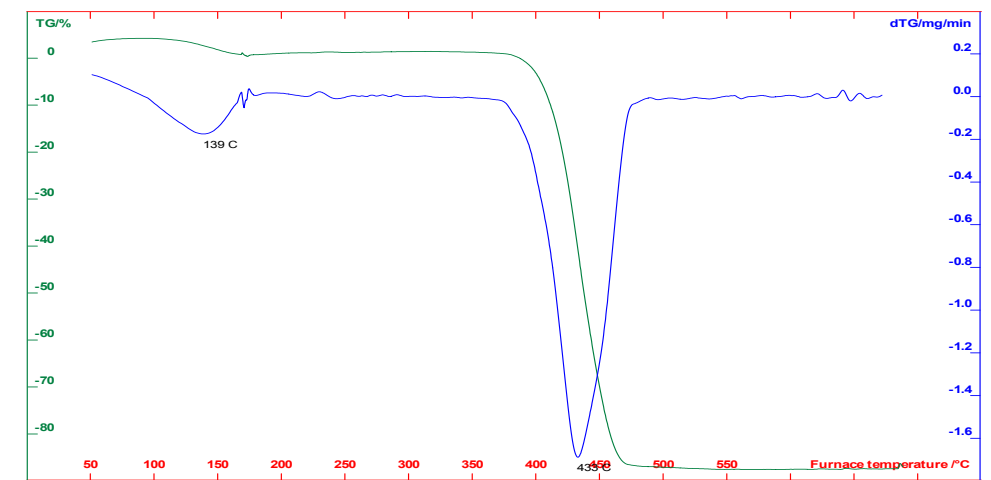


Şekil 8.40. PVC-PVA/kitosan numunesinin FTIR spektrası

8.2.4. Termal analiz sonuçları

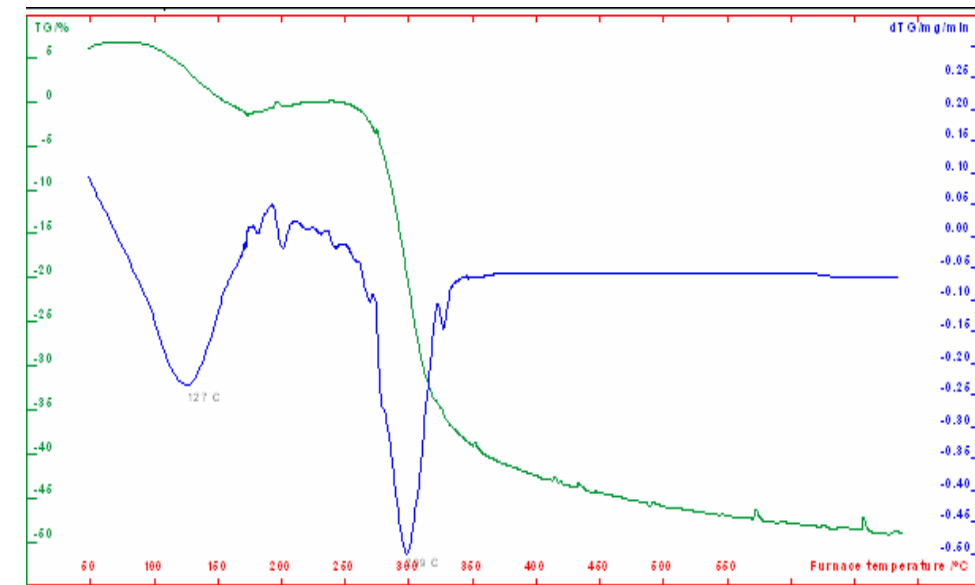
TGA termogramı sıcaklığa bağlı olarak azalan kütle değerlerini vermektedir. TGA ve DTGA termogramları N₂ ortamında, 10 °C/dak. sıcaklık artışına göre alınmıştır. Numunelerin sıcaklık artışından dolayı meydana gelen kütle kayıpları tespit edilmektedir. Elde edilen sıcaklık–kütle kaybı grafiğinden, kırılmanın meydana geldiği sıcaklık değeri bozulma sıcaklığı olarak tespit edilmektedir.

Saf PVP'nin TGA ve DTGA analiz sonucu Şekil 8.41'de görülmektedir. TGA eğrisi iki aşamalı bir kütle kaybı göstermiştir. İlk aşamadaki kütle kaybı çok küçük miktarda olup yaklaşık olarak 100°C dolaylarında başlamış 180°C dolaylarında sona ermiştir. DTA termogramından bu aşamadaki maksimum bozunma sıcaklığının 139°C olduğu görülmektedir. PVP'nin ilk aşamadaki kütle kaybının, meydana geldiği sıcaklıktan da anlaşılabileceği gibi yapısına bağlanmış olan sudan kaynaklandığı düşünülmektedir. İkinci aşamada meydana gelen kütle kaybı çok büyük miktarda olup yaklaşık olarak 380°C dolaylarında başlamış 460°C dolaylarında sona ermiştir. PVP bu sıcaklık aralığında tamamen bozunmaya uğramıştır. DTGA termogramından ikinci aşamadaki maksimum bozunma sıcaklığının 433°C olduğu görülmektedir.



Şekil 8.41. Saf PVP'nin TGA ve DTGA termogramı

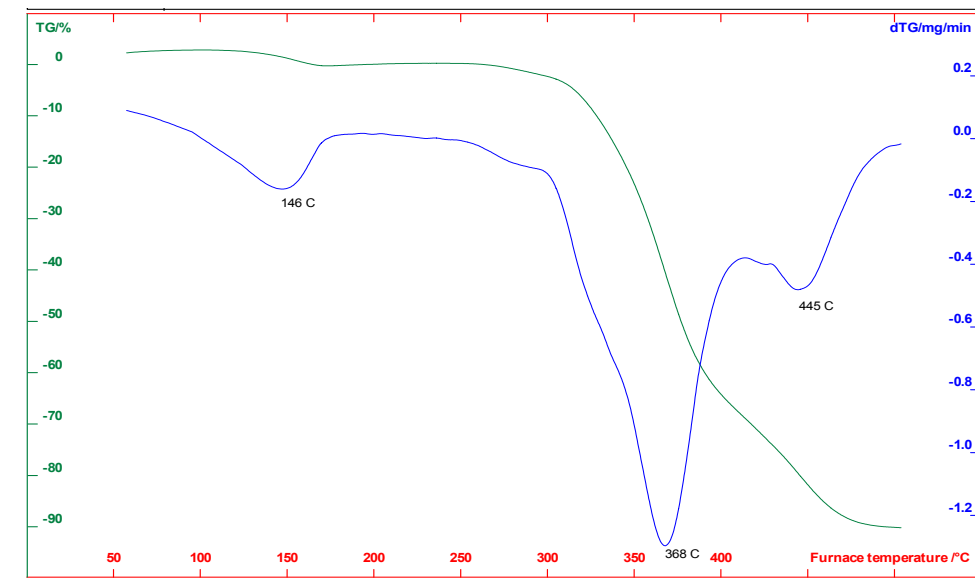
Saf kitosanın TGA ve DTGA analiz sonucu Şekil 8.42’de görülmektedir. Kitosanın TGA eğrisi de iki aşamalı bir kütle kaybı göstermiştir. İlk aşamadaki kütle kaybı PVP’de olduğu gibi yaklaşık olarak 100°C dolaylarında başlamış 180°C dolaylarında sona ermiştir. DTGA termogramından bu aşamadaki maksimum bozunma sıcaklığının 127°C olduğu görülmektedir. İlk aşamadaki kütle kaybının PVP’de olduğu gibi kitosanın yapısına bağlanmış olan sudan kaynaklandığı düşünülmektedir. İkinci aşamada meydana gelen kütle kaybı büyük miktarda olup yaklaşık olarak 250°C dolaylarında başlamış kitosan bu aşamada tamamen bozunmaya uğramıştır. DTGA termogramından ikinci aşamadaki maksimum bozunma sıcaklığının 299°C olduğu görülmektedir.



Şekil 8.42. Saf kitosanın TGA ve DTA termogramı

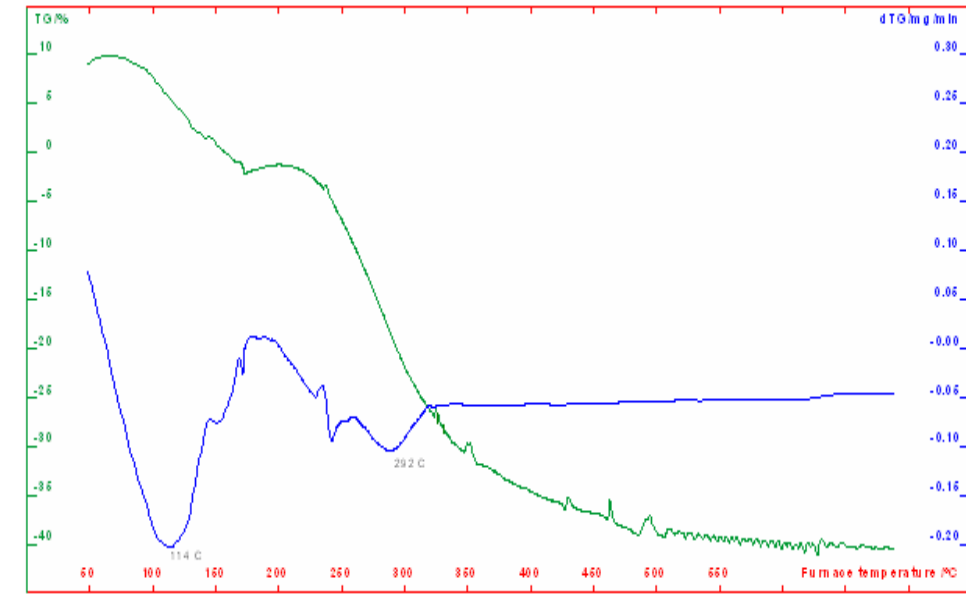
Saf PVA’nın TGA ve DTGA analiz sonucu Şekil 8.43’de görülmektedir. PVA’nın bozunma prosesi üç aşamada gerçekleşmiştir. İlk kütle kaybı için maksimum bozunma sıcaklığı 146°C’dir. PVA’nın ilk kütle kaybının, yapısındaki nemin buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İkinci aşamadaki kütle kaybı için maksimum bozunma sıcaklığı 368°C’dir. Bu

aşamadaki kütle kaybının, bazı uçucu ürünlerin dehidrasyonu sonucu meydana geldiği düşünülmektedir. Üçüncü aşamadaki kütle kaybı için maksimum bozunma sıcaklığı 445°C'dir. Bu aşamadaki kütle kaybı yapının tamamen bozunarak karbon ve hidrokarbon ürünlere dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [116].



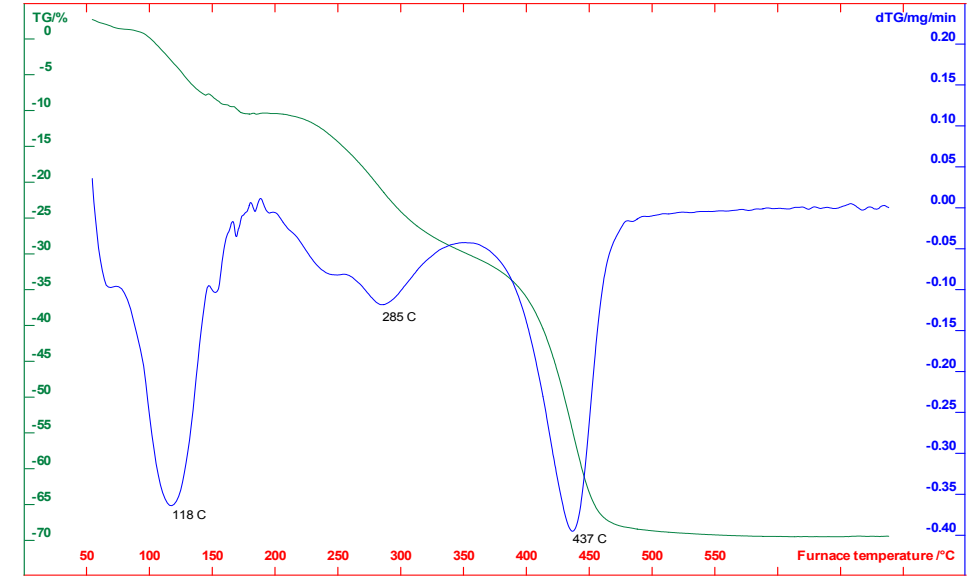
Şekil 8.43. Saf PVA'nın TGA ve DTGA termogramı

Sentezlenen bütün hidrojellerin TGA ve DTGA analizlerine bakılmıştır. Kitosan/glutaraldehit hidrojelinin bozunma prosesi iki aşamada gerçekleşmiştir (Şekil 8.44). İlk kütle kaybı için maksimum bozunma sıcaklığı 114°C, ikinci aşamadaki kütle kaybı için maksimum bozunma sıcaklığı ise 292°C'dir. Bunlar saf kitosanda görülen bozunma sıcaklıklarına yakın değerlerdir.



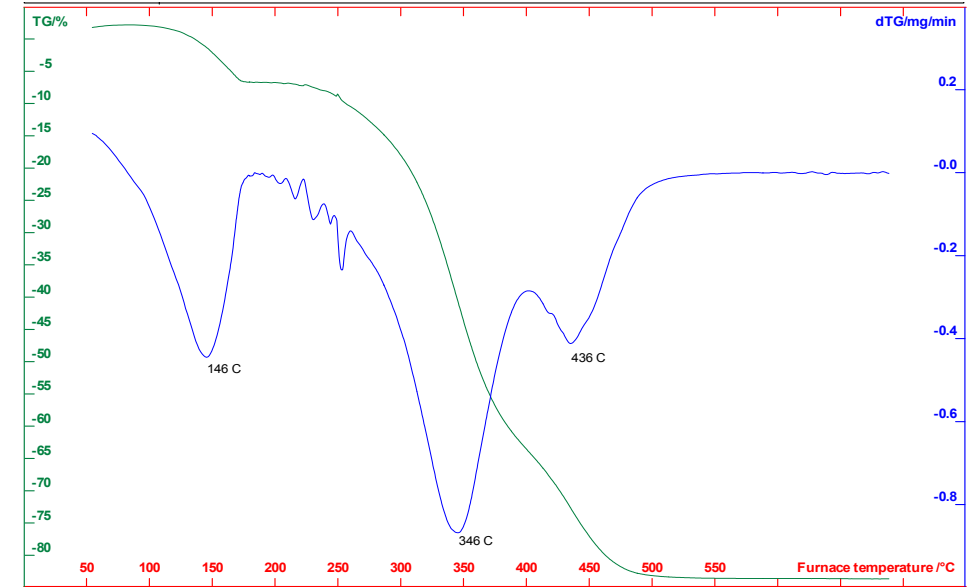
Şekil 8.44. Kitosan/glutaraldehit hidrojelinin TGA ve DTGA termogramı

PVP/kitosan/glutaraldehit hidrojelinin bozunma prosesi üç aşamada gerçekleşmiştir (Şekil 8.45). İlk kütle kaybı için maksimum bozunma sıcaklığı 118°C, ikinci aşamadaki kütle kaybı için maksimum bozunma sıcaklığı 285°C ve üçüncü aşamadaki kütle kaybı için maksimum bozunma sıcaklığı 437°C'dir. İlk kütle kaybının yapıdaki nemin buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İkinci aşamadaki kütle kaybının kitosanın yapısından kaynaklandığı, üçüncü aşamadaki kütle kaybının ise PVP nin yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.



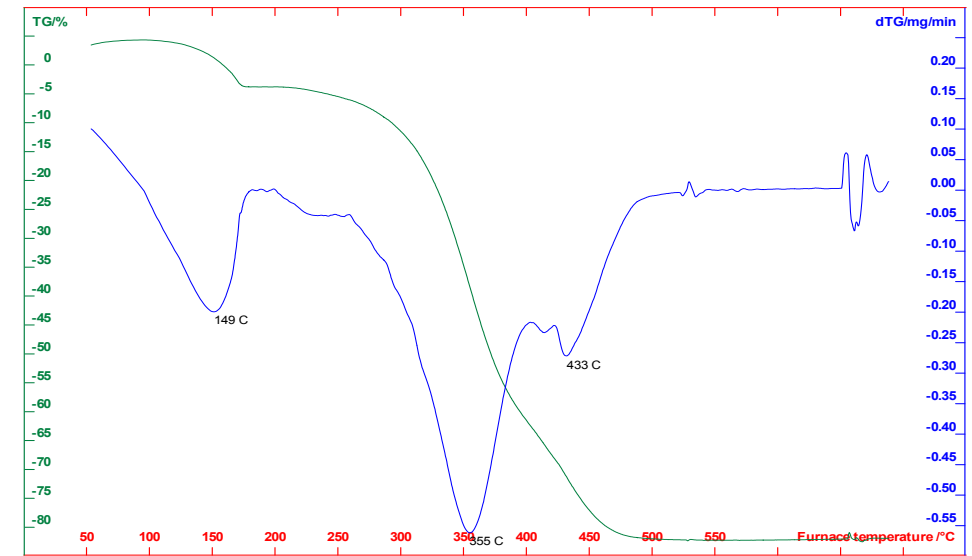
Şekil 8.45. PVP/kitosan/glutaraldehit hidrojelinin TGA ve DTGA termogramı

PVA/kitosan/glutaraldehit hidrojelinin bozunma prosesi üç aşamada gerçekleşmiştir (Şekil 8.46). İlk kütle kaybı için maksimum bozunma sıcaklığı 146°C, ikinci aşamadaki kütle kaybı için maksimum bozunma sıcaklığı 346°C ve üçüncü aşamadaki kütle kaybı için maksimum bozunma sıcaklığı 436°C'dir. Bunlar saf PVA da görülen bozunma sıcaklıklarına yakın değerlerdir.



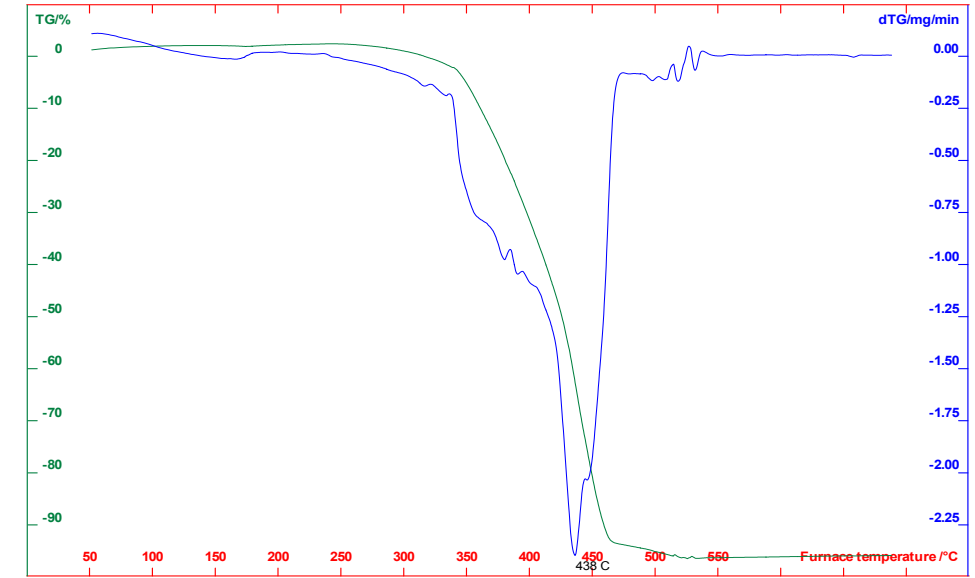
Şekil 8.46. PVA/kitosan/glutaraldehit hidrojelinin TGA ve DTGA termogramı

PVA/kitosan hidrojelinin bozunma prosesi de üç aşamada gerçekleşmiştir (Şekil 8.47). İlk kütle kaybı için maksimum bozunma sıcaklığı 149°C, ikinci kütle kaybı için maksimum bozunma sıcaklığı 355°C ve üçüncü kütle kaybı için maksimum bozunma sıcaklığı 433°C'dir. Bunlar saf PVA'da görülen bozunma sıcaklıklarına yakın değerlerdir.

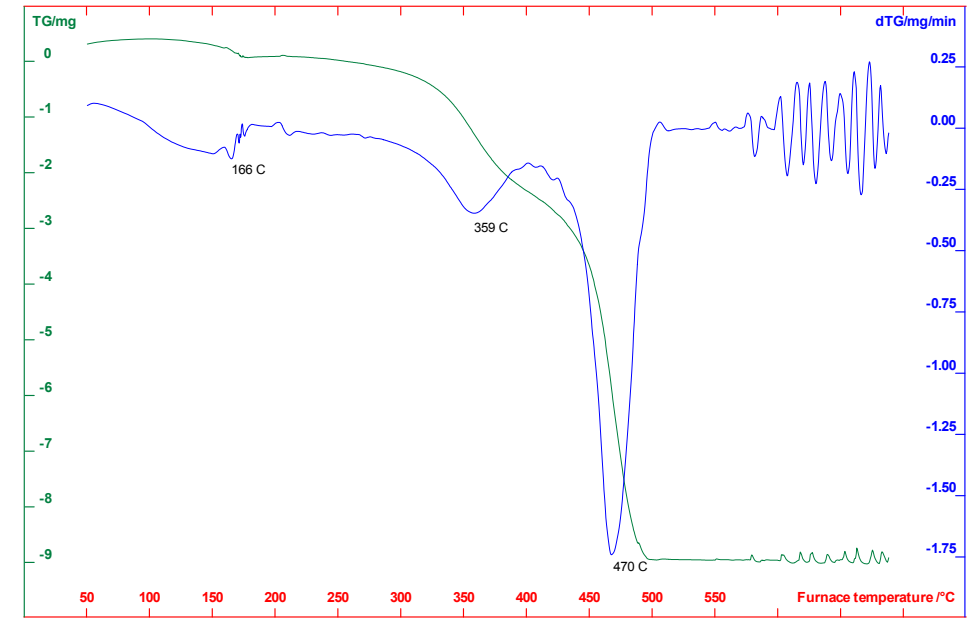


Şekil 8.47. PVA/kitosan hidrojelinin TGA ve DTGA termogramı

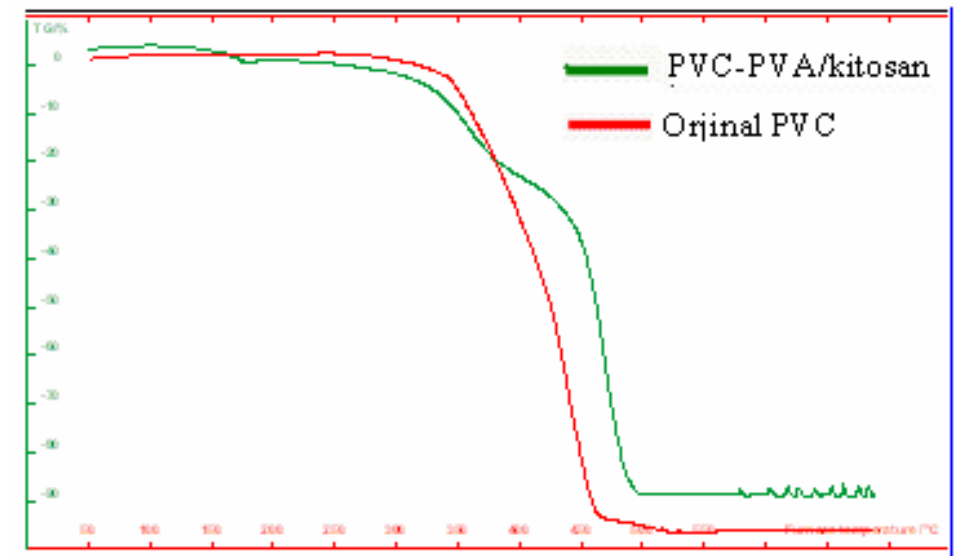
Şekil 8.48’de TGA ve DTGA termogramı görülen orijinal polivinilklorür (PVC) filmin maksimum bozunma sıcaklığı 435 °C dir. PVA/kitosan hidrojeli ile kaplanan PVC filmin bozunma prosesi üç aşamada gerçekleşmiştir (Şekil 8.49). İlk kütle kaybı için maksimum bozunma sıcaklığı 166°C, ikinci aşamadaki maksimum bozunma sıcaklığı 359°C ve üçüncü aşamadaki maksimum bozunma sıcaklığı 470°C’dir. İlk ve ikinci kütle kayıplarında oluşan maksimum bozunma sıcaklıklarının PVA/kitosan hidrojelinin yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Hidrojelle kaplama işleminin, PVC filmin bozunma sıcaklığını 435°C den 470°C ye kadar arttırdığı gözlenmiştir. Şekil 8.50’de PVC film ve PVA/kitosan hidrojeli ile kaplanan PVC filmin TGA termogramları bir arada verilmiştir. Bu şekilden anlaşılabacağı gibi kaplama işlemi PVC filmin termal dayanımını arttırmıştır.



Şekil 8.48. Orijinal PVC filmin TGA ve DTGA termogramı



Şekil 8.49. PVC-PVA/kitosan numunesinin TGA ve DTGA termogramı



Şekil 8.50. Orjinal PVC ve PVC-PVA/kitosan numunelerinin TGA termogramları

Çizelge 8.7'de TGA ve DTGA analizlerine bakılan numunelerin bozunma sıcaklıkları verilmiştir.

Çizelge 8.7. Numunelerin bozunma sıcaklıkları

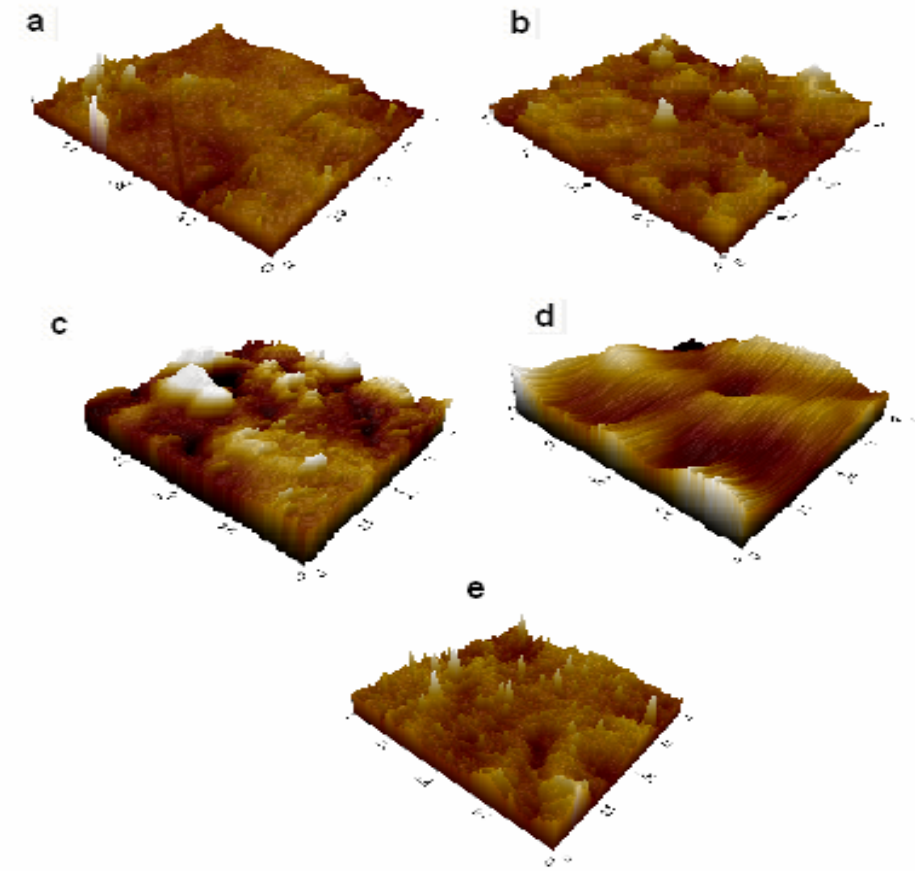
Numune kodu	Bozunma sıcaklığı		
	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)
PVP	139	433	-
Kitosan	127	299	-
PVA	146	368	445
Kitosan/glutaraldehit	114	292	-
PVP/kitosan/glutaraldehit	118	285	437
PVA/kitosan/glutaraldehit	146	346	436
PVA/kitosan	149	355	433
PVC	-	-	435
PVC-PVA/kitosan	166	359	470

8.2.5. Yüzey morfolojisi, AFM resimleri

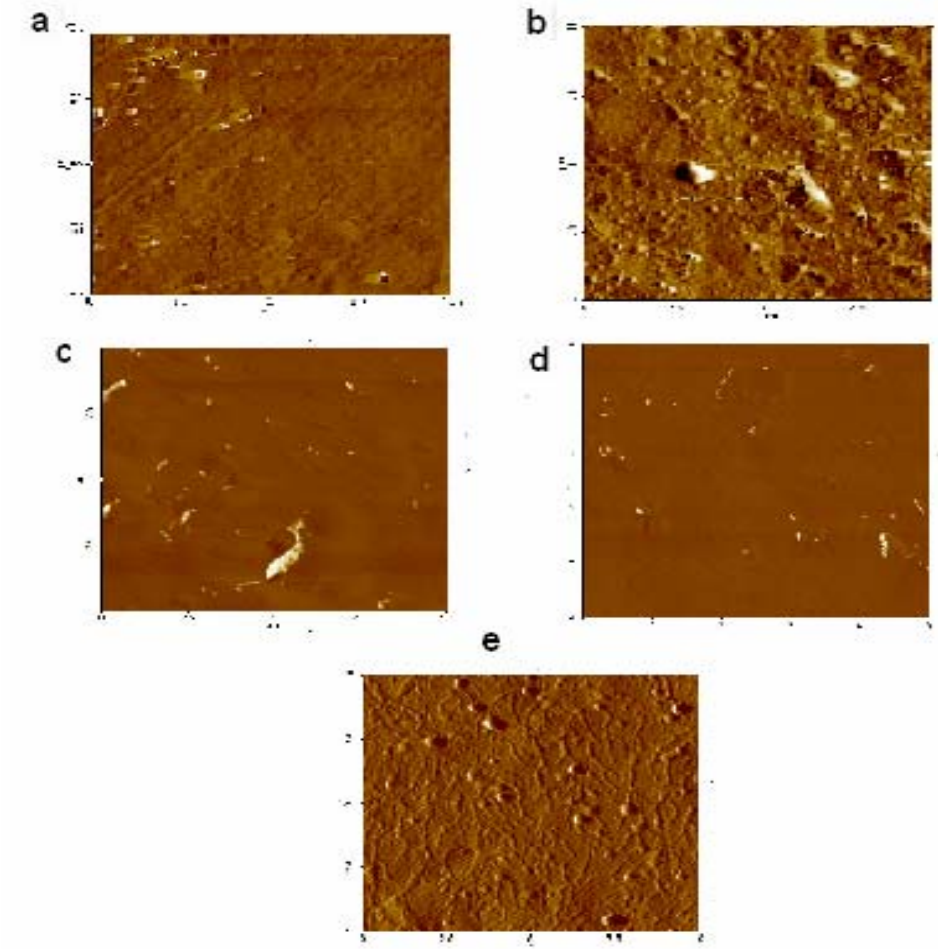
Orijinal PVC, kaplama öncesi her bir işlem basamağı sonrası PVC film numunesi ve kaplama sonrası PVC film numunesinin yüzey topolojilerine bakılmıştır. Numunelerin yüzeyleri $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ lik bir alanda taranmış 3 boyutlu (z) görüntüleri 2 boyutlu phi görüntüleri Resim 8.13 ve Resim 8.14’de verilmiştir. Ayrıca yüzey topolojilerinin R^2 değerleri Çizelge 8.8’de verilmiştir. Bu çizelgeden de anlaşılacağı gibi işlem görmüş olan PVC filmlerin yüzey morfolojisinin R^2 değerleri işlem görmemiş olana göre artmıştır. Resim 8.13 a’da verilen orijinal yüzeye, kromik anhidrit uygulanmasıyla yüzeyin aşındırılmış olduğu Resim 8.13 b’de görülmektedir. Elde edilen bu yüzeyin poliakrilik asit çözeltisi içerisinde bekletilmesiyle yüzeyde -COOH yapısı oluşturulmuş yüzeyin değişime uğradığı Resim 8.13 c’de görülmüştür. Son işlem olarak yüzeye bağlanan hidrojel Resim 8.13 e’den de görüldüğü gibi pürüzlü bir yüzey elde edilmiştir. Bu da hidrojin yüzeye kaplanmış olduğunu göstermektedir.

Çizelge 8.8. Numunelerin R^2 değerleri

	R^2 (2X2 μm^2)	Temas Açısı
PVC	10,095	116,35°
PVC+CrO ₃	23,778	106,4 °
PVC+CrO ₃ +PAAc	23,544	96 °
PVC+CrO ₃ +PAAc+EDC	36,913	95,1°
PVC-PVA/Kitosan	27,152	51,4 °



Resim 8.13. Orijinal ve işlem görmüş PVC filmlerin 10X10'luk 3 boyutlu z görüntüleri; a) Orijinal PVC, b) PVC+CrO₃, c) PVC+CrO₃+PAAc, d)PVC+CrO₃+PAAc+EDC, e)PVC-PVA/Kitosan

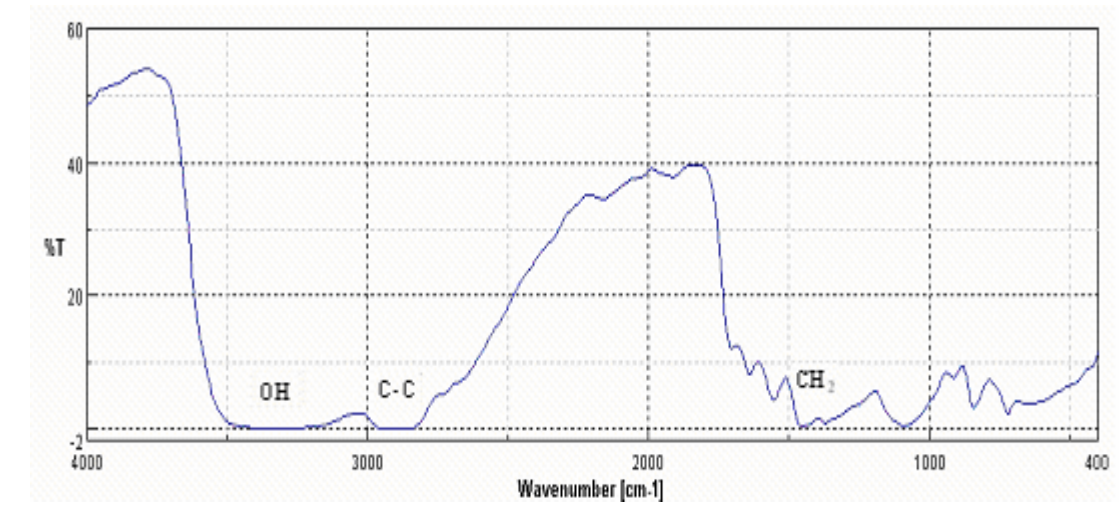


Resim 8.14. Orijinal ve işlem görmüş PVC filmlerin 10X10'luk 2 boyutlu phi görüntüleri; a) Orijinal PVC, b) PVC+CrO₃, c) PVC+CrO₃+PAAc, d) PVC+CrO₃+PAAc+EDC, e) PVC-PVA/Kitosan

8.2.6. PVC yüzeyine PVA/kitosan hidrojelinin kaplanmasında plazma işleminin kullanılması

PVC kateter ve film yüzeyine PVA/kitosan hidrojelinin kaplanması 4 aşamalı bir işlem olmakla birlikte oldukça uzun zaman almaktadır. İlk iki aşama olan PVC numunelerin kromik anhidrit çözeltisinde 24 saat bekletilmesi ve ardından poliakrilik asit çözeltisinde 70°C de 1 saat bekletilmesi işlemlerinin tek aşamada ve çok daha kısa sürede plazma işlemi ile yapılabilineceği düşünülmüştür. Bu kapsamda PVC kateter ve film numuneleri 180 W (RF)

plazma gücünde ve 20 dakika plazma süresinde akrilik asit monomeri ile plazma işlemine tabi tutularak yüzeyde $-\text{COOH}$ grupları oluşturularak arkasından EDC çözeltisi içinde 1 saat bekletilerek PVA/kitosan hidrojel ile kaplama işlemi yapılması denenmiş ve başarılı olunmuştur. Kayganlık ve yüzeyde tutunma Bölüm 7.2.2' de belirtilen yöntemle elde edilen numunelerinki ile aynıdır. Bu sayede çok daha kısa sürede aynı özellikteki kaplama elde edilmiştir. Şekil 8.51'de plazma işlemi kullanılarak PVC yüzey üzerinde elde edilen PVA/kitosan hidrojel kaplamanın FTIR spektrası görülmektedir. Bölüm 7.2.2' de belirtilen yöntemle elde edilen kaplamanın FTIR spektrasındaki piklerle aynı dalga boylarında oluşan pikler elde edilmiştir.



Şekil 8.51. PVC-AAc180W(RF)20M+PVA/kitosan numunesinin FTIR spektrası

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalar iki bölüme ayrılmıştır. İlk bölümde PVC kateter ve film yüzeyleri farklı gazlar ve monomerlerle plazma işlemlerine tabi tutularak İstem Medikal A.Ş. tarafından temin edilen PVP çözeltisine daldırılarak kayganlık ve kuruma sürelerine plazma işleminin etkisi incelenmiştir. İkinci bölümde ise antimikrobiyal özellik taşıyan kitosan içerikli hidrojel hazırlanarak PVC kateter ve film yüzeyine kaplama çalışmaları yapılmıştır.

İlk bölümdeki çalışmalar kateter yüzeyinin sürtünme direncini ve kayganlığını artırmak için kullanılan bir yöntem olan PVP çözeltisine daldırarak kaplama işlemini, öncesinde plazma işlemi kullanarak bu işlemin hidrofiliklik ve kayganlığı nasıl etkilediğini incelemek yani daha önce kullanılan bir yöntemi geliştirmeyi amaçlamaktadır. Bu kapsamda PVC film ve kateter yüzeyleri argon, oksijen gazları ve N-vinil-2-pirolidon (NVP), alilamin, N,N-dimetilakrilamit monomerleri ile plazma işlemine tabi tutularak yüzeyleri aktif hale getirilmiş ve sonrasında PVP çözeltisine ile kaplanmıştır. Elde edilen numunelerin, temas açısı ölçümleri ile hidrofilik özellikleri, yüzey enerji hesaplamaları ile fizikokimyasal analizleri, FTIR spektroskopisi kimyasal yapı karakterizasyonu, TGA analizleri ile termal özellikleri ve AFM ile yüzey morfolojileri incelenmiştir.

İşlem görmemiş PVC film ile plazma işlemi görmüş film numunelerinin temas açıları ölçülmüştür. Buna göre orijinal PVC filmin temas açısı $116,4^\circ$ iken plazma işleminden sonra bu değerin düştüğü görülmüştür. Böylelikle film yüzeylerine hidrofilik özellik kazandırılmıştır. Alilamin monomerinin kullanıldığı plazma işlemlerinde çok daha düşük temas açısı değerlerine ulaşılmıştır. Alilamin ile yapılan plazma çalışmalarında plazma koşulları olarak 180 W (RF) plazma gücü ve 10 dakika plazma süresi uygulandığında en iyi temas açısı değeri olan $5,2^\circ$ değerine ulaşılmıştır. Ayrıca önce N-vinil-2-pirolidon monomerine daldırılıp sonra alilamin plazması uygulanmış PVC filmlerde çok daha iyi hidrofiliklik sağlanmıştır. Bu şekilde işlem görmüş

filmlerde, temas açısı değerinin 0° ye kadar düştüğü gözlenmiştir. Böylece PVC filmlerin temas açısı değerinde %100 değişme sağlanmıştır.

Orijinal ve işlem görmüş filmlerin temas açısı değerlerine farklı sıvılar (formamit, etilen glikol, diiyodametan) ile de bakılmış ve bu değerler kullanılarak filmlerin yüzey enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda işlem görmüş tüm filmlerin bazik karakterli olduğu görülmüştür. Hidrofilikliğin iyi olması bazik karakter ile açıklanabilir.

Plazma işleminden sonra işlem görmüş film ve kateterler poli(vinil pirolidon) (PVP) çözeltisine daldırılmış ve su ile kayganlıklarına ve kuruma sürelerine bakılmıştır. Alilamin ile işlem görmüş numunelerin kayganlık ve kuruma sürelerinin diğer numunelere göre çok daha iyi olduğu görülmüştür. En iyi kayganlığın ve kuruma süresinin, önce N-vinil-2-pirolidon monomerine daldırılarak sonrasında alilamin plazmasına tabi tutulan kateterlerde elde edildiği gözlenmiştir. En düşük temas açısı değerinin bu şekilde işlem görmüş numunelerde elde edildiği düşünülürse, yüzeyin hidrofilikliğinin kayganlık ve kuruma süresine etki ettiği anlaşılmaktadır.

Orijinal ve işlem görmüş filmlerin kimyasal yapılarındaki değişimleri FTIR spektrometresi ile incelenmiştir. N-vinil-2-pirolidon ve N,N-dimetilakrilamit monomerleri ile yapılan plazma işlemlerinde film yüzeylerinde herhangi bir polimerleşmeye rastlanmamıştır. Buna karşılık alilamin monomeri kullanılarak yapılan plazma işlemlerinde film yüzeylerinde amin gruplarının oluşumu görülmüştür. Yüzeyde oluşan NH_2 gruplarının polimerlerin hidrofilikliklerini arttırdığı bilinmektedir.

Plazma işlemi görmüş olan ve orijinal haldeki filmlerin TGA termogramları alınarak sıcaklığa bağlı olarak azalan kütle değerleri belirlenmiştir. TGA termogramlardan işlem görmüş filmlerin, orijinal film numunelerinden daha yüksek sıcaklıklarda bozunduğu görülmüştür. Özellikle alilamin ile kaplanmış film numunelerinin bozunma sıcaklıklarının daha yüksek olduğu görülmüştür.

En yüksek bozunma sıcaklığına (471°C), önce N-vinil-2-pirolidon monomerine daldırılıp sonrasında alilamin plazmasına tabi tutulan PVC filmin sahip olduğu görülmüştür. Yüzeyin hidrofilikliği arttıkça bozunma sıcaklığının da doğru orantılı olarak yükseldiği gözlemlenmiştir.

Orijinal, plazma işlemi görmüş ve plazma işlemi sonrasında hidrojele daldırılmış olan PVC filmlerin yüzey topolojilerine AFM ile bakılmıştır. Orijinal PVC filmlerinin yüzey morfolojisinin R^2 değerinin, plazma işlemine tabi tutulduktan sonra arttığı görülmüştür. Ayrıca plazma işlemi ile düzensiz bir yapıya sahip olan morfoloji oluşmuştur. Buda plazma işlemi ile yüzeyde nano boyutta bir kaplama oluşturulduğunun göstergesidir. Ayrıca plazma işleminden sonra poli(vinil pirolidon) çözeltisine daldırılan PVC film de daha pürüzsüz, düz bir yüzey elde edildiği, ayrıca R^2 değerinin azaldığı görülmüştür. Bu da, yüzeyde hidrojel bir kaplamanın oluştuğunu göstermektedir.

İkinci bölümde yapılan çalışmalarla medikal alanda kullanılan hidrofobik karakterli PVC kateterlerin yüzeylerinin kaplanmasında kullanılmak üzere antimikrobiyal özellik taşıyan yeni bir hidrojel sentezlenmesi ve PVC yüzeyin sentezlenen bu hidrojelle kaplanması amaçlanmıştır. Hidrojel sentezinde doğal bir polimer olan ve antimikrobiyal özellik taşıyan kitosan kullanılmıştır. Kitosan içerikli dört farklı jel sentezlenmiştir. Bunlar poli(vinil alkol)/ kitosan, poli(vinil alkol/kitosan/ glutaraldehit, kitosan/ glutaraldehit ve poli(vinil pirolidon)/kitosan/glutaraldehyttir. PVC kateter yüzeyleri, bu jellerden hidrofilikliği en iyi olan yani en düşük temas açısı değerine sahip (51,4 °C) ve en iyi şişme oranına sahip olan polivinilalkol/kitosan hidrojel ile kaplanarak kateter üzerinde, hidrofilik bir yüzey oluşturulmuş ve kateter yüzeyinde suyla temas ettiğinde şişme özelliği ile birlikte kayganlık sağlanmıştır.

PVA/kitosan hidrojelinin, PVC kateter ve film yüzeyine kaplama işlemi 4 aşamada yapılmıştır. PVC yüzeyler ilk aşamada C-H bağlarının kırılması için kromik anhidrit çözeltisi içerisinde 24 saat bekletilmiştir. 2. aşamada

numuneler poli(akrilik asit) çözeltisi içerisinde 1 saat bekletilerek yüzeylerinde karboksil ($-\text{COOH}$) grupları oluşması sağlanmıştır. 3. aşamada numuneler, yüzeylerinde oluşan karboksil ($-\text{COOH}$) gruplarının aktifleştirilmesi ve yüzeyde bulunan karboksil gruplarının PVA/kitosan hidrojeli içinde bulunan amin gruplarıyla amid bağları oluşması için EDC çözeltisi içerisinde 1 saat bekletilmiştir. 4. aşamada ise numuneler PVA/kitosan hidrojeli içerisinde 1 saat bekletilerek sonrasında etüvde $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 20 dakika kurutularak kaplama işlemi tamamlanmıştır. Kaplamanın PVC kateter yüzeyde tutunmasının ve su ile kayganlığının iyi olduğu görülmüştür.

Sentezlenen hidrojellerin ve PVA/kitosan hidrojeli ile kaplanan PVC yüzeyin FTIR spektralarına bakılmıştır. Kaplanan yüzeyde geniş $-\text{OH}$ piki gözlenmiştir. $-\text{OH}$ gruplarının ortamda bulunan suyu yapıya bağladığı bilinmektedir.

Sentezlenen hidrojellerin, orijinal haldeki PVC nin ve PVA/kitosan hidrojeli ile kaplanan PVC yüzeyin TGA termogramları alınarak sıcaklığa bağlı olarak azalan kütle değerleri belirlenmiştir. TGA termogramlardan; PVA/kitosan hidrojeli ile kaplanan PVC yüzeyin , orijinal PVC film numunesinden daha yüksek sıcaklıklarda bozunduğu görülmüştür. Orijinal PVC film numunesinin bozunma sıcaklığı $435\text{ }^{\circ}\text{C}$ iken kaplanan yüzeyin bozunma sıcaklığının $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye çıktığı gözlenmiştir. Kaplama, PVC yüzeyin sıcaklığa dayanımını arttırmıştır.

Orijinal PVC, kaplama öncesi her bir işlem basamağı sonrası PVC film numuneleri ve kaplama sonrası PVC film numunesinin yüzey topolojilerine AFM ile bakılmıştır. İşlem görmüş olan PVC filmlerin yüzey morfolojisinin R^2 değerlerinin işlem görmemiş PVC filme oranla arttığı görülmüştür. Kaplama işlemi ile düzensiz bir yapıya sahip olan morfoloji oluşmuştur. Bu da yüzeyde bir kaplama oluşturulduğunun göstergesidir.

PVC kateter ve film yüzeyine PVA/kitosan hidrojelinin kaplanması 4 aşamalı bir işlem olmakla birlikte oldukça uzun zaman almaktadır. İlk iki aşama olan PVC numunelerin kromik anhidrit çözeltisinde 24 saat bekletilmesi ve ardından poliakrilik asit çözeltisinde 70 C de 1 saat bekletilmesi işlemlerinin tek aşamada ve çok daha kısa sürede plazma işlemi ile yapılabilineceği düşünülmüştür. Bu kapsamda PVC kateter ve film numuneleri 180W(RF) plazma gücünde ve 20 dakika plazma süresinde akrilik asit monomeri ile plazma işlemine tabi tutularak yüzeyde –COOH grupları oluşturularak arkasından EDC çözeltisi içinde 1 saat bekletilerek PVA/kitosan hidrojeli ile kaplama işlemi yapılması denenmiş ve başarılı olunmuştur. Kayganlık ve yüzeyde tutunma diğer yöntemde elde edilen numunelerinki ile aynıdır. Bu sayede çok daha kısa sürede aynı özellikteki kaplama elde edilmiştir. Plazma işlemi kullanılarak PVC yüzey üzerinde elde edilen PVA/kitosan hidrojel kaplamanın FTIR spektrasına bakılmış ve kaplanan yüzeyde diğer yöntemle elde edilen piklerle aynı dalga boylarında oluşan pikler elde edilmiştir.

Sonuç olarak PVC kateterlerin kaplanmasında daha önce kullanılan bir yöntem geliştirilmiş, bunun yanında yeni bir kaplama yöntemide denenerek uygulanabilirliği ortaya koyulmuştur.

Yapılan bu çalışmaların dışında, PVC yüzeyde plazma ile –COOH grupları oluşturularak yüzeye PVA/kitosan hidrojelinin kaplanmasının yerine, hidrofilikliğı çok iyi olan alilamin ile yüzeyde amin grupları oluşturularak hidrojel kaplanması işleminin denenebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Whitbourne, R.J., "Bonding layers for medical device surface coatings", STS Biopolymers, **United States Patent**, 1-12, (1997).
2. Lawrence, E.L., Turner, I.G., "Materials for urinary catheters: a review of their history and development in the UK", **Medical Engineering & Physics**, 27: 443-453, (2005).
3. Nakagawa, N., Yashiro, N., Nakajima, Y., Barnhart, W.H., Wakabayashi, M., "Hydrogel-coated glide catheter: Experimental studies and initial clinical experience", **American Journal Roentgenology**, 163: 1227-1229, (1994).
4. Tunney, M.M., Gorman, S.P., "Evaluation of poly(vinyl pyrrolidone)-coated biomaterial for urological use", **Biomaterials**, 23: 4601-4608, (2002).
5. Park, J.H., Bae, Y.H., "Assessment of PEO/PTMO multiblock copolymer/segmented polyurethane blends as coating materials for urinary catheters: in vitro bacterial adhesion and encrustation behavior", **Biomaterials**, 23: 3991-4000, (2002).
6. Lei, K.K., Fontecchio, S.A., "Use of silver-hydrogel urinary catheters on the incidence of catheter-associated urinary tract infections in hospitalized patients", **American Journal Infection Control**, 30: 221-225, (2002).
7. Doran, A., "Development of a novel anti-microbial urinary catheter material", **Journal Hospital Infection**, 64 (1): S13, (2006).
8. Bostan, K., Aldemir, T., Aydın, A., "Kitosan ve antimikrobiyal aktivitesi", **Türk Mikrobiyoloji Cemiyeti Dergisi**, 37 (2): 118-127, (2007).
9. Yang, S., Lee, Y.J., Lin, F., Yang, J., Chen, K., "Chitosan/Poly(vinyl alcohol) blending hydrogel coating improves the surface characteristics of segmented polyurethane urethral catheters", **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, 83B: 304-313, (2007).
10. No, H.K., Park, N.Y., Lee, S.H., Meyers, S.P., "Antibacterial activity of chitosan and chitosan oligomers with different molecular weights", **International Journal Food Microbiology**, 74: 65-72, (2002).
11. Marsano, E., Bianchi, E., Vicini, S., Compagnino, A., Sionkowska, A., Skopinska, J., Wisniewski, M., "Stimuli responsive gels based on

- interpenetrating network of chitosan and poly(vinylpyrrolidone)", **Polymer**, 46: 1595-1600, (2005).
12. Risbud, M., Hardikar, A., Bhonde, R., "Growth modulation of fibroblasts by chitosan-polyvinyl pyrrolidone hydrogel: Implications for wound management, **Journal Biosciences**, 25: 25-31, (2000).
 13. Abou-Aiad, T.H.M., Abd-El-Nour, K.N., Hakim, I.K., Elsabee, M.Z., "Dielectric and interaction behavior of chitosan/polyvinyl alcohol and chitosan/polyvinyl pyrrolidone blends with some antimicrobial activities", **Polymer**, 47: 379-389, (2006).
 14. Rohindra, D.R., Nand, A.V., Khurma. J.R., "Swelling properties of chitosan hydrogels", **The South Pacific Journal of Natural Science**, 22(1): 32-35, (2004).
 15. Saçak, M., "Polimer Kimyası 3. Baskı", **Gazi Kitabevi**, Ankara, 1-3, (2006).
 16. Baysal, B., "Polimer Kimyası", **Ödüt Fen Edebiyat Fakültesi**, Ankara, 1-24, (1984).
 17. Rempp, P., Merril, E.W., "Polymer synthesis", **Hutting&Wepf.**, USA, 320-331, (1991).
 18. Yalçın, H., Gürü, M., "Malzeme bilgisi", **Palme Yayıncılık**, Ankara, 279-333, (2002).
 19. Pulat, M., "Poliüretan membranların fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve biyolojik uyusabilirliklerinin incelenmesi", Doktora Tezi, **Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 3-34, (1990).
 20. Zengin, H., "Karboksil uç guruplu polistiren/poli(vinil klorür) karışımlarının ısısal jelleşmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Sivas, 14, (1994).
 21. Gökçek, E.I., "Ortopedik implant ve protez tasarımı için biyomalzemelerin mekanik özelliklerinin araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, **Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Zonguldak, 133, (2006).
 22. Wintermantel, E., Mayer, J., Blum, J., Eckert, K.L., Lüscher, P., Mathey, M., "Tissue engineering scaffolds using superstructures", **Biomaterials**, 17: 83-91, (1996).
 23. Pasinli, A., "Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler", **Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi**, 4: 25-34, (2004).

24. Ayhan, H., "Biyomalzemeler", **Hacettepe Üniversitesi Bilim Teknik Dergisi**, 17, (2002).
25. Lee, H.B., Khang, G., Lee, J.H., "Polymeric biomaterials, The Biomedical Engineering Handbook: second edition," **CRC Pres LLC**, 102-134, (2000).
26. Chu, P.K., Chen, J.Y., Wang, L.P., Huang, N., "Plasma-surface modification of biomaterials", **Materials Science and Engineering**, R36: 143-206, (2002).
27. Uysal, İ., "Poli (vinil eter) bazlı ampifilik hidrojenlerin sentezi ve kontrollü ilaç salım uygulamaları", Yüksek Lisans Tezi, **Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 5-7, (2001).
28. Andrade, D.J., "Hydrogels for Medical and Related Applications" **American Chemical Society**, American Ceramic Society Symposium, Washington, DC, 31 (1976).
29. Sarsılmaz, F., Sarsılmaz, C., "Ortopedide kullanılan polimer esaslı kompozit malzemeler", **Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları 3**, 113-117, (2003).
30. Jeang, B., Gutowska, A., "Lessons from nature: stimuli-responsive polymers and their biomedical applications", **Trends Biotechnology**, 20: 305-311, (2002).
31. Wu, S.X., Hoffman, S.A., Yager, P., "Synthesis and characterization of thermally reversible macroporous poly(n-isopropylacrylamide) hydrogels", **Journal of Polymer Science Part A, Polymer Chemistry**, 30: 2121-2129, (1992).
32. Rosiak, J.M., Janik, I., Kadlubowski, S., Kozicki, M., Kujawa, P., Stasica, P., Ulanski, P., "Radiation formation of hydrogels for biomedical application", **Printed by the IAEA in Austria**, 205-214, (2002).
33. Peppas, N.A., Bures, P., Leobandung, W., Ichikawa, H., "Hydrogels in pharmaceutical formulations", **Eur. J. Pharm. Biopharm.**, 50: 27-46, (2000).
34. Devine, M. D., Higginbotham, C. L., "The synthesis of a physically crosslinked NVP based hydrogel", **Polymer**, 44: 7851-7860 (2003).
35. Devine, M. D., Higginbotham, C. L., "Synthesis and characterisation of chemically crosslinked NVP based hydrogel" **European Polymer Journal**, 41: 1272-1279 (2005).

36. Buscemi, P.J., Slaikou, P.C., "Lubricous polymer network", **United State Patent**, 1-4, (1995).
37. Wu, S., Li, H., Chen, J.P., Lam, K.Y., "Modelling investigation of hydrogel volume transition", **Macromolecular Theory and Simulations**, 13: 13-29, (2004).
38. Hennink, W.E., Van Nostrum, C.F., "Novel crosslinking methods to design hydrogels", **Advanced Drug Deliv. Rev.**, 54: 13-36 (2002).
39. Peppas, N.A., Mikos, G.A., "Preparation methods and structure of hydrogels", **Hydrogels Med. and Pharm.**, 1: 1-25, (1986).
40. Saraydın, D., "Akrilamid-maleik asit hidrojenlerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve bazı su kirlenmelerin tutulmasında kullanımı", Doktora Tezi , **Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Sivas, 3-13 (1992).
41. Karadağ, E., Saraydın, D., "Swelling studies of water retainer acrylamide/crotonic acid hydrogels crosslinked by trimethylpropane triacrylate and 1,4-butanediol dimethacrylate", **Polymer Bulletin**, 48: 299-307 (2002).
42. Özcan, S.K., "Tıbbi gereçlerle ilişkili candida biyofilm ve enfeksiyonları", **Türkiye Klinikleri J Med Sci**, 27:589-600, (2007).
43. Daştan, M., "Kitosan bazlı biyomalzemelerde biyofilm oluşum mekanizmasının ve enzimatik bozunma kinetiğinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 3-10, (2006).
44. Soyupak, S., Armağan, A., Perk, H., Koşar, A., Serel, T.A., Özorak, A., "Temiz aralıklı kateterizasyonun alışılmadık bir komplikasyonu; üretral, glanduler, kavernoza doku kaybı", **Adnan Menderes Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi**, 7(2): 47-48, (2006).
45. Moog, F., Karenberg, A., Moll, F., "The catheter and its use from Hippocrates to Galen", **Journal of Urology**, 174: 1196-1198, (2005).
46. Moog, F., Karenberg, A., Moll, F., "The catheter and its use in late antiquity and the early middle ages", **Journal of Urology**, 174: 439-441, (2005).
47. Warren, J.W., "Catheter-associated urinary tract infections", **Int. J. Antimicrobial Agents**, 17: 299-303, (2001).

48. Jepsen, O.B., Olesen-larsen, S., Denkert J., "Urinary tract infection and bacteraemia in hospitalized medical patients: a european multicentre prevalence survey on nosocomial infection", **J Hosp Infect**, 3: 241-252, (1982).
49. Kreiger, J.N., Kaiser, D.L., Wezel, R.P., "Urinary tract etiology of bloodstream infections in hospitalized patients", **J Infect Dis**, 148: 57-62, (1983).
50. Ha, U., Cho, Y.H., "Catheter-associated urinary tract infections: new aspects of novel urinary catheters", **Int. J. Antimicrobial Agents**, 28: 485-490, (2006.)
51. Kunin, C.M., "Catheter-associated urinary tract infections in the elderly", **Int. J. Antimicrobial**, 28:78-81, (2006.)
52. Baccaro, S., Brunella, V., Cecilia, A., Costa, L., " γ irradiation of (poly vinyl chloride) for medical applications", **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 208: 195-198, (2003).
53. Rupp, M.E., Fitzgerald, T., Marion, N., Helget, V., Puumala, S., Anderson, J.R., Fey, P.D., "Effect of silver-coated urinary catheters: Efficacy, cost effectiveness and anti-microbial resistance", **American Journal Infection Control**, 32: 445-450, (2004).
54. Riley, D.K., Classen, D.C., Stevens, L.E., Burke, J.P., "A large randomized clinical trial of silver-impregnated urinary catheter: lack of efficacy and staphylococcal superinfection", **American Journal Medicine**, 98: 349-356, (1995).
55. Buscemi, P.J., Slaikeu, P.C., "Lubricous polymer network", **United State Patent**, 1-4, (1995).
56. Liedberg, H., Lundberg, T., Ekman, P., "Refinements in the coating of urethral catheters reduce the incidence of catheter-associated bacteriuria. An experimental and clinical study", **European Urology**, 17: 236-240, (1990).
57. Lungren, J., Bengtsson, O., Israelsson, A., "The importance of osmololity for intermittent catheterization of the urethra", **Spinal Cord**, 38: 45-50, (2000).
58. Karaman, M.İ., Gürdal, M., Ceran, N., Kireççi, S., Sayan, S., "Aralıklı kateterizasyonda kullanılan kateterlerin ev tipi mikrodalga fırında sterilizasyonu", **Türk Üroloji Dergisi**, 28 (3): 335-339, (2002).

59. Wyndaele, J.J., De Ridder, D., Everaert, K., "Evaluation of the use of uroath-gel catheters for intermittent self-catheterization by male patients using conventional catheters for a long time", ***Spinal Cord***, 38: 97-99, (2000).
60. Gorman, S.P., Jones, D.S., "Antimicrobial biomaterials for medical devices", ***Business Briefing: Medical Device Manufacturing and Technology***, 15-21, (2002).
61. Balani, K., Anderson, R., Laha, T., Andara, M., Tercero, J., Crumpler, E., Agarwala, A., "Plasma-sprayed carbon nanotube reinforced hydroxyapatite coatings and their interaction with human osteoblasts in vitro", ***Biomaterials***, 28: 618-624, (2007).
62. Grosskinsky, U., 2006, "Biomaterial regulations for tissue engineering", ***Desalination***, 199: 265-267, (2006).
63. Oehr, C., "Plasma surface modification of polymers for biomedical use", ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B***, 208: 40–47, (2003).
64. Weibel, D.E., Vilani, C., Habert, A.C., Achete, C.A., "Surface modification of polyurethane membranes using RF-plasma treatment with polymerizable and non-polymerizable gases", ***Surface & Coatings Technology***, 201: 4190–4194, (2006).
65. Pompe, T., Kellera, K., Mothes, G., Nitschke, M., Mark Teese, M., Zimmermann, R., Werner, C., "Surface modification of poly(hydroxybutyrate) films to control cell–matrix adhesion", ***Biomaterials***, 28: 28–37, (2007).
66. Noh, B.I., Seok, C.S., Moon, W.C., Junga, S.B., "Effect of plasma treatment on adhesion characteristics at interfaces between underfill and substrate", ***International Journal of Adhesion & Adhesives***, 27: 200-206, (2007).
67. Alves, C.M., Yang, Y., Carnes, D.L., Ong, J.L., Sylvia, V.L., Dean, D.D., Agrawal, C.M., Reis, R.L., "Modulating bone cells response onto starch-based biomaterials by surface plasma treatment and protein adsorption", ***Biomaterials***, 28: 307–315, (2007).
68. Kang, I.K., Choi, S.H., Shin, D.S., Yoon, S.C., "Surface modification of polyhydroxyalkanoate films and their interaction with human fibroblasts", ***International Journal of Biological Macromolecules***, 28: 205-212, (2001).

69. Klenkler, B.J., Griffith, M., Becerril, C., West-Mays, J.A., Sheardown, H., “EGF-grafted PDMS surfaces in artificial cornea applications”, **Biomaterials**, 26: 7286-7296, (2005).
70. Akitsu, T., Ohkawa, H., Tsuji, M., Kimura, H., Kogoma, M., “Plasma sterilization using glow discharge at atmospheric pressure”, **Surface & Coatings Technology**, 193: 29– 34, (2005).
71. Tessarolo, F., Caola, I., Nollo, G., Antolini, R., Guarrerad, G.M., Caciagli, P., “Efficiency in endotoxin removal by a reprocessing protocol for electrophysiology catheters based on hydrogen peroxide plasma sterilization”, **International Journal Hygiene and Environmental Health**, 209: 557–565, (2006).
72. Akman, M. A., 1993, “Mechanical Properties of Plasma Surface Modified Calcium Carbonate/PP Composites”, Master’s Thesis, **Middle East Technical University The Graduate School of Natural and Applied Science**, Ankara, 1-15 (1993).
73. Karahan, H.A., “Atmosferik plazma kullanılarak doğal liflerinin yüzeysel özelliklerinin değiştirilmesi üzerine bir araştırma”, Yüksek Lisans Tezi, **Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İzmir, 3-22, (2007).
74. Tusek, L., Nitschke, M., Werner, C., Stana-Kleinschek, K., Ribitsch, V., “Surface characterisation of NH₃ plasma treated polyamide 6 foils”, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 195: 81-95, (2001).
75. Grill, A., “Cold Plasma in Materials Fabrication”, **Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE) Inc.**, New York, 1-22, 60, 61 (1994).
76. Akan, T., “Maddenin 4. Hali Plazma ve Temel Özellikleri”, **Elektronik Çağdas Fizik Dergisi**, 4. Sayı, 1-5, (2006).
77. Choi, J.H., Lee, E.S., Baik, H.K., Lee, S.J., Song, K.M., Lim, Y.S., “Analysis of Polymer Surface Treated by Dielectric Barrier Discharge”, **Plasma Sources Science Technology**, 14: 363–367, (2005).
78. Poletti, G., Orsini, F., Raffale-Addamo, A., Riccardi, C., Selli, E., “Cold Plasma Treatment of PET Fabrics: AFM Surface Morphology Characterisation”, **Applied Surface Science**, 219: 311–316, (2003).
79. Kang, J-Y., Sarmadi, M., “Plasma Treatment of Textiles-Synthetic Polymer-Based Textiles”, **American Association of Textile Chemists and Colorist**, November: 29-33, (2004).

80. Hauser, P., Qiu, Y., Cuomo, J., Hankins, O., Bourham, M., McCord, "A Novel Non-Aqueous Fabric Finishing Process", **National Textile Annual Report**, November, C99-S09, (1999).
81. Keller, M., Ritter, T.A., Reimann, P., Thommen, V., Fischer, A., Hegemann, D., "Comparative study of plasma-induced and wet-chemical cleaning of synthetic fibers", **Surface and Coatings Technology**, 200: 1045– 1050 (2005).
82. Yavuz, H., "Plazma polimerizasyon yöntemiyle polimerik malzemelere yanmazlık özelliğinin kazandırılması", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 32-43, (2007).
83. Inagaki, N., "Plasma surface modification and plazma polymerization", **Technomic Publication**, Pennsylvania, 52, 76-78, (1996).
84. Sanchis, M.R., Calvo, O., Fenollar, O., Garcia, D., Balart, R., "Characterization of the surface changes and the aging effects of low-pressure nitrogen plasma treatment in a polyurethane film", **Polymer Testing**, 27: 75-83, (2008).
85. Ru, L., Jie-rong, C., "Studies on wettability of medical poly(vinyl chloride) by remote argon plasma", **Applied Surface Science**, 252: 5076-5082, (2006).
86. Lohmann, D., Chabreck, P., Höpken, J., "Plasma-induced polymer coatings", **United States Patent**, 1-4, (1996).
87. Zhu, A., Chen, T., "Blood compatibility of surface-engineered poly(ethylene terephthalate) via o-carboxymethylchitosan", **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 50: 120-125, (2006).
88. Wavhal, D.S., Fisher, E.R., "Hydrophilic modification of polyethersulfone membranes by low temperature plasma-induced graft polymerization", **Journal of Membrane Science**, 209: 255-269, (2002).
89. Tu, C., Liu, Y., Lee, K., Lai, J., "Hydrophilic surface-grafted poly(tetrafluoroethylene) membranes using in pervaporation dehydration processes", **Journal of Membrane Science**, 274: 47-55, (2006).
90. Tahara, M., Cuong, N.K., Nakashima, Y., "Improvement in adhesion of polyethylene by glow-discharge plasma", **Surface and Coatings Technology**, 173-174: 826-830, (2003).
91. Lothar, R., "Method for pretreating the surface of a medical device", **European Patent**, 1-3, (1992).

92. Gancarz, I., Bryjak, J., Pozniak, G., Tylus, W., "Plasma modified polymers as a support for enzyme immobilization II. Amines plasma", ***European Polymer Journal***, 39: 2217-2224, (2003).
93. Liu, Z., Tingry, S., Innocent, C., Durand, J., Xu, Z., Seta, P., "Modification of microfiltration polypropylene membranes by allylamine plasma treatment Influence of the attachment route on peroxidase immobilization and enzyme efficiency", ***Enzyme and Microbial Technology***, 39: 868-876, (2006).
94. Sipahi, C., Anıl, N., Bayramlı, E., "The effect of acquired salivary pellicle on the surface free energy and wettability of different denture base material", ***Journal of Dentistry***, 29: 197-204, (2001).
95. Ozansoy, B., "Biyosensör olarak kullanılacak kuartz kristal yüzeylerin plazma polimerizasyonu ile hazırlanması ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, ***Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 21, (2007).
96. Togrul, T., "İnstrümental Analiz", ***Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü***, 101-117, (1995).
97. Khorasani, M.T., Mirzadeh, H., "Effect of oxygen plasma treatment on surface charge and wettability of PVC blood bag-In vitro assay", ***Radiation Physics and Chemistry***, 76: 1011-1016, (2007).
98. Raichur, A.M., Wang, X.H., Parekh, B.K., "Estimation of surface free energy of pyrites by contact angle measurements", ***Minerals Engineering***, 14: 65-75, (2001).
99. Dilsiz, N., Wightman, J.P., "Effect of acid-base properties of unsized and sized carbon fibers on fiber/epoxy matrix adhesion", ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***, 164: 325-336, (2000).
100. Cantin, S., Bouteau, M., Benhabib, F., Prrot, F., "Surface free energy evaluation of well-ordered Langmuir-Blodgett surfaces, comparison of different approaches", ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***, 276: 107-115, (2005).
101. Wei, Q., Liu, Y., Hou, D., Huang, F., "Dynamic wetting behavior of plasma treated PET fibers", ***Journal of Materials Processing Technology***, 194: 89-92, (2007).
102. Tran, D.T., Mori, S., Suzuki, M., "Characteristics of polyimide-based composite membranes fabricated by low-temperature plasma polymerization", ***Thin Solid Films***, 516: 4384-4390, (2008).

103. Wang, C., Chen, J., "Studies on surface graft polymerization of acrylic acid onto PTFE film by remote argon plasma initiation", ***Applied Surface Science***, 253: 4599-4606, (2007).
104. Karkhaneh, A., Mirzadeh, H., Ghaffariyeh, A.R., "Two-step plasma surface modification of PDMS with mixture of HEMA and AAc: Collagen immobilization and in vitro assays", ***IASTED International Conference on Biomedical Engineering***, Austria, 433-438: (2007).
105. Sun, H., Zhang, L., Chai, H., Chen, H., "Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) films via plasma treatment and graft copolymerization of acrylic acid, ***Desalination***, 192: 271-279, (2006).
106. Costa-Junior, E.S., Barbosa-Stancioli, E.F., Mansur, A.A.P., Vasconcelos, W.L., Mansur, H.S., "Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) chemically crosslinked blends for biomedical applications", ***Carbohydrate Polymers***, 76 (3): 472-481, (2009).
107. Lakouraj, M.M., Tajbakhsh, M., Mokhtary, M., synthesis and swelling characterization of cross-linked PVP/PVA hydrogels, ***Iranian Polymer Journal***, 14 (12): 1022-1031, (2005).
108. Singh, V., Tiwari, A., Tripathi, D.N., Sanghi, R., "Microwave enhanced synthesis of chitosan-graft-polyacrylamide" , ***Polymer***, 47: 254-260 (2006).
109. Berger, J., Reist, M., Mayer, J., M., Felt, O., Peppas, N., A., Gurny, R., "Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications", ***Eur. J. Pharm. Biopharm.***, 57: 19-34, (2004).
110. Wang, G.H., "Inhibition and inactivation of five species of foodborne pathogens by chitosan", ***J. Food Protect***, 55: 916-919, (1992).
111. Zheng, L.Y., Zhu, J.F., Study on antimicrobial activity of chitosan with different molecular weights, ***Carbohydrate Polymers***, 54: 527-530, (2003).
112. Desai, S.M., Bodas, D.S., Singh, R.P., "Fabrication of long-term hydrophilic elastomeric surfaces via plasma induced surface cross-linking of functional monomers", ***Surface and Coating Technology***, 184: 6-12, (2004).
113. Gancarz, I., Pozniak, G., Bryjak, M., Tylus, W., "Modification of polysulfone membranes 5. effect of n-butylamine and allylamine plasma", ***European Polymer Journal***, 38: 1937-1946, (2002).

114. Tsafack, M.J., Levalois-Grützmacher, J., "Towards multifunctional surfaces using the plasma-induced graft-polymerization (PIGP) process: Flame and waterproof cotton textiles", ***Surface&Coatings Technology***, 201: 5789-5795, (2006).
115. Bellel, A., Sahli, S., Ziari, Z., Raynaud, P., Segui, Y., Escaich, D., "Wettability of polypropylene films coated SiOx plasma deposited layers", ***Surface&Coatings Technology***, 201: 129-135, (2006).
116. Lewandowska, K., "Miscibility and thermal stability of poly(vinyl alcohol)/chitosan mixtures", ***Thermochimica Acta***, 493: 42-48, (2009).

EKLER

EK-1 Örnek yüzey enerji hesaplaması

PVC-O₂40W(RF)1M-NVP40W(RF)60M numunesi için örnek hesaplama;

	15 gün sonraki temas açısı değeri (Q)
Su	73,4°
Formamit	77,9°
Etilenglikol	51,7°
Diiyodometan	65,6°

Diiyodametan için temas açısı değeri ve literatür değerleri Eşitlik [1] de yerine koyulursa;

$$50,8 (1 + \cos 65,6) = 2 \sqrt{\gamma_K^{LW} \times 50,8}$$

$$\gamma_K^{LW} = 25,36$$

su-formamid

Su için temas açısı değeri ve literatür değerleri Eşitlik [5.1] de yerine koyulursa;

$$72,8 \times (1 + \cos 73,4) = 2 \left\{ \sqrt{25,36 \times 21,8} + \sqrt{\gamma_K^A \times 25,5} + \sqrt{\gamma_K^B \times 25,5} \right\}$$

$$23,29 = 5,05 \times \sqrt{\gamma_K^A} + 5,05 \times \sqrt{\gamma_K^B} \dots\dots\dots [1]$$

Formamit için temas açısı değeri ve literatür değerleri Eşitlik [1] de yerine koyulursa;

$$58 \times (1 + \cos 77,9) = 2 \left\{ \sqrt{25,36 \times 39} + \sqrt{\gamma_K^A \times 39,6} + \sqrt{\gamma_K^B \times 2,28} \right\}$$

$$3,63 = 6,29 \times \sqrt{\gamma_K^A} + 1,51 \times \sqrt{\gamma_K^B} \dots\dots\dots [2]$$

EK-1 (Devam) Örnek yüzey enerji hesaplaması

Eşitlik [1] 6,29 ile Eşitlik [2] -5,05 ile çarpılıp sonrasında toplanırsa;

$$\begin{array}{rcl}
 146,47 & = & 31,76 \times \sqrt{\gamma_K^A} + 31,76 \times \sqrt{\gamma_K^B} \\
 -18,33 & = & -31,76 \times \sqrt{\gamma_K^A} - 7,63 \times \sqrt{\gamma_K^B} \\
 \hline
 128,14 & = & -24,13 \sqrt{\gamma_K^B} \qquad \qquad \gamma_K^B = 28,20 \\
 \\
 23,29 & = & 5,05 \times \sqrt{\gamma_K^A} + 5,05 \times \sqrt{28,20} \qquad \gamma_K^A = 0,00
 \end{array}$$

Su-etilenglikol

Etilenglikol için temas açısı değeri ve literatür değerleri Eşitlik [5.1] de yerine koyulursa;

$$\begin{array}{l}
 48 \times (1 + \cos 51,7) = 2 \left\{ \sqrt{25,36 \times 29} + \sqrt{\gamma_K^A \times 47,0} + \sqrt{\gamma_K^B \times 1,92} \right\} \\
 11,76 = 6,86 \times \sqrt{\gamma_K^A} + 1,39 \times \sqrt{\gamma_K^B} \dots\dots\dots [3]
 \end{array}$$

Eşitlik [1] 6.86 ile Eşitlik [3] -5.05 ile çarpılıp sonrasında toplanırsa;

$$\begin{array}{rcl}
 159,77 & = & 34,64 \times \sqrt{\gamma_K^A} + 34,64 \times \sqrt{\gamma_K^B} \\
 -59,38 & = & -34,64 \times \sqrt{\gamma_K^A} - 7,02 \times \sqrt{\gamma_K^B} \\
 \hline
 100,39 & = & 27,62 \sqrt{\gamma_K^B} \qquad \qquad \gamma_K^B = 13,21 \\
 \\
 23,29 & = & 5,05 \times \sqrt{\gamma_K^A} + 5,05 \times \sqrt{13,21} \qquad \gamma_K^A = 0,96
 \end{array}$$

EK-1 (Devam) Örnek yüzey enerji hesaplaması

	γ_K^A	γ_K^B		
Su-formamit	0,00	28,20	$\gamma_K^A=0,48$	$\gamma_K^B=20,71$
Su-etilen glikol	0,96	3,21	$\gamma_K^{AB}=2\sqrt{0,48\times 20,71}$	$\gamma_K^{AB}=6,31$
Ort.	0,48	20,71	$\gamma_K^{tot}=25,36+6,31$	$\gamma_K^{tot}=31,67$
	γ_K^{LW}	γ_K^A	γ_K^B	γ_K^{AB}
	γ_K^{tot}			
	25,36	0,48	20,71	6,31
				31,67

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DEMİRCİ, Nagihan
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 18.02.1982 Karabük
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (505) 360 98 66
 e-mail : nghndmrc@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği Bölümü	2010
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü	2006
Lise	Ankara Kurtuluş Süper Lisesi	2000

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Sinema, tarihi yerleri gezmek