

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POSS KATKILI SÜPERHİDROFİLİK KAPLAMALARIN
GELİŞTİRİLMESİ**

ÖZDEN BESTE ÖZCAN

KOCAELİ 2017

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POSS KATKILI SÜPERHİDROFİLİK KAPLAMALARIN
GELİŞTİRİLMESİ

ÖZDEN BESTE ÖZCAN

Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Doç.Dr. Olcay MERT
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi
Yrd.Doç.Dr. İkrime ORKAN UÇAR
Jüri Üyesi, Düzce Üniversitesi


.....
Olcay Mert
.....

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 04.12.2017

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

“POSS katkılı süperhidrofilik kaplamaların geliştirilmesi” isimli bu çalışma, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Son dönemlerde, küreselleşme sürecinin ve yaşanan ekonomik krizlerin yol açtığı belirsizlikler nedeniyle genel eğilimin artık katma değeri yüksek, her zaman talep edilen ürünlere doğru olduğu görülmektedir. Bu tez çalışmasında popülaritesi gün geçtikçe artan, katma değeri hiç azalmayan medikal cihazların hidrofilik kaplaması ile çalışılmış, sürtünmeyi azaltacak, kan ve doku ile uyumlu kaplama formülasyonlarının geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Onunla çalışan şanslı bir öğrenci olarak, duruşu ve kişiliği ile her zaman kendime örnek aldığım danışman hocam Doç. Dr. Güralp Özkoç’a bana ve kariyerime yaptığı paha biçilemez katkılardan dolayı teşekkür ederim. Ayrıca bu tez çalışmasının planlanmasında ve yürütülmesinde desteğini esirgemeyen sayın hocama sonsuz minnetlerimi sunarım.

Bu tez çalışmanın yapılmasında maddi manevi destek sağlayan Magnano Teknoloji Ticaret A.Ş’ ye, Cem Bulut ve Hümeysra Çelik’e teşekkür ederim.

Tez çalışması kapsamında yürütülen biyoyumluluk analizlerinin yapılması için Klinik Araştırmalar Birimi’nde görev yapan Doç. Dr. Halime Kenar ve ekibine teşekkür ederim.

Yüksek lisansıma başladığım 2015 yılından bu yana bana her aşamada desteğini esirgemeyen Plastik ve Kauçuk Teknolojisi Grubu öğretim üyesi ve araştırmacılarına, laboratuvarında edindiğim güzel dostlarıma yardım ve destekleri için teşekkür ediyorum.

Sevgili annem Hamide Özcan, babam Hakan Özcan, ağabeyim H. Basri Özcan ve Hürol Koçoğlu’na her zaman yanımda en güçlü destekçilerim oldukları için, bana ve işime duydukları güven, sabır, saygı ve takdirleri için sonsuz teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunuyorum.

Aralık – 2017

Özden Beste ÖZCAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ÖZET.....	xi
ABSTRACT.....	xii
GİRİŞ	1
1. TEORİK BİLGİ.....	4
1.1. Hidrojeller	4
1.2. Poli(vinil piroolidon).....	6
1.3. Poli(Hedral Oligomerik Silseskuiokzan) (POSS)	9
1.4. Benzoil Peroksit (BPO).....	12
1.5. Poliüretan	13
1.6. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri.....	17
1.6.1. Numune üretiminde kullanılan teknikler.....	17
1.6.1.1. Çözelti hazırlama.....	17
1.6.1.2. Daldırma metodu.....	17
1.6.1.3. Ultraviyole (UV) kütleme	18
1.6.2. Karakterizasyon yöntemleri	21
1.6.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	21
1.6.2.2. Termogravimetrik analiz (TGA)	22
1.6.2.3. Sürtünme testi.....	23
1.6.2.4. Şişme derecesinin belirlenmesi	24
1.6.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR).....	25
1.6.2.6. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	26
1.6.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	27
1.6.2.8. Temas açısı yöntemi ile yüzey karakterizasyonu	29
1.6.2.9. Sitoktoksisite	30
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	31
2.1. Hidrofilik Kaplama ile İlgili Çalışmalar	31
2.2. POSS Kullanılan Kaplama Çalışmaları.....	35
3. MALZEMELER, YÖNTEM VE DENEYSEL TASARIM.....	41
3.1. Malzemeler	41
3.2. Yöntem	42
3.2.1. Deneysel tasarım	43
3.2.2. Numunelerin üretimi	45
3.2.2.1. Kaplama solüsyonlarının hazırlanması	45
3.2.2.2. Kaplama ve kütleme prosesi	45
3.2.3. Karakterizasyon.....	47
3.2.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	47
3.2.3.2. Termogravimetrik analiz (TGA)	47
3.2.3.3. Sürtünme testi.....	47

3.2.3.4. Şişme testi.....	47
3.2.3.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi	48
3.2.3.6. Atomik kuvvet mikroskopu (AFM)	48
3.2.3.7. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	48
3.2.3.8. Temas açısı	48
3.2.3.9. Sitotoksosite testi ile biyouyumluluğun belirlenmesi	49
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	51
4.1. Perkosit Miktarı ve Pişme Sürelerinin Belirlenmesi	51
4.2. PVP/BPO/POSS Solüsyonlarının Karakterizasyonu	57
4.2.1. PVP/BPO/POSS reaksiyon mekanizması	57
4.2.2. PVP/BPO/POSS solüsyonlarının ısıl özellikleri	60
4.2.2.1. DSC ile ısıl özelliklerin incelenmesi	60
4.2.2.2. TGA ile termal kararlılığın incelenmesi.....	61
4.2.3. PVP/BPO/POSS solüsyonlarının yapısal özellikleri.....	64
4.2.4. PVP/BPO/POSS solüsyonlarının morfolojik özellikleri.....	69
4.2.4.1. PVP/BPO/POSS solüsyonlarının SEM ve EDX ile karakterizasyonu.....	69
4.2.4.2. PVP/BPO/POSS solüsyonlarının AFM ile karakterizasyonu.....	74
4.2.5. PVP/BPO/POSS solüsyonlarının şişme davranışı.....	76
4.3. PVP/BPO/POSS Solüsyonlarının İslanabilirlik Özelliği	76
4.4. Sitotoksosite Testi	79
4.4.1. L929 fare fibroblast hücrelerinin malzeme yüzeyine tutunmasının değerlendirilmesi	79
4.4.2. Kaplamaların L929 fare fibroblast hücreleri üzerindeki sitotoksik etkisinin değerlendirilmesi.....	82
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	83
KAYNAKLAR	86
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	98
ÖZGEÇMİŞ	99

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. N-vinilpirolidonun sulu çözeltisindeki polimerizasyon şeması.....	7
Şekil 1.2. N-vinilpirolidonun organik solventlerdeki polimerizasyon şeması.....	8
Şekil 1.3. PVP'nin UV ışını ile çapraz bağlanarak hidrofilik kaplanma mekanizması	8
Şekil 1.4. Çeşitli POSS yapıları	9
Şekil 1.5. POSS molekülünün anatomisi	10
Şekil 1.6. Çeşitli polimer/POSS nanokompozitleri.....	11
Şekil 1.7. Benzoil peroksitin kimyasal yapısı	12
Şekil 1.8. Benzoil peroksitin bozunma reaksiyonu	12
Şekil 1.9. Poliüretanın yapısı	13
Şekil 1.10. Poliüretanın segmentli yapısı.....	15
Şekil 1.11. Ön polimer (iki adım) poliüretan prosesi.....	16
Şekil 1.12. Daldırma ile kaplama prosesinin basamakları	18
Şekil 1.13. Elektromanyetik spektrumdaki ışınlar, dalga boyları, frekansları ve en yoğun dalga boyunda ışınım yapan cisimlerin sıcaklığı.....	18
Şekil 1.14. Işınla kürlenebilir formülasyon.....	19
Şekil 1.15. Başlama basamağı.....	20
Şekil 1.16. Büyüme basamağı.....	20
Şekil 1.17. Sonlanma basamağı	21
Şekil 1.18. DSC cihazının şematik gösterimi	21
Şekil 1.19. DSC termogramından elde edilen temel geçişler.....	22
Şekil 1.20. TGA cihazının fırın bölümü	23
Şekil 1.21. Örnek bir TGA termogramı	23
Şekil 1.22. Sürtünme testi şematik gösterimi.....	24
Şekil 1.23. FTIR cihazının çalışma prensibi	26
Şekil 1.24. AFM cihazını oluşturan yapılar	27
Şekil 1.25. SEM cihazının bölümleri ve çalışma prensibi	28
Şekil 1.26. Sırasıyla süperhidrofilik, hidrofilik, hidrofobik ve süperhidrofobik yüzeyler ve temas açıları	29
Şekil 1.27. Katı yüzey üzerindeki su damlasını etkileyen yüzey gerilimleri.....	30
Şekil 3.1. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen aşamalar.....	43
Şekil 3.2. Solüsyonların isimlendirilmesi	44
Şekil 3.3. Kaplama solüsyonlarının manyetik karıştırıcı ile hazırlanması.....	45
Şekil 3.4. Kürleme prosesine hazır PU kateter	46
Şekil 3.5. Paralel bağlı UV lambaları.....	46
Şekil 3.6. Sürtünme test cihazı ve kısımları.....	47
Şekil 4.1. 3 dakika kürlenmiş kaplamaların sürtünme testi sonuçları.....	52
Şekil 4.2. 4 dakika kürlenmiş kaplamaların sürtünme testi sonuçları.....	52
Şekil 4.3. 5 dakika kürlenmiş kaplamaların sürtünme testi sonuçları.....	53
Şekil 4.4. 6 dakika kürlenmiş kaplamaların sürtünme testi sonuçları.....	53
Şekil 4.5. 7 dakika kürlenmiş kaplamaların sürtünme testi sonuçları.....	54
Şekil 4.6. 8 dakika kürlenmiş kaplamaların sürtünme testi sonuçları.....	54
Şekil 4.7. PVP'nin BPO ile çapraz bağlanma mekanizması.....	58

Şekil 4.8. PVP/BPO/POSS arasındaki olası çapraz bağ reaksiyonları	59
Şekil 4.9. Referans ve POSS içeren kaplamaların DSC analizi.....	61
Şekil 4.10. PVP'nin TGA termogramı.....	62
Şekil 4.11. POSS'un TGA termogramı.....	62
Şekil 4.12. Referans ve farklı miktarlarda POSS içeren kaplamaların TGA termogramı	63
Şekil 4.13. PVP ve BPO'nun FTIR spektrumları	65
Şekil 4.14. POSS'a ait FTIR spektrumu	66
Şekil 4.15. Referans solüsyonun kürlenme öncesi ve sonrasındaki FTIR spektrumu	66
Şekil 4.16. Referans numunenin FTIR spektrumunda 3600 cm^{-1} ile 2800 cm^{-1} arasında yapısal değişimler	67
Şekil 4.17. PVP/10BPO/3POSS solüsyonunun kürlenme öncesi ve sonrasındaki FTIR spektrumu	68
Şekil 4.18. Tüm kaplamaların FTIR spektrumu.....	69
Şekil 4.19. Sürtünme testi uygulanmamış numunelerin SEM görüntüleri. a) PVP/10BPO x250 b) PVP/10BPO x5000 c) PVP/10BPO/1POSS x250 d) PVP/10BPO/1POSS x5000 e) PVP/10BPO/3POSS x250 f) PVP/10BPO/3POSS x5000	70
Şekil 4.20. 30 kez sürtünme testi uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri. a)PVP/10BPO x250 b)PVP/10BPO x5000 c)PVP/10BPO/1POSS x250 d)PVP/10BPO/1POSS x5000 e)PVP/10BPO/3POSS x250 f)PVP/10BPO/3POSS x5000	71
Şekil 4.21. PVP/10BPO ve PVP/10BPO/3POSS örneklerinin kaplama kalınlıkları. a) PVP/10BPO (x5000) b) PVP/10BPO/3POSS (x10000)	73
Şekil 4.22. PVP/10BPO/3POSS kaplamasının EDX karakterizasyon sonuçları.....	74
Şekil 4.23. PVP/10BPO kaplamasının 3 boyutlu yüzey topolojisi	75
Şekil 4.24. PVP/10BPO/3POSS kaplamasının 3 boyutlu yüzey topolojisi	75
Şekil 4.25. Farklı sürelerdeki temas açısı ölçüm görüntüleri a) kaplamasız poliüretan, 88° , PVP/10BPO kaplaması (referans numune), b) Süre: 0 s, Açık: $3,85^\circ$ c) Süre: 0,016 s Açık: $3,74^\circ$ d) Süre: 0,3 s Açık: $2,32^\circ$, PVP/10BPO/3POSS kaplaması e) Süre: 0 s Açık: $3,36^\circ$ f) Süre: 0,016 s, Açık: $3,28^\circ$ g) Süre: 0,3 s, Açık: $1,96^\circ$	78
Şekil 4.26. 24 saat inkübasyon sonucunda L929 fare fibroblast hücrelerinin yüzeye tutunmasının ışık mikroskobu görüntüleri (4x). a) TCP, b) Referans kaplama, c) PVP/10BPO/3POSS kaplama	79
Şekil 4.27. 72 saat inkübasyon sonucunda L929 fare fibroblast hücrelerinin yüzeye tutunmasının ışık mikroskobu görüntüleri (4x). a) TCP, b) Referans kaplama, c) PVP/10BPO/3POSS kaplama	79
Şekil 4.28. PVP/10BPO/3POSS ve referans kaplamasının L929 fare fibroblast hücrelerine etkisinin MTT testi ile değerlendirilmesi. Absorbans değerleri hücre sayısı ile doğru orantılıdır.	80
Şekil 4.29. 24. saat sonunda L929 fare fibroblast hücrelerinin yüzeye tutunmalarının canlı/ölü boyaması ile değerlendirilmesi (4x) a) TCP, b) Referans kaplama, c) PVP/10BPO/3POSS kaplama (Yeşil: Canlı hücre, Kırmızı: Ölü hücre).....	80
Şekil 4.30. 72. saat sonunda polimer yüzeyindeki L929 fare fibroblast hücrelerinin canlı/ölü hücre boyaması ile değerlendirilmesi (4x)	

a) TCP, b) Referans kaplama, c) PVP/10BPO/3POSS kaplama (Yeşil: Canlı hücre, Kırmızı: Ölü hücre).....	81
Şekil 4.31. PVP/10BPO/3POSS ve referans kaplamamın L929 fare fibroblast hücrelerine etkisinin MTT testi ile değerlendirilmesi. Absorbans değerleri hücre sayısı ile doğru orantılıdır.	82



TABLULAR DİZİNİ

Tablo 3.1. Kullanılan malzemelerin kimyasal yapısı ve özellikleri.....	41
Tablo 3.2. Çalışmanın ilk aşamasında hazırlanan karışımlar ve isimlendirme.....	44
Tablo 4.1. Seçili solüsyonların kürlenme süresi ve tekrar sayılarındaki ortalama sürtünme kuvvet değerleri	55
Tablo 4.2. Farklı miktarlarda POSS ve peroksit içeren solüsyonların, farklı sürelerdeki ortalama sürtünme kuvvet değerleri	56
Tablo 4.3. Kürlenmiş kaplamaların T_g , T_{H_2O-Vap} ve $\Delta H_{Su\ kaybi}$ değerleri	60
Tablo 4.4. PVP, POSS, referans ve PVP/BPO/POSS kaplamalarının belirli ağırlık kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar ve kalıntı kül yüzdesi.....	64
Tablo 4.5. PVP ve BPO için FTIR analizinde elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri	64
Tablo 4.6. POSS için FTIR analizinde elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri.....	65
Tablo 4.7. EDX analizinde bulunan elementlerin kütlece ve atomik yüzdesi	74
Tablo 4.8. Referans ve seçilmiş kürlenmiş örneklerin şişme testi sonuçları	76
Tablo 4.9. Formülasyonların farklı sürelerdeki temas açısı ölçüm değerleri.....	77

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\gamma_{K/H}$: Katı-buhar faz arasındaki yüzey gerilimi
$\gamma_{K/S}$: Katı-sıvı faz arasındaki yüzey gerilimi
$\gamma_{S/H}$: Sıvı-buhar faz arasındaki yüzey gerilimi
h	: Kaplama kalınlığı
I_R	: Referans ışın yoğunluğu
I_S	: Işık yoğunluğu
m_0	: İlk ağırlık, (g)
m_t	: t süre sonraki şişmiş polimer ağırlığı, (g)
S_q	: Pürüzlülük karelerinin karekökü, (nm)
T_c	: Kristallenme sıcaklığı, (°C)
T_{d10}	: Malzeme %10 bozunduğundaki sıcaklık, (°C)
T_{d5}	: Malzeme %5 bozunduğundaki sıcaklık, (°C)
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı, (°C)
T_m	: Erime sıcaklığı, (°C)
γ_{LV}	: Yüzey gerilimi
ΔH	: Entalpi değişimi
ΔH_m	: Erime entalpisi, (J/g)
η	: Viskozite
θ	: Temas açısı
ρ	: Polimer çözeltisi yoğunluğu, (g/cm ³)
φ	: Şişme yüzdesi

Kısaltmalar

AFM	: Atomic Force Microscopy (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
BPO	: Benzoyl Peroksit
CVD	: Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buharla Kaplama)
DMA	: Dynamic Mechanical Analysis (Dinamik Mekanik Analiz)
DSC	: Differential Scanning Calorimeter (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
EA	: Epoksi Akrilat
F	: Florışıma
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
HDI	: Hekzametildiizosiyanat
H-NMR	: Proton – Nuclear Magnetic Resonance (Proton Nükleer Manyetik Rezonans)
M	: Monomer
MDI	: Metilendifenil Diizosiyanat
OV-POSS	: Oktavinil Poli(Hedral Oligomerik Silseskuiokzan)
PEG	: Poli(Etilen Glikol)
POSS	: Poli(Hedral Oligomerik Silseskuiokzan)

PPG	: Poli(Propilen Glikol)
PTMG	: Poli(Tetrametilen Glikol)
PU	: Poliüretan
PVC	: Poli(Vinil Klorür)
PVP	: Poli(Vinil Prolidon)
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TDI	: Toluendiizosiyanat
TGA	: Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
UV	: Ultraviyole



POSS KATKILI SÜPERHİDROFİLİK KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, yüzeye tutunması iyileştirilmiş ve kürlenme süresi kısaltılmış süperhidrofilik kaplama solüsyonu formülasyonlarının geliştirilmesidir. Bu kapsamda, kürlenme esnasında çapraz bağ yapısına doğrudan katılabilecek, insan ve çevreye herhangi olumsuz etkisi olmayan biyoyumlu poli(hedral oligomeril silseskuiokzan) (POSS) kullanılmıştır. Kaplama yüzeyi olarak poliüretan seçilmiştir. Çalışmada POSS yükleme oranının yanı sıra kullanılan peroksit miktarı ve kürleme süreleri değişken olarak ele alınmıştır. PVP-POSS solüsyonları çözelti hazırlama tekniği ile hazırlanmış ve daldırma yöntemi ile ultraviyole (UV) ışığı kullanılarak kürlenmiştir. Kaplamaların termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM), kürlenme sonrası oluşan yapısal değişiklikler Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), çapraz bağ değişimleri şişme testleri, ıslanabilirliği temas açısı ölçümleri ve biyoyumluluk özellikleri sitotoksite ile incelenmiştir. Ayrıca, kürleme süresinin kaplamanın sürtünme kuvveti üzerine olan etkisi değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda, POSS'un kaplamanın termal dayanımını arttırdığı, temas açısı değerlerinin düşürerek ıslanabilirliği iyileştirdiği gözlenmiştir. Diğer yandan düşük kürleme süresinde, düşük peroksit miktarlarında yüksek POSS yüklemesiyle birlikte poliüretan yüzeyine tutunmanın gerçekleştiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Poli(Hedral Oligomerik Silseskuiokzan), Poliüretan, Süperhidrofilik Kaplama, UV Kürleme.

DEVELOPMENT OF POSS REINFORCED SUPERHYDROPHILIC COATINGS

ABSTRACT

The aim of this work is to develop a poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) based superhydrophilic coating formulations having improved surface adherence and shortened curing time. For this purpose, nano-polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), which are biocompatible, environmentally friendly and are able to covalently bond with the network structure of the hydrogel, are used. The substrate was a polyurethane. The parameters were POSS content, peroxide content and curing time. The PVP solutions were prepared by means of solution casting technique and were dip-coated on to polyurethane surface using a UV-light for crosslinking. The thermal properties were analyzed via Differential Scanning Calorimeter (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA), the morphology by Scanning Electron Microscope (SEM) and by Atomic Force Microscopy (AFM), the chemical changes via Fourier Transformation Infrared Spectroscopy (FTIR), the crosslinking density by swelling measurements, the wettability by contact angle measurements, biocompatibility and cytotoxicity via cell culture studies. The results showed that the presence of POSS enhanced the peel strength and thermal resistance of the coating. The curing time for some compositions found to be shorter.

Keywords: Poly(Hedral Oligomeric Silsesquioxane), Polyurethane, Superhydrophilic Coating, UV Curing.

GİRİŞ

Günümüzde teknolojinin hızlı ilerlemesi ile ağırlaşan çalışma şartlarında kullanılan malzemeler; özellikle aşınma, korozyon erozyon yorulma, oksidasyon ve yüksek sıcaklığa dayanım konularında istenilen özellikleri tam olarak sağlayamamaktadır. Malzeme ömrünü ve kalitesini arttırmak, çalışma ortamında oluşan olumsuz koşulların etkilerini azaltmak ve özelliklerini iyileştirmek amacıyla metalik, seramik, polimerik ve kompozit malzemeler kullanılarak çeşitli kaplama yöntemleri geliştirilmiştir [1].

Kaplamalar; otomotiv, medikal, gıda, havacılık ve uzay, beyaz eşya, mobilya, elektronik, vb. sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Medikal cihazlar ve bu cihazların üretiminde cam, seramik ve metal malzemelerle birlikte polimerik malzemeler de yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerik medikal cihazlar genel olarak; poli(vinil klorür) (PVC), poliüretan, polietilen, polipropilen, poliamid, silikon, kullanılarak üretilmektedir.

Polimerik malzemeler çoğunlukla inert, düşük enerjili ve hidrofobik yüzeye sahiptirler. Yüzeyin hidrofobik olması malzemenin ıslanmasına izin vermezken aynı zamanda sürtünme etkisiyle vücut içindeki damar veya herhangi kanal yolunda hasara sebep olmaktadır. Diğer yandan protein adsorpsiyonuna, kanın pıhtılaşmasına ve enfeksiyona sebep olmasından kaynaklı travmatik komplikasyonlar gelişebilmektedir [2-4].

Su ile temas ettiğinde ıslanabilen hidrofilik yüzeyler, düşük sürtünme kuvveti ve yüksek yüzey enerjisine sahiptir. Yüzeylerin ıslanabilirliği temas açısı ölçümüyle gerçekleştirilir. Eğer temas açısı, 35°'den küçükse "hidrofilik yüzey", 5°'den küçükse "süperhidrofilik yüzey" denir. Hidrofilik kaplamada asıl amaç ıslanabilirliği sağlamak ve sürtünme kuvvetini düşürmektir. Bunun yanısıra hidrofilik kaplamalar, vücut içinde veya herhangi bir damar yolunda protein adsorpsiyonunu ve kanın pıhtılaşmasını önler [4].

Poli(vinil pirolidon) (PVP), sağlık, kozmetik ve gıda endüstrisinde sayısız uygulamalarda kullanılan biyouyumlu bir polimerdir. PVP, suda çözümlenmesinin yanı sıra birçok organik çözücüde de çözünebilir. Bunun sonucu olarak, hidrofilik olmasıyla birlikte hidrofobik fonksiyonel grupları da taşıdığından çeşitli solventlerle etkileşim sağlayabilir. Kanla uyumu, düşük yapışma ve kirlenme karşıtı davranışları sayesinde hidrofilik uygulamalarda tercih edilmektedir [4, 5].

Yeni nesil takviye/katkı malzemeleri arasında yer alan Poli(hedral oligomerik silsesquioxane) (POSS) nano parçacıklar, sağladığı esnek kimyasal, fiziksel özellikler ve nispeten daha ekonomik oluşu sebebiyle diğer nano parçacıklardan (organokiller, nanosilika ve nanotüpler) ayrılmakta, polimerlerle birlikte gerek kopolimerizasyon, gerek aşılama, gerekse de harmanlama teknikleri ile bir arada kullanılarak polimerlerin mekanik, termal ve yanmazlık gibi özelliklerini iyileştirmede kullanılmaktadırlar [6].

Birçok tıbbi cihazın hammaddesini oluşturan poliüretanlar, polioller ve izosiyanatların reaksiyona girmesiyle elde edilen malzemelerdir. Poliüretanlar, segmentli kimyasal yapılarından dolayı değişik mekanik ve elastomerik özelliklere sahip olarak üretilebilmekte ve bu sayede sanayide birçok alanda kullanılabilirler. Poliüretanların biyomalzeme olarak tercih edilmesinin sebebi mekanik özelliklerdeki çeşitliliği ile birlikte, doku ve kan ile uyumluluk gösteriyor olmasıdır. Ayrıca, modifiye edilebilir kapasiteleri ve biyomedikal uygulamadaki uyumluluklarının artırılabilir olması da en önemli avantajlarından [7, 8].

Bu yüksek lisans tezi kapsamında, UV ile kürlenebilen hidrofilik kaplama solüsyonları içerisine POSS eklenerek, POSS'un çapraz bağlanma, kürlenme süresi, yüzeye tutunma etkisi ve stabiliteye olan etkileri incelenerek süperhidrofilik kaplama solüsyonlarının geliştirilmesi amaçlanmıştır. POSS'un 8 köşesindeki aktif grupların kimyasal reaksiyona girerek çapraz bağ yoğunluğunu artırması ile mekanik dayanımı artacak, aynı şekilde polimerizasyona yardımcı bir kürlenme ajanı gibi davranarak kürlenme süresini azaltacak süperhidrofilik kaplama solüsyonları geliştirilmiştir. Bunun yanı sıra seçilen POSS türünün çözüldüğü solventin, matris olarak kullanılacak poli(vinil pirolidon) (PVP) solventiyle karışabilir olması POSS'un matris ile uyum sağlayacağına bir göstergesidir.

Kaplama solüsyonları çözelti hazırlama tekniği kullanılarak hazırlanmış ve kütleme işlemleri için UV seçilmiştir. Formülasyonlarda POSS yükleme oranı ve peroksit oranının etkileri çeşitli testler ile incelenmiştir.

Bu çalışma ile literatürde ilk defa hidrofobik POSS nanoparçayı kullanarak süperhidrofilik kaplama formülasyonu geliştirilmiş ve yüzeye tutunma etkisi incelenmiştir. Çalışma bu bağlamda farklılık sergilemiştir.

Bu tezde, Bölüm 1'de teorik bilgiler verilmiştir. Bölüm 2'de çalışma kapsamında yapılan literatür araştırması paylaşılmıştır. Bölüm 3'te çalışmada kullanılan malzemeler ve deneysel tasarım hakkında bilgi verilmiş aynı zamanda üretim ve karakterizasyon sırasında kullanılacak deneysel yöntemlerden bahsedilmiştir. Bölüm 4'te deneysel bulgular verilerek tartışılmıştır. Bölüm 5'te ise sonuçlar ve öneriler sunulmuştur.

1. TEORİK BİLGİ

Bu bölümde tez çalışması kapsamında hidrojeller, solüsyon içerisinde kullanılan hidrofilik polimer poli(vinil piroolidon), nano katkı ve eş kütleme ajanı olarak kullanılan POSS, çapraz bağlayıcı olarak kullanılan benzoil peroksit ve hidrofilik kaplamanın yapıldığı malzeme olan poliüretan hakkında genel bilgiler verilmiştir. Aynı zamanda numune hazırlanması ve karakterizasyon amacıyla kullanılan teknikler tanıtılmıştır.

1.1. Hidrojeller

Hidrojeller, sulu ortamlarda şişebilen, hidrofilik özellikte, ağ yapılı polimerik malzemelerdir. Hidrojeli oluşturan ağ yapısı, çapraz bağ ile birbirine bağlanmıştır. Çapraz bağa sahip polimerik malzeme herhangi bir solventte çözünmez; bununla birlikte malzemenin jel halinde şişmesini sağlar. Şişme, polimerik ağ yapılarının karakteristik bir özelliğidir. Çapraz bağlanma miktarına bağlı olarak polimerik ağlar çözünmeden çok yüksek miktarda sıvı absorplayabilir. Düşük sıcaklıklarda, polimer zincirinin hidrofilik grupları ile su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarından dolayı hidrojeller şişer [8-10].

Hidrojeller yapısında –OH, -NH₂, -COOH, -COOR vb. gibi polar ve hidrofilik gruplar içermektedir. Hidrofilik gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağlarını oluşturur. Hidrojeldeki hidrofilik grup miktarı ile şişme doğru orantılı olarak ilerlemektedir. Hidrojeller şişerken hem hacimleri artar hem de absorpladıkları su plastikleştirici bir madde gibi davranır ve daha yumuşak bir özelliğe sahip olurlar. Hidrojellerin şişme özelliğini etkileyen en önemli faktörlerden biri çapraz bağlanma oranıdır. Yüksek çapraz bağlı hidrojellerin yapıları daha sıkidır ve bunlar düşük çapraz bağlı olanlara göre daha az şişerler. Çapraz bağlanma polimer zincirinin hareketini engellediğinden hidrojelin şişme oranı da azalmaktadır. Bununla birlikte hidrofilik gruplara sahip olan hidrojeller, hidrofobik grup içerenlerle kıyaslandığında daha yüksek derecede şişer. Hidrofobik gruplar, suyun bulunduğu ortamlarda kendi içlerine kapanarak su moleküllerinin yapıya nüfuz etmesine engel olur [11, 12].

Hidrofilik kaplama, katı substratta yüzey modifikasyonu, malzemenin biyouyumluluğunu iyileştirme, hidrofilik ve kaygan hale getirme metodudur. Polimerik malzemeler genellikle inert, düşük enerjili ve hidrofobik yüzeye sahip olduğundan sürtünmenin de etkisiyle vücut içindeki damar veya herhangi bir kanal yolunda hasara sebep olmaktadır. Diğer yandan protein adsorpsiyonuna, kanın pıhtılaşmasına ve enfeksiyona sebep olmasından kaynaklı travmatik komplikasyonlar gelişebilmektedir. Bu yüzden medikal uygulamalarda hidrofilik kaplamaya ihtiyaç duyulmaktadır [2-4, 9].

Hidrofilik polimer kaplama; kateter, stent, damar ve üriner sistem uygulamaları ve kılavuz tel gibi medikal cihazlarda ihtiyaç duyulan önemli uygulamalardan biridir. Hidrofilik kaplamada kullanılan malzemelerin başında ise poliüretan, poliakrilat, poli(vinil piroolidon), poli(vinil alkol) ve hiyalüronik asit gelmektedir [13, 14].

Yüzeyle uygulanan hidrofilik kaplama farklı yollarla gerçekleştirilebildiği gibi daldırma ile kaplama (dip coating) en sık kullanılan yöntemdir. Sprey ve film kaplama bir diğer proses şekilleridir. Bu işlemlerin yanı sıra yaygın olarak kullanılmamakla birlikte, özellikle yassı yüzeyler için kimyasal buharla kaplama (CVD) ve serigrafi (silk screening) prosesleri tercih edilebilmektedir. Kaplama proseslerinin çoğu kurutma ve kürleme (curing) olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır. Kürleme işlemi ise ısı ve ultraviyole (UV) ile gerçekleştirilmektedir [15, 16].

Yüzey kaplamada en sık izlenen yol poliizosiyanat ve hidrofilik kopolimer içeren solventlerin aynı anda yüzeye uygulanmasıdır. Bu sayede izosiyanat, kopolimeri substrat ve kendisine çapraz bağlayarak aradaki bağ yapısını da geliştirmiş olur. Buna benzer bir diğer yol ise sadece kopolimer ve bağlayıcı içeren solüsyonun yüzeye uygulanmasıdır. Bu işlemler esnasında diamin veya aminoasitler gibi hidrojen içeren bileşenler zincir uzatıcı olarak kullanılabilir. Proseste ilk yolun izlenmesi durumunda, diizosiyanatlar ile reaksiyona girebilecek hidroksil, imino, amino, karbamat, karbamit, karboksil, karbonamit, tiyoamit ve sülfonik gibi fonksiyonel gruplar içeren bağlayıcılar tercih edilmelidir. Dayanım gerektiren durumlarda ise vinil asetat gibi bileşenler sisteme dahil edilebilir [4, 17, 18].

Mevcut araştırmalar incelendiğinde, çapları nano ölçekli olan kolloid halindeki silika partiküllerinin, akrilat grupları yardımıyla yüzeyi hidrofilik hale getirdiği

görülebilmektedir. Yine ürean, silikon ve silokzan emülsiyonlarının yüzey kaplamada kullanıldığında istenilen sonuçları verdiği bilinmektedir. Bunların yanı sıra poli(vinil pirolidon)-poliüretan, poli(metil akrilat) ve poli(vinil laktam) gibi hidrofilik polimerler ısı ile kütleme yapılarak kaplama olarak kullanılabilir [4, 19, 20].

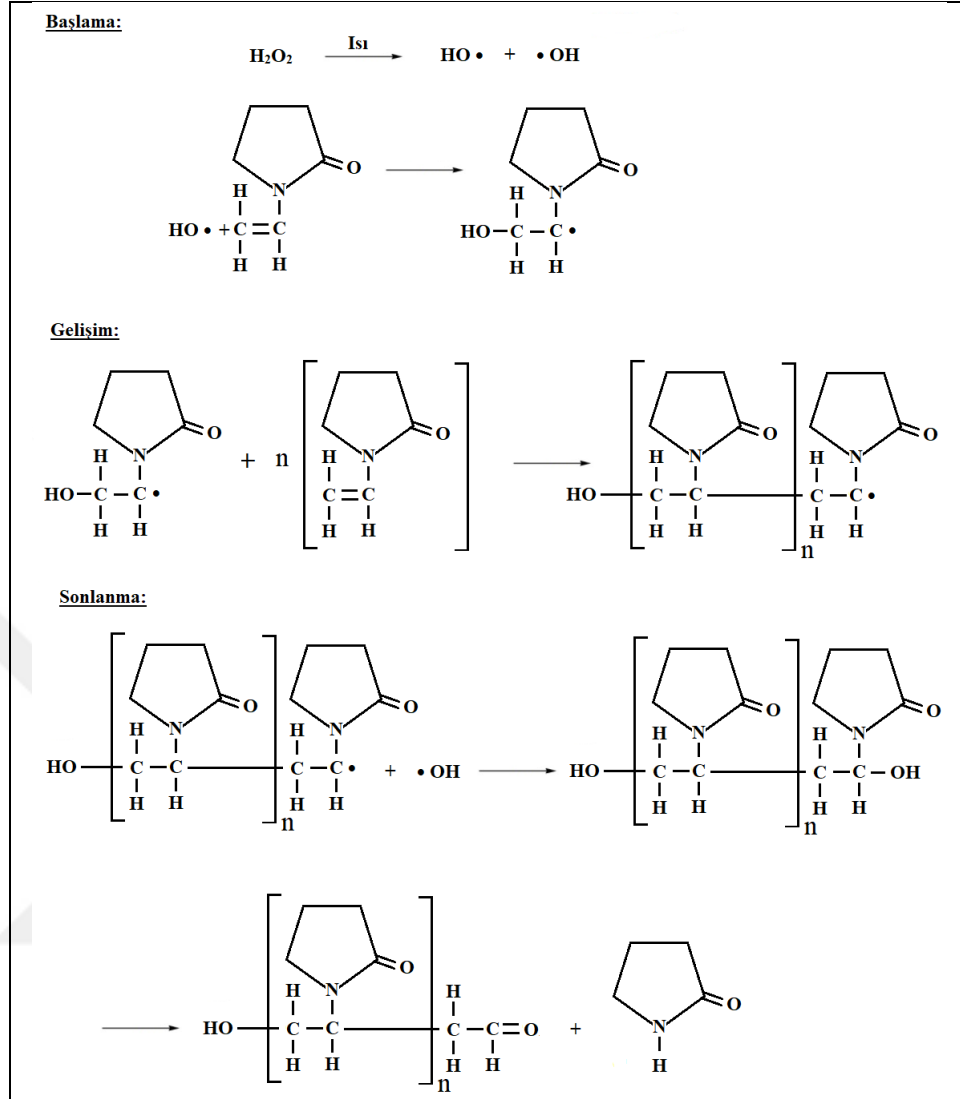
Hiyalüronik asit ve poli(vinil pirolidon) gibi malzemeler substrat yüzeyini hidrofilik hale getirirken aynı zamanda yüzeyde bakteri birikimini engellemektedir. Ayrıca kaplama olarak kullanılan bir diğer polimer heparin, vasküler kateter yüzeylerinde mikrobiyal birikimlerin önüne geçerken, bu özelliğiyle kateterin sebep olduğu enfeksiyonları büyük oranda azaltmaktadır [4, 20].

1.2. Poli(vinil pirolidon)

Poli(vinil pirolidon) (PVP), molekül ağırlığı 2500 ile 1000000 g/mol arasında olan ve çoğunlukla radikalik polimerizasyondan elde edilen biyoyumlu bir polimerdir. PVP'nin sentez mekanizmaları, kullanılan solventlere göre farklılık göstermektedir. N-vinilpirolidonun sulu çözeltilerdeki polimerizasyonunda genellikle hidrojen peroksit başlatıcı olarak kullanılır. Hidrojen peroksitin konsantrasyonuna göre molekül ağırlığı belirlendiği için, sentezlenen PVP düşük molekül ağırlığına sahiptir. Sulu çözeltilerdeki mekanizma Şekil 1.1'de gösterilmektedir [5].

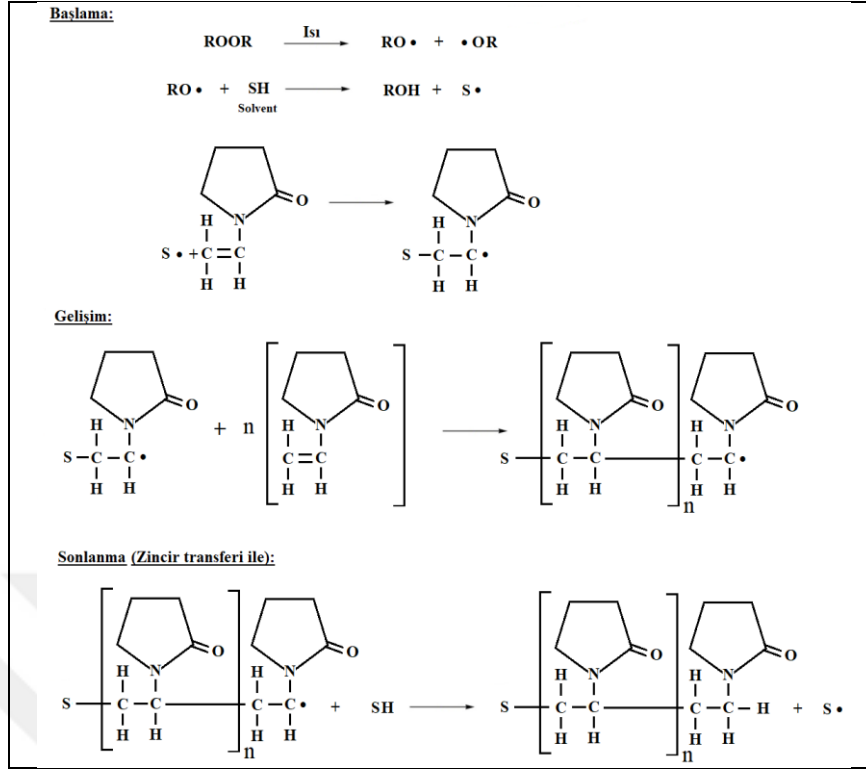
N-vinilpirolidonun alkol, tolüen gibi organik solventlerdeki polimerizasyonu ise daha komplike bir yoldan ilerlemektedir. Kullanılan dikünil peroksit gibi organik peroksitler ve alkoksi radikaller polimerizasyonu başlatır. Polimerizasyonun sonlanma kısmında ise zincir transferi olur ve solvent radikalleri yeniden polimerizasyonu başlatır. Organik solventlerdeki mekanizma Şekil 1.2'de gösterilmektedir.

N-vinilpirolidon, ilk defa Reppe tarafından sentezlenmiş ve 1939 yılında polimerleştirilerek patenti alınmıştır. PVP ilk defa 2. Dünya Savaşında, yapay kan plazması olarak kullanılmış; fakat organizma polimeri metabolize etmediğinden bağırsak dışında artan büyük moleküllü bileşiklerin küçük parçalarına rastlanmış ve bu amaç doğrultusunda uzun süre kullanılmamıştır [21].

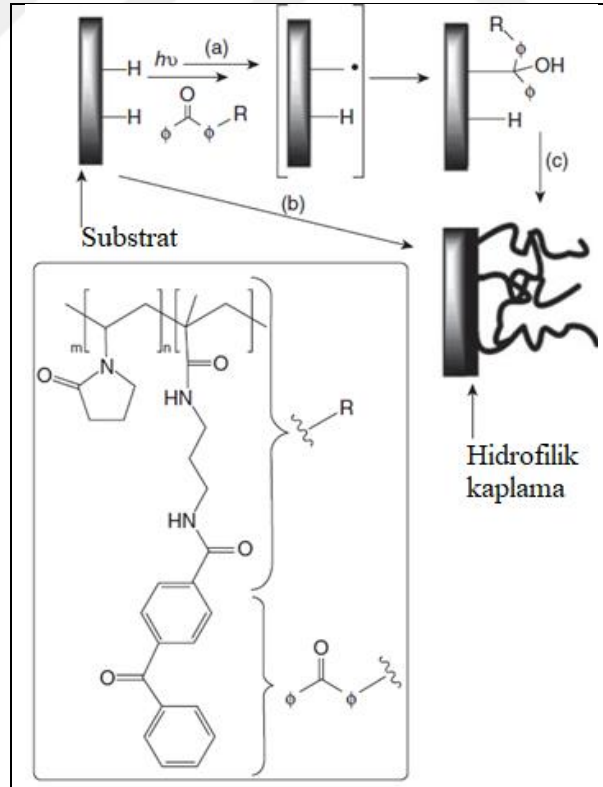


Şekil 1.1. N-vinilpirolidonun sulu çözeltisindeki polimerizasyon şeması [5]

PVP'nin kanla uyumu, kirlenmemesi ve ilaç kaplı yüzeyleri seçmesi gibi özellikleri hidrofilik kaplama uygulamalarında tercih edilmesini sağlamaktadır. Ayrıca foto-başlatıcı ile çapraz bağlanması ve aşılması gibi özelliklerden kaynaklı da PVP bazlı kaplamalar favori gösterilmektedir. Foto-başlatıcı kullanılarak hazırlanan PVP bazlı hidrofilik solüsyon, ultraviyole (UV) ışını sayesinde aktifleşerek yüzeye çapraz bağlanır. Şekil 1.3'te PVP'nin, benzofenon foto-başlatıcısı kullanılarak UV ışınıyla çapraz bağlanma mekanizması gösterilmektedir. (a) kısmında, kaplama uygulanan bölgede UV ışını ile radikal oluşumu; (b) kısmında, substratın yüzeydeki radikal formu yani foto-başlatıcının kovalent bağlanması; (c) kısmında ise, PVP'nin çapraz bağlanması ve yüzeye yapışması gösterilmektedir [4].



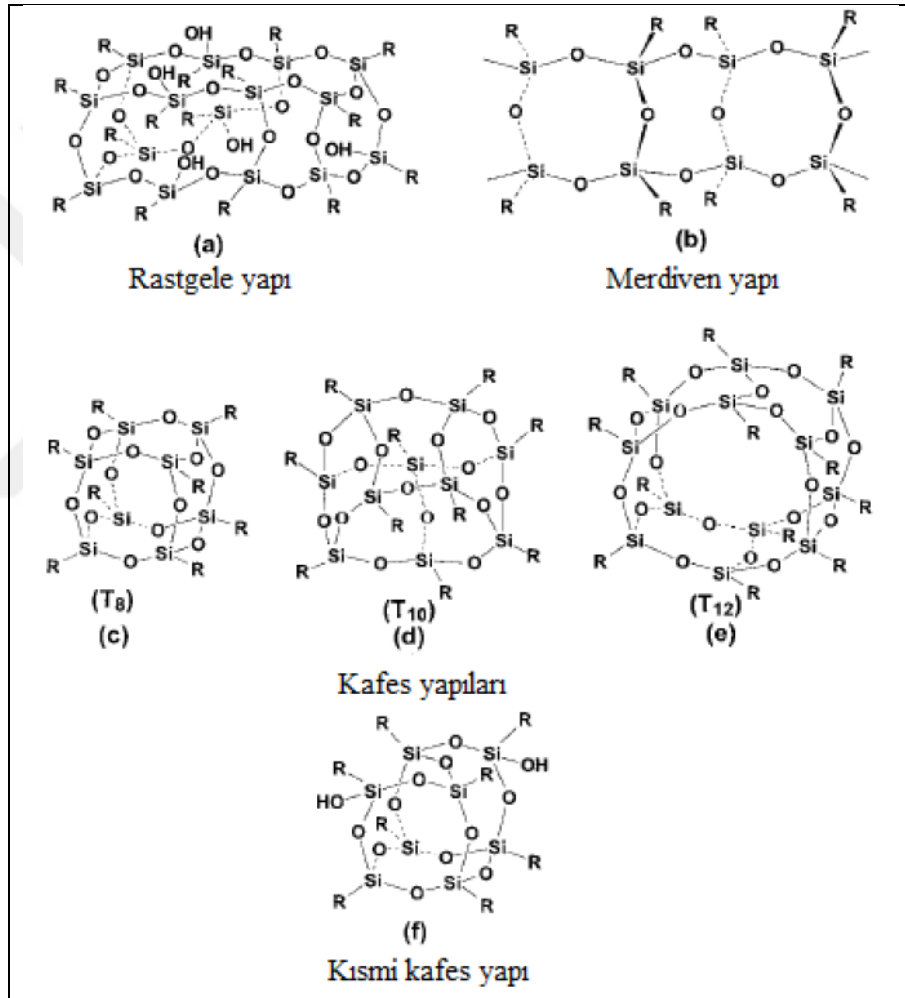
Şekil 1.2. N-vinilpirolidonun organik solventlerdeki polimerizasyon şeması [5]



Şekil 1.3. PVP'nin UV ışını ile çapraz bağlanarak hidrofilik kaplanma mekanizması [4]

1.3. Poli(Hedral Oligomerik Silseskuiokzan) (POSS)

Poli(hedral oligomerik silseskuiokzan) (POSS), genel formülü $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ (çoğunlukla $n=8$) olan, kafes yapısına sahip ve organik-inorganik (hibrit) yapıdaki nanoparçacıklardır. Formüldeki reaktif veya reaktif olmayan R grupları, hidrojen veya herhangi bir alkil, alkilen, aril ya da arilen gruplarının organofonksiyonel türevlerinden oluşmaktadır. Silseskuiokzanlar rastgele, merdiven, kafes ve kısmi kafes yapılarını içermektedir. Şekil 1.4'te çeşitli POSS yapıları gösterilmektedir [22, 23].

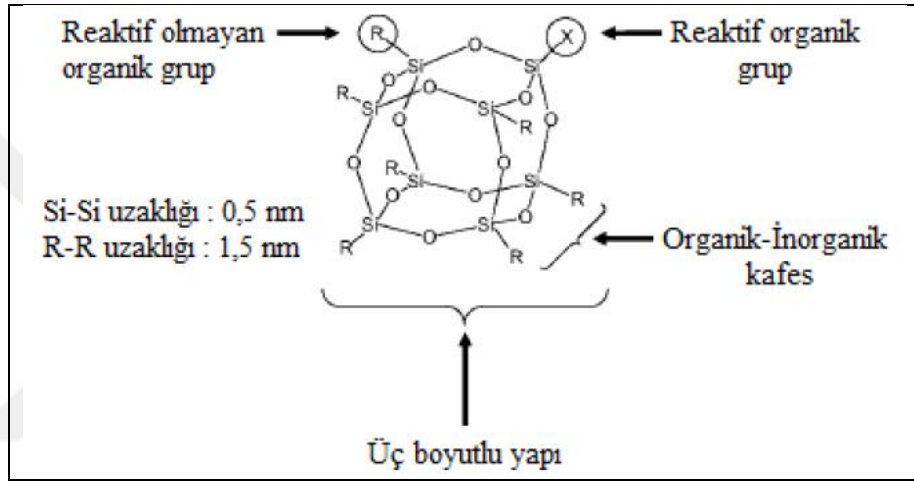


Şekil 1.4. Çeşitli POSS yapıları [6]

POSS nanoyapıları, 1-3 nm boyutlarındadır. Bu nanoyapıların en küçük parçası silika olabilir. Bununla birlikte silika, silikon ve diğer dolguların aksine, herhangi bir POSS molekülü içerdikleri organik grup sayesinde polimer, biyolojik sistem veya yüzeylerle uyumlu hale getirilir. Ayrıca, organo-kimyasal modifikasyon ile bu grupları değiştirerek reaktivite sağlamak da mümkündür [22, 24].

POSS yapılarının çeşitliliği sayesinde polimerizasyon, aşılama, yüzeye bağlanma ya da daha başka değişimlere uygun, tek ya da daha fazla kovalent bağlı bileşimler reaktif halde hazırlanabilmektedir. Klasik organik bileşimlerin aksine, POSS uçucu organik bileşikleri serbest bırakmadığından kokusuz ve çevre dostu olarak tanınmaktadır.

POSS için kimyasal seçimi yapılırken, POSS'un reaktif ve reaktif olmayan gruplarının fonksiyonelliğine göre birçok kombinasyon yapılabilir. Bu sayede POSS nanoyapısı, kopolimerizasyon, aşılama ve harmanlama aracılığıyla plastiklerle kolaylıkla birleştirilebilir [22].

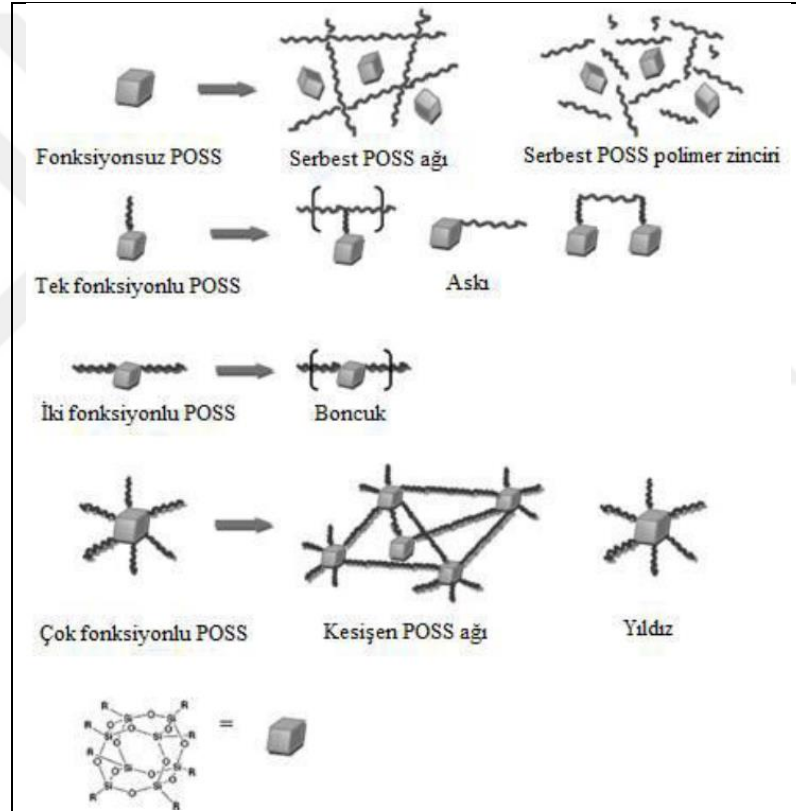


Şekil 1.5. POSS molekülünün anatomisi [25]

POSS'ların organik-inorganik (hibrit) yapısında olmaları, hem seramiklerin termal ve oksidatif kararlılığı hem de polimerlerin işlenebilirlik ve dayanıklılık gibi birçok fiziksel özelliklerini seçilebilir kılmıştır. POSS'un dışta bulunan inorganik iskeletindeki organik R grubu uyumluluğu, X grubu ise reaktivitesini belirlemektedir (Şekil 1.5). Burada bahsedilen R grupları; hidrojen, siloksi, halkalı, lineer alifatik veya aromatik grupları içeren alkol, ester, amin, keton, olefin, eter gibi reaktif işlevselliği olan gruplardır. X grubu ise; hidroksil, klorür, bromür, iyodür, alkoksit, asetat, peroksit, amin, izosiyanat, olefin ve R olabilir. Ayrıca bu gruplarla sınırlı değildir. Reaktif grup fonksiyonelliği ayarlamak için çeşitli yöntemler vardır. Bunlar; hidrosilasyon, kondenzasyon, esterifikasyon, eterifikasyon, imidasyon, aminasyon, sülfonasyon reaksiyonları olarak sıralanabilir [25].

Poliheral silseskuiookzanlar, $XSiY_3$ tipi monomerlerden meydana gelmektedir. Burada X, metil, fenil ya da vinil gibi kimyasal olarak kararlı maddeyi; Y ise klorür, hidroksil veya alkoksil gibi yüksek reaktiflikte olan maddeyi göstermektedir [22].

POSS nanoyapılarının matris içerisindeki dağılımı ve boyutu moleküller arası etkileşimlerin tipine ve kuvvetine bağlıdır. Bu nanoyapılar polimerizasyon, aşılama ve yüzeye bağlanma gibi çeşitli yöntemlerle matrise bağlanabilir. POSS'un fonksiyonel gruplarının sayısı, polimer/POSS nanokompozitlerinin çeşitli mimari yapılarına bağlıdır. Şekil 1.6'da çeşitli polimer/POSS nanokompozitlerinin mimarileri gösterilmektedir [24, 26].



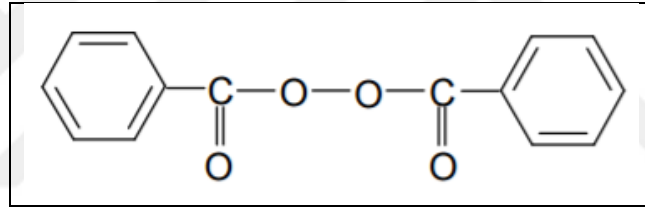
Şekil 1.6. Çeşitli polimer/POSS nanokompozitleri [6]

POSS nanoparçacıkları şekil ve boyutları sayesinde matris içerisinde moleküler seviyede dağılıp takviye edici özellikler sağlar. Termal ve kimyasal olarak silikonlardan daha dayanıklıdır ve polimer zincir hareketliliğini moleküler olarak kontrol edebildiğinden polimerlere eşsiz özellikler katar. POSS nanoparçacıkları bazen yüksek sıcaklıklarda akışı kolaylaştırırken, bazen de fiziksel çapraz bağlar yapabildiğinden termal hareketliliği yavaşlatabilmektedir. Polimerlere eklenen POSS

türevleri kullanım sıcaklığı, oksidasyon direnci, yüzey sertleşmesi ve mekanik özelliklerinde iyileşme sağlarken; proses süresince ısı gelişimini ve viskoziteyi düşürmektedir [22, 24, 27].

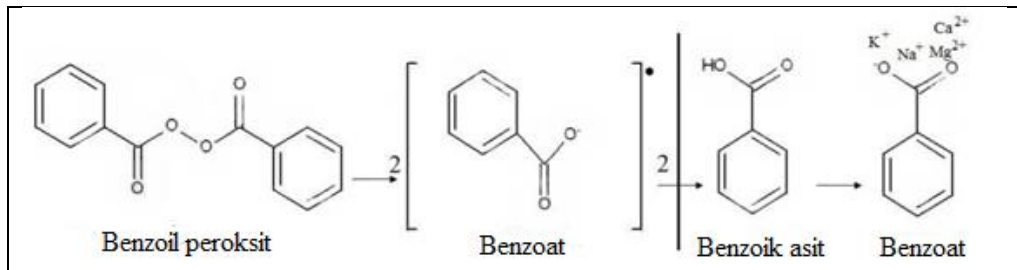
1.4. Benzoil Peroksit (BPO)

Benzoil peroksit, iki benzoil halkasından oluşan, beyaz kristal ya da granüle toz şeklinde elde edilen, güçlü oksitleyici ve kolay bozunabilen bir yapıdır. Çoğunlukla polimerizasyonda başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Darbe, ısı ve sürtünme gibi etkenlerle termal patlamaya sebep olabilir. Çözünürlüğü solventin polaritesiyle ters orantılıdır. Su içerisinde eser miktarda (0,000155 mg/g), etanol içerisinde az miktarda (17,90 mg/g) çözünmektedir. Ayrıca kloroform, tetrahidrofuran, aseton ve eter içerisinde kolaylıkla çözünmektedir. Benzoil peroksitin yapısı Şekil 1.7’de gösterilmektedir [28, 29].



Şekil 1.7. Benzoil peroksitin kimyasal yapısı [29]

BPO, O-O bağlarının dayanıksızlığından kaynaklı ısıtıldığında veya solvent içerisinde çözüldüğünde kararsız yapıda bulunur. BPO serbest radikal başlatıcısı olduğundan, kolaylıkla bozularak serbest radikalleri oluşturur. Bozunmuş benzoat radikalleri, solvent ve benzoil peroksitin ayrılmış diğer serbest radikallerine saldırır. Bozunma serbest radikaller tarafından hızlandırılır ve solvent tipi bozunmada önemli bir rol oynar. BPO’nun bozunma reaksiyonu Şekil 1.8’de gösterilmektedir [29, 30].



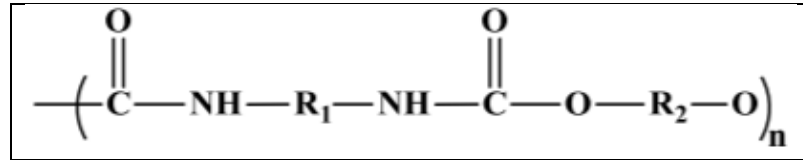
Şekil 1.8. Benzoil peroksitin bozunma reaksiyonu [29]

Bozunma reaksiyonu kolay olan BPO'nun otokatalitik zincir reaksiyonları da kolaylıkla olmaktadır. 79,8°C'de farklı solventlerde BPO'nun bozunma hızları; yüksek halojenli solventler < aromatikler < alifatikler < eter, alkol, monohidrik fenoller < aminler şeklinde sıralanabilir [29, 30].

Peroksit kimyasalları, güçlü oksidasyon özelliklerinde kaynaklı etkili bir antimikrobiyal ve ağartıcıdır. BPO, düşük tahriş edici özelliği, zehirlilik ve maliyetinden kaynaklı akne tedavisinden süt ve undaki ağartma proseslerine kadar geniş kullanım bir kullanım alanına sahip olduğundan peroksit ailesinin önemli bir üyesidir [29].

1.5. Poliüretan

Poliüretanlar, temel yapılarında üretan grubu içeren çok geniş bir polimer ailesidir. İlk kez Alman bilim adamı Otto Bayer tarafından 1937 yılında diizosiyanatın (hekzan-1,6-diizosiyanat), diol (1,4-bütandiol) ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Poliüretan ürünler 1940 ların sonunda özellikle elastomerik ve köpük malzemeler olarak çok hızlı bir şekilde marketlerde yerini almıştır [31]. Şekil 1.9'da poliüretanın yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.9. Poliüretanın yapısı [32]

Poliüretan kimyası kaplama, yapıştırıcı, elastomer, elyaf ve köpük gibi yüksek performanslı malzemeler için önemli bir kullanım kaynağıdır. Basit kondensasyon reaksiyonuna dayanan poliüretanlar çok yönlü polimerlerdir. Kullanılan kimyasal malzemelerin çeşitliliğinden dolayı poliüretanlardan isteğe uygun özelliklerde malzemeler yapılabilir. Bugün, termoplastik poliüretanlar hızla büyüyen termoplastik elastomer ailesinin içinde önemli bir rol oynar. Poliüretan elastomerlerin tüketimi, poliüretan köpükten düşük olmasına rağmen, birçok polimerin kullanılmadığı veya uygun olmadığı bazı önemli alanlarda poliüretan elastomerler kullanılmaktadır [33].

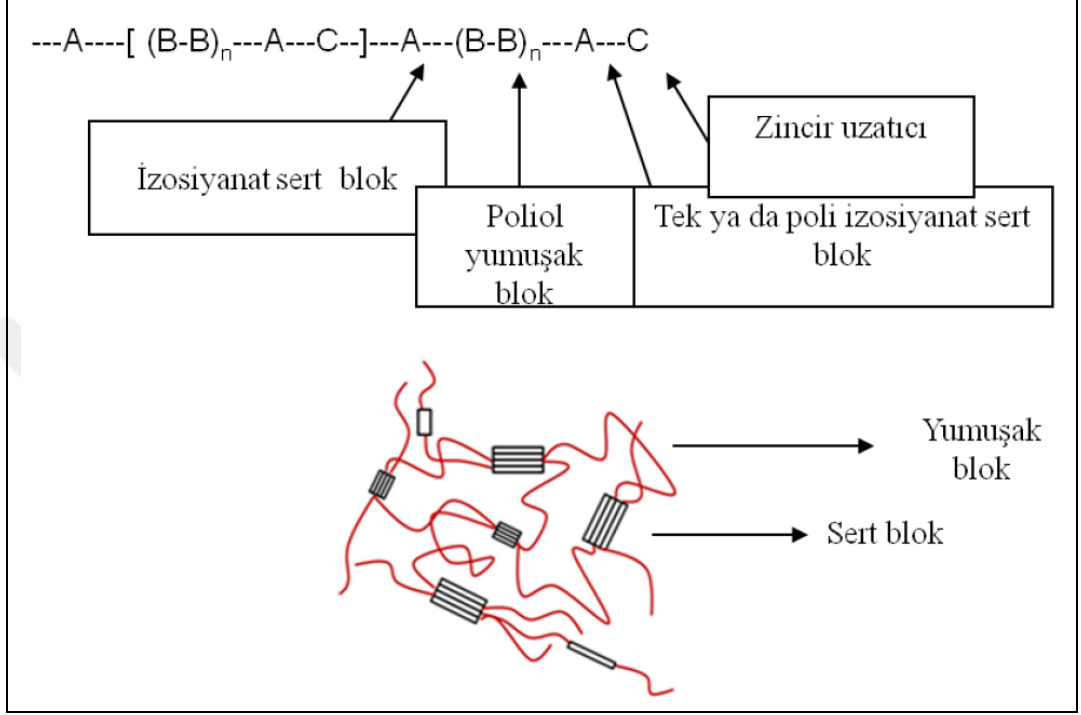
Poliüretan elastomerler istenilen modülüsteki yüksek sağlamlık, aşınma ve kimyasallara karşı yüksek direnç, mükemmel mekanik ve elastik özellikler, kan ve doku uyumluluğu gibi birçok özelliği sayesinde çeşitli avantajlara sahiptir. Genellikle, poliüretan blok kopolimerleri, düşük camsı geçiş (T_g) veya erime sıcaklığına (T_m) sahip yumuşak kısım (soft segment) ve camsı (T_g) veya kristal erime sıcaklığı oda sıcaklığından yüksek olan sert kısmı (hard segment) içerir [33].

Petrolden üretilen izosiyanatlar, poliüretan yapımında kullanılır. Reaktif –N=C=O grubu içeren izosiyanatlar, taşıdıkları NCO yüzdesine göre adlandırılır ve bunların reaktivliği kimyasal yapılarına bağlıdır. Toluendiizosiyanat (TDI) ve metilendifenil diizosiyanat (MDI), poliüretan üretiminde en yaygın kullanılan bileşenlerdir. Diğer yandan, alifatik diizosiyanat heksametilendiizosiyanat (HDI) en düşük maliyete sahip olmakla birlikte TDI'ya göre hidrolize ve termal bozulmaya daha dayanıklıdır. Bu sebeple, medikal alanda da yara örtüleri, kan torbaları, implantlar ve kateterlerin yapımında kullanılan polimerlerin sentezi esnasında kullanılmaktadır [32, 34, 35].

Poliüretan üretiminde polieter ve poliester temelli bileşikler polioller olarak kullanılır ve bu poliollerin molekül ağırlıkları genellikle 400 ile 5000 g/mol arasında değişmektedir. Aynı zamanda ana zinciri hidrokarbon olan bileşikler de polioller olarak kullanılabilir. Polioller ana zincire yüksek elastikiyet sağladığı için yumuşak segment olarak adlandırılır [32, 34].

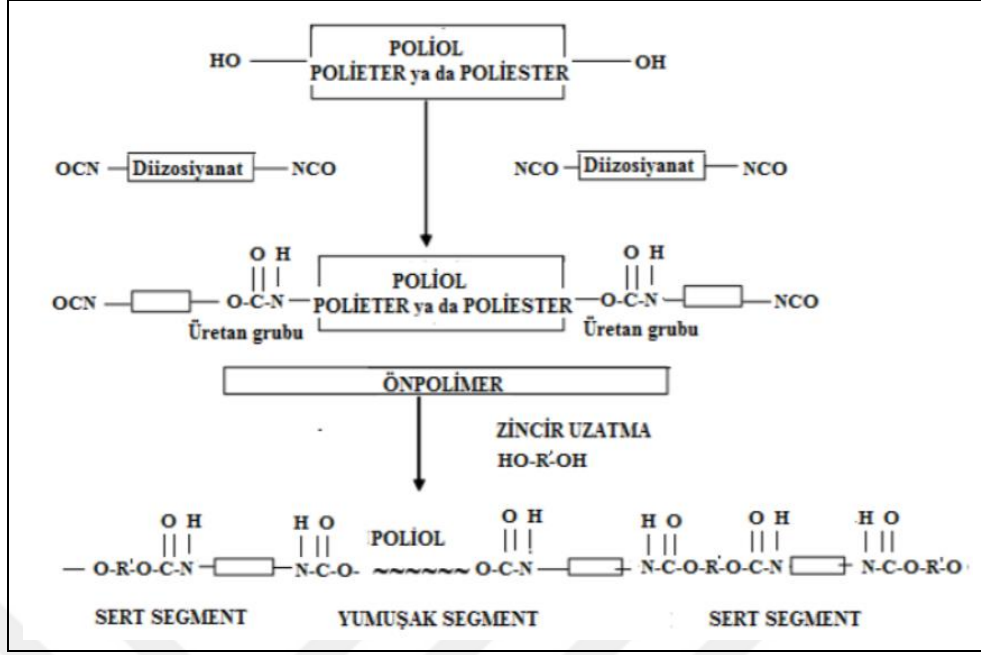
Poliüretan üretiminde ön polimer prosesi daha çok kullanılır. Bu proseste, polioller diizosiyanatın fazlasıyla reaksiyona sokularak, diizosiyanat son gruplu, molekül ağırlığı (poliollerin molekül ağırlığı ve 2 reaktanın oranına bağlı olarak) 1000-5000 arasında ön polimer elde edilir. Elde edilen ön polimer viskoz akışkan ya da düşük erime noktalı katı haldedir. İkinci adımda ön polimer, yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etmek üzere diol veya diamin zincir uzatıcı ile reaksiyona sokulur. Bu adım “zincir uzatma” olarak da bilinir. Düşük molekül ağırlıklı reaktif polifonksiyonel yapılar, izosiyanatlar ile birlikte kullanıldıklarında çapraz bağlayıcılar veya zincir uzatıcılar olarak adlandırılırlar. İki adımda elde edilen poliüretanın yapısı, tek adımda elde edilenden daha düzenlidir. Bunun nedeni, poliollerle, diizosiyanatın ilk önce reaksiyona girerek oligomeri oluşturması ve daha sonra zincir uzatmanın olmasıdır. Bu yüzden polimer zinciri “sert segment-yumuşak segment-sert segment” olarak

dizilirken, tek adımda gelişigüzel dağılım gözlenebilir (Şekil 1.10). Bu yüzden iki adım prosesinde sert segment boyut dağılımı, tek adımdakinden daha dardır. Bu yapısal düzenlilik, poliüretana daha iyi mekaniksel özellikler kazandırır. Sentezde kullanılan zincir uzatıcılar düşük molekül ağırlıklı diol ve diaminlerdir [32].



Şekil 1.10. Poliüretanın segmentli yapısı [31]

Zincir uzatıcı kullanılmadan yapılan poliüretanlar, genellikle düşük fiziksel özellikler sergilemektedir. Genel olarak alifatik zincir uzatıcıların kullanımı, aromatik zincir uzatıcıların kullanımına göre daha yumuşak malzeme elde edilmesi sağlanmaktadır. Ayrıca, zincir uzatıcılar hidrojen bağı yoğunluğunu ve molekül ağırlığını arttırmak içinde kullanılır [36]. Ticari olarak kullanılan zincir uzatıcıların bazıları; 1,4-bütandiol, etilen diamin ve etilen glikoldür [32, 37]. Şekil 1.11’de ön polimer poliüretan prosesi gösterilmektedir.



Şekil 1.11. Ön polimer (iki adım) poliüretan prosesi [32]

Biyomedikal amaçla kullanılan poliüretanlar genellikle eter ve ester bazlı elastomerik poliüretanlardır. Ester bazlı poliüretanlar biyobozunur özelliktedir ve doku mühendisliği çalışmalarında kullanılmaktadır. Eter bazlı poliüretanlar ise biyobozunur özellikte değildir, bununla birlikte implantlarda kullanılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarla su bazlı poliüretanlar, segment yapılı poliüretanlara benzer özellikleri sayesinde biyomedikal alanda kullanıma uygun hale getirilmiştir; ancak özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir [31].

Poliüretanların biyomalzeme olarak oldukça yaygın kullanımının başlıca sebebi mekanik özelliklerdeki çeşitliliğin yanı sıra doku uyumluluğu ve kan uyumluluğu göstermeleridir. Bunun yanında modifiye edilebilme kapasiteleri ve biyomedikal uygulamalardaki uyumluluklarının artırılabilir olması en önemli avantajlarındandır. Poliüretanlar biyomedikal alanda, yara örtüleri, ameliyat iplikleri, hemodiyaliz cihazları (membranları ve bağlantıları), göğüs protezleri, kataterler, stent ve stent kaplamaları, kan torbaları, yapay damarlar, kalp kapakçıkları ve yapay kalp gibi birçok biyomedikal cihazın yapısında ve modifiye edilmesinde önemli rol oynar [31].

1.6. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri

Bu bölümde, numune üretiminde kullanılan teknikler ve karakterizasyon yöntemleri açıklanmıştır.

1.6.1. Numune üretiminde kullanılan teknikler

1.6.1.1. Çözelti hazırlama

Bir malzemenin, bir başka malzeme içerisinde molekül veya iyonlarının dağıtılması “çözelti” olarak adlandırılmaktadır. Molekül veya iyonları dağıtılan malzemeye “çözünen”, bu malzemeyi dağıtan ise “çözücü” olarak adlandırılmaktadır. Çözelti hazırlanırken içine çözücü içerisine eklenecek çözünen miktarı, çözeltinin konsantrasyonunu belirler. Belirlenen miktarlardaki malzemelerin karıştırılması ile de çözelti hazırlanmış olur [38].

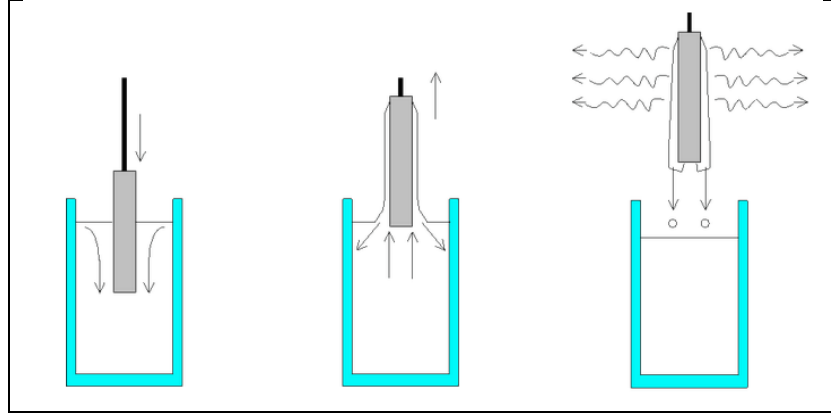
1.6.1.2. Daldırma metodu

Daldırma ile kaplama metodu, kaplama yapılacak yüzeyin hazırlanan çözelti içerisine kontrol edilen sıcaklık, atmosferik koşul ve hızda daldırılıp aynı koşulları koruyarak çıkarılması işlemidir. Daldırma ve geri çekilme hızı, kaplamanın kalınlığı ve gözenekliliğini; kaplama kalınlığını ise çözeltideki katı miktarı ve sıvının viskozitesi etkilemektedir. Eğer geri çekilme hızı, Newtonian rejimine göre seçilirse, kaplama kalınlığı Eşitlik 1.6'daki gibi;

$$h = 0,94 \times [(\eta \cdot v)^{2/3}] / [\gamma_{LV}^{1/6}(\rho \cdot g)^{1/2}] \quad (1.6)$$

Landau-Levich eşitliğine göre hesaplanabilir. Eşitlik 1.6'da “h” kaplama kalınlığı, “ ρ ” polimer çözeltisi yoğunluğu, “g” yerçekimi, “v” çekilme hızı, “ η ” viskozite ve “ γ_{LV} ” yüzey gerilimini ifade etmektedir [39, 40].

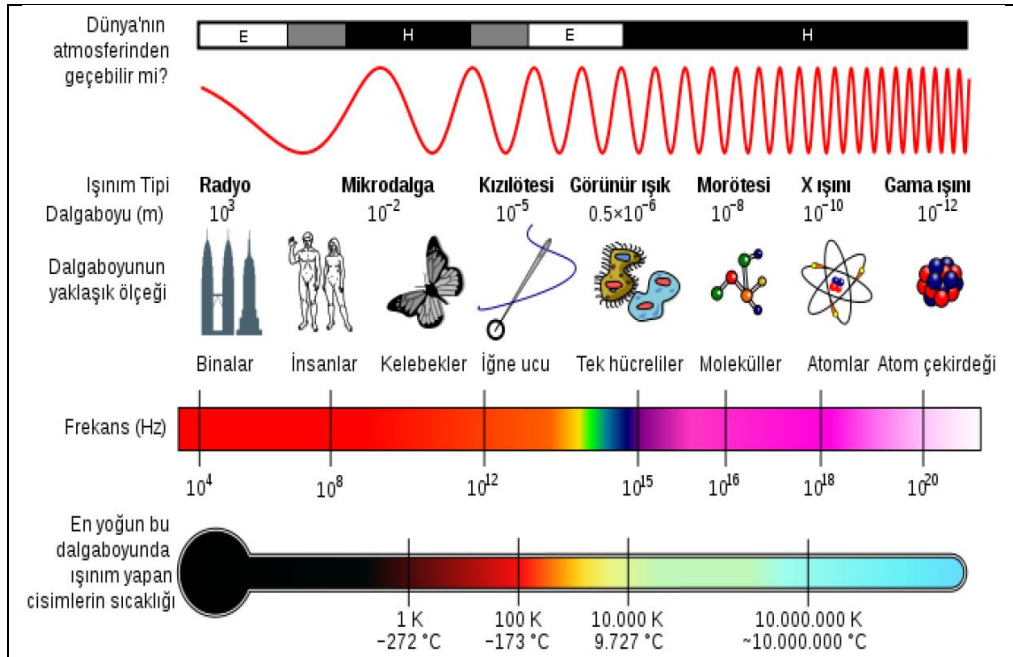
Daldırma ile kaplama prosesi üç basamakta gerçekleşmektedir. İlk kısımda solüsyon içerisine daldırma, ikinci kısımda geri çekme ile yüzeyde kaplama oluşumu ve üçüncü kısımda da solvent evaporasyonu ile yüzeyde katılaşma gerçekleşir. Şekil 1.12'de şematik olarak daldırma prosesi gösterilmektedir [39].



Şekil 1.12. Daldırma ile kaplama prosesinin basamakları [39]

1.6.1.3. Ultraviyole (UV) küreleme

Elektromanyetik spektrumda dalgalar radyo, mikrodalga, kızılötesi, görünür ışık, ultraviyole (morötesi), X ışını ve gama ışını olarak sıralanmaktadır. UV, görünür ışık ile X ışınları arasında (200-400 nm) yer almaktadır. Şekil 1.13'teki elektromanyetik spektrumda bu dalgalara ait dalga boyları, dalga boyunun yaklaşık ölçüğü, frekansları ve o dalga boyunda en yoğun ışınım yapan cisimlerin yaklaşık sıcaklıkları verilmiştir [3].

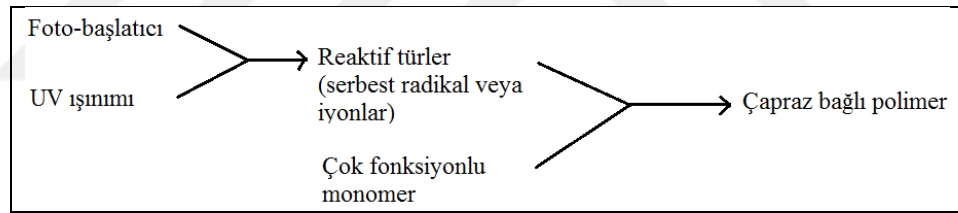


Şekil 1.13. Elektromanyetik spektrumdaki ışınlar, dalga boyları, frekansları ve en yoğun dalga boyunda ışınım yapan cisimlerin sıcaklığı [3]

UV kürleme, temel olarak foto-başlatıcı aracılığıyla ışınla başlatılmış polimerizasyondur. Foto-başlatıcıların, genel olarak 250-550 nm ışın absorplamaya ihtiyacı vardır. Aldıkları bu ışık enerjisini serbest radikaller ve reaktif katyonlar gibi kimyasal enerji şekline dönüştürmektedir. UV kürleme prosesinin yüksek hızla yapılması, oda sıcaklığında etkinliği dolayısıyla düşük enerji tüketimi ve solvent maruziyeti önlediğinden çevre dostu olması gibi özellikleri sayesinde, ısı kürlemeye kıyasla daha avantajlıdır [41, 42].

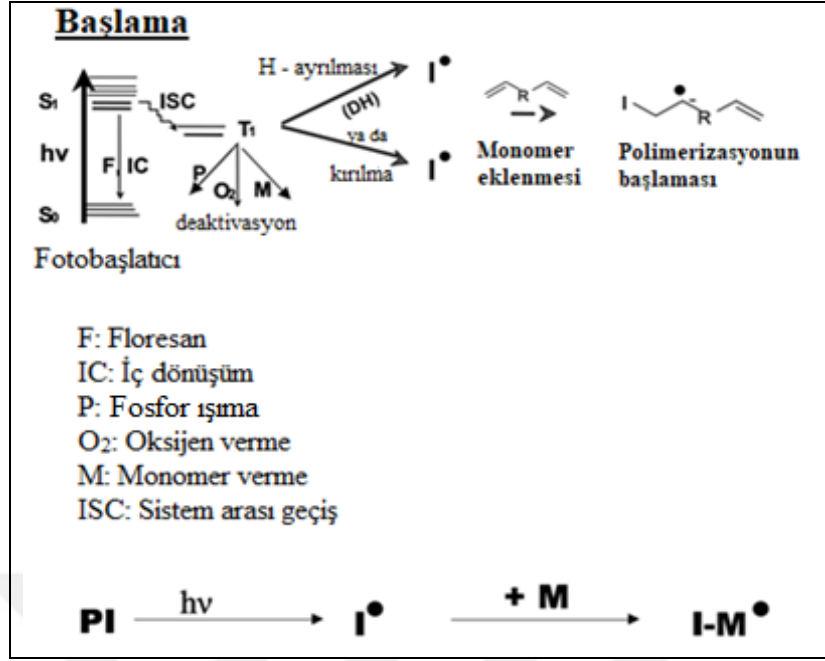
Geliştirilen UV kürleme metodu, kaplama endüstrisi, grafik sanatı ve mikroelektronik gibi uygulamalarda kullanılmakta ve kullanılan malzemelerin hızlı, verimli ve etkin bir şekilde kürlenmesini sağlamaktadır. UV kürleme prosesi kullanışlı, ekonomik ve güvenilir olduğu için de avantaj sağlamaktadır [43, 44].

Işınla kürlenebilen formülasyonlar genellikle çok fonksiyonlu monomer ve oligomerler ile UV ışınına maruz kalan az miktardaki foto-başlatıcıdan oluşmaktadır. Tüm proses Şekil 1.14'te şematik olarak gösterilmektedir [44].



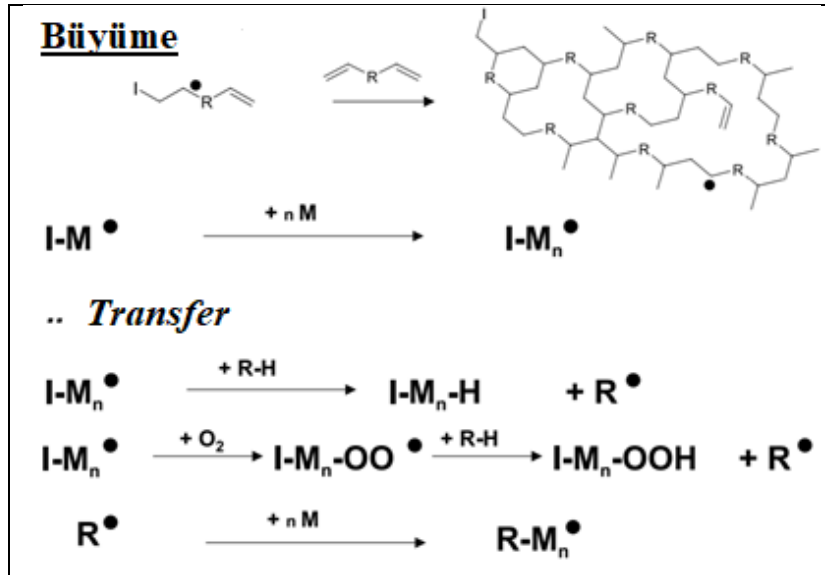
Şekil 1.14. Işınla kürlenebilir formülasyon [44]

UV kürleme ile başlatılan radikal polimerizasyon, başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamaktan oluşmaktadır. Proses, foto-başlatıcının foton absorpladığı başlama basamağı ile başlar (Şekil 1.15). Fotokimyasal prosesler ile de serbest radikaller oluşur. Başlama basamağından sonra reaksiyonlar tek fonksiyonlu monomerlerin radikalik polimerizasyonuna benzer şekilde gerçekleşir [45].



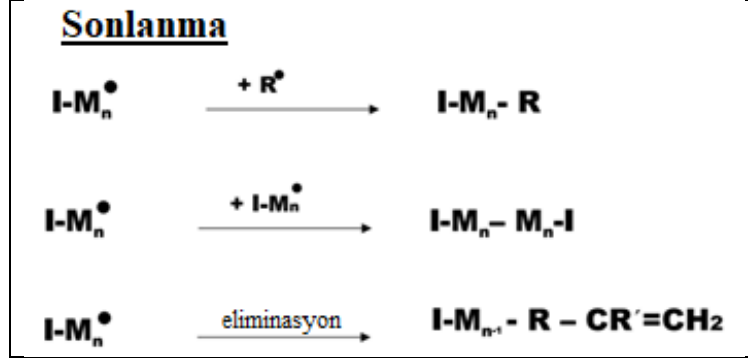
Şekil 1.15. Başlama basamağı [45]

Büyüme basamağında, büyüyen zincire monomer eklenmesi yapılmadan, arta kalan R-radikalleri başka bir büyüyen zincir başlatır. Böylece büyüyen polimer zincirinin sonlanmasına neden olur; fakat zincir reaksiyonları sonlanmaz (Şekil 1.16).



Şekil 1.16. Büyüme basamağı [45]

Sonlanma basamağında reaksiyonlar dallanır (Şekil 1.17). Başlatıcı radikal ve diğer çeşitli sonlanma reaksiyonlarının katkısıyla zincir reaksiyonları sonlanır [45].



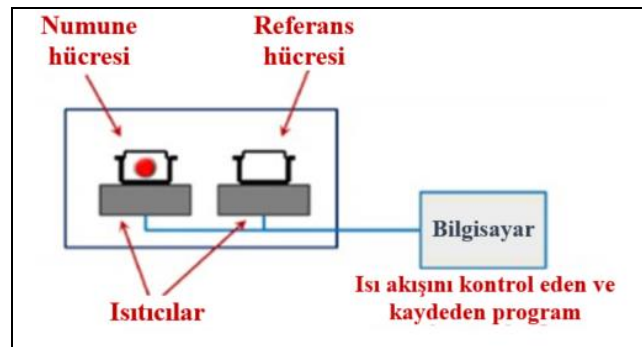
Şekil 1.17. Sonlanma basamağı [45]

1.6.2. Karakterizasyon yöntemleri

1.6.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), temel olarak malzemelerin ısıl geçişlerinin saptanması, ısı kapasitelerinin belirlenmesi reaksiyon kinetiklerinin incelenmesinde kullanılan bir ısıl karakterizasyon tekniğidir. DSC cihazının sabit hızla ısıtma veya soğutma koşullarında örnek ve referans malzemelerin sıcaklıklarının aynı tutulması için gerekli olan enerji akışının zaman veya sıcaklığa göre kaydedilmesi esasına dayanmaktadır [46].

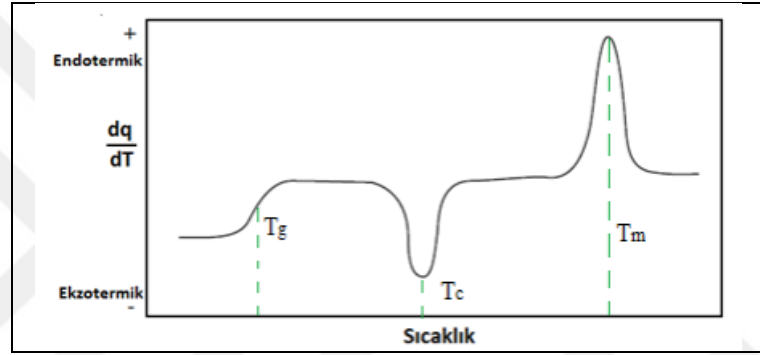
Fırın içerisinde biri örnek biri de referans için olmak üzere iki hazne bulunmaktadır. Örnek ve referans kapları belirlenen hızda ısıtılır ya da soğutulur. Örnek ile referans madde arasında bir sıcaklık farkı meydana gelmesi durumunda, sıcaklık farkının dengelenmesi amacıyla örneğe verilen enerji miktarı değişir. Referans ile örnekten gelen ya da uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak kaydedilir. DSC cihazının şematik gösterimi Şekil 1.18’de gösterilmektedir [46].



Şekil 1.18. DSC cihazının şematik gösterimi [46]

Analiz sırasında ısı farkı pozitif ise (endotermik), malzeme ısıtıcısına enerji pompalanır ve pozitif bir sinyal elde edilir. Isı farkı negatif ise (ekzotermik), referans ısıtıcısına enerji pompalanır ve bir negatif sinyal elde edilir. Bu sayede, faz değişimi sırasında örneğe aktarılan enerji miktarı saptanabilmektedir. Bununla birlikte faz değişiminin gerçekleştiği sıcaklık aralığı da belirlenebilmektedir [46].

DSC kullanılarak malzemelerin termal geçişlerindeki entalpi değişimi (ΔH), camı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), kristallenme sıcaklığı (T_c), bozunma sıcaklığı (T_d) ve çapraz bağlanma sıcaklığı ölçülebilmektedir. Şekil 1.19'da DSC termogramından elde edilen temel geçişler gösterilmektedir [46].



Şekil 1.19. DSC termogramından elde edilen temel geçişler [46]

1.6.2.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

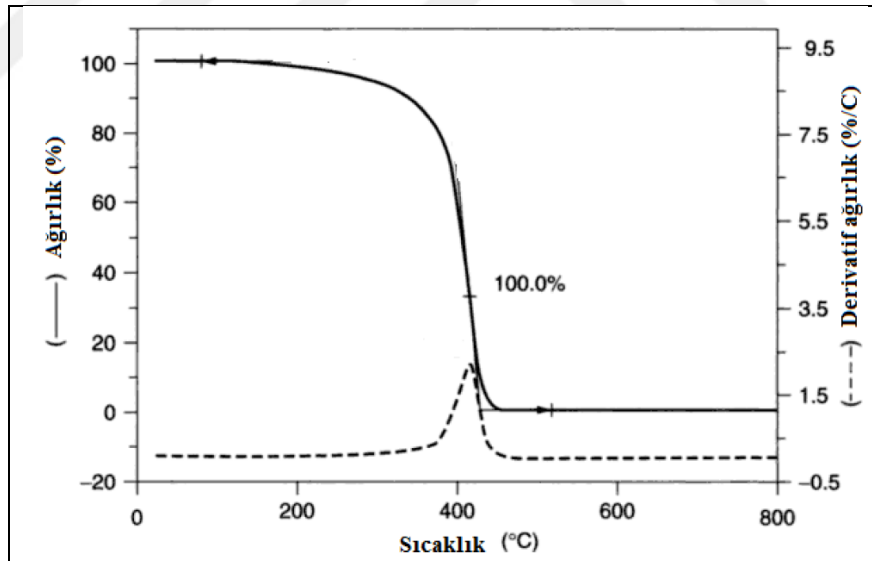
Termo gravimetrik analiz (TGA), bir maddenin kontrollü biçimde ısıtılması sırasındaki ağırlık değişimlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü ve yorumlandığı bir tekniktir [47]. TGA analizinde örneğin ağırlık kaybı sabit hızda (sıcaklık/zaman) sıcaklığın fonksiyonu ve sabit sıcaklıkta zamanın fonksiyonu (izotermal veya statik termogravimetri) olmak üzere iki şekilde ölçülür [48]. Bu yöntem yaygın olarak polimerlerin ısıl kararlılıklarının değerlendirilmesi, kompozisyon analizi ve dekompozisyon modellerinden polimerleri tanımlama amacı için kullanılır [46].

TGA'da, analizi yapılacak örnek fırın içindeki teraziye (microbalance) yerleştirilir. Ardından kapatılan fırın bir program aracılığıyla kontrollü bir şekilde ısıtılır. Sıcaklık artışı ile birlikte örneğin ağırlığı sistem tarafından ölçülür ve veriler bir bilgisayara aktarılır. Şekil 1.10'de bir TGA cihazının fırın kısmı görülmektedir [46]



Şekil 1.20. TGA cihazının fırın bölümü [6]

Analiz sonucunda veriler bir TGA termogramı halinde elde edilir. Elde edilen bu termogram çeşitli sıcaklıklarda gerçekleşen termal bozunma hızları hakkında kantitatif bilgiler sunar. Klasik bir termogramda, örneğin termal kararsızlığı ile orantılı olarak meydana gelen bozunma reaksiyonlarının neden olduğu ağırlık kayıpları görülebilmektedir (Şekil 1.21) [46].

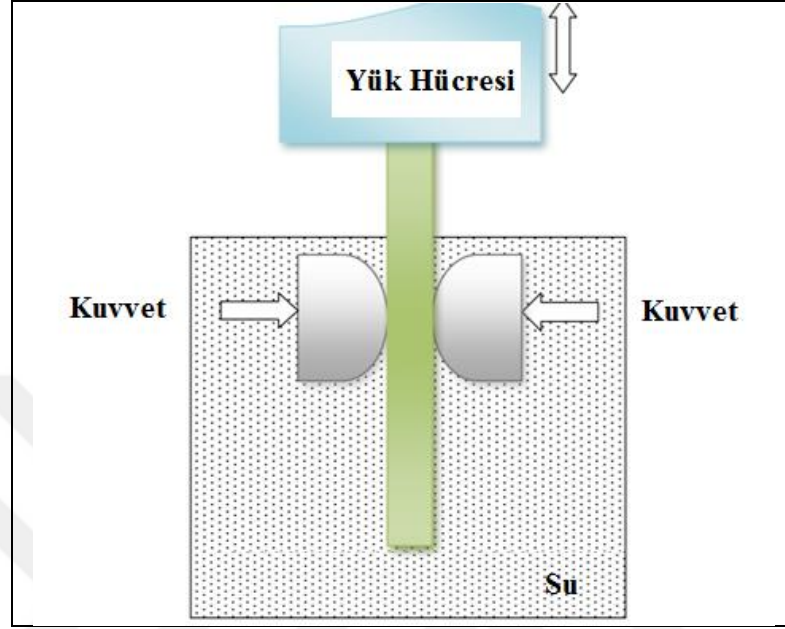


Şekil 1.21. Örnek bir TGA termogramı [6]

1.6.2.3. Sürtünme testi

Sürtünme testi, belirli bir yük altında iken hidrofilik kaplamanın sürtünme kuvveti ve sürekliliğini ölçmeye yarayan bir testtir. İçi su dolu silindir kolon içerisine test edilmek için daldırılan numune, kauçuk pedler arasında sıkıştırılır ve belirli bir kuvvete maruz kalır. Aynı zamanda numune sabit hızda yukarı doğru çekilir ve uzunluğa karşı

sürtünme kuvveti belirlenmiş olur. Bu işlem 20 kez tekrarlanır ve kaplamanın sürekliliği de belirlenmiş olur. Şekil 1.22’de şematik olarak sürtünme testi gösterilmektedir.



Şekil 1.22. Sürtünme testi şematik gösterimi

Sürtünme testi, çekme testi gibi uygulanmaktadır. Hidrofilik kaplamanın mekanik özellikleri değerlendirilir ve sonuçlar tekrarlanabilir. Yüzeyi kaplanan malzeme, testte kullanılan kauçuk pedler, numuneye uygulanan kuvvet ve test hızı kaplama performansını etkileyen faktörler arasında sayılabilir. Bu faktörler göz önünde bulundurularak test sonuçları yorumlanmalıdır [49].

1.6.2.4. Şişme derecesinin belirlenmesi

Çapraz bağ yoğunluğu, çoğunlukla elastomerik malzemeler için kullanılan bir yöntemdir. Elastomerik malzemelerin modülü çekme dayanımı, şişme derecesi ve dinamik mekanik özellikleri çapraz bağ yoğunluğuna bağlıdır [50].

Hidrofilik kaplamalarda ise seçilen çapraz bağlayıcının fonksiyonel grupları ve miktarı, kurlenme koşulları, kullanılan polimerik malzemelerin yapısı (çift bağa sahip olması vb.) ve miktarı çapraz bağ yoğunluğunu etkilemektedir. Ayrıca çapraz bağ yoğunluğu kaplamanın aşınma dayanımı ve sürtünme katsayısını da etkilemektedir [51, 52].

Çapraz bağ yoğunluğu ölçmek için birçok teknik mevcut olmasıyla birlikte; şişme derecesinin ölçümü de en çok kullanılan yöntemdir [53, 54] Şişme testi metodunda belirli ağırlığa sahip örnek, çözücü içine daldırılır ve şişme dengesi yakalanana kadar çözücü içinde bekletilir. Örnek solvent içinden çıkartıldığında hafifçe kurularak tartılır. Eşitlik 1.7’de gösterilen denklige göre örneğin şişme derecesi hesaplanır [55].

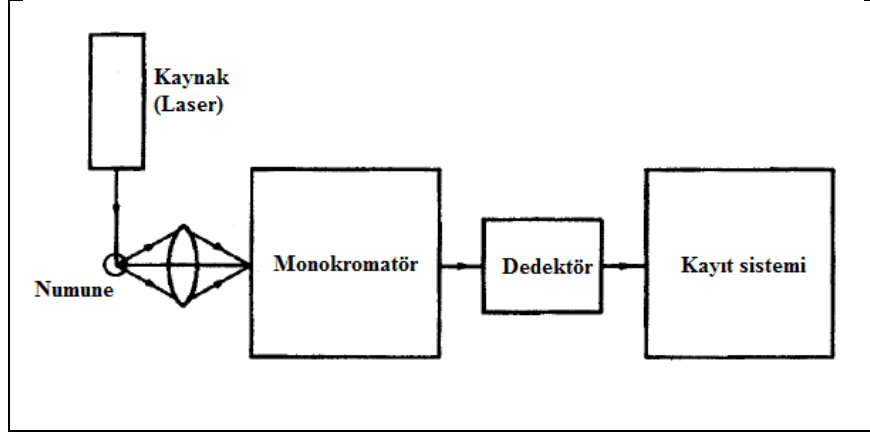
$$\%Şişme (\varphi) = [(m_t - m_0)/m_0] \times 100 \quad (1.7)$$

Bu denklikte ise, "m₀" başlangıçtaki kuru polimerin ilk ağırlığı (g), "m_t" t süre sonraki şişmiş polimerin ağırlığını (g) göstermektedir.

1.6.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), malzeme içerisindeki fonksiyonel grupların türlerini tanımlamak için en çok kullanılan spektroskopik analiz yöntemidir. Bu teknikte molekül içindeki rotasyonel enerji ile birlikte belirli atom veya atom gruplarının titreşim enerjilerine karşılık gelen örnek ve referans spektrumu karşılaştırılarak bileşenler tanımlanır [47].

Bir malzemenin kızılötesi spektrumu, numene içinden kızılötesi radyasyonu geçirilerek belirli bir aralıkta her frekansta absorbe edilen fraksiyonlar belirlenerek oluşturulabilmektedir. Belirli titreşimden gelen radyasyon frekansı belirli moleküler titreşim frekansına eşitse molekül radyasyonu absorbe eder. Buna bağlı olarak absorpsiyon spektrumunda görülen her pike karşılık gelen frekans, numunedeki moleküllerin normal titreşim frekanslarından birine eşittir. FTIR cihazında tüm dalga uzunlukları örnek üzerinden aynı anda dedektöre geçer. Dedektör çift demetli girişim ölçerinde bulunan aynalardan birinin yer değiştirmesinin bir fonksiyonu olarak toplam iletilen yoğunluğu ölçer. Daha sonra çeşitli dalga boylarının ayırımı bir bilgisayar kullanılarak matematiksel olarak Fourier dönüşümü ile gerçekleştirilir (Şekil 1.23) [56].



Şekil 1.23. FTIR cihazının çalışma prensibi [56]

Örnek ve referans malzeme üzerine düşen ışın yoğunlukları dedektör tarafından işlenir ve çıkış verisi geçirgenlik (T) ya da absorban (A) olarak elde edilir. Aşağıda sırasıyla verilen Eşitlik (1.8) ve Eşitlik (1.9)'da bulunan “ I_s ” örnek ışını yoğunluğunu, “ I_r ” ise referans ışını yoğunluğunu belirtmektedir [57].

$$T = I_s/I_r \quad (1.8)$$

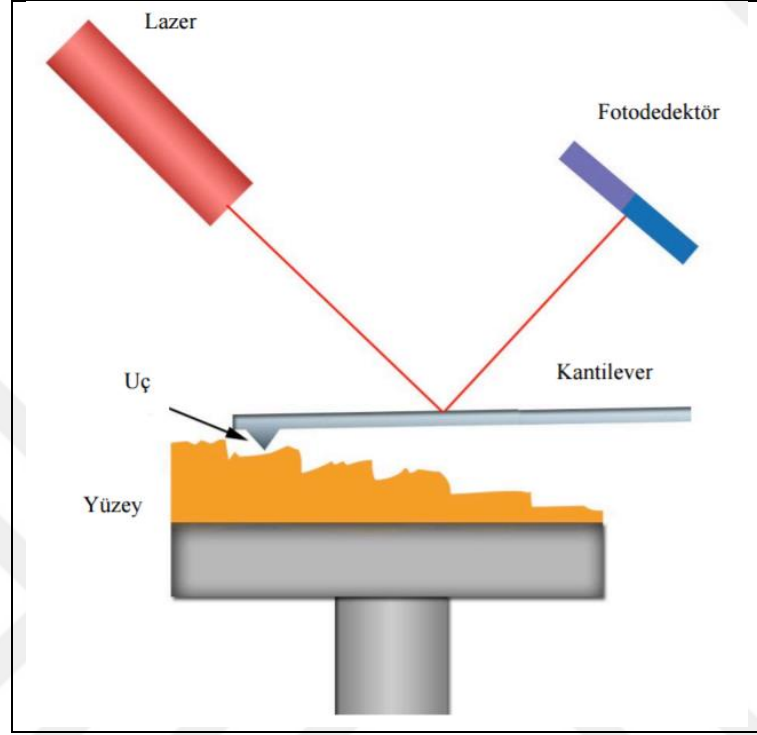
$$A = - \log I_s/I_r \quad (1.9)$$

1.6.2.6. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), örnek yüzeyinde oluşturulan atomik kuvvet alanının haritalama yapması temeline dayanmaktadır. Bu mikroskop tipi optik mikroskoplardan farklı olarak ışık yerine bir iğne yardımıyla yüzeyin üç boyutlu olarak taranması yöntemi ile çalışmaktadır. Diğer mikroskoplardan farklı olarak, AFM cihazının sıvı haznesi sayesinde farklı sıvı ortamlarda da inceleme yapmak mümkündür. Sıvıya ek olarak havada ve vakumda çalışabilme özelliğine sahiptir [58].

İğne ve yüzey atomları arasındaki etkileşim sonucu elde edilen veriler yüzey topografisini Angström seviyesinden 100μ 'a kadar ölçmekte kullanılır. AFM, yüzey topografisinin yanı sıra örneğin fiziksel, kimyasal ve manyetik özelliklerini, çeşitli biyomateryallerin yapısını, dinamiğini, manüplasyonunu incelemek ve düz yüzey veya ara yüzeylerin incelenmesi için de kullanılabilir. AFM sayesinde metal, polimer, seramik, biyomolekül veya hücre gibi farklı materyal ve yapıların yüzeylerinden yüksek çözünürlükte görüntü elde etmek mümkün olmuştur. AFM,

kantilever ucundaki iğne ucunun örnek yüzeyi üzerinde hareket etmesi ve uç ile yüzey arasında oluşan $10^{-11} - 10^{-6}$ Newton (N) derecesindeki itme ve çekme kuvvetleri ölçülmektedir (Şekil 1.24) [59].



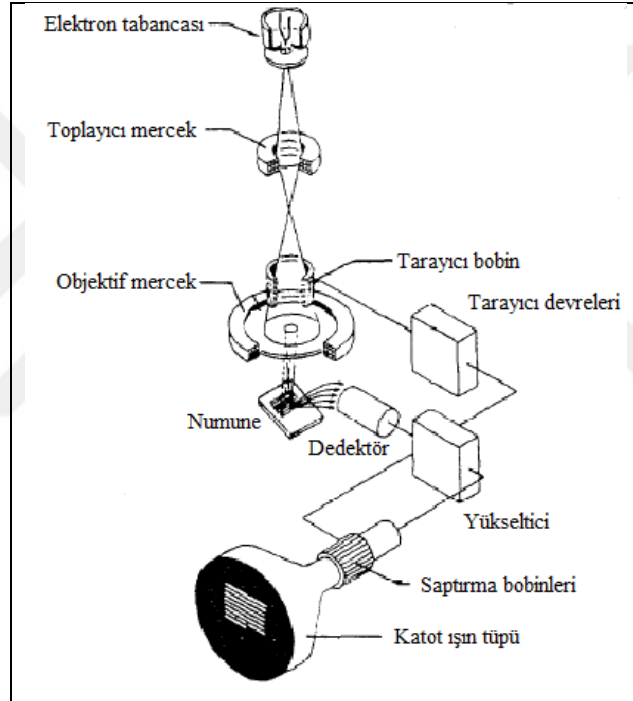
Şekil 1.24. AFM cihazını oluşturan yapılar [60]

Keskin uç örnek yüzeyi üzerinde hareket ettirilerek uç ile örnek arasındaki atomik kuvvetleri denge çubuğunun hareketi sonucunda ölçülmektedir. Lazer kaynağından gelen ışın kantileverden (denge çubuğu) fotodetektöre yansıtılmaktadır. Fotodetektör, lazer kaynağından gelen ışının pozisyonunu belirlemekte ve yaklaşık olarak 0,1 Angström'lük değişimleri ölçebilmektedir. Bu iki fotodiyotun sinyali arasındaki fark ölçülerek denge çubuğunun yer değiştirmesi belirlenebilmektedir. Kantileverin x, y ve z doğrultularındaki hareketi kaydedilmekte ve bilgisayara aktarılarak örnek topografisi üç boyutlu olarak karşımıza çıkmaktadır [60, 61].

1.6.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektron ışınları ile örnek yüzeyin tarandığı ve yüksek çözünürlükte 3 boyutlu yüzey görüntülerinin elde edildiği bir tekniktir. SEM cihazı temel olarak optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sisteminden oluşmaktadır [62, 63].

SEM'in optik kolon kısmında bulunan elektron tabancasından numune üzerine elektron demeti gönderilir. Gönderilen bu elektron demeti toplayıcı mercek ve numune üzerine odaklanmasını sağlayan objektif mercekten geçerek numune yüzeyine çarpar. Elektron demeti ile numune uyarılmış olur ve oluşan ışınım dedektör tarafından sinyal olarak algılanır. Yüzeğe yakın bölgelerde birincil elektronların çarpması sonucu numune atomlarının yüzeye yakın elektronları yörüngeden koparak saçılabilir. Bu elektronlar ikincil elektronlardır. İkincil ışın birincil ışınla senkronize edilir ve katot ışın tüpü üzerinde görüntü oluşturur. Böylece yüksek çözünürlüğe sahip üç boyutlu görüntüler elde edilir (Şekil 1.25) [62, 63].

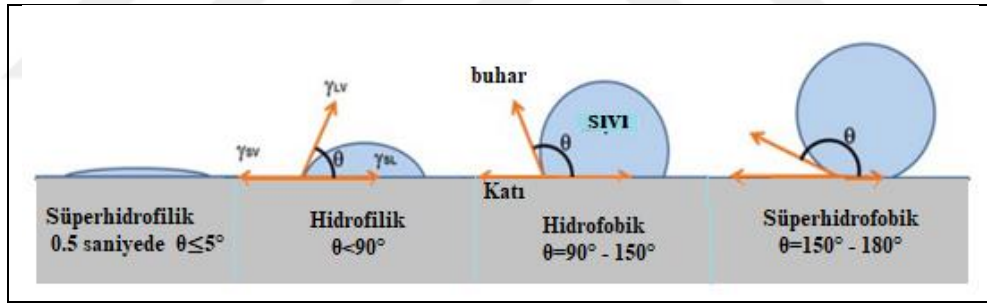


Yüzeyin kusursuz görüntülenebilmesi için elektronları yansıtacak bir madde ile kaplanması gerekir. Örnek üzerine gönderilen elektronlar örneğe yük kazandırır. Bu durum görüntünün kalitesinin ve çözünürlüğünün bozulmasına yol açar. Yük birikmesi nedeniyle numunede yapısal değişimler meydana gelebilir. Bu sebeple iletken olmayan numuneler genellikle altın, paladyum, platin, alüminyum gibi metaller ile kaplanır [63].

1.6.2.8. Temas açısı yöntemi ile yüzey karakterizasyonu

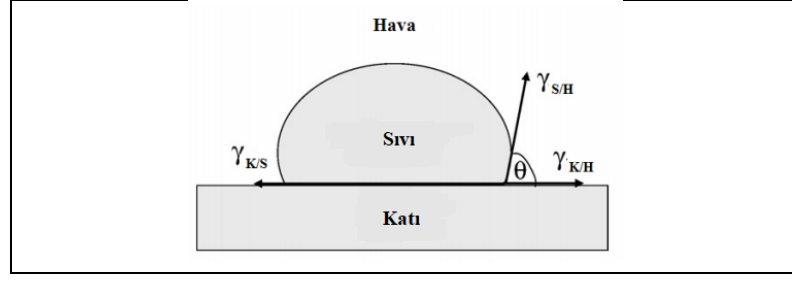
Temas açısı, katı bir yüzeyin belirlenen sıvı tarafından ıslanabilirliğinin nicel ölçüsü olarak tanımlanır. Bu sayede malzeme yüzeyinin hidrofilik özelliği hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir.

Katı yüzeye temas eden sıvı ile yüzey arasında oluşan açı temas açısı olarak adlandırılır ve büyüklüğü adhesyon ve kohezyon kuvvetleri arasındaki farka bağlıdır. Sıvı moleküllerinin kendi içerisindeki çekim kuvveti (kohezyon kuvvetleri), sıvı ile katı yüzey arasındaki çekim kuvvetinden (adhezyon kuvvetleri) ne kadar büyükse yüzeyler arasındaki temas açısı değeri de o kadar yüksek olmalıdır. Temas açısı değerinin $0 \leq \theta \leq 90^\circ$ olduğu durumlarda sıvı katı yüzeyi ıslatmaktadır ve yüzey hidrofilik olarak adlandırılır. Yüzey hidrofobik özellik gösterdiğinde ise temas açısı değeri $90^\circ \leq \theta \leq 150^\circ$ arasında değişmektedir. Sıvının katı yüzey üzerinde neredeyse yokmuş gibi durduğu durumda ise temas açısı değeri $\theta \leq 5^\circ$ arasındadır ve sıvı yüzeyi çok iyi ıslatmaktadır (Şekil 1.26) [64, 65]



Şekil 1.26. Sırasıyla süperhidrofilik, hidrofilik, hidrofobik ve süperhidrofobik yüzeyler ve temas açıları [66]

Temas açısı, 1805 yılında Young tarafından ölçülmüş ve yüzey gerilimi ile temas açısı arasındaki ilişki de ortaya konmuştur. Katı yüzey üzerinde yer alan bir sıvı damlası için, tüm yüzey gerilimi; katı-buhar faz arasındaki ($\gamma_{K/H}$), sıvı- buhar faz arasındaki ($\gamma_{S/H}$) ve katı-sıvı faz arasındaki ($\gamma_{K/S}$) ara yüzey gerilimlerinden oluşur. Temas açısı değeri ise bu kuvvetlere bağlı olarak değişmektedir (1.27) [65, 66].



Şekil 1.27. Kati yüzey üzerindeki su damlasını etkileyen yüzey gerilimleri [65]

Kati, sıvı ve buhar ara yüzeylerindeki, yüzey gerilimi kuvvetlerinin denge halinde bulunmasıyla oluşan temas açısı Young Temas Açısı (θ) olarak bilinir ve Eşitlik 1.10'daki gibi ifade edilir [67].

$$\gamma_{S/H} \cos \theta = \gamma_{K/H} - \gamma_{K/S} \quad (1.10)$$

Young temas açısı ideal yüzeylerdeki denge temas açısını ifade eder. Young eşitliğinin geçerli olabilmesi için, yüzeyin ideal yani; pürüzsüz, homojen, inert, çözünmeyen, reaktif olmayan, gözeneksiz ve deforme olmayan bir yüzey olması gerekir. Ancak çoğunlukla yüzeyler ideal değildir. Gerçek yüzeylerde birden çok temas açısı değerinin ölçülmesi mümkündür. Ölçülen bu temas açılarından en yüksek olanı ilerleyen, en düşük olanı ise gerileyen temas açısı değerlerine aittir [65, 68]

1.6.2.9. Sitotoksisite

Biyouyumluluk, bir materyalin uygulandığı bölgede uygun biyolojik cevabı oluşturabilmesi olarak tanımlanır. Biyouyumluluk terimi, bir materyalin doku veya fizyolojik sistem üzerindeki yan etkilerini, aynı zamanda fizyolojik çevrenin de materyal üzerindeki etkileriyle birlikte her iki yöndeki etkileşimi de içermektedir [69].

Uygulanan malzemenin hücrenin yaşamına olan etkisi biyouyumluluğu belirleyici etkindir. Sitotoksisite moleküler olaylar sonucu çeşitli makromoleküllerin sentezlenmesinin engellenmesi ve buna bağlı olarak hücrenin fonksiyonlarında ve yapısında belirgin hasarlar meydana gelmesi olarak tanımlanır. Sitotoksisite testlerinde hücre kültürleri kullanılarak olası toksikolojik reaksiyonlar in-vitro olarak değerlendirilmektedir. Sitotoksite testleri; hücre canlılığı ve ölümü, hücre membranı, hücre organelleri, protein veya DNA sentezi, hücre bölünmesi vb. ile ilgili detaylı bilgiler verir [70].

2. LİTERATÜR TARAMASI

Bu bölümde öncelikli olarak hidrojeller ve hidrofilik kaplama çalışmaları, sonrasında ise POSS kullanılan hidrofilik kaplama çalışmaları incelenmiştir.

Literatür incelendiğinde, hidrojellerin hijyenik ürünler, suni kar [71], tarım [72], ilaç salım sistemleri [73], gıda katkı maddeleri [74], tıbbi ürünler, biyomedikal uygulamalar [75, 76], doku mühendisliği ve rejeneratif tıp [77], biyomolekül veya hücre ayırımı [78] ve biyosensör [79] uygulamalarında kullanıldıkları görülmektedir.

Genel olarak yapılan çalışmalar su veya biyolojik sıvılarda şişen polimerik hidrojellerin [80-82] kendi orijinal ağırlıklarının 400 katı kadar sıvıyı bünyelerinde tutabildiklerini göstermiştir [38, 73, 83-86]. Diğer yandan çapraz bağlı hidrofilik yapıdaki homo-hetero ve kopolimerlerin suyu önemli ölçüde absorbe etme yeteneğine sahip oldukları vurgulanmıştır [87-91].

2.1. Hidrofilik Kaplama ile İlgili Çalışmalar

Vladimir ve arkadaşlarının 1997 yılında yaptığı patent çalışmasına göre, 3 farklı bileşende hidrofilik kaplama bileşimi, hidrofobik yüzeylerin kayganlık ve ıslanabilirliğini artırmak için kullanılmıştır. Bu bileşenlerden biri hidrojel oluşturan polimer, biri suda çözünebilir polimer bir diğeri ise yukarıdaki bileşenleri çözebilen ortak solventtir. Suda çözünmeyen, hidrojel oluşturan bileşim uzun hidrofilik uç bloklar ve özünde hidrofobik merkezli segmentli kopolimerden oluşmaktadır. Bu iki polimerin uyumluluğu, ortak solvent dışında kısıtlıdır. Bu yüzden bu polimerlerin blendleri, kendiliğinden iki polimer fazına ayrılmaktadır. Sonuç olarak, hidrojel oluşturan polimer, suda çözünebilir polimer ve ortak solvent karıştırılıp hidrofilik kaplama solüsyonu hazırlandığında hidrojel oluşum kapasitesi %50'den %99'a çıktığı gözlenmiştir. Bu sayede hidrofiliklik ve şişme dahilinde kendiliğinden yüzeye iyi yapışma ile hidrofilitesi yüksek bir yüzey elde edilmiştir [92].

Kim ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada biyobozunur poli(eter-ester), UV fotopolimerizasyonu ile sentezlenmiş ve kayganlık performansı incelenmiştir. Kullanılan poliesterler poli(etilen glikol) (PEG), poli(propilen glikol) (PPG) ve poli(tetrametilen glikol) (PTMG) D,L-laktik asit ile kopolimerleştirilmiş, akrilat grupları ile sonlandırılmıştır. Kopolimer ve diakrilat makromerlerin kimyasal yapısı Nükleer Manyetik Rezonans (H-NMR) ve FTIR ile teyit edilmiştir. Jel miktarı, su miktarı ve temas açısı çapraz bağlar karakterize edilerek ölçülmüştür. Çapraz bağlanan polimerler paslanmaz çelik iğne üzerine kaplanmış, kayganlık, delme ve sürüklenme kuvvetleri ölçülmüştür. Temas açısı sonuçlarına bakıldığında PPG ve PTMG hidrofobik gruplara sahip olduğundan, sentezlenen poli(eter-ester)'lerin temas açısı ölçümleri yüksek çıkmıştır. Bununla birlikte PEG ile sentezlenen poli(eter-ester)'lerin temas açısı daha düşük ve yüksek şişme özelliği göstermiştir [93].

Uyama ve arkadaşları nylon-6, polipropilen (PP) ve etilen vinil asetat (EVA) kopolimer filmlerini akrilamid (AAm) ve dimetilakrilamid (DMAA) kullanılarak aşı polimerizasyonu ile yüzeye aşılantılmıştır. Aşı polimerizasyonu oda sıcaklığında, gücü 75 W, dalga boyu 254 nm olan UV lambası kullanılarak yapılmıştır. Yüzeyin hidrofilikliği sürtünme testi ve temas açısı ile ölçülmüştür. Aşı polimerizasyonu öncesinde PP, nylon-6 ve EVA'nın temas açısı ölçümleri sırasıyla 89°, 59° ve 80° iken, yüzey kaplandıktan sonra temas açıları 20° olarak ölçülmüştür. Hidrofobik olan yüzeylerin suda çözünen monomerler (AAm ve DMAA) ile yüzey modifikasyonunun etkisiyle hidrofilikleştirilmiştir [94].

Olad ve arkadaşları yaptıkları çalışmada hidrofilik, fotokatalitik ve antibakteriyel poliakrilik lateks kaplama içeren TiO_2/Ag^+ değişimli montmorillonit kompozitlerini geliştirmişlerdir. Nanokompozit ve kaplamanın yapısı FTIR, SEM, UV-Vis Spektrofotometresi ve XRD ile karakterize edilmiştir. Poliakrilik kaplama, TiO_2/Ag^+ değişimli montmorillonit kullanılarak hazırlandığında UV ve görünür ışık absorpsiyonu, hidrofilik özellik, sudaki kararlılık ve antibakteriyel özelliği ile daha iyi sonuç vermiştir. Poliakrilik kaplama içerisinde TiO_2/Ag^+ değişimli montmorillonit içeriği ağırlıkça %3 olduğunda en düşük temas açısı, yüksek fotobozunma katsayısı ve yüksek su direnci ile en iyi sonuçlarını vermiştir. Modifiye edilmemiş poliakrilik lateksin temas açısı 68° iken, modifiye edildikten sonra 10° olarak ölçülmüştür [95].

Usinskas ve arkadaşları, titanyum (Ti) yüzeyine daldırma ile kaplama tekniği ve sol-gel metoduyla hidroksiapatit (HAp) kaplamışlardır. Yapılan çalışmada, HAp'nin Ti yüzeyine iyi yapışması, yüksek gözeneklilik ve kalsiyum titanat (CaTiO_3) modifiyesiyle doğru faz bileşimi sağlanmıştır. Ti modifikasyonu ile HAp'nin yüzeye yapışması kolaylaşmıştır. CaTiO_3 ve HAp'nin yüzey morfolojisi SEM ile son ürünün hidrofilik özelliği ise temas açısı ile ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, Ti modifikasyonu, HAp film yüzeyinde morfolojik bir etkiye rastlanmamıştır. HAp katmanları sayısı 20'den 30'a çıktığında temas açısı sonuçları 70° 'den $49-58^\circ$ 'ye düşmüştür. Bu da hidrofilik kaplamanın kalitesini artırmıştır [96].

Kazmierska ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada PVC veya silikon gibi polimerik medikal cihazlar daldırma tekniği kullanılarak hidrofilik kaplanmış ve hidrojel katmanlarını karakterize etmek için FTIR, statik ve kinetik sürtünme faktörü, ıslanabilirliği için de temas açısı ölçümü yapılmıştır. PVC malzemeler için kaplama işlemi 2 basamakta gerçekleştirilmiştir; ilk basamakta PVC yüzeyi PU içeren solüsyon ile kaplanarak ara katman oluşturulmuş, böylece hidrofilik kaplamanın yüzeye yapışması kolaylaştırılmıştır. İkinci basamakta ise malzeme hidrofilik kaplamaya daldırılmış ve kurumaya bırakılmıştır. Kaplamasız PVC'nin temas açısı 80° iken, kaplama sonrası yaklaşık 0° olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak hidrofobik PVC yüzeyi, hidrofilik kaplamayla modifiye edilerek süperhidrofilik hale getirilmiştir [9].

Bir diğer çalışmada ise, PVC kateterin kullanımını esnasında oluşabilen travma ve enfeksiyonu önlemek için yüzey hidrofilik kaplanmıştır. PVC hidrofobik bir yüzeye sahip olduğundan, plazma ile hidrofilik karakterli N-vinil-2-pirolidon, allilamin, N,N-dimetilakrilamit monomerleri kullanılarak modifiye edilmiştir. Kaplanan yüzeyler poli(vinil pirolidon) (PVP) çözeltisine daldırılarak plazma işleminin kayganlığa ve kuruma süresine etkisi incelenmiştir. 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 hidrojelatin şişme kinetikleri incelenmiştir. Orijinal PVC filmin temas açısı $116,4^\circ$ iken plazma işleminden sonra 0° 'ye kadar düştüğü gözlenmiştir. Böylelikle PVC yüzeyine hidrofilik özellik kazandırılmıştır. Kateterlerin PVP çözeltisine daldırıldıktan sonra kayganlıklarının ve

kuruma sürelerinin hidrofilitikliklerine bağı olarak arttığı görülmüştür. AFM ile plazma sonrası yüzeylerde pürüzlü morfoloji oluşumu gözlenirken PVP çözeltisi ile kaplama sonrası yüzeylerin pürüzsüz hale geldiği görülmüştür [2].

2011 yılında yapılan bir başka çalışmada ise, tıbbi saflıktaki PVC filmlerinin yüzeylerini hidrofilitik ve kaygan bir şekilde modifiye etmek amacıyla, N-vinilpirolidon monomeri film yüzeylerine foto-aşılantıdır. Aşılantı polimerizasyonu fotobaşlatıcı olarak benzofenon içeren monomer çözeltisi içerisine tıbbi saflıktaki PVC filmleri yerleştirilerek, hava ortamında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş, en etkili yüzey modifikasyonu için aşılama verimini etkileyen monomer derişimi (%20-80), benzofenon miktarı (0,01-0,05 M), UV lambası ile örnek arasındaki uzaklık (5-15 cm) ve ışınlama süresi (1-15 dk) gibi parametreler incelenmiştir. Aşılantı filmlerin kimyasal karakterizasyonları FTIR, XPS ve Raman Spektrometresi ile modifiye edilen yüzeylerin hidrofilitik özelliği ise temas açısı gonyometresi ile ölçülmüş ve yüzey serbest enerjileri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre optimum koşullarda gravimetrik aşılama verimi %4,0 olarak belirlenmiş ve bu verimde modifiye edilen filmin yüzey temas açısının 81,8° den, PVP'nin temas açısı olan 66,4° ye kadar düştüğü gözlemlenmiştir [3].

Yang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, nanoparçacık-polimer süspansiyonu ile spreyle kaplama metodunu kullanarak paslanmaz çelik yüzeyini süperhidrofilitik-süperoleofobik (yağ itici) hale getirmişlerdir. Bunun için öncelikle, hidrofilitik ve oleofobik bileşenlerden oluşan poli(diallildimetilamonyum klorür) (PDDA) ve sodyum perflorooktanoat (PFO) sulu çözeltisi ile SiO₂ nanoparçacığı sentezlenmiştir. Florlanmış grupların yüksek yüzey konsantrasyonu, karboksil ve dördüncül amonyum gruplarıyla birlikte eş zamanlı olarak oleofobik ve hidrofilitik malzemeyi meydana getirmektedir. Kaplamanın morfolojisi SEM ile hidrofilitik ve oleofobik özellikleri ise temas açısı kullanılarak ölçülmüştür. Su ile yapılan temas açısı ölçümünde kaplama öncesinde 165° olan açı süperhidrofilitik kaplama sonrasında 9 dakikada 0°'ye kadar düşmüştür. Hekzadekan ile yapılan temas açısı ise 155° olarak ölçülmüştür [97].

Anders ve arkadaşları, farklı polimerik malzemelerin bir kısmına kaplama öncesinde önişlem uygulayarak, bir kısmına ise önişlem uygulamadan çeşitli hidrofilitik monomerler kullanarak UV ile kütleme yapmış ve temas açılarını ölçmüşlerdir.

Karbon ve oksijen içeriği farklı 3 adet Poliamid 12 malzemelerinden ilkinde 5 dakika boyunca 172 nm dalga boyunda eksimer ışınması uygulanmış ve hidroksietil metakrilat (HEMA) sulu çözeltisine daldırılarak UV ile kürlenmesi yapılmış; ikincisi yine aynı şekilde önışleme tabi tutulmuş ve hidroksibütıl akrilat sulu çözeltisine daldırılıp kürlenmiş; üçüncüsü ise hidrofilik monomer olan vinilsülfonat çözeltisine daldırılıp kürlenmiştir. Bu üç poliamid 12'nin temas açısı sonuçları ise sırasıyla; 34, 22 ve 22° olarak ölçülmüştür. Polietilen film, 1 dakika boyunca 172 nm eksimer ışınmasına tabi tutulmuş ve N-vinilpirolidon çözeltisine daldırıldıktan sonra UV ile kürlenmiş, temas açısı ise 25° olarak ölçülmüştür. Polisülfon filmi, hidroksipropil akrilat çözeltisine daldırıldıktan sonra UV ile kürlenmiş ve temas açısı 18° olarak ölçülmüştür. PVC ise aynı polietilen gibi 1 dakika boyunca eksimer ışınmasına tabi tutulduktan sonra hidrofilik monomer olan akrilamid sulu çözeltisine daldırılıp UV ile kürlenmiş ve temas açısı 24° olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak, önışlem kullanılarak polimerik yüzeyler aktifleştirilmiş ve üzerine uygulanan hidrofilik monomerlerin yüzeye yapışma özelliği iyileştirilmiştir [98].

2.2. POSS Kullanılan Kaplama Çalışmaları

Literatür incelendiğinde hidrofilik kaplama solüsyonunda POSS kullanılan çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalarda genellikle POSS'un çapraz bağlanma ve mekanik iyileşmeye etkisi ile eş kürlenme ajanı davranışı vurgulanmıştır.

Brian ve arkadaşları tarafından 2007 yılında yapılan çalışmada hidrofobik olan poli(propilmetakril-heptaizobütıl) POSS-MA (POSS-ko-metilmetakrilat) hibrit polimer film yüzeyinde oksijen plazmanın etkisi incelenmiş ve görülen etki temas açısı, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve değişken açılı spektroskopik elipsometre (VASE) ile incelenmiştir. Hidrofobik olan POSS-MA film yüzeyine 20 saniye boyunca uygulanan 25 W oksijen plazma etkisiyle hidrofilik özellik kazandırılmıştır. Oksijen plazmanın O₂/N₂ oranında O₂ miktarı arttıkça hidrofilisitenin arttığı gözlemlenmiştir. POSS-MA filminde POSS'un varlığı, oksijen plazma etkisiyle gerçekleşebilecek bozunmayı önemli ölçüde engellemiştir. Sonuç olarak, farklı sürelerde ve polimer miktarlarında yapılan deneylerde, oksijen plazma ile yüzeyin hidrofilikleştiği ve POSS miktarındaki artışın, oksijen plazmanın POSS-MA film yüzeyindeki bozunmayı engellediği ortaya çıkmıştır [99].

Gao ve arkadaşları, UV ile kürlenebilen epoksi-akrilat/PU-akrilat kompozitinin, vinil grubu içeren POSS ile modifiye edilerek sertlik ve dayanıklılık için yapışma direncini iyileştirmeyi amaçlamışlardır. FTIR, DSC ve dinamik mekanik analiz (DMA) kullanılarak reaksiyon kinetiği incelenmiştir. Sonuç olarak, epoksi-akrilat/PU-akrilat kompozitinin uyumlu olduğu hem UV ile hem de radikalik polimerizasyonla kürlenebildiği gözlenmiştir. POSS ile modifiye edilmiş kaplamanın UV ile kürlenmesinin ardından iyileşmiş yapışma direnci ile sonuçlanan sertlik ve dayanıklılık değerlerine ulaştığı görülmüştür. POSS'un yapısındaki çift bağ içeriği %60 olduğunda, DMA ölçümünden elde edilen mekanik kayıp pik sıcaklığı, saf kompozite göre 5,2°C'lik bir artış göstermiştir [100].

Gao ve arkadaşlarının 2013 yılında yaptığı çalışmada ise su bazlı epoksi-akrilat (EA) kaplama, metilakriloilpropil POSS (MAP-POSS) ile modifiye edilmiştir. UV kürlenme ve radikalik polimerizasyon ile eş kürlenme gerçekleştirilmiş, kompozitin birbiriyle uyumlu olması sayesinde daha iyi kürlenme gözlenmiştir. Kürlenme kinetiği DSC ile termal ve mekanik özellikleri ise DMA, TGA ve FTIR ile incelenmiştir. Saf EA ile karşılaştırıldığında, MAP-POSS ile modifiye edilmiş ve UV ile kürlenmiş EA'nın özelliklerinin iyileştiği gözlemlenmiş ve EA içerisinde MAP-POSS miktarı arttıkça Tg'nin de yükseldiği görülmüştür [101].

2011 yılında yapılan başka bir çalışmada ise UV ile kürlenebilen su bazlı poliüretan akrilat, oktavinil POSS (OV-POSS) ile fotopolimerizasyon yöntemiyle modifiye edilmiştir. Yapısal ve morfolojik özellikleri için FTIR, TEM ve X-Ray Kırınımı, termal özellikleri için TGA, su absorpsiyonu için temas açısı ölçümü, kaplamanın performansı için de DMA, X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi ve sertlik testi uygulanmıştır. Yapılan testlerin sonucunda saf poliüretan akrilat ile karşılaştırılan POSS ile modifiye edilmiş hibrit kaplamanın su absorpsiyonu, POSS miktarı arttıkça azalmıştır. POSS eklenmesiyle çapraz bağ yoğunluğu da arttığından absorplanan su miktarı azalmaktadır. Bu da POSS eklenmesiyle su direncinin saf PU akrilata göre arttığını göstermektedir. Aynı şekilde, POSS miktarının artması termal oksidatif kararlılığı da artırmıştır. Temas açısı sonuçları ise, yine POSS miktarının artmasıyla, saf sisteme göre hibrit kaplamanın hidrofobik özelliğinin arttığını göstermektedir. Buna dayanarak POSS modifikasyonu ile elde edilen hibrit kaplama denizcilikte, hava araçları uygulamalarında ve otomotiv sektöründe kullanılabilir [102].

Lee ve arkadaşları, POSS'un fenil ve metakriloksipropil gruplarıyla blendlerini hazırlamış ve tiyol-en UV ile kürlenebilen sert kaplama malzemeleri sentezlemişlerdir. Çalışmanın amacı ise fotobaşlatıcılara ihtiyaç duyulmadan ışınla kürlenebilen malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirmektir. Elde edilen kompozitlerin mekanik ve optik özellikleri, FTIR, NMR, optik mikroskop, sertlik testi ve AFM ile incelenmiş, sonuç olarak bahsedilen tüm özelliklerin iyileştiği, bu basit ve sentetik üretim metoduyla mekanik ve optik özelliklerin iyileştiği savunulmuştur [103].

Wang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada UV ile kürlenebilen EA, oktamerkaptopropil POSS (OMP-POSS) ile modifiye edilmiş ve tiyol-en fotopolimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Küçük ölçüde tutuşma gösteren EA/POSS nanokompoziti hem daha yavaş hem de daha düşük ısı salım hızına sahiptir. Kürlenmiş filmlerin termal bozunmasının sonucu OMP-POSS, yapısında bulunan oldukça zayıf merkaptokısımlarından dolayı EA'nın termal kararlılığı üstünde çift etki göstermiştir. EA blendlerinin davranışı FTIR, kaplamanın yapısal ve morfolojik özellikleri TEM ve XRD, termal bozunması TGA, kaplamanın performansı ise DMA ile ölçülmüştür. XRD ve TEM sonuçlarına bakıldığında POSS'un EA içerisinde iyi dağıldığı gözlemlenmiştir. OMP-POSS, EA/OMP-POSS hibrit nanokompozitinin termal kararlılığı üzerinde çift etki yapmış ve zayıf tiyoeter bağlarından kaynaklı EA/OMP-POSS'un daha erken bozunmasına sebep olmuştur. DMA sonuçlarına göre ise camı geçiş sıcaklığı (T_g) ve depolama modülü, OMP-POSS içeriği arttıkça azalmıştır [104].

2016 yılında yapılan bir çalışmada, hidroksil grubu içeren POSS, akrilik asit ile modifiye edilmiştir. Nanokompozitler ayrı ayrı olarak, POSS-akrilat ve POSS-OH, farklı içeriklerdeki üretan akrilat reçinesi içinde UV ile kürlenerek hazırlanmıştır. POSS-akrilat, POSS-OH ile karşılaştırıldığında polimerik matris ile daha fazla etkileşimde olduğu ve polimerizasyon hızının nanoparçacık etkisiyle arttığı gözlemlenmiştir. Hazırlanan kaplamanın özellikleri FTIR, NMR, DSC, DMTA ve sertlik testi ile incelenmiştir. Sonuç olarak, sisteme POSS-akrilat eklenmesiyle polimer zincirleri arasındaki serbest hacim arttığından depolama modülü ve mikro sertlik özelliklerinde azalma gözlemlenmiştir; bununla birlikte POSS-akrilat içeren nanokompozitlerin daha iyi yırtılma direnci gösterdiği belirtilmiştir [105].

Tan ve arkadaşlarının çalışmasında, POSS ile poli(karbonat-üre) üretan (PCU) nanokompoziti oluşturulmuş ve dönen endotel öncü hücrelerini (EPC) anti-CD34 antikoru ile yakalayabilmek için anti-CD34 ile kovalent bağlanmıştır. Geliştirilen bu kaplamanın, balon anjiyoplasti sonrası endotel tabası oluşumunu yenilemek için metal stentlerde kullanması amaçlanmıştır. Karakterizasyon FTIR, temas açısı, kuantum noktalar (QDs), AFM, XPS ve tromboelastografi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre Anti-CD34 antikorumunun POSS-PCU yüzeyine kovalent bağlanmasıyla EPC yakalanmasının arttığı gözlemlenmiştir. Canlı dışında yapılan uygulamalarda biyouyumluluğu kanıtlanmıştır. Kaplamasız metalin temas açısı 110° iken, POSS-PCU 100° ve CD34-POSS-PCU ise 80° olarak ölçülmüştür. Yüzeyin hidrofobikliğinin, antikor eklendikten sonra kaplamasız haline göre bir miktar azaldığı gözlemlenmiştir. Bu da kullanılan antikorun polar gruplara sahip olması ve yüzey enerjisinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır [106].

Wang ve arkadaşları tarafından 2014 yılında yapılan bir çalışmada, metakril POSS (M-POSS) ile modifiye edilen EA kaplamaların morfolojisi ve özellikleri incelenmiştir. M-POSS farklı yükleme oranlarında EA içerisine katılarak kopolimerleri hazırlanmıştır. XRD ve FTIR analizleriyle M-POSS ile EA arasındaki çapraz bağlanma oluşumu incelenmiştir. Ayrıca küresel POSS partiküllerinin EA içerisinde homojen olarak dağıldığı görülmüştür. M-POSS eklendiğinde fotopolimerizasyon kinetiği hesaplanmış ve FTIR sonuçlarına göre POSS eklenmesiyle hem UV kürleme hızı hem de çift bağ dönüşümü artmıştır. DMA sonucunda ise POSS miktarı arttığında Tg'nin de arttığı görülmüştür. TGA sonuçlarına göre POSS eklenmesiyle nanokompozitin termal kararlılığı ve darbe direncinde iyileşme gözlemlenmiştir [107].

Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise, florlanmış metakrilat blok kopolimer içeren POSS tersinir eklenen/parçalanmış zincir transfer polimerizasyonu ile sentezlenmiş ve malzeme buz iten yüzeyleri kaplamak için kullanılmıştır. Buz iten kaplamalar, tiyol ile modifiye edilmiş POSS-florlanmış metakrilat diblok kopolimeri, vinil fonksiyonlu polidimetilsiloksan (PDMS) ve tiyol fonksiyonlu PDMS kullanılarak geliştirilmiştir. Kaplamanın karakterizasyonu, AFM, temas açısı ve XPS ile yapılmıştır. Temas açısı ölçümleri 20° ve -15° 'de yapılmış ve sonuçları karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, uzun florlanmış zincirlerin temas açısı sonuçlarının ($113-116^{\circ}$), kısa zincirliye ($110-113^{\circ}$) göre daha hidrofobik olduğunu

göstermiştir. -15°'de yapılan ölçümlerde ise, uzun florlanmış zincirler su damlacığını yüzeyden tamamen iterek geri sıçratmıştır. Bu yüzeyin tamamen aktif bir buz itici yüzey olduğu savunulmuştur [28].

2016 yılında yapılan bir diğer çalışmada, UV ile kürlenebilen kaplamaların okta(metakriloksi) POSS (8M-POSS) veya okta(floroalkil) POSS (8F-POSS) ile modifikasyonu incelenmiştir. Ahşap ve alüminyum esaslı substrat olmak üzere iki çeşit kaplama formülasyonu kullanılmıştır. POSS ile modifikasyon sinerjik etkiye sebep olup, kaplanan yüzeyin hidrofobik özelliği gelişmiş ve POSS karışımlarının çizilme sertliği, sade POSS ile karşılaştırıldığında iyileşmiştir. Temas açısındaki artışın, 8M-POSS agregatlarının yüzey pürüzlülüğünden kaynaklandığı ve 8F-POSS'a göre hidrofobik özellikte daha fazla artış sağladığı gözlemlenmiştir. Az oranda (%1,5-3) POSS kullanılmasıyla yüzey hidrofobikliği (%60) ve çizilme sertliğinin (%400) önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir [23].

Allen ve arkadaşları, POSS'un kafes yapısı, fonksiyonel bağ veya grupları ve etkili bir çapraz bağlayıcı olmasından kaynaklı, hidrofilik eş monomer kullanarak polimerik film üretmişlerdir. POSS bileşiminin sahip olduğu bağ veya fonksiyonel gruplarla uyumlu birçok monomer, polimer, oligomer veya karışımları bulunmakta ve ıslanabilirlik, yapışma, viskozite, kürlenme hızı gibi özellikleri film oluşturularak modifiye edilebilmektedir. Eş monomer olarak seçilen PEG metakrilat, POSS ve fotobaşlatıcı UV ile kürlenerek film oluşturulmuş, polisülfon (PSF) üzerine kaplanmış ve kaplamanın ıslanabilirliğine temas açısı kullanılarak bakılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, kaplanmamış PSF, kaplanmış olan PSF ile karşılaştırıldığında protein yapışma direnci artmış, filmlerin hidrofilik özelliğe sahip olduğu, POSS'un kafes yapısı, fonksiyonel grupları ve çapraz bağlanmaya olan etkisi kanıtlanmıştır [108].

Özetlenen çalışmalardan da anlaşılacağı gibi POSS çoğunlukla kaplamalarda termal kararlılık ve mekanik özelliklerde iyileşme elde etmek amacıyla kullanılmıştır. Birkaç çalışmada ise çapraz bağ yoğunluğunu arttırdığı ve eş kürlenme ajanı olarak kullanılabilirdiği raporlanmıştır. Bu tez çalışmasının amacını oluşturan, hidrofobik POSS nanoparçacığı kullanılarak süperhidrofilik kaplama formülasyonlarının geliştirilmesiyle ilgili bir çalışmaya literatürde rastlanmamaktadır. Bu anlamda tez çalışması özgün değere sahiptir. Ayrıca hidrofilik kaplama solüsyonlarının

hazırlanması ve kaplanmasında izlenen yöntemin kolay uygulanabilir, hızlı ve maliyetsiz olması da avantaj sağlamaktadır. Literatürde kullanılan POSS'lar incelendiğinde, çoklu vinil grubu içerenlere az rastlanmaktadır. Çoklu vinil grupları içeren POSS ile süperhidrofilik kaplamanın hazırlandığı bir çalışma da literatürde mevcut değildir. Ayrıca bu tip POSS'lar ile peroksitli çapraz bağlama mekanizması araştırılmamıştır. Bu noktada, çalışma literatürdeki çalışmalardan farklılık göstermektedir. Literatürde POSS'ların süperhidrofilik kaplama formülasyonunda kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamaktadır.

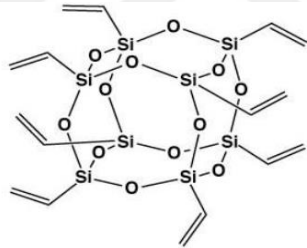
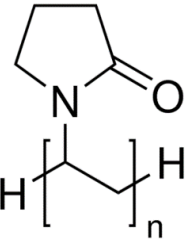
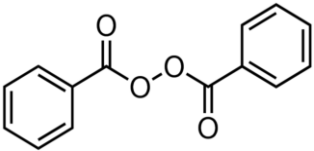


3. MALZEMELER, YÖNTEM VE DENEYSSEL TASARIM

3.1. Malzemeler

Kaplamanın yapılacağı malzeme olan poliüretan 1 mm çapa sahip, tetrahidrofuran (THF), kloroform gibi solventlerde çözünebilmektedir. Ayrıca %40 baryum sülfat ($BaSO_4$) dolgusu içermektedir. Türkiye'den temin edilmiştir.

Tablo 3.1. Kullanılan malzemelerin kimyasal yapısı ve özellikleri

Malzeme	Firma adı	Kimyasal Özellikler	Fiziksel Özellikler
Oktavinil-POSS	Hybrid Plastics Inc., USA		MA: 633,05 Çözündüğü solventler: THF, kloroform Görünüm: beyaz toz
Poli(vinil pirolidon)	Sigma Aldrich Inc., USA		MA: 40,000 Çözündüğü solventler: Alkoller, kloroform Görünüm: beyaz toz
Benzoil peroksit	Sigma Aldrich Inc., USA		MA: 242,23 Çözündüğü solventler: THF, kloroform, etanol Görünüm: Beyaz granüle toz

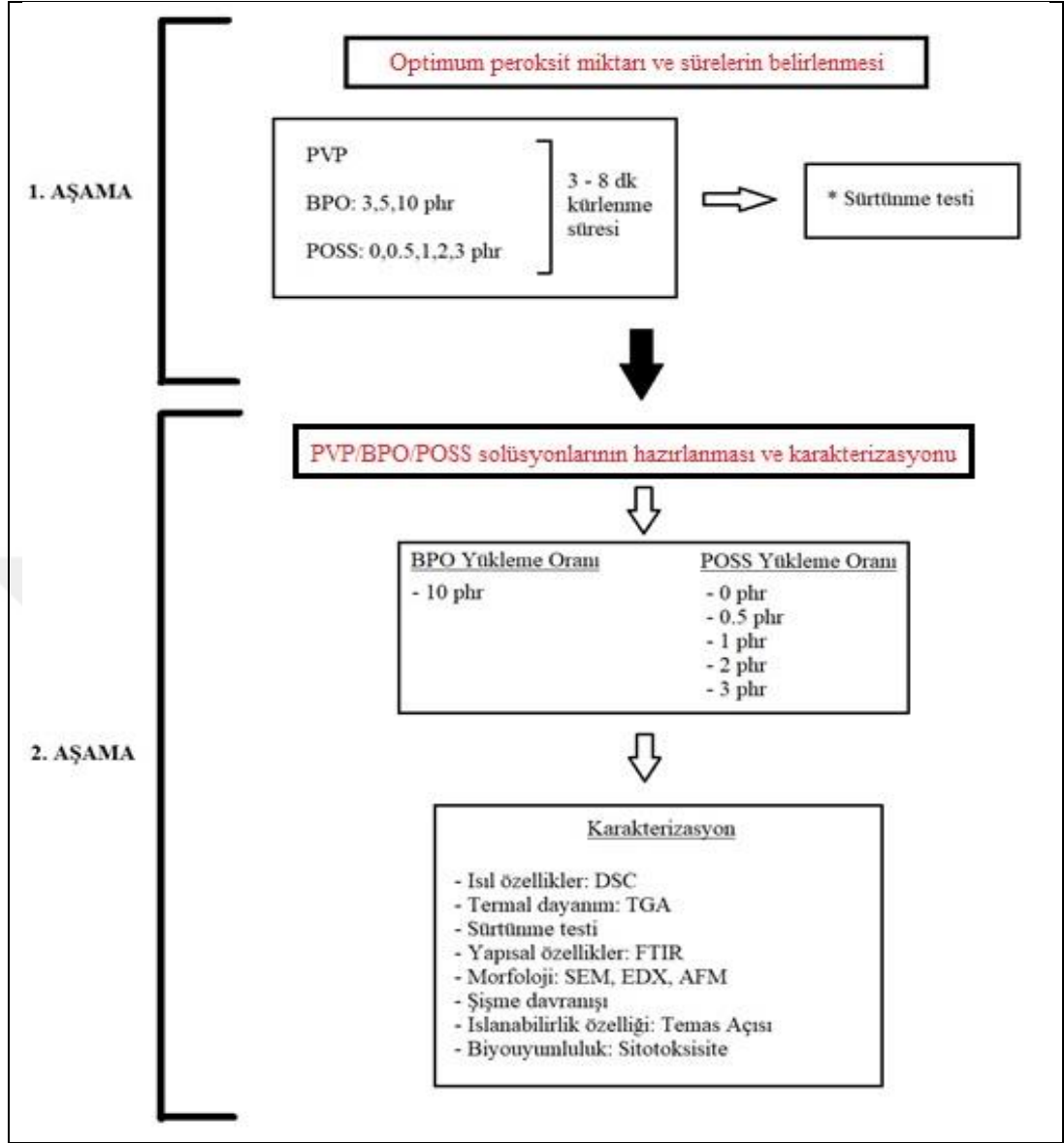
Nanoparçacık olarak oktavinil POSS (Hybrid Plastics Inc., USA) kullanılmıştır. POSS türü seçilirken PVP'nin çapraz bağlanması sırasında ağ yapısına doğrudan katılabilecek bir tür olmasına dikkat edilmiştir. Kullanılan malzemeler ve kimyasal yapıları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Çalışmada kayganlığı sağlayan madde PVP (K30) Sigma Aldrich'ten temin edilmiş, ortalama molekül ağırlığı 40,000 ve pudra formundadır.

Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan BPO (%75) da Sigma Aldrich'ten temin edilmiş ve içerisindeki su miktarı %25'tir.

3.2. Yöntem

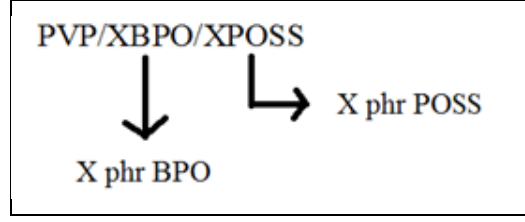
Tez çalışması iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada uygun peroksit miktarı ve kürlenme sürelerinin belirlenmesi amacıyla farklı yükleme oranlarında karışımlar hazırlanmış ve farklı kürlenme süreleri kullanılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplanan örnekler sürtünme testi yapılmış ve herbir solüsyona ait optimum kürlenme süreleri belirlenmiştir. Sonraki aşamada belirlenen peroksit miktarı ile POSS karışımları hazırlanmış ve optimum kürlenme sürelerine uygun olarak kürlenmişlerdir. Hazırlanan solüsyonların termal, şişme, morfolojik, ıslanabilirlik, toksisite ile kimyasal ve yapısal özellikleri incelenmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen aşamalar

3.2.1. Deneysel tasarım

Çalışmanın ilk aşamasında BPO oranı 3, 5 ve 10 phr, POSS oranı ise 0,5, 1, 2 ve 3 phr olacak şekilde tüm kombinasyonlar kullanılarak solüsyonlar hazırlanmıştır. Bu solüsyonlar arasından sürtünme sonuçları kıyaslanarak POSS içermeyen bir referans solüsyon belirlenmiş, POSS yükleme oranının etkisi referans solüsyon özellikleri ile kıyaslanması yoluyla değerlendirilmiştir. Ön çalışmalar sonucu belirlenen referans reçetede 100 phr PVP ve 10 phr BPO kullanılmıştır. Hazırlanan solüsyonların isimlendirilmesine yönelik örnek gösterim Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Solüsyonların isimlendirilmesi

Tablo 3.2’de çalışmanın ilk aşaması için hazırlanan solüsyonların formülasyonları ve isimlendirmeleri listelenmektedir.

Tablo 3.2. Çalışmanın ilk aşamasında hazırlanan karışımlar ve isimlendirme

PVP (phr)	BPO (phr)	POSS (phr)	İsimlendirme
100	3	-	PVP/3BPO
100	3	0,5	PVP/3BPO/0,5POSS
100	3	1	PVP/3BPO/1POSS
100	3	2	PVP/3BPO/2POSS
100	3	3	PVP/3BPO/3POSS
100	5	-	PVP/5BPO
100	5	0,5	PVP/5BPO/0,5POSS
100	5	1	PVP/5BPO/1POSS
100	5	2	PVP/5BPO/2POSS
100	5	3	PVP/5BPO/3POSS
100	10	-	PVP/10BPO
100	10	0,5	PVP/10BPO/0,5POSS
100	10	1	PVP/10BPO/1POSS
100	10	2	PVP/10BPO/2POSS
100	10	3	PVP/10BPO/3POSS

Çalışmanın diğer aşamasında ise hazırlanan her bir solüsyonun optimum kürlenme süresi tespit edilmiştir. Bu aşamada her bir solüsyon için 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 dk kürleme yapılmıştır.

3.2.2. Numunelerin üretimi

3.2.2.1. Kaplama solüsyonlarının hazırlanması

Kaplama solüsyonları, çözelti hazırlama tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Belirlenen miktarlardaki malzemeler etanol içerisinde koyulmuş ve oda sıcaklığında, 500 rpm hızla 2 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır (Şekil 3.3). Karıştırma sırasında çapraz bağlama ajanının çalışma sıcaklığı dikkate alınarak, bu işlem oda sıcaklığında yapılmış ve sıcaklığın yükselmemesine dikkat edilmiştir.



Şekil 3.3. Kaplama solüsyonlarının manyetik karıştırıcı ile hazırlanması

3.2.2.2. Kaplama ve kürleme prosesi

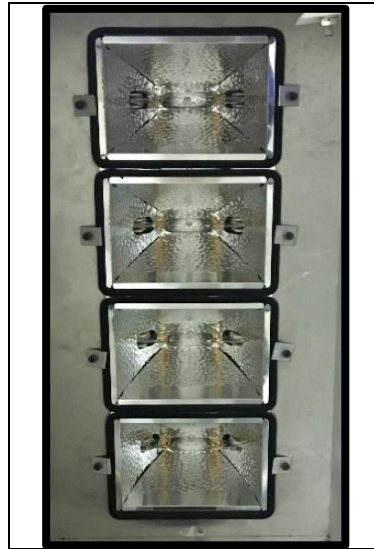
Hazırlanan solüsyonların poliüretan kateter üzerine kaplanması işlemi, daldırma ve sonrasında UV ışını ile kürlenme olacak şekilde iki aşamadan oluşmaktadır. Bu proses, Magnano Teknoloji Ticaret marka laboratuvar ölçekli UV kürleme cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Üzeri alkol ile silinmiş 25 cm uzunluktaki poliüretan kateter, hazırlanmış kaplama solüsyonuna daldırılıp ve 10 saniye bekletildikten sonra kürlenme prosesine hazır hale getirilir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Kürlenme prosesine hazır PU kateter

Kürlenme işlemi, Magnano Teknoloji Ticaret A.Ş.'ye ait olan, tüm yüzeyleri alüminyum ile kaplı kapalı bir cihaz içerisinde, 50°C sıcaklıkta ve Isolde marka, 300 W gücünde ve 400 nm dalga boyundaki 4 adet paralel bağlı UV lambalar ile yapılmaktadır (Şekil 3.5). Kürlenme prosesinde, optimum kürlenme süresi bulunması için süre çalışması yapılmıştır. Bu aşamada 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 dk denenmiştir.



Şekil 3.5. Paralel bağlı UV lambaları

3.2.3. Karakterizasyon

3.2.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri MettlerToledo DSC1 Star System cihazı kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan solüsyonların termal geçişlerinin değerlendirilebilmesi amacı ile 25-250°C aralığında 10°C/dak ısıtma hızında ve süpürücü gaz olarak azot kullanılarak DSC termogramları elde edilmiştir.

3.2.3.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Hazırlanan kaplamaların ısıl kararlılığı için termogravimetrik analizleri (TGA) (TA Q50) yapılmıştır. Analiz ortamı olarak azot kullanılan analizde numuneler 25 - 800°C aralığında 20°C/dak hızla ısıtılmışlardır.

3.2.3.3. Sürtünme testi

Kaplanan numuneler Devotrans marka BP D/DLC model çekme cihazıyla yapılmıştır (Şekil 3.6). Sürtünme testi, iki silikon elastomer ped arasından, 300 g yük altında yapılmıştır. Çekme hızı ise 400 mm/dk olarak belirlenmiştir. Sürtünme kuvveti değerlerinin elde edildiği bu testte her numune için 10 ve 30 kere çekilmesi ile ortalama sürtünme kuvveti değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.6. Sürtünme test cihazı ve kısımları

3.2.3.4. Şişme testi

Referans ve seçilmiş örnekler üzerine şişme dengesini sağlayacak miktarda saf su eklenerek, şişme yüzdesi hesaplanmıştır. Şişme yüzdesi, Bölüm 1'deki Eşitlik 1.7

kullanılarak hesaplanmıştır. Şişme yüzdesi de çapraz bağ yoğunluğuyla ilgili bilgi vermektedir.

3.2.3.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi

Hidrofilik kaplamanın çapraz bağlanması sırasında gerçekleşen yapısal değişiklikler Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometrisi (FTIR) ile yapılmıştır. Analiz için Perkin Elmer Spectrum 100 model FTIR kullanılmıştır. Örnekler ATR ünitesindeki elmas kristal üzerine yerleştirilmiş ve 700-4000 cm⁻¹ aralığında IR spektrumları alınmıştır.

3.2.3.6. Atomik kuvvet mikroskopu (AFM)

Hidrofilik kaplı numunelerin yüzeylerinin incelenmesi Atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ile yapılmıştır. Analiz için Nanosurf marka Flex-Axiom model AFM kullanılmıştır. Sonuçlar raporlanmıştır.

3.2.3.7. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

POSS parçacıkları içeren ve içermeyen kompozitlerin yüzey morfolojileri ve ara yüzey etkileşimleri Quanta 400F model alan emisyonu taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM) ile incelenmiştir. Hazırlanan numunelerin sürtünme testi öncesi ve sonrasında elde edilen yüzeylerin analizi yapılmış, ayrıca kaplama kalınlığı da ölçülmüştür. Analiz öncesinde numuneler altın-paladyum (Au-Pd) ile kaplanmış, sonuçlar raporlanmıştır.

3.2.3.8. Temas açısı

Örneklerin temas açısı ölçümleri KSV AttensionThetaLite model bir temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan numunelerin hidrofilitesinin belirlenmesi için deiyonize su kullanılmıştır. Test, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Örnek yüzeyi üzerine gösterge sıvısından 10 µl miktarında damlatılarak 5 farklı noktadan ölçüm alınmış, ortalama değerler raporlanmıştır.

3.2.3.9. Sitotoksosite testi ile biyoyumluluğun belirlenmesi

Referans solüsyon ve PVP/10BPO/3POSS kaplamaları için üç aşamalı sitotoksosite testi uygulanmıştır.

Polimere L929 fare fibroblast hücrelerinin tutunması ve sitotoksik etkisinin değerlendirilmesi için MTT (Thiazolyl Blue Tetrazolium Bromide) sitotoksosite testi ve canlı/ölü hücre boyaması yapılmıştır.

L929 fare fibroblast hücreleri T75 flask içerisine düşük glukoz içeren Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM) besiyerinde (%0,5 L-glutamin + %10 fetal sığır serumu + %0,1 Primocin + %1 Penisilin/Streptomisin) 37°C ve %8 CO₂ koşullarında inkübatörde kültüre edilmiştir. Her 3 günde bir besiyeri yenilenmiştir. Hücreler yeterli yoğunluğa geldikten sonra %0,05 tripsin/etilen diamin tetraasetik asit (EDTA) kullanılarak kaldırılıp sayılmıştır. Daha önceden 24-kuyucuklu plakaya kaplanmış olan örnek polimer, referans polimer ve kontrol grubu olarak da normal hücre kültürü polistireni (TCP) üzerine 25000 hücre/kuyucuk eklenip hücreler 72 saat boyunca inkübe edilmiştir.

24. ve 72. saatlerde MTT testi ve canlı/ölü hücre boyaması yapılmadan önce hücrelerin durumu ışık mikroskobu ile değerlendirilmiştir. 24. saat ve 72. saatlerde MTT testi ve canlı/ölü hücre boyaması (Molecular Probes Live/Dead Viability/Cytotoxicity Kit, for mammalian cells L3224) yapılmıştır. MTT testi için her bir kuyucuk 1 kez Hanks' Balanced Salt Solution with calcium (HBSS) ile yıkanmıştır. Yıkama sonrasında kuyucuklara 500 µl MTT solüsyonu (%10 MTT + %90 DMEM low glucose % FBS) koyulup karanlıkta 37°C sıcaklıkta %8 CO₂ içeren inkübatörde 4 saat inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonunda kuyucuklardan MTT solüsyonu çekilip üzerine 300 µl dimetil sülfoksit (DMSO) ilave edilmiştir. Formazan kristalleri dağıtıldıktan sonra 570 nm dalga boyunda (690 nm'ye karşı) absorbans okunmuştur.

Canlı/ölü hücre boyaması için ise öncelikle kuyucuklardaki besiyerleri çekilerek hücreler 1 kez HBSS ile yıkanmıştır. Ardından hücreler 2 mM ethidyum homodimer-1 ve 4 mM calcein AM içeren fenol kırmızısız DMEM besiyerinde, karanlıkta, oda sıcaklığında 30 dakika bekletildikten sonra kuyucuklar bir kez HBSS ile yıkanmış, hücrelerin floresan mikroskopta fotoğrafları çekilmiştir.

Polimere L929 fare fibroblast hücrelerinin sitotoksik etkisinin değerlendirilmesi için MTT sitotoksikite testi yapılmıştır.

L929 fare fibroblast hücreleri T75 flask içerisine düşük glukoz içeren DMEM besiyerinde ((%0,5 L-glutamin + %10 fetal sıgır serumu + %0,1 Primocin + %1 Penisilin/Streptomisin) 37°C ve %8 CO₂ ihtiva eden inkübatörde kültüre edilmiştir. Her 3 günde bir besiyeri yenilenmiştir. Hücreler yeterli yoğunluğu geldikten sonra %0,05 Tripsin/EDTA kullanılarak kaldırılıp sayılmıştır. L929 fare fibroblast hücreleri her bir kuyucuğa 20000 hücre olacak şekilde 96-kuyucuklu plakaya ekilmiş ve hücreler tutunana kadar 24 saat süresince düşük glukoz içeren DMEM besiyerinde 37°C ve %8 CO₂ ihtiva eden inkübatörde kültüre edilmiştir. Hücre tutunması gerçekleşikten sonra hücreler üzerine daha önceden 24-kuyucuklu plakaya kaplanmış referans ve örnek polimer kaplı kuyucuklarda 3 gün inkübasyon koşullarında bekletilmiş besiyerleri (6 cm² polimer 1 mL besiyerinde bekletildi) koyulup 24 saat inkübe edilmiştir. Kontrol grubu olarak aynı inkübasyon koşullarında kaplamasız kuyucuklarda 3 gün bekletilmiş besiyeri kullanılmıştır.

Örneklerin besiyerine salgıladığı ekstraktın hücreler üzerindeki sitotoksik etkileri 24.saat sonunda MTT testi ile değerlendirilmiştir. Başlangıç hücre sayısı (0. Gün) da MTT testi ile belirlenmiştir. MTT testi için her bir kuyucuk 1 kez HBSS ile yıkanmış, yıkama sonrasında kuyucuklara 100 µl MTT solüsyonu (%10 MTT + %90 DMEM low glucose % FBS) koyulup karanlıkta 37°C sıcaklıkta %8 CO₂ içeren inkübatörde 4 saat inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonunda kuyucuklardan MTT solüsyonu çekilip üzerine 200 µl DMSO ilave edilmiştir. Formazan kristalleri dağıtıldıktan sonra 570 nm dalga boyunda (690 nm'ye karşı) absorbands değerleri okunmuştur.

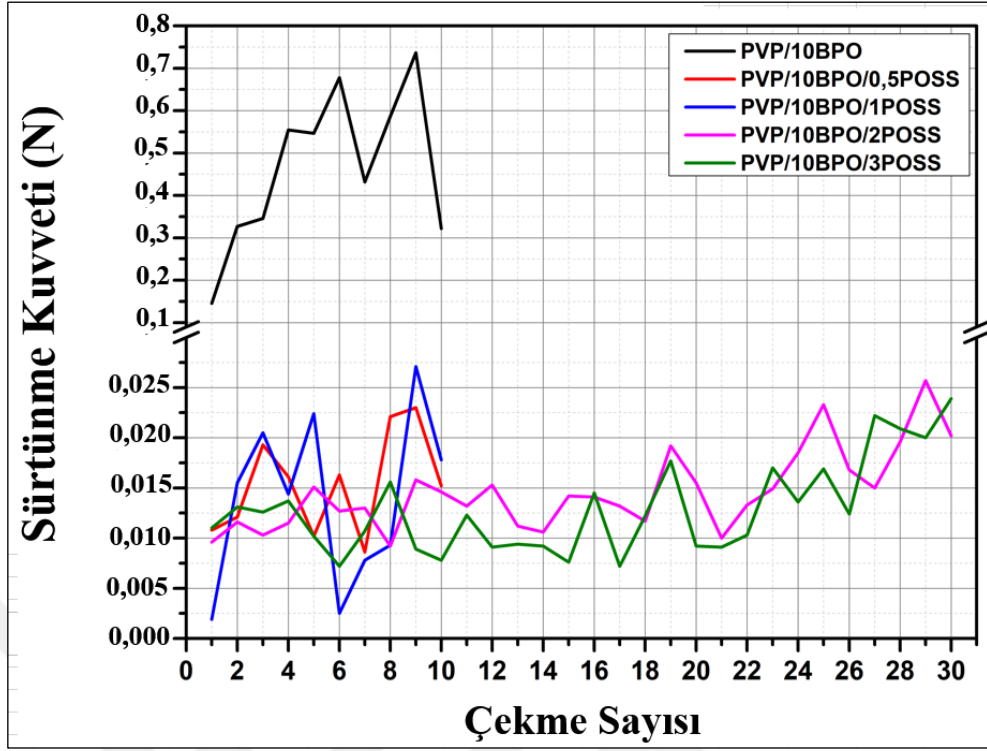
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneyler üç alt bölümde paylaşılmıştır. Çalışmanın ilk bölümünde, uygun peroksit miktarına karar vermek amacıyla hazırlanan karışımlara uygulanan sürtünme test sonuçları tartışılmıştır. Aynı zamanda bu kısımda süre çalışmasının test sonuçlarına etkisi de tartışılmıştır. İkinci kısımda belirlenen süreler kullanılarak hazırlanan kaplamaların ısıl, yapısal ve morfolojik özellikleri ile şişme derecesi incelenmiştir. Çalışmanın son bölümünde ise hazırlanan örneklerin temas açısı ölçümleri verilmiş ve biyouyumluluk sonuçları incelenmiştir.

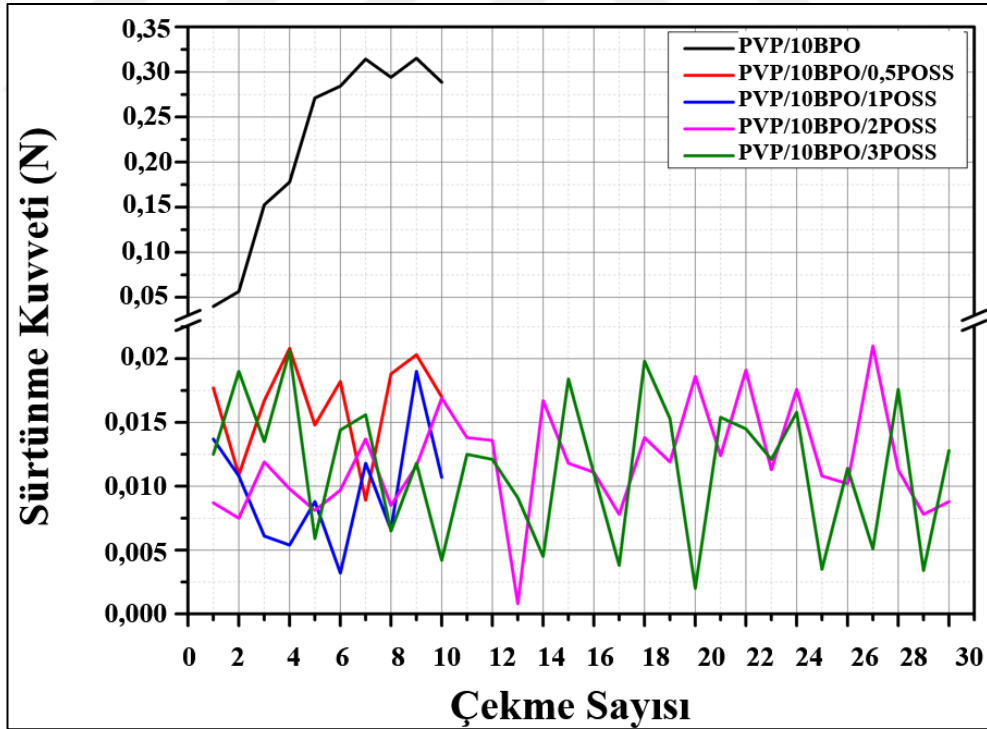
4.1. Peroksit Miktarı ve Pişme Sürelerinin Belirlenmesi

Bu aşamada farklı oranlarda POSS ve peroksit içeren solüsyonlar hazırlanmış, sürtünme testi ile kaplamaların optimum kürlenme süresi belirlenmiştir. Kürlenme davranışına göre de peroksit miktarı belirlenerek referans ve POSS katkılı formülasyonlar oluşturulmuştur.

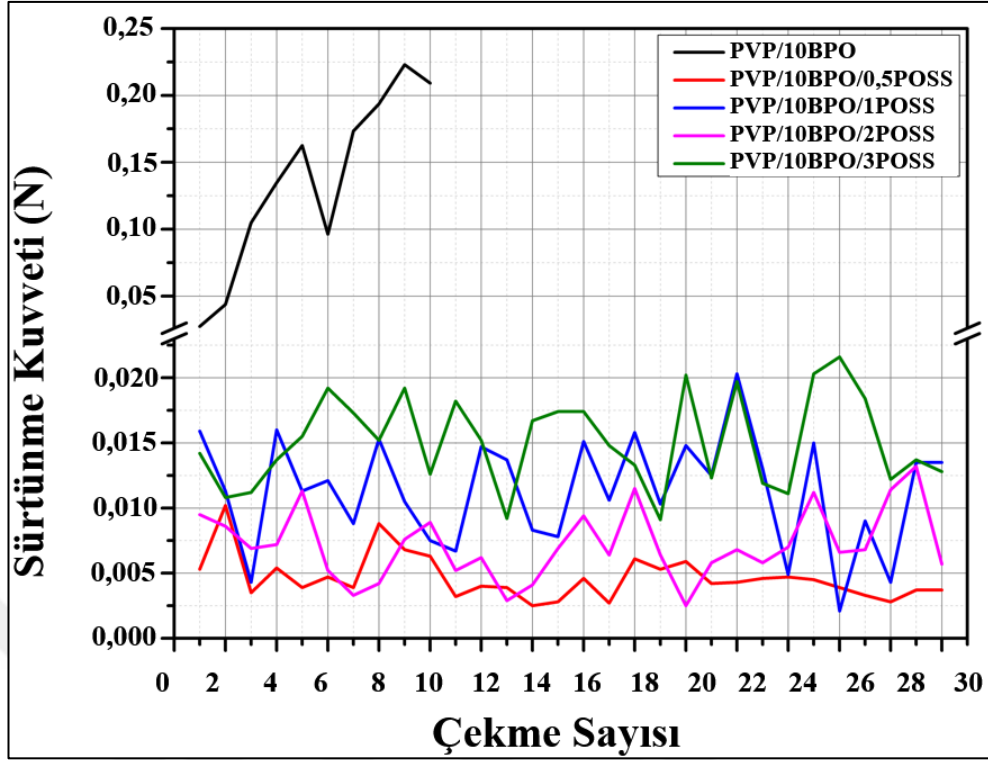
Hazırlanan tüm solüsyonlar için belirlenen sürelerde kürlenme işlemi yapılmıştır. Sürtünme testi, numunelerin sıyrılma durumlarına göre 10 veya 30 tekrar olacak şekilde uygulanmıştır. Sıyrılan numuneler 10, sıyrılmayan numuneler 30 tekrar olacak şekilde çekilmiştir (Tablo 4.1). Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'da seçili solüsyonlar için sırasıyla 3, 4, 5, 6, 7, 8 dakika kürlenme süreleri için sürtünme test sonuçları verilmiştir.



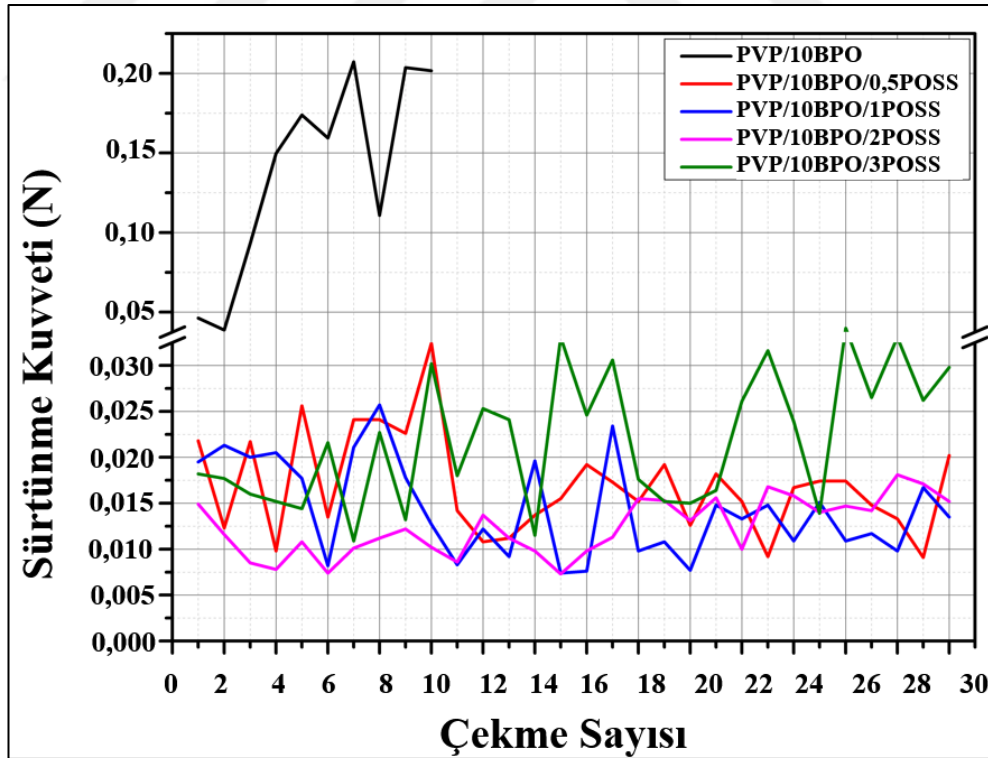
Şekil 4.1. 3 dakika kürlenmiş kaplamaların sürtünme testi sonuçları



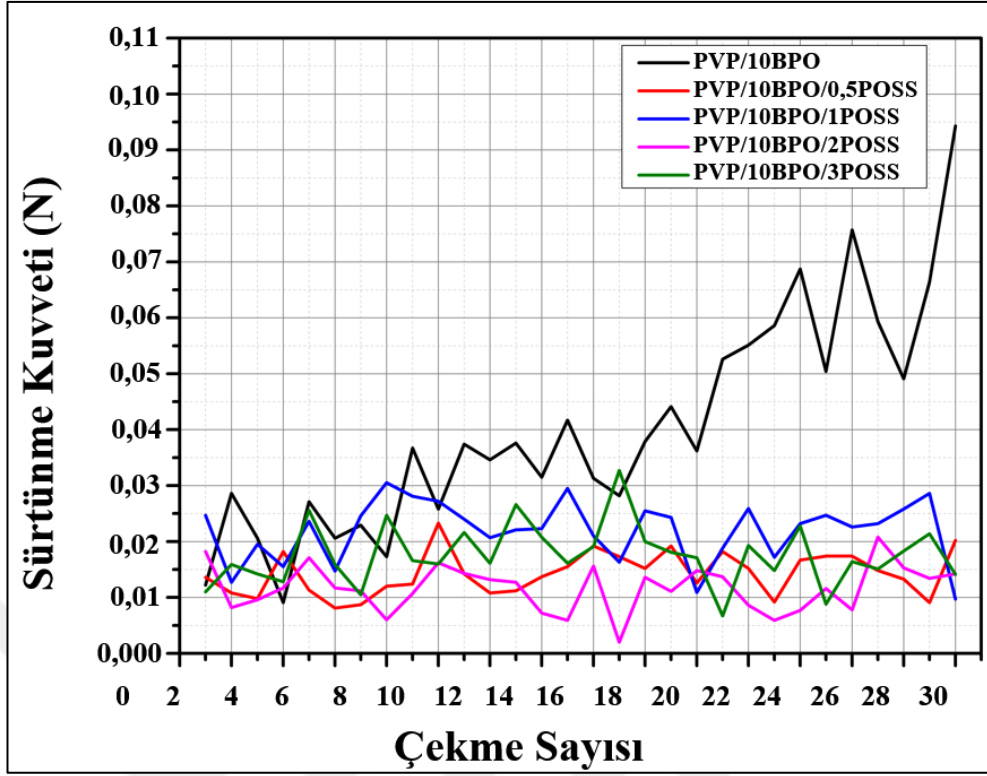
Şekil 4.2. 4 dakika kürlenmiş kaplamaların sürtünme testi sonuçları



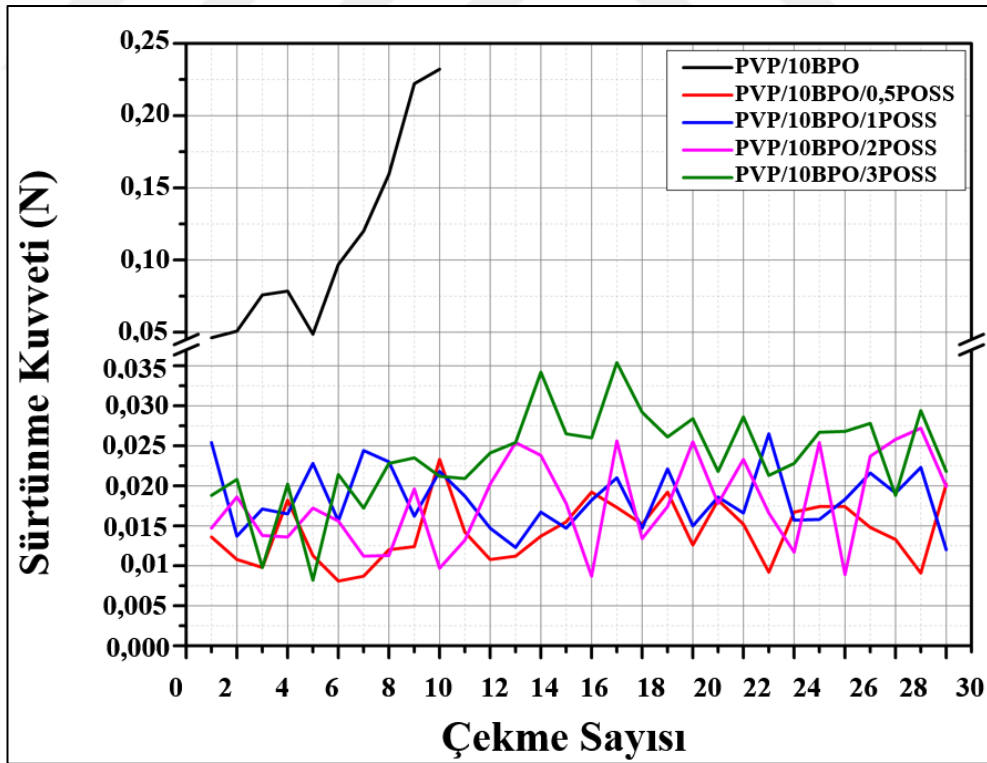
Şekil 4.3. 5 dakika kürlenmiş kaplamaların sürtünme testi sonuçları



Şekil 4.4. 6 dakika kürlenmiş kaplamaların sürtünme testi sonuçları



Şekil 4.5. 7 dakika kürlenmiş kaplamaların sürtünme testi sonuçları



Şekil 4.6. 8 dakika kürlenmiş kaplamaların sürtünme testi sonuçları

Kürlenme süresinin sürtünme testinde tekrarlanabilirliğine etkisi incelendiğinde 5, 6, 7 ve 8 dk kürlenmiş kaplamaların 3 ve 4 dk'ya göre daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Örneğin 3 dk kürlenmiş PVP/10BPO solüsyonunun 10 tekrar ortalaması 0,47 N olarak hesaplanırken, aynı solüsyon 7 dk kürlendiğinde 30 tekrar ortalaması 0,04 N olarak hesaplanmıştır. Kürlenme süresinin artmasıyla, sürtünme testinde tekrarlanabilirlik de kayda değer bir şekilde artmaktadır.

Tablo 4.1. Seçili solüsyonların kürlenme süresi ve tekrar sayılarındaki ortalama sürtünme kuvvet değerleri

Solüsyon	Sürtünme testi tekrarı	3 dk (N)	4 dk (N)	5 dk (N)	6 dk (N)	7 dk (N)	8 dk (N)
PVP/10BPO	10 tekrar	0,47	0,22	0,14	0,14	0,02	0,11
	30 tekrar	-	-	-	-	0,04	-
PVP/10BPO/0,5POSS	10 tekrar	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02
	30 tekrar	-	-	0,01	0,01	0,01	0,02
PVP/10BPO/1POSS	10 tekrar	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
	30 tekrar	-	-	0,01	0,01	0,02	0,02
PVP/10BPO/2POSS	10 tekrar	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	30 tekrar	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
PVP/10BPO/3POSS	10 tekrar	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
	30 tekrar	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02

POSS miktarının sürtünme test sonuçlarına etkisi incelendiğinde, aynı miktarda peroksit içeren solüsyonların POSS miktarı arttıkça, düşük kürlenme sürelerinde de sürtünme testinin tekrarlanabilirliğinin arttığı gözlenmiştir. Daha düşük miktardaki (3 ve 5 phr) peroksit ile hazırlanan referans solüsyonlarda kürlenme gözlenmediği için çalışmaların devamında peroksit miktarı 10 phr olarak sabitlenmiştir. Bununla birlikte, POSS içeren solüsyonların 3 ve 5 phr peroksit ile de kürlenebildiği görülmüştür (Tablo 4.2.).

Tablo 4.2. Farklı miktarlarda POSS ve peroksit içeren solüsyonların, farklı sürelerdeki ortalama sürtünme kuvvet değerleri

Solüsyon	Sürtünme testi tekrarı	3 dk (N)	4 dk (N)	5 dk (N)	6 dk (N)	7 dk (N)	8 dk (N)
PVP/3BPO	10 tekrar	0,23	0,4	0,29	0,15	0,3	0,19
	30 tekrar	-	-	-	-	-	-
PVP/5BPO	10 tekrar	0,3	0,29	0,38	0,31	0,11	0,09
	30 tekrar	-	-	-	-	-	-
PVP/10BPO	10 tekrar	0,47	0,22	0,14	0,14	-	0,11
	30 tekrar	-	-	-	-	0,04	-
PVP/3BPO/0,5POSS	10 tekrar	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,05
	30 tekrar	-	-	-	-	-	-
PVP/5BPO/0,5POSS	10 tekrar	0,05	0,04	-	-	-	-
	30 tekrar	-	-	0,02	0,03	0,04	0,04
PVP/10BPO/0,5POSS	10 tekrar	0,02	0,02	-	-	-	-
	30 tekrar	-	-	0	0,01	0,01	0,02
PVP/3BPO/1POSS	10 tekrar	0,03	-	-	-	-	-
	30 tekrar	-	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01
PVP/5BPO/1POSS	10 tekrar	0,03	-	-	-	-	-
	30 tekrar	-	0,03	0,01	0,02	0,01	0
PVP/10BPO/1POSS	10 tekrar	0,01	0,01	-	-	-	-
	30 tekrar	-	-	0,01	0,01	0,02	0,02
PVP/3BPO/2POSS	10 tekrar	0,02	-	-	-	-	-
	30 tekrar	-	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01
PVP/5BPO/2POSS	10 tekrar	-	-	-	-	-	-
	30 tekrar	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
PVP/10BPO/2POSS	10 tekrar	-	-	-	-	-	-
	30 tekrar	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
PVP/3BPO/3POSS	10 tekrar	-	-	-	-	-	-
	30 tekrar	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
PVP/5BPO/3POSS	10 tekrar	-	-	-	-	-	-
	30 tekrar	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
PVP/10BPO/3POSS	10 tekrar	-	-	-	-	-	-
	30 tekrar	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02

Çapraz bağılı solüsyonlarda POSS oranı arttıkça, kaplamanın daha düşük sürelerde de 30 tekrar sürtünme testine dayandığı gözlemlenmiştir. Örneğin; 3 dk kürlenmiş PVP/10BPO/0,5POSS solüsyonunun 10 tekrar ortalaması 0,02 N olarak hesaplanırken, yine 3 dk kürlenmiş PVP/10BPO/3POSS solüsyonunun 30 tekrar ortalaması 0,01 N olarak hesaplanmıştır. Bu durum, POSS'un eş kürlenme ajanı gibi davranarak kürlenme süresini azaltması ve çapraz bağ yoğunluğunu artırarak sürtünme testinin tekrarlanabilirliğini artırmasıyla açıklanabilir [101, 104, 107].

Elde edilen sürtünme sonuçları ve kürlenme davranışlarına göre referans solüsyon PVP/10BPO, referans ile karşılaştırılacak solüsyonlar ise PVP/10BPO/0,5POSS-1POSS-2POSS-3POSS olarak belirlenmiş ve çalışmanın devamında bu solüsyonlar kullanılmıştır.

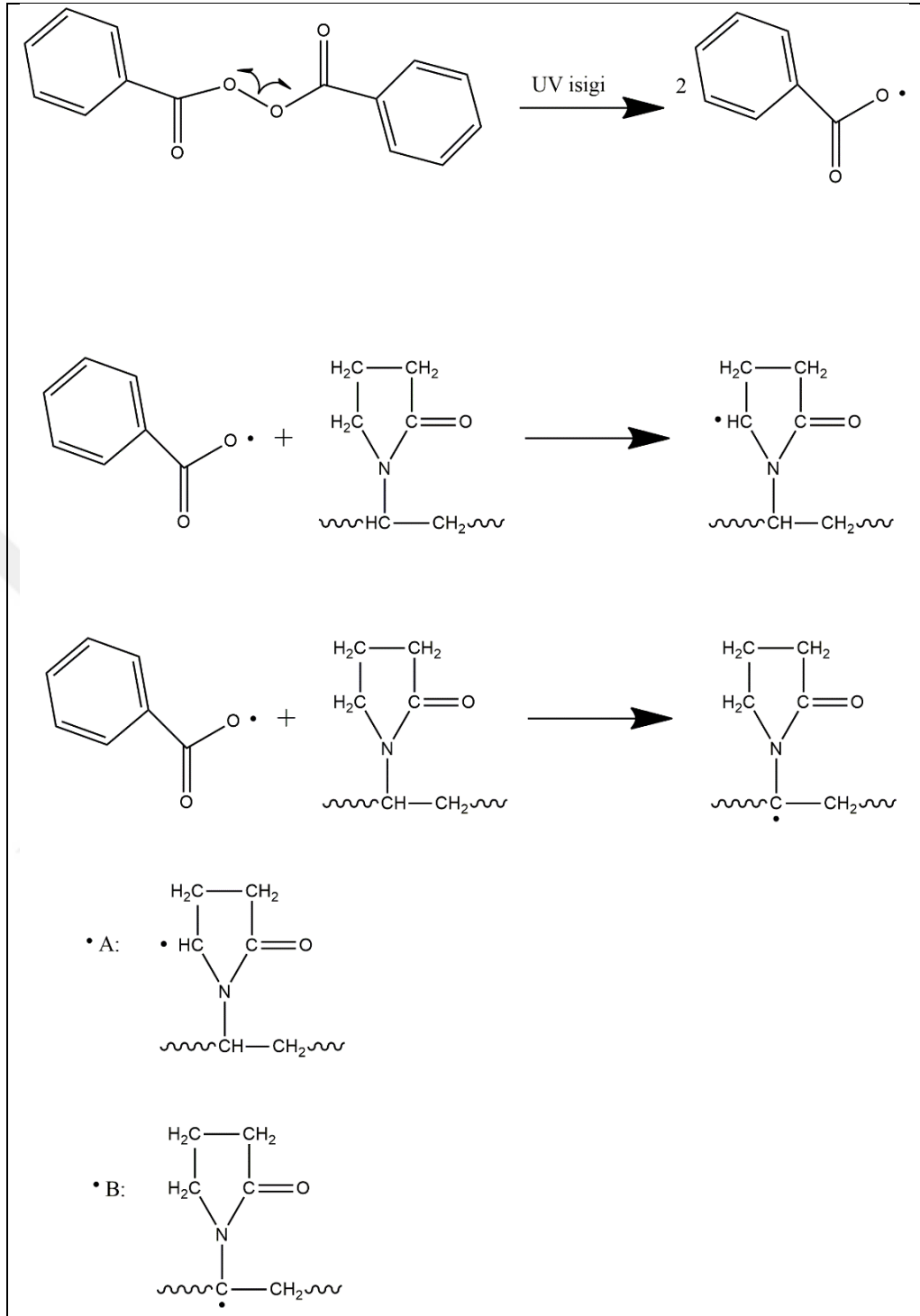
4.2. PVP/BPO/POSS Solüsyonlarının Karakterizasyonu

Bu bölümde belirlenen kürlenmiş kaplamaların yapısal, morfolojik ve şişme davranışları incelenmiş, POSS miktarının sonuçlara etkisi gözlemlenmiştir.

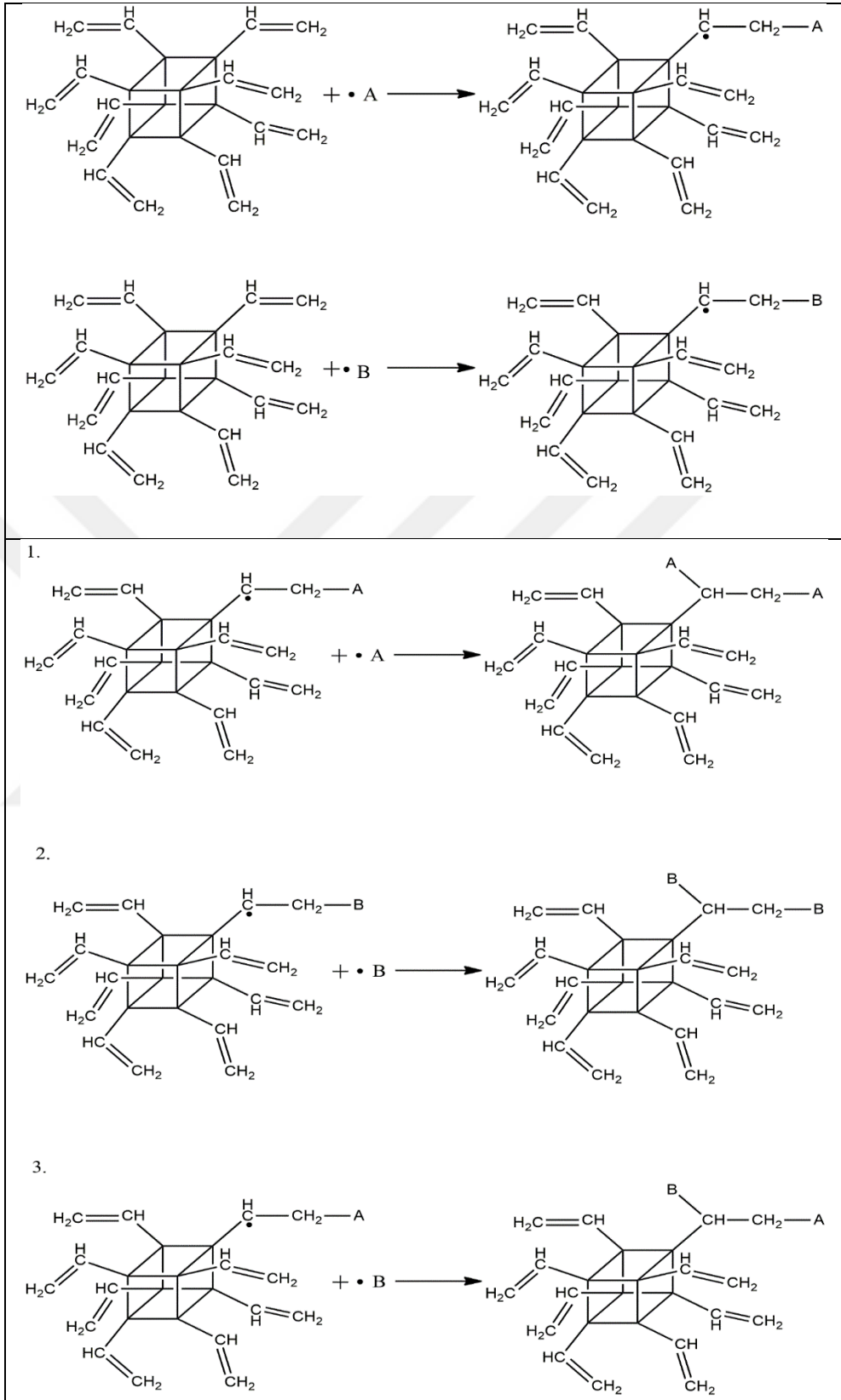
4.2.1. PVP/BPO/POSS reaksiyon mekanizması

PVP'nin peroksit ile çapraz bağlanma reaksiyonu çoklu bir mekanizma ile gerçekleşir. Mekanizmanın ilk aşamasında BPO, UV ışığı etkisiyle dekompoze olarak serbest radikaller oluşturur. Ardından serbest radikaller, azota bağlı -CH gruplarından H atomu koparır. Oluşan iki farklı aktif uç üzerinden, iki makro-radikalik PVP zincirinin birleşme reaksiyonu gerçekleşir ve çapraz bağılı PVP zincirleri oluşur (Şekil 4.7).

PVP/BPO/POSS reaksiyonunda ise peroksitin bozunmasıyla oluşan radikalın PVP ile reaksiyonuyla birlikte, POSS'un reaktif uçlarıyla reaksiyona girdiği düşünülmektedir. Ayrıca, oluşan radikalın -CH₂ gruplarından tercihen POSS'un yapısındaki -C=C- grubu ile de etkileşmeleri, bu reaksiyonun aktivasyon enerjisinin ilk reaksiyondan daha düşük olmasına bağlanabilir [109]. Bu sırada oluşan radikalik POSS'lar ise yerinde (in-situ) çapraz bağlayıcı olarak davranır. Reaksiyon mekanizması Şekil 4.8'de gösterilmektedir.



Şekil 4.7. PVP'nin BPO ile çapraz bağlanma mekanizması



Şekil 4.8. PVP/BPO/POSS arasındaki olası çapraz bağ reaksiyonları

4.2.2. PVP/BPO/POSS solüsyonlarının ısı özellikleri

Belirlenen kürlenmiş kaplamaların ısı özellikleri DSC ve TGA ile incelenmiştir.

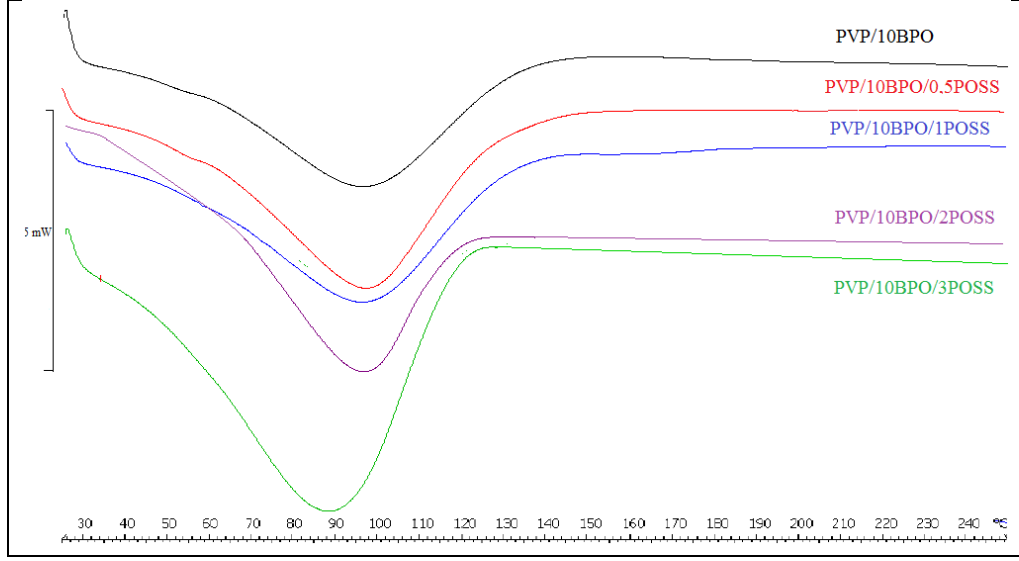
4.2.2.1. DSC ile ısı özelliklerinin incelenmesi

Kürlenmiş kaplamaların ısı özelliklerinin incelenmesi amacıyla DSC analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda kürlenmiş kaplamaların camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), su buharı sıcaklıkları (T_{H_2O-Vap}) ve su kaybı entalpileri ($\Delta H_{Su\ kaybi}$) elde edilmiştir (Tablo 4.3.).

Tablo 4.3. Kürlenmiş kaplamaların T_g , T_{H_2O-Vap} ve $\Delta H_{Su\ kaybi}$ değerleri

Solüsyon	T_g (°C)	T_{H_2O-Vap} (°C)	$\Delta H_{Su\ kaybi}$ (J/g)
PVP/10BPO	27	96	232
PVP/10BPO/0,5POSS	28	98	256
PVP/10BPO/1POSS	-	97	267
PVP/10BPO/2POSS	-	98	259
PVP/10BPO/3POSS	-	90	273

Kürlenmiş referans ve POSS içeren kaplamaların DSC termogramına bakıldığında genel olarak 60-120 °C aralığında su kaybı görülmektedir. Kürlenmiş numunelerde su kaybının görülmesinin sebebi, PVP'nin bünyesinde nem tutmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, entalpi değerlerinin POSS miktarıyla birlikte arttığı görülmektedir. Bu durum POSS'ların araya girerek PVP moleküllerinin birbirleriyle etkileşimini azalttığı için su molekülleriyle PVP'nin etkileşeceği yeni yerler açığa çıkmasıyla açıklanabilir (Şekil 4.9) [110].



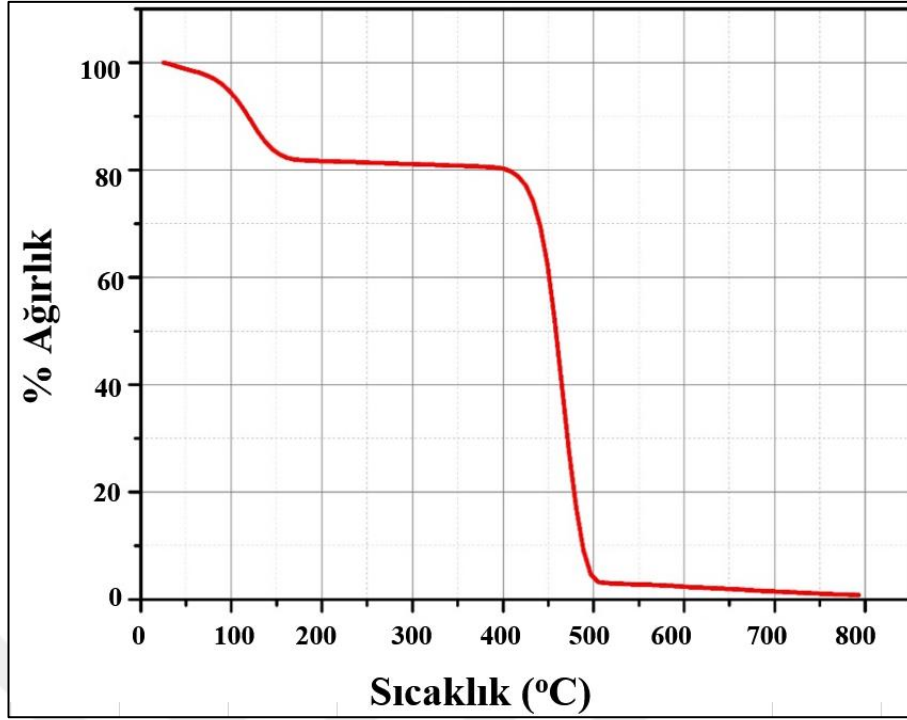
Şekil 4.9. Referans ve POSS içeren kaplamaların DSC analizi

4.2.2.2. TGA ile termal kararlılığın incelenmesi

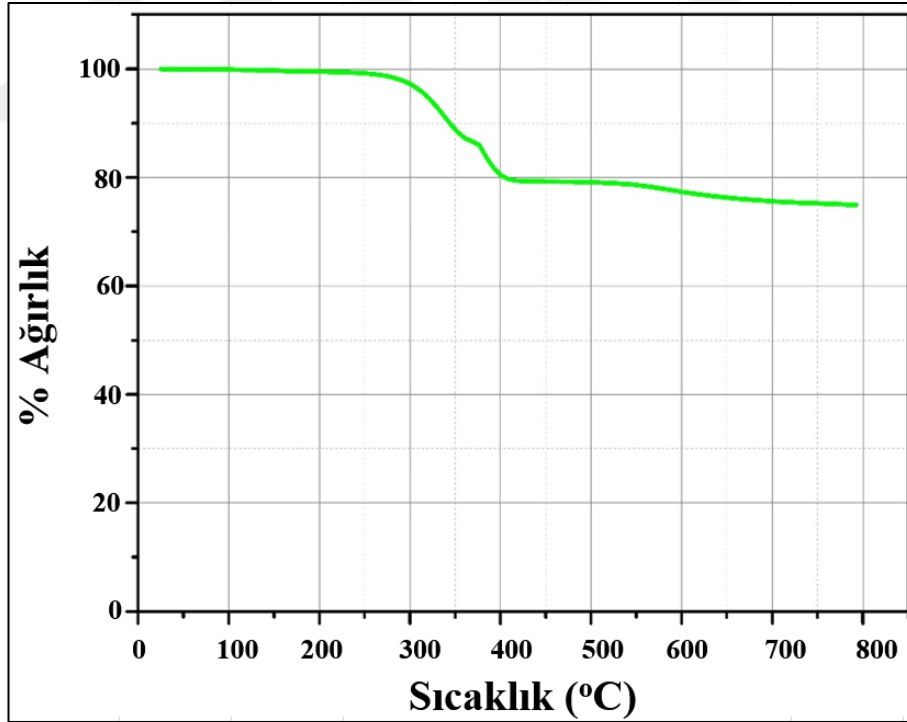
Çalışmada kullanılan PVP ve POSS ile seçilmiş kaplamaların termal kararlılıkları TGA analizi ile incelenmiştir. Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12’de PVP, POSS ve PVP/BPO/POSS kaplamalarına ait sıcaklık ile ağırlık kaybı değişimleri verilmiştir.

Saf PVP ve POSS’un TGA termogramlarına bakıldığında, ikisinin de dekompozisyonunun iki aşamada gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 4.10. ve Şekil 4.11). PVP’nin ağırlık kaybının 100°C’de başlaması bu kayıpların (%5,11) büyük oranda absorbe edilen rutubetin uzaklaşması sonucu gerçekleştiği düşünülmektedir. 400-500°C arasında ise PVP’nin termal bozunması (%95,4) gerçekleşmektedir [111, 112].

POSS’un TGA termogramına (Şekil 4.11.) bakıldığında, 250-400°C aralığında POSS’un süblimleşmeye uğradığı, 500-800°C aralığında ise polimer zincirlerinin kırılıp termal bozunmaya uğradığı görülmektedir [113, 114]. Bununla birlikte, 800°C’de kül içeriğinin yaklaşık %75 olması POSS’un termal dayanımının da bir hayli yüksek olduğunu göstermektedir [115].



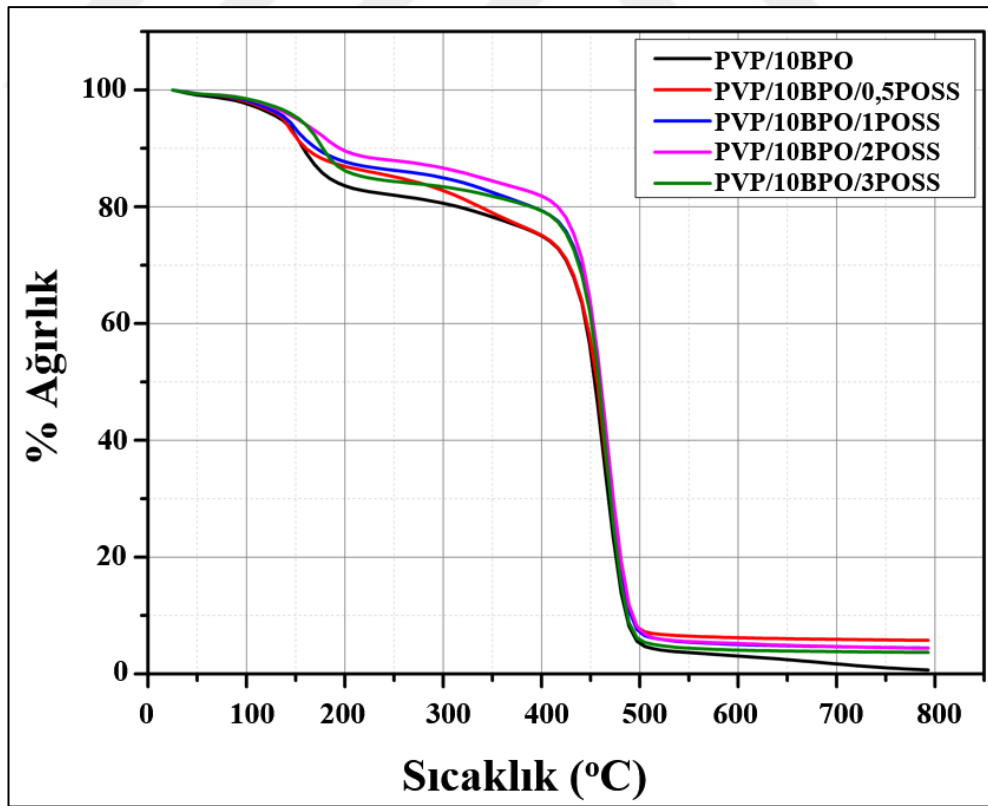
Şekil 4.10. PVP'nin TGA termogramı



Şekil 4.11. POSS'un TGA termogramı

Şekil 4.12'de referans ve farklı miktarda POSS içeren kaplamaların TGA termogramı gösterilmektedir. Tüm kaplamaların dekompozisyonunun iki aşamada gerçekleşmektedir. Referans numune olan PVP/10BPO'nun bozunma reaksiyonuna

bakıldığında, ağırlık kaybının büyük bir kısmı 400-500°C aralığında gerçekleşirken, diğer tüm kaplamalarda TGA eğrisinin daha yüksek sıcaklıklara doğru kayması, POSS parçacıklarının termal kararlılığı artırdığını göstermektedir. Literatürde POSS'un, kompozitlerin termal kararlılığını artırıcı etkisinden bahsedilmektedir [116-118]. Tablo 4.4'te verilen PVP/BPO/POSS kaplamalarının T_{d5} ve T_{d10} değerleri, POSS miktarı ile doğru orantılı bir şekilde artmıştır. Termal kararlılığın artması, POSS'un matristeki homojen dağılımı ve sağlam polimer/POSS bağlarının oluşmasına dayandırılmaktadır [116]. Tüm T_d değerleri, referans kaplamanın değerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Kalıntı kül yüzdesi ise POSS miktarının artmasıyla doğru orantılı bir şekilde azalmıştır. Bu durum, POSS nanoparçacıklarının hızlıca polimer yüzeyine göç etmesi ve süblimleşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzden de kalıntı kül miktarı POSS miktarı arttıkça azalmaktadır [113]. Literatürde POSS katkılı nanokompozitlerdeki düşük POSS içeriğinin termal kararlılığı etkin bir şekilde artırdığı ve bu etkisinden dolayı bazı uygulamalarda alev geciktirici olarak kullanıldığından da bahsedilmektedir [119].



Şekil 4.12. Referans ve farklı miktarlarda POSS içeren kaplamaların TGA termogramı

Tablo 4.4. PVP, POSS, referans ve PVP/BPO/POSS kaplamalarının belirli ağırlık kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar ve kalıntı kül yüzdesi

Solüsyon	T _{d5} (°C)	T _{d10} (°C)	Kalıntı Kül (%)
PVP	97	121	<1,0
POSS	321	345	74,9
PVP/10BPO	137	153	<1,0
PVP/10BPO/0,5POSS	137	161	5,7
PVP/10BPO/1POSS	137	169	4,4
PVP/10BPO/2POSS	153	177	4,4
PVP/10BPO/3POSS	153	193	3,7

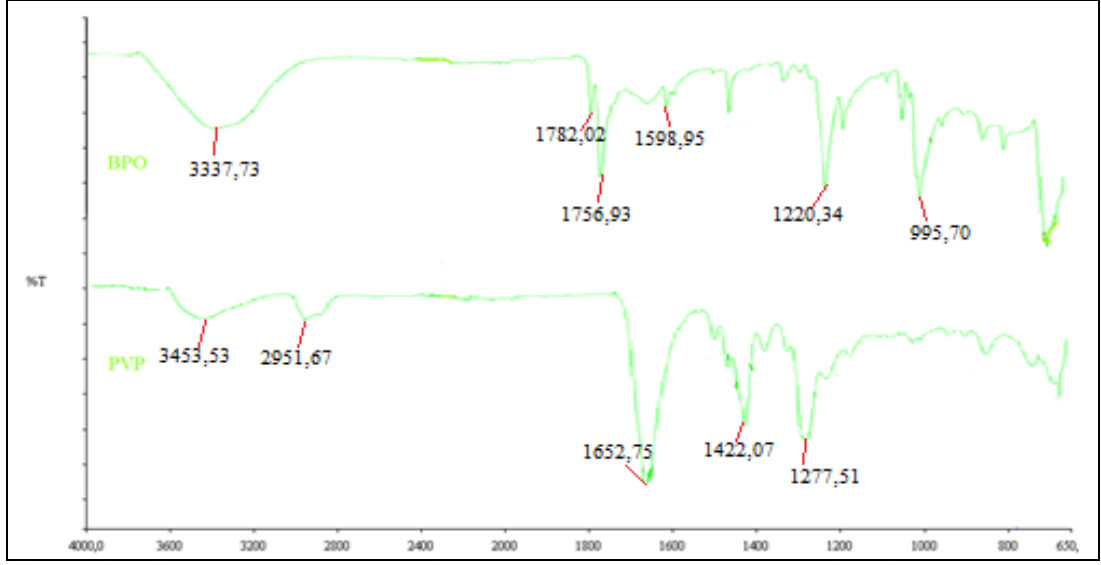
4.2.3. PVP/BPO/POSS solüsyonlarının yapısal özellikleri

Çapraz bağlanma sırasında gerçekleşen yapısal değişikliklerin incelenmesi amacı ile FTIR analizi yapılmıştır.

Çalışmada kullanılan PVP ve BPO'ya ait FTIR spektrumları Şekil 4.13'te verilmiştir. PVP'nin spektrumunda 3453 cm⁻¹, 2951 cm⁻¹, 1652 cm⁻¹, 1422 cm⁻¹ ve 1277 cm⁻¹'de görülen absorpsiyon bantları ile BPO'nun spektrumunda 3337 cm⁻¹, 1782-1756 cm⁻¹, 1598 cm⁻¹, 1220 cm⁻¹ ve 995 cm⁻¹'de ön plana çıkan absorpsiyon bantları titreşim türleri Tablo 4.5'te açıklanmaktadır. PVP spektrumunda O-H gerilme titreşimine ait absorpsiyon bandı, PVP'nin nem tutma özelliğinden kaynaklanmaktadır. Çalışmada kullanılan BPO'nun %30'luk su içerdiği için, FTIR sonucunda O-H gerilme titreşim absorpsiyon bandına rastlanmaktadır.

Tablo 4.5. PVP ve BPO için FTIR analizinde elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri

Madde	Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim türü
PVP	3453	O-H gerilme titreşimi
	2951	Asimetrik CH ₂ esneme titreşimi
	1652	C=O deformasyon titreşimi
	1422	C-H gerilme titreşimi
	1277	C-N esneme titreşimi
BPO	3337	O-H gerilme titreşimi
	1782-1756	C=O gerilme titreşimi
	1598	Fenil halkası titreşimi
	1220	C-O gerilme titreşimi
	995	O-O gerilme titreşimi

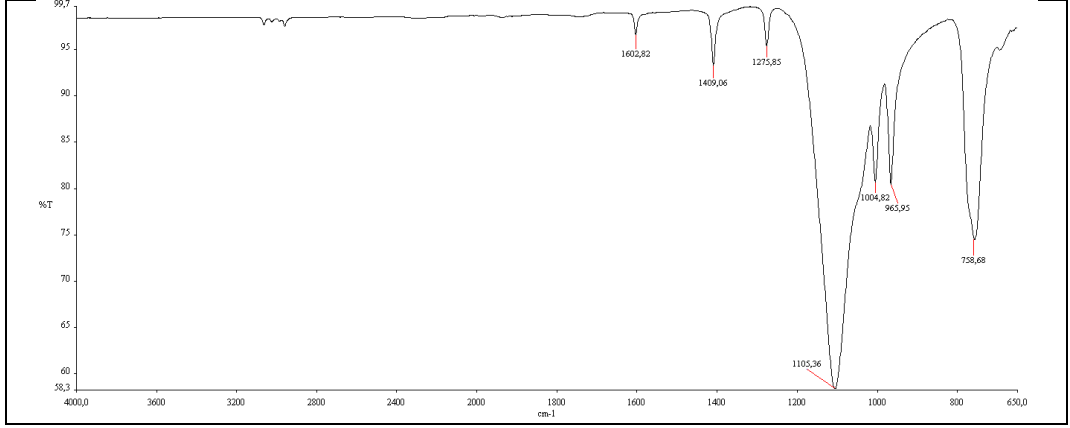


Şekil 4.13. PVP ve BPO'nun FTIR spektrumları

POSS'un spektrumunda (Şekil 4.14) 1602 cm^{-1} , 1409 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} , 1102 cm^{-1} ve 965 cm^{-1} 'de ön plana çıkan absorpsiyon bantları titreşim türleri Tablo 4.6'da açıklanmaktadır.

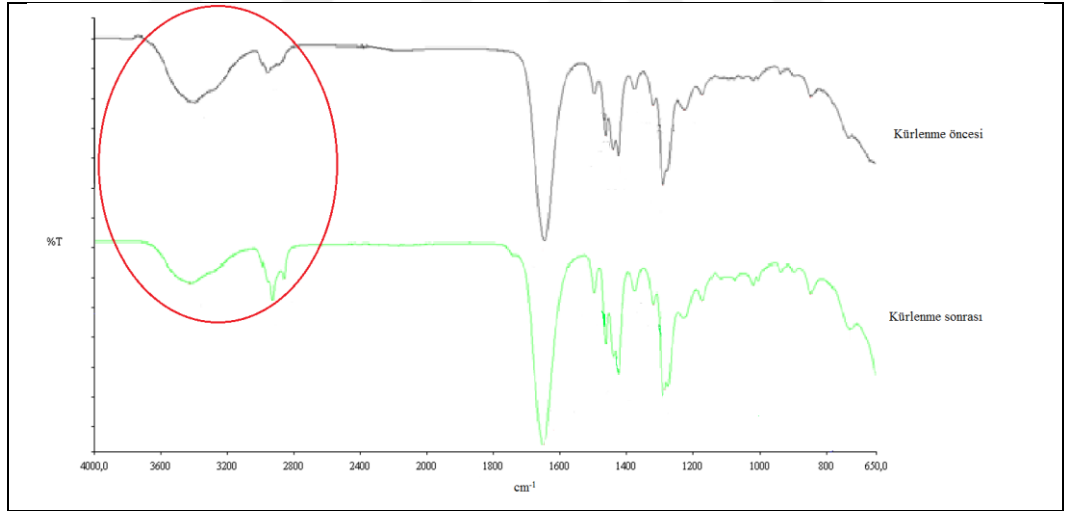
Tablo 4.6. POSS için FTIR analizinde elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri

Madde	Dalga sayısı (cm^{-1})	Titreşim türü
POSS	1602	C=C esneme titreşimi
	1409	CH ₂ düzlem içi yana sallanma titreşimi
	1275	C-H sallanma titreşimi
	1102-1004	Si-O-Si esneme titreşimi
	965	CH ₂ düzlem dışı öne-arkaya sallanma titreşimi



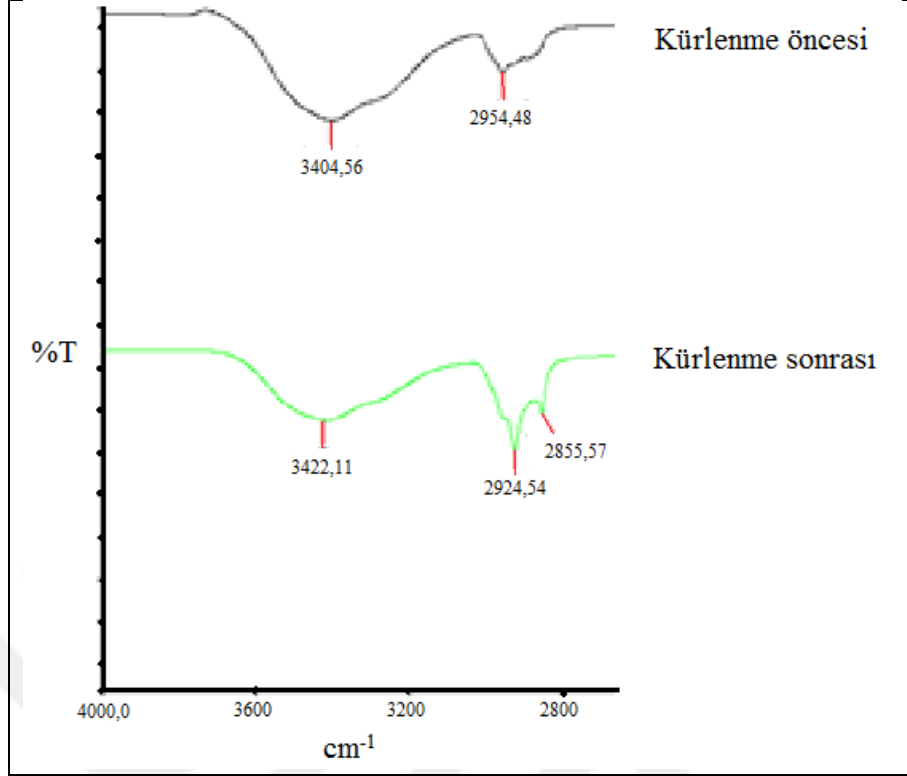
Şekil 4.14. POSS'a ait FTIR spekturumu

Çapraz bağlanma reaksiyonu sırasında kullanılan POSS'un bağ yapısı üzerindeki etkisini görebilmek amacıyla solüsyonların kürlenme öncesi ve sonrası spektrumları çekilmiş, referans ile karşılaştırılmıştır. Referans solüsyonun kürlenmesi ardından elde edilen spektrumda 3600 cm^{-1} ile 2800 cm^{-1} arasında yapısal değişimler görülmektedir (Şekil 4.15).



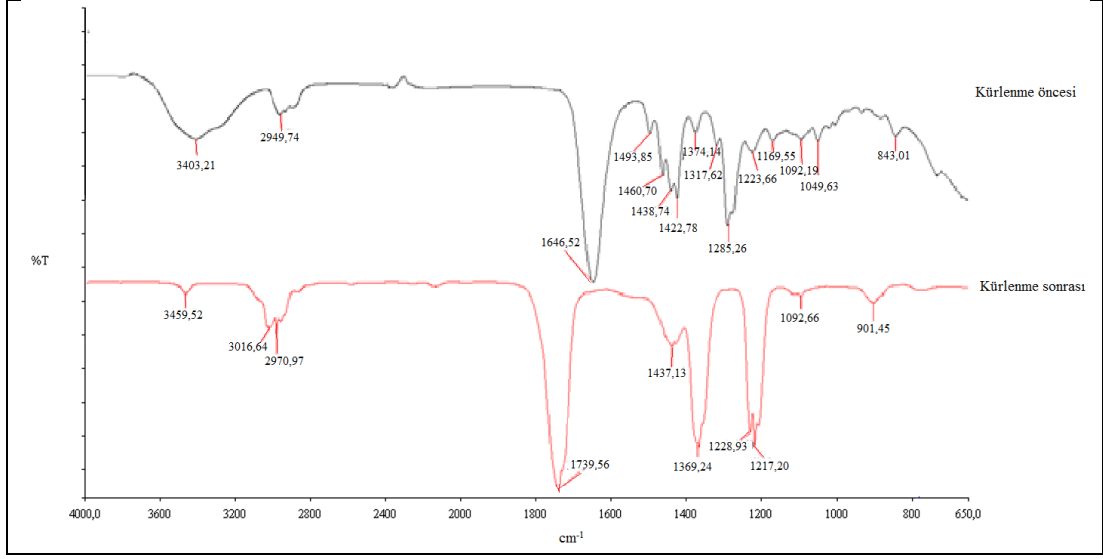
Şekil 4.15. Referans solüsyonun kürlenme öncesi ve sonrasındaki FTIR spekturumu

Değişimin meydana geldiği aralığa odaklanıldığında (Şekil 4.16), kürlenme öncesinde 2954 cm^{-1} 'deki pikin, kürlenme sonrasında 2924 ve 2855 cm^{-1} olacak şekilde çift pik yaptığı görülmektedir. Bu da PVP'nin metilen gruplarından çapraz bağlandığını göstermektedir. Bununla birlikte, kürlenme öncesi ile sonrası arasında büyük bir değişim görülmemektedir.



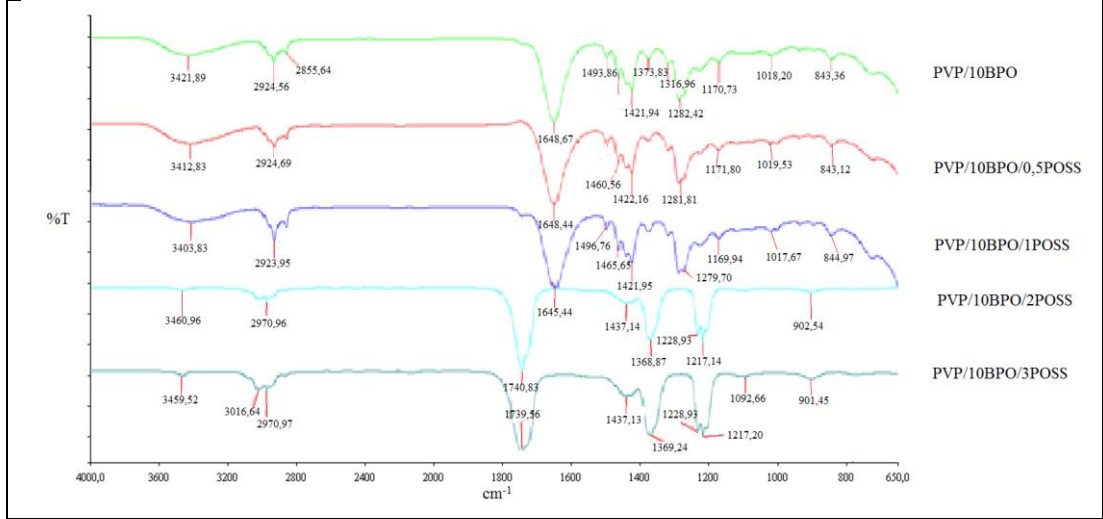
Şekil 4.16. Referans numunenin FTIR spektrumunda 3600 cm^{-1} ile 2800 cm^{-1} arasında yapısal değişimler

PVP/10BPO/3POSS solüsyonuna ait FTIR spektrumu Şekil 4.17’de gösterilmektedir. Kürlenme sonrasında elde edilen spektrumda, 3600 ile 650 cm^{-1} arasında değişiklik görülmektedir. Kürlenme öncesinde 2949 cm^{-1} ’deki CH_2 esneme titreşim piki, referans örnekte olduğu gibi kaymaya uğramış ve çift pik haline gelmiştir. Kürlenme öncesinde 1646 cm^{-1} ’deki $\text{C}=\text{O}$ piki, kürlenme sonrasında kaymaya uğramış ve 1739 cm^{-1} ’da okunmuştur. BPO, PVP’nin azota bağlı karbonundan H kopartarak, yapının hareket kabiliyetini kısıtlamış, bu sebeple de $\text{C}=\text{O}$ pikinde kayma gözlenmiştir. Kürlenme öncesinde 1493, 1460 ve 1422 cm^{-1} ’deki $\text{C}-\text{H}$ piklerinin, kürlenme sonrasında 1437 ve 1369 cm^{-1} pikleri altında toplandığı görülmektedir. Aynı şekilde 1285 cm^{-1} ’deki $\text{C}-\text{N}$ piki, geriye doğru kayarak 1228 ve 1217 cm^{-1} ’de okunmuştur. Buradaki kaymanın sebebi ise, yukarıda bahsedildiği gibi, PVP ile BPO arasındaki reaksiyondan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.17. PVP/10BPO/3POSS solüsyonunun kürlenme öncesi ve sonrasındaki FTIR spektrumu

POSS'un reaksiyona katılmasıyla çapraz bağlanma mekanizmasının değiştiği spektrumların karşılaştırılması ile görülmektedir. Şekil 4.18'de referans ile birlikte tüm solüsyonların kürlenme sonrasındaki FTIR spektrumları karşılaştırılmaktadır. Referans kaplamada 1648 cm^{-1} 'de görülen C=O piki, POSS miktarı arttıkça ileri doğru kayarak 1739 cm^{-1} 'de görülmüştür. Bu bulgu, PVP'nin yapısında bulunan C=O bağının su varlığında hidrojen bağı yapmasıyla açıklanabilir [120]. Bununla birlikte, referans kaplamadaki 1493 , 1460 ve 1421 cm^{-1} 'deki C-H deformasyon piklerinin POSS miktarındaki artışla 1369 ve 1437 cm^{-1} bantları altında toplandığı görülmüştür. Bu durum, POSS miktarının artmasıyla, çapraz bağlanma reaksiyonu sonucu bağ yapısının değişiminden kaynaklanmaktadır [121]. POSS miktarının çapraz bağ üzerine etkisi bölüm 4.2.5'te detaylandırılmıştır. 1282 cm^{-1} 'deki C-N piki, POSS miktarındaki artışla kademeli olarak daha düşük bir dalgasayısı olan 1228 cm^{-1} 'e doğru kaymıştır. Bu durum, çapraz bağ yoğunluğu arttığından, polimer zincirlerinin etkisiyle C-N bağının zayıflamasından kaynaklanabilmektedir [111].



Şekil 4.18. Tüm kaplamaların FTIR spektrumu

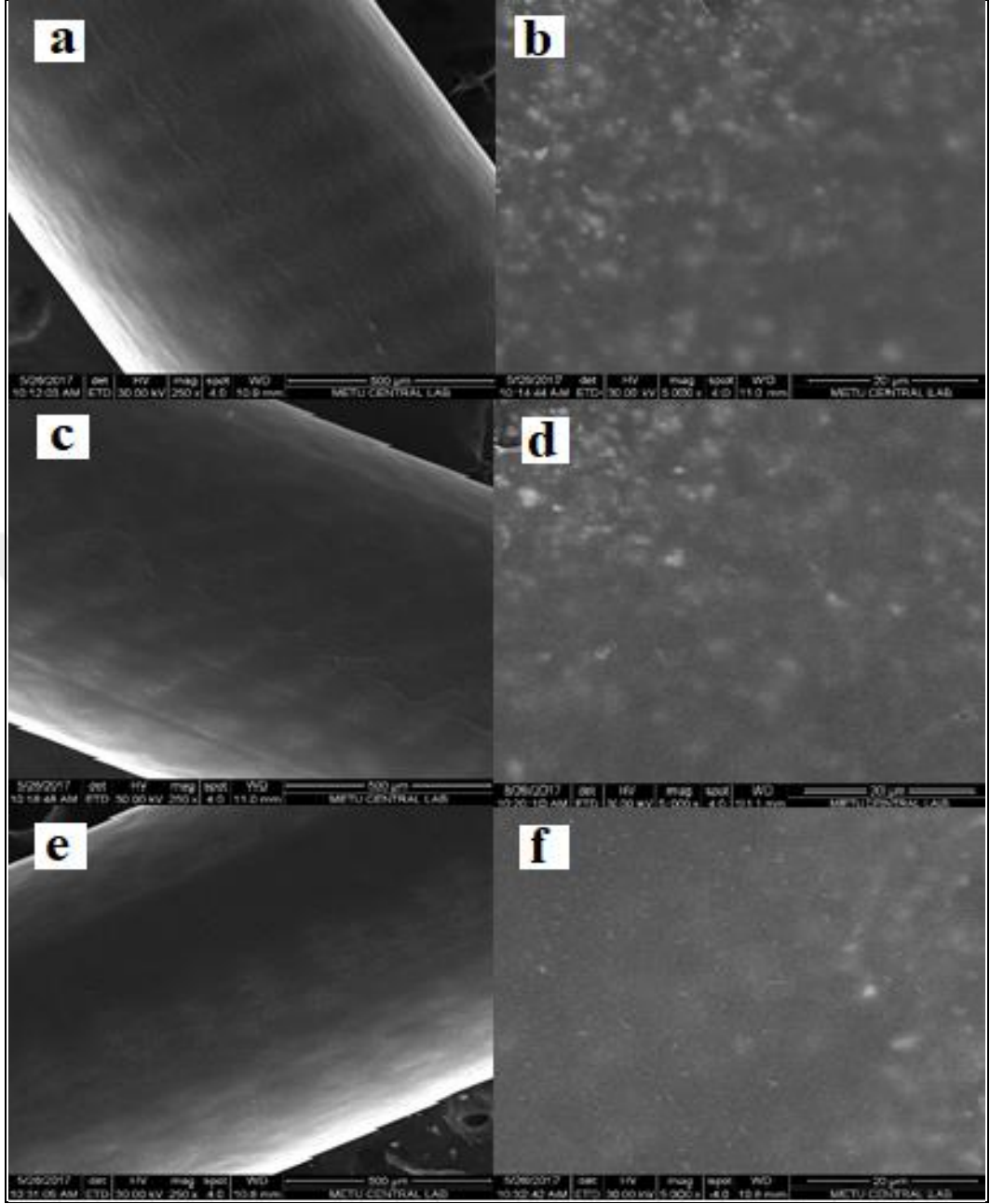
4.2.4. PVP/BPO/POSS solüsyonlarının morfolojik özellikleri

Belirlenen kürlenmiş kaplamaların morfolojik özellikleri SEM, EDX ve AFM ile incelenmiştir.

4.2.4.1. PVP/BPO/POSS solüsyonlarının SEM ve EDX ile karakterizasyonu

Hazırlanan seçilmiş örneklerin yüzey morfolojisi ve kaplama kalınlığı SEM ile ölçülmüştür. Yüzey morfolojisi için sürtünme testi uygulanmamış ve 30 kez çekmeye maruz kalmış örneklerin yüzeylerinde farklı büyütme oranlarında görüntüler elde edilmiştir.

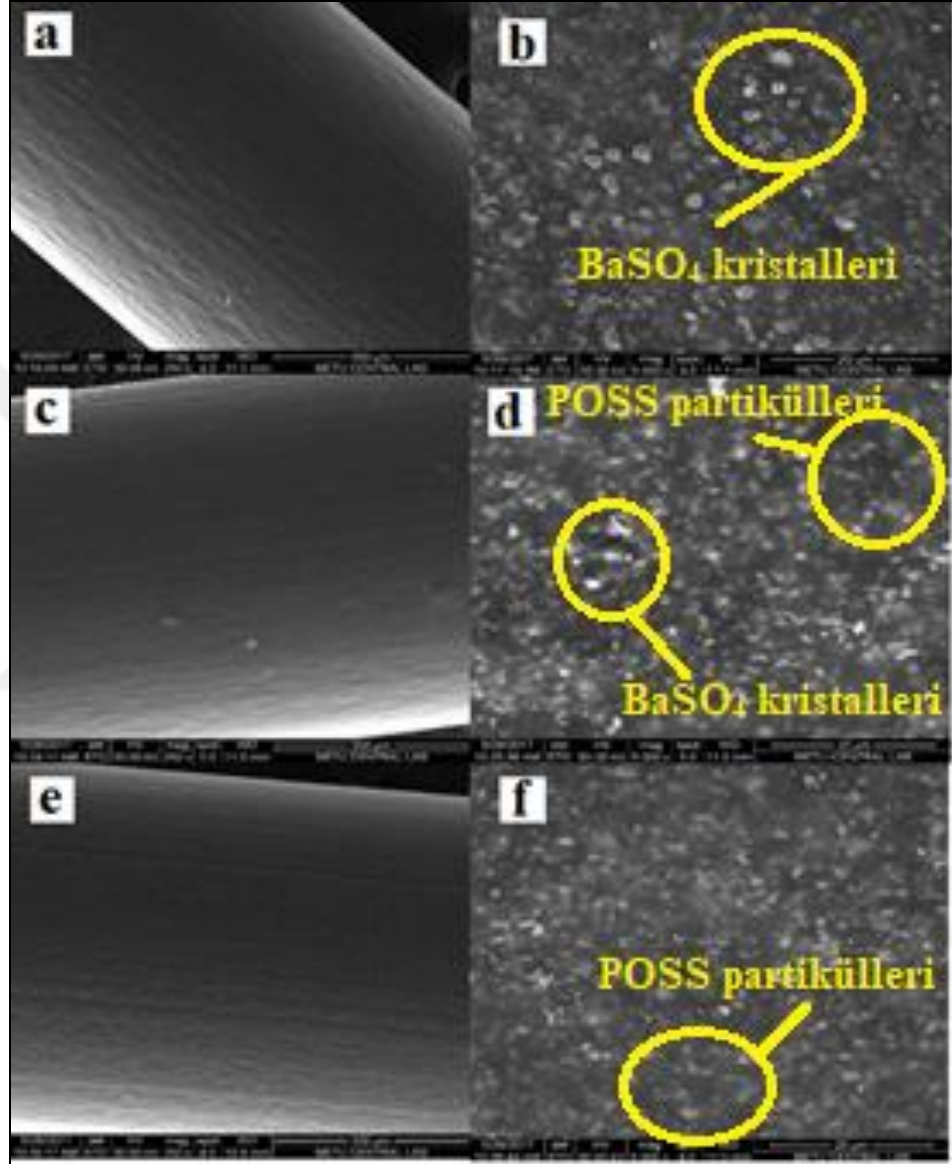
Genel olarak, polimer karışımlarında iyi performans elde etmek için, dağılmış faz parça boyutunun küçük ve homojen dağılım göstermesi önemlidir. Bu durum, iyi arayüzey yapışması varlığında ve yüzey gerilmenin düşürülmesi ile sağlanabilmektedir [122, 123]. Şekil 4.19'daki sürtünme testine maruz kalmamış numunelerin görüntülerine bakıldığında, yüzeylerin pürüzsüz olduğu görülmektedir. Burada hazırlanan kaplamanın homojen dağıldığı ve düzgün kaplandığı söylenebilir.



Şekil 4.19. Sürtünme testi uygulanmamış numunelerin SEM görüntüleri. a) PVP/10BPO x250 b) PVP/10BPO x5000 c) PVP/10BPO/1POSS x250 d) PVP/10BPO/1POSS x5000 e) PVP/10BPO/3POSS x250 f) PVP/10BPO/3POSS x5000

Şekil 4.20'de 30 kere çekmeye maruz kalmış numunelerin SEM görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 4.20-a ve Şekil 4.20-b'deki referans numunenin görüntülerine bakıldığında, POSS içeren numunelere göre daha fazla deforme olduğu görülmektedir. Şekil 4.20-c ve Şekil 4.20-d ile Şekil 4.20-e ve Şekil 4.20-f karşılaştırıldığında ise, POSS miktarı arttıkça yüzeydeki deformasyonun iyileştiği görülmektedir. Ayrıca, sürtünme testi sonrasında yüzeydeki $BaSO_4$ kristallerinin belirginleştiği

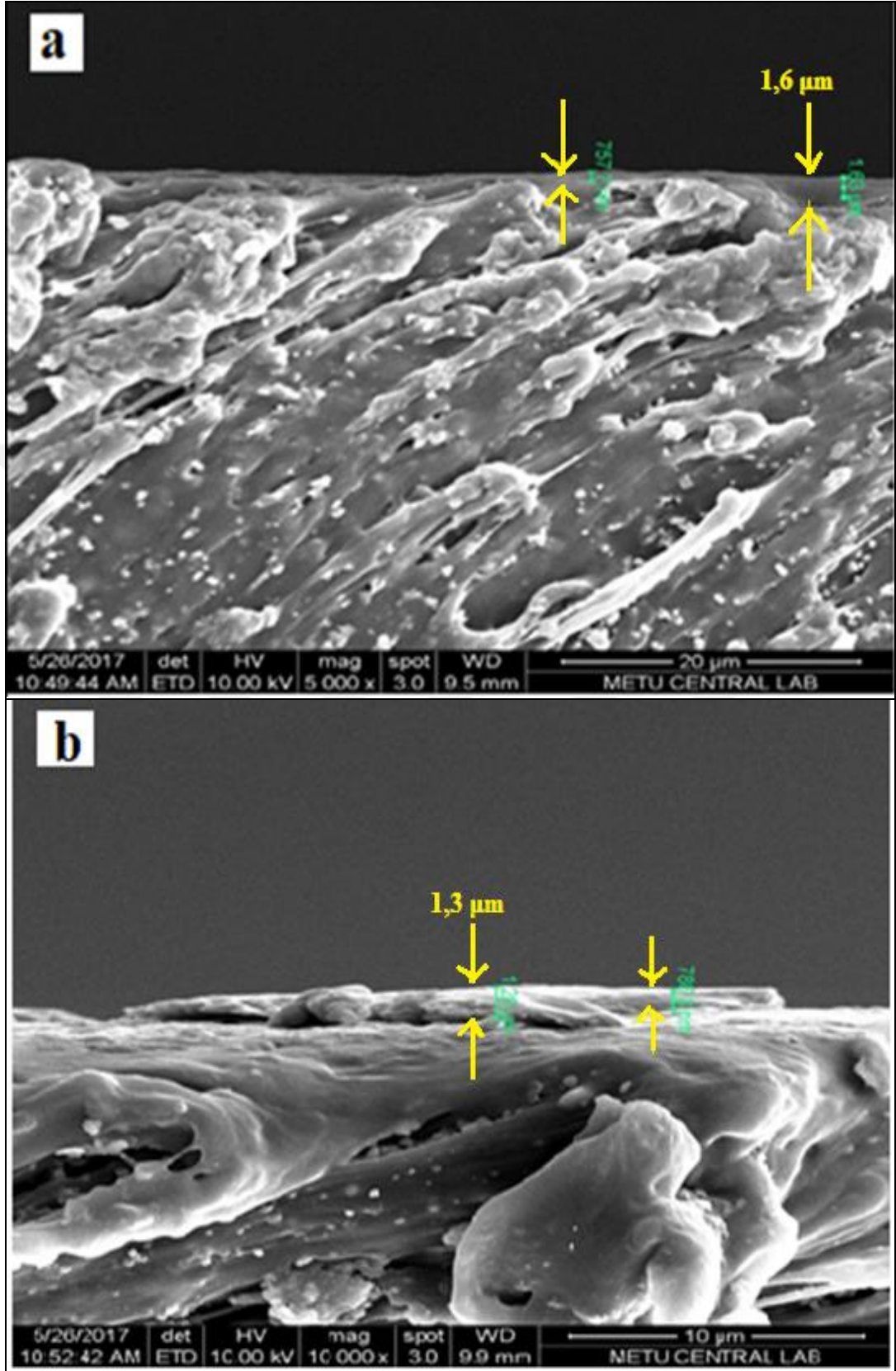
görülmektedir. Bununla birlikte, POSS'lara da rastlanmaktadır. Sürtünme test sonuçlarına bakıldığında ise POSS miktarı arttıkça, az miktardaki bağlayıcı miktarına rağmen, düşük sürelerde 30 çekmeye dayanabildiği belirtilmişti. Elde edilen görüntülerin de sürtünme testi sonuçlarını destekler nitelikte olduğu görülmektedir.



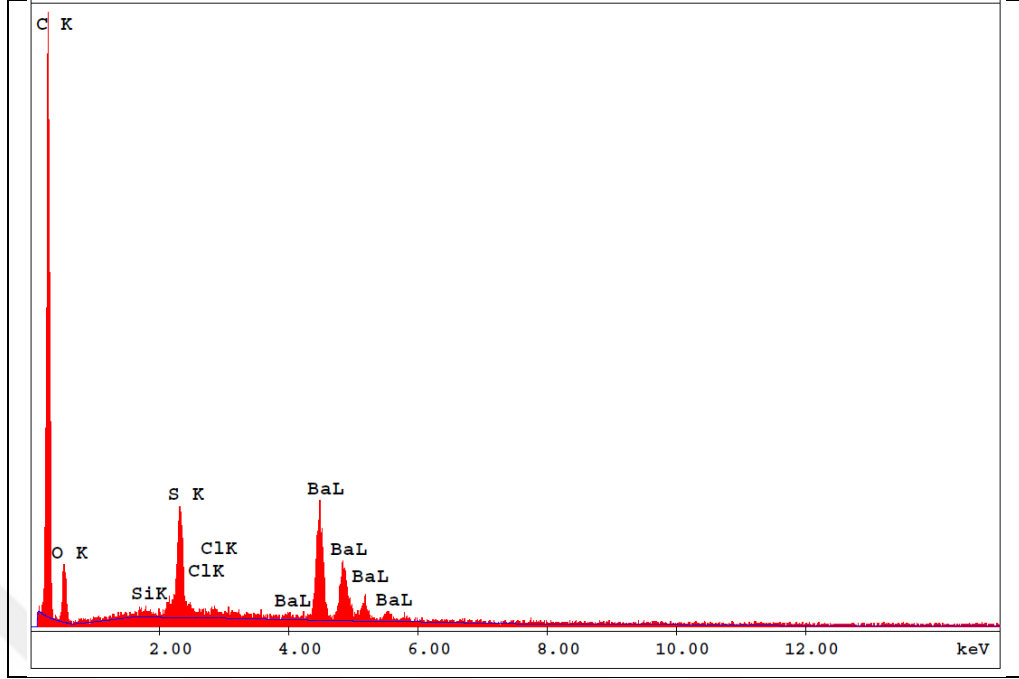
Şekil 4.20. 30 kez sürtünme testi uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri. a) PVP/10BPO x250 b) PVP/10BPO x5000 c) PVP/10BPO/1POSS x250 d) PVP/10BPO/1POSS x5000 e) PVP/10BPO/3POSS x250 f) PVP/10BPO/3POSS x5000

SEM analizi ile referans kaplama olan PVP/10BPO ve PVP/10BPO/3POSS kaplamalarının kalınlıklarına bakılmıştır (Şekil 4.21). POSS içeren örneğin kaplama kalınlık değeri, referansa göre bir miktar daha düşük çıkmıştır. Referansın kaplama kalınlığı ortalama 1,6 µm, POSS içeren örneğinki ise ortalama 1,3 µm olarak ölçülmüştür. Bu durum, POSS'un yüzeyle kuvvetli bağ oluşturması ve partikül-partikül arası etkileşimi bitirmesinden kaynaklı viskoziteyi düşürmesiyle açıklanmaktadır [116].

EDX ile yapılan elementel bileşim analizi sonucunda POSS içeren kaplamalarda Si elementine rastlanmıştır. Bununla birlikte EDX sonuçlarında yüksek oranda Ba elementine de rastlanmıştır. Bunun sebebi, kullanılan poliüretanların %40 Ba içermesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.22'de PVP/10BPO/3POSS kaplamasının EDX karakterizasyon sonuçları, Tablo 4.7'de ise analizde bulunan elementlerin kütlece ve atomik yüzdesi gösterilmektedir.



Şekil 4.21. PVP/10BPO ve PVP/10BPO/3POSS örneklerinin kaplama kalınlıkları. a) PVP/10BPO (x5000) b) PVP/10BPO/3POSS (x10000)



Şekil 4.22. PVP/10BPO/3POSS kaplamanın EDX karakterizasyon sonuçları

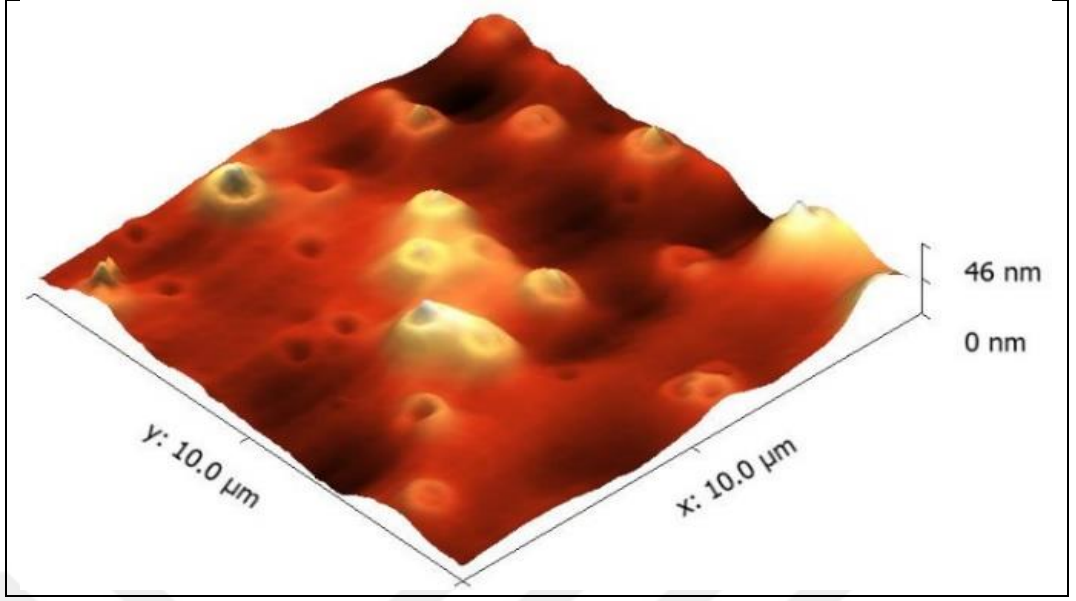
Tablo 4.7. EDX analizinde bulunan elementlerin kütlece ve atomik yüzdesi

Element	Kütlece Yüzde (wt%)	Atomik Yüzde (wt%)
C	77,65	89,68
O	9,46	8,20
Si	0,17	0,08
Ba	10,44	1,05

4.2.4.2. PVP/BPO/POSS solüsyonlarının AFM ile karakterizasyonu

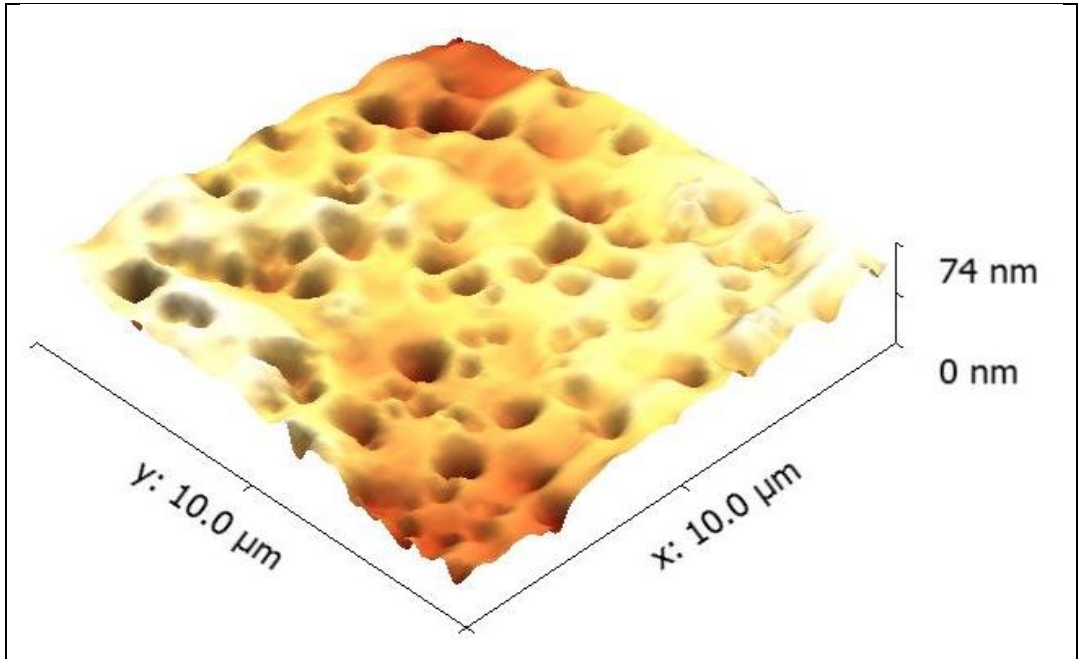
Seçilmiş örneklerin yüzey karakterizasyonu AFM ile incelenmiştir. Yapılan incelemede referans kaplama olan PVP/10BPO ve PVP/10BPO/3POSS kaplamaları karşılaştırılmış, elde edilen görüntülerin yüzey topolojisi tartışılmıştır. Tüm örneklerin 100 µm x 100 µm alanları taranmış ve bu alanların üç boyutlu yüzey görüntüsü elde edilmiştir.

Şekil 4.23'te referans kaplama olan PVP/10BPO solüsyonunun 3 boyutlu yüzey topolojisi gösterilmektedir. Yüzeydeki yer yer görülen çukurların çapraz bağlama noktaları olduğu düşünülmektedir. Bu noktalar şişmeye karşı direnç gösterdiklerinden diğer kısımlar kadar yüksek (şişmiş) değildir.



Şekil 4.23. PVP/10BPO kaplamasının 3 boyutlu yüzey topolojisi

Şekil 4.24'te PVP/10BPO/1POSS kaplamasının yüzey topolojisi görülmektedir. Burada da referansta olduğu gibi çukur noktalar mevcuttur. Bu noktaların miktarı referansa göre fazladır. Bu kısımların yine çapraz bağ noktaları, başka bir deyişle POSS kümelerini bulunabileceği yerler olabileceği düşünülmektedir. Bu kümeler 20-30 nm mertebesindedir.



Şekil 4.24. PVP/10BPO/3POSS kaplamasının 3 boyutlu yüzey topolojisi

4.2.5. PVP/BPO/POSS solüsyonlarının şişme davranışı

Seçilmiş kürlenmiş örneklerin çapraz yoğunluklarının belirlenebilmesi amacıyla şişme testi gerçekleştirilmiş ve şişme yüzdesi (ϕ) hesaplanmıştır.

Referans ve POSS içeren numunelere ait ϕ , m_0 ve m_t değerleri Tablo 4.8'de gösterilmektedir. Hidrojeller, su ile şişebilen 3 boyutlu ağ yapısına sahip polimerik malzemelerdir. Yüksek derecede çapraz bağlanmış hidrojeller daha sıkı bir örgüye sahiptir; çünkü çapraz bağlanan polimer zincirlerinin hareket kabiliyeti kısıtlıdır. Dolayısıyla daha az şişme eğilimine sahiptirler [124].

Kaplamalardaki POSS miktarındaki arttıkça ϕ değeri azalmaktadır. Bu durum ise POSS miktarı ile doğru orantılı olarak çapraz bağ yoğunluğunun da arttığını, bu yüzden şişmenin azaldığını göstermektedir. Sürtünme testi sonuçlarında ise, POSS miktarı arttıkça daha düşük sürelerde kürlenmenin gerçekleşmesi ve tekrar sayısının artması da çapraz bağ oranının arttığını göstermektedir.

Tablo 4.8. Referans ve seçilmiş kürlenmiş örneklerin şişme testi sonuçları

Solüsyon	m_0 (g)	m_t (g)	ϕ (%)
PVP/10BPO	1,6965	11,6971	589
PVP/10BPO/0,5POSS	1,7278	8,9913	420
PVP/10BPO/1POSS	1,3820	6,2997	356
PVP/10BPO/2POSS	1,9581	8,6277	341
PVP/10BPO/3POSS	1,2436	4,8562	290

4.3. PVP/BPO/POSS Solüsyonlarının Islanabilirlik Özelliği

PVP/BPO/POSS solüsyonlarının kürlenme sonrası ıslanabilirlik özelliği su temas açısı ölçümü ile belirlenmiştir. Temas açısının formülasyon ile değişim değerleri Tablo 4.9'da gösterilmektedir. Kaplama su ile aktifleştiği için temas açısı ölçümleri önce kuru halde, daha sonra ise ıslak halde yapılmıştır. Kaplamanın 5 farklı kısmından yapılan temas açısı ölçüm değerlerinin ortalaması alınarak Tablo 4.9'a eklenmiştir.

Tablo 4.9. Formülasyonların farklı sürelerdeki temas açısı ölçüm değerleri

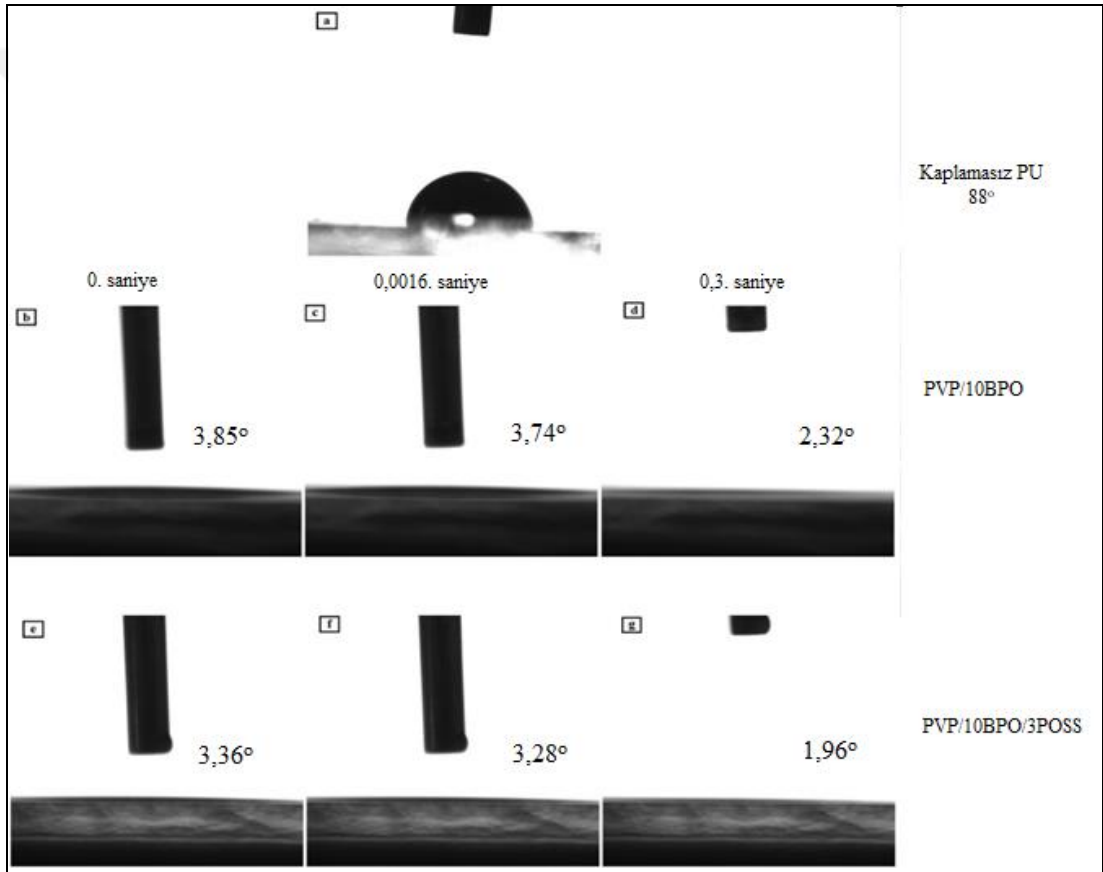
Solüsyon	Kuru Hal (°)	Islak Hal		
		0 saniyedeki temas açısı	0,02 saniyedeki temas açısı (°)	0,3 saniyedeki temas açısı (°)
Kaplamasız PU	88 ± 2	88 ± 2	88 ± 2	88 ± 2
PVP/10BPO	77 ± 1	3,85 ± 0,2	3,74 ± 0,1	2,32 ± 0,1
PVP/10BPO/0,5POSS	85 ± 1	3,24 ± 0,1	3,16 ± 0,1	2,88 ± 0,1
PVP/10BPO/1POSS	82 ± 1	3,17 ± 0,1	2,92 ± 0,1	2,17 ± 0,1
PVP/10BPO/2POSS	85 ± 1	3,23 ± 0,1	3,04 ± 0,1	1,76 ± 0,1
PVP/10BPO/3POSS	80 ± 2	3,36 ± 0,2	3,28 ± 0,1	1,96 ± 0,1

Kaplamanın süperhidrofilik özellik kazanabilmesi için 0,5 saniyeden daha az zamanda 5°'den daha küçük bir temas açısı değeri vermelidir [66]. Bu yüzden, 0,3 saniyede 20 görüntü çekilen bir metot belirlenerek temas açısı ölçümü yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara bakılırsa, kaplamasız PU, 88° temas açısına sahip olduğundan hidrofobik karakterli olduğu söylenebilir. Ayrıca kuru haldeki ölçümlere bakıldığında, temas açısı değerlerinin farklılık gösterdiği görülmekle birlikte yüzeyler hidrofobiktir. Kaplamasız PU en yüksek temas açısına sahiptir. Referans olan PVP/10BPO kaplama ise kuru haldeyken en düşük temas açısı değerini vermiştir. POSS içeren kaplamalara göre daha düşük temas açısına sahip olması, POSS'un hidrofobik karakterinden kaynaklanıyor olabilir.

Hidrofilik kaplama ıslandığında aktifleştiği için temas açısı ölçümlerini kuru halde yaptıktan sonra ölçüm yapılacak numune 10 s saf su içinde bekletilmiş ve daha sonra ölçümü yapılmıştır. Tüm numuneler, damlanın damlatıldığı ilk andan itibaren 5°'den daha küçük bir temas açısı değeri vermiş ve süperhidrofilik özellik göstermiştir. Şekil 4.25'te temas açısı ölçüm görüntüleri gösterilmektedir. Numuneler kompozisyona göre hidrofiliklik anlamında bir farklılığa sahip değildir.

Referans numunenin ıslatıldıktan sonraki ortalama ölçümlerine bakıldığında, 0. saniyede 3,85° temas açısı verdiği hesaplanmıştır. 0,016 s aralıklarla yapılan ölçümlerde, damlatılan saf suyun kısa zaman diliminde yüzeyde yayılarak temas açısını azalttığı görülmüş ve 0,3 saniyeye ulaştığında ise 2,32 ° temas açısı vermiştir.

POSS içeren kaplamaların temas açılarında bakıldığında ise POSS miktarındaki artışın, temas açısı sonuçlarını önce olumlu, daha sonra ise olumsuz etkilediği görülmüştür. Örneğin, PVP/10BPO/0,5POSS kaplamasının 0. saniyedeki temas açısı $3,24^\circ$ iken, PVP/10BPO/1POSS kaplamasının 0. saniyedeki temas açısı $3,17^\circ$, PVP/10BPO/3POSS kaplamasında ise bu açı $3,36^\circ$ olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte aynı kaplamaların 0,3 s sonraki temas açısı ölçümleri ise sırasıyla; $2,88^\circ$, $2,17^\circ$, $1,96^\circ$ olarak hesaplanmıştır. Bu durum, POSS'un hidrofobik karakterine rağmen, eş kütleme ajanı gibi davranarak hidrofilik özelliği iyileştirmesi ve belli bir miktar sonrasında ise hidrofobik özelliği artırması olarak açıklanabilir.

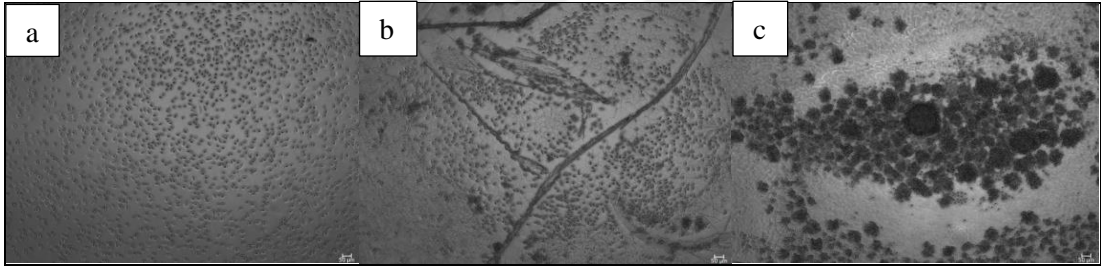


Şekil 4.25. Farklı sürelerdeki temas açısı ölçüm görüntüleri a) kaplamasız poliüretan, 88° , PVP/10BPO kaplaması (referans numune), b) Süre: 0 s, Açı: $3,85^\circ$ c) Süre: 0,016 s Açı: $3,74^\circ$ d) Süre: 0,3 s Açı: $2,32^\circ$, PVP/10BPO/3POSS kaplaması e) Süre: 0 s Açı: $3,36^\circ$ f) Süre: 0,016 s, Açı: $3,28^\circ$ g) Süre: 0,3 s, Açı: $1,96^\circ$

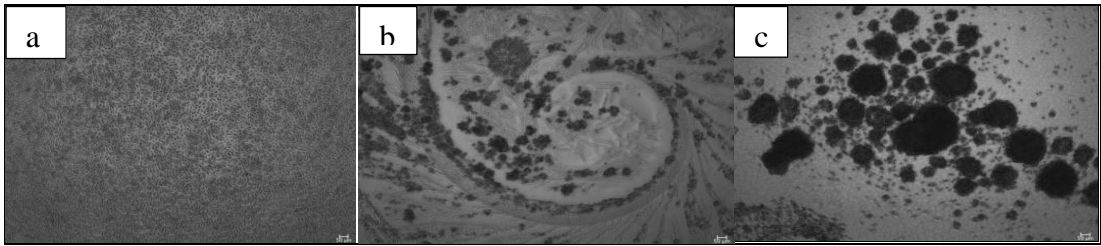
4.4. Sitotoksosite Testi

4.4.1. L929 fare fibroblast hücrelerinin malzeme yüzeyine tutunmasının değerlendirilmesi

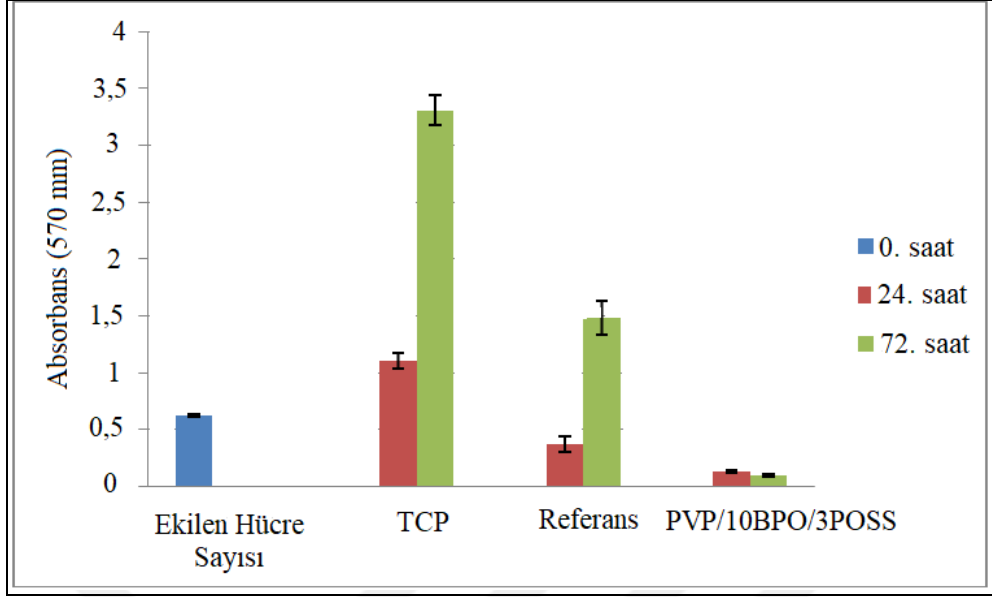
Kaplamalara L929 fare fibroblast hücrelerinin tutunması ve sitotoksik etkisinin değerlendirilmesi için MTT sitotoksosite testi ve canlı/ölü hücre boyaması yapılmıştır. Kaplamalar üzerinde 24 ve 72 saat inkübe edilmiş L929 fare fibroblast hücrelerinin durumu MTT testi ve canlı/ölü hücre boyaması yapılmadan önce ışık mikroskobu ile değerlendirilmiştir (Şekil 4.26 ve Şekil 4.27). Her iki noktada da TCP’de hücrelerin tutunup yayıldığı görülmüştür. Referans solüsyon kaplı kuyucuklardaki hücrelerin sadece bir kısmı tutunurken PVP/10BPO/3POSS ile kaplanmış yüzeye hücrelerin tutunamadığı tespit edilmiştir. 24. saat ve 72. saatlerde MTT testi (Şekil 4.28) ve canlı/ölü hücre boyaması yapılmıştır (Şekil 4.29 ve Şekil 4.30).



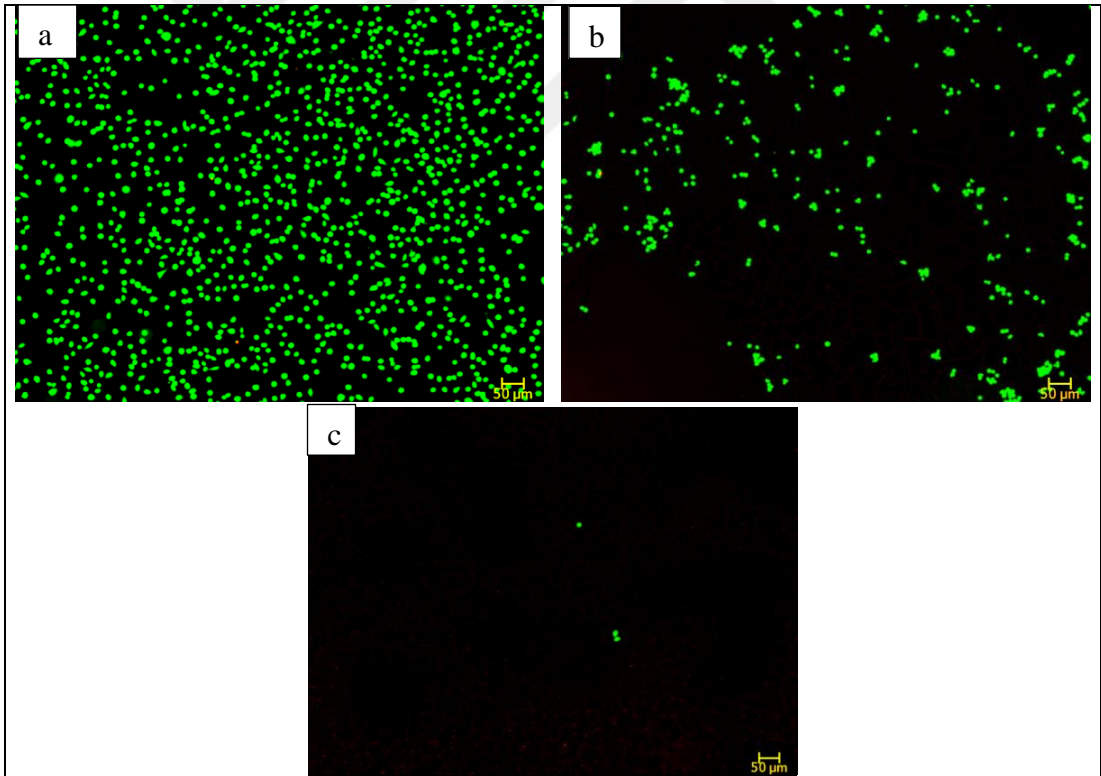
Şekil 4.26. 24 saat inkübasyon sonucunda L929 fare fibroblast hücrelerinin yüzeye tutunmasının ışık mikroskobu görüntüleri (4x). a) TCP, b) Referans kaplama, c) PVP/10BPO/3POSS kaplama



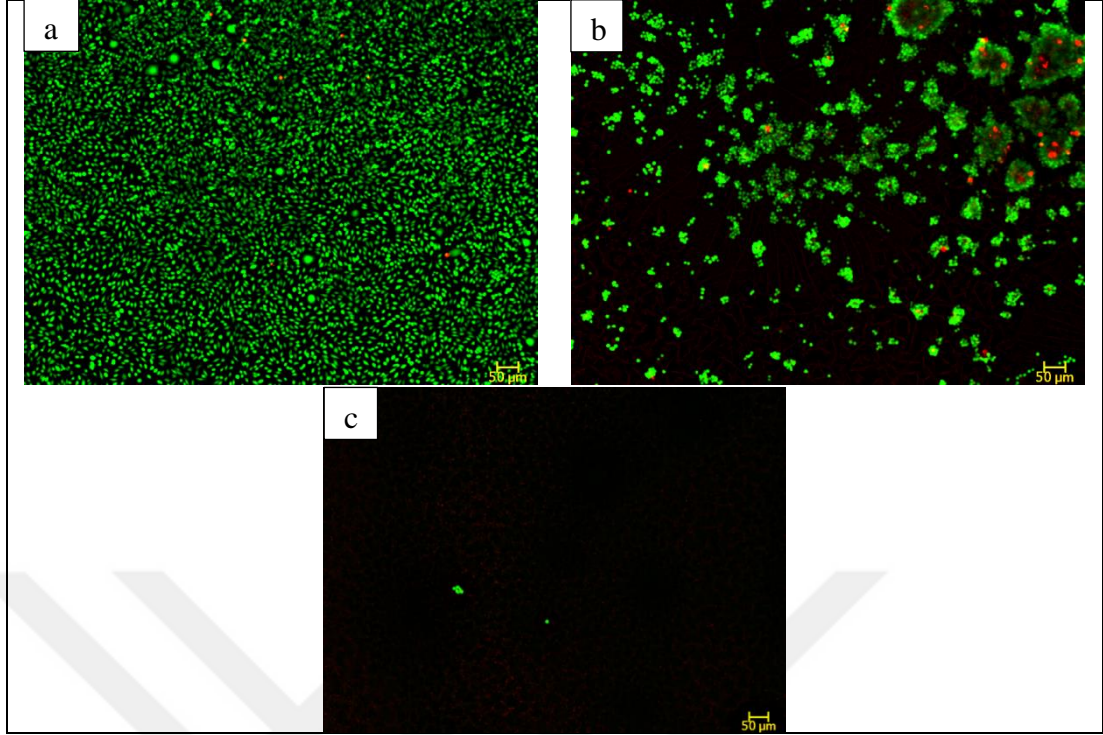
Şekil 4.27. 72 saat inkübasyon sonucunda L929 fare fibroblast hücrelerinin yüzeye tutunmasının ışık mikroskobu görüntüleri (4x). a) TCP, b) Referans kaplama, c) PVP/10BPO/3POSS kaplama



Şekil 4.28. PVP/10BPO/3POSS ve referans kaplamanın L929 fare fibroblast hücrelerine etkisinin MTT testi ile değerlendirilmesi. Absorbans değerleri hücre sayısı ile doğru orantılıdır



Şekil 4.29. 24. saat sonunda L929 fare fibroblast hücrelerinin yüzeye tutunmalarının canlı/ölü boyaması ile değerlendirilmesi (4x) a) TCP, b) Referans kaplama, c) PVP/10BPO/3POSS kaplama (Yeşil: Canlı hücre, Kırmızı: Ölü hücre)



Şekil 4.30. 72. saat sonunda polimer yüzeyindeki L929 fare fibroblast hücrelerinin canlı/ölü hücre boyaması ile değerlendirilmesi (4x) a) TCP, b) Referans kaplama, c) PVP/10BPO/3POSS kaplama (Yeşil: Canlı hücre, Kırmızı: Ölü hücre)

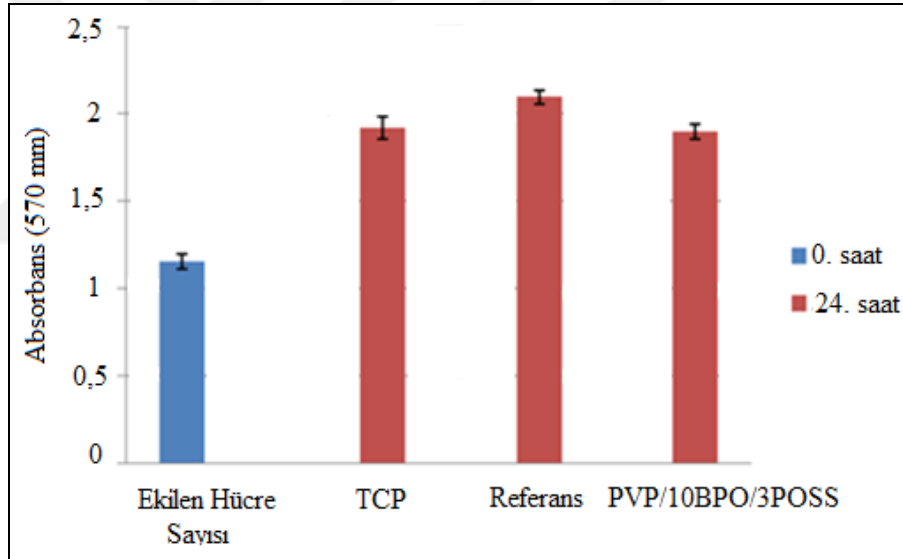
MTT testi ile yüzeye tutunan hücrelerin mitokondriyal aktivitesi belirlenmektedir. İlk aşamada (24. saat) hücrelerin referans ve PVP/10BPO/3POSS kaplamasına tutunamamasından dolayı MTT sonuçları TCP'ye göre daha düşüktür. Tutunamama durumu PVP/10BPO/3POSS kaplamasında 72. saatte de devam ettiği için MTT sonucunda bir değişiklik görülmemiştir. Referans solüsyon kaplı kuyucuklarda ise tutunan hücrelerin sayısının artmasından dolayı 72. saatteki MTT sonuçları 24.saatte göre daha yüksektir.

Yapılan canlı/ölü hücre boyaması ve MTT sonuçları TCP'ye göre referans ve PVP/10BPO/3POSS kaplamasının yüzeyine hücrelerin daha az tutunduğunu göstermiştir. Referans solüsyon ile kaplanmış yüzeyde hücre tutunması kontrol grubu TCP'ye göre daha az gerçekleşmiş ve tutunan hücrelerin çoğunun canlı olduğu görülmüştür. PVP/10BPO/3POSS solüsyonu ile kaplı yüzeyde ise diğer iki gruba göre çok daha az hücre görünmüştür. Hidrofilik kaplamanın amacı, kullanılan medikal cihaz üzerine herhangi bir hücre, doku ya da bakteri yapışmasını engellemek olduğundan dolayı, hücrelerin hem referans hem de PVP/10BPO/3POSS kaplaması yüzeyine yapışmaması bu durumu desteklemektedir [4].

4.4.2. Kaplamaların L929 fare fibroblast hücreleri üzerindeki sitotoksik etkisinin değerlendirilmesi

Malzeme yüzeyine tutunma testinde, hücrelerin referans ve PVP/10BPO/3POSS kaplama yüzeylerine tutunma görülmediğinden, ekilen bu hücrelerin canlılığını ve malzeme yüzeyinde sitotoksik etki yaratıp yaratmayacağını test etmek amacıyla bu test yapılmıştır.

Referans ve PVP/10BPO/3POSS solüsyonuyla kaplanmış kuyucuklarda bekletilmiş besiyerlerinde 24 saat inkübe edilen L929 fare fibroblast hücreleri üzerinde bu kaplamaların sitotoksik etkilerini değerlendirmek için MTT testi yapılmıştır. Kontrol grubu olarak kaplama yapılmamış kuyucuklarda bekletilmiş besiyerinde inkübe edilmiş L929 fare fibroblast hücreleri kullanılmıştır (Şekil 4.31).



Şekil 4.31. PVP/10BPO/3POSS ve referans kaplamaların L929 fare fibroblast hücrelerine etkisinin MTT testi ile değerlendirilmesi. Absorbans değerleri hücre sayısı ile doğru orantılıdır

24 saatlik inkübasyon sonucunda tüm gruptaki L929 fare fibroblast hücre sayılarının ilk günküne göre artış gösterdiği tespit edildi. Gruplar kendi arasında değerlendirildiğinde ise en yüksek hücre sayısına referans kaplamada rastlandı. PVP/10BPO/3POSS kaplamasında bekletilmiş besiyerinde büyütülmüş hücrelerin sayılarının ise kontrol grubuyla benzer olduğu görüldü. Yapılan MTT testi PVP/10BPO/3POSS ve referans kaplamaların, hücrelerin üzerinde herhangi bir toksik etkisi olmadığını ispatlamıştır [32].

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında vücut içerisinde kullanılan medikal cihazların yüzeylerine hücre yapışmasını engellemek, kan veya herhangi bir vücut sıvısıyla karşılaştığında sürtünmeyi en aza indirmek için süperhidrofilik kaplama formülasyonu geliştirilmiş ve POSS nanoparçacığı kullanılarak geliştirilen bu formülasyonun kaplama prosesi aşamasında, medikal cihaz yüzeyine daha iyi tutunması, daha az sürede kürlenmesi, çapraz bağ yoğunluğunun artması ve süperhidrofilik özelliğinin gelişmesi sağlanmıştır. Çalışmada kullanılan POSS, 4 farklı yükleme oranında (0,5 phr, 1 phr, 2 phr, 3 phr) çalışılmıştır. Farklı yükleme oranlarındaki POSS miktarının sürtünme, termal, morfolojik, yapısal, şişme, ıslanabilirlik ve biyoyumluluk özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışma ile literatürde ilk defa,

-Hidrofobik POSS nanoparçacığı kullanılarak süperhidrofilik kaplama formülasyonu geliştirilmiş ve yüzeye tutunma etkisi incelenmiştir. Çalışma bu bağlamda farklılık sergilemiştir.

-POSS yardımıyla çapraz bağ yoğunluğu artırılmış ve daha düşük sürelerde kürlenme işlemi sağlanmıştır.

-Geliştirilen formüle sitotoksikite testleri yapılarak biyoyumluluğu kanıtlanmıştır.

Çalışmanın başlangıcında referans solüsyonu belirlemek amacıyla farklı yükleme oranlarında peroksit (3 phr, 5 phr ve 10 phr) kullanılarak solüsyonlar hazırlanmış ve kürlenme süreleri belirlenmiştir. Aynı zamanda, kürlenme süresinin sürtünme testine olan etkisi de incelenmiştir. Kürlenmiş solüsyonların sürtünme testi ile değerlendirilmesi sonucunda uygun peroksit miktarı belirlenerek referans solüsyon oluşturulmuş ve sonrasında peroksit miktarı sabit tutulmuştur.

Sürtünme testi, numunelerin sıyrılma durumlarına göre 10 veya 30 tekrar olacak şekilde uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, POSS miktarı arttıkça, kürlenme süresi kayda değer bir şekilde düşüş göstermiştir. Aynı zamanda, daha düşük BPO yükleme oranlarında da POSS içeren solüsyonların kürlendiği, bu da POSS'un hem eş kürlenme ajanı gibi davrandığını hem de yüzeye tutunmayı iyileştirdiğini göstermektedir.

DSC analizi sonuçlarına bakıldığında, POSS yükleme miktarı arttıkça, POSS'un ağ yapısı oluşturarak suyu bünyesinde daha çok tutması sebebiyle su kaybı entalpilerinin arttığı görülmektedir.

TGA sonuçlarında, POSS eklenmesiyle, referans numuneye oranla daha yüksek bozunma sıcaklığı ve kül içeriği gözlenmiştir. Bu durum POSS'un ısıl özellikleri iyileştirdiğini kanıtlamaktadır.

POSS nanoparçacıklarının reaksiyona katılıp katılmadığını tespit etmek için FTIR analizi yapılmıştır. Artan POSS miktarıyla azalan O-H piki, POSS'un BPO ile birlikte eş kürlenme ajanı gibi davrandığını, aynı şekilde C=O bağındaki kayma da POSS'un reaksiyona katıldığını kanıtlamıştır.

SEM ile incelenen yüzey morfolojisinde referans numunelerde POSS'un nanoboyutta iyi dağılım gösterdiği, kaplama kalınlığının nanoboyutta olduğu, EDX analizi sonucunda ise numunelerin POSS içerdiği görülmüştür. AFM analizinde ise, POSS eklenmesiyle yüzeydeki çapraz bağlanma noktalarının arttığı görülmüştür.

Çapraz bağ yoğunluğunu tespit etmek amacıyla yapılan şişme testi sonucunda, POSS miktarıyla şişme derecesi azalmıştır. Bu da POSS'un çapraz bağlanmayı artırdığı ve eş kürlenme ajanı gibi davrandığını kanıtlamaktadır.

Hidrofobik POSS parçacıkları kullanılarak elde edilen süperhidrofilik kaplamaların temas açısı ölçümü saf su kullanılarak yapılmıştır. POSS parçacıklarının hidrofobik karakteri nedeniyle belirli yükleme oranından sonra temas açısında artış görülmektedir. Buna rağmen, ıslak haldeki tüm temas açısı değerleri, referans kaplamadan daha düşük ölçülmüştür.

Referans ve geliştirilen formülasyon üzerinde yapılan biyouyumluluk testinde, canlı sağlığını tehdit edecek bir unsur olmadığı görülmüştür. Test sonuçlarında, istendiği gibi hücre yapışması gözlenmemiş ve bu hücrelerin de canlı olduğu tespit edilmiştir.

Referans ve geliştirilen formülasyon üzerinde yapılan biyouyumluluk testinde, canlı sağlığını tehdit edecek bir unsur olmadığı görülmüştür. Test sonuçlarında, istendiği gibi hücre yapışması gözlenmemiş ve bu hücrelerin de canlı olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmanın devamı niteliğinde, ileriye dönük yapılacak çalışmalar kapsamında ise;
-Hidrofilik karakterli POSS türleri kullanılabilir. Bu sayede tek solvent kullanılır ve hidrofilik özellik daha da iyileştirilebilir.

-Poliüretan malzeme dışında, medikal cihazlarda kullanılan PVC, PP, PE, Nylon, PEBAX malzemeler için de POSS içerek kaplama solüsyonları kullanılabilir. Eğer kaplama için tek kat yeterli olmazsa, mastar yapılarak 2. kat için POSS içeren hidrofilik solüsyon kullanılabilir.

-Vinil-POSS yerine farklı türlerdeki POSS'lar kullanılabilir. POSS'ların organokimyasal modifikasyonu ile farklı malzemeler için reaktivitesi de iyileştirilebilir.

-Bu çalışmada radikalik polimerizasyon ile çapraz bağlama gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kondensasyon kimyasıyla da çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleştirilebilir.

-Biyouyumluluk testleri in-vitro olarak yapılmış ve sitotoksik etkisi olmadığı kanıtlanmıştır. Bir üst aşama olarak in-vivo testleri yapılabilir, eğer o da uyumlu çıkarsa, implantasyon testi yapılabilir ve klinik uygulamalarda kullanılabilir hale getilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Ürpermez E., Pulsu ve Pulssuz Akışın Kaplamalı Oksijenatörlerde Biyouyumluluğa Etkisinin SEM (Taramalı elektron mikroskop) ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Başkent Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2013, 337842.
- [2] Demirci N., Kateter Üretiminde Kullanılmak Üzere Anti-mikrobiyal ve Hidrofilik Polimer Kaplamaların Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010, 268110.
- [3] Ertaş Y., Poli(vinilklorür) yüzeyinin UV Işınlarıyla Başlatılan Aşı Kopolimerizasyonu ile Hidrofilik Modifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 2011, 296010.
- [4] Wyman, P., Hydrophilic coatings for biomedical applications in and ex vivo, Editors: Driver M., *Coatings for Biomedical Applications*, 1st ed., Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 3-42, 2012.
- [5] Haaf F., Sanner A., Straub F., Polymers of N-Vinylpyrrolidone: Synthesis, Characterization and Uses, *Polymer Journal*, 1985, **17**(1), 143-152.
- [6] Şirin H., Silikon Elastomer/Sürekli Elyaf Kompozitlerinde Arayüzey Yapışmasının ve Matris Özelliklerinin Fonksiyonel Nanoparçacıklar ile Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, 2016, 438577.
- [7] Krol P., Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers, *Progress in Materials Science*, 2007, **52**(6), 915-1015.
- [8] Hasirci N., Aksoy A.E., Synthesis and Modifications of Polyurethanes for Biomedical Purposes, *High Performance Polymers*, 2008, **19**(5-6), 621-637.
- [9] Kazmierska K.A., Kuc K., Ciach T., Polyvinylpyrrolidone-polyurethane interpolymer hydrogel coating as a local drug delivery system, *Acta Poloniae Pharmaceutica*, 2008, **65**(6), 763-766.
- [10] Wu X.S., Hoffman S.A., Yager P., Synthesis and Characterization of Thermally Reversible Macroporous Poly (N-Isopropylacrylamide) Hydrogels, *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, 1992, **30**, 2121-2129.
- [11] Rosiak J.M., Radiation formation of hydrogels for biomedical purposes. some remarks and comments, *Radiat. Phys. Chem*, 1995, **46**(2), 161-168.

- [12] Peppasa N.A., Hydrogels in pharmaceutical formulations, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2000, **50**, 27-46.
- [13] LaPorte R.J., *Hydrophilic polymer coatings for medical devices*, CRC Press, Boca Raton, 1997.
- [14] Helmus M.N., Tolkoff M.J., Raleigh C.L., *Medical Device Polymers*, 1995, U. S. Patent No. 5,447,724., *U.S. Patent and Trademark Office*.
- [15] Tracton A.A., *Coatings technology handbook*. 3rd ed., Taylor & Francis, Boca Raton, 2006.
- [16] Aegerter M.A., Mennig M., *Sol-gel technologies for glass producers and users*, Springer Science & Business Media, New York, 2004.
- [17] Radisch H., Scholz W., Transparent, anti-fogging coating comprised of plastic material containing a surface active agent, 1986, U. S. Patent No. 4,551,484., *U.S. Patent and Trademark Office*.
- [18] Tambe S.P., Ethylene vinyl acetate and ethylene vinyl alcohol copolymer for thermal spray coating application, *Progress in Organic Coatings*, 2008, **62**(4), 382-386.
- [19] Poli, C.Y., Aqueous compositions containing colloidal silica and compounds with alkoxysilane and/or silanol groups, 2000, E. P. Patent No. 1,013,685., *European Patent Office*.
- [20] Sun F., Pang X., Zhitomirsky I., Electrophoretic deposition of composite hydroxyapatite–chitosan–heparin coatings, *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, **209**(3), 1597-1606.
- [21] Bühler V., *Polyvinylpyrrolidone excipients for pharmaceuticals: povidone, crospovidone and copovidone*, Springer Science & Business Media, New York, 2004.
- [22] Li G., Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: a review, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 2001, **11**(3), 123-154.
- [23] Prządka D., Marcinkowska A., Andrzejewska E., POSS-modified UV-curable coatings with improved scratch hardness and hydrophobicity, *Progress in Organic Coatings*, 2016, **100**, 165-172.
- [24] Koo J.H., *Polymer nanocomposites Processing, Characterization and Application*, McGraw-Hill Professional Pub, New York, 2006.
- [25] Lichtenhan J.D., *Reactive grafting and compatibilization of polyhedral oligomeric silsesquioxanes*, 2005, U. S. Patent No. 6,716,919., *U.S. Patent and Trademark Office*.

- [26] Kuo S.W., Chang F.C., POSS related polymer nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 2011, **36**(12), 1649-1696.
- [27] Phillips S.H., Haddad T.S., Tomczak S.J., Developments in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004, **8**(1), 21-29.
- [28] Zhang K., UV-curable POSS-fluorinated methacrylate diblock copolymers for icephobic coatings, *Progress in Organic Coatings*, 2016, **93**, 87-96.
- [29] Xu S., Antimicrobial and rheological properties of benzoyl peroxide formulated polycarbophil/carbomer 934P hydrogel, Master Thesis, University of New Jersey, Fen Bilimleri Enstitüsü, New Jersey, 2014, 107282.
- [30] Lee M.H., Simulation approach to benzoyl peroxide decomposition kinetics by thermal calorimetric technique, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, **45**(1), 115-120.
- [31] Kara F., Biyomedikal poliüretan sentezi ve antibakteriyel etkinliğinin geliştirilmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2014, 352583.
- [32] Kemaloğlu Ş.D., Biyomalzeme olarak kullanılacak Poli(laktik asit)/poliüretan polimer karışımları, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 360869.
- [33] Çakır S., Bor içeren termoplastik poliüretan kompozitler, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013, 338966.
- [34] Ozdemir Y., Hasirci N., Serbetci K., Oxygen plasma modification of polyurethane membranes, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2002, **13**(12), 1147-1152.
- [35] Mutlu H.B., Hint yağı temelli poliüretan hidrojel sentezlenmesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008, 410234.
- [36] Ferguson J., Petrovic Z., Thermal stability of segmented polyurethanes, *European Polymer Journal*, 1976, **12**(3), 177-181.
- [37] Ozkaynak M.U., Polyurethane Films for Wound Dressing Applications, *Macromolecular Symposia*, 2005, **228**(1), 177-184.
- [38] Ahmed E.M., Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, *J Adv Res*, 2015, **6**(2), 105-21.
- [39] Schmidt H., Mennig M., *Sol-Gel Technologies For Glass Producer and Users*, Springer Science & Business Media, New York, 2004.

- [40] Kang T.J., Sandwich-Type Laminated Nanocomposites Developed by Selective Dip-Coating of Carbon Nanotubes, *Advanced Materials*, 2007, **19**(3), 427-432.
- [41] Chattopadhyay D.K., Panda S.S., Raju K.N., Thermal and mechanical properties of epoxy acrylate/methacrylates UV cured coatings, *Progress in Organic Coatings*, 2005, **54**(1), 10-19.
- [42] Pappas S.P., *Radiation curing: science and technology*, Springer Science & Business Media, New York, 2013.
- [43] Siegel S.B., UV curing system and process with increased light intensity, 2008, U. S. Patent No. 7,399,982., *U.S. Patent and Trademark Office*.
- [44] Decker C., UV-radiation curing chemistry, *Pigment & Resin Technology*, 2001, **30**(5), 278-286.
- [45] Schwalm R., *UV coatings: basics, recent developments and new applications*, Elsevier, Oxford, 2006
- [46] Cheremisinoff N.P., *Polymer characterization: laboratory techniques and analysis*, Noyes Publications, New Jersey, 1996.
- [47] Mark H., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2005.
- [48] Wunderlich B., *Thermal analysis of polymeric materials*, Springer Science & Business Media, New York, 2005.
- [49] Anderson J.D., Toews G., Summerville A., Medical Coating Test Apparatus and Methods, 2006, U. S. Patent No. 81,031., *U.S. Patent and Trademark Office*.
- [50] Mark J., Experimental determinations of crosslink densities, *Rubber Chemistry and Technology*, 1982, **55**(3), 762-768.
- [51] Opolski M.P., Articles prepared from water-based hydrophilic coating compositions, 2001, U. S. Patent No. 6,238,799., *U.S. Patent and Trademark Office*.
- [52] Madsen, N., Hydrophilic coating and a method for the preparation thereof, 1998, U. S. Patent No. 445,464., *U.S. Patent and Trademark Office*.
- [53] Oikawa H., Murakami K., Some comments on the swelling mechanism of rubber vulcanizates, *Rubber chemistry and technology*, 1987, **60**(4), 579-590.
- [54] Murakami K., Recent Research on Chemoreology of Rubberlike Polymers (Part 2), *Sen'i Gakkaishi*, 1978, **34**(12), P376-P393.
- [55] Parker W.O., Cross-link density of a dispersed rubber measured by ¹²⁹Xe chemical shift, *Macromolecules*, 2007., **40**(16), 5787-5790.

- [56] Kodal M., Plastikleştirilmiş Poli(laktik asit) temelli nanokompozitlerinin fiziksel özellikleri ve kristalizasyon davranışının incelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 379726.
- [57] Bower D.I., *An introduction to polymer physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
- [58] Jandt K.D., Atomic force microscopy of biomaterials surfaces and interfaces, *Surface Science*, 2001, **491**(3), 303-332.
- [59] Kubinek R., Vujtek M., Zapletalova Z., Chemelickova H., Examination of dentin surface using AFM and SEM, *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, 2007, 593-598.
- [60] Gürdoğan E.B., ICON® materyali ile rezin infiltrasyon yöntemi sonucunda materyalin mikrosertliği, yapay çürük lezyonuna penetrasyonu ve AFM ile yüzey kalitesinin incelenmesi, Doktora Tezi, Yeditepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2015, 426599.
- [61] Binnig G., Quate C.F., Gerber C., Atomic force microscope, *Physical review letters*, 1986, **56**(9), 930.
- [62] Croft W.J., *Under the microscope: a brief history of microscopy*, 5th ed., World Scientific, London, 2006.
- [63] Goldstein J., Newbury D.E., Echlin P., Joy D.C., Fiori C., Lifshin E., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists*, Springer Science & Business Media, New York, 2006.
- [64] Nosonovsky M., Bhushan B., Hierarchical roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces, *Ultramicroscopy*, 2007, **107**(10), 969-979.
- [65] Bağçeci İ.B., Nano Partikül Yüzey Kaplama, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010, 269938.
- [66] Nuraje N., Khan W.S., Lei Y., Ceylan M., Asmatulu R., Superhydrophobic electrospun nanofibers, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(6), 1929-1946.
- [67] Zhu L., Feng Y., Ye X., Zhou Z., Tuning wettability and getting superhydrophobic surface by controlling surface roughness with well-designed microstructures, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2006, **130**, 595-600.
- [68] Hsiang H.I., Liang M.T., Huang H.C., Yen F.S., Preparation of superhydrophobic boehmite and anatase nanocomposite coating films, *Materials research bulletin*, 2007, **42**(3), 420-427.
- [69] Uzun İ.H., Bayındır F., Dental materyallerin biyouyumluluk test yöntemleri, *Acta Odontologica Turcica*, 2011, **28**(2), 115.

- [70] Tuncer S., Demirci M., Dental materyallerde biyouyumluluk değerlendirmeleri, *Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 2011, **21**(2), 141-149.
- [71] Singh A., Sharma P.R., Garg V.P., Hydrogels: A Review, *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 2010, **4**(2), 97-105.
- [72] Saxena A.K., Synthetic biodegradable hydrogel (PleuraSeal) sealant for sealing of lung tissue after thoracoscopic resection, *The Journal of thoracic and cardiovascular surgery*, 2010, **139**(2), 496-497.
- [73] Hamidi M., Azadi A., Rafiei P., Hydrogel nanoparticles in drug delivery, *Advanced drug delivery reviews*, 2008, **60**(15), 1638-1649.
- [74] Chen X., Martin B.D., Neubauer T.K., Linhardt R.J., Dordick J.S., Retwisch D.G., Enzymatic and chemoenzymatic approaches to synthesis of sugar-based polymer and hydrogels, *Carbohydrate Polymers*, 1995, **28**(1), 15-21.
- [75] Kaihara S., Matsumura S., Fisher J.P., Synthesis and characterization of cyclic acetal based degradable hydrogels, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2008, **68**(1), 67-73.
- [76] Stamatialis D.F., Medical applications of membranes: drug delivery, artificial organs and tissue engineering, *Journal of Membrane Science*, 2008, **308**(1), 1-34.
- [77] Zhang L., Preparation of collagen–chondroitin sulfate–hyaluronic acid hybrid hydrogel scaffolds and cell compatibility in vitro, *Carbohydrate polymers*, 2011, **84**(1), 118-125.
- [78] Wang F., Li Z., Tamama K., Wagner W.R., Sen J.K., Guan J., Injectable, rapid gelling and highly flexible hydrogel composites as growth factor and cell carriers, *Acta biomaterialia*, 2010, **6**(6), 1978-1991.
- [79] Krsko P., McCann T.E., Thach T.T., Laabs T.L., Geller H.M., Libera L.M., Length-scale mediated adhesion and directed growth of neural cells by surface-patterned poly (ethylene glycol) hydrogels, *Biomaterials*, 2009, **30**(5), 721-729.
- [80] Tian Y., Characterization of nitrate ions adsorption and diffusion in P (DMAEMA/HEMA) hydrogels, *Chinese Chemical Letters*, 2008, **19**(9), 1111-1114.
- [81] Katime I., Theophylline release from poly (acrylic acid-co-acrylamide) hydrogels, *Polymer Testing*, 1999, **18**(7), 559-566.
- [82] Farris S., Development of polyion-complex hydrogels as an alternative approach for the production of bio-based polymers for food packaging applications: a review, *Trends in food science & technology*, 2009, **20**(8), 316-332.

- [83] Qiu Y., Park K., Environment-sensitive hydrogels for drug delivery, *Advanced drug delivery reviews*, 2001, **53**(3), 321-339.
- [84] Davies L., Novais J., Martins-Dias S., Influence of salts and phenolic compounds on olive mill wastewater detoxification using superabsorbent polymers, *Bioresource technology*, 2004, **95**(3), 259-268.
- [85] Rokhade A.P., Agnihotri A.S., Patil S.A., Semi-interpenetrating polymer network microspheres of gelatin and sodium carboxymethyl cellulose for controlled release of ketorolac tromethamine, *Carbohydrate Polymers*, 2006, **65**(3), 243-252.
- [86] Yoshimura T., Matsuo K., Fujioka R., Novel biodegradable superabsorbent hydrogels derived from cotton cellulose and succinic anhydride: Synthesis and characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, **99**(6), 3251-3256.
- [87] Karadağ E., Üzümlü Ö.B., Saraydın D., Güven O., Swelling characterization of gamma-radiation induced crosslinked acrylamide/maleic acid hydrogels in urea solutions, *Materials & design*, 2006, **27**(7), 576-584.
- [88] Byrne M.E., Park K., Peppas N.A., Molecular imprinting within hydrogels, *Advanced drug delivery reviews*, 2002, **54**(1), 149-161.
- [89] Teodorescu M., Lungu A., Stanescu P.O., Preparation and properties of novel slow-release NPK agrochemical formulations based on poly (acrylic acid) hydrogels and liquid fertilizers, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**(14), 6527-6534.
- [90] El-Saied H., Basta A.H., El-Hadi O., Waley A.I., High water absorbents from lignocelluloses. Part III: Upgrading the utilization of old newspaper [ONP] in agronomic application, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2007, **46**(3), 311-319.
- [91] Zhang J.T., Cheng S.X., Huang S.W., Zhuo R.X., Temperature-Sensitive Poly (N-isopropylacrylamide) Hydrogels with Macroporous Structure and Fast Response Rate, *Macromolecular rapid communications*, 2003, **24**(7), 447-451.
- [92] Stoy V.A., Gontarz Jr G.A., Stoy P., Thin film hydrophilic coatings, 1997, U. S. Patent No. 5,688,855., *U.S. Patent and Trademark Office*.
- [93] Kim B.S., Hrkach J.S., Langer R., Biodegradable photo-crosslinked poly (ether-ester) networks for lubricious coatings, *Biomaterials*, 2000, **21**(3), 259-265.
- [94] Uyama Y., Tadokoro H., Ikada Y., Surface lubrication of polymer films by photoinduced graft polymerization, *Journal of applied polymer science*, 1990, **39**(3), 489-498.

- [95] Olad A., Preparation and investigation of hydrophilic, photocatalytic, and antibacterial polyacrylic latex coating containing nanostructured TiO₂/Ag⁺-exchanged-montmorillonite composite material, *Applied Clay Science*, 2016, **123**, 156-165.
- [96] Usinskas P., Sol-gel derived porous and hydrophilic calcium hydroxyapatite coating on modified titanium substrate, *Surface and Coatings Technology*, 2016, **307**, 935-940.
- [97] Yang J., Zhang Z., Xu X., Zhu X., Men X., Zhou X., Superhydrophilic–superoleophobic coatings, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(7), 2834-2837.
- [98] Anders C., Hoecker H., Klee D., Lorenz G., Hydrophilic coating of surfaces of polymeric substrates, 1999, U. S. Patent No. 5,871,823., *U.S. Patent and Trademark Office*.
- [99] Augustine B.H., Plasma surface modification and characterization of POSS-based nanocomposite polymeric thin films, *Langmuir*, 2007, **23**(8), 4346-4350.
- [100] Gao J.G., Ma Y.Y., Lin H.J., UV-curable coating of epoxy-acrylate/polyurethane-acrylate nanocomposites modified with V-POSS, *Advanced Materials Research*, 2011, **217**, 559-563.
- [101] Gao J., Lv H., Zhang X., Zhao H., Synthesis and properties of waterborne epoxy acrylate nanocomposite coating modified by MAP-POSS, *Progress in Organic Coatings*, 2013, **76**(10), 1477-1483.
- [102] Wang X., Hu Y., Song L., Xing W., Lu H., Lv P., Jie G., UV-curable waterborne polyurethane acrylate modified with octavinyl POSS for weatherable coating applications, *Journal of Polymer Research*, 2011, **18**(4), 721-729.
- [103] Lee A.S., Jo Y.Y., Jeon H., Choi S.S., Baek K.Y., Hwang S.S., Mechanical properties of thiol-ene UV-curable thermoplastic polysilsesquioxanes, *Polymer*, 2015, **68**, 140-146.
- [104] Wang X., Preparation and thermal stability of UV-cured epoxy-based coatings modified with octamercaptopropyl POSS, *Thermochimica acta*, 2013, **568**, 130-139.
- [105] Norouzi S., Mohseni M., Yahyaei H., Preparation and characterization of an acrylic acid modified polyhedral oligomeric silsesquioxane and investigating its effect in a UV curable coating, *Progress in Organic Coatings*, 2016, **99**, 1-10.
- [106] Tan A., Farhatnia Y., Goh D., Lim J., Seifalian A.M., Surface modification of a polyhedral oligomeric silsesquioxane poly (carbonate-urea) urethane (POSS-PCU) nanocomposite polymer as a stent coating for enhanced capture of endothelial progenitor cells, *Biointerphases*, 2013, **8**(1), 23.

- [107] Wang Y., Liu F., Xue X., Morphology and properties of UV-curing epoxy acrylate coatings modified with methacryl-POSS, *Progress in Organic Coatings*, 2015, **78**, 404-410.
- [108] Allen R.D., Na Y.H., Sooriyakumaran R., Polymeric films made from polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) and a hydrophilic comonomer, 2013, U. S. Patent No. 120,940., *U.S. Patent and Trademark Office*.
- [109] Wu J., Wu Z.L., Yang H., Zheng Q., Crosslinking of low density polyethylene with octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane as the crosslinker, *RSC Advances*, 2014, **4**(83), 44030-44038.
- [110] Chan S.Y., Chung Y.Y., Cheah X.Z., Tan E.Y.L., Quah J., The characterization and dissolution performances of spray dried solid dispersion of ketoprofen in hydrophilic carriers, *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2015, **10**(5), 372-385.
- [111] Jiang C., Nie J., Ma G., A polymer/metal core-shell nanofiber membrane by electrospinning with an electric field, and its application for catalyst support, *RSC Advances*, 2016, **6**(27), 22996-23007.
- [112] Lu S., Xiu R., Xu X., Liang D., Wang H., Xiang L., Polytetrafluoroethylene (PTFE) reinforced poly (ethersulphone)-poly (vinyl pyrrolidone) composite membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 2014, **464**, 1-7.
- [113] Zhang W., Camino G., Yang R., Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: An overview of fire retardance, *Progress in Polymer Science*, 2017, **67**, 77-125.
- [114] Yang D., Zhang W., Yao R., Jiang B., Thermal stability enhancement mechanism of poly (dimethylsiloxane) composite by incorporating octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes, *Polymer degradation and stability*, 2013, **98**(1), 109-114.
- [115] Wang Y., Liu F., Xue X., Synthesis and characterization of UV-cured epoxy acrylate/POSS nanocomposites, *Progress in Organic Coatings*, 2013, **76**(5), 863-869.
- [116] Ayandele E., Sarkar B., Alexandridis P., Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-containing polymer nanocomposites, *Nanomaterials*, 2012, **2**(4), 445-475.
- [117] Lin H.C., Kuo S.W., Huang C.F., Chang F.C., Thermal and surface properties of phenolic nanocomposites containing octaphenol polyhedral oligomeric silsesquioxane, *Macromolecular rapid communications*, 2006, **27**(7), 537-541.
- [118] Wan C., Zhao F., Bao X., Kandasubramanian B., Duggan M., Effect of POSS on crystalline transitions and physical properties of polyamide 12, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2009, **47**(2), 121-129.

- [119] Feng Y., Jia Y., Guang S., Xu H., Study on thermal enhancement mechanism of POSS-containing hybrid nanocomposites and relationship between thermal properties and their molecular structure, *Journal of applied polymer science*, 2010, **115**(4), 2212-2220.
- [120] Zhu X., Lu P., Chen W., Dong J., Studies of UV crosslinked poly (N-vinylpyrrolidone) hydrogels by FTIR, Raman and solid-state NMR spectroscopies, *Polymer*, 2010, **51**(14), 3054-3063.
- [121] Bhuiyan M., Rahman M.S., Rahaman M.S., Shajahan M., Dafader M.C., Improvement of Swelling Behaviour of Poly (Vinyl Pyrrolidone) and Acrylic Acid Blend Hydrogel Prepared By the Application of Gamma Radiation, *Organic Chem Curr Res*, 2015, **4**(138), 2161-0401.
- [122] Liang J., Li R., Rubber toughening in polypropylene: a review, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, **77**(2), 409-417.
- [123] Paul D.R., Newman S., *Polymer blends*, 1st ed., Academic Press, New York, 2012.
- [124] Sop E.S., Doku Genişletme Amaçlı Hidrojel Sentezi, Karakterizasyonu ve Şişme Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013, Ankara, 346089.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Özcan Ö.B.**, Çelik H., Özkoç G., Nano-POSS Katkılı PU Bazlı Süperhidrofilik Kaplamaların Geliştirilmesi, *II. Uluslararası Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 12-13 Mayıs 2017.



ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Afyonkarahisar’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Afyonkarahisar’da tamamladı. 2010 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2014 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 2015 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimine başlamıştır. 2016 yılından beri Magnano Teknoloji Ticaret A.Ş.’de Arge Proje mühendisi olarak görev yapmaktadır.

