

**YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN-HİDROKSİAPATİT
(YYPE-HA) NANOKOMPOZİT SİSTEMLERİNİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HIGH
DENSITY POLYETHYLENE – HYDROXYAPATITE
(HDPE- HA) NANOCOMPOSITE SYSTEMS**

EYÜP KARACA

Prof. Dr. MURAT ŞEN
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

EYÜP KARACA' nın hazırladığı “Yüksek Yoğunluklu Polietilen-Hidroksiapatit (YYPE-HA) Nanokompozit Sistemlerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

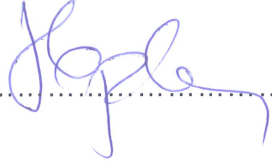
(Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL)
Başkan



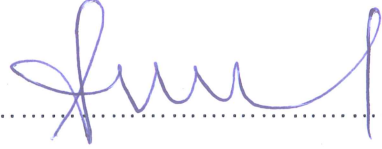
(Prof. Dr. Murat ŞEN)
Danışman



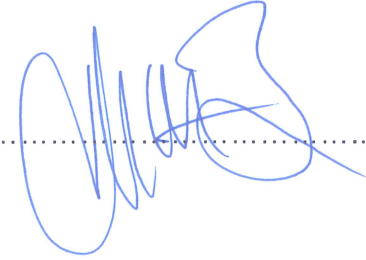
(Prof. Dr. Hatice Kaplan CAN)
Üye



(Prof. Dr. Pınar Akkaş KAVAKLI)
Üye



(Doç. Dr. Murat BARS BAY)
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe Gümüşderelioğlu
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.**

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

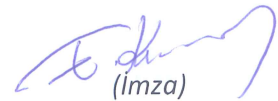
- Tezimin/Raporumun 2020 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.**

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**

- Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**

18 / 08 / 2017


(İmza)

Öğrencinin Adı Soyadı

F4P KARACA

Muhammed Dayıma

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

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

beyan ederim.

8 / 08 / 2017

EYÜP KARACA



ÖZET

YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN-HİDROKSİAPATİT (YYPE-HA) NANOKOMPOZİT SİSTEMLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Eyüp KARACA

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat ŞEN

Ağustos 2017, 115 sayfa

İnsanların daha iyi bir yaşam sürebilmesi için yüzyıllardır implant malzeme geliştirilmeye önem verilmiştir. İmplant malzeme olarak metal, seramik, polimer ve kompozit malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerler hazırlama, kullanım ve işleme kolaylığı, malzeme çeşitliliği vb. nedenleri ile sıklıkla tercih edilmektedir. Polimerlerin bu gibi avantajlarına rağmen implant malzemelerin doğasıyla uyumlu hale getirilebilmesi için geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüzden organik kısmı polimerler ve inorganik kısmı hidroksiapatitden oluşan kompozit karışımların hazırlanması önem kazanmaktadır. Hidroksiapatit kemiğin ana bileşiminde olması ve yüzeyin gözenekliliğinin kemik büyümesine ortam sağlaması nedeni ile önemli avantajlar sağlamaktadır. Kompozitlerdeki dolgu malzemelerinin kompozit ara yüzeyine uyumluluğunu geliştirmek için uyumlaştırıcılar kullanılmaktadır. Bunların yanında nano katkıların kullanılması da diğer katkılara göre daha geniş yüzey alanı ve daha iyi dağılım sağladığı için polimerlerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde daha etkin olmaktadır. Bu malzemelerin fiziksel olarak da uyumlu olabilmesi için dayanıklılığının ve yapısal özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Malzemenin bulunduğu çevre ile benzer gözeneklilikte ve yapısal özelliklerde olması da hedeflenmektedir. Ayrıca implant malzemelerin aşınması nedeniyle vücutta oluşacak toksikolojik etki gösterebilen atıklar da önemli bir sorundur. Bu atıkların zararlı etkilerinin kontrol edilmesi gerekmektedir. Bundan dolayı dayanıklı, biyoyumlu, bulunduğu çevreye benzer ve zararsız yeni implant malzemelerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada çene ve kafatası cerrahisinde ticari olarak kullanılan implant malzemelerin kimyasal yapısı ve eriyik akış değerleri incelenerek yüksek yoğunluklu

polietilenle (YYPE) çalışılmasına karar verilmiştir. Kompozit malzeme elde etmek için hidroksiapatitin (HA) ve yüksek yoğunluklu polietilenin (YYPE) farklı formülasyonlarda karıştırılması ile hazırlanan karışımlar kimyasal ve mekanik yöntemle karakterize edilmiştir. Karışımın uyumluluğunu ve mekanik dayanımını arttırmak için maleik anhidrit aşılama yüksek yoğunluklu polietilen hidroksiapatit kompozit sistemler hazırlanmıştır. Yüksek yoğunluklu polietilen ve hidroksiapatit kompozit sistemine poli(hedral oligomerik silseskioksan) (POSS) eklenerek kompozit sistemin hem mekanik dayanımının hem de organik-inorganik bileşenler arasındaki uyumluluğunun artırılması hedeflenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonunda maleik anhidrit aşılama YYPE ve HA kullanılarak hazırlanan kompozit sistemlerin mekanik özelliklerinin ticari implantların özelliklerine yakın olduğu görülmüştür. Hazırlanan malzemelerin vücutta uyumluluğu sitotoksite deneyleriyle incelenmiştir. Sonuç olarak mikro ve nanoboyuta sahip HA kullanılarak hazırlanan YYPE-g-MA+HA kompozitlerinin toksik özelliğinin olmadığı tespit edilmiştir. Hazırlanan kompozit sistemlerin gelecekte kemik doku mühendisliğinde kullanım alanı bulabilecek potansiyel malzemeler olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), hidroksiapatit (HA), poli(hedral oligomerik silseskioksan) (POSS), maleik anhidrit (MA), implant, aşılama, nanokompozit

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE–HYDROXYAPATITE (HDPE- HA) NANOCOMPOSITE SYSTEMS

Eyüp KARACA

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. MURAT ŞEN

August 2017, 115 pages

For centuries, importance has been given to the development of implant materials so that people can live a better life. Metal, ceramic, polymer and composite materials are widely used as implant materials. The use of polymers is often preferred due to some important advantages. Some of these advantages of polymers are useful, processable and variety of materials and etc.. Despite these advantages of polymers, there is a need to develop such materials in order to be compatible with the nature of the implant material. For this reason, it is important to prepare composite mixtures containing polymer as an organic part and hydroxyapatite as an inorganic part. Hydroxyapatite has significant advantages, that is in the basic composition of the bone and also ensures environmental compatibility in bone growth due to the surface porosity. The compatibilizers are used to improve the compatibility of composite materials with the composite interface. Moreover, the use of nano additives is more effective in improving the mechanical properties of polymers, because it provides a wider surface area and better distribution than other additives. In order for these materials to be physically compatible, it is necessary to improve their mechanical and structural properties. The structure of materials are also aimed to have similar porosity and structural characteristics with the environment in which the material is. It is also required to have similar porosity and structural characteristics to the environment in which the material is located. However, the toxic waste that form on the body causes serious problems due to wear of the implant material. The side effects of these wastes should be controlled. For this reason, the development of new implant materials that are mechanically durable, biocompatible, environmentally similar to the material and harmless is of great importance.

In this thesis study, the chemical structure and melt flow values of commercially implants in jaw and skull surgeons were examined and then it was decided to study with high density polyethylene. Hydroxyapatite and high density polyethylene were mixed in different formulations and the prepared mixtures were characterized by chemical and mechanical methods to prepare composite material. In order to increase the compatibility and mechanical strength of the mixture, high density polyethylene grafted with maleic anhydride-hydroxyapatite composite systems were prepared. It is aimed to increase both the mechanical strength and the compatibility between the organic-inorganic composite systems by adding poly (hedral oligomeric silsesquioxane) to high density polyethylene and hydroxyapatite composite systems. At the end of the experimental studies, it was found that the mechanical properties of the composite systems prepared using high density polyethylene grafted maleic anhydride-hydroxyapatite are close to those of commercial implants.

The body compatibility of these prepared materials was examined by cytotoxicity tests. As a result, it was determined that the toxic effects of high density polyethylene grafted with maleic anhydride composites by adding micro and nanosize hydroxyapatite have not been observed. It has been concluded that these prepared composite systems are potentially useful materials in bone tissue engineering for the future.

Keywords: High density polyethylene (HDPE), hydroxyapatite (HA), poly(hedral oligomeric silsesquioxane) (POSS), maleic anhydride (MA), implant, graft, nanocomposite

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının tüm aşamalarında bilgisini, tecrübesini ve desteğini esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Murat ŞEN' e,

Çalışmam süresince her türlü malzeme ve kimyasal desteğini sağlayan, tez çalışmamda kullandığım nano boyutta hidroksiapatitleri laboratuvarında sentezleyen Yrd. Doç. Dr. Cengiz UZUN' a,

Sitotoksosite testlerinde yardımlarını sağlayan Doç. Dr. Halil Murat AYDIN ve doktora öğrencisi Atakan Tevlek'e,

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Polimer Kimyası Ana Bilim Dalı Arş. Görevlisi Tahsin Çağlayan'a, Uzm. Dr. Feyza Genç KIRAÇ'a sağladığı teknik bilgilerden dolayı,

Tez çalışmam boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen kardeşim Erhan Karaca' ya ve aileme,

Teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|---|------|
| KABUL VE ONAY SAYFASI..... | i |
| ETİK | ii |
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | iii |
| TEŞEKKÜR..... | v |
| İÇİNDEKİLER..... | vi |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | viii |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. GENEL BİLGİ | 3 |
| 2.1. Biyomalzemeler..... | 3 |
| 2.2. İmplantlarda Kullanılan Malzemeler | 5 |
| 2.2.1. Metaller ve Alaşımları..... | 5 |
| 2.2.2. Polimerler | 6 |
| 2.2.3. Seramikler | 10 |
| 2.2.4. Kompozitler | 13 |
| 2.3. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması | 15 |
| 2.3.1. Nanokompozit Malzemeler | 16 |
| 2.3.2. Nanokompozit Malzemelerin Sınıflandırılması | 17 |
| 2.4. Aşılama (Grafting) ve Aşılamanın Yapıya Etkisi | 27 |
| 2.5. Literatür Çalışmaları | 29 |
| 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... | 33 |
| 3.1. Kimyasallar..... | 33 |
| 3.2. Nano Boyuta Sahip HA'in sentezlenmesi | 35 |
| 3.3. Polimer Kompozitlerin Hazırlanması | 36 |

| | |
|--|-----|
| 3.4. Test Plakalarının Hazırlanması | 38 |
| 3.6. Kompozit Karışımların Hazırlanması | 38 |
| 3.5. Mekanik Testler | 39 |
| 3.6. Maleik Anhidrit Aşıl原因mış YYPE Hazırlanması | 39 |
| 3.7. Titrimetrik Analiz ile Aşıl原因ma Derecesinin Belirlenmesi | 40 |
| 3.8. FT-IR Analizleri | 40 |
| 3.9. SEM-EDX Analizleri | 40 |
| 3.10. Sitotoksisite Çalışmaları | 41 |
| 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... | 43 |
| 4.1. Karışımları Hazırlamada Kullanıl原因acak Hidroksiapatitlerin Karakterizasyonu | 43 |
| 4.2. Kompozit Sistemlerin Hazırlanması..... | 47 |
| 4.1.1. Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) ve hidroksi apatit(HA) kullanılarak (YYPE+HA) karışımlarının hazırlanması | 50 |
| 4.1.2. Maleik anhidrit(MA) aşıl原因mış YYPE karışımlarının (YYPE-g-MA) hazırlanması..... | 59 |
| 4.1.4. Maleik anhidrit(MA) ile aşıl原因mış YYPE ve hidroksi apatit(HA) kullanılarak (YYPE-g-MA+HA) karışımlarının hazırlanması | 63 |
| 4.1.5. Yüksek yoğunluklu polietilen(YYPE), poli(hedral oligomerik silseskioksan) (POSS) karışımlarının hazırlanması | 67 |
| 4.1.6. YYPE-POSS+HA Karışımlarının Hazırlanması | 73 |
| 4.1.7. MA ile Aşıl原因mış YYPE-POSS Karışımlarının Hazırlanması..... | 82 |
| 4.1.8. MA ile Aşıl原因mış YYPE-POSS+HA Karışımlarının Hazırlanması..... | 86 |
| 4.2. Sitotoksisite Çalışmaları | 93 |
| 5. TOPLU SONUÇLAR | 96 |
| KAYNAKLAR..... | 98 |
| ÖZGEÇMİŞ | 102 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

| | |
|------|------------|
| dak. | dakika |
| g | gram |
| cm | santimetre |
| ml | mililitre |
| MPa | megapaskal |
| % | yüzde |

Kısaltmalar

| | |
|-----------|---|
| APOSS | aminopropilizobütil POSS |
| ATR | attenuated total reflectance |
| DKP | dikümil peroksit |
| DMSO | Dimetil sülfoksit |
| EDX | enerji dağılım spektrometre |
| FT-IR | fourier-transform infrared spektroskopisi |
| g | aşılınmış |
| HA | hidroksiapatit |
| iPOSS | izooktil POSS |
| MA | maleik anhidrit |
| MPOSS | metakril POSS |
| M.S. | millatan sonra |
| MTT | (3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazoliumbromide) |
| μHA | mikro boyuta sahip hidroksiapatit |
| M.S. | milattan sonra |
| nHA | nano boyuta sahip hidroksiapatit |
| OiBu-POSS | oktaizobütil POSS |
| PE | polietilen |
| POSS | polihedraloligomeriksilseskioksan |

| | |
|-----------|--|
| PP | polipropilen |
| SEM | Taramalı elektron mikroskobu |
| UYPE | ultra yüksek yoğunluklu polietilen |
| UHMWPE | çok yüksek molekül ağırlıklı polietilen |
| YYPE | yüksek yoğunluklu polietilen |
| YYPE-g-MA | maleik anhidritle aşılanmış yüksek yoğunluklu polietilen |

1. GİRİŞ

İnsanların daha iyi bir yaşam sürebilmesi için implant malzemelerin geliştirilmesine yüzyıllardır önem verilmiştir. İdeal implant malzemelerin özellikleri biyo-uyumlu, kolay şekillendirilebilir ve dayanıklı olmasıdır. Gelişen teknoloji ile birlikte implant malzemelerin her türlü ihtiyaca cevap verebilmesi için literatürde çok sayıda çalışma yapılmıştır ve polietilen malzemeler yüksek mekanik özelliklerinden dolayı implant malzemelerde kullanımı tercih edilmektedir. Angela Ridwan-Pramana ve arkadaşları yaptığı çalışma ile gözenekli polietilenin implant malzeme olarak kullanımını incelemiştir [1]. Hidroksiapatit ve trikalsiyum fosfat, kemik ve dişin yapısında bulunan bir bileşendir ve hücre tutunmasını (adhezyon) teşvik etmektedir [2]. Hidroksiapatit malzemeler seramik malzemeler sınıfında olduğu için kırılabilir ve düşük dayanıma sahiptir. Bu da malzemenin diğer malzemelerle kompozit yapıma ihtiyacını doğurmaktadır. Literatürde implant malzeme tasarımlarında inorganik bileşen olan hidroksiapatit ve organik bileşen olan polimer malzemelerin kullanıldığı çalışmalar vardır. Bunlardan biri yüksek yoğunluklu polietilen ve hidroksiapatit ile vida sistemlerinin hazırlanması konusunda yapılan çalışmadır [3]. Polar bileşenlerin polar olmayan doldurucu malzemeler ile kullanımında kompozit arayüzüne uyumluluğunu geliştirmek için polar karakteristiklere sahip uyumlaştırıcı malzemelerin kullanılması gerekmektedir. Uyumlaştırıcı olarak kullanılan kimyasallardan bazıları polietilen ile yapılan ve silanlar da kapsayan kompozitler, itakonik asit, maleik anhidrit ve poliolenin aşılınmış kopolimerlerdir [4]. Bahsedilen uyumlaştırıcılar arasında en yaygın kullanılanı polietilen-aşılınmış maleik anhidrit'tir. Maleik anhidrit-aşılınmış polietilen mekanik özellikleri geliştirirken, maleik anhidrit HA gibi seramik doldurucuların polar doğasıyla uyumlaştırılır. Polimer matrisi nano ya da mikro seviyede polimerik nanokompozitlerle de kuvvetlendirilebilmektedir. Polihedral oligomerik silseskioksan ile yapılan nanokompozit malzemelerle yapılan çalışmalara ilgi gün geçtikçe artmaya başlamıştır.

POSS molekülünde Si moleküllerine farklı fonksiyonel ya da fonksiyonel olmayan organik gruplar eklemek mümkündür. Böylece POSS molekülü, kopolimerizasyon, yapışma (adhezyon), ışık duyarlılığı, bağlama katalizörü türleri ve organik çözücülerde geliştirilmiş çözünürlük için sentetik olarak modifiye edilebilir. POSS kafeslerinin polimerik malzemelerle kullanılması; kullanım sıcaklığında artış gibi

termal kararlılık, oksidatif dayanım ve yüzey sertleşmesi gibi geliştirilmiş mekanik özelliklerin yanı sıra yanıcılık ve ısı değişiminde azalma gibi polimer özelliklerde önemli gelişmelere neden olabilmektedir [5]. Araştırmacılar malzemenin kullanım yerine uygun özellikleri taşıyan ve ticari olarak kullanılanlara alternatif yenilikçi malzemelerin geliştirilmesine çalışmaktadır. Aynı zamanda bu malzemelerin fiziksel olarak da uyumlu olabilmesi için dayanıklılığının ve yapısal özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Malzemenin bulunduğu çevre ile benzer gözeneklilikte ve yapısal karakteristikte (mekanik dayanım vs.) olması da hedeflenmektedir. Bunların yanında implant malzemelerin aşınması nedeniyle vücutta oluşacak toksikolojik atıklar da önemli bir sorundur. Bu atıkların zararlı etkilerinin çeşitli biyolojik testler ile kontrol edilmesi gerekmektedir. Bundan dolayı dayanıklı, biyoyumlu, bulunduğu çevreye benzer ve zararsız yeni implant malzemelerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Yapılacak araştırmalar sayesinde elde edilecek olan malzemelerin, implantların kullanım alanlarını genişleteceği ve yeni ticari uygulama alanları ortaya çıkaracağı düşünülmektedir.

Bu tez kapsamında, kafatası ve çene cerrahisinde kullanılmak üzere yüksek performanslı, toksik olmayan yeni bir implant malzeme geliştirilmeye çalışılmıştır. Vücut yapısında da bulunan hidroksiapatit(HA) ile katkılanmış yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) kompozitler sentezlenmiş ve uyumluluk testleri incelenmiştir. Bugüne kadar kafatası ve çene cerrahisinde YYPE ile HA kompozitlerinin hazırlanması ve bu karışımların maleik anhidrit ve çeşitli polihedral oligomerik silseskioksan'lar ile uyumlaştırılması konusunda yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır. Elde edilen kompozitlerin eriyik akış indeksi ölçümü ve mekanik testler ile malzemelerin fiziksel dayanımları incelenmiştir. Hazırlanan kompozitlerin kimyasal yapısı ATR-FTIR ile kullanılan mikro ve nano boyutlardaki HA'nın yapısı SEM ve EDX teknikleri ile incelenmiştir. Tez çalışmasında ticari implantlarında özellikleri araştırılmış ve bu implantların özelliklerine en yakın sistemin nasıl hazırlanacağı belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Biyomalzemeler

Eksik organın veya dokunun bir kısmı ya da tümünün yerine geçmek için tasarlanan malzemelerdir. Biyomalzemelerin antik dönemlerde kullanılmış olmasına rağmen bilimsel anlamda varlığı yakın zamana dayanmaktadır [6]. İnsanlığın başlangıcından beri zamanla biyomalzemelerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. İlk biyomalzemenin altından yapıp yapılmadığı konusu belirsizdir. Yanıt çok basit değildir çünkü ilk çağlarda kayıp dişler yerine kemikler, hayvan dişleri, hatta odun kullanılmıştır.

Litaratürde tanımlanan ilk diş implantı bir hastada bulunan altın telle bağlanmış bir hayvan dişidir [6]. Etruryalılara ait ve 2600 yıl önceye dayanmaktadır. Altının soy metal olması, kimyasal inertlik göstermesi, kimyasal saldırılara dayanıklılığı ve oksidasyona duyarlı olmaması gibi özellikleri neden tercih edildiğini açıkça göstermektedir. Roma topluluklarında yapılan incelemede ezilmiş taş ile kurşun birleştirilmiş ya da yün ve altınla birleştirilmiş dental doldurucu malzemelere rastlanmıştır. Arap topluluklarında ise ilk Arap hekim olduğu düşünülen cerrah ve kimyager Razi (865-932 M.S. İran) özellikle diş onarımıyla ilgilenmiştir. Razi'nin çalışmaları hijyen gereksinimlerinin incelemesine ve dişin sakız bazlı reçinelerle doldurmasına dayanmıştır. Onuncu yüzyılda yaşayan diğer hekimler Ebu Ahmed Cafer, Halid El Gazer ve İbni Sina diş çürümesini (mazi, boyalar, çam ve sedir reçinesi, selvi, laden reçinesi, bal, tıbbi bitkiler, biber, kâfur, ağrı ilaçları, arsenik ve dişi kurtların sütü gibi) farklı materyaller kullanarak tedavi etmiştir. İlk biyo-uyumlu dental malzeme kullanımı ise Avrupa topluluğunda Fransa' da modern dişçiliğin babası olarak bilinen Fauchard (1728), diş onarımında kalay, kurşun ve altın ile diş onarım biyomalzemesi önermesi ile başlamıştır. Bu protezler aynı zamanda metaller ve porselenlerle sırlanmıştır. Göz implantı olarak ise Mısır' da yaralanan veya kaybedilen gözlerin yerine boyanmış camlar kullanılmıştır. İlk fonksiyonel göz protezi 17. yy da altın ve gümüş toplardan üretilmiştir. Fakat bu protezlerin çok ağır ve rahatsız edici olmasından dolayı, Fransızlar 18.yy 'da yarısı kesilmiş kabuklar kullanmaya başlamıştır. Bu protezler ise estetik görünüm açısından istenilen nitelikleri karşılamamaktaydı. 18.yy ortaları civarında Almanya'da cam işçilerinin geliştirdiği protezde ise biyoyumluluk açısından zararlı olan kurşun içermesi nedeni ile ciltte iritasyona yol açmış ve zamanla yapısı bozulmuştur. Bu durumda

protezlerin sıklıkla değiştirilmesine yol açmaktaydı. Daha uzun ömürlü protezler için sentetik reçine ya da camdan yapılmış ve her bir hasta için özel olarak üretilmiş malzemeler geliştirilmiştir. Ortopedik protezlerde ise ilk bulgular Mısır'da bulunmuştur. Bu protez Kahire müzesinde bulunan mumyalanmış bir kadında yaklaşık 3000 yıl önce ayaktaki başparmağın yerine yontulmuş odun parçası deriyle dikilerek kumaşla bağlanmıştır. Eski çağlardaki Yunanlar ve Romanlarda protez çalışmalarında bulunmuştur. Yunan tarihçilerin hikâyelerinde geçen Herodot'un kahramanlarından birinin kayıp bacağın yerine odundan yapılmış bir bacak tasvir edilmiştir. Rönesans zamanında tıpta ve cerrahide yeni gelişmelerin ortaya çıkışı ile protezlerde geliştirilmiştir. Ambroise Pare kol ve el protezi geliştirmeye çalışmıştır [6]. İkinci dünya savaşında savaş esnasında askerlerde organ kayıplarının artmasıyla protezlerin tasarımı değişmiştir. Metalik parçalarla kuvvetlendirilen soketlerle metal veya odunun parçaları birleştirilmesi ile protezler yapılmış fakat bu protezlerin ağır olması, metalin deformasyonu nedeni ile iltihaba, tahrişe ve alerjiye neden olması araştırmacıları yeni malzeme arayışına yönlendirmiştir. 1950'de bulunan polimerler protezlerin kullanımında, detaylandırılmasında ve tasarımında önem kazanmıştır. Polyester reçinelerden yapılan bu örnekler silikonlar ve metallerden daha dayanıklı, hafif ve estetik özelliklere sahipti. Fakat hala uyumluluk sorunları çözülememişti. Son yıllarda yapılan çalışmalar uyumluluk sorunları ve fiziksel dayanımını arttırmak üzerine gerçekleşmektedir [6]. M. Wang'ın yaptığı çalışmada hidroksiapatinin silanlanması ve akrilik asit aşılansız polietilen hidroksiapatit ve polietilen arasındaki bağlanmayı geliştirmekte (uyumluluğu) olduğunu, doldurucu ve bileşen arası kimyasal etkileşim oluşturularak yeni kompozitin mekanik özelliklerinin geliştirileceğini belirtmiştir [7]. Masami Hashimoto ise çalışmasında silan YYPE ve silanlanmış TiO_2 (titanyum oksit) kullanarak mekanik özelliklerdeki iyileşmeyi incelemiştir [8]. S. Sánchez-Valdes yaptığı çalışmada polietilen nanokompozitlerde itakonik asit ve 2-[2-(dimetilamino)-etoksi] etanol aşılansız polietilen kullanmış ve aşılansız malzemelerin mekanik özelliklerinde iyileşme gözlediğini belirtmiştir [9]. Yildirim, E. yaptığı çalışmasında ana zincire polar grupları aşılansız polietilen fonksiyonize edilmiş polietilen bazlı uyumlaştırıcılar hazırlamıştır. Bu polar gruplar akrilik asit, glisidil metakrilat, maleik anhidrit ve itakonik asittir. Polar gruplar en reaktif bölgeler olduğunu ve ara yüz bölgelerindeki güçlü etkileşimleri sağlayarak uyumsuz polimerlerle bağlanabileceğini belirtmiştir [10]. Cuihong Jiang yaptığı çalışma ile polietilen

poliamit karışımlarının maleik anhidrit aşılınmış polietilen kullanarak uyumlaştırıcı etkisini incelemiştir [11]. N. Othman yaptığı çalışmasında bentonit doldurulan polipropilen kompozitlere palmye yağı yağ asidi katkısı ve polipropilen aşılınmış-maleik anhidrit'in uyumlaştırıcı etkisini, mekanik etkisini incelemiştir [12]. Karol Bula yaptığı çalışmasında yüksek yoğunluklu polietilen çeşitli SiO₂ (silisyum oksit) içerikleriyle hazırlanan karışımlarının maleik anhidrit aşılınmış-polietilen'in uyumlaştırıcı olarak etkisini incelemiştir. Nanoparçacıklar arasındaki ara yüz etkileşiminin artışı uyumluluğu arttırdığını, bunun da mekanik özellikleri iyileştirdiğini belirtmiştir [13]. Suryadisah, H. Ismail yaptığı çalışmasında etilen diamin dilaurat ve maleik anhidrit uyumlaştırıcıları ile aşılınmış polipropilene uyumlaştırıcıların etkisini inceleyerek mekanik etkide iyileşmeler gözlemlemiştir [14].

2.2. İmplantlarda Kullanılan Malzemeler

2.2.1. Metaller ve Alaşımları

Metaller iyi elektrik ve termal iletkenlik ve mekanik özellikleri yüzünden biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Metallerde bazı elektronlar bağımsız olduğu için elektriksel yükü ve termal enerjiyi hızlıca transfer edebilir. Bağlayıcı kuvvet olarak hareketli serbest elektronlar pozitif metal iyonlarını birlikte tutmaktadır. Bu etkileşim kuvvetli atomik düzenlenme çok sıktır bu yüksek özel (spesifik) gravite ve çoğu metal için yüksek erime noktasına neden olmaktadır [15]. Metaller yüksek dayanıklılık, germe, kırılma dayanımı, sağlamlık özellikleri ile seramik ve polimerle karşı avantaja sahiptir. Bu yüzden metaller medikal aygıtlarda özellikle implantlarda kırılmayı ve degradasyonu önleme açısından sıklıkla kullanılmaktadır [16]. Metallerin safsızlığı ve işleme metodu kullanım özelliklerini belirler. Kalça eklem protezlerinde, dental implantlar, kardiyovasküler cihazlar, cerrahi ekipmanlar vb. alanlarda metalik malzemeler kullanım alanı bulmaktadır. Diğer yandan polimerlerde yüksek derece esneklik, biyouyumluluk ve teknolojik özellikleri sayesinde daha çok tercih edilmektedir. Aynı zamanda biyomimik yaklaşımlara dayanarak biyofonksiyonel polimerler tasarlamak (insan vücudu biyomoleküllerden oluştuğundan) nisbeten daha kolaydır. Metallerin dezavantajlarını azaltmak ve polimerlerin avantajlarını kullanmak için metal-polimer kompozit malzemeler geliştirme yoluna gidilmiştir. [17] Bunlara rağmen, metaller biyofonksiyona sahip olmayan yapay materyal olduğu için biyomateryallerde kullanım için ilgi çekmemektedir. En çok kullanılan metaller ve

alaşımları paslanmaz çelik, titanyum ve alaşımları, kobalt-bazlı alaşımlar, şekil hafızalı alaşımlar ve tantalyum'dur [18].

Yüzey kaplama ve bitirme: Biyomedikal uygulamalarda malzemenin yüzeyini kontrol etmek biyolojik yanıtta önemli role sahiptir [6]. Metalik implantlar yüzey dezavantajlarına sahiptir, bu yüzden yüzey özelliklerinin kaplamalar ile geliştirilmesi gerekmektedir [6]. Mekanik kaplama (cilalama) adhezyon özelliklerini geliştirmek ve dayanıklılık sağlamak için kullanılır. Kimyasal kaplama (alkali, asidik ya da hidrojen peroksitle muamale, anodik oksidasyon), oksit uzaklaştırmak için ve kontaminasyon ve korozyon dayanımını geliştirmek için, biyouyumluluk ve biyoaktifliği iletirmek için kullanılır. Fiziksel kaplama (fiziksel buhar tortu, iyon implantasyon ve tortu) ile yüzey bileşimi modifiye edilerek aşınma ve korozyon dayanımı geliştirilir. Kimyasal kaplama (yüzey silanizasyonu ile aşılama ve modifikasyon, fotokimya vb.) ile biyoaktif polimerlerin immobilizasyonunu sağlayarak, peptidler, proteinler ya da büyüme faktörlerini ve özgün (spesifik) hücre ve doku yanıt indüklemesini geliştirmek için kullanılır. Fiziksel kaplama (alev ya da plazma sprey) ile ise aşınma ve korozyon dayanımı ve biyolojik özellikleri geliştirilir. Metaller ve alaşımları yüzeyinde bulunan kararlı oksit tabakası ile korozyondan korunur. Biyoaktif biyoseramiklerle kaplanan (hidroksiapatit gibi) metalik implantlar osseointegrasyonu artırır.

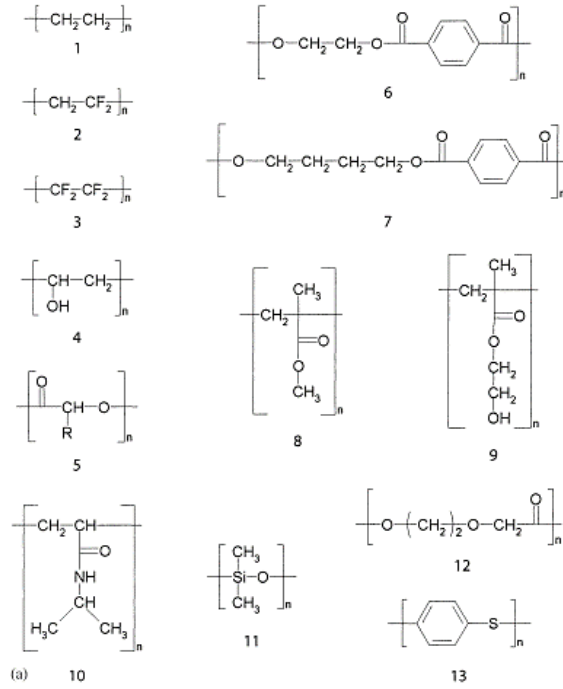
2.2.2. Polimerler

Polimerik malzemeler düşük mekanik özelliklere sahiptir, zamanla deforme ve degrade olabilir [6]. Üstelik polimerlerin üretim sürecini kolaylaştırmak için katkı maddeleri eklenir ve düşük molekül ağırlıklı oligomerler doku reaksiyonuna yol açabilir. Bu özelliklerine rağmen polimerler metal ve seramik bazlı biyomateryallere kıyasla eşsiz özelliklere sahiptir. Onlar düşük yoğunluğuyla dayanıklı malzemelerdir ($<2,2 \text{ g.cm}^{-3}$). Polimerler fiziksel ve mekanik özellikleri açısından çeşitliliğe sahiptir. Polimerler doğal kaynaklardan üretilen ve sentezlenebilen çok çeşitli biyomalzemelerden oluşturulabilir.

Polimerler bozunabilir olmayan, bozunabilir ve kısmı bozunabilir olarak sınıflandırılabilir [6]. Kullanılacak yere ve bulunduğu çevreye göre malzemenin seçimi yapılabilir. Biyobozunur olmayan polimerlerin vücut içinde (in-vivo olarak) herhangi bir kimyasal değişime uğramaması polimerlerin kalça ve eklem implant uygulamalarında kullanılmasına olanak sağlamıştır. Bozunur olmayan polimerler

Şekil 2.0.'da verilmiştir. Biyobozunur polimerler ise dikiş ipleri, kemik vidaları, ilaç teslim araçları, doku iskelesi gibi geçici uygulamalarda kullanılmaktadır. Sentetik biyomalzemeler zarar görmüş ve hasarlı dokuların fonksiyonel ve yapısal olarak yenilenmesine (restorasyonuna) olanak sağlar. Sentetik polimerler porozite, degradasyon süresi, mekanik karakteristikleri vb. sayesinde biyomedikal alanda kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Benzer kimyasal karakteristiklere sahip polimerler bozunma bakımından farklı davranabilir. Örneğin, polietilen ve ultra yüksek yoğunluklu polietilen (UYYPE) diz ve kalça implantlarında (replasmanlarında) farklı davranabilir. Ultra yüksek yoğunluklu polietilen polietilene kıyasla döküntü (debriz) oluşumunu ve aşınmanın azaltıldığı belirtilmiştir [19]. Bozunabilir polimerler vücutta fonksiyonunu gerçekleştirdiği müddetçe kalır ve fonksiyonun tamamlandıktan sonra vücutta herhangi ikinci bir cerrahi müdahaleye ihtiyaç duymaksızın kaybolur [20]. Bozunabilir polimerlerde kullanılan malzemeler Şekil 2.1. ve 2.2.'de verilmiştir. Materyallerin sayısındaki fazlalık var olan polimerlerin uygun olarak seçilmesinin yanında aynı zamanda istenilen özelliğe sahip polimer tasarlanmasına olanak sağlamaktadır. Örneğin, deri nispeten yumuşak doku olduğundan, daha büyük kesme gerilimine (shear stress) dayanıklıdır [19]. Kemik ise daha sert malzeme olduğundan vücut ağırlığına destek sağlamak için yüksek basma dayanımı (compressive strength) 'ne sahip olması gerekmektedir. Malzeme tasarlarken istenilen özellikler önce belirlenmeli, sonra uygun malzeme tasarlanmalıdır. Tasarlanacak malzeme tüm tıp uygulamalarına kullanılacak şekilde tasarlanamaz, çünkü her malzemenin kendine özgü yüzey morfoloji, porozite, bozunma ve malzemenin kimyasına uygun bir şekilde tasarlanması gerekmektedir. Malzeme hücre bağlanması, çoğalması (proliferasyon), doku iskelesi ile uyum sağlama özelliğine sahip olmalıdır. Doğal özelliklerinin yanında malzeme biyouyumlu olmalıdır.

Bozunabilir olmayan polimerler:



Şekil 2.1. Doku Mühendisliğinde Yaygın Olarak Kullanılan Bozunabilir Olmayan Polimerlerin Kimyasal Yapısı. 1) polietilen 2) poli(vinilidenflorür) 3) poli(tetrafloroetilen) 4) poli(vinil alkol) 5) poli(hidroksiakonit) 6) poli(etilen teraftalat) 7) poli(bütülen teraftalat) 8) poli(metil metakrilat) 9) poli(hidroksi metakrilat) 10) poli(N-izopropilakrilamit) 11) poli(dimetil siloksan) 12) polidioksanon 13) polipirol [19].

Poli(vinil alkol)ün kıkırdağa benzer bol su içeriği, biyoyumlu olması, çeşitli malzemelerle modifiye edilebilmesi yapay kıkırdak olarak kullanılan hidrojel çalışmalarına öncülük etmiştir [19].

Poli(N-izopropilakrilamit) ise yüzeyinde modifiye edilebilir grupların bulunması ve sıcaklık değişimi ile hidrojel formuna dönüşebilirliği malzemenin kıkırdak doku mühendisliğinde araştırılmasına yol açmıştır.

Polietilenin doğal kıkırdakla benzer basma davranışı göstermesi üzerine hidroksiapatitle polietilen yüzey kaplanarak tavşanlarda denemesi yapılmış ve yenilenme (rejenerasyon) incelenmiştir.

Bozunabilir polimerler:

Poliesterler arasında en sık çalışılan malzeme polilaktik asit ve poliglolik asittir. Bu malzemelerin en önemli avantajı ester uzaklaştırması ile hidrolitik degradasyon

ürünlerinin vücuttan rahatlıkla uzaklaştırılmasıdır. Polilaktik asidin kristalin poligilikolik aside göre daha hidrofobik olması, daha yavaş bozunmasını sağlar (degrade olabilir). Böylece kopolimerleri oluşturularak bozunma süresi değiştirilebilir [19].

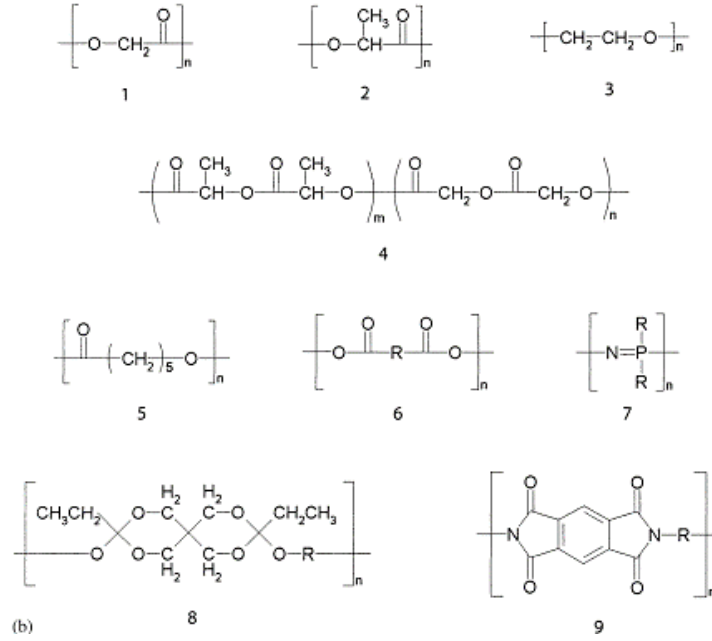
Poliyeten oksit çeşitli akrilatlarla uv ışın altında çapraz bağlanması yapısının modifiye edilmesine ve çalışmaların artmasına neden olmuştur [19].

Kollajenler neredeyse tüm memeli dokularında bulunan fibröz proteinler arasındadır [21]. Örneğin tendon ve kemik yükleme dayanımlı dokularda özellikle boldur. Deri de bu proteince zengindir. Kollajenin çoğu tiplerinin biyolojisi, yapısı, sekansı onun doku onarımı uygulamalarında yaygın olarak kullanılmasını sağlamıştır.

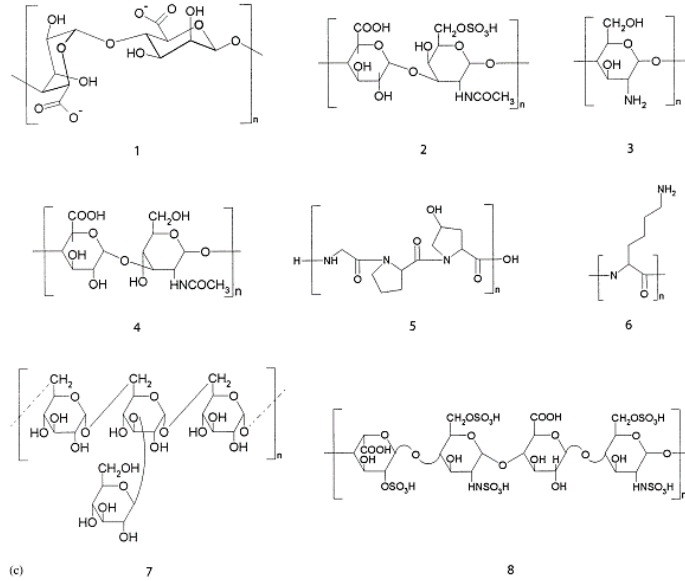
Polisakkaritlerde bulunan çok sayıda hidroksil grupları streospesifik biyolojik aktiviteye sahiptir ve ayrıca yan gruplara bağlanmasını sağlayan çok sayıda grup içerir [21]. Bu gruplarla özgül (spesifik) fonksiyonlular ve biyolojik tanıma özellikleri sağlayabileceği gibi uyumlu mekanik ya da biyolojik özelliklere sahip olmasını da sağlayabilir.

Kitosan yüksek emiciliğe sahip olduğundan biyolojik olarak aktif kullanılan implant malzemelerde polisakkaritler arasında en önemlilerindedir [21].

Glikozaminoglikanlar hayvanların çoğunun ekstraselüler matrisinde bulunur [21]. Dallanmamış hetropolisakkaritlerdir, tekrarlayan disakkarit ünitelerinden oluşur. 6 farklı tip glikozaminoglikan bulunur: kondroitin sülfat, dermatan sülfat, keratan sülfat, heparan sülfat, heparin ve hiyaluronik asittir.



Şekil 2.2. Doku Mühendisliğinde Yaygın Olarak Kullanılan Bozunabilir Polimerlerin Kimyasal Yapısı. 1) poli(glikolik asit) 2) poli(laktik asit) 3) poli(etilen oksit) 4) poli(laktik-ko-glikolik asit) 5) poli(E-kaprolakton) 6) polianhidrit 7) polifosfazen 8) poli(orto-ester) 9) poliimit [19].



Şekil 2.3. Doku Mühendisliğinde Biyolojik Olarak Türetilmiş Yaygın Olarak Kullanılan Polimerler, 1) aljinat 2) kondrotin-6-sülfat 3) kitosan 4) hiyaluranon 5) kollajen 6) polilisin 7) dekstran 8) heparin [19].

2.2.3. Seramikler

Seramik malzemeler atomik bağlanma yapısına kovalent ve iyonik bağlar olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Kovalent olarak bağlı materyaller karbonlu yapılar ve iyonik bağlı materyaller çoğunlukla oksit bazlı malzemelerdir. Seramiklerin miktarı çok çeşitli olmasına rağmen, biyomedikal uygulamalarda kullanılan malzemeler

sınırlıdır, insan klinik uygulamalarında çok azı uygulama bulabilmiştir. Biyoseramiklerin ana avantajları yüksek biyouyumluluk, aşındırıcı (korozif) çevrelerde iyi degradasyon dayanımı, yüksek kompresyon dayanıklılık ve modülüs, metallere kıyasla üstün sertlik ve aşınma dayanımıdır. Bu özellikler sert dokularda (kemik, diş) onarım ya da replasmanında kullanılmasını sağlar. Seramiklerin dezavantajları, yüksek erime sıcaklıkları, düşük ısı iletkenliklerine sahiptir, plastik olarak makaslama gerilimi zordur. Sonuç olarak, imalatı zordur ve özel prosesleme tekniklerine ihtiyaç vardır, örneğin sinterleme bölgesel poroziteye neden olabilir. Üstelik seramikler germe dayanımı basma dayanımından daha düşüktür, düşük darbe dayanımı yüzünden kırılığandır ve kullanımı sınırlıdır. Doku bağlanma mekanizmasının doğasına bağlı olarak, seramikler üç alt sınıfa ayrılırlar; neredeyse biyo inert seramikler (alumina, zirkonya ve pirolitik karbon), biyoaktif seramikler (örneğin Hidroksiapatit (HA)), biyocamlar ya da cam-seramikler, biyoemilebilir (biyorezorbabil) seramikler (örneğin Trikalsiyum fosfat (TCP)). Bu malzemelerin ana karakteristikleri ve uygulamaları **Tablo 2.1**'de verilmiştir.

Alümina ve zirkonya medikal implantlarda kullanılan iki temel oksit-bazlı neredeyse biyo inert seramiklerdendir. Kimyasal kararlı yapısı sayesinde çevresindeki dokuyu kimyasal malzemelerin etkilemesi çok düşüktür, toksik olmayan yapısı ile iyi biyouyumluluğa sahiptir.

Karbon-içeren seramikler çeşitli alotropik formlardan elde edilir, fakat sadece düşük sıcaklıklı izotropik pirolitik karbon, ultradüşük-sıcaklıklı izotropik karbonlar biyomalzemelerde sıklıkla kullanılır. Ultradüşük-sıcaklıklı izotropik karbon eklem bağlantı yüzeylerinde kaplama olarak, düşük sıcaklıklı izotropik pirolitik karbon ise el eklemleri ve kalp kabaklarında kullanılır.

Biyoaktif seramikler malzeme ara yüzeyi ve doku arasında kimyasal bağlanma sağlayarak biyolojik yanıt sağlar. Bazı malzemeler ise çeşitli mekanizma ve bağlanma oranları sayesinde farklı kalınlıklar ve ara yüz bölgesinin güçlendirerek biyoaktif sabitlemeleri geliştirir. Biyoaktif bağlanma sağlayan bu malzemeler biyoaktif camlar ve cam-seramikler, hidroksiapatit (HA) ve kompozitleridir. Hidroksil karbonat apatitin tabakaları yüzeyleri kemiğin mineral fazına eş olduğu için kimyasal ve yapısal özelliklerini geliştirir. Bu benzer yapı sayesinde kemiğin kollajen fiberleriyle ve kemikle bağlanabilir. Yüzeydeki reaksiyon materyalin bileşimine bağlıdır, yüzeydeki küçük değişimler biyoaktif özelliği bastırabilir. Biyoaktif sabitleme

ile bağılı ara yüzün yüksek mekanik kuvvete dayanımını artırır. Kemik ve diş dokuları hidroksiapatit içerir, sentetik polikristalin hidroksiapati (HA) kemik ya da diş implantlarında tamamlayıcı olarak kullanılabilir. HA kalsiyum fosfat seramiğidir ve Ca/P oranı 1.67 ve hekzagonal yapıya sahiptir. Konsantre HA'nın mekanik özellikleri faz saflığına, yoğunluğuna ve tanecik boyutuna bağlıdır. Tipik yoğun (konsantre) HA %5'den daha az bölgesel por hacmine sahiptir ve por büyüklüğü 1 µm'den küçüktür. HA yüksek sertliğe orta dayanıklılık ve düşük kopma dayanımına sahip olması kemik kusurlarında (defektlerinde) yüklemeye dayanımı gerektiren uygulamalarda kullanımını zorlaştırır. HA biyoaktifliği (Biyoaktif endeksi: 2,3) sayesinde kalça uçlarında çimento kullanmaksızın kemik sabitlemesini arttırdığından kaplama malzemesi olarak kullanılır. Porlu HA-bazlı biyomalzemeler kemik benzeri porlu yapısı sayesinde doku mühendisliğinde doku iskelesi geliştirilmesinde kullanılabilir [6].

Biyomilebilir (biyorezorbabil) seramiklerin amacı doğal doku ile yer değiştirme esnasında yavaş yavaş bozunmasıdır (degrade). Biyomilebilir malzeme geliştirilirken dikkat edilmesi gereken parametreler bulunmaktadır, bunlar malzemenin doku onarım oranı ile ilgili olan emilim oranı, malzeme ile doku değişimi sırasında ara yüz kararlılığı ve dayanımının sağlanması, bozunan malzemelerin metabolizma tarafından kabul edilebilir olmasıdır. Sonuçta, biyomilebilir malzemenin bileşimi oldukça sınırlıdır. Emilebilir seramiklerin çoğu kalsiyum fosfatlardır, kalsiyum fosfatlar kimyasal bileşimi sayesinde normal metabolik süreçte katılması iyi biyouyumluluğa sahip olmasını sağlar. CaP emilimi CaP çözünürlüğüne ve bölgesel pH bağılı olarak fizikokimyasal çözülme, küçük parçaların ufalanması ile fiziksel ve çevredeki yerel pH azalması ile biyolojik bozulma gerçekleşir. CaP seramiklerinde Ca/P oranının 1'den yüksektir, bu yeterli çözünürlük ve asitlik derecesine sahip olmasını ve böylece uygun hidroliz hızını dolayısıyla biyolojik implantasyona uygun olmasını sağlar [6].

Cam iyonomerler çimento olarak kullanılan hibrit cam polimer kompozitlerdir ve bu malzemeler diş (dental) implantlarında daha estetik olduğu için metal malzemelerden daha fazla kullanılmaktadır. Cam iyonomerler çözülmeyen hidrojel matris ve doldurucu olarak inorganik cam taneciklerden (partiküllerden) oluşur. Cam faz ve polimerik faz iyonik çapraz bağlar, hidrojen bağları ve polimerik zincirlerin iyonik çapraz bağlanması ile bir arada tutulmaktadır [6].

Tablo 2.1. Çeşitli Seramiklerin ve cam biyomalzemelerin ana özellikleri ve kullanım alanları [6].

| Malzeme | Kimyasal Yapısı | Yoğunluk (g.cm ⁻³) | Basma Dayanımı (MPa) | Elastik Modülüs (GPa) | Sertlik (HV) | Uygulamalar |
|---------------------|---|-----------------------------------|----------------------------|-----------------------------|--------------------|--|
| Alumina | Al ₂ O ₃ (≥99.5%) | 3.8-3.9 | 3000-5000 | 380-410 | 2000-3000 | Kalça protezlerinin uç ve oyuk kısımları, diz protezlerinde femoral ve tibial bileşenleri, diş implantları, koklear implantlar |
| Zirconia (Y-TZP) | ZrO ₂ (≥93.2%) + 2-3% Y ₂ O ₃ | 5.7-6.0 | 2000 | 195-210 | 1000-3000 | Kalça protezlerinde eklem topu, yüklenme dayanıklı protezler ve diş implantları |
| LTI Carbon | | 1.7-2.2 | 500-900 | 17-28 | (236 DPHI 500g) | Kalp kapakçığı, el ekmeleri, diş implantları |
| Dense HA | Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ | 3.2 | 100-900 | 70-120 | 500-800 | Maksilofasiyal inşaa, kimyasal bağlayıcı kaplamalar |
| TCP | Ca ₃ (PO ₄) ₂ | 3.1 | 450-650 | 90-120 | | Gecici kemik yüzey doldüruculan |
| 45S5 Bioglass® | 45% SiO ₂ , 24.5% CaO, 24.5% Na ₂ O, 6% P ₂ O ₅ | 1.8-2.9 | 800-1200 | 40-140 | 458 | Maksilofasiyal implantlar, küçük kemik replasmanları(orta kulak cerahisi), kimyasal bağlayıcı kaplamalar |
| A-W Cerabone® | 44.9% CaO, 34.2% SiO ₂ , 16.3% P ₂ O ₅ , 4.6% MgO, 0.5% CaF ₂ | 3.1 | 1080 | 118 | 680 | Kemik defekt doldüruculan, omur protezleri, kimyasal bağlayıcı kaplamalar |

Seramik malzemelerin yüzeylerinin çevresel kontaminasyona ya da korozyona uğramaması için modifiye edilmesi gerekmektedir.

Biyoinert seramiklerde morfolojik sabitleme vasıtası ile sert doku arasında bağlantı sağlanmaktadır. Bağlanmayı geliştirmek için seramik malzemelerin makro ve nano ölçekte değişik oranlar kullanılarak modifiye edilebilmektedir. Seramikler yüksek sertliğe ve kimyasal dayanıklılığa sahip olduğu için geleneksel metotların yanında alternatif metotların da kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Yüzeylerin modifikasyonu yüzey biyoaktifliğini geliştirmektedir. Bu modifikasyonlar kimyasal yüzey muamelesinde hidroksilasyon ya da alüminanın karboksilasyonu ile fiziksel yüzey muamelesinde alümina, zirkonya, hidroksiapatit seramiklerin implantasyonu ile fiziksel tabaka oluşturarak ya da lazer ile muamele ederek yapılabilir [6].

2.2.4. Kompozitler

Kompozit malzemeler hakkında tanımlar kompozit mühendisleri ve malzeme bilimciler arasında tartışılmaktadır. Geleneksel kompozit mühendisliğine göre fiberler, matrisler ve laminatlar olarak düşünülür. Bu bir yönden malzemenin derinliğiyle ilgilidir. Pratik olarak saf malzemeler dışında her şey kompozit malzemedir. Örneğin, metal birçok tanecik'den (ya da tek kristal) kompozit (polikristal) malzemedir. Böylece alaşımlar, seramikler, çelik vb. malzemeler mikro

yapısına bakılarak kompozit malzeme olarak düşünülebilir. Yine de, makro yapısı ile ilgilenirsek, o zaman geleneksel yaklaşımla materyalleri kompozit olarak nitelendirebilmek için farklı makro yapıya sahip olması gerekmektedir.

Diğer yandan bu tanımla makro yapılar nasıl bir araya getirileceği ve ne amaçla kullanılacağı sorular arasında olmuştur. Örneğin, malzemelerdeki ince kaplamalar malzemeleri tipik bir kompozit malzeme yapmayacağı gibi, aynı şekilde plastiklere eklenen reçine-genişleten (ekstend eden) doldurucuların eklenmesi kompozit malzeme yapmaz. Üstelik yapısı farklı malzemelerin bileşenlerine benzemesine rağmen kompozit olarak nitelendirilemez. Böylece bu katı yaklaşımla, metal tellere bağlanarak polimerlerle kuvvetlendirilen kateter tüplerde olduğu gibi metalik dolgu ve polimerik kaplamalar kompozit olarak nitelendirilemez. Ek olarak, malzemelerdeki köpükler ve porlu kaplamalar kompozit olarak düşünülemez.

Kompozit malzeme 2 ya da daha fazla fiziksel ve / ya da kimyasal olarak farklı bileşenden, uygun olarak düzenlenen ya da dağılan malzeme bir ara yüzle ayrılır.

Kompozit malzemeler, matris ya da kuvvetlendirici olarak adlandırılan sürekli faz, üstün mekanik veya termal özelliklere sahip olan matris faz olmak üzere 2 faza sahiptir. İkisi arasındaki yüzey ara yüz veya ara faz olarak adlandırılmakta olan üçüncü fazdır. Bunların bir örnek; cam fiberler üzerine kaplanmış, matris polimer cama yapışmasını kolaylaştıran bir bağlayıcı ajan tabakasıdır.

Kompozit kavramının tanımı özet olarak şöyledir; bulk (yığın) faz geniş bir yüzey alanı üzerindeki yükü taşır ve kuvvetlendirici faza aktarır, bu kompozitin mekanik özelliklerini (dayanıklılık, tokluk, sertlik veya yorulma direnci) değiştirir. Örneğin, yapısal polimer kompozitlerde, kuvvetlendirici matristen çok daha serttir ve bu kompozitin birkaç kat daha katı polimerden daha sert hale gelmesine şekil değiştirerek yığın gerginliğinde deformasyonuna neden olmaktadır. Bunun önemi, çok sayıda matris malzemesi bulunması ve birçok kuvvetlendirici tipi ile arzu edilen özellikleri sağlayabilen çok sayıda yol bulunmaktadır.

Kompozit kavramı eski bir kavram olmakla; bu kavram bireysel olarak ulaşılamayan performans ve verimliliğe farklı malzemeleri birleştirerek ulaşmaya çalışmayı ifade etmektedir. Örneğin, daha kuvvetli çamurdan yapılmış duvar inşa etmek için çamurun içine saman ilave etmektir. Yakın zaman örnekleri; betondaki çelik çubuklar, kum ile karıştırılmış çimento ve asfalt, reçinedeki fiber cam vb. Doğal

örnekleri bol miktarda bulunur: palmiye yaprağı, lignin matrisinde (odun) selüloz lifleri, apatit matrisinde (kemik) kollajen lifleri, vb.

Mühendislik kompozit malzemeleri ile yapılan araştırmaların çoğu 1960'lı yılların ortalarından beri yapılmaktadır. Günümüzde, havacılık yapıları, tekneler, motorlar'da en etkili tasarımı dikkate alarak, performans gereksinimlerini karşılayan veya aşan bir kompozit malzeme hazırlayabilmektedir. Faydaları çoğunlukla ağırlık ve maliyet açısından olup, bunlar sertlik / ağırlık, dayanıklılık / ağırlık gibi farklı oranlarla ölçülmektedir. Biyomedikal kompozitlerdeki gelişmeler ağırlıklı olarak kompozitlerin yapısal uygulamalarından olan diş ve ortopedik implantların tasarımına odaklanmıştır. Yine de, biyomedikal kompozitlerin tasarımında sadece dayanıklılık veya sertlik referans olmamakla, bunların yanında kompozit malzemede biyouyumluluk, özellik uyumu, doğal yapıları taklit etme gibi özellikleri de istenmektedir. Metal alaşımları, seramikler ve plastikler gibi geleneksel malzemelerle çalışmaya alışkın olan bazı mühendisler ve malzeme bilimcileri, farklı fiziksel özelliklere, mekanik davranışlara ve işleme yöntemlerine sahip kompozitlerle tasarım yapmaktan zorlanmaktadırlar. Özellikle yük dayanımı gerektiren implant malzeme tasarımında bir sorunu çözerken başka bir soruna yol açmamak için kompozit malzemelerin tasarımının teorik olarak anlaşılması gerekmektedir. Teorik temellerle kompozit malzemelerin tasarımında 3 ana faktör bulunmakta olup, bunlar yığın ve kuvvetlendirici faz malzeme seçimi, malzemenin iç ve dış yapısı ve uygun işleme metodudur [22].

2.3. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Kompozit malzemelerin komponentin olduğu malzemeye göre, komponentin düzenlenmesi miktar ve biçimine göre, komponentler arasındaki etkileşime göre olmak üzere sınıflandırılabilir. Kompozitleri kuvvetlendiren malzemelerin kompozit malzemelerin özelliklerini belirler. Böylece geleneksel ve yaygın sınıflandırmaya göre kuvvetlendirici malzemelerin karakteristik özelliklerine göre kompozitler sınıflandırmaktadır. Bunlar biçimi, büyüklüğü, uyumu (oryantasyonu), bileşimi, dağılımı, kuvvetlendirici ajanın birleşme metodudur.

Tablo 2.2. Kompozitlerin oluştuğu malzemeye göre sınıflandırması

| Kompozitler |
|----------------------------|
| Polimer-Matris Kompozitler |
| Metal-Matris Kompozitler |
| Seramik-Matris Kompozitler |
| Karbon-Karbon Kompozitler |
| Hibrit Kompozitler |

Çoğu kompozit malzeme matris (diğer fazı çevreleyen ve sürekli olan) ve dağılan faz olmak üzere 2 fazdan oluşmaktadır. Kompozitlerin ana özelliklerini sağlayan sürekli olan matristir, kompozitin özellikleri matrisin oranına ve dağılan fazın geometrisine bağlıdır. Dağılan fazın geometrisi ile anlatılmak istenen taneciklerin büyüklüğü, dağılımı ve çevreye uyumudur (oryantasyon).

Matris fazı metal, polimer ya da seramik olabilir. İstenilen malzeme özelliklerine göre faz belirlenebilir [23].

2.3.1. Nanokompozit Malzemeler

Nanokompozitler, yüksek performans malzemeleridir ve sıra dışı özelik bileşimleri sayesinde özel tasarım özelliklerine sahiptir. Yıllık yaklaşık % 25 oranında ve gittikçe artan talep ile plastik ve elastomer malzemelerde paketleme ve biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Nanokompozitler geliştirilen yeni üstün teknolojik özellikleri ile uzay, otomotiv, elektronik ve biyoteknoloji endüstrisinde avantajlar sağlamaktadır. Nanokompozitler en az bir fazı nanometre ölçeğinde bulunan (1 nm: 10^{-9} m) kompozitlerdir. Nanokompozit malzemelerde nanometre seviyesine yaklaştıkça faz etkileşimleri gelişmekte ve böylece malzeme özellikleri iyileşmektedir [24].

Tablo 2.3. Farklı Nanokompozit Çeşitleri [24].

| Sınıf | Örnekler |
|---------|--|
| Metal | Fe-Cr/Al ₂ O ₃ , Ni/Al ₂ O ₃ , Co/Cr, Fe/MgO, Al/KNT, Mg/KNT |
| Seramik | Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , SiO ₂ /Ni, Al ₂ O ₃ /TiO ₂ , Al ₂ O ₃ /SiC, Al ₂ O ₃ /KNT |
| Polimer | Termoplastik/Termoset polimer/tabakalı silikatlar, poliester/TiO ₂ , polimer/KNT, polimer/tabakalı çifte hidroksitler |

Seramikler iyi aşınma dayanıma yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip olmasına rağmen kırılındırlar. Seramiklerin kırılğanlıkları yüzünden oluşan sınırlandırmaları önleyebilmek için mekanik seramik-matris nanokompozitler kullanılması ile mekanik özelliklerinin geliştirilerek sınırlandırmaların üstesinden gelinmektedir.

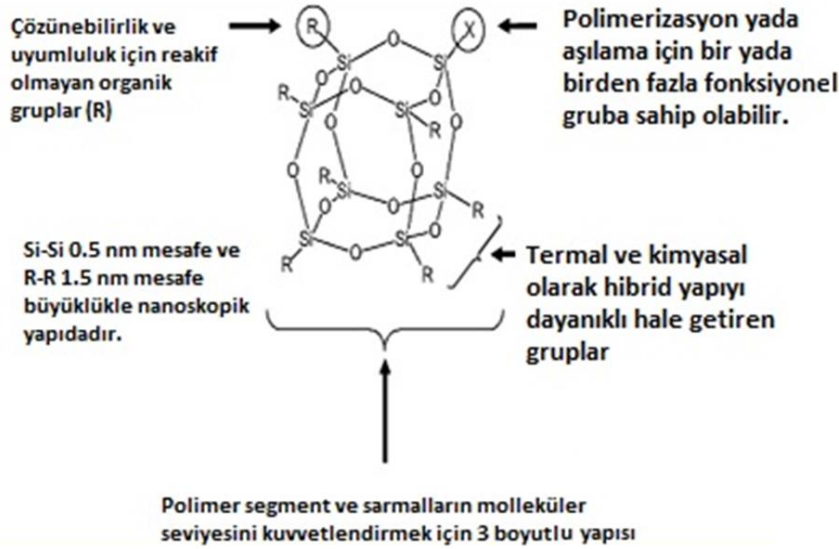
2.3.2. Nanokompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Nanokompozit malzemeler matris malzemesine göre seramik matris, metal matris, polimer matris nanokompozit malzemeler olmak üzere üç farklı kategoride sınıflandırılabilir. Karbon nano tüpleri de kapsayan nanokompozit sistemlerle 1990'lardan beri yaygın olarak çalışılmakta ve nanokompozit sistemlerle yapılan çalışmalar artarak devam etmektedir [24]. Tipik nanokompozitler kil, karbon, polimer ya da bu malzemelerin nanotanecik inşa bloklarıyla bileşimidir. Nanokompozitler temel olarak organik ve inorganik nanokompozitler olmak üzere iki temel sınıfta sınıflandırılabilir. Yeni sentetik yaklaşımlarla nanoyapılı malzemelerin kontrolü elde edilmesine çalışılmaktadır. Nanokompozit malzemeler bireysel özelliklerinin yanında morfolojilerine ve ara yüz karakteristiklerine sahiptir. Nanokompozitlerde, genelde polimer matrisi olmak üzere, matriste doldurucu olarak nanoparçacıklar (kil, metal, karbon nanotüpler) kullanılır. İnorganik nanokompozitler üç boyutlu sistemler (zeolitler), iki boyutlu tabakalı malzemeler (killer, metal oksitler, metal fosfatlar, kalkogenitler), bir boyutlu malzemeler ve sıfır boyutlu malzemeler ((Mo₃Se₃)_n, zincirler ve kümeler) olarak sınıflandırılabilir. Deneysel çalışmalar nanokompozit malzemelerin neredeyse tamamına yakınının makrokompozitlere göre malzemelerin

özelliklerini geliştirdiği gözlenmiştir. Nano kompozit malzemelerin bu özellikleri sayesinde nanokompozit malzemeler mekanik kuvvetlendirmiş ve hafiflik istenilen uygulamalarda, liner olmayan optiklerde, pil katotlarında, nanoteller, sensör ve diğer sistemlerde kullanımını sağlamaktadır. Organik / inorganik nanokompozitlerin genel olarak sınıflandırılması, biyopolimer ve inorganik matriste meydana gelen in-situ büyüme ve polimerizasyonunun gerçekleştiği biyoseramik ve biyomineralizasyon hücre içi büyüme, biyopolimer ve inorganik matrislerin polimerizasyonu konularıyla alakalı olabilir.

2.3.2.1. Silseskioksanlar

Polihedral oligomerik silseskioksan inorganik yapıda olan iç ve dış organik grup içeren bir organik-inorganik kübik hibrit bileşimidir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. POSS yapısı ve davranış biçimleri

POSS kovalent bağlı organik gruplar etrafında çevrelenen silika benzeri gövdesi ile en önemli dolgu malzemelerinden biridir. Bu moleküller, silisyum çekirdeğine sertlik ve yüksek sıcaklık direnci kazandıran inorganik-organik hibrit malzemeler olarak düşünülür, organik kısımlar uyumluluğu ve fonksiyonalityi sağlar. Hibrit malzeme olarak kullanılan POSS, bir dizi yeni özellik sunar. POSS ile yapılan araştırmalar artmakta ve global ilgiyi çekmesinin bir göstergesi olarak, bu konuyla ilgili şimdiden 2500'den fazla makale ve 900 patent bulunmaktadır. POSS araştırması gelişmeye devam etmekte ve ticarileşmeye başlamaktadır [25].

POSS, organosilanların kondenzasyon reaksiyonu ile üretilmektedir. Polimer matrisindeki dağılımı ile yapışmayı arttırmak için mineral dolguların yüzey işleminde yaygın olarak kullanılan organosilanlar ile benzeşmektedir. POSS hazırlayabilmek için triklorosilanlar veya trialkoksisilanlar kullanılabilir. Organosilanlar normalde kendiliğinden amorf yapıya kondense olabilir ve POSS kafesi oluşumu önemli bir ölçüde oluşmaz. İlk POSS sentezinde, çok uzun reaksiyon zamanına (birkaç ay) ihtiyaç duyulmuş ve çok düşük verimli kafes yapıları ve reçine oluşumu ile saf bir ürün elde etmede zorlu ayırma yöntemleri gerektirmiştir. Bu sorunlar aşılması kısa reaksiyon sürelerine ve iyi verimliliğe sahip ürünlerin elde edilmiş; termoplastik, termoset, elastomer ve kaplamalarda POSS'un hızlı ticarileşmesini sağlamıştır.

Kalsiyum karbonat, dolomit, mika gibi geleneksel mineral dolgu maddelerinde, her birinin kimyası verilen malzemenin tüm ölçeklerinde (grade) sabittir ve ölçekler parçacık büyüklüğü, tanecik dağılımı, partikül şekli ve yüzey davranış farklılığı ile ayırt edilirler. POSS kullanılması durumunda, her birinin ölçek kimyası birbirinden farklı olup her bir POSS için yoğunluk, polarite, kırma indisi gibi özellikleri birbirinden farklıdır (**Tablo 2.4**).

Tablo 2.4. Tipik POSS Özelliklerine Genel Bir Bakış [25].

| | |
|-----------------------------------|--|
| Yoğunluk aralığı | 0,9-1,3 g/cm ³ (1.82 g / cm ³ e kadar) |
| Refraktif indeks aralığı | 1,40-1,65 |
| Molekül boyutu | 1-5 nm |
| Form | Renksiz, kokusuz kristal halinde katılar, bazı vakslar ve sıvılar |
| Polarite | Çok düşük (fluoroalkil), düşük (alkil), fenil (orta), poliyonik (yüksek) |
| Kimyasal ve pH olarak kararlılığı | Moleküler silikalar (kapalı kafes biçimiyle) çok kararlı, Trisilanoller iyi kararlılık |
| Termal stabilite | 250-350°C tipik (>400°C bazı tiplerinde) |
| Güvenlik | Yapılan tüm testler, POSS'u güvenli olarak göstermiştir. |
| Safılık | Standart safılık >% 97 (daha yüksek safılık ve elektronik ölçekleri (grade) mevcut) |

POSS üzerindeki organik grupların boyutu arttıkça, özellikleri silika benzeri özelliklerden organik bileşiklere doğru kademeli olarak kaymaktadır. Böylece, organik ve inorganik malzemeler arasında özelliklere erişmek mümkündür (**Şekil 2.4**).



Şekil 2.5. POSS organik - inorganik hibrit özellikleri [25].

Bu tanıma örnek olarak, kafesin köşelerinde hidrojen bulunan bir POSS kafesinin yoğunluğu 1.82 g / cm^3 'tür ve bu yaygın organik bileşiklerin yoğunluğundan çok daha büyüktür. Daha uzun alkil takılarının artmasıyla POSS'larda, silika benzeri çekirdeğin etkisi daha az olur ve böylece yoğunluk $1,0 \text{ g/cm}^3$ 'lük daha düşük değerlere düşmektedir ve organik moleküller için daha yaygın olmaktadır (**Tablo 2.5**). Bu değişiklik, termal iletkenlik, modülüs, dielektrik sabiti gibi diğer özellikler için de geçerlidir. Örnek olarak PE ve PP gibi yaygın organik polimerlerin young modülüsü 1-1,5 GPa aralığında iken, silikada bu değer 70GPa'dır. Oktasiklopentil POSS'un young modülüsü yaklaşık 12 GPa olarak hesaplanmıştır. Daha küçük organik gruplara sahip POSS'ların daha yüksek modülüse sahip olmaları beklenirken, izo-oktil zincirleri gibi daha büyük organik gruplar düşük modülüse sahip olmaları beklenmektedir.

Tablo 2.5. POSS Yoğunluklarının İnorganik Silika ve Organik Moleküllerle Karşılaştırılması [25].

| Malzeme | Yoğunluk (g/cm ³) |
|--------------------|-------------------------------|
| Kuvars | 2,60 |
| Amorf silika | 2,18 |
| Okta hidrido POSS | 1,82 |
| Okta metil POSS | 1,50 |
| Okta etil POSS | 1,33 |
| Oktaizo-bütil POSS | 1,13 |
| Oktaizo-oktil POSS | 1,01 |
| İzo-Oktan | 0,69 |

En yaygın POSS türleri dört kategoriye ayrılabilir:

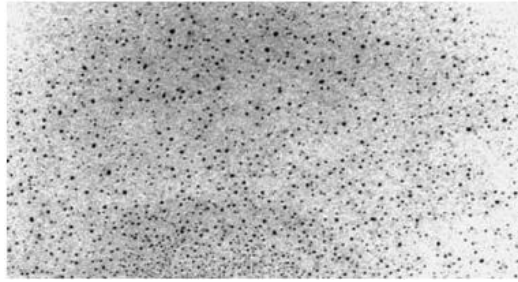
- 1) **Moleküler Silikalar:** Her bir tepe noktasında inert organik gruplara sahip olan kapalı bir kafes (Örn., Alkil, fluoroalkil, fenil, PEG). Genellikle hepsinin sekiz grubu da aynıdır ancak yedi grubu aynı bir grubu farklı olan alternatifleri de mevcuttur.
- 2) **Fonksiyoneli POSS:** Her köşede reaktif organik gruplara sahip olan kapalı bir kafes (Örn., Epoksi, amin, akrilat, metakrilat, alkol, izosiyanat, sülfonat, karboksilik asit, tiol, imidler, silan veya nitril.), Yedi reaktif grup ve bir de tepkimeye girmeyen gruba sahip olanları da vardır.
- 3) **POSS trisilanolleri:** Burada yedi benzer grup vardır ancak bir silikon atomu üç reaktif silanol ile açık bir köşe bırakmak için eksiktir.
- 4) **POMS:** POSS trisilanolün köşesinde tepkimeye giren bir metal atomu vardır.

İnert POSS (tip 1) moleküler doldurucular olarak düşünülebilmektedir. POSS açıkça moleküller olarak bunu göstermektedir. Bunlar;

- POSS çözücüler içerisinde kendiliğinden çözünebilir;
- POSS HPLC, GPC ve NMR gibi yöntemlerle analiz edilebilir;
- POSS farklı moleküler ağırlıklara sahiptir;
- POSS kristalleştirilebilir;

- Saf POSS katı, sıvı veya gaz halinde bulunabilir.

POSS moleküller yapıda olmasına rağmen, parçacıkları (partikül) anımsatan görünümde bulunmaktadır. Bu molekül parçacıkları görünümü, bazı ilginç gözlemlere neden olmaktadır. Örneğin, tüm parçacıklı doldurucular yığılma (aglomere) eğilimindedir ve parçacık boyutu düştükçe nanokompozitleri uygun bir parçacık dağılım seviyesine sahip hale getirmek zorlaşmaktadır. Bu problem nanokompozitörlerin en büyük zorluklarından biridir. Fakat POSS moleküler dolgu maddeleri ile mükemmel bir dağılım göstermekte ve yığılma eğilimi (aglomere) olmayan bir çözücü veya polimer haline getirilebilmektedir (**Şekil 2.5**). POSS polaritesi çözücününki ile eşleşecek şekilde seçilirse, karıştırma Gibbs serbest enerjisi negatif olur ve çözülme karıştırmaya gerek olmaksızın kendiliğinden gerçekleşmektedir [25].



Şekil 2.6. POSS moleküler olarak ve kendiliğinden çözülür; her siyah nokta 1,5 nm'lik bir POSS molekülüdür (Ölçek çubuğu 50 nm'dir).

Geleneksel parçacıklı dolgu maddeleri, imalat sırasında yığılma (aglomere) eğilimindedir ve yığılma gerçekleştiği zaman onları dağıtmak (disperse etmek) zordur. Dağılımı gerçekleştirmek için bir dağıtıcı (dispersan) katkı maddesi (Örneğin, stearik asit veya alkilsilanlar) veya parçacıklar arasındaki çekim kuvvetlerini yenmek için enerji sağlamak gerekmektedir. Dağıtıcı türünün ve uygulama yönteminin doğru seçimi ayrıca önemlidir. Bu dolgu maddelerinin aksine POSS, zaten kendine özgü dağıtıcı (dispersan) özelliğine kovalent bağlı organik grupları sayesinde sahiptir ve dağılımı diğer dolduruculara nispetle kolaydır.

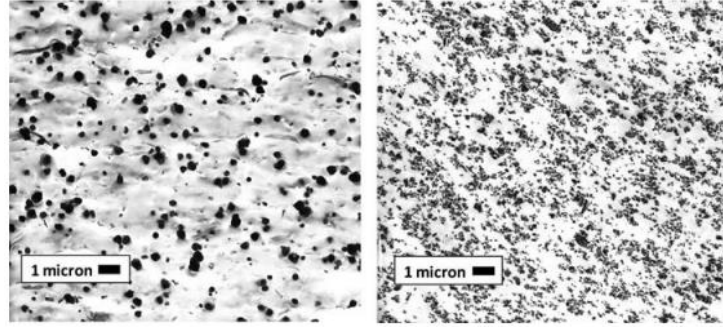
POSS ile matris arasında iyi uyumluluğu sağlayabilmek için, POSS ile çözücü, polimer veya kaplamanın polaritesi ya da çözünürlük parametresinin uyumlu olması gerekmektedir. POSS polarlaştırıcılar farklı polarite çeşitliliğine sahiptir, ultrahidrofobik yüzeyler sağlamak için aşırı hidrofobik olan floroalkil POSS, bununla birlikte değişken polar çeşitleri alkil POSS (düşük polarite), fenil POSS (orta

polarite), ve suda çözünen tipleri (PEG POSS, POSS trisülfonik asitler ve oktaamonyum POSS) bulunmaktadır.

POSS genellikle termoplastiklerde yaklaşık % 5 hacme kadar çözünebilir olarak bulunmuştur, bu derişime kadar ışık dağılımı olmaz ve malzeme optik olarak berrak kalır. Termoset reçineleri ve çözücülerde, POSS ve ortam polariteleri uyumlu olması durumunda POSS her oranda karıştırılabilmektedir.

Matrisle POSS'un uyumluluğu yerine uygun kimyasaları seçerek kimyasal reaksiyon ile uyumluluğun üstlenebilir. Hemen hemen tüm kimyasallara (alkol, karboksilik asit, sülfonik asit, epoksi, kloroalkil, akrilat, metakrilat, izosiyanat, amin, tiyol, silanol vb.) reaksiyonları kolaylaştırabilmek için kullanılabilir.

POSS'un birincil işlevi, seçilen POSS türüne ve matrise bağlıdır. Termoplastiklerde, POSS'un en önemli yararı eriyik akışını geliştirilmesidir. Özellikle, polietereter keton (PEEK), polieterimit (PEI), siklik olefin kopolimer (COC), poliamit 6 (PA6), polifenilen sülfür (PPS) ve poli(p-fenilen oksit) (PPO) gibi yüksek sıcaklık polimerleri için geliştirilmiş akış, karmaşık, ince duvarlı parçaların doldurulmasına olanak sağlar. Polimerler için bilinen çok sayıda akış yardımcıları bulunmaktadır, fakat geleneksel akış yardımcıları yüksek işleme sıcaklıklarına dayanacak şekilde tasarlanmamıştır. POSS'un mekanik özelliklerini bozmadığı ve PEEK, PEI, PPS, PA6 ve COC gibi malzemelerde eriyik akışı yükselirken modülüs ve akma direncini koruduğu gözlenmiştir. Akma mukavemetinin korunması, jel permetasyon kromotografisiyle kanıtlanmış olup moleküler ağırlık düşüşü olmaksızın akış ilerlemesinin sağlanabileceğini göstermiştir. Kimyasal olarak benzer şekilde hidrolize uğramış organosilan reçinesi ilavesi ile eriyik akışını kötüleşmiş, bu erime akışının iyileştirilmesinde kullanılmakta olan POSS yapısındaki bazı özel parçacık davranışlarının özelliğe katkıda bulunduğunu göstermiştir (**Şekil 2.6**).

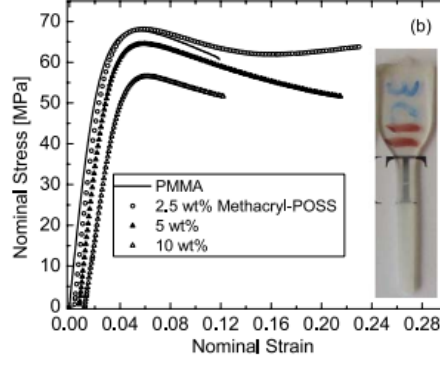


Şekil 2.7. Dağıtıcı (Dispersan) içermeyen PP'de TiO₂ (solda) ve PP'de TiO₂, POSS trisilanol dağıtıcısının ekstrüderde eklenmiş hali (sağda) [25].

POSS trisilanoller, viskoziteyi düşürmek ve mekanik özellikleri iyileştirmek için son derece etkili dağıtıcılar olarak görev bulmaktadırlar. POSS trisilanol'ün pek çok dolgu maddesinde etkili olduğu düşünülmektedir. POSS trisilanol silika, titanyum, mika, alüminyum ve bor nitrür gibi birçok dolgu maddesi ve pigmentlerde etkili olmaktadır [25].

2.3.2.1.1. Metakril POSS (MPOSS)

Metakril Poss kafesin köşelerinde organik metakrilat grupları bağlı, iç kısımda inorganik silseskioksan bulunan hibrit bir moleküldür. Düşük viskoziteye sahip, renksiz yağdır. E.T. Kopesky ve arkadaşları, Şekil 2.7 'de gösterildiği üzere POSS yüklemeleri için ağırlıkça % 0-10 arasında yüklemelerde metakril-POSS-PMMA karışımlarının gerilme-uzama davranışlarını inceleyerek polimer mekanik özelliklerini arttırdığını gözlemlemiştir [26]. Shuhua Jin ve Weitao Jia, POSS – polietilen ve inorganik doldurucu malzemelerin dış kompozit malzemesi olarak kullanılması ile ilgili patent almıştır [27]. Karbon fiber ve [3-(metakriloksi)propil]silseskioksan kompozit sistemleri kullanarak kullanarak fiberin yüzey özelliklerini ve mekanik ara yüz etkileşimini geliştirmek için yapılan çalışmalar bulunmaktadır [28]. Cam üzerine polimer esaslı yansımaya önleyici kaplamalar 'da (ARC) MPOSS kompozit karışımlar mekanik, termal ve kimyasal kararlılığını artırmanın yanında yansımaya önleyici özelliklerini (anti-reflektif) arttırdığı gözlenmiştir [29]. Çapraz bağlı metakrilat oktafonksiyonelleştirilmiş silseskioksan bazlı formülasyonlar ile young modülüsde gelişme, düşük büzülme, yüksek oksijen ve iyi aşınma direnci, UV ışığa karşı yüksek şeffaflık ve organik / sulu solüsyonlara karşı iyi çözünme direncine sahip olduğu gözlenmiştir [30].



Şekil 2.8. Metakril POSS-PMMA karışımlarının germe uzama davranışları [26].

2.3.2.1.2. İzooktil POSS (iPOSS)

İzooktil POSS kafesin köşelerinde organik izooktil grupları bağlı, iç kısımda inorganik silseskioksan bulunan hibrit bir moleküldür. Bu sert çekirdek sürtünmeyi azaltma ve aşınmaya karşı yüksek bir film mukavemeti sağlamakta, sert moleküler bir top gibi hareket etmektedir. Ayrıca yüksek yüklemelere ve yüksek sıcaklıklara karardır. Biyomimetik malzemelerde termoplastik kuvvetlendirici ve porojen olarak kullanılmaktadır. Poli(etilen teraftalat) bazlı fiberlerle hazırlanan POSS kompozitleri ile modülüs ve dayanımda artış olduğunu gözlenmiştir [30]. POSS ve polipropilen karışımlarının farklı zincir uzunluğuna sahip POSS'lar üzerine dispersiyonun etkisi incelenmek için çalışmalar yapılmış, iPOSS ile yapılan çalışma ile görünür bir gelişme gözlenmediğini fark ederek, inorganik doldurucuların karakteristiklerini sadece zincir uzunluğu ile değil aynı zamanda iki faz arasında uyumluluğa dayandığını gözlemlemişlerdir [31]. Titanyum implant üzerine izooktil POSS kaplı malzeme ile bağlanmayı ve yumuşak doku oluşumunu artırması üzerine alınan bir patent bulunmaktadır [32].

2.3.2.1.3. Aminopropilizobütil POSS (APOSS)

APOSS inorganik silseskioksan içinde, organik izobütil grupları kafesin 7 köşesine bağlı ve aminopropil grup 8. köşeye bağlıdır. Polimidlerde zincirler arasında boşluğu arttırmak ve rengi azaltmak için kullanılır. Ayrıca su emilimini azaltarak polimerlerin ve kaplamaların hava şartlarına dayanıklılığını geliştirir.

Yüksek performans polimerler, termal kararlılık ve dayanıklılık olmak üzere istenilen özelliklerin çoğunu sağlamaktadır. APOSS bu yapısından yararlanarak amit grubuna karboksilik asit grubu bağlanması ile amit ya da ester bağı elde edilir. Son ürün olan polimit polimeri birçok önemli özelliğe sahiptir. Bu polimitler önemli

performans karakteristikleri ile bilinmektedir. Bu karakteristiklerin yanı sıra yüksek camsı geçiş sıcaklığı, iyi mekanik dayanımı, yüksek young modülüs iyi uv kararlılığı ve iyi termal kararlılığa sahiptir [33].

Fina ve arkadaşları, APOSS 'in bir aşamalı reaktif karıştırma işlemi maleik anhidrit aşılanmış polipropilen (PP-g-MA) / POSS hibritleri hazırlamışlardır. Morfolojik analizler POSS ve PP-g-MA arasındaki yüksek kimyasal reaktivite sayesinde POSS birimlerinin nanometre ölçekte dağılımını göstermiştir. Aşılı POSS parçalarının varlığı, saf PP-g-MA'ye kıyasla termal bozunum sırasında kütle kaybını geciktirmektedir. PP-g-MA'e kıyasla PP-g-MA ve reaktif olmayan OİBu-POSS'un termooksidatif kararlılığı gelişmiştir [26].

2.3.2.2. Polihedral Oligomerik Silseskioksan Yapıların Modifikasyonu

Metallere ve seramiklere nispeten polimerik malzemeler genellikle daha düşük modülüs ve dayanıklılığa sahiptir. Polimerlerin mekanik özelliklerini geliştirmenin bir yolu, bunları nano boyutlu inorganik parçacıklar (nanoboyut 1-100 nm aralığında en az bir boyuta sahip olarak tanımlanmaktadır) ile takviye etmektir. Bu yaklaşımla polimer özellikleri doğal olarak düşük yoğunluk ve yüksek sünekliliği (kopmama) muhafaza ederek verimli bir şekilde geliştirilebilir. Mekanik özelliklerde düşük doldurucu içeriğinde bile gelişme gözlenebilmektedir. Nanodoldurucular küresel (metal veya yarı iletken nanoparçacıklar), tabakalı (kil) veya lifli (nanofiber ve karbon nanotüpler) gibi şekillere sahip olabilirler. Bu polimer nanokompozitler elektronik cihazlardan biyosensörlere ve katalizörlere kadar uzanan sistemlerde kullanılabilen çeşitli ve çok yönlü fonksiyonel malzemelerdir. Basitçe daha iyi fiziksel özelliğe sahip polimerik malzemeler geliştirmek için nanoboyutlu yapıların kullanılması önemli avantajlar sağlamaktadır [26].

Çoğu silikon veya doldurucuların aksine, POSS molekülleri dış yüzeylerinde organik takılar içerir böylece çoğu polimerle uyumlu ve karıştırılabilmektedir. Ek olarak bu fonksiyonel gruplar reaktif olmayan (polimer karıştırma için) veya reaktif (kopolimerizasyon için) olarak özel olarak tasarlanabilmektedir. POSS türevleri polimerizasyon, aşılama, karıştırma ile bir veya daha fazla kovalent bağı reaktif fonksiyonel gruplar ile hazırlanabilmektedir. Geleneksel organik bileşiklerin aksine POSS türevleri uçucu olmayan, kokusuz ve çevre dostu malzemelerdir. POSS parçalarının bir polimerik malzemeye dâhil edilmesi, mekanik özelliklerini (Örn., dayanıklılık, modülüs, sertlik) önemli ölçüde artırabilmekte, bunun yanında işleme

sırasında alevlenebilirlik, ısı oluşumunu ve viskozitesini azaltabilmektedir. Bu geliştirmeler geniş ölçüde bulunan ticari termoplastik polimerlere, yüksek performanslı termoplastik polimerler ve termoset polimerlere uygulanabilmektedir. POSS parçalarının basit karıştırma ya da kopolimerizasyon yoluyla polimerlerle birleştirilmesiyle hazırlanabilmesi daha uygundur. POSS nanoyapılar, katalizör destekleri ve biyomedikal uygulamalarda (ilaç tesliminde doku iskelesi, görüntüleme ajanları ve birleşimsel ilaç gelişim) uygulamalarında kullanılabilecek niteliğe sahiptir.

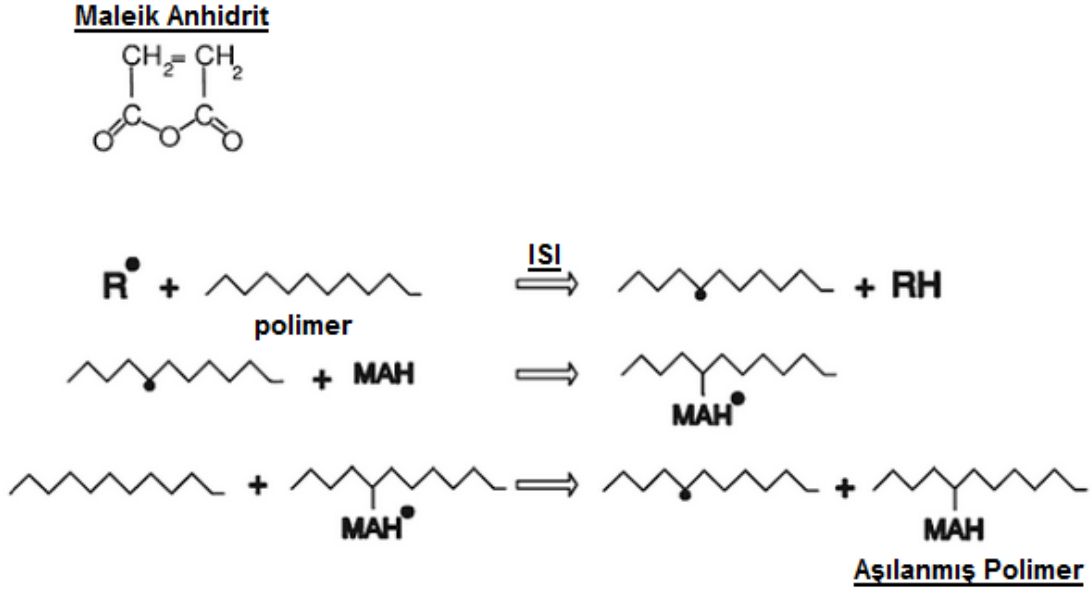
POSS polikarbonat üre (PCU) kompozit biyomateryal iskele (scaffold) yüzeyini porojenin porojenlerle modifikasyonu damarlanarak büyümeyi (vasküler) konuk dokuyu çevreleyerek nakil (greft) uyumu artırır. Porozite düzenleme yeteneği ile POSS-PCU kullanılması tanecik boyutu kontrolünde önemli bir gelişme olup mevcut ve gelecekteki POSS-PCU çalışmalarında hızlı bir ilerleme sağlayabilmektedir [34].

2.4. Aşılanma (Grafting) ve Aşılanmanın Yapıya Etkisi

Polar bileşenlerin polar olmayan doldurucu malzemeler ile kullanımında kompozit ara yüzeyine uyumluluğunu geliştirmek için polar karakteristiğe sahip uyumlaştırıcı malzemelerin kullanılması gerekmektedir. Uyumlaştırıcı olarak kullanılan kimyasallardan bazıları polietilen ile yapılan ve silanları da kapsayan kompozitler, itakonik asit, maleik anhidrit ve poliolefin aşılanmış kopolimerlerdir [4]. Bahsedilen uyumlaştırıcılar arasında en yaygın kullanılanı polietilen-aşılanmış maleik anhidrittir. Polietilen-aşılanmış maleik anhidrit mekanik özellikleri geliştirirken, maleik anhidrit HA gibi seramik doldurucuların polar doğasıyla uyumlaştırılabilmektedir [4].

Aşılama teknikleri kimyasal yollarla başlatılan aşılama (serbest radikal aşılama, yaşayan polimerizasyon yoluyla aşılama, iyonik aşılama), radyasyon tekniği ile başlatılan aşılama (serbest radikal aşılama, iyonik aşılama), fotokimyasal aşılama, plazma radyasyonla indüklenmiş aşılama, enzimatik aşılama, reaktif ekstruzyon vb. teknikler bulunmaktadır [35].

Karışım hazırlamada reaktif ekstruzyon kullanılmış olup, polimere MA aşılanma reaksiyonu **Şekil 3.5**'de verilmiştir. Polimer başlatıcı varlığında termal olarak ekstruder'da karıştırılarak aşılama yapılmıştır. R: başlatıcı RO-OR' den gelen serbest radikal olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 2.9. Polimere MA Aşılama Reaksiyonu [36].

Aşılama verimini arttırmak için yan reaksiyonlar azaltılmalı ve aşılama verimini etkileyen çevre koşullarını kontrol etmek gerekmektedir. Aşılama verimini etkileyen parametreler;

- Karıştırma verimi:** Poliolefin örnekle başlatıcı ve monomerlerin etkili karıştırılması deneyin başarısı için kritik öneme sahiptir. Karıştırma verimi bölgesel reaktant verimini belirler. Bunlar da vida tasarımı, erime sıcaklığı, basınç, poliolefinin reolojik özellikleri, monomerin ve başlatıcının poliolefinde çözünebilirliğine bağlıdır.
- Sıcaklık:** Daha yüksek proses sıcaklığı poliolefin degradasyonuna neden olur. Başlatıcı yarı ömrünü azaltır. Çeşitli reolojik parametreleri ve çözünürlüğü etkiler.
- Basınç:** Daha yüksek basınç poliolefin örneklerde monomer ve başlatıcının çözücülerde daha iyi çözünmesini sağlar, zincir kesilmesi ile oluşan degradasyonu azaltır. Bağların genel olarak kırılmasını içeren süreçler, örneğin, başlatıcı bozunması, zincir kopması ile parçalanma, genel bağ oluşturma (örneğin, radikal-radikal kombinasyonu, yayılımı) içeren işlemleri daha yüksek aktivasyon değerlerine sahip olma eğilimini arttırmaktadır.
- Kalma süresi:** Vida hızı, vida tasarımı ve ekstrüder uzunluğu / çap oranı (L / D) ile belirlenir.

- e) Havalandırma: Polimer eriyiğine vakum uygulanması ile değişime uğramamış monomer, çözücüler ve koajanların uzaklaştırılması sağlar.
- f) Poliolefinler: İşleme koşulları seçilirken Poliolefin türü (PP, DYPE, YYPE) moleköl ağırlığı ve moleköl ağırlık dağılımı (ve ilgili reolojik parametreler) gibi parametrelerin dikkate alınması gerekir
- g) Monomerler: Monomerlerde ana değişkenler monomer konsantrasyonu, monomerin poliolefin eriyik içindeki çözünürlüğü, monomerin uçuculuğu, başlatıcının ve substrat ile ortaya çıkan radikallere karşı homopolimerizasyona monomerin yatkınlığıdır.
- h) Başlatıcılar: Başlatıcının etkileri yarı ömür ve konsantrasyon, başlatıcının poliolefin ve monomer içindeki çözünürlük ve partiyon katsayısı, başlatıcı ile açığa çıkan radikallerin reaktivite ve spesifikliğine, yan reaksiyonlar ve başlatıcıdan türeyen yan ürünlere ve başlatıcının uçuculuğunu ve toksisitesini kapsar.
- i) Koajanlar: Aşılama verimini arttırmak veya çapraz bağlanma ile diğer yan reaksiyonları engellemek için bu reaktifler ilave edilir. Koajanlar; komonomerler, çözücüler, aktarım maddeleri, inhibitörler ve diğer katkı maddelerini içerirler.
- j) Vida / Ekstruder Tasarımı: Reaktif ekstrüzyon makineleri, genellikle belirli bir işleme uyacak şekilde seçilen vida elemanları ve yükleme bölümlerinin çoklu düzenlemesine olanak sağlayan modüler bir yapıya sahiptir. Bu ekipmanların seçilmesi ve yerleştirilmesi, karıştırma verimi, kalış süresi, makaslama, ısı derecesi, basınç ve buharlaşmanın etkinliği gibi faktörleri belirler [37].

2.5. Literatür Çalışmaları

Vücut dokularının fonksiyonlarını yerine getiremez duruma gelmesi ile yapay malzemelerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Kompozit implant malzemeler genellikle organik ve inorganik malzemelerden oluşturulmalıdır. Organik kısmını polimerler oluştururken; inorganik kısmını inorganik dolgu malzemeleri oluşturmaktadır. Son yıllarda organik kısmı YYPE vb. polimerler, inorganik kısmını hidroksiapatitden olan kompozit karışımların hazırlanması konusunda çalışmalar hız kazanmıştır. Hidroksiapatitin kemiğin ana bileşiminde olması ve hidroksiapatit kullanılan yüzeyin gözenekliliğinin kemik büyümesine ortam sağlaması; hidroksiapatitin implant malzemelerinde kullanılması halinde önemli avantajlar

sağlamaktadır. Tek başına HA kullanıldığında seramiklerin genel karakteristiklerinden olan kırılma dayanıklılıklarını ön plana çıkartmaktayken, yapıya başka malzemelerin ilavesi ile yeni kompozit malzemelerin tasarlanarak HA'den gelen kırılma dayanıklılığın önüne geçilirken yapı biyouyumlu hale getirilmekte ve son malzeme her iki malzemenin ortak karakteristiklerini taşıyabilmektedir [38].

HA insan kemiklerinde ve dişlerde bulunan karbonatlı apatit ile kimyasal ve kristalografik benzerlik göstermesi nedeniyle kas iskelet sisteminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sinterlenmiş HA önceden işlenmiş formlarda kullanılabilirken, kalsiyum fosfat çimentolarının birkaç formülasyonu ile pasta şeklinde kalıplanarak vücut içinde sertleştirici olarak kullanılabilir. HA omurgalı hayvanlardaki diş ve kemiklerin ana bileşenidir. Sinterlenmiş HA'nın üstün biyouyumluluk ve iyi mekanik özellikler ile kemik ve diş implant materyali olarak tercih edilmektedir. Kalsiyum fosfatlar, özellikle HA, kemik onarımı ve yenilenmesi (rejenerasyonu) için önemli bir malzeme olup ve 20 yıllı aşkın bir süre boyunca kemik dokusu mühendisliğinde kullanılmıştır. Her ne kadar HA biyoaktif ve osteokondüktif olmasına rağmen, mekanik özellikleri yetersizdir, bu da yük taşıyan bir implant olarak tek başına kullanılamamasını sağlamaktadır. Kemikte önemli bir inorganik bileşen olan HA önemi, biyoaktif, biyolojik olarak bozunabilir ve osteokondüktif özelliklere sahip olmasından ileri gelmekte olup, bu biyomedikal implant uygulamalarında ve kemik (yenilenmesinde) rejenerasyonu yaygın bir şekilde kullanılmasını sağlamaktadır. HA, katı bloklar, mikro gözenekli bloklar ve granüller gibi birçok form ile erişilebilir şekilde temin edilebilmektedir. Nano-hidroksiapatitin (n-HA) önemli biyolojik etkinliğe sahip olduğu kanıtlanmıştır. N-HA çökeltileri daha yüksek çözünürlük gösterebilir ve bu nedenle biyolojik tepkileri etki göstermektedir. n-HA insan osteoblast benzeri hücrelerin bağlanmasını ve büyümesini teşvik etmektedir. Klinik araştırmalar, HA çimentosunun hem biyolojik olarak uyumlu hem de enfeksiyona dirençli olduğunu ve HA kaplamanın implantların başarı oranını arttırdığını göstermiştir. Ayrıca, HA seramiklerin mezenkimal kök hücre (MSC) tutunmasını, çoğalmasını ve farklılaşmasını desteklediği de gösterilmiştir. Nano ölçekli HA'nın hücre-biyomalzeme etkileşimi üzerinde büyük etkiye sahip olan biyolojik apatitinkine benzer yüksek yüzey alanı / hacim oranı ve biyolojik apatitde olduğu gibi ultra ince yapıya sahip olması, kemik kusurlarının tedavisinde kullanılmasını ve implante edilen bölgelerde yaşayan kemiğe bağlanabilmesini sağlamaktadır. HA, kemik

yenilenmesinde (rejenerasyonunda) biyouyumlu, biyoaktif, iltihaplanmayan (non-inflamantori), toksik olmayan, osteokondüktif ve immünojenik olmayan bir malzeme olduğu için kemik ve dişlerin yerine kullanılabilir [38].

Parçacıklar salın veya hastanın kanıyla karıştırıldığında implante edilen bölgeden çevre dokulara göç ederken ve sağlıklı dokuda hasara neden olmaktadır, nHA parçacıklığının kararsızlığı sıklıkla karşılaşılabilen bir durumdur. Ayrıca, HA seramik, sertliği ve kırılabilirliğinden yüzünden kemik ikamelerinde özel bir formda biçimlendirilmesi gerekmektedir. Bu yüzden HAp ve organik polimerlerin bir bileşimini kullanılması HA'nın zayıf mekanik etkisini telafi etmekte büyük öneme sahiptir. HA'nın düşük kopma dayanımı, sertliğe ve kırılabilirliğe sahip olduğu bildirilmiştir, bu nedenle HA tek başına implantlarla yüksek fizyolojik yükleme koşulları altında implant malzemesi olarak kullanılamaz [38].

Doğal kemik ağırlıklı olarak nano boyutlu iğne benzeri HA kristalleri ve kollajen liflerden oluşan bir bileşik olduğu için, HA'yi poli-laktik asit, kitosan, polietilen gibi polimerlerle HA'nın mekanik etkilerini telafi etmek için yapılan birçok çalışma yapılmıştır. Kitosanın esnek olduğunu ve hidroksil ile amino grupları arasında oluşan moleküler içi hidrojen bağları sayesinde ısıtılması üzerine yüksek dayanıma sahip olduğu bildirilmiştir. Bu nedenle, HA ve kitosan kompozit biyomateryalinin, ortopedik kullanım için yeterli mekanik mukavemet ile iyi osteokondüktivite ve biyolojik bozunum göstermesi beklenmektedir. Sinterlenmiş hidroksiapatit gibi mevcut ortopedik implant malzemelerinin önemli bir dezavantajı, cerrahın implant çevresinde dolaştırmasını veya grefti istenen şekle göre şekillendirmeleri gerektiren sertleştirilmiş bir formda bulunmasıdır. Bu, kemik kaybı, travma ve cerrahi sürenin artmasına neden olabilir. Dolayısıyla, kalıplama özelliği sayesinde ayarlanabilen kalsiyum fosfat çimentosu-kitosan kompoziti estetik şekillendirmenin gerekli olduğu diş, kraniyofasial ve ortopedik tamiratlarda kullanım alanı bulabilmektedir [38].

Bu çalışma kapsamında YYPE-HA, YYPE-g-MA, YYPE-g-MA/HA, YYPE-POSS, YYPE-HA-POSS, YYPE-g-MA/POSS, YYPE-g-MA/POSS-HA karışımları hazırlayarak karışımların mekanik özellikleri incelenecektir. Aşılmanın, HA tanecik boyutunun ve POSS'un mekanik özellikler üzerine etkisi incelenecektir. Ülkemizde henüz ticari olarak üretilmeyen çene ve kafatası restorasyonunda (yenilenmesinde) kullanılan malzemelerin geliştirilebilirliği araştırılacaktır.

Yüksek yoğunluklu polietilen kullanılarak yeni implant malzemelerin üretilmesi konusunda yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. İmplant malzemelerin vücutta biyouyumluluğunu arttırmak için hidroksiapatit ile kompozit sistemlerin hazırlandığı çalışmalar bulunmaktadır. Fakat elde edilen kompozit malzemeler yeterli mekanik dayanım gösterememektedir. Bu yüzden yeni malzemelerin geliştirilmeye ihtiyaç duyulmaktadır. Literatürde YYPE/HA ile de yapılan çalışmalar bulunmaktadır [39]. Ancak bu sistemler için de hem mekanik dayanımı hem de uyumluluğu arttırmak için yeni sistemlerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır.

Bu tez kapsamında YYPE/HA karışımlarını mekanik olarak geliştirmek ve yapı uyumluluğunu arttırmak için nano katkı malzemeleri kullanılması ve aşılama çalışmalarının yapılması düşünülmektedir.

Literatürde maleik anhidritin polietilenin aşılama prosedürü çok iyi bilinen bir tekniktir [40]. Ancak YYPE-g-MA/HA karışımları ile yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır.

Literatürde YYPE/POSS karışımlarının hazırlanması konusunda da yapılmış bazı çalışmalar vardır[41]. Ancak YYPE/POSS/HA karışımları ile yapılmış bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Literatürde Polipropilen'e aşılama maleik anhidrit ve poli(hedral oligomerik silseskioksan) [(PP-g-MA/POSS)] kompozit sistemlerle ilgili yapılan çalışmalar bulunmaktadır [42]. Fakat YYPE-g-MA/POSS-HA ile ilgili çalışma yapılmamıştır.

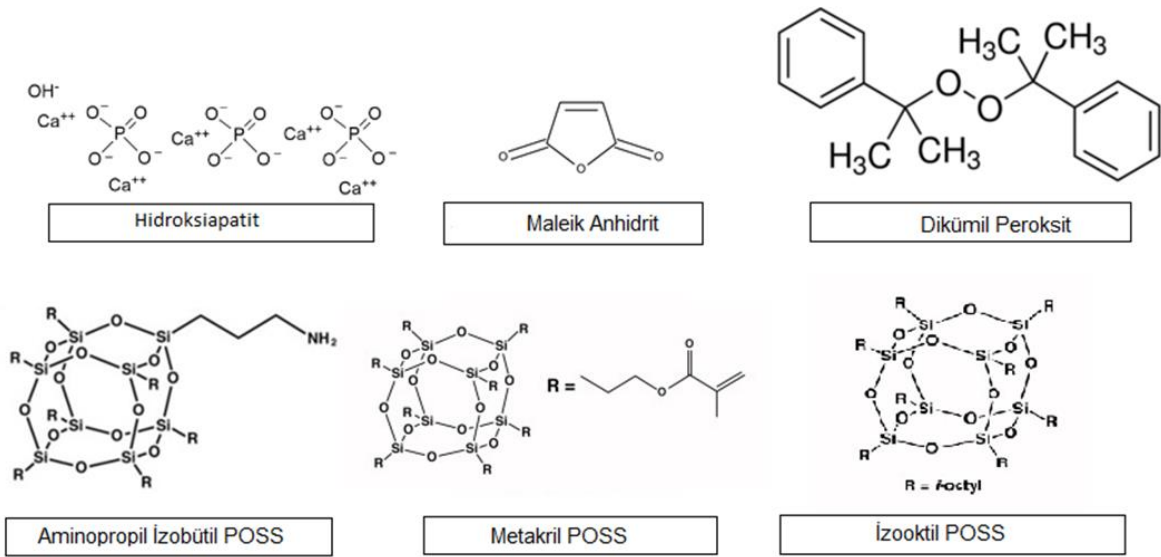
Bu tez kapsamında yukarıda belirtilen ve literatürde henüz ele alınmamış konularda yapılacak araştırmaların sonunda mevcut malzemelerden daha üstün özelliklere sahip YYPE/HA kompozit sistemlerinin geliştirilmeye çalışılacaktır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kimyasallar

Tez çalışmasında kullanılan, 0,25-0,45 (g/10 dak.) eriyik akış hızına (ASTM D1238, 2160 g, 190°C), ve 0,959-0,963 g/cm³ yoğunluğa (ASTM D1505, 23°C) sahip yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) (PETKİM SO464), Petkim'den, poli(hedral oligomerik silseskioksan)'lar Hybrid Plastics firmasından ve maleik anhidrit Merck firmasından temin edilmiştir. Deneyleerde iki farklı hidroksiapatit kullanılmış olup, HA1 kalsiyum hidroksiapatit, polidisperse medikal grade olup HKPB Biomaterials Ltd T/A Premier Biomaterials firmasından temin edilmiştir, ikinci hidroksiapatit tez kapsamında kimyasal çöktürme metoduyla sentezlenmiştir [43]. Sentez süreci **Bölüm 3.2.**'de verilmiştir. Çözücüler (ksilen, aseton, izopropanol, hidroklorik asit, etanol) analitik saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir.

Kullanılan başlıca kimyasalların formülleri **Şekil 3.1**'de genel özellikleri **Tablo 3.1**'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Çalışmada Kullanılan Malzemelerin Kimyasal Yapıları

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasalların genel özellikleri

| Bileşimin Adı | Bileşimin İçeriği |
|--------------------------------|---|
| YYPE (SO464) | Yoğunluk: 0,939 g/cm ³ Eriyik Akış İndeksi (g/10 dak.): (2,16 kg/190°C) 12,215± 0,045 |
| Kalsiyum hidroksiapatit-1(HA1) | Tanecik Büyüklüğü: d98 < 40 uM Safılık: > %99 Nem: %1 Arsenik: < 20 ppm Kadmiyum: < 20 ppm Cıva: < 10 ppm Kurşun: < 50 ppm Toplam Ağır Metal: < 200 ppm |
| Kalsiyum hidroksiapatit-2(HA2) | Üniversitemiz laboratuvarlarında sentezlenen HA'in mekanik özellikleri, FTIR spektrumları ve SEM görüntüleri incelenmiştir. |
| Maleik anhidrit | Yoğunluk: 1.32 g/cm ³ (55 °C) Kaynama Noktası: 202 °C (1013 hPa) Erime Noktası: 51 - 53 °C |
| Aminopropil İzobütil POSS | Kimyasal Formül: C ₃₁ H ₇₁ NSi ₈ O ₁₂ Formül Ağırlık: 874,58 Görünüm: beyaz toz Yoğunluk: 1.16 g/ml Refraktif İndeks: 1.46 Termal Kararlılığı(5% ağırlık kaybı): 221 °C Reçine Çözülebilirliği: Alifatik reçineler, alifatik ve aromatik aminler |
| Metakril POSS | Kimyasal Formül: (C ₇ H ₁₁ O ₂) _n (SiO _{1.5}) _n n= 8, 10, 12 Formül Ağırlık: 1433,97 Görünüm: Berrak, renksiz yağimsı Yoğunluk: 1.20 g/ml Refraktif İndeks: 1.46 Vizkozite: 18 Poise (25 °C) Termal Kararlılığı(5% ağırlık kaybı): 386 °C Reçine Çözülebilirliği: Akrilik, epoksi, üretan, olefin |

İzooktil POSS

Kimyasal Formül: $(C_8H_{17})_n(SiO_{1.5})_n$

n= 8, 10, 12

Formül Ağırlık: 1322,46

Görünüm: Renksiz ile soluk sarı arası viskoz sıvı

Yoğunluk: 1,01 g/ml

Refraktive İndeks: 1.45

Vizkozite: 19 Poise (25 °C)

Termal Kararlılığı(5% ağırlık kaybı): 348 °C

Reçine Çözülebilirliği: Silikonlar ve alifatik reçineler

3.2. Nano Boyuta Sahip HA'in sentezlenmesi

Hidroksiapatit, çeşitli yöntemler kullanılarak sentetik olarak üretilebilir. Hidroksiapatit ve diğer kalsiyum fosfat tozlarının (pudralarının) hazırlanma metotları iki ana başlık altında sınıflandırılabilir: memeli kemiklerinden veya mercanlardan laboratuvar ortamında sentezlenerek ve katı hal reaksiyonları (birlikte çökeltme, hidrotermal yöntemler, sol-jel süreci, mikrodalga işleme, vb.) ile sentezlenebilmektedir. En popüler yöntem pH > 7 olan koşullarda çözünmeyen hidroksiapatitin temel kristallerini oluşturan Ca^{2+} , PO_4^{3-} ve OH^- iyonlarını içeren su eriyiklerinden kimyasal çökeltme yöntemidir.

Dan Nicolae Ungureanu ve arkadaşları nanoboyutlara sahip HA sentezlemek için bir sentez yöntemi geliştirmişlerdir [43]. Bu tez kapsamında kullanılan HA2 bu yöntemle sentezlenmiştir. Başlangıç reaktifleri olarak analitik saflıkta $Ca(OH)_2$, H_3PO_4 ve NH_4OH kullanılmaktadır. Önerilen yöntemle yüksek kristalite ve saflığa sahip hidroksiapatit sentezlenebilmektedir. Kimyasal çökeltme, 510 ml damıtılmış su içinde 75 g kalsiyum hidroksit, $Ca(OH)_2$ içeren bir süspansiyon ve 200 ml distile suda 40 ml ortofosforik asit, H_3PO_4 içeren bir çözelti hazırlanarak gerçekleştirilir. Hidroksiapatit eriyik elde etmek için, $Ca(OH)_2$ 'e dayanan alkalın çözeltinin üzerine H_3PO_4 , 3 saat boyunca damla damla hızlı şekilde karıştırılarak ilave edilmiştir. Fosforik asit ilave ederken, stokiyometrik HA (Ca / P = 1.67) elde edebilmek için, ilave süreci boyunca pH derişik sulu amonyak çözeltisi ile (NH_4OH) 9,5 – 10 civarında tutulmuştur. Ekleme tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımı dinlendirilmek üzere 48 saat boyunca tutulmuştur. Yapıda bulunan yabancı maddeleri uzaklaştırmak için, çökelti distile su ve etanolla yıkanarak vakumda süzölmüştür. Süzölen çökelti, 130°C'de 24 saat fırında kurutulmuş ve sonra

havanda toz hale getirilmiştir. Sonraki aşamada, hidroksiapatit tozları, 200°C, 600°C ve 1200°C'de 2 saat süreyle ısıtılma tabi tutulmuştur. Son olarak, tozlar (pudralar) tungstenli karbür bilyeli bir porselen değirmen kullanılarak 1 saat boyunca öğütülmüştür [43]. Tungstenli karbür bilye kullanma HA2 yapısına kontaminasyon getirmektedir.

3.3. Polimer Kompozitlerin Hazırlanması

Tez kapsamında YYPE, HA ve farklı POSS'lar kullanılarak bir dizi kompozit karışımlar hazırlanmıştır. Karışımlara YYPE ile HA karışımları hazırlanarak başlanmış, daha sonra nano boyut ve üstün özelliklere sahip farklı oranda POSS yapılarının eklenmesinin ve YYPE ye aşılama yapılmasının etkisinin incelenmiştir.

YYPE granülleri kullanarak polimer/HA ikili karışımları kütlece farklı oranlarda tork reometre cihazı ile hazırlanmıştır. (Thermo Scientific Measuring Mixer and Extruder System, Haake PolyLab OS). Her örnek 190 °C sıcaklıkta, 50 rpm hızında, 15 dakika karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımların listesi **Tablo 3.2'**de verilmiştir.

Hazırlanan karışımlardan çekme-uzama test ölçümleri yapmak amacıyla filmler oluşturulmuştur. Örnekler Brabender marka, polystat 200 T model ısıtıcı tablanın iki plakası arasında 2 dakika süre ile 190 °C'de 150 bar basınç uygulanarak film haline getirilmiştir. Film haline getirilen örnekler ASTM D638 standardına göre uygun olarak kemik şeklinde kesilerek çekme-uzama testleri için kullanılmıştır.

Bu tez kapsamında hazırlanan karışımlardan YYPE+HA karışımları için 95YYPE5HA1 şeklinde bir kısaltma kullanılmıştır. Burada YYPE'den ve HA den önce yazan rakamlar karşıdaki ağırlıkça % oranını göstermektedir. YYPE+POSS karışımları için 97YYPE3iPOSS kısaltması kullanılmıştır. Hazırlanan bu YYPE+POSS karışımlarına %10 HA ilavesi 90(93YYPE7iPOSS)10HA1 ile gösterilmiştir.

YYPE-g-MA+POSS karışımları için 97YYPE-g-MA3iPOSS şeklinde bir kısaltma kullanılmıştır, hazırlanan bu karışımlara %10HA ilavesi 90(93YYPE7APOSS)10HA1 kısaltması ile gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Hazırlanan ikili karışımların içeriği.

| Karışım No | YYPE (%) | HA1 ve HA2 | YYPE-g-MA | iPOSS | MPOSS | APOSS | YYPE %7APOSS | YYPE %7iPOSS | YYPE %7MPOSS | YYPE-g-MA-%7 APOSS | YYPE-g-MA-%7 iPOSS | YYPE-g-MA-%7 MPOSS |
|---------------------------|----------|------------|-----------|-------|-------|-------|--------------|--------------|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 97YYPE3HA | 97 | 3 | | | | | | | | | | |
| 95YYPE5HA | 95 | 5 | | | | | | | | | | |
| 90YYPE10HA | 90 | 10 | | | | | | | | | | |
| 85YYPE15HA | 85 | 15 | | | | | | | | | | |
| 80YYPE20HA | 80 | 20 | | | | | | | | | | |
| 95YYPE-g-MA5HA | | 5 | 95 | | | | | | | | | |
| 90YYPE-g-MA10HA | | 10 | 90 | | | | | | | | | |
| 97YYPE3iPOSS | 97 | | | 3 | | | | | | | | |
| 95YYPE5iPOSS | 95 | | | 5 | | | | | | | | |
| 93YYPE7iPOSS | 93 | | | 7 | | | | | | | | |
| 97YYPE3MPOSS | 97 | | | | 3 | | | | | | | |
| 95YYPE5MPOSS | 95 | | | | 5 | | | | | | | |
| 93YYPE7MPOSS | 93 | | | | 7 | | | | | | | |
| 97YYPE3APOSS | 97 | | | | | 3 | | | | | | |
| 95YYPE5APOSS | 95 | | | | | 5 | | | | | | |
| 93YYPE7APOSS | 93 | | | | | 7 | | | | | | |
| 97YYPE-g- MA3iPOSS | | | 97 | 3 | | | | | | | | |
| 95YYPE-g-MA5iPOSS | | | 95 | 5 | | | | | | | | |
| 93YYPE-g-MA7iPOSS | | | 93 | 7 | | | | | | | | |
| 97YYPE-g-MA3MPOSS | | | 97 | | 3 | | | | | | | |
| 95YYPE-g-MA5MPOSS | | | 95 | | 5 | | | | | | | |
| 93YYPE-g-MA7MPOSS | | | 93 | | 7 | | | | | | | |
| 97YYPE-g-MA3APOSS | | | 97 | | | 3 | | | | | | |
| 95YYPE-g-MA5APOSS | | | 95 | | | 5 | | | | | | |
| 93YYPE-g-MA7APOSS | | | 93 | | | 7 | | | | | | |
| 90(93YYPE7APOSS)10HA | | 10 | | | | | 90 | | | | | |
| 90(93YYPE7iPOSS)10HA | | 10 | | | | | | 90 | | | | |
| 90(93YYPE7MPOSS)10HA | | 10 | | | | | | | 90 | | | |
| 90(93YYPE-g-MA7APOSS)10HA | | 10 | | | | | | | | 90 | | |
| 90(93YYPE-g-MA7iPOSS)10HA | | 10 | | | | | | | | | 90 | |
| 90(93YYPE-g-MA7MPOSS)10HA | | 10 | | | | | | | | | | 90 |

3.4. Test Plakalarının Hazırlanması

Hazırlanan kompozit malzemelerin mekanik dayanımının incelenebilmesi için hazırlanan karışımlar Polystat 200 T Brabender cihazı ile 150 bar basınçta 190 °C sıcaklıkta 2 dak. boyunca preslenmiş ve 0,2 mm kalınlığında test plakaları elde edilmiştir (**Şekil 3.2**).



Şekil 3.2. Polystat 200 T pres cihazı

3.6. Kompozit Karışımların Hazırlanması

Karışımlar Thermo Scientific HAAKE Rheomix, Tork Reometre cihazı ile hazırlanmıştır (**Şekil 3.3**). Banbury tip mil ve 30 gram karışım kullanılmıştır, karıştırma sıcaklığı 190 °C mil hızı 50 rpm dir. Hazırlanan karışımların tork-zaman grafikleri değerlendirilerek uygun karıştırma süresi belirlenmiştir.



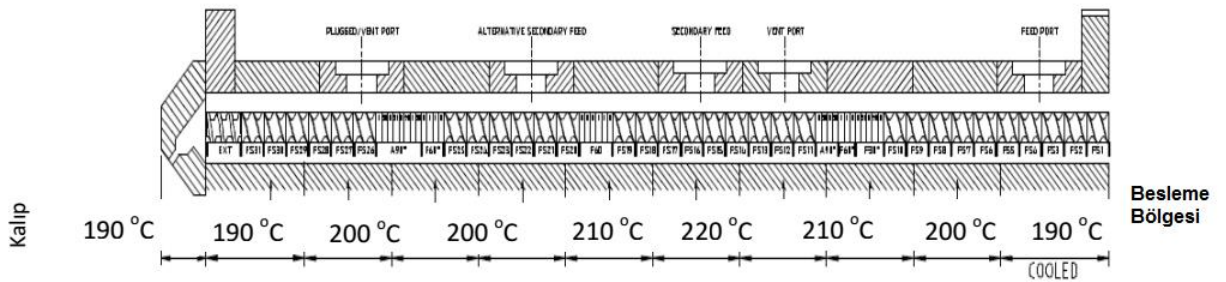
Şekil 3.3. Thermo Scientific HAAKE Rheomix mikser cihazı

3.5. Mekanik Testler

Kompozit karışımlar hazırlandıktan sonra kemik şeklinde kesilerek (Cutting Press ZCP020, Zwick) çekme uzama deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Çekme deneylerinde kullanmak için hazırlanan farklı bileşimlere sahip 10 örnek test edilerek, ortalama değerler alınmıştır. ASTM D638 standardı gereği 40 mm uzunluk, 6 mm en, yaklaşık 0,2 mm kalınlık ile hazırlanarak 500 mm/dak. hız ile çekilmiştir.

3.6. Maleik Anhidrit Aşılınmış YYPE Hazırlanması

9,9 g Maleik Anhidrit (MAH) ve 0,33 g dikumilperoksit (DKP) 50 ml asetonla çözülmüştür, çözelti 330 g YYPE ile karıştırılmıştır, asetonun karışımdan uzaklaştırılması için çözelti karıştırılmıştır ve aseton tamamen uçurulmuştur. Aseton uzaklaştırıldıktan sonra YYPE+MAH+DKP karışımı Thermo Scientific HAAKE Rheomix çift vidalı ekstruder cihazı kullanılarak karıştırılmıştır. Ekstrüder kovan sıcaklıkları 190 °C, 190 °C, 200 °C, 200 °C, 210 °C, 220 °C, 210 °C, 200 °C, 190 °C ve vidaların dönme hızı 60 rpm olarak belirlenmiştir. Ekstrüderden çubuk şeklinde çıkan karışım soğutulurken, bir kesici kullanılarak granül haline getirilmiştir. Reaksiyondan elde edilen ürünler çöktürme metodu kullanılarak saflaştırılmıştır. Yaklaşık 3 g ürün 100 ml ksilende geri soğutucu altında çözülmüştür ve 500 ml asetonla yarım saat sürekli karıştırılarak çöktürülmüştür. Çökelti asetonla üç kez yıkanarak süzildükten sonra 80 °C vakum altında 12 saat kurutulmuştur [44].



Şekil 3.4. Çift Vidalı Ekstrüder Vida Konfigrasyonu ve Vida Sıcaklık Profilleri



Şekil 3.5. Thermo Scientific HAAKE Rheomix Çift Vidalı Ekstruder Cihazı ve Peletleştirme Ünitesi

3.7. Titrimetrik Analiz ile Aşılama Derecesinin Belirlenmesi

Aşılama derecesi sulu olmayan geri titrasyon ile belirlenmiştir. Yaklaşık 1 g saflaştırılmış karışım 100 ml ksilende çözülerek, sıcak çözelti etanolde %1 timol mavisini indikatör olarak kullanılarak 0.05 N etanolü KOH ile titre edilmiştir. KOH 1 ml fazlası eklenip koyu mavi renk elde edildiğinde, 0.05 N izopropanolik HCl eklenerek sarı renkle görülen dönüm noktasına kadar titre edilmiştir [40].

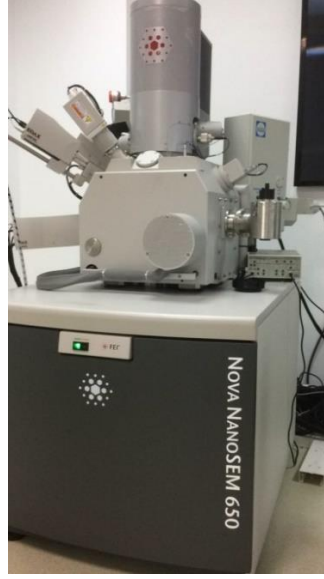
$$G (\%wt) = \frac{(V_0 - V_1) \times N}{2 \times W \times 1000} \times 98 \times 100\%, \quad \text{formülü ile aşılama derecesi hesaplanmıştır.}$$

3.8. FT-IR Analizleri

Karışımların kimyasal yapı değişimlerinin incelenmesi amacıyla Perkin Elmer model Fourier-Transform Infrared Spektrofotometresi ve elmas kristalli Thermo Electron Nicolet iS10 Diamond ATR ünitesi kullanılmıştır. Her bir spektrum 4000-650 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, 4 cm^{-1} ayıricılıkta, 32 sayım yapılarak elde edilmiştir.

3.9. SEM-EDX Analizleri

Hidroksiapatit tanecik boyutları FEI novananosem 50 SEM cihazı ile incelenmiştir (Şekil 3.6). EDX sonuçları EDAX marka dedektör ile belirlenmiştir.



Şekil 3.6. FEI novananosem 50 SEM cihazı

3.10. Sitotoksosite Çalışmaları

Çalışma kapsamında üretilen malzemelerin sitotoksosite analizi L929 fare fibroblast hücreleri ile (NCTC clone 929, ATTC) gerçekleştirilmiştir. Pasaj 25 halinde sıvı azot ortamında saklanılan hücreler hızlı bir şekilde 37 °C'de çözülmüştür ve %10 FBS (Capricorn), %1 Antibiyotik (Capricorn) ve %1 L-glutamin içeren DMEM (Capricorn) besiyerinde, 75 cm²'lik flasklar içinde, 37 °C'de, %95 O₂ ve %5 CO₂ içeren inkübatörde çoğaltılmıştır. Hücreler yeterli sayıya ulaştıktan sonra 12 kuyucuklu kültür kaplarına her kuyucuğa 2x10⁴ hücre olacak şekilde ekim yapılmıştır. Hücrelerin yeni ortamına yapışması ve yayılması için 24 saat süre tanınmıştır.

Sitotoksosite analizi ISO10993-2 standardı temel alınarak elüsyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla test edilecek malzemeler öncelikle 121 °C'de 15 dakika boyunca otoklav ile sterilize edilmiştir. Ardından 0,2 g/ml derişime sahip olacak şekilde serumsuz, antibiyotiksiz besi ortamında 37 °C'de, %95 O₂ ve %5 CO₂ içeren inkübatörde 24 saat bekletilerek ekstraksiyon besiyeri elde edilmiştir. Elde edilen ekstraksiyon besiyeri milipor filtre yardımıyla süzöldükten sonra yukarıda bahsi geçen oranlarda serum, antibiyotik ve L-glutamin katkısı ile hücreler ile etkileştirmeye hazır hale getirilmiştir.

12 kuyucuklu kültür kaplarında 24 saat kültüre edilen hücrelerin üzerindeki besiyeri ekstraksiyon besiyeri ile değiştirilmiş ve 24 saat daha kültüre edilmişlerdir. Ekstraksiyon besiyeri seyreltilerek farklı derişimler hazırlanmıştır ve doz bağımlı sitotoksosite analizi gerçekleştirilmiştir. Kültürasyon süreci sonunda hücrelerin

üzerindeki ekstraksiyon besiyeri uzaklaştırılarak 600 µL serumsuz, antibiyotiksiz besi ortamı ve 60 µL MTT (2,5 mg/ml) ilavesi ile 4 saat inkübe edilmişlerdir. Süre bitiminde kuyucuklardaki besi ortamı uzaklaştırılarak 200 µL DMSO ilave edilmiştir. DMSO ilavesinin ardından pipetleme yapılarak hücrelerde oluşan formazan kristalleri çözülerek homojen hale getirilmiştir. Ardından, her bir kuyucuktan 100 µL örnek alınarak 96 kuyucuklu kültür kaplarına eklenmiştir. Çalışma; örnek sayısı 3 ve 6 tekrar olacak şekilde yürütülmüştür. 96 kuyucuklu kültür kaplarına alınan örnekler mikroparka okuyucu ile 570/610 nm absorbans ve referans değerlerinde okutulmuştur (SPECTROstar-Nano, Germany). Kontrol grubunun absorbans değerleri ortalamaları ile test edilen kuyucuklardan alınan absorbans değerleri karşılaştırılarak sitotoksisite analizi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar; malzeme derişimine bağılı olarak görülen absorbans şiddeti olarak grafiğe aktarılmıştır.

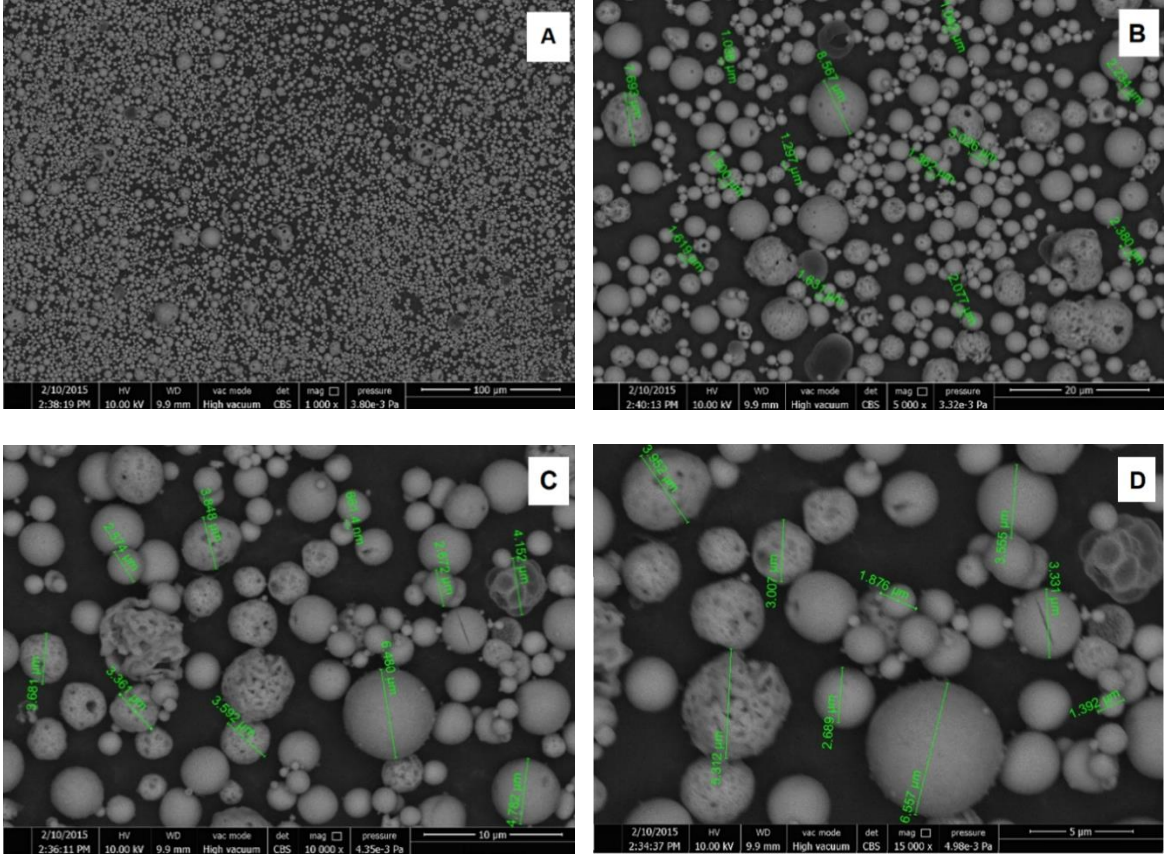
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasının temel amacı YYPE ve hidroksiapatit(HA) kullanılarak çene ve kafatası restorasyonunda implant malzeme olarak kullanılacak yeni kompozit sistemlerinin hazırlanmasıdır. Çalışmada tek tip YYPE ve 2 farklı tipte HA ile çalışılmıştır. HA'lerin bir tanesi ticari olarak satın alınmış diğeri araştırma laboratuvarlarımızda sentezlenmiştir. Çalışmalara önce bu hidroksiapatitlerin karakterizasyonu ile başlanmıştır.

4.1. Karışımları Hazırlamada Kullanılacak Hidroksiapatitlerin Karakterizasyonu

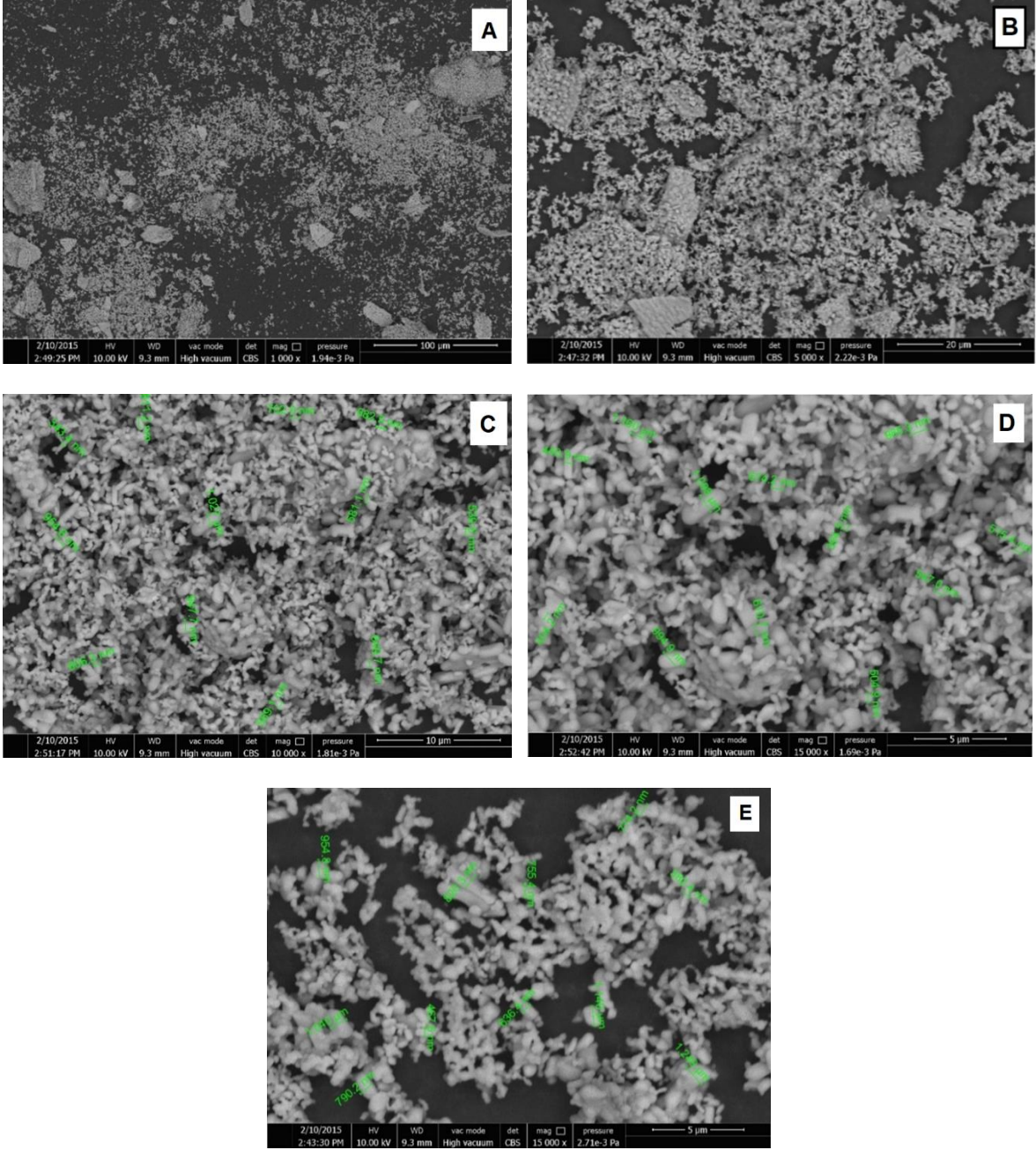
Kompozit sistemlerin hazırlanmasında kullanılan Hidroksiapatit 1 (HA1) polidisperse medikal grade olup HKPB Biomaterials Ltd T/A Premier Biomaterials firmasından temin edilmiştir. Hidroksiapatit 2 (HA2) Dan Nicolae Ungureanu ve ark.'nın oluşturduğu kimyasal çökeltme yöntemi ile hazırlanmıştır [43]. HA2'nin hazırlanışı deneysel bölümde ayrıntıları ile verilmiştir. HA'lerin tanecik boyutları, şekilleri ve kimyasal açıdan yapısal özellikleri SEM ve EDX ile incelenmiştir. Dan Nicolae Ungureanu ve ark. sentezlenen hidroksiapatitin çoğunlukla çubuk benzeri homojen yapıda olduğunu belirtmiştir. 1kX büyütme ile alınan görüntüleri inceleyerek yapıda kümelenme (cluster) olduğunu, 10kX büyütme ile alınan görüntüleri inceleyerek homojen yapıda dağılan küresel taneciklerin 90-100 nm ölçeğinde olduğunu belirtmiştir [43].

SEM ile incelenen HA1 ait yüzey morfolojileri **Şekil 4.1**'de verilmiştir. HA1 tanecikleri incelendiğinde çoğunlukla homojen görünümde küresel parçacıklardan oluştuğu görülmüştür. Görüntüler analiz edildiğinde HA1 yapısının çoğunlukla mikro büyüklüğe sahip taneciklerden oluştuğunu ve tanecik boyutunun 2-5 $\mu\text{m}(\pm 2)$ aralığında olduğu tespit edilmiştir. 1kX büyütmeyle sahip görüntüden yapıdaki taneciklerin çoğunlukla homojen görünüme sahip olduğunu görülmektedir (**Şekil 4.1(a)**). Yüksek çözünürlüklü görüntüde ise (15kX) yapıdaki taneciklerin çoğunlukla küresel taneciklerden oluştuğunu net olarak görülmektedir (**Şekil 4.1 (d)**).



Şekil 4.1. HA1 örneklerinin 1 kX (A) , 5 kX (B) , 10 kX (C) ve 15 kX (D) farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

Laboratuvarda sentezlenen HA2'nin 200 °C'de ısıtılma tabi tutulduktan sonraki morfolojik yapısının incelenmesi için alınan SEM görüntüleri **Şekil 4.2'** de verilmiştir. **Şekil 4.2'**de bulunan 1kX büyütmeye sahip görüntü analiz edilen numunenin mikroyapısal yönlerini ortaya koymuştur. Yüksek çözünürlüklü görüntü (10kX ve 15kX) incelendiğinde küresel dağılım gösterdiği gözlenmiştir [43]. 1kX büyütme ile alınan görüntüler incelendiğinde yapıda çubuk benzeri kümelenme (cluster) olduğu, 10kX ve 15kX büyütme ile alınan görüntüler incelendiğinde homojen yapıda dağılan küresel taneciklerin 600-700 nm ölçeğinde olduğu gözlenmiştir. İncelenen görüntüler HA2'nin yapısının nanoboyuta sahip taneciklerin olduğunu göstermiştir. HA2 ortalama 600-700 nm (± 237) civarında tanecik boyutlarına sahip olduğu belirlenmiştir.

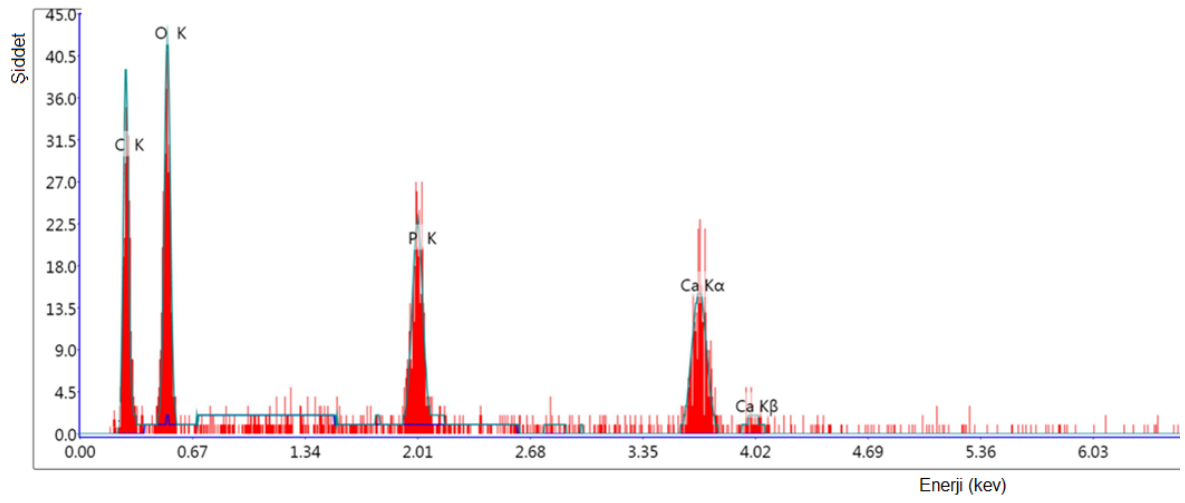


Şekil 4.2. HA2 örneklerinin 1 kX(A), 5 kX(B), 10 kX(C) ve 15 kX(D,E) farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

Kalsiyum fosfat içerik oranı mineralize doku araştırmalarında önemli role sahiptir. Bu oran stokiometrik hidroksiapatit oranına ne kadar yakın olduğunu gösterir. Hidroksiapatit 10 Ca atomu ve 6 P atomu içerir, hesaplanırsa atomik Ca/P oranı $10/6 = 1,67$ bulunur. Ağırlıkça Ca/P oranı hesaplanacak olursa kalsiyumun atom ağırlığı 40,078 ve fosforun atom ağırlığı 30,974, böylece ağırlıkça oran $10 \cdot 40,078 / 6 \cdot 30,974 = 2,16$ olarak hesaplanmaktadır [43].

HA1 için SEM EDX spektrumları 10 kV'de alınmıştır (**Şekil 4.3**). EDX spektrumlarının analiz edildiğinde elde edilen değerler incelendiğinde (**Tablo 4.1**) atomik yüzde Ca/P oranı 1,83, ağırlıkça yüzde 2,38 Ca/P oranı olarak hesaplanmıştır.

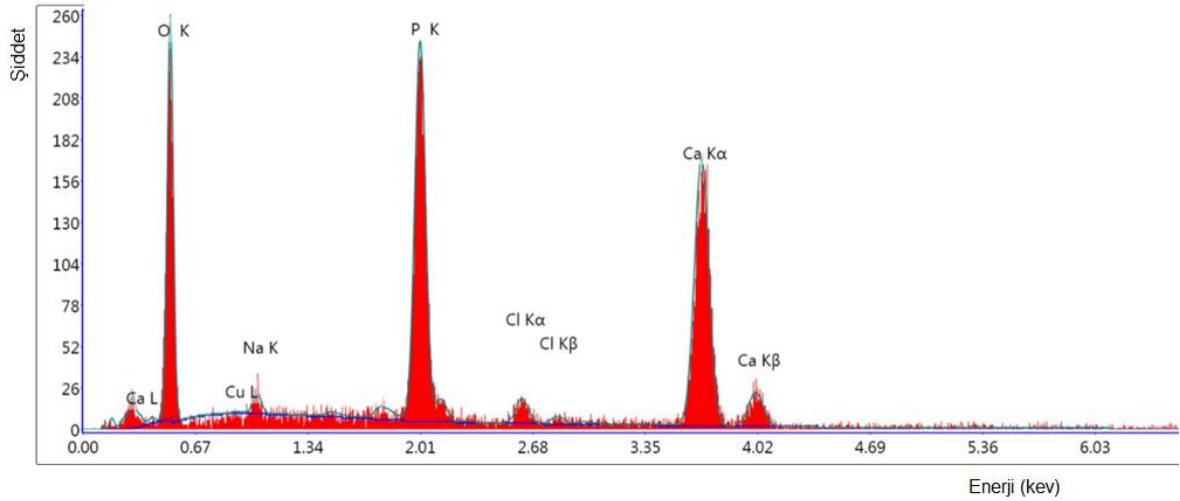
Ancak HKPB Biomaterials Ltd T/A Premier Biomaterials firmasından temin edilen ticari örnekte EDX spektrumunda %21,62 karbon gözlenmiştir. Spektrumda görülen karbon malzemeden değil, iletkenliği sağlamak için kullanılan banttandır kaynaklanmaktadır. HA1 EDX sonuçlarında Ca, P, O pikleri dışında kalan %1,28 (ağırlıkça oran) Cu, W ve Pd yapıdaki safsızlıklarından gelmektedir.



Şekil 4.3. HA1 için EDX Spektrumu

Tablo 4.1. HA1 için EDX Sonuçları

| Element | Ağırlıkça % | Atomik % |
|---------|-------------|----------|
| O | 31,82 | 39,56 |
| P | 13,41 | 8,61 |
| Ca | 31,87 | 15,82 |



Şekil 4.4. HA2 için EDX Spektrumu

HA2 için SEM EDX spektrumlarıda 10 kV'de alınmıştır. EDX ile alınan sonuçlar incelendiğinde atomik yüzde Ca/P oranı 1,80, ağırlıkça yüzde 2,34 Ca/P oranı olarak hesaplanmıştır. HA2 EDX sonuçlarında Ca, P, O pikleri dışında kalan %4,85 (ağırlıkça oran) Cu, Na, Br, W, Cl, Pd safsızlıklarından gelmektedir.

Tablo 4.2. HA2 için EDX Sonuçları

| Element | Ağırlıkça % | Atomik % |
|---------|-------------|----------|
| O | 28,57 | 48,21 |
| P | 19,94 | 17,38 |
| Ca | 46,61 | 31,4 |

Bulunan sonuçlar incelendiğinde HA1 ve HA2'in atomik yüzdesi incelendiğinde Ca/P oranlarının birbirine yakın olduğu, hem atomik hem de ağırlıkça yüzde Ca/P değerlerinin teorik HA değerine yakın olduğu görülmüştür. Sıcaklık ve pH değiştirilerek sentezlenen HA'deki Ca/P oranının teorik HA'e yakınlığı kontrol edilebilmektedir [45].

4.2. Kompozit Sistemlerin Hazırlanması

YYPE+HA kompozit sistemlerinin ileride çene ve kafatası restorasyonunda implant malzeme olarak kullanılması hedeflendiği için önce hali hazırda çene ve kafatası restorasyonunda implant olarak kullanılan malzemeler incelenmiş bu malzemeler üzerinde yapılan tersine mühendislik çalışmaları sonunda temel polimerik yapının

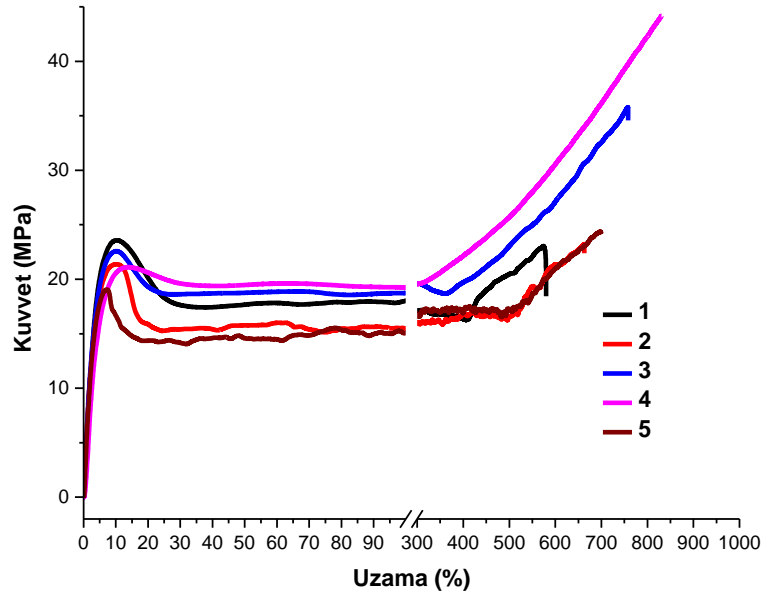
YYPE olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada kullanılacak YYPE'nin tipini belirlemek için **Şekil 4.5**'de görüntüleri verilen kafatası restorasyonunda kullanılan ticari örneklerin eriyik akış indeksleri tayin edilmiştir. Yapılan analizler sonunda ticari implantların eriyik akış indeksi (190 °C / 2,16 kg) $0,065 \pm 0,005$ g/10dak. olarak bulunmuştur.



Şekil 4.5. Kafatası ve çene kemiği restorasyonunda kullanılan ticari implant malzemeler

YYPE'nin eriyik akış indeksinin çok düşük olması bu polimerin ultra yüksek molekül ağırlığına(UHMWPE) sahip bir PE olduğunu göstermektedir. Ülkemizde UHMWPE üretilmemektedir. Bu projede Petkim tarafından üretilen bir YYPE kullanılarak hidroksiapatit kompozit sistemi ile ithal ürünlerin yerine geçebilecek bir sistemin hazırlanmasına çalışılacaktır.

Yukarıda resimleri verilen ticari implantlardan alınan parçaların sıcak presde eritilmesi ve kalıplanması sonucunda elde edilen 200 µm kalınlığında filmlerin mekanik özellikleri incelenmiştir (**Şekil 4.6**). Farklı tasarımlarda olmasına rağmen incelenen 5 örnek için elde edilen mekanik özellikler birbirine oldukça yakındır (**Tablo 4.3**). Geometrik tasarım değişse bile malzeme karakteristiğinin değişmediği tespit edilmiştir.



Şekil 4.6. Ticari implant malzemelerin kuvvet uzama eğrileri

Tablo 4.3. Ticari İmplantlar için Mekanik Test Değerlendirme Sonuçları

| | Elastik Modülüs (MPa) | Kopmadaki Kuvvet (MPa) | Kopmadaki % Uzama |
|---|-----------------------|------------------------|-------------------|
| 1 | 6,13 | 23,61 | 583 |
| 2 | 6,27 | 21,47 | 669 |
| 3 | 6,48 | 22,57 | 760 |
| 4 | 4,78 | 21,15 | 827 |
| 5 | 6,20 | 19,07 | 699 |

Tez çalışmalarında Yüksek Yoğunluklu Polietilen olarak PETKİM firmasının ürünü S0464 seçilmiştir. S0464, şişirerek kalıplama tekniğine uygun olarak üretilmiş, yüksek yoğunluğa ve orta molekül ağırlığı dağılımına sahip bir üründür. S0464'in erime akış indeksi (190 °C / 2,16 kg) 0,36 g/10dak., yoğunluğu 0,962 g/cm³ (23 °C) 'dir. YYPE-HA kompozit sistemlerinin hazırlanmasında 2 farklı tanecik boyutuna sahip hidroksiapatit kullanılmıştır. Hidroksiapatit 1 (HA1) HKPB Biomaterials Ltd T/A Premier Biomaterials firmasından temin edilen polidisperse medikal saflıkta

kalsiyum hidroksiapatitdir. Hidroksiapatit 2 daha önce belirtildiği gibi Ungureanu ve ark. tarafından geliştirilen kimyasal çöktürme metoduyla üretilmiştir [43].

YYPE+HA kompozit sistemlerinin hazırlanmasında aşağıda verilen deneysel işlem sırası takip edilmiştir.

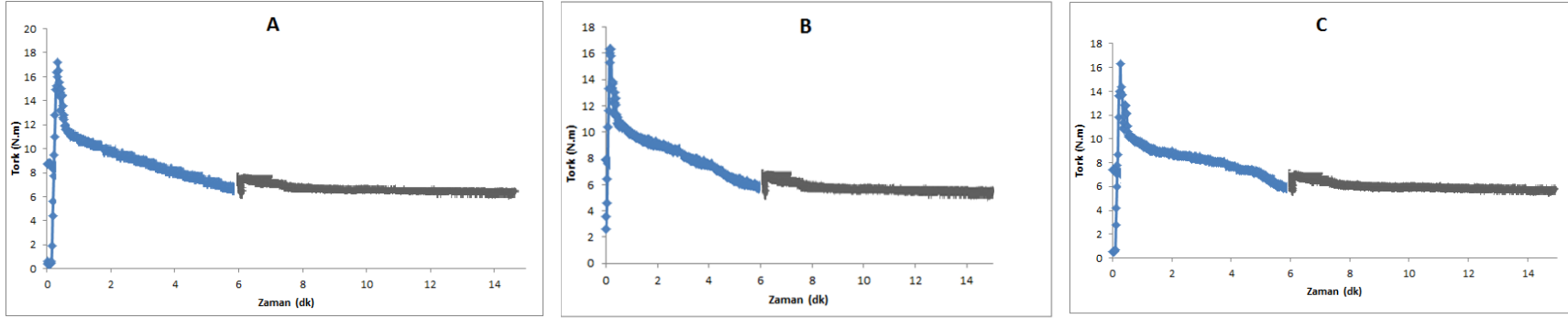
1. Önce YYPE ile HA den oluşan **YYPE+HA** karışımları hazırlanmıştır.
2. YYPE ile HA arasındaki uyumluluğu arttırmak için başlatıcı olarak dikünil peroksit (DKP) kullanarak reaktif ekstrüzyon metodu ile YYPE'e maleik anhidrit aşılanmıştır (**YYPE-g-MA**).
3. YYPE-g-MA ile HA karıştırılarak **YYPE-g-MA+HA** karışımları hazırlanmıştır.
4. Kompozit sistemin dayanımını arttırmak için YYPE daha sonra Aminopropil İzobütil polihedraloligomeriksilseskioksan (**APOSS**), Metakril polihedraloligomeriksilseskioksan (**MPOSS**) ve İzooktil polihedraloligomeriksilseskioksan (**iPOSS**) ile karıştırılarak **YYPE+ POSS** karışımları hazırlanmıştır.
5. MA aşılamanın YYPE+polihedraloligomeriksilseskioksan karışımları üzerindeki etkisinin incelemek amacıyla bir sonraki adımda **YYPE-g-MA+APOSS**, **YYPE-g-MA+MPOSS** ve **YYPE-g-MA+iPOSS** karışımları hazırlanmıştır.
6. Çalışmanın son aşamasında 3 farklı YYPE-g-MA+ x-POSS sistemi HA ile karıştırılarak **YYPE-MA+x-POSS+HA** üçlü kompozit sistemleri hazırlanmıştır.

Bu karışımların hazırlanması sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.1.1. Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) ve hidroksi apatit(HA) kullanılarak (YYPE+HA) karışımlarının hazırlanması

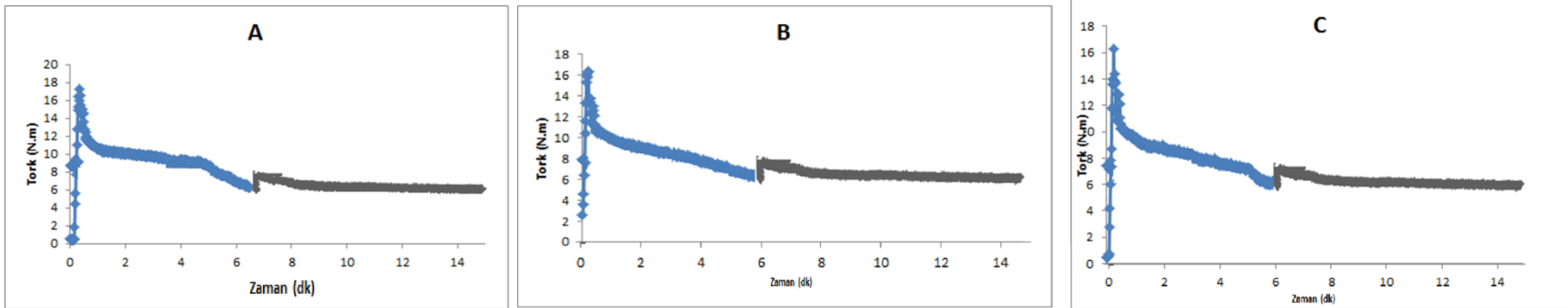
YYPE+HA karışımlarının hazırlanması için Thermo Haake Tork Reometre karıştırıcı % 70 besleme kapasitesi ile kullanılmış ve her partide 30 g örnek hazırlanmıştır. Karışımdaki HA oranı ağırlıkça %5, %10, %15 olacak şekilde arttırılmıştır. Karışım hazırlama sıcaklığı 190 °C banbury mil hızı 50 rpm'dir. Karıştırıcıda önce YYPE 5 dak. boyunca karıştırılmış daha sonra karışıma yukarıda belirtilen oranlarda HA eklenmiştir. Karışıma HA eklenmesiyle tork değerindeki değişim takip edilerek homojen karışımın hazırlanması için gerekli optimum süre belirlenmiştir. Karışıma

başladıktan sonra YYPE erimesi tamamlanana kadar tork değerinde önce artış sonra düşüş meydana gelmiş sonra tork sabit değere ulaşmıştır. **Şekil 4.7** ve **4.8**'de siyah renkte gösterilen YYPE'e HA eklenmesiyle torkta önce bir miktar yükseliş görülmüş, bir müddet sonra karışımdaki HA ile YYPE homojen karışım oluşturmaya başladıkça tork değeri azalmaya başlamış ve sabit değere ulaşmaya başlamıştır. Karışımların homojen bir biçimde hazırlanması torkun sabit olduğu HA eklendikten sonra yaklaşık 10 dak. içinde gerçekleştiği gözlemlenmiştir. (Tez kapsamında hazırlanan karışımlar için 95YYPE5HA1 şeklinde bir kısaltma kullanılmıştır. Burada YYPE'den ve HA den önce yazan rakamlar karışımdaki YYPE'nin ve HA'in karışımdaki ağırlıkça % oranını göstermektedir.)



Şekil 4.7. A) 95YYPE5HA1, B) 90YYPE10HA1 ve C) 85YYPE15HA1 karışımının tork – zaman grafiği.

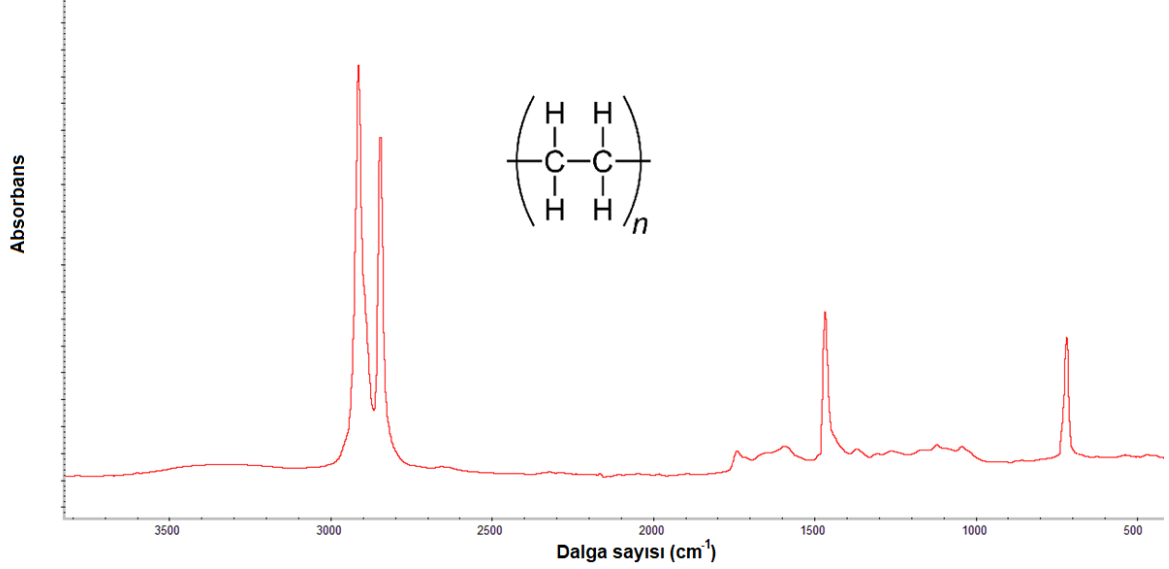
Mavi çizgi ile belirtilen noktalar YYPE 'nin mikserde karışmasını göstermektedir. Siyah çizgilerle gösterilen noktalarda yapıya HA eklenmiştir.



Şekil 4.8. A) 97YYPE3HA2 karışımı, B) 95YYPE5HA2 karışımı ve C) 90YYPE10HA2 karışımı tork – zaman grafiği.

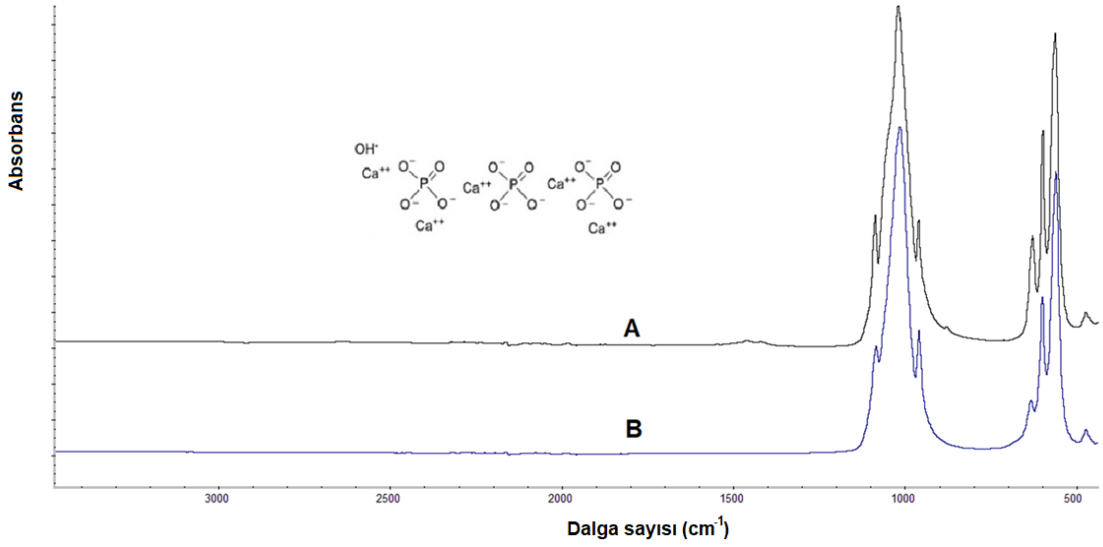
Mavi çizgi ile belirtilen noktalar YYPE 'nin mikserde karışmasını göstermektedir. Siyah çizgilerle gösterilen noktalarda yapıya HA eklenmiştir.

Karışımlarda HA in yapıda yer aldığını göstermek amacıyla önce saf YYPE'nin FT-IR spektrumu alınmıştır. Yüksek yoğunluklu polietilen FT-IR spektrumu **Şekil 4.9**'da verilmiştir. 2915,13 ve 2847,54'de görülen pik C-H, 1471,01'de görülen pik CH₂, 718,4'de görülen pik C-C gerilmelerinden kaynaklıdır.



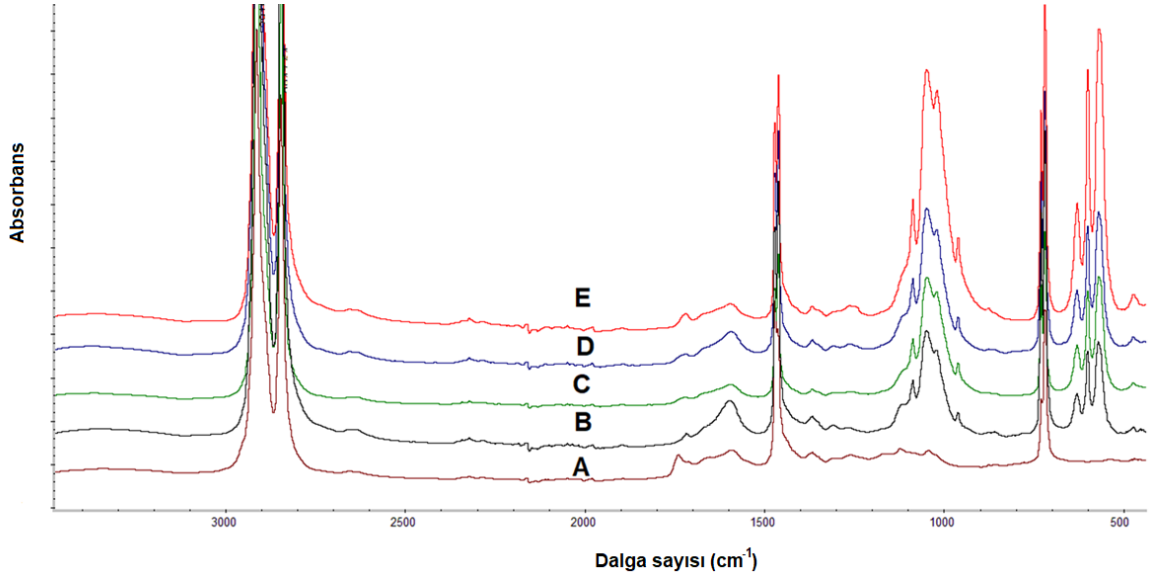
Şekil 4.9. YYPE FTIR spektrumu

Hidroksiapatit, HA1 ve HA2'nin FTIR spektrumları **Şekil 4.10**'da verilmiştir. PO₄³⁻ grupları 560-600 cm⁻¹ ve 1000-1100 cm⁻¹ bant aralığında şiddetli absorpsiyon pikleri vermiştir. Literatürde HA içinde adsorblanan su olması halinde 3100– 3400 cm⁻¹ civarında geniş OH bantları gözleneceği belirtilmiştir [46]. Kullanılan HA'lerde 3100-3400 cm⁻¹ aralığında pik gözlenmemiştir, yani örneklerimizin su tutmadığı belirlenmiştir. Nanoboyuta sahip olan HA2 içinde FTIR spektrumları incelenmiş, HA1' ile birebir örtüşen FTIR spektrumları elde edilmiştir.

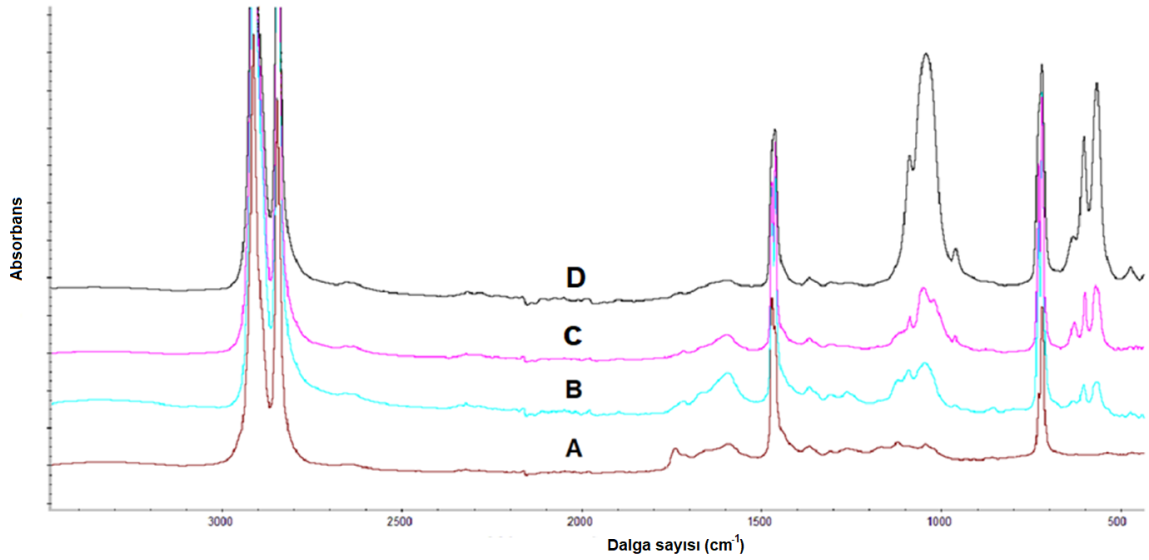


Şekil 4.10. Hidroksiapatit için FTIR spektrumu (A= HA1, B= HA2)

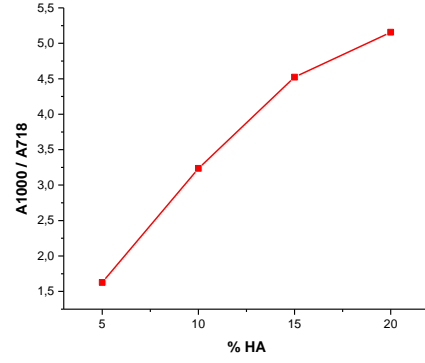
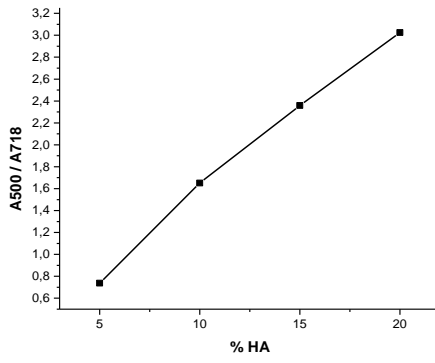
YYPE+HA1 ve YYPE+HA2 karışımlarının FTIR spektrumları **Şekil 4.11, 4.12**'de verilmiştir. 500 ve 1000 cm^{-1} civarındaki pik oranı karışımdaki HA oranı artıkça artmıştır. Bu dalga boylarındaki pik artışı karışıma eklenen HA'de bulunan PO_4^{3-} gruplarından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bunu desteklemek amacıyla HA'den gelen 500 cm^{-1} (A_{500}) ve 1000 cm^{-1} (A_{1000}) bant alanı ve YYPE'nin C-C gerilmelerinden kaynaklı 718 cm^{-1} (A_{718}) bant alanının oranlanması ile HA miktarı ile pik şiddetlerinin değişimi incelenmiştir. HA1'de incelenen bu değişim ile %5 HA oranından %20 HA oranına doğru gidildiğinde doğrusal bir artış gözlenmiştir (**Şekil 4.13**). HA2 içinde bant alanı oranları incelenen HA miktarı %3 den %10 'a arttırıldığında bant oranının giderek arttığı görülmüştür (**Şekil 4.14**).



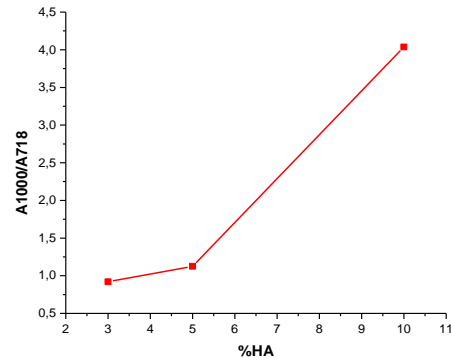
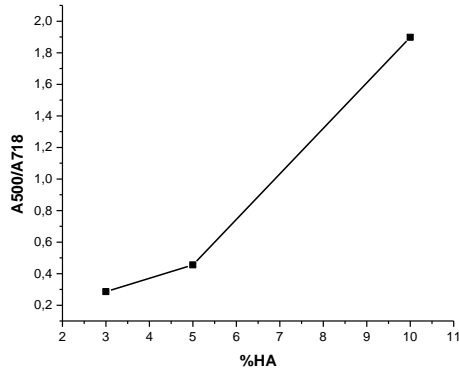
Şekil 4.11. Değişik oranlarda HA1 ve YYPE kullanılarak hazırlanan YYPE+HA1 kompozitlerinin FTIR spektrumları (A=YYPE, B=5YYPE95HA1, C=10YYPE90HA1, D=15YYPE85HA1, E=20YYPE80HA1)



Şekil 4.12. Değişik oranlarda HA2 ve YYPE kullanılarak hazırlanan YYPE+HA2 kompozitlerinin FTIR spektrumları (A= YYPE, B=3YYPE97HA2, C=5YYPE95HA2, D=10YYPE90HA2)

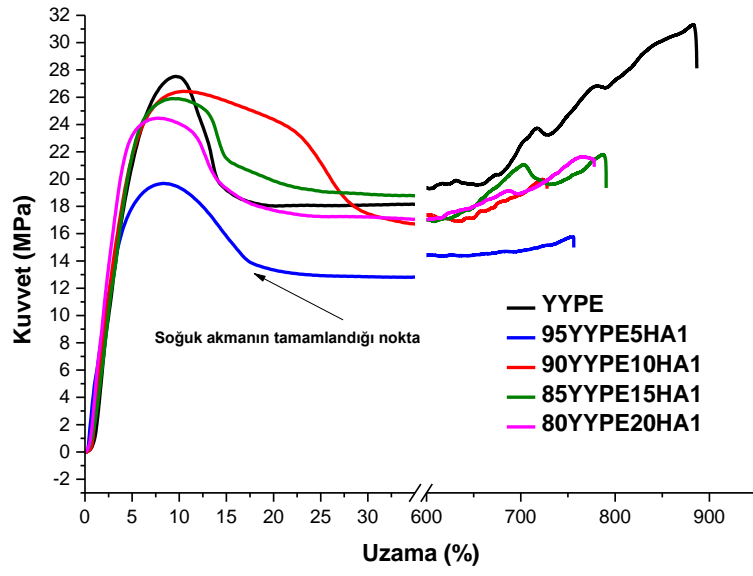


Şekil 4.13. Artan HA1 oranı ile hidroksiapatit piklerinin alan oranlarının değişimi, a) A_{500}/A_{718} b) A_{1000}/A_{718}

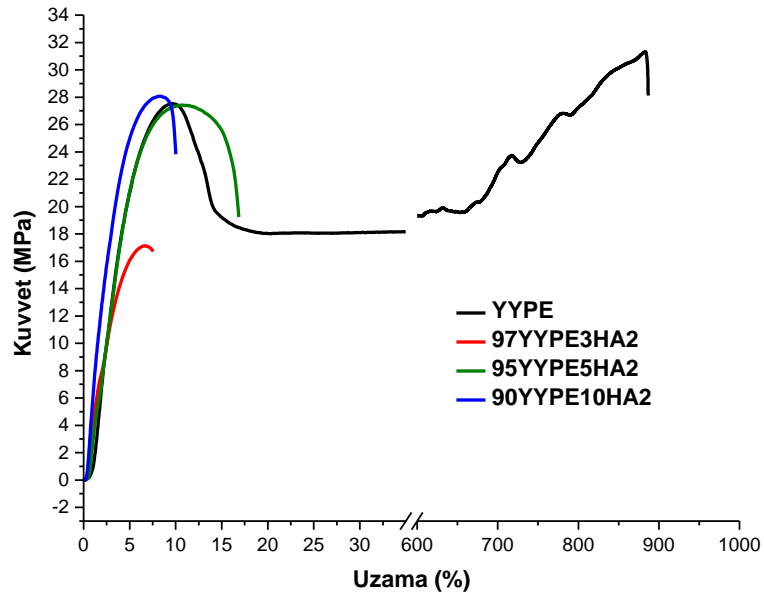


Şekil 4.14. Artan HA2 oranı ile hidroksiapatit piklerinin alan oranlarının değişimi, a) A_{500}/A_{718} b) A_{1000}/A_{718}

Hidroksiapatit malzemeler seramik malzemeler sınıfında olduğu için kırılgandır ve düşük dayanıma sahiptir [47]. Hidroksiapatitin kırılganlığının önüne geçebilmek için yüksek yoğunluklu polietilen ile kompozit hazırlanmıştır. Hidroksiapatit miktarının YYPE+HA kompozitlerinin mekanik özelliklerine etkisini incelemek amacıyla hazırlanan tüm karışımların Evrensel Test cihazı ile mekanik özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan karışımlar 190 °C 150 bar basınçta 2 dak. boyunca preslenmiş ve 0,2 mm kalınlığında hazırlanan filmlerden çıkartılan 75 mm boyunda papyon örnekler kullanılarak mekanik özellikler incelenmiştir. YYPE+HA1 ve YYPE+HA2 karışımlarının gerilim–uzama eğrileri **Şekil 4.14 ve 4.15**'de verilmiştir. Eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen kopmadaki kuvvet, kopmadaki uzama ve modülüs değerleri **Tablo 4.1** verilmiştir.



Şekil 4.14. YYPE ve YYPE+HA1 karışımlarının kuvvet uzama eğrileri



Şekil 4.15. YYPE ve YYPE+HA2 karışımlarının kuvvet uzama eğrileri

Tablo 4.4. HA1 kullanılarak hazırlanan YYPE+HA kompozitlerin mekanik test sonuçları

| | Elastik Modülüs (MPa) | Kopmadaki Kuvvet (MPa) | Kopmadaki % Uzama |
|-------------|-----------------------|------------------------|-------------------|
| YYPE | 6,41 | 27,5 | 889 |
| 95YYPE5HA1 | 4,09 | 19,8 | 758 |
| 90YYPE10HA1 | 5,44 | 26,4 | 729 |
| 85YYPE15HA1 | 5,86 | 25,9 | 792 |
| 80YYPE20HA1 | 6,22 | 24,4 | 778 |

Tablo 4.5. HA2 kullanılarak hazırlanan YYPE+HA kompozitlerin mekanik test sonuçları

| | Elastik Modülüs (MPa) | Kopmadaki Kuvvet (MPa) | Kopmadaki % Uzama |
|-------------|-----------------------|------------------------|-------------------|
| YYPE | 6,41 | 27,5 | 889 |
| 97YYPE3HA2 | 3,51 | 17,2 | 16,7 |
| 95YYPE5HA2 | 6,41 | 27,5 | 19,1 |
| 90YYPE10HA2 | 7,72 | 28,8 | 23,6 |

YYPE içine HA eklenmesiyle kompozit sistemlerin genel karakteristiği olarak modülüs değeri artma göstermiştir. Ancak kopmadaki uzama ve kopmadaki kuvvet değerleri azalma göstermiştir. Soğuk akmanın başladığı kuvvet değeri % 5 HA1 içeren sistemde bir miktar düşüş göstermesine rağmen HA oranı %10, % 15 ve %20 için neredeyse saf YYPE'e yakın noktada başlamıştır. Soğuk akmanın tamamlandığı % uzama ve kuvvet değeride birbirine yakındır. YYPE+HA1 sistemlerinin uzama karakteristiği termoplastik malzemelerin uzama karakteristiğini gösterirken HA2 ile hazırlanan kompozitlerin uzama eğrileri tamamen farklı, sert-kırılkan bir karakter almıştır (**Şekil 4.15**). Genel olarak nanoboyuta sahip HA2 tanecikleri ile hazırlanan kompozitler, mikro yapıya sahip olan HA ile hazırlanan

MA'deki aşılınmış anhidrit miktarı, anhidrit gruplarının komple hidrolizinden sonra asit gruplarını titre edilerek saptanmıştır [48]. Deneysel kısımda bahsedildiği üzere bu çalışmada da aşılama sonrası reaksiyona girmemiş MA kompozitten ekstrakte edilmiş ve yüzde aşılama aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$G (\%wt) = \frac{(V_0 - V_1) \times N}{2 \times W \times 1000} \times 98 \times 100\%,$$

100 g polimer için 3 g maleik anhidrit, 0,1 g dikümil peroksit kullanılarak hesaplanan 3 g örnek için ağırlıkça polimere aşılama maleik anhidrit yüzdesi % 91 olarak bulunmuştur.

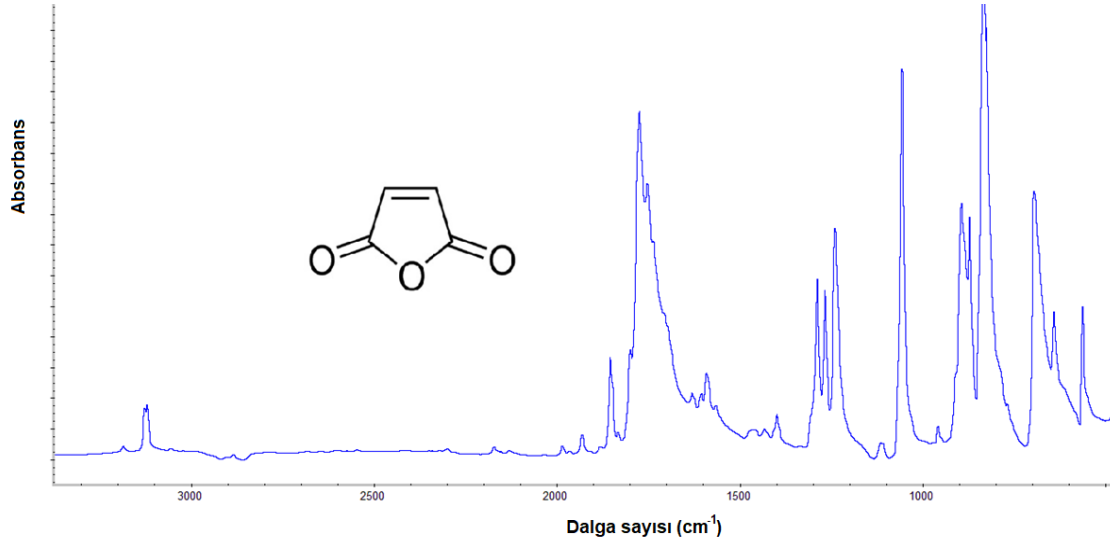
Formülde belirtilen G (%wt) YYPE-g-MA'de maleik anhidridin aşılama derecesi, $(V_0 - V_1)$ (ml) harcanan asit hacmi, N asit derişimi (mol/l) ve W ise ekstrakte edilen örneğin ağırlığı ile ifade edilir. Maleik anhidritlerin moleküler kütlesi 98 g/mol dır [49].

$$G (\%wt: \text{ağırlıkça}) = 1,5 \text{ ml} \times 0,05N \times 98 \times 100 / 2 \times 0,4g \times 1000 = \% 91$$

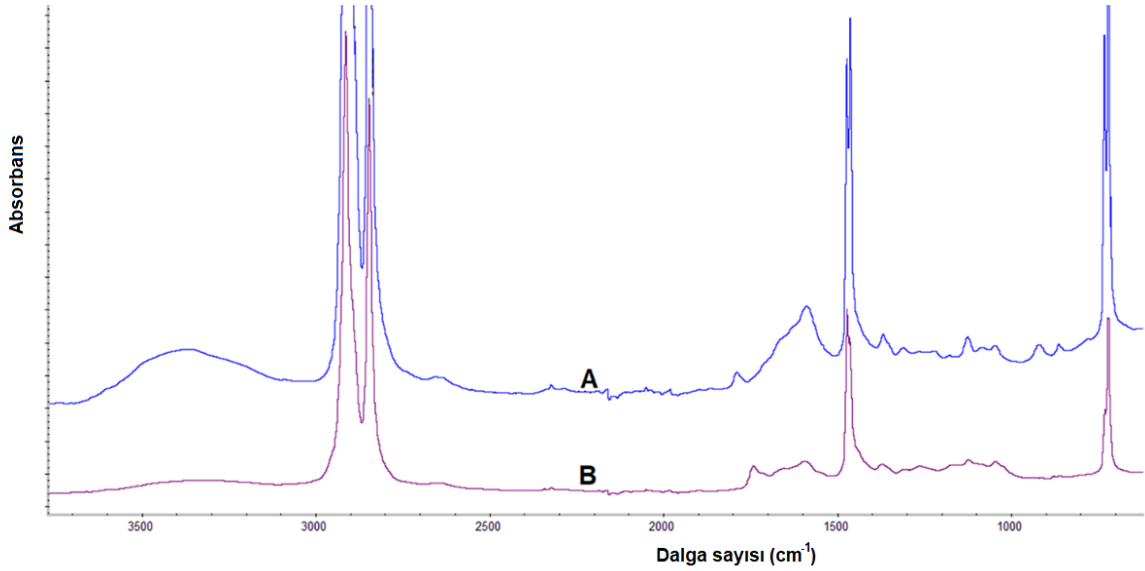
YYPE-g-MA karışımı 190 °C, 190 °C, 200 °C, 200 °C, 210 °C, 220 °C, 210 °C, 200 °C, 190 °C kovan sıcaklıkları ve 60 rpm vidaların dönme hızı ile ekstrüderde hazırlanmıştır. Yüksek yoğunluklu polietilende Eriyik Akış İndeksi cihazında akma gözlenirken, aşılama polietilenin eriyik akış indeksi incelediğinde 190 °C, 230 °C'da 2,16 kg ve 5 kg yüklemelerde herhangi bir akış gözlenmemiştir. Bu sonuç aşılama ile yapıya katılma MA grupları arasındaki hidrojen bağının bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

YYPE-g-MA polimerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri sırasıyla FTIR ve evrensel test cihazı ile incelenmiştir.

Maleik anhidritin FTIR spektroskopisi incelendiğinde; 3550-3570 cm^{-1} civarında O-H gerilmesi, 3100-3150 cm^{-1} civarında O-HO (moleküller arası H-bağı), 1650-1820 cm^{-1} civarında C=O gerilmesi, 1290-1300 cm^{-1} civarında C-H bozunması(deformasyon), 1240-1260 cm^{-1} civarında anhidrit grubundaki C-O-C gerilme titreşimi, 1025-1050 cm^{-1} civarında C-O-C asimetrik gerilme titreşimi gözlenmektedir [50].



Şekil 4.16. MA'in FTIR spektrumu

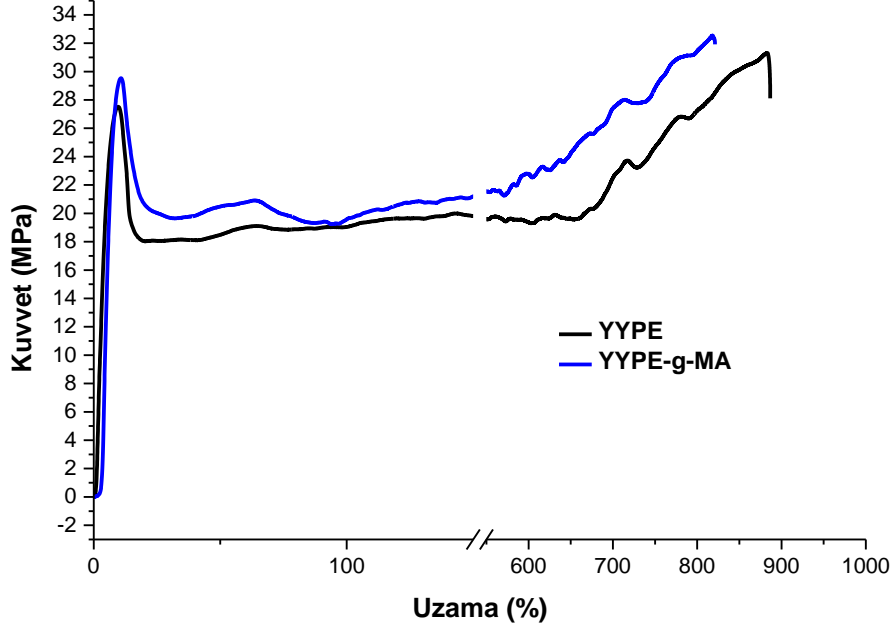


Şekil 4.17. A) YYPE-g-MA ve B) YYPE 'nin FTIR spektrumları

Aşılmiş örnekte **Şekil 4.17**'de görülen 3100-3600 cm^{-1} civarında maleik anhidritin maleik aside termal olarak hidroliz olması ile oluşan yayvan O-H gerilme bandıdır. 1650-1750 cm^{-1} civarındaki bant ise MA'de bulunan karboksil gruplarından kaynaklı C=O simetrik gerilme bandı gözlenmektedir.

YYPE'e aşılmanın mekanik açıdan etkisini incelemek amacıyla hazırlanan tüm karışımların Evrensel Test cihazı ile mekanik özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan karışımlar 190 °C 150 barr basınçta 2 dak. boyunca preslenmiş ve 0,2 mm kalınlığında hazırlanan filmlerden çıkartılan 75 mm boyutunda papyon örnekler kullanılarak mekanik özellikler incelenmiştir. YYPE-g-MA karışımının kuvvet–uzama

eğrileri **Şekil 4.18**'de verilmiştir. Eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen kopmadaki kuvvet, kopmadaki uzama ve modülüs değerleri **Tablo 4.2** verilmiştir.



Şekil 4.18. YYPE-g-MA ve YYPE için kuvvet uzama grafikleri

Tablo 4.6. Maleik Anhidritle Aşılınmış YYPE için mekanik test sonuçları

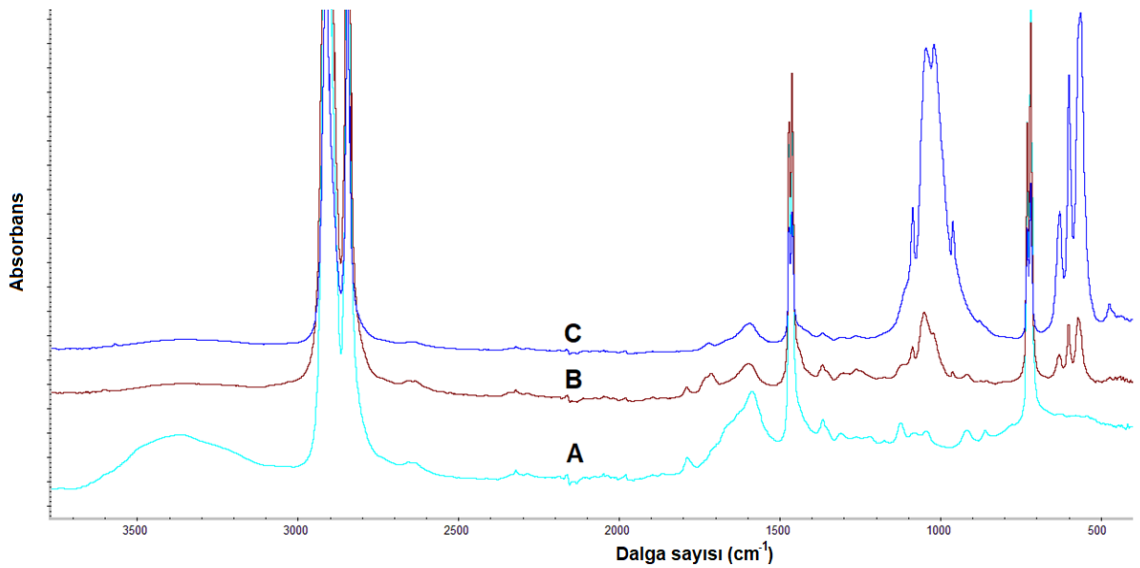
| Örnek Adı | Elastik Modülüs (M Pa) | Kopmadaki Kuvvet (MPa) | Kopmadaki % Uzama |
|-----------|---------------------------|---------------------------|----------------------|
| YYPE | 6,41 | 27,5 | 889 |
| YYPE-g-MA | 6,21 | 29,4 | 821 |

Aşılmanın mekanik özelliklerde iyileşme sağladığı belirtilmiştir [48]. YYPE ve YYPE-g-MA için kuvvet-uzama grafikleri araştırılarak aşılmanın yapıya etkisi incelenmiştir. Yüksek yoğunluklu polietilen'e maleik anhidrit aşılması ile kopmadaki kuvvet değerlerinde bir miktar artış gözlenmiştir. Aynı şekilde akmanın başladığı kuvvet değerinde ve akmanın tamamlanması sonucunda ulaşılan kuvvet değerinde bir artış vardır.

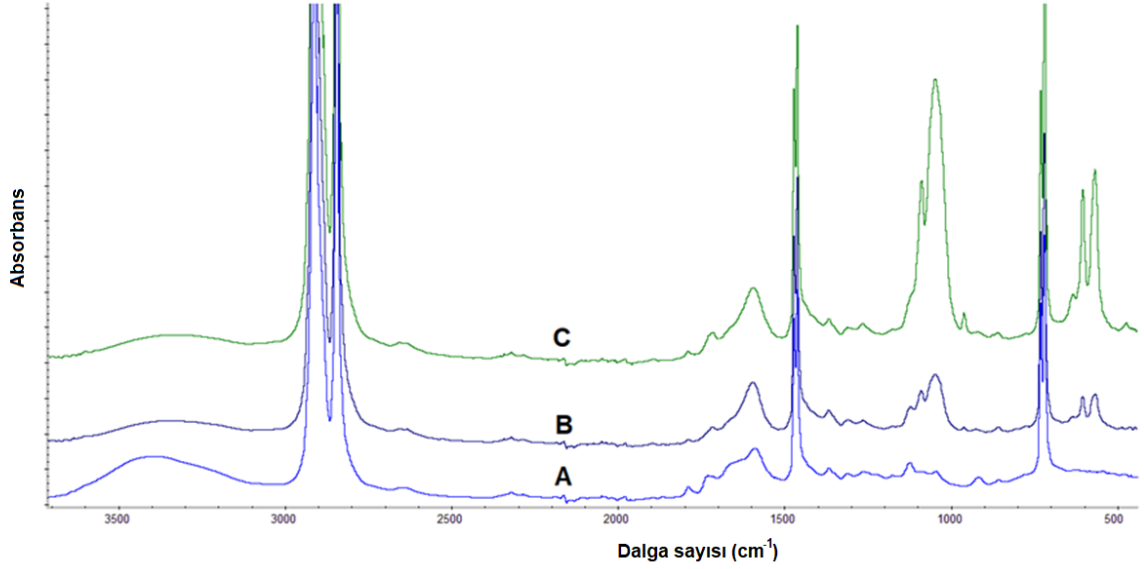
4.1.4. Maleik anhidrit(MA) ile aşılanmış YYPE ve hidroksi apatit(HA) kullanılarak (YYPE-g-MA+HA) karışımlarının hazırlanması

Maleik anhidrit ile aşılanmış yüksek yoğunluklu polietilen hidroksiapatit ile yapılan karışımlarla seramiklerin genel karakteristiklerinden olan kırılabilirliğin önüne geçilmeye çalışılırken, maleik anhidrit HA gibi seramik dolgunun polar doğasıyla uyumlaştırılmasının sağlanması hedeflenmiştir [4]. YYPE-g-MA ile HA kompozitler hazırlanarak, hazırlanan bu kompozitlerin de önce FTIR spektrumları alınmış sonra mekanik özellikleri incelenmiştir.

YYPE-g-MA karışımına eklenen HA oranı arttıkça 500 ve 1000 cm^{-1} de gözlenen bantların şiddeti artmıştır. Hidroksiapatit eklenmesiyle gözlenen bu artış karışıma eklenen HA'da bulunan PO_4^{3-} gruplarının artmasından kaynaklanmaktadır. YYPE-g-MA spektrumunda 3100-3600 cm^{-1} civarında maleik anhidritin maleik aside hidroliz olması sonucunda oluşan O-H gerilme piki de gözlenmiştir. Nanoboyuta sahip olan HA2 için de FTIR spektrumları incelenmiş, HA1'e benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yapıya eklenen HA oranı arttıkça 1000 cm^{-1} civarında piklerde yarılmalar gözlenerek yapı HA yapısının özelliklerini daha net göstermeye başlamıştır.

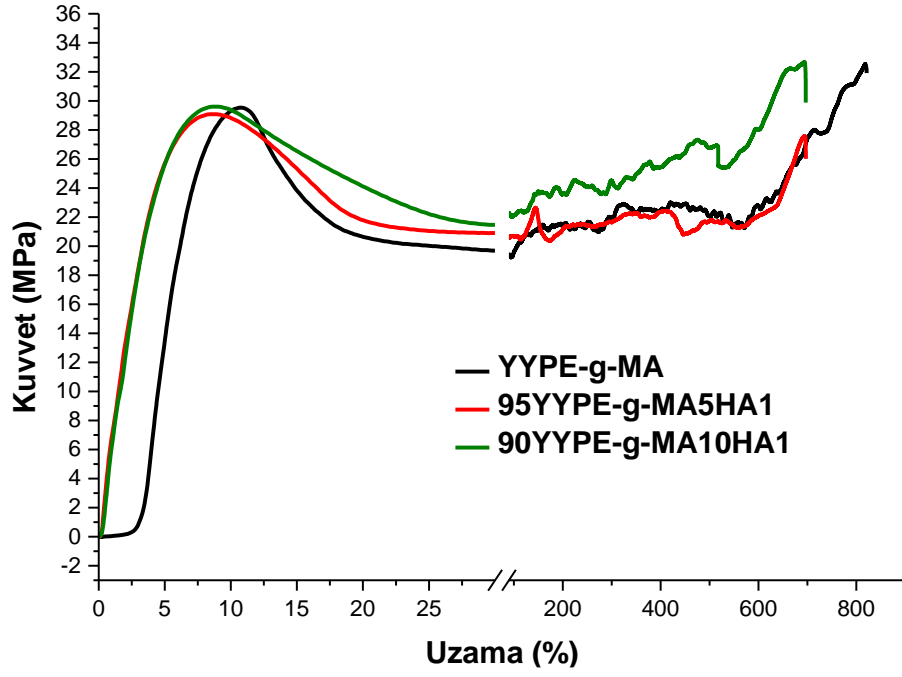


Şekil 4.19. YYPE-g-MA ve değişik oranlarda HA1 kullanılarak hazırlanan kompozitlerin FTIR spektrumları (A=YYPE-g-MA, B=YYPE-g-MA5HA1, C=YYPE-g-MA10HA1)

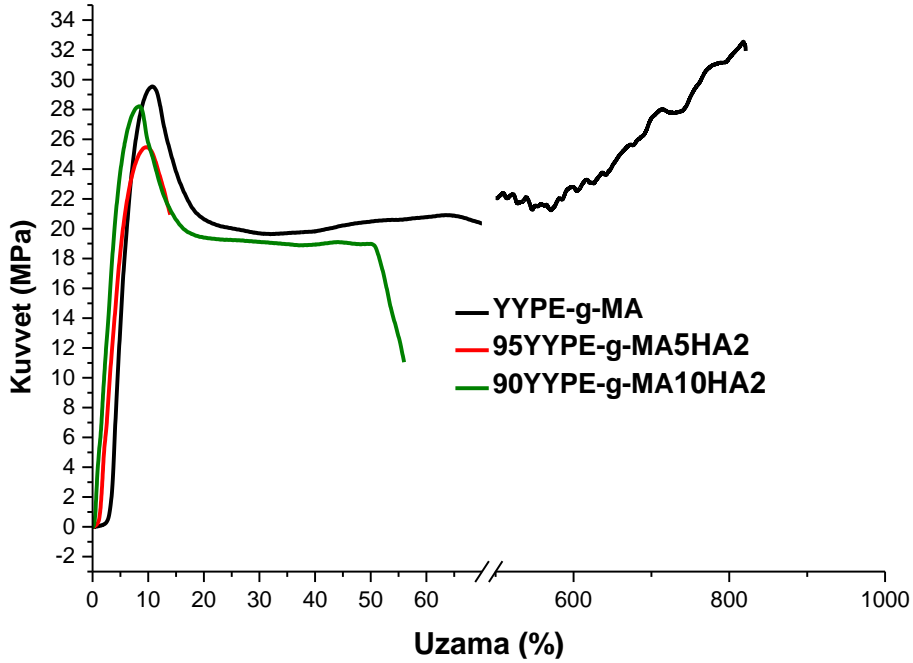


Şekil 4.20. YYPE-g-MA ve değişik oranlarda HA2 kullanılarak hazırlanan kompozitlerin FTIR spektrumları (A=YYPE-g-MA, B=YYPE-g-MA5HA2, C=YYPE-g-MA10HA2)

Hidroksiapatitli kompozitlerde HA miktarının kompozitlerinin mekanik özelliklerine etkisini incelemek amacıyla hazırlanan tüm karışımların Evrensel Test Cihazı ile incelenmiştir. Hazırlanan karışımlar 190 °C 150 bar basınçta 2 dak. boyunca preslenmiş ve 0,2 mm kalınlığında hazırlanan filmlerden çıkartılan 75 mm boyutunda papyon örnekler kullanılarak kuvvet-uzama özellikleri incelenmiştir. YYPE-g-MA+HA1 ve YYPE-g-MA+HA2 karışımlarının kuvvet-uzama eğrileri **Şekil 4.19 ve 4.20**'de verilmiştir. Eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen kopmadaki kuvvet, kopmadaki uzama ve modülüs değerleri **Tablo 4.7**'de verilmiştir. YYPE+HA mekanik özellikleri de karşılaştırmak amacıyla tabloda tekrar verilmiştir.



Şekil 4.21. YYPE-g-MA ve değişik oranlarda HA1 kullanılarak hazırlanan kompozitlerin kuvvet uzama eğrileri



Şekil 4.22. YYPE-g-MA ve değişik oranlarda HA2 kullanılarak hazırlanan kompozitlerin kuvvet uzama eğrileri

Tablo 4.7. YYPE-g-MA kompozitlerinin mekanik test sonuçları

| Örnek Adı | Elastik Modülüs(MPa) | Kopmadaki Kuvvet (MPa) | Kopmadaki % Uzama |
|------------------|----------------------|------------------------|-------------------|
| YYPE | 6,41 | 27,5 | 889 |
| 95YYPE5HA1 | 4,09 | 19,8 | 758 |
| 90YYPE10HA1 | 5,44 | 26,4 | 729 |
| 85YYPE15HA1 | 5,86 | 25,9 | 792 |
| 80YYPE20HA1 | 6,22 | 24,4 | 778 |
| 97YYPE3HA2 | 3,51 | 17,2 | 16,7 |
| 95YYPE5HA2 | 6,41 | 27,5 | 19,1 |
| 90YYPE10HA2 | 7,72 | 28,8 | 23,6 |
| YYPE-g-MA | 6,21 | 29,4 | 821 |
| 95YYPE-g-MA5HA1 | 8,59 | 28,9 | 696,4 |
| 95YYPE-g-MA10HA1 | 8,57 | 29,6 | 696,8 |
| 95YYPE-g-MA5HA2 | 6,25 | 25,3 | 14,3 |
| 90YYPE-g-MA10HA2 | 6,81 | 28,2 | 56,1 |

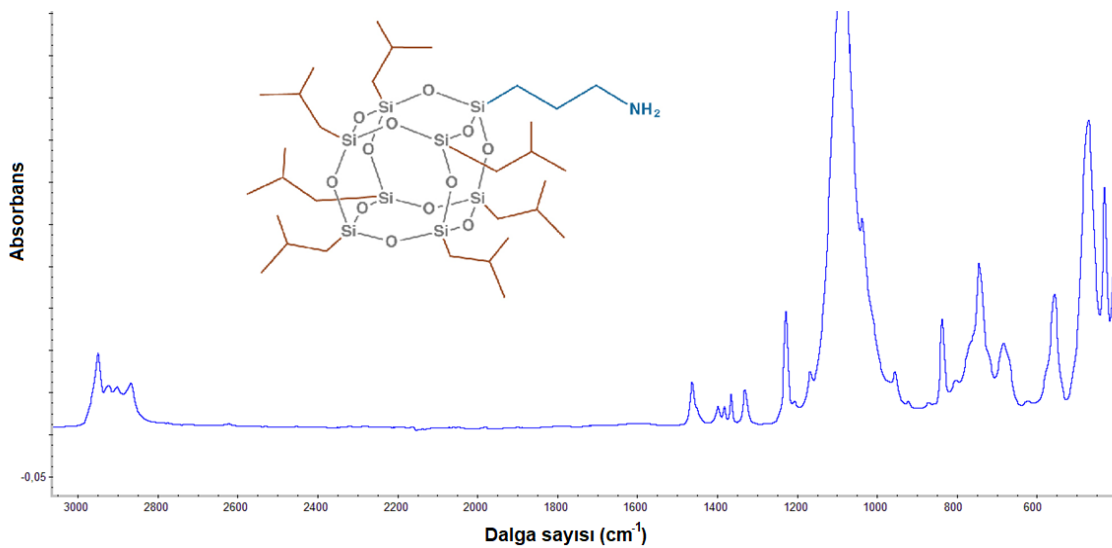
MA aşılansmış YYPE'e HA1 eklenmesiyle mekanik özelliklerde YYPE-HA karışımlara göre iyileşme gözlenmiştir. Elastik modülüs değeri 6,2 den 8,6 MPa 'a kadar artmıştır. Soğuk akmanın tamamlandığı kuvvet değeri birbirine yakinken, yapıya HA2 eklenmesiyle malzeme tekrar kırılğan karakteristik göstermeye başlamış ve kopmadaki % uzama değerlerinde azalma gözlenmiştir. Ayrıca aşılama yapılmamış YYPE+HA2 sistemleri sert ve kırılğan yapıda iken (**Şekil 4.15**) aşılama sonunda uyumluluğun artması sonucu kompozit sisteme kazandırılan termoplastik karakter % 5 oranında HA eklendiğinde korunmuş % uzama oranında düşüş gözlenmiştir. %10 oranında HA eklendiğinde ise termoplastik karakter korunmuş ve yapının % uzama değerinde artış gözlenmiştir. (**Şekil 4.22**) Artan HA2 oranı ile moleküler etkileşimlerin artmasının malzemenin elastik modülüsünü ve kopmadaki yüzde uzama oranının arttırdığı düşünülmektedir.

Ticari implant malzemelerin mekanik özellikleri incelendiğinde, elastik modülüs 6 MPa civarında kopmadaki kuvvet 22 MPa civarında, kopmadaki % uzama 700 civarında olduğu hesaplanmıştır.

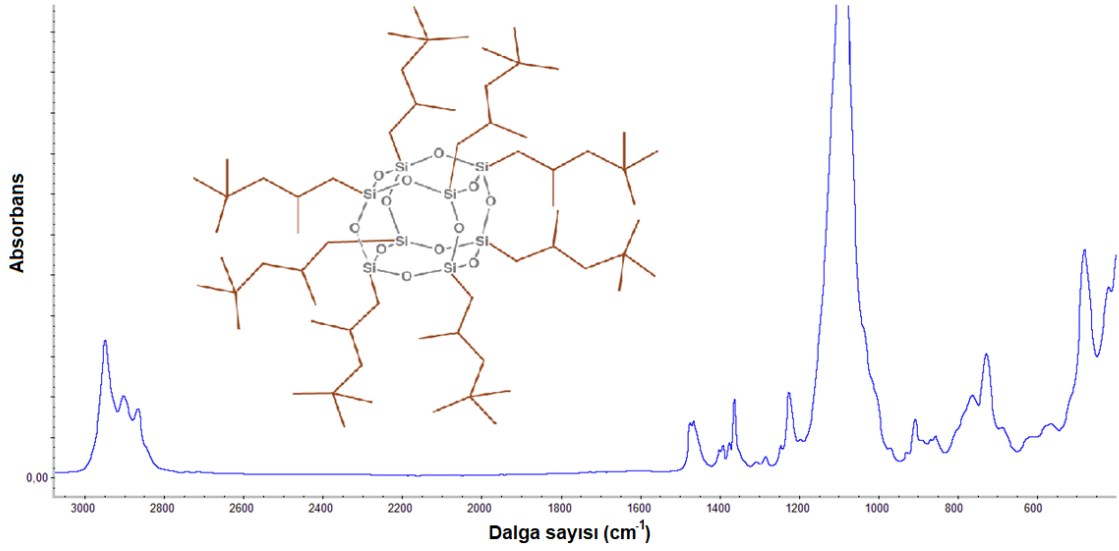
Tezin bu aşamasında yapılan çalışmaların sonunda YYPE-g-MA polimerinin HA1 ile hazırlanan kompozitleri ile kafa ve çene cerrahisinde kullanılan ticari örneklerin mekanik özelliklerine erişilmiştir. Akma noktasındaki kuvvet değeri ve kopma mukavemeti ticari örneklerden daha yüksektir. Ancak kopmadaki uzama değeri hala bir miktar düşüktür. YYPE-g-MA + HA karışımlarının uyumluluğunu ve mekanik özelliklerini daha da arttırmak için son yıllarda kullanım alanı giderek artan POSS dolgu maddesi kullanılarak bir dizi yeni kompozit sistem hazırlanmıştır. Bu amaçla önce POSS'un YYPE üzerindeki etkisi incelenmiştir.

4.1.5. Yüksek yoğunluklu polietilen(YYPE), poli(hedral oligomerik silseskioksan) (POSS) karışımlarının hazırlanması

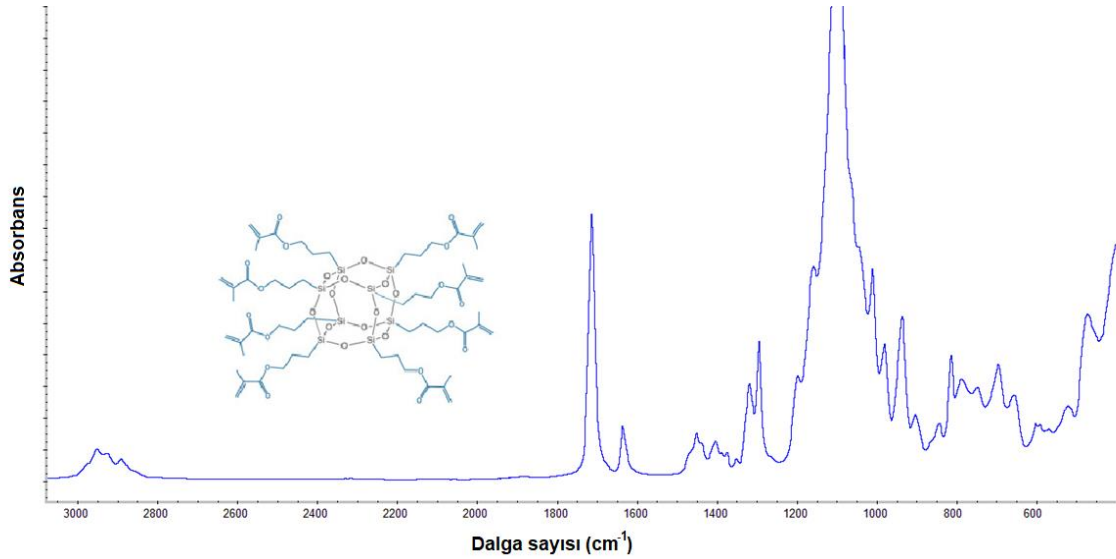
Polimer matrisi nano ya da mikro seviyede polimer nanokompozitler kullanılarak geliştirilebilmektedir. Bu çalışmada YYPE'nin mekanik özelliklerinin farklı fonksiyonel uç gruplarına sahip POSS'lar kullanılarak artırılmasına çalışılmıştır. Bu amaçla önce YYPE ile İzooktil POSS (iPOSS), Aminopropil İzobütil (APOSS) ve Metakril POSS (MPOSS) kullanılarak YYPE-POSS karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımların önce eriyik akış indeksleri incelenmiş ancak 190 °C ve 230 °C'de 2,16 kg ve 5 kg yüklemesine rağmen herhangi bir akış gözlenmemiştir. POSS'ların kompozit yapı içindeki varlığını gözlemlemek amacıyla önce saf POSS'ların karışımların FTIR spektrumları alınmıştır (**Şekil 4.23-25**).



Şekil 4.23. Aminopropil İzobütil POSS (APOSS) için FTIR spektrumu



Şekil 4.24. İzooktil POSS (iPOSS) için FTIR spektrumu

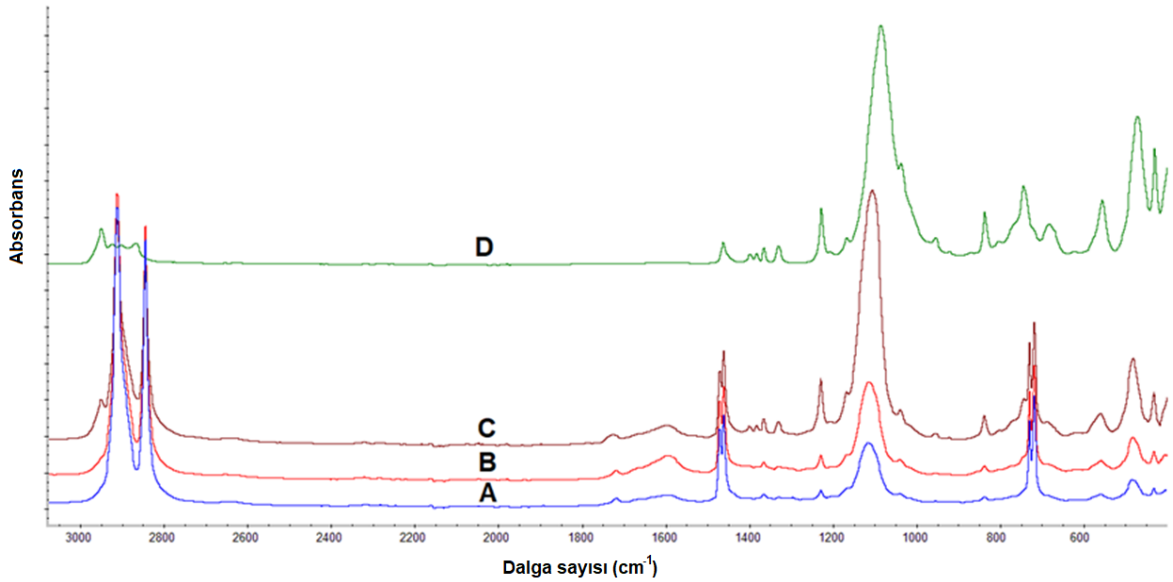


Şekil 4.25. Metakril POSS (MPOSS) için FTIR spektrumları

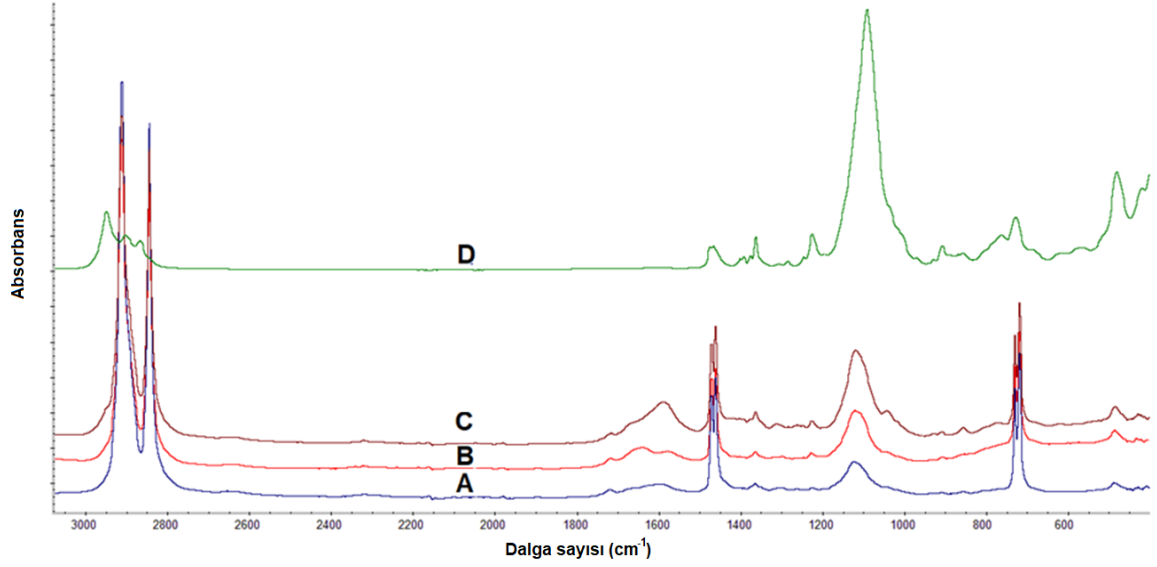
APOSS, iPOSS, MPOSS FTIR spektrumu incelendiğinde, 1100 cm^{-1} 'de gözlenen güçlü bant Si–O–Si gerilme titreşimini, $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ civarında –CH, $1400\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$ civarında CH_2 ve CH_3 , $700\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ civarında C-H, 800 cm^{-1} Si – OH gerilme, Si- CH_n $600\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ civarında, $450\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$ civarında Si–O–Si, $250\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ civarında C-C alifatik zincir gerilme titreşim absorpsiyon bantları gözlenmektedir. APOSS spektrumunda absorblanmış su olması durumunda 1640 cm^{-1} civarında pik gözlenmektedir [51]. İncelenen spektrumda 1640 cm^{-1} 'de pik gözlenmemiştir. APOSS spektrumunda primer amin'den –NH eğilme titreşimi 1695 cm^{-1} 'de, sekonder amin'de –NH 1450 cm^{-1} eğilme titreşimi, $1100\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$ civarında C-N titreşimi gözlenmektedir [51]. 1695 cm^{-1} 'de pik gözlenmezken, 1450 cm^{-1} 'de pik

gözlenmiştir. iPOSS FTIR spektrumu incelendiğinde yapıdaki C-H oranlarındaki artış ile diğer POSS'lerden farklı olarak 2800-3000 cm^{-1} civarında C-H gerilmelerinde daha fazla artış gözlenmiştir. MPOSS'ta 1650-1750 cm^{-1} civarında C=O gerilme, 1500-1750 cm^{-1} civarında C=C, 800-970 cm^{-1} civarında C-O-C gerilmeleri ile farklılık göstermektedir.

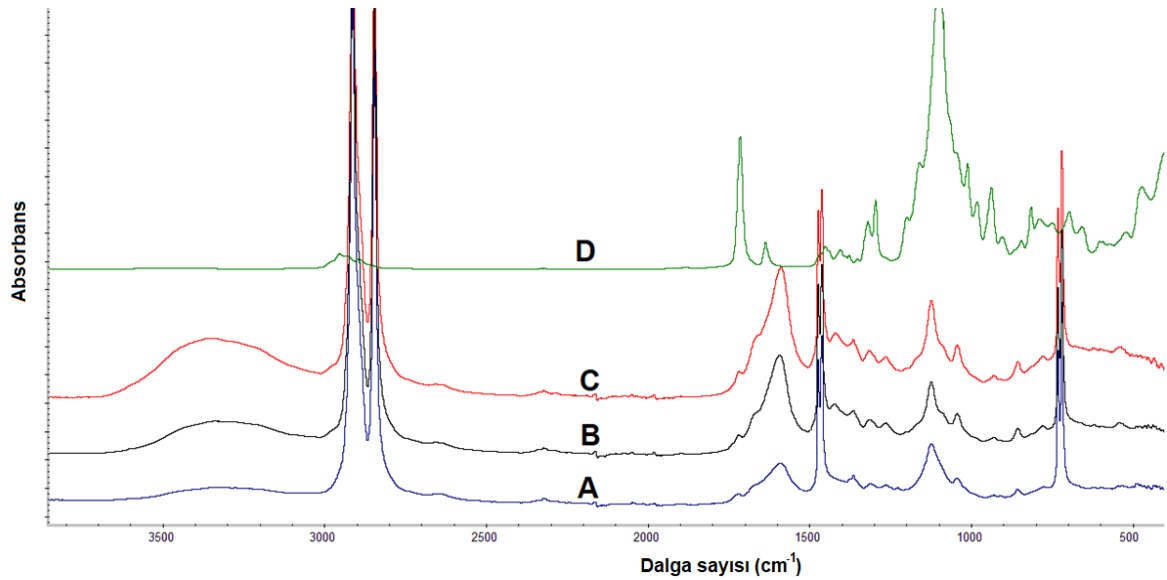
YYPE+POSS karışımlarının FTIR spektrumları incelendiğinde (**Şekil 4.26-28**), yapıdaki POSS oranının artmasıyla 1100 cm^{-1} 'de ve 450-550 cm^{-1} civarında Si-O-Si gerilmesinden kaynaklı gerilmelerde artış gözlenmektedir YYPE'den dolayı 2800-3000 cm^{-1} civarında C-H, 1500-1600 cm^{-1} C-H, 1400-1450 cm^{-1} civarında CH₂ ve CH₃, 700-800 cm^{-1} civarında C-H, 250-400 cm^{-1} civarında C-C gerilmeleri gözlenmiştir.



Şekil 4.26. Değişik oranlarda APOSS ve YYPE kullanılarak hazırlanan kompozitlerin FTIR spektrumları (A=97YYPE3APOSS, B=95YYPE5APOSS, C=93YYPE7APOSS, D=APOSS)



Şekil 4.27. Değişik oranlarda iPOSS ve YYPE kullanılarak hazırlanan kompozitlerin FTIR spektrumları (A=97YYPE3iPOSS, B=95YYPE5iPOSS, C=93YYPE7iPOSS, D=iPOSS)

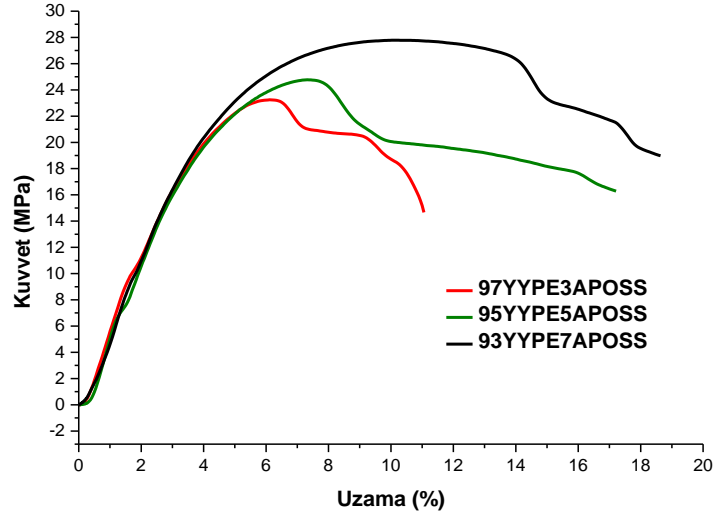


Şekil 4.28. Değişik oranlarda MPOSS ve YYPE kullanılarak hazırlanan kompozitlerin FTIR spektrumları (A=97YYPE3MPOSS, B=95YYPE5MPOSS, C=93YYPE7MPOSS, D=MPOSS)

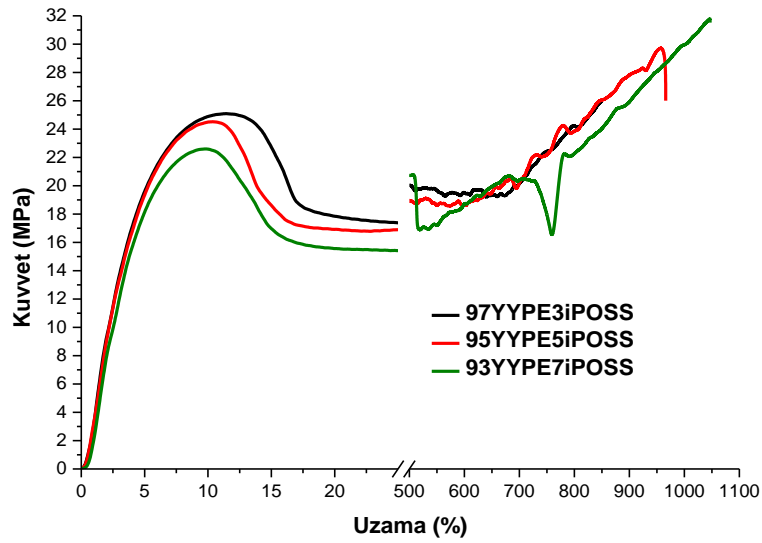
iPOSS ve MPOSS ile hazırlanan karışımlarda yapıya ayın oranda YYPE olmasına rağmen **Şekil 4.27-28**'de görüldüğü gibi yapıdaki artan C-C ve C-H oranından dolayı APOSS spektrumuna göre 2800-3000 cm^{-1} civarında C-H, 1500-1600 cm^{-1} C-H, 1400-1450 cm^{-1} civarında CH_2 ve CH_3 , 700-800 cm^{-1} civarında C-H, 250-400 cm^{-1} civarında C-C gerilmelerinde daha fazla artış gözlenmektedir. MPOSS ile hazırlanan karışımda yapıya katılan metakril gruplarından kaynaklı olarak **Şekil**

4.28'den görüldüğü gibi 1650-1750 cm^{-1} civarında C=O gerilme, 800-970 cm^{-1} civarında C-O-C artış gözlenmektedir.

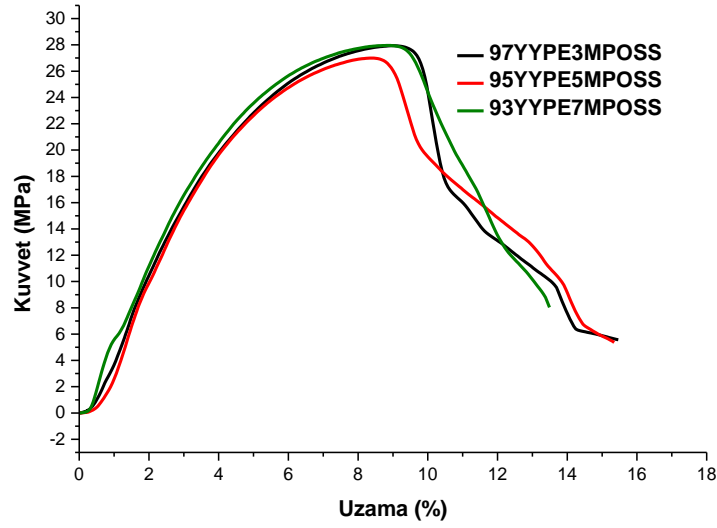
Hazırlanan karışımların mekanik özelliklerinin incelenmesi amacıyla yine Evrensel Test cihazı kullanılarak kopmadaki kuvvet, kopmadaki uzama ve elastik modülüs değerleri belirlenmiştir. YYPE+POSS karışımlarının Kuvvet -Uzama eğrileri **Şekil 4.29-Şekil 4.31** de eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler **Tablo 4.8'de** verilmiştir.



Şekil 4.29. Değişik oranlarda APOSS ve YYPE kullanılarak hazırlanan kompozitlerin kuvvet uzama eğrileri.



Şekil 4.30. Değişik oranlarda iPOSS ve YYPE kullanılarak hazırlanan kompozitlerin kuvvet uzama eğrileri.



Şekil 4.31. Değişik oranlarda MPOSS ve YYPE kullanılarak hazırlanan kompozitlerin kuvvet uzama eğrileri.

Tablo 4.8. YYPE+POSS karışımlarının mekanik test sonuçları

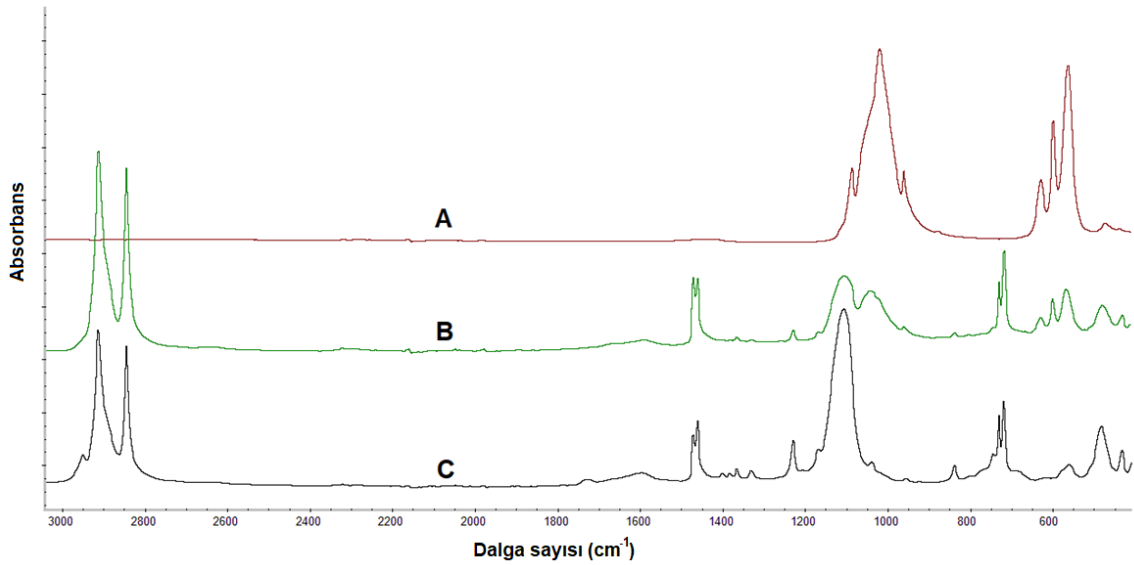
| Örnek Adı | E-Modülüs (MPa) | Kopmadaki Kuvvet (MPa) | Kopmadaki % Uzama |
|--------------|-----------------|------------------------|-------------------|
| YYPE | 6,41 | 27,5 | 889 |
| 97YYPE3APOSS | 7,55 | 23 | 14,5 |
| 95YYPE5APOSS | 8,03 | 24,8 | 16,1 |
| 93YYPE7APOSS | 6,80 | 27,8 | 18,8 |
| 97YYPE3iPOSS | 6,57 | 25,1 | 852 |
| 95YYPE5iPOSS | 5,23 | 24,6 | 969 |
| 93YYPE7iPOSS | 5,15 | 22,6 | 1047 |
| 97YYPE3MPOSS | 5,38 | 28 | 15,5 |
| 95YYPE5MPOSS | 7,39 | 27,2 | 15,3 |
| 93YYPE7MPOSS | 8,36 | 27,9 | 13,5 |

iPOSS daha hidrofobik yapıya sahip olduğu ve PE ile daha fazla yapısal benzerlik gösterdiği için termoplastik özellik korunmakta iken APOSS ve MPOSS'da amin

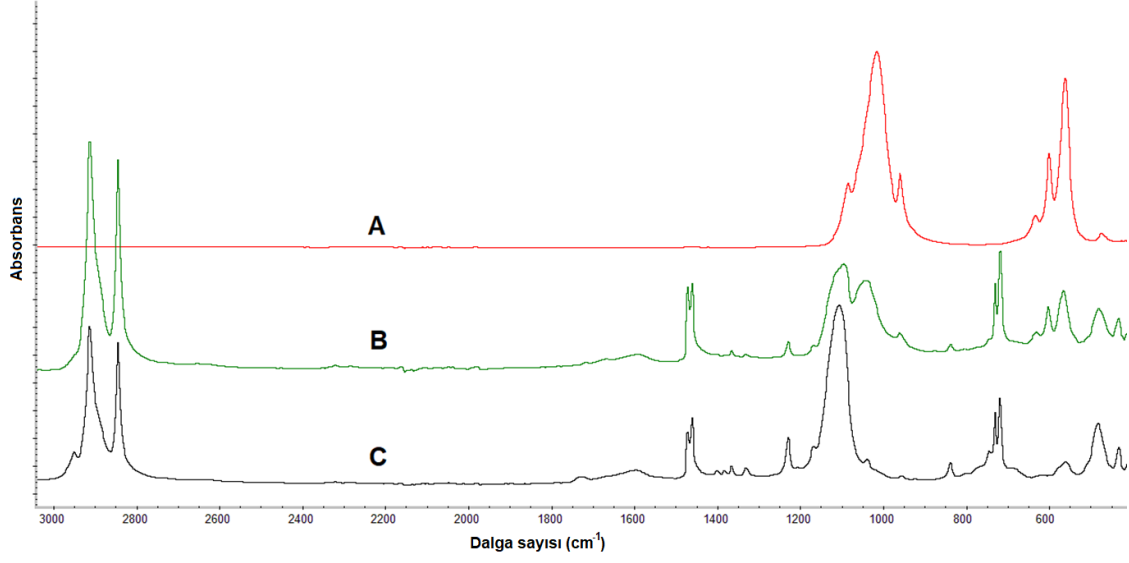
grubu ve metakril grubu gibi polar grupların olması uyumluluğu azaltarak YYPE'nin mekanik dayanıklılığının (toughness) azalmasına neden olmaktadır. Maksimum kuvvet değeri çok değişmemesine ve modülüs değeri bir miktar artmasına rağmen kopmadaki uzama değerinin % 10'lar civarına düşmesi mekanik dayanımın düşmesinin asıl nedenidir.

4.1.6. YYPE-POSS+HA Karışımlarının Hazırlanması

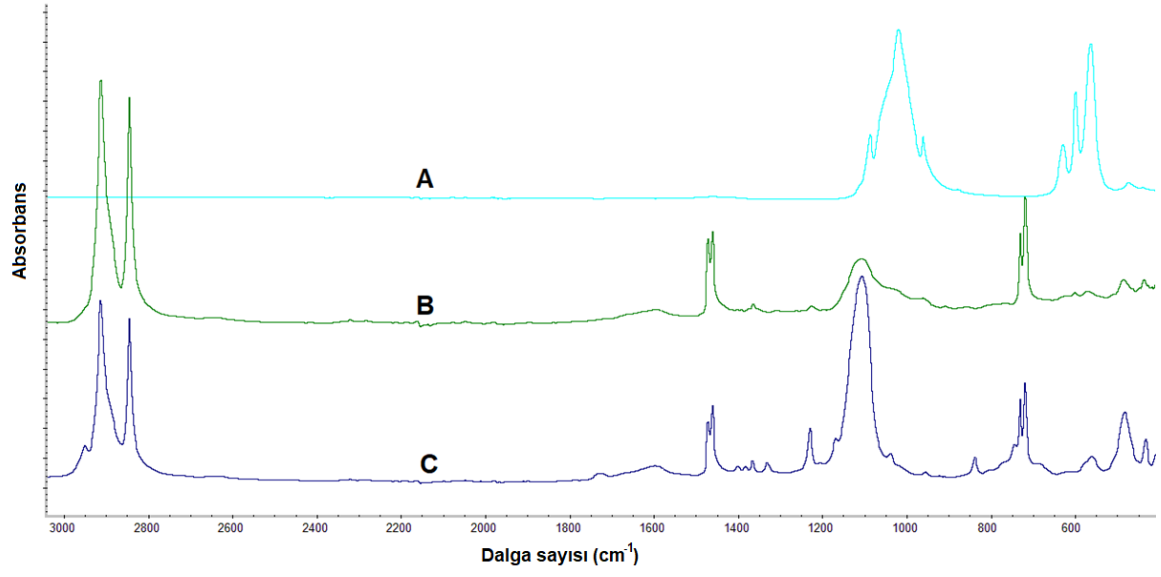
YYPE-HA karışımlarının mekanik özelliklerinin farklı fonksiyonel uç gruplarına sahip POSS'lar kullanılarak artırılmasına çalışılmıştır. Bu amaçla önce YYPE ile İzooktil POSS (iPOSS), Aminopropil İzobütil POSS (APOSS) ve Metakril POSS (MPOSS) kullanılarak YYPE-HA-POSS karışımları hazırlanmıştır. Karışımdaki YYPE oranı % 93, POSS oranı % 7 dir. Bu karışım daha sonra HA ile karıştırılmıştır. YYPE+POSS oranı % 90, HA oranı % 10 dur. Hazırlanan kompozitin önce eriyik akış indeksleri incelenmiş ancak 190 °C ve 230 °C'de 2,16 kg ve 5 kg yüklemesine rağmen herhangi bir akış gözlenmemiştir. HA karışımların kompozit yapı içindeki varlığını gözlemek amacıyla POSS-YYPE ve HA'in spektrumları birlikte verilmiştir (**Şekil 4.32**).



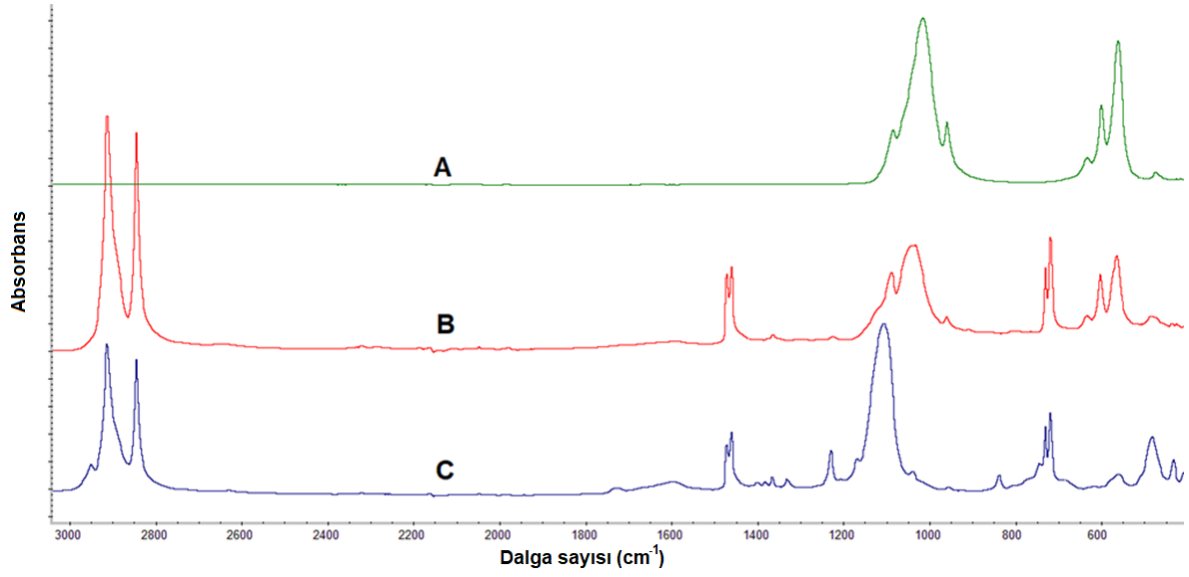
Şekil 4.32. YYPE-APOSS+HA1 karışımlarının FTIR spektrumları (A=HA1, B=90(93YYPE7APOSS)10HA1, C=93YYPE7APOSS)



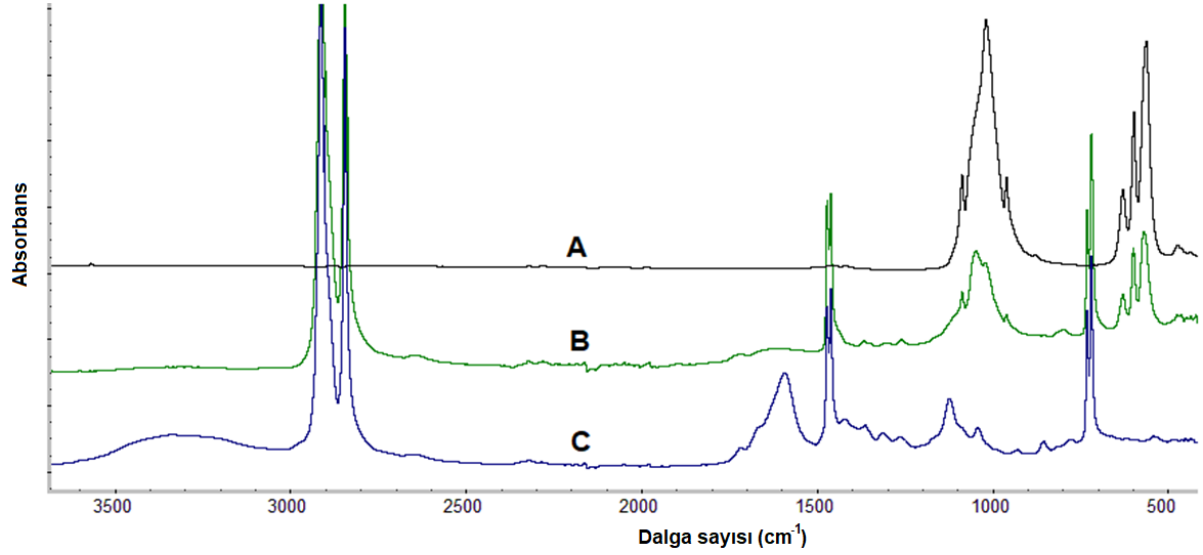
Şekil 4.33. YYPE-APOSS+HA2 karışımlarının FTIR spektrumları(A=HA2, B=90(93YYPE7APOSS)10HA2, C=93YYPE7APOSS)



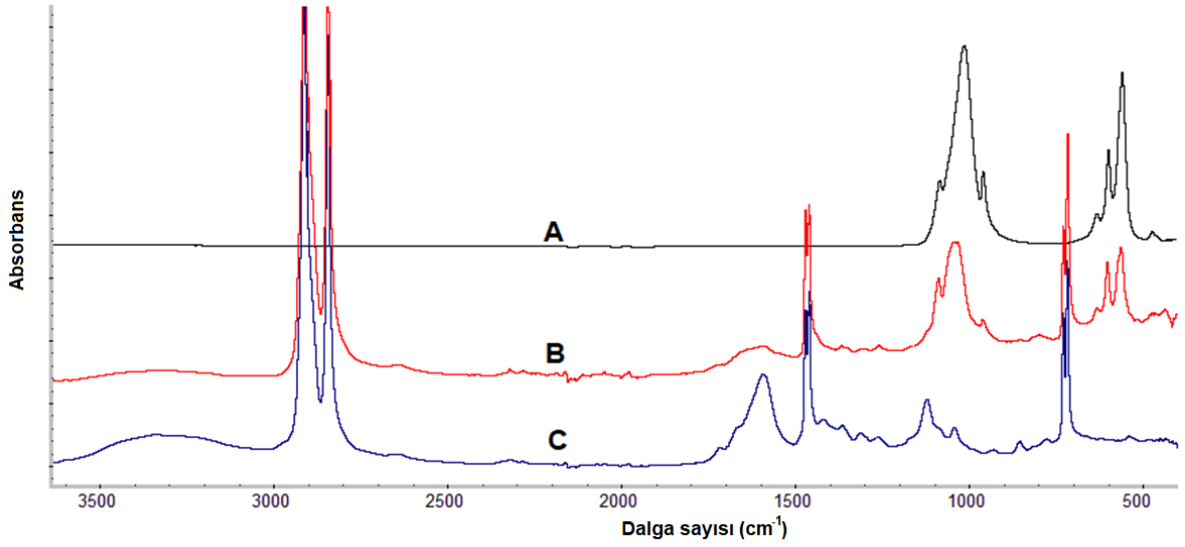
Şekil 4.34. YYPE-iPOSS+HA1 karışımlarının FTIR spektrumları(A=HA1, B=90(93YYPE7iPOSS)10HA1, C=93YYPE7iPOSS)



Şekil 4.35. YYPE- iPOSS+HA2 karışımlarının FTIR spektrumları (A=HA2, B=90(93YYPE7iPOSS)10HA2, C=93YYPE7iPOSS)



Şekil 4.36. YYPE+MPOSS+HA1 karışımlarının FTIR spektrumları (A=HA1, B=90(93YYPE7MPOSS)10HA1, C=93YYPE7MPOSS)



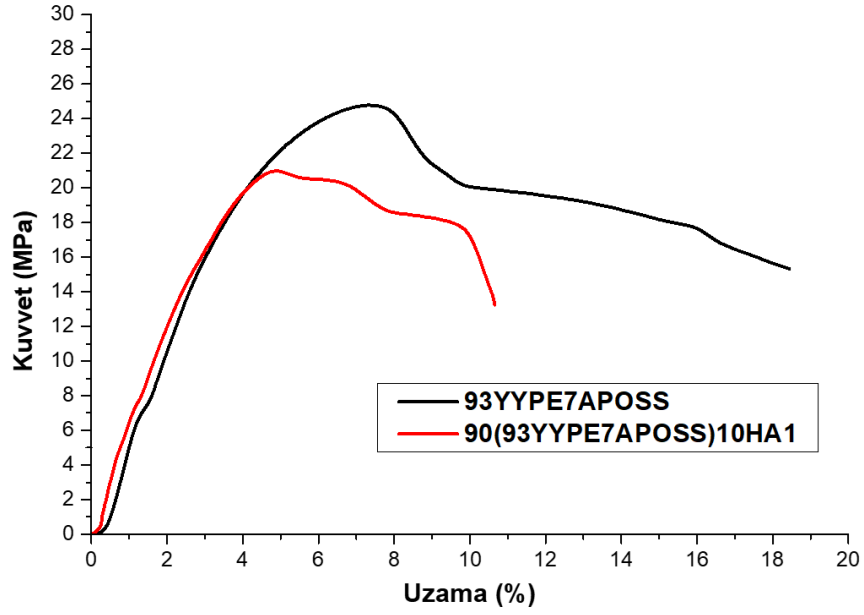
Şekil 4.37. YYPE-MPOSS+HA2 karışımlarının FTIR spektrumları (A=HA2, B=90(93YYPE7MPOSS)10HA2, C=93YYPE7MPOSS)

YYPE+APOSS, YYPE+iPOSS, YYPE+MPOSS yapısına HA eklenmesiyle 560-600 cm^{-1} ve 1000-1100 cm^{-1} civarında PO_4^{3-} gruplarından kaynaklı [46] ve 1000-1100 cm^{-1} Si-O-Si kaynaklı [51] gerilme titreşim pikleri gözlenmektedir. Si-O-Si ve HA piklerinin üst üste binmesiyle piklerde yarıma gözlenmektedir. Nanoboyuta sahip HA2 eklenmesiyle oluşan FTIR spektrumları incelendiğinde, mikro yapıya sahip HA1 ile benzer spektruma sahip olduğu gözlenmektedir.

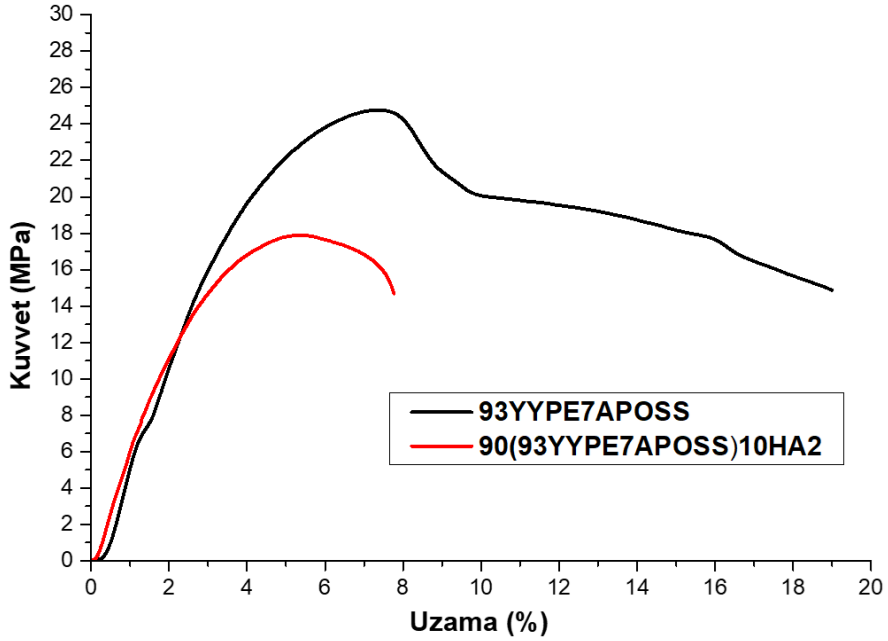
YYPE+APOSS karışımına HA eklenmesiyle HA bulunan PO_4^{3-} gruplarının yapıda girmesi N-H gruplarının oranının azalması sonucunda 1650-1560 cm^{-1} civarında gözlenen N-H gerilme piki ve 1100-1250 cm^{-1} civarında C-N pik şiddetinde azalma gözlenmiştir. (**Şekil 4.32-33**) YYPE+iPOSS yapısına HA eklenmesiyle HA bulunan PO_4^{3-} gruplarının sayısının artması C-H gruplarının sayısının azalmasıyla 1500-1600 cm^{-1} civarında gözlenen pik oranı azalmıştır. (**Şekil 4.34-35**) YYPE+MPOSS yapısına HA eklenmesiyle HA'de bulunan PO_4^{3-} gruplarının yapıya girmesi C=O gruplarının oranının azalmasıyla 3300-3500 cm^{-1} civarında yapıdaki O'den kaynaklı O-H gerilmesinde, 1650-1750 cm^{-1} civarında gözlenen C=O gerilme pik şiddetlerinde düşüş gözlenmiştir. (**Şekil 4.36-37**).

Hazırlanan karışımların mekanik özelliklerinin incelenmesi amacıyla yine Evrensel Test Cihazı kullanılarak kopmadaki kuvvet ve kopmadaki uzama ve elastik modülüs değerleri belirlenmiştir. YYPE+POSS+HA karışımlarının Kuvvet -Uzama eğrileri

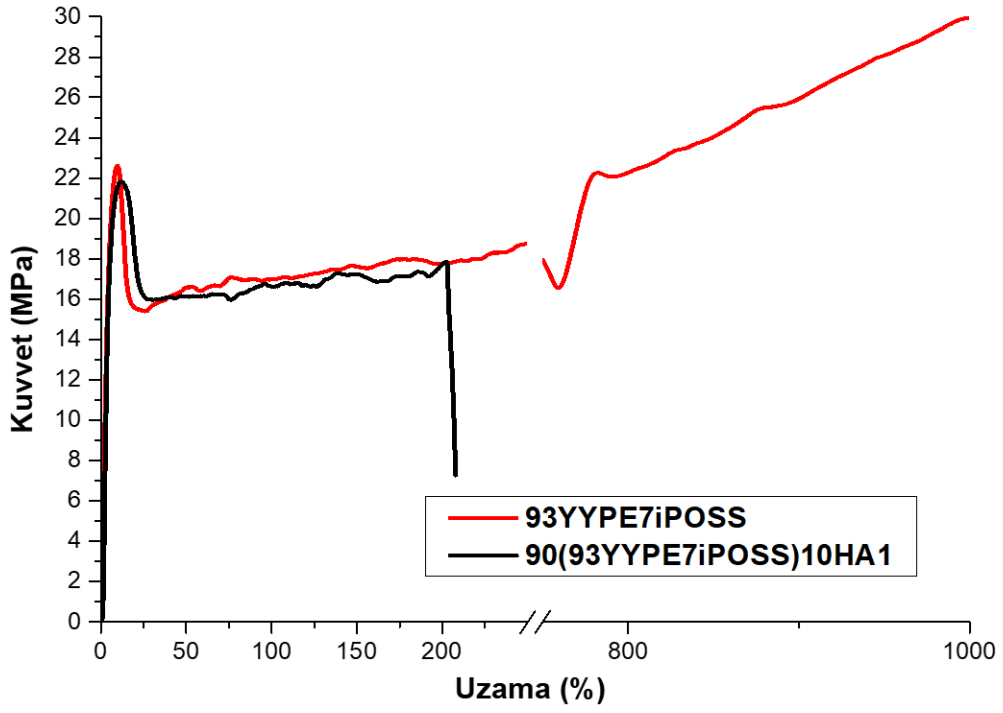
Şekil 4.38 – Şekil 4.43 de eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler **Tablo 4.9'**da verilmiştir.



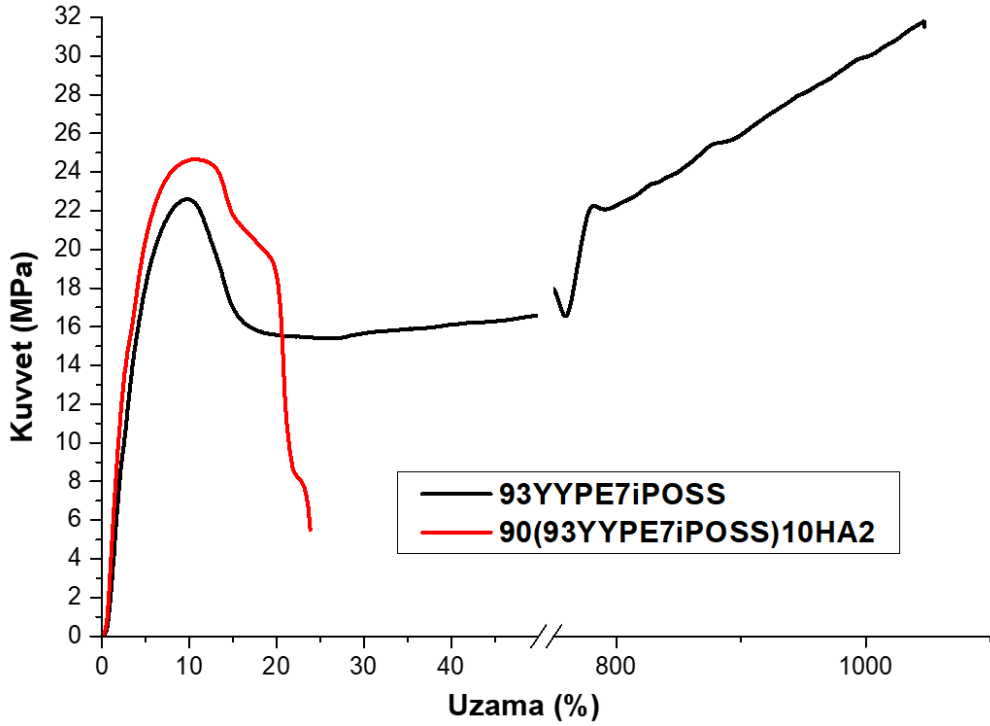
Şekil 4.38. YYPE+APOSS+HA1 karışımı için kuvvet uzama eğrileri.



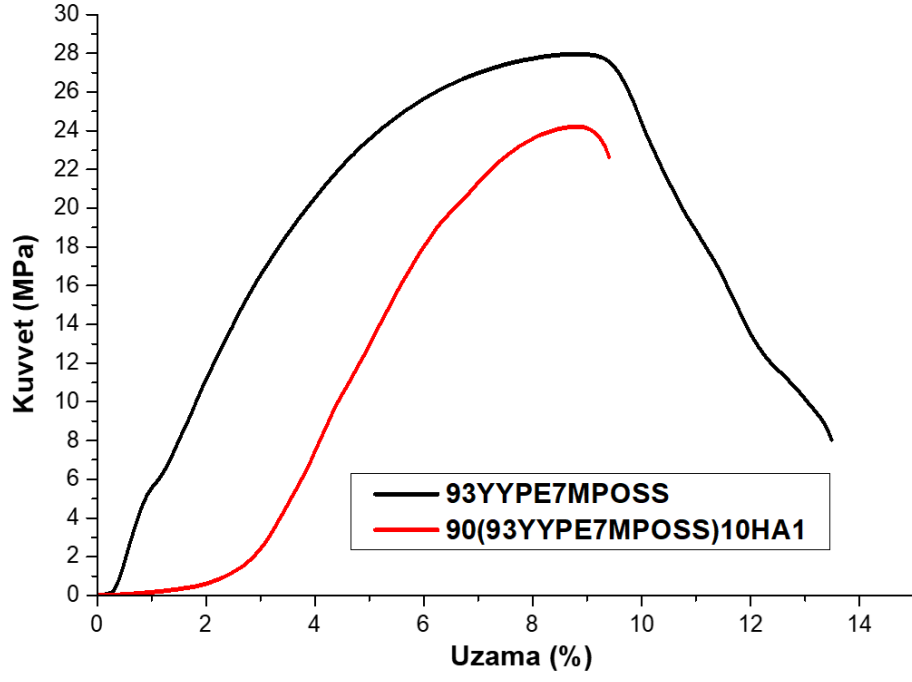
Şekil 4.39. YYPE+APOSS+ HA2 karışımı için kuvvet uzama eğrileri



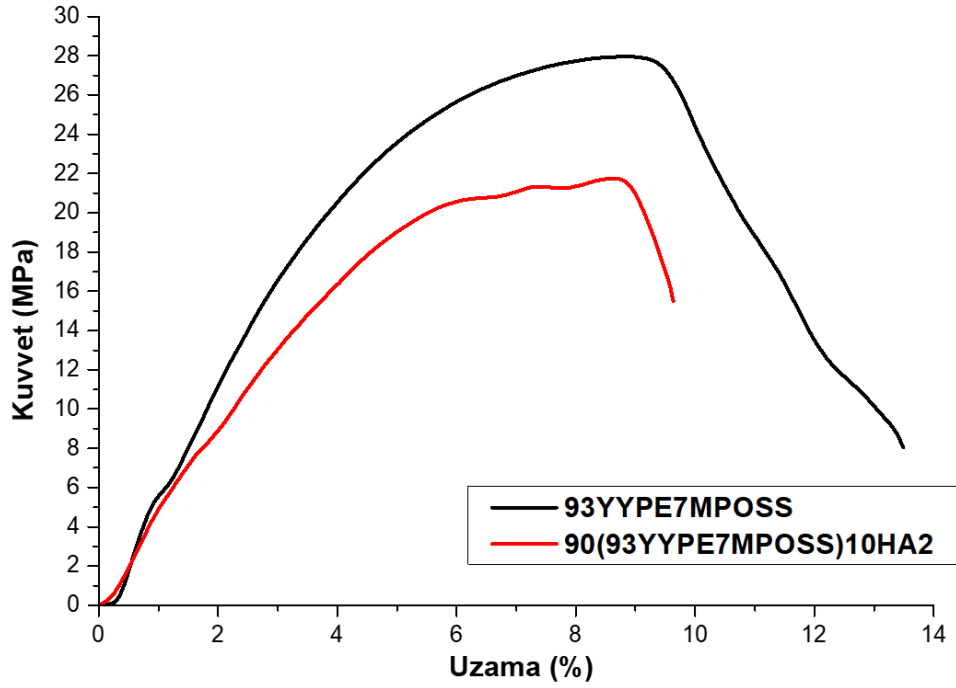
Şekil 4.40. YYPE+iPOSS+HA1 karışımı için kuvvet uzama eğrileri



Şekil 4.41. YYPE+iPOSS+HA2 karışımı için kuvvet uzama eğrileri



Şekil 4.42. YYPE+MPOSS+HA1 karışımı için kuvvet uzama eğrileri



Şekil 4.43. YYPE+MPOSS+HA2 karışımı için kuvvet uzama eğrileri

Tablo 4.9. YYPE+POSS+HA karışımlarının mekanik test sonuçları

| Örnek Adı | E-Modülüs (MPa) | Kopmadaki Kuvvet (MPa) | Kopmadaki % Uzama |
|-----------------------|-----------------|------------------------|-------------------|
| YYPE | 6,41 | 27,5 | 889 |
| 93YYPE7APOSS | 6,80 | 27,8 | 18,8 |
| 90(93YYPE7APOSS)10HA1 | 7,74 | 21 | 10,7 |
| 90(93YYPE7APOSS)10HA2 | 7,54 | 17,8 | 10,6 |
| 93YYPE7iPOSS | 5,15 | 22,6 | 1047 |
| 90(93YYPE7iPOSS)10HA1 | 5,89 | 22,6 | 208 |
| 90(93YYPE7iPOSS)10HA2 | 7,61 | 24,7 | 24 |
| 93YYPE7MPOSS | 8,36 | 27,9 | 13,5 |
| 90(93YYPE7MPOSS)10HA1 | 5,05 | 24,3 | 9,3 |
| 90(93YYPE7MPOSS)10HA2 | 5,88 | 21,8 | 9,6 |

YYPE+APOSS karışımına eklenen HA oranı ile yapıda kırılabilirlik artmıştır. HA bir dolgu olarak modülüs değerini arttırmasına rağmen kopmadaki uzama ve kopmadaki kuvvet değerini azaltmıştır.

APOSS yapısına eklenen nanoboyuta sahip HA (**Şekil 4.39**) ile malzemenin modülüs ve dayanıklılığında mikro yapıya (**Şekil 4.38**) göre bir miktar azalma gözlenmiştir. Nano HA ile yapılan karışımlarda yapının homojen dağılmamasından ve tanecik özelliklerinden kaynaklı olarak mekanik özelliklerinde mikroyapıya göre zayıflık gözlenmiştir.

YYPE+iPOSS yapısına eklenen HA oranı ile modülüste yine bir miktar artma gözlenmiştir (**Şekil 4.40-41**). Mikro boyuta sahip HA1 eklenmesiyle malzeme hala termoplastik davranış gösterirken (**Şekil 4.40**), nano boyuta sahip HA2 eklenmesiyle malzemenin ana karakteristiklerinden olan kırılabilirliği öne çıkmaktadır

(Şekil 4.41). YYPE-iPOSS+HA1 karışımları incelendiğinde, iPOSS daha hidrofobik yapıya sahip olduğu ve PE ile daha fazla yapısal benzerlik gösterdiği için termoplastik özellik korunmaktadır. YYPE-iPOSS+HA2 karışımlarında ise kopmadaki % uzama değerlerinde gözlemlenen dramatik düşüş, HA2'nin nano boyuta sahip olması ile HA'in temel karakteristiğini (kırılganlık) göstermesinden kaynaklanmaktadır.

YYPE+MPOSS yapısına HA1 ve HA2 eklenmesiyle hem modülüs hem kopma kuvveti ve kopmadaki uzamasında azalma gözlenmiştir **(Şekil 4.42-43).**

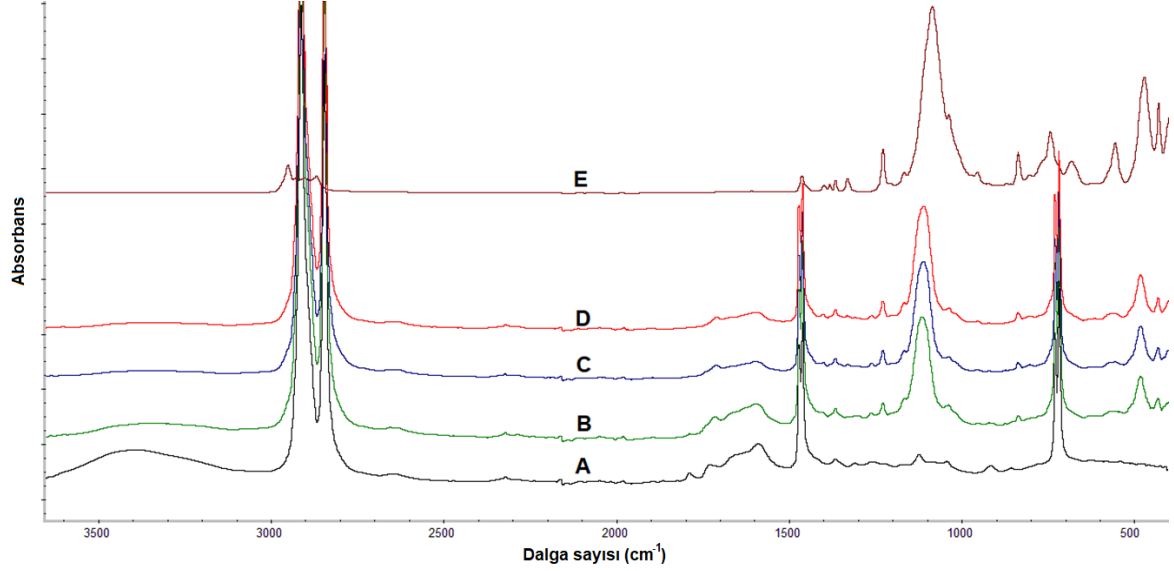
YYPE+POSS+HA karışımları genel olarak değerlendirildiğinde dolgu maddelerinin YYPE'nin elastik modülüs değerini arttırdığı maksimum kuvvet değerini ve kopmadaki uzama değerini azalttığı için mekanik dayanımını kötüleştirdiği tespit edilmiştir. Bunun en önemli nedeni kimyasal yapı itibarıyla YYPE ile hem POSS hem de HA'in uyumlu olmamasından kaynaklanmaktadır. Bu katkılarla YYPE'nin uyumlu hale getirilmesi amacıyla tezin son aşamasında MA ile aşılınmış YYPE kullanılarak YYPE-g-POSS ve YYPE-g-POSS+ HA karışımları hazırlanmıştır.

MPOSS yapısına eklenen HA oranı ile modülüste ve dayanıklılığında eklenen HA ile HA'in genel özelliklerinden olan kırılganlığı yüzünden azalma gözlenmiştir **(Şekil 4.42-43).**

MPOSS yapısına eklenen nanoboyuta sahip HA **(Şekil 4.43)** ile malzemenin modülüsünde mikro yapıya **(Şekil 4.42)** göre azalma gözlenmiştir. Nano HA ile yapılan karışımlarda yapının homojen dağılmamasından ve tanecik özelliklerinden kaynaklı olarak mekanik özelliklerinde mikro yapıya göre zayıflık gözlenmiştir.

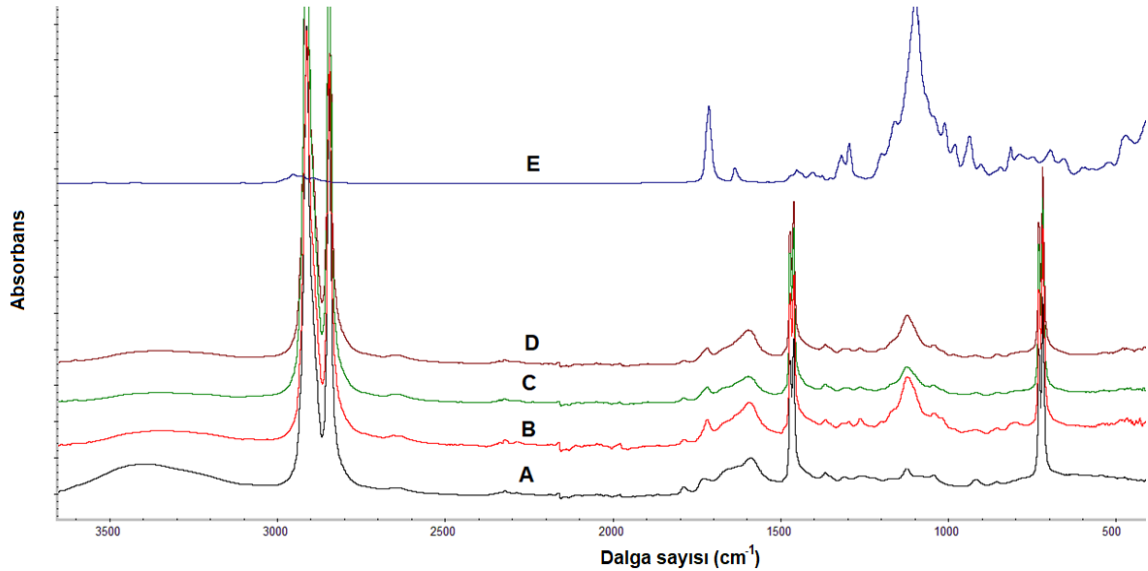
4.1.7. MA ile Aşılanmış YYPE-POSS Karışımlarının Hazırlanması

YYPE-g-MA+POSS karışımlarının FTIR spektrumları Şekil 4.44-4.46'da verilmiştir. MA-g-YYPE+POSS karışımlarında POSS oranı % 3, % 5 ve % 7 oranında kullanılmıştır.



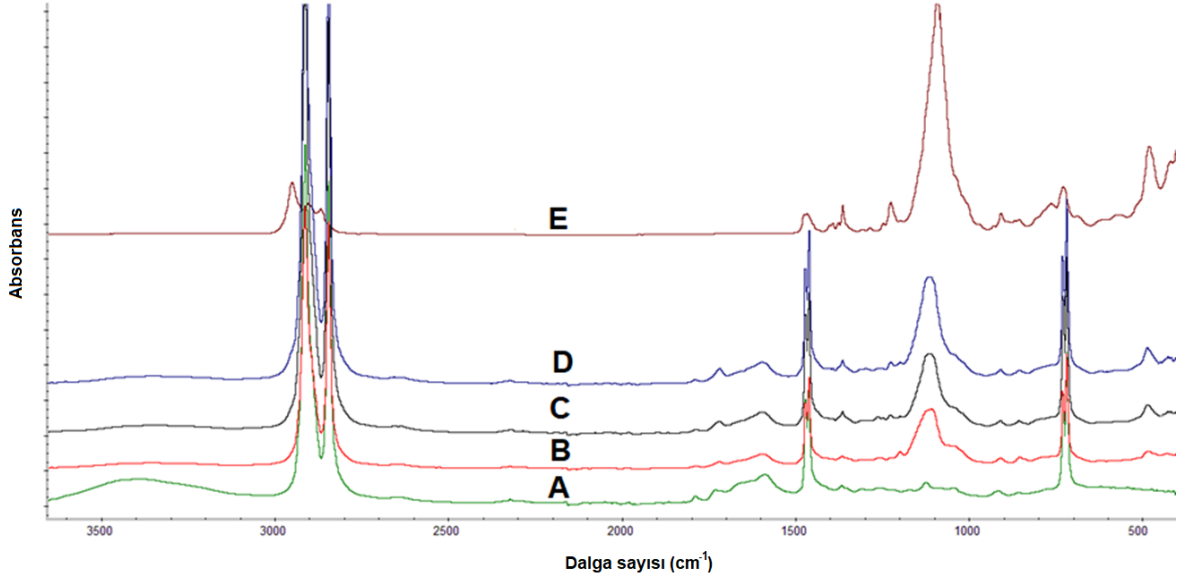
Şekil 4.44. YYPE-g-MA+APOSS karışımlarının FTIR spektrumları

(A=YYPE-g-MA, B=97YYPE-g-MA3APOSS, C=95YYPE-g-MA5APOSS, D=93YYPE-g-MA7APOSS, E=APOSS)



Şekil 4.45. YYPE-g-MA+MPOSS karışımlarının FTIR spektrumları

(A=YYPE-g-MA, B=97YYPE-g-MA3MPOSS, C=95YYPE-g-MA5MPOSS, D=93YYPE-g-MA7MPOSS, E=MPOSS)



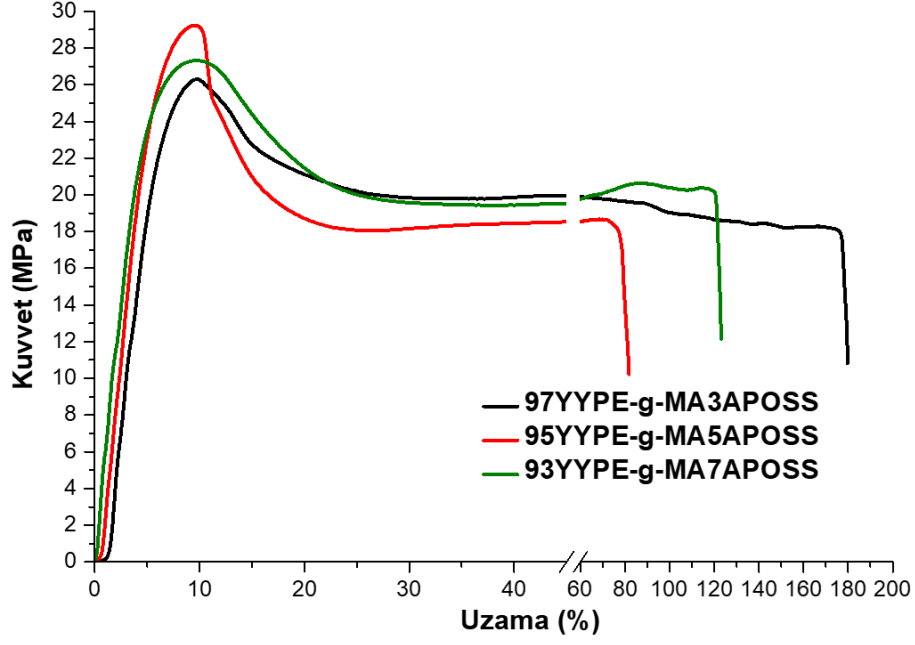
Şekil 4.46. YYPE-g-MA+iPOSS karışımlarının FTIR spektrumları

(A=YYPE-g-MA, B=97YYPE-g-MA3iPOSS, C=95YYPE-g-MA5iPOSS, D=93YYPE-g-MA7iPOSS, E= iPOSS)

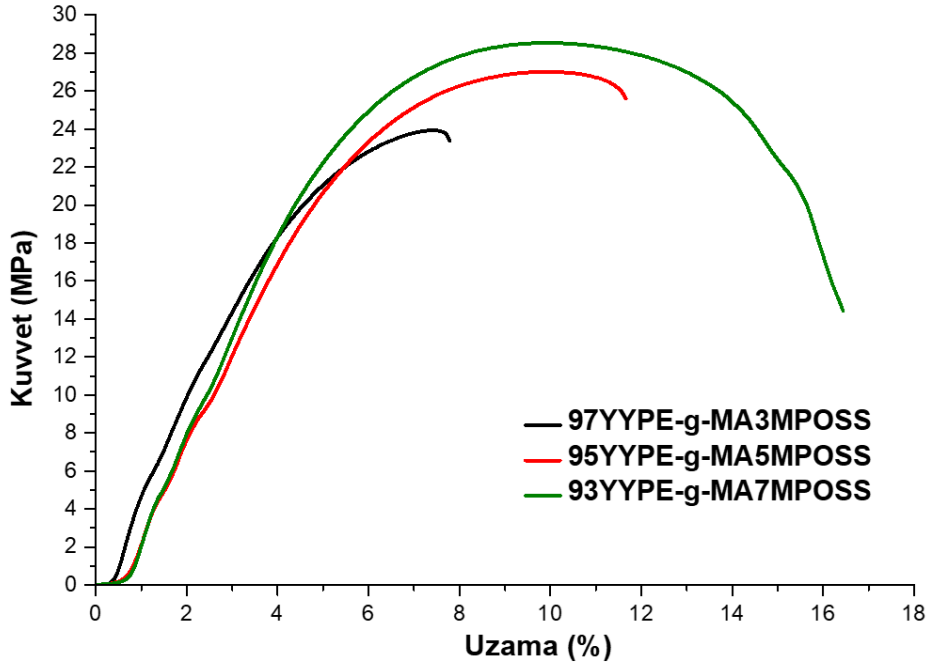
YYPE-g-MA'in POSS üzerine etkisi FTIR spektrumları ile incelendiğinde, yapıda artan POSS oranı ile $1400-1450\text{ cm}^{-1}$ civarında CH_2 ve CH_3 , 1100 cm^{-1} 'de gözlenen Si-O-Si gerilme, $450-550\text{ cm}^{-1}$ civarında Si-O-Si [50] piklerinde artış gözlenmiştir. (**Şekil 4.44-46**).

YYPE-g-MA +APOSS karışımında APOSS oranı arttıkça $1100-1250\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen C-N piklerinde artış gözlenmektedir. YYPE-g-MA karışımına POSS ilavesi ile maleik anhidritten gelen karboksil grupları ile APOSS'tan gelen amin gruplarının ve iPOSS'tan gelen metil gruplarının oranının değişmesiyle $1650-1750\text{ cm}^{-1}$ C=O gerilmelerinde azalma gözlenmiştir. Fakat MPOSS yapısında da karbonil grupları bulunduğu için çok fazla bir değişim gözlenmemiştir.

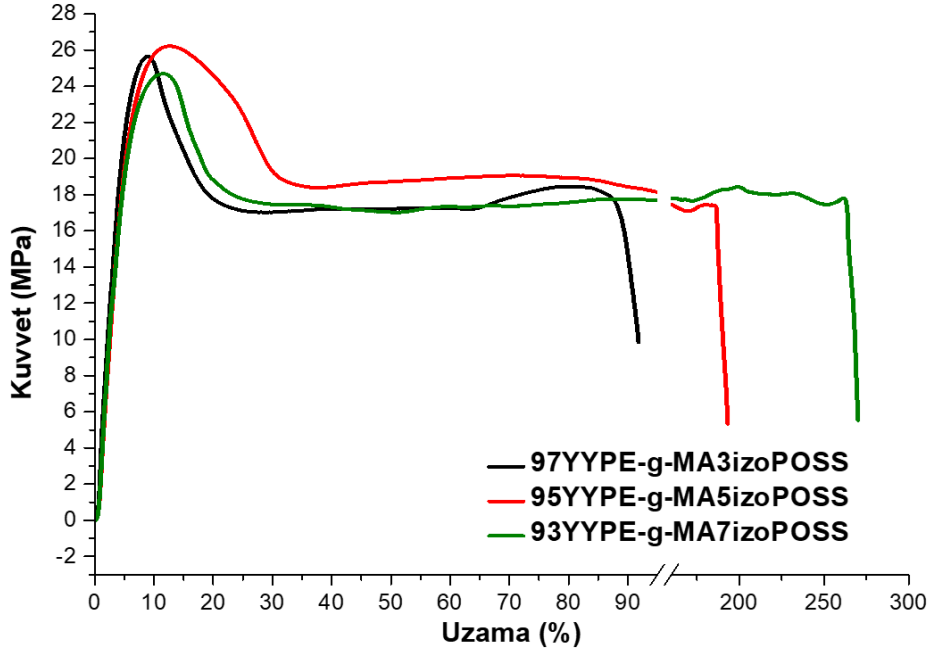
YYPE-g-MA ve %3, %5 ve %7 oranlarda POSS kullanılarak hazırlanan kompozitlerin incelenmiş daha önce hazırlanan karışımlarla karşılaştırılmıştır. YYPE-g-MA+POSS karışımlarının kuvvet –uzama eğrileri Şekil 4.47-Şekil 4. 49 da verilmiştir. Mekanik özellikler genel olarak değerlendirildiğinde her üç POSS için modülüs değerleri ve maksimum kuvvet değerleri çok değişmemiş ancak artan POSS miktarı ile kompozit sistemin kopmadaki uzama miktarı arttığı için mekanik tokluk (toughness) değeri artmıştır.



Şekil 4.47. YYPE-g-MA + APOSS karışımı için kuvvet uzama eğrileri



Şekil 4.48. YYPE-g-MA+ MPOSS karışımı için kuvvet uzama eğrileri



Şekil 4.49. YYPE-g-MA + iPOSS karışımı için kuvvet uzama eğrileri

Tablo 4.10. Maleik anhidritle aşılınmış YYPE+POSS karışımları için mekanik test sonuçları

| Örnek Adı | E-Modülüs (MPa) | Kopmadaki Kuvvet (MPa) | Kopmadaki % Uzama |
|-------------------|-----------------|------------------------|-------------------|
| YYPE-g-MA | 6,21 | 29,4 | 821 |
| 97YYPE-g-MA3APOSS | 6,15 | 26,2 | 179 |
| 95YYPE-g-MA5APOSS | 6,67 | 29,2 | 81,7 |
| 93YYPE-g-MA7APOSS | 8,25 | 27,3 | 123 |
| 97YYPE-g-MA3iPOSS | 7,11 | 25,6 | 92,1 |
| 95YYPE-g-MA5iPOSS | 5,41 | 26,1 | 192,9 |
| 93YYPE-g-MA7iPOSS | 5,16 | 24,6 | 270,7 |
| 97YYPE-g-MA3MPOSS | 8,15 | 24,1 | 7,8 |
| 95YYPE-g-MA5MPOSS | 7,83 | 27,1 | 11,6 |
| 93YYPE-g-MA7MPOSS | 7,05 | 28,6 | 16,4 |

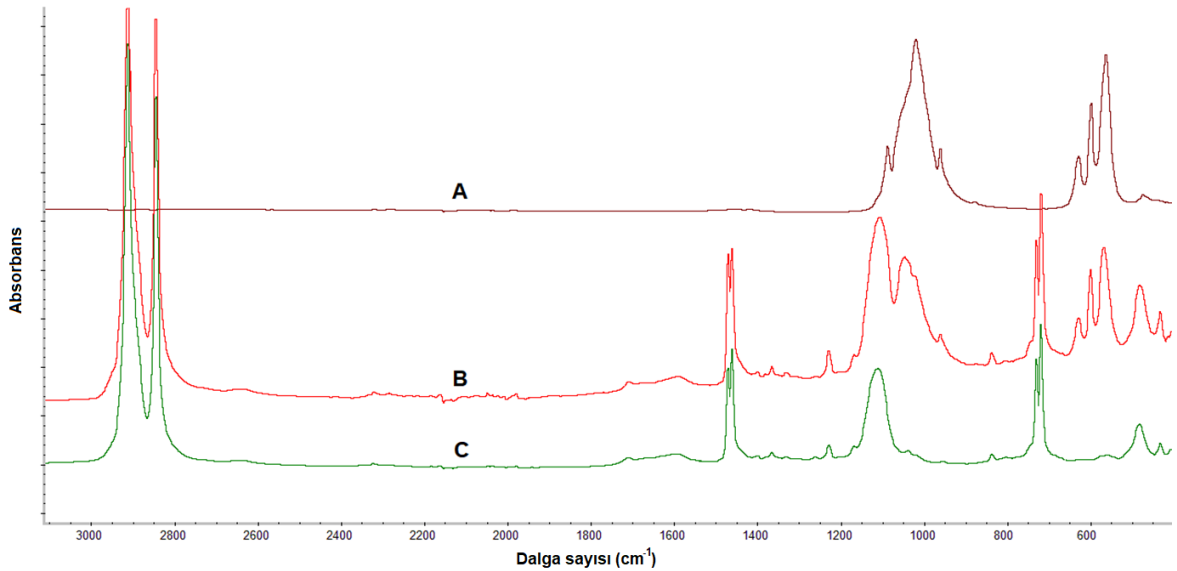
Aşılama yapılmadan hazırlanan YYPE+HA+POSS karışımları sert kırılğan yapı gösterirken aşılama yapılaş örneklerde mekanik karakter iPOSS ve APOSS için tekrar termoplastik karaktere dönmüştür ve kopmadaki uzama değerleri APOSS için % 123'e iPOSS için % 270'e kadar artmıştır. Ancak yine de mekanik özellikler YYPE-g-PE+HA kompozitleri kadar yüksek değildir.

Tez kapsamında hazırlanan son kompozit sistemleri aşılınmış YYPE ile POSS ve HA kullanılarak hazırlanan karışımlar olmuştur.

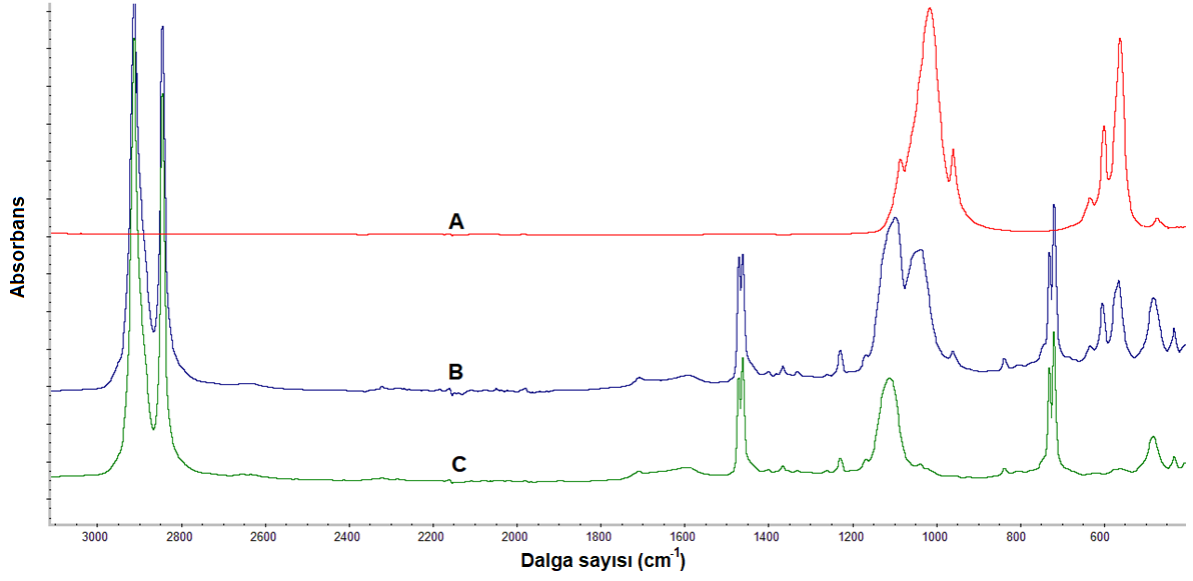
4.1.8. MA ile Aşılınmış YYPE-POSS+HA Karışımlarının Hazırlanması

YYPE-g-MA+POSS+HA karışımlarının hazırlanması için önce %97 oranında aşılınmış YYPE ve % 7 oranında POSS kullanılarak 93YYPE-g-MA7APOSS, 93YYPE-g-MA7MPOSS ve 93YYPE-g-MA7iPOSS karışımları hazırlanmıştır. Bu karışım daha sonra HA ile karıştırılmıştır. Son karışımında HA oranı %10 dur. Daha önceki kompozit sistemlerde olduğu gibi bu karışımların önce FTIR spektrumları alınmıştır.

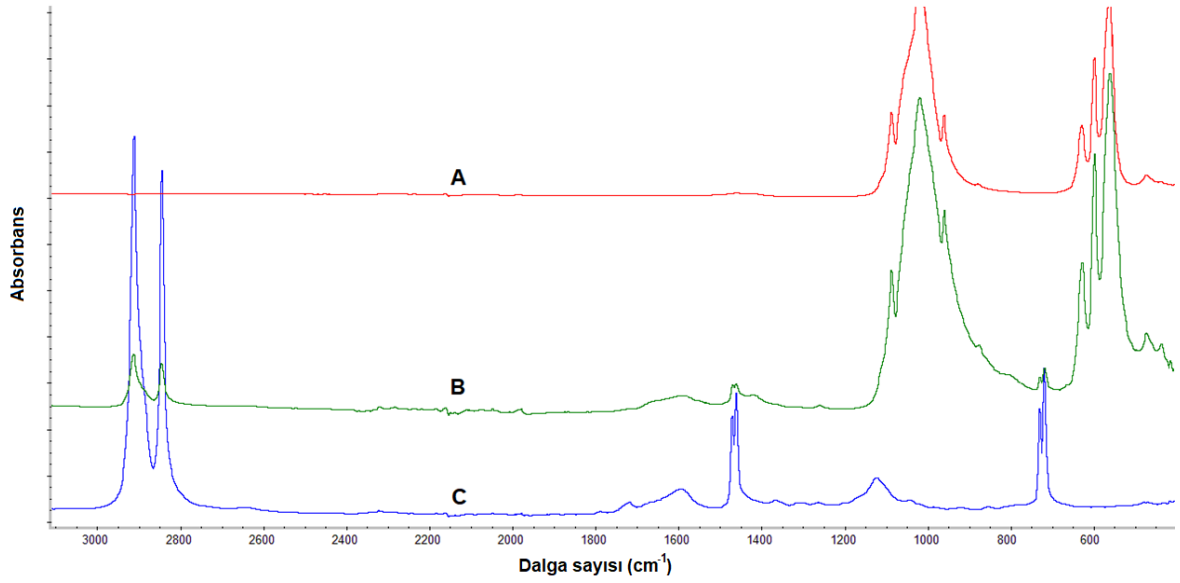
HA1 ve HA2 kullanılarak hazırlanan karışımların karakter itibariyle birbirine çok yakın FTIR spektrumlarına sahip olduğu görülmüştür. (**Şekil 4.50- Şekil 4.55**)



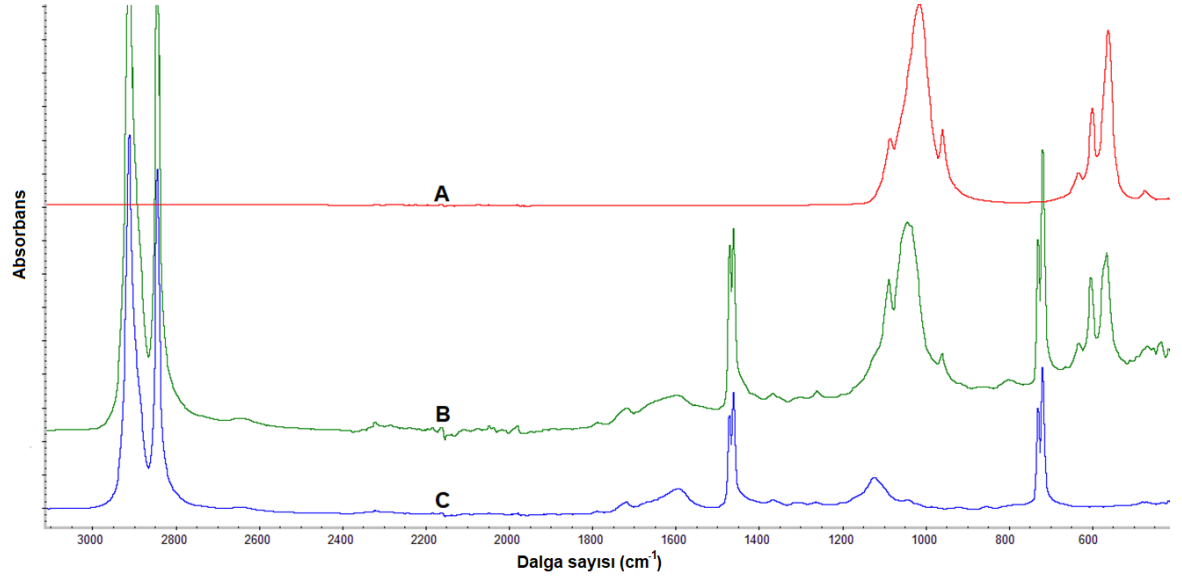
Şekil 4.50. YYPE-g-MA+APOSS+HA1 karışımının FTIR spektrumları (A=HA1, B=90(93YYPE-g-MA7APOSS)10HA1, C= 93YYPE-g-MA7APOSS)



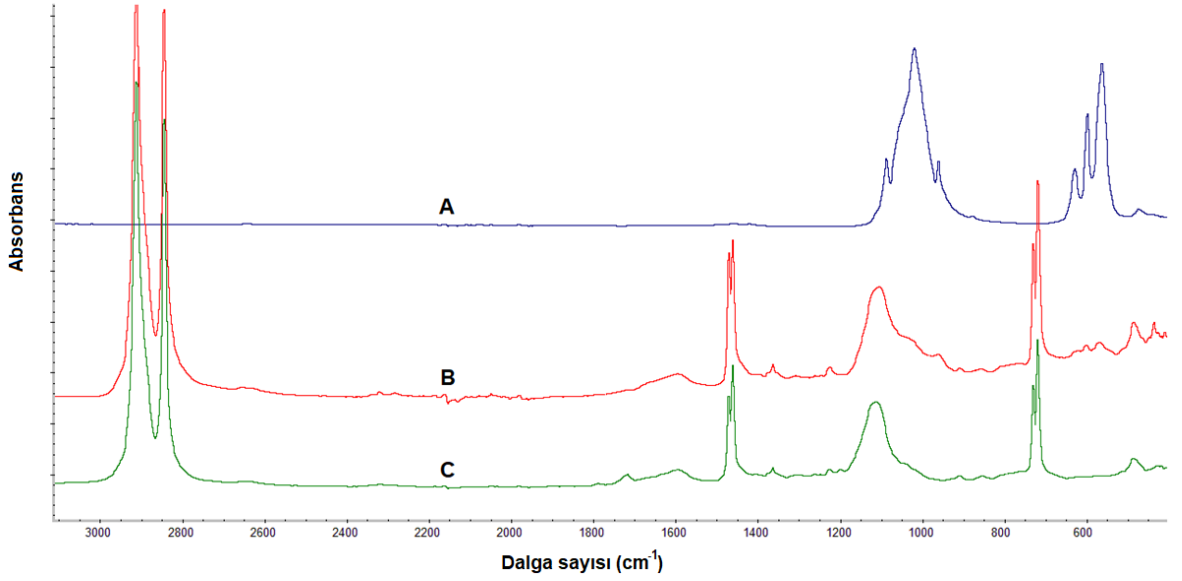
Şekil 4.51. YYPE-g-MA+APOSS+HA2 karışımının FTIR spektrumları (A=HA2, B=90(93YYPE-g-MA7APOSS)10HA2, C= 93YYPE-g-MA7APOSS)



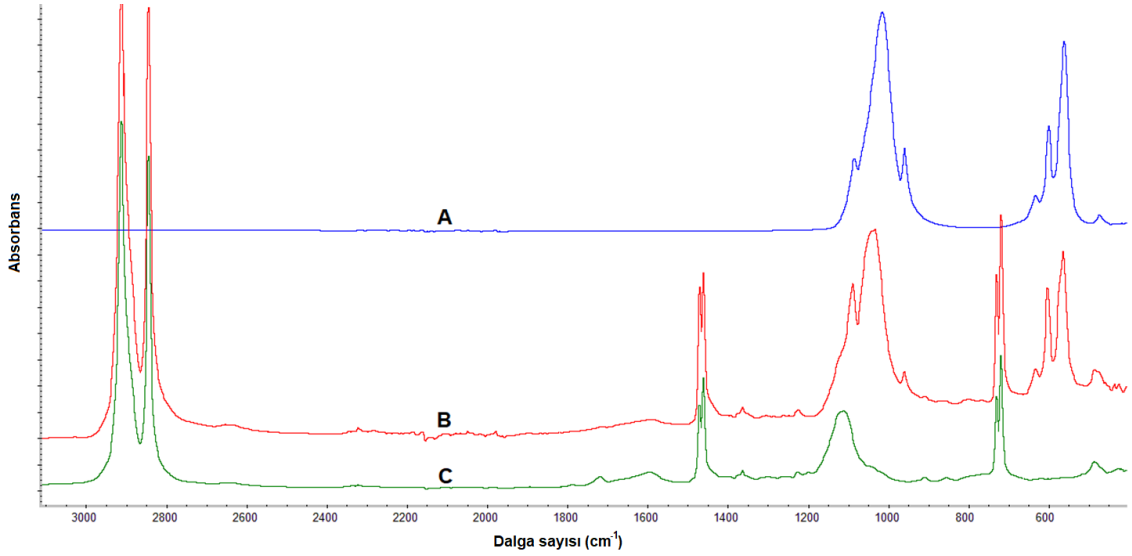
Şekil 4.52. YYPE-g-MA+MPOSS+HA1 karışımının FTIR spektrumları (A=HA1, B=90(93YYPE-g-MA7MPOSS)10HA1, C= 93YYPE-g-MA7MPOSS)



Şekil 4.53. YYPE-g-MA+MPOSS+HA2 karışımının FTIR spektrumları (A=HA2, B=90(93YYPE-g-MA7MPOSS)10HA2, C= 93YYPE-g-MA7MPOSS)

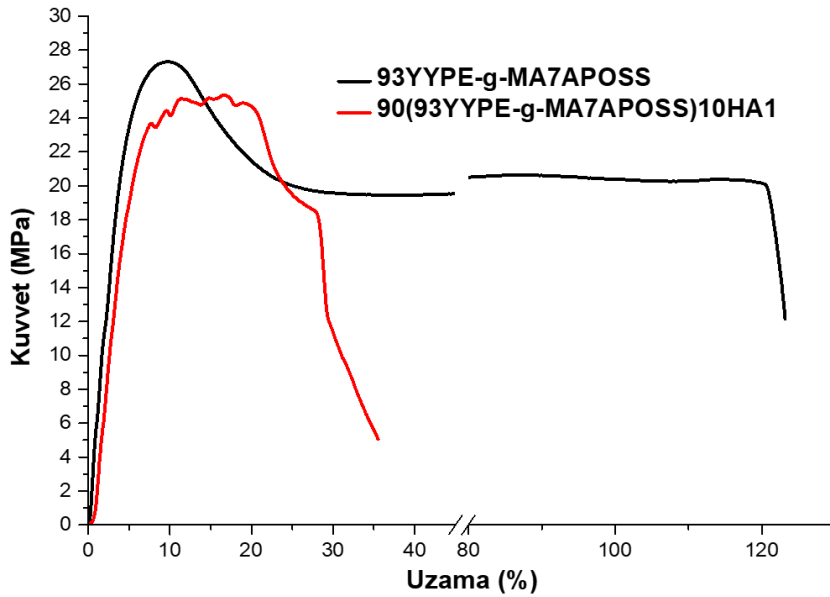


Şekil 4.54. YYPE-g-MA+iPOSS+HA1 karışımının FTIR spektrumları (A=HA1, B=90(93YYPE-g-MA7iPOSS)10HA1, C= 93YYPE-g-MA7iPOSS)

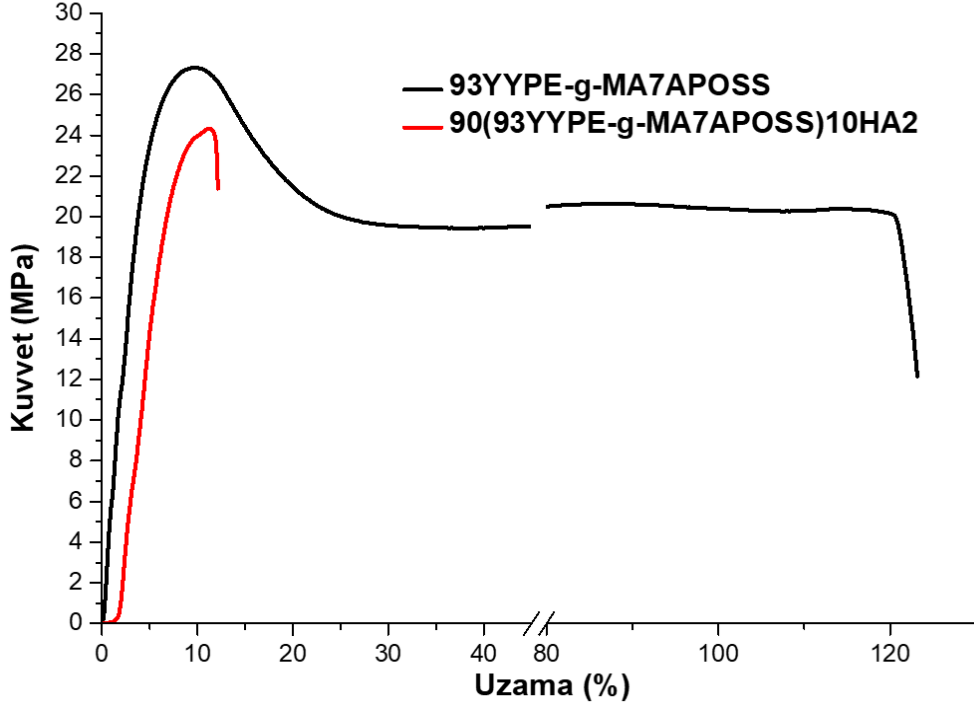


Şekil 4.55. YYPE-g-MA+iPOSS+HA2 karışımının FTIR spektrumları (A=HA2, B=90(93YYPE-g-MA7iPOSS)10HA2, C= 93YYPE-g-MA7iPOSS)

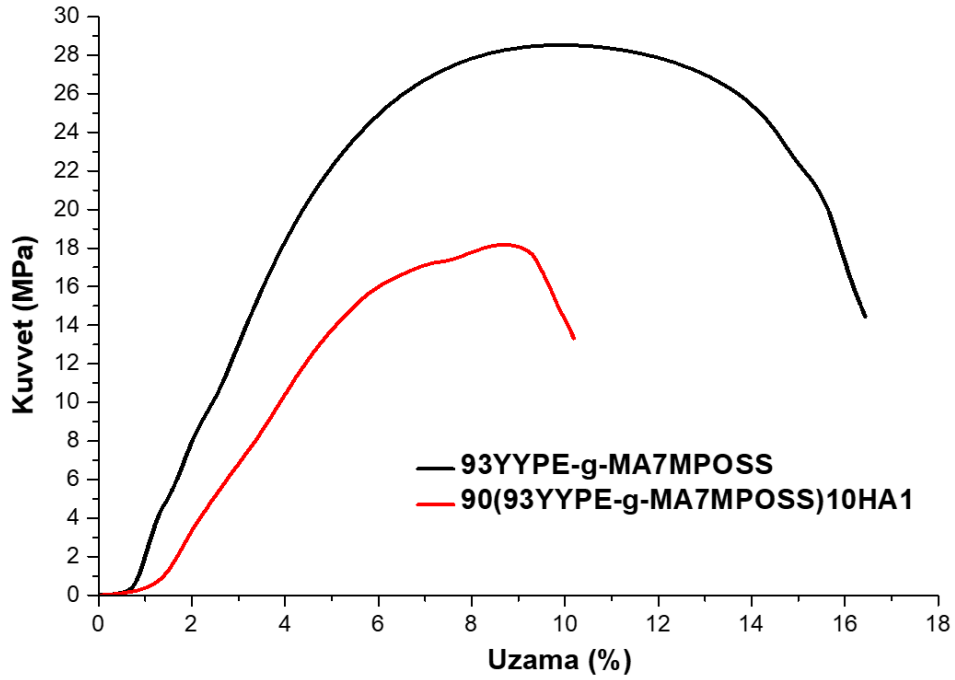
Her üç karışımında, $560-600\text{ cm}^{-1}$ ve $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ civarında PO_4^{3-} gruplarından kaynaklı [46] ve $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ Si–O–Si kaynaklı [51] gerilme titreşim pikleri gözlenmektedir. Si–O–Si ve HA piklerinin üst üste binmesiyle piklerde yarımla gözlenmektedir. Hazırlanan karışımların mekanik özellikleri incelendiğinde YYPE-g-MA+POSS karışımlarına %10 oranında eklenen HA'in tüm mekanik özellikleri azalttığı görülmüştür. APOSS ve iPOSS yine termoplastik özellik gösterirken MPOSS en fazla kırılabilirlik karakterine sahip sistem olarak kalmıştır (**Tablo 4. 11**).



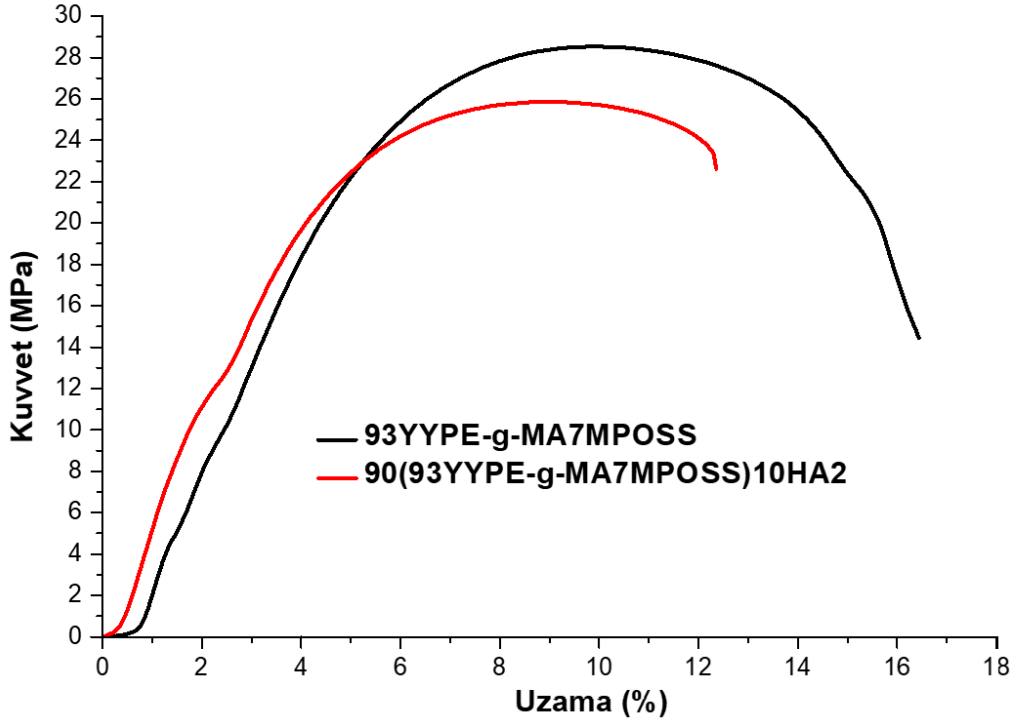
Şekil 4.56. 90(93YYPE-g-MA7APOSS)10HA1 ve 93YYPE-g-MA7APOSS karışımının kuvvet uzama eğrisi



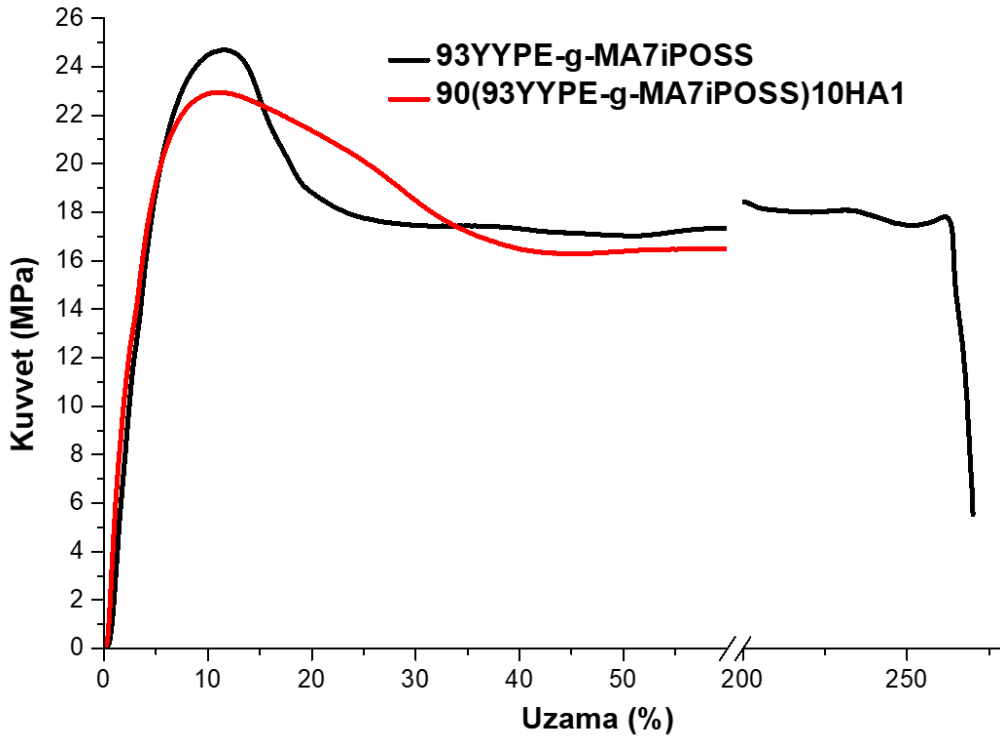
Şekil 4.57. 90(93YYPE-g-MA7APOSS)10HA2 ve 93YYPE-g-MA7APOSS karışımının kuvvet uzama eğrisi



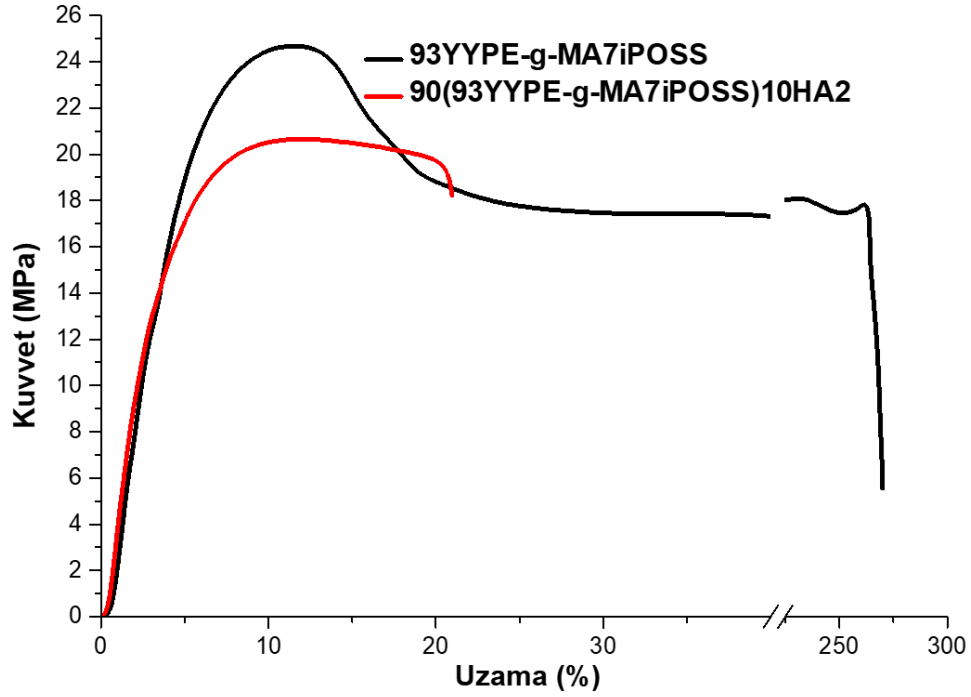
Şekil 4.58. 90(93YYPE-g-MA7MPOSS)10HA1 ve 93YYPE-g-MA7MPOSS karışımının kuvvet uzama eğrisi



Şekil 4.59. 90(93YYPE-g-MA7MPOSS)10HA2 ve 93YYPE-g-MA7MPOSS karışımının kuvvet uzama eğrisi



Şekil 4.60. 90(93YYPE-g-MA7iPOSS)10HA1 ve 93YYPE-g-MA7iPOSS karışımının kuvvet uzama eğrisi



Şekil 4.61. 90(93YYPE-g-MA7iPOSS)10HA2 ve 93YYPE-g-MA7iPOSS karışımının kuvvet uzama eğrisi

Tablo 4.11. Maleik anhidrit ile aşılannmış YYPE+POSS+HA karışımları için mekanik test sonuçları

| Örnek Adı | E-Modülüs (MPa) | Kopmadaki Kuvvet (MPa) | Kopmadaki % Uzama |
|----------------------------|-----------------|------------------------|-------------------|
| YYPE-g-MA | 6,21 | 29,4 | 821 |
| 93YYPE-g-MA7APOSS | 8,25 | 27,3 | 123 |
| 90(93YYPE-g-MA7APOSS)10HA1 | 5,97 | 25,4 | 36 |
| 90(93YYPE-g-MA7APOSS)10HA2 | 5,46 | 24,4 | 12,1 |
| 93YYPE-g-MA7iPOSS | 5,16 | 24,6 | 270,7 |
| 90(93YYPE-g-MA7iPOSS)10HA1 | 7,78 | 22,9 | 85,4 |
| 90(93YYPE-g-MA7iPOSS)10HA2 | 6,42 | 20,7 | 20,9 |
| 93YYPE-g-MA7MPOSS | 7,05 | 28,6 | 16,4 |
| 90(93YYPE-g-MA7MPOSS)10HA1 | 4,15 | 18,2 | 10,2 |
| 90(93YYPE-g-MA7MPOSS)10HA2 | 7,89 | 25,9 | 12,3 |

Çalışmada MA aşılantmış YYPE+HA karışımlarına POSS eklenmesinin temel hedefi YYPE-g-MA+HA karışımlarından mekanik özellikler açısından daha yüksek performansa sahip kompozit sistemlerin hazırlanmasıydı. Ancak yapılan çalışmalar sonunda YYPE-g-MA+HA karışımlarına POSS sisteminin eklenmesinin sistemin uyumluluğunu arttırmadığı aksine biraz daha bozduğu görülmüştür. YYPE-g-MA+HA+POSS karışımları ile kafatası ve çene cerrahisinde kullanılan ticari malzemelerin mekanik özelliklerine ulaşamamıştır. Kompozit yapıda POSS kullanılmasının bir avantaj olmadığı tespit edilmiştir.

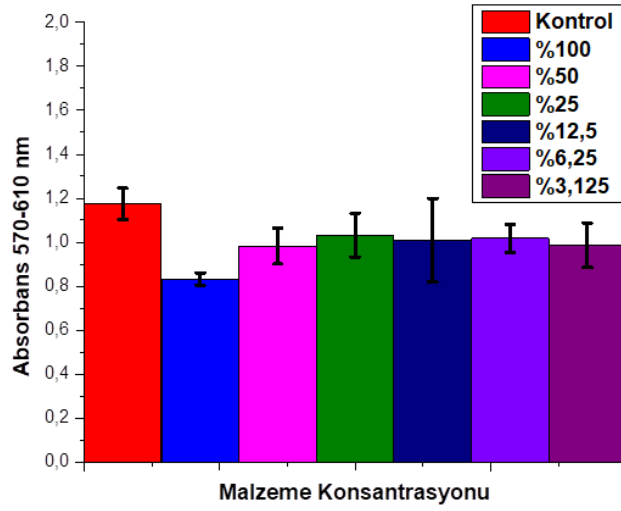
Bu aşamaya kadar yapılan çalışmalar sonunda yurt dışı kaynaklı ticari implant malzemelerin mekanik özelliklerinden daha yüksek özellikler YYPE-g-MA+HA kompozit sisteminde elde edildiği için bu malzemenin implant olarak kullanılması durumunda herhangi bir toksik etkisinin olup olmayacağı sitotoksitite çalışmaları ile araştırılmıştır.

4.2. Sitotoksitite Çalışmaları

Sitotoksitite çalışmaları için 90YYPE-g-MA10HA1 ve 90YYPE-g-MA10HA2 kompozit sistemleri ile çalışılmıştır. Sitotoksitite çalışmaları için yürütülen deneyler şu şekilde özetlenebilir; Çalışma kapsamında üretilen malzemelerden elde edilen ekstraksiyon besi yerleri %3,125, %6,25, %12,5, %25, %50 ve %100 olmak üzere farklı derişimlerde hazırlanmıştır. Farklı derişimlerdeki ekstraksiyon besi yerlerinin hücre canlılığı üzerindeki etkisi MTT testi yöntemiyle belirlenmiştir. Deneyler 3 kez tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar 90YYPE-g-MA10HA1 kompozit sistemi için **Tablo 4.12** ve **Şekil 4.62** de 90YYPE-g-MA10HA2 kompozit sistemi için **Tablo 4.13** ve **Şekil 4.63** de verilmiştir.

Tablo 4.12. 90YYPE-g-MA10HA1 kompozit sistemi için Sitotoksiste Deney Sonuçları

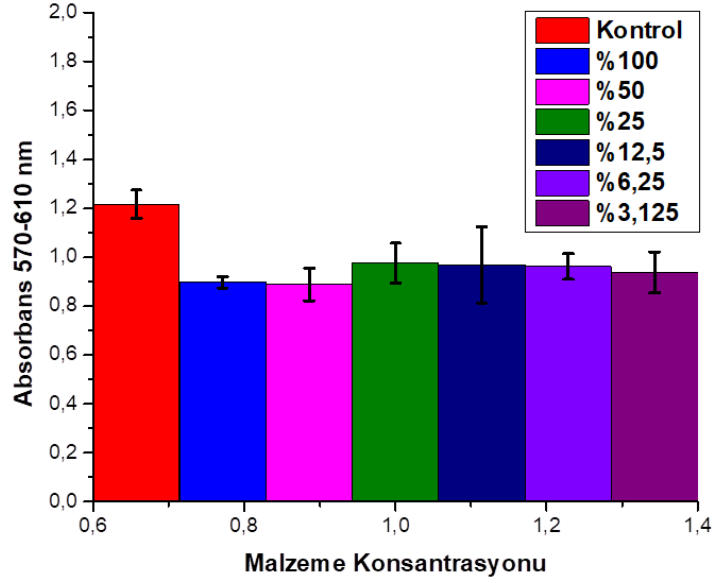
| Deney No | Kontrol | %100 | %50 | %25 | %12,5 | %6,25 | %3,125 |
|----------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 1 | 1,290 | 0,842 | 1,113 | 1,162 | 1,168 | 1,202 | 1,062 |
| 2 | 1,172 | 0,846 | 0,912 | 0,982 | 0,961 | 0,931 | 1,037 |
| 3 | 1,062 | 0,812 | 0,920 | 0,954 | 0,901 | 0,922 | 0,858 |
| Ortalama | 1,175 | 0,833 | 0,982 | 1,033 | 1,010 | 1,018 | 0,986 |



Şekil 4.62. 90YYPE-g-MA10HA1 kompozit sistemi için sitotoksiste grafiği

Tablo 4.13. 90YYPE-g-MA10HA2 kompozit sistemi için sitotoksiste deney sonuçları

| Deney No | Kontrol | %100 | %50 | %25 | %12,5 | %6,25 | %3,125 |
|----------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 1 | 1,293 | 0,889 | 0,969 | 0,980 | 1,176 | 1,030 | 0,892 |
| 2 | 1,152 | 0,929 | 0,890 | 1,075 | 0,926 | 0,951 | 1,055 |
| 3 | 1,206 | 0,874 | 0,806 | 0,876 | 0,803 | 0,903 | 0,868 |
| Ortalama | 1,217 | 0,897 | 0,888 | 0,977 | 0,968 | 0,961 | 0,938 |



Şekil 4.63. 90YYPE-g-MA10HA2 kompozit sistemi için Sitotoksiste Grafiği

90YYPE-g-MA10HA1 kompozit sistemi için hücre canlılığı grafiğinde %100 derişimde malzeme içeren gruptaki hücre canlılığı %70,9 iken en seyreltik grup olan %3,125 derişimde malzeme içeren gruptaki hücre canlılığı ise % 83,9 olarak hesaplanmıştır. 90YYPE-g-MA10HA2 kompozit sistemi için hücre canlılığı %100 derişimde malzeme içeren grupta hücre canlılığı %73,7 iken en seyreltik grup olan %3,125 derişimde malzeme içeren gruptaki hücre canlılığı ise %77,1 olarak hesaplanmıştır.

İki malzeme türü için de malzeme konsantrasyonunun azalmasına bağlı olarak artan hücre canlılığı dikkat çekicidir. Her iki grup malzeme için canlılığın %70'in üzerinde bulunması malzemenin sitotoksik olmadığını ifade etse de malzeme üretiminden gelen safsızlıkların hücre canlılığını etkilediği kanaatine varılmıştır.

Sonuç olarak 90YYPE-g-MA10HA1 ve 90YYPE-g-MA10HA2 karışımının toksik olmadığı tespit edilmiştir. Malzemeler sitotoksik olmadığı için kemik doku mühendisliğine yönelik in vitro çalışmalara uygun olduğu anlaşılmıştır.

5. TOPLU SONUÇLAR

Kompozit sistemlerin hazırlanmasında kullanılan hidroksiapatit'ler bulunan sonuçlar incelendiğinde HA1 tanecikleri incelendiğinde tanecik boyutunun 2-5 µm aralığında çoğunlukla homojen görünümde küresel parçacıklardan, HA2 tanecikleri incelendiğinde tanecik boyutunun 600-700 nm aralığında çoğunlukla homojen görünümde kümelenmiş ince taneli çubuk benzeri parçacıklardan oluştuğu gözlenmiştir. HA1 ve HA2'in atomik yüzdesi incelendiğinde Ca/P oranlarının birbirine yakın olduğu, hem atomik hem de ağırlıkça yüzde Ca/P değerlerinin teorik HA değerine (1,67) yakın olduğu görülmüştür. Kafatası ve çene kemiği restorasyonunda kullanılan ticari implant malzemeler geri mühendislik çalışması ile incelenmiş temel polimerik yapının YYPE olduğu tespit edilmiştir. İncelenen ticari implantların eriyik akış indeks ve mekanik test sonuçları değerlendirilerek, ithal ürünlerin yerine geçilebilecek sistemler hazırlanmaya çalışılmıştır. Ticari implant malzemelerin mekanik özellikleri incelendiğinde, elastik modülü 6 MPa civarında kopmadaki kuvvet 22 MPa civarında, kopmadaki % uzama 700 civarında olduğu hesaplanmıştır. Karıştırma süresi Thermo Haake Tork Reometre ile belirlenmiş olup, homojen bir biçimde hazırlanması torkun sabit olduğu HA eklendikten sonra yaklaşık 10 dak. içinde gerçekleştiği gözlemlenmiştir. YYPE+HA kompozit sistemlerinde nano boyuta sahip hidroksiapatit için mekanik özellikleri incelendiğinde kırılma göstermiş ve % uzama değerlerinde azalma gözlenmiştir. Mikro yapıya sahip HA1 ile hazırlanan karışımlarda termoplastik karakter korunurken, nano boyuta sahip HA2 ile hazırlanan karışımlar termoplastik karakterini yitirmiştir. YYPE+HA kompozitlerinde eriyik akış indeksleri incelendiğinde artan mikro boyuta sahip HA1 oranı ile yoğunluğun arttığı ve akış azalması gözlenirken, nano boyuta sahip HA2 ile hazırlanan karışımlarda akış gözlenmemiştir. YYPE'e aşılmanın etkisi incelendiğinde YYPE-g-MA ile hazırlanan kompozit karışımlarda kopmadaki kuvvet, akmanın başladığı ve akmanın tamamlandığı kuvvet değerlerinde artış gözlenmiştir. YYPE-g-MA+HA1 kompozitlerde akma noktasındaki kuvvet değeri ve kopma mukavemet değerlerinde daha iyi sonuç elde edilmiştir. YYPE-g-MA+HA1 kopmadaki uzama değerleri, kopmadaki kuvvet ve modülü değeri ticari implantlardan hala yüksek olduğu görülmüştür. YYPE-g-MA+HA2 ile hazırlanan karışımlarda malzeme daha fazla kırılma özellik göstermiş, % uzama değerlerinde daha fazla düşüş gözlenmiştir. YYPE-POSS karışımları incelendiğinde, iPOSS daha hidrofobik yapıya sahip olduğu ve PE ile daha fazla yapısal benzerlik

gösterdiği için termoplastik özellik korunmakta iken APOSS ve MPOSS'da amin grubu ve metakril grubu gibi polar grupların olması uyumluluğu azaltarak YYPE'nin mekanik dayanıklılığının (toughness) azalmasına neden olmaktadır. Maksimum kuvvet değeri çok değişmemesine ve modülüs değeri bir miktar artmasına rağmen kopmadaki uzama değerinin % 10'lar civarına düşmesi mekanik dayanımın düşmesinin asıl nedenidir. YYPE-POSS+HA karışımları incelendiğinde, dolgu maddelerinin YYPE'nin elastik modülüs değerini arttırdığı maksimum kuvvet değerini ve kopmadaki uzama değerini azalttığı için mekanik dayanımını kötüleştirdiği tespit edilmiştir. Bunun en önemli nedeni kimyasal yapı itibarıyla YYPE ile hem POSS hem de HA'nın uyumlu olmamasından kaynaklanmaktadır. Bu katkılarla YYPE'nin uyumlu hale getirilmesi amacıyla tezin son aşamasında MA ile aşılınmış YYPE kullanılarak YYPE-g-POSS ve YYPE-g-POSS+ HA karışımları hazırlanmıştır. YYPE-g-MA+HA karışımlarına POSS sisteminin eklenmesinin sistemin uyumluluğunu arttırmadığı aksine biraz daha bozduğu görülmüştür. YYPE-g-MA+HA+POSS karışımları ile kafatası ve çene cerrahisinde kullanılan ticari malzemelerin mekanik özelliklerine ulaşamamıştır. Kompozit yapıda POSS kullanılmasının bir avantaj olmadığı tespit edilmiştir. Bu aşamaya kadar yapılan çalışmalar sonunda yurt dışı kaynaklı ticari implant malzemelerin mekanik özelliklerinden daha yüksek özelliklere YYPE-g-MA+HA sistemleri ile yakalandığı için bu malzemenin implant olarak kullanılması durumunda herhangi bir toksik etkisinin olup olmadığı sitotoksitite çalışmaları ile araştırılmıştır. İki malzeme türü için de malzeme konsantrasyonunun azalmasına bağlı olarak artan hücre canlılığı dikkat çekicidir. Her iki grup malzeme için canlılığın %70'in üzerinde bulunması malzemenin sitotoksik olmadığını ifade etse de malzeme üretiminden gelen safsızlıkların hücre canlılığını etkilediği kanaatine varılmıştır. Sonuç olarak 90YYPE-g-MA10HA1 ve 90YYPE-g-MA10HA2 karışımının toksik olmadığı tespit edilmiştir. Malzemeler sitotoksik olmadığı için kemik doku mühendisliğine yönelik in-vitro çalışmalara uygun olduğu anlaşılmıştır.

İmplant malzemelerde sıklıkla kullanılan UHMWPE yerine, ticari olarak daha kolay temin edilebilen YYPE-g-MA'den ekonomik, dayanıklı ve sağlığa nispeten zararsız bir kompozit malzeme elde edilmiştir. İleride yapılacak çalışmalarla bu kompozit karışımları fare pre-osteoblast hücreleri ile kullanılarak kemik doku mühendisliğinde kullanım potansiyeli de araştırılacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] A. Ridwan-Pramana, J. Wolff, A. Raziei, C. E. Ashton-James, and T. Forouzanfar, "Porous polyethylene implants in facial reconstruction: Outcome and complications," *J. Cranio-Maxillofacial Surg.*, vol. 43, no. 8, pp. 1330–1334, **2015**.
- [2] S. Bertazzo, W. F. Zambuzzi, D. D. P. Campos, T. L. Ogeda, C. V. Ferreira, and C. A. Bertran, "Hydroxyapatite surface solubility and effect on cell adhesion," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 78, no. 2, pp. 177–184, **2010**.
- [3] I. Ono, T. Tateshita, and T. Nakajima, "Evaluation of a high density polyethylene fixing system for hydroxyapatite ceramic implants," *Biomaterials*, vol. 21, no. 2, pp. 143–151, **2000**.
- [4] D. Samsudin, H. Ismail, N. Othman, and Z. A. Abdul Hamid, "Comparative study of glut palmitate salt and polyethylene grafted maleic anhydride compatibilizer on the properties of silica filled high-density polyethylene composites," *Polym. Test.*, vol. 52, pp. 104–110, **2016**.
- [5] M. Joshi and B. S. Butola, "Studies on nonisothermal crystallization of HDPE/POSS nanocomposites," *Polymer (Guildf.)*, vol. 45, no. 14, pp. 4953–4968, **2004**.
- [6] V. Migonney, *Biomaterials*. **2014**.
- [7] M. Wang and W. Bonfield, "Chemically coupled hydroxyapatite-polyethylene composites: Structure and properties," *Biomaterials*, vol. 22, no. 11, pp. 1311–1320, **2001**.
- [8] M. Hashimoto, H. Takadama, M. Mizuno, and T. Kokubo, "Enhancement of mechanical strength of TiO₂/high-density polyethylene composites for bone repair with silane-coupling treatment," *Mater. Res. Bull.*, vol. 41, no. 3, pp. 515–524, **2006**.
- [9] S. Sánchez-Valdes, E. Ramírez-Vargas, M. C. Ibarra-Alonso, L. F. Ramos De Valle, J. Méndez-Nonell, F. J. Medellín-Rodríguez, J. G. Martínez-Colunga, S. Vazquez-Rodríguez, and R. Betancourt-Galindo, "Itaconic acid and amino alcohol functionalized polyethylene as compatibilizers for polyethylene nanocomposites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 2, pp. 497–502, **2012**.
- [10] E. Yildirim and M. Yurtsever, "A comparative study on the efficiencies of polyethylene compatibilizers by using theoretical methods," **2012**.
- [11] V. Chiono, S. Filippi, H. Yordanov, L. Minkova, and P. Magagnini, "Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends. III: Ethylene-glycidylmethacrylate copolymer," *Polymer (Guildf.)*, vol. 44, no. 8, pp. 2423–2432, **2003**.
- [12] N. Othman, H. Ismail, and M. Mariatti, "Effect of compatibilisers on mechanical and thermal properties of bentonite filled polypropylene composites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 8, pp. 1761–1774, **2006**.
- [13] K. Bula and T. Jesionowski, "Effect of Polyethylene Functionalization on

- Mechanical Properties and Morphology of PE/SiO₂ Composites,” *Compos. Interfaces*, vol. 17, no. 5–7, pp. 603–614, **2010**.
- [14] Suryadiansyah, H. Ismail, and B. Azhari, “Silica-filled polypropylene composites: The effect of ethylene diamine dilaurate and maleic anhydride grafted polypropylene on mechanical properties, water absorption, morphology, and thermal properties,” *Polym. Compos.*, vol. 29, no. 10, pp. 1169–1176, **2008**.
- [15] J. Y. Wong and J. D. Bronzino, *Edited by*. **2007**.
- [16] R. M. Pilliar and I. W. Metals, *Metallic Biomaterials*. **2009**.
- [17] M. Niinomi, T. Narushima, and M. Nakai, *Advances in Metallic Biomaterials*.
- [18] H. R. Rezaie, L. Bakhtiari, and A. Öchsner, *Biomaterials and their applications*. **2015**.
- [19] B. L. Seal, T. C. Otero, and A. Panitch, “Polymeric biomaterials for tissue and organ regeneration,” vol. 34, pp. 147–230, **2001**.
- [20] M. F. Maitz, “Applications of synthetic polymers in clinical medicine,” *Biosurface and Biotribology*, vol. 1, no. 3, pp. 161–176, **2015**.
- [21] S. Dumitriu, *Polymeric Biomaterials, Revised and Expanded*. CRC Press, **2001**.
- [22] P. J. Nolan, “Source : STANDARD HANDBOOK OF BIOMEDICAL ENGINEERING AND DESIGN CHAPTER 23 STERILE MEDICAL DEVICE PACKAGE DEVELOPMENT,” *Fed. Regist.*, pp. 1–34, **2004**.
- [23] E. Kaxiras, W. D. Callister, and D. G. Rethwisch, “Materials Science,” *Comput. Sci. Eng. Chapter 14.*, vol. 3, no. 6, p. 960, **2014**.
- [24] P. Henrique, C. Camargo, K. G. Satyanarayana, and F. Wypych, “Nanocomposites : Synthesis , Structure , Properties and New Application Opportunities,” *Mater. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–39, **2009**.
- [25] M. Xanthos, *Functional Fillers for Plastics*. 2010.
- [26] S. W. Kuo and F. C. Chang, “POSS related polymer nanocomposites,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 12, pp. 1649–1696, **2011**.
- [27] W. Jla, “(12) United States Patent (45) Date of Patent : i,” vol. 2, no. 12, **2007**.
- [28] X. Zhang, Y. Huang, T. Wang, and L. Hu, “Effects of silsesquioxane coating structure on mechanical interfacial properties of carbon fibre/polyarylacetylene composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 13, pp. 5264–5271, **2007**.
- [29] H. K. Raut, S. S. Dinachali, A. Y. He, V. A. Ganesh, M. S. M. Saifullah, J. Law, and S. Ramakrishna, “Robust and durable polyhedral oligomeric silsesquioxane-based anti-reflective nanostructures with broadband quasi-omnidirectional properties,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 6, p. 1929, **2013**.
- [30] B. K. Lee, N. G. Cha, L. Y. Hong, D. P. Kim, H. Tanaka, H. Y. Lee, and T. Kawai, “Photocurable silsesquioxane-based formulations as versatile resins for nanoimprint lithography,” *Langmuir*, vol. 26, no. 18, pp. 14915–14922, **2010**.

- [31] A. Fina, D. Tabuani, A. Frache, and G. Camino, "Polypropylene-polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) nanocomposites," *Polymer (Guildf)*., vol. 46, no. 19 SPEC. ISS., pp. 7855–7866, **2005**.
- [32] U. S. Patent, "(12) Ullited States Patent," vol. 2, no. 12, **2013**.
- [33] D. T. Mehring and S. S. Waukesha, "United States Patent," vol. 1, no. 12, **1997**.
- [34] C. Crowley, P. Klanrit, C. R. Butler, A. Varanou, M. Platé, R. E. Hynds, R. C. Chambers, A. M. Seifalian, M. A. Birchall, and S. M. Janes, "Surface modification of a POSS-nanocomposite material to enhance cellular integration of a synthetic bioscaffold," *Biomaterials*, vol. 83, pp. 283–293, **2016**.
- [35] A. Bhattacharya and B. N. Misra, "Grafting : a versatile means to modify polymers Techniques , factors and applications," vol. 29, pp. 767–814, **2004**.
- [36] B. H. Gregory, *Polyethylene Film Extrusion: A Process Manual*. Trafford Publishing, **2009**.
- [37] G. Moad, *Synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion*, vol. 24, no. 1. **1999**.
- [38] M. Khaled, "Biocomposite Materials," *Compos. Their Appl.*, **2012**.
- [39] Y. Zhang, K. E. Tanner, N. Gurav, and L. Di Silvio, "In vitro osteoblastic response to 30 vol% hydroxyapatite-polyethylene composite," *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 81, no. 2, pp. 409–417, **2007**.
- [40] C. Li, Y. Zhang, and Y. Zhang, "Melt grafting of maleic anhydride onto low-density polyethylene/polypropylene blends," *Polym. Test.*, vol. 22, no. 2, pp. 191–195, **2003**.
- [41] M. Joshi and B. S. Butola, "Studies on nonisothermal crystallization of HDPE/POSS nanocomposites," *Polymer (Guildf)*., vol. 45, no. 14, pp. 4953–4968, **2004**.
- [42] A. Fina, D. Tabuani, T. Peijs, and G. Camino, "POSS grafting on PPgMA by one-step reactive blending," *Polymer (Guildf)*., vol. 50, no. 1, pp. 218–226, **2009**.
- [43] D. N. Ungureanu, N. Angelescu, R. M. Ion, E. V. Stoian, and C. Z. Rizescu, "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Nanopowders by Chemical Precipitation," *Recent Res. Commun. Autom. Signal Process. Nanotechnology, Astron. Nucl. Phys.* , pp. 296–301, **2011**.
- [44] C. Li, Y. Zhang, and Y. Zhang, "Melt grafting of maleic anhydride onto low-density polyethylene / polypropylene blends," vol. 22, pp. 191–195, **2003**.
- [45] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant, and P. Thomas, "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders," *Biomaterials*, vol. 23, no. 4, pp. 1065–1072, **2002**.
- [46] G. J. E. Poinern, R. Brundavanam, X. T. Le, S. Djordjevic, M. Prokic, and D. Fawcett, "Thermal and ultrasonic influence in the formation of nanometer scale hydroxyapatite bio-ceramic," *Int. J. Nanomedicine*, vol. 6, pp. 2083–2095, Sep. **2011**.

- [47] I. Ono, T. Tateshita, and T. Nakajima, "Evaluation of a high density polyethylene fixing system for hydroxyapatite ceramic implants.," *Biomaterials*, vol. 21, no. 2, pp. 143–51, **2000**.
- [48] M. Ghaemy and S. Roohina, "Grafting of Maleic Anhydride on Polyethylene in a Homogeneous Medium in the Presence of Radical Initiators," *Iran. Polym. J.*, vol. 12, no. 1, pp. 21–29, **2003**.
- [49] D. Shi, J. Yang, Z. Yao, Y. Wang, H. Huang, W. Jing, J. Yin, and G. Costa, "Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion : mechanism of melt grafting," vol. 42, **2001**.
- [50] E. Karaca, H. Kaplan Can, U. Bozkaya, and N. Özçiçek Pekmez, "Charge-Transfer Complex of *p* -Aminodiphenylamine with Maleic Anhydride: Spectroscopic, Electrochemical, and Physical Properties," *ChemPhysChem*, vol. 17, no. 13, pp. 2056–2065, **2016**.
- [51] M. Oleksy, K. Szwarc-Rzepka, M. Heneczowski, R. Oliwa, and T. Jesionowski, "Epoxy Resin Composite Based on Functional Hybrid Fillers," *Materials* , vol. 7, no. 8. **2014**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Eyüp Karaca
Doğum Yeri : Çankırı
Medeni Hali : Bekâr
E-posta : eyupkaraca@hacettepe.edu.tr

Eğitim:

Lise : 2004 - 2007 Ankara Cumhuriyet Lisesi / Ankara
Lisans : 2008 - 2013 Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi / Kimya Bölümü
Lisans : 2012 - 2016 Anadolu Üniversitesi İktisat Fakültesi / Maliye Bölümü
Lisans : 2016 - Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi / Edebiyat

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce : İyi
Almanca : Başlangıç

İş Deneyimi

Deneyim Alanları: C Sınıfı İş Güvenliği Uzmanı

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Posterler



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞINA

Tarih: 09/08 /2017

Tez Başlığı / Konusu: YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN-HİDROKSIAPATİT (YYPE-HA) NANOKOMPOZİT SİSTEMLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler ve d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 115 sayfalık kısmına ilişkin, 09 /08 / 2017 tarihinde tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 3 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kabul/Onay ve Bildirim sayfaları hariç,
- 2- Kaynakça hariç
- 3- Alıntılar hariç
- 4- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

09/08/2017

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: EYÜP KARACA
Öğrenci No: N13227815
Anabilim Dalı: KİMYA
Programı: POLİMER
Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Murat Şen
(Unvan, Ad Soyad, İmza)